

國立臺灣大學理學院物理學研究所

碩士論文

Graduate Institute of Physics

College of Science

National Taiwan University

Master Thesis



三碲化二錦奈米薄片的拓樸超導現象之研究

Topological Superconductivity in Sb₂Te₃ Nanoflakes

張予謙

Yu-Chien Chang

指導教授：陳洋元 博士

黃斯衍 博士

Advisor : Yang-Yuan Chen, Ph.D

Ssu-Yen Huang, Ph.D

中華民國 109 年 8 月

August 2020



國立臺灣大學碩士學位論文 口試委員會審定書

三碲化二銻奈米薄片的拓樸超導現象之研究
Topological Superconductivity in Sb₂Te₃ Nanoflakes

本論文係張予謙君（R07222003）在國立臺灣大學物理學系、所完成之碩士學位論文，於民國 109 年 7 月 24 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：

傅澤光
（簽名）

（指導教授）

牟中彌

仲家寧

李尚凡



誌謝

首先非常感謝陳洋元教授與黃斯衍教授，在這兩年的碩士求學期間給予我的指導，培養我獨立思考與解決問題的能力，同時，在這段期間內，除了實驗與論文相關的指導外，兩位教授也給予了我許多人生上、工作上與生活上的經驗傳授與醍醐灌頂，著實非常感謝兩位指導教授。

在實驗量測、口試準備及論文撰寫的過程中，歐敏男博士給予予謙非常多寶貴的建議以及正確的思考模式的建立與修正，使予謙不僅能學習到對於實驗過程以及結果的謹慎態度，並透過相互討論成功地解決了許多實驗上所面臨的問題並累積經驗。在此對歐敏男博士表達十二萬分的謝意。

在就讀大學與碩士的期間，非常感謝中央研究院物理研究所奈米材料與低溫物理實驗室的學長姐，敏男、秉中、天蔚、慈蓮、百駿、哲瑩、俞亘、世勛、佳華、凡芸、泰翔、揚叡、皓廷、彥凱、R.K.、Sergey 和同屆的戰友日靖與碩瑾。在實驗室中有你們的幫助與支持，都是我成長茁壯的養分，也感謝大家一起維持實驗室中良好的氛圍與環境。

最後，感謝永遠支持我，給我信心的父母、家人以及摯友們。



摘要

隨著科技的進步，更加複雜的待解決科學問題也隨著增加，例如：複雜的量子系統，即便是利用傳統超級電腦，也有機會需要花費如天文數字般的時間才能夠完成計算，除了透過精進傳統電腦的製程技術來提升計算速度，亦可使用另一種方法，稱為量子電腦。

量子電腦，被譽為下個世代的運算工具，其利用量子態作為邏輯位元，相較於傳統電腦當中的電晶體，多了更多的自由度表示狀態，進而使其在特定幾種邏輯運算中，有機會超越傳統電腦的運算速度，也因此有機會解決非常多現今傳統超級電腦無法解決的複雜科學問題。量子電腦亦有許多種類別，其中有一類別稱為拓樸量子電腦，亦稱為容錯性量子電腦，利用任意子做為量子位元，其所具有的拓樸保護態，使量子態不容易被外界環境影響產生破壞，進而可以解決量子電腦在計算中有誤差產生的問題，是除了增加總量子位元數進而減少計算誤差之外，另一個實現量子電腦的途徑，而其具有高計算速度、多位元以及並行計算的特性，將有機會解決許多現今超級電腦尚未解決的科學問題並帶來更多不同跨領域的共同發展。根據科學家預測，其中一種任意子，馬約拉納零模態，有機會在拓樸超導體中發現，也因此，對於拓樸超導體的相關研究便顯得重要。

在本研究中，我們透過物理氣相傳導法與化學氣相沈積法成功地合成單晶的 Sb_2Te_3 二維材料。透過參數調整以及製程標準化，優化其生長再現性，並且利用微影製程、蝕刻製程以及薄膜製程，成功地製作樣品微米級與奈米級量測電極，並成功地量測其物理性質並利用穿透式電子顯微鏡以及能量散佈分析儀觀察其晶體結構與樣品成份。根據穿透式電子顯微鏡的量測結果我們發現透過物理氣相傳導法所製備出的 Sb_2Te_3 樣品，其樣品質良好，HLN 模型對 WAL 效應的擬合支持樣品表面具有拓樸表面態，而在低溫至約莫 2 K 時開始體現出零電阻現象，並且在改變外加磁場與外加電流的實驗中，皆觀察到樣品具有典型的超導態對於外加磁場與電流的壓抑行為。根據我們的 McMillan 理論模型擬合，發現其樣品致超導機



制來源分為三重態超導與單重態超導，分別對應到 A 區塊與 B 區塊。另外，透過化學氣相沈積法所製備出的 Sb_2Te_3 樣品，我們則觀察到其電阻在約莫 1.5 K 時產生的電阻值的驟降，但並沒有產生零電阻現象，而透過改變外加磁場的實驗，觀察到典型的超導態對外加磁場的壓抑現象。透過 HLN 模型對 WAL 效應的擬合與分析並將其與物理氣相傳導法的 Sb_2Te_3 樣品比較，我們認為其可能具有較多的無序性與缺陷於樣品中，進而導致其並沒有產生零電阻現象，亦有可能是在製備過程中所產生的不均勻分布，使其沒有產生零電阻現象，而不同直流電流大小對電阻的趨勢支持了這樣的可能性。最後，我們認為要合成出成分均勻、良好品質並且具有超導特性的單晶 Sb_2Te_3 二維材料，物理氣相傳導法是相對適合的選擇。

關鍵詞：二維材料、拓樸絕緣體、拓樸超導體、超導現象、量子電腦



Abstract

With the advancement of science and technology, more complex scientific problems to be solved have also increased. For example, complex quantum systems, even with traditional supercomputers, may take tremendous amounts of time to complete the calculations, on top of specific traditional computer processes; we can utilize another concept, called a quantum computer, to increase the speed of calculations.

Quantum computers are recognized as the computing tools of the next generation. The concept of quantum computers is based on quantum states used as logical bits, called qubits. Compared to the transistors in traditional computers, they have more degrees of freedom to express the state, making it possible to surpass the computing speed of traditional computers under certain kinds of logical calculations. Therefore, it increases the number of opportunities to solve many complex scientific problems that traditional supercomputers nowadays cannot. There are also many types of quantum computers, one of which is called topological quantum computers, also known as fault-tolerant quantum computers. It uses anyons as qubits, and its topologically protected state makes it difficult for quantum states to be damaged by the external environment and can minimize errors in the calculation of quantum computers. In addition to increasing the total number of qubits, quantum computers possess high calculation speeds, characteristics of multi-bit, and parallel computing which have the potential to solve many unsolved scientific



problems today's supercomputers are unable to and bring more common development across different fields. According to scientists' predictions, one of the anyons, Majorana zero-mode, has the opportunity to be found in topological superconductors. Therefore, research on topological superconductors is important.

In this study, we successfully synthesized 2D single crystal Sb₂Te₃ using the physical vapor transport method and chemical vapor deposition method. Through parameter adjustment and process standardization, growth reproducibility is optimized, and the micro-scale and nano-scale measurement electrodes of the sample are successfully fabricated by the lithography process, the etching process, and the thin film process. The physical properties are also successfully measured. The crystal structure and sample composition are checked by transmission electron microscope and energy-dispersive X-ray spectroscopy. According to the measurement results of the transmission electron microscope, we found that the Sb₂Te₃ sample prepared by the physical vapor transport method possesses high quality. The fitting of the HLN model to the WAL effect supports the existence of topological surface state on the sample surface at normal state. The zero-resistance effect began to appear at about 2 K. In the resistance measurement under externally applied magnetic field and current, it was observed that the superconducting state was suppressed by the applied magnetic field and current which is the typical behavior. According to our McMillan theoretical model fitting, it is found that the origin



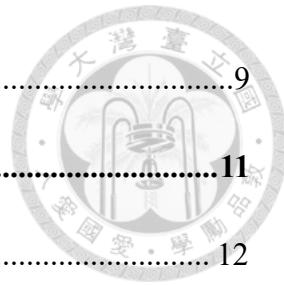
of the superconducting mechanism of the samples are divided into triplet pairing and singlet pairing, corresponding to batch A and batch B samples respectively. On the other hand, the Sb_2Te_3 sample prepared by chemical vapor deposition method displayed a sudden drop in the resistance near 1.5 K, but there was no zero-resistance effect. Typical superconducting state suppression by the external magnetic field was also observed under different applied magnetic field. Based on the fitting and analysis of the WAL effect by the HLN model and comparing it with the Sb_2Te_3 sample of physical vapor transport method, we believe that it may have more disorder and defects in the samples that went through chemical vapor deposition method, which leads to no zero-resistance. The phenomenon may also have been caused by the non-uniform distribution during the preparation process, and the resistance measurements under different DC currents supports this possibility. Finally, we believe that to synthesize 2D single-crystal Sb_2Te_3 with uniform composition, good quality and superconducting properties, the physical vapor transport method is a relatively suitable choice.

Key words: 2D materials, topological insulator, topological superconductor, superconductive effect, quantum computer

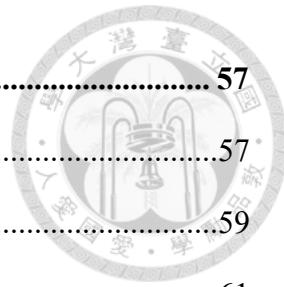
目錄



口試委員會審定書	i
誌謝	ii
摘要	iii
Abstract	v
目錄	viii
圖目錄	xi
表目錄	xiv
第一章 介紹	1
第二章 緒論	3
2.1 本研究相關基礎知識	3
2.1.1 量子電腦 (Quantum computer)	3
2.1.2 拓樸量子電腦 (Topological quantum computer)	3
2.1.3 拓樸絕緣體 (Topological insulator)	4
2.1.4 拓樸超導體	4
2.1.5 碲化銻 (Sb_2Te_3) 的特性	5
2.2 文獻回顧	5
2.2.1 塊體 Sb_2Te_3 高壓超導的發現 [4]	5
2.2.2 二維 Sb_2Te_3 常壓超導的發現 [5]	6
2.3 基礎理論	7
2.3.1 德汝德模型 (Drude Model) [10]	7
2.3.2 霍爾效應 (Hall effect) [11]	7
2.3.3 弱局域效應 (Weak localization) [12]	8



2.3.4 弱反局域效應 (Weak anti-localization) [12]	9
第三章 實驗方法與儀器	11
3.1 化學氣相沈積系統 (Chemical vapor deposition, CVD)	12
3.2 X 光粉末繞射儀 (X-ray diffraction system)	12
3.3 原子力顯微鏡 (Atomic force microscope, AFM)	13
3.4 雙槍聚焦離子束系統 (Dual-beam focused ion beam, DB-FIB)	14
3.5 雙面對準曝光機 (Mask aligner, EVG-620)	15
3.6 電子束曝光機 (E-beam writer)	16
3.7 電阻式熱蒸鍍儀 (Thermal evaporator)	17
3.8 反應式離子蝕刻系統 (Reactive ion etching, RIE)	18
3.9 氦三低溫量測系統 (3He refrigerator)	19
第四章 樣品製備與量測晶片製作	21
4.1 二維三碲化二銻的合成與轉移	21
4.2 微電極量測晶片的製作	26
4.2.1 微米級量測電極的製作	26
4.2.2 奈米級量測電極的製作	28
4.3 實驗儀器架設與電路設計	30
第五章 實驗結果分析與討論	34
5.1 物理氣相傳導法的樣品量測結果	34
5.1.1 樣品製備與材料分析	34
5.1.2 樣品厚度、超導特性與電阻率間的關係	41
5.1.3 Shubnikov-de Hass (SdH) 振盪與表面態	44
5.1.4 磁特性譜與磁場下的傳輸性質	49
5.1.5 不同超導機制 (層內、層間) 的理論模型解釋 [26]	56



5.2 化學氣相沉積法的樣品量測結果	57
5.2.1 外加磁場下的電阻-溫度趨勢	57
5.2.2 霍爾量測	59
5.2.3 直流偏壓電阻量測	61
5.2.4 弱反局域效應(Weak anti-localization)	64
5.2.5 閘極偏壓下的霍爾量測與電阻-溫度趨勢	67
第六章 結論	71
第七章 參考文獻	72



圖目錄

圖 3-1 實驗流程圖	11
圖 3-2 化學氣相沈積系統.....	12
圖 3-3 X 光粉末繞射儀.....	13
圖 3-4 原子力顯微鏡.....	14
圖 3-5 雙槍聚焦離子束系統.....	15
圖 3-6 雙面對準曝光機.....	16
圖 3-7 電子束曝光機.....	17
圖 3-8 電阻式熱蒸鍍儀.....	18
圖 3-9 反應式離子蝕刻系統.....	19
圖 3-10 氮三低溫量測棒.....	20
圖 3-11 物理性質量測系統.....	20
圖 4-1 物理氣相傳導法示意圖	21
圖 4-2 化學氣相傳導法實驗架設.....	22
圖 4-3 SEM - 生長於基板表面的樣品形貌.....	22
圖 4-4 化學氣相沈積法示意圖	23
圖 4-5 化學氣相沈積系統.....	24
圖 4-6 化學氣相沈積系統 - 加熱爐內部構造	24
圖 4-7 坩堝與碲化鎘.....	25
圖 4-8 雲母基板.....	25
圖 4-9 微米級電極完成圖	28
圖 4-10 奈米級電極完成圖	30
圖 4-11 PVD 樣品晶片、樣品座、量測系統相對位置示意圖	31
圖 4-12 PVD 樣品微電極設計示意圖	31
圖 4-13 PVD 樣品儀器電路連接示意圖	32



圖 4-14 CVD 樣品晶片、樣品座、量測系統相對位置示意圖	32
圖 4-15 CVD 樣品微電極設計示意圖	33
圖 4-16 CVD 樣品儀器電路連接示意圖	33
圖 5-1 碲化銻單位晶胞結構圖	35
圖 5-2 SEM-碲化銻奈米薄片形貌	35
圖 5-3 TEM-碲化銻奈米薄片表面形貌與選區繞射圖形	36
圖 5-4 碲化銻奈米薄片 EDS 分析與 mapping	36
圖 5-5 SEM 圖 - 樣品 NF9	37
圖 5-6 原子力顯微鏡量測結果 - 樣品 NF9	37
圖 5-7 區塊 A 樣品溫度-電阻率趨勢圖	38
圖 5-8 區塊 B 樣品溫度-電阻率趨勢圖	39
圖 5-9 不同石英管體積對應溫度-電阻率趨勢圖	39
圖 5-10 R _{300K} /R _{4K} 對樣品厚度趨勢圖	40
圖 5-11 區塊 A、B 樣品的電導率-厚度倒數趨勢圖	42
圖 5-12 樣品 T _c 定義方式(以 NF7 為例)	43
圖 5-13 厚度-超導臨界溫度實驗數據與擬合趨勢圖	44
圖 5-14 磁場倒數-藍道能階因子趨勢圖	45
圖 5-15 磁場-電導變化趨勢圖	46
圖 5-16 NF5 樣品之電阻-磁場趨勢圖	47
圖 5-17 NF7 樣品之電阻-磁場趨勢圖	48
圖 5-18 NF9 樣品電阻-磁場趨勢圖	48
圖 5-19 樣品 NF5 在不同垂直磁場強度下的溫度-電阻趨勢圖	49
圖 5-20 樣品 NF7 在不同垂直磁場強度下的溫度-電阻趨勢圖	50
圖 5-21 樣品 NF5 在平行、垂直磁場下的臨界溫度-臨界磁場趨勢圖	51
圖 5-22 樣品 NF12 在平行、垂直磁場下的臨界溫度-臨界磁場趨勢圖	52
圖 5-23 不同樣品的磁場-歸一化電阻趨勢圖	53



圖 5-24 不同樣品的電流密度-歸一化電阻趨勢圖	53
圖 5-25 樣品的厚度倒數-上臨界磁場、電流密度趨勢圖	54
圖 5-26 樣品厚度-電聲子耦合、庫倫作用強度及超導臨界溫度趨勢圖	57
圖 5-27 不同強度的垂直磁場下電阻-溫度趨勢圖	58
圖 5-28 不同強度的平行場下電阻-溫度趨勢圖	58
圖 5-29 垂直、平行向磁場下之上臨界場-臨界溫度趨勢圖	59
圖 5-30 樣品 1 的霍爾電阻-磁場趨勢圖	60
圖 5-31 樣品 2 的霍爾電阻-磁場趨勢圖	60
圖 5-32 樣品 3 的霍爾電阻-磁場趨勢圖	61
圖 5-33 直流偏壓電阻量測說明圖	62
圖 5-34 IV 曲線圖	63
圖 5-35 不同溫度下之電阻-偏壓電流趨勢圖	63
圖 5-36 不同溫度下之電阻-直流偏壓趨勢圖	64
圖 5-37 不同溫度下之電阻-磁場趨勢圖	65
圖 5-38 溫度為 2 K 時的電阻-磁場趨勢圖	65
圖 5-39 電導-磁場趨勢圖與擬合結果	66
圖 5-40 閘極電壓 $V_g = -35\text{ V}$ 時的霍爾電阻-磁場趨勢圖	67
圖 5-41 閘極電壓 $V_g = 0\text{ V}$ 時的霍爾電阻-磁場趨勢圖	68
圖 5-42 閘極電壓 $V_g = +35\text{ V}$ 時的霍爾電阻-磁場趨勢圖	68
圖 5-43 不同閘極電壓下之電阻-溫度趨勢圖	69
圖 5-44 不同閘極電壓下之電阻-溫度趨勢圖(較高溫處放大)	69
圖 5-45 不同閘極電壓下之電阻-溫度趨勢圖(較低溫處放大)	70
圖 5-46 臨界溫度-閘極電壓趨勢圖	70



表目錄

表 2-1 各參數比較表格	6
表 4-1 化學氣相沈積系統參數.....	23
表 4-2 微米級電極 - 光阻塗布參數	26
表 4-3 微米級電極 - 顯影參數.....	26
表 4-4 微米級電極 - 蝕刻參數.....	27
表 4-5 微米級電極 - 鍍膜參數.....	27
表 4-6 微米級電極 - 舉離參數.....	27
表 4-7 微量測電極光阻塗布參數.....	29
表 4-8 微量測電極顯影參數.....	29
表 4-9 微量測電極蝕刻參數.....	29
表 4-10 微量測電極鍍膜參數.....	29
表 5-1 區塊 A 樣品之 RRR 值	40
表 5-2 區塊 B 樣品之 RRR 值	40
表 5-3 不同樣品的 Pre-factor 與相位相干長度之比較	47
表 5-4 上臨界場估算結果比較與超導行為分類.....	51
表 5-5 各樣品與參考文獻之載子濃度與電子遷移率之比較	61



第一章 介紹

摩爾定律提到，每經過十八個月，電晶體在晶片上的總數會翻倍，也意味著晶片上的電晶體尺寸將越來越小。在傳統電腦效率發展的道路上，隨著電晶體的尺寸越來越小與數目增加，晶片熱耗散的問題將日漸顯著，並對晶片的功能產生負面影響。為了解決此問題，許多新型電腦相繼被科研人員發展出來，其中之一就是量子電腦。使用單一粒子的量子態取代傳統電腦的邏輯閘，將可使熱耗散問題得到解決，因為改變量子態所需的能量非常小。[1]在眾多量子電腦中，有一類別稱為拓樸量子電腦，其所具有的容錯性，是除了增加位元數、減少計算誤差以外，另一個實現量子電腦的途徑，而其具有高計算速度、多位元以及並行計算的特性，將有機會解決許多現今超級電腦尚未解決的科學問題並帶來更多不同跨領域的共同發展。理論預測，拓樸量子電腦所使用的任意子，有機會在拓樸超導體中發現。[2]

[3]

2013 年，J. Zhul 團隊透過布里茲曼長晶法成功製備單晶的 Sb_2Te_3 塊體，對樣品進行不同環境壓力下的電阻量測以及晶體結構分析，最終發現高壓能使得原本不具有超導特性的 Sb_2Te_3 變得具有超導特性，而他們也透過實驗數據與理論模型的結果，推測其超導產生來源與表面態有關係。[4]

2015 年，Lukas Zhao 團隊結合高溫爐長晶法與機械剝離法，成功製備厚度為 100 奈米的 Sb_2Te_3 單晶薄片。透過 XRD 與拉曼光譜儀得知，在不同生長壓力下所合成出的樣品，晶體結構並不會發生改變，而只有在特定的生長壓力下生長的樣品才會具有超導特性。透過四點電阻量測以及其他對於電子遷移率的相關證據，他們發現相較於沒有超導特性的樣品，具有超導特性的樣品電子遷移率數值高非常多，而載子濃度則是較低，因此他們在文獻的最後，提出此樣品的超導特性與表面態有非常密切的關聯性。[5]

無論是上述參考文獻中的哪一種方法，都成功使得原本在極低溫不具有超導特性的 Sb_2Te_3 ，變得具有超導特性。在這些材料的發表文獻當中有非常規超導性的



實驗證據，但在未來可能會有不同的實驗結果解釋，現階段研究人員們亦尚未成功建立拓樸超導體的明確特徵，且 Sb_2Te_3 的超導成因仍尚未解開，因此，建立拓樸絕緣體中非常規超導的明確特徵並了解此材料的超導成因是非常重要的一步。在本研究中，希望透過實驗結果與分析，讓我們對拓樸絕緣體 Sb_2Te_3 中的非常規超導特徵與致超導成因有更進一步的了解與認識。

受到上述論文的啟發，本研究欲直接利用物理氣相傳導法(physical vapor transport, PVT)與化學氣相沉積法(chemical vapor deposition, CVD)製備單晶的 Sb_2Te_3 ，降低塊體貢獻並提升樣品的表面貢獻，進而探討表面態與超導現象之間的關聯性，而我們透過物理氣相傳導法及化學氣相沈積法成功地合成單晶的二維材料，並且透過參數調整以及製程標準化，優化其生長再現性，其後利用微影製程、蝕刻製程以及薄膜製程，成功地製作微量測電極，使我們得以量測並了解其物理特性。本研究的眾多物理測量結果支持其可能為拓樸超導體。此結果促使我們能夠更深入探討其物理特性，期望探究出更新穎的物理現象以幫助量子電腦的發展。



第二章 緒論

2.1 本研究相關基礎知識

2.1.1 量子電腦（Quantum computer）

1969 年，Stephen Wiesner 提出「基於量子力學的計算設備」的發想。在 1980 年代，量子電腦的相關理論研究雖發展蓬勃，但仍處於理論發展狀態。然而，在 1994 年，Peter Williston Shor 提出了量子質因數分解演算法，證明了透過量子電腦，可以完成離散對數的運算，且速度遠勝於傳統電腦，其原因是來自於傳統電腦與量子電腦的對於位元儲存形式的不同。傳統電腦利用半導體記錄位元，其只能表示 0 或 1 的狀態。量子電腦則利用量子態進行位元的儲存，由於量子態具有方向與大小，使其疊加態可以同時表示多種狀態，不被限制於表示 0 或 1，使其具有在一次運算中，同時處理不同狀況的能力，也因此使其運算速度勝過傳統電腦。量子電腦所具備的高運算速度，使其在物質科學（material science）、金融產業以及機器學習（machine learning）等領域中備受期待，具有非常高的應用潛力與價值。[1][6]

2.1.2 拓樸量子電腦（Topological quantum computer）

對於現今的量子電腦發展來說，以 Google 及 IBM 為例，他們所建構的量子電腦其中的量子位元，容易因外部的雜訊（環境中的電磁場）而受到干擾，進而產生邏輯計算上的錯誤。然而，要解決此問題，其中一方法是將所使用的總量子位元數目提高，但要將邏輯運算錯誤率降低到適合使用的範圍，預估要同時讓上千個量子位元參與運算，即便是目前的最高紀錄保持人 Google，也只能將 72 個超導量子位元結合在一台量子電腦中。[6]

根據物理學家的預測，若是以馬約拉納費米子作為量子位元來儲存訊息於多個準粒子中，無論在過程中怎麼移動這些準粒子，它們都會保留最初的儲存訊息，不容易因為局部雜訊而遭到破壞。若以綁鞋帶的形式來比擬此類量子位元，不同的打結方式，就代表了不同的儲存訊息。科學家奈普：「就算鞋帶的任何一個部份被



拉扯都不會改變打結的方式，可以說它完全不在意系統裡的小改變。」兩準粒子間若在時間軸上有軌跡上的重疊，便會形成「結」，而這種結是一種拓樸保護態 (topologically protected state)，而使用這種概念的量子電腦，便稱為拓樸量子電腦 (topological quantum computer)。 [2]

