

# 國立交通大學

電子物理學系

碩士論文

探討硫化鉛奈米線與碳六十電性傳輸

Electrical properties of PbS nanowire and C60-assembled bulk



研究生：陳柏翰

指導教授：簡紋濱 教授

中華民國一百零二年七月

探討硫化鉛奈米線與碳六十電性傳輸

Electrical properties of PbS nanowire and C60-assembled bulk

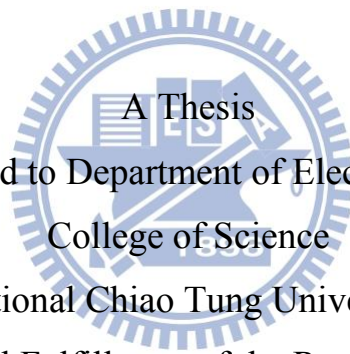
研究生：陳柏翰

Student：Po-Han Chen

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



Submitted to Department of Electrophysics  
College of Science

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Electrophysics

July 2013

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零二年七月

# 探討硫化鉛奈米線與碳六十電性傳輸

學生:陳柏翰

指導教授:簡紋濱 教授

國立交通大學電子物理研究所碩士班

## 摘要

本實驗利用變溫量測方式量測硫化鉛奈米線以及 C60 顆粒。硫化鉛奈米線的電性透過對元件進行變溫量測，發現溫度變化範圍內，電阻隨著溫度下降而上升，即有負溫度係數( $dR/dT < 0$ )，因此呈現半導體特性。實驗結果藉由熱活化能傳輸與 Mott 變程跳躍理論這兩種模型並聯來分析奈米線特性，並且在低溫區間極會隨溫度下降而雙載子行為越來明顯。其中變程跳躍  $R \propto \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{d+1}}$  ( $d$  為系統維度)，晶體結構導電特性可視為一無序系統下，載子在局域態間透過聲子激發作用達到傳輸的功能。而透過熱游離分析可知，樣品因蕭特基接觸造成蕭特基位障，將隨著偏壓增加而位障降低。而 C60 顆粒的電性傳輸，透過熱退火使電阻值下降可使我們進一步分析元件傳輸機制，經由在低溫分析下主要以三維變程跳躍方式傳輸，推測是 C60 顆粒與顆粒之間的自組裝使晶體的導電性越好，而元件顆粒自組裝產生無序系統，因此符合變程跳躍模型而其中因樣品的大小相對為巨觀傳導，因此為三維變程跳躍。

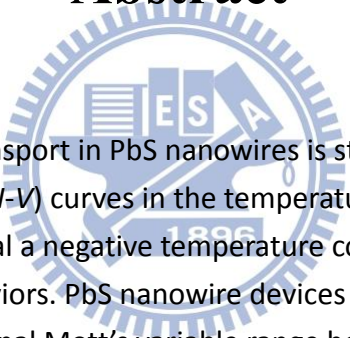
# Electrical properties of PbS nanowire and C60-assembled bulk

Student : Po-Han Chen

Advisors : Prof. Wen-Bin Jian

Institute of Electrophysics  
National Chiao Tung University

## Abstract



In this study, the electron transport in PbS nanowires is studied from temperature behaviors of current-voltage ( $I$ - $V$ ) curves in the temperature range between 80 and 300 K. PbS nanowire devices reveal a negative temperature coefficient resistance and display semiconducting behaviors. PbS nanowire devices exhibit thermally activated transport and three-dimensional Mott's variable range hopping at high and low temperatures, respectively. It is proposed that, due to the lattice disorder in PbS nanowires, electrons are localized thus electron transport in nanowires follows variable range hopping conduction. The  $I$ - $V$  curves of PbS nanowire devices show nonlinear and asymmetric features. They can be fitted with thermionic-emission theory, implying a Schottky contact between the PbS nanowire and the metal electrode.

In addition to studying disorder effect in nanowires, we try to see the same effect in the molecule-assembled bulk. The fullerene of C60 molecules is selected for this study. C60 molecules are assembled to form a piece of bulk sitting in the gap between two metal electrodes. The C60 devices are annealed at 400°C for 6 hours in a high vacuum to reduce the resistivity. The electrical properties are then measured. Electron transport in C60-assembled bulk can also be described by three-dimensional Mott's variable range hopping in the temperature range between 25 and 300 K.

# 致謝

首先我要感謝簡紋濱教授，提供實驗室並協助大家在論文以及就業上的幫助，並順利畢業。謝謝彥甫大大在我剛實驗室時，總是十分有耐心的教我實驗相關技能，並且帶領實驗室團隊從不可能邁向可能，謝謝紹謙學長花了不少時間提供我實驗上的建議以及幫助，並讓我有許多學習的機會，也謝謝秀靜學姐，在碩二期間在實驗室一起奮鬥難忘的日子，並且提供許多實驗上的看法與意見，以及謝謝王博與楊博的鼓勵。謝謝已畢業帥氣的明明學姐、照顧學弟的凱力學長、認真幽默的凱迪學長、以及耐心傳承的珮晴學姐。感謝實驗一路上有許多人的支援，感謝許世英老師實驗室、交大材料所呂佳凌學姊，以及地下室隔壁實驗室的溫博，沒有你們實驗是難以延續下去的，。

接著感謝一起相伴我兩年的實驗室夥伴，真旭、威佐、奕均、承芳、阿峰、政杰、宥勳，使兩年的不長不短的日子增添許多樂趣。以及雖然在一起的時間不長，帶給實驗室無限活力與歡笑的學弟們，重興、葳宇、彥廷、喬弼、逸舜、瑞文、建仲、鴻瑋，有你們在實驗室相信會更加歡樂。

最後謝謝我的家人一路陪伴支持並鼓勵我度過這兩年研究生生涯。

# 目錄

摘要.....	I
Abstract.....	II
致謝.....	III
目錄.....	IV
圖目錄.....	VI
表目錄.....	VIII
第一章 緒論.....	1
第二章 文獻回顧.....	2
2-1 硫化鉛基本特性及應用.....	2
2-1-1 硫化鉛(Lead Sulfide)基本特性.....	2
2-1-2 硫化鉛奈米線 感測器應用.....	4
2-2 C60 基本特性及應用.....	5
2-3 奈米元件的電性傳輸與缺陷理論.....	8
2-3-1 變程跳躍傳輸理論(Variable-range-hopping).....	8
硫化鉛薄膜的三維變程跳躍.....	8
2-3-2 分析硫化鉛晶體缺陷.....	9
2-3-3 金屬電極對硫化鉛奈米線的影響.....	10
研究動機.....	10
參考文獻.....	11
第三章 實驗理論.....	13
3-1 熱活化傳輸(thermally activated transport).....	13
3-2 變程跳躍傳輸(Variable Range Hopping).....	15
3-3 蕭特基接觸(Schottky constact).....	17

參考文獻.....	21
第四章 實驗.....	22
4.1 元件製備儀器.....	22
4.1.1 掃描式電子顯微鏡(Scanning electron microscope,SEM).....	22
4.1.2 高溫加熱爐 (Annealing system).....	24
4.1.3 電子束微影技術(Electron Beam Lithography , EBL).....	24
4.1.4 熱蒸鍍機(Thermal evaporator).....	25
4.1.5 低溫致冷器變溫系統.....	26
4.2 奈米元件製備方法.....	27
第五章 結果與討論.....	31
5-1.1 硫化鉛奈米線的表面形貌.....	31
5-1.2 硫化鉛奈米線熱離子放射分析.....	32
5-1.3 硫化鉛奈米線-電流電壓特性曲線.....	34
5-1.4 硫化鉛奈米線-電阻對溫度變化.....	35
5-1.5 變溫下閘極偏壓對電流關係圖.....	37
5-1.6 硫化鉛奈米線 載子遷移率.....	39
5-1.7 硫化鉛奈米線載子濃度.....	40
5-1.8 硫化鉛奈米線熱活化能與電阻率關係.....	40
5-1.9 熱退火對小間距電極的影響.....	41
5-2.1 C60 表面樣貌.....	43
5-2.2 C60 變溫下電壓電流特性曲線分析.....	44
5-2.3 C60 熱游離分析.....	46
第六章 結論.....	48

# 圖目錄

圖 1.1 不同維度系統電子能態密度示意圖[1] .....	1
圖 2.1 硫化鉛晶體結構.....	2
圖 2.2 碳六十被應用在薄膜電晶體上，透過加閘極偏壓形成場效電晶體.....	5
圖 2.3，C60 電導率對溫度倒數四次方關係圖，可看出 C60 為三維變程跳躍傳輸，其中實心部分為原始 C60 數據，空心的部份為 20W 電漿處理過，而三角形為 40W 處理過[13]。 .....	6
圖 2.4 中表示碳六十能階圖，可見光以及近紅外光波長部分，在甲苯溶液中的 C60 吸收光譜 $S_0$ ，激發三重態 $T_1$ ，單重態 $S_1$ 。吸收的基態比激發態 $T_1$ 、 $S_1$ 還小，分子可被 532nm 雷射波長從基態激發成震動態 $S_V$ 中第一激發態 $S_1$ 。 .....	7
圖 2.1 不同 pH 值下電導對溫度四次方倒數圖關係圖[15].....	8
圖 2.2 壓縮晶體得到的應力對應變關係圖[16] .....	9
圖 2.1 硫化鉛奈米線四點量測電性[17] .....	10
圖 3.1(a)平均自由徑長度 (b)為局域化長度為 $\xi$ 的局域態波函數.....	15
圖 3.2 安德森定域電子位能束縛圖(a)理想晶體(b)無序晶體.....	16
圖 3.3 金屬與半導體未接觸前能階圖.....	17
圖 3.4 金屬與半導體接觸後能階圖.....	18
圖 3.5 金屬與半導體外加正偏壓能階圖.....	19
圖 3.6 金屬與半導體外加逆偏壓能階圖.....	19
圖 3.7 蕭特基界面電流示意圖.....	20
圖 4.1 掃描式電子顯微鏡 JSM-6380 結構示意圖 .....	23
圖 4.2 擴散幫浦示意圖 .....	25
圖 4.3 低溫致冷器圖.....	26
圖 5.1 場效電晶體元件示意圖.....	31
圖 5.2 硫化鉛奈米線 SEM 影像 .....	31



圖 5.4 硫化鉛奈米線束元件 SEM .....	31
圖 5.3 硫化鉛奈米線 SEM 影像 .....	31
圖 5.5 熱離子放射關係圖 .....	32
圖 5.6 蕭特基位障對電壓關係圖 .....	33
圖 5.7 不同溫度下 I-V 關係圖 .....	35
圖 5.8 不同溫度下零偏壓附近電阻關係圖 .....	35
圖 5.9 重複試驗樣品 R-T 關係圖(a)三維變程跳躍分析(b)熱活化分析 .....	36
圖 5.10 三維變程跳躍(3D VRH) 電導對溫度倒數擬合圖 .....	36
圖 5.11 不同溫度下閘極偏壓對電流關係圖 .....	38
圖 5.12 不同溫度下載子移動率關係圖 .....	39
圖 5.13 不同溫度下載子濃度關係圖 .....	40
圖 5.14 電阻率對熱活化能關係圖 .....	41
圖 5.16 介電泳樣品示意圖 .....	41
圖 5.15 退火前後阻值變化圖 .....	41
圖 5.17 間距為 15.7nm 的介電泳電極與間距為 37nm 的介電泳電極 .....	42
圖 5.18 介電泳後電壓電流關係圖 .....	42
圖 5.20 樣品放置後碳 60 AFM 圖 .....	43
圖 5.19 空電極 SEM 圖 .....	43
圖 5.21 C60 AFM 地貌 .....	43
圖 5.22 變溫環境下電壓電流關係圖 .....	44
圖 5.24 三維變程跳躍關係圖 .....	45
圖 5.23 變溫環境下電阻值變化關係圖 .....	45
圖 5.25 C60 熱游離關係圖 .....	46
圖 5.26 C60 蕭特基位障對電壓關係圖 .....	47

# 表目錄

表 2.2 常見的半導體激子波爾半徑。[8].....	3
表 2.3 簡易陣列元件典型的應用.....	4
表 5.1 硫化鉛奈米線理想因子的值皆靠近 1，因此可看出硫化鉛奈米線元件多數 皆為 $n$ 接近 1 的擴散方式傳導。.....	34
表 5.2 硫化鉛奈米線特徵溫度以及局域長度.....	37
表 5.3 三維變程跳躍 特徵溫度關係圖.....	45



# 第一章 緒論

近年來，藉由半導體材料以及奈米技術的進步，各大廠為了提高生產密度、低功率、以及低成本的产品來滿足現代攜帶式電子設備，而當材料系統微縮到約 100nm 以下時我們稱為奈米材料，此時奈米材料的物理性質如光學、導電等將與塊材有很大的不同，一般來說電子能階在塊材中是連續的，而隨著元件尺寸縮小，電子會因邊界條件而受到侷限形成駐波，此稱為量子侷限效應。而塊材的電子態密度與能量的平方根有關，根據幾何形狀的不同，譬如電子受到各方向侷限的零維量子點、一維侷限的量子井、二維侷限的量子線，此情形造成態密度對能量的分佈的不同，如圖 1.1。有許多奈米線材料被應用在半導體製程上面，硫化鉛奈米材料可以應用在紅外線感測器、攝影、電晶體、太陽能等；硫化鉛為一少見的 IV-VI 半導體，同時具有小的直接能隙以及大的波爾半徑。而碳六十顆粒隨著被發現，而大量應用在表面參雜化學官能進而改變其電性結構。因此了解硫化鉛奈米線以及碳六十的電性傳輸將有助於將這兩種材料應用在最好的條件下。

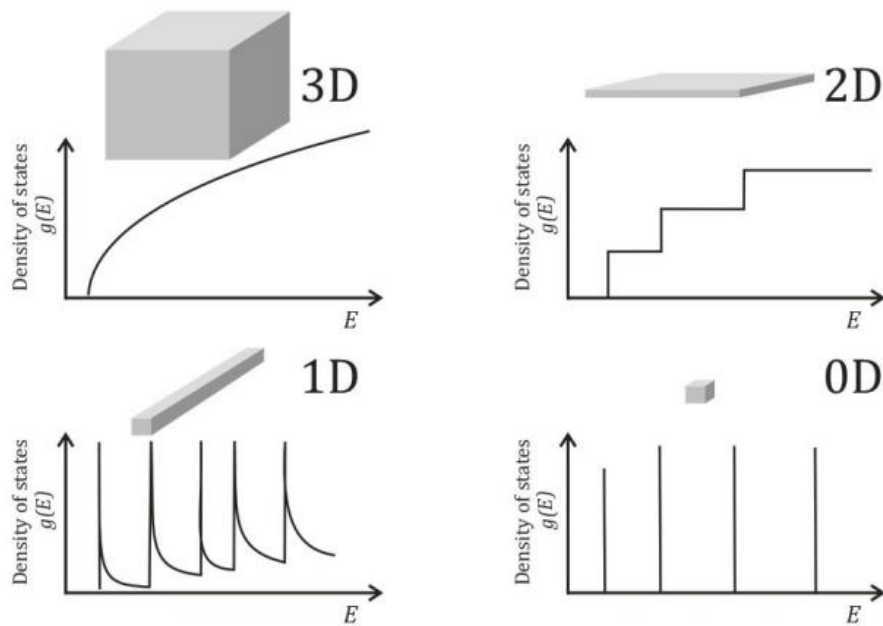


圖 1.1 不同維度系統電子態密度示意圖[1]

