

國立交通大學

物理研究所

碩士論文

TiSi 奈米線電子-聲子-雜質干涉效應之研究

Metallic conduction and large electron-phonon-impurity interference
effect in single TiSi nanowires

研究生：徐唯哲
指導教授：林志忠 教授

中華民國一百零一年七月

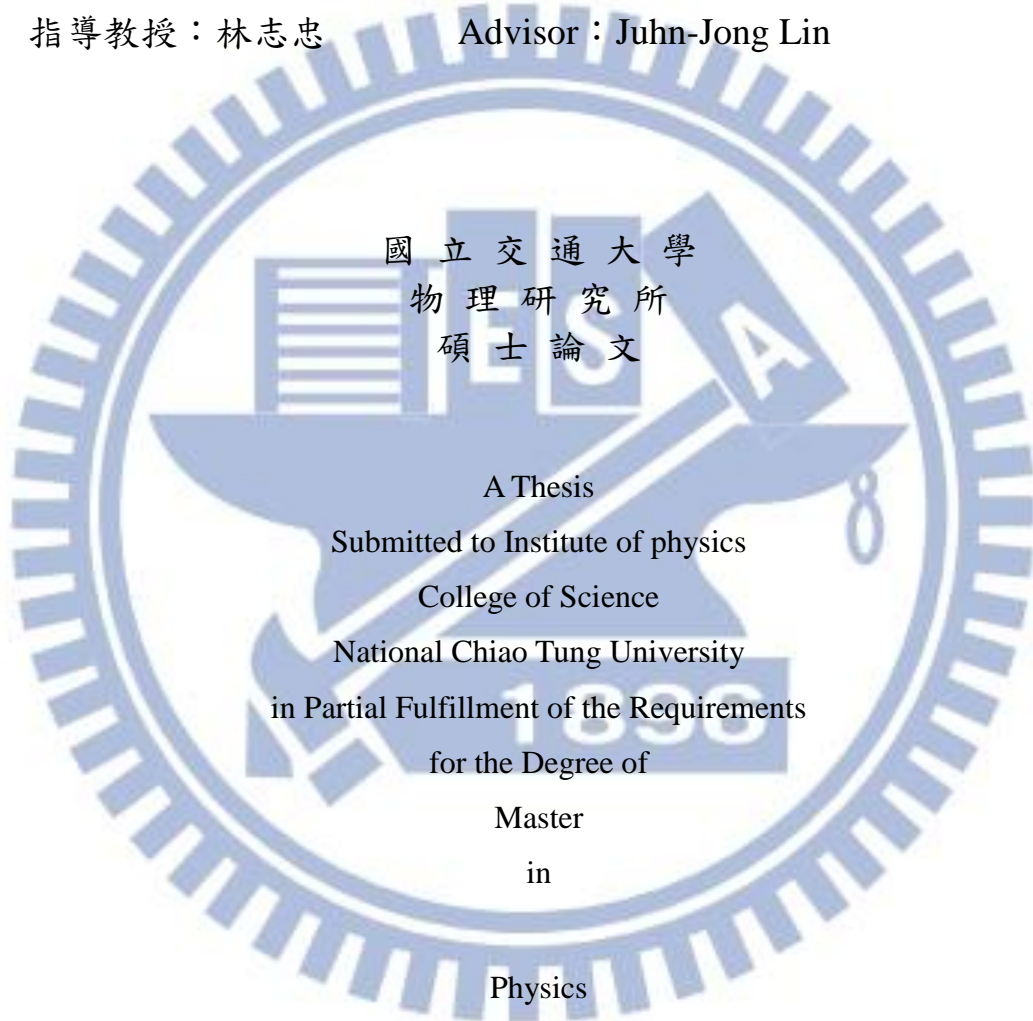
TiSi 奈米線電子-聲子-雜質干涉效應之研究
Metallic conduction and large electron-phonon-impurity interference
effect in single TiSi nanowires

研究生：徐唯哲

Student：Wei-Che Hsu

指導教授：林志忠

Advisor：Juhn-Jong Lin



國立交通大學
物理研究所
碩士論文

A Thesis
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

TiSi 奈米線電子-聲子-雜質干涉效應之研究

學生：徐唯哲

指導教授：林志忠 教授

國立交通大學物理研究所碩士班

摘 要

我們介紹單晶 TiSi 奈米線電子特性，TiSi 奈米線是由化學氣相沉積方法合成，我們用聚焦離子系統沉積白金，成功製作 TiSi 奈米線四點電極，測量奈米線電阻率，溫度從 2 K 到 300 K，TiSi 奈米線是金屬性及小的殘餘電阻率比，我們發現，由彈性電子散射和電子-聲子散射，所產生的干涉超過 Boltzmann 傳輸的影響，即是在室溫，顯著的電子-聲子-雜質干涉影響歸咎於 TiSi 奈米線有大量的缺陷和高的 Debye 溫度。

Metallic conduction and large electron-phonon-impurity interference effect in single TiSi nanowires

Student : Wei-Che Hsu

Advisor : Juhn-Jong Lin

Institute of physics
National Chiao Tung University

ABSTRACT

We report on the electrical characterizations of single-crystalline TiSi nanowires synthesized by chemical vapor deposition reactions. Applying the focused-ion-beam-induced deposition technique, we have successfully made four-probe contacts onto individual nanowires. The nanowires resistivities have been measured between 2 and 300 K, which reveal overall metallic conduction with small residual resistivity ratios in the nanowires. We find that the effect due to the interference processes between the elastic electron scattering and the electron-phonon scattering dominates over the usual Boltzmann transport even at room temperatures. Such prominent electron-phonon-impurity interference effect is ascribed to the large amounts of disorder and high Debye temperatures in TiSi nanowires.

誌 謝

謝謝林志忠老師的指導，來到低溫實驗室看到做實驗的嚴謹，以及了解身為研究生需要自己解決問題的態度，在這裡有很大的自我學習空間，謝謝林俊源老師擔任口試委員，林俊源老師教的量力課，把我帶入更高的境界，謝謝吳至原老師對論文指點。

陳朝俊學長經驗讓我在製作樣品上可以更順利的完成，游凱復學長測量步驟細心的教學，楊秉諭學長 SEM 教學，有了祐仁學長的解說讓我在課業上無往不利，感謝佩蓉學姊的娃娃音，瑞康學長的吋拳讓我的反應在一年內快速的成長，永翰學長無時無刻的叮嚀，宗熙很會說話的嘴，讓我懷疑每天都有吃大蒜，謝謝祖祥的肚子，集漂亮、聰明、幽默於一身，一位不可多得的羽澄學姐，紹斌學長及勝玄學長超強實驗指導。

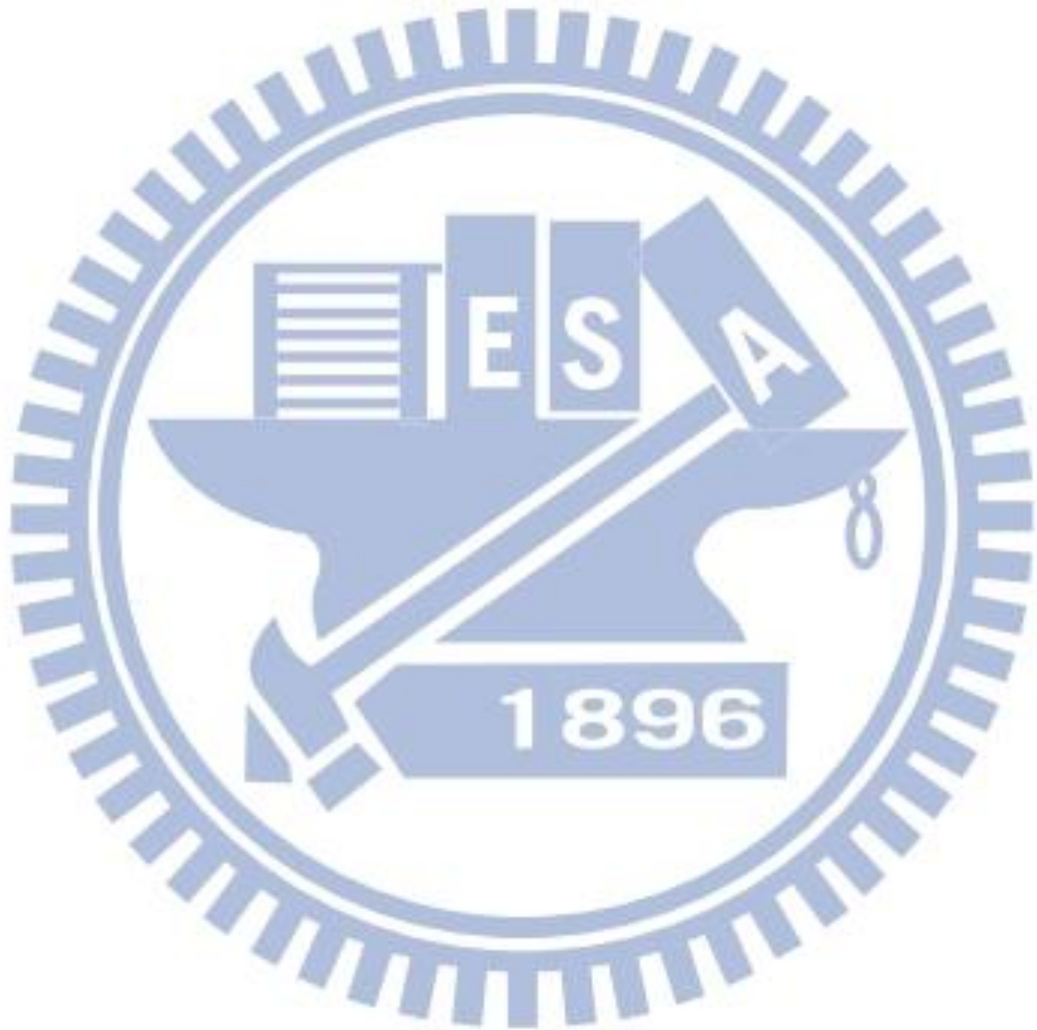


目 錄

中文摘要	i
英文摘要	ii
誌謝	iii
目錄	iv
表目錄	v
圖目錄	vi
符號說明	vii
一、 緒論	1
二、 基本理論	3
2.1 Debye temperature	3
2.2 電子散射來源	3
2.3 Matthiessen's rule	3
2.4 金屬的電阻率	4
2.5 溫度相依金屬電阻率	4
2.6 Bloch-Grüneisen formula	5
2.7 Electron-phonon-impurity interference	6
三、 實驗方法	8
3.1 樣品製作	8
3.2 掃描電子顯微鏡	9
3.3 聚焦離子束系統	10
3.4 電子束微影	11
3.4.1 旋轉塗佈(Spin coating)	11
3.4.2 顯影	12
3.4.3 Undercut	13
3.5 熱蒸鍍	14
3.6 低溫測量	15
3.6.1 低溫儀(Cryostat)	15
3.6.2 四點量測法	17
3.6.3 Current reversal method	19
3.6.4 Ground loop	19
四、 實驗結果與分析	20
五、 結論	27
參考文獻	28

