

國立交通大學

電子物理研究所

碩士論文

用電子傳輸與場效應探索氧化鋅錫奈米線

電子系統的相變化

Electron transport and field-effect
characterizations for the novel electronic phase
transition in ZTO nanowires

研究生: 賴政杰

指導教授: 簡紋濱 教授

中華民國一百零二年

用電子傳輸與場效應探索氧化鋅錫奈米線

電子系統的相變化

Electron transport and field-effect characterizations for the
novel electronic phase transition in ZTO nanowires

研究生：賴政杰 Student：Cheng-Chieh Lai

指導教授：簡紋濱 Advisor：Wen-Bin Jian

國立交通大學

電子物理系

碩士論文

A Thesis

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

July 2013

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零二年七月

用電子傳輸與場效應探索氧化鋅錫奈米線

電子系統的相變化

學生:賴政杰

指導教授:簡紋濱

國立交通大學電子物理學系碩士班

摘要

大約在 1998 年開始有人研究氧化鋅錫的薄膜，2004 年開始有人研究氧化鋅錫的奈米線。氧化鋅錫由氧化鋅和氧化錫合成，相對於氧化鋅，氧化鋅錫對可見光的敏感性較低。實驗使用的氧化鋅錫(ZTO)奈米線，線徑約 20-120 奈米，線長約數個微米，利用電子束微影、熱蒸鍍系統及真空中熱退火系統製程場效電晶體。

我們藉由兩點量測法研究其電性傳輸性質，量測在 300K-80K 不同溫度下的電阻率，發現氧化鋅錫為半導體性質(電阻率隨溫度下降提高)。但我們發現電阻率較大的樣品有相變化，其電阻率在約 240K-200K 並不隨溫度下降而上升。我們利用三維變程跳躍模型解釋 ZTO 的電性傳輸，發現有相變化的樣品是在相變化前後侷域長度或狀態密度改變了。

我們利用背向閘極偏壓量測其場效應，得出不同溫度下的遷移率。發現兩種情形，一種是遷移率隨溫度下降亦下降，另一種是遷移率隨溫度下降先下降之後會上升，並在約 240K-200K 上升到極大值，之後再下降。我們利用電阻率和遷移率求得載子濃度，發現不管有沒有相變化，載子濃度對溫度的關係圖趨勢相同，因此我們認為相變化主要來自於遷移率，而非載子濃度。由於跳躍傳輸的假設以及遷移率與侷域長度有關，我們推測相變化為侷域長度的改變。我們利用電阻率和遷移率求得載子濃度隨溫度的變化，以此估算侷域長度的變化率。

Electron transport and field-effect characterizations for the novel electronic phase transition in ZTO nanowires

Student : Cheng-Chieh Lai

Advisor : Prof. Wen-Bin Jian

Institute of Electrophysics
National Chiao Tung University

Abstract

ZTO (Zn_2SnO_4) is a composite made of SnO_2 and ZnO . ZTO has been reported to have high electron mobility, high electrical conductivity and low visible absorption. ZTO materials used in this study are nanowires with a diameter in the range between 20 and 120 nm and a length of several micrometers. Standard electron-beam lithography and thermal coater were used to fabricate ZTO-nanowire field-effect transistor (FET) devices. The as-made devices were post-annealed to improve their performances. We studied electron transport and field-dependent properties of ZTO nanowires in the temperature range from 300K to 80K. Electron transport measurements reveal the semiconducting behavior of all the ZTO nanowires. The model of three-dimension variable-range hopping can suitably describe the transport data. In addition, the high-resistivity nanowires unveil a phase transition in electron transport in the temperature range of 200 - 240 K. The mobility measurements of ZTO nanowires in the temperature range of 80 - 300 K were also carried out using FET devices. It is confirmed that the high-resistivity nanowires have a maximum mobility in the same transitional temperature range (200 - 240 K). We argued that the phase transition comes from the change of electron's scattering mechanism as well as the localization length according to our measurements of electron transport and field-effect transistors of ZTO nanowires.

致謝

首先要先謝謝簡紋濱教授，讓我有豐富的資源可以學習，並完成我的碩士論文，順利畢業。謝謝我的家人對我的選擇的支持，讓我可以繼續我的學業。謝謝林彥甫學長將我從一個剛步入實驗室的新鮮人拉拔成為一個有自主性的研究生，雖然你去日本感受異國風情，但我心中著實想念你。謝謝王聖聰學長在百忙之中還是願意不遺餘力的花心思幫我解決問題，我們是一起同甘共苦的 TEM 夥伴。謝謝湯秀靜博士跟邱紹謙學長，雖然我不是你們帶的，但你們都願意花時間幫助我，且關心我的進度。謝謝帥氣的古明明畢業之後還常常關心我們，謝謝溫柔又有耐心的珮晴對我們的教導，謝謝看似認真其實很幽默的凱迪教我一些小技巧，謝謝凱力陪我一起玩電影台詞的梗，你畢業之後我寂寞不少。謝謝實驗室同屆一起奮鬥的夥伴們，願意當我垃圾桶，一起抱怨一起玩樂的奕均、威佐，喜歡搞笑的宥勳，一句話就願意幫忙很 local 的阿峰，默默提供協助的真旭，看似小孩，事實上真的很小孩的 MAC，有很多不一樣見解的，愛講奇怪笑話的承芳。還有雖然只相處一年，但卻讓我有許多歡樂的學弟們，一起運動的歲宇、瑞文，不辭勞苦幫忙拍圖的瑪蘭大哥，講話沒信用的逸舜，很有前途又有點衝動的小賴博士建仲，帥氣又悶騷的阿緊 鴻偉，非常嘴砲又長得帥又會把妹、聯誼全靠他的猴神重興，小心不能得罪的喬弼，謝謝你們讓我在做研究的兩年並不枯燥乏味。謝謝我的室友，施冠宇、許惟明、陳柏宇、王厚升，在我摔車的時候來照顧我，有你們真好。謝謝我的朋友張御廣、陳亦翔、翁詩絮、楊玟霖，陳怡辰，宋欣沛、黃彥翔、陳婷珺、賴芳瑜在我最孤單、最需要朋友的時候陪伴著我一起玩樂、聊天、談心事。謝謝我的朋友陳莉娟陪我度過人生中如此精華的一段 6 年多的時光，陪我度過許多難關，最後又給了我機會成長很多很多。

謝謝 Kimberley 陳芳語的歌聲還有音樂支持我，每當我感受到挫折的時候 能有重新振作的原動力，在我感受到壓力的時候 能夠露出一絲微笑。雖然我只是個小小歌迷 謝謝妳，Kimberley，還有謝謝其他人..... 太多了，沒有一一列出十分抱歉。總之，謝謝 Kimberley 還有其他..... ($\geq \nabla \leq$)

目錄

摘要	i
致謝	iii
目錄	iv
圖目錄	v
表目錄	vii
第一章 文獻回顧	1
1-1 氧化鋅錫的結構與特性	1
1-2 氧化鋅錫薄膜的應用-感測元件的應用	2
1-3 氧化鋅及氧化鋅錫薄膜的相變化及電性傳輸	3
1-4 氧化鋅錫薄膜的場效應	7
1-5 氧化鋅錫奈米線的應用-光電元件的應用	8
1-6 氧化鋅錫奈米線的場效應	9
1-7 研究動機	10
參考文獻:	10
第二章 實驗理論	13
2-1 變程跳躍傳輸(Variable Range Hopping, VRH)	13
2-2 固定電壓，電流-閘極偏壓的特徵曲線之物理意義	16
參考文獻:	19
第三章 實驗步驟	21
3-1 氧化鋅錫奈米線元件製程	21
3-2 氧化鋅錫奈米線元件室溫電性量測	23
3-3 氧化鋅錫奈米線元件變溫電性量測	23
參考文獻	24
第四章 結果與討論	25
4-1 氧化鋅錫奈米線物性的觀察與場效電晶體製程	25
4-2 室溫量測氧化鋅錫奈米線元件電阻率與場效應	26
4-3 利用變溫系統下的電阻率觀察相變化	28
4-4 利用變溫系統下的場效應察相變化	35
參考文獻	38
第五章 結論	40

圖目錄

圖 1.1 為 ZTO 結構圖，紅色為氧，藍灰色是鋅，藍綠色是錫	1
圖 1.2 為氧化鋅薄膜對一氧化碳感測特性，插圖為氧化鋅薄膜的 SEM 圖	2
圖 1.3 為氧化鋅錫薄膜對一氧化碳感測特性，插圖為氧化鋅錫薄膜的 SEM 圖 ..	3
圖 1.4(a) 為 ZnO 薄膜電阻率隨溫度變化圖	4
圖 1.5 為參雜不同程度錫的氧化鋅薄膜其電阻率隨溫度的變化	5
圖 1.6(a) 為不同錫參雜程度的 ZnO 薄膜對熱活化傳輸作分析	6
(b) 為熱活化能對錫參雜程度的作圖	6
圖 1.5(a) 為不同錫參雜程度的 ZnO 薄膜對三維變程跳躍傳輸作分析	7
(b) 為特徵溫度 T_0 對不同錫參雜程度的作圖	7
圖 1.8 為鋅錫比例 7:3 熱退火溫度 480 度 C，不同溫度下閘極偏壓對電流的作圖	7
圖 1.9(a) 熱退火 480 度 C 的不同熱活化能下電子遷移率對溫度的作圖	8
(b) 鋅:錫為 7:3 的不同熱退火時間下電子遷移率對溫度的作圖	8
圖 1.10(a) 為元件圖(b) 為照紫外光光與否的電流對電壓圖	9
圖 1.11(a) 為照光與否電流對時間圖(b) 為細看其反應時間	9
圖 1.12(a) 為室溫下不同閘極偏壓的電流電壓圖，插圖為 ZTO 元件的 SEM 圖 ..	10
(b) 固定電壓 20V 下電流對閘極偏壓作圖	10
圖 2.1(a)(左) 擴展態的電子平面波 平均自由徑為 L	13
(b)(右) 侷域態的電子波函數 侷域長度為 ζ	13
圖 2.2 安德森電子侷域圖(a) 理想晶體 (b) 無序晶體	14
圖 2.3 為金屬氧化物半導體的結構圖	16
圖 2.4 為金屬氧化物半導體在 n 通道上的電流分布 ($V_{GS} > V_T$)	17
圖 2.5 為金屬氧化物半導體的能帶圖	17
圖 2.6 為外加偏壓下 n 行半導體的電流對電壓特性圖	19
圖 3.1 為製備完成之氧化鋅錫奈米線元件剖面圖	22
圖 3.2 為電錶 Keithley 6430 圖 3.3 為電錶 Keithley 6517B	23
圖 3.4 為探針量測系統及 LakeShore 336 溫控器	24
圖 4.1(a) 試片上的氧化鋅錫奈米線 SEM 圖	25
(b) 單根的氧化鋅錫奈米線 SEM 圖	25
圖 4.2(a) 已鍍有金屬電極的矽基板 SEM 圖(b) ZTO 奈米線元件的 SEM 圖	26
圖 4.3 為氧化鋅錫奈米線元件(ZTO-1、2、6、7)的電流-電壓關係圖	27
其圖形皆呈現線性趨勢	27
圖 4.4(a) 為氧化鋅錫奈米線元件(ZTO-10)在閘極偏壓 -50V~50V 之間	27
固定 $V_{SD}=0.1V$ 的電流對閘極偏壓圖 (b) 為標示(a)圖的線性區	27

圖 4.5 為氧化鋅錫奈米線樣品在變溫環境下電流-電壓關係圖	28
ZTO-6 的 300K 電阻率為 5.4 ($\Omega\text{-cm}$)	28
圖 4.6 為 ZTO-6 樣品電阻率對溫度的關係圖	29
ZTO-6 為 5.4($\Omega\text{-cm}$)	29
圖 4.7(a)(b)為 ZTO-6、ZTO-1 樣品電阻率對溫度的關係圖	29
其中電阻率取自然對數顯示，ZTO-6 的 300 電阻率為 4.4($\Omega\text{-cm}$)，ZTO-為 69.6($\Omega\text{-cm}$)	29
圖 4.8 為不同的 ZTO 元件將電阻率取自然對數後對溫度關係圖	30
圖 4.9 為熱退火一個小時及熱退火 24 小時的樣品，電阻率對溫度的關係圖 ..	31
其中 ZTO-7、ZTO-8、ZTO-9 為熱退火 24 小時	31
圖 4.10 為沒有相變化的樣品電阻率對溫度關係圖，	32
其中實心為量測數據，實線為採用 3D VRH 理論擬合的結果	32
圖 4.11 為 ZTO 奈米線，從有相變化到沒相變化的，電阻率對溫度關係圖，可發現其相 變化前和相變化後皆符合三維變程跳躍	33
圖 4.12 為以 ZTO-1 為例的相變化分析的方法	33
圖 4.13(a)為相變前特徵溫度與 300K 電阻率關係圖，紅色圈內為熱退火 24 小時(b)為相 變後特徵溫度和相變後電阻率關係圖	34
圖 4.14 為 ZTO-15 量測不同溫度下的場效應	35
圖 4.15(a)為 ZTO-10(b)ZTO-11，皆為沒有相變化的遷移率對溫度作圖	36
圖 4.16(a)為 ZTO-4 (b)為 ZTO-16 皆為有相變化的遷移率對溫度作圖，	37
黑色實心為數據，紅色實線為方便觀察的輔助線	37
圖 4.17(a)為沒有相變化的 ZTO 樣品載子濃度對溫度關係圖	37
(b)為有相變化的 ZTO 樣品載子濃度對溫度關係圖	37