2.1.3 拓樸絕緣體 (Topological insulator)

拓樸絕緣體已是一個延燒已久的大議題，其同時具有塊體的能隙以及無能隙的表面態。拓樸絕緣體的表面態，由於拓樸對稱性的保護，使得它有著許多奇異的電子傳輸特性，包含背向散射抑制、自旋動量鎖定…等。拓樸絕緣體的能帶結構顯示其塊體能隙與無能隙表面態同時存在於拓樸絕緣體中。由於拓樸絕緣體具有自旋動量鎖定特性，在自旋電流的調控上亦有諸多潛力，非常適合作為自旋元件的候選材料，而抑制背向散射的特性，使其在低耗散元件的應用上，也非常具有潛力。

[7]

2.1.4 拓樸超導體

在早先，已有科學家預測了非典型超導現象會在三維拓樸絕緣體的表面態上存在，而具有此現象的材料就被稱為拓樸超導體。拓樸超導體被預期會存在著馬約拉納零模的狀態，該狀態有著符合非阿貝爾統計的特性，同時也是實現量子電腦的其中一個分支容錯性量子電腦。簡言之，拓樸超導體的研究對量子電腦與材料科學都有重大意義。了解其產生機制與調控方式並加以應用，是該領域研究人員的首要任務。目前已有許多團隊研發出不同的途徑，可以製作出具有超導特性的拓樸絕緣體，例如：改變化學配比、鄰近效應 (proximity effect) …等。 [3]



2.1.5 碲化銻 (Sb_2Te_3) 的特性

Sb_2Te_3 是良好的熱電材料之一 [8]，最近幾年來更是被預測且被證實其是拓樸絕緣體 [7][9]。單晶的 Sb_2Te_3 其晶體結構是屬於六方晶系(hexagonal crystal family)中的菱方晶體(rhombohedral lattice system)，每個菱方晶體單元中包含了三個多層結構(quintuple layer, QL)，每一個多層結構包含了五個原子層，分別為兩層銻及三層碲所組成。

ARPES 的量測結果顯示 Sb_2Te_3 是一個能隙小的半導體材料 [9]，其能隙約為 250 meV，且具有形狀類似狄拉克錐(dirac-cone)的表面態。在該文獻中的實驗結果亦發現了狄拉克點(dirac point, DP)位於其費米能量(fermi energy)上約 45 meV 處，意味著單晶的 Sb_2Te_3 是 P 型半導體，其可能是由於在生長過程中所產生的 $SbTe$ 反位缺陷(antisite)導致了較多的 Sb。

2.2 文獻回顧

2.2.1 塊體 Sb_2Te_3 高壓超導的發現 [4]

2013 年，J. Zhul 團隊透過布里茲曼長晶法成功製備單晶的 Sb_2Te_3 塊體，對樣品進行不同環境壓力下的電阻量測以及晶體結構分析。他們觀察到樣品在維持原晶體結構不變的情況下具有零電阻現象並透過磁場對於超導臨界溫度的常規特性加以確認其超導特性。另外，如該參考文獻 [4] 中的圖 1、圖 3、圖 5，他們根據實驗數據配合第一原理(first-principle calculation)的理論計算，得出在外加高壓時($P=0\sim6.9$ GPa)， Sb_2Te_3 樣品仍維持原本的晶體結構與表面態。他們認為，這是來自於外加高壓所產生的塊體超導，同時由於鄰近效應(proximity effect)所導致的表面態超導的現象，但對於超導現象是否真正來自表面態，並未提出直接的證據。



2.2.2 二維 Sb₂Te₃ 常壓超導的發現 [5]

2015 年，Lukas Zhao 團隊結合高溫爐長晶法與機械剝離法，成功製備厚度為 100 奈米的 Sb₂Te₃ 單晶薄片，並透過高解析度穿透式電子顯微鏡(HRTEM)確定樣品具有六方晶格的晶體結構與凡德瓦層狀結構，如參考文獻 [5] 中補充資料的圖 2。根據 XRD 與拉曼光譜儀的量測結果，如參考文獻中補充資料的圖 1(a)與圖 1(b)。根據變溫四點電阻量測以及磁化率量測，證實樣品在溫度為 9 K 時，發生超導現象，如參考文獻 [5] 中的圖 1(a)，同時發現具有零電阻以及具有抗磁化的特性，也就是邁斯納效應，如參考文獻 [5] 中的圖 1(b)。其樣品的載子遷移率以及超導臨界溫度都是當時所發現的拓樸材料中最高的，不僅如此，他們也透過 STS 的量測結果，證實樣品確實有超導能隙，如參考文獻 [5] 中的圖 1(e)。

他們透過量測與計算發現，超導樣品的載子遷移率與非超導樣品的差距非常大，約有 165 倍之差，因此，他們認為樣品所具有的超導特性是來自表面態的傳播行為所主導，並指出提升表面態相對於塊體傳輸貢獻比例的重要性。

表 2-1 各參數比較表格

Sample	n_{trans} (cm ⁻³)	n_{dHvA} (cm ⁻³)	μ_{trans} (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	μ_{dHvA} (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	L_φ (nm)
S.C.	1.4×10^{18}	1.41×10^{18}	24,966	26,600	95
N.S.C.	3.9×10^{20}	2.56×10^{19}	152	-	22.8



2.3 基礎理論

2.3.1 德汝德模型（Drude Model） [10]

1990 年，保羅德汝德提出德汝德模型，其可用於描述電子在固態物質中的傳播特性。在德汝德模型中，其假設電子為理想氣體，在傳遞過程中會與原子、缺陷等產生碰撞。式(2.1)描述電子於電場下的平均飄移速率與時間 τ 的關係：

$$\frac{d}{dt} \langle V_x \rangle = \frac{qE_x}{m} - \frac{\langle V_x \rangle}{\tau} \quad (2.1)$$

其中 q 為基本電荷， m 為載子質量，碰撞時間為兩次碰撞間的平均時間間隔。當處於準靜態時，

$$\frac{d}{dt} \langle V_x \rangle = 0 \quad (2.2)$$

由式(2.1)與式(2.2)，我們可以得知

$$\langle V_x \rangle = \frac{q\tau E_x}{m} = \mu E_x \quad (2.3)$$

其中載子遷移率則可以得到：

$$\mu = \frac{q\tau}{m} \quad (2.4)$$

若 n 為載子個數體積濃度，則電流密度則可以寫為：

$$j = nq \langle V_x \rangle = \frac{nq^2\tau}{m} E_x = nq\mu E_x = \sigma E_x \quad (2.5)$$

其中 σ 被定義為樣品的電導率，也可以寫為下式：

$$\sigma = nq\mu \quad (2.6)$$

若樣品中同時存在正負載子，則電導率須修正為以下形式：

$$\sigma = n_e e \mu_e + n_p p \mu_p \quad (2.7)$$

2.3.2 霍爾效應（Hall effect） [11]

1879 年，Edwin Herbert Hall 提出了霍爾效應，其描述當有一外加磁場同時垂直於樣品表面與電流流向時，表面流動的載子便會受到一勞倫茲力：

$$F_y = qv_x B_z \quad (2.8)$$



其中 v_x 為載子的飄移速度。

由於勞倫茲力的影響，載子會在導體的側向堆積並產生與磁力相反的電場所造成。當電力與磁力達到平衡，累積載子便會處於飽和的穩定狀態並產生一穩定電場。其中電力與磁力的關係可寫為：

$$qv_x B_z = qE_y \quad (2.9)$$

其中 E_y 為電場，由穩定狀態的累積於樣品一側的載子所產生。此時樣品兩側所產生的電壓差，即是霍爾電壓 (hall voltage, V_H)。若我們假設樣品寬度為 w ，則我們可以將霍爾電壓 V_H 寫為：

$$V_H = v_x B_z w = \frac{j_x B_z w}{nq} = \frac{IB_z}{nqd} \quad (2.10)$$

其中 I 為流經樣品的電流， d 為樣品的高度。

霍爾常數 R_H 的定義為：

$$R_H = \frac{E_y}{B_z j_x} = \frac{V_H d}{IB_z} = \frac{1}{nq} \quad (2.11)$$

只要我們透過量測，確定了 I 、 B 、 V_H 與 d 的值，便可以求得樣品的載子濃度，且也可以透過 V_H 的正負得知樣品的主要載子為電子或電洞。

2.3.3 弱局域效應 (Weak localization) [12]

弱局域效應是由於載子於傳播過程中的互相干涉現象所造成電阻率上修的一種量子現象。我們可以透過幾個特徵長度，描述載子在固體中的傳播特性：

平均自由路徑 l (mean free path)：

載子在固體中的傳播過程發生兩次碰撞間的平均長度，也等同載子在傳播過程中維持動量不變的平均長度。

相位相干長度 l_ϕ (phase coherence length)：



載子在固體中的傳播過程中，維持相位不變的長度。

而根據該兩特徵長度之間的關係，又可分為兩種情況：

$$l_\phi \ll l$$

當載子的平均自由路徑遠大於相位相干長度時，傳播過程可用準古典模型描述，或稱作擴散區間。

$$l_\phi \gg l$$

當載子的平均自由路徑遠小於相位相干長度時，載子的傳播路徑間會產生量子干涉，而順時針與逆時針的載子傳播路徑相互抵消時，便會使載子傾向於在原地打轉而非向前傳播，因此會產生電阻率上修的現象，此現象稱為弱局域效應（weak localization, WL）。

2.3.4 弱反局域效應（Weak anti-localization） [12]

當一材料系統內有強烈的自旋軌道耦合發生時，載子的自旋會與其動量有一定關係，稱為自旋動量鎖定（spin-momentum locking）。當兩載子以相反方向傳播並有傳播路徑上的相交時，在相交點上，自旋的方向會是相反的，此情況會造成電阻率的下降，此現象也稱為弱反局域效應（weak anti-localization, WAL）。

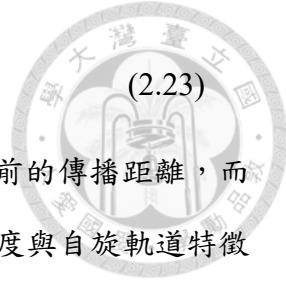
無論是弱局域效應或是弱反局域效應，皆可以利用 Hikami-Larkin-Nagaoka(HLN)方程式描述及擬合：

$$\Delta\sigma = \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \left[\ln\left(\frac{B_\phi}{B}\right) - \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{B_\phi}{B}\right) + 2\ln\left(\frac{B_{SO}+B_e}{B}\right) - 2\psi\left(\frac{1}{2} + \frac{B_{SO}+B_e}{B}\right) - 3\ln\left(\frac{\left(\frac{4}{3}\right)B_{SO}+B_e}{B}\right) + 3\psi\left(\frac{1}{2} + \frac{\left(\frac{4}{3}\right)B_{SO}+B_e}{B}\right) \right] \quad (2.12)$$

其中電導率的變化定義為：

$$\Delta\sigma \equiv \sigma(B) - \sigma(0) \quad (2.22)$$

B_ϕ 為相位相干長度， B_{SO} 為自旋軌道特徵場強度， B_e 為彈性特徵場強度， ψ 為雙重伽馬函數（digamma function）。某特徵場與相對應的特徵長度關係為：



$$B_i = \frac{\hbar}{4e l_i^2}$$

(2.23)

其中 l_ϕ 為相位相干長度， l_{SO} 為載子受到自旋軌道交互作用影響前的傳播距離，而 l_e 則為平均自由路徑。在強自旋軌道耦合的系統中，相位相干長度與自旋軌道特徵長度符合以下關係：

$$l_\phi \gg l_{SO}$$

因此 HLN 方程式可簡化為：

$$\sigma(B) - \sigma(0) = \alpha \frac{e^2}{2\pi^2 \hbar} \left[\ln \left(\frac{B_\phi}{B} \right) - \psi \left(\frac{1}{2} + \frac{B_\psi}{B} \right) \right] \quad (2.24)$$

亦可寫為電導的形式 [13][14]：

$$\Delta G = - \frac{\alpha e^2}{2\pi^2 \hbar} \left[\ln \left(\frac{\hbar}{4e L_\phi^2 B} \right) - \psi \left(\frac{1}{2} + \frac{\hbar}{4e L_\phi^2 B} \right) \right] \quad (2.25)$$

透過此式，可以描述載子在拓樸絕緣體中弱局域效應或弱反局域效應的特性，並得到所對應的 α 及 L_ϕ 。



第三章 實驗方法與儀器

本節主要介紹本實驗中所使用的儀器。本實驗中包含了奈米晶體生長、微影製程，其中包含了化學氣相沈積系統、雙面對準曝光機、反應式離子蝕刻系統、電子束曝光機以及熱蒸鍍系統。電性量測則有氦三低溫量測系統，提供樣品最低溫至約 0.3 K 的量測環境。樣品厚度則是利用原子力顯微鏡進行量測。實驗流程如圖 3-1。



圖 3-1 實驗流程圖



3.1 化學氣相沈積系統 (Chemical vapor deposition, CVD)

化學氣相沈積法，是透過化學反應合成固態材料薄膜的一種方法。透過此方法產生之薄膜，具有高純度、高均勻度、高再現性並有良好的結晶性。其中根據不同的使用目的又可將其分為常壓、低壓、超高真空化學氣相沈積法...等。本實驗透過此方法合成高純度的三碲化二銻單晶二維材料作為本實驗的量測目標。



圖 3-2 化學氣相沈積系統

3.2 X 光粉末繞射儀 (X-ray diffraction system)

X 光繞射儀是一種用來分析材料晶體結構、成份組成等相關資訊的儀器。由於此波段之電磁波無法以透鏡聚焦，因此其分析區域較大較廣，所獲得的結果為一定面積內的平均結果，可在不同的分析條件，如高溫、低溫、真空、高壓...等特殊環境下進行分析工作。透過比較待分析材料之訊號強度對二倍角的數據圖與資料庫中的數據圖，即可以得知材料的晶格種類並定性分析其化學組成與結構。在本實驗中，X 光粉末繞射儀用於界定所生長出三碲化二銻二維材料的結晶性與化學成分。



圖 3-3 X 光粉末繞射儀

3.3 原子力顯微鏡（Atomic force microscope, AFM）

原子力顯微鏡是在操縱奈米級材料以及量測時極其重要的儀器。透過放大微懸臂與基板表面交互作用力所產生的訊號，並利用壓電材料精確地將懸臂於材料表面移動，即可掃描材料表面，建構出材料表面的力等位面，進一步建構出具有原子級解析度的材料表面輪廓圖。本實驗利用原子力顯微鏡量測材料的厚度與尺寸，用於對目標樣品電阻率等物理量的計算。



圖 3-4 原子力顯微鏡

3.4 雙槍聚焦離子束系統（Dual-beam focused ion beam, DB-FIB）

掃描式電子顯微鏡可以透過將聚焦電子束在樣品表面來回掃描，搜集訊號便可建構出樣品表面的高解析圖像。根據電子束與材料表面原子的交互作用，會產生二次電子、背向散射電子、特徵 X 光譜…等訊號。二次電子便是掃描式電子顯微鏡在成像時所搜集的主要訊號，其對樣品表面的解析度可以接近 1 奈米。

雙槍聚焦離子束系統，同時具備了掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope, SEM)與聚焦離子束(focused ion beam, FIB)，可同時提供奈米級材料微結構影像以及奈米級微結構的蝕刻與濺鍍。在本實驗中，此系統用於提供高解析度的材料表面影像與量測微電極的結構檢查與修補，是本實驗量測電極製作過程的最後手段。



圖 3-5 雙槍聚焦離子束系統

3.5 雙面對準曝光機（Mask aligner, EVG-620）

雙面對準曝光機可提供多種光源、曝光模式以及兩種晶圓尺寸的曝光。在微影製程中，利用光阻定義圖形至基板上，主要是利用光阻在顯影液中溶解度的差異，而此差異可透過曝光來決定。利用光罩的選擇性與此儀器的曝光功能，可以將所設計圖形相對應區域的光阻曝光使其化學鍵因斷鍵(或聚合)而對顯影液的溶解度提高（或降低）。對正光阻而言，受曝光的區域對顯影液的溶解度較高，負光阻則相反。對於線寬接近 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的圖形來說，常使用此儀器進行曝光，而更小的線寬則需要透過電子束曝光機執行曝光，其有更佳的解析度。在本實驗中，我們使用了雙面對準曝光機中三種波長的光源模擬實際的汞燈光源，將尺寸較大的電極製作於基板上，以利於接下來的量測微電極製作。

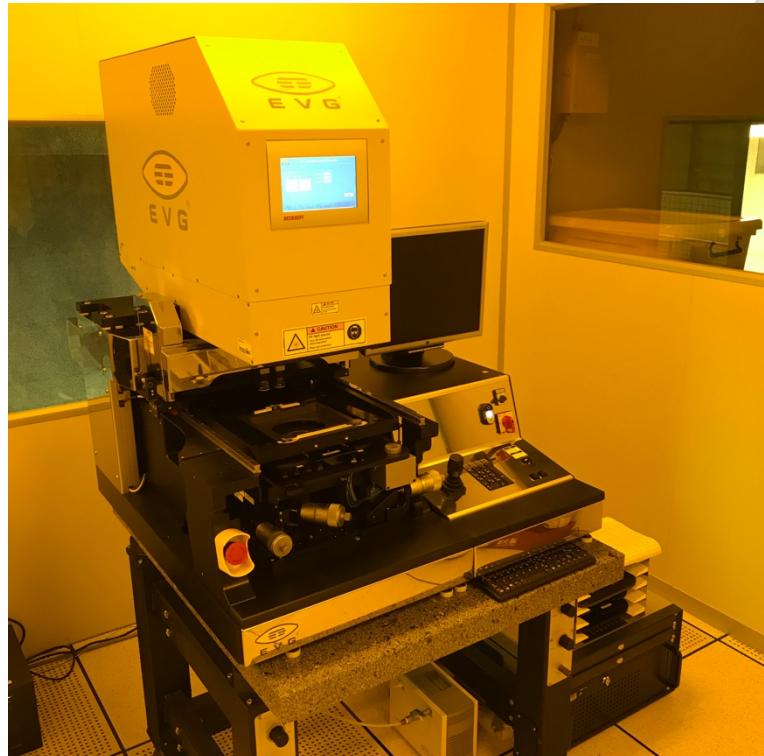


圖 3-6 雙面對準曝光機

3.6 電子束曝光機（E-beam writer）

電子束曝光機利用在高電壓加速下的電子波波長非常短的特性，對光阻進行曝光，其解析度可達到數十個奈米，相較於紫外光曝光機，電子束曝光機可用於製作更微小、更精準的微電路。本實驗中利用電子束曝光機製作微米級電極連接至待量測樣品的微電極，進而實現對奈米級二維材料的電性量測。

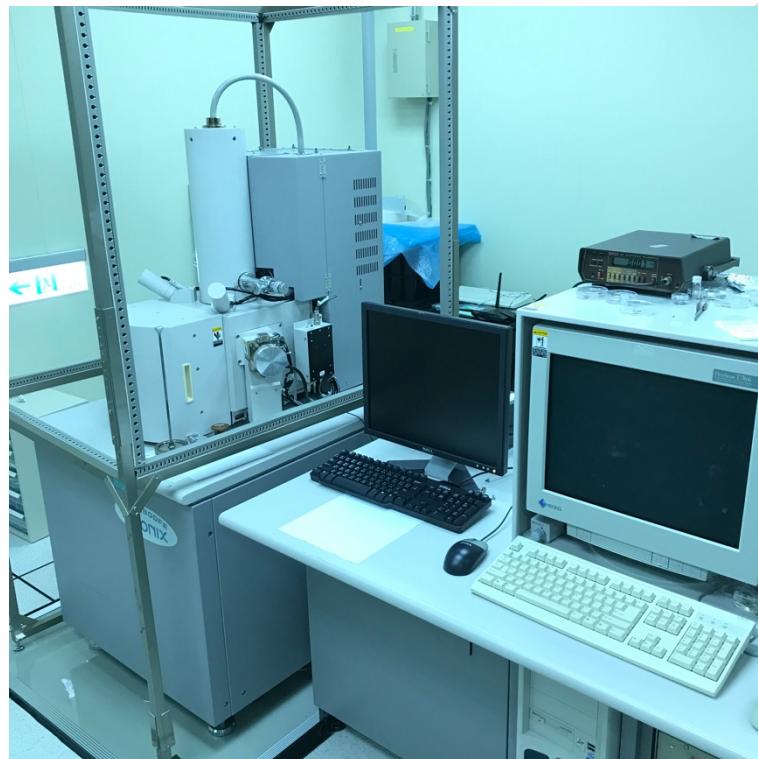


圖 3-7 電子束曝光機

3.7 電阻式熱蒸鍍儀（Thermal evaporator）

蒸鍍儀是製作薄膜的方法中最簡易的儀器之一。透過給予鍍材高真空環境及高溫，便可以使其氣化並以固態形式沈積於基板表面。根據加熱方式的不同，可將蒸鍍儀區分，例如：電阻式熱蒸鍍及電子束熱蒸鍍儀。本實驗中所使用的是電阻式熱蒸鍍儀，透過將鎢製載台通以高電流，所產生的焦耳熱會加熱置於載台上的鍍材，而高真空的環境會使材料的蒸氣壓上升，便於氣化並沈積於基板。其中所蒸鍍的薄膜厚度則透過石英振盪器監測。



圖 3-8 電阻式熱蒸鍍儀

3.8 反應式離子蝕刻系統（Reactive ion etching, RIE）

反應式離子蝕刻系統是乾蝕刻法的一種，其在系統壓力處於動態平衡時給予射頻訊號，解離系統內通入的蝕刻氣體並產生電漿，對材料表面的微結構進行蝕刻。對於不同的待蝕刻材料，會給予不同的蝕刻氣體（不同的化學反應），而蝕刻反應後產生的產物會被真空幫浦帶離系統。對於產生微結構的目標，反應式離子蝕刻系統可以提供高選擇性的蝕刻。



圖 3-9 反應式離子蝕刻系統

3.9 氦三低溫量測系統 (3He refrigerator)

氦三低溫量測系統由兩部分組成，1 K pot 以及氦三 pot。在液氦低溫系統中，1 K pot 是一個非常細的管子，用於降低液氦面以上的氦氣壓力。當 1 K pot 與幫浦連接，其將會抽取桶內液氦降低液面高度，降低液面以上的氣體壓力，其壓力會低於飽和蒸氣壓，意味著其傾向於吸收熱能（系統氦氣達到飽和蒸氣壓的蒸發過程中所需要的能量），意即在桶內的液氦傾向於降低自身與周圍環境溫度，此過程亦稱為減壓冷卻，其可將系統冷卻至約 1.8 K。

氦 4 的沸點在常溫常壓下為 4.2 K，而氦 3 則為 3.2 K。當 1 K pot 使系統溫度低於 3.2 K 後，系統中的氦 3 將會開始沈積，當沈積量達某一程度，我們便會開始進行氦 3 的減壓冷卻過程，其可將樣品溫度降低至約 0.3 K。本實驗中，透過此系統提供樣品低至 0.3 K 的量測環境，使我們能夠觀察到本材料的超導現象。

