

國立交通大學

電子物理系

博士論文

碲化鉛奈米顆粒之電性傳輸機制研究

Electronic Transport Mechanisms of PbSe Nanoparticles

研究生：邱紹謙

指導教授：簡紋濱 教授

中華民國 一 百 零 二 年 十 二 月

碲化鉛奈米顆粒之電性傳輸機制研究

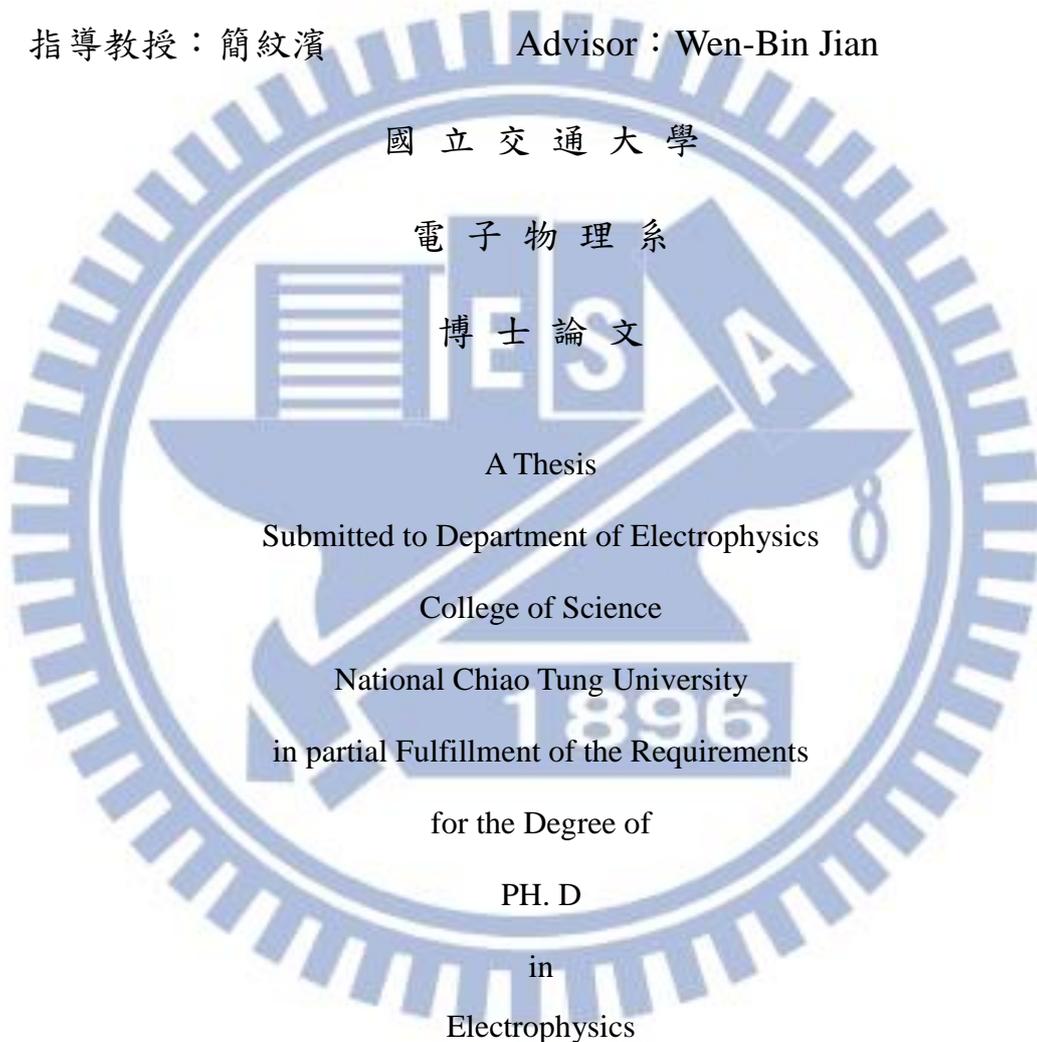
Electronic Transport Mechanisms of PbSe Nanoparticles

研究生：邱紹謙

Student：Shao-Chien Chiu

指導教授：簡紋濱

Advisor：Wen-Bin Jian



May 2013

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零二年五月

硒化鉛奈米顆粒之電性傳輸機制研究

學生：邱紹謙

指導教授：簡紋濱

國立交通大學電子物理學系博士班

摘要

本實驗的目的為深入的了解顆粒間波函數疊合程度、表面形貌、及量子侷限效應對於奈米顆粒電性傳輸的影響。藉由改變奈米顆粒間距、顆粒形狀、顆粒尺寸，逐項分析出各項變因在電性傳輸中所扮演的角色。實驗方式為觀察奈米顆粒元件的電流對電壓關係、電阻對溫度關係、背閘極電壓影響、及光激發行為，搭配以電子顯微鏡量測顆粒的形貌及排列，分析其電性傳輸機制。結果中發現調整奈米顆粒間距前後，可觀察到劇烈的電阻變化，甚至於球體奈米顆粒的實驗中會改變電性傳輸機制，例如因顆粒間距變化發生安德森轉換。經分析後八面體與球體奈米顆粒的傳輸行為分別為熱擾致穿隧傳導及跳躍傳輸，造成此差異的原因在於八面體奈米顆粒表面上存在尖端或銳邊，使顆粒間的等效電容極小，使熱擾電壓上升進而降低了顆粒間的位能障。然而球體奈米顆粒間的有效接觸面積較大，顆粒間的電容較大，熱擾電壓較小，因此可排除表面結構對電性的影響，觀察電子於顆粒與顆粒間以跳躍傳輸方式移動。顆粒尺寸方面，發現顆粒大小造成的量子侷限效應在尺寸較小的球體顆粒中扮演重要角色，尺寸的分布使得奈米顆粒的基態能量產生差異，此基態能量的亂度是造成安德森侷域化的重要原因。藉由量測閘極效應，分析出了不同顆粒間距下的遷移率及載子濃度。透過照光實驗，觀察到光反應強度與溫度、顆粒間距、電壓間的關係。

Electronic Transport Mechanisms of PbSe Nanoparticles

Student: Shao-Chien Chiu

Advisor: Wen-Bin Jian

Institute of Electrophysics

National Chiao Tung University

Abstract

To understand the electrical properties of PbSe nanoparticle (NP), especially the impacts from wave function overlap, surface topography, and quantum confinement, we modulate the interparticle distance, topography and size of nanoparticle and measure the electrical properties. By observing the current to voltage, resistance to temperature relations, gate effect, photoresponse, and surface topography of nanoparticle device, systematic analysis of electronic transport and optoelectronics property can be carried out. The resistance of NP device varies over orders when the interparticle distances change. Moreover, even the electronic transport mechanism changes during the modulation of interparticle distance. For the dependence of NP topography, it was found that, the transport mechanisms are fluctuation induced tunneling conduction and hopping in the octahedral and spherical NP devices, respectively. This difference can be contributed to the difference of interparticle capacitance. The size of NP is also important, especially for the smaller NP, the quantum confinement original from the small size of NP is the main reason of Anderson localization present. From gate dependence, the mobility and carrier concentration of NP device with various interparticle distances is extracted. The photoresponse of NP is also carried out.

致謝



感謝簡老師的指導與訓練、同儕們的協助與討論、及家人們的關懷與愛

目錄

摘要	III
英文摘要	IV
致謝	IV
目錄	V
圖目錄	VII
第一章 緒論	- 1 -
1.1 為何要研究奈米顆粒?	- 1 -
1.2 奈米顆粒電性傳輸機制回顧	- 1 -
1.3 問題	- 7 -
1.4 論文目的	- 7 -
1.5 論文大綱	- 8 -
參考文獻	- 9 -
第二章 原理	- 11 -
2.1 熱擾致穿隧傳輸	- 11 -
2.2 安德森侷域化	- 13 -
2.3 跳躍傳輸	- 14 -
參考文獻	- 17 -
第三章 實驗方法	- 18 -
3.1 實驗方法	- 18 -
3.2 重要儀器	- 23 -
3.3 材料介紹	- 23 -
參考文獻	- 27 -
第四章 八面體硒化鉛奈米顆粒之電性	- 28 -
4.1 材料外觀、樣品結構圖及顆粒組裝方式介紹	- 28 -
4.2 退火條件對室溫電阻及電阻—溫度關係($R-T$)的影響	- 31 -
4.3 電荷傳輸機制分析	- 33 -
參考文獻	- 38 -
第五章 球體硒化鉛奈米顆粒之電性	- 39 -
5.1 材料外觀、樣品結構圖、及退火溫度對顆粒間及電阻率的影響	- 39 -
5.2 不同顆粒間距下的電性傳輸機制	- 41 -
5.3 背閘極效應	- 45 -

5.4 光激發效應	- 48 -
參考文獻	- 51 -
第六章 八面體及球體硒化鉛奈米顆粒之比較	- 52 -
第七章 結論	- 55 -



圖目錄

圖 1.1 顆粒間距較遠時常見的電流對電壓關係。.....	3
圖 1.2 顆粒間距較遠時溫度對電性的影響。.....	3
圖 1.3 顆粒間分子長度對電導率的影響。.....	4
圖 1.4 顆粒間距變化時電阻對溫度關係的變化。.....	4
圖 1.5 金奈米顆粒退火 100 及 150 °C 後的電阻對溫度關係。.....	4
圖 1.6 金奈米顆粒電導對溫度做圖，觀察到系統維度的轉換。.....	5
圖 1.7 改變硒化鎘奈米顆粒中電子的數量，可觀察到傳輸機制的改變。.....	5
圖 1.8 硒化鉛奈米顆粒元件的電導對溫度做圖，低溫時觀察到 Mott 變程跳躍傳輸。...6	6
圖 1.9 硒化鉛奈米顆粒元件的電性，在 100 至 200 K 間觀察到 Efros-Shklovskii 變程跳躍 傳輸。.....	6
圖 1.10 硒化鉛奈米顆粒元件的電導對溫度做圖，其中觀察到熱活化現象。.....	6
圖 1.11 隨機材料的電阻對溫度關係。.....	7
圖 1.12 實驗目的及方法。.....	8
圖 3.1 實驗流程。.....	19
圖 3.2 第二次電子束微影製程控制沉積區域示意圖。.....	20
圖 3.3 介電泳電路架構圖。.....	20
圖 3.4 電極間距對電壓振幅(V_{rms})的關係。.....	20
圖 3.5 硒化鉛塊材之能帶圖。.....	25
圖 3.6 硒化鉛塊材電阻率對溫度關係。.....	25
圖 4.1 (a)八面體奈米顆粒的 SEM 影像。(b)奈米顆粒尺寸的分布。(c)-(f)四顆不同顆粒的 高倍率 SEM 影像。.....	25
圖 4.2 元件的 SEM 影像及結構示意圖。.....	25
圖 4.3 (a)顆粒組裝方式的示意圖。(b)SEM 影像。.....	26
圖 4.4 (a)未退火的奈米顆粒 SEM 影像。(b)退火 250 °C 的奈米顆粒 SEM 影像。(c)退火 275 °C 的奈米顆粒 SEM 影像。(d)退火條件對室溫電阻率的影響。(e)不同退火條件下電 阻率對溫度的關係。.....	28
圖 4.5(a) 電阻對溫度關係以阿瑞尼士作圖。(b) 電阻對溫度關係以 $\ln R-T^{-1/2}$ 作圖。....	31
圖 4-6 (a) 電阻對溫度關係以阿瑞尼士作圖表示。(b)-(d)擬合參數對室溫電阻率作圖。	32
圖 4-7 (a)電壓電流關係。(b)VRH 的電壓電流關係作圖。.....	32
圖 4-8 (a)費米分布。(b)小面積介面因熱擾電壓變化的示意圖。(c)大面積介面因熱擾電壓 變化的示意圖。.....	33

圖 5.12 不同顆粒間距下光反應對溫度的關係，以電流變化除以電壓表示。.....	36
圖 5.2 (a)以顆粒的 SEM 影像分析顆粒間距的過程。(b)退火前後顆粒中心對中心距離的分布。(c)顆粒中心對中心距離對退火溫度的關係圖。.....	37
圖 5.3 (a)不同退火條件下的 I-V 關係圖。(b)不同顆粒間距下的電阻。.....	37
圖 5.4 (a)不同顆粒間距下的電阻率對溫度關係。(b) 不同溫度下電荷傳輸機制改變之示意圖。.....	40
圖 5.5 (a) T_a , (b) T_0 , (c) a 對顆粒間距的關係。(d) R_{hop} , (e) E_{hop} 在不同顆粒間距下對溫度的變化。.....	40
圖 5.6 不同顆粒間距下的造成侷域態及擴張態之示意圖。.....	41
圖 5.7 不同溫度及不同顆粒間距下電荷傳輸機制整理。.....	41
圖 5.8 (a)閘極反應的示意圖。(b)225 °C 退火樣品的通道電流對背閘極電壓關係圖。(c-e) 顆粒間距分別為 1.5、0.7 nm 及部分融化時的溫度對閘極反應關係圖。.....	43
圖 5.9 (a) 80 K 時樣品載子濃度對顆粒間距的關係圖。(b) 不同顆粒間距下遷移率對溫度關係圖。(c) 遷移率與顆粒間距關係圖。.....	43
圖 5.10 (a)照光及無照光下之電阻對溫度關係圖，此樣品的顆粒間距為 0.7 nm。(b)將圖 (a)中的數據以 $\ln R$ 表示。.....	45
圖 5.11 (a)照光及無照光下之電流對溫度關係圖，此樣品與圖 5.10 中的樣品相同。(b) 照光及無照光下的電流差異對溫度關係圖，右圖為左圖的半對數作圖。圖(a)、(b)中的電壓為 0.1 V。(c)照光及無照光下的電流差異對通道兩端電壓關係圖。.....	45
圖 5.12 不同顆粒間距下光反應對溫度的關係，(a) 以電流變化除以電壓表示，(b) 以電阻變化率表示。.....	46
圖 5.13 (a)照光及無照光下的閘極效應比較。(b)將圖(a)中兩項電流相減作圖。樣品溫度為 80 K。.....	46
圖 6.1(a)八面體奈米顆粒 SEM 影像。(b)球體奈米顆粒 TEM 影像。.....	49
圖 6.2(a)八面體顆粒組裝方式示意圖。(b)綠色區塊為圖(a)中紅點位置的局部放大，藍色區塊則為球體組裝方式之示意圖。(c)熱擾電壓對位能障的影響。.....	49
圖 6.3(a)電阻對顆粒間距關係。(b)電阻對溫度關係。.....	50

第一章 緒論

1.1 為何要研究奈米顆粒？

奈米結構塊材(Bulk nanostructure material)[1]、膠態奈米晶體固體(colloidal nanocrystal solid)[2]皆是指由大小為奈米尺度的微小奈米顆粒所組成的巨觀材料，其物理特性，如電性、光性，可由調整奈米顆粒的材料、尺寸、形狀、排列方式、奈米顆粒間距來改變。此特性使得這些由奈米顆粒所組成的材料吸引了所多研究者的投入，試圖創造出豐富的應用。例如載子倍增元件(carrier multiplication device)[3]、記憶體元件[4]、場效電晶體[5]、熱電元件[6]、高敏感的光感測元件[7]、發光二極體[8]等。其中大部分的應用都與電性特徵相關，因此奈米顆粒的電性研究一直是十分熱門的研究議題。

1.2 奈米顆粒電性傳輸機制回顧

以下將依照顆粒間距的變化，回顧重要論文。當顆粒間距較遠時，集體庫倫阻滯效應(collective coulomb blockade)經常被觀察到，其特徵為電流對電壓關係存在著臨界電壓，當電壓小於臨界電壓時，通過由奈米顆粒組所成的導電通道的電流非常微小，當電壓大於臨界電壓時，電流對電壓呈現冪次關係(power law)，代表性的電流電壓關係如圖 1.1[9]。此臨界電壓與電子因庫倫作用力而發生的阻滯有關，即與充電能(charging energy)有關，當熱能小於充電能時，此現象才能被觀察到，此理論最早於 1993 年由 Middleton 與 Wingreen 提出[10]，因此，描述此種冪次關係的理論模型又被稱為 MW 模型。當熱能大於充電能時，帶有足夠能量的電子將克服庫倫排斥力的阻滯，得以在顆粒之間有效傳導，此時將會觀察到熱活化傳輸的現象。例如三維有序的金奈米顆粒陣列堆疊於二氧化矽上時，當低溫時，集體庫倫阻滯效應被觀察到，當溫度漸高，電性上轉而表現出熱活化傳

輸的行為，如圖 1.2[11]。另外藉由置換顆粒外包覆層分子的長度，可控制顆粒與顆粒之間的距離，若仔細調控顆粒間距的變化並量測其電阻率，可發現當顆粒間距改變時，電阻的變化可高達六個數量級的變化，如圖 1.3[12]。當顆粒間距非常近時，電性將顯示出金屬性的行為，即電阻率隨著溫度的上升而上升，如圖 1.4[13]及 1.5[14]。

當顆粒間距為中等距離時，可於高溫時觀察到熱活化傳輸。然而當溫度漸漸下降，電子能保持相位的距離逐漸變長，在費米能階附近的態密度為常數的假設下，電子在傳輸時的平均跳躍距離也逐漸變長，此現象稱為 Mott 變程跳躍傳輸[15]。此外，由於奈米顆粒的尺寸微小，奈米顆粒的電容相較於塊材也十分微小，此條件下將一電荷注入奈米顆粒所需的能量，即充電能，將相對於熱能大。因此，費米能階附近的狀態密度將與充電能有關，此現象可由 Efros 與 Shklovskii 於 1975 年提出的 Efros-Shklovskii 變程跳躍傳輸理論描述[16]。實驗上也有許多與理論相符合的現象被觀察到。例如 Heath 的團隊發現低溫時發生集體庫倫阻滯的系統，在溫度升高後轉變為 Efros-Shklovskii 變程跳躍傳輸，並且藉由調整奈米顆粒組成的通道寬度，可觀察到二維與一維系統的轉變，如圖 1.6[17]。Guyot-Sionnest 的團隊發現了當改變系統的溫度或態密度，皆能觀察到 Mott 與 Efros-Shklovskii 變程跳躍傳輸的轉換，如圖 1.7[18]，這代表了庫倫排斥力在某些條件下可被忽略，且庫倫作用力的存在與否，確確實實的影響了奈米顆粒元件的電性表現。然後在眾多研究結果中，存在著對於庫倫作用力重要與否的爭辯。Murray 的團隊於低溫時觀察到 Mott 變程跳躍傳輸的現象，如圖 1.8[5]。相反的，Drndic 的團隊改變了硒化鉛奈米顆粒的顆粒間距，在低溫時觀察到了 Efros-Shklovskii 變程跳躍傳輸，如圖 1.9[19]。隨後，Mentzel 的團隊提出在硒化鉛奈米顆粒陣列中並無觀察到變程跳躍傳輸的發生，如圖 1.10，且認為庫倫作用力不應該在介電常數高達 200 以上的硒化鉛中重要，只能在溫度小於 4 K 的系統下，才能看到庫倫作用力的影響[20]。當顆粒以無序排列時，例如隨機物質(random material)[21]及奈米孔洞(nanoporous)[22]薄膜，此時的電性傳輸機制則

