

國立交通大學

物理研究所

碩士論文



摻錫氧化銦超薄膜之低頻雜訊研究

1/f noise in micrometer-sized ITO ultrathin films

研究生：許惟明

指導教授：林志忠 教授

中華民國一百零二年七月

摻錫氧化銦超薄膜之低頻雜訊研究

1/f noise in micrometer-sized ITO ultrathin films

研究生：許惟明

Student：Wei-Ming Hsu

指導教授：林志忠

Advisor：Juhn-Jong Lin

國立交通大學



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

June 2013

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零二年七月

摻錫氧化銦超薄膜之低頻雜訊研究

學生:許惟明

指導教授:林志忠

國立交通大學物理研究所碩士班

摘要

透明導電薄膜如今被廣泛的運用在生活之中，其中 ITO 薄膜就是一種常見的材
料，它的高透光率以及高導電性的性質，讓我們常見到的電腦螢幕、手機面板、太陽
能電池等等產品，都可以看到這種材料的存在。

低頻雜訊是自然界中普遍存在的一種現象，它的特徵就是此種訊號大小與頻率呈
現接近反比關係，而另外雜訊強度也會與樣品本身的幾何體積成反比關係。隨著科技
的進步，現今的科技產品尺度必須越做越小，包含螢幕這類型的產品也是一樣的。螢
幕這類型的產品顯示畫素是由單位面積可以放入多少數目的液晶來決定的，畫素越高
的產品代表影像的表現可以越細緻，這在現今的消費級電子產品中是相當受到重視
的。然而螢幕畫素的增加也代表著單個一液晶尺度的縮小，這進而會造成低頻雜訊的
影響隨之增大。

本論文主要測量低頻雜訊隨著退火溫度的變化，另外還有隨著溫度的變化，希望
可以藉此了解低頻雜訊的變化趨勢，另外還有 ITO 薄膜之中低頻雜訊的產生原因。本
論文之中主要是以 ITO 薄膜之中的載子流動性變化來做解釋。

1/f noise in micrometer-sized ITO ultrathin films

Student: Wei-Ming Hsu

Advisors: Prof. Juhn-Jong Lin

Institute of Physics

National Chiao Tung University

ABSTRACT

Transparent conductive film is being widely used in our life, ITO film is a common material. Many technology products like computer screens, mobile phone panels, solar cells, etc. exploit its high transparency and high conductivity.

Low-frequency noise is a common phenomenon in nature. Its signal magnitude inversely with noise frequency and film size. With the progress of era and people strict request. High-tech product are made smaller and smaller, the same to these high conductivity films. More pixels in unit area, more screen detail can be show. Consumer electronics consider this as an important objective. As the film size become smaller and smaller, low-frequency noise become obvious. Low-frequency noise is an important question in the future.

We discuss low- frequency noise as the annealing temperature and measure temperature changes. We try to explain carriers' transmission characteristic in ITO films by mobility fluctuation.

致 謝

在此我一定要先感謝林志忠老師，老師讓我能有這個機會接觸學習到各種儀器，以及固態物理這個領域的知識。同時提供了一個很好的實驗環境，讓我可以完成兩年的學業。老師對於實驗的堅持以及要求，也讓我打從心裡敬佩。

感謝葉勝玄學長，幫助我解決了很多困難，也提點了很多實驗技巧，當我遇到問題時，總是放下手邊工作幫助我。感謝林永翰、邱紹斌學長，謝謝他們教導我許多實驗技巧，在我實驗遇到問題時提供了許多意見。

感謝李瑞康、汪瑞泰和賴佑仁學長，對於我的實驗提供過去的經驗，替我省下了不少的時間，並且幫助我解決理論以及其他的問題。感謝黃宗熙、徐維哲學長，在我初進實驗室時，帶領我了解一切相關的基本知識，讓我能很快的進入狀況。

感謝藍英庭、黃廉育和姜智軒同學，這兩年來互相的支援、扶持。在實驗遇到困難時能夠提供其他不同的看法。感謝張文耀、賴文隆、林久芸和塗順財學弟妹，能夠分擔實驗室的各種雜務，讓我能夠致力實驗上的發展。

最後感謝我的爸爸、媽媽和弟弟，能夠分擔我的壓力，以及他們不間斷的支持，才有現在的我，讓我能完成從小到大十幾年的學業。

目 錄

中文摘要	I
英文摘要	II
致謝	III
目錄	IV
表目錄	VI
圖目錄	VII
一、	緒論.....	1
二、	基本理論.....	4
2-1	1/f noise.....	4
2-2	載子擾動模型(Carrier-density fluctuation model).....	4
2-3	遷移率漲落模型(Mobility fluctuation model).....	6
三、	樣品製作與低溫雜訊測量方法.....	10
3-1	樣品製作.....	10
3-2	低溫量測.....	13
3-3	雜訊量測.....	15
3-4	儀器調校.....	18
3-4-1	Lock-in amplifier 輸出頻率.....	18
3-4-2	電阻橋平衡(balance)	18
3-4-3	Ohm 定律.....	19
3-3-4	AC 測量以及 DC 測量的差異 22	
四、	實驗結果與數據分析.....	24
4-1	電阻隨溫度以及隨時間變化關係.....	24
4-1-1	電阻隨溫度的變化.....	26
4-1-2	電阻隨時間的變化.....	28
4-2	power spectrum density	31

4-3	結果分析.....	43
4-3-1	S_V 以及頻率(f)分析.....	43
4-3-2	樣品載子數估計.....	43
4-3-3	γ 值得計算以及評估.....	44
4-4	1/f noise 與溫度的關係以及熱活化能(Thermal activity energy)	50
4-4-1	1/f noise 強度對溫度的變化.....	50
4-4-2	熱活化能(Thermal activity energy)	52
五、	結論.....	54
參考文獻	55

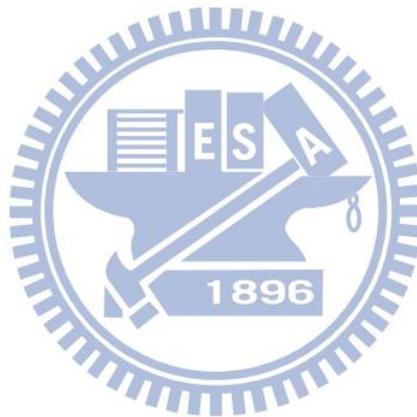


表 目 錄

表 4-1	ITO 薄膜樣品的基本資訊.....	25
表 4-2	各樣品的 A.....	43
表 4-3	各樣品的載子數目估算	44
表 4-4	各樣品的雜訊強度 γ 值計算.....	44

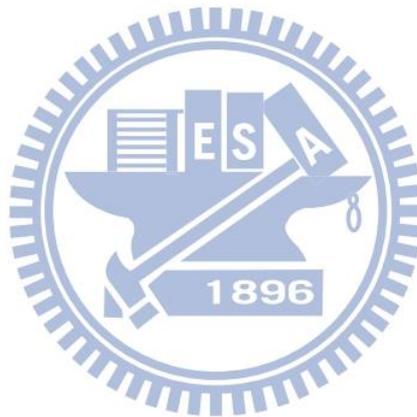


圖 目 錄

圖 1-1	Debye model 下熱容隨溫度的變化	1
圖 1-2	ITO 薄膜電阻率隨溫度變化曲線[1]	2
圖 2-1	二能級系統示意圖	5
圖 2-2	位壘在不同能量下的躍遷機率	7
圖 2-3	McWorther model 功率譜分佈[6]	8
圖 2-4	McWorther model 與 Hooge model 比較[6]	9
圖 3-1	旋轉塗佈機轉速隊時間的關係	10
圖 3-2	autoCAD 設計圖	12
圖 3-3	樣品製作流程	12
圖 3-4	Cryo 低溫儀儀器圖	14
圖 3-5	SR560 低雜訊電壓放大器	15
圖 3-5	SR785 FFT 頻譜分析儀	16
圖 3-6	電阻橋	17
圖 3-6	1/noise 量測架構	17
圖 3-7	SR560 自身雜訊功率表	18
圖 3-8	實際樣品接線圖	19
圖 3-9	樣品偏壓(bias)對外加偏壓(sine out)關係	20
圖 3-10	樣品功率譜 S_v 與外加偏壓關係圖	20
圖 3-11	樣品功率譜 S_v 與樣品偏壓(bias)關係圖	21
圖 3-12	樣品功率譜 S_v 與樣品偏壓(bias)平方線性區域關係圖	21
圖 3-13	直流(DC)以及交流(AC)兩種測量法的差異	23
圖 4-1	ITO 薄膜樣品的 SEM 影像	24
圖 4-2	樣品大小估計範圍	24
圖 4-3	樣品 E10. 3a 電阻對溫度的變化	26
圖 4-4	樣品 C 電阻對溫度的變化	26
圖 4-5	樣品 B 電阻對溫度的變化	27
圖 4-6	樣品 E10. 3b 電阻對溫度的變化	27
圖 4-7	樣品 E10. 3a 隨時變電阻數據	29
圖 4-8	telegraph noise [2]	29
圖 4-9	E10. 3a 電阻倒數標準差對溫度關係圖	30
圖 4-10	E10. 3b 電阻倒數標準差對溫度關係圖	30
圖 4-11	樣品 E10. 3a 其 S_v 對f 在各溫度下改變偏壓關係圖	34
圖 4-12	樣品 B 其 S_v 對f 在各溫度下改變偏壓關係圖	35
圖 4-13	樣品 C 其 S_v 對f 在各溫度下改變偏壓關係圖	38
圖 4-14	樣品 A 其 S_v 對f 在各溫度下改變偏壓關係圖	38
圖 4-15	樣品 E20 其 S_v 對f 在各溫度下改變偏壓關係圖	39

圖 4-16	各樣品偏壓對應關係·····	40
圖 4-17	程式線性擬合示意·····	41
圖 4-18	室溫下 S_V 在 1Hz 時的值與樣品偏壓平方關係·····	42
圖 4-19	樣品不同退火時間與其載子濃度關係圖·····	45
圖 4-20	S_V 與樣品偏壓平方關係圖以及線性部分關係圖·····	47
圖 4-21	線性部分 S_V 在任一偏壓下對頻率關係圖·····	48
圖 4-22	線性部分 S_V 在任一偏壓下消除掉樣品特徵後對頻率關係圖·····	48
圖 4-23	雜訊強度對電阻率關係圖·····	48
圖 4-24	樣品 A、B 和 C 的 S_V 對 f 以及 S_V 在 1 Hz 位置對 V^2 作圖·····	49
圖 4-25	樣品的 A 隨溫度變化關係圖·····	51
圖 4-26	樣品的 γ 隨溫度變化關係圖·····	51
圖 4-27	樣品的 thermal activity energy 分佈圖·····	52
圖 4-28	樣品的 slope 對溫度分佈圖·····	53



一、緒論

1-1. ITO 薄膜的傳導特性

ITO 氧化銮摻雜氧化錫的組成為二氧化三銮，經由離子佈植的方式將錫摻雜入氧化銮之中。氧化銮在沒有缺陷的情況下是絕緣體，然而，一般成長條件下的氧化銮通常會有氧空缺，每一個氧空缺可視同提供了兩個電子，因此他的特性會趨向導體，它的晶格結構為 Cubic bixbyite 結構，或稱 C-type rare-earth oxide。當氧化銮經過錫離子佈植之後，錫會造成原本沒有電子的導帶多出電子。所以 ITO 傳導性質類似於金屬。

ITO 在室溫到 100 K 的電阻主要是由電子與聲子造成的散射所貢獻的。不同於一般金屬以單種原子構成品格，ITO 是氧化銮參雜錫離子所產生，對於某一方向聲子的偏振模式， ω 對 K 的色散關係會發展出聲頻支(acoustic phonon)以及光頻支(optical phonon)。

其中聲頻支的聲子可以用 Debye model 來描述。其主要定義為將原子晶格中的震動視為聲子，震動在晶格中以聲波的方式傳遞。Debye model 描述了溫度對熱容變化的關係(圖 1-1)，再經由 Bloch-Grüneisen model 可以得到電阻率隨溫度的變化為

$$\rho_{BG}(T) = \beta_{BG} T \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^4 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^5 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} \quad (1.1)$$

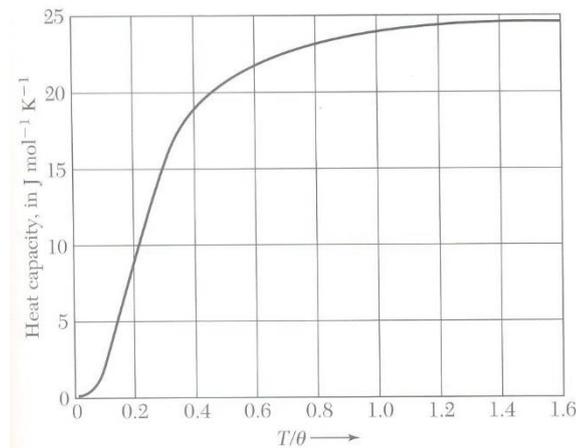


圖 1-1 Debye model 下熱容隨溫度的變化

其中 ρ_{BG} 是一個與材料相關的係數， θ_D 為 Debye 溫度，在 $T \ll \theta_D$ 時， ρ_{BG} 約與 T^5 成正比，在 $T \gg \theta_D$ 時， ρ_{BG} 則約與 T 成正比。

光頻支則可以用 Einstein model 來描述，此模型考慮在三維空間中，假設有 N 個原子，乘上維度總共有 $3N$ 個斜振子，且原子間並不互相作用，經過推導後，可以得出光頻支部分所造成的電阻率對溫度的變化為

$$\rho_E(T) = \beta_E T \left[\frac{\theta_E/2T}{\sinh(\theta_E/2T)} \right] \quad (1.2)$$

其中 β_E 是一個與材料相關的係數， θ_E 為 Einstein 溫度。

最後再加上殘餘電阻率 ρ_0 ，可以得到材料電阻率隨溫度變化的關係為

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{BG}(T) + \rho_E(T) \quad (1.3)$$

在[1]裡，已經有將未有任何處理過的 ITO 薄膜量測過(圖 1-2)。

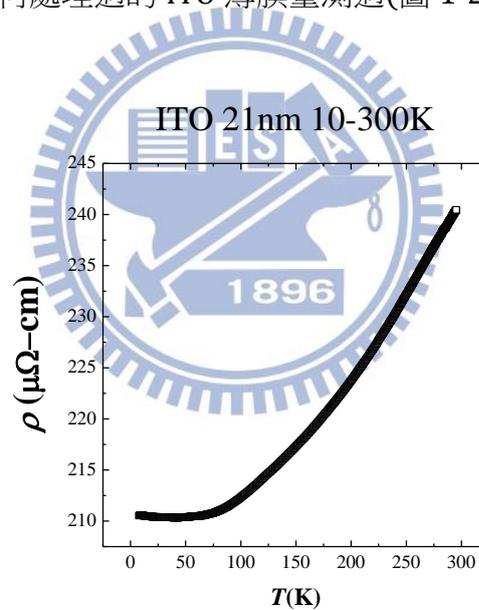


圖 1-2 ITO 薄膜電阻率隨溫度變化曲線[1]

1-2. ITO 薄膜的特性以及應用

本文中所使用的 ITO 薄膜是 SWIFTEK corp.所提供的 ITO glass，原始尺寸為 $370 \times 400 \times 0.7\text{mm}$ ，薄膜厚度為 21nm ， 550nm 時的光穿透率大約為 86% ，製造方法是濺鍍(Sputter)。此種材料系在是用於許多地方，諸如 LED 顯示器、太陽能電池等都有使用，也有許多開發中的產品如透明屏顯示器更是必須應用它高透光率的性質來開發，所以 ITO 可以說是一種很重要的材料。

1-3. 退火以及溫度對 ITO 薄膜 $1/f$ noise 的影響

根據[1]所提供的資訊，我們可以改變樣品電阻率以及載子濃度等參數，所以如果我們對一個沒有退火過的樣品做 $1/f$ noise 的測量並且在退火之後在做一次測量並且作對照，很快的就可以統整出退火對 ITO 薄膜 $1/f$ noise 訊號的影響。因為從過去的文獻中[4]有指出，ITO 薄膜表面會隨著退火的溫度而形成顆粒狀(grain)，所以我們期望這些 grain 可以為 ITO 薄膜的低頻雜訊帶來某些變化。

另外利用降溫過程測量 $1/f$ noise 訊號，可以將熱活化能(thermal activity energy)算出來。我們認為樣品上的雜質與樣品載子的散射(scattering)強度會因雜質所處的態而有所不同。所以我們假設雜質處在二能級系統(two-level system)中，接著經過推導，我們就可以得到一個 thermal activity energy 對能量的分佈關係。這意味著，我們可以對 ITO 薄膜的基本性質有更深入的了解。

二、基本理論

2-1. $1/f$ noise

在低頻雜訊當中我們可以發現一個雜訊強度與頻率呈現 $1/f$ 關係的雜訊，它存在於各種系統之中，包括我們所量測的 ITO 薄膜，還有譬如奈米線、半導體之中。而現今也存在著非常多對於這種現象的模型，但是並沒有所謂正確的解釋，目前並無法證明哪一種模型是對的。目前普遍認為在不同的系統中所適用的模型是不同的，其機制原理亦不同，目前主流的模型有三種：載子數擾動模型(Carrier number fluctuation model)、遷移率漲落模型(Mobility fluctuation model)還有 Correlated carrier and mobility fluctuation models。

2-2. 載子數擾動模型(Carrier-number fluctuation model)

Carrier number fluctuation model，是 McWorther 所提出的一套模型，他主要想要解釋的是半導體之中的 $1/f$ noise。在半導體之中，存在著氧化層以及半導體層的結構，在氧化層之中的氧化物有可能在製程之中自然形成的缺陷而形成氧空缺，而這些氧空缺會有機會使半導體中的載子被侷限住，我們稱之為侷限態。而在這兩層結構之間的介面，當載子在半導體層之中流動時，載子就有可能會藉由穿隧效應而被侷限在氧化層之中，而隨著時間原先在氧化層之中的載子也有機率會回到半導體層之中，而在載子往氧化層移動的過程中，半導體層中的載子數變少，電阻就會隨之增大，而載子如果往半導體層移動，則電阻變小，所以我們才會看到電阻總是有一個擾動變化，因為在半導體層上的載子數目會隨著時間做變化。處在侷限態的載子經過一段時間跳回半導體層的這個過程，如果我們今天只考慮它隨著某個特徵時間 τ 變化，所以我們可以将電壓變化導出

$$\delta V(t) = V_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2-1)$$

之後，為了得到功率譜密度(power spectrum density)，要先得到功率對時間的關係，一般來說我們定義雜訊隨時間變化為式(2-2)

$$S_V(t) = \langle \delta V(t_0) \delta V(t_0 + t) \rangle = V_0^2 e^{-\frac{t}{\tau}} \langle e^{-2\frac{t_0}{\tau}} \rangle \quad (2-2)$$

之後可以利用複利葉轉換將功率對時間的關係轉變成功率對頻率關係，也就是所謂的 power spectrum density

$$\begin{aligned} S_V(\omega) &= \text{Re}[F\{S_V(t)\}] = \text{Re} \left[V_0 \langle e^{-\frac{2t_0}{\tau}} \rangle \frac{1}{\sqrt{2\pi}(\frac{1}{\tau} + i\omega)} \right] \\ &= V_0 \langle e^{-\frac{2t_0}{\tau}} \rangle \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \end{aligned} \quad (2-3)$$

其中 $S_V(\omega)$ 是功率對頻率的關係， ω 是角速度，可以變換成頻率。

而以上的結果是討論固定一個特徵時間時所得出的，然而一個正常的系統中雜訊的特徵時間不可能只有一個。考慮到特徵時間為一個分佈，所以我們對 τ 進行積分

$$S_V(\omega) = V_0 \langle e^{-\frac{2t_0}{\tau}} \rangle \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} g(\tau) d\tau \quad (2-4)$$

其中 $g(\tau)$ 是侷限態的分佈。而在此同時，我們考慮溫度對載子在侷限態以及在半導體層中的穿隧效應所造成的影響，我們將之看成一個典型的二能級系統(two-level system)

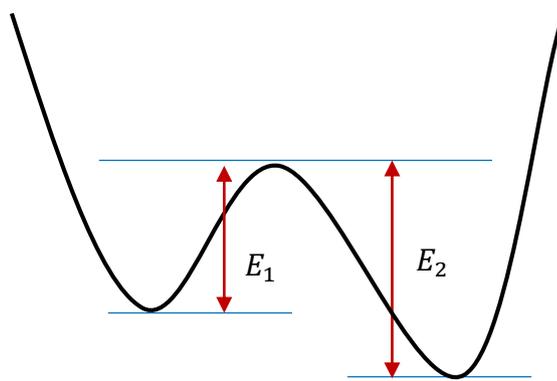


圖 2-1 二能級系統示意圖

而我們將溫度所提供的效應加進，在此我們可以將特徵時間 τ 會變成

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E}{k_B T}} \quad (2-5)$$

其中 T 是絕對溫度， E 是位壘高度，在這裡原本應該有 E_1 以及 E_2 兩個能量的，為了計算上的方便，我們統一視之為 E ，因此我們可以將上式變成

$$S_V(\omega) = V_0 \langle e^{-\frac{2t_0}{\tau}} \rangle \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \frac{\tau_0 e^{\frac{E}{k_B T}}}{1 + \omega^2 \tau_0^2 e^{\frac{2E}{k_B T}}} g(E) dE \quad (2-6)$$