表目錄

表 4-1 為熱退火 1 小時的樣品，可見電阻率較小沒有相變化	30
表 4-2 為熱退火 1 小時及熱退火 24 小時的樣品，其中 ZT0-7、ZT0-8、ZT0-9 為熱退火 24 小時的樣品，可見電阻率較小時沒有相變化.....	31
表 4-3 為沒有相變化的樣品的電阻率、特徵溫度及跳躍能量，可見其跳躍能量皆大於 300K 環境熱能 25.9meV	32
表 4-4 為有相變化的樣品電阻率、特徵溫度及跳躍能量，可見相變前的跳躍能量皆大於 300K 的環境熱能 25.9meV，而相變後的跳躍能量也大於相變後的環境熱能，約 17-21meV。	35



第一章 文獻回顧

隨著半導體技術的精進，元件尺寸不斷的縮小，奈米材料的研發也越來越受到重視，研發新的奈米材料並將其作為元件，而要將其作為元件必須要先了解其特性，其中二元的金屬氧化物在五十年前就開始大量的研究和應用，像：氧化鋅、氧化錫、氧化銅…等材料，但關於三元的金屬氧化物的研究還不廣泛。大約在 1998 年左右開始有人研究氧化鋅錫的薄膜，約在 2004 年開始有人研究氧化鋅錫的奈米線。

1-1 氧化鋅錫的結構與特性

氧化鋅錫(Zn_2SnO_4)奈米線在室溫下為白色粉末狀，為尖晶石結構(cubic spinel structure)[11]如圖1.1。氧化鋅錫為直接能隙材料，能隙約3.6eV，是由氧化鋅和氧化錫合成而來，相較於氧化鋅(ZnO)和氧化錫(SnO_2)，其對環境的敏感性較低，也就是穩定性較高 [2]，氧化鋅錫為n型半導體，由於具有高導電性、高電子遷移率，相對於氧化鋅(ZnO)，在可見光範圍的敏感性較低，因此可廣泛的用於光電元件 [4]、場效電晶體 [6]、氣體偵測元件 [3]、濕度偵測元件 [5]。

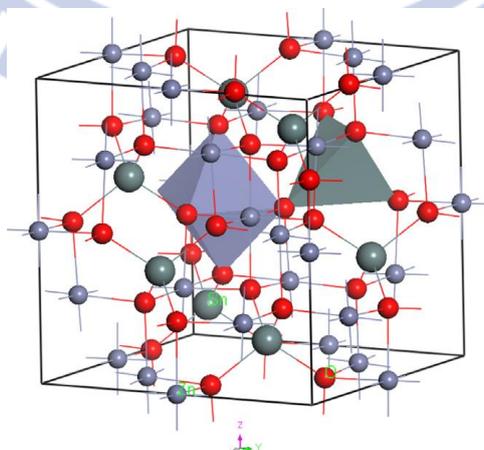


圖 1.1 為 ZTO 結構圖，紅色為氧，藍灰色是鋅，藍綠色是錫

1-2 氧化鋅錫薄膜的應用-感測元件的應用

2010年 O. A. Founad... 等人[3]利用氣-固成長法(vapor-solid growth)製作奈米材料:氧化鋅(ZnO)、氧化錫(SnO₂)、氧化鋅錫(ZTO)，比較其結構、形態、紫外光吸收光譜、可見光吸收光譜、致發螢光光譜以及一氧化碳感測特性，其中在一氧化碳感測方面是比較氧化鋅和氧化鋅錫的薄膜，從圖 1.2 和圖 1.3 的 SEM 圖我們可以發現氧化鋅的晶粒比氧化鋅錫大，這可能是因為氧化錫的成長速率比氧化鋅低，從圖 1.2、1.3 中我們可發現當測量 100 度 C 和 200 度 C 的一氧化碳時樣品電阻的最小值上升，這可能是由於去除薄膜表面吸收的水分子，使晶粒增大的關係，這表示晶粒的大小和氣體的敏感度有關，晶粒變大，敏感度下降。從圖 1.2、1.3 中我們可以發現氧化鋅錫對一氧化碳的敏感度高於氧化鋅，這可能是因為氧化鋅錫對於熱較為穩定，且薄膜較為精細，氧化鋅錫有比較多的缺陷，在表面的缺陷會影響表面的導電率進而影響氣體的感測，而這些缺陷以氧缺陷為主。

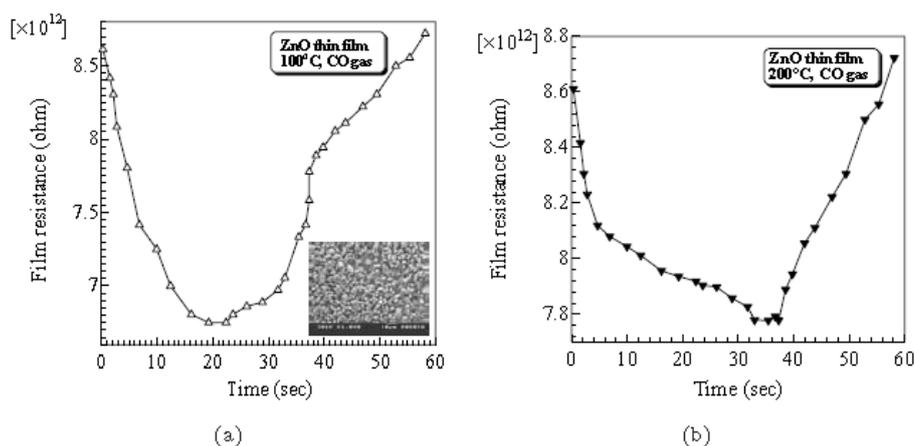


圖 1.2 為氧化鋅薄膜對一氧化碳感測特性，插圖為氧化鋅薄膜的 SEM 圖

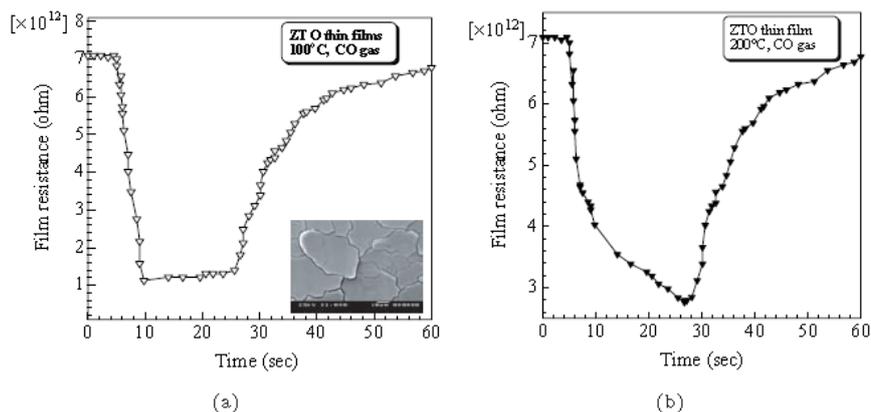


圖 1.3 為氧化鋅錫薄膜對一氧化碳感測特性，插圖為氧化鋅錫薄膜的 SEM 圖

1-3 氧化鋅及氧化鋅錫薄膜的相變化及電性傳輸

為了要更有效的將材料製成元件並應用，我們須要了解材料的特性，所以我們會研究材料的電子傳輸機制、場效應…等特性。而氧化鋅錫是由氧化鋅和氧化錫合成而來，故我們先看看氧化鋅是否有關於相變化的研究。

我們從文獻[8]可以知道在 2006 年有團隊研究氧化鋅(ZnO)薄膜摻雜氮的電阻率與溫度的關係，半導體的電阻率應該隨溫度降低而提高，但是在大約 200K-220K 的溫度區上有個相變化如圖 1.4(a)，電阻率上升趨緩。電阻率由載子濃度和遷移率組成，但在文獻中載子濃度與遷移率隨溫度的變化中，並沒有發現這樣的相變化，見圖 1.4(b)(c)。

文獻中認為，當溫度從 180K-200K 時，只能夠驅動位於淺層能階的載子躍至導帶讓電阻率隨溫度升高而下降，當溫度在 200K-220K 時，位於淺層能階的載子變少，但未能驅動大部分位於深層能階的載子，電阻率下降的速度趨緩，當溫度高於 220K，有足夠的能量可以驅動位於深層能階的載子，電阻率繼續隨溫度升高而下降

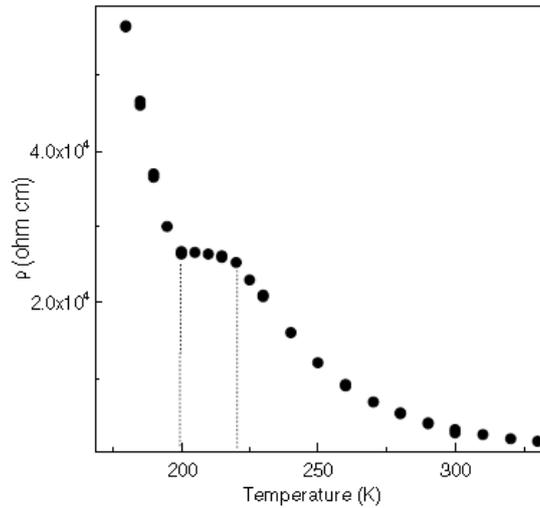


圖 1.4(a)為 ZnO 摻雜 N 薄膜電阻率隨溫度變化圖

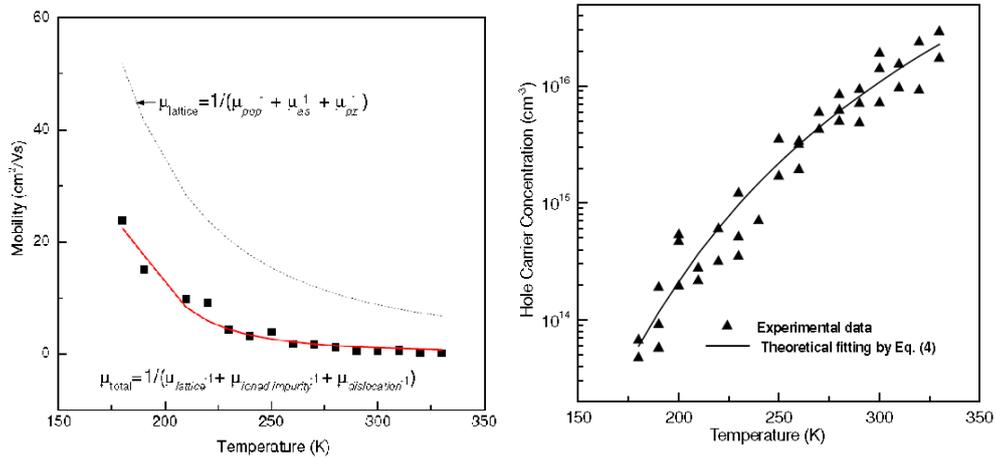


圖 1.5(b)為 ZnO 摻雜 N 薄膜遷移率隨溫度變化圖

(c)為 ZnO 摻雜 N 薄膜載子濃度隨溫度變化圖

而這樣相變化的情況，並不只是在 ZnO 摻雜 N 薄膜發現，我們從文獻[7]可以知道在 2012 年有團隊發現參雜不同程度錫的氧化鋅薄膜，也會有這樣相變化的發生，從圖 1.5 中我們可以發現在 325K 以上會有相變化，在純 ZnO 的部分最明顯，當錫的參雜濃度越高，相變化會越往高溫移動

文獻中將溫度分為四個區域來討論，區域(I)電阻率的下降是因為熱激發電子至導帶，區域(II)轉折部分，電阻率的增加是因為薄膜表面氧氣的吸附，在區域(III)電阻率比較不隨溫度而改變，可能是因為熱激發跟氧氣吸收的平衡，最後區

域(IV)，電阻的再一次的降低是因為氧氣的釋放，在區域(III)電阻的變化與氧氣的吸收與釋放有關，不同參雜程度的錫會有不同的反應，這樣不同的敏感程度可能跟缺陷濃度、晶粒大小…等有關。

