

# 國立交通大學

物理研究所

碩士論文

含有銅奈米顆粒之矽奈米線之跳躍傳導行為研究

Hopping conduction in Si nanowires containing Cu nanoparticles

研究生：姜智軒  
指導教授：林志忠 教授

中華民國一百零二年七月

含有銅奈米顆粒之矽奈米線之跳躍傳導行為研究

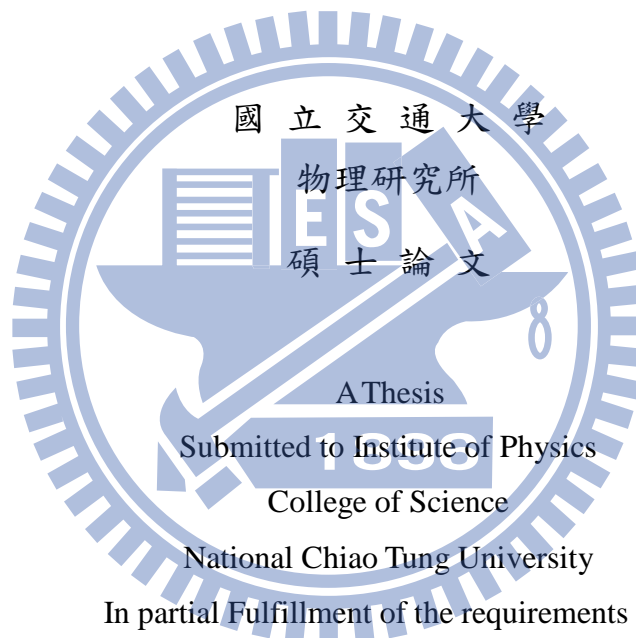
Hopping conduction in Si nanowires containing Cu nanoparticles

研究生：姜智軒

Student : Zhi-Xuan Jiang

指導教授：林志忠

Advisor : Juhn-Jong Lin



In partial Fulfillment of the requirements for  
the Degree of  
Master In  
Physics

July 2013

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零二年七月

# 含有銅奈米顆粒之矽奈米線之跳躍傳導行為研究

學生：姜智軒

指導教授：林志忠教授

國立交通大學物理研究所碩士班

## 摘要

我們本次實驗的材料是含有銅矽化合物奈米顆粒的矽奈米線，且銅矽化合物奈米顆粒(2~5 nm)是無序分布在奈米線當中。我們測量了電阻率對溫度的關係，我們發現電阻率越大的樣品，電子的傳導方式越接近 activated law，而電阻率較小的樣品，我們發現電子的傳導方式越來越趨近 Efros-Shklovskii  $T^{-1/2}$  variable range hopping (VRH) 的機制，也間接證實了電子或許有 co-tunneling 現象。而對於電阻率最低的樣品而言，我們更進一步看到了符合 Mott  $T^{-1/4}$  VRH 的行為。對於未來的工作，若再進一步分析 I-V curves 將可以得到更明確的結論。

# Hopping conduction in Si nanowires containing Cu nanoparticles

Student : Zhi-Xuan Jiang

Advisor : Prof. Juhn-Jong Lin

Institute of Physics  
National Chiao Tung University

## ABSTRACT

The material of our experiment is Si nanowires containing copper silicide nanoparticles, and the nanoparticles are randomly distributed in nanowires. We measured the correlation of resistivity and temperature. We found that for samples containing higher resistivity, electronic diffusion follows activated laws. For having lower resistivity samples, the transport properties follow Efros-Shklovskii  $T^{-1/2}$  variable range hopping (VRH) laws. This feature may verify electrons cotunneling in nanowires. For sample having the lowest resistivity, we further found the Mott  $T^{-1/4}$  VRH laws. As a future work, we can analyse I-V curves and perhaps we would get more definite conclusion.

## 誌 謝

首先誠摯的感謝林志忠老師讓我有機會可以加入如此優秀的實驗室，讓我能夠在這個資源如此充沛的環境學習如何做研究，在這短暫的兩年裡，我看見了對物理應該要有的嚴謹與細心，在老師細心的指導之下，我才有機會能夠完成這篇論文，謝謝老師。

感謝林永翰學長、葉勝玄學長以及邱紹斌學長的細心指導與傾囊相授，不論是實驗的方法、理論的教導或是數據的分析，有了你們的幫助，讓我總是能事半功倍，尤其是林永翰學長，這兩年裡，在實驗量測方面以及Labview程式的幫助，還有日常生活的許多細節，感謝你的提醒與提點，讓我可以順利完成碩士論文。

感謝賴佑仁學長，在我碩一時，我還是一個完全不懂實驗的菜鳥，你是第一個帶我做實驗的學長，在製作樣品到量測結束的過程，我問了很多重複的問題，你總是不厭其煩的回答我並且解釋使我了解原因，以及讓我體驗到什麼叫做神人，還有孫羽澄學姊，只要有你在的場合，常常都能聽到你爽朗的笑聲，你的活力帶起了實驗室的氣氛，讓實驗室不只是做實驗的地方。

感謝黃宗熙、徐維哲以及喻祖祥學長，雖然只有短暫相處一年，但因為有你們，實驗室裡多了許多歡樂，去年看著你們畢業，心理不免有幾分不捨，但天下沒有不散的宴席，祝福你們將來能夠體驗到屬於自己的人生。

感謝李瑞康學長，每次聽你說話，都是在訓練聽力，以及讓我見識到原來有人鞋子可以每天換，一個月還輪不完一遍，還有你常常帶高級的糖果到實驗室，讓我不怕肚子餓，還要感謝汪瑞泰學長，果然人如其名，每次聽你說話，都像泰山在怒吼，恰恰與李瑞康學長相反，還有你承擔了實驗室許多的雜事，讓其他人可以專心做實驗，以及你經常去大賣場買蛋糕，讓大家可以飯後甜點可以享用。

感謝小明、小英以及廉育，這兩年的日子有你們陪伴，一路上大家互相照應，讓我這一路上不會孤獨，以及在我最後關頭焦頭爛耳之時，能夠幫助我許多畢業的資訊，讓我可以專心完成我的論文，那時我真的倍感窩心。

感謝文隆，文耀以及阿財，你們進來後，雜事有了你們的幫忙，真的讓人不會覺得人手不夠，在搬實驗室時，真的很好用。

最後我要感謝我的家人，沒有你們的支持，我無法完成學業，另外還有我的死黨小翊，在我最低潮的時候，可以讓我抒發心中的憂愁，這一路上遇過太多人了，能夠相遇就是有緣，希望每個有緣人，在人生的旅程中，都能夠朝著理想邁進，一定要活得精采。

# 目 錄

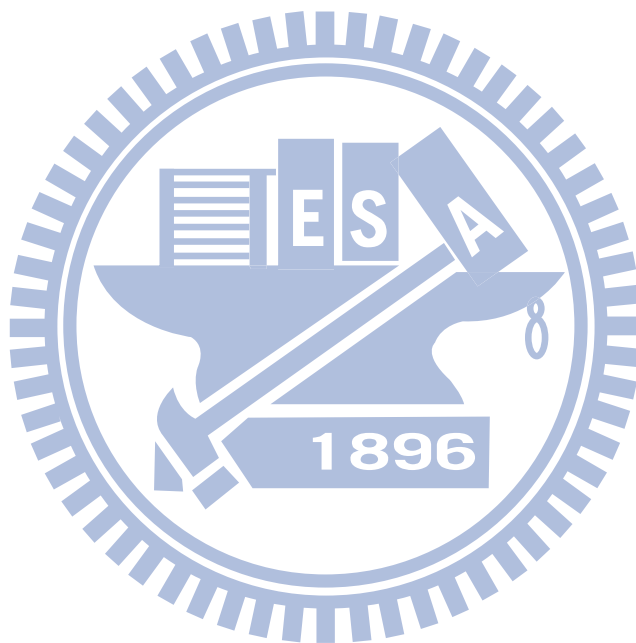
中文摘要	.....	i
英文摘要	.....	ii
誌謝	.....	iii
目錄	.....	iv
表目錄	.....	vi
圖目錄	.....	vii
一、	緒論.....	1
二、	基本理論.....	3
2-1	奈米線簡介.....	3
2-2	局域狀態(localized state).....	4
2-3	跳躍傳導(hopping conduction).....	5
2-3-1	近程跳躍(nearest neighbor hopping)電導.....	6
2-3-2	變程跳躍(Variable range hopping)電導.....	7
三、	實驗方法與原理.....	12
3-1	光微影.....	12
3-2	聚焦離子束技術(Focused Ion Beam).....	13
3-3	低溫電性量測與儀器介紹.....	14
3-3-1	靜電防護.....	14
3-3-2	強森雜訊 (Johnson noise).....	15
3-3-3	溫度計(thermometer).....	16
3-3-4	掃描式電子顯微鏡.....	19
3-4	<sup>4</sup> He 低溫系統( <sup>4</sup> He cryostat).....	21
3-4-1	降溫注意事項.....	22
3-4-2	降溫過程.....	22
四、	實驗結果與分析.....	24
4-1	樣品來源.....	24
4-2	樣品資訊.....	25
4-3	樣品電阻率隨溫度改變之數據分析.....	26

五、	結論.....	36
參考文獻	.....	37



## 表 目 錄

表 3-1	各種溫度計特性表·····	16
表 3-2	本實驗室中各類低溫致冷器所搭配的溫度計·····	17
表 4-1	奈米線組成成份表·····	24
表 4-2	樣品室溫電阻及室溫電阻率·····	25
表 4-3	樣品 Cu-04 在 ES VRH 機制的參數表·····	33
表 4-4	樣品 Cu-01 在 Mott VRH 機制的參數表·····	35





## 圖 目 錄

圖 2-1	奈米線之 TEM 圖 (工業技術研究院提供) .....	3
圖 2-2	電子跳躍傳導圖 .....	5
圖 2-3	局域態躍遷過程示意圖 .....	8
圖 2-4	Mott VRH 示意圖 .....	11
圖 2-5	ES VRH 示意圖 .....	11
圖 3-1	光微影 Si/SiO <sub>2</sub> 基板 .....	12
圖 3-2	聚焦離子束技術沉積白金表示圖 .....	13
圖 3-3	利用沉積白金線連接奈米線與大電極示意圖 .....	13
圖 3-4	電表本身有輸入組抗與輸出組抗 .....	15
圖 3-5	二極體溫度計 .....	18
圖 3-6	二極體溫度計量測電壓與溫度的關係圖 .....	18
圖 3-7	Cernox 溫度計的溫度與敏感度關係圖 .....	18
圖 3-8	電子顯微鏡示意圖 .....	20
圖 3-9	<sup>4</sup> He cryostat 示意圖 .....	21
圖 4-1	XRD 和 TEM Diffraction Pattern 比對示意圖 .....	24
圖 4-2	電子在奈米線中的三維傳導示意圖 .....	26
圖 4-3	TEM image of dodecanethiol ligated gold NCs .....	27
圖 4-4	Zero-bias conductance of the arrays with varying ligand lengths .....	28
圖 4-5	導電率對溫度倒數之關係圖 .....	29
圖 4-6	樣品 Cu-08 的電阻率對溫度關係圖 .....	30
圖 4-7	樣品 Cu-08 的 $\ln\rho$ 對 $T^{-1}$ 作圖 .....	31
圖 4-8	樣品 Cu-04 的電阻率對溫度關係圖 .....	32
圖 4-9	樣品 Cu-04 的 $\ln\rho$ 對 $T^{-1/2}$ 作圖 .....	32
圖 4-10	樣品 Cu-01 的電阻率對溫度關係圖 .....	34
圖 4-11	樣品 Cu-01 的 $\ln\rho$ 對 $T^{-1/4}$ 作圖 .....	34

# 一、緒論

半導體在現今的世界裡，已經隨處可見，不論是在高科技產品或是基礎科學的研究，都是熱門的主題，在近數十年中，人類從電晶體演變到積體電路，到後來的微處理器，使人類的生活及歷史有了劃時代的改變，隨著人類的需求與科技的快速發展，半導體元件做得越來越小；而速度也越來越快，運作能力也越來越強。

純半導體材料隨著摻雜[1]原子種類的不同，會得到不同的特性，常見的有 p 型半導體和 n 型半導體的區分；若是摻雜第三族原子，則會成為 p 型半導體；若是摻雜第五族原子，則成為 n 型半導體[2]，當然也有以化合物形式存在的半導體，例如砷化鎵(GaAs)或氧化鋅(ZnO)等，皆被廣泛應用在光電產業方面[3]，而金屬矽化物在現代科技的應用也有舉足輕重的地位，由於大型積體電路元件線路越來越複雜、元件尺寸不斷縮小、元件密度持續增加以及電流密度不斷增大，但到最後終於遇到了瓶頸，而金屬矽化物因為具有穩定的物理特性、高熔點及低電阻率優點且可直接在單晶和多晶矽上成長，因此在深次微米技術應用上，扮演了相當重要的角色，例如應用在金氧半電晶體上的源極(Source)、汲極(Drain)和閘極(Gate)，因此對於金屬矽化物特性的研究，是目前相當熱門的主題。