以上是依照 Carrier number fluctuation model 的想法所寫出的，然而在 Mobility fluctuation model 有另一番不同的解釋。Mobility fluctuation model 表示在薄膜樣品之中的電阻擾動來自於薄膜中的載子流動性隨時變所造成的，而在為何有載子流動性變化這邊我們的解釋是因為在薄膜之中存在著一些雜質，考慮雜質在一個 two-level system 中，而雜質在不同的態下對載子散射(scattering)的強度不同，這進而會影響到整體載子的遷移速率。相比之下，一個是考慮載子的侷限態以及非侷限態，另一個卻是考慮到雜質處的態所影響到的散射強度。雖然兩者解釋不同但是在計算上卻是相同的。

2-3. 遷移率漲落模型(Mobility fluctuation model)

依 Carrier number fluctuation model 的結果我們可以得到

$$S_V(\omega) = V_0 \langle e^{-\frac{2t_0}{\tau}} \rangle \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \frac{\tau_0 e^{\frac{E}{k_B T}}}{1 + \omega^2 \tau_0^2 e^{\frac{2E}{k_B T}}} g(E) dE \quad (2-7)$$

而於此同時，我們如果設

$$f(E) = \frac{\tau_0 e^{\frac{E}{k_B T}}}{1 + \omega^2 \tau_0^2 e^{\frac{2E}{k_B T}}} \quad (2-8)$$

並假設 $\tau_0 = 10^{-14} \text{sec}$ ， $\omega = 2\pi \text{ rad}$ ， $T = 300 \text{ K}$ 並且對其作圖(圖 2-2)。圖的意思是今天這個 two-level system 之間存在著一個特徵時間(relaxation time)，假設在單一 relaxation time 下，那麼它的位壘躍遷機率就會像是(圖 2-2)一樣，在中間有一個峰值。接下來我們所要做的就是找出 S_V 與 thermal activity energy，這裡稱做 $g(E_0)$ 的關係。

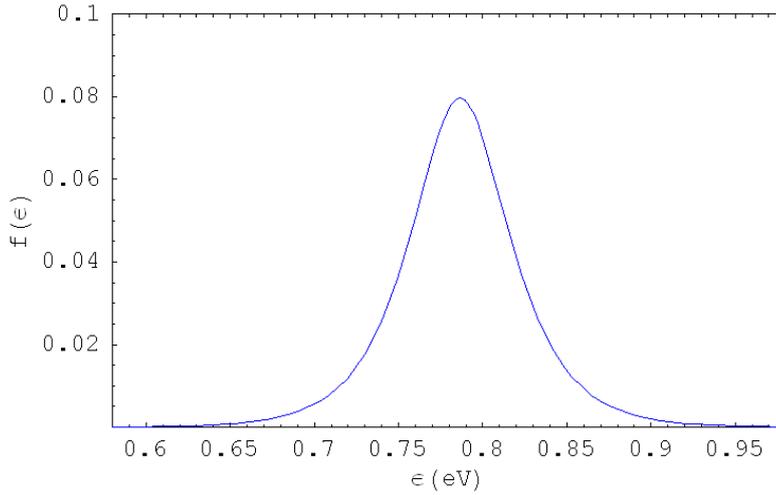


圖 2-2 位壘在不同能量下的躍遷機率

在

$$\left. \frac{\partial f(E)}{\partial E} \right|_{E=E_0} = 0 \quad (2-9)$$

的情況下

$$E_0 = -k_B T \ln(\omega \tau_0) \propto k_B T \quad (2-10)$$

而我們另外假設 $g(E)$ 對 $k_B T$ 的變化是很小的，則

$$S_V(\omega) = V_0 \langle e^{-\frac{2t_0}{\tau}} \rangle \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \frac{\tau_0 e^{\frac{E}{k_B T}}}{1 + \omega^2 \tau_0^2 e^{\frac{2E}{k_B T}}} g(E) dE \propto$$

$$V_0 \langle e^{-\frac{2t_0}{\tau}} \rangle \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\tau_0 \frac{1}{\omega \tau_0}}{1 + \omega^2 \tau_0^2 \left(\frac{1}{\omega \tau_0}\right)^2} g(E) k_B T \propto \frac{k_B T}{\omega} g(E_0) \quad (2-11)$$

最後我們可以知道 $S_V(\omega)$ 與 $\frac{k_B T}{\omega} g(E_0)$ 呈現正相關。接下來我們參考霍格(F.N.

Hooge)對於 $1/f$ noise 所提出的解釋是由於樣品中載子的遷移率擾動(Mobility fluctuation)所產生的，他所提出的經驗公式

$$S_V(f) = \gamma \frac{V^2}{N_a f} \quad (2-12)$$

其中 S_V 是功率隨頻率的變化， V 是樣品上的電壓， γ 為一個常數，在 Hooge 理論中大約為 2×10^{-3} ， N_a 是樣品上的總載子數， f 是頻率

最終我們整合(式 2-11)以及(式 2-12)可以得到

$$\frac{\gamma}{N_a} \propto k_B T g(E_0) \quad (2-13)$$

經過整理後

$$g(E_0) \propto \frac{\gamma(T)}{T} \quad (2-14)$$

γ 值我們可以用 Hooge 的理論配合實驗得到。之後測量溫度 T 對 γ 值的變化，就可以得到 $g(E_0)$ 的變化趨勢。而 $g(E_0)$ 就如之前所說的，是特徵時間的分佈關係。

不過這個理論在某些方面有些不合理的地方。第一，它在功率譜上沒有對頻率 0 對稱，以 McWorther model 為例，(圖 2-3)就顯示它對 0 點對稱，而在 Hooge model 則不行。

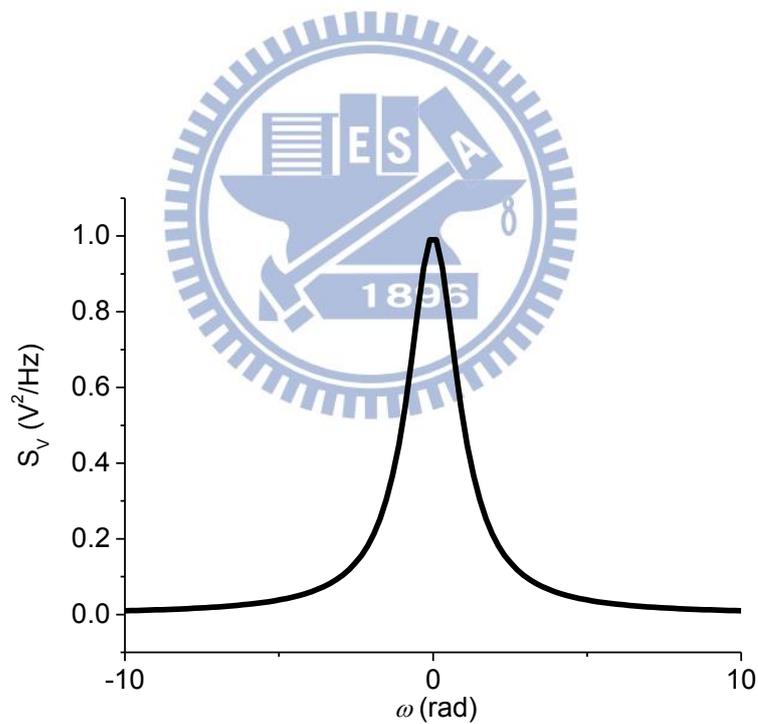


圖 2-3 McWorther model 功率譜分佈[6]

第二，Hooge model 在低頻時的頻率譜並不會收斂，反觀 McWhorter model 在低頻

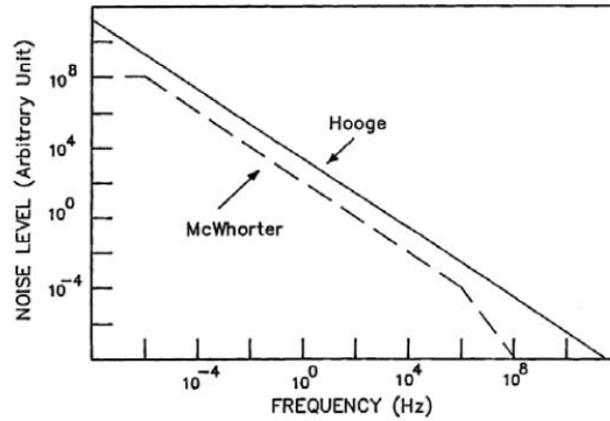


圖 2-4 McWhorter model 與 Hooge model 比較[6]

時，雖然是 $1/f$ 的分佈，但是在趨近於頻率 0 的地方他會收斂(圖 2-4)，所以整個功率強度是可以計算的，但是在 Hooge model 的理論中就不行。

雖然 Hooge model 在實際上還有許多的問題，但是它對雜訊在金屬薄膜上的預測非常的好，所以我們在之後的討論主要用的還是 Hooge model。

三、樣品製作與低溫雜訊測量方法

3-1. 樣品製作

ITO 樣品的來源是來自 SWIFTEK corp.所生產的 ITO 玻璃，會採用這個樣品的原因是因為它已經是一個商品化的材料，所以品質相對於其他實驗室所產出的樣品穩定，而且它很薄，厚度僅有 21nm，在量測 $1/f$ 中我們需要考慮樣品的載子數量，一般來說載子數與體積成正比，所以體積越小厚度越薄對我們的量測越有幫助。而為了能夠量測 ITO 玻璃上的 $1/f$ noise 訊號，我們必須要在樣品上接上至少五個電極，在此之中我們必需要使用光微影、蝕刻以及蒸鍍製程。

首先我們樣品的原料是一整塊的 ITO 玻璃，所以我們必須要將多餘的 ITO 薄膜移除，留下我們的樣品部分。我們先在玻璃基板上塗了一層負型電子阻劑聚異戊二烯橡膠(NEB22 A2)，一開始我們設定的轉速曲線(圖 3-1)。首先轉速設定 1500rpm 維持 15 秒，目的是去除掉多餘的電子阻劑，再來第二個步驟設定 4000rpm 維持 45 秒，此步驟是用來決定電子阻劑的厚度。會需要決定厚度的原因是因為如果電子阻劑厚度太薄，那麼蝕刻的步驟很有可能讓電子阻劑無法阻擋蝕刻而破裂，電子阻劑太厚則可能會讓曝光後的圖形無法解析。接著我們把基板放上烤盤軟烤(soft bake)，設定為 110°C 維持 2 分鐘，目的是去除電子阻劑內的有機溶劑，讓電子阻劑變成一層薄膜。

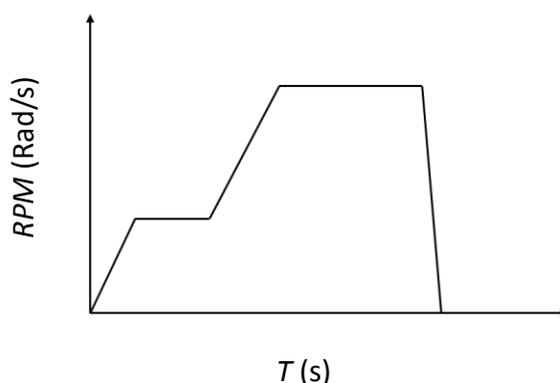


圖 3-1 旋轉塗佈機轉速與時間的關係

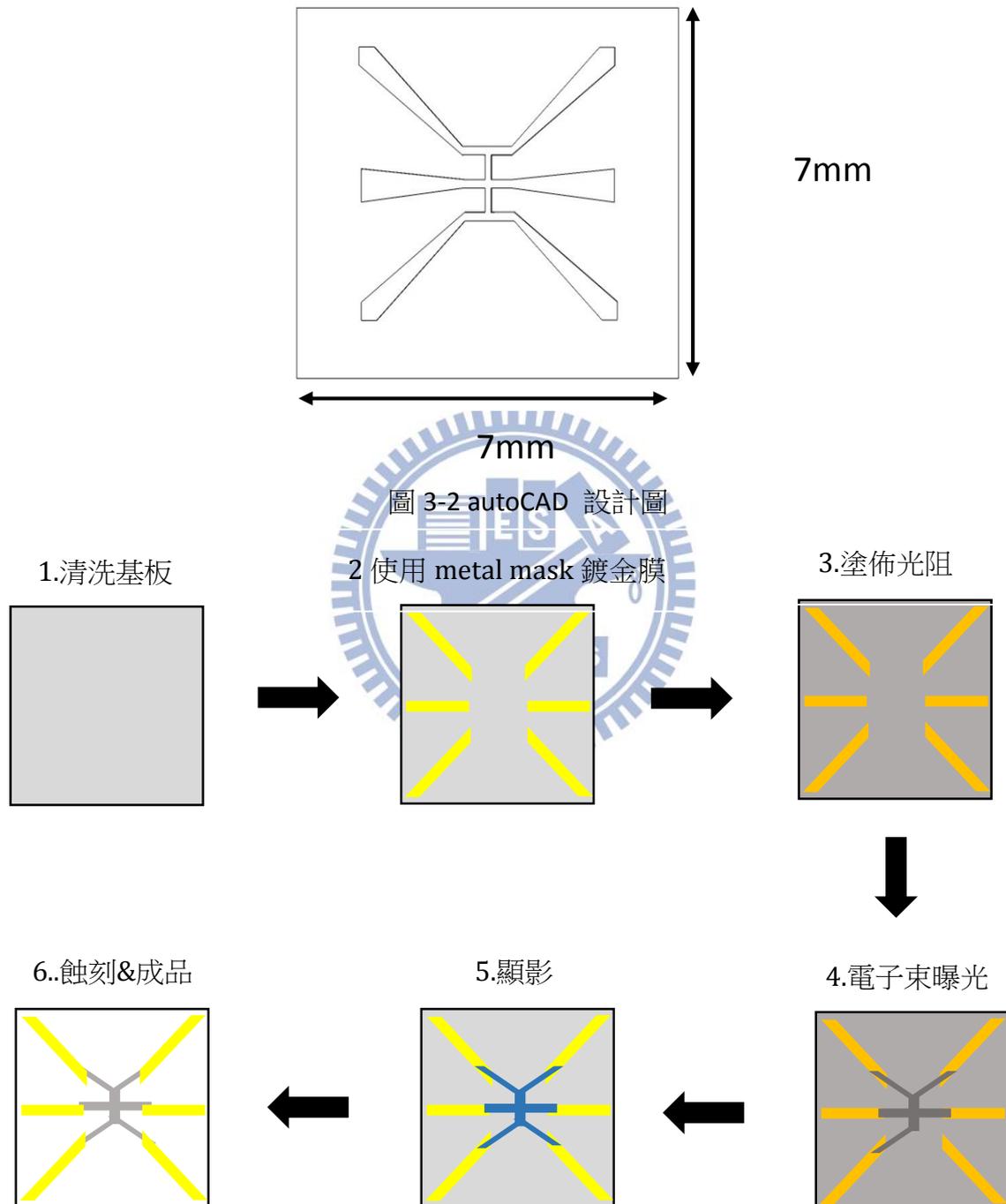
接著我們使用電子束微影系統進行曝光的製程，電子束微影系統是 Xenos 公司所提供的 XeDrew，它是用來控制熱游離式掃描式顯微鏡 JSM-6380 的一套系統。我們使用 AutoCAD 畫出我們的電路圖(圖 3-2)，並將圖形轉檔輸入圖形產生器，XeDrew 的功能是控制電子束位置以及曝光時間，在電子束顯微鏡焦距、像差以及電流校準完之後就可以輸出圖形即可完成曝光。曝光完之後要進行曝光後烘烤(post exposure bake)為的是消除電子束入射波與反射波所產生的波壞性干涉，溫度設定為 105°C 維持 2 分鐘。曝光之後的基板需要經過顯影的步驟，我們使用的是濃度為 2.38% 氫氧化四甲基銨(Tetramethylammonium Hydroxide,TMAH)，浸泡 TMAH 維持 1 分鐘，之後在放上烤盤烘烤 110°C 維持 2 分鐘，就完成光罩的製作。

接下來我們開始蝕刻的製程，蝕刻只要分成兩種類型：乾式蝕刻以及濕蝕刻。乾式蝕刻主要是用高偏壓將腔體內氣體游離形成電漿(plasma)，用離子高速轟擊樣品致使樣品表面的分子脫離。而濕式蝕刻則是使用如氯化氫、氫氟酸等溶劑將樣品表面溶解。我們在這邊原本是預定使用乾式蝕刻的方法，但是結果卻不理想，電漿無法將表面的 ITO 薄膜打穿，所以後來轉向了使用濕式蝕刻，我們使用 10% 氯化氫(HCl)浸泡 20 分鐘便可以將表面的 ITO 薄膜完全剝離，只留下被光罩遮擋住的部分。

接下來我們就可以把樣品用丙酮沖洗，接著把外面的接點點上銀膠就可以完成樣品的製作。然而因為樣品本身大小的關係，有時候無法直接將導線接出來，我們也可以在外面使用蒸鍍的方式接上電極。

因為電子阻劑本身解析度的關係，我們有時候無法使用單層電子阻劑就得到非常小的樣品。如果我們想要得到更小的樣品，我們可以在上述的曝光過程中留下一塊較小的區域，再重複上述的步驟，但是電子阻劑換成正型電子阻劑，因為一般來說，正型的電子阻劑的解析度比負型電子阻劑來的好，我們一般使用的正型電子阻劑為甲基丙烯酸甲酯(950K PMMA A5)，塗佈步驟為 500rpm 維持 15 秒，接著 5500rpm 維持 45 秒，接著 180°C 烘烤 1 分鐘，曝光後使用甲基異丁基酮(Methyl isobutyl ketone,MIBK):異丙醇(Isopropylalcohol,IPA)=1:3 顯影液浸泡 1 分鐘，即可完成光罩的製作，而蝕刻的時間濃度與上述相同。

我們部分的樣品有經過退火程序，退火條件為在 350°C 以及 400°C 下維持 1 小時，退火溫度對電阻率的關係可以參考[1]，溫度增加速率為 10°C/min，因為我們想得到最大的電阻率，根據以前的結論，決定通氧氣來達到最大的電阻率，退火完後自然



降溫，這樣的作法可以得到較高電阻率的樣品，而最後得到的樣品比之前文獻[1]中提到的還要高，我們認為是因為我們的樣品在退火之前，有經過一些製程的影響，導致樣品的電阻率皆有些微的上升

樣品完成後我們的作法是直接點上銀膠，另外也可以在 ITO 薄膜的外圍鍍上金膜以降低阻抗，不過在這裡我們為了減少製程上的時間所以沒有做此步驟。直接點銀膠的優點就是比較快速、簡易，後來我們把樣品放進高溫爐的時候發現，退火之後的樣品外部 ITO 薄膜的導線部分貢獻了很大的電阻，這並不是我們所樂見的，因為如此一來樣品部分的雜訊很容易就被導線分的雜訊蓋過，導致訊號解析不出來，這部分是可能還需要改善的地方。

3-2. 低溫量測

在銀膠乾了之後的樣品我們就會放進 Cryo insert 裡，這是一個插入式的設備，樣品被固定在樣品座上如(圖 3-4)所示。它有兩層腔體，內層為放置樣品的地方，外層是真空夾層，用途在於防止降溫過程溫度變化太劇烈，因為我們的溫度計與樣品擺放的位置有一小段距離，而我們一般的降溫步驟。一開始我們先將真空夾層抽真空，一般來說真空層的壓力大約可以維持一周。再來我們為對放置樣品的部位抽氣，並且在抽完後通氮氣，目的是為了防止在降溫過程中，除了氮氣以外的其他氣體皆會液化以及固化，這會使得我們用來降溫的針閥卡住，為了避免類似情形，所以要先純化腔室內部的氣體，再將 Cryo insert 放進液氮、液氦時，將針閥開至極大。

Cryo insert 理論上可以降溫至 1.5 K，在 300 K 至 77 K，我們會將之放進液氮桶，它會藉由熱傳導的方式降溫，在 77 K 至 4.3 K 之間，則必須要在液氮桶裡，並且打開針閥與大閥 (圖 3-4)，藉由液氮與樣品之間的熱交換來降溫，在 4.3 K 以下，因為溫度已經比液氮凝結點低了，所以這時必須要把針閥轉小，使得樣品腔內壓力降低，使得液氮蒸發，來達到降溫的功用。

