

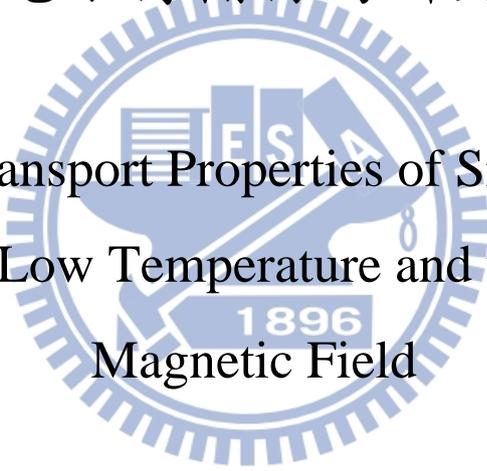
國立交通大學

應用化學系分子科學碩士班

碩士論文

單一摻鈷氧化鋅奈米柱低溫強磁之
電子傳輸行為研究

Electrical Transport Properties of Single Co:ZnO
Nanorod at Low Temperature and under Strong
Magnetic Field



研究生：陳沛叡

指導教授：孫建文 博士

中華民國一佰零二年八月

單一摻鈷氧化鋅奈米柱低溫強磁之電子傳輸行為研究

Electrical Transport Properties of Single Co:ZnO

**Nanorod at Low Temperature and under Strong Magnetic
Field**

研究生：陳沛叡

指導教授：孫建文 博士



A Thesis

Submitted to M. S. Program in Molecular Science

Department of Applied Chemistry

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of the Requirements

for the Degree of Master

in

M. S. Program in Molecular Science

Department of Applied Chemistry

August 2013

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一佰零二年八月

單一摻鈷氧化鋅奈米柱低溫強磁之電子傳輸行為研究

Electrical Transport Properties of Single Co:ZnO Nanorod at Low Temperature and under Strong Magnetic Field

研究生：陳沛叡

指導教授：孫建文 博士

國立交通大學應用化學系分子科學碩士班



本篇論文研究摻鈷氧化鋅奈米柱在低溫強磁的環境中電阻隨磁場變化的機制，磁場範圍為-5 Tesla 到 7 Tesla，並利用電子束微影、介電湧動法及聚焦離子顯微鏡製作單根氧化鋅的量測元件，在各個不同的溫度下所得到的 I-V 曲線皆為接近線性及對稱，摻鈷氧化鋅奈米柱不論是在 5K 或室溫都可觀察到磁滯曲線，也可看到其殘磁隨著鈷摻雜量提高而上升，鈷摻雜的氧化鋅在提供外加磁場的情況下電阻會有些微的上升，約佔整體電阻的 1%，因為鈷摻雜會造成傳導帶的能接分裂而磁場造成電子的重新分佈，造成電阻的上升。而無摻雜鈷的氧化鋅在磁場下電阻則是會有明顯的下降，其原因則歸於外加磁場破壞了弱局域效應造成電阻的下降。

Electrical Transport Properties of Single Co:ZnO Nanorod at Low Temperature and under Strong Magnetic Field

Student : Pei-Jui Chen

Adviser : Dr. Kien-Wen Sun

M. S. Program in Molecular Science

Department of Molecular Applied Chemistry

National Chiao-Tung University

Abstract

This study examined carrier transport in single cobalt-doped ZnO nanorod under magnetic field of -5 Tesla to 7 Tesla at low temperature. Measurements were taken on single nanorods deposited on a Si template, where two point metallic contacts were previously made using e-beam lithography, dielectrophoresis, and focused ion beam. In two probe measurements, the current-voltage curves were clearly linear and symmetrical with respect to both axes in temperatures ranging from 1.4 K to 300 K. The Co-doped nanorods exhibited ferromagnetic behavior from room temperature to 5 K and the remanence permanent magnet of the nanorods increased with increasing Co concentrations. When applied magnetic field, the electrical resistance of Co-doped ZnO increases about 1%. We attribute the increase of resistance in the Co-doped ZnO nanorod to the splitting of conduction band and the re-distribution of electrons under magnetic field. On the contrary, the magnetoresistance of pure

ZnO nanorods was decreased because of the breakdown of the weak localization under magnetic field.



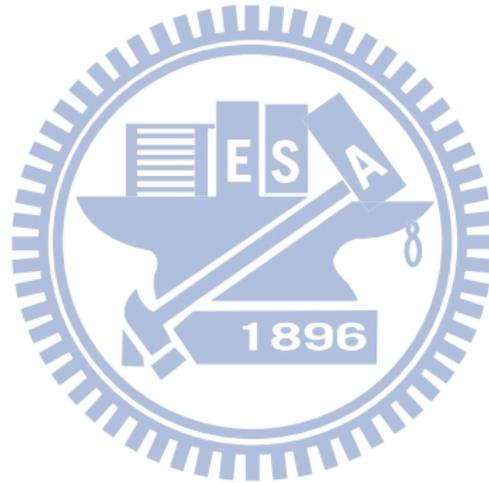
誌謝

兩年的碩士生活一轉眼就過了，回想起來充滿了許多的感謝，沒有這些人這些事在我生命中，這兩年的碩士生活一定會少了許多的歡笑和色彩，首先要謝謝我的指導教授孫建文老師，記得剛考上研究所去找您當指導教授的時候，對您的印象就是超快回信和超大的字體還有爽朗的笑聲，在研究所的這段時間發現老師是一個思考很快總是可以看到我研究上盲點的聰明人，謝謝老師在實驗上給我的建議和對我的耐心，謝謝老師不只在實驗上也在做事態度的態度上給我許多的學習。老柯，謝謝你總是用笑臉教我實驗，我會的每一台儀器都是你一次又一次 training 我，也記得每次我們在無塵室做無聊的製程時總是可以打鬧得很開心，很高興你是我學長，週末如果你有回來彰化我們再一起吃蝦卷飯。政元，謝謝你對於我的許多問題總是很樂意地幫忙，每次我去找你問問題時可以感受得出來你是很真誠的想要幫我，而不是只是敷衍我，在你身上我也學到了謙卑，雖然你超強但是你總是樂意幫忙身邊需要的學弟妹，謝謝你。昭凱學長，謝謝你在我實驗結果沒有出來很焦慮的時候給我許多的意見和安撫，也謝謝你處理了許多實驗室繁瑣的事情，讓我可以專心在實驗上，謝謝你。良箴學姊，謝謝你在低溫強磁實驗的幫忙，我記得有一次做完的時候已經晚上十一點多，你還是來 NDL 幫我開門，實驗的這部分如果沒有你我一定毀。銘弘，很高興和你同學，你對許多事情都能夠積極投入真的超強，籃球唱歌烏克麗麗、量子力學固態物理托福英文什麼都難不倒你，祝福你接下來能順利地進到魯汶大學，但如果你要轉進歌壇我保證

你發專輯我一定買十張。志恆，我們認識也六年了，我們都是師承老柯，很高興能和你一起作實驗，你的暴走總是讓我覺得很有趣，也謝謝你在作實驗的時候常常借我你的平板，度過無聊的抽真空時間，也很謝謝你的慷慨，每次我開口跟你借車，你總是毫無遲疑一口答應，真的很謝謝你在生活上的幫忙。舜發，和你一起跑步烤箱很爽，我會一直記得在烤箱遇到兩個中國人我們一直碎碎念“一邊一國台灣中國”，也會一直我們總是一起講很多無意義的垃圾話，很高興在我碩士生活的最後一段生活中有你的加入，祝福你可以快點把實驗完成去追尋你的夢想，加油啦發哥。佩儒，歡迎加入跑步聯盟，要繼續跑下去啊，每次和你的聊天總是很開心，和你相處也讓我成長很多，謝謝你，祝福你牙齒矯正過程能順利還是可以吃很多東西。琬瑜，嗚嗚嗚你都不一起跑步，但還是很開心能夠認識你，我覺得你人超真誠講話超直率，聽你講你同學們的故事總是讓我笑很大，也很謝謝你在我在等台積電研替的時候幫我 po 文，真是太感人了，祝福你和男友感情越來越好早日結婚。哲瑋，謝謝你在我口試 XANES 的幫忙，也還好口委沒有問到不然真的要 cue 你上來，那天經過如意時才想起我們好像也一起出去吃了好幾次飯，雖然你後來就和你同學吃飯放我們生了哈哈但還是祝福你接下來所做的實驗都能順利。

接下來我要謝謝我的老爸，謝謝你在我生命中許多的影響，讓我知道做事應該要有的態度，也謝謝你讓我看到了紀律和愛之間的平衡點。老媽，謝謝你在我每次回家的時候總是煮了很多好吃的給我吃，也謝謝你總是溫柔的關心我，讓我可以感受到你對我的愛但卻沒有壓力，謝謝你，老爸老媽我愛你們。毓君，謝謝你一直以來的陪伴，總是會給我鼓勵和支持，也謝謝你給

我生命中許多的建議，讓我看到自己需要調整和成長的地方，有你在我的生命中真的是上帝的祝福，接下來的道路也要手牽手一起走下去。最後，我想要謝謝我的上帝，謝謝你在我的生命中的陪伴和引導，謝謝你在我的生命中許多的恩典，讓我知道你是愛我的神，也知道你不只是一個信仰，而是真真實實的一份關係，帶領我的生命走向我的命定，謝謝你。



總目錄

摘要	I
Abstract	II
誌謝	IV
總目錄	VII
圖目錄	IX
表目錄	XII
第一章 緒論	1
1-1 氧化鋅的結構與基本性質	1
1-1-1 寬能帶隙半導體特性	1
1-2 稀磁半導體	3
1-2-1 稀磁半導體簡介	3
1-2-2 自旋電子學與稀磁半導體	3
1-2-3 稀磁半導體的分類	4
1-2-4 居里溫度的預測	4
1-2-5 平均場理論	5
1-2-6 磁性來源	5
1-2-7 Co 摻雜 ZnO	6
1-2-8 半導體和金屬間的接觸行為	7
1-3 弱局域效應	12
1-3-1 電子傳輸行為	12
1-3-2 量子觀點對機率的修正	13
1-3-3 相干長度	15
1-4 磁場對於電子相位的影響	16
1-5 研究動機	18
第二章 研究設備與原理	23
2-1 半導體微影技術	23
2-2 電子束微影物理機制	27
2-3 電子束微影系統	28
2-4 金屬鍍膜	33

2-4-1 熱蒸鍍	34
2-4-2 電子束蒸鍍法	34
2-5 低溫強磁系統	36
第三章 研究方法與樣品製備	39
3-1 樣品製備	39
3-1-1 SQUID 磁性探討	42
3-1-2 X 光吸收光譜分析	42
3-2 摻鈷氧化鋅奈米柱電性量測樣品製作	48
3-2-1 金屬電極設計	48
3-2-2 基板準備與清洗	48
3-2-3 電子阻劑的旋轉塗佈	49
3-2-4 電子束微影	49
3-2-5 顯影	49
3-2-6 金屬電極的蒸鍍 (E-Gun Evaporator)	49
3-2-7 奈米柱的定位	50
3-3 介電泳動(Dielectrophoresis)-奈米操控術	50
3-3-1 介電泳動(Dielectrophoresis)	51
3-3-2 分散摻鈷氧化鋅奈米柱	52
3-3-3 利用介電泳動來操控摻鈷氧化鋅奈米柱	52
3-4 樣品電性量測技術	56
3-4-1 定位	56
3-4-2 聚焦離子顯微鏡(FIB)用於量測單根摻鈷氧化鋅奈米柱	56
第四章 實驗結果與討論	62
4-1 元件製作方式對電性量測的影響	62
4-2 氧化鋅奈米柱場效電晶體	65
4-3-1 295K-82K 變溫量測	70
4-3-2 250K-1.4K 變溫量測	74
4-4 室溫 SQUID 及低溫 SQUID 量測	76
4-5 磁阻率量測與比較	78
第五章 結論	91

圖目錄

圖 1	纖維鋅礦的六角結構.....	8
圖 2	激子束縛能隨著能帶增加的分佈圖.....	9
圖 3	(A)磁性半導體(B)稀磁半導體(C)非磁性半導體.....	9
圖 4	多種材料由 Dietl 理論計算所得的居里溫度.....	10
圖 5	束縛磁極化子模型示意圖.....	10
圖 6	摻雜過渡金屬造成氧化鋅的傳導帶分裂.....	11
圖 7	(a)蕭基能障高 (b)歐姆接觸.....	11
圖 8	電子從 A 到 B 點路竟有許多不同的可能性.....	14
圖 9	考慮弱局域干涉項電子在空間的機率分佈圖.....	15
圖 10	在相干長度內所發生的碰撞皆為彈性碰撞.....	16
圖 11	Aharonov-Bohm Experiment 的示意圖.....	19
圖 12	隨著磁場加大能形成迴路的周長會逐漸變小.....	19
圖 13	蘋果公司 ipad mini 內部構造.....	26
圖 14	光學微影製程.....	27
圖 15	電子光學柱內部構造.....	31
圖 16	電子束聚焦原理.....	32
圖 17	ELS-7500 電子束微影系統圖.....	32
圖 18	熱阻絲系統.....	33
圖 19	坩鍋.....	35
圖 20	電子槍蒸鍍簡圖.....	36
圖 21	超導磁鐵與低損耗液態氣體儲存槽.....	38
圖 22	多功能插桿.....	38
圖 23	摻鈷氧化鋅合成流程圖.....	39
圖 24	不同濃度摻鈷氧化鋅顏色差異.....	40
圖 25	樣品 A 的 TEM 圖.....	41
圖 26	(a) Sample A 的 SEM 圖, (b) Sample B 的 SEM 圖,.....	44
圖 27	XRD 圖.....	45
圖 28	將圖 3-4(010)和(020)兩根譜峰放大的結果.....	45
圖 29	Sample A、B、C 和 D 的 SQUID 圖.....	46
圖 30	樣品 A、B、C 和 D 和 CoO、Co ₃ O ₄ 標準品的 XANES 圖.....	46
圖 31	XANES 圖區域 A 放大結果.....	47

圖 32 XANES 圖區域 B 放大結果.....	47
圖 33 電極設計圖案.....	53
圖 34 電極 SEM 圖.....	53
圖 35 介電泳動的簡單裝置.....	54
圖 36 電泳後結果.....	54
圖 37 利用介電泳動技術排列摻鈷氧化鋅奈米柱示意圖.....	55
圖 38 參數調控後可使單根奈米柱跨接於電極上.....	55
圖 39 聚焦離子顯微鏡儀器圖.....	57
圖 40 單根奈米柱被金屬覆蓋示意圖.....	57
圖 41 單根奈米柱被金屬覆蓋實際圖.....	58
圖 42 摻雜濃度高氧化鋅的金屬覆蓋實際圖.....	58
圖 43 多功能插桿.....	59
圖 44 Keithley 6430 Sub-Femtoamp Remote Source Meter.....	60
圖 45 將樣品固定於陶瓷基板上並打線過程圖.....	60
圖 46 利用電子槍蒸鍍製作元件示意圖.....	62
圖 47 舉離後結果圖.....	63
圖 48 量測元件示意圖.....	64
圖 49 量測元件實際圖及其室溫 I-V Curve.....	64
圖 50 未鍍 Pt 原件實際圖及其室溫 I-V Curve.....	65
圖 51 氧化鋅奈米柱場效電晶體元件圖.....	66
圖 52 氧化鋅奈米柱場效電晶體 I-V 圖.....	66
圖 53 同時接處基板及金屬 Pad 的奈米柱.....	67
圖 54 同時接觸基板及金屬 Pad 的 I-V 圖及絕緣性測試.....	68
圖 55 不同背閘極電壓的 I-V 圖.....	69
圖 56 導電度對閘級電壓關係.....	69
圖 57 Pure ZnO 量測元件 SEM 圖.....	71
圖 58 Pure ZnO 從室溫降至 80K 後再回到室溫的 I-V 圖.....	71
圖 59 高濃度 Co:ZnO 量測元件 SEM 圖.....	72
圖 60 Co:ZnO 從室溫降至 80K 後再回到室溫的 I-V 圖.....	72
圖 61 低濃度 Co:ZnO 量測元件圖.....	73
圖 62 低濃度 Co:ZnO 變溫量測 I-V 圖.....	73
圖 63 Pure ZnO 變溫量測 I-V 圖.....	74
圖 64 Pure ZnO logR 對 1000/T 作圖.....	75

圖 65 Pure ZnO 1.4K I-V 圖.....	75
圖 66 Co:ZnO 室溫 SQUID 圖	76
圖 67 Co:ZnO 5K SQUID.....	77
圖 68 300K 和 5K SQUID 圖比較.....	77
圖 69 不成功的量測元件磁阻率圖.....	79
圖 70 Pure ZnO 在 1.5K I-V 圖.....	79
圖 71 Pure ZnO 磁阻率量測	83
圖 72 Pure ZnO 磁阻率量測	83
圖 73 Pure ZnO I-V 圖.....	84
圖 74 Pure ZnO 磁阻率量測	84
圖 75 Pure ZnO 高磁場磁阻率圖	85
圖 76 Pure ZnO 變溫磁阻率圖	85
圖 77 Co:ZnO 量測元件完成圖.....	87
圖 78 Co:ZnO 1.4K I-V 圖	87
圖 79 Co:ZnO 磁阻率量測圖.....	88
圖 80 Co:ZnO 磁阻率量測圖.....	88



表目錄

表 1 第一列過渡元素氧化物的晶場穩定能.....	8
表 2 不同微影製程技術比較.....	26
表 3 不同濃度摻鈷氧化鋅實際摻雜量.....	44



第一章 緒論

1-1 氧化鋅的結構與基本性質

氧化鋅(Zinc Oxide, ZnO)在近年來被廣泛研究，氧化鋅的本徵性缺陷(intrinsic defects)為氧空位和鋅格隙原子(interstitial zinc atoms)，使得氧化鋅成為 n-type 的導電性質，可作為場效電晶體及邏輯元件【1.1】【1.2】【1.3】，二種缺陷所造成的能階有所不同，如鋅晶隙為淺層施體(shallow donor)【1.4】，氧空位為深層施體(deep donor)【1.5】。在室溫下難溶於水或乙醇，但溶於酸、氫氧化鈉、氯化銨等溶液中，呈現白色固體狀，具有極高的熔點(1975°C)和熱穩定性，密度為 5.6g/cm^3 ，為 wurtzite 結構(圖 1)【1.6】，其相堆疊的層狀以 O 原子，ABABA...重複，為 hexagonal close packed(hcp)基礎結構，晶格常數 $a=0.325\text{nm}$ ， $c=0.521\text{nm}$ ， c/a 的比值為 1.603。每個鋅(氧)原子旁邊都有四個氧(鋅)原子圍繞，此結構具有很好的化學和機械方面的穩定性，和良好的熱傳導性，而且可以在很低的溫度成長在較便宜的基板上，如玻璃基板。

1-1-1 寬能帶隙半導體特性

在固態物理學中，半導體晶體結構的電子因受到晶格週期性位勢(periodic potential)散射，部份波段因破壞性干涉形成能隙(energy gap)，導致電子的色散關係(dispersion relation)呈帶狀分佈，意即電子能帶結構(electronic band structures)。由半導體的價帶(valence band)頂端至傳導帶(conduction band)底端之間的能量差，就稱之為能帶隙(energy band gap)。

而寬能帶隙（Wide energy band gap）半導體材料，其能帶隙較一般傳統半導體更大。一般半導體如矽（約為1.12 eV）、鍺（約為0.661 eV）、砷化鎵（約1.424 eV）等等。而寬能帶隙的材料有三五族的氮化鎵（約3.4 eV）、二六族的氧化鋅（約3.3 eV）、碳化矽（約2.2到3.25 eV，依其結構型態而定）、鑽石（約5.47 eV）等等【1.7】。

寬能帶隙半導體材料因具有獨特的電學與光學特性，使其成為光電元件之新穎材料之一。此類材料在電子電洞對（electron-hole pairs）下產生的熱能比在矽材料之下少許多，足以到數個等級（order）的差別，這個特性有助於P型或N型半導體元件，在高溫下仍可以維持材料本有的特性，不因溫度變化而破壞元件。例如發光二極體（Light-emitting Diodes, LEDs）就有利用氧化鋅或氮化鎵這類材料（直接能隙特性）去製造，利用直接能隙的特性還能確保其充沛的發光效率。

另一個可以吸引人的優點，就是寬能隙半導體在室溫下激子的效應。具有較大的激子束縛能（Exciton Binding Energy）。如激子在窄能隙半導體砷化鎵中，束縛能只有約4 meV，這樣的激子束縛能比室溫熱能（ $k_B T \sim 26$ meV）還要低許多，為解決這樣的問題，需要做出量子井GaAs/Al_xGa_{1-x}As去限制激子行為以達到更高的激子束縛能。而氧化鋅、氮化鎵這類寬能隙半導體則不需要這樣費心，如氧化鋅就高達60 meV。這樣的高激子束縛能特性可確保在高溫下即使是低激發強度，仍能有效激發電子發光。在圖2可看到各類半導體材料中，激子束縛能隨能帶而增加的趨勢分佈曲線【1.8】。

1-2 稀磁半導體

1-2-1 稀磁半導體簡介

稀磁半導體 (Diluted magnetic semiconductors, DMS) 是指非磁性半導體中的部分原子被過渡金屬元素 (transition metals, TM) 取代後形成的磁性半導體，且過渡金屬元素必須均勻分散於基材之中且沒有團簇(clusters)或析出 (precipitate) 的現象，整體呈現類似稀薄溶液的狀態，故稱為稀磁半導體，因兼具有半導體和磁性的性質，即在一種材料中同時應用電子電荷和自旋兩種自由度，因而引起學者們的廣泛關注。目前對稀磁半導體是否具有鐵磁性有了一定的共識，可從載子的角度把 DMS 分為三個區，載子濃度較大在金屬區時具有室溫鐵磁性，且磁性與載子濃度有關，屬於載子誘導模型；載子濃度較小屬於絕緣區時也具有室溫鐵磁性，磁性與氧空位濃度有關，符合束縛磁極化子(BMP)模型；載子濃度處於中間區時則無磁性，如圖 3。

1-2-2 自旋電子學與稀磁半導體

自旋電子學 (spintronics) 具有電子的自旋與電荷，也就是磁與電之兩大特性，且研究與應用已經成為目前科學發展研究的主要領域之一，自旋電子元件當初發展之目的，期望可以在單一電子元件之中，同時操控電子的自旋態及電荷態，藉以提升自旋電子元件的應用程度。而稀磁半導體則是目前研究的材料之中最熱門的自旋電子元件材料之一。當傳導電子通過稀磁性半導體時，會與稀磁性半導體內磁性原子之外層電子產生交互作用，並使得通過的傳導電子能擁有相同的自旋極化方向，使得稀磁性半導體擁有高的電子自旋極化率 (spin polarization)，此為稀磁半導體的一大優勢。另一方面，稀磁半導體也具有十足的潛力將自旋電子元件和半導體製程做整合，再加上目前有許

多關於稀磁半導體的物理機制尚未完全了解，因此近年吸引眾多研究團隊加入稀磁半導體的研究。

1-2-3 稀磁半導體的分類

稀磁半導體一般可以依半導體基材分為：1.III-V族(GaAs、GaN、InAs)。2.II-VI族(ZnS、ZnSe、ZnTe)。3.氧化物稀磁半導體(ZnO及TiO₂)。這些半導體材料在目前的半導體製程中已經被廣泛的研究及應用，而且在技術上也是相對成熟，可以減少未來新製程相容上的困難度。

1-2-4 居里溫度的預測

在稀磁半導體中，居里溫度的提升一直是研究上重要的議題。所謂的居里溫度，就是磁性材料中鐵磁態與順磁態的轉換溫度點，也就是說磁性物質在到達一定溫度後會失去磁性，該點溫度稱之為居里溫度。

當溫度超過居里溫度時為順磁(paramagnetic state)。反之，當溫度低於居里溫度時為鐵磁(ferromagnetic state)。且稀磁半導體的居里溫度必須高於室溫才有其真正的應用價值。然而隨著實驗上技術的進步以及理論上室溫鐵磁性的預測，稀磁半導體的研究在短短幾年間急速地增加並且受到重視。在2000年時，由Dietl團隊理論計算所得的居里溫度，如圖4【1.9】，可以看出摻雜Mn的GaN是具有潛力成為高居里溫度的稀磁半導體。其中對GaAs的預測與當時實驗結果相符，而氧化鋅則是被預測有機會將居里溫度提升至室溫以上的半導體基材，此篇報導使得近年來氧化鋅稀磁性半導體的研究相當熱門。

1-2-5 平均場理論

2000年由Dietl等人利用平均場理論預測具有高居里溫度潛力稀磁半導體材料，所謂「平均場理論」即是指在計算平均此材料中載子所貢獻的磁場與電場，把載子多體的理論計算，經由統計方法轉變為單體的計算，用來預測許多材料之居里溫度，理論模型的基礎假設在居里溫度範圍內之磁導量和溫度之關係。

1-2-6 磁性來源

氧化鋅摻雜其他過渡元素之鐵磁性的來源一般而言可分為兩大派理論，一是認為其鐵磁性來自載子的交換(carrier-mediated exchange)，代表的有雙交換理論；另一派則認為鐵磁性是透過缺陷來調節，以束縛磁極化子(bound magnetic polarons, BMPs)為其代表。雙交換理論一般而言，是以氧為中間媒介，兩個不同價態的過渡金屬離子之間的交換。而載子調節的雙交換理論是由 Sato 團隊提出【1.10】，將氧換成了自由載子(電洞或電子)當做中間媒介，磁性離子和載子做交換，電子可以到達過渡金屬的 d 軌域上，相鄰的磁性離子透過載子的調節，使得軌域上的電子處在相同的自旋狀態而有較低能量，處在穩定的狀態下。這理論的優點在於可以同時解釋 n 型和 p 型稀磁半導體鐵磁性的來源，不過這理論強調較高的載子和摻雜濃度，對於低濃度摻雜的氧化鋅還無法給出一個完善的解釋。而束縛磁極化子便是 Coey 團隊針對低濃度摻雜所提出的理論【1.11】。結構上的缺陷，將電子束縛在特定的區域中，並且和此區域的磁性離子產生交互作用而行成束縛磁極化子，這種作用會在極化子周圍產生磁場使得週遭磁性離子的自旋朝同一方向排列，成為一

整個磁極化子團簇，而出現鐵磁性性質，如圖 4。這個理論強調缺陷濃度的重要性，需要一定的缺陷濃度才會形成磁極化子，出現鐵磁性。

但這兩種理論目前都只有部份經由實驗證實，仍然有許多解釋不了的地方，哪一種理論適合解釋 ZnO 稀磁半導體的鐵磁性的來源，還有需要更多的實驗和研究來佐證。

1-2-7 Co 摻雜 ZnO

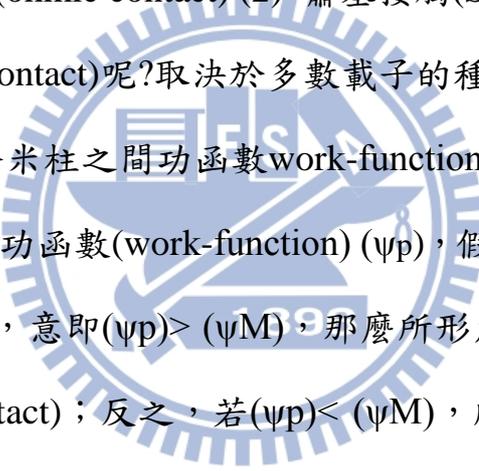
摻雜過渡元素的 ZnO 為高居里溫度的稀磁半導體【1.12】【1.13】【1.14】。然而 ZnO 中 Zn 的四配位環境並不適合每種正二價的過渡元素，大部份過渡元素比較傾向在六配位環境，因其擁有較大的晶場穩定能(Crystal field stabilization energies, CFSE)，表 1-1 為第一列過渡元素氧化物的晶場穩定能，以 Co 為例，六配位之 CFSE 比四配位之 CFSE 還要大，也就是說 CoO 在六配位環境下會比較穩定，另外，Co₃O₄ 也是常見的 Co 氧化物，而當中六配位和四配位環境都存在，六配位上多得到的 CFSE 可以用來穩定四配位環境的 Co，從上面兩個例子來看，Co 的確較偏向在六配位的環境中，也可以看出要讓 Co 摻雜進 ZnO 是相當有難度。雖然困難，過渡元素摻雜 ZnO 依然吸引許多科學家投入研究的行列。

如何判定 Co 是否有摻雜進氧化鋅中，有下列幾個方法：1.XRD:在[002]方向會隨摻雜比例的上升，而有明顯的下降。2.顏色：六配位的鈷為粉紅色，四配位的鈷為綠色，且摻雜比例越偏綠色。3.PL 光譜：鈷會造成 d-d transition 故會在紅光區產生訊號。而摻雜過渡元素對於氧化鋅會造成其傳導帶的分裂 (spin split)，原本氧化鋅在傳導帶主要是 s electrons，當鈷被摻雜進入氧化鋅時，就會因為 s-d exchange interactions，造成其傳導帶分裂，如圖 6 所示，這樣的分裂在磁場下會改變電子在兩個 subbands 的分佈，進而改變在費米表面

(Fermi surface)電子的鬆弛時間(relaxation time) 【1.11】。

1-2-8 半導體和金屬間的接觸行為(Contact)

在研究半導體奈米柱電性時，半導體奈米柱和金屬電極之間的接觸(contact)有著非常重要的角色。為瞭解半導體奈米柱的一些本質的特性(intrinsic properties)，例如電性，那麼歐姆接觸(ohmic contact)會比較好的接觸(contact)。一般而言半導體奈米柱和金屬電極之間形成的接觸(contact)有分為兩種(1) 歐姆接觸(ohmic contact) (2) 蕭基接觸(Schottkycontact)；那麼如何區分是哪一種接觸(contact)呢?取決於多數載子的種類(例如:電子或電洞)，及金屬電極、半導體奈米柱之間功函數work-function (ψ)的差異。例如以一個p型半導體而言，其功函數(work-function) (ψ_p)，假設比金屬電極之功函數(work-function) (ψ_m)大，意即(ψ_p) > (ψ_m)，那麼所形成的接觸(contact)稱之為蕭基接觸(Schottky contact)；反之，若(ψ_p) < (ψ_m)，所形成的接觸(contact)稱之為歐姆接觸(ohmiccontact)。圖7 為說明蕭基能障(Schottky barrier)和歐姆接觸(ohmic contact)。



【1.15】

表 1 第一列過渡元素氧化物的晶場穩定能(kJmol⁻¹) 【1.16】

ion		Octahedral stabilization	tetrahedral stabilization
Ti ³⁺	d ¹	87.4	58.5
V ³⁺	d ²	160.1	106.6
Cr ³⁺	d ³	224.5	66.9
Mn ³⁺	d ⁴	135.4	40.1
Fe ³⁺	d ⁵	0	0
Mn ²⁺	d ⁵	0	0
Fe ²⁺	d ⁶	49.7	33.0
Co ²⁺	d ⁷	92.8	61.9
Ni ²⁺	d ⁸	122.1	35.9
Cu ²⁺	d ⁹	90.3	26.8

