

國立交通大學

應用化學研究所

碩士論文

單一摻鈷氧化鋅奈米柱之光電性質研究

Optical and Electrical Properties of Single Co:ZnO Nanorod

1896

研究 生：文志昇

指導教授：孫建文 博士

中華民國九十九年八月

單一摻鈷氧化鋅奈米柱之光電性質研究

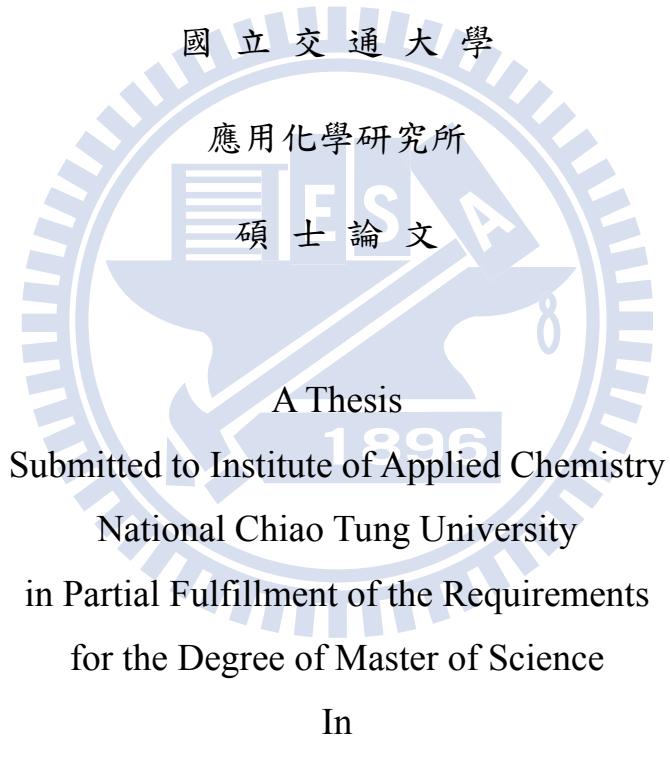
Optical and Electrical Properties of Single Co:ZnO Nanorod

研 究 生：文志昇

Student : Chih-Sheng Wen

指 導 教 授：孫建文 博 士

Advisor : Dr. Kien-Wen Sun



Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年八月

單一摻鈷氧化鋅奈米柱之光電性質研究

Optical and Electrical Properties of Single Co:ZnO Nanorod

研究生：文志昇

指導教授：孫建文 博士

國立交通大學應用化學研究所碩士班

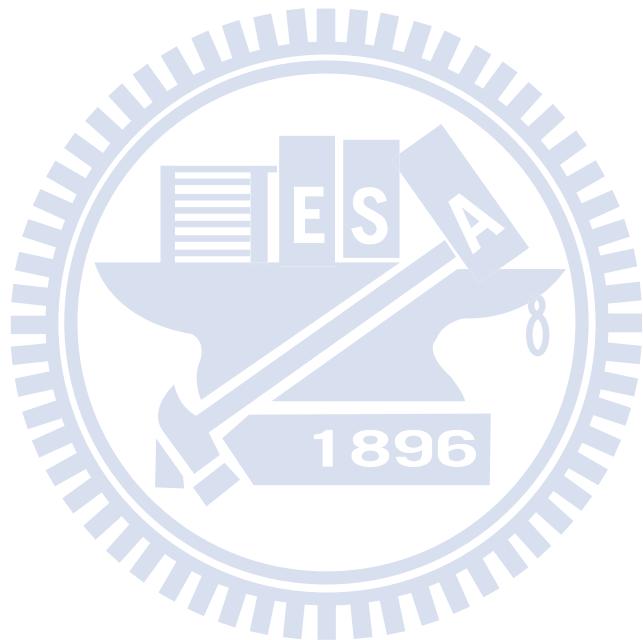
摘要

本篇論文將介紹我如何利用一系列的技術來量測不同摻雜比例的單一摻鈷氧化鋅奈米柱的光學及電學性質。

其中包括利用電子束微影定位及共軛焦顯微系統對不同摻雜比例的單一摻鈷奈米柱量測光激螢光光譜，可得知其光學性質。並且在低溫下量測到清晰的光激螢光光譜訊號：658.5、660、666、672、680.5、686.5、692.5nm，並配合拉曼光譜發現，除658.5、660nm之外，其餘皆為E₂之聲子，再比較不同比例的摻雜的單一摻鈷奈米柱之訊號，再針對摻雜比例為90%之單一摻鈷氧化鋅奈米柱做變溫量測，得知其光譜如何隨溫度變化。

接下來利用電子束微影及聚焦離子束製作電極，並利用 KEITHLEY 6430 及 THMS600 做電性量測，得知在不同摻雜比例的單一摻鈷氧化鋅奈

米柱的電流-電壓特性曲線，比較其相異之處。再利用 THMS 600 針對摻雜比例為 90%之摻鈷氧化鋅奈米柱做變溫電性量測，溫度範圍為 27-107°C，可得其活化能約為 0.081eV。



關鍵字：摻鈷氧化鋅奈米柱、光激螢光光譜、電子束微影技術

Optical and Electrical Properties of Single Co:ZnO Nanorod

Student : Chih-Sheng Wen

Adviser : Dr. Kien-Wen Sun

Department of Applied Chemistry

National Chiao-Tung University

Abstract

This thesis demonstrates how to make use of various nanotechnology to investigate the optical and electrical properties of individual cobalt doped zinc oxide nanorod.

In this work, techniques that applied on the measurement of single nanorod include photoluminescence (PL), Raman spectroscopy, E-beam lithography, focus ion beam, and confocal microscope. At low temperature, we have resolved several peaks at 658.5, 660, 666, 672, 680.5, 682.5, 686.5 and 692.5 nm in the PL spectra. When compared with the Raman spectroscopy results, we determined that those luminescence peaks were associated with the d-d transitions and phonon replica due to the presence of the doped cobalt ion.

We also measured temperature dependence of the resistance on a single nanorod device manufactured by E-beam lithography and Focused ion beam system. An activation energy of 0.081eV for the single Co doped ZnO nanorod was obtained in the temperature range from 300 K to 407 K.

Key Word: Cobalt dope ZnO nanorod 、 Photoluminance (PL) 、 E-Beam lithography.

目錄

中文摘要	I
英文摘要	III
目錄	IV
圖目錄	VIII
表目錄	XIII
第一章 緒論	1
1-1 奈米科技	1
1-2 奈米線材料	3
1-3 稀磁半導體	6
1-3-1 稀磁半導體簡介	6
1-3-2 自旋電子學與稀磁半導體	6
1-3-3 稀磁半導體的分類	7
1-3-4 居里溫度的預測	7
1-3-5 平均場理論	8
1-3-6 磁性來源	8
1-3-7 如何確定摻雜成功	9
1-4 寬能隙半導體特性	12
1-5 半導體和金屬間的接觸行為(Contact)	15

1-6 一維奈米線之電性量測技術.....	17
1-7 一維奈米線之電性特性.....	18
1-8 研究動機.....	19
第二章 實驗技術與原理.....	21
2-1 光激螢光光譜.....	21
2-2 共軛焦顯微量測系統.....	23
2-3 半導體微影技術.....	24
2-4 電子束微影系統(E-Beam Lithography System)	27
第三章 研究方法與樣品製備.....	33
3-1 樣品備製	33
3-2 摻鈷氧化鋅奈米柱光性量測樣品製作.....	35
3-2-1 定位電極設計	35
3-2-2 基板準備與清洗	35
3-2-3 電子阻劑的旋轉塗佈	36
3-2-4 電子束微影.....	36
3-2-5 顯影.....	37
3-2-6 金屬電極的蒸鍍 (E-Gun Evaporator)	37
3-3 樣品光性量測技術.....	39
3-3-1 定位.....	39

3-3-2 低溫及變溫 PL 量測.....	40
3-4 摻鈷氧化鋅奈米柱電性量測樣品製作.....	42
3-4-1 金屬電極設計	42
3-4-2 基板準備與清洗	43
3-4-3 電子阻劑的旋轉塗佈	43
3-4-4 電子束微影.....	44
3-4-5 顯影.....	44
3-4-6 金屬電極的蒸鍍 (E-Gun Evaporator).....	44
3-4-7 奈米柱的定位	45
3-5 介電泳動(Dielectrophoresis)-奈米操控術	45
3-5-1 介電泳動(Dielectrophoresis)	45
3-5-2 分散摻鈷氧化鋅奈米柱	46
3-5-3 利用介電泳動來操控摻鈷氧化鋅奈米柱	46
3-6 樣品電性量測技術.....	51
3-6-1 定位.....	51
3-6-2 聚焦離子顯微鏡(FIB)用於量測單根摻鈷氧化鋅奈米柱	51
3-6-3 變溫系統搭配兩點探針電性量測系統(KEITHLEY 6430).....	52
第四章 實驗結果與討論	58
4-1 光激螢光光譜及拉曼光譜分析.....	58

4-1-1 低溫光激螢光光譜	58
4-1-2 變溫光激螢光光譜	58
4-1-3 拉曼光譜分析	59
4-2 電性量測	69
4-2-1 不同摻雜比例之摻鈷氧化鋅奈米柱之室溫電性量測	70
4-2-2 室溫電性量測數據分析	71
4-2-3 變溫電性量測	71
4-2-4 摻鈷氧化鋅奈米柱之活化能	72
第五章 結論	87
參考文獻	88



圖目錄

圖 1-1 奈米科技的主要研究重點	2
圖 1-2 VLS 一維奈米線成長法	5
圖 1-3 模板輔助成長一維奈米材料示意圖	5
圖 1-4 (A) 磁性半導體 (B) 稀磁半導體 (C) 非磁性半導體	10
圖 1-5 多種材料由 Dietl 理論計算所得的居里溫度	11
圖 1-6 束縛磁極化子模型示意圖	11
圖 1-7 氧化鋅和不同比例鈷摻雜氧化鋅之顏色變化	12
圖 1-8 激子束縛能隨著能帶增加的分佈圖	14
圖 1-9 纖維鋅礦的六角結構	15
圖 1-10 (a)蕭基能障高 (b)歐姆接觸	16
圖 1-11 電導率量子化離散值朗道常數 G	19
圖 1-12 電子在(a) diffusive transport (b) ballistic transport 運動狀況示意圖	19
圖 2-1 光激螢光的機制	22
圖 2-2 共軛焦顯微鏡原理	24
圖 2-3 光學微影製程	27
圖 2-4 ELS-7500 電子束微影系統圖	31
圖 2-5 電子光學柱內部構造	31
圖 2-6 電子束聚焦原理	32

圖 3-1 摻鈷氧化鋅奈米柱製作流程圖	33
圖 3-2 摻雜比例為 90% 之摻鈷氧化鋅奈米柱之 SEM 圖	35
圖 3-3 Zep520A 之轉速與厚度的關係	38
圖 3-4 電子槍蒸鍍系統	38
圖 3-5 Crossmark 完成圖	39
圖 3-6 0.3*0.3 之矽破片	40
圖 3-7 ST-500H	41
圖 3-8 LakeShore 321	41
圖 3-9 樣品置於 stage 上	42
圖 3-10 電極設計圖案-1	48
圖 3-11 電極設計圖案-1 之 SEM 圖	48
圖 3-12 電極設計圖案-2	49
圖 3-13 電極設計圖案-2 之 SEM 圖	49
圖 3-14 應用「介電泳動」現象的一個簡單裝置。	50
圖 3-15 利用介電泳動技術之後樣品 C 的排列情形	50
圖 3-16 利用介電泳動技術排列摻鈷氧化鋅奈米柱示意圖	51
圖 3-17 聚焦離子顯微鏡系統	53
圖 3-18 Top view 上層為金，下層為鉑	54
圖 3-19 52° 視角，上層為金，下層為鉑	55

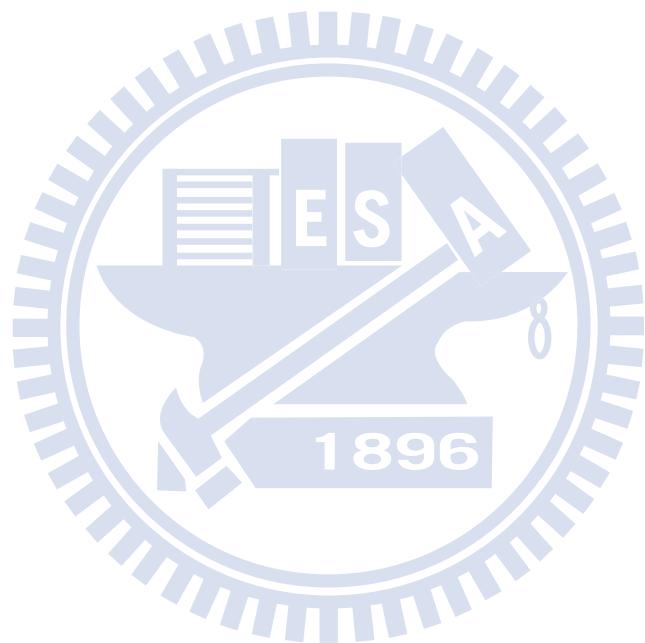
圖 3-20 Linkam THMS600 Heating and Freezing Stage	56
圖 3-21 Linkam TP94 Temperature Programmer	56
圖 3-22 KEITHLEY 6430	57
圖 3-23 變溫量測系統	57
圖 4-1 室溫樣品 C 在 685nm 的發光訊號	60
圖 4-2 樣品 C 之 SEM 圖	60
圖 4-3 樣品 C 之 SEM 圖-1	61
圖 4-4 樣品 C 之 SEM 圖-2	61
圖 4-5 樣品 C 之 SEM 圖-3	62
圖 4-6 樣品 C 之光學顯微鏡(OM)圖	62
圖 4-7 樣品 C 在 4K 之光激螢光光譜	63
圖 4-8 樣品 D 在 4K 之光激螢光光譜	63
圖 4-9 樣品 B 在 4K 之光激螢光光譜	64
圖 4-10 樣品 A 在 4K 之光激螢光光譜	64
圖 4-11 不同摻雜比例之摻鈷氧化鋅奈米柱在 4K 之光激螢光光譜	65
圖 4-12 樣品 C 之變溫光激螢光光譜	65
圖 4-13 摻鈷氧化鋅奈米柱的電子能階組態	66
圖 4-14 摻鈷氧化鋅奈米柱的配對場晶格產生之各項能階分裂	67
圖 4-15 樣品 C 之拉曼光譜	68

圖 4-16 樣品 C 在 4K 時之光激螢光光譜	69
圖 4-17 樣品 C 之元件示意圖	73
圖 4-18 Pure Top view 之 SEM 圖	73
圖 4-19 Pure 之 FIB 圖	74
圖 4-20 Pure 之 I-V Curve	75
圖 4-21 樣品 A 之 FIB 圖	76
圖 4-22 樣品 A 之 I-V Curve 圖	77
圖 4-23 樣品 B Top view 之 SEM 圖	77
圖 4-24 樣品 B 之 FIB 圖	78
圖 4-25 樣品 B 之 I-V Curve 圖	79
圖 4-26 樣品 C Top view 之 SEM 圖	80
圖 4-27 樣品 C 之 FIB 圖	81
圖 4-28 樣品 C 之 I-V Cureve	82
圖 4-29 不同摻雜比例之摻鈷氧化鋅奈米柱之 I-V Curve 比較圖	82
圖 4-30 樣品 C 之 I-V-T Curve	83
圖 4-31 樣品 C 之電阻和溫度之關係圖	83
圖 4-32 樣品 C 之電阻率和溫度之關係圖	84
圖 4-33 樣品 C 之電導率和溫度之關係圖	84
圖 4-34 樣品 C 加熱通電燒毀之 SEM 圖-1	85

圖 4-35 樣品 C 加熱通電燒毀之 SEM 圖-2 85

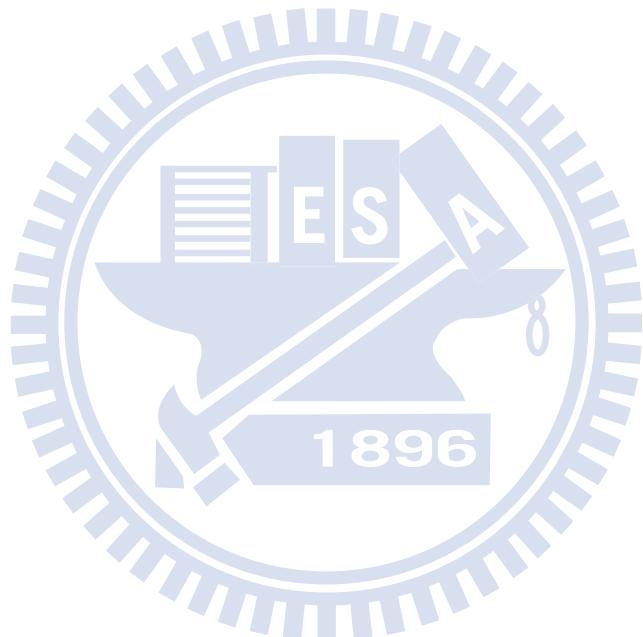
圖 4-36 樣品 C 加熱通電燒毀之 SEM 圖-3 86

圖 4-37 樣品 C 之 $\ln R$ Vs $1000/T$ 關係圖 86



表目錄

表 1-1 第一列過渡元素氧化物的晶場穩定能(kJmol^{-1})	10
表 2-1 微影技術的比較.....	26
表 3-1 感應耦合電漿質譜分析儀得到的鈷含量比例	34
表 4-1 摻鈷氧化鋅奈米柱之各項能階分裂及其對應能量	59
表 4-2 不同摻雜比例之摻鈷氧化鋅奈米柱之室溫電性量測數據	71



第一章 緒論

1-1 奈米科技

西元 1959 年，諾貝爾物理得主 Prof. Richard P. Feynman 有說，人類可以用小的機器製作更小的機器，最後將變成根據人類意願，逐個地排列原子，製造產品，這是關於奈米技術最早的夢想，可見人類對奈米科技是充滿著無限的希望，這也就是奈米科技的起始點。

一奈米的長度，是 10^{-9} 公尺，相當於將一公尺分成十億等分，每小段就是一奈米。具體說，五個碳原子排列起來的大小約一奈米，以現實生活來說，平均一根頭髮的直徑約七萬奈米。記得曾經在課堂中，老師舉個我很喜歡的例子：如果地球的直徑為 1 公尺，那麼我們手上的乒乓球就是 1 奈米。

何謂奈米科技呢？顧名思義，就是瞭解與掌握奈米尺度下的物性，找尋銜接現行生活中的技術，進而提供下一代科技平台上使用的介質、製成與機制。利用這些獨特的性質為基礎，設計、製作、組裝成應用上的元件，或是針對這些性質做特性上的量測，就是奈米科技的研究重點如圖 1-1 所示。

Major Topics of Nanoscience and Technology

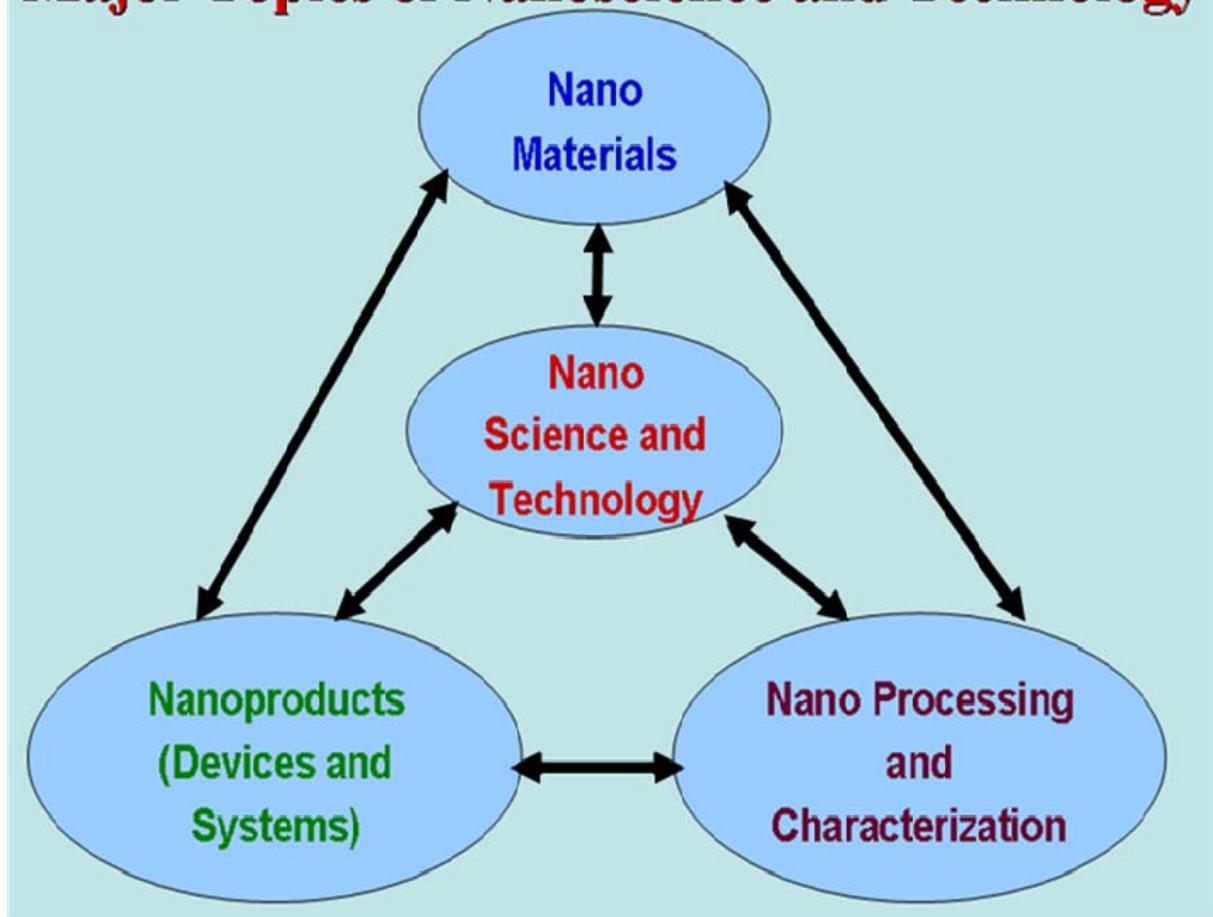


圖 1-1 奈米科技的主要研究重點

當半導體工業進展到奈米尺度的範疇後，探討奈米尺度下的熱、電傳輸行為便顯得非常重要。許多研究團隊發現在奈米尺度下，熱、電傳輸行為與一般的塊材大為不同，受到奈米線的結構與內在缺陷所影響。一維奈米線熱電傳輸行為的研究成果，對半導體工業奈米化的進展有著深遠的助益。

然而以一維奈米線材為基礎做出來的光電元件，元件所表現出來的性能大大的和本身一維奈米線材本質特性有關，而量測單根一維奈米線在變溫下的電流-電壓(I-V)特性曲線圖，亦是其中一種探討一維奈米線本質特性

很好的方法和途徑。

1-2 奈米線材料

當塊材從巨觀做一維束縛縮小到奈米尺度時，即為二維奈米結構，形狀為扁平狀，例如量子井或由許多量子井組成的超晶格、奈米薄膜等等。若是二維束縛縮小到奈米尺度時，稱之為一維奈米材料，形狀為線條狀，如奈米線、奈米柱、奈米帶、奈米針、奈米管等等。而三維束縛即形成零維的奈米材料，如分子團、奈米粒子、量子點(又稱人造原子，Artificial atom)等等。

一維奈米材料具有豐富的變化性，並且大多為單晶結構，這樣的材料具有長度與直徑容易調整、可大量製作、電性容易經由摻雜調控之優點。且其力學性質在一維奈米材料之中隨著尺寸的縮小會表現出比塊材更為良好的機械性能，例如強度變強、韌度變好。其光學性質佳，且可由奈米線形成奈米環、奈米梳子、奈米樹等，並於最近幾年引起許多學者的注意，並廣為研究、應用、發展。

奈米線以材料區分，可分為以下幾種類型，一、金屬奈米線（如：銅、鎳、金等等）。二、半導體奈米線[如：氧化鋅（ZnO）、矽、磷化銦（InP）、氮化鎗（GaN）等等]。三、絕緣體奈米線[如：氧化鈦（TiO₂）、氧化矽（SiO₂）等等]。另外也有由重複的分子元組成的「分子奈米線」，其組成材料可以是有機的（如：DNA）或者是無機的（如：Mo₆S_{9-x}I_x）。且奈米線可以應

用於製作超小電路。

奈米線材的製作方法，主要有一、氣液固（VLS，vapor-liquid-solid）法（機制為 bottom up）。二、模板輔助成長法（機制為 top down）。三、氧化物輔助成長法。四、奈米晶粒輔助成長法。以下簡單介紹：

一. 氣液固法：

一維結構製作方法中最早的一種，可藉觸媒顆粒大小去控制奈米線的直徑大小分佈，而觸媒薄膜或顆粒的選擇性沉積，可在基板上選擇成長奈米管或奈米線【1】。氧化鋅或氮化鎗都可以用此方法做成。

二. 模板輔助成長法：

此方法可細分為三種，1. 陽極氧化法 (anodic aluminum membranes, AAM)，使其形成具有奈米尺度孔洞的多孔性氧化鋁為模板，接著再分別利用各種化學方法，或用碳微管或多孔性高分子基材，將材料沉積於奈米尺度孔洞中，形成奈米結構。2. 利用微胞或逆微胞合成奈米金屬及半導體晶粒。3. 利用界面活性劑輔助合成一維奈米線材料。【2】

三. 氧化物輔助成長法：

利用二氧化矽與矽固態混和物為靶材，用雷射加熱方式使其氣化，可在適當溫度下成長矽奈米線，成長過程無需觸媒的存在。

四. 奈米晶粒輔助成長法：

先在基板上長出奈米晶粒薄膜，作為緩衝層，再成長相同成分的

一維奈米結構材料。

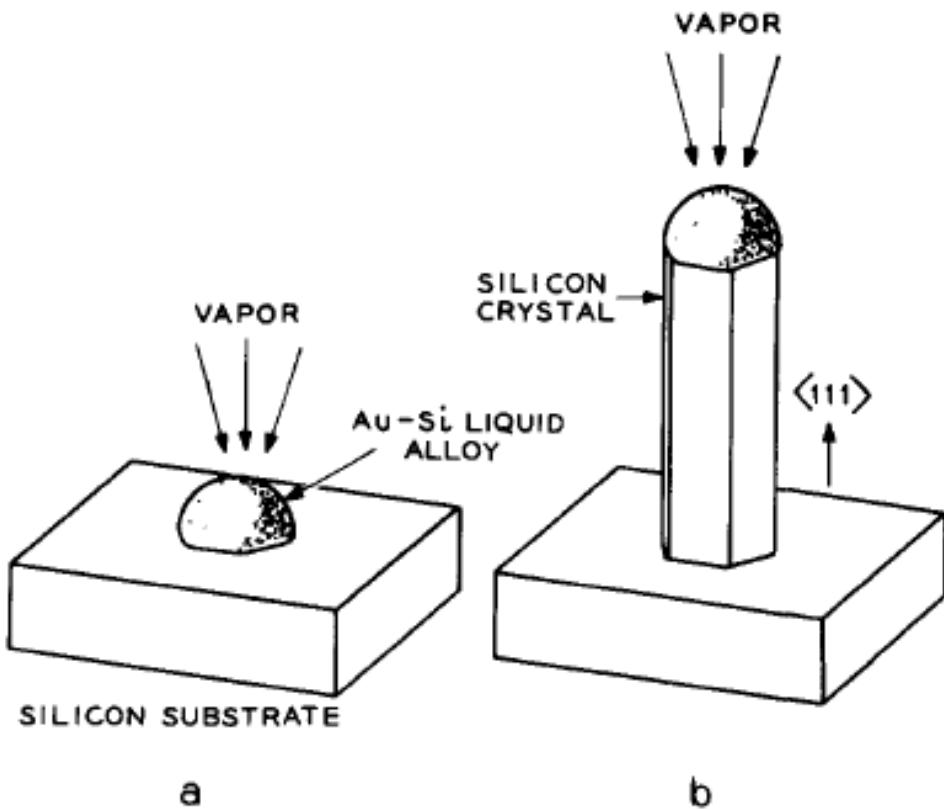


圖 1-2 VLS 一維奈米線成長法

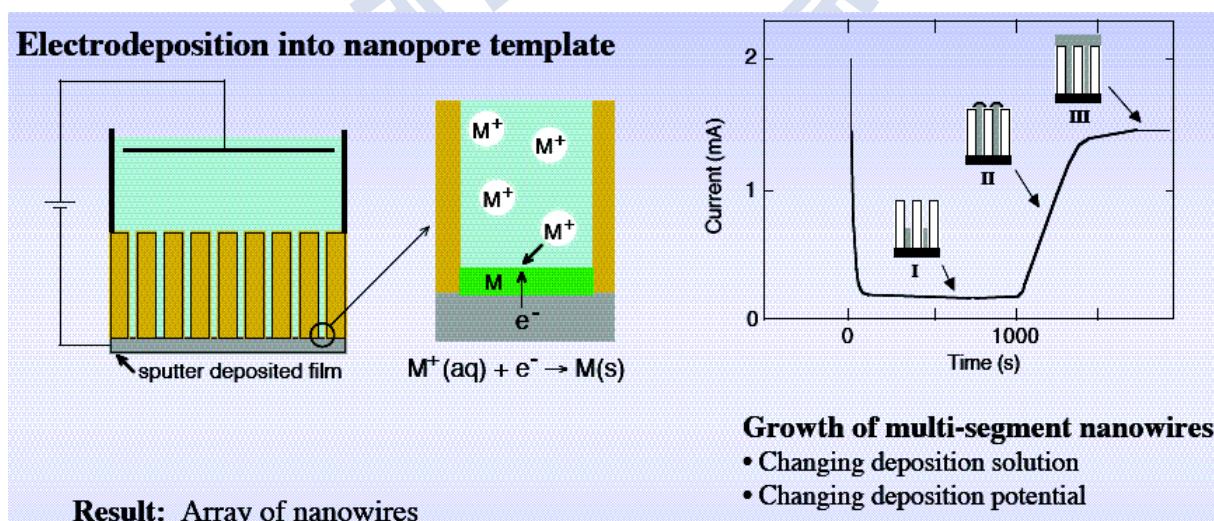


圖 1-3 模板輔助成長一維奈米材料示意圖

1-3 稀磁半導體

1-3-1 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 1-4。

1-3-2 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流領域之一，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
年來吸引了眾多研究團隊加入稀磁半導體的研究行列。

1-3-3 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
是相對成熟的，可以減少未來新製程相容上的困難度。

1-3-4 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1-5【3】，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。

1-3-5 平均場理論

2000年由Dietl等人利用平均場理論來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理論計算，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。