表目錄

表 1-1 各種矽化鈦資訊.....	1
表 4-1 三個 TiSi 樣品 A、B、C 的各個參數.....	22

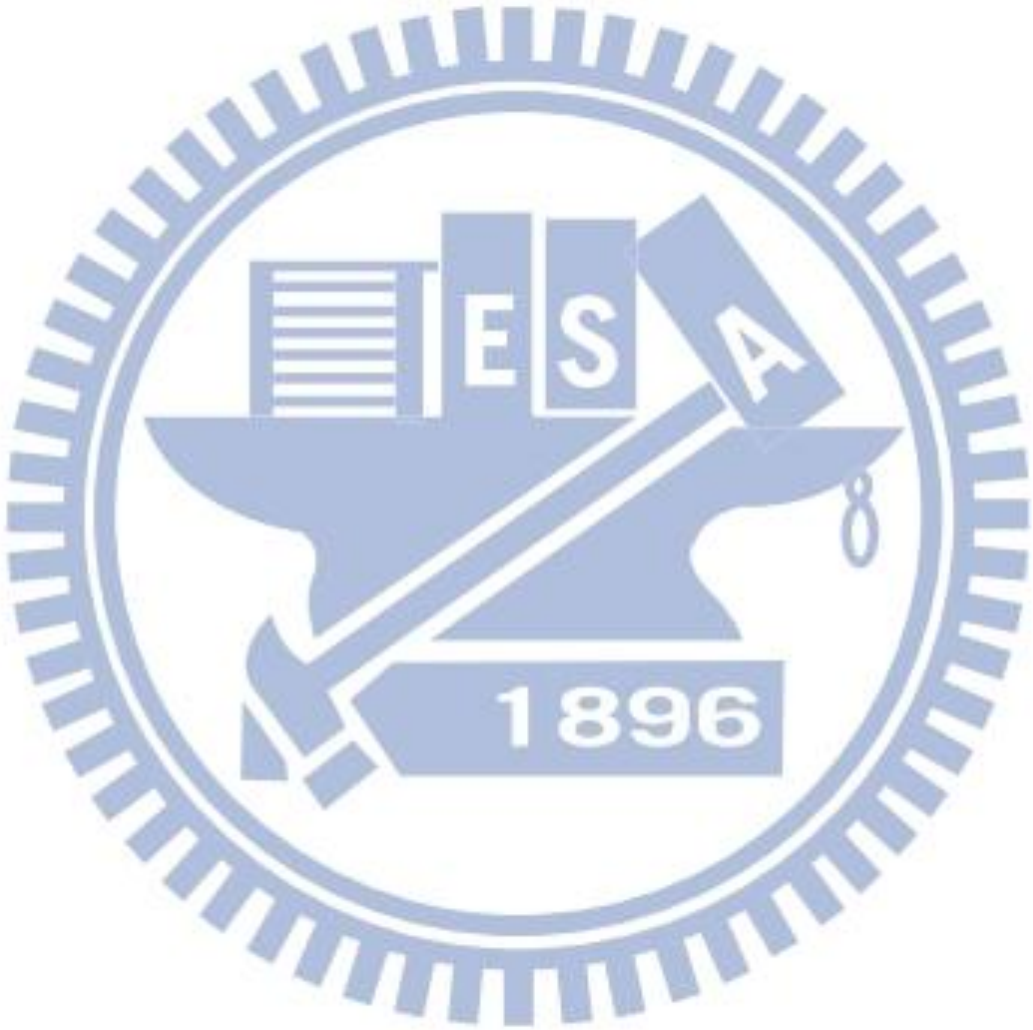


圖目錄

圖 1-1	金屬矽化物運用在 FET	1
圖 3-1	TiSi 晶格模型，從(a)a，(b)b，(c)c 的面觀察	8
圖 3-2	將奈米線轉移到基板	9
圖 3-3	白金乘積在基板上	10
圖 3-4	FIB 電極與奈米線接觸	11
圖 3-5	利用聚焦離子系統做電擊	11
圖 3-6	基板在旋轉塗佈機上	12
圖 3-7	旋轉塗佈機的轉數對時間作圖	12
圖 3-8	在基板上塗好 PMMA	12
圖 3-9	顯影完成	13
圖 3-10	沒有 undercut	14
圖 3-11	有 undercut	14
圖 3-12	沒有 undercut，鍍膜後	14
圖 3-13	有 undercut，鍍膜後	14
圖 3-14	鍍膜完成	14
圖 3-15	舉離	15
圖 3-16	完成 SEM 圖	15
圖 3-17	完成 SEM 圖	15
圖 3-18	Cryostate 結構圖	17
圖 3-19	四點測量電路圖	18
圖 3-20	多重接地電路圖	19
圖 3-21	Current reversal method 電路圖	19
圖 4-1	FIB 白金線將奈米線打斷 SEM 圖及透視圖	20
圖 4-2	白金線只接觸奈米線邊緣 SEM 圖及透視圖	21
圖 4-3	R/R(300)對溫度作圖	21
圖 4-4	樣品 A 的 SEM 圖	22
圖 4-5	樣品 B 的 SEM 圖	22
圖 4-6	樣品 C 的 SEM 圖	22
圖 4-7	TiSi HRTEM 照片	22
圖 4-8	樣品 A 數據與分析	24
圖 4-9	樣品 B 數據與分析	24
圖 4-10	樣品 C 數據與分析	25
圖 4-11	A、B、C 樣品 $\Delta\rho/\rho_0$ 對 T^2 作圖	26

符 號 說 明

- ρ : resistivity
 θ_D : Debye temperature



一、緒論

金屬矽化物的物理傳輸性質被大量的研究，是因為有潛力應用在元件上，金屬矽化物中矽化鈦被廣泛的應用在大型積體電路裡閘極和接線， $TiSi_2$ 應用在場效電晶體如圖 1-1，有著相對低的電阻率，好的對熱的穩定性，好的化學穩定性，也和現在矽晶圓製程有高度的相容性 [1]，在 Ti_5Si_2 、 Ti_5Si_3 、 $TiSi$ 、 $TiSi_2$ 、中 $TiSi$ 有最堅硬的機械性質 [2] 及好電子傳輸性質(塊材電阻率在室溫大約 $60 \mu\Omega\text{-cm}$)，可能適合做奈米尺度應用 [3]，然而相較於其他矽化鈦，奈米尺度單晶 $TiSi$ 沒有被研究過，因為它很難被製造出來，過去有塊材 $TiSi$ 被研究過 [4]。

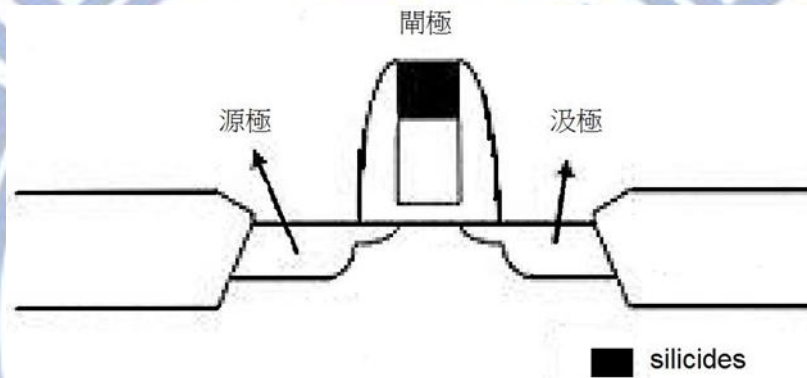


圖 1-1 金屬矽化物運用在 FET

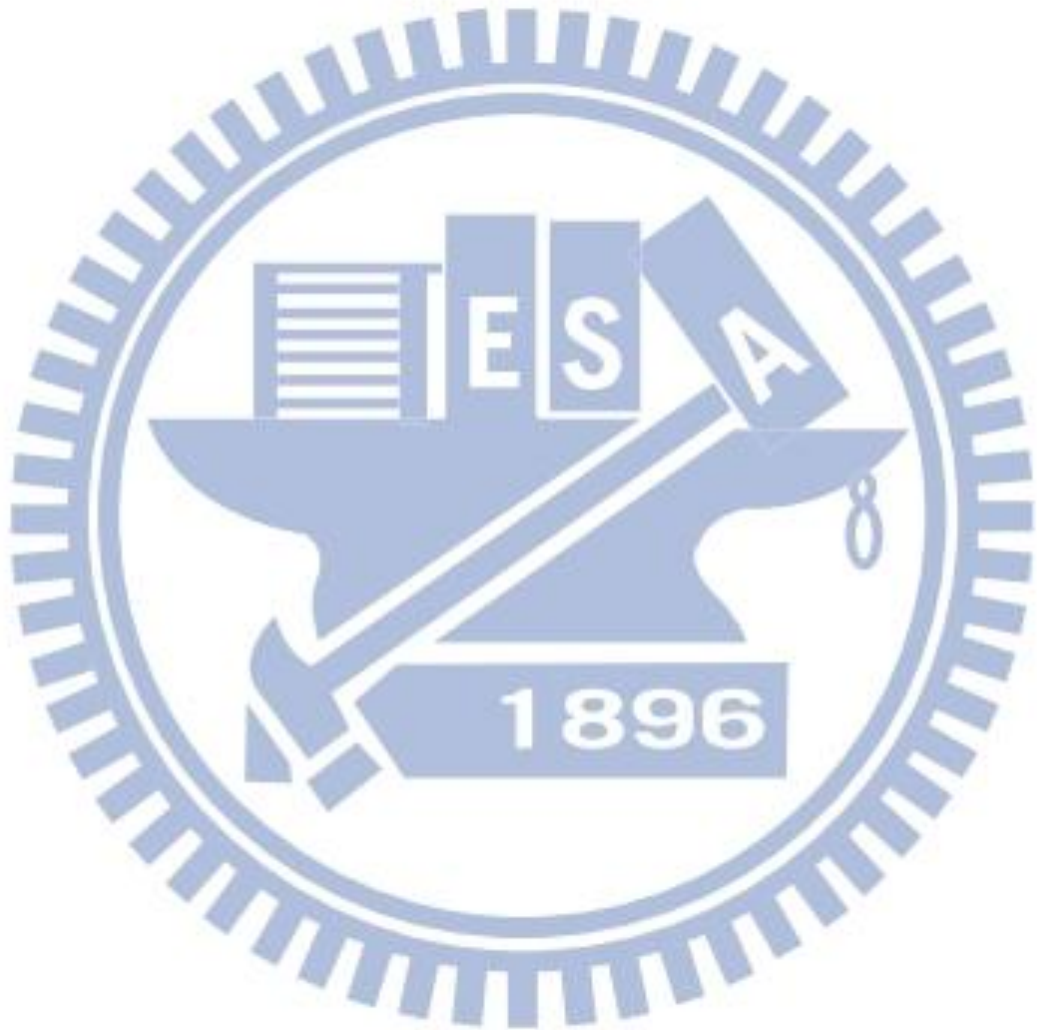
表 1-1 各種矽化鈦資訊

	TiSi	TiSi ₂	Ti ₅ Si ₃	Ti ₅ Si ₂	Ti ₃ Si
Melting point(°C)	1570±10	1500±10	2130±10		1170
Hμ(GPa)	18	8.9	9.8	12.8	

資料來源：[2]

2009 年交通大學裘性天教授實驗室，成功合成單晶 $TiSi$ 奈米線 [5]，屬於已知八種矽化其中一個 [6]，我們的目標是研究 $TiSi$ 奈米線電子傳輸性質，利用四點量測，對每個 $TiSi$ 樣品，溫度從 2 K 到 300 K，發現 $TiSi$ 奈米線是金屬性，電阻率隨溫度下降也下降，也看到電子-聲子-雜質干涉影響很大，電子-聲子-雜質干涉理論預測存在無序的導

體 [7]，很驚訝的是，即使在室溫電子-聲子-雜質干涉效應也超過 Boltzmann transport 的影響，在之前一般金屬電子-聲子-雜質干涉效應只在低溫才顯示出重要性 [8,9,10,11,12]。



二、基本理論

2.1 Debye temperature

Debye 模型假設固體是彈性連續(晶格間距離趨近於零)，所有的聲波(在晶格傳遞的波)行進有一樣速率(與波長無關)，數學式為

$$\omega = vK \quad (2.1)$$

v 為聲速，因此震盪模式態密度變成

$$D(\omega) = V\omega^2/2\pi^2v^3 \quad (2.2)$$

V 為固體體積，如果固體裡有 N 個 primitive cell，意味著全部有 N 個震盪模式，Debye 截止頻率 ω_D (晶格震盪可擁有的最高頻率)

$$\omega_D^3 = 6\pi^2v^3N/V \quad (2.3)$$

Debye 溫度定義在截止頻率

$$\theta_D = \hbar\omega_D/k_B \quad (2.4)$$

單原子 dispersion relation，在長波長極限($Ka \ll 1$)，可近似為 $\omega^2 \propto K^2$ ，與 Debye 模型一樣，雙原子 dispersion relation，在長波長極限($Ka \ll 1$)下，其中的 acoustical 分支為 $\omega^2 \propto K^2$ ，也與 Debye 模型一樣。

2.2 電子散射來源

根據 Bloch theory，電子在完美週期排列的離子所形成的位能不會感受到碰撞，電子會發生碰撞來自離子不完美的週期排列，可以分成兩類：

1. 缺陷(消失的離子或隨機離子在不對的地方)，行為像雜質一樣，成為局部散射中心。
2. 離子的熱震動導致與周期性完美晶格產生偏差，即使不存在雜質或缺陷，離子也不會固定在有週期排列的一點上，當溫度升高離子也會增加動能，低於熔點這些能量僅足夠讓離子遠離自己的平衡點，熱能最主要的影響是讓離子作小震動。

2.3 Matthiessen's rule

有兩個物理上可分辨的散射來源(例如，被雜質散射)，如果一個機制不會被其他的機制影響，那麼全部的碰撞率 W 會是加總個別機制的碰撞率：

$$W = W^{(1)} + W^{(2)}$$

(2.5)

意味著 relaxation-time 近似為

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau^{(1)}} + \frac{1}{\tau^{(2)}}$$

(2.6)

假設每個機制 k 與 relaxation time 獨立，因為電阻率正比於 $1/\tau$ ，可以得到：

$$\rho = \frac{m}{ne^2\tau} = \rho^{(1)} + \rho^{(2)}$$

(2.7)

這樣幾個不同散射機制展現在電阻率上，只是相加個別的電阻率。

2.4 金屬的電阻率

大部分的金屬電阻率在室溫(300 K)時，是由傳導的電子和聲子碰撞主宰，在 4 K 時由傳導的電子和雜質及不完美的晶格碰撞主宰，從 2.2 和 2.3 節可以得到

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_L(T)$$

(2.8)

ρ_L 是電阻率由熱的聲子所產生， ρ_0 是電子與破壞晶格周期性的缺陷散射，通常 ρ_L 與缺陷的數量無關在缺陷濃度很小的時候， ρ_0 與溫度變化無關，在 0 K 時殘餘電阻率 ρ_0 等於測量電阻，因為 $\rho_L = 0$ 當 $T \rightarrow 0$ K， $\rho_L(T) = \rho - \rho_0$ 對於同樣金屬不同樣品是一樣，既使 ρ_0 對於不同樣品變化很大。

2.5 溫度相依金屬電阻率

在量子理論，晶格振動導致的溫度相依電阻率，從觀察離子週期位能開始

$$U^{\text{per}}(r) = \sum_R V(r - R)$$

(2.9)

$$U(r) = \sum_R V[r - R - u(R)] = U^{\text{per}}(r) - \sum_R u(R) \cdot \nabla V(r - R) + \dots$$

(2.10)

