

國立交通大學

材料科學與工程學系碩士班
碩士論文

鋁薄膜輔助常溫水溶液法製備氧化鋅奈米結構之
製程及其性質

**Aqueous solution room temperature process and properties of
the Al-assisted ZnO nanostructures**

研究生：張修誠

指導教授：郭正次 教授

中華民國九十七年七月

鋁薄膜輔助常溫水溶液法製備氧化鋅奈米結構之
製程及其性質

**Aqueous solution room temperature process and properties of
the Al-assisted ZnO nanostructures**

研究生：張修誠

Graduate student: Hsiu-Cheng Chang

指導教授：郭正次 教授

Advisors: Prof. Cheng-Tzu Kuo



A Thesis
Submitted to Department of Materials Science and Engineering
College of Engineering
National Chiao Tung University
In partial
Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
In
Materials Science and Engineering

July 2008

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年七月

鋁薄膜輔助常溫水溶液法製備氧化鋅奈米結構之製程及其性質

研究生：張修誠

指導教授：郭正次 教授

國立交通大學

材料科學與工程研究所

摘要

針對有潛力的寬能隙半導體之應用，本研究探討常溫水溶液法合成不同奈米結構的氧化鋅之製程。研究中以醋酸鋅($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、氯化鋅(ZnCl_2)與硝酸鋅 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)作為生長氧化鋅的前驅物，搭配鋁(Al)觸媒與界面活性劑十二烷基硫酸鈉(Sodium dodecyl sulfate, $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$)來輔助。最後，藉由掃描式電子顯微技術(SEM)、X光繞射技術(XRD)、穿透式電子顯微技術(TEM)、能量散佈光譜技術(EDS)、X光電子能譜技術(XPS)與光子激發能譜技術(PL)來分析討論沉積膜的結構與光學性質。根據上述實驗結果，可得到以下的結論。

結果顯示，沉積膜的晶體結構為六方最密堆積，主要是由氧化鋅與鋅所組成，且在適當的沉積溫度（約常溫）、沉積時間（約 3 小時）與十二烷基硫酸鈉濃度（約 5 mM）的情況下，有助於生長較多的氧化鋅奈米結構，其中氧化鋅前驅物種類不是影響氧化鋅多寡的重要因素。氧化鋅奈米結構在富含氧化鋅之沉積膜中，其表面形貌以柱狀(Rod-like)與橢圓柱狀(Elliptic cylinder-like)奈米線（直徑約 2 ~ 4 nm）管束為主，其中硝酸鋅前驅物則是傾向生長柱狀的氧化鋅奈米結構，顯示前驅物種類對表面形貌有相當的影響。相對的，在沉積初期或沉積溫度太低的情

況下，有利於更多的鋅奈米結構在富含鋅之沉積膜中形成，其表面形貌則傾向以豌豆狀(Pea-like)、樹枝狀(Dendrite)、絨絲狀(Silk-like)、層狀(Layer-like)、帶狀(Ribbon-like)與蜂窩狀(Honeycomb-like)的結構為主。

氧化鋅奈米結構的光學性質方面，柱狀奈米線管束在 2.38 eV 與 3.06 eV 的位置各有一個發光訊號產生，而橢圓狀奈米線管束只會在 2.28 eV 有發光訊號，由文獻可知，這些訊號分別是由氧化鋅內部的氧對位缺陷(Oxygen antisite defects, O_{Zn})、鋅空位缺陷(Zinc vacancy defects, V_{Zn})與氧格隙缺陷(Oxygen interstitial defects, O_i)所造成。

總結而言，氧化鋅奈米結構是可以在室溫下被合成，雖然內部有一些缺線，但是沉積溫度相對於文獻的資料(70 ~ 140°C)卻低很多。研究中，沉積溫度可以較低的部分原因，可能是鋁薄膜的輔助能有效降低氧化鋅形成的活化能。文章中氧化鋅之成長機制及其化學反應式將進行討論。



Aqueous solution room temperature process and properties of the Al-assisted ZnO nanostructures

Graduate student: Hsiu-Cheng Chang

Professor: Cheng-Tzu Kuo

**Institute of Materials Science & Engineering
National Chiao Tung University**

Abstract

For potential wide band gap semiconductor applications, processes to synthesize various ZnO nanostructures by aqueous solution room temperature processes were examined. The three different ZnO precursors ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; ZnCl_2 or $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) with Al as catalyst and SDS ($\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$) as surfactant were studied. The structures and optical properties of the deposited films were characterized by SEM (Scanning electron microscopy), XRD (X-ray diffractometry), TEM (Transmission electron microscopy), EDS (Energy dispersive spectroscopy), XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) and PL (Photoluminescence spectroscopy). From the experimental results, the following conclusions could be drawn.

The results show that the deposited films are HCP crystal structure and mainly consist of ZnO and Zn nanostructures, and the favor conditions to form more ZnO nanostructures are proper temperature (\sim room temperature), deposition time (\sim 3 hr), and SDS concentrations (\sim 5 mM), where the precursor type plays no significant role. The ZnO nanostructures on the ZnO-rich deposited films are mainly consisting of rod-like and elliptic cylinder-like bundles of nanowires (2 ~ 4 nm in diameter), mainly depending

on the ZnO precursor type, where $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ precursor tends to form rod-like ZnO nanostructures. In contrast, morphologies of Zn nanostructures on the Zn-rich deposited films are more favor to form pea-like, dendrite, silk-like, layer-like, ribbon-like, and honeycomb-like shapes at beginning of deposition periods or lower deposition temperatures.

Considering the optical properties of the ZnO nanostructures, there are PL peaks at 2.38 eV and 3.06 eV for rod-like nanowires bundles, and at 2.28 eV for elliptic-cylinder-like nanowires bundles, which are corresponding to emission due to presence of oxygen antisite defects (O_{Zn}), zinc vacancy defects (V_{Zn}) and oxygen interstitial defects (O_i), respectively, as reported in the literature.

In summary, the ZnO nanostructures can be synthesized at room temperature, which is much lower than the reported deposition temperatures in the literature (70 ~ 140°C), though there are some defects in the ZnO nanostructures. The lower deposition temperature in this work may be partly due to Al film application to reduce the activation energy of ZnO formation. The possible growth mechanism and the chemical equations of ZnO formation are discussed in the text.

致謝

首先誠摯的感謝 郭正次老師這兩年來的指導，在實驗及論文寫作方面的悉心教誨，更謝謝您提供了如此完善的實驗設備與資源，讓我在實驗上有很大的空間可以盡情發揮。同時也感謝成大機械 李驊登教授、中央機械 林啟瑞教授以及交大材料 潘扶民教授等口試委員，有了您們寶貴的意見與指導，使得本論文更加完整。

感謝大大學長必愷在各方面的指導，沒有你的寶貴的意見與儀器教導，實驗一定無法進行的這麼順利，祝您年底能順順利利畢業，明年平平安安當兵，後年快樂快樂結婚。感謝貞君學姐 AAO 與場發射方面的幫助，儘管我的柱狀 ZnO 做出來沒有場發射><，不過還是非常感謝您的大力幫忙喔。感謝伊茹學姐，謝謝您總是解答我各方面大大小小的問題，而且只要有學姐在的地方，總是充滿著幸福的味道唷！感謝安亞學長、泰瑞學長、立群學長與文授學長的生活及工作上的經驗談，真的讓我獲益良多！傅恕學長、宜學學長、凱齡學姐與盈君學姐真的很謝謝你們在我剛進實驗室對我的萬般照顧，讓我可以很快融入實驗室，尤其是盈君學姐，說真的，經過你的拉曼指導，我發現我對拉曼還不是很熟耶！感謝同窗好友心譽、珮玲、可維、碩傑在生活上及實驗上的互相幫助，碩士班的生活有你們真好！

感謝尉霖兄與種馬在 TEM 上面的大力幫忙，謝謝你們對我難搞試片的容忍。感謝蔡老大的神奇魔手，讓我 TEM 試片能有別於傳統的製作方式製作出來。感謝桃太融與壘哥在 XPS 的熱情幫助。感謝阿義慷慨大方的把宿舍借給我住，雖然這個室友很龜毛，也有其他癖好。

最後我要感謝我的家人，謝謝天堂上的爺爺與外公對我的疼惜與愛護、爸爸的支持與栽培、媽媽的鼓勵與安慰，以及妹妹的陪伴，超級感謝你們給我一個無後顧之憂的環境，且有了你們的扶持我才能順利的拿到碩士學位。還有我的親朋好友們，感謝你們一路上的陪伴與支持，因為你們，我才會擁有這一切！謝謝！！

在新竹的這兩年，是很幸福的，因為有你們，相信往後我博士班生活還是可以這麼快樂幸福！！

目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
致謝.....	V
目錄.....	VI
符號表.....	X
表目錄.....	XI
圖目錄.....	XII
第一章 緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 研究動機.....	2
第二章 文獻回顧.....	4
2.1 奈米材料的簡介.....	4
2.2 氧化鋅結構、性質及其應用.....	9
2.2.1 透明導電膜的應用.....	10
2.2.2 色素增感太陽能電池的應用.....	11
2.3 氧化鋅奈米結構之成長機制.....	15
2.3.1 陽極氧化鋁模板法.....	15
2.3.2 固-液-氣法.....	15

2.3.3	溶液-液-固法.....	16
2.3.4	非等向性成長法.....	16
2.4	氧化鋅奈米結構之製備方法.....	18
2.4.1	有機金屬化學氣相沉積法.....	18
2.4.2	脈衝式雷射沉積法.....	18
2.4.3	水熱法.....	18
2.4.4	水溶液法.....	19
第三章	實驗設計與方法.....	23
3.1	實驗流程.....	23
3.2	製程原料介紹.....	25
3.3	熱蒸鍍與常溫水溶液法製程之步驟與參數.....	27
3.4	材料分析方法.....	31
3.4.1	X 光繞射分析技術.....	31
3.4.2	掃描式電子顯微技術.....	31
3.4.3	X 光能量散佈光譜技術.....	32
3.4.4	X 光電子能譜技術.....	32
3.4.5	光子激發能譜技術.....	32
3.4.6	穿透式電子顯微技術.....	33
第四章	結果與討論.....	35

4.1 醋酸鋅前驅物所生長的沉積膜之分析結果	35
4.1.1 SDS 添加量、溫度與時間對沉積膜形貌的影響	35
4.1.2 SDS 添加量、溫度與時間對沉積膜結構的影響	38
4.1.3 SDS 添加量對沉積膜組成的影響	40
4.1.4 醋酸鋅前驅物所生長的沉積膜之結果統整	41
4.2 氯化鋅前驅物所生長的沉積膜之分析結果	47
4.2.1 SDS 添加量、溫度與時間對沉積膜形貌的影響	47
4.2.2 SDS 添加量、溫度與時間對沉積膜結構的影響	49
4.2.3 SDS 添加量對沉積膜組成的影響	51
4.2.4 氯化鋅前驅物所生長的沉積膜之結果統整	52
4.3 硝酸鋅前驅物所生長的沉積膜之分析結果	59
4.3.1 SDS 添加量、溫度與時間對沉積膜形貌的影響	59
4.3.2 SDS 添加量、溫度與時間對沉積膜結構的影響	61
4.3.3 SDS 添加量對沉積膜組成的影響	63
4.3.4 硝酸鋅前驅物所生長的沉積膜之結果統整	64
4.4 前驅物種類對沉積膜鍵結的影響	71
4.5 前驅物種類對沉積膜光學性質的影響	74
4.6 前驅物種類對沉積膜微結構的影響	76
4.7 水溶液法之化學方程式與氧化鋅成長機制	78

第五章 結論	81
第六章 未來展望	84
參考文獻	85
個人簡歷	90

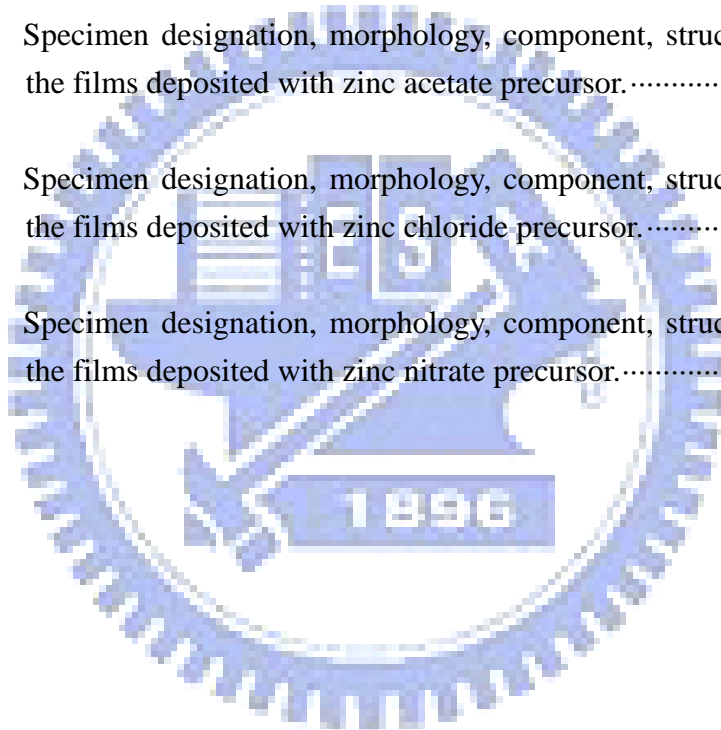


符號表

AAO	(Anodized aluminum oxide) 陽極氧化鋁
CNTs	(Carbon nanotubes) 碳奈米管
DSSC	(Dye-sensitized solar cell) 色素增感太陽能電池
EDS	(Energy dispersive spectroscopy) 能量散佈光譜技術
ETA	(Extra thin absorber) 超薄吸光層
FET	(Field-effect transistor) 場效電晶體
LCD	(Liquid crystal display) 液晶顯示器
MOCVD	(Metal-organic chemical vapor deposition) 有機金屬化學氣相 沉積法
OLED	(Organic light-emitting diode) 有機發光二極體
PL	(Photoluminescence spectroscopy) 光子激發能譜技術
PLD	(Pulsed laser deposition) 脈衝式雷射沉積法
SAW	(Surface acoustic wave) 表面聲波
SDS	(Sodium dodecyl sulfate) 十二烷基硫酸鈉
SEM	(Scanning electron microscopy) 掃瞄式電子顯微技術
SLS	(Solution-liquid-solid) 溶液-液-固
TEM	(Transmission electron microscopy) 穿透式電子顯微技術
VLS	(Vapor-liquid-solid) 氣-液-固
XPS	(X-ray photoelectron spectrometry) X 光電子能譜技術
XRD	(X-ray diffractometry) X 光繞射分析技術

表目錄

Table 2-1	Nanowires and their optical functionalities. [Pauzauskie-2006-36]	8
Table 2-2	Properties of wurtzite ZnO. [Pearton-2005-293]	14
Table 2-3	Properties of the important compound semiconductors. [施敏-2001-131]	14
Table 3-1	Specimen designations and their deposition conditions.	30
Table 4-1	Specimen designation, morphology, component, structure and Zn/O ratio of the films deposited with zinc acetate precursor.	41
Table 4-2	Specimen designation, morphology, component, structure and Zn/O ratio of the films deposited with zinc chloride precursor.	58
Table 4-3	Specimen designation, morphology, component, structure and Zn/O ratio of the films deposited with zinc nitrate precursor.	70



圖目錄

Fig. 2-1	Schematic diagram of quantum dot field-effect transistors (FET) structure. [Shield-2000-3673]	6
Fig. 2-2	Schematic diagram of 10-stacked $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ quantum dot laser. [Tachibana-1999-2605]	6
Fig. 2-3	Schematic diagram of electrical spin injection in an epitaxially grown ferromagnetic semiconductor heterostructure, based on GaAs. [Ohno-1999-790] ..	7
Fig. 2-4	Schematic diagram of GaN and ZnO's hexagonal wurtzite crystal structure. [Dong-2003-1906]	7
Fig. 2-5	Schematic diagram of the dye-sensitized solar cell. [Law-2005-455]	8
Fig. 2-6	Schematic diagram of zinc oxide crystal structure. [Claeyssens-2005-139]	13
Fig. 2-7	Schematic diagram of operation of the dye-sensitized electrochemical photovoltaic cell. [Claeyssens-2005-139]	13
Fig. 2-8	Schematic diagram of anodized aluminum oxide (AAO) process. [Fan-2006-700]	17
Fig. 2-9	Schematic illustration of vapor-liquid-solid nanowires growth mechanism including three stages (I) alloying, (II) nucleation, (III) axial growth. [Yang-2002-1]	17
Fig. 2-10	Schematic illustration of solution-liquid-solid nanowire growth mechanism. SLS mechanism: the flux droplet is in, and M and E are elements of III-V semiconductor dissolved in the flux droplet. The crystalline fiber and attached flux droplet are suspended in reaction solution. [Xia-2003-353]	17
Fig. 2-11	Schematic diagram of Metal-organic chemical vapor deposition. [Lee-2004-3949]	21

Fig. 2-12	Schematic diagram of pulsed laser deposition. ^[Morber-2006-21672]	22
Fig. 3-1	Experimental flowchart.....	23
Fig. 3-2	Schematic diagram of thermal evaporator for Al film deposition.....	29
Fig. 3-3	Schematic diagram of the ZnO fabrication steps.....	29
Fig. 4-1	SEM morphologies of the films deposited with 5 mM zinc acetate precursor under 5 °C, 3 hrs and different amount of surfactant: (a) 0 mg, (c) 14.4 mg, and (f) 28.8 mg. (b), (d), and (f) are corresponding to (a), (c), and (e) at higher magnifications. [Specimens A7, A8, and A9, respectively].....	42
Fig. 4-2	SEM morphologies of the films deposited with 5 mM zinc acetate precursor under RT, 1 hr and different amount of surfactant: (a) 0 mg, (c) 14.4 mg, and (f) 28.8 mg. (b), (d), and (f) are corresponding to (a), (c), and (e) at higher magnifications. [Specimens D1, D2, and D3, respectively]	43
Fig. 4-3	SEM morphologies of the films deposited with 5 mM zinc acetate precursor under RT, 3 hrs and different amount of surfactant: (a) 0 mg, (c) 14.4 mg, and (f) 28.8 mg. (b), (d), and (f) are corresponding to (a), (c), and (e) at higher magnifications. [Specimens D7, D8, and D9, respectively]	44
Fig. 4-4	XRD patterns of the films deposited under different weight of SDS additions and with three different sets of other deposition conditions: (5 °C, 3 hrs), (RT, 1 hr), and (RT, 3 hrs), corresponding to specimens (A7~A9), (D1~D3), and (D7~D9), respectively.....	45
Fig. 4-5	SEM micrographs and the corresponding EDS spectra of the films deposited with zinc acetate precursor under RT, 3 hrs and different weight of surfactant: (a) 0 mg, (b) 14.4 mg and (c) 28.8 mg. [Specimens D7, D8, and D9, respectively].....	46
Fig. 4-6	SEM morphologies of the films deposited with 5 mM zinc chloride precursor under 5 °C, 1 hrs and different amount of surfactant: (a) 0 mg, (c) 14.4 mg, and (f) 28.8 mg. (b), (d), and (f) are corresponding to (a), (c), and (e) at higher magnifications. [Specimens B7, B8, and B9, respectively].....	53

Fig. 4-7	SEM morphologies of the films deposited with 5 mM zinc chloride precursor under RT, 1 hr and different amount of surfactant: (a) 0 mg, (c) 14.4 mg, and (f) 28.8 mg. (b), (d), and (f) are corresponding to (a), (c), and (e) at higher magnifications. [Specimens E1, E2, and E3, respectively]	54
Fig. 4-8	SEM morphologies of the films deposited with 5 mM zinc chloride precursor under RT, 3 hrs and different amount of surfactant: (a) 0 mg, (c) 14.4 mg, and (f) 28.8 mg. (b), (d), and (f) are corresponding to (a), (c), and (e) at higher magnifications. [Specimens E7, E8, and E9, respectively]	55
Fig. 4-9	XRD patterns of the films deposited under different weight of SDS additions and with three different sets of other deposition conditions: (5 °C, 3 hrs), (RT, 1 hr), and (RT, 3 hrs), corresponding to specimens (B7~B9), (E1~E3), and (E7~E9), respectively.....	56
Fig. 4-10	SEM micrographs and the corresponding EDS spectra of the films deposited with zinc chloride precursor under RT, 3 hrs and different weight of surfactant: (a) 0 mg, (b) 14.4 mg and (c) 28.8 mg. [Specimens E7, E8, and E9, respectively].....	57
Fig. 4-11	SEM morphologies of the films deposited with 5 mM zinc nitrate precursor under 5 °C, 1 hrs and different amount of surfactant: (a) 0 mg, (c) 14.4 mg, and (f) 28.8 mg. (b), (d), and (f) are corresponding to (a), (c), and (e) at higher magnifications. [Specimens C7, C8, and C9, respectively].....	65
Fig. 4-12	SEM morphologies of the films deposited with 5 mM zinc nitrate precursor under RT, 1 hr and different amount of surfactant: (a) 0 mg, (c) 14.4 mg, and (f) 28.8 mg. (b), (d), and (f) are corresponding to (a), (c), and (e) at higher magnifications. [Specimens F1, F2, and F3, respectively]	66
Fig. 4-13	SEM morphologies of the films deposited with 5 mM zinc nitrate precursor under RT, 3 hrs and different amount of surfactant: (a) 0 mg, (c) 14.4 mg, and (f) 28.8 mg. (b), (d), and (f) are corresponding to (a), (c), and (e) at higher magnifications. [Specimens F7, F8, and F9, respectively]	67
Fig. 4-14	XRD patterns of the films deposited under different weight of SDS additions and with three different sets of other deposition conditions: (5 °C, 3 hrs), (RT, 1 hr), and (RT, 3 hrs), corresponding to specimens (C7~C9), (F1~F3), and	

	(F7~F9), respectively.	68
Fig. 4-15	SEM micrographs and the corresponding EDS spectra of the films deposited with zinc nitrate precursor under RT, 3 hrs and different weight of surfactant: (a) 0 mg, (b) 14.4 mg and (c) 28.8 mg. [Specimens F7, F8, and F9, respectively].....	69
Fig. 4-16	XPS spectra of the films deposited with three different precursors under RT, 3 hrs and 14.4 mg surfactant. [Specimens D8, E8, and F8, respectively].....	72
Fig. 4-17	XPS spectra of Zn 2p _{3/2} and Zn 2p _{1/2} photon energy of the films deposited with three different precursors under RT, 3 hrs and 14.4 mg surfactant. [Specimens D8, E8, and F8, respectively]	73
Fig. 4-18	XPS spectra of O 1s photon energy of the films deposited with three different precursors under RT, 3 hrs and 14.4 mg surfactant. [Specimens D8, E8, and F8, respectively]	73
Fig. 4-19	PL spectra of the films deposited with three different precursors under RT, 3 hrs, and 14.4 mg surfactant. [Specimens D8, E8, and F8, respectively].....	75
Fig. 4-20	Defects' level in ZnO. ^[Lin-2001-G110]	75
Fig. 4-21	SEM micrographs and the corresponding TEM images of the films deposited with three different precursors under RT, 3 hrs, and 14.4 mg surfactant. [Specimens D8, E8, and F8, respectively]	77
Fig. 4-22	Schematic illustration of ZnO nanorods growth mechanism. ^[Yin-2005-130]	80

第一章 緒論

1.1 前言

奈米材料因表面積和電子結構的改變，使奈米材料具備有別於塊材狀態下的特性，例如奈米材料具有下列獨特的效應產生：表面效應(Surface effect)、量子侷限效應(Quantum confinement effect)、量子穿隧效應(Quantum tunneling effect)等，使得性質在光、電、磁、熱、催化及機械力學等方面皆與塊材有所差異，讓產品在應用上可往輕薄短小、節省能源、高能量密度及低價的目標邁進。

奈米材料在結構上可分為零維、一維、二維和三維型態。在眾多奈米材料的研究中，由於日本科學家 Iijima 博士於 1991 年利用高解析度穿透式電子顯微鏡(HRTEM)觀察 C_{60} 分子時，偶然於陰極端發現碳奈米管(Carbon nanotubes, CNTs)^[Iijima-1991-56]，而開啟一系列一維奈米材料研究的風潮。

一維奈米材料因其特殊結構帶來的獨特性質，可應用於電子或光電元件的主動部分和內連線而備受矚目。其中寬能隙(Band gap)半導體材料(例如：氧化鋅等)憑藉著在光學與電學上優異的表現，更是成為研究中的重點。

氧化鋅(ZnO)為六方晶系中(Hexagonal)的纖維鋅礦結構(Wurtzite

structure)，此種結構有六方對稱，卻無對稱中心，所以擁有極高的壓電特性，除了上述高壓電性之外，還有寬直接能隙(Direct band gap，約 3.37 eV)、高激子束縛能(Exciton binding energy，約 60 meV)、高熱穩定性、高化學穩定性、高透光性、高折射率、聲光、電光以及非線性光學係數上的特性，同時在介電、壓電、焦電、聲光及電光等方面具有優異的性能，是一種極具發展潛力的多功能材料。

目前已有許多相當成熟的一維氧化鋅奈米結構製備方法發表於文獻中，主要的製備方式有：陽極氧化鋁模板法(Anodized aluminum oxide, AAO)、有機金屬化學氣相沉積法(Metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD)、固液氣法(Vapor liquid solid process, VLS)、脈衝式雷射沉積法(Pulsed laser deposition, PLD)、水熱法(Hydrothermal process)、水溶液法(Aqueous solution method)等。

1.2 研究動機

雖然成長一維氧化鋅奈米結構的方法很多，但是製程上仍然存在許多缺失，例如：熱蒸鍍法、金屬有機化學氣相沉積法脈衝式、雷射沉積法都有工作溫度高、基板選擇受限制、需昂貴的高真空設備等缺點，其中脈衝式雷射沉積法更有大尺寸製造上的困難。水熱法雖然工作溫度低，大概在 70~ 140°C 之間，有工作時間長、製程複雜及在基板

上必須沉積一層晶種再進行二次生長等問題。本研究中，主要利用簡單、低成本與常溫製程－水溶液沉澱法，搭配鋁(Al)薄膜，利用鋅還原電位比鋁大的方式進行氧化還原反應，以減少氧化鋅生成的活化能，取代傳統需要高溫、高真空與高成本製程，成長一維氧化鋅奈米材料，並研究不同成長因素對所成長氧化鋅奈米結構的影響。



第二章 文獻回顧

2.1 奈米材料的簡介

隨著現今科技越來越發達，奈米科技已不再是一個口號，不只影響當紅的光電與能源產業，連被視為明日之星的生物醫療與所謂的傳統產業也受到很大的衝擊，幾乎人類生活上的食衣住行等方面無不與奈米科技息息相關。

奈米科技的研究領域相當廣泛，其中以奈米材料最受矚目，主要是針對尺度在 1 到 100 nm 材料的製造與新材料性質進行研究。當材料尺寸縮小到奈米等級，量子理論上不完全可以解釋材料奈米化所引起的諸多現象，例如：表面效應(Surface effect) [Jalochowski-1988-5272]、量子侷限效應(Quantum confinement effect) [Alivisatos-1996-13226]、量子穿隧效應(Quantum tunneling effect) [Caldeira-1981-211] 等。表面效應是因奈米材料的表面與內部原子的比例急遽增加，造成表面積與表面能大幅提高，使材料具備高活性。量子侷限效應是指材料趨向奈米尺寸，其原子數下降，能階密度下降，使能隙間距增加而呈現不連續的能階狀態，讓材料展現絕緣性。量子穿隧效應是當材料奈米化，奈米粒子具有穿過能障的能力。由於上述的幾種現象，導致材料無論在光、電、磁、熱、聲、力等方面皆與塊材性質皆有很大的差異 [Landes-2002-1675, Mohamed-2001-589]。

奈米材料在尺度上可主要分成：(1)零維，指空間中三個方向都受奈米尺寸的限制，如量子點^[van der Wiel-2003-1]、奈米顆粒等；(2)一維，指三維中有兩個方位是受限於奈米範圍，如奈米線、奈米針、奈米管等；(3)二維，指只有一個維度是奈米化，如薄膜等。

零維奈米材料主要是以量子點為代表，因為電子容易被量子點所侷限，如同電子身陷於洞中不得而出。其實它也有所謂的穿隧效應，當電子得到足夠能量，旁邊有量子點獲其他接納處，電子可跳出而躍入緊鄰的量子點或其他去處，具有有體積小、效率高且無需導線的優點，目前在應用上有量子場效電晶體製造的單一光偵測器^[Shield-2000-3673]、量子點雷射^[Tachibana-1999-2605]及未來量子點自旋效應應用的記憶元件^[Ohno-1999-790]等，如 Fig. 2-1、2-2、2-3 所示。