## 第二章 文獻回顧

### 2-1 硫化鉛基本特性及應用

#### 2-1-1 硫化鉛(Lead Sulfide)基本特性

硫化鉛(lead sulfide)，IV-VI族半導體，晶體為氯化鈉型結構或岩鹽結構 NaCl (rock salt) 晶體也稱為面心立方結構[2]，如圖 1.2 每個離子周圍都被六個其他的離子包圍著。這種結構也存在於其他很多化合物中，具有高介電常數  $\epsilon_{\infty}=17.3$ [3]，在室溫下其直接能隙為 0.41 eV[4]，因為能隙相當小所以適合應用在光電元件中。外觀為黑色立方晶體，高溫下部分揮發，分子量 239.26，熔點為 1114°C [5]，溶於酸，不溶于水與鹼，密度為 7.597 g cm<sup>-3</sup> (T=300K)，PbS 晶體室溫高壓下[6]結構會由岩鹽結構過渡轉化成正交晶系結構。

硫化鉛奈米結構有很窄的能隙，很適合應用在光電元件上，例如可利用高紅外線吸收率的特性[7]，應用在太陽能電池多層接面上，由於近年來一直致力於開發低成本和高效的太陽能電池。由於一半的太陽能譜分佈在紅外範圍內，高紅外光吸收率將顯著提高能量轉換效率。而實驗上想探討除了光電應用外是否能做為場效電晶體元件上的應用。隨著半導體製程微縮到 2xnm，量子侷限效應將影響材料特性，當材料的電子物質波長小於波爾半徑時，硫化鉛的激發波爾半徑為 20 nm[8]，將考慮到量子侷限效應，如表 2.2 為 II-VI 族半導體以及 III-V 族半導體體激子波爾半徑。

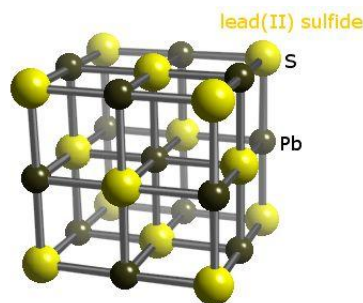


圖 2.1 硫化鉛晶體結構

material	exciton Bohr radius (nm)
CuCl	1
CdSe	6
PbS	20
InAs	34
PbSe	46
InSb	54

表 2.2 常見的半導體激子波爾半徑。[8]

( $Pnma-D_{2h}$ )tetragonal:  $P4/nmm-D_{4h}$ , orthorhombic:  $Pbma-D_{2h}$

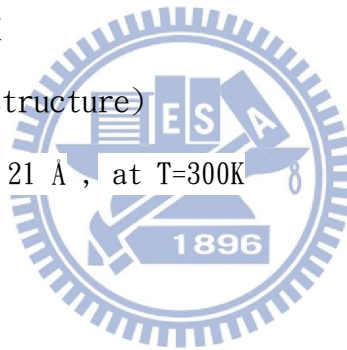
晶格常數(lattice parameters):

岩鹽結構(NaCl structure)

$a=5.936 \text{ \AA}$  , at  $T=300\text{K}$

正交晶系(Orthorhombic structure)

$a=11.28 \text{ \AA}$ ,  $b=3.98 \text{ \AA}$ ,  $c=4.21 \text{ \AA}$  , at  $T=300\text{K}$



## 2-1-2 硫化鉛奈米線 感測器應用

硫化鉛薄膜感測器在過去的三十年已廣泛應用在學術、商業和軍事, 應用波長在  $1\sim 3\ \mu\text{m}$  的光譜區域。它們被用來在整個工作溫度範圍為 300K 到 77K，依據不同需求上的應用。表 2.3 是單一元素或簡易陣列元件的一些典型的應用。在軍事上的應用，硫化鉛探測器用於戰術和戰略系統，大面積的需求趨勢日益增加（高密度），如多重元素陣列。

學術界	業界	軍事
恆星感測器	排序/計數儀器	導彈控制導引
光譜儀感測器	火焰監視和控制系統	太空感測系統
醫學研究儀器	熱點探測系統	航空搜索與追蹤系統

表 2.3 簡易陣列元件典型的應用

由於硫化鉛是一種在室溫下能隙為 0.41 eV，相對於其他材料能係相當窄，因此相當適合作為一種紅外線探測器材料，早在二次大戰之前德國就有相當的應用。40 年代美國初期紅外線材料主要應用在 TeS，直到後期才使用 PbS 作紅外線元件。50 年代隨著時代演進 PbSe、PbTe、InSb 等材料被開發出來，應用到  $3\sim 5\ \mu\text{m}$  中波段的紅外線檢測器。50 年代後期更多三五族、四六族、二六族半導體被發現其能隙可被調整，也就是紅外光可探測範圍可以調變的材料。其中 HgCdTe 此材料於英國在 50 年代後期最先被合成成功。到了 60 年代光蝕刻發展帶動感測器陣列，也開發出 PbS、PbSe 和 InSb 的光導型線性陣列。

## 2-2 C60 基本特性及應用

### C60 基本特性

1985 年, 克魯托(Kroto)受到建築學家 Fulley 建築物啟發提出 C60 結構。

碳六十由 60 個碳原子構成球形 32 面體, 其中 12 個為正五邊形, 20 個為正六邊形, 為一種封閉籠狀結構。由 x 射線繞射可知碳六十為面心立方堆積結構[10]。

純淨的半導體 c60 晶體並不導電, 密度為 1.68 克/毫升, 而類似 GaAs 的直接能隙半導體, 而與 GaAs 不同的是碳六十分子在格點位置高速無序轉動, 因此 C60

固體為 Si、Ge、GaAs 之後一種新型半導體材料。C60 都是深色晶狀固體, 微溶於有機溶劑, 如甲苯、CS<sub>2</sub>。C60 在純甲苯溶液呈紅色。在一大氣壓下, C60 固體在 400 度開始升華, 到 450 開始燃燒。與鑽石相同不具導電性, 於 18K 時具有超導性; 研究顯示, 它是以晶格裡的電洞來傳導電流(類似 p 型半導體)常壓下晶格常數為 14.20。六角鄰邊為 0.1391nm 六角形與五角形鄰邊為 0.1455nm, C60(室溫晶格:面心立方)直徑 0.7nm[11], 內徑 0.5nm。

### C60 薄膜電晶體

C60 在 1995 年, 有機半導體被應用在薄膜電晶體上, 如 TFT。

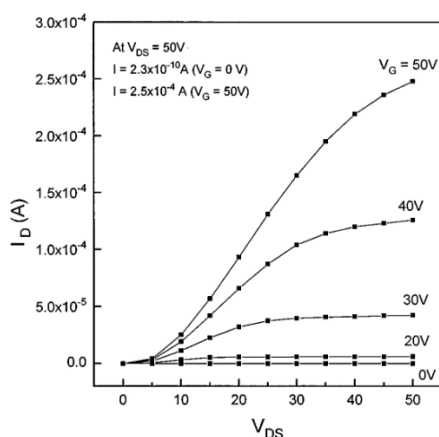


圖 2.2 碳六十被應用在薄膜電晶體上, 透過加閘極偏壓形成場效電晶體

## C60 三維變程跳躍

2006 年，Ryuichiro Maruyama[13]等人使用 C60 量測高溫電導率得到以下結果，如圖 2.3。

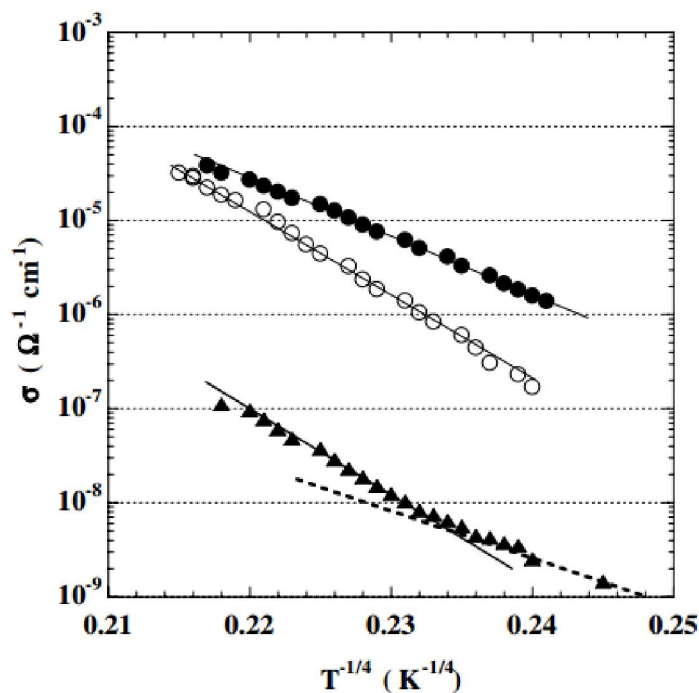


圖 2.3，C60 電導率對溫度倒數四次方關係圖，可看出 C60 為三維變程跳躍傳輸，其中實心部分為原始 C60 數據，空心的部份為 20W 電漿處理過，而三角形為 40W 處理過[13]。

使用三維變程跳躍公式

$$\sigma_0(T) = e^2 v_{\text{ph}} \left[ \frac{N(E_F)}{24\alpha k_B T} \right]^{1/2}$$

其中  $N(E_F)$  為費米能階上的能態密度， $\alpha^{-1}$  為局域長度， $k_B$  為波茲曼常數。

電導率若遵守三維變程跳躍則滿足下式。

$$\ln \sigma = A - BT^{-1/4}$$



## C60 光學元件

近年來，完全利用光的極快速及寬頻帶特性作成的光元件[14]，如圖 2.4 應用在通訊及計算，而最新應用在分子元件，可提供質輕以及微縮的特性，具高速、低衰減、低延遲、低功耗等特性。而 C60 是一個很好應用在光學的分 子，其獨特的性能如高量子效應、低螢光量子產率、穩定性、能形成薄膜結晶的特性，並且可透過加入化學物質來改變特性。

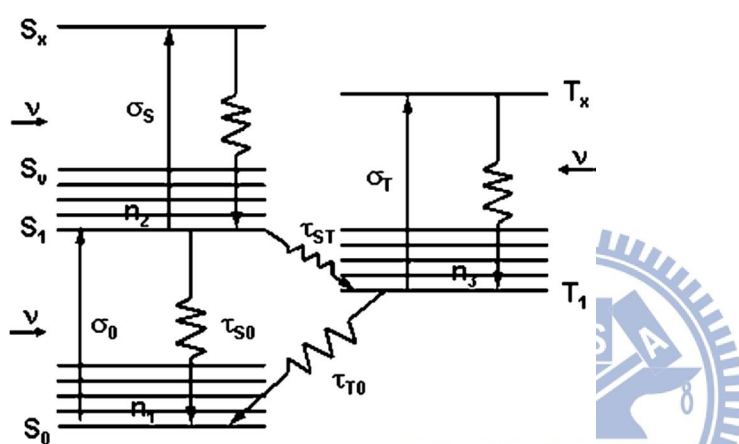


圖 2.4 中表示碳六十能階圖，可見光以及近紅外光波長部分，在甲苯溶液中的 C60 吸收光譜  $S_0$ ，激發三重態  $T_1$ ，單重態  $S_1$ 。吸收的基態比激發態  $T_1$ 、 $S_1$  還小，分子可被 532nm 雷射波長從基態激發成震動態  $S_V$  中第一激發態  $S_1$ 。

## 2-3 奈米元件的電性傳輸與缺陷理論

### 2-3-1 變程跳躍傳輸理論(Variable-range-hopping)

#### 硫化鉛薄膜的三維變程跳躍

2004 年 Rakesh K. Joshi 團隊製作出 2nm 硫化鉛晶粒 [15]，利用 TEM 確認後，便利用調變其製程的 PH 值，測量直流電導率對溫度的關係。由於顆粒小造成電子組態被侷限顆粒邊界上，臨近的電子組態其費米能階被局域化，因此根據不同態密度與費米能階的位置，有不同的跳躍(Hopping)的情況。

根據 Mott's 的理論，其中  $T_0$  與態密度有關，Mott's VRH 理論主要表示透過晶格震動可使兩靠近的費米能階的局域態間穿隧，而其中不會影響在費米能階附近的局域態密度  $N(E)$ ，電子之間的交互作用可忽略。

*R.K. Joshi, H.K. Sehgal / Physica E 23 (2004) 168–170*

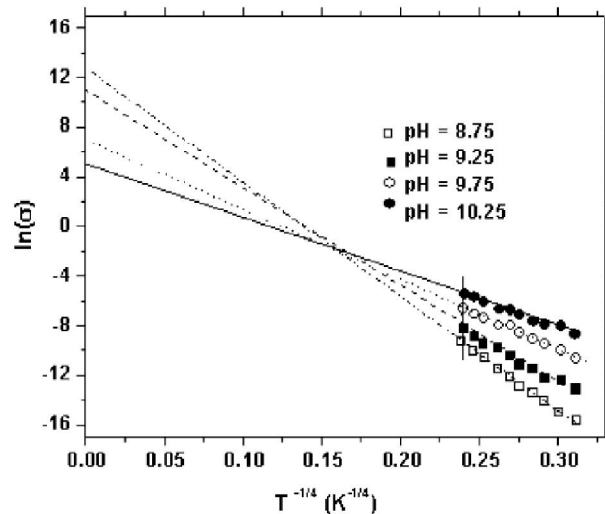


圖 2.1 不同 pH 值下電導對溫度四次方倒數圖關係圖 [15]

$$\sigma = \sigma_{00} \exp\left[-(T_0/T)^{1/4}\right]$$

$$T_0 = C_0 \gamma^3 / K_B g(E_F)$$

## 2-3-2 分析硫化鉛晶體缺陷

有證據指出，因應變導致點缺陷[16](包含雜質，因錯位造成本質缺陷)，而點缺陷可直接影響晶體區域的移動率或直接改變佩爾斯屏障(Peierls barrier)，而以下將解釋硫化鉛在自然情況下產生阻礙而形成錯位。

佩爾斯屏障(Peierls barrier)

在討論缺陷問題時，佩爾斯屏障定義：錯位的能量沿著兩晶體間的錯位路徑的依賴性。為了解決產生缺陷點的溫度及應變速率，下圖為壓縮晶體得到的應力對應變關係圖。

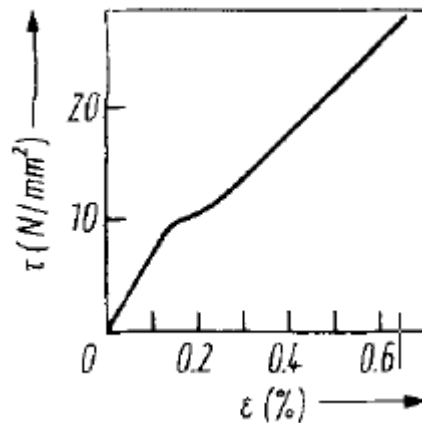


圖 2.2 壓縮晶體得到的應力對應變關係圖[16]

硫化鉛的應力 - 應變曲線沿著[100]方向，溫度 193K，其應變速率為 $2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ 晶體在橫軸 0.1%~0.2%部分產生應變轉折點，但滑移量非常少，而在中間過渡轉變的小區域中開始軟化但在後半部晶體逐漸硬化。圖 2.2 表示晶體延著[100]方向上的總壓縮量在斷裂前不超過 1%。