由 Sheng 所提出的熱擾致穿隧傳導(fluctuation induced tunneling conduction)所描述[23]，如圖 1.11。由此可見，奈米顆粒陣列其多變的電性傳輸機制仍然需要更多的實驗來澄清真理，因此對於奈米顆粒陣列的電性研究是極為重要的。

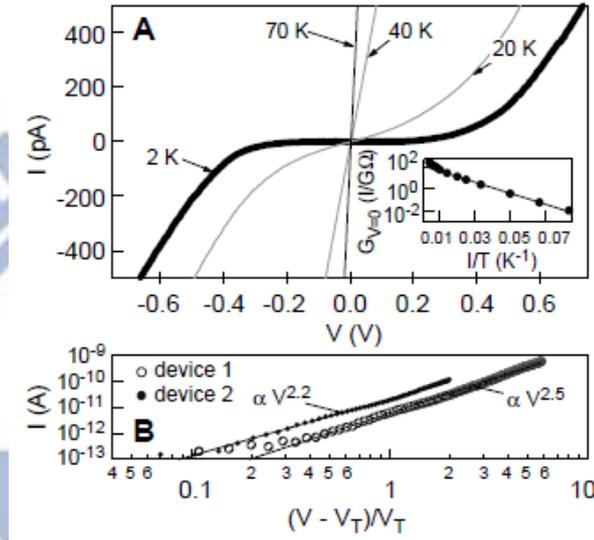


圖 1.1 顆粒間距較遠時常見的電流對電壓關係[9]。

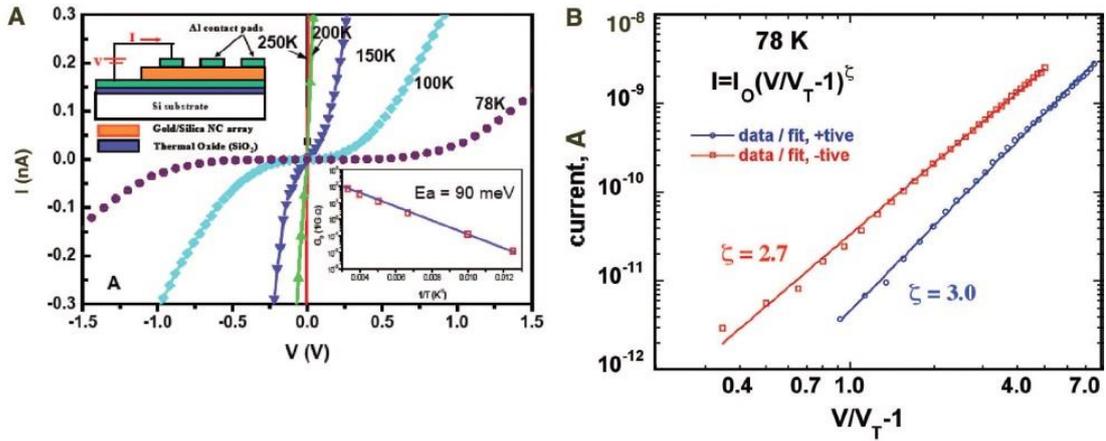


圖 1.2 顆粒間距較遠時溫度對電性的影響[11]。

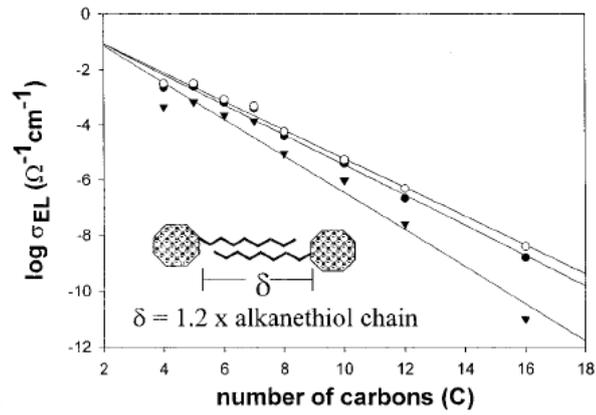


圖 1.3 顆粒間分子長度對電導率的影響[12]。

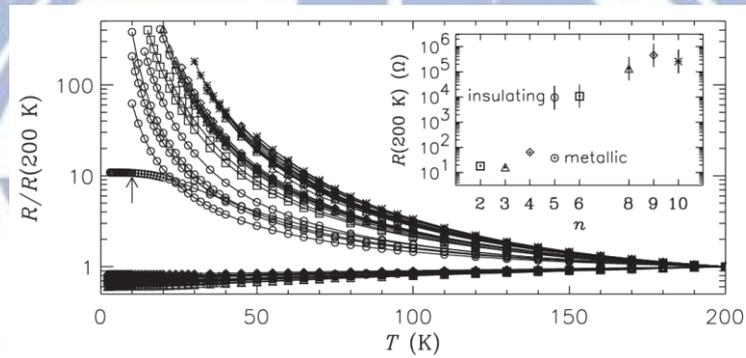


圖 1.4 顆粒間距變化時電阻對溫度關係的變化[13]。

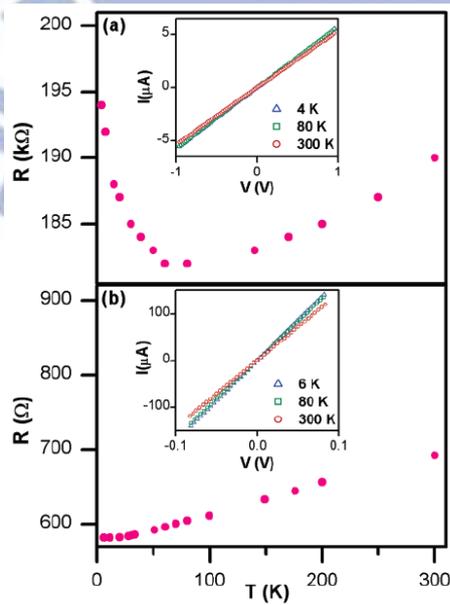


圖 1.5 金奈米顆粒退火 100 及 150°C 後的電阻對溫度關係[14]。

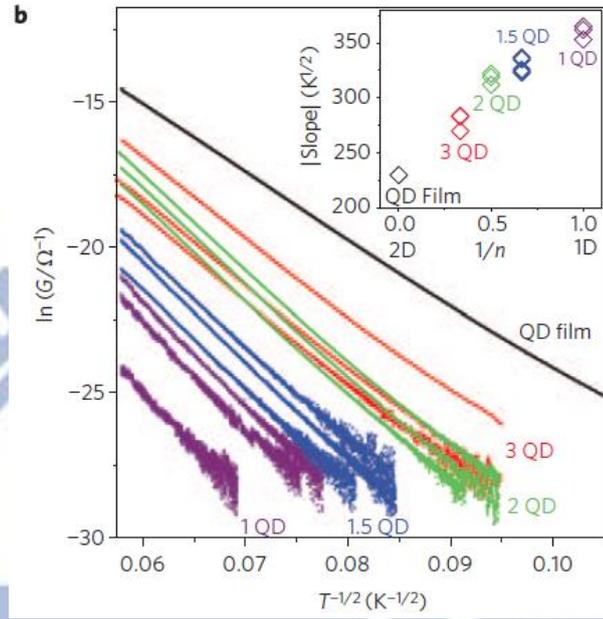


圖 1.6 金奈米顆粒電導對溫度做圖，觀察到系統維度的轉換[17]。

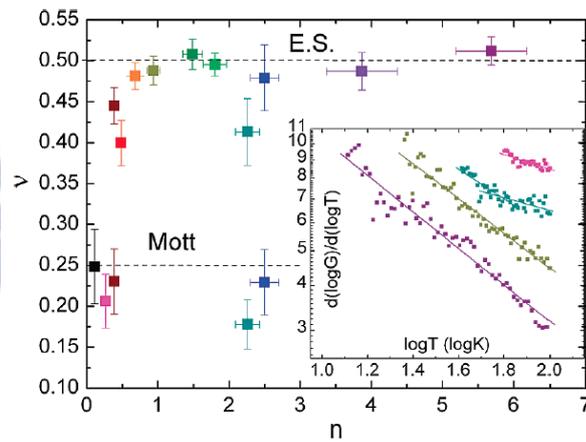


圖 1.7 改變硒化鎘奈米顆粒中電子的數量，可觀察到傳輸機制的改變[18]。

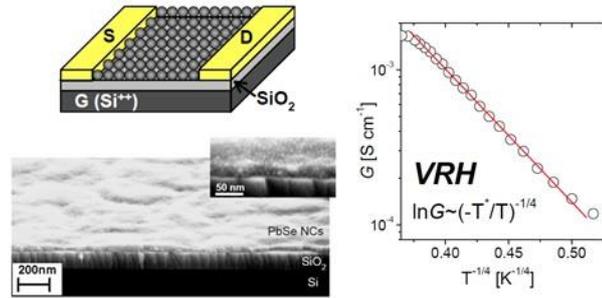


圖 1.8 硒化鉛奈米顆粒元件的電導對溫度做圖，低溫時觀察到 Mott 變程跳躍傳輸[5]。

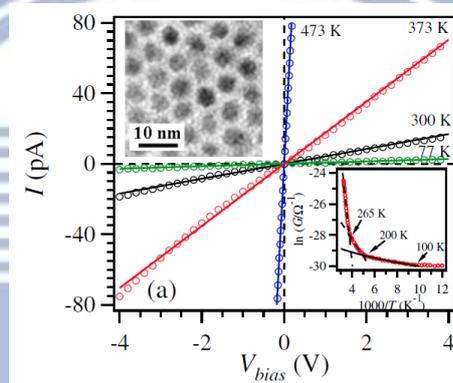


圖 1.9 硒化鉛奈米顆粒元件的電性，在 100 至 200 K 間觀察到 Efros-Shklovskii 變程跳躍傳輸[19]。

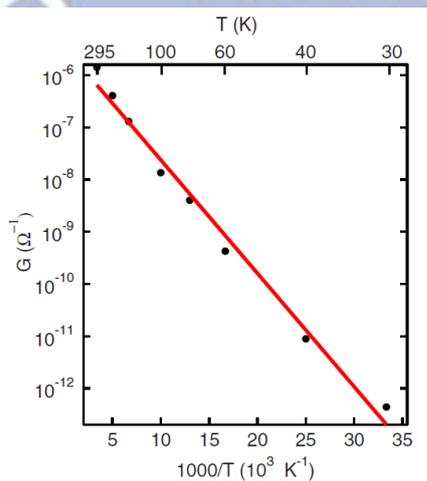


圖 1.10 硒化鉛奈米顆粒元件的電導對溫度做圖，其中觀察到熱活化現象[20]。

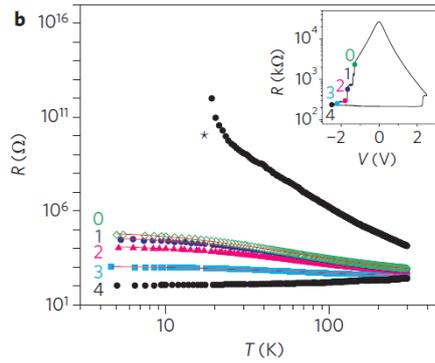


圖 1.11 隨機材料的電阻對溫度關係[21]。

1.3 問題

綜合以上論文回顧後，以下將本論文主要預計探討的問題條列：

1. 除了常見的奈米顆粒尺寸、材料、顆粒間距等控制變因，奈米顆粒的形狀如何影響電性？
2. 電阻會隨著顆粒間距的下降而上升，原因為何？
3. 硒化鉛奈米顆粒的傳輸究竟是否需要考慮電子與電子間的作用力？
4. 光反應與顆粒間距的關係為何？

1.4 論文目的

為了深入的了解量子侷限效應、顆粒間波函數疊合程度、表面形貌此三種效應分別對於奈米顆粒電性傳輸的影響為何，此論文將藉由改變奈米顆粒尺寸、顆粒間距、顆粒形狀三種控制變因，逐項分析出各種效應在電性傳輸中所扮演的角色。實驗方式為觀察奈米顆粒元件的電流對電壓關係、電阻對溫度關係、背閘極電壓影響、及光激發行為，搭配以電子顯微鏡量測顆粒的形貌及排列，分析其傳輸機制，以上內容整理於圖 1.12。

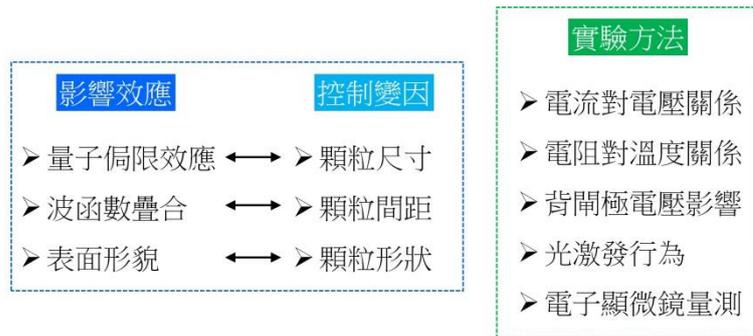


圖 1.12 實驗目的及方法。

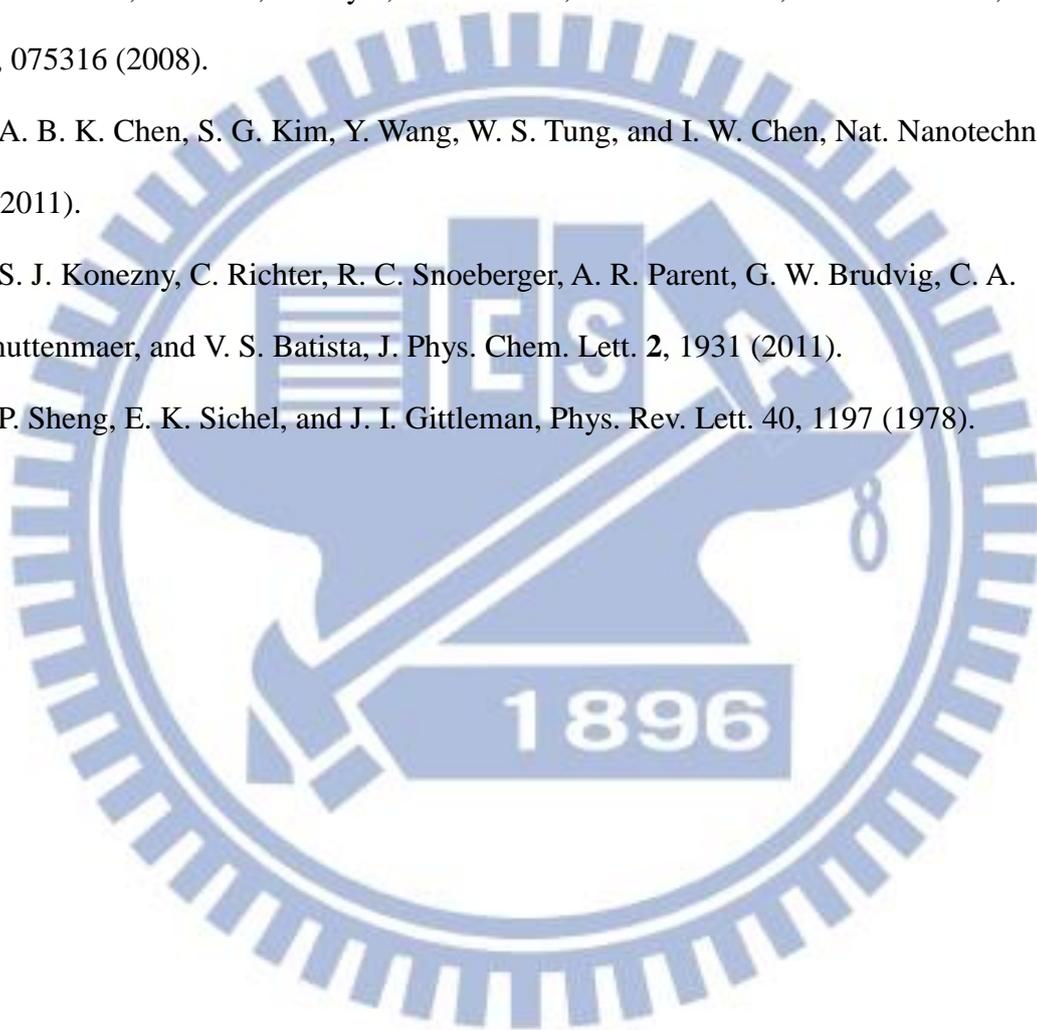
1.5 論文大綱

第二章將介紹奈米顆粒電性傳輸的原理。第三章將介紹實驗方法。第四章將介紹八面體奈米顆粒部分的實驗結果與討論。第五章將介紹圓形奈米顆粒部分的實驗結果與討論。第六章將綜合比較各種控制變因對電性傳輸機制的影響。第七章為結論。

參考文獻

- [1] H. Gleiter, *Acta Mater.* **48**, 1 (2000).
- [2] I. S. Beloborodov, A. V. Lopatin, V. M. Vinokur, and K. B. Efetov, *Rev. Mod. Phys.* **79**, 469 (2007).
- [3] R. D. Schaller, and V. I. Klimov, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 186601 (2004).
- [4] M. D. Fischbein, and M. Drndic, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 193106 (2005).
- [5] D. V. Talapin, and C. B. Murray, *Science* **310**, 86 (2005).
- [6] R. Y. Wang, J. P. Feser, J. S. Lee, D. V. Talapin, R. Segalman, and A. Majumdar, *Nano Lett.* **8**, 2283 (2008).
- [7] J. P. Clifford, G. Konstantatos, K. W. Johnston, S. Hoogland, L. Levina, and E. H. Sargent, *Nat. Nanotechnol.* **4**, 40 (2008).
- [8] L. Sun, J. J. Choi, D. Stachnik, A. C. Bartnik, B.-R. Hyun, G. G. Malliaras, T. Hanrath, and F. W. Wise, *Nat. Nanotechnol.* **7**, 369 (2012).
- [9] C. T. Black, C. B. Murray, R. L. Sandstrom, and S. Sun, *Science* **290**, 1131 (2000).
- [10] A. A. Middleton, and N. S. Wingreen, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3198 (1993).
- [11] H. Fan, K. Yang, D. M. Boye, T. Sigmon, K. J. Malloy, H. Xu, G. P. López, and C. J. Brinker, *Science* **304**, 567 (2004).
- [12] W. P. Wuelfing, S. J. Green, J. J. Pietron, D. E. Cliffler, and R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 11465 (2000).
- [13] A. Zabet-Khosousi, P. E. Trudeau, Y. Suganuma, A. A. Dhirani, and B. Statt, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 156403 (2006).
- [14] P. Beecher, A. J. Quinn, E. V. Shevchenko, H. Weller, and G. Redmond, *Nano Lett.* **4**, 1289 (2004).
- [15] N. Mott, *Conduction in Non-Crystalline Materials* (Clarendon Press, Oxford, 1993).