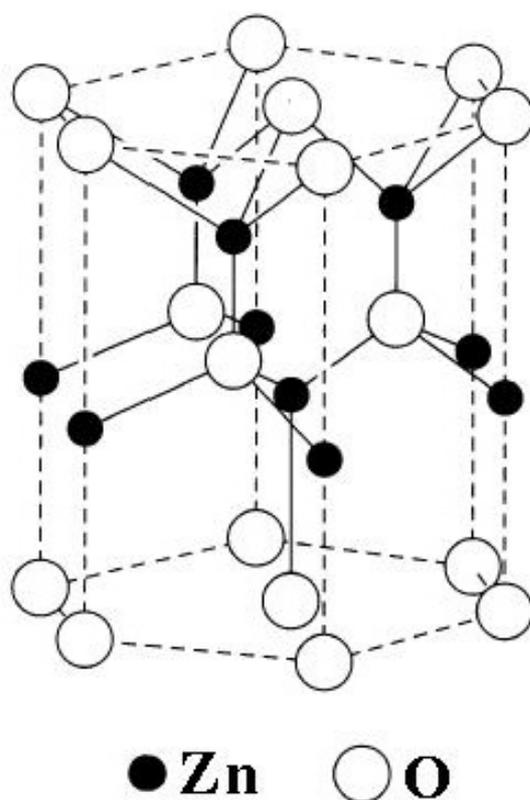


圖 1 纖維鋅礦的六角結構

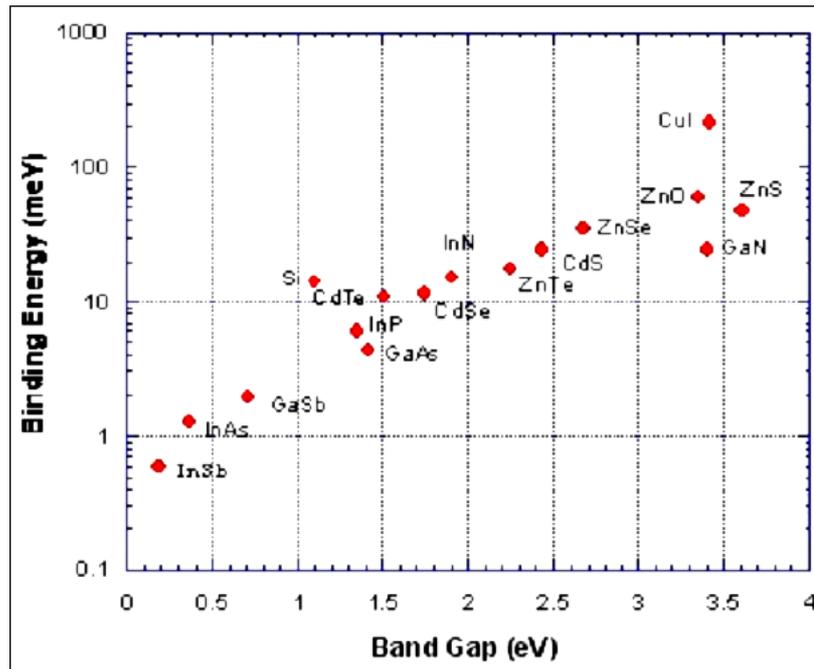


圖 2 激子束縛能隨著能帶增加的分佈圖

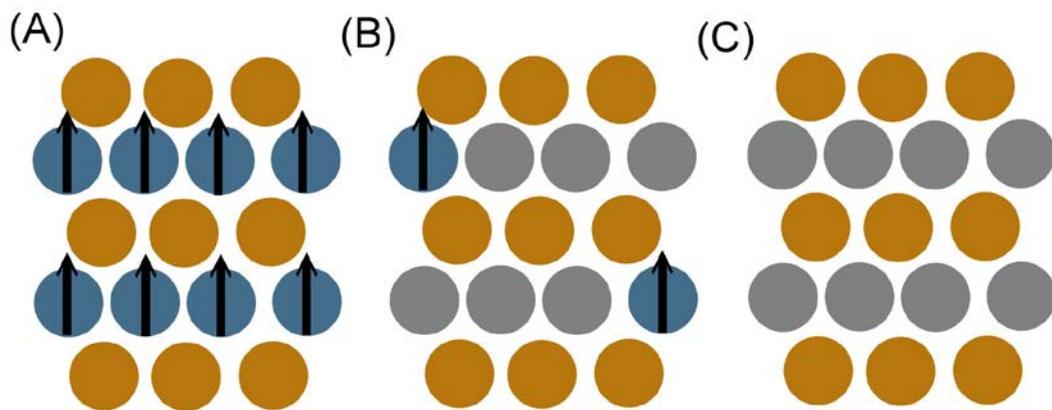


圖 3 (A)磁性半導體(B)稀磁半導體(C)非磁性半導體

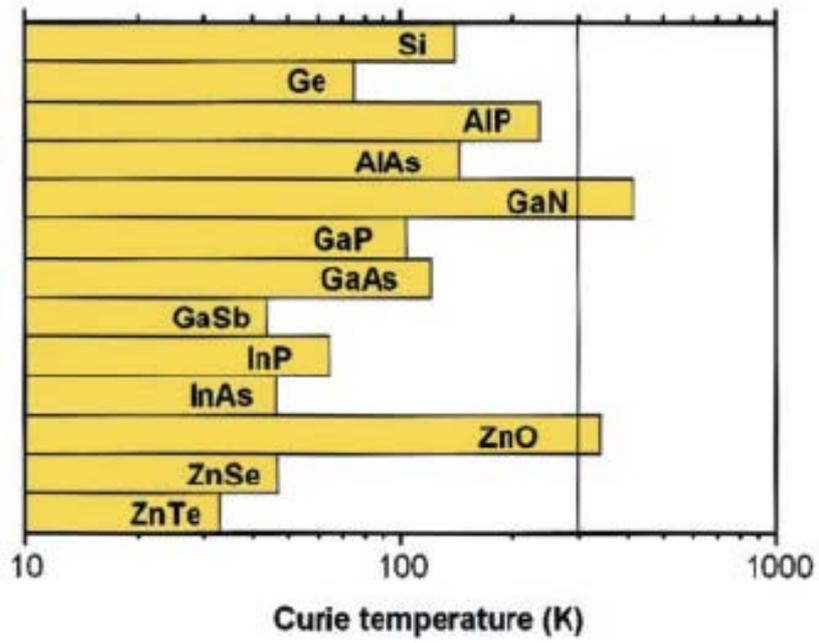


圖 4 多種材料由 Dietl 理論計算所得的居里溫度

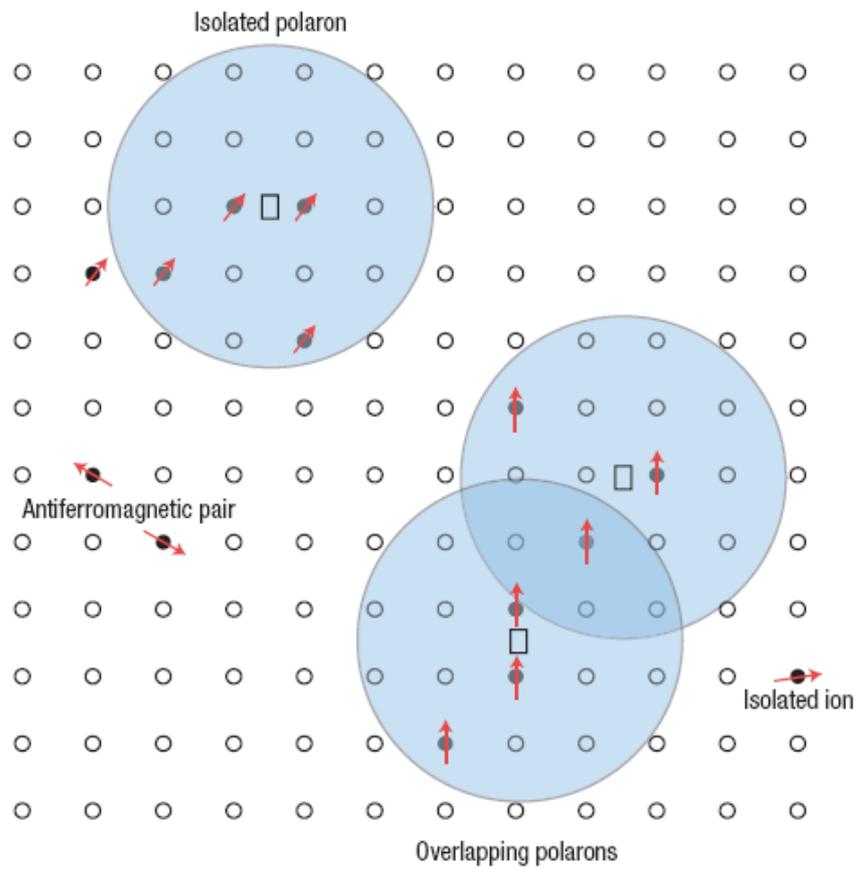


圖 5 束縛磁極化子模型示意圖【1.11】

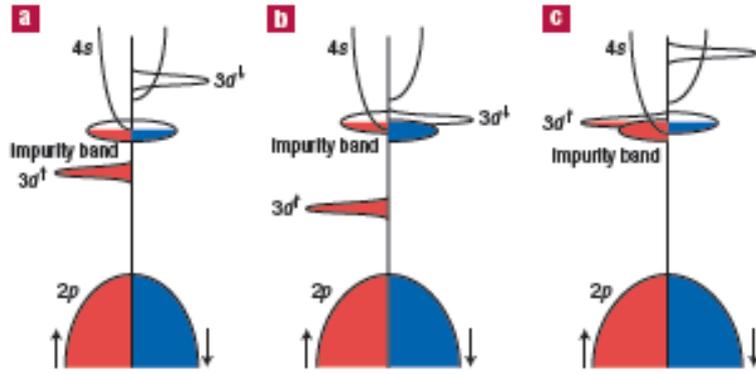
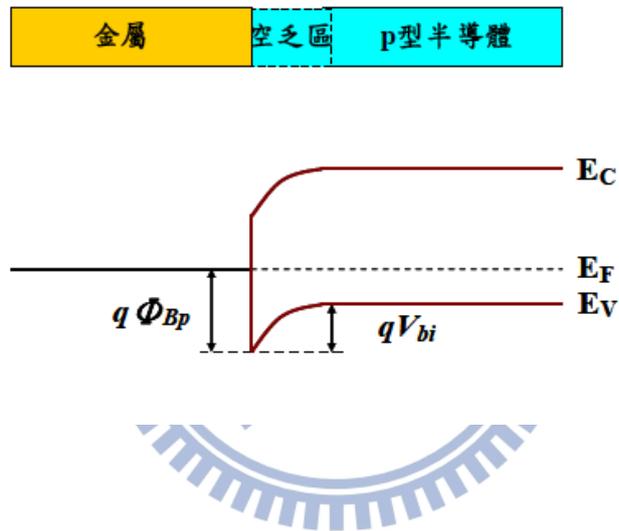


圖 6 摻雜過渡金屬造成氧化鋅的傳導帶分裂

(a)



(b)

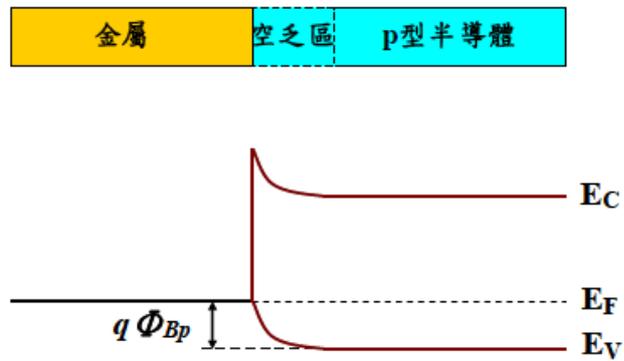


圖 7 (a) 蕭基能障高 (b) 歐姆接觸

1-3 弱局域效應

1-3-1 電子傳輸行為

$k_F = 2\pi/\lambda$ ，而 k_F 值越小表示波長越長，波長越長代表電子的波動性較明顯，而 $l_{elastic}$ 所代表的是電子彈性碰撞的平均自由路徑，在這樣的物理模型中電子所代表的是一顆古典剛體粒子，也被稱為自由電子氣模型，所以 l 越大所代表物質的粒子性越強。因為 $k_F l$ 的單位維度為0，藉著計算 $k_F l$ 的值可看出物質所呈現的較偏向粒子性或波動性， $k_F l$ 值越大表示電子的波長小或電子彈性碰撞的平均自由路徑大，也就是粒子性表現較強，相反的值越小表示電子波長大或是彈性碰撞的平均自由路徑小，代表電子的波動性較明顯。

當 $k_F l \gg 1$ ，代表材料的無序程度很小，電子波長 λ 和電子彈性碰撞的自由路徑相比起來小了很多，這所代表的是電子在傳導的過程當中，和雜質及邊界的碰撞次數很少，也稱為彈道式傳輸，就像子彈射出可以直接到達目標而非被侷限在某一空間裡面，而這樣的電子傳輸行為可以用延展態來描述，在某一特定位置的不確定性為無窮大，一般而言要看到彈道式傳輸需要再完美晶格中。從另外一方面來看，當 $l \ll 1$ ，電子波長和電子彈性碰撞的自由路徑相比就大了許多，材料處於較強的無序程度，電子彈性碰撞的距離相較之下甚短，電子不斷的遇到碰撞而幾乎被侷限在特定空間裡面，在這樣的情況下，電子被稱為處於局域態，在某一特定位置不確定性為有限值而非無限大，電子波函數的干涉效應較明顯【1.17】，局域效應在絕緣體中較易觀察到。

彈道式傳輸和局域效應都為極端的情形，在這兩種極端情形之間的為

$l \geq 1$ ，電子彼此之間的碰撞不能視為獨立的個別事件，所以原本可以忽

略的電子波函數之間的干涉效應也就必須考慮計算，這樣的情況稱之為弱局域狀態，所對應到的系統為弱無序系統，在弱無序系統中電子的運動為擴散式運動，所遭受的碰撞無規則所以電子的運動也無規則行走。

1-3-2 量子觀點對機率的修正

電子在空間中某個A點要到B點時，路徑有許多種不同的可能性，如圖8，在這裡要討論的範圍為弱無序系統的弱局域態，處於若局域態電子所進行的為擴散式運動，所以在從A點到B點的過程中，會有許多碰撞的發生進而有較高的散射機率，在較高的散射機率情況下，有機會形成如圖8中的三號路徑，在從A點走到B點的過程中形成了一個迴圈。

當因為散射機率提高而形成如三號路徑的迴圈時，電子有兩種路徑可選擇，一種為順時針方向(β')或為逆時針方向(β'')，所以電子走三號路徑的機率變為原本的兩倍，電子在O點的機率也因此增加，所以電子傳導出去的機率變小，整體來看整個傳導空間的電阻因此上升。如果從波函數的觀點來看，若路徑三號的總路徑相同且過程接為彈性碰撞，可看成路徑三號的波函數碰到迴圈後形成兩個波函數，因相位相同，在O點形成建設性干涉，造成在O點機率上升。

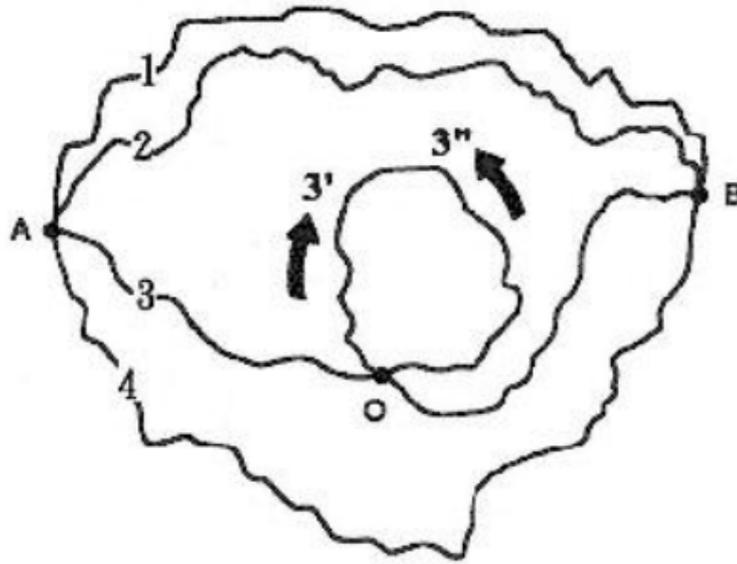


圖 8 電子從 A 到 B 點路竟有許多不同的可能性

電子在迴圈交叉處產生建設性干涉，可以寫下從迴圈起始點(O點)，繞行一圈後回到迴圈終點(O點)的機率

$$|P(O, O)|^2 = \sum_m |\psi_m e^{i\theta m}|^2 + \sum_{m, m'} \psi_m \psi_{m'}^* e^{i\theta m} e^{i\theta m'}$$

$$= \sum_m |\psi_m|^2 + \sum_m |\psi_{m'}^* \psi_m|^2 = 2 \sum_m |\psi_m|^2$$

m 為不同路徑， m 和 m' 表示相同迴圈但方向相反，如圖8中的路徑3'和路徑3''，由上式推導結果可看出，在迴圈的交叉點處，電子的機率為古典不考慮干涉效應的兩倍，而電子在整個空間的機率分佈如圖9所示，在O點的機率為原來的兩倍。考慮弱局域效應的干涉項對電子從O點回到O點的機率變化大小，則和古典機率相等。

1-3-3 相干長度(coherent length)

相干長度的定義為在此長度內，電子所發生的碰撞皆為彈性碰撞，在碰撞的過程中電子的能量沒有改變且維持同調性。假設弱局域效應的發生的情況為電子彈性碰撞的平均自由路徑小於相干長度，也就是 $l < L_\phi$ ，或者換個角度用時間來敘述此現象，只要電子發生彈性碰撞的時間(τ_{elastic})比發生非彈性碰撞的時間(τ_ψ)來的快或短，就有可能發生弱局域效應， L_ϕ 與 τ_ψ 的關係可用擴散方程式來表示

$$L_\phi = \sqrt{D\tau_\psi}$$

其中 D 為擴散常數。習慣稱平均非彈性自由路徑為相干長度 L_ϕ (coherent length)，因為可以確定此單一電子在此範圍內所發生的皆為彈性碰撞，且在此範圍內可看到弱局域效應(圖 9)。

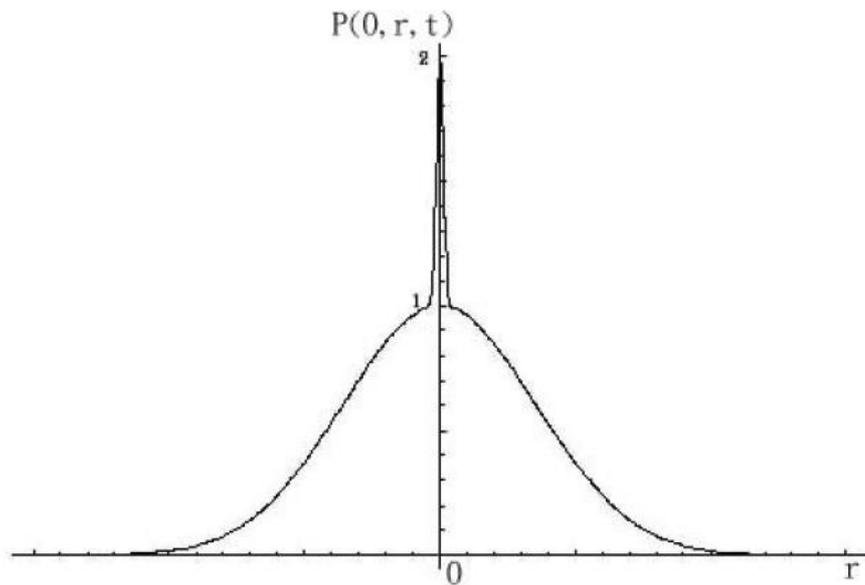


圖 9 考慮弱局域干涉項電子在空間的機率分布圖

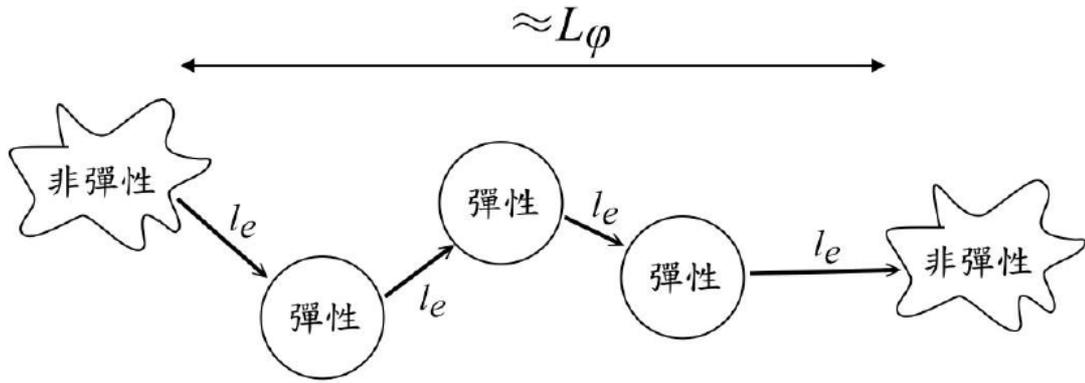


圖 10 在相干長度內所發生的碰撞皆為彈性碰撞

1-4 磁場對於電子相位的影響

某些特定的物理機制和電子散射會破壞電子波函數之間的相干，當電子的相位被破壞後建設性干涉也無法產生，原本可由形成迴圈軌跡的波函數和相反方向的波函數干涉效應而產生的若局域現象就會瓦解，在本篇論文當中特別要討論的即為外加磁場對電子相位的影響。外加磁場對電子的影響可以從 Aharonov-Bohm Experiment 得到的結果解釋，如圖 11 所示，電子傳導的系統為一個金屬環結構，施加一個均勻傳出且垂直金屬環平面方向的磁場，分別寫下走上下兩個半圓的電子波函數 $\Psi_1 = \Psi e^{i\varphi_1}$ 、 $\Psi_2 = \Psi e^{i\varphi_2}$ 而電流會正比於電子波函數機率振幅的平方

$$I \propto |\psi_1 + \psi_2|^2 = 2\psi^2 [1 + \cos(\varphi_1 - \varphi_2)]$$

若只遵循古典歐姆定律，則因相位之間的隨機分佈 I 正比於 $2\psi^2$ 。此時引進磁場，則相位的變化量變為

$$\delta\varphi_1 = \frac{e}{\hbar} \int_1 A \cdot dl, \quad \delta\varphi_2 = \frac{e}{\hbar} \int_2 A \cdot dl$$

下標 1、2 分別代表上和下半圓的路徑。古典電磁學告訴我們

$$\oint \vec{A} \cdot d\vec{l} = \int \nabla \times \vec{B} \cdot d\vec{S} = \Phi$$

Φ 為磁通量，因此兩個波函數相位變化的差值可寫為

$$\Delta\varphi = \delta\varphi_1 - \delta\varphi_2 = \frac{e}{\hbar} \oint \vec{A} \cdot d\vec{l} = 2\pi \frac{\Phi_B}{\Phi_0}$$

其中 $\Phi_0 = \frac{h}{e}$ ，磁通量 Φ_B 位相位變化量差值的變數。積分的周長為 L_φ 時

$$\Phi_B = B_\psi A \sim B_\psi \pi r^2 \sim B_\psi D \tau_\psi$$

由 $2\pi \frac{\Phi_B}{\Phi_0}$ 可以知道相位會隨著磁場而有週期性的變化，這所代表的意義為磁阻也會隨著磁場作週期性的變化，但是這樣週期性的變化在二維或三維的系統裡因為考慮了統計平均的結果，所以就較不明顯。但是只要有弱局域效應發生的系統，因為相位改變的量正比於磁場大小和電子所走路徑的長短，隨著磁場越來越大，在弱局域效應中就有越多迴圈因相位被破壞而無法造成相位相干（圖 12），因此磁場所造成的相位混亂對弱局域效應整體而言是減弱的效果，弱局域效應因為磁場加大而變小電阻也會跟著變小，在量測磁場和電阻的關係時會得到負的磁阻。

1-5 研究動機

氧化鋅為金屬氧化物形式的材料，在室溫具有極寬能隙的直接能隙半導體，具有較高的激子束縛能，可以用相對便宜的方式來成長，因此以氧化鋅在稀磁半導體的研究引起相當廣泛的興趣。而雜鈷的氧化鋅為稀磁半導體並俱有強磁光效應、反常霍爾效應和巨負磁電，氧化鋅的一維奈米結構近年也被大量研究，不論是磁、光、電性質上都有豐富的研究。稀磁性的半導體鐵磁材料在室溫下有高的發展潛力，但塊材氧化鋅已被做過許多研究，本論文所用的研究材料製作方法為水熱法，相對便宜且製程簡單，可和文獻比較以此種方式所製作的材料和文獻中所使用的塊材在電性及磁場中的表現是否相同，特別感興趣的是在極低溫和強磁場的情況下，摻鈷的氧化鋅和氧化鋅的電性相異之處，另外也針對氧化鋅為 n-type 半導體的特性去製作簡易的場效電晶體。

在電腦和各種行動計算器普及的 21 世紀，許多電子元件都運用到磁性作為記憶元件，如硬碟內讀寫的 0、1 輸出輸入，甚至微波元件都運用磁性材料。氧化鋅材料已經有許多應用和產品，如果能準確控制摻雜雜質濃度或其它參數，來調整氧化鋅材料的半徑、長度在磁場中的反應，將使其俱有更廣泛的應用性，在未來若能成功將元件與磁性元件做結合，將使成為磁性元件奈米材料的一大利器。

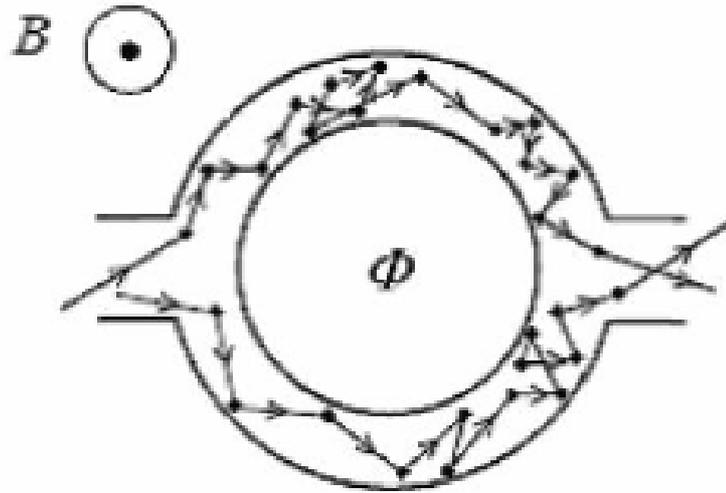


圖 11 Aharonov-Bohm Experiment 的示意圖

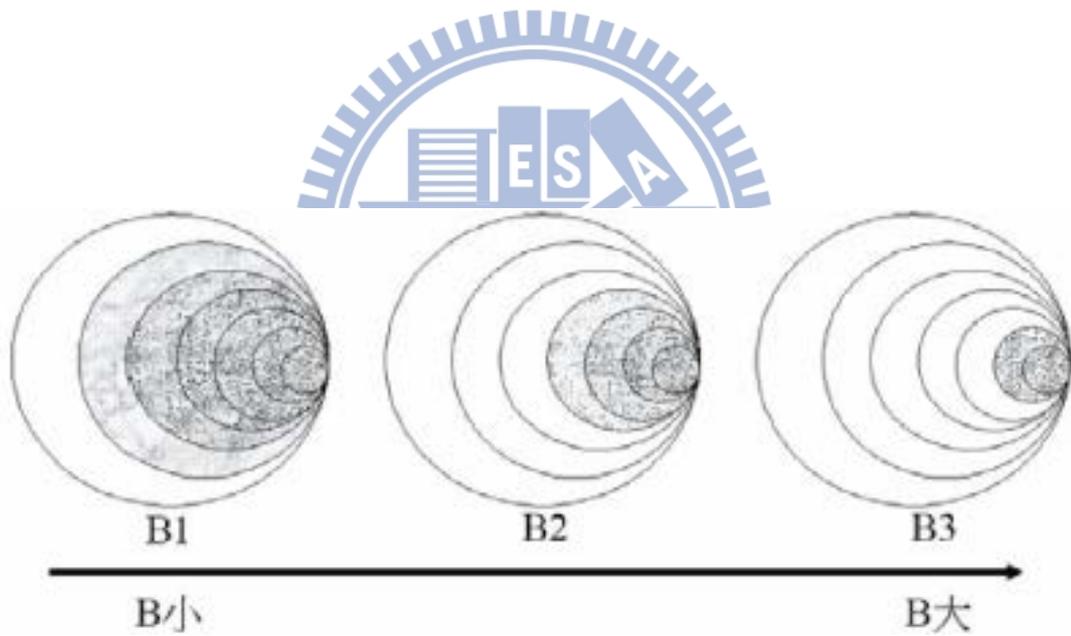


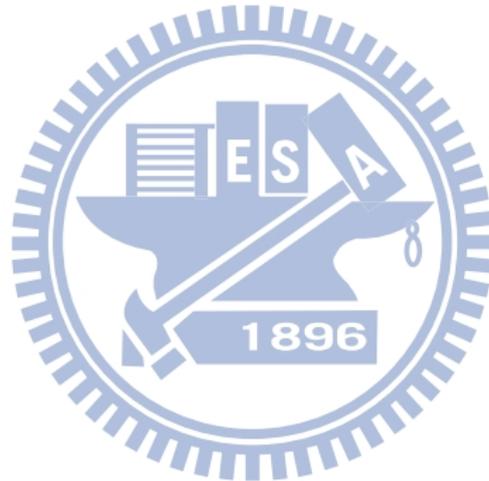
圖 12 隨著磁場加大能形成迴路的周長會逐漸變小【1.18】

參考文獻

- 【1.1】 S. N Cha, J. E. Jang, Y. Choi, G. A. J. Amaratunga, G. W. Ho, M. E. Welland, D. G. Hasko, D.-J. Kang and J. M. Kim “High Performance ZnO nanowire field effect transistor using self-aligned nanogap gate electrodes,” *Appl. Phys. Lett.* 89, 263102 (2006)
- 【1.2】 Y. W. Heo, L. C. Tien, Y. Kwon, D. P. Norton, S. J. Peatron, B. S. Kang, and F. Ren “Depletion-mode ZnO nanowire field-effect Transistor,” *Appl. Phys. Lett.* 85, 2274 -2276(2004)
- 【1.3】 W. I. Park, J. S. Kim, G.-C. Yi, and H.-J. Lee “ZnO nanorod logic circuits,” *Adv. Mater.* 17, 1393-1397 (2005)
- 【1.4】 Anderson Janotti and Chris G. Van de Walle, “Oxygen vacancy in ZnO,” *Appl. Phys. Lett.* 87, 122102 (2005)
- 【1.5】 D. C. Look, “Oxygen vacancy in ZnO,” *Mater. Sci. Eng B* 80, 383-387 (2001)
- 【1.6】 “*Growth Mechanism and Characterizations of ZnO Nanowires*”
曹福君 國立中央大學
- 【1.7】 不同材質能隙資料
<http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/index.html>
- 【1.8】 “A planar violet electroabsorption modulator and modeling of electric effects on zinc oxide excitons,” Zhang, Xiyao, North Carolina State University., 179 (2006).