一維奈米材料，由於可應用於電子或光電元件的主動部分和內連線，使光電元件可得到更好的效果，而受到廣泛研究。一維奈米材料中又以寬能隙(Band gap)半導體材料(例如：氧化鋅等)在光學與電學上優異的表現，如 Table 2-1 所示，更是成為關鍵的議題。一維結構的氧化鋅比傳統二維氧化鋅薄膜結構擁有更多發光表面^[Pauzauskis-2006-36]，如 Fig. 2-4 所示，可提高電激發光的效率。在陰極發光元件的部分，使用高深寬比的一維氧化鋅奈米結構，比二維的氧化鋅薄膜結構更能有效利用電場^[Dong-2003-1906]。另外，一維的單晶氧化鋅奈米線也被用於取代多

晶的多孔結構，作為色素增感太陽能電池的陽極部分^[Law-2005-455]，如 Fig. 2-5 所示，藉由一維氧化鋅單晶奈米線來改善電子在陽極內的傳輸效果，增加光電轉換效率。

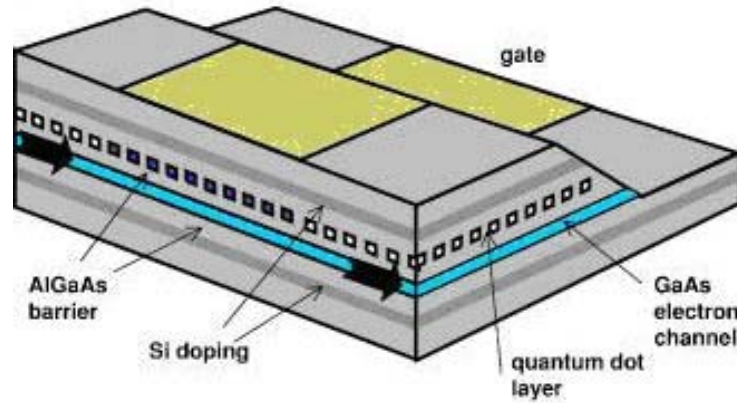


Fig. 2-1 Schematic diagram of quantum dot field-effect transistors (FET) structure.
[Shield-2000-3673]

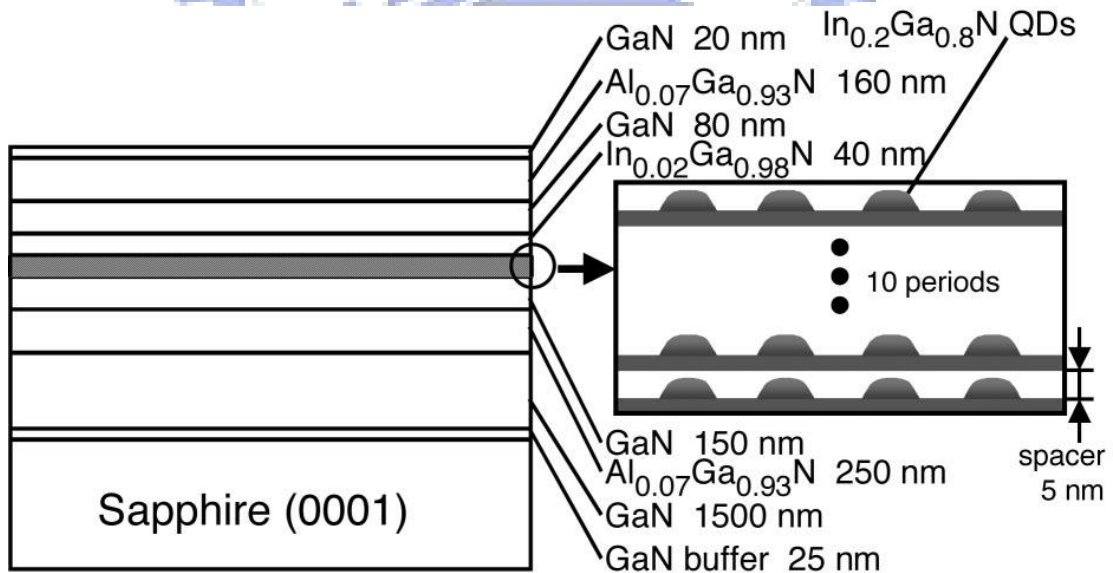


Fig. 2-2 Schematic diagram of 10-stacked $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ quantum dot laser.
[Tachibana-1999-2605]

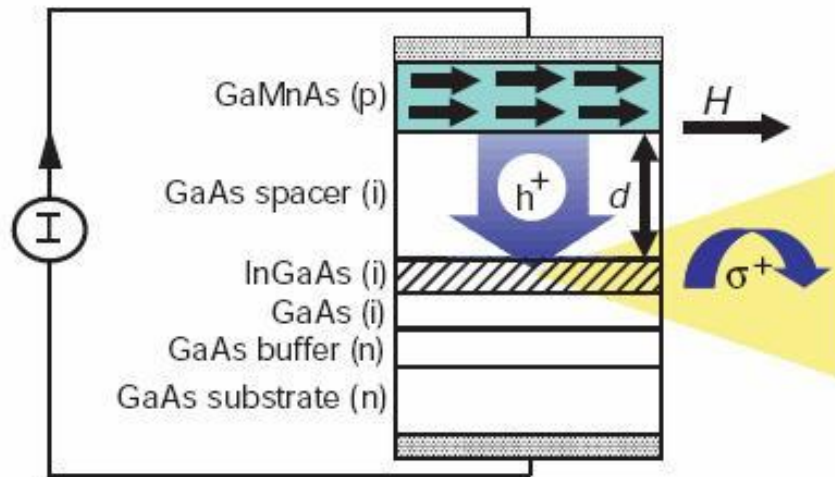


Fig. 2-3 Schematic diagram of electrical spin injection in an epitaxially grown ferromagnetic semiconductor heterostructure, based on GaAs. [Ohno-1999-790]

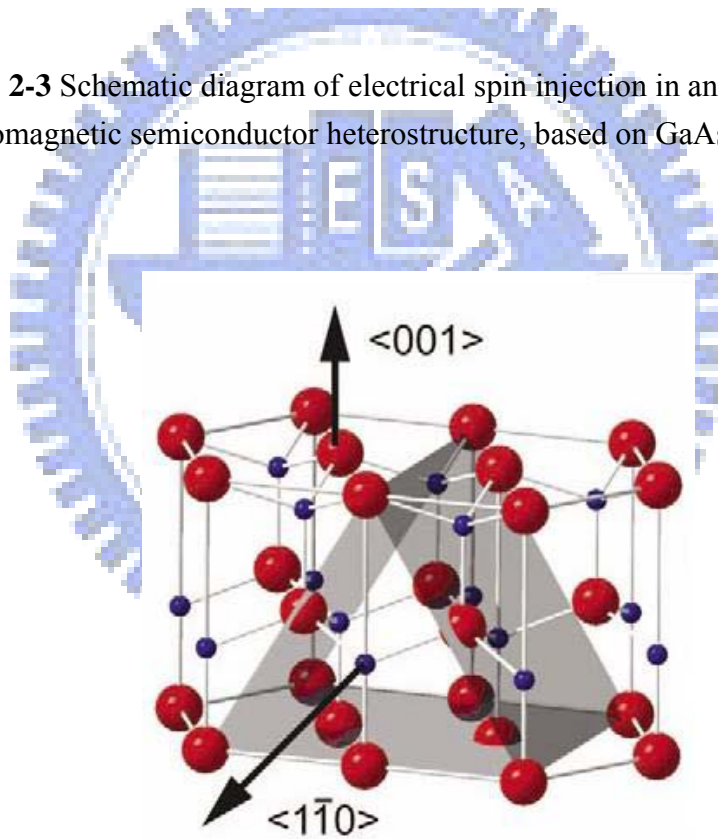


Fig. 2-4 Schematic diagram of GaN and ZnO's hexagonal wurtzite crystal structure. [Dong-2003-1906]

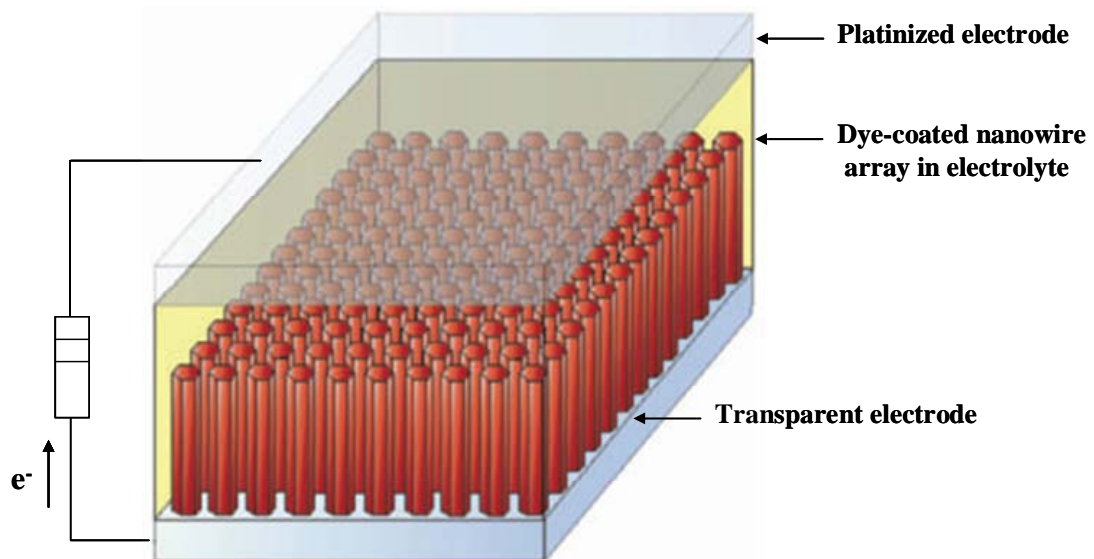


Fig. 2-5 Schematic diagram of the dye-sensitized solar cell. [Law-2005-455]

Table 2-1 Nanowires and their optical functionalities [Pauzauskis-2006-36]

Nanowires	Optical functions	Characteristics
GaN	Nanolaser	Emission wavelength: 370-390 nm Threshold: $\sim 500 \text{ nj/cm}^2$ Cavity Q factor: 500-1000 Threshold gain: $400\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$
	Light-emitting diode	Emission wavelength: 380-420 nm
ZnO	Nanolaser	Emission wavelength: 370-400 nm Threshold: $>70 \text{ nj/cm}^2$ Cavity Q factor: 1000-1500 Threshold gain: $1000\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$
	Frequency converter	Effective second-order susceptibility: 5.5 pm/V
	Solar cell	Energy converting energy: 3.5%
	Photodetector	UV light detector
SnO ₂	Waveguide	Propagation loss: $1\text{-}8 \text{ dB mm}^{-1}$
	Evanescent wave optical sensor	Single molecular level detection

2.2 氧化鋅結構、性質及其應用

氧化鋅在常壓下為六方晶系(Hexagonal)中的纖維鋅礦結構(Wurtzite structure) [Claeyssens-2005-139]，是由六方堆積的鋅與氧原子面沿 c 軸交互堆疊，其晶格常數 $a=3.2539 \text{ \AA}$ 、 $c=5.2098 \text{ \AA}$ ， c/a 比值為 1.602，接近完美的 1.633，如 Fig. 2-6，Table 2-2 所示，由於此種結構沒有對稱中心，使得其耦合係數(Coupling coefficient)高而有壓電特性，可應用於表面聲波元件(Surface acoustic wave, SAW) [Chen-1982-27, Kim-1987-467, Lakin-1981-125]。在鋅與氧的氣氛下形成氧化鋅單晶的過程中，因間隙型鋅原子與氧缺乏的緣故，使氧化鋅易與氣體產生吸附作用，其電性會隨環境的氣體組成的改變而有所變化，利用此特性可作為氣體感測器 [Yi-2005-S22, Jiaqiang-2000-277]，應用於檢測氣體與定量分析，有靈敏度高與操作溫度低等優點，主要偵測的氣體有 CO [Yoon-1997-251]、 O_2 [Eranna-2004-111]、 H_2 [Gruber-2003-81] 等。在鍵結方面，因鋅的電負度是 1.7、氧的電負度是 3.5，兩元素間存在極大的電負度差異，導致氧化鋅具有極強的鍵能與極高的熔點(1975°C)，而擁有很高的熱穩定性 [Law-2004-83] 與化學穩定性。相較於其他半導體材料，如 Table 2-3，氧化鋅具備相當寬的直接能隙(Direct band gap，約 3.37 eV)與相當大的激子束縛能(Exciton binding energy，約 60 meV)的優點，能在可見光區透明與在室溫下發光效率較一般材料來的高，分別適合應用於透明導電薄膜 [Chen-2001-963]、短波長

發光材料及紫外光雷射^[Chen-1998-3912, Tang-1998-3270]。氧化鋅除了上述的性質外，還擁有高折射率、聲光、電光以及非線性光學係數上的特性，並且同時在介電、壓電、焦電、聲光及電光上具有優異的性能，是一種具有許多功能性且極具發展潛力的材料。以下就目前氧化鋅最具有發展潛力的應用作個介紹。

2.2.1 透明導電膜的應用

材料來源豐富、製程容易、導電率高與穿透度高等優點一直是透明導電膜追求的重點，其應用方面包括太陽能電池(Solar cell)、發光二極體(Light-emitting diode, LED) 與液晶顯示器(Liquid crystal display, LCD)等，而透明導電膜主要分成兩大類：薄金屬膜及透明導電金屬氧化物膜，薄金屬膜大約 10 到 20 nm，具有透明且導電的特性，但因為其化學穩定性不高，性質易隨時間而改變，且當金屬膜太薄會形成島狀不連續薄膜，造成薄膜電阻率提高及散射入射電磁波，進而影響穿透度，因此性質穩定且透明導電的金屬氧化物膜就越顯的重要，欲得到在可見光區透明性必須選用能隙大於可見光能量的材料，其在常溫下通常是絕緣的，可透過製造氧化態不完全的化合物、參雜比陽離子價數多的金屬離子或比陰離子價數少的非金屬離子來提高其導電性，目前常用的透明導電金屬氧化物膜為氧化銦錫(Indium tin oxide,

ITO)，ITO 雖然具有極佳的導電性與透明性，但銦(In)並不是一個來源豐富的元素，所以成本較高，並帶有毒性^[Kobayashi-2004-703]。反觀氧化鋅，除了化學穩定性、透明度與導電性很高之外，鋅來源在地球上算是非常豐富的，可以有效降低成本，更重要的是應用在有機發光二極體(Organic light-emitting diode, OLED)，因其功函數高，可以與 OLED 的電洞傳輸層匹配之特性^[Webster-2004-48]，所以氧化鋅在透明導電薄膜方面有極具發展的潛力。

2.2.2 色素增感太陽能電池的應用

太陽能電池有乾淨、無副產物與來源豐富的優點，一直是最有潛力的取代能源之一。太陽能電池是由半導體或半導體與有機物構成的，可以將光子轉換成電流，又稱為光生伏特太陽能電池(Photovoltaic cell)，必須具備兩種功能，其一是可以吸收光子能量將基態電子激發而產生電子電洞對；其二是把產生的電子電洞分離，藉由內部電場傳送，再由連接的導體輸出。除了傳統的矽晶體與超薄吸光層(Extra thin absorber, ETA)太陽能電池^[Claude-2005-1512]之外，還有目前熱門的色素增感太陽能電池(Dye-sensitized solar cell, DSSC)於2001年被Graetzel^[Gratzel-2001-348]開發出來，如 Fig. 2-7 所示，主要是利用有機色素作為吸光層，二氧化鈦(Titanium dioxide, TiO₂)及氧化鋅等半導體作為

電子傳輸層，有氧化還原對的電解液作為補充層，電池形式是半導體、色素、電解液與外部電路為迴路構成的。當太陽光入射電池中，光子激發位於最高被佔據分子軌域(HOMO)上的電子到最低未佔據分子軌域(LUMO)，由於色素的 LUMO 能階高於半導體的導帶，LUMO 能階上的光激發電子很容易的躍遷至半導體的導帶中，電子由半導體收集再傳輸到所連接的導電玻璃上。導電玻璃經外部電路將電子傳遞到電池的對電極上，此時，電子會與氧化態電解質反應，將電解質還原成還原態電解質，而還原態電解質則與半導體表面的色素反應，補充色素 HOMO 能階的電子，電子會經由上述路徑形成光電流。傳統的色素增趕太陽能電池多數使用奈米顆粒所燒結而成的多孔結構為電極，但是奈米顆粒間會有許多晶界(Grain boundary)，晶界的存在會使電子受到繞射而降低導電率，且晶界中的缺陷也容易使電子再結合而使所收集的電流減少，若由單晶的奈米線取代傳統的多孔結構，可以減少光電流損失而提高電池的效率。

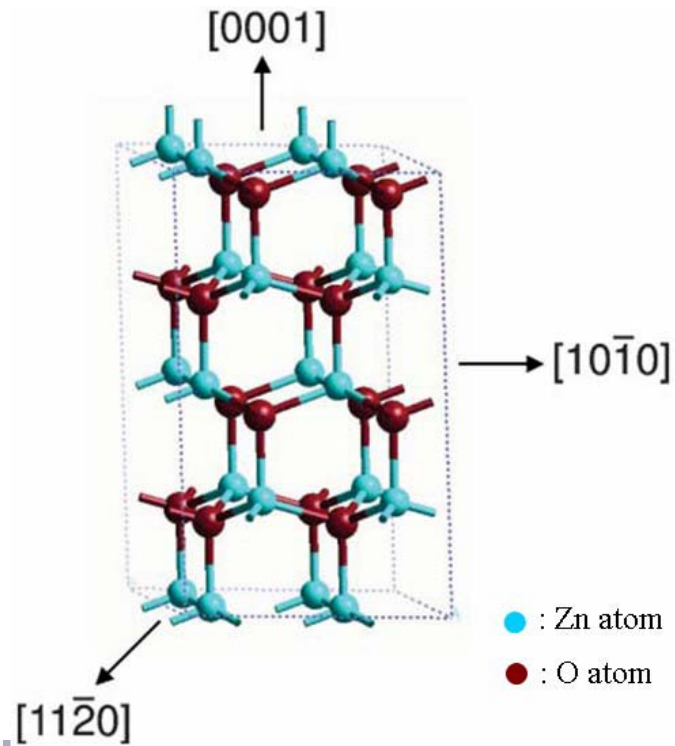


Fig. 2-6 Schematic diagram of zinc oxide crystal structure. [Claeyssens-2005-139]

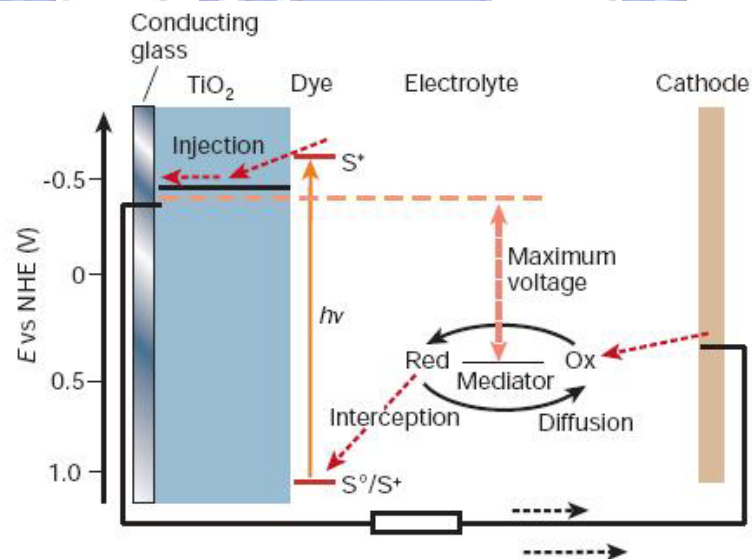


Fig. 2-7 Schematic diagram of operation of the dye-sensitized electrochemical photovoltaic cell. [Gratzel-2001-348]

Table 2-2 Properties of wurtzite ZnO. [Pearton-2005-293]

Properties	Value
Lattice constant(RT)	$a_0=3.2539 \text{ \AA}$ $c_0=5.2098 \text{ \AA}$ $a_0/ c_0=1.602$ (ideal hexagonal structure shows, 1.633)
Density	5.606 g/cm ³
Molecular mass	81.389
Mohs hardness	4
Melting point	2250 K
Linear thermal expansion coefficient(RT)	$a_0=6.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ $c_0=3.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$
A-axis direction	4.75
C-axis direction	2.92
Electron mass	0.28
Hole mass	1.8
Band gap energy(RT)	3.37 eV
Exciton binding energy	60 meV
Specific heat	0.125 cal/gm
Dielectric constant	8.656
Thermal conductivity	0.006 cal/cm/K
Thermoelectric constant	1200 mV/K

Table 2-3 Properties of the important compound semiconductors. [施敏-2001-131]

Material	Crystal structure	Lattice parameters (\AA)	Band gap energy (eV)	Melting point (K)	Exciton binding energy (meV)
ZnO	Wurtzite	3.249, 5.209	3.37	2250	60
ZnS	Wurtzite	3.823, 6.261	3.80	2103	39
ZnSe	Zinc blend	5.668	2.70	1793	20
GaAS	Zinc blend	5.653	1.42	1513	4.5
GaN	Wurtzite	3.189, 5.185	3.39	1973	28

2.3 氧化鋅奈米結構之成長機制

2.3.1 陽極氧化鋁模板法(Anodized aluminum oxide template method, AAO)

陽極氧化鋁模板法(Anodized aluminum oxide)為主，是將金屬鋁置入電解質溶液中，再通入適當電壓，進行陽極氧化處理，得到奈米級的陽極氧化鋁柱狀孔洞結構，在孔洞中沉積觸媒，之後使用草酸等溶液去除氧化鋁，最後透過熱蒸鍍、化學氣相沉積法或溶膠凝膠法結合 VLS 成長機制，將欲成長的材料填入孔洞，可得到奈米級的點陣列，如 Fig. 2-8 所示。藉由製程參數的改變，可控制孔洞的直徑大約介於 5 nm 到 200 nm，具有高度規則排列與孔洞密度，間接影響奈米材料的直徑。

2.3.2 固-液-氣法(Vapor-liquid-solid method, VLS) ^[Wagner-1964-89]

VLS 成長法是在適當溫度下，金屬觸媒與氣相反應物形成合金液滴，其中觸媒的選擇必須是能與反應物形成液相合金，且此溫度必須是平衡相圖中觸媒與反應物的共晶點(Eutectic temperature)，此時反應氣體分子或原子會吸附在合金液滴中，當反應物超過臨界值時，所需要的奈米材料即析出成長，如 Fig. 2-9 ^[Yang-2002-1] 所示，其中藉由改變觸媒的位置與大小，可控制奈米線生長位置與直徑。整個過程包含氣相反應物、液相合金液滴及固相的奈米線，故稱為 VLS 法。

2.3.3 溶液-液-固法(Solution-liquid-solid method, SLS)

SLS 法原理基本上跟 VLS 方法相近，如 Fig. 2-10 所示，是 Buhro^[Buhro-1999-1791]於 1999 年利用 solution-liquid-solid method 於相對低溫下合成高晶體性的 III-V 族半導體，生成物為單晶晶鬚或細絲，其直徑大約 10~150 nm，長度大約數個微米。此方法是選擇低熔點的金屬(In, Sn, Bi)作為觸媒，透過前趨物是經由液相溶劑溶入觸媒而產生所需要的材料。最大的好處是選用適當的溶劑可以大幅降低反應所需的溫度。這個合成方法在未來可推廣合成許多高共價半導體(Highly covalent semiconductor)，甚至是其合金。

2.3.4 非等向性成長法(Anisotropic growth method)^[Wu-2002-215]

J. J. Wu 等逾 1999 年利用材料之非等向性成長方式合成一維氧化鋅奈米柱。固態材料依照單位晶胞(Unit cell)原子排列方式可分為七大晶系，七大晶系除了立方(Cubic)晶系具有等方向性，其餘晶系皆是非等方向性(Anisotropic)。氧化鋅屬於六方晶系的一種，可藉由合適的製程參數，使其在不同晶面有不同的成長速度，成長速度較慢的晶面會保留下來，成長速度較快的晶面會消失，因而形成一維的氧化鋅奈米結構。

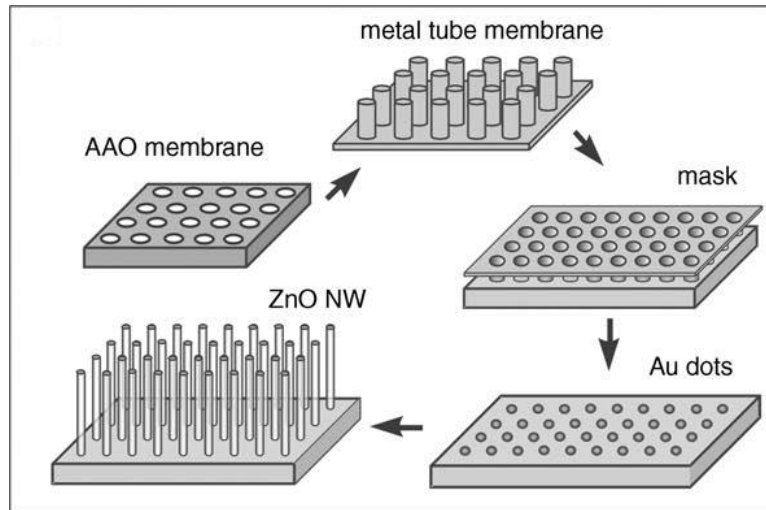


Fig. 2-8 Schematic diagram of anodized aluminum oxide (AAO) process [Fan-2006-700].

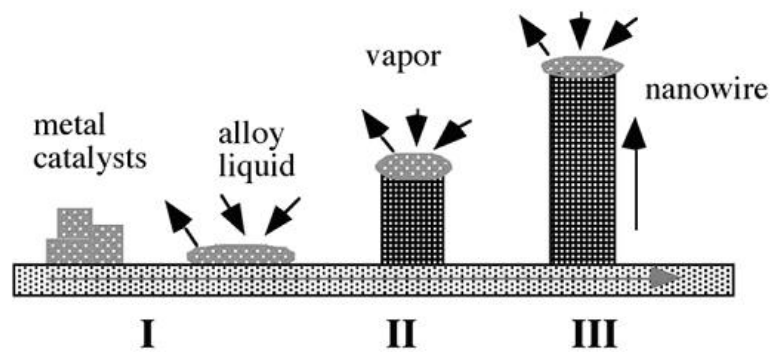


Fig. 2-9 Schematic illustration of vapor-liquid-solid nanowires growth mechanism including three stages (I) alloying, (II) nucleation, (III) axial growth [Yang-2002-1].