- [16] A. L. Efros, and B. I. Shklovskii, *J. Phys. C: Solid state phys.* **8**, L49 (1975).
- [17] K. Xu, L. Qin, and J. R. Heath, *Nat. Nanotechnol.* **4**, 368 (2009).
- [18] H. Liu, A. Pourret, and P. Guyot-Sionnest, *ACS Nano* **4**, 5211 (2010).
- [19] H. E. Romero, and M. Drndic, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 156801 (2005).
- [20] T. Mentzel, V. Porter, S. Geyer, K. MacLean, M. G. Bawendi, and M. Kastner, *Phys. Rev. B* **77**, 075316 (2008).
- [21] A. B. K. Chen, S. G. Kim, Y. Wang, W. S. Tung, and I. W. Chen, *Nat. Nanotechnol.* **6**, 237 (2011).
- [22] S. J. Konezny, C. Richter, R. C. Snoberger, A. R. Parent, G. W. Brudvig, C. A. Schmuttenmaer, and V. S. Batista, *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 1931 (2011).
- [23] P. Sheng, E. K. Sichel, and J. I. Gittleman, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 1197 (1978).



第二章 原理

此章中將依序說明本論文中使用的重要理論。第一部分為熱擾致穿隧傳輸 (Fluctuation induced tunneling conduction)，主要描述兩以絕緣層分隔之金屬間因熱擾動導致的熱擾電壓對絕緣層位能障及穿隧電流的影響。第二部分為安德森侷域化 (Anderson localization) 及安德森轉變 (Anderson transition)，此部分將描述侷域化的形成及消滅。第三部分為最近鄰居跳躍傳輸 (nearest neighbor hopping) 及變程跳躍傳輸 (variable range hopping)，此部分描述侷域化形成後電子於侷域態之間傳輸的行為。

2.1 熱擾致穿隧傳輸[1]

此模型考慮兩個相距 w 、面積為 A 的平行金屬板，若以兩金屬板間的中心點為原點，兩金屬板間的位能障可由式 2.1 描述。

$$V(x) = V_0 - (4V_0/w^2)x^2 \quad (\text{式 2.1})$$

當此介面上有一電場 E 時，此位能障將變矮且變薄，藉由 WKB 近似法可算出穿隧電流密度，如式 2.2。

$$j(E) = j_0 \exp\left[-\frac{\pi\chi w}{2}\left(\frac{E}{E_0} - 1\right)^2\right], \quad |E| < E_0 \quad (\text{式 2.2})$$

其中 $\chi = (2mV_0/\hbar^2)^{1/2}$ 為穿隧常數， j_0 為電場與溫度的弱相關函數。系統中可能存在的電場可分成外部施加的電場 E_A 及熱擾所致熱擾電壓 E_T 兩種。其中熱擾電壓與溫度除以電容的平方根成正比，如式 2.3。

$$V_T = (k_B T / C)^{1/2} \quad (\text{式 2.3})$$

其中通道電容 $C = A/4\pi w$ ，當電容微小時，通道間的熱擾電壓便會相當大。綜合以上電

壓，通道間的總電壓可由式 2.4 描述

$$E = E_A + E_T \quad (\text{式 2.4})$$

由於熱擾電壓並無特定方向，故當熱擾電壓大於外加電壓時，通道間的電流及部分電導 (partial conductivity) 分別可由式 2.5 及 2.6 描述

$$\Delta j = j(E_A + E_T) - j(E_A - E_T) \quad (\text{式 2.5})$$

$$\Sigma(E_T) = \lim_{E_A \rightarrow 0} \frac{\Delta j}{E_A} = 2 \frac{dj(E_T)}{dE_T} \quad (\text{式 2.6})$$

通道間的電導則為式 2.7

$$\sigma = \int_0^{\infty} P(E_T) \Sigma(E_T) dE_T \quad (\text{式 2.7})$$

其中機率 $P(E_T)$ 為波茲曼因子 $\exp(-uE_T^2 / k_B T)$ ， $u = wA / 8\pi$ 。將各式結合後可得

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-T_1 / (T + T_0)] \quad (\text{式 2.8})$$

$$T_1 = uE_0^2 / k \quad (\text{式 2.9})$$

$$T_0 = 2uE_0^2 / \pi\chi wk \quad (\text{式 2.10})$$

以上三式即為熱擾致穿隧傳輸中電導率對溫度的關係式。當 T 遠小於 T_0 時，其行為即為穿隧通過一拋物線位能障的行為，並且與溫度無關；另一端的極限， T 遠大於 T_0 時，則轉變為活化能為 uE_0^2 的熱活化傳輸。當外加電壓大於熱擾電壓時，電流密度可由式 2.11 及 2.12 描述

$$j = \int_{-E_A}^{\infty} j(E_A + E_T) P(E_T) dE_T = j_0 \exp\{-a(T)[(E_A / E_0) - 1]^2\} \quad (\text{式 2.11})$$

$$a(T) = T_1 / (T + T_0) \quad (\text{式 2.12})$$

以上為考慮系統為單一穿隧介面時的情況，但實際上系統通常為電阻大小隨機分布、且每個節點所連接到的穿隧介面數也回隨機分布的電阻網絡，此網絡的平均電阻可以

$\bar{\sigma}(\sigma_m, \mu)$ 表示，其中 σ_m 為母體的中位數、 μ 為分布的寬度。由於每個穿隧介面皆能以一組 T_1 及 T_0 描述，因此 $\bar{\sigma}$ 的分布可改由 T_1 及 T_0 的分布來描述，即網絡的平均電導可由 T_1 及 T_0 的平均值來描述，此結果代表整體網絡的行為可由單一的穿隧介面的數學關係描述，只是其中的 T_1 及 T_0 為整體網絡的平均結果，而非單一穿隧介面的結果。

2.2 安德森侷域化[2]

安德森侷域化是描述當電子位於隨機位能的無序系統中，當隨機位能的亂度大於電子可允許存在的能帶寬度時，電子將受到侷限無法自由的在材料中移動。此種侷域化的機制最早是於 1958 年由安德森於 "The absence of diffusion in certain random lattices" 一論文中提出，故稱做安德森侷域化。首先先考慮一維的週期位能井，在 tight binding approximation 的假設下，薛丁格方程式的解為式 2.13

$$\Psi = \sum_n \exp(ik \cdot a_n) \psi(|r - a_n|) \quad (\text{式 2.13})$$

其中 k 為波矢(wave vector)， a_n 為晶格常數(lattice constant)， $\psi(r)$ 為假設球對稱下電子於任意位能井中的波函數。此時電子能存在的狀態所對應的能帶寬為式 2.14

$$B = 2zI \quad (\text{式 2.14})$$

其中 z 為配對數(coordination number)， I 為轉換積分(transfer integral)，如式 2.15

$$I = \int \psi(|r - a_n|) H \psi(|r - a_{n+1}|) d^3x \quad (\text{式 2.15})$$

當以上週期位能井中的位能改為分布為 V_0 之隨機位能時，晶格常數與電子的平均自由徑 l 的比例可由式 2.16 描述

$$a/l = 0.7(V_0/B)^2 \quad (\text{式 2.16})$$

當 $V_0 \ll B$ 時，電子的平均自由徑相對於晶格常數大，因此可視為不受隨機位能的侷限，

此時為延展態(extended state)。當 $V_0 \approx B$ 時，電子的平均自由徑與晶格常數大小相仿，意味著當電子由原先處在的位能井移動到鄰近的位能井時便會失去同調性(phase coherence)，此時的波函數可改寫為式 2.17

$$\Psi = \sum_n C_n \exp(i\phi_n) \psi(|r - a_n|) \quad (\text{式 2.17})$$

其中 ϕ_n 為隨機相位。當 $V_0 > B$ 時，電子將被侷限在侷限態中，若假設侷限態的中心為 r_0 ，電子的波函數為式 2.18 的實部

$$\Psi = \exp\{-|r - r_0| / \xi\} \sum_n C_n \exp(i\phi_n) \psi(|r - r_0|) \quad (\text{式 2.18})$$

其中 ξ 與 V_0 / B 有關，當 V_0 / B 的大小剛好達成侷域化的條件時， ξ 為無窮大，當 V_0 漸漸上升， ξ 將逐漸變小。此時電子在晶格中傳遞將會以跳躍傳輸(hopping)的方式，並隨著溫度的改變將影響終態的選擇，此部分的細節將於下節中描述。另一方面，當位能井間的波函數耦合增強，將會使能帶寬上升，當 V_0 / B 下降至不能維持侷域化的大小，此時侷域化將被破壞，狀態將回到延展態，此現象稱為安德森轉換(Anderson transition)。

2.3 跳躍傳輸[2]

跳躍傳輸是指當電子處於位能井內時，由於波函數的疊加以及與聲子碰撞後獲得能量，使電子得以在位能井間做移動的行為，此行為屬量子跳躍(quantum jump)。在有限溫度時，能量在費米能量附近的電子將會產生跳躍行為，略低於費米能量的電子接受到聲子碰撞後給予的能量後有機會跳躍到略高於費米能量的狀態。另外若有較低能量的狀態存在，能量略高的電子將鬆弛到較低能量的狀態。若跳躍前的能階為 i 、位置為 r_i 、能量為 E_i ，跳躍後的能階為 j 、位置為 r_j 、能量為 E_j ，其跳躍機率可由式 2.19 及 2.20 描述

$$P_{hop} = P_0 \exp(-2\kappa r_{ij}) \exp\left(-\frac{\Delta E_{ij}}{k_B T}\right) \text{ if } \Delta E_{ij} > 0 \text{ (式 2.19)}$$

$$P_{hop} = P_0 \exp(-2\kappa r_{ij}) \text{ (式 2.20) if } \Delta E_{ij} < 0 \text{ (式 2.20)}$$

其中 κ 為衰減係數(decay constant)。當溫度較高時，電子能從聲子得到的能量較高，使電子跳躍至鄰近的狀態的機率相較跳躍到距離更遠的狀態高，因此跳躍的距離即為最近鄰居間的距離，假設為 d 。因此可將式 2.19 及 2.20 整理成式 2.21

$$P_{NNH} = P_0 \exp(-2\kappa d) \begin{cases} \exp\left(-\frac{\Delta E_{ij}}{k_B T}\right) & (\Delta E_{ij} > 0) \\ 1 & (\Delta E_{ij} < 0) \end{cases} \text{ (式 2.21)}$$

此行為便可稱為最近鄰居跳躍(nearest neighbor hopping)。由於跳躍傳輸的機率正比於電導率，最近鄰居跳躍的電阻率對溫度關係如式 2.22。

$$\rho = \rho_0 \exp\left[\frac{T_a}{T}\right] \text{ (式 2.22)}$$

當溫度降低時，電子能獲得的能量下降，只能跳躍到能量差較小的狀態。若假設費米能階附近的態密度為常數 $\rho(E) = \rho(E_F)$ ，代表狀態與位置及狀態與能量的分布皆為平均分布，若電子只具有足夠的能量在 ΔW 的能量範圍內跳躍，可計算出在此能帶寬中的狀態數量 N 為式 2.23

$$N = \rho(E_F) \Delta W \text{ (式 2.23)}$$

假設 D 為系統維度，系統中兩狀態的平均距離則為式 2.24

$$\bar{r}_{ij} = N^{-\frac{1}{D}} = \frac{1}{\rho(E_F) \Delta W} \text{ (式 2.24)}$$

在此假設下能量差越小的狀態存在的位置將距離越遠。而跳躍傳輸的機率為式 2.25

$$P_{hop} \propto \exp(-2\kappa r_{ij}) \exp\left(-\frac{\Delta W}{k_B T}\right) \text{ (式 2.25)}$$

其中 $\exp(-2\kappa r_{ij})$ 與波函數疊加的程度有關， $\exp\left(-\frac{\Delta W}{k_B T}\right)$ 則與能量差及溫度有關。

若以距離的微分找出最有可能的跳躍距離 r_{hop} 可得式 2.26

$$r_{hop} \approx \left(\frac{D}{2\kappa\rho(E_F)k_B T} \right)^{\frac{1}{D+1}} \quad (\text{式 2.26})$$

根據上式可推測出低溫時電子跳躍到最近鄰居以外的機率將會隨著溫度的下降而上升，相對於高溫時跳躍距離固定，低溫時跳躍距離發生改變的現象稱為變程跳躍(variable range hopping)。將 Δw 以 $\rho(E_F)r_{ij}^D$ 取代，再將式 2.26 代入 2.25，由於跳躍傳輸的機率正比於電導率，可得到變程跳躍傳輸下的電阻率對溫度關係，如式 2.27。

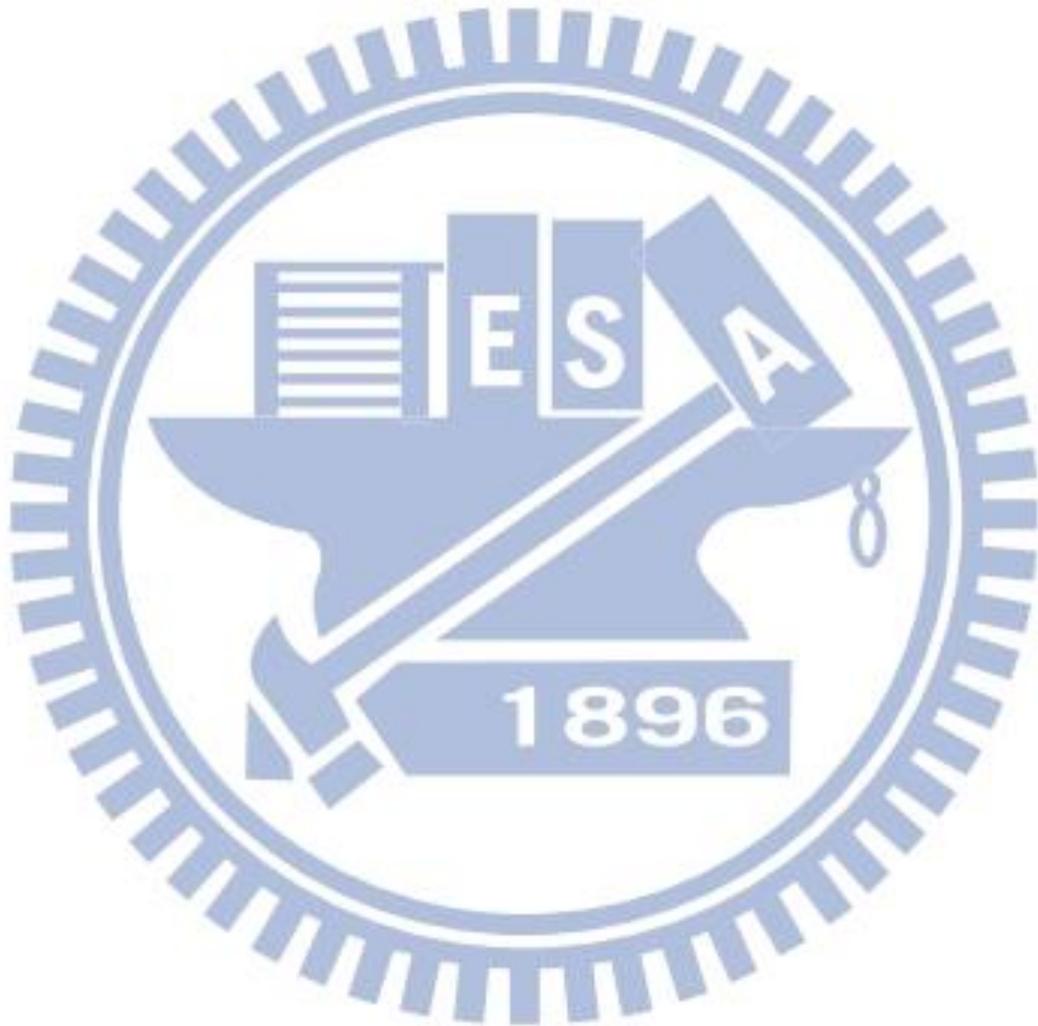
$$\rho = \rho_1 \exp\left[\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{D+1}}\right] \quad (\text{式 2.27})$$



參考文獻

[1] P. Sheng, E. K. Sichel, and J. I. Gittleman, Phys. Rev. Lett. **40**, 1197 (1978).

[2] N. Mott, in Conduction in Non-Crystalline Materials, Clarendon Press, Oxford, 1993.