兩個式子不同，可以看成微擾作用在一個電子能階處在週期性的 Hamiltonian，導致在 Bloch level 間傳輸產生簡併電流。

一般的例子晶格振動導致傳輸，可以看成電子吸收或放出聲子過程中，改變電子的能量及波向量，最簡單的理論，晶格貢獻金屬的電阻率，假設散射機制是由電子吸收或放出一個聲子過程主宰，如果電子從波向量 k 及能量 ε_k 到波向量 k' 及能量 $\varepsilon_{k'}$ ，根據能量和晶格動量守恆，聲子能量滿足

$$\varepsilon_k = \varepsilon_{k'} \pm \hbar\omega(k - k') \quad (2.11)$$

負號代表吸收聲子（假設 $\omega(-q)=\omega(q)$ ），這式子可以看成聲子波向量 q ，能夠參與一個聲子和電子波向量 k 過程的限制

$$\omega(q) = \pm \frac{1}{\hbar} [\varepsilon_{k+q} - \varepsilon_k] \quad (2.12)$$

在高溫 ($T \gg \theta_D$)，聲子在任一個 normal mode 數目是

$$n(q) = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega(q)} - 1} \approx \frac{k_B T}{\hbar\omega(q)} \quad (2.13)$$

可以與電子散射全部聲子數目正比於 T ，所以電阻率：

$$\rho \sim T, \quad T \gg \theta_D \quad (2.14)$$

2.6 Bloch-Grüneisen formula

理論上電阻率被表示為

$$\rho = \frac{4\pi}{\Omega_p^2 \tau} \quad (2.15)$$

Ω_p 是 plasma 頻率， $1/\tau$ 是電子散射率， Ω_p 可以從材料的電子結構計算或從實驗上測量光傳輸得到，只有考慮到電子-聲子散射，散射率 $1/\tau$ 可以寫成：

$$\frac{1}{\tau} \propto \int_0^{\infty} \frac{d\omega}{\omega} \alpha^2 F(\omega) \left[\frac{\hbar\omega/2k_B T}{\sinh(\hbar\omega/2k_B T)} \right]^2 \quad (2.16)$$

ω 是聲子頻率， α^2 是有效頻率，與電子聲子耦合參數有關(不同能量的電子-聲子碰撞有不同的加權)， $F(\omega)$ 是聲子態密度(頻率為 ω 時聲子的個數)可以從中子散射數據的到，然而不論理論或實驗，光譜方程 $\alpha^2 F(\omega)$ 都很難得到。

對於一般金屬，Bloch-Grüneisen 模型計算電子與 acoustic 聲子散射，這模型和 Debye 近似($F(\omega) \propto \omega^2$)一樣，來取代 $\alpha^2 F(\omega)$

$$\alpha^2 F(\omega) \propto \lambda_{BG} \left(\frac{\omega}{\omega_D} \right)^4 \theta(\omega_D - \omega) \quad (2.17)$$

θ 是階梯函數， ω_D 是 Debye 頻率(定義在最大的聲子頻率)， λ_{BG} 是在 Bloch-Grüneisen 模型下傳輸電子聲子耦合常數，將式子 2.17 帶入 2.16，令 $x = \hbar\omega/k_B T$ ，從式子 2.15 可以得到

$$\rho_{BG}(T) = \beta_{BG} T \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^4 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^5}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx \quad (2.18)$$

β_{BG} 是與材料有關的常數包含了 λ_{BG} 的資訊， θ_D 是 Debye 溫度，對應到最大聲子能量，在 Debye 近似的聲子光譜($\theta_D = \hbar\omega_D/k_B$)，在高溫時式子 2.18 近似為

$$\rho_{BG}(T) \sim T \quad T \gg \theta_D$$

低溫時式子 2.18 近似為

$$\rho_{BG}(T) \sim T^5 \quad T \ll \theta_D$$

2.7 Electron-phonon-impurity interference

電子-聲子交互作用在無序系統，有兩個來源:1. 在乾淨的金屬有電子-聲子散射、2. 電子與震動的雜質(如:缺陷)做非彈性散射，因為同時存在純的電子-聲子散射和非彈性電子散射，Reizer 和 Sergeev 考慮全部電子散射機制，然後計算干涉所貢獻的電阻率 (ρ_{int})

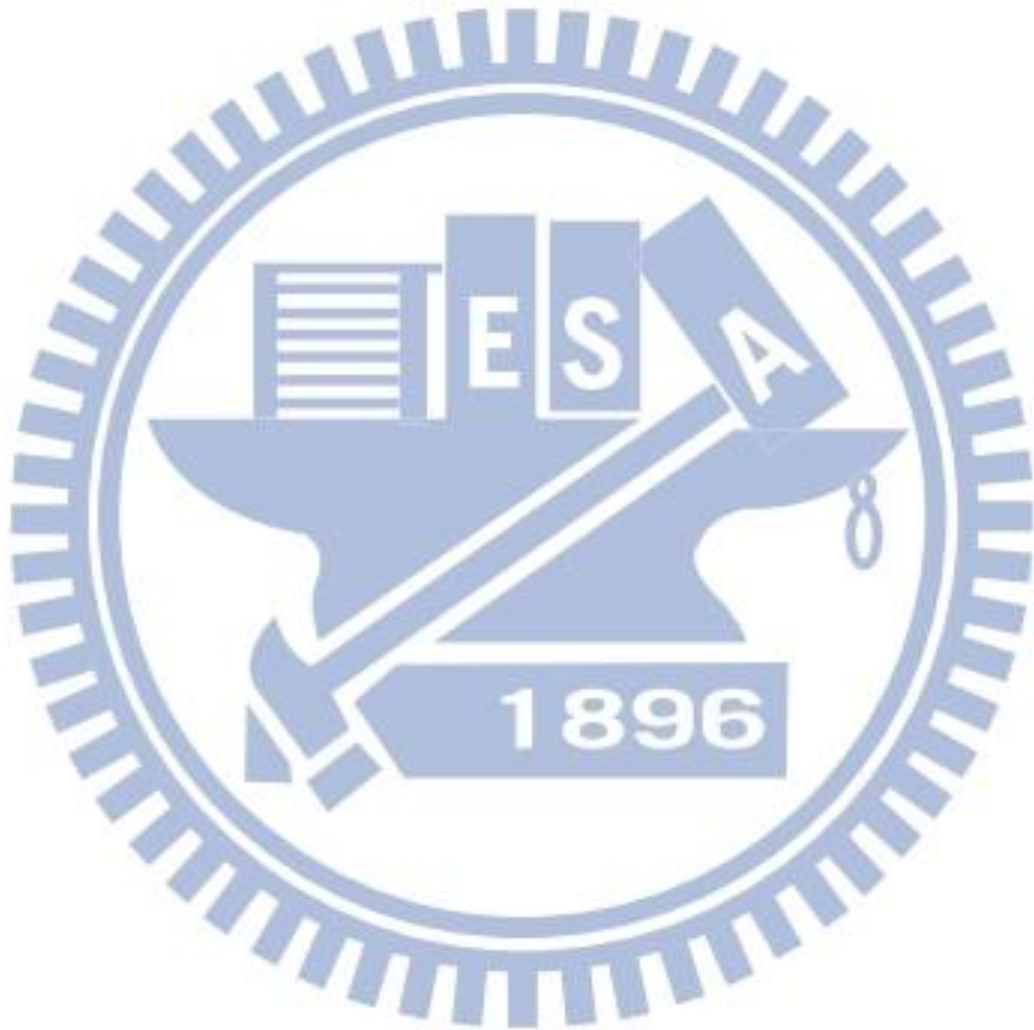
$$\rho_{\text{int}}(T) = \beta_{\text{int}} T^2 \rho_0 \left(\frac{6}{\pi^2} \right) \int_0^{\theta_D/T} \left[\frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} - \frac{x}{e^x - 1} \right] dx \quad (2.19)$$

β_{int} 是與材料有關的常數，與樣品的無序程度無關， ρ_0 是殘餘電阻率， θ_D 是 Debye 溫度，電子-聲子-雜質干涉在實驗上被不同的材料証實，呈現 ρ_{int} 的影響在低溫時，主宰樣品電阻率 $\rho(T)$ ，尤其是低於 $\approx 0.1\theta_D$ ，然而當樣品溫度增加時，式子 2.19 的貢獻就會越少，到最後趨近於常數在 $T \approx \theta_D$ 。

我們將三個散射機制一起考慮，最後擬合我們實驗數據的方程式為

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

(2.20)



三、實驗方法

3.1 樣品製作

從裸矽晶圓片用濕式氧化，在表面上成長 SiO_2 (5000 Å)，再利用光微影製程做出大電極圖案，作為連接厘米和微米的橋樑，電子槍蒸鍍電極，晶圓表面第一層鍍 Ti(100 Å)、第二層鍍 Au(600 Å)，舉離完後切割成小矽基板(7 mm×7 mm)。

TiSi 奈米線是由新竹交通大學應用化學系裘性天教授實驗室提供，利用低壓化學氣相沉積法合成，用 TiCl_4 和鈦粉當作原料，在 1173 K 時鈦粉會和 TiCl_4 反應產生 TiCl_x ， TiCl_x 遇到 1073 K 的矽基板表面會沉積鈦原子，鈦原子直接和矽反應形成 TiSi_2 薄膜，這個薄膜可以隔絕底部的矽，進一步和鈦原子反應，而表面又會形成缺矽的 TiSi_{2-x} ，這個薄膜是能夠長出奈米線的關鍵，之後就會形成不同相位鈦化矽的種子，只要控制成長溫度就可以控制鈦和矽的比例，圖 3-1 顯示 TiSi 晶格模型 [13]。

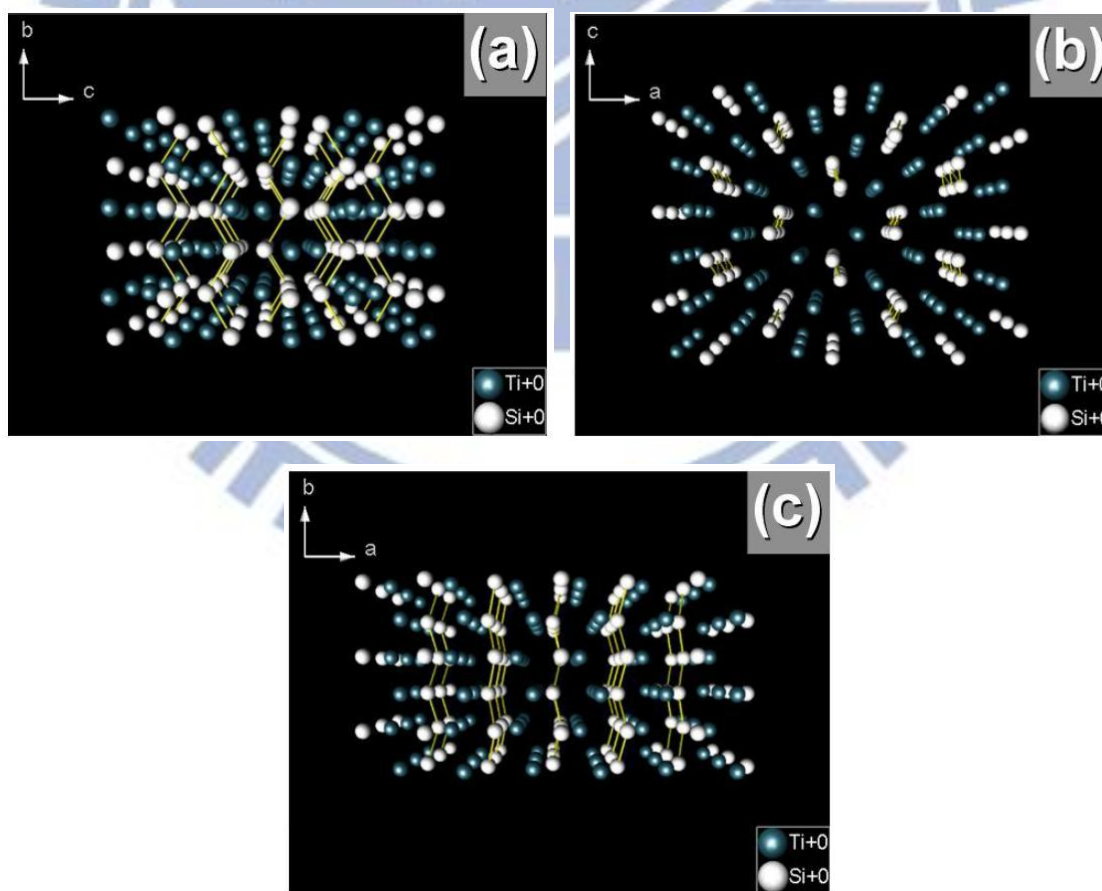


圖 3-1 TiSi 晶格模型，從(a)a，(b)b，(c)c 的面觀察

資料來源：[13]

形成奈米線的直徑約30-80 nm，從 SEM 圖觀察，每根奈米線就像稻草一樣長在基板上，我們將小矽基板和奈米線基板相壓，就可以將奈米線轉移到有電極的基板，奈米線長度約3-4 μm ，寬度約80-200 nm，在這尺度下適合用 SEM 尋找奈米線和定位。

