

國立交通大學

材料科學與工程學系
博士論文

一維鎳奈米柱，鎳-氧化鎳、鎳-二氧化
鈦核殼奈米結構之製造與研究

Fabrication and Characterization of 1-D Ni nanorods,
Ni-NiO, Ni-TiO₂ core-shell nanostructures

研究生：劉健民

指導教授：陳智博士

中華民國九十九年十二月

一維鎳奈米柱，鎳-氧化鎳、鎳-二氧化鈦核殼奈米結構之製造與研究

Fabrication and Characterization of 1-D Ni nanorods, Ni-NiO, Ni-TiO₂
core-shell nanostructures

研 究 生：劉健民

Student : Chien-Min Liu

指 導 教 授：陳智 教授

Advisor : Prof. Chih Chen

國立交通大學
材料科學與工程學系博士班
博士論文

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

Doctor of Philosophy

In

Materials Science and Engineering

July 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年十二月

一維鎳奈米柱，鎳-氧化鎳、鎳-二氧化鈦核殼奈米結構之製 造與研究

研究生：劉健民

指導教授：陳 智 教授

國立交通大學

材料科學與工程學系博士班

摘 要

本論文是研究結合陽極氧化鋁模板(AAO)及無電鍍技術(electroless plating)在矽基板上製作出規則排列的鎳奈米柱陣列(Ni nanorod array)。研究中發現 Ni nanorod array 之磁性表現與其微結構有直接之關係。穿透式電子顯微鏡(TEM)的分析結果發現 Ni nanorod array 之結構為微晶結構(nanocrystalline)其平均晶粒尺寸 2~3nm，此微晶結構導致 Ni nanorod array 表現出超順磁(superparamagnetic)的磁性行為。Ni nanorod array 經 400°C 退火後發現磁性表現由超順磁轉變為鐵磁(ferromagnetic)行為，利用 TEM 觀察 Ni nanorod array 之暗視野影像(dark field image)發現經退火後 Ni nanorod array 之微結構由微晶轉變為片狀(laminar)之晶粒結構，由橫截面的暗視野影像發現片狀結構之成長方向平行 Ni nanorod array 之長軸。研究結果發現微結構的改變驅動超順磁轉變為鐵磁的磁性相變化行為。

研究中的另一主題是將 Ni nanorod array 置於大氣氣氛下退火後製作出鎳-氧化鎳之核-殼奈米柱陣列(Ni-NiO core-shell nanorod array)。HRTEM 發現經大氣下退火後 Ni nanorod 表面生成多晶結構(polycrystalline)之氧化鎳殼層，鎳柱與氧化鎳殼層之界面發現有第二相析出。不同的退火條件造成氧化鎳殼層厚度及鎳柱微結構的改變而此改進而影響 Ni- NiO core-shell nanorod array 之電性及光感測的表現。鎳-氧化鎳所形成的異質接面表現出整流特性，研究中發現此接面在未施加外加偏壓情況下，紫外光(ultra-violet)照射時會有顯著的光電流(short-circuit photocurrent)產生，此結果顯示 Ni- NiO core-shell nanorod array 有做為紫外光感測器的潛力。

研究中的最後主題是利用原子層沉積技術(ALD)在 Ni nanorod 上沉積二氧化鈦(TiO_2)進而製作出鎳-二氧化鈦之核-殼奈米柱陣列(Ni- TiO_2 core-shell nanrod array)。TEM 分析結果得知利用 ALD 所沉積之二氧化鈦殼層為多晶結構且厚度相當均勻其厚度為 11nm。研究中發現鎳-二氧化鈦(Ni- TiO_2)之異質接面具有整流特性且在未施加外加偏壓情況下，紫外光照射時會有顯著的光電流產生，此結果顯示 Ni- TiO_2 core-shell nanrod array 有做為紫外光感測器的潛力。此外將 Ni- TiO_2 core-shell nanrod array 與 TiO_2 nanotube array 兩者做紫外光感測效果上之比較，結果發現接面面積越大則產生之光電流越大。

Fabrication and Characterization of 1-D Ni nanorods,
Ni-NiO,Ni-TiO₂ core-shell nanostructures

Graduated Student : Chien-Min Liu

Advisor: Prof. Chih Chen

Institute of Materials Science and Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

This dissertation investigates the fabrication and characterization of 1-D nanorods. This dissertation divided into three parts. The first part is study on the microstructures and magnetic properties of nickel nanorods using an anodic alumina oxide template and electroless deposition were investigated. The as-deposited nanorods were found to contain nanocrystalline grains with an average size of $\sim 2-3$ nm. The temperature-dependent magnetic hysteresis curves indicated a superparamagnetic behavior of the as-deposited rods as a result of the reduction of ferromagnetic crystallites. The superparamagnetic (SM) Ni nanorods transformed into ferromagnetic (FM) ones when annealed at 400 °C. Results from dark-field transmission electron microscopy (TEM) reveal that the microstructure of the rods tends to form a laminar structure with grain growth parallel to the long axis of the rods, together with the enhancement of ferromagnetic ordering along the same direction. The results suggest that the obtained SM-FM phase transition is

microstructure-driven.

The second part relate to the fabrication of highly ordered Ni-NiO core-shell arrays were fabricated by directly annealing Ni arrays at a desired temperature, naturally forming a nano-size semiconductor (NiO)-metal (Ni) heterojunction at the surfaces of the nanorods. High resolution TEM reveal the developing mechanism of core shells, showing an involvement of a second phase segregation at Ni/NiO interface upon annealing. Results suggest that the increase of annealing time leads to the modifications of microstructure that are responsible for the electrical and photoconductive properties of the devices. The developed nanojunction enables the device's functionalities including current-rectifying and short-circuit photocurrent generating, showing an environmentally friendly nature. These make the device worthy of being considered an alternative for a UV photodetector.

The third part relate to the fabrication of well-aligned Ni-TiO₂ core-shell nanorod arrays on Si substrate by electroless deposition using anodic alumina oxide and atomic layer deposition technique. Results from TEM and high-resolution TEM indicated that the as-prepared samples were a vertically well-aligned Ni-TiO₂ core-shell nanorod array, and the outer TiO₂ shell was polycrystalline anatase phase with a thickness about 11nm. The asymmetry of the current-voltage curve revealed that a schottky barrier formed between the Ni core and TiO₂ shell. The enhanced separation of photogenerated holes and electrons was demonstrated by photoluminescence and photocurrent measurement. Under UV light irradiation, the short-circuit photocurrent of the Ni-TiO₂

core-shell nanorod arrays was eight times large than that of the TiO_2 nanotube arrays.



致 謝

首先感謝指導教授陳智老師悉心的教導，使我得以一窺利用無電鍍技術與氧化鋁膜模板結合於矽基材上製備鎳奈米柱並對於其異質界面研究領域的深奧，不時的討論並指點我正確的方向，對我的耐心指導與經驗傳授，使我在這些年中獲益匪淺，老師對學問的嚴謹更是我輩學習的典範。

本論文的完成另外亦得感謝交通大學材料系曾院介老師以及南台科技大學光電工程學系的鄭錫恩老師以對我研究上的指教評點與原子層化學氣相沉積系統儀器的協助。國科會貴重儀器經費上的支持及實驗中給予任何協助和指導之先進，也因為有你們使得本論文能夠更完整。

本論文的完成另外亦得感謝詠煌學長、元蔚、佳凌的經驗傳承，給予無數寶貴的意見與實驗上大力協助。因為有你們幫忙，不厭其煩的指出我研究中的缺失，且總能在我迷惘時為我解惑，使得本論文能夠更完整而嚴謹。也感謝、筱芸、翔耀、宗寬、漢文、佑俊、誠風、永昌、旻峰、宗憲、明慧、瑋安、建志、岱霖、若薇實驗室的大家們當然也不能忘記，你們的幫忙及搞笑我銘感在心。四年多的日子裡，實驗室裡共同的生活點滴，學術上的討論、言不及義的閒扯、讓人又愛又怕的宵夜、趕報告的革命情感，感謝眾位學長姐、同學、學弟妹