關於 Cryo insert 這方面已經有許多學長們的論文中，有非常詳盡的說明，故我們在此便不多做說明[1][2]。

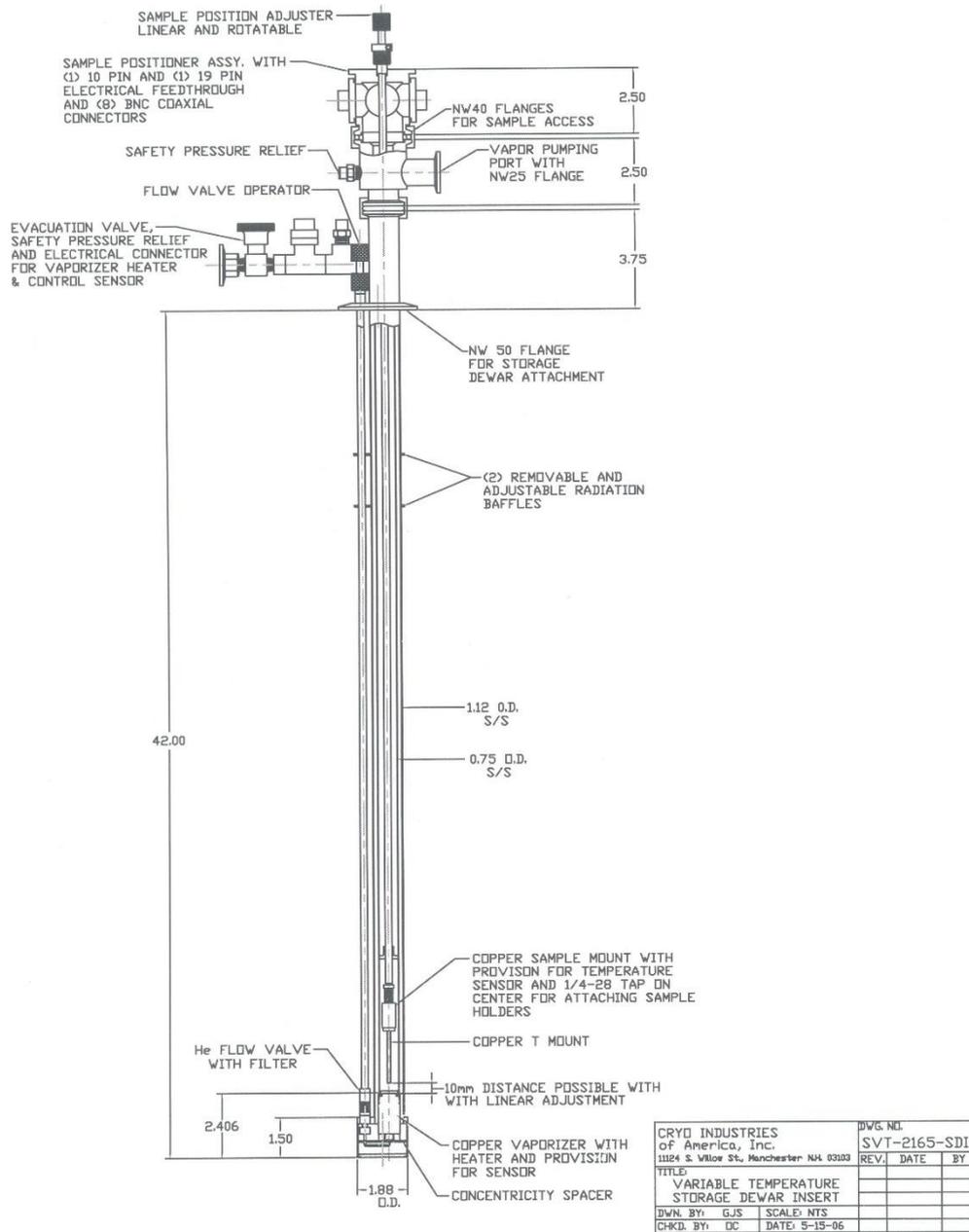


圖 3-4 Cryo 低溫儀器圖

3-3. 雜訊量測

實驗的架構，如(圖 3-6)所見。這是關於 $1/f$ noise 基本的儀器架構，樣品與另外兩個可變電阻形成電阻橋，我們會在這上面輸入一個交流電，當然也可以使用直流電，但是目的以及結果並不相同，這部分之後會有說明，圖中的兩個電阻為可變電阻，他的目的是讓我們可以調整此二電阻的大小，藉此達成 $r_a:r_b = r_A:r_B$ ，當然因為電流相位差的關係，事實上這兩個可變電阻必須要附有可變電容，達成上述之條件之後，我們可以讓 C 點與 D 點之間的電位差會變的相對較小。之後我們可以把這兩點必須接上放大器，在這裡我們採用的是 SR560，再來接上鎖相放大器，目的是為了過濾掉其他不必要的雜訊，只留下我們當初所送出的訊號頻率區域的訊號，這裡我們所使用的是 SR830，它同時也是交流電源的送出端，最後接上頻譜分析儀，目的是為了將我們過濾後所留下的訊號進行分析，這裡我們所使用的是 SR785，這樣我們即可完成基本的實驗架構。



SR560 低雜訊電壓放大器

主要是用來放大從樣品輸出的訊號，另外他還兼具了濾波的功能，可以讓多餘的訊號被濾掉。另外因為本實驗中的實際訊號強度極小，所以它低雜訊的性質也可以避免雜訊的產生，這跟之後我們選擇的輸入頻率有關係，往後會再做討論。

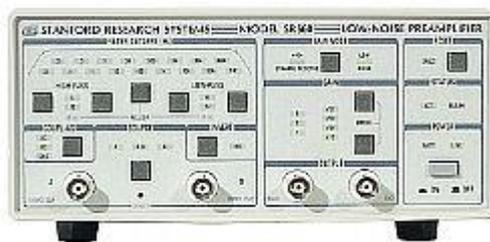


圖 3-5 SR560 低雜訊電壓放大器

SR785 FFT 頻譜分析儀

顧名思義，它主要的功能就是能夠做快速的複利葉轉換，我們在使用 SR830 得到一組 $\psi(t)$ 的函數之後，透過 SR785 可以將之轉換成 $\psi(\omega)$ 的函數，基本上與一般的頻譜分析儀並無不同。



圖 3-5 SR785 FFT 頻譜分析儀

SR830 鎖相放大器(Lock-in amplifier)

SR830 提供了一個正弦波的輸入，除此之外，它最大的功能就是它可以濾掉其它多餘的雜訊。它會輸出一個正弦波，我們一般稱作 *sine out*，會輸入我們的量測系統，而在我們系統之中包含了很多種不同來源的雜訊，這些雜訊會掛載在我們的 *sine out* 上，所以我們的低頻雜訊在經過放大器時並不會被濾掉，最後會將訊號導回 Lock-in amplifier 之中，接著它會把當時的 *sine out* 訊號扣減掉，所以從 SR830 出來的訊號就會變成一個由雜訊組成的訊號。



圖 3-5 SR830 FFT 鎖相放大器

電阻橋

事實上， R_1 以及 R_2 兩個是可變電阻串連可變電容， r_1 以及 r_2 則是樣品的部分， R_1 以及 R_2 會配置可變電阻的原因是為了配合樣品部分的電阻，基本上我們設計上是 $R_1 : r_1 = 10 : 1$ 下去做配置，這部分並沒有甚麼特別的原因，就只是為了方便調整而已，可變電阻還會在之後調整 P_1 以及 P_2 (圖 3-6) 兩端的電位會用到，這部分之後會說明。而會放可變電容的原因則是為了改變 P_1 以及 P_2 (圖 3-6) 兩點的相位。電阻橋輸入的訊號為一 \sin 波，真正實驗上我們不可能讓 P_1 以及 P_2 (圖 3-6) 兩點同時在相同相位，加入可變電阻可以減少 phase shift 的情況。

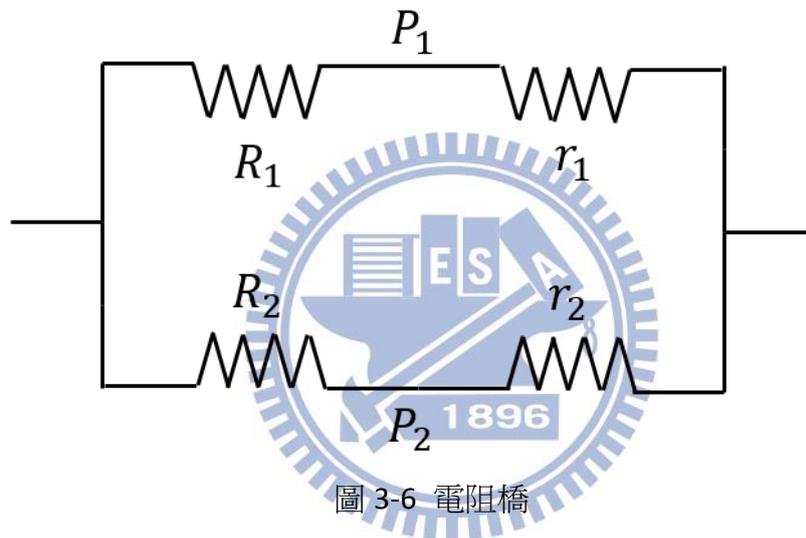


圖 3-6 電阻橋

最後我們所架設的電路圖大致如圖下所示

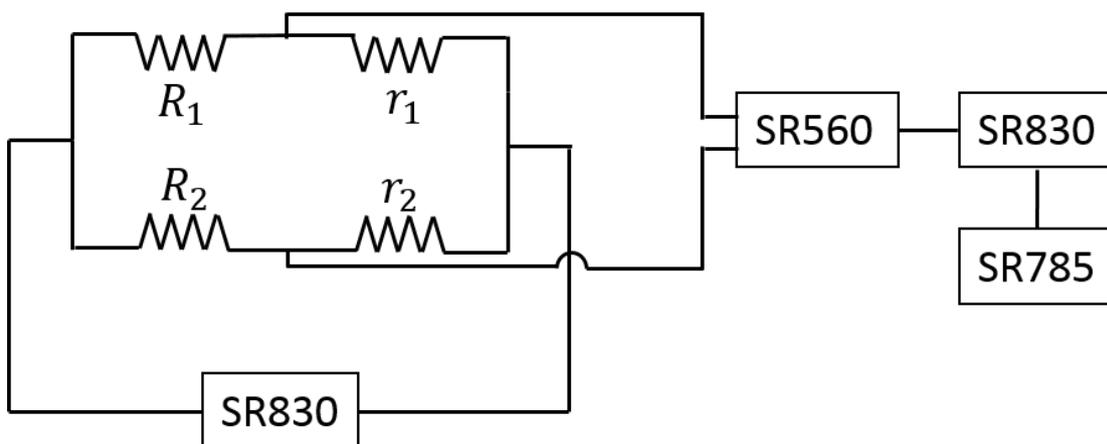


圖 3-6 $1/f$ noise 量測架構

3-4. 儀器調校

3-4-1. Lock-in amplifier 輸出頻率

SR830 的輸出頻率在理論上頻率越低越好的。但是需要注意的是，輸出頻率並不能無限的降低。這主要的原因是出在於 SR560，這個放大器本身其實是帶有雜訊的。

(圖 3-7)是 SR560 所附的本身雜訊對照表，所以我們所設定的輸出頻率就定為它對照表中最底的地方，大概是 3 kHz 左右。另外我們設定 SR560 的 low pass 以及 high pass 也必須以此為標準，在此我們 low pass 設定為 30 kHz，high pass 則為 300 Hz。放大倍率則是需要看我們所調整好的偏壓來決定，一般來說是設定為 100 倍。

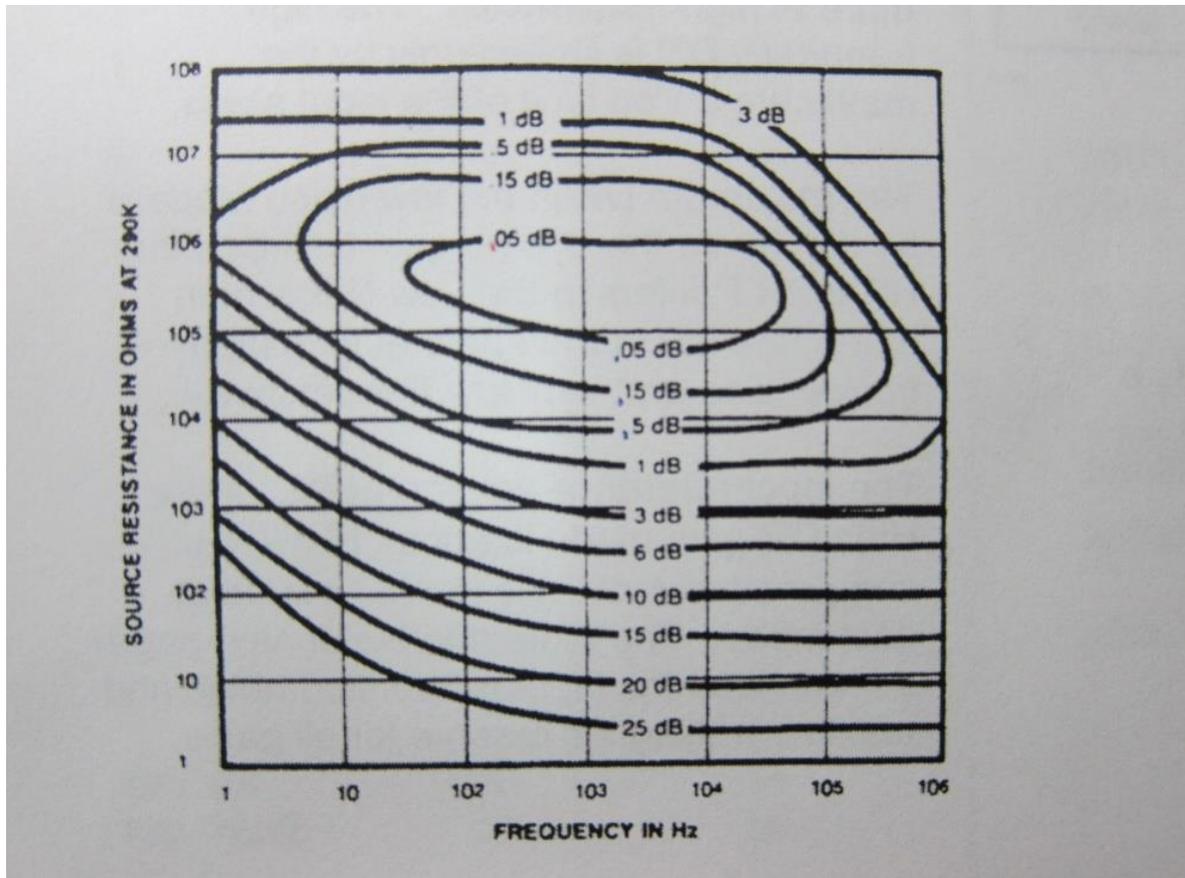


圖 3-7 SR560 自身雜訊功率表

3-4-2. 電阻橋平衡(balance)

如上圖所示，在我們儀器架設好之後，首先我們會先調整兩個可變電阻的電阻值。我們最初會先將兩個可變電阻調整到大約比樣品電阻大 10 倍左右，之後放入電路之中，這時我們就是從 SR830 上觀察到從 P_1 以及 P_2 (圖 3-6) 測量到的偏壓，接下來就是調

整可變電阻將偏壓盡量調整至 0。調整至完全為 0 是不可能的，我們的實驗中在好的情況下最終調出的偏壓大約是樣品分壓的 3 %，不好的狀況 10 % 都是能的。這裡調整偏壓的目的是因為這個偏壓就是我們所要測量的訊號，而它經過放大器放大之後的偏壓如果太大，在我們提高 *sine out* 訊號時電表會 over load 致使我們不能輸出太高的 *sine out*。另外一個考量是因為我們盡量講求兩段樣品的狀態是一樣的，所以將偏壓調整至 0 當然是一個理想的選擇。

以一個樣品 *sample bias* 約等於 40 mV 來計算，假設今天我們電阻橋 *balance* 調整到大約 5 %，亦即總共有 2 mV 的偏壓，經過放大器放大約 100 倍，所以變成 0.2 V。SR830 的上限是 1 V，所以這樣的偏壓是可以接受的，但是如果經過放大的結果是 0.8 V 以上，那麼結果就沒有這麼理想，可以考慮降低放大器的放大倍率或者繼續調整 P_1 以及 P_2 (圖 3-6)的偏壓。

3-4-3. Ohm 定律

此實驗有幾個需要注意的地方，其中之一是這個理論是必須要符合 Ohm 定律的，所以我們必須要對樣品做確認的動作，接線的方法大致如下(圖 3-8)，這時放大器的放大倍率調成 1 倍，這時讀出的值便是單邊樣品的偏壓。

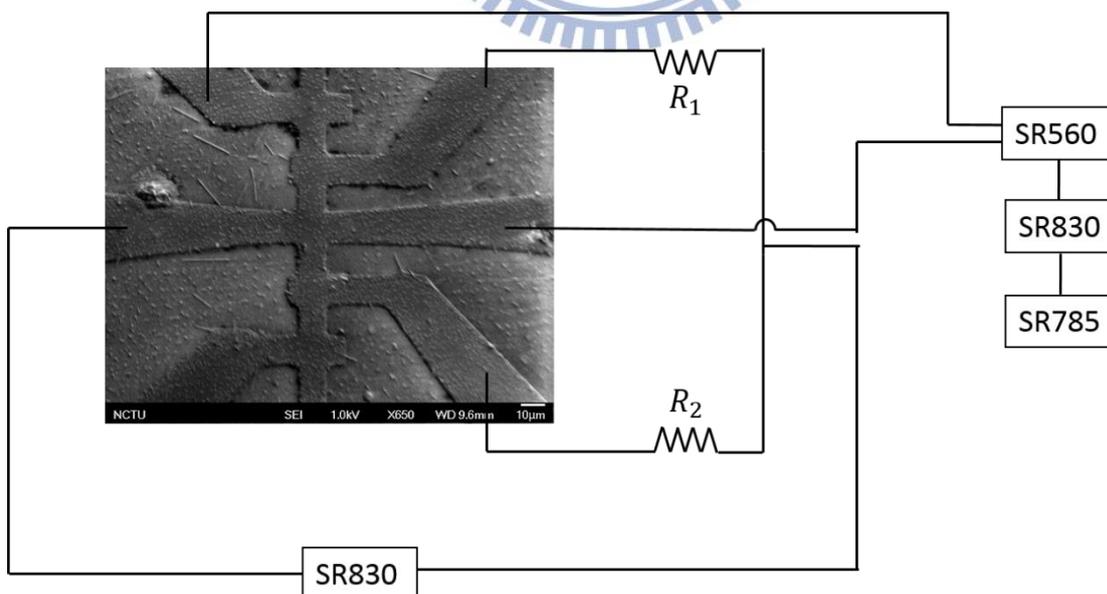


圖 3-8 實際樣品接線圖

我們如果用樣品偏壓對 SR830 輸入作圖，就可以得到如下圖的關係

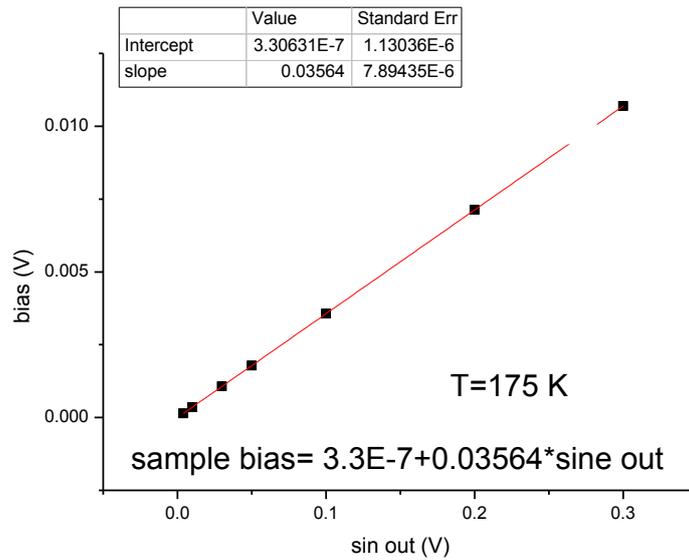


圖 3-9 樣品偏壓(*bias*)對外加偏壓(*sine out*)關係

此圖就證明了此樣品遵守著 Ohm 定律，因此我們可以對其測量 $1/f$ noise。

接下來我們必須要知道我們外加的 *sine out* 的容許值為多少。我們所量測出來的 S_v 對 f 的關係，其中 S_v 在固定一個頻率的值理論上會與 V^2 成正比關係，細節在第二章之中已有說明，因此將 $S_v(f_0)$ 與 V^2 作圖即可得下圖

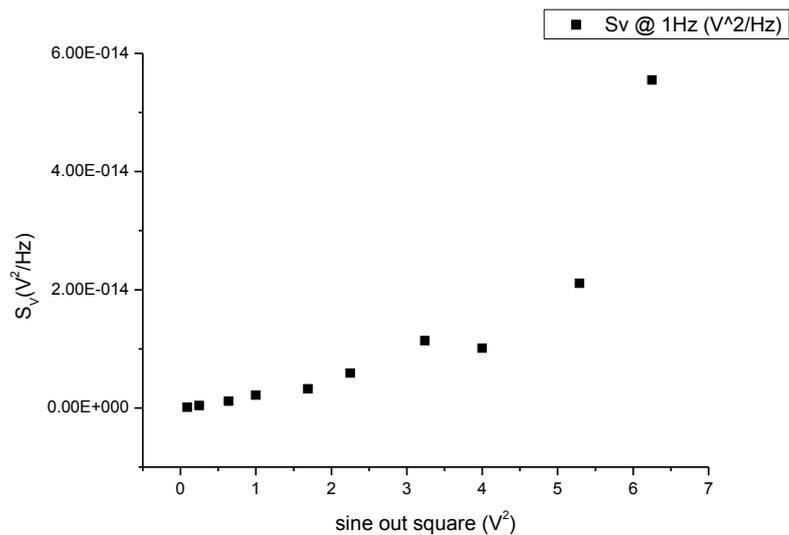


圖 3-10 樣品功率譜 S_v 與外加偏壓關係圖

如果以樣品偏壓當 X 軸則變成

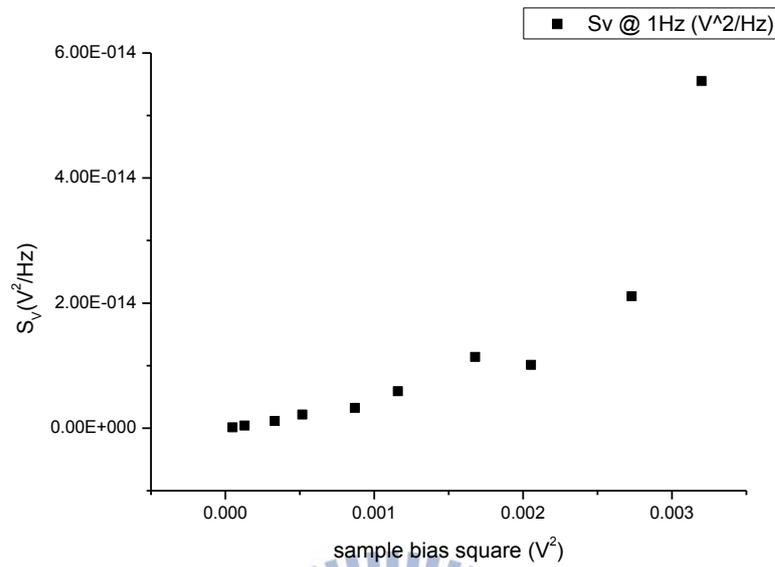


圖 3-11 樣品功率譜 S_v 與樣品偏壓(bias)關係圖

我們其實很容易的可以發現 $S_v(f_0)$ 與 V^2 並非成正比關係，這部份我們目前並沒有辦法解釋這個原因。目前我們的猜測是在高偏壓的地方可能與 $1/f^2$ 或者更高次項相關，不過目前我們無法用現有的理論來分析，所以我們的做法就是避免這段非線性的區域，而使用其中為線性的部分來量測，以上圖的例子，如果只取前面一部分的點則可以繪出下圖(圖 3-12)

