

東海大學電機工程學系
碩士論文

奈米碳管紙為基材之 PN 二極體製作及電性
量測

**Electrical characterization of PN diode
fabricated By Buckypaper**

研究生：林世揚

指導教授：劉日新博士

中華民國 104 年 7 月

東海大學電機工程學系碩士學位
考試委員審定書

電機工程學系研究所 林世揚 君所提之論文

奈米碳管紙為基材之 PN 二極體製作及電性量測

經本考試委員會審查，符合碩士資格標準。

學位考試委員會 召集人：李立鼎 (簽章)

委員：

南新元

王可文

劉日新

李立鼎

中華民國 104 年 06 月 30 日

致謝

轉眼間，又到了鳳凰花開的季節，提醒我們這兩年種下的努力已準備開花結果。回想剛入學時，由於大學時讀的是數學系，對於電機的領域實在一竅不通，暨是期待又是徬徨。除了修課外，學長及老師都告訴我們，閱讀論文的重要性，儘管剛開始難以適應，現在回想起來，這些訓練在之後閱讀論文時都有很大的幫助。

實驗室裡的同屆夥伴哲偉、培軒、新邨，大家都題目雖然不同，但儀器使用上總是能互相協助，遇到困難時一起想辦法，實驗的結果互相討論，大家都各有所長也不會藏私，這就是團結的力量吧。David 哥儘管博士班相當忙碌，幾乎天天都進實驗室，時常給予好的建議，及實驗方向。當儀器使用或實驗結果有問題時，學長運用豐富的知識及經驗，每每都能順利解決。

最後，感謝劉老師及苗老師的指導，只要實驗的進度正常，老師從來不會給我太大的壓力，為的是訓練我們自主學習的能力以及負責任的態度。同時，老師知道我非本科系學生，常額外花時間替我們補習相關的電機知識，在論文的編寫及找工作都有很大的幫助。期許自己兩年所學，不論知識或態度，都能學以致用。

摘要

奈米碳管(CNTs)擁有優異的電學、熱學、光學及磁特性，可利用自製懸浮液，經真空過濾法製成巴克紙(Buckypaper, BP)，使我們在巨觀上的電性量測及觀察變得容易。

本實驗可分為兩部分，第一部分針對 Buckypaper 的載子型態，由 P-type 轉變為 N-type 的條件，控制變因為：真空度 5×10^{-5} Torr 之下，分別改變退火溫度(400、600、800 度)、摻雜物(磷膠、磷溶於酒精)及退火時間(20、60、100 分鐘)，再以霍爾量測分析樣品之電學特性。

第二部分參考前面分析之結果，擷取電性量測最佳的條件，認為在 400 度時摻雜磷膠退火 120 分鐘足以將奈米碳管紙改質為 N-type，而未摻雜部分則能保持原本 P-type，如此一來，在奈米碳管紙內部就能形成一個 P-N 接面。

當樣品完成時，我們先以霍爾電壓判斷，在有摻雜磷膠的一面量出 N-type，另一面未摻雜則量出 P-type，推斷此時奈米碳管紙內部具有 P-N 接面特性，因此進一步做其他 P-N 接面之電性量測。首先以半導體參數分析儀，量測標準二極體及改質後樣品之 I-V 曲線，發現導通電壓約 100uV，崩潰電壓約 200uV，其趨勢及圖形相符合。

接著將兩組樣本放入恆溫恆濕試驗機中，測試溫度效應對電性的

改變，結果顯示，在高溫 100 度時導通電壓下降至 50uV，在-40 度時崩潰電壓下降至 600uV，與半導體物理學中溫度影響能帶分布，進而導致電壓變化的理論相符合。

最後量測電容值效應，依據半導體物理理論，對 P-N 接面施加正偏壓時，PN 接面的空乏區變窄，電容變大產生擴散電容效應；當施加逆偏壓時載子的擴散量極小，因此只考慮過渡電容，值與外加電壓成反比。量測結果顯示，對照組及實驗組的趨勢相同，且因奈米碳管紙本身有電容效應，因此電容值約 1uF，大於標準二極體約 15pF。

本實驗在奈米碳管紙的 P-type 轉 N-type 的改質中，做了磷膠摻雜的改進，以往單純的退火改質在外界的水氣、氧氣干擾下，會隨著時間恢復為 P-type；而摻雜磷膠的改質，磷的成分被奈米碳管包覆住，則不易受影響。PN 接面的摻雜仍有許多可變因素，若能精確控制參數，掌握摻雜的深度，就可以在碳基材料做出更理想的 PN 應用。

關鍵字：奈米碳管、巴克紙、退火改質、電性量測、P-N junction

Abstract

Carbon nanotubes (CNTs) have excellent electrical, thermal, optical, and magnetic properties, so that we made use of self-suspended vacuum filtration to fabricate *Buckypaper* (BP). This process makes electrical measurements and observation on the macroscopic more be easier.

The study provides evidences for carrier doping. The P-type of BP will converted to N-type BP under vacuum degree of 5×10^{-5} torr with different annealing temperature (400,600,800 degrees Celsius), and different doping concentration (phosphorus glue, phosphorus in alcohol) and also with different annealing time (20, 60, 100 minutes). The doping results can be found by the Hall measurement and electrical properties of the samples are well analyzed by standard I-V measurement.

By various configurations above, we found the optimal condition to make a perfect PN junction. The phosphorus glue was doping by annealing in 120 minutes at 400 degree temperature. That is sufficient to make the half part of Buckypaper to N-type and the other half part remain the original P-type. By this methodology, the PN junction can be formed between carbon nanotubes, in other words between one piece of the BP.

When the PN diode of BP was well prepared, we measure the Hall voltage in both N-type and P-type sides. In this case, nanotubes behaved as internal PN junction characteristics, thus we further made electrical measurements of the amount of other PN junction. By a standard procedure, the I-V curve of standard commercial diode and our PN diode of BP were extracted by semiconductor parameter analyzer. And we discovered the turn-on voltage of about 100uV, and breakdown voltage of around 200uV. The device physical trends are consisted with semiconductor theory.

In next step, we put two samples into temperature and humidity testing machine, to verify the temperature effect of the electrical properties. The results show that the turn-on voltage drops to 50uV at high temperature of 100 degrees, and breakdown voltage shifts to 600uV at -40 degrees temperature. The carrier distribution of temperature thus results in voltage variations.

Finally, we measured the effect of capacitance value based on semiconductor physics theory. When a forward bias was applied to the PN junction, the depletion region was narrowed, thus the capacitance increased and the capacitance decreased with a reverse bias. Measurement results show the same physical trends in our device with the standard PN diode. And carbon nanotubes have a capacitive effect of the paper by itself. Therefore the capacitance value is about 1 μ F which is larger than the value of a standard diode of 15pF.

In this study, the PN junction of BP can be made by phosphorus glue doping under very high vacuum atmosphere. The way is better than the past doping process due to free of the water vapor and oxygen interference restoring the P-type material. There are still a lot of issues of PN junction doping and that take times to solve it. If we could control the process parameters precisely and make the junction doping stronger, we will make a better useful PN diode in the carbon-based device which can be used in industry.

Keyword: Carbon nanotubes, Buckypaper, Annealing modification, Electrical measurements, PN junction

總目錄

摘要.....	I
第一章 緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 奈米碳管應用.....	3
1.3 研究動機與目的.....	3
第二章 文獻回顧.....	5
2.1 奈米碳管簡介.....	5
2.2 奈米碳管的電學特性.....	6
2.3 巴克紙(Buckypaper)簡介.....	8
2.4 退火與摻雜鉀對奈米碳管之改變.....	9
2.5 PN 接面.....	11
第三章 實驗架構與量測儀器介紹.....	13
3.1 實驗架構.....	13
3.2 實驗樣品製作.....	14
3.2.1 巴克紙製作.....	14
3.2.2 摻雜溶液製作.....	16
3.3 電性量測.....	16

3.3.1 四點量測	16
3.3.2 霍爾量測	19
3.4 場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM).....	21
3.5 能量頻譜散佈分析儀(EDS).....	22
3.6 退火系統.....	23
3.7 傅里葉轉換紅外光譜(FT-IR).....	25
3.8 元件參數分析儀.....	26
第四章 實驗結果與討論	29
4.1 Van der pauw 霍爾量測	29
4.1.1 霍爾量測校正	29
4.1.2 退火溫度對樣品之電性改變	30
4.1.3 摻雜磷膠及磷溶於酒精之電性量測	32
4.1.4 退火時間對摻雜的影響與比較	38
4.2 奈米碳管之 PN 接面製作及量測.....	40
4.2.1 PN 樣品之製作.....	40
4.2.2 PN 樣品之 I-V curve 量測.....	40
4.2.3 溫度效應對樣品之影響.....	44
4.2.4 電容值與樣品之量測	46
4.2.5 SEM 與 EDS 之分析.....	49

第五章 結論及未來發展	54
5.1 結論	54
5.2 未來展望	56
參考文獻	57



圖 1- 1 電腦處理器中電晶體數目的指數增長曲線符合摩爾定律.....	2
圖 1- 2 金屬與半導體性奈米碳管接觸之 AFM 圖	4
圖 1- 3 金屬與半導體性奈米碳管接觸後，逆向偏壓(左上)及正向偏壓(右下).....	4
圖 2- 1 奈米碳管的高分辨電子顯微鏡照片，從左到右為單壁奈米碳管，多壁奈米碳管（包含 2 層、3 層、4 層石墨片層）	6
圖 2- 2 奈米碳管的種類，主要依捲曲角度不同(a)鋸齒型奈米碳管(b)扶椅型奈米碳管(c)螺旋型奈米碳管(d)碳-碳鍵以 sp^2 軌域鍵結	7
圖 2- 3CNTFET 在大氣下 CNT 呈現 P-type，置於真空下退火轉為 N-type，隨著氧氣氣壓上升，再度回復成 P-type	10
圖 2- 4 CNT 摻雜鉀形成通道為 N-type 的 CNTFET	11
圖 2- 5PN 接面中的電子電洞濃度以藍、紅線做標示，白色區域表示電中性，紅色區塊帶正電荷，藍色區塊帶負電荷；	

及電子電洞擴散方向	12
圖 3- 1 實驗架構	14
圖 3- 2 真空過濾流程圖	15
圖 3- 3 奈米碳管溶液	15
圖 3- 4 四點量測示意圖	17
圖 3- 5 電源供應器(左)、高斯計(右).....	19
圖 3- 6 微小電流電壓量測儀(左)、電磁鐵(右).....	19
圖 3- 7 Van der pauw 量測樣品示意圖.....	20
圖 3- 8 霍爾量測示意圖	21
圖 3- 9 FE-SEM 場發射電子顯微鏡及原理示意圖	22
圖 3- 10 EDS 光能譜散佈分析儀工作原理示意圖	23
圖 3- 11 退火樣品結構.....	23
圖 3- 12 高真空退火使用的腔體.....	24
圖 3- 13 可程控退火系統	24
圖 3- 14 FT-IR 光譜分析儀.....	26
圖 3- 15 元件參數分析儀.....	27
圖 4- 1 三種變溫下之電阻率量測.....	30

圖 4- 2 三種變溫下之載子濃度.....	31
圖 4- 3 三種變溫下之載子遷移率.....	32
圖 4- 4 摻雜 1、5、10ppm 之磷溶於酒精霍爾量測.....	34
圖 4- 5 1、5、10ppm 摻雜之 FTIR.....	35
圖 4- 6 摻雜 10ppm 樣品的 FTIR 放大分析.....	35
圖 4- 7 摻雜不同五種濃度後進行退火之霍爾量測.....	37
圖 4- 8 退火時間對摻雜之霍爾量測.....	39
圖 4- 9 樣本正反面之霍爾電壓.....	41
圖 4- 10 (上)量測接線示意圖(下)實際樣品接線圖.....	42
圖 4- 11 樣品量測 I-V curve.....	43
圖 4- 12 市售二極體 I-V curve.....	44
圖 4- 13 溫度效應下之樣品 I-V curve.....	45
圖 4- 14 市售二極體溫度效應之 I-V curve.....	46
圖 4- 15 量測電容值示意圖.....	47
圖 4- 16 樣本之電容值量測.....	48
圖 4- 17 市售二極體電容值量測.....	49
圖 4- 18 摻雜磷膠退火 100 分鐘 10000 倍 SEM 圖.....	50
圖 4- 19 摻雜磷膠退火 100 分鐘 EDS 圖.....	50
圖 4- 20 未改質巴克紙.....	51

圖 4- 21 樣本切面 SEM 圖(左)250 倍(右)30000 倍..... 51

圖 4- 22 樣本切面 EDS 圖 52

圖 4- 23 樣品切面在 Line scan 模式下的成分分析..... 53



表 1- 1 奈米碳管及矽特性比較 2

表 4- 1 原始校正數據 29

表 4- 2 實際量測結果 30



第一章 緒論

1.1 前言

二次世界大戰末期，貝爾實驗室開始一項研究計畫，目標是研發出一種體積更小、功能更強大、更快速且可靠的裝置來取代真空管。1947年12月23日，由貝爾實驗室研發的電晶體取代了真空管，優點是體積更小、更可靠、且成本低廉，不僅孕育了今日遍及全球的電子半導體產業，同時也促成電訊電腦業、醫學、太空探測等領域產生戲劇性的改變。三名系統工程師 Walter H. Brattain、John Bardeen 和 William Shockley[1]合力進行電晶體的研發，嘗試驗證許多學說及假設，他們的研究也對科學及整個社會有深遠的影響及貢獻。因此在1956年獲得諾貝爾物理獎。

1965年英特爾名譽董事長 Gordon Earle Moore 於1965於《電子學》雜誌中提出摩爾定律(Moore's law)闡述半導體未來趨勢，「每一代新發展出之晶片產品，其電路密集度及性能；均為上一世代之兩倍，開發之時間約為18~24個月」。

1.2 奈米碳管應用

由於奈米碳管有許多新的性質，如質量輕、高強度、高韌性、可撓曲性、高表面積、高熱傳導性、導電度等，因此衍生了許多新的應用。繼矽取代鐵之後，奈米碳管有可能取代矽，成為尖端產業。

奈米碳管可視為最細的導線，其絕佳導電性與導熱性質也解決散熱問題，科學家們認為其優異的特性可應用在電子元件開發上。

1.3 研究動機與目的

1991年，日本物理學家 Iijima Sumio[3]發現了多壁奈米碳管 (Multi-Walled Carbon Nanotubes, WCNTs)，其特殊的能帶結構與電學特性，引起許多研究單位的興趣，除了有特殊的物理性質及鍵結方式，更引人注意的是電學特性及能帶結構。在2000年，M. S. Fuhrer[4]等人將金屬與半導體性的奈米碳管接觸後，發現有能帶彎曲的現象，形成蕭特基界面 (schottky contact)，具有整流的特性，如圖 1-4。因此，我們將嘗試以摻雜方式，研究以碳基材料，做出具有 pn 接面的改質奈米碳管紙。

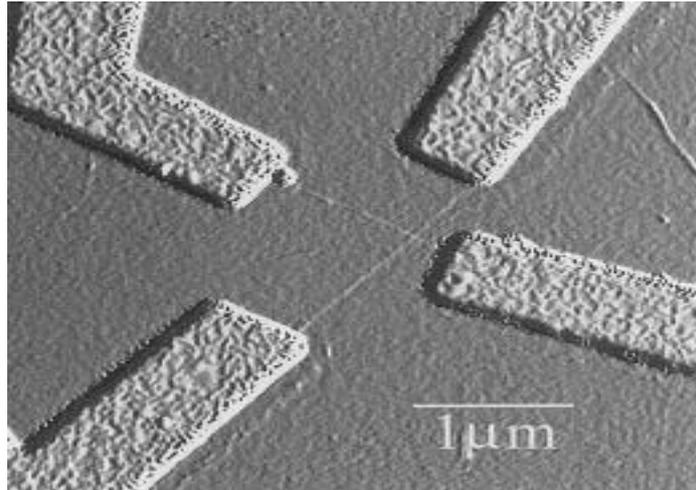


圖 1- 2 金屬與半導體性奈米碳管接觸之 AFM 圖

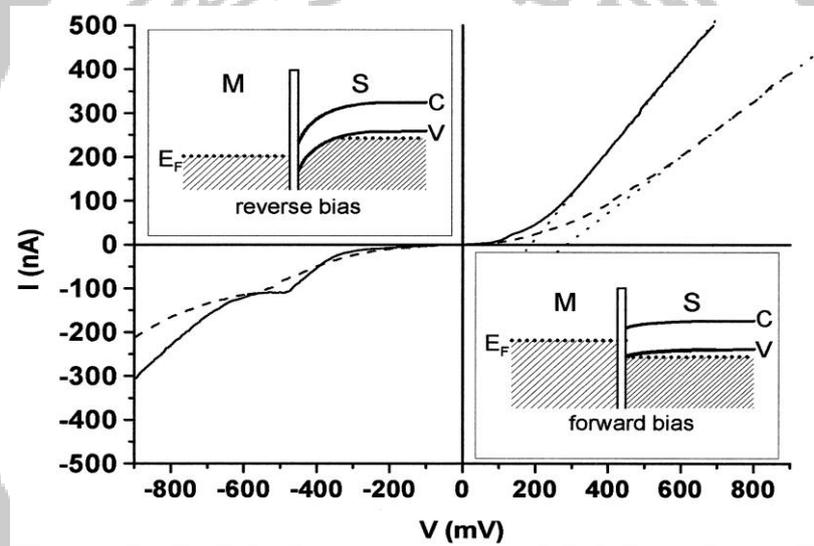


圖 1- 3 金屬與半導體性奈米碳管接觸後，逆向偏壓(左上)及正向偏壓(右下)