的共同砥礪，你/妳們的陪伴讓五年的研生活變得絢麗多彩。

感謝我的雙親及女朋友雪芬對我的關懷與支持。讓我可以保持樂觀和衝勁，來完成學業。

最後，謹以此文獻給我摯愛的家人。



目錄

中文摘要	I
英文摘要	III
誌謝	VI
目錄	VIII
表目錄	XI
圖目錄	XII
第一章 研究動機	1
第二章 文獻回顧	2
2.1 奈米科技	2
2.1.1 奈米材料之簡介	2
2.1.2 奈米材料特質	4
2.2 一維奈米磁性金屬線	10
2.3 一維奈米材料之合成方式	14
2.4 一維磁性奈米金屬線文獻回顧	18
2.5 多孔性陽極氧化鋁膜	29
2.5.1 多孔性氧化鋁之生長機制	33
2.5.2 多孔性陽極氧化鋁膜之應用	38
2.6 無電鍍 (electroless plating)	39

2.6.1	無電鍍原理	39
2.6.2	無電鍍鎳反應機制	40
2.7	原子層化學氣相沉積 (Atomic Layer Deposition, ALD)	41
2.8	一維奈米線之異質界面	43
2.9	參考文獻	45
第三章	實驗流程與方法	50
3.1	一維鎳奈米柱陣列 (1-D Ni nanorod arrays)	50
3.2	一維鎳-氧化鎳之核-殼奈米柱陣列(1-D Ni-NiO core-shell nanorod arrays)	57
3.3	一維鎳-二氧化鈦之核-殼奈米柱陣列 (1-D Ni-TiO ₂ core-shell nanorod arrays)	61
第四章	結果與討論	64
4.1	一維鎳奈米柱陣列	64
4.1.1	一維鎳奈米陣列之形貌分析	64
4.1.2	一維鎳奈米陣列之微結構分析	65
4.1.3	一維鎳奈米陣列之磁性分析	66
4.2	一維鎳-氧化鎳之核-殼奈米柱陣列	77

4.2.1 一維鎳-氧化鎳之核-殼奈米柱陣列之形貌微及微結構分析.....	77
4.2.2 一維鎳-氧化鎳之核-殼奈米柱陣列之 PL 分析.....	79
4.2.3 一維鎳-氧化鎳之核-殼奈米柱陣列之電性分析.....	80
4.2.4 一維鎳-氧化鎳之核-殼奈米柱陣列之 UV 光感測分析.....	80
4.3 一維鎳-二氧化鈦之核-殼奈米柱陣列.....	90
4.3.1 一維鎳-二氧化鈦之核-殼奈米柱陣列與二氧化鈦奈米管之形貌及微結構分析.....	90
4.3.2 一維鎳-二氧化鈦之核-殼奈米柱陣列與二氧化鈦奈米管之 PL 分析.....	91
4.3.3 一維鎳-二氧化鈦之核-殼奈米柱陣列與二氧化鈦奈米管之電性分析.....	91
4.3.4 一維鎳-二氧化鈦之核-殼奈米柱陣列與二氧化鈦奈米管之 UV 光感測分析.....	92
4.4 參考文獻.....	101
第五章 結論.....	106

表目錄

表 2-1 奈米晶材料與其非晶質及結晶材料之性質比較.....	4
表 2-2 銅奈米粒子之粒徑與表面能及其於總能量中所占比例之關係.....	7
表 2-3 金屬奈米粒子之熔點變化.....	8
表 3-1 敏化液，活化液與鍍液成分.....	55



圖目錄

- 圖 2-1 奈米粒子之大小與原子分布粒子表面比例之關係.....7
- 圖 2-2 界面張力與粒子相對大小之關係.....9
- 圖 2-3 電子於一維導線中之散射 (diffusive) 與彈射 (ballistic) 傳導現象， λ_F 為導電電子之費米波長，而 λ 則為其平均自由徑.....12
- 圖 2-4 不同直徑之鎳金屬奈米線於垂直 (●) 或平行 (□) 線材方向之磁滯曲線13
- 圖 2-5 以聚碳酸酯製備之多孔模板，孔徑約為 $1\mu\text{m}$15
- 圖 2-6 (A)鎳與(B)鈷奈米線陣列其於垂直(實心圓點)與平行(空心圓點)奈米線外加磁場下之矯頑磁力對直徑之關係圖19
- 圖 2-7 (a)約 500 層之鈷(10 nm) / 銅(10 nm)奈米線之明視野穿透電子顯微鏡相片，(b)為放大圖，圖中顏色較淡者為鈷層，顏色較深者為銅層，(c)為溫度 4.2 K 下之 MR% 為 19%，(d)於 290 K 之 MR% 為 15%.....21
- 圖 2-8 鈷(5 nm)/ 銅(5 nm)之磁電阻與磁滯曲線奈米碳管的石墨平面...22

圖 2-9 為鈷/銅之磁電阻曲線	23
圖 2-10 為 80 nm 鎳奈米金屬線之磁電阻曲線	24
圖 2-11 於 77K 所量測 MR 分別實線為鎳鐵/銅奈米線及虛線鈷(10 nm)/銅(5nm)奈米線，縮圖為 4.2K 鎳鐵/銅奈米線之 MR	24
圖 2-12 鎳奈米線陣列其矯頑磁力對直徑(擴孔時間)之關係圖，圖中之磁滯曲線由左至右分別為直徑 8 nm、18 nm 以及 21 nm 之奈米線量測結果	26
圖 2-13 由上至下分別為長寬比為 3、36 與 67 鎳奈米線陣列之磁滯曲線圖，線之直徑分別為 180 nm、50 nm 及 18 nm	27
圖 2-14 (a)為以 60 nm 陽極氧化鋁膜與聚酯膜之鎳與鈷磁電阻值，(b)為以 60 nm 陽極氧化鋁膜與聚酯膜之鈷/銅磁電阻值	28
圖 2-15 (a)為以 60 nm 陽極氧化鋁膜合成鐵 8 nm(鈷 1.5 nm/銅 4 nm/鈷 2.5 nm)之磁電阻值，與(b)改變銅層對磁電阻之影響	29
圖 2-16 多孔性氧化鋁膜之製備概略圖	32
圖 2-17 多孔性氧化鋁膜之示意圖	32

圖 2-18 孔洞大小與外加電壓之關係	33
圖 2-19 氧化鋁表面形成局部電場集中之過程示意圖	34
圖 2-20 陽極氧化鋁孔洞形成之機制	35
圖 2-21 藉由聚焦離子束得到有序之孔洞與形狀之製作流程圖	36
圖 2-22 藉由聚焦離子束得到有序之孔洞與形狀之 SEM 上視圖	36
圖 2-23 藉由 SiC 模版於鋁箔上壓模得到有序之孔洞之製作流程圖	37
圖 2-24 藉由 SiC 模版於鋁箔上壓模得到有序之孔洞之 SEM 側視圖	37
圖 3-1 為一維鎳奈米柱陣列之實驗流程圖	51
圖 3.2 AAO 製具與試片示意圖	53
圖 3.3 兩階段陽極氧化處理過程示意圖	53
圖 3-4 一維鎳奈米柱陣列之製程示意圖	56
圖 3-5 一維鎳-氧化鎳之核-殼奈米柱陣列之製程示意圖	57
圖 3-6 為一維鎳-氧化鎳之核-殼奈米柱陣列之實驗流程圖	58

圖 3-7 一維鎳-氧化鎳之核-殼奈米柱陣列之電性量測示意圖	59
圖 3-8 一維鎳-氧化鎳之核-殼奈米柱陣列之 UV 光感測示意圖	60
圖 3-9 一維鎳-二氧化鈦之核-殼奈米柱陣列之製程示意圖	61
圖 3-10 一維鎳-二氧化鈦之核-殼奈米柱陣列之實驗流程圖	62
圖 4-1-1 (a) AAO 之平視野 SEM 影像。(b) Ni nanorod arrays 之平視野 SEM 影像。(c) Ni nanorod arrays 之平視野 SEM 影像	70
圖 4-1-2 Ni nanorod arrays TEM 之(a)橫截面影像。(b)平視野影像	71
圖 4-1-3 Ni nanorod arrays 之 HRTEM 影像。圖中虛線白框所圈選的區 域為微晶晶粒。(a)Ni nanorod arrays 之根部與 Si 基板間有一 層原生氧化層存在。(b)Ni nanorod arrays 支柱狀結構由維晶所 組成。右上角為 Ni 微晶{111}平面之繞射影像	72
圖 4-1-4 (a)各種退火條件下 Ni nanorod arrays 之室溫 M-H 曲線。(b) 不同量測溫度下 Ni nanorod arrays 之 M-H 曲線。量測時磁場 施加方向與 nanorod arrays 長軸平行。Y 軸所表示的 M/Ms 對於(a)之 Ms 為 400°C-2min，(b)之 Ms 為 2K	73