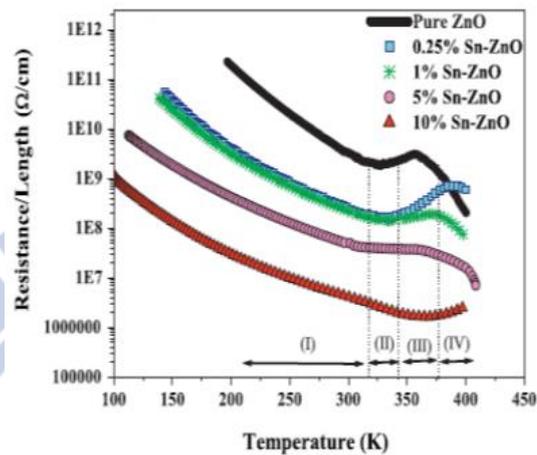


圖 1. 5 為參雜不同程度錫的氧化鋅薄膜其電阻率隨溫度的變化

如圖 1.6(a)是希望能利用熱活化能的公式來解釋參雜不同程度錫的氧化鋅薄膜的電性傳輸機制，式 1-1 為 Arrhenius equation

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{E_a}{K_B T}\right) \quad (\text{式 1-1})$$

ρ 為在溫度 T 的電阻率， ρ_0 為常數， E_a 為活化能， K_B 為波茲曼常數，從圖 1.6(a)中我們可以發現用熱活化能的公式並不能夠吻合整個 300K-100K 的溫區，只能夠吻合 285K-160K，從圖 1.6(b)我們可以發現隨著錫的參雜程度越高，活化能會降低，能隙會縮小，故可利用錫的參雜程度控制活化能。

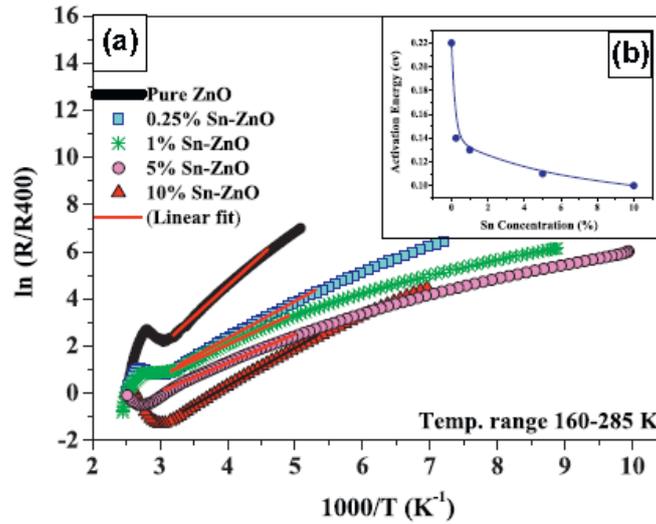


圖 1.6(a)為不同錫參雜程度的 ZnO 薄膜對熱活化傳輸作分析

(b)為熱活化能對錫參雜程度的作圖

為了解釋低於 160K 的溫區，文獻中利用三維變程跳躍(3D VRH)的模型來擬合式 1-2、1-3 為三維變程跳躍傳輸模型須遵守的公式

$$\rho(T) = \rho_0 \left[\exp\left(\frac{T_0}{T}\right) \right]^{0.25} \quad (\text{式 1-2})$$

$$T_0 = \frac{1}{\alpha^3 N(E) K_B} \quad (\text{式 1-3})$$

利用式 1-2 做圖 1.5(a)， ρ_0 和 T_0 為常數， $N(E)$ 為狀態密度， α 為侷域長度，可發現從 301K-108K 都符合，從圖 1-5(b)可以發現當錫濃度越高，特徵溫度 T_0 越小，故推測錫濃度越高，狀態密度越高。

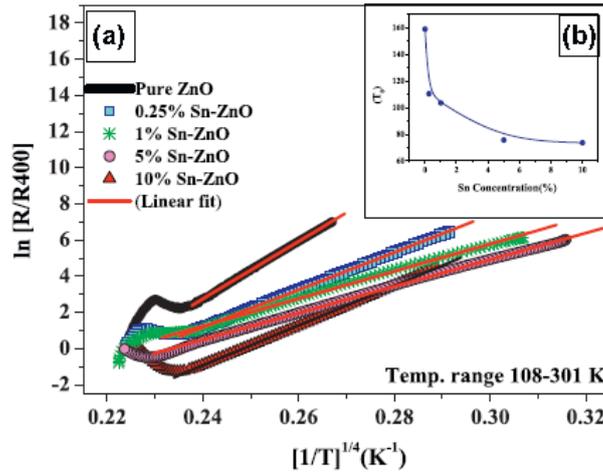


圖 1.5(a)為不同錫參雜程度的 ZnO 薄膜對三維變程跳躍傳輸作分析

(b)為特徵溫度 T_0 對不同錫參雜程度的作圖

1-4 氧化鋅錫薄膜的場效應

看完氧化鋅薄膜和摻雜錫的氧化鋅薄膜之後，我們想知道氧化鋅錫是否也有相關研究，我們發現氧化鋅錫的相關研究較少，只有氧化鋅錫隨溫度變化的遷移率。

從文獻[9]我們知道在 2012 年有人研究 n 型氧化鋅錫薄膜的場效應，其氧化鋅錫薄膜為非晶系結構，藉由改變不同的鋅和錫的比例以及不同的熱退火溫度，從場效應中得知電子遷移率的改變，圖 1.9 為不同溫度下的場效應，並研究電子遷移率隨溫度的變化

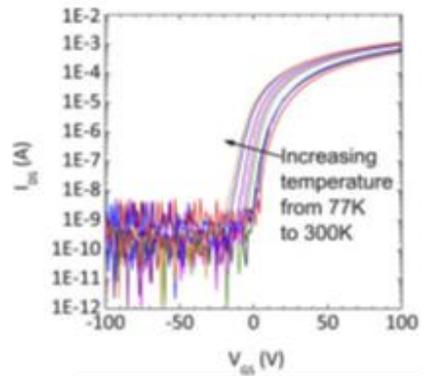


圖 1.8 為鋅錫比例 7:3 熱退火溫度 480 度 C，不同溫度下閘極偏壓對電流的作

圖

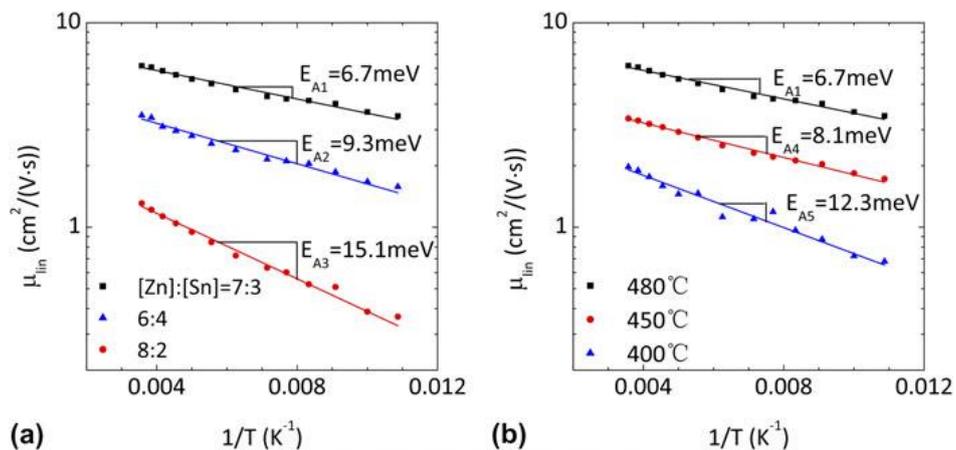


圖 1.9(a)熱退火 480 度 C 的不同熱活化能下電子遷移率對溫度的作圖
 (b)錫:錫為 7:3 的不同熱退火時間下電子遷移率對溫度的作圖

從圖 1.9 中可知其電子遷移率隨溫度下降而降低，其藉由遵守 Arrhenius 方程式

$$\mu = \mu_0 \exp\left(-\frac{E_A}{K_B T}\right) \quad \text{式(1-6)}$$

μ 為電子遷移率， μ_0 為能帶傳輸電子遷移率， E_A 為活化能， K_B 為波茲曼常數，利用方程式對 285K-160K 擬合可以得知活化能

從文獻中我們知道在氧化鋅錫薄膜的遷移率隨溫度的變化並沒有發現相變化的出現。

1-5 氧化鋅錫奈米線的應用-光電元件的應用

約在 2004 年之後開始有人研究氧化鋅錫奈米線，並將其作為元件應用。

由於氧化鋅錫有較寬的直接能隙(約 3.6eV)，以及對紫外光有反應，而對可見光較無反應，所以可被應用來作為紫外光的感測器，在 2010 年 Yan jun Zhang... 等人[4]，製作出氧化鋅錫奈米線線徑約 50-300 奈米，晶格常數為 0.865 奈米，將其放置在二氧化矽/矽的基板上，利用金作為電極，電極間距約 30 微米，如圖 1.11(a)，使用手提式紫外燈(254 奈米，0.7mW)，在 20 伏特下，照光的電流值為

138nA，而不照光是 13.5pA，有約 10000 倍的差距，見圖 1.11(b)，因此可用來做為以紫外光當作媒介的開關，要做為開關除了要有明顯的反應以外，還需要注意反應的時間，從圖 1.11(a)我們可以發現其開關的反應相當明顯，從 1.11(b)可以發現照光而電流爬升的時間約 0.46 秒，而將燈關掉，電流下降的時間約 0.42 秒

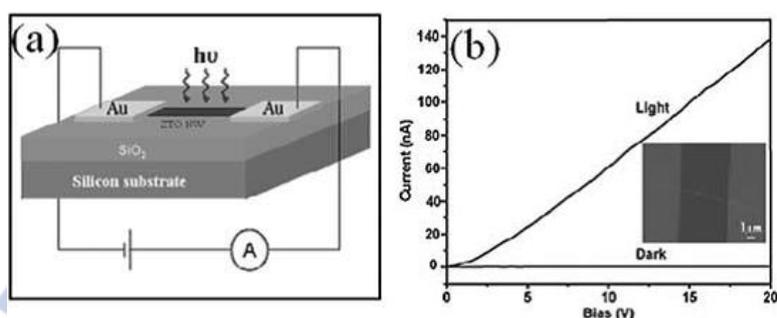


圖 1.10(a)為元件圖(b)為照紫外光與否的電流對電壓圖

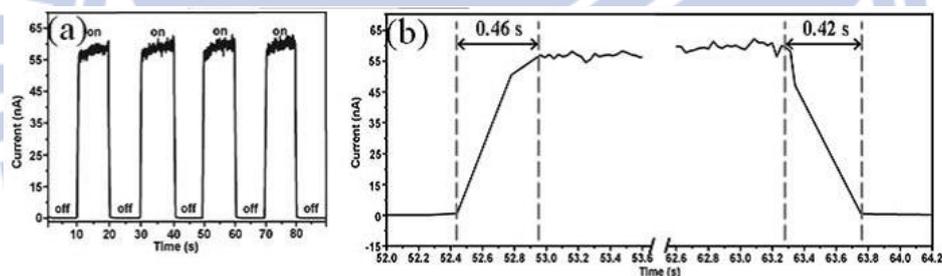


圖 1.11(a)為照光與否電流對時間圖(b)為細看其反應時間

1-6 氧化鋅錫奈米線的場效應

從文獻中我們可以得知在 2010 年已經有人研究氧化鋅錫奈米線的場效應[6]，利用濺鍍金作為電極，中間的間距約為 3 微米，從圖 1-12 可發現其為 n 型半導體，圖 1.12(b)為在 2 伏特的電壓下，閘極偏壓 20 伏特約為負 20 伏特的電流的 10^4 倍，故其可作為一良好的開關元件。

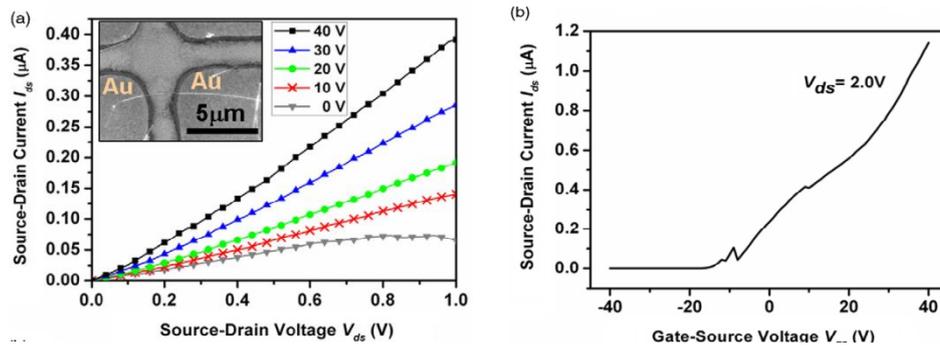


圖 1.6(a)為室溫下不同閘極偏壓的電流電壓圖，插圖為 ZTO 元件的 SEM 圖

(b)固定電壓 20V 下電流對閘極偏壓作圖

1-7 研究動機

從文獻中我們可以知道，有人發現氧化鋅摻雜氮的薄膜在電阻率與溫度的關係圖有相變化，但在遷移率及載子濃度的部分並沒有發現。而這樣相變化的情形在參雜不同程度錫的氧化鋅薄膜也有發現。但在氧化鋅錫薄膜的遷移率與溫度關係並沒有發現。