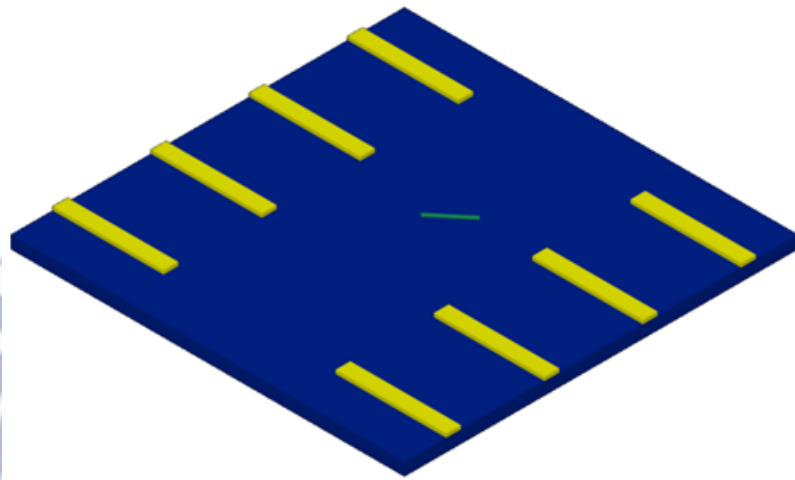


圖 3-2 將奈米線轉移到基板

3.2 掃描電子顯微鏡(Scanning electron microscope)

掃描電子顯微鏡主要是由電子槍、電磁透鏡、真空系統、腔體偵測系統、顯示及記錄系統所主成。

掃描電子顯微鏡利用電子槍射出電子，電子經過柵極和陽極的加速電壓作用下，再經過電磁透鏡，使電子束聚焦成約 1 nm 的電子束照射試片表面，由於末端透鏡上裝有掃描線圈，其主要是用來偏折電子束，而實驗室有兩台 SEM，電子槍分別為(1)鎢絲(2)場發射電子槍，場發射電子槍的電流較大，電子束可聚焦的更小，所以影像比鎢絲的好。加速電子束打在樣品上會產生二次電子、反射電子、吸收電子、歐傑電子，我們看到的畫面主要是接收二次電子的訊號，二次電子是電子束打在樣品上將價電子撞擊出來，大約只有試片表面下5-50 nm的二次電子有機會脫離樣品被偵測。

在觀察樣品時不同樣品時，會有分別的最適合設定，有加速電壓、電子束電流、加速電壓越大解析度越好，越會累積電荷在樣品上也越容易損壞樣品，表面的起伏較不明

顯，電子束電流越大影像品質越平滑，但也會越容易損壞樣品。

3.3 聚焦離子束系統(Focus ion beam)

聚焦離子束系統用來製作電極，是利用 Ga^+ 撞擊帶含 Pt 化合物的氣體，而沉積 Pt 和碳在矽基板上，由於 Ga^+ 束直徑很小，可以藉由控制 Ga^+ 束的方向在基板上來沉積出 Pt 線。

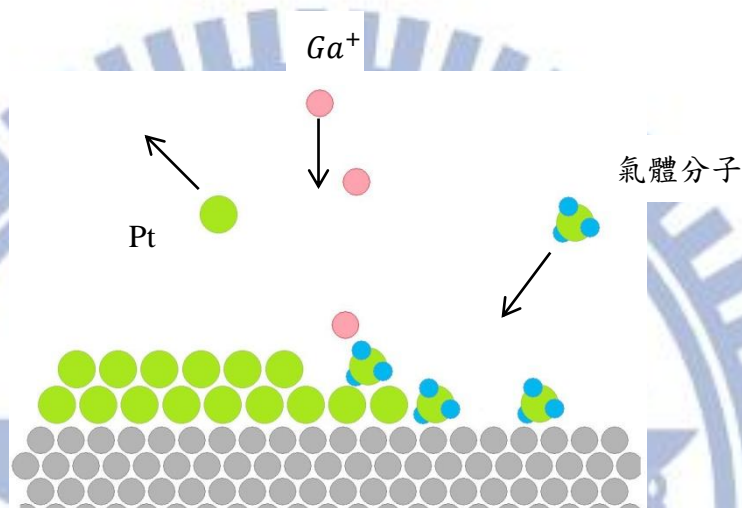


圖 3-3 白金乘積在基板上

每次設定儀器的參數， Ga^+ 加速電壓為 30 keV、10 pA，沉積的白金導線寬度 25 nm、高度 200 nm，將寬度設為 25 nm 是因為在沉積過程中白金會擴散大約 400 nm，這樣可以減少兩電極相通的機會，及電極會刻意將四條線平均分開(如果沒有擴散的問題會讓測量電壓的電極距離較大，讓測量誤差更小)，會使用 FIB 作電極是因為 Ga^+ 帶有動量，可以將 TiSi 奈米線外層的氧化層磨掉(如果用金膜當導線，量到的氧化層電阻大約為 $M\Omega$)，但也會將 TiSi 奈米線磨掉，作四點 Pt 電極時，測量電壓的 V^+ 和 V^- ，只能連接奈米線表面，不能讓 Pt 線完全的劃過奈米線，這會將劃過的地方 TiSi 奈米線全磨掉，導致作四點測量時，電流源的電流會流過 Pt、Pt 和 TiSi 之間的接點電阻，

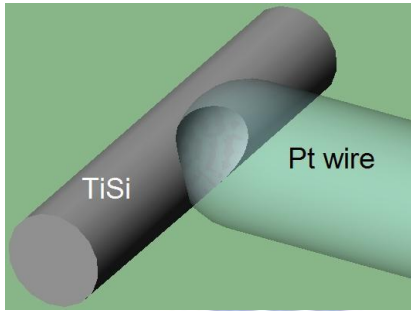


圖 3-4 FIB 電極與奈米線接觸

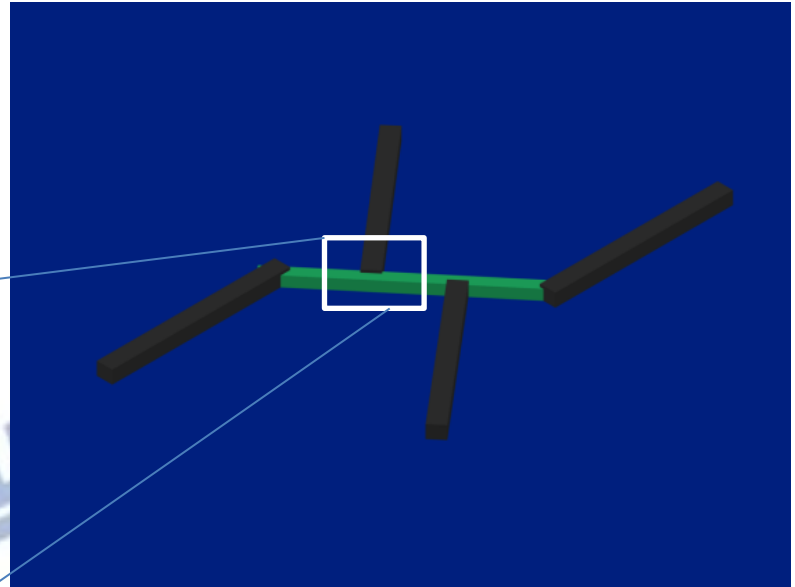


圖 3-5 利用聚焦離子系統做電擊

沉積的 Pt 線是大多由碳和 Pt 組成，所以導電率沒純 Pt 好，室溫電阻率大約是 $3000 \mu\Omega \text{ cm}$ ，太大不適合用來做導線，當導線電阻太大在測量電壓時，thermal noise 會因電阻越大雜訊越大，是因為帶電粒子受到熱擾動而產生的雜訊，thermal noise 電壓的方均根值為

$$V_{rms} = \sqrt{4kTBR} \quad (3.1)$$

k 是 Boltzmann 常數， T 是絕對溫度(K)， B 是測量儀器的頻寬(Hz)， R 是電阻(Ω)，希望測量訊號更好會用電子束微影的方式接後段的電極。

3.4 電子束微影(E-beam lithography)

3.4.1 旋轉塗佈(Spin coating)

先矽基板在旋轉塗佈機上滴上 PMMA(Poly methyl methacrylate)，接著讓基板旋轉 1500 rpm 持續 15 sec 接著 5500 rpm 持續 35 sec，我們用的 PMMA 型號是 A5，轉數在 5500 rpm 以上 PMMA 的厚度幾乎達到穩定，我們用 AFM 測量 PMMA 的厚度，大約為 5000 nm，越薄可以做出越細的線寬，但鍍膜的厚度也要越薄，舉離才容易會成功，接著在加熱板(hot plate)上設定 170 °C，烤 30 min。

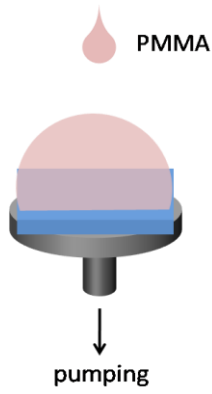


圖 3-6 基板在旋轉塗佈機上

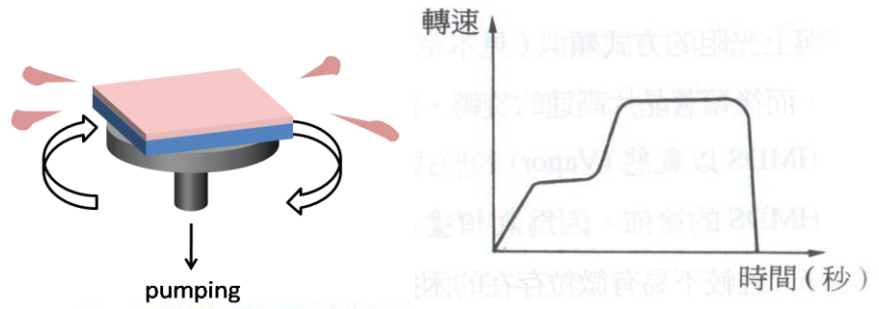


圖 3-7 旋轉塗佈機的轉數對時間作圖

3.4.2 顯影

用 AutoCAD 軟體畫好需要的電極圖案，再經由轉檔讓 E-beam write 軟體來控制 SEM 電子束方向，電子束會在已塗佈好 PMMA 的基板上打出電極圖案，經過掃描過的區塊泡在 IPA:MIBK(3:1) 溶液裡，藉由被電子束照射過的區塊，溶解速率大於未掃描過的區域，之後再將基板作熱蒸鍍，而溶解的區塊金屬會與基板直接接觸，而未溶解的區域金屬只會附著在 PMMA 上，這時再將基板泡入丙酮裡，可以將 PMMA 溶解使金屬膜脫離，留下想要的圖案。

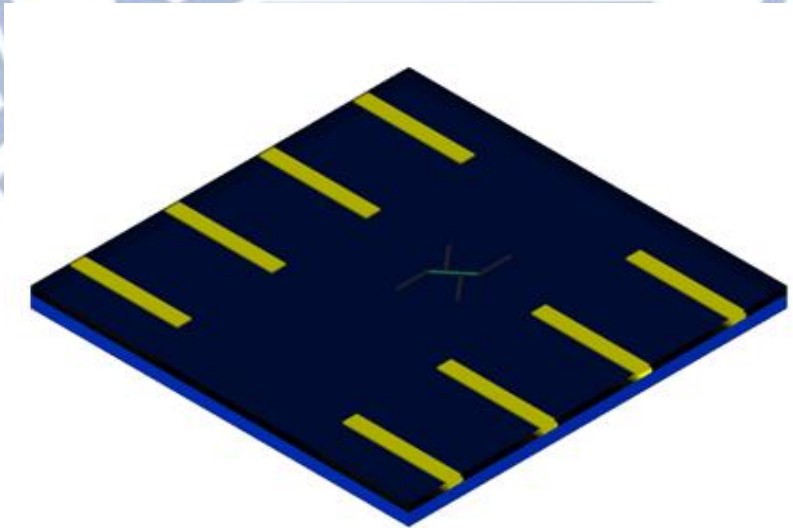


圖 3-8 在基板上塗好 PMMA

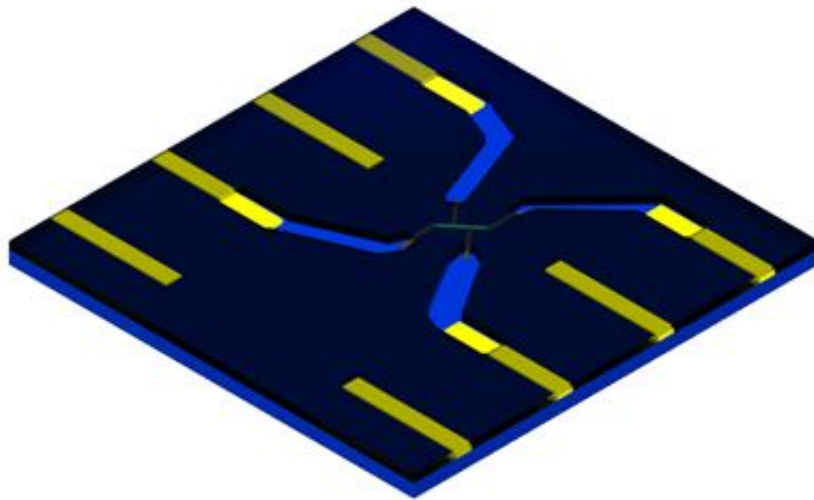


圖 3-9 顯影完成

3.4.3 Undercut

顯影後 PMMA 下層比上層還要寬，這樣的現象就稱 undercut，這可以讓蒸鍍完成後更容易舉離，從圖 3-12 可以看到鍍膜會在 PMMA 的側邊，這樣泡丙酮也不容易將 PMMA 溶解，舉離後也容易產生翹邊。