### 2-3-3 金屬電極對硫化鉛奈米線的影響

在量測過程中，元件的電阻主要由兩部分所構成，其一是奈米線本質電阻，其二是連接奈米線與量測系統串聯而形成的接觸電阻，由於這兩項電阻因素是串聯的關係，在接觸電阻大於本質電阻的情形下，量測的結果將由接觸電阻主導，因此由外部電極送電流，而內部量電壓，形成的四點量測可避免因接觸電阻產生的壓降影響電性結果[17]。

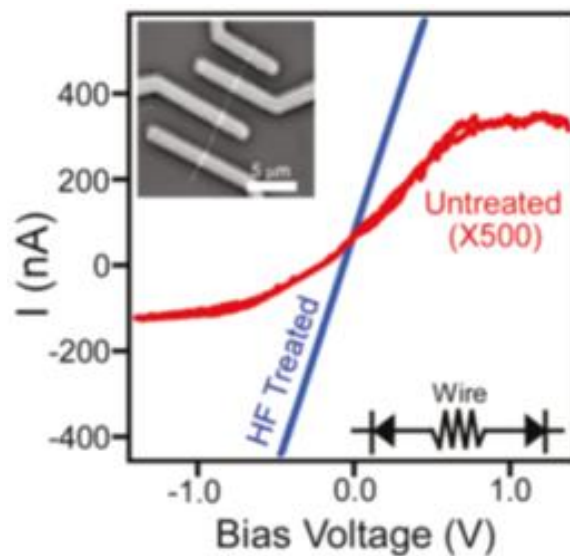


圖 2.1 硫化鉛奈米線四點量測電性[17]

### 研究動機

在製作半導體時經常會遇到半導體材料本身有缺陷，而缺陷將影響元件特性，而此缺陷可能在製造晶圓加工時產生，也可能會在後段製程造成。而現今隨著半導體技術進步，製程越來越小接近幾十奈米，其電路行為可以視為奈米線彼此交錯，而製程過程中若有使用顆粒材料，顆粒材料因高溫製程產生自組裝行為，而自組裝將影響電子傳輸，因此了解奈米線因交纏、以及顆粒在自組裝的過程中的傳輸行為，將有助於了解半導體傳輸機制而可以進一步改善半導體製程實際上可能會遇到的問題，改善良率或增進半導體效能。

## 參考文獻

- [1] Elfurawi, Umaima. Optical and electronic properties of PbS colloidal nanocrystals. Diss. University of Nottingham, 2012.
- [2] Dutta, Ashim K., et al. "Nucleation and growth of lead sulfide nano- and microcrystallites in supramolecular polymer assemblies." *Chemistry of materials* 12.4 (2000): 1042-1048.
- [3] Lifshitz, E., M. Sirota, and H. Porteanu. "Continuous and time-resolved photoluminescence study of lead sulfide nanocrystals, embedded in polymer film." *Journal of crystal growth* 196.1 (1999): 126-134.
- [4] Wu, Hengkui, et al. "Direct synthesis of high-density lead sulfide nanowires on metal thin films towards efficient infrared light conversion." *Nanotechnology* 23.26 (2012): 265602.
- [5] Kruis, F. E., et al. "Synthesis of nano-sized lead sulfide particles." *Journal of Aerosol Science* 28.1001 (1997): 755-756.
- [6] Grzechnik, Andrzej, and Karen Friese. "Pressure-induced orthorhombic structure of PbS." *Journal of Physics: Condensed Matter* 22.9 (2010): 095402.
- [7] Yong, Ken-Tye, et al. "Control of the morphology and size of PbS nanowires using gold nanoparticles." *Chemistry of materials* 18.25 (2006): 5965-5972.
- [8] Patla, Israel, et al. "Synthesis, two-dimensional assembly, and surface pressure-induced coalescence of ultranarrow PbS nanowires." *Nano letters* 7.6 (2007): 1459-1462.
- [9] Yong, Ken-Tye, et al. "Control of the morphology and size of PbS nanowires using gold nanoparticles." *Chemistry of materials* 18.25 (2006): 5965-5972.
- [10] Wise, Frank W. "Lead salt quantum dots: the limit of strong quantum confinement." *Accounts of Chemical Research* 33.11 (2000): 773-780.
- [11] Iwasa, Y., et al. "New phases of C<sub>60</sub> synthesized at high pressure." *Science* 264.5165 (1994): 1570-1572.

- [12] Blank, V. D., et al. "The Structures of C<sub>60</sub>-Phases, Formed by Thermobaric Treatment: HREM-Studies." *Fullerenes, nanotubes, and carbon nanostructures* 13.S1 (2005): 167-177.
- [13] Maruyama, Ryuichiro. "The electrical transport properties of C<sub>60</sub> treated by argon plasma." *Journal of molecular structure* 831.1 (2007): 10-17.
- [14] Singh, C. P., and Sukhdev Roy. "Dynamics of all-optical switching in C<sub>60</sub> and its application to optical logic gates." *Optical Engineering* 43.2 (2004): 426-431.
- [15] Joshi, Rakesh K., and H. K. Sehgal. "Density of states near Fermi level in PbS nanoparticle films." *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 23.1 (2004): 168-170.
- [16] Urusovskaya, A. A., and G. G. Knab. "Thermal activation analysis of plastic deformation of PbS single crystals." *physica status solidi (a)* 52.2 (1979): K133-K136.
- [17] Graham, Rion, et al. "Electric field dependent photocurrent decay length in single lead sulfide nanowire field effect transistors." *Nano letters* 11.2 (2010): 717-722.

## 第三章 實驗理論

### 3-1 熱活化傳輸(thermally activated transport)

奈米線會因晶體缺陷或參雜，進而影響費米能階的位置，而位於導電帶的電子分佈函數[1] 可表示成

$$n(E) = g_C(E)f_F(E) \quad (\text{式 3.1})$$

其中 $f_F(E)$ 為費米迪拉克函數、 $g_C(E)$ 電子位於導帶上的能態密度。

當費米迪拉克函數於 $E-E_C \gg kT$  條件下用波茲曼函數近似如下

$$f_F(E) = \frac{1}{1+\exp\frac{(E-E_F)}{kT}} \approx \exp\frac{-(E-E_F)}{kT} \quad (\text{式 3.2})$$

三維能態密度可用 $k$ 空間來描述，假設任一 $k$ 空間的量子態距離為 $\frac{\pi}{a}$ ，

考慮對於一 $k$ 空間的體積，則 $V_k = \left(\frac{\pi}{a}\right)^3$ 。將 $k$ 空間體積作微分

$$\text{則 } dV_k = 4\pi k^2 dk \quad (\text{式 3.2})$$

$$\text{微分量子態密度 } g(k)dk = (2)\left(\frac{1}{8}\right)\frac{4\pi k^2 dk}{\left(\frac{\pi}{a}\right)^3} = \frac{\pi k^2 dk}{\pi^3} a^3 \quad (\text{式 3.3})$$

其中因有兩個自旋量子態、三個維度皆取正，因此分別乘上2及 $\left(\frac{1}{8}\right)$ ，

將 $k$ 以能量方式表示

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\left(\frac{h}{2\pi}\right)}, \quad dk = \frac{1}{\left(\frac{h}{2\pi}\right)} \sqrt{\frac{m}{2E}} dE \quad (\text{式 3.4})$$

$$g(E)dE = \frac{\pi a^3}{\pi^3} \left(\frac{2mE}{\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2}\right) \frac{1}{\left(\frac{h}{2\pi}\right)} \sqrt{\frac{m}{2E}} dE \quad (\text{式 3.5})$$

$$\text{化簡成 } g(E) = \frac{4\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E} \quad (\text{式 3.6})$$

電導的能態密度

$$g_C(E) = \frac{4\pi(2m_n^*)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E - E_C} \quad (\text{式 3.7})$$

$$N = \int_{E_C}^{\infty} \frac{4\pi(2m_n^*)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E - E_C} \exp\left[\frac{-(E-E_C)}{kT}\right] dE$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{2(2\pi m_n^* kT)^{3/2}}{h^3} \exp\left[\frac{-(E_C - E_F)}{kT}\right] \\
&= N_c \exp\left[\frac{-(E_C - E_F)}{kT}\right]
\end{aligned}$$

其中導帶上等效能態密度函數，電子在施子能階分佈函數與費米-迪拉克只有些不同

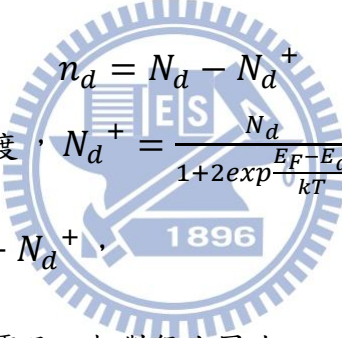
$$n_d = \frac{N_d}{1 + \frac{1}{g} \exp\left[\frac{E_d - E_F}{kT}\right]} \quad (\text{式 3.8})$$

$n_d$  占據施子能階的電子密度

$N_d$  參雜施子濃度

$g$  為自旋態

自旋方向有兩種因此  $g=2$



$$n_d = N_d - N_d^+ \quad (\text{式 3.9})$$

其中  $N_d^+$  為施子的正離子濃度， $N_d^+ = \frac{N_d}{1 + 2 \exp\left[\frac{E_F - E_d}{kT}\right]}$

因電量守恆  $n + N_a^- = p + N_d^+$ ，

對於 n 型半導體而言  $N_a^-$  為零且  $p$  相對很小因此， $n \approx N_d^+$

$$n = N_c \exp\left[\frac{-(E_C - E_F)}{kT}\right] \approx \frac{N_d}{1 + 2 \exp\left[\frac{E_F - E_d}{kT}\right]} \quad (\text{式 3.10})$$

當  $N_d > N_a \gg \frac{1}{2} N_c \exp\left[\frac{E_F - E_d}{kT}\right]$  時

$$n \cong \left[\frac{N_d - N_a}{2N_a}\right] N_c \exp\left[\frac{-E_A}{kT}\right]$$

其中  $E_A = E_C - E_d$ ， $E_A$  為熱活化能

由電流密度對電場的關係以移動率及載子濃度可表示成

$$J = \sigma E = q(\mu_n n - \mu_p p) E \quad (\text{式 3.11})$$

$\sigma$  為電導率倒數為電阻率  $\rho$ ， $\frac{1}{\rho} = q(\mu_n n - \mu_p p)$ ，



當  $n \gg p$ ，則電阻率  $\rho = \frac{1}{q\mu_n n}$ ，當  $p \gg n$ ，則電阻率  $\rho = \frac{1}{q\mu_p p}$  (式 3.12)

電阻率可寫為  $R = R_0 \exp \frac{E_A}{kT}$ ， $k$  為波茲曼常數， $R_0$  為物質電阻常數，

由式中可知電子的傳輸行為與溫度為指數關係。

### 3-2 變程跳躍傳輸(Variable Range Hopping)

硫化鉛奈米線中的缺陷對電子傳輸有很大的影響，因此實驗中必須考慮晶體中無序的現象。以理想晶體為例，晶格為週期排列這種長程有序的電子波函數，以一平面波方式向外傳遞，而此平面波若遇上雜質或晶體缺陷，電子藉由散射使平均自由徑  $L$ (Mean free path) 受到散射影響變短，而電子波函數就被侷限在特定區域，其電子波函數以類似波包的形式固定在空間中。[2]

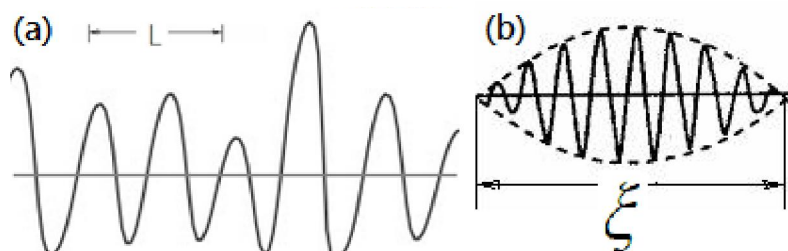
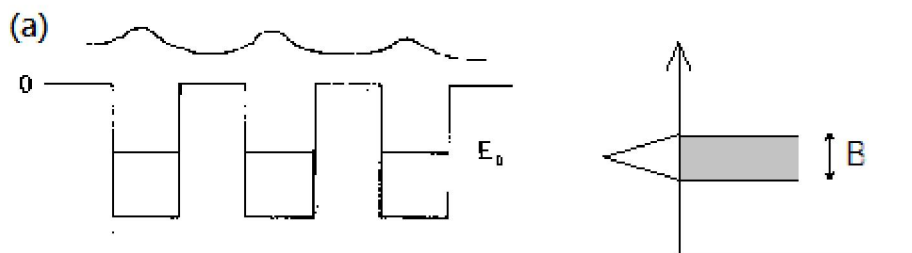


圖 3.1(a) 平均自由徑長度 (b) 為局域化長度為  $\xi$  的局域態波函數

1958 年由安德森提出距離  $\xi$  為定域化長度(localization length)，假設一理想排列的晶體其對應的位能簡化為一週期性的方形位能井，如圖 3.2(a) 因每個波函數疊加，而能階被延展成能帶，如圖(a)能帶帶寬為  $B$ ，而如果我們考量現實上晶體並不是如此完美，考慮一個無序晶體，晶體中的缺陷將導致不同位能井深度，而不同井深使波函數節加的結果寬度變寬如圖(B)能帶因不同井深寬度變為  $W$ 。



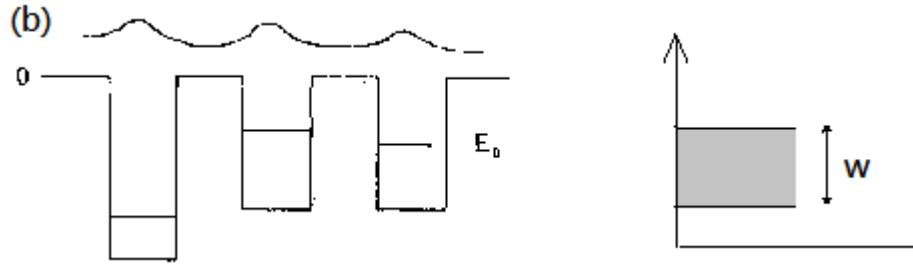


圖 3.2 安德森定域電子位能束縛圖(a)理想晶體(b)無序晶體

而定域化長度可以進一步討論，由於樣品的尺度決定電子傳輸的邊界條件，也就是說當樣品的長度遠大於局域長度時，在範圍內電子被強制定域在特定區域內，能量分散在該區域各處。跳越傳輸機制為：考慮溫度接近絕對零度時，電子無法被傳遞，而隨著溫度升高，電子由熱能提供能量跳躍到另一個位置。假設起點與終

點位置分別為  $R_i$ 、 $R_j$  分別對應能量為  $\varepsilon_i$ 、 $\varepsilon_j$ ，跳躍距離  $R = |R_i - R_j|$  (式 3.13)

而電子穿隧機率的波函數與跳躍距離相關  $\phi \propto \exp(-R/\xi)$ ，假設跳越距離相同則  $P = \exp(-2R/\xi)$ ，考慮能量守恆與能量  $\Delta\varepsilon$  相關，則可修正成

$$P = \exp\left(-\frac{2R}{\xi} - \frac{\Delta\varepsilon}{k_B T}\right) \quad (\text{式 3.14})$$

而能量變化的參數  $\Delta\varepsilon$ ，可由態密度  $g(\varepsilon)$  表示，根據維度不同，假設為  $d$  維則

$$\Delta\varepsilon \text{ 可以改寫成 } \Delta\varepsilon \sim \frac{1}{R^d g(\varepsilon)} \quad (\text{式 3.15})$$