- 【1.9】 T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert and D. Ferrand, “Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductor,” *Science*, 287 , 1019-1022 (2000).
- 【1.10】 Kazunori Sato and Hiroshi Katayama-Yoshida, “Material Design for Transparent Ferromagnets with ZnO-Based Magnetic Semiconductor,” *Jpn. J. Appl. Phys*, 39, L555-L558 (2000).
- 【1.11】 J. M. D. Coey, M. Venkatesan, and C. B. Fitzgerald, “Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides,” *Nat. Mater.* 4, 173-179 (2005)
- 【1.12】 Kazunori Sato, and Hiroshi Katayama-Yoshida, “Stabilization of Ferromagnetic States by Electron Doping in Fe-, Co- or Ni-Doped ZnO,” *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, 334-336 (2001)
- 【1.13】 S. J. Pearton, D.P. Norton, Y. W. Heo, L.C. Tien, M. P. Ivill Y. Li, B.S. Kang, F. Ren, J. Kelly, and A.F. Hebard, “ZnO Spintronics And Nanowire Devices,” *J. Electron. Mater.* 35, 862-868 (2006)
- 【1.14】 Parmanand Sharma, Amita Gupta, K.V.Rao, Frank J. Owens, Renu Sharma, Rajeev Ahujam, J. M. Osorio, Borje Johansson, and G. A. Gehring “Ferromagnetism above room temperature in bulk and transparent thin films of Mn-doped ZnO,” *Nat Mater* 2, 673-677 (2003)
- 【1.15】 顏瑞成, “氮化鎵基材電晶體製作與分析”, 國立中央大學電機工程研究所

- 【1.16】 Anthony R. West, “*Basic Solid State Chemistry*, 2nd“, John Wiley & Sons, 108 (2000).
- 【1.17】 N.Giordano, W. Gilson, and D.E. Prober, “Experimental Study of Anderson Localization in Thin Wires,” *Phys.Rev.Lett.* 43, 725-728 (1979).
- 【1.18】 閻守勝, 甘子釗, “介觀物理”(北京大學出版社,1995)



第二章 研究設備與原理

2-1 半導體微影技術

現今的社會幾乎人手一台智慧型手機、平板電腦，在享受便利生活的背後，在漂亮的智慧型產品外殼當中，究竟是有怎麼樣的原件，可以在如手掌一般大小的機器裡，提供了這麼強大的功能，實在是值得我們去好好研究(圖13)。舉例來說，智慧型手機或平板電腦當中相當重要的系統晶片，從一開始到最後到底會經過了什麼樣的製程步驟，才能夠產出如此輕薄但卻功能強大的晶片。

一般而言，半導體工業的製造方法是在矽半導體上製造電子元件(產品包括:動態記憶體、靜態記憶體、微處理器...等)，而電子元件之完成則由精密複雜的積體電路(Integrated Circuit，簡稱IC)所組成；IC之製作過程則包含了晶片氧化層成長、微影技術、蝕刻、清洗、雜質擴散、離子植入及薄膜沉積等技術，所須製程多達二百至三百個步驟。而現今的電子產品是努力的朝著更輕更薄的目標邁進，進而推進半導體發展的趨勢往在有限的晶圓大小下，縮小線寬提高原件密度。

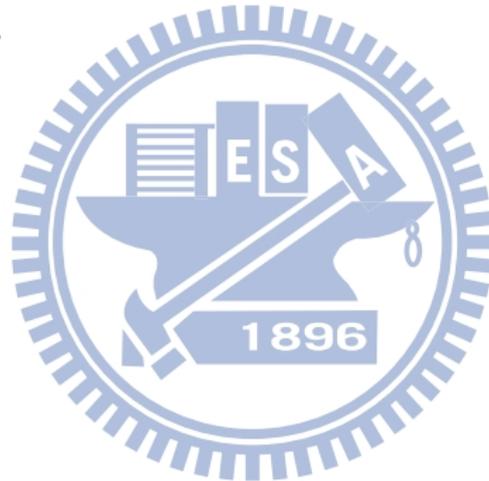
在各個不同的單原製程裡面，所要面對的挑戰與極限也都各不相同，因為本篇論文所接觸較多的是在微影製程，所以也特別著重在這一部分，傳統微影技術是採用光學微影，光學微影的最小線寬與光源的波長 λ 和數值孔徑NA有關，最小線寬即光學上的解析度(Resolution) $R = \frac{K_1 \lambda}{NA}$ (K_1 為製程參數)，所以可以選擇較短波長的光源以及較大數值孔徑的透鏡來達到縮小線寬提

高原件密度的目的。

但有一好就沒兩好，光學上景深(Depth of Focus,DOF) = $\frac{K_2 \lambda}{(NA)^2}$ (K_2 為製程參數)，我們會發現不論使用波長較短的光源，或者是數值孔徑較大的透鏡，都會使得景深變小。景深變小使量產難度提高、良率也會降低，所以如何妥善搭配光源與透鏡，在達到使線寬縮小的目的同時又能維持良率，向來是半導體業者最大的挑戰。光源的波長已從G-line(436nm)、I-line(365nm)、KrF(248nm)、ArF(193nm)、F2(157nm)發展至Ar2(126nm)，值得一提的是ArF的光源搭配上台積電於2004年底啟用的「浸潤式微影」機台，在製程設備不需要大幅更動下，此技術的突破使得線寬解析度到達65nm世代，甚至進入45nm的世代。這也是台積電在當時首次以自行創發、與設備商共同開發的微顯影機台投入量產，時間回到2002年，台積電的資深處長林本堅在2002年受邀參加一場光電年會，會中他發表這項發現，對當時的業界投下了震撼彈，當時的廠商已經對於下一世代微顯影機台做了巨額的投資，但在林本堅的奔走下，2004年終於和設備商ASML共台開發出第一台浸潤式微影機台，業界震撼之餘也對他刮目相看，當時的浸潤式微影被英特爾(Intel)等半導體龍頭認為是45nm製程之後的解決方案，但是由於使用光源的波長限制，使得傳統光學微影技術即將到達極限，所以必須開發新的微影技術來接替傳統光學微影技術，例如：極紫外光(Extreme ultraviolet, EUV)微影、X光微影、電子束(Electron beam)微影、聚焦離子束(Focus Ion beam, FIB)微影、奈米壓印(Nanoimprint)微影等技術，表2-1所示。

以傳統光學微影來說明製作圖案的過程，圖14 所示，首先在基材的表

面先塗佈一層光阻(Photo-resist,PR)，光阻又區分為正光阻和負光阻，光源的光在穿透過玻璃材質的光罩後，會照射在光阻上，因為光罩上已經有設計好的圖案，所以基材上的光阻會選擇性的曝光(Exposure)，接著再經過顯影(Develope)的步驟，把基材上曝光好的圖案顯現出來。而正光阻和負光阻的差異，正光阻被光照射後，分子結構會分解斷裂並且會溶於顯影劑；反之負光阻被照射後，分子結構會加強鏈結並且不溶於顯影劑。不過，負光阻在顯影時，顯影劑會進入鏈結的負光阻結構，使得負光阻的體積會增加，而造成圖案的些許誤差，需要在設計時考慮到這樣的影響，以免實際得到的圖形和設計的圖形相差甚遠。



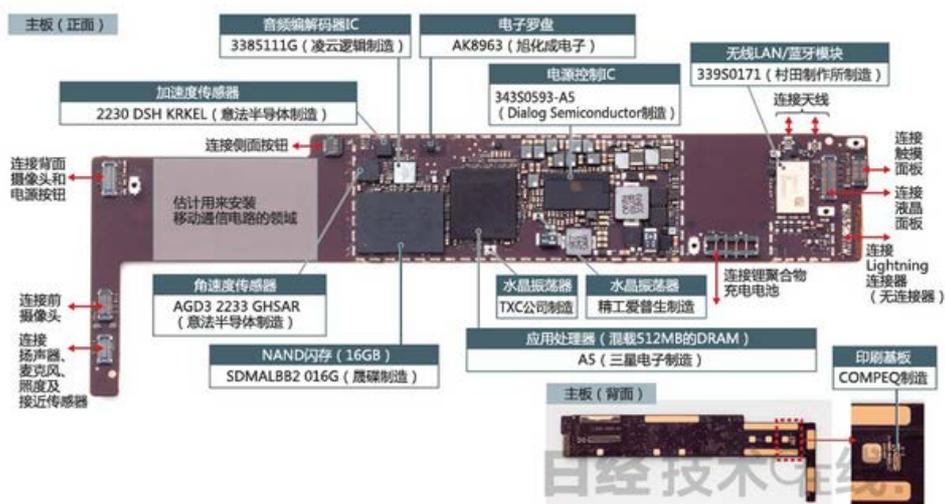


圖 13 蘋果公司 ipad mini 內部構造

表 2 不同微影製程技術比較

	技術	圖案產生	曝光	曝光	光阻材料	特徵尺寸	產量 (晶圓/時)
			模式	範圍			
寫入	微影	光罩	紫外線	晶圓/10mm	光敏性	250nm	10~50
			深紫外線			180nm	
			極紫外線			100nm	
	全相術	週期性	深紫外線	晶圓掃描	光敏性	150nm	45~
	聚焦離子束	直寫	離子	0.1~10mm	薄膜	10nm	0.1
轉印	奈米壓印微影	模板	熱與壓力	晶圓	熱塑性	10nm	12~60
	微影	PDMS	墨水	晶圓	自組裝	60nm	10~20

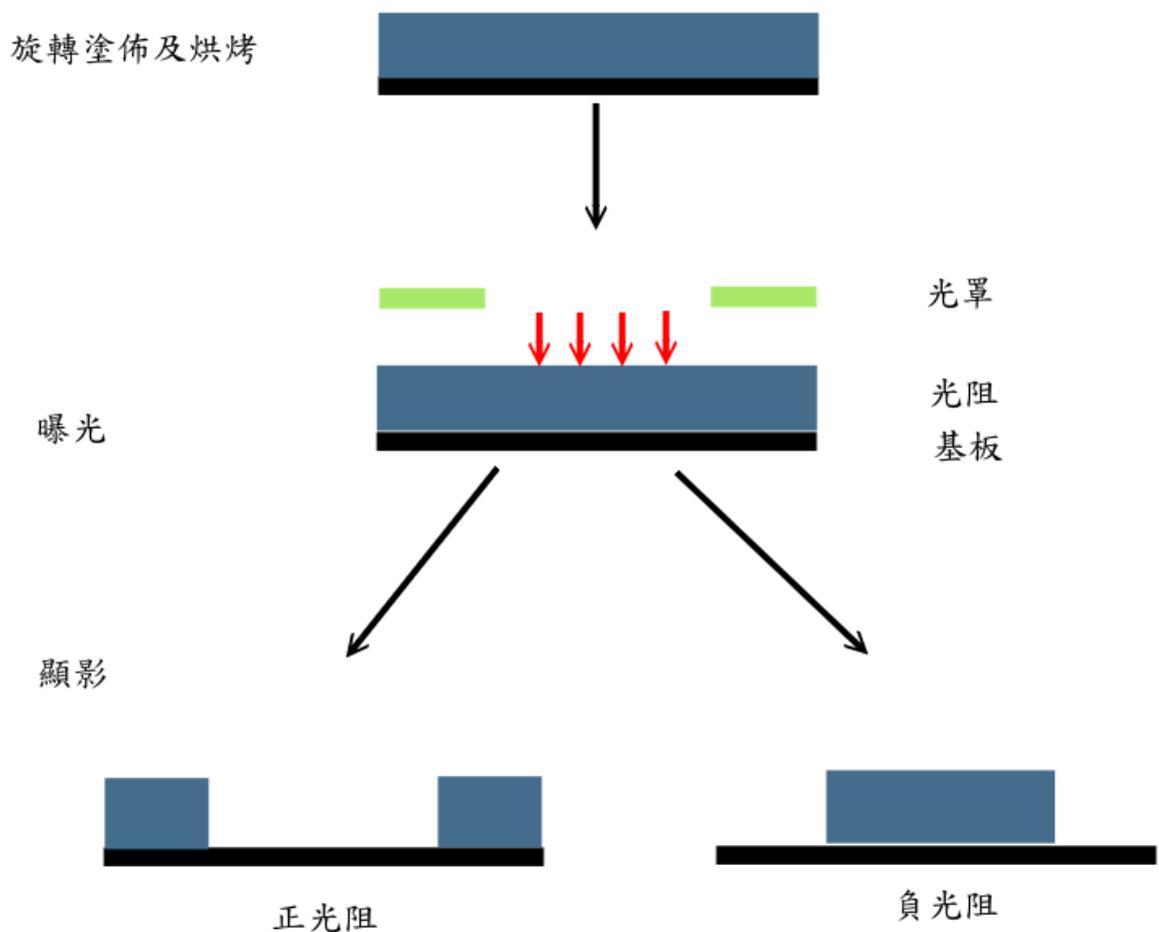


圖 14 光學微影製程

2-2 電子束微影物理機制

電子束微影系統是以電子束當作光源的微影技術，電子束在曝光的過程轟擊光阻後以顯影液將曝光區域的高分子光阻薄膜移除或留下，而電子束微影所能曝出的最小線寬取決於其解析度，微影解析度公式為 $R = \frac{K_1 \lambda}{NA}$ (K_1 為製程參數)，所以我們所關心的就是電子束的波長究竟能到多短，進而推算電子束微影所能曝出最短線寬為多少，電子的波長推算是根據德布洛伊 (de Broglie) 物質波公式，

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE_k}} = \frac{h}{\sqrt{2mqV}} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{\sqrt{2 \times 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 1.6022 \times 10^{-19} \text{ C} \times X \text{ eV}}} = \frac{1.23 \text{ nm}}{\sqrt{X}}, \text{ 其中 } \lambda$$

為電子束的波長， h 為浦郎克常數， P 為動量， q 為電子電荷， m 為電子質量， V 為加速電壓。假設電子的加速電壓為10KV，帶入公式計算會得到物質波波長0.0123nm，其解析度遠優於傳統光學微影系統，但是以奈米科技中心的機台來說，能曝出的最小線寬卻只能到10nm，其中的差異高達三個數量級，其中的差異來源普遍來說認為有幾個原因，鄰近效應(Proximity effect)為其中一個影響，鄰近效應發生的原因為在電子束曝光的過程，電子穿過光阻層和基板發生碰撞後一部份的電子會經歷大角度的散射，稱為背向散射(Backscattering)電子，而部份背向散射電子返回光阻層後導致曝光區域的曝光劑量受到來自鄰近曝光區域或自身的背向散射電子的影響，此效應稱為鄰近效應，要減小背向電子散射所造成的影響，做法有提供電子束較高的加速電壓或較薄的光阻層，雖然較高的加速電壓並無法減少背向散射電子的數量，但是卻可以改變其空間分佈，讓其發生在較大的範圍，所以等於是稀釋了背向散射電子的濃度，進而減少光阻曝光的劑量，減低了背向散射電子所造成的影響。另外一個會影響電子束微影最小線寬的效應是電荷累積(Charging)效應，因為電子是一帶電的粒子，若是沒有迅速的找到可以接地的路徑，就會累積在基板上使小區域帶負電，而這樣的電荷累積效應對於再次要入射的電子軌跡會產生巨大的影響，這樣的效應也會影響到微影所能曝出的最小線寬，通常要降低電荷累積效應的影響做法有二，將基板換為導電性較佳的材料，或是減低入射電子束的電流，都可以減低電荷累積效應所造成的影響。

2-3 電子束微影系統

電子束微影系統，主要的架構有四部分：電子光學柱 (electronoptical column)、腔體 (chamber)、操作系統及控制系統，如圖2-4。接下來會對各部

份做簡約的說明

(一)電子光學柱(Electron Optical Column)

電子光學柱如圖15為高真空狀態，主要功能為產生均勻分布的電子束，經由適當的成像系統控制電子束大小及定位後，投射至底部的照射位置。包含電子槍(Electron Gun)、電子束偏導裝置(Blanking)、聚焦透鏡(Condense Lens)、像差校正器(Stigmator)、物鏡(Objective Lens)、偏折器(Deflector)、電子偵測器(Electron Detector)及移動平台(Stage Driver)。

電子槍(Electron Gun)產生電子束主要有幾種類型:熱電子(thermionic)及場發射(field emission)，前者的典型材料為六硼化鏷(LaB6)，將該材料置於陰極並且直接加熱，而所產生的電子束經由電場加速後獲得能量；後者常用材料為鎢絲和鋯/氧/鎢合金，由於使用形狀尖銳的材料，並置於高電場環境下，所以非常適合產生直徑極小的電子束，且明亮度(brightness)較高，但製作上較為困難。

由電子槍發射出的電子束可由開關決定是否通過電子光學柱，隨後經由電磁線圈所組成的聚焦透鏡將電子束的聚焦，其聚焦原理可由Lorentz Force Equation來解釋，見圖16。電子束藉著繞中心軸旋轉並收斂於中心軸來聚焦，再由像差校正器校正像差，接著由電磁線圈所組成的物鏡來收集電子束並更進一步聚焦，最後由偏折器控制電子束而入射到欲曝光的位置。

位於電子光學柱下方的偏折儀(Deflector)，控制電子束在曝光時的定位，主要分成幾個部分:一部分是利用電磁(electromagnetic)方式控制主偏折器，其偏折的範圍較大；另一為利用靜電(electrostatic)方式控制電子束偏折，可進行快速定位，其偏折的範圍較小，然而偏折器控制電子束偏折範圍有限，若

要針對較大面積的曝光，則需要再配合平台的移動。電子光學柱還有另一重要元件控制電子束定位，即聚光鏡(Condenser Lens)，控制電子束的偏折角，使其通過成形孔隙之適當孔洞位置。上述控制器和移動平台的精確性，會關係到圖案製作的準確度。電子束微影系統本從掃描式電子顯微鏡系統改裝而來，因此當電子束微影系統加裝電子偵測器(Electron Detector)，就可當電子顯微鏡使用。

(二)腔體(Chamber)

位於電子光學柱下方的腔體主要放置基板(substrate)，基板可為光學微影系統所使用玻璃光罩與晶圓，電子束微影系統可製作光罩和提供晶圓直寫功能，由電子束作為曝光源在基板上進行圖案製作。腔體內的工作平台可放置不同尺寸的基板托架，透過水平及垂直兩組傳動器動作，可將基板托架作移動或旋轉，達到基板上不同位置的曝光。

(三)操作系統與控制系統

操作系統主要是透過滑鼠與鍵盤在Windows視窗下的圖形使用者介面(Graphic User Interface, GUI)下操作，包含功能的選擇及參數的設定，並藉由操作系統來將行程檔傳送到控制系統。控制系統主要是整合和控制曝光系統的機械設備，以及轉換圖形資料到電子束偏折系統，並且管理電子光學柱的繪製速率(Modulation Rate)。

在本篇研究中，我使用國立交通大學奈米科技中心的電子束微影系統(圖17)，型號為ELS-7500 EX，是由日本ELIONIX Inc.製造，搭載的電子槍為氧化鋯/鎢(ZrO/W)蕭基場發射源，加速電壓最大可達50kV，最小線寬為10nm。

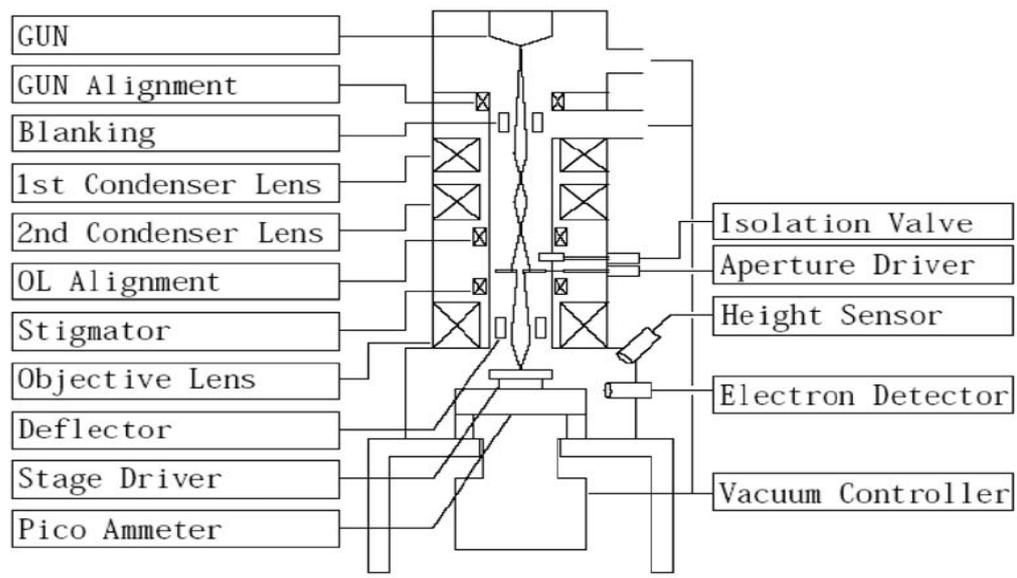


圖 15 電子光學柱內部構造

Lorentz force equation: $F = q_0 v \times B$

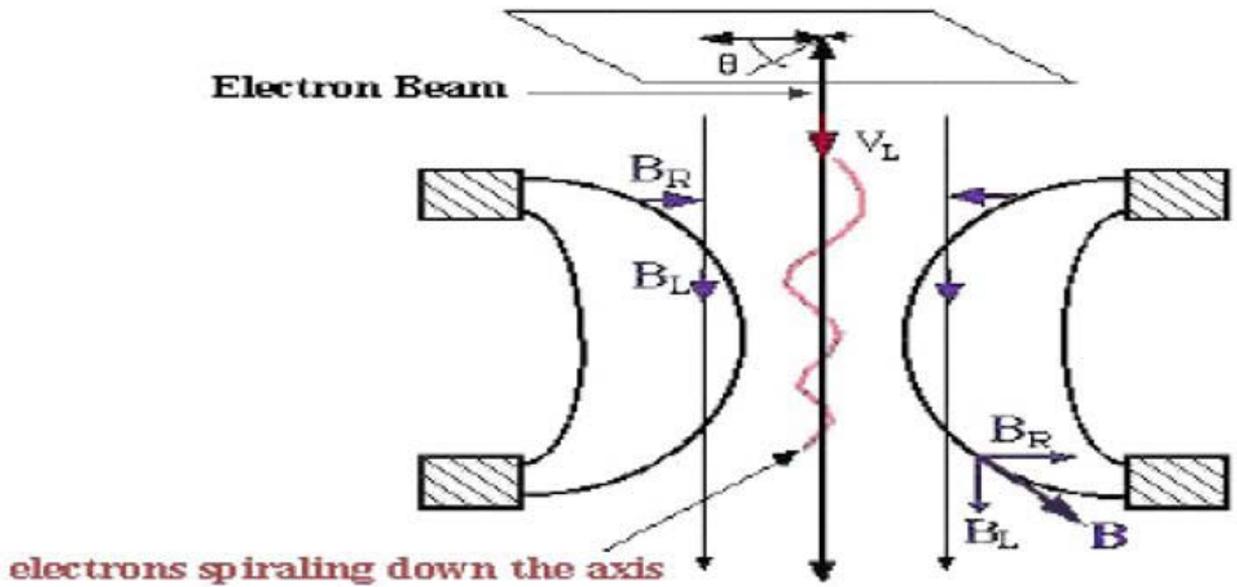


圖 16 電子束聚焦原理

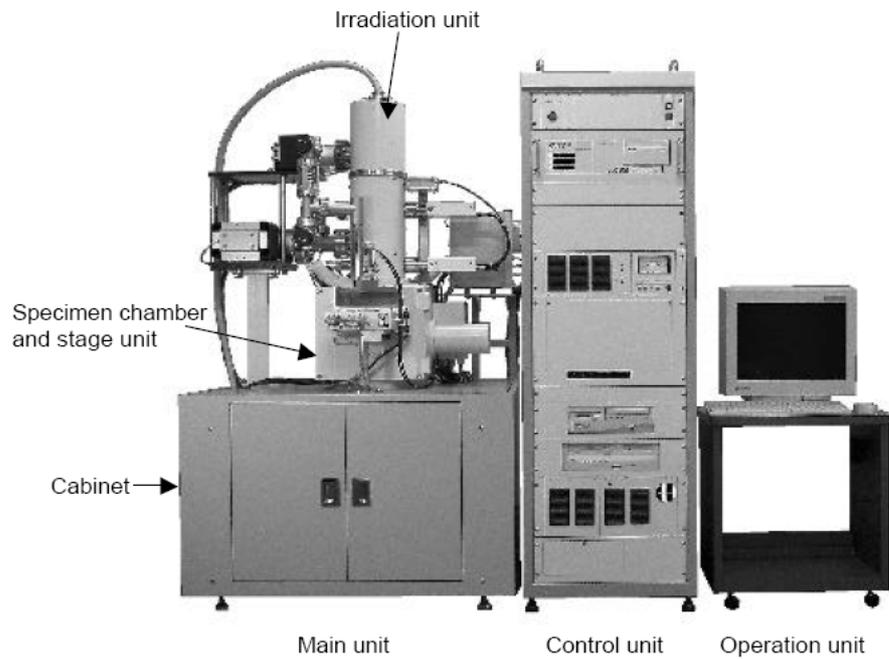


圖 17 ELS-7500 電子束微影系統圖

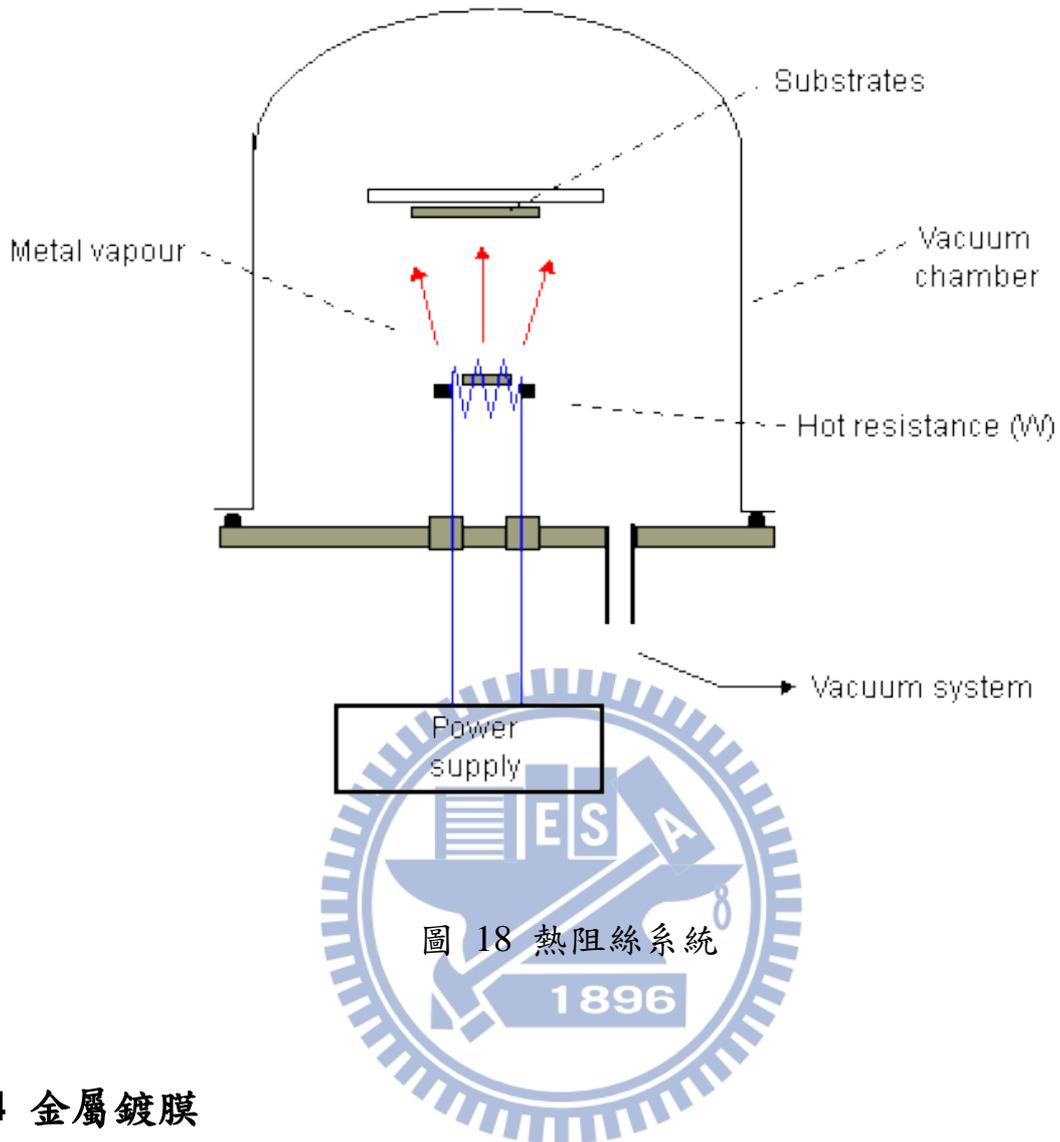


圖 18 熱阻絲系統

2-4 金屬鍍膜

如果沒有蒸汽機的發明，相信工業革命的發生就不會這麼的順利且快速，對於鍍膜技術的演進來說，真空技術就像扮演了如同蒸汽機之於工業革命一般重要的角色。1910年工業上普遍使用的是迴轉式的機械幫浦，到了1924年Stokes發明了迴旋活塞式真空幫浦，真空技術也隨著時間不斷的進步，高水準的真空技術提供了鍍膜製程設備的先決條件。

鍍膜技術可簡單的分為化學鍍膜物理性鍍膜，化學性鍍膜基本上是通过氣體利用化學反應將膜沈積在基版的表面，如利用電漿輔助反應發生的電漿

輔助化學氣相沈積（Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition），而物理性鍍膜則是利用物理性的變化如熔化、蒸發等等的物理變化來沈積金屬在基板上。

2-4-1 熱蒸鍍

物理性鍍膜又可依照加熱來源的不同進行分類，熱蒸鍍系統則是使用耐高溫的金屬製成電阻絲並通過電流使其產生焦耳熱，來提升溫度蒸發靶材（圖 18），但需注意電阻絲的熔點必須高於靶材，且兩者不能產生反應形成合金，但熱阻絲因為每次所能放入的靶材種類和數量都有限制，且熱阻絲無法不斷重複使用，否則會造成污染或斷裂，就有利用陶瓷覆蓋的坩堝或陶瓷的大型水冷坩堝（圖 19）來代替熱阻絲，可同時解決熱阻絲易斷裂及靶材量不足的缺點。



2-4-2 電子束蒸鍍法

雖然將熱阻絲換為可通電流加熱的坩堝可以解決上述的問題，但是遇到特定材料在蒸鍍發生溫度的反應性非常強，甚至會和坩堝發生反應的情況時，就要考慮使用電子束蒸鍍，有別於熱蒸鍍，電子束蒸鍍是利用電子束來轟擊靶材，使之融化並揮發，熱蒸鍍是一均勻加熱的方式，基本上整個坩堝溫度相差不遠，而電子束蒸鍍卻可利用磁場控制，只加熱一個區域而避免整個靶材都達到高溫，電子束的來源為電子槍，電子槍由陰極（鎢絲）、聚焦極及陽極所構成。當電流通過陰極而達白熱化時，熱電子將從燈絲表面爆射

而出往四面八方噴射，且隨著燈絲溫度的上升，熱電子的數量也會增加，對於非射向正前方的電子會受接負電位的燈絲被擋板排斥而反彈向前，而後再與原本射向正前方的電子一起被接地電位的陽極所吸引而加速。磁場將電子束轉了 270 度，這樣的作法可以使陰極雖然靠近蒸鍍源但偏離，避開了陰極被汙染的可能性，電子束蒸鍍法的優點為蒸鍍速率快、無汙染（如鈉離子），可精密控制、高熱效率，並可沈積許多較新穎的材料同時階梯覆蓋率（Step Coverage）也較佳，但仍需注意電子束或電子流控制不當會引起材料分解或游離，汙染機台或造成基板損傷。



圖 19 坩鍋

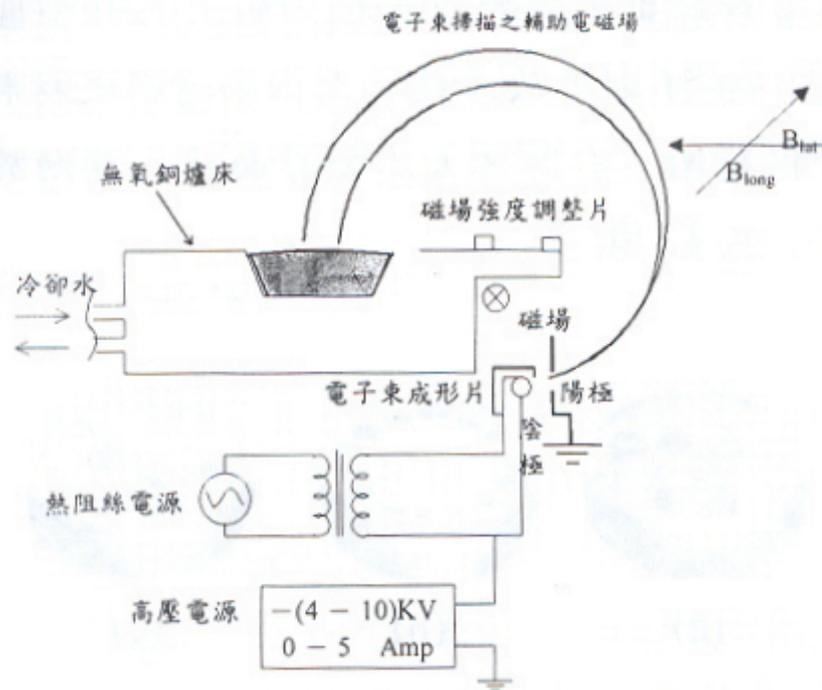


圖 20 電子槍蒸鍍簡圖

2-5 低溫強磁系統

本實驗所使用的量測儀器為交大奈米科技中心低溫強磁系統，低溫強磁系統由四個部分組成，第一為可提供 14 Tesla 的超導磁鐵，第二為低損耗液態氦儲存設備(圖 21)，第三為 1.5 K~300 K 室溫變溫系統(Oxford System)，最後一部分則為稀釋制冷系統 Kelvinox MX 40(Oxford Instruments)。超導磁鐵放至於低損耗液態氦儲存設備當中，液態氦儲存設備為低溫強磁所需要的基本設施。儲存槽中可放置液態氦，磁鐵線圈當溫度降到 4.2 K 時即形成超導磁鐵，可提供 0 T 到 14 T 的連續磁場。如將 lambda fridge 抽氣，可以把儲存槽的溫度降到 2.2 K，磁場就可以提高到 16 T。而室溫變溫系統則是利用液態氦或熱交換氣體使樣品部分溫度從 1.5 K 變化到 300 K，系統配備有不同功能的插桿，基本的電性量測可提供到 12 個樣品接腳，磁光量測插桿則是

配備光纖叢進入樣品放置空間，可量測低溫 PL，多功能插桿（圖 22）除了有 14 條 DC 電性量測外，光纖叢及兩條高頻同軸纜線也同時接入插桿，提供給特殊光電使用，此系統為一強大功能的系統。至於稀釋制冷系統極低溫可到 24 mK，且在 100 mK 有 80 W 的冷卻功率，搭配多功能插桿可以提供接近絕對零度的環境下元件量子傳輸特性，包含低雜訊傳輸特性量測，微波測量即兩者混合實驗。

