

# 國立交通大學

電子物理研究所

碩士論文

用P3HT奈米線與氧化鋅錫奈米線製作微電子  
P-N結元件

Poly(3-hexylthiophene)/ZTO nanowire p-n junction for  
microelectronic

研究生：李宥勳

指導教授：簡紋濱教授

中華民國一零二年七月

# 用 P3HT 奈米線與氧化鋅錫奈米線製作微電子 P-N 結元件

學生：李宥勳

指導教授：簡紋濱教授

國立交通大學電子物理研究所

## 摘要

奈米材料是目前半導體中熱門的研究。本實驗使用 ZTO 奈米線材料擁有較佳的電子遷移率、導電度和結晶性；P3HT 奈米線材料容易製備且成本低廉。我們將 ZTO 為 N 型的奈米線材料和 P3HT 為 P 型的奈米線材料混合形成 P-N 接面異質結構。利用了一個簡易 P-N 接面的構想，可以分別量測 ZTO 奈米線和 P3HT 奈米線以及 P-N 接面。由 ZTO 奈米線和 P3HT 奈米線線性的電流對電壓關係，可觀察到 P-N 接面的曲線。接著在照射氬氫雷射光下觀察到 P3HT 奈米線和 P-N 接面有光反應，且在 P-N 接面有太陽電池的現象，計算出光電轉換效率為 0.17%。另外可由 ZTO 奈米線藉由 P-N 接面調控不同的上下電壓來阻絕電流的通過，如同三態緩衝器具有開關的特性。本篇論文主要是利用了一個簡易 P-N 接面的構想，可以分別量測 ZTO 奈米線和 P3HT 奈米線以及 P-N 接面。而利用此構想可製作奈米太陽能電池，並藉由量測計算出光電轉換效率，最後我們也發現 P-N 接面可以運用在數位邏輯上。

# Poly(3-hexylthiophene)/ZTO nanowire p-n junction for microelectronics

Student : Yu-Hsun Li

Advisor : Wen-Bin Jian

Institute of Electrophysics  
National Chiao Tung University

## Abstract

The investigation, characterization and application of materials with nanostructures are important issues. In this work, *p-n* organic-inorganic, hetero-junction devices, composed of *p*-type conducting polymers (p3HT nano-wire mesh) and *n*-type Zinc Tin Oxide (ZTO) NWs, were fabricated using e-beam lithography technique. The current-voltage (*I-V*) and field-effect measurements for ZTO NW, p3HT NW mesh, and the ZTO/p3HT junction were carried out. The *I-V* curve of ZTO/p3HT junction reveals a significant rectification manner. For ZTO NW and p3HT NW mesh, the majority carriers of *n*- and *p*-type, respectively, were determined. According to the slopes of current-gating voltage (*I-V<sub>g</sub>*) curves in the turn-on region, the electron and hole mobilities of ZTO and p3HT NW mesh are decided to be  $5.2 \times 10^{-3}$  and  $1.3 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/V-s, respectively. A novel peak observed in *I-V<sub>g</sub>* curve of the ZTO/p3HT junction has been observed and it is ascribed to the superposition effects from the *n*-, *p*-channel, and the ZTO/p3HT junction.

For the optoelectronic property investigation, the photo-response of ZTO NW, p3HT NW mesh and the ZTO/p3HT junction are measured under the shining of the He-Ne laser. The photo-response of the ZTO/p3HT junction shows the highest response. The result could come from the built-in electric field, which enhances photo-excited electron-hole pairs, in the *p-n* junction. Besides, the photovoltaic effect is also measured to be about 0.17%. On the other hand, p3HT NW mesh was used as a top gate. The top gate of the P3HT and the back gate of the silicon wafer are employed to control the channel current within ZTO NW. Our device demonstrates the operation of the three-stat buffer device in logic circuits.

## 致謝

兩年的碩士班生涯有說不盡的感謝，這段難忘的旅程也受到許多人的幫助。感謝爸媽、姊姊每天的關心和提醒，讓我每天都充滿著活力、沒有煩惱，遇到任何問題可以給我適當的意見，非常感謝。感謝我的女朋友林紓晴，南北分個兩地但我曾經答應你在念碩士班期間每個禮拜都會見面，我做到了。我們是相輔相成，遇到問題一起面對、討論，非常感謝有個優秀的妳陪伴。感謝我的指導教授簡紋濱老師，讓我有這麼好的環境下學習到許多專業上的技術和處事上的道理。感謝大學時做專題的簡世森老師，讓我在大學時就開始做實驗，先習慣了碩士班的生活。感謝湯秀靜學姊的指導，我們也共同的經歷了許多實驗上的困難，但也一一克服了"放心有我在"。感謝林彥甫學長，當初會進實驗室是因為你，超強的學長。感謝邱紹謙學長，和我一樣熱愛籃球，感謝你在我論文上的幫忙，讓我有準確的目標。感謝王聖聰學長，同鄉也會有種莫名得親切感，跟你聊天讓我增長了許多知識和常識。感謝凱迪、凱力、古明明和佩晴學長姐們，讓我學習到實驗上的儀器。感謝同窗兩年的奕均、威佐、政杰、慶峰、承芳、真旭和柏翰，在任何方面的學習上都一起成長。感謝應化所的傅傳閔同學在實驗上的幫助。感謝賴建仲、陳彥廷和張逸舜學弟們，曾經陪我做實驗到天亮。感謝曹瑞文學弟在實驗上的幫忙。感謝陳喬弼和陳鴻璋學弟，陪我打電動，在英雄聯盟上增加許多技巧。感謝蔡葳宇學弟，在蒸鍍上的幫助。感謝李重興學弟，你的帥氣讓我見識到把妹如何無往不利。感謝交大光電承恩學長和清大工科的好朋友南衡，你們的幫助讓我學習到非常的多。還有 56183 不意外的成員，感謝大家的加入，讓生活更加的有樂趣。感謝許多幫助過我的學長姐。感謝這段旅程，我在許多人的身上看到自己的不足，要感謝的人太多了，就謝天吧!!

# 目錄

中文摘要 .....	I
英文摘要 .....	II
致謝 .....	III
目錄 .....	IV
圖目錄 .....	VI
表目錄 .....	VIII
第一章 緒論 .....	1
第二章 文獻回顧 .....	2
2-1 氧化鋅錫基本特性及應用 .....	2
2-1-1 氧化鋅錫(ZTO)基本特性 .....	2
2-1-2 氧化鋅錫(ZTO)奈米線的製作與應用 .....	3
2-2 POLY(3-HEXYLTHIOPHENE-2,5-DIYL)奈米線 .....	4
2-3 有機和無機 P-N 接面異質結構 .....	6
2-4 研究動機 .....	10
第三章 實驗理論 .....	11
3-1 P-N 接面 .....	11
3-2 太陽能電池的工作原理 .....	13
3-3 太陽能電池電性參數 .....	14
3-4 三態緩衝器 (TRI-STATE LOGIC) .....	17
第四章 實驗方法與步驟 .....	19
4-1 實驗儀器和相關技術 .....	19
4-1-1 掃描電子顯微鏡(Scanning electron microscope,SEM) .....	19
4-1-2 原子力顯微鏡 (Atomic force microscope, AFM) .....	20
4-1-3 電子束微影技術(Electron-beam lithography, EBL) .....	22
4-1-4 熱蒸鍍(Thermal evaporation) .....	22
4-2 實驗步驟 .....	23
4-2-1 實驗步驟流程 .....	23
4-2-2 P3HT nanofiber 的製備 .....	23
4-2-3 ZTO 和 P3HT 接觸奈米線元件之製備流程 .....	24
4-3 PN 接面照光、無照光及邏輯實驗之電性量測方法 .....	27
4-3-1 室溫真空環境下之電性量測 .....	28

4-3-2 室溫真空環境下之照光之電性量測 .....	29
4-3-3 室溫真空環境下邏輯實驗之電性量測 .....	30
第五章 結果與討論 .....	32
5-1 P3HT 奈米線、ZTO 奈米線和 P-N 接面結構影像圖 .....	32
5-2 ZTO 奈米線、P3HT 奈米線及 P-N 接面電性 .....	34
5-3 在氬氬雷射照射下 ZTO、P3HT 及其接面之電性量測 .....	39
5-4 數位邏輯實驗-三態緩衝器 .....	43
第六章 結論 .....	46
參考文獻 .....	47



# 圖目錄

圖 2.1 為兩種 ZTO 奈米材料的晶格構造 .....	3
圖 2.2 (a) ZnO 奈米線的電子顯微鏡 (SEM) 影像 (b) SnO <sub>2</sub> 奈米線 SEM 影像 (c) ZTO 奈米線 SEM 影像 .....	4
圖 2.3 P3HT 的 Head-to-tail 示意圖 .....	5
圖 2.4 P3HT 的 Head-to-head 與 tail-to-tail 示意圖 .....	6
圖 2.5 (a) InP 奈米線元件 SEM 影像 (b)-(d) 綠色的線為 N 型奈米線，藍色線為 P 型奈米線，紅色線為 P-N 接面量測的結果 .....	7
圖 2.6 半導體元件的 SEM 影像圖和不同紫外光強度下 I-V 曲線 .....	8
圖 2.7 P-N 接面在不同強度的光源 I-V 曲線 .....	8
圖 2.8 (A) 元件結構 SEM 影像 (B) ZnO 奈米線和 P3HT 的 SEM 影像及 I-V 曲線 (C) ZnO 奈米線和 QT 的 SEM 影像及 I-V 曲線 .....	9
圖 2.9 元件示意圖、SEM 影像圖及 I-V 曲線 .....	9
圖 3.1 P-N 接面示意圖 .....	11
圖 3.2 熱平衡時，零偏壓下 P-N 接面能帶的示意圖 .....	12
圖 3.3 逆向偏壓下 P-N 接面能帶的示意圖 .....	12
圖 3.4 熱平衡時，零偏壓下 P-N 接面能帶的示意圖 .....	13
圖 3.5 (a) 太陽能電池的理想等效電路圖 (b) 考慮串聯和並聯電阻之太陽能電池的等效電路圖 .....	16
圖 3.6 I-V 特性曲線中太陽能電池所輸出的最大功率 $P_{Max}$ .....	17
圖 3.7 (a)(b) 真值表和符號 .....	18
圖 4.1 電子顯微鏡的基本構造 .....	19
圖 4.2 電子顯微鏡的原理 .....	20
圖 4.3 凡德瓦爾力與距離關係圖 .....	21
圖 4.4 原子力顯微鏡 PSPD 成像示意圖 .....	21
圖 4.5 晶鬚法流程圖 .....	24
圖 4.6 高溫加熱爐 .....	26
圖 4.7 量測 ZTO 奈米線示意圖 .....	27
圖 4.8(a) 量測 ZTO (b) 量測 P3HT (c) 量測 P-N 接面示意圖 .....	28

圖 4.9 四點探針量測機台 .....	29
圖 4.10 電錶在樣品上的電路接法 .....	29
圖 4.11 氦氖雷射照光下量測接法 .....	30
圖 4.12 邏輯實驗之電路接法 .....	31
圖 5.1 (a)單根 ZTO 奈米線 SEM 的影像圖 (b)(c)ZTO 奈米線在基板上分佈 SEM 影像	33
圖 5.2 (a) P3HT 奈米線 AFM 影像圖，藍色曲線高度為 5 奈米，紅色曲線高度為 4 奈米，綠色曲線高度 5 奈米(b) P3HT 奈米線分佈的 AFM 影像圖 .....	33
圖 5.3 ZTO 和 P3HT 奈米線交疊 AFM 的影像圖 .....	34
圖 5.4 ZTO 奈米線元件結構 SEM 影像圖 .....	35
圖 5.5 (a) ZTO 奈米線 I-V 曲線 (b) ZTO 奈米線 I-V <sub>g</sub> 曲線.....	35
圖 5.6(a) P3HT 奈米線 I-V 曲線 (b) P3HT 奈米線 I-V <sub>g</sub> 曲線.....	36
圖 5.7(a) P-N 接面奈米線 I-V 曲線 (b) P-N 接面奈米線 I-V <sub>g</sub> 曲線	
圖 5.8(a) P-N 接面奈米線 I-V 曲線 (b) P-N 接面奈米線 I-V <sub>g</sub> 曲線 (c) P-N 接面奈米線在不同 V <sub>g</sub> 下的 IV 曲線 .....	38
圖 5.9(a) P-N 接面奈米線 I-V 曲線 (b) P-N 接面奈米線 I-V <sub>g</sub> 曲線 (b) P-N 接面奈米線在不同 V <sub>g</sub> 下的 IV 曲線 .....	39
圖 5.10 氦氖雷射光下 ZTO 奈米線 I-V 曲線 .....	40
圖 5.11 氦氖雷射光下 P3HT 奈米線 I-V 曲線 .....	40
圖 5.12 (a) 照光下 P-N 接面奈米線 I-V 曲線 (b) 照光下 P-N 接面奈米線 I-V <sub>g</sub> 曲線 (c) 有無照光下 P-N 接面奈米線在不同 V <sub>g</sub> 下的 I-V 曲線 .....	42
圖 5.13 (a)統計量測樣品，ZTO、P3HT、Junction 照光前後電流比率(I <sub>Light</sub> /I <sub>Dark</sub> ) (b)統計量測樣品 P-N 接面在不同 V <sub>g</sub> 照光前後電流比率 .....	43
圖 5.14 氦氖雷射光下太陽能電池 P-N 接面之 I-V 曲線 .....	43
圖 5.15 量測元件接法示意圖 .....	44
圖 5.16 元件電路圖 .....	44
圖 5.17 電流—時間之曲線 .....	45

# 表目錄

表 5-1 ZTO 奈米線樣品的電阻值、電子遷移率、開關比值 .....	36
表 5-2 P3HT 奈米線樣品的電阻值、電子遷移率、開關比值 .....	37
表 5-3 真值表 .....	45



# 第一章緒論

有許多的奈米結構的材料普遍存在於自然界中，奈米材料具有特別的物理及化學特性，譬如導電的銅到某一個奈米尺度的界限就不會導電，絕緣的二氧化矽、晶體等，在某一奈米尺度的界限時開始導電。因為奈米材料具備顆粒尺寸小、表面積大、表面能高、表面原子所占比例大等特點。當材料尺寸小到奈米等級後，因為受到量子尺寸效應造成材料特性改變，其中又以金屬奈米粒子最為特別。當材料尺寸縮小到奈米等級時，會造成材料表面的原子和總原子數比例遽增，而引起奈米材料物理與化學性之改變。奈米材料也分為有機和無機。無機奈米材料的優點在於有高的電子遷移率和導電度，如：氧化鋅、石墨烯、氧化鋅錫等。有機奈米材料的優點具有容易製備、製作面積大且成本低廉，如 P3HT、PCBM 等。本研究針對的奈米材料為氧化鋅錫(ZTO)奈米線和 P3HT 奈米線。此兩種熱門奈米材料目前有許多應用，如 ZTO 材料應用於一氧化碳氣體感應器[1]、製成透明導電氧化物薄膜取代氧化銻錫等有應用[2]，P3HT 材料應用在太陽能電池上作為吸光層及電洞傳輸層[3]。將 P 型材料和 N 型材料混合成異質界面，稱為 P-N 界面。早年研究 P-N 界面的結構應用在太陽能電池上，需要大的轉換效率因此材料皆以薄膜為主。之後想增加效率開始研究奈米級材料的 P 型和 N 型半導體材料，如用 P 型的單壁奈米碳管和 N-type 的矽所製作出的 P-N 異質界面，可應用於太陽能電池上[4]。而近年來研究改良，將有機的奈米材料和無機的奈米材料所形成的混合異質界面。此混合異質界面不僅可以發揮兩種材料的優點，且也有應用上的價值，如：太陽能電池應用、光感測器應用和數位邏輯電路應用等。本篇研究重點就是利用 ZTO 及 P3HT 混合成新的 P-N 界面，探討有機與無機材料所形成之奈米線的太陽能電池、邏輯電路三相態方面的研究。

## 第二章文獻回顧

此章節從文獻回顧中 2-1 節介紹氧化鋅錫的基本特性，2-2 節由交通大學應化系傅傳閔同學所提供的 P3HT 的材料和特性資料，2-3 節介紹 P-N 接面的研究，2-4 節說明研究動機

### 2-1 氧化鋅錫基本特性及應用

#### 2-1-1 氧化鋅錫(ZTO)基本特性

ZTO 為氧化鋅及氧化錫的化合物，其又可分為  $\text{ZnSnO}_3$  和  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 。ZTO 具有高的電子遷移率、高導電度和高結晶性。氧化鋅材料屬於 II-VI 族的氧化物半導體，結晶一般環境屬於六方晶系的 wurtzite 結構，在 II-VI 族中少數直接能帶隙半導體材料之一。為寬能隙 n 型半導體一般室溫下的能帶隙為 3.37 eV[5]，具備著很高的激子束縛能 (excitation binding energy) 60meV[6]。氧化錫結構基本上是正方晶系的 retilite 結構，也是因為有許多氧空缺(oxygen level)存在晶體的內部，而形成 n 型半導體一般室溫下的能帶隙為 3.6~4 eV 之間。近年來，合成這兩種不同化合物大部份的因素是退火溫度的不同， $\text{ZnSnO}_3$  退火溫度 300-500°C； $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  退火溫度 600°C 以上[7]。由於  $\text{ZnSnO}_3$  可以很容易分解成  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  和  $\text{SnO}_2$ [8, 9]，因此  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  的結構是比較穩定的狀態，且想要得到純的  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  是較困難的。這兩種晶格結構也有所不同，一種是屬於鈣鈦礦(Perovskite)結構的  $\text{ZnSnO}_3$ ，另一種是屬於正方晶系尖晶石 (Cubic spinel)結構，如圖 2.1 所示[7]。ZTO 也是 n 型半導體一般室溫下的能帶隙為 3.6~4 eV 之間，如 ZTO 在奈米粒子的狀態下能帶隙為 3.7 eV、塊材的狀態下能帶隙為 3.6 eV、薄膜的狀態下能帶隙為 3.35 eV~3.85 eV[10]、奈米線的狀態下能帶隙為 3.55 eV[11]。由此可知能帶隙和材料的尺寸大小、結晶形狀和不同的製程有關。另外 ZTO 這系統擁有較佳的電子遷移率和導電度[12]，也擁有類似氧化鋅材料在室溫下較穩定和高穿透率之特性[13]，以及類似氧化錫抗酸鹼。在 ZTO 氧化物半導體薄膜電晶體的相關研究中，H. Q. Chiang 等人使用磁控濺鍍長氧化鋅錫，並用高溫退火製作出高遷移率的薄膜電晶體。ZTO 奈米線電晶體也可做成透明顯示

器[7]。T. Lim 等人利用鹵素燈在不同照度的光源下觀察氧化鋅錫的反應，發現氧化鋅錫具有耐光性[8]。另外 ZTO 也可應用在太陽能電池上當做緩衝層[14, 15]。

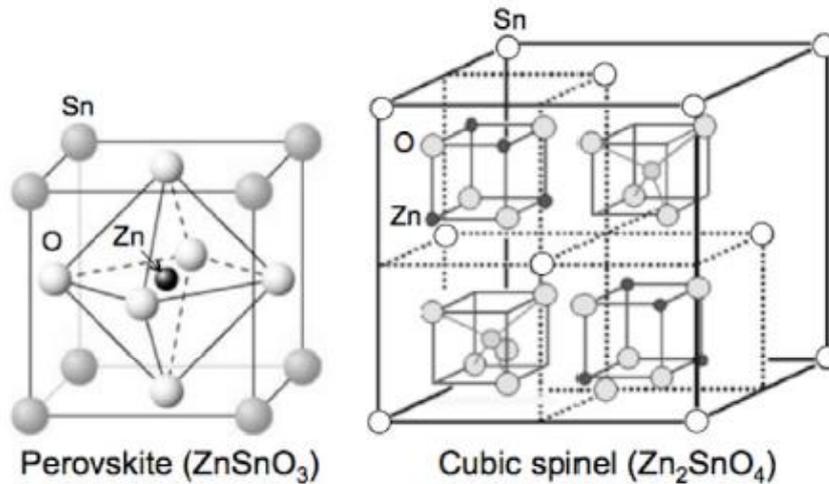


圖 2.1 為兩種 ZTO 奈米材料的晶格構造[7]