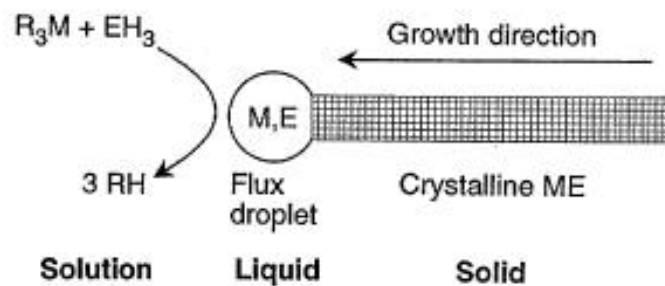


Fig. 2-10 Schematic illustration of solution-liquid-solid nanowire growth mechanism. SLS mechanism: the flux droplet is in, and M and E are elements of III-V semiconductor dissolved in the flux droplet. The crystalline fiber and attached flux droplet are suspended in reaction solution. [Xia-2003-353]

2.4 氧化鋅奈米結構之製備方法

2.4.1 有機金屬化學氣相沉積法 (Metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD)

有機金屬化學氣相沉積法，如 Fig. 2-11 所示，是以含鋅的化合物作為原料氣體，例如：醋酸鋅(Zinc acetate)、硝酸鋅(Zinc nitride)等，通入含有氧元素的氣體作為生成物的氧來源，例如：氧氣(O₂)、水(H₂O)等，承載氣體為氬氣(Ar)，此時反應溫度介於 200 到 400°C 之間，過程中無須添加金屬催化劑，並無金屬殘餘物污染的問題，因此可得到高品質的奈米形貌，適合工業界大規模量產，唯一受限是所需的設備成本高。

2.4.2 脈衝式雷射沉積法(Pulsed laser deposition, PLD)

脈衝式雷射沉積法又稱雷射剝離(Laser ablation)沉積，如 Fig. 2-12 所示，最常搭配氣液固法來成長一維氧化鋅奈米結構。主要是利用高能量的雷射光入射到靶材表面上，靶材會吸收光子而產生熔化與汽化現象，這些物質一部份會持續與雷射光反應，而產生大量的游離電子與離子形成電漿(Plasma)，另一部份會吸附在基材的觸媒上，而形成合金液滴，當合金液滴中的吸附物達到臨界值，材料就會析出成長。

2.4.3 水熱法(Hydrothermal process)

水熱法是把含鋅的鹽類化合物溶在水中，例如：醋酸鋅(Zinc

acetate)、硝酸鋅 (Zinc nitride) 等，添加尿素 (Urea) 或甲基胺 (Hexamethylenetetramine, HMTA) 當沉澱劑，在 70 到 140°C 溫度下反應，此時尿素或甲基胺會釋放出 OH⁻，使溶液中的 pH 值升高，形成沉澱物，最後把清洗過後的沉澱物拿去做熱處理去除雜質，溫度大約 600 到 700°C。水熱法主要是藉由反應溫度、反應時間、添加物的選擇等改變，製造出不同形貌及粒徑大小的一維氧化鋅奈米結構，例如：針狀 [Cao-2005-2567]、柱狀 [Guo-2005-1864]、花狀 [Zhang-2004-622] 等。

2.4.4 水溶液法 (Aqueous solution Method)

水溶液法，是在低過飽和度的過飽和溶液中，利用異質成核 (Heterogeneous nucleation) 方式在特定表面形成奈米材料。首先把含鋅的化合物溶於水中，加入沉澱劑，此時可添加不同的界面活性劑或有機配位基 (Organic ligand) 來控制沉澱物的生長，然後將沉澱物過濾清洗，再經過適當熱處理後可得奈米材料，其中藉由改變溶液濃度、pH 值、反應溫度、界面活性劑與有機配位基種類等，可控制奈米材料的形狀。水溶液法與水熱法十分相似，不同之處在於一個是在較高溫 (約 70 到 140°C) 的環境下反應生成，另一個則是把沉澱物清洗過濾後再拿去做熱處理。其中水溶液法製程較簡單，而水熱法因為可改變的參數較多，較難控制，不過生長出來的氧化鋅形貌較具多元化。其原理如

下，水溶液法成長金屬氧化物結晶主要是藉由改變水溶液中的濃度、反應溫度、pH 值或添加界面活性劑與有機配位基種類來控制結晶的溶解度和過飽和度。2001 年，Vayssiere^[Vayssiere-2003-464]等人是最早利用水溶液方式成長氧化鋅奈米陣列的，主要是利用甲基胺的裂解與硝酸鋅鹽類在水溶液中反應，把氧化鋅奈米陣列成功長在 ITO、FTO 玻璃及矽基板上。2002 年，Zhengrong^[Zhengrong-2003-821]團隊是利用晶種方式，先在矽基板上合成氧化鋅晶種層，然後添加改質劑檸檬酸鈉與晶種層產生二次成長反應，而得到螺旋狀與棒狀結構。之後，楊培東團隊利用旋轉塗佈法，把氧化鋅奈米粒子塗佈在矽基板上，再經過後續熱處理而得到氧化鋅奈米陣列。水溶液沉積金屬氧化物結晶主要可分為水溶液中基板表面的成核與水溶液中的金屬離子錯合物的沉積反應。水溶液中成長氧化鋅結晶最重要的關鍵是金屬離子錯合物，當金屬離子錯合物的濃度達到飽和，錯合物之間透過異相成長、去水反應及相互鏈結而形成氧化物結晶。在基板表面的異相成長相對於均相成核，所需克服的表面活化能較小，因此在較低的過飽和度下，基板上的異相成長比水溶液中的均相成長來的容易進行。金屬離子錯合物生成的方法有兩種，一是利用有機胺類的熱裂解釋放出氨分子，改變水溶液中的 pH 值來產生金屬離子錯合物。由於有機胺類在水溶液中的熱裂解速率緩慢，水中 pH 值變化小，形成金屬離子錯合物的濃度低，氧化鋅結晶

可在低的過飽和度下進行，有利於在基板上的異相成長。另一種方法是利用氫氧化鈉或氨水，直接調節水溶液中的 pH 值來產生金屬離子錯合物。若是利用氫氧化鈉或氨水直接將水溶液調節 pH 值較高的環境下，會使金屬離子錯合物帶有電荷，以 Zn^{2+} 和 $Zn(OH)_4^{2-}$ 的形式存在，金屬離子錯合物之間因為電荷相斥不易聚集，因而抑制水溶液中均相反應的進行，相對地增加基板上異相反應的機會。以此原理，如果在基板表面上預先鍍上一層金屬鋁，水溶液中的鋅離子錯合物可以直接與金屬鋁作氧化還原反應，再藉由添加氫氧化鈉和界面活性劑降低異相成長的活化能，使一維氧化鋅奈米結構沉積在基板上。

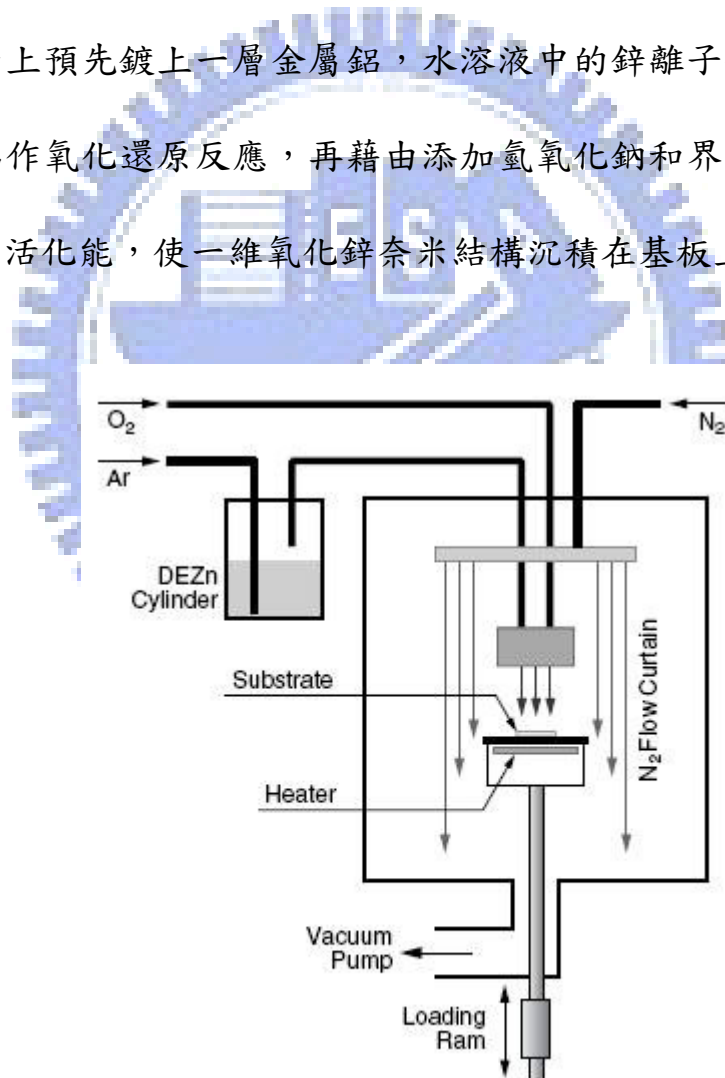


Fig. 2-11 Schematic diagram of Metal-organic chemical vapor deposition. [Lee-2004-3949]

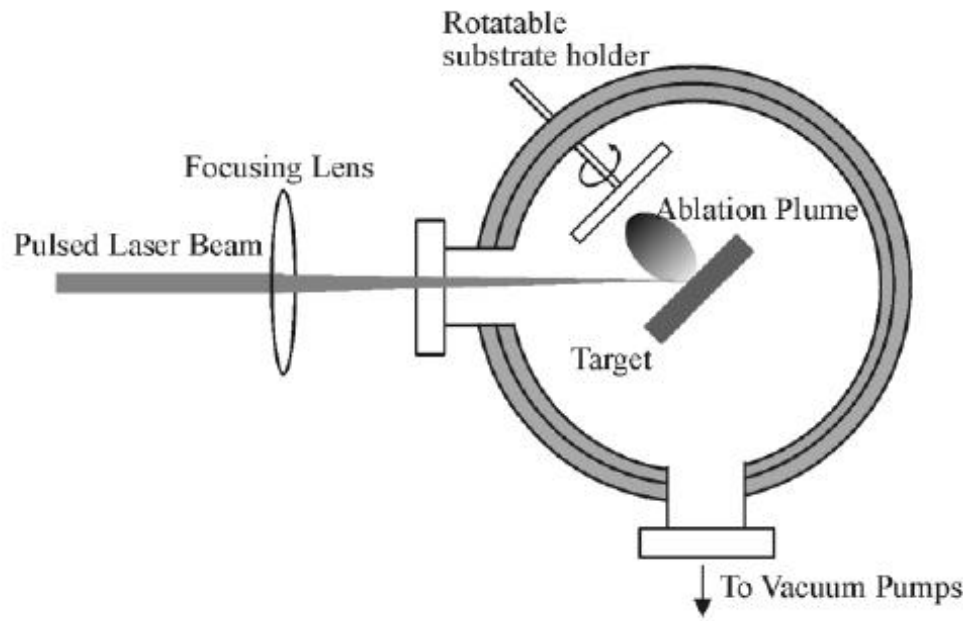


Fig. 2-12 Schematic diagram of pulsed laser deposition. [Asfold-2004-23]



第三章 實驗設計與方法

3.1 實驗流程

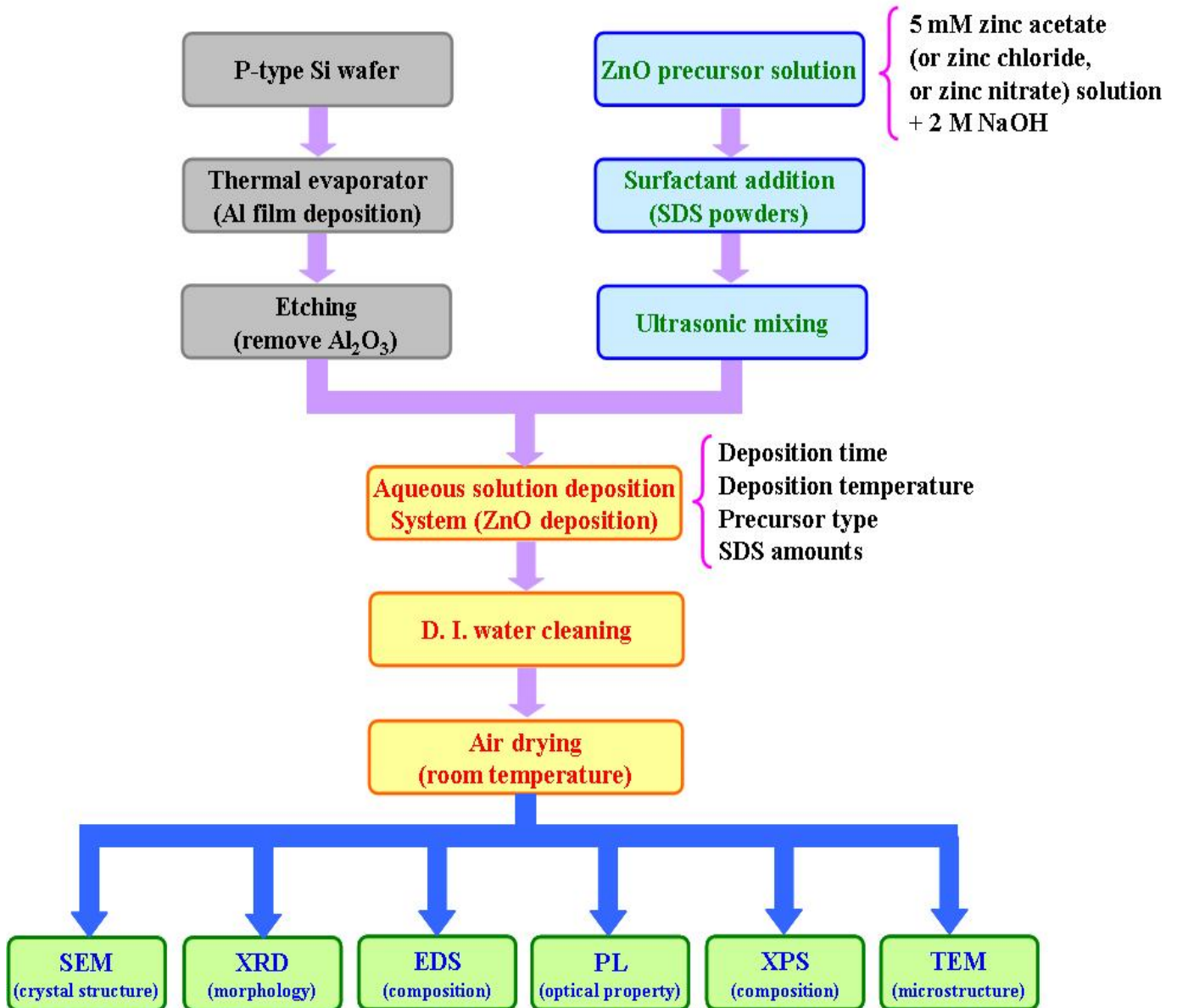


Fig. 3-1 Experimental flowchart.

本實驗以常溫水溶液法(Aqueous solution room temperature process)為主，目的是透過使用價格低廉、工作溫度低、操作程序簡便的方式製備氧化鋅奈米結構，然後把經由最佳化參數成長出來的氧化鋅奈米結構拿去作分析與鑑定。本實驗流程主要可分成四個部分：首先是試片的準備，其次是反應溶液的調配，再來是沉積期間參數的設定，最後是沉積膜的分析與鑑定。試片準備部分，主要是利用熱蒸鍍沉積法(Thermal evaporation)沉積大約 $5\ \mu\text{m}$ 鋁薄膜在 P-type 矽晶片上。其次是利用反應溶液的調配，分別取適量的醋酸鋅($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、氯化鋅(ZnCl_2)與硝酸鋅($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)三種前驅物粉末充分溶解於裝有去離子水(D. I. water)的玻璃樣品瓶中，配製成濃度為 $5\ \text{mM}$ 的前驅物溶液，接下來利用滴管取適量調配好的氫氧化鈉溶液，分別滴入先前配置完成之前驅物溶液的樣品瓶中，待溶液完全混合後，再添加不同量的界面活性劑粉末於裝有不同前驅物溶液的樣品瓶中，實驗中所採用的界面活性劑為 SDS(Sodium dodecyl sulfate)，然後把樣品瓶放入超音波震盪器中，使溶液震盪至呈現完全透明的狀態，此時反應溶液調配完成。接下來把之沉積 Al 薄膜的 P-type 矽晶片放入樣品瓶中，沉積期間藉由沉積溫度的改變與時間的變化，可成長出不同形貌與特徵的氧化鋅奈米結構，待沉積完成後，用大量的去離子水清洗試片，然後把試片放置在陰涼處使其自然乾燥。最後把沉積完成的試片去作一連

串的分析與鑑定，可利用 X 光繞射分析技術(X-ray diffractometry, XRD) 與穿透式電子顯微技術(Transmission electron microscopy, TEM)可分別鑑定試片的晶體結構(Crystal structure)與晶面及內部微結構(Microstructure)與晶體原子的排列，使用掃描式電子顯微技術(Scanning electron microscopy, SEM)搭配能量散佈光譜技術(Energy dispersive spectroscopy, EDS)可分析片的表面形貌(Morphology)、元素的種類和元素組成(Composition)，透過光子激發能譜技術(Photoluminescence spectroscopy, PL)可了解沉積膜的光學性質(Optical property)，並藉由 X 光電子能譜技術(X-ray photoelectron spectrometry, XPS)可偵測元素間的鍵結能量或成份分析，最後藉由上述的分析與鑑定，可了解氧化鋅奈米結構於三種前驅物中生長的情形，內部結構及其性質。

3.2 製程原料介紹

(1)熱蒸鍍法使用之材料與氣體：

基材：四吋矽晶片[P-type(100)]，昇美達公司。

鎢舟：昇美達公司。

鋁錠：昇美達公司。

氮氣(N₂)：純度 99.9995%，新大氣體有限公司

(2)水溶液法參與反應之化學藥品：

醋酸鋅二結晶水：學名 Zinc acetate dihydrate；化學式 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ；分子量 219.51g/mole；純度 $\geq 95\%$ ；來源：景明化工公司。

氯化鋅：學名 Zinc chloride；化學式 ZnCl_2 ；分子量 136.3 g/mole；
來源：友和貿易公司。

硝酸鋅六結晶水：學名 Zinc nitrate hexahydrate；化學式 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ；分子量 297.47 g/mole；純度 $\geq 99\%$ ；來源：景明化工公司。

磷酸：學名 Phosphoric acid；化學式 H_3PO_4 ；分子量 98 g/mole；純度 $\geq 85\%$ ；來源：景明化工公司。

氫氧化鈉：學名 Sodium hydroxide；化學式 NaOH ；分子量 40 g/mole；
純度 $\geq 93\%$ ；來源：景明化工公司。

十二烷基硫酸鈉(SDS)：學名 Sodium dodecyl sulfate；化學式 $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$ ；分子量 288.38 g/mole；純度 $\geq 98.5\%$ ；來源：Aldrich 公司。

3.3 熱蒸鍍與常溫水溶液法製程之步驟與參數

(1) 試片準備：

首先，將 P-type 矽晶片以去離子水-丙酮-去離子水的順序，分別以超音波震盪各 30 分鐘，去除試片表面顆粒與雜質，烘乾後，以熱蒸鍍沉積法(Thermal evaporation)在真空值為 2.6×10^{-6} torr、反應溫度 25°C 與工作時間 20 min 的條件下，於矽晶片鍍上 $5 \mu\text{m}$ 厚的鋁(Al)薄膜，作為水溶液反應中還原溶液中鋅離子的還原層，Fig. 3-2 為熱蒸鍍沉積鋁薄膜之設備示意圖。

(2) 反應溶液的調配：

反應溶液的調配是常溫水溶液法中最重要的一個環節，Fig. 3-3 為水溶液法之簡單示意圖，實驗中為比較不同前驅物生長氧化鋅的情況，採用醋酸鋅二結晶水($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、氯化鋅(ZnCl_2)與硝酸鋅六結晶水($(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$)三種化合物作為原料的來源，分別取適量的粉末溶於裝有 10 ml 去離子水(D. I. water) 的玻璃樣品瓶中，調配成濃度皆為 5 mM 的水溶液，接著把樣品瓶放入超音波震盪器震盪 10 分鐘，使前驅物粉末能完全溶解於水中。然後取 16g 的氫氧化鈉(NaOH) 顆粒溶於 200 ml 去離子水中，調配成濃度為 2 M 的氫氧化鈉溶液，經由磁石攪拌均勻後，利用滴管取 60 滴的氫氧化鈉溶液，大約 2.3 ml，分別滴入先前調配好的 5 mM 醋酸鋅、氯化鋅與硝酸鋅溶液樣品瓶中，

靜置大約 10 分鐘，使溶液完全混合後，再添加重量分別為 0 mg、14.4 mg、28.8 mg 的 SDS 溶於裝有不同前驅物溶液的樣品瓶中，再把樣品瓶放入超音波震盪器中，使溶液震盪至呈現完全透明的狀態，此時反應溶液調配完成。

(3) 沉積期間參數的設定：

把沉積鋁薄膜的矽晶片利用磷酸把其表面之氧化鋁(Al_2O_3)洗掉，然後用大量去離子水沖洗，快速放入反應溫度分別為 5°C 與常溫的樣品瓶中，其中 5°C 的低溫，是利用低溫冷卻循環系統，將水槽的溫度降至 5°C 後，把調配好濃度的樣品瓶放入水槽中，再用熱電偶(Thermal couple)測試樣品瓶內的溫度，以確保樣品瓶的溫度是 5°C ，反應時間分別為 1 hr、2 hrs、3 hrs，待沉積完成後，用大量的去離子水清洗試片，最後把試片放置在陰涼處使其自然乾燥。本實驗製程參數表，如 Table 3-1 所示。

(4) 試片的分析與鑑定：

首先利用 SEM 與 XRD 作為初步的鑑定工具，把完成沉積的試片拿去做上述兩種測試，分別鑑定沉積膜的晶體結構與表面形貌，經由來回的測試與修改製程參數，直到嘗試出最佳化生長氧化鋅奈米結構的參數後，接下來，再利用 EDS、XPS、PL 與 TEM 對沉積膜作更進一步的分析檢測，可分別瞭解沉積膜的元素的組成和成分分析、元素

間的鍵結能量或成份分析、光學性質及其內部微結構與晶體原子的排列情形。

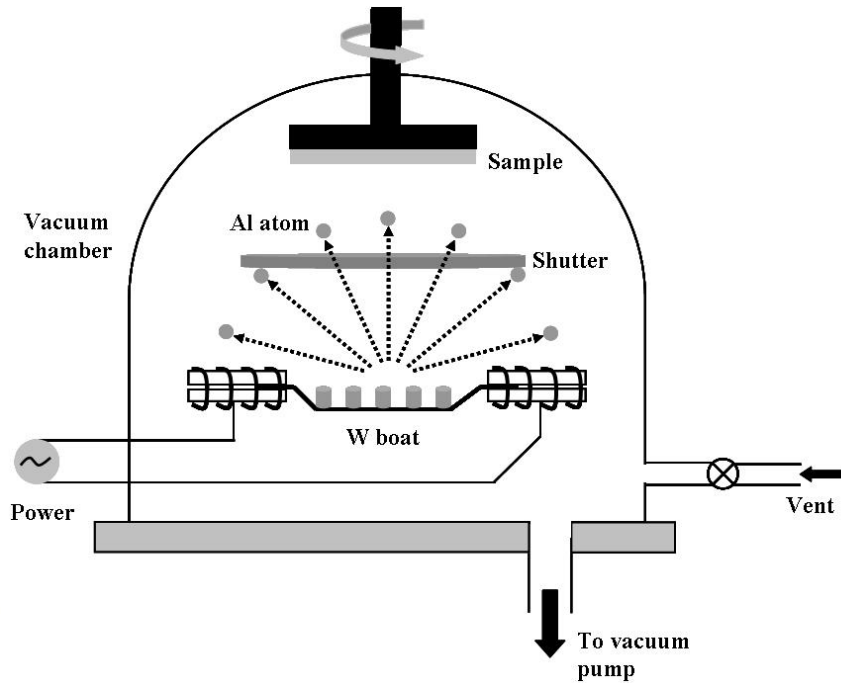


Fig. 3-2 Schematic diagram of thermal evaporator for Al film deposition.

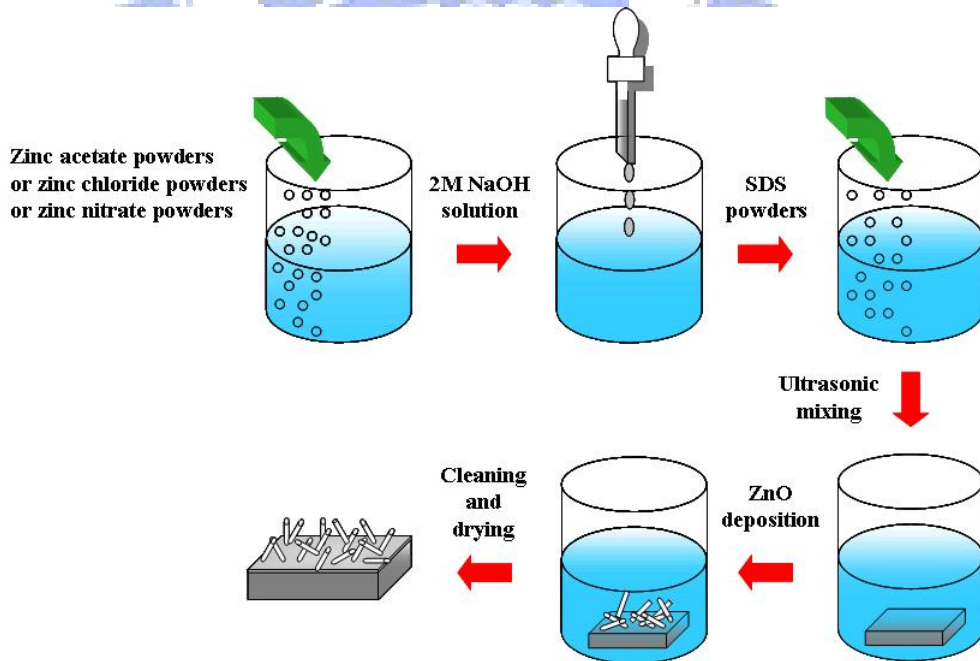


Fig. 3-3 Schematic diagram of the ZnO fabrication steps.

Table 3-1 Specimen designations and their deposition conditions.

Specimen designation*		Precursor type [#]	Deposition time (hrs)	Surfactant weight (mg)
Deposition temperature				
5°C	RT			
A1	D1	H	1	0
A2	D2	H	1	14.4
A3	D3	H	1	28.8
A4	D4	H	2	0
A5	D5	H	2	14.4
A6	D6	H	2	28.8
A7	D7	H	3	0
A8	D8	H	3	14.4
A9	D9	H	3	28.8
B1	E1	L	1	0
B2	E2	L	1	14.4
B3	E3	L	1	28.8
B4	E4	L	2	0
B5	E5	L	2	14.4
B6	E6	L	2	28.8
B7	E7	L	3	0
B8	E8	L	3	14.4
B9	E9	L	3	28.8
C1	F1	N	1	0
C2	F2	N	1	14.4
C3	F3	N	1	28.8
C4	F4	N	2	0
C5	F5	N	2	14.4
C6	F6	N	2	28.8
C7	F7	N	3	0
C8	F8	N	3	14.4
C9	F9	N	3	28.8

*Other deposition conditions: Solution for ZnO deposition consists of 10 ml ZnO-precursor (5 mM) + 2.3 ml NaOH (2 M) + surfactant powders (Sodium dodecyl sulfate, NaC₁₂H₂₅SO₄, SDS).

[#]Precursor type: H= Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O, L= ZnCl₂, N= Zn(NO₃)₂ · 6H₂O.