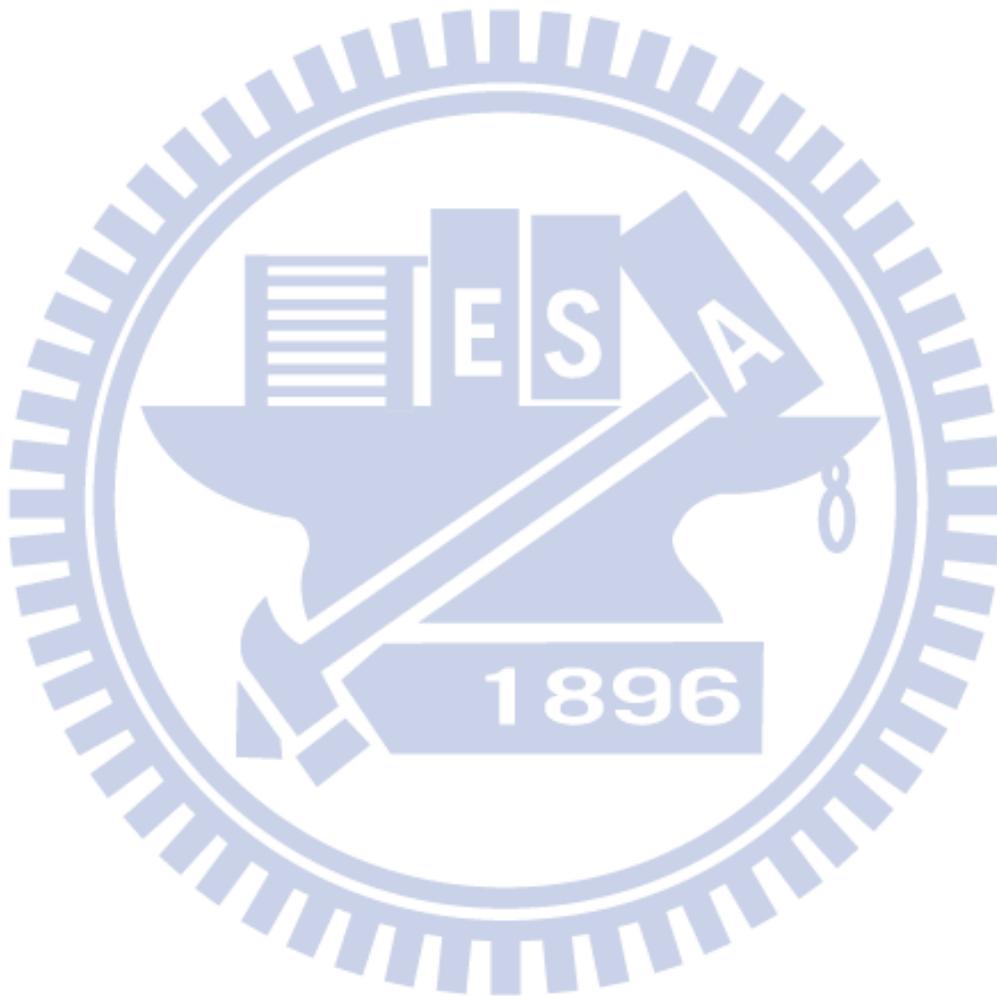
目前尚未有人研究氧化鋅錫的奈米線的電子傳輸機制以及其是否也有相變化，故本實驗主要以研究氧化鋅錫奈米線的電性傳輸及其相變化，並利用場效應得知遷移率，觀察相變化是否和遷移率有關。

參考文獻:

- [1] Wang, Lisheng, et al. "A simple method to synthesize single-crystalline Zn₂SnO₄ (ZTO) nanowires and their photoluminescence properties." *Nanotechnology* 16.12 (2005): 2928
- [2] Karthik, K. R. G., et al. "Physical and Electrical Properties of Single Zn₂SnO₄ Nanowires." *Electrochemical and Solid-State Letters* 14.1 (2011): K5-K7.

- [3] Fouad, O. A., G. Glaspell, and M. S. El-Shall. "Structural, optical and gas sensing properties of ZnO, SnO₂ and ZTO nanostructures." *Nano* 5.04 (2010): 185–194.
- [4] Zhang, Yanjun, et al. "High performance ultraviolet photodetectors based on an individual Zn₂SnO₄ single crystalline nanowire." *J. Mater. Chem.* 20.44 (2010): 9858–9860.
- [5] M. Parthibavarman, et al. "Microwave synthesis, characterization and humidity sensing properties of single crystalline Zn₂SnO₄ nanorods" *Vacuum* 86 (2012) 1488–1493
- [6] Pang, Christina, et al. "Synthesis, characterization and opto-electrical properties of ternary Zn₂SnO₄ nanowires." *Nanotechnology* 21.46 (2010): 465706.
- [7] Yildiz, A., et al. "Barrier-controlled electron transport in Sn-doped ZnO polycrystalline thin films." *Thin Solid Films* (2012).
- [8] Xiao, Z. Y., et al. "Electrical transport properties in nitrogen-doped p-type ZnO thin film." *Semiconductor science and technology* 21.12 (2006): 1522.
- [9] Hu, Wenbing, and Rebecca L. Peterson. "Charge transport in solution-processed zinc tin oxide thin film transistors." *Journal of Materials Research* 27.17 (2012): 2286–2292.
- [10] Ju, Sanghyun, et al. "Fabrication of fully transparent nanowire transistors for transparent and flexible electronics." *Nature nanotechnology* 2.6 (2007): 378–384.
- [11] Lee, Jeong-Soo, et al. "Effects of Annealing Temperature on Electrical Characteristics of Solution-Processed Zinc Tin Oxide Thin-Film Transistors." *Japanese Journal of Applied Physics* 51.6 (2012): 1101.

[12]Allali, D., A. Bouhemadou, and S. Bin-Omran. "Theoretical prediction of the structural, electronic and optical properties of SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd)." *Computational Materials Science* 51.1 (2012): 194-205.



第二章 實驗理論

本章節主要是介紹電性傳輸中的變程跳躍傳輸

以及我們如何利用場效應來取得遷移率

2-1 變程跳躍傳輸(Variable Range Hopping, VRH)

由原子排列的週期性可將晶格區分為有序及無序兩種，因為氧化鋅錫奈米線的電性傳輸與氧缺陷有關，我們推測 ZTO 應為無序的晶格。有序和無序的晶格電子傳播方式不同，有序的晶格，電子以平面波的方式傳遞，無序的晶格因缺陷導致電子散射，電子的平均自由徑縮短，電子傳播隨距離增加以指數衰減形成一波包，相當於被侷限在一個範圍之內，此時的電子稱為侷域態

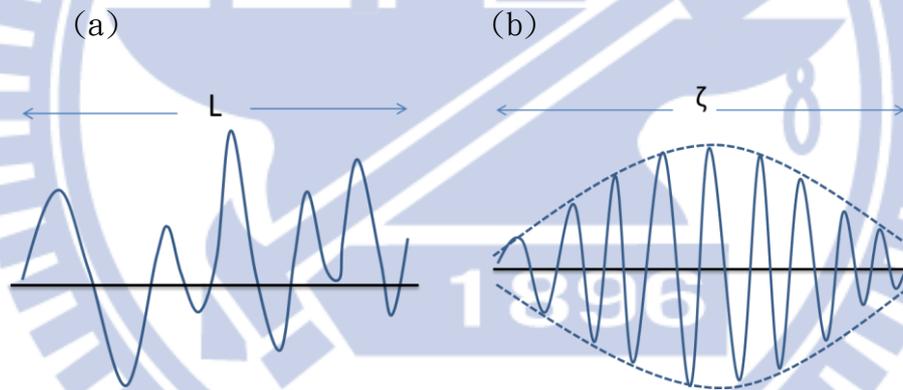
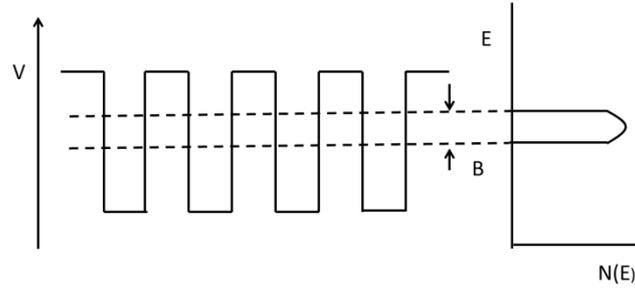


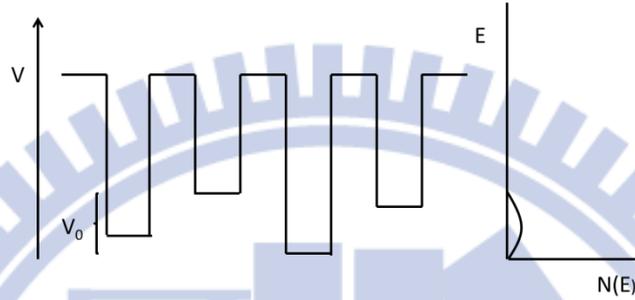
圖 2.1(a)(左)擴展態的電子平面波 平均自由徑為 L

(b)(右)侷域態的電子波函數 侷域長度為 ζ

在 1958 年安德森提出安德森侷域化，說明是在有序的晶體中，假設其每個原子帶一個價電子，則其形成週期性的方形位能井，如圖 2.2(a)，每個原子佔據於束縛能階上，因原子的波函數交疊形成能帶，寬度為 B ，但若在無序的晶格中，位能井則有不同的深度，原子佔據於不同的束縛能階上，如圖 2.2(b)形成一能帶 V_0



(a)



(b)

圖 2.2 安德森電子侷域圖(a)理想晶體 (b)無序晶體

當無序程度越高，電子自由徑越短，侷域化的程度也就越高，導電度越低。當侷域長度 ζ 遠小於材料尺度 L 時，電子為侷域態，能量分布的範圍很廣，當溫度大於 $0K$ ，電子可因熱能跳躍到另一個位置，此即為變程跳躍傳輸。因能量守恆，故電子跳躍過程中必須有聲子的吸收或放出。

我們假設兩個侷域態位於 R_i 和 R_j ，能量分別為 ε_i 和 ε_j ，侷域態之間的距離為 $R = |R_i - R_j|$ ，侷域化的波函數可以表示為 $\exp(-2R/\zeta)$ ，兩侷域態之間的能量差為 $\Delta W = |W_i - W_j|$ ，因電子的跳躍過程需有聲子的協助，故跳躍的機率取決於跳躍能量 (hopping energy) $\Delta \varepsilon$ 的熱平衡聲子數目，當 ΔW 遠大於 $K_B T$ ，機率可由 $\exp(-\Delta W/K_B T)$ 因子決定， K_B 為波茲曼常數，若同時考慮環境因素和熱能，則跳躍機率 P 可寫成

$$P \propto \exp\left(-\frac{2R}{\zeta} - \frac{\Delta \varepsilon}{K_B T}\right) \quad (\text{式 2-1})$$

距離 R 與狀態密度 $g(\varepsilon)$ 的關係， N 為載子濃度

$$R \approx N^{\frac{-1}{g(\varepsilon)}} \quad (\text{式 2-2})$$

考慮某一溫度 T ，跳躍長度 R ，系統為 d 維，則 ΔW 為

$$\Delta W \sim \frac{1}{R^d g(\varepsilon)} \quad (\text{式 2-3})$$

將上(式 2-3)帶代入(2-2 式)

$$P \propto \exp\left(-\frac{2R}{\zeta} - \frac{1}{K_B T R^d g(\varepsilon)}\right) \quad (\text{式 2-4})$$

對 2-4 式微分，可得機率極大值

$$\frac{d}{dR} \left[\frac{2R}{\zeta} + \frac{1}{K_B T R^d g(\varepsilon)} \right] = 0 \quad (\text{式 2-5})$$

可算出跳躍的機率極大值

$$R_0 = \left[\frac{\xi}{g(\varepsilon) K_B T} \right]^{\frac{1}{d+1}} \quad (\text{式 2-6})$$