圖 3-10 沒有 undercut



圖 3-11 有 undercut



圖 3-12 沒有 undercut，鍍膜後



圖 3-13 有 undercut，鍍膜後

3.5 熱蒸鍍

熱蒸鍍系統是物理氣相沉積原理，將鍍膜的金屬材料放在鎢舟上(鎢熔點 3695 K)，大於我們預計要蒸鍍的材料 Au、Cr 將鎢舟通過大電流可以加熱鎢舟也加熱金屬材料，

使金屬材料氯化然後在矽基板上凝結形成薄膜，腔體環境壓力抽至大約 10^{-6} Torr 蒸鍍第一層 Cr(100 Å)、第二層 Au(1000 Å)，石英振盪膜厚計，測量膜厚，鍍膜過程中，石英的質量增加，會使石英的振盪頻率產生變化，蒸鍍時也要注意基板和鎢舟的相對位置，放在正上方可以避免舉離後，發生金膜翹邊，因為在蒸鍍時，金屬蒸氣有方向性，幾乎都是朝正上方。

將矽基板泡入丙酮裡，等到丙酮將 PMMA 全部溶解搖晃使鍍在 PMMA 上的薄膜脫落留下與矽基板直接接觸的薄膜，如圖 3-16、3-17 做好電子束微影的 SEM 照。

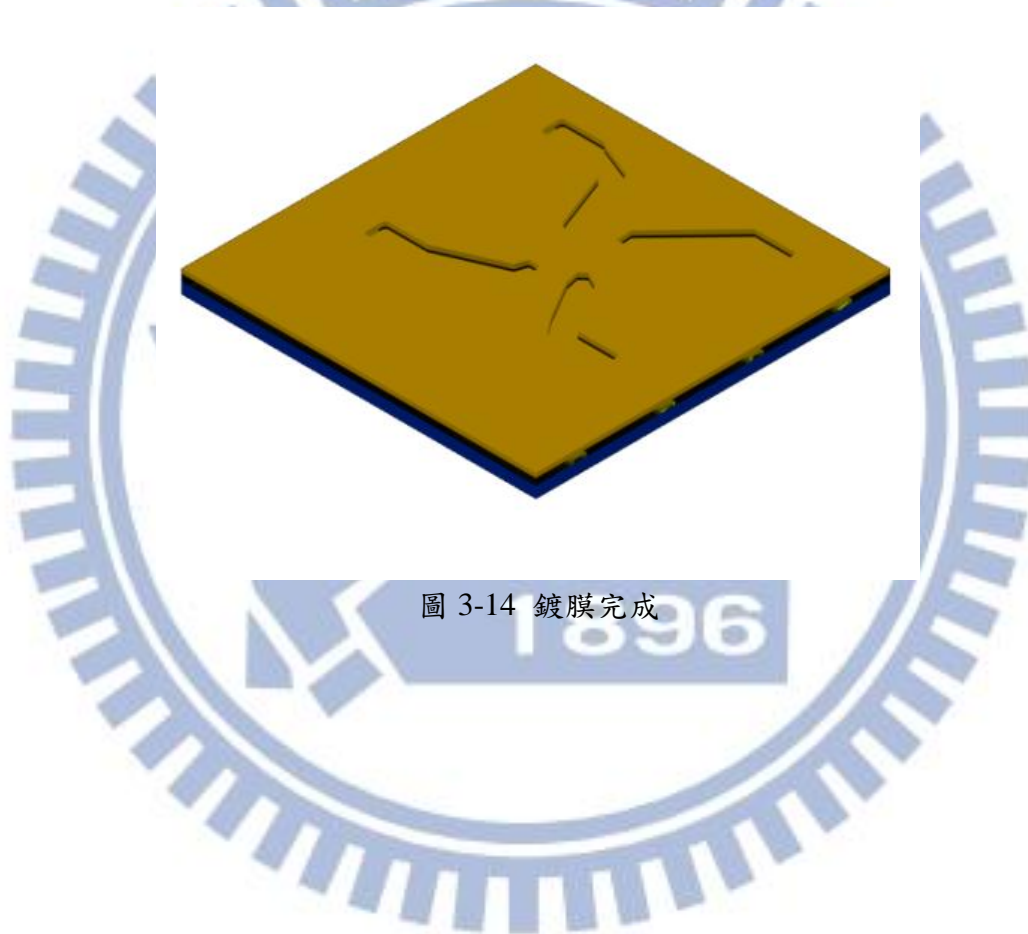


圖 3-14 鍍膜完成

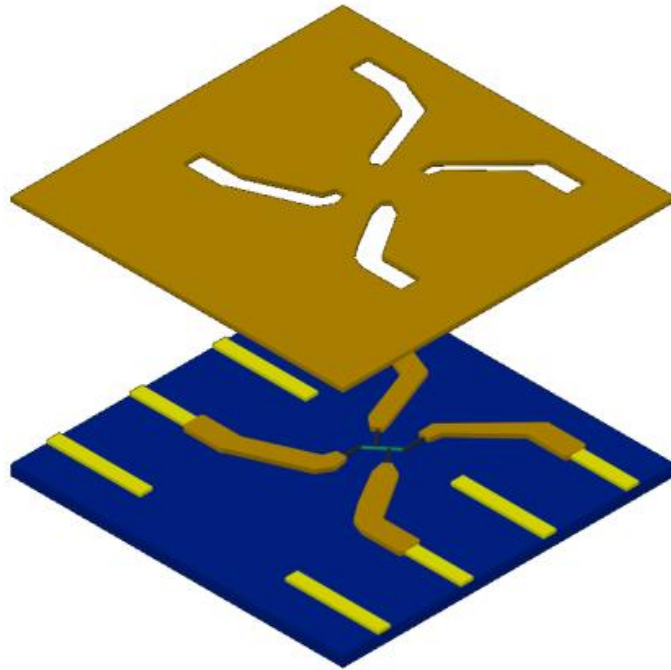


圖 3-15 舉離

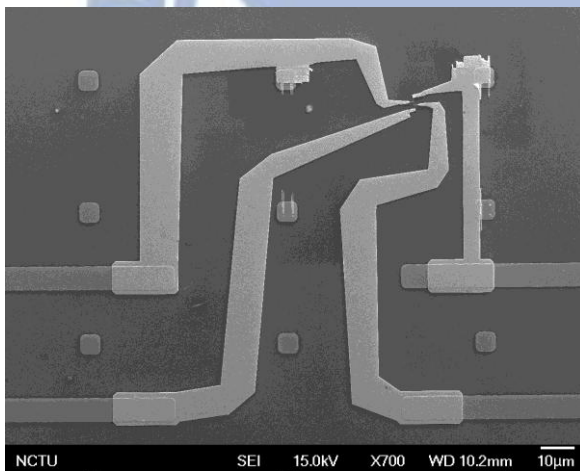


圖 3-16 完成 SEM 圖

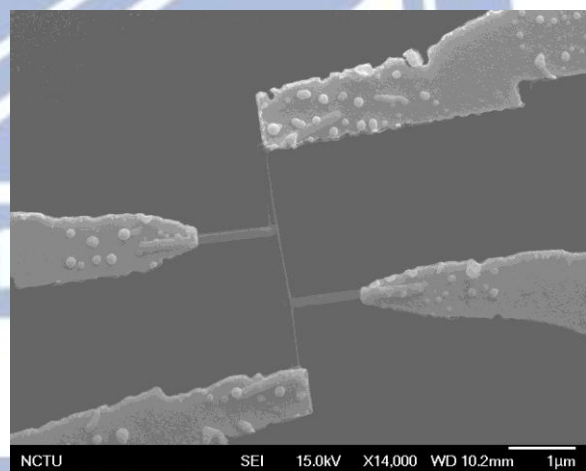


圖 3-17 完成 SEM 圖

3.6 低溫測量

3.6.1 低溫儀(Cryostat)

低溫恆溫儀(Cryostat)可分真空夾層和樣品空間，樣品空間包含溫度計、加熱器、兩個閥門，分別為大閥、針閥，樣品座和從針腳連接到外部訊號座的漆包線，真空夾層包圍著樣品空間，讓樣品空間可以藉由加熱器及針閥大小來控制溫度，不易受到外界的影響。

響，真空夾層是用擴散幫浦及機械幫浦串連，抽低溫儀真空夾層，擴散幫浦是藉由加熱油，氣化後分子通過噴嘴，速度接近音速，油氣帶著動量與氣體分子碰撞，測量前準備動作，用銅線將矽基板上的電極延伸出來並銀膠黏著再放到塗好一層 N-gress 樣品座上，N-gress 的功用可以增加矽基板和銅座的導熱也可以讓矽基板黏在銅座上，接著銅線繞在樣品座的針腳，不用鐳的原因是因為學長用鐳的，有很大的機率把奈米線樣品燒了，接著關針閥用機械幫浦連接大閥抽氣，用氣球充滿氬氣接到大閥，先開大閥(全開)，再開針閥約 5 圈，等 5 分鐘，讓樣品空間不斷有氬氣流入，使樣品空間充滿氬氣，不會有氣體在低溫凝結，先關針閥，再關大閥，重複上述步驟 3 次後即可開始降溫，測量過程中低溫恆溫儀外殼，要額外地線。

下列是在不同溫度區間對應不同的降溫法：

- 從 300 K 到 100 K

讓低溫儀掛著氬氣球開大閥針閥開一圈，液態氬比液態氮便宜，所以在這溫度區間用液態氬，低溫儀的下半部插入液態氬桶後將針閥開為 0.25 圈，下半段浸入液氬藉由熱傳導降溫，因為有真空夾層可以緩慢降溫，這時降溫速度取決於真空夾層的壓力，壓力越小降溫速度越慢液態氬的溫度是 77 K 當溫度越接近 77 K 時降溫速度也會越來越慢。

- 從 100 K 到 10 K

將低溫儀從液氬桶換入液氮桶，只需放入液面上方只靠低溫的液氮氣體冷卻，這樣可以節省液氬，樣品空間有針閥和大閥兩個閥門，機械幫浦從大閥抽氣讓樣品空間變低壓氬氣從針閥流入，微調針閥可以改變抽入氬氣的量，調整降溫速度。

- 10 K 到 4.2 K

此時只靠氬氣冷卻冷源是不夠，將低溫儀的針閥浸入液氬，此時液氬從針閥吸入由於吸入的是液氬針閥需關小。

- 4.2 K 到 1.7 K

低溫儀的底部已經浸入液氬，樣品空間的溫度低於流入液氬的溫度，當針閥開太大會使樣品空間溫升高，所以利用適當針閥大小和機械幫浦將樣品空間的壓力調整為動態平衡(小於一大氣壓)，蒸氣壓降低可以使溫度降到約 1.7 K。

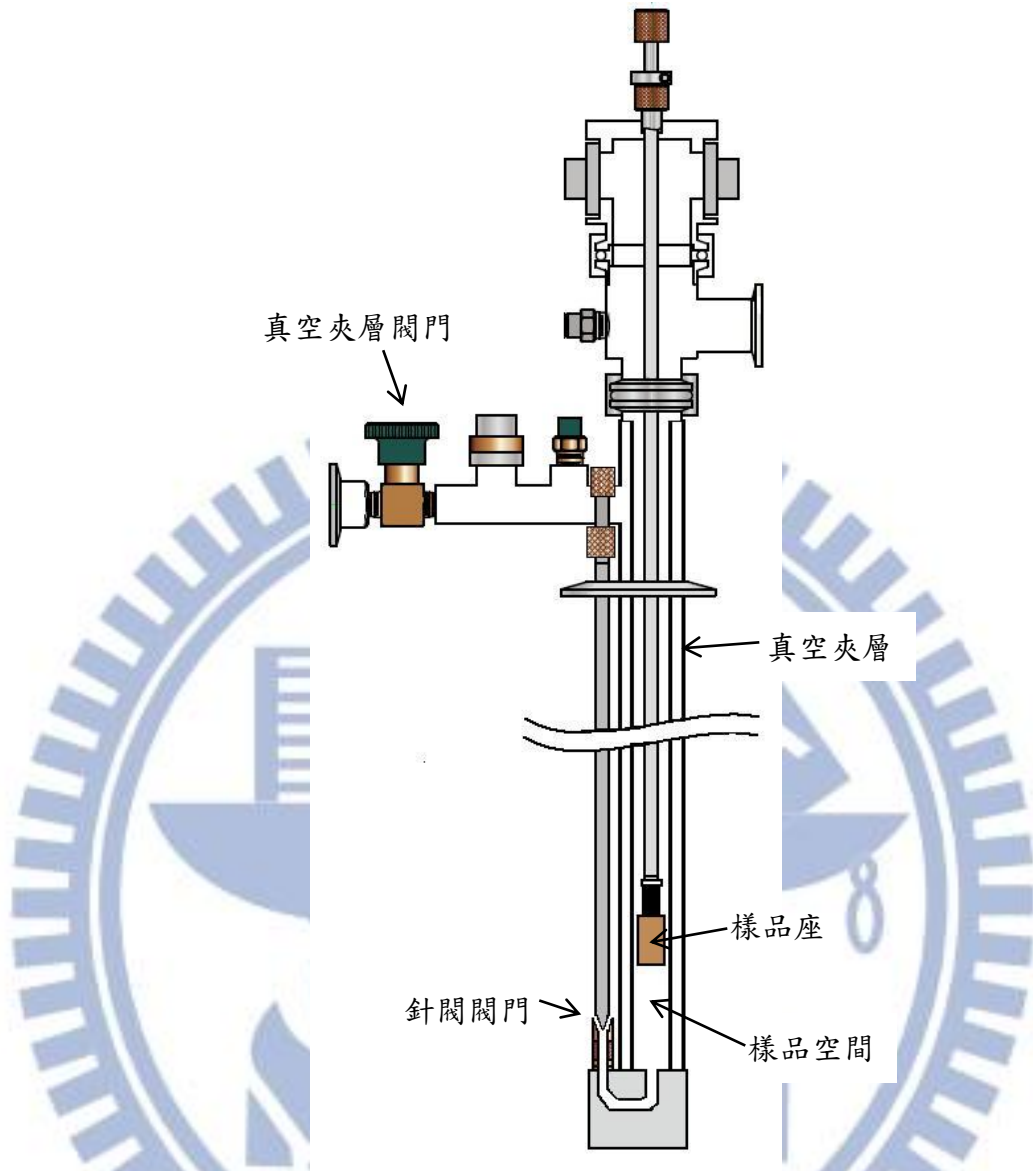


圖 3-18 Cryostate 結構圖

3.6.2 四點量測法

四點測量相較於兩點測量可以只量到奈米線本質的電阻，圖 3-19 電壓計量到的壓降為

$$V = (I - \varepsilon)(R_{sample}) - \varepsilon(2r_{contact} + 2r_{lead}) \quad (2.1)$$