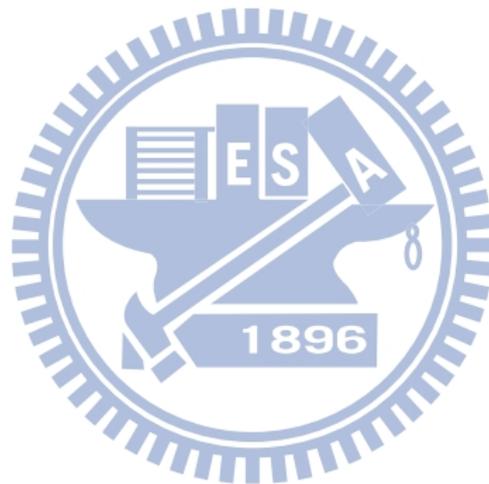




圖 21 超導磁鐵與低損耗液態氣體儲存槽

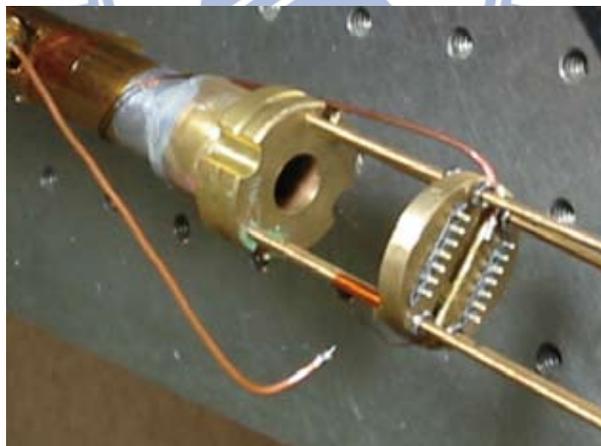


圖 22 多功能插桿

第三章 研究方法與樣品製備

3-1 樣品製備

本篇論丈量測的樣品為交通大學應用化學所李積琛老師實驗室王韋翔同學所製備，合成方式為水熱法 (Hydrothermal Method)，製作出無雜相無鈷衍生物的柱狀氧化鋅和摻雜鈷的氧化鋅奈米柱，製作的簡要過程如下圖：

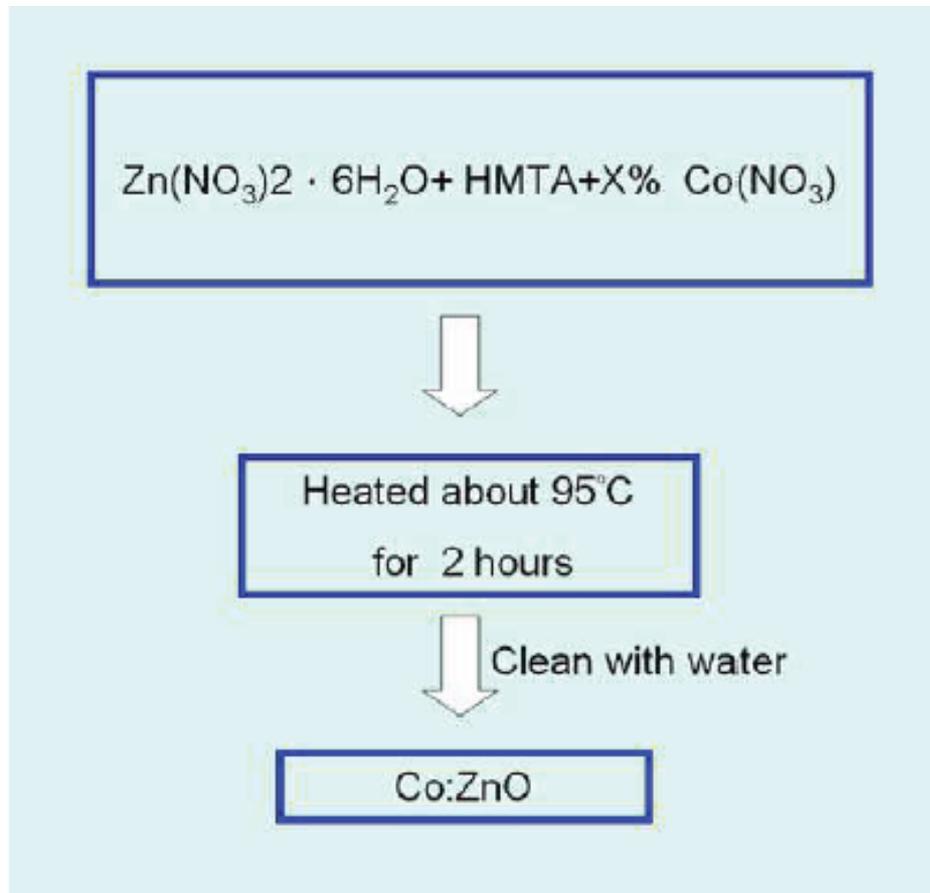


圖 23 摻鈷氧化鋅合成流程圖

圖中的 HMTA 為 Hexamethylenetetramine 或 Hexamine，HMTA 與水合硝酸鋅和硝酸鈷皆溶於水。在反應時 HMTA 的角色為奈米線氧化鋅的晶核，從硝酸鋅得到正二價鋅離子，成長出六角形的纖維鋅礦結構，若是在反應的過程提

供了硝酸鈷則提供了正二價的鈷離子，形成摻鈷氧化鋅，藉著調整硝酸鈷的比例，可改變鈷在氧化鋅奈米柱內的濃度，製作純氧化鋅及不同比例的摻鈷氧化鋅。

實驗產物的外觀如圖 24 所示，最左為不含鈷的氧化鋅奈米柱，由左而右依序為添加 Cobalt nitrate 1:0、1:0.1、1:0.6、1:0.8、1:1.2 的摻鈷氧化鋅，依序命名為 Pure ZnO、Sample A、Sample B、Sample C、Sample D，也可以明顯看出隨著 Cobalt nitrate 添加的比例增加，產物的顏色從白色逐漸變綠。



圖 24 不同濃度摻鈷氧化鋅顏色差異

從電子掃描顯微鏡圖像來分析，可以發現產物的形貌隨著 Cobalt nitrate 添加的比例增加產生了很大的變化（圖 25），在不添加 cobalt nitrate 的情況下，ZnO 奈米柱為柱狀，長度約為 $5\mu\text{m}$ ，甚至在接後的實驗中發現最常可到 $10\mu\text{m}$ ，寬度為 $200\sim 300\text{ nm}$ ，和樣品 A 的針狀明顯不同，且長度縮短為 $1\mu\text{m}$ ，寬度則沒有太大的差異。樣品 C 和 D 長度則變為更短，樣品 C 長度為 400 nm 、樣品 D 為 200 nm 。樣品已經接近為長寬比接近的柱狀，其柱狀的截面為六角形，如圖 25(d) 所標示。圖 3-3 為單一根樣品 A 的 TEM 圖，長度約為 $1.2\mu\text{m}$ ，寬約 100 nm 。從圖 25(b) 的電子繞射圖譜來看，證明樣品 A 為一單晶結構。而在 HRTEM 圖中，圖 25(c)、(d)，可以清楚看到其晶格排列，經過計算後，可以得到其原子間距離為 0.52 nm ，對應到的是 ZnO 結構中(002)的面，表示樣品 A 的柱狀是朝(001)方向成長，和文獻吻合。

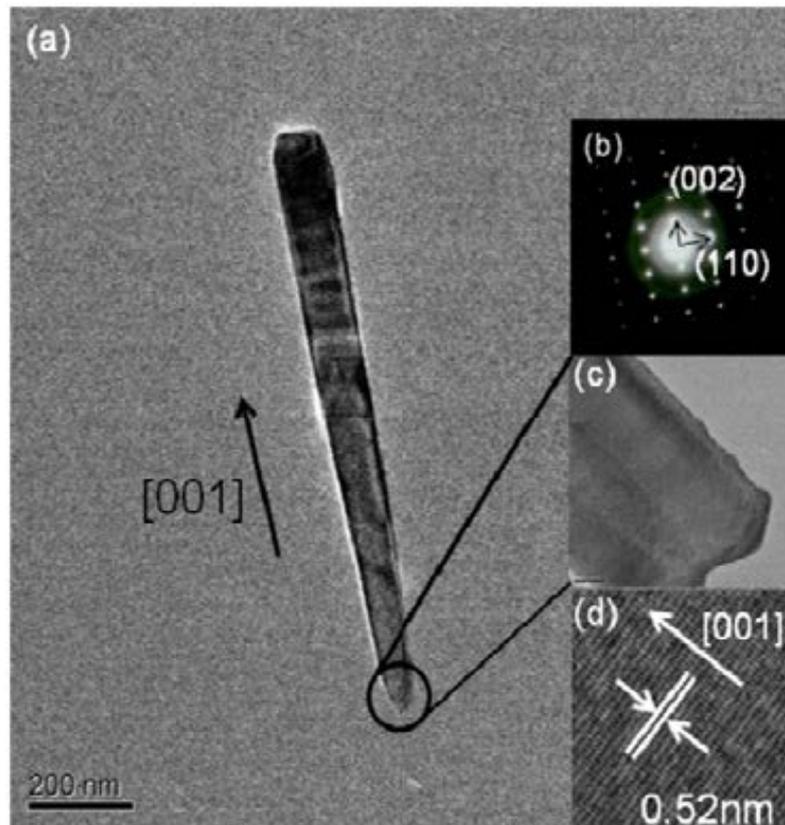


圖 25 樣品 A 的 TEM 圖

由 HRTEM 結果，可看到奈米柱是沿著(002)面生長，而 XRD 的圖譜(圖 27)能對於不同摻鈷氧化鋅樣品形貌的差異給予合理的解釋，圖譜上可以明顯看出有優選晶向的情形。將(010)和(002)方向的峰譜放大來比較，如圖 28 所示(010)方向的強度並沒有明顯變化，但是(002)方向的變化卻是非常大，顯示出在鈷添加量增大時，(002)和(010)比值越接近一般 ZnO 的成長。而譜峰強度的差異可以推測是因為在奈米柱(002)方向生長速率發生變化，加入越多的 cobalt nitrate，在(002)方向生長速度越趨緩慢，造成了(002)方向的譜峰在樣品 D 中強度表現是最弱的，在 XRD 途中可以清楚地觀察到此結果。而此 XRD 圖(圖 27)為李積琛實驗室利用國家同步輻射中心的光源所測得的，所有的樣品皆在室溫下量測，使用能量為 16KeV，此能量不會被 Co 吸收，可以檢

驗是否有 Co 的衍生物存在，可以清楚地看到樣品 A、B、C 和 D 仍維持 Wurzite 的結構，而且沒有因為 Co 的摻雜使譜峰產生明顯的位移，推測原因為 Co 離子和 Zn 離子的半徑差異相當小，Zn 離子半徑約為 0.74\AA ，Co 離子約為 0.72\AA ，所以即使 Co 取代了 Zn 離子，也沒有造成明顯的譜峰位移，另外值得一提的是即使和程中加入多達 1:1.2 的 cobalt nitrate，也沒有其他雜項產生。

3-1-1 SQUID 磁性探討

Co 擁有未成對電子，由文獻指出，Co 摻雜 ZnO 具室溫鐵磁特性。圖 29 為樣品送測 SQUID 結果，測量溫度為 300K。此 M-H 圖可明顯看出其磁滯曲線。證明所合成的 Co 摻雜 ZnO 為一室溫鐵磁材料，也可從圖看出，隨著 Co 摻雜進 ZnO 的量增加，飽和磁化強度也隨之增加，樣品 A、B、C 和飽和磁化強度分別為 5.0×10^{-4} 、 2.0×10^{-3} 、 2.9×10^{-3} 和 4.5×10^{-3} emu/g，矯頑力分別約為 50、125、125 和 125 Oe。

3-1-2 X 光吸收光譜分析

雖然 SQUID 可以看到產物的確有室溫鐵磁特性，但是其來源也有可能是 Co 的衍生物所造成，利用 X 光吸收光譜，可以確認樣品中 Co 的配位環境和價數，用來證明 Co 的確摻雜進 ZnO 中，並且沒有 Co 的衍生物產生。圖 30 為測 X 光吸收的圖譜，將圖譜區分為 A、B 部分，分別代表 pre-edge 和 edge。測量時 X 光能量設定在 Co 的 K-edge 吸收，測量範圍為 7.70 至 7.78 KeV。由圖中可知，樣品 A、B、C 和 D 的圖譜大致上相同，僅在強度上有些微不同。

圖中包含兩個標準品，CoO 和 Co_3O_4 ，和此二標準品的圖譜比對，可以得知在合成的樣品裡並沒有 CoO 和 Co_3O_4 這兩種常見的 Co 的化合物生成。將區域 A 放大來看，圖 31，pre-edge 的吸收峰能量在 7.709KeV，代表著 Co 處在四配位的環境中。檢視標準品 CoO 和 Co_3O_4 ，CoO 中 Co 為六配位，所以在 pre-edge 並沒有此特徵峰出現。而 Co_3O_4 中的 Co 有二種，分別處在四配位和六配位，因此在 pre-edge 依然會有因為四配位的 Co 所造成的吸收峰。在本實驗中合成的四個樣品皆有 pre-edge 的吸收，可以知道 Co 為四配位。再由晶場穩定能可以得知，一般而言，Co 的氧化物偏向於存在在六配位的環境，較少處在四配位中， Co_3O_4 是兩種配位數都有，但樣品 A、B、C 和 D 的圖譜和 Co_3O_4 差異甚大，合理推測圖譜中 pre-edge 的吸收是由樣品擁有的四配位所造成，而不是因存在著雜質。而在 ZnO 中的 Zn 就是在四配位的環境裡，藉著 Co 在四配位的環境可以證明 Co 的確有摻雜到 ZnO 中，取代了 Zn 的位置。而區域 B，edge 的吸收，可以得到樣品裡 Co 的價數。所合成的樣品其 edge 和 CoO 相近，而和 Co_3O_4 相差較大，因 Co_3O_4 裡 Co 存在正二和正三價兩種價數。因此可以知道樣品 A、B、C 和 D 中的 Co 皆為正二價，若 Co 摻雜進 ZnO 中，也的確是以正二價存在。圖 32 為放大區域 B 的部分，可以看到 edge 的部分有隨著 Co 摻雜量的增加，而漸漸往 CoO 的 edge 靠近。原因是實驗的四個樣品 Co 為摻雜角色，其含量和氧相比是少了許多，而當樣品中 Co 的量增加，代表價數的 edge 所顯現出的性質會越接近同是正二價但含 Co 量高的 CoO，造成 edge 逐漸往 CoO 位移。

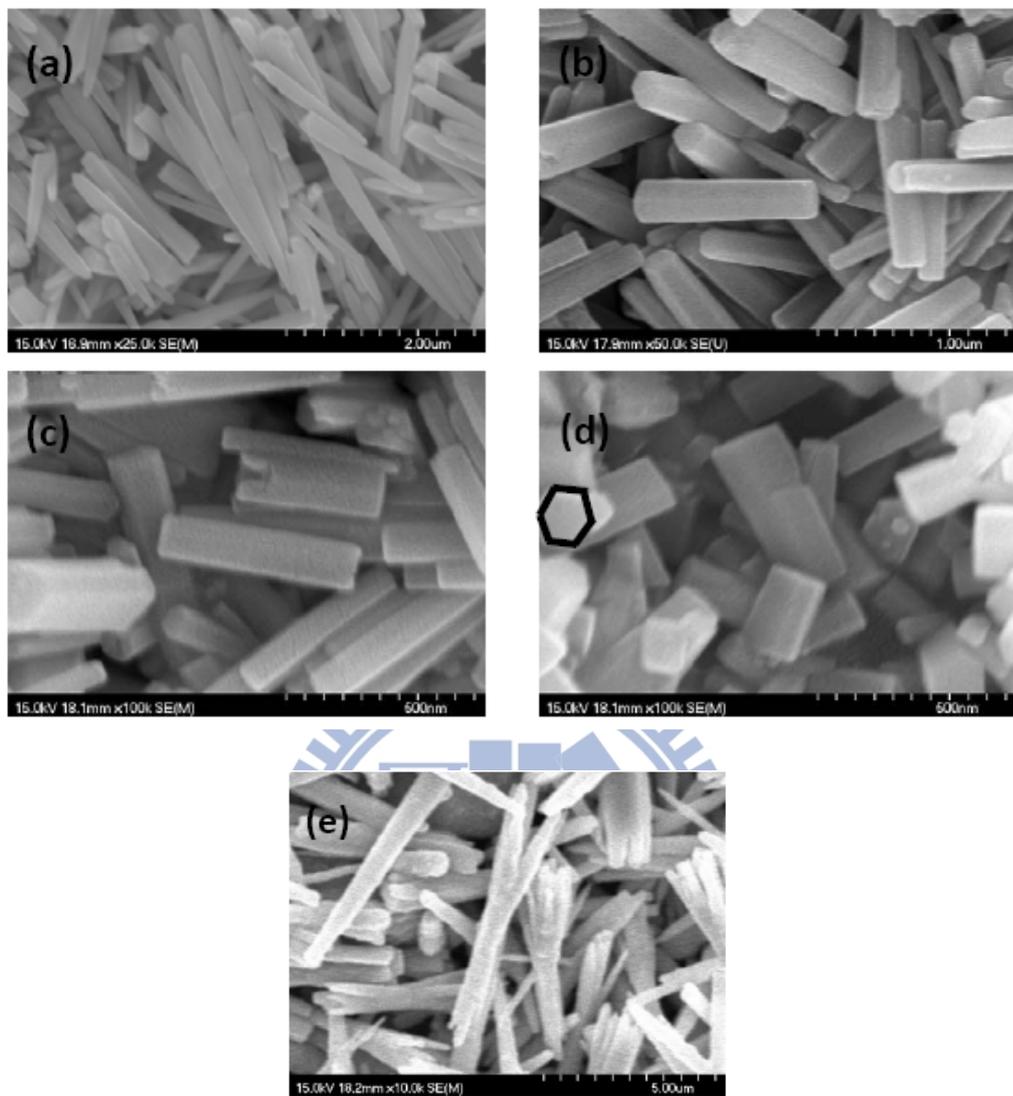


圖 26 (a) Sample A 的 SEM 圖，(b) Sample B 的 SEM 圖，
(c) Sample C 的 SEM 圖，(d) Sample D 的 SEM 圖，(e) Sample E 的 SEM 圖

表 3 不同濃度摻鈷氧化鋅實際摻雜量

sample label	adding Co^{2+} amount(%)	doped amount(%)
A	1:0.1	0.02
B	1:0.6	0.08
C	1:0.8	0.11
D	1:1.2	0.18

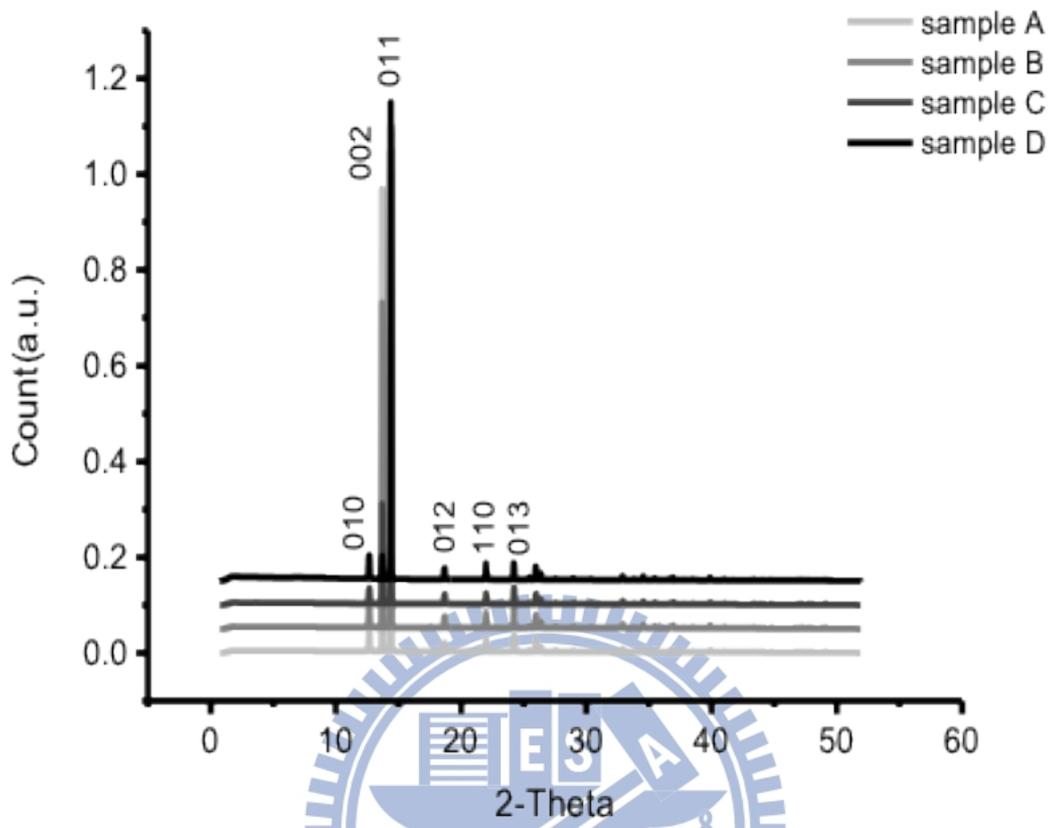


圖 27 XRD 圖

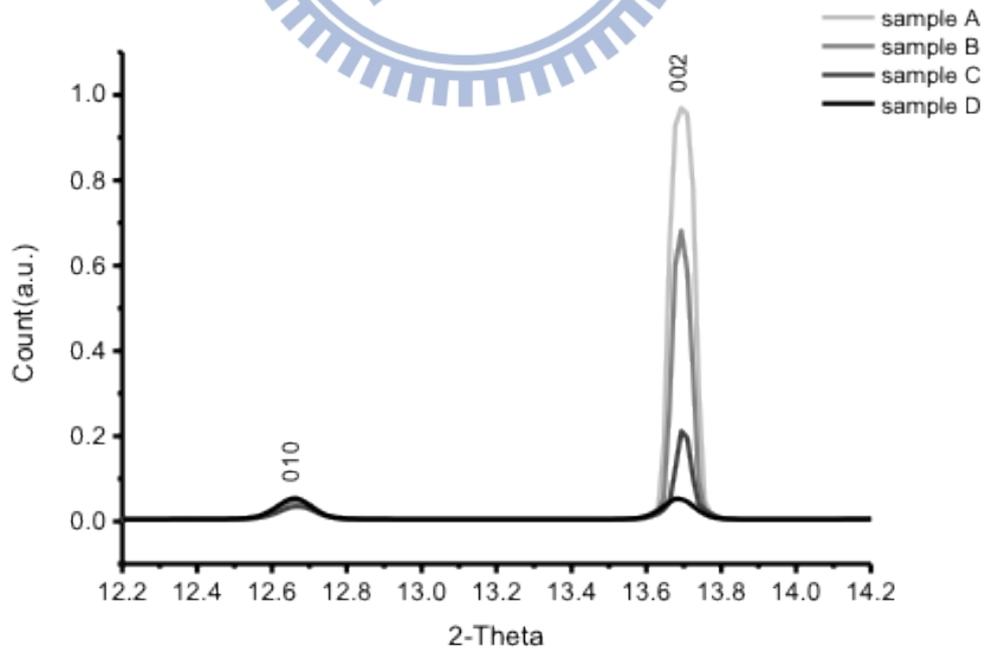


圖 28 將圖 3-4(010)和(020)兩根譜峰放大的結果

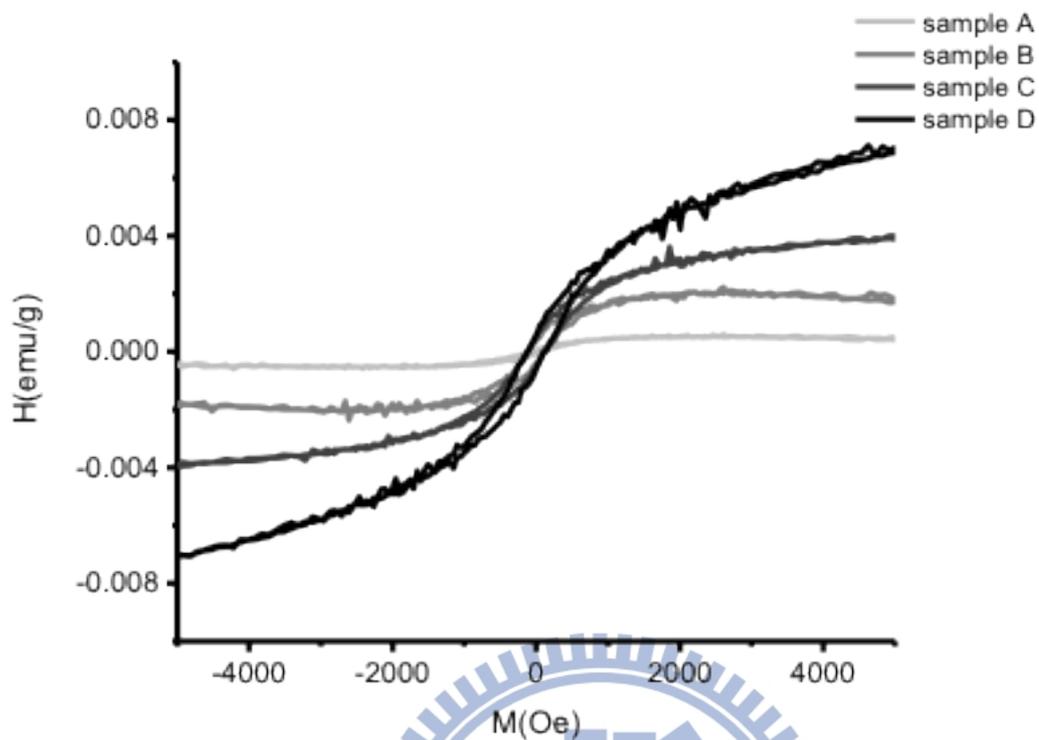


圖 29 Sample A、B、C 和 D 的 SQUID 圖

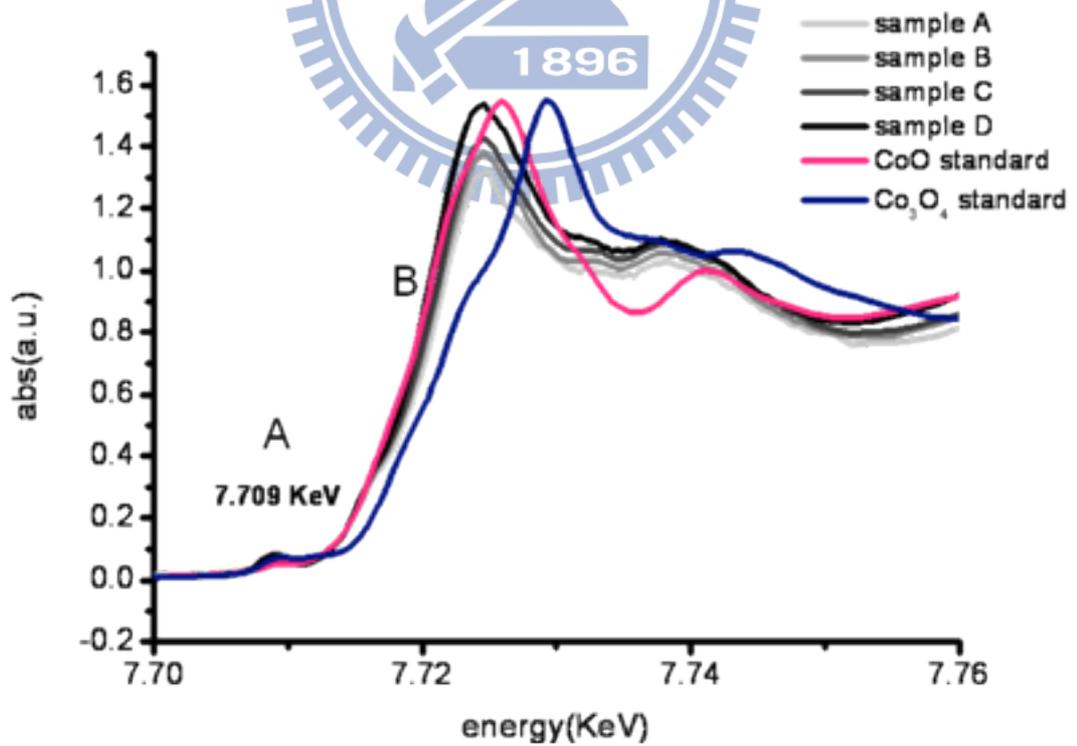


圖 30 樣品 A、B、C 和 D 和 CoO、Co₃O₄ 標準品的 XANES 圖

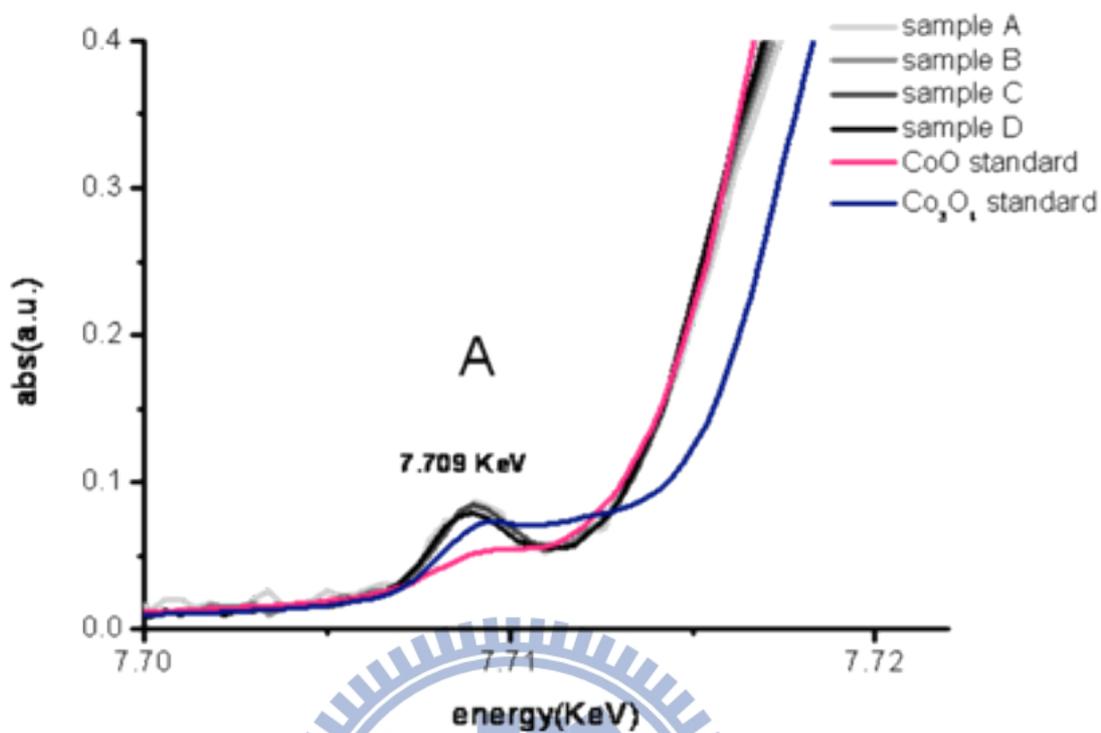


圖 31 XANES 圖區域 A 放大結果

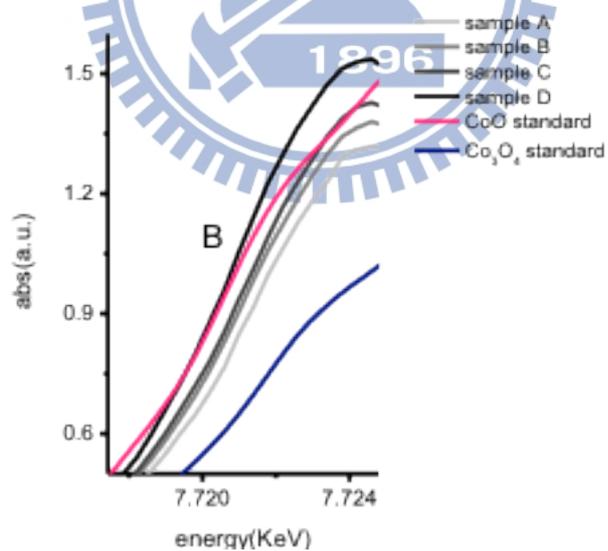


圖 32 XANES 圖區域 B 放大結果

3-2 摻鈷氧化鋅奈米柱電性量測樣品製作

本實驗的目的是要量測單一根氧化鋅及摻鈷氧化鋅奈米柱的電性，如何成功的將單一根奈米柱放置於量測元件上為相當重要，接下來的篇幅會依序介紹量測元件的設計以及如何將奈米柱放置在量測元件上面。