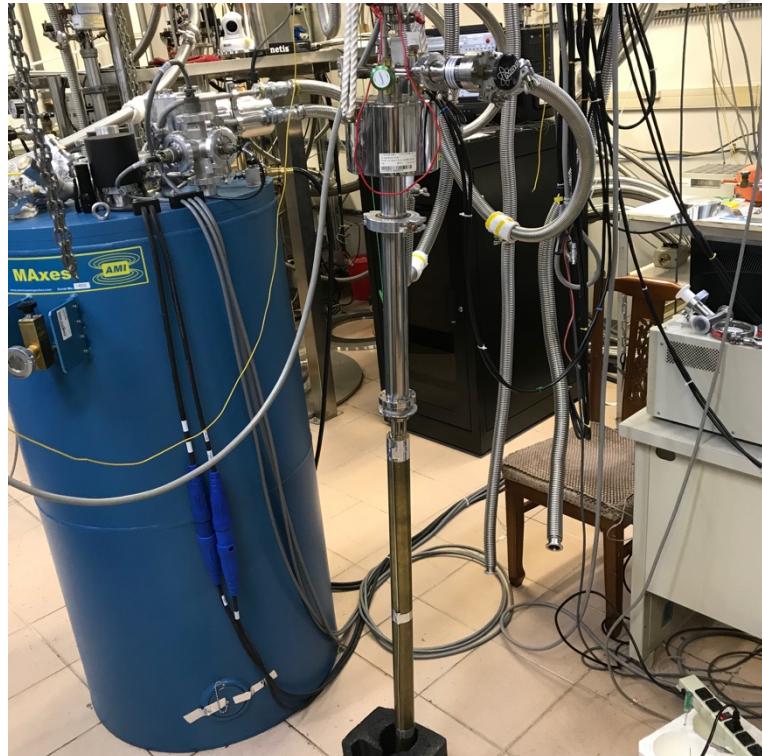


圖 3-10 氮三低溫量測棒

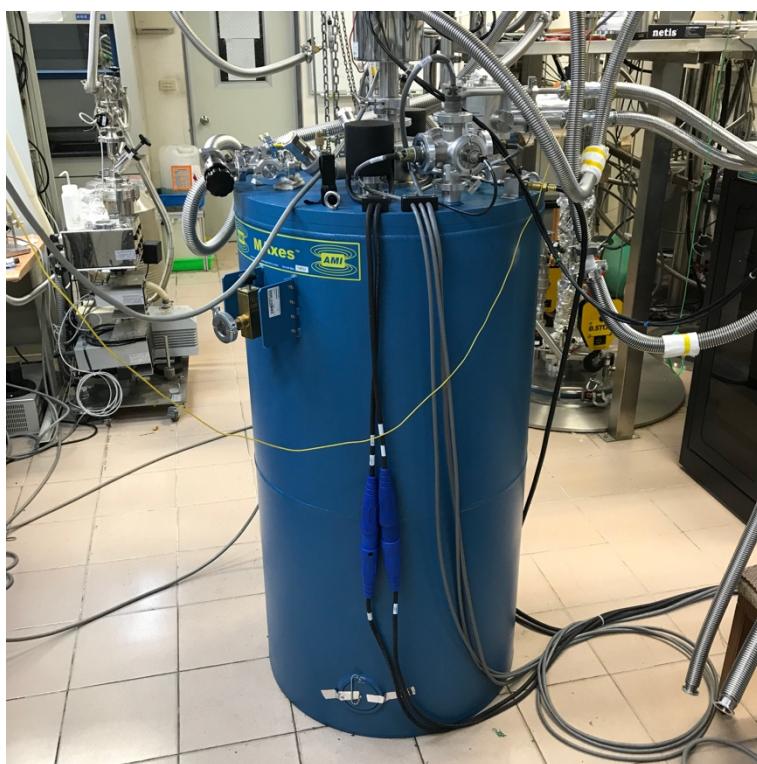


圖 3-11 物理性質量測系統



第四章 樣品製備與量測晶片製作

4.1 二維三碲化二銻的合成與轉移

本實驗利用物理氣相傳導法 (physical vapor transport, PVT) [15] 與化學氣相沈積法 (chemical vapor deposition, CVD) [16] 製備所需的三碲化二銻 (antimony telluride, Sb₂Te₃) 奈米薄片 (Nanoflake, NF) 樣品。

在本研究中，長晶製程分為兩種，在本文中稱為長晶製程 A 與長晶製程 B 做說明，長晶製程 A 的樣品在結果與討論中佔大部分的比重，而長晶製程 B 的樣品量測結果則在結果與討論中幫助補充說明長晶製程 A 數據中不足之處。

在長晶製程 A 中，我們會將雙面拋光氧化矽基板與石英內、外管，如圖 4-1，依序使用丙酮、異丙醇以及去離子水清潔，接著將定量的三碲化二銻、石英內管以及氧化矽基板置入石英外管中並利用石英塞與氬氧焰對系統封真空。管內真空間度約為 2×10^{-6} torr。接著我們會將真空的石英管置入高溫爐中，如圖 4-2，根據所設定加熱過程進行加熱。源材料會在半小時內從室溫升溫至 600 °C，並持溫 4 個小時。在持溫過程中，材料生長區域的溫度約落在 200 °C。所生長出的 Sb₂Te₃ 晶體會有平行於基板表面與不平行於基板表面的樣品，如圖 4-3 所示。

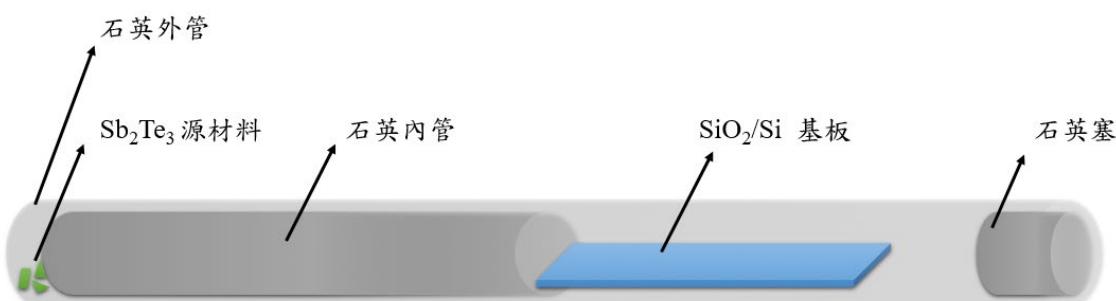


圖 4-1 物理氣相傳導法示意圖



圖 4-2 化學氣相傳導法實驗架設

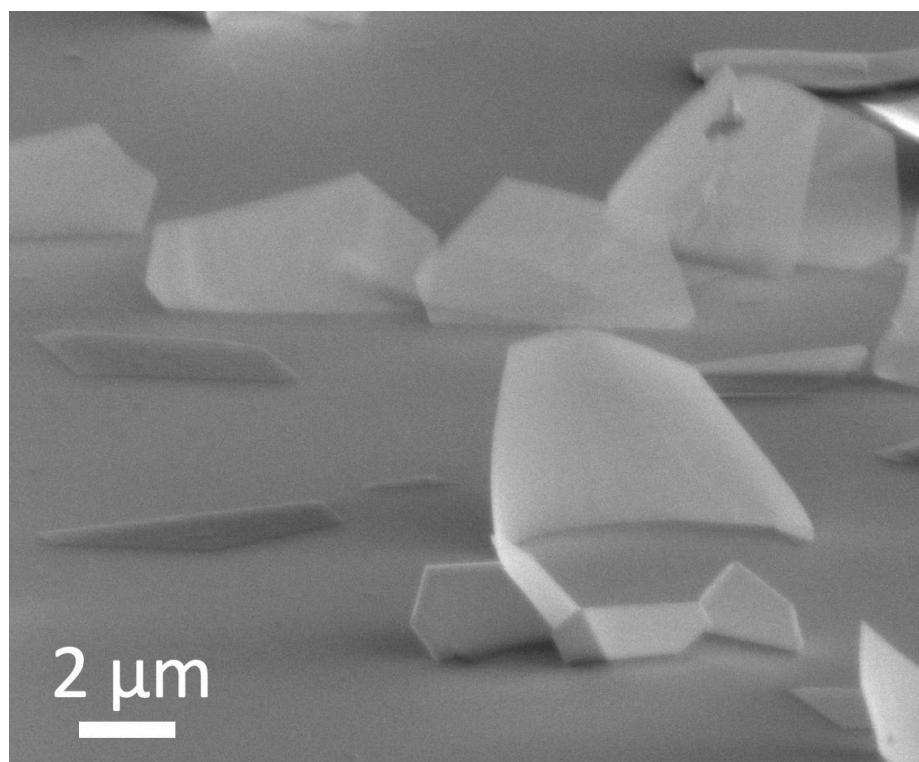


圖 4-3 SEM - 生長於基板表面的樣品形貌

在長晶製程 B 中，我們會先將雲母基板依序使用丙酮、異丙醇以及去離子水振洗清潔。系統中所使用的石英管內外部，使用前都會酸洗去除殘留的金屬反應物，接著依序使用丙酮、異丙醇以及去離子水清潔。在做完初步處理後，我們會將碎狀三碲化二銻，如圖 4-7，振洗清潔過的雲母基板，如圖 4-8，以及石英管置於化學氣相沈積系統中，之後將氬氣(Ar(g))通入系統並調整氣體流量計(flowmeter)與真空幫浦閥門(valve)，如圖 4-4，待系統壓力計(vacuum gauge)顯示之壓力平衡於當次實驗設定壓力後便開始設定加熱升溫過程，使加熱燈絲開始作用(heating filament)。我們會同時將基板與三碲化二銻分別升溫至 $400\sim450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 與 $500\sim600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 並停留 $0.5\sim1.5$ 小時後，便開始進行自然降溫，實驗參數範圍如下表所示，製備完成的奈米薄片樣品會是延基板水平方向生長的分立單晶。

表 4-1 化學氣相沈積系統參數

鍍源質量 (g)	流量 (sccm)	壓力 (torr)	基板溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	鍍源溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	生長時間 (hour)
0.0050	60~80	1.00~5.00	400~450	500~600	0.5~1.5

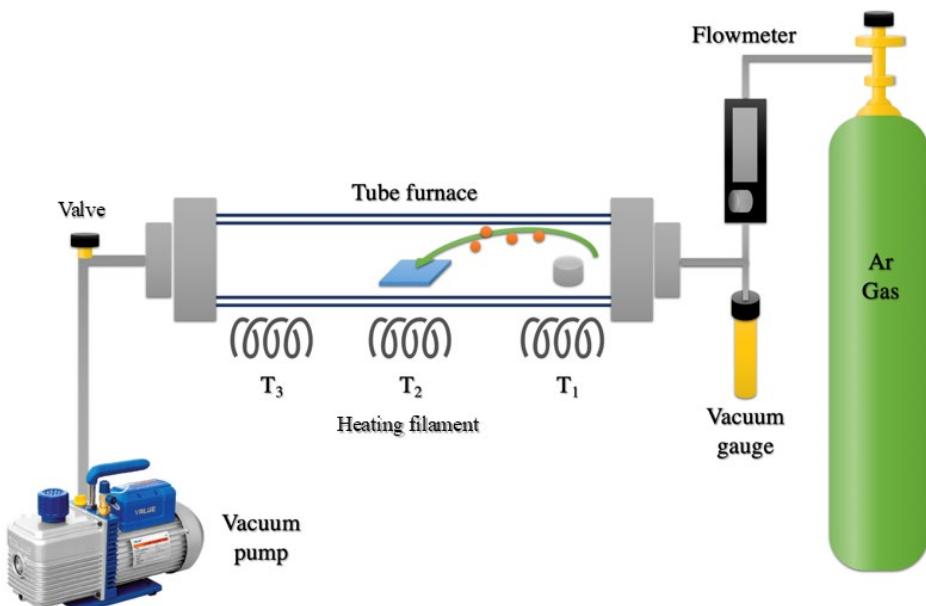


圖 4-4 化學氣相沈積法示意圖



圖 4-5 化學氣相沈積系統



圖 4-6 化學氣相沈積系統 - 加熱爐內部構造

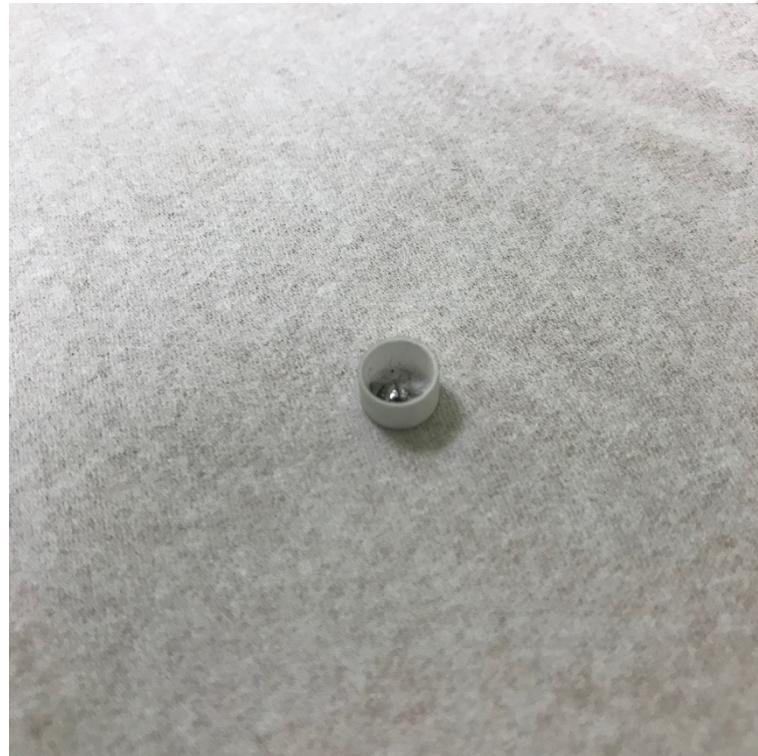


圖 4-7 埠堿與碲化鎢



圖 4-8 雲母基板



4.2 微電極量測晶片的製作

4.2.1 微米級量測電極的製作

微米級電極的設計如附圖所示，其目的在於將肉眼可見尺度的電極微縮至晶片中一小區域(約 $100 \times 100 \mu\text{m}^2$)，並提供電子束微影所需要的對準鍵(alignment key)，使我們能夠在後續製程製作連接至奈米級樣品的奈米級微量測電極。

首先我們會將晶片表面塗布兩層光阻並曝光，參數如表所示。選擇 LOR5B 以及 S1813 的原因在於若只使用 S1813 將會使在溝槽內所鍍金屬與光阻有直接接觸，造成電極邊緣較不平整以及增加舉離過程(liftoff process)中的困難。在 LOR5B 與 S1813 同時顯影的情況下，將會產生底切(undercut)的結構，使溝槽內所鍍金屬在厚度不高於底切結構高度的情況下，不會與光阻有直接接觸，不只能讓舉離過程(lift-off process)變得容易，也能使電極邊緣平整。

在顯影過程結束後，我們會使用反應式離子蝕刻系統對晶片表面蝕刻，以將溝槽的殘留光阻清除，以提升金屬電極與樣品間的接觸能力再進行鍍膜與舉離，蝕刻與鍍膜參數如表。

表 4-2 微米級電極 - 光阻塗布參數

光阻型號	塗布轉速(rpm)	塗布秒數(sec)	烘烤溫度(°C)	烘烤時間(min)
LOR5B	4000	25	160	5
S1813	4000	25	110	1.5

表 4-3 微米級電極 - 顯影參數

浸泡順序	溶劑	浸泡溫度(°C)	浸泡時間(sec)
1	TMAH 2.2%	常溫	9
2	去離子水	常溫	30

表 4-4 微米級電極 - 蝕刻參數

氣體	流量(sccm)	壓力(mbar)	功率(W)	時間(min)
O ₂	20	0.02	40	2

表 4-5 微米級電極 - 鍍膜參數

鍍膜參數	材料種類	密度(g/cm ³)	Z-ratio	所鍍膜厚(nm)
緩衝層	Cr	7.2	0.305	10
電極	Au	19.3	0.381	70

待鍍膜完成後，我們會將晶片依序置入丙酮與 PRS 中利用超音波震洗機進行舉離，浸泡參數如表所示，最後完成的大尺寸電極如圖 4-9 所示。

表 4-6 微米級電極 - 舉離參數

浸泡溶液	浸泡溫度(°C)	浸泡時間(min)
丙酮	40	30
PRS	40	30
IPA	室溫	5
DI water	室溫	5

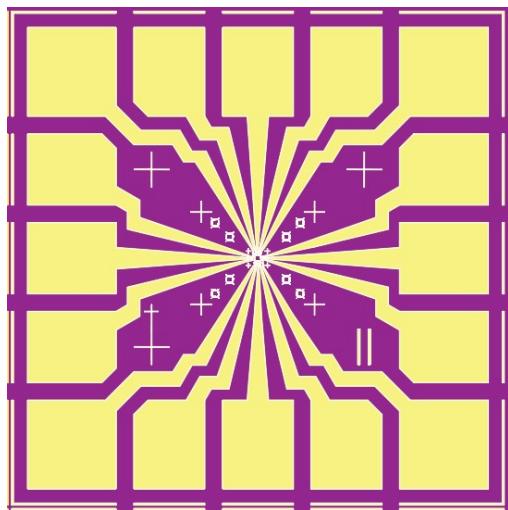


圖 4-9 微米級電極完成圖

4.2.2 奈米級量測電極的製作

由於本實驗中的待量測樣品接近奈米尺度，為求精準須要利用高精準度的電子束曝光機製作奈米級微量測電極。在進行電子束曝光前，我們會利用光學顯微鏡或掃描式電子顯微鏡拍攝樣品表面的照片，透過樣品與對準鍵的相對位置，利用繪圖軟體（AutoCAD）定義電子束曝光圖形。

在完成電極設計後，我們會將晶片塗布 PMMA 6A 光阻，接著利用電子束曝光機，對基板進行曝光，而曝光圖形則是用繪圖軟體定義好的圖形。待曝光完成，我們會使用顯影液 (MIBK : IPA=1:3) 對其顯影並透過反應式離子蝕刻系統清除溝槽殘留光阻，顯影與蝕刻參數如表所示。最後，我們會使用熱蒸鍍儀進行鍍膜並利用丙酮搖洗，將其舉離，完成的樣品如圖 4-10 所示。



表 4-7 微量測電極光阻塗布參數

光阻型號	塗布轉速(rpm)	塗布秒數(sec)	烘烤溫度	烘烤時間(min)
PMMA 6A	4000	25	180	1.5

表 4-8 微量測電極顯影參數

浸泡順序	溶劑	浸泡溫度(°C)	浸泡時間(sec)
1	MIBK : IPA = 1 : 3	常溫	60
2	異丙醇	常溫	30
3	去離子水	常溫	10

表 4-9 微量測電極蝕刻參數

氣體種類	流量(sccm)	壓力(mbar)	功率(W)	時間(sec)
O ₂	20	0.02	40	30

表 4-10 微量測電極鍍膜參數

鍍膜參數	材料種類	密度(g/cm ³)	Z-ratio	所鍍膜厚(nm)
緩衝層	Pd	12.02	0.357	15
電極	Au	19.3	0.381	250

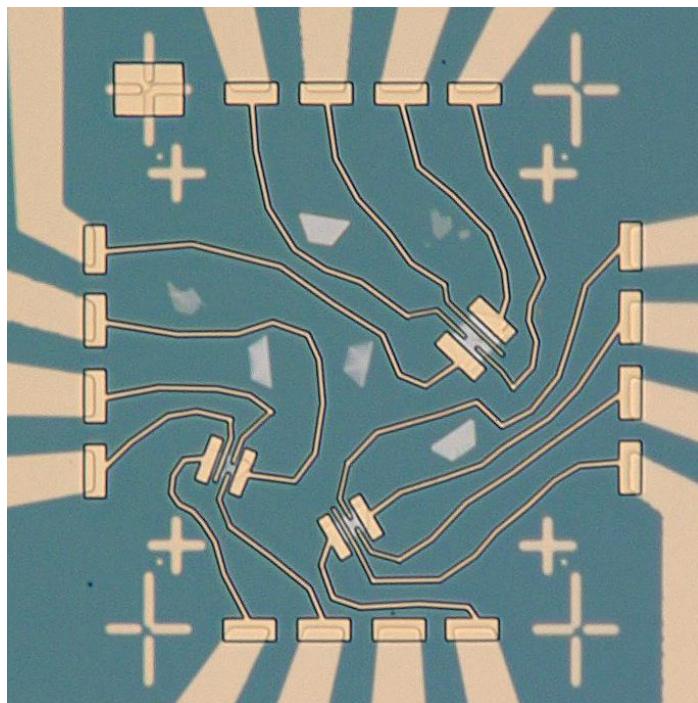


圖 4-10 奈米級電極完成圖

4.3 實驗儀器架設與電路設計

在本研究中，我們會將製備好的量測晶片至於量測座中，接著放至氮三製冷量測系統中，並將氮三致冷量測系統棒，放入量測系統中，對樣品進行量測。對於物理氣相傳導法所製備出的樣品，其晶片與系統座圖片如圖 4-11 所示，其微電極設計如圖 4-12 所示，本電極設計能使我們對樣品進行四點探針量測以及霍爾量測，而量測儀器對樣品電極的連接則如圖 4-13 所示，我們會將 Keithley 6221 AC DC current source 連結至樣品的電流電極，可以在量測過程中提供交流與直流電流，而電壓電極則是會連接鎖相放大器(Lock-in amplifier 7265)進行量測工作。

對於化學氣相沉積法所製備出的樣品，其量測晶片、系統座與量測系統的安裝配置如圖 4-14 所示。其微電極設計如圖 4-15 所示，與物理氣相沉積法的樣品相比，差別在於我們將背部的 Si_3N_4 蝕刻去除，並且鍍上電極，使得我們能夠對其施加閘極電壓 (gate voltage)，藉此有機會改變樣品表面的電荷分布，觀察物理性質的變化。本電極設計同樣能使我們對樣品進行四點探針量測與霍爾量測，其儀器電路的連接情況如圖 4-16 所示，電流電極與電壓電極同樣連接 Keithley 6221 AC DC