### 2-1-2 氧化鋅錫(ZTO)奈米線的製作與應用

奈米線製作的方法不盡相同。L. Wang 等人用簡易的方法製作奈米線，使用 Zn 和 Sn 的依 10:3 的粉末重量混合，放置進爐管內通入氫氣，高溫退火 800°C 並保持 90 分鐘，最後沉積在基板上[16]。2004 年 J.X. Wang 等人研究將 Zn 和 SnO<sub>2</sub> 粉末分別以 2:1 重量的比率合成 ZTO 奈米線[17]。在應用上，近年來許多團隊更針對 ZTO 的應用性做進一步的研究，T. Lim 等人合成 ZTO 寬能帶隙氧化物奈米線，研究外部照光下顯示 ZTO 對光的反應，因此在光感應器的應用上也是有幫助的。另外可應用在透明顯示器，因為 ZTO 的機械易彎曲性和光學透明性，且可以在低溫下進行工作，如圖 2.2 所示[18]。K. R. G. Karthik 等人利用不同的 ZTO 奈米線的厚度研究真空相對於大氣下電阻率的變化，當在真空中量測電阻率比在大氣量測中還要小，且由光子激發測量 ZTO 奈米線實驗，發現有利於陽離子填隙氧空缺[11]。Y.Zhang 等人研究 ZTO 在光響應下的性能，發現奈米線在紫外光的照射下會有所反應，因此可做為奈米級下的紫外光偵測器的應用[19]。經由文獻的研究，了解到 ZTO 材料的在穩定的狀況下為正方晶系尖晶石結構，高結晶性、高的電子遷移率、高導電度且廣泛的應用在電晶體、高效能紫外光偵測器、太陽能電池等。

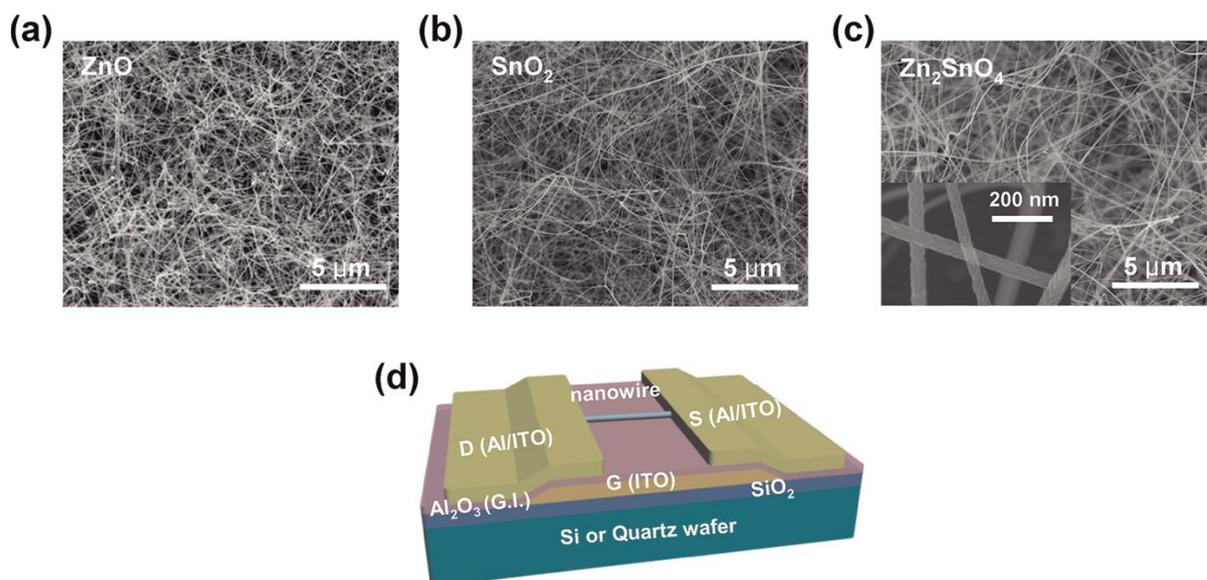


圖 2.2 (a) ZnO 奈米線的電子顯微鏡 (SEM) 影像 (b) SnO<sub>2</sub> 奈米線 SEM 影像 (c) ZTO 奈米線 SEM 影像[18]

## 2-2 Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) 奈米線

### 聚三己基噻吩(Poly(3-hexylthiophene)) 簡介

有機共軛高分子在太陽能電池與有機場效電晶體的研究在近年來蓬勃發展，而聚噻吩(Polythiophene, PT) 被發現混摻後具有良好的導電性質且容易製備，因此在半導體與光伏打研究上更是備受矚目與期待的材料[20]。

Yamamoto 教授與 Lin 教授分別於西元 1980 年發表以化學方法合成聚噻吩高分子 [20-22]，雖然具有良好的熱穩定性且在大氣下不易裂解的特性，卻因為其分子結構使得噻吩高分子於有機溶劑的溶解度較差，侷限了該材料的應用性。直到 Elsenbaumer 教授於西元 1986 年發表聚三烷基噻吩(poly(3-alkylthiophene), P3AT)，與噻吩的差別在於噻吩的三號位置的碳上引入不同碳數目的烷基。[23] 因為引入烷基的緣故，使得聚三烷基噻吩於有機溶劑的溶解度獲得極大的改善，但也降低了原本聚噻吩優異的結晶性。儘管如此，聚三烷基噻吩仍維持了聚噻吩良好的導電性與容易製備的特性。此外，聚三烷基噻吩的側鏈可使用不同碳數的烷基取代，可使得聚三烷基噻吩在結晶度、光學，與電學等物理性質有所不同，因而大大的提升了聚三烷基噻吩的應用性。

其中，又以聚三己基噻吩(Poly(3-hexylthiophene), P3HT) 於有機溶劑中具有良好溶

解度，也能保有聚噻吩良好的結晶性與光電特性，且已有商業化的大量製備與流通，因此最常被研究與應用於非線性光學元件、有機發光二極體、太陽能電池與有機場效電晶體。[24-27]因此下列名詞介紹雖然是聚三烷基噻吩的通則，但仍以聚三己基噻吩為例。

對於聚三己基噻吩而言，立體規則性(regioregularity)是一項極為重要的參數，該參數影響了聚三己基噻吩的共軛程度，連帶影響了其光電特性與結晶度的強弱。[28]而立體規則性主要由聚三己基噻吩的構型(configuration)決定，故以下簡介構型與立體規則性的關係。聚三己基噻吩在合成時，會因三號位置上烷基的位置有著相對關係，產生了不同的構型，分別為：頭對尾(head-to-tail)、頭對頭(head-to-head)與尾對尾(tail-to-tail)[26][27]。

#### (1) 頭對尾(head-to-tail, HT)

頭對尾構型是在聚三己基噻吩主鏈上五圓環三號位置的烷基皆具有相同的方向性，如圖 2.3 所示，此結構的分子間的立體障礙小，整齊度高，所以分子鏈排列整齊，結晶性較佳。

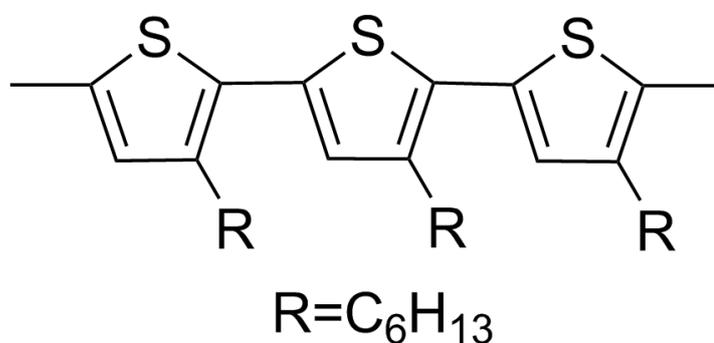


圖 2.3P3HT 的 Head-to-tail 示意圖

#### (2) 頭對頭(head-to-head, HH)或尾對尾(tail -to-tail, TT)

至於頭對頭與尾對尾的構型則不比頭對尾的構型整齊，在相鄰兩個五環三號位置的烷基具有不同的方向性，如圖 2.4 所示，此類構型會造成分子間的立體障礙變大，因而無法排列整齊，導致結晶度下降。

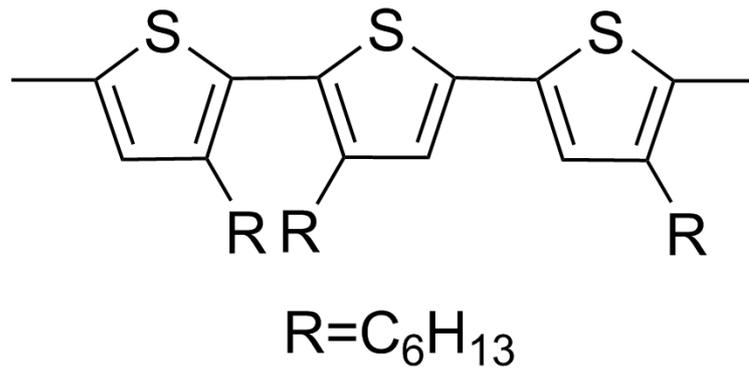


圖 2.4 P3HT 的 Head-to-head 與 tail-to-tail 示意圖

### 2-3 有機和無機 P-N 接面異質結構

有機和無機的異質接面大多是指 N 型無機奈米結構結合 P 型聚合物。而 N 型無機奈米結構，如  $TiO_2$  和  $ZnO$  等無機半導體奈米結構，這些最有吸引力的奈米材料，因為它們提供了一個直接的路徑運輸。優點還包括高載子遷移率、溶液的可加工性、熱穩定性和環境穩定性，並具有高電子親和力，故  $ZnO$  奈米線材料已被用於混合太陽能電池[29]。E. Katsia 等人研究利用 P3HT 和  $ZnO$  結合形成 P-N 接面，做成非揮發性記憶體 (Non-Volatile Memory; NVM) 元件，一般良好的整流元件為了避免誤讀和程式的錯誤，必須維持足夠高速運行的電流密度，並提供一個高整流率。因此以有機半導體做為基礎的元件，具有的優點是在製作過程中所需溫度較低且成本低廉。但是相對的載子遷移率比一般半導體還要低，其特徵在於限制正向電流，所以在結合無機半導體還須克服這一個缺點[30]。光電產業中應用許多大面積薄膜的有機和無機 P-N 接面異質結構，但近年來則開始針對奈米線結構。早期在 2001 年時 X. Duan 團隊利用碲摻雜  $InP$  使為 N 型，利用  $Zn$  摻雜  $InP$  使為 P 型，再將兩種不同行為的奈米線相交一起，如 2.5 圖(a)所示，AC 電極下的奈米線可以量測 N 型的  $InP$ ，BD 電極下的奈米線可量測 P 型的  $InP$ 。另外特別的地方在於可以量測 AB、AD、CB 和 CD 四種不同的 P-N 接面的，電性量測結果如圖 b-d，綠色的線為 N 型奈米線，藍色線為 P 型奈米線，紅色線為 P-N 接面量測的結果，可得知 N 型和 P 型奈米線為歐姆接觸。因此量測 AB 電極下的奈米線是 P-N 奈米線接面主導，如圖 2.5 所示[31]。另外 J. Yoon 團隊研究 P 型的奈米碳管和 N 型的二氧化錫所結合的 P-N 接面，這是由兩種無機材料的奈米線所構成的，其中研究出對於紫外光

有高靈敏的反應，在單位面積下不同功率的紫外光強度，當強度越強時電流越大，因此可做為紫外光的感測器，如圖 2.6 所示[32]。L. Alejandro 團隊分別製作兩種不同的有機材料包覆在 ZnO 奈米線上，量測太陽能電池轉換效率，如圖 2.8 所示，使用 P3HT 和 QT 兩種 P 型的有機材料，較為特別的地方在於 ZnO 奈米線外殼只有一半有包覆著有機材料，而另一半則是 ZnO 奈米線本質狀態。之後量測太陽能電池的轉換效率，證明了有機材料和無機單根奈米線在太陽能電池的應用性。將 P3HT 和 QT 材料自組裝到 ZnO 奈米線表面，有機殼層約 5 到 20 奈米，產生 P-N 接面奈米線。使用 AM 1.5 量測單根奈米線太陽能電池元件的效率高達 0.036%[29]。Y. Guo 團隊製作了一個新的有機和無機的 P-N 接面半導體奈米線如圖 2.6 所示，這種製備的 P-N 接面奈米線在照光下有強烈的整流效果，P-N 接面的導電性可藉由改變入射光的強度做調整，如圖 2.7 所示[33]。Y. Guo 團隊的另一篇研究，如圖 2.9 由無機半導體硫化鎘 (CdS)，與導體聚合物 PPY 所形成的有機/無機 P-N 接面奈米線，可成功地將光能轉換成電能，其在光的照度為 6.05 mW/cm<sup>2</sup> 下的轉換效率為 0.018%[34]。

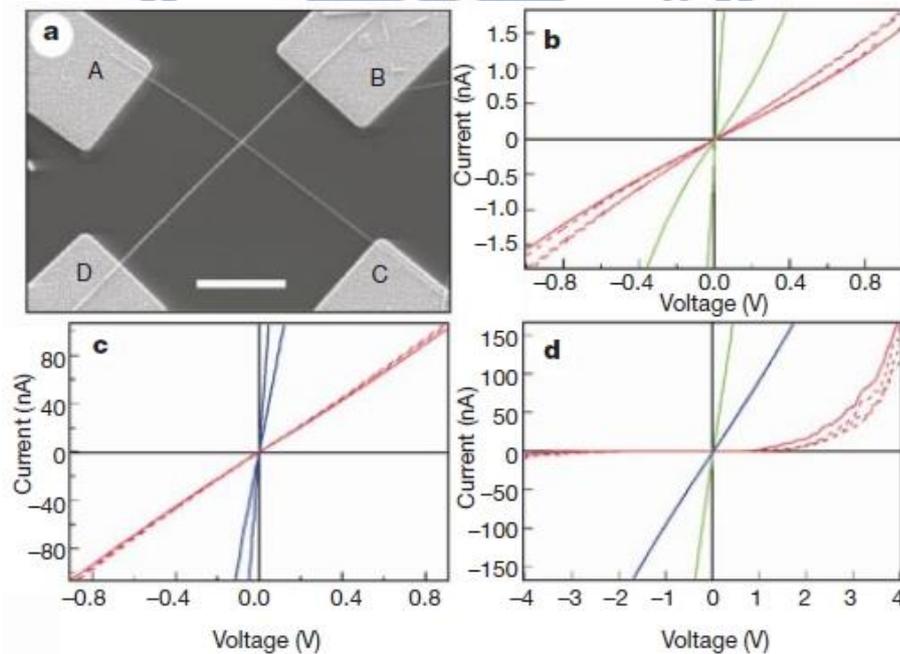


圖 2.5 (a)InP 奈米線元件 SEM 影像 (b)-(d)綠色的線為 N 型奈米線，藍色線為 P 型奈米線，紅色線為 P-N 接面量測的結果[31]

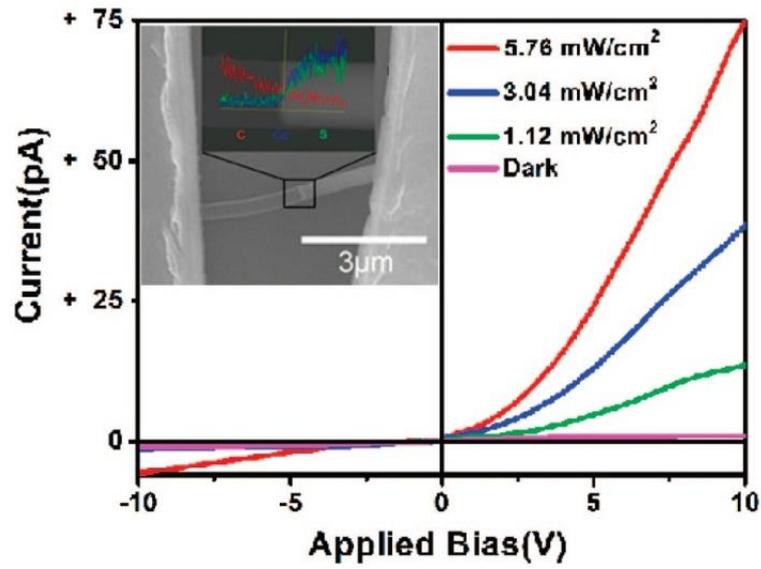


圖 2.6 半導體元件的 SEM 影像圖和不同紫外光強度下 I-V 曲線[33]

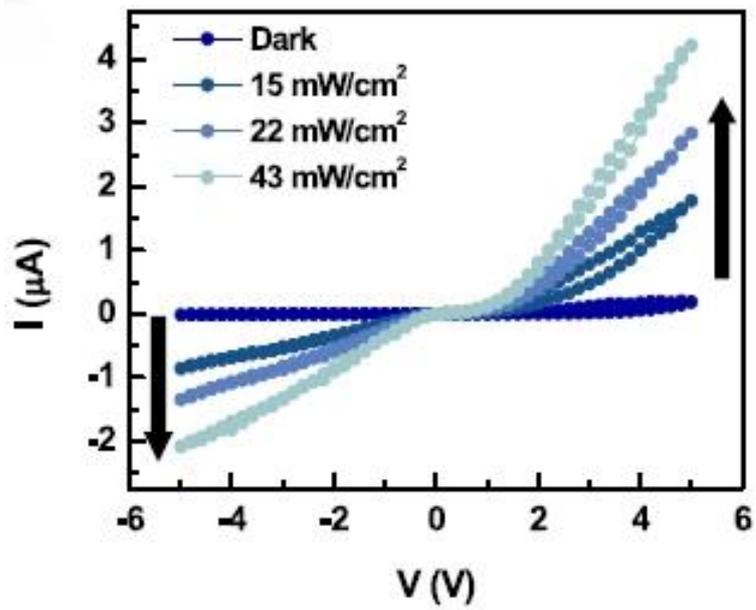


圖 2.7 P-N 接面在不同強度的光源 I-V 曲線[32]