3-2-1 金屬電極設計

在電極圖形設計上，如圖33，對於不同摻雜比例的樣品，因為其長度有明顯的差異，所以會對應到不同線寬的圖形，但也都大同小異均以梳狀電極為出發點。基本上分成三種，1.純ZnO及Sample A同類，因為他們的長度皆大於5 μm ，故設計為線寬為1 μm ，兩根電極之間的距離為3 μm 有四組電極。2.為樣品C，長度約為1 μm ，故我設計為線寬為500nm，兩根電極之間相距為1 μm ，有五組電極。以上都是測試之後，最後決定的電極尺寸。而兩個Pad為200*200 μm 的方型。

3-2-2 基板準備與清洗

基板使用上，選擇p型的四吋矽晶圓(摻雜B)，其電阻較n型高。為避免之後電性量測上有漏電流(Leakage Current)問題，造成誤差，故先使用化學氣相層積(PECVD)成長400nm厚度的氧化層(Silicon nitride, SiN_x)作為絕緣層。再利用鑽石刀，將其切為1*1cm的破片，以方便接續的製程。

因為基板表面會附著的微粒子和汙染源，故在塗佈電子阻劑前，必須把破片清洗一番，把破片表面附著的微粒子和汙染源去除，避免電子阻劑塗佈會不均勻。清洗基板有三個步驟。1.將基板浸入裝有丙酮(acetone)溶液之燒杯中，利用超音波震盪器震盪1分鐘，目的在於清洗表面的有機物質及微小

粒子。2.將基板浸入裝有異丙醇(isopropyl alcohol, IPA)的之燒杯中，利用超音波震盪器震盪1分鐘，目的在於將破片表面殘留的丙酮洗淨。3.將基板用去離子水(deionized water,DI water)沖洗至乾淨，目的在於將殘留的異丙醇帶走。最後再用氮氣槍將基板上的殘留之水分去除，即完成清洗基板的工作。

3-2-3 電子阻劑的旋轉塗佈

在完成基板的清洗後，接下就是電子阻劑的塗佈。我使用的電子阻劑為PMMA，在旋轉塗佈機的參數設定上，轉速為2900rpm/45sec。以上參數塗佈出電子阻劑的厚度大約是300nm。再用加熱板軟烤180 °C/3min

3-2-4 電子束微影

利用Els 7500 EX進行電子束微影，電子加速電壓為50kV，電流大小為600pA，照射時間(dose time)為0.69 μ s。

3-2-5 顯影

待微影結束，將基板浸入顯影劑中3分鐘，利用顯影液來去除被電子束轟擊而反應的PMMA，再利用IPA去除顯影液，及DI Water清洗，最後利用氮氣槍吹乾。

3-2-6 金屬電極的蒸鍍 (E-Gun Evaporator)

當顯影完之後下一步為金屬電極的蒸鍍。在蒸鍍機上使用國立交通大學奈米科技中心的電子槍蒸鍍系統(E-Gun Evaporator)，廠牌及型號：(ULVAC EBX-8C)，可當顯影完之後下一步為金屬電極的蒸鍍。可蒸鍍元件電極金屬：

金(Au)、鎳(Ni)、鋁(Al)、鈀(Pd)、鍺(Ge)、鈦(Ti)、鉑(Pt)，我選擇了鈦(Ti)/金(Au)，因為這是金為反應性低的金屬。

在金屬的蒸鍍上，先鍍鈦厚度為5nm，再鍍金厚度為55nm，因為金和Si的contact不好。若是直接在基板上鍍上金的話，金很容易脫落下來，所以需利用Ti作為黏著層，在完成金屬的蒸鍍後，接著把基板浸入去光阻劑(Acetone)中約3小時進行舉離(Lift-off)，之後取出基板之後先用丙酮沖洗，再用異丙醇(IPA)及去離子水(DI Water)來清洗試片，最後再由氮氣槍來吹乾基板，即完成金屬電極的製作。

3-2-7 奈米柱的定位

利用奈米操控術，將之定位於所設計之電極之上。

3-3 介電泳動(Dielectrophoresis)-奈米操控術

量測元件到這個步驟可以說是完成了，但是要怎麼把要量測的樣品，一根比頭髮還要細上許多的奈米柱移動到適當的位置呢？從文獻上查詢到有趣的技術-奈米操控術，在控制一維奈米線之位置與排列方向，許多研究團隊已經成功的報導使用多種電性上或是機械上的技巧，在本篇研究中我使用介電泳動(Dielectrophoresis)技術，主要有兩個原因：1.可以在一個很短的時間(1min)內把奈米線排列成特定方向，且實驗難度相對於其他方法來低了許多。2.本實驗所量測的不同長度奈米線皆適用此方法。

3-3-1 介電泳動(Dielectrophoresis)

所謂的介電泳動其實就是眾所周知的電泳現象，就是帶電荷的微粒在電場的作用之下，於靜止的液體中所進行的運動。如果我們進一步調配液體的種類或濃度，或添加一些參雜其間的纖維等物，或甚至改變液體的形態而以凝膠取代之，我們就得以操控游動其中的帶電微粒和這些「間質 (matrix)」之間的交互作用，使得不同的帶電粒子依照某些特性（譬如：長度、分子量等）而在游動過程中分離開。所以電泳現象基本前提是：懸浮微粒必須帶電，然而對於許多無法有效帶電的材質，該如何面對？我們知道任何材質會都有一定的介電特性，也就是在外加電場之下會受到不同程度的（電偶）極化，因此傾向於順著外加電場的方向排列。進一步而言，如果外加電場的空間分佈是不均勻的，那麼這些被（電偶）極化的微粒就會受到一份淨力(介電泳動力 (dielectrophoretic force))，進而造成不同程度的漂移運動。相對於電泳現象所討論的場合，這種可極化(polarizable)的微粒在不均勻(non-uniform)的外加電場中所發生的運動，稱為「介電泳動」。

應用「介電泳動」這項新技術時，我們除了必須提供不均勻(non-uniform)的外加電場，如圖35，通常也會用交流的偏壓形成交流電場，頻率則多在射頻 (Radio frequency, RF)或微波(microwave) 的範圍。所以我們又多了調控頻率的自由度，同時也免除直流版本中所可能導致的不良效應。【3.1】【3.2】
【3.3】【3.4】

3-3-2 分散摻鈷氧化鋅奈米柱

在本篇研究中，因Co:ZnO奈米柱在溶液中很容易聚集，故使用一般滿常用於分散奈米線的乙醇來當溶液。先取適當份量的粉末，再溶於乙醇之中，在取用之前，先用超音波震盪器震約1hr。此樣品並沒有因多次震盪或是單次震盪過久而產生斷裂的情形。

3-3-3 利用介電泳動來操控摻鈷氧化鋅奈米柱

當Co:ZnO奈米柱在乙醇溶液均勻分散著時，利用微量吸管吸取約5 μ l含有Co:ZnO奈米柱之溶液，滴在梳狀電極之間，之後在電極之間施加一交流的偏壓(30MHz, 2V peak to peak, 1 min)來形成交流電場，使得該區域內形成電場梯度。使得原本不帶電的Co:ZnO奈米柱因受外加電場影響下，而（電偶）極化，並因此傾向於順著外加電場的方向排列，實驗結果如圖36。如果外加電場的空間分佈是不均勻的，那麼這些被（電偶）極化的奈米線就會受到一份淨力，圖37，稱之為「介電泳動力(dielectrophoretic force)」，進而造成不同程度的漂移運動。

為使電極之間剛好跨接單根Co:ZnO奈米柱（圖38），有兩個重要的參數必須去調控，1.我們必須把含有Co:ZnO奈米柱之乙醇溶液配得極為稀疏，2.再去調控交流偏壓大小及作用時間。

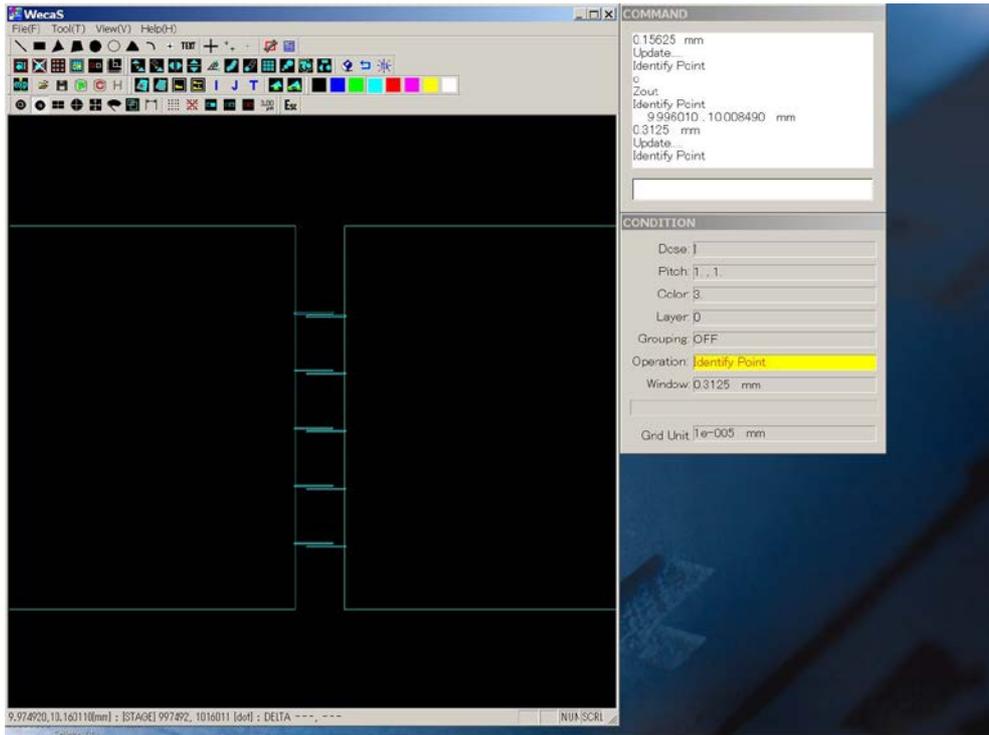


圖 33 電極設計圖案

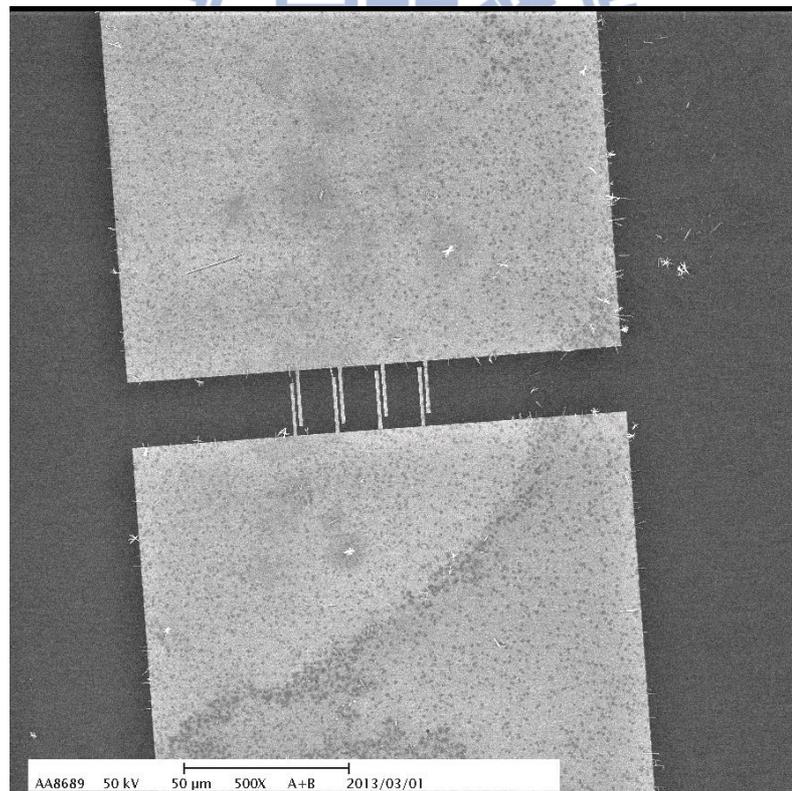


圖 34 電極 SEM 圖

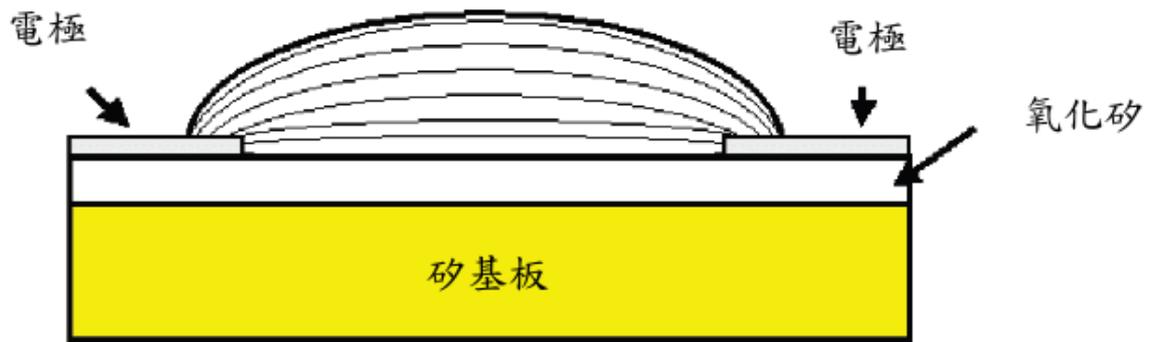


圖 35 介電泳動的簡單裝置

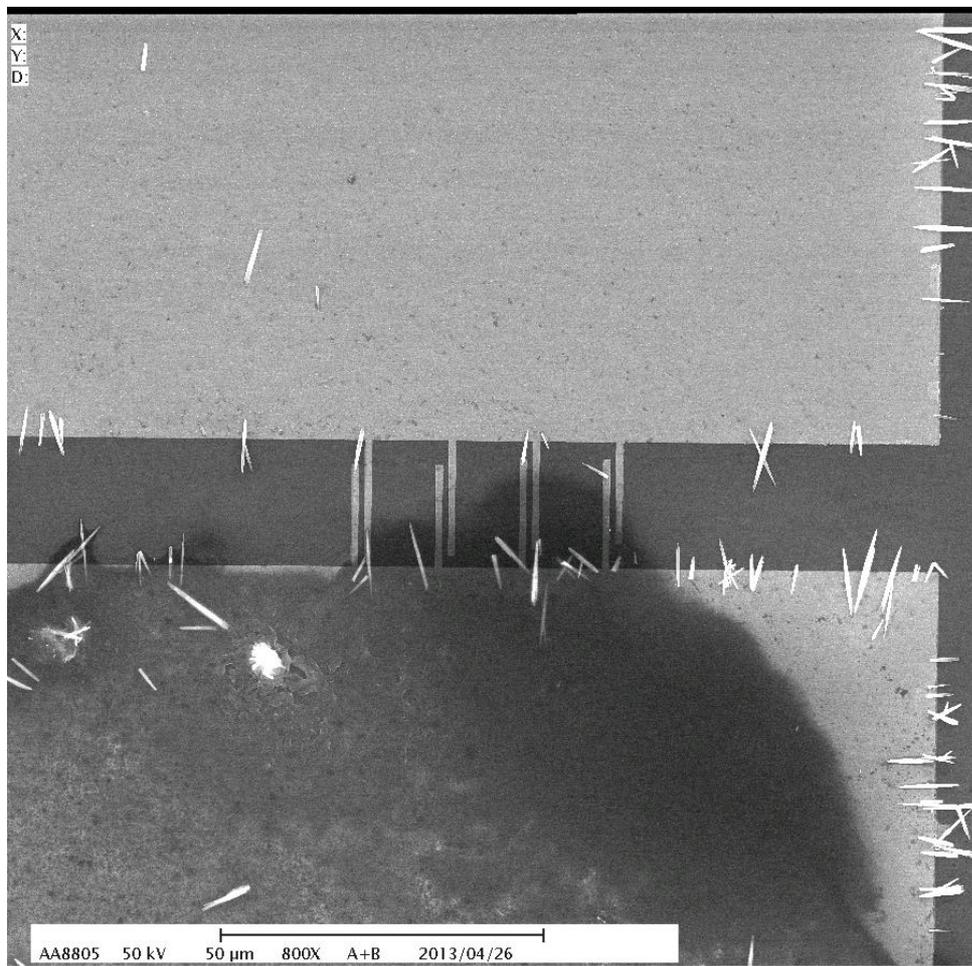


圖 36 電泳後結果

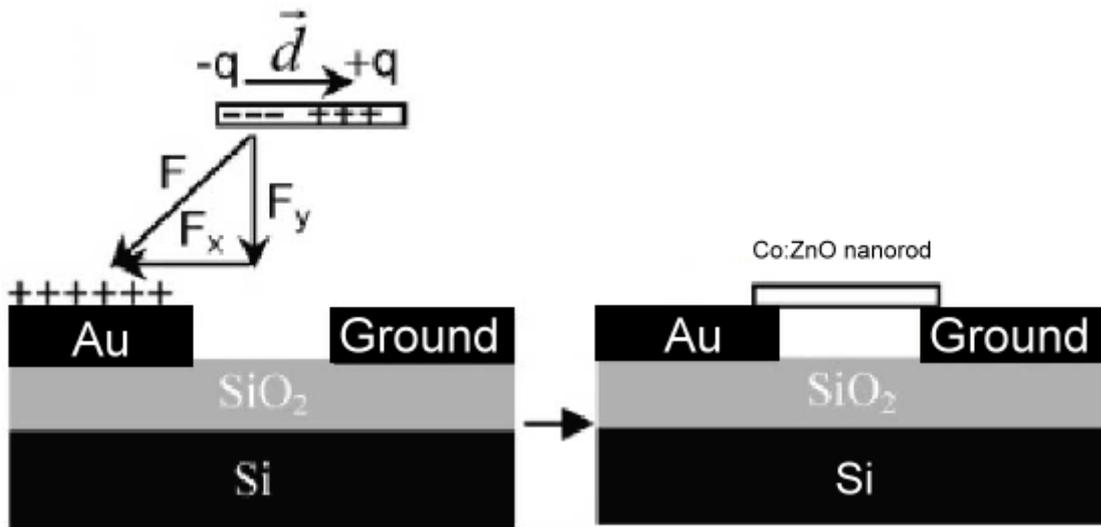


圖 37 利用介電泳動技術排列摻鈷氧化鋅奈米柱示意圖

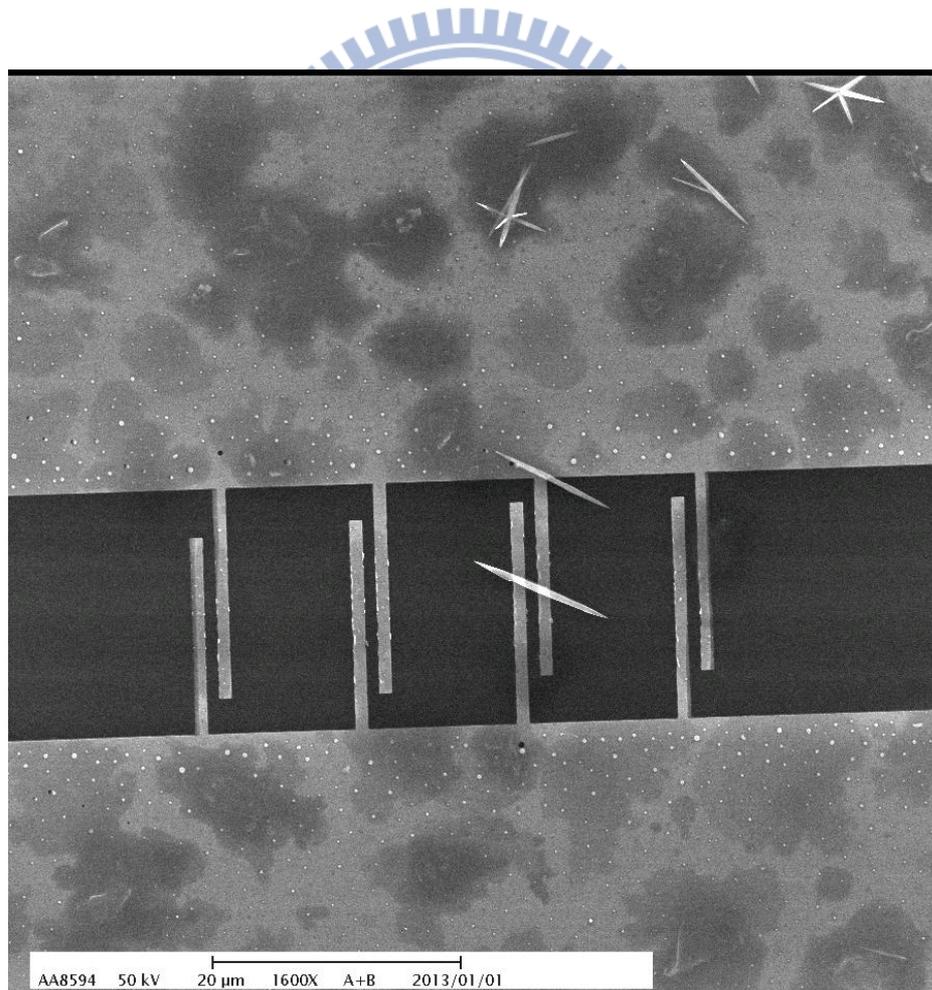


圖 38 參數調控後可使單根奈米柱跨接於電極上

3-4 樣品電性量測技術

3-4-1 定位

當使用奈米操控術之後，便要利用SEM來檢視是否有成功，並非每一次都會成功，而且還要剛好跨接在兩電極之間，其機率可說是微乎其微。如圖38便是成功的例子。當成功之後，便記錄下成功之電極編號，以便接下來的製程。

3-4-2 聚焦離子顯微鏡(FIB)用於量測單根摻鈷氧化鋅奈米柱

聚焦式離子束顯微鏡(Focused ion beam, FIB)，如圖39，是一種利用電磁透鏡達到離子束 (Gallium, Ga) 聚焦的工具，因為鎵元素具有低熔點、低蒸氣壓、及良好的抗氧化力，所以常用於奈米層次結構的切割。就儀器特色功能，可概分為四種：1. 定點切割 (Precisional Cutting)，2. 選擇性的材料蒸鍍 (Selective Deposition)，3. 強化性蝕刻或選擇性蝕刻 (Enhanced Etching - Iodine/ Selective Etching - XeF₂)，4. 蝕刻終點偵測 (End Point Detection)。本論文所使用到聚焦式離子束顯微鏡的第二項功能-材料蒸鍍。用電子顯微鏡尋找有單根Co:ZnO奈米柱跨接的電極，再用FIB鍍上鉑(Pt)於Co:ZnO奈米柱兩端；由兩種金屬360°包覆著Co:ZnO奈米柱，也就是Co:ZnO奈米柱下層是金(Au)上層是鉑(Pt)，如圖40、圖41、圖42。



圖 39 聚焦離子顯微鏡儀器圖

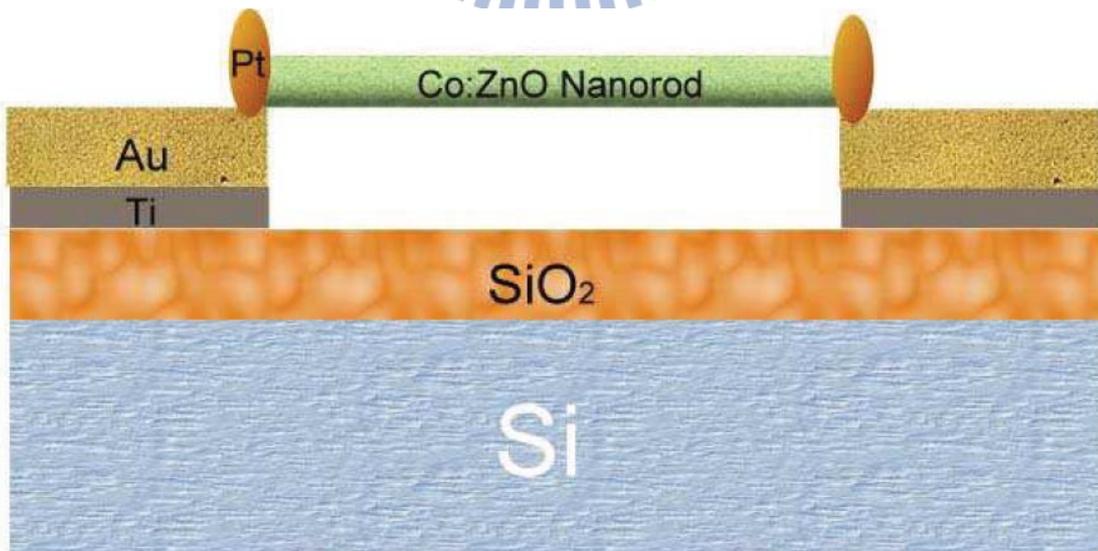


圖 40 單根奈米柱被金屬覆蓋示意圖

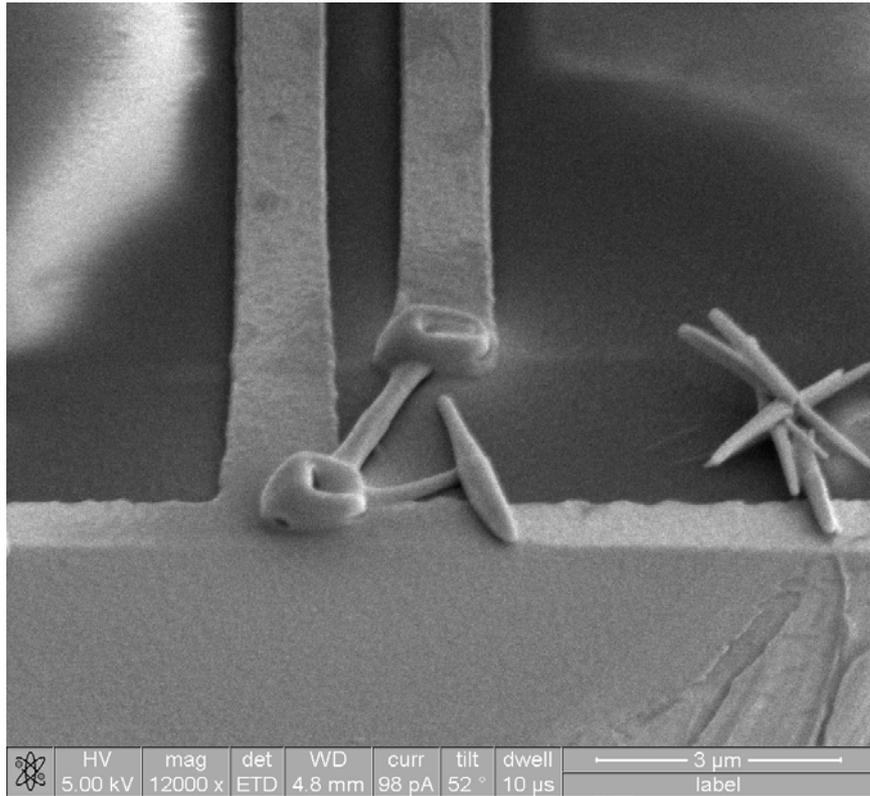


圖 41 單根奈米柱被金屬覆蓋實際圖

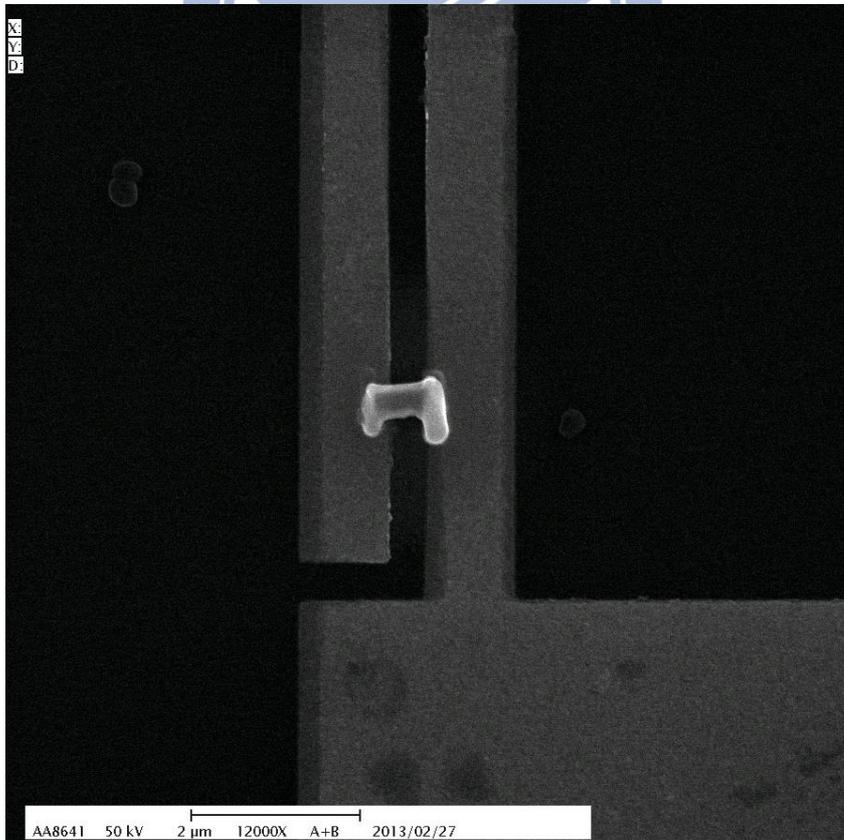


圖 42 摻雜濃度高氧化鋅的金屬覆蓋實際圖

3-4-3 變溫系統搭配兩點探針電性量測系統

本實驗在變溫系統可分為兩個部分，第一個部分為從室溫降到液態氮能降到的最低溫度，約為 77K，第二個部分降到約為 1.4K，第一部分是將試片放在 Cryogenics Probe Station-CG-196 低溫電性量測系統，此系統搭配機械幫浦所能達到的真空度為 0.02torr，藉由液態氮和加熱載台之間的調控來達到溫控的效果，當達到預期的溫度時，也需停留一段時間，使基板與樣品之間達到熱平衡，在進行電性量測時利用的為 Keithley 6430 Sub-Femtoamp Remote Source Meter（圖 44）來進行量測，使用兩點探針來點探電極，配合變溫系統進行量測。

在第二個低溫強磁的部分，則是需將樣品放入含有超導磁鐵的低損耗液態氣體儲存槽中，在放入儲存槽之前，須先將樣品固定於陶瓷基板上並且打好線(圖 45)，本實驗所用的打線材料為鋁線，打完線後將整個陶瓷基板固定於多功能插桿(圖 43)後放入液態氣體儲存槽中，即可開始量測。