圖 4-1-5 不同退火條件下 Ni nanorod arrays 之 $M_s/M_{s(2\text{ min})}$ 對退火時間 之作圖	74
圖 4-1-6 Ni nanorod arrays 400°C 退火 1min 之 TEM 暗視野影像，(a) 平行 nanorod 長軸 (b)垂直 nanorod 長軸。(c)為對應圖(a)之 選區繞射影像，繞射點的拉長方向垂直圖(a)晶粒之長軸	75
圖 4-1-7 Ni nanorod arrays 400°C 下退火(a)30s、(c)1min、(e)2min 之 TEM 平視野影像，(b)、(d)、(f)為對應 30s、1min、2min 之 TEM 暗試也影像	76
圖 4-2-1 (a)300°C -30min (b)300°C -3hour 之 Ni-NiO core-shell nanorod arrays 橫截面 TEM 影像	83
圖 4-2-2 Ni-NiO core-shell nanorod arrays 之 HRTEM 影像 (a)300°C -30min (b)300°C -3hour。圖(a)之右上角影像為圈選 NiO 區域作 FFT 轉換之繞設圖形	84
圖 4-2-3 Ni-NiO core-shell nanorod arrays 之 HRTEM 影像 (a) 250°C 15-min (b) 250°C 50-min and (c) 250°C 4-hr	85
圖 4-2-4 (a)Ni-NiO core-shell nanorod arrays 兩種條件(300°C -30min、 300°C -3hr)之 PL 圖譜 (b) 300°C -30min 之 PL 圖譜 fitting 結	

果	86
圖 4-2-5 ITO/Ni-NiO (300°C 30-min)/Si、ITO/Ni-NiO (300°C 3-hr)/Si 和 ITO/Ni/Si 三種試片之 I-V 曲線	87
圖 4-2-6 ITO/Ni-NiO (300°C 30-min)/Si、ITO/Ni-NiO (300°C 3-hr)/Si 和 ITO/Ni/Si 三種試片之 UV 感測圖譜，量測時並無施加外 加偏壓 $V=0$	88
圖 4-2-7 Ni-NiO 異質界面之能帶圖，UV 光由 NiO 端照射，藍色區域 為空乏區	89
圖 4-3-1 TiO ₂ nanotube arrays 之 TEM 橫截面影像，圖中右上角為 TEM 平視野影像	94
圖 4-3-2 Ni-TiO ₂ core-shell nanorod arrays 之 TEM 橫截面影像 (a)整體 影像 (b)局部放大影像	95
圖 4-3-3 Ni-TiO ₂ core-shell nanorod arrays 之 HRTEM 影像	96
圖 4-3-4 Ni-TiO ₂ core-shell nanorod arrays 與 TiO ₂ nanotube arrays 之 PL 圖譜	97

圖 4-3-5 ITO/Ni-TiO₂/Si 與 ITO/TiO₂/Si 兩種試片之 I-V 曲線98

圖 4-3-6 ITO/Ni-TiO₂/Si 與 ITO/TiO₂/Si 兩種試片之 UV 光感測圖譜，
量測時並無施加外加偏壓 $V=0$99

圖 4-3-7 (a)Si-TiO₂ P-N 接面之能帶圖 (b)Ni-TiO₂ 異質接面之能帶
圖。UV 光皆由 TiO₂ 端照射，藍色區域為空乏區100



第一章 研究動機

當材料尺寸逐漸縮小至奈米尺度時具有相當特殊的化學及物理性質，因此奈米材料近年來被廣泛的研究。在奈米材料的研究領域中，如何利用簡易的製程製作奈米材料以及規則化的製作在所要的基板上是相當重要的研究課題。由於現今的元件製程絕大部分是利用矽晶片做為基板，因此如何將奈米材料的製程與矽基板做整合並且規則化的製作在矽基板上是奈米材料要實際運用時必須面對的主要問題。因此在本研究中使用陽極氧化鋁 (anodic alumina oxide, AAO) 在矽晶片上作為模板並結合簡易的無電鍍沉積技術 (electroless plating)，在矽晶片上製作出規則之鎳奈米陣列 (nickel nanorod array)。由於元件尺寸日亦縮小，在奈米材料的研究領域中，有關奈米元件的製程在近年來也受到極大的重視。以往元件製程中由於元件尺寸較大，所以接點 (junction) 面積所佔比例相對較小，而在元件尺寸縮小至奈米尺度時，接點所佔的面積比例急遽上升，而這也使接點研究在奈米材料的研究中成為重要的課題之一。因此在本研究中利用簡單的退火處理及原子層沉積技術 (atomic layer deposition, ALD) 在鎳奈米陣列的表面上製作出 Ni-NiO 及 Ni-TiO₂ 兩種不同的異質界面 (heterojunction) 並進一步研究這兩種異質界面的電性及光電特性並探討其可能之應用性。

第二章 文獻回顧

2.1 奈米科技

2.1.1 奈米材料之簡介

奈米技術為20世紀80年代末始誕生並迅速崛起之技術，最早將此一術語用至技術上為日本於1974年，其應用原子與分子創造新物質之技術；研究尺寸範圍於1~100 nm 之間物質組成；此極其微小之空間，恰乃為原子與分子之尺寸範圍，亦為它們相互作用之空間。奈米技術之故會受至如此之重視，乃因當其物質小至奈米之尺度時，因量子效應、物質之局域性、巨大之表面與界面效應，使物質之多種性能發生變化。此些變化應用至各個工業領域後，將引導出一輪嶄新之工業革命【1】。

一奈米為十個氫原子並排在一起之長度，十奈米約為人類頭髮直徑之三萬五千分之一，而目前最先進之積體電路其最窄線寬約為四十五奈米。當粒子直徑、晶粒尺寸、孔隙直徑、薄膜厚度或電子元件中之導線寬度等特徵長度若小至1—100奈米之間，則定義為奈米材料(nanomaterials)。現今，廣義地，奈米材料為指在三維空間中至少存在一維處於奈米尺度範圍或經此作為基本單元構成之材料。若依照維數，奈米材料之基本單元即可分為零維(zero dimension ; 0D)、一維(one

dimension ;1D)以及二維(two dimension ; 2D)三類。

其中零維，指於空間三維尺度均於奈米尺度，如奈米尺度顆粒(nanoparticle)、原子團簇等，具奈米孔隙之材料亦歸類為零維材料；一維，指於空間有兩維處於奈米尺度，如奈米線(nanowire)、奈米棒、奈米管(nanotube)等；二維，指於三維空間中有一維於奈米尺度，如奈米薄膜，奈米塗層；超晶格等。於奈米尺度下，一般傳統科學理論、技術均已不適用，因於此尺度之物理、化學性質與較大尺寸(如微米)所呈現者截然不同，亦即當物質尺寸小至1 nm 至100 nm 範圍，其物理、化學與生物性質可能將與較大結構尺寸時大相逕庭。例如，燒結溫度與熔點可能大幅下降、反應性與觸媒特性可能大幅提升、不導電且易脆之陶瓷材料可能變得既導電又具延展性、導電金屬之導電度可能下降、油溶性之藥物可能變成水溶性、不透明之材料可能變得透明、半導體光電材料之吸光波長會往短波長偏移等。此些性質之改變，並非因化學組成改變所致，純屬結構尺寸縮小所造成。如表2-1所示，以下即分別舉例說明其特殊性質。

表2-1 奈米晶材料與其非晶質及結晶材料之性質比較【1】。

性質	材料	奈米晶	非晶質	結晶
熱膨脹係數($10^{-6}/K$)	Cu	31	18	16
熱容(298K,J/gk)	Pd	0.37	--	0.24
飽和磁化強(4K,emu/g)	Fe	130	215	222
超導臨界溫度(K)	Al	3.2	--	1.2
擴散活化能(eV)	Ag in Cu Cu in Cu	0.51 0.64	--	2.0 2.04
密度(g/cm ³)	Fe	6	7.5	7.9