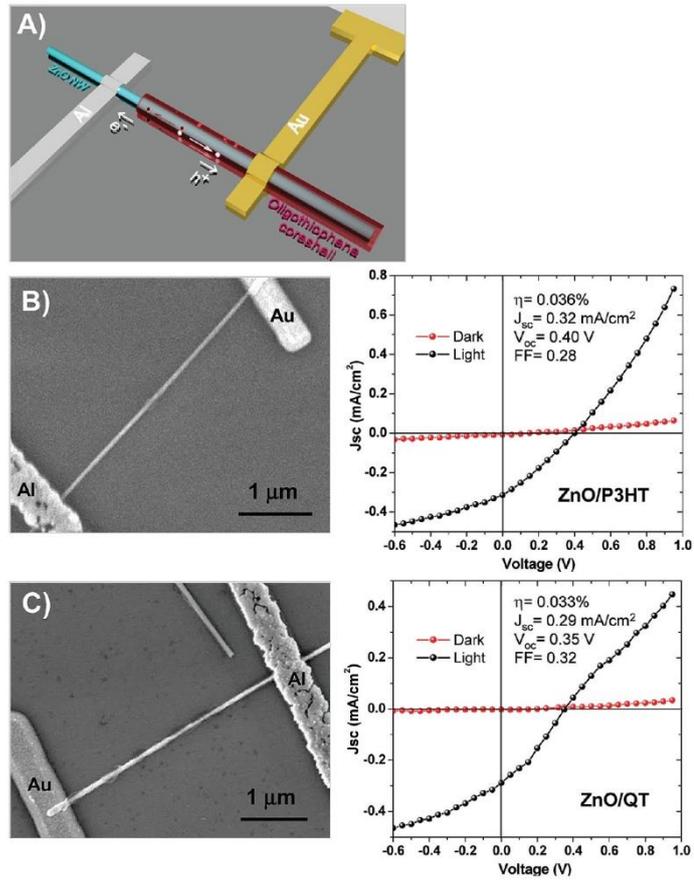


圖 2.8 (A)元件結構 SEM 影像 (B)ZnO 奈米線和 P3HT 的 SEM 影像及 I-V 曲線 (C)ZnO 奈米線和 QT 的 SEM 影像及 I-V 曲線[29]

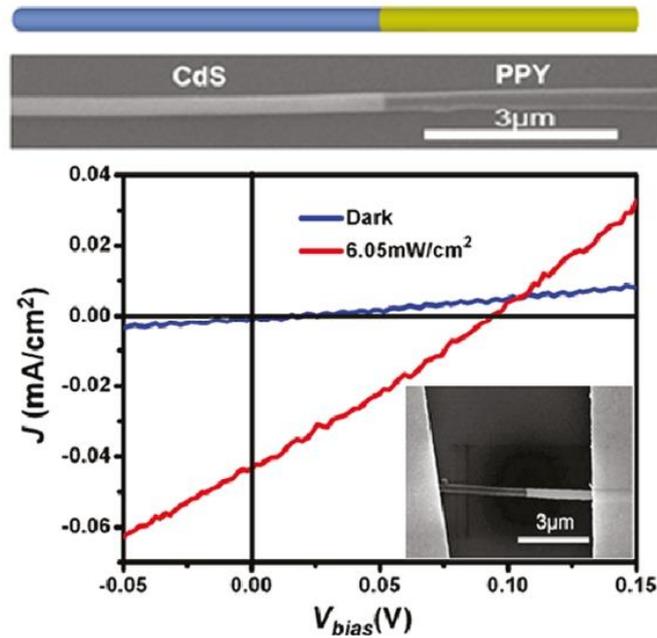


圖 2.9 元件示意圖、SEM 影像圖及 I-V 曲線[34]

## 2-4 研究動機

半導體元件中以二極體最為簡單且最為基礎，在過去的研究當中，無機或有機材料所製作的 P-N 接面在光電產業的太陽能電池、光感測器或是電晶體等方面都已廣泛被研究。但是唯讀在有機 P 型材料和無機 N 型材料形成的 P-N 接面奈米線，近年來才開始深入探討。有機材料有許多優點，如：可容易進行大面積塗佈、可以在低溫的條件下製作、製程的成本低等，可惜導電性較不好；而相對的無機材料具有良好導電性，但相對成本高及製作過程中所需要的溫度較高。本研究的目的結合兩種材料的優點，製作出有機 P 型材料和無機 N 型材料形成 P-N 接面奈米線，另外，在太陽能的應用上，因為效率的問題，所以大多製作大面積薄膜的 P-N 接面。而我們所製作出來的 P-N 接面則是奈米等級，如此除了在研究上方便外，以單純的架構就可以探討 P-N 接面上相關的物理特性之研究，不僅有光反應，同時也可探討應用邏輯電路的特性。



## 第三章實驗理論

本章節會先介紹 P-N 接面的理論基礎，在零偏壓下、逆向偏壓下和順向偏壓下的 P-N 接面運作機制，最後會介紹太陽能電池的工作原理及如何計算太陽能電池光電轉換效率。

### 3-1 P-N 接面

將 P 型半導體和 N 型半導體互相接合一起，即形成 P-N 接面二極體。剛形成接面時 N 型區的電子會擴散到 P 型區，P 型區的電洞也會擴散到 N 型區，因為要符合能量守恆所以不會一直擴散下去，此時電子因為擴散離開了 N 型區留下帶正電的施體；相對的，電洞因擴散離開 P 型區留下帶負電的受體，留下的正負電荷產生電場，如圖 3.1 所示。但是電場力與作用它的擴散力方向相反會相互抵消，且電荷區缺乏可移動的電荷，因此我們稱之為空乏區[42]。

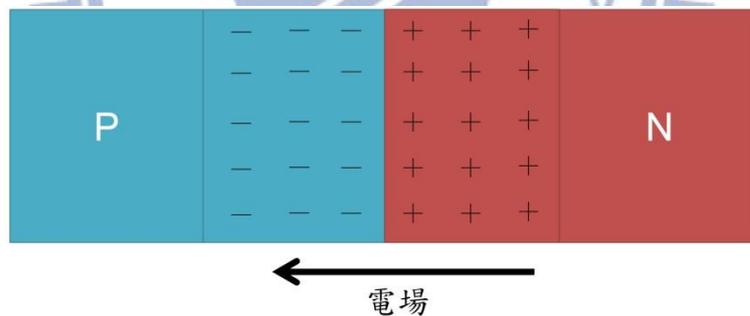


圖 3.1 P-N 接面示意圖

我們可以藉由能帶圖了解 P-N 接面電荷流動的機制，這裡討論零偏壓、外加逆向偏壓和外加順向偏壓下 P-N 接面的運作機制。以能帶來說當 P-N 接面沒有外加偏壓時，此接面處於熱平衡的狀態，P 型和 N 型的費米能階差不同，因此在空乏區處導帶和價帶會有彎曲的情形，如圖 3.2 所示。N 型區中導帶上的電子想要移動到 P 型區的導帶上，需要跨越一個電位能障礙，這個電位能障礙稱為內建電位障(built-in potential)。內建電位障是在維持住 P 型區的電洞和 N 型區的電子之間的平衡關係，才不會造成電流。逆向偏

壓下的 P-N 接面的能帶，加正電壓於 N 型區，負電壓於 P 型區。N 型區的費米能階較 P 型區低，此時內建電位障比在零偏壓時更大，因為電位障持續把電子和電洞拉回，因此不會有電荷流動，電流值幾乎為零，如圖 3.3 所示。順向偏壓下的 P-N 接面的能帶，加正電壓於 P 型區，負電壓於 N 型區。P 型區的費米能階較 N 型區低，得知內建電位障變小了，當電位障變小表示空乏區的電場也減小了，電場變小也表示電子電洞對不在各自被拉回 N 型區和 P 型區，因此電子和電洞可分別擴散通過空乏區進入 P 型區和 N 型區，此時產生了通過 P-N 接面的電流[42]，如圖 3.4 所示。

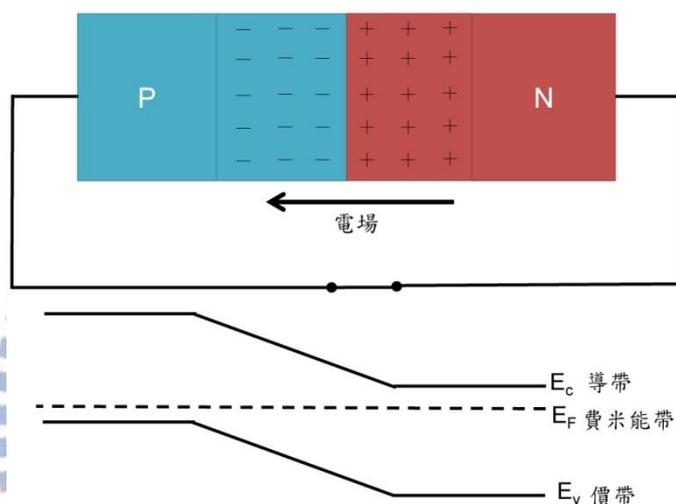


圖 3.2 熱平衡時，零偏壓下 P-N 接面能帶的示意圖

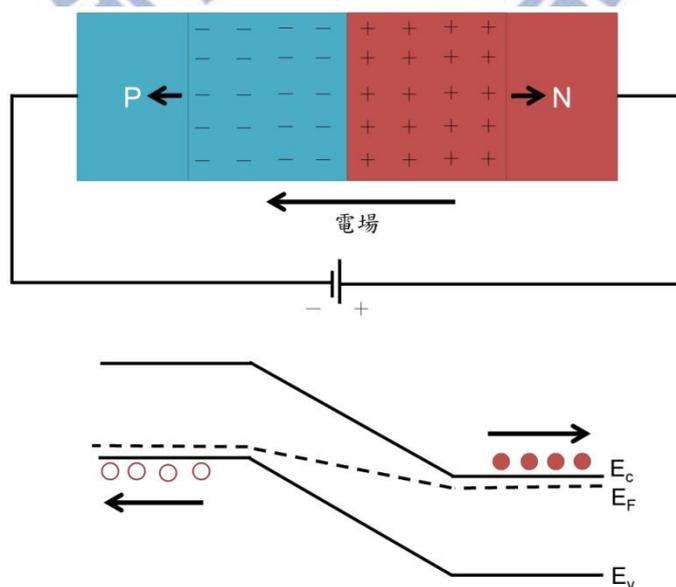


圖 3.3 逆向偏壓下 P-N 接面能帶的示意圖

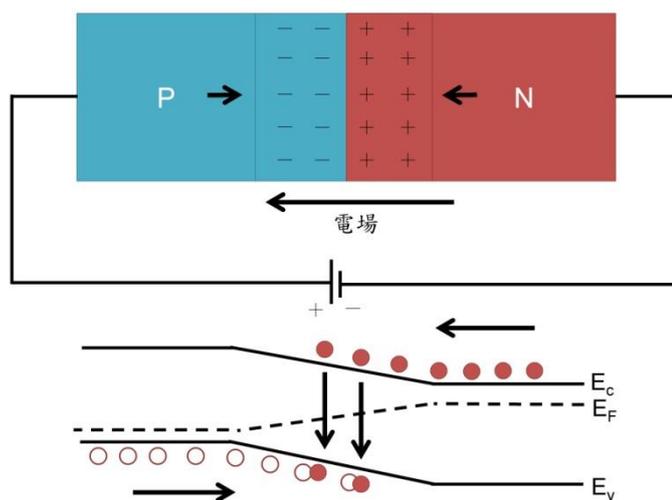


圖 3.4 熱平衡時，零偏壓下 P-N 接面能帶的示意圖

## 3-2 太陽能電池的工作原理

當適當波長的入射光照射到 P-N 接面時，材料經吸收光子能量使原本位於基態的電子越遷到激發態會相當於在導帶上留下一個電洞，而形成電子電洞對。當光子能量小於半導體能隙時，光子將不被半導體吸收；當光子的能量大於半導體能隙時，光子將被半導體吸收產生電子電洞對，其餘能量則以熱的形式消耗掉。

- I. 光子的吸收：當太陽能電池 P-N 接面的電子吸收入射光能量後由價電帶被激發到導電帶，電子會在價帶被激發後留下一個電洞，受到庫倫交互作用力吸引影響而形成電子電洞對。
- II. 電子電洞對的擴散：空乏區吸收到入射光能量後形成電子電洞對，電子電洞對一般會在空乏區的介面分離，也就是電子電洞對的擴散距離等於整個空乏區的厚度。但往往因為電子電洞對擴散距離太短而造成再結合，因而能量的損失。換言之，若電子電洞對擴散距離小於空乏區的厚度，電子電洞對將會再結合而造成能量的流失。
- III. 電荷分離：有效利用被激發的電子電洞對，必須要防止電子與電洞在擴散的過程中產生復合，為了防止激子在擴散長度內產生再結合，通常使用有較低游離能的電子施體材料及有較高電子親合力的電子受體材料。利用這兩種材料，可有效使電子電洞對到達分離點時電子施體與受體介面能夠有效的產生電荷分離。但若游離能與電

子親合力能量差不足時將無法使得電子、電動的有效分離，造成電子電洞對再結合產生降低了光電流的產生。

IV. 電荷傳輸及收集：當電子與電洞分離後，受到 P 型和 N 型材料間功函數差異造成的內建電場影響，電子與電洞分別會在 N 型材料及 P 型的材料中傳遞而到達負極及正極。

### 3-3 太陽能電池電性參數

可以利用測量太陽能電池電性參數來辨別電池的好壞，如：開路電壓(Open circuit voltage,  $V_{OC}$ )、短路電流(Short circuit current,  $I_{SC}$ )、填充因子(Filling factor, FF)及光電轉換效率(Power efficiency,  $P_{CE}$ )等。其中開路電壓和短路電流可以由測量電池的 IV 特性曲線中獲得，另外填充因子及光電轉換效率可藉由公式計算後取得，以下會簡介各項電性參數[43]：

#### 短路電流 (Short circuit current, $I_{SC}$ )

太陽能電池元件在照光下且無外加偏壓時所量測到的光電流一般稱為短路電流。此時的光電流是以漂移電流主導，在 P-N 接面的逆向偏壓方向。在未加負載時，即負載電阻為零，太陽能電池處於短路情形，這種情形之下電流稱為短路電流 (Short Circuit Current,  $I_{SC}$ )，由圖 3.6 所示，IV 特性曲線中由 X 軸電壓為零時，讀取電流值即為短路電流。(Eq.3.1)中  $I$  為總電流， $I_{ph}$  為光電流， $I_{SC}$  為短路電流。

$$(Eq.3.1) \quad I = I_{ph} = I_{sc}$$

#### 開路電壓 (Open circuit voltage, $V_{oc}$ )

當太陽能電池元件照射光線之後，若照光後的 P-N 兩端不連接，電子會累積在 N 型，電洞會累積在 P 型，使得 P-N 接面兩端形成電位差將會產生逆向光電流。外加一正偏壓時，該電壓同時對太陽能電池產生順向偏壓作用，此時空乏區的電場會下降，將會產生順向電流逐漸將逆向光電流抵銷，但不會为零或改變方向。但施加的順向偏壓大到某一程度時，逆向光電流將會被完全抵銷掉使得整個電路中靜電流值為零，而此電壓即

可稱為太陽能電池的開路電壓( $V_{oc}$ )。由圖 3.6 所示，圖中當 Y 軸電流為零時，讀取電壓值即為開路電壓。(Eq.3.3)中  $I$  為總電流， $I_{ph}$  為光電流， $I_{sc}$  為短路電流。(Eq.3.2)中， $I_D$  為二極體理想電流電壓關係。(Eq.3.4)為元件照光下全部電壓—電流特性，即為暗電流與光電流的總合，可參考圖 3.5(a)理想等效電路所示。

$$I_D = I_{sc} \left[ \exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (\text{Eq.3.2})$$

$$I = I_D - I_{ph} \quad (\text{Eq.3.3})$$

$$I = I_D - I_{ph} = I_{sc} \left[ \left( \frac{eV}{kT} \right) - 1 \right] - I_{ph} \quad (\text{Eq.3.4})$$

$$V_{oc} = \frac{kT}{e} \ln \left\{ \frac{I_{ph}}{I_{sc}} + 1 \right\} \quad (\text{Eq.3.5})$$

其中(Eq.3.5)式為開路電壓，效率好的太陽能電池吸光層須具備很好的光/暗電流比值 ( $I_{ph}/I_{sc}$ )，當光吸收層材料有許多缺陷或雜質，會造成光/暗電流比值降低無法得到適當開路電壓值。

### 填充因子 (Filling factor, FF)

在太陽能電池 I-V 特性曲線任一電壓和應到的電流值所圍的面積即為該電壓電池所輸出功率。理論上太陽能電池元件產生的最好效率為最大功率和太陽輸入功率相等即  $P_{Max}$  等於  $P_{in}$ ，但是實際上的元件會受到本身，如圖 3.5(b)所示串連電阻和並聯電阻影響。串連電阻產生的原因是由於半導體本身和金屬的會有接觸電阻的存在，並聯電阻產生是因為除了理想的 P-N 半導體接面有電流以外，還有其他通道有產生電流，其最大因素是漏電流 (leakage current) 的產生。漏電流的意思是，有部分電流從其他的通道流出，其定義為  $R_{sh}=V/I_{leak}$ ， $R_{sh}$  為並聯電阻， $I_{leak}$  為漏電流，漏電流的產生，如：半導體材料本身不均匀有缺陷破洞、金屬的邊緣未絕緣，兩金屬直接的接觸等。若想把漏電流降到最

低，則並聯電阻要為大，串聯電阻要最小，才能把功率的損耗降至最低。因為串連電阻和並聯電阻皆會影響太陽能電池的效率。可定義一個新的參數填充因子(Filling factor, FF), 最大功率點  $P_{Max}$  定義為最大電壓輸出點 ( $V_{Max}$ ) 與最大電流輸出點 ( $I_{Max}$ ) 的乘積。其公式為：

$$FF = \frac{P_{Max}}{V_{oc} \times I_{sc}} = \frac{V_{Max} \times I_{Max}}{V_{oc} \times I_{sc}} \quad (\text{Eq.3.6})$$

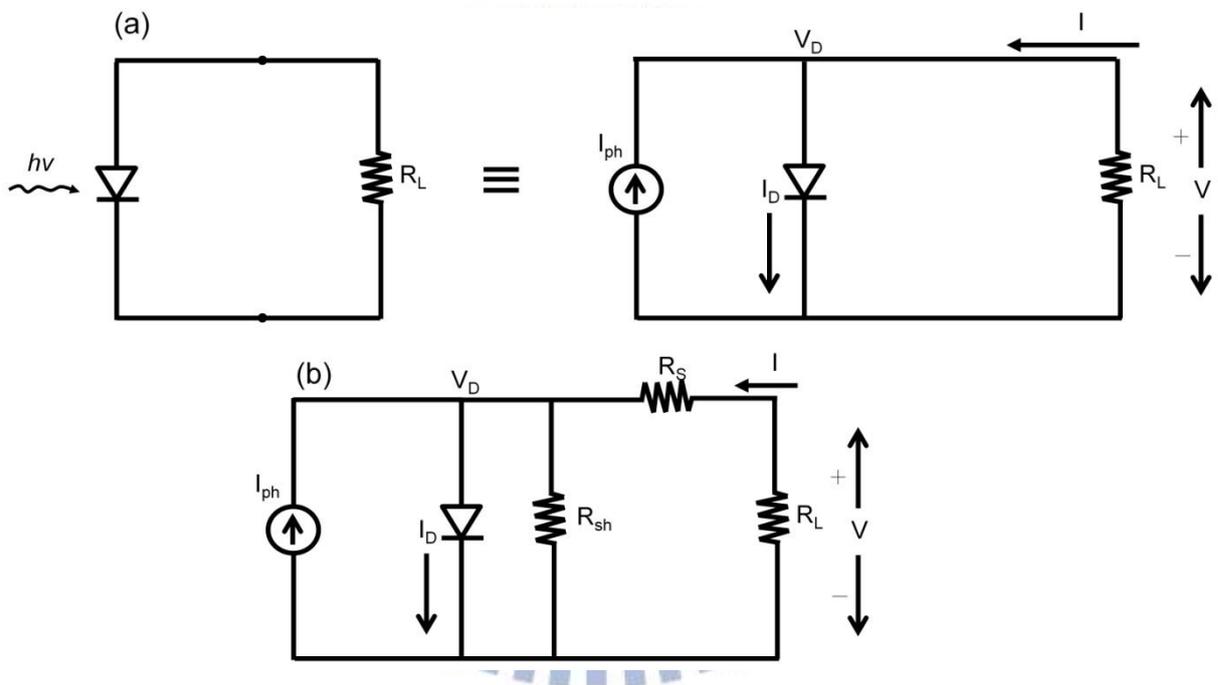


圖 3.5(a)太陽能電池的理想等效電路圖 (b)考慮串聯和並聯電阻之太陽能電池的等效電路圖

此參數用以表示最大功率點  $P_{Max}$  與  $V_{oc} I_{sc}$  乘積的比值，由圖 3.6 所示的輸出功率和開路電壓、短路電流所圍面積比值越高表示太陽能電池越接近理想的二極體。