current source 與鎖相放大器(Lock-in amplifier 7265)。

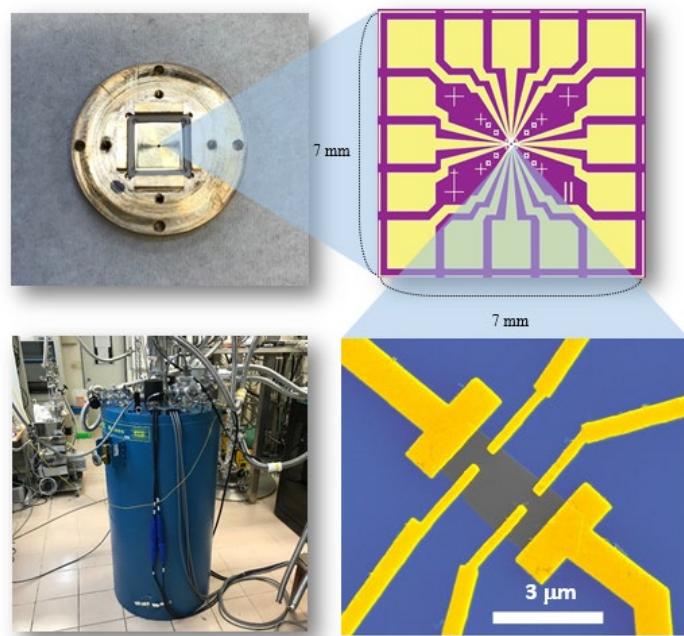


圖 4-11 PVD 樣品晶片、樣品座、量測系統相對位置示意圖

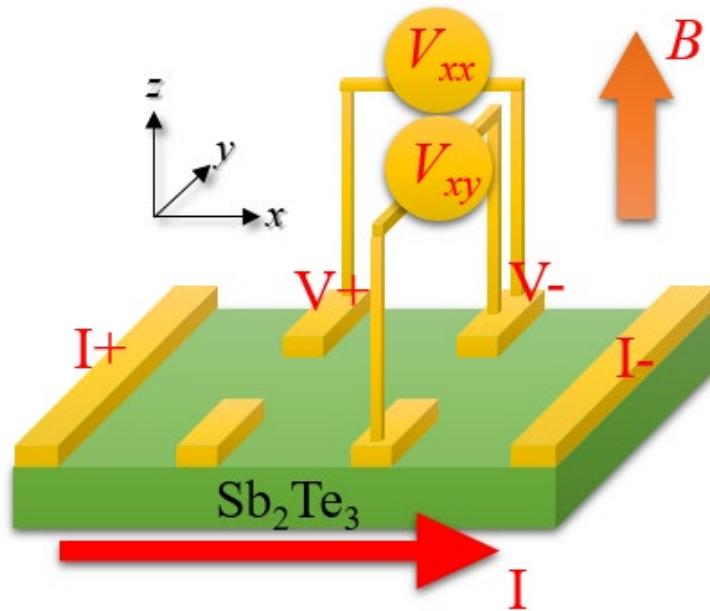


圖 4-12 PVD 樣品微電極設計示意圖



Keithley 6221 AC and DC current source

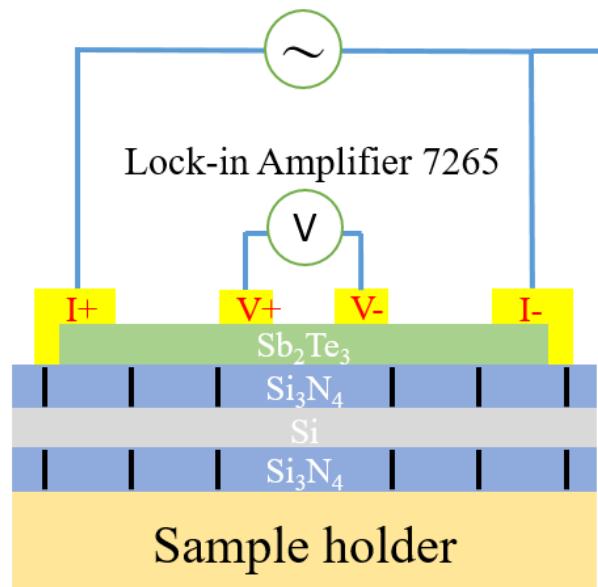


圖 4-13 PVD 樣品儀器電路連接示意圖

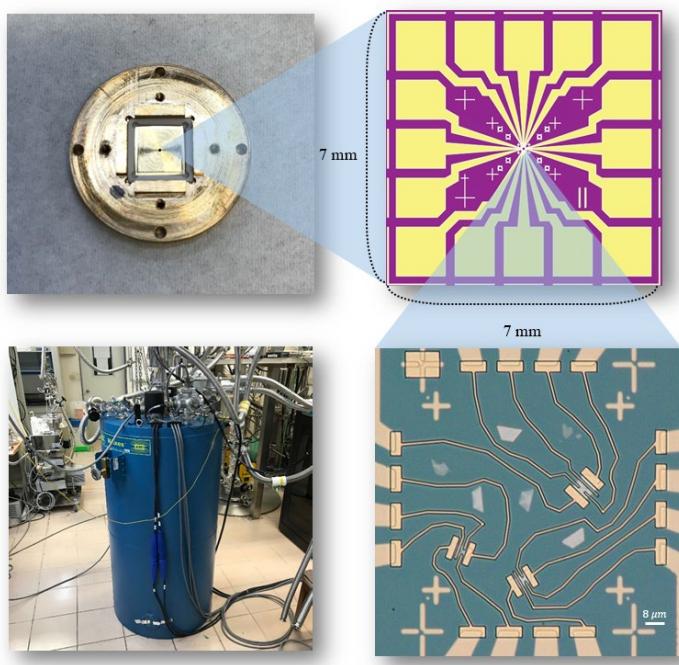


圖 4-14 CVD 樣品晶片、樣品座、量測系統相對位置示意圖

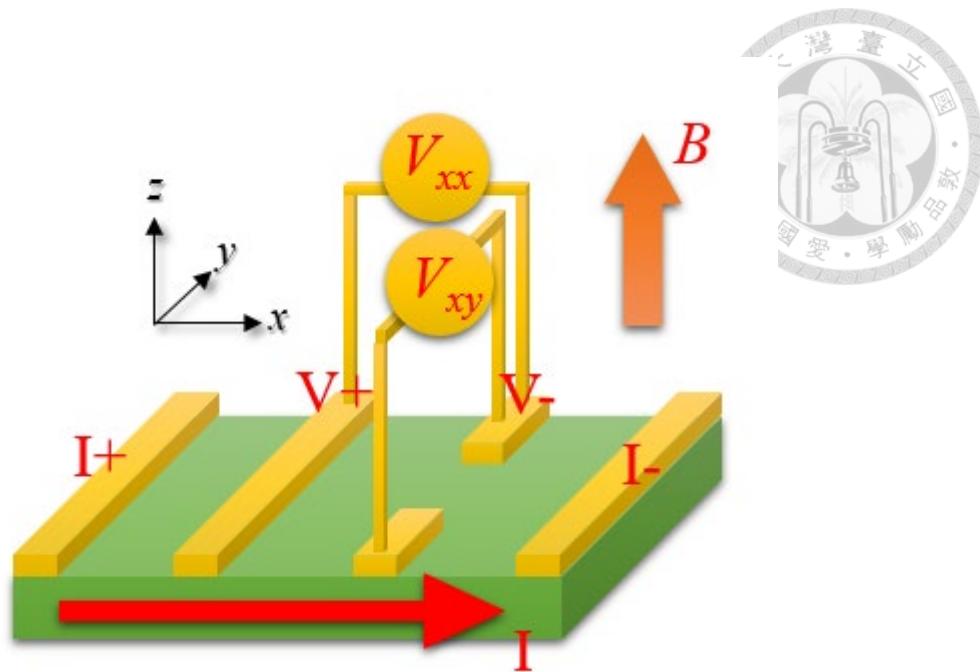


圖 4-15 CVD 樣品微電極設計示意圖

Keithley 6221 AC and DC current source

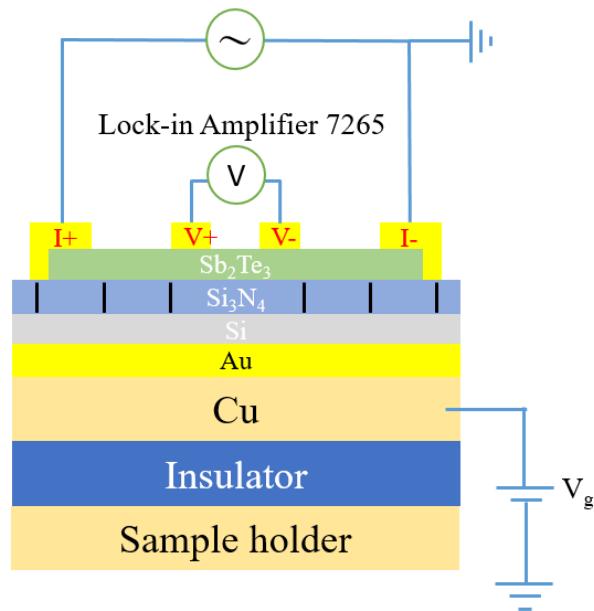


圖 4-16 CVD 樣品儀器電路連接示意圖



第五章 實驗結果分析與討論

5.1 物理氣相傳導法的樣品量測結果

5.1.1 樣品製備與材料分析

Sb_2Te_3 是由多層結構 (quintuple layer, QL) 為基本單元所堆疊出的層狀結構材料，其中一個多層結構的厚度約為一奈米，如圖 5-1。由物理氣相傳導法所製備的樣品（長晶製程 A），我們將其分類為區塊 A 與區塊 B 進行討論，其中區塊 A 的樣品厚度座落在 5 至 9 奈米之間，區塊 B 的樣品厚度座落在 11 至 27 奈米之間，由圖 5-2 可清楚觀察到許多平行與不平行於基板的樣品座落在基板上。圖 5-3 為高解析度穿隧式顯微鏡 (HRTEM) 對樣品的表面成像，其顯示了 Sb_2Te_3 薄片的表面原子排列非常平坦整齊，搭配其所搭載的選區繞射分析 (selected-area diffraction, SAD) 對樣品的分析結果，如圖 5-3，顯示了樣品在 ab 平面上具有六方晶格的單晶結構，而清晰分明的繞射圖形，顯示了樣品具有良好的品質。能量散佈分析儀 (energy-dispersive spectroscopy, EDS) 的分析結果，如圖 5-4，顯示樣品表面 Sb 與 Te 的分佈是均勻的，而成分原子數比 Sb : Te 約為 40.0 : 60.0。

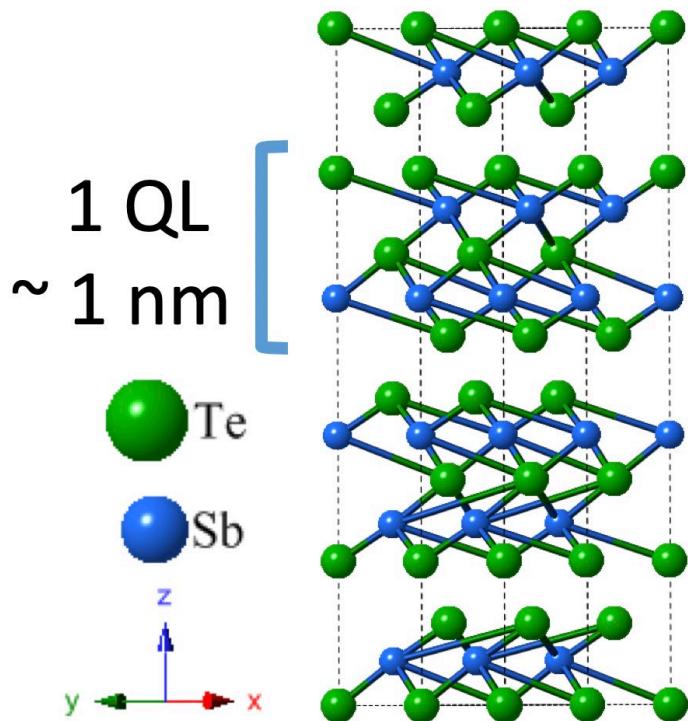


圖 5-1 碲化銻單位晶胞結構圖

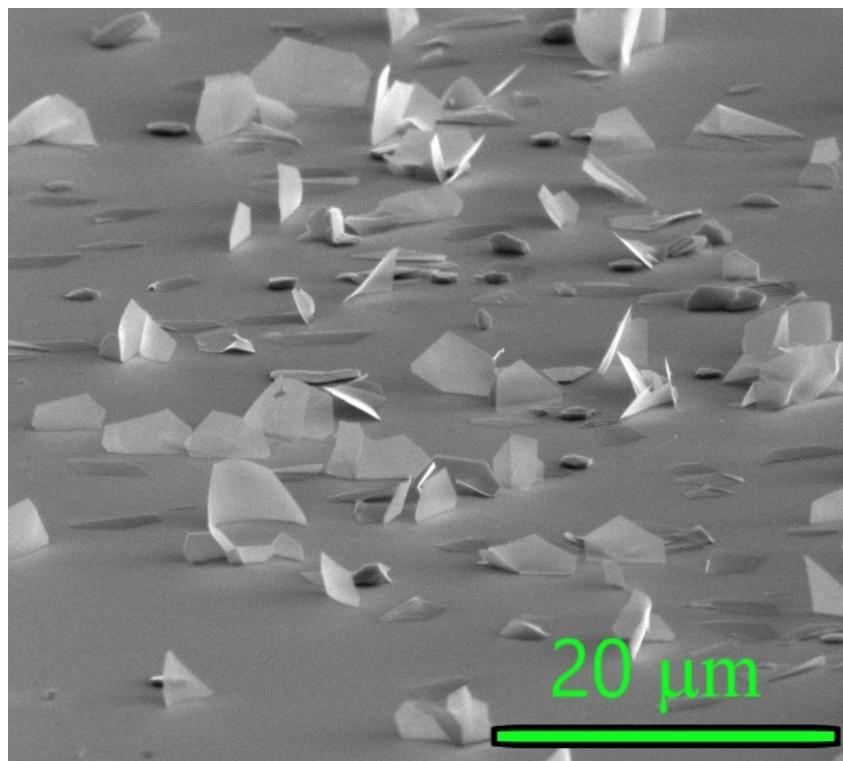


圖 5-2 SEM-碲化銻奈米薄片形貌

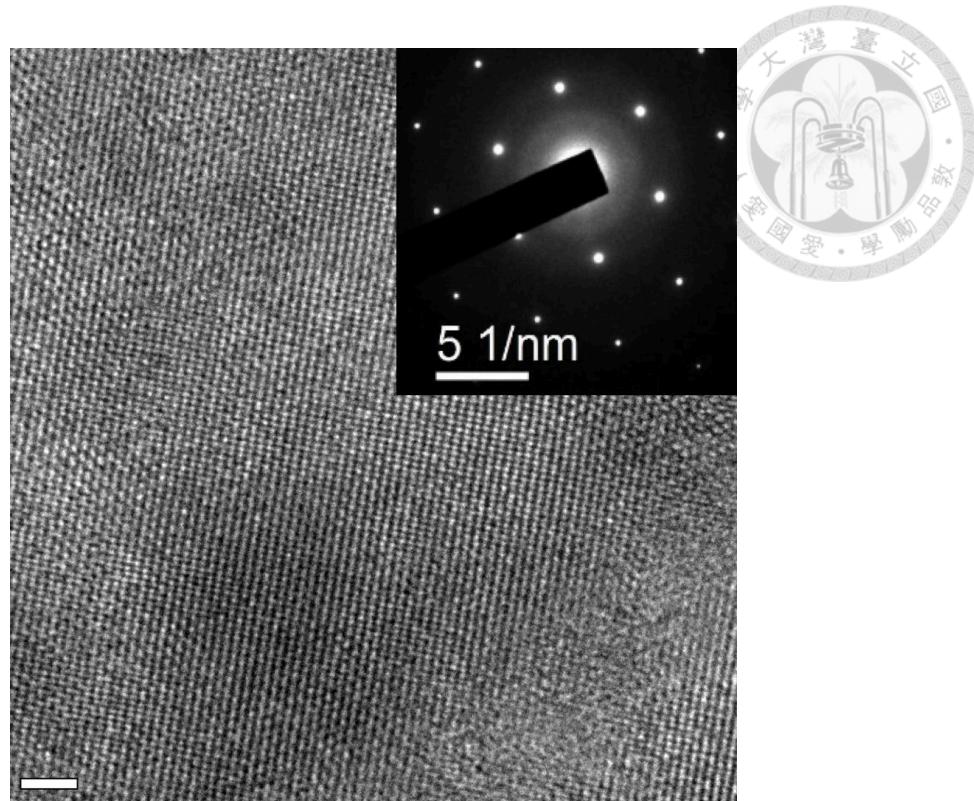


圖 5-3 TEM-碲化銻奈米薄片表面形貌與選區繞射圖形

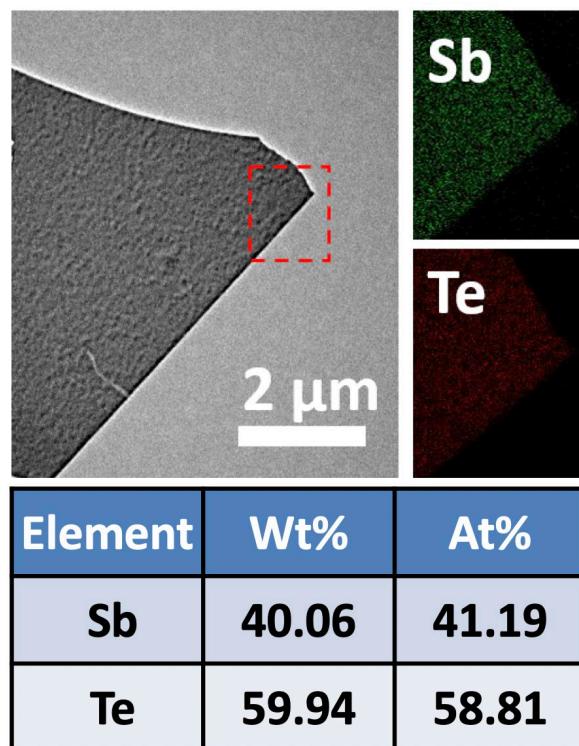


圖 5-4 碲化銻奈米薄片 EDS 分析與 mapping



在本研究中，我們利用微動機械手臂搭配探針將樣品挑取至微米級量測晶片上，其後再透過微影製程、蝕刻製程、薄膜製程，製作奈米級電極，將樣品與微米級電極連結。以樣品 NF9 為代表(NF9 代號定義為樣品厚度約莫為 9 奈米的樣品)，如圖 5-5，此階段已完成微電極的製作。樣品厚度則是利用原子力顯微鏡進行量測，如圖 5-6，結果顯示 NF9 樣品的厚度約為 $9.6 \pm 0.4 \text{ nm}$ 。

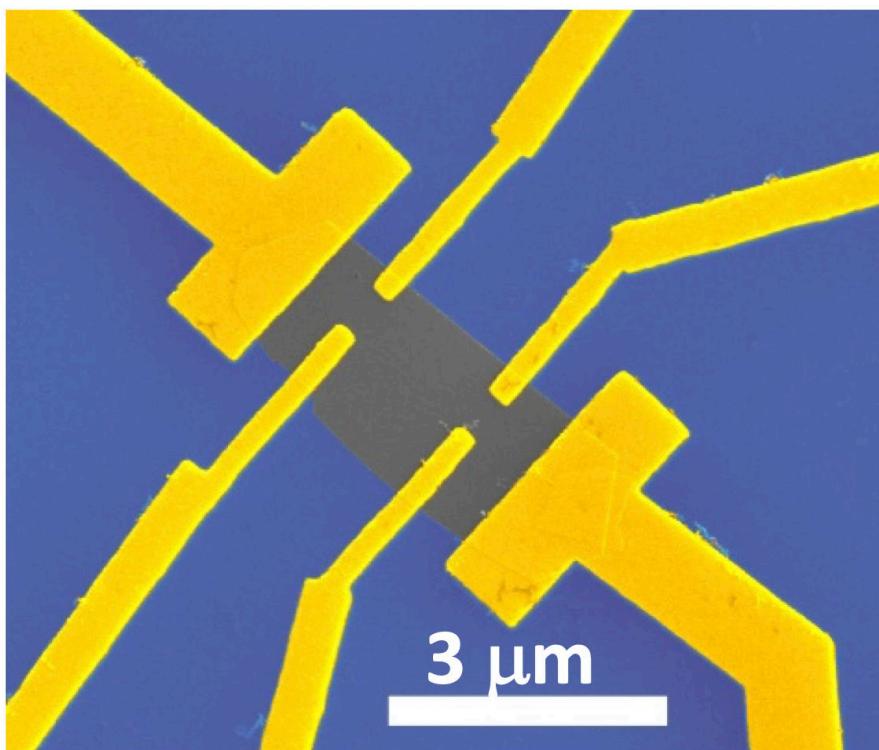


圖 5-5 SEM 圖 - 樣品 NF9

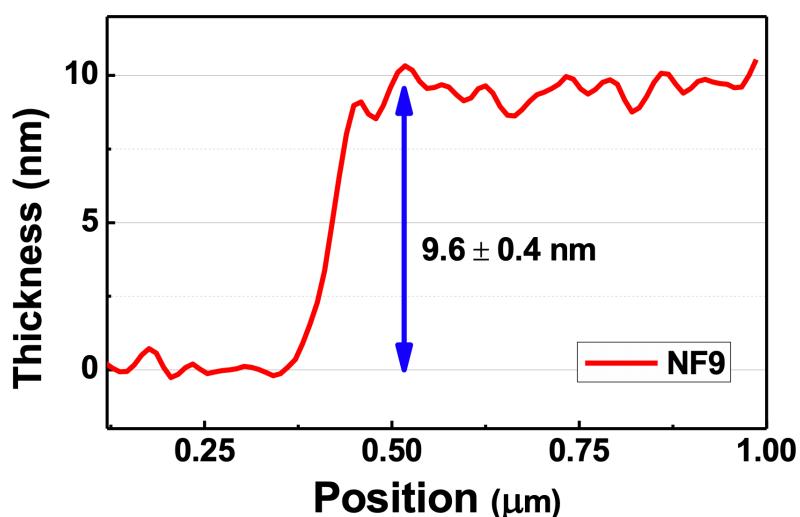


圖 5-6 原子力顯微鏡量測結果 - 樣品 NF9



區塊 A 與區塊 B 的樣品電阻率-溫度趨勢圖顯示了 AB 兩區塊樣品的電阻率變化在正常態下皆是金屬性，如圖 5-7 圖 5-8。廣義來說，電阻率的倒數與載子濃度呈正比關係，而當載子濃度增加時，費米能量（定義為費米面至狄拉克點的能量差大小）也會增加。由圖 5-7 圖 5-8，可以發現區塊 B 樣品的電阻率較區塊 A 來得小，因此我們可以判斷區塊 B 樣品的費米能量可能比區塊 A 來得大。我們認為兩區塊的電阻率差異是由於樣品中的 Te 含量對載子濃度有非常敏感的影響所導致的，也因此樣品的電阻率與載子濃度對生長條件是非常敏感的 [5]，為此我們也做了一分支實驗，透過改變生長塊體樣品的石英管體積，觀察其電性的變化，如圖 5-9，隨著石英管體積的增加，晶體在生長過程中的氣態 Te 含量較多，使得塊體中的 Te 含量較少，導致樣品的電阻率有顯著的提升，也對應了樣品中有較低的費米能量。

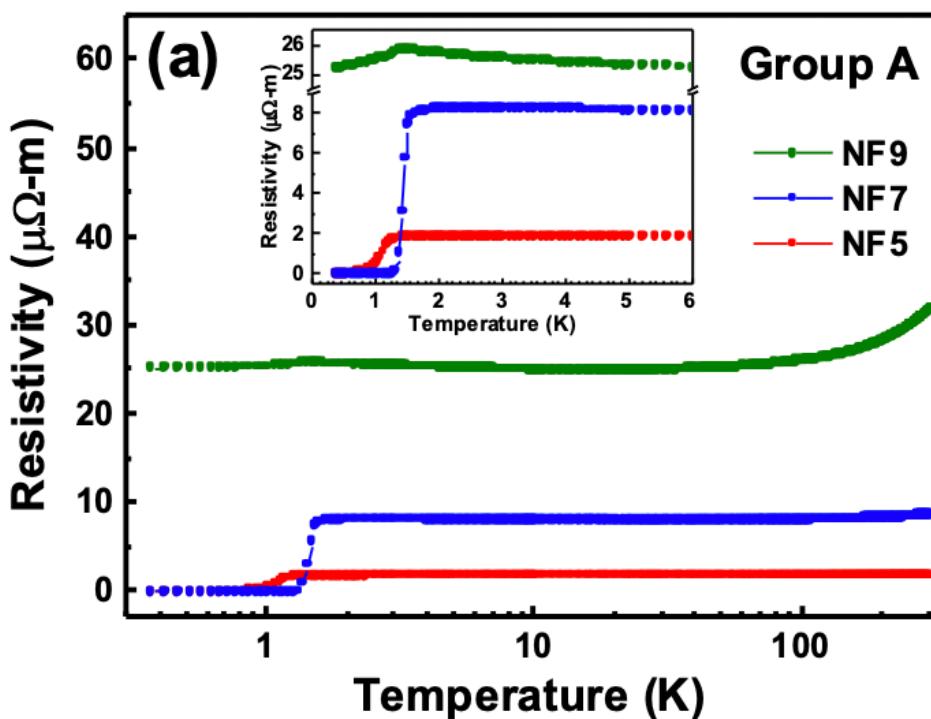


圖 5-7 區塊 A 樣品溫度-電阻率趨勢圖

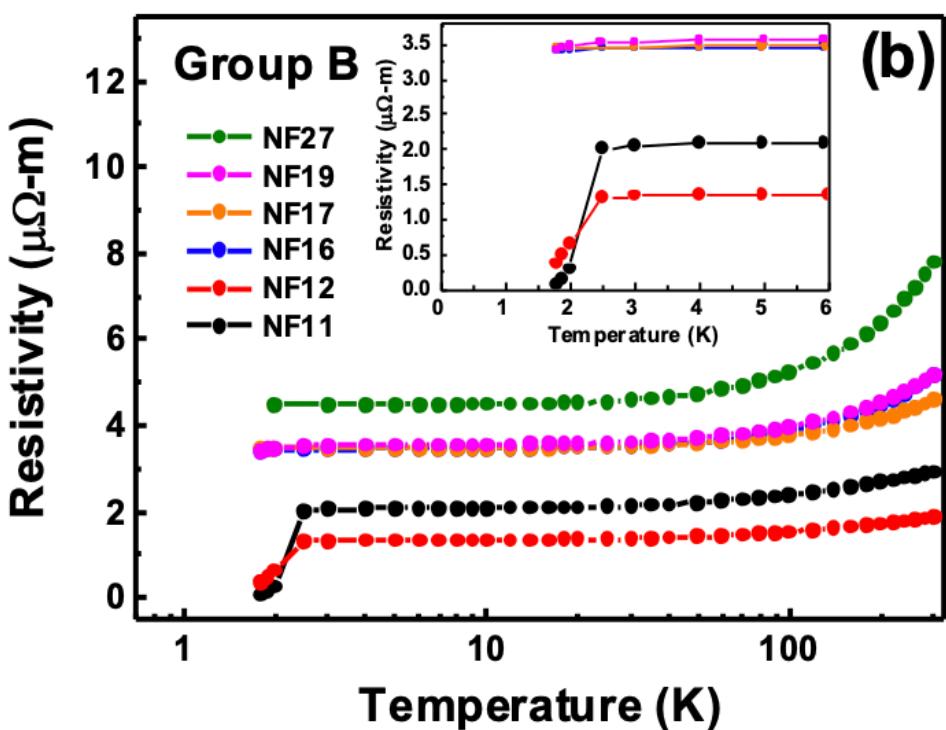


圖 5-8 區塊 B 樣品溫度-電阻率趨勢圖

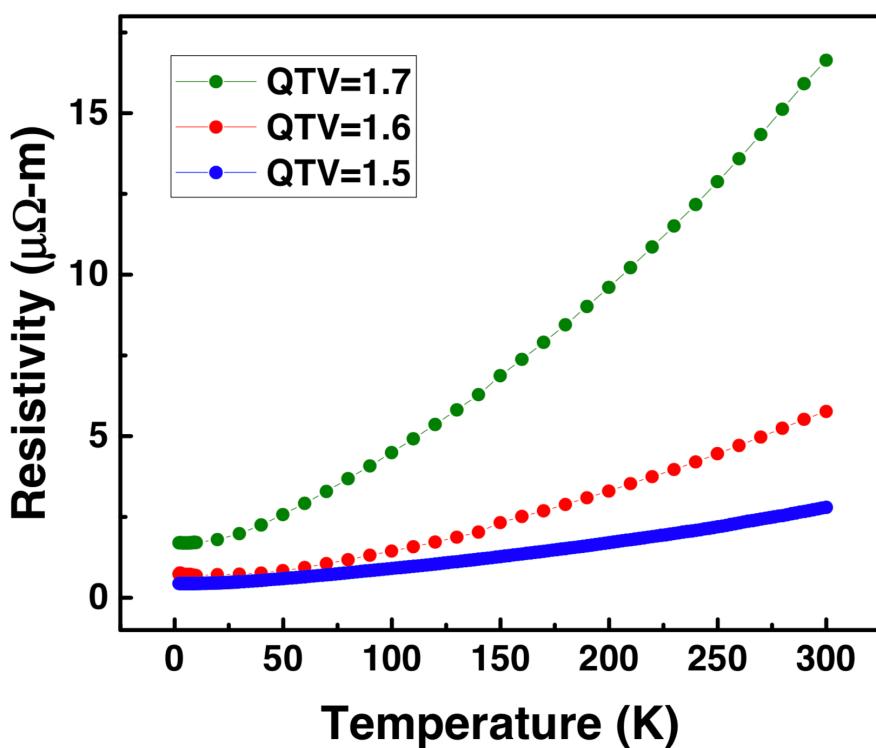


圖 5-9 不同石英管體積對應溫度-電阻率趨勢圖



表 5-1 區塊 A 樣品之 RRR 值

Group A	RRR Value (R_{300K}/R_{4K})
NF5	1.032409
NF7	1.064806
NF9	1.252804

表 5-2 區塊 B 樣品之 RRR 值

Group B	RRR Value (R_{300K}/R_{4K})
NF11	1.410720
NF12	1.404799
NF16	1.491033
NF17	1.323544
NF19	1.458901
NF27	1.736426