第二章 文獻回顧

2.1 奈米碳管簡介

1970 年，時任北海道大學助理教授的大澤映二就預言了 C_{60} 分子的存在[5]，由 sp^2 雜化的碳原子組成球型的結構，但當時並未或受重視。直到 15 年後，1985 年英國化學家哈羅德·沃特爾·克羅托博士和美國科學家理察·斯莫利在萊斯大學製備出了第一種富勒烯，即富勒烯分子。而奈米碳管是在 1991 年 1 月由日本筑波 NEC 實驗室的物理學家飯島澄男使用高分辨透射電子顯微鏡從電弧法生產的碳纖維中發現的。飯島澄男的重要發現馬上引起各國、各個科技方面的研究人員的注目，從而探討了解奈米碳管的特殊結構與優良性質。

1992 年由 T. W. Ebbesen 與 P. M. Ajayan[6]以電弧放電法，並通入氬氣，較大尺度且純度更佳的奈米碳管才被製造出來。理想奈米碳管是由碳原子形成的石墨烯片層卷成的無縫、中空的管體。石墨烯的片層一般可以從一層到上百層，含有一層石墨烯片層的稱為單壁奈米碳管(Single walled carbon nanotube, SWNT)，多於一層的則稱為多壁奈米碳管(Multi-walled carbon nanotube, MWNT) (圖 2-1)。

1993 年 Iijima[7]和 D. S. Bethune[8]等用電弧法，分別在石墨電極加入 Fe 和 Co，首次成功合成出單壁奈米碳管；1996 年

R. E. Smalley[9]等，用雷射法大量合成出單壁奈米碳管。而後合成方法的改良及精進，如：電弧放電法、雷射波削法、觸媒式化學氣象沉積法…等，已經能大量製作出純度與結構更好的單壁奈米碳管。

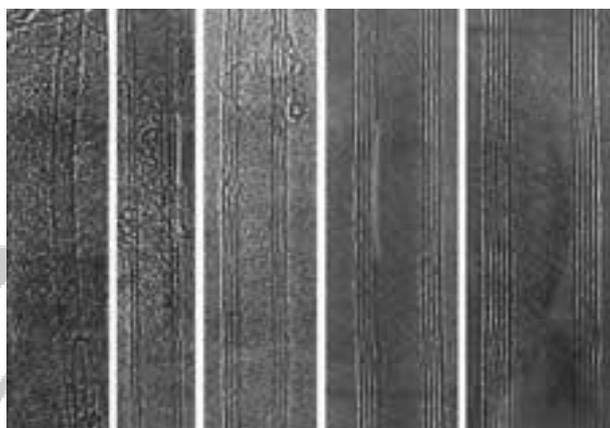


圖 2- 1 奈米碳管的高分辨電子顯微鏡照片，從左到右為單壁奈米碳管，多壁奈米碳管（包含 2 層、3 層、4 層石墨片層）

因為奈米碳管的多樣性，及優異的導熱性和力學特性，引起廣大的學術研究單位積極開發與分析，許多的成果發表遍及各大期刊與文獻。本實驗室中，將奈米尺度下的材料，以新製程將粉末堆積成塊狀材料，再對其進行研究，以利於量測其電學特性。

2.2 奈米碳管的電學特性

我們可將奈米碳管看成一種由捲曲的二維石墨烯(graphene)所形成的中空管狀結構，依管軸捲曲角度不同，分別以螺旋向量表示

(chiral vector)表示:

$$C = n \times a_1 + m \times a_2 \text{ (chiral vector)}$$

上述算式 a_1 、 a_2 是石墨烯的單位向量，若 a 為碳-碳鍵之長度，則

$$|a_1| = |a_2| = \sqrt{3}a, \text{ 則 } a_1 = a(\sqrt{3}, 0), a_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{3}{2}\right), \text{ 碳管半徑長度則}$$

表示為:

$$R = \frac{C}{2\pi} = \frac{\sqrt{3}a}{2\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm}$$

1992 年 Hamada[10]與 Mintmire[11]推測出奈米碳管的導電性與結構關係密切，不同的螺旋向量與直徑，如圖 2-2，使奈米碳管具有不同的導電性值:

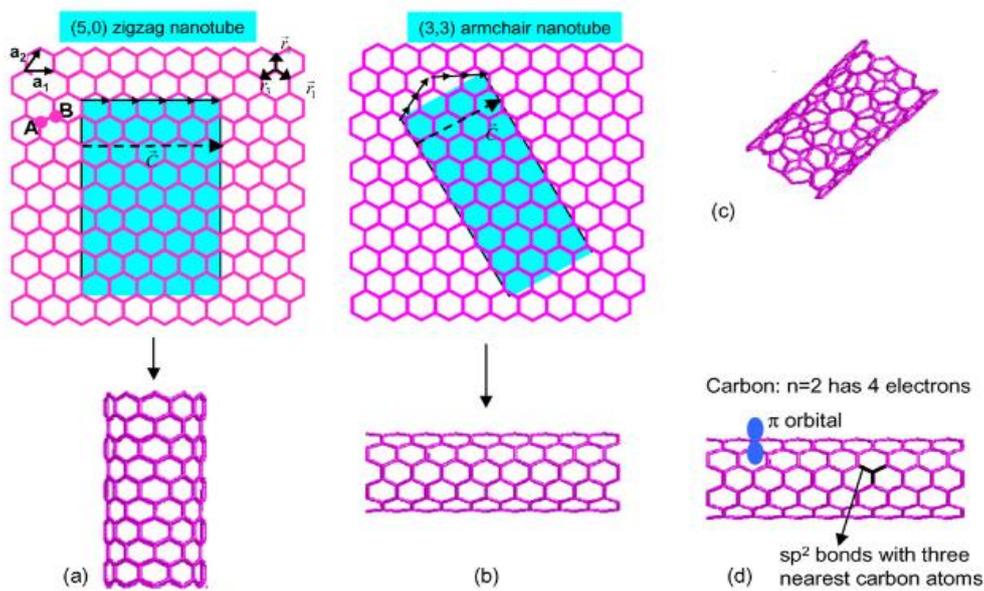


圖 2-2 奈米碳管的種類，主要依捲曲角度不同(a)鋸齒型奈米碳管(b)扶椅型奈米碳管(c)螺旋型奈米碳管(d)碳-碳鍵以 sp^2 軌域鍵結[12]

- (一) 若 $m=n$ ，則稱為扶椅型(*armchair*)奈米碳管，其周期向量沿著 C-C 鍵的形狀而稱之，沒有能隙(*energy gap*)，因此所有扶椅型奈米碳管皆呈現金屬導電性。
- (二) 若 $m=0$ ，則稱為鋸齒型(*zigzag*)奈米碳管，其周期向量沿著 C-C 鍵的形狀而稱之
- (三) 其他 n 、 m 之各種組合，則稱為對掌型(*chiral*)奈米碳管

奈米碳管的許多性質與螺旋向量關係密切，一個 (n, m) 的奈米碳管，若 $2n+m=3q$ ($q \in$ 整數)，則呈現金屬特性，否則呈現半導體性。而多壁奈米碳管也可視為，不同管徑的單壁奈米碳管以共軸方式堆疊而成。

2.3 巴克紙(*Buckypaper*)簡介

自 1991 年發現奈米碳管後，無論其電學特性或機械性、光電特性、熱電特性、波吸收…等，相關研究非常豐富[13]，在奈米碳管應用方面也有顯著的發展，以上敘述之特性皆在單一根 CNTs 或 CNTs bundle。但奈米碳管屬奈米級材料，即便擁有許多優異特性，要應用在巨觀的生活中，仍然需要克服儀器解析度及穩定性。因此，為了能有效的表現出奈米碳管優異的特性，並且在巨觀的尺度之下進行量測，

因而積極發展巨觀尺度的巴克紙。

1998 年，Smalley 研究團隊[14]將單壁奈米碳管加入介面活性劑後，均勻分散在溶液中，然後將溶液過濾在濾紙上，使濾紙表面沉積，而從濾紙表面取下之黑色薄片之材料，即為巴克紙(Buckypaper)，不僅輕薄還具可撓性，不論單壁或多壁奈米碳管皆可以是構成巴可紙的原料。

在巴克紙被開發出來後，立刻吸引許多科學家的研究，雖然是巨觀下的薄片材料，但近來研究成果也證明其特性上與單一CNTs或CNTs bundle相似。若能將CNTs累積放大成巨觀塊狀材料，且不失優異之特性，則實際應用於生活周遭就更加容易。希望能將奈米碳管的各項優異特性，藉由薄膜式的材料達到實際的應用，並在巨觀世界下加入日常生活之中。

2.4 退火與摻雜鉀對奈米碳管之改變

在奈米碳管優異的電學特性被發現之後，科學家紛紛投入研究，積極研發以奈米碳管為主體製成場效電晶體(FET)與二極體(Diode)的電子元件，發現未加工處理的奈米碳管做成CNTFET時，奈米碳管呈p型半導體特性，也就表示 V_{GS} 必須加負偏壓才能導通。若要將CNTFET應用在未來電路之中，必須控制碳管中的載子濃度，並製作

出 N-type 的 CNTs。

2002 年，V. Derycke，R. Martel 等人[15]，將 CNTFET 於 750K 退火數分鐘，發現原本 P-type 的 CNTFET 轉變成 N-type， V_{GS} 給予一正偏壓時產生導通，這是一個突破性發現，隨後他們推測奈米碳管的電性改變主因是：氧氣。隨後實驗結果顯示，在不同的氧氣氣壓下，產生不同的電流 I_D ，在氧氣的壓力大於 5×10^{-4} Torr 時，N-type 的效果越來越弱。如圖 2-3

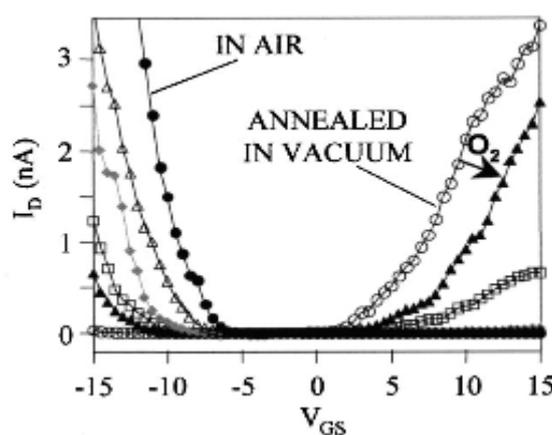


圖 2- 3CNTFET 在大氣下 CNT 呈現 P-type，置於真空下退火轉為 N-type，
隨著氧氣氣壓上升，再度回復成 P-type

2005 年，Ali Javey[16] 等人，以鉀(potassium)摻雜奈米碳管，製作成 CNTFET，由圖 2-4 中顯示，奈米碳管摻雜後比未摻雜時有更顯著的 N-type 效果。

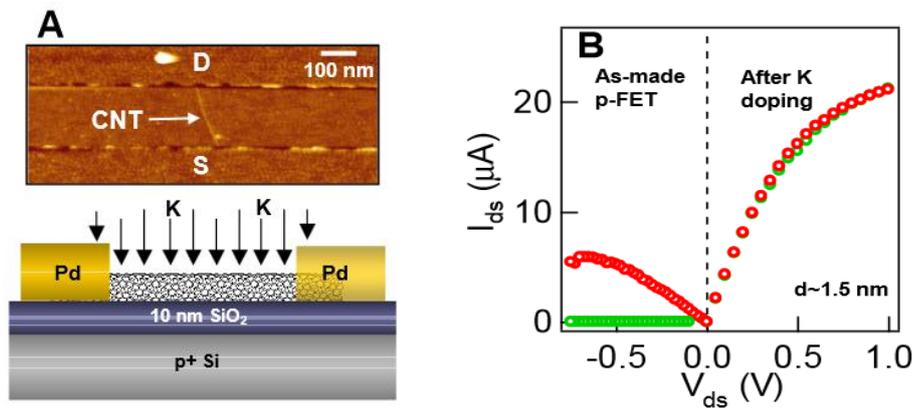


圖 2- 4 CNT 摻雜鉀形成通道為 N-type 的 CNTFET

由上述文獻中可以得知，將奈米碳管以退火或摻雜兩種方法進行改質，可以形成 N-type 的奈米碳管，再利用 P-type 與 N-type 兩種奈米碳管做 FET，甚至結合成電路。

2.5 PN 界面^[17]

將 P 型半導體及 N 型半導體相互結合，形成所謂 P-N 界面二極體 (P-N Junction diode)，如圖 2-5，兩種半導體含有高濃度的電子與電洞，P 型材料內的電洞與 N 型材料內的電子在接合面結合，此時接合面附近區域缺乏載子形成空乏區 (Depletion region) 或空間電荷區 (Space charge region)，形成 PN 界面主要兩點：

1. 自由電子由 N 行半導體向 P 行半導體方向擴散
2. 電洞由 P 型半導體向 N 行半導體方向擴散

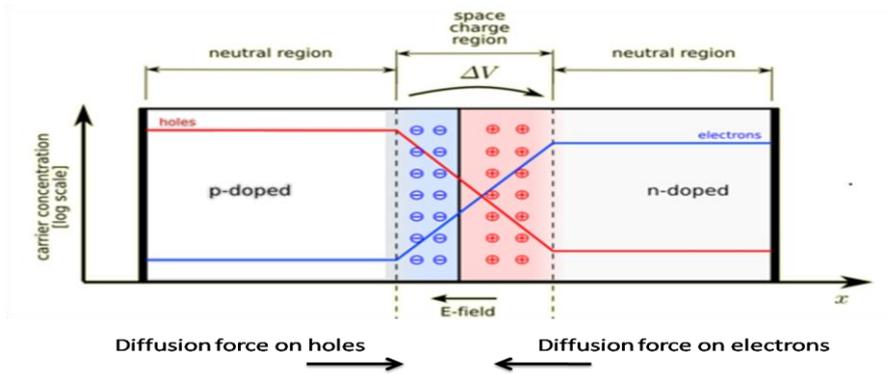


圖 2- 5 PN 接面中的電子電洞濃度以藍、紅線做標示，白色區域表示電中性，紅色區塊帶正電荷，藍色區塊帶負電荷；及電子電洞擴散方向

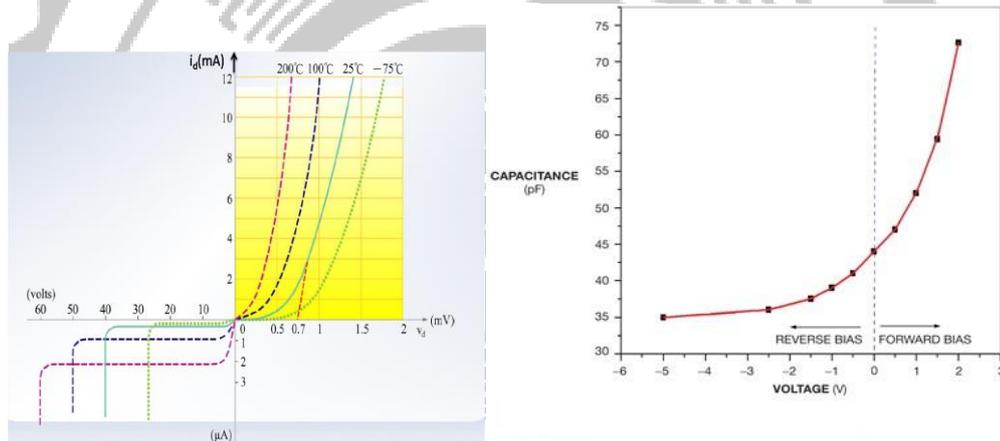


圖 2- 6 (左)二極體的溫度效應(右)二極體的溫度效應

PN 接面的單向導電性，是基礎半導體如：二極體、發光二極體、太陽能電池…等的基本結構。本實驗目的嘗試以碳基材料製作出矽基材質的 PN 接面性質，使奈米碳管的應用更廣泛。二極體因能帶分布的關係，對其施加正負偏壓的情況下擁有特殊的性質：對溫度的效應、對電容的效應，如圖 2-6。