1-3-6 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【4】，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【5】。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形成束縛磁極化子，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 1-6。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。

1-3-7 如何確定摻雜成功

表 1-1 為第一列過度元素氧化物的晶場穩定能，以本篇論文之 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，六配位上多得到的 CFSE 可以用來穩定四配位環境的 Co。上面兩個例子看來，Co 的確是比較喜歡在六配位環境中。顯示出要讓 Co 摻雜進 ZnO 四配位是件不容易的事情，也有可能會有氧化物雜質產生。

表 1-1 第一列過渡元素氧化物的晶場穩定能(kJmol^{-1}) 【6】

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

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，且摻雜比例愈高愈綠，如圖 1-7 【7】。3.PL 光譜：鈷會造成 d-d transition 故會在紅光區產生訊號。

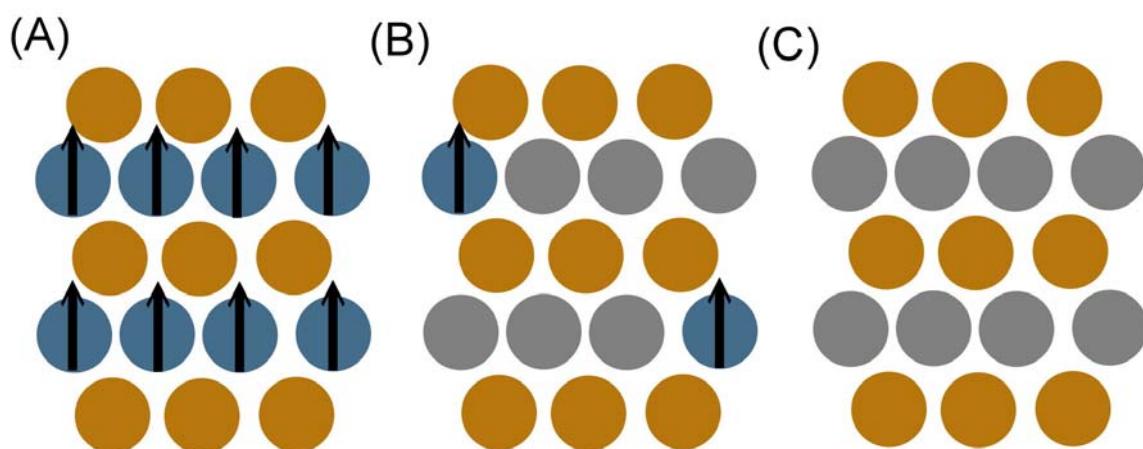


圖 1-4 (A) 磁性半導體 (B) 稀磁半導體 (C) 非磁性半導體

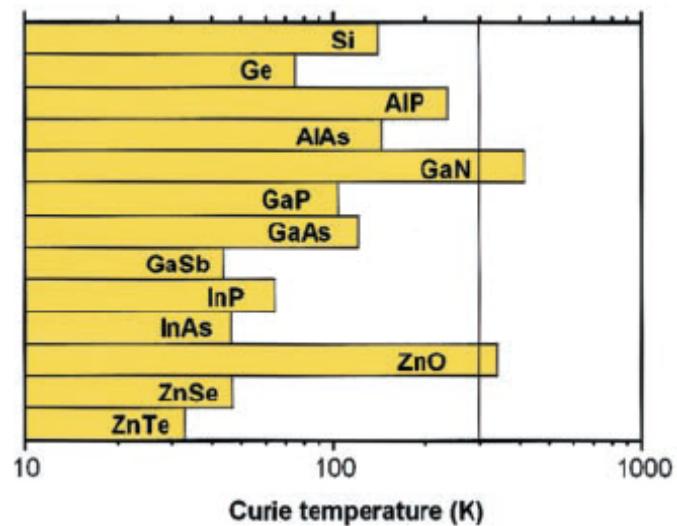


圖 1-5 多種材料由 Dietl 理論計算所得的居里溫度

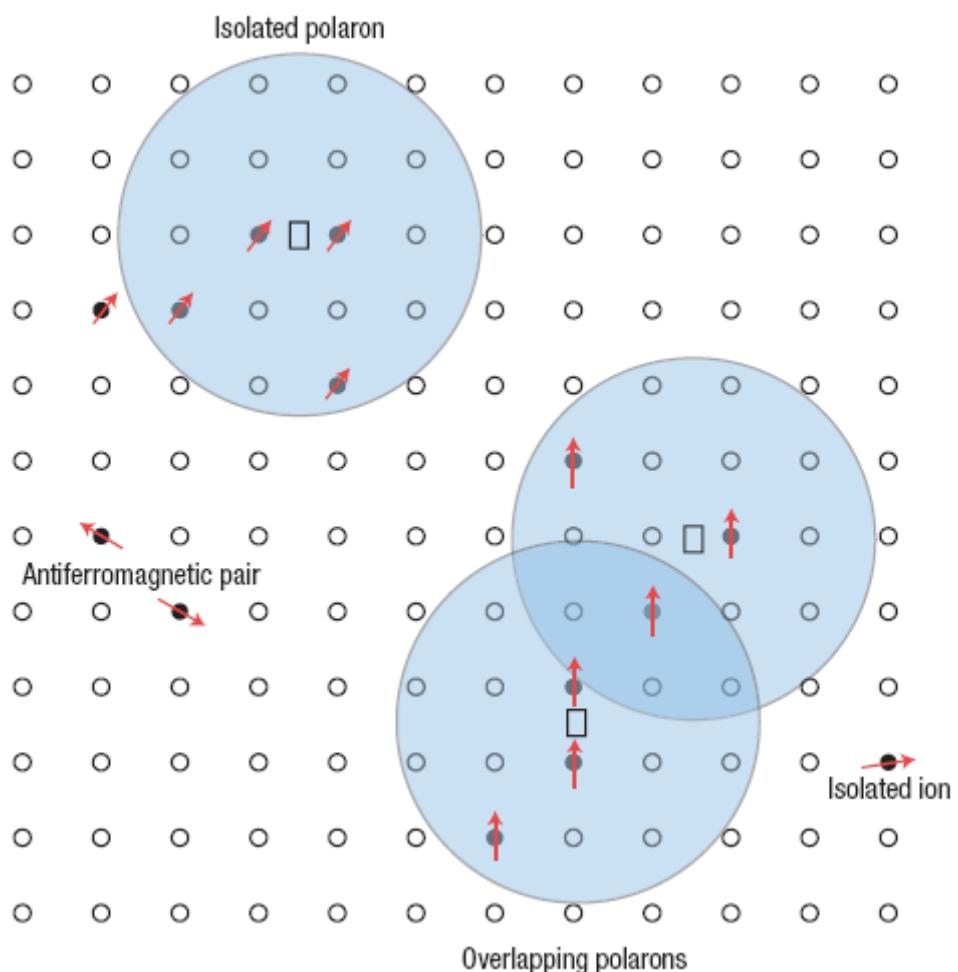


圖 1-6 束縛磁極化子模型示意圖【5】



圖 1-7 氧化鋅和不同比例鈷摻雜氧化鋅之顏色變化

1-4 寬能隙半導體特性

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)、鎵 (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【8】。

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鎗這類材料（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鎗中，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、氮化鎗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1-8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【9】。

氧化鋅及氮化鎗同樣為纖維鋅礦晶體結構（wurtzite crystal structure）【10】，如圖1-9。纖維鋅礦晶體結構是一種較為少見的硫化鋅礦物晶體形式，名字由來是以法國化學家Charles-Adolphe Wurtz的名字命名。纖維鋅礦晶體結構是六角形晶體，包含四面等位的鋅和硫原子形成ABABAB型結構。這種結構與六角鑽石或者六方碳之結構有很大程度的關聯性。且此結構具有很好的機械和化學方面的穩定性，和良好的熱傳導性【11】。

氧化鋅之外觀為白色粉末狀，其寬能帶隙特性只有短波長能量方能激發，其能隙為紫外光波長的3.26 eV（約380nm），適合應用在短波長光電

元件【12】。其激子束縛能為60 meV，高於氮化鎵（28 meV），此特性適合用於濕式蝕刻（wet etching）或晶體元件的塊材基板【9，13】。而2.3倍於室溫熱能的激子束縛能，使其近能帶邊緣輻射（near-band-edge emission）可在室溫甚至高溫下能發展成為光激輻射元件【14，15】。由於高能隙與高激子束縛能的關係而具有廣泛性的應用，例如催化劑【16】、發光二極體【17】、熱電元件（Thermoelectric Devices）【18】、平面顯示器【19】、表面聲子波元件【20】等等。除優越光電表現外，氧化鋅材料亦具備壓電效應（piezoelectric effect）的特性，此優異的機械性質亦可應用在壓電元件的製作上。

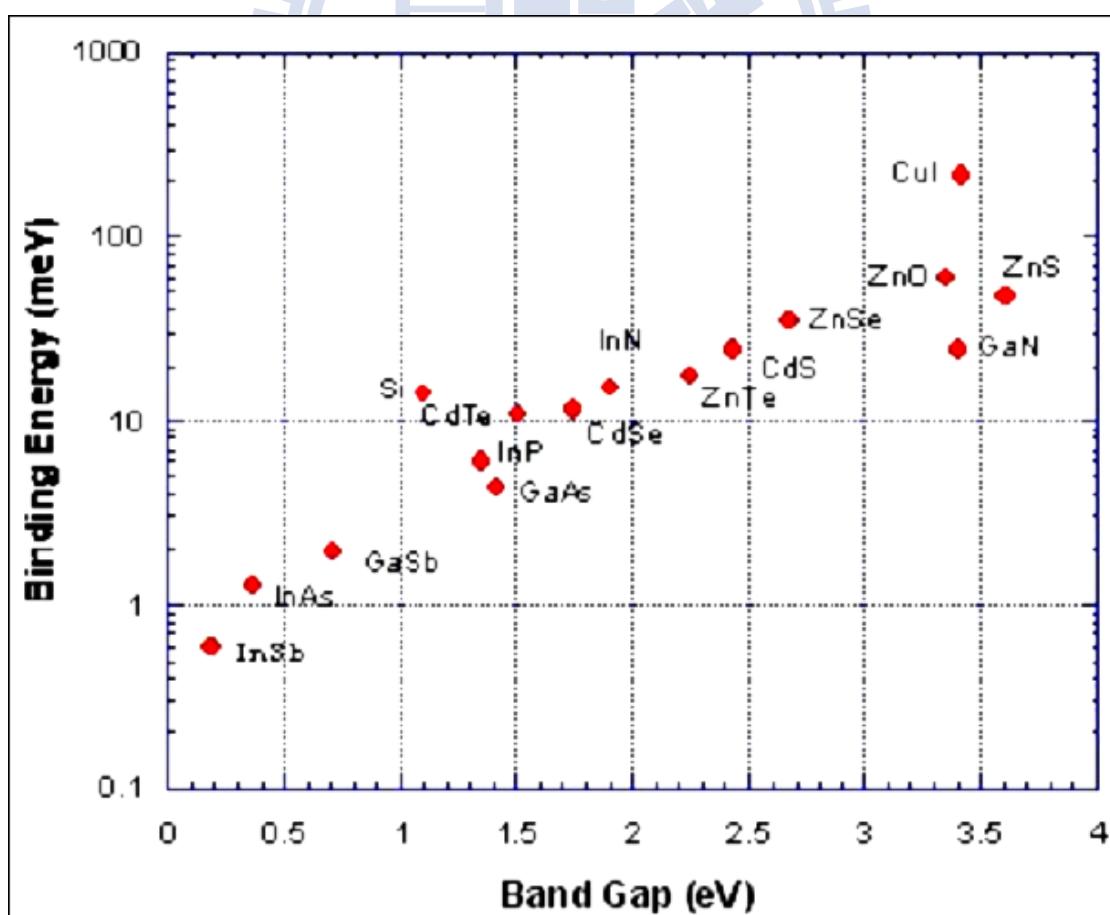


圖1-8 激子束縛能隨著能帶增加的分佈圖

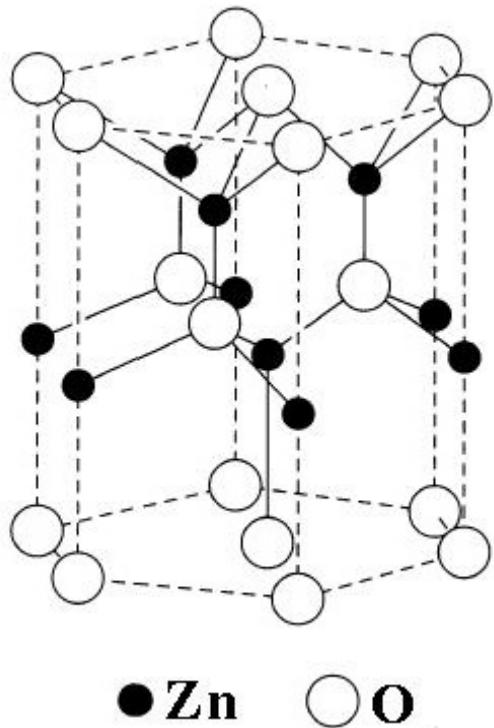


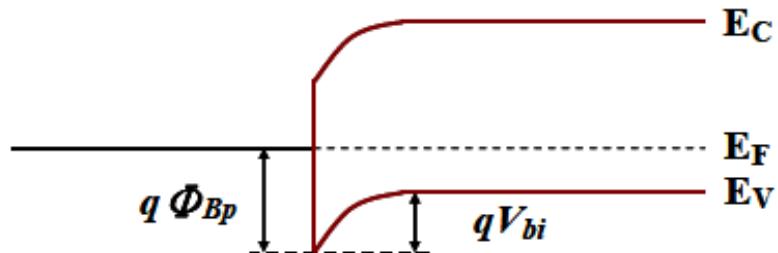
圖 1-9 纖維鋅礦的六角結構

1-5 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。為了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)會是比較好的接觸(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(Schottky contact)；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型半導體來說，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)便稱之為蕭基接觸(Schottky contact)；反之，若 $(\psi_p) < (\psi_M)$ ，所形成的接觸(contact)稱之為歐姆接觸(ohmic contact)。圖 1-10 為說明蕭基能障(Schottky barrier)和歐姆接觸(ohmic contact)。【21】

(a)



(b)

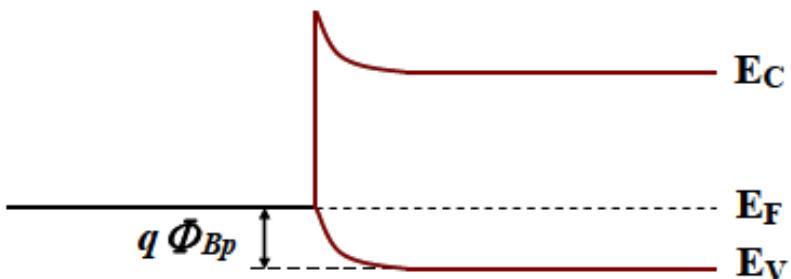


圖 1-10 (a)蕭基能障高 (b)歐姆接觸

1-6 一維奈米線之電性量測技術

由於奈米科技的發展及尺寸的效應，近年來研究單一奈米線傳導特性變成非常熱門。其中電流-電壓曲線圖(I-V Curve)，分析其中的參數可以讓我們了解材料電性傳輸的行為。針對量測一維奈米線材，比起傳統塊材量測，難度大大提升。如何去操控及定位單一奈米線並且製作出良好的接觸(contact)成了關鍵。

一般而言，單一奈米線之電性量測技術分為兩種：一種是電極式電性量測系統；另一種是掃描探針顯微術(Scanning Probe Microscopy，SPM)

(一) 電極式電性量測系統

將奈米電極直接鍍於奈米線上，或是先將奈米電極製作好，再將奈米線撒在上面。而我則是在製作上將之結合，先用電子束微影(E-Beam)作出下層電極(200nm)，接著撒上Co:ZnO奈米柱，最後再利用聚焦離子束顯微鏡(FIB)鍍上鉑(Pt)，緊密的將單根Co:ZnO奈米柱包覆住，形成良好的接觸(contact)。利用電極式電性量測法可以避免探針直接接觸奈米線時造成壓力不均的問題，進而破壞到奈米線結構影響電性量測。而電極的製作方法可以用電子束微影、光學微影、聚焦離子束(Focused ion beam)等。

(二) 掃描探針顯微術(Scanning Probe Microscopy，SPM)

掃描探針顯微術(SPM)的量測範圍可從原子等級到數百微米，可量測的物理量包羅萬象，並且擁有操控與改變表面狀態的能力，因此成為諸多工

具中，發展最快且應用廣泛的方法之一。

1-7 一維奈米線之電性特性

為了追求高效率及高速之電子元件，必須不斷的把線寬越做越小，但這時會愈到一個問題，就是當線寬縮小至奈米級尺寸接近電子之費米波長時，則必須考慮到電子波動性所造成的電性改變。以一維奈米結構而言，當兩個維度的尺寸皆小於費米波長時，會形成理想的量子線(quantum wire)，一維量子線的電導可表示為 $G=(2e^2/h)N$ ，量子化的單位為 $2e^2/h$ ，如圖1-11而在這尺度下的奈米結構，其電性會呈現非連續狀態。

然而在導線的線寬與電子平均自由路徑之間存在著特殊的關係，這將會影響到電子在行進中是遵守何種運動。當線寬大於電子平均自由路徑，電子在行進間會碰到晶格缺陷或雜質，因而傳輸上屬於散射性的(diffusive transport)，如圖1-12(a)所示；相反的當線寬小於電子平均自由路徑，電子在行進時將不會碰到散射因子，直線通過導線，因而傳輸上屬於彈道的(ballistic transport)，如圖1-12(b)所示。但當電子平均自由路徑大於線寬時，電子在行走過程可能會碰到表面而散射，此時表面造成的導線電阻上升，產生所謂的表面效應。

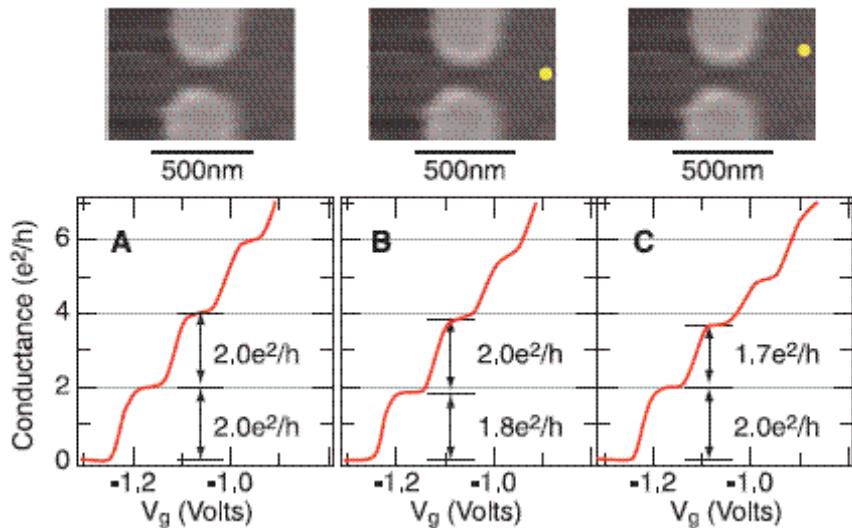


圖 1-11 電導率量子化離散值朗道常數 G

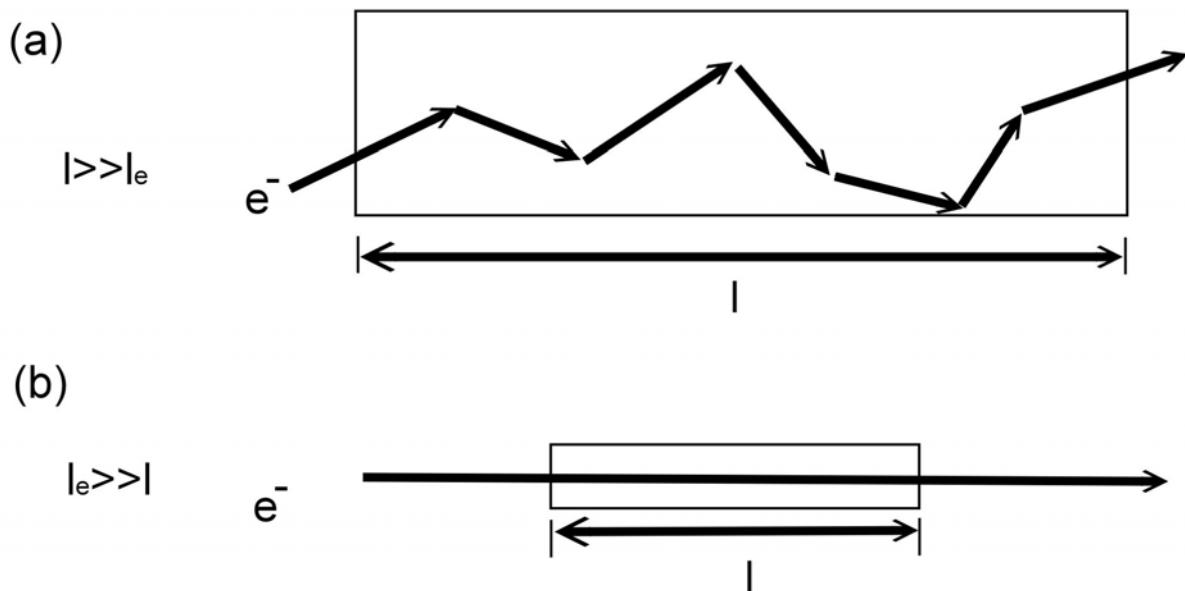


圖 1-12 電子在(a) diffusive transport (b) ballistic transport 運動狀況示意圖。

1-8 研究動機

氧化鋅 (ZnO) 為一種金屬氧化物型式的材料，在室溫下是具有極寬能隙的直接能隙半導體，其能隙約為 3.37eV ，且具有較高的激子束縛能，約為 60meV ，比其他半導體材料如 GaN 約 25meV 高出許多，因此在室溫下發光

效率比其他材料高出許多。而摻鈷氧化鋅有別於純氧化鋅為一稀磁半導體，樣品之吸收光譜在可見光區也有分佈，便對此材料充滿期待與好奇，且其性質亦有別於以往所知之三五族半導體，且現今的科技理論更預言，氧化鋅中摻雜過渡金屬元素的鐵磁材料在室溫下具有很大的發展潛力，且之前已有許多文獻做過塊材氧化鋅之性質研究，故將其做更進一步的研究，使其尺寸縮小至一維奈米結構，探討其性質是否與塊材有無不同。

在電腦普及的二十一世紀，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輸出入，甚至微波元件都是運用磁性材料。氧化鋅材料已有許多應用和產品，若能控制摻雜雜質濃度或其他參數，去調變氧化鋅材料的半徑、長度、發光等特性，將使其具有更廣泛的應用性。若能摻雜磁性金屬元素，則將成為磁性元件奈米材料的一大利器。

1896

第二章 實驗技術與原理

2-1 光激螢光光譜

光激螢光(Photoluminescence, PL)從量子力學理論上，這一過程可描述為物質吸收光子(或電磁波)躍遷到較高能級的激發態後返回低能態，同時放出光子的過程。光激螢光是多種形式螢光(Fluorescence)中的一個發光形式。在固態物理上進一步解釋，主要為半導體受到光子刺激，使電子電洞對(electron-hole pairs)形成的結合放光機制【22】。光電元件的操作多數都以電子電洞對的形成(generation)與復合(recombination)為基礎，電子電洞對形成主要為電子獲得足夠的能量後由價電帶(即基態)躍遷至導電帶(即激發態)，並釋放熱能來到導帶的邊緣，最後電子再回到價帶並且放出螢光，發光過程包含激發、熱平衡、再復合三個過程，其機制如圖2-1所示。激發的過程是指入射光子(photon)會提供相當的能量給位於價電帶上的電子，然後將電子提升到導電帶上產生電子電洞對，經由熱平衡這個非輻射性的分布後會再復合，其能量以光子的方式放射。

結合放光的機制，一般而言可分輻射放射(radiation)和非輻射放射(non-radiation)兩種方式。在非輻射放射的放光過程中，因為結合而釋放出的多餘能量通常以聲子(photon)或是熱的形式消失；而在輻射性的過程中，多餘能量則是藉光子的形式消散，而且通常此光子能量會等同於能隙大小，利用 $E=h\nu$ 公式，即可推算出樣品之能隙。而材料內含的雜質及缺陷會

在能隙中形成各種能階，而其對應能量會由輻射再複合過程產生放射或是經由非輻射再複合過程產生吸收。

光激螢光(Photoluminescence)光譜使我們可以快速分析材料中能階結構與載子躍遷的行為，從光激螢光光譜的特徵可分辨材料的摻雜雜質成分、晶格缺陷、計算材料能階大小、分析奈米結構中載子傳輸路徑與生命週期等。若搭配適當激發光源、準確的光譜儀器、快速精準的光偵測器及樣品掃描系統等，將會讓螢光光譜量測技術成為研究半導體材料非常有力的方法。

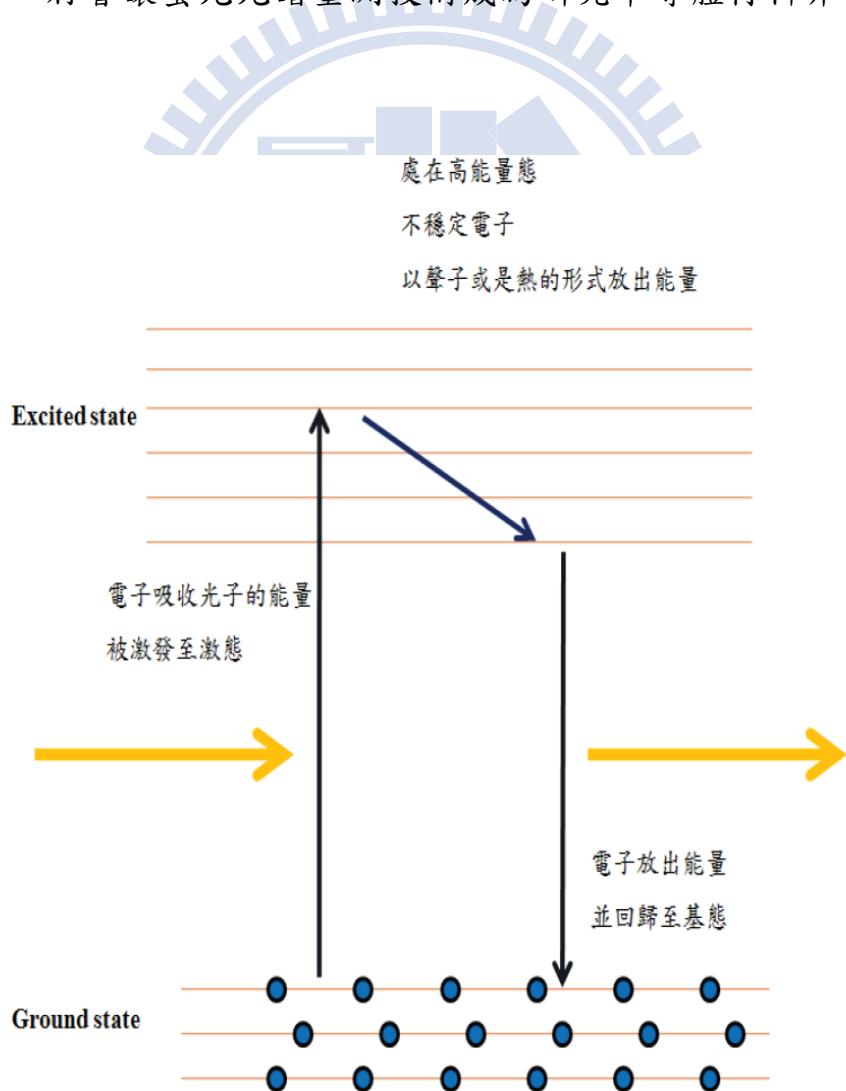


圖2-1 光激螢光的機制

2-2 共軛焦顯微量測系統

共軛焦，指的是顯微鏡物鏡(Objective lens)的焦點和收光鏡(collector lens)的焦點，兩者的焦點位置相互對稱，使得兩個焦點有共軛的關係，因此被稱作共軛焦顯微鏡(Confocal Microscopy)。

在1955年終於由美國數學家兼電腦科學家的Marvin Minsky 所發明的共焦掃瞄顯微鏡(Confocal scanning microscope)，其特色在於透過「共焦」的理論可以有效提升光學顯微鏡的解析力【23】。共焦顯微系統在經過漫長時間的改進與研究，才於1987年有商業化儀器出現。隨著近幾十年雷射之廣泛應用與電腦性能的快速提升，使共焦顯微鏡技術更加成熟，在生物醫學上的3D顯微斷層掃瞄也是其應用之一【24】。

利用Marvin 共軛焦的設計，激發光會經由物鏡聚焦在樣品的表面上，樣品受到激發而放出螢光，樣品的螢光訊號會沿著原路徑經過物鏡、分光片(Beam splitter)，最後再由收光鏡接收到偵測器(Detector)中，進行光譜分析。因為雷射光源在激發聚焦平面(Focus plane)樣品的同時，也會照射到物鏡聚焦平面以外的區域(Reference plane)並且會產生訊號，不過，因為在光路中設置了共焦針孔(Confocal pinhole)的裝置，會將這些聚焦平面以外區域的訊號排除掉，因此偵測系統只會接收到聚焦平面附近的訊號，如圖2-2 所示。

在本篇研究中，我使用了國立交通大學奈米科技中心的共軛焦顯微

鏡，其型號是LabRAM HR800，是由法國HORIBA JOBIN YVON公司所生產的，內建633nm He-Ne雷射，並可以外掛532nm固態半導體雷射(DPSS)配合低溫chamber(ST-500H)和LakeShore 321 溫控儀以量測低溫PL。

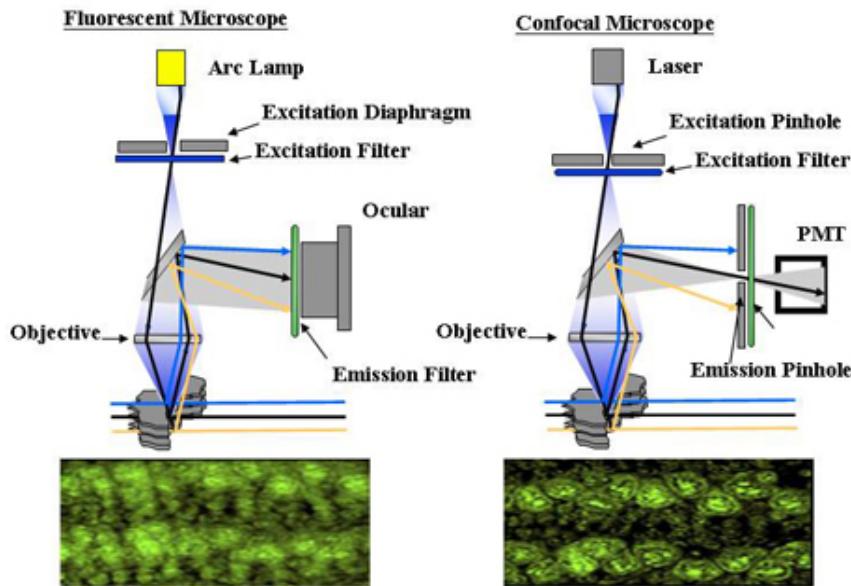


圖2-2 共軛焦顯微鏡原理

2-3 半導體微影技術

1896

在半導體元件的製程上，包含了幾種主要的單元製程，分別是氧化(Oxidation)、微影(Lithography)、蝕刻(Etching)、擴散(Diffusion)、沉積(Deposition)，其中微影製程在半導體製程上，佔有了重要的地位。如何在有限的晶元大小，縮小線寬以寫下更多的圖案(Pattern)，以提高元件的密度，進而提高產能產值，一直都是各家半導體公司努力的目標，所以微影技術的提升將影響整個半導體產業發展。