跳躍機率則變成

$$P = \exp\left(-\frac{2R}{\xi} - \frac{1}{k_B T R^d g(\varepsilon)}\right) \quad (\text{式 3.16})$$

欲取得機率的極大值對  $P$  取微分，可得

$$R_0 \sim \left[\frac{\xi}{g(\varepsilon) k_B T}\right]^{\frac{1}{d+1}} \quad (\text{式 3.17})$$

將  $R_0$  帶入  $P$  可得

$$P \propto \sigma \propto \exp\left[\frac{-T_0}{T}\right]^{\frac{1}{d+1}} \quad (\text{式 3.18})$$

因此可得一結論，當溫度較低時跳躍長度越長，反之溫度較高，跳躍長度較短，但能量傳遞 $\Delta\varepsilon$ 較大，也就是聲子透過溫度提供較多熱能。

### 3-3 蕭特基接觸(Schottky constact)

蕭特基接觸是由金屬以及半導體接觸而產生的，早期的金半二極體是將金屬線壓在半導體上製作出來，以下以 n 型半導體為例來說明。

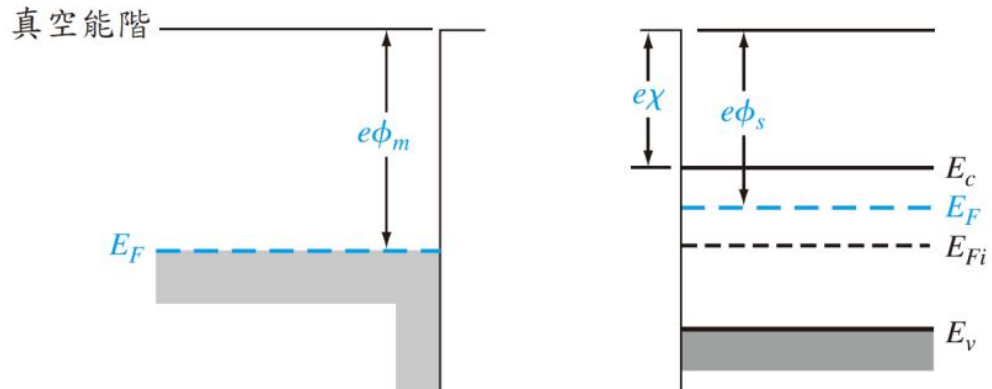


圖 3.3 金屬與半導體未接觸前能階圖

$\phi_m$ 為金屬功函數(work function)， $\phi_s$ 為半導體的功函數， $\chi$ 為半導體之電子親和力(electron affinity)，如圖 3.3 當金屬與半導體接觸時，其費米能階須會因熱平衡而相同，此時半導體中的電子會流入金屬中而在半導體形成一空乏區，能態分佈因而產生變化，蕭特基位障 $\phi_{Bn}$ 為金屬看向半導體位障， $V_{bi}$ 則是由半導體看向金屬所得到的位障，稱為內建位障

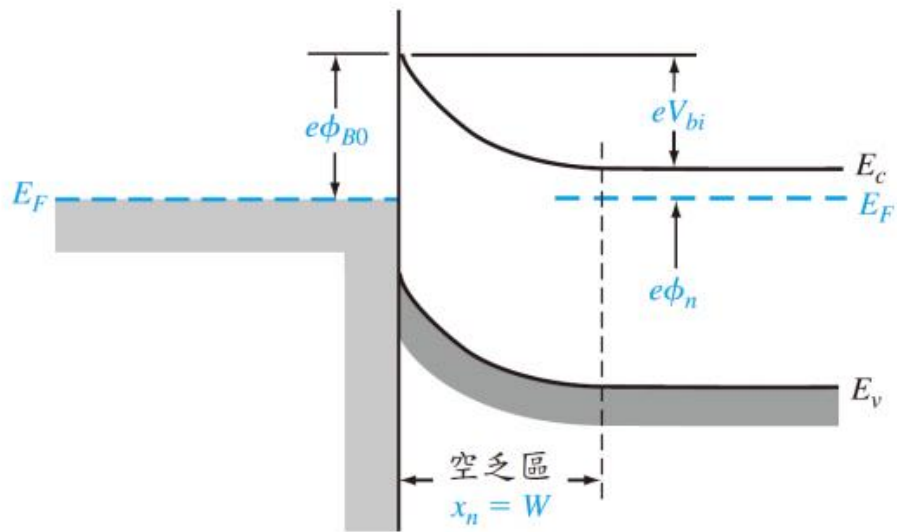


圖 3.4 金屬與半導體接觸後能階圖

$$V_n = \frac{E_C - E_F}{e} = \frac{kT}{e} \ln\left(\frac{N_C}{N_d}\right) \quad (\text{式 3.19})$$

$N_C$  為導電帶狀態密度函數， $N_d$  為施體的參雜濃度，其空乏區的長度  $W$  可由帕松方程式推導，得  $W$

$$\text{為 } W = \left[ \frac{2\epsilon_s(V_{bi} + V_R)}{eN_d} \right]^{1/2} \quad (\text{式 3.20})$$

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

由於在金半介面兩端外加電壓會改變其能態，若在外加一正電壓則由半導體看向金屬之位障會增加，而金屬看向半導體之位障不變，因此稱為逆向偏壓空乏區長度增加。

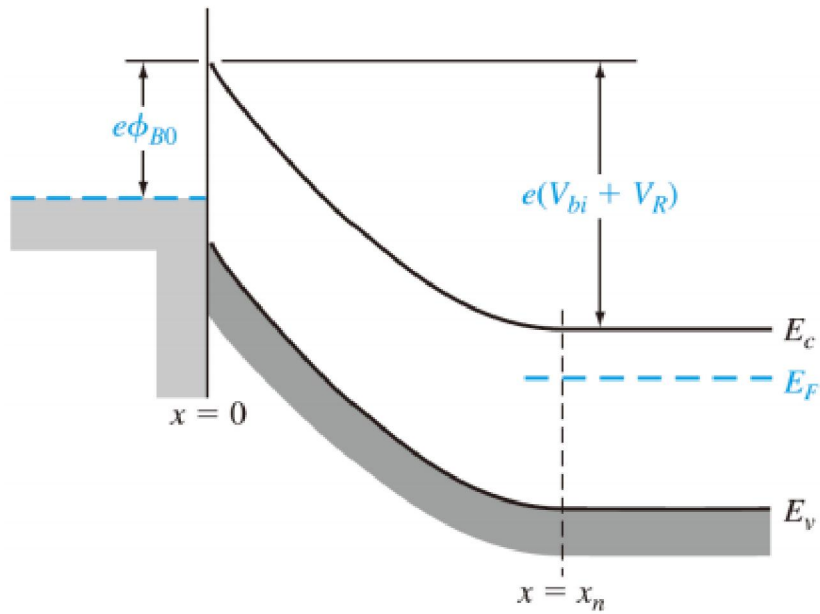


圖 3.5 金屬與半導體外加正偏壓能階圖

若是在金屬端外加一正偏壓則由半導體看向金屬的位障會減少，金屬看向半導體的位障不變，空乏區長度變短，而因此稱為正偏壓。

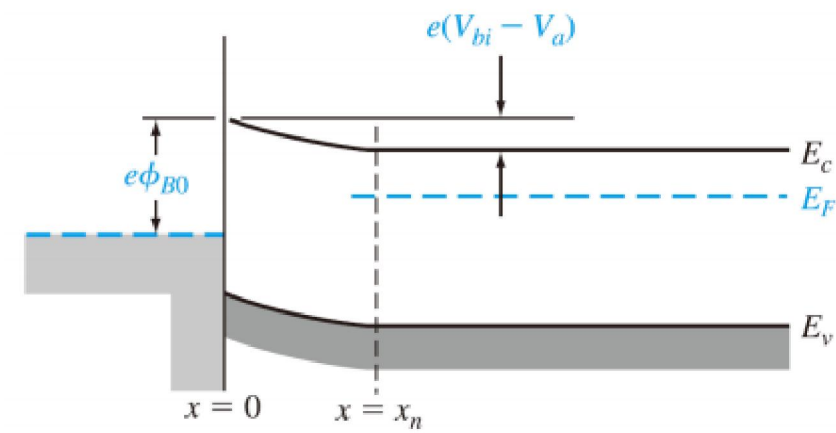


圖 3.6 金屬與半導體外加逆偏壓能階圖

若考慮介面層以及蕭特基效應， $\Delta\phi = \sqrt{\frac{eE}{4\pi\epsilon_S}}$  (式 3.21)

$\Delta\phi$ 為蕭特基位障的降低量，考慮蕭特基效應的修正後，如圖

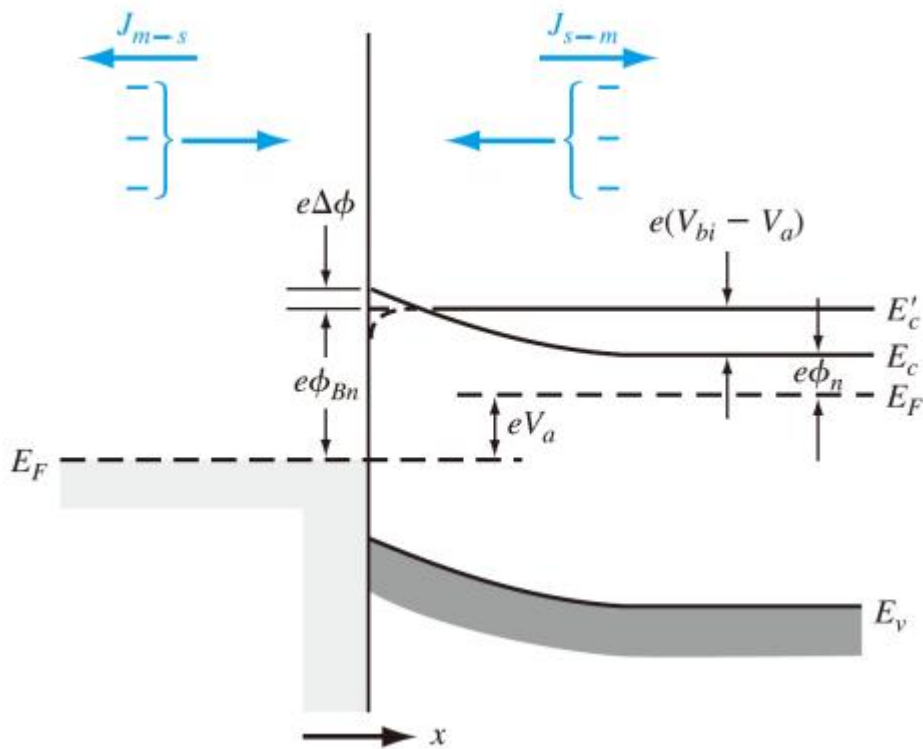


圖 3.7 蕭特基界面電流示意圖

圖中 $J_{m \rightarrow s}$ 表示由金屬到半導體的電流密度， $J_{s \rightarrow m}$ 表示由半導體到金屬的電流密度，下標表電流移動方向。

將PN 界面與蕭特基界面作比較，可以得知PN 界面是少數載子主導電流傳輸，而蕭特基界面則是由多數載子主導，以金屬與N型半導體為例，電子經由半導體跨越位障到達金屬區形成傳導，我們稱這個過程為熱離子放射(thermionic emission)。

$J_{s \rightarrow m}$ 可藉由對載子濃度以及傳輸方向的速度積分，在成電量求出，可將計算式寫

$$\text{為 } J_{s \rightarrow m} = e \int_{E'_c}^{\infty} V_X dn \quad (\text{式 3.22})$$

$E'_c$ 為跨越位障所需要最低能量， $V_X$ 為載子傳輸方向， $e$ 為電子電荷電量， $dn$ 為電子的微增量，可改寫為 $dn = g_c(E)f_F(E)dE$  (式 3.23)

$g_c(E)$ 為導電帶的狀態密度， $f_F(E)$ 為電子的機率函數，在熱離子放射中， $Kt$ 遠小於位障高度，在此可採用波茲曼近似，代入後得

$$dn = \frac{4\pi(2m^*_n)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E - E_C} \exp\left(\frac{-(E-E_F)}{kT}\right) dE \quad (\text{式 3.24})$$

假設導電帶上電子扣除 $E_C$ 位能外其餘能量皆為動能，則

$$\frac{1}{2} m^*_n V^2 = E - E_C$$

其中速度有三分量， $V^2 = V_x^2 + V_y^2 + V_z^2$ ，將 $dv = \frac{dV_x dV_y dV_z}{4\pi V^2}$ 帶入

將式子改寫為

$$\begin{aligned} J_{s \rightarrow m} &= 2e \left(\frac{m^*}{h}\right)^3 \exp\left(-\frac{e\phi}{kT}\right) \int_{V_{0x}}^{\infty} \exp\left(-\frac{m^* V_x}{2kT}\right) dV_x \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{m^* V_z}{2kT}\right) dV_z \\ &= \left(\frac{4\pi e m^* k^2}{h^3}\right) T^2 \exp\left(-\frac{e\phi}{kT}\right) \exp\left(-\frac{m^* V_{0x}^2}{2kT}\right) \end{aligned} \quad (\text{式 3.25})$$

將 $V_{0x} = \sqrt{\frac{2e(V_{bi}-V_a)}{m^*}}$ 帶入

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

其中 $A^* \equiv \left(\frac{4\pi e m^* k^2}{h^3}\right)$ 為等效李查遜常數



## 參考文獻

- [1] D. A. Neamen, Semiconductor Physics & Devices, 3th; MCGraw-Hill, New York(2003).
- [2] 閻守勝 編著,倪澤恩 校訂,五南出版社"固態物理導論"

## 第四章 實驗

本章節介紹硫化鉛奈米線的製備，以及實驗上所需用到的儀器功能介紹，最後是奈米線元件的製作過程。製程部分分成清洗步驟、量測、以及元件處理

本實驗的硫化鉛奈米線由紐約州立大學賓罕頓分校(State University of New York at Binghamton) 化學系 Jiye Fang 研究團隊所提供的。

### 4.1 元件製備儀器

本節介紹實驗所需的儀器，樣品表面形貌的掃描式電子顯微鏡以及熱蒸鍍系統以及量測系統。

#### 4.1.1 掃描式電子顯微鏡(Scanning electron microscope,SEM)

在實驗中為了解微觀地貌，必須使用解析度較高的設備，而解析度取決於波長大小，越小的波長對應到的分辨率就越好，瑞利準則(Rayleigh criterion，雷利準則)，在一般人眼對應的可見光波長，其極限大約是 1 微米左右，因此無法藉由光學系統來觀察奈米尺度以下的行為，而電子因在微觀尺度下具有明顯的波動性，透過極小的物質波，(例如，動能為 100 電子伏特電子，物質波波長約為 0.12 奈米)，可以幫助觀察奈米尺度下的樣貌。物質波的主要特性是由動量所決定的，透過電子顯微鏡腔體內的加速電壓對電子作功決定動量，途中經由遮蔽孔徑篩選電子束的大小、電磁透鏡調整像差最後打到樣品表面上，產生二次電子、背向散射電子、歐傑電子、X-ray 等資訊，而低電壓可表現出樣品較詳細的表面，較高的則有較好的對比度，一般 SEM 影像則是偵測二次電子的訊號，有些表面較不導電的樣品，透過鍍金機(金或白金)在表面鍍上極薄的金屬薄膜來增加表面的導電性。