第三章 實驗方法

本章中主要說明實驗方法、重要儀器、使用的材料介紹

3.1 實驗方法

此節中主要可分為電性測試基板準備、奈米顆粒沉積組裝、及電性量測三個部分。整體流程整理於圖 3.1。

3.1.1 電性測試基板準備：

基板：

本實驗中所使用的基板是從竹科半導體材料有限公司購買的硼參雜矽晶圓，矽晶圓的直徑為 100 mm，厚度約為 0.5 mm，電阻率為 0.001 至 0.006 $\Omega \cdot \text{cm}$ 。在矽晶圓的正面有一層以乾氧方式製作，厚度為 300 nm 的二氧化矽絕緣層。矽晶圓背面的二氧化矽層已被氫氟酸蝕刻掉，可直接利用矽晶圓的背面作為背閘極使用。經由委託交大奈米中心進行光微影製程及電子槍蒸鍍後，可於基板的表面形成毫米尺度的電極。隨後將矽晶圓切割成邊長 10 mm 或 6 mm 的正方形破片

前清潔：

以丙酮、酒精、去離子水分別以超音波震盪機清洗五分鐘後以氮氣槍將水氣吹離。

光阻塗佈：

實驗使用的光阻劑為 PMMA A2 及 A5，兩者的差異為濃度，越薄的光阻有助於線寬控制，越厚的光阻則能防止圖形短路。塗佈時先以轉速 1500 rpm，時間 15 秒的參數將光阻均勻分布在基板表面，再以轉速 5500 rpm，時間 35 秒的條件控制光阻的厚度。塗佈後基板中心的 A2 及 A5 光阻的厚度分別為 100 nm 及 400 nm，當電極的厚度需要超

過 50 nm 時，使用阻劑 A2，當電極的線寬需求小於 50 nm 時，則使用阻劑 A5。

烘烤：

在加熱台上於大氣下以 180 °C 烘烤 90 秒。

電子束微影：

以 200 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 劑量曝寫，形成微米至奈米尺度的圖形定義。

顯影：

以甲基異丁酮(methyl isobutyl ketone, MIBK)及異丙醇(isopropyl alcohol, IPA)依一比三支比例調和成顯影液，以此顯影劑浸泡 60 秒，顯影液溫度需控制於 25°C，若溫度偏離預設溫度將嚴重影響顯影效率。浸泡過後立即以異丙醇沖洗，再以氮氣吹乾。

鍍膜：

將腔體的壓力控制在 3×10^{-6} torr 後，以熱蒸鍍方式鍍上鈦 10 至 15 nm，金 30 至 150 nm。

舉離：

將基板泡於丙酮中三小時。

3.1.2 奈米顆粒沉積組裝

八面體實驗中使用第二次電子束微影製程控制沉積區域方式進行奈米顆粒的沉積組裝，球體實驗中則使用介電泳。

3.1.2.1 第二次電子束微影製程控制沉積區域—八面體奈米顆粒

類似微米至奈米尺度電極的製作流程，但將鍍膜部分的製程改變成為奈米顆粒的沉積，如圖 3.2。

3.1.2.2 介電泳—球體奈米顆粒

執行介電泳時的電路圖如圖 3.3，以波形產生器產生一正弦波，透過一個電容為 10 μF 之電容器將交流訊號送至電極，此電容的目的為濾掉可能會在電極與溶液間引發氧化還原的直流電訊號。正弦波的振幅會依據電極的間距隨之調整，最高為 5 V，電極間距對電壓振幅的關係如圖 3.4，由於顆粒於溶液中會以布朗運動方式移動，且基板與電極的表面的固定電荷會產生一排斥力抗拒顆粒往電極間移動。因此需要一臨界電場才能克服以上所述的障礙並驅動顆粒的聚集，間距越遠的電極需要越高的電壓才能到達此臨界電場。頻率的選擇部分，需考慮顆粒及溶劑的介電常數及電阻率，利用 Clausius-Mossotti factor 算出最適合的頻率，過高或過低的頻率會導致顆粒感受到的介電泳力下降，更甚者會發生排斥的現象。根據實驗經驗，若以球體硒化鉛奈米顆粒在 1 MHz 的頻率下，此電場大小約為 $8.3 \times 10^4 \text{ V/cm}$ 。介電泳部分的詳細細節可參照論文[1]。

3.1.3 熱退火

當顆粒於基板上組裝完成後，將樣品置於石英管內抽真空至 10^{-5} torr，隨後以每分鐘上升六度的速度將溫度拉升至目標溫度，當溫度到達目標溫度後維持一段時間，此段時間稱為退火時間，當退火完成後，再以每分鐘下降六度的速度將溫度降回室溫，隨後再將樣品從石英管中取出。

3.1.4 室溫電性測試

在量測奈米顆粒沉積完成的樣品前，會先以相同的量測系統量測空電極的背景電阻，其背景電阻大小大於 $10^{12} \Omega$ 。製作完成後的樣品，首先於室溫量測其電阻，藉由電阻的大小判斷樣品是否製作成功。

3.1.5 變溫電性量測

當樣品通過室溫電性測試，確認樣品製作成功後，將樣品進行變溫電性量測。八面體的樣品由於只有測量變溫的電阻及電流電壓關係，故使用插入式低溫致冷器量測變溫電性。球體的樣品由於需要量測變溫時的閘極效應及光反應，故使用可變溫探針座量測變溫電性。

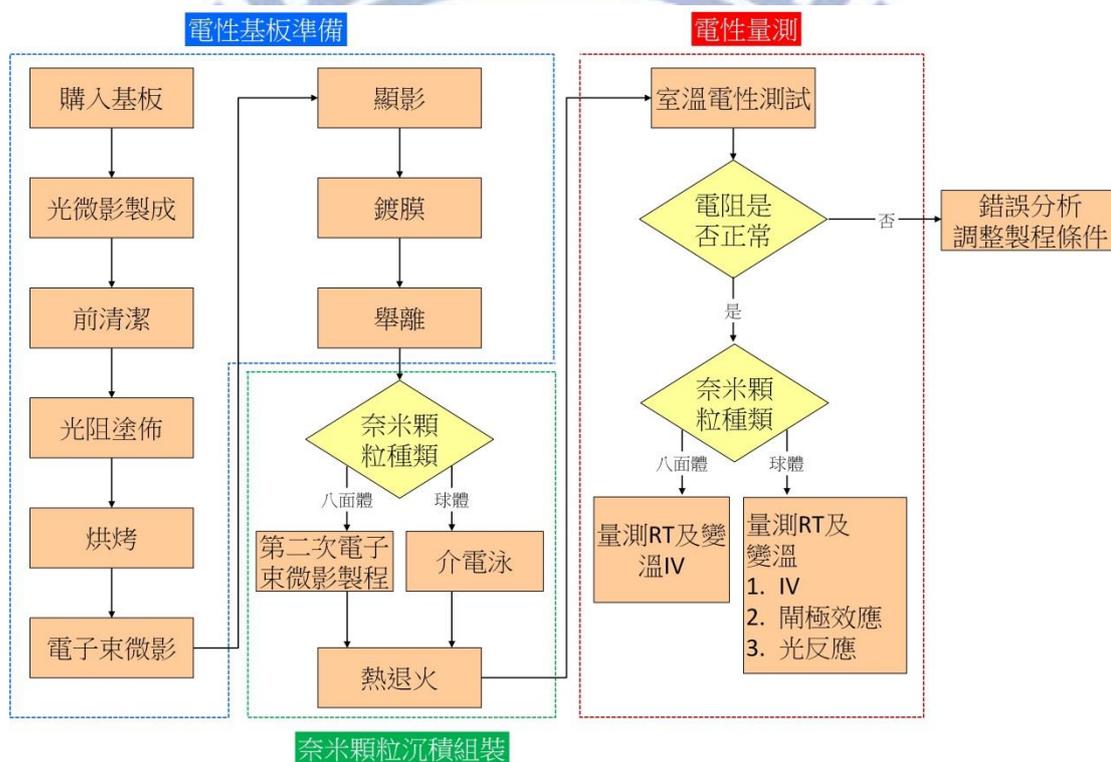


圖 3.1 實驗流程。

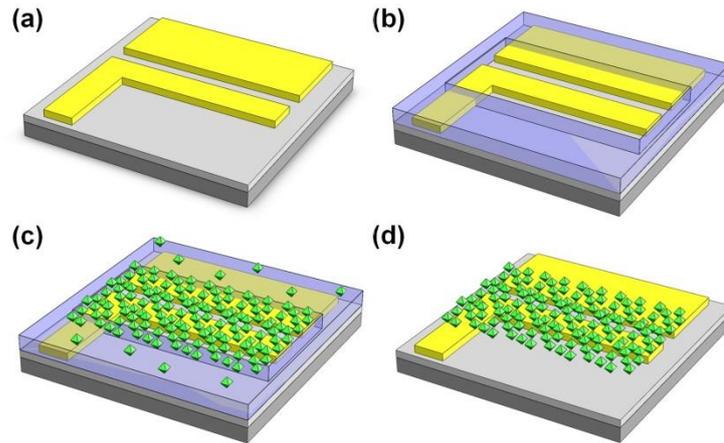


圖 3.2 第二次電子束微影製程控制沉積區域示意圖。

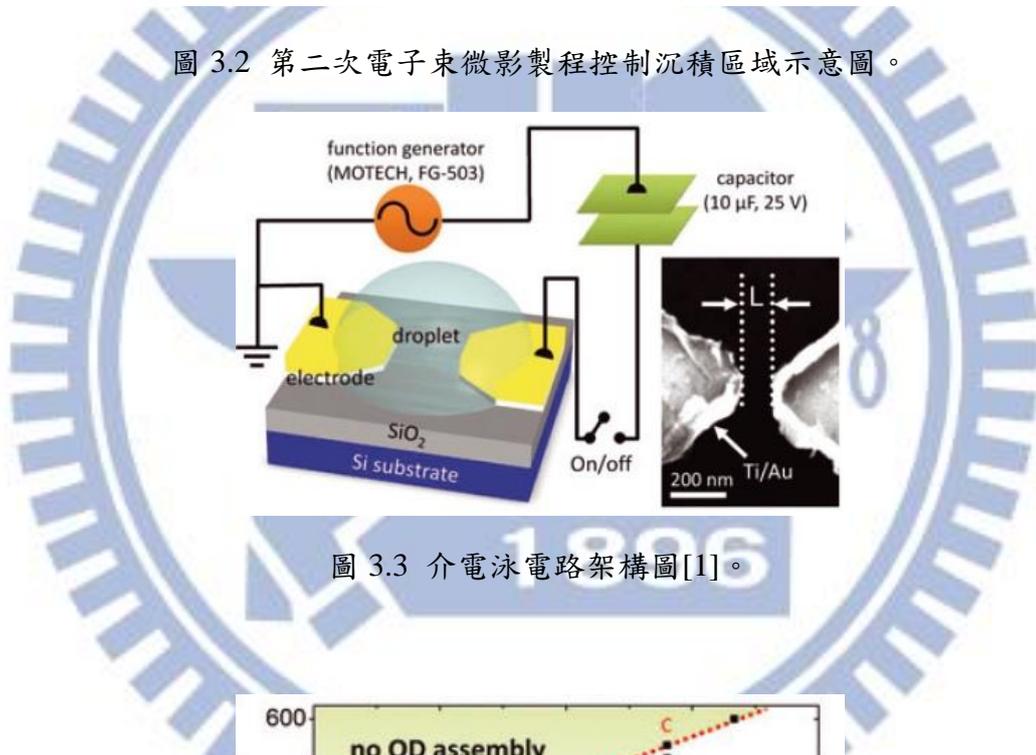


圖 3.3 介電泳電路架構圖[1]。

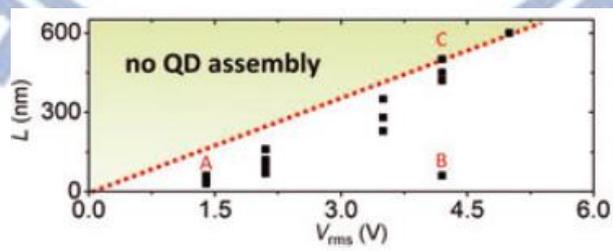


圖 3.4 電極間距對電壓振幅(V_{rms})的關係[1]。

3.2 重要儀器

本實驗中所使用的主要儀器及型號如下：

儀器名稱	儀器型號	用途
場發射掃描式電子顯微鏡	JEOL JSM-7000F、JEOL JSM-6700F	觀察樣品表面
掃描式電子顯微鏡	JEOL JSM-6380 (熱游離)、Hitachi S-3000H(熱游離)、JEOL JSM-6500F(場發射)	電子束微影
原子力顯微鏡	Seiko Instruments Inc. SPA-300HV	量測高度
高阻抗、高解析度電表	Keithley 6430	元件源極與汲極間電壓源及電流計
高阻抗電表	Keithley 6517b	元件閘極電壓源
控溫器	LakeShore 340 及 336	控制樣品量測時的溫度
插入式低溫致冷器	CRYO SVT-2165-SDT	量測變溫 IV 及 RT
可變溫探針座	LakeShore TTPX	量測變溫 IV、RT、閘極效應及光反應
氬氬雷射	JDSU 1508-1	光反應實驗之光源

3.3 材料介紹

3.3.1 硒化鉛塊材特性

硒化鉛為 IV-VI 族材料，其特殊性為小能隙、大介電常數、長波爾半徑。藉由表 3.1

整理了硒化鉛塊材的特性。小能隙導致容易觀察到光激發的現象，大介電常數使得電荷在材料內的屏蔽效應較強，可觀察到忽略電子對電子作用力下物理系統的行為，長波爾半徑(46 nm)則可讓材料在數十奈米的數量極變能觀察到明顯的量子侷限效應。硒化鉛塊材的能帶圖如圖 3.5 所示[2]。電阻率對溫度的關係如圖 3.6[6]。

表 3.1 硒化鉛塊材之特性。

特性名稱	分類或大小
晶格結構	岩鹽(rock salt)
室溫下顏色	灰色
熔點	1251 K
晶格常數	0.305 nm
密度	8100 kg/m ³
激子波爾半徑	46 nm
電子/電洞等效質量	0.056/0.048m ₀ [3]
室溫下能隙	0.28 eV[4]
電子親和力	4.56 eV[4]
介電常數	250[5]
電導率	1×10 ² (Ω·cm) ⁻¹ [6]

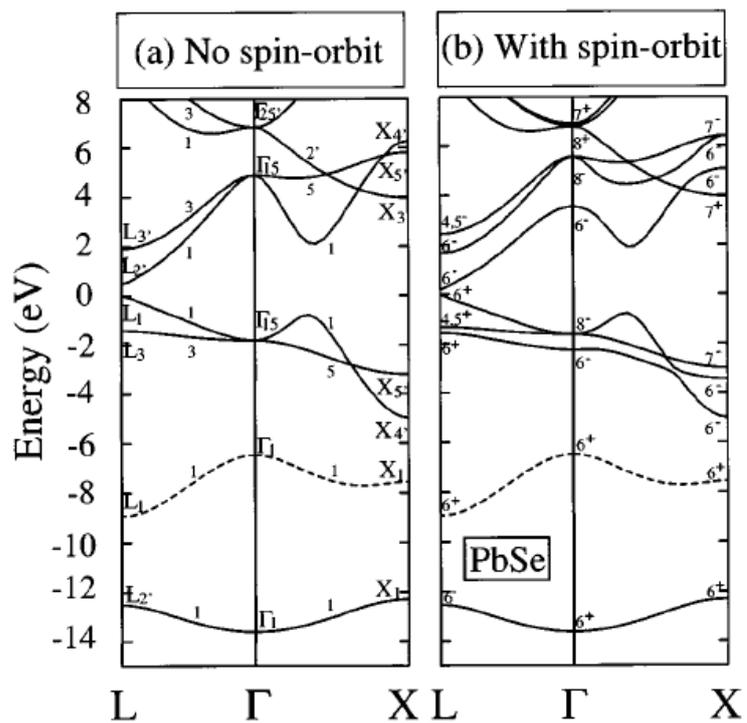


圖 3.5 碲化鉛塊材之能帶圖[2]。

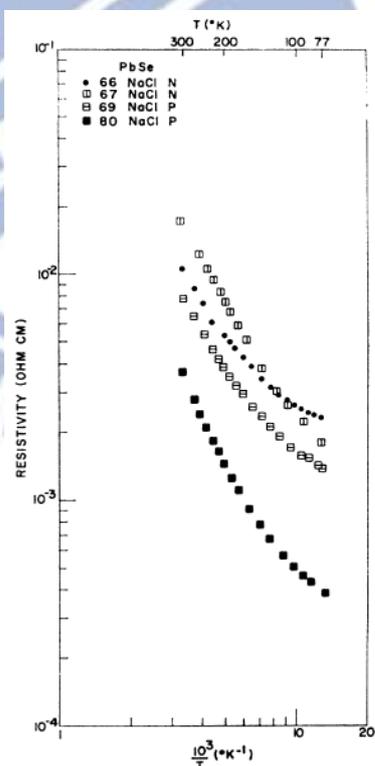


圖 3.6 碲化鉛塊材電阻率對溫度關係[6]。

3.3.2 硒化鉛奈米顆粒

實驗中使用的奈米顆粒有八面體及球體兩種，其合成方式可參照論文[7,8]。合成後保存於甲苯溶劑中。特別需要提及的是在合成奈米顆粒後，為了讓奈米顆粒能均勻地散布在溶劑中，顆粒的外圍有一層厚度約為 2 nm 的包覆層，此包覆層是由油酸(oleic acid)及三正辛基磷(trioctylphosphine)所組成，屬絕緣體材料。其化學式分別為 $C_{18}H_{34}O_2$ 及 $P(C_8H_{17})_3$ 。其裂解溫度均約為 $200\text{ }^\circ\text{C}$ [9,10]。



參考文獻

- [1] Y. F. Lin, S. C. Chiu, S. T. Wang, S. K. Fu, C. H. Chen, W. J. Xie, S. H. Yang, C. S. Hsu, J. F. Chen, and X. Zhou, *Electrophoresis* **33**, 2475 (2012).
- [2] S.-H. Wei, and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **55**, 13605 (1997).
- [3] H. Wu, N. Dai, and P. J. McCann, *Phys. Rev. B* **66**, 045303 (2002).
- [4] J. Jasieniak, M. Califano, and S. E. Watkins, *ACS nano* **5**, 5888 (2011).
- [5] C. H. Ben-Porat, O. Cherniavskaya, L. Brus, K.-S. Cho, and C. B. Murray, *The Journal of Physical Chemistry A* **108**, 7814 (2004).
- [6] J. N. Zemel, J. D. Jensen, and R. B. Schoolar, *Phys. Rev.* **140**, A330 (1965).
- [7] W. Lu, P. Gao, W. B. Jian, Z. L. Wang, and J. Fang, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 14816 (2004).
- [8] Y. C. Ou, J. J. Wu, J. Fang, and W. B. Jian, *J. Phys. Chem. C* **113**, 7887 (2009).
- [9] K. A. S. Fernando, M. J. Smith, B. A. Harruff, W. K. Lewis, E. A. Guliants, and C. E. Bunker, *J. Phys. Chem. C* **113**, 500 (2009).
- [10] P. I. Archer, P. V. Radovanovic, S. M. Heald, and D. R. Gamelin, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 14479 (2005).