2.1.2 奈米材料特質

當固體粒徑逐漸減小時，其光、電、磁、熱、催化與機械力學等特質均將隨之改變，以下將簡述奈米材料之基本特質：

(a) 光學性質

不同粒徑粉末對光透明度，即其對光遮蔽力隨光之波長而改變，對可見光(波長400~700 nm)而言，遮蔽力最強之粒徑應為波長之1/2，即200~350 nm。例如，於此粒徑範圍內之TiO₂即有很高遮蔽力。但若TiO₂粒徑降至15~50 nm時，則對可見光反射能力減弱，TiO₂粉將變成透明，但對波長更短之紫外線則具有較強之遮蔽力，可作為抗紫外線玻璃之成分。

(b) 電導性質

金屬粒子中原子間距將隨粒徑變小而變小，使其密度將大幅增加，如此金屬中自由電子之平均徑將減小，電子碰撞頻率驟增，故電導率會降低。

(c) 磁學性質

粒徑為20~30 nm 之Fe-Co-Ni 合金具有強磁性可作為紀錄器，其信號與雜訊比極高。如奈米金屬粒子因其小尺度使其具塊材並未具備之磁特性如超順磁性、極高之矯頑磁力、較低之居禮溫度與飽和磁化率等，而磁性金屬奈米線其於不同方向之矯頑力存在相當大之差異，當奈米線之長寬比增加時，其與長端平行之矯頑磁力將隨之增大等。此外，塊材磁化率與溫度關係不大。但當磁性物質粒徑變小時，其磁化率將隨溫度降低，甚至降至為零，而成為絕緣體。

(d) 熱導性質

奈米粒子於低溫時之熱阻趨近於零，1997 年法國研究人員藉由此一性質，利用70 nm 燒結之銀顆粒作為低溫導熱材料，使稀釋致冷機之溫度從 $300 \times 10^{-3} \text{K}$ 降到 $3 \times 10^{-3} \text{K}$ 。

(e) 催化與化學性質

因當粒子縮小至奈米尺度後，表層之原子數比例很高，而可充分發揮吸附作用，且表面原子分布為一階梯狀結構，含有許多未飽和鍵

結，因而增加其熱與化學不穩定性，使具有極高之表面能，加強其化學反應能力，使得奈米觸媒的反應活性及選擇性大為提昇。此時分布於表面之原子鍵結狀態十分不穩定，極易使外來原子與其產生反應或鍵結而組成新結構，例如與原本無法混合之金屬或聚合物形成合金等。銅奈米粒子，顆粒由10 nm降至1 nm 時，表面原子分布比例則由20%驟增為99%，如圖2-1 所示，而表面能之數值亦迅速增加，且其於總能量中所占之比例亦隨之增加，若銅奈米粒子之粒徑由100 nm 降至5 nm，其表面能增加接近20 倍，其於總能量中所占之比例亦增加20 倍，如表2-2 所示。此種現象因與維度有關，故於三維度均為奈米尺寸之奈米粒子中最為明顯。因奈米粒子具此種高表面能特性，故為製備觸媒之最佳材料，如Pt 奈米粒子即於燃料電池中作為甲醇催化之用途，而奈米TiO₂ 粒子則因具光觸媒之效果，常被塗佈於器壁或房舍外牆，使其具自潔之效用。

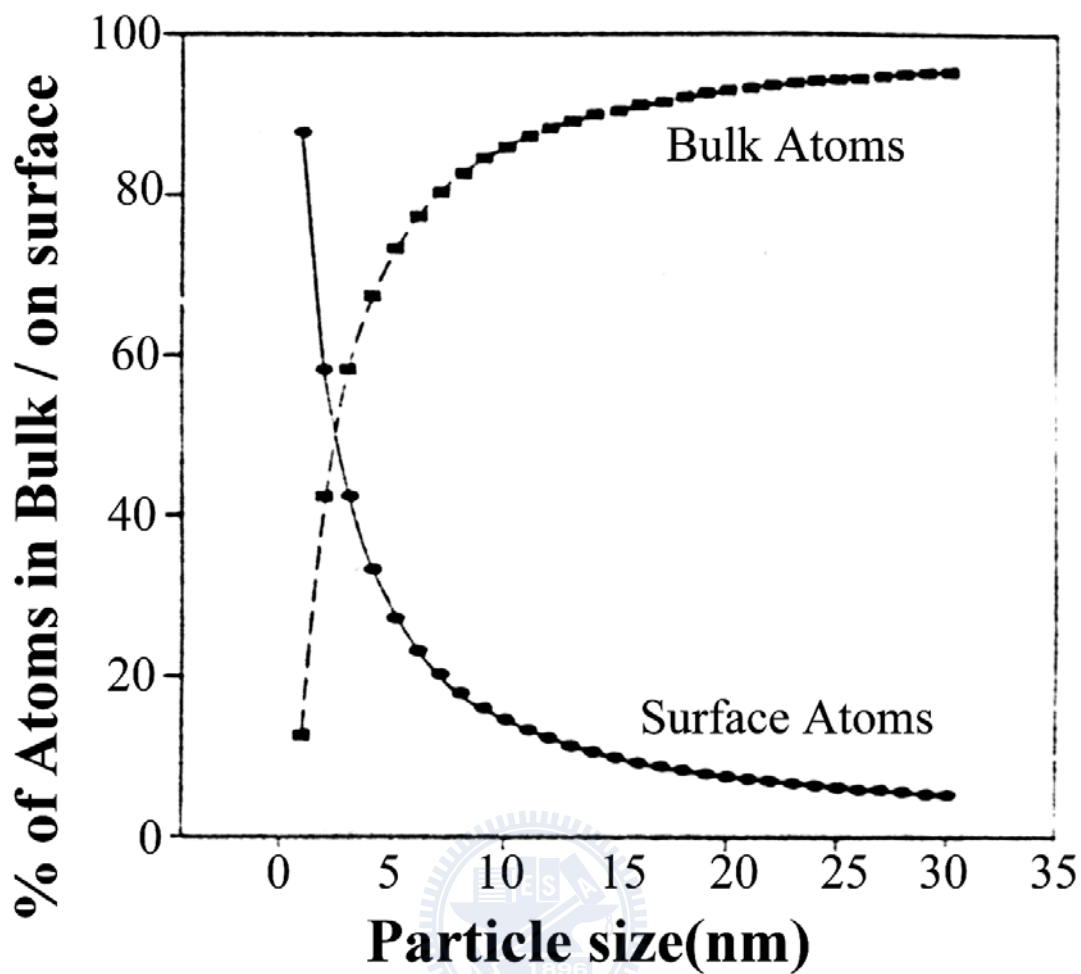


圖2-1 奈米粒子之大小與原子分布粒子表面比例之關係【2】。

表2-2 銅奈米粒子之粒徑與表面能及其於總能量中所占比例之關係

【3】。

粒徑 (nm)	全表面積 (cm ²)	表面能量 (erg)	表面能量/ 總能量 (%)
5 nm	8.54×10^7	1.88×10^{11}	5.51
10 nm	4.27×10^7	9.40×10^{10}	2.75
100 nm	4.27×10^6	9.40×10^9	0.275
1 μ m	4.27×10^5	9.40×10^8	0.0275
10 μ m	4.27×10^4	9.40×10^7	0.00275
100 μ m	4.27×10^3	9.40×10^6	0.000275

(f) 熔點與燒結溫度之降低

因晶體表面原子振幅約為晶體內部原子振幅之兩倍，因此可預期，隨顆粒粒徑變小與表面原子所佔總原子數比例增加，晶體之熔點將不斷降低。例如，一般鎢粉燒結溫度為3000°C，然加入0.1%~0.5%奈米級鎢粉後，燒結溫度可有效降低至1300°C。表2-3 為一些奈米粒子與其塊材之熔點比較表³。因此奈米材料除可於較低溫度燒結而得之外，若將此些奈米材料摻雜於塊材中亦可降低整體之燒結溫度。

表2-3 金屬奈米粒子之熔點變化【3】。

單位：°C

材料種類	Fe	Ag	Ni	W	Au	Pt	Cu
Nanopowder (50 nm)	300—400	60—80	~200	1100	900	800	200
Bulk	1536	960.8	1453	3380	1063	1769	1083

(g) 表層吸附性

表層原子本身具有非結合(non-bonding)的電子，除表現於催化性外，亦表現於強烈之導電、順磁與傳感作用上。當材料尺度降至奈米範圍，將使吸附方式大異於傳統化學所能預測之結果，此可由奈米材料表面張力等因素探討吸附現象。當材料尺寸愈小，其表面張力愈小，則表面位能愈高，如圖2-2 所示。為平衡與環境之界面位能差，