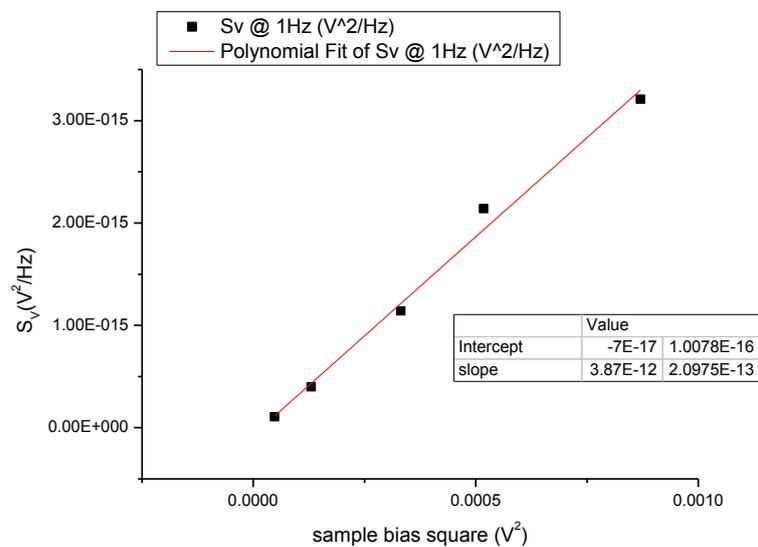


圖 3-12 樣品功率譜 S_v 與樣品偏壓(bias)平方線性區域觀係圖

因此此處的結果雖然無法有效的解釋，但是我們依然可以量測。依照我們的經驗，我們的樣品 ITO film 容許的樣品偏壓約落在 30 mV 附近，比 30 mV 小的偏壓平方對 $S_v(f_0)$ 作圖基本上都是線性的。到目前為止，我們都可在 30 mV 的偏壓下量測到訊號，所以基本上量測不到訊號應該是不會發生的。

3-3-4. AC 測量以及 DC 測量的差異

事實上這個實驗並不是一定要使用 AC 測量法的，DC 測量法也可以使用，DC 測量只要將 lock-in amplifier 換成一個電流源，就可用來做 DC 測量。而我們在這裡不使用 DC 測量的原因，是因為放大器事實上在本身亦帶有 $1/f$ noise 訊號，所以如果我們使用 DC 測量，我們就會無法分辨所量到的數據真偽。下圖使用 DC 測量以及使用 AC 測量所得到的比較圖(圖 3-13)。

從圖中(圖 3-13)可以明顯的看出 AC 以及 DC 兩種測量方法的差異。在此圖中，都是在室溫下將樣品以及可變電阻換成一般薄膜電阻，以上圖為例，我們是將樣品換成 1 k Ω 電阻，而可變電阻則是換成 10 k Ω 電阻。我們故意選取一個與樣品電阻值相近的電阻以及保持 10:1 的比值位的是減少變因。如上圖所看到的，如果使用 AC 方法測量，得到的訊號就是一條趨近水平的訊號，我們可以把牠理解成背景雜訊，而使用 DC 方法測量的則是很明顯的與 $1/f$ 線性相關。而另外上圖有一條數據在特定頻率訊號會放大，原因是因為我們額外接了一台電壓計測量其偏壓，很明顯的它會造成其它不必要的擾動，所以我們後來就沒有使用此種做法了。

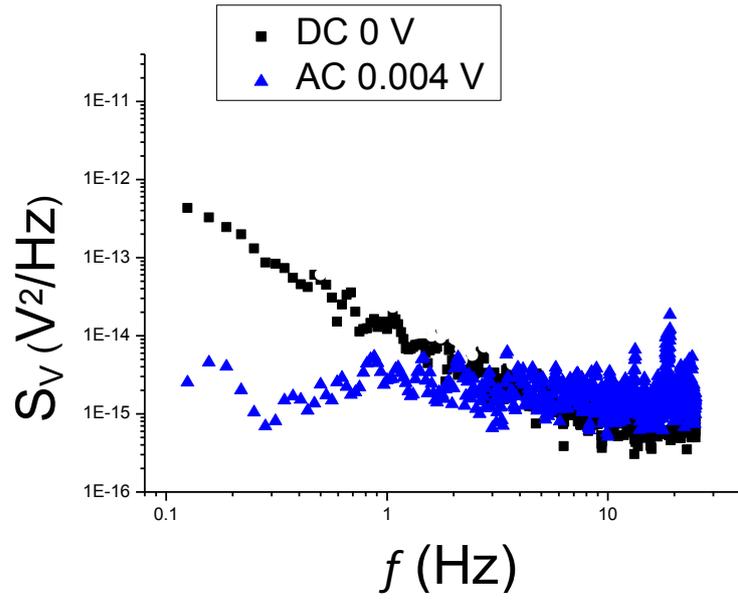
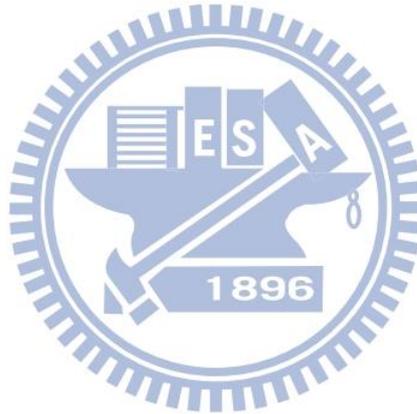
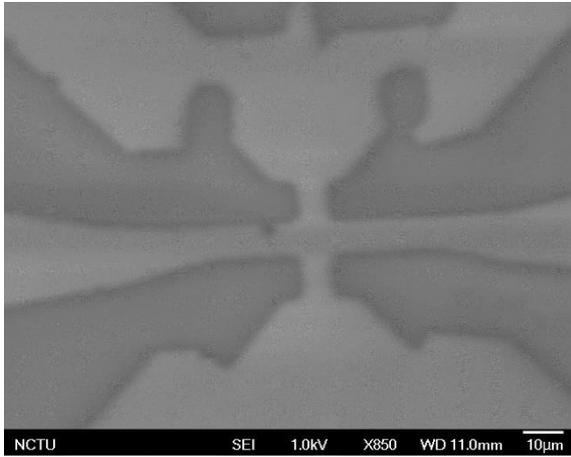


圖 3-13 直流(DC)以及交流(AC)兩種測量法的差異

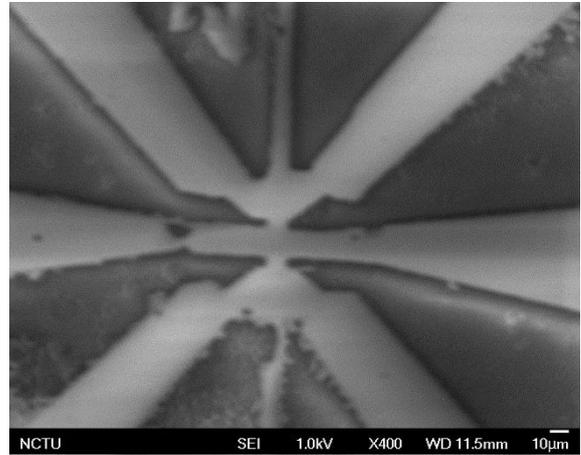


四、實驗結果與數據分析

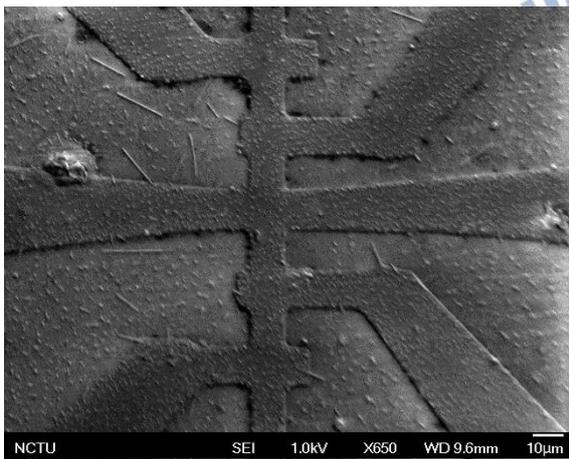
4-1. 電阻隨溫度以及隨時間變化關係



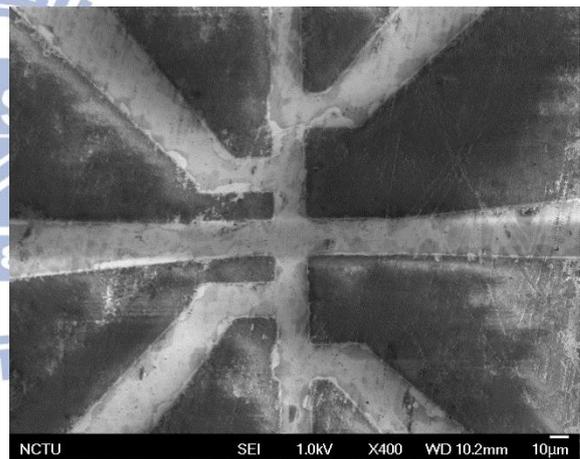
C & E10.3a



B



A



E20

圖 4-1 ITO 薄膜樣品的 SEM 影像

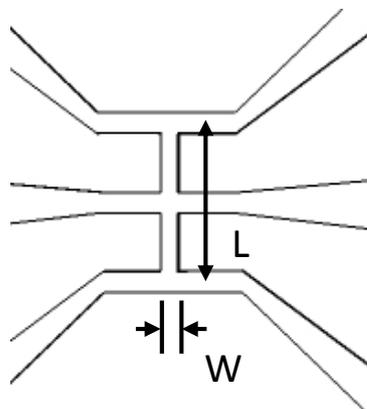


圖 4-2 樣品大小估計範圍

表 4-1 ITO 薄膜樣品的基本資訊

<i>Sample name</i>	<i>Anneal condition</i>	<i>R(300 K)</i> (Ω)	<i>ρ(300 K)</i> ($\mu\Omega\text{cm}$)	<i>volume</i> (m^3)
<i>E10.3a</i>	120°C /6mins	1100	390	5.29×10^{-17}
<i>B</i>	120°C /6mins 350°C /1hr	1120	646	2.05×10^{-17}
<i>C</i>	120°C /6mins 400°C /1hr	4280	1508	5.29×10^{-17}
<i>A</i>	120°C /6mins	540	281	1.19×10^{-17}
<i>E20</i>	120°C /6mins	226.2	123.5	2.43×10^{-17}
<i>E10.3b</i>	120°C /6mins 400°C /1hr	2870	1357.4	2.6×10^{-17}

我們一共量了 5 片 ITO 薄膜，其中有一片在退火前後各量了一次，所以一共有 6 組的數據，經由 SEM 影像我們可以大致估計樣品的長寬(圖 4-2)，因為電極部分做的比較大的緣故，所以比較難以計算電子流進樣品的主要位置，所以除了樣品段的面積，有部分樣品(B、E10.3a、C)有另外計算電極部分面積，如此所算出來的電阻率會較為合理。

在量測上，我們使用 LR700 或是 LR400 進行四點量測，樣品兩小段以及整段的電阻都有量測，基本上兩小段的電阻幾乎相等($\Delta R \leq 5\%$)，量測電流為 30 nA(LR700)或是 10 nA(LR400)，兩種電流所得到的結果差距不大。

4-1-1. 電阻隨溫度的變化

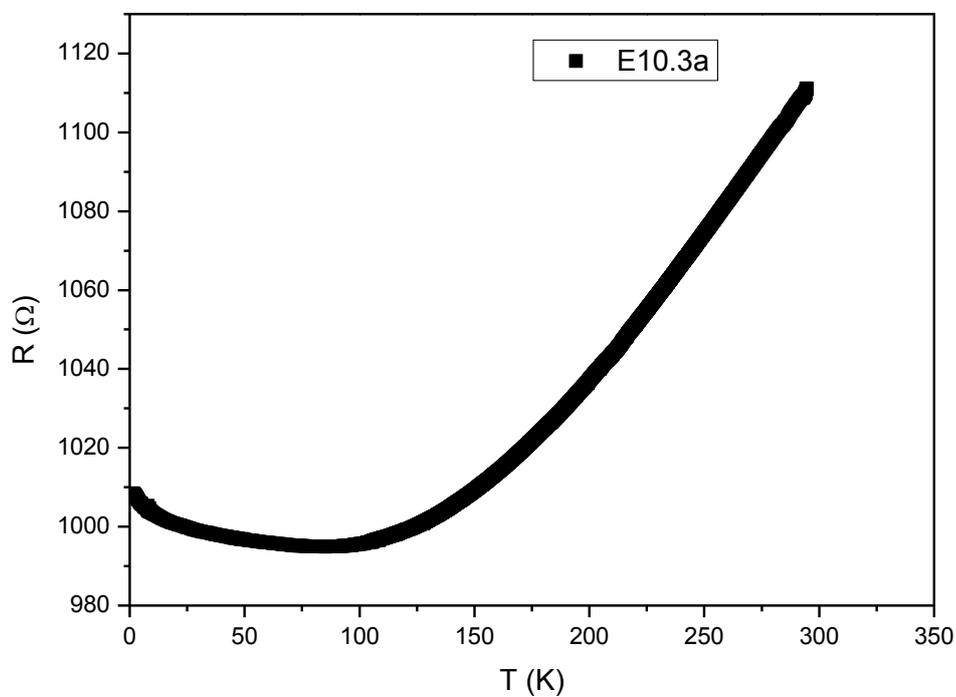


圖 4-3 樣品 E10.3a 電阻對溫度的變化

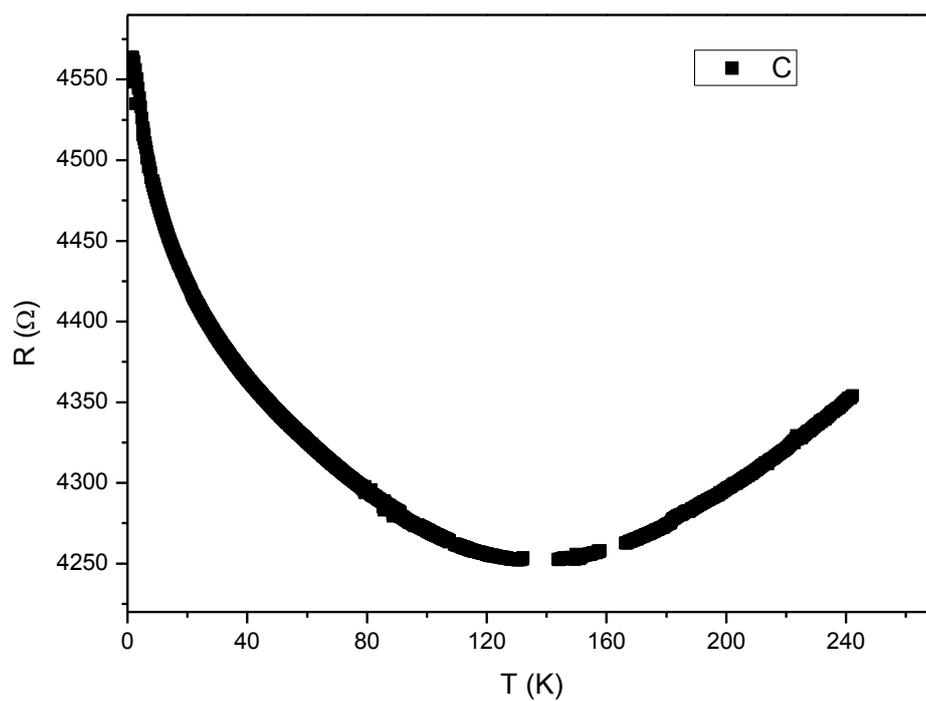


圖 4-4 樣品 C 電阻對溫度的變化

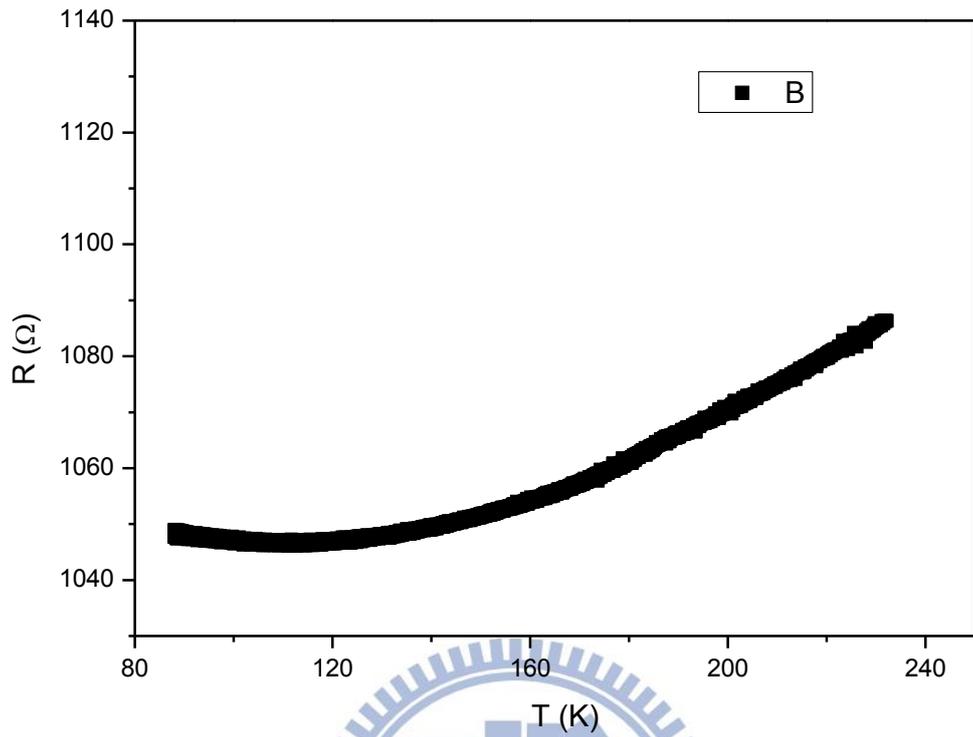


圖 4-5 樣品 B 電阻對溫度的變化

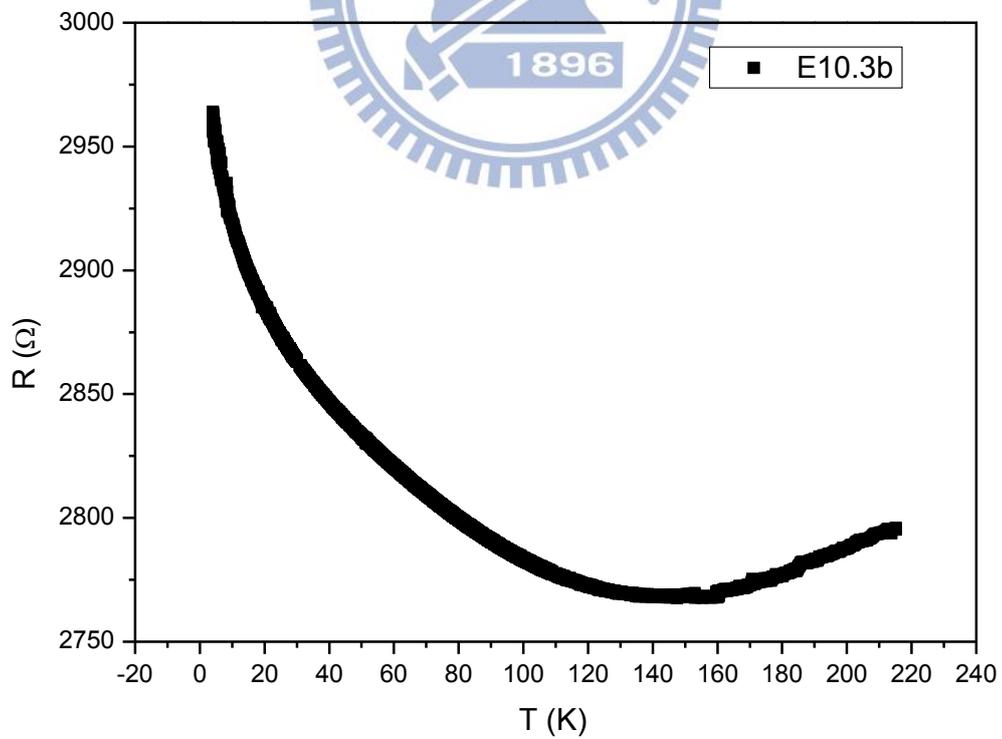


圖 4-6 樣品 E10.3b 電阻對溫度的變化

從(圖 4-3)可以明顯的看出來，樣品即使沒有經過刻意的退火處理，它在低溫時的電阻依然會些微的往上升，我們認為是因為經過製程中一些加熱處理所造成的，所以製程中加熱過程的條件已經附帶在(表 4-1)表中的退火時間中。樣品最後所得到的電阻率與[1]相比，相同條件下稍大，不過扣除掉製程加熱過程所增加的電阻，幾乎可視為相等。樣品 E10.3a 與 E10.3d 兩個樣品我們有從 300 K 降溫至 1.8 K 的數據，都是因為後來我評估在低溫的地方， $1/f$ noise 訊號就會變得很難量測，所以我們後來就沒有再繼續降溫量測。不過從已量測的資料來看，noise 訊號的確會隨著溫度的降低而降低。經過 RT 原始數據我們可以初步得到以下資訊：