第四章 八面體硒化鉛奈米顆粒之電性

由於奈米顆粒的尺寸約為數奈米至數百奈米，在元件的製作上較具挑戰，因此將奈米顆粒組裝成塊材尺度的材料是一種較為簡單的製成方式，此種塊材尺度的材料又稱為奈米結構塊材(Bulk nanostructured materials)。我們發現由八面體形狀的奈米顆粒組成的奈米結構塊材，在經過熱退火處理後，其電性有顯著的變化，並藉由仔細分析其電性及電子顯微鏡的觀察結果確認了其傳輸機制。4.1 節中將介紹此種奈米顆粒的外觀。隨後將介紹樣品的結構及顆粒的組裝方式。4.2 節將說明退火對奈米結構塊材的影響。4.3 節將從探討各種退火條件下的電荷傳輸，並說明其物理機制。

4.1 材料外觀、樣品結構圖及顆粒組裝方式介紹

此實驗中使用的硒化鉛奈米顆粒為八面體，其掃描式電子顯微鏡(SEM)影像如圖 4.1(a)所示，以黃色虛線強調顆粒的輪廓。經樣本數為 372 顆的統計後，估計出其平均尺寸為 122 nm，標準差為 18 nm，尺寸分布如圖 4.2(b)所示，圖中右上角的示意圖標註出顆粒尺寸的定義，為對角兩端點的距離。為了使顆粒形成後不會在溶液中聚集，其外圍有一層厚度約 2 nm，由油酸(oleic acid)及三正辛基磷(trioctylphosphine)組成的絕緣包覆層。藉由 SEM 仔細觀察顆粒尖端，可估計出尖端的曲率(curvature)為 5.6 ± 0.9 nm，如圖 4.1(c)-(f)所示，藍色虛線說明曲率的估計方式。

經由第三節中說明的製成方式，硒化鉛奈米結構塊材可於電極間形成，組裝成元件，元件的結構可參考圖 4.2。圖 4.2 為元件的 SEM 影像，黃色虛線框出的長方形區域為整塊奈米結構塊材，紅色實線寬出的區域為有效的導電體積，長度(L)為 $1 \mu\text{m}$ ，寬度(W)為 $25 \mu\text{m}$ ，高度(T)為 $1 \mu\text{m}$ ，詳細的各組樣品尺寸資訊可參照表 4.1。仔細觀察顆粒的組

裝方式，可將組裝方式歸類為兩大類，一為大面積接觸，如面對面接觸；二為小面積接觸，如邊對邊、邊對面、點對面等接觸。這些接觸方式可由圖 4.3(a)中的示意圖說明。主要的兩類接觸方式，經由觀察 SEM 影像統計接觸方式後，可估計出大面積的接觸方式佔所有接觸的 34.5%，小面積的接觸方式佔 65.5%，此統計的母體數為 61，如圖 4.3(b)。不同的接觸面積，會造成顆粒間的電容有巨大的差異，此差異將會在後續的討論中扮演重要的角色。表 4.2 表示出了大小接觸面積以平行版模型計算時，顆粒間電容值的差異，數量級分別為 10^{-17} 及 10^{-20} F。

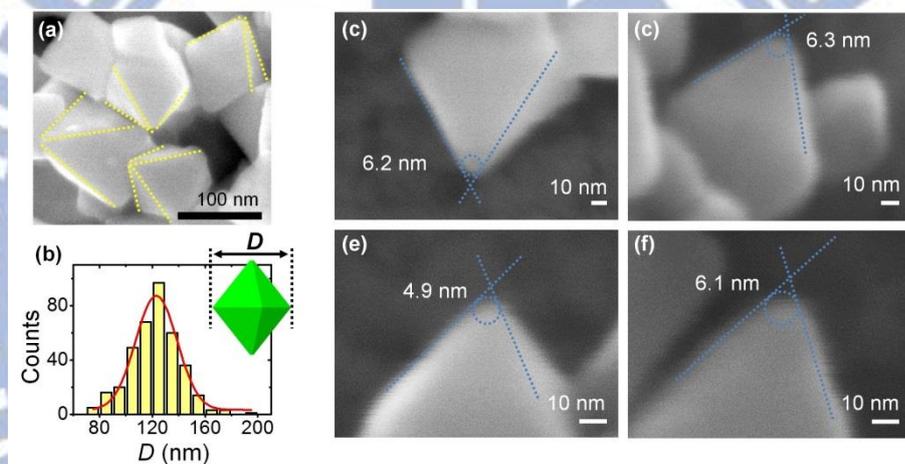


圖 4.1 (a)八面體奈米顆粒的 SEM 影像。(b)奈米顆粒尺寸的分佈。(c)-(f)四顆不同顆粒的高倍率 SEM 影像。

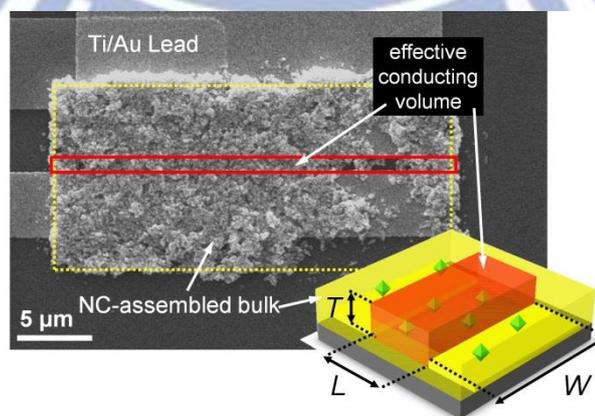


圖 4.2 元件的 SEM 影像及結構示意圖。

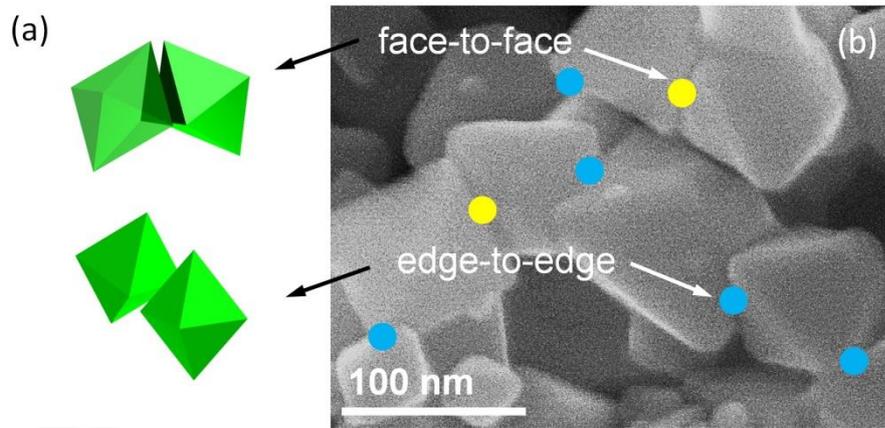


圖 4.3 (a)顆粒組裝方式的示意圖。(b)SEM 影像。

表 4.1 各樣品製程條件、尺度、室溫電阻及室溫電阻率比較表。

	Duration (min)	$L/W/T$ (μm)	R_{RT} (Ω)	ρ_{RT} ($\Omega \text{ cm}$)
NC225-1	10	2.0/6.3/1.0	1.64×10^9	5.16×10^5
NC225-2	10	1.0/25.0/1.0	1.59×10^8	3.97×10^5
NC225-3	10	1.0/25.0/1.0	5.94×10^7	1.49×10^5
NC225-4	30	1.0/25.0/1.0	9.38×10^6	2.34×10^4
NC225-5	30	2.0/6.3/1.0	3.70×10^7	1.16×10^4
NC250-1	360	1.0/25.0/1.0	6.41×10^4	1.60×10^2
NC250-2	10	3.0/2.8/1.0	7.72×10^4	7.20×10^0
NC250-3	360	1.0/25.0/1.0	6.89×10^5	1.72×10^3
NC250-4	10	1.0/25.0/1.0	4.26×10^4	1.07×10^2
NC250-5	10	1.0/25.0/1.0	3.54×10^4	8.86×10^1
NC250-6	10	1.0/25.0/1.0	3.88×10^5	9.69×10^2

NC275-1	60	1.0/25.0/1.0	6.24×10^2	1.56×10^0
---------	----	--------------	--------------------	--------------------

表 4.2 顆粒間電容及熱擾電壓的比較。

	$A \text{ (nm}^2\text{)}$	$d \text{ (nm)}$	ϵ	$C \text{ (F)}$	$V_{T, 300 \text{ K}} \text{ (V)}$
面對面	3222	2	2	$\sim 1 \times 10^{-17}$	~ 0.02
邊對邊	1	2	2	$\sim 1 \times 10^{-20}$	~ 0.64

4.2 退火條件對室溫電阻及電阻-溫度關係($R-T$)的影響

組裝後的硒化鉛奈米結構塊材元件的電阻大於量測設備可量測的電阻上限，其原因是來自於顆粒外的包覆層厚度太厚導致電子無法通過，且電子要從正電極移動到負電極的路徑中需要經過許多個顆粒與顆粒間的介面，因此樣品的電阻會相當大。為了縮短顆粒間的距離，我們採用熱退火方式減少包覆層分子的數量，使顆粒間距靠近，如此便能有較大的穿隧電流通過介面。為了不使顆粒在高溫時變質，退火時的腔體內的真空度為 10^{-6} torr。熱退火時採用的控制變因有退火溫度以及退火時間。以下將說明此二變因對電性及顆粒外觀的影響。

圖 4.4(a)-(c)為不同退火溫度下的 SEM 影像，可看出在退火溫度 250°C 以下的樣品，顆粒外觀仍然保持原有的形狀尚未融化，但當退火溫度達到 275°C 時，有些顆粒開始融化，逐漸失去顆粒原有的形貌。圖 4.4(d)為退火溫度及時間對電阻率的影響。在以 225°C 退火時，退火的時間越長，樣品的電阻將隨之下降。但當以 250°C 退火時，樣品電阻在

退火 15 分鐘後就沒有明顯的變化。其原因可能來自於包覆層分子因熱退火而減少的數量已達飽和，更長退火時間已不能繼續減少包覆層分子的數量。但當以更高的溫度(275 °C)退火時，由於顆粒已開始產生融化的現象，所以電阻又會繼續下降，退火後各組樣品的電阻率如表 4.1。從圖 4.4(e)電阻率對溫度關係圖可觀察出在不同退火條件下，電阻率對溫度的變化趨勢亦有顯著差異，經 225 °C 退火的樣品，其電阻率隨溫度下降的速度較快，然而經 250 °C 退火的樣品，其變化速度相較 225 °C 退火的樣品較慢，當以 275 °C 退火時，電阻率將不再隨溫度下降上升，轉變為隨溫度下降而下降的類似金屬性材料的特性，此金屬性材料特性與硒化鉛塊材的特性一致中，各種退火條件下的電阻率及 $R-T$ 趨勢如表 4.3，融化後的硒化鉛電阻率介於單晶及多晶塊材間， $R-T$ 趨勢則較接近單晶的行為。這個電阻率與溫度關係趨勢的變化，將在下節中做更詳細的分析。

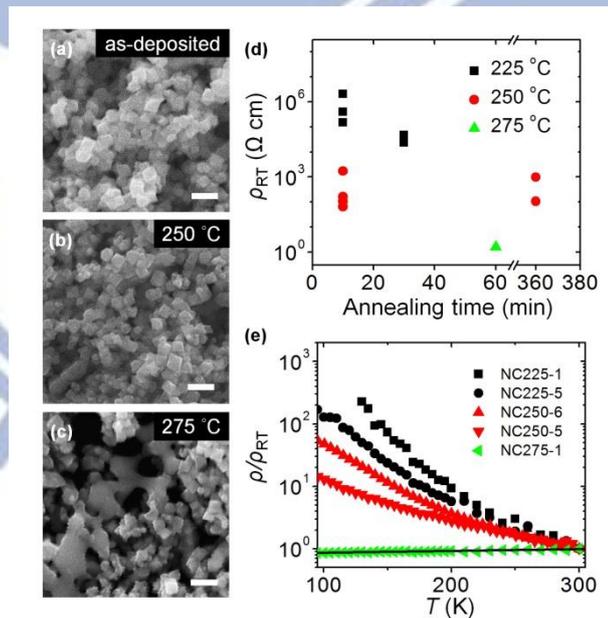


圖 4.4 (a)未退火的奈米顆粒 SEM 影像。(b)退火 250 °C 的奈米顆粒 SEM 影像。(c)退火 275 °C 的奈米顆粒 SEM 影像。(d)退火條件對室溫電阻率的影響。(e)不同退火條件下電阻率對溫度的關係。

表 4.3 各種退火條件奈米顆粒樣品及單晶、多晶塊材之電阻率及 R-T 趨勢比較。

	Conductivity ($\Omega \text{ cm}$) ⁻¹	Transport
225 °C-annealed NC-assembled bulk	$\sim 1 \times 10^{-6}$	semiconductor
250 °C-annealed NC-assembled bulk	$\sim 1 \times 10^{-3}$	semiconductor
275 °C-annealed NC-assembled bulk	~ 1	metal
Polycrystalline film[1]	5.51×10^{-2}	semiconductor
Single-crystalline film[2]	$\sim 1 \times 10^2$	metal

4.3 電荷傳輸機制分析

為了分析電荷機制的，首先將電阻率對溫度的關係以阿瑞尼士作圖(Arrhenius plot)表示，藉由觀察在此作圖下數據是否呈現線性關係，或偏離線性的程度。從圖 4.5(a)中可看出數據與熱活化的預測並不吻合，因此可排除電荷傳輸機制由熱活化解釋的可能性。再將數據以 $\ln R \cdot T^{1/2}$ 作圖，檢查數據是否為電阻率對溫度有 $T^{-1/2}$ 的關係，如圖 4.5(b)內由不同樣品的數據所繪出的三張圖所示，數據在此作圖下並非呈現線性關係，因此可排除滲透模型(percolation model)及 Efros-Shklovskii 變成跳躍傳輸的可能性。因此，只剩下熱擾致穿隧傳導及 Mott 變程跳躍傳輸可能可以解釋此樣品的傳輸機制。藉由蒙地卡羅法(Monte Carlo)擬合數據，可分別計算出以 FITC 與 VRH 擬合時的標準差，分別為 11 及 18，兩者的差異相對於以熱活化理論擬合的標準差(647)來說並不大，因此需要更進一步定量的參數分析來分辨其正確性。隨後將在兩個理論的電壓電流關係比較時發現熱擾致穿隧傳導較 Mott 變程跳躍傳輸適合解釋八面體奈米顆粒的電荷傳輸機制，因此以下將以熱擾致穿隧傳導理論對實驗數據做詳細的參數分析。

在參數分析前，將先從顆粒間距及電容討論以熱擾致穿隧傳導解釋數據的合理性。在 4.1 節中有提到當顆粒間以邊對邊的方式組合，此時的電容大小約為 10^{-20} F，若計算此電容在室溫時的熱擾電壓，其大小約為 0.64 V，相對於顆粒間包覆層所造成的能障大小(約為 4.2 eV)已不能忽略。因此，熱擾電壓將會等效地降低電荷傳輸時的能障，使穿

隧電流上升。另外，考慮到波函數疊加程度在實空間的限制，電荷的費米波長至少需要為顆粒間距的兩倍，在此條件下，熱擾致穿隧傳導發生的可能性較高。在未退火的樣品中，顆粒間距約為 2 nm，而硒化鉛中的電子費米波長為 23 nm，符合理論的限制。

圖 4.6(a)為以阿瑞尼士作圖法表示的電阻率對溫度關係，黑色及紅色方塊分別代表 225°C 及 250°C 退火的樣品。從圖中可發現所有樣品的電阻率對溫度關係皆能符合 FITC 預測的趨勢，如式 4.1-3

$$\rho(T) = \rho_0 \exp[T_1 / (T + T_0)] \quad (\text{式 4.1})$$

$$T_1 = (8\epsilon\epsilon_0 / e^2 k_B)(AV_0^2 / w) \quad (\text{式 4.2})$$

$$T_0 = [16\epsilon\epsilon_0 \hbar / \pi e^2 k_B (2m)^{1/2}](AV_0^{3/2} / w^2) \quad (\text{式 4.3})$$

其中 ρ_0 是單位為電阻率的常數， T_1 及 T_0 是單位為溫度的常數，其中 A 為顆粒與顆粒之間介面的面積， V_0 為能障高度， w 為介面寬度， m 為電子重量。利用蒙地卡羅法(Monte Carlo method)對數據擬合後，從圖 4.6(b)及(c)中可發現此二溫度常數與電阻率的關係並無趨勢，但將兩者相除後與電阻率呈現明顯的指數關係，如圖 4.6(d)。利用相除後的數學關係，將能障高度以硒化鉛的電子親和力 4.56 代入，可估算出介面的面積及介面的寬度，估算的結果如表 4.4。從先前尖端曲率的觀察中可推測出尖端的面積大小約為 1 nm^2 ，與擬合結果一致。另外介面寬度皆略小於 2 nm，符合包覆層分子鏈長約 2 nm 的觀察。此時得到一重要結論，樣品電阻率的改變，是來自於顆粒間距離在熱退火後縮短，且是以指數關係下降。

為了更進一步確認以熱擾致穿隧傳導解釋的正確性，我們量測了樣品在高電場時的電流對電壓關係。根據熱擾致穿隧傳導的預測電流與電壓的關係如式 4.4。

$$I \cong I_0 \exp\{-a(T)[(V/V_0)-1]^2\} \quad (\text{式 4.4})$$

$$a(T) = T_1 / (T + T_0) \quad (\text{式 4.5})$$

$$V' = (4V_0(L/D))/e \quad (\text{式 4.6})$$

其中 I_0 為溫度的弱相關函數， $a(T)$ 為溫度相關的函數，如式 4.5， V 為與介面的數量及位障高度相關的參數，如式 4.6，其中 L 為電極間距， D 為顆粒尺寸。圖 4.7(a) 為樣品電流對電壓關係的數據及 FITC 預測，所有數據皆如理論所預測。此外，在電流對電壓關係的擬合中，可得到 $a(T)$ 的數值。在圖 4.7(a) 的插圖中描繪了從電流對電壓關係擬合出的 $a(T)$ 之實驗數據，及利用電阻率對溫度關係擬合時得到的 T_1 及 T_0 所算出的 $a(T)$ 的比較，兩者相當吻合，提高了以 FITC 解釋數據的正確性。反之，三維 Mott 變程跳躍傳輸預測的電場關係為 $\log \rho \sim E^{-1/4}$ 。圖 4.7(b) 中可出數據明顯地不符合三維 Mott 變程跳躍傳輸理論的預測，因此可將三維 Mott 變程跳躍傳輸排除。

最後我們試圖以基礎的物理觀念說明熱擾致穿隧傳導所描述的物理現象。在有限的溫度下，以絕緣體相隔的兩金屬體皆會因為熱能的存在而含有一些被激發的電子，其機率為費米分布，如圖 4.8(a)。兩個金屬體中這些被激發的電子由於時時處與數量不相等的狀態，因而產生了熱擾電壓，此熱擾電壓與顆粒間的電容大小有關，可以 $V_T = (k_B T / C)^{1/2}$ 描述。當顆粒間是以小面積的方式接觸，電容大小約為 10^{-20} F，在室溫時所產生的熱擾電壓為 0.64 V，使得顆粒間的位能障下降且變薄，穿隧電流因而大幅上升，如圖 4.8(b)，此現象類似於尖端放電的概念。反之，大面積接觸的奈米顆粒因不具有小電容的特性，顆粒間的熱擾電壓微小，位能障並無明顯下降，因此穿隧電流較小，如圖 4.8(c)。