此些粒子將吸附環境中其它原子或分子以平衡界面位能，因此奈米材料之吸附能力遠高於一般塊材。因奈米粒子傳感器，表面活性位置將增加，除加強敏感度之外，因粒徑小已致孔隙度亦有效縮小，使得訊號之傳遞迅速而不受干擾。故信號與雜音比也能獲改善。

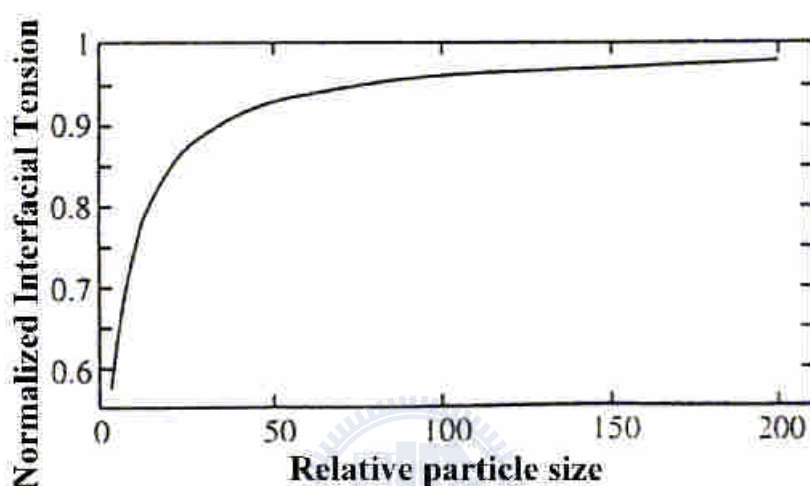


圖2-2 界面張力與粒子相對大小之關係【2】。

(h) 結合力

受強烈凡得瓦作用力與大量表層原子之作用影響，造成奈米陶瓷複合體具有良好之硬度、耐壓力與耐滑能力。

(i) 化學鍵之性質變化

一般，當粒徑大小逐漸趨近奈米顆粒範圍時，原屬於離子型晶體將呈現出更強之共價鍵性質，原屬於共價鍵型晶體會逐漸呈現離子鍵或共價鍵之特性。

奈米材料具同材料於塊材狀態截然不同之化學性質與物理性質，如光、電、磁、熱、催化以及機械力學等特質，其奈米粒子具高

延展性、高催化性、高硬度、低熔點等，將隨著粒徑大小不同而有所變化，此些特性與傳統塊材材料截然不同，此些有趣之特性，應用性十分廣泛，其囊括物理、化學、化工、電子與材料科學等各領域，造成各界對奈米材料之研究與重視。

2.2 一維奈米磁性金屬線

當金屬線之寬度接近電子之平均自由徑(mean free path，電子運動碰撞另一個電子前所能移動之距離)時，電子於金屬線內之傳導現象將由散射(diffusive)轉為彈射(ballistic)，如圖2-3 所示，其電阻將因電子碰撞機率減少而減至相當低。當此金屬線之直徑進一步縮短至奈米尺寸，亦即接近電子之費米波長(fermi wavelength)，其導電性將與長度無關且變為量子化。

$$G = 2Ne^2/h = N (2e^2/h) \quad (2-1)$$

其中G 為導電度，h 為浦朗克常數，e 為電子電量，而N 則為導線中通道之數目，亦即能階之數量。此時導電性將取決於導線直徑且為非線性關係，當導線直徑減小時，其導電性則以階梯狀方式減小。

除電性外，於奈米尺度下電子之自旋亦有相當大之改變，例如不同直徑之鎳金屬奈米線，由其磁滯曲線圖2-4 中可知，隨著直徑由55 nm 逐漸減小至30 nm，鎳奈米線中平行線材方向之矯頑磁力(H_c)由600 Oe、1000Oe 而增加至1200 Oe，其角形比[squareness, 外加磁場為零

時樣品之殘留磁化量 (M_r)/飽和磁化量 (M_s)]亦由30%增加至98%。然而若將外加磁場施於垂直線材之方向，其矯頑磁力僅為100 Oe，且角形比亦較磁場施於平行線材方向時降低許多。為固定鎳奈米線間之磁交互影響，圖2-4中不同直徑之奈米線之間距均控制於100 nm，而長度則固定為1 μm 。由上述可知，磁性金屬奈米線其於不同方向之矯頑磁力存在相當大之差異，當奈米線之長寬比(aspect ratio)增加時(即圖2-4中奈米線直徑由55 nm減小至30 nm)，其與長端平行之矯頑磁力將隨之增大，此將有利其於磁性紀錄媒體之應用。此外，若將鐵磁性金屬(如鐵、鈷與鎳等)與非鐵磁性金屬(如銅與銀等)交替接合成層狀奈米線材，其導線電阻將隨外加磁場之方向與大小而有極大之變化，即磁電阻(magnetoresistance; MR)特性，此特性可應用於磁感測元件。

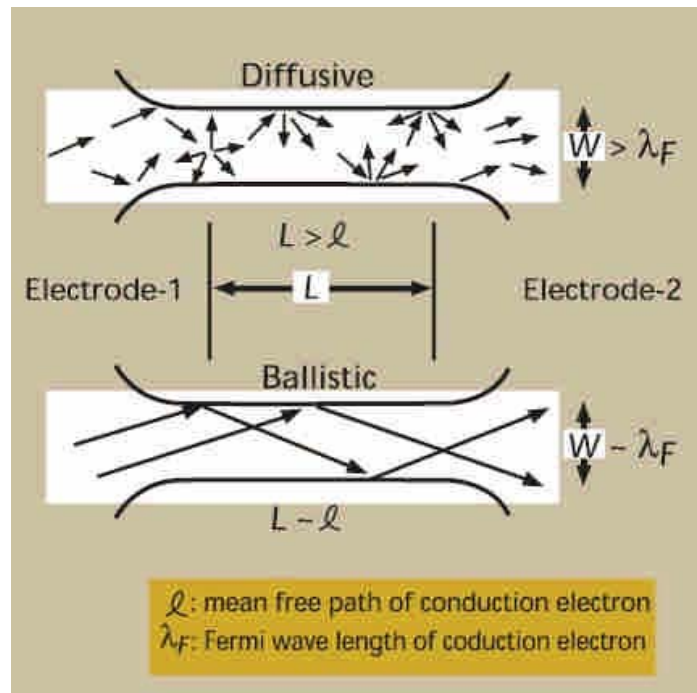


圖2-3 電子於一維導線中之散射 (diffusive) 與彈射 (ballistic) 傳導現象， λ_F 為導電電子之費米波長，而 ℓ 則為其平均自由徑【4】。