第三章 實驗架構與量測儀器介紹

3.1 實驗架構

本實驗將奈米碳管粉體，經真空過濾法沉積於濾紙，形成片狀材料，稱為巴克紙。以真空過濾法沉積粉體的目的，是為了讓奈米尺度的粉體，能在巨觀的儀器下進行電性量測。

將巴克紙摻雜含磷的膠狀物，放入腔體中，對腔體抽氣至 5×10^{-5} Torr，再進行退火改質。我們以溫度、濃度、時間做變因，將不同變因之下的樣品做電性量測，包括四點量測系統量電阻率，霍爾量測系統量載子濃度及電子遷移率。分析數據後，判斷巴克紙由 p-type 轉為 n-type 的最佳條件下，嘗試在單片巴克紙上，參考半導體物理性質，以未摻雜之純巴克紙為 p 型半導體材料，5 價磷為施體，摻雜出具有 P-N 接面之效果。成品以霍爾量測初步驗證，正反兩面分別具有 P 型及 N 型之霍爾效應。再用半導體元件分析儀量測 I-V 圖，觀察樣品的半導體性質表現。

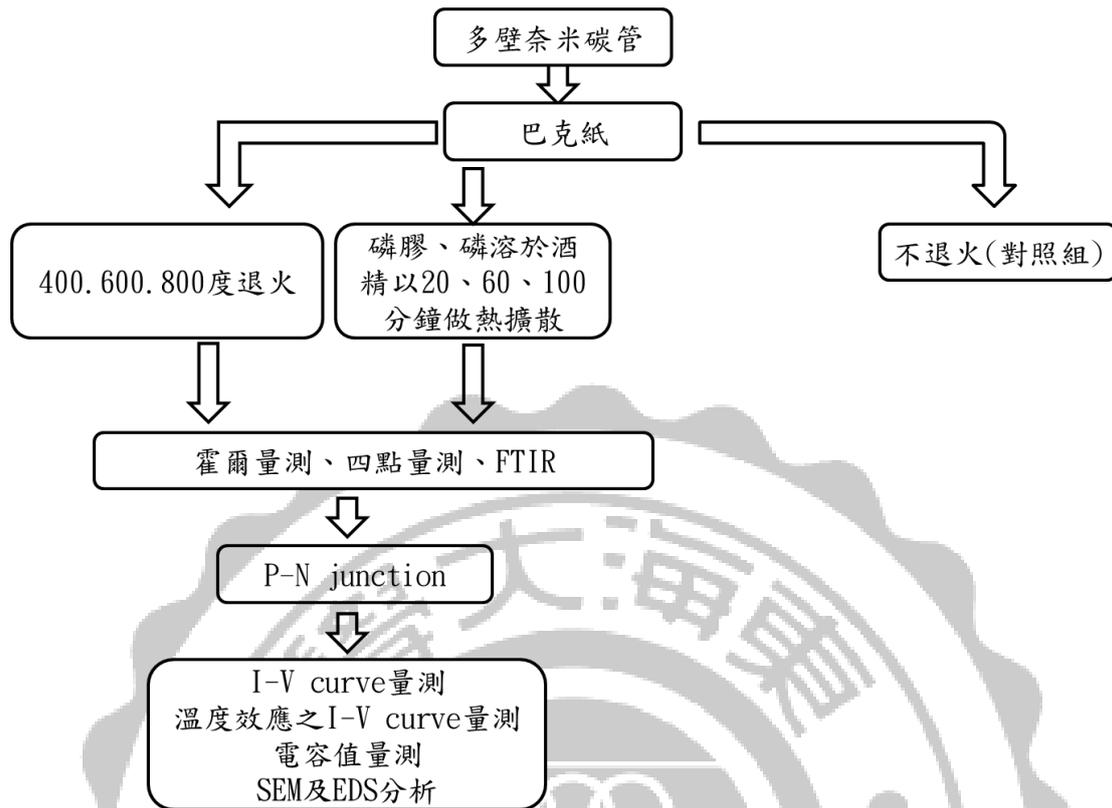


圖 3- 1 實驗架構

3.2 實驗樣品製作

3.2.1 巴克紙製作

實驗用的巴克紙以多壁奈米碳管(multiwalled carbon nanotubes, MWCNTs)粉末為原料製備，先製作懸浮液，再以真空過濾法過濾出巴克紙。

首先取定量奈米碳管加入介面活性劑倒入燒杯，再照比例加入去離子水混合，接著整杯放入超音波粉碎儀，調整功率及時間讓粉體均勻散佈在溶液中。

接著，將均勻分布奈米碳管粉體的溶液倒入過濾系統，經過過濾後的溶液會在濾紙上留下一層薄膜，即為巴克紙。此時巴克紙仍有殘留介面活性劑，還要再浸入異丙醇中去除活性劑，然後浸入去離子水洗淨異丙醇，最後以烘箱將水分烤乾，防止水分對實驗造成影響，這時的巴克紙即為我們實驗用之成品。

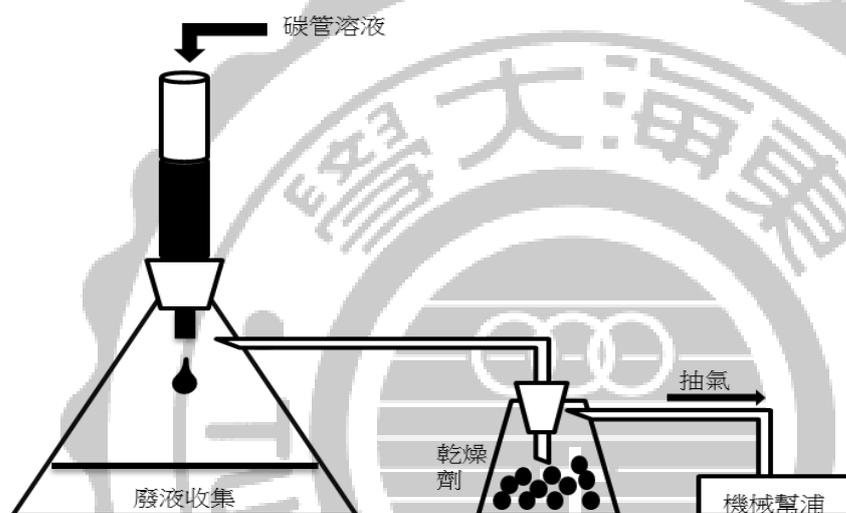


圖 3- 2 真空過濾流程圖

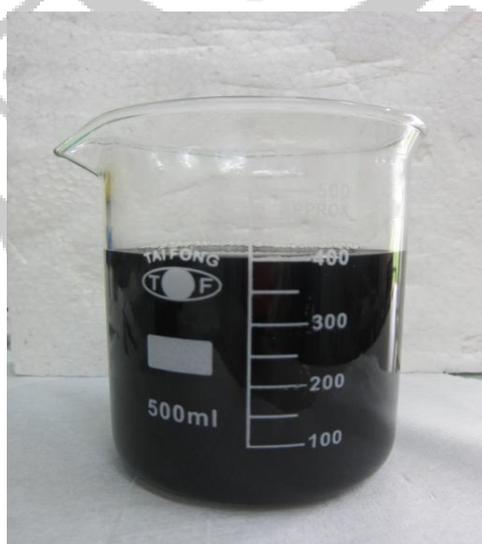


圖 3- 3 奈米碳管溶液

3.2.2 摻雜溶液製作

依照 3.1 節內提到，實驗以含磷的溶液作摻雜，目的是讓 5 價的磷與 4 價的碳反應，表現出 N 型半導體特性。

首先，依分子量計算五氧化二磷所需要的克數，以酒精為溶劑，五氧化二磷為溶質，依序加入兩種物質，再以超音波震盪機讓粉末與溶劑完全溶解，依照實驗調整不同比例數杯。

我們設計 1ppm、5ppm、10ppm 及 100%，4 種比例的溶液做摻雜。

此外，我們在製作溶液時另外加入烷類做膠結劑，這樣一來在塗布時，厚度較厚且均勻，而且在樣品本身較少殘留物，能大面積進行電性量測，量測時也比較精準，因此做為第二種溶液。

3.3 電性量測

量測部分又可分為四點量測、霍爾量測、半導體參數分析儀；四點量測電阻率之後，再用霍爾量測霍爾電壓，兩者經過推算，可得出該樣品分別為 P-type 或 N-type、樣品的載子濃度及載子遷移率。

3.3.1 四點量測^{[18][19][20]}

四點量測系統相較於兩點量測的優點在於：樣品不論大小皆可以量測到精準的數據，而且容易分析，因此廣泛運用在金屬薄膜材料和半導體晶片的標準電阻率量測。最早在 1954 年被 Valdes 應用在半導體晶片的電阻率量測。

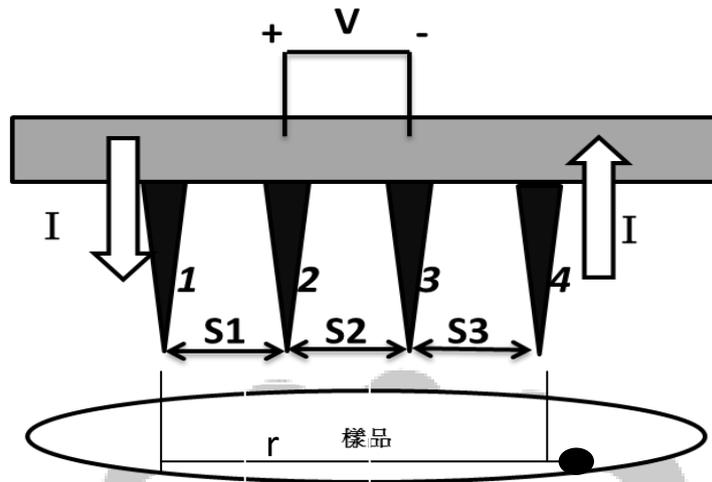


圖 3-4 四點量測示意圖

考慮電流 I 由探針 1 進入，由探針 4 流出，並由探針 3 和 4 等間距量測電壓 V ， V 與通一電流 I 於電阻率 ρ 的材料與電極距離 r 的關係式為：

$$V = \frac{\rho I}{2\pi r}$$

在半無限(semi-infinite)試片上，相對於零的參考電壓為 V_0 ：

$$V_0 = \frac{\rho I}{2\pi} \times \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_4} \right)$$

r_1 、 r_4 分別是 1、4 探針對零電壓的距離，負號則為反向電流。

總電位為 V ：

$$V = \frac{\rho I}{2\pi} \times \left(\frac{1}{S_1} - \frac{1}{S_2 + S_3} - \frac{1}{S_1 + S_2} + \frac{1}{S_3} \right)$$

電阻率 ρ 為：

$$\rho = \frac{2\pi \frac{V}{I}}{\frac{1}{S_1} - \frac{1}{S_2 + S_3} - \frac{1}{S_1 + S_2} + \frac{1}{S_3}}$$

一般的四點量測，單位通常以 ohm-cm 表示，探針兼具是相等的，即：

$$S_1=S_2=S_3=S; \rho=2\pi S \times \left(\frac{V}{I}\right)$$

上述公式前提為假設試片為半無限(semi-infinite)，因此必須乘上

修正因子 F 修正試片形狀的限制：

$$\rho=2\pi SF \times \left(\frac{V}{I}\right)$$

修正參數 $F=F_1F_2F_3$ ；其中 F_1 為試片厚度修正， F_2 為試片側向修正， F_3

為探針相對於試片邊界的修正參數，分別表示為：

$$F_{11} = \frac{\frac{t}{s}}{2 \ln \left(\frac{\sinh \frac{t}{s}}{\sinh \frac{t}{2s}} \right)}$$

$$F_2 = \frac{\ln 2}{\ln 2 + \ln \left\{ \left[\left(\frac{D}{s} \right)^2 + 3 \right] / \left[\left(\frac{D}{s} \right)^2 - 3 \right] \right\}}$$

$$F_{31} = \frac{1}{1 + \frac{1}{1+2d/s} - \frac{1}{2+2d/s} - \frac{1}{4+2d/s} + \frac{1}{5+(2d/s)}}$$

$$F_{32} = \frac{1}{1 + \frac{2}{[1+(2d/s)^2]^{1/2}} - \frac{1}{[1+(d/s)^2]^{1/2}}}$$

其中 t 為試片的厚度， D 為試片的邊長或直徑， d 是最近的探針離試

片邊界的距離。當試片厚度 $t \leq s/2$ 時， F_1 可簡化成：

$$F_{11} = \frac{t/2}{2 \ln 2}$$

再帶入電阻可表示：

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln 2} \times \frac{V}{I} = 4.532 t \frac{V}{I}$$

本實驗四點量測為將樣品放置在真空腔中的冷卻平台上，使用液態氦循環系統對冷卻平台降溫，並以 K-type 熱電偶監控溫度，最低約可降至 40K。

3.3.2 霍爾量測[21]

霍爾量測架構下的儀器分別是：電源供應器、高斯計、微小電壓電流量測儀及螺旋測微器對樣品做量測。



圖 3- 5 電源供應器(左)、高斯計(右)



圖 3- 6 微小電流電壓量測儀(左)、電磁鐵(右)

1879 年，霍爾(Edwin H. Hall)在導體輸入正 X 方向電流，並在正 Z 方向外加磁場，由於傳輸載子受勞倫茲力往正 Y 方向偏移，因此

感應出霍爾電壓，並且判斷傳輸載子之極性，加上電阻率的計算，推算出載子濃度與載子遷移率。

1958 年，Van der Pauw 利用霍爾效應提出一種新的載子濃度與載子遷移率的量測方法，理論上其樣品的幾何形狀並不會因大小而有所限制，但仍有以下條件：

- (一)接觸點必須在樣品邊緣
- (二)四個接觸點必須在小範圍之內
- (三)樣品必須是均勻且平坦之薄片，不得有破損或孔洞

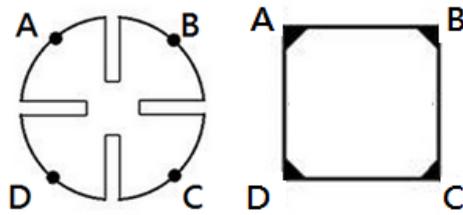


圖 3- 7 Van der pauw 量測樣品示意圖

其霍爾係數為：

$$R_H = \frac{1}{ne} = \frac{V_H}{I} \times \frac{d}{B} = \frac{(R_1 - R_2)}{2} \times \frac{d}{B}$$

其中，I 為電流，B 為磁場，d 是樣品厚度。

在不同磁場方向下量測之橫向電阻 R_1 與 R_2 ，當磁場方向為正向磁場時，量測所得到之電阻為 R_1 ；而磁場方向為負向磁場時，量測所得到之電阻為 R_2 。

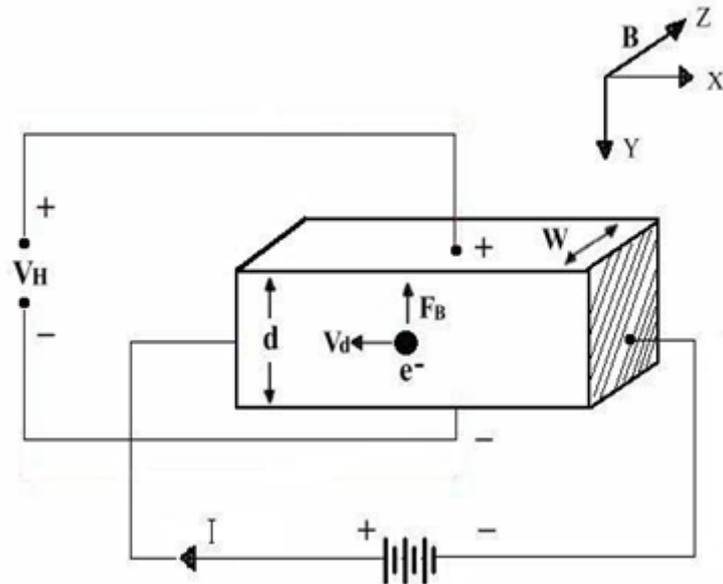


圖 3- 8 霍爾量測示意圖

載子濃度： $\mu = \frac{R_H}{\rho}$ ；載子遷移率： $n = \frac{1}{eR_H}$ ；其中 e 為基本電荷 = $1.6 \times$

10^{-19}C

當 $R_1 - R_2 > 0$ 時為 P-type，而 $R_1 - R_2 < 0$ 則為 N-type。

3.4 場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)

利用 FE-SEM 之目的為觀察樣品表面型態，其運作原理是利用高電壓驅動高能電子束(electron beam)，在經過電磁透鏡聚焦，使電子束聚焦至載台上的樣品掃描，當電子束擊中樣品時，入射電子束和樣品表面的原子產生彈性與非彈性碰撞，因而產生不同散射訊號，包括：二次電子(secondary electrons)、吸收電子(absorbed electrons)、背向散射電子(backscattered electrons)、歐傑電子(auger electrons)等，以電子接收器接收這些訊號後，放大成像在