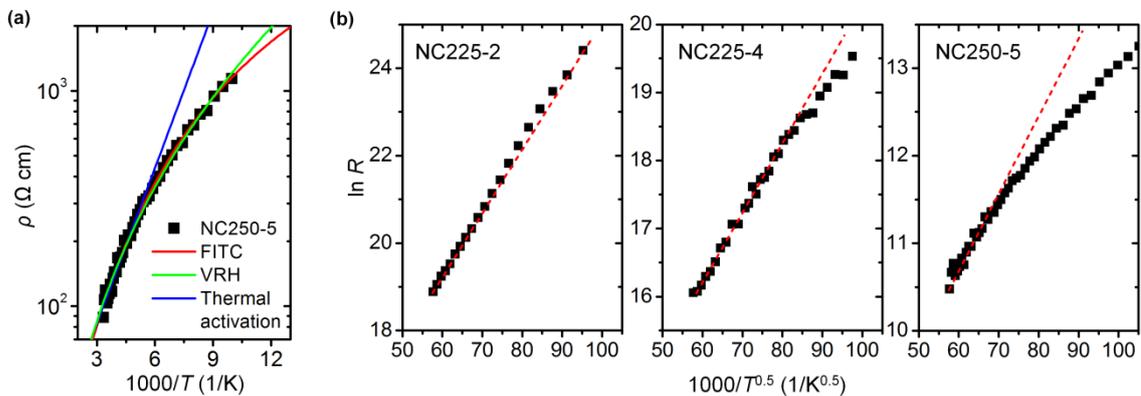


圖 4.5(a) 電阻對溫度關係以阿瑞尼士作圖。(b) 電阻對溫度關係以 $\ln R-T^{-1/2}$ 作圖。

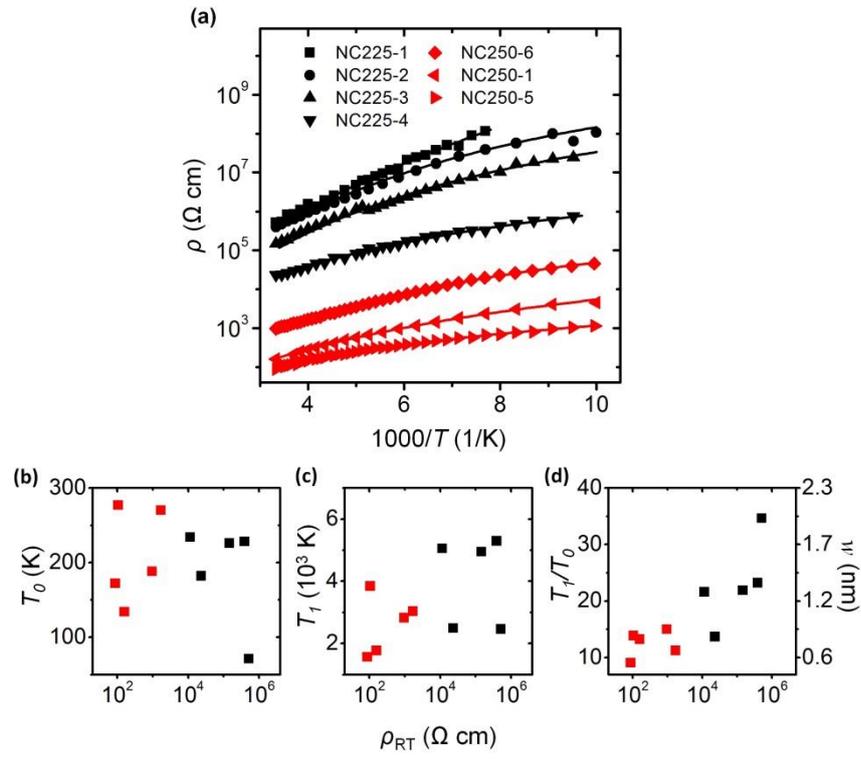


圖 4-6 (a) 電阻對溫度關係以阿瑞尼士作圖表示。(b)-(d) 擬合參數對室溫電阻率作圖。

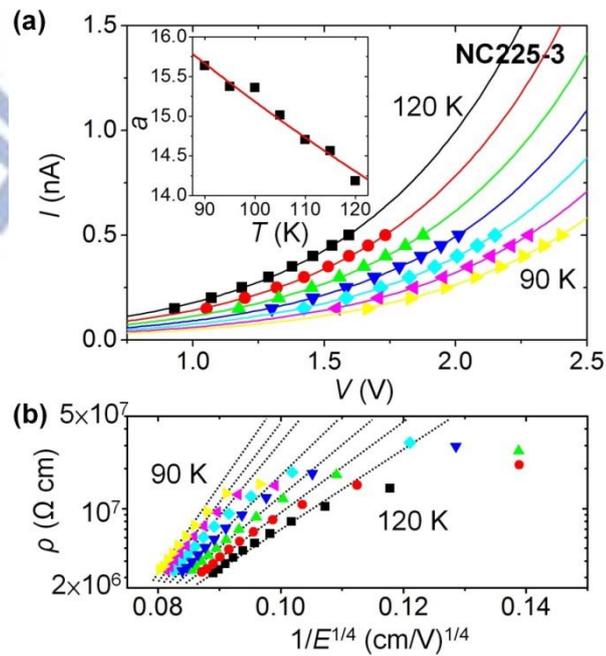


圖 4-7 (a)電壓電流關係。(b)VRH 的電壓電流關係作圖。

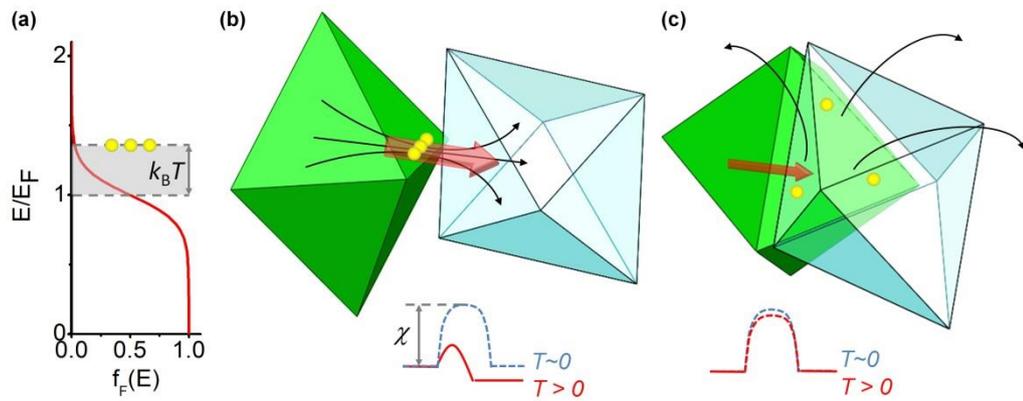


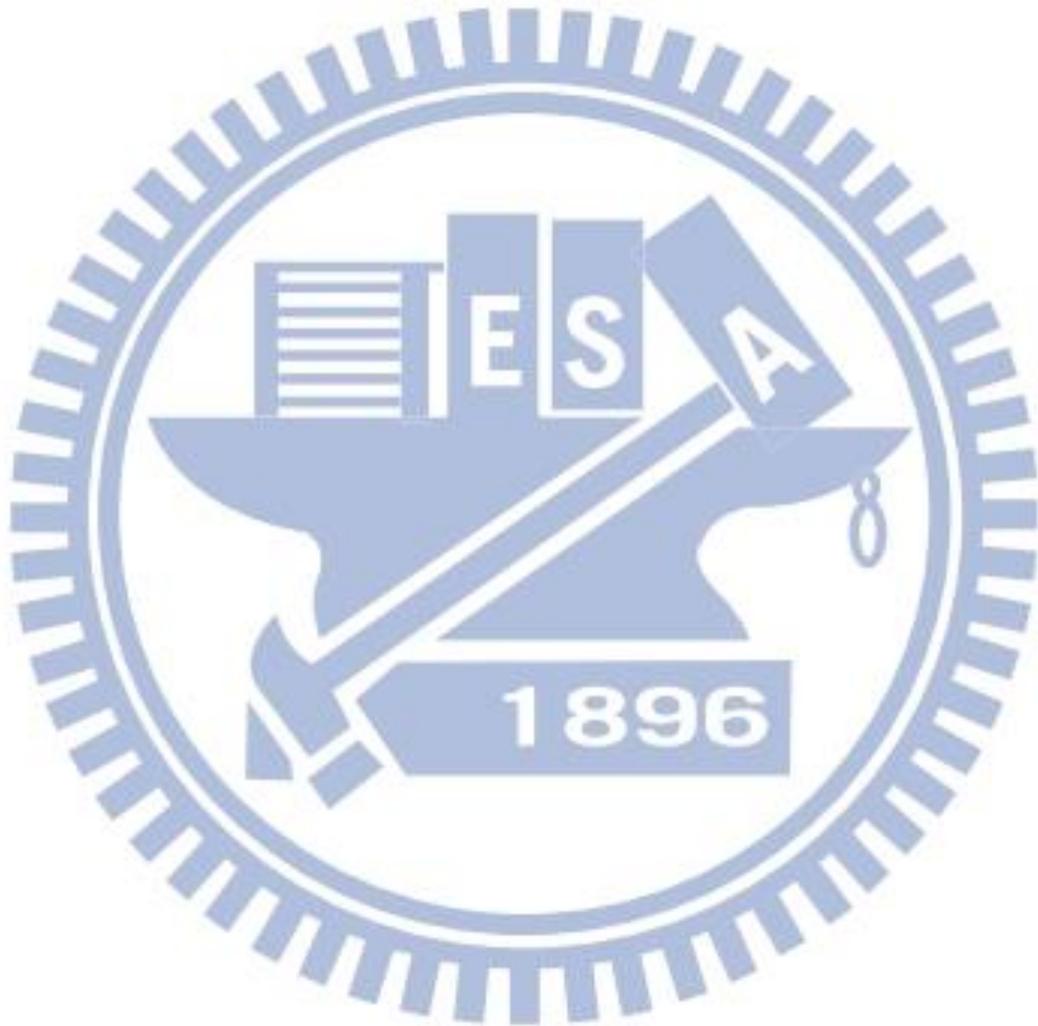
圖 4-8 (a)費米分布。(b)小面積介面因熱擾電壓變化的示意圖。(c)大面積介面因熱擾電壓變化的示意圖。

表 4.4 FITC 擬合參數表

	R_0 (Ω)	T_1 (K)	T_0 (K)	T_1/T_0	w (nm)	A (\AA^2)
NC225-1	1.77×10^6	2.46×10^3	71	34.6	2.02	2.33
NC225-2	5.72×10^3	5.29×10^3	228	23.2	1.35	3.35
NC225-3	3.44×10^3	4.95×10^3	226	21.9	1.28	2.96
NC225-4	5.02×10^4	2.49×10^3	182	13.7	0.80	0.93
NC225-5	1.75×10^3	5.05×10^3	234	21.6	1.26	2.98
NC250-1	1.14×10^3	1.77×10^3	134	13.2	0.77	0.64
NC250-2	5.14×10^2	2.29×10^3	163	14.0	0.82	0.88
NC250-3	5.54×10^3	3.03×10^3	270	11.2	0.65	0.93
NC250-4	1.77×10^1	3.84×10^3	277	13.9	0.81	1.45
NC250-5	1.46×10^3	1.56×10^3	172	9.1	0.53	0.39
NC250-6	2.82×10^3	2.82×10^3	188	15.0	0.87	1.16

參考文獻

- [1] S. Kumar, Z. H. Khan, M. A. Majeed Khan, and M. Husain, *Curr. Appl. Phys.* **5**, 561 (2005).
- [2] J. N. Zemel, J. D. Jensen, and R. B. Schoolar, *Phys. Rev.* **140**, A330 (1965).



第五章 球體硒化鉛奈米顆粒之電性

本章所使用的材料不同於前章表面有六個尖點及十二個邊的八面體，採用球狀的硒化鉛奈米顆粒，希望能觀察到當表面結構非主導時的電性傳輸特性。實驗中觀察到顆粒間距大於 0.7 nm 時，為局域化(localization)主導的電性傳輸；當顆粒間距小於 0.7 nm 時，電子在不同顆粒中的波函數將有顯著的疊加，此時奈米顆粒由原先的局域化且不連續能階轉變為擴張態(extended state)，此現象在背閘極效應及光激發效應的實驗中也都能觀察到。5.1 節中將介紹球狀奈米顆粒的材料外觀、樣品結構圖、及退火溫度對顆粒間及電阻率的影響。5.2 節將說明不同顆粒間距下奈米顆粒的電性傳輸機制。5.3 節將說明奈米顆粒元件的閘極效應。5.4 節將說明奈米顆粒元件的光激發效應。

5.1 材料外觀、樣品結構圖、及退火溫度對顆粒間及電阻率的影響

球體硒化鉛奈米顆粒的直徑大小為 14.6 nm。外圍如同前章八面體的材料一樣，有一層厚度約 2 nm，由油酸(oleic acid)及三正辛基磷(trioctylphosphine)組成的有機包覆層。經由電子束微影及介電泳製成後，顆粒會聚集於長度(L)與寬度(W)皆為 100 nm 的電極間。製程完成後的 SEM 影像及示意圖如圖 5.1(a)。從圖中可觀察出球狀顆粒的外觀及大小明顯的與八面體顆粒不同，此種顆粒的表面並無尖點及邊緣，意味著顆粒間的電容並不如前章的材料那般微小，因此顆粒間的位能障也較不會因熱擾電壓而有所改變。元件的結構上為常見的兩端點電極元件，搭配以背閘極提供閘極電壓。類似前章的實驗，我們一樣利用高真空熱退火控制顆粒間距，但此實驗不同的是因為球狀顆粒的大小與顆粒的間距的比例上不如八面體顆粒般懸殊，因此在退火前後較容易從電子顯微鏡觀察顆粒間距變化的行為，如圖 5.1(b)，為 225 °C 退火前後的 TEM 影像，從圖中可看出顆粒的排列方式從較有序且顆粒間有距離的排列轉變為較無序且顆粒間距離較短的排列。

為了直接觀察電性量測樣品上的顆粒間距，我們以 SEM 拍攝顆粒排列的影像。拍攝出的 SEM 影像如圖 5.2(a)中左圖，經由影像處理軟體辨識顆粒外觀後，可得到圖面上所有顆粒的中心對中心距離，如圖 5.2(a)中右圖。辨識後的結果如圖 5.2(b)及圖 5.2(c)，圖 5.2(b)為退火前後中心對中心距離分布的變化，可從箭頭標示出看出 225 °C 退火後有明顯的下降，圖 5.2(c)為不同退火溫度下顆粒中心對中心距離的作圖，將此中心對中心距離扣掉顆粒的平均大小算出顆粒間距，顆粒間距從原先的約 1.5 nm 下降到 0.7 nm。隨後量測元件於室溫的電流對電壓(I - V)關係，如圖 5.3(a)，可發現未退火前 I - V 關係的趨勢為非線性，隨著退火的溫度升高， I - V 關係逐漸地轉為線性。圖 5.3(b)整理出了各種退火條件下的電阻對顆粒間距關係，類似八面體中得到的結果，兩者皆呈現指數關係。

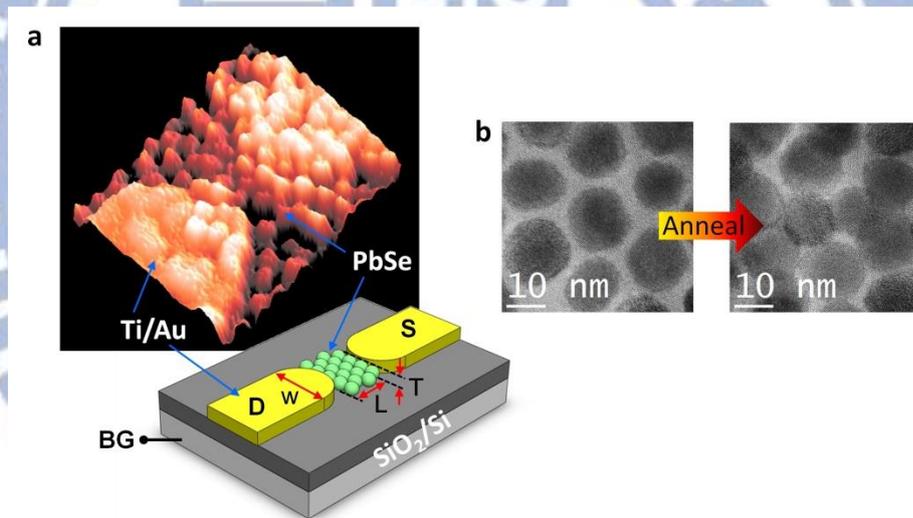


圖 5.1 (a)球體硒化鉛奈米顆粒元件的三維 SEM 影像及其示意圖。(b)奈米顆粒退火前後的 TEM 影像比較。

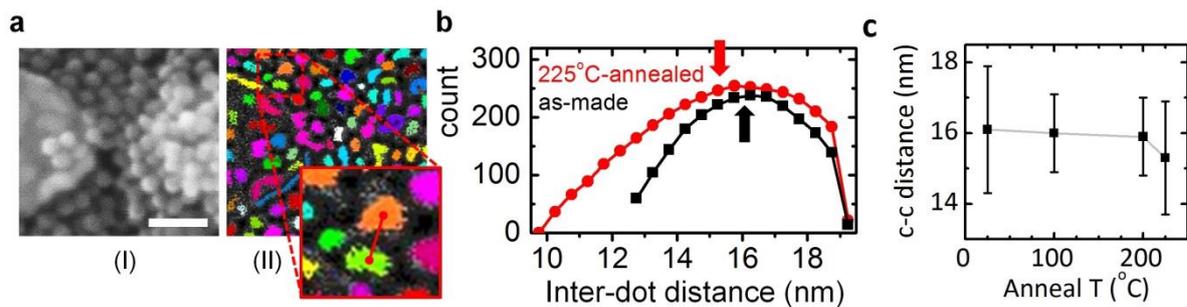


圖 5.2 (a)以顆粒的 SEM 影像分析顆粒間距的過程。(b)退火前後顆粒中心對中心距離的分布。(c)顆粒中心對中心距離對退火溫度的關係圖。

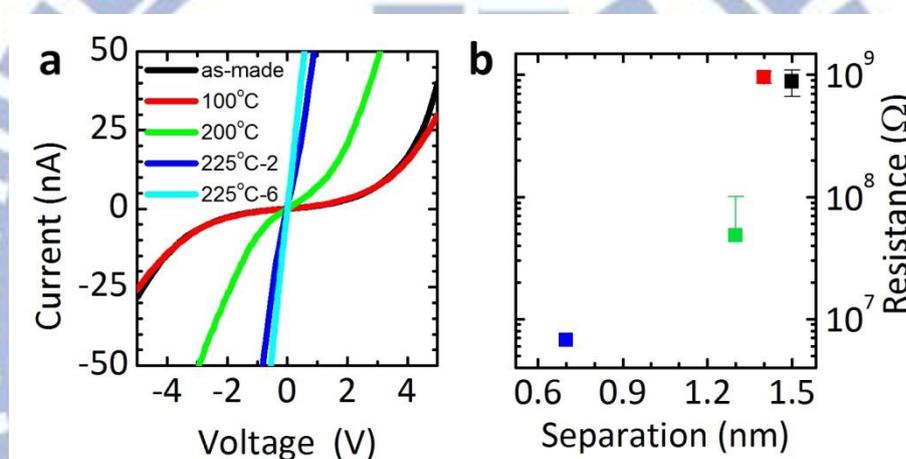


圖 5.3 (a)不同退火條件下的 I - V 關係圖。(b)不同顆粒間距下的電阻。

5.2 不同顆粒間距下的電性傳輸機制

量測不同顆粒間距下的電阻率對溫度關係後，結果如圖 5.4(a)，電阻率對溫度變化的趨勢有明顯的改變。當顆粒間距較遠時，電阻率隨溫度下降呈現快速上升的趨勢。當顆粒間距逐漸縮小，此上升的趨勢逐漸緩和。當顆粒間距小於 0.7 nm 後，高溫時電阻率依然隨溫度下降而上升，但在溫度約 200 K 附近有一個電阻率的最大值，低於該溫度後，電阻率對溫度的關係轉變為電阻率隨溫度下降而下降的趨勢。當顆粒以 275 °C 退火後，部分區域的顆粒融化，部分融化後的電阻率對溫度關係呈現金屬性行為，與八面體奈米