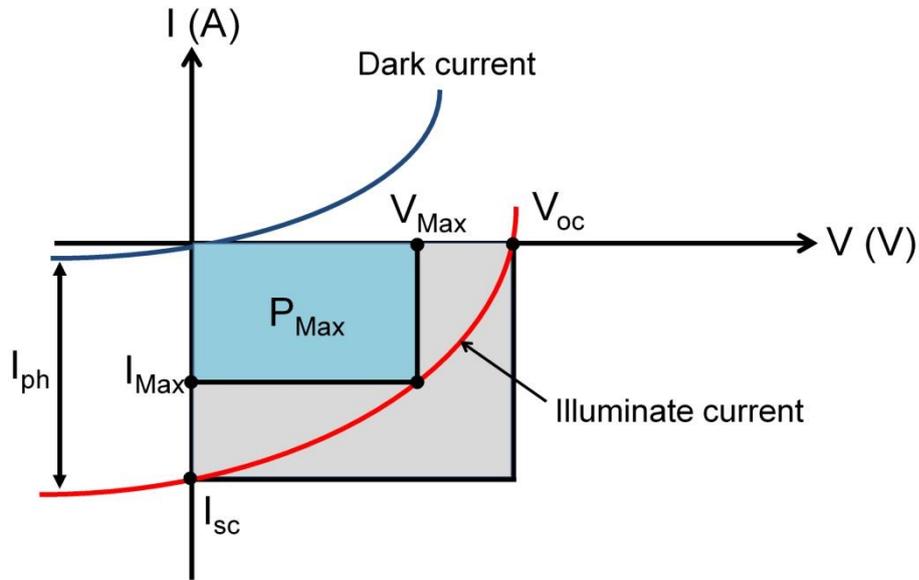


圖 3.6 I-V 特性曲線中太陽能電池所輸出的最大功率  $P_{Max}$ 。

### 轉換效率 (Power conversion efficiency, Pce)

利用所測量的 I-V 特性曲線可以求得最大負荷點  $P_{Max}$ 、 $V_{oc}$ 、 $I_{sc}$  和 FF 即可得到太陽能電池能夠之轉換效率 ( $\eta$ )。其公式為：

$$\eta = \frac{V_{Max} \times I_{Max}}{P_{in}} \times 100\% = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times FF}{P_{in}} \times 100\% \quad (\text{Eq.3.7})$$

### 3-4 三態緩衝器 (Tri-state logic)

如圖 3.7 所示可以得知三態分別為 0、1、Z，邏輯輸出在制動時會有兩種輸出分別為高電流通過(1)和低電流通過(0)。在不制動時開路電壓表示高阻態 (high-impedance state) 電阻無限大即斷路(Z)。圖中的 Enable 為 C。制動與不制動由 C 控制，如(a)圖當 C 為 0 的時候才會制動，(b)圖的 C 要在 1 的時候才會制動。

(a)

Enable	in	out
0	0	0
0	1	1
1	0	Z
1	1	Z

(b)

Enable	in	out
0	0	Z
0	1	Z
1	0	0
1	1	1

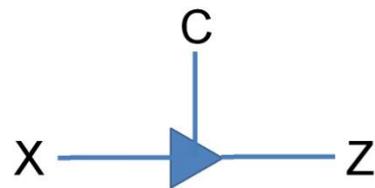
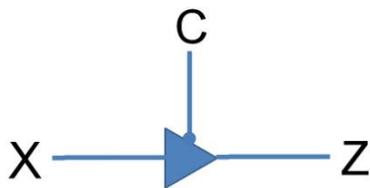


圖 3.7 (a)(b)真值表和符號



## 第四章實驗方法與步驟

本實驗所使用的 P3HT nanofiber 材料，是由交通大學應用化學所陳俊太教授實驗室傅傳閔同學製備與提供，而在元件的製作過程和電性量測部分是在本實驗室進行，在此章節將分成兩個部分，第一個部分會介紹本實驗使用的儀器和相關的知識及技術；第二個部分是在介紹整個實驗的製作流程。

### 4-1 實驗儀器和相關技術

#### 4-1-1 掃描電子顯微鏡(Scanning electron microscope,SEM)

電子顯微鏡主要是利用電子源高加速電壓之入射電子束發射出電子打擊在試片後，使電子束於試片室內對試片表面作掃瞄，掃瞄之區域愈大則顯示於螢幕上之倍率愈小，反之則愈大。產生相關二次訊號來分析各種特性，一般的二次訊號包括直射電子、散射電子、二次電子、背向散射電子、Auger 電子及 X 射線等。而 SEM 主要觀察電子束與樣品產生的二次電子為主。如圖 4.1 所示。

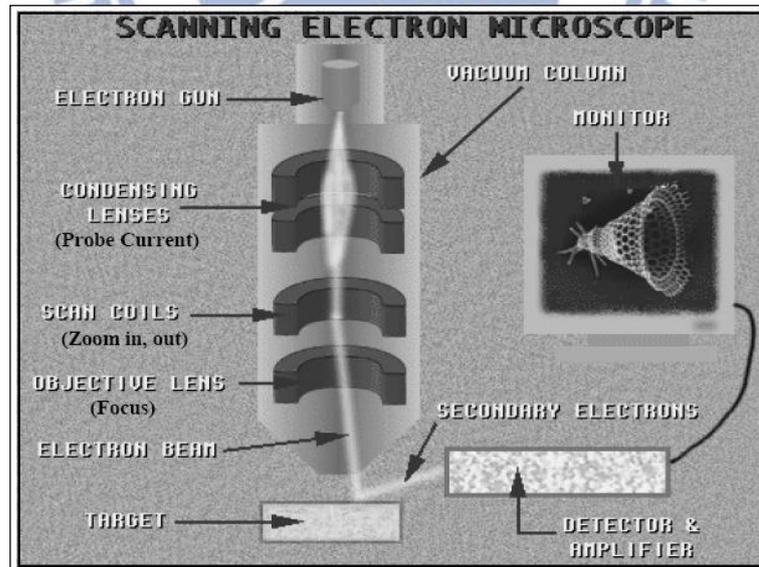


圖 4.1 電子顯微鏡的基本構造[44]

當入射的電子束打在導電性試片表面時，與試片表面的電子和原子核產生一系列的

彈性碰撞與非彈性碰撞。當入射電子撞擊試件表面產生非彈性碰撞時，此時表面電子接受到外加的動能能量足夠使其脫離能階的束縛，因此脫離試件的表面，即所謂的二次電子。因此當電子束於樣品表面進行二維掃描時可以收集一連串二次電子訊號，經由電腦分析即可呈現二維影像，並根據訊號強弱對比及可以透過電子顯微鏡觀察到試片表面高低起伏模樣。如圖 4.2 所示。

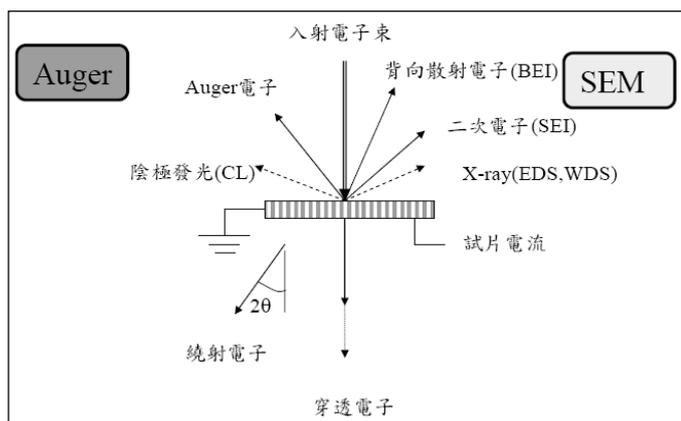


圖 4.2 電子顯微鏡的原理[44]

### 4-1-2 原子力顯微鏡 (Atomic force microscope, AFM)

原子力顯微鏡的工作原理是利用探針針尖原子與樣品原子間的作用力大小，其作用力主要是由探針針尖原子與樣品原子間在很接近時產生的凡德瓦力(Van der Waals force)。凡德瓦力與原子的距離的關係圖，如圖 4.3 所示。根據凡德瓦力和原子間距離的關係圖可知，凡德瓦力可分為斥力與吸力兩種，而原子力顯微鏡借由針尖原子和樣品表面原子間的作用力又可分成接觸式(Contact mode)、非接觸式(Non-contact mode)與輕敲式(Tapping mode)。而本實驗以輕敲式進行實驗，原理是將探針與樣品距離加近，然後增大振幅，使探針在振盪至波谷時接觸樣品，由於樣品的表面高低起伏，使得振幅改變，便能取得高度影像。

由圖 4.4 所示在實驗過程中，先將一雷射光束打在探針懸臂尖端，經過懸臂反射後由光敏感偵測器(Position sensitive photo detector, PSPD)接收轉換成電壓訊號送入控制器內進行訊號分析。當掃描探針非常接近樣品表面時，探針針尖原子與樣品表面原子會產

生一排斥力，探針懸臂產生扭曲使得反射的雷射光點於 PSPD 上的位置產生位移。當探針在樣品表面進行掃描時，探針接受到一連串相斥的排斥力，使得反射後的雷射光於 PSPD 上產生一連串的偏移，將這一連串偏移訊號輸出後利用電腦訊號轉換，即可得到樣品表面形貌影像圖。

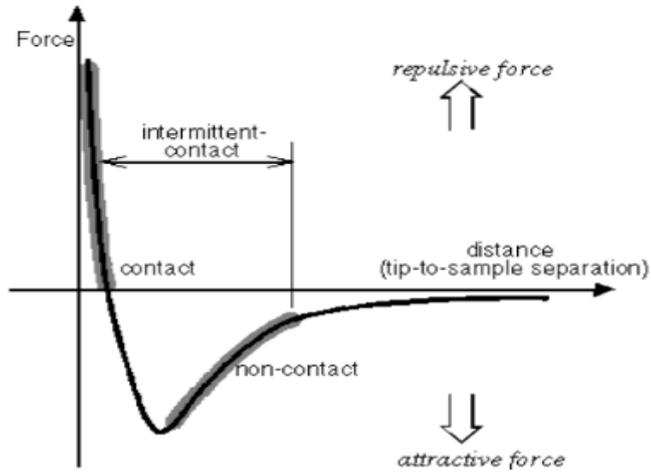


圖 4.3 凡德瓦爾力與距離關係圖[45]。

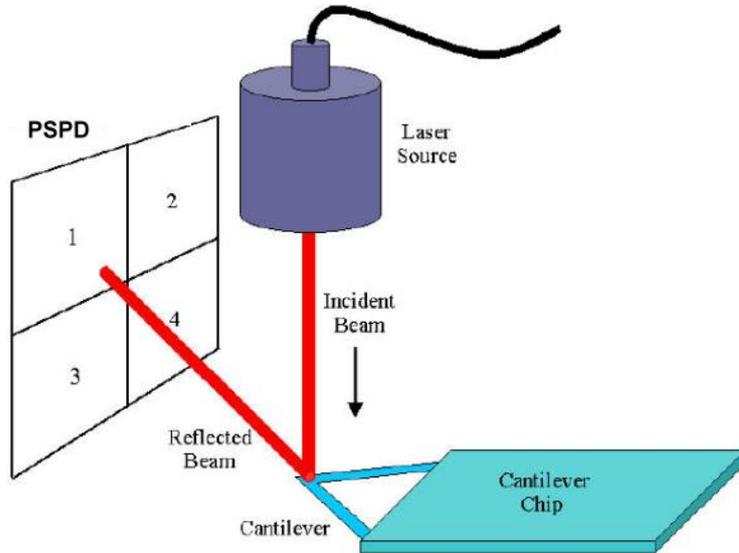


圖 4.4 原子力顯微鏡 PSPD 成像示意圖[45]。

### 4-1-3 電子束微影技術(Electron-beam lithography, EBL)

在目前的半導體光學微影是現在的主流技術，主要是由於其可以生產大量、良率高且成本較低等因素，但是使用的光波長所限制，而我們使用的電子束微影技術基本上和光學微影的技術雷同，差別在於光微影術是利用光線來劃圖形，電子束微影則是利用電子束作為曝光源。在基板上塗抹光阻劑後，藉由電磁線圈來控制電子行進路線，利用圖罩所形成的電子束分佈圖案照射於晶圓表面。本實驗是使用 Hitachi S-3000H 機台，採用的是鎢絲燈熱游離方式，燈絲加熱射出電子束於樣品表面上，使其激發出二次電子，並由二次電子偵測器接收後經轉換成影像，操作電壓為 20 kV，在高溫下極穩定，但隨著使用的時間越長，鎢絲燈會有不穩定的狀況。

### 4-1-4 熱蒸鍍(Thermal evaporation)

熱蒸鍍是物理氣相沉積(Physical Vapor Deposition, 簡稱 PVD)，以物理現象的方式，來進行薄膜沉積的一種技術。在高真空的狀況下，將我們要蒸鍍的材料經通電流到鎢舟，利用電阻加熱達到融化的溫度，使汽化原子蒸發，此時氣態之薄膜材料之原子或分子因同時具有加溫後的動能並附著在基板上的一種鍍膜技術。本實驗的熱蒸鍍的運作方式主要分為兩個部分，第一個部分為抽真空，我們使用機械幫浦做為粗抽當壓力降至  $10^{-2}$  torr 以下後，再開啟擴散幫浦閥使壓力抽至  $10^{-6}$  torr 以下；第二個部分為鍍膜的系統，通直流電源至鎢舟，慢慢加電流使鎢舟呈現高溫的狀態至有鍍率可由膜厚計讀出數值，等膜厚計穩定後開始鍍膜。本實驗會先鍍鈦再鍍金，主要是因為我們是使用的矽基板表面還有一層二氧化矽層，它和金的附著力較差所以使用鈦附著力較好。

## 4-2 實驗步驟

### 4-2-1 實驗步驟流程

本實驗的簡單流程，先把 ZTO 壓印到矽基板上，再做電子束微影接著鍍鈦金電極在 ZTO 上，此時會先確認 ZTO 的電性是否為 N-type，之後再做一次電子束微影開框，接著再利用旋轉塗佈的方式把 P3HT 鋪上去，利用 AFM 確認 ZTO 和 P3HT 是否有接觸，元件即製作完成，進行電性量測。

### 4-2-2 P3HT nanofiber 的製備

本研究主要以 P3HT 奈米線為研究主體，並將其結果與一般的 P3HT 做比較，因此需先製備 P3HT 的薄膜、以及 P3HT 奈米線。而 P3HT 奈米線又有兩種製備方式，以下分別就各材料之製備逐一介紹。

#### (I) P3HT 薄膜

先取約 7.5 mg 的 poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) 置於 3 毫升樣品瓶內，之後注入 Chloroform (500 ml)，於室溫下用磁石溫和地攪拌至少三小時，待完全溶解後，溶液會轉為亮橘色，配成 1 wt% 之 Pristine P3HT 溶液。

#### (II) P3HT 奈米線-晶鬚法

晶鬚法的實際完整步驟如圖 4.5 所示，先稱取約 100 mg 的 poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) 置於 100 毫升雙頸瓶內，裝置單向閥以及血清塞，抽真空烤瓶後灌入氮氣並重複三次，之後注入對二甲苯 (10 ml)，加溫至 80 °C，於此溫度下用磁石溫和地攪拌三十分鐘，待 poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) 完全溶解後，溶液會轉為亮橘色，配成 1 wt% 之 P3HT 溶液。接著停止磁石攪拌與加溫，使溫度自然降至室溫(約 20 ~ 30 °C，降溫速率約 25°C/min)，此時溶液會轉為暗橘色。放置 48 小時讓 P3HT 進行自組裝的動作，待 P3HT 奈米線生成後，溶液會由暗橘色轉變成深紫色。此部分之實驗，須完全隔絕空氣並於避光的環境下進行反應。

奈米線溶液合成後，使用離心的方式去除非奈米線之部分以進行奈米線溶液的純化，使

用轉速 5000 rpm 離心 30 分鐘後使用微量注射器吸去離心液上層的懸浮液後，加入等量相同品質的對二甲苯溶劑做轉速 5000 rpm 離心 30 分鐘，並重複此步驟至離心液上層的懸浮部分為透明澄清得到高純度的奈米線溶液(奈米線部分:非奈米線部分為 95:5)後裝入樣品瓶備用，並視需要將此溶液抽真空乾燥得到 P3HT 奈米線之固體粉末。

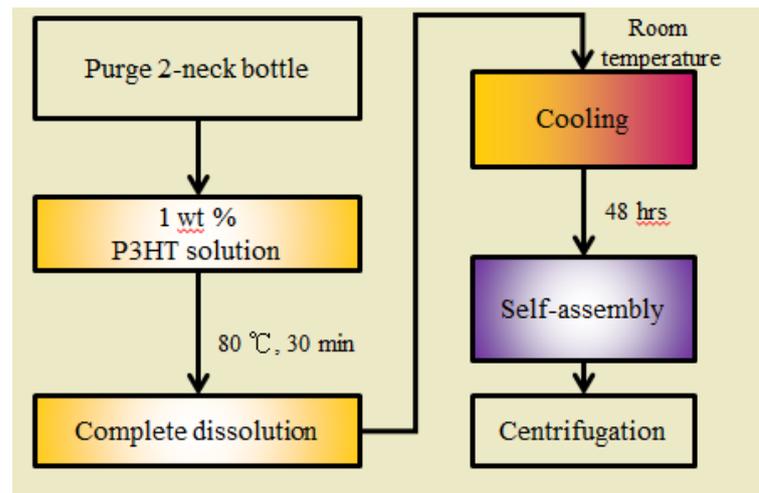


圖 4.5 晶鬚法流程圖

### 4-2-3 ZTO 和 P3HT 接觸奈米線元件之製備流程

#### 1. 清洗矽基板

清洗矽基板三個步驟，順序是丙酮、乙醇和去離子水，以及分別用超音波震盪器震洗 10 分鐘，之後用氮氣吹乾。

#### 2. 奈米材料鋪上矽基板

將清洗好的矽基板，利用壓印的方式把 ZTO 奈米線轉印到基板上，此時 ZTO 奈米線會散布在整片矽基板上，接著以電子顯微鏡拍下 ZTO 奈米線，找尋單根的 ZTO 奈米線的位置，即定位。

#### 3. 電子阻劑旋轉塗佈

定位好的 ZTO 奈米線，把基板放置在旋轉塗佈機內，利用滴管把電子阻劑 PMMA 正光阻滴於基板上，之後設定初轉速 1500 rpm 時間 15 秒，末轉速 5500 rpm 時間 35 秒，

注意光阻是否塗佈均勻。

#### 4. 軟烤

將塗佈好電子阻劑的基板，放置在加熱台上，加熱 180°C 時間 1 分鐘。

#### 5. 電子束曝寫

使用 Hitachi S-3000H 機台，先利用 DesignCad 軟體設計電極的圖案，再轉換檔案到控制器所能讀取的軟體，設定我們所需要的參數接著把電子束移至所要曝寫的位置後，即可開始曝寫。

