

國立臺灣大學工學院土木工程學系

碩士論文

Graduate Institute of Civil Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

以原子尺度模擬探討生物分子吸附於矽奈米線的能帶變化與

導電機制

Band structure and conductivity mechanism of bio-molecules
binding on silicon nanowire

林正偉

Cheng-Wei Lin

指導教授：陳俊杉 博士

Advisor: Chuin-Shan Chen, Ph.D.

中華民國 99 年 8 月

August, 2010

國立臺灣大學碩士學位論文
口試委員會審定書

以原子尺度模擬探討生物分子吸附於矽奈米線的能帶變化與導電機制

Band structure and conductivity mechanism of
bio-molecules binding on silicon nanowire

本論文係林正偉 (R97521601) 在國立臺灣大學土木工程學系碩士班完成之碩士學位論文，於民國九十九年八月九日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

口試委員：

陳 俊 杉

(指導教授)

林 致 廷

蔡 俊 輝

呂 良 正

陳俊杉

林致廷

蔡俊輝

呂良正

系主任

誌謝

經過一年的修課學習，一年的投入，完成了這篇論文，謹以此篇論文作為學生生涯的一段里程碑。在這段求學之路上，得到許多人的幫助和指引，首先我要感謝我的指導教授陳俊杉老師，帶我入門一個嶄新的領域，您的督促與指導讓我在求學之路上有所精進、獲益良多。感謝口試委員林致廷老師深入的見解與指教，蔡俊輝博士的鼓勵與建議。

感謝玉清學長、書瑋學長、佳靚學姊對研究方向和相關知識的討論；CAE 全體同學和學長姊的互相協助與關懷；感謝國家高速網路與計算中心提供軟硬體資源，使本研究得以順利進行。

我最要感謝的是父母親和家人對我無微不至的照顧和關心，無論是生活上的支援或是精神上的避風港，希望我的成就能令您們感到欣慰和驕傲；最後，感謝所有我不知道的人們，因為一個人無法獨自生存並成就一件事情，謝謝你們。

中文摘要

矽奈米線場效應電晶體作為生物感測器具有高靈敏度、即時偵測、高重現性、無標記檢測和運用現今發展成熟的微機電製程等優點，近年來越來越受到重視。如果能夠說明場效應電晶體的閘極效果，和矽奈米線鍵結分子的行為，將能夠讓我們更了解生物感測器背後的機制。

本研究使用密度泛函理論，以 ATK 這套軟體計算閘極的影響和鍵結分子的行為，使用三種模型：氫鈍化矽(100)奈米線、氫鈍化矽(100)奈米線施加閘極電壓和氫鈍化矽(100)奈米線鍵結分子，分別分析其傳送頻譜、態密度、傳送比例和特徵態等進行比較。

模擬結果發現氫鈍化矽(100)奈米線做為一完整結構，表現在傳送頻譜上是一階梯狀結構，代表在特定能量點提供的通道可以被電子完全佔滿，特徵態分析是一連續性結構；而氫鈍化矽(100)奈米線施加閘極電壓和氫鈍化矽(100)奈米線鍵結分子，兩者在傳送頻譜上皆表現出係數值的降低，特徵態分析看到中斷的等值面，呈現出閘極電壓和鍵結分子具有等效關係。

關鍵字：生物感測器、場效應電晶體、矽奈米線、鍵結分子、閘極電壓

ABSTRACT

Silicon nanowire (SiNW) field effect transistors (FET) are attracting much interest for their high sensitivity, real-time detection, reproducibility, label-free and using micro-electro-mechanical process. It is imperative for us to reveal the gate effect of FET and the behavior of SiNW binding molecules by simulation, which could help us realize the microscopic mechanisms.

The research bases on density functional theory packed in ATK software. Analyse three models: H-passivated Si(100) nanowire, Si(100) nanowire experienced gate voltage effect and Si(100) nanowire binding molecules by transmission spectrum, density of state, transmission percentages and eigenstates individually.

Simulation results show that H-passivated Si(100) nanowire as a perfect structure which can be observed by step-wise curve in transmission spectrum. It means that the channels at specific energy can be occupied 100% by electrons, and it is continuous in eigenstate structure; however, in H-passivated Si(100) nanowire with gate voltage effect and H-passivated Si(100) binding R-APTES molecules, both of them display reduction of coefficient in transmission spectrum and discontinuity in eigenstate which show that there exists equivalent relationship between gate voltage effect and binding molecules.

Key words: biosensor, field effect transistor, silicon nanowire, binding molecules, gate voltage

目錄

口試委員會審定書	#
誌謝	i
中文摘要	ii
ABSTRACT	iii
目錄	iv
圖目錄	vii
表目錄	xi
第 1 章 緒論	1
1.1 研究背景	1
1.2 文獻回顧	2
1.2.1 生物感測器基本原理	2
1.2.2 矽奈米線場效應電晶體	5
1.2.3 矽奈米線模擬	6
1.3 研究目的	8
1.4 論文架構	8
第 2 章 研究方法與理論	9
2.1 量子力學	9
2.2 密度泛函理論	11
2.3 理論計算流程	13
第 3 章 軟體與參數設定	18
3.1 單位晶胞	18

3.1.1	氫鈰化矽(100)單位晶胞	18
3.1.2	R-APTES.....	21
3.2	結構最佳化計算	25
3.2.1	氫鈰化矽(100)三單位晶胞結構最佳化	26
3.2.2	R-APTES 三單位晶胞結構最佳化.....	27
3.3	矽奈米線與鍵結 R-APTES 的模型建置	32
3.3.1	氫鈰化矽(100)奈米線.....	32
3.3.2	氫鈰化矽(100)奈米線鍵結 R-APTES 模型.....	33
3.4	閘極電壓	34
3.5	ATK 相關參數設定	35
第 4 章	模擬結果與討論	36
4.1	矽(100)單位晶胞的能帶結構.....	37
4.2	傳送頻譜圖分析	38
4.2.1	矽(100)_21312	38
4.2.2	矽(100)_21312 施加閘極電壓	40
4.2.3	矽(100)_21312 鍵結 R-APTES	42
4.3	態密度分析	43
4.3.1	矽(100)_21312	43
4.3.2	矽(100)_21312 施加閘極電壓	44
4.3.3	矽(100)_21312 鍵結 R-APTES	46
4.4	傳送比例分析	47
4.4.1	矽(100)_21312 與矽(100)_21312 施加閘極電壓	48

4.4.2	矽(100)_21312 鍵結 R-APTES.....	52
4.5	特徵態分析.....	54
4.5.1	矽(100)_21312.....	54
4.5.2	矽(100)_21312 施加閘極電壓.....	55
4.5.3	矽(100)_21312 鍵結 R-APTES.....	58
第 5 章	結論與建議.....	61
5.1	結論.....	61
5.2	建議.....	62
附錄	63
參考文獻	65



圖目錄

圖 1-1	生物感測器的基本組成元素(來源：文獻[4] Figure 1.)	3
圖 1-2	APTES(3-aminopropyltriethoxysilane) 結構式 (來源： http://www.chemicalbook.com/CAS%5CGIF%5C919-30-2.gif)	3
圖 1-3	PTS(<i>n</i> -propyltrichlorosilane) 結構式 (來源： http://www.chemicalbook.com/CAS%5CGIF%5C141-57-1.gif)	3
圖 1-4	OTS(<i>n</i> -octadecyltrichlorosilane) 結構式 (來源： http://www.chemicalbook.com/CAS%5CGIF%5C112-04-9.gif)	4
圖 1-5	TCTS(<i>n</i> -triacontyltrichlorosilane) 結構式 (來源： http://www.chemicalbook.com/StructureFile%5CChemBookStructure1%5CGIF%5CCB1154887.gif)	4
圖 1-6	OTMS(<i>n</i> -octadecyltrimethoxysilane) 結構式 (來源： http://www.chemicalbook.com/CAS%5CGIF%5C3069-42-9.gif)	4
圖 1-7	場效應電晶體簡圖	5
圖 2-1	密度泛函理論自洽場收斂計算流程(文獻[17] Fig. 1.)	13
圖 2-2	Two-probe System 各區塊定義圖	14
圖 2-3	Two-probe 計算流程圖(文獻[17] Fig. 5.)	16
圖 3-1	模擬流程與使用軟體說明	18
圖 3-2	矽(100)單位晶胞 Z 軸方向示意圖	19
圖 3-3	矽(100)單位晶胞 X 軸方向示意圖	19
圖 3-4	矽(100)單位晶胞 Y 軸方向示意圖	20
圖 3-5	矽(100)單位晶胞 XY 軸側面示意圖	20

圖 3-6	矽(100)單位晶胞(大)Z 軸方向示意圖	21
圖 3-7	APTES 結構式(來源： http://baike.baidu.com/view/1836188.htm)	21
圖 3-8	Reduced-APTES 結構式.....	22
圖 3-9	矽(100) 三單位晶胞示意圖.....	22
圖 3-10	Si(100)三單位鍵結 R-APTES 示意圖	23
圖 3-11	R-APTES 鍵結在矽(100)角落示意圖	24
圖 3-12	R-APTES 鍵結在矽(100)邊緣示意圖	24
圖 3-13	R-APTES 鍵結在矽(100)角落旋轉示意圖	25
圖 3-14	Z 方向上完成結構最佳化的氫鈍化矽(100)三單位晶胞示意圖	26
圖 3-15	X 方向上完成結構最佳化的氫鈍化矽(100)三單位晶胞示意圖.....	26
圖 3-16	X 方向上完成結構最佳化的氫鈍化矽(100)單位晶胞示意圖.....	27
圖 3-17	R-APTES 鍵結在矽(100)角落進行結構最佳化後示意圖	28
圖 3-18	R-APTES 鍵結在矽(100)邊緣進行結構最佳化後示意圖	28
圖 3-19	初始旋轉角 60 度的結構最佳化後結果	29
圖 3-20	初始旋轉角 120 度的結構最佳化後結果	30
圖 3-21	初始旋轉角 180 度的結構最佳化後結果	30
圖 3-22	初始旋轉角 240 度的結構最佳化後結果	31
圖 3-23	初始旋轉角 300 度的結構最佳化後結果	31
圖 3-24	矽(100)_21312 示意圖.....	33
圖 3-25	矽(100)_21312_R-APTES 示意圖	34
圖 3-26	矽(100)_21312 受到閘極電壓效果之示意圖.....	35
圖 4-1	能帶結構、傳送頻譜與態密度對應圖(來源：文獻[8] Figure 2.)	36

圖 4-2	矽(100)單位晶胞的能帶結構.....	37
圖 4-3	矽(100)單位晶胞(大)的能帶結構.....	38
圖 4-4	矽(100)與矽(100)_大_21312_Vg_0 的傳送頻譜圖.....	39
圖 4-5	矽(100)_21312 施加正閘極電壓的傳送頻譜圖.....	41
圖 4-6	矽(100)_21312 施加負閘極電壓的傳送頻譜圖.....	42
圖 4-7	矽(100)_21312 鍵結 R-APTES 的傳送頻譜圖.....	42
圖 4-8	矽(100)與矽(100)_大_21312_Vg_0 的態密度圖.....	44
圖 4-9	矽(100)_21312 施加正閘極電壓的態密度圖.....	45
圖 4-10	矽(100)_21312 施加負閘極電壓的態密度圖.....	45
圖 4-11	矽(100)_21312 施加負閘極電壓的態密度圖(-2 eV~1.6 eV).....	46
圖 4-12	矽(100)_21312 鍵結 R-APTES 的全域態密度和投影態密度圖.....	47
圖 4-13	矽(100)_21312 在能量為 1.16 電子伏特、特徵值為 0.9977、isovalue 為 0.01 時的等值面圖.....	54
圖 4-14	矽(100)_21312 在能量為 1.16 電子伏特、特徵值為 0.99539、isovalue 為 0.01 時的等值面圖.....	55
圖 4-15	矽(100)_21312 在閘極電壓為 0.1V、能量為 1.16 電子伏特、特徵值為 0.37023、isovalue 為 0.01 時的等值面圖.....	56
圖 4-16	矽(100)_21312 在閘極電壓為 0.1V、能量為 1.16 電子伏特、特徵值為 0.04911、isovalue 為 0.01 時的等值面圖.....	56
圖 4-17	矽(100)_21312 在閘極電壓為 - 0.1V、能量為 - 1.58 電子伏特、特徵值為 0.99779、isovalue 為 0.01 時的等值面圖.....	57
圖 4-18	矽(100)_21312 在閘極電壓為 - 0.1V、能量為 - 1.58 電子伏特、特徵值	

	為 0.0005、isovalue 為 0.01 時的等值面圖	58
圖 4-19	矽(100)_21312 鍵結 R-APTES 在能量為 - 1.58 電子伏特、特徵值為 0.97473、isovalue 為 0.01 時的等值面圖	59
圖 4-20	矽(100)_21312 鍵結 R-APTES 在能量為 - 1.58 電子伏特、特徵值為 0.33998、isovalue 為 0.01 時的等值面圖	59
圖 4-21	矽(100)_21312 鍵結 R-APTES 在能量為 - 1.58 電子伏特、特徵值為 0.00643、isovalue 為 0.01 時的等值面圖	60
圖 5-1	矽晶體與矽(100)示意圖	63



表目錄

表 3-1	R-APTES 鍵結角度最佳化相關資料	31
表 4-1	能量為 1.11 電子伏特時，施加負閘極電壓時的傳送比例圖	48
表 4-2	能量值 1.11 電子伏特時，施加正閘極電壓時的傳送比例圖	49
表 4-3	能量值 1.16 電子伏特時，施加負閘極電壓時的傳送比例圖	49
表 4-4	能量值 1.16 電子伏特時，施加正閘極電壓時的傳送比例圖	50
表 4-5	能量值 -1.48 電子伏特時，施加負閘極電壓時的傳送比例圖	50
表 4-6	能量值 -1.48 電子伏特時，施加正閘極電壓時的傳送比例圖	50
表 4-7	能量值 -1.58 電子伏特時，施加負閘極電壓時的傳送比例圖	51
表 4-8	能量值 -1.58 電子伏特時，施加正閘極電壓時的傳送比例圖	51
表 4-9	能量值 1.11 電子伏特時，不施加閘極電壓與鍵結 R-APTES 的傳送比例圖	52
表 4-10	能量值 1.16 電子伏特時，不施加閘極電壓與鍵結 R-APTES 的各通道之傳送比例圖	52
表 4-11	能量值 -1.48 電子伏特時，不施加閘極電壓與鍵結 R-APTES 的各通道之傳送比例圖	53
表 4-12	能量值 -1.58 電子伏特時，不施加閘極電壓與鍵結 R-APTES 的各通道之傳送比例圖	53
表 5-1	Material Studio 切取 Si(100)之參數設定	63

第1章 緒論

1.1 研究背景

近數十年來生物醫學領域的蓬勃發展，使得人們從分子層次去進行疾病的偵測與治療成為可能。由於疾病的產生，往往與人體細胞釋出特定的蛋白質分子有關，故可藉由偵測該特定蛋白質分子的產生，做為一種生物標記(biomarker)，來判斷是否罹患該疾病。

用來偵測分子的手段，可以透過光學(Optical)、場效應電晶體(Field Effect Transistor, FET)、力學(mechanics)等方式，其中力學方法的代表是微懸臂梁，場效應電晶體的代表則是矽奈米線(Silicon Nano-Wire, SiNW)，但是兩者都需有特定的實驗配備或裝置，才能進行量測，如果我們能夠使用電腦軟硬體設備，配合可信賴且發展成熟的理論，正確進行實驗結果的預測，將能夠節省實驗成本的支出，或是在實驗前先行進行預測，減少不需要的實驗過程，這是原子尺度模擬的終極目標。

模擬所使用的理論已發展多年，但是限於大部分的模型無法求得解析解，只能以各種方法去近似，時間和可獲得計算量的限制也使得模型尺度不可能接近實驗元件，真實實驗環境的許多參數更不可能同時考量，所以為了簡化複雜度和聚焦問題，因此模擬通常一次只變化一個參數進行討論。

若能由原子尺度模擬，來說明場效應電晶體裝置的閘極效果與鍵結分子的關係，將能使我們更了解生物感測背後的機制。

1.2 文獻回顧

文獻回顧內容包含：介紹實驗上的生物感測器架構，並以矽奈米線場效應電晶體生物感測器為核心作一簡介；其次回顧文獻中就模擬矽奈米線的一些成果，著重在考慮閘極效應(Gate effect)和表面有鍵結分子的例子。

1.2.1 生物感測器基本原理

一般實驗上生物感測器主要由五大部分組成，如圖 1-1 所示：第一部分是生物接收子(bioreceptor)，通常是抗體、酵素和核酸(nucleic acid)，該生物接收子一端可以和特定的分析物(analyte)進行鍵結，另一端則吸附在一界面結構上；第二部分是一界面結構，可以承載第一部分的鍵結行為並將產生的訊號變化傳遞到訊號放大器；第三部分的訊號放大器，則將第二部分傳來的訊號轉換成電訊號且由電路設計適當放大(amplify)該訊號強度，再將該訊號傳到訊號處理器；第四部分的訊號處理器透過電腦軟體的處理，將傳遞來的訊號轉換成有意義的物理參數，如電流、電壓和電導等數值，可以取其中兩數值作圖進行進一步的探討；第五部分則是以視覺化界面呈現前述之作圖結果[4]。

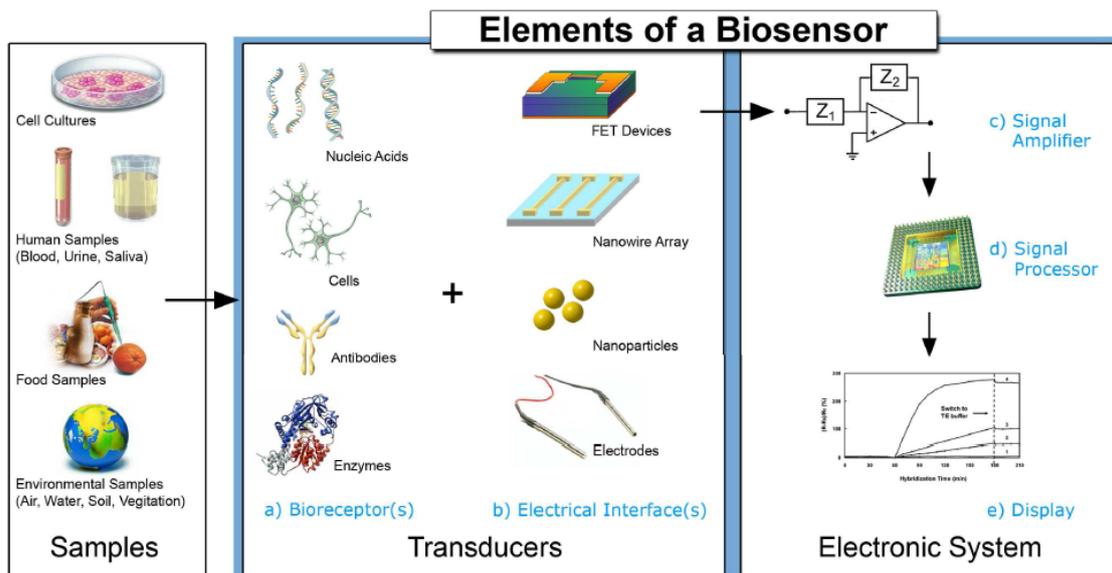


圖 1-1 生物感測器的基本組成元素(來源：文獻[4] Figure 1.)

