

國立臺灣大學電機資訊學院電子工程學研究所

碩士論文

Graduate Institute of Electronics Engineering

College of Electrical Engineering and Computer Science

National Taiwan University

Master's Thesis



考慮薛丁格和帕松方程式聯立解之

Au/Bi/Si 金屬半金屬半導體接面特性研究

Studies on Au/Bi/Si metal-semimetal-semiconductor
junction by solving Schrödinger and Poisson equation
simultaneously

毛昭竣

Chao-Chun Mao

指導教授：林浩雄 博士

Advisor: Hao-Hsiung Lin, Ph. D.

中華民國 113 年 7 月

July, 2024

國立臺灣大學碩士學位論文
口試委員會審定書

MASTER'S THESIS ACCEPTANCE CERTIFICATE
NATIONAL TAIWAN UNIVERSITY

考慮薛丁格和帕松方程式聯立解之 Au/Bi/Si 金屬半金屬半導體接面特性研究

Studies on Au/Bi/Si metal-semimetal-semiconductor junction by solving Schrödinger and Poisson simultaneously

本論文係 毛昭竣 R10943134 在國立臺灣大學 電子工程學研究所 完成之碩士學位論文，於民國 113 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。

The undersigned, appointed by the Graduate Institute of electronics engineering on 07/24 2024 have examined a Master's Thesis entitled above presented by Mao Chao Chun R10943134 candidate and hereby certify that it is worthy of acceptance.

口試委員 Oral examination committee:

林浩雄 毛明華 王智祥

(指導教授 Advisor)

時建宏

系（所、學位學程）主管 Director:

江介宏

謝辭

問春何苦匆匆，帶風伴雨如馳驟。懵懂跌撞譬如昨日，而今學業已成，是如青青園葵，師恩澤潤，得以茁壯；畔畔莪蒿，父母劬勞，所以為人。聊布往懷，酸甜苦辣盡藏其中，日升月落淚曾幾何，感動之情竟溢於言表。

我永遠記得大考中心放榜考上電機系的時候，跟爸爸媽媽妹妹還有胖柴犬伊吉正在寵物民宿吃早餐，一起捏捏伊吉的嘴邊肉一邊分享喜悅，就是這樣一個幸福平凡的早晨回憶在這七年間無時無刻都在鞭策著我，不要忘記有一天要給最愛的家人們過上不愁吃穿的日子。每次要被巨大的學業壓力壓到窒息的時候，都是你們不斷給我鼓勵，帶給我堅持下去的希望，現在我終於擁有可以回報你們的力量，謝謝爸爸媽媽讓我吃飽長大，我要讓你們想去北海道還是搭郵輪都不再是夢想，不用再辛苦。希望你們永遠都平安健康，晴兒工作順利，然後伊吉你雖然沒做甚麼但還是豪棒棒，就是胖了點。

我也想謝謝乾爸爸跟乾媽媽這些年來一直照顧我，總是不忘給我生活的援助還有好多好多的食物跟健康補給，在學業受到挫折的時候，好幾次收到你們給我的鼓勵訊息都讓我忍不住一個人哭出來，希望你們健康平安。也謝謝住在美國的大姑姑平常給我的鼓勵還在我電腦壞掉的時候緊急幫助我換新機，還有法國的琇姑姑常常關心我的學習，你們的每一個支持都是敦促我前進的莫大助力。

還有每天陪在我身邊的薇安，我能夠撐著走完最後這一哩路都是因為有妳給我的疼愛。跟妳一起當凹凹鼠的時候都是我最快樂的時候，從宿舍到中山林森到麗池，所有一起走過的地方都是笑著的回憶，一起養嘟嘟每天數落灰灰的老鼠、一起買第一台車車到處趴趴造、一起出國玩，妳陪我經歷了所有黑暗的時光，一起成為鼠仔隊，希望妳可以健健康康，永遠當幸福的快樂小鼠，學業事業都跟嘟嘟吃鱈魚香絲一樣順順利利。

最後謝謝林浩雄老師，也許幾年後我會忘記這個研究裡面的計算，但是您教給我的做學問、處理科學與工程問題的步驟、態度與思維，我將永遠刻在心中。

摘要

本論文研究 Au/Bi/Si 金屬/半金屬/半導體 三層結構。考慮鉻薄膜在不考慮 MIGS (Metal Induced Gap States) 以及鉻的表面態下所受之量子侷限效應，並以薛丁格方程式與帕松方程式聯立計算在各種偏壓以及不同鉻薄膜厚度時的結構能帶圖、鉻薄膜上的總載子濃度分布、由電子電洞基態能量差所得的等效能隙等重要特性。

本研究計算發現在鉻薄膜等效能隙轉正變成半導體時，鉻區載子濃度約在 10^{20} cm^{-3} ，接觸電阻極小，是製作歐姆接觸的一種潛力材料，而其載子的貢獻的電場數量級約在 10^6 V/cm ，遠大於 Bi/Si 接面的 10^2 V/cm ，本研究認為在此情況下鉻區並不像一般的半導體異質接面一樣會分掉電壓。此外由於量子效應，電洞都被趕到了遠離半導體端的位置，而電子受到抬升後與半導體能隙重疊的區域減少，會穿透過半導體端的狀態數量便會大減，本研究認為這與鉻薄膜能夠減少與矽形成接面時的 MIGS 有關。

由於鉻量子井會受到內部載子強大的電場而改變其形狀，操縱量子侷限效應能夠使鉻矽接面特性在歐姆與蕭特基之間切換。Au/Bi/n-Si 在平衡的條件下，隨著鉻薄膜的厚度由 1 nm 增加到 8 nm ，Si 的接面附近會由 inversion 轉變為 depletion。當厚度再增加到 21 nm 時會再由 depletion 轉變為 accumulation，對於實驗樣品中發現的逆偏異常上升電流，我們也提出表面反轉電荷的計算模型進行解釋。

Au/Bi/p-Si 在平衡的條件下，隨著鉻薄膜的厚度由 1 nm 增加到 17 nm ，Si 的接面附近會由 accumulation 轉變為 depletion；當厚度再增加到 51 nm 時會再由 depletion 轉變為 inversion，與本實驗室團隊的實驗樣品量測結果大致符合，理論與實驗的誤差方面我們以接面不理想電荷的模型做解釋，進一步驗證本研究理論計算的正確性。

關鍵詞：鉻薄膜、量子侷限效應、金屬-半金屬-半導體接面、薛丁格方程式、帕松方程式、蕭特基能障

Abstract

This paper investigates the Au/Bi/Si metal/semimetal/semiconductor trilayer structure. Considering the quantum confinement effects on bismuth films and neglecting MIGS and surface states of bismuth, the Schrödinger and Poisson equations are solved simultaneously to compute band diagrams and total carrier distributions as well as concentrations on bismuth films under various biases and thicknesses. Additionally, important characteristics such as the effective band gap derived from the energy difference of electron and hole ground state energies are analyzed.

Our study reveals that when the effective bandgap of bismuth thin films becomes positive and transitions to a semiconductor, the carrier concentration in the bismuth region is approximately 10^{20} cm^{-3} , which is promising in the application of Ohmic contact, contributing to an electric field magnitude of around 10^6 V/cm which is significantly greater than the 10^2 V/cm typically found at the Bi/Si interface. Under these conditions, we argue that the bismuth region does not exhibit the typical voltage drop seen in conventional semiconductor heterojunctions. Furthermore, due to quantum effects, the holes are pushed far from the semiconductor edge and the overlap region decrease since electrons states are lifted above. Consequently, the number of states penetrating into the semiconductor edge decreases. We attribute this effect to the ability of bismuth thin films to reduce the Metal-Induced Gap States (MIGS) formed at the silicon interface.

Bismuth quantum well undergoes shape changes due to the strong electric fields generated by internal carriers. Manipulating quantum confinement effects allows the characteristics of the bismuth-silicon interface to switch between Ohmic and Schottky behaviors. For Au/Bi/n-Si under equilibrium conditions, as the thickness of the bismuth film increases from 1 nm to 8 nm, the Si interface transitions from inversion to depletion.

Increasing the thickness further to 21 nm changes the Si interface from depletion to accumulation. To explain the observed anomalous reverse-bias current in experimental samples, we propose a model based on surface inversion charge calculations.

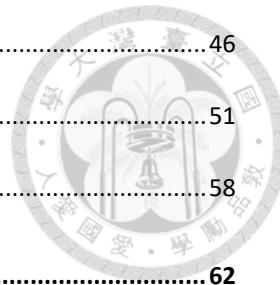
For Au/Bi/p-Si under equilibrium conditions, as the bismuth film thickness increases from 1 nm to 17 nm, the Si interface transitions from accumulation to depletion. Increasing the thickness further to 51 nm changes the Si interface from depletion back to inversion. These findings roughly correspond to measurements from our laboratory's experimental samples. Discrepancies between theory and experiment are explained using a model that considers non-ideal charges at the interface, further validating the accuracy of our theoretical calculations in this study.

Keywords: Bismuth thin film, quantum confinement effect, Metal/semimetal/semiconductor junction, Schrodinger equation, Poisson equations, Schottky barrier

目次



謝辭	
摘要	
ABSTRACT	III
目次	V
圖次	VII
表次	XI
一、緒論	1
1-1 研究背景與研究方法	1
1-2 論文架構	3
二、金鉻矽接面的能帶數值解模擬計算	4
2-1 鉻能帶模擬相關基本參數	4
2-1-1 鉻之晶體結構	4
2-1-2 模擬相關參數總表	8
2-2 數值模擬架構	12
2-3 解鉻量子井次能帶結構與薛丁格方程式	17
2-4 以薛丁格和帕松方程式聯立計算載子濃度分布與能帶解	30
三、模擬結果與分析	33
3-1 Au/Bi/N-Si 的模擬結果	33
3-1-1 不同鉻薄膜厚度 0 bias 下的模擬結果	33
3-1-2 變偏壓下的模擬結果	39
3-2 Au/Bi/P-Si 的模擬結果	46



3-2-1 不同鉻薄膜厚度 0 bias 下的模擬結果	46
3-2-2 變偏壓下的模擬結果	51
3-3 量子侷限效應與 MIGS、歐姆接觸、等效能障之討論	58
四、實驗樣品的製備與分析	62
4-1 樣品的規格、製備與量測.....	62
4-2 樣品的綜合分析	65
4-2-1 Au/Bi/p-Si 樣品的分析.....	66
4-2-2 Au/Bi/n-Si 樣品的分析.....	68
五、結論	74
參考文獻	76

圖次



圖 2-1-1 銷的晶體結構。	4
圖 2-1-2 銷布里淵區的四個橢球等能面關係圖，其中 T 為價電帶，3 個 L 為導電帶。	5
圖 2-1-3 T-POINT 和 L-POINT 之能帶關係[12][13][14]。	5
圖 2-1-4 銷費米能級在塊材能帶中的位置計算流程圖。	10
圖 2-1-5 金/銷/矽平能帶圖 (A) 矽為 N 型，其摻雜濃度 10^{13} cm^{-3} 。(B) 矽為 P 型，其摻雜濃度 10^{15} cm^{-3} 。	11
圖 2-2-1 金銷矽接面的模擬示意圖 (A)金銷矽接面元件簡圖。(B)數值模擬分點示意圖與 Bi/N-Si 能障定義。(C)數值模擬分點示意圖與 Bi/P-Si 能障定義。(D)模擬流程簡圖。	12
圖 2-2-2 銷能帶的數值解解析圖。	14
圖 2-2-3 解銷部分的流程簡圖。	16
圖 2-3-1 各個次能帶能量的關係。(A)各導帶次能帶最低點。(B)各價帶次能帶最高點。	21
圖 2-3-2 導帶與價帶 E-K 關係圖。(A) $E-K_x$ 。(B) $E-K_y$ 。	21
圖 2-3-3 電子電洞的 3D 與 2D DOS 作圖。(A)為 10 NM 銷薄膜。(B)為 20 NM 銷薄膜。	24
圖 2-3-4 電洞的 3D 與 2D DOS 作圖。(A)為 10 NM 銷薄膜。(B)為 20 NM 銷薄膜。	24
圖 2-3-5 電子與電洞的 10 NM 與 20 NM DOS 將不同厚度做在同一張圖比較。	25
圖 2-3-6 各次能帶 DOS×費米迪拉克函數對能量的積分說明圖。	26
圖 2-3-7 各個價帶導帶次能帶上的載子濃度分布。(A)電子前 12 個能量解與濃度關係圖。(B)電洞前 12 個能量解與濃度關係圖。(C)電子前六個次能帶上載子濃度占總濃度的百分比。(D)電子前六個次能帶上載子濃度占總濃度的百分比。	27
圖 2-3-8 10 NM 銷薄膜的電子電洞波函數。	28
圖 2-3-9 10 NM 銷薄膜各位置上的載子濃度分布圖。	29
圖 2-4-1 數值模擬分點示意圖。	30
圖 2-4-2 薛丁格與帕松方程式聯立計算載子分布與能帶的流程詳圖。	31
圖 2-4-3 Au/9 NM Bi /N-TYPE Si 接面在 0 BIAS 下聯立解薛丁格和帕松方程式的結果。(A)能帶圖解。	



(B) 銻區中電子的能階與波函數。(C)銻區中電洞的能階與波函數，為了計算上的方便我們的 Y 軸為電洞能量。(D)銻區中電子濃度隨位置的關係。(E)銻區中電洞濃度隨位置的關係。(F)銻 區中電位隨位置的關係。(G)銻區中電場隨位置的關係。	32
圖 3-1-1 Au/Bi/N-Si 不同厚度銻薄膜在 0 BIAS 下的接面能帶圖解。	33
圖 3-1-2 Au/Bi/N-Si 結構中考慮銻薄膜的量子效應下之 (A)銻矽接面 SBH 與銻薄膜厚度的關係圖。 (B) V_1 、 V_2 、 V_3 與銻薄膜厚度的關係圖。	35
圖 3-1-3 Au/Bi/N-Si 結構中考慮銻薄膜的量子效應下之 (A) 電洞與電子的 GROUND STATE 能量、費米 能階 E_F 與銻薄膜厚度的關係圖。 (B)電子電洞 GROUND STATE 能量差:即等效能隙與銻薄膜厚度 的關係圖，銻薄膜厚度需小至 3 NM 等效能隙才能轉為正值。	36
圖 3-1-4 Au/Bi/N-Si 結構中考慮銻薄膜的量子效應下之 (A)總載子濃度與銻薄膜厚度的關係圖。 (B) 載子濃度峰值與銻薄膜厚度的關係圖。	37
圖 3-1-5 Au/Bi/N-Si 結構中考慮銻薄膜的量子效應下之 (A)電子分布圖-LOG SCALE。 (B)電洞分布圖- LINEAR SCALE 。	38
圖 3-1-6 CASE1 Au/9 NM Bi/N-Si 變偏壓下的接面能帶圖解。	39
圖 3-1-7 CASE2 Au/9 NM Bi/N-Si 變偏壓下的接面能帶圖解。	40
圖 3-1-8 Au/Bi/N-Si 結構中考慮銻薄膜的量子效應下之 (A)銻矽接面 SBH 與外加偏壓的關係圖。 (B) V_1 、 V_2 、 V_3 與外加偏壓的關係圖。	41
圖 3-1-9 Au/Bi/N-Si 結構中考慮銻薄膜的量子效應下之 (A)電子電洞基態能量、相對 E_F 與外加偏壓 的關係圖。 (B)等效能隙與外加偏壓的關係圖。	42
圖 3-1-10 Au/Bi/N-Si 結構中考慮銻薄膜的量子效應下之 (A) 總載子濃度與外加偏壓的關係圖。 (B) 載子濃度峰值與外加偏壓的關係圖。	43
圖 3-1-11 Au/Bi/N-Si 結構中考慮銻薄膜的量子效應下之變偏壓 (A)CASE1 的電洞、電子分布圖。 (B) CASE2 的電洞、電子分布圖。其中左邊的電洞濃度刻度為線性刻度而右邊的電子濃度刻度為 對數刻度。	44
圖 3-2-1 Au/Bi/P-Si 不同厚度銻薄膜在 0 BIAS 下的接面能帶圖解 (A)3 NM。 (B)9 NM。 (C)18 NM。 (D)30	



NM 。 (E)50 NM 。 (F)75 NM 。	46
圖 3-2-2 本論文與洪豈奇學長碩論[21]中之等效能隙對鉻薄膜厚度的關係比對圖。	47
圖 3-2-3 Au/Bi/P-Si 結構中考慮鉻薄膜的量子效應下之 (A)鉻矽接面 SBH 與鉻薄膜厚度的關係。(B) V_1 、 V_2 、 V_3 與鉻薄膜厚度的關係。	48
圖 3-2-4 Au/Bi/P-Si 結構中考慮鉻薄膜的量子效應下之 (A)電子電洞基態能量、 E_F 與鉻薄膜厚度的關係圖。 (B)等效能隙與鉻薄膜厚度的關係圖。	49
圖 3-2-5 Au/Bi/P-Si 結構中考慮鉻薄膜的量子效應下之 (A)總載子濃度與鉻薄膜厚度的關係圖。 (B)載子濃度峰值與鉻薄膜厚度的關係圖。	49
圖 3-2-6 Au/Bi/P-Si 結構中考慮鉻薄膜的量子效應下之 (A)電子分布圖-LOG SCALE。 (B)電洞分布圖-LINEAR SCALE 。	50
圖 3-2-8 CASE2 Au/9 NM Bi/P-Si 在不同 BIAS 下的能帶圖解。	52
圖 3-2-9 Au/Bi/P-Si 結構中考慮鉻薄膜的量子效應下之 (A)鉻矽接面 SBH 與變偏壓的關係圖。 (B) V_1 、 V_2 、 V_3 與變偏壓的關係圖。	53
圖 3-2-10 Au/Bi/P-Si 結構中考慮鉻薄膜的量子效應下之 (A)電子電洞 GROUND STATE、 E_F 與變偏壓的關係圖。 (B)等效能隙與變偏壓的關係圖。	54
圖 3-2-11 Au/Bi/P-Si 結構中考慮鉻薄膜的量子效應下之 (A) 總載子濃度與變偏壓的關係圖。 (B)載子濃度峰值與變偏壓的關係圖。	55
圖 3-2-12 Au/Bi/P-Si 結構中考慮鉻薄膜的量子效應下之 變偏壓載子分布圖 (A)(B)分別是 CASE1 的電洞、電子分布圖。 (C)(D)分別是 CASE2 的電洞、電子分布圖。其中左邊的電洞濃度刻度為線性刻度而右邊的電子濃度刻度為對數刻度。	56
圖 3-3-1 鉻區電子電洞基態解、費米能級、矽區導帶價帶隨鉻薄膜厚度的關係圖	58
圖 3-3-2 電子的量子侷限效應與降低 MIGS 之關係圖。	59
圖 3-3-3 電洞的量子侷限效應與降低 MIGS 之關係圖。	59
圖 3-3-4 等功效函數與鉻薄膜厚度的關係圖。	60
圖 4-1-1 (A)量測元件結構側視圖。(B)量測元件俯視圖。	63

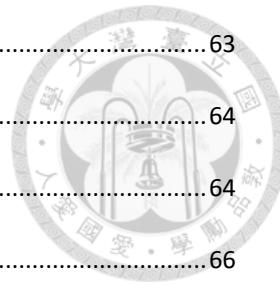


圖 4-1-2 量測系統架構圖。	63
圖 4-1-3 金/鉍/N-矽接面(S0873C)電壓電流特性與順/逆偏定義示意圖。	64
圖 4-1-4 金/鉍/P-矽接面(S0835B)電壓電流特性與順/逆偏定義示意圖。	64
圖 4-2-1 實驗元件能障值與理論計算的關係圖。	66
圖 4-2-2 接面電荷對 SBH 影響的關係圖。	67
圖 4-2-3 Au/Bi/N-Si 實驗樣品 S0873C 之 LOG SCALE IV 圖與其電阻值分析。	68
圖 4-2-4 Au/Bi/N-Si 樣品的 (A)電流突增點與順偏電阻值關係分佈圖。(B)電流突增點與逆偏飽和電 阻值關係分佈圖。	69
圖 4-2-5 Au/Bi/N-Si 樣品在逐漸施加逆偏電壓下的計算流程圖。	71
圖 4-2-6 Au/Bi/N-Si 樣品在逐漸施加逆偏電壓下的能帶變化示意圖。	72
圖 4-2-7 順偏以及逆偏時的元件結構與電子流示意圖。(A)順偏壓。(B)逆偏壓。	72
圖 4-2-8 Au/Bi/N-Si 樣品在逐漸施加逆偏電壓下的能帶解。	73

表次



表 2-1-1 本研究所用之 Bi 能帶參數總整理	8
表 2-1-2 本研究所用之 Si 能帶參數總整理	9
表 2-3-1 銷薄膜電子導帶與電洞價帶的次能帶 E-K 公式	20
表 2-3-2 電子電洞的 3D 與 2D DOS 總整理.....	23
表 2-3-3 銷薄膜與塊材的載子濃度比較	28
表 4-2-1 Au/Bi/p-Si 實驗樣品的 Bi 薄膜厚度與萃取能障值	66
表 4-2-2 Au/Bi/n-Si 實驗樣品的 Bi 薄膜厚度	69
表 4-2-3 Au/Bi/n-Si 實驗樣品電流突增點之數據統計分析	70
表 4-2-4 Au/Bi/n-Si 實驗樣品順偏電阻值之數據統計分析	70



一、緒論

1-1 研究背景與研究方法

鉻為一種價帶與導帶有部分能量重疊 E_0 [1] 的半金屬，本質濃度約在 10^{18} cm^{-3} ，而且鉻在特定晶面下的等效質量很小，很容易受到幾何尺寸的量子侷限而使導帶底部上升到超過價帶頂部轉變為半導體，被稱為 Semimetal to semiconductor transition(SMSC)，而近期有一些關於鉻的研究指出鉻在自旋-軌道交互作用下會有特別的表面能帶特性[2-5]，這些特性使得鉻這種具有極大潛力的材料獲得更多的重視。

近期另有一些研究指出鉻的低本質濃度特性有助於降低金屬半導體接面 MIGS [6] 所引起的費米能階釘扎效應(Fermi level pinning, FLP) [7-8] 以及金鉻形成電極時之功函數具有可調變性[9-10]。由於高電子濃度的金屬和半導體靠近形成接面時金屬端的電子波函數會穿透過半導體的能隙的區域，造成 dipole 影響功函數，也就是 MIGS，Shen. et al[7] 就提出因為半金屬鉻在費米能階附近幾乎沒有 density of states，可以用來抑制 gap states pinning 實現歐姆接觸。他們宣稱使用半金屬鉻與二維材料過渡金屬硫族化合物 TMDs (transition metal dichalcogenides) 家族中的 M_oS_2 相接可以抑制 MIGS 因而得到電阻率低至 $123 \Omega \cdot \mu\text{m}$ 的歐姆接面。

除了上述 Shen. et al 的研究之外，東京大學的 Toriumi. et al[8] 亦提出鉻在與傳統半導體矽形成蕭特基接面時，接面的 band alignment 能夠呈現幾乎理想的狀態，其釘扎參數 S 可以達到 0.97，遠高於一般金屬與 Si 的接面會出現的嚴重 FLP，其釘扎參數 S 僅為約 0.27[11]。他們認為有別於介面缺陷狀態(DIGS)，MIGS 對偏離 Schottky-Mott limit 有相當的影響。Bi 因為內部的電子數比金屬少很多，MIGS 的效應不大因此能夠獲得接近 pinning free 的結果，此解釋與 Shen. et al 團隊的主張相似。

此外，前述鉻薄膜隨厚度減少由半金屬轉變成半導體的 SMSC 特性也會影

響到 Bi/Si 接面的等效能障。本實驗室黃姿瑜學姊在其論文中[10]以數值方法解一維帕松方程式，獲取不同鉻薄膜厚度的 Au/Bi/p-Si 蕭基結構之能帶圖。發現隨著鉻薄膜厚度由 1 nm 提升 40 nm，其 Bi/p-Si 接面等效能障會由 0.5 eV 提升至 0.96 eV。而在 2024 年 Nakajima. et al 發表的論文[9]中亦觀察到 Au/Bi/SiO₂/n-Si MOS 結構中鉻的等效功函數會隨著鉻的厚度而改變。他們在 100 nm 的 SiO₂/n-Si 上蒸鍍金鉻的雙層電極形成 MOS 結構，利用 C-V 量測獲取 VFB 以估計鉻層的等效功函數。當把鉻層的厚度由 20 nm 降到 1 nm 他們發現鉻層的等效功函數可以從 4.73 eV 提升至 5.08 eV。他們認為由於鉻半金屬特性所致的低狀態密度，當與功函數較高的金接觸時，功函數較低的鉻會使得電子從鉻傳輸到狀態密度較高的金，使鉻的等效功函數上升。

然而先前[10]中的計算並未考慮到量子侷限效應下載子的重新分佈、電場效應以及 Au/Bi 和 Bi/Si 接面空間電荷區重疊的問題，其計算結果尚待精確，故本論文以數值方法聯立解鉻的薛丁格方程式與整個接面結構的帕松方程式，以求取在特定偏壓下的能帶圖，從異質接面的觀點來對 Au/Bi/Si 金屬/半金屬/半導體接面進行較為完整之研究，探討如何藉由操控量子侷限效應大幅改變鉻矽接面之等效能障以及計算驗證文獻中說的鉻薄膜能夠降低金屬半導體接面 MIGS 的議題。

在理論計算的部分，我們先處理鉻薄膜的一維量子侷限效應。由於鉻的 T 能帶與 L 能帶均具有非等向性，我們先建立鉻在特定指向下量子侷限的薛丁格方程式以求其 T 能帶與 L 能帶的次能帶能量位置，並進一步計算其能態密度以便能求取在特定費米能級下的電子與電洞濃度。之後再建立鉻/矽接面或金屬/鉻/矽接面的平能帶圖(flat band diagram)，並以此為基礎點，透過數值方法聯立解鉻的薛丁格方程式與帕松方程式，以求取在特定偏壓下的能帶圖。檢視能帶圖，獲取有效的「蕭特基位障」後再與實驗結果做比較。

實驗部分以 MBE 成長的鉻薄膜搭配黃光和 RIE(Reactive-Ion Etching)製程，Au/Bi/n-Si 和 Au/Bi/p-Si 的樣品也以一些理論模型與上述模擬計算相互驗證。



1-2 論文架構

第一章為緒論，簡介相關文獻以及本論文的研究動機以及研究方法。

第二章為理論計算。先藉由各項參數建構出 Au/Bi/Si 接面的平能帶圖，並建構數值解模型.架構，從 Stern 的等效質量矩陣模型搭配 Lax 等人的模型考慮 nonparabolicity 搭配薛丁格方程式計算出價帶與導帶的次能帶 E-K 關係，隨後逐次計算載子濃度在鉍薄膜中的分布，並透過解帕松方程式得到電位解迭代回薛丁格方程式，最後分析我們如何透過薛丁格與帕松方程式的聯立得到能帶與載子濃度分佈的自洽解。

第三章中，我們將對模擬結果進行分析與討論。

第四章是實驗樣品的製備、量測以及用以擬合模擬與實驗數據的數值解模型。

第五章為結論。

本研究中模擬所用之程式語言為 Matlab，作圖搭配 Origin 製圖軟件。

二、金鉍矽接面的能帶數值解模擬計算



2-1 鉍能帶模擬相關基本參數

2-1-1 鉍之晶體結構

Bi 是一種半金屬，其晶體之 unit cell 為菱面體(rhombohedral)晶格中的 trigonal 結構，一般會將其視為連續相接的 FCC 結構，以圖 2-1-1 為例，其中 $a_{rho} = 4.7236 \text{ \AA}$ 、 $\alpha_{rho} = 57.35^\circ$ 。

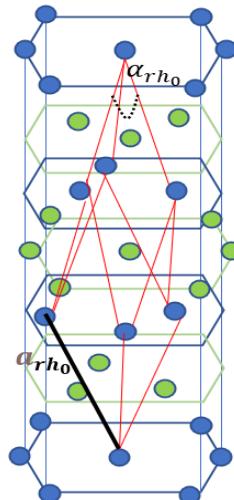


圖 2-1-1 鉍的晶體結構。

為了更好地理解晶體的 E-K 關係以及晶格繞射等週期性的物理現象，我們會用傅立葉轉換將其轉換至 reciprocal space，並定義出 Bi 的布里淵區，晶格在此空間下為 BCC 結構，其組成為 L-point 上三個 electron pockets 及 T-point 上一個 hole pocket。如圖 2-1-2 所示，各研究中以橢球表示其等能面，鉍晶體於結構上對 trigonal axis 為 three-fold 對稱，三個 electron pockets 以 L-point 作為中心點，可由倒晶格向量對 trigonal axis 旋轉 $\pm 120^\circ$ 來定義出各個橢球的位置，且 electron pockets 為傾斜角約 7° 之斜橢球；hole pocket 則是以 T-point 作為中心之正橢球。