因為 $R_{voltmeter}$ 遠大於其他在回路中的電阻， $\varepsilon \ll I$ 式子(2.1)簡化成

$$V \cong IR_{sample} \quad (2.2)$$

變成電壓計只量到樣品的電位差，既使從電壓計到奈米線的導線有電阻或導線和奈米線有接點電阻，因流過這兩點的電流都很小，所產生的電位差也很小，可以忽略。

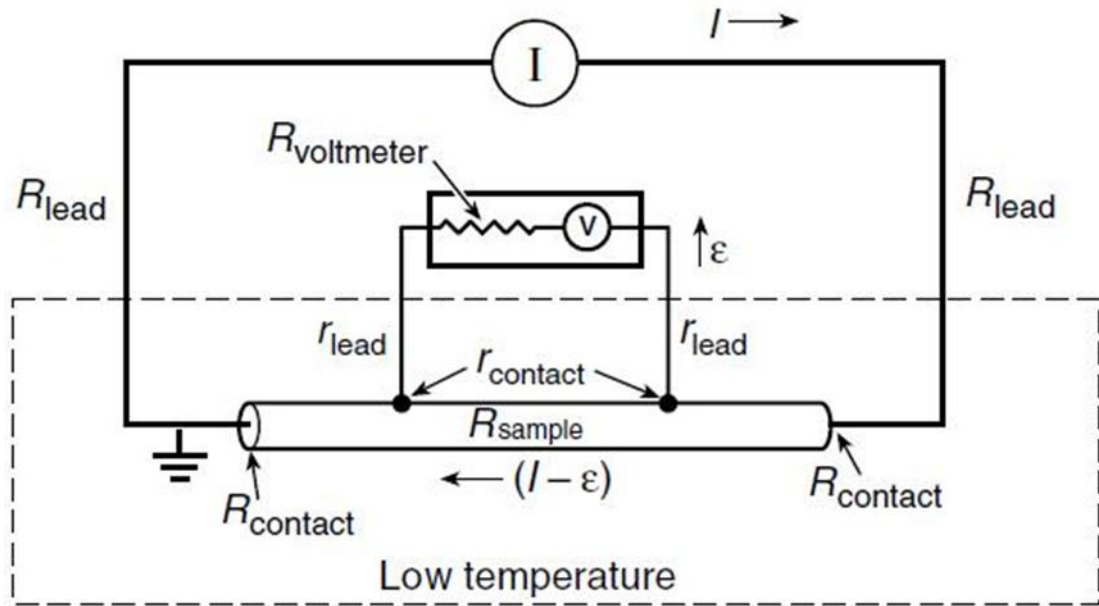


圖 3-19 四點測量電路圖

資料來源：[14]

3.6.3 Current reversal method

由於樣品的溫度(4 K)和電表的溫度(300 K)有溫差，這會造成測量迴路中產生熱電勢，為了消除溫差所產生的熱電勢，我們在做四點測量會送出電流 I ，此時測量電壓為 $V_{M+} = V_{\text{EMF}} + IR$ (V_{EMF} 為溫差產生的熱電勢)，接著送出 $-I$ 電流時，測量電壓為 $V_{M-} = V_{\text{EMF}} - IR$ ， $V_M = (V_{M+} - V_{M-})/2$ 這樣可以消除回路中所產生的熱電勢

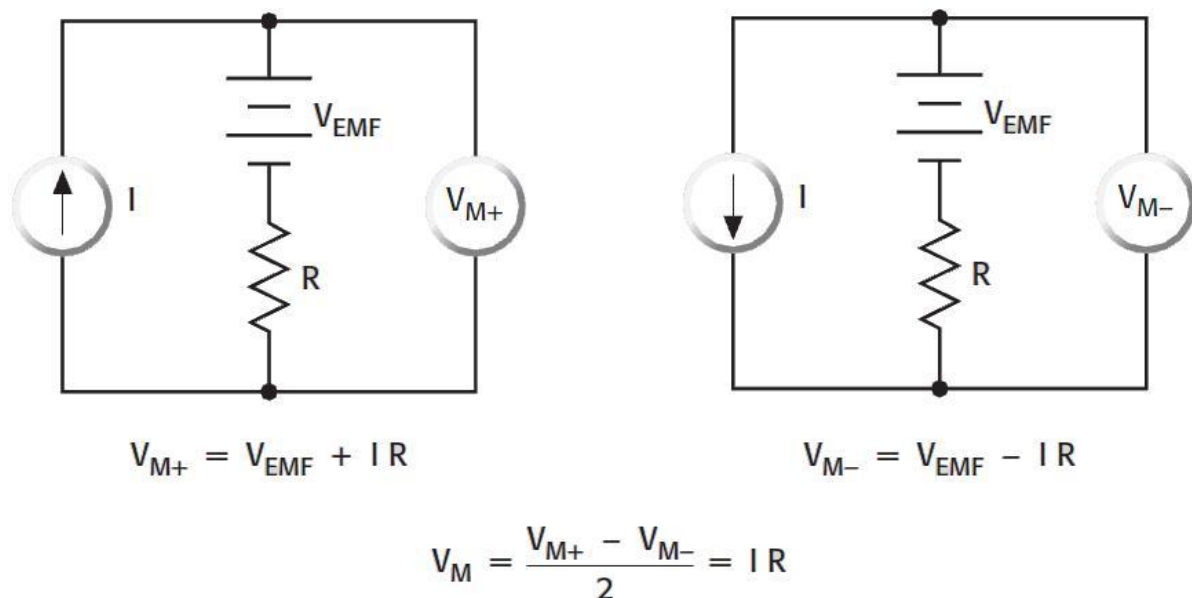


圖 3-20 current reversal method 電路圖

資料來源：[14]

3.6.4 Ground loop

有 ground loop 時會量到雜訊和錯誤的電壓，當存在著兩條線接到地，如做四點量測時一台為電壓計，一台為電流源，兩台電表都接到一樣的地，形成迴路如圖 3-20，有電位差(V_G)在電壓計和電流源兩台電錶間，導致有電流在(I)在迴路中流動，電流會產生不必要的電壓。

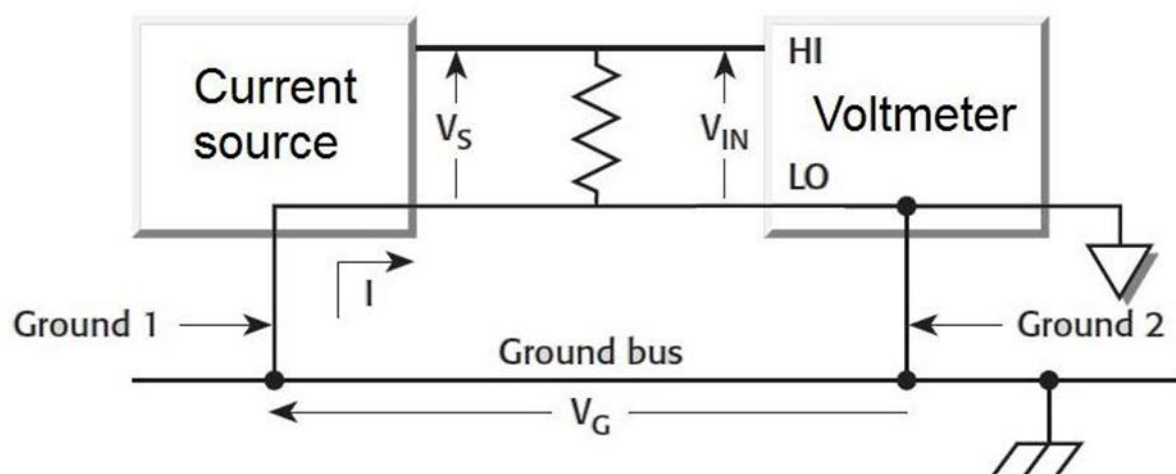


圖 3-21 多重接地電路圖

資料來源：[14]

四、實驗結果與分析

一開始我們用電子束微影的方式，鍍上金來製作 TiSi 奈米線的電極，用兩點測量 TiSi 奈米線發現電阻很大($\sim 10\text{M}\Omega$)，我們相信這不是單純來自 TiSi 奈米線，接著我們從 TEM 的照片發現 TiSi 的表面有氧化層，所以我們改用有侵入性的聚焦離子系統製作白金電極與 TiSi 奈米線接觸，這樣可以讓沉積的白金與內層未氧化 TiSi 直接接觸，一開始我們製作的樣品如圖 4-1，並用四點測量發現 TiSi 的樣品並不是金屬性(電阻率隨溫度下而下降)，測量的數據如圖 4-3 的 D、E，接著我們分析聚焦離子系統所沉積電極，發現除了 Pt 還有碳，而單純測量沉積的電極，電阻率 $\rho_{el}(300\text{ K}) \approx 3000\ \mu\Omega$ ，及殘餘電阻率比 $\rho_{el}(4\text{ K})/\rho_{el}(300\text{ K}) \approx 1.7$ ，這樣特性與[15, 16, 17]相當，我們了解到用聚焦離子系統做的電極，不是只將電極蓋在奈米線上，還會破壞我們的奈米線，使奈米線被打斷如圖 4-1，造成四點測量不只量到奈米線的本質，還量到白金的電阻，造成電阻率隨溫度下而上升，後來改成製作電極時只接觸到奈米線約一半如圖 4-2，就可以解決這個問題。

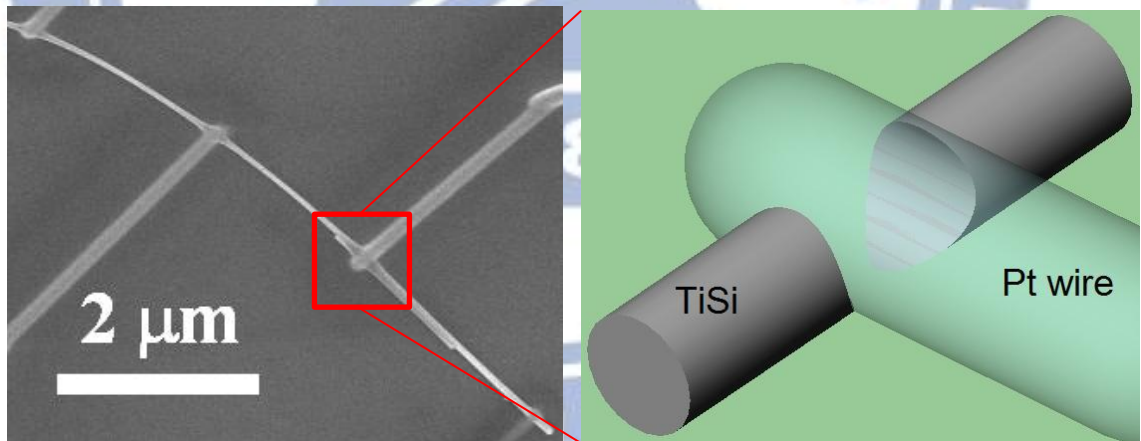


圖 4-1 FIB 白金線將奈米線打斷 SEM 圖及透視圖

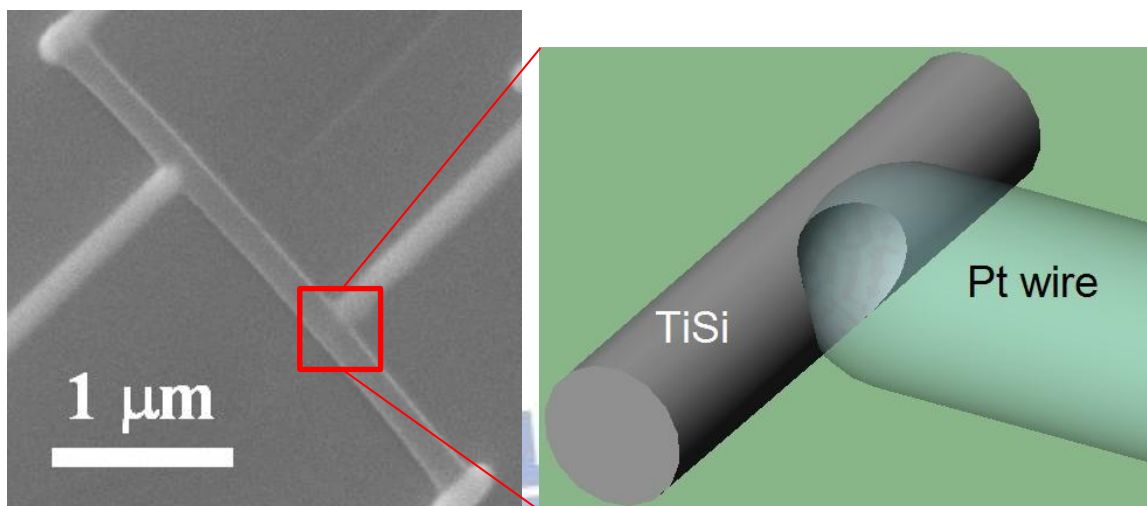


圖 4-2 白金線只接觸奈米線邊緣 SEM 圖及透視圖

我們測量了五個 TiSi 奈米線的樣品，測量電阻對溫度的變化，有兩個樣品的電阻隨溫度下降而上升，這是樣品在做白金電極時，奈米線被打斷如圖 4-1，有三個樣品的電阻隨溫度下降而下降，這是樣品在做白金電極時只接觸到奈米線邊緣如圖 4-2，我們將五組數據放在一起比較如圖 4-3，縱軸為 $R/R(300\text{ K})$ ，橫軸為溫度 T 。