#### 6. 顯影

由於我們使用的是正光阻劑，因此當電子束曝寫過的矽基板，已曝寫過之區域電子阻劑的化學鍵結容易斷裂因而溶解在顯影液中。將矽基板泡在顯影液的燒杯中，顯影液的成分為甲基異丁酮(Methyl Isobutyl Ketone, MIBK)與異丙醇(Isopropyl Alcohol, IPA)，比例 1:3，顯影時間與當時的溫度有關，因此可利用加熱台控制溫度在 25 度時，顯影時間約 25 秒，接著再以異丙醇沖洗殘留的顯影液，使用氮氣槍吹乾矽基板。

#### 7. 熱蒸鍍

本實驗的熱蒸鍍主要是鍍鈦金薄膜，將腔體破真空，先確認膜厚儀是否切換至對應的參數，接著欲鍍的鈦和金材料放入鎢舟內，鎖緊在各自的銅板上，並且把欲鍍的樣品黏在載台上。完成放置材料和樣品及確認膜厚儀後，開啟機械幫浦，先分段抽真空，此方法可讓腔體內部壓力快速的抽至可工作的壓力。先打開主腔體閥門(前腔)，待壓力降至  $3 \times 10^{-2}$  Torr 以下後，關閉主腔體閥門。接著打開擴散幫浦的閥門(後腔)，待壓力降至  $1 \times 10^{-2}$  Torr 以下後，開啟擴散幫浦熱油 30 分鐘，後腔的壓力會  $1 \times 10^{-2}$  Torr 下降至  $1 \times 10^{-4}$  Torr，而前腔的壓力會因為等待時間較長而慢慢上升。這時換先關閉後腔再開啟前腔的閥門，約 30 秒待壓力再降至  $3 \times 10^{-2}$  Torr 以下後，關閉前腔的閥門，重新開啟後腔的閥門，加入液態氮至擴散幫浦的冷卻系統。加滿後再開啟連通前腔和後腔的主閥門，此時腔體壓力可低於  $5 \times 10^{-4}$  Torr，每隔 30 分鐘加液氮，將壓力抽至  $6 \times 10^{-6}$  Torr 以下，讓腔體保持高真空的狀態下，減少氣體間的碰撞機率，提高鍍膜的品質。

蒸鍍的機制是通入適當的電流到鎢舟，放置在鎢舟上的靶材會因為鎢舟加熱而融化、蒸發形成氣態分子，控制蒸鍍速率，氣態分子會往上飄在樣品表面上形成薄膜，需要注意的是通入電流時要控制速率約間隔 5 分鐘。蒸鍍完後將樣品從蒸鍍的腔體取出，將其浸泡在丙酮中 5 小時以上，丙酮會把光阻劑溶解掉，沉積在基板的鈦金薄膜會因此脫離，剩下電子束曝寫的圖形，即完成電極製作的步驟。

## 8. 高溫熱退火

退火系統目的在於使樣品在高溫下，藉由得到熱能而使晶格重新排列，進而減少缺陷產生。本實驗使用之高溫加熱爐為 Lindberg 出產的 1200 度單區管型爐，整個熱退火系統由，石英玻璃管、真空系統、高溫加熱爐構造，如圖 4.6 所示。利用高溫加熱過程讓氧化鋅錫去除氧使得氧空位變多，增加其導電性。首先把石英玻璃管按照清洗順序用丙酮、酒精、去離子水在超音波震洗機清洗 10 分鐘，接著使用無塵紙(kimwipes)把石英管擦乾放置在加熱爐上，接著再把樣品放進石英管內。首先利用機械幫浦粗抽至壓力  $2 \times 10^{-2}$  torr，再用渦輪幫浦抽至高真空，壓力為  $2 \times 10^{-5}$  torr 以下，之後操作加熱爐面板設定參數，即可運作，本實驗熱退火條件為溫度  $500^\circ\text{C}$  維持 10 分鐘。

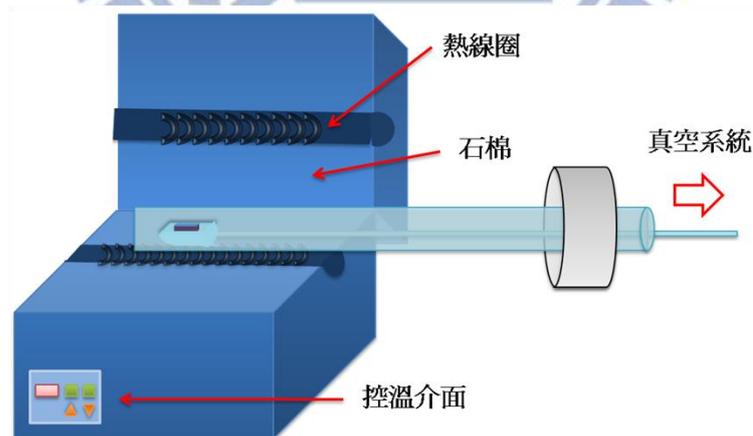


圖 4.6 高溫加熱爐[46]

## 9. 電性量測

此步驟主要是確定電極與樣品間是否有良好的接觸，因此我們會先將樣品放置於探

針量測系統中，將腔體抽真空至  $2 \times 10^{-2}$  torr，利用 Keithley 6517B 在矽基板上送電壓，使用 Keithley 6430 在樣品上送電壓—量測電流的方式進行量測，如圖 4.7 所示。在圖中  $V_{sd}$  使用 Keithley 6430； $V_g$  使用電錶為 Keithley 6517B[47]。

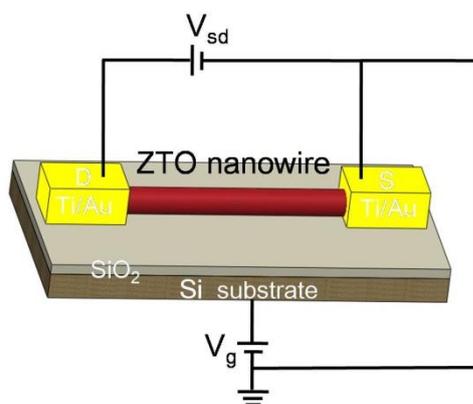


圖 4.7 量測 ZTO 奈米線示意圖

10. 重複上述 3~6 步驟，塗佈 P3HT，抽真空

使用電子束微影的方式寫一個長方形框，之後把基板放置在旋轉塗佈機內，利用滴管把 P3HT 奈米線滴至樣品的正中心上方，之後設定轉速 4000 rpm 時間 60 秒。將已經滴有 P3HT 的矽基板放置於真空保存盒，使用機械幫浦抽真空至壓力為  $2 \times 10^{-2}$  torr 以下，放置時間約為 4 小時至 8 小時，樣品製作完成。

#### 4-3PN 接面照光、無照光及邏輯實驗之電性量測方法

本次實驗可量測 ZTO、P3HT 本質材料和兩種材料所形成的 PN 接面之電性，也量測在照氬氙雷射光下此三種結構的電性，另外做了邏輯實驗。如圖 4.8 所示為三種量測之電路圖，接下來介紹所使用的量測儀器及方法。

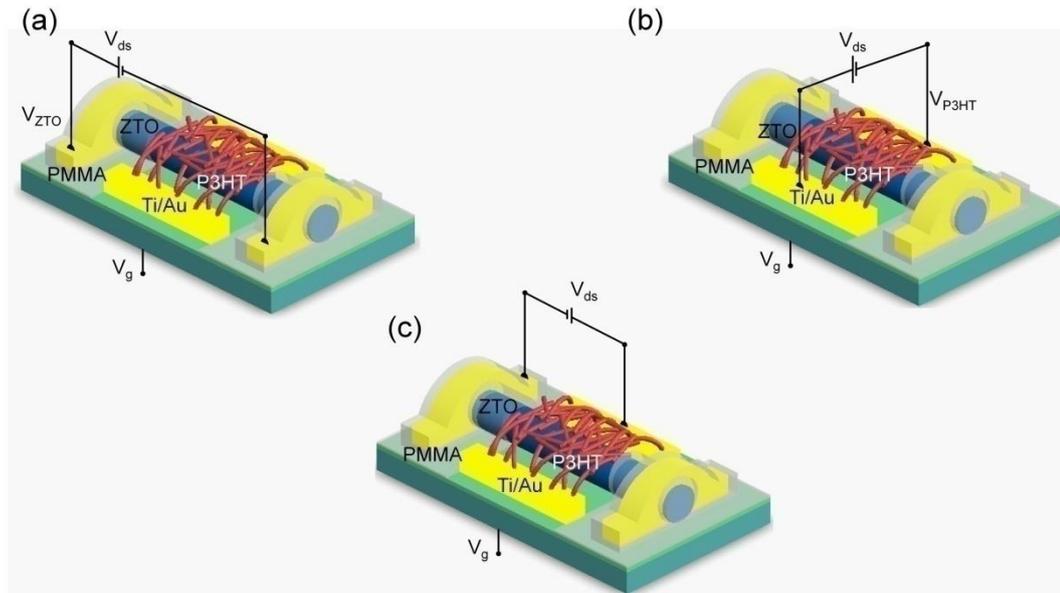


圖 4.8(a)量測 ZTO(b)量測 P3HT (c)量測 P-N 接面示意圖

### 4-3-1 室溫真空環境下之電性量測

本實驗採用兩種不同型號的電錶分別為 Keithley 6430 和 Keithley 6517B[47]，主要量測電錶為 Keithley 6430 送電壓—量測電流的方式，而 Keithley 6517B 高阻抗電錶則做為電壓源，量測的操作指令使用 LabVIEW 程式控制。將樣品置於真空腔體中，如圖 4.9 所示，真空度約為  $2 \times 10^{-2}$  torr，利用探針接上所要量測的電極開始進行量測，電路接法如圖 4.10 所示。

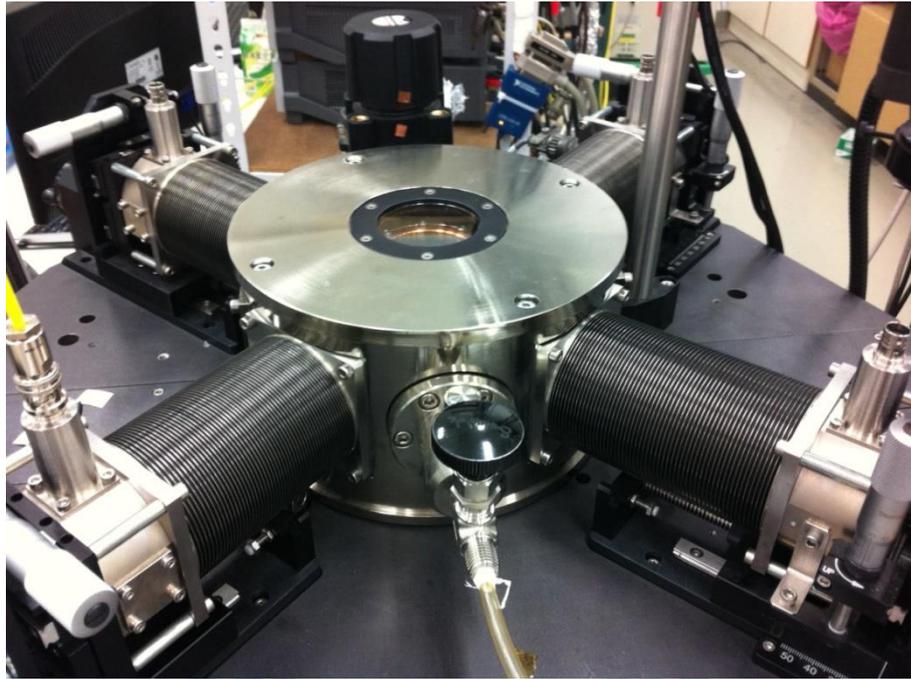


圖 4.9 四點探針量測機台

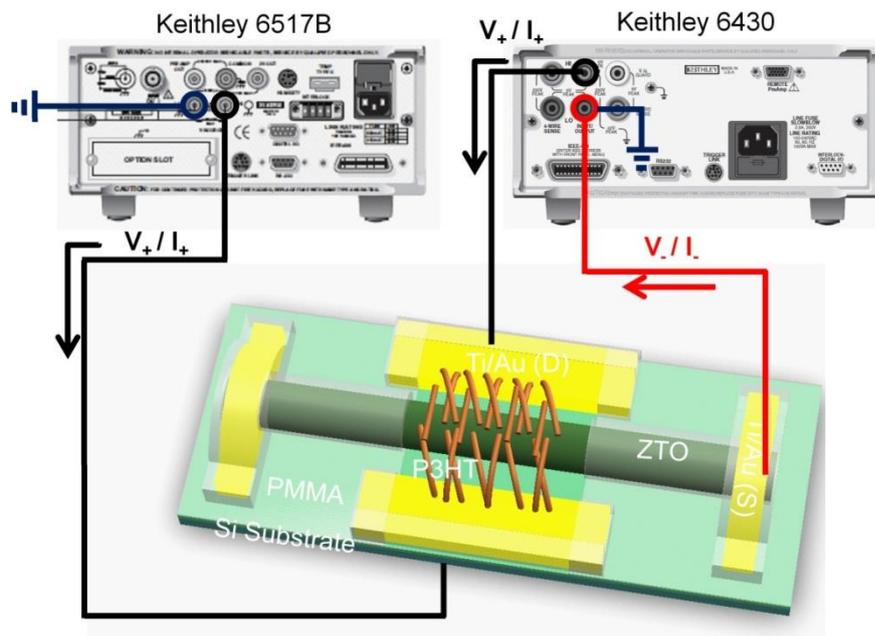


圖 4.10 電錶在樣品上的電路接法

### 4-3-2 室溫真空環境下之照光之電性量測

本實驗和前小節敘述的基本電性量測皆相同，最大不同的地方在於此實驗使用波長

為 632.8 奈米的氦氖雷射，照射至樣品處的能量為  $0.02(\text{mW}/\text{cm}^2)$ ，如圖 4.11 表示，將樣品置於真空腔體中，量測時把氦氖雷射放置於樣品的正上方。

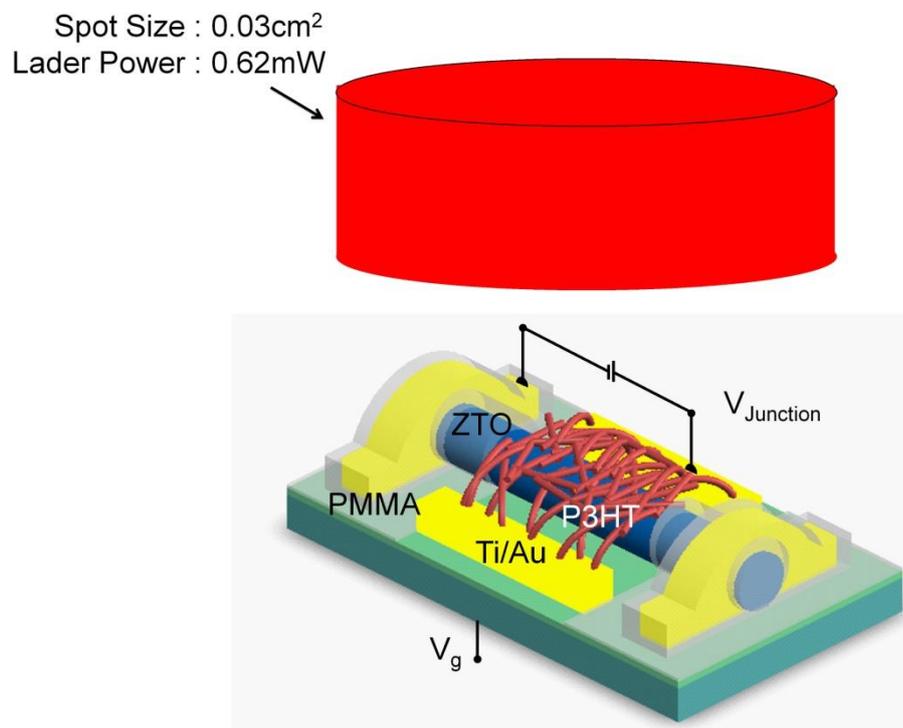


圖 4.11 氦氖雷射照光下量測接法

### 4-3-3 室溫真空環境下邏輯實驗之電性量測

本實驗量測需要四種不同的電錶，主要是藉由調控兩種不同的電壓源，可以觀察到界面通道開關的特性。此量測的方法和第一小節量測電錶為 Keithley 6430 送電壓—量測電流的方式，Keithley 6517B 做為電壓源的方法皆相同。接著使用電錶 PSM2010 為提供額外的電壓源如圖 4.12 所示， $V_{\text{P3HT}}$  為電錶 PSM2010 所提供的電壓，樣品在真空下進行量測，量測的操作指令使用 LabVIEW 程式控制。



## 第五章結果與討論

本章節分為 4 小節 5-1 節為 P3HT 奈米線、ZTO 奈米線和 P-N 接面結構的影像圖，接著 5-2 節分別量測 ZTO 奈米線、P3HT 奈米線及 P-N 接面的電性行為以探討其電性傳輸機制，5-3 節說明照光下量測 ZTO 奈米線、P3HT 奈米線及 P-N 接面的電性行為，5-4 節探討可應用於邏輯電路上。

### 5-1 P3HT 奈米線、ZTO 奈米線和 P-N 接面結構影像圖

將 ZTO 利用壓印的方式轉印到矽基板上，如圖 5.1(a)所示，掃描電子顯微鏡 (SEM) 所拍攝的 ZTO 奈米線，可粗估奈米線的線徑約為 50 奈米與文獻[18]所研究的 ZTO 奈米線的線徑寬度 50 奈米結果一致。圖 5.1(b)(c)所示，可以觀察出 ZTO 奈米線分佈的不同。我們可以藉由壓印的方式轉印到基板上的技術，在施加不同的力量及壓印的次數可以粗略控制 ZTO 奈米線分佈的多寡。當壓印的次數越多和施加的力量越大時，ZTO 奈米線數量較多；當壓印的次數少且施加的力量小時，ZTO 奈米線的數量較少。因此，有效的控制壓印的技術和施加的力量可得到研究所需要的 ZTO 奈米線。

圖 5.2 (a)所示，為利用原子力顯微鏡(AFM)掃描 P3HT 奈米線的影像圖。可觀察出 P3HT 奈米線的線徑約為 5 奈米，也符合文獻[35]所研究的 P3HT 奈米線的線徑寬度為 2 奈米到 9 奈米間的結果。圖 5.2 (a)(b)可觀察出 AFM 所掃描範圍皆相同，但是 P3HT 的奈米線分佈的多寡差異很大。原因在於製作 P3HT 奈米線後，圖 5.2(a)為原溶液利用旋轉塗佈的方式放置到基板上；而圖 5.2(b)為原溶液稀釋 10 倍後旋轉塗佈到基板上。

之後將兩種奈米材料做十字交疊的結構，我們可以由 AFM 影像圖得知其形貌，如圖 5.3 所示。圖 5.3 的 PR 為光阻(Photoresist)，P3HT 為網絡狀的分佈。