2012 年工業研究院奈米中心 王嘉興副研究員提供了我們矽奈米線包含銅矽化合物奈米顆粒，我們的目標是想要了解此奈米線的電性傳導性質隨著溫度的不同而產生的變化，在目前，此類型的奈米線較不常見，也較少有深入的探討，對於一個未知且陌生的材料，我們先提出幾個初步的看法，由於此奈米線是由銅(Cu)和矽(Si)所組成的金屬矽化物顆粒摻雜在矽奈米線當中，我們試著透過觀察隨著不同溫度(4K~300K)量測其所對應的電阻率，我們試著去假設並嘗試進一步求證是否有一些已知的理論能夠符合並解釋所量測到的結果。

我們認為此奈米線隨著不同的溫度區間會有不同的導電機制，我們假設了幾種可能，當奈米線的溫度降到低溫區時，電子傳輸的機制可能會由 activated law 機制主導或著由變程跳躍(Variable Range Hopping)機制[4][5][6]所主導，而其中的變程跳躍(VRH)機制，又分為 Mott VRH 以及 ES VRH，我們嘗試將量測到的結果利用電腦軟體去擬合分

析，是否有對應我們所假設的物理圖像，以及是否有與文獻類似的部分，上述為這次我們最主要的研究動機。



## 二、基本理論

### 2-1 奈米線簡介

本實驗之奈米線材料的製作方法是利用液相的超臨界流體方法來成長此一維材料 [7]，並且利用銅金屬基板當做為成長此一維線材的催化劑，反應溶劑為 Toulene，反應溫度 550 度，而反應 Si 來源的前驅物為 MPS (monophenylsilane) [8]。

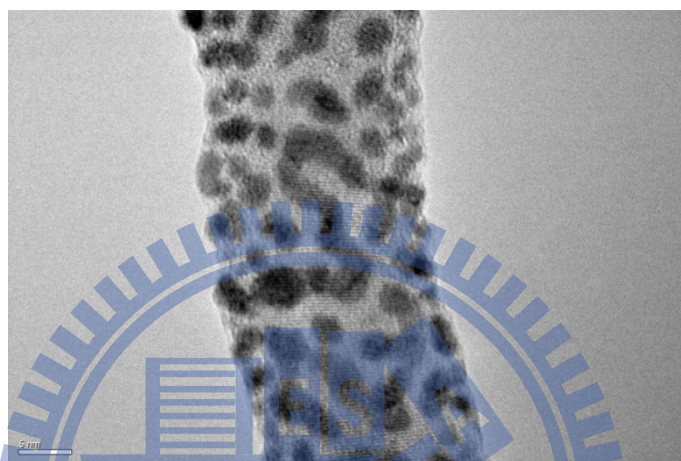


圖 2-1 奈米線之 TEM 圖 (此照片為工業技術研究院提供)

由奈米線在 TEM 下之照片可知：

1. 銅矽化合物顆粒大小約為 2~5 nm
2. 奈米線的直徑大約為 30~40 nm

## 2-2 局域狀態 (localized state)

當電子處在足夠低溫的環境時，電子的波函數就像是被集中拘束在一個有限的區域，而當電子離開此區域時，電子波函數便會隨著指數衰減。[9]

$$\psi \rightarrow f(r)e^{-r/\xi} \quad \text{as } r \gg \xi \quad (2.1)$$

其中函數內的 $\xi$ 稱做定域化長度(localization length)或是定域化半徑(localization radius)，此時考慮電子和電子之間的交互作用，所產生的庫倫位能 $U = \frac{-e^2}{r}$ ，而依據氫原子理論，電子的波函數為：

$$\psi \approx B(n)r^{n-1}e^{-r/na_B} \quad \text{as } r \rightarrow \infty$$

且電子能階為： $E_n = \frac{E_1}{n^2}$  (  $n = 1, 2, 3, 4 \dots$  ) (2.2)

經由上式可以得出定域化長度 $\xi_n = na_B$ 與主量子數 $n$ 成正比關係，當電子處於基態時( $n=1$ )， $\xi = a_B$ 。在固態物理中，通常都會假設雜質在固體中的有效波爾半徑，可以用類氫原子的形式來表示。

### 2-3 跳躍傳導 (hopping conduction)

當電子處在低溫的環境下，成為局域態時，無法到處活動，使電子的傳導必須在能隙之間由一局域態跳躍至另一個局域態時，稱為跳躍傳導，通常有分為以下三種情形：

- (1) 電子若從較低能量狀態跳躍至較高能量狀態，必須吸收熱能，才能夠驅使跳至高能態。
- (2) 電子若從一能態跳躍至另一個相同的能態，此為一穿隧過程，與溫度無關。
- (3) 電子若從較高能態跳躍至較低的能態，在跳躍過程中會伴隨放射出聲子。

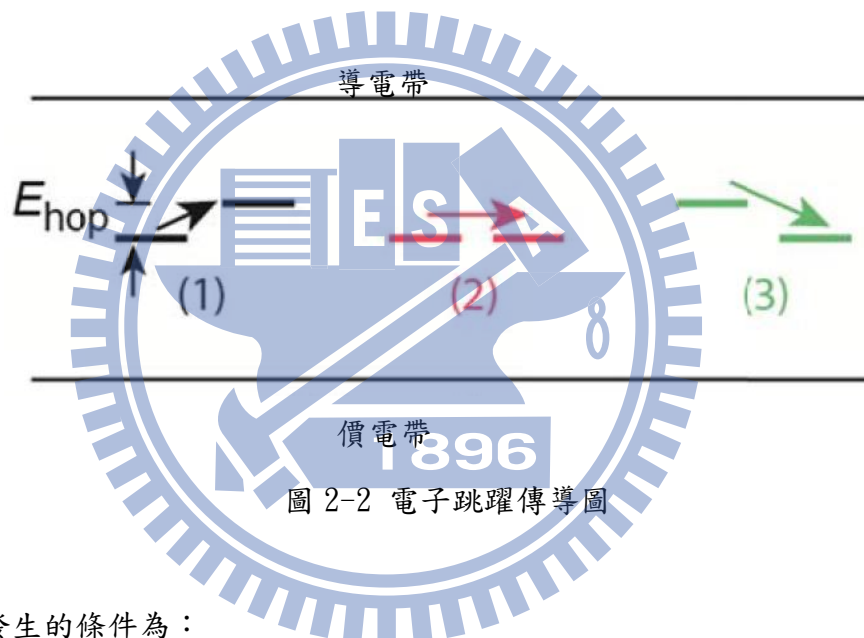


圖 2-2 電子跳躍傳導圖

而跳躍傳導發生的條件為：

1. 兩局域態的電子波函數之間必須要有重疊。
2. 在靠近費米能階 (Fermi level) 附近的狀態，必須要有被佔有態以及空態，才有機會發生跳躍。
3. 必須要獲得能量，才有可能自較低能態跳躍至較高能態。

### 2-3-1 近程跳躍 (nearest neighbor hopping) 電導

當溫度降低時，局域態電子所擁有的能量，不足以躍遷至傳導帶，且兩鄰近狀態的能量差，通常都小於由局域態躍遷至傳導帶所需的能量，此時電子經由吸收或放射聲子，由一局域態跳躍至另一最接近之局域態，假設兩局域態之能量差為 $E_{hop}$ ，那麼近程跳躍傳導的電導率可以被表示為：

$$\sigma_{nn} = C_{nn} \exp\left(-\frac{\alpha d_{nn}}{a_d}\right) \exp\left(-\frac{E_{hop}}{KT}\right) \quad (2-3)$$

$C_{nn}$ ：與溫度無關之常數

$a_d$ ：電子空間波函數範圍

$d_{nn}$ ：兩鄰近狀態平均距離

$\alpha$ ：約為 2 之常數

$E_{hop}$ ：熱激發能量

$K$ ：波茲曼常數

$T$ ：溫度

在(2-3)式中，第一個指數項決定波函數的重疊範圍，而第二個指數項則決定了熱激發能量。





### 2-3-2 變程跳躍 ( Variable range hopping ) 電導[10]

於西元 1968 年，Mott 為第一位提出當電子處在溫度很低的环境時，隨著溫度的降低，局域態電子跳躍的平均距離會因此增加。現在考慮一無序之三維系統以及電子經由熱激發在費米能階附近的跳躍傳導，若電子的波函數處於局域態時，考慮兩分別位於  $\vec{R}_a$  和  $\vec{R}_b$ ，能量分別為  $E_a$  和  $E_b$  的局域態，電子自一個態經距離  $R = |\vec{R}_b - \vec{R}_a|$ 、能量差  $\Delta E = E_b - E_a$  穿隧到另一態的機率，決定於兩局域態波函數的交疊以及能量差，Mott 假定狀態密度在費米能量附近是一個固定的常數，計算出系統的單位能量狀態密度以及兩狀態的能量差在費米能階附近時，為以下兩式：

$$(4\pi/3)R^3N(E_F) \quad (2-4)$$

$$\Delta E = 1/[(4\pi/3)R^3N(E_F)] \quad (2-5)$$

在空間部分，由一狀態穿隧至另一狀態的機率被兩狀態之間的波函數交疊部分所決定，簡單地假定兩個態的定域化長度近似相同，則穿隧的機率正比為：

$$\exp(-2R/\xi) \quad (2-6)$$

在真實的跳躍過程中，由於兩局域態能量的不同，能量差  $\Delta E = E_b - E_a$ ，依照能量守恆，電子在跳躍的過程中必定有聲子被吸收 ( $\Delta E > 0$ )，或被放射 ( $\Delta E < 0$ )，而在足夠低溫時 ( $k_B T \ll \Delta E$ )，由波茲曼因子  $\exp(-\Delta E/k_B T)$  所決定，綜合以上，總躍遷機率  $P$  為以上兩因子的乘積：

$$P \propto \exp\left(-\frac{2R}{\xi} - \frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (2-7)$$

現在將(2-5)帶入(2-7)中，並令：

$$\frac{d}{dR} \left\{ -\frac{2R}{\xi} - \frac{1/[(4\pi/3)R^3N(E_F)]}{k_B T} \right\} = 0 \quad (2-8)$$

我們可以得到

$$R = \left[ \frac{9\xi}{8\pi N(E_F)k_B T} \right]^{1/4} \quad (2-9)$$

再將(2-9)式帶入(2-7)式中就能得到躍遷機率，因為躍遷機率  $P$  正比於電導率  $\sigma$ ，所以可以將電導率表示成：

$$\sigma = \sigma_{M0} \exp\left(-\frac{T_M}{T}\right)^{1/4} \quad (2-10)$$

$\sigma_{M0}$  為一係數，而  $T_M$  為特徵溫度，表示成：

$$T_M = \left[ \frac{18}{k_B N(E_F) \xi^3} \right] \quad (2-11)$$



(2-10)式為三為系統中隨著溫度變化的跳躍傳導關係式；(2-9)式可以知道隨著溫度的改變，電子的跳躍距離也會隨之改變。

通常當跳躍距離  $R$  較短，末態在初態的附近，但能量差  $\Delta E$  較大時，如圖(2-3)的 A 路徑，這種情形通常發生在溫度稍高，聲子能夠提供足夠的能量，但溫度降低到一定程度時， $R$  較大、 $\Delta E$  較小的 B 路徑將有更大的躍遷機率，因為雖然此時的波函數重疊因子  $\exp(-2R/\xi)$  較小，但是可以從能量因子部分得到補償，即溫度降低時，電子因為能量的不足，所以必須要在更大的範圍選擇能量較相近的狀態，以得到最大的躍遷機率。

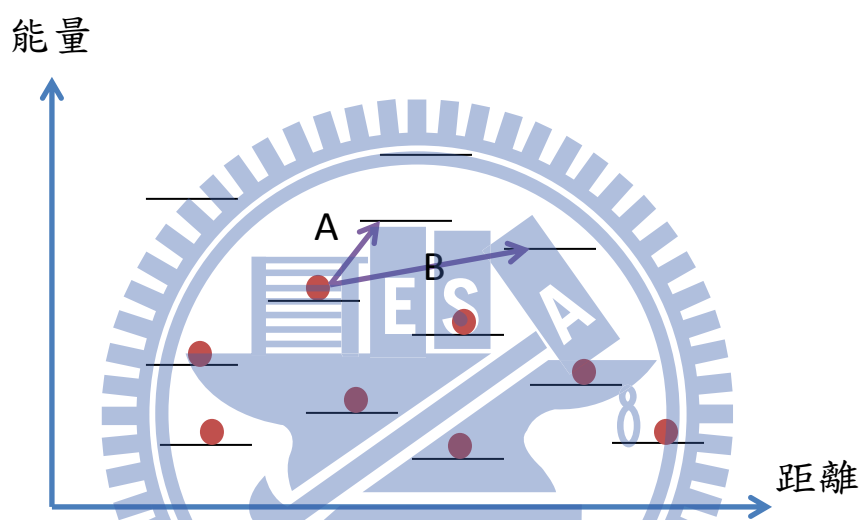


圖 2-3 局域態躍遷過程示意圖

根據(2-11)式可使  $R$  和  $\Delta E$  轉換成用  $T_M$  來表示

$$R = \frac{3}{8} \xi \left(\frac{T_M}{T}\right)^{1/4} = \bar{R}_{hop, Mott} \quad (2-12)$$

$$\Delta E = \frac{1}{4} k_B T \left(\frac{T_M}{T}\right)^{1/4} = \bar{W}_{hop, Mott} \quad (2-13)$$