一般來說，IC的密度越高，操作速度越快、平均成本也越低，因此半導體廠商無不絞盡腦汁要將半導體的線寬縮小，以便在晶圓上塞入更多電

晶體。然而，光學微影術所能製作的最小線寬與光源的波長成正比，因此要得到更小的線寬，半導體製程不得不改採波長更短的光源。

由於傳統微影技術是採用光學微影，因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提高線寬解析度。

但景深(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。不幸的是，通常景深越大，越適含量產，所以如何妥善搭配光源與透鏡，使線寬縮小，又能維持產量，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)，不過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。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2-3 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(Develop)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，顯影劑會進入以鏈結的負光阻結構，使得負光阻的體積會略微增加，而造成圖案的些許誤差。

表2-1 微影技術的比較

	技術	圖案 產生	曝光 模式	曝光 範圍	光阻 材料	特徵 尺寸	產量 (晶圓/時)
寫入	微影	光罩	紫外線 深紫外線 極紫外線	晶圓 /10mm	光敏性	250nm 180nm 100nm	10~50
	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
	X光	光罩	X光	晶圓	光敏性	50nm	10~40
	電子束	直寫	電子束	0.1~10mm	光敏性	2nm	0.1
轉印	奈米壓印微影	模板	熱與壓力	晶圓	熱塑性	10nm	12~60
	紫外線奈米壓印微影	模板	紫外線	3.5*3.5m m	光敏性	10nm	60
	軟微影	PDMS	墨水	晶圓	自組裝	60nm	10~20

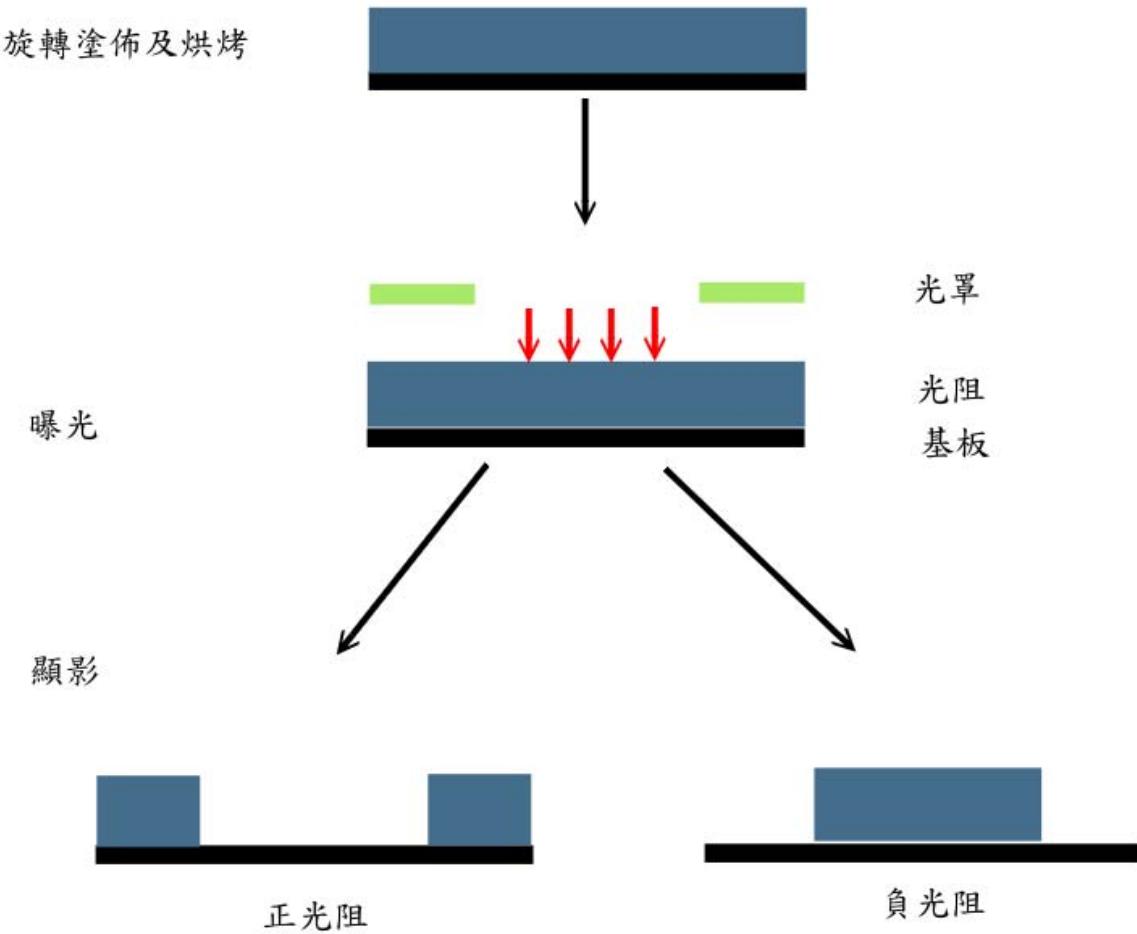


圖 2-3 光學微影製程

2-4 電子束微影系統(E-Beam Lithography System)

電子束微影系統，故名思義是以電子束當作光源的微影技術，根據德布洛伊(de Broglie)物質波公式，

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

λ 為電子束的波長， h 為浦朗克常數， P 為動量， q 為電子電荷， m 為電子質量， V 為加速電壓。倘若電子的加速電壓為10KV，帶入公式計算會得到物質波

波長0.0123nm，其解析度可遠優於傳統光學微影系統。

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2-5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 (ElectronDetector) 及移動平台 (Stage Driver)。

電子槍(Electron Gun)產生電子束主要有兩種類型:熱電子(thermionic)及場發射 (field emission)，前者的典型材料為六硼化鑭(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鎢/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。

由電子槍發射出來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來將電子束的聚焦，其聚焦原理可由

Lorentz Force Equation來解釋，見圖2-6。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，主要分成兩個部分: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。電子光學柱裡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了電子偵測器(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類光罩與晶圓，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，我使用了國立交通大學奈米科技中心的電子束微影系統(Electron Beam Lithography System)，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。

1896

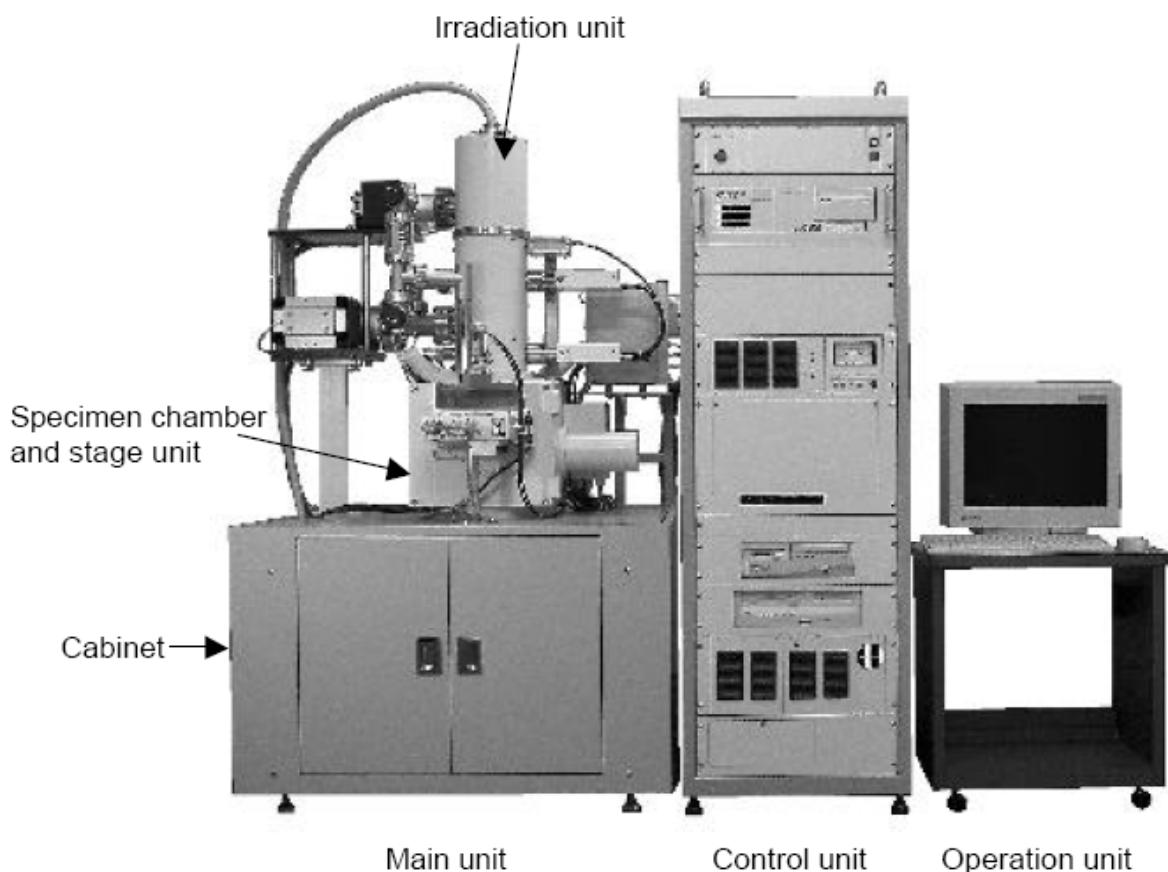


圖2-4 ELS-7500 電子束微影系統圖

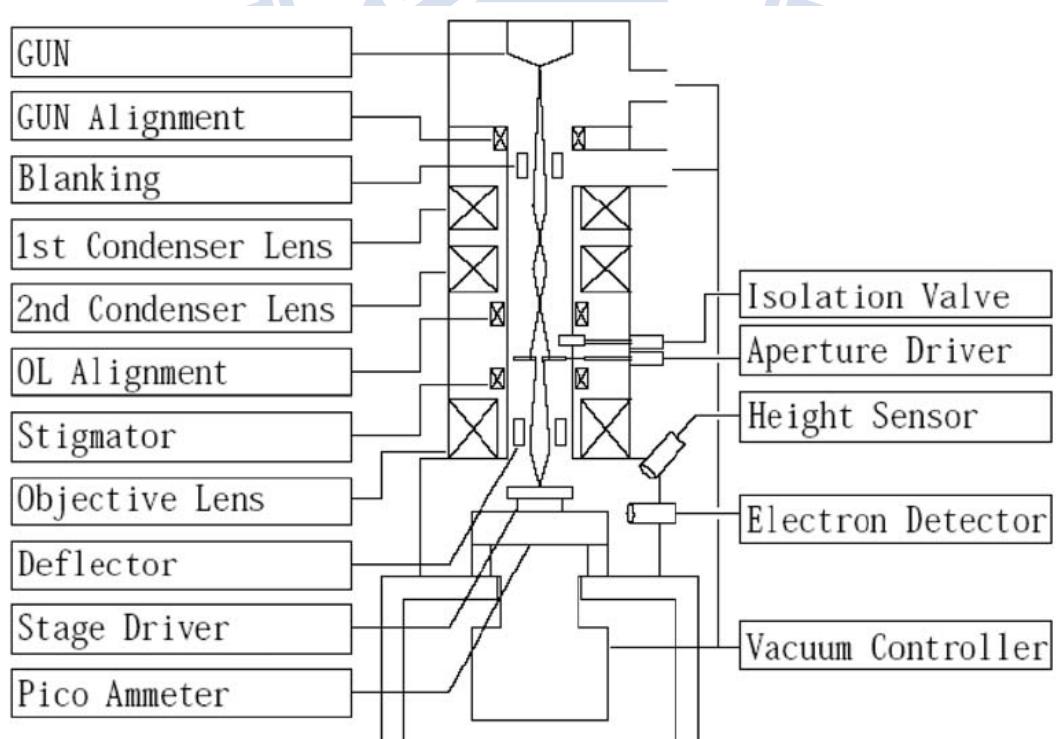


圖2-5 電子光學柱內部構造

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

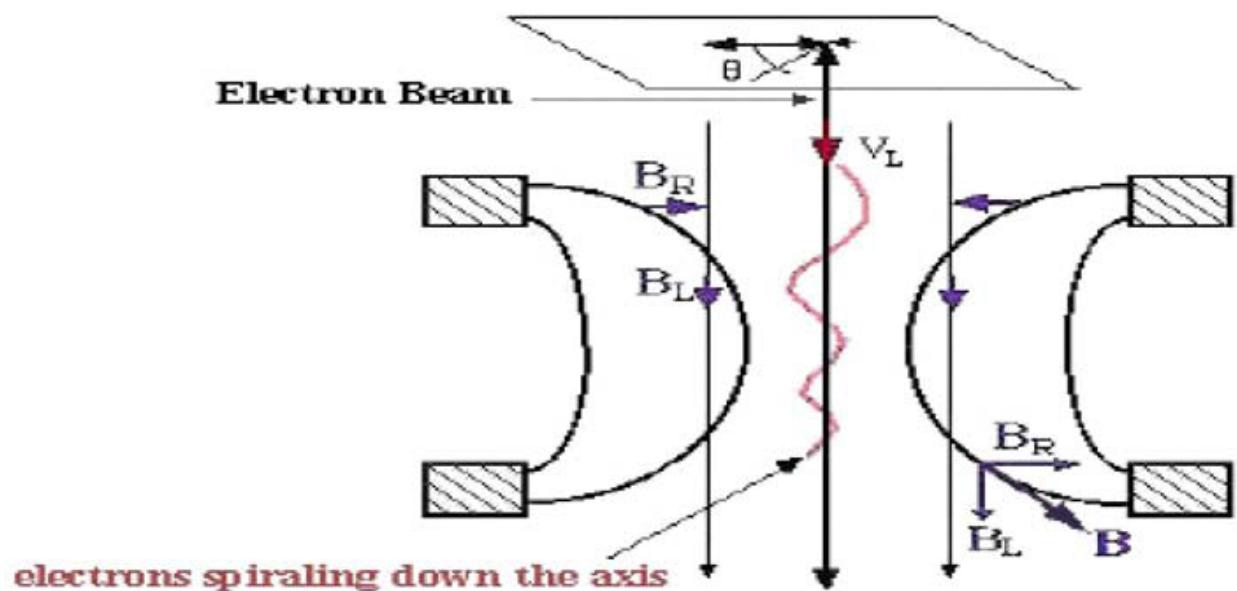


圖2-6 電子束聚焦原理

1896

第三章 研究方法與樣品製備

3-1 樣品備製

本篇研究中的實驗樣品是請交通大學應化所李積琛老師實驗室的王偉翔同學製作，其製作方式是以水熱法（Hydrothermal Method）成長，製造出摻鈷氧化鋅奈米柱，製作的簡要過程如圖3-1：

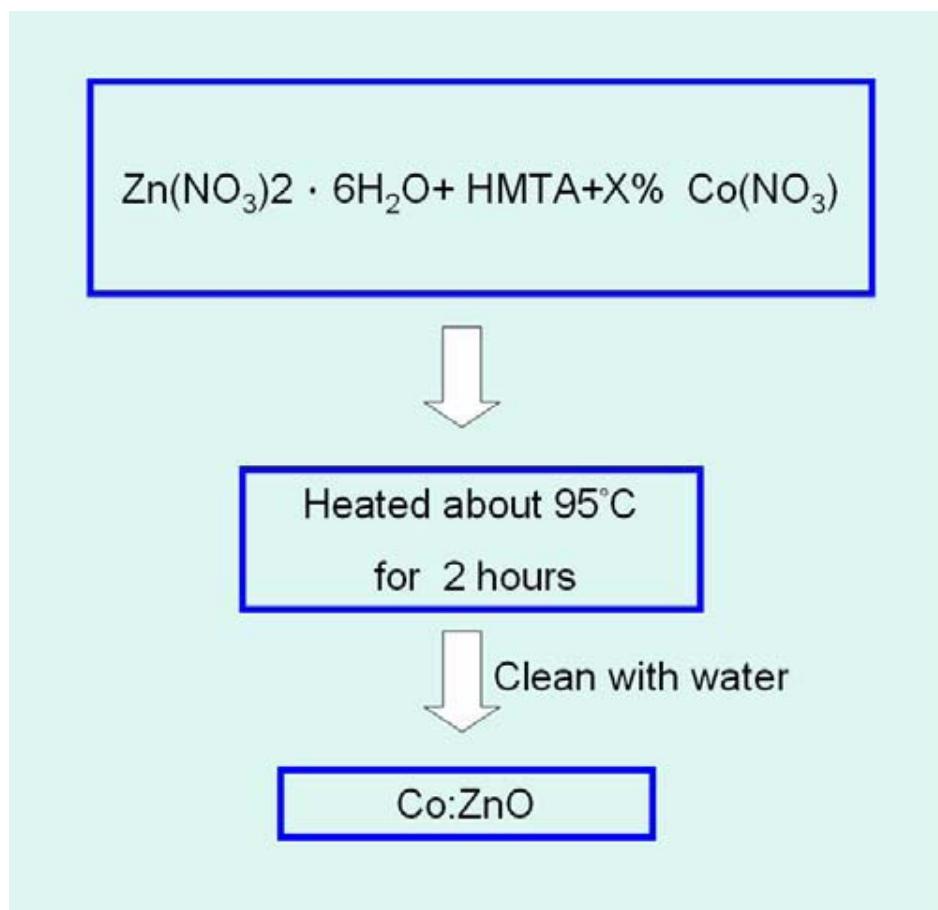


圖3-1 摻鈷氧化鋅奈米柱製作流程圖

其中HMTA為Hexamethylenetetramine或Hexamine，與含水硝酸鋅和硝酸鈷皆可溶於水。HMTA的功能在於作為氧化鋅的晶核，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，在成長的同時若有硝酸鈷提供正二價鈷離子，則形成摻鈷氧化鋅。再藉由硝酸鈷比例的不同，可控

制鈷金屬在氧化鋅裡的濃度，製作出純氧化鋅或不同濃度的摻鈷氧化鋅。

鈷的摻雜比例可利用感應耦合電漿質譜分析儀(Inductively coupled plasma mass spectroscopy, ICP-MS)來分析，如表3-1。且由圖3-2可得知Co:ZnO 90%之長度約為600-1000nm。

表3-1 感應耦合電漿質譜分析儀得到的鈷含量比例

Sample X %	Element Concentration	Co (ppm)	Zn (ppm)	Molar Ratio $X = \frac{Co}{Co + Zn}$
Co:ZnO 40%		2.15	2388	0.00090
Co:ZnO 90%		5.08	2479	0.00204
Co:ZnO 160%		4.68	911	0.00511

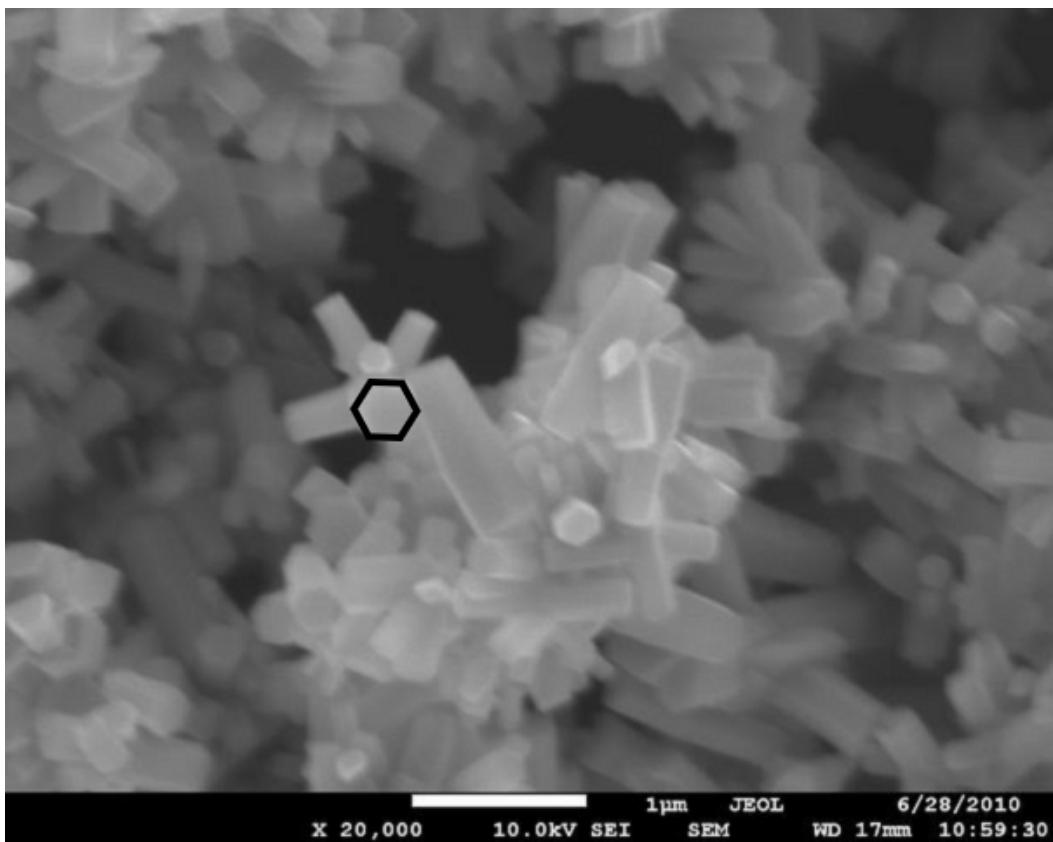


圖3-2 摻雜比例為90%之摻鈷氧化鋅奈米柱之SEM圖

3-2 摻鈷氧化鋅奈米柱光性量測樣品製作

由於我的目標為量測單一摻鈷氧化鋅奈米柱的低溫光學性質，故最重要的是如何找尋單一奈米柱，及定位。

3-2-1 定位電極設計

因為這個pattern的目的只是做為定位而已，故我設計一十字pattern為我的crossmark，長600um，每條線寬為20um。

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。為了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)成長了200nm厚度的氧化層(Silicon oxide, SiO_2)作為絕緣層。再利用鑽石刀，將其切為2*2cm的破片，以方便接下來的製程。

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，接下來就是電子阻劑的塗佈。在這裡我們使用的電子阻劑為ZEP-520A，在旋轉塗佈機的參數設定上，轉速設定分為兩階段，先慢轉再快轉，慢轉轉速為500rpm /10sec，快轉轉速為2000rpm/90sec。以上參數塗佈出電子阻劑的厚度大約是500nm，如圖3-3。再用加熱板(hot plate)軟烤180°C/2min。

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0.20μs。

3-2-5 顯影

待微影結束，將基板浸入ZEP-N50顯影劑中2分鐘，再利用IPA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)，如圖3-4，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)，因為這是一般最常用的金屬電極種類。

在金屬的蒸鍍上，先鍍鈦厚度為20nm，再鍍金厚度為200nm，因為金和Si的contact不好。在完成金屬的蒸鍍後，接著把基板浸入去光阻劑(ZDMAC)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Crossmark(如圖3-5)的製作。

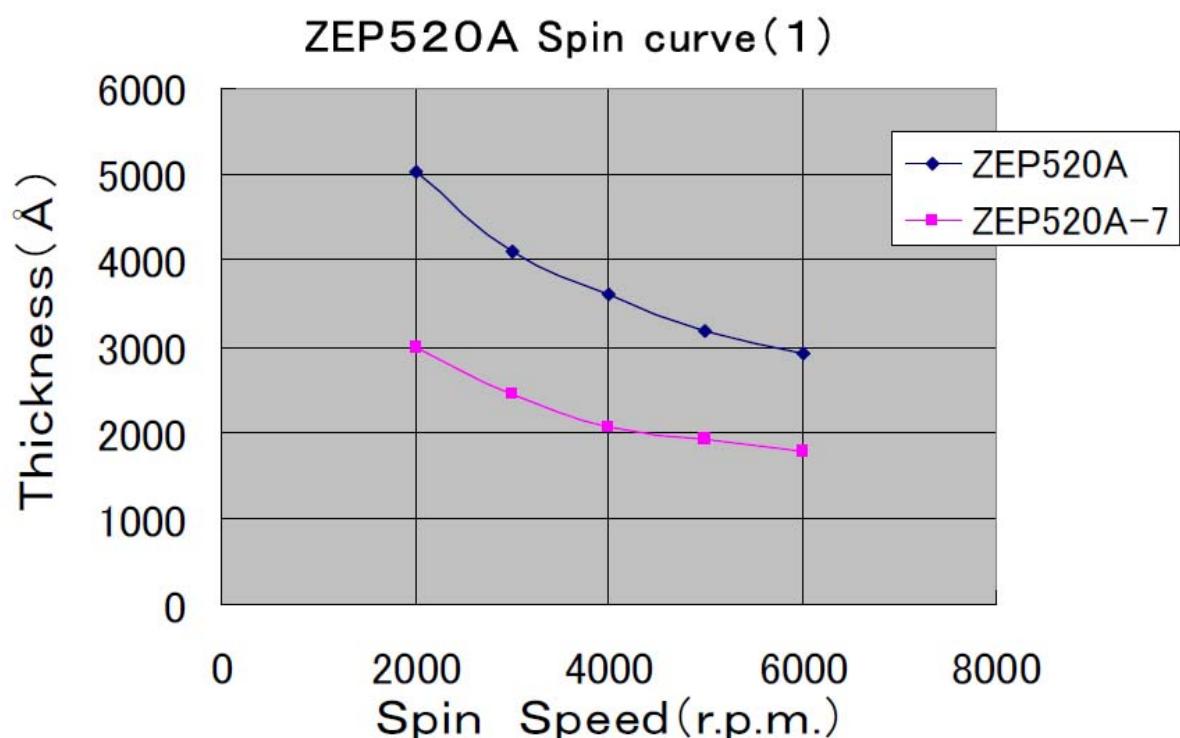


圖3-3 Zep520A之轉速與厚度的關係



圖3-4 電子槍蒸鍍系統

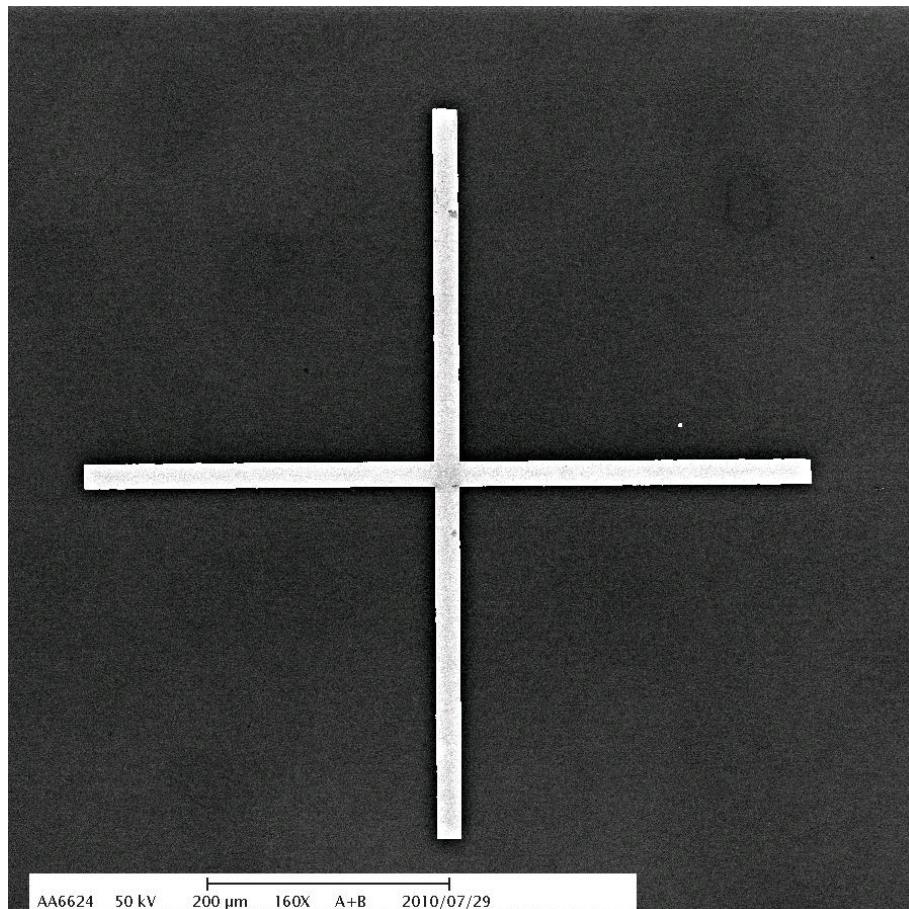


圖3-5 Crossmark 完成圖

3-3 樣品光性量測技術

3-3-1 定位

首先，將先前做好我要定位用的crossmark的2*2cm基板，再將之破成0.3*0.3cm之破片，如圖3-6。

再來我先確定樣品，我有四種不同比例的樣品(樣品A:10%、樣品B:60%、樣品C:90%、樣品D:120%)，再接將樣品以適合比例溶於乙醇中，再以超音波盪器將之均勻分布於溶液中，再以微量吸管吸取5ul之溶液滴在先前準備好的破片上，待溶液揮發，之後再以SEM來定位。

3-3-2 低溫及變溫PL量測

在本篇研究中，我使用了國立交通大學奈米科技中心的共軛焦顯微鏡，其型號是LabRAM HR800，搭配532nm固態半導體雷射(DPSS)配合低溫chamber(ST-500H)如圖3-7和LakeShore 321 溫控儀如圖3-8以量測低溫PL。先將樣品置於Stage如圖3-9，再以turbo pump抽真空2hr。再通入LHe將溫度降至4K，利用之前定位之pattern，在OM下尋找，再量測單一奈米柱之PL，再慢慢回溫至300K，量測不同溫度之PL。