陰極射管。

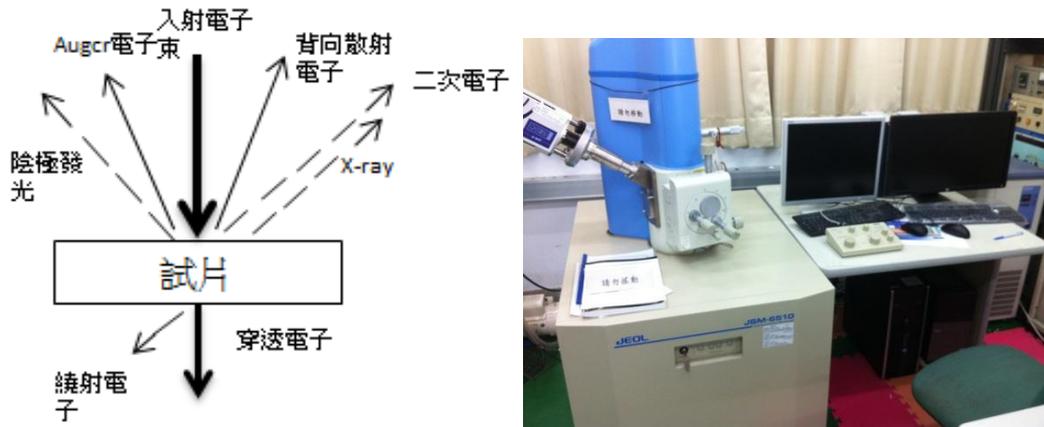


圖 3- 9 FE-SEM 場發射電子顯微鏡及原理示意圖

3.5 能量頻譜散佈分析儀(EDS)

EDS 在本實驗用途是元素分析，其原理是對電子束所激發之特性 X 光進行元素分析，根據不同分析方法，可分為能量散佈分析儀及波長散佈分析儀。其中能量散佈分析儀優於波長散射分析儀，可同時偵測不同能量的 X-光能譜、不需做電子束的對準(Alignment)及聚焦(Focusing)、電子束電流低，可取得較佳解析度且較不會損傷試片表面。然而它也有以下缺點，如能量解析度、定量分析以及元素的偵測能力都較差。

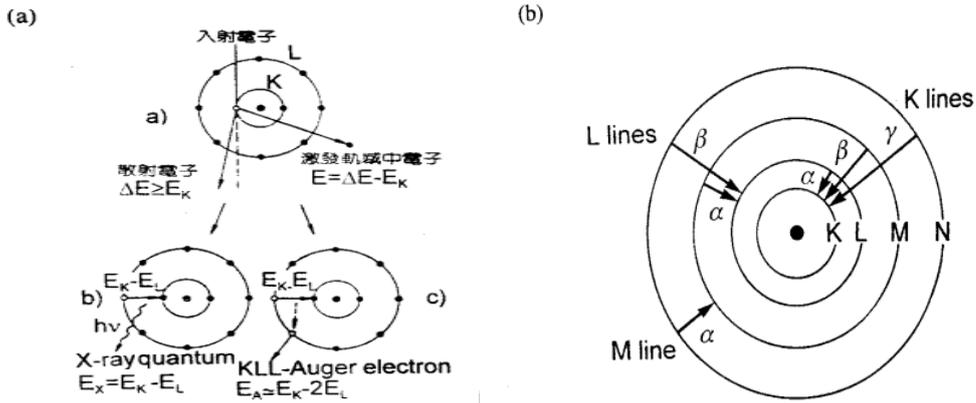


圖 3- 10 EDS 光能譜散佈分析儀工作原理示意圖

3.6 退火系統

退火系統是使用高真空腔體與外圍熱阻絲組成，先將腔體抽氣至 5×10^{-5} Torr 下，利用 PID 可程控控制器設定升溫速度及目標溫度，再由熱電偶溫度計回授腔體溫度及樣本座台溫度。

樣品為確保不受污染且確實退火，以清潔過後的載玻片夾住。

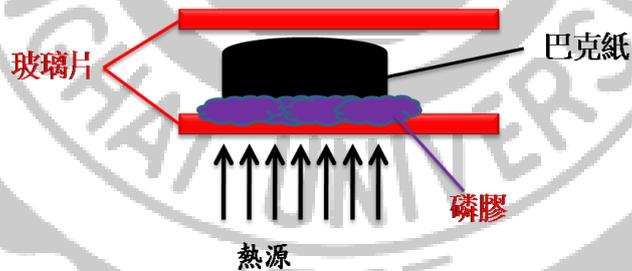


圖 3- 11 退火樣品結構

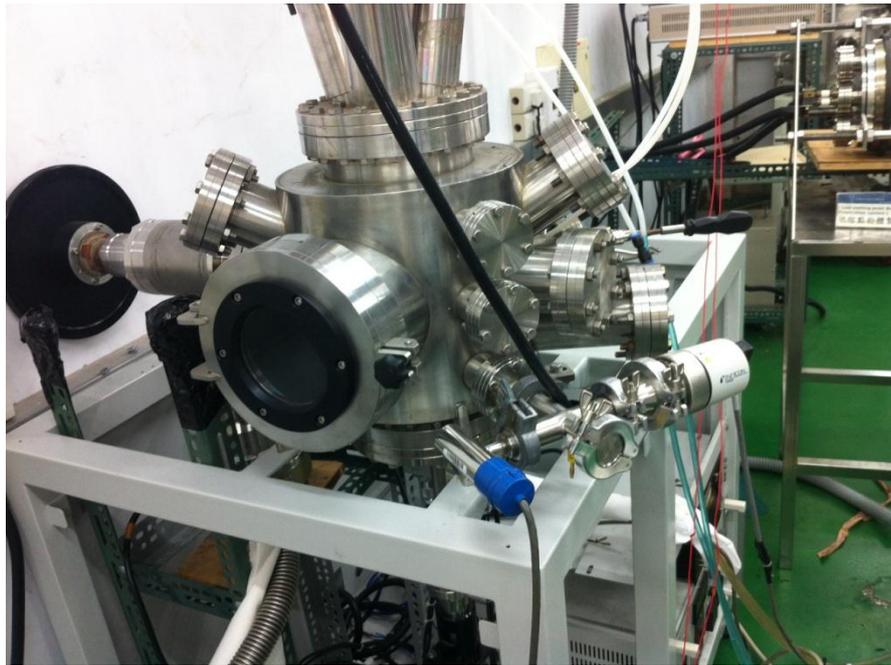


圖 3- 12 高真空退火使用的腔體



圖 3- 13 可程控退火系統

3.7 傅里葉轉換紅外光譜(FT-IR)

傅里葉轉換紅外光譜儀，是一種顯示分子振動的光譜，其目的是鑑定或辨別材料特性。原理是分子中的各種不同鍵結結構產生分子間振動，轉動模式時，吸收了適當的紅外光能量而得到的光譜，由於紅外線光譜能提供分子結構特性的資料，因此藉助紅外線光譜的研究，我們可以了解分子的結構，振動鍵或轉動鍵的性質，同時也可以鑑定或分析某一化合物的存在與含量。

紅外線光譜儀的波長範圍自 4000cm^{-1} ~ 400cm^{-1} ，其中 4000cm^{-1} ~ 1300cm^{-1} 稱為「官能基區」，主要是含氫原子的單鍵、各種雙鍵或三鍵的伸縮振動，因為含氫原子單鍵如 C-H、O-H、N-H 氫原子質量小，而 C=O、C=C 等雙鍵或三鍵其鍵能高、鍵長短所以振動頻率高， 1300cm^{-1} ~ 400cm^{-1} 稱為「指紋區」，主要是各種單鍵之伸縮震動及各種彎曲震動，例如 C-C、C-O、C-N 等其鍵能低、鍵長大，吸收峰出現較密集如人的指紋，每個化合物都有其特定的指紋光譜，所以對化合物之鑑定是非常重要之關鍵。



圖 3- 14 FT-IR 光譜分析儀

3.8 元件參數分析儀

本實驗用來作元件基本電性量測的儀器為 Agilent E5270B 元件參數分析儀 (Precision IV Analyzer/8 Slot Precision Measurement Mainframe)，因為本身具有高解析度、高精確度的優點，所以非常適合使用在量測低電流低電壓的半導體元件，其操作範圍-100 V 至 +100V; -1 A 至 +1 A，解析度為 0.1 fA / 0.5 mV。元件量測後經 GPIB 傳輸回電腦，由電腦系統擷取資料儲存繪圖。



圖 3- 15 元件參數分析儀

3.9 LCR-meter

儀器可量測 L(電感)、C(電容)、R(電阻)，本實驗主要用以量測電容值。其工作原理是待測元件(DUT)與一個參考電阻器(R_s)以串聯方式連接(自動平衡電橋)，一個弦波信號以數位方式產生(D/A converter)加到上述串聯電路，在此串聯電路的二個節點各自發展出振幅與相位各異的電壓。以一個類比數位轉換器(A/D converter)透過二個類比開關(analog switch)分時取樣此二節點電壓，再以數位信號處理(DSP)方式分析，將此二時域電壓轉換為向量式(振幅與相位)。待測元件兩端電壓及其流經電流可從上述兩向量得知，而量測信號頻率為已知，所以待測元件的串聯等效或並聯等效電路便可以計算方式求得，而相對應元件的電容，電感或電阻值也可求得，甚

至電容器的發散因數(Dissipation factor)或電感器的品質因數(Quality factor)也可以算式求得。



圖 3- 16 LCR-meter



第四章 實驗結果與討論

4.1 Van der Pauw 霍爾量測

4.1.1 霍爾量測校正

在使用儀器量測我們的樣品前，先將已知濃度的 P-type 與 N-type 作標準片。常溫下用四點量測系統量測標準片的電阻率，再利用第三章提及的 Van der pauw 量測霍爾電壓，載子濃度與遷移率結果如表 4-1。結果載子濃度與遷移率落在同一級數內，因此先以自行架設之霍爾系統測量樣品是可行的。

樣品	R_{H} (cm^3/c)	載子濃度(cm^{-3})	Mobility (cm^2/vs)
P-type wafer	9.34	3.29×10^{15}	510
N-type wafer	-5.9	1.06×10^{16}	364

表 4-1 原始校正數據

Sample	R_{H} (cm^3/c)	Res(ohm-cm)	載子濃度 (cm^{-3})	Mobility (cm^2/vs)
P-type wafer	2.59	0.5	4.38×10^{15}	532

N-type wafer	-1.66	0.5	5.78×10^{16}	280
--------------	-------	-----	-----------------------	-----

表 4- 2 實際量測結果

4.1.2 退火溫度對樣品之電性改變

將奈米碳管紙置於高真空腔體(5.0×10^{-5} Torr)內,設計400、600、800°C,三種溫度變化,然後進行退火20分鐘後,進行霍爾量測。其量測結果如圖4-1

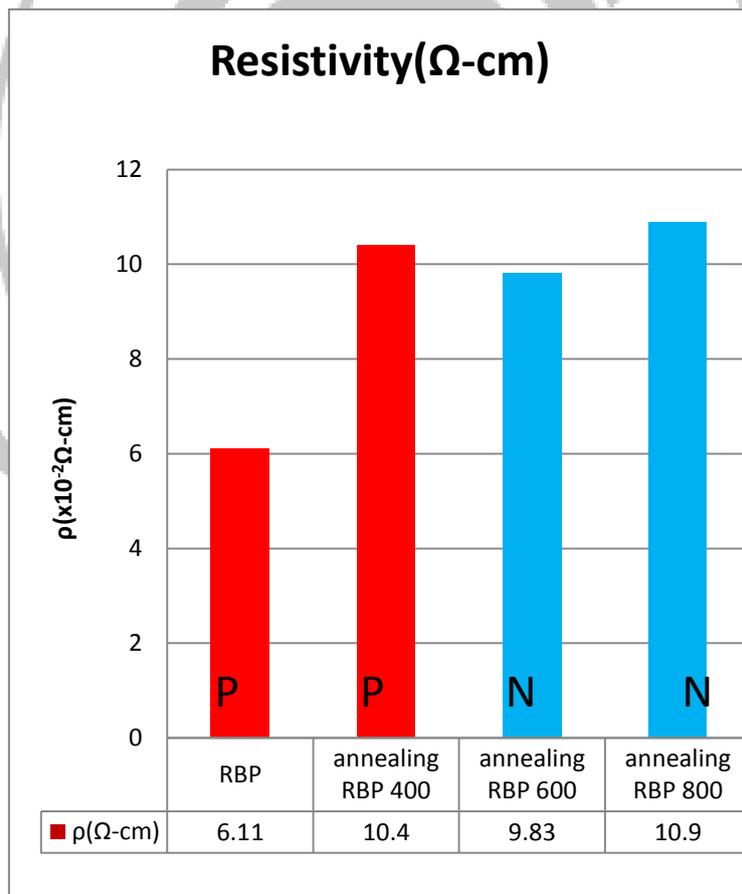


圖 4- 1 三種變溫下之電阻率量測

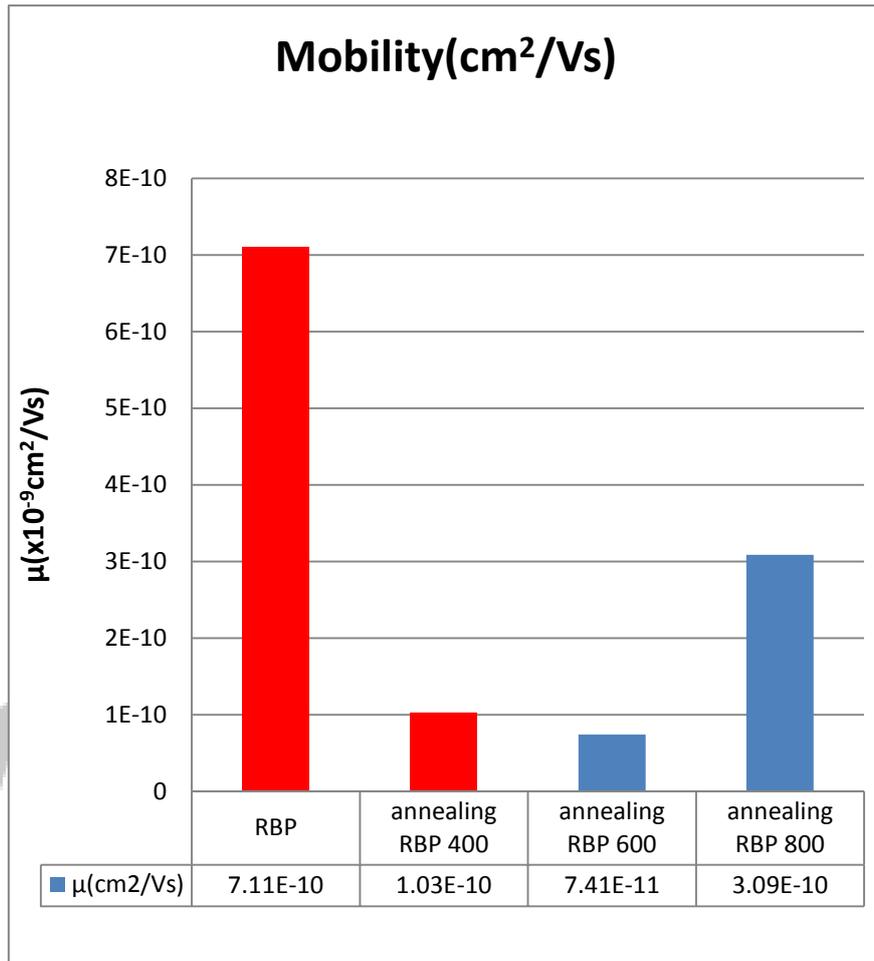
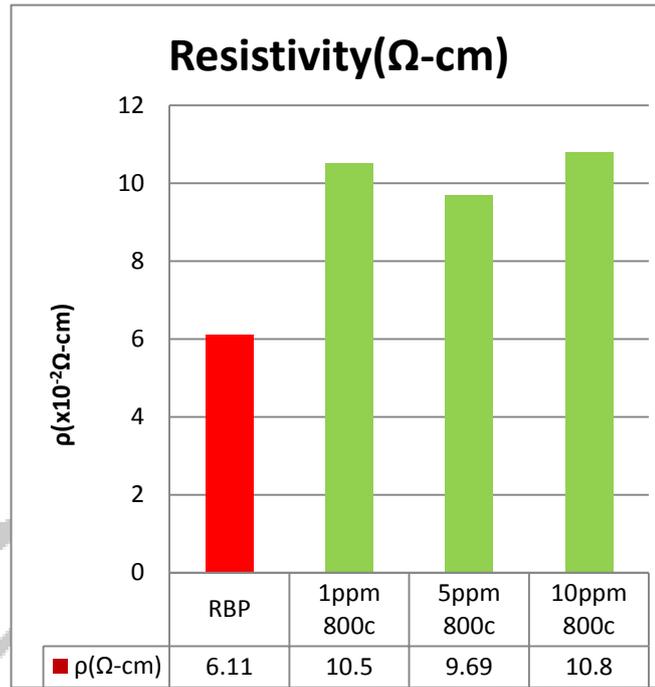