(2-12)式為電子平均跳躍距離；(2-13)式為電子平均跳躍能量。

以上皆為三維系統的表示式，而對於不同維度的通式表示式為：

$$\sigma = \sigma_{M0} \exp\left(-\frac{T_M}{T}\right)^{1/(1+d)} \quad (2-14)$$

$d$  表示系統的維度[11][12]。

在 Mott 的理論中，假設了費米能階附近的狀態密度函數是一個定值，而在往後的幾年，Shklovskii and Efros 指出當溫度繼續下降，到了足夠低溫時，因為庫倫互相作用的屏蔽效應減小，這時候電子和電子之間庫倫交互作用相對變的很重要，此時電子從低於費米能階狀態  $a$  跳至高於費米能階狀態  $b$  的能量差  $E_{ab}$  因為考慮了電子-電洞對產生過程中電子與電洞之間的庫倫交互作用，所以應修正為：

$$E_{ab} = E_b - E_a - \frac{e^2}{\kappa R_{ab}} > 0 \quad (2-15)$$

$\kappa$ ：介電係數， $e$ ：單位電荷。

在費米能階兩側的任意兩能量狀態  $a$  和  $b$  皆必須滿足(2-15)式，因而導致非常靠近費米能階附近的狀態密度函數(DOS)有所改變，並且在非常靠近費米能階附近的電子-電洞能量差  $E$  產生一個最小距離  $R_{min} \rightarrow \frac{e^2}{\kappa E}$

現在考慮一能量範圍  $\Delta E$ ，且此能量範圍的中間值為費米能階，若局域態電子的濃度為  $n$ ，那麼  $n$  不能夠比  $R_{min}^{-3}$  來的大，換句話說在費米能階的狀態密度函數  $N(E_F) = \frac{\delta n}{\delta E}$  不能大於  $\frac{3\kappa^3 \Delta E^2}{e^6}$ ，因此狀態密度函數會隨著  $\Delta E$  的縮小而跟著變小，直到最後在費米能階的 DOS 為零[13]。

狀態密度可以被表示成：

$$N(E) = N_0 |E - E_F|^\gamma \quad (2-16)$$

$\gamma = 1$  時代表二維系統， $\gamma = 2$  時代表三維系統

在極低溫的環境下因為狀態密度函數的改變，讓三維系統中的電導率和溫度的關係轉換成：

$$\sigma = \sigma_{ES0} \exp\left(-\frac{T_{ES}}{T}\right)^{1/2} \quad (2-17)$$

$T_{ES}$ 為特徵溫度，表示成：

$$T_{ES} = \frac{\beta_1 e^2}{\kappa \xi k_B} \quad (2-18)$$

$\kappa$ 為介電係數， $\beta_1$ 為一常數 $\approx 2.8$

平均跳躍距離和平均跳躍能量分別表示為：

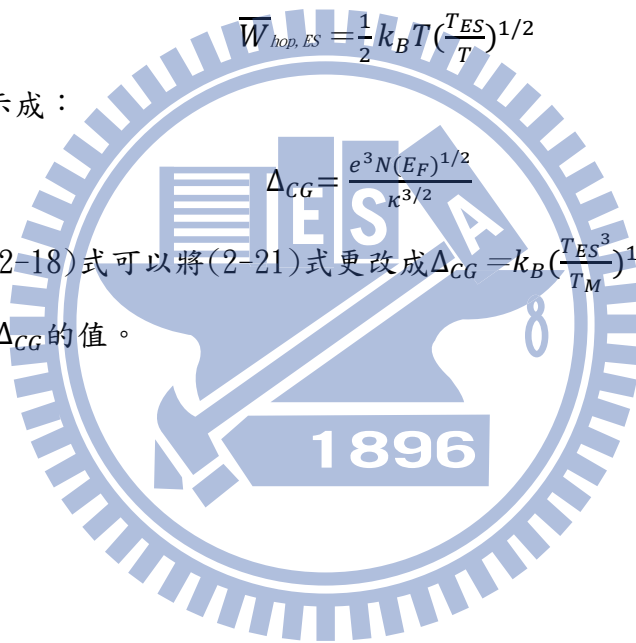
$$\bar{R}_{hop, ES} = \frac{1}{4} \xi \left(\frac{T_{ES}}{T}\right)^{1/2} \quad (2-19)$$

$$\bar{W}_{hop, ES} = \frac{1}{2} k_B T \left(\frac{T_{ES}}{T}\right)^{1/2} \quad (2-20)$$

庫倫能隙大小表示成：

$$\Delta_{CG} = \frac{e^3 N(E_F)^{1/2}}{\kappa^{3/2}} \quad (2-21)$$

經由(2-11)式及(2-18)式可以將(2-21)式更改成 $\Delta_{CG} = k_B \left(\frac{T_{ES}^3}{T_M}\right)^{1/2}$ ，所以只要知道 $T_M$ 以及 $T_{ES}$ 就可以求出 $\Delta_{CG}$ 的值。



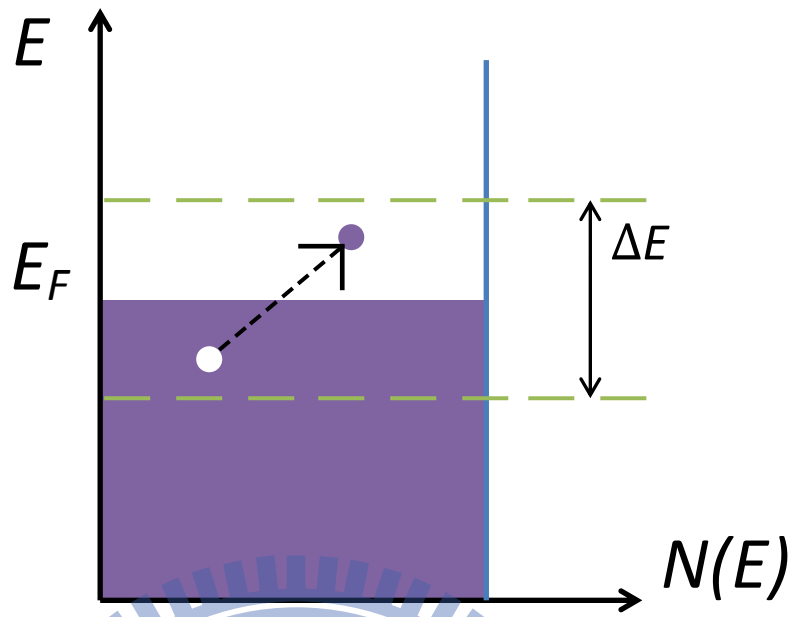


圖 2-4 Mott VRH 示意圖

費米能階附近的  $N(E)$  為定值

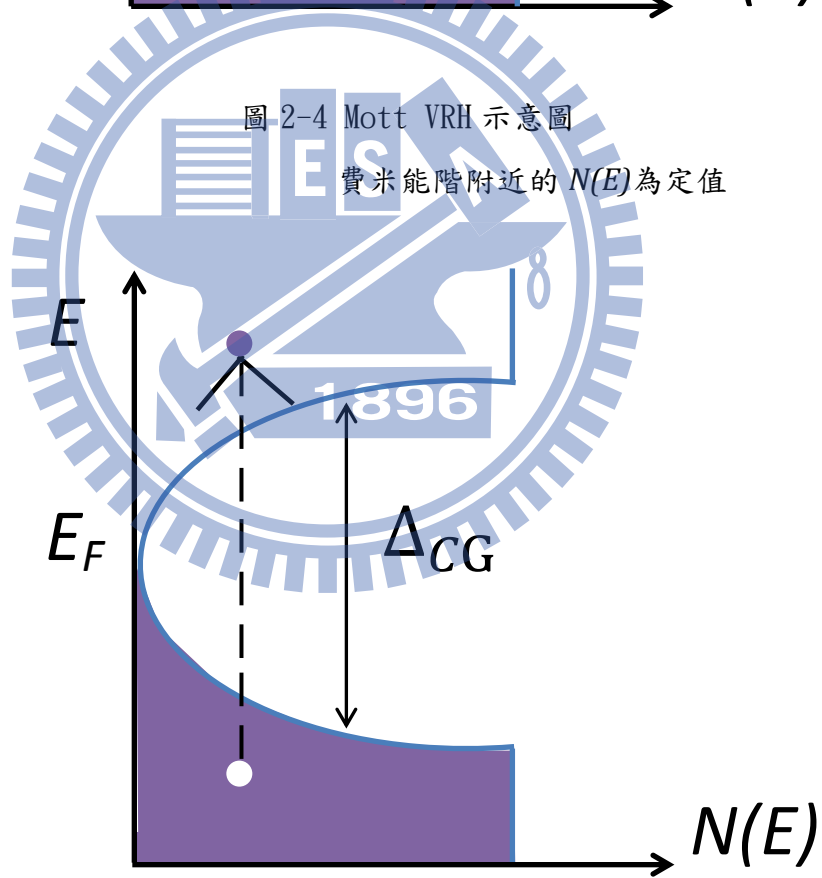


圖 2-5 ES VRH 示意圖

費米能階附近的  $N(E)$  為拋物線

且  $N(E_F) \sim 0$ ， $\Delta_{CG}$  為庫倫能隙

### 三、 實驗方法與原理

#### 3-1 光微影

我們首先將矽晶圓洗淨，成長400nm 的氧化層，再把此晶圓用交大奈米中心的光罩對準曝光機去曝光，光罩圖案是由AutoCAD 軟體畫好，曝光之後用電子槍沉積10nm 的鈦和60nm 的金，鍍鈦的原因是因為金跟SiO<sub>2</sub> 的附著力不好，所以直接在基板上鍍金容易使金從基板上脫落，而鈦對於基板即金的附著力都極佳可以用來讓金穩固的在基板上。

基板鍍完後再用丙酮舉離，之後再將整個晶圓切成7mm × 7mm 的大小(圖3-1)，之後將7mm × 7mm大小的基板洗淨後，利用滴管把奈米線與酒精的混和液滴在基板上，再用氮氣將酒精吹乾即可。

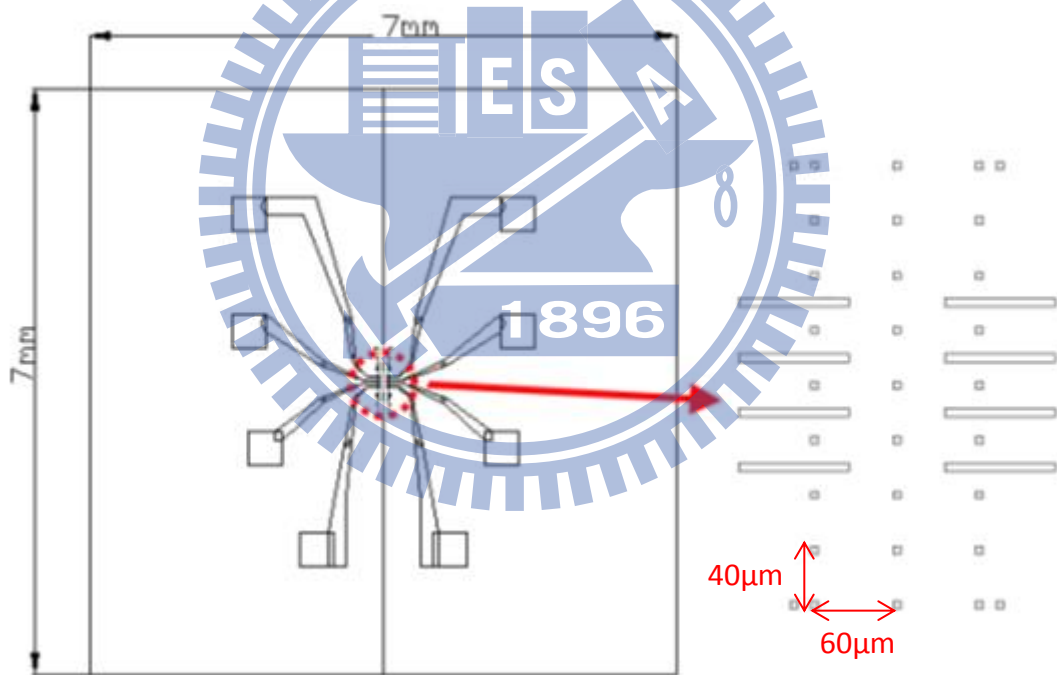


圖3-1 光微影Si/SiO<sub>2</sub> 基板

### 3-2 聚焦離子束技術 ( Focused Ion Beam )

將奈米線撒在SiO<sub>2</sub>基板上後，為了將奈米線連接到大電極上，我們利用聚焦離子束技術來達成。我們交由貴重儀器中心的聚焦離子束與電子束顯微系統(FEI Dual-Beam NOVA 200)，可以同時製做電極與觀察，離子束是利用高電壓游離的鎵離子經過一系列的電磁透鏡聚焦所形成。首先將含有鉑的氣體(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Pt(CpCH<sub>3</sub>)噴射至基板上方，再利用加速至30 kV、10 pA 的離子束撞擊，如此將可以利用離子束帶有的能量打斷鍵結，進而使鉑沉積在基板上，使鉑可以連接奈米線與大電極。如圖3-2 所示。