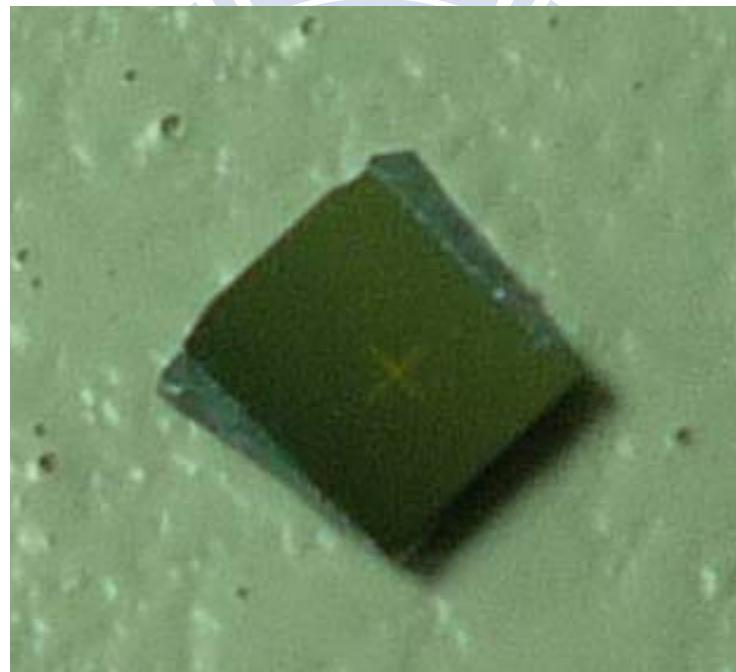


圖3-6 0.3*0.3之矽破片

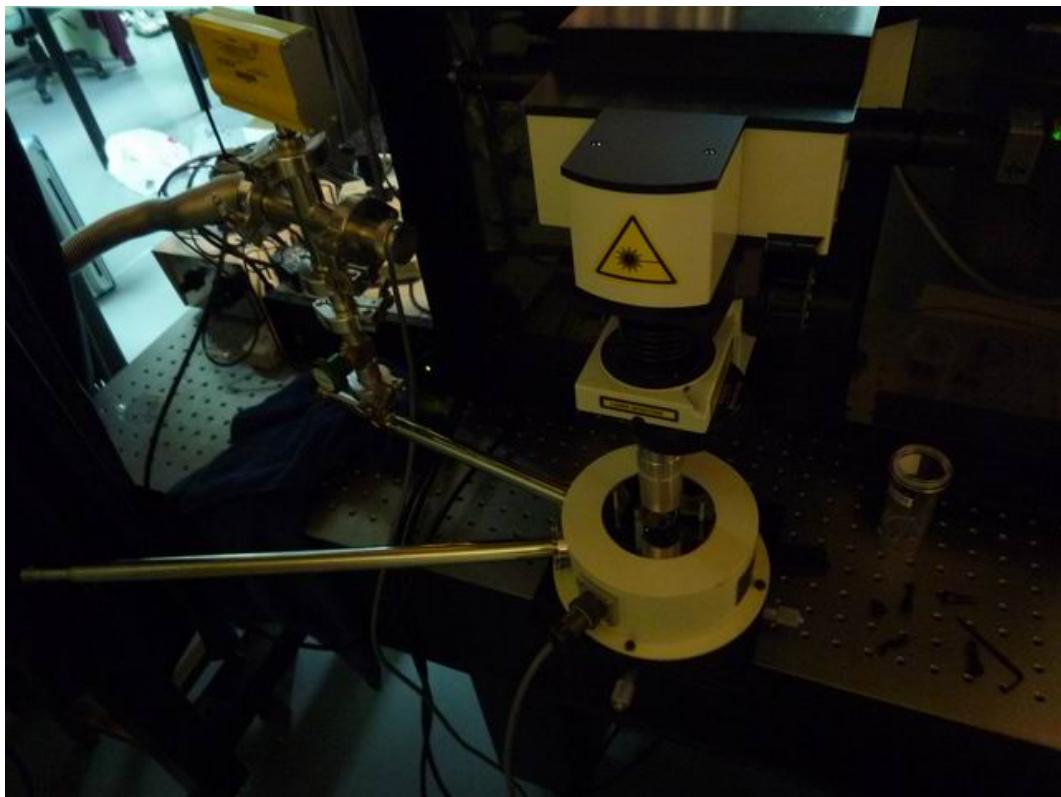


圖 3-7 ST-500H



圖 3-8 LakeShore 321

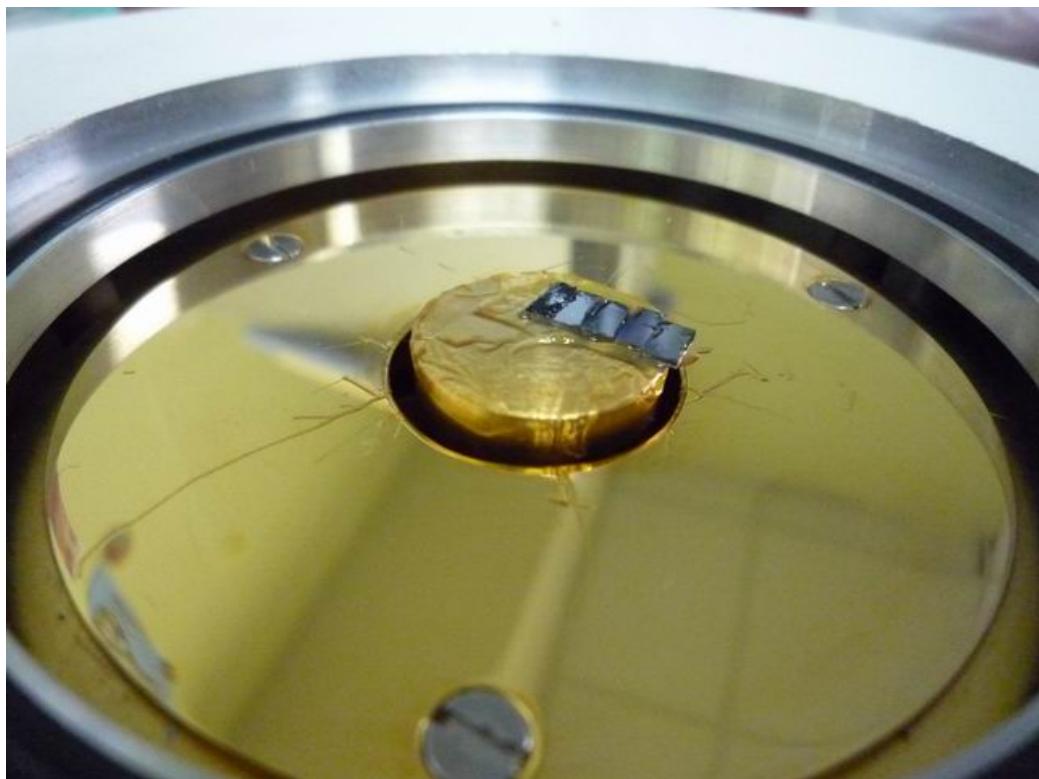


圖3-9 樣品置於stage上

3-4 摻鈷氧化鋅奈米柱電性量測樣品製作

由於我的目標為量測單一摻鈷氧化鋅奈米柱的電性，故最重要的就是如何去操控奈米柱，讓他掉在兩個電極之中。

3-4-1 金屬電極設計

在電極圖形設計上，如圖3-10~13，基本上針對不同摻雜比例的樣品，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及樣品A為同類，因為他們的長度皆大於5um，故我設計為線寬為2um，兩根電極之間的距離為3um有三組電極。2.為樣品B長度約為3um，故我設計為線寬為1um，兩根電極之間相距為1.5um，有三組電極。3.為樣品C，長度約為1um，故我設計為線寬為500nm，兩根電極之

間相距為1um，有五組電極。以上都是我一直測試之後，最後想到的電極尺寸。而兩個Pad為200*200um的方型。

3-4-2 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。為了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)成長了200nm厚度的氧化層(Silicon oxide, SiO_2)作為絕緣層。再利用鑽石刀，將其切為2*2cm的破片，以方便接下來的製程。

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。

3-4-3 電子阻劑的旋轉塗佈

在完成基板的清洗後，接下來就是電子阻劑的塗佈。在這裡我們使用的電子阻劑為ZEP-520A，在旋轉塗佈機的參數設定上，轉速設定分為兩階

段，先慢轉再快轉，慢轉轉速為500rpm /10sec，快轉轉速為2000rpm/90sec。

以上參數塗佈出電子阻劑的厚度大約是500nm，如圖3-3。再用加熱板(hot plate)軟烤180°C/2min。

3-4-4 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0.20μs。

3-4-5 顯影

待微影結束，將基板浸入ZEP-N50顯影劑中2分鐘，再利用IPA及DI Water清洗，最後利用氮氣槍吹乾。

3-4-6 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)，如圖3-4，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)，因為這是一般最常用的金屬電極種類。

在金屬的蒸鍍上，先鍍鈦厚度為20nm，再鍍金厚度為200nm，因為金和Si的contact不好。在完成金屬的蒸鍍後，接著把基板浸入去光阻劑(ZDMAC)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。

3-4-7 奈米柱的定位

利用奈米操控術，將之定位於我所設計之電極之上。

3-5 介電泳動(Dielectrophoresis)-奈米操控術【25】

要怎麼去讓一維奈米柱移動到我想要的位置呢？從文獻上查詢到一備有趣的技術-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。2.大多數的一維奈米結構皆可使用此法。

3-5-1 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，或添加一些摻雜其間的纖維等物，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來。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？我們知道任何材質都會有一定的介電特性，也就是在外加電場之下，它們會受到

不同程度的（電偶）極化，並因此傾向於順著外加電場的方向來排列。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）極化了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，便稱為「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3-14，通常也都會利用交流的偏壓來形成交流電場，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，同時也免除了直流版本中所可能導致的不良效應（譬如：淨電荷聚積於某一電極，或發生某些電解反應等副作用）【20】。

3-5-2 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，故我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。

3-5-3 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(10MHz, 10V 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來排列，實驗排列結果，如圖3-15。如果外加電場的空間分佈是不均勻的，那麼這些被(電偶)極化了的奈米線就會受到一份淨力，圖3-16，稱之為「介電泳動力(dielectrophoreticforce)」，進而造成不同程度的漂移運動。

為了使電極之間剛好跨接單根Co:ZnO奈米柱，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。



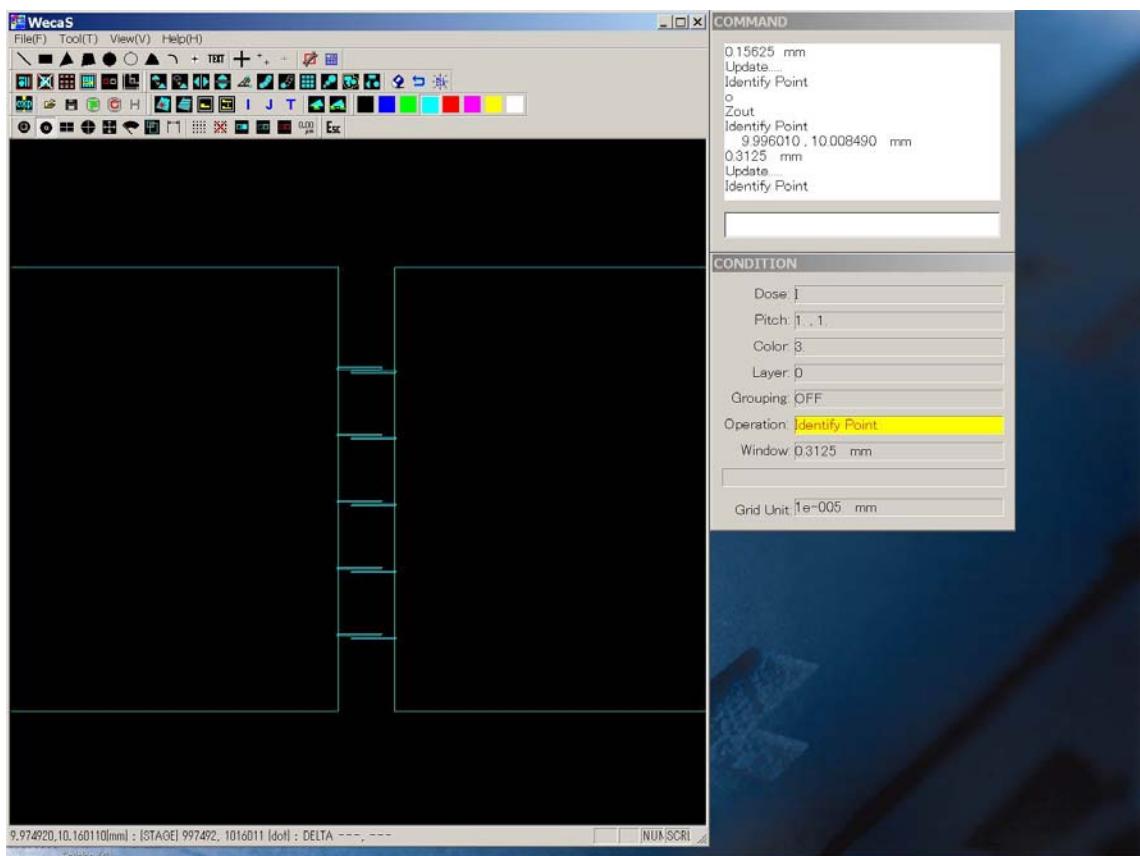


圖3-10 電極設計圖案-1

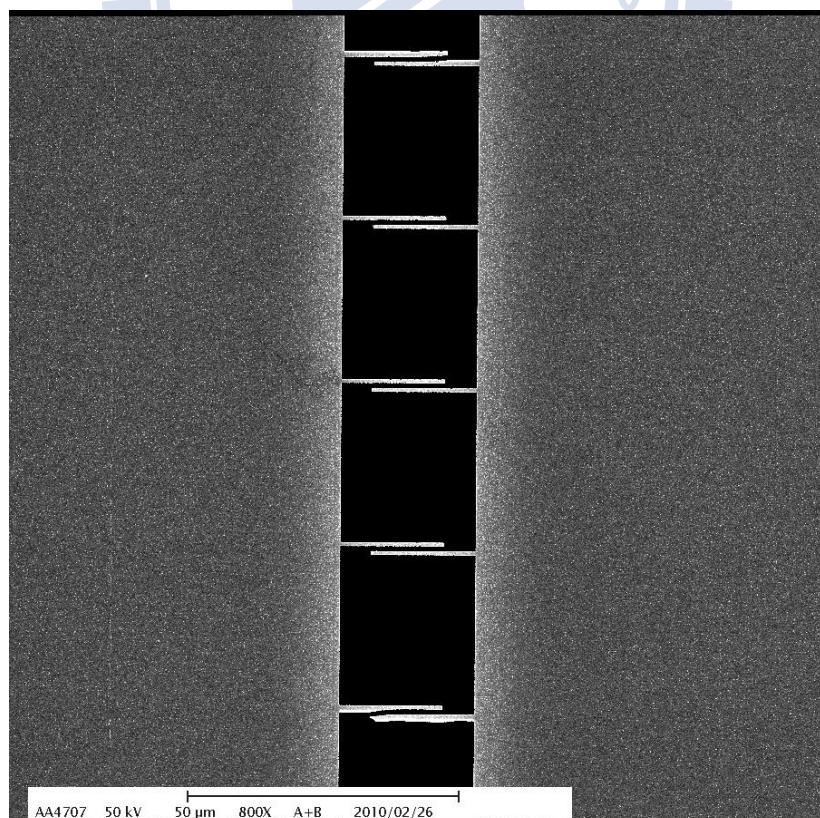


圖3-11 電極設計圖案-1 之SEM圖

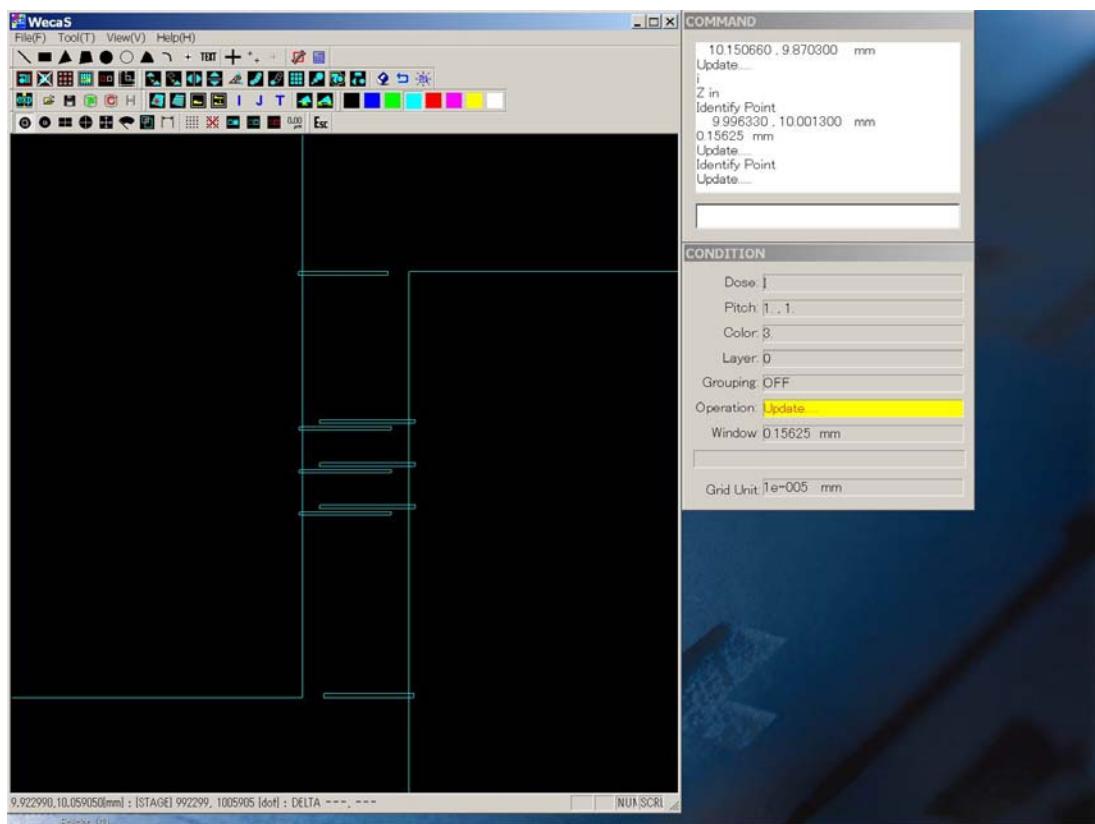


圖3-12 電極設計圖案-2

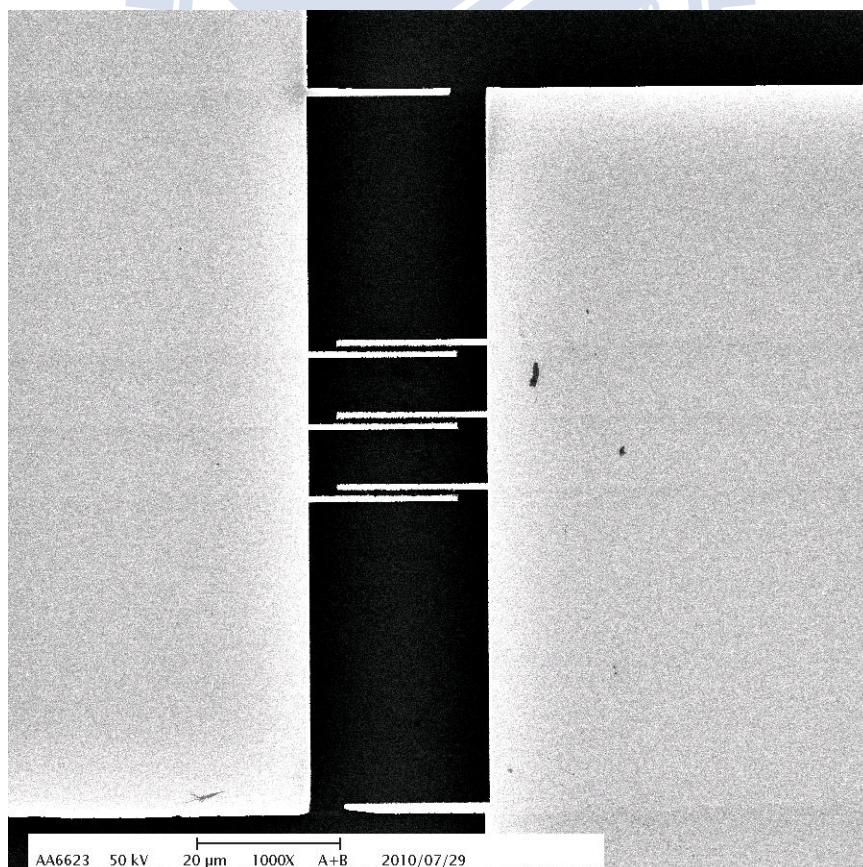


圖3-13 電極設計圖案-2之SEM圖

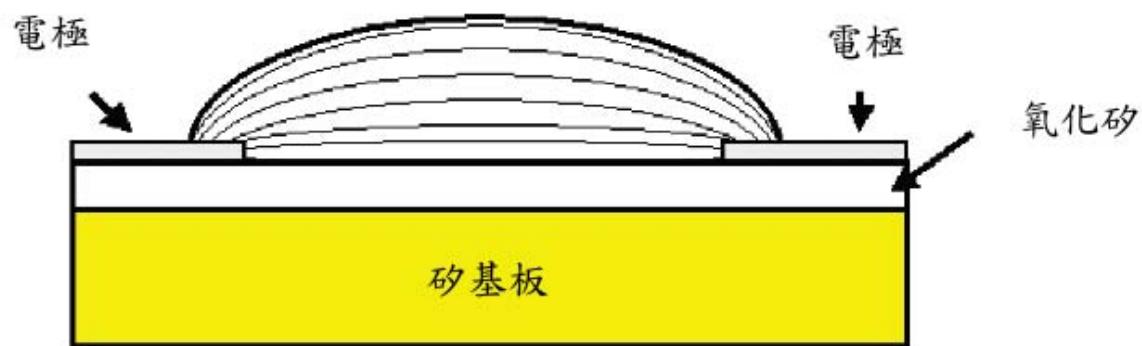


圖3-14 應用「介電泳動」現象的一個簡單裝置。

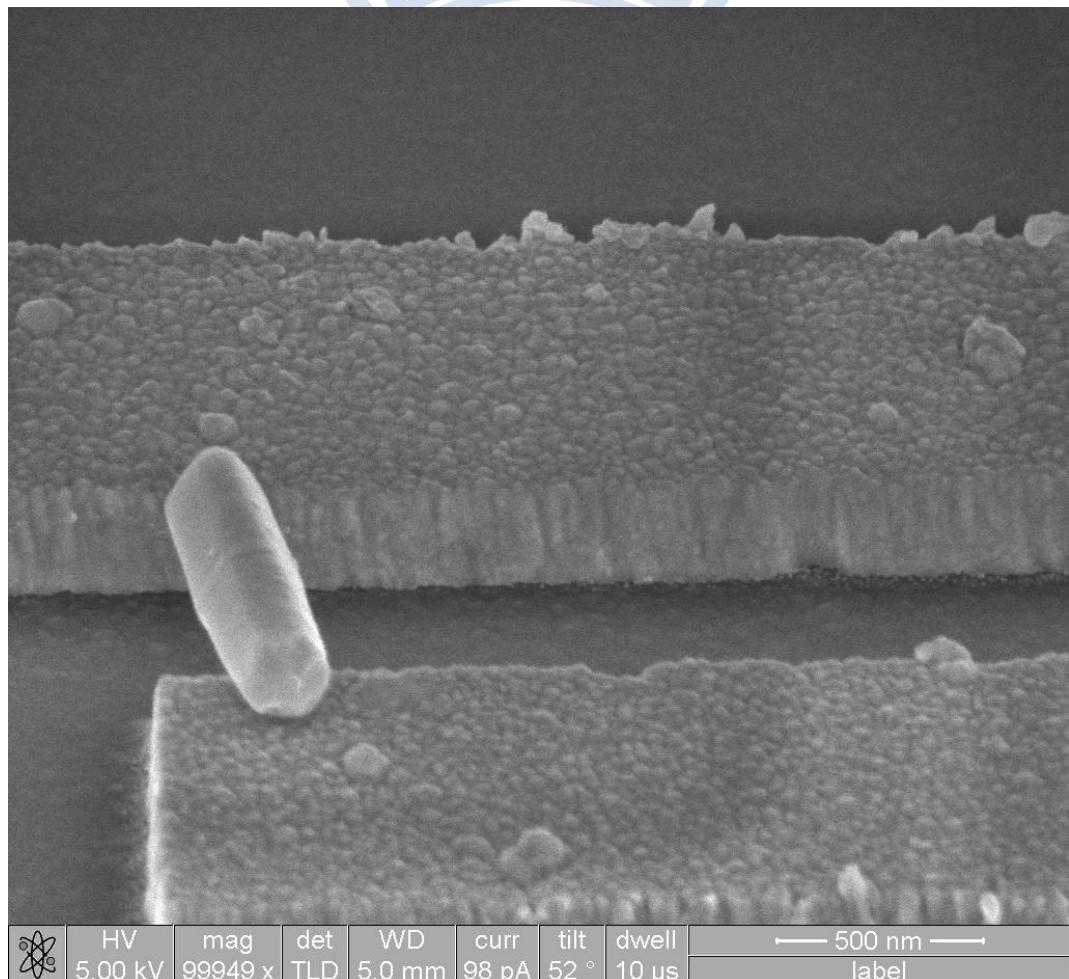


圖3-15 利用介電泳動技術之後樣品C的排列情形

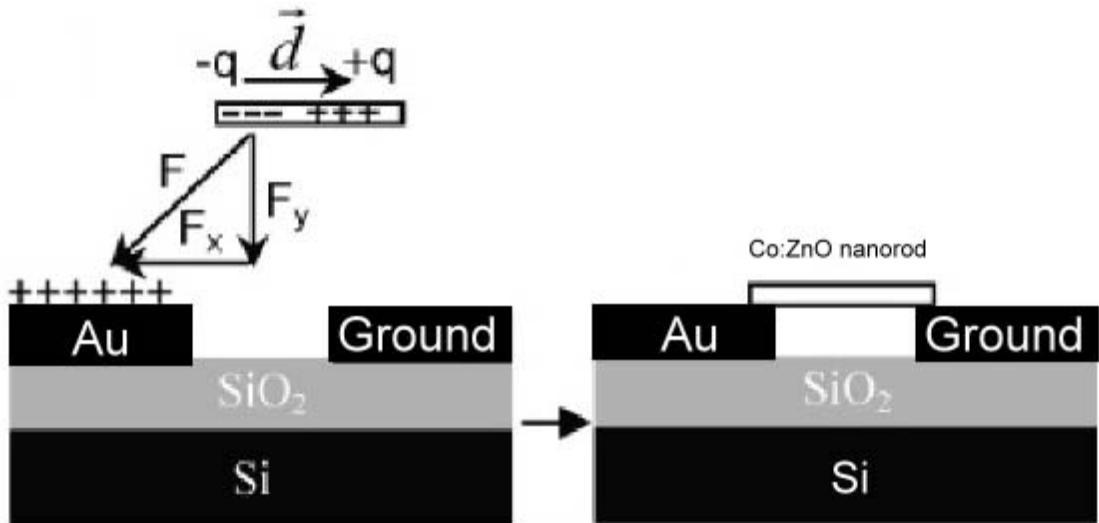


圖3-16 利用介電泳動技術排列摻鈷氧化鋅奈米柱示意圖

3-6 樣品電性量測技術

3-6-1 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3-10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。

3-6-2 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3-17，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)。在這裡我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，再利用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，也就是說Co:ZnO奈米柱下層是金(Au)上層是鉑(Pt)，如圖3-18、圖3-19。

3-6-3 變溫系統搭配兩點探針電性量測系統(KEITHLEY 6430)

量測變溫(Temperature-dependent)下單根Co:ZnO奈米柱電性特性，在變溫系統上是使用Linkam THMS600 Heating andFreezing Stage，如圖3-20和Linkam TP94 Temperature Programmer，如圖3-21。藉由這套儀器來加熱基板，進而間接加熱Co:ZnO奈米柱，因為是間接加熱，所以當每升溫到某一欲量測溫度時，都會停留一段時間，讓基板和Co:ZnO奈米柱達熱平衡，再進行電性量測。實驗溫度為27°C~107°C，以10°C為一個間隔。

量測製程元件的電流-電壓值，利用KEITHLEY 6430為偵測器，如圖3-22，並使用兩點的探針(Probe)去點探電極，如圖3-23。其最小電流敏感度可到fA，最後再利用Origin-Pro軟體來繪製I-V曲線，匯整所有數據。