生物接收子的部分，常用的有：(一) APTES(3-aminopropyltriethoxysilane, 3-氨基丙基三甲氧基甲矽烷)，如圖 1-2。

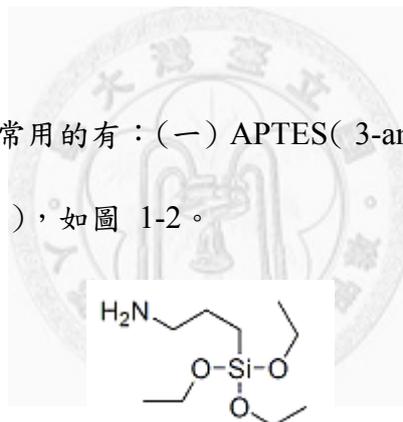


圖 1-2 APTES(3-aminopropyltriethoxysilane)結構式(來源：

<http://www.chemicalbook.com/CAS%5CGIF%5C919-30-2.gif>)

(二) PTS(*n*-propyltrichlorosilane)，如圖 1-3。

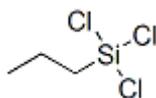


圖 1-3 PTS(*n*-propyltrichlorosilane)結構式(來源：

<http://www.chemicalbook.com/CAS%5CGIF%5C141-57-1.gif>)

(三) OTS(*n*-octadecyltrichlorosilane)，如圖 1-4。

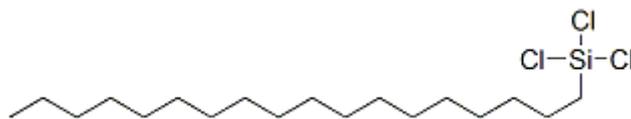


圖 1-4 OTS(*n*-octadecyltrichlorosilane)結構式(來源：

<http://www.chemicalbook.com/CAS%5CGIF%5C112-04-9.gif>)

(四) TCTS(*n*-triacontyltrichlorosilane)，如圖 1-5。

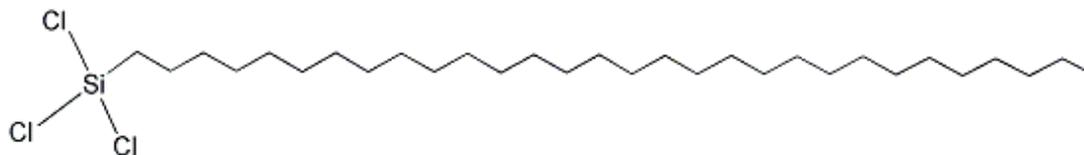


圖 1-5 TCTS(*n*-triacontyltrichlorosilane)結構式(來源：

<http://www.chemicalbook.com/StructureFile%5CChemBookStructure1%5CGIF%5CCB1154887.gif>)

(五) OTMS(*n*-octadecyltrimethoxysilane)，如圖 1-6。

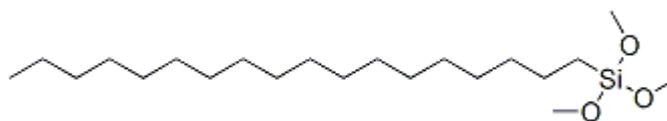


圖 1-6 OTMS(*n*-octadecyltrimethoxysilane)結構式(來源：

<http://www.chemicalbook.com/CAS%5CGIF%5C3069-42-9.gif>)

(六) AHTMS(*n*-aminoheptadecyltrimethoxysilane)。

這些分子的頭尾端都有可以作用的官能基(functional group)[5]，一端用來與

分析物鍵結，另一端附著在界面結構，例如矽奈米線表面的氧化層。

1.2.2 矽奈米線場效應電晶體

典型的場效應電晶體結構如圖 1-7 所示，左端是源極(source)，可視為電流由此流入，右端是汲極(drain)，可視為電流由此流出並收集；另外又有 p 通道和 n 通道場效應電晶體之分，p 通道場效應電晶體是以電洞(hole)流做為導電載子，即矽半導體中摻雜了硼原子，該電洞流由源極流向汲極；n 通道場效應電晶體則是以電子流作為導電載子，此時矽半導體中摻雜了磷原子，該電子流同樣由源極流向汲極；閘極則扮演該電晶體開關的角色，閘極包含了一層介電層(dielectric layer)，調整閘極的電壓大小可以控制導電載子的濃度，以 p 通道場效應電晶體為例，施加正的閘極電壓時，會減少(deplete)導電載子濃度從而使得電導下降，反之施加負的閘極電壓會累積(accumulate)導電載子濃度並增加電導，n 通道場效應電晶體則是相反。這種改變閘極電壓可以控制電導的效果，可以類比(analogous)於鍵結的帶電分子所造成的電場改變[2]。

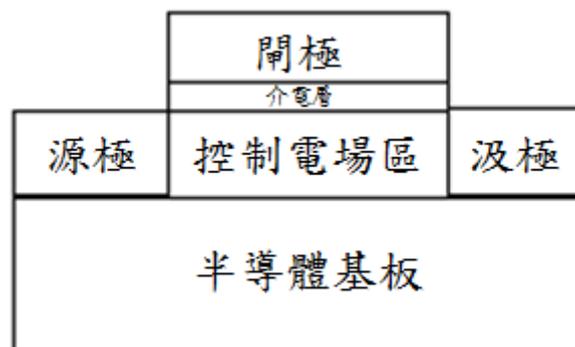


圖 1-7 場效應電晶體簡圖

實驗的諸多成果揭示了矽奈米線場效應電晶體作為生物感測器的潛力，例如在矽奈米線上種植 APTES，利用 APTES 尾端的氨基與溶液中氫離子進行鍵結或解離，導致電導的改變，即可作為 pH 量測器；或是在矽奈米線上種植維生素 H 當作生物接收子，利用它與 streptavidin 這一蛋白質分子具有特定鍵結(specific binding)的特性，同樣會造成電導的改變，來偵測溶液中是否有 streptavidin 的存在，該偵測濃度下限可以達到 10pM[1]。綜上所述，矽奈米線場效應電晶體具有高靈敏度(ultrasensitive)和即時偵測(real-time)的優點；而相較精製大量高純度與高均勻度的碳奈米管，目前仍有相當難度，但是矽奈米線可以藉由精確控制摻雜濃度(dopant concentration)和矽奈米線直徑，達到高重現性(reproducibility)[2]，另外尚有(一)無標記(label-free)檢測；(二)臨場(in situ)檢測；(三)運用現今發展成熟的微機電製程可批量生產等。

1.2.3 矽奈米線模擬

Ng *et al.* [6]在 2007 年發表了一篇探討氫鈍化(H-passivated)矽奈米線，即表面的懸空鍵(dangling bonds)分別與氫原子鍵結使其鈍化，並使用密度泛函理論(Density Functional Theory, DFT)分析其在(100)、(110)、(111)和(112)生長方向(growth orientation)的能帶結構與能隙(band gap)差異，並將矽奈米線表面的部分氫根取代成氫氧根(-OH)和氟根(-F)，發現該表面處理會改變能帶結構，同時降低能隙到最大 1 eV，且隨著矽奈米線的生長方向而有不同。

X. Blase 與 M.-V. Fernánde z-Serra [7]兩人發現(110)面的矽奈米線進行各種表

面修飾，如烯基(alkenyl)、醇化物(alkoxide)、苯基(phenyl)、胺(amino)和餘氯原子(residual chlorine atom)等，對奈米線的電導不會造成顯著的改變。

Markussen *et al.* [10]從事了其他表面修飾(surface decorated)的模擬，發現通過將(110)面的矽奈米線進行表面修飾，例如增加烷基(alkyl)分子或矽奈米線本身的分支(branch)後，其導電度不會有所改變，這和 X. Blase 與 M.-V. Ferna'ndez-Serra 兩人所觀察到的現象相吻合[7]，但是 Markussen *et al.* 提出透過適當選擇矽奈米線上的分支，具有產生最佳的熱電材料的潛力。

模擬施加閘極電壓的部分，Dai *et al.* [11]測試 Si_4 在模擬電極端是 Al(100)的情況下，根據實驗已知設置三種不同的接觸距離，而閘極電壓的效果以改變原子的位能(potential)來近似，分析電導的特徵通道(eigenchannel)後發現閘極電壓並未改變特徵通道的數目，而電導的最大值是在特徵通道達到飽和(saturation)時出現。

Zhao *et al.* [12]也提出模擬場效應電晶體的模型設置，但做了三步簡化，第一步是在矽奈米線表面加入真空層作為替代二氧化矽的效果；而因為閘極是金屬材料，具有高電子密度，閘極的靜電位能(electrostatic potential)與閘極的費米能量(Fermi energy)會均等平移，該結果造成閘極可以控制矽奈米線的靜電位能邊界條件，換句話說可以忽略閘極的金屬材料為何，將改變的靜電位能邊界條件視為閘極電壓所造成的效果，此為第二步簡化；第三步簡化是將模擬的源極和汲極端的材料都換成矽，雖然在實驗上源極和汲極端的材料都是有摻雜的，但是目的是探討閘極電壓的效果，如此可以聚焦問題。

Wang *et al.* [13]接續 Zhao *et al.* [12]的模型，為求更接近實驗上矽奈米線的情形，在矽表面加上一層二氧化矽，並說明施加的閘極電壓可以對導電載子造成能

量壁或井(energy barriers or wells)效果。

1.3 研究目的

綜合前面所述，場效應電晶體的機制就是在於有一閘極可以做為控制導電載子濃度的手段；生物感測器則需要一生物接收子來達到和特定分子進行鍵結的目標，而生物接收子又可視為一種閘極的效果，兩者之間存在某種等價關係。但是前面的文獻回顧表明矽(110)在經過各種表面修飾後並不會影響電導，與已知有所差距，因此本研究將藉由使用量子計算，探討矽(100)和其他生物接收子，是否和閘極一樣會對矽奈米線產生類似的影響，並進行兩者的比較和分析。

1.4 論文架構

本論文將於第二章介紹研究方法與模擬理論，包含量子力學、密度泛函理論與 ATK 軟體中的一個特殊模型設定：Two probe system；第三章介紹模型建置的整個流程，包含選擇單位晶胞、結構最佳化與 Two probe system 的建立，並列出模擬相關參數；第四章整理模擬的所有結果，並列表與實驗、模擬相關結果進行比較與討論；第五章總結所有成果，並就未來研究方向提供建議；附錄列出使用軟體的一些細部參數設定。

第2章 研究方法與理論

電腦科技的飛躍進步，配合量子力學、固態物理與密度泛函理論等相關理論的建立，人們開始有能力使用電腦來模擬分子在微觀尺度下的性質，本章將就量子力學、密度泛函理論與模擬其他相關理論作一介紹。

2.1 量子力學

二十世紀初量子力學方法的出現，提供了一個與古典物理大相逕庭的思考方向：即在微觀尺度下，一個粒子的行為要用「波」的概念來解釋，可用一波函數 $\Psi(r,t)$ 表之，該波函數表示該波在特定位置、時間時的出現機率，一個典型薛丁格方程式提供了求解原子核和電子運動交互作用的問題，如式(2.1)：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(r,t)+V(r)\Psi(r,t)=i\hbar\nabla\Psi(r,t) \quad (2.1)$$

其中 $|\psi(r,t)|^2$ 表示該波的機率密度(probability density)，並具有如下式(2.2)的正規化(normalization)特性：

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(r,t)|^2 d^3x = 1 \quad (2.2)$$

式(2.2)表示該粒子一定存在空間中的某處，有些求解得到的波函數代入式(2.2)可能是無限大，或是波函數本身等於零，這些未正規化的解就不能用來表示該粒子。

若考慮在一維空間中，一個粒子以波函數 $\Psi(r,t)$ 表之，在位勢 $V(x)$ 下的運動行為，如下式(2.3)：

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x,t) + V(x) \Psi(x,t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x,t) \quad (2.3)$$

但當我們要處理多電子系統時，假設有某粒子具有 N 個電子，每個電子又有三個空間變量，則須求解 $3N$ 個偏微分方程式，當 N 很大時，即使是式(2.3)在一維空間下的計算仍然相當複雜。

N 個粒子系統其與時間獨立 (time-independent) 的薛丁格方程式可寫為：

$$\hat{H}\psi = \epsilon\psi \quad (2.4)$$

其中 \hat{H} 稱為漢米爾頓計算子 (Hamiltonian operator) [29]，可表示為：

$$\hat{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_k \frac{\hbar^2}{2m_k} \nabla_k^2 - \sum_i \sum_k \frac{e^2 Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{k<l} \frac{e^2 Z_k Z_l}{r_{kl}} \quad (2.5)$$

式(2.5)中 i, j 表示電子、 k, l 表示原子核、 \hbar 表示浦朗克常數 (Planck's constant) 除以 2π 、 m_e 是電子質量、 m_k 是第 k 個原子核質量、 e 是電子所帶電荷、 Z 是原子數而 r_{ab} 表示粒子 a 和粒子 b 的距離。式(2.5)前兩項分別表示電子和原子核的動能，第三、四、五項分別表示電子和原子核之間、電子之間、原子核之間的庫倫交互作用 (Coulomb interactions)。

為了簡化計算的複雜度，歷年來科學家提出很多近似法，其中之一為波爾-奧本海默近似法 (Born-Oppenheimer approximation)，因為原子核的質量相比電子大了約三個數量級，受到交互作用的影響下可以把原子核視為靜止不動，如此則可忽略不計原子核的動能，且原子核間排斥能 (即式(2.5)第五項) 可以視為常數，因此式(2.5)中我們可以只考慮有關聯到電子的漢米爾頓計算子：

$$\hat{H}_{elec} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_i \sum_k \frac{e^2 Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.6)$$

因此式(2.4)可寫為：

$$\hat{H}_{elec}\psi_{elec} = \varepsilon_{elec}\psi_{elec} \quad (2.7)$$

$$E_{total} = E_k(nuclei) + E_{rep}(nuclei) + E_{elec} \quad (2.8)$$

其中式(2.6)的第三項 $\sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}}$ 描述了不同電子之間交互作用的關係，即兩兩電子

之間的斥力，由於該項的存在，使得式(2.4)只有在整個系統只有一個電子時有解析解存在，尋求再簡化式(2.4)成為一個等效單電子方程式的方法，即為密度泛函理論(Density functional theory, DFT)和哈特里-福克理論(Hartree - Fock theory)。

2.2 密度泛函理論

前述密度泛函理論和哈特里-福克理論，都把一顆電子視為非交互作用粒子 (non-interacting particles) 在一個由其他電子所建立出來的有效位能(effective potential) 中移動，該有效位能根據其他電子的平均位置來決定，即考慮一顆電子在一個由其他電子所建立出來的平均電場(mean electric field) 中移動。

密度泛函理論的精神是以電子密度的空間分布函數 $n(\vec{r})$ 取代波函數 $\Psi(r,t)$ 作為基本變量，因此前述求解 $3N$ 個偏微分方程式轉化成求解三個電子密度的空間分布函數，此為 P. Hohenberg 和 Kohn 所推導出來[15]，簡化了計算複雜度；接續 Hohenberg 和 Kohn 的思路，1965 年 W. Kohn 和 L. J. Sham 又證明了一個多電子體系的電子密度函數可以通過一個簡單的單電子波動方程式獲得[16]，並被稱為 Kohn-Sham 方程式，如式(2.9)：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.9)$$

式(2.9)中括弧內的兩項表示單電子的漢米爾頓計算子，如式(2.10)， ϕ_i 表示高斯基本函數的線性組合。

$$\hat{H}_{1el} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}[n](\vec{r}) \quad (2.10)$$

式(2.10)中 $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$ 描述該電子的動能， V_{eff} 表示該電子的有效位能，可由電子密度

$n(\vec{r})$ 算出， V_{eff} 又可表示為：

$$V_{eff} = V_H[n_s(\vec{r})] + V_{xc}[n_s(\vec{r})] + V_{ext} \int \frac{e^2 n_s(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' \quad (2.11)$$

式(2.11)中第一項 $V_H[n_s(\vec{r})]$ 是由平均電場所造成的哈特里位能(Hartree potential)；第二項 $V_{xc}[n_s(\vec{r})]$ 稱為交換關聯位能(exchange-correlation potential)，包含所有多粒子間的相互作用；第三項為描述系統中的靜電交互作用，可以再細分為以Norm-conserving Pseudopotential表示的離子位能，以及外來靜電場，如下式(2.12)：

$$V^{ext} = \sum V^{pseudo} + V^{gate} \quad (2.12)$$

如果我們能解方程式(2.9)，就可以得到一系列的電子軌域 ϕ_i ，並依此來得到電子密度 $n(\vec{r})$ ，如下式(2.13)表示：

$$n(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.13)$$

由此可以建立一個疊代的計算過程，稱為自洽場(self-consistent field, SCF)收斂計算，其過程如圖 2-1 所示：

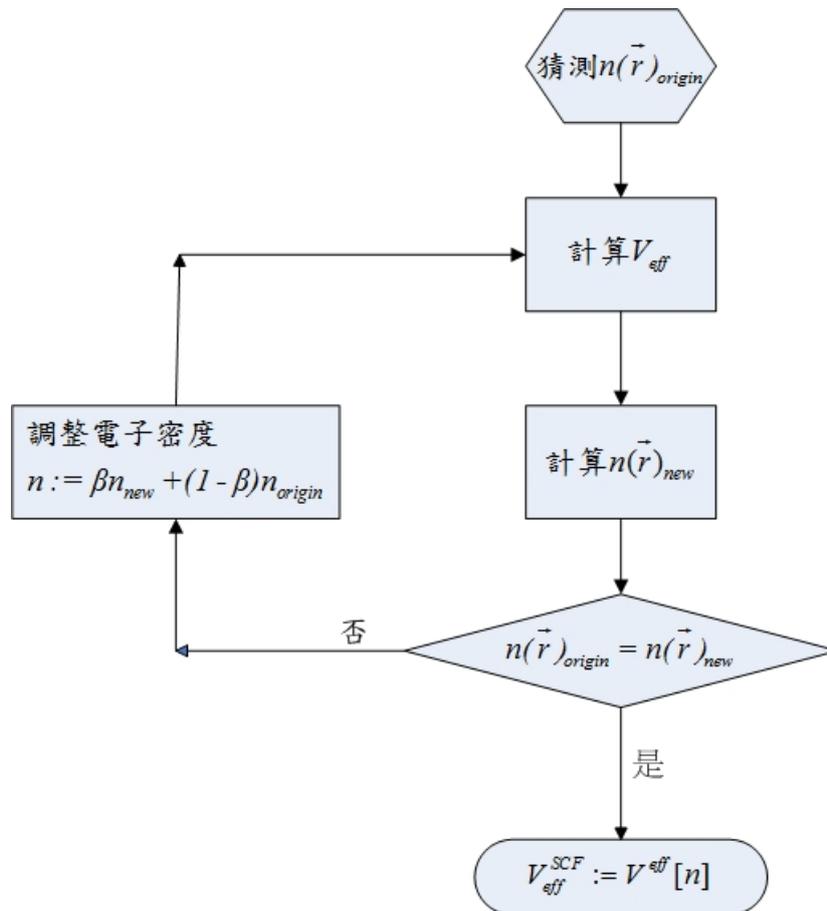


圖 2-1 密度泛函理論自洽場收斂計算流程(文獻[17] Fig. 1.)