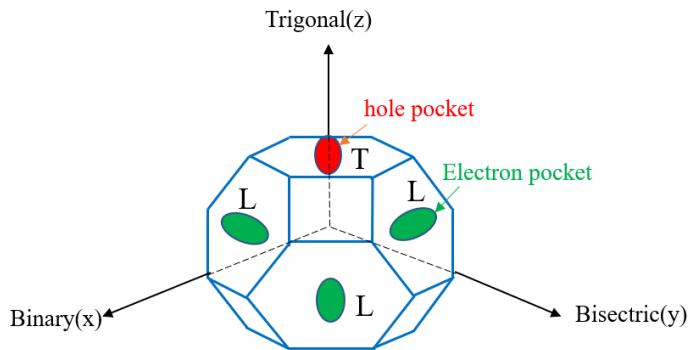


圖 2-1-2 鈮布里淵區的四個橢球等能面關係圖，其中 T 為價電帶，3 個 L 為導電帶。

其 T-point 和 L-point 之能帶關係同樣以下圖 2-1-3 為例說明，其中 E_{gL} : L-point 直接能隙(direct bandgap)、 E_0 : L-point 的導帶底部至 T-point 的價帶頂部的能帶重疊[12][13][14]。

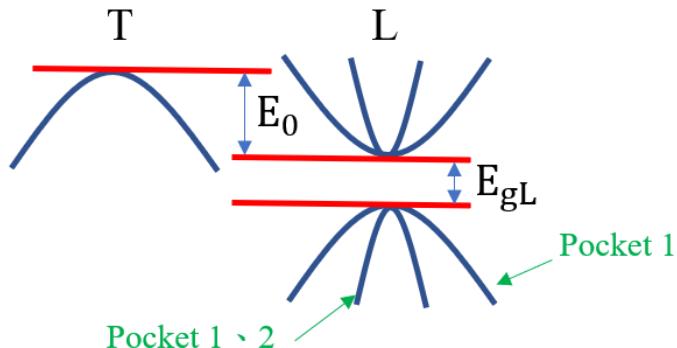


圖 2-1-3 T-point 和 L-point 之能帶關係[12][13][14]。

我們從圖 2-1-3 可以發現 T point 價帶頂部和 L point 導帶底部有能帶交疊的情形，符合半金屬的特性，而交疊的能量大小 Band overlap E_0 (meV) [14]和溫度有關，其關係以下式 2-1-1 表示：

$$E_0 = \begin{cases} -38, & \text{if } T < 80K \\ -38 - 0.44(T - 80) + 4.58 \times 10^{-4}(T - 80)^2 - 7.39 \times 10^{-6}(T - 80)^3, & T > 80K \end{cases} \quad \text{式 2-1-1}$$



以下我們將就 T-point 上的電洞和 L-point 上的電子分別討論。

首先是 T point。因為 T Point 的導電帶和價電帶沒有交互作用，因此在 T point 的等效電子質量和溫度幾乎無關，以 binary, bisectrix, 以及 trigonal 三軸為 x, y, z 軸， M_h 為電洞的等效質量矩陣可寫成下式 2-1-2:

$$M_h = \begin{bmatrix} m_{h1} & 0 & 0 \\ 0 & m_{h2} & 0 \\ 0 & 0 & m_{h3} \end{bmatrix} \quad \text{式 2-1-2}$$

其中由於非等向性費米面，電洞的等效質量張量矩陣元素並不相等， $m_{h1} = m_{h2} = 0.059, m_{h3} = 0.634$ [13] (單位為電子靜止質量 m_0)，且 T-point 為單純的正橢球，適用拋物線型的 E-K 關係，我們將在第 2-3 小節進行詳細推導。

L point 的電子質量矩陣因為 L pocket 等能面本身為斜橢球的關係，會在斜對角之外出現非零項，在傳導帶底部(conduction-band edge)的等效質量張量矩陣 M_e 可寫成下 2-1-3 式。

$$M_e = \begin{bmatrix} m_{e1} & 0 & 0 \\ 0 & m_{e2} & m_{e4} \\ 0 & m_{e4} & m_{e3} \end{bmatrix} \quad \text{式 2-1-3}$$

在絕對溫度 0K 下， $m_{e1} = 0.00113, m_{e2} = 0.26, m_{e3} = 0.00443, m_{e4} = 0.0195$ [14]，又 L point 之導帶與價帶會互相作用，因此等效質量和溫度相關，我們依據半經驗公式可以有下式 2-1-4 關係：



$$m_e(T) = \frac{m_e(0K)}{1 - 2.94 \times 10^{-3}T + 5.56 \times 10^{-7}T^2}$$

此導帶與價帶之交互作用使得 L point 電子不適用拋物線性的 E-K 關係，在本研究中我們考慮 Lax 研究團隊[15]的模型對 E-K 關係式進行修正，也同樣會在第 2-3 小節進行詳細推導。

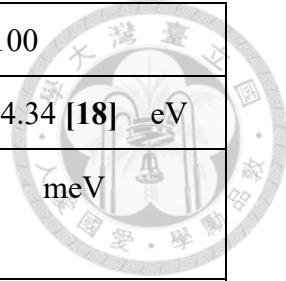
2-1-2 模擬相關參數總表

為了方便後續章節的論述，我們先在此將本研究所會用到的一切參數依 Bi 相關與 Si 相關分別整理在表 2-1-1 與表 2-1-2。



表 2-1-1 本研究所用之 Bi 能帶參數總整理

Band parameters	Temperature dependency
Band overlap E_0 (meV)[14]	$E_0 = \begin{cases} -38, & T < 80K \\ -38 - 0.44(T - 80) + 4.58 \times 10^{-4}(T - 80)^2 - 7.39 \times 10^{-6}(T - 80)^3, & T > 80K \end{cases}$
L-point direct band gap (meV)[16]	$E_{gL} = 13.6 + 2.1 \times 10^{-3}T + 2.5 \times 10^{-4}T^2$
L-point electron effective mass temperature dependence[14][16]	$m_e(T) = \frac{m_e(0K)}{1 - 2.94 \times 10^{-3}T + 2.5 \times 10^{-4}T^2}$
Electron and hole mass tensor at T=0K (in unit of electron mass)	$M_e = \begin{bmatrix} 0.00113 & 0 & 0 \\ 0 & 0.26 & 0.0195 \\ 0 & 0.0195 & 0.00443 \end{bmatrix},$ $M_h = \begin{bmatrix} 0.059 & 0 & 0 \\ 0 & 0.059 & 0 \\ 0 & 0 & 0.634 \end{bmatrix}$
M_e at T=300K	$M_e = \begin{bmatrix} m_{e1} & 0 & 0 \\ 0 & m_{e2} & m_{e4} \\ 0 & m_{e4} & m_{e3} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.0067 & 0 & 0 \\ 0 & 1.5473 & 0.1160 \\ 0 & 0.1160 & 0.0264 \end{bmatrix}$
M_h at T=300K	$M_h = \begin{bmatrix} m_{h1} & 0 & 0 \\ 0 & m_{h2} & 0 \\ 0 & 0 & m_{h3} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.059 & 0 & 0 \\ 0 & 0.059 & 0 \\ 0 & 0 & 0.634 \end{bmatrix}$
M_e^{-1} at T=300K	$M_e^{-1} = \begin{bmatrix} \omega_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \omega_{22} & \omega_{23} \\ 0 & \omega_{32} & \omega_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 148.708 & 0 & 0 \\ 0 & 0.9648 & -4.247 \\ 0 & -4.247 & 56.6268 \end{bmatrix}$
M_h^{-1} at T=300K	$M_h^{-1} = \begin{bmatrix} \omega_{11h} & 0 & 0 \\ 0 & \omega_{22h} & \omega_{23h} \\ 0 & \omega_{32h} & \omega_{33h} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 16.9491 & 0 & 0 \\ 0 & 16.9491 & 0 \\ 0 & 0 & 1.5773 \end{bmatrix}$



Bi 介電係數 [16]	ϵ_{r-bi}	100
Bi 功函數	w_{Bi}	4.22 [17] or 4.34 [18] eV
Overlap at T = 300K	E_0	104.2 meV
L point direct bandgap at T = 300K	E_{g_L}	36.73 meV

表 2-1-2 本研究所用之 Si 能帶參數總整理

Si 的導帶等效密度函數	N_{C-s_i}	$2.86 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Si 的價帶等效密度函數	N_{V-s_i}	$2.66 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Si affinity [11]	χ	4 eV
Si bandgap	E_g	1.12 eV

本小節的目標是透過這些參數建立起金/鉻/矽系統的平能帶圖。

鉻的部分我們用列於上表 2-1-1 中的參數。功函數分別有文獻[17]與[18]的兩種數值。用法上我們先算出 300K 下的 E_0 和 E_{g_L} 並以 $n = p = n_i$ 的關係找到費米能階在塊材鉻能帶中的位置，並將此位置釘在平能帶圖上鉻功函數的位置上，因為我們相信此兩篇研究者研究之時尚無成長鉻薄膜的技術，用的是 300K 下的塊材鉻。塊材鉻的電子濃度與電洞濃度分別以下式 2-1-1 與 2-1-2 計算：

$$n_{Bi}(z) = \int_{E_{c_bulk}}^{inf} \frac{3\sqrt{2}}{\pi^2 \hbar^3} \times \sqrt{\frac{1}{\omega_{11} \left(w_{22} - \frac{\omega_{22}^2}{\omega_{33}} \right) \omega_{33}}} \times (m_0)^{\frac{3}{2}} \times \left(\frac{E^2}{E_{g_L}} + E \right)^{\frac{1}{2}} \times \left(\frac{2E}{E_{g_L}} + 1 \right) \times f(E) dE \quad \text{式 2-1-1}$$

$$p_{Bi}(z) = \int_{-inf}^{E_{v_bulk}} \frac{\sqrt{2}}{\pi^2 \hbar^3} \times \sqrt{m_{11} m_{22} m_{33}} \times (m_0)^{\frac{3}{2}} \times (E)^{\frac{1}{2}} \times f(E) dE \quad \text{式 2-1-2}$$

其中 E_{c_bulk} 、 E_{v_bulk} 分別為塊材鉻的導帶與價帶能量，在計算的時候我們將 E_{v_bulk}

假設為能量 0 的參考點，整個計算流程如下圖 2-1-4:

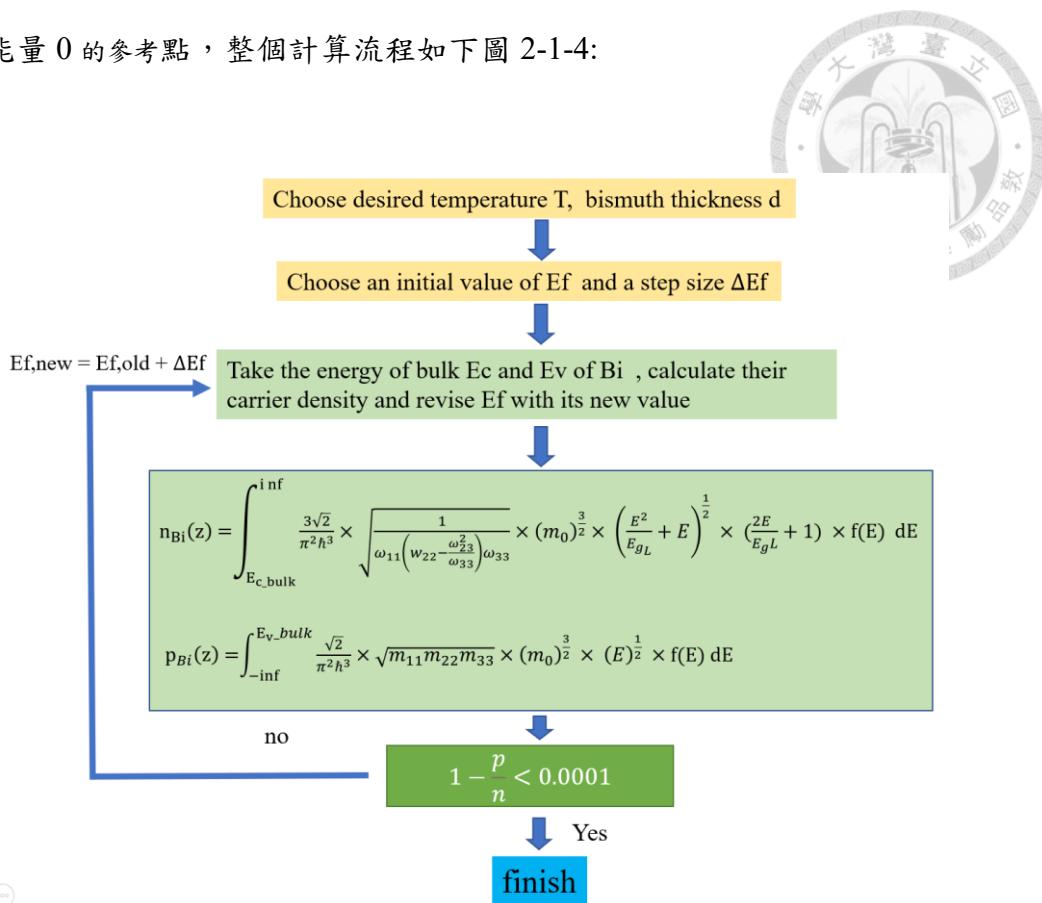
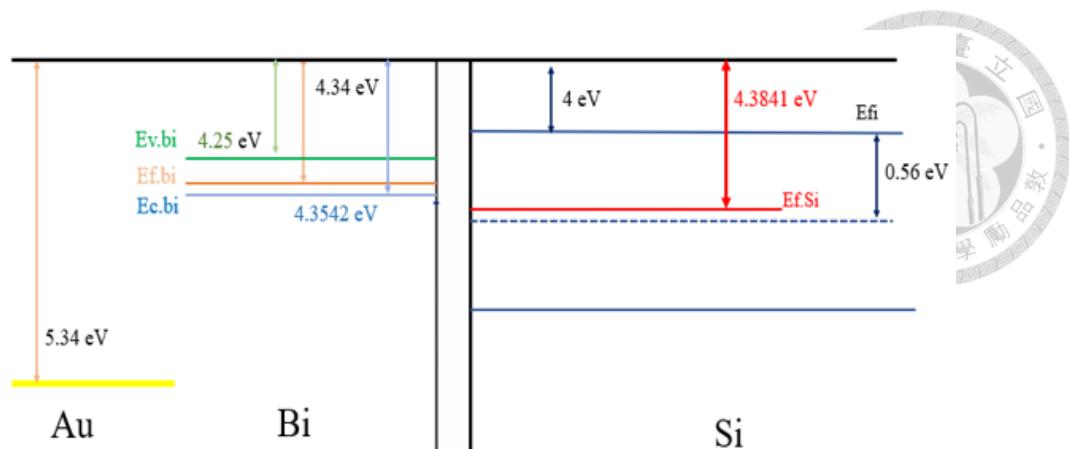


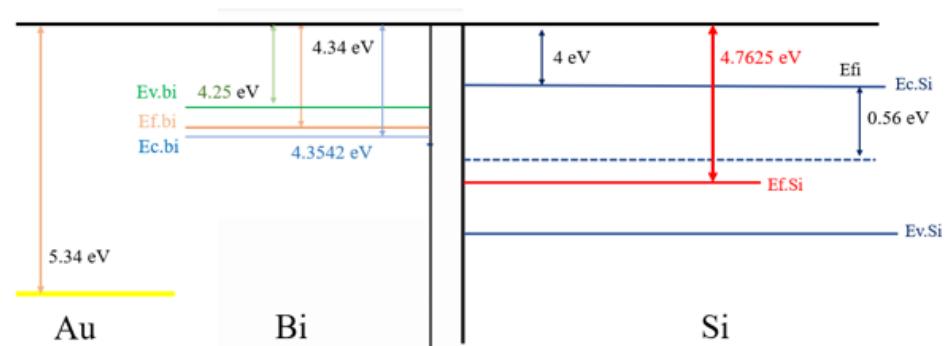
圖 2-1-4 銻費米能級在塊材能帶中的位置計算流程圖。

矽的部份我們用列於上表 2-1-2 中的參數，分別以摻雜濃度 10^{13} cm^{-3} 的 N 基板與摻雜濃度 10^{15} cm^{-3} 的 P 基板建立 N 矽與 P 矽的平能帶。

金的部分直接取其功函數與釘在平能帶圖上，在要把金/鈮/矽三的三系統連接起來的時候，把三者的功函數拿來當最起始的對照點，對接好後交界處就是不會再變化的系統參考點。平能帶圖如下圖 2-1-5:



(a)



(b)

圖 2-1-5 金/鈮/矽平能帶圖 (a) 矽為 N 型，其摻雜濃度 10^{13} cm^{-3} 。(b) 矽為 P 型，其摻雜濃度 10^{15} cm^{-3} 。



2-2 數值模擬架構

本研究模擬之金鉻矽接面元件如下圖 2-2-1(a)，我們並將鉻和矽的表面切割成若干小區間如下圖 2-2-1(b)，以數值方法進行理論計算，每個小區間都可以計算出該區間上的載子濃度、電位變化、導帶價帶與費米能階的相對關係，且計算時我們不考慮 MIGS 的效應。

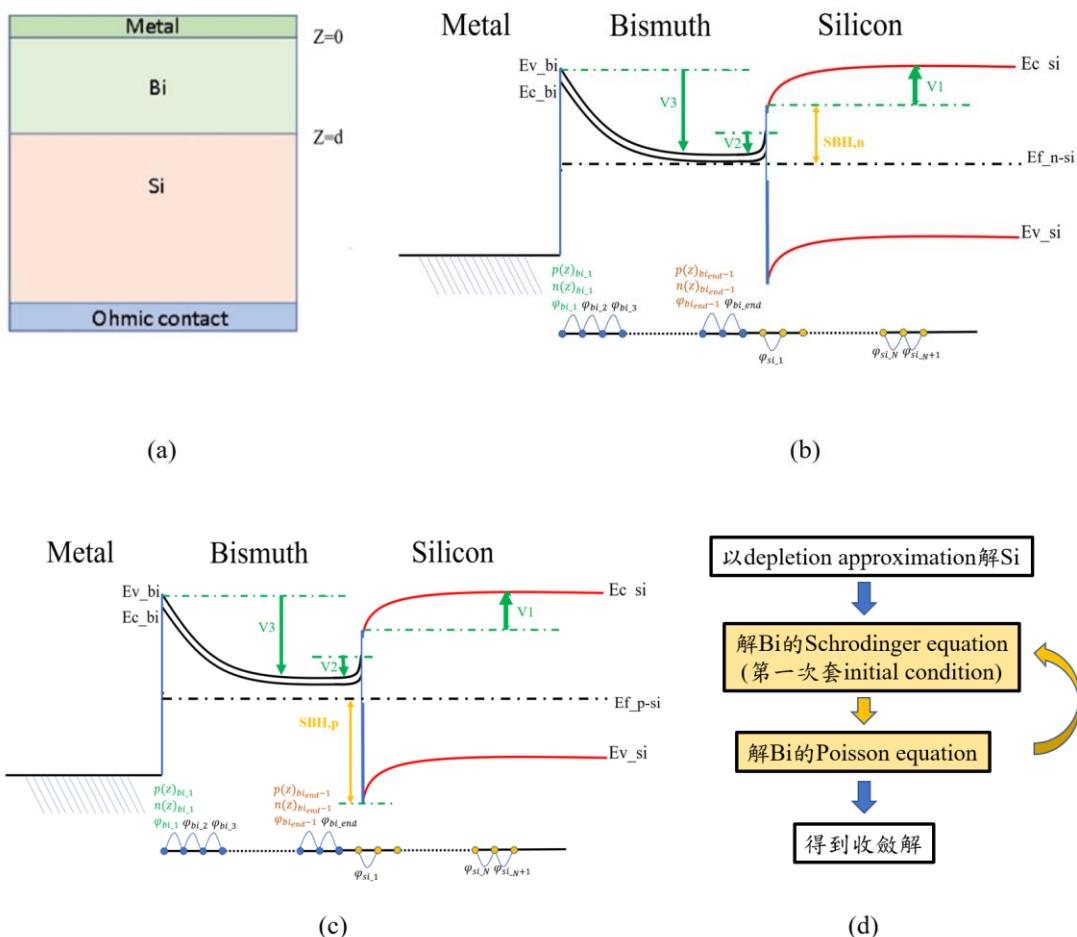
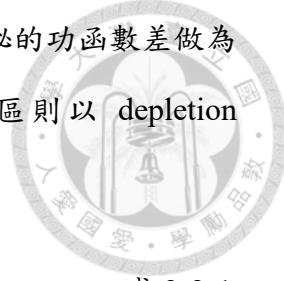


圖 2-2-1 金鉻矽接面的模擬示意圖 (a)金鉻矽接面元件簡圖。 (b)數值模擬分點示意圖與 Bi/n-Si 能障定義。 (c)數值模擬分點示意圖與 Bi/p-Si 能障定義。 (d)模擬流程簡圖。

此外我們的鉻薄膜模擬厚度範圍由 1 nm 到 100 nm，不論是哪一種厚度，我們都將其切割為 901 個點，因此不同厚度的計算模擬，網格的間隔 Δ_z 是不同的。



現在我們把鉻薄膜和半導體矽與金相接，金的部分取其與鉻的功函數差做為解鉻 Poisson equation 的邊界條件；矽的部分若是在空乏區則以 depletion approximation 用下式 2-2-1：

$$Xn = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s V_1}{qN}} \quad \text{式 2-2-1}$$

計算出鉻矽接面的空乏區寬度，其中 V_1 為矽相對於平帶所承受的跨壓再用式 2-2-2：

$$Elf_{si} = \frac{-qNx_n}{\varepsilon_s} \quad \text{式 2-2-2}$$

算出鉻矽接面矽側的電場值；若是在累積區則套用[11]第四章的累積層電場公式求鉻矽接面矽側的電場值，P 基板用下 2-2-3 式：

$$Elf_{si}^2 = \left(\frac{2KT}{q}\right)^2 \left(\frac{qp_{p0}}{2\varepsilon_s}\right) \{ [exp(-\beta\Psi_p) + \beta\Psi_p - 1] + \frac{n_{p0}}{p_{p0}} [exp(\beta\Psi_p) + \beta\Psi_p - 1] \} \quad \text{式 2-2-3}$$

而 N 基板用下 2-2-4 式：

$$Elf_{si}^2 = \left(\frac{2KT}{q}\right)^2 \left(\frac{qn_{n0}}{2\varepsilon_s}\right) \{ [exp(-\beta\Psi_n) + \beta\Psi_n - 1] + \frac{p_{n0}}{n_{n0}} [exp(\beta\Psi_n) + \beta\Psi_n - 1] \} \quad \text{式 2-2-4}$$

其中 Ψ_n, Ψ_p 為表面電位(surface potential)。求出鉻矽接面矽側的電場值後可用異質接面電通量密度連續的概念用式 2-2-5：

$$\varepsilon_s \times Elf_{si} = \varepsilon_{bi} \times Elf_{bi} \quad \text{式 2-2-5}$$

換算成鉻側的電場，又因為電場為電位的微分，我們可以再用式 2-2-6：

$$\varphi_n = -\Delta z \times Elf_{bi} \quad \text{式 2-2-6}$$

得到鉻矽接面鉻側的電位做為 Poisson equation 的另一個邊界條件；鉻的部分考

慮經過 Lax model 修正過的次能帶式，鉻量子井透過解以無限能障邊界條件進行簡化的 Schrodinger equation 的能量特徵值解可以得到各個次能帶的最低能量值。考慮如下式 2-2-7 的 Schrodinger equation:



$$-\frac{\hbar^2}{2} \omega_{33} \frac{\partial^2 \rho(z)}{\partial z^2} - e\varphi(z)\rho(z) = E' \rho(z) \quad \text{式 2-2-7}$$

依照 Finite Difference Method(FDM)的概念，我們可以把上式中的二次微分項依下式 2-2-8:

$$\frac{d^2 \rho(z)}{dz^2} \approx \frac{\rho_{i+1} - 2\rho_i + \rho_{i-1}}{\Delta z^2} \quad \text{式 2-2-8}$$

代換整理成 2-2-9:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2} \omega_{33}\right) \left(\frac{\rho_{i+1} - 2\rho_i + \rho_{i-1}}{\Delta z^2}\right) + e\varphi_i \rho_i = E' \rho_i \quad \text{式 2-2-9}$$

其中 ρ_i 是 Z 方向上各個位置的波函數而 φ_i 則為各位置電位，如下圖 2-2-2:

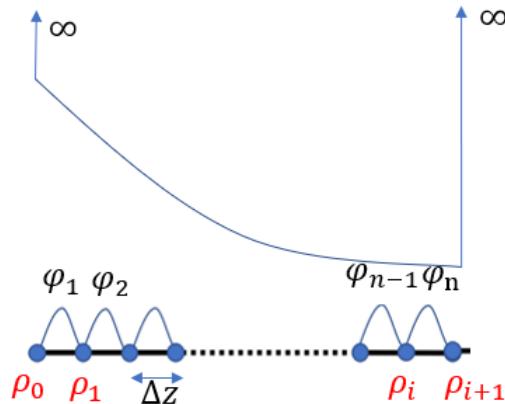


圖 2-2-2 鉻能帶的數值解解析圖。



式 2-2-9 可以進一步整理成矩陣形式如下式 2-2-10:

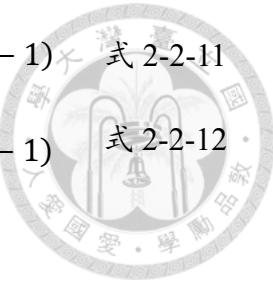
$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_0}\right) \underbrace{\begin{bmatrix} -2 & 1 & 0 & 0 & \cdots & \cdots & 0 \\ 1 & -2 & 1 & 0 & \cdots & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & -2 & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 1 & -2 & 1 & 0 & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 & -2 & \vdots \end{bmatrix}}_{\mathbf{K}} \underbrace{\begin{bmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \\ \vdots \\ \vdots \\ \rho_i \end{bmatrix}}_{\boldsymbol{\rho}} + e \underbrace{\begin{bmatrix} \varphi_1 & 0 & 0 & 0 & \cdots & \cdots & 0 \\ 0 & \varphi_2 & 0 & 0 & \cdots & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & \varphi_3 & 0 & \cdots & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & \cdots & \varphi_{n-1} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & \varphi_n \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & \rho_i \end{bmatrix}}_{V(e\varphi)} \underbrace{\begin{bmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \\ \vdots \\ \vdots \\ \rho_i \end{bmatrix}}_{\boldsymbol{\rho}} = E' \underbrace{\begin{bmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \\ \vdots \\ \vdots \\ \rho_i \end{bmatrix}}_{\boldsymbol{\rho}}$$

由於我們將位能井邊界以無限能障近似，因此其邊界條件即為 $\rho_{i+1} = \rho_0 = 0$ ，在矩陣第一橫列與最後一橫列分別沒有 ρ_0 項與 ρ_{i+1} 項。接著式 2-2-10 可表為下式 2-2-11 的型式：

$$\mathbf{K}\boldsymbol{\rho} + \nabla\boldsymbol{\rho} = (\mathbf{K} + \nabla)\boldsymbol{\rho} = \mathbf{H}\boldsymbol{\rho} = E'\boldsymbol{\rho} \quad \text{式 2-2-11}$$

變成解方形矩陣的 eigenvalue problem，其中 E' 為 eigenvalue，也就是所求能量； $\boldsymbol{\rho}$ 為 eigenvector，也就是波函數。我們先套用 initial condition: $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 = \cdots = \varphi_n = 0$, $n \in N$ 解第一次 Schrodinger equation，因為我們包含頭尾總共切割成 901 個點，此矩陣解出來的能量解與波函數解共有 900 個，但是實際上我們不會取這麼多，因為導帶次能帶到第三個之後已經幾乎沒有電子，價帶次能帶到第六個之後也幾乎沒有電洞，實際計算上我們只取到佔有總載子的 0.1% 以上的次能帶。

接下來我們以平帶為零電位參考點代入由金和矽提供的邊界條件可以來解 Poisson equation。考慮 Finite Difference Method 解 Poisson，我們先依下式 2-2-11 與 2-2-12 以解析解得到導帶與價帶的解：



$$E_{c_b_i}(z) = \frac{q \times c(z+2) \times \Delta z^2}{\varepsilon_{b_i}} + 2E_{c_b_i}(z+1) - 2E_{c_b_i}(z-1) \quad \text{式 2-2-11}$$

$$E_{v_b_i}(z) = \frac{q \times c(z+2) \times \Delta z^2}{\varepsilon_{b_i}} + 2E_{v_b_i}(z+1) - 2E_{v_b_i}(z-1) \quad \text{式 2-2-12}$$

其中這裡的 $c(z)$ 為某位置上的 carrier 總數，接著依照下式 2-2-13：

$$\phi_z = E_{c_b_i}(z) - E_{c_b_i_flatband} \quad \text{式 2-2-13}$$

和 flat band 情形相減得到各個位置的電位。解出來的表面電位又會做為薛丁格方程式的位能井的電位條件改變式 2-2-10 的 V 電位矩陣，而再解出來的載子濃度可以重新做為帕松方程式的參數解出每個位置的表面電位，而如此反覆聯立，當 ϕ_n 第 k 回的電位解 φ_{n_k} 與第 k-1 回的電位解 $\varphi_{n_{k-1}}$ 間的電位解誤差小於 0.0001%，取為收斂解，如下關係式 2-2-14：

$$\frac{\varphi_{n_k} - \varphi_{n_{k-1}}}{\varphi_{n_{k-1}}} < 0.0001\% \quad \text{式 2-2-14}$$