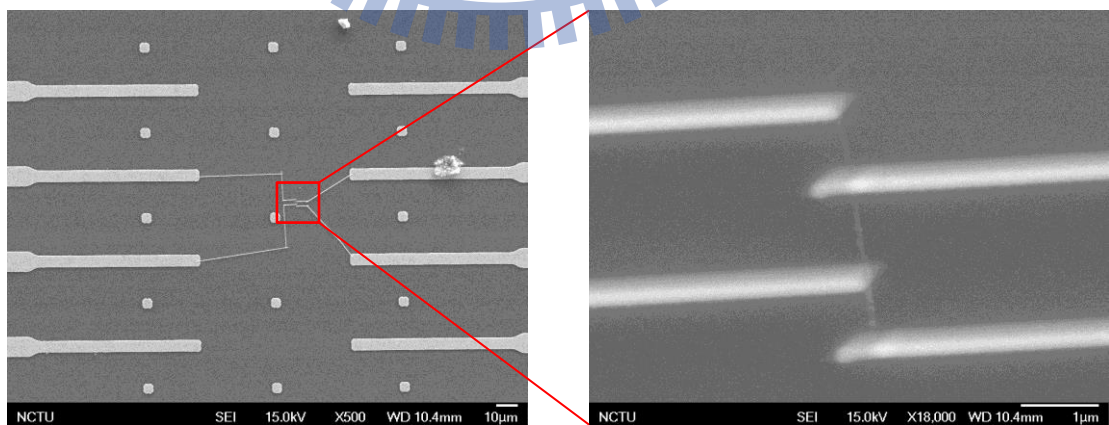
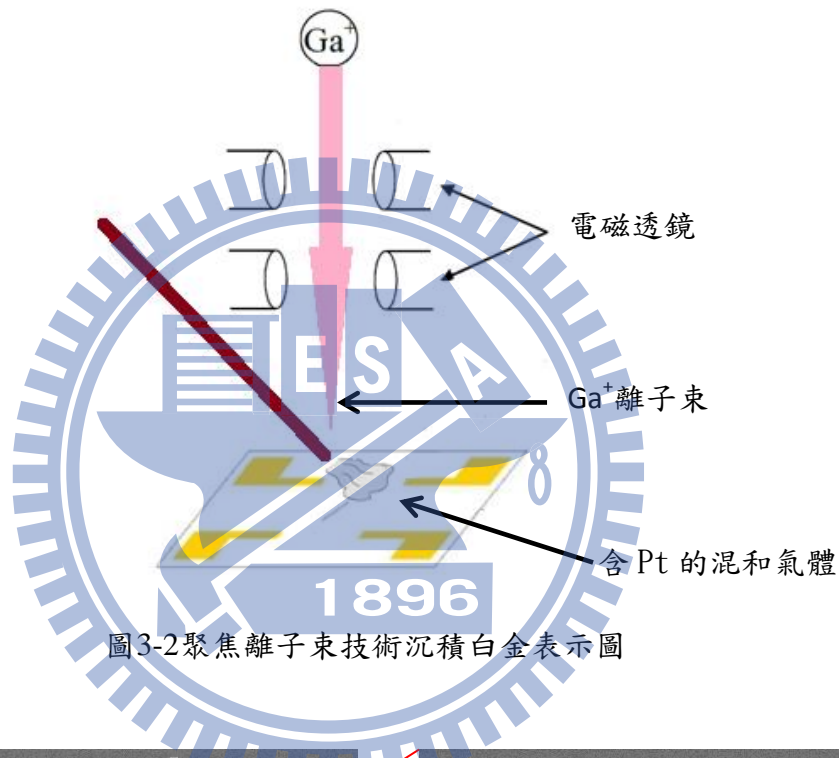


圖3-3利用沉積白金線連接奈米線與大電極示意圖

### 3-3 低溫電性量測與儀器介紹

#### 3-3-1 靜電防護

由於我們所量測的奈米線非常細微，所以在奈米線的兩端只要有很小的電壓差就會在奈米線上產生有很大的電流密度，很有可能因此導致奈米線燒毀，所以在利用聚焦離子束技術將奈米線與大電極連接後，整個基板就像是一個微小且脆弱的元件，即使是周遭環境常有的靜電都可能使奈米線燒壞，因此靜電防護對於量測奈米線是非常重要的，主要採取措施如下：

- (1) 樣品接上任何電錶前先把電源打開，以免開關時突然產生的電流傷害樣品。
- (2) 實驗時戴上防靜電手環，且靜電手環確實接地，使身上不帶有多餘電荷。
- (3) 樣品未量測時存放在可導電的樣品盒內，使樣品得到屏蔽不受到外界的干擾。
- (4) 任何探針或電表在接上樣品之前預先接地，避免可能累積的電荷進入，尤其是尖狀的物品特別容易有電荷的累積。
- (5) 準備與量測過程中所使用的低溫恆溫器外殼接地。
- (6) 避免實驗室過於乾燥使靜電不易產生。
- (7) 無論是否量測皆避免樣品搖晃震動。

### 3-3-2 強森雜訊 (Johnson noise)

強森雜訊是量測必會遇到的雜訊，目前我們無法藉由其他方式來消除強森雜訊，當我們實驗所量到的雜訊大小和強森雜訊大小一樣時，便代表我們已經幾乎沒有其它多於雜訊來干擾我們的量測，即量到的訊號便是樣品本身電性訊號。理論推導是用古典普郎克的量子統計所得的，如下所示：

$$P = 4k_B T B = \frac{V_{rms}^2}{R} = I_{rms}^2 R \quad (3-1)$$

$$V_{rms} = \sqrt{4k_B T B R} \Rightarrow \text{noise voltage } \uparrow \text{ as } R \uparrow \quad (3-2)$$

$$I_{rms} = \sqrt{\frac{4k_B T B}{R}} \Rightarrow \text{noise current } \downarrow \text{ as } R \uparrow \quad (3-3)$$

P：強森雜訊所造成的功率

$V_{rms}$ ：量測電壓上的強森雜訊

$I_{rms}$ ：量測電流上的強森雜訊

$k_B$ ：波茲曼常數

T：溫度

B：量測時的訊號頻寬

R：待測物的電阻值

將上式取對數： $\log V_{rms} = \text{const} + \frac{1}{2} \log B$ ； $\log I_{rms} = \text{const} + \frac{1}{2} \log B$

如下圖所示：

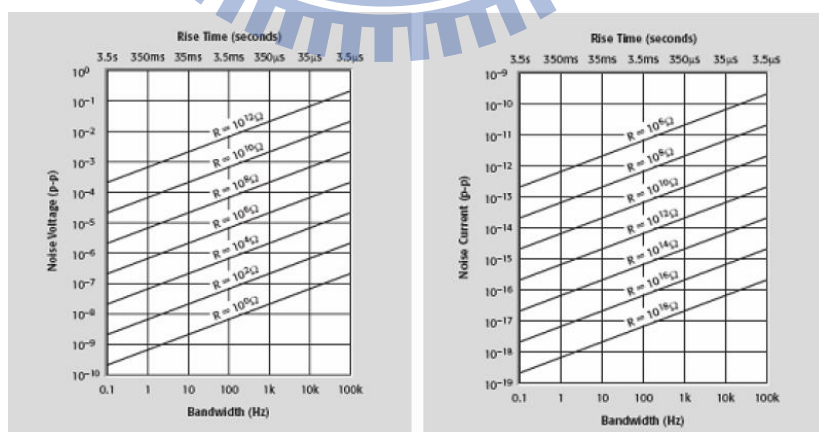


圖3-4 由於電表本身有輸入組抗與輸出組抗，所以可瞭解到電表量測上的極限。



### 3-3-3 溫度計 (thermometer)

溫度計依制訂溫度的協定，可以分為兩種溫度計：

#### 1. 原始溫度計 (primary thermometer)

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

#### 2. 從屬溫度計 (secondary thermometer)

從屬溫度計是指大部分實驗室或是一般量測溫度時所用的溫度計。此溫度計有方便使用、可覆線性、更敏捷感受溫度變化的特性，故從屬溫度計有大熱導、小熱容、優良的熱接觸等特性，但最好必預經過原始溫度計的校正。一般實驗室所用的從屬溫度計以熱電偶溫度計及電阻式溫度計居多。其中電阻式溫度計主要以送電流量電壓或送電壓量電流的方式來量測電阻，有以下幾種：鉑溫度計、二極體溫度計、鍺溫度計、碳溫度計、碳玻璃溫度計、Cernox 溫度計、RuO<sub>2</sub> 溫度計。特性如下表所列：

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

表3-1 各種溫度計特性表

Facilities	sensor position	sensor name	be calibrated?	be calibrated temperature range
CRYO I	sample holder(ch1)	silicon diode DT-470-CU-13	o(1998/2)	1.4K ~ 325K
		silicon diode DT-470-CU-13	x	
CRYO II	sample holder	Cernox-1050-CU-1.4L	o(2002/7)	1.4K ~ 325K
		thermal couple	x	
		thermal couple	x	
CRYO III	sample holder (B)	silicon diode DT-670-CU-13	o(2006/11)	1.4K ~ 325K
		silicon diode DT-670-CU-13	x	
Old <sup>3</sup> He	sorb	Allen-Bradley sensor 270Ω(carbon resistor)	x	
	1K pot	Speer 470Ω sensor (carbon resistor)	x	
	<sup>3</sup> He-pot	CGR-1-1000	o(1995/8)	1.5K ~ 300K
	<sup>3</sup> He-pot	RuO <sub>2</sub>	o	0.3K ~ 3.8K
New <sup>3</sup> He	sorb	Allen-Bradley sensor 270Ω(carbon resistor)	x	
	1K pot	RuO <sub>2</sub>	x	
	<sup>3</sup> He-pot	Cernox-1050-AA-1.4L	o(2003/5)	1.4K ~ 325K
	<sup>3</sup> He-pot	RuO <sub>2</sub>	o(2003/3)	25mK ~ 4.2K
	<sup>3</sup> He-pot	RuO <sub>2</sub>	x	
Dilution	sample holder	RuO <sub>2</sub>	o(2001/12)	20mK ~ 4.2K

表3-2 本實驗室中各類低溫致冷器所搭配的溫度計

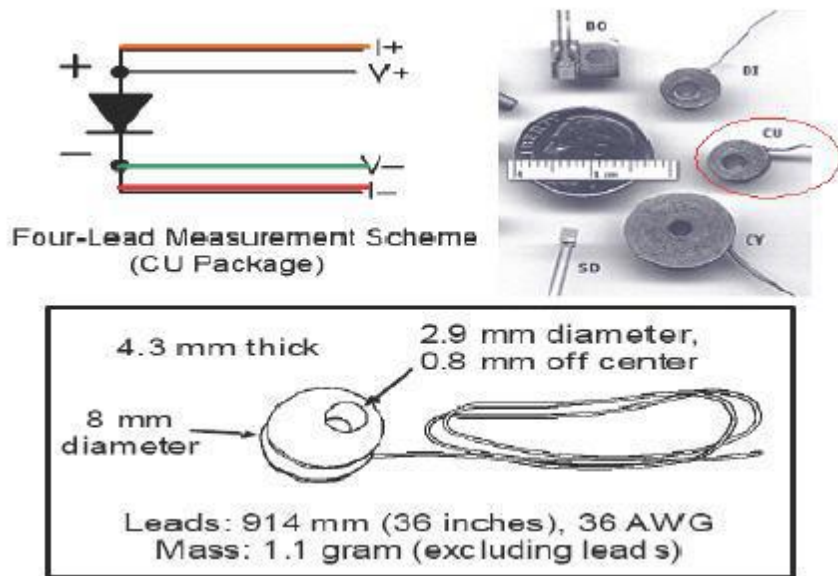


圖3-5 二極體溫度計silicon diode DT-670-CU-13 外觀與裝置使用示意圖

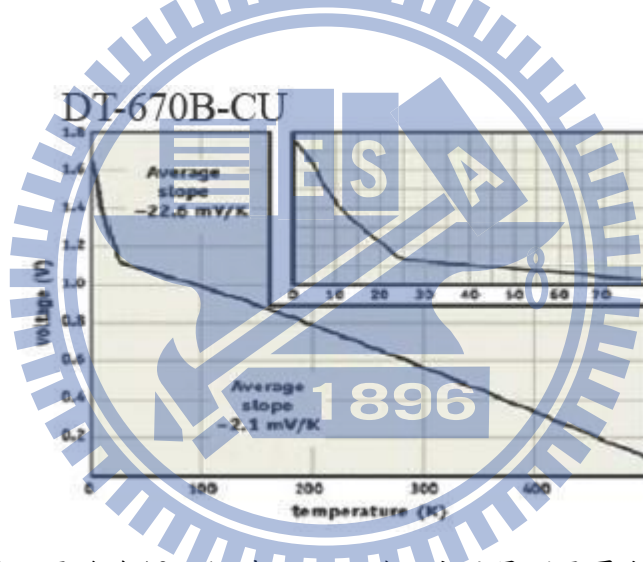


圖3-6 外加電流為 $10\mu\text{A}$ 時，二極體溫度計量測電壓與溫度的關係圖

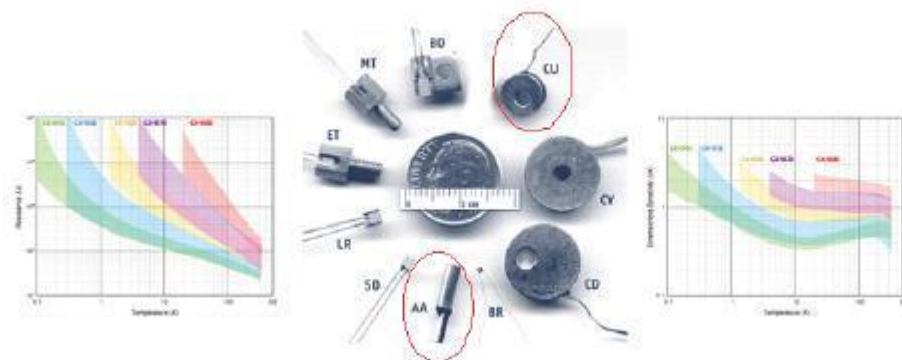


圖3-7 Cernox 溫度計的溫度與敏感度關係圖

### 3-3-4 掃描式電子顯微鏡

掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscopy, SEM)主要是由電子槍、電子鏡柱、真空系統、腔體偵測系統、顯示及紀錄系統所組成。