假設初始電子密度 $n(\vec{r})_{origin}$ ，計算對應的有效位能 V_{eff} ，然後代回方程式(2.9)算出電子軌域 ϕ_i ，這樣又可算出新的電子密度 $n(\vec{r})_{new}$ ，將 $n(\vec{r})_{new}$ 減去 $n(\vec{r})_{origin}$ ，如果兩個電子密度的差距小於預設的誤差，整個疊代過程就達到收斂，得到等效位能 V_{eff}^{SCF} ；反之必須調整電子密度，重新進行疊代運算到收斂為止。

2.3 理論計算流程

本研究應用 Atomistix ToolKit(ATK) version 2008.10 軟體進行前述的密度泛函理論計算，設計奈米尺度的模型時，該軟體定義一套系統，稱為 Two-probe System，如圖 2-2 所示。該系統分別有左電極區、散射區(scattering region)和右電極區，兩電極區模擬電極的角色，散射區才是實際的矽奈米線長度，中間區靠近兩電極端的區域，須定義左右表面層(Surface layer)，該層的厚度隨著施加的閘極電壓越大則須越厚，散射區扣除表面層的部分是為中間區。

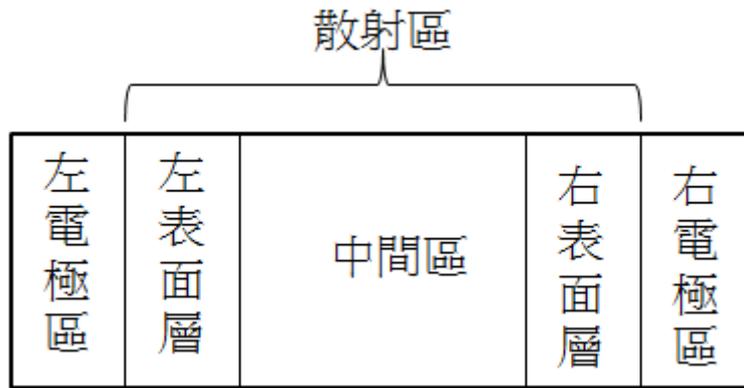


圖 2-2 Two-probe System 各區塊定義圖

K. Stokbro *et al.*[17]整理出圖 2-2 的計算流程，如下圖 2-3 所示，首先設定整個系統，透過給定所有原子的空間卡氏座標完成，其次將系統分成如圖 2-2 的區塊，兩電極端先進行自洽場收斂計算，得到兩電極端的自洽位能(self consistent potential)，並計算自身能量(self energy)， \sum_L, \sum_R ；如此該自洽位能做為散射區的有效位能(effective potential)在實空間(real space)上的邊界條件，猜測散射區的初始電子密度 n ，建立漢米爾頓計算子，其中有效位能項 V_{eff} 如式(2.11)，此時依該漢米爾頓計算子和左右電極端的自身能量計算格林函數(Green's function)，並計

算新的電子密度 n' ，比較新電子密度 n' 和舊電子密度 n ，當兩電子密度的差異小於預設的收斂值時，計算停止，反之調整電子密度，再次進入疊代計算。



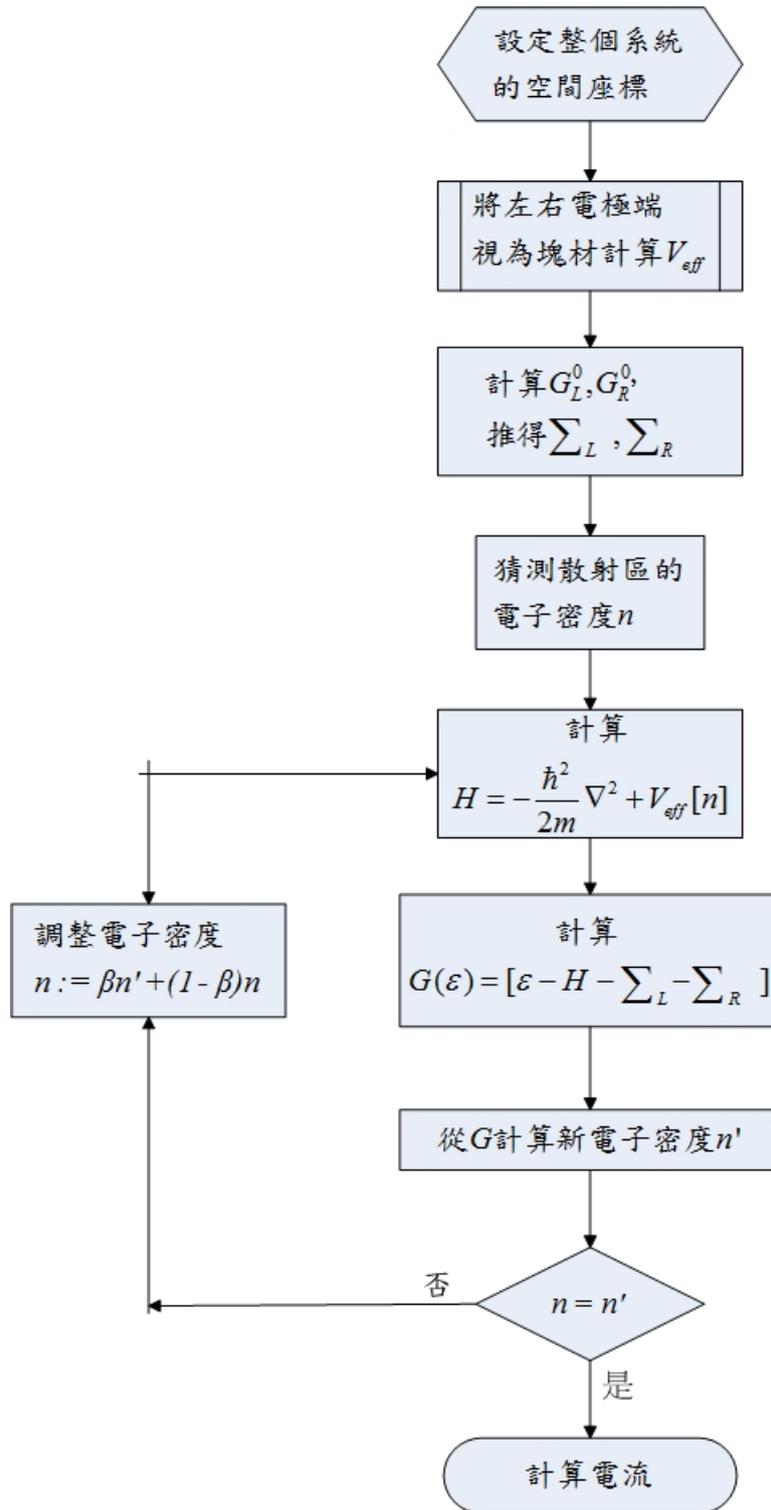


圖 2-3 Two-probe 計算流程圖(文獻[17] Fig. 5.)

前述的計算完成後，即可計算電流值，在 Landauer- Büttiker 公式中，電流是

所有已佔據波的電子流總和(summing the electron flow of all occupied waves), 以非平衡格林函數(Non-equilibrium Green's functions, NEGF)並配合 Landauer- Büttiker 公式, 電流值可由下式(2.14)得到:

$$I = \frac{2e^2}{h} \int_{-\infty}^{\infty} T(\varepsilon)[n_F(\varepsilon - \mu_L) - n_F(\varepsilon - \mu_R)]d\varepsilon \quad (2.14)$$

其中 e, h 分別表示電荷、普朗克常數; $T(\varepsilon)$ 表示所有電子在能量 ε 下從左電極端到右電極端的傳輸係數(transmission coefficient), n_F 是費米函數(Fermi function), μ_L 和 μ_R 表示左右電極端的化學能(chemical potential), 在施加不同的源極-汲極電壓 V_b 時, 有式(2.15)的關係:

$$\mu_L - \mu_R = eV_b \quad (2.15)$$

分解特徵通道的電導後, 總傳送值 $T(E)$ 可以分解成各個通道的傳送值 $T_n(E)$, 即:

$$T(E) = \sum_n T_n(E) \quad (2.16)$$

當系統在平衡態時, 即零偏壓(zero applied voltage)下, 可計算零偏壓電導(zero-bias conductance)作為衡量 I-V 的斜率, 定義為下式(2.17):

$$G = \frac{2e^2}{h} T(E_F) = G_0 T(E_F) \quad (2.17)$$

其中 e 為電荷, h 為浦朗克常數, $T(E_F)$ 表示費米能時的傳送係數、 G_0 表示電導量子數, 其值為 $7.7481 \times 10^{(-5)} Siemens$ 。

第3章 軟體與參數設定

本研究使用數項軟體進行模擬，將模擬流程、使用軟體與目的以下圖 3-1 表之，並於本章接下來的章節詳述各流程的細部設定。

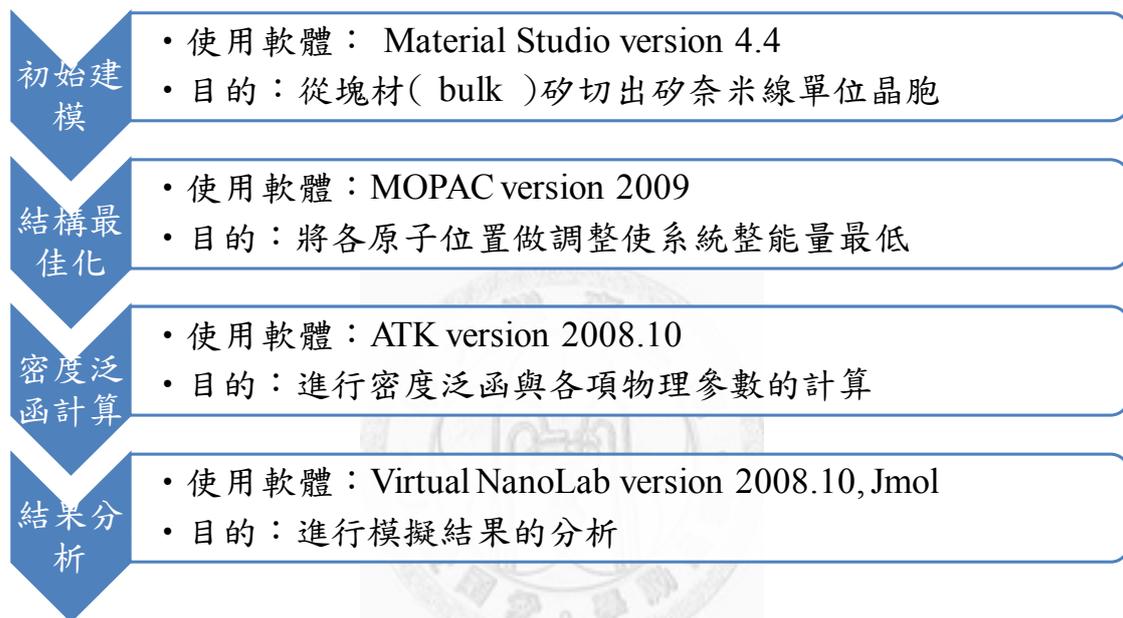


圖 3-1 模擬流程與使用軟體說明

3.1 單位晶胞

3.1.1 氫鈍化矽(100)單位晶胞

細部的參數設定參考附錄的步驟，如此建構出來的單位晶胞在三軸方向如圖 3-2、圖 3-3 和圖 3-4 所示，可看出皆為(100)面，之後將此懸空鍵都以氫鍵結的模型稱為氫鈍化(pristine)矽(100)單位晶胞，以圖 3-2 中，Y 方向上最高的一顆矽原

子和最低的矽原子之間的距離，做為該模型的直徑，其值為 1.061 奈米。

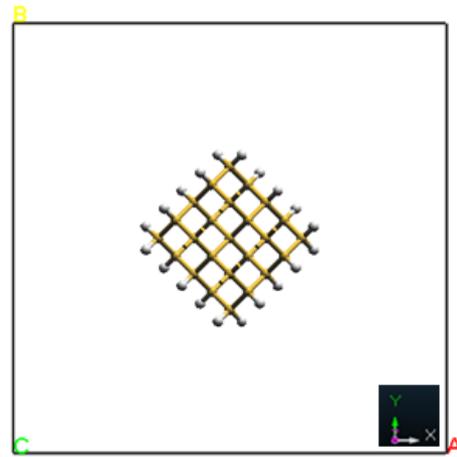


圖 3-2 矽(100)單位晶胞 Z 軸方向示意圖

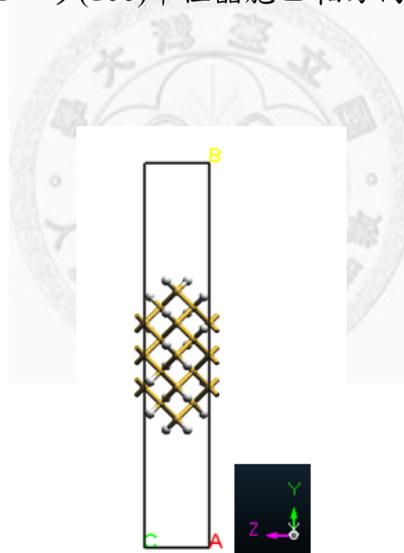


圖 3-3 矽(100)單位晶胞 X 軸方向示意圖

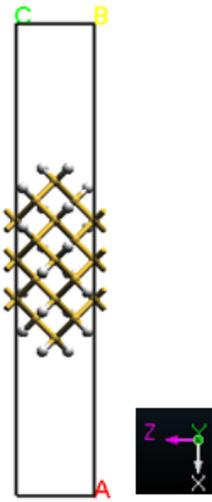


圖 3-4 矽(100)單位晶胞 Y 軸方向示意圖

該矽(100)單位晶胞在四個面上為(110)面，如下圖 3-5 所示。

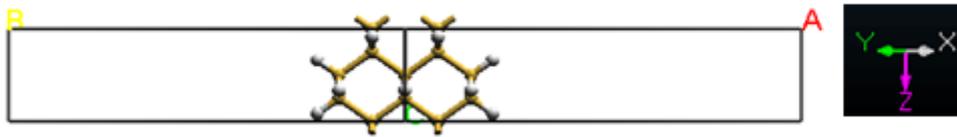


圖 3-5 矽(100)單位晶胞 XY 軸側面示意圖

換言之，使用的矽(100)單位晶胞六個面中，四個面為(110)，兩個面為(100)，總共有 25 顆矽原子、20 顆氫原子；另外，為觀察尺寸效應，放大矽(100)的直徑，此直徑的定義如前所述，其值為 1.692 奈米，如圖 3-6 所示，此時單位晶胞內有 49 顆矽原子、28 顆氫原子，六個面仍保持四個面為(110)，兩個面為(100)。

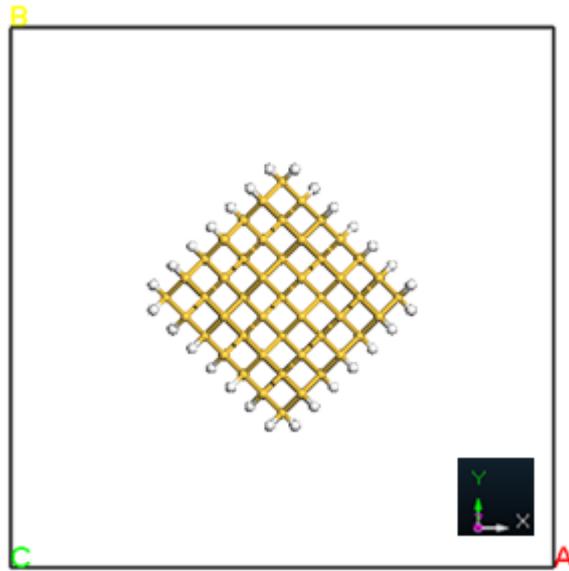


圖 3-6 矽(100)單位晶胞(大)Z 軸方向示意圖

3.1.2 R-APTRES

實驗上使用的 APTRES 結構式如下圖 3-7。

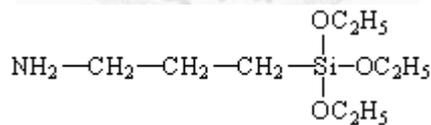


圖 3-7 APTRES 結構式(來源：<http://baike.baidu.com/view/1836188.htm>)

為求簡化計算量，將 APTRES 尾端第二個碳原子後的分子切除，且三顆氧延伸出的乙基也切除，縮小後的 APTRES 稱其為 Reduced-APTRES，以後將簡寫為 R-APTRES，其分子式為 $\text{CH}_3\text{O}_3\text{Si}$ ，以 Material Studio 作圖如下圖 3-8 所示，其中紅色表示氧原子，暗灰色表示碳原子，白色表示氫原子、暗黃色表示矽原子。

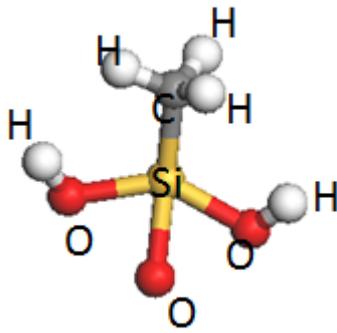


圖 3-8 Reduced-APTES 結構式

將矽(100)單位晶胞沿著 Z 軸複製兩次，形成三單位晶胞，如下圖 3-9 所示。

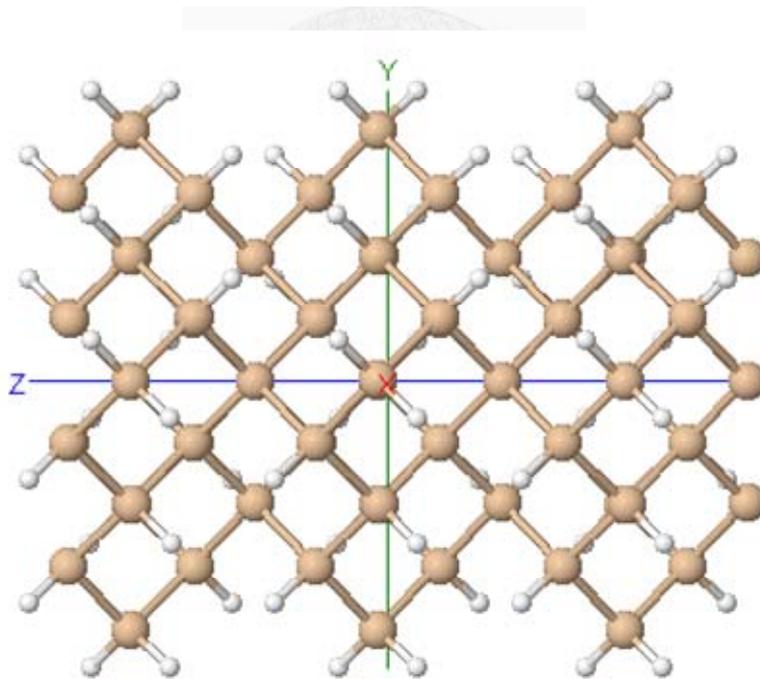


圖 3-9 矽(100) 三單位晶胞示意圖

之後將位於中間的單位晶胞 Y 軸方向最外側的矽原子，其兩個氫鍵結中的一個取代成圖 3-8，新結構如下圖 3-10 所示。

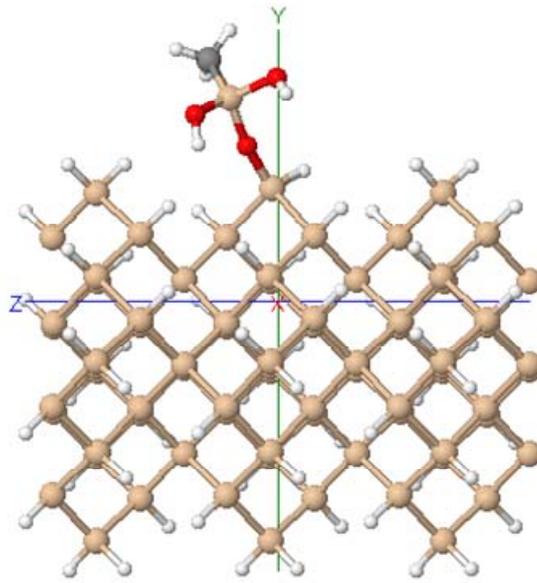


圖 3-10 Si(100)三單位鍵結 R-APTES 示意圖

如圖 3-2，因為 Z 方向上為(100)面是一正方形結構，須考慮 R-APTES 鍵結在角落 (corner) 或是邊緣 (side) 時，哪種位置使其結構排列更為穩定，而為求模型建置方便，故初始建模時即將矽(100)單位晶胞切成菱形，但並不影響其實際切面形態，同樣模型可參照文獻[21]。R-APTES 鍵結在角落如圖 3-11，鍵結在邊緣如圖 3-12 所示。