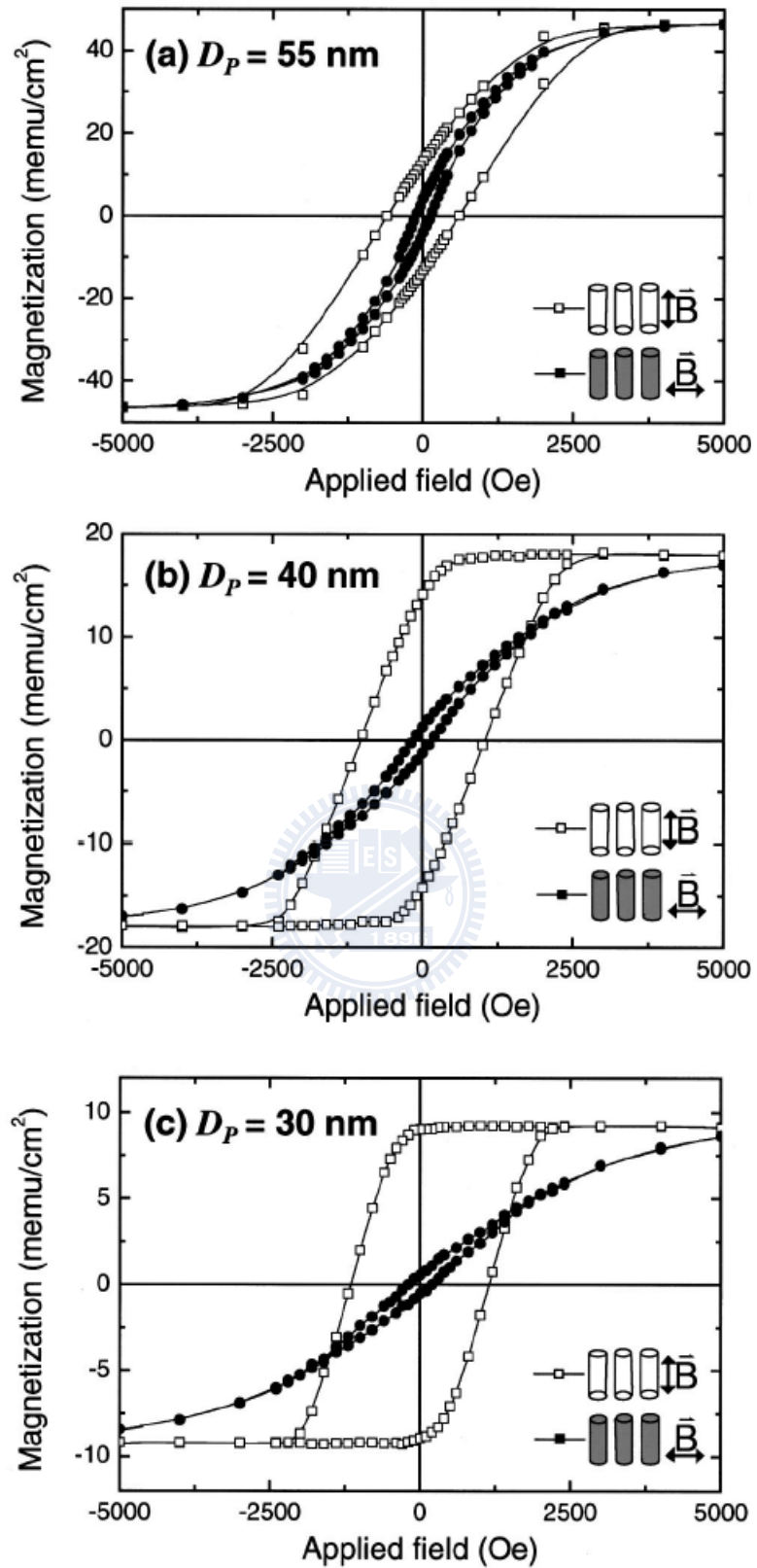


圖2-4 不同直徑之鎳金屬奈米線於垂直 (●) 或平行 (□) 線材方向之

磁滯曲線【5】

2.3 一維奈米材料之合成方式

奈米線製程部分，由於目前黃光技術之瓶頸限制由薄膜蝕刻成奈米結構之線寬，無法以top down 方法任意製造不同線徑之奈米結構；因此bottomup 之方法為目前被積極發展之一維奈米結構材料製程技術。而bottom up方式成長一維奈米結構材料的方法可分為template 輔助成長法、氣相－液相－固相成長法(vapor-liquid-solid; VLS)法、氧化物輔助成長法、奈米晶粒輔助成長法、超臨界流體溶液(supercritical fluid solution-phase)、雷射剝除法與電弧放電法等，以下即個別簡介各合成方法。



(1) 模板輔助成長法：

所謂模板輔助成長法又可分為AAM(anodic alumina membranes) 輔助成長法與界面活性劑輔助合成法兩類：

(a) AAM(anodic alumina membranes)輔助成長法：

乃以陽極氧化法形成具有奈米尺度孔洞之多孔性氧化鋁為template，分別利用各種化學方法，如CVD、溶液化學法、凝膠(sol-gel)法、電鍍法等，於奈米尺度孔洞中沉積奈米線結構之材料。此外，亦以碳微管或多孔性高分子基材為template沉積奈米線之研究結果發表，以聚碳酸酯模為例，首先準備一面無孔洞之聚碳酸酯模，其厚度

約為6–20 mm，爾後利用高能離子轟擊表面，經轟擊之表面將出現許多凹洞，再藉由化學方式蝕刻(配方為6.25 M 之NaOH)即可得均一孔徑分布之多孔膜，其孔徑大小可小至10 nm【6】，圖2-5即為以聚碳酸酯製備之多孔模板。然由於離子轟擊之凹洞並非規則排列，故此些孔洞之排列亦無次序，此外由於部分凹洞並非完全垂直於膜表面，因此所形成之孔洞其成長方向相對於表面並非為90°角，根據文獻報導其傾斜可達34°。⁸雖孔洞之排列與方向均不規則，所合成之奈米線其直徑仍不受影響，故此法仍常用於奈米線之製備。若須奈米線於模板中規則排列，則模板之材料則須改用陽極氧化鋁。故本研究以前述之多孔性陽極氧化鋁優勢為template 藉由無電鍍沉積法配製一維奈米材料。

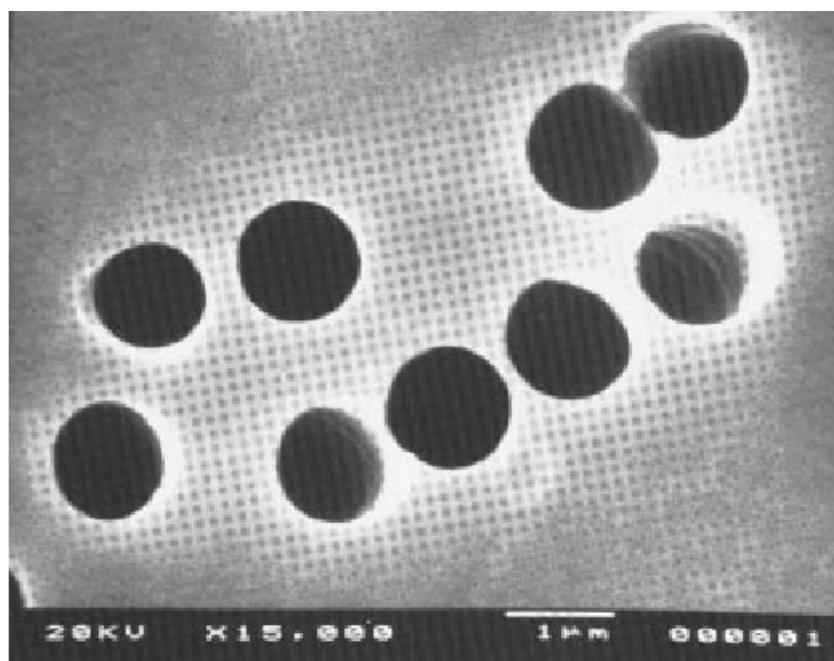


圖2-5 以聚碳酸酯製備之多孔模板，孔徑約為1 μ m【7】。

(b)Soft template 界面活性劑輔助合成法：

以微胞或逆微胞合成奈米金屬及半導體晶粒已發展多時，利用此方法可合成尺寸分布非常均勻之奈米晶粒，對於金屬、半導體晶粒之各種物理性質與奈米晶粒尺寸之關係建立有極大貢獻。近來，界面活性劑(被稱之為soft template)輔助合成一維奈米線材料之研究亦漸漸被重視，如何提高其aspect ratio 乃為一重要課題【8-11】。

(2) 氣相—液相—固相成長法(vapor liquid solid; VLS)法：

VLS方法其早已廣泛應用於鬚晶之成長【12】，目前也被利用於奈米碳管及半導體奈米線之成長，寬能距材料如GaN等的奈米線也可以利用VLS法有效成長【13】。利用此機制成長奈米線之優點為，可藉由觸媒顆粒之大小來控制奈米線之直徑分布【14】；此外藉由觸媒薄膜或顆粒之選擇性沉積，可於基板上選擇性成長奈米管或奈米線。

(3)氧化物輔助成長法：

Lee 等研究者發現利用SiO₂ 與Si 固態混和物為靶材，以laser ablation將之氣化，於無觸媒之成長條件下，可於適當溫度下成長Si 奈米線。Ge奈米線亦可以此氧化物輔助成長法，利用GeO₂ 與Ge 之混和靶材成功地成長【15】。

(4) 奈米晶粒輔助成長法：

此法於無觸媒之成長條件下，先於基板上成長一奈米晶粒薄膜作為緩衝層，而後於其上成長相同成分的一維奈米結構材料。目前利用此法成長的一維奈米結構材料有SiCN 奈米柱【16】與GaN 奈米線等【17】。