#### (1)電子槍

利用高電壓( $\sim 10^8\text{V/cm}$ )或熱游離使燈絲在真空中放出電子，放出之電子強度即為SEM之主要光源。電子槍的必要特性是亮度要高、電子能量散佈(Energy Spread)要小。而我們實驗室中型號JSM-7000的SEM是屬於場發射型，而JSM-6380則是屬於熱游離型。

#### (2)電子鏡柱

電子槍發散出來的電子由兩組透鏡聚焦，也可用來控制電子束的尺寸，掃描線圈的作用在偏折電子束使其能在試片的表面作二維的掃描工作。電子束經過物鏡就如同光學顯微鏡原理一樣，但此時是調整項圈(coil)所造成的磁場來控制電子束做最後的對焦動作完成對焦後，即可進行最後的轟擊試片表面。

#### (2)真空系統

為保持整個系統之真空狀態，使電子束的聚集不受干擾，真空系統是最基本的要求。由旋轉幫浦(Rotary Pump)及真空擴散幫浦(diffusion Pump)組成，真空度可達 $10^{-6}\text{torr}$ 。此系統清潔與否直接影響到整個系統的真空度，故需經常保持這部份之清潔，使用時任何可能污染的sample都不得進入，也需要定期維護保養。

#### (4)腔體及偵測系統

腔體內需密閉並維持良好的真空度，以利電子束照射樣品。樣品置放作台有外控之水平、垂直、旋轉、高低之調整鈕。這裡可以增加偵測器或其他特殊功能之組件如：EDS、EWDS、CL、E-Beam writer。電子束照射樣品所產生之反應訊號，可裝置不同偵測器接收，我們常用的為：二次電子偵測器，背像散射電子偵測器。

#### (5)顯示及紀錄系統

SEM之顯示系統為陰極射線管(CRT)偵測系統在樣品上做二維的掃描並且此動作與CRT上的掃描動作同步。電子被偵測到後，經過訊號處理放大後送到CRT，由於樣品表面任意點所產生的強度，是一一對應到CRT上的亮度，所以，樣品表面的形貌、特徵可藉由此種同步成像的方式，而一一表現出來。

#### (6)成像原理

電子束照射在樣品上，會產生二次電子、反射電子、吸收電子、Auger電子、特性



X 光…等，而在SEM 上主要是偵測二次電子，及反射電子，以形成影像。

表面的二次電子被擊出時，其能量約  $< 50\text{eV}$ 。由於是低能量電子，所以只有在距離試片表面約50~500 埃深度範圍內所產生之二次電子，才有機會逃離試片表面而被偵測到。由於二次電子產生的數量，會受到試片表面起伏狀況影響，所以二次電子影像可以觀察出試片表面之形貌特徵。

當二次電子脫離試片表面時，二次電子偵測器(E-T detector)表面上的金屬網會通以250V 正電壓，藉以吸引二次電子進入偵測器內撞擊閃爍器。因為閃爍器上含有Eu 可將電子轉換成光子，這些光子經過光電倍增導管傳送並轉換放大成電子脈衝訊號(約放大 $10^5$ - $10^6$  倍)後再經PC 處理後顯示在螢幕上，即完成二次電子成像。

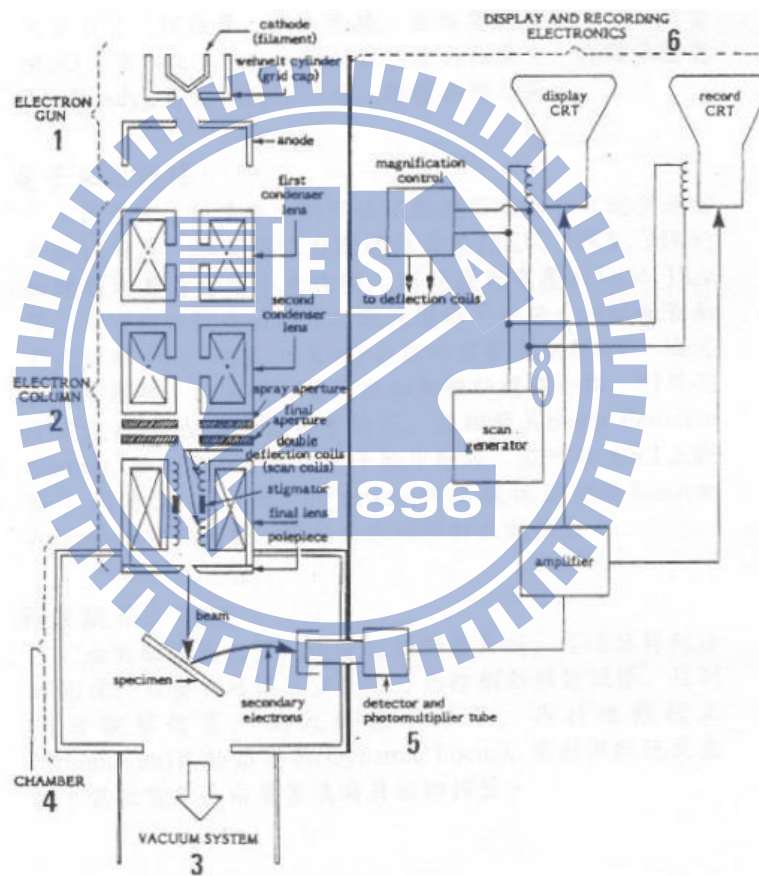


圖3-8 電子顯微鏡示意圖

結構主要分成：

- |         |            |
|---------|------------|
| 1. 電子槍  | 4. 腔體      |
| 2. 電子鏡柱 | 5. 偵測系統    |
| 3. 真空系統 | 6. 顯示及記錄系統 |

### 3-4 $^4\text{He}$ 低溫系統 ( $^4\text{He}$ cryostat)

在實驗中常需要把溫度降到夠低溫去討論量測材料的特性，所以需要能夠降低溫度且可以控制溫度的儀器，根據不同的致冷器所能到達的最低溫也會不一樣，我們實驗室常用的致冷器有  $^4\text{He}$  致冷器、 $^3\text{He}$  致冷器，以及封閉循環致冷機系統，根據所想要的量測溫度範圍，來選擇適合的致冷器，而我所使用的致冷氣為： $^4\text{He}$  cryostat

$^4\text{He}$  低溫量測系統：在實驗過程所使用的冷原為液態氦或液態氦，而使用的熱源為  $^4\text{He}$  低溫量測系統上的電阻式加熱器，用來調整量測時所希望的溫度，使我們能夠在特定的溫度下做電性量測。 $^4\text{He}$  低溫量測系統上有設計一個外真空夾層系統，利用此系統可以杜絕樣品和外界的熱傳導機制，它能使我們在低溫的情況下穩定控制住溫度，能夠使樣品較不受外界環境的溫度干擾。 $^4\text{He}$  低溫量測系統上還有一個特殊的針閥設計，可以控制機械幫浦抽進低溫氦氣的量，在改用液氦降溫時可以控制溫度降低的速率。在低溫量測系統(cryostat) 中設計了兩個二極體溫度計，一個是在樣品座的上端，讓我們知道樣品所處在的環境空間溫度；另一個則是在樣品空間底部，靠近液氦進入的地方。

[14][15][16]

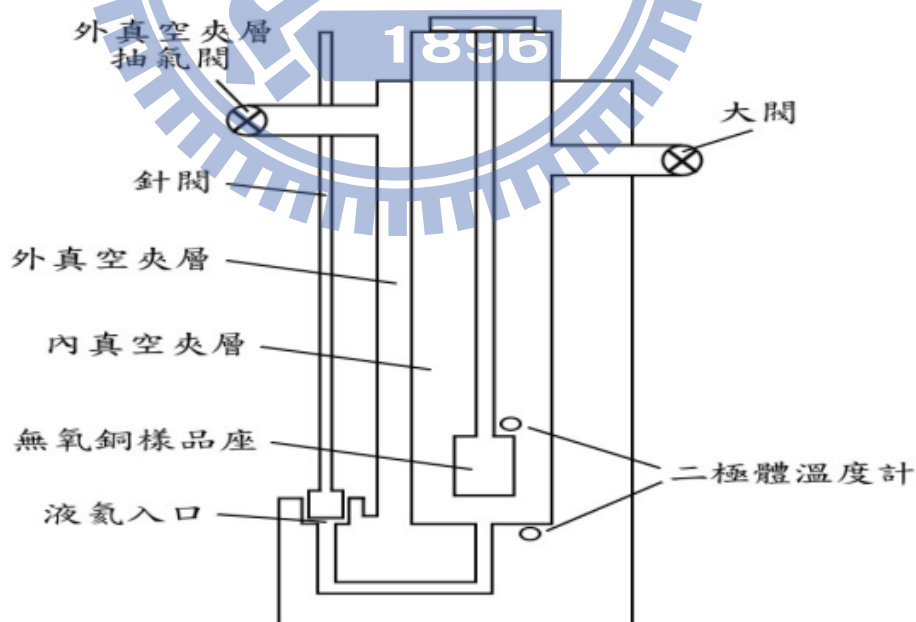


圖 3-9  $^4\text{He}$  cryostat 示意圖

### 3-4-1 降溫注意事項

我們在量測樣品的過程中，假如樣品空間直接與室溫環境接觸，那麼對於控制溫度將會相當不容易，所以我們在使用低溫系統(cryostat)時，都會使外真空夾層達到一定的真空程度，但是假如真空程度不好時，在下低溫量測的過程中，就不容易控制在理想的溫度，而且也不易達到最低溫(<sup>4</sup>He cryostat 溫度計最低溫到 1.5 K)，通常我們使用低溫量測系統的第一步是利用擴散幫浦(diffusion pump)先將外真空夾層的氣壓抽到  $5 \times 10^{-5}$  torr 以下。

接下來再將導熱效果很好的 N-grease 塗抹在樣品座上，再把矽基板放置在上面，而樣品座有事先鋪上一層捲菸紙，是為了避免連接在奈米線上的銅線和樣品座的無氧銅直接接觸。把樣品置入樣品空間後，我們還必須將樣品空間(內真空夾層)的空氣替換成高純度的氦氣，這麼做是為了避免空氣中的水氣在下低溫時讓針閥出口結冰而無法抽取氦氣，我們在替換時先用機械幫浦將內真空夾層抽至一定的真空程度，再利用灌入高純度氦氣的氣球將氦氣從大閥灌入內真空夾層，再開一點針閥讓氦氣從針閥吹出(針閥在此之前都是關著的)，根據以上的步驟重複做三次，可以使內真空夾層充滿高純度的氦氣，上述步驟我們通常都稱之為”purge”。

通常在 purge 過程中，我們都會利用瑣碎的時間測試樣品是否有異狀或電腦程式和儀器之間的溝通是否正常，之後便開始準備降低溫量測了。

### 3-4-2 降溫過程

#### (a) 300 K ~ 80 K

在這段溫度區間主要是利用熱的傳導。因為液態氮取得容易，且相對於液態氦，在經濟上的考量，其成本低很多，所以我們在預冷(pre-cooling)的階段是使用液態氮，我們將 CRYO 插入液氮桶，並幾乎將整支 CRYO 浸泡於液氮裏，利用液氮作為冷源來對整個 CRYO 做冷卻的動作，而 CRYO 內部雖然有內真空夾層與外真空夾層，但是因為冷源太強，依舊可以經由傳導來達到降溫目的。在之前我們將外真空夾層抽至一定的真空程度，是為了不讓樣品空間溫度降太快，若真空程度不好，則會因為液氮冷源太強而不容易控制住溫度;且降溫速率會太快會導致量到的電性所對應的溫度值不準確。因為我們希望將溫度穩定的控制在我們想要的溫度作電性量測，所以外真空夾層的真空度對我們來說非常重要。

### (b) 80 K ~ 4.2 K

經由熱傳導，過了幾個小時的緩慢降溫，可使 CRYO 溫度降到約 90 K 左右，液氮在一大氣壓下的沸點大約為 80 K，但是因為外界環境的高溫也一樣會經由熱傳導成為 CRYO 的熱源，所以經過一段時間，液態氮的 77K 與環境的 300K 平衡之下，樣品空間的溫度實際上大概只能降到 90 K 左右，此時就必須將 CRYO 拉起，換成浸泡在液態氮裏，利用機械幫浦抽取低溫的氮氣從針閥抽進樣品空間裏，再經過大閥抽出，在這個溫度區間的降溫方式主要是利用對流與傳導的方式使溫度降至 4.2 K 左右。通常利用控制 CRYO 針閥和大閥的開關程度可控制降溫速率，而另一方面液氮桶中的溫度也會有梯度變化，CRYO 越接近液氮的表面，溫度也會越低，所以控制針閥與液氮的表面也可以控制降溫的速率。