3.4 材料分析方法

3.4.1 X 光繞射分析技術(X-ray diffractometry, XRD)

X 光繞射儀是利用高電壓、低電流的燈絲產生的熱電子，激發產生特徵 X 光來照射結晶材料，當其散射波光程差滿足布拉格定律(Bragg law, $2 d_{hkl} \sin\theta = n \lambda$)之條件，會在特定晶面上產生繞射束，再以偵測器收集訊號輸出，再比對 JCPDS 資料庫，分析某一平面的上的倒晶格點所對應的繞射峰，可以從繞射峰的位置與強度得知結晶材料的材料種類與成長的優選方位(Prefer orientation)。本實驗使用型號為 Siemens D-5000，採用 Detector scan 模式求得繞射圖形，掃描範圍從 20 度到 65 度，X-ray 的光源使用 Cu 的 K_{α} 射線，其波長為 0.154 nm，掃描速率為 0.4 度/分鐘，操作電壓 50 kV，電流 40 mA。

3.4.2 掃描式電子顯微技術(Scanning electron microscopy, SEM)

掃描式電子顯微鏡可分成四個部分：電子槍、真空系統、電子光學系統及偵測系統。主要是利用電子槍產生電子束，經由外加電壓加速，再透過三個電磁透鏡組成的電子光學系統聚焦而照射在試片表面，此時電子束與試片表面相互作用而激發出二次電子與背向散射電子，再經由偵測器偵測後，最後透過訊號處理得到二次電子影像，來觀察試片表面之形貌與特徵。本研究使用機型為 JEOL JSM-6500F 與

JEOL JSM-6700F，其工作距離與電子束電流分別為 10 mm、8 mm 和 86 μA 、10 μA ，加速電壓皆為 15 kV。

3.4.3 X 光能量散佈光譜技術(Energy dispersive spectroscopy, EDS)

X 光能量散佈光譜儀是利用電子束射入試片後與試片表面相互作用而激發出特性 X 光，再利用偵測器來偵測 X 光能量的大小，進而推算出元素的種類。本研究使用機型為 OXFORD，附加於機型為 JEOL JSM-6500F 的掃描式電子顯微鏡上。

3.4.4 X 電子能譜技術(X-ray photoelectron spectrometry, XPS)

高解析電子能譜儀主要是利用光源 X-ray，照射在材料上，使得原子成為激發的狀態並釋放光電子(photoelectron)，依 Koopman's 定律，當內層電子被游離時，原子內的其它電子的能階在整個游離過程中均沒有改變，利用計算方式算出電子能譜之束縛能(Binding energy, BE)大小，因此可用以檢測材料之鍵結能量或成份分析。本實驗使用的高解析電子能譜儀為 PHI Quantera SXM，主要用於測量沉積膜中元素的化學鍵結。

3.4.5 光子激發能譜儀(Photoluminescence spectroscopy, PL)

光子激發光譜儀是以光激發電子方式，於室溫下測試氧化鋅奈米

結構的光學性質。激發光源為氙(Xe)燈，激發波長為 325 nm，當光源照射在材料上，入射光能量被材料吸收，將價帶(Valence band)中的電子激發到傳導帶(Conduction band)中，因而產生電子/電洞對(Electron-hole pairs)，這些電子/電洞可能依放射結合路徑(Radiative recombination)再結合，發射出波長較入射光波長為長的光子，此發射光子由於是藉由光子激發產生，所以又稱為光子激發光(PL)。而發光機制大致可分為螢光(Fluorescence)與磷光(Phosphorescence)兩種。Fluorescence是由准電子旋轉(Spin-allowed)之能階轉換而來，波長較短，生命期約 $10^{-9} \sim 10^{-7}$ 秒。Phosphorescence是禁電子旋轉(Spin-forbidden)之能階轉換而來，生命期約 $10^{-4} \sim 10$ 秒。只有在激發的過程中會產生。因而藉由此釋放光子的能量分佈，便可判斷氧化鋅奈米結構的光學性質，再經由文獻中缺陷造成氧化鋅於不同波段的發光，可進一步探討缺陷與氧化鋅發光之間的關係。

3.4.6 穿透式電子顯微鏡(Transmission electron microscopy, TEM)

穿透式電子顯微鏡主要是用高能量的電子束照射材料，因電子束穿透試片時所損失的能量來顯示出原子排列的影像。除了可獲得較高倍率的材料內部微結構及晶體原子排列影像外，亦可藉由電子對晶體的繞射圖案分析材料種類，以及分辨晶體的組成是非晶、單晶或多晶

型態，更甚者，可直接觀察電子穿透晶體所形成的晶格圖案，判斷晶體種類與結晶性，若再加裝化學元素分析之儀器，例如：X 光能量散佈光譜儀(Energy dispersive spectrometer, EDS)和電子能量損失能譜儀(Electron energy loss spectrometer, EELS)，則可進一步分析材料的組成成分。本研究使用機型為 JEOL JEM-2100F。試片的製備方法：首先將試片放在含有酒精(純度: 99.98 %)的玻璃試瓶中，以超音波震盪器震盪 30 min，再以玻璃滴管吸取其溶液，滴入鍍有蜘蛛網式碳膜的 Lacey 銅網，放置在空氣中自然乾燥，試片即準備完成。



第四章 結果與討論

本研究是藉由常溫水溶液法，在不同的反應條件下成長氧化鋅奈米結構。使用的基板為熱蒸鍍法沉積鋁薄膜於 P-type 矽晶片上，因為鋁薄膜可以提供電子給溶液中的鋅離子進行氧化還原反應，再藉由沉積溫度為 5°C 與常溫、反應時間為 1 hr 與 3 hrs，SDS 的添加量為 0 mg、14.4 mg 與 28.8 mg 等條件的改變下成長氧化鋅奈米結構，然後分析並比較在三種不同前驅物的水溶液中氧化鋅奈米結構生長的情形。其中三種不同前驅物的溶液分別為醋酸鋅、氯化鋅與硝酸鋅水溶液。

4.1 醋酸鋅前驅物所生長的沉積膜之分析結果

4.1.1 SDS 添加量、溫度與時間對沉積膜形貌的影響

Fig. 4-1 是於濃度 5 mM 醋酸鋅前驅物溶液、溫度 5°C 與時間 3 hrs 條件下，且 SDS 添加量分別為(a) 0 mg、(c) 14.4 mg 與(e) 28.8 mg SDS 所生長之沉積膜的表面形貌圖，試片編號分別為 A7、A8 與 A9，其中 (b)、(d)與(f)分別為(a)、(c)與(e)較高倍率的表面形貌圖。由 Fig. 4-1 (a) 與(b)看出，試片 A7 之沉積膜的表面形貌有樹枝狀(Dendrite)結構產生，這是因為溶液在反應時，生成物會往低能量的方式進行堆疊，而降低系統內部的能量，在此條件下，主要是形成樹枝狀結構來降低系統的

能量，且因為溫度 5°C 能量不足，因此所採用的氧化還原方式很難在此溫度下形成大量且堆疊整齊的樹枝狀結構，所以在圖中只有少量且初具雛形的樹枝狀結構生成，而樹枝狀結構是由大量的豌豆狀(Pea-like)結構構成的。當添加 14.4 mg 的 SDS 時，會在樹枝狀邊緣有絨絲物產生，推估是因為添加 SDS 的關係，試片 A8 表面與邊緣增加其異質成核的位置，而有絨絲狀(Silk-like)產生，這些絨絲有可能在更多能量與時間的情況下形成柱狀(Rod-like)結構，如 Fig. 4-1 (c)與(d)所示。將 SDS 添加量增加至 28.8 mg 時，試片 A9 的絨絲會因 SDS 增加而變長，且絨絲間的距離太近，造成表面絨絲會相互結合形成層狀(Layer-like)結構，其表面有很多絨絲痕跡的存在，與實驗所推估的原因相符合，如 Fig. 4-1 (e)與(f)所示。

Fig. 4-2 是於濃度 5 mM 醋酸鋅前驅物溶液、常溫與時間 1 hr 條件下，且 SDS 添加量分別為(a) 0 mg、(c) 14.4 mg 與(e) 28.8 mg SDS 所生長之沉積膜的表面形貌圖，試片編號分別為 D1、D2 與 D3，其中(b)、(d)與(f)分別為(a)、(c)與(e)較高倍率的表面形貌圖。由 Fig. 4-2 (a)看出，在常溫下且 SDS 添加量為 0 mg，試片 D1 之沉積膜的表面形貌是呈現大量樹枝狀，其樹枝狀結構可明顯看出是由豌豆狀結構堆疊而成的，如 Fig. 4-2 (a)與(b)所示，因為常溫的能量比溫度 5°C 來的高，擁有足夠能量擴散，所以其樹枝狀會比試片 A7 的樹枝狀排列的更整齊有序，如

Fig. 4-1 (a)所示。當 SDS 添加量為 14.4 mg 時，試片 D2 表面會有大量絨絲物團聚而成蜂窩狀結構(Honeycomb-like)，可能因為常溫的能量較高，絨絲異質成核位置變多，所以樹枝狀結構會消失，取而代之的是蜂窩狀結構生成，且絨絲狀結構在常溫下有連結起來的趨勢產生，如 Fig. 4-2 (c)與(d)所示。將 SDS 添加量增加至 28.8 mg 時，因為絨絲異質成核的位置變的更多，試片 D3 表面的絨絲傾向形成蜂窩狀結構，而不是像試片 A9 形成層狀結構降低能量，如 Fig. 4-2 (e)與(f)所示。

Fig. 4-3 是於濃度 5 mM 醋酸鋅前驅物溶液、常溫與時間 3 hrs 條件下，且 SDS 添加量分別為(a) 0 mg、(c) 14.4 mg 與(e) 28.8 mg SDS 所生長之沉積膜的表面形貌圖，試片編號分別為 D7、D8 與 D9，其中(b)、(d)與(f)分別為(a)、(c)與(e)較高倍率的表面形貌圖。由 Fig. 4-3 (a)與(b)可看出，SDS 添加量為 0 mg 且試片編號為 D7 之沉積膜的表面形貌是呈現樹枝狀，其表面有柱狀的突出物，在試片另一個位置發現許多柱狀奈米結構生成，其直徑大約 100 nm，長度約 1 μm 。當 SDS 添加量為 14.4 mg 時，試片 D8 表面會有更多異質成核位置產生，所以樹枝狀表面的柱狀結構的數量會比試片 D7 的數量來的多，如 Fig. 4-3 (c)與(d)所示，由其局部放大圖可看出，其結構是呈現橢圓柱(Elliptic cylinder-like)的形狀，橢圓柱狀結構內部是由很多直徑很小的奈米線管束叢聚而成的，這是因為 SDS 的添加，使絨絲變多，在適當時間與能

量下，絨絲會變長且叢聚在一起，而形成橢圓柱狀結構，其橢圓長軸長度大約 400~500 nm，橢圓短軸長度大約 100~200 nm。當 SDS 添加量為 28.8 mg 時，因為 SDS 的添加量過多，試片 D9 表面並無任何柱狀或橢圓柱狀結構生成，只有蜂窩狀結構產生，如 Fig. 4-3 (e)與(f)所示。

4.1.2 SDS 添加量、溫度與時間對沉積膜結構的影響

比較不同沉積時間、沉積時間與 SDS 添加量，對醋酸鋅前驅物溶液中所生長的沉積膜結構之影響，條件(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g)、(h)與(i)所對應之試片編號分別為 A7、A8、A9、D1、D2、D3、D7、D8 與 D9。由 Fig. 4-4 可看出於低溫 5°C 與沉積時間 3 hrs 的條件下，試片編號 A7 ~ A9，經 X 光鑑定與 JCPDS 卡比對後，無論是否有添加 SDS，其結果皆無氧化鋅繞射峰出現，只有鋅與鋁的繞射峰產生，其中鋁訊號為基材訊號，其原因推估可能是因為溫度太低，雖然添加 SDS 造成氧化鋅異質成核位置增加，但是水溶液中的氫氧根負離子與鋅正離子沒有足夠的能量與基材的鋁薄膜反應產生氧化鋅，所以圖中只有鋅而沒有氧化鋅繞射峰的訊號，與 SEM 分析互相對照可知，鋅表面形貌分別是以樹枝狀、樹枝狀與絨絲狀共存及層狀結構呈現，如 Fig. 4-1(a)、(c)與(e)所示。

同樣的，在常溫與沉積時間 1 hr 下，試片編號 D1 ~ D3，因為水溶

液中的氫氧根負離子與鋅正離子缺少足夠的時間與基材的鋁薄膜反應產生氧化鋅，所以亦無氧化鋅繞射峰之訊號產生，與 SEM 分析相互對照可知，鋅表面形貌分別是以樹枝狀、絨絲及蜂窩狀結構呈現，如 Fig. 4-2(a)、(c)與(e)所示。

但是在常溫與沉積時間 3 hrs 的條件下，試片編號為 D7 ~ D9，因為水溶液中的氫氧根負離子與鋅正離子有足夠能量與時間跟基材的鋁薄膜反應，所以在 0 mg 與 14.4 mg SDS 的情況下，皆有氧化鋅與鋅繞射峰的訊號產生，其中因為有 SDS 提供氧化鋅更多異質成核位置的關係^[Yin-2005-130]，試片 D8 的氧化鋅繞射峰的強度明顯比 D7 的氧化鋅繞射峰來的明顯，反之，鋅繞射峰訊號卻不是明顯。可是當 SDS 的量為 28.8 mg 時，並沒有氧化鋅繞射峰產生，可能因為添加 SDS 的量過多，雖然提供氧化鋅更多異質成核的位置，但是鋅異質成核位置也相對的變的更多，且水溶液中的鋅正離子原本就很容易與基材鋁薄膜進行氧化還原反應，所以加速鋅結構的生成，造成水溶液中鋅正離子的缺乏，而無法形成氧化鋅，使得試片 D9 的鋅繞射峰明顯比 D7 與 D8 來的明顯，卻沒有氧化鋅繞射峰的訊號產生，與 Fig. 4-3 的 SEM 分析交叉對照可知，SDS 添加量為 0 mg 時，其表面形貌是呈現柱狀結構，推估柱狀結構可能是氧化鋅的表面形貌，而添加 14.4 mg SDS 所產生的氧化鋅是呈現橢圓柱狀結構，與推估氧化鋅是呈現柱狀或橢圓柱狀結構的假設相

吻合，當 SDS 添加量為 28.8 mg 時，鋅則是以蜂窩狀結構呈現。

4.1.3 SDS 添加量對沉積膜組成的影響

濃度 5 mM 醋酸鋅前驅物溶液中，在常溫與時間 3 hrs 條件下，SDS 添加量為 0 mg 與 14.4 mg 時，試片 D7 與 D8 分別成功長出柱狀與橢圓柱狀結構的氧化鋅，而添加 28.8 mg 且試片編號為 D9 則是蜂窩狀結構的鋅，並無氧化鋅存在。經 EDS 分析後，可得知水溶液法所成長之沉積膜的元素，皆是以鋅與氧為主，並沒有其他雜質存在，如 Fig. 4-5 (a)、(b)與(c)所示。因為本研究製程是採用水溶液法製備氧化鋅奈米結構，所以鋅與氧的比例並不符合化學劑量比(Non-stoichiometric)，鋅與氧的原子組成比分別為 (a)34.37 %: 65.63 %，(b) 40.59 %: 59.41 %，(c) 62.95 %: 37.05 %，由鋅的比例得知，隨著 SDS 添加量的增加，有鋅所佔的比例增加與氧所佔的比例減少的趨勢。由 X 光繞射分析可以很明顯看出，試片 D8 確實有氧化鋅訊號存在，試片 D7 的鋅繞射峰強度比試片 D8 來的弱，而試片 D9 並無氧化鋅繞射峰，如 Fig. 4-4 (g)、(h)與(i)所示，可能是因為 SDS 添加過量，會促使鋅成長，而抑制氧化鋅生成。

4.1.4 醋酸鋅前驅物所生長的沉積膜之結果統整

沉積溫度太低與沉積時間太短時，醋酸鋅前驅物所生長的沉積膜之表面形貌主要是以樹枝狀結構為主，而隨著 SDS 的添加，其表面形貌則以絨絲狀、層狀及蜂窩狀結構呈現，而這些形貌的組成皆是且大量的鋅與及微量的氧化鋅。在適當的沉積溫度與沉積時間下，會有大量的氧化鋅生成，隨著 SDS 的添加量增加，其表面形貌會由柱狀變為橢圓柱狀，最後因為 SDS 的添加量過多，而變成蜂窩狀結構，此時組成是微量的氧化鋅與大量鋅。晶體結構方面，經由 XRD 比對可知鋅與氧化鋅皆是 Hcp 結構，如 Table 4-1 所示。

Table 4-1 Specimen designation, morphology, component, structure and Zn/O ratio of the films deposited with zinc acetate precursor.

Specimen designation	Morphology*	Component	Structure	Zn/O ratio
A7	D (Fig. 4-1 (a))	Zn, trace ZnO	Hcp	
A8	D or S (Fig. 4-1 (c))	Zn, trace ZnO	Hcp	
A9	L (Fig. 4-1 (e))	Zn, trace ZnO	Hcp	
D1	D (Fig. 4-2 (a))	Zn, trace ZnO	Hcp	
D2	H (Fig. 4-2 (c))	Zn, trace ZnO	Hcp	
D3	H (Fig. 4-2 (e))	Zn, trace ZnO	Hcp	
D7	R2 (Fig. 4-3 (a))	Zn, ZnO	Hcp	0.523
D8	E (Fig. 4-3 (c))	ZnO, trace Zn	Hcp	0.683
D9	H (Fig. 4-3 (e))	Zn, trace ZnO	Hcp	1.699

*Morphology: D= dendrite; E= elliptic cylinder-like; H= honeycomb-like; L= layer-like; R2= rod-like; S= silk-like.

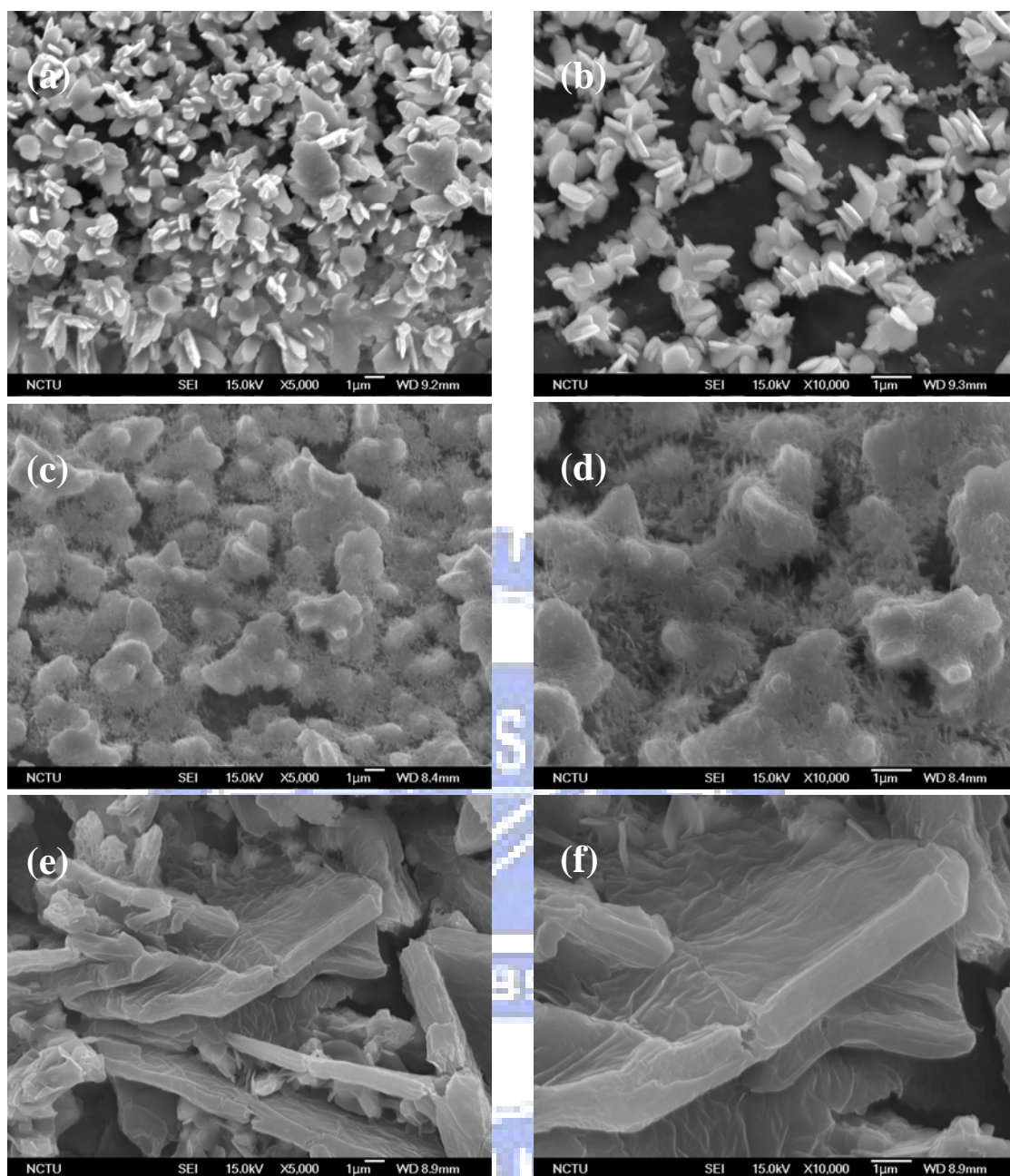


Fig. 4-1 SEM morphologies of the films deposited with 5mM zinc acetate precursor under 5°C, 3 hrs and different amount of surfactant: (a) 0 mg, (c) 14.4 mg, and (e) 28.8 mg. (b), (d), and (f) are corresponding to (a), (c), and (e) at higher magnifications. [Specimens A7, A8, and A9, respectively]

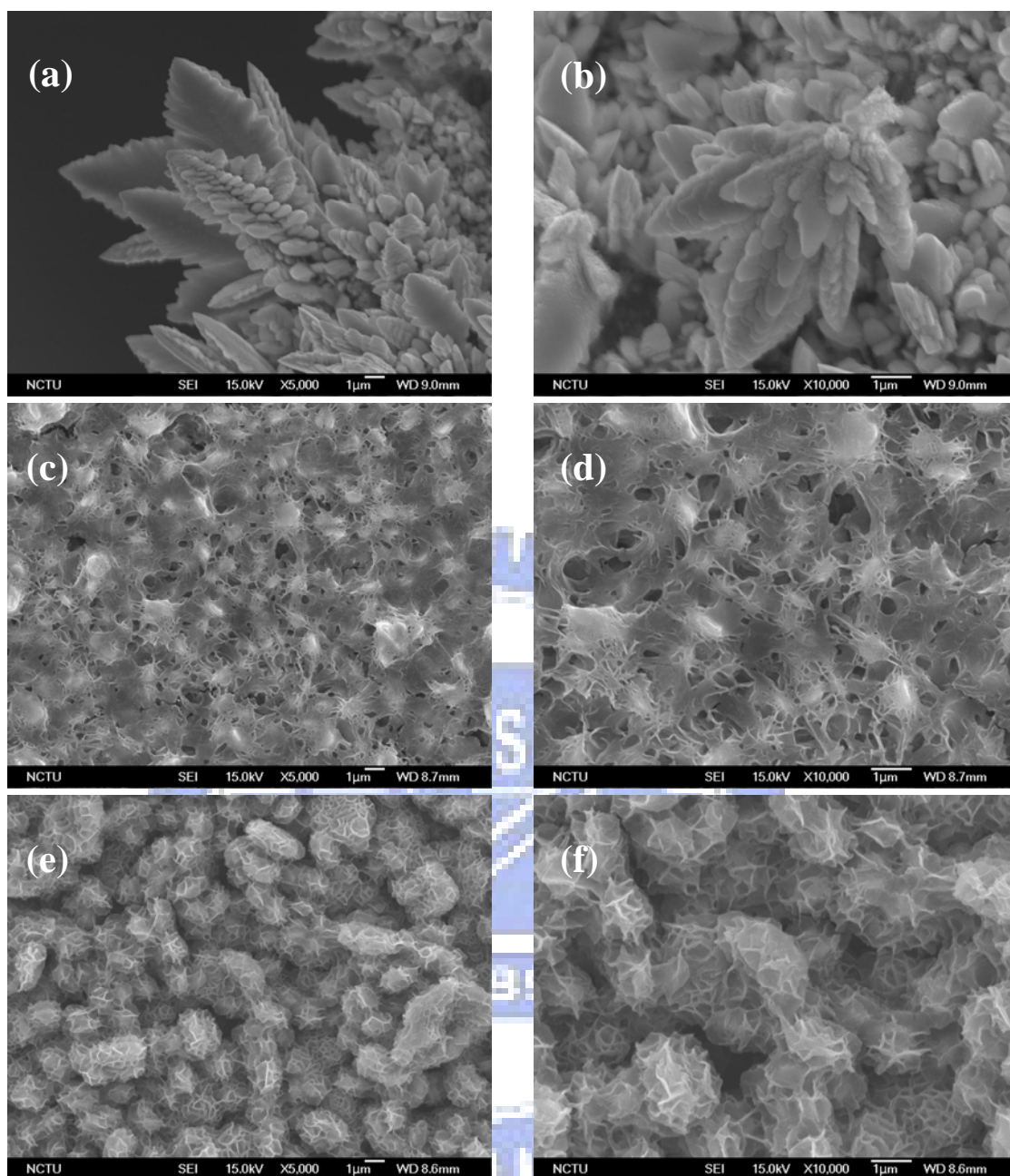


Fig. 4-2 SEM morphologies of the films deposited with 5 mM zinc acetate precursor under RT, 1 hr and different amount of surfactant: (a) 0 mg, (c) 14.4 mg, and (e) 28.8 mg. (b), (d), and (f) are corresponding to (a), (c), and (e) at higher magnifications. [Specimens D1, D2, and D3, respectively]

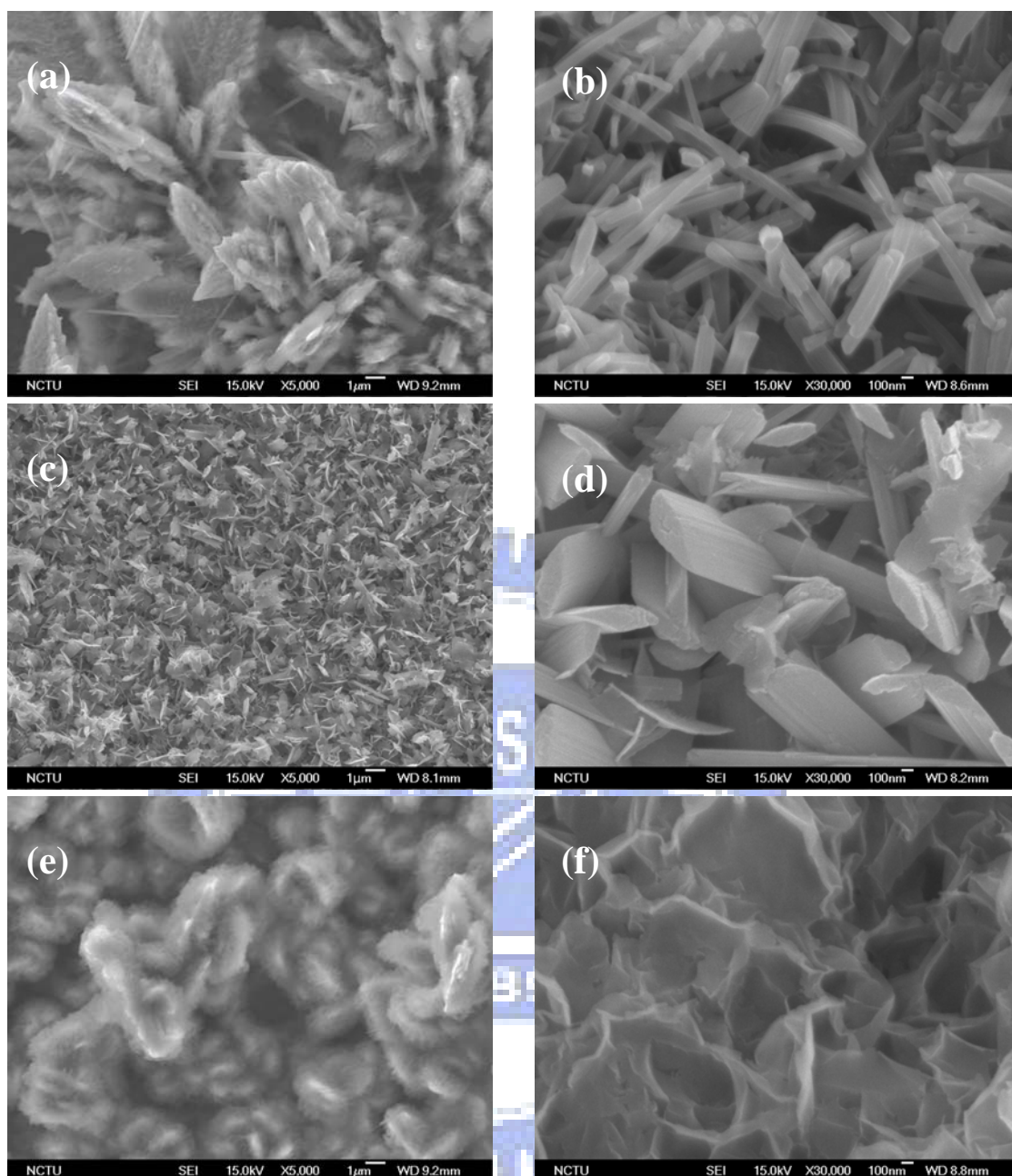


Fig. 4-3 SEM morphologies of the films deposited with 5 mM zinc acetate precursor under RT, 3 hrs and different amount of surfactant: (a) 0 mg, (c) 14.4 mg, and (e) 28.8 mg. (b), (d), and (f) are corresponding to (a), (c), and (e) at higher magnifications. [Specimens D7, D8, and D9, respectively]

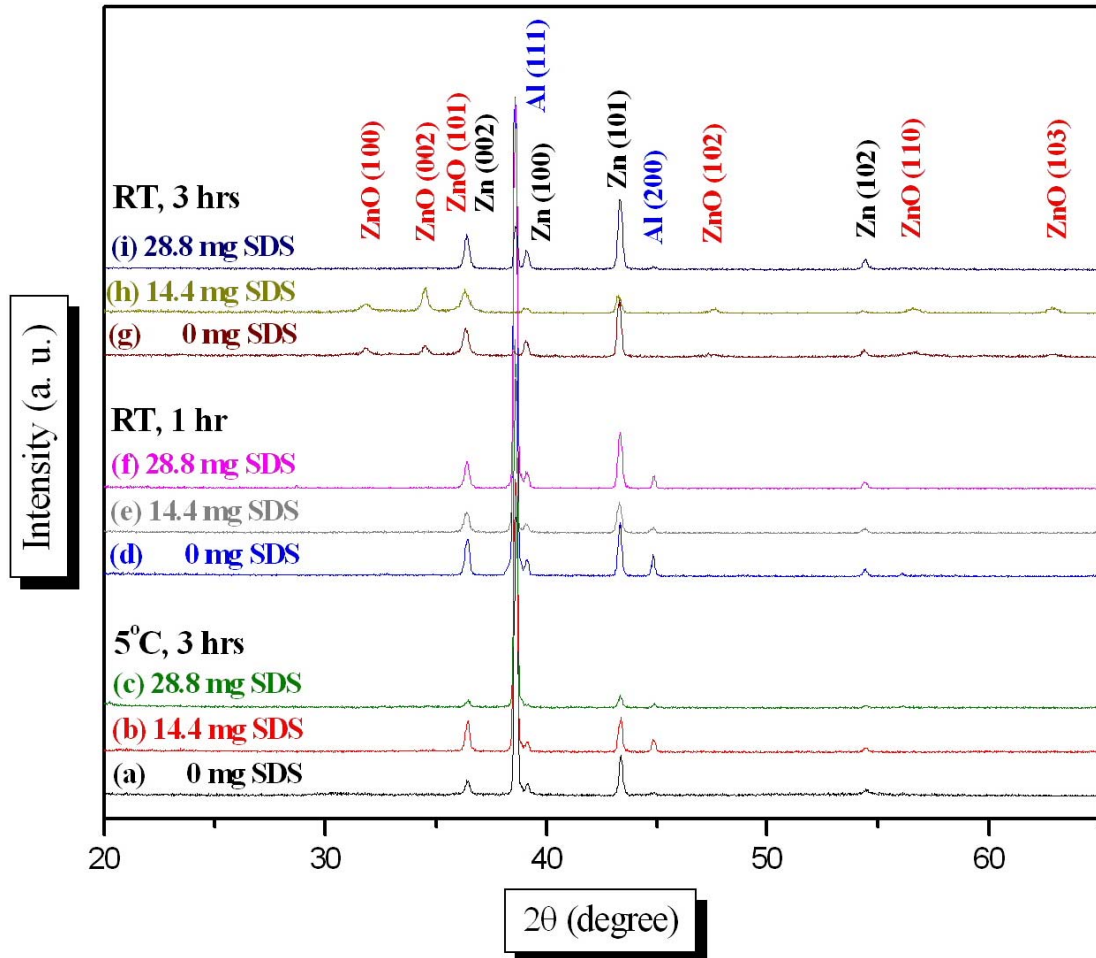


Fig. 4-4 XRD patterns of the films deposited under different weight of SDS additions and with three different sets of other deposition conditions: (5°C, 3 hrs), (RT, 1 hr), and (RT, 3 hrs), corresponding to specimens (A7~A9), (D1~D3), and (D7~D9), respectively.