圖 4- 3 三種變溫下之載子遷移率

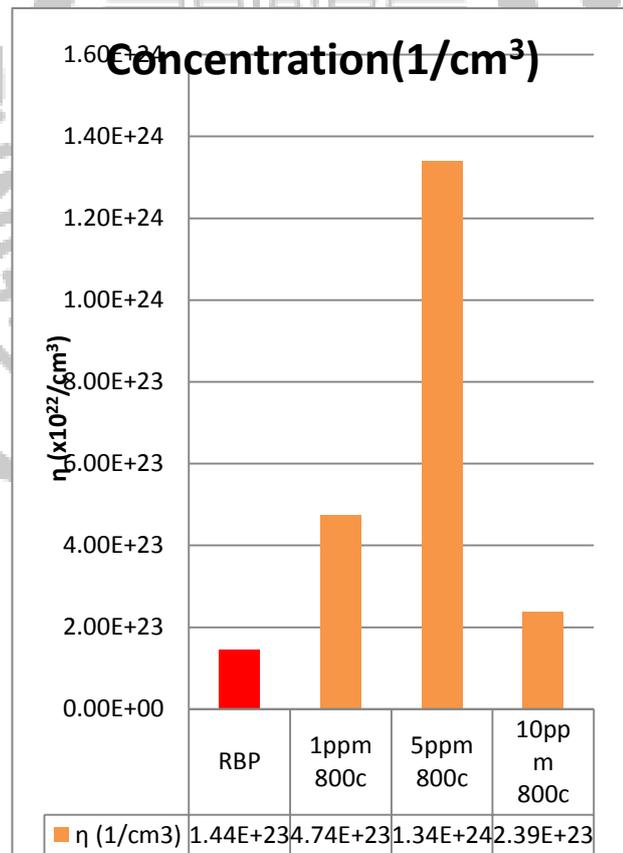
4.1.3 摻雜磷膠及磷溶於酒精之電性量測

前面實驗得知溫度的變化對奈米碳管的型態改變有絕對的影響，因此考慮到碳與矽同屬四價元素，若對其摻雜五價元素磷，勢必能加強其 N-type，因此我們將配置兩種含磷的溶液對其進行摻雜。

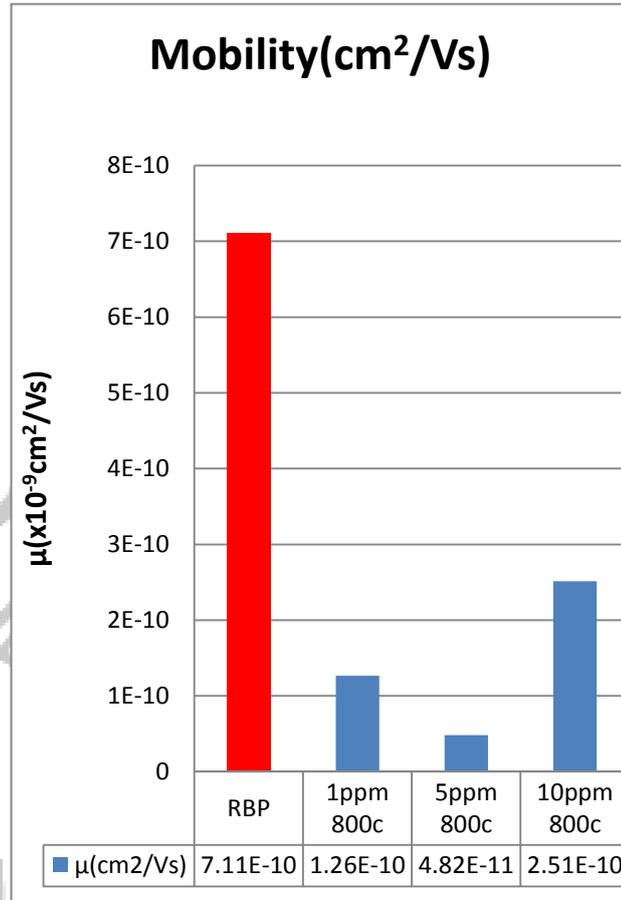
我們依磷溶於酒精的比例不同，分別做 1ppm、5ppm、10ppm 及飽和時，共四種；再加上磷膠溶液，總共 5 組，進行退火實驗。先對摻雜 1、5、10ppm 的磷溶於酒精溶液做比較，如圖 4-4



(a)



(b)



(c)

圖 4- 4 摻雜 1、5、10ppm 之磷溶於酒精霍爾量測

(a)電阻率(b)載子濃度(c)載子遷移率

分析結果顯示，電阻率並無明顯差異，而載子濃度與載子遷移率正好成反比，但落在同一個級數內，因此影響不大。

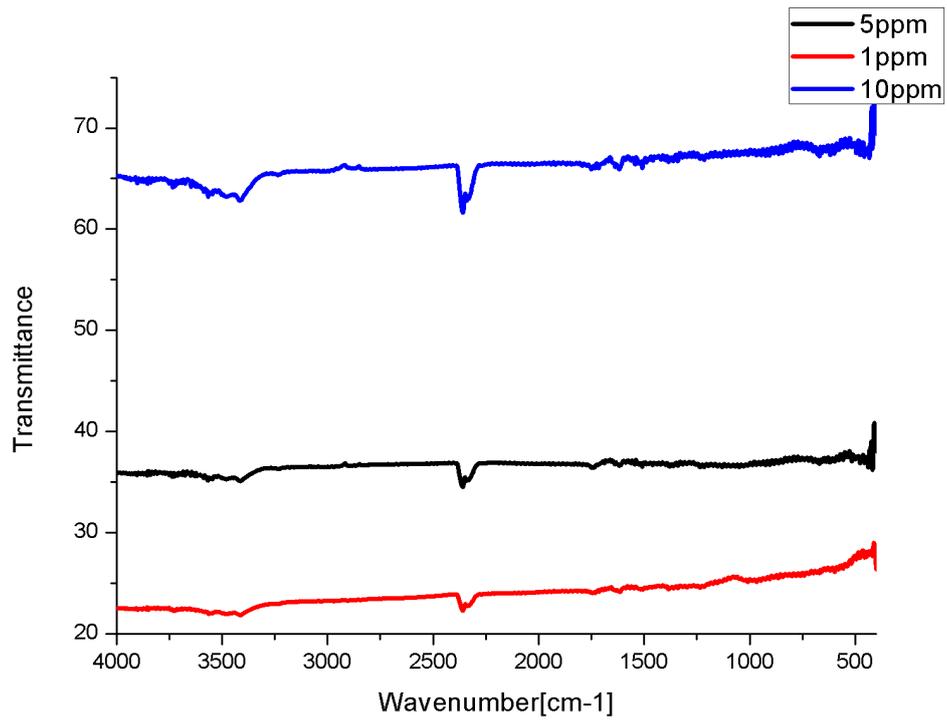


圖 4- 5 1、5、10ppm 摻雜之 FTIR

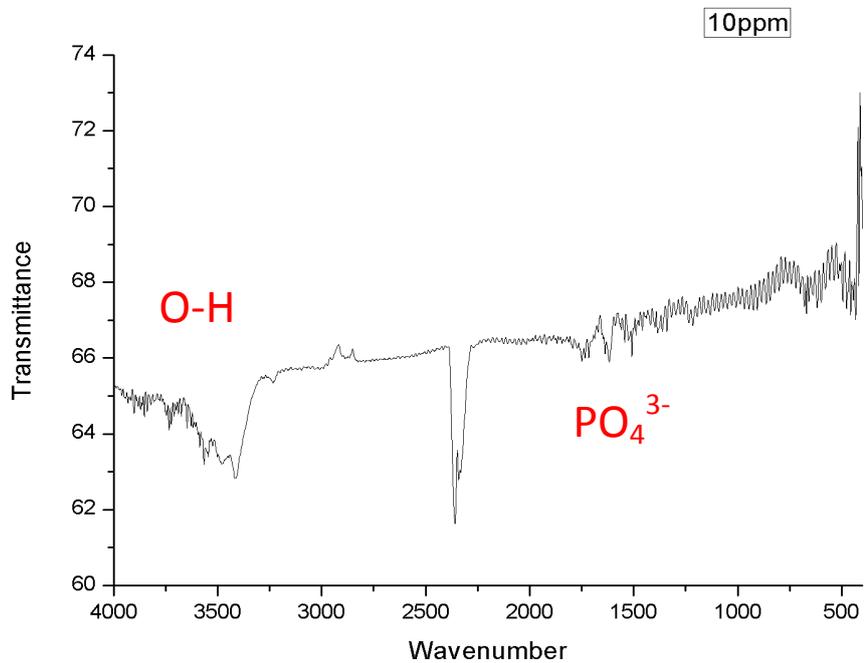
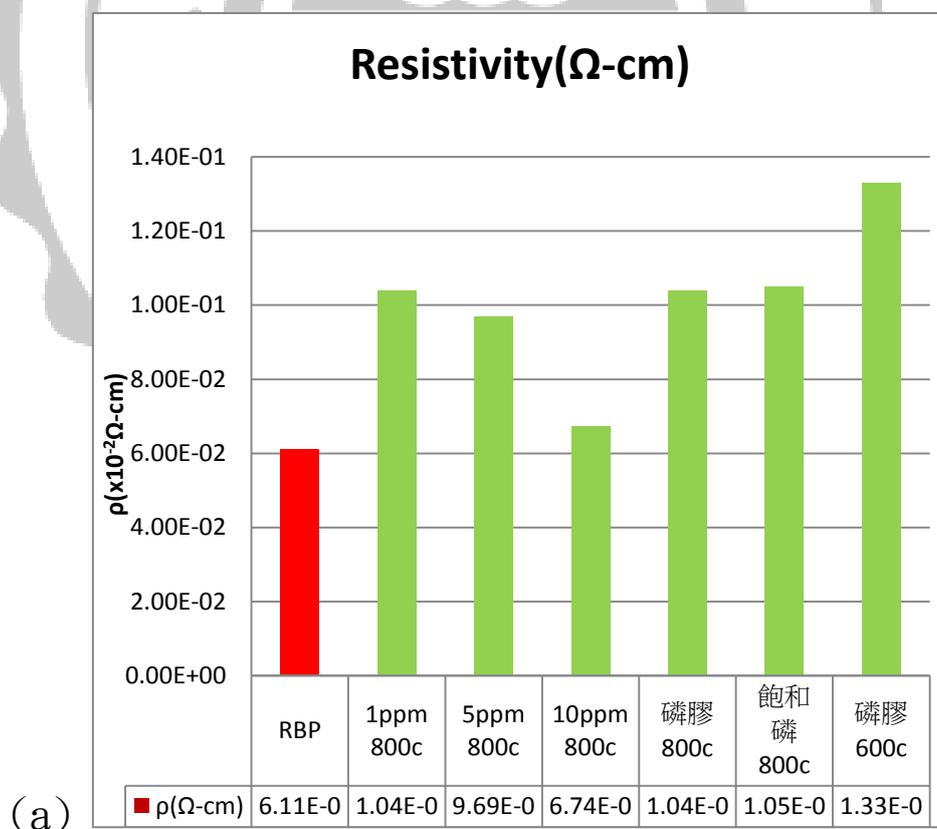
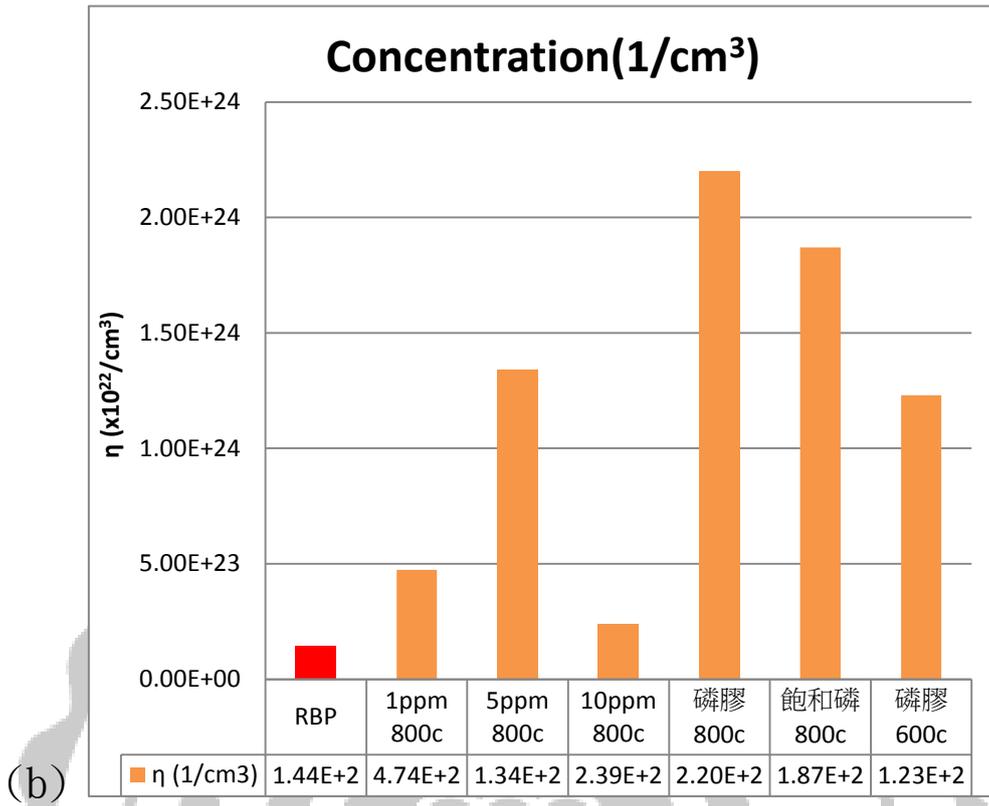


圖 4- 6 摻雜 10ppm 樣品的 FTIR 放大分析

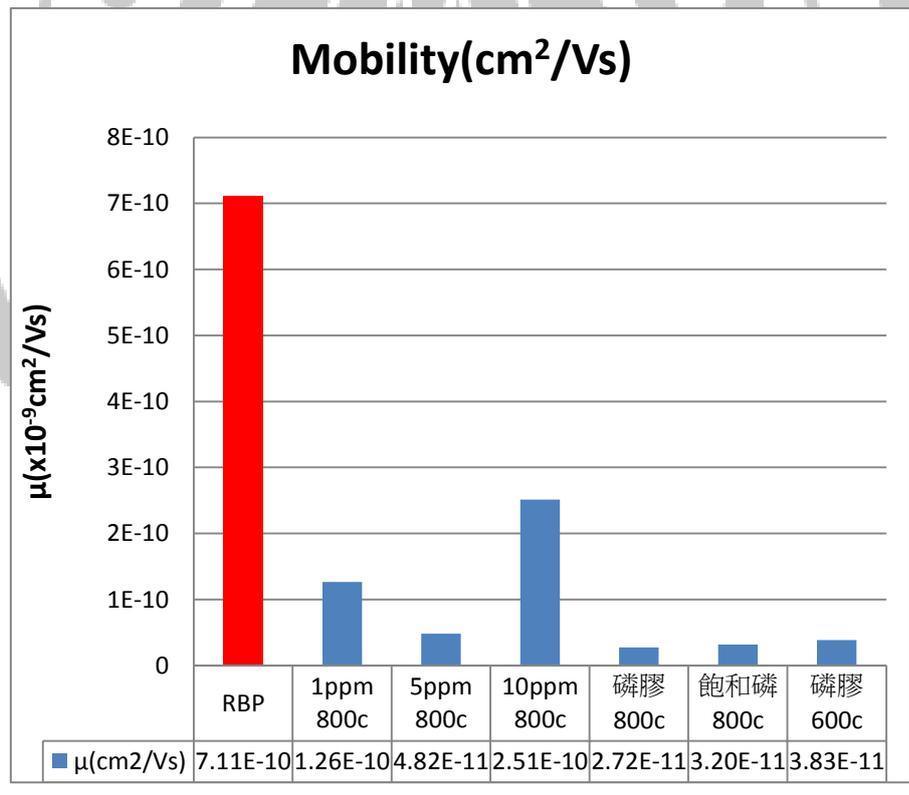
由圖 4-5 可以看出，三種濃度皆具有相同之吸收峰位置，且穿透率與濃度成正比關係。圖 4-6 放大 10ppm 部分分析，可以看到 PO_4^{3-} 的鍵結存在。

圖 4-7 再加入磷溶於酒精飽和時與磷膠做比較，由載子濃度看出，摻雜磷膠與磷溶於酒精達飽和時，退火後的載子濃度明顯較高，但載子遷移率下降。表示含磷的摻雜確實進到奈米碳管本身，因為磷的化合物為五氧化二磷，磷與氧原子同時被奈米碳管包覆住，才又導致遷移率下降。





(b)



(c)