整個鉈部分的計算流程簡圖如圖 2-2-3：

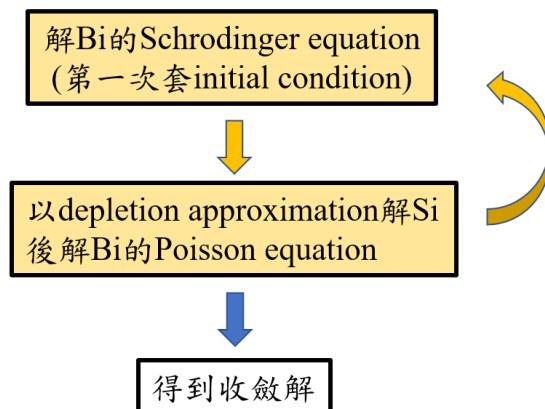


圖 2-2-3 解鉈部分的流程簡圖。



2-3 解鉻量子井次能帶結構與薛丁格方程式

我們先探討薄膜鉻之能帶結構並考慮[15]中 Lax 等人提出的對於非拋物線型的 L-point 電子能帶修正與參考文獻[20]中 Stern 等人所提出的等效質量張量 (effective mass tensor)化簡模型。本研究中我們討論的是[003]方向的鉻薄膜。將各能帶的等效質量張量矩陣 M (式 2-3-1)的反矩陣 M^{-1} (式 2-3-2):

$$M = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} & m_{13} \\ m_{21} & m_{22} & m_{23} \\ m_{31} & m_{32} & m_{33} \end{bmatrix} \quad \text{式 2-3-1}$$

$$M^{-1} = \begin{bmatrix} \omega_{11} & \omega_{12} & \omega_{13} \\ \omega_{21} & \omega_{22} & \omega_{23} \\ \omega_{31} & \omega_{32} & \omega_{33} \end{bmatrix} \quad \text{式 2-3-2}$$

旋轉使其 z 方向與量子侷限方向對齊並考慮 Stern 等人的質量張量反矩陣的薛丁格方程式如下式 2-3-3:

	$(T - e\varphi(z) - E)\psi = 0$ $T = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \omega_{ij} p_i p_j$ <p>ω_{ij}: reciprocal effective mass tensor</p> $p_i = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_i}$ $x_1 = x; x_2 = y; x_3 = z$	式 2-3-3
--	--	---------

因為只有 z 方向受到量子侷限，xy 方向仍維持近似波函數為平面波的自由電子，把 $\psi(x, y, z) = \xi(z) \exp(ik_x x + ik_y y)$ 代入薛丁格方程式展開整理之後，可以把 $T\psi$ 整理成：



$$T\psi = -\frac{\hbar^2}{2} \exp(ik_x + ik_y y) \exp(-i\Delta z) \left\{ \omega_{33} \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} - \rho \left[(\omega_{11} - \frac{\Omega_{13}^2}{\omega_{33}}) k_x^2 + (\omega_{22} - \frac{\Omega_{23}^2}{\omega_{33}}) k_y^2 + 2(\Omega_{12} - \frac{\Omega_{13}\Omega_{23}}{\omega_{33}}) k_x k_y \right] \right\}$$

將 $T\psi$ 代回式 2-3-3 則薛丁格方程式可以被化簡成 z 方向上的純量一維非時變的薛丁格方程式如下 2-3-5:

$$-\frac{\hbar^2}{2} \omega_{33} \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} - e\varphi\rho = \left\{ E - \frac{\hbar^2}{2} \left[(\omega_{11} - \frac{\Omega_{13}^2}{\omega_{33}}) k_x^2 + (\omega_{22} - \frac{\Omega_{23}^2}{\omega_{33}}) k_y^2 + 2(\Omega_{12} - \frac{\Omega_{13}\Omega_{23}}{\omega_{33}}) k_x k_y \right] \right\} \rho = E' \rho \quad \text{式 2-3-5}$$

其中 E 為能帶的能量值，以下將分別記為價帶的 E_c 以及導帶的 E_v 。由於 T-point 電洞價帶(hole valence band)不會交互作用，適用拋物線的 E-K 關係，我們將上面式 2-3-5 的薛丁格方程式藍色部分寫成下式 2-3-6:

$$-\frac{\hbar^2}{2} \omega_{33} \frac{\partial^2 \rho_h(z)}{\partial z^2} - e\varphi(z)\rho_h(z) = Eh' \rho_h(z) \quad \text{式 2-3-6}$$

Z 方向上 hole 的能量特徵值為 Eh' ，是離散的數值，而原來的 T-point 電洞價帶方程式能量 E_v 可搭配式 2-3-7 的令法:

$$\Omega_{13} = \frac{(\omega_{13} + \omega_{31})}{2}; \Omega_{23} = \frac{(\omega_{23} + \omega_{32})}{2}; \Omega_{12} = \frac{(\omega_{12} + \omega_{21})}{2} \quad \text{式 2-3-7}$$

且 ω_{12} 、 ω_{21} 、 ω_{13} 、 ω_{31} 、 ω_{23} 、 ω_{32} 均為 0

整理為下式 2-3-8:

$$E_v = - \left\{ Eh' + \frac{\hbar^2}{2} \left[\left(\omega_{11} - \frac{\Omega_{13}^2}{\omega_{33}} \right) k_x^2 + \left(\omega_{22} - \frac{\Omega_{23}^2}{\omega_{33}} \right) k_y^2 + 2 \left(\Omega_{12} - \frac{\Omega_{13}\Omega_{23}}{\omega_{33}} \right) k_x k_y \right] \right\} \quad \text{式 2-3-8}$$



其中最前方的負號是因為導帶是向下偏移的，代入不同激發態的能量特徵值 Eh' 即是不同的次能帶，也就是量子侷限效應的展現。

由於 L-point 電子導帶(electroon conduction band)會發生交互作用，因此不適用拋物線的 E-K 關係，我們考慮 Lax 的微擾模型改寫上面式 2-3-3 的薛丁格方程式為下式 2-3-9:

$$(T - e\varphi(z))\psi = \mathbf{E}_c \left(\mathbf{1} + \frac{\mathbf{E}_c}{\mathbf{E}_{g_L}} \right) \psi = \mathbf{E} \psi \quad \text{式 2-3-9}$$

並將 z 方向簡化一維非時變薛丁格方程式改寫為下式 2-3-10:

$$-\frac{\hbar^2}{2}\omega_{33}\frac{\partial^2\rho_n(z)}{\partial z^2} - e\varphi(z)\rho_n(z) = E'_n \rho_n(z) \quad \text{式 2-3-10}$$

Z 方向上 electron 的能量特徵值為 E'_n ，則導帶能量公式可以由式 2-3-8 參照式 2-3-9 把總能量 E 改寫為 $\mathbf{E}_c \left(\mathbf{1} + \frac{\mathbf{E}_c}{\mathbf{E}_{g_L}} \right)$ ，整理成下式 2-3-11:

$$\mathbf{E}_c \left(\mathbf{1} + \frac{\mathbf{E}_c}{\mathbf{E}_{g_L}} \right) = \left\{ E'_n + \frac{\hbar^2}{2} \left[\left(\omega_{11} - \frac{\Omega_{13}^2}{\omega_{33}} \right) k_x^2 + \left(\omega_{22} - \frac{\Omega_{23}^2}{\omega_{33}} \right) k_y^2 + 2 \left(\Omega_{12} - \frac{\Omega_{13}\Omega_{23}}{\omega_{33}} \right) k_x k_y \right] \right\} \quad \text{式 2-3-11}$$

另外由於 L-point 有三個 electron pocket，以 L-point 作為中心點可由倒晶格向量對 trigonal axis 旋轉 $\pm 120^\circ$ 定位橢球位置，我們依此關係推導旋轉 θ 角的狀況如下式 2-3-12 :

$$\begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \omega_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \omega_{22} & \omega_{23} \\ 0 & \omega_{23} & \omega_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$



式 2-3-12

整理上面矩陣乘法，對應到式 2-3-11 表示法之 k_x^2 項、 k_y^2 項與 k_x 、 k_y 項，則旋

轉後的動量向量可由下式 2-3-13 與 2-3-14 描述：

$$k'_x = \cos \theta k_x - \sin \theta k_y \quad \text{式 2-3-13}$$

$$k'_y = \sin \theta k_x + \cos \theta k_y \quad \text{式 2-3-14}$$

當 $\theta = 0$ ， $k'_x = k_x$ ，且 $k'_y = k_y$ ，我們以此為基準再加上 ω_{12} 、 ω_{21} 、 ω_{13} 、 ω_{31} 均為 0，改寫式 2-3-11 得到導帶的公式為下式 2-3-15：

$$E_C = -\frac{E_{g_L}}{2} + \sqrt{\left(\frac{E_{g_L}}{4}\right)^2 + E_{g_L} E'_n + E_{g_L} \frac{\hbar^2}{2} \left[\omega_{11} k_x^2 + \left(\omega_{22} - \frac{\omega_{23}^2}{\omega_{33}} \right) k_y^2 \right]} \quad \text{式 2-3-15}$$

將上面推導好的可以能帶公式整理在下表 2-3-1：

表 2-3-1 鈦薄膜電子導帶與電洞價帶的次能帶 E-K 公式

電子導帶	$E_C = -E_0 - \frac{E_{g_L}}{2} + \sqrt{\left(\frac{E_{g_L}}{4}\right)^2 + E_{g_L} E'_n + E_{g_L} \frac{\hbar^2}{2} \left[\omega_{11} k_x^2 + \left(\omega_{22} - \frac{\omega_{23}^2}{\omega_{33}} \right) k_y^2 \right]}$
電洞導帶	$E_v = -\left\{ E_h' + \frac{\hbar^2}{2} [\omega_{11} k_x^2 + \omega_{22} k_y^2] \right\}$

透過式 2-2-10 來分別解出電子與電洞的量子化能量解 E'_n 、 E'_h 並帶入表 2-3-1 的算式中可以得到各個價帶次能帶與導帶次能帶之能量值。試解 10 nm 的鈦薄膜，我

們用解得的 E'_n 、 E'_k 算出 E_{c_k} 、 E_{v_k} 列在下圖 2-3-1，其中下標 k 表示第 k 次能帶，且皆為 $k_x=k_y=0$ 的數值，也就是價帶最高點與導帶最低點。

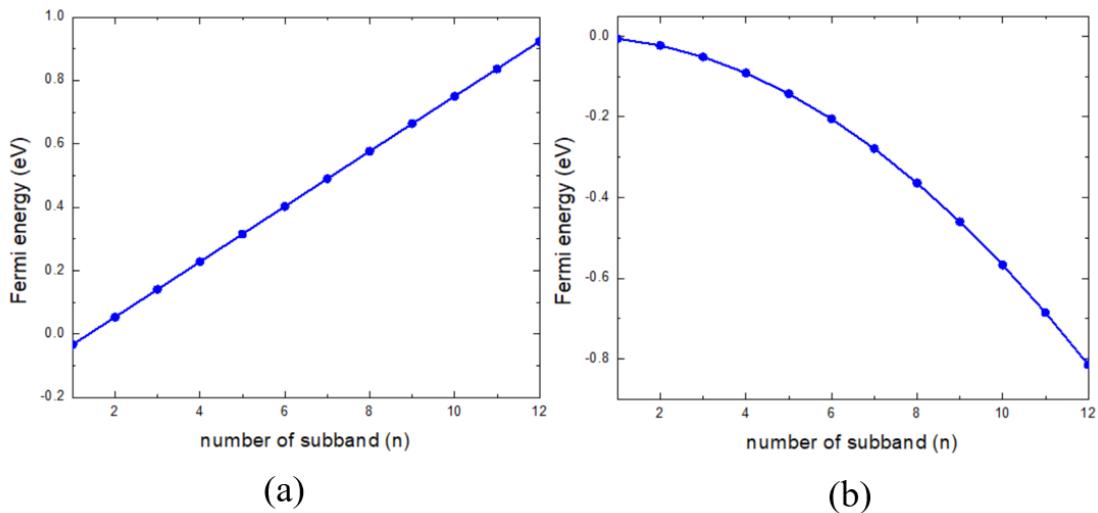


圖 2-3-1 各個次能帶能量的關係。 (a)各導帶次能帶最低點。(b)各價帶次能帶最高點。

可以發現由於導帶公式中的薛丁格能量解在根號中因此其次能帶能量大致與次能帶的序數呈現線性關係，而價帶次能帶則呈現 2 次曲線關係。

各取當 $k_x=0$ 和當 $k_y=0$ 的條件可以分別得到 Bi 薄膜沿著 x 方向和 y 方向上的 E-K 關係圖，如下圖 2-3-2 所示：

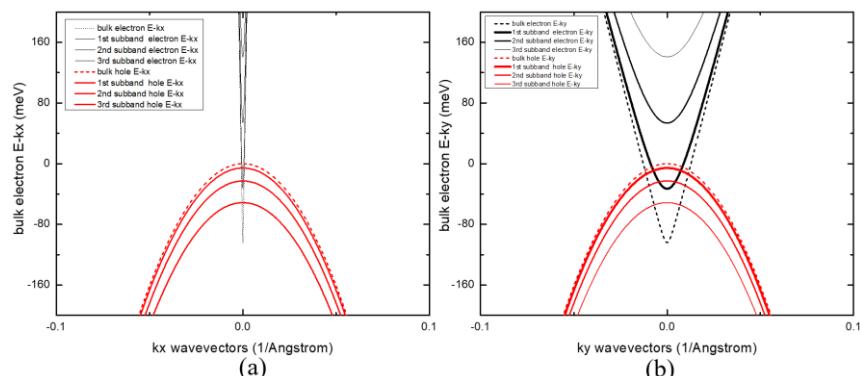


圖 2-3-2 導帶與價帶 E-K 關係圖。(a) $E-k_x$ 。(b) $E-k_y$ 。



接下來我們可以由表 2-3-1 的 E-K 公式分別推導鉻電子的 2D、3D 狀態密度函數 (density of state, DOS) 以及鉻電洞的 2D、3D 狀態密度函數。

我們以電子的 3D DOS 推導做示範。因為 K-space 橢圓球體積為：

$$V_k = \frac{4}{3}\pi k_x^E k_y^E k_z^E \quad \text{式 2-3-16}$$

k-space 中每一個元素所占體積為 $\frac{(2\pi)^3}{V}$ ，因此整個橢圓球所擁有的狀態數為：

$$N(E) = 3 \times 2 \times \frac{4}{3} \times \frac{\pi k_x^E k_y^E k_z^E}{(2\pi)^3 / V} \quad \text{式 2-3-17}$$

其中乘以兩倍是因為考慮上下自旋的關係

乘以三倍是因為 L-point 有三個 electron pocket

考慮表 2-3-1 nonparabolic 的 L point 電子能帶關係和 Lax 微擾模型可以得到 k_x 、 k_y 、 k_z

如下：

$$k_x = \frac{\sqrt{2*m_0*[E^2/E_{g_L}+E]}}{\hbar\sqrt{\omega_{11}}} \quad ; \quad k_y = \frac{\sqrt{2*m_0*[E^2/E_{g_L}+E]}}{\hbar\sqrt{\left(\omega_{22}-\frac{\omega_{23}^2}{\omega_{33}}\right)}} \quad \text{式 2-3-18}$$

$$k_z = \frac{\sqrt{2*m_0*\left(\frac{E^2}{E_{g_L}}+E\right)}}{\hbar\sqrt{\omega_{33}}}$$



式 2-3-19

$$N(E) = 3 \times \frac{8}{3} \times \frac{\pi k_x^E k_y^E k_z^E}{(2\pi)^3/V}$$

$$= \frac{2\sqrt{2}V}{\pi^2 \hbar^3} \times \sqrt{\frac{1}{\omega_{11} \left(w_{22} - \frac{\omega_{23}^2}{\omega_{33}} \right) \omega_{33}}} \times (m_0)^{\frac{3}{2}} \times \left(\frac{E^2}{E_{g_L}} + E \right)^{\frac{3}{2}}$$

將式 2-3-19 對 E 微分並除去 V 可得電子 3D density of state D(E)如下式 2-3-20:

$$D(E) = \frac{3\sqrt{2}}{\pi^2 \hbar^3} \times \sqrt{\frac{1}{\omega_{11} \left(w_{22} - \frac{\omega_{23}^2}{\omega_{33}} \right) \omega_{33}}} \times (m_0)^{\frac{3}{2}} \times \left(\frac{E^2}{E_{g_L}} + E \right)^{\frac{1}{2}} \times \left(\frac{2E}{E_{g_L}} + 1 \right) \quad \text{式 2-3-20}$$

以此類推可以得到電子的 2D DOS 以及電洞的 2D 和 3D DOS。計算完的 DOS 列在下表 2-3-2:

表 2-3-2 電子電洞的 3D 與 2D DOS 總整理

電子 3D	$D(E) = \frac{3\sqrt{2}}{\pi^2 \hbar^3} \times \sqrt{\frac{1}{\omega_{11} \left(w_{22} - \frac{\omega_{23}^2}{\omega_{33}} \right) \omega_{33}}} \times (m_0)^{\frac{3}{2}} \times \left(\frac{E^2}{E_{g_L}} + E \right)^{\frac{1}{2}} \times \left(\frac{2E}{E_{g_L}} + 1 \right)$
電洞 3D	$D(E) = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2 \hbar^3} \times \sqrt{m_{11} m_{22} m_{33}} \times (m_0)^{\frac{3}{2}} \times (E)^{\frac{1}{2}}$
電子 2D	$D(E) = \frac{3}{\pi \hbar^2} \sqrt{\frac{1}{\omega_{11} \left(w_{22} - \frac{\omega_{23}^2}{\omega_{33}} \right)}} \left(\frac{2E}{E_{g_L}} + 1 \right)$
電洞 2D	$D(E) = \frac{\sqrt{m_{11} m_{22}} \times m_0}{\pi \hbar^2}$

由表 2-3-2 的算式，我們可以將 DOS 關係作圖如下圖 2-3-3:

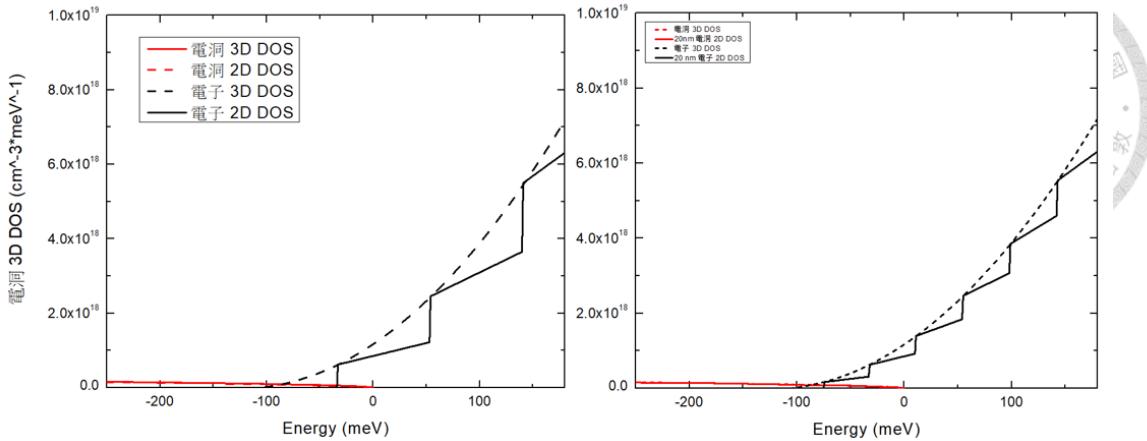


圖 2-3-3 電子電洞的 3D 與 2D DOS 作圖。(a)為 10 nm 鈦薄膜。(b)為 20 nm 鈦薄膜。

電洞的 DOS 圖另外在圖 2-3-4 中放大顯示：

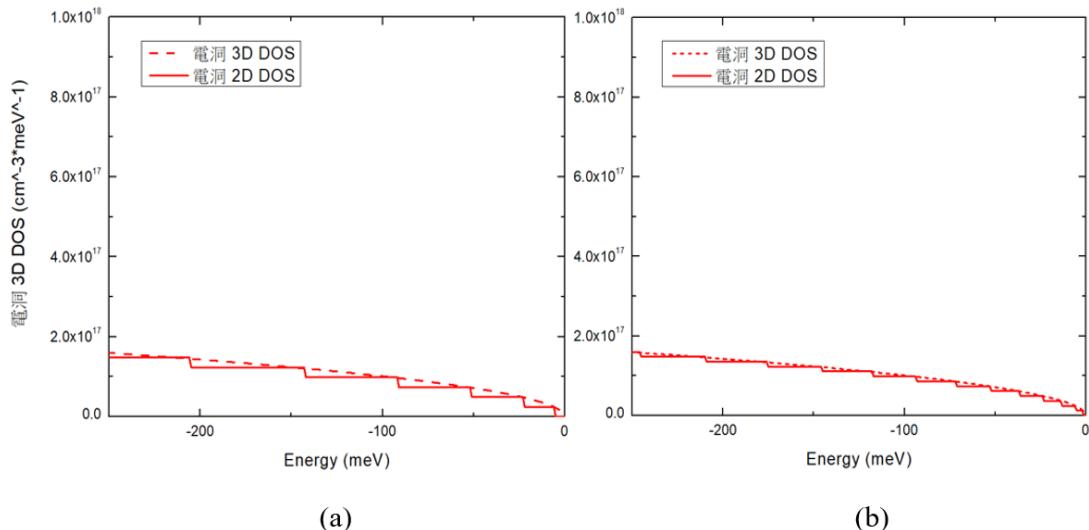


圖 2-3-4 電洞的 3D 與 2D DOS 作圖。(a)為 10 nm 鈦薄膜。(b)為 20 nm 鈦薄膜。

由圖 2-3-3 與 2-3-4 我們可以討論三件事情：第一件事情是當能量每滿足下一次能階時 2D DOS 就會增加一倍，在 $E=E_c(n)$ 第 n 次能帶，(n 為正整數) 2D

DOS 和 3D DOS 會重合；第二件事情是我們可以發現厚度越厚的鉻薄膜 2D DOS 和 3D DOS 會越貼近，這是因為當厚度上升之後電子與電洞漸漸感受不到位能的侷限；第三件事情是電洞的等效質量比起電子大很多，因此電洞較感受不到量子侷限的效應，而這我們也可以從圖 2-3-2 中的 E-K 圖中看出來，我們另將 10 nm 與 20 nm 鉻薄膜的 DOS 圖畫在同一張圖來再度佐證以上論述，如下圖 2-3-5。

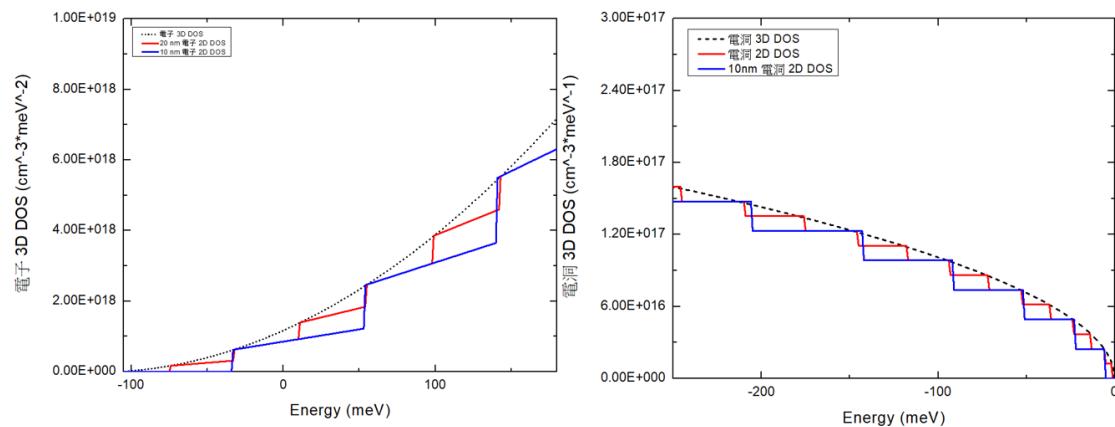


圖 2-3-5 電子與電洞的 10 nm 與 20 nm DOS 將不同厚度做在同一張圖比較。

我們繼續計算載子濃度，其為狀態密度與費米狄拉克函數在一段能量區間內的積分，可對應下式 2-3-21 與 2-3-22:

$$n_{b_{i,k}}(z) = \int_{E_c(k)}^{i\inf} \frac{3}{\pi\hbar^2 L} \sqrt{\frac{1}{\omega_{11}\left(\omega_{22}-\frac{\omega_{23}^2}{\omega_{33}}\right)}} \left(\frac{2E}{E_g L} + 1\right) \times f(E) dE \quad \text{式 2-3-21}$$

$$p_{b_{i,k}}(z) = \int_{-\inf}^{E_v(k)} \frac{\sqrt{m_{11}m_{22}} \times m_0}{\pi\hbar^2 L} \times f(E) dE \quad \text{式 2-3-22}$$

分別用 2D DOS 計算電子和電洞受到量子侷限效應時的濃度，其中 L 為薄膜厚度，下標 k 表示第幾個次能帶上的載子濃度，計算細節另在下圖 2-3-6 展示：

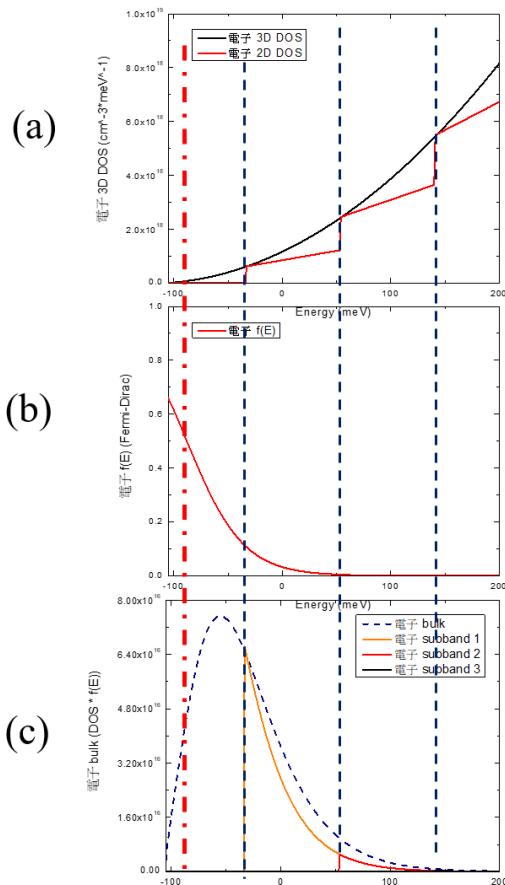


圖 2-3-6 各次能帶 DOS×費米迪拉克函數對能量的積分說明圖。

依照此作法可以求出某區間中每個 subband 所含有的載子濃度，以下圖 2-3-7 為例將其前條 12 次能帶的載子濃度作圖並將其全部相加之後計算每個次能帶所佔的載子濃度比例：

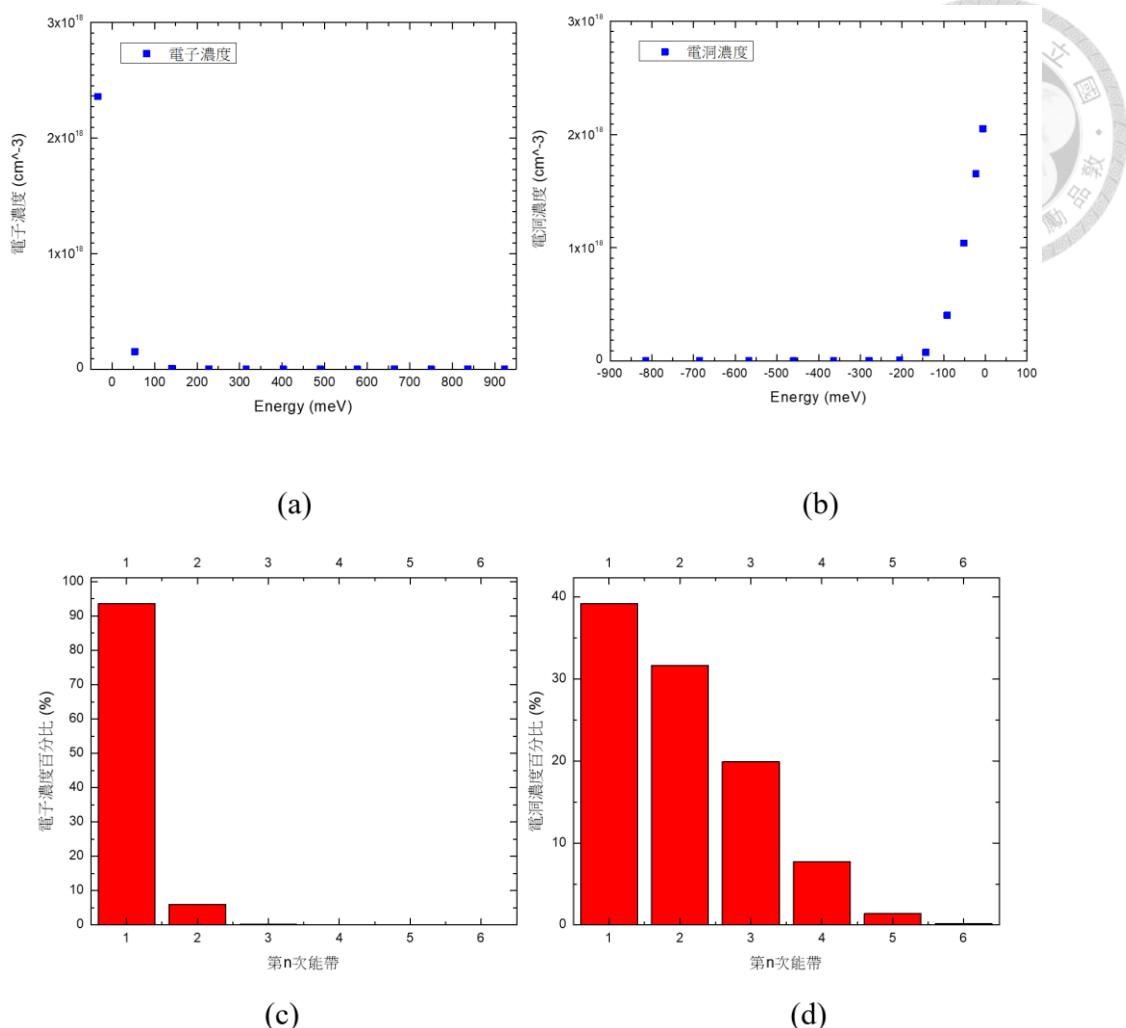


圖 2-3-7 各個價帶導帶次能帶上的載子濃度分布。(a)電子前 12 個能量解與濃度關係圖。(b)電洞前 12 個能量解與濃度關係圖。(c)電子前六個次能帶上載子濃度占總濃度的百分比。(d)電子前六個次能帶上載子濃度占總濃度的百分比。