- (1) 每個樣品 RT 都會有一個最小值，其位置大約落在 80 K 到 120 K 之間，最低點會隨著退火溫度升高而升高，之後隨著溫度下降電阻會開始上升，電阻下降的幅度約在 5 %到 10 %之間，下降的比率會隨著退火溫度上升而降低。
- (2) 樣品的電阻率取決於退火過程中所使用的溫度，根據[1]所提供的資料，完全沒有做過任何處理的 ITO 薄膜的電阻率大約是 $220 \mu\Omega \text{ cm}$ ，退火溫度 350°C 的樣品電阻率大約是 $650 \mu\Omega \text{ cm}$ ，而退火溫度 400°C 的樣品電阻率大約落在 $1550 \mu\Omega \text{ cm}$ 附近。
- (3) 電阻在低溫的部分($< 100 \text{ K}$)電阻率上升的幅度，在只經過製程處理而沒有經過退火處理的樣品中，電阻會比在室溫時電阻小。而在經過退火處理後，電阻在低溫時會比室溫時一來的大。

4-1-2 電阻隨時間的變化

我們將溫度控制在固定溫度下，每隔一段時間測量一次電阻值，之後隨著不同溫度都對其做相同的步驟，我們取數據的頻率間隔固定為 5 Hz。而在這裡我們只有對 E10.3a 以及 E10.3b 做電阻隨時間變化的測量。因為在這裡我們希望看到的是除了如(圖 4-6)我們所得到的樣品電阻對時間做微小的擾動外，另外會像(圖 4-7)有 telegraph noise[2]，不過在這裡我們並沒有發現有此現象。我們認為這主要來自於樣品尺度的問題，雖然本實驗中的樣品厚度極薄，但是在長寬部分，並不能如[2]中做到奈米線等級，所以這裡我們只有對前兩個樣品(E10.3a 以及 E10.3b)量測其隨時變電阻。

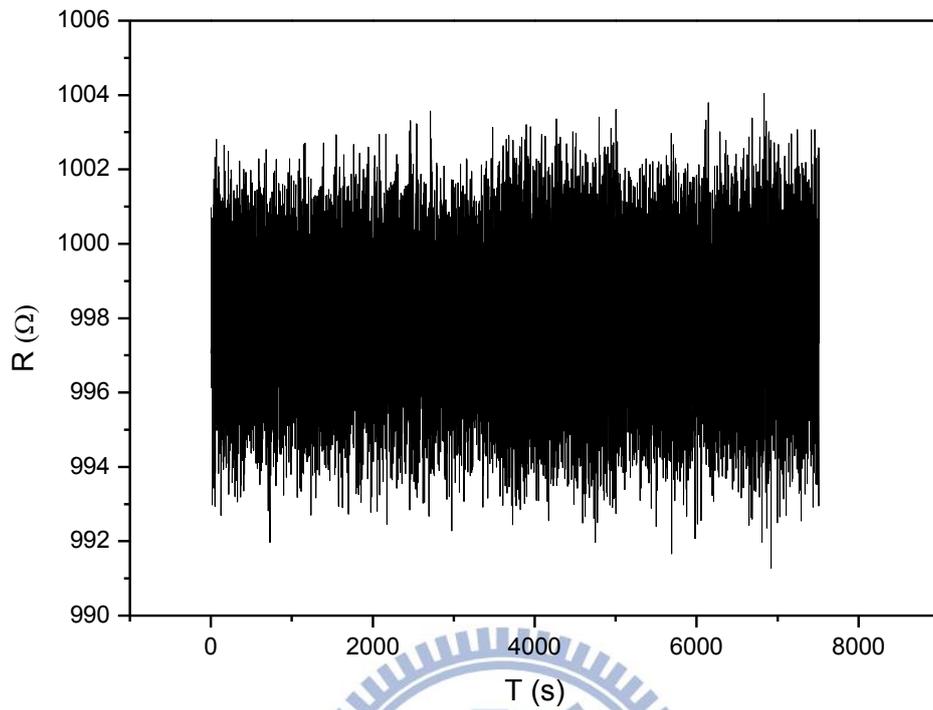


圖 4-7 樣品 E10.3a 隨時變電阻數據

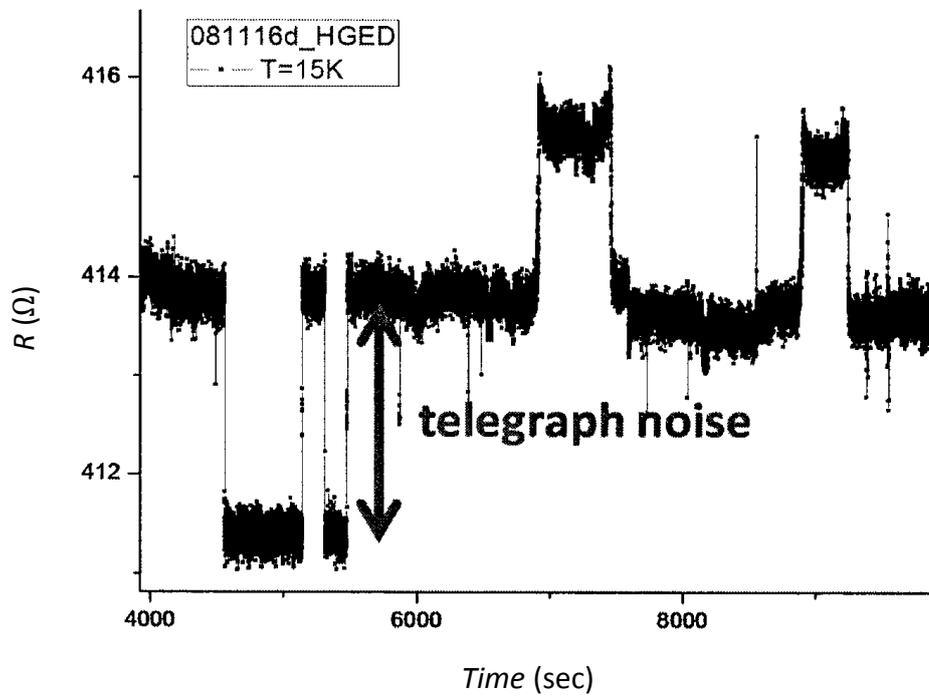


圖 4-8 telegraph noise [2]

在量測各個溫度的隨時變電阻之後，我們對電阻的倒數做標準差，可以得到溫度與標準差關係圖(圖 4-8 以及 4-9)，如圖中所看到的，我們無法定義說樣品的隨時變電阻對溫度的關係。

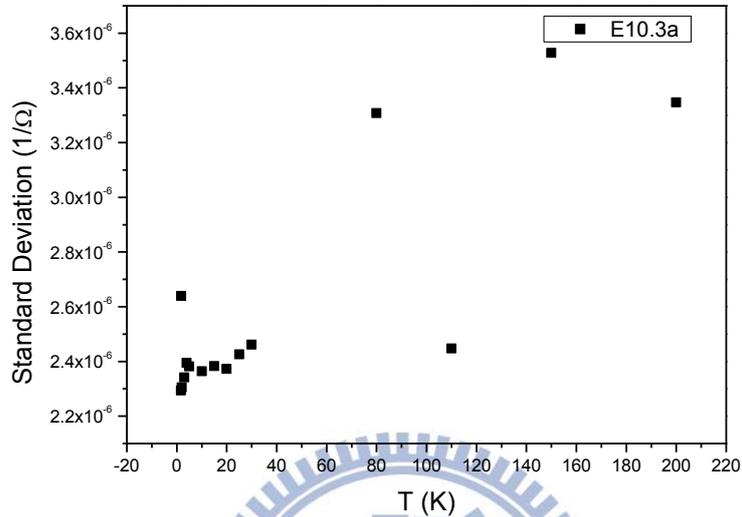


圖 4-9 E10.3a 電阻倒數標準差對溫度關係圖

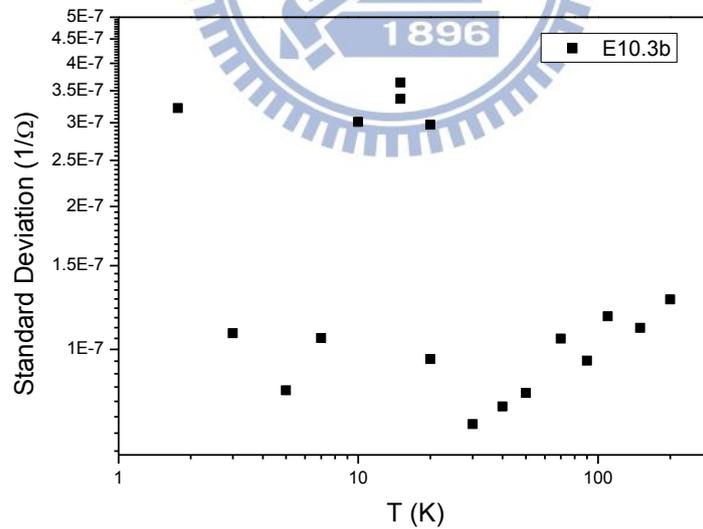


圖 4-10 E10.3b 電阻倒數標準差對溫度關係圖

4-2. power spectrum density

為了瞭解 ITO 薄膜的 $1/f$ noise 特性，我們將隨時變的電導漲落透過離散傅利葉轉換(Discrete Fourier Transform)，轉換為 Power Spectrum Density(PSD)

$1/f$ noise 目前普遍較被接受的解釋是樣品中存在著二能級系統(two-level system ; TLS)，在第二章的推導中，我們可以很清楚的知道

$$S_v(\omega) \propto \frac{k_B T}{\omega} g(E_0) \quad (4-1)$$

其中 $S_v(\omega)$ 為 $\delta V(\omega)$ 的修正(correction)， k_B 為波茲曼常數， $g(E_0)$ 為一與樣品中雜質的二能級系統位壘的分佈。

所以我們就測量出了 S_v 對頻率關係圖在不同溫度及不同樣品偏壓(sample bias)下的 PSD(圖 4-11 至圖 4-15)，這裡的外加電壓(sine out)是還沒有換算成樣品偏壓的，在這裡其實就可以發現在某些溫度 PSD 就很明顯的可以區分在不同 *sine out* 時的 S_v ，目前憑肉眼觀察的趨勢大概為隨著溫度上升，頻譜就區分的越明顯。

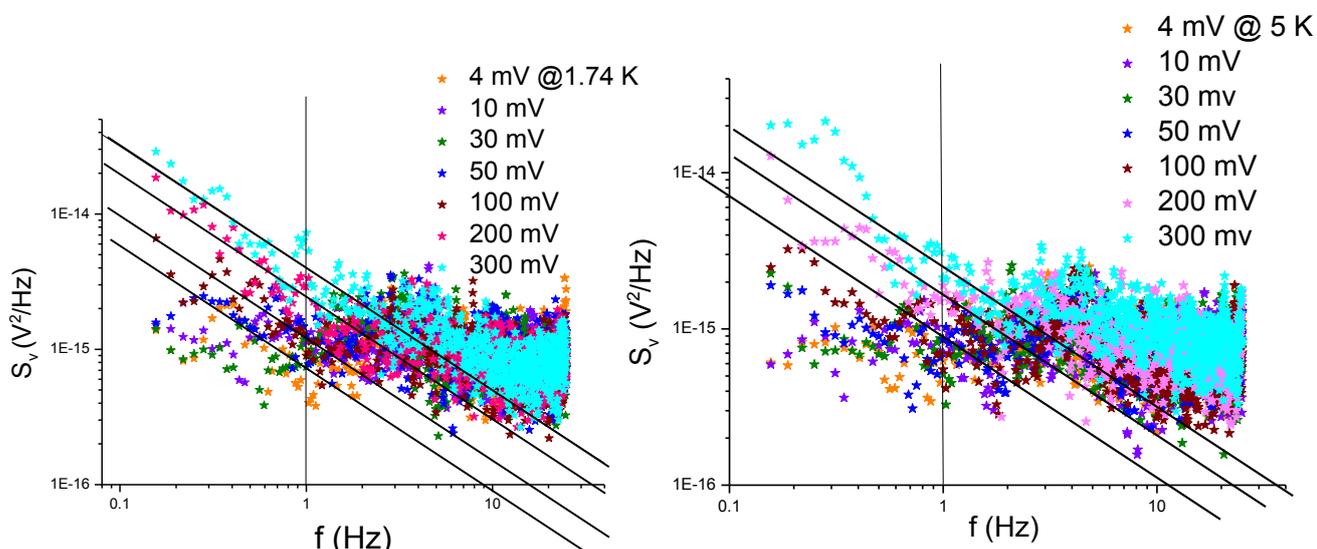
然而為了做定量的分析，之後我們會將各條訊號做線性擬合(圖 4-17)並且取其在一固定頻率下的 S_v ，在本實驗中我們都是取頻率為 1 Hz 時的 S_v 做為一個基準，會取 1 Hz 基準是因為我們當初設定的 PSD 頻率是從 0 Hz 到 25 Hz，在這 25 Hz 的頻寬中將其分割成 800 條譜線，每條譜線間隔 0.03125 Hz，前面的四個點因為 SR785 本身雜訊的關係，所以這些點並不能使用。所以整條譜線就是從 0.125 Hz 到 25 Hz，而如(圖 4-11 至圖 4-15)所看到的，如果頻率取太高，都 S_v 就會落進雜訊之中，如果頻率取太低，則 fitting 的點太少不客觀。另外還有一個原因是因為取 1 Hz 的話後面計算上會比較方便，只要換因次項就可以計算。

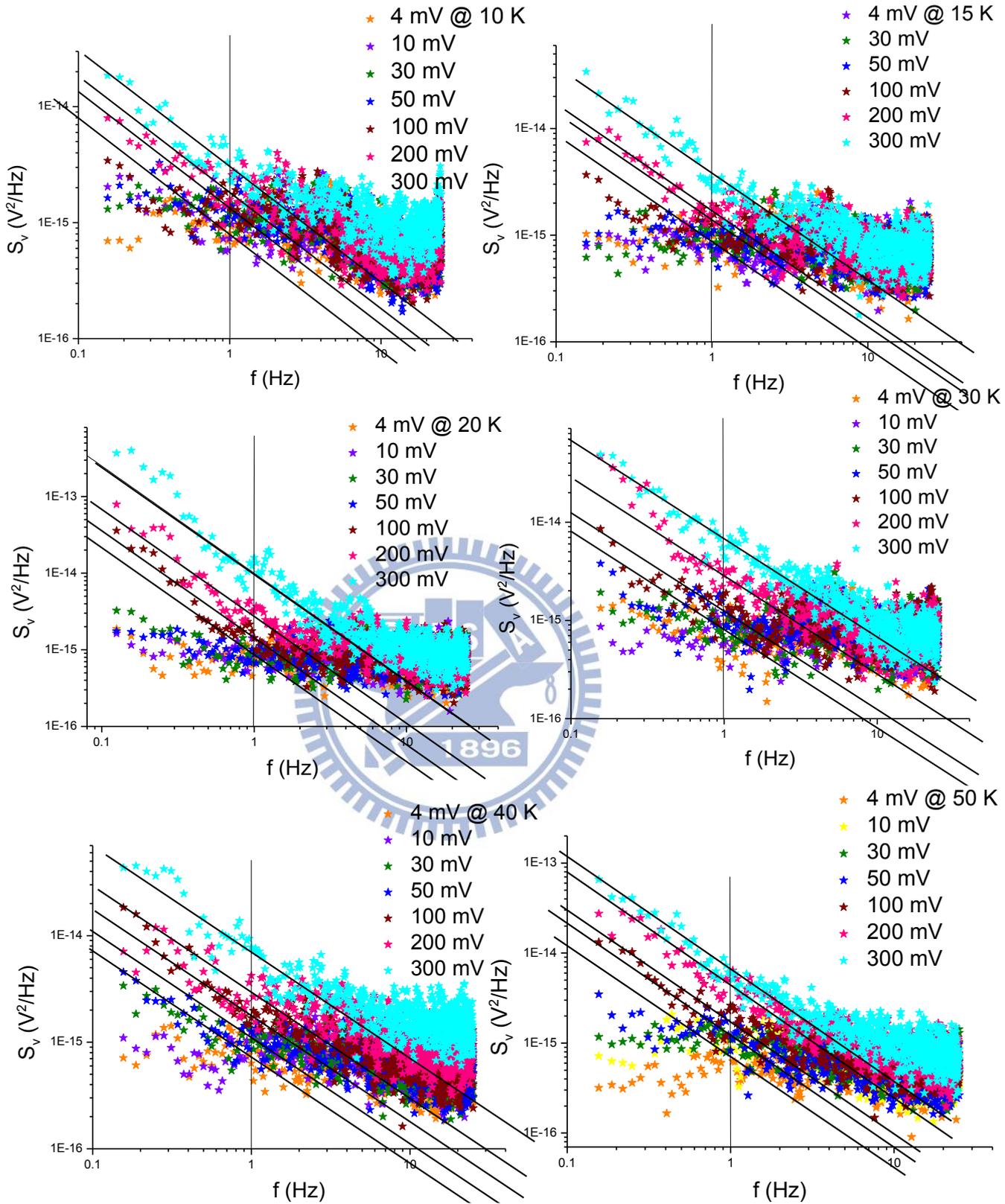
之後我們可以量測出來樣品偏壓(圖 4-16)，將 *sine out* 換成樣品偏壓，接著對樣品在頻率為 1 Hz 時的 S_v 與樣品偏壓平方做圖，之後就可以得到一個很明確的關係圖(圖 4-18)。圖中方程式的截距代表了背景雜訊(back ground)的強度，然而在圖中有些值是負的，這是因為誤差所導致的，因為背景雜訊與 S_v 數量級差不多的緣故，因為如(圖 4-11 至圖 4-15)中所看到的。在低溫的部分 PSD 基本上可以當作是只有背景雜訊， S_v 在某些

圖中完全被背景雜訊覆蓋掉了，所以在截距這個部分的誤差很大，然而在高溫的部分，就可以很明顯的看到在不同的 *sine out*， S_V 訊號皆可以清楚的分辨。所以事實上到這裡我們已經大概可以確定 S_V 與溫度存在著某一個程度的關係。

雖然背景雜訊的數量級我們無法確定，不過這對我們真正所要求的斜率影響並不大。圖中(圖 4-11 至圖 4-15)的斜率所代表的意義可以看作是一個與雜訊大小以及體積還有樣品載子濃度相關的一個常數(A)，它與 $1/f$ noise 成正比關係。在最初的三個樣品(E10.3a、E10.3b、C)我有做降溫測量，不過其中一個樣品(E10.3b)在測量時我們發現它的接點並不好，所以後來只有兩個樣品做過從 1.7 K 到 300 K 的測量。另外還有一個樣品(B)做過從 100 K 到 300 K 的測量。

背景雜訊在這裡因為測量環境的不同而有所差別，如(圖 4-11 到圖 4-13)的背景雜訊很明顯的比在(圖 4-14 與圖 4-15)大。原因是因為前面有降溫的樣品是在降溫系統之中量測的，而後者則是在一個有金屬盒屏蔽過的空氣中量測的，降溫系統之中的背景雜訊大約在 $1E-15$ 左右，而在金屬盒中測量的樣品則大約少了兩個數量級($1E-17$)左右，這裡會有這麼大的背景雜訊產生我們推測是因為我們的訊號線比在鐵盒中要來的長，所以訊號線本身帶的白雜訊會影響到訊號的品質，雖然已經完全屏蔽了外界的訊號，但是訊號線本身的雜訊很難以去降低。