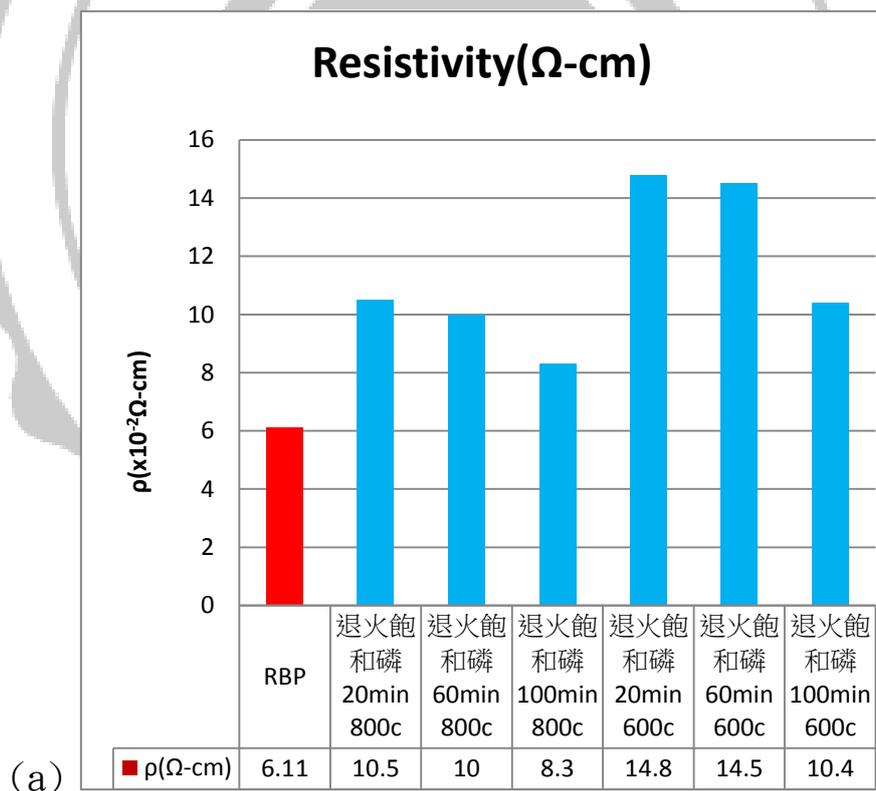
圖 4- 7 摻雜不同五種濃度後進行退火之霍爾量測

(a)電阻率(b)載子濃度(c)載子遷移率

摻雜『磷膠』的載子濃度最佳，且 $600^{\circ}\text{C} > 800^{\circ}\text{C}$ ，因為由 4.1.2 節知道其實在 400°C 與 600°C 之間，其溫度已超過摻雜物的熔點，因此 800°C 雖然能使奈米碳管排列更緻密，卻不能提高有效摻雜的比例。

4.1.4 退火時間對摻雜的影響與比較

經過前兩小節的實驗，我們已知濃度及溫度對奈米碳管紙的 P-N 型態是有明顯的影響，因此加入退火時間做進一步的比較。實驗設計以 20、60、100 分鐘，再以霍爾量測樣品電性。如圖 4-8。



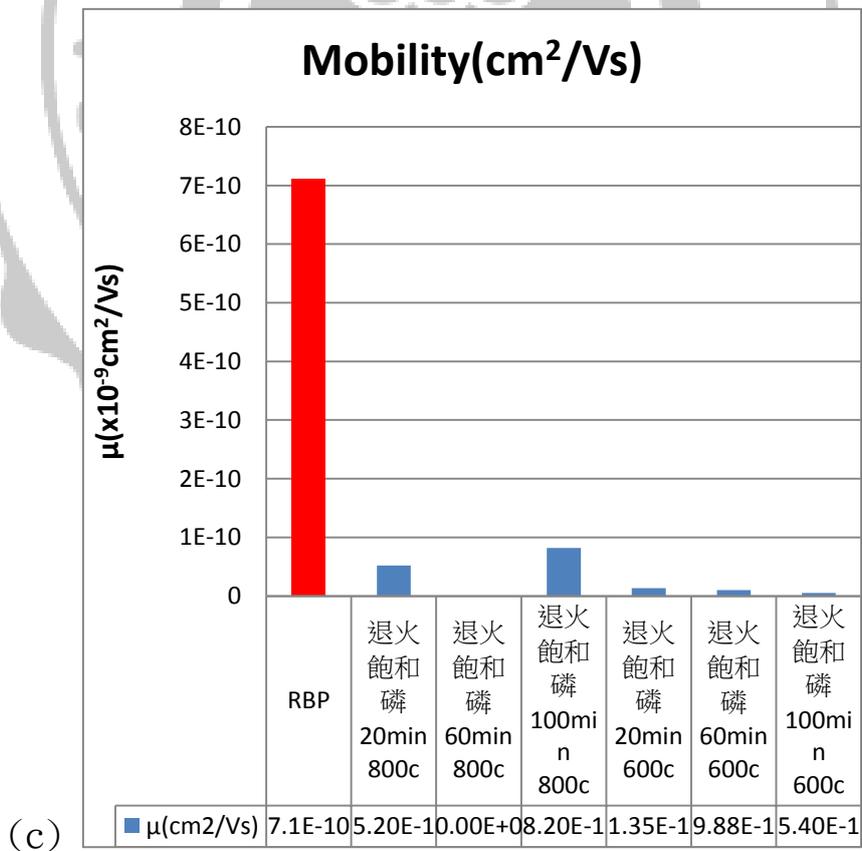
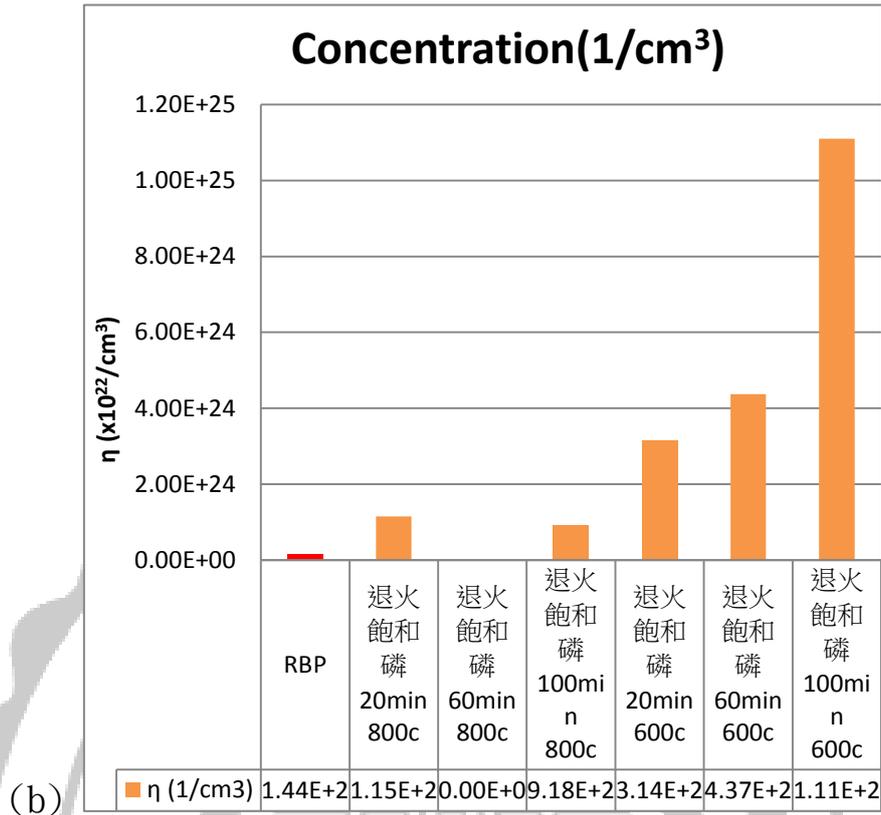


圖 4- 8 退火時間對摻雜之霍爾量測

分析圖 4-8 的(a)、(b)，電阻率與時間及溫度成反比，載子濃度則與時間成正比，因此我們認為退火時間拉長，有效摻雜的磷越多，電阻率也下降，與一般半導體摻雜特性相仿。

4.2 奈米碳管之 PN 接面製作及量測

4.2.1 PN 樣品之製作

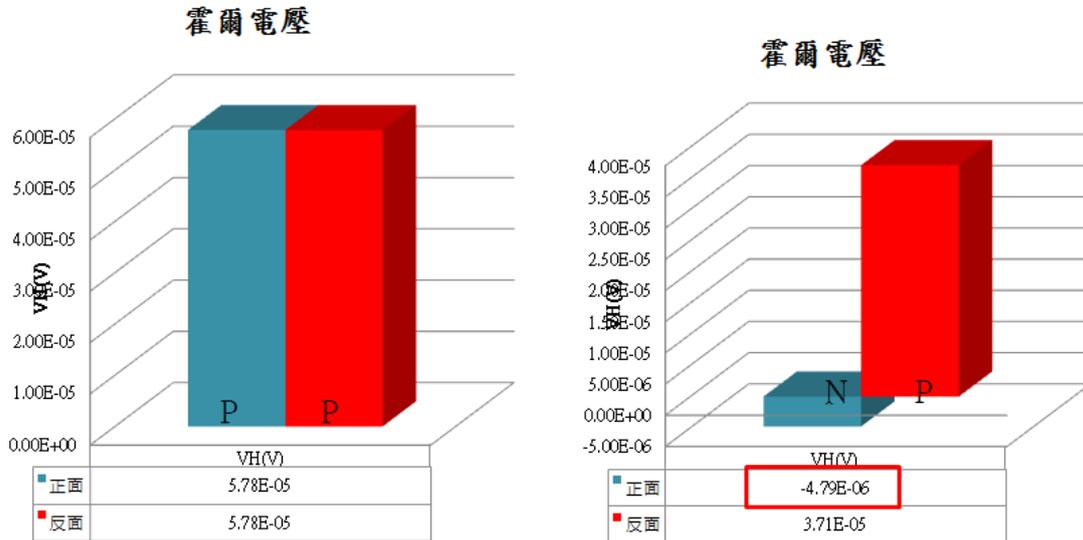
綜合 4.1 節討論之結果，我們整理出一個結論：(1)奈米碳管紙在高真空環境(5.0×10^{-5} Torr)下，約在 $400^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ 左右轉變為 N-type(2)磷膠摻雜並退火能改變其電學性質(3)退火時間越長，則摻雜奈米碳管的載子濃度也有所提升。

因此我們設計在 400°C 時，在巴克紙單面摻雜磷膠再退火 120 分鐘，目的是希望在有做摻雜的部分轉變為 N-type，在未摻雜部分則維持原來 P-type，如此一來，在巴克紙內部就能形成一個 P-N 接面。

4.2.2 PN 樣品之 I-V curve 量測

完成的樣本我們先以霍爾量測系統，測量正反兩面的霍爾電壓，結果如圖 4-9，在有摻雜磷膠的正面在退火後霍爾電壓為負值，表示為 N-type；未摻雜磷膠的反面在退火後維持巴克紙原本的 P-type，一般的 PN 接面可視為二極體，對其施加依順向偏壓則 N 區的電子與 P 區的電洞被推向 PN 接面，降低空乏區的寬度，因此內建電場變薄，跨過 PN 接面注入 P 區的電子擴散到附近的電中性區，所以 PN 接面

附近的電中性區的少數載子擴散造成了順向電流。而跨 PN 接面的電流強度則與多數載子密度成指數增加，可以導通大電流。



未退火巴克紙

摻雜退火巴克紙

圖 4-9 比較純巴克紙及摻雜退火之霍爾電壓

反之，若施加在 N 區的電壓高於 P 區的電壓，則稱為逆向偏壓，P 區接觸負極導致多數載子電洞被外部電場拉往負極，空乏區變寬，多數載子擴散過 PN 接面的位障變大，導致電阻變大，難以導通。直到電壓大到一個值的時候，PN 電阻變小逆向電流突然導通，產生出崩潰電壓。

我們將樣品正反兩面製作連接導線(圖 4-10)，連接到半導體分析儀，量測其 I-V curve，結果如圖 4-11，圖中在-350uV 發生逆向崩潰電

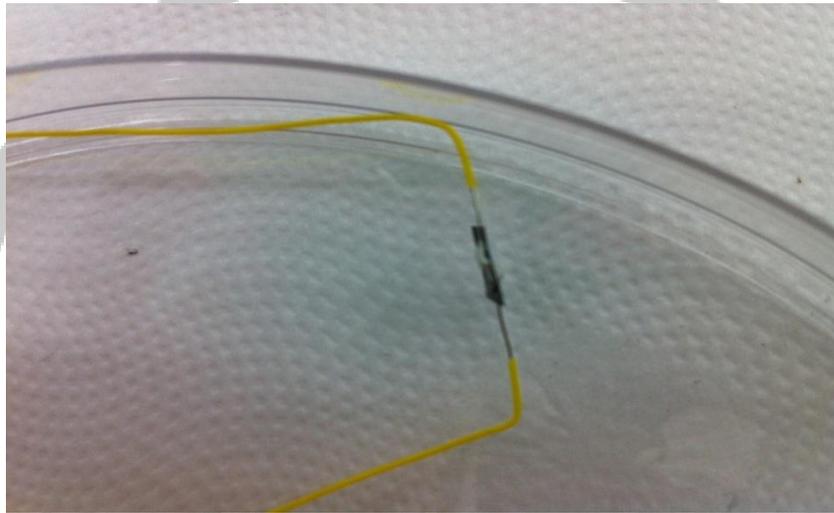
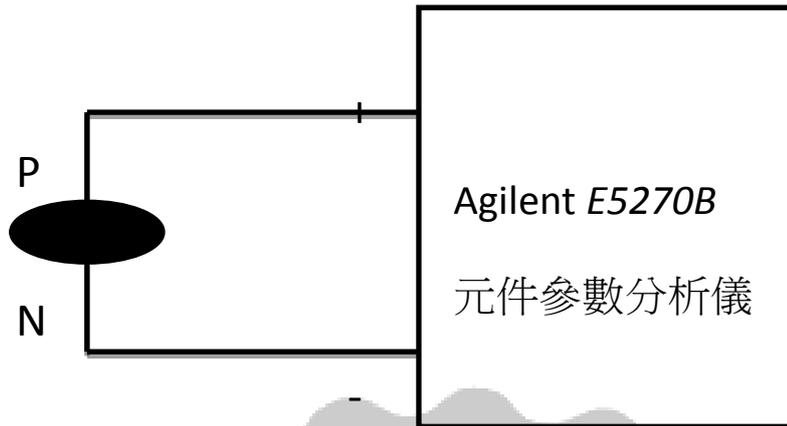


圖 4- 10 (上)量測接線示意圖(下)實際樣品接線圖

長	0.5cm
寬	0.5cm
厚	96um

表 4- 3 樣品長、寬、厚

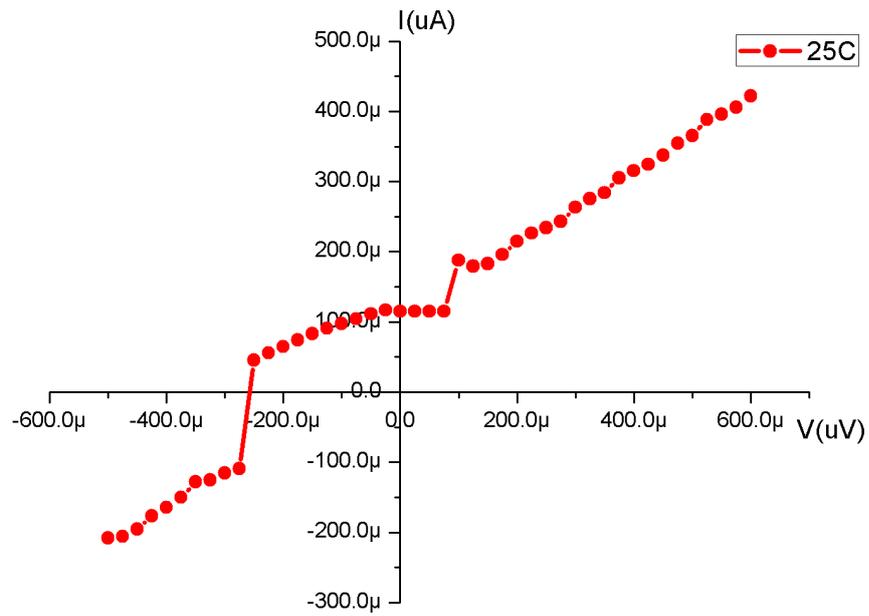


圖 4- 11 樣品量測 I-V curve

壓，而順向導通電壓大約在 100uV 左右。圖中在 0V 時仍有電流，應是微弱熱效應所導致。為確立量測之性質符合理論，我們另外以一類市售二極體做對照組，量測其 I-V curve，如圖 4-12，其趨勢與退火過的樣本一樣有順向導通電壓 0.7V 及崩潰電壓。