將 2-6 式代入 2-4，由於跳躍電導正比於跳躍機率，故可得跳躍電導率

$$P \propto \sigma \propto \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{d+1}}\right] \quad (\text{式 2-7})$$

$$T_0 \propto \frac{1}{K_B g(\varepsilon) \xi^d} \quad (\text{式 2-8})$$

2-2 固定電壓，電流-閘極偏壓的特徵曲線之物理意義

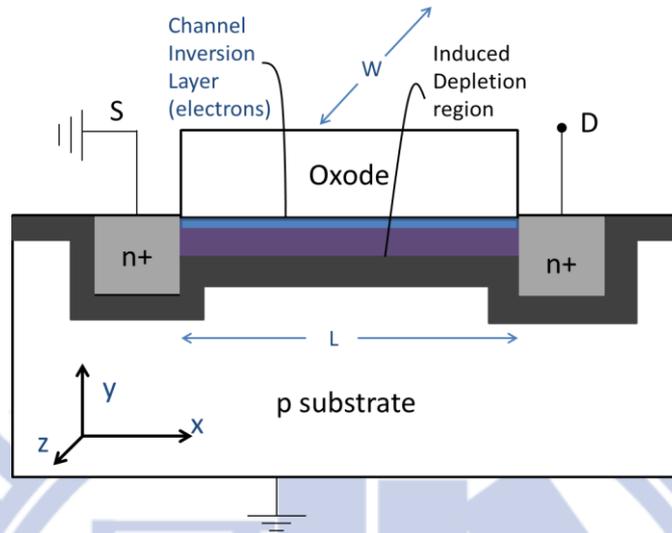


圖 2. 3 為金屬氧化物半導體的結構圖

從圖 2.3 利用歐姆定律，我們可以知道

$$J_x = \sigma E_x \quad (\text{式 2-9})$$

σ 為導電度， E_x 為電場，而

$$\sigma = e\mu_n n(y) \quad (\text{式 2-10})$$

沿著 y 和 z 方向我們可以計算總通道電流 J_x

$$I_x = \int_y \int_z J_x dy dz \quad (\text{式 2-11})$$

或

$$Q'_n = -\int e n(y) dy \quad (\text{式 2-12})$$

Q'_n 為單位面積的電荷，在此時為負值，將式 3-9 帶入可得

$$I_x = -W\mu_n Q'_n E_x \quad (\text{式 2-13})$$

W 為通道寬度

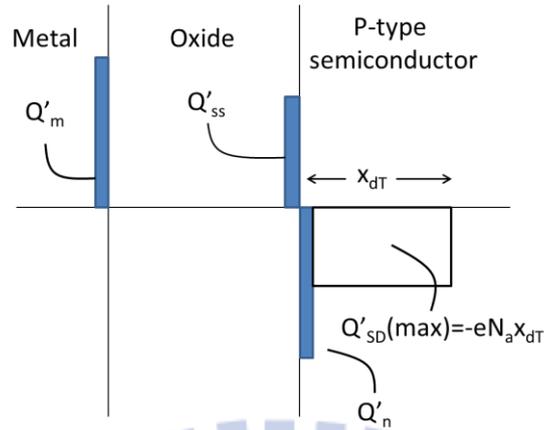


圖 2. 4 為金屬氧化物半導體在 n 通道上的電流分布 ($V_{GS} > V_T$)

從圖 2. 4 我們利用高斯公式可得

$$\oint_s \epsilon E_n dS = Q_T = -\epsilon_{ox} E_{ox} W dx \quad (式 2-13)$$

ϵ_{ox} 為氧化層的介電常數，總電荷為

$$Q_T = [Q'_{ss} + Q'_n + Q'_{SD}(max)] W dx \quad (式 2-14)$$

將式 2-14 代入式 2-13 可得

$$-\epsilon_{ox} E_{ox} = Q'_{ss} + Q'_n + Q'_{SD}(max) \quad (式 2-15)$$

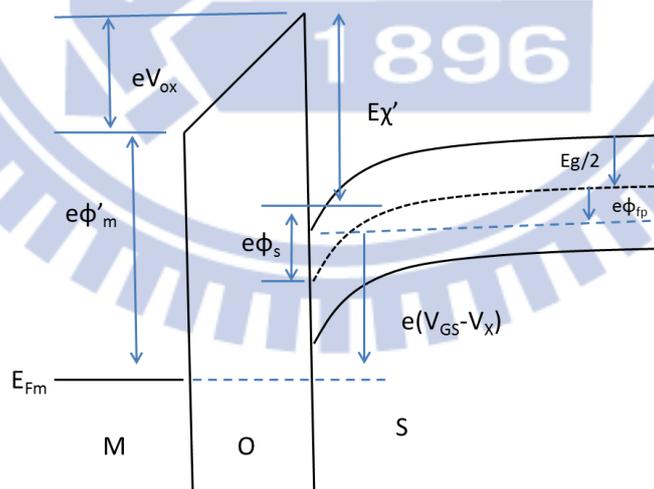


圖 2. 5 為金屬氧化物半導體的能帶圖

從圖 2. 5 我們可以知道

$$\begin{aligned}
E_{Fp} - E_{Fm} &= e(V_{GS} - V_X) \\
&= e[(\phi'_m + V_{OX}) - (\chi' + \frac{E_g}{2e} - \phi_s + \phi_{fp})] \quad (\text{式 2-16})
\end{aligned}$$

而

$$V_{GS} - V_X = V_{OX} + 2\phi_{fp} + \phi_{ms} \quad (\text{式 2-17})$$

ϕ_{ms} 為金屬氧化物的功函數差，在氧化層的電場為

$$E_{OX} = \frac{V_{OX}}{t_{ox}} \quad (\text{式 2-18})$$

結合式 2-15、2-17、2-18 的公式可得

$$\begin{aligned}
-\epsilon_{ox} E_{OX} &= \frac{-\epsilon_{ox}}{t_{ox}} [(V_{GS} - V_X) - (\phi_{ms} - 2\phi_{fp})] \quad (\text{式 2-19}) \\
&= Q'_{ss} + Q'_n + Q'_{SD}(max)
\end{aligned}$$

將式 2-19 代入式 2-12 可得

$$I_x = -W\mu_n C_{ox} \frac{dV_x}{dx} [(V_{GS} - V_X) - V_T] \quad (\text{式 2-20})$$

而

$$V_T = (|Q'_{SD}(max)| - Q'_{ss}) \left(\frac{t_{ox}}{\epsilon_{ox}} \right) + \phi_{ms} + 2\phi_{fp} \quad (\text{式 2-21})$$

$$I_D = -I_x \quad (\text{式 2-22})$$

將式 2-21 和 2-22 代入 2-20，其中 $C_{ox} = \frac{\epsilon_{ox}}{t_{ox}}$ ，可得

$$I_D = \frac{W\mu_n C_{ox}}{2L} [2(V_{GS} - V_T)V_{DS} - V_{DS}^2] \quad (\text{式 2-23})$$

在非飽和區的平版的場效電晶體中，定義轉移電導(transconductance)為

$$g_{ml} = \frac{\partial I_D}{\partial V_{GS}} = \frac{W\mu_n C_{ox} V_{DS}}{L} \quad (\text{式 2-24})$$

在 MOSFET(金屬氧化物場效電晶體)中我們定義奈米線於平板上之轉移電導為

[2]

$$g_m = \frac{\partial I_D}{\partial V_{GS}} = \frac{\mu_n C_i V_{DS}}{L^2} \quad (\text{式 2-25})$$

I_D 和 V_{DS} 為汲極和源極間的電流電壓， V_{GS} 為場偏壓， L 為線長， C_i 為電容值，

μ_n 為電子遷移率(mobility)

電容值為

$$C_i = \frac{2\pi\epsilon_0 k_{eff} L}{\cosh^{-1}\left(1 + \frac{t_{ox}}{r}\right)} \quad (\text{式 2-26})$$

t_{ox} 為中間氧化層的厚度

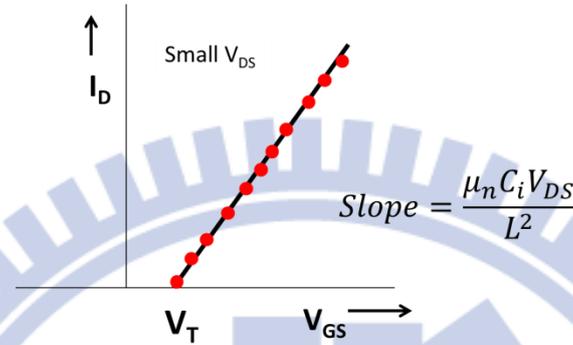


圖 2.6 為外加偏壓下 n 行半導體的電流對電壓特性圖

此為在線性區中所用之公式， V_T 為截止電壓

量測時固定汲極與源極間的電壓，改變閘極偏壓得不同汲極源極間電流，即可由斜率測得 g_m (transconductance)，推得遷移率(mobility) μ_n

參考文獻：

- [1] Fourth Edition ,Semiconductor Physics And Devices, Basic Principles
Donald A. Neamen
- [2] Ju, Sanghyun, et al. "Fabrication of fully transparent nanowire transistors for transparent and flexible electronics." *Nature nanotechnology* 2.6 (2007): 378-384
- [3] Second Edition ,Conduction In Non-Crystalline Materials, Sir Nevill
Mott
- [4] Zabet-Khosousi, Amir, and Al-Amin Dhirani. "Charge transport in

nanoparticle assemblies." *Chemical reviews* 108.10 (2008): 4072.



第三章 實驗步驟

本章節主要是介紹實驗步驟，氧化鋅錫奈米線元件的製程，從清洗基板、氧化鋅錫奈米線定位、塗佈光阻軟烤、電子束微影、顯影、蒸鍍、舉離、真空高溫退火。然後將樣品進行量測，量測分別為量測其電阻值和場效應，而環境為室溫及變溫，從 300K-80K。

3-1 氧化鋅錫奈米線元件製程

a. 清洗:

將設計好的矽基板(基板分為三層,由上而下為:金電極、300nm的二氧化矽、矽),置入燒杯,依序使用丙酮、酒精、去離子水放入超音波震盪器震洗,每一個過程為 5 分鐘,共 15 分鐘,最後用氮氣槍吹乾即完成。

b. 將氧化鋅錫奈米線至於矽基板上並定位:

將長有氧化鋅錫奈米線之基板壓在清洗後的矽基板上,利用凡得瓦力讓奈米線附著至矽基板上,之後將壓有奈米線的矽基板送入場發式掃描電子顯微鏡(SEM),利用場發射電子顯微鏡找尋奈米線,拍照後記錄其位置。

c. 旋轉塗佈電子阻劑(PMMA)並軟烤

將完成上述步驟的基板放置旋轉塗佈機,滴上電子束微影專用的電子阻劑(950PMMA A5,聚甲基丙烯酸甲酯),塗佈分為兩個階段,第一個階段為 1500 轉 15 秒 用意為先將電子阻劑均勻的分佈在基板上,第二階段為 5500 轉 35 秒,因離心力將形成 300 奈米厚的均勻電子阻劑於基板上,接著將樣品放上加熱器,溫度為 180 度 時間為 1 分鐘,進行軟烤,將光阻凝固。

d. 電子束微影

利用燈絲為鎢絲的熱游離掃描式電子顯微鏡來進行電子束微影,

designCAD 繪製所需電極的圖形，將樣品放入電子顯微鏡，利用法拉第杯校正電流，調整劑量、電流後進行曝寫。

e. 顯影

正電子阻劑在經過電子束照射後其化學鍵會斷裂易於溶於顯影液中，而未照射區域溶解較慢，利用此特色將樣品至於顯影液(甲基異丙酮+異丙醇，比例為一比三)，時間約 30 秒，取出後用異丙醇沖洗樣品，再用氮氣槍吹乾。

f. 熱蒸鍍與舉離

利用電阻加熱法，將固態的鍍膜材料加熱融化成氣態分起沉積於基板表面形成薄膜，為物理氣相沉積法之一，將鎢舟、鈦線、金錠利用丙酮、酒精、去離子水和超音波震盪器清洗並以氮氣槍吹乾後，放入蒸鍍腔中，先用機械幫浦粗抽真空之後再用擴散幫浦細抽真空，此目的是為了減少蒸鍍的材料與其他氣體產生碰撞的機會，鈦約鍍 20nm、金約鍍 100nm，鍍完之後將其置於丙酮之中約 3 小時進行舉離，即可剩下電子束微影所繪製的圖形也就是電極。

g. 高溫熱退火

將樣品拿到加熱爐中，在真空中進行高溫熱退火，溫度為 500°C，時間為、1 小時和 24 小時兩種不同的參數，目的是增加材料中的氧缺陷，以及改善金屬電極與材料間的接觸，減少因接點產生的電阻，實驗中熱退火分為樣品放上基板即進行 24 小時的熱退火和樣品已製程完畢再進行一小時的真空中熱退火。圖 4.1 為氧化鋅錫奈米線元件之剖面圖。