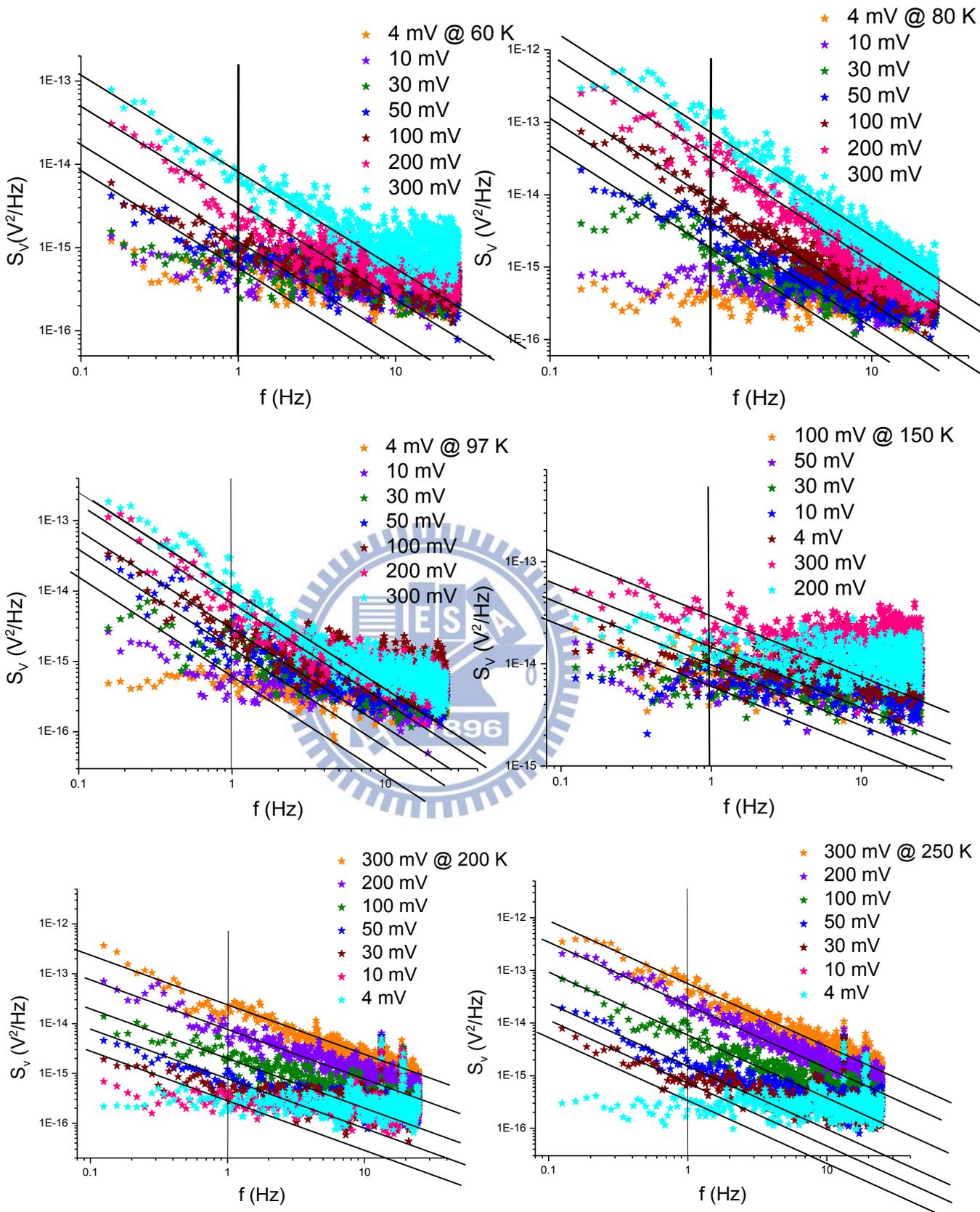


圖 4-11 樣品 E10.3a 其 S_V 對 f 在各溫度下改變偏壓關係圖

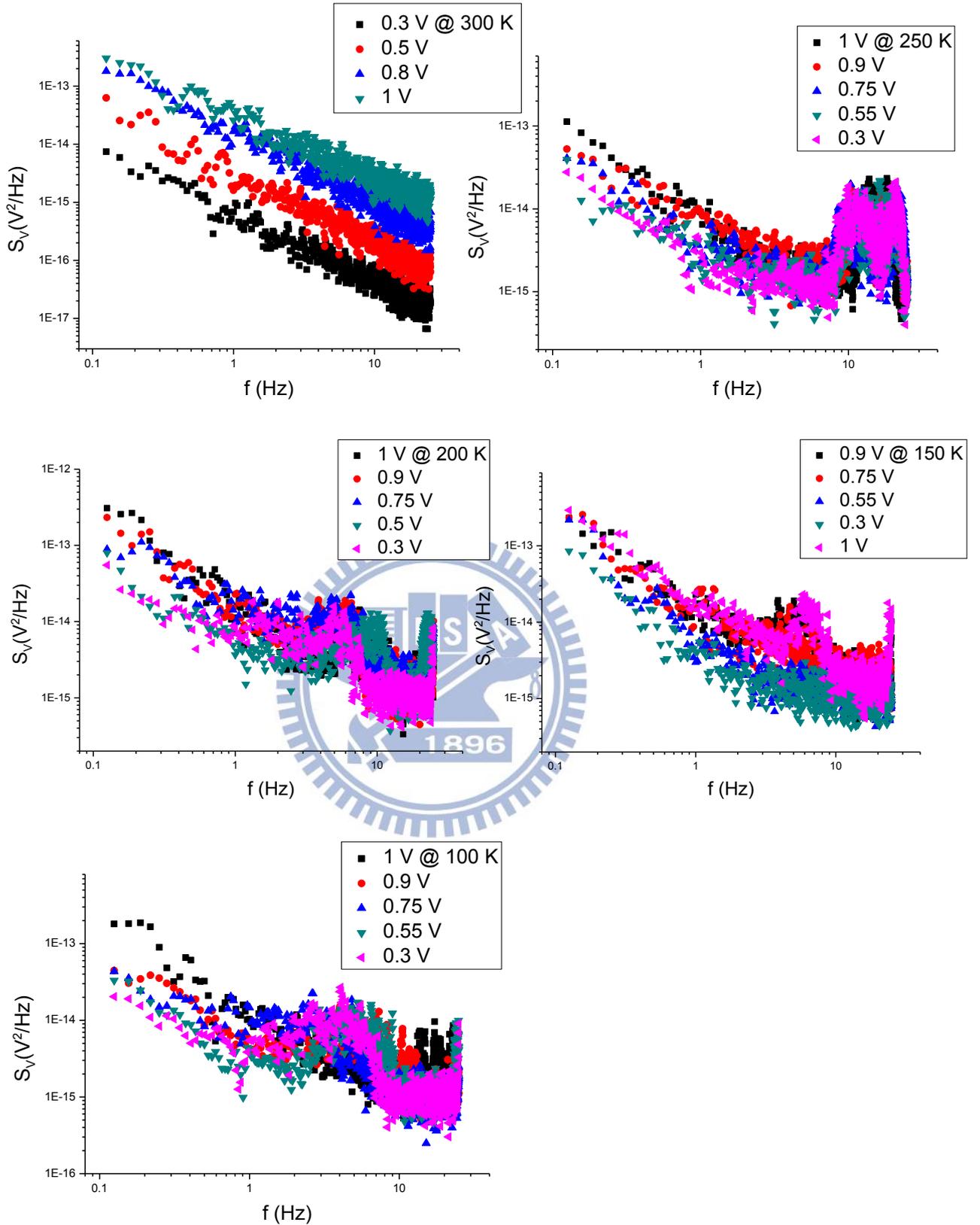
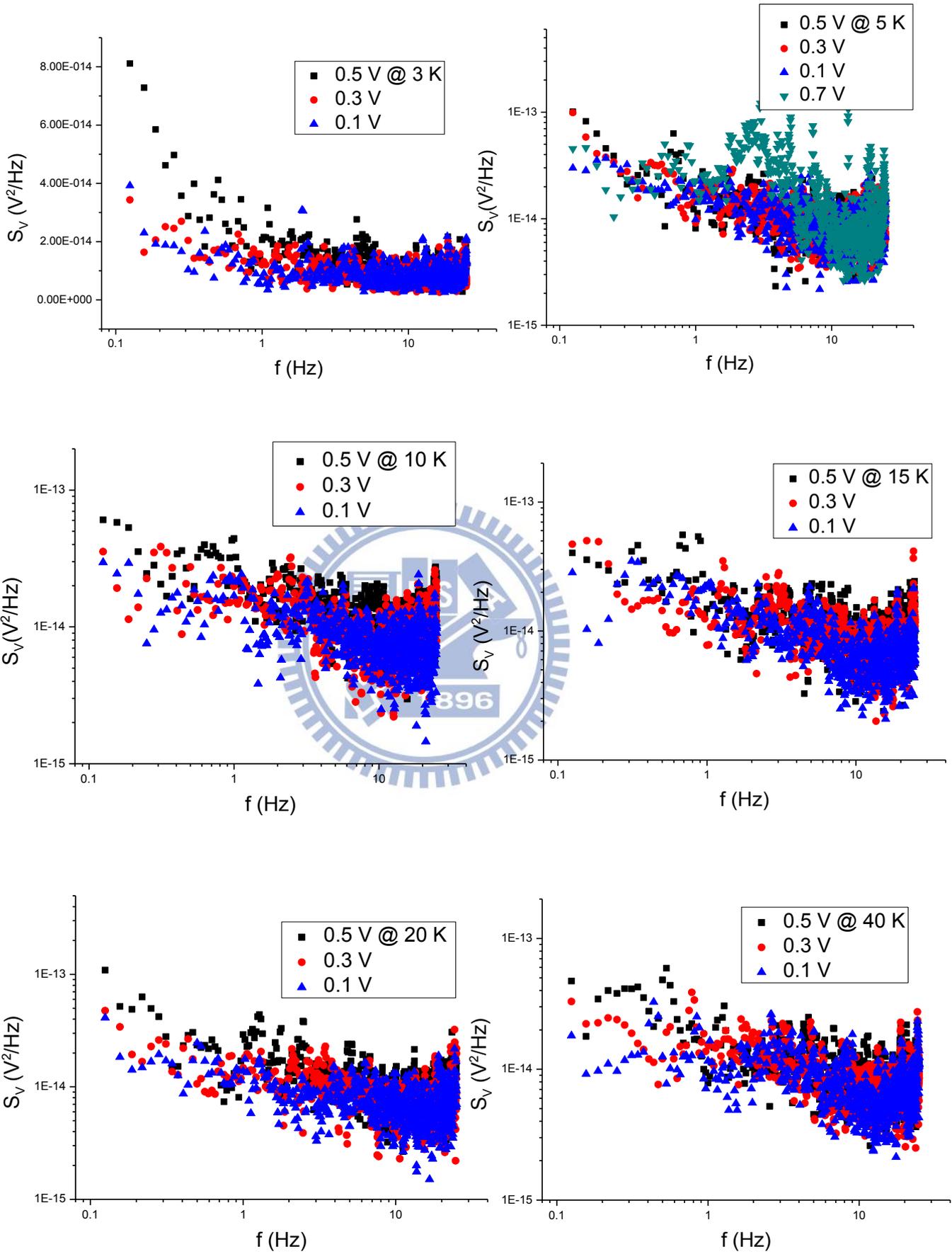
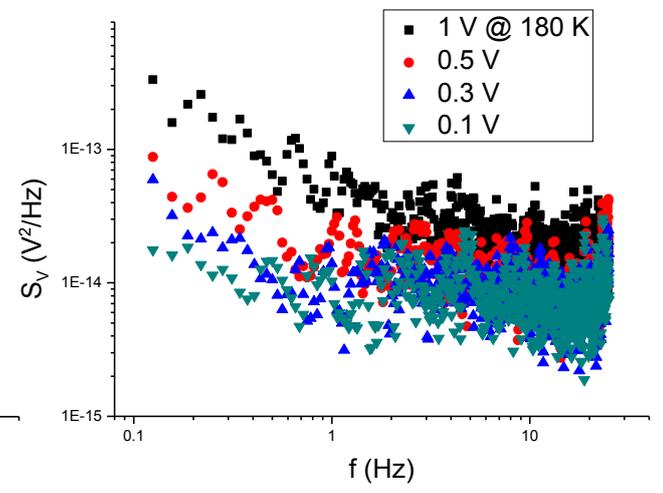
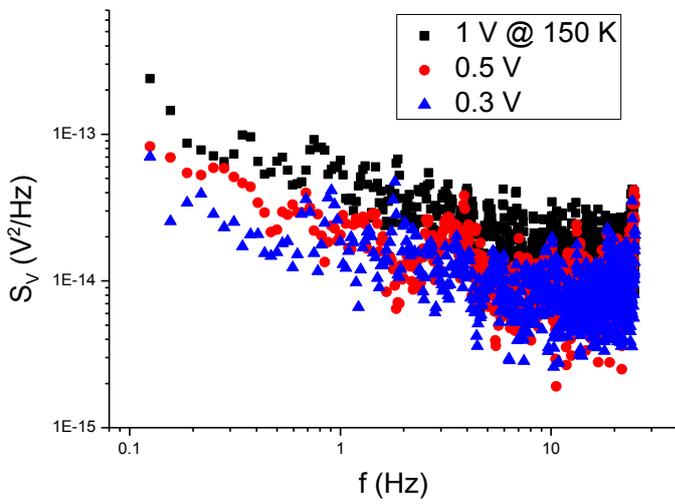
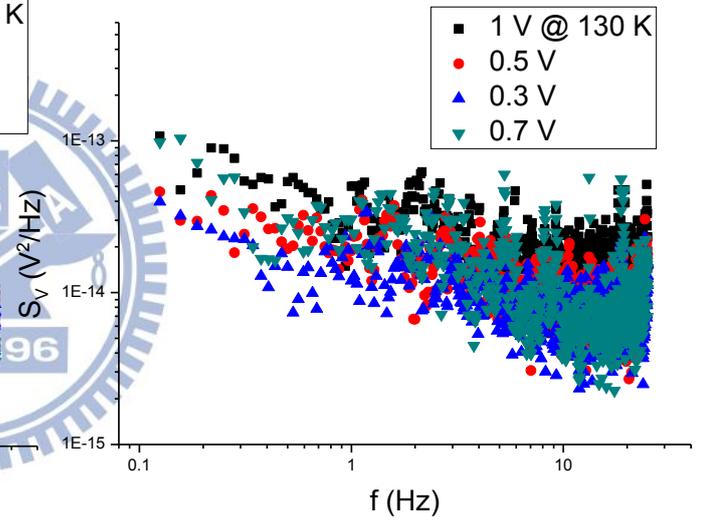
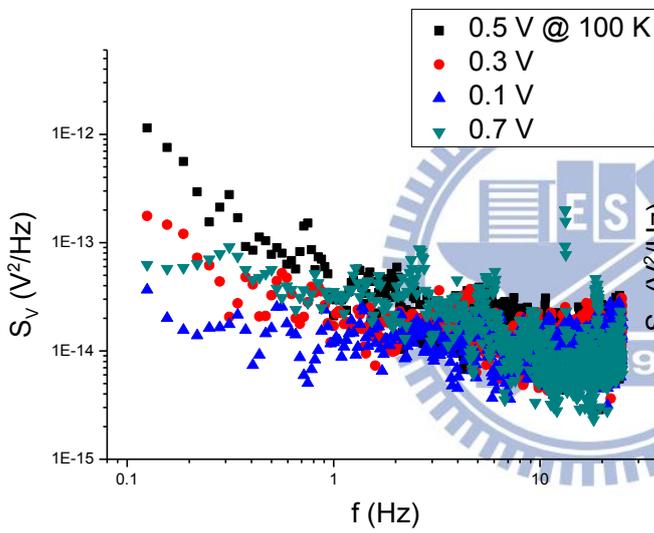
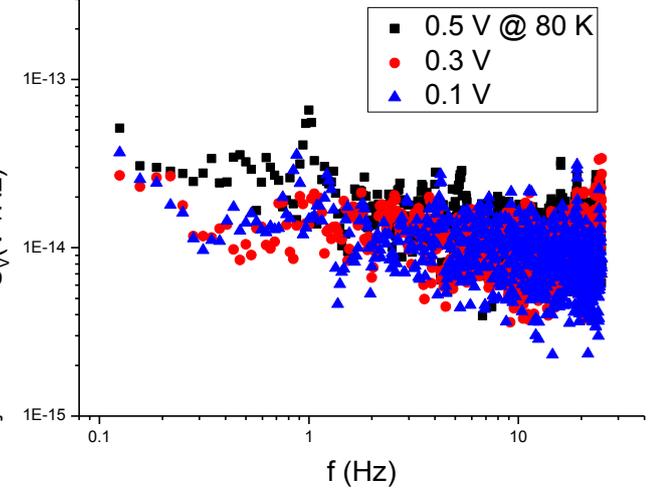
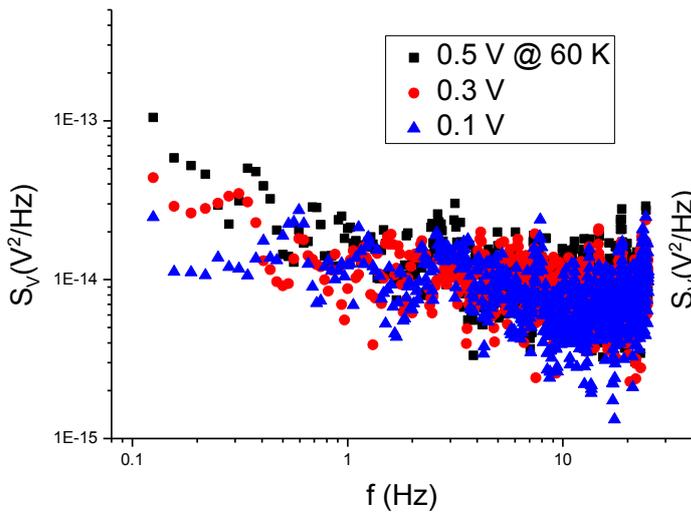