我們發現導帶的電子濃度幾乎集中在第一次能帶上，而價帶上的電洞在前四個次能帶上皆有相當的占比，這是因為價帶位置在費米能階之上且因電洞等效質量較大所受之量子侷限效應較不明顯。依照 2-2 小節的定義，占比 0.1% 以下的次能帶忽略不計。另將價帶所有次能帶上的載子濃度和塊材之載子濃度做比較如下表 2-3-3:

表 2-3-3 鈮薄膜與塊材的載子濃度比較

cm^{-3}	10 nm 鈮薄膜	塊材
電子	2.52×10^{18}	7.25×10^{18}
電洞	5.23×10^{18}	6.2×10^{18}

由上表 2-3-3 可以發現價帶電洞在薄膜與塊材下之載子濃度接近，本研究經歸納認為這同樣是因為電洞等效質量較大所受之量子侷限效應較不明顯。接著考慮正規化後的波函數，initial condition 中我們考慮無限能量的邊界條件，恰巧是一個無限方型位能井，電子和電洞的波函數經正規化後應當相同，如下圖 2-3-8

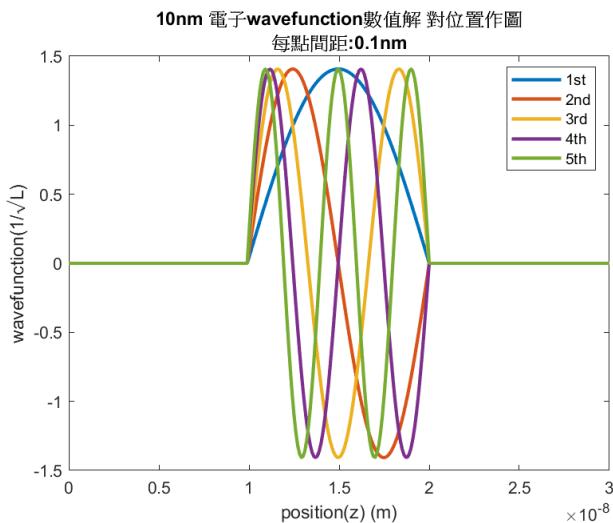


圖 2-3-8 10 nm 鈮薄膜的電子電洞波函數。

將圖 2-3-7 中算出的每個次能帶上的初始載子濃度依照下式 2-3-23 與 2-3-24:

$$n_{b_{i,k}}(z) = \int_{E_c(k)}^{E_{nf}} \frac{3}{\pi \hbar^2 L} \sqrt{\frac{1}{\omega_{11} \left(\omega_{22} - \frac{\omega_{23}^2}{\omega_{33}} \right)}} \left(\frac{2E}{E_g L} + 1 \right) \times f(E) dE \times |\rho_e(z)|^2 \quad \text{式 2-3-23}$$

$$式 2-3-24$$

$$p_{b_{i-k}}(z) = \int_{-inf}^{E_v(k)} \frac{\sqrt{m_{11}m_{22}} \times m_0}{\pi \hbar^2 L} \times f(E) dE \times |\rho_h(z)|^2$$

與對應位置上的波函數平方相乘，可以得到鉻薄膜上每個位置上的載子濃度，如

下圖 2-3-9：

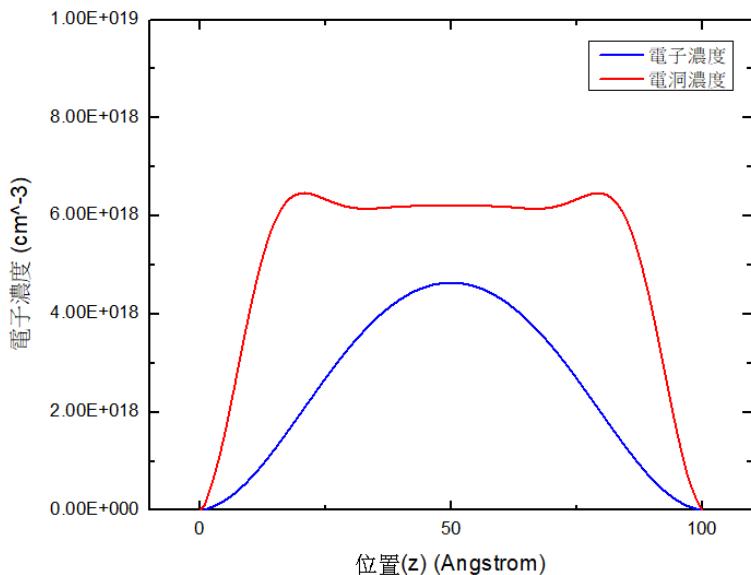


圖 2-3-9 10 nm 鉻薄膜各位置上的載子濃度分布圖。

我們可以發現電子的濃度分布大致與第一波函數圖形相符，這是因為導帶電子濃度 90%以上均落在第一次能帶上，電洞由於前三四個次能帶均有相同數量級的載子濃度，故其也會受到第二與第三波函數的影響而呈現左右兩側突起的圖形。

2-4 以薛丁格和帕松方程式聯立計算載子濃度分布與能帶解

當鉻薄膜的厚度足夠厚的時候會形成 Au/Bi 與 Bi/Si 兩完整獨立接面，此時的 V_1 與 V_3 完全取決於兩獨立接面成員之間的費米能階差，而當鉻薄膜厚度不足以形成 Au/Bi 與 Bi/Si 兩完整獨立接面的時候，Au 與 Si 之間的費米能階差會由鉻與矽共同分擔，如果有外加偏壓的話，也會由兩者共同分擔，其關係式可以表示成下式 2-4-1：

$$V_{goal} = V_3 - V_1 - V_2 = E_{F_si} - W_{F_au} + V_{bias} \quad \text{式 2-4-1}$$

V_1 、 V_2 與 V_3 的關係參照圖 2-4-1：

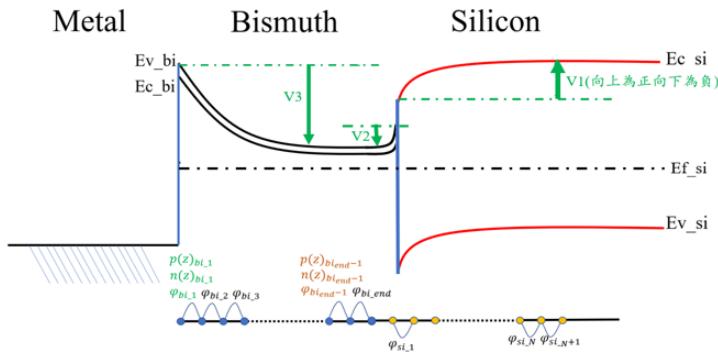


圖 2-4-1 數值模擬分點示意圖。

模擬流程的部分，我們先猜一個初始 V_1 的數值，並開始以 2-2 節中討論的流程聯立薛丁格與帕松方程式，如此反覆聯立，得到所猜 V_1 考慮量子侷限效應的能帶圖解，透過此能帶圖解可以得到 V_2 和 V_3 的數值來跟目標 V_{goal} 做比較，若不相符則將 V_1+dV_1 並重新進行聯立計算直到式 2-5-1 的條件達成。 dV_1 可以先取較大的間隔如 0.1V 來找到接近的 V_1 解，再來逐漸縮小 dV_1 為 0.01V、0.001V 來取得更精準的解，計算時間約為數秒至數分鐘。整個計算流程我們以下圖 2-4-2 做



概覽：

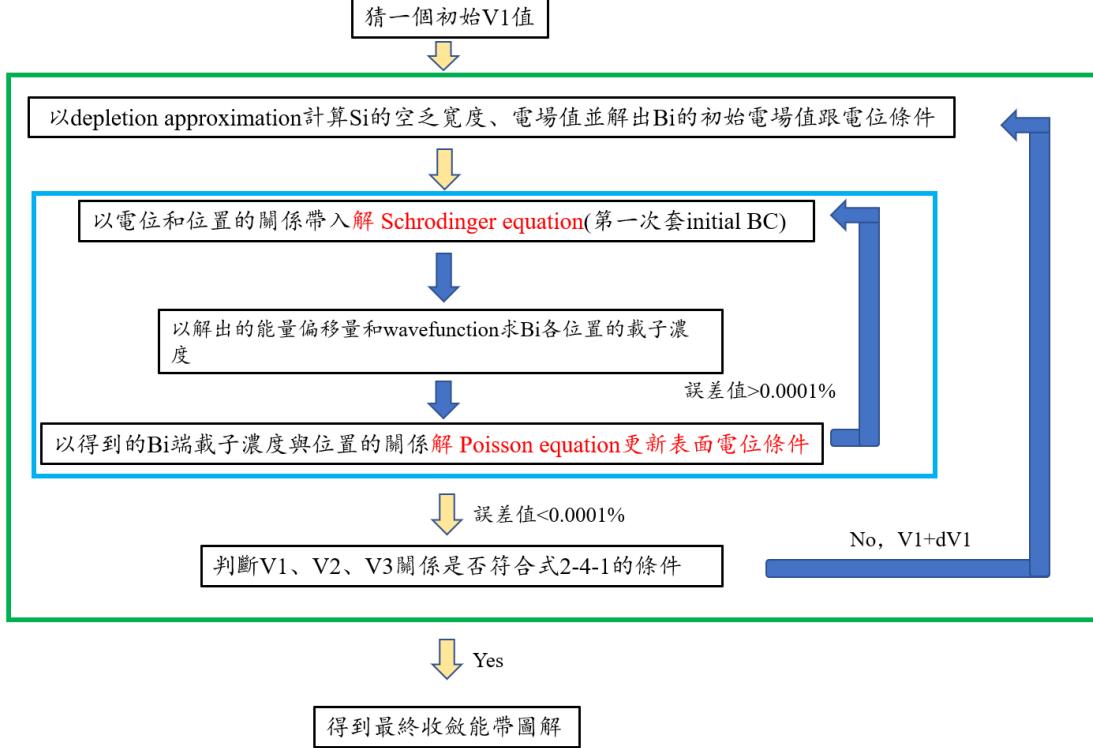


圖 2-4-2 薛丁格與帕松方程式聯立計算載子分布與能帶的流程詳圖。

我們在下圖 2-4-3 展示 Au/9 nm Bi /N-type Si 接面模擬解，其中包含能帶圖解、
鈮薄膜電子和電洞的 potential well 薛丁格方程式能量解與波函數解、鈮薄膜的電
位與電場隨位置的分布、鈮薄膜電子和電洞的濃度隨位置的分布等等，且在猜中
 V_1 的前提下聯立的回數是 4 回，花費時間是 16.388 秒。

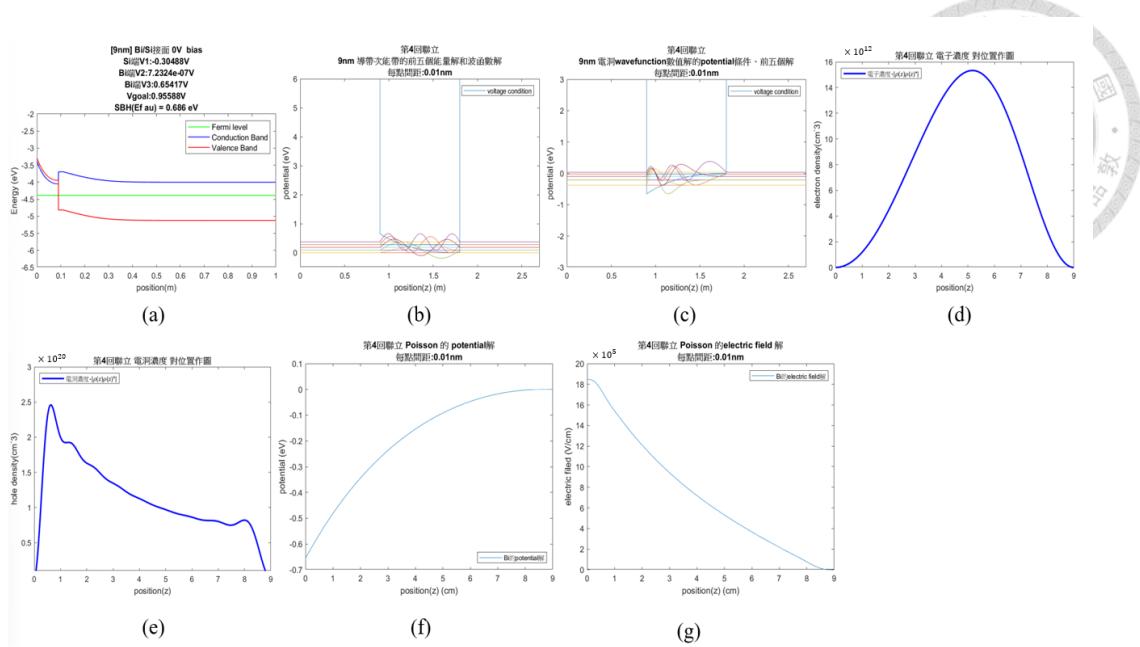


圖 2-4-3 Au/9 nm Bi /n-type Si 接面在 0 bias 下聯立解薛丁格和怕松方程式的結果。

(a)能帶圖解。(b) 銻區中電子的能階與波函數。(c)鈮區中電洞的能階與波函數，為了計算上的方便我們的 y 軸為電洞能量。(d)鈮區中電子濃度隨位置的關係。(e)鈮區中電洞濃度隨位置的關係。(f)鈮區中電位隨位置的關係。(g)鈮區中電場隨位置的關係。

我們可以由圖 2-4-3(a)了解，因為鈮薄膜厚度不足以維持 Au/Bi、Bi/Si 兩獨立接面，所以 V_{goal} 由 Bi 與 Si 共同承擔，其中 Bi 承擔 0.655V 而 Si 承擔 0.305V。而由圖 2-4-3(a) 的能帶圖解中的 potential well 形狀，可推測出電子的分布較靠右邊而電洞的分布較靠左邊，與實際計算結果相符。此外因為高濃度的載子受量子井的影響集中在遠離 Si 端的區域，而電子受到量子侷限被往上抬後能穿透到半導體能隙間的機會也變小，因而可以降低 Bi/Si 接面的金屬誘發能隙能階(metal induced gap states, MIGS)。再由圖 2-4-3(g)可發現由 Bi/Si 接面 Si 端所提供的電場僅為 10^2 V/cm，但是鈮區的載子貢獻的電場 order 高達 10^6 V/cm，因此我們認為鈮區不能當作絕緣體而忽略薛丁格方程式與怕松方程式的計算。

三、模擬結果與分析



3-1 Au/Bi/n-Si 的模擬結果

3-1-1 不同鉻薄膜厚度 0 bias 下的模擬結果

依照我們的預期，當鉻薄膜的厚度足夠厚的時候會形成 Au/Bi 與 Bi/Si 接面；當鉻薄膜越來越小，Au/Bi 與 Bi/Si 接面的空間電荷區會開始重疊，出現由 Bi 和 Si 共同承擔 V_{goal} 的情形；最後當鉻薄膜為零的時候，接面為一個純的 Au/Si 接面。能帶圖如下圖 3-1-1：

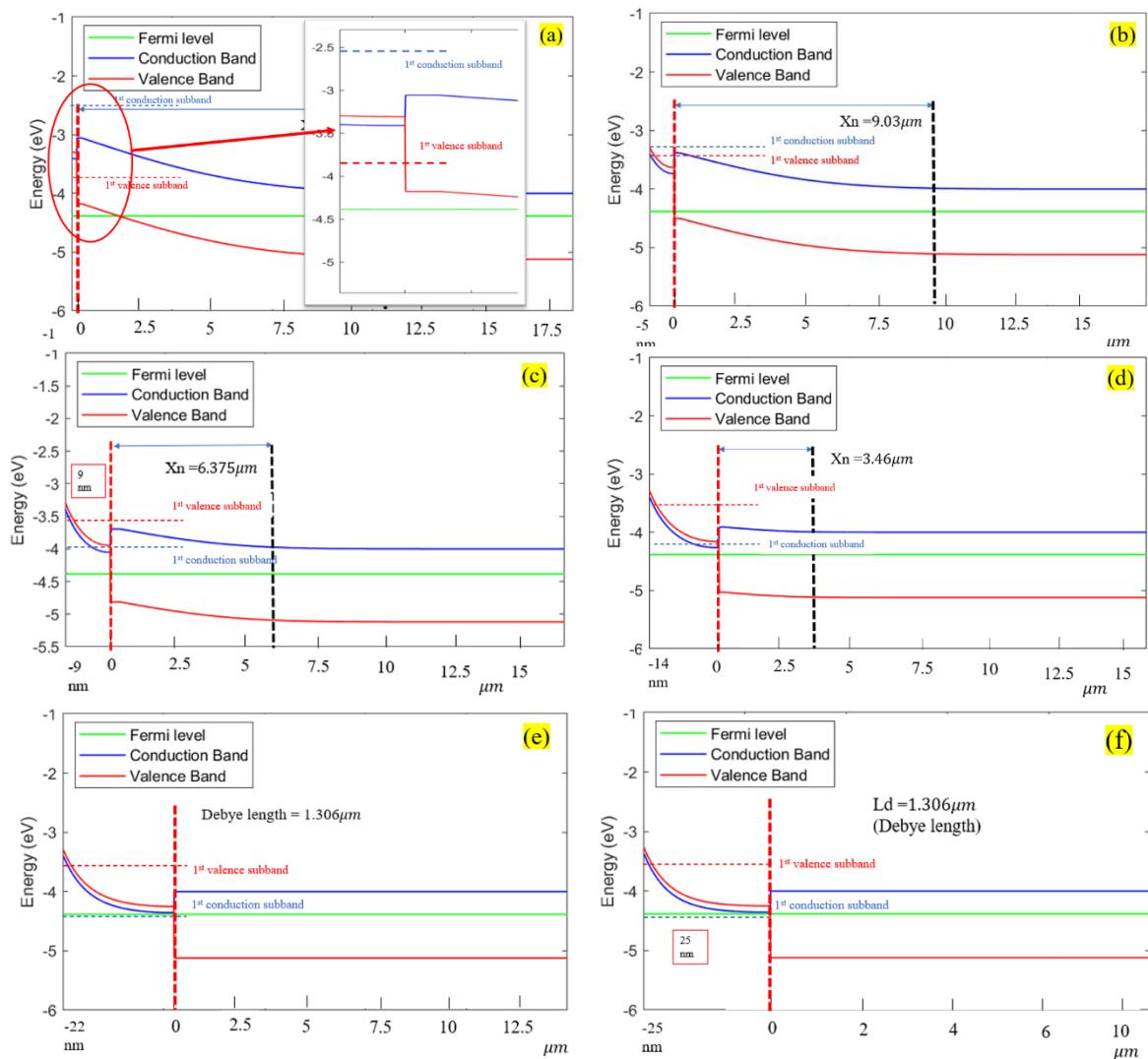


圖 3-1-1 Au/Bi/n-Si 不同厚度鉻薄膜在 0 bias 下的接面能帶圖解。

圖 3-1-1 所示為不同鉻薄膜厚度的 Au/Bi/n-Si 能帶圖，從中可以發現隨著鉻薄膜厚度越來越大，Bi/Si 之間的 SBH 也越來越低，當鉻薄膜厚度為 0 nm 時 SBH 為純粹的 Au/Si 接面 SBH；在厚度為 1 nm 到 8 nm 之間 Si 的接面附近發生 inversion；厚度為 9 nm 到 21 nm 之間 Si 在 depletion 區；厚度在 22 nm 以上時 Si 的表面區域轉變成 accumulation；當厚度超過 25 nm 的時候 Au/Bi 與 Bi/Si 兩接面的空間電荷區已經分離，因此鉻矽接面的等效 SBH 恰等於 bulk Bi/Si 的 SBH，也就是 Bi 的功函數與 Si 電子親和力的差。

再來我們定義電子與電洞基態之能量差為等效能隙，由圖 3-1-1 的能帶圖可發現在鉻薄膜厚度小於 3 nm 之後等效能隙才會轉為正值。依據本實驗室洪豈奇學長的計算[21]，鉻的等效能隙在 6 nm 的時候即會轉正，這是因為他的計算係以無限方形位能井做考慮，而本研究計算發現鉻區載子貢獻的電場相當大，因此鉻薄膜厚度要到小於 3 nm 能隙才會轉正。

此外在 1 nm 的情形下因為電子的基態(1^{st} subband)的位置已經高出位能井的邊界使得無限能障的薛丁格方程式解不適用，我們改成用有限能障的邊界條件來解之後發現其能量依然會高出邊界，因此在 1 nm 的情形下我們參考文獻[22]中的六章的作法將電子考慮為自由電子做計算。

我們並將其鉻薄膜厚度與 SBH 的關係、 $V_1-V_2-V_3$ 的關係畫在下圖 3-1-2，其中 SBH 以及 $V_1-V_2-V_3$ 的定義如圖 2-2-1(b):

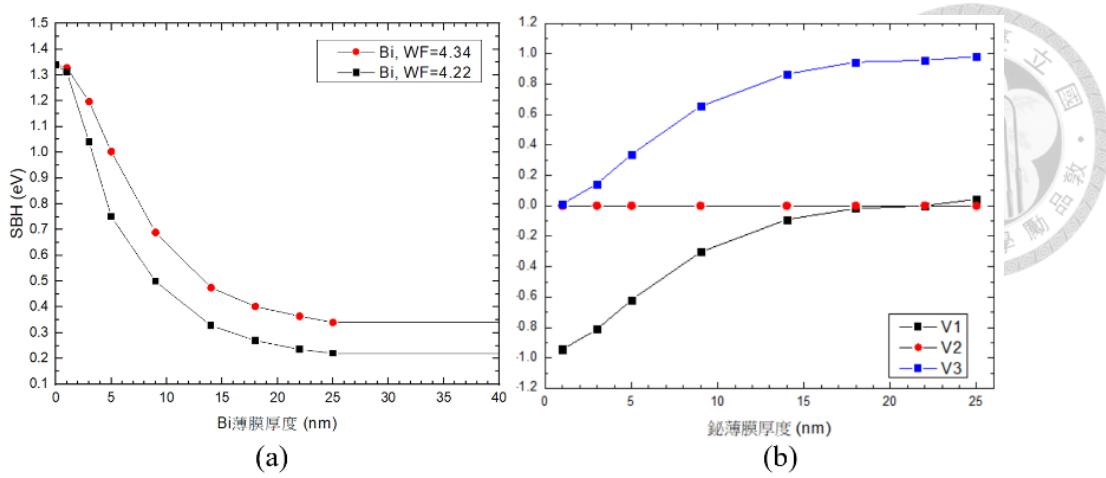


圖 3-1-2 Au/Bi/n-Si 結構中考慮鉻薄膜的量子效應下之 (a)鉻矽接面 SBH 與鉻薄
膜厚度的關係圖。 (b) V_1 、 V_2 、 V_3 與鉻薄膜厚度的關係圖。

在圖 3-1-2 中可以看出 V_1 以及 V_3 隨著鉻薄膜厚度的改變有明顯變化而 V_2 幾乎趨近於零，我們考慮是否在鉻薄膜厚度小到一定程度的時候，其載子濃度對於表面能不再有影響，可以當作絕緣體忽略薛丁格方程式與帕松方程式的聯立計算，參照下式 3-1-1：

$$E(x) = E(x = d) + \int_d^x \frac{\partial E}{\partial x} dx \quad \text{式 3-1-1}$$

其中 $E(x = d)$ 為鉻矽接面的電場值，而 $\int_d^x \frac{\partial E}{\partial x} dx$ 的定義如下式 3-1-2：

$$\int_d^x \frac{\partial E}{\partial x} dx = \frac{q}{\epsilon_{bi}} (n_{total} + p_{total}) \quad \text{式 3-1-2}$$

。我們設當 $\int_d^x \frac{\partial E}{\partial x} dx$ 僅占 $E(x = d)$ 的 10% 可以忽略鉻薄膜的量子侷限效應，也就是可以把鉻區當作一層絕緣體考慮而不必解鉻區的帕松方程式與薛丁格方程式的聯立，則在選用 doping 濃度在 $10^{13} cm^{-3}$ 的低摻雜矽基板時，依照我們的計算，

$E(x = d)$ 不論在何種厚度的鉻薄膜下都只有 10^2 V/cm 左右，但是鉻薄膜的電洞濃度不論在何種厚度下都在 10^{20} cm⁻³ 的數量級、電子濃度都在 10^{18} cm⁻³ 的數量級，導致鉻區載子貢獻的電場 order 可以達到 10^6 V/cm，因此我們在計算表面電場以及電位的時候皆不能把鉻區當作一層絕緣體考慮。若是想要忽略鉻區的計算，則鉻的總載子濃度需小於 10^9 cm⁻³ 才能使得鉻區載子的電場遠小於 $E(x = d)$ 。這也可以用來說明為甚麼上圖 3-1-2(b)中的 V_2 不論鉻薄膜的厚度為多少 V_2 的值都僅為 0.0001eV 左右，幾乎可以忽略，因為鉻區載子貢獻的電場 order 遠大於 Bi/Si 接面電場，也正是因此我們認為鉻區不能當作絕緣體而忽略薛丁格方程式與帕松方程式的計算。我們也可進一步由此推測，如果外加偏壓後 Bi/Si 接面的電場也遠小於鉻區載子貢獻的電場(Au/Bi 接面鉻側)， V_2 也會趨近於零。

電子電洞基態能量、費米能階之關係、等效能隙畫在下圖 3-1-3:

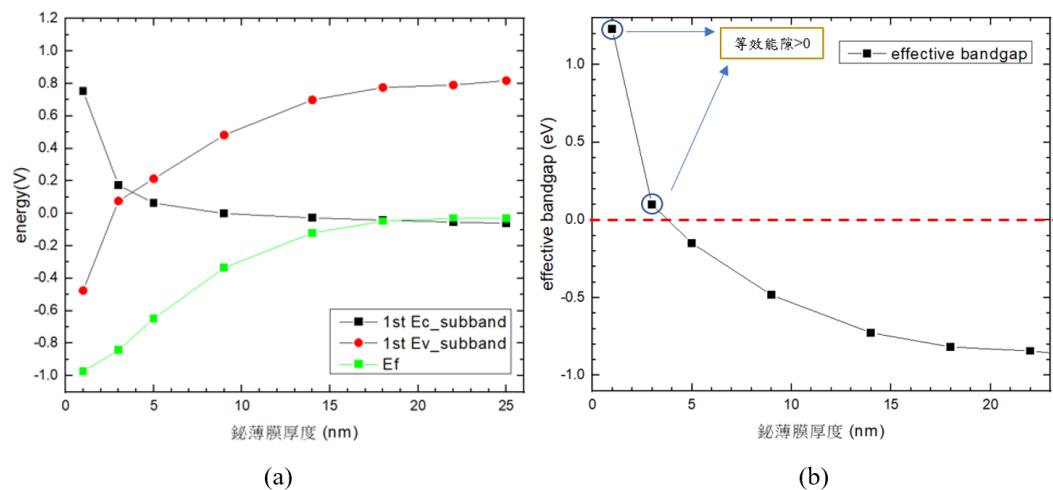


圖 3-1-3 Au/Bi/n-Si 結構中考慮鉻薄膜的量子效應下之 (a) 電洞與電子的 ground state 能量、費米能階 E_f 與鉻薄膜厚度的關係圖。 (b)電子電洞 ground state 能量差:即等效能隙與鉻薄膜厚度的關係圖，鉻薄膜厚度需小至 3 nm 等效能隙才能轉為正值。



其中圖 3-1-3(a)中，能量 0 eV 的位置係以塊材下的鉻導電帶的能量為 0 eV 參考點，並呈現不同厚度之下 E_f 、電子基態以及電洞基態的能量關係，而在圖 3-1-3(b)中可以看到等效能隙可發現在鉻薄膜厚度小於 3 nm 之後才會轉為正值變成半導體的特性。