顆粒的實驗結果一致。

首先我們分析顆粒間距大於 0.7 nm 的電性行為，經由數據與理論預測的吻合程度及擬合參數合理性的綜合比較，球體硒化鉛奈米顆粒樣品的電阻率對溫度關係可由高溫時為最近鄰居跳躍(nearest neighbor hopping)、低溫時為三維 Mott 變程跳躍傳輸(three dimensional Mott's variable range hopping)描述，如式 5.1

$$\rho = [\rho_0 \exp(T_a / T) + \rho_1 \exp(T_0 / T)^{0.25}]^{-1} \quad (\text{式 5.1})$$

$$T_a = E_a / k_B T \quad (\text{式 5.2})$$

$$T_0 = 18 / k_B N(E_F) a^3 \quad (\text{式 5.3})$$

其中 E_a 為跳躍所需要的能量， $N(E_F)$ 為費米能階附近的態密度， a 為侷域長度。高溫時由式 5.1 中等式右邊的第一項主導，低溫時則由第二項主導。擬合的結果如圖 5.4(a) 中實線，顆粒間距大於 0.7 nm 的數據皆能與此模型吻合。當顆粒間距大時，載子於各個奈米顆粒內表現出安德森侷域化的特性。其原因有二，一為顆粒中電子與鄰近顆粒內電子的波函數疊合較弱，基態電子的能帶寬較小。二為顆粒尺寸的分布造成各個顆粒內量子侷限效應強度皆不相同，再加上基板上固定電荷(fixed charge)的影響，此時各個奈米顆粒中基態能量大小產生分布，使各個顆粒間的位能障大小顯得無序。如同式 2.16，

$$a/l = 0.7(V_0 / B)^2 \quad (\text{式 2.16})$$

電子的平均自由徑在此情況下只能侷限於各個奈米顆粒中，造成安德森侷域化的形成。另外因為硒化鉛的大介電常數特性，使得庫倫作用力得以忽略，因此不屬於 Mott-Anderson 侷域化的範疇[1]。此時載子若要在顆粒間傳導，需與聲子碰撞後獲得能量才能跳過顆粒間的位能障。高溫時電子有足夠的能量跳躍至距離較近但能量差較大的態，即為最近鄰居跳躍；當溫度下降後，由於電子不在具有足夠的能量跳躍到能量差較大的態，因此改跳躍到距離較遠但能量差較小的態，如圖 5.4(b)所示。參數分析方面， T_a 代表發生最近鄰居跳躍時平均的初態(initial state)與終態(final state)能量差，從圖 5.5(a)

中可觀察出，當顆粒間距下降至 1.3 nm 後，此能量差有顯著的下降，其可能原因為顆粒間的波函數耦合變強，顆粒中的能階狀態受到鄰近顆粒的影響，使傳輸時所需要的能量改變。從圖 5.5(b)中可觀察出 T_0 隨著顆粒間距的下降也有顯著的下降。在費米能階附近態密度為常數的假設下，將 T_0 的數值代入式 5.3，可計算出侷域長度，即為侷域態的特徵大小。如圖 5.5(c)為侷域長度對顆粒間距的作圖，從中發現當顆粒間距縮小時，侷域的強度漸漸因顆粒與顆粒中波函數的重疊而下降，侷域態的大小因此逐漸變大。 T_0 經由式 5.4 及式 5.5 可換算成變程跳躍長度及變程跳躍能量，即為跳躍前後的平均距離差距及平均能量差。

$$R_{hop} = \frac{3}{8} a (T_{Mott} / T)^{1/4} \text{ (式 5.4)}$$

$$E_{hop} = \frac{1}{4} k_B T (T_{Mott} / T)^{1/4} \text{ (式 5.5)}$$

此二參數在不同顆粒間距下對溫度的趨勢圖如圖 5.5(d)與(e)，變程跳躍長度隨著溫度的下降逐漸變長，以顆粒間距為 1.3 nm 的例子為例，當溫度約為 100 K 時，變程跳躍長度超過了一顆奈米顆粒的大小，意味著此時非最近鄰居的跳躍發生的機率將大過於跳往最近鄰居，因此低溫時會發生變程跳躍。變程跳躍能量隨顆粒間距下降逐漸縮小，此能量隨顆粒間距下降而縮小的行為與高溫時的最近鄰居跳躍類似。當顆粒間距小於 0.7 nm 時，電阻率對溫度的變化趨勢轉變為有最大值的行為，低溫時類似金屬性的傳輸行為是由於在此顆粒間距下低溫時耦合能量(coupling energy)已高於熱能所造成，造成安德森侷域化的崩解，在先前的文獻中也有發現類似的行為[2,3]。此時觀察到的傳輸機制則由硒化鉛的本質特性主導。因顆粒間距變化使侷域態轉變成延展態的過程如圖 5.6，概念上可由安德森轉換(Anderson transition)解釋。綜合以上，可由圖 5.7 歸納出電性傳輸機制與溫度及顆粒間距的關係。

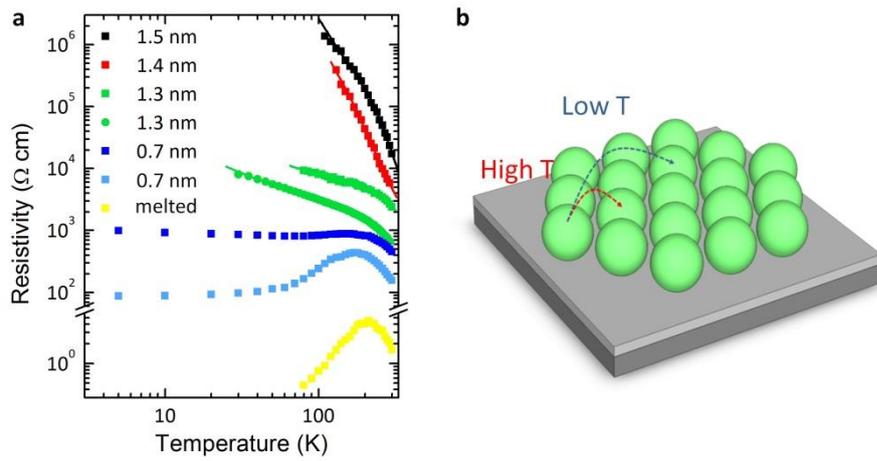


圖 5.4 (a)不同顆粒間距下的電阻率對溫度關係。(b) 不同溫度下電荷傳輸機制改變之示意圖。

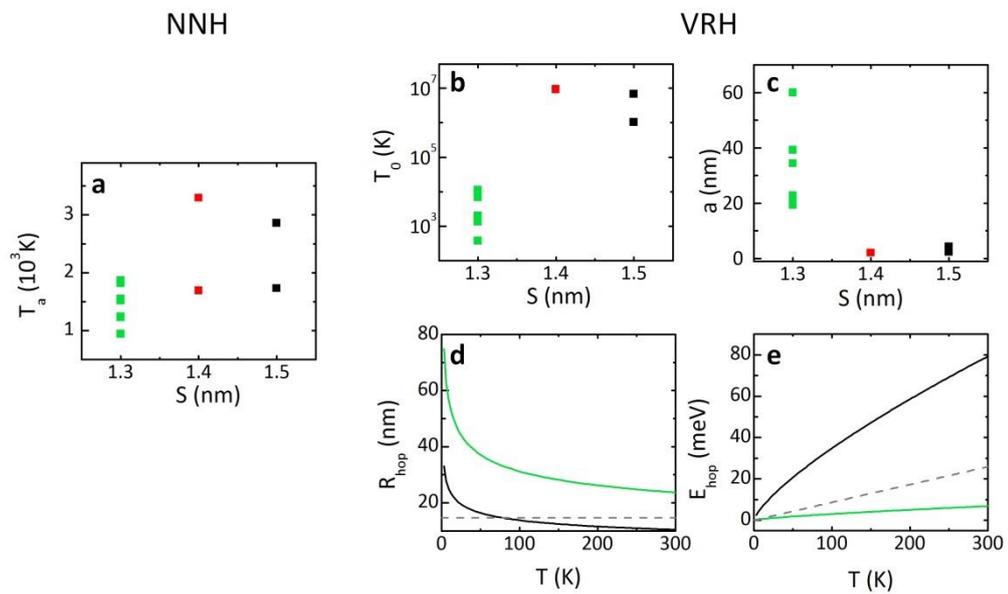


圖 5.5 (a) T_a , (b) T_0 , (c) a 對顆粒間距的關係。(d) R_{hop} , (e) E_{hop} 在不同顆粒間距下對溫度的變化。

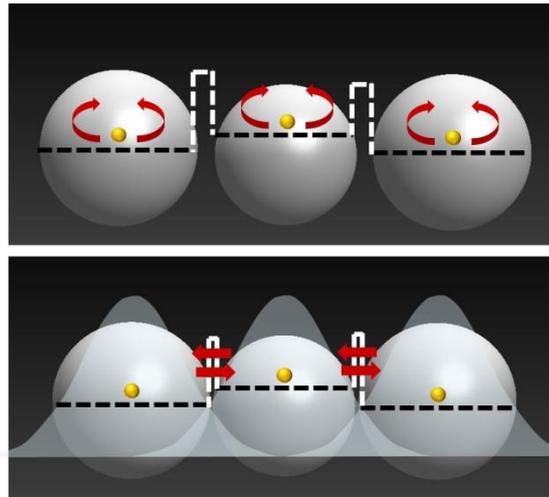


圖 5.6 不同顆粒間距下的造成侷域態及擴張態之示意圖。

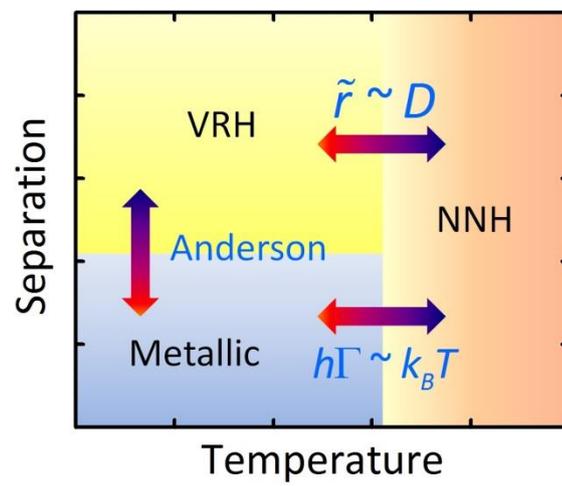


圖 5.7 不同溫度及不同顆粒間距下電荷傳輸機制整理。

5.3 背閘極效應

當元件的汲極與源極間有一電壓差時，在兩極間會產生電流，此時在背閘極加上一與源極相對之電壓時，會在汲極與源極間的通道吸引額外的電荷靠近，或排斥原先存在於通道的電荷離開，此時由於載子濃度發生變化，將會使通道的電導產生變化，此為閘極反應的原理，如圖 5.8(a)。藉由量測通道電流對閘極電壓的變化及式 5.6，可藉由斜率

的正負判斷通道內的載子屬電子或電洞，將斜率換算後則能算出遷移率，再利用式 5.7，則可藉由電導、遷移率及載子濃度的關係式，得到通道內的載子濃度。

$$\frac{\partial I_D}{\partial V_g} = \frac{WCV_d}{L} \mu_{lin} \quad (\text{式 5.6})$$

$$g = ne\mu \quad (\text{式 5.7})$$

利用以上的分析流程，我們能觀察出當顆粒間距改變時，通道內電阻變化的原因是來自遷移率改變或是載子濃度的消長，並藉由改變樣品處在的溫度，觀察溫度對閘極效應的影響。圖 5.8(b)為 225 °C 退火後樣品的電流對背閘極電壓關係，當背閘極電壓從 70 V 改變至 -70 V 時，通道的電流可從 10^{-13} A 變化至超過 10^{-9} A。由於當背閘極電壓往負電壓方向變化時，通道的電流逐漸上升，此現象表示通道內的載子為電洞。圖 5.8(c-e)分別為顆粒間距 1.5、0.7 nm 及部分融化時的通道電流對閘極電壓隨溫度變化關係圖，可看出斜率的正負與顆粒的間距有關，且斜率的大小也會受到溫度影響。利用式 5.6 及 5.7 計算元件的載子濃度及遷移率後可得到不同溫度下、不同顆粒間距下的載子濃度及遷移率的關係。圖 5.9(a)為 80 K 時樣品載子濃度對顆粒間距的關係圖，當顆粒間距為 1.5 nm 時，載子為電子且濃度約為 $2.9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ，當顆粒間距縮小為 1.3 nm 時，載子由電子轉變為電洞，載子濃度約為 $2.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ，隨後隨著顆粒間距的縮小，載子濃度並無太大的變化。圖 5.9(b)為不同顆粒間距下遷移率對溫度的關係，遷移率隨著顆粒間距的靠近逐漸上升，此現象與電阻率對顆粒間距的結果類似，遷移率與顆粒間距呈現指數關係如圖 5.9(c)，可由式 5.8 描述[4]

$$\mu = \mu_0 \exp(-0.865kd) \quad (\text{式 5.8})$$

其中 $k = (2m^*V_0 / \hbar^2)^{1/2}$ ， V_0 為平均的位能障高度。從圖 5.9(c)中斜率可求得 $k = 1.58 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$ ，與理論值 $1.1 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$ 相近。當顆粒間距為 1.5 nm 時，室溫時的遷移率僅有 $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，當顆粒間距為小於 0.7 nm 時，室溫時的遷移率可上升至 $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。在溫度對遷移率的影響方面，當顆粒間距大於 0.7 nm 時，遷移率與溫度的關係不明顯，但當顆粒間

距等於 0.7 nm 時，降溫時遷移率先下降後上升，此現象與在電阻率對溫度關係中觀察到有電阻率最大值的行為類似，因此可推測電阻率隨溫度的變化，與遷移率的相關性較大。

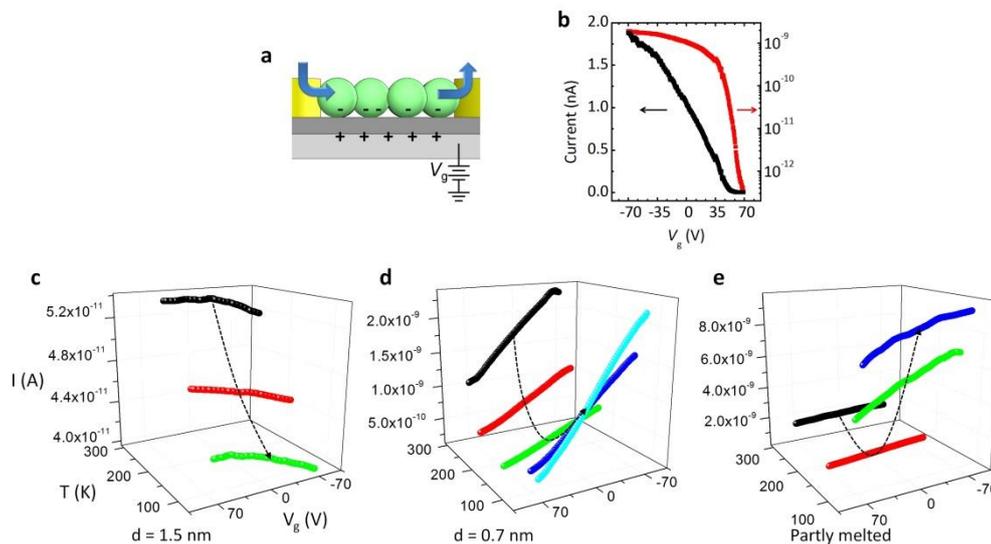


圖 5.8 (a)閘極反應的示意圖。(b)225 °C 退火樣品的通道電流對背閘極電壓關係圖。(c-e) 顆粒間距分別為 1.5、0.7 nm 及部分融化時的溫度對閘極反應關係圖。

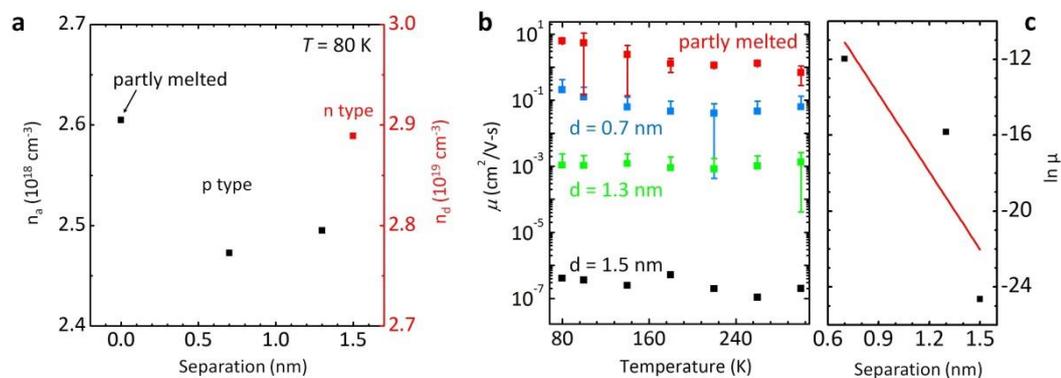


圖 5.9 (a) 80 K 時樣品載子濃度對顆粒間距的關係圖。(b) 不同顆粒間距下遷移率對溫度關係圖。(c) 遷移率與顆粒間距關係圖。

5.4 光激發效應

當以波長 633 nm、強度 0.48 mW、半高寬 0.73 mm 的紅光雷射照射樣品時，發現樣品在零偏壓時的電阻及固定偏壓下的電流皆會發生變化，且在不同溫度及不同顆粒間距下，變化的強度也不盡相同，顆粒間距為 0.7 nm 時的照光反應如圖 5.10 及圖 5.11。若觀察的指標為零偏壓時的電阻變化，如圖 5.10(b)，照光後電阻會較未照光時低，室溫時電阻的光反應變化率相當小，但隨著溫度的下降，電阻變化率隨之上升，當溫度為 170 K 時電阻變化率達到最大值，超過此溫度後，電阻變化率又隨溫度下降而下降。然後若將光反應的指標換成固定偏壓下的電流反應時，如圖 5.11(b)，可觀察在固定電壓下，光電流增益與溫度的關係為越低溫時，光電流增益越大，且光電流增益與溫度呈現指數關係， $\Delta I = a \exp(-bT)$ ，其中 $a = 1.54 \times 10^{-8}$ A、 $b = 1.53 \times 10^{-2}$ K⁻¹。兩種指標間差異的原因可由以下說明理解，光電流增益為單純的照光反應，然而照光電阻的變化為光電流增益及材料本身電阻對於溫度改變的疊加反應，因此會有著與電阻對溫度關係類似的趨勢。因此電流增益較適合作為描述光反應強度的指標。另外光電流增益與電壓的關係如圖 5.11(c)，兩者在正負 0.1 V 內呈現線性關係，此關係意味著光電流增益的大小與通道兩端的電壓差有關，由此可知若要評估不同樣品間的光反應強度時，需要將電壓做歸一處理。綜合以上，可定義出光反應強度為 $\Delta I / V$ 。圖 5.12(a) 為不同顆粒間距下的光反應強度對溫度關係，當顆粒間距為 0.7 nm 及部分融化兩種條件下，光反應強度隨溫度下降皆呈現上升趨勢，且由於部分融化的樣品遷移率較高，當電子在材料中傳遞時的散射較小，較不會使因光照產生的電子電洞對在到達電極前便已複合，因此其光反應強度較大。但另外人意外的，當顆粒間距較遠時(1.3 nm)，光反應強度隨溫度下降呈現下降趨勢，意味著顆粒間距在光照後產生電子電洞對的過程中扮演重要角色，此現象在以往的實驗中從未被觀察過。最後同時對樣品加以背閘極電壓及光照，可發現光照有類似 P 型參雜的效應，在相同的背閘極電壓下，有更高的電流產生，如圖 5.13(a)。若將照光前後的電流相減，如圖 5.13(b)，可發現照光前後在不同的閘極電壓下的光電流增益大小不同，閘極