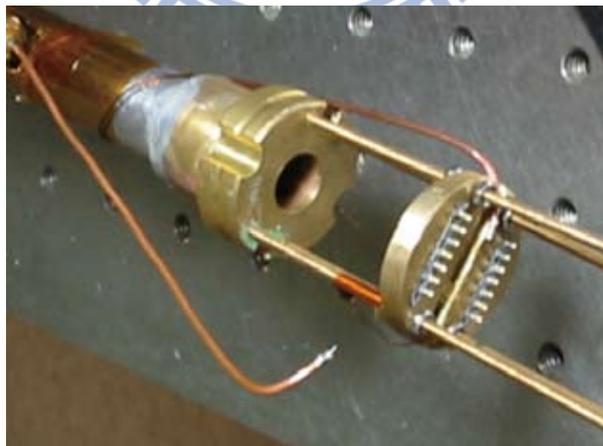


圖 43 多功能插桿



圖 44 Keithley 6430 Sub-Femtoamp Remote Source Meter

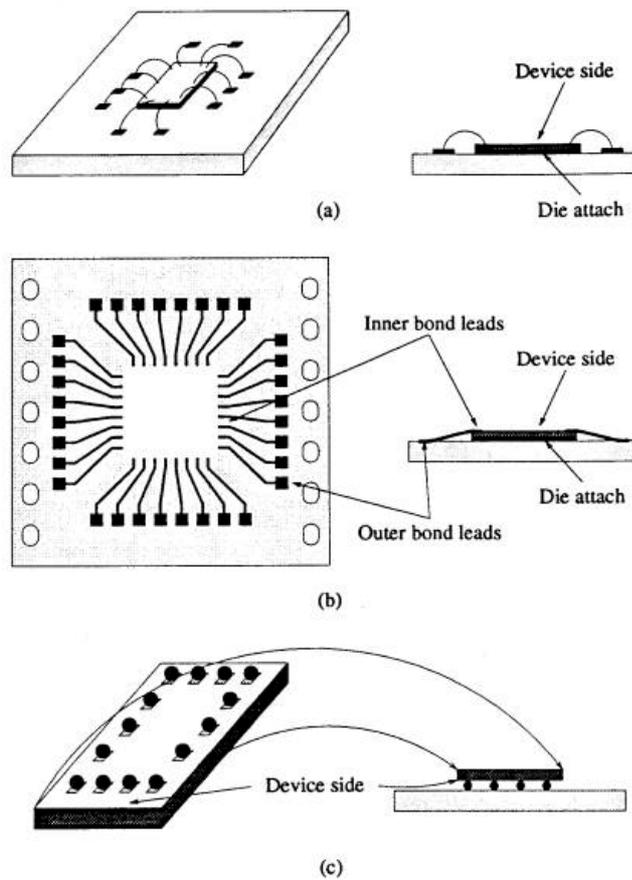


圖 45 將樣品固定於陶瓷基板上並打線過程圖

参考文献

- 【3.1】 W. B. Choi, Y. W. Jin, H. Y. Kim, S. J. Lee, M. J. Yun, J. H. Kang, Y. S. Choi, N. S. Park, N. S. Lee, and J. M. Kim “Electrophoresis deposition of carbon nanotubes for triode-type field emission display,” *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1547 (2001)
- 【3.2】 Junya Suehiro, Guangbin Zhou, and Masanori Hara “Fabrication of a carbon nanotube-based gas sensor using dielectrophoresis and its application for ammonia detection by impedance spectroscopy,” *J. Phys* **36**, L109-L114 (2003)
- 【3.3】 Yamamoto K., Akita S., and Nakayama Y. “Orientation of carbon nanotubes using electrophoresis,” *Jpn. J. Appl. Phys.* 234, L917-L918
- 【3.4】 Yamamoto K, Akita S, and Nakayama Y. “Orientation and purification of carbon nanotubes using AC electrophoresis,” *J. Phys D* **31**, L34-L36 (1998)

第四章 實驗結果與討論

本章節針對單一根 Co:ZnO 奈米柱及 Pure ZnO 之間磁阻(magnetoresistance)之間的差異，以及 Pure ZnO 磁阻變化和溫度的關係，也會討論如何制作量測元件使接觸電阻最小，最能量測出樣品真實的訊號，也對樣品進行變溫來測試元件的穩定度及量測的再現性，另外也針對了 ZnO 為 n-type 半導體量測其電性隨著背向閘極電壓的提供產生的改變【4.1】。

4-1 元件製作方式對電性量測的影響

元件對於電性量測的影響非常關鍵，如何在設計穩定且可精準量測樣品的原件同時使其符合半導體標準製程，是需花許多時間研究並測試的功課。在量測元件首先的設計為直接利用電子槍蒸鍍的方式來製作原件，設計如圖 46，紅色為量測樣品，藍色為金屬電極，這樣的設計優點為不需再經聚焦離子顯微鏡鍍上電極就可以有較大的接觸面積，但是由於樣品的直徑太大，蒸鍍的金屬厚度無法到達所能固定樣品的最低極限，而使樣品會在舉

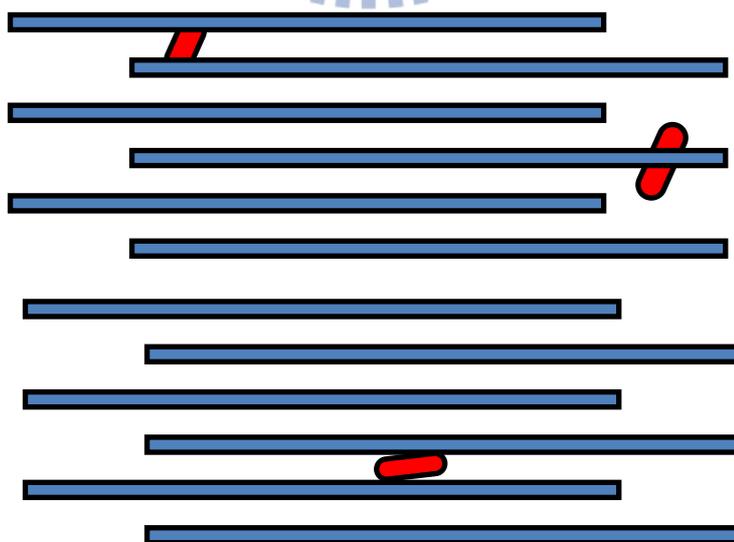


圖 46 利用電子槍蒸鍍製作元件示意圖

離的時候隨著光阻一起離開，留下一個樣品痕跡的形狀，如圖 47 所示圖中

較深色的地方為 SiN_x ，而顏色較淺的地方為金屬電極，可以明顯地看出在中間的電極中有一個 Co:ZnO 的形狀，雖然在定位上沒有太大的問題，可以找到樣品的位置並蒸鍍電極，但是由於樣品的直徑大過於我們所能蒸鍍金屬的厚度許多，造成元件無法依照原本的設計製作而出，必須思考另外的設計方式。

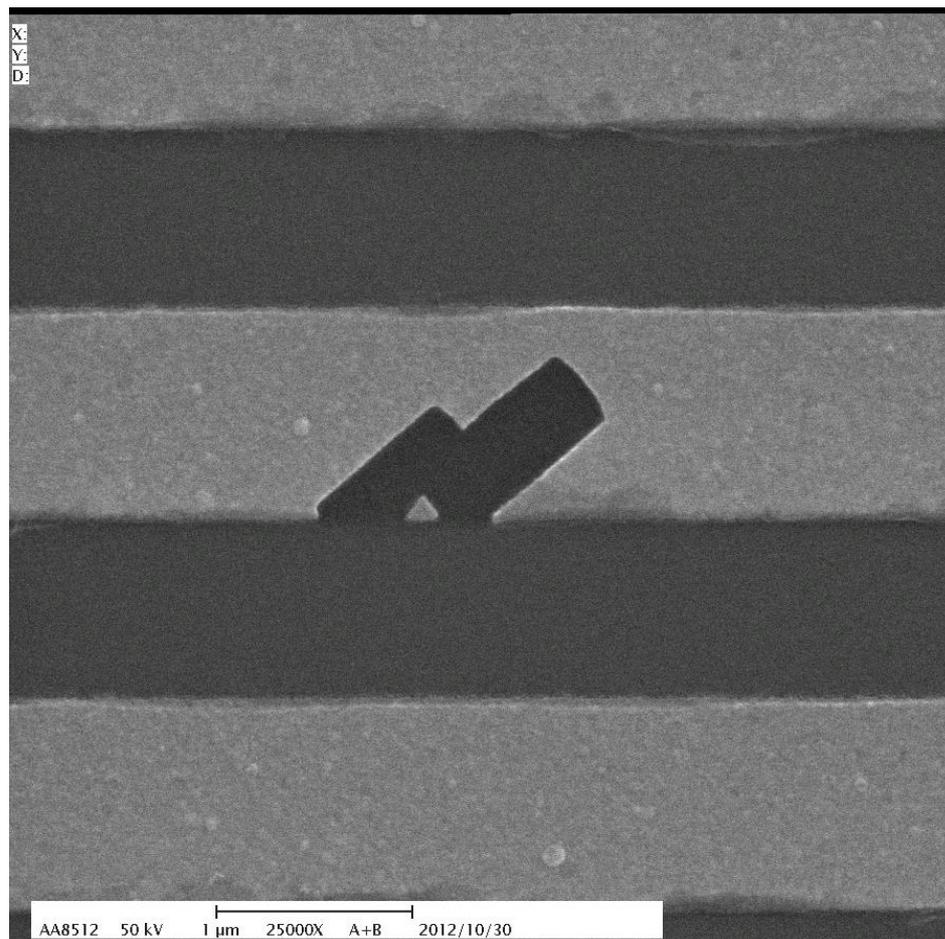


圖 47 舉離後結果圖

所以我參考了學長的设计，利用電子槍蒸鍍先將量測電極製作好，再利用電泳的方式將樣品移動到所要的位置【4.2】，接著再利用聚焦離子顯微鏡鍍金屬增加其接觸面積，其設計如圖 48，利用聚焦離子顯微鏡來鍍金屬可以自己決定所需要的厚度及範圍，所以可以解決樣品直徑過大的問題，唯需要注意若是鍍的金屬量過大時，會產生金屬汙染使整根樣品表面都附著一層金屬影

響其電性量測。

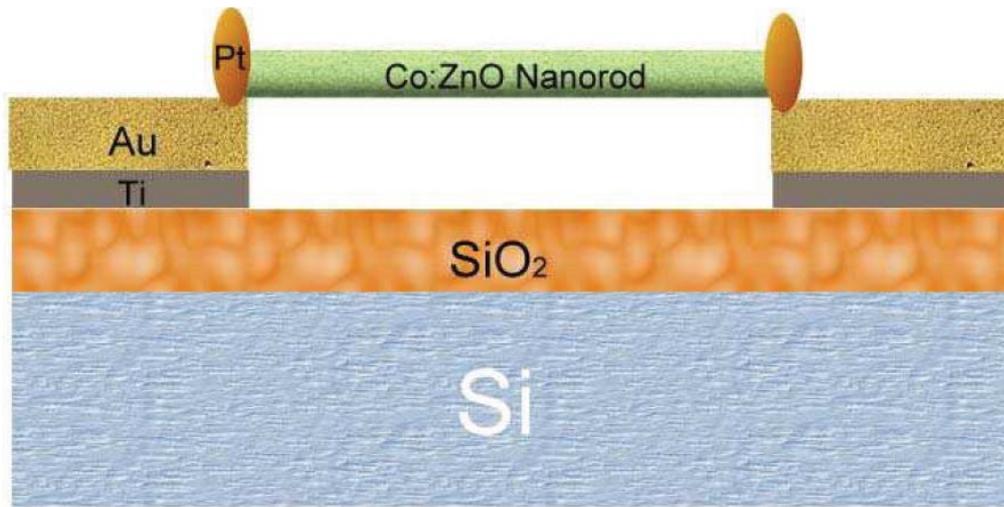


圖 48 量測元件示意圖

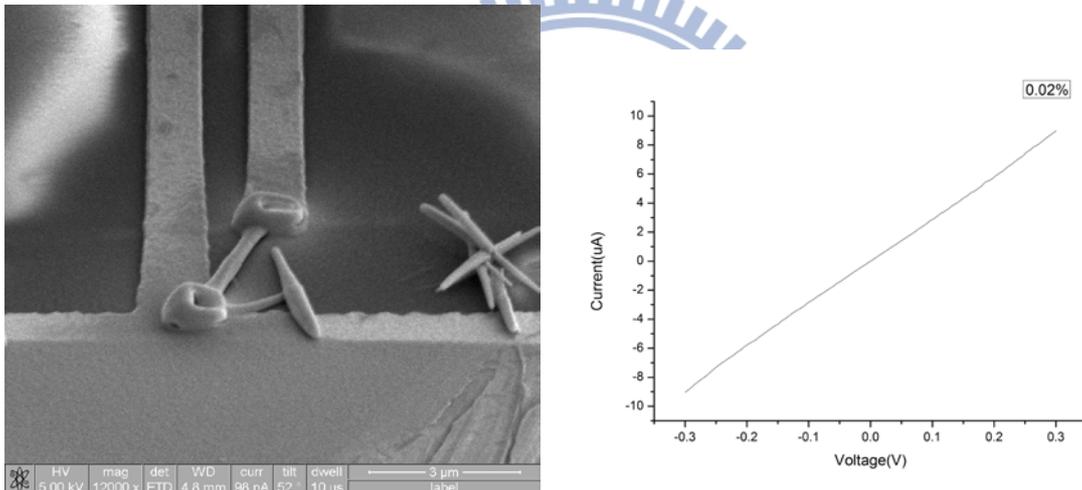


圖 49 量測元件實際圖及其室溫 I-V Curve

本篇論文也比較了沒有經過聚焦離子顯微鏡鍍金屬的樣品和有鍍金屬樣品的差異，藉著比較電性的差異研究是否鍍金屬為降低接觸電阻的必要步驟，圖 50 為未鍍金屬的量測元件圖及其 I-V 曲線，在 I-V 曲線中可以很明顯的看出有很多雜訊的產生，也可以看出其不為歐姆接觸(ohmic contact)，因其斜率在較高伏特時就產生變化，也因為這樣的原因，所以我認為無法只靠物理性

的直接接觸來量測，因為其接觸面積不夠大，造成其接觸電阻及訊雜比都無法達到理想的範圍，但是可以看到經過聚焦離子顯微鏡鍍上金屬元件的 I-V 圖(圖 49)，訊雜比非常的高，甚至看不出有毛毛的曲線，另外也可以看到其斜率不會因為到掃到較高伏特就有產生變化，為良好的歐姆接觸，所以也因此認為聚焦離子顯微鏡鍍金屬為量測元件的必要步驟。

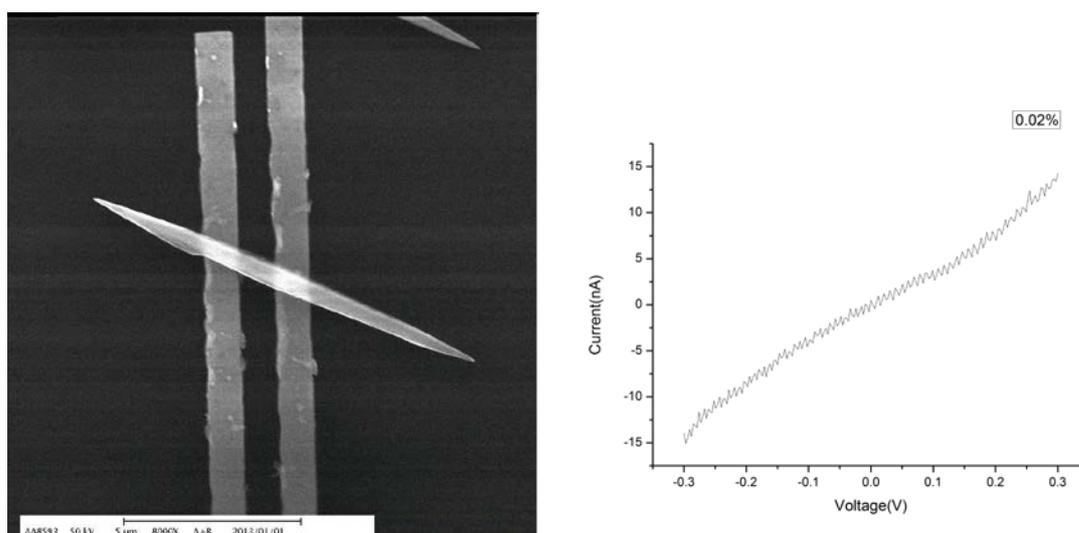


圖 50 未鍍 Pt 原件實際圖及其室溫 I-V Curve

4-2 氧化鋅奈米柱場效電晶體

本論文所製作的單一根氧化鋅奈米柱場效電晶體主要結構由單一根奈米柱連接兩個電極，以及利用 Si_3N_4 來作為背閘極絕緣層，基板則為 heavily doped 的矽基板，這時候只要以背面的矽基板，當作是閘極並且輸入電壓，自然形成閘極的功能【4.3】，奈米線的兩端則是利用電子束微影來定義範圍，透過 Lift-off 技術加以完成，在利用電泳的方式擺放奈米柱，最後也是利用聚焦離子顯微鏡來鍍 Pt，增加其接觸面積使其接觸電阻降低。一開始原件的設計是先找尋出單根散落在電極附近的單根氧化鋅奈米柱，利用聚焦離子顯微

鏡拉出一條金屬線直接接觸奈米柱，如圖 51，但可以很明顯的看出，由於氧化鋅奈米柱的直徑過大，在鍍金屬時需重複許多次才能把奈米柱完覆蓋住，在這樣的情況下，鍍金屬的時間需要拉長許多，不只增加了金屬擴散造成的汙染、也增加了氧化鋅奈米柱被離子索轟擊所造成損害的機會。從量測的 I-V 圖也可以看出這樣的原件雜訊非常大且非歐姆接觸（圖 52）

這樣的元件連要量測基本的 I-V 圖都有問題了，更別說是要進行背閘極對電阻變化的量測。所以在元件的設計勢必從新改良與設計。

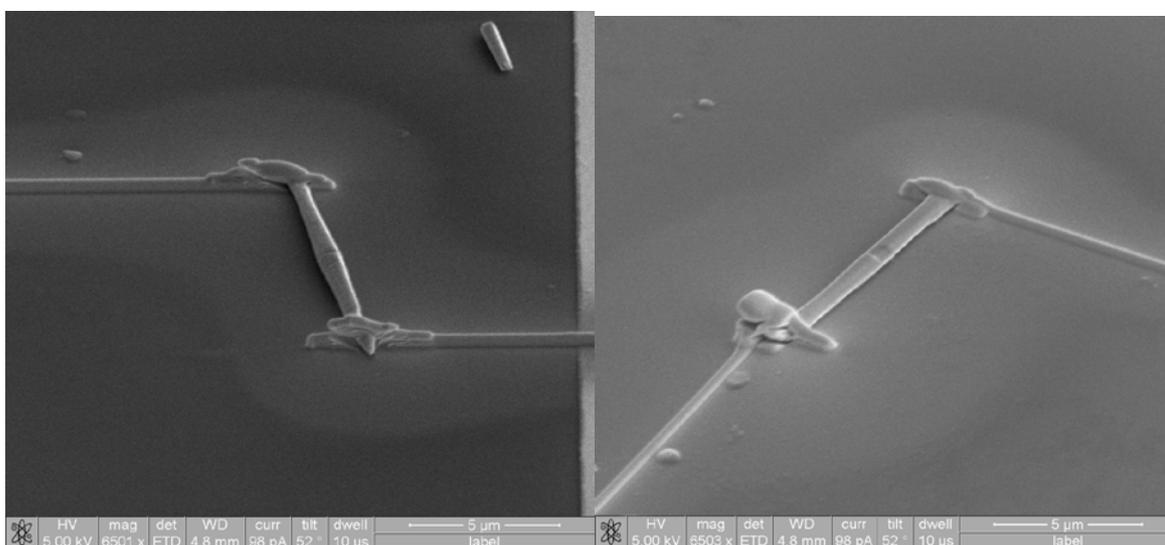


圖 51 氧化鋅奈米柱場效電晶體元件圖

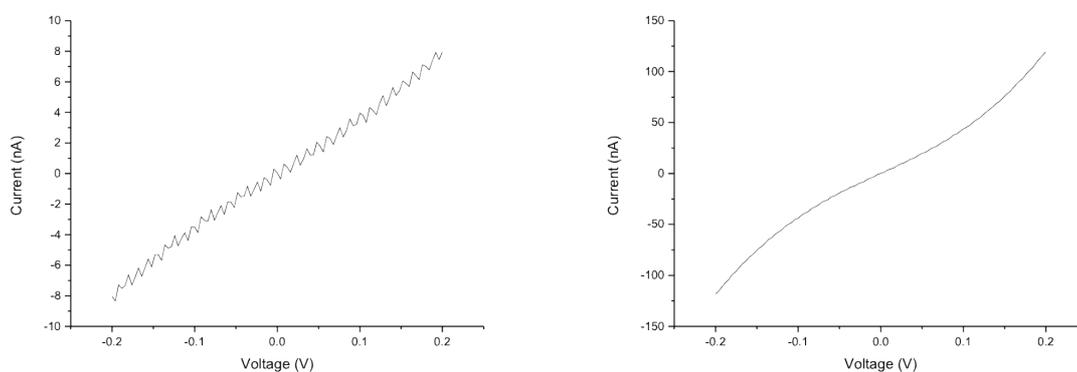


圖 52 氧化鋅奈米柱場效電晶體 I-V 圖

或許有人會疑惑為什麼不用原本的設計就好（圖 48），原本的豈不是簡單且又有低的接觸電阻，何必大費周章，這是因為如果要讓氧化鋅奈米柱確實感受到所施加的閘極電壓，氧化鋅奈米柱必須直接接觸在基板上，而原本的設計因則為懸空在金屬上，雖然只有離基板一點點距離，約為 50nm，但是對於所施加的背閘極電壓感受卻是相差甚遠，這也是為什麼必須重新設計量測元件的原因，但是現在處於一個困境，若是原本的設計因為距離基板太遠，所以施加背閘極電壓無法使其感受到，但是若是直接接觸在基板上利用聚焦離子顯微鏡接來拉電極卻無法製作出合格的原件來量測，不是雜訊過大就是非歐姆接觸（圖 51），在這樣的情況下，我只好找尋一些原本就有接觸到電子束微影所定義的 Pad 但是同時卻有接觸到基板的奈米柱（圖 53），這樣的元件對於接觸面積比起直接接觸基板的設計是大了許多，所以可想而知其接觸電阻對於只有接觸基板的設計是小了許多，也因為奈米柱本身和電極就有接觸，所以在鍍金屬時也不用鍍特別多，大大減低了被汙染及因高能離子束轟擊而損壞的機率。

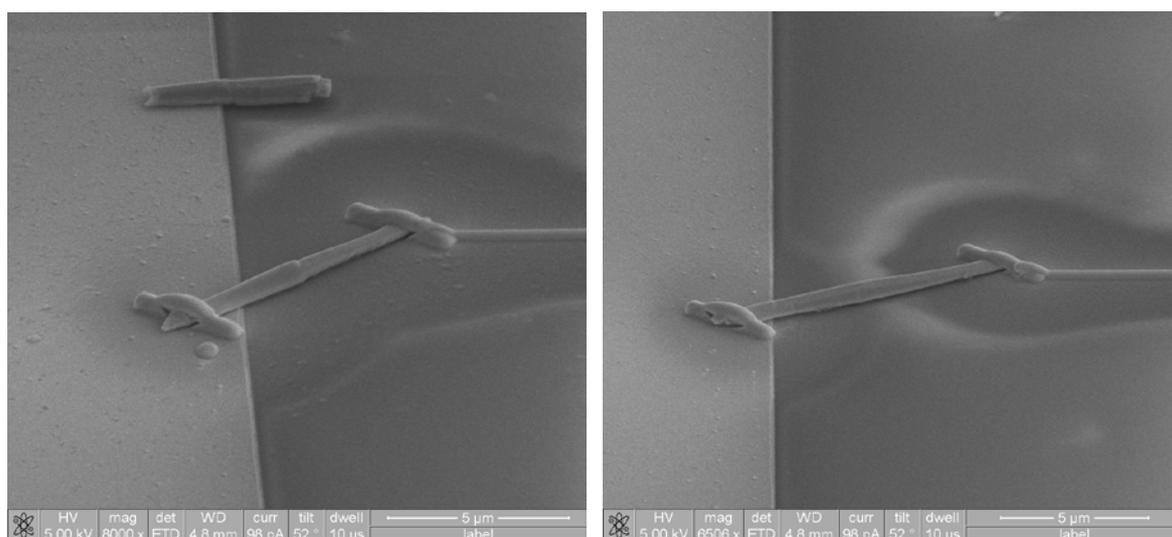


圖 53 同時接處基板及金屬 Pad 的奈米柱

而 I-V 圖的量測結果如圖 54，可以看到結果為一漂亮的斜直線，有近可乎略的雜訊，且為歐姆接觸，由此可見這樣的元件是可以進行量測並繼續接下來的實驗，並且絕緣層卻時有發揮其功能，將兩點探針分別點在正電極和背電極，所做的絕緣性測試結果如圖 54 右圖，可以看到漏電流約在 100 到 1000pA 等級，可算絕緣性相當好，現在絕緣層及源極和汲極和奈米柱的接觸都達到要求，可以進行施加背閘極電壓的實驗。

一般認為氧化鋅奈米柱為 N 型半導體，其原因為氧化鋅本身有許多相當明顯的本質缺陷(Intrinsic defects)，這些本質缺陷包含了鋅插入缺陷(Zinc interstitial)、氧空隙缺陷(Oxygen defect)、以及鋅缺陷(Zinc Vacancy)，而 N 型的半導體會受到施加的正閘極電壓影響，而使電阻降低，導電度上升，從圖 55 可以看到隨著閘極電壓施加越來越大，圖中斜率也越來越大，雖然其變化相較並不十分明顯，但還是可以看出確實受到閘極電壓的影響，圖 56 為導電度對閘極電壓的關係圖，在此圖則可以明顯看出隨著閘極電壓越來越大電阻則越來越小，導電度越來越好，符合文獻中認為氧化鋅為 N 型半導體的結論【4.4】。

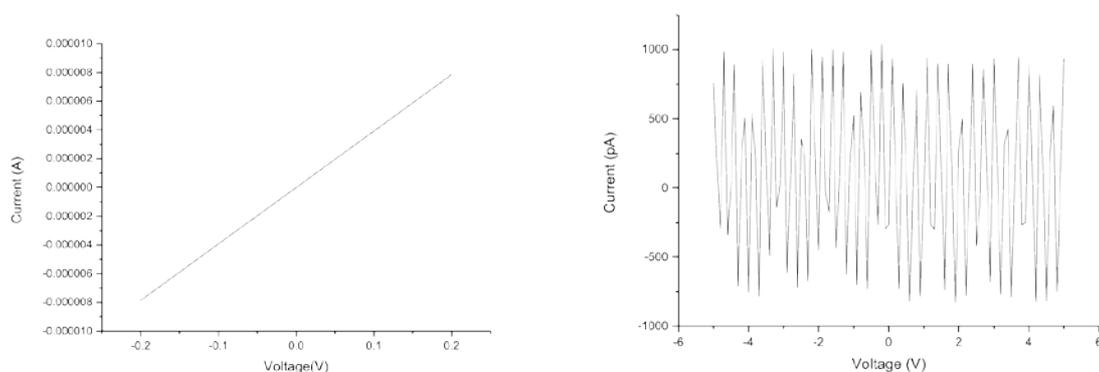


圖 54 同時接觸基板及金屬 Pad 的 I-V 圖及絕緣性測試

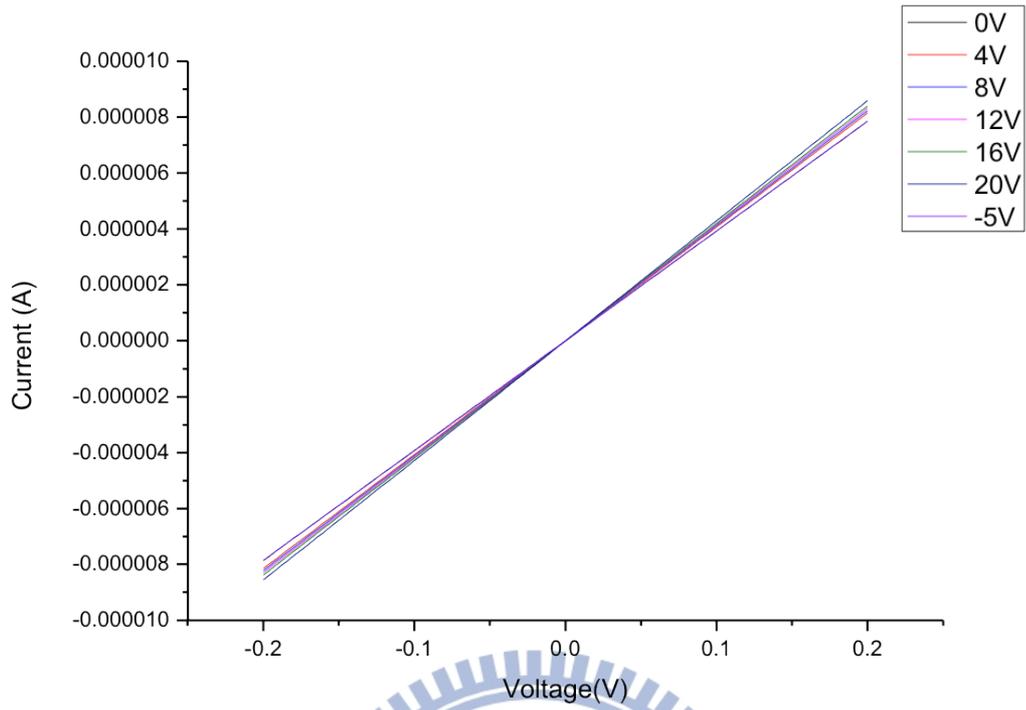


圖 55 不同背閘極電壓的 I-V 圖

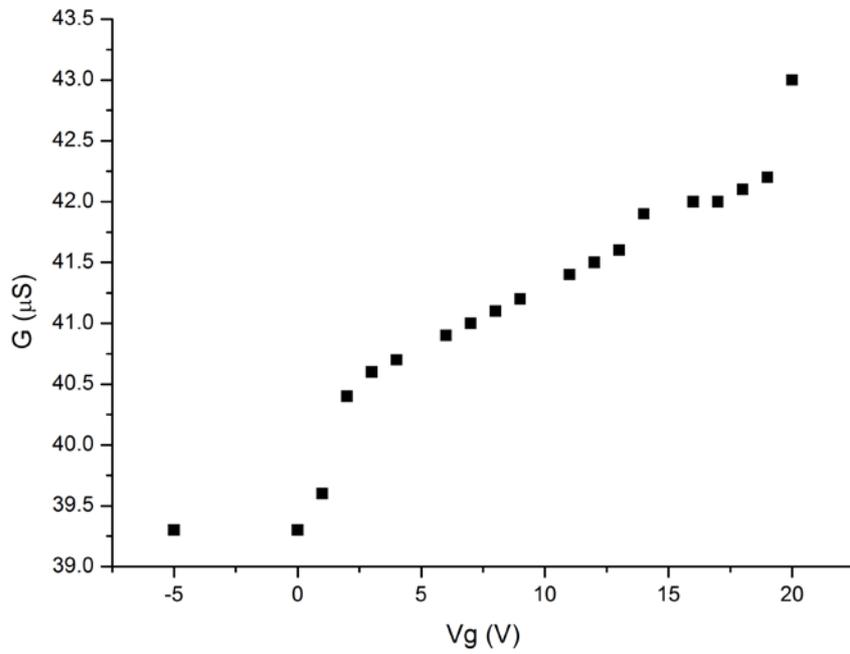


圖 56 導電度對閘極電壓關係

4-3 變溫電性量測及探討

4-3-1 295K-82K 變溫量測

在變溫量測的部分本篇論文分為兩個部分，主要的實驗為降至液態氮的溫度約為 1.4K，但由於液態氮成本高昂，且換樣品對於液態氮的損耗非常大，因此在開始進行液態氮降溫之前，先用液態氮降溫至 80K，測試原件是否適合再接續更低溫的實驗，也因為這部分實驗的目的為找出合適的元件，所以降溫的方式也算是比較迅速的，快速通入液態氮使其達到約 80K，在開始降溫之前會先進行一次 I-V 量測，在 80K 也進行一次量測，量測後快速回到室溫，在室溫進行最後一次量測，如果兩次室溫量測的結果非常接近，這樣的樣品對於溫度如此的升降(Thermal Cycle)的承受度是合乎期待的，在 1.4K 的溫度是有機會存活的，但有許多的樣品在降至 80K 時就已不為歐姆接觸，更別說是在 1.4K 的低溫了，圖 57 為樣品的 SEM 圖，可以看出氧化鋅奈米柱和底下的金屬的接觸面積很大，再加上聚焦離子顯微鏡鍍金屬後接觸面積更是大，所以可推測這樣的樣品在低溫有機會存活，從圖 58 也可以看到經過劇烈的溫度變化後樣品的量測結果並沒有改變，可以接續繼續的液態氮低溫量測，測試完 Pure ZnO 接下來就是要測試 Co:ZnO，圖 59、61 可以很明顯看出，Co:ZnO 在長度上相對於 Pure ZnO 是短了許多，但是其對溫度的劇烈變化承受度還是相當的高，從室溫快速降至 80K 後再回到室溫其量測結果沒有明顯的變化，在 80K 的溫度為歐姆接觸(圖 60、62)，可以接續液態氮低溫的量測。