再來總載子與載子濃度 peak 在繪製於下圖 3-1-4 而載子濃度分布的關係在下圖 3-1-5：

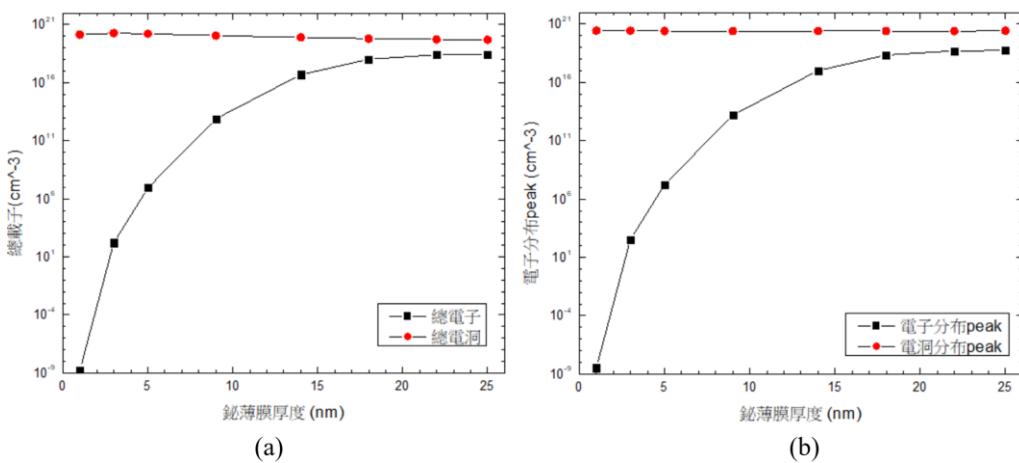


圖 3-1-4 Au/Bi/n-Si 結構中考慮鉻薄膜的量子效應下之 (a)總載子濃度與鉻薄膜厚度的關係圖。 (b)載子濃度峰值與鉻薄膜厚度的關係圖。

我們可以發現不論在何種厚度下電洞的濃度峰值數量級都在 10^{20} cm^{-3} 的數量級，在等效能隙轉正變成半導體後依然如此，此現象可能使鉻薄膜的等效電阻變得很低，非常具有製成歐姆接觸的潛力，另一方面我們也可從 3-1-4(a)看出隨著鉻薄膜厚度的增加，電洞總濃度會有微幅下降的趨勢，而電子濃度的上升則是相當明顯，這可以從圖 3-1-3(a)看出，隨著鉻薄膜厚度的上升，電子的基態和費米能級的能量差越來越小，甚至在鉻薄膜超過 22 nm 後費米能級會高於電子的基態，進而計算得到高濃度的電子。

最後我們將電子與電洞濃度隨位置的分佈關係圖繪製於下圖 3-1-5：

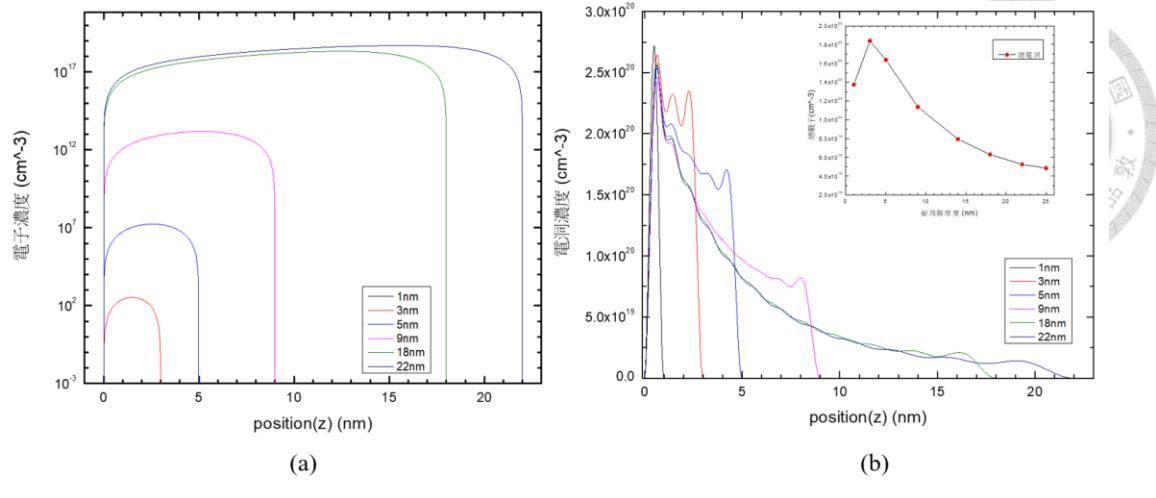


圖 3-1-5 Au/Bi/n-Si 結構中考慮鉻薄膜的量子效應下之 (a)電子分布圖-log scale。
(b)電洞分布圖- linear scale。

我們從圖 3-1-5 可以看出在量子侷限效應下電子的分佈會較靠近右邊的 Si 側而電洞會較靠近左邊的 Au 側，我們認為這與 MIGS 的下降有一定程度的關係，詳細將在 3-3 小節中討論。



3-1-2 變偏壓下的模擬結果

我們以 9 nm 的鉻薄膜，模擬不同偏壓下的接面特性，我們分別模擬兩種特別的情形，case1 是 Au 與 Bi 的費米能階相接，case2 是 Bi 與 Si 的費米能階相接。下圖 3-1-6 為 case1 能帶圖解，圖 3-1-7 為 case2 能帶圖解，其中 bias 是指以 Au 接正極而言。

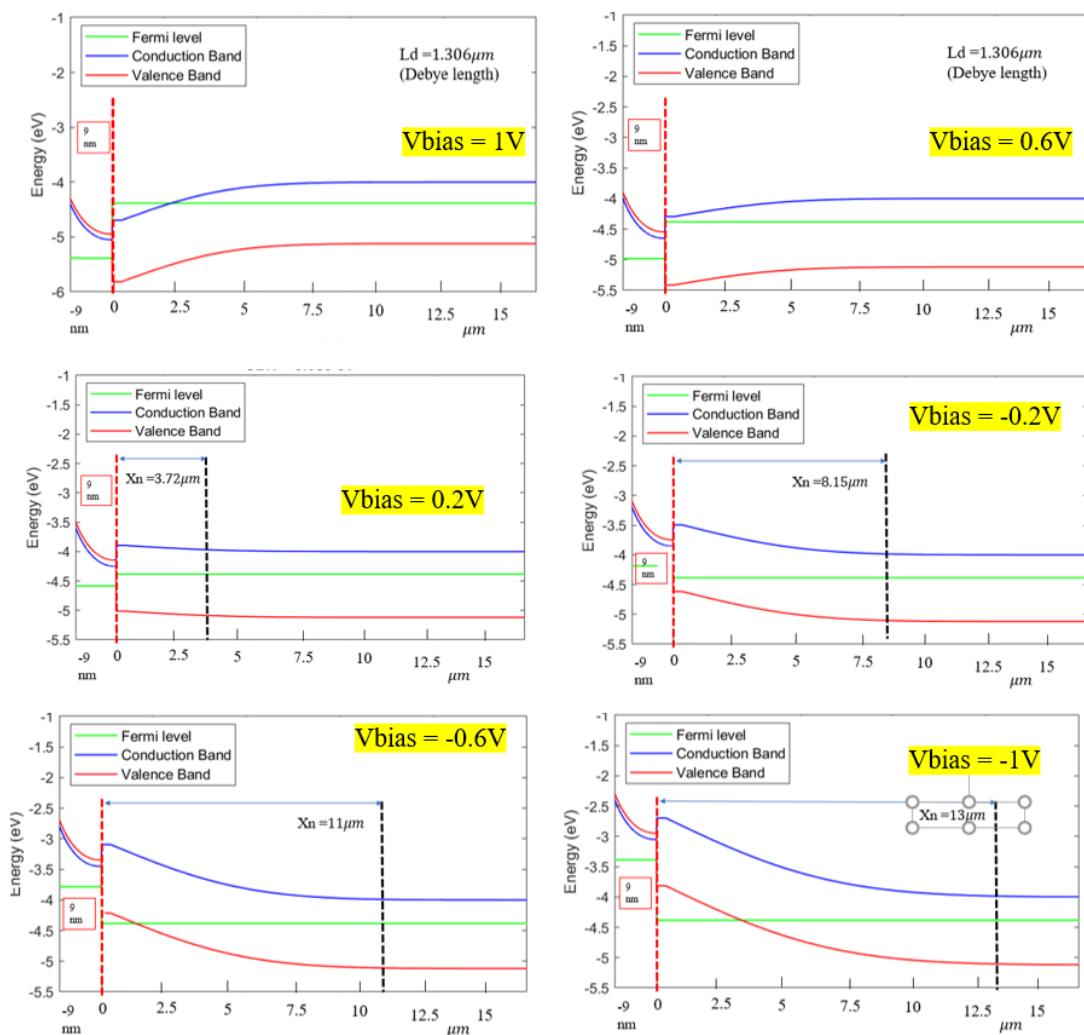


圖 3-1-6 case1 Au/9 nm Bi/n-Si 變偏壓下的接面能帶圖解。

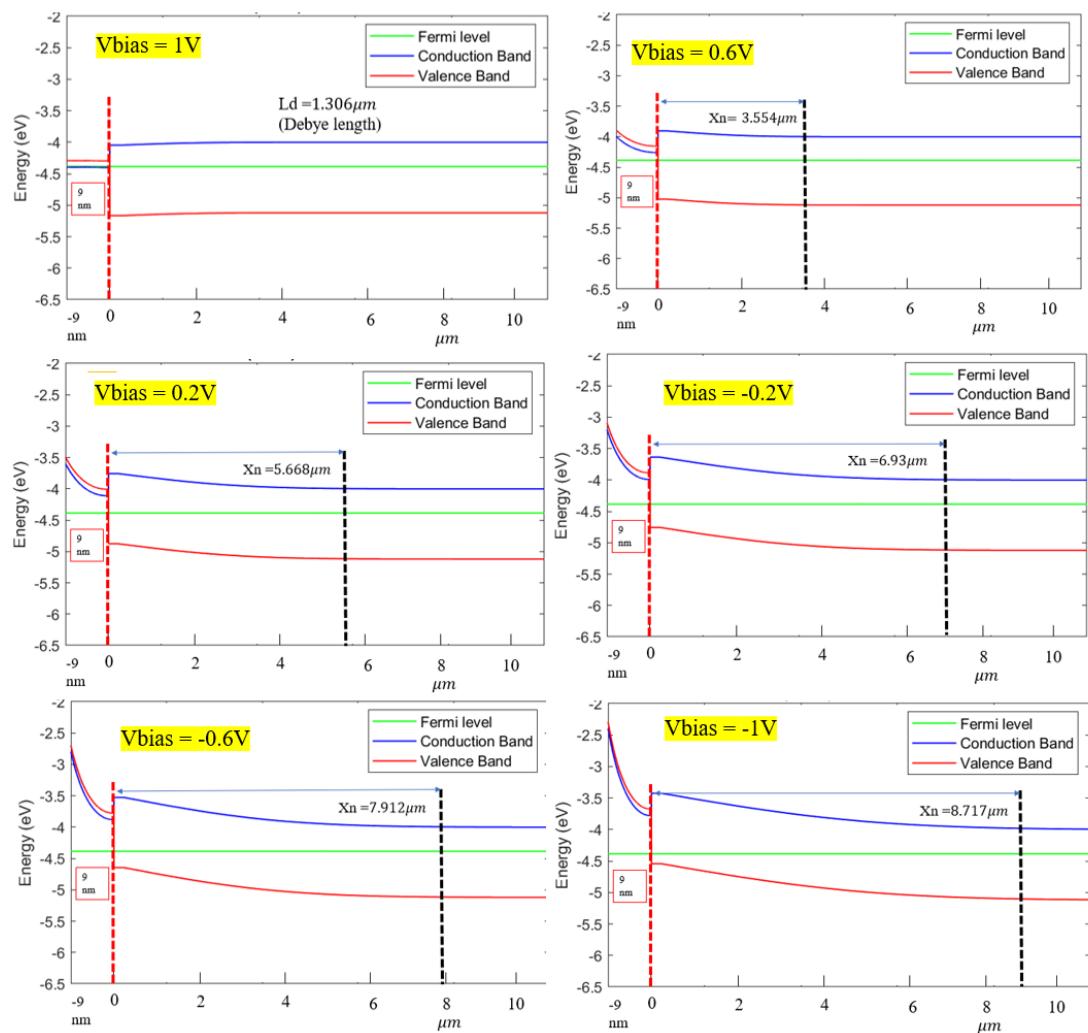
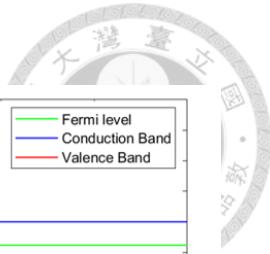


圖 3-1-7 case2 Au/9 nm Bi/n-Si 變偏壓下的接面能帶圖解。

我們亦將鉻薄膜厚度與 SBH 的關係、 $V_1-V_2-V_3$ 的關係畫在下圖 3-1-8，其中 SBH 以及 $V_1-V_2-V_3$ 的定義如圖 2-2-1(b)；第一價帶與導帶次能帶與費米能階之關係、等效能隙畫在下圖 3-1-9；總載子與載子濃度 peak 在下圖 3-1-10；載子濃度分布的關係在下圖 3-1-11：

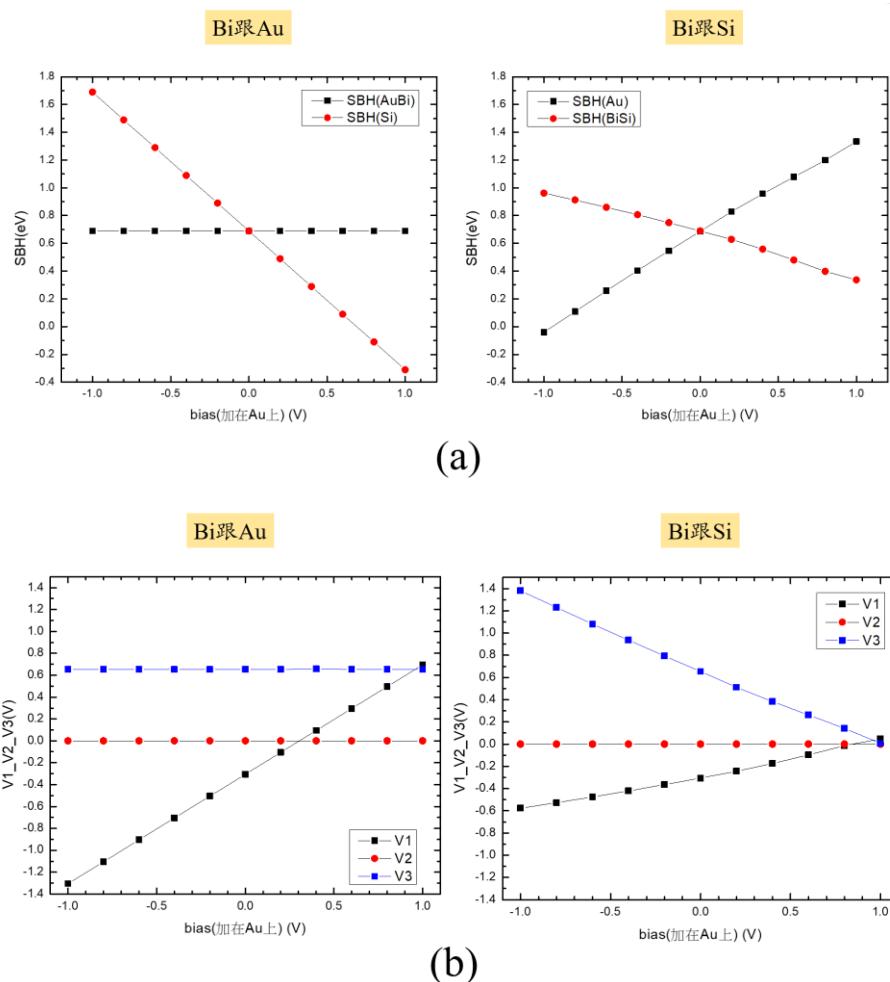


圖 3-1-8 Au/Bi/n-Si 結構中考慮鉻薄膜的量子效應下之 (a)鉻矽接面 SBH 與外加偏壓的關係圖。 (b) V_1 、 V_2 、 V_3 與外加偏壓的關係圖。

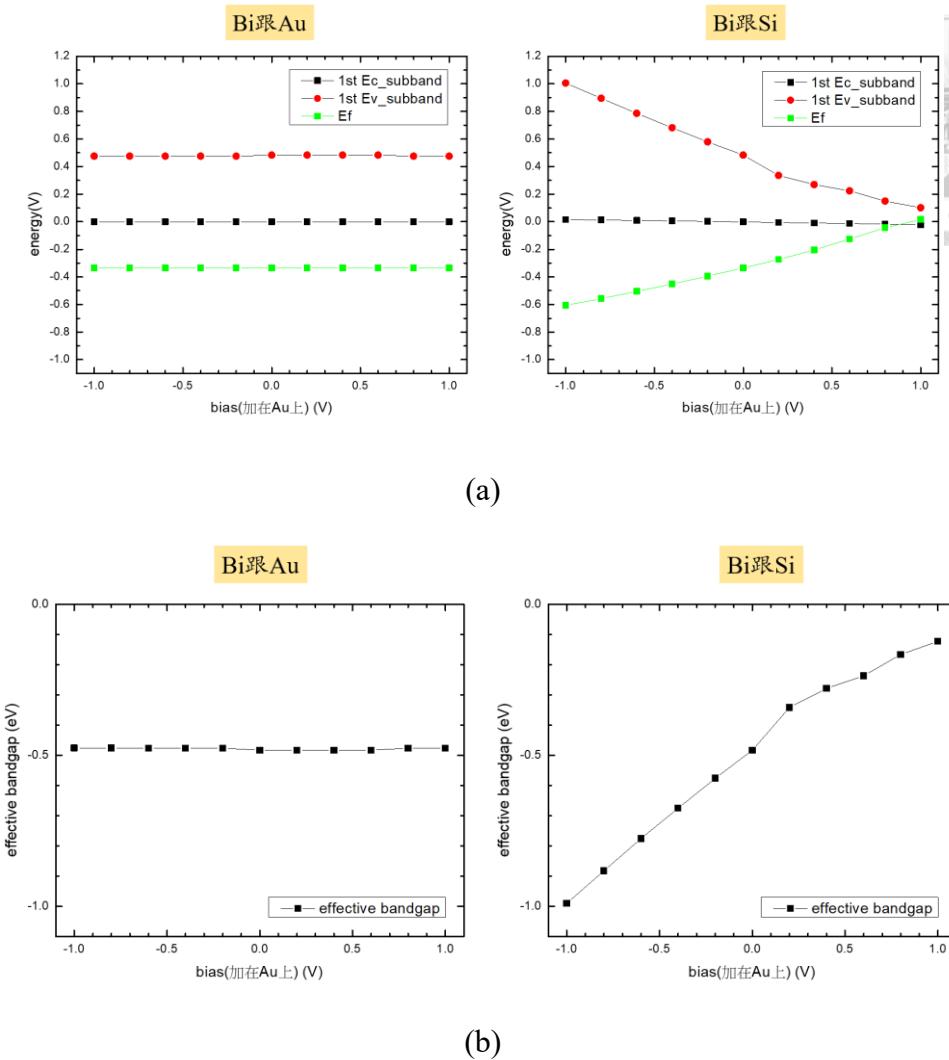
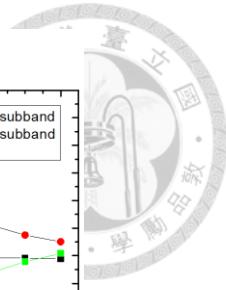


圖 3-1-9 Au/Bi/n-Si 結構中考慮鉻薄膜的量子效應下之 (a)電子電洞基態能量、相對 Ef 與外加偏壓的關係圖。 (b)等效能隙與外加偏壓的關係圖。

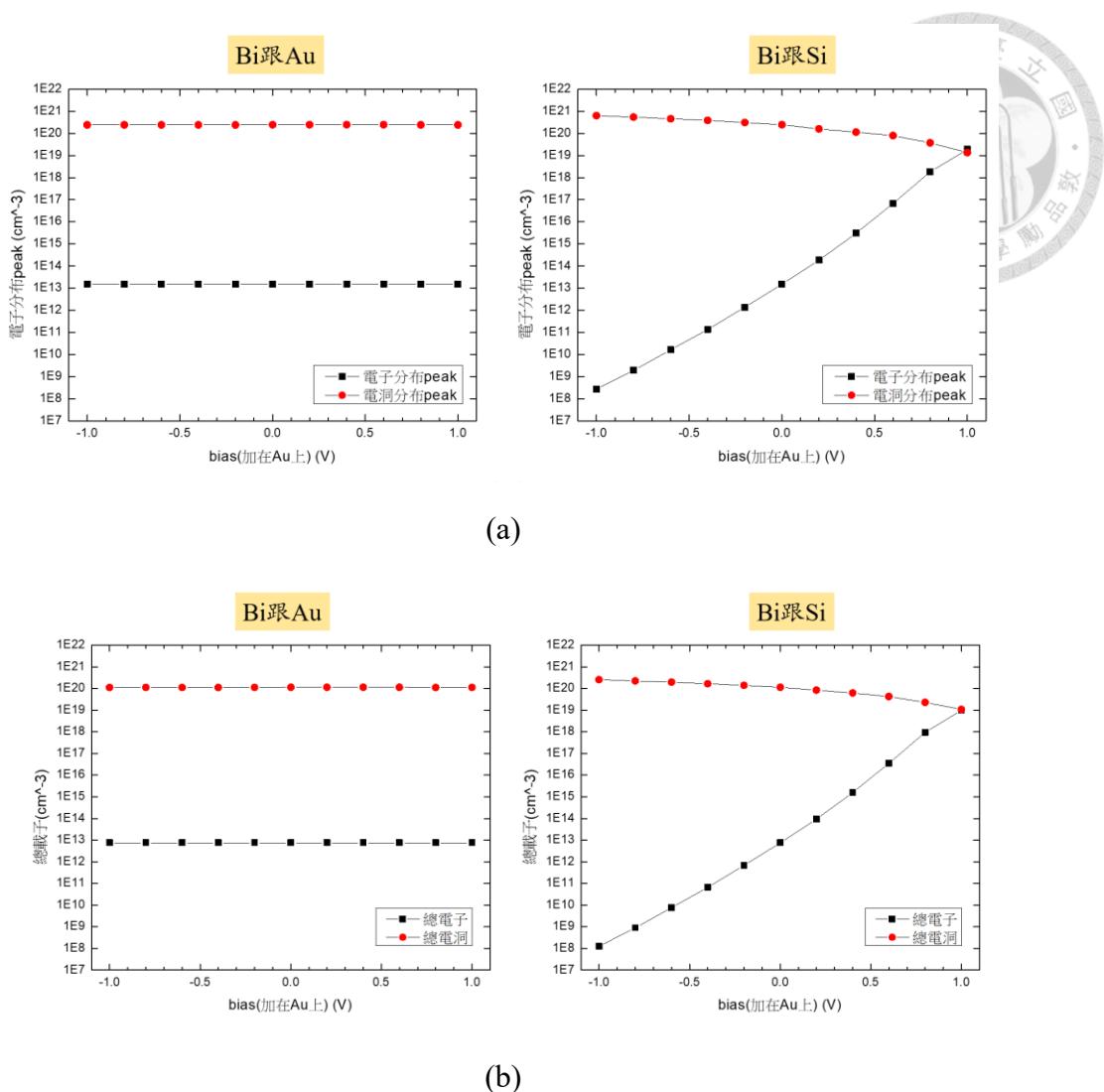


圖 3-1-10 Au/Bi/n-Si 結構中考慮鈾薄膜的量子效應下之 (a) 總載子濃度與外加偏壓的關係圖。 (b) 載子濃度峰值與外加偏壓的關係圖。

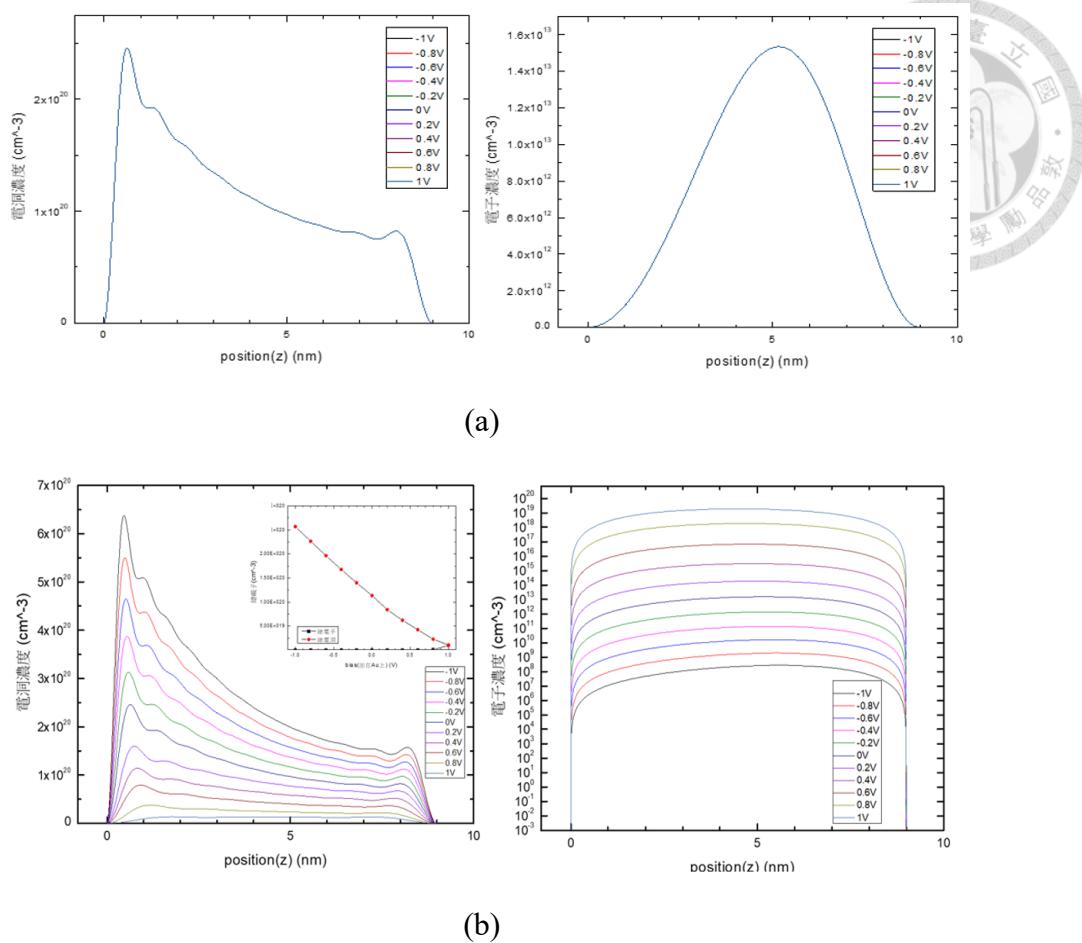


圖 3-1-11 Au/Bi/n-Si 結構中考慮鉻薄膜的量子效應下之變偏壓 (a)case1 的電洞、電子分布圖。 (b) case2 的電洞、電子分布圖。其中左邊的電洞濃度刻度為線性刻度而右邊的電子濃度刻度為對數刻度。

由圖 3-1-8 至圖 3-1-11 可看出 case 1 中由於偏壓落在 Bi/Si 接面，因此由 AuBi 端看到的 SBH 始終不變，而由 Si 端看見的 SBH 隨著偏壓改變，而且由於 Bi/Si 接面的電場遠小於鉻區載子貢獻的電場， V_2 如同 3-1-1 小節的討論趨近於零，使得我們看見的變偏壓能帶圖中，鉻區的能帶呈現完全一致的情形，各項數值皆幾乎維持不變；case 2 兩接面都會承擔偏壓因此兩者的 SBH 接隨著偏壓改變。從 3-1-9 可以發現若是在 case 1，偏壓全部掉在鉻矽接面而 case 2 的話偏壓會由兩個接面共同分擔；由 3-1-10 可以發現即使加了偏壓在 case 1 和 case 2 下鉻的等效能隙都不會打開，在 case 1 中我們可以發現跨壓由 Si 完全承受導致不同跨壓下

的鉻區載子濃度分布不變，在 case 2 中跨壓則由 Bi 與 Si 共同承擔因此不同偏壓下鉻區的載子分布情形不變且在 case 2 下等效能隙與載子的分布與濃度都隨著偏壓改變有顯著的變化，甚至在 Au 加正偏壓的時候電子的濃度峰值會超越電洞，使得鉻薄膜的載子濃度正負隨著位置而改變，有些地方電洞主導正而有些地方電子主導。由於接面電流以 Au/Bi 接面的 order 較大，我們認為真實的情況應該以 case 1 為主，在下一章節實驗樣品電流的擬合也將以 case 1 為依據。

依照我們的計算，case 1 $E(x = d)$ 不論在何種偏壓下都只有 10^2 V/cm 左右，但是鉻薄膜的電洞濃度不論在何種厚度下都在 10^{20} cm⁻³ 的數量級、電子濃度都在 10^{18} cm⁻³ 的數量級，導致鉻區載子貢獻的電場 order 可以達到 10^6 V/cm，因此我們在計算表面電場以及電位的時候皆不能把鉻區當作一層絕緣體考慮。