而電子槍的種類依材料可分為兩大類如：熱游離式、場發式



熱游離式，顧名思義是由熱能使電子游離來產生電子源，常見燈絲材料:鎢絲、六硼化鎢。

以鎢絲來說，鎢是熔點最高的金屬達到  $3415^{\circ}\text{C}$ ，而另一優點是蒸汽壓不高，且真空度要求不高，僅十萬分之一 Torr 的壓力下即可操作，美中不足的地方在於約  $1700^{\circ}\text{C}$  更高溫度下鎢絲會再結晶而產生晶粒易使燈絲變脆，且使用中燈絲的直徑會隨著鎢絲的蒸發而變小，鎢的功函數約為  $4.5\text{eV}$  比六硼化鎢(LaB6) $2.4\text{eV}$  還高，因此鎢絲需要更高的溫度( $2700\text{K}$ )來達到操作溫度。

六硼化鎢(LaB6)燈絲的功函數較鎢絲為低，因此相同的電流密度，使用六硼化鎢只要在  $1500\text{K}$  即可工作，而且亮度更高，使用壽命上比鎢絲高。缺點在於六硼化鎢高溫下活性很強，必須操作在良好的真空環境下，因此儀器價錢較高。

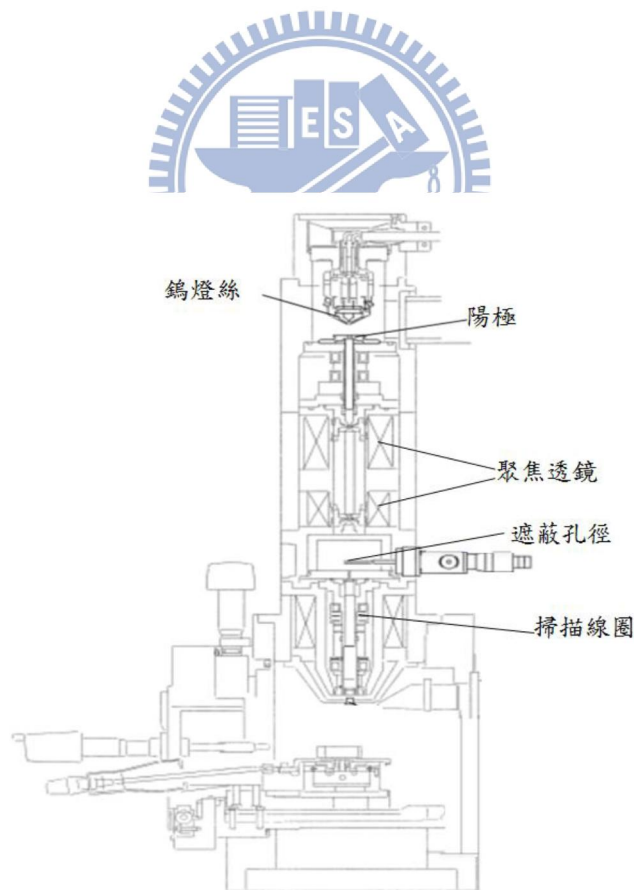


圖 4.1 掃描式電子顯微鏡 JSM-6380 結構示意圖

場發射式電子槍則比鎢燈絲和六硼化鎢燈絲的亮度又分別高出 10 - 100 倍，同時電子能量散佈僅為 0.2 - 0.3 eV，所以目前高解析度掃描式電子顯微鏡都採用場發射式電子槍，可解析到 1nm 以下。

### 4.1.2 高溫加熱爐 (Annealing system)

高溫加熱爐為 Lindberg 公司 1100 度管型爐，高溫加熱爐系統主要由三部分組成，玻璃石英管、高溫加熱爐、真空系統，玻璃石英管在高溫下不易溶化，而高溫加熱爐下方的石棉可均勻傳導熱能，真空系統由粗抽的機械幫補，以及渦輪提供高真空環境，工作原理使樣品保持真空環境下加熱，真空可確保不與外界空氣交互作用。在製作奈米線過程中，會使用真空高溫爐進行熱退火動作，這個製程步驟有兩個目的

- 一、可以將樣品上的雜質氣化掉，來增加奈米線的導電性
- 二、來高溫環境下奈米線中晶體結構有機會重組來降低晶體中的缺陷。



### 4.1.3 電子束微影技術(Electron Beam Lithography, EBL)

一般光學微影受限於光波長所導致的繞射極限，而電子束微影的波長可提供一較好的解析度，因此可將線寬製程往下推向 1nm。利用電子顯微鏡中的加速電壓，對 Wafer 直接進行曝光，這種方式不同於需先作好光罩在隔著光罩對樣品曝光，因此可直接跳過此步驟，缺點是因為每一次都必須逐一對目標進行曝寫所以花費時間較長，而電子曝寫到阻劑中有可能會因在內部散射，造成散射效應，或者因線寬過窄因干涉效應及鄰近效應，引起曝光區域失真。

#### 4.1.4 熱蒸鍍機(Thermal evaporator)

本實驗使用熱蒸鍍來製作為微電極，利用真空環境下高電流通過鎢舟產生高熱來加熱靶材，使靶材的蒸發成氣體，氣體分子接觸到上方基板後凝結成薄膜，這其中無須經過化學反應，只有相變化稱為物理氣相沉積(PVD)，因蒸鍍過程中為了避免大氣與高溫鎢舟產生反應，因此需在高真空環境下，本實驗室的真空環境由前級機械幫浦以及後級擴散幫浦，

由於擴散幫浦的真空原理為加熱真空油，高溫則真空油的分子具有高速度的運動速度，因此擴散幫浦都會有一加熱器。透過擴散幫浦的底部加熱器，真空油被煮沸後隨著蒸氣壓往內部煙囪跑，到頂部後由噴嘴噴出，到幫浦內部會形成液態回流到底部，而為了使真空油容易凝結成液體，在儀器上方都會安裝水路冷卻，另一個值得提出的問題是真空油回流的問題，為了避免回流儀器都會附帶一個 baffle 組件置於擴散幫浦上方即可將油氣擋下，另外加裝 cold trap 可以避免當油氣吸附到 cold trap 內部時可以立即凝結下來，即可避免油分子到達內部。

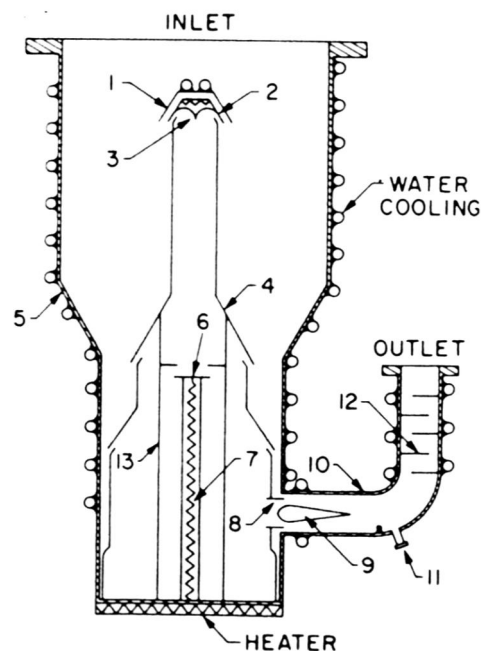


圖 4.2 擴散幫浦示意圖

## 4.1.5 低溫致冷器變溫系統

低溫致冷器為控制樣品溫度並量測電性的系統，基本工作原理為將整個系統外側放在低溫環境中，並在系統內側放置樣品與加熱器，藉由輻射的方式來達到熱平衡，其中樣品透過訊號線連接到外部電性量測系統。量測時低溫環境一般為液氮裝放在杜耳瓶內，而外部溫度控制器連接到內部加熱器進行控溫，首先透過渦輪幫浦抽外層至高真空，如此可避免系統外側透過直接傳導或對流的方式對內側降溫，造成加熱器無法對樣品提供足夠的熱能，而無法平衡溫度在控制的位置，內層由加熱器控制輸出功率來與外界冷源形成穩定動態平衡，內外層的溫度穩定情況下進行電性量測，一般由室溫 300K 量到 80K。

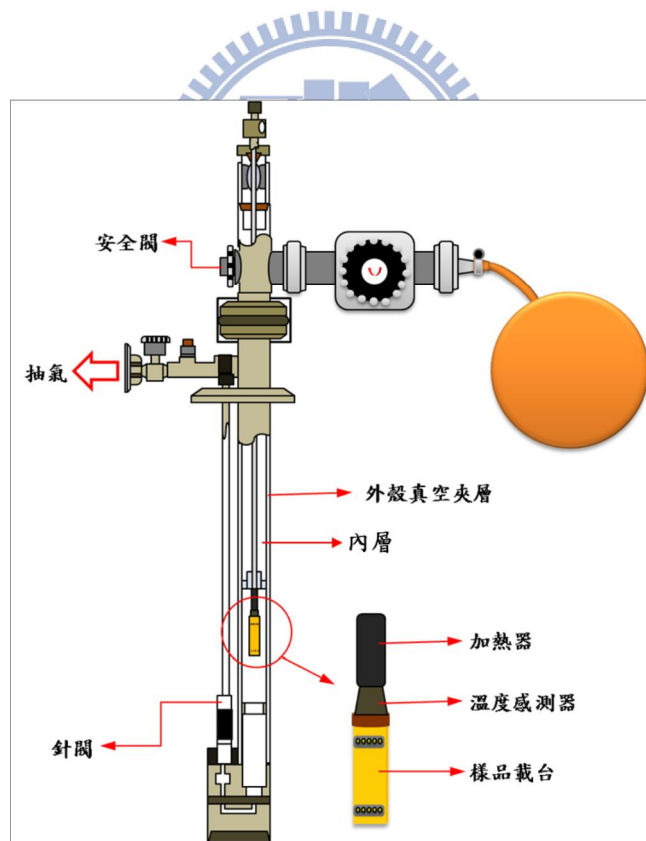


圖 4.3 低溫致冷器圖

## 4.2 奈米元件製備方法

### (a) 清洗基板(Cleaning)

首先先將預先經過黃光微影作成的大電極，放入燒杯中再依序加入丙酮 (acetone, ACE)、酒精(ethanol)、去離子水(de-ionized water)，利用超音波震洗機分別震洗 10 分鐘，此步驟利用超音波震盪功能震洗試片去除表面雜質，使用高壓氮氣槍吹乾，在光學顯微鏡(OM)下觀察無汙染即可。

### (b) 滴流化鉛奈米線溶液

將震好的硫化鉛溶液，使用透明玻璃滴管，滴在試片表面上，使用 OM 觀察奈米線是否落在黃光微影工作區上。

### (c) 熱退火(Anneal 500°C for 1hr)

此步驟為了提高奈米線的導電性質，利用高溫爐以及真空系統作為高溫退火設備。進行此步驟的前置動作為清洗石英管以及石英管壁，依序加入丙酮、酒精、去離子水在超音波機上震盪十分鐘，之後用無塵紙將壁內擦拭乾淨，並用氮氣吹乾，緊接著將試片放入石英管中，連接真空系統，先使用機械幫浦抽氣粗抽至低真空( $3 \times 10^{-2}$  torr)，再利用渦輪幫浦抽至高真空( $3 \times 10^{-5}$  torr)的環境下，透過前置面板依序參數是升溫速率( $10^\circ\text{C}/\text{min}$ )、設定溫度( $500^\circ\text{C}$ )、以及停滯時間(1hr)、以及降溫速率( $10^\circ\text{C}/\text{min}$ )確認無誤即可運轉。

### (d) SEM 定位

由於試片未來要進行電子束微影，因此必須知道樣品落於基板上的相對位置，這時必須使用電子顯微鏡先將其表面形貌以及相對於定位點的位置定位

### (e) 製作電腦 CAD 檔，也就記錄定位點與樣品位置的定位檔

### (f) 光阻塗佈(PMMA spin coating)

此步驟為電子束微影的前置步驟，實驗上使用 Microchem 公司的正光阻劑 PMMA-950A5，先將試片置於旋轉塗佈機上(spin-coater)，滴上光阻後分兩階段進行塗佈，第一階段為緩慢加速到 1500rpm 之後持續定速旋轉 15 秒，第二階段

再進階加速到 5500rpm 持續 35 秒，即可完成厚度均勻 350nm 的光阻層，之後將塗佈好的試片放在加熱器上軟烤(soft bake)180°C 持續一分鐘，此步驟主要目的為使光阻內的溶劑蒸發，迫使光阻層硬化，

#### (g) 電阻束微影(e-beam lithography)

將試片放入 SEM 後，利用 designCad 軟體即可將欲寫電極的圖形轉成可由 SEM 控制器(blank)接受的格式(.rf6)

在進行電子束微影時，須考慮以下曝寫參數

1. 微影時間 :在同一圖形中，若微影時間越久，則必須保持電子束的位置不隨長時間飄移，而影響曝寫圖形。
2. 總劑量(dose):即電子束曝寫的總量，與光阻以及厚度有關係。
3. 電子束電流值(Current):電流值決定光阻一定值間內受到多少電子轟擊，間接影響高能量導致光阻溫度升高，使光阻的感度受影響。
4. 光阻類型:其中光阻的厚度、種類影響曝寫的情形，其種類依對曝光性質不同有兩種類型。

正光阻:當受電子束曝光的區域會因顯影液而消失留下未曝光區域，原因為電子使阻劑分子鍵斷裂而溶於顯影液中。

負光阻:與正光阻相反，曝光的區域最後會留下，未曝光的部分因無電子產生連結，而被顯影液帶走。值得注意的是由於負光阻是藉由曝光產生鍵結分子，而顯影液會進入鍵結分子內使阻劑體積增加，使整體圖案失真，不適用於 3  $\mu$  m 以下製程，優點在於抗蝕性及安定性大於正光阻。

5. 顯影作用時間：透過顯影劑與光阻進行化學反應，顯影時間過長造成過顯易使線寬間距相連造成短路。
6. 顯影劑濃度：濃度的比例將直接影響顯影液與光阻交互作用的時間，本實驗主要的顯影劑為甲基異丁基酮 (m e t h y l i s o b u t y l k e t

one, MIBK), 與異丙醇 (isopropyl alcohol, IPA), 依一定比例混合可得到不同的解析度。

#### (h) 顯影(development)

將試片由 SEM 腔體拿出後，將試片以及顯影劑倒入燒杯中，其中以甲基異丁基酮(methyl isobutyl ketone, MIBK)，以及異丙醇(isopropyl alcohol, IPA)以 3 比 1 混合。將試片放入顯影液中約 7 秒，結束後以異丙醇(IPA)沖洗試片表面，再以高壓氮氣槍吹乾表面殘液

#### (i) 熱蒸鍍(thermal evaporation)

首先要先將靶材(鈦線、金錠)以及鎢舟，依序用丙酮、酒精、去離子水放進超音波震盪機裡分別震洗十分鐘，再以高壓氮氣槍吹乾。緊接著將欲蒸鍍試片放在樣品載台上(sample holder)上，將試片面向蒸鍍源，並將檔板預先轉遮住試片，將上述洗的鎢舟依照位置固定於銅座上，再將靶材放入鎢舟完成蒸鍍準備動作。與其他真空系統相同使用機械幫浦粗抽，再由擴散幫浦接著將腔體抽到高真空，再慢慢加大電流，若蒸鍍兩種靶材如鈦、金，預先蒸鍍鈦可使金的附著更好，待鈦的鍍率穩定後，極可開啟檔板。鍍金的步驟與鈦相同。本實驗製程一般為鈦 20nm、金 100nm。

#### (j) 舉離(lift off)

將剛蒸鍍好的試片由腔體取下來後，浸泡在丙酮四小時，由於丙酮會溶解掉光阻，因此沒有在基板上附著的被鍍物薄膜會脫落，取出時以丙酮連續沖洗試片，在以高壓氮氣槍吹乾，以光學顯微鏡確定無被鍍金屬殘留即可。