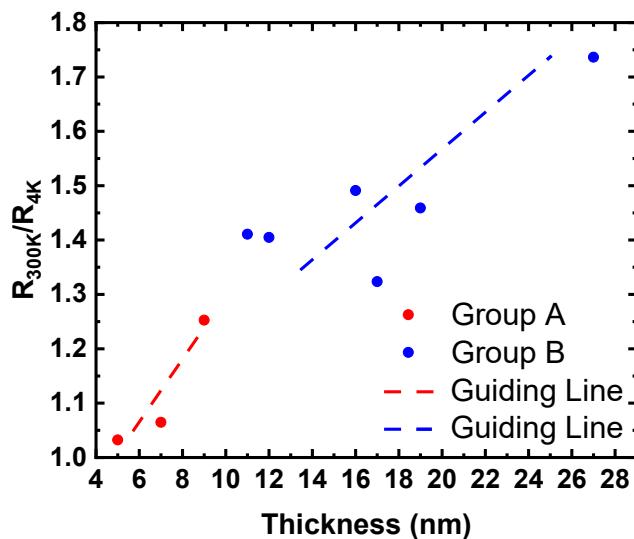


圖 5-10 R_{300K}/R_{4K} 對樣品厚度趨勢圖



5.1.2 樣品厚度、超導特性與電阻率間的關係

在樣品電阻的量測過程中，我們使用 Quantum Design PPMS 以及氦三低溫量測棒進行量測。在圖 5-8 中，我們可以清楚地觀察到區塊 B，隨著樣品的厚度降低，電阻率也隨著降低，這是由於隨著樣品厚度的降低，使得樣品的表面貢獻增大，進而使得所量測到的電阻中，表面態電子的貢獻增大所導致的結果，因此，我們也可藉此推測表面態是存在於樣品表面的。從樣品 NF11 與 NF12 的電阻量測結果中，我們可以清楚地發現他們的零電阻現象，而超導臨界溫度分別落在 2.2 K 與 2 K (超導臨界溫度定義為超導轉變過程的中間點溫度)。從區塊 B，我們亦發現超導臨界溫度隨著樣品厚度增加，有單調降低的趨勢。

在區塊 A 的電阻率量測結果中，如圖 5-7，可以發現樣品 NF5 以及 NF7 有明顯的零電阻現象，而超導臨界溫度分別為 1.27 K 與 1.51 K。而樣品 NF9 則是在溫度接近 1.5 K 時，有小幅度的電阻下降，並沒有零電阻現象發生。總的來說，區塊 A 在樣品厚度大於 (含) 9 奈米時，超導現象便會消失。除了對於樣品生長過程中氣態 Te 含量的差異有非常敏感的影響外，拓樸絕緣體仍有其厚度對電阻率的特殊關係，其電阻率的大小會取決於樣品表面相對於總體積所佔比例。

由區塊 A 與 B 的電阻量測結果，我們嘗試利用簡單地描述樣品厚度與電導率之間的關係。當樣品兩面的表面態並沒有產生耦合時，我們可以將電導率寫為下式：

$$\sigma = 2\sigma_s \frac{\xi_d}{d} + \sigma_b \quad (5.1)$$

其中 ξ_d 為表面態進入塊體的衰減長度， σ_s 為表面態的電導率， σ_b 為塊體的電導率。由圖 5-11，可見區塊 B 的電阻率與樣品厚度的倒數呈現了線性關係，此結果也證實了樣品的傳播特性是由具有相同費米能量的非耦合的表面態 (non-overlapped surface states) 佔了多數貢獻。這顯示了在區塊 B，樣品的上下層表面態並沒有產生足以影響電傳特性的耦合，且由此可見，在區塊 B 的較薄樣品中所發生的超導現象，是來自於上下表面態於各自所處該層範圍內所發生的行為所導致，



也就是單一個層狀結構的層內電子與電子間的交互作用所導致的超導現象，而此情況與 Zhao 團隊利用機械剝離法，從塊體剝離出的 100 奈米薄片的實驗結果相同。將區塊 B 的擬合結果與 Zhao 團隊比較，可以發現樣品電阻率比 Zhao 團隊的樣品大了約 2 倍，載子濃度較小且超導臨界溫度也低於 8.6 K。

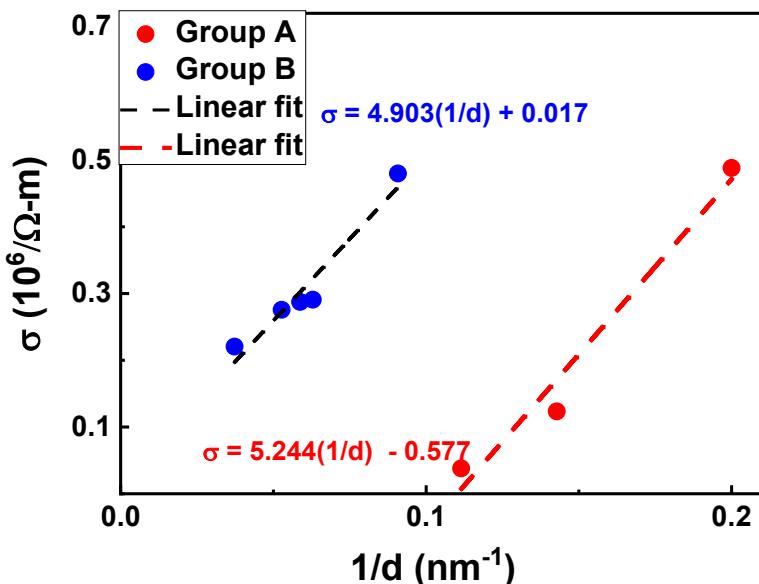


圖 5-11 區塊 A、B 樣品的電導率-厚度倒數趨勢圖

另一方面，區塊 A 體現了較為不同的傳輸特性。從電導率的數據圖，如圖 5-11，可以發現，區塊 A 的樣品電導與樣品厚度的倒數較不符合式(5.1)中的線性關係，其截距為負值，此意味著區塊 A 的樣品傳輸特性可能傾向由產生耦合的表面態所主導。在區塊 A，樣品的表面態有耦合的現象產生，而樣品的電導率會取決於電流分布的實際情況，因此，需要對式(5.1)作出修正，將 $2\frac{\xi_d}{d}$ 取代為優化參數， $s(d)$ ，以加入對電流分布的考慮，結合兩式則可得：

$$\frac{s(d=5)}{s(d=7)} \sim 4.5 \quad (5.2)$$

意味著在 NF5 樣品中有耦合的發生。

將區塊 A 與區塊 B 相比，區塊 A 的樣品電阻率比區塊 B 大了一個數量級，意味著區塊 A 的費米能量較低。在圖 5-7 中可以發現，區塊 A 的超導現象從 NF9 樣



品開始發生，超導臨界溫度 T_c 約莫是 0.7 K，而最高的超導臨界溫度則是發生在 NF7 樣品，約莫是 1.52 K。接著則是 NF5 樣品，超導臨界溫度為 1.1 K。對於區塊 A 的樣品，理論模型中在三重態耦合的擬合與實驗數據符合，如圖 5-13。對於區塊 B 的樣品，超導現象在厚度為 16 奈米時便發生，超導臨界溫度約為 1 K，而對於 12 奈米與 11 奈米的樣品，超導臨界溫度分別為 2 K 與 2.2 K。不同的是，在擬合結果中，是單重態耦合的結果符合區塊 B 樣品的實驗數據。關於擬合的細節將會在第 5.5 節做說明。

根據實驗數據與擬合結果的比較，區塊 A 樣品的上下側的表面態將會開始耦合 [9][17]，意味著區塊 A 的超導現象是源自於不同層間的表面態耦合所導致的結果，也因此，我們會將會對區塊 A 的樣品的特性做更深入的分析。

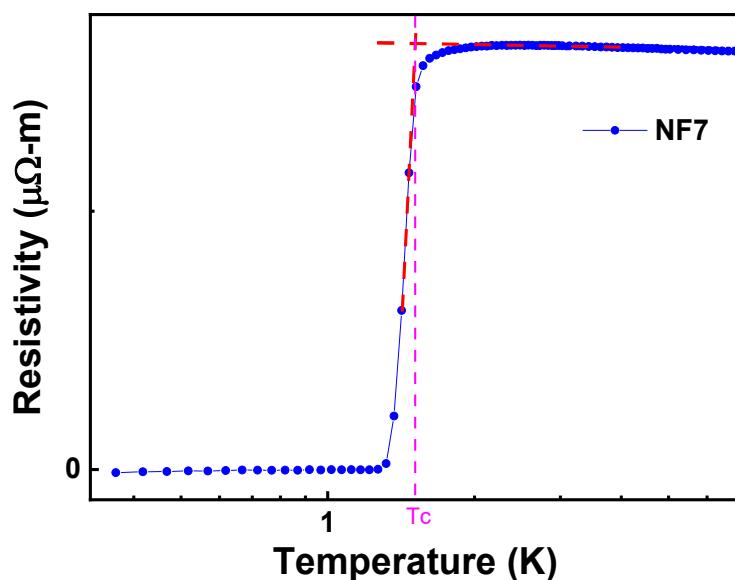


圖 5-12 樣品 T_c 定義方式(以 NF7 為例)

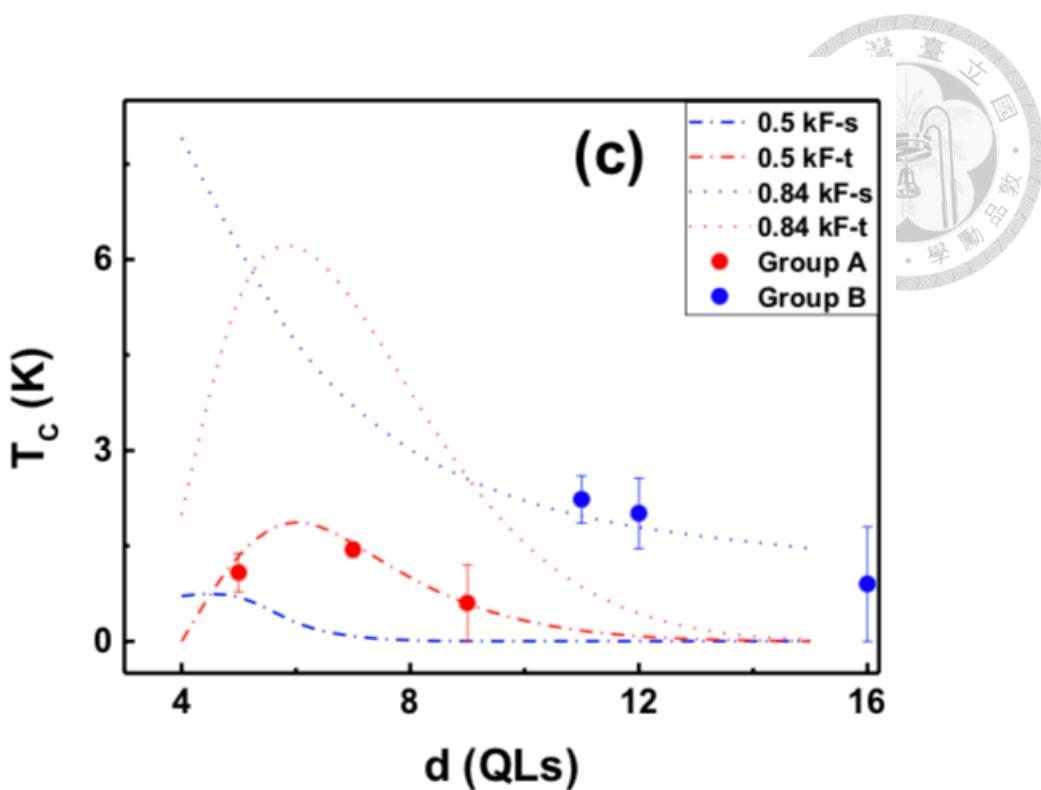


圖 5-13 厚度-超導臨界溫度實驗數據與擬合趨勢圖

5.1.3 Shubnikov-de Hass (SdH) 振盪與表面態

Shubnikov-de Hass oscillation 是指材料的電導率在低溫強磁場的環境下，隨著磁場的變化出現振盪的現象，其現象造成原因是由於位於導帶的自由電子受到磁場所產生的勞倫茲力作用，產生了螺旋軌跡的運動模式，隨著磁場強度的改變，運動模式中發生振盪週期的變化，其中也會導致了電子的藍道能階 (Landau level, LL) 量子化與塞曼能階量子化。隨著磁場強度增加，電子會處於能量更高的藍道能階，當所處的藍道能階高於費米能量時，電子便能自由移動，也因此導致了隨磁場強度變化而產生電導率的週期性振盪。

在 SdH 振盪 (Shubnikov-de Hass oscillation, SdH oscillation) 中所出現的藍道能階，是其中一種證明金屬中準粒子激發過程的現象，其可以支持表面態可能存在，並能讓我們計算出 Sb_2Te_3 奈米薄片的費米能階 E_F 。在圖 5-14 中，我們可以清楚地看到 NF9 樣品的電阻率隨著磁場的變化，出現了 SdH 振盪，其中箭頭所指出的振盪峰值，在其他溫度亦會出現，非箭頭指出的振盪峰值則是在其他溫度不一定會



出現，因此我們不將其考慮進 SdH 的振盪行為中。

對於 SdH 實驗數據的分析，我們利用半古典 (semi-classical Onsager) 方程式 [18]：

$$2\pi(n + \gamma) = S_F \frac{\hbar}{eB} \quad (5.3)$$

其中 S_F 為費米面 (fermi surface) 的截面、 n 為藍道能階因子、 e 為電子基本電荷、 γ 為貝瑞相位 (Berry phase)、 B 為磁場強度。利用此式與 SdH 振盪的量測結果擬合，我們可以得出樣品的貝瑞相位 γ 與費米截面 S_F 。

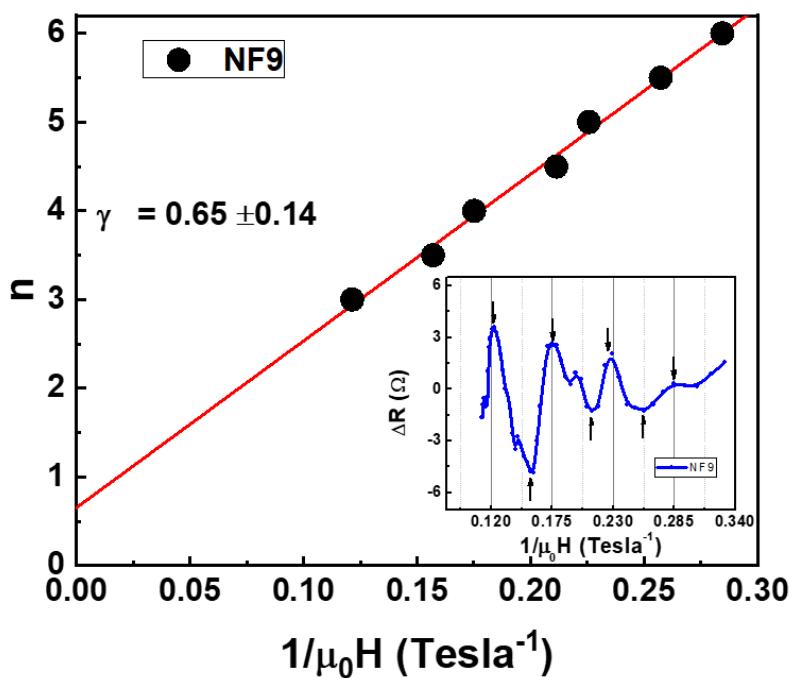
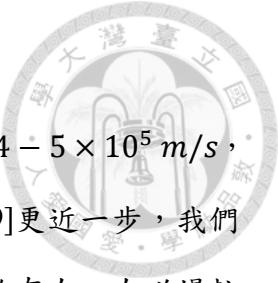


圖 5-14 磁場倒數-藍道能階因子趨勢圖

透過擬合，如圖 5-14，我們得出貝瑞相位為 0.65，由於貝瑞相位約略接近 0.5，意味著 NF9 的表面態約略可說是無質量的狄拉克費米子，而我們將藍道能階因子由 $n=3$ 開始則是由於我們的磁場並沒有辦法加到非常大，因此所看到的振盪並不全面，因此若由 $n=1$ 開始便會使貝瑞相位在擬合結果中得出不合理的值。透過費米截面我們也求得費米波向量 k_F (Fermi wave vector) 為 0.024 \AA^{-1} ，相較於 Zhao 團隊的樣品 ($k_F = 0.0347 \text{ \AA}^{-1}$) 小了些許，此與無外加磁場下的電阻率量測結果所



得出的結論一致（參照第 5-4 節）。

另外，我們也引用 ARPES 量測 [9] 中所得到的費米速度 $v_F \sim 4 - 5 \times 10^5 \text{ m/s}$ ，計算出狄拉克點與費米能階間的距離為 $E_D = 64 - 80 \text{ meV}$ 。[19]更近一步，我們可以利用在磁阻量測中所測得樣品的弱反局域效應驗證表面態的存在。在磁場較弱的情況下，磁散射長度遠大於彈性散射長度，因此，殘餘電導在磁場下的變化量，可以透過 Hikami-Larkin-Nagaoka (HLN) model 來描述 [13][14]：

$$\Delta G = G(B) - G(0) \quad (5.4)$$

$$\Delta G = -\frac{\alpha e^2}{2\pi^2 \hbar} \left[\ln \left(\frac{\hbar}{4eL_\phi^2 B} \right) - \psi \left(\frac{1}{2} + \frac{\hbar}{4eL_\phi^2 B} \right) \right] \quad (5.5)$$

其中 α 為無量綱參數，其量值由傳導的通道數目與自旋耦合強度決定， ψ 為雙重伽馬函數 (digamma function)， L_ϕ 為相位相干長度。由圖 5-15 中可以發現，三個樣品的磁阻皆表現出弱反局域的現象。

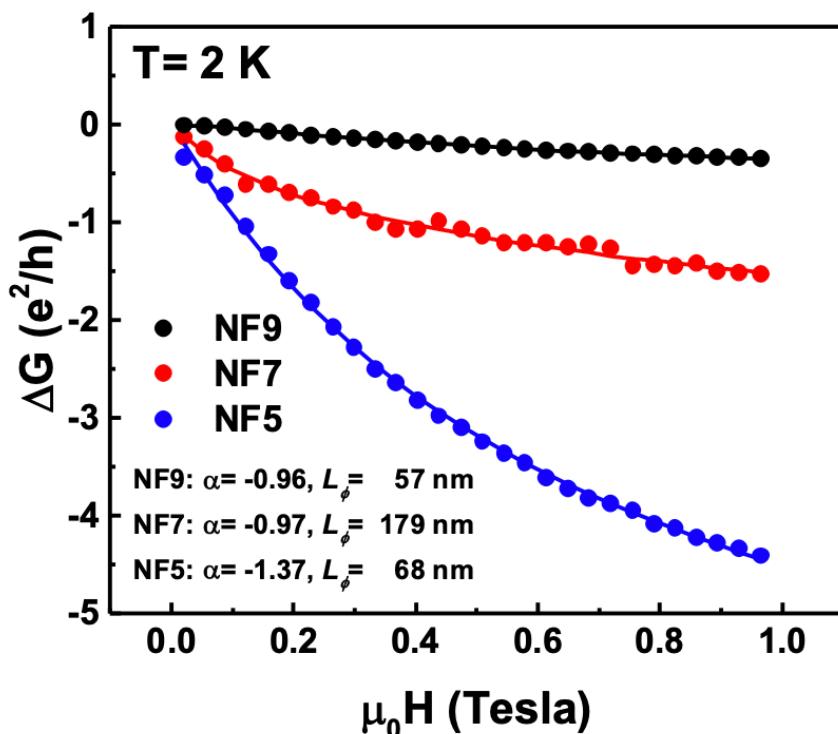


圖 5-15 磁場-電導變化趨勢圖



透過擬合所得到的 pre-factor 和相位相干長度如下表：

表 5-3 不同樣品的 Pre-factor 與相位相干長度之比較

樣品編號	NF9	NF7	NF5
Pre-factor α	-0.96	-0.97	-1.37
相位相干長度 L_ϕ	57	178	68

此結果意味著樣品上下表面皆各有一個狄拉克表面態。[20]綜合了 SdH 振盪與弱反局域效應的分析結果，我們確認了樣品中兩個狄拉克表面態的存在，且其費米波向量為 $k_F = 0.024 \text{ \AA}^{-1}$ 。