圖 3.1 為製備完成之氧化鋅錫奈米線元件剖面圖

3-2 氧化鋅錫奈米線元件室溫電性量測

本實驗量測分為兩個部分，第一個部分採用送電壓-量測電流的方式，主要量測系統的電表型號為 Keithley 6430 的高阻抗電錶，操作量測的程式為 labview，將樣品置於探針量測系統(Probe Station)，真空度約為 2×10^{-5} torr，將探針下至所要量測的電極開始進行量測，此為量測其電阻值，第二個部分除了原本的 Keithley 6430 以外還需要另外一台電錶，使用的是 Keithley 6517B，用其在背向外加一閘極偏壓，改變閘極偏壓從 50 伏特到負 50 伏特，定電壓下量測其電流值，由此可知此材料為 n 型或 p 型半導體，而氧化鋅錫奈米線為 n 型



圖 3.2 為電錶 Keithley 6430

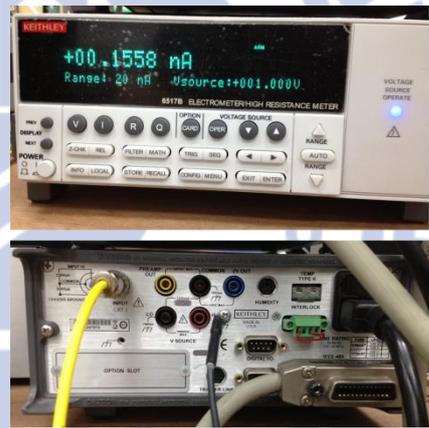


圖 3.3 為電錶 Keithley 6517B

3-3 氧化鋅錫奈米線元件變溫電性量測

本實驗與 3-2 類似，不同之處在於多一個變因，溫度，300K 開始到 80K 量測不同溫度點下樣品的電阻值，以及其在外加背向閘極偏壓(back gate)時的變化，搭配的是 LakeShore 336 溫控器，利用液態氮冷卻系統及樣品



圖 3.4 為探針量測系統及 LakeShore 336 溫控器

參考文獻

- [1] LakeShore Probe Station 使用手冊
- [2] Keithley公司資料，<http://www.keithley.com.tw/>

第四章 結果與討論

本章節主要是先說明我們的氧化鋅錫奈米線外觀、製程，進行了室溫及變溫的電阻率和場效應的量測，發現其電阻率隨溫度下降而上升，遵守三維變程跳躍傳輸。但部分樣品於 200K-240K 電阻率並不隨溫度下降而上升，遷移率亦有此現象。我們利用三維變程跳躍模型分析電阻率隨溫度的變化，發現相變化後的侷域長度增加了。最後我們利用電阻率和遷移率求得載子濃度，發現載子濃度隨溫度變化關係圖與相變化無關，得知相變化主要與遷移率有關。

4-1 氧化鋅錫奈米線物性的觀察與場效電晶體製程

圖 4.1(a)為我們所使用的氧化鋅錫奈米線於試片上的 SEM 圖，可見其並非整齊排列的，我們統計所有奈米線線徑，分布約介於約 20-120nm，圖 4.1(b)為我們取其中一根氧化鋅錫奈米線的 SEM 圖，線徑約 36nm。

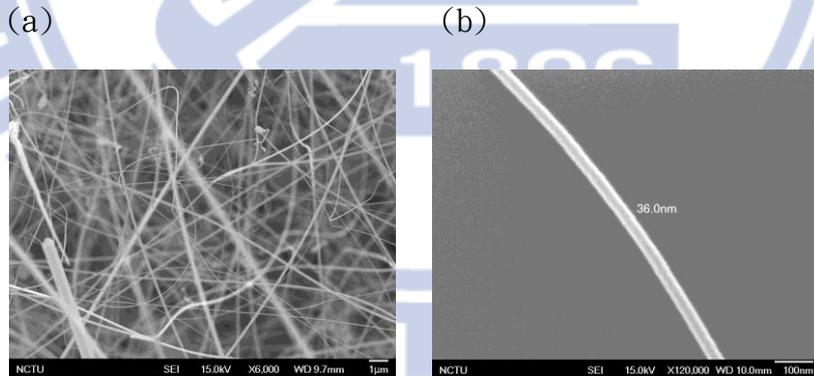


圖 4.1(a)試片上的氧化鋅錫奈米線 SEM 圖

(b)單根的氧化鋅錫奈米線 SEM 圖

我們利用凡德瓦力將氧化鋅錫奈米線放至已經鍍有金電極的矽基板，如圖 4.2(a)，之後利用掃描式電子顯微鏡(SEM)確認奈米線位置，再利用電子束微影和熱蒸鍍系統製作鈦金(Ti/Au)電極，圖 4.2(b)為完成的場效電晶體元件圖。

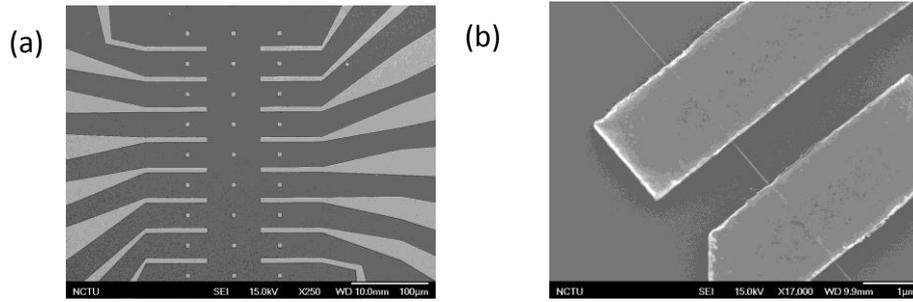


圖 4.2(a)已鍍有金屬電極的矽基板 SEM 圖(b)ZTO 奈米線元件的 SEM 圖

4-2 室溫量測氧化鋅錫奈米線元件電阻率與場效應

我們利用兩點量測法量測氧化鋅錫奈米線場效電晶體元件的電流-電壓關係，從中得其電阻值，發現電阻大於 $10^{12}\Omega$ ，超過電表的極限，故我們將元件拿去真空中熱退火，用以改善接點的電阻以及增加氧化鋅錫奈米線的氧缺陷，熱退火後電阻可降至 $10^7\sim 10^9\Omega$ ，以利我們進行電性的量測。

由於製備的元件尺寸不一，這也是造成電阻值不同的原因之一，故為了歸一，我們在此統一以電阻率來討論，電阻跟電阻率的關係式為 $R = \rho \frac{L}{A}$ ，其中 ρ 為材料的電阻率，為元件通道長度， A 為元件的截面積。接下來我們挑選了四組樣品，在小偏壓下量測其電阻率，如圖 4.3，可發現雖然製程參數相同，但室溫電阻率卻有所差異，觀察其電流-電壓曲線，呈現線性的趨勢，推測樣品跟電極之間沒有能障的存在，為歐姆接觸電阻。

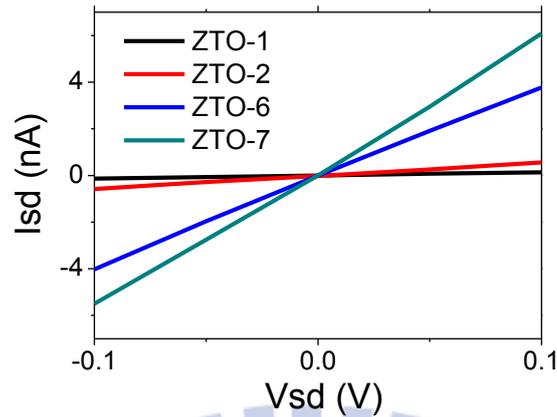


圖 4.3 為氧化鋅錫奈米線元件(ZTO-1、2、6、7)的電流-電壓關係圖

其圖形皆呈現線性趨勢

我們量測元件的場效應，在元件背後加閘極偏壓(back gate)50 伏特到負 50 伏特，於汲極和源極間固定輸入 0.1 伏特，量測汲極和源極間的電流，如圖 5.5(a) 我們可發現氧化鋅錫奈米線為 n 型半導體，我們對其線性區作分析如圖 5.5(b) 紅色箭頭部分，斜率即為轉移電導(transconductance)，再利用理論中 2-2 中的式 2-24、式 2-25 我們可以得知其遷移率(mobility)。圖 4.2 為樣品 ZTO-10，其轉移電導為 $1.05 \times 10^{-9} (1/\Omega)$ ，遷移率約 $1.87 (\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s})$ ，而我們測出的場效電晶體(FET)，遷移率約為 $0.1 \sim 4 (\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s})$ 之間與文獻[3]中 0.21 、 $0.29 (\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s})$ 相差不大。

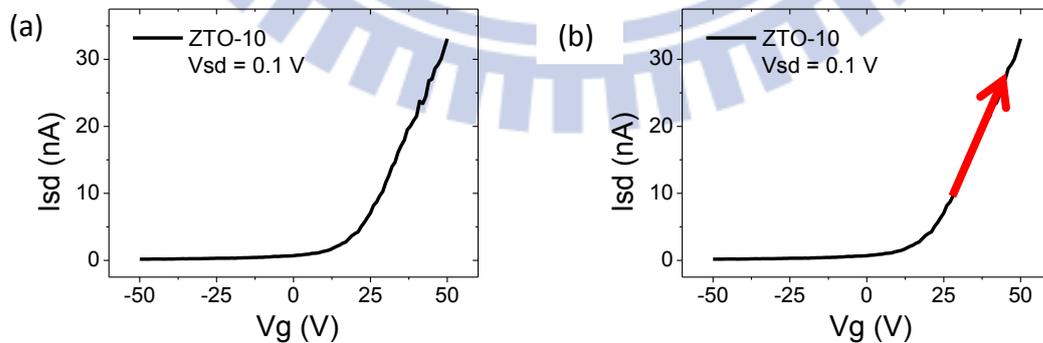


圖 4.4(a)為氧化鋅錫奈米線元件(ZTO-10)在閘極偏壓-50V~50V 之間

固定 $V_{sd}=0.1\text{V}$ 的電流對閘極偏壓圖 (b)為標示(a)圖的線性區

4-3 利用變溫系統下的電阻率觀察相變化

為了瞭解氧化鋅錫奈米線的傳輸特性，我們製作了多組樣品以進行變溫的量測，量測的範圍為 300K~80K，以輸入電壓訊號量測電流訊號的方式，圖 4.5 為取其中以 40K 為間距的電流-電壓圖關係數據圖。

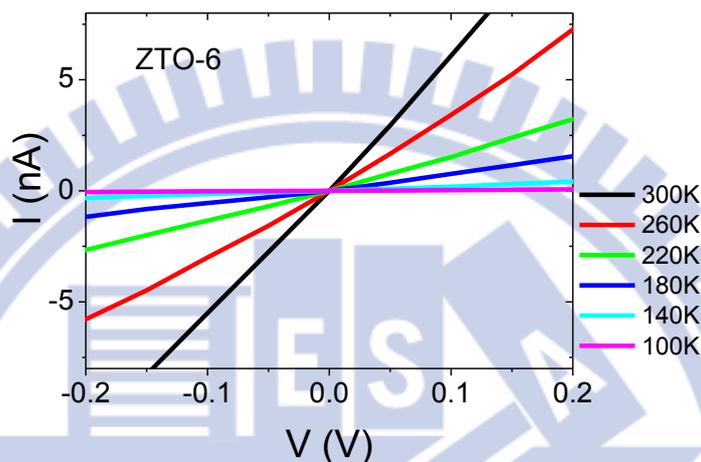


圖 4.5 為氧化鋅錫奈米線樣品在變溫環境下電流-電壓關係圖

ZTO-6 的 300K 電阻率為 5.4 ($\Omega\text{-cm}$)

接著利用變溫環境下之電流-電壓關係圖取小電壓範圍的斜率值，分別計算出每個樣品於不同溫度下的電阻率，並繪製電阻率-溫度關係圖，從圖 4.6 我們可以發現其電阻率隨溫度下降而提高，為半導體性質。

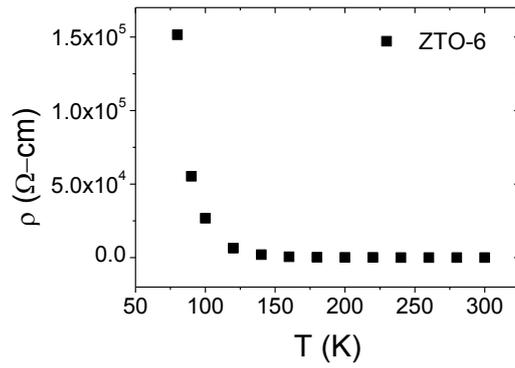


圖 4.6 為 ZTO-6 樣品電阻率對溫度的關係圖
ZTO-6 為 5.4(Ω-cm)