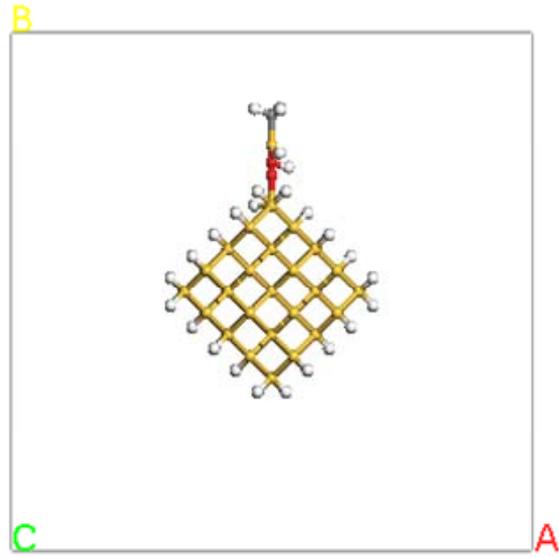


圖 3-11 R-APTES 鍵結在矽(100)角落示意圖

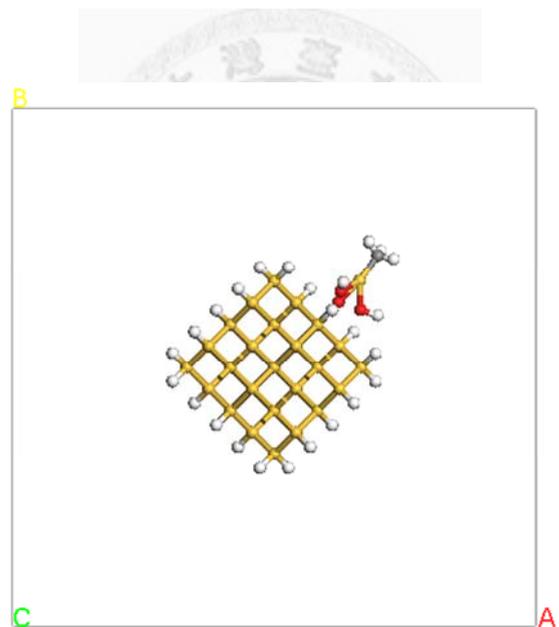


圖 3-12 R-APTES 鍵結在矽(100)邊緣示意圖

由於 R-APTES 是以手動一顆顆原子放入模型，原子結構排列必非該模型的最穩定態，且須考慮 R-APTES 鍵結上矽奈米線的角度問題，故沿著 Y 軸方向順時針旋轉 60, 120, 180, 240, 300 度，如圖 3-13，分別做出這五種模型，再將五個模型分別做結構最佳化。

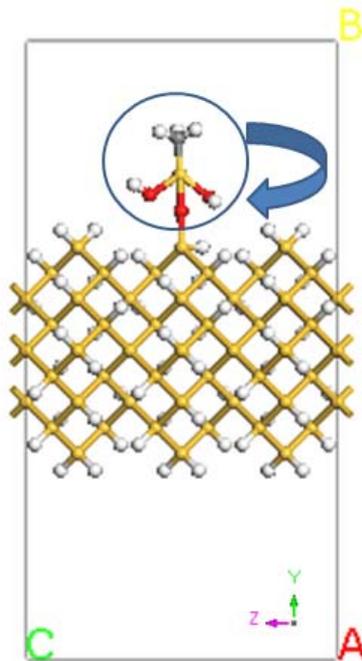


圖 3-13 R-APTES 鍵結在矽(100)角落旋轉示意圖

3.2 結構最佳化計算

將前述的各種單位晶胞建置好後，記錄每顆原子在空間中的卡氏座標位置，由 MOPAC version 2009 進行結構最佳化，計算方法使用預設的特徵向量跟隨流程 (Eigenvector Following routine, EF) [18]；漢米爾頓計算子使用奧斯丁方法 (Austin Method 1, AM1) [19]，該方法普遍應用於矽奈米線的最佳化計算 [6], [9]；Gradient norm 值設為 0.01，該值的大小表示誤差容忍度，再引入 PRECISE 指令，可以再提高一百倍的計算精度，換句話說強制最終梯度值為 0.0001；定義平移向量 (Translation vector, T_v) 為單位晶胞三個方向上的長度，此即引入週期性邊界條件 (Periodic boundary condition, PBC)，由於矽奈米線是沿著 Z 軸的重複單元，故使其 Z 軸方向的平移向量可動 (free) [6]。

3.2.1 氫鈍化矽(100)三單位晶胞結構最佳化

使用 3.2 節所述之參數設定，最佳化後的模型如下圖 3-14、圖 3-15 所示：

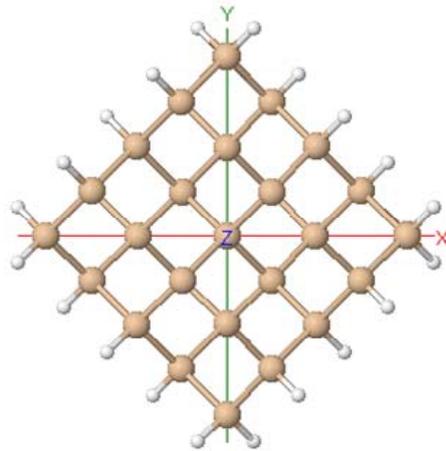


圖 3-14 Z 方向上完成結構最佳化的氫鈍化矽(100)三單位晶胞示意圖

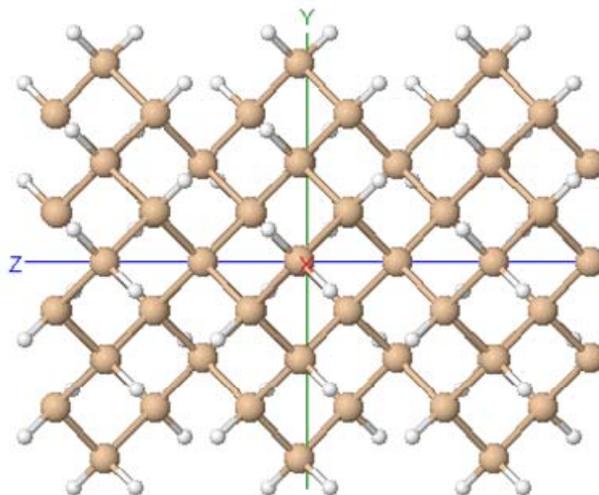


圖 3-15 X 方向上完成結構最佳化的氫鈍化矽(100)三單位晶胞示意圖

將圖 3-15 與圖 3-10 比較，可以發現矽(100)的原子位置沒有劇烈的改變，表

示結構最佳化前的模型已經接近穩定態；另外最佳化時設定 Z 方向平移向量是可動的，最佳化後發現該平移向量由 16.29 Angstrom 縮小到 16.09 Angstrom，縮減了 1.23%，該情況與文獻結果符合[6]。

為求之後建模的便利，將圖 1-7 的氫鈍化矽(100)單位晶胞進行結構最佳化，此時 Z 方向平移向量取 $16.09 / 3 \doteq 5.3633$ Angstrom 並固定，最佳化後結果如下圖 3-16。

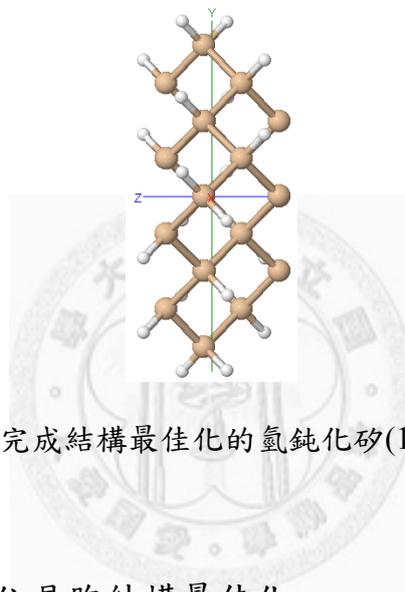


圖 3-16 X 方向上完成結構最佳化的氫鈍化矽(100)單位晶胞示意圖

3.2.2 R-APTES 三單位晶胞結構最佳化

其次有鍵結 R-APTES 的單位晶胞，參數設定與 3.2 節相同。下圖 3-17、圖 3-18 是比較 R-APTES 接在角落和邊緣的結構最佳化結果。

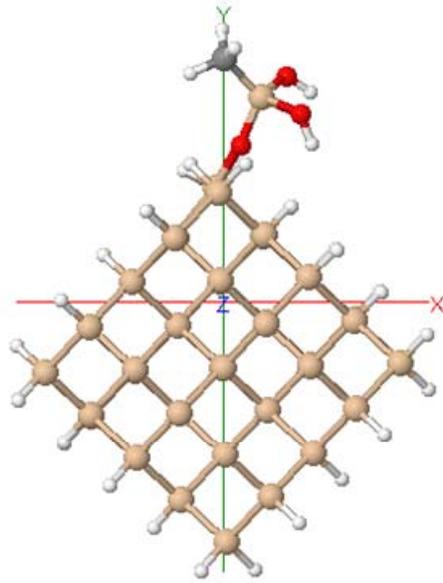


圖 3-17 R-APTES 鍵結在矽(100)角落進行結構最佳化後示意圖

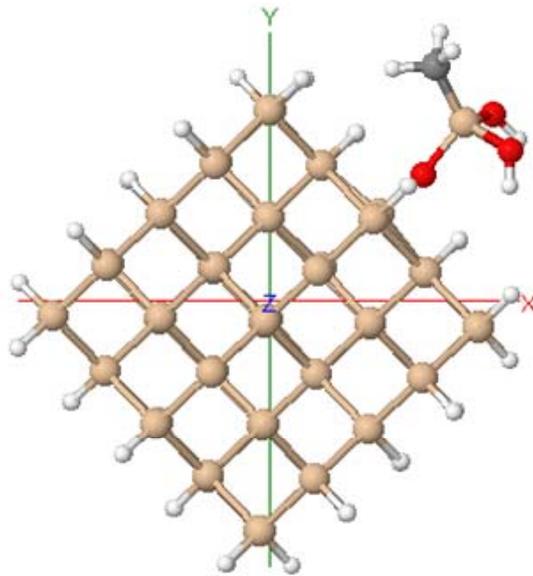


圖 3-18 R-APTES 鍵結在矽(100)邊緣進行結構最佳化後示意圖

直接比較兩者的總能量後，發現 R-APTES 鍵結在角落的總能量為-8320.77366 電子伏特，而 R-APTES 鍵結在邊緣的總能量為-8320.60234 電子伏特，比較之下當 R-APTES 鍵結在角落時能量更低(< 0.17132 電子伏特)，故推論 R-APTES 偏好鍵

結在角落的位置。

之後比較 R-APTES 在角落時各種初始旋轉角最佳化後的結果，分別如圖 3-19、圖 3-20、圖 3-21、圖 3-22 和圖 3-23 所示。

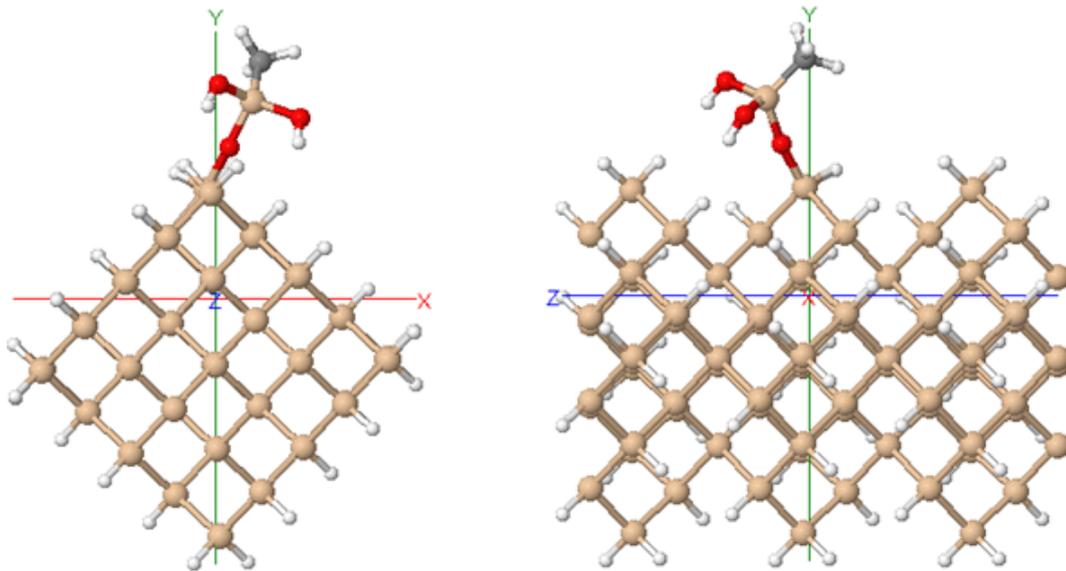


圖 3-19 初始旋轉角 60 度的結構最佳化後結果

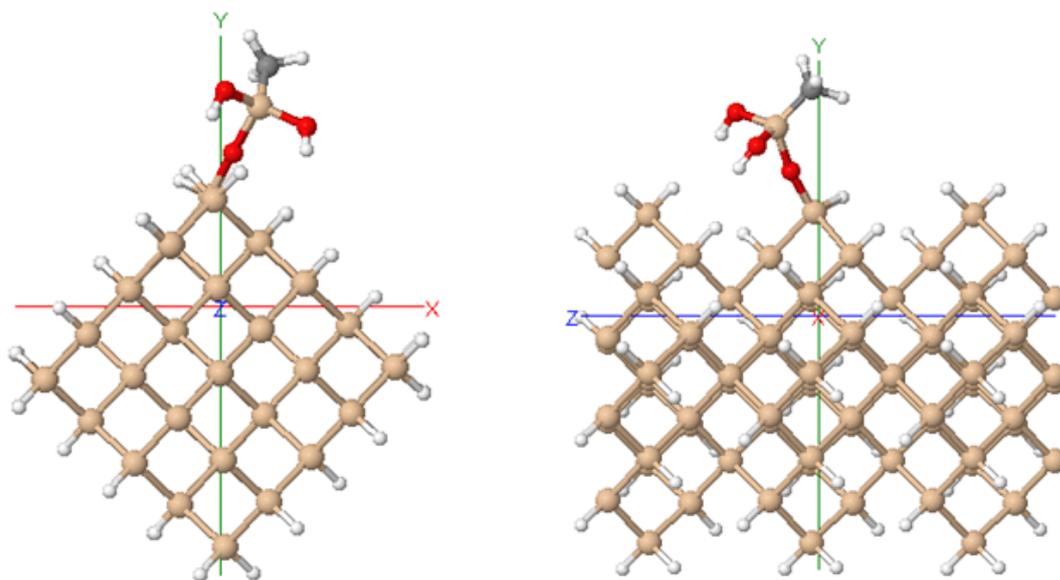


圖 3-20 初始旋轉角 120 度的結構最佳化後結果

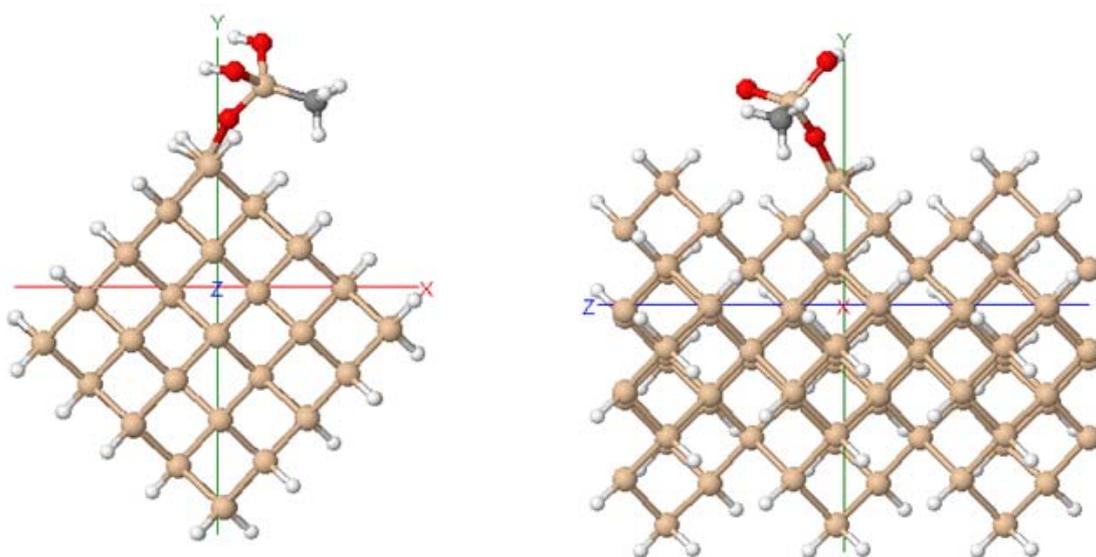


圖 3-21 初始旋轉角 180 度的結構最佳化後結果

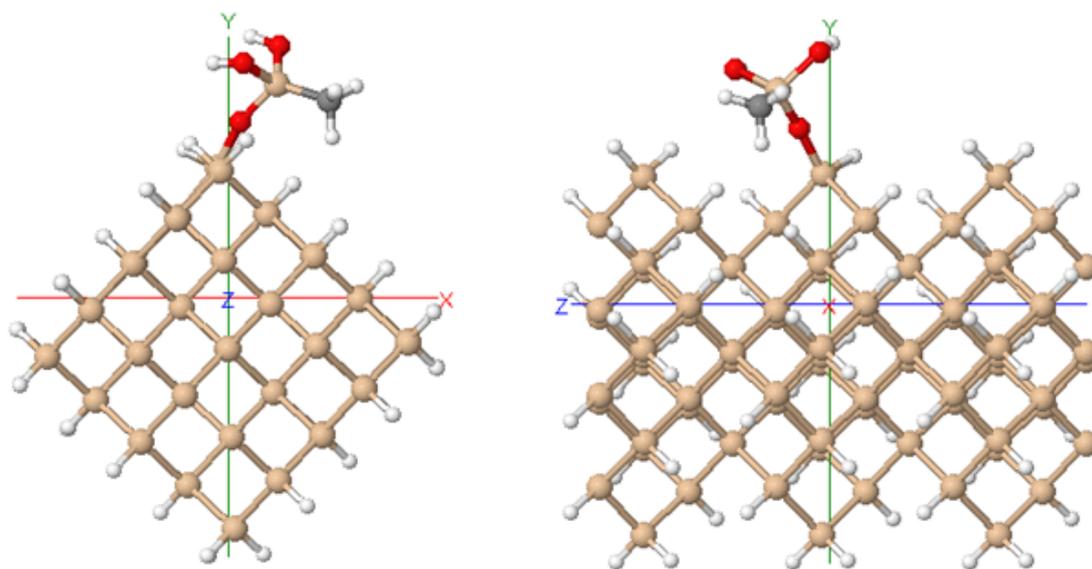


圖 3-22 初始旋轉角 240 度的結構最佳化後結果

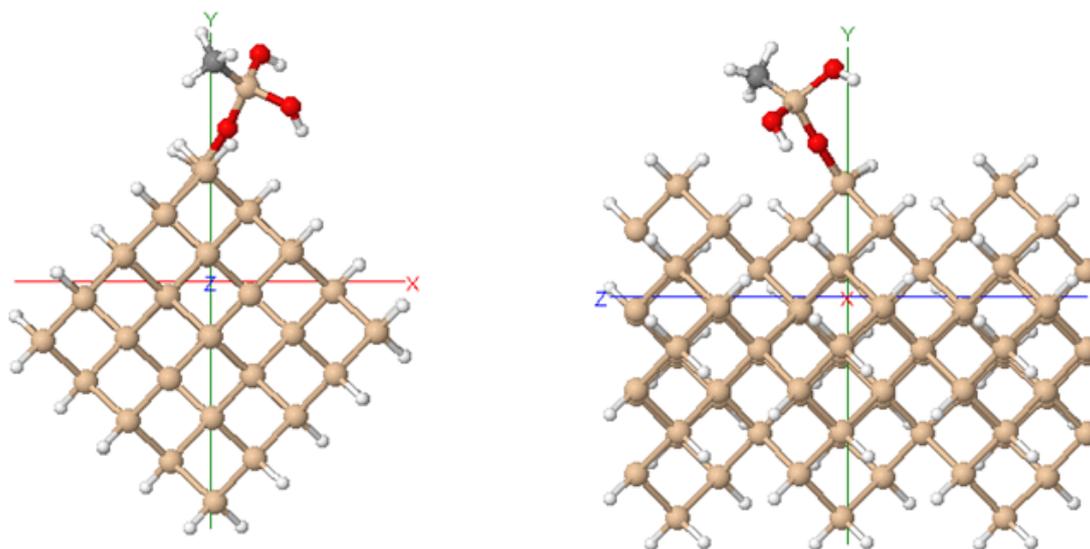


圖 3-23 初始旋轉角 300 度的結構最佳化後結果

整理了相關最佳化資料如下表 3-1 所示。

表 3-1 R-APTES 鍵結角度最佳化相關資料

旋轉角度 (度)	最終梯度值	總能量 (電子伏特)	所費時間 (時:分:秒)
0	0.08509	-8320.77366	01:15:02
60	0.0987	-8320.78181	00:41:33
120	0.041	-8320.78107	00:38:59
180	0.0582	-8320.78878	01:01:54
240	0.09541	-8320.78888	00:58:01
300	0.05636	-8320.77629	00:46:50