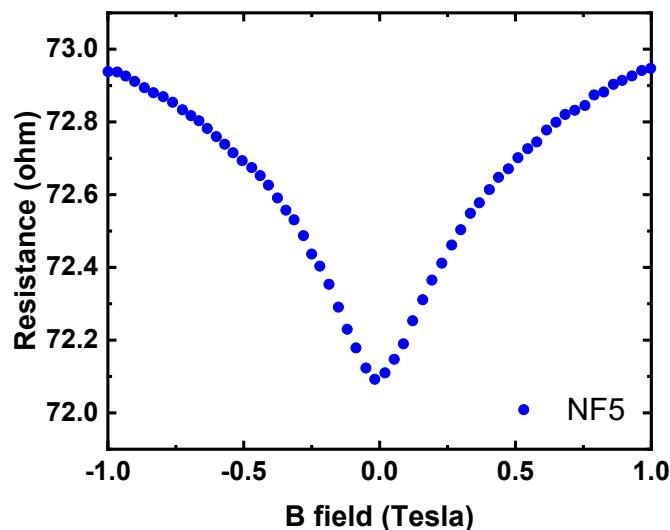


圖 5-16 NF5 樣品之電阻-磁場趨勢圖

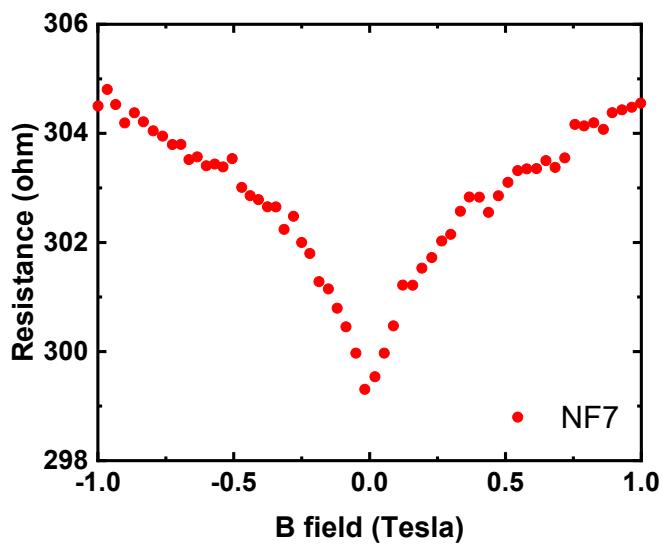


圖 5-17 NF7 樣品之電阻-磁場趨勢圖

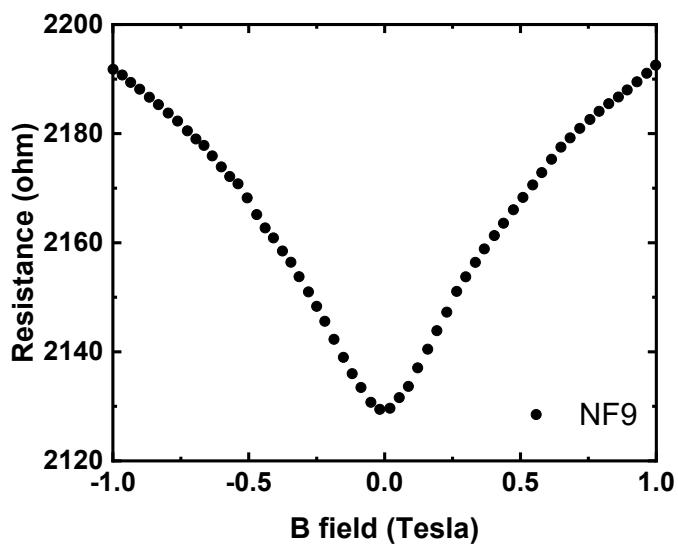


圖 5-18 NF9 樣品電阻-磁場趨勢圖



5.1.4 磁特性譜與磁場下的傳輸性質

我們透過磁場下的溫度-電阻率趨勢，試圖了解區塊 A 樣品中，超導行為的破壞與產生。在垂直磁場下（磁場方向平行樣品 c 軸， H_{c2}^1 ），區塊 A 的樣品隨著磁場強度逐漸升高至 2 T，如圖 5-19、圖 5-20，樣品 NF5 與 NF7 的超導轉變過程都明顯往低溫位移，而我們也將樣品 NF5 與 NF7 在超導臨界溫度為 0 K 時的磁場分別估計為 2 T 與 1 T。樣品 NF9 體現了疑似是超導現象的行為，其則是在磁場強度為 0.5 T 時，原先發生在 1.3 K 的電阻下降的現象就被抑制，意味著在 NF9 中超導現象較弱。區塊 B 的樣品，在垂直磁場下，溫度與電阻率的相依關係也有類似於區塊 A 樣品的磁場破壞現象。

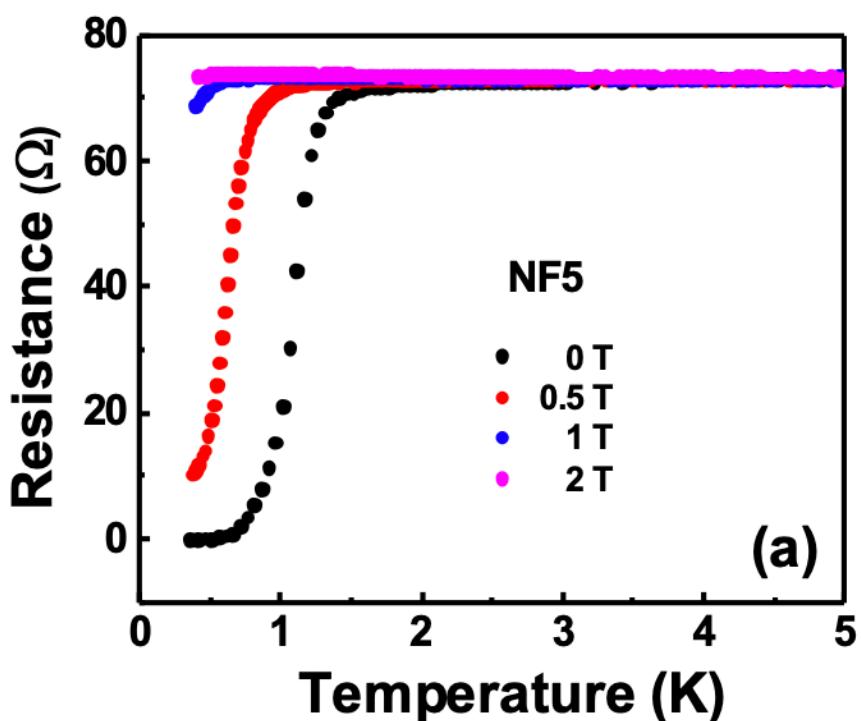


圖 5-19 樣品 NF5 在不同垂直磁場強度下的溫度-電阻趨勢圖

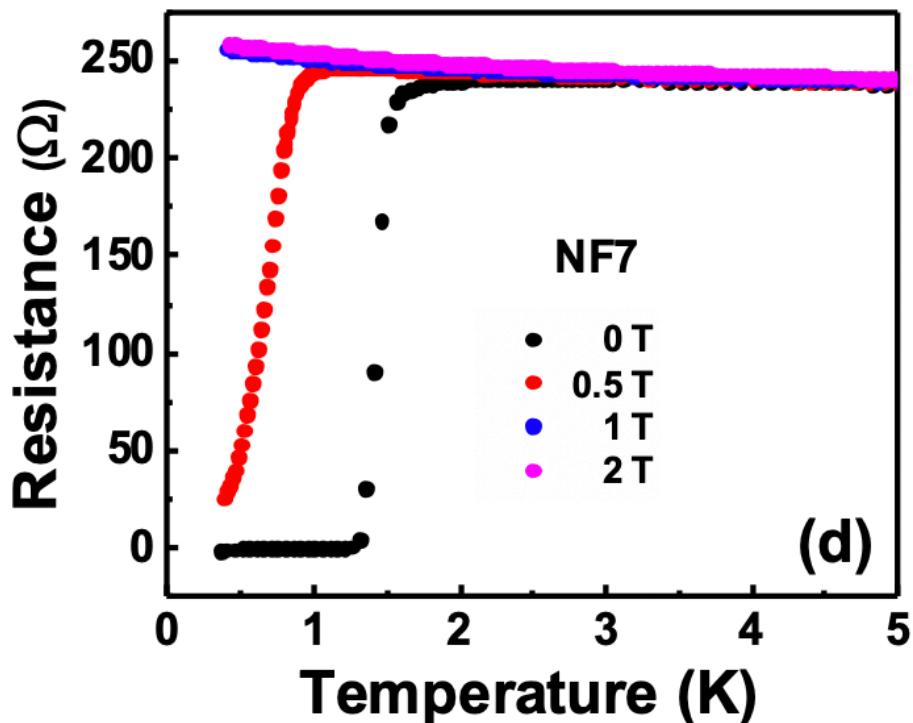
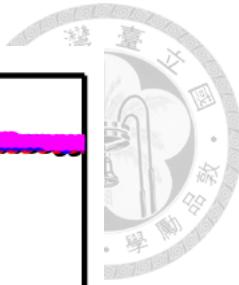


圖 5-20 樣品 NF7 在不同垂直磁場強度下的溫度-電阻趨勢圖

在平行磁場中（磁場方向垂直樣品 C 軸， H_{c2}^{\parallel} ）的實驗我們發現，Sb₂Te₃奈米薄片的平行上臨界場比垂直上臨界場強度高出許多。由圖 5-22 可發現，區塊 B 樣品（以 NF12 為代表）在 T=T_c 附近時，平行向臨界場曲線變化非常急遽，而透過實驗數據，我們估計其超導臨界溫度為 0 K 時的平行向臨界場強度為 12 T 左右，($H_{c2}^{\parallel}(0) \sim 12 T$)，相較於利用軌道效應（orbit effect）[21] [22] [23]所估算出的磁場強度 ($H_{c2}^{\parallel orb}(0) \sim 34 - 36 T$) 低非常多 ($H_{c2}^{\parallel}(0) \ll H_{c2}^{\parallel orb}(0)$)，因此，此意味著區塊 B 樣品的平行上臨界場壓抑超導臨界溫度至 0 K 的過程並非遵循軌道效應，而是遵循順磁性極限（paramagnetic limit）。

另一方面，在區塊 A 樣品（以 NF5 為代表），如圖 5-21，平行向臨界場曲線在 T=T_c 附近並沒有非常急遽的變化，透過曲線的趨勢，我們估計其超導臨界溫度為 0 K 時的平行向臨界場 ($H_{c2}^{\parallel}(0) \sim 28 T$) 相較於利用軌道效應所估算出的強度 ($H_{c2}^{\parallel orb}(0) \sim 34 - 36 T$) 較為接近 ($H_{c2}^{\parallel}(0) \sim H_{c2}^{\parallel orb}(0)$)，因此，意味著平行上臨界



場壓抑超導臨界溫度至 0 K 的過程，是由軌道效應所決定的。我們將區塊 A、B 的平行上臨界場實驗結果，整理為以下表格：

表 5-4 上臨界場估算結果比較與超導行為分類

樣品分類	上臨界場估算結果比較	超導行為分類
Group A (NF5)	$H_{c2}^{\parallel}(0) \sim H_{c2}^{\parallel orb}(0)$	三重態超導 (Triplet pairing)
Group B (NF12)	$H_{c2}^{\parallel}(0) \ll H_{c2}^{\parallel orb}(0)$	單重態超導 (Singlet pairing)

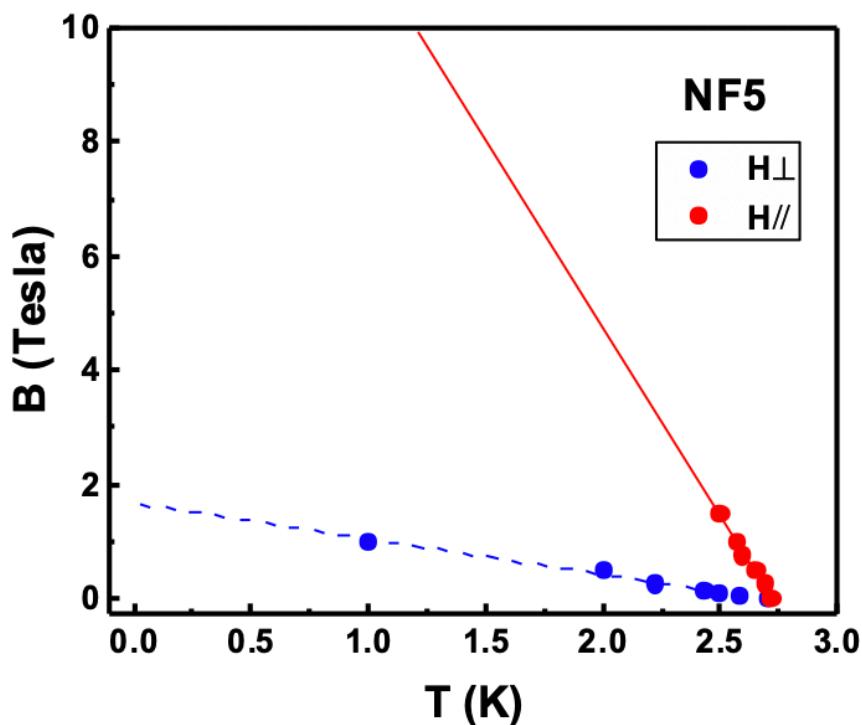


圖 5-21 樣品 NF5 在平行、垂直磁場下的臨界溫度-臨界磁場趨勢圖

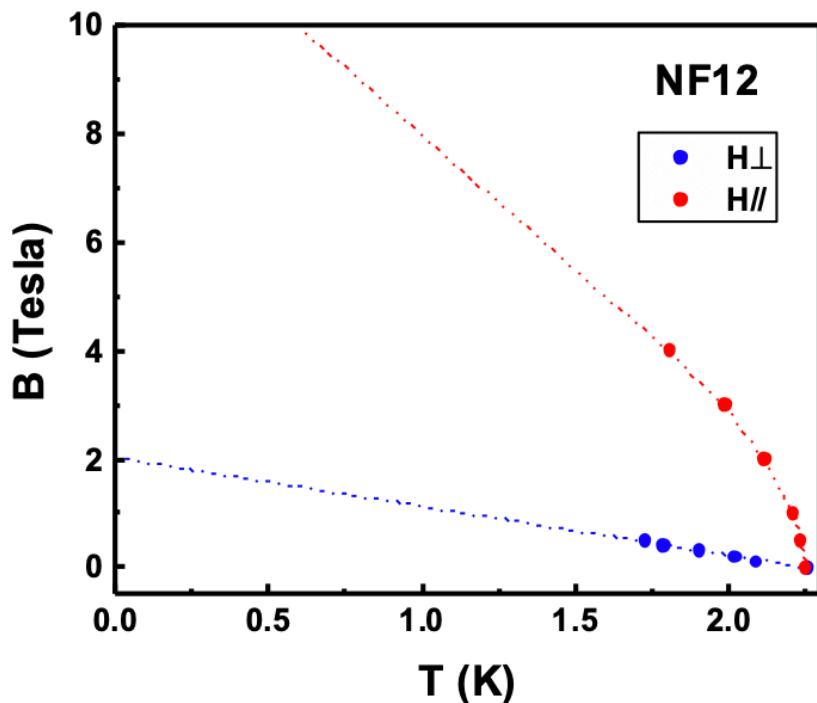


圖 5-22 樣品 NF12 在平行、垂直磁場下的臨界溫度-臨界磁場趨勢圖

在圖 5-23 中，樣品的傳導特性是在溫度為 0.3 K、交流電流源頻率為 9.7 Hz 的條件下所量測。圖 5-23 為磁場-歸一化電阻趨勢圖，其中 R_{9T} 為樣品在磁場強度為 9 T 時的電阻，做此歸一的目的在於探討樣品在磁場強度變化下轉變為正常態的過程。我們發現區塊 A 的樣品 NF5、NF7 以及 NF9 隨著磁場的增加而漸漸從超導態轉變為正常態，可以發現隨著磁場強度降低，樣品 NF7 及 NF5 有明顯的超導轉變過程，且當磁場為零時，會產生零電阻現象；樣品 NF9 則是在磁場強度為 0.3 T 時有些微的電阻下修現象，變化並不明顯。而在圖 5-23 中，我們可以標示出樣品在此溫度時的上臨界場強度 (H_{c2})，對於 NF5 及 NF7，分別為 1 T 及 0.8 T，此也意味著隨著樣品厚度的降低，上臨界場強度會顯著地上升。

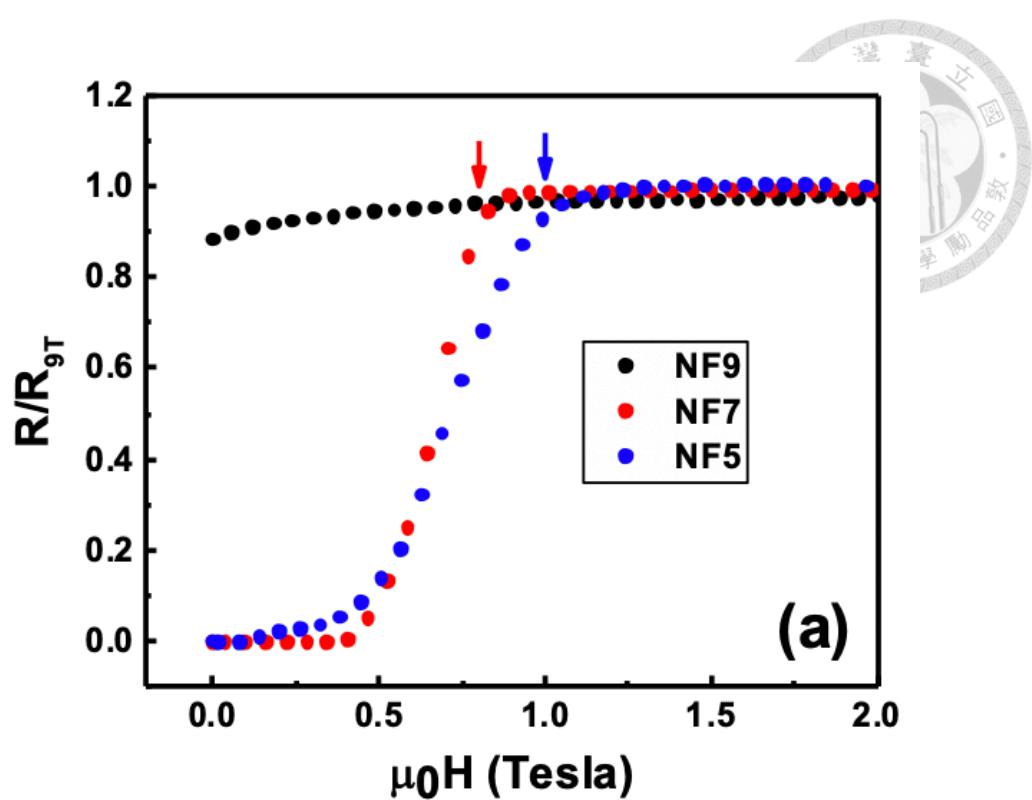


圖 5-23 不同樣品的磁場-歸一化電阻趨勢圖

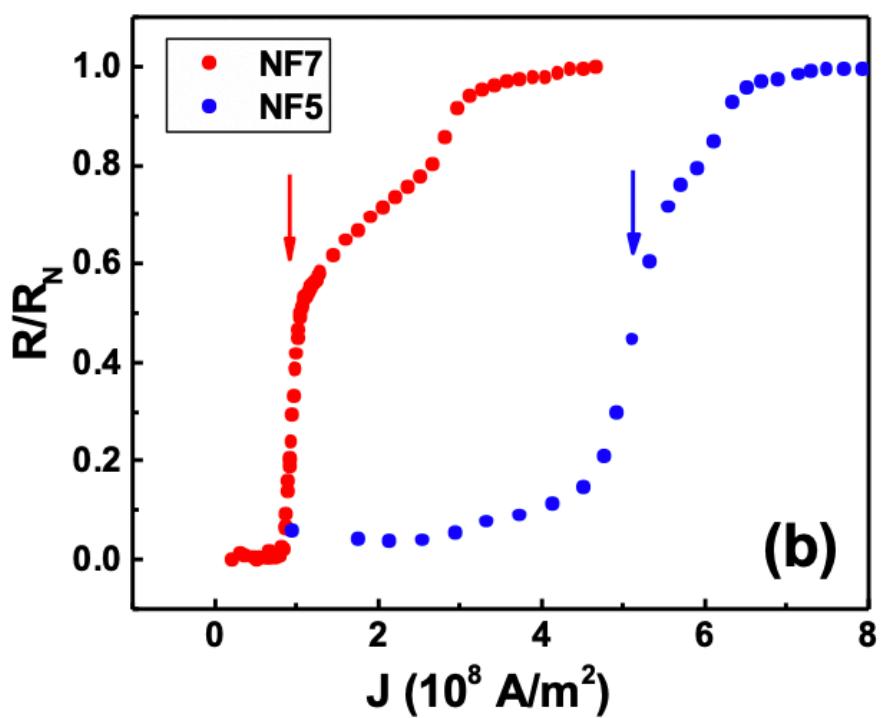


圖 5-24 不同樣品的電流密度-歸一化電阻趨勢圖



另一方面，我們透過改變交流電流的振幅大小，研究其電流大小與超導效應破壞（pairing breaking）間的關係。如圖 5-24，量測結果顯示，在樣品 NF5 及 NF7 中，超導現象會隨著電流的增加而被抑制而回到正常態電阻值，其中臨界電流密度（此處臨界電流密度被定義為轉變過程中的轉折點，如箭頭所示）分別為 5×10^8 與 $0.93 \times 10^8 A/m^2$ 。綜合外加磁場與外加電流破壞超導現象的實驗結果，我們發現隨著樣品厚度降低，臨界磁場強度與臨界電流密度都隨之提升，有著類似的厚度相依趨勢，如圖 5-25。

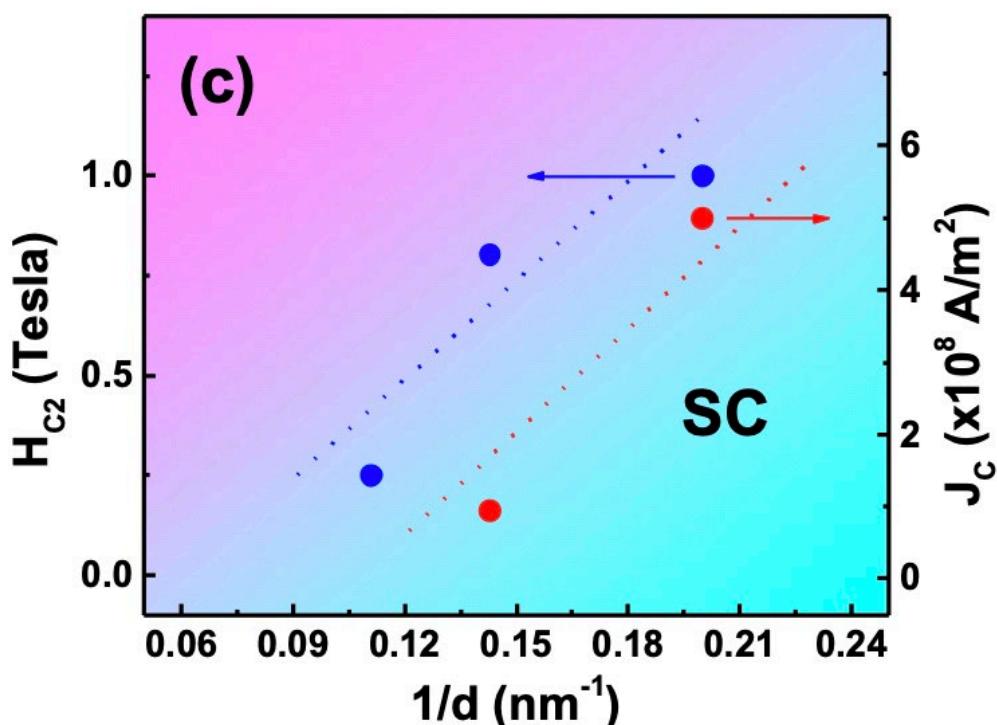


圖 5-25 樣品的厚度倒數-上臨界磁場、電流密度趨勢圖

樣品在磁場下的傳導特性與厚度有非常強烈的相依關係，其與層間（inter-surface）表面態的耦合有著同樣的成因來源。對區塊 A 的樣品來說，當超導渦旋有重疊時，其垂直上臨界場 (H_{c2}^\perp) 由軌道效應來決定，並可寫為 [24]：

$$H_{c2}^\perp = \frac{\phi_0}{2\pi\xi^2} \quad (5.6)$$

其中 ϕ_0 為通量量子 (flux quantum)、 ξ 為零度時的有效相干長度 (effective coherence length)。



在無序性出現的系統中，有效相干長度可寫為：

$$\xi = 0.885\sqrt{\xi_0 l} \quad (5.7)$$

其中 ξ_0 為有序系統 (clean system) 中的相干長度 ($\xi_0 = \frac{\hbar v_F}{\pi \Delta}$)， l 為平均自由路程 (mean free path)。

由於能隙函數 (gap function) 與超導臨界溫度 T_c 呈正比，因此，在樣品 NF5 及 NF7 間， ξ_0 的比值等於樣品超導臨界溫度 T_c 的比值。當樣品上下表面的表面態開始重疊 (耦合)，平均自由路徑將會被限制，且可由樣品厚度 d 來推算並可以寫為：

$$\frac{H_{c2}(NF5)}{H_{c2}(NF7)} \sim \frac{T_c(NF5)}{T_c(NF7)} \times \frac{7}{5} \sim 1.17 \quad (5.8)$$

此值與圖 5-25 中數據的比例相符合，因此，我們可以判斷，在樣品厚度極小時，臨界磁場強度隨厚度變小的提升現象，是源自於樣品上下表面的表面態耦合行為所導致的。

另一方面，臨界電流密度會被通過樣品表面的自發性磁通量 (self-generated magnetic flux) 所限制。若穿隧深度在零度時符合下式 [25]：

$$\lambda(0) \sim d \quad (5.9)$$

則意味著在樣品中的電流分佈是均勻的，且臨界電流密度可寫為：

$$J_c \sim \frac{H_{c1}}{d} \quad (5.10)$$

其中 H_{c1} 為下臨界磁場強度。[25]