圖3-17 聚焦離子顯微鏡系統

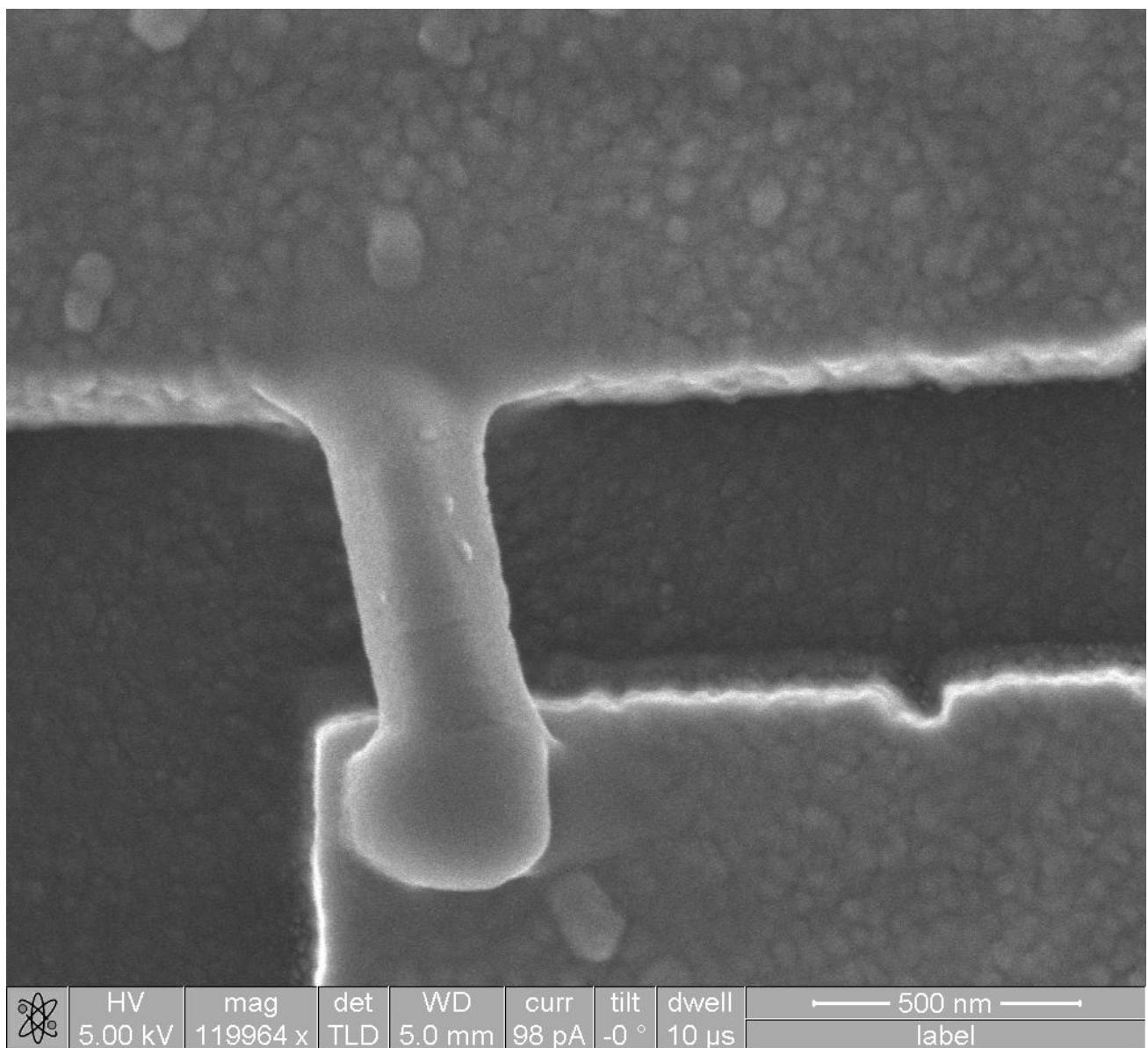
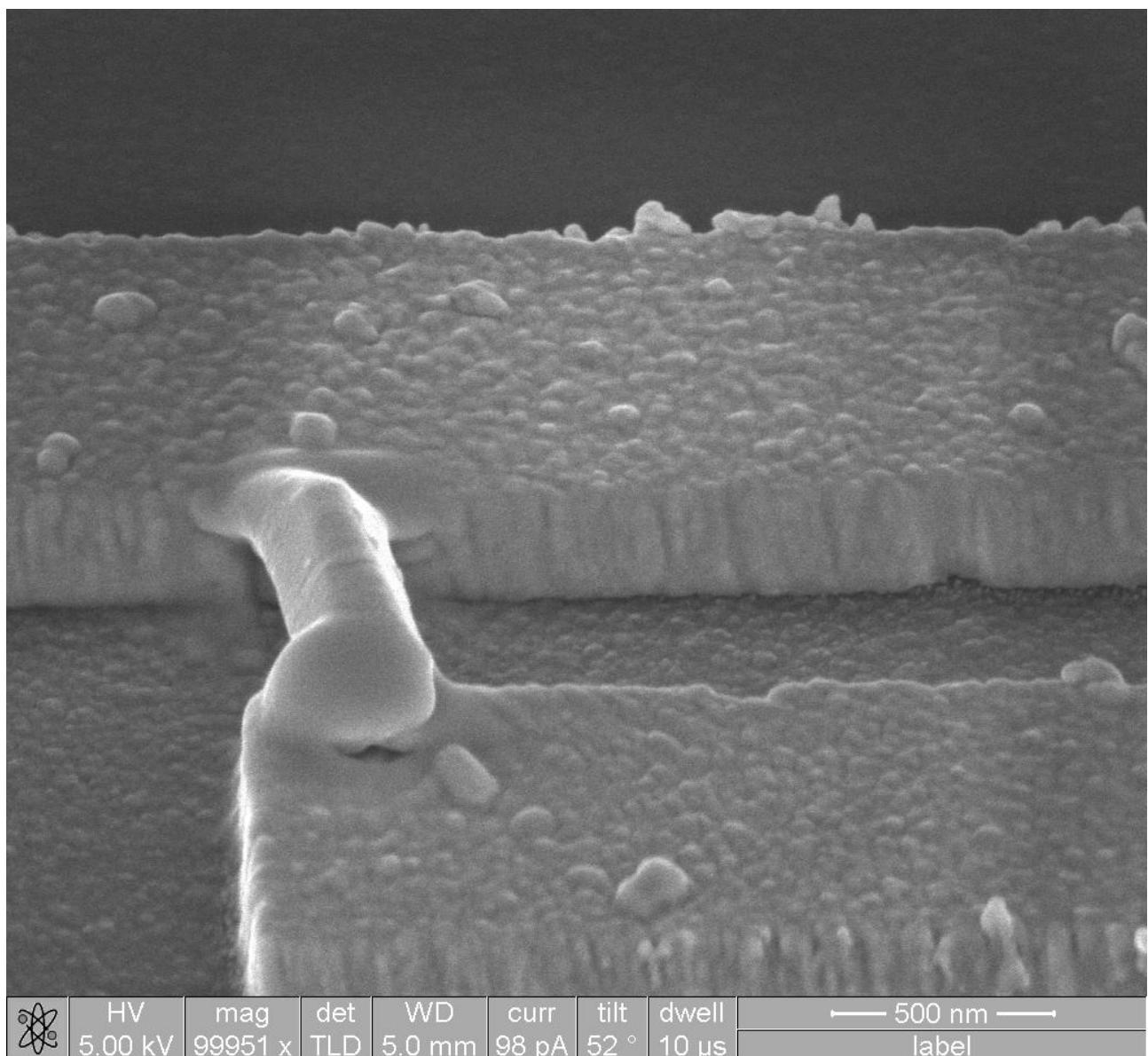


圖3-18 Top view 上層為金，下層為鉑



	HV 5.00 kV	mag 99951 x	det TLD	WD 5.0 mm	curr 98 pA	tilt 52 °	dwell 10 µs	— 500 nm — label
--	---------------	----------------	------------	--------------	---------------	--------------	----------------	---------------------

圖3-19 52°視角，上層為金，下層為鉑



圖3-20 Linkam THMS600 Heating and Freezing Stage



圖3-21 Linkam TP94 Temperature Programmer



圖3-22 KEITHLEY 6430

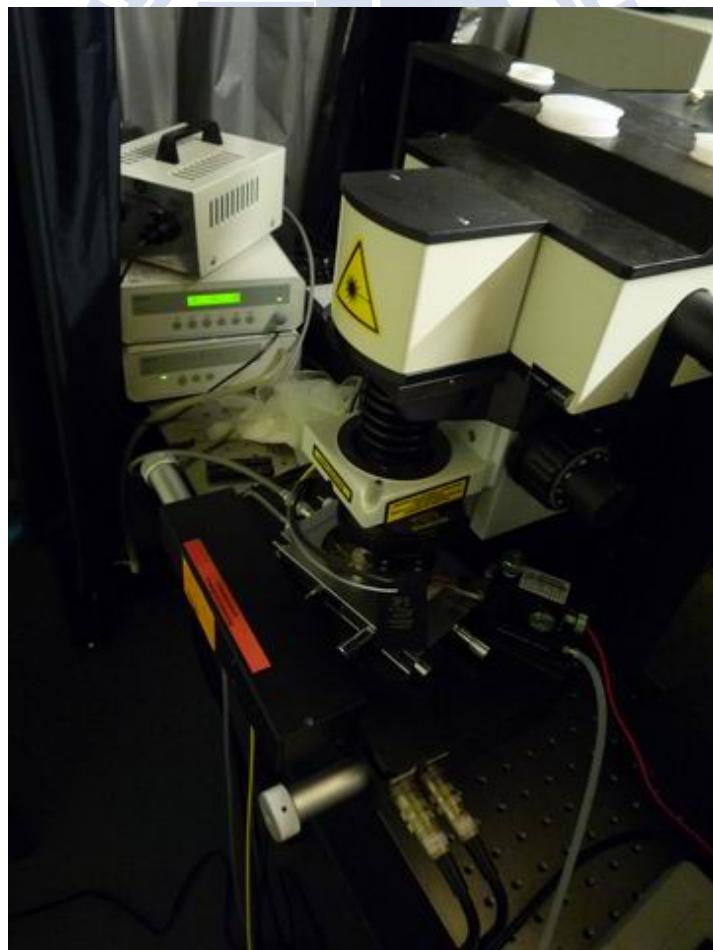


圖3-23 變溫量測系統

第四章 實驗結果與討論

4-1 光激螢光光譜及拉曼光譜分析

在光激螢光光譜的量測上，起先我使用488nm雷射，結果收光效果不佳，後來改用532nm雷射，才開始量測到685nm的發光訊號，如圖4-1，532nm雷射的功率為50mW，但經過Confocal之後功率會衰退至10mW。有四個不同的樣品，分別為摻雜比例為10、60、90、120%(以下代號為樣品A、樣品B、樣品C、樣品D)。

4-1-1 低溫光激螢光光譜

首先使用SEM在基板上找尋單根奈米柱，如圖4-2~5。之後在光學顯微鏡(OM)上找尋同樣位置的奈米柱，如圖4-6，以確定所量測之奈米柱為單根。再利用低溫系統通入LHe，將溫度降至4K，先量測樣品C，如圖4-7，再依序量測樣品D、樣品B、樣品A分別在4K時的光激螢光光譜，如圖4-8、圖4-9、圖4-10。我們會發現其強度隨摻雜比例而變，比例愈高，強度愈強。

此外，我們可以發現不管在任何摻雜比例下，均會有七根明顯的訊號：658.5、660、666、672、680.5、686.5、692.5 nm，如圖4-11。

4-1-2 變溫光激螢光光譜

接下來以樣品C針對這七根訊號做變溫的光激螢光光譜分析，如圖4-12。在低溫時光激螢光輻射強度隨著溫度升高強度漸弱，並出現紅位移的現象，到60 K時六根訊號已慢慢的混在一起了，在70K時可以明顯看出分成

兩包訊號666、680nm，當回到室溫300 K時的光譜位置已紅位移到685nm。

4-1-3 拉曼光譜分析

由文獻【26~8】中指出，658.5、660nm為PL訊號，其能階躍遷為 $^2E(G) \rightarrow ^4A_2(F)$ 【29】，如圖4-13~14 【29~30】，且由於 $^2E(G)$ 會有簡併態，如表4-1 【31】，故會產生兩個能量相近的訊號。此外其餘皆為phonon，故我針對拉曼光譜的 $434\text{cm}^{-1}(E_2^{\text{high}})$ 【32~33】，如圖4-15，這一訊號做能量轉換，發現其能量為54meV剛好符合1.876eV和1.822eV及1.822eV和1.768eV之間的能量差，而1.876eV、1.861eV、1.846eV及1.822eV、1.807eV、1.792eV之間的差值為15meV，也接近文獻中所指的 E_2^{low} ($\sim 12\text{meV}$)，但因此訊號為低頻拉曼，故需特殊Notch才能量測到此訊號，所以並無量測到此訊號。故推論出660nm為ZPL 【34】，其餘皆為phonon，如圖4-16。

表4-1 摻鈷氧化鋅奈米柱之各項能階分裂及其對應能量

Term	State	Fine structure		
		Splitting		
		(cm^{-1})	(meV)	Spectral position (eV)
$^4A_2(F)$	$E_{1/2}$	0	0	—
	$E_{3/2}$	5.4	0.7	—
$^2E(G)$	$E_{1/2}$	0	0	1.8781
	$E_{3/2}$	38	4.7	1.8828
$^2T_1(G)$				$\sim 1.93\text{--}1.98$
$^4T_1(P)$				$\sim 2.01\text{--}2.12$
$^4A_1(G)$	$E_{1/2}$			2.1867
$^2T_2(G)$	$E_{1/2}$	0	0	2.2392
	$E_{3/2}$	270	33.5	2.2726
	$E_{1/2}$	370	45.9	2.285