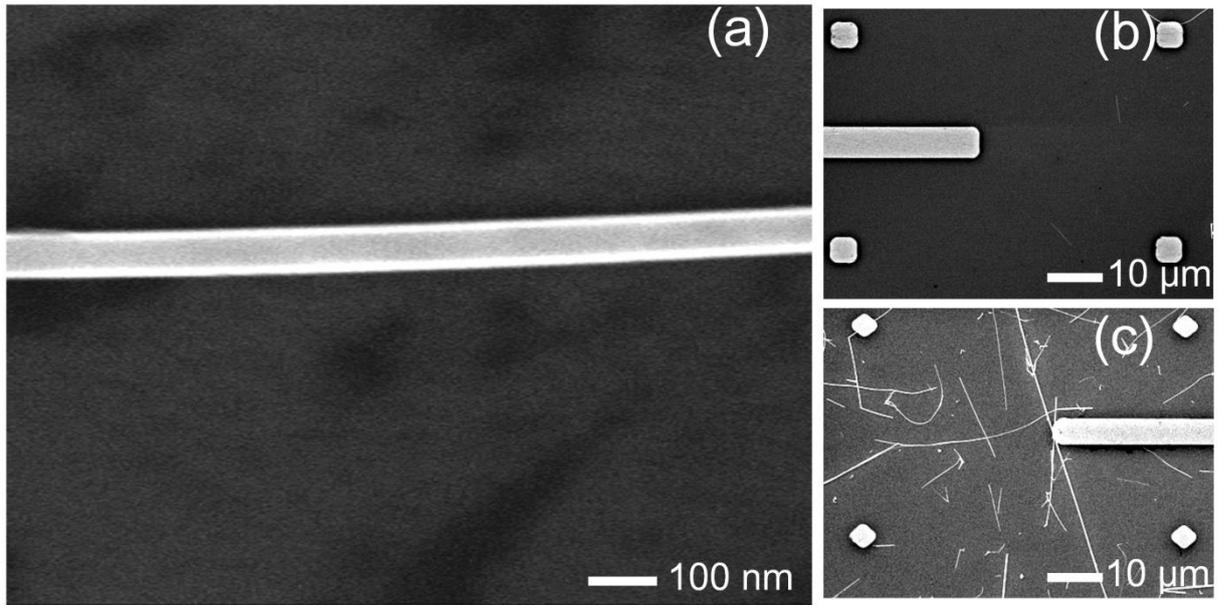


圖 5.1 (a)單根 ZTO 奈米線 SEM 的影像圖(b)(c)ZTO 奈米線在基板上分佈 SEM 影像

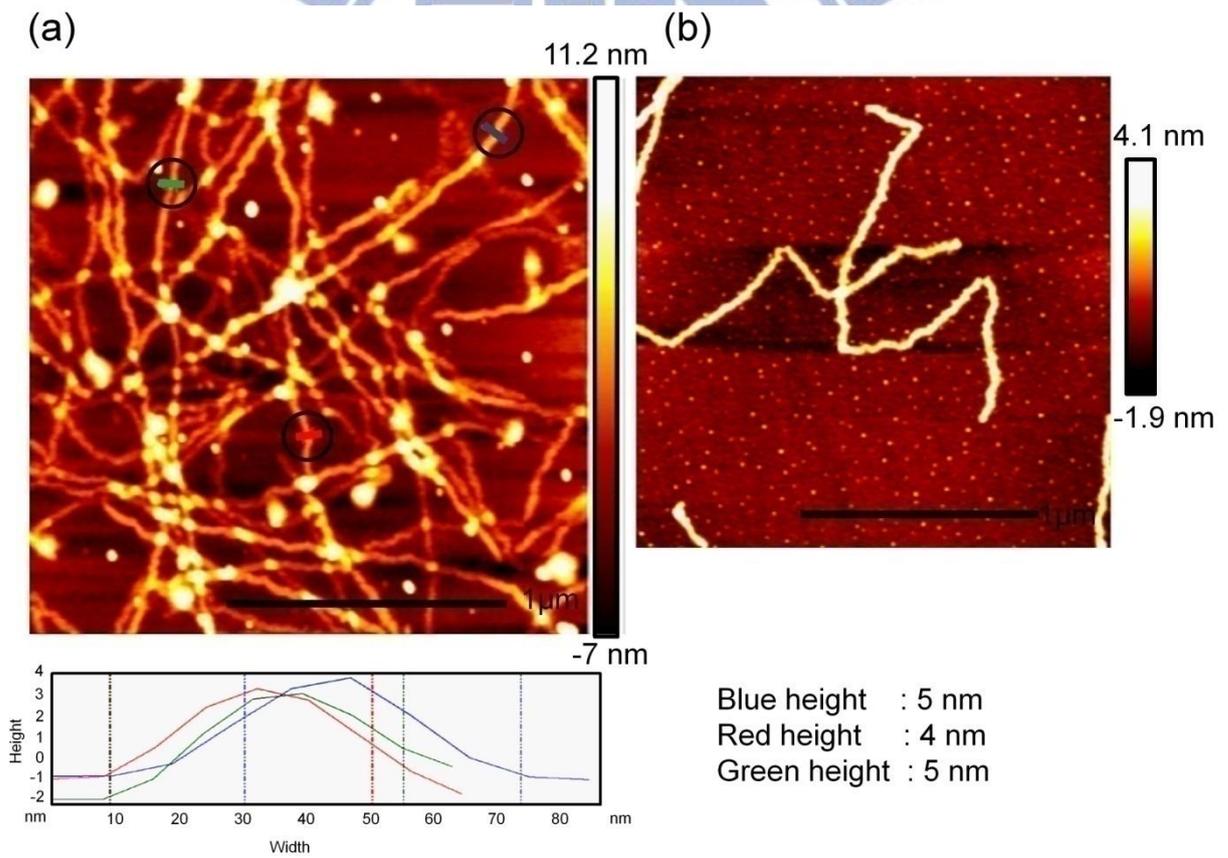


圖 5.2(a) P3HT 奈米線 AFM 影像圖，藍色曲線高度為 5 奈米，紅色曲線高度為 4 奈米，綠色曲線高度 5 奈米(b)P3HT 奈米線分佈的 AFM 影像圖

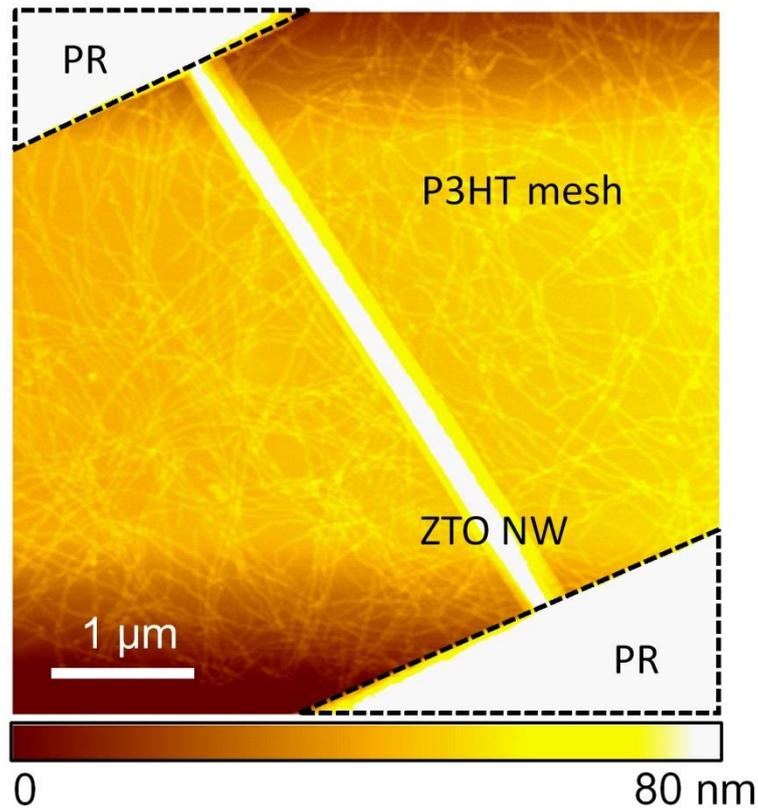


圖 5.3 ZTO 和 P3HT 奈米線交疊 AFM 的影像圖

## 5-2 ZTO 奈米線、P3HT 奈米線及 P-N 接面電性

我們製作完成的樣品可以分別量測 ZTO 奈米線、P3HT 奈米線及 P-N 接面的電性。如圖 5.4 所示為製備完成之 ZTO 奈米線元件結構圖。另外兩根電極間距約為 5 微米，之後用於旋轉塗佈上 P3HT 奈米線，做成十字交叉型，初步以兩點量測的方式去測量 ZTO 之電流－電壓關係，得到其電阻值。由於量測到的電阻值不同，推測是因為 ZTO 奈米線的尺寸不同所造成的。本實驗使用的 ZTO 奈米線的線徑寬度從 50 奈米到 70 奈米皆有。另外我們在矽基板背後加上閘極電壓( $V_g$ )量測 ZTO 奈米線和 P3HT 奈米線的電子遷移率。電子遷移率的計算可以由文獻[36]，計算圓柱狀材料的公式。

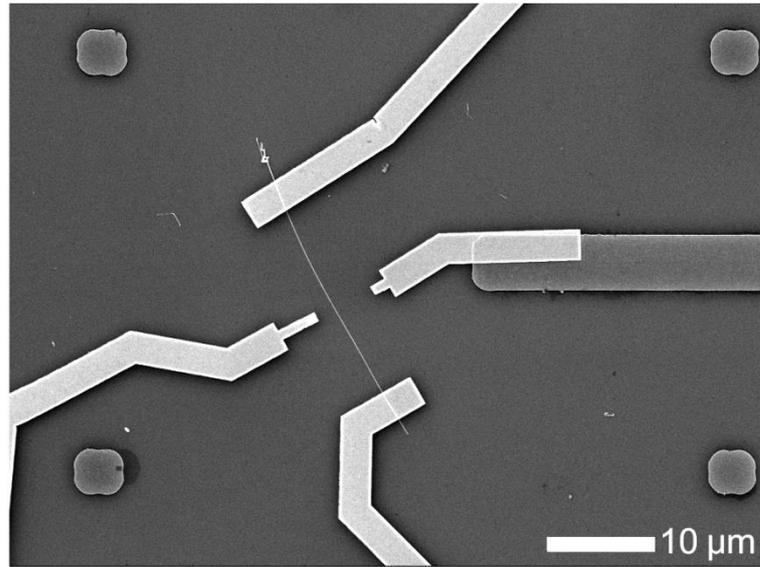


圖 5.4 ZTO 奈米線元件結構 SEM 影像圖

我們量測五組樣品，取表 5-1 中的 ZP-4 樣品做為表示。如圖 5.5(a)所示，ZTO 奈米線電流－電壓(I-V)之關係表示。並利用曲線的斜率計算電阻值為  $10(\text{G}\Omega)$ 。如圖 5.5(b)所示量測 ZTO 奈米線電流－閘極電壓(I- $V_g$ )之關係為 N 型材料，且可利用其開關(on-off)比率的特性在正偏壓約 40(V)到 50(V)之間之曲線斜率計算電子遷移率為  $0.12(\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s})$ ，略小於文獻[11] ZTO 奈米線的電子遷移率  $0.2(\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s})$ 。我們統計了量測過的所有 ZTO 奈米線樣品，如表 5-1 所示。當電流開關的比值越大時，此時電子遷移率也會越大。

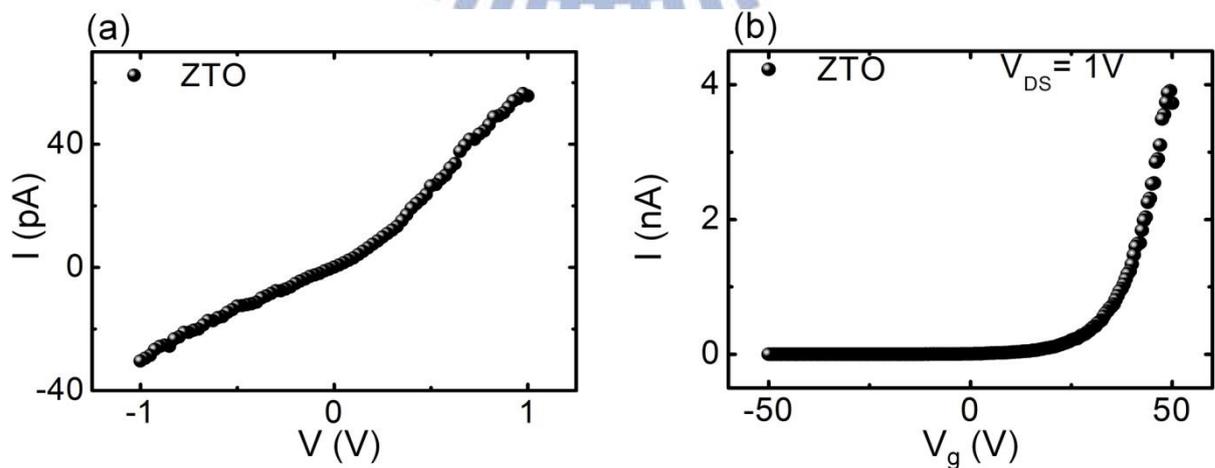


圖 5.5(a) ZTO 奈米線 I-V 曲線 (b) ZTO 奈米線 I- $V_g$  曲線

Sample Number	Resistance (GΩ)	Mobility (cm <sup>2</sup> /V-s)	I <sub>on</sub> /I <sub>off</sub> ratio
ZP-1	0.003	0.12	12.9
ZP-2	8.20	0.215	29.4
ZP-3	19	8.68E-3	1.36
ZP-4	10	0.12	15
ZP-5	7.3	4.82	49.47

表 5-1ZTO 奈米線樣品的電阻值、電子遷移率、開關比值

我們量測三組樣品，取表 5-2 中的 ZP-1 樣品做為表示。如圖 5.6(a)所示，我們量測 P3HT 奈米線電流－電壓之關係，並利用曲線的斜率計算電阻值為 22 (GΩ)。如圖 5.6(b)所示量測 P3HT 奈米線電流－閘極電壓之關係為 P 型材料，且可利用其開關(on-off)比率的特性之曲線斜率計算電子遷移率為  $5.15 \times 10^{-3}$  (cm<sup>2</sup>/V-s)，介於文獻[35] P3HT 奈米線的電子遷移率  $3.8 \times 10^{-2}$  (cm<sup>2</sup>/V-s)和文獻[37]奈米線的電子遷移率  $4.4 \times 10^{-5}$  (cm<sup>2</sup>/V-s)之間。如表 5-2 所示。當電流開關的比值越大時，此時電子遷移率也會越大。

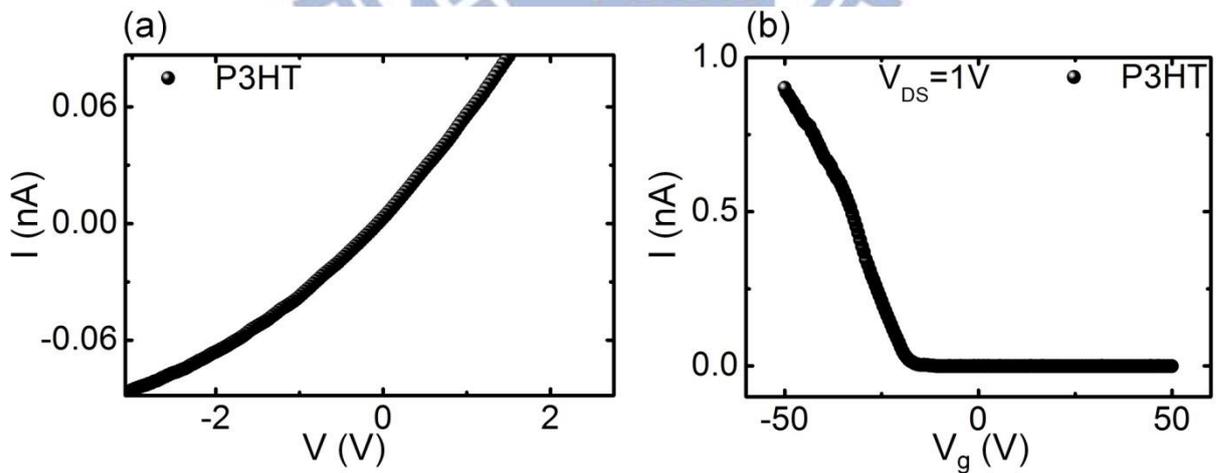


圖 5.6(a) P3HT 奈米線 I-V 曲線 (b) P3HT 奈米線 I-V<sub>g</sub> 曲線

Sample Number	Resistance (GΩ)	Mobility (cm <sup>2</sup> /V-s)	I <sub>on</sub> /I <sub>off</sub> ratio
ZP-1	22	5.15E-3	100
ZP-3	13	1.3E-4	3.12
ZP-5	53	1.2E-3	85

表 5-2 P3HT 奈米線樣品的電阻值、電子遷移率、開關比值

最後我們量測 P-N 接面的電性特性，以下是三組 P-N 接面的結果分別為圖 5.7、圖 5.8 和圖 5.9。由圖 5.7(a)、5.8(a)和 5.9(a)所示電流－電壓之曲線，可觀察到 P-N 接面的曲線。從圖 5.7(a)、5.8(a)和 5.9(a)所示的行為我們可以解釋外加順向偏壓，在 P 型的材料加了一個正電壓，此時界面中空乏區的電場減弱，電洞容易由 P 型擴散通過空乏區而流入 N 型區中；相對的電子容易由 N 型擴散通過空乏區而流入 P 型區中，因此電荷流動產生了通過 P-N 接面的電流，在圖 5.7(a)、5.8(a)和 5.9(a)中可知正電壓時電流值會上升。除此之外，在 P 型的材料外加負電壓，此時界面中空乏區的電場增強，電洞和電子分別不容易從 P 型區和 N 型區擴散通過空乏區，因此由圖中可知電流值極小。

接著在圖 5.7(b)、5.8(b)和 5.9(b)，我們可以觀察到量測 P-N 界面電流－閘極電壓之關係有一個峰值，推測也許我們在閘極電壓(V<sub>g</sub>)輸入正電壓和負電壓調費米能階的高低，使得 N 型的 ZTO 和 P 型的 P3HT 疊加所產生的結果。當輸入正電壓時，此時 P3HT 通道為開(on)的狀態，而 ZTO 通道還未關(off)緊；當輸入負電壓時，此時 P3HT 通道為關(off)的狀態，而 ZTO 通道為關緊的狀態。另外在圖 5.8(c)和 5.9(c)中量測 P-N 界面在不同的閘極電壓(V<sub>g</sub>)的電流。也可以觀察到當 V<sub>g</sub> 為負 10(V)時，這時的電流為最大值，P-N 界面非對稱的曲線越明顯。此開關的特性可應用於數位邏輯中的三態緩衝器，在 5-4 節中會加以介紹。