對比本實驗室黃姿瑜學姊的計算結果[22]，可發現隨著偏壓從 0V 開始漸漸施加 reverse bias，Au/9 nm Bi/n-Si 結構中鉻矽接面的等效 SBH 也從 0.46211 eV 漸漸降到 0.41216 eV，而本研究中採用的 case 1 變偏壓計算中，鉻矽接面等效 SBH 不會變，這是因為學姊計算能帶的方式是把鉻區的 bulk 能帶做量子能量 shifting 後當作一般半導體計算載子濃度，並忽略鉻區載子的電場效應。

3-2 Au/Bi/p-Si 的模擬結果

3-2-1 不同鉻薄膜厚度 0 bias 下的模擬結果

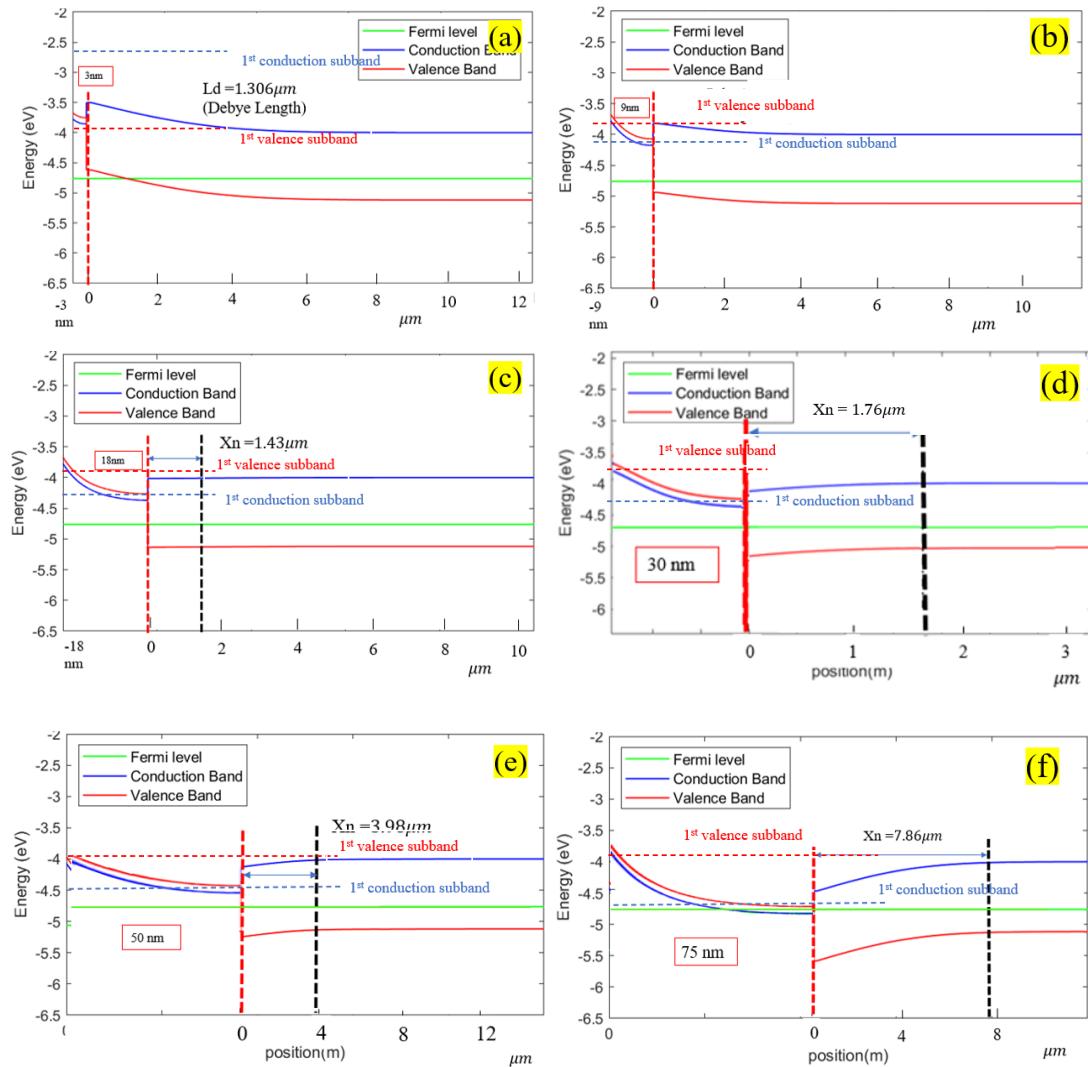


圖 3-2-1 Au/Bi/p-Si 不同厚度鉻薄膜在 0 bias 下的接面能帶圖解 (a)3 nm。 (b)9 nm。 (c)18 nm。 (d)30 nm。 (e)50 nm。 (f)75 nm。

圖 3-2-1 所示為不同鉻薄膜厚度的 Au/Bi/p-Si 能帶圖，從中可發現隨著鉻薄膜厚度的減少，等效能隙會逐漸越小，在鉻薄膜低到 3 nm 以下時會轉變為正的，對本實驗室洪豈奇學長的計算[21]，鉻的等效能隙在厚度 6 nm 以下的時候即會

轉正，如下圖 3-2-2：

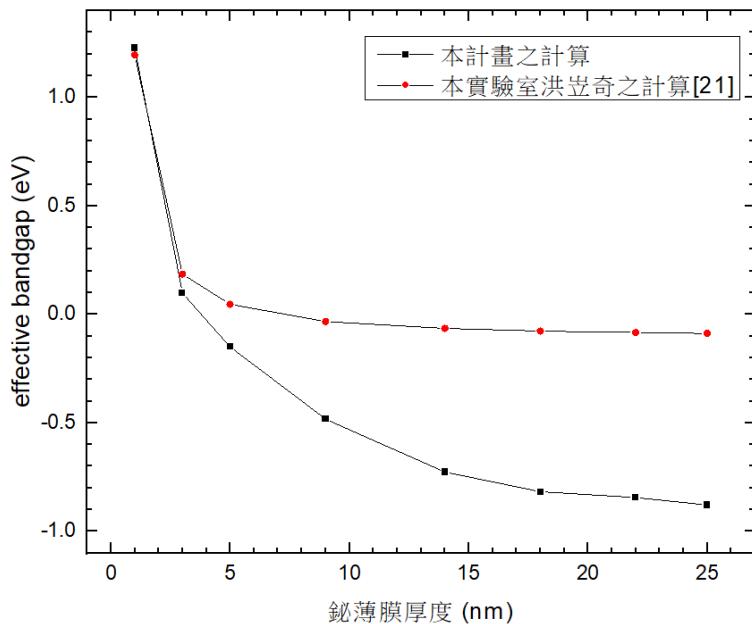


圖 3-2-2 本論文與洪豈奇學長碩論[21]中之等效能隙對鉻薄膜厚度的關係比對圖。

論文[21]中等效能隙較早轉正的原因是其計算忽略鉻區的電場效應並以無限方形位能井做考慮，而本研究計算發現鉻區載子貢獻的電場相當大，約在 10^6 V/cm，遠大於鉻矽接面的 10^2 V/cm，不可忽略其影響，因此鉻薄膜厚度要小到 3 nm 能隙才會轉正。此外我們還能發現，本研究所計算之等效能隙在負值的時候量都大於[21]的結果，這是因為鉻量子井形狀改變之後電洞的 ground state 被往上抬升非常多。我們對比過往之參考文獻如[23]中的資料，發現普遍學術界認為鉻薄膜發生 SMSC 的關鍵厚度大約在 30 nm 左右，

我們回到圖 3-2-1 能帶圖的討論，當鉻薄膜厚度為 0 nm 時 SBH 為純粹的 Au/Si 接面 SBH；在厚度為 1 nm 到 17 nm 之間 Si 表面區域形成 accumulation；厚度為 18 nm 到 50 nm 之間 Si 轉變為 depletion；厚度在 51 nm 以上時 Si 在接面附近開始變成 inversion；當厚度超過 75 nm 的時候 Au/Bi 與 Bi/Si 兩接面的空間電荷區開始分離，因此 SBH 恰等於 bulk Bi/p-Si 的 SBH。換句話說，本研究所計

算的結果，在鉻薄膜從 1 nm 開始逐漸增厚的時候，p-Si 的界面區會經歷從 accumulation 到 depletion 再到 inversion 的過程。然而對比實驗室黃姿瑜學姊過往的計算[24]中，鉻薄膜從 7 nm 到 9 nm 之間 Si 區為 depletion 而 9 nm 以上時表面開始 inversion，我們可以發現在鉻薄膜同樣是 7 nm 厚時，本研究計算的 Si 區為 accumulation 而[22]中為 depletion，這是因為[24]中處理 Bi 區問題的時候，是基於洪豈奇學長的量子侷限計算[21]，直接假設有打開的能隙，再以這個為基礎去做帕松方程式的計算，並未考慮鉻內部的電場效應，而本研究以薛丁格方程式與帕松方程式的聯立計算，考慮了鉻區載子貢獻的電場來得到自洽解。

而且同 3-1-1 小節介紹的 N 型基板計算一樣，在 3 nm 的情形下因為第一次能帶的位置已經高出位能井的邊界使得無限能障的薛丁格方程式解不適用，我們改成用有限能障的邊界條件來解之後發現其能量依然會高出邊界，因此在 3 nm 以下的厚度我們將電子考慮為自由電子做計算。我們並將其鉻薄膜厚度與 SBH 的關係、 V_1 - V_2 - V_3 的關係畫在下圖 3-2-2，其中 SBH 以及 V_1 - V_2 - V_3 的定義如圖 2-2-1(c)；第一價帶與導帶次能帶與費米能階之關係、等效能隙畫在下圖 3-2-3；總載子與載子濃度 peak 在下圖 3-2-4；載子濃度分布的關係在下圖 3-2-5：

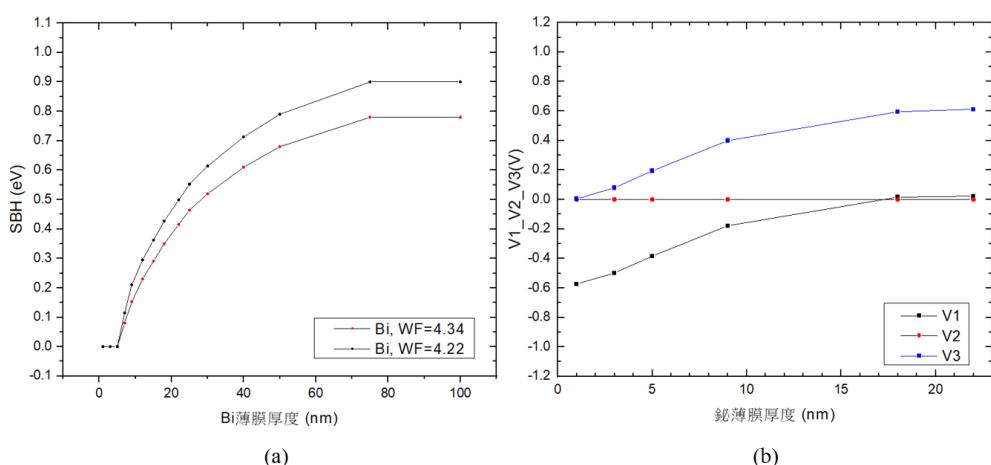


圖 3-2-3 Au/Bi/p-Si 結構中考慮鉻薄膜的量子效應下之 (a)鉻矽接面 SBH 與鉻薄膜厚度的關係。 (b) V_1 、 V_2 、 V_3 與鉻薄膜厚度的關係。

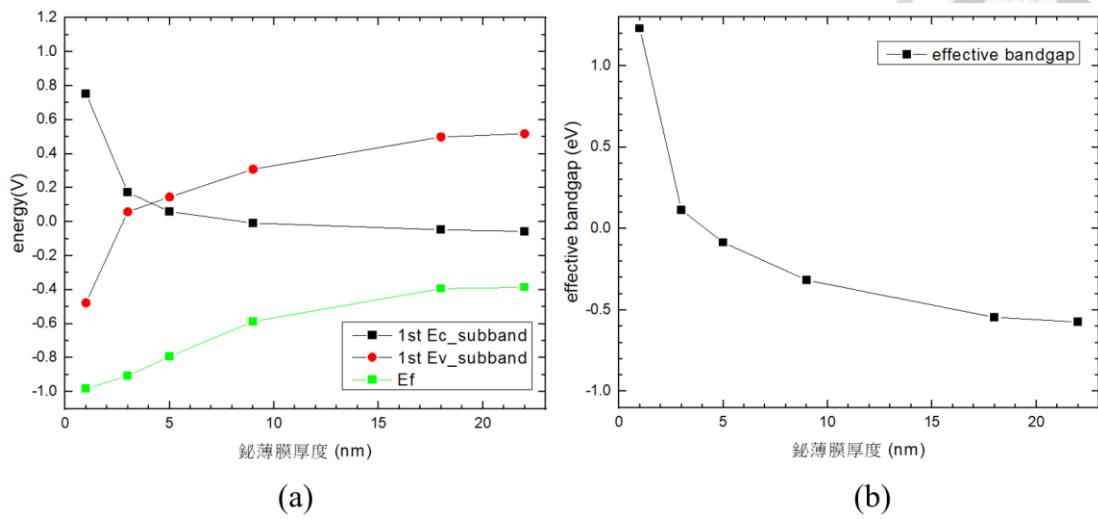


圖 3-2-4 Au/Bi/p-Si 結構中考慮鉻薄膜的量子效應下之 (a)電子電洞基態能量、Ef 與鉻薄膜厚度的關係圖。 (b)等效能隙與鉻薄膜厚度的關係圖。

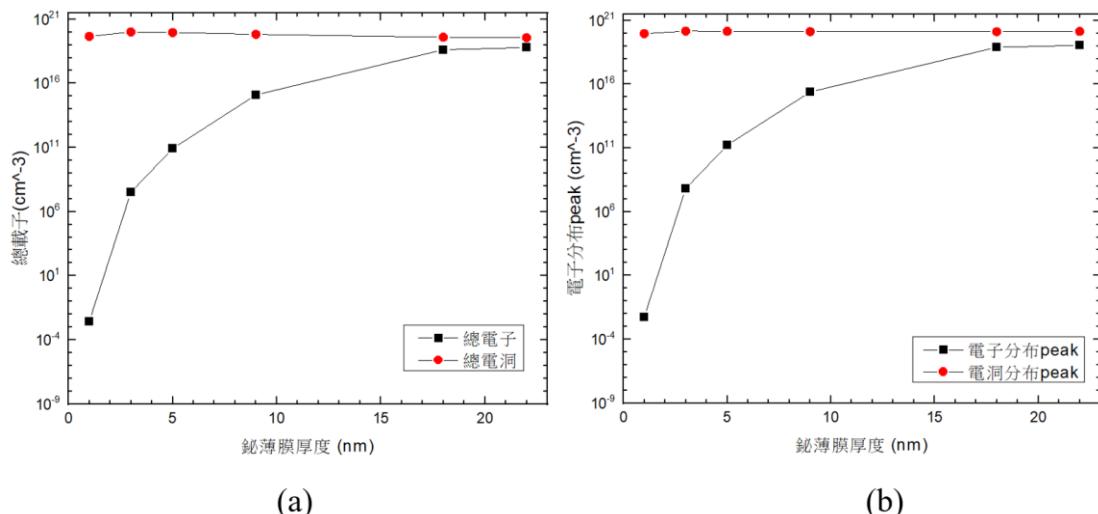


圖 3-2-5 Au/Bi/p-Si 結構中考慮鉻薄膜的量子效應下之 (a)總載子濃度與鉻薄膜厚度的關係圖。 (b)載子濃度峰值與鉻薄膜厚度的關係圖。

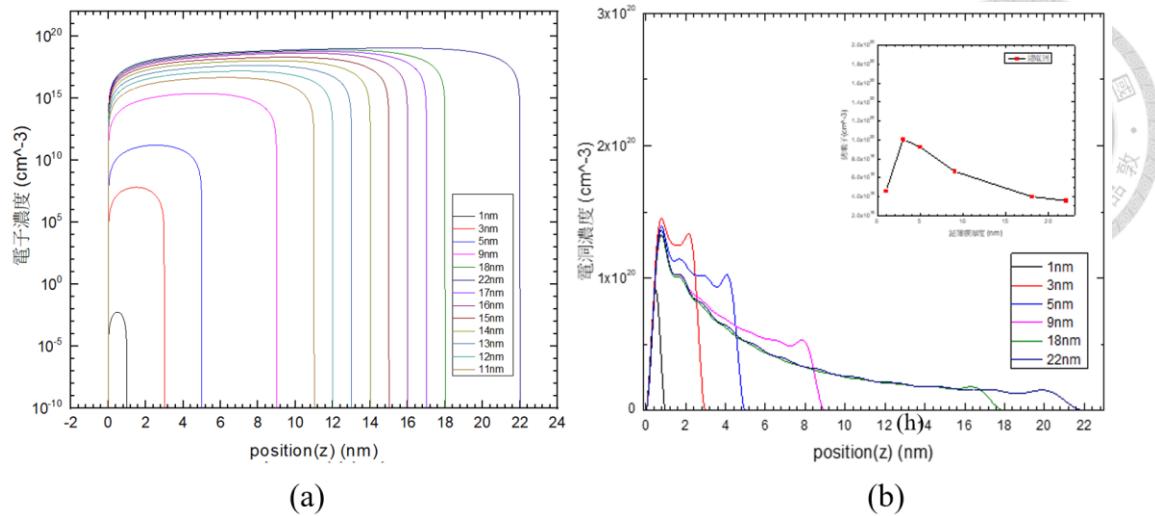


圖 3-2-6 Au/Bi/p-Si 結構中考慮鉻薄膜的量子效應下之 (a)電子分布圖-log scale。
(b)電洞分布圖-linear scale。

從圖 3-2-4 的(a)可發現隨鉻薄膜厚度的減少，電子的基態能量也和費米能級越差越遠，此結果可以對應到圖 3-2-5(a)中當鉻薄膜的厚度不斷減少，電子的濃度也隨著減少的現象。當厚度小於 9 nm 的時候可觀察到電子濃度減少的 order 幅度明顯增大而從圖 3-2-5(b)可發現電洞的最高濃度 peak 之 order 並不會隨著鉻薄膜厚度減少而不同，對照圖 3-2-3(a)我們便能了解這是因為電洞的 ground state 一直維持在費米能階之上。此外依照式 3-1-1 的計算，我們依然不能忽略量子侷限效應的計算，各種參數的變化隨著鉻薄膜厚度改變的趨勢皆和 Au/Bi/n-Si 的情形相似，僅因為 Au 之功函數與 Si 之功函數差有所不同使得各參數之變化量稍有不同。

3-2-2 變偏壓下的模擬結果

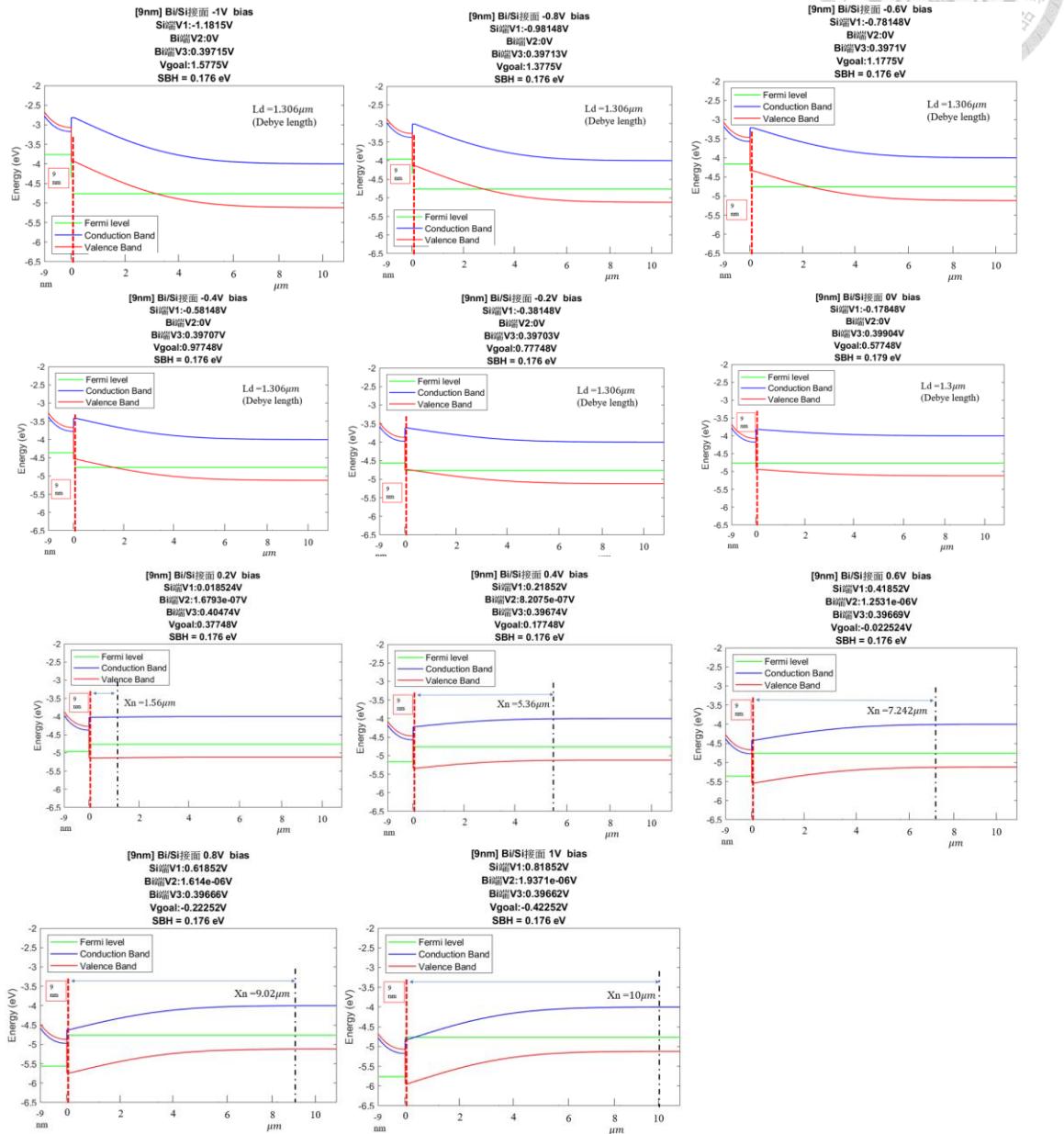


圖 3-2-7 case1 Au/9 nm Bi/p-Si 在不同 bias 下的能帶圖解。

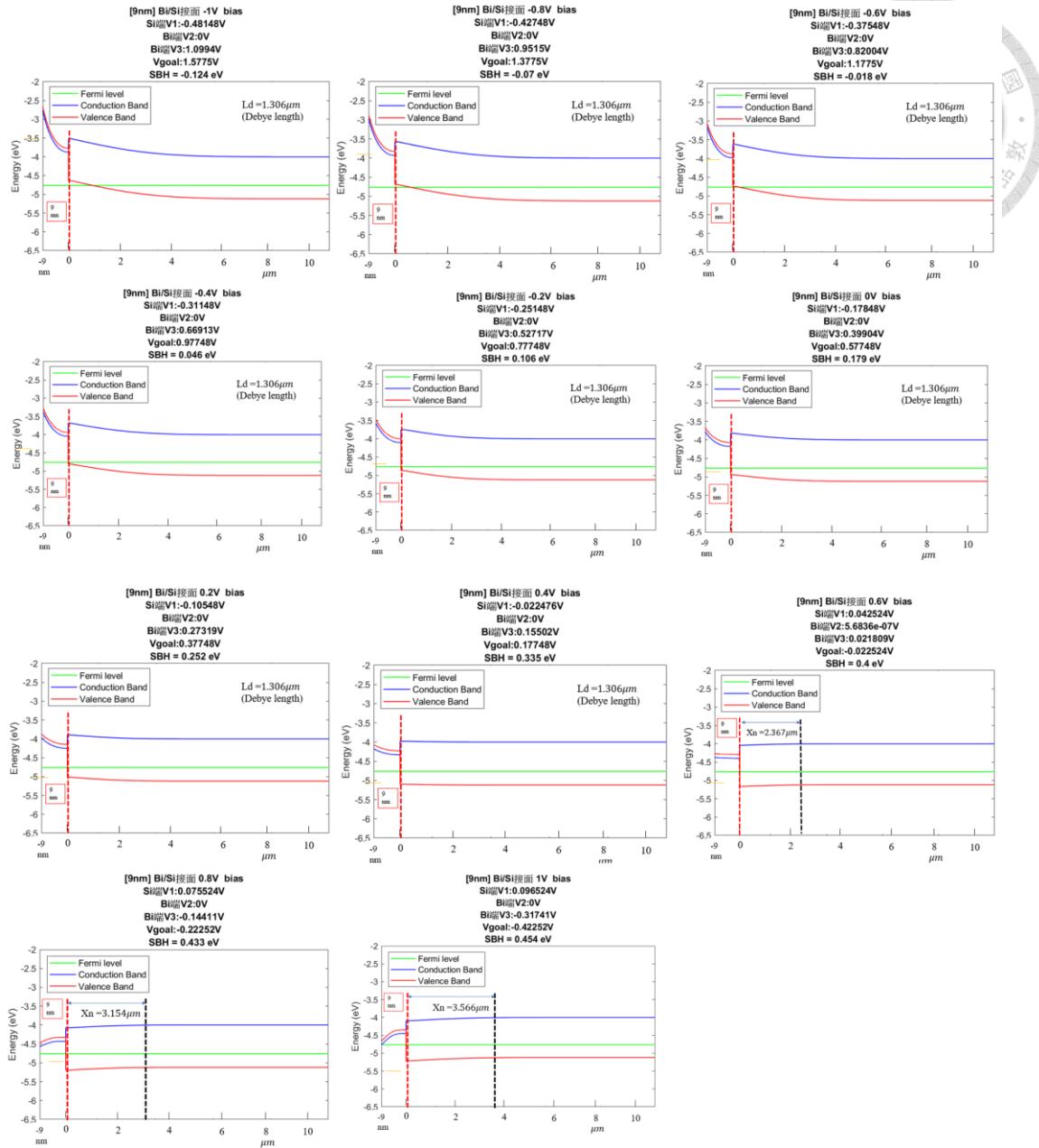


圖 3-2-8 case2 Au/9 nm Bi/p-Si 在不同 bias 下的能帶圖解。

我們亦將鉻薄膜厚度與 SBH 的關係、 $V_1-V_2-V_3$ 的關係畫在下圖 3-2-8，其中 SBH 以及 $V_1-V_2-V_3$ 的定義如圖 2-2-1(c)；第一價帶與導帶次能帶與費米能階之關係、等效能隙畫在下圖 3-2-9；總載子與載子濃度 peak 在下圖 3-2-10；載子濃度分布的關係在下圖 3-2-11：