### (c) 4.2 K ~ 1.4 K

在一大氣壓下，液態氮的沸點是 4.2 K，如果想要將溫度降到比液態氮沸點更低的溫度時，我們使用減壓降溫法，此方法是利用機械幫浦持續的抽取內真空夾層的氣體，不斷讓上方的氣體分子減少，使內真空夾層的壓力降低，而液氮為了維持飽和蒸氣壓，會持續蒸發來保持壓力平衡，而蒸發的過程會帶走熱，經過這一系列的過程，熱源不斷被帶走，而使溫度能夠降至 1.4 K 左右，隨著溫度越來越接近 1.4K，溫度會越來越難往下降，因為隨著溫度降低，液氮的飽和蒸汽壓會隨著溫度降低而減小。直到當液態氮不需蒸發即可維持其蒸氣壓時，也就是當溫度接近 1.4 K 時，液氮的揮發量會越來越少，所能帶走的熱也變小了，到了某個溫度極限就無法再讓溫度更低，此時這溫度就是  $^4\text{He}$  低溫系統所能到達的最低溫極限了。



## 四、實驗結果與分析

### 4-1 樣品來源

我們這次所研究的材料為銅矽化合物顆粒摻雜進矽元素所長成的奈米線，而以下為工業技術研究院提供的奈米線相關資訊。

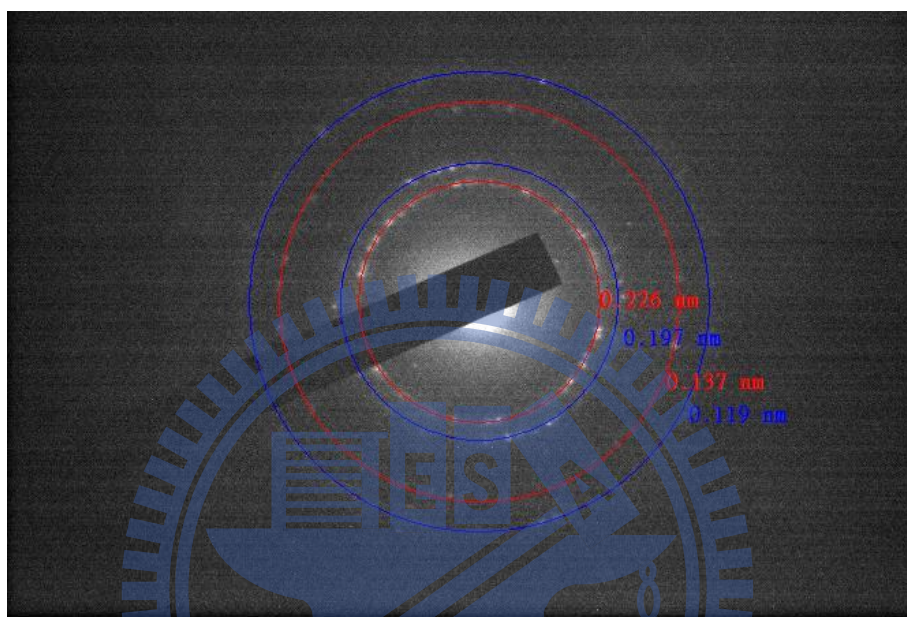


圖 4-1 XRD 和 TEM Diffraction Pattern 比對示意圖

Experiment	Cu	Cu <sub>5</sub> Si	Cu <sub>6.69</sub> Si
crystal	Cubic	Cubic	Hexagonal
0.226 nm	X	X	{100} 0.222 nm
0.197 nm	{111} 0.209 nm	{310} 0.197 nm	{101} 0.196 nm
0.137 nm	X	{420} 0.139 nm	X
0.119 nm	{311} 0.109 nm	{511} 0.120 nm	{103} 0.118 nm

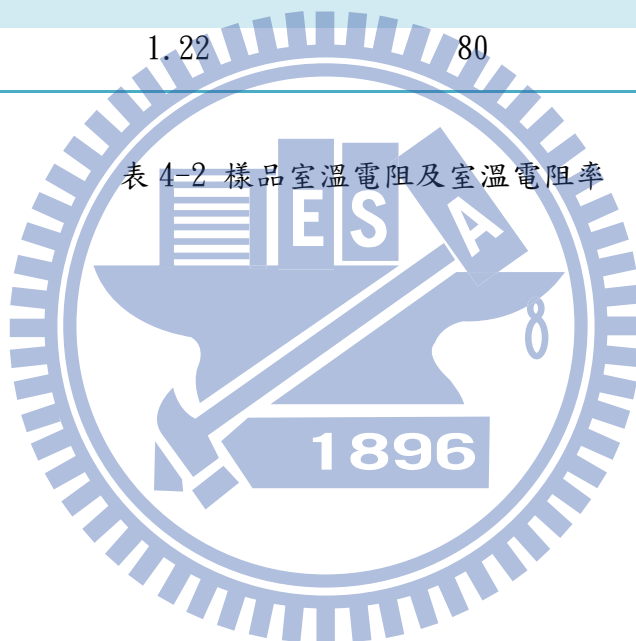
表 4-1 奈米線組成成份表

經由 XRD 和 TEM Diffraction Pattern 交差比對奈米線材料可能為 Cu<sub>5</sub>Si+Cu<sub>6.69</sub>Si 之化合物。

#### 4-2 樣品資訊

	Length( $\mu\text{m}$ )	Diameter(nm)	$\rho_{300K}(\Omega\text{-m})$
Cu-01	0.60	81	$3.85 \times 10^{-4}$
Cu-02	4.00	91	$2.65 \times 10^{-3}$
Cu-03	4.08	90	$4.03 \times 10^{-2}$
Cu-04	0.87	70	$4.64 \times 10^{-2}$
Cu-05	1.40	83	$8.66 \times 10^{-2}$
Cu-06	2.95	70	$2.72 \times 10^{-1}$
Cu-07	1.20	82	$6.05 \times 10^{-1}$
Cu-08	1.22	80	$7.00 \times 10^{-1}$

表 4-2 樣品室溫電阻及室溫電阻率



#### 4-3 樣品電阻率隨溫度改變之數據分析

我們這次所研究討論的材料為矽奈米線當中包含銅矽化合物的顆粒，可以直接想像成銅的小顆粒散佈在矽的奈米線之中，銅是良好的導體，矽是絕緣體或半導體，而電子若想在奈米線中傳輸，電子很難在矽當中傳導，所以必須由一銅顆粒傳導到另一銅顆粒，而在這之中，由於銅顆粒被矽包覆著，對電子來說，矽就像是一很大的位能障礙，所以電子實際上很難直接通過矽到達另一個銅顆粒，所以我們預測，電子必須利用跳躍穿隧的方式由一銅顆粒到達另一銅顆粒，因此對於這一新材料的電子傳輸行為，我們先把重點著重在電子的跳躍傳導( hopping conduction )行為研究，而由於我們的奈米線直徑大約落在 70nm 至 130nm，銅顆粒的大小約為 2nm~5nm，對於包覆在奈米線當中的銅顆粒來說，其四面八方都有其它的銅顆粒存在，所以我們推論電子的傳導過程為三維(3-D)的傳輸，之後我們將會對各個樣品做可能發生的跳躍傳導行為分析。

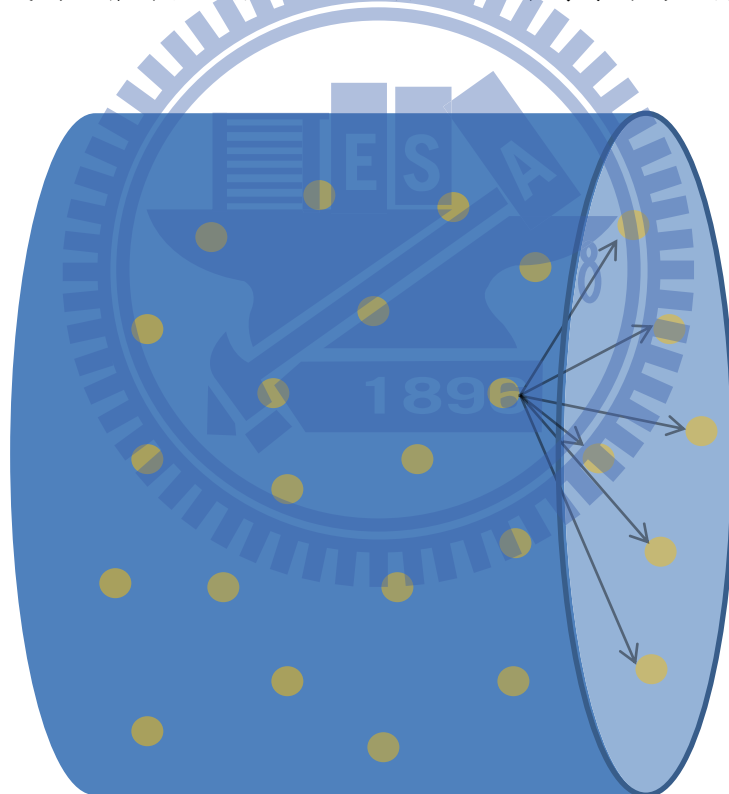


圖 4-2 電子在奈米線中的三維傳導示意圖

根據 H. Moreira 等人在 2011 年所發表的文章[17]之中，此篇文章主要是在論述金奈米結構陣列(Gold nanocrystal arrays)的電子共同穿隧(Co-tunneling)傳導，文章中準備了一序列的烷基配位金奈米結構 (Alkyl-ligated gold nanocrystals) 陣列，此一序列陣列分別有著不同的配位長度，用來調整電子在奈米結構之間的穿隧能力。

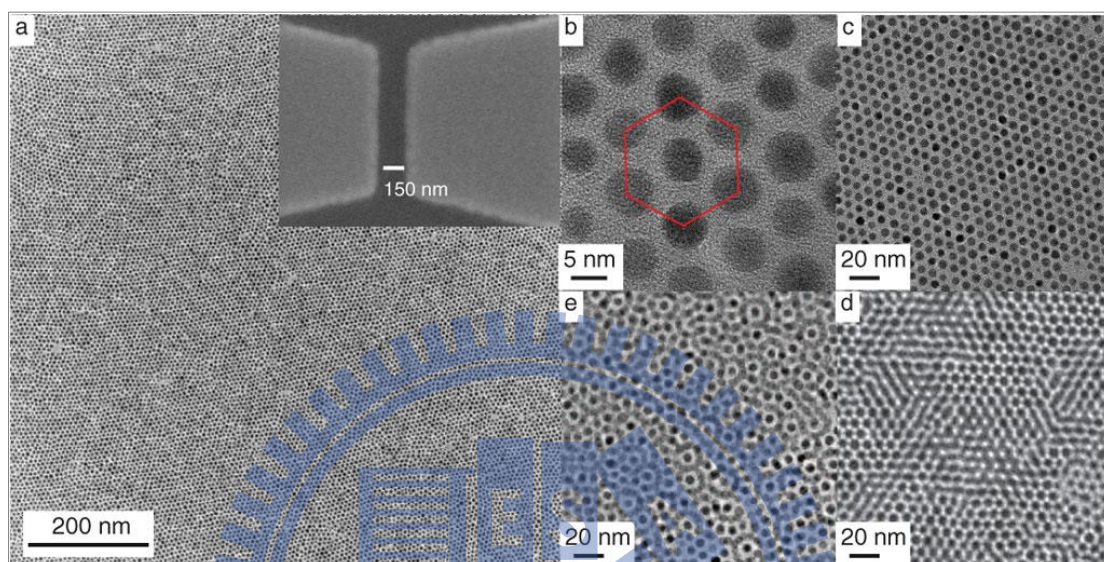


圖4-3. TEM image of dodecanethiol ligated gold NCs self-organized in a compact hexagonal array deposited on TEM grids by the Langmuir-Schaefer method. (a) Gold NC monolayer shown on a large scale ( $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ ). (Inset) Gold electrodes on which the array is deposited. (b) Zoom on the hexagonal compact array. (c)–(e) One monolayer, two monolayers, and three monolayers, respectively.