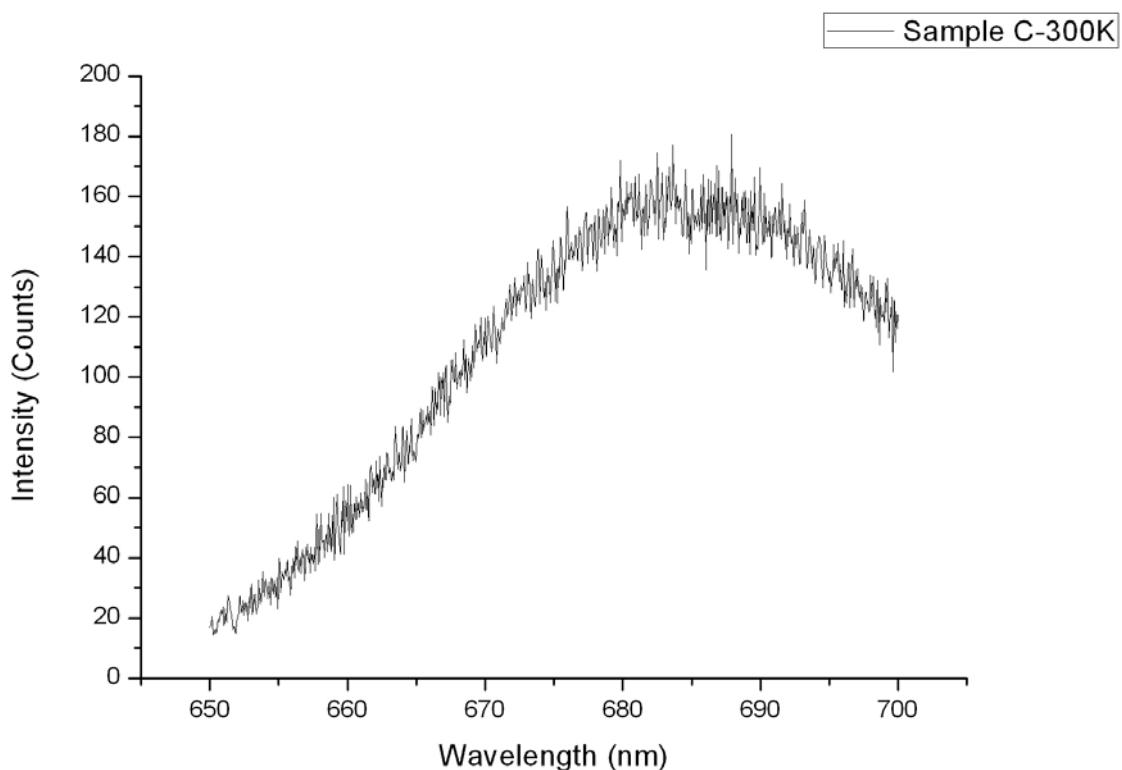


圖 4-1 室溫樣品 C 在 685nm 的發光訊號

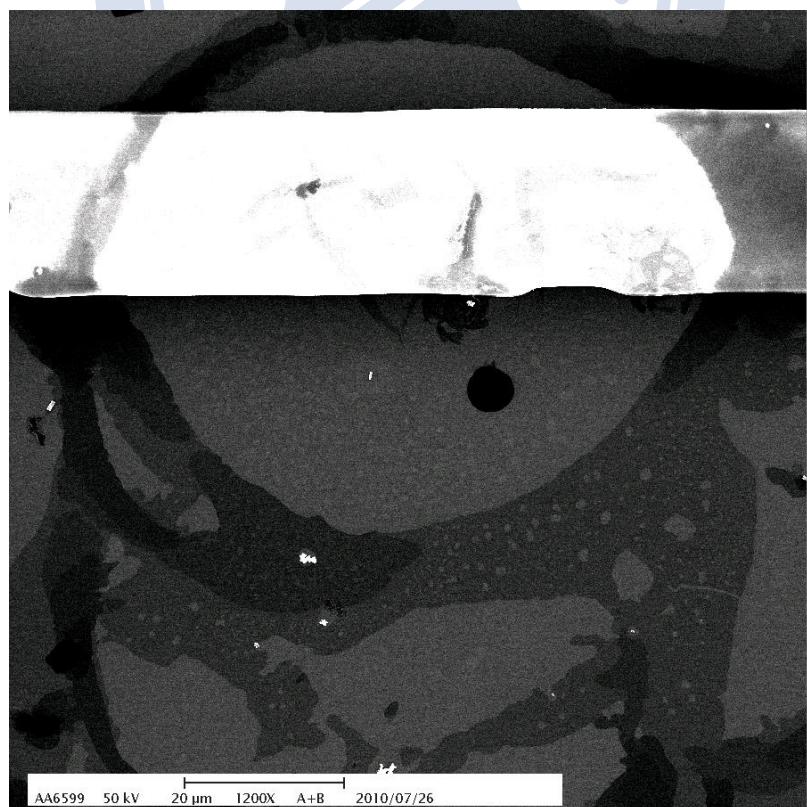


圖 4-2 樣品 C 之 SEM 圖

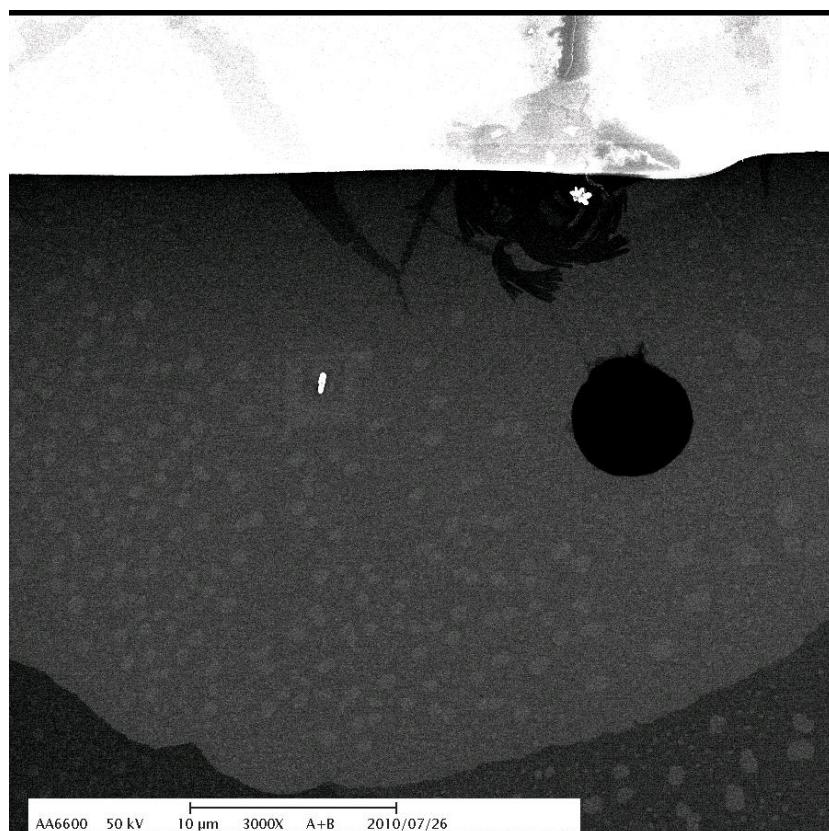


圖 4-3 樣品 C 之 SEM 圖-1

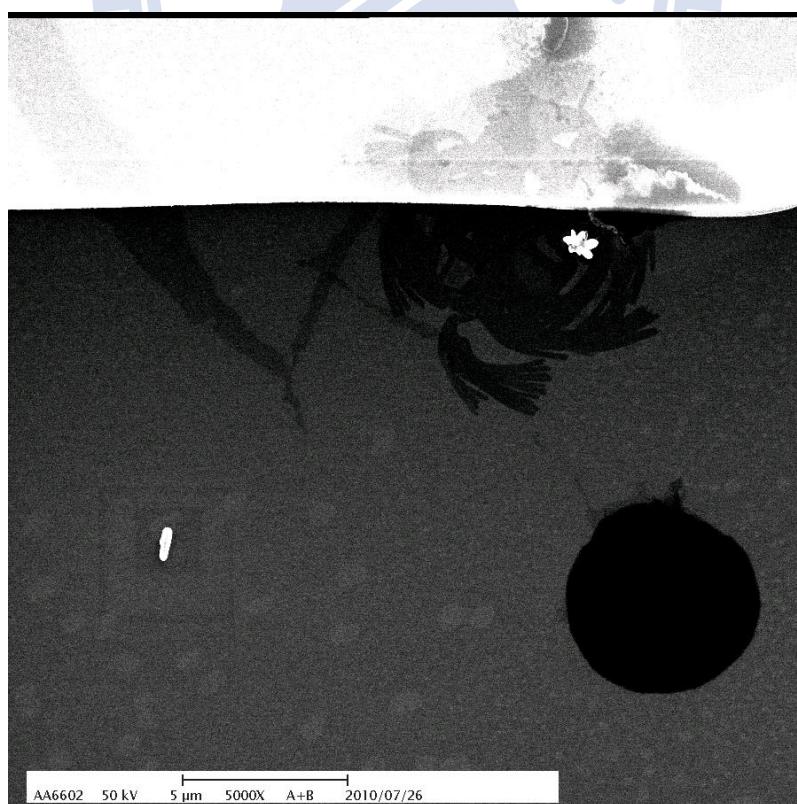


圖 4-4 樣品 C 之 SEM 圖-2

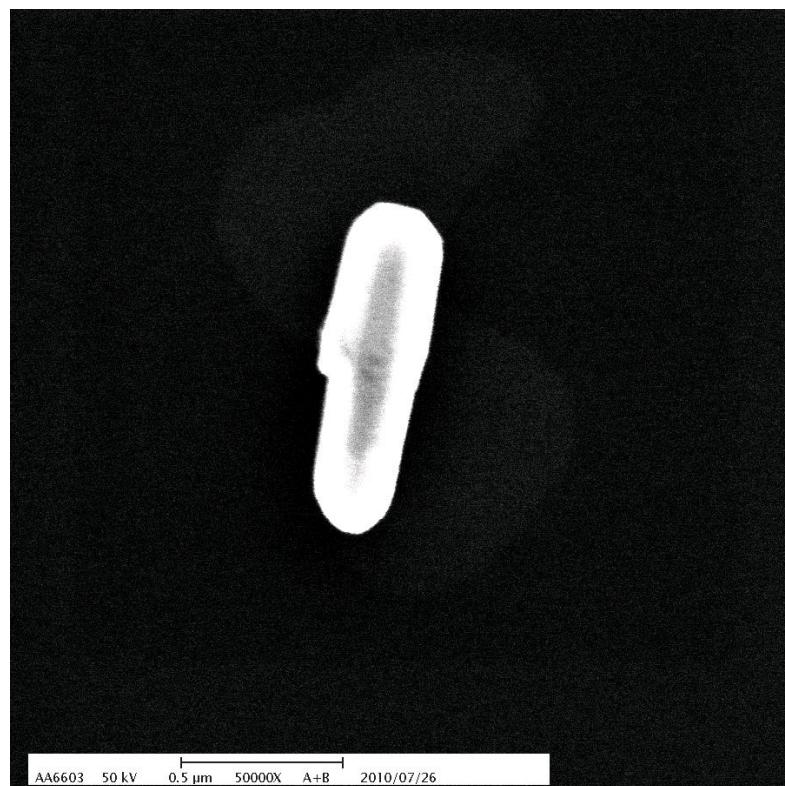


圖 4-5 樣品 C 之 SEM 圖-3

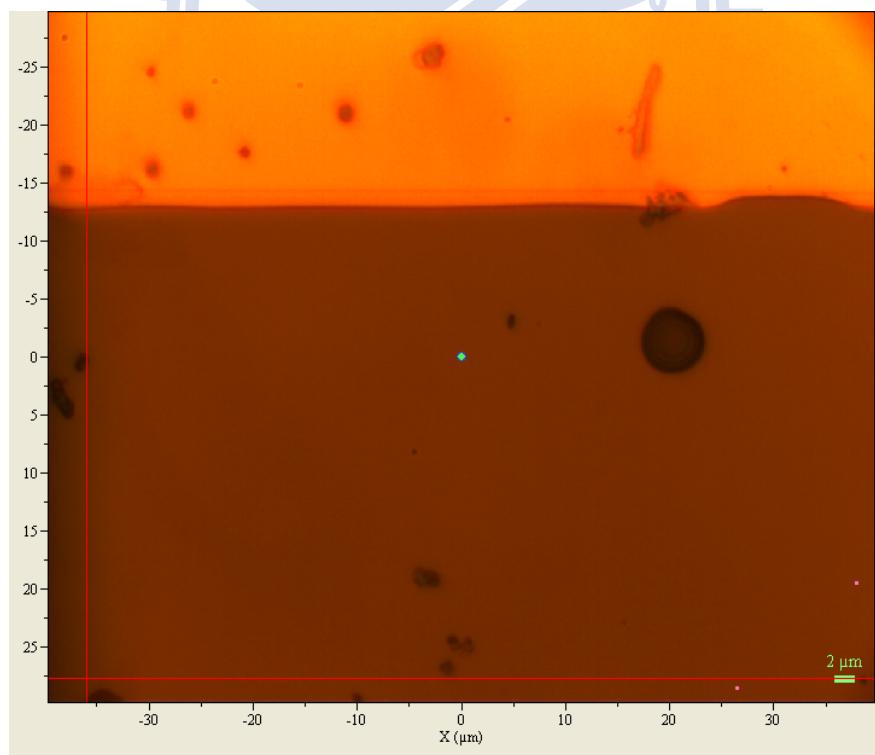


圖 4-6 樣品 C 之光學顯微鏡(OM)圖

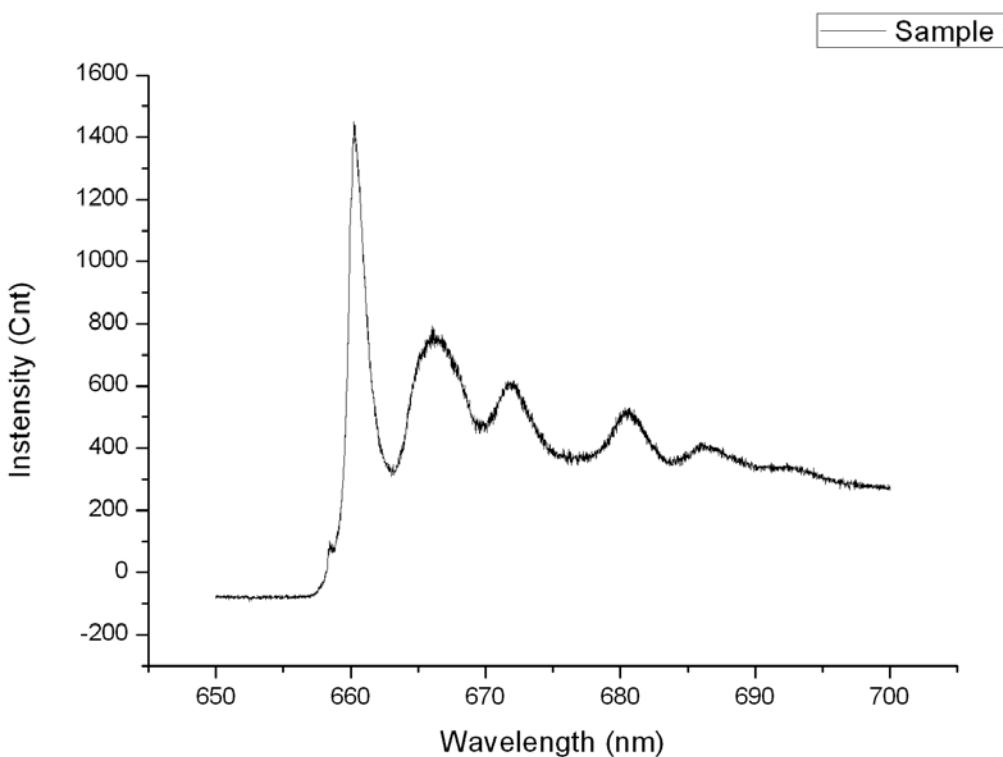


圖 4-7 樣品 C 在 4K 之光激螢光光譜

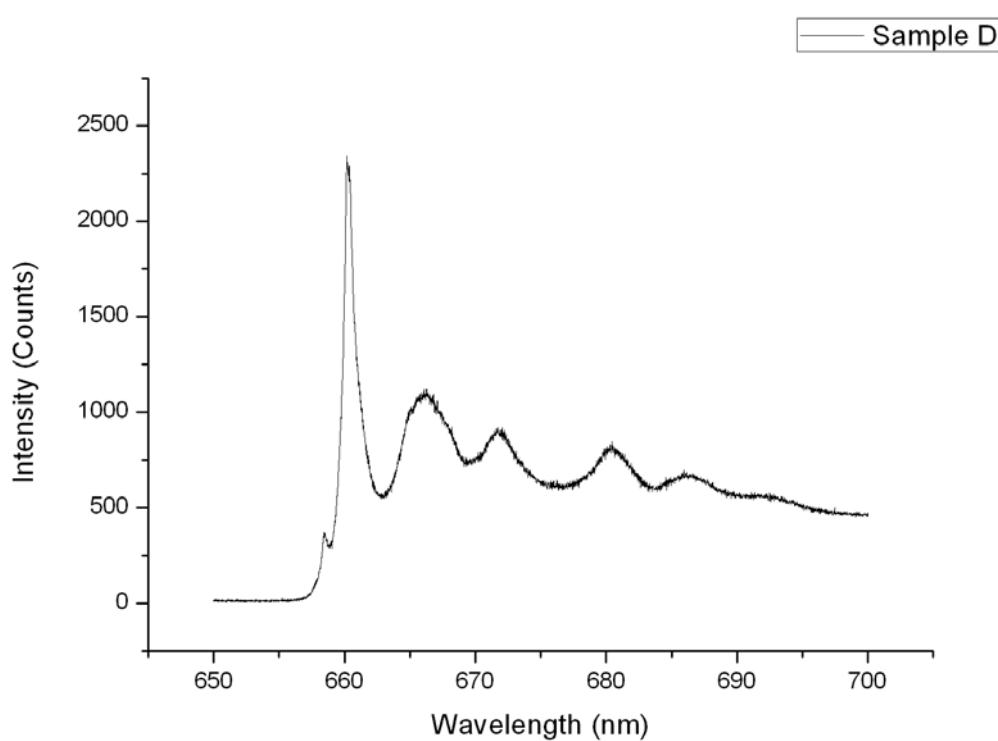


圖 4-8 樣品 D 在 4K 之光激螢光光譜

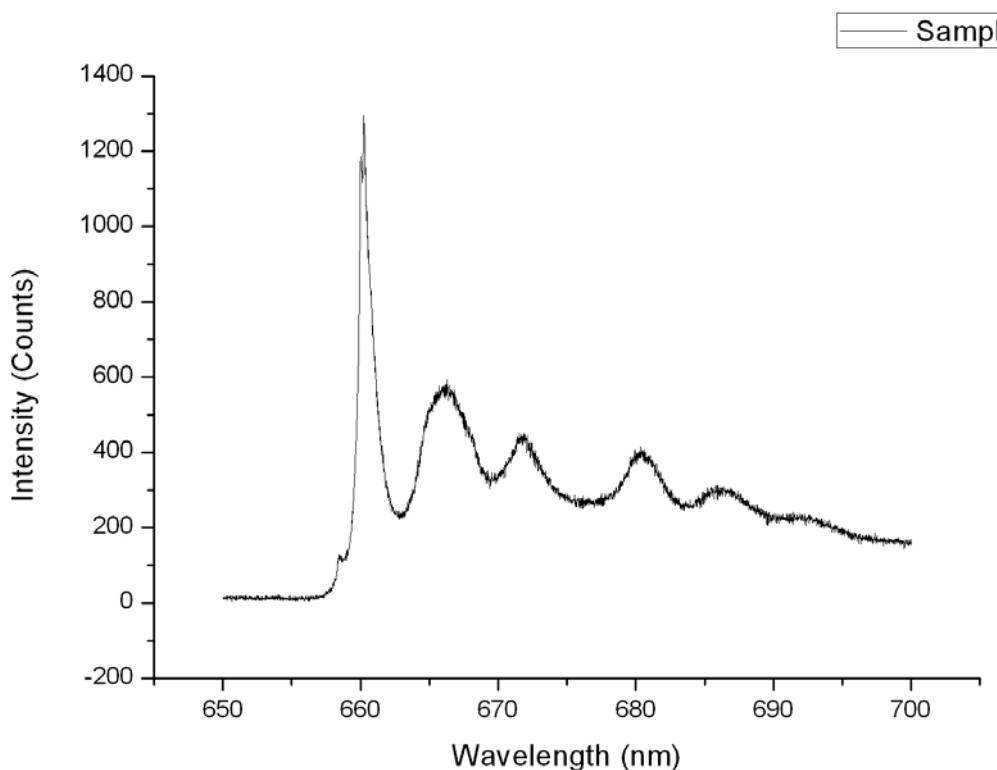


圖 4-9 樣品 B 在 4K 之光激螢光光譜

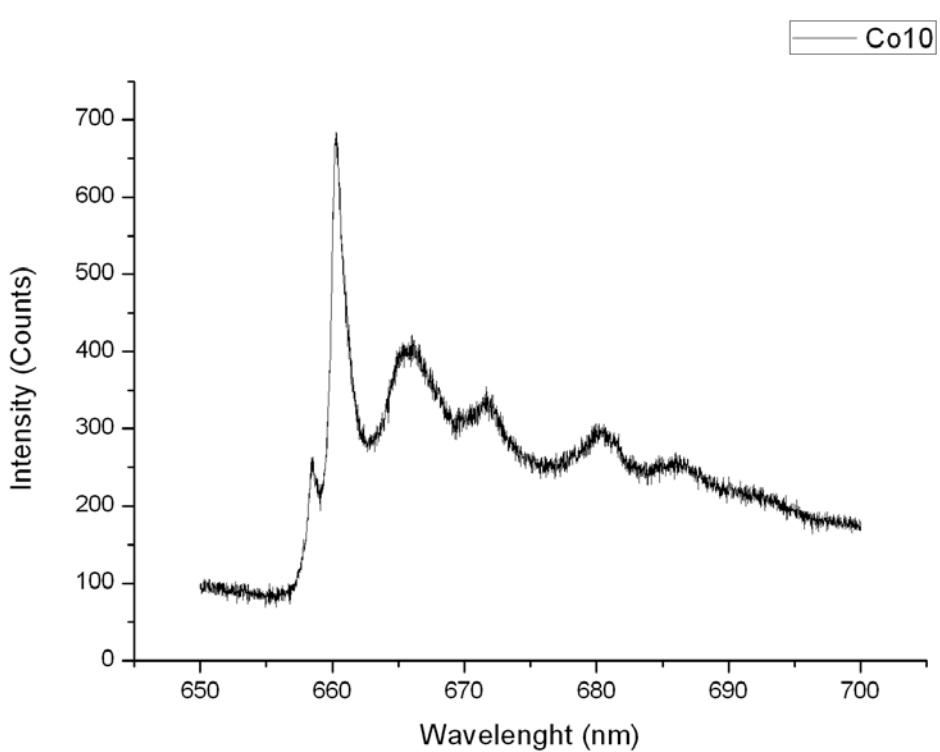


圖 4-10 樣品 A 在 4K 之光激螢光光譜

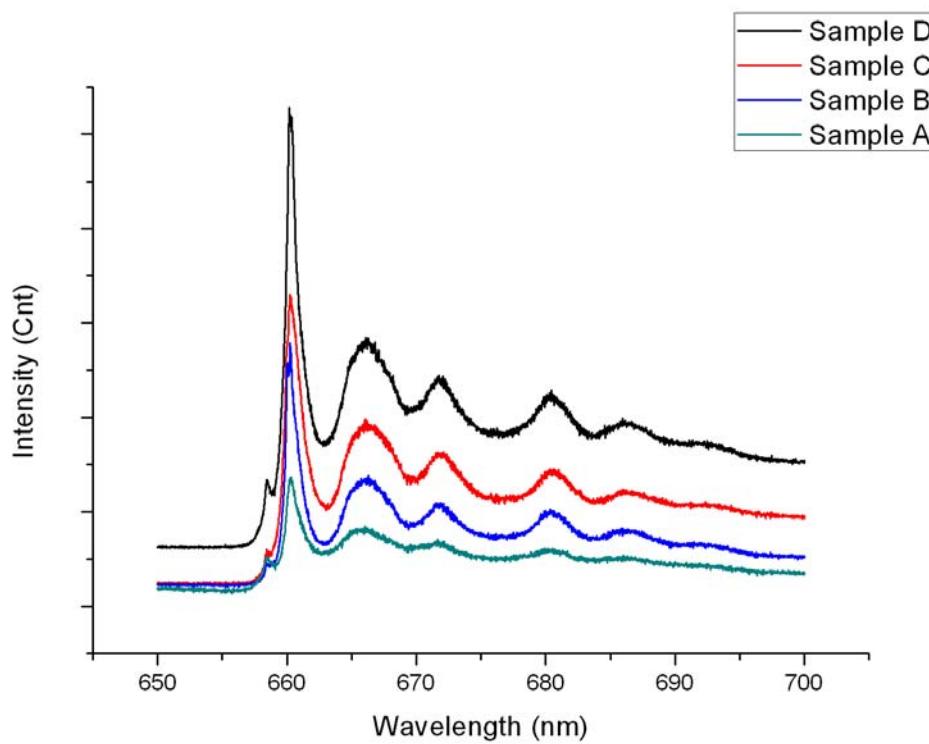


圖 4-11 不同摻雜比例之摻鈷氧化鋅奈米柱在 4K 之光激螢光光譜

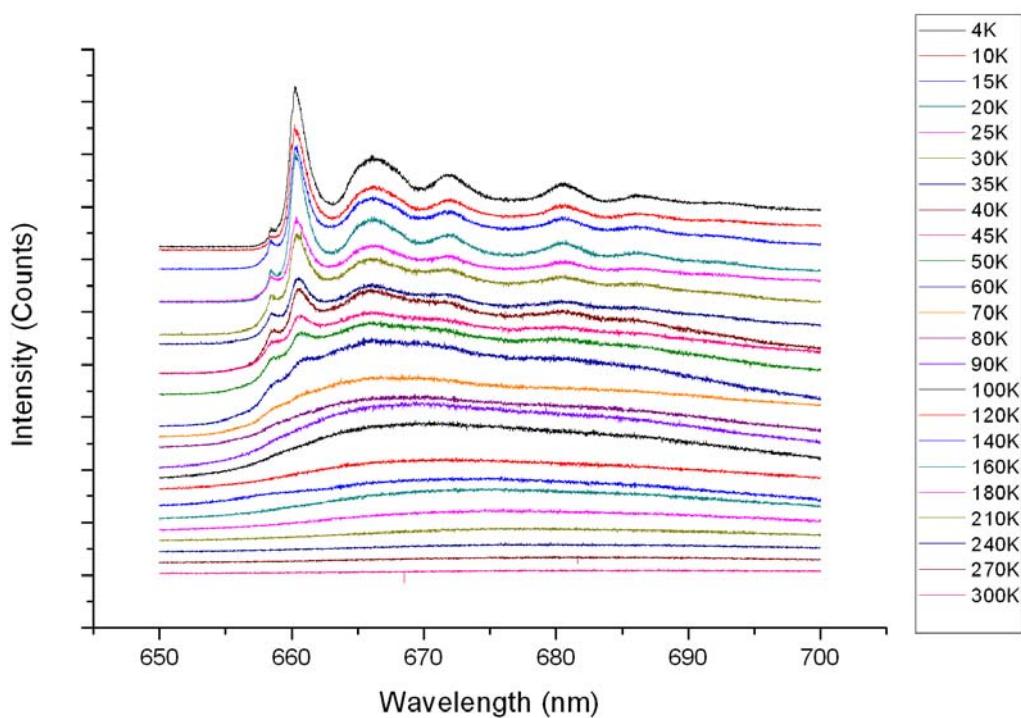


圖 4-12 樣品 C 之變溫光激螢光光譜

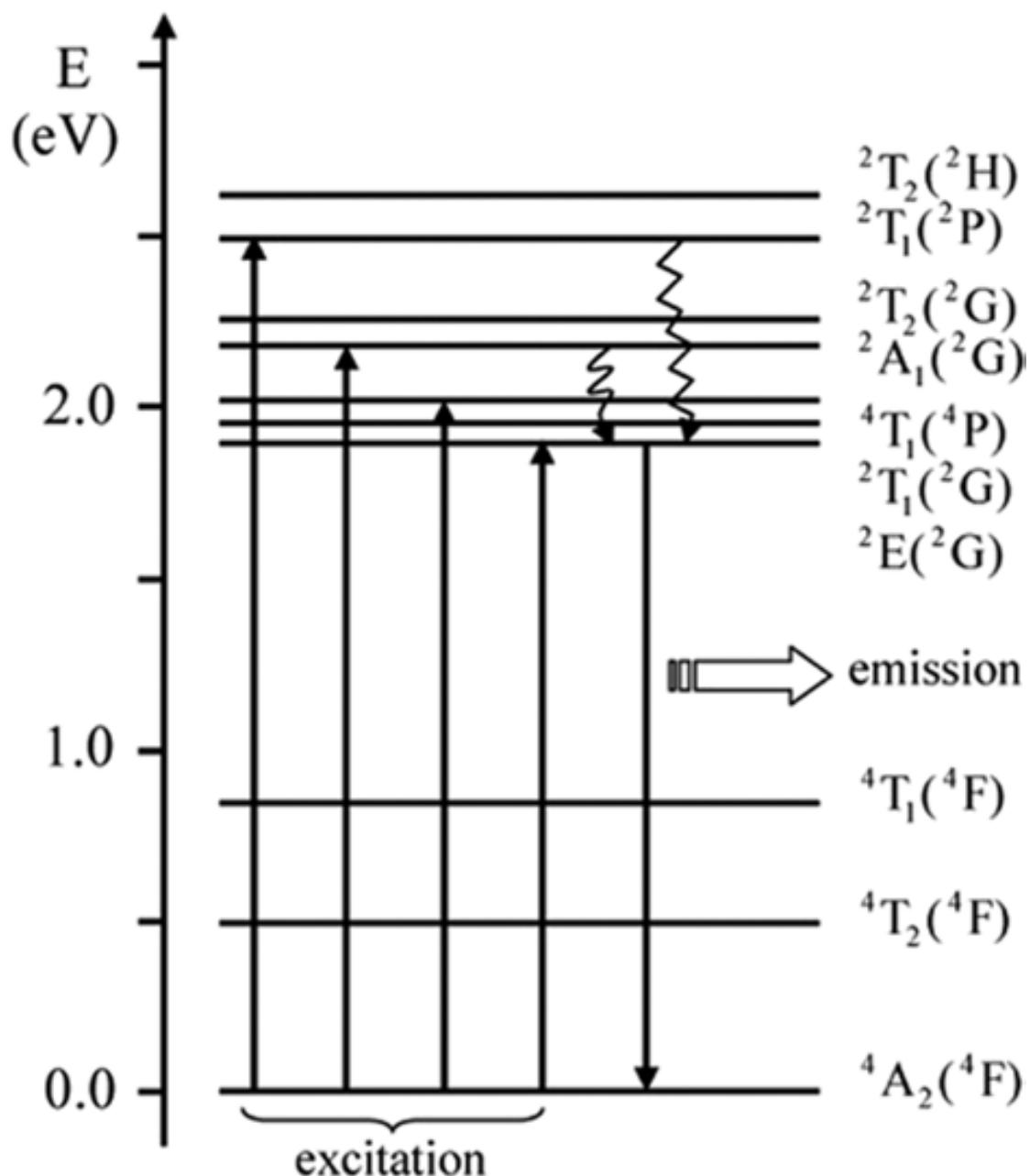


圖 4-13 摻鈷氧化鋅奈米柱的電子能階組態

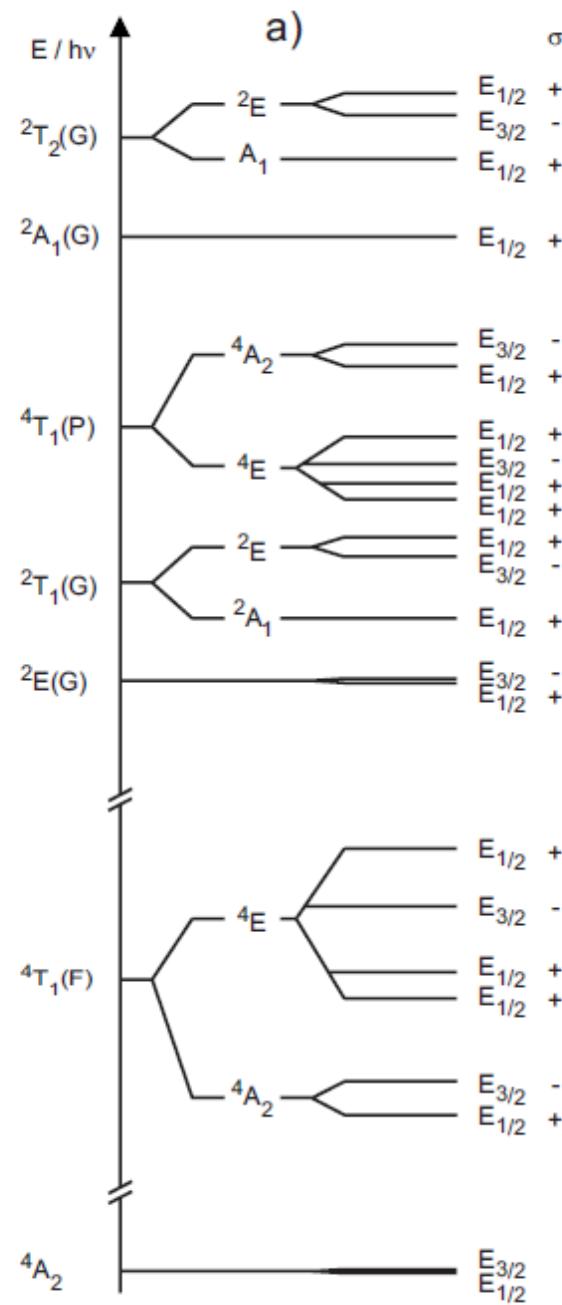


圖 4-14 摻鈷氧化鋅奈米柱的配對場晶格產生之各項能階分裂

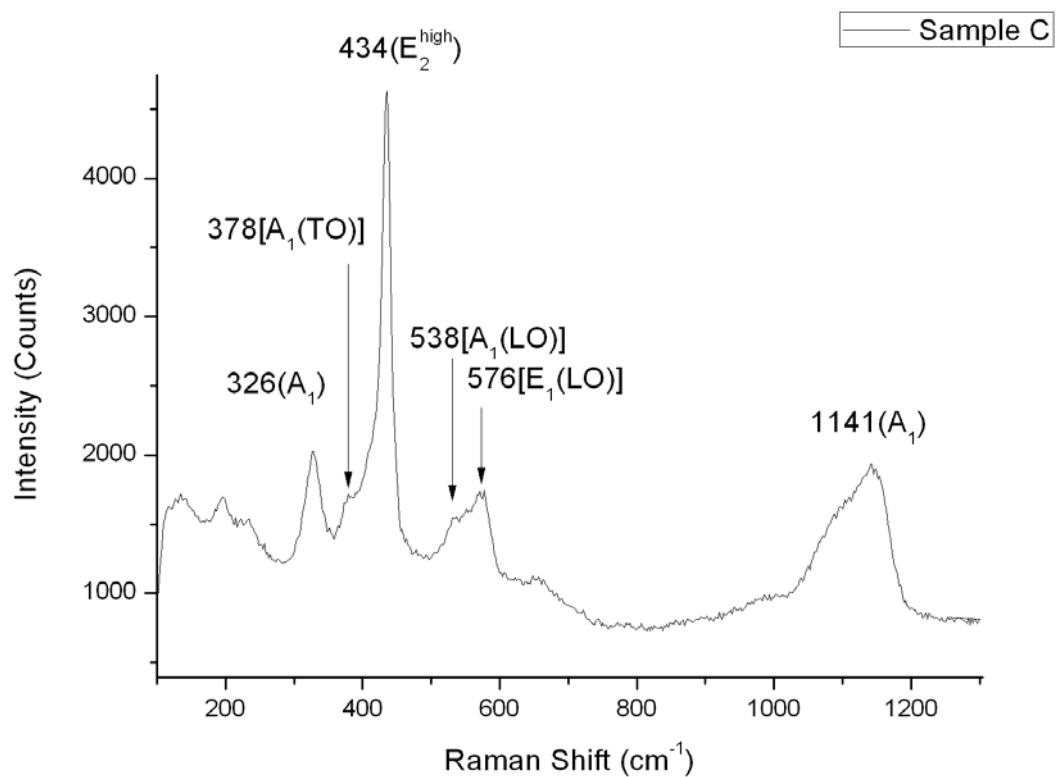


圖 4-15 樣品 C 之拉曼光譜

1896

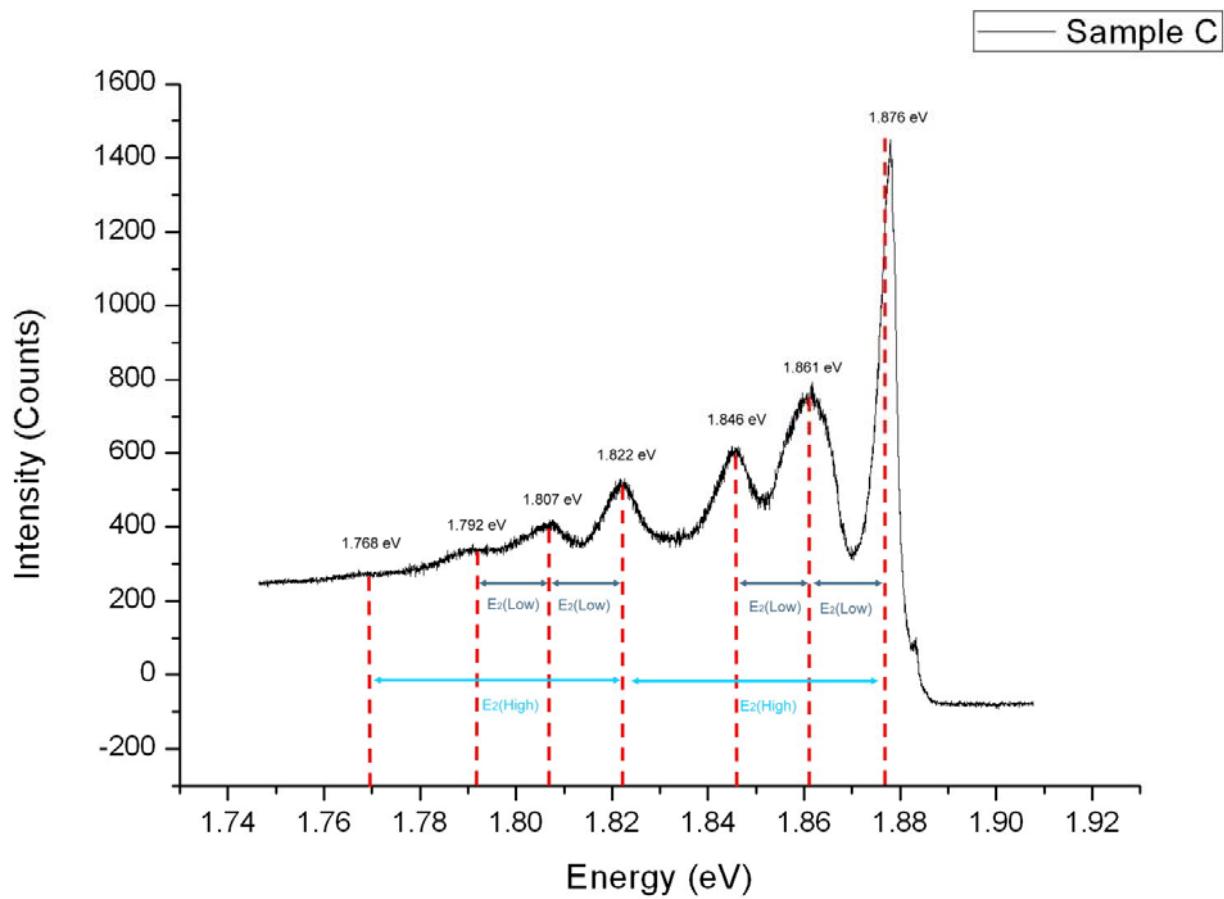


圖 4-16 樣品 C 在 4K 時之光激螢光光譜

4-2 電性量測

在本章節要針對單一Co:ZnO奈米柱(如圖4-17)電性量測結果，作分析與討論。先量測不同摻雜比例之Co:ZnO奈米柱之電性，再比較其差異。再以樣品C量測其變溫電流-電壓(Temperature-dependent I-V)曲線圖，最後去分析及討論其結果。

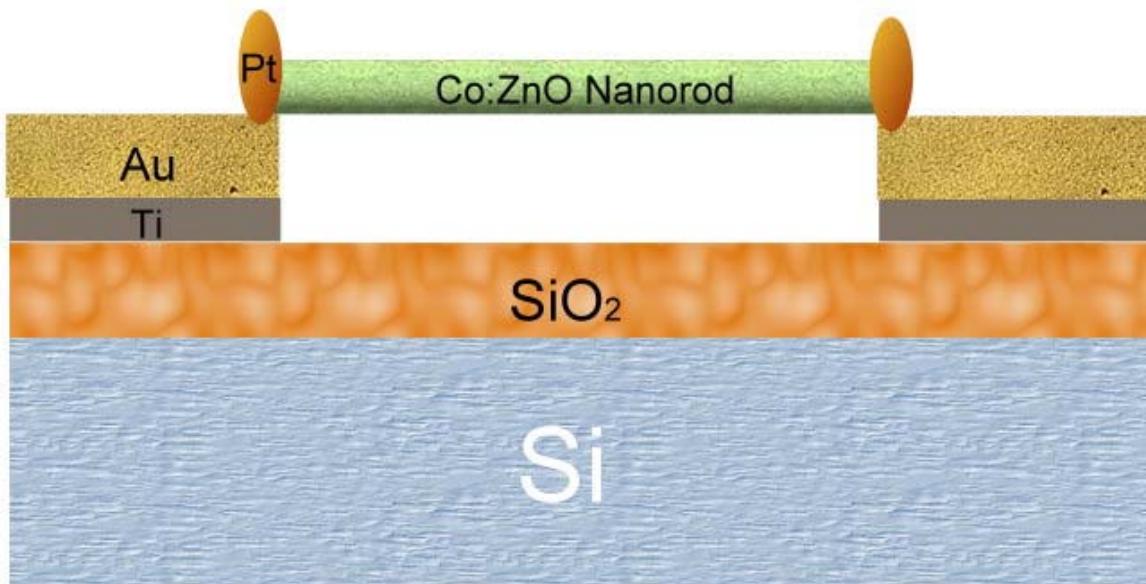


圖4-17 樣品C 之元件示意圖

4-2-1 不同摻雜比例之摻鈷氧化鋅奈米柱之室溫電性量測

有四個不同的樣品，分別為摻雜比例為0、10、60、90%(以下代號為Pure、樣品A、樣品B、樣品C)。電性量測數據上，經電性量測系統KEITHLEY 6430，我所採用的是兩點式點探(Two-point Prob)，量測方式共同點皆是給予電壓，範圍-0.1V~+0.1V，每一步掃瞄最小電壓(Step)為0.001V，去量測電流。

首先第一組 Pure，如圖 4-18~19，其長度為 8um，直徑為 650nm，其 I-V Curve，如圖 4-20，電阻約為 $5.9M\Omega$ ，電阻率為 $33.99\Omega\text{cm}$ 。第二組為樣品 A，如圖 4-21，其長度為 8.52um，直徑為 500nm，其 I-V Curve，如圖 4-22，其電阻約為 $1.46M\Omega$ ，電阻率為 $5.61\Omega\text{cm}$ 。第三組為樣品 B，如圖 4-23~24，其長度為 3.11um，直徑 230nm 為，其 I-V Curve，如圖 4-25，其電阻約為

0.49M Ω ，電阻率為 1.02 Ωcm 。第四組為樣品 C，如圖 4-26~27，其長度為 1.02um，直徑為 280nm，其 I-V Curve，如圖 4-28，其電阻約為 0.25M Ω ，電阻率為 2.19 Ωcm 。

4-2-2 室溫電性量測數據分析

根據所量測到的 I-V Curve 所示，其曲線呈現線性及對稱(如圖 4-29)，故判斷全部均為歐姆接觸，且如表 4-2 所示，隨著摻雜比例的上升，其電性均比 Pure ZnO nanorod 優秀，且電阻為樣品 C 最佳，但電阻率則為樣品 B 最佳。所以我們推測在摻雜比例為 60%時，在其晶格排列中 Co^{2+} 取代 Zn^{2+} 的濃度已達飽合，而比例再往上提升時， Co^{2+} 反而成為 defect，影響電子傳導能力，進而造成電性的下降。

表 4-2 不同摻雜比例之摻鈷氧化鋅奈米柱之室溫電性量測數據

	Resistance	Resistivity	Conductivity
Pure	5.9M Ω	33.99 Ωcm	0.029 S $\cdot\text{cm}^{-1}$
Sample A	1.46M Ω	5.61 Ωcm	0.178 S $\cdot\text{cm}^{-1}$
Sample B	0.49M Ω	1.02 Ωcm	0.980 S $\cdot\text{cm}^{-1}$
Sample C	0.25M Ω	2.19 Ωcm	0.457 S $\cdot\text{cm}^{-1}$

4-2-3 變溫電性量測

接下來針對樣品 Co90 做變溫電性量測，利用 TMHS600 做 stage 及 TP94 做溫控管理。其溫度範圍為 300-380K，每十K為一單位，電壓範圍為 -0.1V~0.1V，其結果如圖 4-30 所示。並對每一曲線做 Fitting 可求得其電阻，再從電阻 (Resistance) 值，可以換算出電阻率 (Resistivity)、電導率 (Conductivity)，關係式：

$$R = \rho \frac{l}{A}; \rho = \frac{1}{\sigma}$$

ρ is the static resistivity ($\Omega \text{ cm}$);

R is the electrical resistance of a uniform specimen of the material (Ω);

l is the length of the piece of material (cm)

A is the cross-sectional area of the specimen (cm^2).