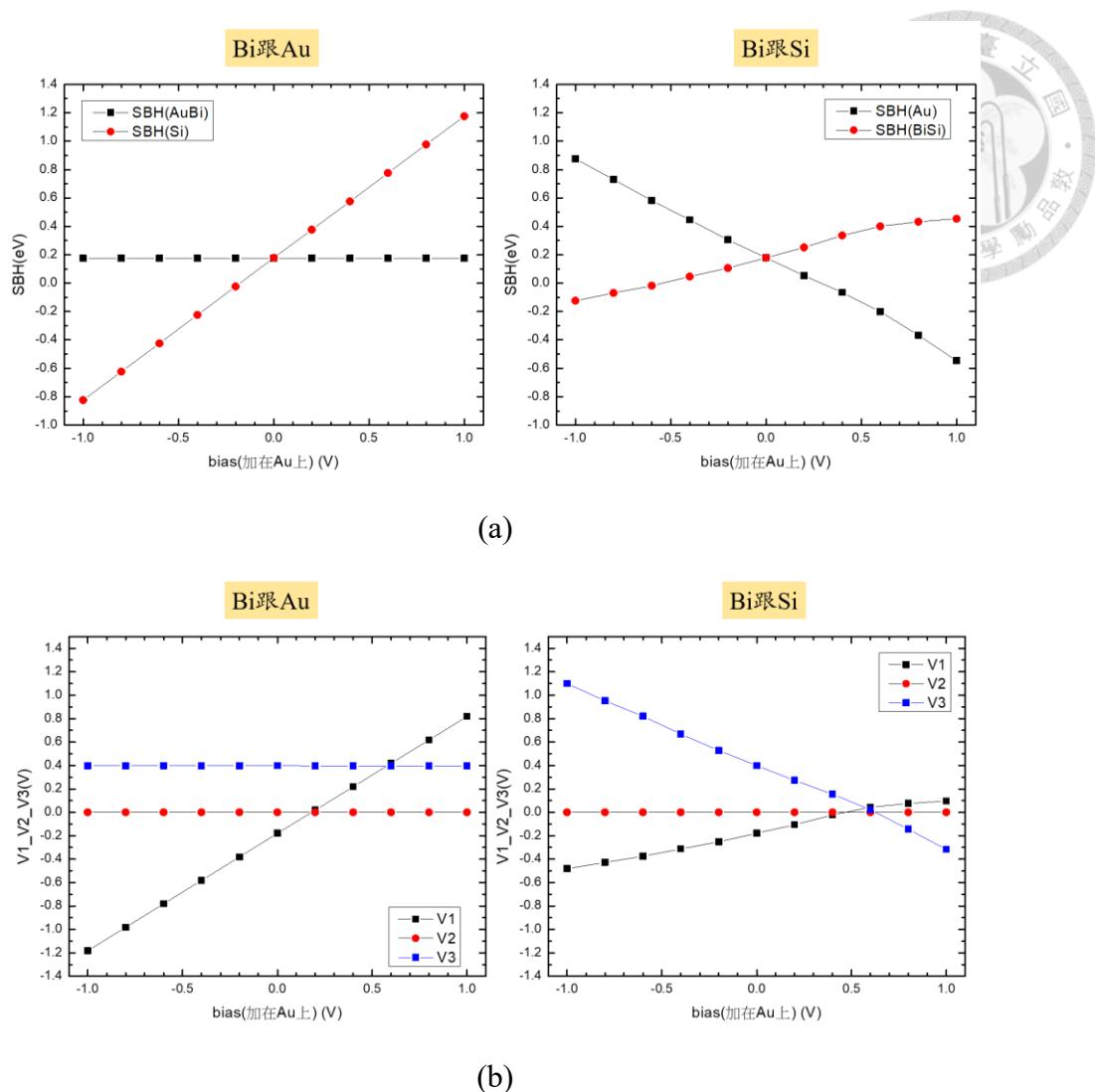


圖 3-2-9 Au/Bi/p-Si 結構中考慮鉻薄膜的量子效應下之 (a)鉻矽接面 SBH 與變偏壓的關係圖。 (b) V1、V2、V3 與變偏壓的關係圖。

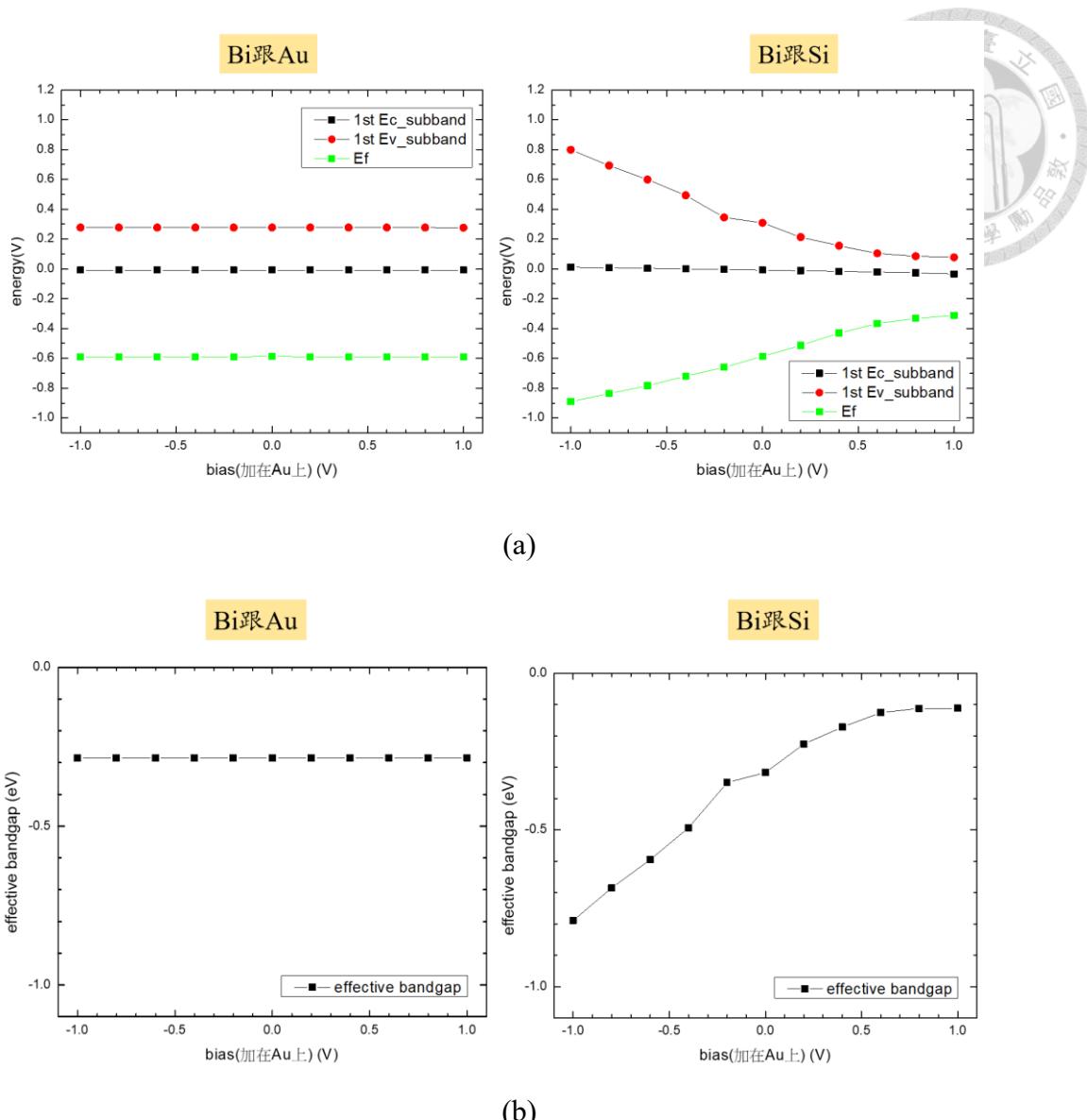


圖 3-2-10 Au/Bi/p-Si 結構中考慮鉻薄膜的量子效應下之 (a)電子電洞 ground state、Ef 與變偏壓的關係圖。(b)等效能隙與變偏壓的關係圖。

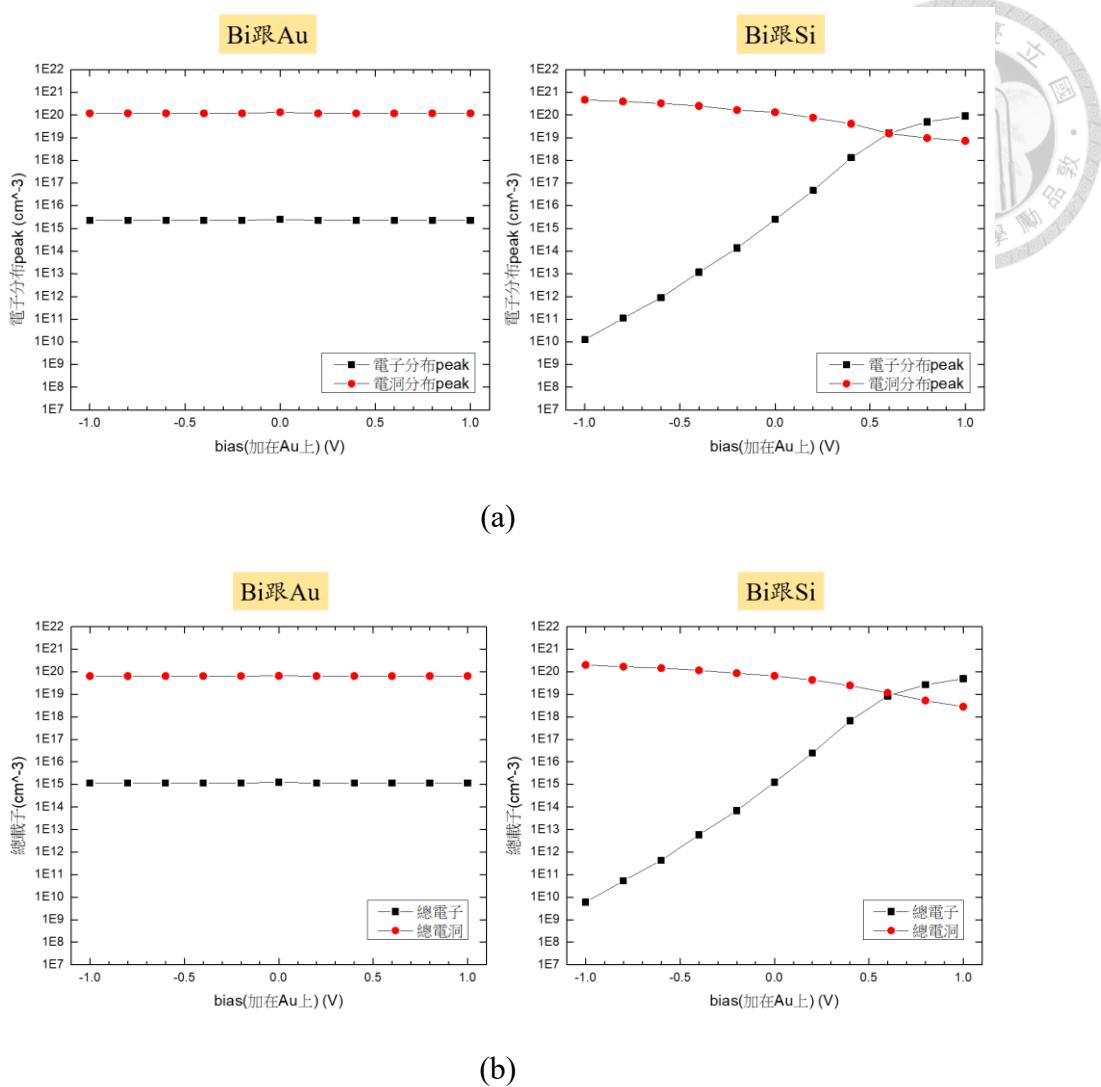


圖 3-2-11 Au/Bi/p-Si 結構中考慮鈾薄膜的量子效應下之 (a) 總載子濃度與變偏壓的關係圖。 (b) 載子濃度峰值與變偏壓的關係圖。

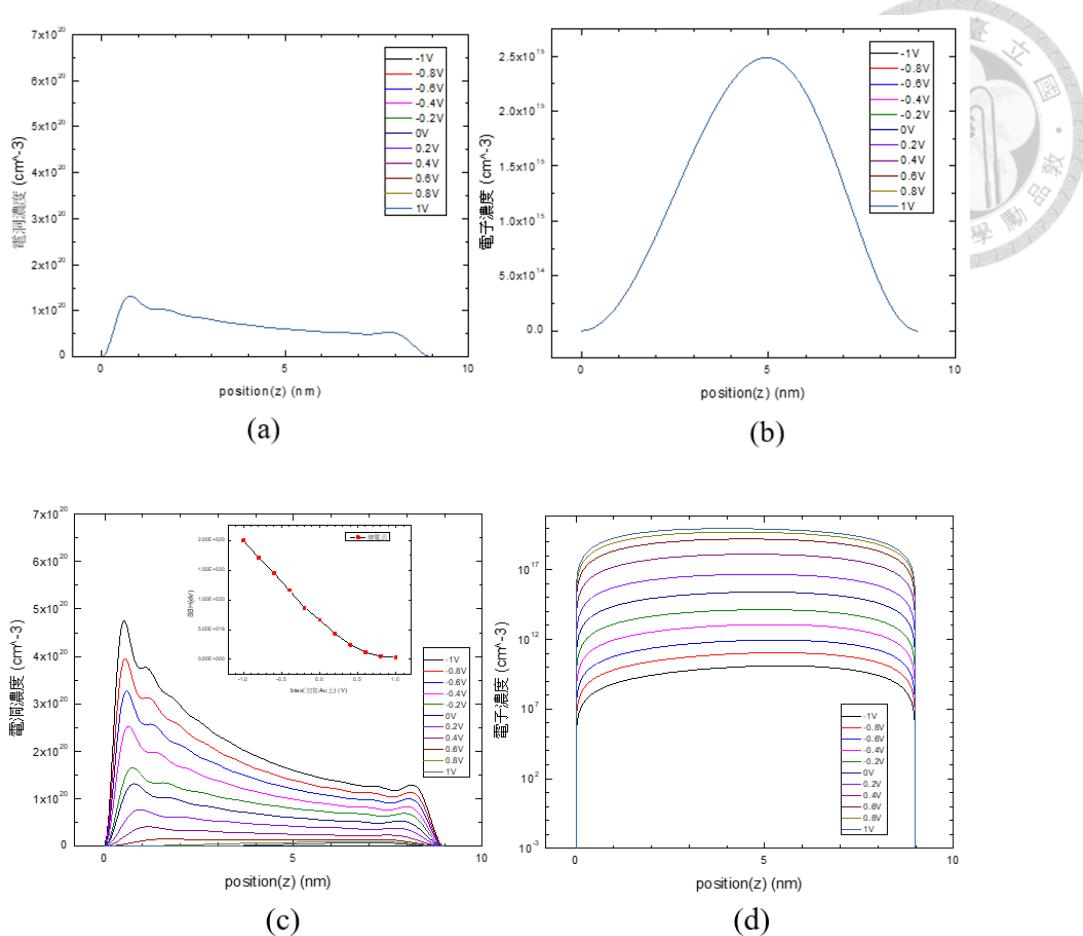


圖 3-2-12 Au/Bi/p-Si 結構中考慮鉻薄膜的量子效應下之變偏壓載子分布圖 (a)(b)

分別是 case1 的電洞、電子分布圖。 (c)(d)分別是 case2 的電洞、電子分布圖。其中左邊的電洞濃度刻度為線性刻度而右邊的電子濃度刻度為對數刻度。

從圖 3-2-12 與圖 3-1-12 可透過 Au/Bi/n-Si 與 Au/Bi/p-Si 變偏壓載子濃度分佈的比較，發現鉻區整體載子濃度與分部變化的趨勢並不會因為基板是 N 型矽或 P 型矽而有所不同，也和是否順偏逆偏無關，僅和 Au 所加的偏壓之正負有關。此外從圖 3-2-10、3-2-11、3-2-12 可發現 case1 不論是 N 型還是 P 型基板鉻區的所有性質都和 0 偏壓的時候相同，這是因為跨壓全部都落在了 Bi/Si 的接面上。本研究中的變偏壓模擬考慮的 case1 與 case2 兩種情形屬於極端的情形，由於接面電流以 Au/Bi 接面的 order 較大，我們認為真實的情況應該以 case1 為主，在下

一章節實驗樣品電流的擬合也將以 case1 為依據。



3-3 量子侷限效應與 MIGS、歐姆接觸、等效能障之討論

從本研究的計算結果圖 3-1-5 還有圖 3-2-5 可發現，Au/Bi/Si 接面在平衡狀態下之由於量子侷限效應，電洞呈現靠 Au 側分佈以及電子呈現靠 Si 分佈的特性，且電洞濃度的數量級雖然隨著鉻薄膜厚度的上升電洞總濃度會稍微下降，但是其數量級皆高至 10^{20} cm^{-3} ，此外我們還能把圖 3-1-3 (a)加上與 Si 之導電帶和價電帶的關係做成下圖 3-3-1：

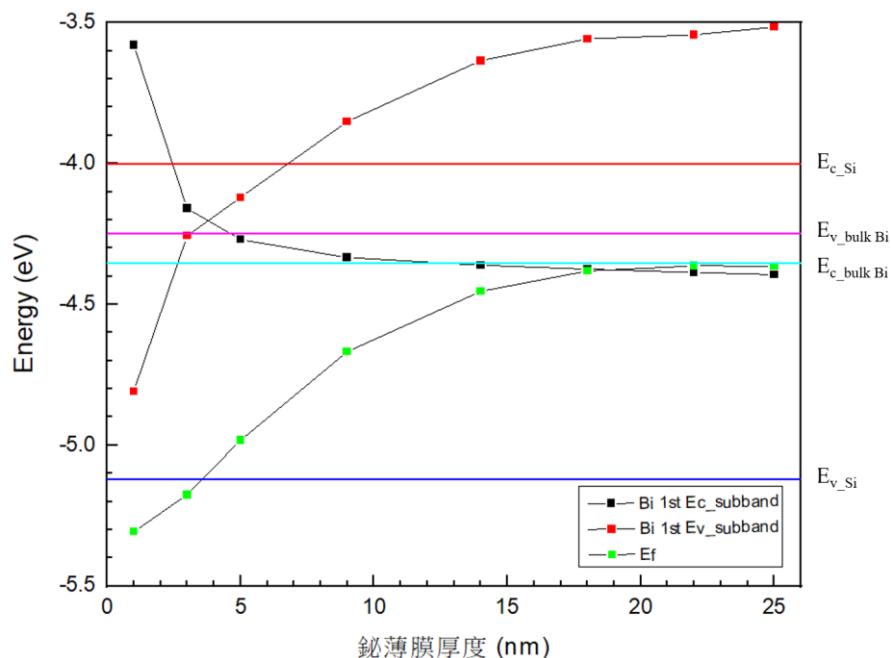


圖 3-3-1 鉻區電子電洞基態解、費米能級、矽區導帶價帶隨鉻薄膜厚度的關係圖

我們從圖 3-1-1 可發現隨著鉻薄膜厚度減薄，電子的基態(1^{st} subband)受到量子效應後往上抬升，漸漸被抬離半導體能隙區域，使得會穿透過半導體端的狀態數下降，即能降低 MIGS。電子的計算結果示意圖如下圖 3-3-2：

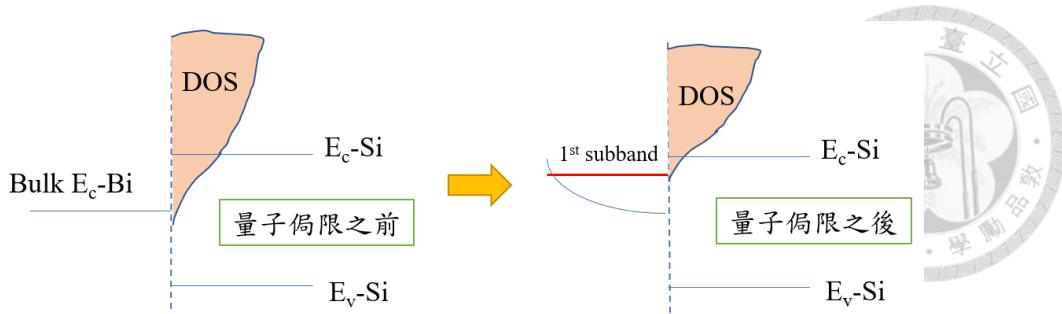


圖 3-3-2 電子的量子侷限效應與降低 MIGS 之關係圖。

而電洞雖然第一次能帶(基態解)受到量子侷限效應大幅抬升，濃度大幅提升到 10^{20} cm^{-3} ，比塊材時的 10^{19} cm^{-3} 更高，但是電洞會被 potential 隔絕在遠離矽的一側，其計算結果示意圖如下圖 3-3-3：

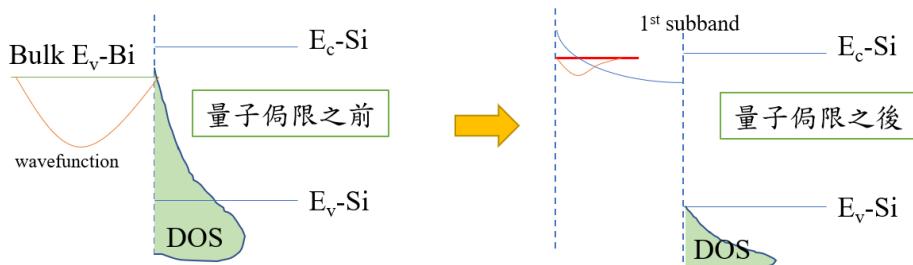


圖 3-3-3 電洞的量子侷限效應與降低 MIGS 之關係圖。

從圖 3-3-3 我們也可發現波函數在進到 Si 區之間即已 decay 至零，hole 都被掃到遠離 Si 的一側，使得會穿透過半導體端的 state 下降，即能降低 MIGS。

由於隨著鈮薄膜厚度的減薄，電洞的濃度分佈峰值數量級如圖 3-1-5 以及 3-2-5 所示都在 10^{20} cm^{-3} ，比塊材時的 10^{19} cm^{-3} 更高，甚至在厚度小於 3 nm 轉變成半導體後電洞濃度數量級仍然在 10^{20} cm^{-3} ，這會使其接觸電阻很低，本研究認為鈮薄膜在形成歐姆接面以及各種元件應用方面是非常具有潛力的。

此外我們認為鈮薄膜的導入對於調變金屬與半導體接面的等效能障有關，Nakajima. et al 團隊[9]亦提出鈮由於擁有半金屬特性所致的低狀態密度，當與功

函數較高的金接觸時，功函數較低的鉻會使得電子從鉻傳輸到狀態密度較高的金，使鉻的等效功函數上升，進而改變接面的電壓電流行為。這與本研究考量到量子侷限效應以及 Au/Bi、Bi/Si 空間電荷區重疊的理論計算方法有些許不同，但是其實驗發現可以對應到本研究提出之可調變等效能障的論述。我們計算不同鉻薄膜厚度的 Au/Bi/p-Si 費米能級 E_{f_new} 與 Au/塊材 Bi/p-Si 在平衡狀態下的費米能級 $E_{f_bi_bulk}$ 之差加上鉻的塊材功函數 WF_{bi_bulk} 取得等效功函數 WF_{eff} 如下式 3-3-1：

$$WF_{eff} = E_{f_new} - E_{f_bi_bulk} + WF_{bi_bulk} \quad \text{式 3-3-1}$$

我們並將其與鉻薄膜厚度的關係和 [9] 中的結果製圖比較如下圖 3-3-4：

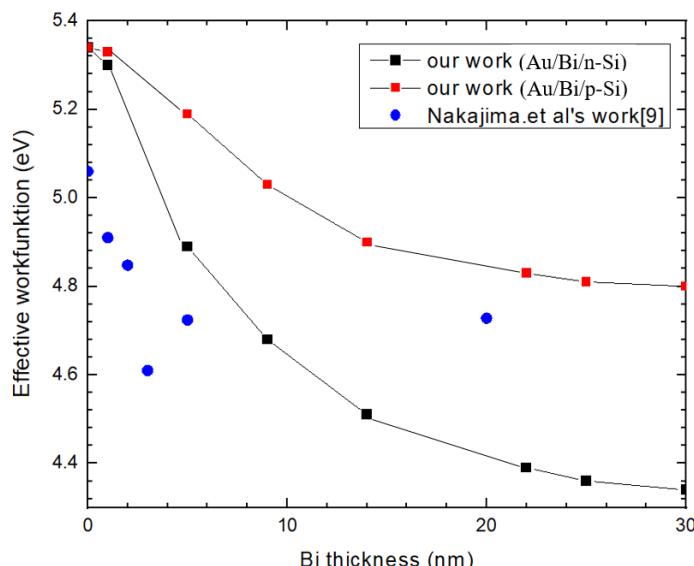


圖 3-3-4 等效功函數與鉻薄膜厚度的關係圖。

其中 [9] 中的結果係取自 Au/Bi/SiO₂/n-Si MOS 結構的 C-V 量測而本研究計算之結構為 Au/Bi/p-Si 以及 Au/Bi/n-Si，由上圖 3-3-1 我們可以發現整體趨勢是相同的，隨著鉻薄膜厚度從 30 nm 慢慢減薄，鉻的等效功函數會上升，其中依照本研究之計算，在 Au/Bi/n-Si 的結構下鉻的功函數變化會較 Au/Bi/p-Si 的結構還要大，這

是因為在 Au/Bi/n-Si 的結構下 Au 與 Si 的功函數差比 Au/Bi/p-Si 的結構下之差還要大。





四、實驗樣品的製備與分析

4-1 樣品的規格、製備與量測

本研究採用本實驗室黃姿瑜學姊之實驗樣品[24]，特別感謝黃姿瑜學姊提供實驗樣品做參考分析。主要製程步驟如下：分子束磊晶(Molecular beam epitaxy, MBE)、電子束蒸鍍(E-Gun)與反應式離子蝕刻(Reactive-Ion Etching, RIE)。鈀薄膜長成採用分子束磊晶法。磊晶成果以電子背向散射繞射(Electron Backscatter Diffraction, EBSD)技術來解析表面晶體成分、晶粒尺寸與晶面方向等等。磊晶鈀薄膜的厚度則以 X 光繞射分析(X-ray diffraction analysis, XRD)技術量測並佐以模擬測定。

本實驗製程之金/鈀/p 型矽樣品長晶於表面鏡面拋光處理之 p 型 (111) 矽基板，基板參雜濃度約 $1.36 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ，電阻率約 $10(\Omega \cdot \text{cm})$ ，厚度約 $675(\mu\text{m})$ ；金/鈀/n 型矽樣品（樣品編號 S0873C）長晶於鏡面拋光處理之 n 型 (111) 矽基板，參雜濃度約 $2.21 \times 10^{12} \text{ cm}^3$ ，電阻率約 $2000(\Omega \cdot \text{cm})$ ，厚度約 $400(\mu\text{m})$ 。

樣品鈀薄膜之厚度可由 XRD 量測值模擬分析，樣品 S0869B 鈀薄膜約有 24 個 bi-layer (厚度 9.3nm)；樣品 S0835C 鈀薄膜約有 36 個 bi-layer (厚度 14nm)；樣品 S0879B 鈀薄膜約有 20 個 bi-layer (厚度 7nm)；樣品 S0873C 鈀薄膜約有 25 個 bi-layer (厚度 9.8nm)；S0923A 的鈀薄膜厚度約為 16nm。完成磊晶步驟後接著進行化學清理，依序以丙酮、異丙醇、去離子水清理表面有機物。

電極製程使用電子束蒸鍍法，於鈀薄膜表面沉積金屬電極。樣品金屬電極採用材料為金，沉積速率 $1.3\text{--}1.4 \text{ \AA/s}$ ，沉積環境之真空條件控制在 $3 \times 10^{-4}(\text{Pa})$ 始進行蒸鍍，電極厚度約為 100nm。樣品之背後歐姆接觸電極亦採用同樣製程方式沉積 100nm 之金。元件電極的絕緣處理使用反應式離子蝕刻技術，蝕刻劑採用三氟甲烷氣體，蝕刻環境參數為氣壓 1.3Pa 、功率 90 W 、蝕刻氣體流通量 30 SCCM 。

本實驗之電流電壓量測元件示意圖如下圖 4-1-1：

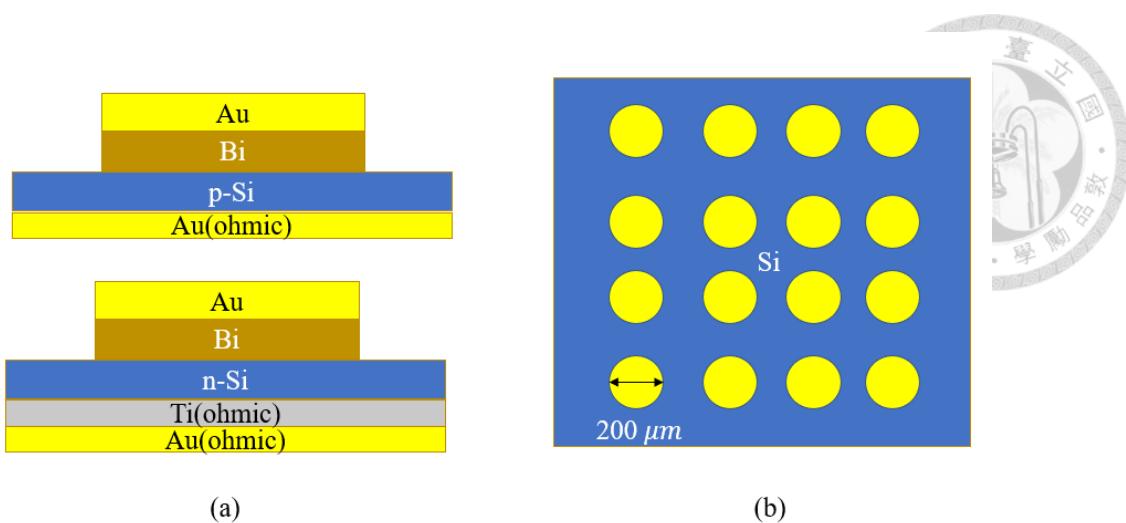


圖 4-1-1 (a)量測元件結構側視圖。(b)量測元件俯視圖。

其中從圖 4-1-1-(b)可看出接面金屬電極的大小為直徑 200 μm 之圓形電極，而從圖 4-1-1-(a)可看到接面結構依序為金屬電極、鉍薄膜、矽基板、背後歐姆接觸電極。背後電極的沉積金屬依照不同矽基板參雜而有不同選擇：金/鉍/p-矽之背後電極金屬採用金、金/鉍/n-矽之背後電極金屬採用鈦/金。本研究中所用室溫電流性質量測系統架構圖繪製於下圖 4-1-2：

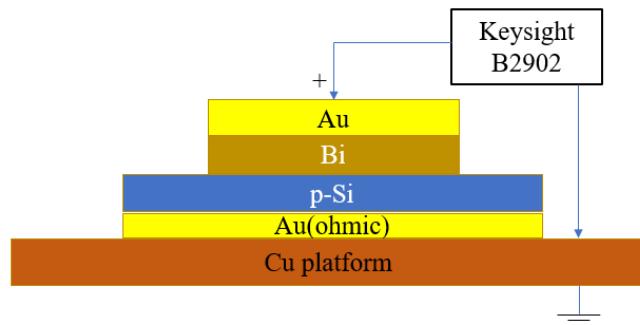


圖 4-1-2 量測系統架構圖。

對照圖 4-1-2，我們將樣品放在銅座上，利用光學顯微鏡於元件與銅座上分別接觸直徑為 5 μm 的鎢探針，探針接線到量測機台。我們使用 Keysight B2900 電源