(圖 4-3 所有資訊來源為[17])

而此篇文章得到的結論，對於長的配位體 (導電率較低)，電子的擴散是經由連續的穿隧並且遵守 activated laws，導電率與溫度的關係為 $\sigma \propto e^{-T_0/T}$ ，而對於較短的配位體 (導電率較高)，電子的傳導改變成為共同穿隧所主導，並呈現 Efros-Shklovskii laws 的機制，導電率與溫度的關係為 $\sigma \propto e^{-(T_{ES}/T)^{1/2}}$ 。

以下圖形為此篇文章的其中一個結果，我們可以明顯看出在電導 (Conductance) 取對數後與溫度倒數( $T^{-1}$ )的關係圖中，電導越低的奈米結構陣列，在圖中越趨近一直線，遵守 activated law，而電導越高的結構，則越遵守 ES law。

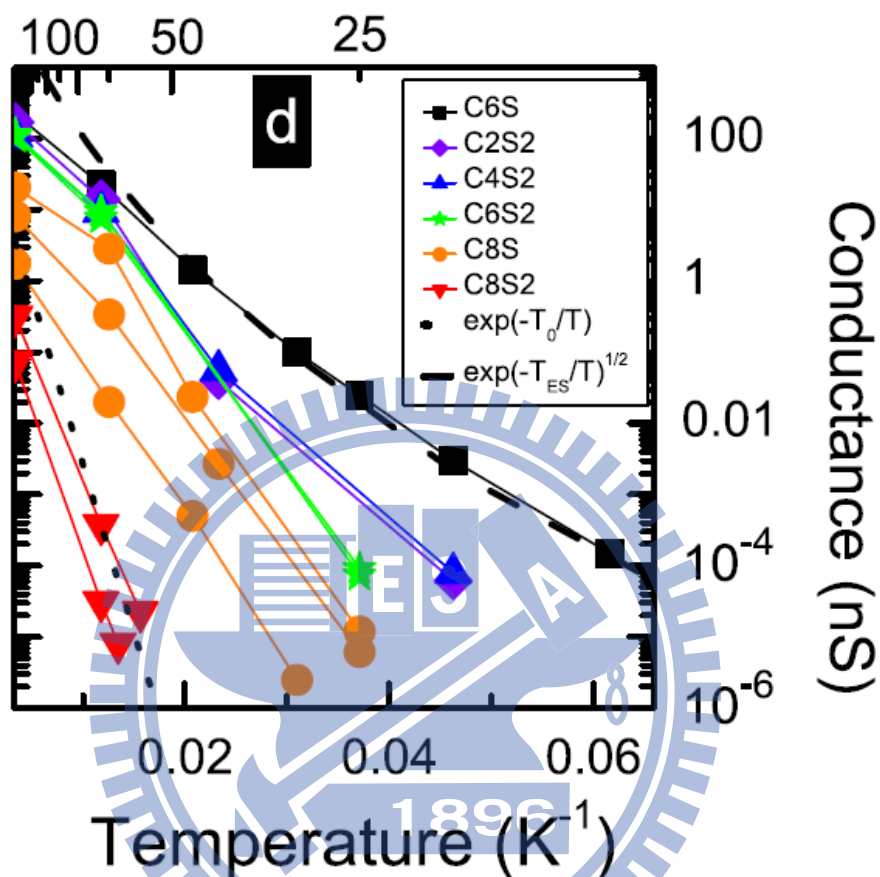


圖4-4. Zero-bias conductance of the arrays with varying ligand lengths. The weakly conducting arrays follow the activated law (dotted line). The more conducting arrays follow the ES law (dashed line).

(圖 4-4 所有資訊來源為[17])



我們回到圖 4-3，可以明顯看出此篇文章的樣品是二維(2-D)系統，且奈米結構的排列是整齊有秩序的，而由圖 4-4 得到了隨著電導的增加，傳導機制將由 activated law 轉變成 ES law。

現在我們回歸到我們的奈米線，經由圖 4-2 的說明，我們的奈米線是屬於三維(3-D)的系統，而圖 2-1 可以看出銅矽化合物的奈米顆粒是無序(disorder)的分布在矽奈米線當中，我們感興趣的地方在於，我們這次的奈米線是否也會有類似於文獻的現象，隨著不同樣品本身的特性不同，電子的傳導機制是否也會隨之改變。

我們這次的實驗一共量測了八個不同的樣品，因為銅矽化合物的奈米顆粒是無序的分布，所以每個樣品本身的結構都不盡相同，在室溫時所量測到的電阻率也有明顯的差異，我們將這八個樣品的導電率對溫度比照圖 4-4 作關係圖，我們得到以下圖形：

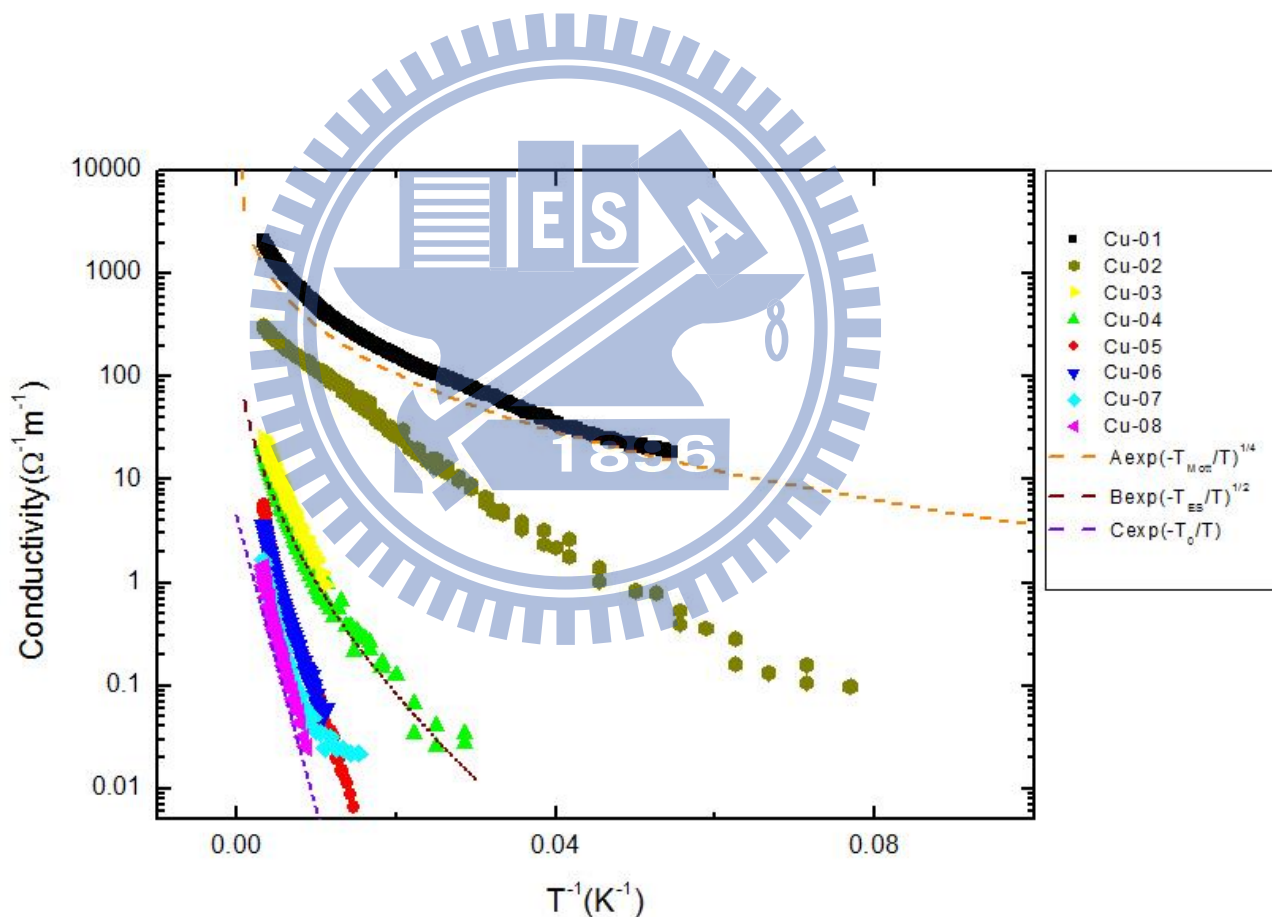


圖 4-5 導電率對溫度倒數之關係圖

在圖 4-5 中，我們看到了導電率最低的樣品 Cu-08 最逼近線性關係，而隨著其他樣品導電率的提高，可以看到樣品 Cu-04 最符合 ES VRH 理論，而所有樣品裡導電率最高的 Cu-01，我們更進一步地發現了趨近 Mott VRH 的理論，這些現象似乎反映了類似圖 4-4 的結果，我們將對以上這三個樣品作個別的分析。

(a) Cu-08

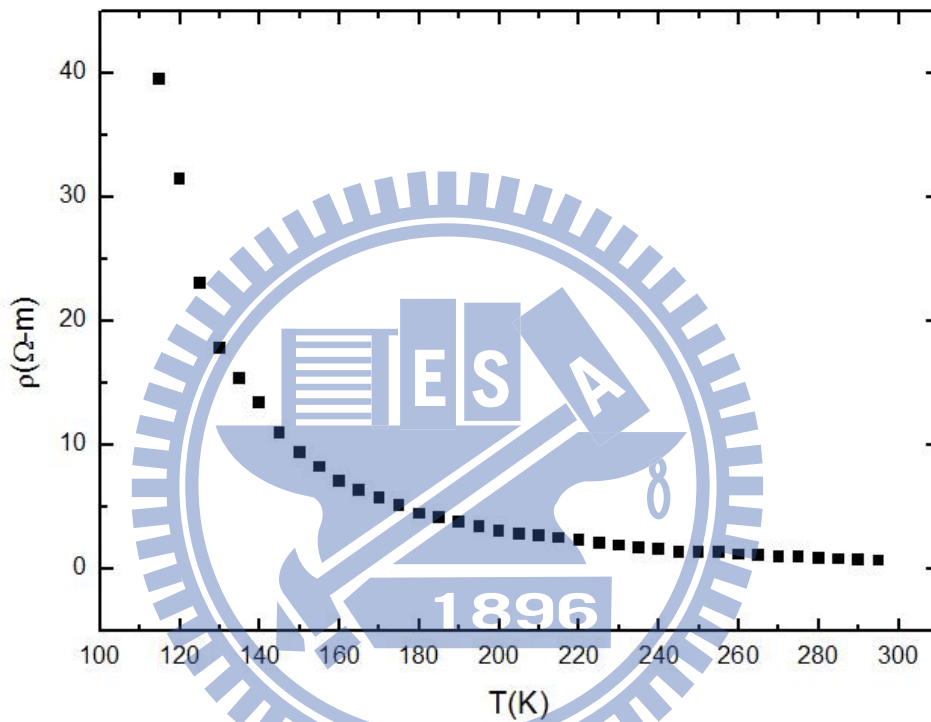


圖 4-6 樣品 Cu-08 的電阻率對溫度關係圖

實心點為原始數據。

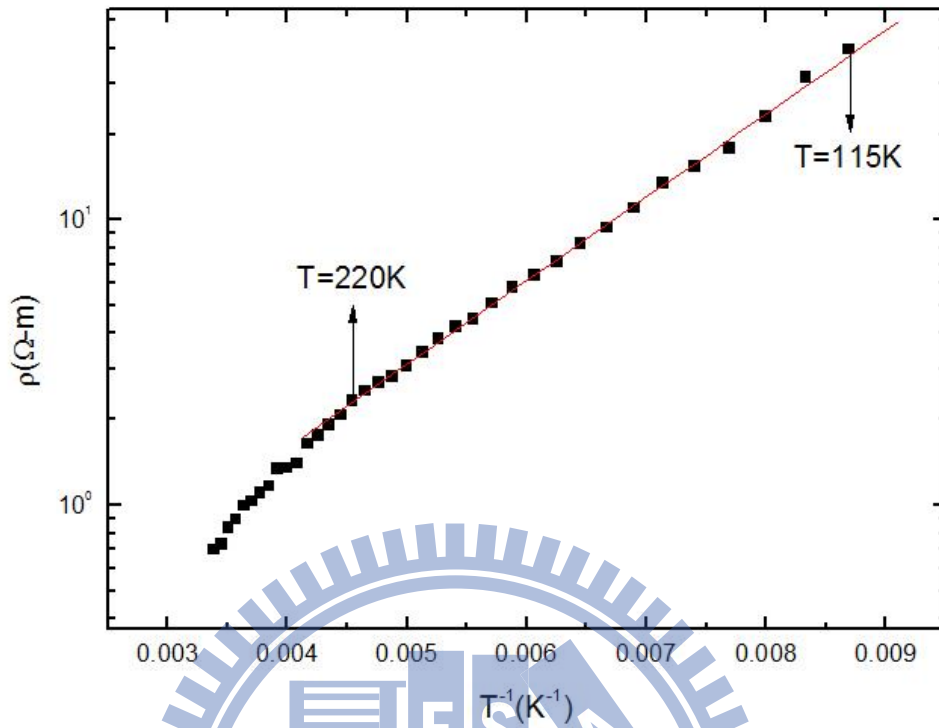


圖 4-7 樣品 Cu-08 的  $\ln\rho$  對  $T^{-1}$  作圖

實心點為原始數據，直線為 fitting 線。

我們將樣品 Cu-08 的  $\ln\rho$  對  $T^{-1}$  作圖後發現，在溫度 220K~115K 區間為直線，根據 activated law 的公式  $\rho = \rho_0 \exp(E_a/k_B T)$ ，我們對直線區域做擬合的動作，可以得到 activation energy 大約為 58.1meV。