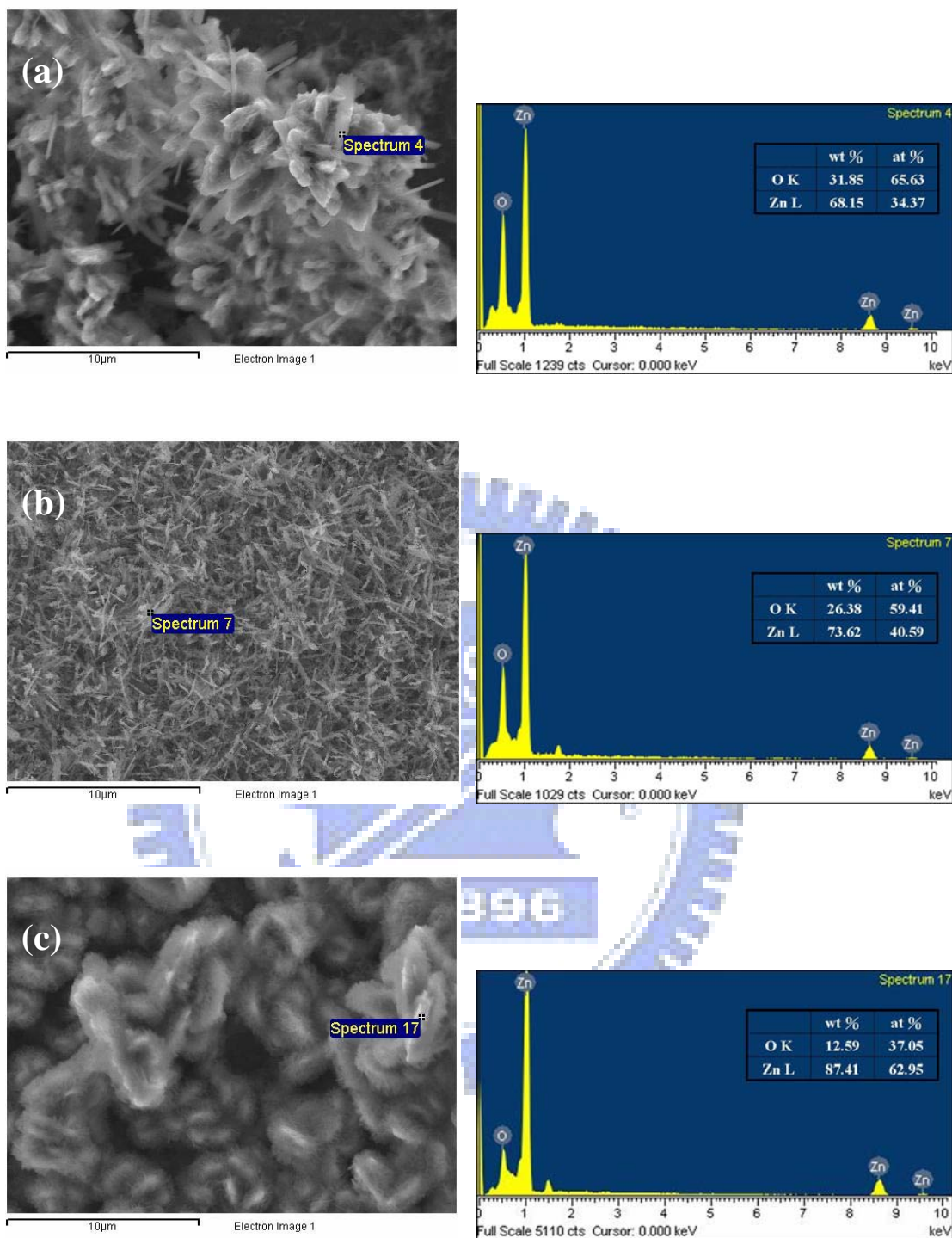


Fig. 4-5 SEM micrographs and the corresponding EDS spectra of the films deposited with zinc acetate precursor under RT, 3 hrs and different weight of surfactant: (a) 0 mg, (b) 14.4 mg and (c) 28.8 mg. [Specimens D7, D8, and D9, respectively]

4.2 氯化鋅前驅物所生長的沉積膜之分析結果

4.2.1 SDS 添加量、溫度與時間對沉積膜形貌的影響

Fig. 4-6 是於濃度 5 mM 氯化鋅前驅物溶液、溫度 5°C 與時間 3 hrs 條件下，且 SDS 添加量分別為(a) 0 mg、(c) 14.4 mg 與(e) 28.8 mg SDS 所生長之沉積膜的表面形貌圖，試片編號分別為 B7、B8 與 B9，其中 (b)、(d)與(f)分別為(a)、(c)與(e)較高倍率的表面形貌圖。由 Fig. 4-6 (a) 與(b)可看出，SDS 添加量為 0 mg 且試片編號 B7 之沉積膜的表面形貌是呈現樹枝狀結構，與 Fig. 4-1 (a)結果相似，由局部放大圖亦可看出，其樹枝狀結構堆疊並不整齊，可能是因為溫度太低，不足以形成堆疊有序的樹枝狀結構。當 SDS 添加量為 14.4 mg 時，因為有添加 SDS 的關係，會在試片 B8 的樹枝狀表面或邊緣有絨絲狀產生，如 Fig. 4-6 (c) 與(d)所示。上述兩個條件下，與醋酸鋅前驅物溶液中所生成之沉積膜表面形貌幾乎完全相同。將 SDS 添加量增加至 28.8 mg 時，氯化鋅與醋酸鋅前驅物溶液在這個條件下所生長之沉積膜的表面形貌卻完全不同，試片 B9 表面則不會有蜂窩狀結構生成，取而代之的是絨絲狀連結在一起的表面形貌產生，如 Fig. 4-6 (e)與(f)所示。

Fig. 4-7 是於濃度 5 mM 氯化鋅前驅物溶液、常溫與時間 1 hr 條件下，且 SDS 添加量分別為(a) 0 mg、(c) 14.4 mg 與(e) 28.8 mg SDS 所生長之沉積膜的表面形貌圖，試片編號分別為 E1、E2 與 E3，其中(b)、

(d)與(f)分別為(a)、(c)與(e)較高倍率的表面形貌圖。由 Fig. 4-7 (a)與(b)可看出， SDS 添加量為 0 mg 且試片編號為 E1 之沉積膜的表面形貌是呈現規則堆疊排列的樹枝狀，其樹枝狀是由大量豌豆狀結構所堆疊而成的，因為常溫能量比溫度 5°C 的能量來的高，其樹枝狀會較 Fig.4-6 (a)排列的更有序。當 SDS 添加量為 14.4 mg 時，試片 E2 的樹枝狀結構表面會有大量絨絲物產生，而形成蜂窩狀結構，如 Fig. 4-7 (c)與(d)所示。將 SDS 添加量增加至 28.8 mg 時，試片 E3 表面的絨絲變的更多且傾向團聚在一起，而形成蜂窩狀，如 Fig. 4-7 (e)所示。常溫且 1hr 下，試片 D1、D2 與 D3 分別和 E1、E2 與 E3 的沉積膜表面形貌結果相似， SDS 添加量為 0 mg 皆是呈現樹枝狀，當添加 14.4 與 28.8 mg SDS，其表面形貌皆為蜂窩狀。

Fig. 4-8 是於濃度 5 mM 氯化鋅前驅物溶液、常溫與時間 3 hrs 條件下，且 SDS 添加量分別為(a) 0 mg、(c) 14.4 mg 與(e) 28.8 mg SDS 所生長之沉積膜的表面形貌圖，試片編號分別為 E7、E8 與 E9，其中(b)、(d)與(f)分別為(a)、(c)與(e)較高倍率的表面形貌圖。由 Fig. 4-8 (a)與(b)看出， SDS 添加量為 0 mg 且試片編號 E7 之沉積膜的表面形貌是呈現柱狀結構，柱狀直徑大約 100~200 nm，其生長方向則呈現半球形方向生長。當 SDS 添加量為 14.4 mg 時，試片 E8 的表面形貌則呈現橢圓柱結構，如 Fig. 4-8 (c)與(d)所示，橢圓柱內部是由許多細小的奈米線管

束叢聚而成的，因為其橢圓柱表面有一些細小的突出物，其橢圓長軸長度大約 200 ~ 400 nm，橢圓短軸長度大約 100 ~ 200 nm，推估是因為添加 SDS 的關係，增加異質成核的位置，而有大量絨絲狀產生，且絨絲之間的距離靠的太近，使得大量奈米線管束叢聚而形成的橢圓柱狀結構產生。當 SDS 添加量為 28.8 mg 時，試片 E9 表面形貌有柱狀結構減少，蜂窩狀結構增加的趨勢，如 Fig.4-8 (e)與(f)所示，其柱狀結構直徑大約 100 ~ 200 nm，因為 SDS 的添加量過多，造成柱狀結構表面有很多絨絲狀的生成物產生，試片 E9 表面柱狀結構的數量明顯比試片 E7 及試片 E8 來的少，推測是因為 SDS 添加過量，造成鋅的蜂窩狀之異質成核位置變多，而抑制柱狀結構的氧化鋅的生長。

4.2.2 溫度、時間與 SDS 添加量對沉積膜結構的影響

比較不同沉積時間、沉積時間與 SDS 添加量，對氯化鋅前驅物溶液中所生長的沉積膜結構之影響，條件(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g)、(h)與(i)所對應之試片編號分別為 B7、B8、B9、E1、E2、E3、E7、E8 與 E9。由 Fig. 4-9 可看出，於溫度 5°C 及沉積時間 3 hrs 與常溫及沉積時間 1 hr 的情況下，在氯化鋅與醋酸鋅前驅物溶液所得的 XRD 結果雷同，經 JCPDS 卡比對後，皆無氧化鋅繞射峰出現，只有鋅與鋁的繞射峰產生，其原因可能是因為溫度太低且缺少足夠的時間，水溶液中的

氫氧根負離子與鋅正離子沒有足夠的能量與時間跟基材的鋁薄膜反應產生氧化鋅，所以圖中並沒有氧化鋅繞射峰的訊號。溫度 5°C 及沉積時間 3 hrs 的 XRD 與 SEM 分析互相對照可知，如 Fig. 4-6 (a)、(c)與(e)所示，SDS 添加量為 0 mg，試片 B7 的表面形貌是呈現樹枝狀結構，但是因為溫度太低，其細部堆疊就不是很有秩序的樹枝狀，而添加 14.4 mg SDS 且試片編號為 B8 所產生的鋅是呈現樹枝狀表面或邊緣有絨絲的結構，當 SDS 添加量為 28.8 mg，試片 B9 表面形貌是以絨絲連結在一起的表面形貌呈現，不像試片 A9 在醋酸鋅前驅物所生長的鋅是以層狀結構為主，如 Fig. 4-1 (e)所示。常溫及沉積時間 1 hr 的 XRD 與 SEM 分析交叉比對可看出，如 Fig. 4-7 (a)、(c)與(e)所示，SDS 添加量為 0 mg 且試片編號為 E1 所生成的鋅，其表面形貌因為有足夠的溫度，所以呈現堆疊有序的樹枝狀結構，而添加 14.4 mg SDS 且試片 E2 所生成的鋅表面形貌是蜂窩狀結構，當 SDS 添加量達 28.8 mg 時，試片 E3 的表面形貌亦是以蜂窩狀為主。但是在常溫與沉積時間 3 hrs 的條件下，因為水溶液中的氫氧根負離子與鋅正離子有足夠能量與時間跟基材的鋁元素反應，所以在 0 mg、14.4 mg SDS 與 28.8 mg SDS 的情況下，試片 E7、E8 與 E9 皆有氧化鋅繞射峰的訊號產生，其中因為有 SDS 提供氧化鋅更多異質成核位置的關係，試片 E8 之氧化鋅繞射峰比 E7 的氧化鋅繞射峰明顯。可是當 SDS 的量為 28.8 mg 時，試片 E9 的氧化鋅繞射

峰比 E7 與 E8 不明顯，可能因為添加 SDS 的量過多，雖然提供氧化鋅有更多異質成核的位置，但是鋅異質成核位置也相對變的更多，且水溶液中鋅離子原本就很容易與基材鋁薄膜進行氧化還原反應，因此加速鋅結構生成，造成水溶液中鋅正離子的缺乏，無法形成氧化鋅，使得試片 E9 的鋅繞射峰明顯比 E7 與 E8 來的明顯。與 SEM 分析做比較可得知，其表面形貌分別為柱狀、橢圓柱狀及柱狀與蜂窩狀共存，如 Fig. 4-8 (a)、(c)與(e)所示。

4.2.3 SDS 添加量對沉積膜組成的影響

而在濃度 5 mM 氯化鋅前驅物溶液、常溫與時間 3 hrs 條件下，試片 E7, E8 與 E9 皆成功長出柱狀或橢圓柱狀氧化鋅，經 EDS 分析後，證明在氯化鋅前驅物溶液下成長之柱狀或橢圓柱狀氧化鋅，除了鋅與氧元素之外，並無其他雜質存在，如 Fig. 4-10 (a)、(b)與(c)所示。因為所採用水溶液法生長氧化鋅，所以其鋅與氧的比例並不符合化學劑量比，鋅與氧的原子組成比分別為 (a)32.56 %: 67.44 %，(b) 43.92 %: 56.08 %，(c) 33.81 %: 66.19 %，由鋅與氧的比例得知，SDS 的添加量增加，確實有鋅的比例增加與氧比例減少的趨勢。由 X 光繞射分析可以很明顯看出，試片 E7 與 E8 確實有氧化鋅繞射峰的訊號存在，但是當 SDS 添加過量，造成鋅異質成核位置變多，而減少氧化鋅生成，

使得柱狀氧化鋅表面有絨絲狀產生的趨勢，如 Fig. 4-6 (e)所示，所以試片 E9 的鋅繞射峰會比氧化鋅繞射峰明顯，如 Fig. 4-9 (g)、(h)與(i)所示。

4.2.4 氯化鋅前驅物所生長的沉積膜之結果統整

沉積溫度太低時，氯化鋅前驅物所生長的沉積膜之表面形貌主要是以樹枝狀結構為主；當沉積時間太短，隨著 SDS 的添加，其表面形貌會由樹枝狀轉變為蜂窩狀結構，而這些形貌的組成皆是且大量的鋅與及微量的氧化鋅。在適當的沉積溫度與沉積時間下，無論是否有添加 SDS，其表面形貌是以柱狀與橢圓柱狀結構為主，這些結構是由大量的氧化鋅與少量的鋅所組成的，但是 SDS 的添加量過多，會有氧化鋅的量減少與鋅的量增加的情形發生，此時會有蜂窩狀結構出現。晶體結構方面，經由 XRD 比對鋅與氧化鋅都是 Hcp 結構，如 Table 4-2 所示。

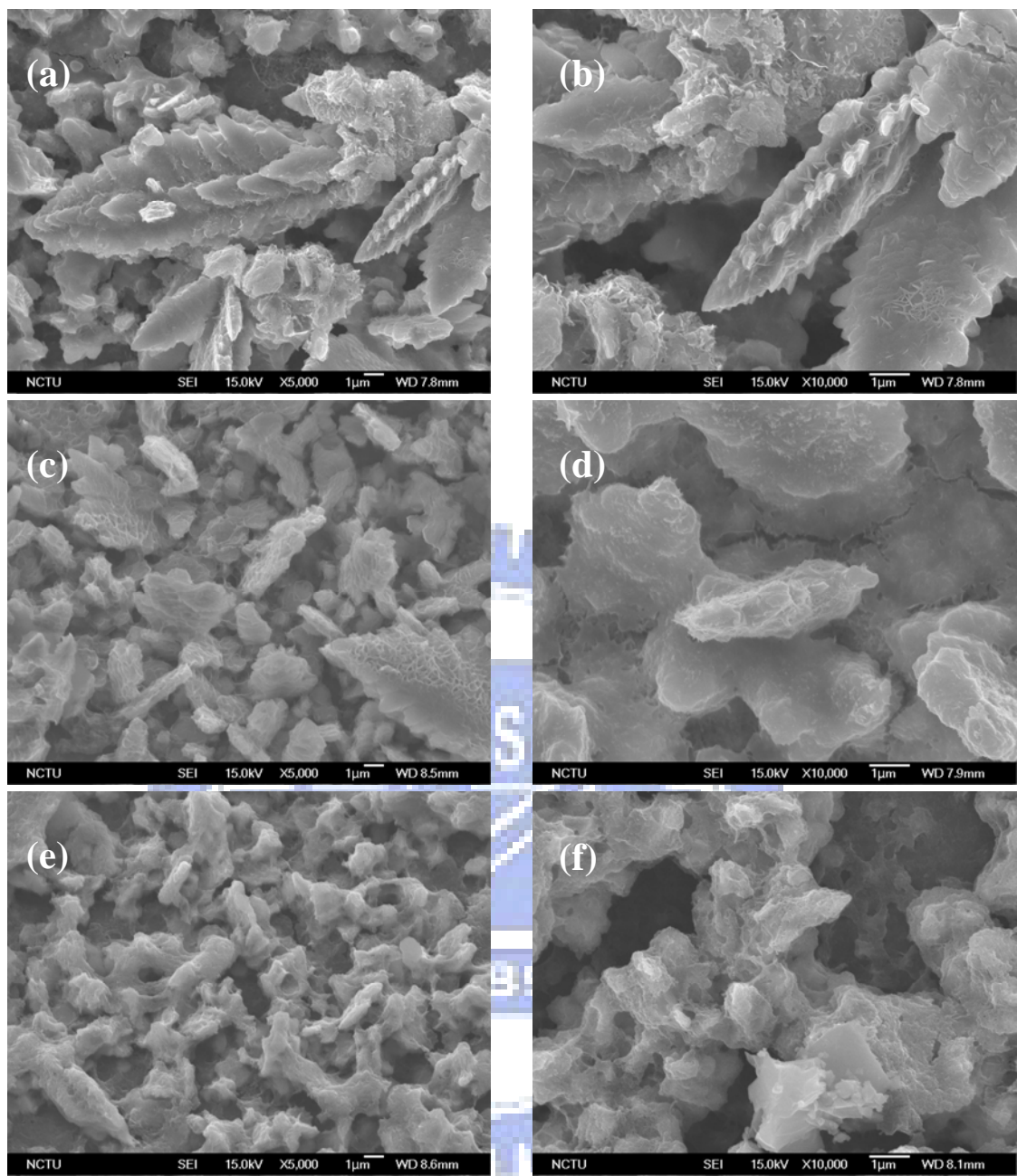


Fig. 4-6 SEM morphologies of the films deposited with 5 mM zinc chloride precursor under 5°C, 1 hrs and different amount of surfactant: (a) 0 mg, (c) 14.4 mg, and (e) 28.8 mg. (b), (d), and (f) are corresponding to (a), (c), and (e) at higher magnifications. [Specimens B7, B8, and B9, respectively]

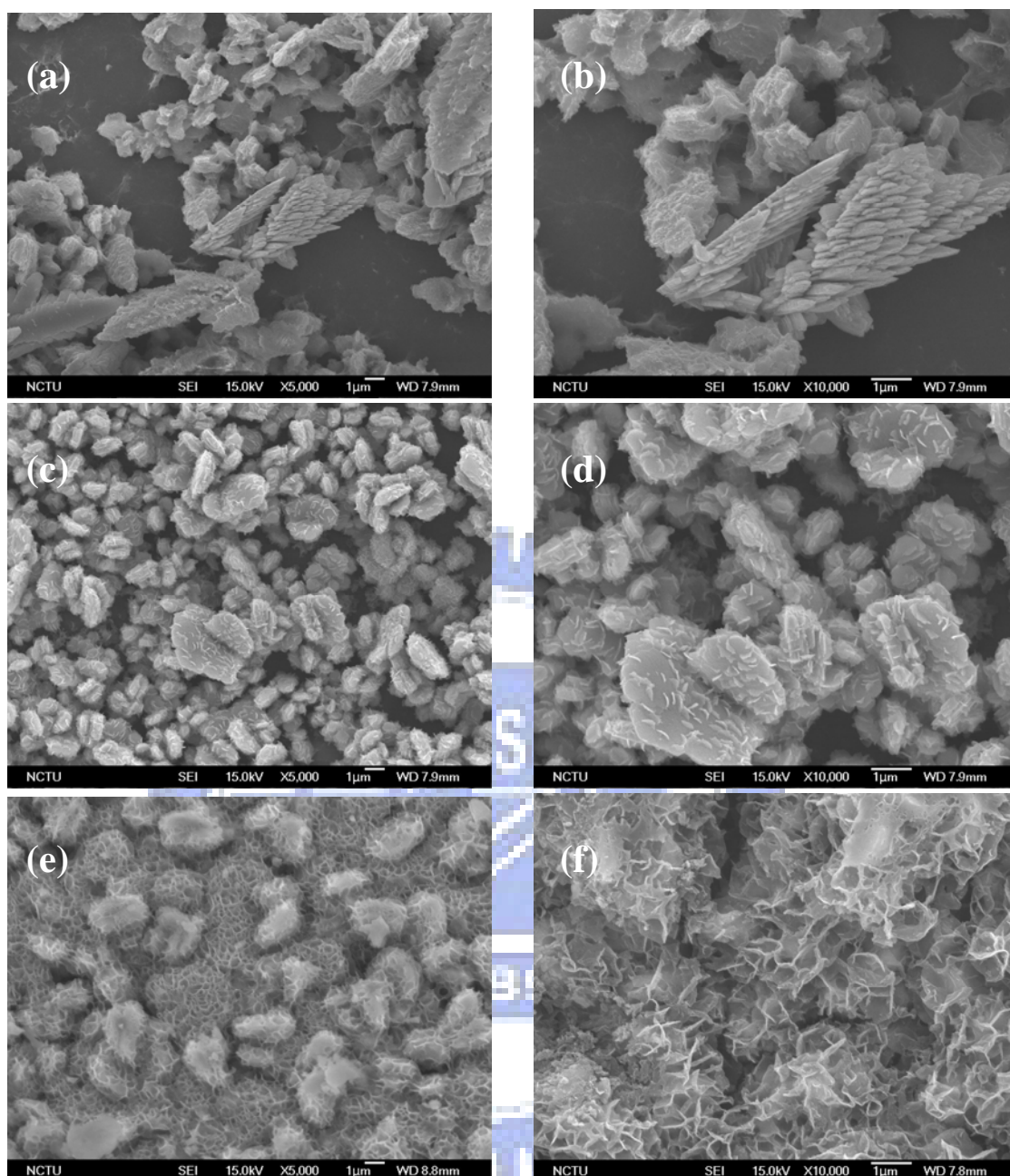


Fig. 4-7 SEM morphologies of the films deposited with 5 mM zinc chloride precursor under RT, 1 hr and different amount of surfactant: (a) 0 mg, (c) 14.4 mg, and (e) 28.8 mg. (b), (d), and (f) are corresponding to (a), (c), and (e) at higher magnifications. [Specimens E1, E2, and E3, respectively]

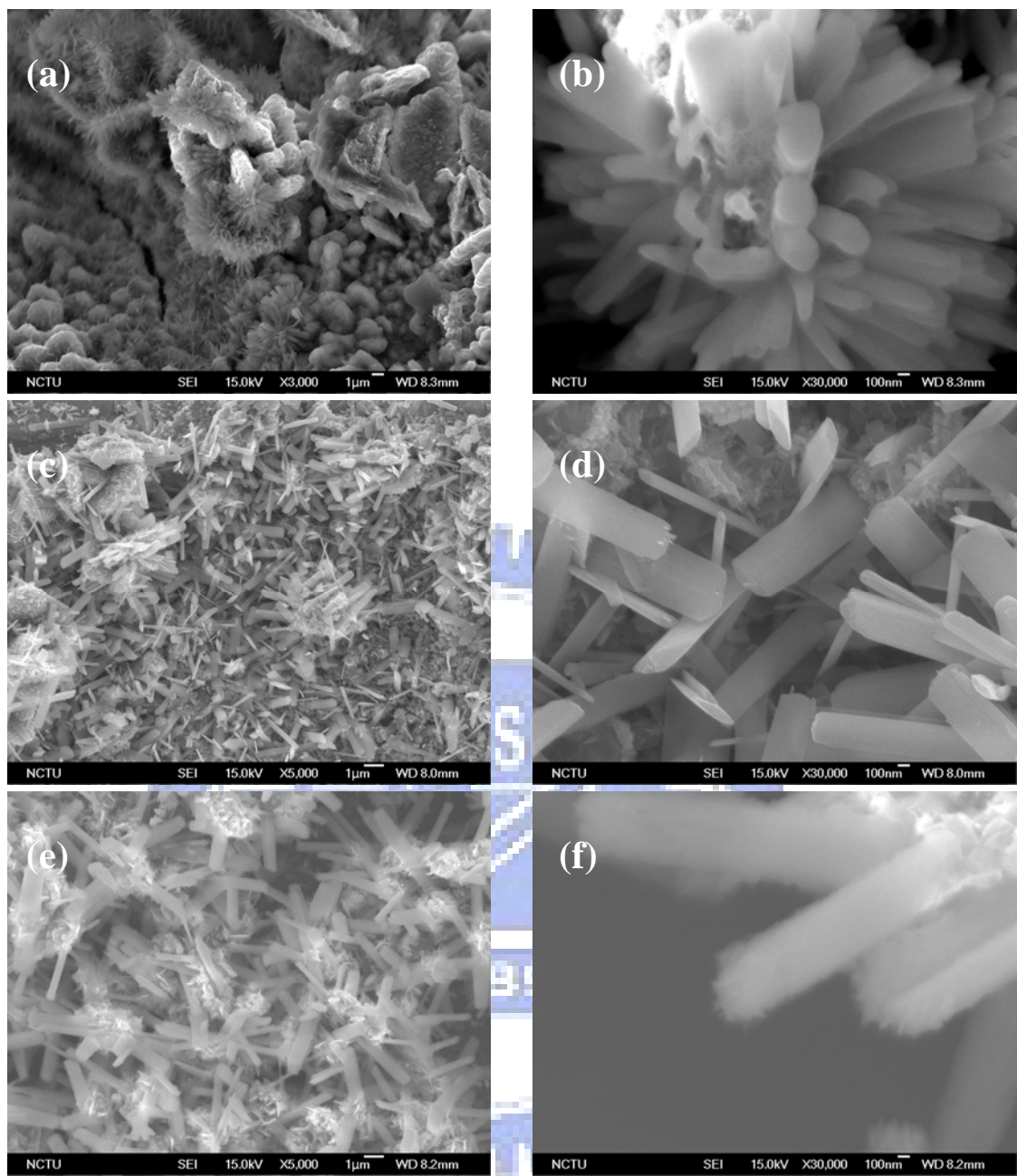


Fig. 4-8 SEM morphologies of the films deposited with 5 mM zinc chloride precursor under RT, 3 hrs and different amount of surfactant: (a) 0 mg, (c) 14.4 mg, and (e) 28.8 mg. (b), (d), and (f) are corresponding to (a), (c), and (e) at higher magnifications. [Specimens E7, E8, and E9, respectively]

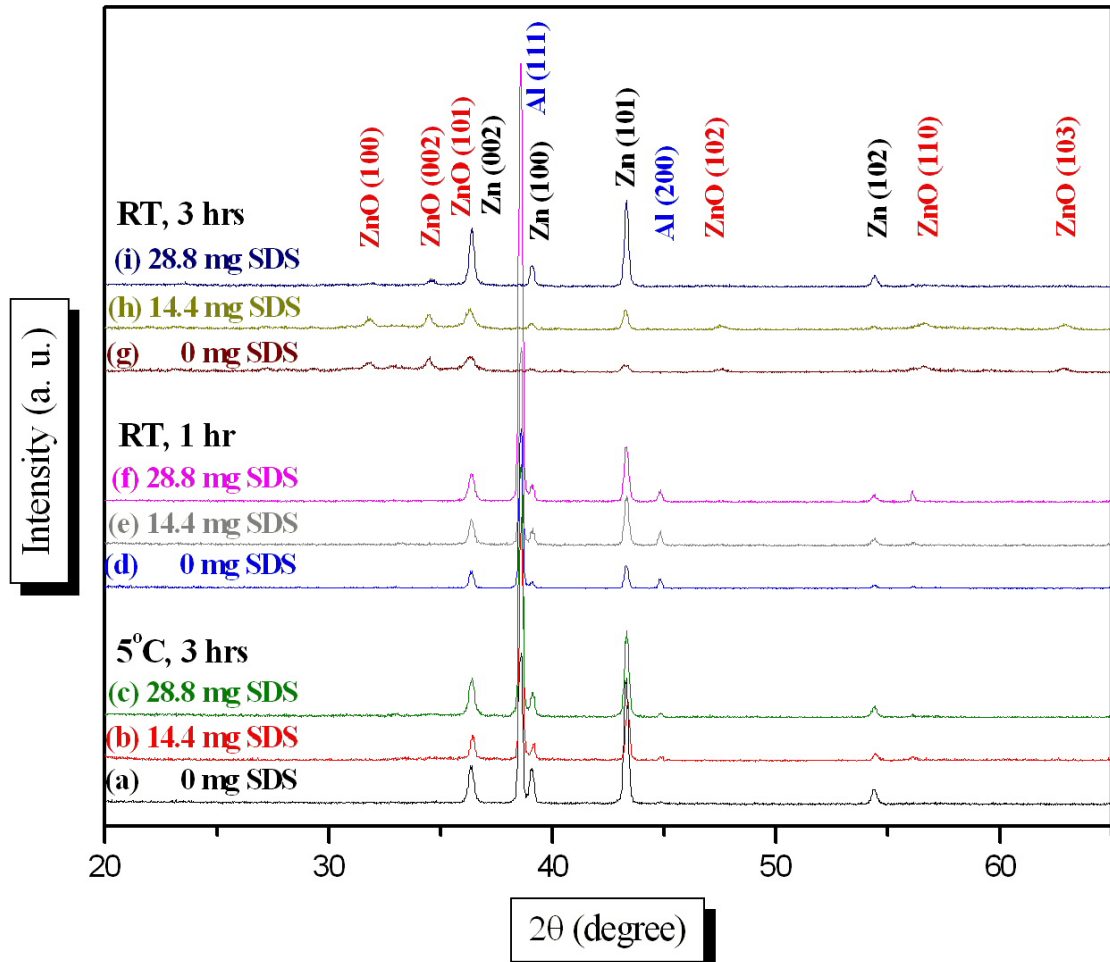


Fig. 4-9 XRD patterns of the films deposited under different weight of SDS additions and with three different sets of other deposition conditions: (5°C, 3 hrs), (RT, 1 hr), and (RT, 3 hrs), corresponding to specimens (B7~B9), (E1~E3), and (E7~E9), respectively.