圖 4-12 樣品 B 其 S_V 對 f 在各溫度下改變偏壓關係圖





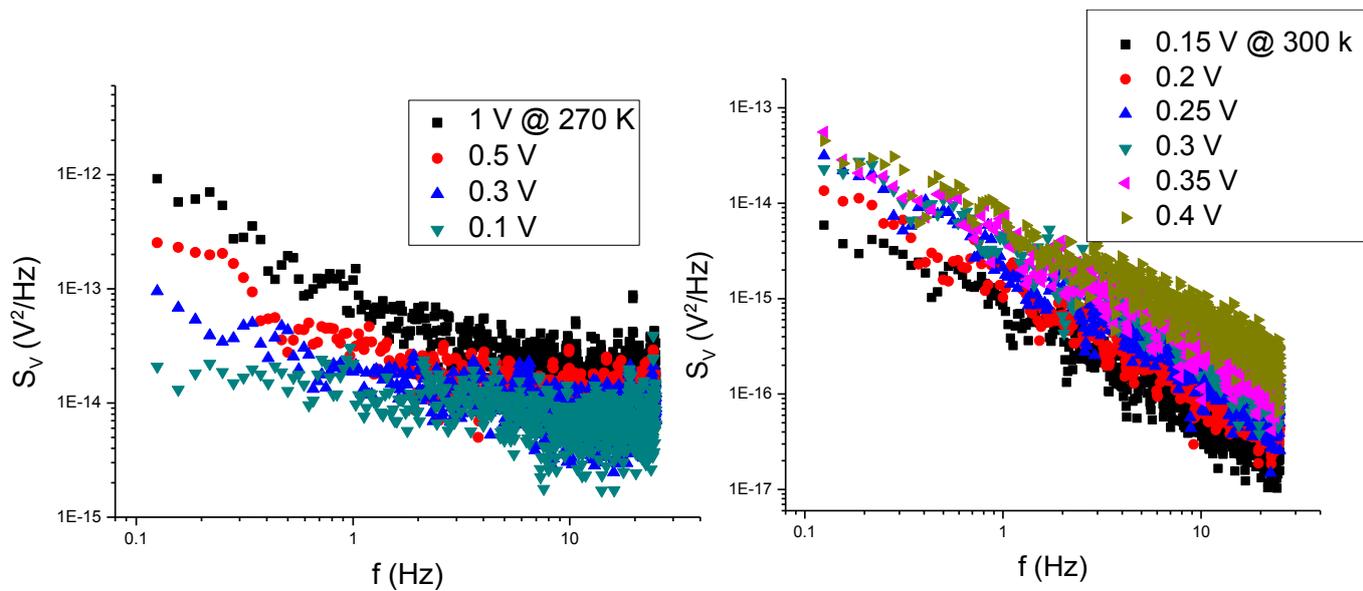


圖 4-13 樣品 C 其 S_V 對 f 在各溫度下改變偏壓關係圖

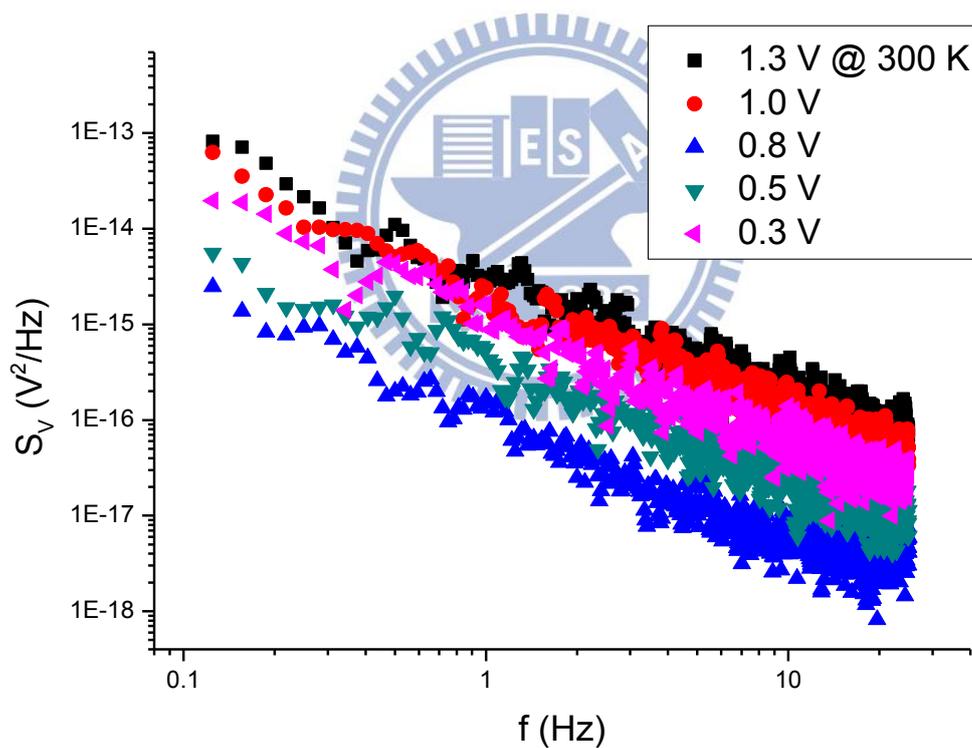


圖 4-14 樣品 A 其 S_V 對 f 在各溫度下改變偏壓關係圖

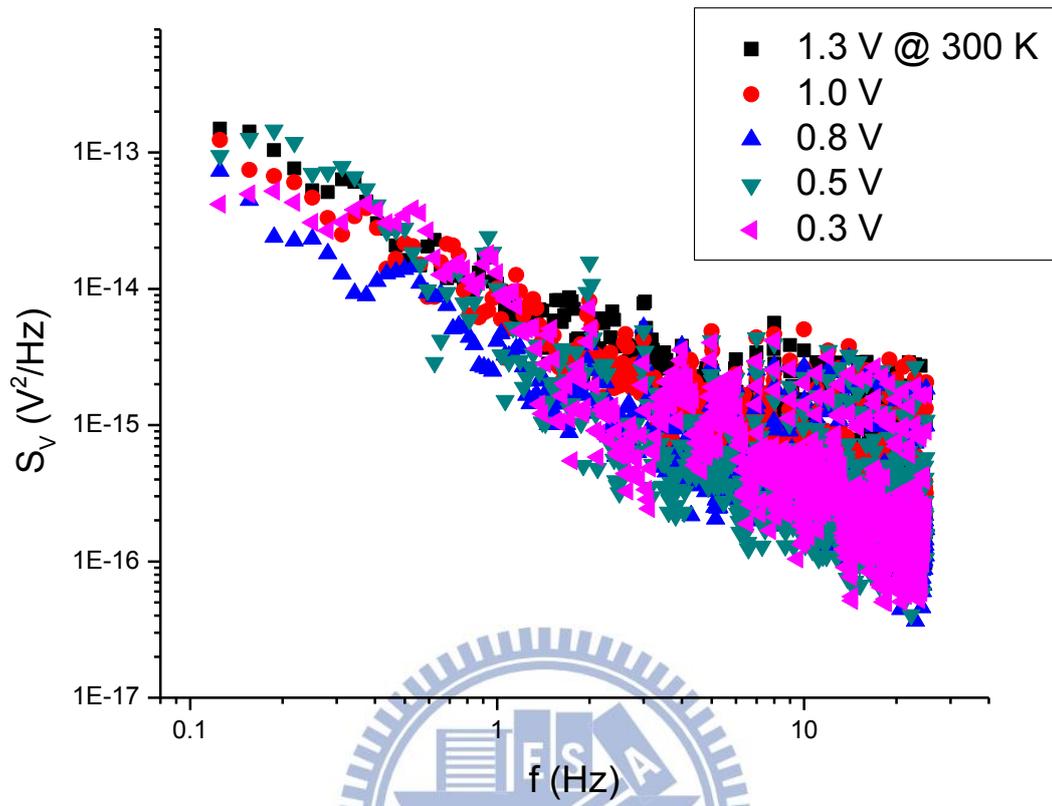


圖 4-15 樣品 E20 其 S_V 對 f 在各溫度下改變偏壓關係圖

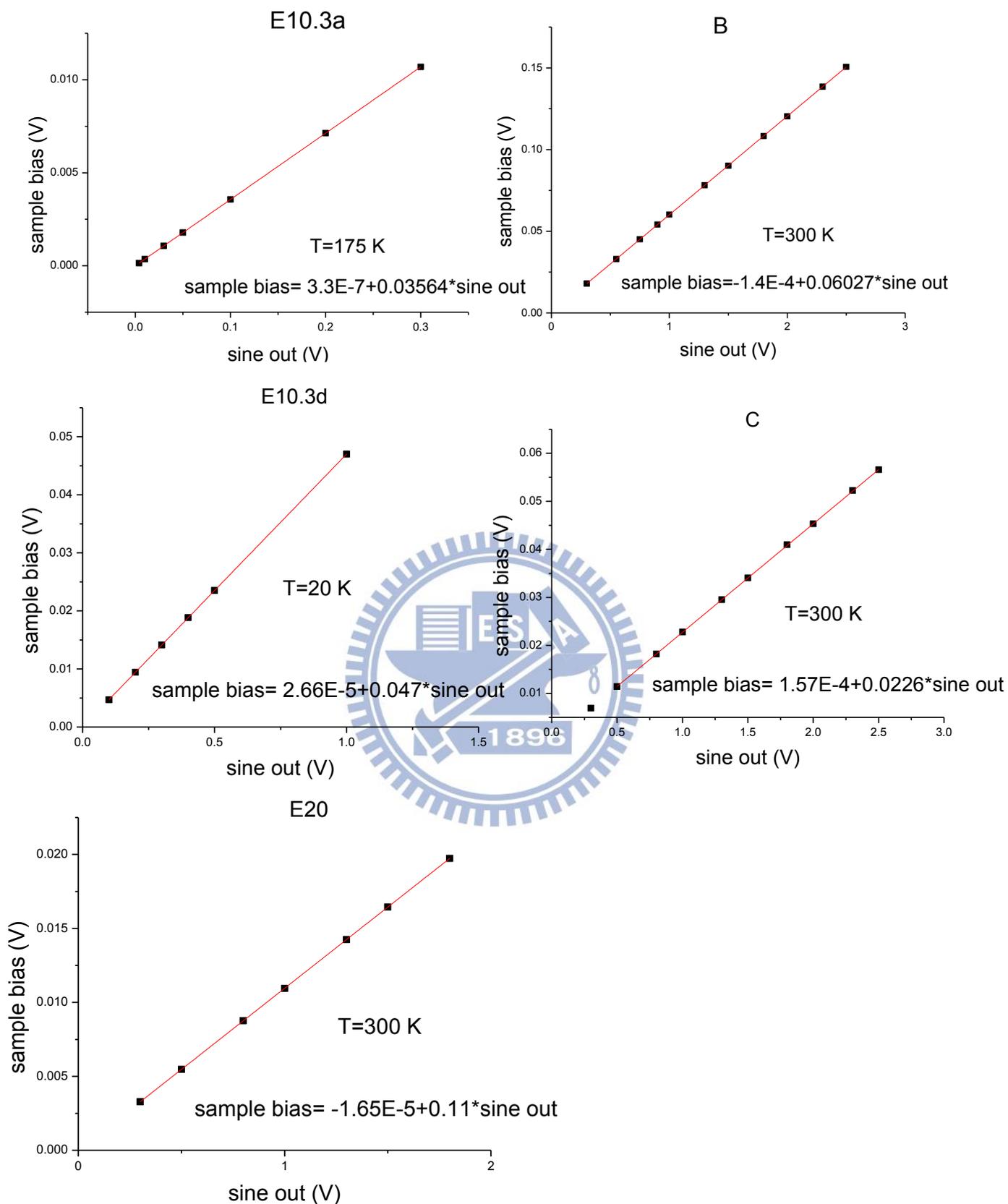


圖 4-16 各樣品偏壓(*bias*)對應關係

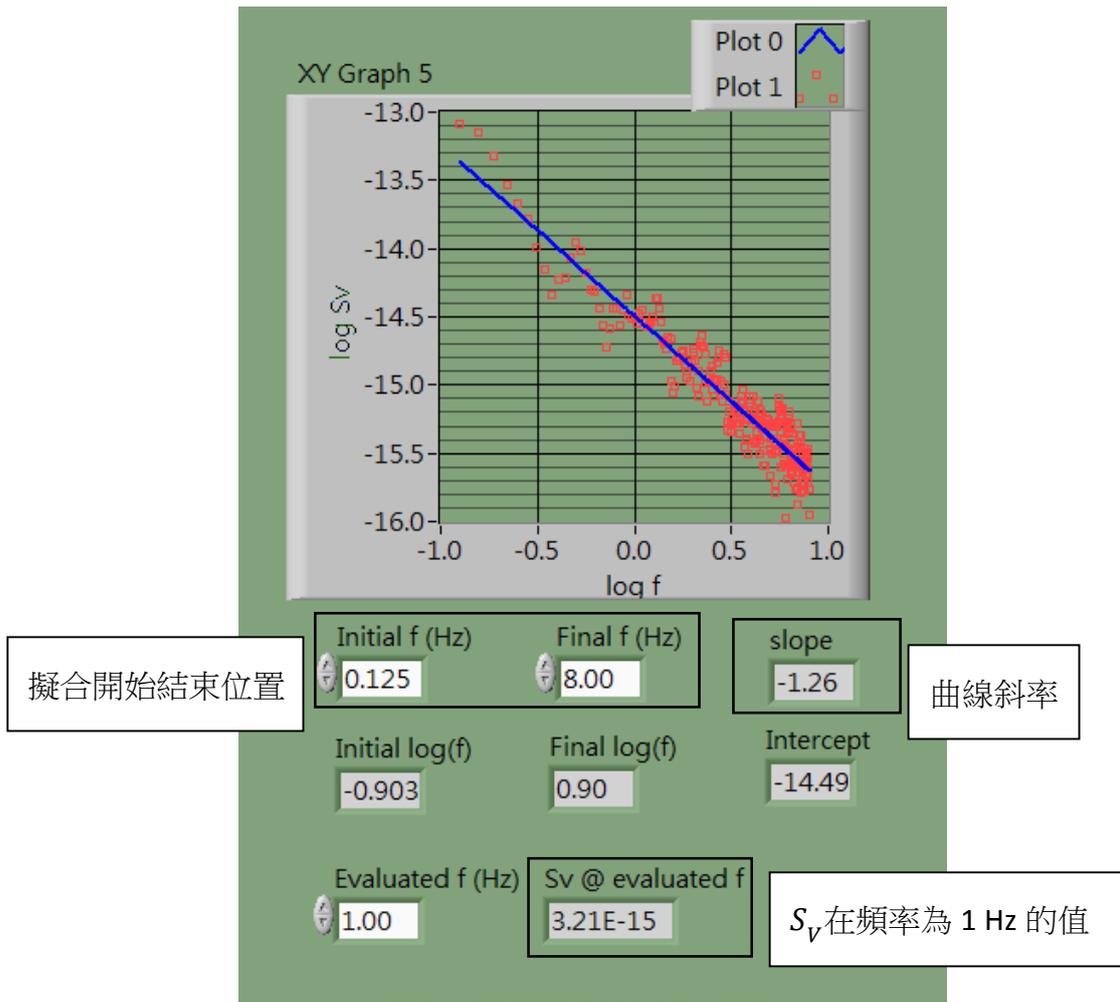


圖 4-17 程式線性擬合示意

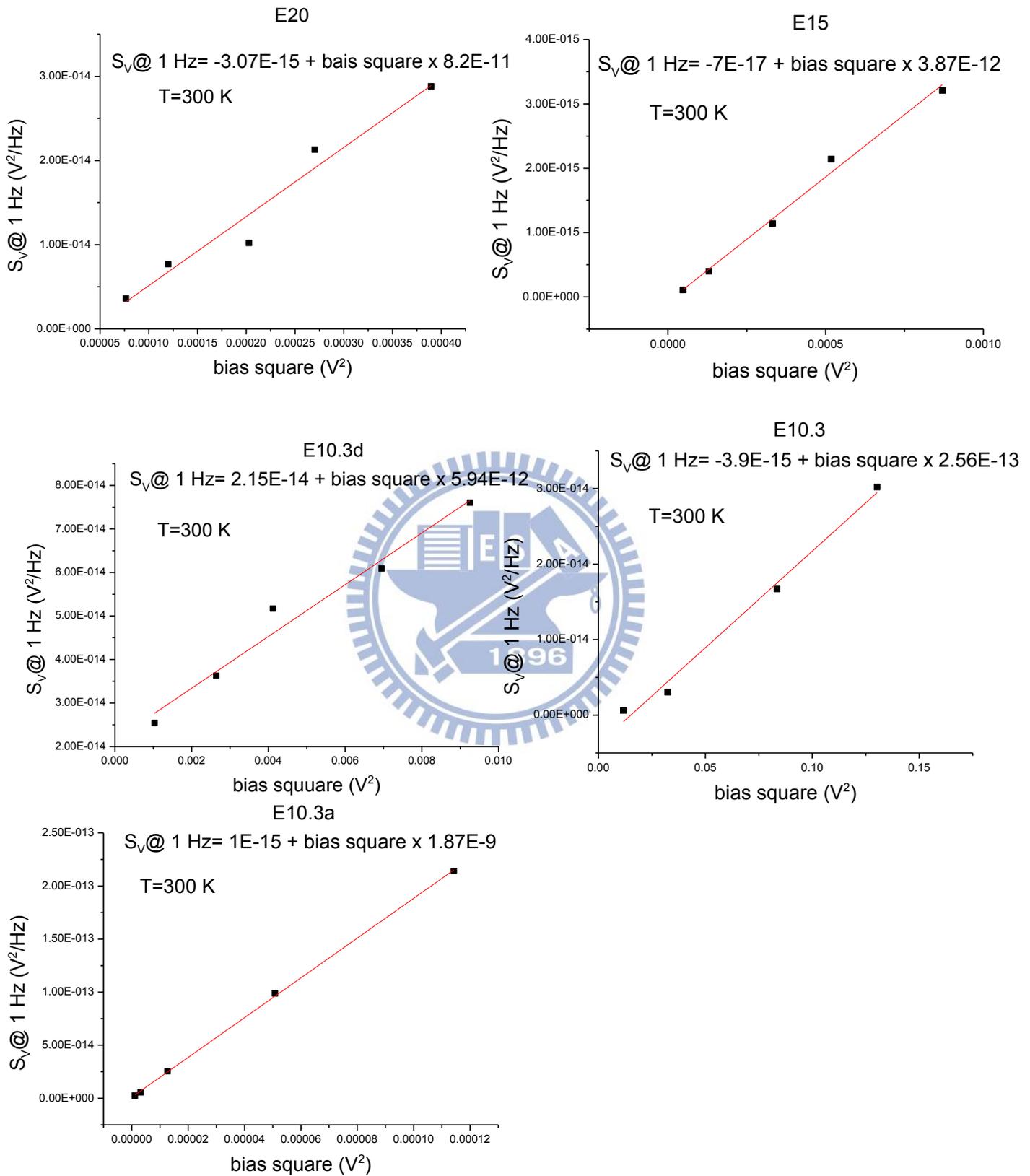


圖 4-18 室溫下 S_V 在 1Hz 時的值與樣品偏壓平方關係

4-3. 結果分析

在這裡我們可以將實驗分成兩個部分。一部分是樣品經過不同退火溫度在常溫下的 $1/f$ noise 情形，另一部分樣品經過降溫再各個不同溫度的變化。而前面部分主要討論的是退火溫度對樣品的影響，我們必須要誠實的說在這裡我們得到的結果比較明確，所以先對部分作討論。而另一部份我們之後會作另外的說明。

4-3-1. S_V 以及頻率(f)分析

在我們做出線性擬合時，我們可以得到一個斜率，雖然在經驗公式

$$S_V(f) = A \frac{V^2}{f} = \gamma \frac{V^2}{N_a f} \quad (4-2)$$

裡 S_V 與 f 呈現-1 次方的關係。但是在做完線性擬合後發現斜率大約落在-1 到-1.3 之間，不過這是正常的。在過往文獻的經驗中[7]， S_V 與 f 的關係大概會略小於-1 (>-1.3)，所以在這個部份我們認為是正常的(表 4-2)

表 4-2 各樣品的 A

sample name	E10.3a	A	B	C	E20
<i>slope</i>	-1.12	-1.14	-1.03	-1.3	-1.2

4-3-2. 樣品載子數估計

在這裡我們的載子數是從[3]所得到的，因為這裡的 ITO 薄膜與[3]是一樣的所以我們採用這裡所提供的載子濃度(carrier concentration)，再乘上整個樣品的體積就可以得到整個樣品的載子數(N_a)(表 4-3)。在這裡因為樣品的大小差距是不會太大的，所以載子數數量級上相差不大

表 4-3 各樣品的載子數目估算

sample name	E10.3a	A	B	C	E20
<i>volume</i> (m^3)	5.29 $\times 10^{-17}$	2.05 $\times 10^{-17}$	5.29 $\times 10^{-17}$	1.19 $\times 10^{-17}$	2.43 $\times 10^{-17}$
Carrier Concentration ($1/m^3$)	5×10^{26}	2.2×10^{26}	2.2×10^{26}	5×10^{26}	5×10^{26}
N_a	2.65×10^{10}	4.5×10^9	1.16×10^{10}	5.6×10^9	1.2×10^{10}

4-3-3. γ 值的計算以及評估

從 4-2-2 所得到的樣品載子數以及 4-2 所得到的以頻率 1Hz 為基準時利用經驗公式

$$S_V(f) = \gamma \frac{V^2}{N_a f} \quad (4-3)$$

所得到的 A(圖 4-17)，將兩者相乘，就可以得到一個排除掉樣品本身載子數變化這個變因的 $1/f$ noise 強度 γ

表 4-4 各樣品的雜訊強度 γ 值計算

sample name	E10.3a	A	B	C	E20
<i>A</i>	9.36 $\times 10^{-10}$	4.6 $\times 10^{-12}$	4.06×10^{-12}	1.94×10^{-12}	4.59×10^{-11}
N_a	2.65×10^{10}	4.5×10^9	1.16×10^{10}	5.6×10^9	1.2×10^{10}
γ	24.8	2.1×10^{-2}	4.7×10^{-2}	1.1×10^{-2}	5.5×10^{-1}

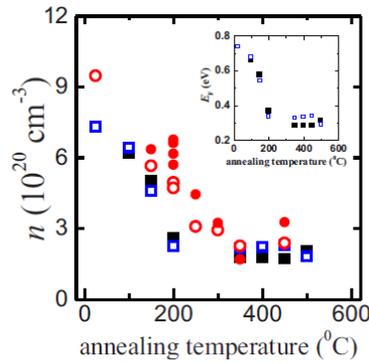


FIG. 2. (Color online) Variations in carrier concentration and Fermi energy with annealing temperature, as indicated. Open (closed) squares: thermopower carrier concentration n for air (oxygen) annealed films; open (closed) circles: Hall carrier concentration n_H for air (oxygen) annealed films.

圖 4-19 樣品不同退火時間與其載子濃度關係圖[3]

這裡的五個樣品之中我們取 A、B 和 C 三個作討論(之後會解釋為何不對 E10.3a 以及 E20 作討論)。我們對三個樣品的各 sample bias 下的 S_V 在 1 Hz 時的點與 sample bias 平方作圖(圖 4-20)。這裡可以很明顯的發現只要偏壓超過一個地方 S_V 就不在與 V^2 呈線性關係，所以我們不能對超過某個偏壓的 S_V 作討論，以樣品 C 來說，偏壓超過 30 mV 的地方 S_V 就會開始傾斜。接著我們繼續將線性區域的偏壓取出，以(圖 4-21)來說，我們從三個樣品分別取出一條在線性區域上的 data，接著依照

$$\frac{S_V(f)N_a}{V^2} = \frac{\gamma}{f} \quad (4-4)$$

可以畫出消除樣品載子數以及偏壓之後的 S_V 對 f 功率譜(圖 4-22)，而這個功率譜在 1 Hz 的值其實就是 γ 的值，所以我們一開始定義 γ 時就有說到， γ 是排除掉樣品因素的雜訊強度，在這裡就可以很明顯的看出。接下來對這三個樣品的 γ 與電阻率作圖(圖 4-23)，我們可以發現這可能存在一個趨勢。但是這裡並無法做一個定量的分析，所以我們接下來所做出的是一個看法，並不是完全正確的。

這裡我們提出的解釋是在過去文獻中[4]有實驗在觀察 ITO 薄膜時發現，對 ITO 加熱可能會影響 ITO 薄膜上顆粒(grain)大小。隨著退火溫度的上升，單顆 grain 也會隨之變小，但是 grain 的數量會增加。而另外[5]裡有用單晶的鋁(single crystal

aluminum)，將之從單晶到多晶的雜訊變化進行測量，之後發現隨著單晶到多晶的過程， γ 也隨之增大。所以我們在這裡認為 ITO 可能隨著 grain 變小，但是也相對變多，這有可能造成雜質變多，進而造成 γ 變大的情況。在這裡需要注意的是，我們並不認為 γ 與 ρ 必定呈現一次線性相關，這可能只是誤差所導致，因為樣本數不夠多，所以我們在這裡也只能猜測。

另外，這邊需要說明為甚麼我們不對其他兩個樣品(E10.3a & E20)做分析，首先 E10.3a 這個樣品的整體數據應該是比較完整的，但它存在一個問題是這個樣品的 γ 值為 49.5，依照 Hooge 經驗公式提到 γ 大約是 10^{-3} 這個數量級，這個數量級大概差了一萬倍。所以在這裡我們認為是我們在設定儀器時可能有個調整倍率的地方有問題，所以造成 E10.3a 這個樣品 γ 對溫度的趨勢整個被平移幾個數量級。但是在我們發現樣品數具有問題之前，已經將樣品送去退火，所以我們無法重複這個實驗。所以在這裡我們選擇不採信這個樣品的數據。

E20 這個樣品我們則是認為這個樣品的電阻率有問題，依照過去[1]的經驗，SWIFTEK corp.生產的 21 nm 厚 ITO 薄膜電阻率再完全沒有加工的情況大約是 215 $\mu\Omega\text{cm}$ ，隨著退火溫度的增加電阻率會呈現增加的趨勢。所以這個樣品的電阻率其實很不尋常，唯一的解釋大概就是這個樣品除了樣品部份有其他地方導通了，所以他的電阻率才會變很小，而也因此樣品的雜訊強度被影響，因為有其他地方導通的關係，所以整個樣品的載子數估算的並不正確，導致我們必須放棄這個樣品。