但如果我們將電阻率取自然對數，觀察電阻率對溫度的關係圖，我們會發現兩種情形，一種是電阻率比較小的樣品，電阻率隨溫度下降而提高，如圖 4.7(a)，另一種是電阻率比較大的樣品，在 200K-240K 之間的電阻率並沒有隨溫度下降而上升或上升趨緩，如圖 4.7(b)。

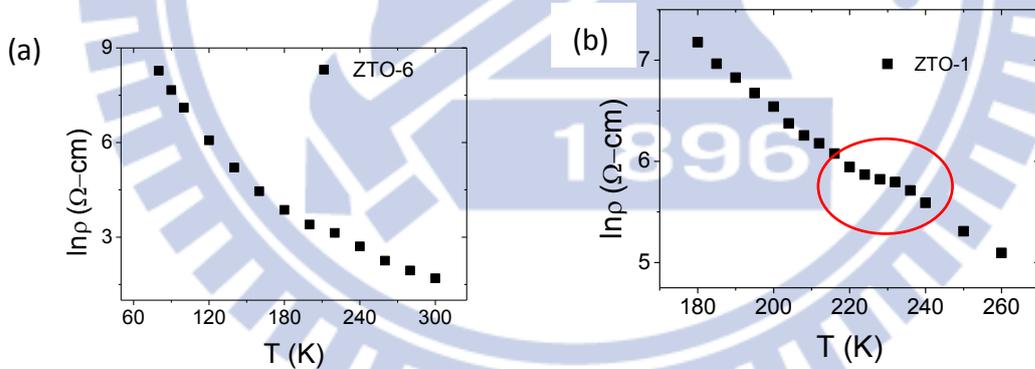


圖 4.7(a)(b)為 ZTO-6、ZTO-1 樣品電阻率對溫度的關係圖

其中電阻率取自然對數顯示，ZTO-6 的 300 電阻率為 4.4(Ω-cm)，ZTO-1 為 69.6(Ω-cm)

為觀察此現象我們量測不同樣品見圖 4.8，由此我們可以確認相變化的發生，在 200K-240K，有些樣品電阻率並不隨溫度下降而上升，而沒有相變化的樣品，電阻率比較小。

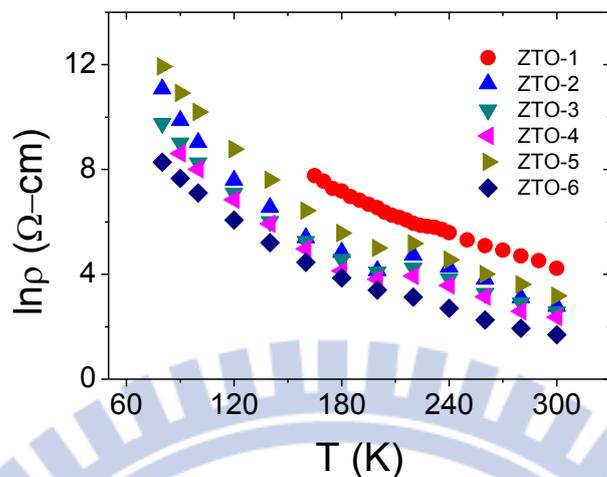


圖 4.8 為不同的 ZTO 元件將電阻率取自然對數後對溫度關係圖

表 4-1 為熱退火 1 小時的樣品，可見電阻率較小的樣品沒有相變化

元件	ZTO-1	ZTO-2	ZTO-3	ZTO-4	ZTO-5	ZTO-6
電阻率(Ω-cm)	69.58	19.68	16.15	13.16	10.6	5.42
有無相變化	有	有	有	有	有	無

為了確認電阻率與相變化否有關，我們改變製程參數，增加了熱退火的時間，目的是降低電阻率。我們將熱退火 1 小時及熱退火 24 小時的樣品做比較，見圖 4.9，我們可以發現熱退火 24 小時的樣品，電阻率比較低，且沒有相變化。

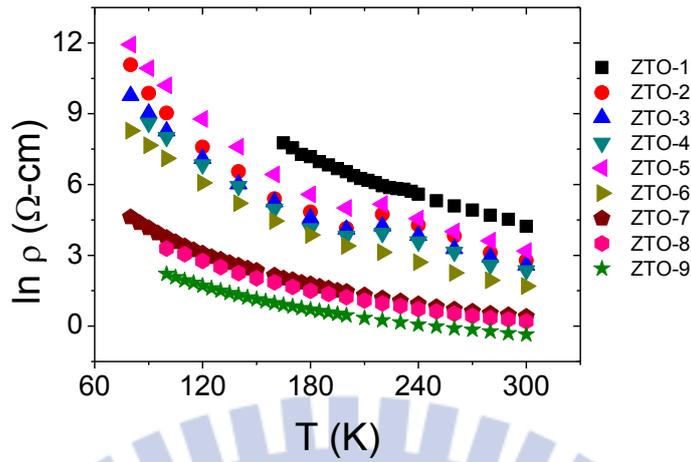


圖 4.9 為熱退火一個小時及熱退火 24 小時的樣品，電阻率對溫度的關係圖

其中 ZTO-7、ZTO-8、ZTO-9 為熱退火 24 小時

表 4-2 為熱退火 1 小時及熱退火 24 小時的樣品，其中 ZTO-7、ZTO-8、ZTO-9 為熱退火 24 小時的樣品，可見電阻率較小時沒有相變化

元件(ZTO)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
電阻率 (Ω-cm)	69.6	19.7	16.2	13.2	10.6	5.4	1.5	1.2	0.7
相變化	有	有	有	有	有	無	無	無	無

氧化鋅錫奈米線元件從一開始極大的電阻值到後來相對較小的電阻值，主要的原因是來自於真空中高溫熱退火，因此造成氧化鋅錫原本有序的晶格中產生氧缺陷，增加了載子濃度使電阻率下降[1]，而這些缺陷會使氧化鋅錫奈米線中的電子被侷域在某一特定區間中，產生了侷域態。電子在侷域態中是以變程跳躍傳輸，必須要遵守變程跳躍方程式，可見理論第一節變程跳躍傳輸

$$\rho \propto \exp\left[\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{d+1}}\right] \quad (\text{式 4-1})$$

$$T_0 \propto \frac{1.5}{K_B g(\epsilon) \xi^d} \quad (\text{式 4-2})$$

其中 d 是維度，理論上氧化鋅錫奈米線應該是屬於一維，但我們將沒有相變化的數據代入後發現其較符合三維，推測該是我們的奈米線線徑不夠細，從 4.10 圖中我們可以知道沒有相變化的樣品可以用三維變程跳躍的模型擬合。且從表 4-3 可見其跳躍能量(hopping energy)，皆大於 300K 的環境熱能，25meV。

跳躍能量(hopping energy)與溫度的關係式為

$$W = \frac{K_B}{4} T \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (\text{式 4-3})$$

其中 K_B 為波茲曼常數， T_0 為特徵溫度

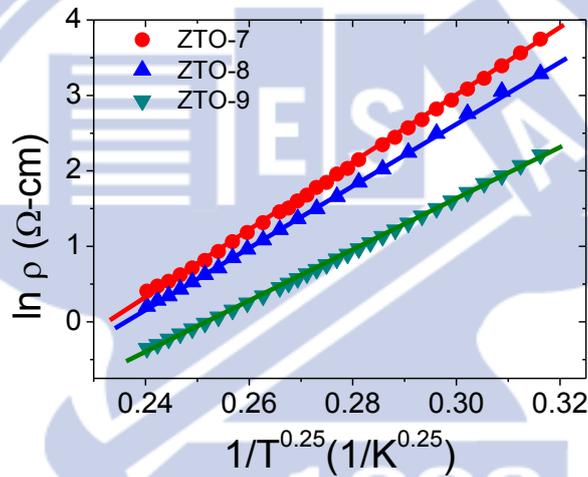


圖 4.10 為沒有相變化的樣品電阻率對溫度關係圖，其中實心為量測數據，實線為採用 3D VRH 理論擬合的結果

表 4-3 為沒有相變化的樣品的電阻率、特徵溫度及跳躍能量，可見其跳躍能量皆大於 300K

環境熱能 25.9meV

元件	ZTO-7	ZTO-8	ZTO-9
電阻率(Ω-cm)	1.5	1.23	0.7
T_0 (K)	3.9×10^6	2.9×10^6	1.3×10^6
Hopping energy(meV)	69	64	52

我們觀察有相變化的樣品，發現其也符合三維變程跳躍模型，如圖 4.11(b)，於相變化的前後皆呈線性，故有兩段斜率，兩個特徵溫度。

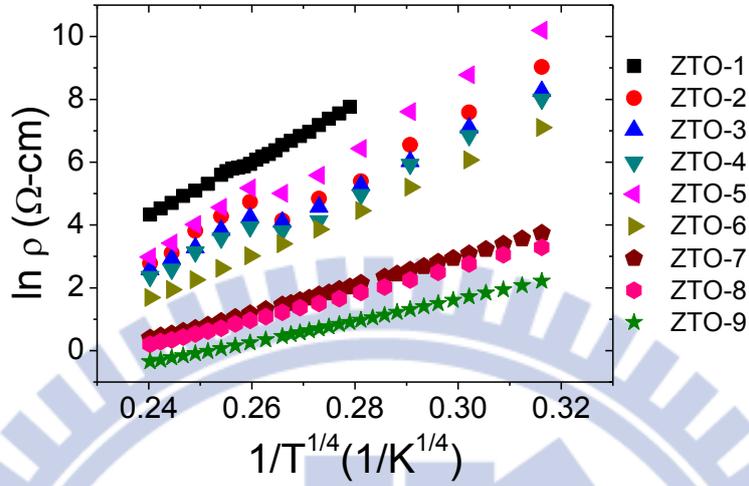


圖 4.11 為 ZTO 奈米線，從有相變化到沒相變化的，電阻率對溫度關係圖，可發現其相變化前和相變化後皆符合三維變程跳躍

我們以 ZTO-1 為例說明變化率的定義，有相變化的 ZTO 元件，如圖 4.12，會分為三個溫區，(i)相變化前、(ii)過渡期、(iii)相變化後，我們定義相變前的斜率為 m_0 ，相變後為 m_0' ，從斜率我們可以得知特徵溫度 T_0 和 T_0' ，

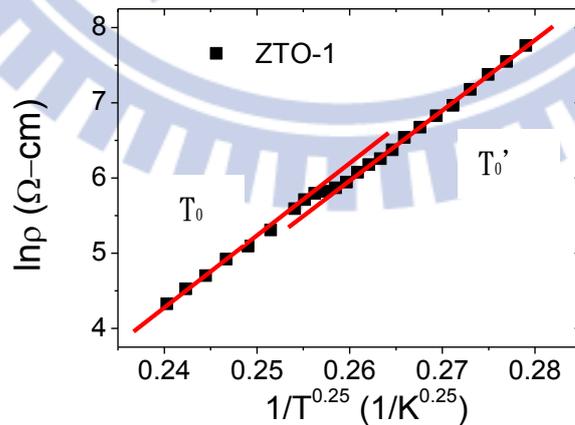


圖 4.12 為以 ZTO-1 為例的相變化分析的方法

由圖 4.12 我們可以知道斜率 m_0 和 m_0' ，而 $\sigma \propto \exp[-(\frac{T_0}{T})^4]$ ，故我們將斜率四次方即為特徵溫度 T_0 。我們將特徵溫度 T_0 和室溫電阻率做比較以及將相變後的特徵溫度 T_0' 和相變後的電阻率做比較，皆發現電阻率越大，特徵溫度越大。這樣的結果符合三維變程跳躍的理論，電阻率越大，代表電子越不容易傳輸，表示侷域長度較小或狀態密度較低。

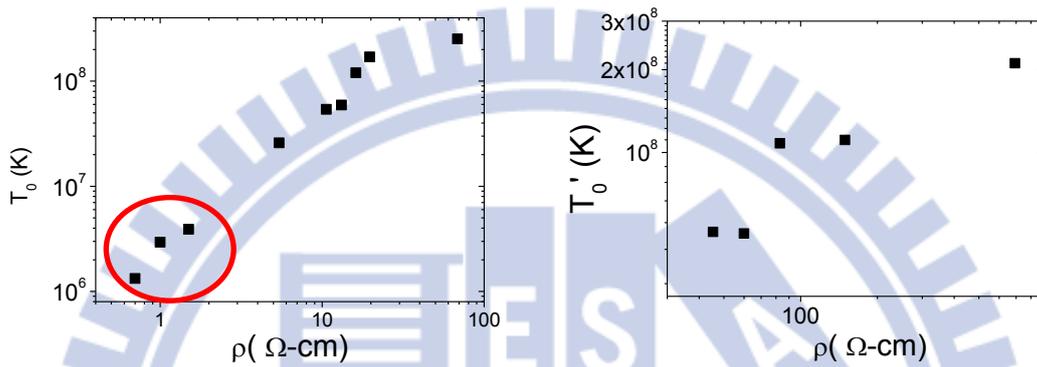


圖 4.13(a) 為相變前特徵溫度與 300K 電阻率關係圖，紅色圈內為熱退火 24 小時 (b) 為相變後特徵溫度和相變後電阻率關係圖

從表 4-4 我們可以發現，相變前及相變後的跳躍能量皆大於環境熱能，符合三維變程跳躍的定義。另外可以發現，所有的 T_0 皆大於 T_0' ，由於 $T_0 \propto \frac{1}{K_{BG}(\epsilon)\xi^3}$ ，所以我們可以知道相變化後的狀態密度或是侷域長度變大了。