同樣比較總能量，發現如圖 3-21 和圖 3-22 中，R-APTES 中的甲基呈現橫躺型態時，具有更低的總能量值，兩者中取能量最低的旋轉 240 度模型作為之後模擬的單位晶胞使用。

3.3 矽奈米線與鍵結 R-APTES 的模型建置

完成 3.2 節的單位晶胞結構最佳化步驟後，接下來實際進入第一性原理(First Principle)計算，使用 ATK 軟體，依照圖 2-2 設定，建置氫鈍化矽(100)奈米線與鍵結 R-APTES 之矽(100)奈米線模型。

3.3.1 氫鈍化矽(100)奈米線

將圖 3-16 之氫鈍化矽(100)單位晶胞沿著 Z 軸方向做複製，此時左右電極端分

別設定有二個單位晶胞，左右表面層各有一個單位晶胞，中間區有三個單位晶胞，即散射區共有五個單位晶胞，因此模擬的矽奈米線長度為 $5.3633 \times 5 \doteq 26.8 \text{ Angstrom} \doteq 2.7 \text{ nm}$ ，將建構出來的模型稱為矽(100)_21312，其中阿拉伯數字表示各區域單位晶胞的數目，如下圖 3-24 所示；以矽(100)單位晶胞(大)所建構的矽奈米線同理類推。

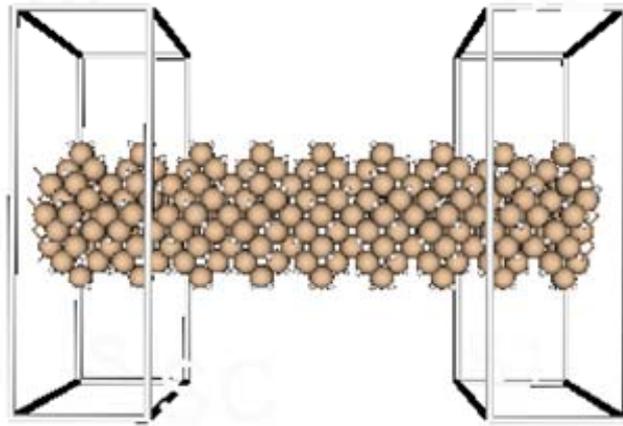


圖 3-24 矽(100)_21312 示意圖

3.3.2 氫鈍化矽(100)奈米線鍵結 R-APTES 模型

鍵結 R-APTES 的模型，是將圖 3-22 取代散射區的三個單位晶胞，稱其為矽(100)_21312_R-APTES，與圖 3-24 的差別是多鍵結一支 R-APTES 分子，如下圖 3-25 所示。

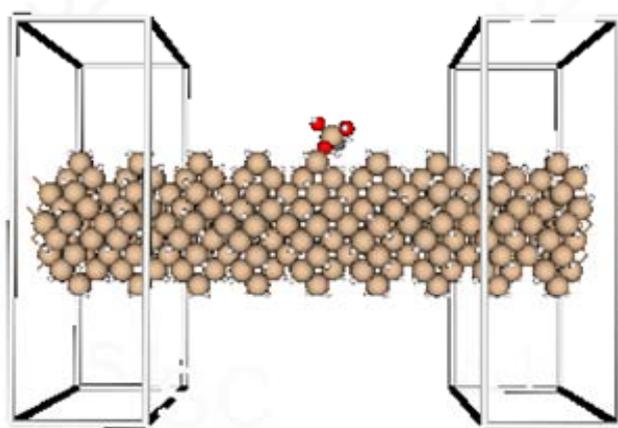


圖 3-25 矽(100)_21312_R-APTES 示意圖

3.4 閘極電壓

在 ATK version 2008.10 中，施加的閘極電壓 V_g 是藉由靜電位能的固定平移 (constant shift) 來模仿 (mimic) 實驗上閘極電壓的效果，即式(2.12)的 V^{gate} 項，該項加入漢米爾頓計算子後，會進入每次的自洽場收斂計算當中[20]，ATK 將閘極電壓的單位設為伏特，之後的圖形和敘述將沿用該單位，需特別注意此處伏特並非一般電學或實驗上的意義。在本研究的模型中，設定散射區的所有原子都受到該位能平移的影響，如圖 3-26 所示。

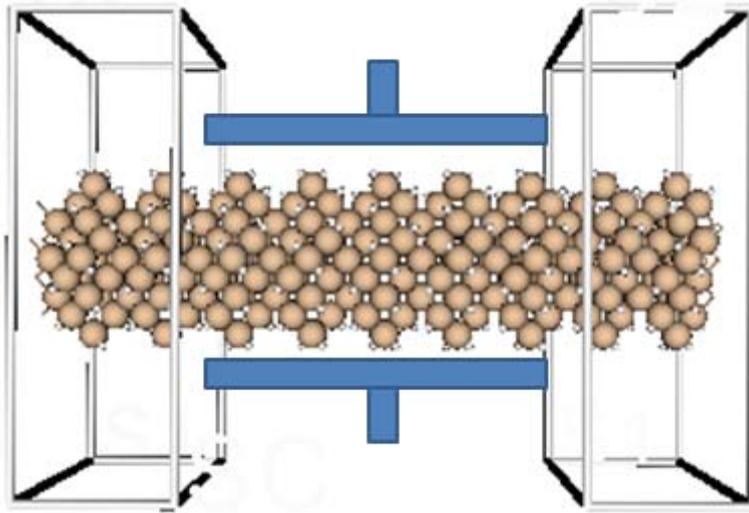


圖 3-26 矽(100)_21312 受到閘極電壓效果之示意圖

3.5 ATK 相關參數設定

所有原子的基底設定(basis sets)使用 double-zeta plus polarization(DZP); 交換關聯勢使用 Perdew-Zunger 來參數化局域密度近似法(Local density approximation, LDA); 模守恆贖勢(*norm-conserving pseudopotential*)用來描述所有原子的核電子; 截切能量(cutoff energy)設為 150 Ryberg, k 點沿著 Z 方向設為 100, X、Y 方向則為 1, 自洽場收斂值設為 10^{-5} 。

第4章 模擬結果與討論

首先分析矽(100)的能帶結構，判斷該切面是否正確；其次生成的矽奈米線模型在自洽場疊代計算結束後，可以分別計算傳送頻譜圖(Transmission spectrum)、態密度(Density of states)。其中能帶結構、傳送頻譜與態密度有對應關係，可參考下圖 4-1。

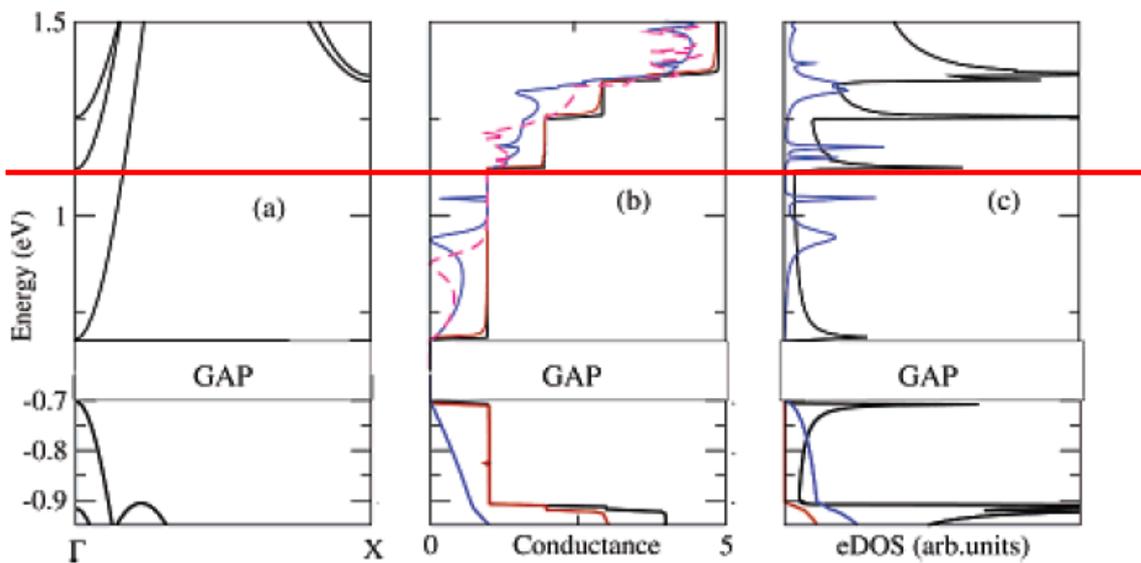


圖 4-1 能帶結構、傳送頻譜與態密度對應圖(來源：文獻[8] Figure 2.)

如圖 4-1 所示，沿某一特定能量畫一紅色水平線通過前述三圖，假設該線在能帶結構圖切過一條能帶，則對應到傳送頻譜上係數值為一的高原(plateau)區域，而每個高原段跳起到下一高原段的能量值，對應態密度的尖峰(spike)，且在傳送頻譜高原段區域該尖峰會逐漸下降(dip)，因此矽(100)_21312 將不再畫出能帶結構，改以傳送頻譜和態密度進行分析。

傳送頻譜圖另外算出各個特徵值(Eigenvalue)，代表電子從左電極區穿越中間

區道右電極區的機率，並取出特定能量點，畫出特徵值對應的特徵態(Eigenstate)。

以下就前述圖形進行分析討論。

4.1 矽(100)單位晶胞的能帶結構

矽(100)單位晶胞的能帶結構圖如圖 4-2。

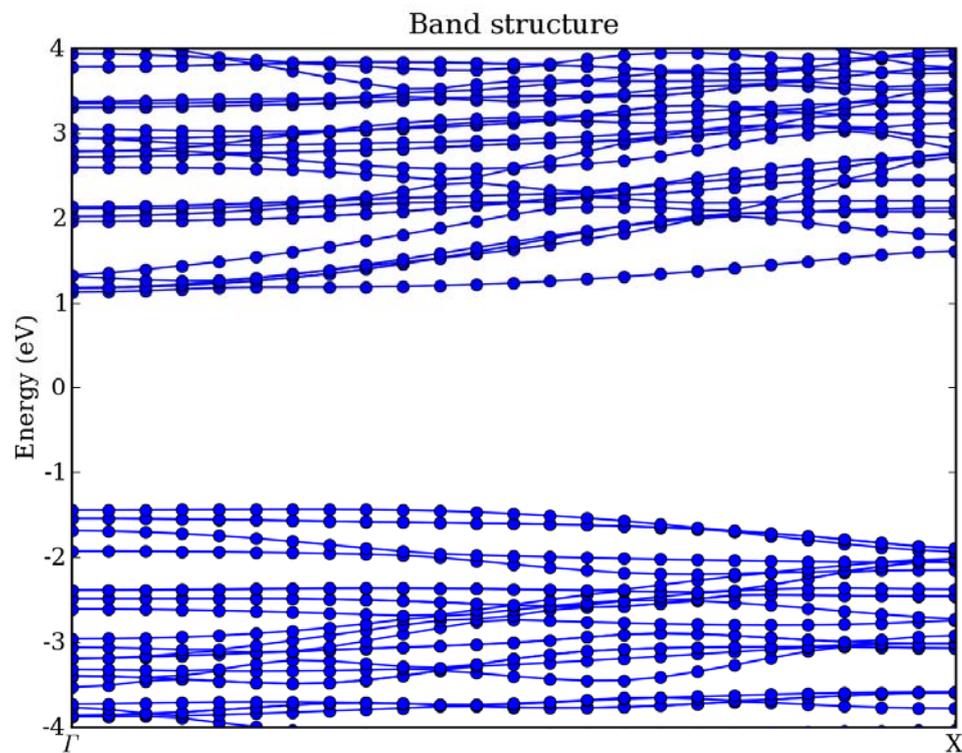


圖 4-2 矽(100)單位晶胞的能帶結構

矽(100)單位晶胞(大)的能帶結構如圖 4-3 所示。

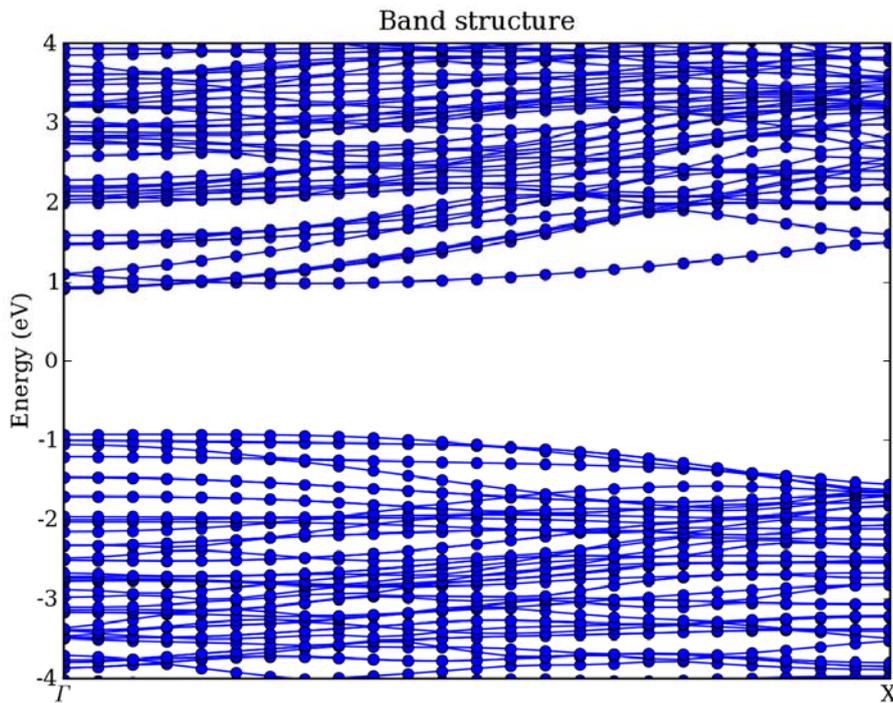


圖 4-3 矽(100)單位晶胞(大)的能帶結構

比較圖 4-2 和圖 4-3，直接能隙出現在 k 向量為 Γ 時，兩圖僅畫出 Γ 到 X 方向的能帶結構，圖 4-2 的能隙約為 2.5 電子伏特，圖 4-3 的能隙約為 1.8 電子伏特，可與文獻[9],[22],[23]中的矽(100)單位晶胞的能帶結構圖相比較，並看到計算結果符合直徑越大，能隙越低的趨勢，換句話說模型直徑越大，其能隙越逼近塊材時的能隙，其值為 1.12 電子伏特。

4.2 傳送頻譜圖分析

4.2.1 矽(100)_21312

圖 4-4 畫出電子沿 Z 軸方向從左電極區傳導(propagate)到右電極區的傳送頻譜，黑色實心線為矽(100)單位晶胞、紅色點線為矽(100)單位晶胞(大)所分別延伸而出的矽奈米線，兩者皆沒有施加任何閘極電壓的位能平移，即 $V_g = 0$ 。

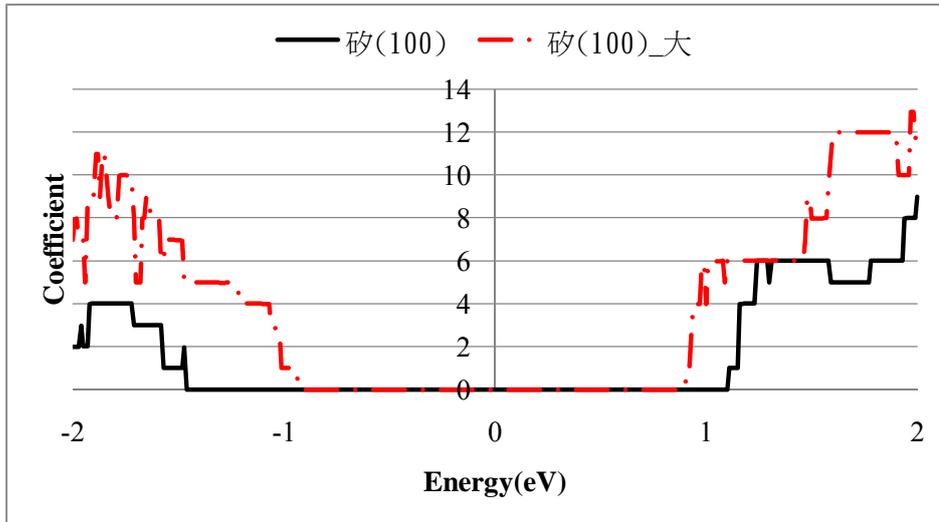


圖 4-4 矽(100)與矽(100)_大_21312_Vg_0 的傳送頻譜圖

圖 4-4 呈現階梯狀(stepwise)結構，這歸因於矽(100)_21312 是一完美晶體(perfect crystal)結構，當電子沿著 Z 軸方向傳輸時，對每一個通道(channel)而言，電子在傳輸時能百分之百佔滿該通道，因此每一點能量值對應到的係數都是整數，即在該能量下，對一個電子而言有多少個通道可以進行傳導[12]。

再以圖 4-4 做傳送頻譜的一些說明。首先該圖可以看做是電子隨著能量的高低穿透到另一端的機率圖，可以視作當給予某電子伏特的能量時，就會有對應該係數值的電子顆數跑到另一側。該圖可以對比於能帶結構，能量值為負時是價帶(valence band)，看的是電洞的行為；能量為正時是傳導帶(conduction band)，看

的是電子的行為；在係數值為零的能量區間表示能帶間隙(band gap)，相比較能帶結構，可以得到真正的計算數值，即矽(100)的能帶間隙為 2.55 電子伏特，矽(100)大的能帶間隙為 1.83 電子伏特，這是因為作用在導電載子上的量子侷限效應[22]，即隨著材料直徑越小，能帶間隙越大的特性，得到與 4.1 節能帶結構同樣的結論；而在能量等於零這點，仍然會有極微小的數值，將這個數值乘上電導量子數可以得到零偏壓電導，相當於電流-電壓曲線在電壓等於零時的斜率，所以傳送頻譜可以做為推測電流-電壓曲線的趨勢圖。

4.2.2 矽(100)_21312 施加閘極電壓

圖 4-5 是測試施加正的閘極電壓的傳送頻譜圖，分別施加正的 0.1 伏特和 0.3 伏特，發現當施加正的閘極電壓時，在正的能量區域係數值降低，這是因為該閘極電壓造成中間區的能帶往高能量處平移，對電子形成障壁(barrier)而對電洞形成井(well)，所以在靠近傳導帶底部的係數值大幅下降，此時該矽奈米線偏好電洞傳導[12]。

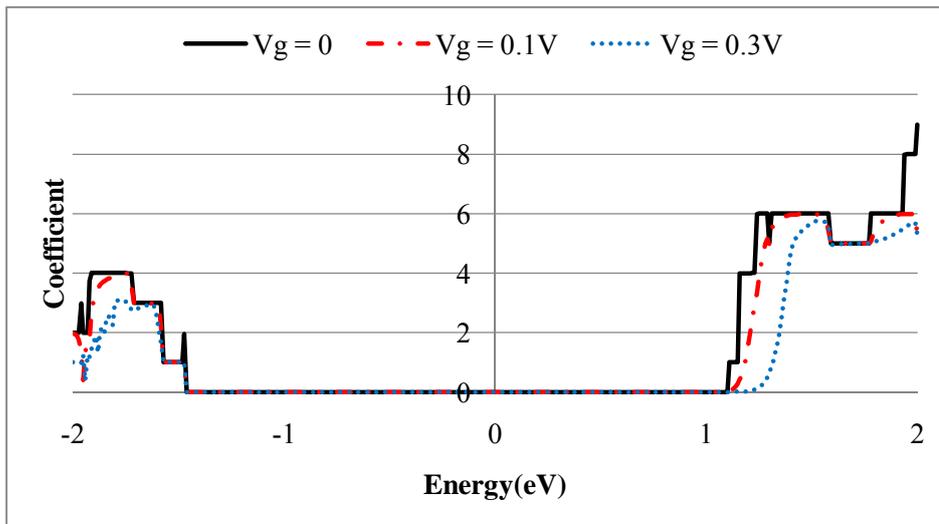


圖 4-5 矽(100)_21312 施加正閘極電壓的傳送頻譜圖

圖 4-6 是測試施加負的閘極電壓的傳送頻譜圖，同樣測試施加負的 0.1 伏特和 0.3 伏特，發現結果與圖 4-5 趨勢相反，此時是對電洞形成障壁而對電子形成井，造成在電洞在靠近價帶頂部的係數值大幅下降，此時該矽奈米線偏好電子傳導 [12]。