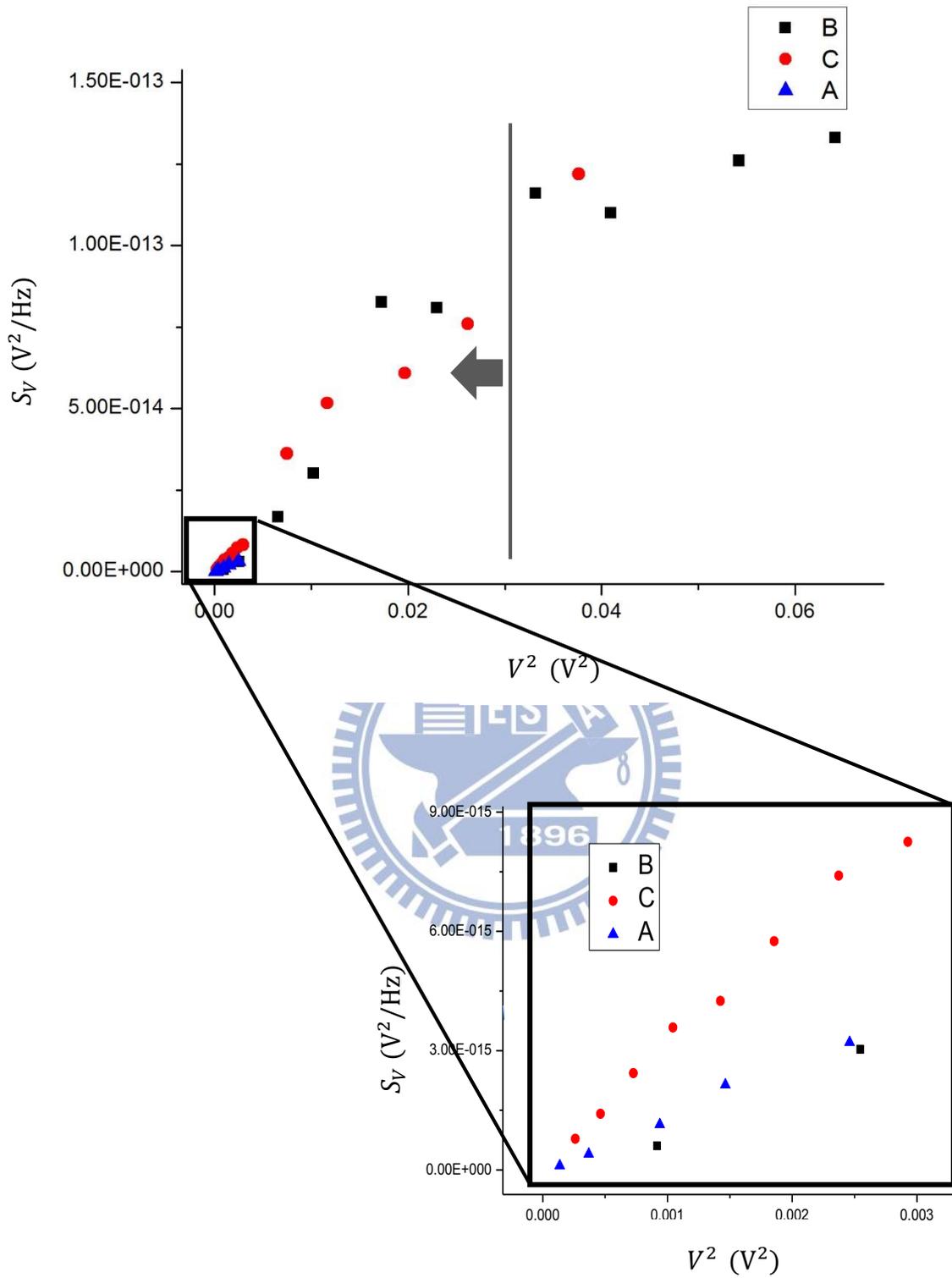


圖 4-20 S_V 與樣品偏壓平方關係圖以及線性部分關係圖

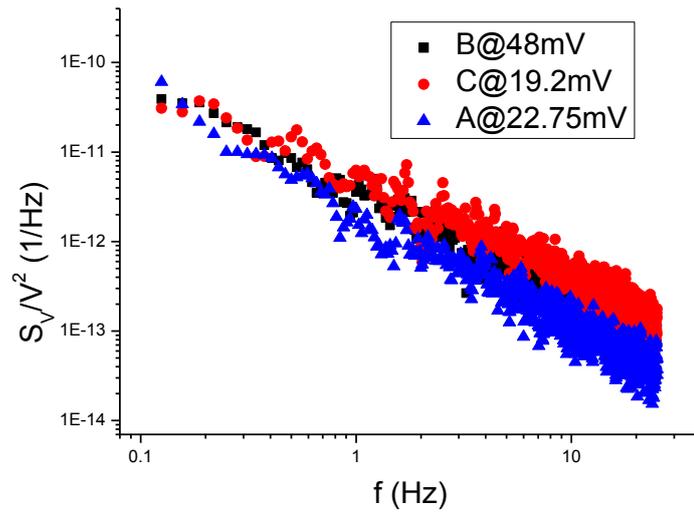


圖 4-21 線性部分 S_V 在任一偏壓下對頻率關係圖

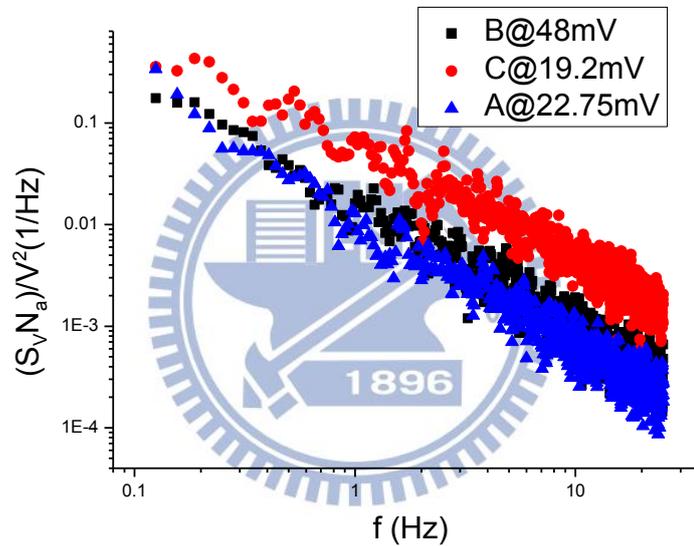


圖 4-22 線性部分 S_V 在任一偏壓下消除掉樣品特徵後對頻率關係圖

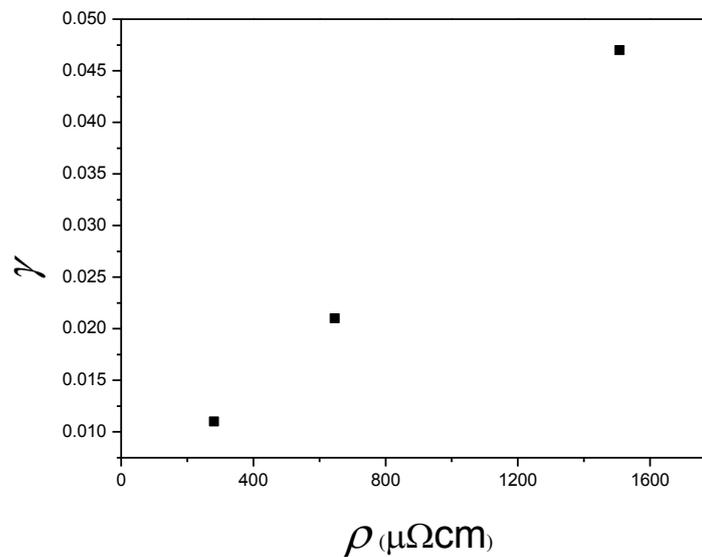


圖 4-23 雜訊強度對電阻率關係圖

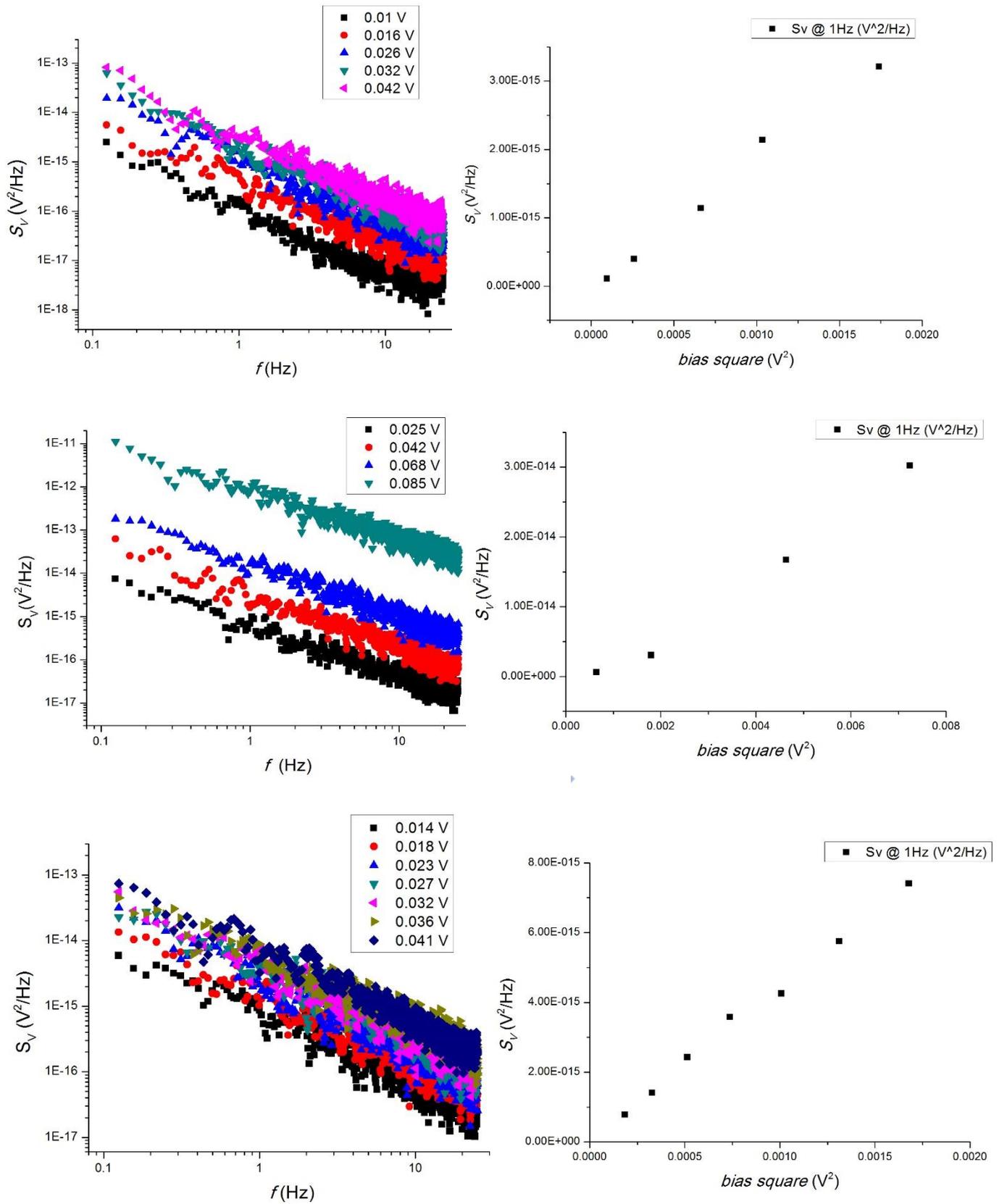


圖 4-24 由上到下依序為樣品 A、B 和 C 的 S_V 對 f 以及 S_V 在 1 Hz 位置對 V^2 作圖

4-4. 1/f noise 與溫度的關係以及熱活化能(Thermal activity energy)

上一節主要討論的是退火溫度與 γ 的關係，而在這節我們會說明一下我們在 γ 對溫度變化的實驗結果。之前的討論主要用到的都是經驗公式(*empirical relation*)，而在這裡我們會用我們之前所推出來的公式以及經驗公式得到 Thermal activity energy 的分佈。

4-4-1. 1/f noise 強度對溫度的變化

將經驗公式

$$S_V(f) = A \frac{V^2}{f} = \gamma \frac{V^2}{N_a f} \quad (4-5)$$

以及在第二章所推導出來的

$$S_V(\omega) \propto \frac{k_B T}{\omega} g(E_0) \quad (4-6)$$

合併兩式可以得到

$$A \propto k_B T g(E_0) \quad (4-7)$$

其中 A 可以視為須考量樣品載子數的雜訊強度， k_B 為波茲曼常數， T 為絕對溫度， $g(E_0)$ 則是熱活化能分佈(thermal activity energy distribution)。我們將三個有測量溫度對 noise 變化的三個樣品(E10.a、B 和 C)拿出來比較，E10.3a 這個樣品我們之前雖然說過它的整體訊號有點問題，不過我們相信這只是一個倍率上的差別，整體區式應該是不會變的，所以我們在這邊也加進來討論。劃出 A 對 T 的關係(圖 4-25)

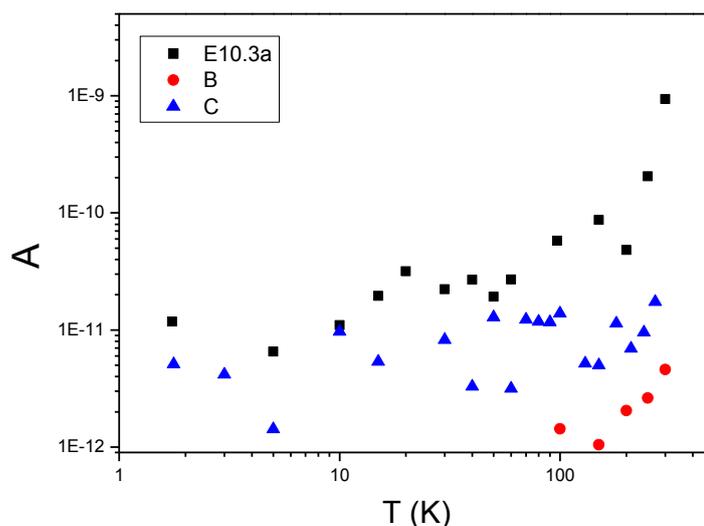


圖 4-25 樣品的 A 隨溫度變化關係圖

目前就這個圖來看我們認為 A 會隨著溫度增加而增加，而在低溫(<100 K)附近的點我們認為主要都是背景雜訊所貢獻的，也是因為這個原因，所以我們沒有對樣品 B 做更低溫的測量。

接下來，我們將載子數的變化考慮進來，各樣品都乘上相對應的載子數，變成 γ 對 T 的關係(圖 4-26)

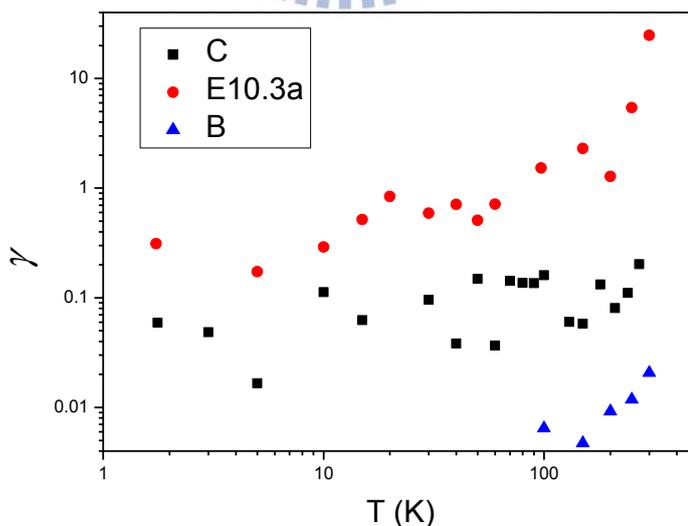


圖 4-26 樣品的 γ 隨溫度變化關係圖

因為只是消除掉載子數的參數，而 ITO 薄膜在各溫度下的載子濃度並不太有變化，載子數的變化只有在不同的退火溫度下才會顯現。

4-4-2. 熱活化能(Thermal activity energy)

我們假設雜質(impurities)處在一個二能級系統(two-level system)中，而兩個態之間的位壘我們就稱它為活化能(activity energy)，而每個雜質的 activity energy 並不是一樣的，所以 activity energy 在樣品上勢必會呈現一個分佈，我們設這個分佈為 $g(E)$ ，經由第二章的推導我們可以得知

$$g(E_0) \propto \frac{\gamma(T)}{T} \quad (4-7)$$

所以我們接下來就是將第一節所整理出來的結果代進來， E_0 則是用

$$E_0 = -k_B T \ln(\omega\tau_0) \quad (4-8)$$

， ω 為 2π (因為 $f = 1 \text{ Hz}$)， $\tau_0 \sim 10^{-14} \text{ sec}$ 代入，就可以得到 activity energy 分佈(圖 4-27)

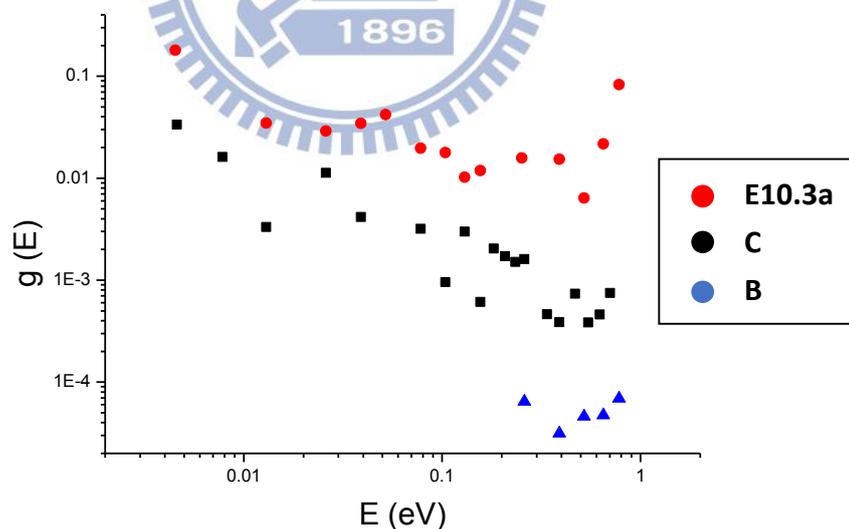


圖 4-27 樣品的thermal activity energy 分佈圖

從圖來看，我們大概可以解釋說 ITO 薄膜上的 activity energy 分佈大致呈現均勻分佈，並沒有任一個能量的 activity energy 特別高的情況，這大致可以說明雜質的分佈應

五、結論

我們所量測的 ITO 低頻雜訊，包含了隨溫度變化以及隨退火溫度變化的關係。我們發現隨著退火溫度的升高，雜訊強度也會隨之增加。我們認為有可能的原因有兩種

- (1) 這是因為 ITO 薄膜上的 grain 隨著退火溫度而產生變化，從[4]中提到隨著 ITO 薄膜退火溫度的升高，我們可以發現他的 grain 會變小，這會使載子在傳遞時所受到的擾動增加
- (2) 退火造成雜質增加以及氧缺陷的減少，這進而導致整體載子流動性(mobility)變差，進而導致低頻雜訊增加

這裡我們目前比較傾向第一種解釋，不過很不幸的我們沒有辦法使用 STM 照出 ITO 表面的照片來證明我們的論點，因為樣品厚度的關係(21nm)，所以這個部分還尚待考究。

而另外低頻雜訊隨著溫度變化從中量出熱活化能(thermal activity energy)，這裡我們測量出來的結果就比較不明確，大致可以確定 $1/f$ noise 會隨著溫度的降低而降低，但是到了溫度更低的地方(<100 K)，雜訊就被背景雜訊掩蓋掉了，使得我們後來低溫部分的訊號量測不出來，我們認為可以改善的地方主要還是縮小樣品的尺度以達到更大的低頻訊號來處理掉背景雜訊的影響，另外就是處理低溫系統中的雜訊來源。

目前我們認為這與背景雜訊有關，而非模型設定錯誤。所以我們認為未來可以朝減少在低溫系統中的背景雜訊這方面來努力。

參考文獻

- [1] 李瑞康，「氧化銻錫薄膜之傳輸與熱電勢研究」，輔仁大學，碩士論文，民國九十八年。
- [2] 連安劭，「單晶氧化鈦奈米線的普適電導漲落」，國立交通大學，碩士論文，民國九十七年。
- [3] Chih-Yuan Wu, Tra Vu Thanh, Yi-Fu Chen, Jui-Kan Lee, and Juhn-Jong Lin, *J. Appl. Phys.* **108**, 123708 (2010)
- [4] Wei-Lun Hsu, Yi-Hao Pai, Fan-Shuen Meng, Chee-Wee Liu, and Gong-Ru Lin, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 231906 (2009)
- [5] M. J. C. van den Homberg, A. H. Verbruggen, P. F. A. Alkemade, and S. Radelaar, *Phys. Rev. B* **57**, 53 (1998)
- [6] M. B. Welsrnan, *Rev. Mod. Phys.* **60**, 537 (1988)
- [7] John H. Scofield, *Rev. Sci. Instrum.* **58**, 985 (1987)
- [8] Bo-Tsung Lin, Yi-Fu Chen, Juhn-Jong Lin, Chih-Yuan Wu, *Thin Solid Films* **518**, 6997 (2010)
- [9] M. Buchanan, J. B. Webb, and D. F. Williams, *Appl. Phys. Lett.* **37**, 213 (1980)
- [10] A. H. Verbruggen, H. Stoll, K. Heeck, and R. H. Koch, *Appl. Phys. A* **48**, 233 (1989)
- [11] C.Y. Wu, J.J. Lin, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 385. C.Y. Wu, W.B. Jian, J.J. Lin, *ibid.* **57** 11232 (1998)