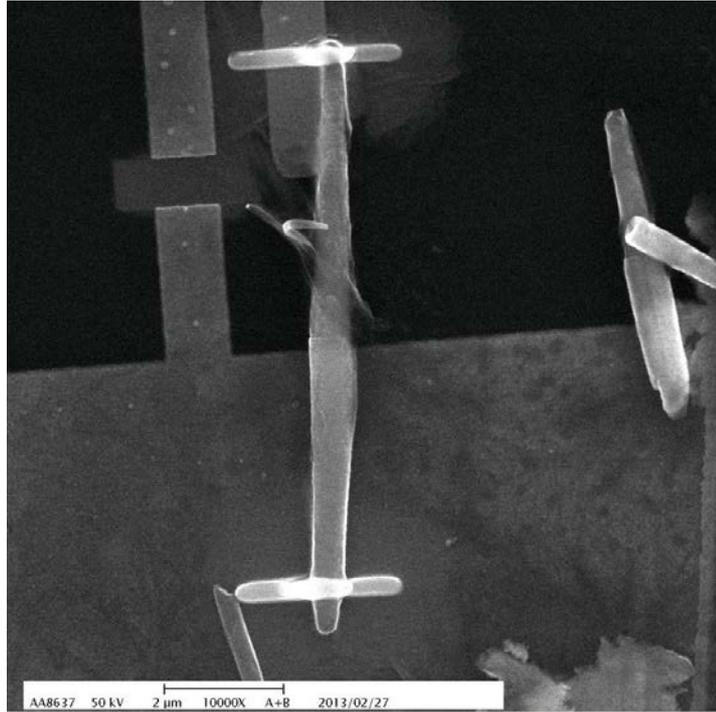


圖 57 Pure ZnO 量測元件 SEM 圖

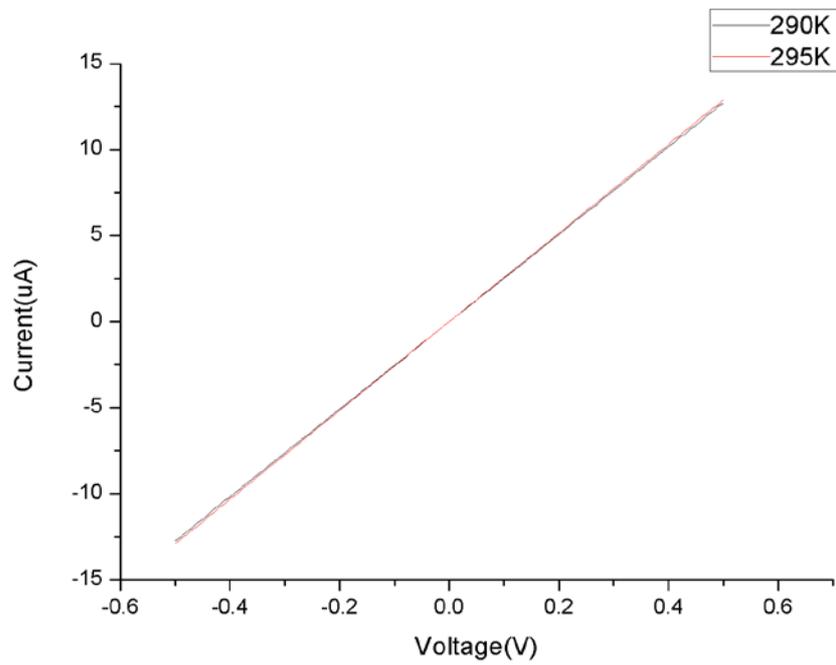


圖 58 Pure ZnO 從室溫降至 80K 後再回到室溫的 I-V 圖

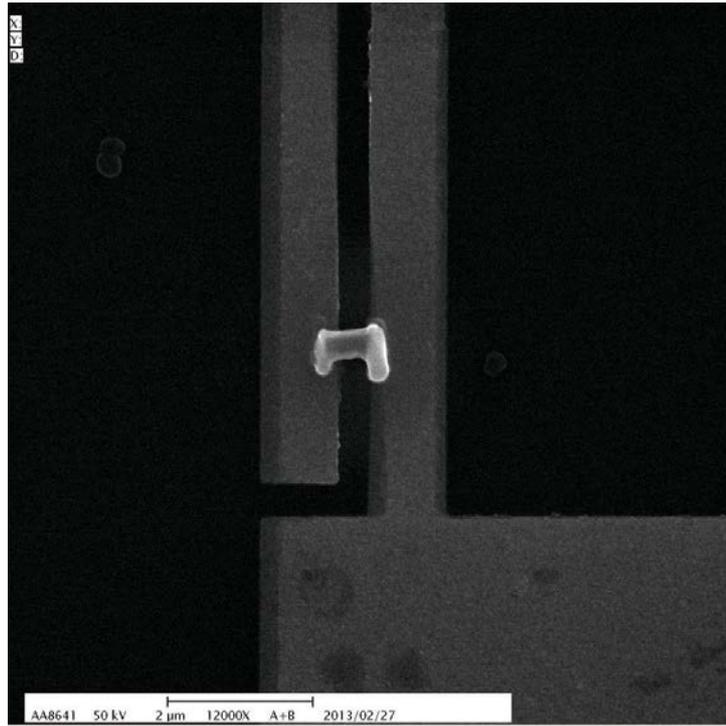


圖 59 高濃度 Co:ZnO 量測元件 SEM 圖

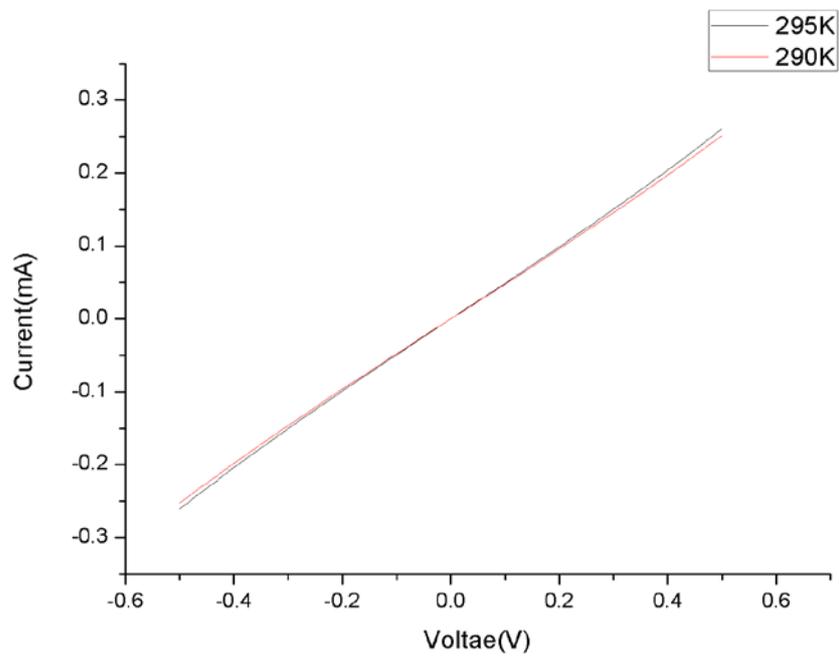


圖 60 Co:ZnO 從室溫降至 80K 後再回到室溫的 I-V 圖

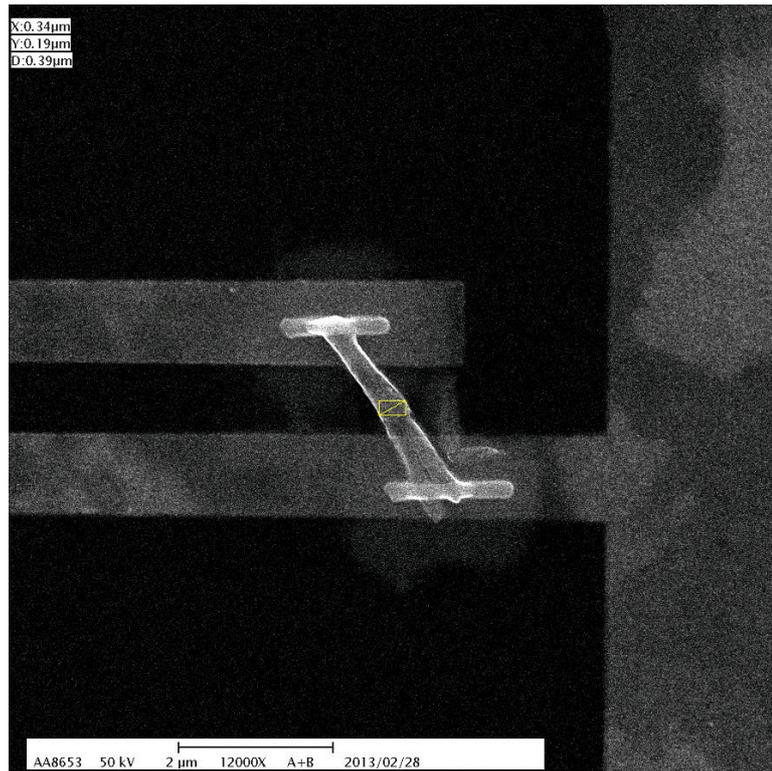


圖 61 低濃度 Co:ZnO 量測元件圖

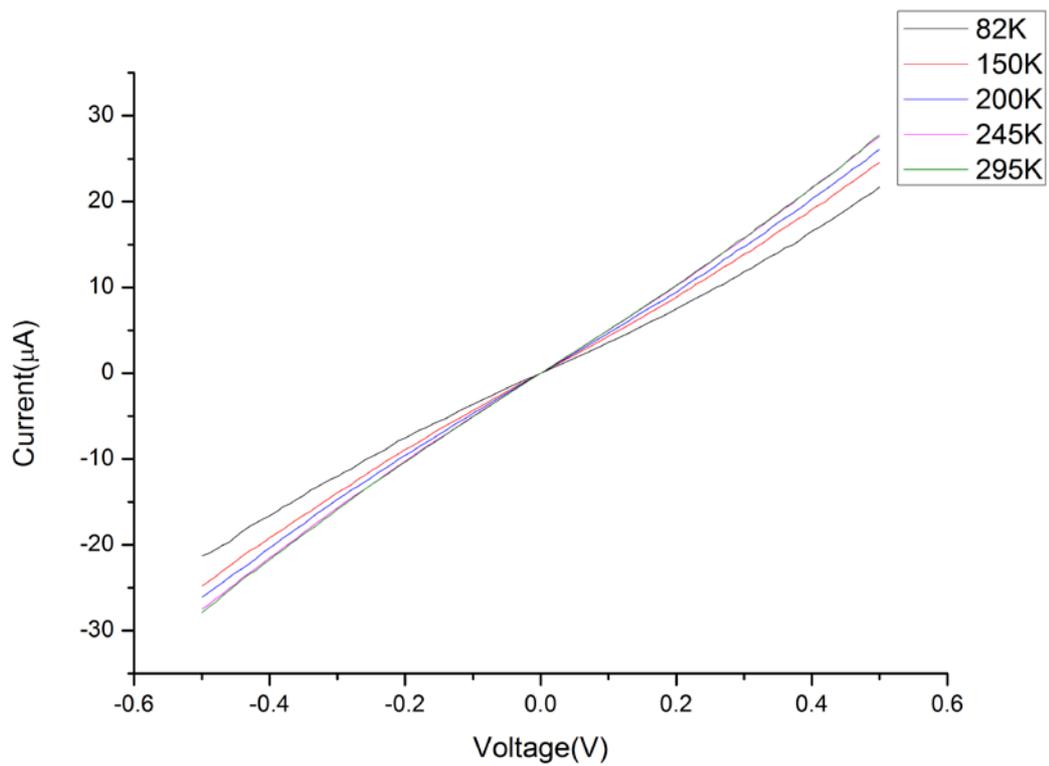


圖 62 低濃度 Co:ZnO 變溫量測 I-V 圖

4-3-2 250K-1.4K 變溫量測

找到能夠承受劇烈冷熱變化的樣品後，就將其焊在多功能插桿上，放入低損耗液態氣體儲存槽進行接續量測，其量測結果如圖 63，我所記錄的溫度從 250K 緩慢降到 40K，期間每隔 10K 掃一次 I-V 圖，可以看到其斜率隨著溫度降低也變低，代表電阻也跟著下降，也符合半導體對溫度下降電阻會上升的反應，其導電機制已被詳細的研究，在氧化鋅中的導電機制為近鄰跳躍 (Nearest neighbor hopping) 模式及熱活化激發傳導機制 (Thermally activated transport mechanism) 【4.5】，以 $\ln R$ 對溫度的倒數作圖會有一線性的關係，但也因為氧化鋅在不同的溫度下有不同的傳導機制，所以看到在不同的溫度下會有不同的斜率（圖 64）代表其活化能的不同。

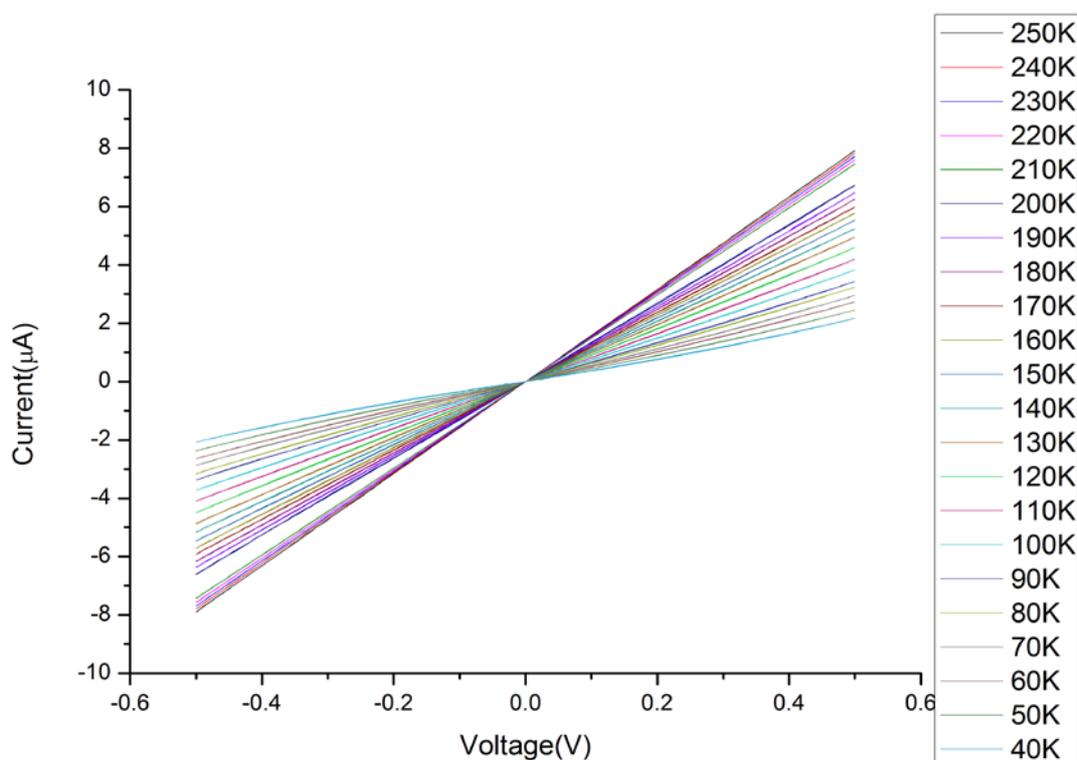


圖 63 Pure ZnO 變溫量測 I-V 圖

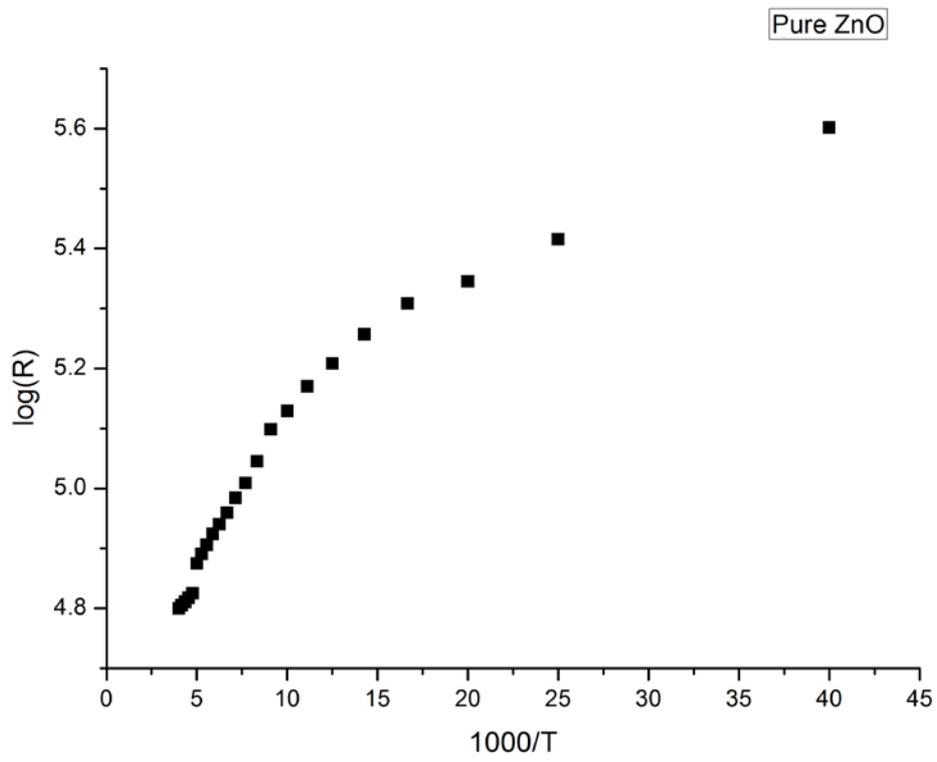


圖 64 Pure ZnO logR 對 1000/T 作圖

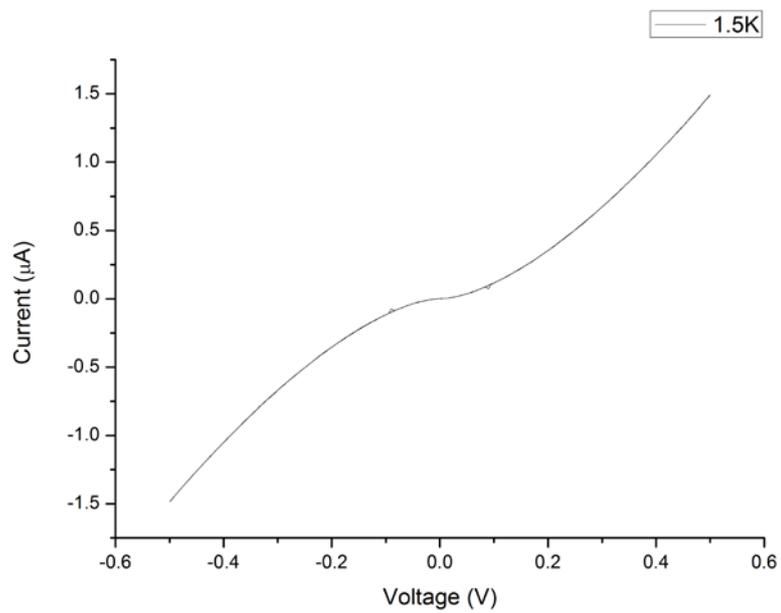


圖 65 Pure ZnO 1.4K I-V 圖

4-4 室溫 SQUID 及低溫 SQUID 量測

Co 擁有未成對電子，由文獻指出，Co 摻雜 ZnO 具室溫鐵磁特性【4.6】，國立交通大學李積琛老師實驗室在提供不同濃度的 Co:ZnO 時已將室溫的 SQUID 做了相當完備且全面的探討，所以本篇論文就只有比較最高摻雜濃度的 Co:ZnO 的室溫和低溫的 SQUID 圖，由圖 66 可以證明所合成的 Co:ZnO 為一室溫鐵磁性材料，且可以明顯看出磁滯曲線，在 5K 的量測環境下也可以看出其磁滯曲線，在低溫仍為鐵磁性材料，在低溫仍為鐵磁性，在低溫仍保有鐵磁性對於本篇論文是一個重要的考慮因素，因為在接續磁阻率的量測中皆是在極低溫的環境下進行。比較低溫和室溫的磁滯曲線（圖 68）可以看出在低溫的情況下，其磁滯曲線分離較明顯，這是因為溫度上升會提供能量，使鐵磁性物質的磁偶極偏離完美的平行排列方式，若是溫度增加至熱能大於鐵磁性物質的偶極矩平行行列的交換能時，磁矩受到熱激發的擾亂，排列秩序也會變得凌亂，這時鐵磁性就會消失變為順磁性，可以看出本篇論文的樣品居里溫度是高於 300K。

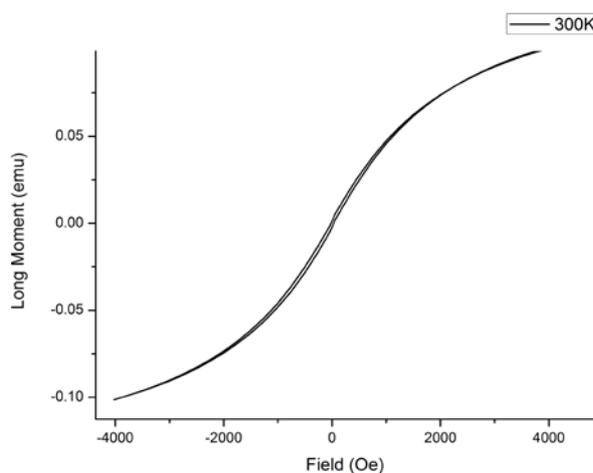


圖 66 Co:ZnO 室溫 SQUID 圖

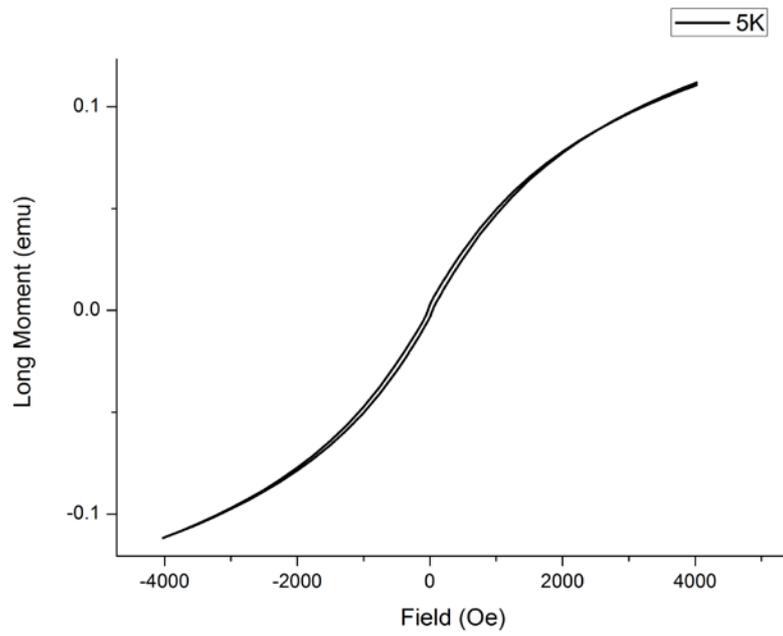


圖 67 Co:ZnO 5K SQUID

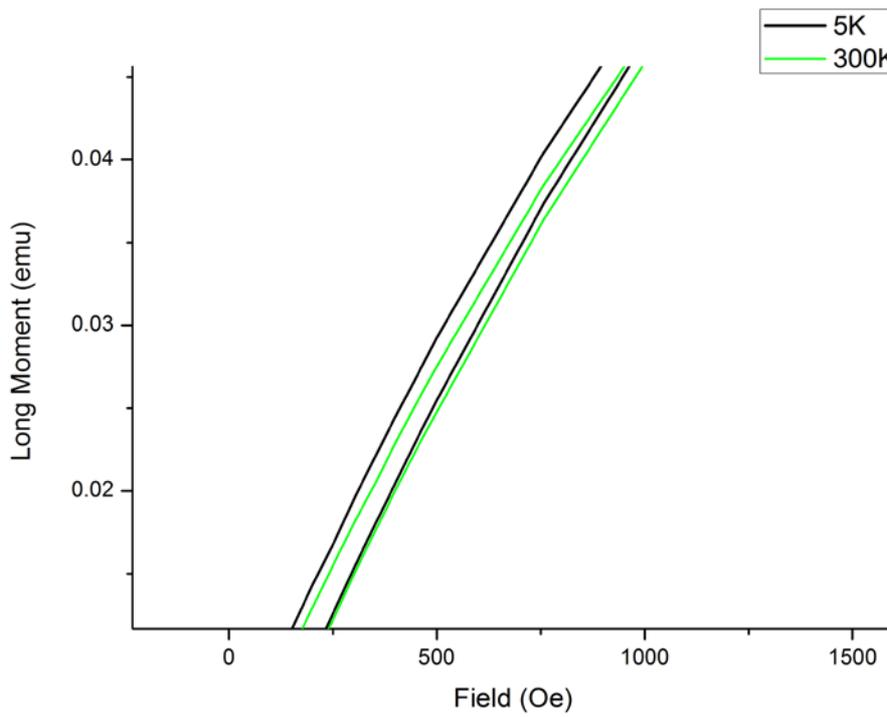


圖 68 300K 和 5K SQUID 圖比較

4-5 磁阻率量測與比較

為了避免超導磁鐵 quench，磁阻率必須在 1.4K 到 5K 的溫度量測，樣品也是在相同的溫度下，對於奈米線的樣品接觸面積相對於薄膜的接觸面積是小了非常多的數量級，1.4K 對於本論文所研究樣品是一個相對嚴苛的條件，雖然在降到 1.4K 之前都已先經過了 80K 的測試，1.4K 還是一個相當大的障礙，所以在開始量測磁阻率之前，我換先掃幾次 I-V 圖，確定樣品仍能夠量測，有幾次的情況，再降到 1.4K 時發現到其電流已經只剩下 pA 或是根本就接近於雜訊，通常這樣的情況就是因為當初在元件製作的時候接觸(contact)沒有做好，或是在聚焦離子顯微鏡連接電極時奈米柱遭到高能離子束轟擊過久而損壞，這樣的缺陷在室溫量測 I-V 圖是不明顯甚至是看不出來的，但在 1.4K 時卻是影響非常大甚至無法量測，圖 69 是在 1.4K 溫度 I-V 圖為明顯非歐姆接觸但仍繼續磁阻率量測的結果，可以看出雜訊非常大且看不出明顯變化，這樣的情況屢試不爽，這樣的情況讓我知道該停損的時候就要停損不要硬量，在找到能在 1.4K 能夠存活的樣品後就可以接續接下來的量測，如圖 70 所示，這樣的 I-V 圖就為成功可以接續量測的 I-V 圖，其斜率雖然不為完全直線的歐姆接觸但已相當接近，這可能和奈米柱本身的特性有關，值得一提的是在 1.4K 的情況下量測 I-V 圖需要比在室溫量測注意更多細節，特別是在掃 I-V 時不可像室溫一樣直接從 -0.5V 直接到 0.5V 就完成量測，而會從 0V 先掃到 0.5V 再從 0.5V 掃到 -0.5V 最後再從 -0.5V 掃到 0V，這樣的量測方法是為了避免突然造成一個太大的偏壓損壞奈米柱，但也因為這樣的量測方法需要的時間相較於直接從 -0.5V 到 0.5V 需要的時間多了一倍，若是降溫的過程過快就

無法得到在該溫度的 I-V 圖，所以在降溫的速度是需要小心控制的。

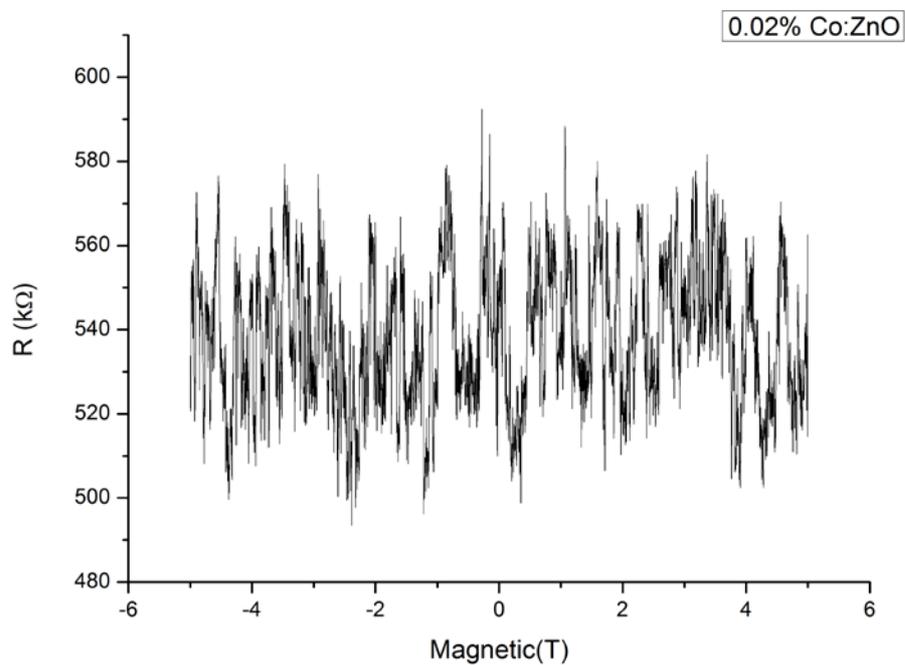


圖 69 不成功的量測元件磁阻率圖

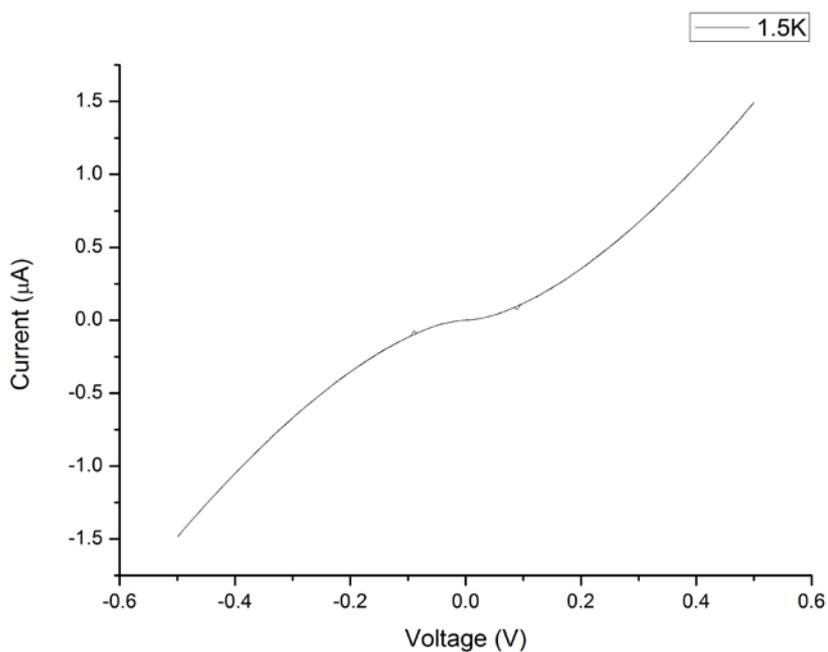


圖 70 Pure ZnO 在 1.5K I-V 圖

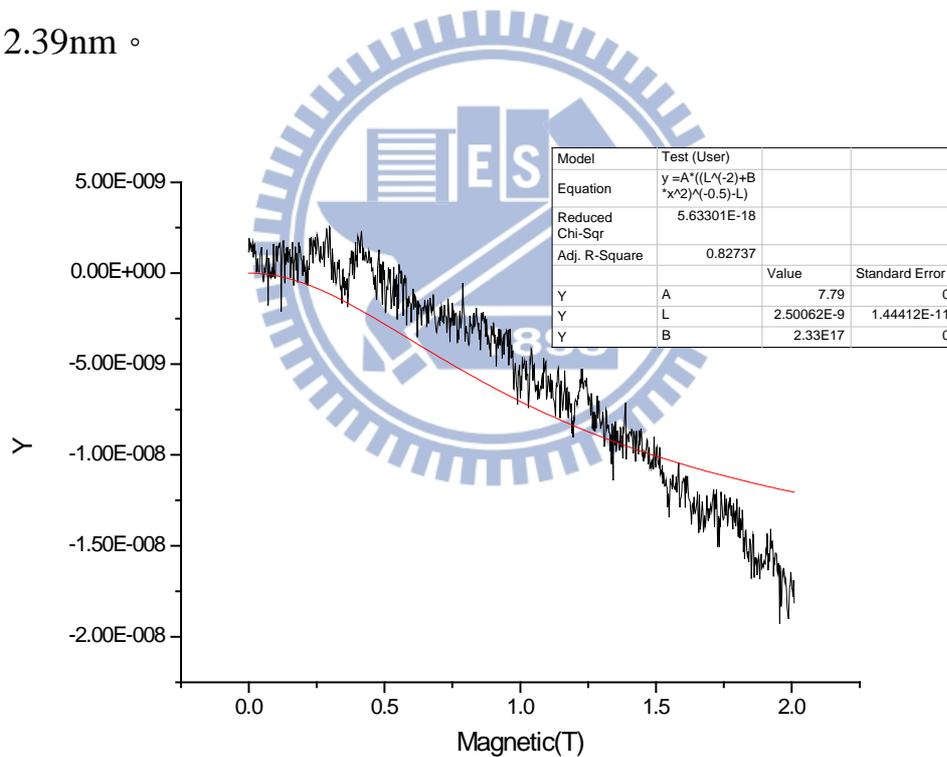
找到在低溫能存活的 Pure ZnO 樣品後，就可以開始磁阻率的量測，量測結果如圖 71，可以明顯地看出隨著磁場的加大，樣品的電阻隨之減小，這樣的對於磁場的反應稱為負的磁阻(negative magnetoresistance)，推測的原因和弱局域效應(weak localization)有關【4.1】，弱局域效應為量子干涉現象，要研究量子干涉現象，最重要的一個指標在為元件必須處於彈道傳輸(ballistic transport)的範圍內，也就是在此範圍內可以忽略載子與雜質產生非彈性碰撞的情形，這個長度也被稱為相干長度(coherence length)，相干長度可以由磁場和電阻的關係來決定，假設一個二維系統，當傳輸載子遇到雜質而產生彈性碰撞後會改變原本的行徑路徑，碰撞絕對不只會一次，在接受一連串的碰撞後，載子可能會回到原來的起始點，雖然都回到原點，但有可能的方式有兩種，一種是順時針方式回到原點，另外一種則是相反方向以逆時針的方式回到原點，如果這兩種不同路徑的載子竟然在原點相遇了，因為彈性碰撞並不會改變相位，因此在原點所發生的碰撞為建設性干涉，建設性干涉的產生所造成的影響為造成背向散射電子(back scattering)機率增加，背向散射電子機率增加會發生什麼事呢？原本可以走出路徑的電子就被侷限在這個區域當中，但對於整個系統來說，留出的載子就少了一些，而電阻也因為這樣的侷限效應而上升，那這和我們所看到的結果有何關係呢，若是這樣的系統下，提供了一個垂直於路徑的磁場，磁場對於不同旋轉方向的路徑會額外給出相反的相位差，因此順時鐘路徑載子與逆時鐘路徑的載子相位就有了差異，這樣的差異會破壞原本會發生的建設性干涉，使得背向散射電子機率變小而不會被侷限在這樣的區域能夠被傳輸出去，被傳輸出去的電子機率增加代表能走出路徑的電子也變多，系統的導電度會上升，等效電阻會下降，而在實驗