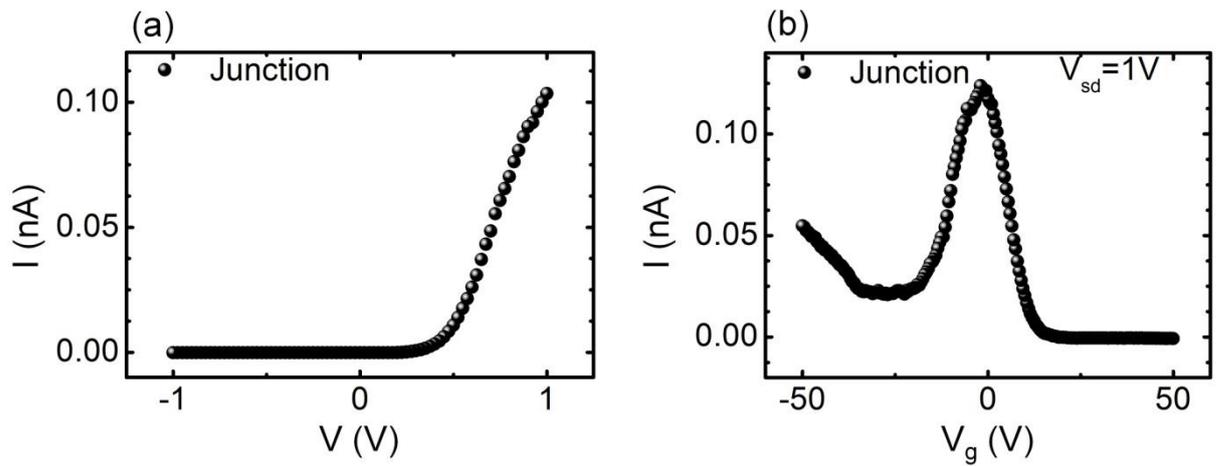


圖 5.7(a) P-N 接面奈米線 I-V 曲線 (b) P-N 接面奈米線 I-V<sub>g</sub> 曲線

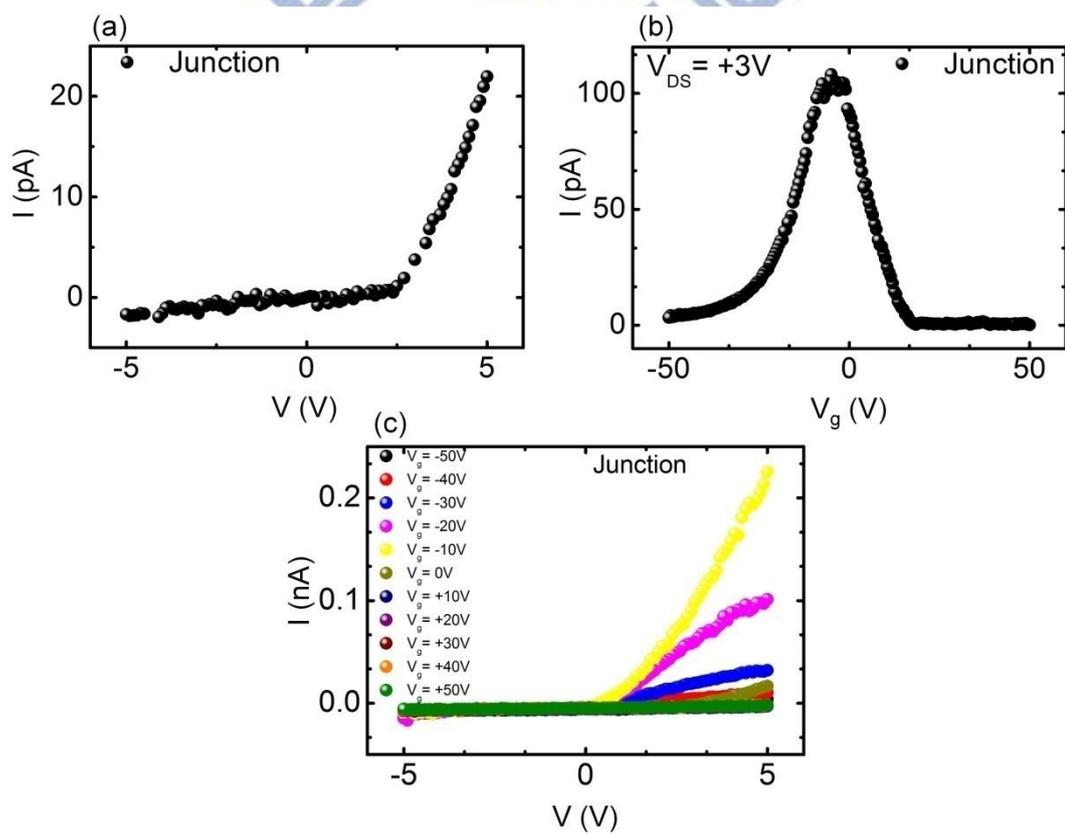


圖 5.8(a) P-N 接面奈米線 I-V 曲線 (b) P-N 接面奈米線 I-V<sub>g</sub> 曲線 (c) P-N 接面奈米線在不同 V<sub>g</sub> 下的 IV 曲線

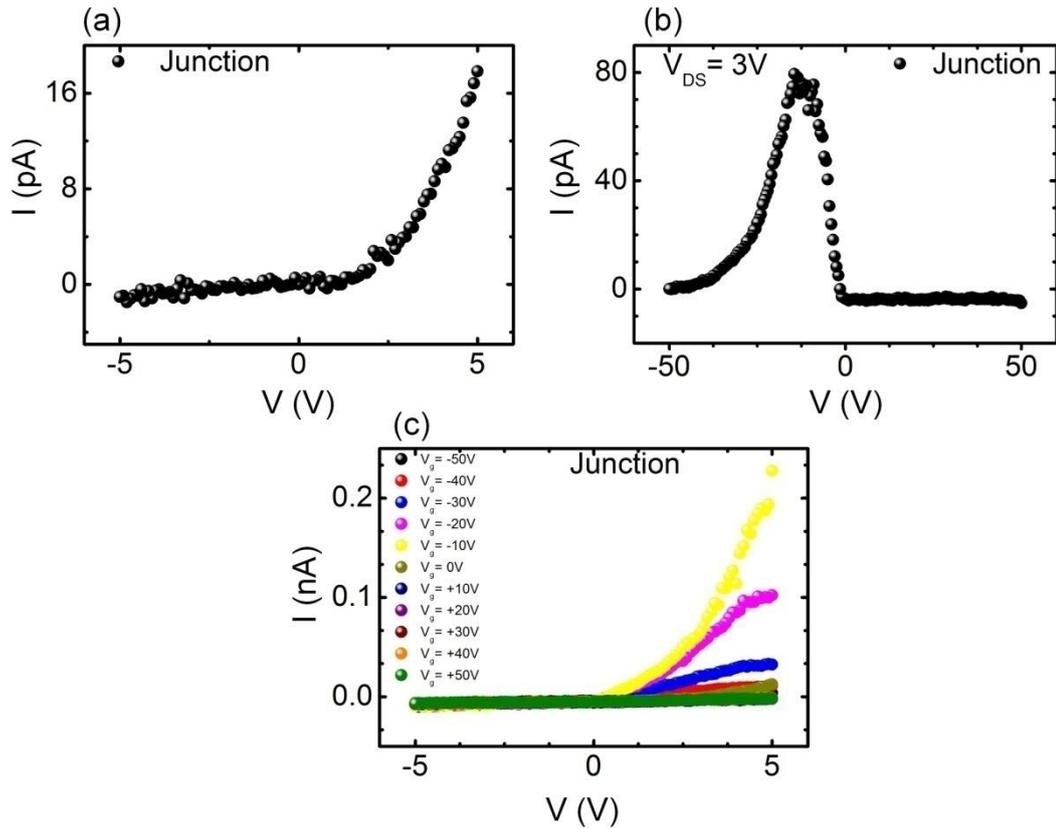


圖 5.9(a) P-N 接面奈米線 I-V 曲線 (b) P-N 接面奈米線 I-V<sub>g</sub> 曲線 (c) P-N 接面奈米線在不同 V<sub>g</sub> 下的 IV 曲線

### 5-3 在氬氬雷射照射下 ZTO、P3HT 及其接面之電性量測

分別我們先確定 ZTO 奈米線是否有光反應，因此我們單純量測 ZTO 奈米線本質，無照光和照光下的反應，由圖 5.10 所示中黑色的線為無照光下 ZTO 的曲線，紅色的線為照光下 ZTO 的曲線，經由電流—電壓之曲線我們可以觀察 ZTO 在圖中有無照光下近似沒有反應。但在我們計算斜率，無照光下的電阻值為 2.69 (MΩ)，照光下的電阻值為 2.59 (MΩ)，所以照光下還是看得出有些微的電流上升，我們推測可能是 ZTO 的本質狀態裡有少許的載子存在陷阱(trap)態中[39]，經由照光下直接激發到導帶上，因此才會有些微的電流上升的狀況。

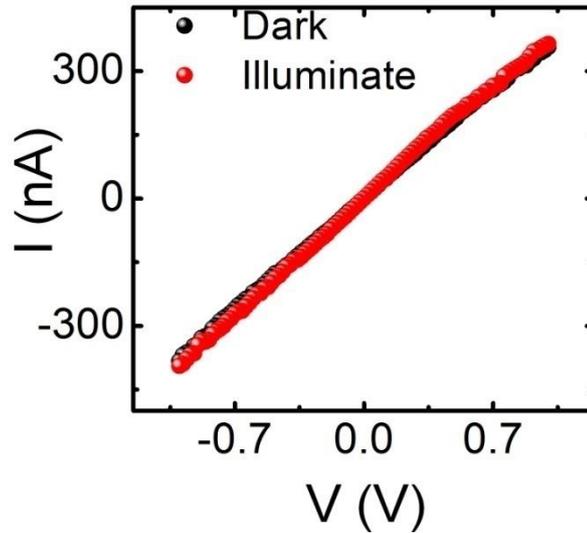


圖 5.10 氮氬雷射光下 ZTO 奈米線 I-V 曲線

接著是確認 P3HT 奈米線使否有光反應，因此我們也是單純量測 P3HT 奈米線本質狀態。在無照光和照光下的反應，以下兩組樣品圖 5.11(a)、圖 5.11(b)所示黑色的線為無照光下 P3HT 的反應，紅色的線為照光下 P3HT 的反應。經由電流—電壓之曲線我們可以觀察到 P3HT 在照光下有反應，圖 5.11(a)無照光下的電阻值為  $11(\text{G}\Omega)$ ，而在照光下的電阻值為  $8.89(\text{G}\Omega)$ 。圖 5.11(b)無照光下的電阻值  $61(\text{G}\Omega)$ ，而在照光下的電阻值為  $55(\text{G}\Omega)$ 。由於 P3HT 材料的能帶隙約為  $1.9(\text{eV})$  吸收波長在可見光的範圍有反應約  $450$  奈米到  $600$  奈米間[40]，因此我們照射紅光時電流值會上升。

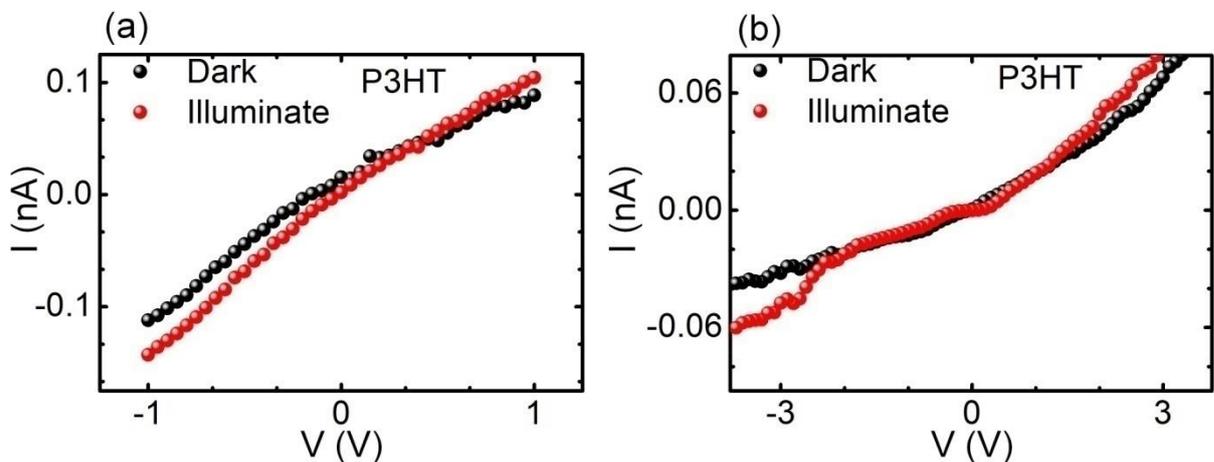


圖 5.11 氮氬雷射光下 P3HT 奈米線 I-V 曲線

本研究中所探討的有機和無機的 P-N 接面異質結構，可展示出奈米級太陽能電池的結構觀察光伏特效應。因此我們量測 P-N 接面奈米線在無照光和照光下的反應，由圖 5.12 所示黑色的線為無照光下的反應，紅色的線為照光下 P-N 接面的反應，由圖 5.12(a) 中經由電流—電壓之曲線，可以觀察到 P-N 接面在照光下電流有上升的趨勢。我們先利用無機半導體的概念做為解釋當光照射到半導體時，光子的能量會將 P-N 接面中的電子激發出來，產生電子電洞對，此時空乏區的內建電場的功用就是使電子電洞對在複合前分開，而產生光電流。可以由(Eq 3.4)解釋，當電壓越大時，總電流越大。接著我們觀察圖 5.12(b)中電流—閘極電壓下之曲線，在照光後電流值也很明顯往上升。在圖 5.12(c) 中量測輸入不同的閘極電壓下的電流之曲線，也可觀察到當照光下  $V_g$  為正 12(V)時，這時的電流為最大值，P-N 接面非對稱的曲線越明顯。

圖 5.13(a)所示，統計量測的樣品，我們定義當電壓為 1V 下黑色為 ZTO 奈米線、紅色 P3HT 奈米線和藍色為 P-N 接面，在有無照光下的電流比值(縱軸)。可觀察到，ZTO 奈米線對照光的反應比率是最小的，而 P-N 接面對於光反應是最為強烈的。圖 5.13(B) 所示，統計量測的樣品之 P-N 接面在不同  $V_g$  照光前後電流比率，觀察大多在  $V_g$  正 10V 時的比率最大。

在圖 5.14 電流—電壓之曲線，可以觀察到光伏特效應。當光能量大於半導體的能隙，此時 ZTO 材料會提供施體電子從價帶被激發到導帶，而形成被庫倫作用力所束縛的電子電洞對，之後束縛的電子電洞對會在半導體中以擴散或漂移方式移動。當電荷分離，要產生光電流，必須將電子電洞對分離成自由電子跟自由電洞，當電子電洞對擴散至接面處時，利用 ZTO 提供施體電子跟 P3HT 提供受體電子的異質接面進行電荷分離。但是若游離能和受體的電子親和力差異不足時，則電子電洞對無法分離，會形成再結合，以放光或放熱的形式回到價帶，然後被電極吸收產生電流，因此可觀察出照光下有強烈的反應。由於我們的 P-N 接面所構成的面積是由許多根 P3HT 奈米線和單根 ZTO 奈米線所組成，因此我們以 ZTO 奈米線的直徑為寬度，以 AFM 的形貌圖略估 P3HT 奈米線所佔的根數為長度來計算出 P-N 接面的面積。如圖 5.14 我們利用太陽能電池中的電壓

—電流輸出特型，分析計算出光電轉換效率為 0.17 % 與文獻[41]近似， $J_{sc} = 0.83 \text{ mA/cm}^2$ ， $V_{oc} = 0.12 \text{ V}$ ， $FF = 0.33$ ，圖中的由虛線所圍起來的面積是元件輸出的最大功率。

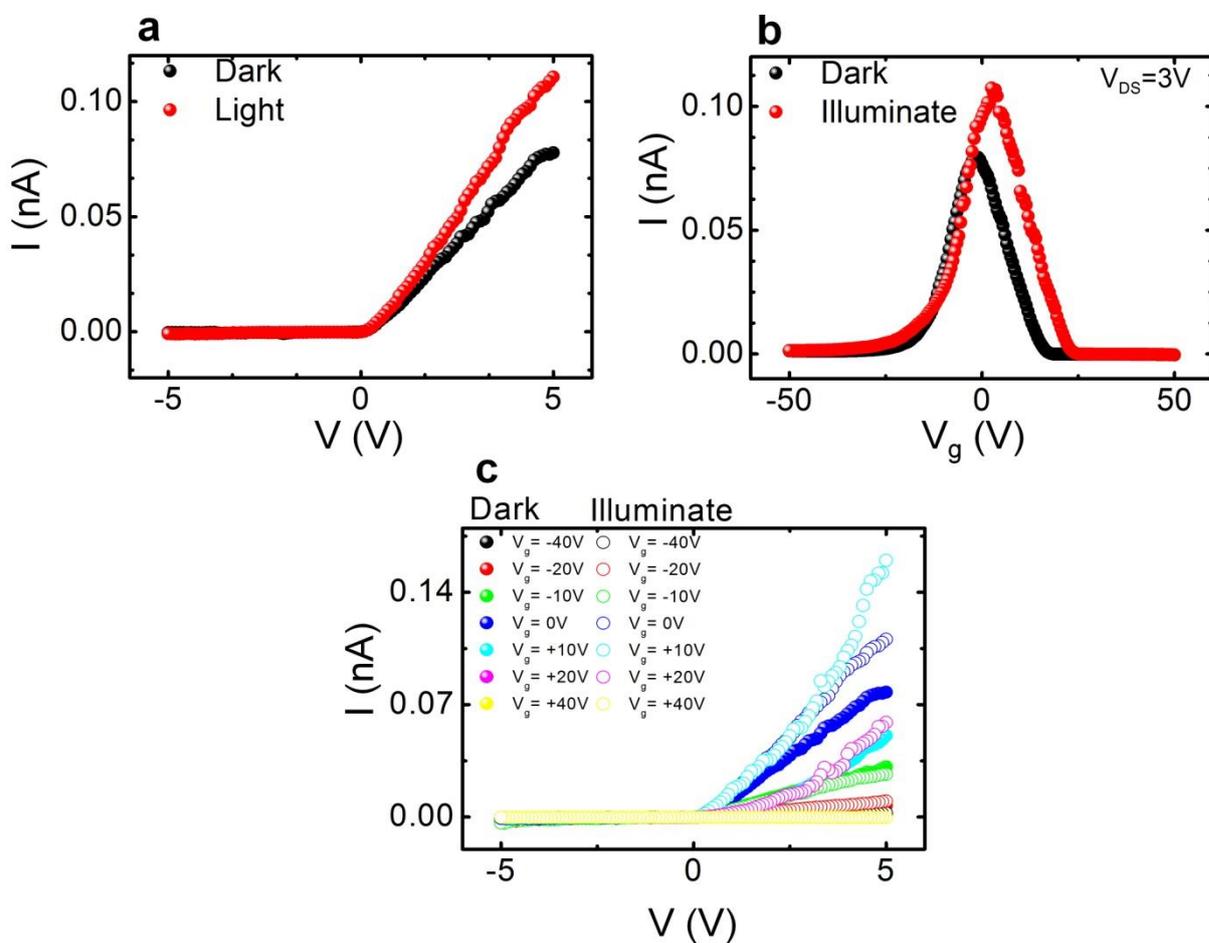


圖 5.12(a) 照光下 P-N 接面奈米線 I-V 曲線 (b) 照光下 P-N 接面奈米線 I- $V_g$  曲線 (c)

有無照光下 P-N 接面奈米線在不同  $V_g$  下的 I-V 曲線

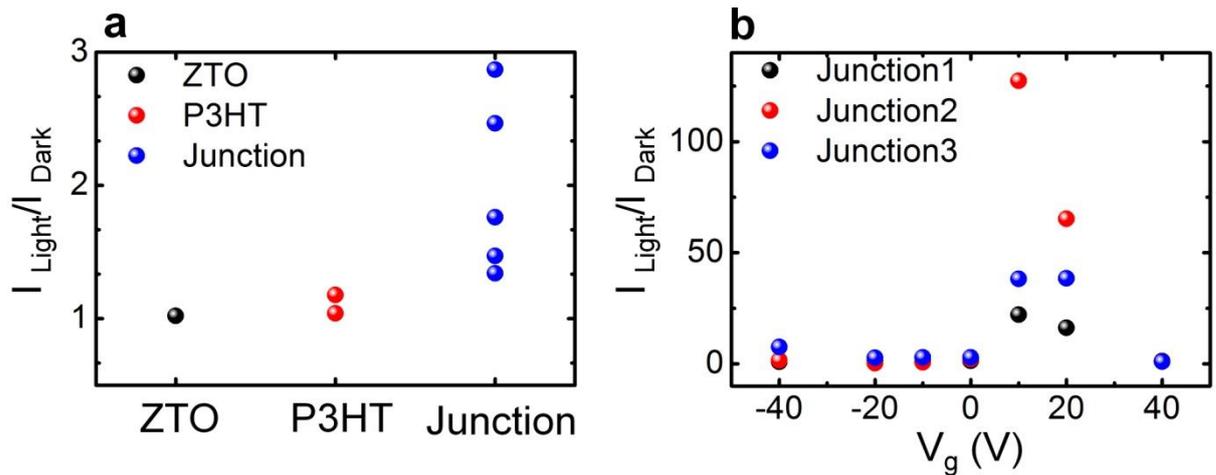


圖 5.13 (a)統計量測樣品，ZTO、P3HT、Junction 照光前後電流比率( $I_{\text{Light}}/I_{\text{Dark}}$ ) (b)統計量測樣品 P-N 接面在不同  $V_g$  照光前後電流比率