在傳導量測數據中曾提到，在表面態發生耦合的情況下，樣品 NF5 與 NF7 的電流密度優化因子的比值為：

$$\frac{s(d=5)}{s(d=7)} \sim 4.5 \quad (5.11)$$

H_{c1} 與穿隧深度 $\lambda(0)$ ($\sim d$) 有關係，因此 H_{c1} 與 J_c 可近似為正比關係，因此可寫為：

$$\frac{J_c(d=5)}{J_c(d=7)} \sim \frac{s(d=5)}{s(d=7)} \sim 4.5 \quad (5.12)$$

此比例的數值亦與圖 5-25 中的數據結果相符合。同時，我們也能發現磁場變化實驗與電流振幅變化實驗中，不同樣品在臨界電流上有明顯的差異，而在臨界磁場上



則沒有明顯的差異，此實驗數據暗示了式(5.10)中，對於本系統來說， H_{c1} 可能有與樣品厚度、樣品無序性、樣品缺陷相關的參數相依關係存在，進而導致在不同樣品間，臨界電流的數值有明顯的不同。

5.1.5 不同超導機制（層內、層間）的理論模型解釋 [26]

若考慮樣品上下表面的表面態耦合，則可以把準粒子能量寫為下列形式：

$$E_k = \sqrt{\xi_k^2 + \Delta_s^2 + \Delta_t^2} \quad (5.13)$$

其中 ξ_k 為考慮上下表面態耦合的能量 (energy dispersion)。

對於樣品超導臨界溫度的擬合，我們可以利用 McMillan formula [26]：

$$T_c = \frac{\theta_D}{1.45} \exp \left[-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+1.62\lambda)} \right] \quad (5.14)$$

其中 θ_D 為 Debye 溫度， μ^* 為庫倫等效位勢， λ 為電聲子耦合常數。

對於奈米薄片來說，樣品的耦合機制會由 T_c 較高的機制主導，而在本研究中，層內庫倫交互作用總是比層間交互作用來得弱。

在塊體的例子中，耦合的來源是樣品每一個層狀結構中的層內電子耦合，而層內的耦合效應勝過層間耦合效應，進而主導了塊體的傳輸特性。當奈米薄片的厚度落在 5 奈米至 9 奈米之間時，層間交互作用主導了區塊 A、B 樣品的傳導行為，但當樣品厚度接近或低於 5 奈米時，由於耦合間隙 (hybridization gap) 的形成，使得樣品的傳導行為由層內耦合主導。近一步，當樣品厚度低於 4 奈米時，費米能量會處於耦合間隙當中，因此，超導現象將消失。

總的來說，有較小費米能量的區塊 A、B 樣品，其耦合效應是來自三重態耦合，而需進一步確認實際的耦合效應來源，則需要將吸引勢能 (attractive potential) 以能量本徵態的形式重新表示，進而探討。我們結合了表面態與吸引勢能，發現 Δ_t 導致了 $p_x + ip_y$ 的自旋耦合，而區塊 A 的樣品特性由三重態耦合 $p_x + ip_y$ 所主導，此結果也與我們在上臨界場的分析結果相符合。

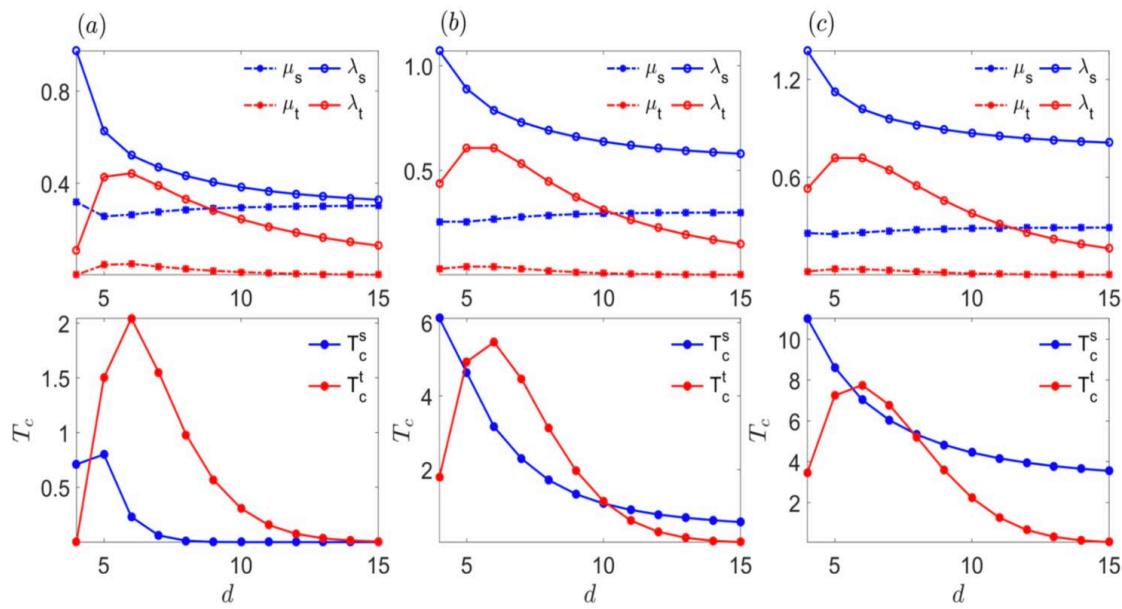
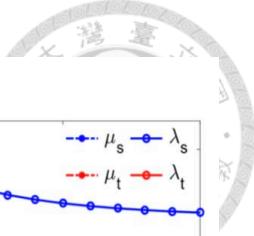


圖 5-26 樣品厚度-電聲子耦合、庫倫作用強度及超導臨界溫度趨勢圖

分別在三種不同的費米波長下對應區塊 A、B 與塊體 Sb₂Te₃樣品 (a) $0.5k_F$ (對應區塊 A 樣品) (b) $0.84k_F$ (對應區塊 B 樣品) (c) k_F 參考文獻中的塊體 Sb₂Te₃ [5]

5.2 化學氣相沉積法的樣品量測結果

5.2.1 外加磁場下的電阻-溫度趨勢

在沒有外加磁場時，如圖 5-27，我們對樣品進行了四點電阻量測，量測時所給予的交流電流訊號頻率為 9.7 Hz，振幅為 1 μ A，透過量測數據可以發現樣品在電阻值約莫等於 550 ohm 且溫度約莫等於 1.4 K 的時候，發生了電阻值的驟降，並且在溫度等於 0.5 K 時電阻值達到 510 ohm 左右。為了確認該現象是否為超導現象，我們對樣品外加不同強度的平行方向與垂直方向的磁場，試圖觀察樣品電阻-溫度趨勢的變化。

透過在垂直方向上不同強度的外加磁場量測，如圖 5-27，我們可以發現樣品的電阻驟降趨勢，隨著磁場強度的增加，有明顯的抑制現象，而在平行方向上不同強度的外加磁場量測中，也看到了類似的現象，如圖 5-28。由於我們的樣品電阻並沒有發生零電阻現象，意即沒有由正常態轉變至超導態的完整轉變過程，因此我



們透過靠近電阻驟降的起始溫度點與轉變區域中的電阻趨勢，做了輔助線，藉此定義不同磁場下樣品的臨界溫度 T_c ，如圖 5-27。

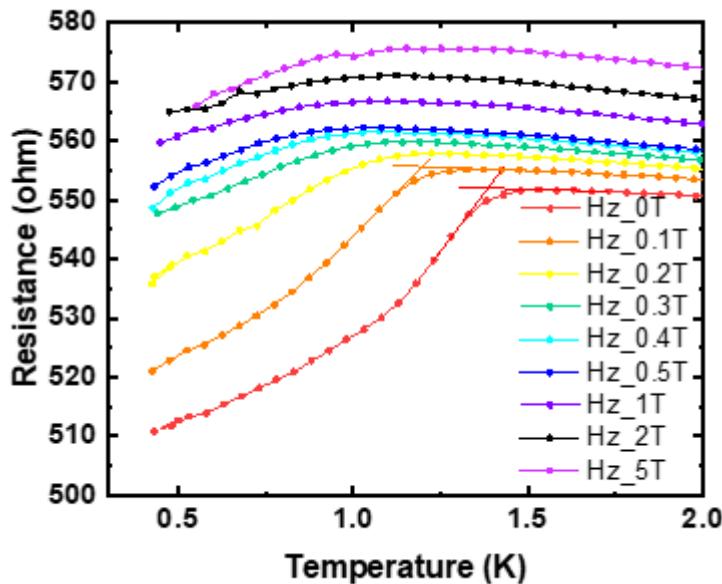


圖 5-27 不同強度的垂直磁場下電阻-溫度趨勢圖

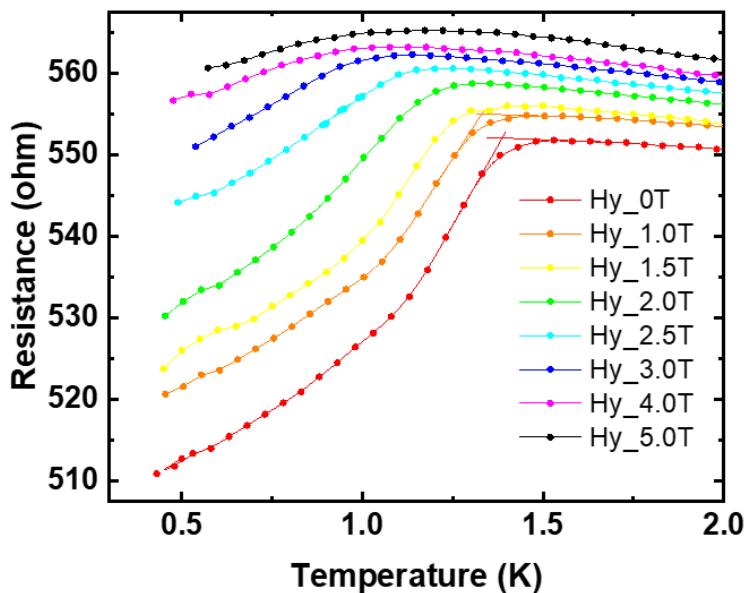


圖 5-28 不同強度的平行場下電阻-溫度趨勢圖

透過輔助線的定義，我們可以將不同強度的垂直、平行向磁場與其對應的臨界溫度 T_c 作圖，如圖 5-29。將其與利用物理氣相傳導法所製備的樣品相比，我們發現隨著垂直方向上磁場強度的變化，樣品的臨界溫度變化幅度小於區塊 A 與區塊



B 的樣品；而隨著平行方向上磁場強度的變化，樣品的臨界溫度變化有非線性的變化，而其變化趨勢與區塊 B 較接近，而較不類似區塊 A 的幾近線性的變化趨勢。

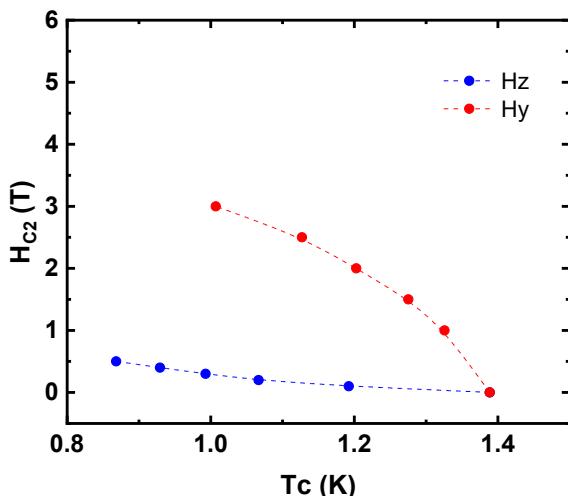


圖 5-29 垂直、平行向磁場下之上臨界場-臨界溫度趨勢圖

5.2.2 霍爾量測

我們完成了同一晶片上的三個樣品個別的霍爾量測，根據比較實驗數據，如圖 5-30、圖 5-31、圖 5-32，我們可以發現樣品 1 及樣品 2 的數據圖呈現了霍爾電壓與磁場的線性關係，而樣品 3 則發現其量測數據中有較大的雜訊，使其線性關係較不明顯，亦有可能是樣品的狀況不佳所導致，而由於樣品的電阻-磁場趨勢圖並沒有觀測到電阻值有週期性峰值產生，因此也排除了量子霍爾效應的可能性。透過樣品的厚度及實驗數據，我們分析了樣品的載子濃度，如表 5-5，我們發現樣品 1 及樣品 2 的載子濃度數量級較為接近，而樣品 3 的載子濃度則是相較於其他樣品大了一個數量級。透過傳導量測中的樣品電阻與載子濃度，我們透過式(2.6)計算出了樣品的電子遷移率，如表 5-5，可以發現以化學氣相沉積法所製備的樣品，其電子遷移率是非常小的，數值落在 $1.49\sim12.7 \text{ cm}^2V^{-1}s^{-1}$ ，可能是來自於樣品的無序性較大，缺陷較多，導致樣品體現了塊體的傳輸特性。

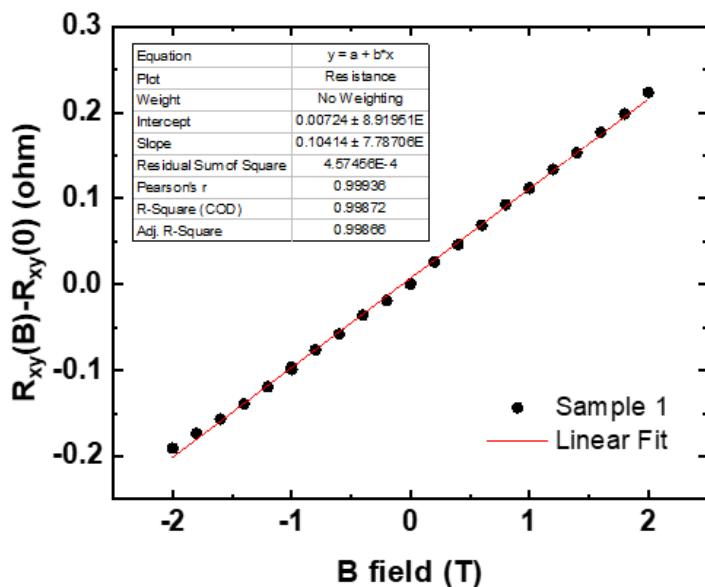
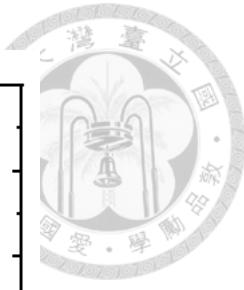


圖 5-30 樣品 1 的霍爾電阻-磁場趨勢圖

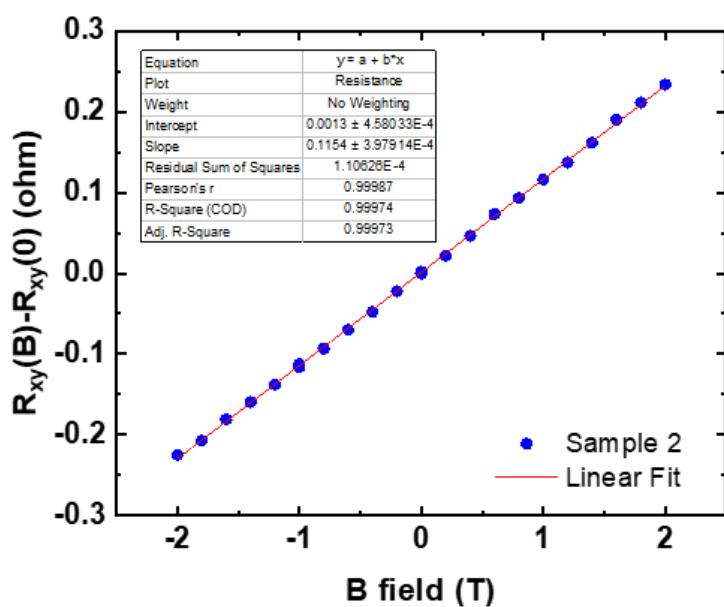


圖 5-31 樣品 2 的霍爾電阻-磁場趨勢圖

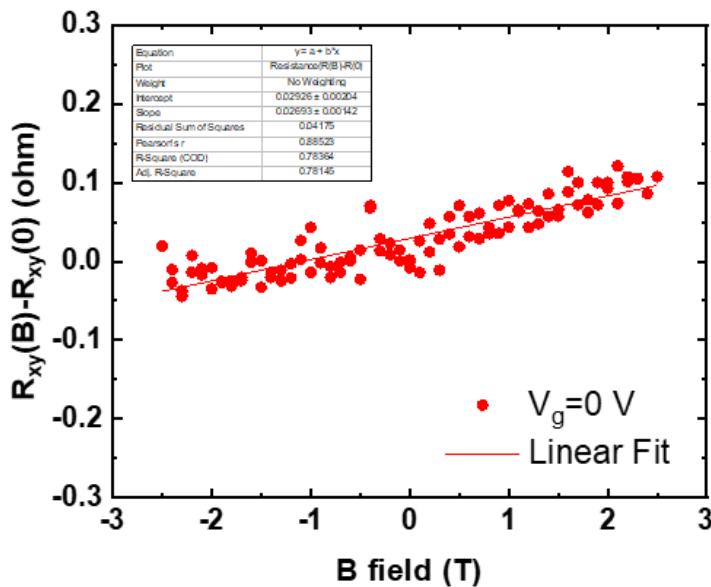


圖 5-32 樣品 3 的霍爾電阻-磁場趨勢圖

表 5-5 各樣品與參考文獻之載子濃度與電子遷移率之比較

Sample	n_{trans} (cm^{-3})	μ_{trans} ($cm^2V^{-1}s^{-1}$)
1	1.85×10^{18}	6.13
2	2.61×10^{18}	12.7
3	1.22×10^{18}	1.49
S.C. (Zhao)	1.4×10^{18}	24,966
N.S.C. (Zhao)	3.9×10^{20}	152

5.2.3 直流偏壓電阻量測

在此量測實驗中，我們利用交流電阻量測技術搭配直流電流強度的變化，試圖觀察樣品電阻的反應。在概念上，我們的訊號，如圖 5-33 所示，直流電流源所提供的電流，在未知 IV 曲線的某點上，透過施加固定頻率與振幅的交流電流，樣品



電流會因為交流電流源的以直流電流 I_{bias} 為中心點，來回振盪，而此電流振盪也對應到相對的電壓振盪訊號。利用鎖相放大器(lock-in amplifier)，我們可以減少外界雜訊，並良好地量測此電壓訊號，並且透過交流電流大小與該電壓訊號，計算出在該直流電流大小時的樣品電阻 R 。

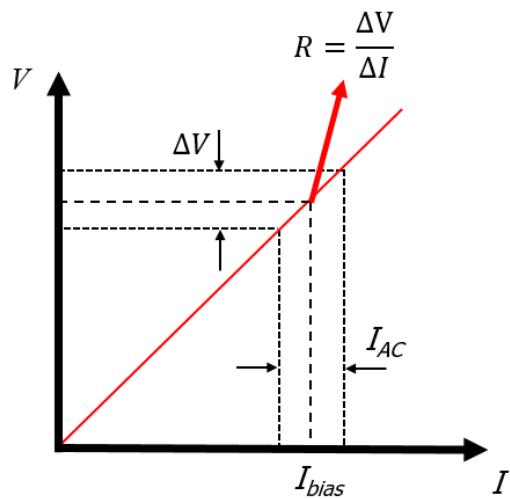


圖 5-33 直流偏壓電阻量測說明圖

在實驗中，我們給予樣品的交流電流頻率為 9.7 Hz，振幅大小為 100 nA，直流電流則由 -10 uA 掃描至 +10 uA。根據量測結果我們可以發現樣品的 IV 曲線，如圖 5-34 所示，是一線性關係，而根據電阻對直流電流大小的數據，如圖 5-35，我們可以發現在溫度為 2.5 K 及 5.0 K 時，隨著直流電流大小逐漸提升，樣品電阻會緩緩地下降並持平在電阻值約莫為 530 ohm；而當溫度為 0.5 K 時，隨著直流電流大小逐漸提升，樣品的電阻值起初急遽地提升，其後便會產生驟降並逐漸持平在電阻值約莫為 520 ohm，而此現象類似載子穿越勢能障的行為。

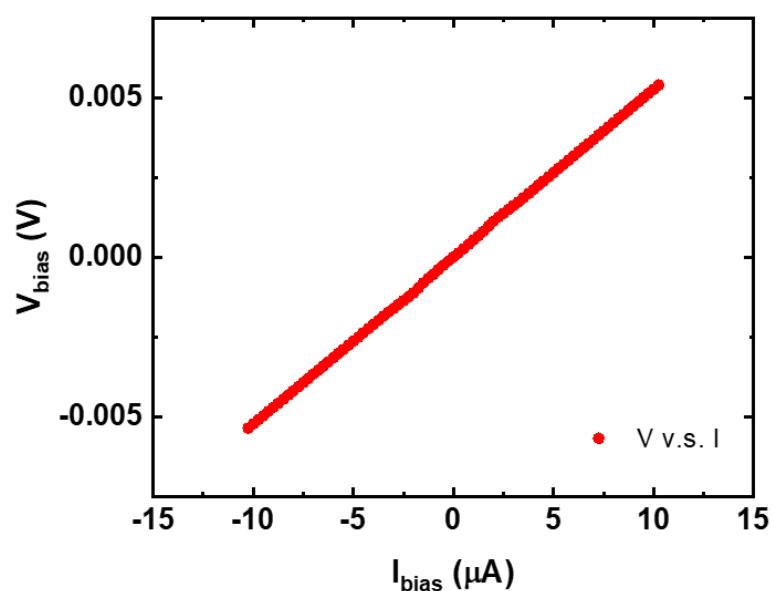
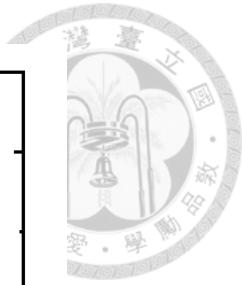


圖 5-34 IV 曲線圖

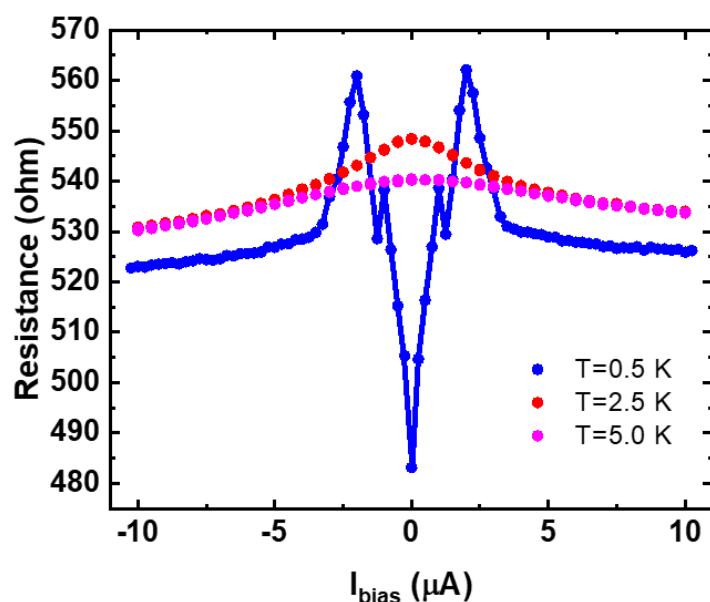


圖 5-35 不同溫度下之電阻-偏壓電流趨勢圖

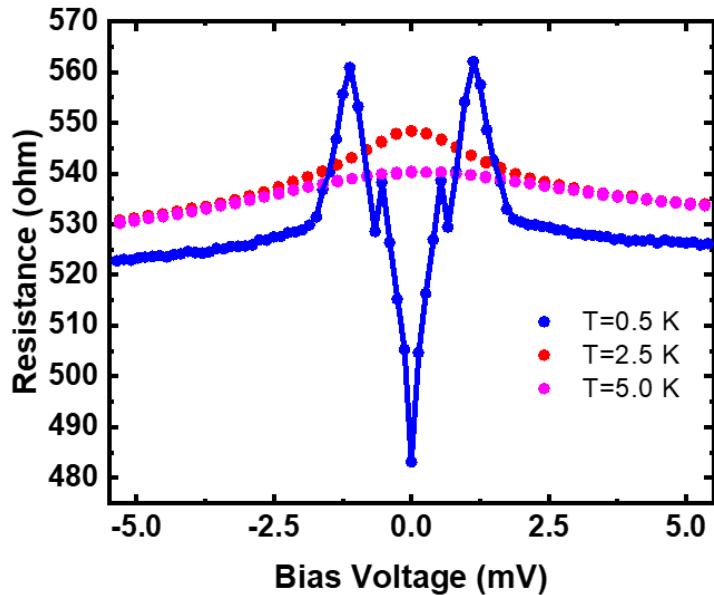


圖 5-36 不同溫度下之電阻-直流偏壓趨勢圖

5.2.4 弱反局域效應(Weak anti-localization)