中所提供的磁場選擇垂直於奈米線，也和破壞弱局域效應的情況一致，另外在掃磁阻率的實驗中，會先從 0 Tesla 開始，以每秒 0.138 Tesla 速度掃到 5 Tesla，再從 5 Tesla 掃到 -5 Tesla，接下來從 -5 Tesla 掃到 5 Tesla 最後掃到 0 Tesla 回到原點，而其中四組數據會拿來分析的只有其中兩組，分別是 -5 Tesla 到 5 Tesla 及 5 Tesla 到 -5 Tesla 這兩組，這樣的目的可以比較出從正的磁場掃到負的磁場和從負的磁場掃到正的磁場是否會造成差異，圖 71 及圖 72 則為不同方向的磁場方向所得到的結果，不論是從正的磁場掃到負的磁場或是另外一個方向都可以看到弱局域效應被破壞所造成的結果。

接下來的量測仍針對 Pure ZnO 來進行量測，但相異處為掃到較高磁場(7 Tesla)及變溫的磁阻率量測，作了三個溫度，分別為 1.4K、2.6K、4K 三個溫度，比較不同溫度下磁阻率的變化，在開始磁阻率量測前，仍需先量測其 I-V 圖找出能存活的樣品，從圖 73 可以看出，樣品為歐姆接觸可以進行接下來的量測，圖 74 為其 Pure ZnO 磁阻率在 1.4K 的溫度下所做的量測，和上個 Pure ZnO 量測的趨勢相同，都為負磁阻，但其斜率不同，推測原因可能為不同根奈米柱所含的雜質不同，造成其相干長度也有差異，所以對磁場的反應也有不同，但是其趨勢還是相同。圖 75 則是掃到較高的磁場(7 Tesla)，可看出在較高磁場的情況下磁阻率的變化沒有不斷下降反而有些許的上升，且不論是由正的方向往負的方向掃或是負的往正的方向掃都有這樣的現象，這也和文獻中在 pure ZnO 所觀察到的現象非常接近【4.7】。

在 pure ZnO 的最後一個部分所做的就是變溫的實驗，針對磁阻率的量測選擇三個不同的溫度來比較其變化，因為本實驗器材的設置中，超導磁鐵和樣品的距離接近，無法使溫度高於 4K 以免超導磁鐵 quench，選擇了三個溫度

分別為 1.4K、2.6K 和 4K 作為比較，由圖 76 可以看到當溫度升到 4K 的時候，磁阻率結果變的有許多雜訊，且也可明顯看出其隨著磁場下降的程度也沒有這麼明顯，造成這樣差異的原因推測為溫度對於相干長度有非常巨大的影響，相干長度會隨著溫度升高而下降，造成弱局域被破壞效應被破壞的效應變得較不明顯，使得在溫度 4K 的磁阻率變化不如 1.4K 及 2.6K 明顯【4.7】。另外在溫度較高時也容易有其它量子干涉效應的干擾，如電子-聲子散射，所以如要排除其他干擾因素的影響只研究弱局域效應，就必須在極低溫的環境下來探討。而下圖即為利用弱局域效應來估算相干長度的結果，估算結果相干長度為 2.39nm。



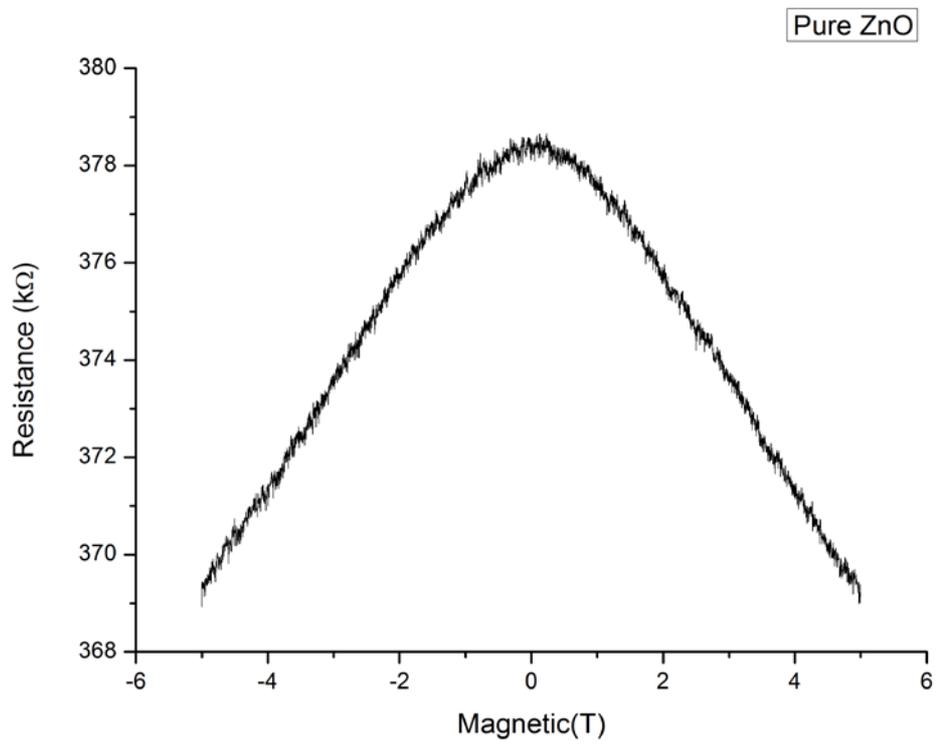


圖 71 Pure ZnO 磁阻率量測

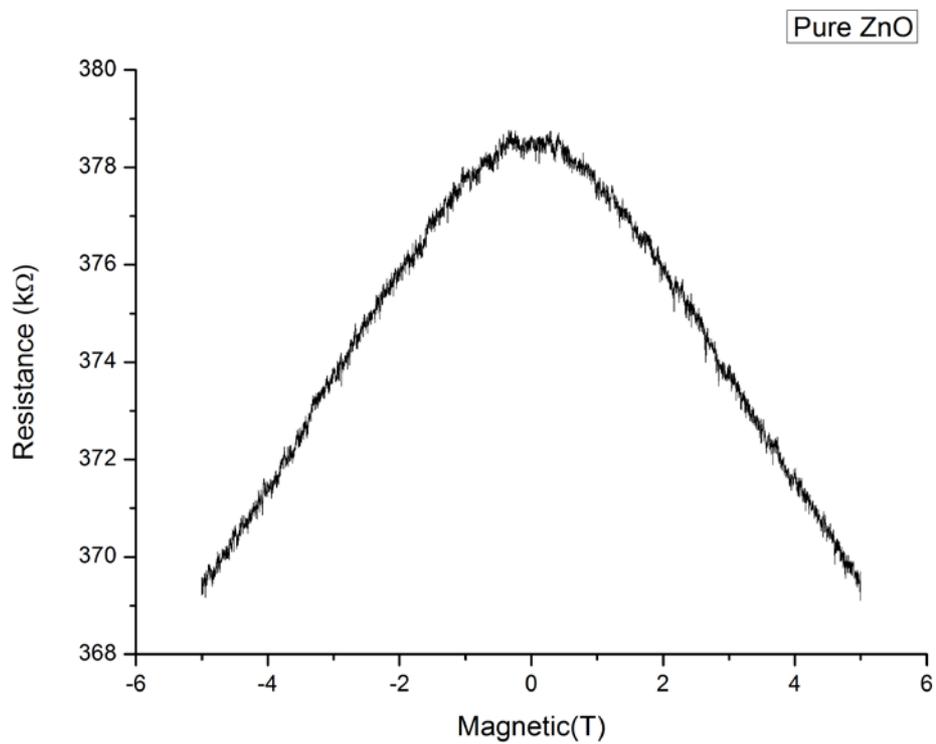


圖 72 Pure ZnO 磁阻率量測

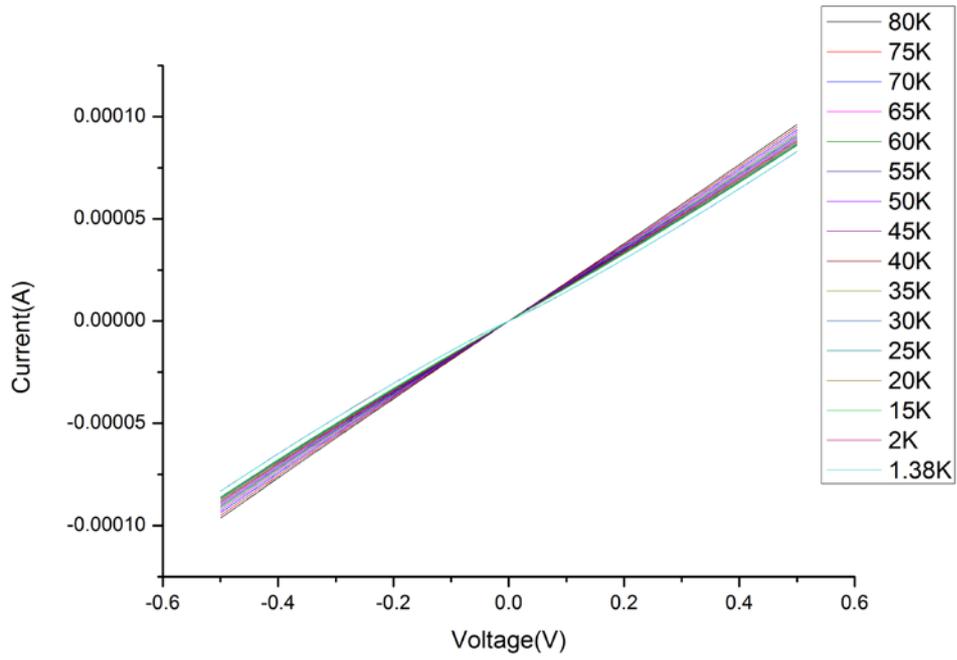


圖 73 Pure ZnO I-V 圖

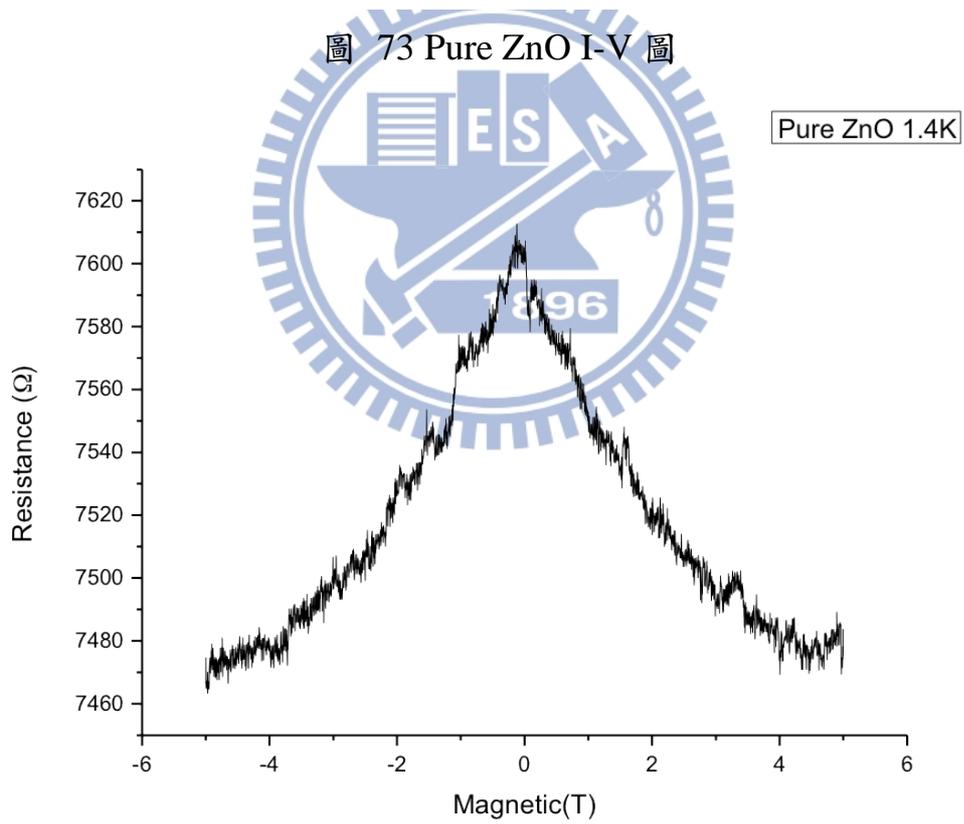


圖 74 Pure ZnO 磁阻率量測

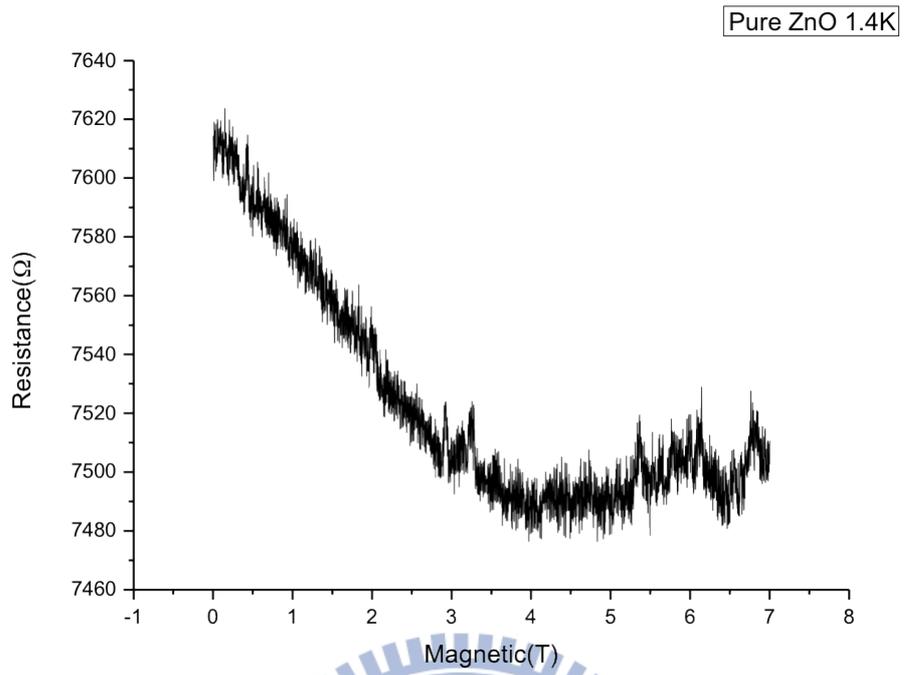


圖 75 Pure ZnO 高磁場磁阻率圖

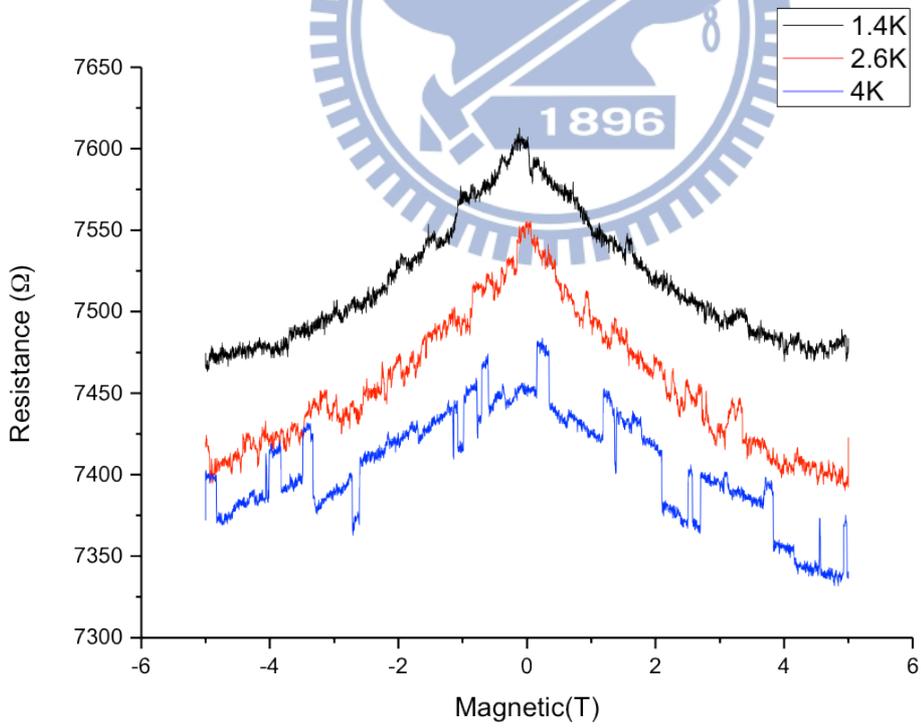


圖 76 Pure ZnO 變溫磁阻率圖

在研究完 pure ZnO 的磁場對電阻圖後，接著要比較 Co:ZnO 的電阻在磁場中的反應，在開始量測磁阻率前也必須要先量測低溫的 I-V 圖，確定樣品在低溫仍存活，在製作量測 Co:ZnO 元件的困難度相比於 pure ZnO 是高出許多，因其長度太短，約為 500nm-600nm，在經過聚焦離子顯微鏡連接電極時無法鍍太多時間以免金屬汙染造成 Pt 擴散汙染，但是如果鍍金屬的時間不夠長又會造成接觸(contact)不好，影響其電性表現，所以失敗率是相當高的，使得 Co:ZnO 的數據無法像 Pure ZnO 做的那樣完備，圖 77 是量測元件完成圖，可以看出聚焦離子顯微鏡鍍的電極相當接近且量相當少，需要特別小心，圖 78 為成功樣品的 I-V 圖，接近歐姆接觸且也無受到金屬擴散汙染，可以接續磁阻率的量測，但這樣的樣品真的少之又少，大部分都無法在 1.4K 的溫度下存活。找到存活的樣品就可開始量測磁阻率，也是從 0 Tesla 先掃到 5 Tesla，再從 5 Tesla 掃到 -5 Tesla，-5 Tesla 到 5 Tesla 最後回到 0 Tesla，圖 79 和 80 分別是不同磁場方向的磁阻率圖，可以明顯看出樣品電阻隨著磁場加大而上升，雖然電阻變化量並不大，但若和 pure ZnO 來比較（圖 73、圖 74），可以發現有相當大的變化，在 pure ZnO 電阻隨著磁場上升而有顯著的減小，但 0.2% 的 Co:ZnO 電阻對磁場的反應卻是隨著磁場的上升而上升，這樣的結果和文獻中高濃度 Co:ZnO 的奈米柱結果是一致的【4.1】，而這樣得結果被認為在 n-type 的氧化鋅中，傳導帶的組成主要為 s electrons，當鈷被摻雜進入氧化鋅時，因為 s-d exchange interaction 會造成傳導帶 spin-split，而在施加磁場的情況會讓兩個 subbands 的電子重新分佈，改變其在費米面(Fermi surface)的電子鬆弛時間(relaxation time)，進而造成正的磁阻率【4.8】

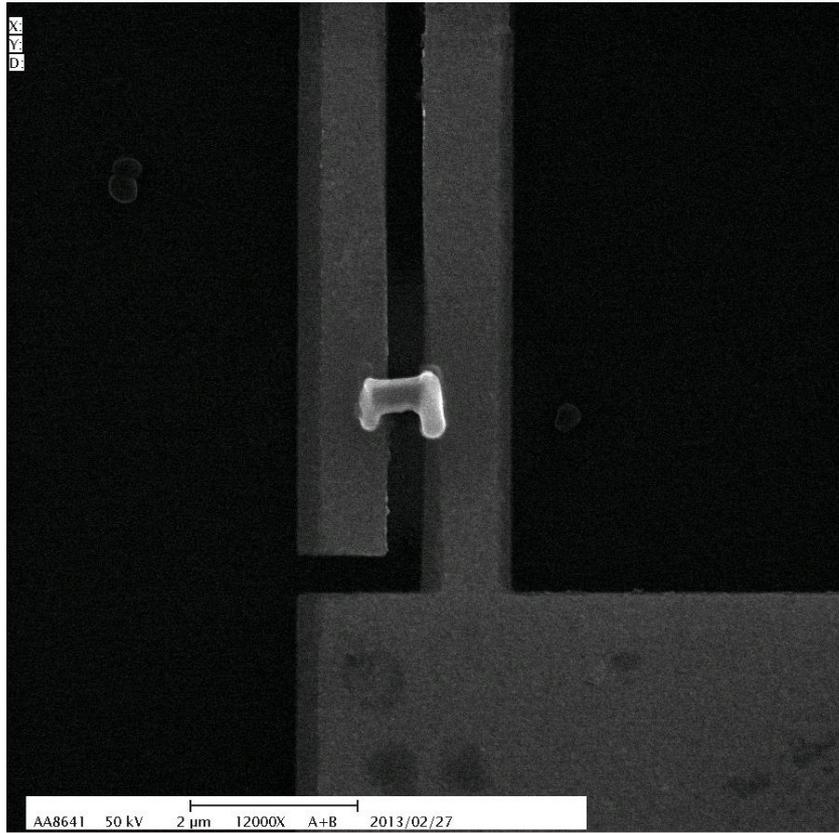


圖 77 Co:ZnO 量測元件完成圖

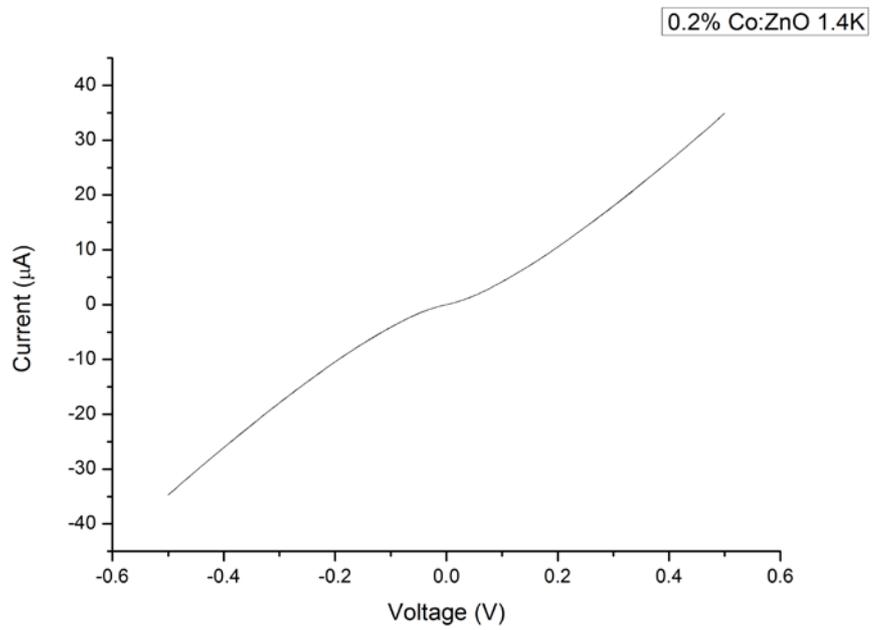


圖 78 Co:ZnO 1.4K I-V 圖

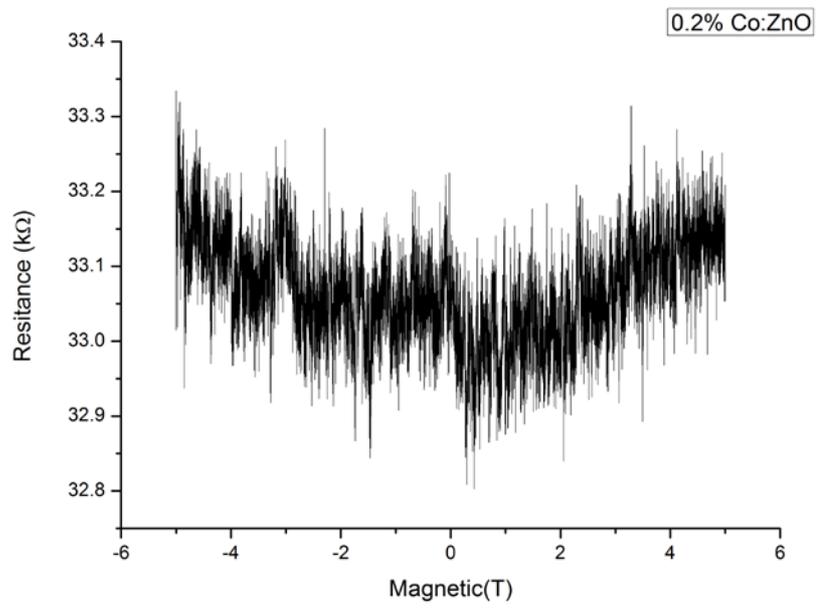


圖 79 Co:ZnO 磁阻率量測圖

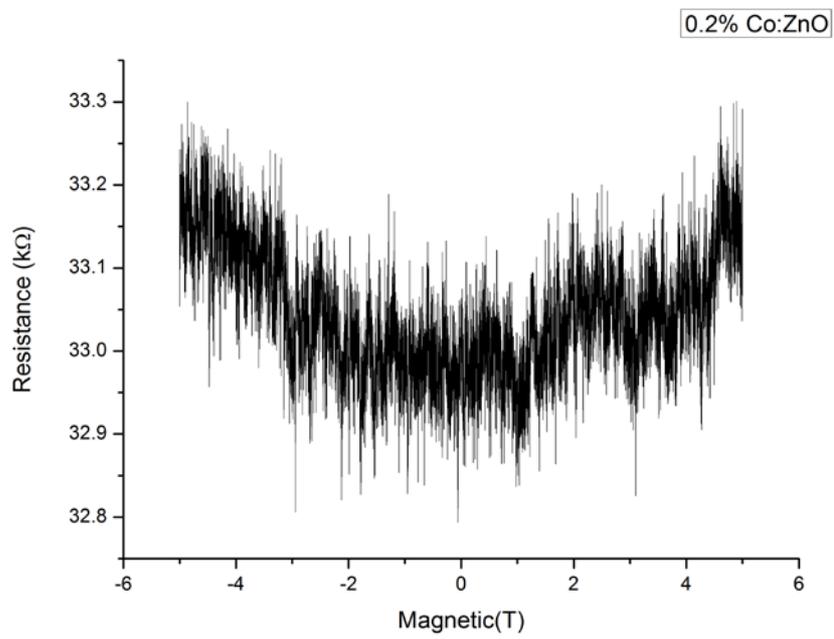
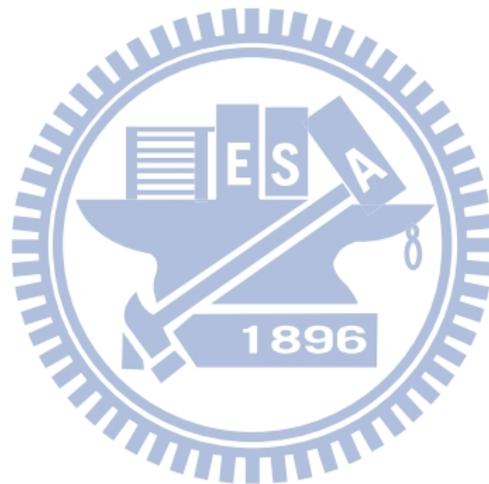


圖 80 Co:ZnO 磁阻率量測圖

參考文獻

- 【4.1】 W. Liang, B. D. Yuhas, and P. Yang, “Magnetotransport in Co-Doped ZnO Nanowires,” *Nano Lett.* **9**, 892(2009)
- 【4.2】 Ralph Krupke, Frank Hennrich, Hilbert v. Lohneysen, and Manfred M. Kappes “Separation of Metallic from Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes,” *Science* **301**, 344-347(2003)
- 【4.3】 Pai-Chun Chang, Zhiyong Fan, and Chung-Jen Chien “High-performance ZnO nanowire field effect transistors,” *Appl. Phys. Lett.* **89** 133113 (2006)
- 【4.4】 Y. J. Zeng, L. M. C. Pereira, M. Menghini, K. Temst, A. Vantomme, J. – P. Locquet, and C. Van Haesendonck “Tuning Quantum Corrections and Magnetoresistance in ZnO Nanowires by Ion Implantation,” *Nano Lett* **12** (2) 666-672 (2012)
- 【4.5】 T. Y. Ko, M. H. Tsai, C.S Lee, K. W Sun, “Electron Transport Mechanisms in individual cobalt-doped ZnO nanorods,” *J Nanopart Res* **14**, 1253(2012)
- 【4.6】 J. B. Cui, and U. J. Gibson, “Electrodeposition and room temperature ferromagnetic anisotropy of Co and Ni-doped ZnO nanowire arrays,” *Appl. Phys. Lett.* **87**,133108(2005)
- 【4.7】 Ghoshal, S, Kumar, “Magneto-Transport Study of Pure and Co Doped ZnO Thin Film,” *IEEE Trans. Magn.* **48**, 11

【4.8】 J. M. D. Coey, M. Venkatesan, and C. B. Fitzgerald, “Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides,” *Nat. Mater.* **4**, 173-179 (2005)



第五章 結論

本論文成功以水熱法合成出摻雜鈷氧化鋅奈米柱及氧化鋅奈米柱，並在國家奈米元件實驗室量測其在磁場中的反應。

1. 找出適合進行低溫量測元件制作方式，以介電泳動的方式並配合聚焦離子顯微鏡作出歐姆接觸且接觸電阻小的量測元件。並針對無摻雜鈷氧化鋅奈米柱製作場效電晶體，發現其符合文獻中所認為氧化鋅為 n-type 半導體的性質，其電阻會隨著正向閘極電壓的增加而變小。
2. 於低溫強磁環境量測氧化鋅奈米柱及摻雜鈷氧化鋅奈米柱，證明其在 1.4K 下仍為良好的元件，氧化鋅奈米柱磁阻率量測為負磁阻變化，隨著磁場加大其電阻下降，此現象為弱局域效應因為磁場的加入而被破壞所產生的結果，而隨著量測溫度上升到 4K 可以看到其 Curve 明顯變的較平坦且雜訊較大。而摻雜鈷氧化鋅奈米柱對於磁場的反應則為正磁阻的反應，推測為 s-d exchange interaction 所造成，氧化鋅傳導帶的組成主要為 s electrons，當鈷被摻雜進入氧化鋅時，因為 s-d exchange interaction 會造成傳導帶 spin-split，而在施加磁場的情況會讓兩個 subbands 的電子重新分佈，改變其在費米面(Fermi surface)的電子鬆弛時間(relaxation time)，進而造成正的磁阻率，可以看出和 Pure ZnO 有非常明顯的差異。