表 4-4 為有相變化的樣品電阻率、特徵溫度及跳躍能量，可見相變前的跳躍能量皆大於 300K 的環境熱能 25.9meV，而相變後的跳躍能量也大於相變後的環境熱能，約 17-21meV。

元件	ZTO-1	ZTO-2	ZTO-3	ZTO-4	ZTO-5
電阻率(Ω -cm)	69.58	19.68	16.15	13.16	10.6
T_0 (K)	2.5×10^8	1.7×10^8	1.2×10^8	6×10^7	5.3×10^7
T_0 Hopping energy(meV)	195.6	177.6	162.8	136.9	132.7
T_0' (K)	2×10^8	1.1×10^8	1.08×10^8	5.14×10^7	5.07×10^7
T_0' Hopping energy(meV)	136.5	118	117	97.2	96.8
$T_0 - T_0'$	5×10^7	6×10^7	1.2×10^7	8.4×10^6	2.3×10^6

4-4 利用變溫系統下的場效應察相變化

除了量測不同溫度下的電阻率以外，我們還量測了不同溫度下的場效應，如圖 4.14 為 ZTO-15 量測不同溫度下的場效應，目的是從中得到不同溫度下的遷移率，希望能藉由不同溫度的遷移率觀察是否也有相變化。

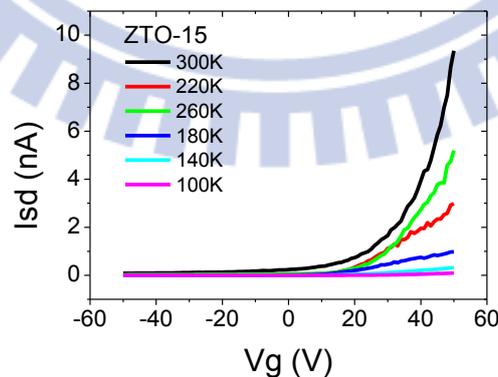


圖 4.14 為 ZTO-15 量測不同溫度下的場效應

在觀察遷移率隨溫度的變化時，我們發現兩種情形，一種是沒有相變化的遷移率對溫度的關係圖，如圖 4.15，遷移率隨溫度下降亦下降。

另一種是有相變化的遷移率對溫度作圖，如圖 4.15，黑色實心為數據，紅色實線為方便觀察的輔助線，從圖 4.16 中我們可以發現遷移率會先下降然後在上升，約在 200K-240K 左右會上升到極大值，然後再隨溫度下降，與我們在電阻率對溫度的關係圖中所發現的相變化溫區大致相同。

由於 $\sigma = e\mu n$ ，我們可以利用電阻率隨溫度的變化和遷移率隨溫度的變化來推算出載子濃度隨溫度的變化，從圖 4.17 我們可以發現不管有沒有相變化，其載子濃度隨溫度的變化皆相同，遵守

$$n = N_c \exp\left[-\frac{(E_c - E_F)}{KT}\right]$$

其中 N_c 為在導帶中的等效狀態密度，因此相變化的來源主要來自遷移率，而非載子濃度。

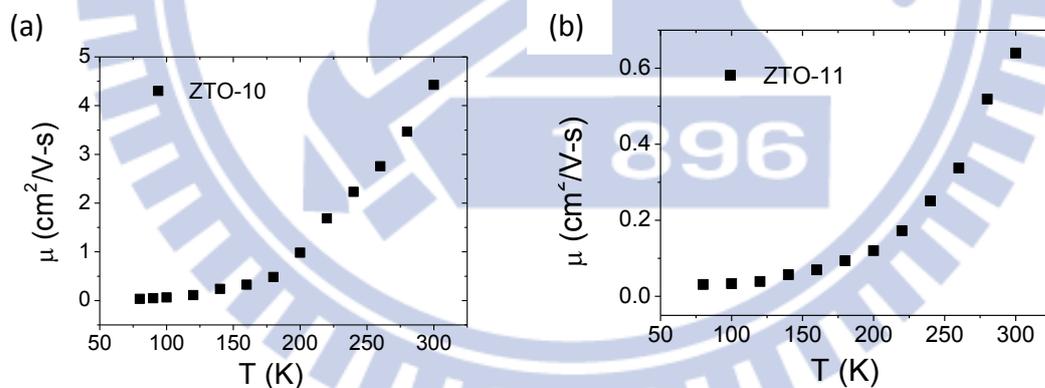


圖 4.15(a)ZTO-10 (b)ZTO-11 皆為沒有相變化的遷移率對溫度作圖

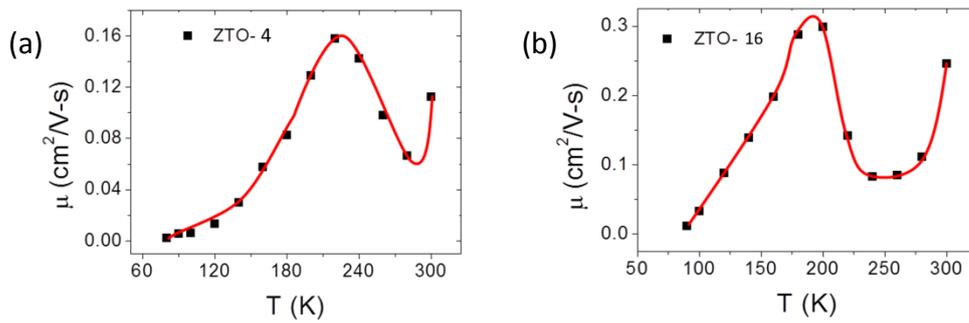


圖 4.16(a)ZTO-4 (b)ZTO-16 皆為有相變化的遷移率對溫度作圖，
黑色實心為數據，紅色實線為方便觀察的輔助線

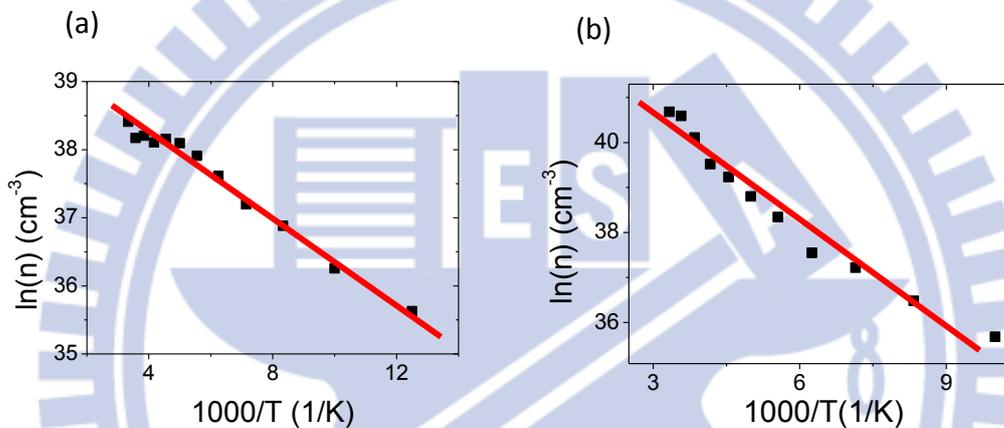


圖 4.17(a)沒有相變化的 ZTO 樣品載子濃度對溫度關係圖

(b)有相變化的 ZTO 樣品載子濃度對溫度關係圖

4-5 利用載子濃度隨溫度變化估算侷域長度改變

從電子傳輸部分，我們推測相變化為狀態密度或侷域長度的改變，然而在變程跳躍的假設裡，狀態密度為均勻且連續，故推測變化來源為侷域長度

從遷移率隨溫度的變化圖可以證明我們關於侷域長度改變的推測。從圖 4.15 可發現若沒有相變化，遷移率會隨溫度下降亦下降，可知其主要影響原因為離子雜質散射(ionized impurity scattering)[3]。在相變化前遷移率是隨溫度降低亦降低，當相變化發生時，因為侷域長度變大了，導致散射的程度降低，所以遷移率變大了，相變後侷域長度維持不變，故遷移率隨溫度降低亦降低。

由於 $\sigma = e\mu n$ ，我們可以利用電阻率隨溫度的變化和遷移率隨溫度的變化來推算出載子濃度隨溫度的變化，而

$$n = \int D(\varepsilon)f(\varepsilon)d\varepsilon \quad (\text{式4-4})$$

n 為載子濃度(carrier concentration)， $D(\varepsilon)$ 為狀態密度(density of state)， f 為費米-狄拉克 分佈函數(fermi-dirac distribution)，我們可以將其約略等於

$$\frac{\Delta n}{\Delta T} \propto D(\varepsilon)f(\varepsilon) \quad (\text{式4-5})$$

我們利用載子濃度隨溫度變化關係圖，從中取得80K處的斜率可以求得 $\frac{\Delta n}{\Delta T}$ ，我們假設在此時的費米-狄拉克 分佈函數為1，因此我們可以估算出狀態密度，我們將其中一組樣品代入估算

$$D = 1 \times 10^{16} \quad (\#/eV\text{-cm}^3)$$

由於侷域長度為

$$\xi = \left(\frac{24}{T_0 \pi K D}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{式4-6})$$

我們將相變前後的狀態密度及特徵長度帶入後，算出來的侷域長度分別是

$$\xi_{\text{前}}=3.96 \text{ (nm)}, \quad \xi_{\text{後}}=6.54 \text{ (nm)}, \quad \text{變化率約為} 65.2\% \text{。}$$

參考文獻

- [1] Jain, Vipin Kumar, et al. "Study of post annealing influence on structural, chemical and electrical properties of ZTO thin films." *Journal of Alloys and Compounds* 509.8 (2011): 3541-3546.
- [2] Klingshirn, Chem. "ZnO:material, physics and

applications." *ChemPhysChem* 8.6 (2007): 782–803.

- [3] Karthik, K. R. G., et al. "Physical and Electrical Properties of Single Zn₂SnO₄ Nanowires." *Electrochemical and Solid-State Letters* 14.1 (2011): K5–K7.



第五章 結論

本實驗使用的氧化鋅錫(ZTO)奈米線，我們利用 SEM 觀察、量測，其線徑約 20-120 奈米，線長約數個微米，實驗製程是先將奈米線利用凡德瓦力置於矽基板上，接著利用電子束微影、熱蒸鍍系統以及真空中高溫熱退火系統製成元件，真空中高溫熱退火目的是增加氧缺陷、改善電極與材料表面的接觸，降低電阻值。

我們為研究其電性傳輸性質，量測電阻率在 300K-80K 的變化，發現其為半導體性質(電阻率隨溫度下降提高)。但部分樣品有相變化，其電阻率在約 240K-200K 並不隨溫度下降而上升。我們利用三維變程跳躍傳輸模型來解釋，而沒有相變化的樣品可以完全擬合三維變程跳躍模型，而有相變化的樣品，在相變化前後可以擬合兩段斜率，兩個特徵溫度，從中我們可以發現相變化後的侷域長度或是狀態密度變大了。

此外我們利用背向閘極偏壓量測其場效應，從場效應得出遷移率，希望能從不同溫度的遷移率觀察相變化。從中我們發現兩種情形，一種是遷移率隨溫度下降亦下降，另一種是遷移率隨溫度下降先下降之後會上升，並在約 240K-200K 上升到極大值，之後再下降。我們可以利用電阻率和遷移率求得載子濃度隨溫度變化關係圖，我們發現不管有沒有相變化，載子濃度對溫度的關係圖趨勢相同，因此我們認為相變化主要來自於遷移率，而非載子濃度。由於跳躍傳輸的假設為狀態密度為均勻、連續，以及遷移率與侷域長度有關，我們推測相變化主要來源為侷域長度。

從圖 4.15 可發現若沒有相變化，遷移率會隨溫度下降亦下降，可知其主要影響原因為離子雜質散射(ionized impurity scattering)。在相變化前遷移率是隨溫度降低亦降低，當相變化發生時，因為侷域長度變大了，導致散射的程度降低，所以遷移率變大了，相變後侷域長度維持不變，故遷移率隨溫度降低亦降低。最後我們利用電阻率和遷移率求得載子濃度隨溫度的變化，以此估算狀態密度及侷域長度。