為了提供數據判斷樣品是否具有表面態，我們希望研究樣品電阻在磁場下的變化趨勢。首先，我們透過樣品在垂直向磁場的電阻-溫度趨勢圖，萃取出數據，並得到樣品在不同溫度下的電阻-磁場趨勢，如圖 5-37，我們發現隨著磁場強度的提升，樣品電阻起初會有較劇烈的提升，其後則是緩慢地提升，我們也發現在樣品溫度為 1.0 K 及 0.4 K 時，其在較低磁場強度時的電阻變化趨勢非常劇烈，為了單一探討電阻在正常態下的電阻-磁場變化趨勢，我們選擇在溫度為 2 K 時進行量測，量測數據如圖 5-38 所示。

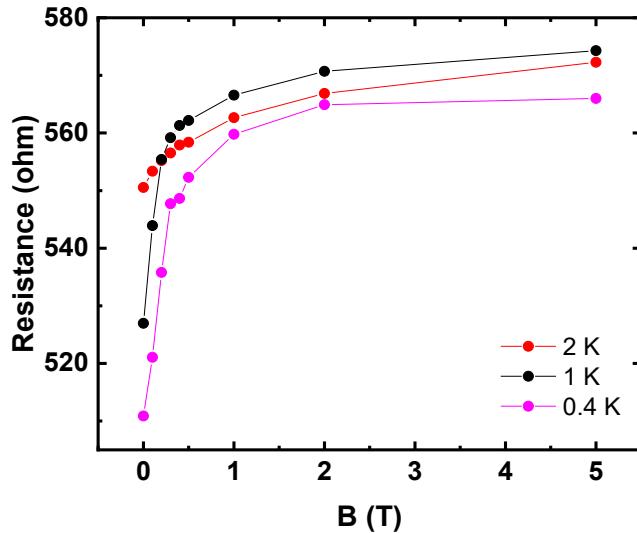


圖 5-37 不同溫度下之電阻-磁場趨勢圖

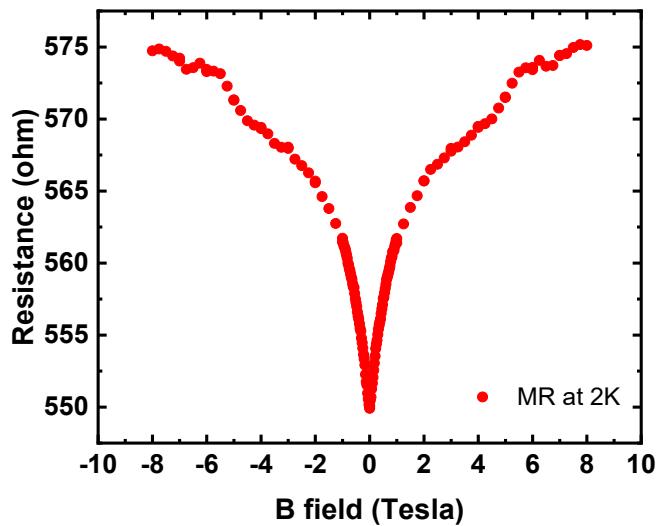


圖 5-38 溫度為 2 K 時的電阻-磁場趨勢圖

根據參考文獻，拓樸絕緣體的電導變化與磁場關係可以由簡化過後的 HLN 模型來描述，如式(5.4)及(5.5)：

$$\Delta G = G(B) - G(0) \quad (5.4)$$

$$\Delta G = -\frac{\alpha e^2}{2\pi^2 \hbar} \left[\ln \left(\frac{\hbar}{4eL_\phi^2 B} \right) - \psi \left(\frac{1}{2} + \frac{\hbar}{4eL_\phi^2 B} \right) \right] \quad (5.5)$$



但由於先前的電阻量測結果並沒有出現零電阻現象，透過與經由物理氣相沉積法所製備出的樣品零電阻現象與參考文獻 [27]，我們認為此樣品可能有較多的無序性在內，進而導致樣品由可能發生的超導零電阻現象變為沒有完全產生零電阻的驟降現象，如文獻中所提到的超導體-絕緣體轉變現象，因此，無序性的影響需要被考慮進擬合方程式當中。根據參考文獻 [28]，在他們的研究當中，拓樸絕緣體受到樣品無序性的影響，導致他們的擬合結果會產生嚴重的偏離，例如：拓樸絕緣體的 α 值大小約莫為1.0，他們直接套用簡化 HLN 模型時卻得到 α 值大小約莫為6.0，但在考慮無序性所導致的影響後，重新擬合便得到了 α 值大小約莫為1.0的結果。考慮樣品無序性後的 HLN 方程式：

$$\Delta G = -\frac{\alpha e^2}{2\pi^2 \hbar} \left[\ln \left(\frac{\hbar}{4eL_\phi^2 B} \right) - \psi \left(\frac{1}{2} + \frac{\hbar}{4eL_\phi^2 B} \right) \right] + \beta B^2 \quad (5.15)$$

透過此式，我們得到的擬合結果如圖 5-39 所示，樣品的 α 值約莫為-1.39，相位相干長度則為 86.9 nm，標準差約為 0.04991，樣品 α 值仍與理想的 α 值為-1.0 有段差距。

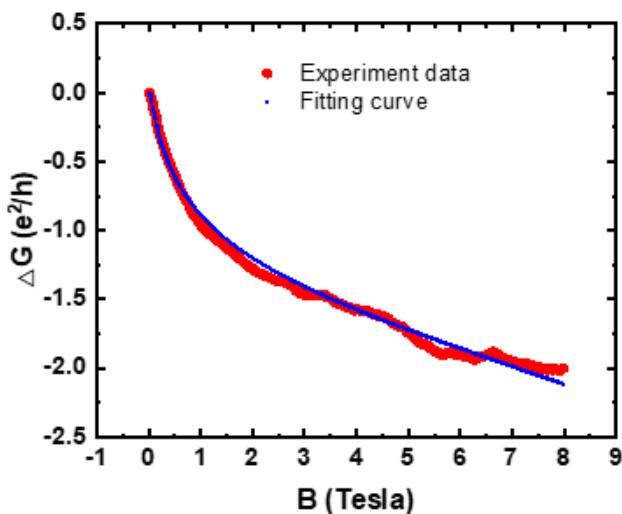


圖 5-39 電導-磁場趨勢圖與擬合結果



5.2.5 閘極偏壓下的霍爾量測與電阻-溫度趨勢

根據物理氣相沉積法實驗最後的理論模型結果，我們認為樣品的費米能階與樣品中所主導的致超導機制可能有強烈的關係，因此，我們透過閘極電極的設計，外加偏壓嘗試改變樣品載子的分布並觀察其物理特性的變化。

首先，我們在三種閘極偏壓下對樣品 3 完成了霍爾量測，如圖 5-40、圖 5-41、圖 5-42，透過數據可以發現在零偏壓時，樣品的霍爾電阻-磁場趨勢勉強能夠觀察到一擾動較大的正相關趨勢，而在偏壓值為-35 V 及 35 V 時，樣品的霍爾電阻-磁場趨勢則能夠觀察到明顯的非線性的關係，雖然此結果無法使我們對外加閘極偏壓下的樣品進行霍爾效應模型中的載子濃度分析，但此結果在量測過程中皆是可以重複數次的。

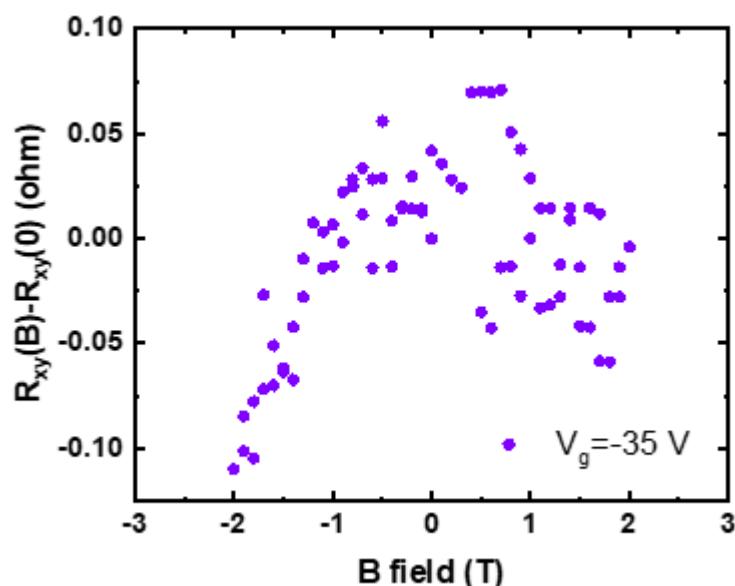


圖 5-40 閘極電壓 $V_g = -35$ V 時的霍爾電阻-磁場趨勢圖

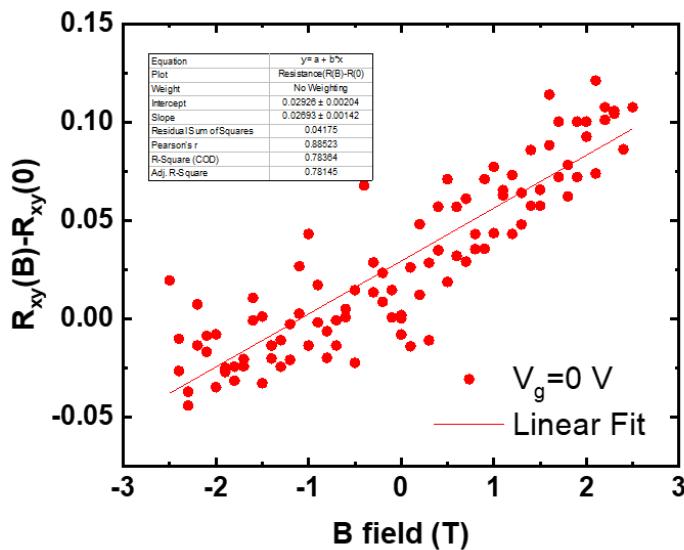


圖 5-41 閘極電壓 $V_g=0 \text{ V}$ 時的霍爾電阻-磁場趨勢圖

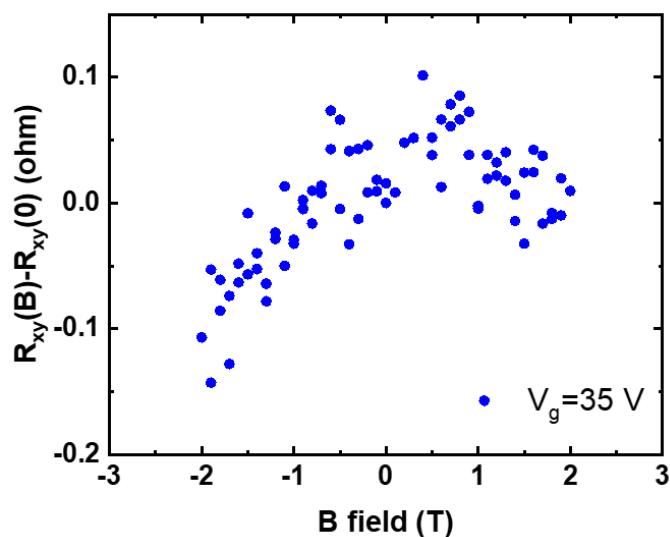


圖 5-42 閘極電壓 $V_g=+35 \text{ V}$ 時的霍爾電阻-磁場趨勢圖

另外，我們也完成了樣品 3 在不同閘極電壓下的電阻-溫度趨勢圖，如圖 5-43、圖 5-44、圖 5-45，透過實驗數據可以發現在外加閘極電壓下，樣品的電阻有些微的變化，我們針對溫度為 1.5 K 左右時所產生的驟降，進行了樣品臨界溫度 T_c 的分析，分析結果如圖 5-46 所示。我們發現在改變閘極電壓下，樣品的臨界溫度 T_c 並沒有明顯的變化，而在進行輔助線分析時，亦有可能造成誤差。

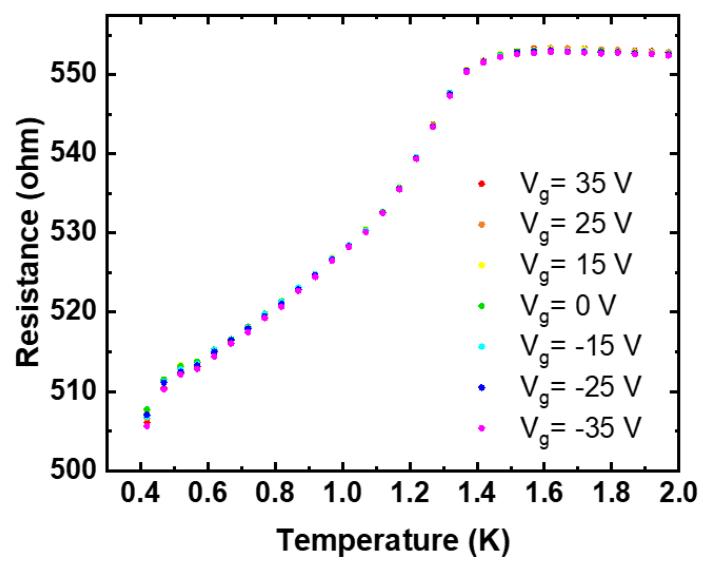


圖 5-43 不同閘極電壓下之電阻-溫度趨勢圖

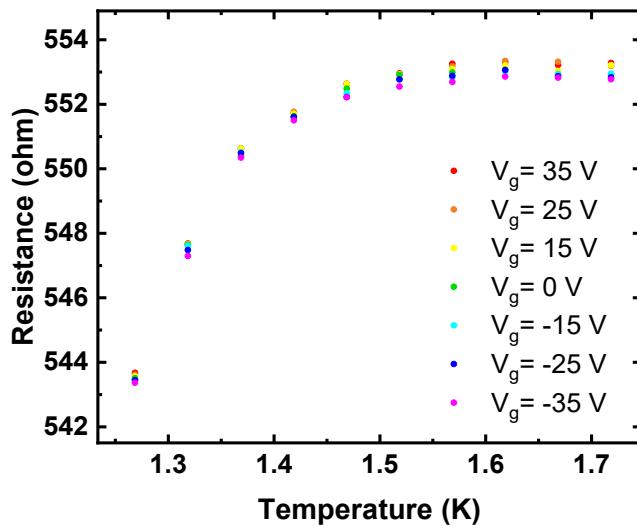


圖 5-44 不同閘極電壓下之電阻-溫度趨勢圖(較高溫處放大)

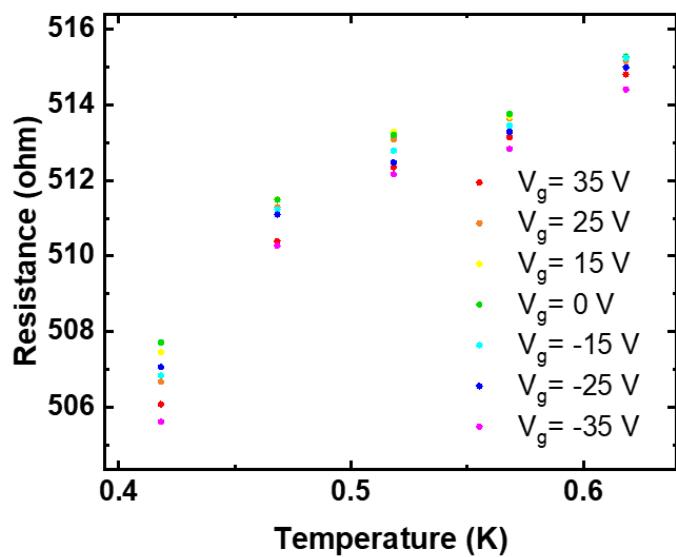


圖 5-45 不同閘極電壓下之電阻-溫度趨勢圖(較低溫處放大)

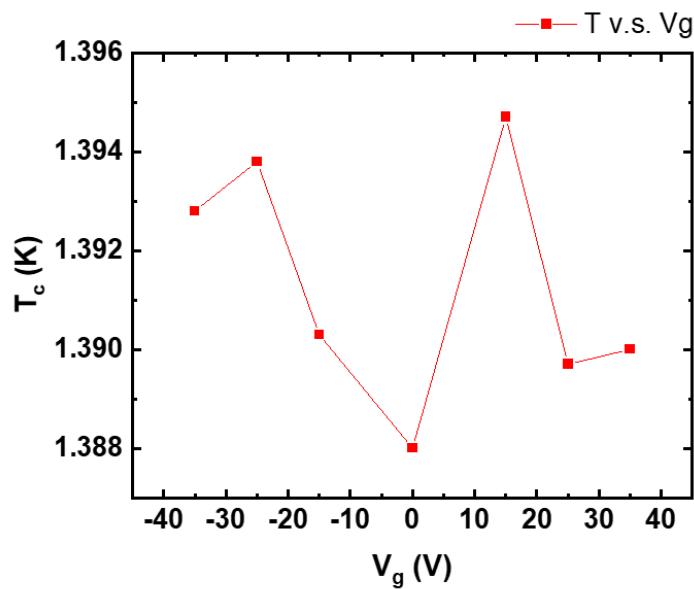


圖 5-46 臨界溫度-閘極電壓趨勢圖



第六章 結論

在本研究中，我們成功地利用物理氣相傳導法與化學氣相沉積法製備了 Sb_2Te_3 奈米薄片，並且成功地完成了樣品的微量測電極與物理性質量測。

對於利用物理氣相傳導法所製備出的樣品，我們發現在單一區塊內，樣品的電阻率會隨著樣品厚度的降低而降低，我們認為這可能是由於樣品的表面傳輸貢獻提升所導致的。在 NF9 樣品中所觀察到的 SdH 效應則支持了樣品的表面態可能存在於樣品表面，而 HLN 模型對於 WAL 效應的擬合結果，支持了樣品上下表面存在了兩個表面傳輸通道。透過實驗數據與理論模型計算，在 Sb_2Te_3 奈米薄片系統中發現，區塊 A 的樣品與區塊 B 的樣品，其超導現象的來源分別對應到了三重態超導與單重態超導，而透過在樣品層與層之間表面態電子的耦合交互作用，有機會實現拓樸超導體。

對於利用化學氣相沉積法所製備出的樣品，我們則發現了樣品在約莫 1.5 K 時產生了電阻值的驟降但並未產生零電阻現象。在外加磁場的電阻量測實驗中，我們發現到樣品的電阻驟降現象，隨著磁場強度的提升，有明顯被抑制的現象。在霍爾效應的量測結果中，則發現具有電阻驟降現象的樣品，其載子濃度較其他樣品的載子濃度高了約莫一個數量級。接著透過後續的 WAL 效應的數據分析，我們認為此製程方法所製備出的樣品會有較多的缺陷產生，與物理氣相傳導法所製備出的樣品相比，該缺陷可能導致了樣品由超導體轉變為絕緣體的過程，因而導致此現象的發生，同時，缺陷亦可能貢獻出許多雜質能階，而電子遷移率分析結果進一步支持了這個推論。我們認為在往後的研究中，較適宜採取的製程方法為物理氣相傳導法，從本研究中可以看出物理氣相傳導法所合成出的樣品，其樣品品質較佳，也有非常明顯的零電阻現象。



第七章 參考文獻

- [1] 林育中（民國 109 年 3 月 19 日）。量子計算的應用領域。民國 109 年 7 月 13
日取自：<https://www.digitimes.com.tw/col/article.asp?id=1173>
- [2] 藍色情懷（民國 96 年 4 月 5 日）。打不死的拓樸量子電腦。民國 109 年 7 月 13
日取自：<https://bluelove1968.pixnet.net/blog/post/222281068>
- [3] 朱家誼（民國 107 年 4 月 30 日）。追捕神祕的馬約拉納量子位元。物理雙月
刊。民國 109 年 7 月 13 日取自：
https://pb.ps-taiwan.org/catalog/ins.php?index_m1_id=1&index_id=308
- [4] J. Zhu, J. L. Zhang, P. P. Kong, S. J. Zhang, X. H. Yu, J. L. Zhu, Q. Q. Liu, X. Li, R.
C. Yu, R. Ahuja, W. G. Yang, G. Y. Shen, H. K. Mao, H. M. Weng, X. Dai, Z. Fang,
Y. S. Zhao & C. Q. Jin, *Scientific Reports* **3**, 2016(2013).
- [5] Lukas Zhao, Haiming Deng, Inna Korzhovska, Milan Begliarbekov, Zhiyi Chen,
Erick Andrade, Ethan Rosenthal, Abhay Pasupathy, Vadim Oganesyan & Lia Krusin-
Elbaum, *Nature Communications* **6**, 8279(2015).
- [6] 簡鈺璇（民國 108 年 9 月 25 日）。超乎想像的運算力：量子電腦時代來臨，
幾件你需要知道的事。科技大觀園。民國 109 年 7 月 13 日取自：
<https://scitechvista.nat.gov.tw/c/sT0w.htm>
- [7] Hai-Zhou Lu, Shun-Qing Shen, *Spirtronics VII*; 91672E(2014).
- [8] Zhen Li, Naihua Miao, Jian Zhou, Zhimei Sun, Zikui Liu and Huibin Xu, *43*, January
2018, Pages 285-290
- [9] Guang Wang, Xiegang Zhu, Jing Wen, Xi Chen, Ke He, Lili Wang, Xucun Ma, Ying
Liu, Xi Dai, Zhong Fang, Jinfeng Jia, and Qikun Xue, *Nano Res.* 2010, 3(12): 874–
880
- [10] P. Drude, *Annalen der Physik*, 306 (3):566 (1900).
- [11] E. Hall, *American Journal of Mathematics*, p. 2 (3): 28792(1879).



- [12] Hai-Zhou Lu, Shun-Qing Shen, Proc. SPIE 9167, Spintronics VII, 91672E (2014)
- [13] Te-Chih Hsiung, Ding-Yuan Chen, Li Zhao, Yi-Hsin Lin, Chung-Yu Mou, Ting-Kuo Lee, Maw-Kuen Wu, and Yang-Yuan Chen, Appl. Phys. Lett. 103, 163111 (2013).
- [14] Shinobu Hikami, Anatoly I. Larkin, Yosuke Nagaoka, Progress of Theoretical Physics, Volume 63, Issue 2, February 1980, Pages 707–710
- [15] Peer Schmidt, Michael Binnewies, Robert Glaum and Marcus Schmidt, IntechOpen, 10.5772/55547(2013).
- [16] Hui Li, Jie Cao, Wenshan Zheng, Yulin Chen, Di Wu, Wenhui Dang, Kai Wang, Hailin Peng, and Zhongfan Liu, J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 14, 6132–6135.
- [17] Yi Zhang, Ke He, Cui-Zu Chang, Can-Li Song, Li-Li Wang, Xi Chen, Jin-Feng Jia, Zhong Fang, Xi Dai, Wen-Yu Shan, Shun-Qing Shen, Qian Niu, Xiao-Liang Qi, Shou-Cheng Zhang, Xu-Cun Ma and Qi-Kun Xue, Nature Physics **6**, 584–588(2010).
- [18] Dong-Xia Qu, Y. S. Hor, Jun Xiong, R. J. Cava, N. P. Ong, Science 13 Aug 2010: **329**, Issue 5993, 821-824.
- [19] Jinsong Zhang, Cui-Zu Chang, Zuocheng Zhang, Jing Wen, Xiao Feng, Kang Li, Minhao Liu, Ke He, Lili Wang, Xi Chen, Qi-Kun Xue, Xucun Ma & Yayu Wang, Nature Communications **2**, 574 (2011).
- [20] P. Adroguer, Weizhe E. Liu, D. Culcer, and E. M. Hankiewicz, Phys. Rev. B **92**, 241402(R) (2015).
- [21] A. M. Clogston, Phys. Rev. Lett. **9**, 266(1962).
- [22] B. S. Chandrasekhar, Appl. Phys. Lett. **1**, 7 (1962).
- [23] E. Helfand and N. R. Werthamer, Phys. Rev. **147**, 288(1966).
- [24] M. Tinkham, Introduction to superconductivity, 2nd edition, McGraw-Hill Inc, 1996.
- [25] E. F. Talantsev, J. L. Tallon, Nature Communications **6**, 7820 (2015).
- [26] W. L. McMillan, Phys. Rev. 167, 331(1968).
- [27] Allen M. Goldman, Nina Marković, Physics Today **51**, 11, 39 (1998).

- [28] B. A. Assaf, T. Cardinal, P. Wei, F. Katmis, J. S. Moodera, and D. Heiman, *Appl. Phys. Lett.* 102, 012102 (2013).