σ is the Electrical Conductivity ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)

因此我們可以繪出電阻 vs 溫度、電阻率 vs 溫度、電導率 vs 溫度，如圖4-31~33。我們可以發現其電阻在370K之前是隨著溫度上升而下降，但在370K之後，電阻不降反升，故開始懷疑在這個溫度是否已對奈米柱產生影響，便再去做SEM，如圖4-34~36，發現奈米柱已經燒毀了。氧化鋅的融點約為2248K，所以在370K時燒毀，若因溫度因素，似乎不太合理，但在370K這個溫度剛好在奈米柱的製程溫度左右，又因施加電壓，可能使其無法負荷而燒毀。

4-2-4 摻鈷氧化鋅奈米柱之活化能

我們進一步探討溫度和電阻之間的關係 (Temperature-dependent Resistance)，由經驗式(Arrhenius relation)可算出因熱而產生電子-電洞對(electron-hole pairs)所需活化能(activation energy)大小。由圖4-37可知， $\ln R$ vs $1/T$ 呈現線性，符合thermally activated transport mechanism 【35~36】，其關係式： $R = R_0 \exp\left(\frac{Ea}{2kT}\right)$ ，其中 R_0 是 $T=\infty$ 時的電阻(Resistance)， Ea 是 (thermal activation energy for conduction)， k 是波茲曼常數(Boltzmann's constant)， T