#### (k) 快速熱退火

經由舉離後的試片，如同前置熱退火步驟再放入熱退火系統中，此熱退火步驟為加強金屬電極與 PbS 奈米線之間可以更緊密接觸，以減少接點電阻。

#### (l) 點銀膠(silver paste)

將試片置於陶瓷基板上，並在邊緣塗上一層薄 Ge-vanish，並使用銅線(高純度達 99.99%)黏貼於量測電極上，另一側繞於變溫系統的接腳上。





# 第五章 結果與討論

## 5-1.1 硫化鉛奈米線的表面形貌

本實驗利用奈米線作為場效電晶體的本體並在基板加偏壓而形成場效電晶體。電晶體本體為硫化鉛奈米線，而在奈米線兩側汲極、源極端皆使用金電極覆蓋而閘極則為矽基板，基板內部有厚 300 nm 的二氧化矽作為場效電晶體中的氧化層，如圖 5.1。硫化鉛奈米線線徑範圍為 20~70 nm，長度為數微米不等的奈米線聚集而形成的奈米線，如圖 5.2。實際上在電子顯微鏡觀察下奈米線的表面形貌如圖 5.3、5.4。

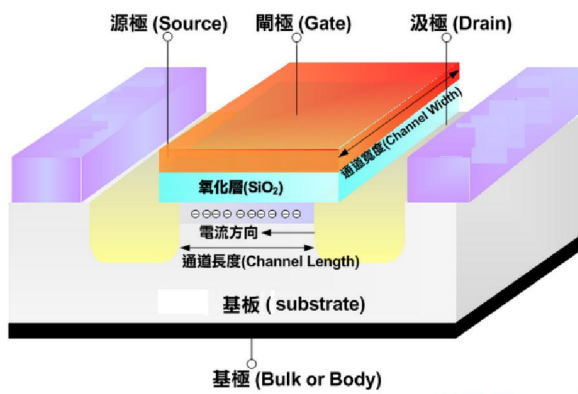


圖 5.1 場效電晶體元件示意圖

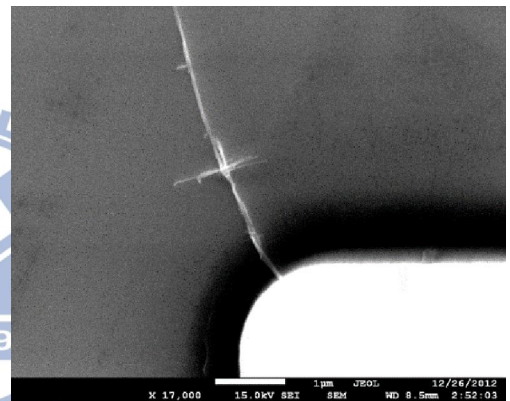


圖 5.2 硫化鉛奈米線 SEM 影像

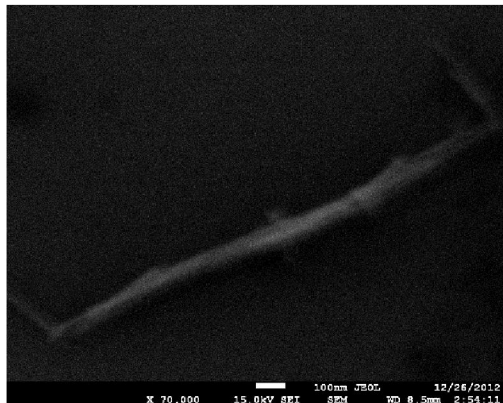


圖 5.3 硫化鉛奈米線 SEM 影像

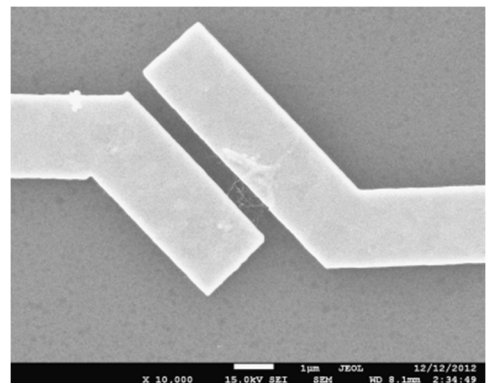


圖 5.4 硫化鉛奈米線束元件 SEM

當製作完成場效電晶體元件時，樣品由於受到接點電阻影響，需以熱退火 400 度持續 10 分鐘以上，才可使量測上接觸電阻降低。在進行電性量測時必須先考慮電表內部的內建阻抗來決定量測時的精確度，本實驗內建阻抗為 $10^{11}\Omega$ 。而實際上進行低溫量測時，由於樣品電阻值會隨著溫度下降而上升，因此僅有少部分樣品在低溫 77k 下是可以確保量測的電流值是可信的。

## 5-1.2 硫化鉛奈米線熱離子放射分析

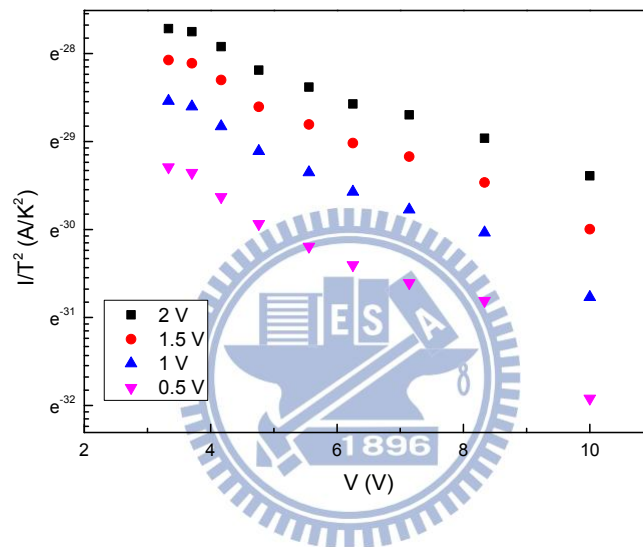


圖 5.5 熱離子放射關係圖

為了確保接觸電阻的傳輸機制，我們透過熱游離分析來說明，在不同的偏壓下，以電流除以溫度的平方為 Y 軸對溫度倒數乘以一千作圖，可以發現同電壓下，電流除以溫度的平方對電壓為一斜直線。因此我們可以確定此為一蕭特基接觸。另外從電流除以溫度的平方為 Y 軸對溫度倒數圖，圖 5.5。

$$m = -\frac{e\phi_{BE}}{k}$$

圖 5.5 中斜率可以換算出蕭特基位障大小，透過不同電壓下斜率的變化，可以推算出蕭特基位障隨不同電壓下變化的關係，如圖 5.6。

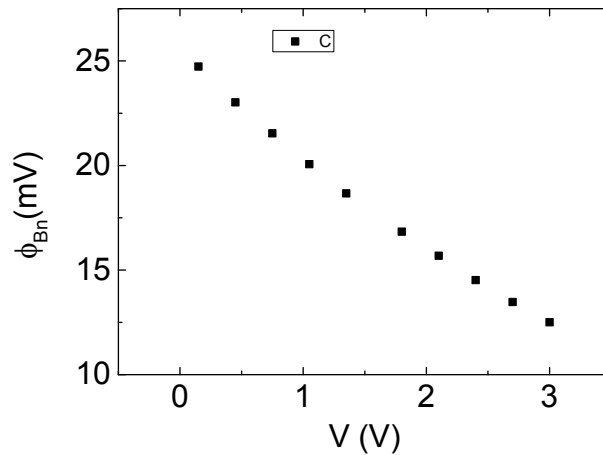


圖 5.6 蕭特基位障對電壓關係圖

由蕭特基位障與外加偏壓的關係可以得知，當外加電場越大時，半導體內部的蕭特基位障會越小，符合正向偏壓時，半導體看金屬之位障減少，空乏區減少。而根據熱離子發射理論，有一理想因子  $n$  (ideality factor)， $n$  會根據電子傳輸方式的不同而介於 1~2 之間，而實驗結果表示絕大部分樣品理想因子皆接近 1，如表 5.1。理想因子中  $n=1$  表電子傳輸是藉由擴散方式傳導， $n=2$  則是以電子電洞對複合方式傳導。熱游離發射表示蕭特基位障與電流關係式，表 5.1 為硫化鉛奈米線斜率以及其理想因子參數。

$$J \equiv A^{**} T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_{BE}}{kT}\right) \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{qV}{kT}\right)\right]$$

#	Slope	n
1	53.61	1.03
3	50.02	1.10
5	49.53	1.11
6	51.97	1.06
7	52.03	1.06
8	51.79	1.06

表 5.1 硫化鉛奈米線理想因子的值皆靠近 1，因此可看出硫化鉛奈米線元件多數皆為 n 接近 1 的擴散方式傳導。

### 5-1.3 硫化鉛奈米線-電流電壓特性曲線

在實驗中，可以藉由各溫度下的電流電壓曲線看出在低溫下電性傳輸的變化，以下個元件可看出在室溫也就是高溫環境中，電流的傳輸特性是線性的而漸漸到低溫環境下，除了電壓皆近零附近的電阻的提高以外，在較大偏壓的地方可以發現電流對電壓關係漸轉為非線性，如圖 5.7。

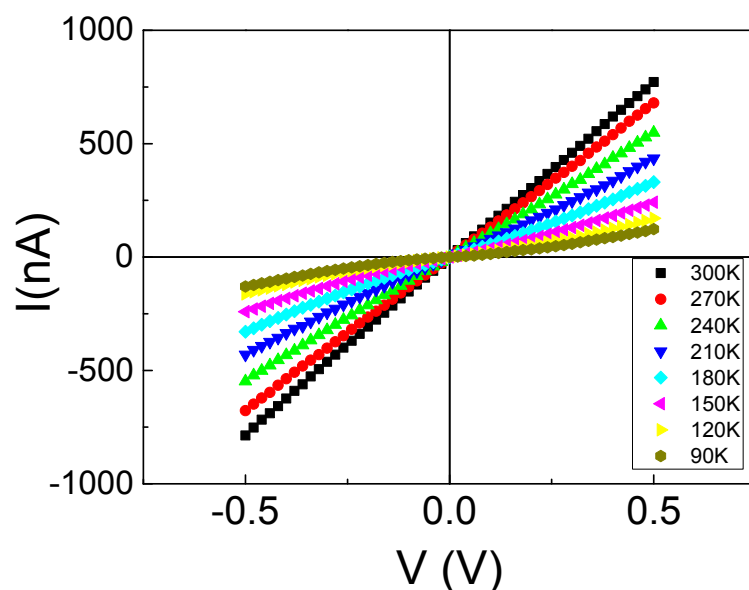


圖 5.7 不同溫度下 I-V 關係圖

### 5-1.4 硫化鉛奈米線-電阻對溫度變化

由於我們使用液氮作為低溫冷源進行，因此量測過程從室溫下 300K 間隔 10K 為一區間，進行送電壓量電流方式進行量測，並且在電壓接近零附近取斜率得到溫度對電阻的關係，如圖 5.8。

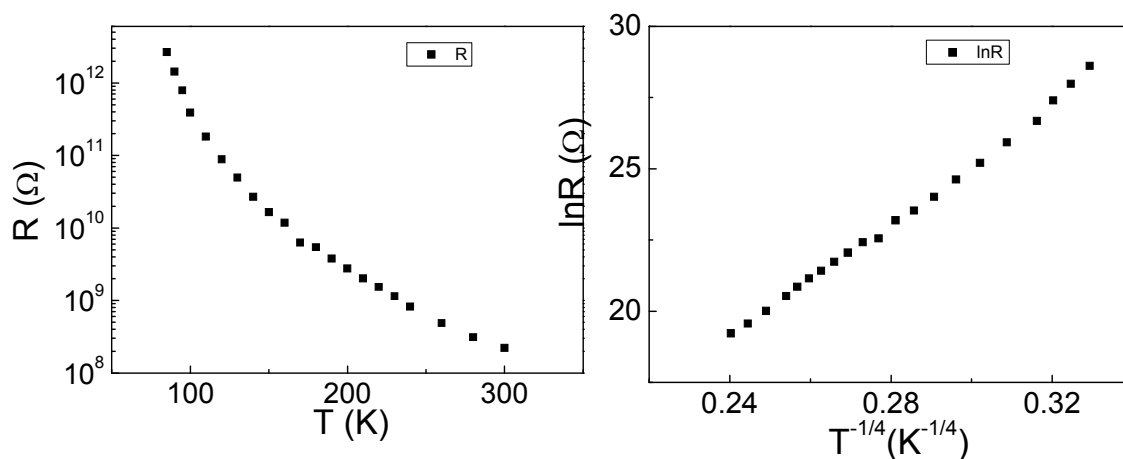


圖 5.8 不同溫度下零偏壓附近電阻關係圖

經由分析可得一結論電阻與溫度的四次方倒數成正比，如圖 5.9，因此判斷為三維變程跳越傳輸，而下圖表示經過不同批樣品分別量測其變溫下阻值的分佈圖，

可以確定其趨勢在電阻對溫度四次方倒數皆為相同為一直線，而在對溫度倒數部分，只有高溫區為線性的趨勢。

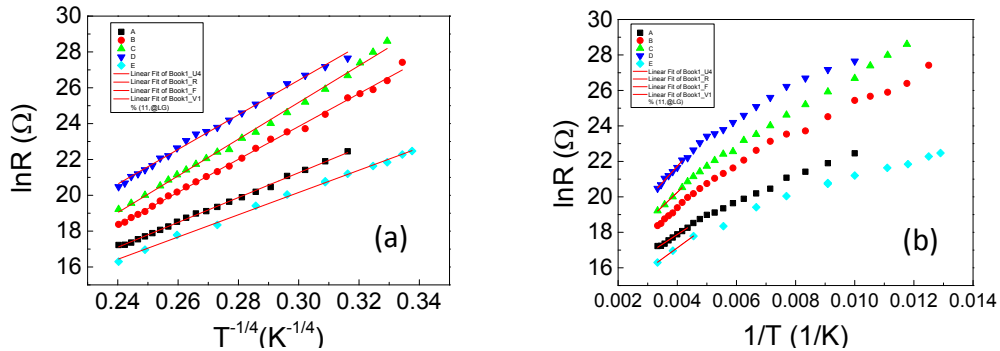


圖 5.9 重複試驗樣品 R-T 關係圖(a)三維變程跳躍分析(b)熱活化分析

因此分析上考慮電子傳導機率可由以上兩種傳導機制組合，而整體電子傳輸機率為三維變程跳躍機率加上熱活化傳輸機制機率相加如下式

$$P_{total} = P_{thermal} + P_{3D-VRH}$$

而  $P \propto \sigma$ ，也就是電子傳輸機率與電流成正比，因此可將其電導相加

$$G_{total} = G_{thermal} + G_{3D-VRH}$$

其中  $G_{thermal}$  為熱活化傳輸電導、 $G_{3D-VRH}$  為三維變程跳躍傳輸電導

電導為電阻倒數，經過擬合後如下圖

將電導相加後發現高溫區由熱活化能主導，而低溫區由三維變程跳躍主導，如圖 5.10，將三維變程跳躍部份的特徵溫度求出，如表 5.2。

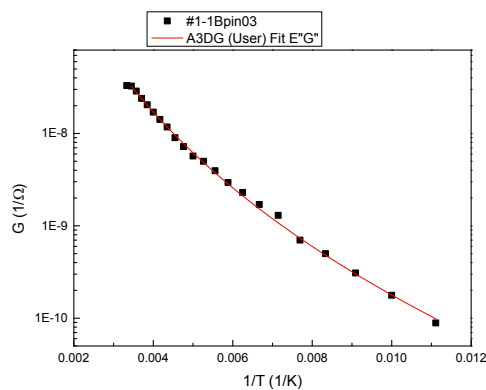


圖 5.10 三維變程跳躍(3D VRH) 電導對溫度倒數擬合圖

Sample	Slope	$T_0$ (K)	$\xi$ (nm)
A	69.65	2.35E+07	0.75
B	91.76	7.09E+07	0.57
C	102.50	1.10E+08	1.83
D	109.44	1.43E+08	1.85
E	62.16	1.49E+07	0.59