量測設備，從金屬電極端施加偏壓，電源控制由 Keysight B2900 供應直流電源，電流解析度為 10fA ，進行電流電壓量測，量測範圍由-5V-5V，總取點數為 501 個點，掃描速度模式為 normal，金/鉍/n-矽接面的量測結果示範以及外加電壓與電極的示意圖如下圖 4-1-3：

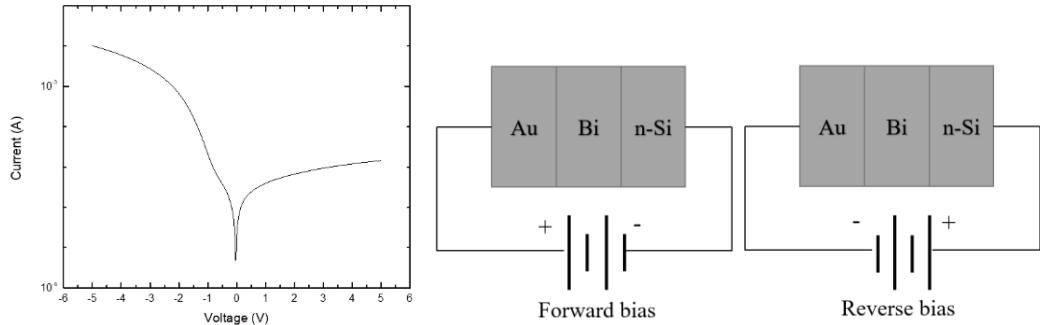


圖 4-1-3 金/鉍/n-矽接面(S0873C)電壓電流特性與順/逆偏定義示意圖。

我們並發現在逆偏壓下會有一段異常的上升電流，此現象將在後面 4-2-2 小節做討論。

金/鉍/p 矽接面的量測結果示範以及外加電壓與電極的示意圖如下圖 4-1-4：

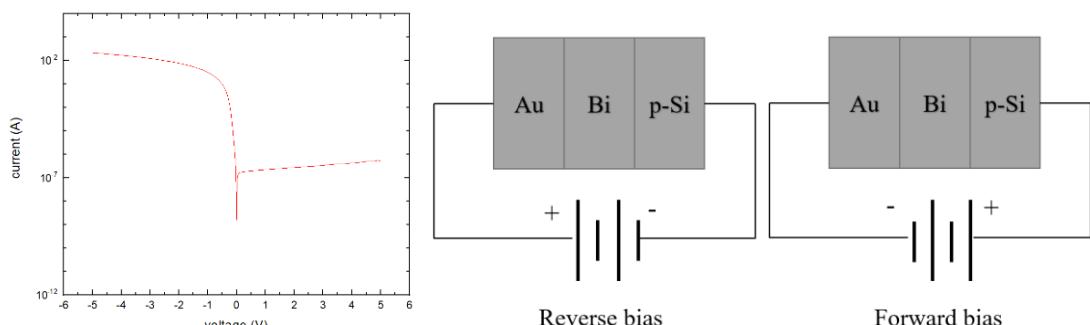


圖 4-1-4 金/鉍/p-矽接面(S0835B)電壓電流特性與順/逆偏定義示意圖。



4-2 樣品的綜合分析

在樣品的 IV 分析方面，我們透過在順偏壓下取外插到電壓為零的截距作為飽和電流，並藉由熱離子發射電流 TE 的公式如下式 4-3-1:

$$J_{TE} \equiv \left[A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_b}{kT}\right) \right] \quad \text{式 4-3-1}$$

其中 A^* 為等效李察遜常數、 T 為絕對溫度、 k 為波茲曼常數、 q 為電子帶電量而 Φ_b 為蕭特機能障。將上式移項可得到下式 4-3-2:

$$\Phi_b = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{A^* T^2}{J_{TE}}\right) \quad \text{式 4-3-2}$$

以萃取實驗能障值 Φ_b 。

接下來我們將實驗元件樣品所萃取出來的能障數與理論計算的結果做比對，針對兩者之間的誤差我們也提出其他理論模型解釋。此外在 N-type 基板的樣品中發現的異常逆偏上升電流，我們也提出可能的理論模型解釋這個現象。詳述如下兩小節。



4-2-1 Au/Bi/p-Si 樣品的分析

我們取編號 S0879B、S0869B、S0680A、S0713B 以及 reference[8-9] 中鳥海 (toriumi) 團隊的實驗樣品以上述 IV 法萃取能障值，其厚度與能障列在下表 4-2-1 並繪製於理論計算的厚度對 SBH 關係圖上，如下圖 4-2-1。

表 4-2-1 Au/Bi/p-Si 實驗樣品的 Bi 薄膜厚度與萃取能障值

	Bi 薄膜厚度 (nm)	萃取能障值 (eV)
S0879B[24]	7	0.27
S0869B[24]	10.5	0.62
S0835B[24]	15.3	0.56
S0680A[24]	38	0.58
S0713B[24]	90	0.7
Toriumi 團隊樣品[8-9]	50	0.78

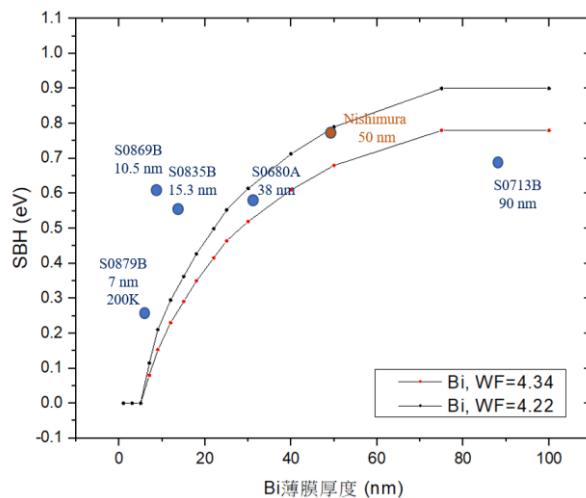


圖 4-2-1 實驗元件能障值與理論計算的關係圖。

從上圖 4-2-1 可以發現實驗結果與第三章的理論計算結論大致吻合，然而誤差的

部分我們認為來自於介面的不理想電荷，第三章的計算是把 Au/Bi/Si 接面都考慮為理想接面，也就是不考慮接面缺陷電荷(DIGS)以及 MIGS 造成影響。現在我們重新考慮式 2-2-5，接面的電荷會產生電場影響能帶解，以電荷密度為變數去做計算並把結果做成半對數圖呈現在下圖 4-2-2：

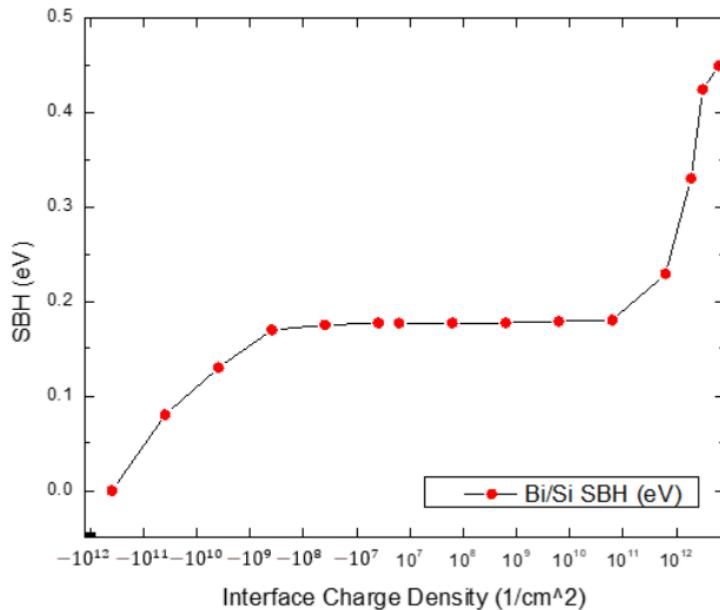


圖 4-2-2 接面電荷對 SBH 影響的關係圖。

依據計算結果，本研究認為若 Bi/p-Si 接面的實驗 SBH 高於理論計算，可能源自於正的不理想電荷，反之若低於理論計算則可能源自於負的不理想電荷。此外接面電荷密度需要在 $10^9 \left(\frac{1}{\text{cm}^2} \right)$ 以上的數量級才會對 SBH 的數值有明顯的影響。



4-2-2 Au/Bi/n-Si 樣品的分析

下圖 4-2-3 為 Au/Bi/n-Si 實驗樣品 S0873C 之 log scale IV 圖與其電阻值分析。

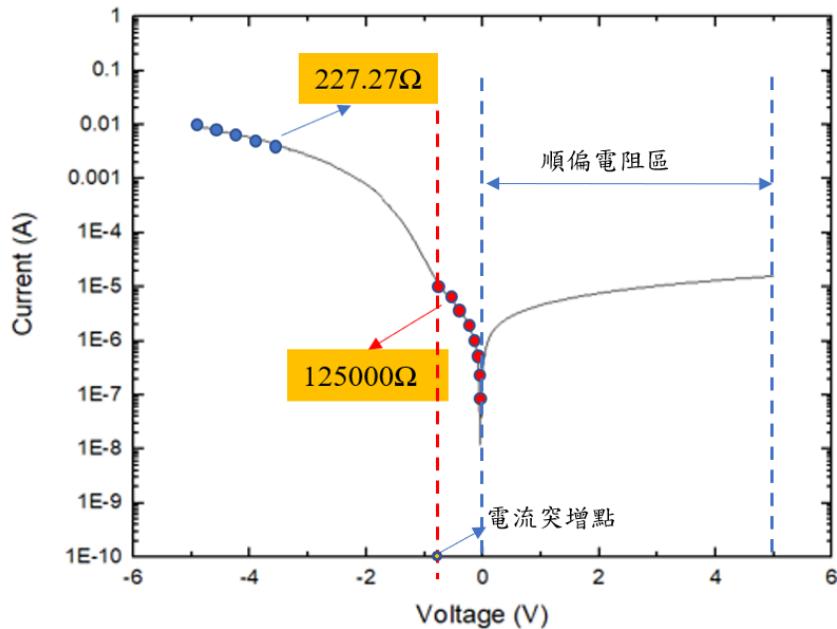


圖 4-2-3 Au/Bi/n-Si 實驗樣品 S0873C 之 log scale IV 圖與其電阻值分析。

我們量測發現在逆偏的時候會有異常的指數上升電流，電流開始突增的電壓點我們將其定義為電流突增點，順偏時的歐姆區我們也計算出阻值並定義為順偏電阻區。將此樣品進行電阻分析後發現實驗 IV 大致可以分成兩個部分，高逆偏電壓時的低電阻區與低逆偏電壓時的高電阻區。Au/Bi/n-Si 實驗樣品資料係出自[24]，資料整理在下表 4-2-2：

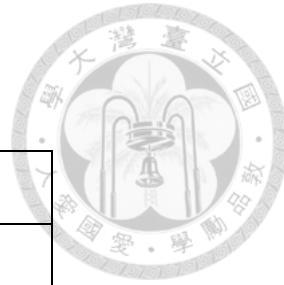


表 4-2-2 Au/Bi/n-Si 實驗樣品的 Bi 薄膜厚度

	Bi 薄膜厚度 (nm)
S0834C (400*400)	17
S0834C(200*200)	17
S0873C(直徑 200 的圓)	10

並將這些樣品的電流突增點與順偏電阻值還有逆偏飽和電阻的關係分佈圖繪製於下圖 4-2-4:

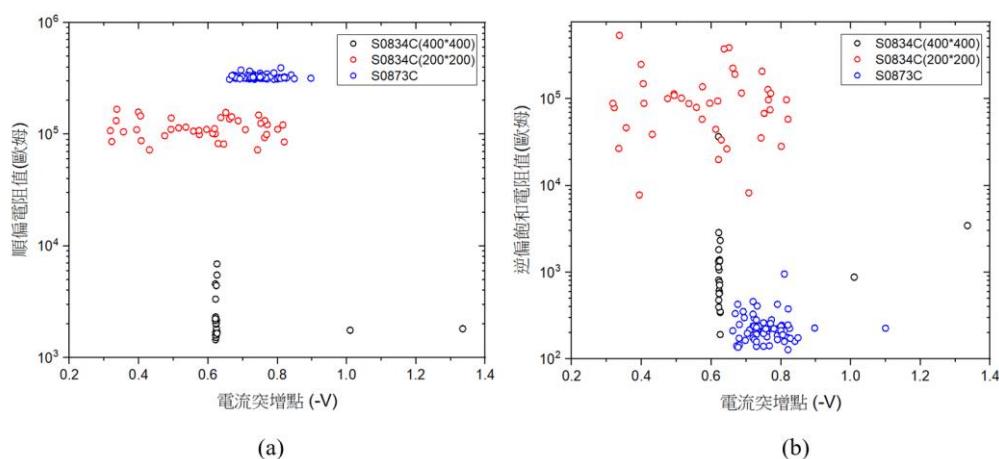


圖 4-2-4 Au/Bi/n-Si 樣品的 (a)電流突增點與順偏電阻值關係分佈圖。 (b)電流突增點與逆偏飽和電阻值關係分佈圖。

其中 X 軸的($-V$)代表逆偏電壓的意思，以及他們的平均值、標準差、中位數之分析如下表 4-2-3 與表 4-2-4:



表 4-2-3 Au/Bi/n-Si 實驗樣品電流突增點之數據統計分析

	電流突增點 平均值	電流突增點 標準差	電流突增點 中位數
S0834C (400*400)	0.673 V	0.003536 V	0.623 V
S0834C(200*200)	0.585 V	0.212 V	0.487 V
S0873C	0.759 V	0.269 V	0.91 V

表 4-2-4 Au/Bi/n-Si 實驗樣品順偏電阻值之數據統計分析

	順偏電阻值 平均值	順偏電阻值 標準差	順偏電阻值 中位數
S0834C (400*400)	2563 Ω	2062 Ω	3108 Ω
S0834C(200*200)	114633 Ω	18564 Ω	154180 Ω
S0873C	326547 Ω	24737 Ω	328050 Ω

從統計資料與分佈圖可以觀察到順偏電阻值大致與面積比例呈現正比的關係且電流突增點幾乎都分佈在小於-1V 的範圍。我們認為此逆偏的突增電流來自於逆偏時表面反轉的正電荷與電子之間的 recombination。當還沒有外加偏壓的時候接面 Si 的表面呈現 accumulation 狀態，當外加電壓開始出現的時候，會跨在 Si 的身上形成如同中性半導體外加偏壓般的能帶傾斜區，能帶示意圖如下圖 4-2-6 (a)，而此區電場 E_{Si} 會導致一飄移電流，其計算式如下式 4-3-3：

$$J_D = q \cdot n \cdot \mu \cdot E_{Si} \quad \text{式 4-3-3}$$

其中 μ 為 electron mobility，我們以 $1350 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 計算、 n 為摻雜濃度、 E_{Si} 為矽區乘載的電場值。此時 accumulation 區也會開始漸漸縮小，能障開始下降，能帶示意圖如下圖 4-2-6(b)，TE 電流上升，並且此 TE 電流應當與飄移電流平衡，計算流程圖如下圖 4-2-5：

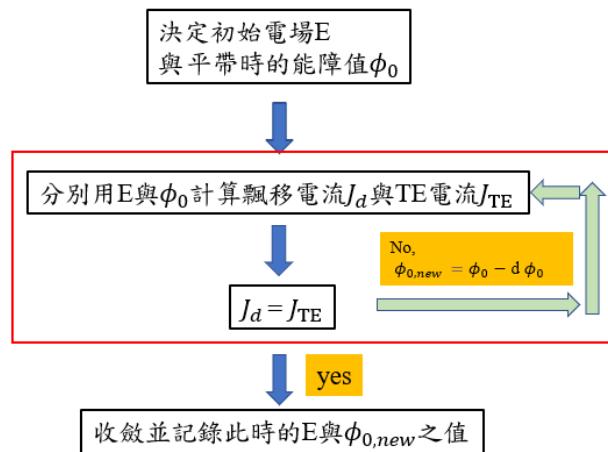


圖 4-2-5 Au/Bi/n-Si 樣品在逐漸施加逆偏電壓下的計算流程圖。

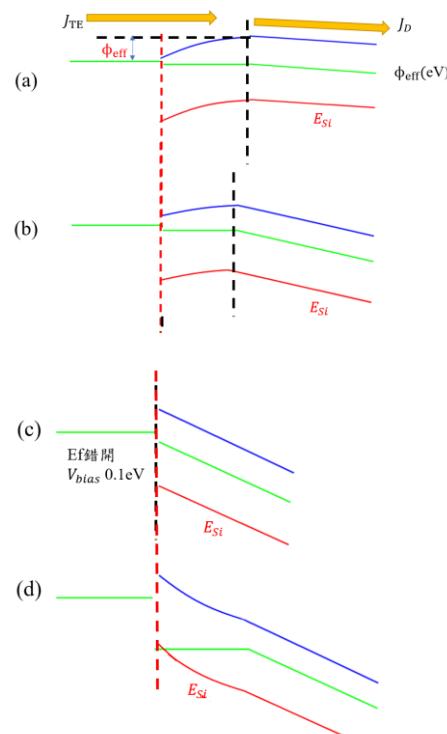


圖 4-2-6 Au/Bi/n-Si 樣品在逐漸施加逆偏電壓下的能帶變化示意圖。

當能障值下降到極限如圖 4-2-6 (c)，也就是鉻的功函數與矽的真空能階 χ 之差，偏壓會開始掉在接面處並形成空乏區。當逆偏電壓繼續上升，空乏區開始出現，逐漸在表面形成反轉正電荷如圖 4-2-6(d)，此區的反轉電荷會跟來自鉻區的電子發生 recombination，而元件周遭的正電荷會不斷往前遞補，為了補充正電荷會再發生 generation，使得元件等效面積上升、導電性上升，進而在 IV 上看到一段低電阻區。此外在順偏的時候，由於 Si 表面的 surface depletion，僅有 Bi 覆蓋的區域 Si 的表面是 accumulation，因此不會有異常的上升電流。順偏以及逆偏時的元件結構與電子流示意圖如下圖 4-2-7 所示：

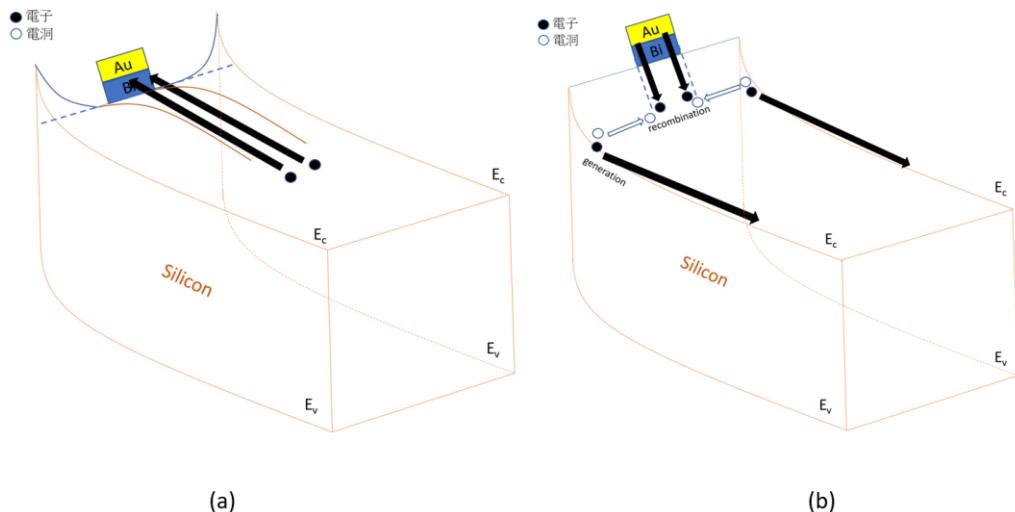


圖 4-2-7 順偏以及逆偏時的元件結構與電子流示意圖。(a)順偏壓。(b)逆偏壓。

計算完成的能帶圖結果如下圖 4-2-8 所示：

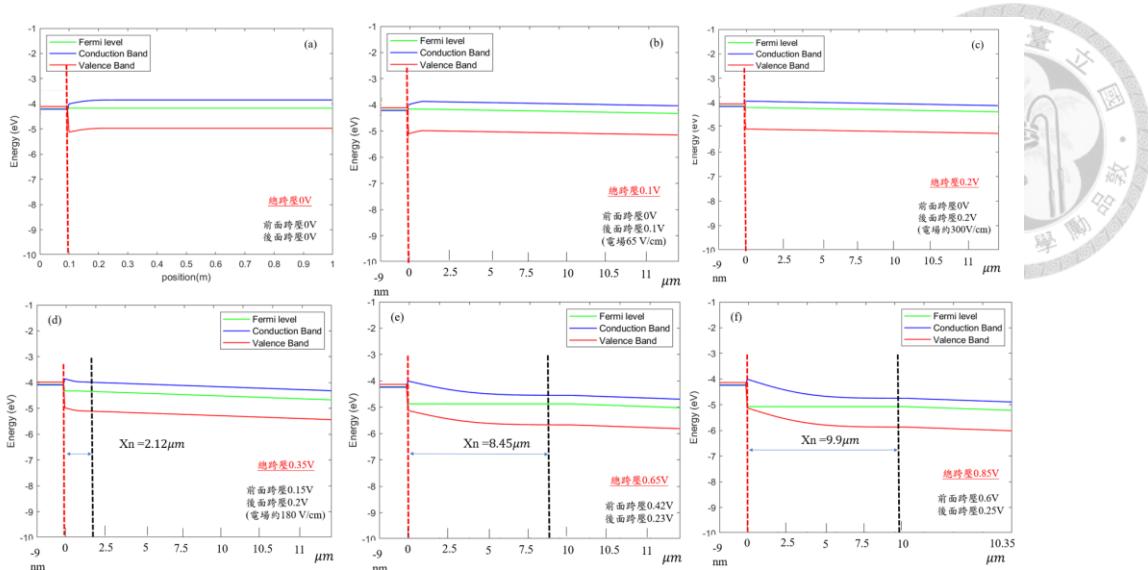


圖 4-2-8 Au/Bi/n-Si 樣品在逐漸施加逆偏電壓下的能帶解。

我們以圖 4-2-8(e)為例，此時 Bi/Si 接面的能障為 0.34 eV，而後方黑色虛線之後的電場值約為 7200 V/cm，平衡電流密度約為 $J_d = J_{te} = 16 \text{ A/ cm}^2$ 。本研究相信此模型能大致解釋 N-type 基板下量測到的異常上升電流，進而驗證模擬計算模型的正確性。

五、結論

本論文針對金屬/半金屬/半導體的 Au/Bi/Si 三層結構進行研究，本研究將 Bi 考慮為具有量子侷限效應的半金屬，以數值方法聯立解鉢的薛丁格方程式與整個接面結構的 Poisson 方程式，求取在特定偏壓下的能帶圖，並發現因為高濃度的電洞受量子井的影響集中在遠離 Si 端的區域，而電子受到量子侷限被往上抬後能穿透過半導體能隙間的機會也變小，因而可以降低 Bi/Si 接面的金屬誘發能隙能階(metal induced gap states, MIGS)。此點能夠與文獻[7-8]中的說法相互印證。

本研究考慮了鉢區載子貢獻的電場效應，我們預期在鉢轉變成半導體時電阻會上升而變成類似絕緣體一般電場數值幾乎不變，但計算結果顯示在鉢薄膜厚度 3 nm 時轉變成半導體後，因為 Bi 區載子所貢獻的電場值數量級約在 10^6 V/cm 還是遠大於 Bi/Si 接面的 10^2 V/cm，本研究認為在此情況下鉢區並不像一般的半導體異質接面一樣會分掉電壓。

在模擬結果的部分，Au/Bi/n-Si 在平衡的條件下，隨著鉢薄膜的厚度由 1 nm 增加到 8 nm，Si 接面附近會由 inversion 轉變為 depletion。當厚度再增加到 21 nm 時會再由 depletion 轉變為 accumulation。Au/Bi/p-Si 在平衡的條件下，隨著鉢薄膜的厚度由 1 nm 增加到 17 nm，Si 接面附近會由 accumulation 轉變為 depletion；當厚度再增加到 51 nm 時會再由 depletion 轉變為 inversion。依據鉢薄膜的厚度以及不同的基板類型會具有不同的接面特性，符合我們藉由操控量子侷限效應大幅改變鉢矽之間等效能障的預期，也符合文獻[9]中所提之金鉢電極的等效功函數可調變性，再加上鉢區載子濃度在厚度減薄變成半導體後仍然約在 10^{20} cm⁻³ 的數量級，也就是接觸電阻極小，未來有機會可以做更多如歐姆接觸等各種方面的新穎元件應用。

對於 Au/Bi/p-Si 的理論計算和實驗的誤差我們透過考慮不理想接面電荷的計算進行解釋，若 Bi/p-Si 接面的實驗 SBH 高於理論計算，可能源自於正的不理想電荷，反之若低於理論計算則可能源自於負的不理想電荷。對於在 Au/Bi/n-Si

樣品中發現的逆偏異常上升電流我們以表面反轉電荷的模型做解釋，當逆偏 bias 加到超過電流突增點時，表面會開始出現 inversion 使得等效電阻下降，此計算結果能夠與實驗電流行為大致吻合，進一步驗證模型的正確性。



參考文獻



- [1] Lin, Yu-Ming, Xiangzhong Sun, and M. S. Dresselhaus. "Theoretical investigation of thermoelectric transport properties of cylindrical Bi nanowires." *Physical review B* 62.7 (2000): 4610.
- [2] Takayama, A., et al. "Rashba effect of bismuth thin film on silicon studied by spin-resolved ARPES." *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 201 (2015): 105-109.
- [3] Akturk, E., O. Uzengi Akturk, and S. J. P. R. B. Ciraci. "Single and bilayer bismuthene: Stability at high temperature and mechanical and electronic properties." *Physical Review B* 94.1 (2016): 014115.
- [4] Reis, F., et al. "Bismuthene on a SiC substrate: A candidate for a high-temperature quantum spin Hall material." *Science* 357.6348 (2017): 287-290.
- [5] Hirahara, T., et al. "Atomic and electronic structure of ultrathin Bi (111) films grown on Bi₂Te₃ (111) substrates: Evidence for a strain-induced topological phase transition." *Physical review letters* 109.22 (2012): 227401.
- [6] Mönch, Winfried. "Mechanisms of barrier formation in schottky contacts: Metal-induced surface and interface states." *Applied surface science* 41 (1990): 128-138.
- [7] Shen, Pin-Chun, et al. "Ultralow contact resistance between semimetal and monolayer semiconductors." *Nature* 593.7858 (2021): 211-217.
- [8] Nishimura, Tomonori, et al. "Almost pinning-free bismuth/Ge and/Si interfaces." *AIP Advances* 9.9 (2019).
- [9] Nakajima, Ryuichi, et al. "Work Function Modulation of Bi/Au Bilayer System toward p-Type WSe₂ FET." *ACS Applied Electronic Materials* 6.1 (2023): 144-149.
- [10] Zih-Yu Huang. "On the Schottky Barrier Height of Au/Bi/p-Si junction." *IEDMS*(2022).
- [11] Sze, Simon M., Yiming Li, and Kwok K. Ng. *Physics of semiconductor devices*. John wiley & sons, 2021.
- [12] Z. Liu, C. X. Liu, Y. S. Wu, W. H. Duan, F. Liu, and J. Wu, "Stable nontrivial Z2 topology in ultrathin Bi (111) films: a first principles Study." *Phy. Rev. Lett.* 107, 136805 (2011).
- [13] Nagao, T., et al. "Nanofilm Allotrope and Phase Transformation of Ultrathin Bi Film on Si (111)-7×7." *Physical review letters* 93.10 (2004): 105501.
- [14] Lin, Yu-Ming, Xiangzhong Sun, and M. S. Dresselhaus. "Theoretical investigation of thermoelectric transport properties of cylindrical Bi nanowires." *Physical Review B* 62.7 (2000): 4610.
- [15] Lax, B., et al. "Infrared magnetoreflection in bismuth. I. High fields." *Physical Review Letters* 5.6 (1960): 241.
- [16] Vecchi, M. P., and M. S. Dresselhaus. "Temperature dependence of the band parameters of bismuth." *Physical Review B* 10.2 (1974): 771.

- [17] Toudert, Johann, et al. "Optical properties of bismuth nanostructures towards the ultrathin film regime." *Optical Materials Express* 9.7 (2019): 2924-2936.
- [18] Jupnik, Helen. "Photoelectric properties of bismuth." *Physical Review* 60.12 (1941): 884.
- [19] Apker, Lc, E. Taft, and J. Dickey. "Some Semimetallic Characteristics of the Photoelectric Emission from As, Sb, and Bi." *Physical Review* 76.2 (1949): 270.
- [20] Stern, Frank, and W. E. Howard. "Properties of semiconductor surface inversion layers in the electric quantum limit." *Physical Review* 163.3 (1967): 816.
- [21] Lee-Chi Hung. "Study on the Hall Effect and Electric Field Effect of Bismuth Thin films." Master Thesis. July 2021.
- [22] Sturge, Michael Dudley. *Statistical and thermal physics: fundamentals and applications*. AK Peters/CRC Press, 2018.
- [23] Hoffman, C. A., et al. "Semimetal-to-semiconductor transition in bismuth thin films." *Physical Review B* 48.15 (1993): 11431.
- [24] Zih-Yu Huang. "Studies on Au/Bi/Si metal-semimetal-semiconductor contacts." Master Thesis. September 2022.