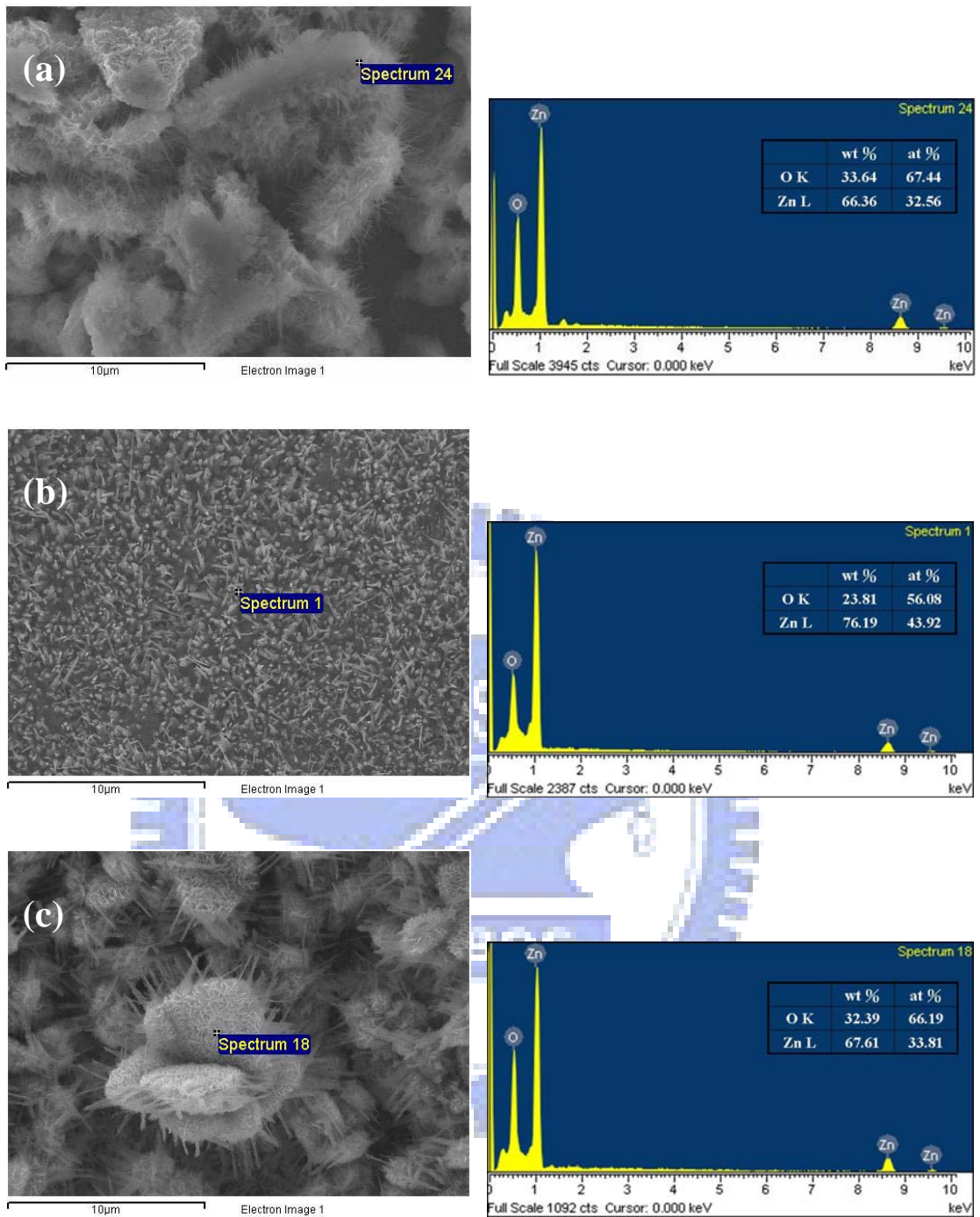


Fig. 4-10 SEM micrographs and the corresponding EDS spectra of the films deposited with zinc chloride precursor under RT, 3 hrs and different weight of surfactant: (a) 0 mg, (b) 14.4 mg and (c) 28.8 mg. [Specimens E7, E8, and E9, respectively]

Table 4-2 Specimen designation, morphology, component, structure and Zn/O ratio of the films deposited with zinc chloride precursor.

Specimen designation	Morphology	Component	Structure	Zn/O ratio
A7	D (Fig. 4-6 (a))	Zn, trace ZnO	Hcp	
A8	D (Fig. 4-6 (c))	Zn, trace ZnO	Hcp	
A9	D or S (Fig. 4-6 (e))	Zn, trace ZnO	Hcp	
D1	D (Fig. 4-7 (a))	Zn, trace ZnO	Hcp	
D2	H (Fig. 4-7 (c))	Zn, trace ZnO	Hcp	
D3	H (Fig. 4-7 (e))	Zn, trace ZnO	Hcp	
D7	R2 (Fig. 4-8 (a))	ZnO, trace Zn	Hcp	0.483
D8	E (Fig. 4-8 (c))	ZnO, trace Zn	Hcp	0.783
D9	R2 or H (Fig. 4-8 (e))	Zn, trace ZnO	Hcp	0.511

*Morphology: D= dendrite; E= elliptic cylinder-like; H= honeycomb-like; R2= rod-like; S= silk-like.



4.3 硝酸鋅前驅物所生長的沉積膜之分析結果

4.3.1 SDS 添加量、溫度時間與對沉積膜形貌的影響

Fig. 4-11 是於濃度 5 mM 硝酸鋅前驅物溶液、溫度 5°C 與時間 3 hrs 條件下，且 SDS 添加量分別為(a) 0 mg、(c) 14.4 mg 與(e) 28.8 mg SDS 所生長之沉積膜的表面形貌圖，試片編號分別為 C7、C8 與 C9，其中 (b)、(d)與(f)分別為(a)、(c)與(e)較高倍率的表面形貌圖。由 Fig. 4-11 (a) 與(b)可看出，SDS 添加量為 0 mg 且試片編號為 C7 的沉積膜表面形貌是由大量豌豆狀結構組成的，試片 C7 與 A7 及 B7 所生長的樹枝狀結構不同，可能是因為在硝酸鋅前驅物溶液中形成樹枝狀結構需要更多能量與時間，才有可能堆疊形成樹枝狀結構，與之前推測樹枝狀是由豌豆狀結構所堆疊而成的假設相吻合。當添加 14.4 mg SDS 時，試片 C8 的表面形貌是帶狀(Ribbon-like)結構，如 Fig. 4-11 (c)與(d)所示，推測可能是添加 SDS 而造成絨絲變長而形成帶狀，與 Fig. 4-1 (e)與(f)的層狀結構不同，其帶狀結構厚度大約 200 nm，幾乎是透明的，且帶狀表面有絨絲的痕跡存在，推測帶狀是由大量絨絲所組成的。而添加 28.8 mg SDS 時，試片 C9 的表面亦會有帶狀與絨絲狀共存，如 Fig. 4-11 (e) 與(f)所示，其帶狀厚度約 100 nm，除了中間有凹下去的部分之外，其帶狀表面卻是非常平整的。

Fig. 4-12 是於濃度 5 mM 硝酸鋅前驅物溶液、常溫與時間 3 hrs 條

件下，且 SDS 添加量分別為(a) 0 mg、(c) 14.4 mg 與(e) 28.8 mg SDS 所生長之沉積膜的表面形貌圖，試片編號分別為 F1、F2 與 F3，其中(b)、(d)與(f)分別為(a)、(c)與(e)較高倍率的表面形貌圖。由 Fig. 4-12 (a)與(b)可看出，SDS 添加量為 0 mg 且試片編號 F1 的表面形貌是有大量豌豆狀結構團聚起來的情況，可能是因為時間不足，所以無法形成堆疊有序的樹枝狀結構，與試片 C7 的表面形貌比較，如 Fig. 4-11 (a)所示，此條件的豌豆狀結構有堆疊成樹枝狀結構的傾向，因為在常溫的能量比 5°C 來的高，豌豆狀結構傾向堆疊形成樹枝狀來降低整體的自由能，但是卻因為時間不足，無法形成整齊排列的樹枝狀結構。當 SDS 添加量為 14.4 mg 時，試片 F2 表面形貌可能因為添加 SDS 的關係，使絨絲物異相成核的位置增加，因而團聚形成蜂窩狀結構，如 Fig. 4-12 (c)與(d)所示。將 SDS 添加量增加至 28.8 mg 時，試片 F3 表面的絨絲變的更多且傾向團聚在一起，而形成蜂窩狀，如 Fig. 4-12 (e)與(f)所示。常溫且 1h 下，當添加 SDS 時，在硝酸鋅、醋酸鋅與氯化鋅前驅物中，所成長之沉積膜的表面形貌皆是呈現蜂窩狀結構。

Fig. 4-13 是於濃度 5 mM 硝酸鋅前驅物溶液、常溫與時間 3 hrs 條件下，且 SDS 添加量分別為(a) 0 mg、(c) 14.4 mg 與(e) 28.8 mg SDS 所生長之沉積膜的表面形貌圖，試片編號分別為 F7、F8 與 F9，其中(b)、(d)與(f)分別為(a)、(c)與(e)較高倍率的表面形貌圖。由 Fig. 4-13 (a)與(b)

可看出，SDS 添加量為 0 mg 且試片編號 F7 的表面形貌是呈現堆疊很整齊的樹枝狀結構，與試片 C7 及 F1 所推測可能因為能量或時間不足，所以無法形成堆疊有序的樹枝狀的假設相符合，如 Fig. 4-11 (a)及 Fig. 4-12 (a)所示，因為在常溫的能量比 5°C 來的高且在足夠時間下，豌豆狀結構傾向沿同一方向堆疊形成樹枝狀來降低整體的自由能。當 SDS 添加量為 14.4 mg 時，試片 F8 的表面形貌是呈現柱狀結構，如 Fig. 4-13 (c)與(d)所示，而不像試片 D8 及 E8 呈現柱狀叢聚而成橢圓柱狀的情形，如 Fig. 4-3 (c)與 Fig. 4-8 (c)所示，其柱狀結構直徑大約 50 ~ 100 nm，長度約 100 nm ~ 20 μ m。當 SDS 添加量為 28.8 mg 時，因為 SDS 的量過多，試片 F9 表面只有蜂窩狀結構形成，沒有任何柱狀結構產生，如 Fig. 4-13 (e)與(f)所示，且蜂窩狀是由豌豆狀結構所構成的。

4.3.2 SDS 添加量、溫度與時間對沉積膜結構的影響

比較不同沉積時間、沉積時間與 SDS 添加量，對硝酸鋅前驅物溶液中所生長的沉積膜結構之影響，條件(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g)、(h)與(i)所對應之試片編號分別為 C7、C8、C9、F1、F2、F3、F7、F8 與 F9。由 Fig. 4-14 可看出在低溫 5°C 及沉積時間 3 hrs 與常溫及沉積時間 1 hr 的情況下，其在硝酸鋅、氯化鋅與醋酸鋅前驅物溶液下成長出來的 XRD 結果是相似的，經 JCPDS 卡比對後，判斷出只有鋅與鋁的

繞射峰產生，並無氧化鋅繞射峰出現，可能是因為溫度太低或缺少足夠的時間，水溶液中的氫氧根負離子與鋅正離子沒有足夠的能量與時間跟基材的鋁薄膜反應產生氧化鋅，所以圖中並沒有氧化鋅繞射峰的訊號。溫度 5°C 及沉積時間 3 hrs 的 XRD 與 SEM 分析互相對照可知，如 Fig. 4-11 (a)、(c)與(e)所示，SDS 添加量為 0 mg 時，試片 C7 的表面形貌是呈現豌豆狀結構，因為溫度太低，無法堆疊成樹枝狀，而添加 14.4 mg SDS 且試片編號為 C8 表面形貌是呈現帶狀結構的情形，當 SDS 添加量為 28.8 mg 時，試片 C9 亦是以帶狀結構的表面形貌呈現。常溫及沉積時間 1 hr 的 XRD 與 SEM 分析交叉比對可看出，如 Fig. 4-12 (a)、(c)與(e)所示，SDS 添加量為 0 mg 且試片編號為 F1 所生成的鋅，其表面形貌呈現豌豆狀結構，可能因為相同製程條件下，沉積膜的表面形貌在硝酸鋅比在醋酸鋅及氯化鋅前驅物溶液中較不易形成樹枝狀結構，而添加 14.4 mg SDS 且試片 F2 所生成的鋅表面形貌是以蜂窩狀結構呈現，當 SDS 添加量達 28.8 mg 時，試片 F3 表面形貌亦是以蜂窩狀結構為主。但是在常溫、沉積時間 3 hrs 與添加 14.4 mg SDS 的條件下，試片 F8 才有氧化鋅繞射峰產生，而試片 F7 與 F9 皆無氧化鋅的繞射峰訊號產生，其中試片 F7 可能因為水溶液中的鋅離子因為缺少 SDS 來增加異質成核的位置，所以鋅離子直接與基材鋁薄膜直接進行氧化還原反應，因此在圖中呈現只有鋅而沒有氧化鋅繞射峰的結果。可是當

SDS 的量為 28.8 mg 時，試片 F9 卻也沒有氧化鋅繞射峰，可能因為添加 SDS 的量過多，雖然提供氧化鋅更多異質成核的位置，但是鋅異質成核位置也相對的變多，且水溶液中的鋅正離子原本就很容易與基材鋁薄膜進行氧化還原反應，因此加速鋅的結構生成，造成水溶液中鋅正離子的缺乏，而無法形成氧化鋅。再與 SEM 分析作比較可得知，試片 F7, F8 與 F9 的表面形貌分別是以樹枝狀、柱狀與蜂窩狀呈現，如 Fig. 4-13 (a)、(c)與(e)所示。

4.3.3 SDS 添加量對沉積膜組成的影響

最後在濃度 5 mM 硝酸鋅前驅物溶液、常溫與時間 3 hrs 條件下，只有於添加 14.4 mg SDS 且試片編號為 F8 成功長出柱狀氧化鋅，而添加量為 0 mg 與 28.8 mg SDS 且試片編號分別為 F7 與 F9 的沉積膜卻是以鋅為主，其表面形貌分別為樹枝狀與蜂窩狀，如 Fig. 4-13 (a)、(c)與 (e)及 Fig. 4-14 (g)、(h)與(i)所示。經 EDS 分析後，證明在硝酸鋅前驅物中所生長之柱狀氧化鋅，除了鋅與氧元素之外，並無其他雜質存在，且鋅與氧的比例亦不符合化學劑量比，鋅與氧的原子組成比分別為 (a) 33.41 %: 66.59 %，(b) 41.42 %: 58.58 %，(c) 65.05 %: 34.95 %，如 Fig. 4-15 (a)、(b)與(c)所示。SDS 的添加確實能增加沉積膜中鋅所佔的比例。由 X 光繞射分析可以很明顯看出，試片 F8 確實有氧化鋅訊號存

在，如 Fig. 4-14 (h)所示，但是當 SDS 添加量為 0 mg 與 28.8 mg 時，試片 F7 與 F9 表面之沉積膜的卻無氧化鋅訊號存在，只有鋅的訊號，如 Fig. 4-14 (g)與(i)所示，試片 F7 只有鋅的訊號，推估是因為溶液中只進行單純的氧化還原反應，把鋅離子還原成鋅，而試片 F9 則可能是因為 SDS 添加過量，鋅異質成核比氧化鋅異質成核點多，因此氧化鋅成長被抑制，所以才會只有鋅訊號。

4.3.4 硝酸鋅前驅物所生長的沉積膜之結果統整

沉積溫度太低或沉積時間太短時，硝酸鋅前驅物所生長的沉積膜之表面形貌主要是以豌豆狀結構為主，當 SDS 添加時，豌豆狀會轉變為帶狀或蜂窩狀結構，這些形貌的組成皆是且大量的鋅與及微量的氧化鋅。在適當的沉積溫度與沉積時間下，只有在 SDS 添加為 14.4 mg 時，有大量柱狀結構的氧化鋅產生，但是 SDS 的添加量為未添加或 28.8 mg 時，其表面形貌分別為大量樹枝狀與蜂窩狀結構的鋅產生。晶體結構方面，經由 XRD 比對鋅與氧化鋅都是 Hcp 結構，如 Table 4-3 所示。

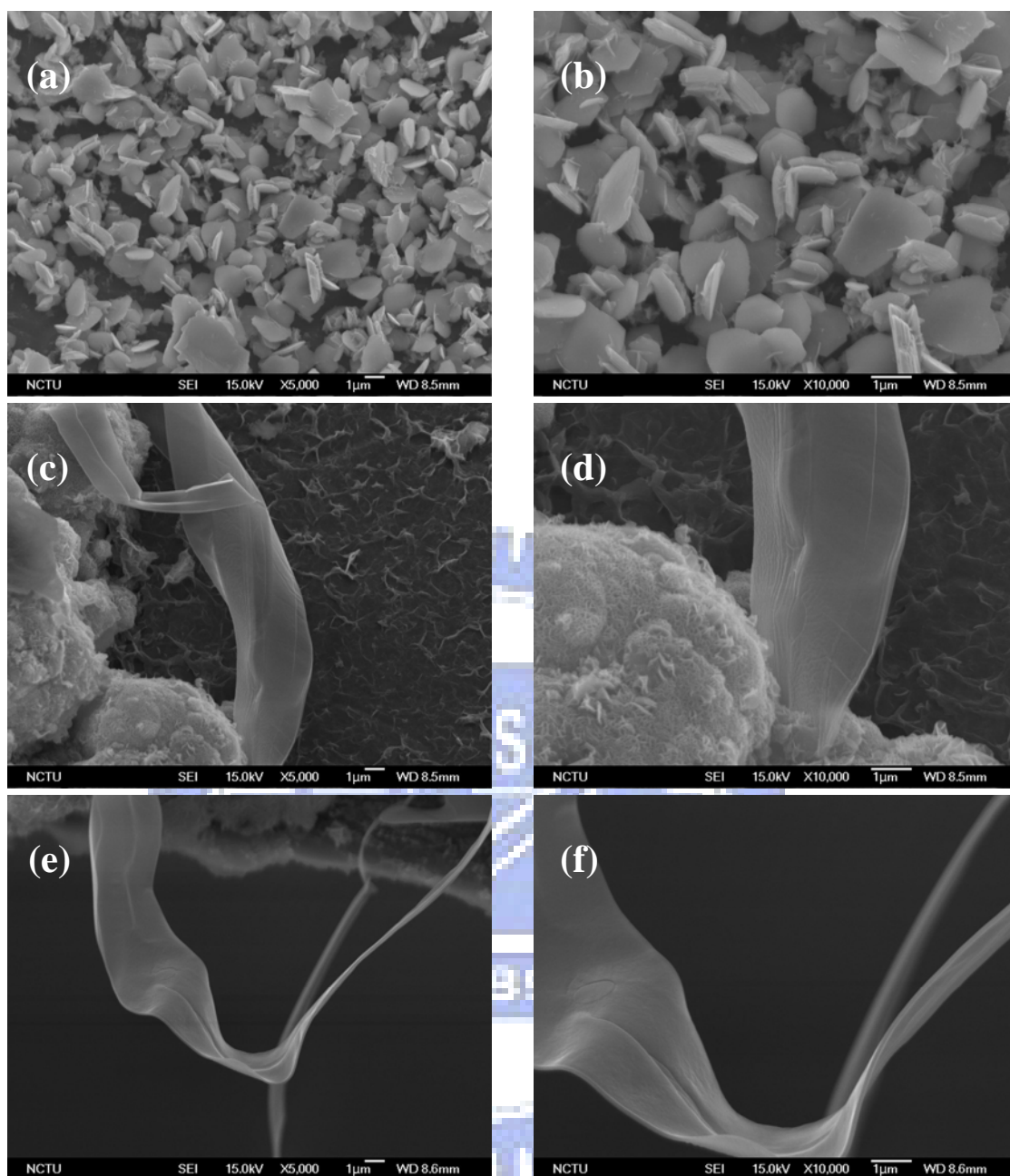


Fig. 4-11 SEM morphologies of the films deposited with 5 mM zinc nitrate precursor under 5°C, 1 hrs and different amount of surfactant: (a) 0 mg, (c) 14.4 mg, and (e) 28.8 mg. (b), (d), and (f) are corresponding to (a), (c), and (e) at higher magnifications. [Specimens C7, C8, and C9, respectively]

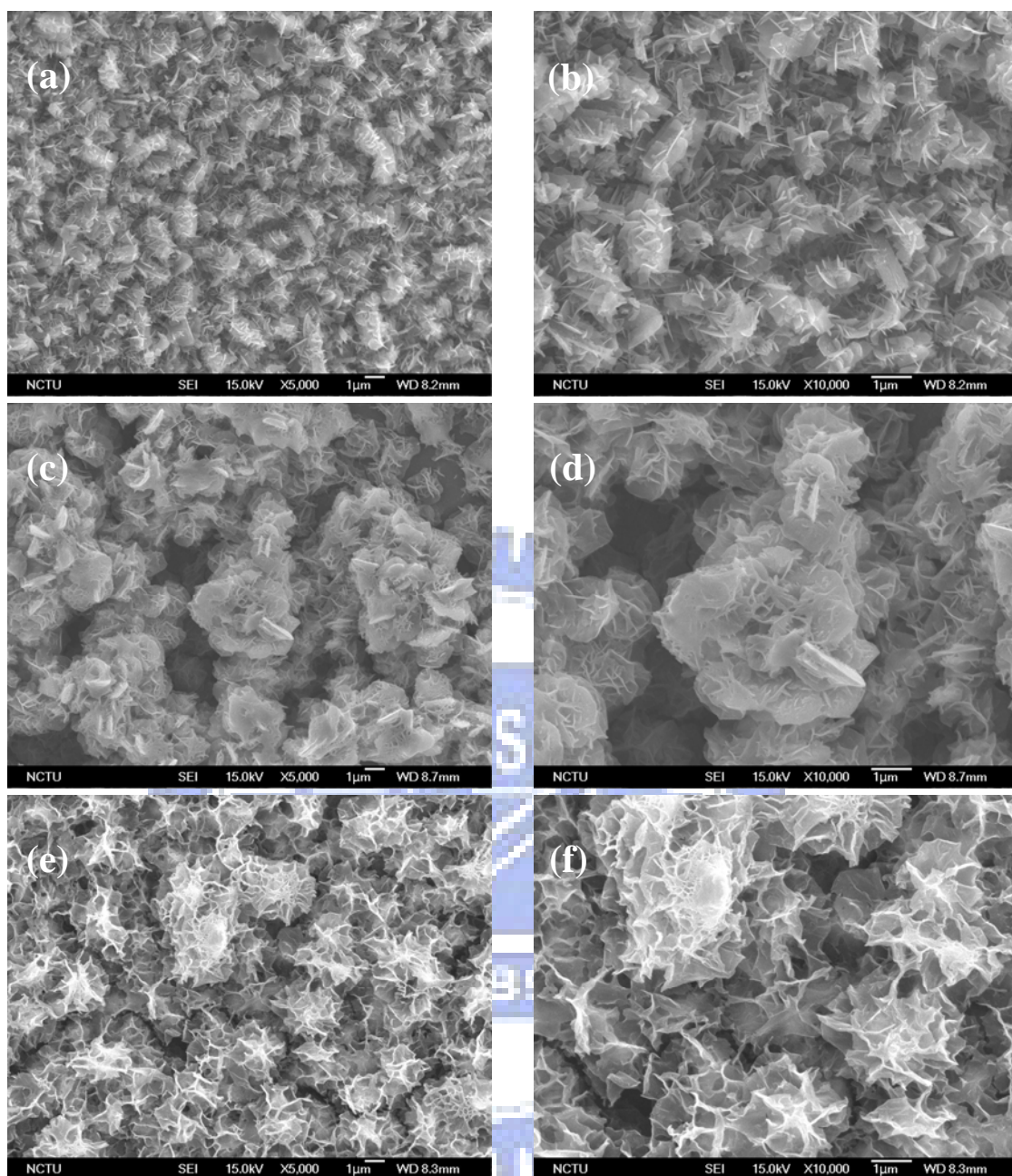


Fig. 4-12 SEM morphologies of the films deposited with 5 mM zinc nitrate precursor under RT, 1 hr and different amount of surfactant: (a) 0 mg, (c) 14.4 mg, and (e) 28.8 mg. (b), (d), and (f) are corresponding to (a), (c), and (e) at higher magnifications. [Specimens F1, F2, and F3, respectively]

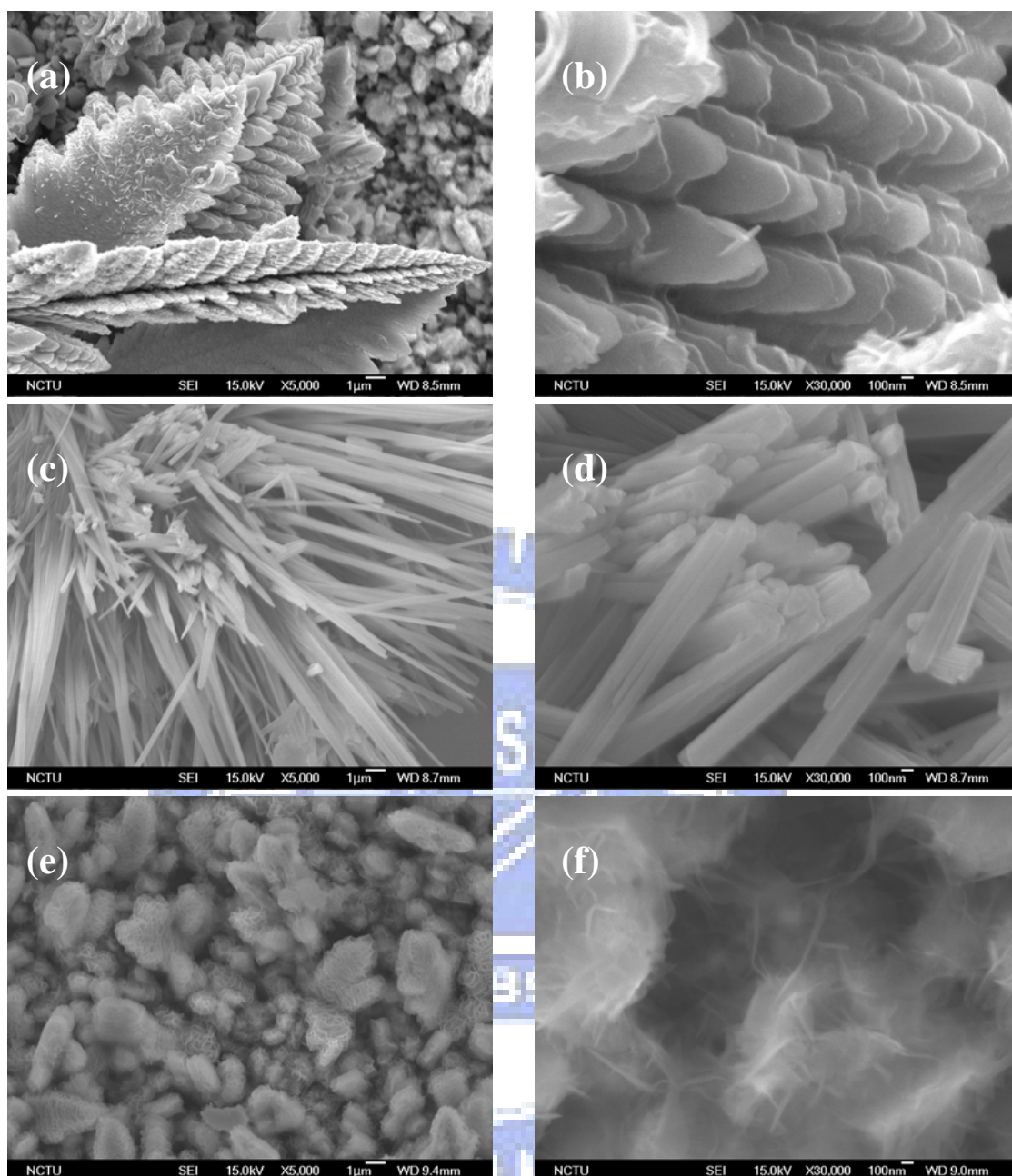


Fig. 4-13 SEM morphologies of the films deposited with 5 mM zinc nitrate precursor under RT, 3 hrs and different amount of surfactant: (a) 0 mg, (c) 14.4 mg, and (e) 28.8 mg. (b), (d), and (f) are corresponding to (a), (c), and (e) at higher magnifications. [Specimens F7, F8, and F9, respectively]