為絕對溫度，因此可由圖上之斜率算出在300~360K之間的 $\Delta E_a=0.081\text{eV}$ 。

【37】

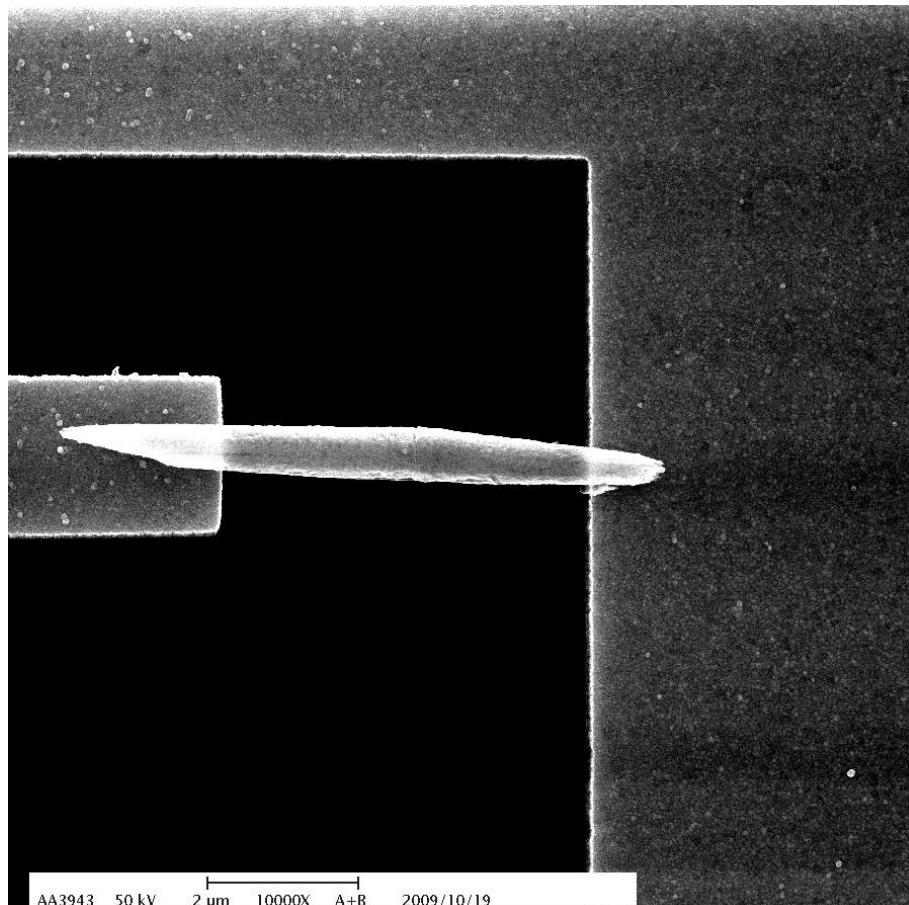


圖 4-18 Pure Top view 之 SEM 圖

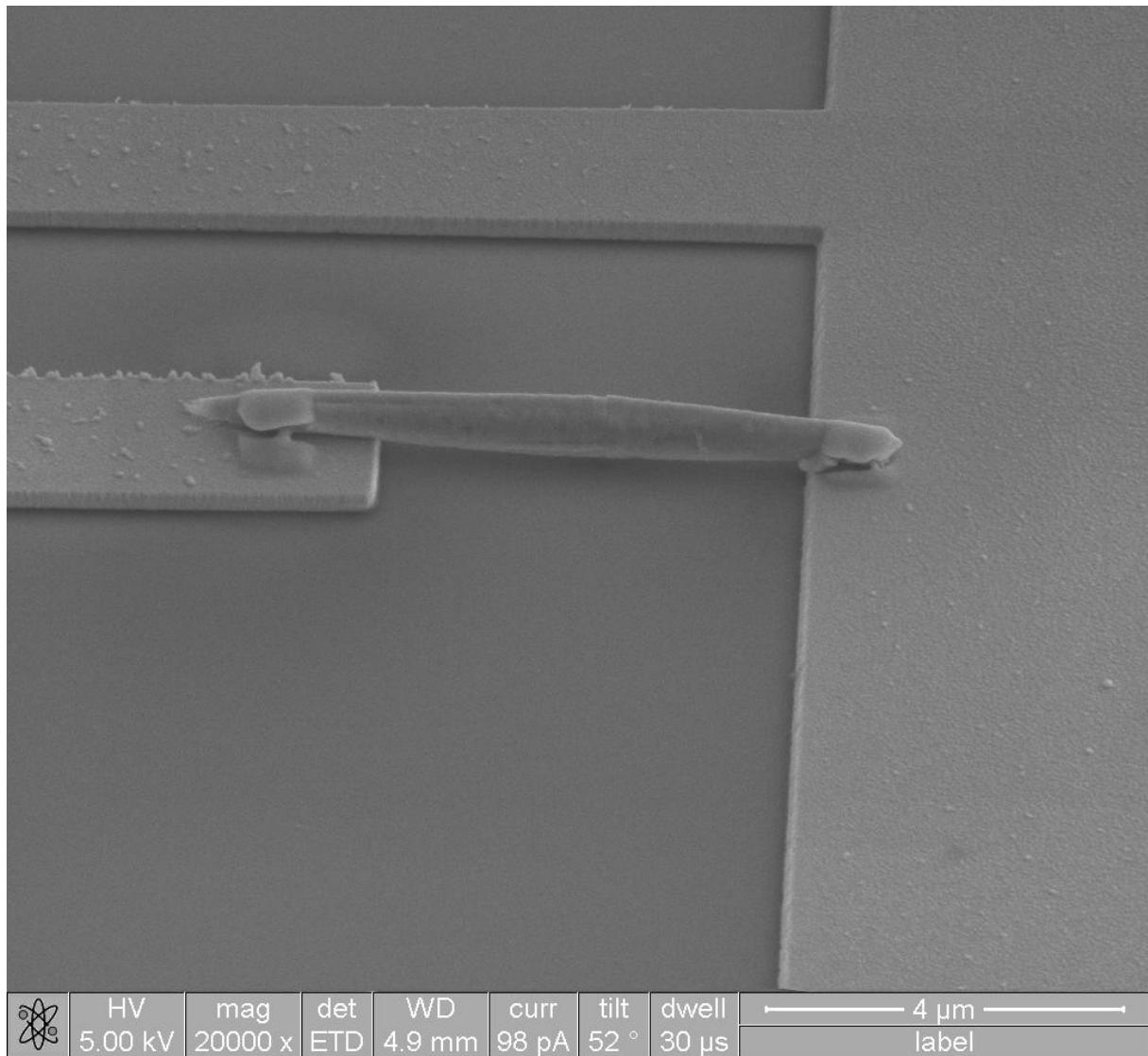


圖 4-19 Pure 之 FIB 圖

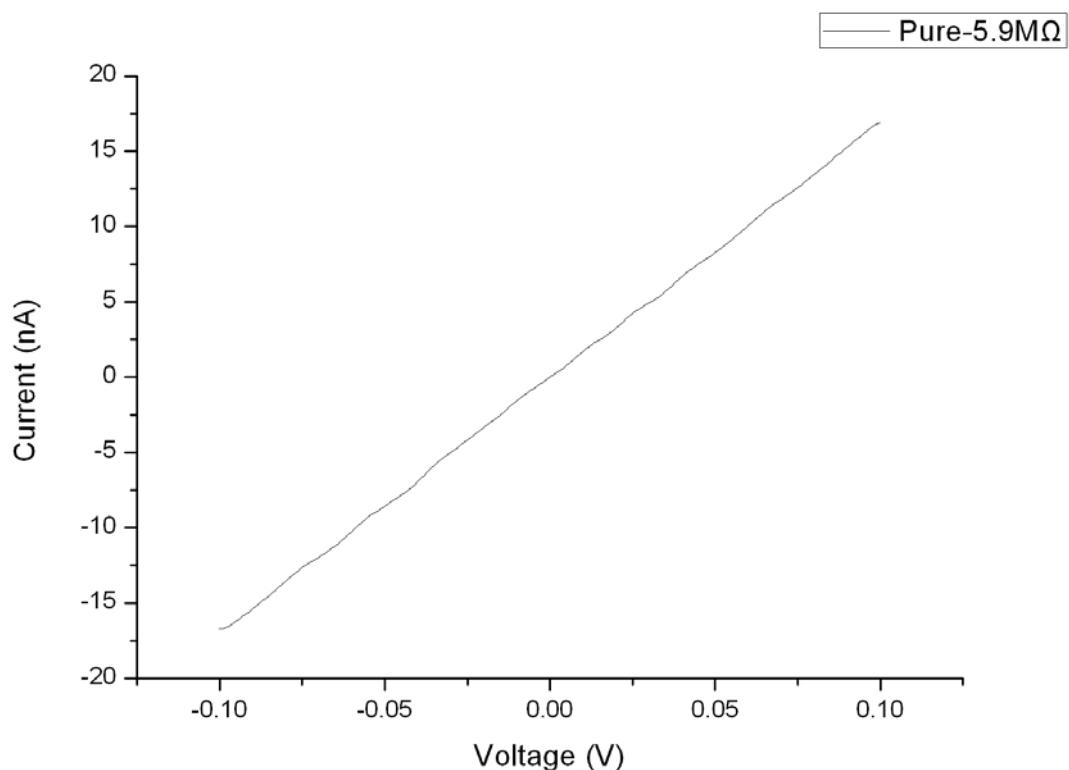


圖 4-20 Pure 之 I-V Curve

1896

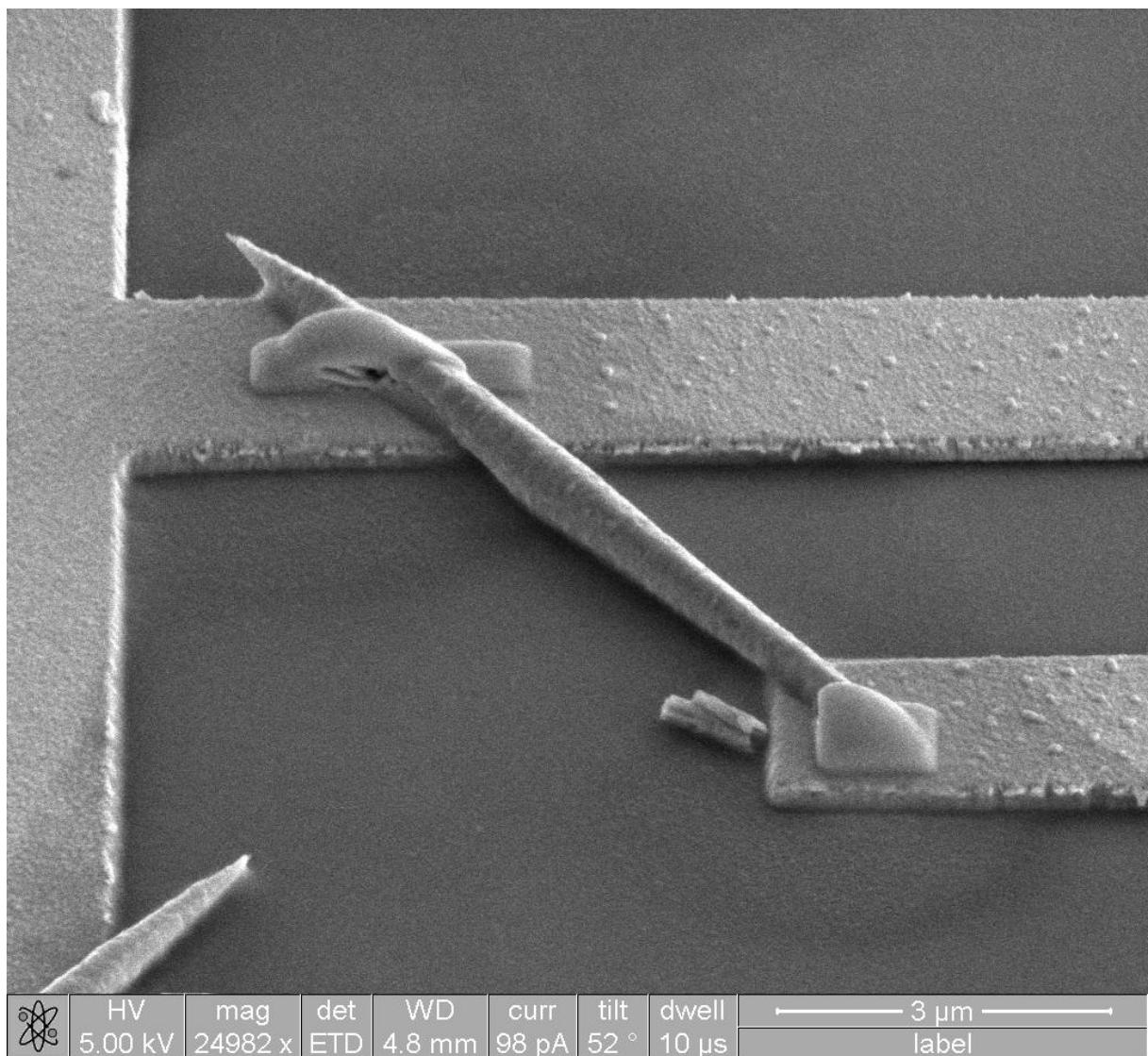


圖 4-21 樣品 A 之 FIB 圖

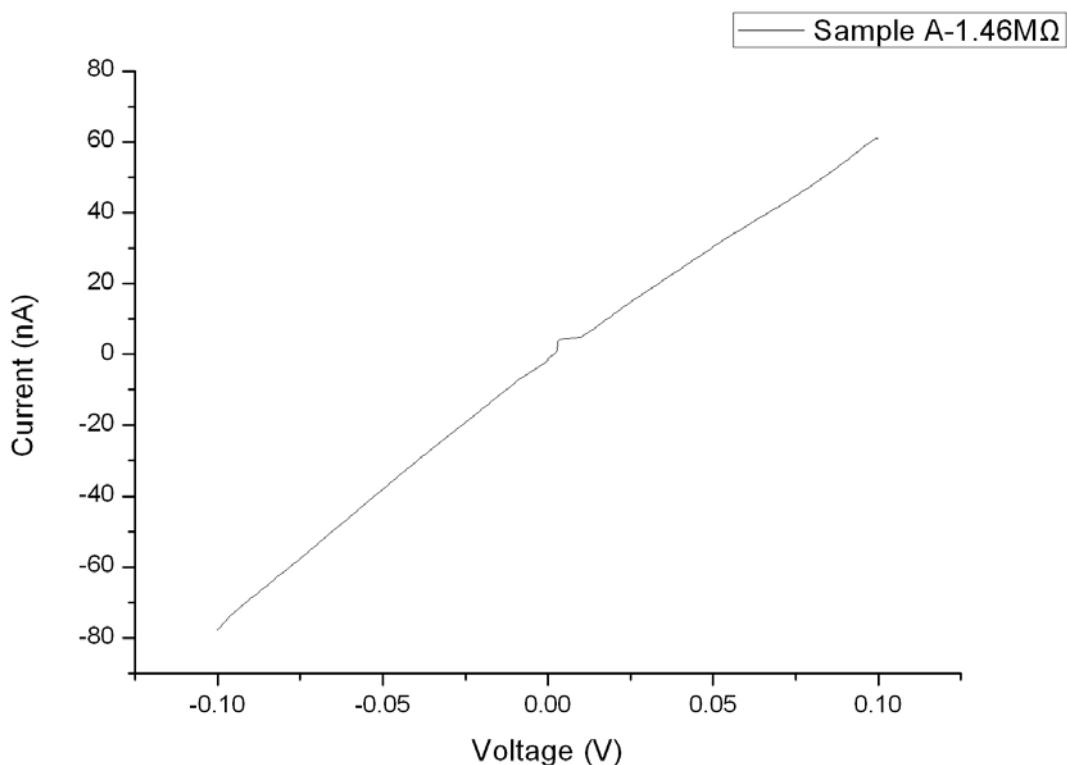


圖 4-22 樣品 A 之 I-V Curve 圖

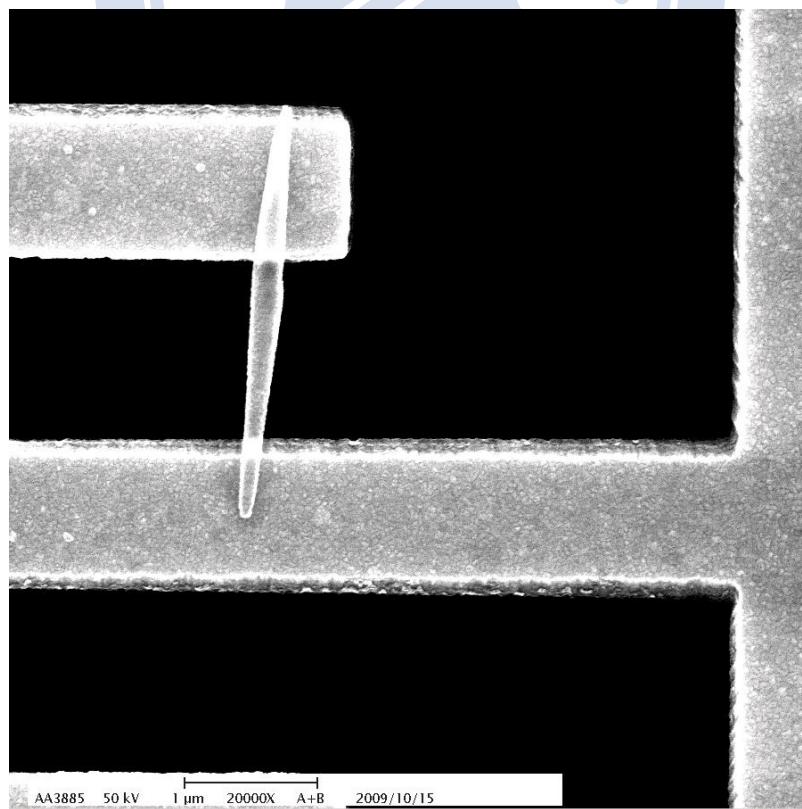


圖 4-23 樣品 B Top view 之 SEM 圖

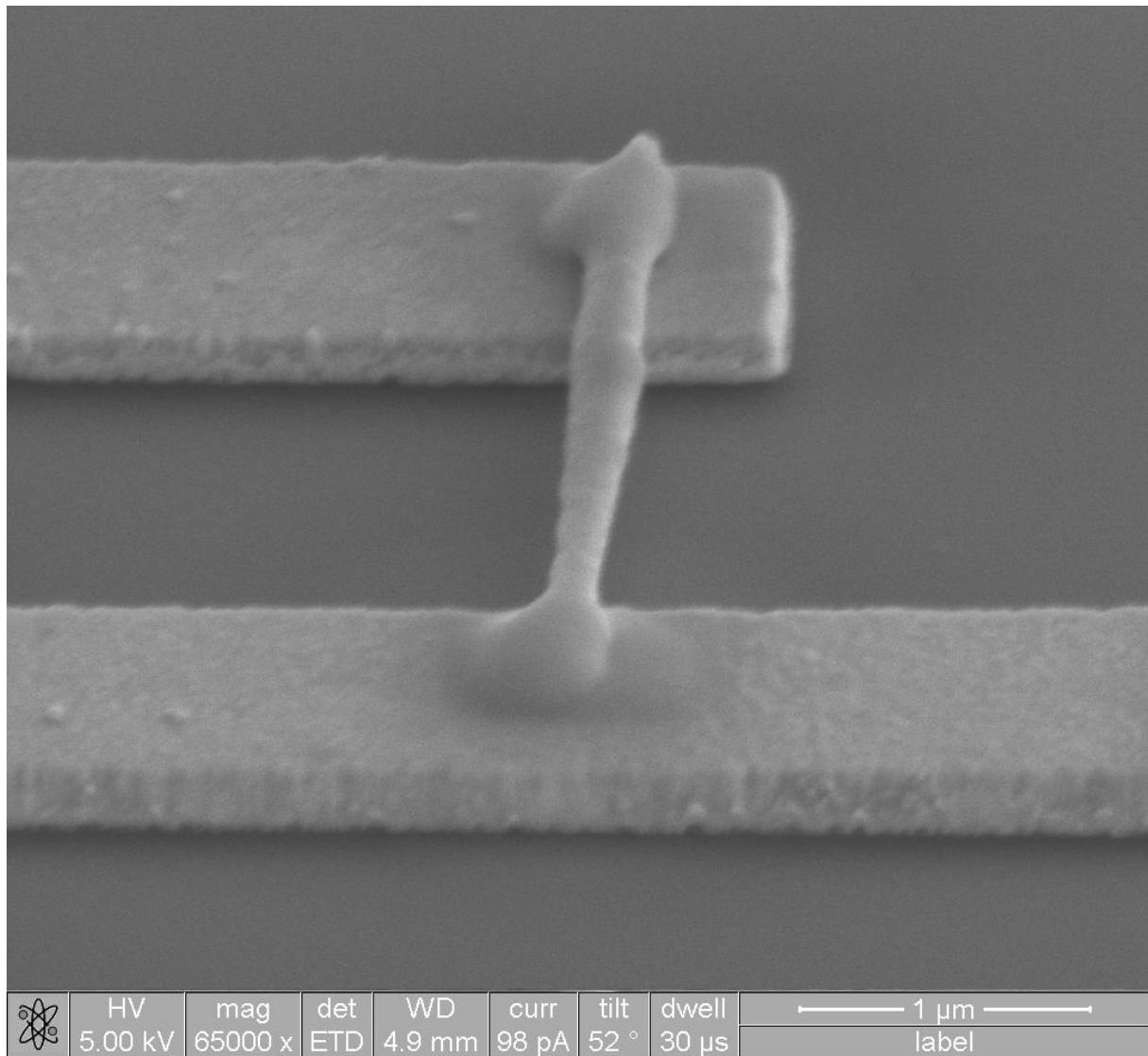


圖 4-24 樣品 B 之 FIB 圖

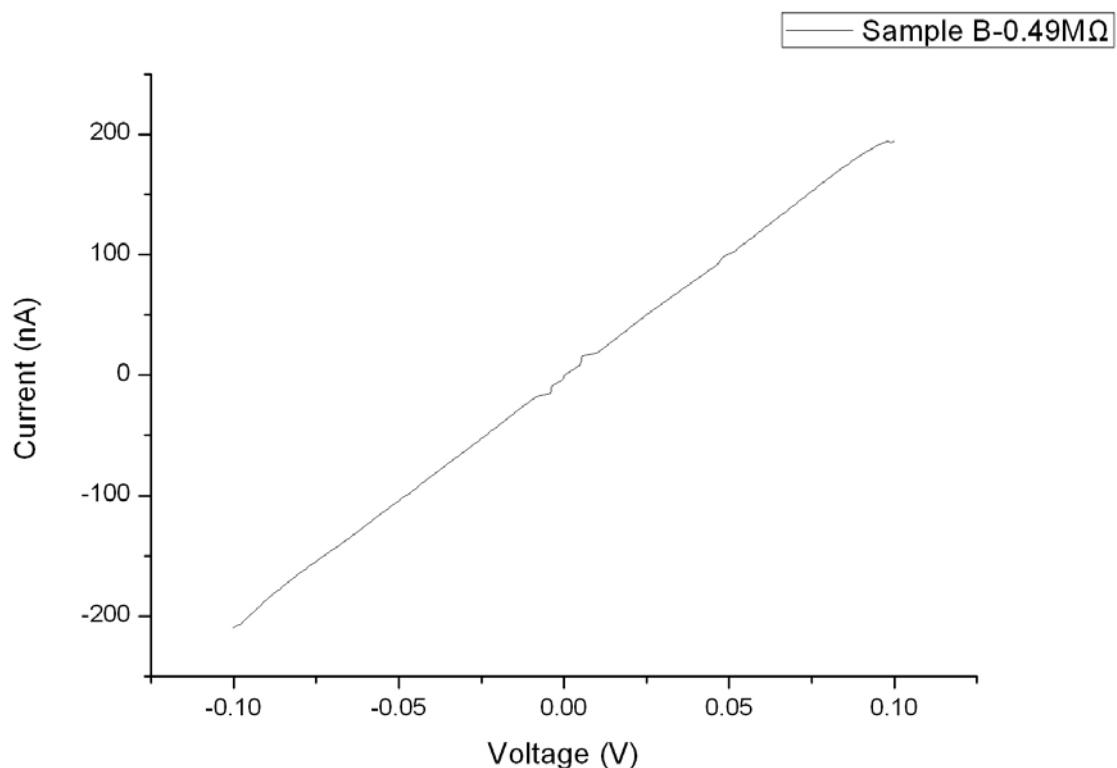


圖 4-25 樣品 B 之 I-V Curve 圖

1896

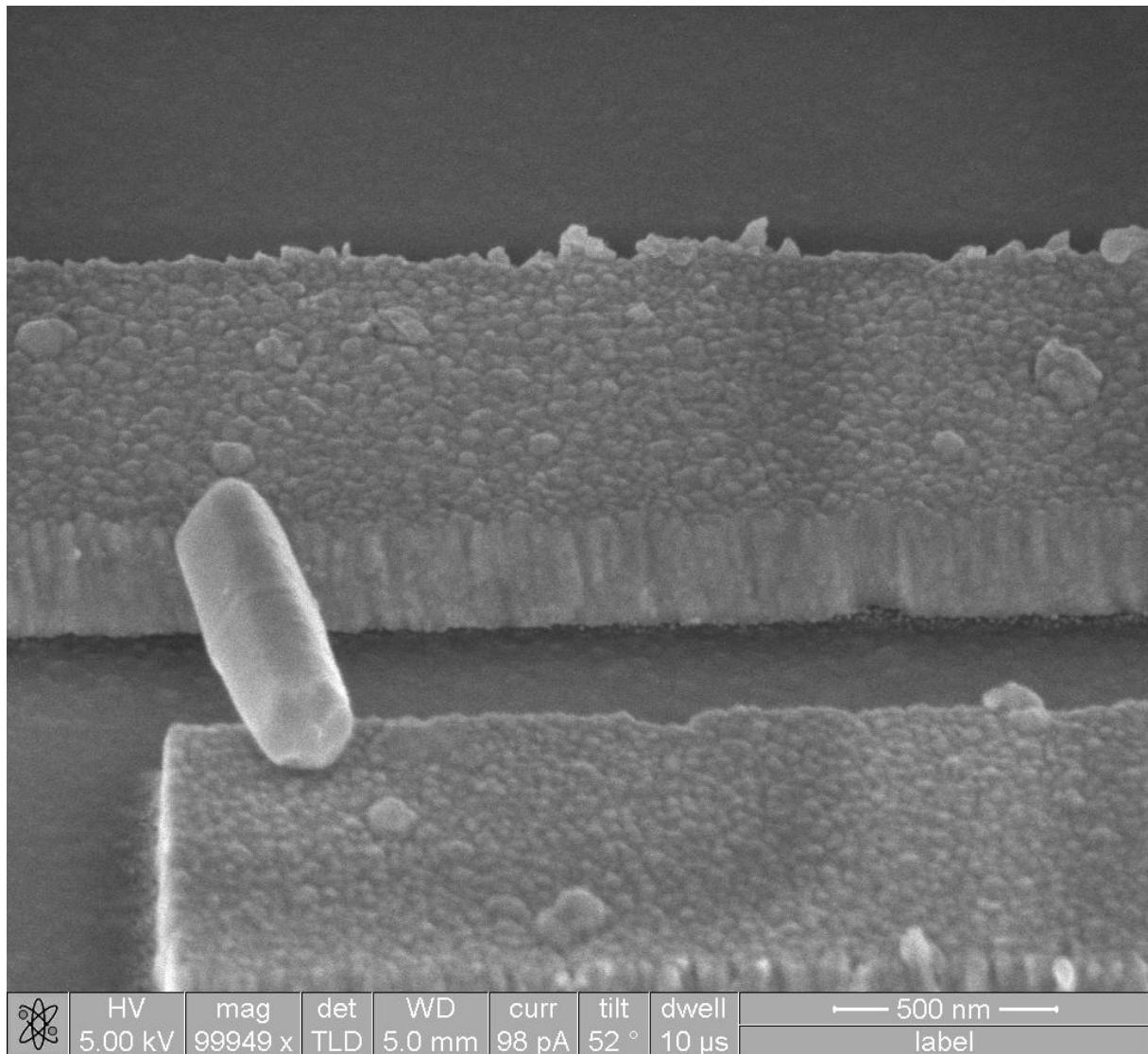


圖 4-26 樣品 C Top view 之 SEM 圖

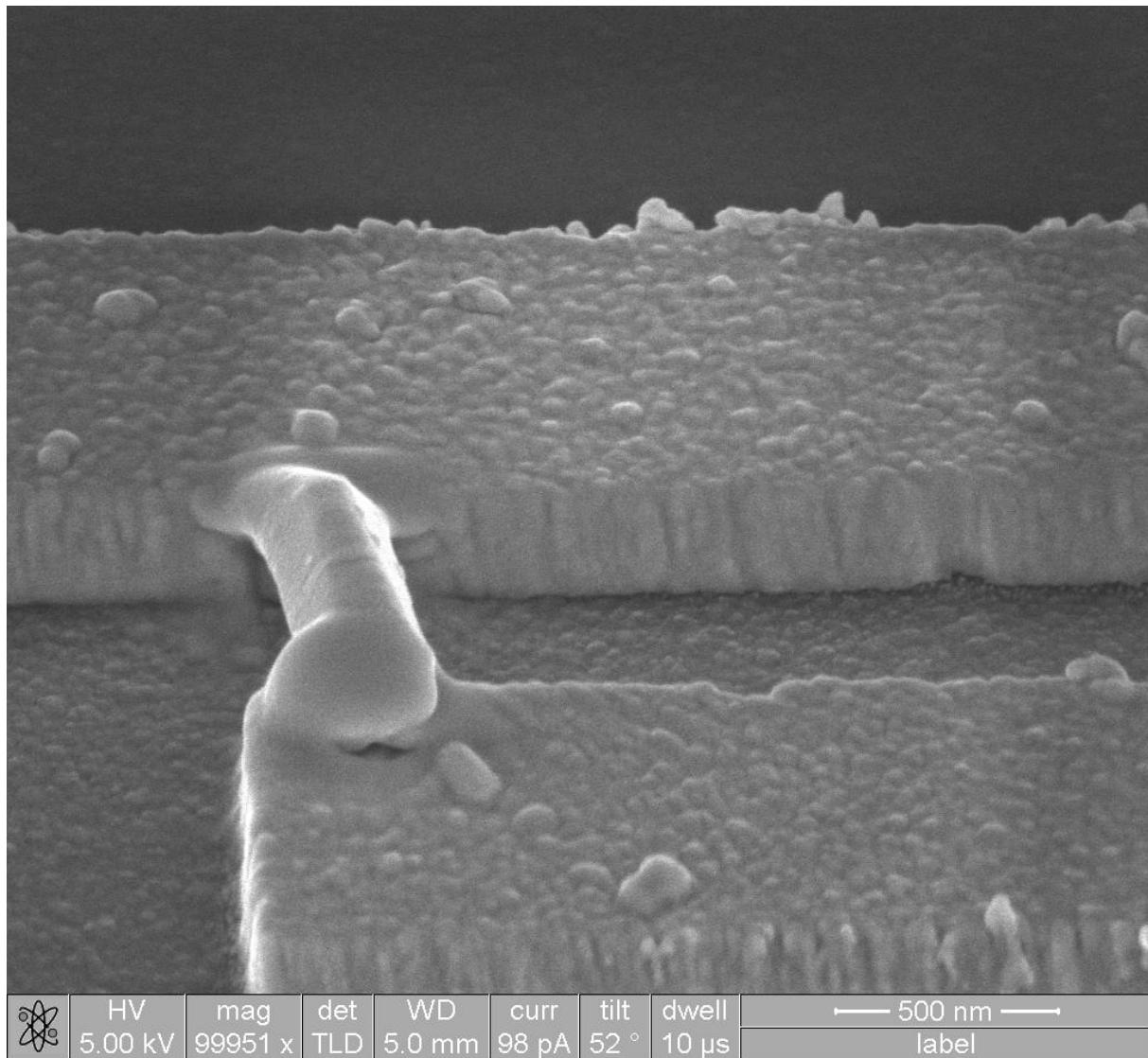


圖 4-27 樣品 C 之 FIB 圖

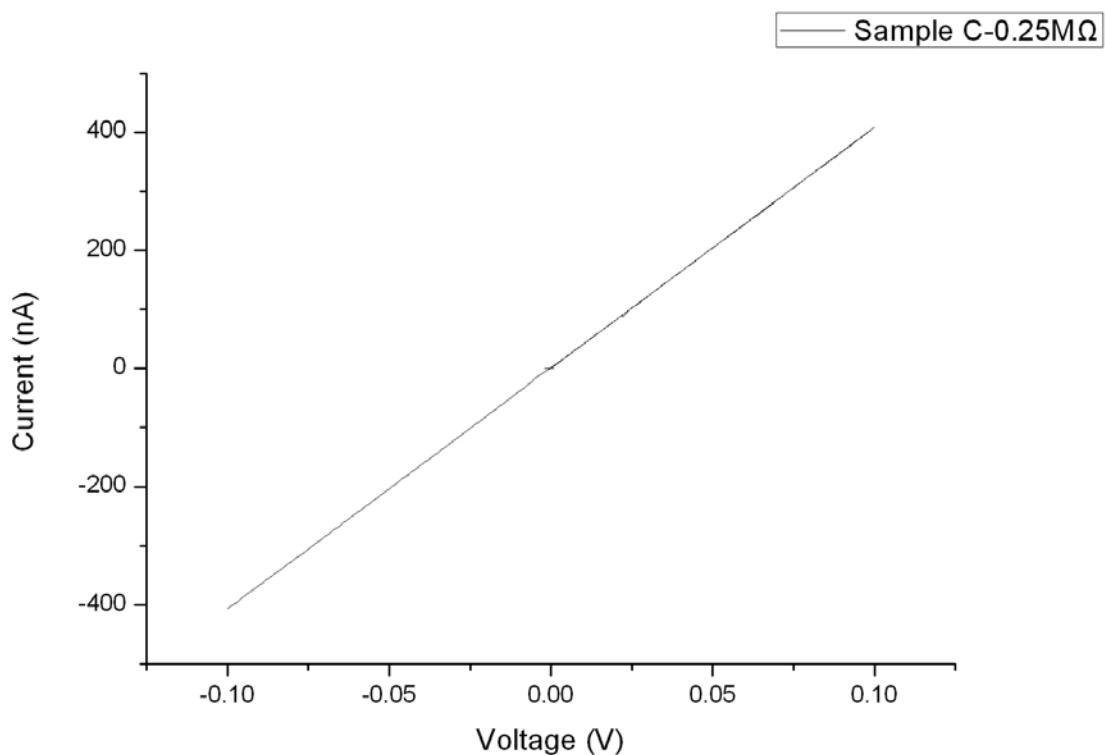


圖 4-28 樣品 C 之 I-V Curve

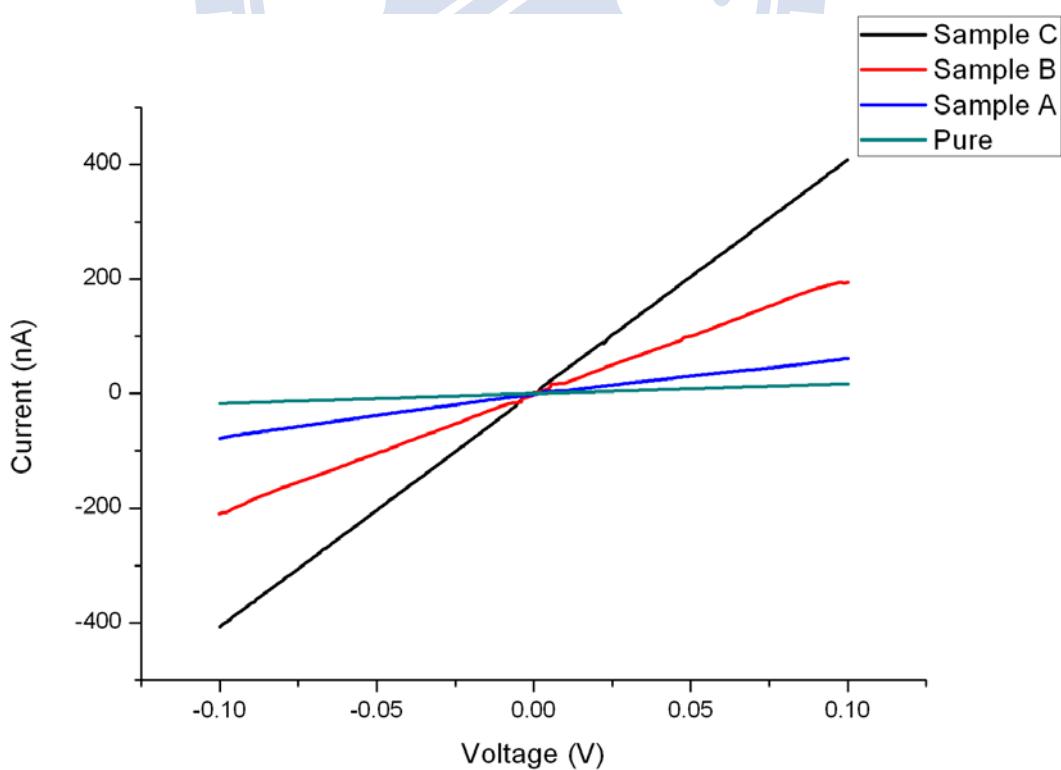


圖 4-29 不同摻雜比例之摻鈷氧化鋅奈米柱之 I-V Curve 比較圖

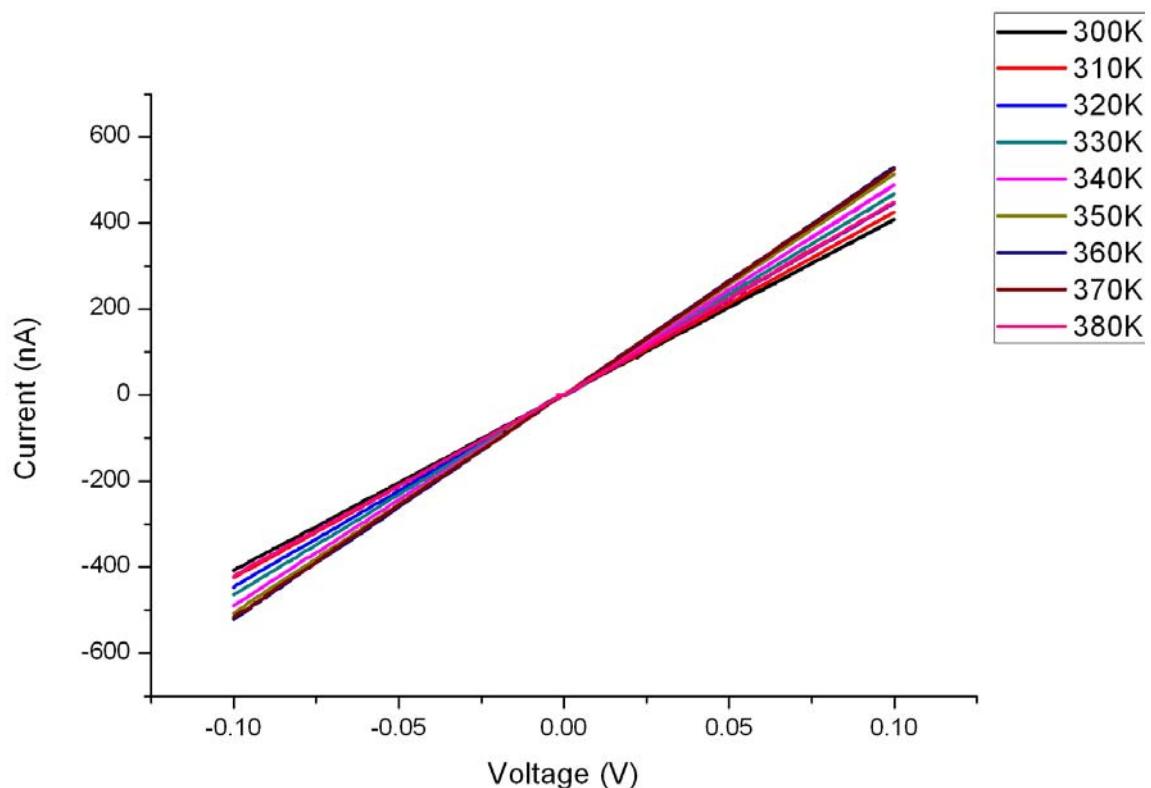


圖 4-30 樣品 C 之 I-V-T Curve

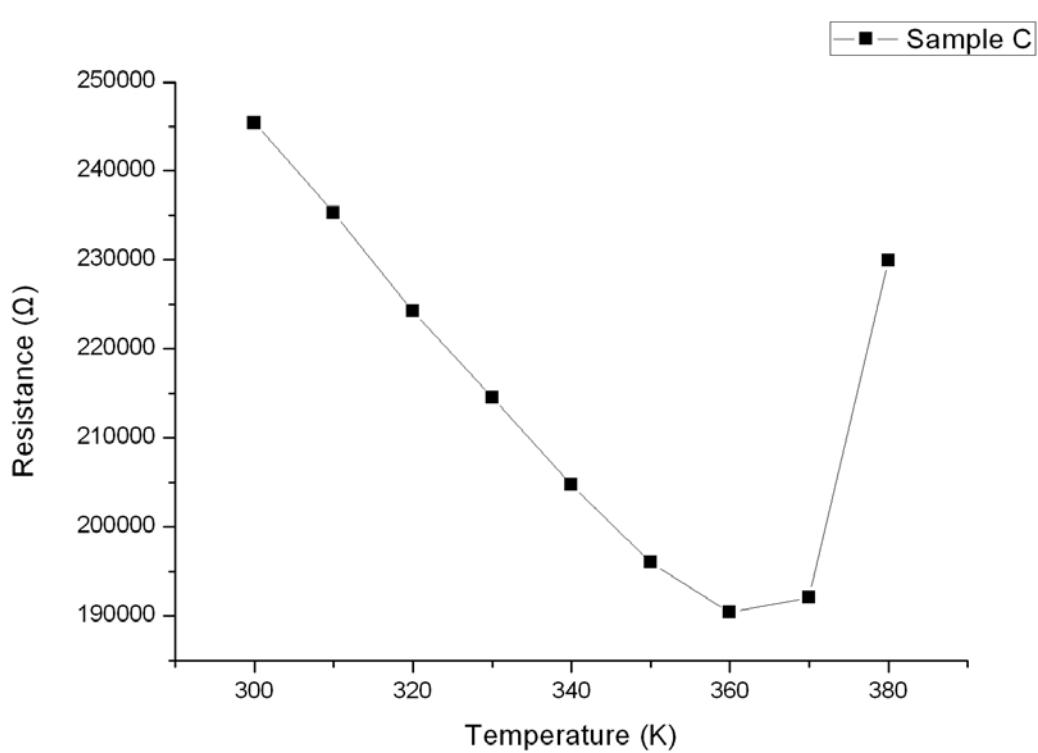


圖 4-31 樣品 C 之電阻和溫度之關係圖

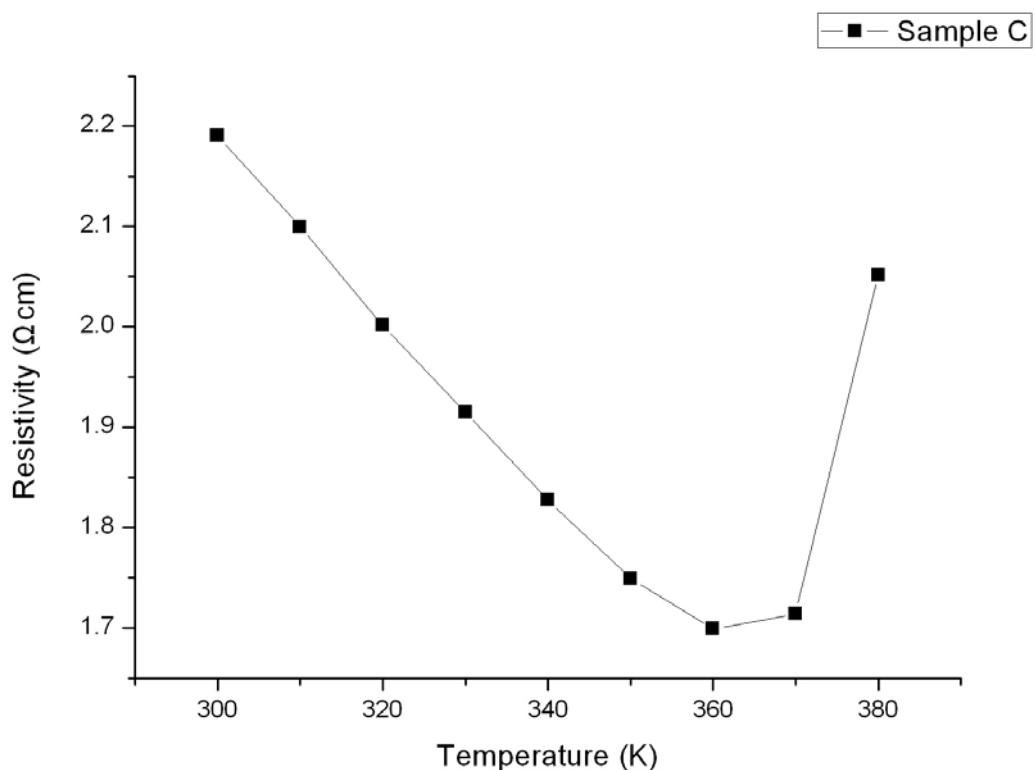


圖 4-32 樣品 C 之電阻率和溫度之關係圖

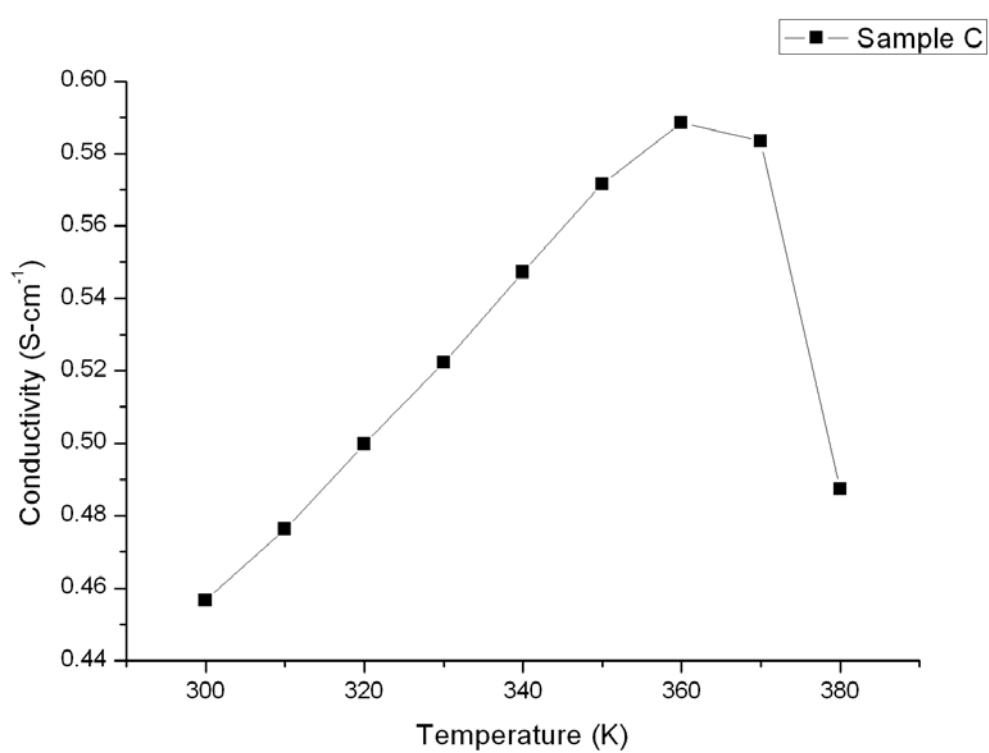


圖 4-33 樣品 C 之電導率和溫度之關係圖

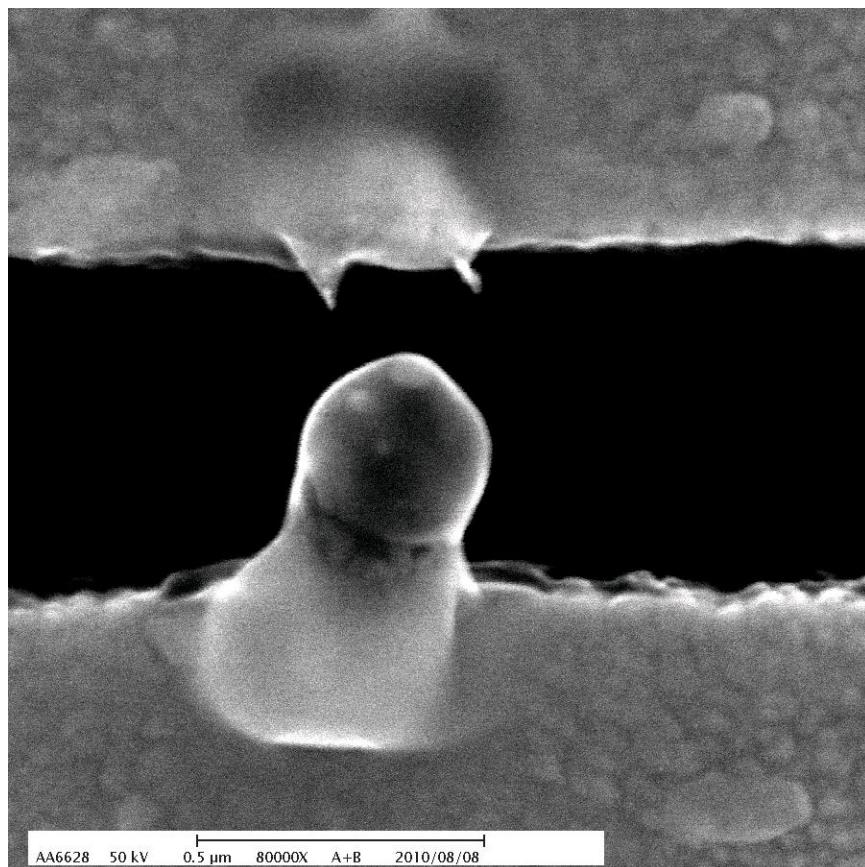


圖 4-34 樣品 C 加熱通電燒毀之 SEM 圖-1

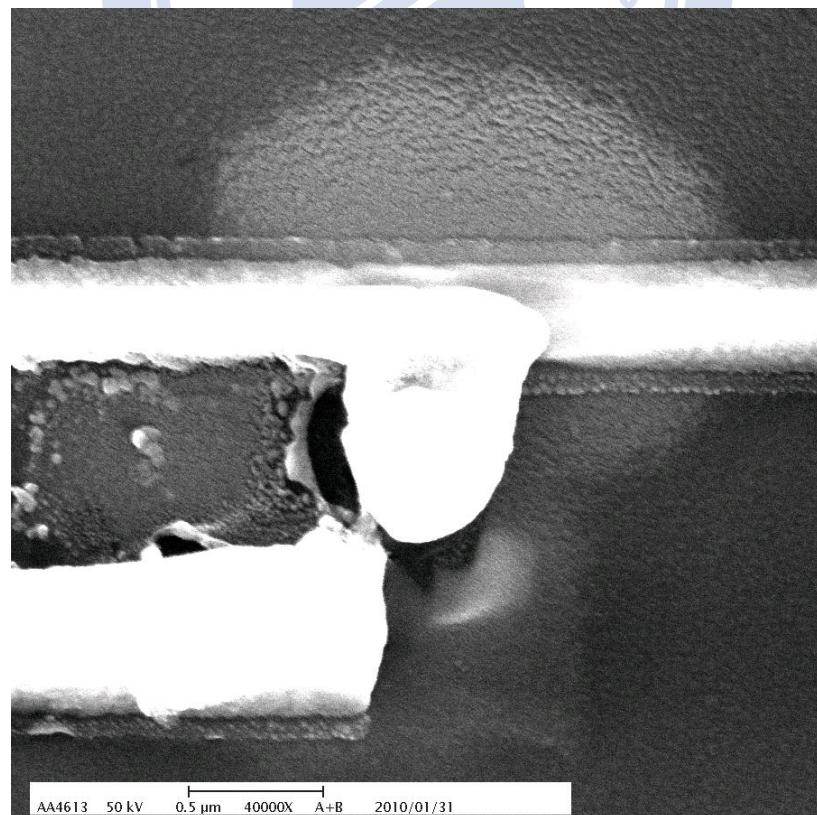


圖 4-35 樣品 C 加熱通電燒毀之 SEM 圖-2

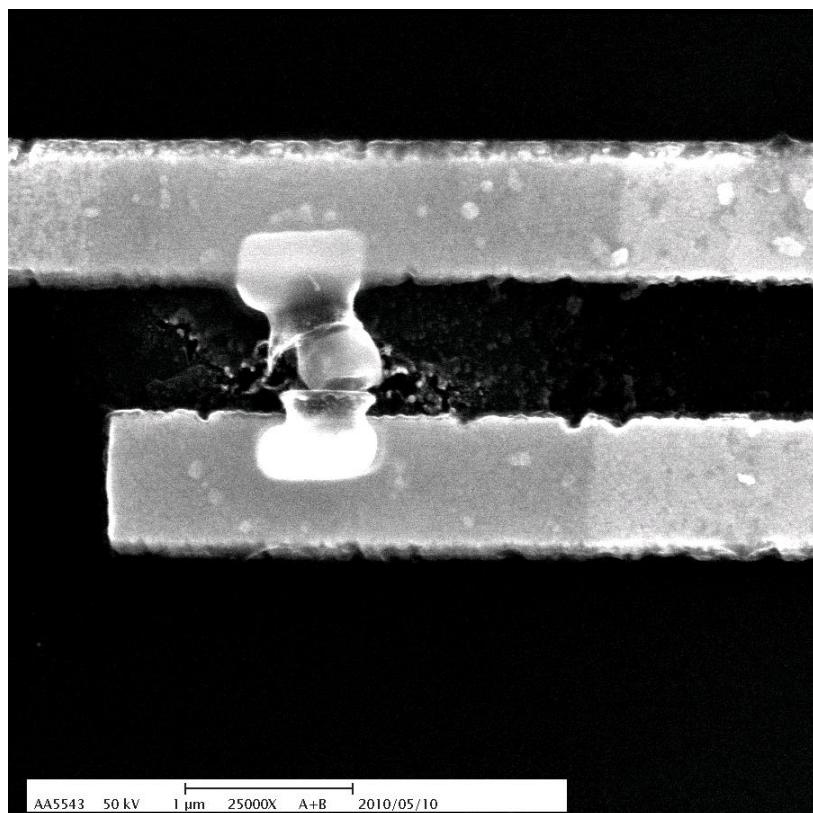


圖 4-36 樣品 C 加熱通電燒毀之 SEM 圖-3

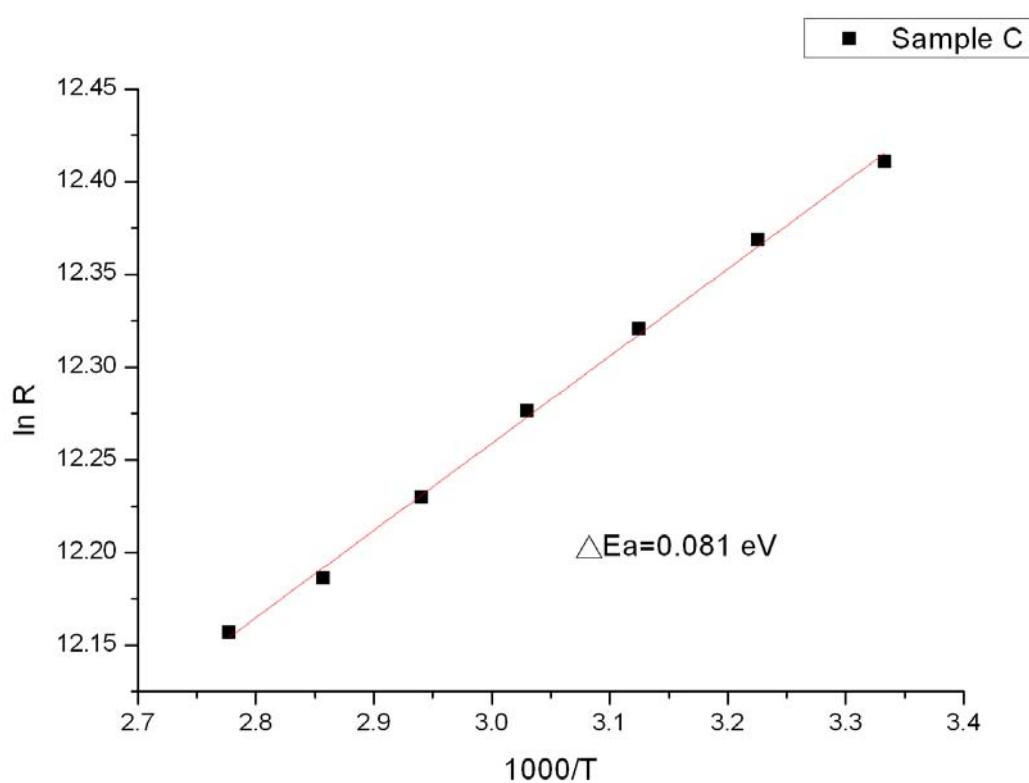


圖 4-37 樣品 C 之 $\ln R$ Vs $1000/T$ 關係圖

第五章 結論

本論文成功以水熱法合成出鈷摻雜氧化鋅的奈米柱，並利用共軛焦顯微系統及KEITHLEY6430量測其光學及電學特性。

在光學方面，摻鈷氧化鋅奈米柱在光激螢光光譜上在紅光區多了685nm的訊號是由d-d transition而來，且在低溫4K的環境下會分為七根明顯的訊號分別為658.5、660、666、672、680.5、686.5、692.5 nm，並再參考拉曼光譜，分辨出658.5及660nm之訊號為PL訊號，其訊號來自於鈷摻雜進氧化鋅 $^2E(G) \rightarrow ^4A_2(F)$ 能量轉移所產生，而其他訊號之能量間隔符合 $E_2^{\text{high}}(54\text{meV})$ 和 $E_2^{\text{low}}(12\text{meV})$ 的能量差距，可以得知是由於氧化鋅之Phonon能量造成666~692.5nm的訊號生成，且其訊號強度會隨著摻雜濃度的增加而上升。

在電學方面，可以發現，摻鈷氧化鋅奈米柱之電性會比純氧化鋅奈米柱之電性有明顯之改善，且全為歐姆接觸。其中又以樣品B之電性為最優。在變溫方面，選用樣品C，溫度範圍為300~380K，發現在370K時電阻不降反升，經SEM之後發現，此時奈米柱已經燒毀。經計算在300~360K時之活化能為0.081eV。

此外在電學量測上有許多需要改善的地方，舉例來說如果奈米柱之長度太短及太粗均不適合做電性量測。一般而言，長度最少需要10um以上，而直徑需在200nm以下，本實驗選用之樣品在長度及直徑上均不符合，故在樣品製作上會有稍有難度，所以期望之後可以合成更適合的材料。

參考文獻

- 【1】 R. S. Wagner, W. C. Ellis, Appl. Phys. Lett., 4, 89, 1964.
- 【2】 Y. Li , G. W. Meng, L. D. Zhang, Appl. Phys. Lett., 76, 2011, 2000.
- 【3】 T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, et al., Science, 287 1019-1022, 2000.
- 【4】 Kazunori Sato, Hiroshi Katayama-Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys., 39, pp. L555-L558, 2000.
- 【5】 J. M. D. Coey, M. Venkatesan, C. B. Fitzgerald, Nat. Mater., 4, 173-179, 2005.
- 【6】 Anthony R. West, “*Basic Solid State Chemistry, 2nd*”, John Wiley & Sons, p108, 2000.
- 【7】 王韋翔, ”Co/ZnO 與 PbX (X=Se,Te) 奈米材料合成、特性分析與在太陽能電池上的應用”, 國立交通大學應用化學所
- 【8】 <http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/index.html>
- 【9】 ”A planar violet electroabsorption modulator and modeling of electric effects on zinc oxide excitons”, Zhang, Xiayao, North Carolina State University., 179, 2006.
- 【10】 曹福君, ”氧化鋅奈米線成長機制與材料特性之研究”, 國立中央大學物理研究所
- 【11】 O. Ambacher, “Growth and applications of Group III nitrides”, J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 31, pp. 2653-2710, 1998.
- 【12】 S. C. Lyu, Y. Zhang, H. Ruh, et al., Chem. Phys. Lett., 363, 134 , 2002.
- 【13】 D. C. Look, Materials Science and Engineering, B 80, 383-387, 2001.

- 【14】Hayashi H, Ishizaka A, Haemori M, et al., Appl. Phys. Lett., 82, 1365, 2003.
- 【15】Sharma P, Sreenivas K, Rao K V, J. Appl. Phys., 93, 3963, 2003.
- 【16】M. L. Curri, R. Comparelli, P. D. Cozzoli, et al., Materials Science and Engineering, C 23, 285-289, 2003.
- 【17】S. S. Kim, S. P. Park, J. H. Kim, et al., Thin Solid Films, 420-421, 539, 2002.
- 【18】Ohtaki M, Tsubota T, Eguchi K, et al., J. Appl. Phys., 79, 1816, 1996.
- 【19】Chen M, Pei Z L, Sun C, et al., Materials Science and Engineering, B85, 212-217, 2001.
- 【20】Lee J, Lee H, Seo S, et al., Thin Solid Films, 398-399, 641-646, 2001.
- 【21】顏瑞成, "氮化鎗基材電晶體製作與分析", 國立中央大學電機工程研究所
- 【22】B. Herman, "Fluorescence Microscopy", Springer.
- 【23】<http://wordpedia.eb.com/tbol/article?i=084170&db=big5&q=confocal>
- 【24】T. Yamazaki, I. Komuro, Y. Yazaki, J. Mol. Cell Cardiol., 27, 133, 1995.
- 【25】粘正勳、邱聞鋒, 「介電泳動—承先啟後的奈米操縱術」, 物理雙月刊, 廿三卷, 六期, 2004年6月。
- 【26】Petra Lommens, Philippe F. Smet, Celso de Mello Donega, et al. Journal of Luminescence, 118, 245-250, 2006.
- 【27】S. Taguchi¹, T. Tayagaki¹, Y. Kanemitsu¹, Materials Science and Engineering, 6, 012029, 2009.

- 【28】Trinh Thi Loan, Nguyen Ngoc Long, Le Hong Ha, J. Phys. D: Appl. Phys., 42, 065412, 2009.
- 【29】Koidl P, Phys. Rev. B, 15, 2493, 1977.
- 【30】Christoph Knies, Matthias T. Elm, Peter J. Klar, J. Appl. Phys., 105, 073918, 2009.
- 【31】Sven Müller, Minjie Zhou, Quan Li, et al., Nanotechnology, 20, 135704, 2009.
- 【32】R. P. Wang, G. Xu, and P. Jin, Phys. Rev. B, 69, 113303, 2004 .
- 【33】Frede'ric Decremps, Julio Pellicer-Porres, A. Marco Saitta, et al., Phys. Rev. B, 65, 092101, 2006.
- 【34】Zhiyan Xiao, Hiroaki Matsui, Noriyuki Hasuike, et al., J. Appl. Phys., 103, 043504, 2008.
- 【35】S.M.Sze, K.K.NG, “*Physics of Semiconductor Devices*”, 3rd., Wiley, New York, pp21-25, 2007.
- 【36】R. Smith, “*Semiconductors*”, Cambridge Univ. Press, London, pp18~19, 1980.
- 【37】Y. W. Heo, L. C. Tien, D. P. Norton, Appl. Phys. Lett., 85, 2002, 2004.