(b) Cu-04

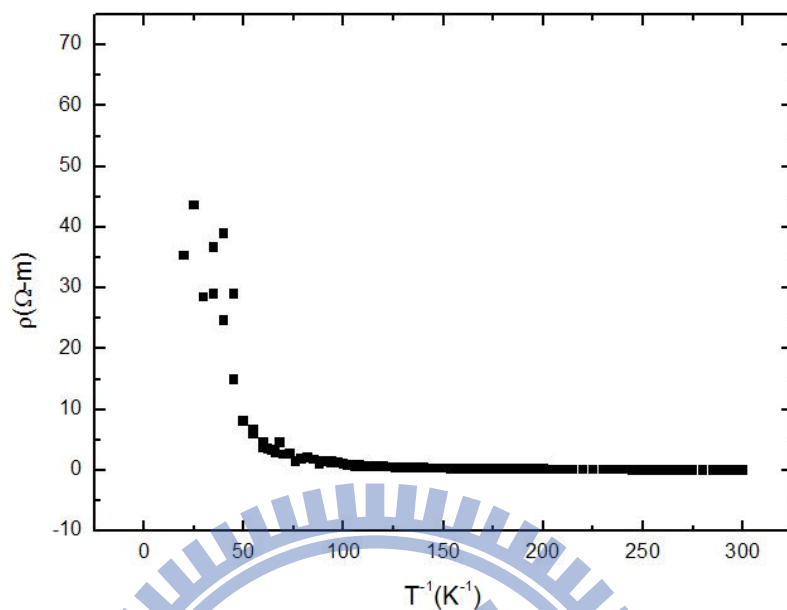


圖 4-8 樣品 Cu-04 的電阻率對溫度關係圖  
實心點為原始數據。

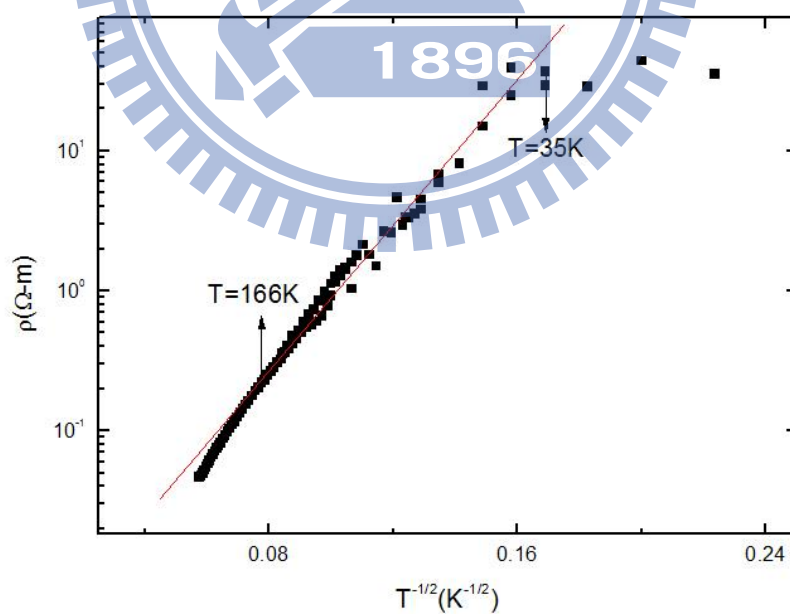


圖 4-9 樣品 Cu-04 的  $\ln\rho$  對  $T^{-1/2}$  作圖

實心點為原始數據，直線為 fitting 線。

我們將樣品 Cu-04 的  $\ln\rho$  對  $T^{-1/2}$  作圖後發現，在溫度 166K~35K 區間最接近直線，這時候我們回顧一下前面的理論，當  $\ln\rho \propto (1/T)^{1/2}$  時，電子 hopping 的機制有可能為 Mott VRH 中的一維(1-D)跳躍，也有可能是 ES VRH 的型態，但由於我們樣品組成結構的關係(圖 4-2)，我們排除了 Mott VRH 的一維跳躍傳導，接下來我們根據 ES VRH 的公式  $\rho = \rho_{ES0} \exp(T_{ES}/T)^{1/2}$ ，我們對直線區域做擬合的動作，可以得到特徵溫度  $T_{ES}$  為  $3.27 \times 10^3$  K，而  $\rho_{ES0}$  約為  $3.01 \times 10^{-3} (\Omega - m)$ ，接著根據電子平均跳躍距離與平均跳躍能量可表示為以下兩式[10][18]

$$\bar{R}_{hop, ES} = \frac{1}{4} \xi \left( \frac{T_{ES}}{T} \right)^{1/2} \quad (4-1)$$

$$\bar{W}_{hop, ES} = \frac{1}{2} k_B T \left( \frac{T_{ES}}{T} \right)^{1/2} \quad (4-2)$$

我們將樣品 Cu-04 的各個參數列於下表

	$\rho_{ES0}$ ( $\Omega - m$ )	$T_{ES}$ (K)	$T_{ob}$ (K)	$\bar{R}_{hop, ES}$ $\xi$	$\bar{W}_{hop, ES}$ (meV)
Cu-04	$3.01 \times 10^{-3}$	$3.27 \times 10^3$	100	$14.30/T^{1/2}$	24.66

表 4-3 樣品 Cu-04 在 ES VRH 機制的參數表， $T_{ob}$  為觀察溫度

(c) Cu-01

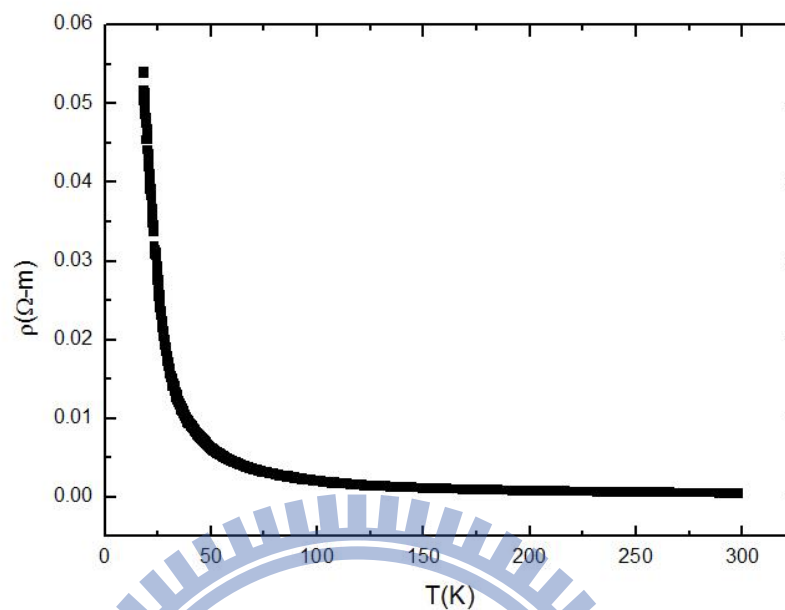


圖 4-10 樣品 Cu-01 的電阻率對溫度關係圖  
實心點為原始數據。

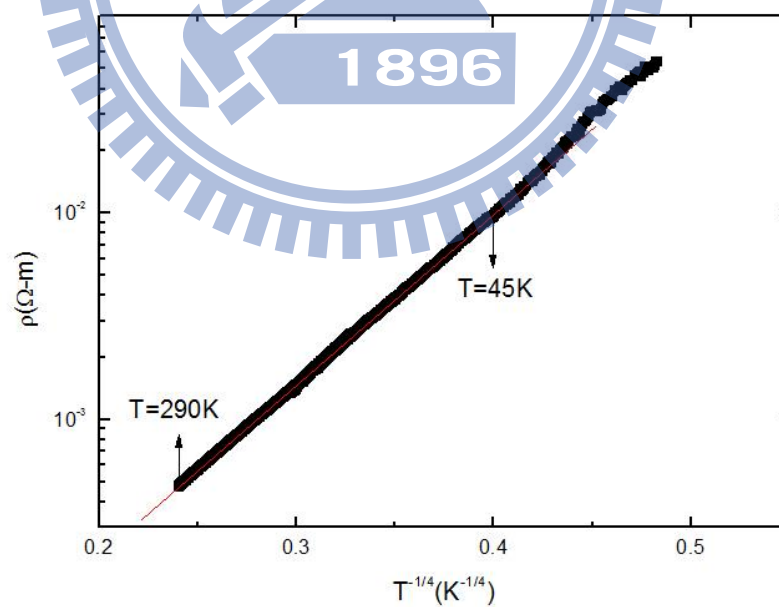


圖 4-11 樣品 Cu-01 的  $\ln\rho$  對  $T^{-1/4}$  作圖

實心點為原始數據，直線為 fitting 線。

樣品 Cu-01 是所有樣品裡電阻率最小的一個，我們一樣取電阻率與溫度的關係，我們發現  $\ln\rho$  對  $T^{-1/4}$  作圖時，在溫區範圍 290K~45K 之內逼近一直線，所以在此溫區電子的傳導機制，我們推斷是由 Mott VRH 中的三維跳躍傳導所主宰，依照 Mott VRH 的公式  $\rho = \rho_{M0} \exp(T_M/T)^{1/4}$ ，接著對直線區域做擬合的動作，可以得到特徵溫度  $T_M$  為  $1.39 \times 10^5 \text{K}$ ，而  $\rho_{M0}$  約為  $4.51 \times 10^{-6} (\Omega - \text{m})$ ，在 Mott 的理論裡電子平均跳躍距離與平均跳躍能量可表示為以下兩式[10][19]

$$\bar{R}_{hop, Mott} = \frac{3}{8} \xi \left(\frac{T_M}{T}\right)^{1/4} \quad (4-3)$$

$$\bar{W}_{hop, Mott} = \frac{1}{4} k_B T \left(\frac{T_M}{T}\right)^{1/4} \quad (4-4)$$

且  $T_M = \left[ \frac{18}{k_B N(E_F) \xi^3} \right]$ ，所以只要擬合出  $T_M$  的值就可以計算出在費米能階附近的電子態密度  $N(E_F)$ ，在這裡我們將定域化長度  $\xi$  近似於銅矽化合物顆粒的大小  $\approx 3 \text{ nm}$ ，我們將擬合的結果列於下表

	$\rho_{M0}$ ( $\Omega - \text{m}$ )	$T_M$ (K)	$N(E_F)$ ( $\text{J}^{-1}\text{m}^{-3}$ )	$T_{ob}$ (K)	$\frac{\bar{R}_{hop, Mott}}{\xi}$	$\bar{W}_{hop, Mott}$ (meV)
Cu-01	$4.51 \times 10^{-6}$	$1.39 \times 10^5$	$3.48 \times 10^{44}$	170	$7.24/T^{1/4}$	19.60

表 4-4 樣品 Cu-01 在 Mott VRH 機制的參數表， $T_{ob}$  為觀察溫度

## 五、結論

最後，我們統整一下我們目前所做過的事情，本次實驗我們一共量測了八個樣品，由於銅矽化合物奈米顆粒無序的分布在奈米線當中。所以每個樣品都有不盡相同的電性，對於電阻率越大的樣品，電子的傳導越接近 activated law，而電阻率較小的樣品，我們發現電子的傳導方式有類似於文獻中提到的 co-tunneling 的現象。呈現越來越趨近 ES VRH 的機制，而對於電阻率更低的樣品而言，我們更進一步看到了 Mott VRH 現象，對於未來的工作，若再進一步分析 I-V curves 將可以得到更明確的結論。



## 參考文獻

- [1] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley & Sons, 2005)
- [2] D. A. Neamen, *Semiconductor Physics and Devices* (McGraw-Hill, 3rd, 2002)
- [3] R. L. Hoffman et al., *App. Phys. Lett.*, **82**, 733 (2003)
- [4] S. Bandyopadhyay, G. K. Paul, R. Roy, S. K. Sen, *Mater. Chem. Phys.* 74 (2002) 83.
- [5] Y. Z. Yoo, T. Fukumura, Z. Lin, K. Hasegawa, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, H. Koinuma, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 4246.
- [6] O. D. Jayakumar, I. K. Gopalakrishnan, S. K. Kulshreshtha, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 3541.
- [7] Hong-Jie Yang, Fang-Wei Yuan and Hsing-Yu Tuan\*, *Chem. Commun.*, 2010,46, 6105–6107
- [8] Fang-Wei Yuan, Hong-Jie Yang and Hsing-Yu Tuan\*, *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 13793–13800
- [9] V. F. Gantmarkher, *Electrons and Disorder in Solids*, (Clarendon Press, Oxford, 2005).
- [10] A. L. Efros and B. I. Shklovskii, *J. Phys. C* **8**, 249 (1975)
- [11] 閻守勝 編著, 倪澤恩 效定, 五南出版社 “固態物理概論” (2006)
- [12] 陳建翔, “聚苯胺奈米纖維之導電特性研究”, 國立交通大學電子物理研究所碩士論文。
- [13] 沈豐傑, “銅鋅合金厚膜中電子-電子交互作用導致之量子傳輸現象之研究”, 國立交通大學物理研究所碩士論文。
- [14] 黃詠隆, “氧化鋅薄膜之低溫電性傳輸行為研究”, 國立交通大學電子物理研究所碩士論文。
- [15] 許耀文, “單根錫摻雜氧化銻奈米線中量子干涉傳輸之研究”, 國立交通大學物理研究所碩士論文。
- [16] 連見其, “氧化鋅薄膜和單晶導電機制之研究”, 國立交通大學物理研究所碩士論文。
- [17] H. Moreira,<sup>1</sup> Q. Yu,<sup>1</sup> B. Nadal,<sup>1</sup> B. Bresson,<sup>1</sup> M. Rosticher,<sup>2</sup> N. Lequeux,<sup>1</sup> A. Zimmers,<sup>1</sup> and H. Aubin<sup>1,\*</sup>, *Phys. Rev. Lett.* 107, 176803 (2011)
- [18] R. Rosenbaum, *Phys. Rev. B*, 44, 8 (1991)
- [19] N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, 2nd ed.,(Clarendon Press, Oxford, 1979).