(5) 雷射剝除法(laser ablation method)

雷射剝除法最早乃由Smalley 等人應用於單壁奈米碳管之大量製備，其合成裝置包含五部分：雷射源、石英或氧化鋁管、含有反應物及催化劑之靶材、水平管狀爐以及真空系統。首先將靶材置入石英管中，放入管狀爐內，爾後將雷射光照射靶材使其氣化，此些蒸氣原子於適當之氣氛及溫度控制下將以VLS 之方式形成奈米線【18,19】。

(4) 電弧放電法(arc discharge method)

將樣品粉末塞入一石墨陽極內，另取一石墨棒作為陰極，兩電極間之距離為數mm，在腔體內充入500 torr 之Ar / O₂(1 / 4)混合氣，並於兩電極間施加約55—65 A 之直流電流，電壓為13—15 V，電弧放電約5—6 秒後，樣品粉末將形成奈米線吸附於陰極與腔體表面，並將兩電極間形成網絡狀之構造【18】。

2.4 一維磁性奈米金屬線文獻回顧

以下將介紹利用多孔性陽極氧化鋁膜作為金屬沉積模板之研究於近十年來受至各界之高度重視，其中涵蓋各類材料之製備與其特性分析。其相關文獻如下所述：

Whitney 等人(1993)【20】利用以track-etch 方式製得具垂直奈米孔洞之聚碳酸酯作為基版，以濺鍍(sputter)方式於其上濺鍍一層金屬銅作為背電極，並藉由三電極法於孔洞內電化學沉積鎳與鈷之奈米線，其直徑隨聚碳酸酯基版孔洞大小之不同而改變，其值可為30 nm至200 nm。Whitney 等人於此篇文獻中闡述電化學沉積過程中電流於奈米線不同成長階段之變化，並探討不同長寬比之鈷與鎳奈米線其矯頑磁力(coercivity ; H_c)與角形比(squareness)之變化。作者發現此二種磁性奈米線其易磁化之軸向方向均與基板垂直，亦即平行於線之方向，而矯頑磁力之數值則隨奈米線直徑之增加而減小，如圖2-6 所示，鎳奈米線之矯頑磁力由直徑50 nm 時之500 Oe 減少為200 nm 時之300Oe，鈷奈米線之變化亦相似，此變化乃因奈米線內磁區之數量隨線之直徑增大而增加所致。此磁區增加之現象將造成奈米線內各原子磁矩之排列方向不一致，使其較易受外加磁場之影響而翻轉方向，亦即其矯頑磁力降低。

除矯頑磁力之外，作者尚探討角形比之變化趨勢。由圖中可知直

徑50 nm之鎳或鈷磁性奈米線其垂直基板之角形比較平行基板者為高，此形狀異向性(shape anisotropy)乃因長軸方向(易軸方向)磁矩間交互作用產生之反鐵磁耦合現象較弱，故於移除外加磁場後之殘存磁化量較高所致。

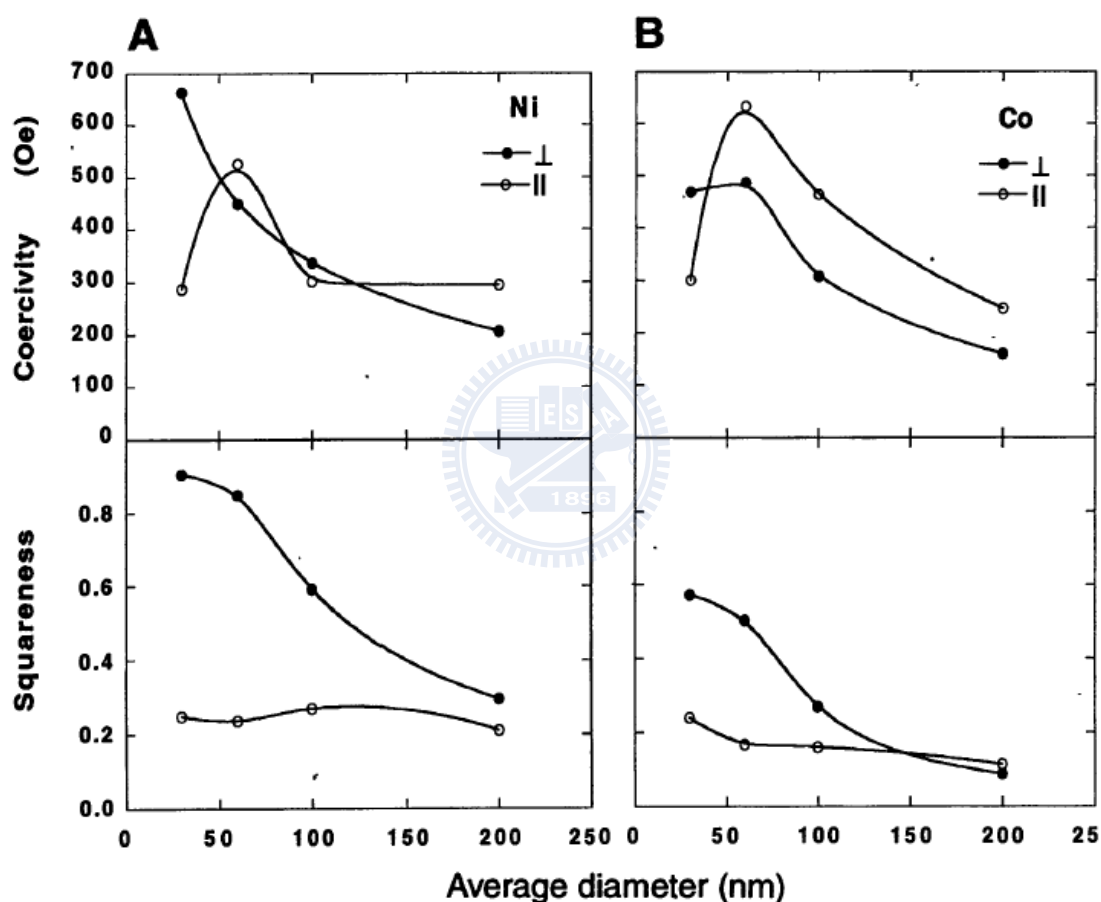
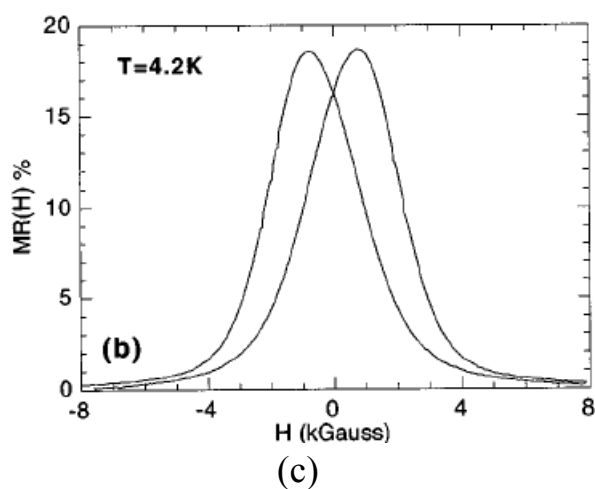
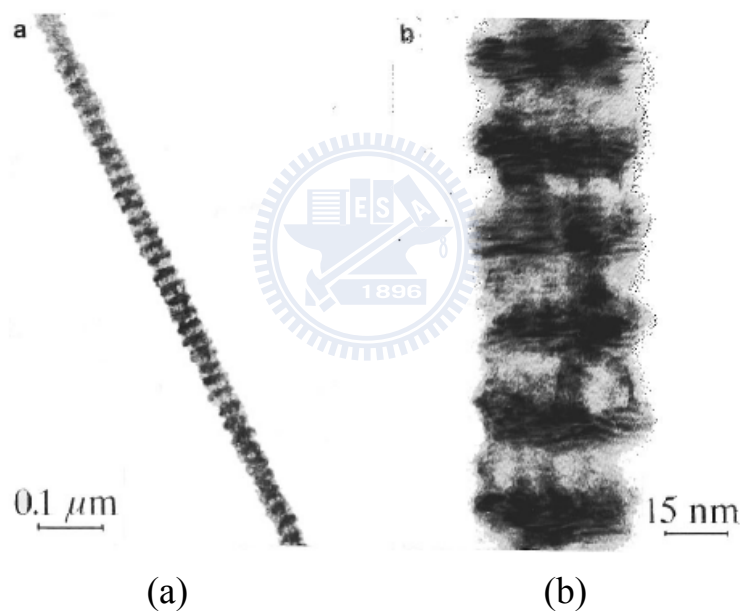