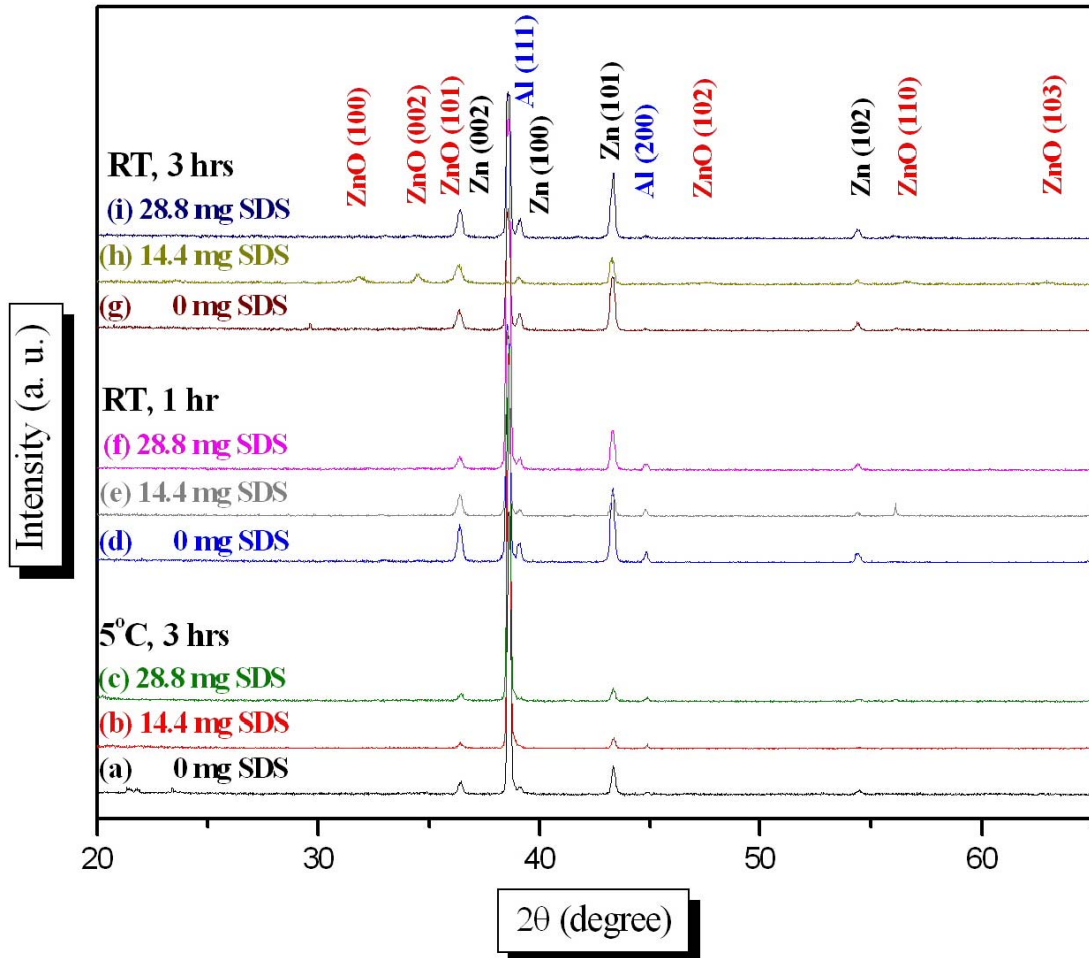


Fig. 4-14 XRD patterns of the films deposited under different weight of SDS additions and with three different sets of other deposition conditions: (5°C, 3 hrs), (RT, 1 hr), and (RT, 3 hrs), corresponding to specimens (C7~C9), (F1~F3), and (F7~F9), respectively.

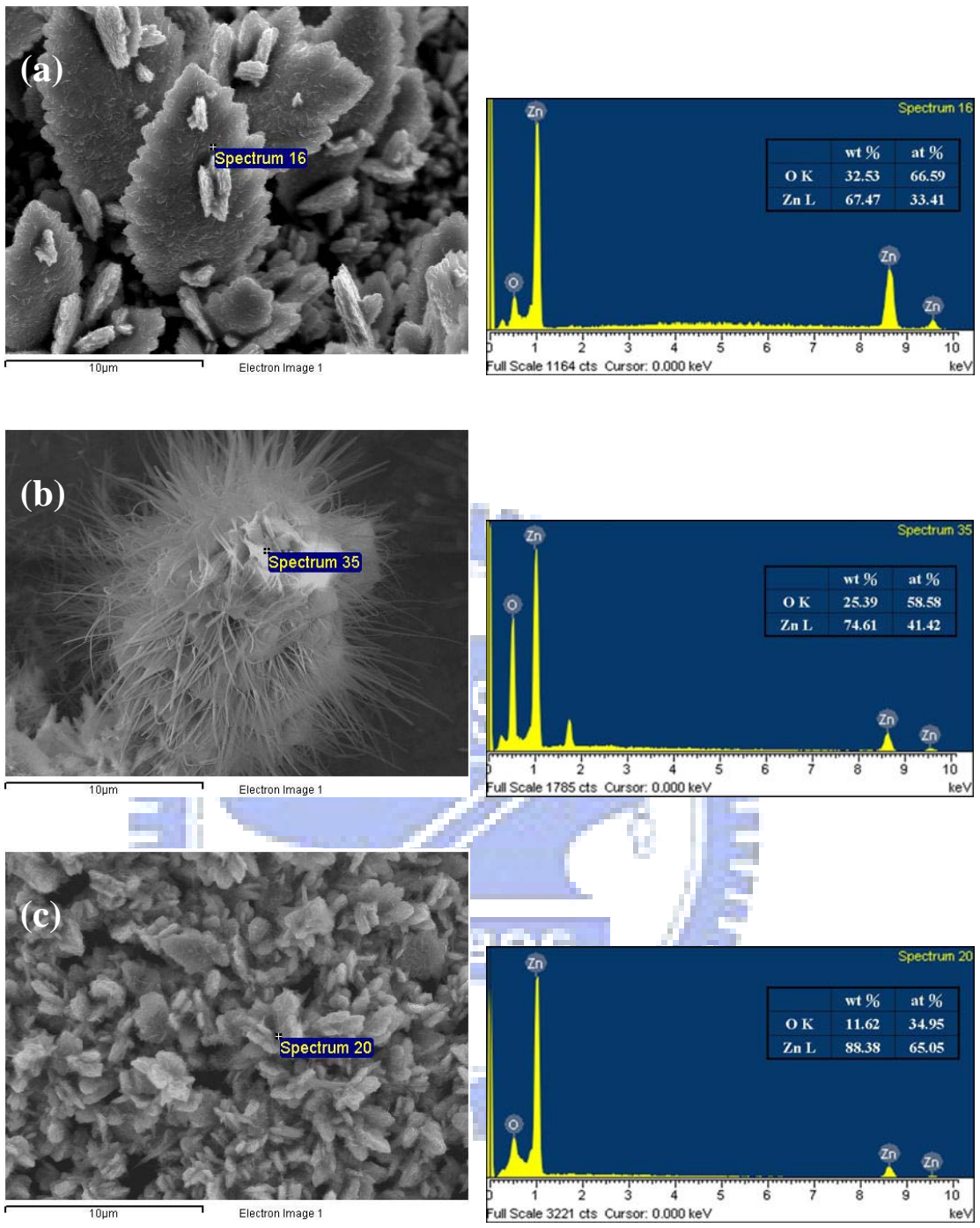
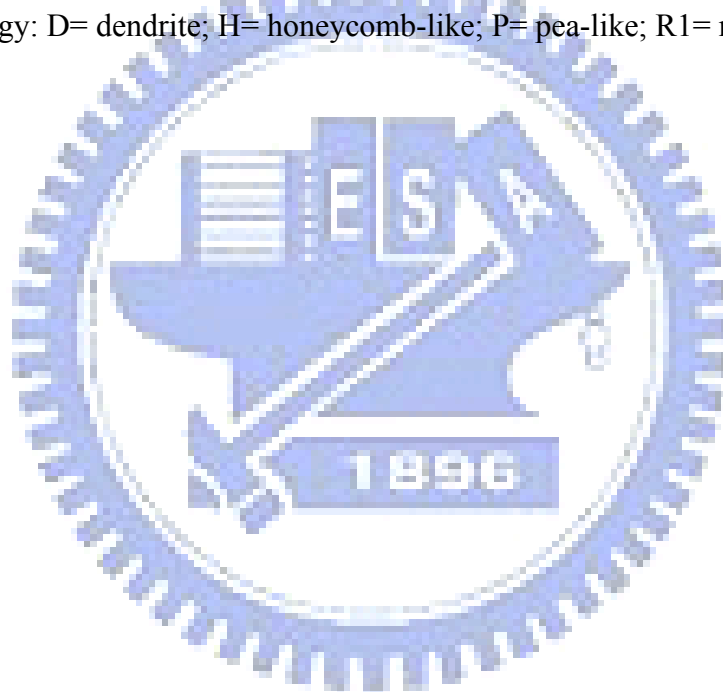


Fig. 4-15 SEM micrographs and the corresponding EDS spectra of the films deposited with zinc nitrate precursor under RT, 3 hrs and different weight of surfactant: (a) 0 mg, (b) 14.4 mg and (c) 28.8 mg. [Specimens F7, F8, and F9, respectively]

Table 4-3 Specimen designation, morphology, component, structure and Zn/O ratio of the films deposited with zinc nitrate precursor.

Specimen designation	Morphology	Component	Structure	Zn/O ratio
C7	P (Fig. 4-11 (a))	Zn, trace ZnO	Hcp	
C8	R1 (Fig. 4-11 (c))	Zn, trace ZnO	Hcp	
C9	R1 (Fig. 4-11 (e))	Zn, trace ZnO	Hcp	
F1	P (Fig. 4-12 (a))	Zn, trace ZnO	Hcp	
F2	H (Fig. 4-12 (c))	Zn, trace ZnO	Hcp	
F3	H (Fig. 4-12 (e))	Zn, trace ZnO	Hcp	
F7	D (Fig. 4-13 (a))	Zn, trace ZnO	Hcp	0.502
F8	R2 (Fig. 4-13 (c))	ZnO, trace Zn	Hcp	0.707
F9	H (Fig. 4-13 (e))	Zn, trace ZnO	Hcp	1.861

*Morphology: D= dendrite; H= honeycomb-like; P= pea-like; R1= ribbon-like; R2= rod-like.



4.4 前驅物種類對沉積膜鍵結的影響

Fig. 4-16 為於醋酸鋅、氯化鋅與硝酸鋅前驅物溶液中，且常溫、時間 3 hrs 與 SDS 添加量為 14.4 mg 時，試片標號為 D8、E8 與 F8 所生長之沉積膜之 XPS 全能譜圖 (XPS full survey spectra)，XPS 全譜圖是以白金(Pt)做校正，經過化學位移後，最終再經由元素比對，可發現試片有鋅、氧、鋁、碳與硫的訊號存在。Fig. 4-17 為醋酸鋅、氯化鋅與硝酸鋅前驅物溶液中所生長的沉積膜之鋅訊號譜圖，圖中可看出 Zn 2p_{3/2} 訊號大約在 1022.2 eV 附近，與 Hand-book 中所記載氧化鋅在 1022.5 eV 有 Zn 2p_{3/2} 的訊號，兩者結果只相差 0.3 eV，是可以容許的誤差範圍之內。另外，圖中 Zn 2p_{3/2} 與 Zn 2P_{1/2} 訊號分別在 1022.2 eV 與 1045.2 eV 附近出現，兩者的差值為 23.0 eV，與文獻 [Nandi-2003-369, Marathe-2006-1932] 所記載的 Zn_{2p3/2} 與 Zn_{2p1/2} 差值 23.1 eV，只差了 0.1 eV，亦是位在誤差範圍之內，所以兩個訊號可能各代表 Zn 2p_{3/2} 與 Zn 2P_{1/2}。由上述討論可確定，Fig. 4-17 的確是氧化鋅中鋅的訊號。Fig. 4-18 為醋酸鋅、氯化鋅與硝酸鋅水溶液中所生長柱狀氧化鋅奈米結構之氧訊號能譜圖，由圖中可發現醋酸鋅與硝酸鋅前驅物溶液所成長的沉積膜之氧訊號位置大約在 531.7 eV，與 Hand-book 所記載氧在 531.5 eV 有訊號的結果，相差大約 0.2 eV，而氯化鋅所生長的沉積膜之氧訊號位置則在 531.9 eV，與 Hand-book 記載的 531.5 eV，相差 0.4 eV，亦是再

可接受誤差範圍之內，這是因為氧化鋅結構中氧的晶格位置，會因為實驗參數的不同而有所差異，因此可明顯看出 531.7 eV 與 531.9 eV 確實是氧化鋅鍵結中氧訊號的位置，再次證實水溶液法所生長之沉積膜確實是有氧化鋅存在的。

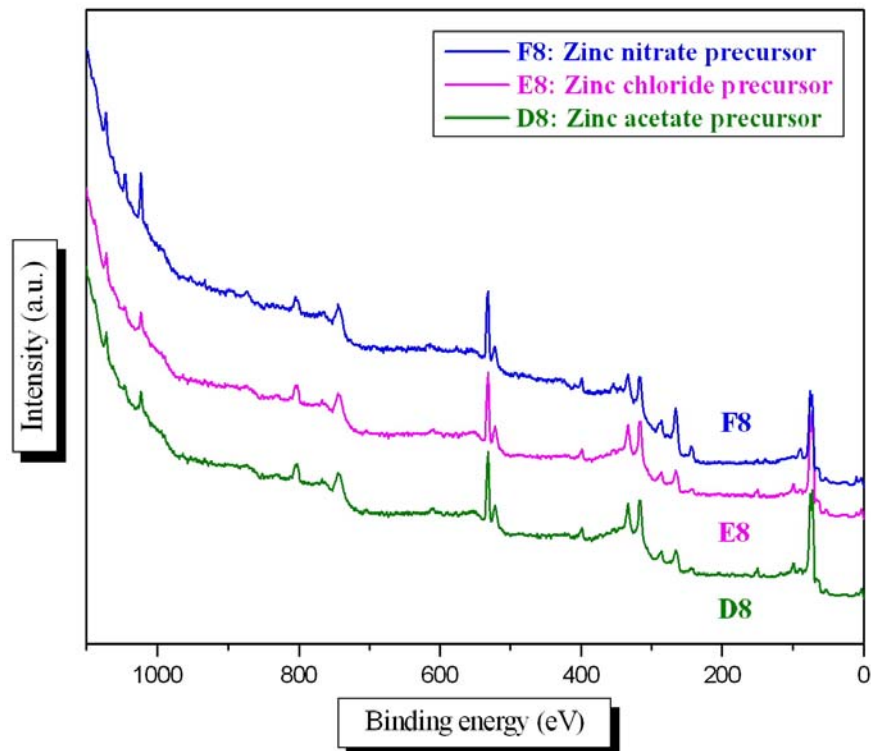


Fig. 4-16 XPS spectra of the films deposited with three different precursors under RT, 3 hrs and 14.4 mg surfactant. [Specimens D8, E8, and F8, respectively]

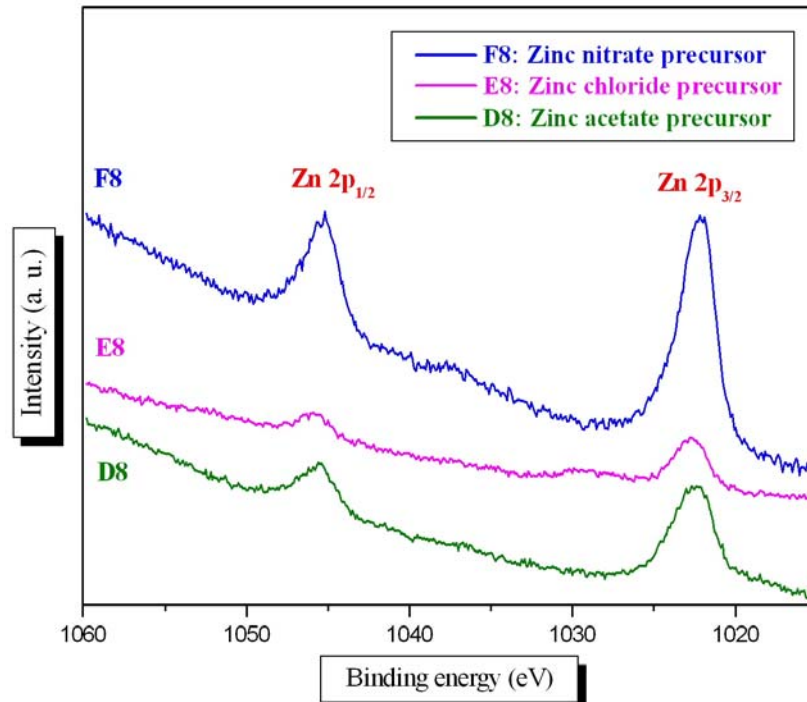


Fig. 4-17 XPS spectra of Zn 2p_{3/2} and Zn 2p_{1/2} binding energy of the films deposited with three different precursors under RT, 3 hrs and 14.4 mg surfactant. [Specimens D8, E8, and F8, respectively]

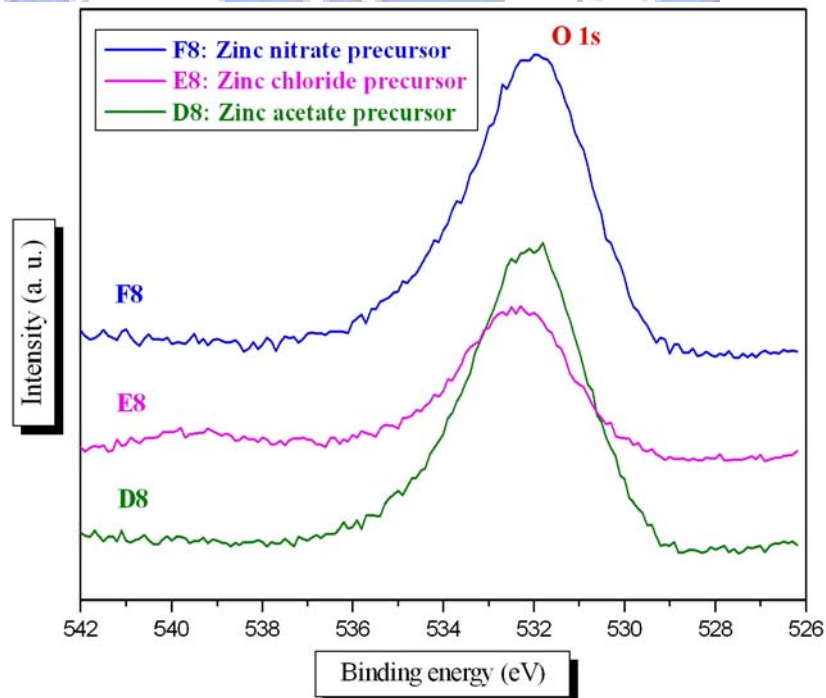


Fig. 4-18 XPS spectra of O 1s binding energy of the films deposited with three different precursors under RT, 3 hrs and 14.4 mg surfactant. [Specimens D8, E8, and F8, respectively]

4.5 前驅物種類對沉積膜光學性質的影響

比較於醋酸鋅、氯化鋅與硝酸鋅三種前驅物溶液且成長條件為室溫、時間 3 hrs 與 SDS 添加量為 14.4 mg 下，所成長沉積膜之室溫光激發光能譜，如 Fig. 4-19 所示。由圖中可看出於醋酸鋅與氯化鋅前驅物溶液所成長之沉積膜皆在可見光區約 2.28 eV 附近（綠光區）有最強的訊號存在，在其餘位置並無任何訊號產生，根據文獻^[Lin-2001-G110]，氧化鋅材料在綠光區的 PL 訊號，推測是因為氧化鋅晶體內部有大量氧原子佔據晶格中的格隙位置，即所謂氧格隙缺陷(Oxygen interstitial defect, O_i)，且電子由價帶躍遷至二價氧格隙位置而再結合(Recombination)產生的，如 Fig. 4-20 所示，與 EDS 分析證實氧所佔的比例比鋅多的結果吻合，如 Fig. 4-5 (b)與 Fig. 4-10 (b)所示，試片編號分別為 D8 與 E8。

硝酸鋅前驅物溶液所成長之沉積膜在約 2.38 eV（綠光區）與 3.06 eV（紫外光區）皆有 PL 訊號產生，推測分別是電子由價帶躍遷至二價氧對位缺陷(Oxygen antisite defect, O_{Zn})與二價鋅空位缺陷(Zinc vacancy defect, V_{Zn})位置所造成的，如 Fig. 4-20 所示，亦與 EDS 分析證實氧所佔的比例比鋅多的結果吻合，如 Fig. 4-15 (b)所示，試片編號為 F8。

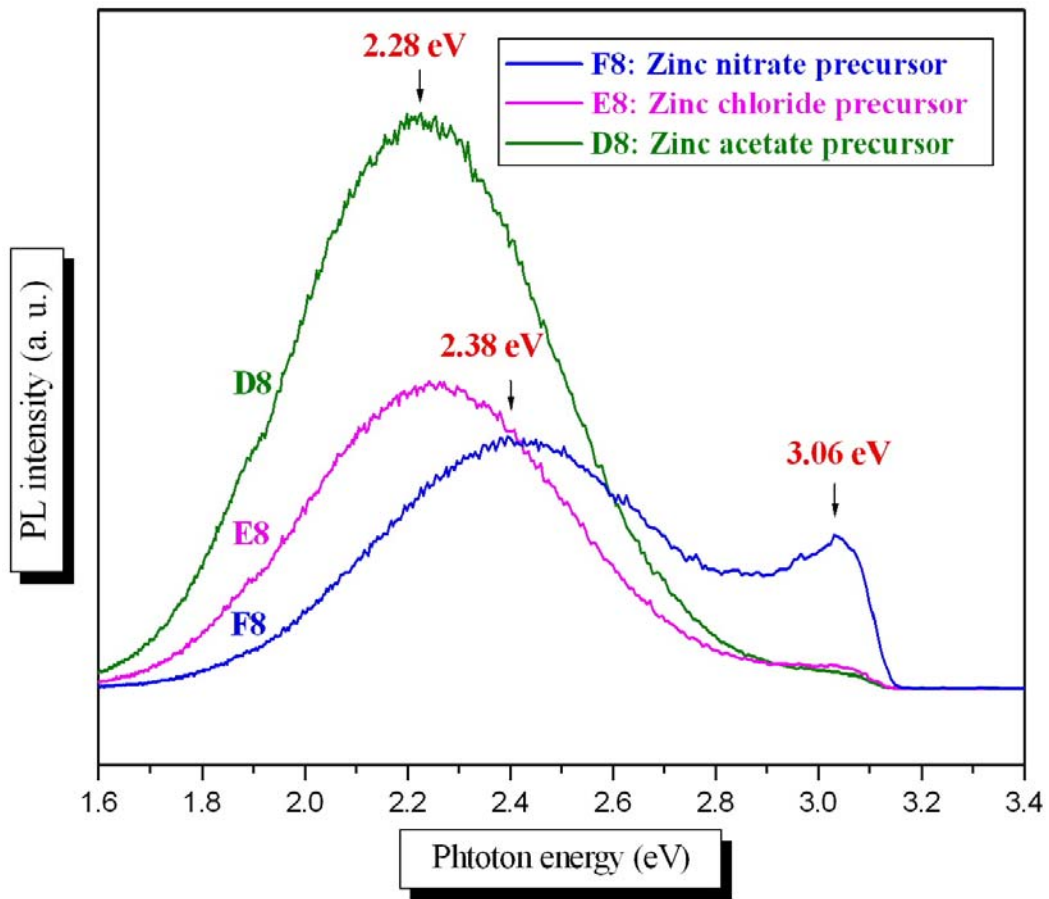


Fig. 4-19 PL spectra of the films deposited with three different precursors under RT, 3 hrs, and 14.4 mg surfactant. [Specimens D8, E8, and F8, respectively]

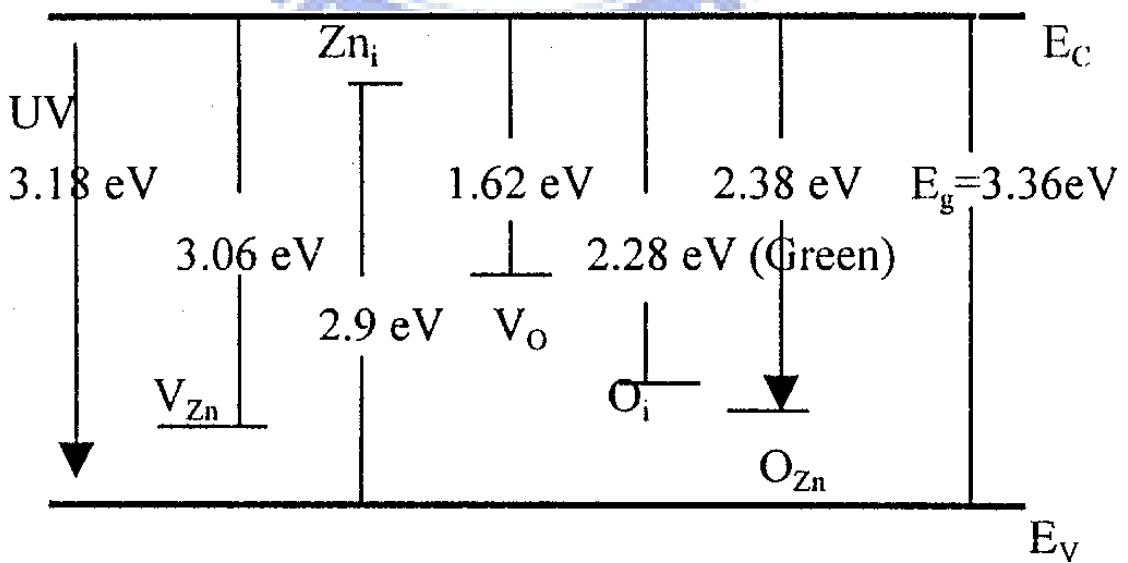


Fig. 4-20 Defects' level in ZnO. [Lin-2001-G110]

4.6 前驅物種類對沉積膜微結構的影響

Fig. 4-21 為於醋酸鋅、氯化鋅與硝酸鋅前驅物溶液中，常溫、時間 3 hrs 與 SDS 添加量為 14.4 mg 時，圖中(a)、(b)與(c)分別為試片標號 D8、E8 與 F8 所生長之沉積膜之表面形貌圖及其相對應之 TEM 影像圖。由 Fig. 4-21 (a)與(b)可看出，醋酸鋅與氯化鋅前驅物溶液所生長之沉積膜其表面形貌是呈現橢圓柱狀，其橢圓長軸長度分別為 400 ~ 500 nm 及 200 ~ 400 nm，短軸長度皆是 100 ~ 200 nm，再經由 TEM 影像可看出橢圓柱是由許多更小的奈米線（直徑約 2 ~ 4 nm）管束所叢聚而成的，與之前推測橢圓柱是由許多尺度更小的柱狀結構叢聚而成的結果想吻合。