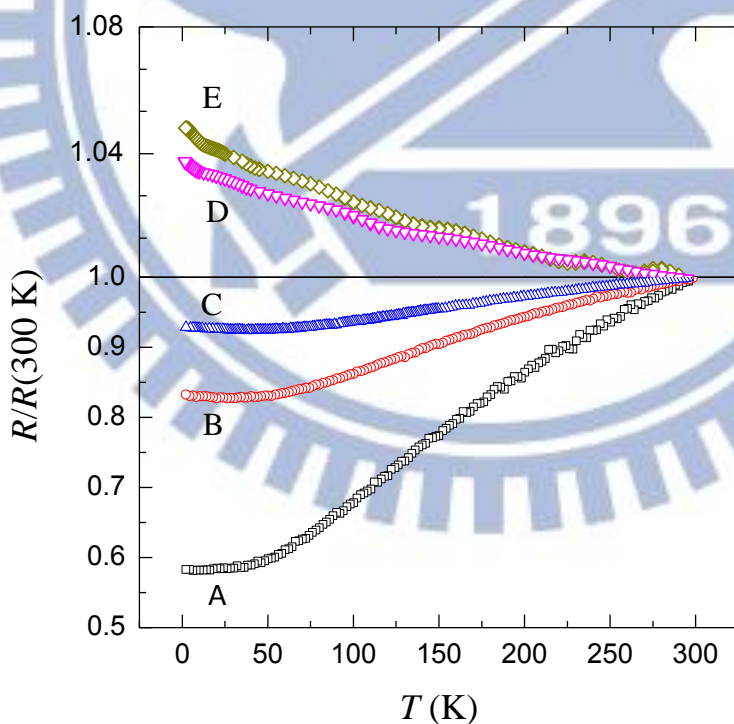


圖 4-3 $R/R(300)$ 對溫度作圖，一共 5 個 TiSi 奈米線樣品，中間線區分兩種 Pt/TiSi 奈米線接點

我們分析三個 TiSi 奈米線樣品分別為 A、B 和 C，SEM 的照片分別為圖 4-4、圖 4-5、圖 4-6，而每個都用聚焦離子系統製作白金四點電極並做四點量測，聚焦離子系統設定 Ga^+ 離子束加速電壓為 30 keV、 Ga^+ 離子束電流為 10 pA，測量電阻隨溫度的變化從 300 K ~ 1.7 K，A、B、C 樣品使用 Current reversal method 測量，用 Keithley 220 送 ± 100 nA，Keithley 182 測量電壓，從 SEM 的照片奈米線的直徑大約為 100 nm~200 nm。

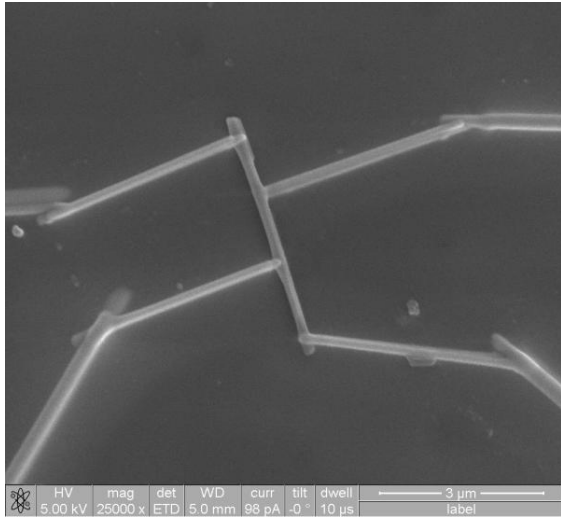


圖 4-4 樣品 A 的 SEM 圖

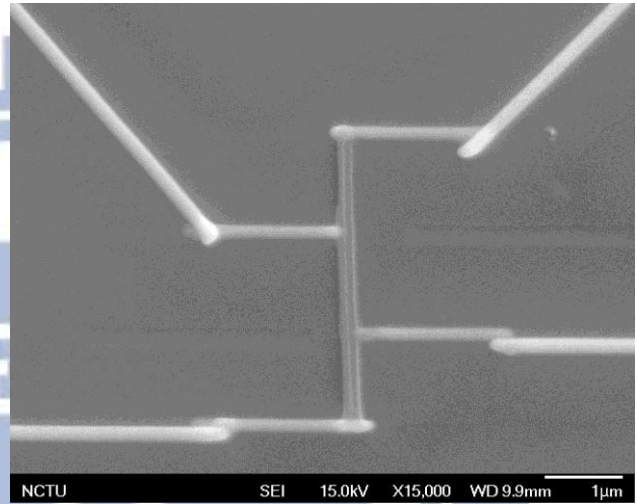


圖 4-5 樣品 B 的 SEM 圖

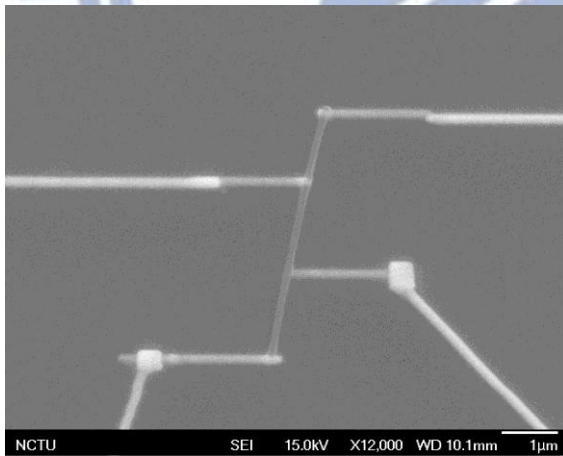


圖 4-6 樣品 C 的 SEM 圖

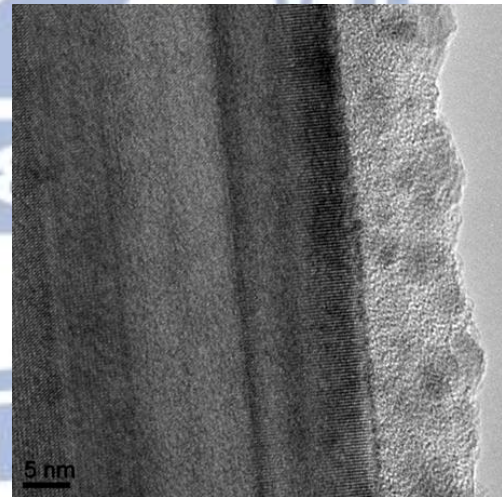


圖 4-7 TiSi HRTEM 照片

表 4-1 三個 TiSi 樣品 A、B、C 的各個參數

	Diameter (nm)	$\rho(300\text{ K})$ ($\mu\Omega\text{ cm}$)	ρ_0 ($\mu\Omega\text{ cm}$)	β_{BG} ($\mu\Omega\text{ cm K}^{-1}$)	θ_D (K)	β_{int} (K^{-2})
A	190	310	180	0.87	520	1.7×10^{-5}
B	150	350	290	0.13	650	5.5×10^{-6}
C	100	350	330	0.10	680	1.8×10^{-6}

從圖 4-7 可以看出 TiSi 奈米線外層大約有 10 nm 厚的氧化層，而表 4-1 樣品的直徑是從 SEM 圖測量後再扣掉大約 20 nm，從表 4-1 可以看出 TiSi 奈米線室溫電阻率大約 $\rho(300) \approx 310-350 \mu\Omega\text{-cm}$ ，相較於塊材 TiSi 室溫電阻率 $\rho(300) \approx 60 \mu\Omega\text{-cm}$ [2]，我們測量到較低的殘餘電阻率比 $\rho(300)/\rho_0 < 2$ ，可以看出有 TiSi 奈米線有大量的缺陷，殘餘電阻率 ρ_0 來自彈性電子和雜質散射，這樣的結果相較於從 X-ray Diffraction 和 HRTEM 的分析 [5,13] 有很大的不同，從 X-ray Diffraction 和 HRTEM 的分析看到 TiSi 奈米線有很好的晶格結構但無法看到晶格的缺陷，事實上電子傳輸的測量在單晶奈米尺度下是很敏感測量缺陷的技術之一 [18,19,20]。

在標準電子-傳輸模型，金屬與溫度相依的電阻率，可以用 Matthiessen's rule： $\rho(T) = \rho_0 + \rho_{BG}(T)$ 來描述 [21]，但是在有缺陷的金屬，實驗上有很多經驗與 Matthiessen's rule 有偏差 [22]，最近，Reizer 和 Sergeev 提出這樣的偏差，來自彈性電子散射和電子聲子散射產生的干涉，而提出了新的電子-聲子-雜質干涉機制 (ρ_{int}) [7]。

我們用最小平方差法去擬合測量到的電阻率 $\rho(T) = \rho_0 + \rho_{BG}(T) + \rho_{int}(T)$ ，變數有殘餘電阻率 ρ_0 、Debye 溫度 θ_D 、 β_{int} 和 β_{BG} ，圖 4-8、圖 4-9、圖 4-10 顯示的縱軸為 $\Delta\rho/\rho_0 = (\rho(T) - \rho_0)/\rho_0$ ，橫軸為溫度 T ，並且把實驗數據 $\Delta\rho/\rho_0$ 和 ρ_{BG}/ρ_0 、 ρ_{int}/ρ_0 、 $(\rho_{BG} + \rho_{int})/\rho_0$ 分別的貢獻畫在一起。