偏壓越負時，光電流增益越大，且呈現線性關係。除此之外，照光也會影響將通道關閉的閘極電壓大小，在光照後，需要更高的正電壓才能將通道關閉。此特性意味著此元件除了以閘極電壓控制通道的導通與否外，還能以光照控制通道的導通狀態，可做為更複雜的光電邏輯元件使用。

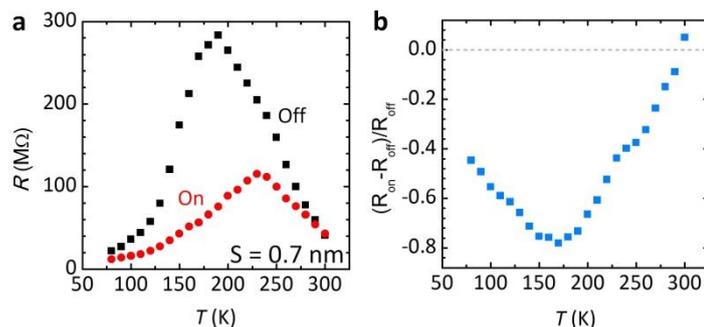


圖 5.10 (a)照光及無照光下之電阻對溫度關係圖，此樣品的顆粒間距為 0.7 nm。(b)將圖(a)中的數據以 $(R_{on} - R_{off})/R_{off}$ 表示。

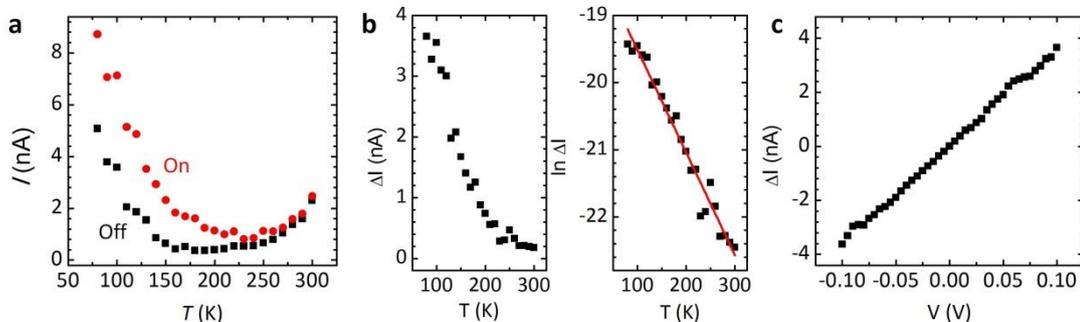


圖 5.11 (a)照光及無照光下之電流對溫度關係圖，此樣品與圖 5.10 中的樣品相同。(b) 照光及無照光下的電流差異對溫度關係圖，右圖為左圖的半對數作圖。圖(a)、(b)中的電壓為 0.1 V。(c)照光及無照光下的電流差異對通道兩端電壓關係圖。

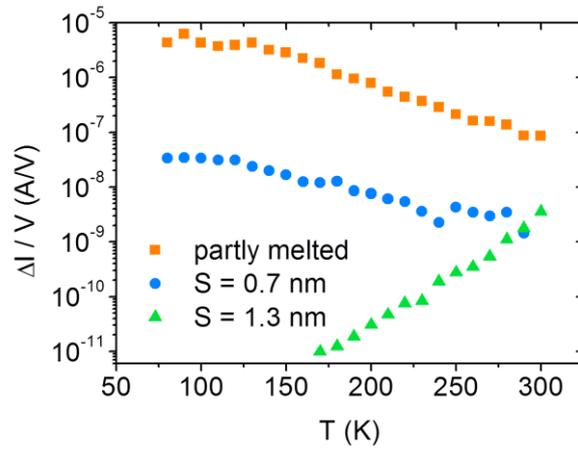


圖 5.12 不同顆粒間距下光反應對溫度的關係，以電流變化除以電壓表示。

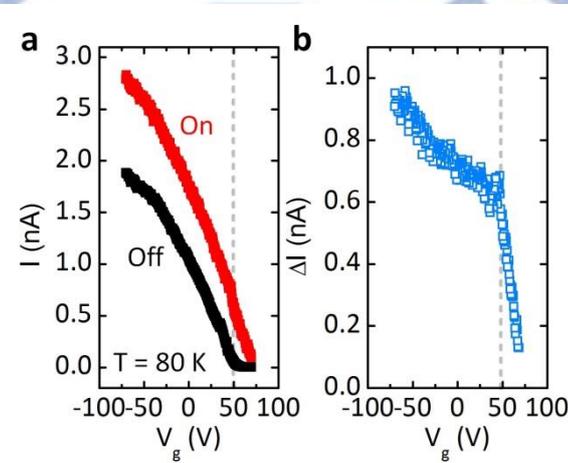
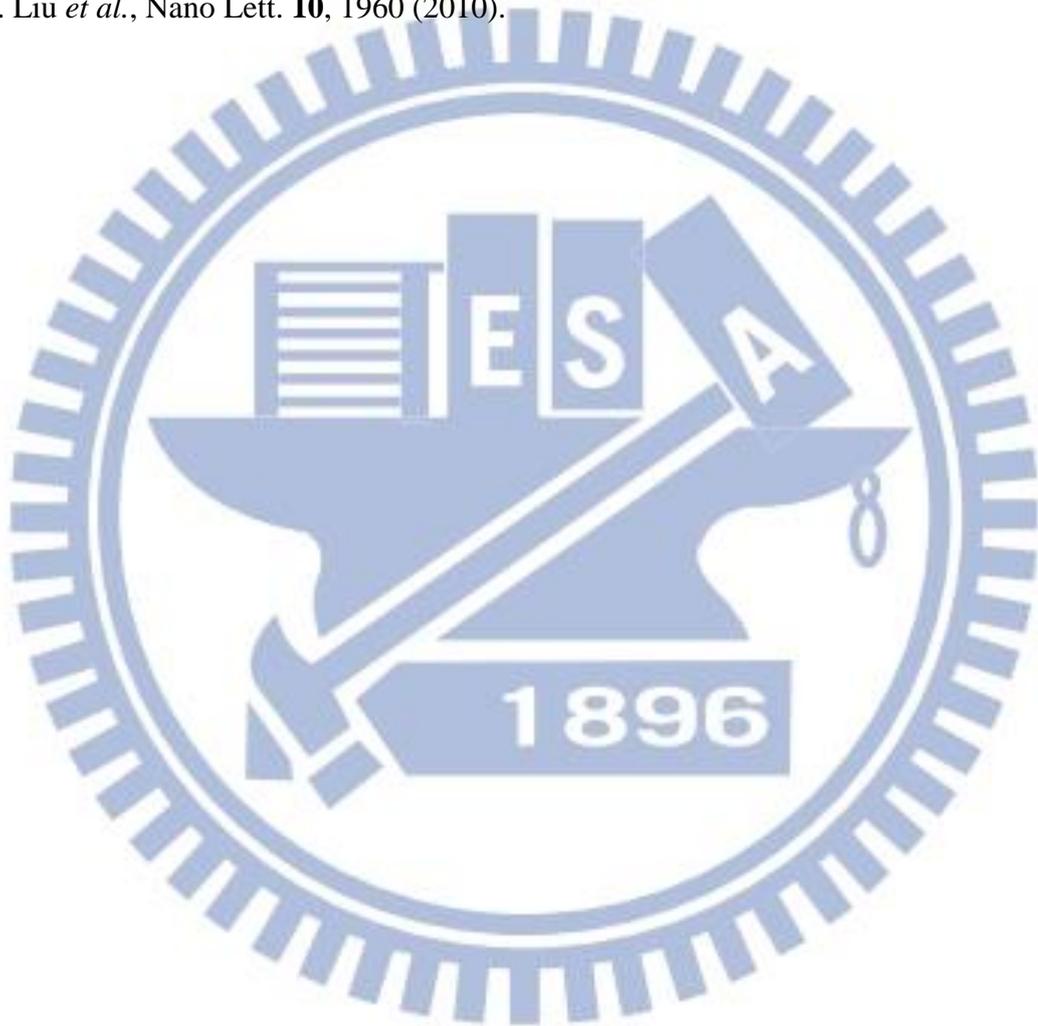


圖 5.13 (a)照光及無照光下的閘極效應比較。(b)將圖(a)中兩項電流相減作圖。樣品溫度為 80 K。

参考文献

- [1] M. Aguiar *et al.*, Phys. Rev. Lett. **102**, 156402 (2009).
- [2] G. Dedigamuwa *et al.*, Appl. Phys. Lett. **95**, (2009).
- [3] D. Vanmaekelbergh, and P. Liljeroth, Chem. Soc. Rev. **34**, 299 (2005).
- [4] Y. Liu *et al.*, Nano Lett. **10**, 1960 (2010).



第六章 八面體及球體硒化鉛奈米顆粒之比較

本章節將綜合比較前面兩章所討論的八面體及球體奈米顆粒的顆粒形貌比較，再從其外觀及尺寸討論到對電性的影響。圖 6.1(a)為八面體奈米顆粒的 SEM 影像，圖 6.1(b)為球體奈米顆粒的 TEM 影像，從兩圖中可看出兩者的外觀有顯著的差異，八面體奈米顆粒的外部有明顯的尖點及邊，球體的奈米顆粒則無，此差異是造成兩者傳輸機制不同的主要原因。尖點的存在將會使顆粒間的電容較無尖點時縮小，在相同的溫度下，會有較高的熱擾電壓存在於介面間，因此八面體的奈米顆粒其傳輸行為是與接面幾何形貌較有關的熱擾致穿隧傳導解釋，如圖 6.2。球體奈米顆粒的部分則因沒有尖點的存在，顆粒間的電容較大，如圖 6.2(b)藍色區塊，使得我們能觀察到熱擾致穿隧傳導以外的傳輸機制。除了形貌以外，兩者也存在著尺寸的差異，八面體奈米顆粒的平均大小為 122 nm，球體奈米顆粒的平均大小為 14.6 nm。此尺寸差異造成兩者有不同的量子侷限效應。經由式 6.1 計算，八面體及球體奈米顆粒的量子侷限能(confinement energy)分別為 3 及 168 meV。

$$E_d = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* m_0} \frac{1}{(d/2)^2} \text{(式 6.1)}$$

在八面體奈米顆粒中，此量子侷限能小於熱能，且傳輸機制受到顆粒間電容的影響，故可忽略量子侷限效應的影響。然後量子侷限能在球體奈米顆粒中則扮演重要角色，球體顆粒的尺寸分布造成了每顆顆粒內狀態的位能大小不一，是造成安德森侷域化的原因之一。而安德森侷域化的產生，則是我們在球體奈米顆粒中觀察到跳躍傳輸的重要原因。兩種奈米顆粒的實驗中，皆有以熱退火對顆粒間距進行調整，圖 6.3(a)整理了兩種顆粒在不同的顆粒間距下電阻的變化，球體奈米顆粒的顆粒間距是以 SEM 觀察後經由影像處理方式求得，八面體奈米顆粒因顆粒尺寸與顆粒間距的差異過大及組裝後的不平整性，

造成難以直接以電子顯微鏡觀察顆粒間距變化，因此八面體奈米顆粒的顆粒間距是以電性數據擬合回推。從圖 6.3(a)中可發現兩者的斜率相仿，其電阻對顆粒間距關係可由式 6.2 描述

$$R(T) \propto \exp(2kd) \text{ (式 6.2)}$$

其中 $k = \hbar^{-1}(2mV_0)^{1/2}$ ，理論值為 $1.1 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$ 。從兩者的斜率可分別算出其對應的 k 值，八面體及球體的 k 值分別為 4×10^9 及 $3 \times 10^9 \text{ m}^{-1}$ ，與理論值相近。此結果可間接證明以影像處理及理論回推兩種方式皆能有效的估計顆粒間距的大小及變化。

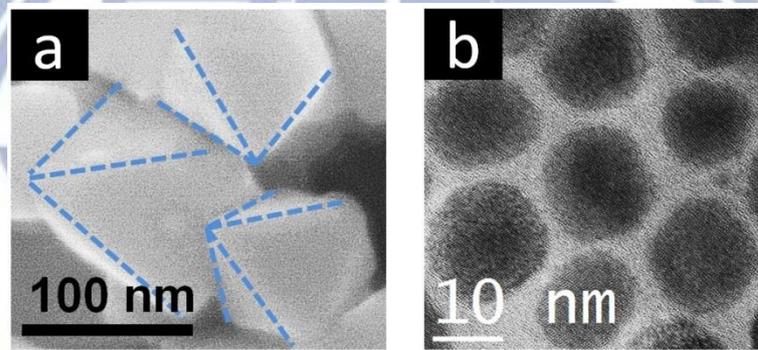


圖 6.1(a)八面體奈米顆粒 SEM 影像。(b)球體奈米顆粒 TEM 影像。

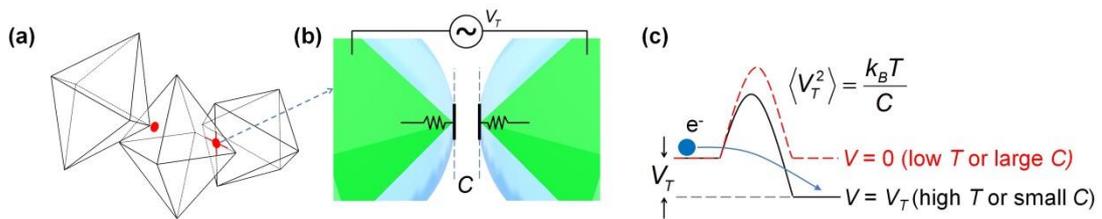


圖 6.2(a)八面體顆粒組裝方式示意圖。(b)綠色區塊為圖(a)中紅點位置的局部放大，藍色區塊則為球體組裝方式之示意圖。(c)熱擾電壓對位能障的影響。

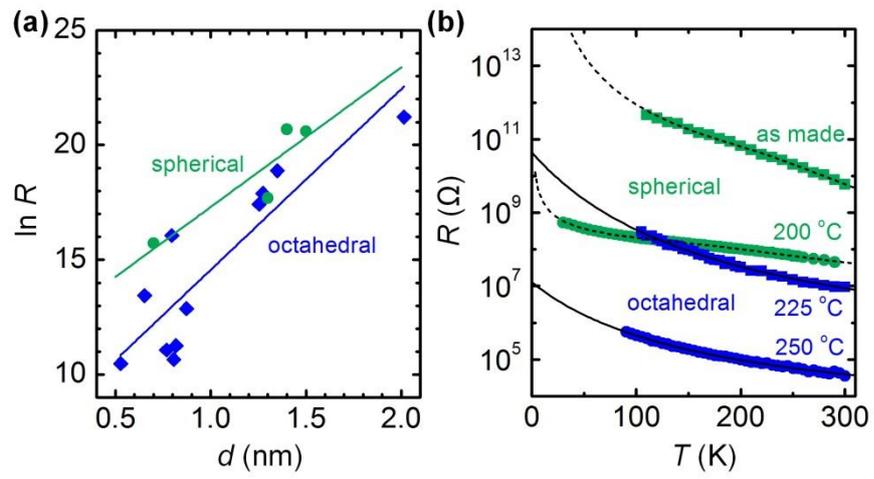


圖 6.3(a)電阻對顆粒間距關係。(b)電阻對溫度關係。



第七章 結論

本實驗系統性的了解顆粒間波函數疊合程度、表面形貌、及量子侷限效應對於奈米顆粒電性傳輸的影響。藉由改變奈米顆粒間距、顆粒形狀、顆粒尺寸三種控制變因，逐項分析出各種效應在電性傳輸中所扮演的角色。主要結果如下：

1. 在八面體及球體奈米顆粒實驗中，改變奈米顆粒間距，皆能可有效地調整材料電阻。
2. 八面體奈米顆粒與球體奈米顆粒的傳輸行為分別為熱擾致穿隧傳導及跳躍傳輸。造成此差異的原因在於八面體奈米顆粒表面的尖點造成顆粒間電容縮小，使熱擾電壓能輕易的影響顆粒間的位能障。球體奈米顆粒間的有效接觸面積較大使熱擾影響降低，因此可於高溫時觀察到最近鄰居跳躍，在低溫時觀察到變程跳躍傳輸的行為。
3. 發現顆粒大小造成的量子侷限效應在尺寸較小的球體顆粒中扮演重要角色，尺寸的分佈使得奈米顆粒的基態能量產生差異，此差異為造成安德森侷域化的重要原因。
4. 藉由量測閘極效應，發現載子的類型在不同顆粒間距下會有類型的轉換，但顆粒間距再更近之後，載子濃度的變化不顯著。然而遷移率會與顆粒間距呈現指數關係。
5. 光反應強度與電壓為線性關係，然而隨著顆粒間距的改變，光反應強度與溫度的趨勢有顯著的差異。由於球體奈米顆粒元件的電性能夠同時被閘極電壓與照光條件控制，因此可作為光電邏輯元件之用。