硝酸鋅前驅物溶液所生長之沉積膜其表面形貌是呈現柱狀，其直徑大約 50 ~ 100 nm，長度約 100 nm ~ 20 μm ，經由 TEM 影像相互對照可看出，如 Fig. 4-21 (c)所示，其柱狀直徑大約 30 nm，且內部亦是由許多尺度更小的奈米線（直徑約 2 ~ 4 nm）管束叢聚而成的。由此結果可知，常溫水溶液法所生長之柱狀及橢圓柱狀結構皆是由許多尺度更小的奈米線管束所構成的。

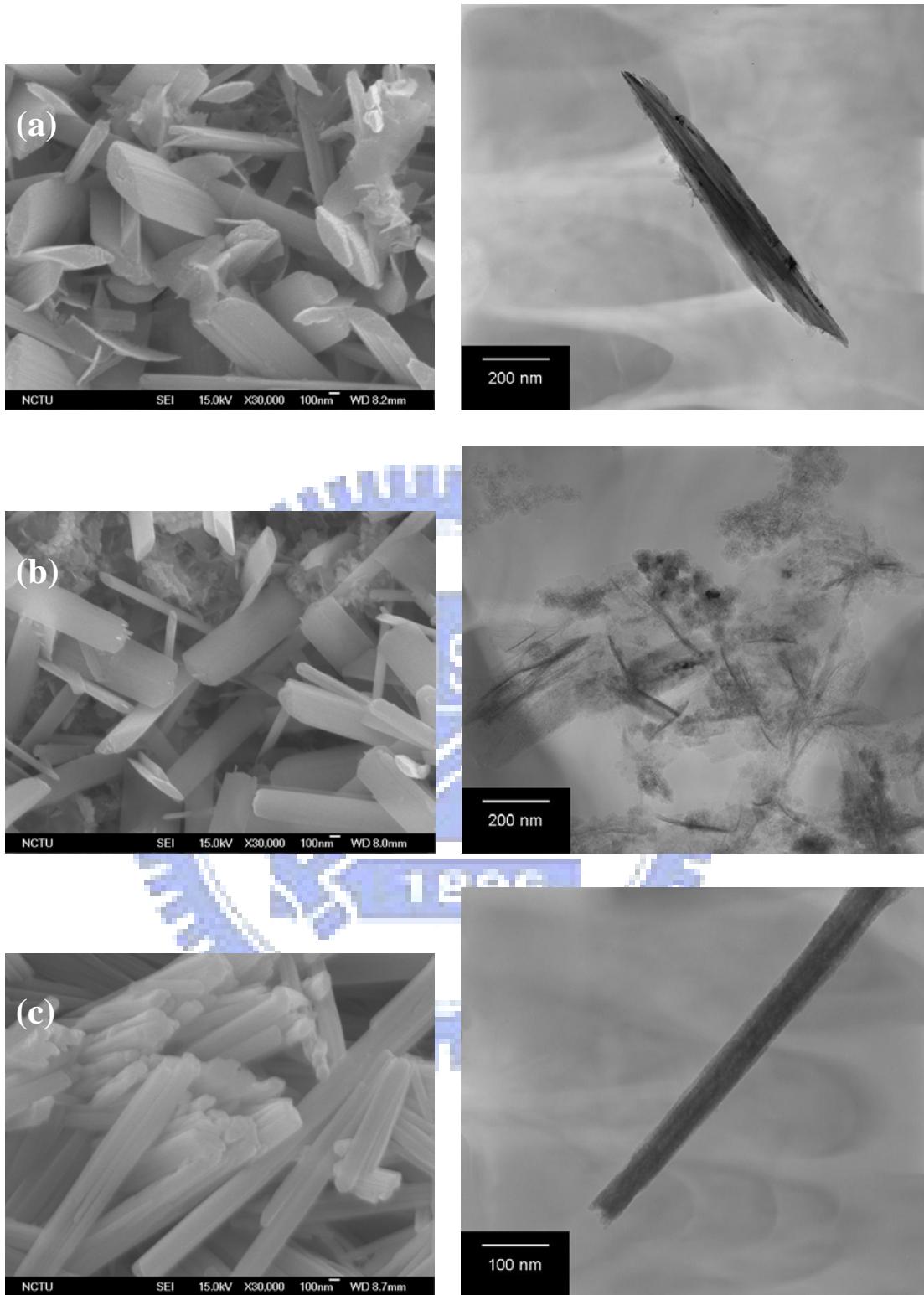
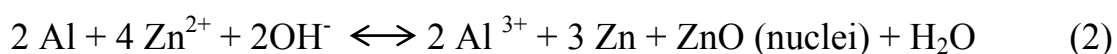
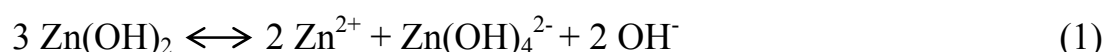
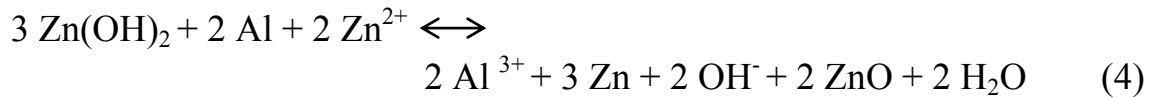


Fig. 4-21 SEM micrographs and the corresponding TEM images of the films deposited with three different precursors under RT, 3 hrs, and 14.4 mg surfactant. [Specimens D8, E8, and F8, respectively]

4.7 水溶液法之化學方程式與氧化鋅成長機制

經由上述一連串的分析檢測可得知，三種不同前驅物的溶液在常溫下，滴入濃度 2 M 的 NaOH 溶液 2.3 ml 與 SDS 的添加量為 14.4 mg，確實有柱狀氧化鋅結構生成。當柱狀氧化鋅結構生成的同時，下列的反應也將伴隨產生，如 equation (1)、(2)^[Yin-2005-130]與(3)，前驅物溶液調配完成後，將加入 NaOH 來調整前驅物溶液中的 pH 值，使前驅物溶液的 pH 值能落在生長氧化鋅的 pH 值的範圍內，再藉由改變 SDS 的添加量來增加氧化鋅的異質成核位置，進而生長出柱狀氧化鋅，此時前驅物溶液因為 NaOH 添加，前驅物會變成 Zn(OH)₂，為了使反應平衡，部分 Zn(OH)₂ 會解離變成 Zn²⁺ 與 Zn(OH)₄²⁻，如 equation (1) 所示。當 Zn²⁺ 與 OH⁻ 達到過飽和，矽晶片上的 Al 薄膜會與 Zn²⁺ 與 OH⁻ 反應，如 equation (2) 所示，一方面進行單純的氧化還原反應，把 Zn²⁺ 還原成 Zn，因為 Zn 的還原電位比 Al 大 (Zn 的還原電位為 -1.285，Al 的還原電位為 -2.300)，另一方面會產生 ZnO 晶核。當 ZnO 晶核產生，過量的 Zn(OH)₄²⁻ 會根據 equation (3) 在 ZnO 的晶核上沿某個特定方向生長。全反應式如 equation (4) 所示。





由上述的反應方程式推估得知，NaOH 的添加是為了調整前驅物溶液的 pH 值，使其 pH 值能落在生成氧化鋅的 pH 值範圍內，而 SDS 濃度卻是影響氧化鋅是否能形成柱狀結構的重要關鍵^[Yin-2005-130]，其生長機制可以用 Fig. 4-22 來解釋，共可分為四個步驟，首先，SDS 在水中溶解，其中 SDS 的親水端，又稱為酸性硫酸基(Sulfonic group)，而另一端親油性會相互吸引而團聚在一起，形成一個微球囊狀結構(Microspherical capsules)。其次，微球囊狀表面會因為電穩定作用而吸附許多溶液中的 Zn^{2+} 離子。接下來，電穩定作用而吸附在微球囊狀結構的 Zn^{2+} 離子會因為被 SDS 包覆，而轉變成提供氧化鋅異向生長的成核點。最後，氧化鋅的晶核會因為被 SDS 覆蓋在氧化鋅成核點，而限制生長方向，結果有助於沿某一方向生長，形成柱狀氧化鋅。但是當 SDS 濃度太低，將不會有微球囊狀結構生成，此時 SDS 只會以離子狀態存在，所以當微球囊狀結構不存在於前驅物溶液中，柱狀氧化鋅晶體將不會被合成。

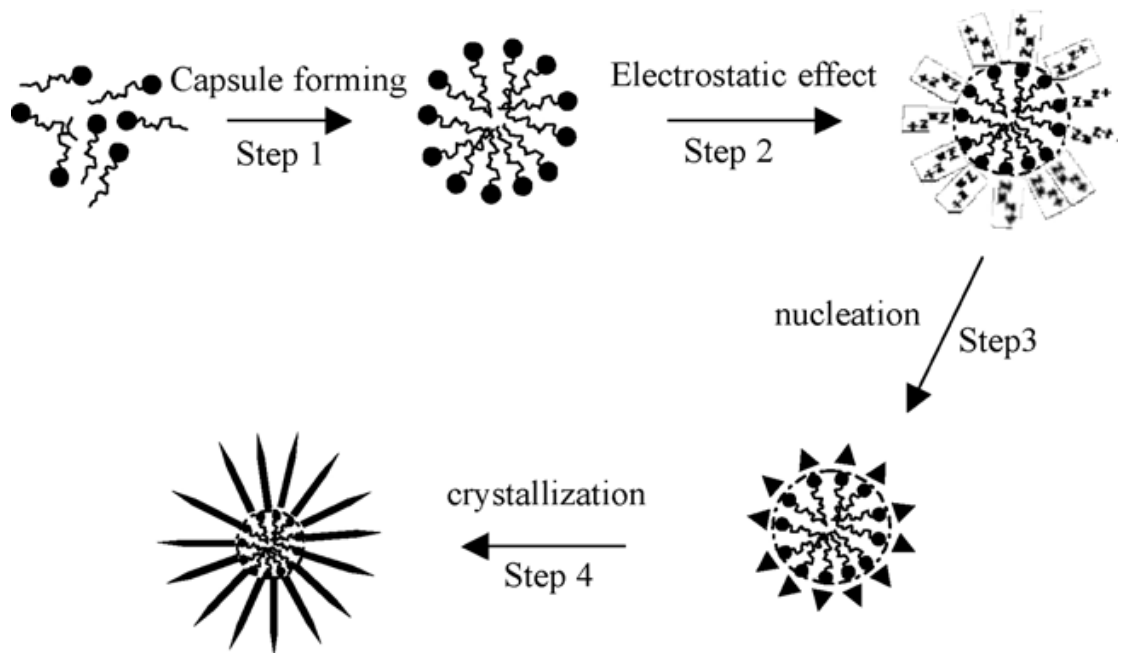


Fig. 4-22 Schematic illustration of ZnO nanorods growth mechanism. [Yin-2005-130]



第五章 結論

本研究是在 P-type 矽晶片上沉積一層鋁薄膜，利用水溶液法於醋酸鋅、氯化鋅與硝酸鋅前驅物溶液中，藉由改變溫度、時間與 SDS 的添加量，製備柱狀氧化鋅，從實驗結果可以得到以下的結論：

1. 醋酸鋅與氯化鋅前驅物溶液中，於沉積溫度低與沉積時間短的情況下，所生長的沉積膜之表面形貌皆為樹枝狀結構，隨著 SDS 的添加，沉積膜表面形貌會變為層狀、絨絲狀或蜂窩狀結構。於常溫與時間 3 hrs 下，沉積膜的表面形貌都是柱狀結構，當 SDS 的添加量為 14.4 mg 時，皆會變成橢圓柱狀結構，而 SDS 過量(28.8 mg)時，其表面形貌可能為蜂窩狀、柱狀與蜂窩狀結構共存。上述這些結構，除了柱狀與橢圓狀結構是氧化鋅之外，其餘形貌皆是鋅，且這些結構都是 Hcp。
2. 硝酸鋅前驅物溶液中，於沉積溫度低與沉積時間短的情況下，所生長的沉積膜之表面形貌皆為豌豆狀結構，隨著 SDS 添加時，低溫的條件會形成帶狀結構，而時間短的時候會形成蜂窩狀結構。於常溫與時間 3 hrs 下，沉積膜的表面形貌是樹枝狀結構，當 SDS 添加量為 14.4 mg 時，會變成柱狀結構，而 SDS 為 28.8 mg 時，則會變成蜂窩狀結構。這些結構中，除了柱狀結構是氧化鋅之外，其餘形貌

皆是鋅，且這些結構都是 Hcp。

3. 沉積溫度太低或沉積時間太短，溶液中的 Zn^{2+} 及 OH^- 無足夠能量與時間跟鋁薄膜反應形成氧化鋅，此時溶液中的反應還是以氧化還原為主，只能得到鋅，而不是氧化鋅。且適量添加 SDS 推估是能產生氧化鋅，但是 SDS 添加過量時，鋅與氧化鋅的異質成核位置皆會增加，可是溶液中早就有一部份 Zn^{2+} 與鋁薄膜進行氧化還原反應，把 Zn 還原出來，因此反而會抑制氧化鋅的生成。
4. 濃度 5 mM 的醋酸鋅、氯化鋅與硝酸鋅前驅物溶液中，於常溫與時間 3 hrs 下，無論是否有添加 SDS，其產物成分皆只有鋅與氧的訊號，且添加 SDS 之沉積膜的鋅比例皆比未添加 SDS 之沉積膜的鋅比例來的高，顯示添加 SDS 確實能夠促進鋅與氧化鋅的成長。
5. 無論在醋酸鋅、氯化鋅或硝酸鋅前驅物溶液中所成長之柱狀或橢圓柱狀氧化鋅，經 XPS 分析可知，其 $Zn\ 2p_{3/2}$ 的訊號與 $Zn\ 2p_{1/2}$ 訊號分別在 1022.2 eV 與 1045.2 eV 附近，與 Hand-book 上所記載 $Zn\ 2p_{3/2}$ 在 1022.5 eV 的位置，只差了 0.3 eV，且 $Zn\ 2p_{3/2}$ 的訊號與 $Zn\ 2p_{1/2}$ 的差值為 23.0 eV，亦接近文獻的差值 23.1 eV，而氧的訊號也和文獻上的 531.5 eV 相近，因此可得知沉積膜確實是氧化鋅。
6. 光學性質方面，在醋酸鋅、氯化鋅與硝酸鋅前驅物溶液，且成長條件為室溫、時間 3 hrs 與 SDS 添加量為 14.4 mg 下，橢圓柱狀氧化鋅

只有在 2.28 eV (綠光區) 有 PL 訊號存在，是因為氧化鋅內部有大量的氧格隙缺陷(O_i)。而柱狀氧化鋅在 2.38 eV (綠光區) 與 3.06 eV (紫外光區) 的位置各有一 PL 訊號產生，分別是氧化鋅內部的氧對位缺陷(O_{Zn})與鋅空位缺陷(V_{Zn})造成的。推估水溶液法搭配鋁薄膜所成長之橢圓柱狀及柱狀氧化鋅可能因為沉積系統能量不足，造成氧化鋅內部有大量的氧格隙、氧對位及鋅空位缺陷，使氧化鋅之 PL 訊號不在理論的 3.37 eV 附近出現。

7. 橢圓柱狀與柱狀氧化鋅，經過 TEM 影像分析後，顯示兩者皆是由許多尺度更小的奈米線管束 (直徑大約 2~4 nm) 所叢聚而成的。
8. 研究中所推導的化學反應式，說明水溶液中 Zn^{2+} 、 OH^- 與鋁薄膜之間進行氧化還原反應而生成氧化鋅，推估鋁因為還原電位比鋅大，所以能有效降低氧化鋅形成的活化能，進而降低製程溫度。成長機制解釋 SDS 在水溶液中形成微球囊狀結構，進而吸附 Zn^{2+} ，形成氧化鋅的成核點，進而促使柱狀氧化鋅的成長。

第六章 未來展望

本研究已成功利用水溶液法，於常溫下，藉由改變界面活性劑 SDS 的添加量，在醋酸鋅、氯化鋅與硝酸鋅水溶液中製備柱狀奈米氧化鋅，不過仍然有一些議題我們可以進一步去研究與改進：

1. 在基板上沉積其他氧化電位（活性）更高的薄膜，增加與水溶液中鋅正離子及氫氧根負離子的作用而形成氧化鋅。
2. 利用不同的退火方式，有效的增加氧化鋅的結晶性和去除雜質，增加氧化鋅於光學方面的應用。
3. 大面積化具有氧化鋅奈米結構，因為是常溫製程，可應用於製備可撓式的色素增感太陽能電池之陽極。
4. 結合氧化鋅奈米結構與奈米碳管形成奈米複合體，探討奈米複合體於其他性質方面的特性與應用。
5. 可藉由調整製程參數，使鋁原子能佔據氧化鋅內部的格隙位置，形成氧化鋅摻雜鋁(Al-doped ZnO)之薄膜，而應用於透明導電薄膜。

參考文獻

A

1. Alivisatos, A. P., *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 13226, "Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals".
2. Ashfold, M. N. R., F. Claeysens, G. M. Fuge, and S. Henley, *Chem. Soc. Rev.*, 33 (2004) 23, "Pulsed laser ablation and deposition of thin films".

B

3. Buhro, W. E., T. J. Trentler, K. M. Hickman, S. C. Goel, A. M. Viano, and P. C. Gibbons, *Science*, 270 (1995) 1791, "Solution-liquid-solid growth of crystalline III-V semiconductor: an analogy to vapor-liquid-solid growth".

C

4. Caldeira, A. O., and A. J. Legget, *Phys. Rev. Lett.*, 46 (1981) 211, "Influence of dissipation on quantum tunneling in macroscopic systems".
5. Cao, B., W. Cai, G. Duan, Y. Li, Q. Zhao, and D. Yu, *Nanotechnology*, 16 (2005) 2567, "A template-free electrochemical deposition route to ZnO nanoneedle arrays and their optical and field emission properties".
6. Chen, P. L., R. S. Muller, R. D. Jolly, G. L. Halac, R. M. White, A. P. Andrews, T. C. Lim, and M. E. Motamedi, *IEEE Trans. Electron Dev.*, 29 (1982) 27, "Integrated silicon microbeam PI-FET accelerometer".
7. Chen, Y., D. M. Bagnall, H. J. Koh, K. T. Park, K. Hiraga, Z. Zhu, and T. Yao, *J. Appl. Phys. Lett.*, 84 (1998) 3912, "Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO c-plane sapphire: growth and characterization".
8. Chen, M., Z. L. Pei, X. Wang, C. Sun, and L. S. Wen, *J. Vac. Sci. Technol.*, 19 (2001) 963, "Structural, electrical, and optical properties of transparent conductive oxide ZnO: Al film prepared by dc magnetron reactive sputtering".
9. Claeysens, F., C. L. Freeman, N. L. Allan, Y. Sun, M. N. R. Ashfold, and J. H. Harding, *J. Mater. Chem.*, 15 (2005) 139, "Growth of ZnO thin film-experiment and theory".
10. Claude, L. C., T. Z. Ramon, M. A. Ryan, A. Katty, and G. Hodes, *Adv. Mater.*, 17 (2005) 1512, "CdSe-sensitized p-CuSCN/nanowire n-ZnO heterojunction".

D

11. Dong, L., D. W. Tuggle, J. M. Petty, S. A. Ellif, and M. Coulter, *Appl. Phys. Lett.*, 82 (2003) 1096, "ZnO nanowires formed on tungsten substrates and their electron field emission properties".

E

12. Eranna, G., B. C. Joshi, D. P. Runthala, and R. P. Gupta, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 29 (2004) 111, "Oxide materials for development of integrated gas sensor-A comprehensive review".

F

13. Fan, H. J., P. Werner, and M. Zacharias, *Small*, 6 (2006) 700, "Semiconductor nanowires: from self-organization to patterned growth".

G

14. Gratzel, M., *Science*, 414 (2001) 338, "Photoelectrochemical cells".
15. Gruber, D., F. Kraus, and J. Müller, *Sens. Actuators B*, 92 (2003) 81, "A novel gas sensor design based on CH₄/H₂/H₂O plasma etched ZnO thin films".
16. Guo, M., P. Diao, and S. Cai, *J. Solid State Chem.*, 178 (2005) 1864, "Hydrothermal growth of well-aligned ZnO nanorod arrays: dependence of morphology and alignment ordering upon preparing conditions".

J

17. Jalochowski, and M., E. Bauer, *Phys. Rev. B*, 38 (1988) 5272, "Quantum size and surface effects in the electrical resistivity and high-energy electron reflectivity of ultrathin lead films".

K

18. Kim, E. S., and R. S. Muller, *IEEE Electron. Dev. Lett.*, 10 (1987) 467, "IC-processed piezoelectric microphone".
19. Kobayashi, H., S. Kawamoto, Y. Sakai, P. L. Choyke, R. A. Star, M. W. Brechbiel, N. Sato, Y. Taagaya, J. C. Morris, and T. A. Waldmann, *J. Natl. Cancer Inst.*, 96 (2004) 703, "Lymphatic drainage imaging of breast cancer in mice by micro-magnetic resonance lymphangiography using a nano-size paramagnetic contrast agent".

L

20. Lakin, K. M., and J. S. Wang, Appl. Phys. Lett., 38 (1981) 126, "Acoustic bulk wave composite resonators".
21. Landes, C. F., S. Link, M. B. Mohamed, B. Nikoobakht, and M. A. Ei-Sayed, Pure Appl. Chem., 74 (2002) 1675, "Some properties of spherical and rod-shaped semiconductor and metal nanocrystals".
22. Law, M., J. Goldberger, and P. Yang, Annu. Rev. Mater. Res., 34 (2004) 83, "Semiconductor nanowires and nanotubes".
23. Law, M., L. E. Greene, J. C. Johnson, R. Saykally, and P. Yang, Nat. Mater., 4 (2005) 455, "Nanowire dye-sensitized solar cell".
24. Lee, W., M. C. Jeong, and J. M. Myoung, Acta Mat., 52 (2004) 3949, "Catalyst-free growth of ZnO nanowires by metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) and thermal evaporation".
25. Lin, B., Z. Fu, Y. Jia, and G. Liao, J. Electrochem. Soc., 148 (2001) G110, "Defect photoluminescence of undoping ZnO films and its dependence on annealing conditions".

M

26. Marathe, S. K., P. M. Koinkar, S. S. Ashtaputre, M. A. More, S. W. Gosavi, D. S. Joag, and S. K. Kulkarni, Nanotechnology, 17 (2006) 1932, "Efficient field emission from chemically grown inexpensive ZnO nanoparticles of different morphologies".
27. Mohamed, M. B., C. Burda, and M. A. El-Sayed, Nano Lett., 1 (2001) 589, "Shape dependent ultrafast relaxation dynamics of CdSe nanocrystals: nanorods vs nanodots".

N

28. Nandi, S. K., S. Chatterjee, S. K. Samanta, G. K. Dalapati, P. K. Bose, S. Varma, S. Patil, and C. K. Maiti, Bull. Mater. Sci., 26 (2003) 365, "Electrical properties of Ta₂O₅ films deposited on ZnO".

O

29. Ohno, Y., D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno, and D. D. Awschalom, Nature, 402 (1999) 790, "Electrical spin injection in a ferromagnetic semiconductor heterostructure".

P

30. Pauzauskie, P.J., and P. Yang, *Mater. Today*, 9 (2006) 36, “Nanowire photonics”.
31. Pearton, S.J., D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, and T. Steiner, *Prog. Mater. Sci.*, 50 (2005) 293, “Recent progress in processing and properties of ZnO”.

S

32. Shields, A. J., M. P. O’Sullivan, I. Farrer, D. A. Ritchie, R. A. Hogg, M. L. Leadbeater, C. E. Norman, and M. Pepper, *Appl. Phys. Lett.*, 76 (2000) 3673, “Detection of single photons using a field- effect transistor gated by a layer of quantum dots”.

T

33. Tachibana, K., T. Someya, Y. Arakawa, R. Werner, and A. Forchel, *Appl. Phys. Lett.*, 75 (1999) 2605, “Room-temperature lasing oscillation in an InGaN self-assembled quantum dot laser”.
34. Tang, Z. K., G. K. L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.*, 72 (1998) 3270, “Room-temperature ultraviolet laser emission from self- assembled ZnO microcrystallite thin films”.

U

35. Usui, H., *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 9606, “Influence of surfactant micelles on morphology and photoluminescence of zinc oxide nanorods prepared by one-step chemical synthesis in aqueous solution”.

V

36. Vayssieres, L., *Adv. Mater.*, 15 (2003) 464, “Growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from aqueous solution”.

W

37. Wagner, R. S., and W. C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.*, 4 (1964) 89, “Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth”.
38. Webster, T. J., M. C. Waid, J. L. Mckenzie, R. L. Price, and J. U. Ejiofor, *Nanotechnology*, 15 (2004) 48, “Nano-biotechnology: carbon nanofibres as improved neural and orthopaedic implants”.
39. Wiel, W. G. V. D., S. De Franceschi, J. M. Elzerman, T. Fujisawa, S. Tarucha, and L. P. Kouwenhoven, *Rev. Mod. Phys.*, 75 (2003) 1, “Electron transport through double quantum dots”.

40. Wu, J. J., and S. C. Liu, *Adv. Mater.*, 14 (2002) 215, “Low-temperature growth of well-aligned ZnO nanorods by chemical vapor deposition”.

X

41. Xia, Y., P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, and H. Yan, *Adv. Mater.*, 15 (2003) 353, “One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and application”.
42. Xu, J., Q. Pan, Y. Shun, and Z. Tian, *Sens. Actuators B*, 66 (2000) 277, “Grain size control and gas sensing properties of ZnO gas sensor”.

Y

43. Yang, P., Y. Wu, and R. Fan, *Int. J. Nanosci.*, 1 (2002) 1, “Inorganic semiconductor nanowires”.
44. Yi, G. C., C. Wang and W. I. Park, *Semicond. Sci. Technol.*, 20 (2005) S22, “ZnO nanorods: synthesis, characterization and applications”.
45. Yin, H., Z. Xu, Q. Wang, J. Bai, and H. Bao, *Mater. Chem. Phys.*, 91 (2005) 130, “Study of assembling ZnO nanorods into chrysanthemum-like crystals”.
46. Yoon, D. H., and G. M. Choi, *Sens. Actuators B*, 45 (1997) 251, “Microstructure and CO sensing properties of porous ZnO produced by starch addition”.

Z

47. Zhang, H. D. Yang, X. Ma, Y. Ji, J. Xu, and D. Que, *Nanotechnology*, 15 (2004) 622, “Synthesis of flower-like ZnO nanostructures by an organic-free hydrothermal process”.
48. 施敏、張俊彥，”半導體元件物理與製作技術”，高立圖書有限公司，2001，P.131.
49. 郭正次、朝春光，”奈米結構材料科學”，全華科技圖書股份有限公司，2004，P.6-2, 8-8, 8-15.

個人簡歷

◎ 基本資料

- 姓名：張修誠 (Chang, Hsiu-Cheng)
- 出生年月日：民國 71 年 12 月 10 日
- 籍貫：台南市
- 聯絡電話：(06) 2710761
- 電子信箱：hsiucheng.mse95g@nctu.edu.tw

◎ 學歷

- 國立交通大學 材料科學與工程學系碩士班 (95 年 9 月~97 年 8 月)
- 私立逢甲大學 材料科學與工程學系 (90 年 9 月~95 年 6 月)

◎ 經歷

- 成霖企業「抗沾黏鍍膜於衛浴五金之開發」研究助理(93 年 7 月~93 年 9 月)
- 寶熊漁具「捲線器軸承之耐海水腐蝕改善」研究助理(93 年 9 月~94 年 1 月)
- 榮獲逢甲大學理學院 93 學年度論文競賽佳作獎榮譽「利用電漿聚合 HMDSZ 鍍膜保護金屬物件之研究」
- 成霖企業「PECVD 披覆技術製程應用於廚衛浴產品開發」研究助理(94 年 7 月~94 年 9 月)
- 94 年度國科會大專學生參與專題研究計畫執行者「利用電漿輔助化學氣相沉積法和液相沉積法製作多功能奈米氧化物薄膜」
- 2007 年 7 月通過交通大學材料科學與工程所博士班資格考，通過科目「固態熱力學」與「表面分析技術」

◎ 著作

- 張修誠*、何主亮、陳克昌，“利用電漿聚合 HMDSZ 鍍膜保護金屬物件之研究”，中華民國防蝕工程學會 94 年論文發表會論文集，94 年 8 月 25~26 日，第 1193-1202 頁，台灣台中。
- 張修誠*、何主亮、陳克昌，“電漿聚合矽-氧-碳化合物於金屬表面之保固研究”，2005 年中華民國鍍膜科技研討會暨國科會計劃研究成果發表會論文集，AP-25 硬質薄膜，2005 年 12 月 23~24 日，台灣日月潭。

◎ 專長

- 電漿輔助化學氣相沉積法(PECVD)製備 HMDSZ 與 TMDSO 薄膜
- 微波電漿輔助化學氣相沉積法(MPCVD)製備碳奈米管(CNTs)
- 室溫水溶液法製備氧化鋅與鋅奈米結構
- 熱蒸鍍沉積法製備鋁薄膜