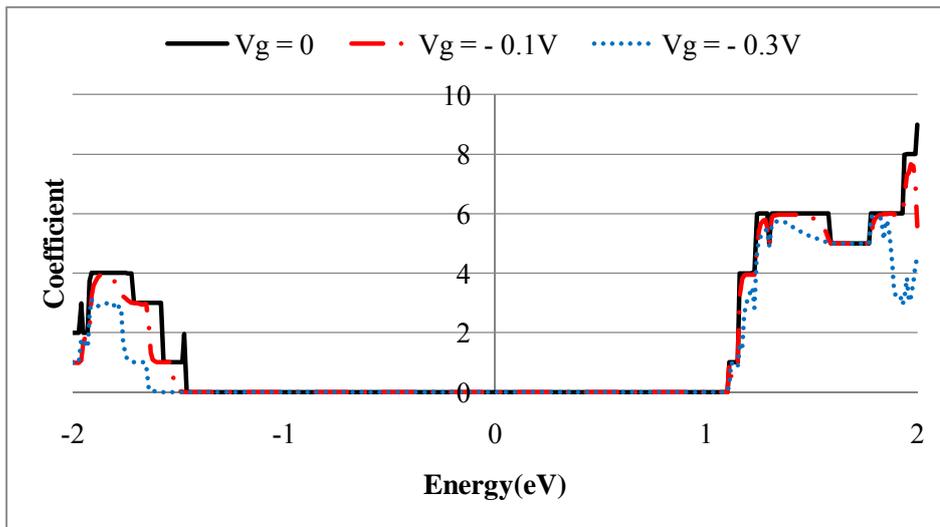


圖 4-6 矽(100)_21312 施加負閘極電壓的傳送頻譜圖

4.2.3 矽(100)_21312 鍵結 R-APTES

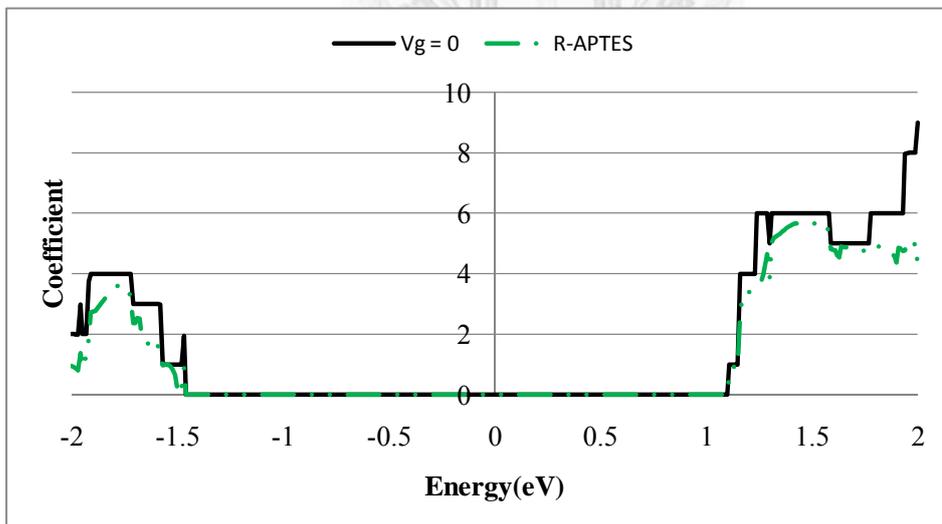


圖 4-7 矽(100)_21312 鍵結 R-APTES 的傳送頻譜圖

文獻[7]指出(110)面的矽奈米線表面鍵結各種可能的官能基後，對電導率並不會有顯著的影響。但由圖 4-7，價帶第一個係數值為 1 的點在能量為 -1.48 電子伏特處，R-APTES 的鍵結造成約 54%的係數值下降，同樣在傳導帶第一個係數值為 1 的點在能量為 1.11 電子伏特處，也造成約 36%的係數值下降，這表示透過選擇不同的官能基和矽奈米線方向，仍然可以造成本身電導的改變。

4.3 態密度分析

4.3.1 矽(100)_21312

態密度和能帶結構如前所述具有對應關係，即在態密度圖中選定一能量 $E+dE$ 的範圍，該範圍在能帶結構中包括的能帶數越多，態的密度越大，即可觀察到尖峰的出現；其次某些尖峰較高某些較低，這是在因為在 $E+dE$ 的能量範圍內可能包含了一條接近水平線的能帶，造成較高的尖峰，換句話說，如果一條能帶上下起伏，即這條能帶帶寬較大，則會在態密度圖中觀察到較平緩的曲線；反之若在 $E+dE$ 的能量間隔中沒有能帶通過，則對應態密度為零。

圖 4-8 畫出未施加閘極電壓的矽(100)_21312 態密度圖。

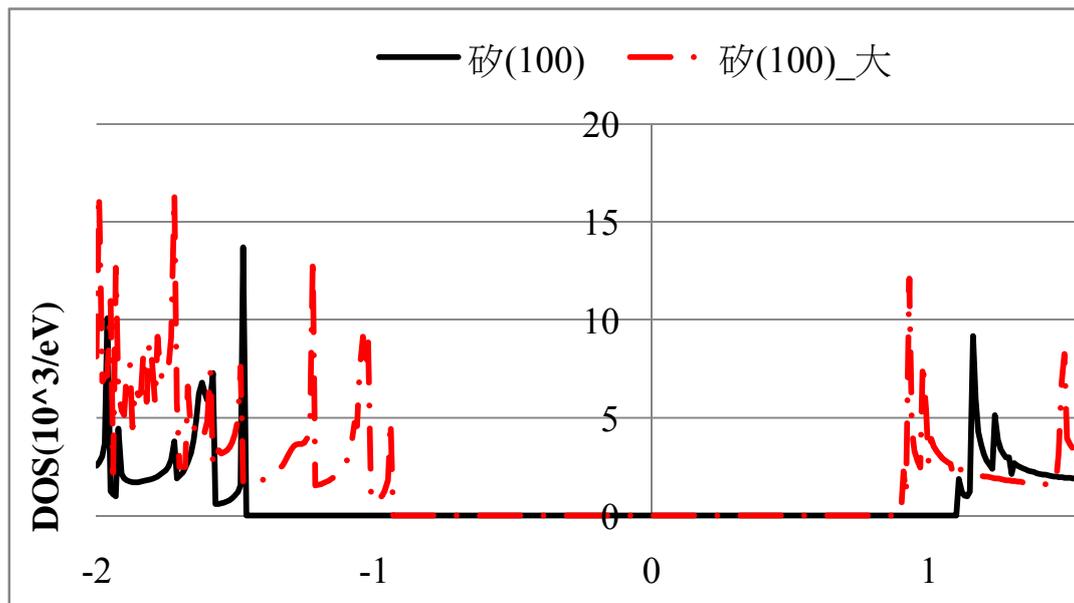


圖 4-8 矽(100)與矽(100)_大_21312_Vg_0 的態密度圖

由圖 4-8 可發現，隨著模型直徑越大，態密度等於零的能量區間越窄，與前述傳送頻譜的趨勢一致。

4.3.2 矽(100)_21312 施加閘極電壓

圖 4-9 畫出施加正閘極電壓的矽(100)_21312 態密度圖。

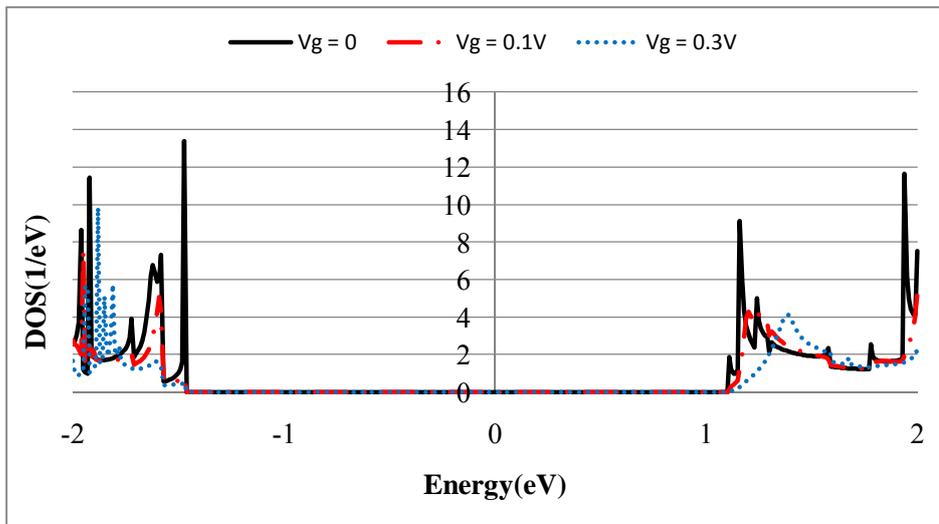


圖 4-9 矽(100)_21312 施加正閘極電壓的態密度圖

由圖 4-9，可以看出傳導帶區域的第一個尖峰值，隨著施加正的閘極電壓越大，越往高能量處移動，符合圖 4-5 的趨勢預測。

圖 4-10 畫出施加負閘極電壓的矽(100)_21312 態密度圖。

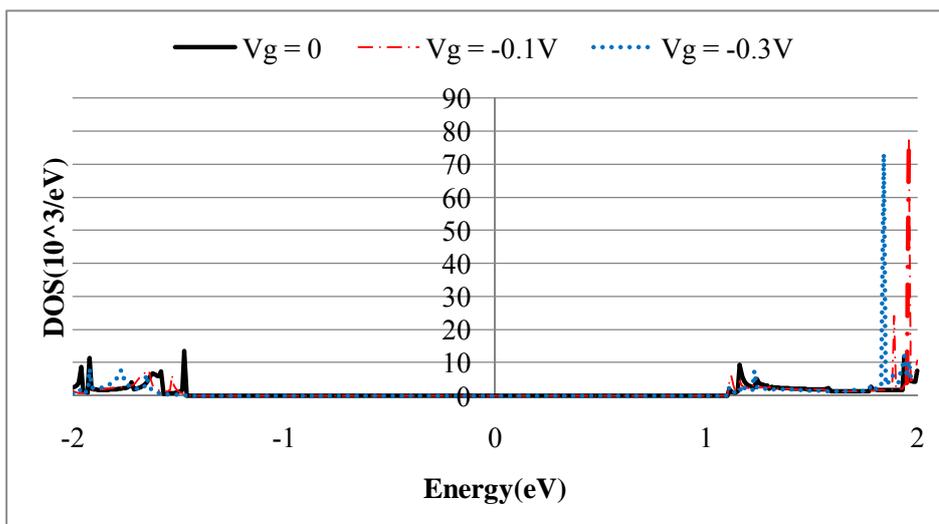


圖 4-10 矽(100)_21312 施加負閘極電壓的態密度圖

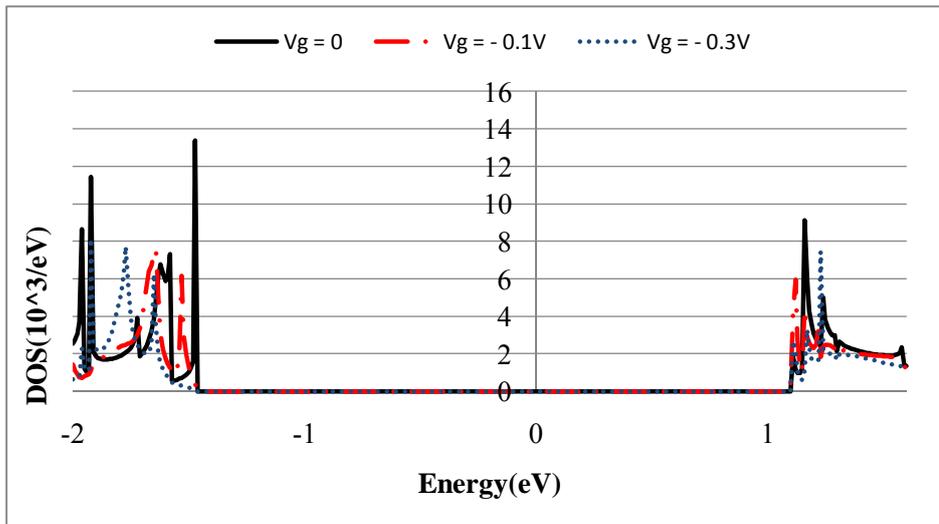


圖 4-11 矽(100)_21312 施加負閘極電壓的態密度圖(-2 eV~1.6 eV)

圖 4-10 中， $V_g = -0.3V$ 的 1.84 電子伏特和 $V_g = -0.1V$ 的 1.96 電子伏特兩點，畫出的態密度數值甚高，表示在這兩點附近能帶非常集中，往後的分析若介於這兩能量範圍之間，可能得到不正確的結果，因此另取新能量範圍改畫圖 4-11，可以看出施加負閘極電壓時，第一個尖峰值往能量低處移動，符合圖 4-6 的趨勢預測。

4.3.3 矽(100)_21312 鍵結 R-APTES

圖 4-12 畫出矽(100)_21312 鍵結 R-APTES 的全域態密度和投影態密度 (Projected density of states, PDOS)，且該投影態密度是投影到 R-APTES 的十顆原子上。

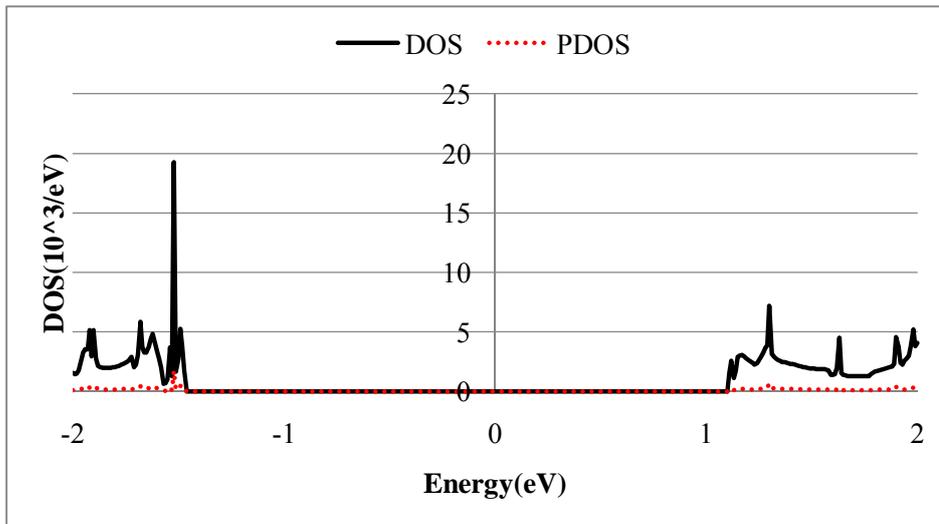


圖 4-12 矽(100)₂₁₃₁₂ 鍵結 R-APTES 的全域態密度和投影態密度圖

回到前述圖 4-1，觀察能帶結構與態密度兩圖的關係，假設選定一能量 E 畫出一條水平線，該線在能帶結構中可能與數條能帶相交，則與這條線相交的若干點對應到態密度圖上能量為 E 的一點，此點包含前述相交的能帶點的貢獻，即得到總態密度，如圖 4-12 的 DOS 線；若將態密度切成某些原子的貢獻，則如圖 4-12 的虛線部分，態密度切成 R-APTES 十顆原子的貢獻，稱為 PDOS，可以發現 R-APTES 對整體態密度的貢獻不大，表示主要態密度的貢獻來源仍是矽奈米線，且鍵結的 R-APTES 破壞了矽奈米線的完整結構。

4.4 傳送比例分析

4.4.1 矽(100)₂₁₃₁₂ 與矽(100)₂₁₃₁₂ 施加閘極電壓

圖 4-4 之傳送頻譜圖可再進行更深入的分析，該圖在正能量區域第一個不為零的係數值出現在 1.11 電子伏特處，其係數值約為 1；經過一小段高原區域後，下一個跳起的係數值出現在 1.16 電子伏特處，其係數值約為 4；而在負能量區域，第一個不為零的係數值出現在 -1.48 電子伏特處，係數值約為 1，在下一個跳起的係數值出現在 -1.58 電子伏特處，其係數值約為 3；而由圖 4-5 和圖 4-6 可以看到施加正、負閘極電壓時，在這四點的能量其係數值都會下降，表示閘極電壓的效果會造成電子佔滿通道時的阻礙。

表 4-1 和表 4-2 分別畫出能量值為 1.11 電子伏特時，施加正負閘極電壓時對傳送比例的影響。以表 4-1 中 $V_g = 0$ 一欄為例說明，可以發現在能量為 1.11 電子伏特時，僅有一個特徵值(eigenvalue)不為零且非常接近 1，就物理觀點來看，該特徵值表示的是進來(incoming)的波函數穿過中間的散射區到另一端的機率，該值接近 1 表示該波函數不發散(scattered)且會對傳送係數值完整貢獻，可以直觀的理解為：有一個通道提供電子通過，且該通道被完整佔滿；其次觀察表 4-1 中 $V_g = -0.1V$ 和 $V_g = -0.3V$ 這兩欄，可以發現當施加越大的負閘極電壓時，該特徵值下降越大， $V_g = -0.3V$ 時特徵值已經為原來 $V_g = 0$ 時的 25%；而由表 4-2 中 $V_g = 0.1V$ 和 $V_g = 0.3V$ 兩欄，其特徵值已經接近零，表示關聯到該特徵值的波函數強烈的發散(strongly scattered)，可以理解為電子使用該通道的機率降低，即電導下降。

表 4-1 能量為 1.11 電子伏特時，施加負閘極電壓時的傳送比例圖

Vg = 0			Vg = - 0.1V			Vg = - 0.3V		
通道	值	比例	通道	值	比例	通道	值	比例
0	0.99611	100	0	0.98218	100	0	0.25139	100
加總	0.99611	100	加總	0.98218	100	加總	0.25139	100

表 4-2 能量值 1.11 電子伏特時，施加正閘極電壓時的傳送比例圖

Vg = 0			Vg = 0.1V			Vg = 0.3V		
通道	值	比例	通道	值	比例	通道	值	比例
0	0.99611	100	0	0.0204	100	0	0.00038	100
加總	0.99611	100	加總	0.0204	100	加總	0.00038	100

表 4-3 和表 4-4 則畫出能量值為 1.16 電子伏特時，正負閘極電壓對傳送比例的影響。以表 4-3 為例，此時在能量為 1.16 電子伏特時，有四個特徵值不為零，且非常接近 1；同理在施加越大的正負閘極電壓時，特徵值下降的越明顯，以第四個特徵值下降幅度最大，第三個特徵值次之，而第一個特徵值下降幅度最小。

表 4-3 能量值 1.16 電子伏特時，施加負閘極電壓時的傳送比例圖

Vg = 0			Vg = - 0.1V			Vg = - 0.3V		
通道	值	比例	通道	值	比例	通道	值	比例
0	0.9977	25.05	0	0.96704	30.44	0	0.86537	58.37
1	0.99539	24.99	1	0.85227	26.83	1	0.28313	19.10
2	0.99529	24.99	2	0.7871	24.78	2	0.16936	11.42

3	0.99442	24.97	3	0.57021	17.95	3	0.16458	11.10
加總	3.9828	100	加總	3.17662	100	加總	1.48244	100