表 5.2 硫化鉛奈米線特徵溫度以及局域長度

### 5-1.5 變溫下閘極偏壓對電流關係圖

於室溫下量測以及變溫環境下所量測的電流-電壓關係圖中的數據可確定，硫化鉛奈米線屬於非金屬性的電性傳輸，而從閘極偏壓對電流的量測的數據可以進一步了解載子遷移率以及載子濃度變化，在給定偏壓於源極對汲極端同時並在底部加上不同偏壓形成的電流變化我們可以視為一場效電晶體的工作行為。從實驗上量測，如圖 5.11， $I_{ds}$ - $V_g$  圖形的斜率可以換算成載子的移動率，而閘極偏壓由+50 伏特緩慢降電壓至-50 伏特。圖中可看出硫化鉛奈米線的為一雙載子傳輸的半導體，也就是由電子以及電洞共同扮演傳遞電流的功能，而從變溫環境下可看出當溫度在接近室溫(295K)時量測中幾乎只看的出左側 P 型半導體的效應，而隨著溫度越來越低，在圖中右側的斜率越來越高，代表其 N 型半導體的效果較強，在低溫下其雙極性(ambipolar)的行為越來越明顯。而對左側圖形的斜率可分析出電洞裡的遷移率，相對右側斜率可分析出電子遷移率。

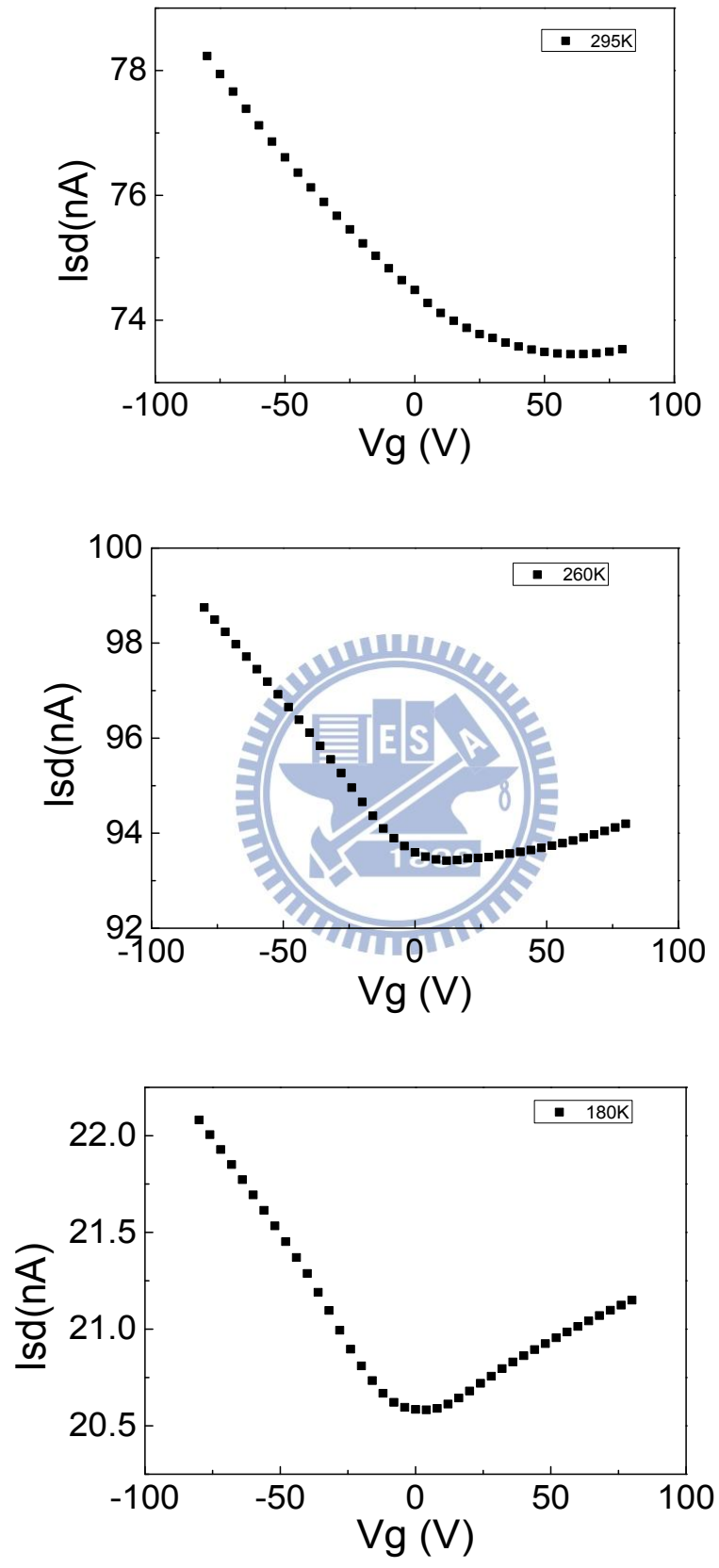


圖 5.11 不同溫度下閘極偏壓對電流關係圖



## 5-1.6 硫化鉛奈米線 載子遷移率

關於量測 mobility 方法本實驗採用場效電晶體測量法(Field Effect Transistor method)，優點為 FET 結構簡單,製成容易,成本低。

本節藉由上一小節內容，進一步分析其電子與電洞隨溫度變化對遷移率的個別影響。由熱活化能理論可以推論當溫度越高時，有越多載子被激發出來，因此移動率隨溫度變高而增多。其中  $L$  為電極間距、 $W$  為電極接觸的寬度、 $V_{ds}$  為源極對汲極電壓、 $C_{OX}$  為氧化層厚度、 $I_{DS}$  為汲極電流、 $V_g$  為閘極電壓。而基板的氧化層二氧化矽的厚度為接為 300nm。而電子移動率的求法，即將為  $V_{ds}$ - $I_{DS}$  斜率帶入以下公式，左側斜率代表電洞、右側代表電子。由移動率對溫度的關係圖可以解釋當溫度越高移動率越大，而隨著溫度上升，晶格中原子之振動將更明顯，晶格體積會隨之膨脹，導致漂移載子碰撞晶格情形更嚴重，於是漂移速度下降，如圖 5.12。

$$\mu = \frac{L}{WC_{OX}V_{ds}} \frac{\Delta I_{DS}}{\Delta V_g}$$

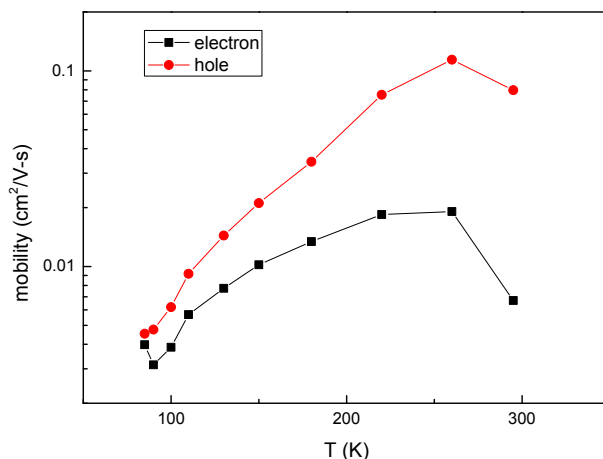


圖 5.12 不同溫度下載子移動率關係圖

溫度增加，載子移動率增加 (Temperature  $\uparrow$  , conductivity  $\sigma \uparrow$  , Mobility  $\uparrow$ )

## 5-1.7 硫化鉛奈米線載子濃度

藉由從直流偏壓可以測得電阻，透過電子顯微鏡可以知道系統的幾何參數包含奈米線長、半徑等，根據電阻率公式  $R = \rho \frac{L}{A}$ ， $R$  為電阻值、 $L$  電極間距、 $A$  為截面積、 $\rho$  為電阻率，可以求得奈米線本質的電阻率以及電導率。而透過電阻率，電子電洞移動率可以求得載子濃度，再將載子濃度對溫度作圖如圖 5.13。

$$\sigma = qn(\mu_n + \mu_p)$$

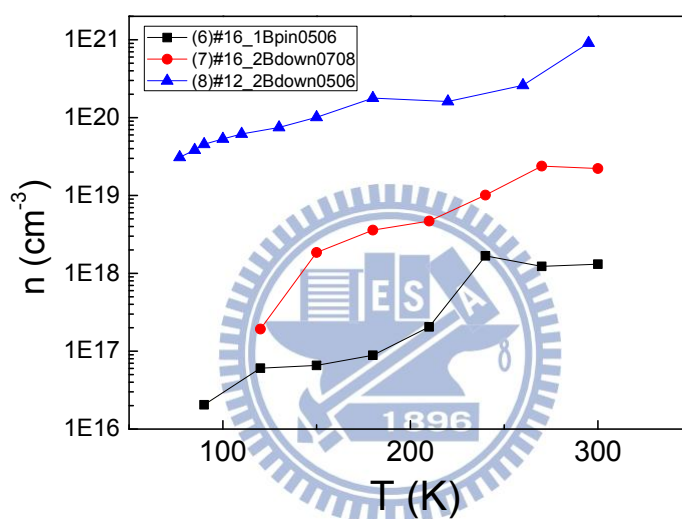


圖 5.13 不同溫度下載子濃度關係圖

## 5-1.8 硫化鉛奈米線熱活化能與電阻率關係

分析完變溫曲線後將熱活化能與電阻率後可以整理出，熱活化能與電阻率成一線性關係，如圖 5.14，推測不同奈米線中根據其缺陷程度對應到電阻率大小，而缺陷造成晶格散射程度影響熱活化能的大小。

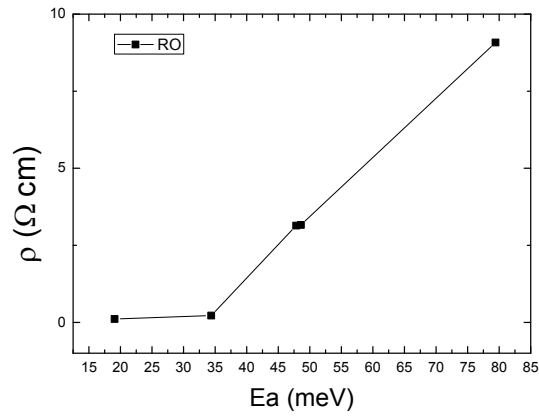


圖 5.14 電阻率對熱活化能關係圖

### 5-1.9 熱退火對小間距電極的影響

本節將討論，透過介電泳硫化鉛奈米線後，使用熱退火將造成的影響。在製作樣品之前，先製作一對窄電極，再滴上樣品作介電泳。製作電極時為測試是否有因漏電導致量測錯誤，會先量測電阻值如圖 5.15，電阻值在未上樣品以前達到 100GΩ 以上，之後再使用介電泳將樣品吸附上電極間。