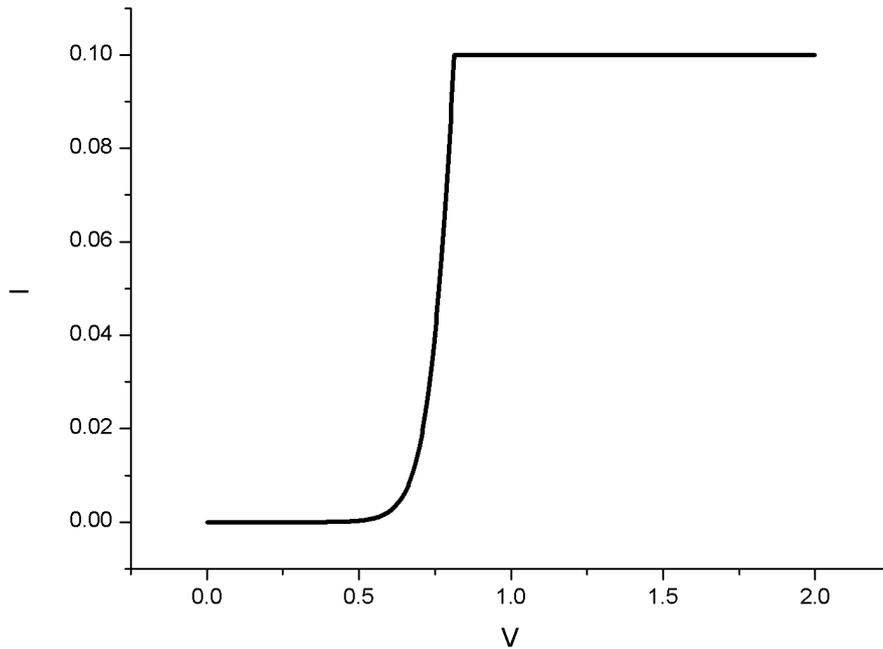


圖 4-12 市售二極體 I-V curve

4.2.3 溫度效應對樣品之影響

以半導體矽之二極體為例，當二極體是順向偏壓時，溫度升高會使得 V_r 下降，溫度每升高 1°C 時 V_r 約下降 2.5mV 。溫度每下降 1°C ， V_r 約升高 2.5mV 。當二極體是逆向偏壓時，溫度影響逆向飽和電流 I_s ，溫度升高 I_s 增加，溫度每升高 10°C ， I_s 大約增為原來 2 倍，溫度每下降 10°C ，電流約減小為原來 $\frac{1}{2}$ 倍。

$$\text{溫度 } T_2 \text{ 時 } V_{r2} (T_2 \text{ 時}) = V_{r1} (T_1 \text{ 時}) - (T_1 - T_2) \times 25\text{mV}/^\circ\text{C}$$

$$I_{s2} (T_2 \text{ 時}) = I_{s1} (T_1 \text{ 時}) \times 2^{\frac{T_2 - T_1}{10^\circ\text{C}}}$$

圖 4-13 為退火後之樣品在 100°C 、 25°C 、 -40°C 下分別量測其

I-V curve，圖中顯示當溫度越高時，其順向導通電壓下降，並且崩潰電壓上升；給定一順向偏壓時，隨著溫度增加，擴散電流加速率較復合電流為快。因此，在溫度升高時，順向導通電壓下降；逆向偏壓時，空乏區中因熱產生的電子，由電場得到動能，電場夠大時，電子能獲得足夠動能，以致於當和原子產生撞擊時，可破壞晶格鍵結，產生新的電子電洞對，依此類推連續產生新電子電洞對，稱雪崩崩潰。而溫度升高時，電子與晶格碰撞機率增高，新的電子電洞對產生阻力大，需要更大電壓才能產生。反之，溫度越低，其雪崩崩潰效應則較容易發生。

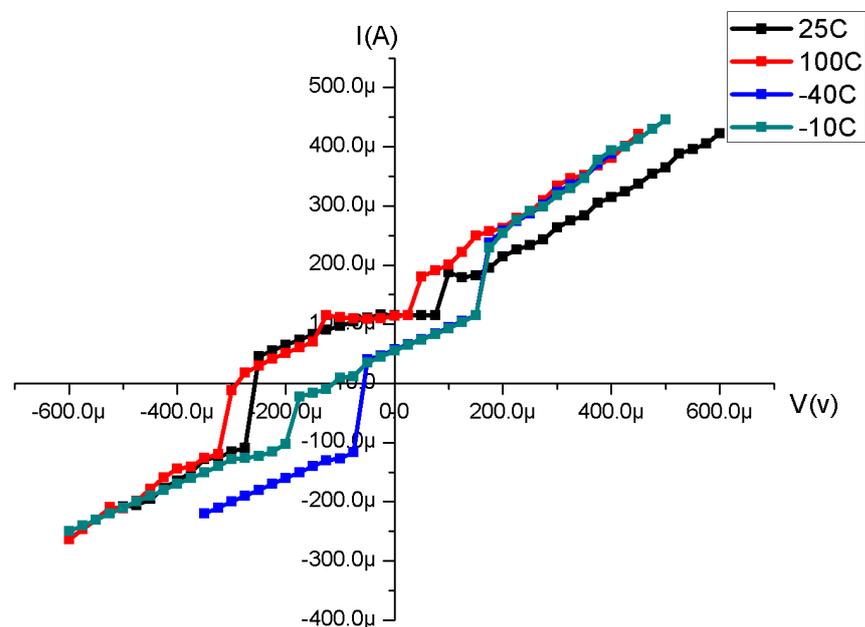


圖 4- 13 溫度效應下之樣品 I-V curve

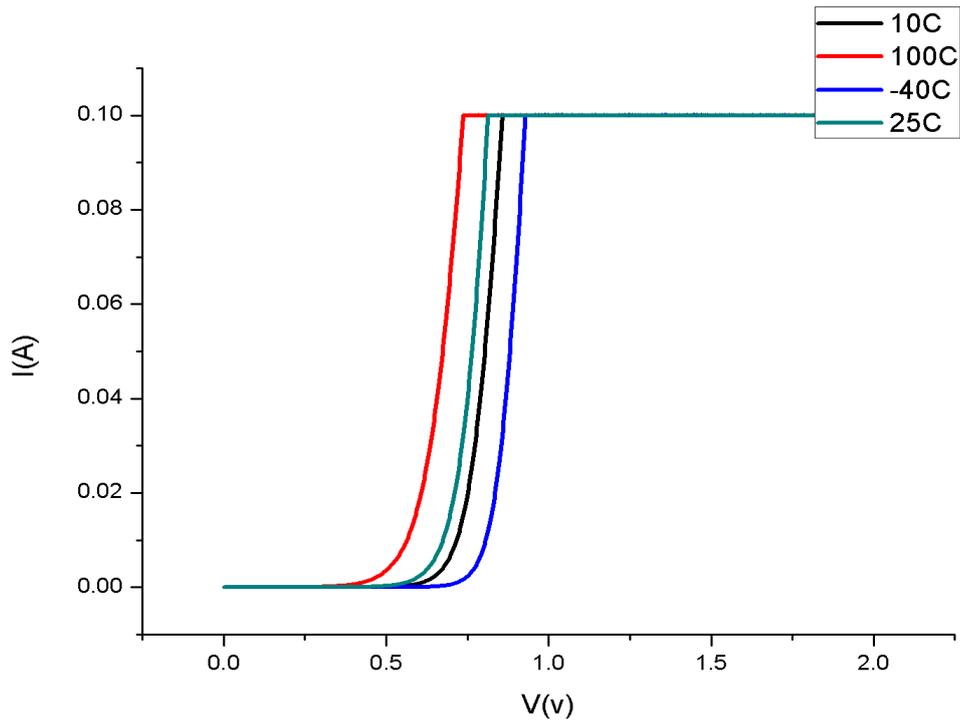


圖 4- 14 市售二極體溫度效應之 I-V curve

4.2.4 電容值與樣品之量測

二極體的電容效應，將P、N兩側視為電極，中間空乏區只存在正、負離子也就是介電質，而電容量的計算為： $C = \epsilon A / d$

ϵ 介電係數，單位F /m

A=平行板的面積，單位 m^2

D=兩行板的距離，單位m

C=電容量，單位 F

- 過渡電容(CT)

又稱為空乏區電容、空間電荷電容，外加逆向偏壓時，則會產生過渡

電容效應。電容量與外加電壓成反比。

- 擴散電容(CD)

又稱為儲存電容，當外加順向偏壓時，PN接面的空乏區變窄，電容變大，產生擴散電容效應。

綜合以上兩點：逆向偏壓下，載子的擴散量微，而幾乎無擴散電容，只有過渡電容；順向偏壓下，擴散電容則遠大於過渡電容。

實際量測時將樣品外接一直流電壓源，再以LCR-meter串聯一個 10Ω 電阻進行量測，示意圖如圖4-15，圖中Z為待測樣本，量測結果

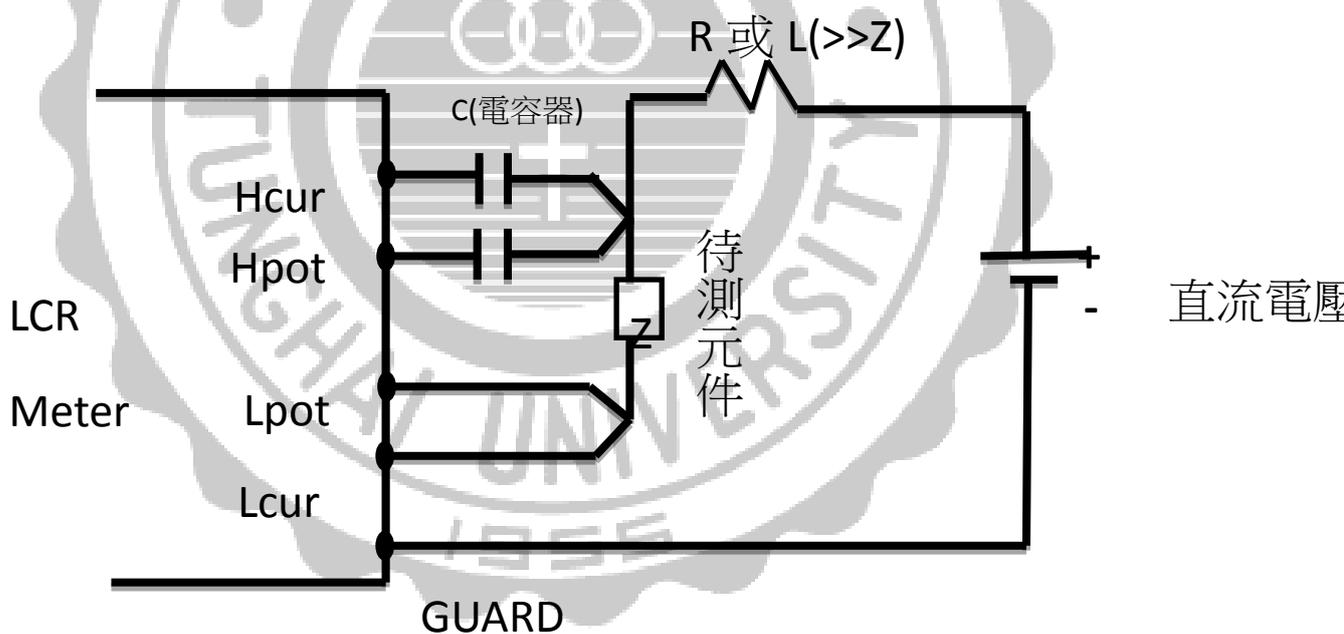


圖 4- 15 量測電容值示意圖

如圖4-16，外加偏壓從逆向偏壓 $400\mu\text{V}$ 掃描至正向偏壓 $400\mu\text{V}$ ，因為巴克紙本身具有電容電感效應，為避免巴克紙本身特性影響實驗結果，

在每次進行加偏壓後，再以一金屬線接地導出累積電荷，確保實驗完整性。圖4-17為市售二極體之電容值量測。兩圖比較後可以看出趨勢相同，並且與半導體物理學中定義的擴散電容、過渡電容兩種電容效

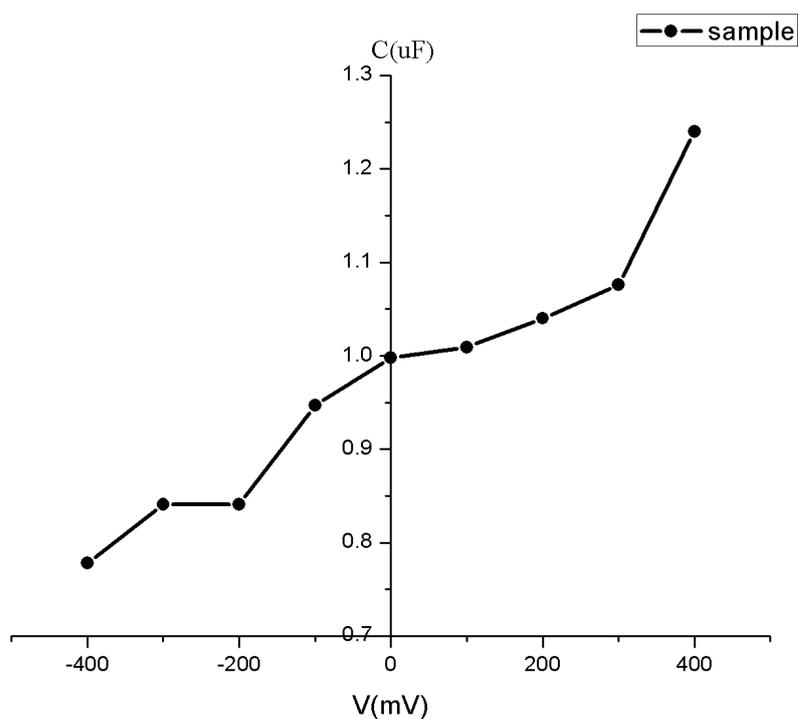


圖 4- 16 樣本之電容值量測

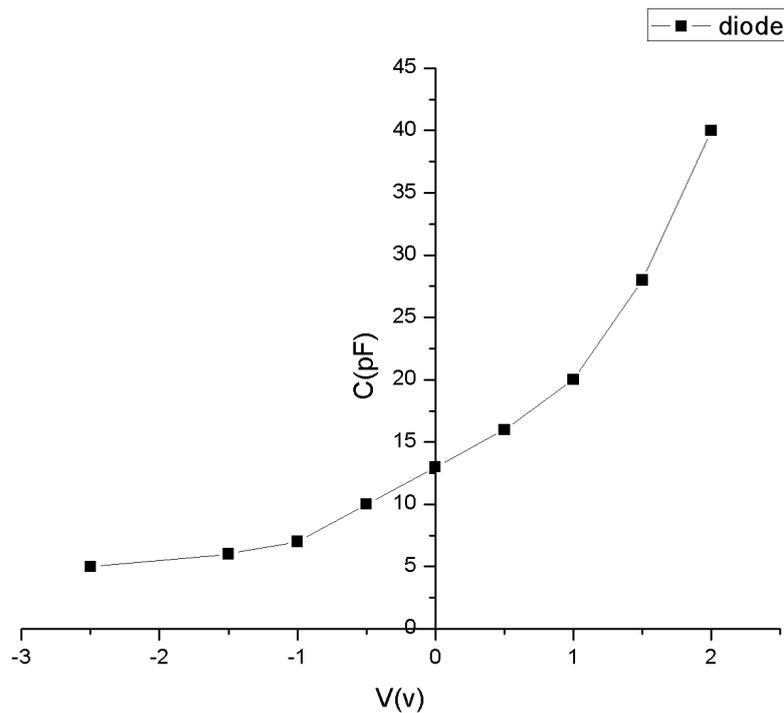


圖 4- 17 市售二極體電容值量測

應相符合。

4. 2. 5 SEM與EDS之分析

為了進一步瞭解摻雜後退火的巴克紙產生了哪些實體上的改變，造成PN junction，我們以SEM掃描表面，加上EDS分析成分。圖4-18與4-19為摻雜退火的巴克紙表面SEM與EDS分析圖。對照未改質的巴克紙(圖4-20)，明顯看到摻雜後留下的顆粒，再以EDS做表面成分分析結果顯示含有碳、氧、磷，樣品經過退火理論上氧的含量會相當低，因此這裡面氧的成分是因為摻雜時有五氧化二磷的粉末造成的。