表 4-4 能量值 1.16 電子伏特時，施加正閘極電壓時的傳送比例圖

Vg = 0			Vg = 0.1V			Vg = 0.3V		
通道	值	比例	通道	值	比例	通道	值	比例
0	0.9977	25.05	0	0.37023	86.16	0	0.0079	87.58
1	0.99539	24.99	1	0.04911	11.43	1	0.0011	12.20
2	0.99529	24.99	2	0.00546	1.27	2	0.00001	0.11
3	0.99442	24.97	3	0.00488	1.14	3	0.00001	0.11
加總	3.9828	100	加總	0.42968	100	加總	0.00902	100

同理在能量值為 - 1.48 電子伏特時，整理結果如表 4-5、表 4-6，得到與表 4-1、表 4-2 相同的結論。

表 4-5 能量值 - 1.48 電子伏特時，施加負閘極電壓時的傳送比例圖

Vg = 0			Vg = - 0.1V			Vg = - 0.3V		
通道	值	比例	通道	值	比例	通道	值	比例
0	0.99789	100	0	0.00768	100	0	0	0
加總	0.99789	100	加總	0.00768	100	加總	0	0

表 4-6 能量值 - 1.48 電子伏特時，施加正閘極電壓時的傳送比例圖

Vg = 0			Vg = 0.1V			Vg = 0.3V		
--------	--	--	-----------	--	--	-----------	--	--

通道	值	比例	通道	value	比例	通道	值	比例
0	0.99789	100	0	0.9982	100	0	0.992	100
加總	0.99789	100	加總	0.9982	100	加總	0.992	100

表 4-7 能量值 - 1.58 電子伏特時，施加負閘極電壓時的傳送比例圖

Vg = 0			Vg = - 0.1V			Vg = - 0.3V		
通道	值	比例	通道	值	比例	通道	值	比例
0	0.99931	33.44	0	0.99779	99.9	0	0.00003	100
1	0.99474	33.29	1	0.0005	0.05	1	0	0
2	0.99444	33.28	2	0.00045	0.045	2	0	0
加總	2.98849	100	加總	0.99874	100	加總	0.00003	100

表 4-8 能量值 - 1.58 電子伏特時，施加正閘極電壓時的傳送比例圖

Vg = 0			Vg = 0.1V			Vg = 0.3V		
通道	值	比例	通道	值	比例	通道	值	比例
0	0.99931	33.44	0	0.99896	46.49	0	0.99714	60.68
1	0.99474	33.29	1	0.59191	27.55	1	0.36465	22.19
2	0.99444	33.28	2	0.55788	25.96	2	0.28145	17.13
加總	2.98849	100	加總	2.14875	100	加總	1.64324	100

表 4-7 和表 4-8 中，畫出能量值為 - 1.58 電子伏特時，正負閘極電壓對傳送比例的影響。此時該能量點僅能提供三個通道，Vg = 0 時該三通道被均等佔滿，即各占三分之一，同樣當正負閘極電壓越大時，第三個特徵值下降越大，第二個次之，

第一個特徵值仍趨近 1，表示電子幾乎是經由該通道傳遞。

4.4.2 矽(100)_21312 鍵結 R-APTES

同樣取四點能量為 1.11、1.16、-1.48 和 -1.58 電子伏特時，與矽(100)_21312，不施加閘極電壓的數值進行比較，如表 4-9、表 4-10、表 4-11 和表 4-12。

表 4-9 能量值 1.11 電子伏特時，不施加閘極電壓與鍵結 R-APTES 的傳送比例

圖

Vg = 0			R-APTES		
通道	值	比例	通道	值	比例
0	0.99611	100	0	0.63299	100
加總	0.99611	100	加總	0.63299	100

表 4-10 能量值 1.16 電子伏特時，不施加閘極電壓與鍵結 R-APTES 的各通道之

傳送比例圖

Vg = 0			R-APTES		
通道	值	比例	通道	值	比例
0	0.9977	25.05	0	0.96153	36.62358
1	0.99539	24.99	1	0.73041	27.82048
2	0.99529	24.99	2	0.53969	20.55617
3	0.99442	24.97	3	0.39381	14.99977

加總	3.9828	100	加總	2.62544	100
----	--------	-----	----	---------	-----

表 4-11 能量值 -1.48 電子伏特時，不施加閘極電壓與鍵結 R-APTES 的各通道之
傳送比例圖

Vg = 0			R-APTES		
通道	值	比例	通道	值	比例
0	0.99789	100	0	0.23128	100
加總	0.99789	100	加總	0.23128	100

表 4-12 能量值 -1.58 電子伏特時，不施加閘極電壓與鍵結 R-APTES 的各通道之
傳送比例圖

Vg = 0			R-APTES		
通道	值	比例	通道	值	比例
0	0.99931	33.44	0	0.97473	73.77946
1	0.99474	33.29	1	0.33998	25.73384
2	0.99444	33.28	2	0.00643	0.486701
加總	2.98849	100	加總	1.32114	100

由表 4-9 和表 4-10 可以看出，鍵結的 R-APTES 破壞了矽(100)₂₁₃₁₂ 的完整結構，造成特徵值的下降，當所選的能量值越大如表 4-10、表 4-12 的情況時，編號大的特徵值下降的越明顯，該情況類似於矽(100)奈米線施加正負閘極電壓的情況，亦可與 4.2、4.3 節之結果相對照。

4.5 特徵態分析

4.5.1 矽(100)_21312

VNL 提供圖形化功能來繪製 4.4 節各特徵值對應的特徵向量 (eigenvector)，下面畫出各等值面 (isosurface) 圖。

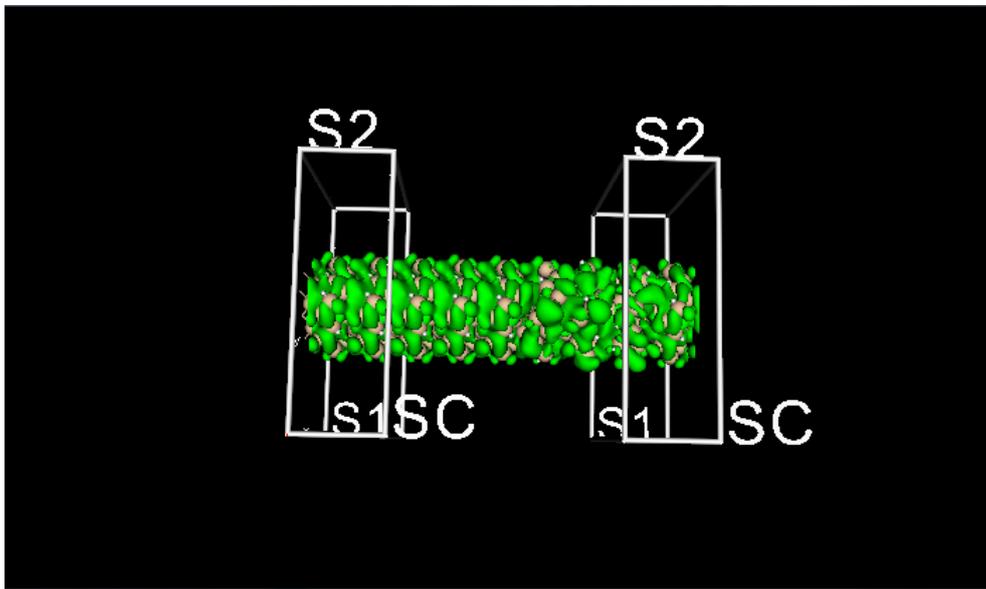


圖 4-13 矽(100)_21312 在能量為 1.16 電子伏特、特徵值為 0.9977、isovalue 為 0.01 時的等值面圖

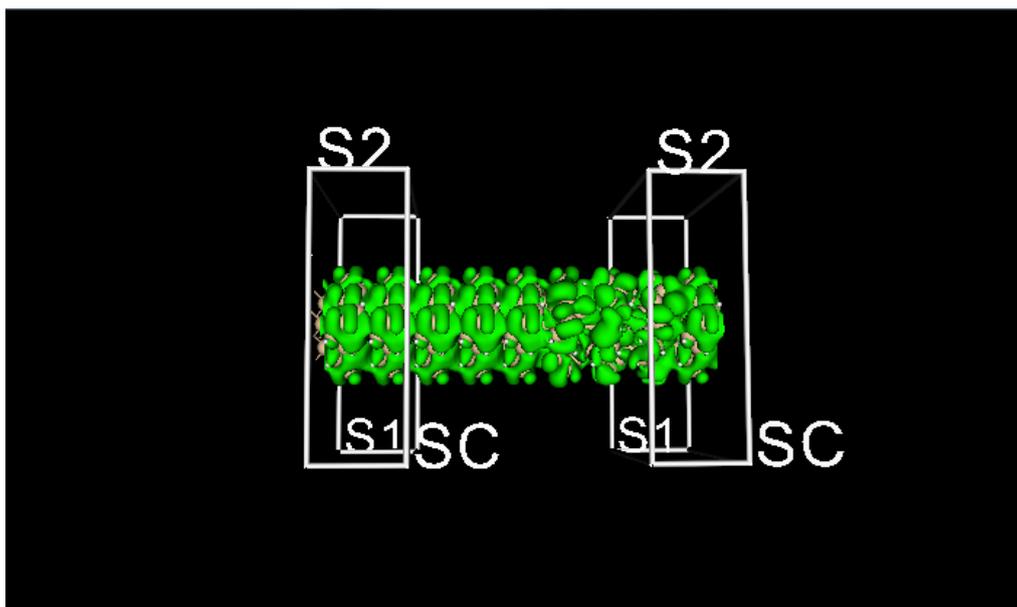


圖 4-14 矽(100)_21312 在能量為 1.16 電子伏特、特徵值為 0.99539、isovalue 為

0.01 時的等值面圖

圖 4-13、圖 4-14 畫出在能量為 1.16 電子伏特時，前兩個特徵值對應的特徵向量，可以觀察到該等值面不間斷的從左電極端到右電極端，因此兩特徵值均接近 1。

4.5.2 矽(100)_21312 施加閘極電壓

下圖 4-15、圖 4-16 考慮正閘極電壓的效果。

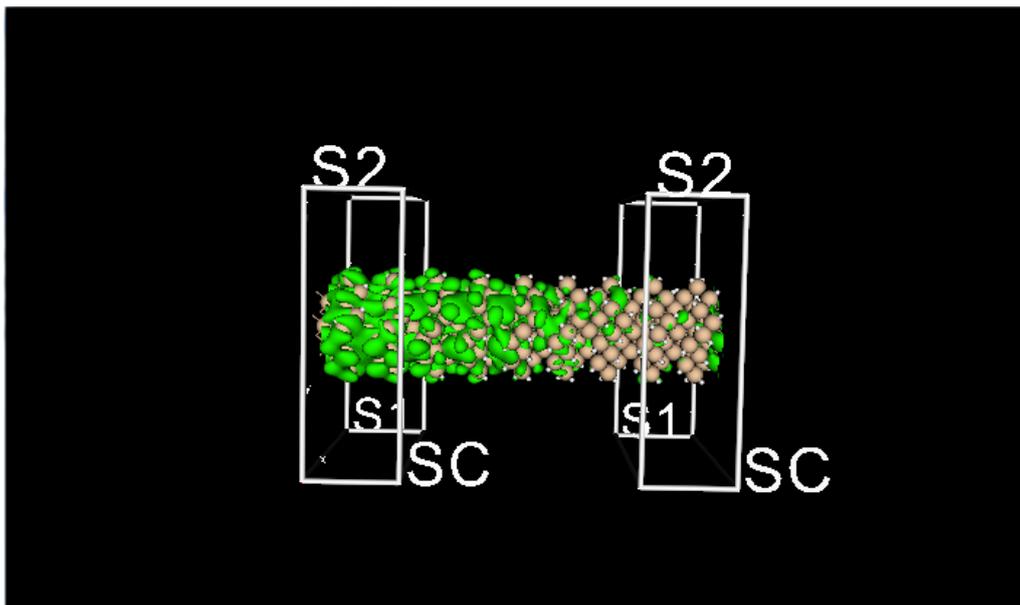


圖 4-15 矽(100)₂₁₃₁₂ 在閘極電壓為 0.1V、能量為 1.16 電子伏特、特徵值為 0.37023、isovalue 為 0.01 時的等值面圖

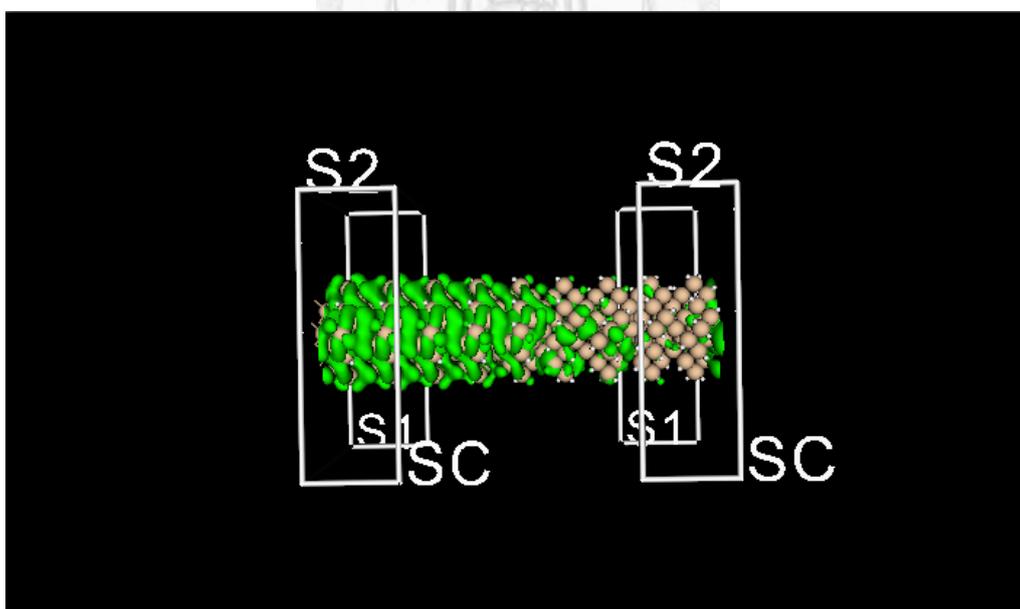


圖 4-16 矽(100)₂₁₃₁₂ 在閘極電壓為 0.1V、能量為 1.16 電子伏特、特徵值為 0.04911、isovalue 為 0.01 時的等值面圖

可以發現兩圖的等值面在接近右電極端時已經不連續，對應到兩特徵值都不

等於 1。

下圖 4-17、圖 4-18 考慮負閘極電壓的效果。

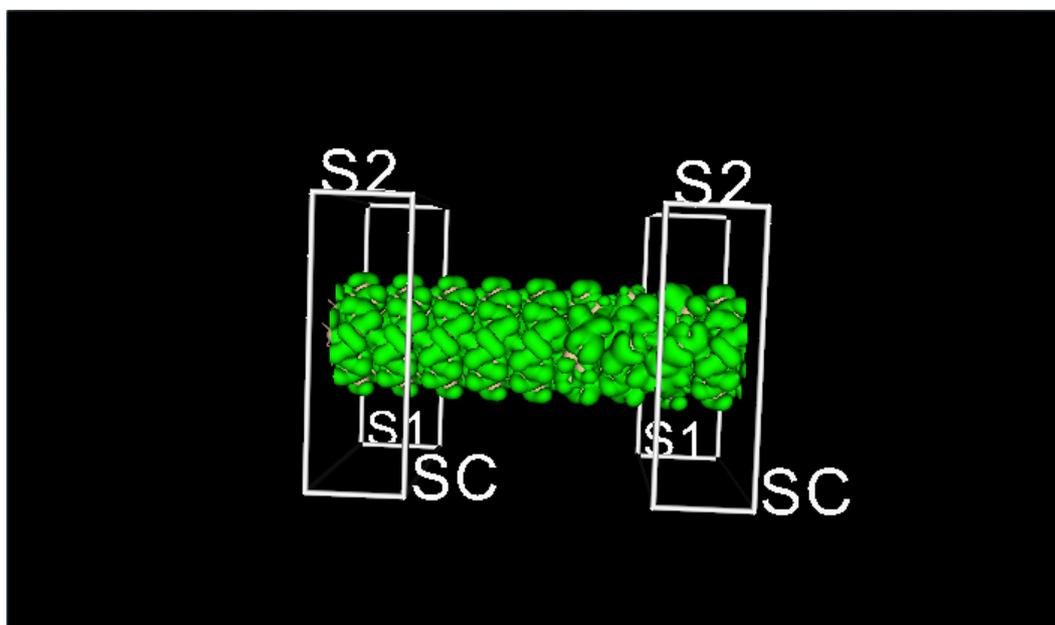


圖 4-17 矽(100)_21312 在閘極電壓為 -0.1V 、能量為 -1.58 電子伏特、特徵值為 0.99779 、isovalue 為 0.01 時的等值面圖

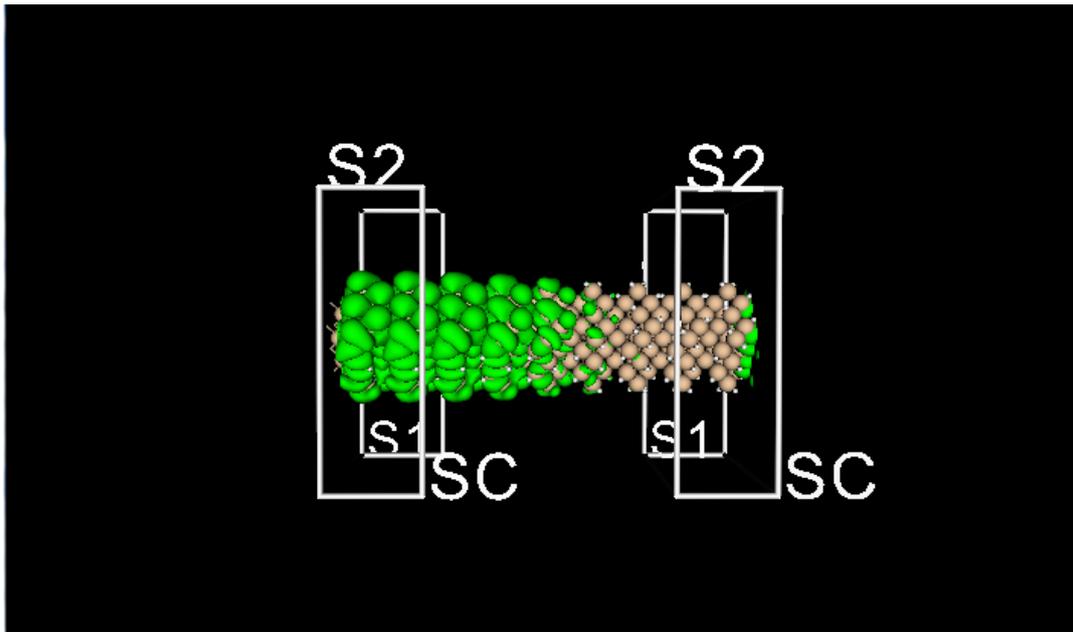


圖 4-18 矽(100)₂₁₃₁₂ 在閘極電壓為 -0.1V、能量為 -1.58 電子伏特、特徵值為 0.0005、isovalue 為 0.01 時的等值面圖