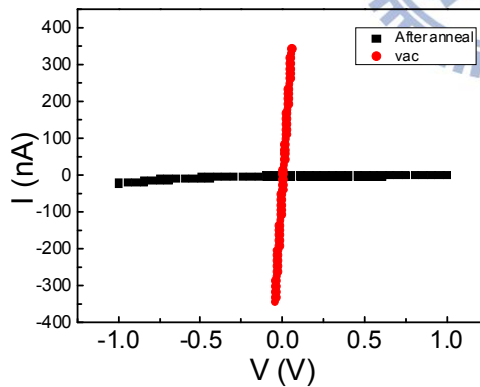


圖 5.15 退火前後阻值變化圖

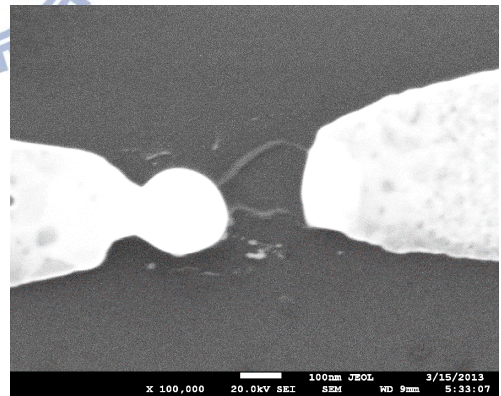


圖 5.16 介電泳樣品示意圖

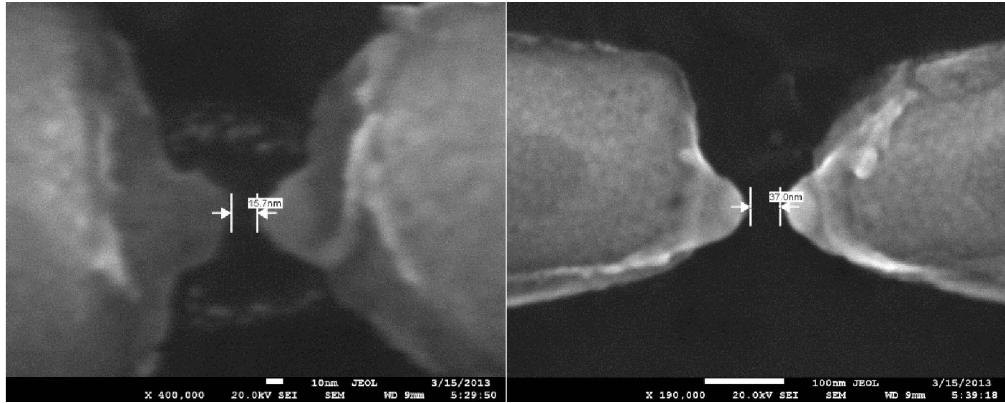


圖 5.17 間距為 15.7nm 的介電泳電極與間距為 37nm 的介電泳電極

下圖表示因介電泳後，因蕭特基接觸形成非線性電流曲線。

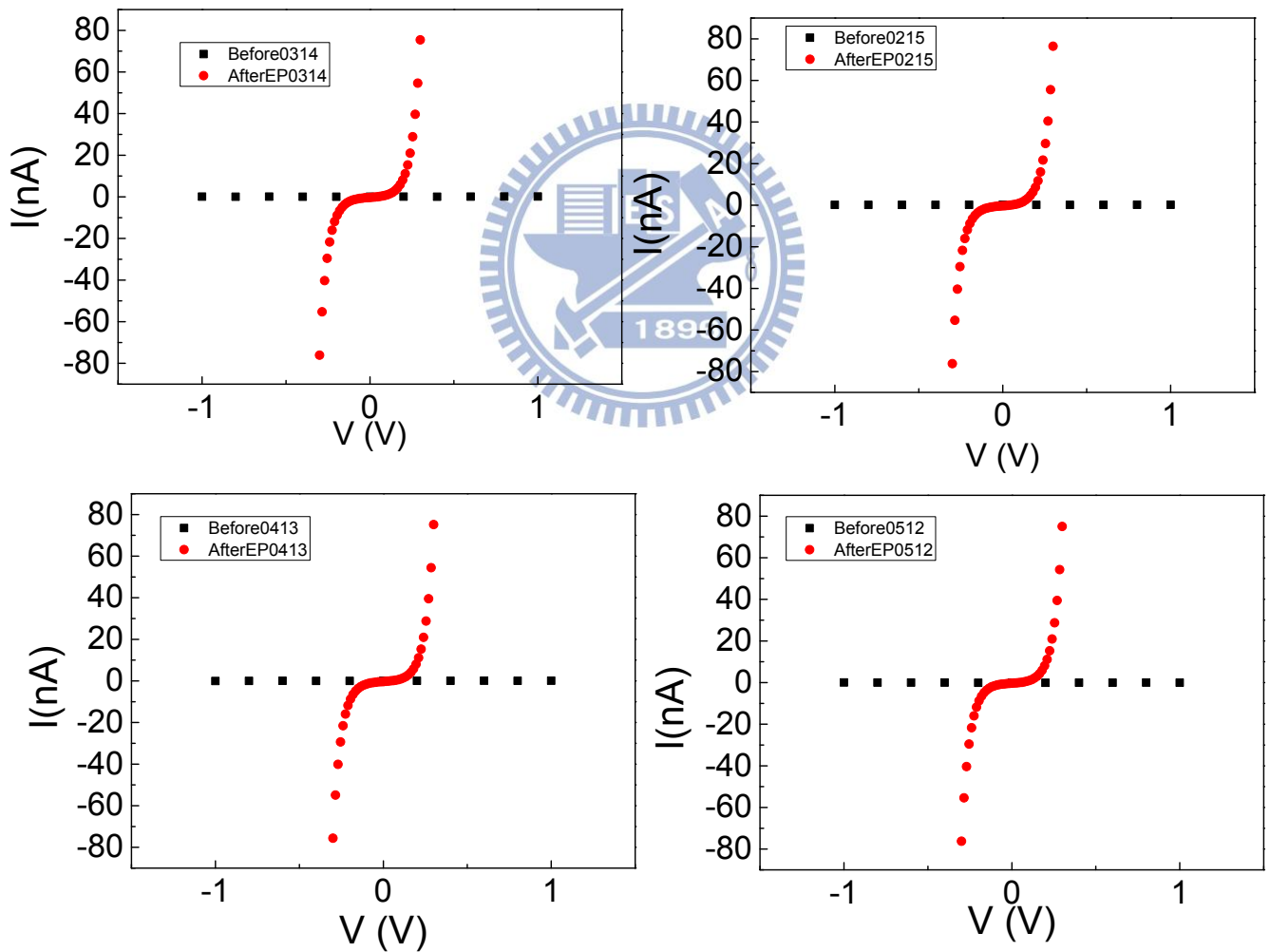


圖 5.18 介電泳後電壓電流關係圖

## 5-2.1 C60 表面樣貌

C60 在甲苯溶液下將呈現紫色，透過介電泳或滴管將其放置在 200nm 以下的空電極中。如圖 5.19、5.20。

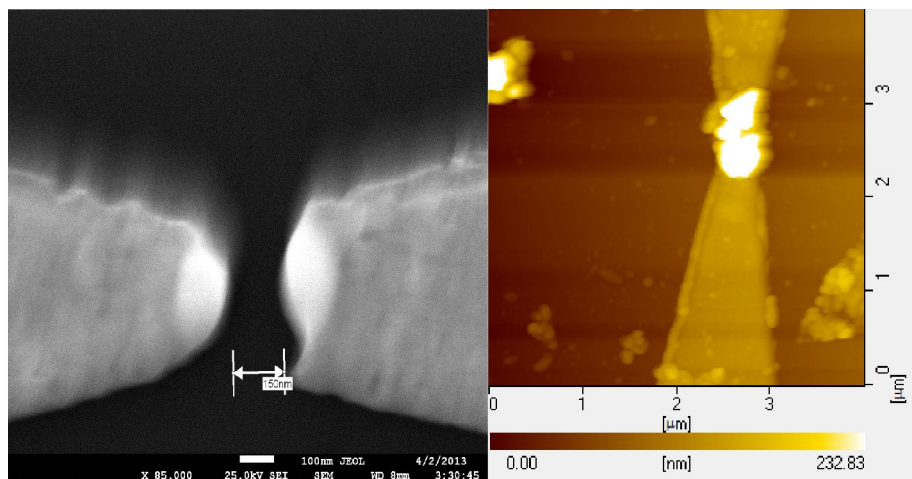


圖 5.19 空電極 SEM 圖

圖 5.20 樣品放置後碳 60 AFM 圖

從 AFM 分析可知 C60 堆疊在電極上，並且其中有許多塊狀結構。如圖中 C60 高度約為 200nm。如圖 5.21。

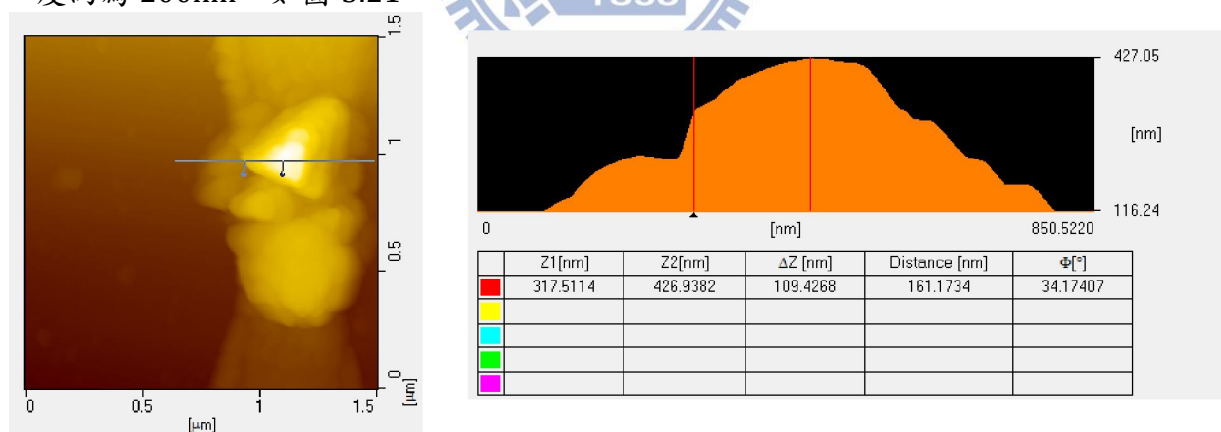


圖 5.21 C60 AFM 地貌

## 5-2.2 C60 變溫下電壓電流特性曲線分析

我們在 C60 電極兩端送 0.05V 電壓到 -0.05V，並在各溫度下量測每電壓對應的電流並作圖，藉由各溫度下的電流電壓曲線看出在低溫下電性傳輸的變化，以下個元件可看出在室溫也就是高溫環境中，電流的傳輸特性始終是線性不論是高溫還是低溫環境下，並在零偏壓地方阻值隨著溫度下降而提高，如圖 5.22。

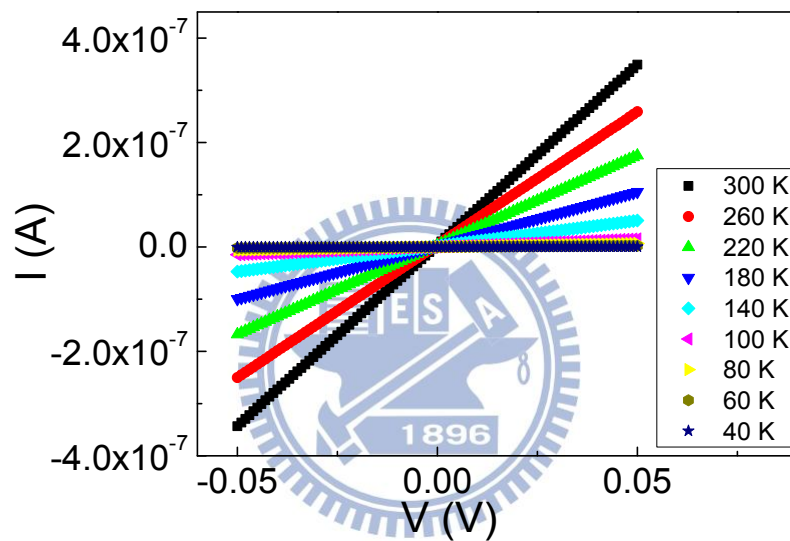


圖 5.22 變溫環境下電壓電流關係圖

從圖 5.23 可以得知隨著溫度由 300K 降到 77K 的過程中，每 5K 量測一點，電阻值從五次方歐姆穩定上升至八次方歐姆，此為半導體特性，透過蒙地卡羅的分析可以得知 C60 遵守三維變程跳躍傳輸，如圖 5.24。且其中特徵溫度彼此相當接近，數量級皆為六次方左右。

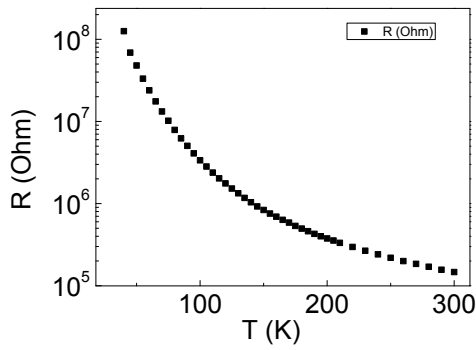


圖 5.23 變溫環境下電阻值變化關係圖

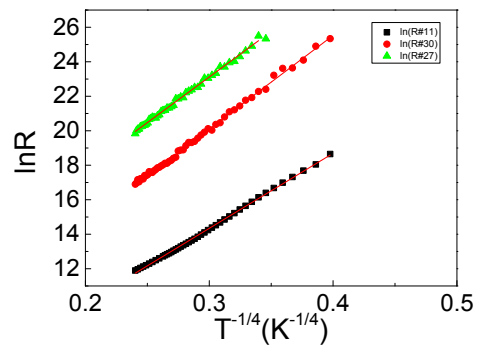


圖 5.24 三維變程跳躍關係圖

### C60 $T_0$ 特徵溫度分析

其中  $T_0$  為一物質的特徵常數，如表 5.3，不隨溫度而改變，在這裡採用三維變程跳躍傳輸，其模型描述為  $\rho(T) = \rho_0 \exp(T_0/T)^{1/p}$ ， $P=d+1$ ， $d$  為電性傳輸的維度， $T_0$  會受到  $p$  的影響，而三維傳輸中  $p=3$  代入。

Sample	Slope	$T_0$ (K)
R27	52.89	7.83E+06
R30	54.19	8.62E+06
R11	43.51	3.58E+06

表 5.3 三維變程跳躍 特徵溫度關係圖

### 5-2.3 C60 熱游離分析

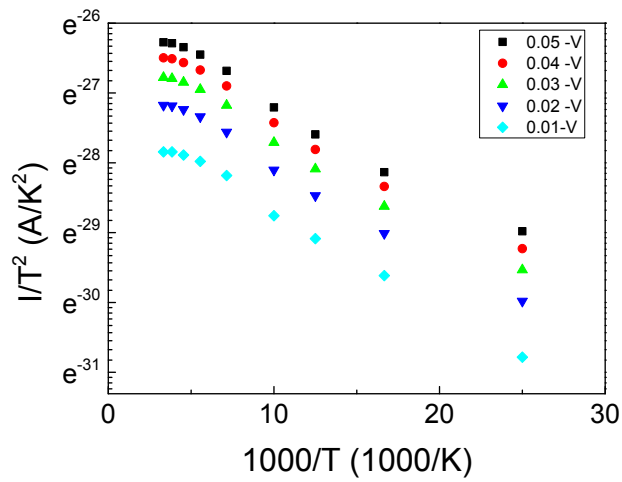


圖 5.25 C60 熱游離關係圖

由不同溫度下，電流對電壓關係圖可以透過以熱游離方式分析，以電流除以溫度的平方為 Y 軸對溫度倒數乘以一千作圖，如圖 5.25，可以發現同電壓下，電流除以溫度的平方對電壓為一斜直線。因此我們可以確定此為一蕭特基接觸。另外從電流除以溫度的平方為 Y 軸對溫度倒數圖，圖中斜率可以換算出蕭特基位障大小，透過不同電壓下斜率的變化，可以推算出蕭特基位障隨不同電壓下變化的關係。



## C60-蕭特基位障

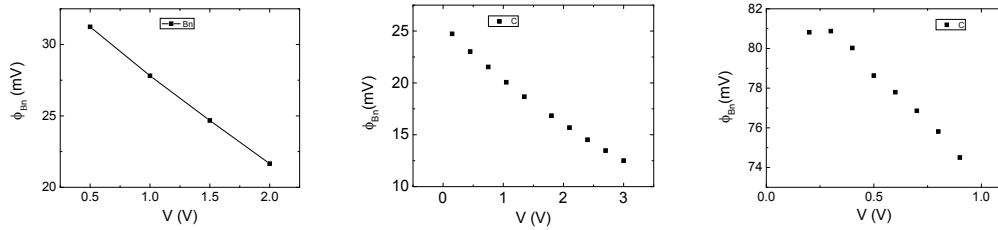


圖 5.26 C60 蕭特基位障對電壓關係圖

圖 5.26 為表示 C60 內部蕭特基位障對電壓作圖，表示隨著電壓增加，蕭特基位障越來小，並且在 1V~3V 的範圍內皆有一致性。推測原因為外加偏壓使空乏區長度縮小，進而使蕭特基位障變小。而蕭特基位障可適用於蕭特基二極體，在蕭特基能障二極體整流的兩種情形，電流在順向流動時較為容易，而反向電流相對較小，順向電流透過多數載子從半導體流向金屬時所產生，蕭特基位障二極體有兩種特性，沒有少數載子的注入也沒有儲存延遲時間，即使大電流時會有少數載子注入的發生，它們還是多數載子元件，因此其切換速度和高頻的特性都比 p-n 接面要來的好。早期的半導體技術，製作整流接面的方法是把電線直接壓到半導體上，現今的半導體技術，是在半導體表面製作金屬薄面，並由微影形成接觸，蕭特基能障半導體相當適合積體電路，因為其微影的步驟比 p-n 接面製作要少的多。

## 第六章 結論

### 硫化鉛奈米線

硫化鉛奈米線的電性傳輸，我們對元件進行變溫量測，發現溫度變化範圍內，電阻隨著溫度下降而上升，即有負溫度係數( $dR/dT < 0$ )，因此呈現半導體特性。透過熱活化能傳輸與 Mott 變程跳躍理論這兩種模型並聯來分析，高溫區由熱活化能主導，低溫區由於環境熱能下降，主要傳輸機制由變程跳躍主導，再以蒙地卡羅方式擬合最接近的曲線。並且在低溫區閘極會隨溫度下降而雙載子行為越來明顯。其中變程跳躍  $R \propto \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{d+1}}$  ( $d$  為系統維度)，此元件的晶體結構導電特性可視為一無序系統下，載子在局域態間透過聲子激發作用達到傳輸的功能。而透過熱游離分析可知，樣品因蕭特基接觸造成蕭特基位障，將隨著偏壓增加而位障降低。

### C60 顆粒



C60 顆粒的電性傳輸，透過熱退火使電阻值下降可使我們進一步分析元件傳輸機制，經由在低溫分析下主要以三維變程跳躍方式傳輸，推測是 C60 顆粒與顆粒之間的自組裝使晶體的導電性越好，而元件顆粒自組裝產生無序系統，因此滿足變程跳躍，而其中因樣品的大小相對為巨觀傳導，因此為三維變程跳躍。