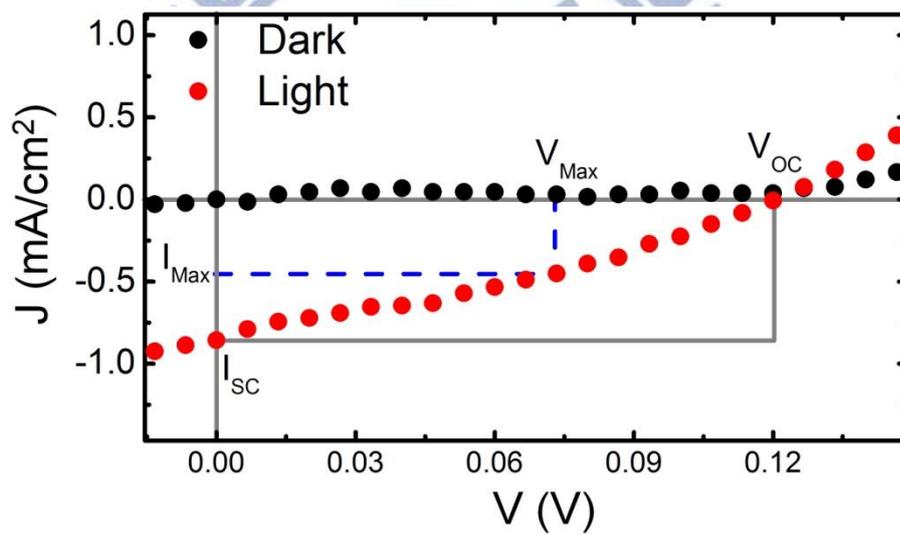


圖 5.14 氮氬雷射光下太陽能電池 P-N 接面之 I-V 曲線

## 5-4 數位邏輯實驗-三態緩衝器

此實驗是藉由調控不同的上下電壓來阻絕電流的通過，如同三態緩衝器具有開關的特性。元件量測的接法可由圖 5.15 所示，圖 5.16 為邏輯元件的電路圖。在 ZTO 奈米線上輸入固定的電壓( $V_{\text{DS}}$ )為 0V 或 +2V，接著在 P3HT 奈米線通入 +2V 或 -2V 定義為上閘極電壓( $V_{\text{Top gate}}$ ,  $V_{\text{TG}}$ )，在背後基板上通入 +50V 或 0V 定義為背後閘極電壓( $V_{\text{Back gate}}$ ,  $V_{\text{BG}}$ )。其量測結果如圖 5.17 電流和時間圖所示。當時間為 0 到 20 秒是 ZTO 奈米線  $V_{\text{DS}}$

為 0V 時，20 秒到 40 秒是  $V_{DS}$  為 +2V，40 秒到 60 秒是  $V_{DS}$  為 0V。黑色的線條表示條件是  $V_{BG}$  為 +50V 且  $V_{TG}$  為 +2V；紅色線條表示條件為  $V_{BG}$  為 +50V 且  $V_{TG}$  為 -2V；藍色線表示  $V_{BG}$  為 0V 且  $V_{TG}$  為 +2V，綠色線表示條件為  $V_{BG}$  為 0V 且  $V_{TG}$  為 -2V。表 5-3，為真值表可觀察出當 ZTO 奈米線  $V_{DS}$  皆為 +2V 時， $V_{BG}$  為 +50V 時， $V_{TG}$  通入 +2V 時輸出有高電流通過， $V_{TG}$  通入 -2V 時輸出有低電流通過。相對的， $V_{BG}$  為 0V 時， $V_{TG}$  通入 +2V 或 -2V，此時輸出為高電阻態，因此輸出的電流極微小，即為開路電壓。當 ZTO 奈米線  $V_{DS}$  為 0V 時，此時通入  $V_{BG}$  和  $V_{TG}$ ，電流值皆為 0。因此可以利用不同的電壓去調控開關的特性。

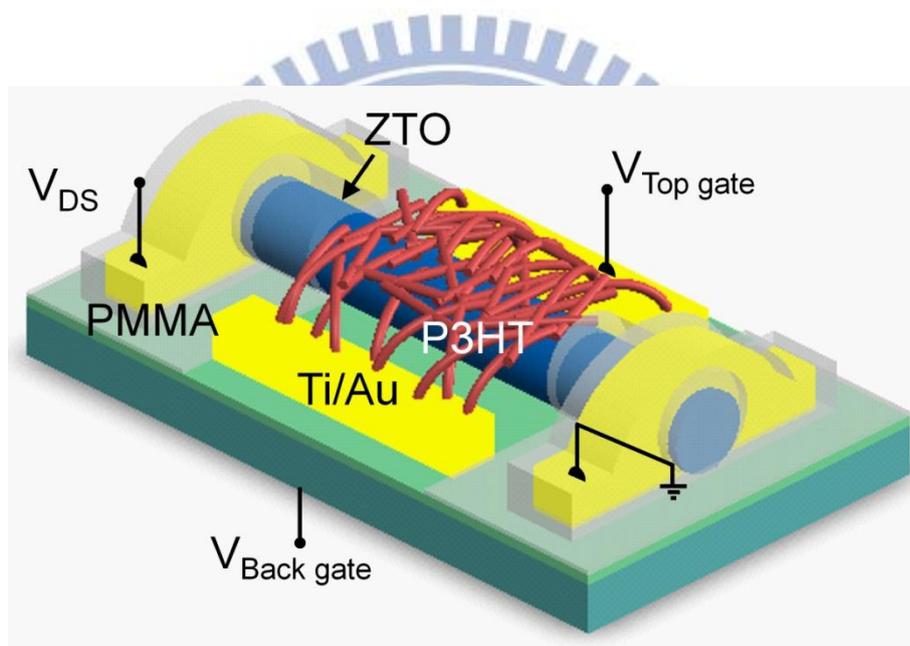


圖 5.15 量測元件接法示意圖

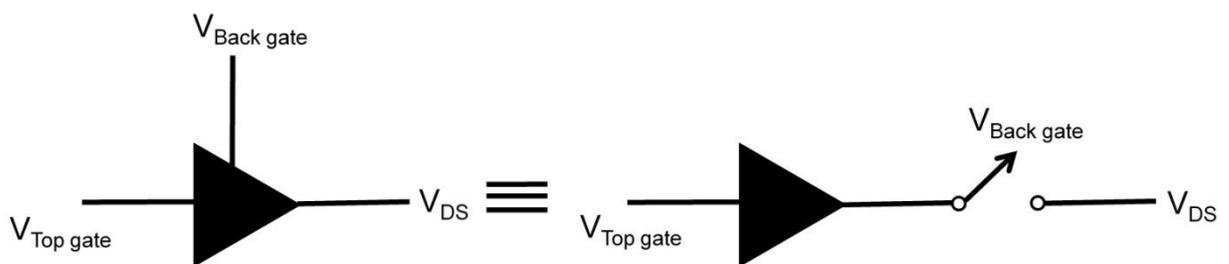


圖 5.16 元件電路圖

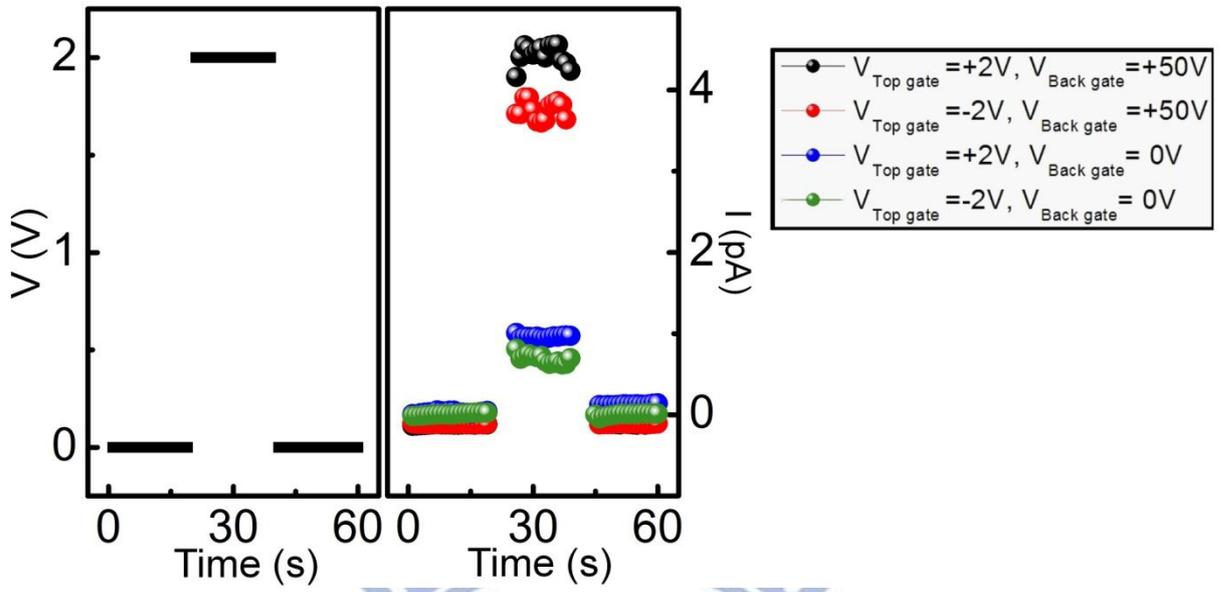


圖 5.17 電流—時間之曲線

$V_{\text{Back gate}}$	$V_{\text{Top gate}}$	Junction
+50 V	+2 V	1
+50 V	-2 V	0
0 V	+2 V	Z
0 V	-2 V	Z

表 5-3 真值表

## 第六章結論

本實驗製作分兩部分，第一部分使用壓印法將 ZTO 奈米線轉印到基板上，利用電子束微影及熱蒸鍍技術於同一樣品製作四點電極，並進行熱退火處理 500 °C、10 分鐘，讓 ZTO 晶格重新排列以減少缺陷產生。第二部分使用電子束微影在 ZTO 奈米線上進行，接著利用旋轉塗佈方式，將 P3HT 塗佈上。之後再將完成的元件運用 AFM 機台可由形貌確定 P3HT 奈米線和 ZTO 奈米線是否有交疊一起。量測兩點式 ZTO、P3HT 及接面元件的室溫環境下的電流對電壓關係並討論其電子遷移率、導電性。同時也運用氬氬雷射光於室溫真空環境中進行量測太陽能電池電流對電壓關係，以求得其接面的光電轉換效率。最後由三相邏輯來控制 ZTO 奈米線的通道，可作為邏輯元件。

由 ZTO 奈米線和 P3HT 奈米線線性的電流對電壓關係，可觀察到 P-N 接面的曲線。分別將三類樣品置於氬氬雷射光下，量測其電流對電壓的關係，可發現 P3HT 奈米線和 P-N 接面電流值隨著照射雷射光下有上升的趨勢。發現照射雷射光下有上升趨勢，可利用半導體的 P-N 接面電子電洞的傳輸過程解釋。然而 ZTO 奈米線在照射光下無趨勢，表示氬氬雷射光對 ZTO 奈米線並無影響。另外在 P-N 接面觀察到有太陽能電池的光反應，為了進一步了解太陽能電池，我們由量測到的電流對電壓關係圖得到最大的功率值、開路電壓和短路電流，可求得光電轉換效率為 0.17%。因為我們的元件結構是奈米等級，所以轉換效率小。另外可由 ZTO 奈米線藉由 P-N 接面調控不同的上下電壓來阻絕電流的通過，如同三態緩衝器具有開關的特性。

我們利用了一個簡易 P-N 接面的構想，可以分別量測 ZTO 奈米線和 P3HT 奈米線以及 P-N 接面。利用此構想可製作奈米太陽能電池，並藉由量測計算出光電轉換效率，最後我們也發現 P-N 接面可以運用在數位邏輯上。

## 參考文獻

- [1] W.J. Moon, J.H. Yu, G.M. Choi, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 80 (2001) 21-27.
- [2] T. Minami, H. Sonohara, S. Takata, H. Sato, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 - Lett.*, 33 (1994) L1693-L1696.
- [3] K.M. Coakley, M.D. McGehee, *Applied Physics Letters*, 83 (2003) 3380.
- [4] Z.R. Li, V.P. Kunets, V. Saini, Y. Xu, E. Dervishi, G.J. Salamo, A.R. Biris, A.S. Biris, *ACS Nano*, 3 (2009) 1407-1414.
- [5] Z.K. Tang, G.K.L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, Y. Segawa, *Applied Physics Letters*, 72 (1998) 3270.
- [6] D.M. Bagnall, Y.F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, M.Y. Shen, T. Goto, *Applied Physics Letters*, 73 (1998) 1038.
- [7] S. Baruah, J. Dutta, *Science and Technology of Advanced Materials*, 12 (2011) 013004.
- [8] Y. Zhang, M. Guo, M. Zhang, C. Yang, T. Ma, X. Wang, *Journal of Crystal Growth*, 308 (2007) 99-104.
- [9] P. Ramamurthy, E.A. Secco, *Canadian Journal of Chemistry*, 49 (1971) 2813-2816.
- [10] D.L. Young, H. Moutinho, Y. Yan, T.J. Coutts, *Journal of Applied Physics*, 92 (2002) 310.
- [11] K.R.G. Karthik, B.P. Andreasson, C. Sun, S.S. Pramana, B. Varghese, C.H. Sow, N. Mathews, L.H. Wong, S.G. Mhaisalkar, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 14 (2011) K5.
- [12] K. Nomura, *Microelectronic Engineering*, 72 (2004) 294-298.
- [13] R.L. Hoffman, B.J. Norris, J.F. Wager, *Applied Physics Letters*, 82 (2003) 733.
- [14] T.Z. Oo, R. Devi Chandra, N. Yantara, R.R. Prabhakar, L.H. Wong, N. Mathews, S.G. Mhaisalkar, *Organic Electronics*, 13 (2012) 870-874.
- [15] B. Tan, E. Toman, Y. Li, Y. Wu, *Journal of the American Chemical Society*, 129 (2007) 4162-4163.

- [16] L. Wang, X. Zhang, X. Liao, W. Yang, *Nanotechnology*, 16 (2005) 2928-2931.
- [17] J.X. Wang, S.S. Xie, Y. Gao, X.Q. Yan, D.F. Liu, H.J. Yuan, Z.P. Zhou, L. Song, L.F. Liu, W.Y. Zhou, G. Wang, *Journal of Crystal Growth*, 267 (2004) 177-183.
- [18] T. Lim, H. Kim, M. Meyyappan, S. Ju, *ACS Nano*, 6 (2012) 4912-4920.
- [19] Y. Zhang, J. Wang, H. Zhu, H. Li, L. Jiang, C. Shu, W. Hu, C. Wang, *Journal of Materials Chemistry*, 20 (2010) 9858.
- [20] J. Roncali, *Chemical Reviews*, 92 (1992) 711-738.
- [21] T. Yamamoto, K. Sanechika, A. Yamamoto, *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, 18 (1980) 9-12.
- [22] J.W.P. Lin, L.P. Dudek, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 18 (1980) 2869-2873.
- [23] K.-Y. Jen, G.G. Miller, R.L. Elsenbaumer, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 0 (1986) 1346-1347.
- [24] C.D. Dimitrakopoulos, D.J. Mascaró, *IBM J. Res. Dev.*, 45 (2001) 11-27.
- [25] K.M. Coakley, M.D. McGehee, *Chemistry of Materials*, 16 (2004) 4533-4542.
- [26] A. Salleo, *Materials Today*, 10 (2007) 38-45.
- [27] J.T. Chen, C.S. Hsu, *Polymer Chemistry*, 2 (2011) 2707-2722.
- [28] T. Adachi, J. Brazard, R.J. Ono, B. Hanson, M.C. Traub, Z.-Q. Wu, Z. Li, J.C. Bolinger, V. Ganesan, C.W. Bielawski, D.A. Vanden Bout, P.F. Barbara, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2 (2011) 1400-1404.
- [29] A.L. Briseno, T.W. Holcombe, A.I. Boukai, E.C. Garnett, S.W. Shelton, J.J. Frechet, P. Yang, *Nano letters*, 10 (2010) 334-340.
- [30] E. Katsia, N. Huby, G. Tallarida, B. Kutrzeba-Kotowska, M. Perego, S. Ferrari, F.C. Krebs, E. Guziewicz, M. Godlewski, V. Osinniy, G. Luka, *Applied Physics Letters*, 94 (2009) 143501.
- [31] X. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J. Wang, C.M. Lieber, *Nature*, 409 (2001) 66-69.

- [32] J. Yoon, K.W. Min, J. Kim, G.T. Kim, J.S. Ha, *Nanotechnology*, 23 (2012) 265301.
- [33] Y. Guo, Q. Tang, H. Liu, Y. Zhang, Y. Li, W. Hu, S. Wang, D. Zhu, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 9198-9199.
- [34] Y. Guo, Y. Zhang, H. Liu, S.-W. Lai, Y. Li, Y. Li, W. Hu, S. Wang, C.-M. Che, D. Zhu, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1 (2009) 327-330.
- [35] T. Shimomura, T. Takahashi, Y. Ichimura, S. Nakagawa, K. Noguchi, S. Heike, T. Hashizume, *Phys. Rev. B*, 83 (2011).
- [36] S. Ju, A. Facchetti, Y. Xuan, J. Liu, F. Ishikawa, P. Ye, C. Zhou, T.J. Marks, D.B. Janes, *Nature nanotechnology*, 2 (2007) 378-384.
- [37] J.G. Park, G.T. Kim, V. Krstic, B. Kim, S.H. Lee, S. Roth, M. Burghard, Y.W. Park, *Synthetic Metals*, 119 (2001) 53-56.
- [38] J. Han, P.Q. Mantas, A.M.R. Senos, *Journal of the European Ceramic Society*, 22 (2002) 49-59.
- [39] M.A. Alpuche-Aviles, Y.Y. Wu, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (2009) 3216-3224.
- [40] Y. Zhao, Z. Xie, Y. Qu, Y. Geng, L. Wang, *Applied Physics Letters*, 90 (2007) 043504.
- [41] Y. Yang, W. Guo, Y. Zhang, Y. Ding, X. Wang, Z.L. Wang, *Nano Letters*, 11 (2011) 4812-4817.
- [42] Neamen, "Semiconduction Physics And Device Boox".
- [43] 翁敏航, "太陽能電池-原理、元件、材料、製程與檢測技術"。
- [44] Handbook of NT-MDT.
- [45] Handbook of Agilent 5500 AFM.
- [46] 陳姿涵, "接點電阻與不同退火條件下鋅奈米元件電性研究" 國立交通大學電子物理研究所碩士論文 (2010).
- [47] Keithley 公司資料, <http://www.keithley.com.tw/>