圖 4-18 觀察到等值面在中間端幾乎中斷，表示在該特徵值下，只有少部分的特徵態出現到右電極端，即電子的傳送機率大幅降低。

4.5.3 矽(100)₂₁₃₁₂ 鍵結 R-APTES

下圖 4-19、圖 4-20 和圖 4-21 是矽(100)₂₁₃₁₂ 鍵結 R-APTES 後，選定能量點為 -1.58 電子伏特時畫的等值面圖。

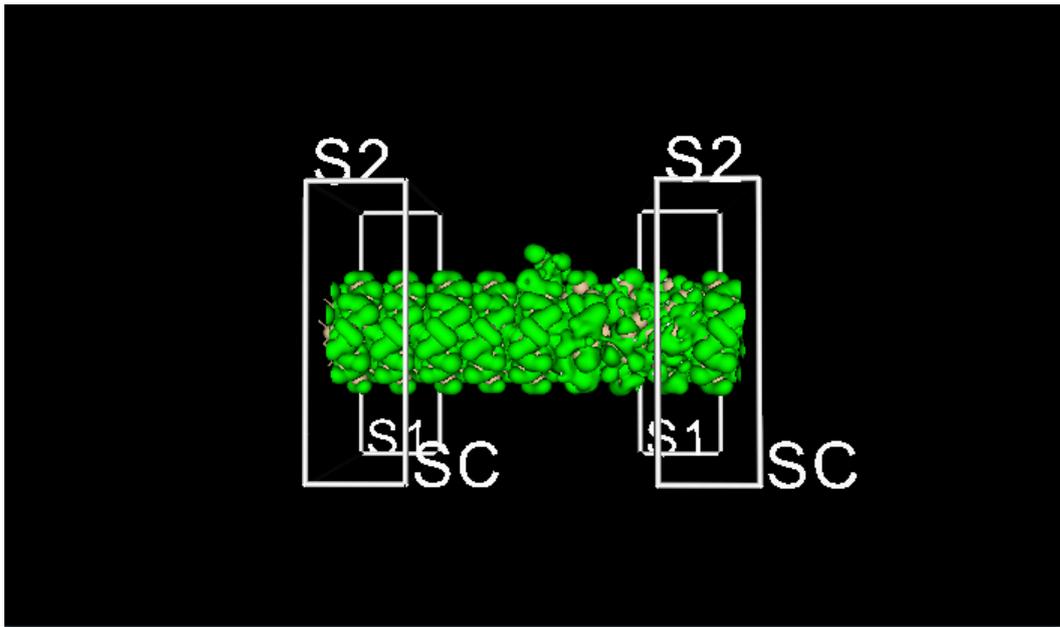


圖 4-19 矽(100)₂₁₃₁₂ 鍵結 R-APTES 在能量為 -1.58 電子伏特、特徵值為 0.97473、isovalue 為 0.01 時的等值面圖

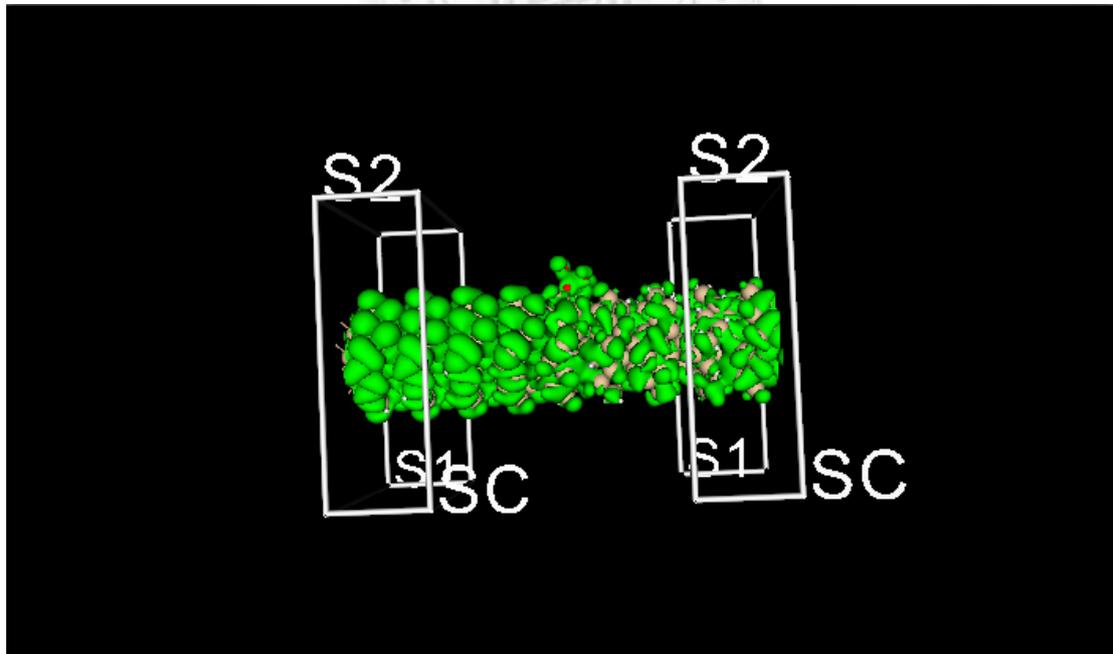


圖 4-20 矽(100)₂₁₃₁₂ 鍵結 R-APTES 在能量為 -1.58 電子伏特、特徵值為 0.33998、isovalue 為 0.01 時的等值面圖

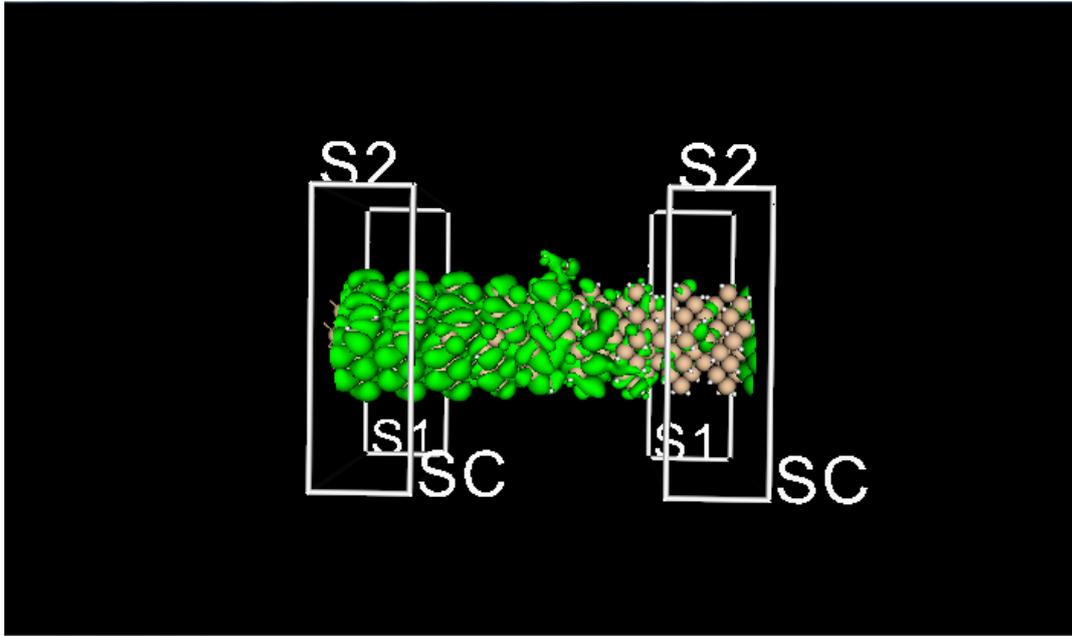


圖 4-21 矽(100)_21312 鍵結 R-APTES 在能量為 -1.58 電子伏特、特徵值為 0.00643、isovalue 為 0.01 時的等值面圖

同理在特徵值接近一時，表示電子有接近百分之百的機率從左電極端穿透中間區到右電極端，但是如圖 4-20、圖 4-21 的特徵值下，電子的傳送機率大幅下降。

比較圖 4-16、圖 4-18 和圖 4-21，可以看到矽(100)奈米線施加閘極電壓的效果等效於矽(100)奈米線鍵結 R-APTES 分子，兩者同樣造成不連續的等值面，與上節傳送比例分析得到相同的結論。

第5章 結論與建議

本章總結前述的成果，做一結論；建議部分提出研究不足之處與未來可以參考的研究方向。

5.1 結論

本研究嘗試使用密度泛函理論來探討矽(100)奈米線在表面鍵結分子與受到閘極電壓的影響下的效果比較。首先選定一分子 R-APTES，以結構最佳化決定該分子在矽(100)面上偏好的位置，並建構出三種模型：矽(100)_21312、矽(100)_21312 受到閘極電壓影響和矽(100)_21312 鍵結 R-APTES，由傳送頻譜、態密度、電導和特徵態分析三種模型的差異，歸納出以下幾點結論：

1. 當矽(100)奈米線接上不接上 R-APTES 和施加閘極電壓效果，代表的是一完整結構，表現在傳送頻譜上是一階梯狀趨勢，代表特定能量點提供的通道可以被電子完全佔滿，特徵態分析是一連續性結構。
2. 當矽(100)奈米線以靜電位能的固定平移來模仿閘極電壓的效果，隨著正負閘極電壓的值越大，電導的下降幅度越明顯，表現在傳送頻譜上其係數值的降低，表示電子佔滿該通道的機率降低，特徵態分析看到中斷的等值面。
3. 當矽(100)奈米線表面鍵結分子，本研究是使用 R-APTES，同樣造成電導的下降，類似於施加閘極電壓的情形，同理電導的下降表現在傳送頻譜上其係數值的降低，也觀察到特徵態分析看到中斷的等值面，這表示鍵結分子與閘極電壓

存在某種等效關係。

5.2 建議

本研究對後續研究發展的建議如下：

1. 矽奈米線在實際生成時，表面都會有二氧化矽層，其厚度約在十奈米左右[24]，該二氧化矽層可視為一層介電質，具有降低或是限制用閘極電壓控制電導的效果[25]，該二氧化矽層可由氫氟酸去除，接上其他烷基鏈分子來去除氧化層效應或是以氫來鈍化外圍矽的懸空鍵，也有直接在二氧化矽層上接生物接收子進行實驗[5]。本研究只考慮以氫鈍化的矽奈米線模型，接下來的研究可以考慮朝模型上圍上二氧化矽層進行探討，文獻[13]已嘗試在上下表面加上二氧化矽層，但並非實際環繞矽奈米線整體，且二氧化矽層存在多種型態，目前的研究還在探討矽奈米線與二氧化矽表面結構的問題[26],[27],[28]，如何將模型擴充到再接上生物接收子也是一項新課題。
2. 本研究的奈米線總長度約 1.68 奈米，直徑也約一奈米左右，若要繼續使用 ATK 這套軟體做研究的話，新版的 ATK version 10.8 額外提供半經驗法則 (semi-empirical method)，在假設該版本有提供良好的參數下，可以嘗試使用更大的模型研究尺寸效應；且閘極電壓的部分，已可明確定義閘極板的大小和介電質的層厚、範圍等，將能更精確模擬閘極電壓的效果。

附錄

以下列出在 Material Studio 建構矽(100)單位晶胞的各項參數選擇與設定。

矽晶體使用 Material Studio version 4.4 資料庫中的半導體文件夾，它是鑽石 (diamond)結構，空間晶格為面心立方(Faced center cubic, FCC)，晶格常數為 5.4307Å，如下圖 5-1 所示，褐色平面的部分表示以(100)面作為矽奈米線的方向。

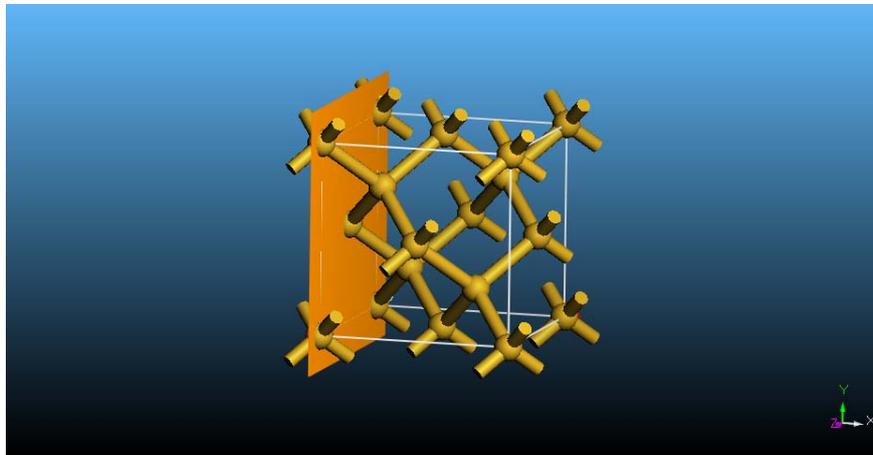


圖 5-1 矽晶體與矽(100)示意圖

以該(100)面建構單位晶胞(unit cell)，從工具列點選 Build -> Surfaces -> Cleave surface 後，跳出的 Cleave surface 視窗各項設定如下表 5-1 所示。

表 5-1 Material Studio 切取 Si(100)之參數設定

Surface box		Surface Mesh		Option	
Cleave plane	110	Surface Vector_U	0 1 0	Orientation standard	U along
Position-Top	0	Surface Vector_V	0 0 1		Y, V in
Position-Thickness	1.25	Origin (a b c)	0 0.5 0		XY plane

之後由 Build -> Crystals -> Build Vacuum Slab 中，將 Vacuum thickness 的數字改成零，其次由 Build -> Symmetry -> Supercell 中，A、B 的數值都取 4，在 XY 平面上刪除多餘的矽原子後，在表層的懸空鍵(dangling bonds)都以氫原子使其鈍化，並分別在 X、Y 方向留下 10 Angstrom 的真空層，如此在之後的計算中，鏡像的矽奈米線與本體間的距離有 20 Angstrom，則可確保最外層的原子不會互相影響。



參考文獻

- [1] Yi Cui, Qingqiao Wei, Hongkun Park, and Charles M. Lieber, Nanowire Nanosensors for Highly Sensitive and Selective Detection of Biological and Chemical Species, *Science*, 293, 5533, 1289-1292 (2001)
- [2] Jong-in Hahm and Charles M. Lieber, Direct Ultrasensitive Electrical Detection of DNA and DNA Sequence Variations Using Nanowire Nanosensors, *Nano Letters*, 4, 1, 51-54 (2004)
- [3] F. Patolsky and C.M. Lieber, Nanowire nanosensors, *Materials Today*, 8, 20-28 (2005)
- [4] Dorothee Grieshaber, Robert MacKenzie, Janos Vörös and Erik Reimhult, Electrochemical Biosensors - Sensor Principles and Architectures, *Sensors* 8(3), 1400-1458 (2008)
- [5] M. C. Lin, C. J. Chu, L. C. Tsai, H. Y. Lin, C. S. Wu, Y. P. Wu, Y. N. Wu, D. B. Shieh, Y. W. Su, and C. D. Chen, Control and Detection of Organosilane Polarization on Nanowire Field-Effect Transistors, *Nano Letters*, 7, 12, 3656-3661, (2007)
- [6] Man-Fai Ng, Liping Zhou, Shuo-Wang Yang, Li Yun Sim, Vincent B. C. Tan and Ping Wu, Theoretical investigation of silicon nanowires: Methodology, geometry, surface modification, and electrical conductivity using a multiscale approach, *Physical Review B*, 76, 155435 (2007)
- [7] X. Blase, and M.-V. Ferná'ndez-Serra, Preserved Conductance in Covalently Functionalized Silicon Nanowires, *Physical Review Letter*, 100, 046802 (2008)
- [8] M.-V. Ferná'ndez-Serra, Ch. Adessi, and X. Blase, Conductance, Surface Traps,

- and Passivation in Doped Silicon Nanowires, *Nano Letters*, 6, 12, 2674-2678 (2006)
- [9] Man-Fai Ng, Lei Shen, Liping Zhou, Shuo-Wang Yang and Vincent B. C. Tan, Geometry Dependent I–V Characteristics of Silicon Nanowires, *Nano Letters*, 8(11), 3662-3667 (2008)
- [10] Troels Markussen, Antti-Pekka Jauho¹, and Mads Brandbyge, Surface-Decorated Silicon Nanowires: A Route to High-ZT Thermoelectrics, *Physical Review Letters*, 103, 055502 (2009)
- [11] Z. X. Dai, X. Q. Shi, X. H. Zheng and Z. Zeng, Effect of gating on the transport properties of a Si₄ cluster, *Physical Review B*, 73, 045411 (2006)
- [12] Li-Na Zhao, Xue-Feng Wang,^L Zhen-Hua Yao, Zhu-Feng Hou, and Marcus Yee, Atomistic modeling of the electrostatic and transport properties of a simplified nanoscale field effect transistor, *Journal of Computational Electronics*, 7, 500 (2008)
- [13] X. F. WANG, L. N. ZHAO, Z. H. YAO, Z. F. HOU and M. YEE, ATOMISTIC SIMULATION OF GATE EFFECT ON NANOSCALE INTRINSIC Si FIELD-EFFECT TRANSISTORS, *International Journal of Nanoscience*, 8, 1&2, 113-117 (2009)
- [14] M. Büttiker, Y. Imry, R. Landauer, S. Pinhas, Generalized many-channel conductance formula with application to small rings, *Physical Review B*, 31, 6207-6215 (1985)
- [15] P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Physical Review*, 136, B864–B871 (1964)
- [16] W. Kohn and L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review*, 140, A1133-A1138 (1965)

- [17] K. Stokbro, J. Taylor, M. Brandbyge, and H. Guo, Ab-initio nonequilibrium Green's function formalism for calculating electron transport in molecular devices, *Lect. Notes Phys.*, 680, 117–152 (2005)
- [18] J. Baker, An Algorithm for the Location of Transition States, *J. Comp. Chem.*, 7, 385, (1986)
- [19] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, and J. J. P. Stewart, AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Model, *J. Am. Chem. Soc.*, 107:3902-3909 (1985)
- [20] R. Stadler, V. Geskin, and J. Cornil, Towards a theoretical description of molecular junctions in the Coulomb blockade regime based on density functional theory, *Physical Review B*, 78, 113402 (2008)
- [21] Michael Nolan, Sean O'Callaghan, Giorgos Fagas, and James C. Greer, Silicon Nanowire Band Gap Modification, *Nano Letters*, 7, 1, 34-38, (2007)
- [22] Abhishek Kumar Singh, Vijay Kumar, Ryunosuke Note, and Yoshiyuki Kawazoe, Effects of Morphology and Doping on the Electronic and Structural Properties of Hydrogenated Silicon Nanowires Abhishek Kumar, *Nano Letters*, 6, 5, 920-925 (2006)
- [23] Martin P. Persson, Aure'lien Lherbier, Yann-Michel Niquet, François Triozon and Stephan Roche, Orientational Dependence of Charge Transport in Disordered Silicon Nanowires, *Nano Letters*, 8, 12, 4146-4150 (2008)
- [24] Hossam Haick, Patrick T. Hurley, Allon I. Hochbaum, Peidong Yang and Nathan S. Lewis, Electrical Characteristics and Chemical Stability of Non-Oxidized, Methyl-Terminated Silicon Nanowires, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (28), 8990–8991 (2006)
- [25] Yi Cui, Zhaohui Zhong, Deli Wang, Wayne U. Wang, and Charles M. Lieber, High

- Performance Silicon Nanowire Field Effect Transistors, *Nano Letters*, 3 (2), 149–152 (2003)
- [26] Ryszard Buczko, Stephen J. Pennycook and Sokrates T. Pantelides, Bonding Arrangements at the Si-SiO₂ and SiC-SiO₂ Interfaces and a Possible Origin of their Contrasting Properties, *Physical Review Letters*, 84, 943–946 (2000)
- [27] Bongiorno, A. and Pasquarello, A., Atomistic model structure of the Si(100)-SiO₂ interface from a synthesis of experimental data, *Applied Surface Science*, 234, 1-4, 190-196, (2004)
- [28] Stanislav Markov, Peter V. Sushko, Scott Roy¹, Claudio Fiegna, Enrico Sangiorgi, Alexander L. Shluger and Asen Asenov, Si-SiO₂ interface band-gap transition—effects on MOS inversion layer, *Phys. stat. sol. a*, 205, 6, 1290-1295 (2008)
- [29] Christopher J. Cramer, *Essentials of computational chemistry: theories and models*, NJ:Wiley, 2004
- [30] Atomistix ToolKit version 2008.10, QuantumWise A/S (www.quantumwise.com).

個人簡歷

姓名：林正偉

出生地：台灣省台中市

生日：1985/12/24

學習經歷：國立台灣大學



國立台中第一高級中學

台中市立東峰國民中學

台中市南區國光國民小學

興趣：網遊、閱讀、慢跑