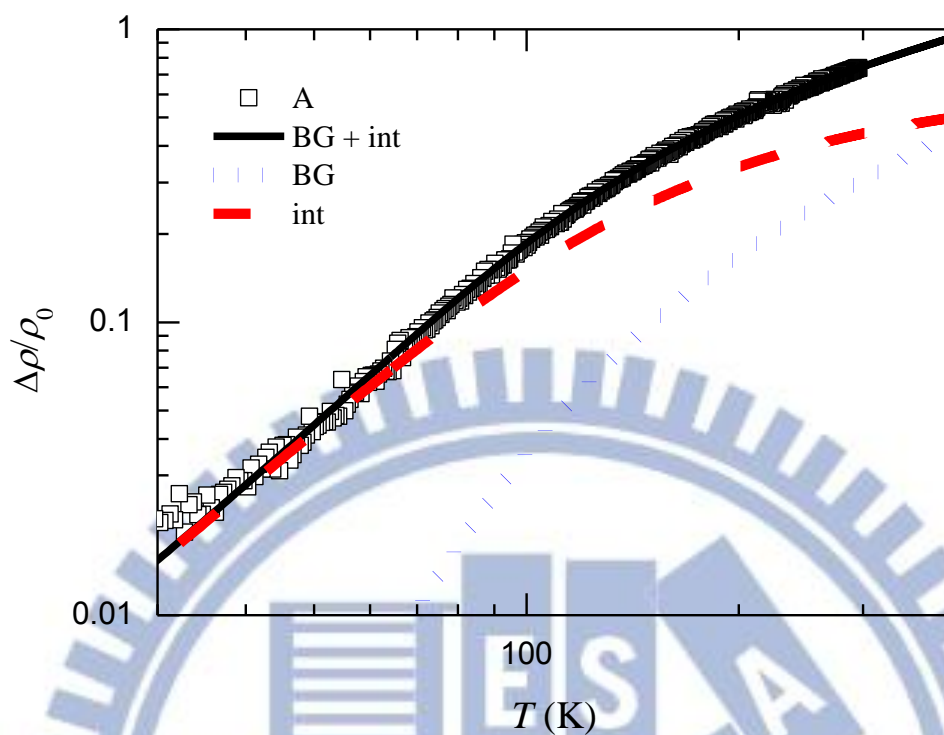


圖 4-8 樣品 A 數據與分析

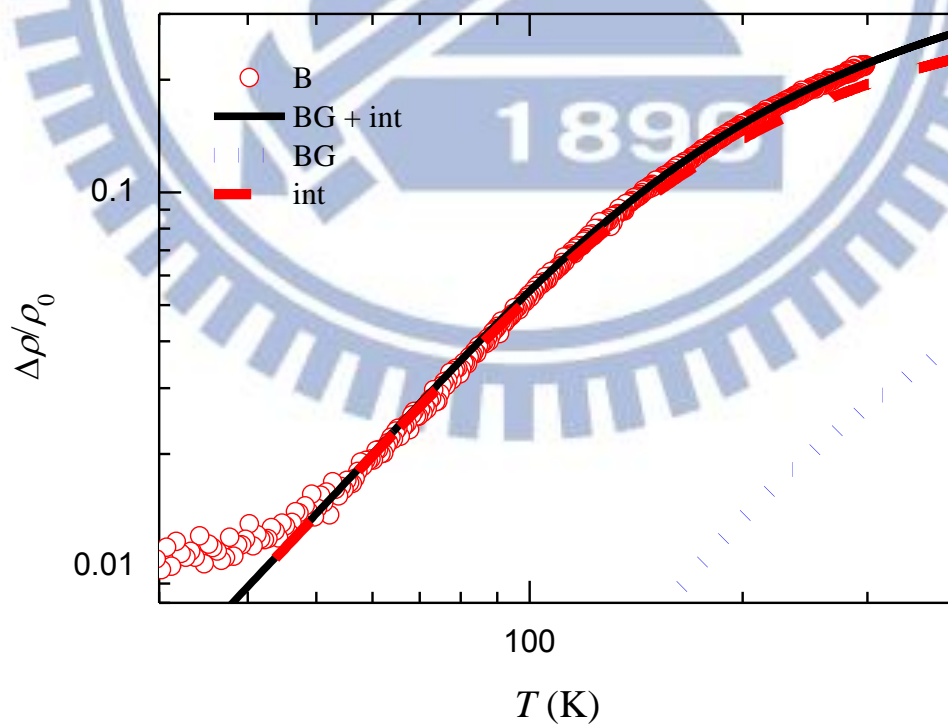


圖 4-9 樣品 B 數據與分析

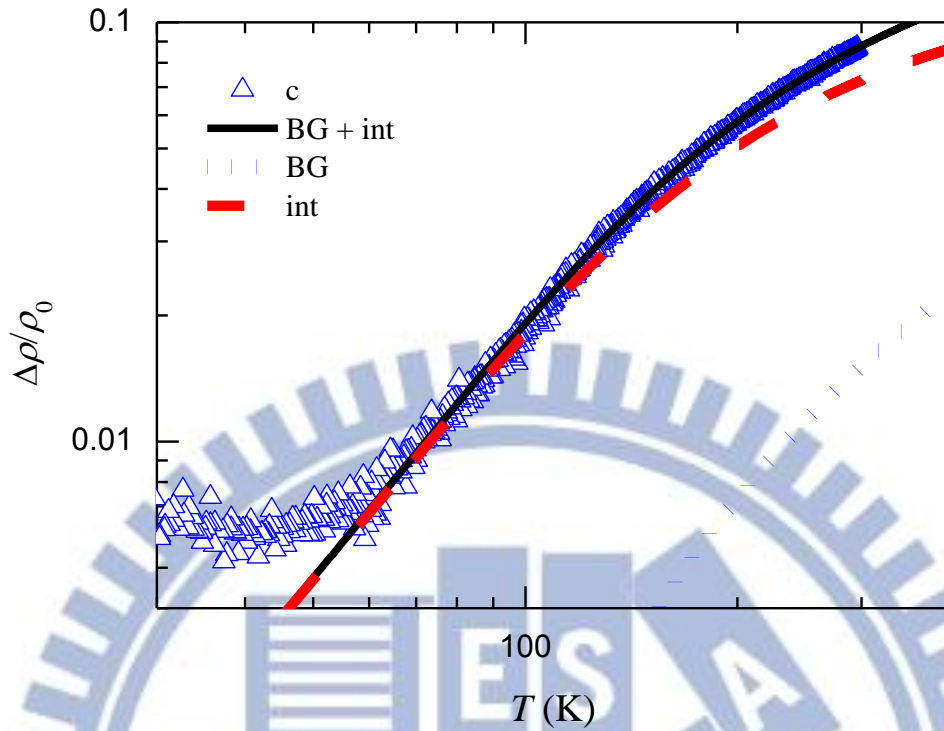


圖 4-10 樣品 C 數據與分析

每個 TiSi 的樣品理論值和實驗值很相近，我們擬合的 Debye 溫度 $\theta_D \approx 520-680$ K 與貴金屬如 Au ($\theta_D=165$ K) 相比相對高，擬合的 $\beta_{\text{int}} \sim 10^{-6}-10^{-5} \text{ K}^{-2}$ 相似於貴金屬如 Au [8]、Al ($\beta_{\text{int}} = 1.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-2}$) [9]、AuPd ($\beta_{\text{int}} = 7 \times 10^{-7} \text{ K}^{-2}$) [11]，最有趣的是過去很多種金屬被發現電子-聲子干涉的影響只在低溫的時候 [8,9,10,11,12]，這與貴金屬成強烈對比，我們發現 TiSi 奈米線 ρ_{int} 主宰電阻率超過 ρ_{BG} 即便到了室溫，從圖 4-4、4-5 樣品 B、C 清楚看出在室溫環境 ρ_{int} 大於 ρ_{BG} 十倍。

電子-聲子干涉的影響來自彈性電子散射和電子-聲子散射，考慮到幾個材料有關的參數 ρ_{BG} 、 θ_D 、 β_{int} ，當樣品的缺陷程度 (ρ_0) 越大，對應彈性電子與缺陷散射越多，此外金屬有較高的 Debye 溫度 θ_D 意味著有更多的聲子參與電子-聲子散射 (由式子 2.18、2.19 看出 θ_D 越大積分範圍越大)，這也導致增加電子-聲子干涉的影響。

電子-聲子干涉的影響的重要性也可以從 $\Delta\rho/\rho_0$ 對 T^2 作圖來觀察，理論上 ρ_{int} 的積分式在 $T \leq 0.1\theta_D$ 時接近 $\pi^2/6$ ，然後 ρ_{int} 可以簡化成 $\rho_{\text{int}}(T) = \beta_{\text{int}}T^2\rho_0$ ， $\Delta\rho/\rho_0$ 對 T^2 呈線

性的特性延伸到較高溫有較高 θ_D 樣品也有較高的缺陷(ρ_0)，圖 4-11 看到 C 樣品有很寬的範圍呈現線性~50-140 K，B 樣品的線性範圍~40-120 K。

表 4-1 指出我們擬合的參數 β_{BG} 、 θ_D 、 β_{int} 在三個樣品中有些不同，這些不同無法被現在的理論解釋，根據現在理論的了解兩個電子-聲子偶和的參數 β_{BG} 、 β_{int} 在低無序系統和無序程度無關 [7]，另一方面是否 Debye 溫度會跟樣品的無序程度有關(或著聲速是否與無序程度有關)並不清處 [24]，這些問題值得去探索。

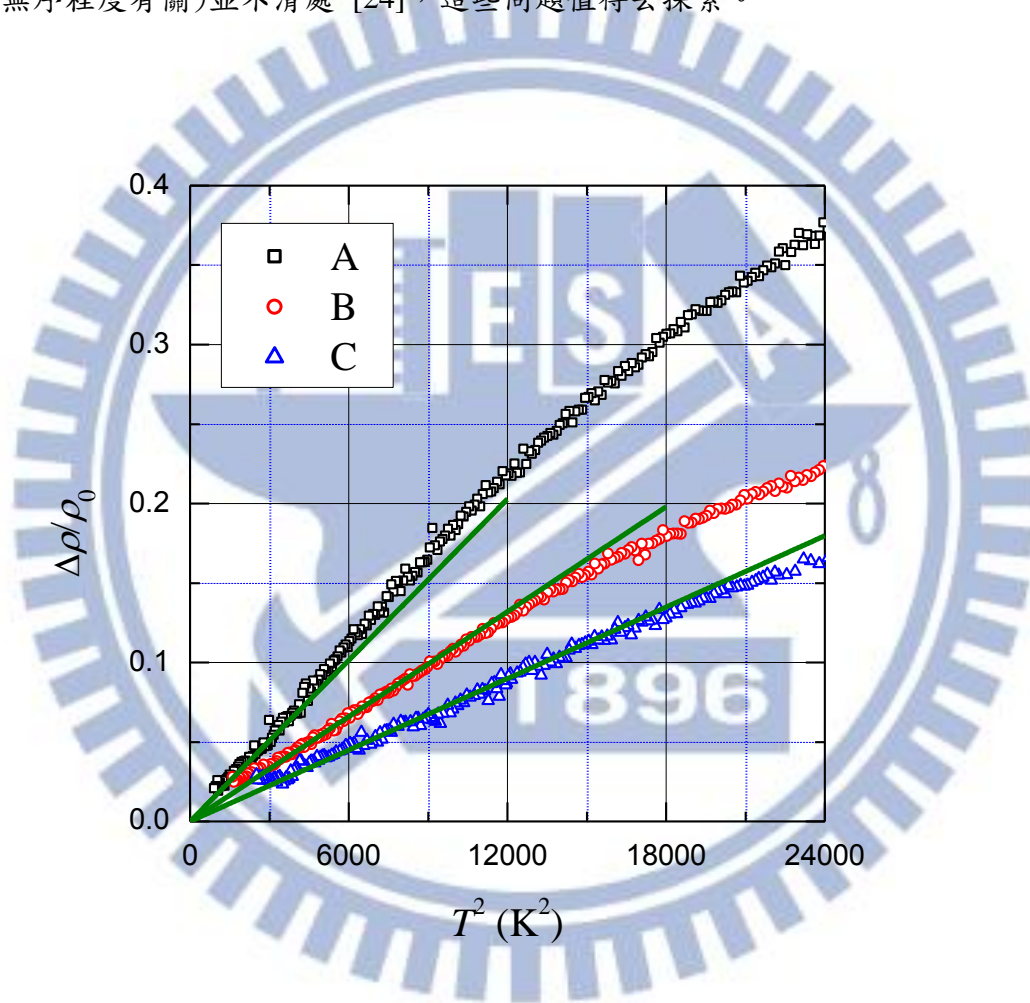


圖 4-11 A、B、C 樣品 $\Delta\rho/\rho_0$ 對 T^2 作圖

五、結論

我們四點測量 TiSi 奈米線，隨溫度變化(從 2 K 到 300 K)的電阻率，發現 TiSi 奈米線是金屬性，我們發現即使到了室溫，電子-聲子-雜質干涉主宰著電阻率，這來自於高的 Debye 溫度及大的無序程度 TiSi 奈米線，根據我們的觀察 TiSi 奈米線，可以做為在奈米尺度下，研究大量電子散射過程的系統。

利用聚焦離子系統製作電極時，要注意不能將白金線，完全劃過奈米線，如果完全劃過奈米線，既使做四點測量，也沒辦法量到奈米線本質。



參考文獻

- [1] Chen L J (ed) 2004 *Silicide Technology for Integrated Circuits* (London: IEE)
- [2] Maex K and Rossum M V (eds) 1995 *Properties of Metal Silicides* (London: IEE)
- [3] Ekinici K L and Roukes M L 2005 *Rev. Sci. Instrum.* **76** 061101
- [4] Murarka S P and Fraser D B 1980 *J. Appl. Phys.* **51** 350
- [5] Lin H K, Cheng H A, Lee C Y and Chiu H T 2009 *Chem. Mater.* **21** 5388
- [6] Schmitt A L, Higgins J M, Szczech J R and Jin S 2010 *J. Mater. Chem.* **20** 223
- [7] Reizer M Yu and Sergeev A V 1987 *Sov. Phys. JETP* **65** 1291
- [8] Echternach P M, Gershenson M E and Bozler H M 1993 *Phys. Rev. B* **47** 13659
- [9] Ptitsina N G, Chulkova G M, Il'in K S, Sergeev A V, Pochinkov F S, Gershenson E M and Gershenson M E 1997 *Phys. Rev. B* **56** 10089
- [10] Lin J F, Bird J P, Rotkina L, Sergeev A and Mitin V 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 3828
- [11] Yeh S S, Lin J J, Jing X N and Zhang D L 2005 *Phys. Rev. B* **72** 024204
- [12] Lin Y H, Sun Y C, Jian W B, Chang H M, Huang Y S and Lin J J 2008 *Nanotechnology* **19** 045711
- [13] Lin H K 2010 *PhD Thesis* National Chiao Tung University, Taiwan
- [14] Low Level Measurements Handbook, 6th Edition
- [15] De Marzi G, Iacopino D, Quinn A J and Redmond G 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 3458
- [16] Peñate-Quesada L, Mitra J and Dawson P 2007 *Nanotechnology* **18** 215203
- [17] Fernández-Pacheco A, De Teresa J M, Córdoba R and Ibarra M R 2009 *Phys. Rev. B* **79** 174204
- [18] Chiu S P, Chung H F, Lin Y H, Kai J J, Chen F R and Lin J J 2009 *Nanotechnology* **20** 105203
- [19] Lien A S, Wang L Y, Chu C S and Lin J J 2011 *Phys. Rev. B* **84** 155432
- [20] Yang P Y, Wang L Y, Hsu Y W and Lin J J 2012 *Phys. Rev. B* **85** 085423
- [21] Ziman J M 1960 *Electrons and Phonons* (Oxford: Clarendon)
- [22] Bass J, Pratt W P Jr and Schroeder P A 1990 *Rev. Mod. Phys.* **62** 645
- [23] Altshuler B L and Aronov A G 1985 *Electron-Electron Interactions in Disordered Systems* ed Efros A L and Pollak M (Amsterdam: North-Holland)
- [24] Kästle G, Müller T, Boyen H G, Klimmer A and Ziemann P 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 7272