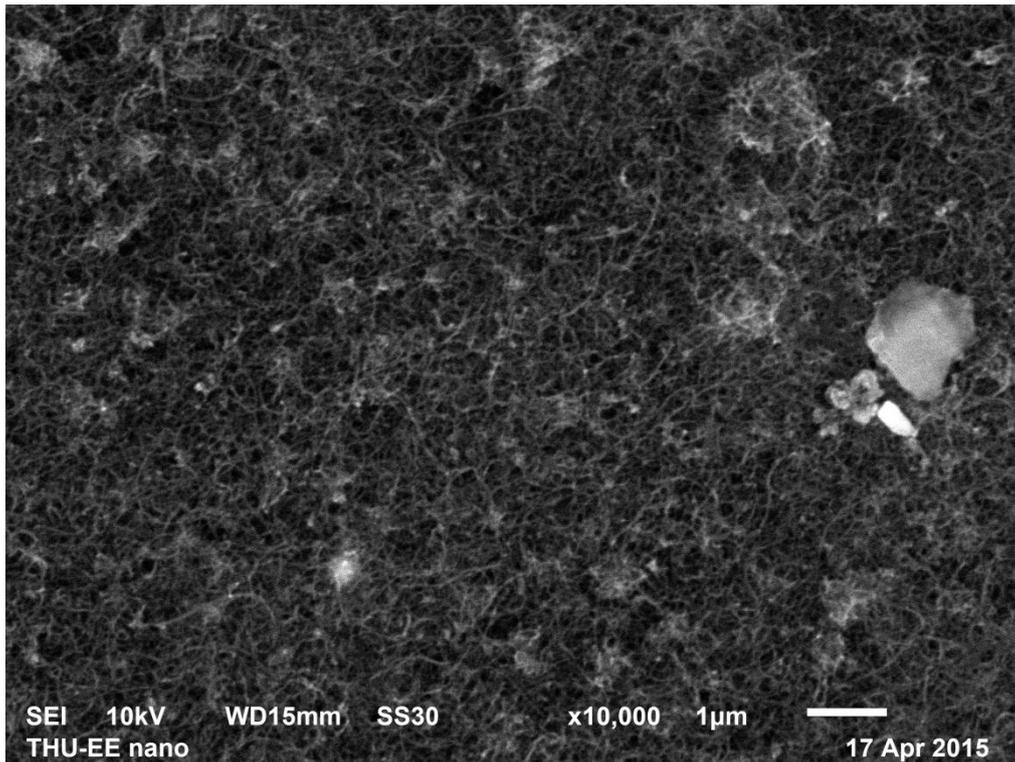


圖 4- 18 摻雜磷膠退火 100 分鐘 10000 倍 SEM 圖

Elem...	Weight%	Atomic%
C K	73.63	80.63
O K	20.56	16.90
P K	5.81	2.47
Totals	100.00	

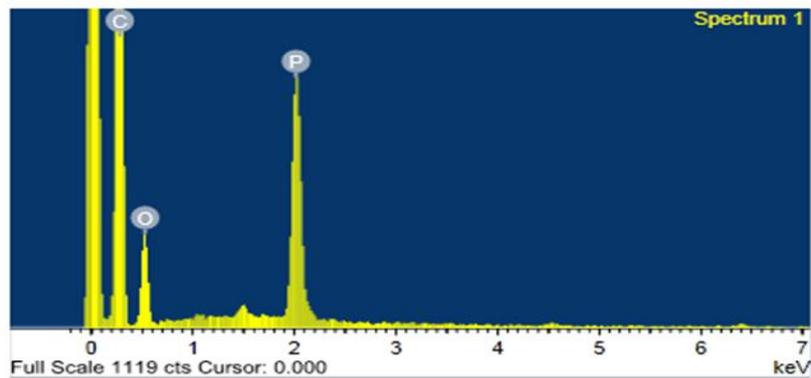


圖 4- 19 摻雜磷膠退火 100 分鐘 EDS 圖

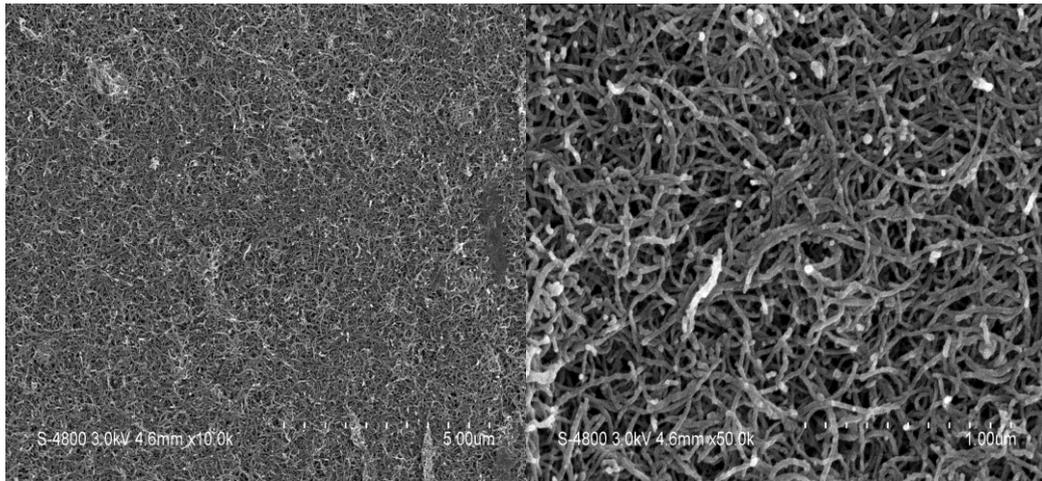


圖 4- 20 未改質巴克紙

在做完表面分析後，我們將樣品撕開，執行傾角EDS分析，也就是對材料內部作元素成分分析，目的是為了瞭解摻雜的磷，深入巴克紙後分布情形。圖4-21中30000倍的SEM圖清楚看到磷顆粒被奈米碳管包覆住。

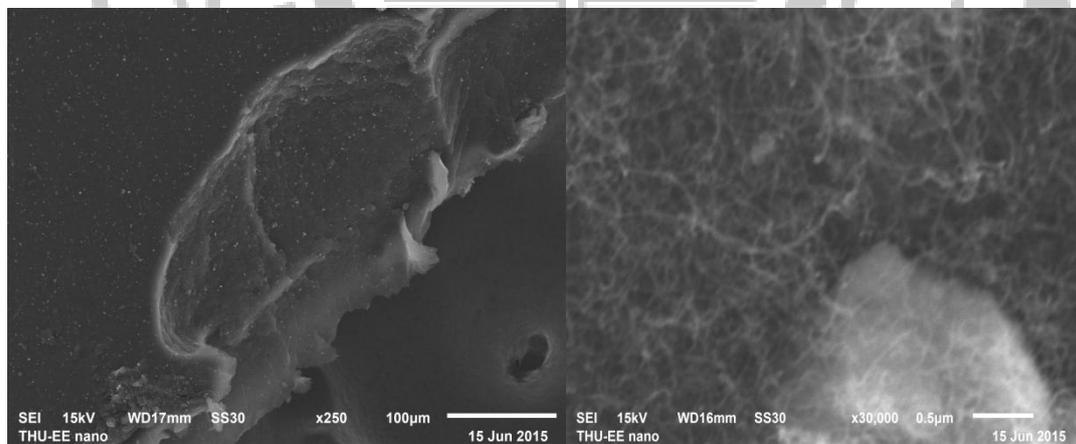


圖 4- 21 樣本切面 SEM 圖(左)250 倍(右)30000 倍

Elem...	Weight%	Atomic%
C K	83.82	88.89
O K	11.56	9.20
P K	4.62	1.90
Totals	100.00	

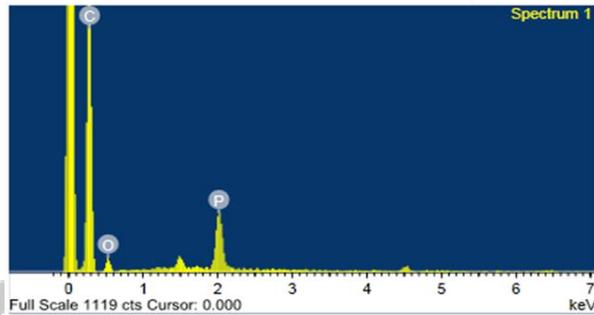


圖 4- 22 樣本切面 EDS 圖

再以 Mapping 功能中的 Line scan 功能，對樣品由表面到中間部位掃描，理想中樣本表面磷成分比樣本中間部位的磷含量多，而碳則是均勻分布，掃描結果如圖 4-23。

圖 4-23 左上為 SEM，右半部是樣本表面未破壞時，左半部則是撕開後內部結構，單一元素分析結果顯示：磷分布在右半部訊號較強，表示表面磷的成分較多，內部的磷是因為退火之後鑽入；碳均勻分布，因為樣品本身就是碳基材料；氧分布在左半部訊號較強，以文獻紀錄表示退火之後氧無法附著在奈米碳管中，因此表面的氧較少，而內部的氧則隨著摻雜物中含五氧化二磷的緣故，移動至此處。

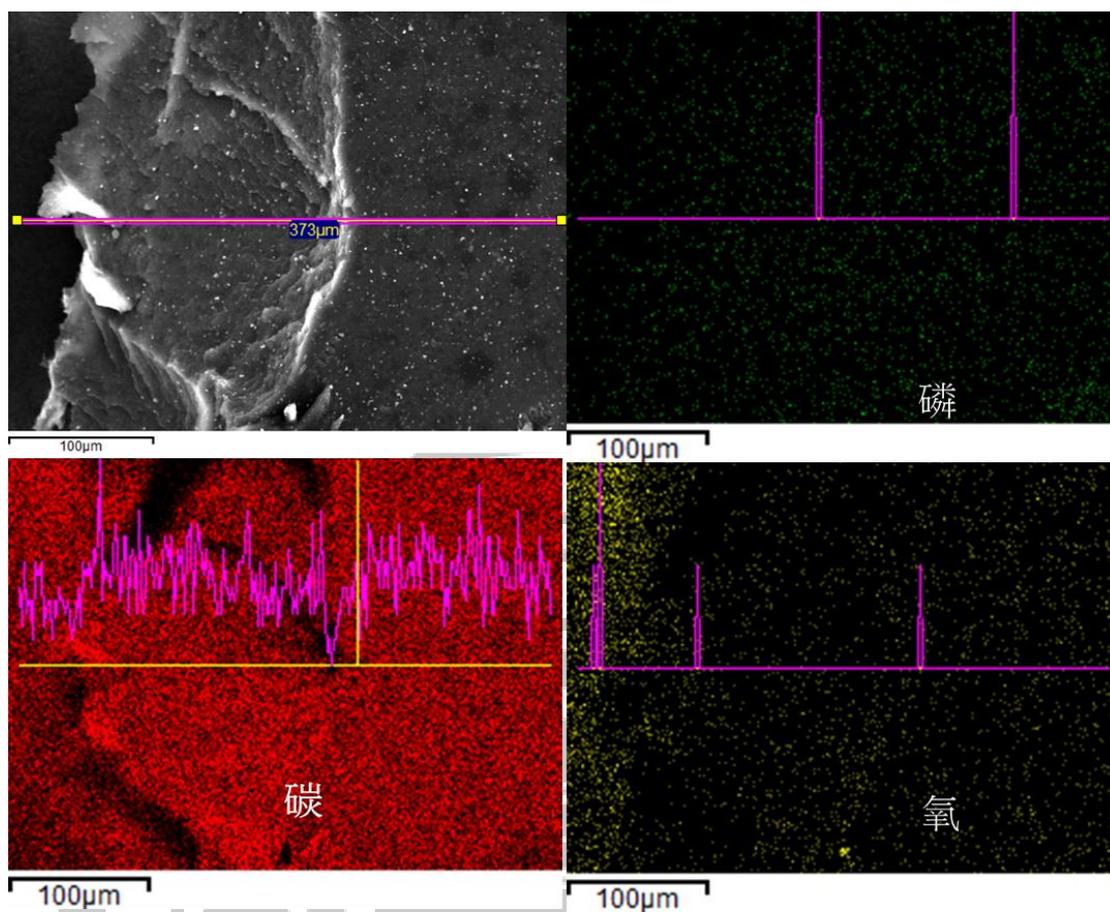


圖 4-23 樣品切面在 Line scan 模式下的成分分析



第五章 結論及未來發展

5.1 結論

一、巴克紙在高真空環境下(5×10^{-5} Torr)， 400°C 時退火仍然不足以將原本P-type的巴克紙變為N-type，必須在 600°C 退火時才足以改變。

二、相較於前導研究使用石英管抽真空，其真空度約 5×10^{-2} Torr，需要在 800°C 時，巴克紙才能由P-type轉為N-type；經實驗證明當真空度提高時，巴克紙由P變N所需要的退火溫度可以下降。雜質與水氣因為高真空環境下，奈米碳管結構略為鬆散，其中的氧氣與水氣逸散變得容易，因此退火時所需施加的能量略低。

三、半導體物理基礎上，摻雜濃度越高時，電阻率會越低，但在本實驗中，因摻雜物含五氧化二磷成分，導致磷與氧同時進到奈米碳管中，氧的存在導致效果不明顯。載子遷移率同樣因此受到干擾而下降。

四、巴克紙未摻雜時在 400°C 時無法由P-type轉N-type，但在摻雜磷膠後，卻能有效地使P轉變為N，SEM及EDS分析中也清楚看到磷的顆粒存在糾結的奈米碳管中。

五、巴克紙若只以退火改質成 N-type，樣品無法維持太久，因為奈米碳管中的縫隙會吸附外在氧氣、水氣，最後轉回 P-type。倘若以摻雜再退火的製程，則磷可以長存於奈米碳管結構中，不易被氧取代，因此可以保存長時間。

六、PN 接面的製作需掌握真空度、溫度、時間、摻雜物，量測出來的 I-V curve 顯示：導通電壓約 100uV、崩潰電壓約 -300uV，且對溫度效應的量測結果符合半導體物理的性質。



5.2 未來展望

奈米碳管以摻雜的改質方式，我們認為已經能克服先前水氣及氧氣，經過長時間仍會使奈米碳管紙回復本質的特性。

摻雜再退火的奈米碳管紙做出 PN junction，其可變動因素包括：時間、氣壓、溫度、摻雜物(濃度)，若能進一步對其中的條件做更詳細的研究，控制磷擴散的深度，那麼在測量不同樣本時數據一致性較高。或者嘗試以其他摻雜物質，使改質後的 PN junction 更顯著。本實驗中的導通電壓約在 100uV，崩潰電壓約在-300uV，距離實際應用方面仍有蠻長的距離。儘管如此，我們已經初步了解摻雜的關鍵，以及改進的方向。

參考文獻

- [1]http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1956/.
- [2]<https://zh.wikipedia.org/wiki/%E6%91%A9%E5%B0%94%E5%AE%9A%E5%BE%8B>
- [3] S. Iijima,. "Helical microtubules of graphitic carbon", Nature, vol. 354, pp. 56-58, 1991.
- [4]Fuhrer M S et al,. Science 288 494,. 2000
- [5] <http://nano-carbon.jp/skins/mysite/upfile/fnc2012.pdf>
- [6] T.W. Ebbesen and P.M. Ajayan,. "Large-scale synthesis of carbon nanotubes" , Nature, vol.358, pp.220-222, 1992.
- [7] Iijima S., IchihashiT., "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter" , Nature, 1993, vol. 363, pp. 603-605.
- [8] D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez and R. Beyers, "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls" , Nature, vol. 363, pp. 605-607, 1993.
- [9]<http://nanofast.ucdavis.edu/Publications/Catalytic%20gro>

[wth%20single-walled%20nanotubes_1995.pdf?_ob=MImg&_imagekey=B6TFN-3YCN33N-5W-2&_cdi=5231&_orig=search&_coverDate=09/08/1995&_qd=1&_sk=997569998&_view=c&_wchp=dGLbVtz-1SzBk&](#)

- [10] N. Hamada, S. Sawada and A. Oshiyama, . "New one-dimensional conductors: graphitic microtubules", Physical Review Letters, vol. 68, pp. 1579-1581, 1992.
- [11] J.W. Mintmire. et al., Physical Review Letters, vol. 68, (1992), 631-634.
- [12] M. P. Anantram and F. Leonard "Physics of carbon nanotube electronic devices" , Rep. Prog. Phys. 69 (2006) 507 - 561.
- [13] M. Endo, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Terrones, M. S. Dresselhaus, . "Buckypaper from coaxial nanotubes" , Nature, vol. 433 2005.
- [14] A. G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C. B. Huffman, F. J. R. Macias, P. J. Boul, A. H. Lu, D. Heymann, D. T. Colbert, R. S. Lee, J. E. Fischer, A. M. Rao, P. C. Eklund and R. E. Smalley, "Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization", Applied Physics A: Materials Science & Processing, vol. 67, pp. 29-37,

1998.

[15] V. Derycke, R. Martel, a) J. Appenzeller, and Ph. Avouris, "Controlling doping and carrier injection in carbon nanotube transistors" , Appl. Phys. Lett. 80, 2773 (2002).

[16] Ali Javey, Ryan Tu, Damon B. Farmer, JingGuo, Roy G. Gordon, and Hongjie Dai, "High Performance n-Type Carbon Nanotube Field-Effect Transistors with Chemically Doped Contacts" , Nano letters, vol.5, no.2, pp.345-348, 2005.

[17] <https://zh.wikipedia.org/zh-tw/PN%E7%BB%93>

[18] 張俊彥, 施敏, "半導體元件物理與製作技術", 高立, pp. 40-44, 1996.

[19] Dieter K. Schroder, "SEMICONDUCTOR MATERIAL AND DEVICE CHARACTERIZATION", Wiley, pp. 1-17, 1998.

[20] J. W. Mayer and S. S. Lau, "ELECTRONIC MATERIALS SCIENCE", Macmillian, pp. 34-35, 1990.

[21] van der Pauw, L. J. "A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape".

Philips Research Reports 13: 1 - 9. (1958)