圖2-6 (A)鎳與(B)鈷奈米線陣列其於垂直(實心圓點)與平行(空心圓點)奈米線外加磁場下之矯頑磁力對直徑之關係圖【20】。

Piroux 等人(1994)【21】以多孔聚碳酸酯作為基版，於一面蒸鍍銅作為背電極，藉由三電極法沉積鈷/銅多層奈米線。其中鈷與銅之金屬鹽均加入同一反應槽中，因鈷與銅之還原電位高低不同，故可藉由切

換不同電位而還原沉積不同之金屬。此文獻中製得之鈷/銅奈米線其直徑為40 nm，單一鈷層之厚度為10nm，銅層亦為10 nm，而鈷/銅之層數則達至500 層，顏色較淡者為鈷層，較淺者為銅層。作者量測其磁特性，發現其具GMR 效應，當外加磁場於平行基板方向時，此些奈米線於4.2 K 之MR%為19 %，而於290 K 時則為15 %，如圖2-7 所示。



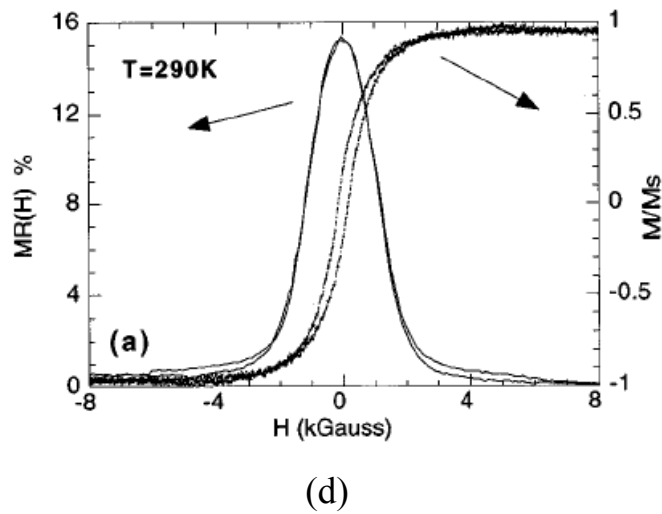


圖2-7(a)約500層之鈷(10 nm)/銅(10 nm)奈米線之明視野穿透電子顯微鏡相片，(b)為放大圖，圖中顏色較淡者為鈷層，顏色較深者為銅層，(c)為溫度4.2 K 下之MR%為19 %，(d)於290 K 之MR%為15 %

【21】

。

Blondel(1994)【22】以多孔聚碳酸酯作為基版，利用與Piraux 等人所發表類似之方式沉積鈷/銅與(鐵鎳合金)/銅奈米線【21】，其中鐵磁性層之厚度為5nm，非鐵磁性層之厚度亦為5 nm，線之直徑則為80 nm。作者將磁場分別施於平行與垂直奈米線之方向，量測其磁滯曲線，發現於此二種不同方向之外加磁場作用下其磁滯曲線十分相似，亦即消磁場類似，此外於此兩種模式下所測得之MR%亦類似，為14%(溫度300 K)，圖2-8 所示。

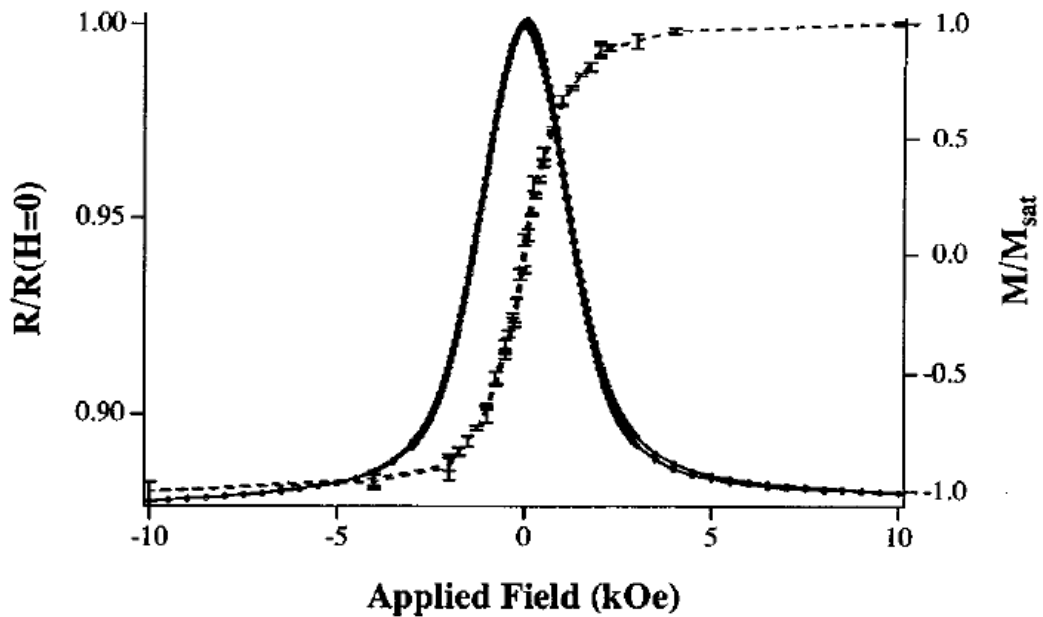


圖2-8 鈷(5 nm)/ 銅(5 nm)之磁電阻與磁滯曲線【22】。

Blondel 等人(1996)【23】利用與前一篇相同之方式沉積鈷/銅奈米線【22】，但作者於此篇文獻則分別嘗試利用單一反應槽與雙反應槽之方式進行實驗，其中單一反應槽之實驗與前篇相同，而雙反應槽之方式乃為將鈷與銅之金屬鹽分別置入個別之反應槽中，沉積不同金屬時則須將基板來回浸入兩反應槽中進行反應。利用單反應槽所合成之鈷銅奈米線因銅較鈷易還原，故於製備鈷層時必然有部分之銅被還原而形成合金，藉由元素分析可知其中銅之百分比為15%，而利用雙反應槽所製得之奈米線則幾無合金產生。作者將利用此兩種方式合成之奈米線進行磁電阻效應之量測。結果證明以雙反應槽合成之奈米線由於鈷層中無銅之雜質存在，其電阻值較以單反應槽合成者為小，理論之MR%應較高，但實際測得之MR%卻較低，僅10%以下，而以單

反應槽所合成者則可達20%以上，由此可知鈷層中雜質之電阻並非影響MR%之主要因素。此外，作者另嘗試同時改變鈷與銅層之厚度，量測其MR%之變化，發現其隨鈷與銅層之厚度增加而呈現降低之趨勢。圖2-9 為鈷/ 銅之磁電阻曲線。

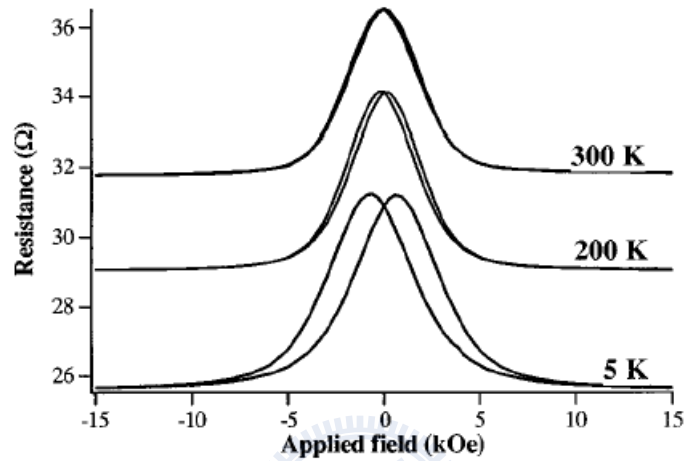


圖2-9 為鈷/銅之磁電阻曲線【23】。

B. Doudin 等人(1998)【24】以孔徑80 nm 徑深6 μ m 之多孔聚碳酸酯作為基版，以電化學沉積鎳奈米金屬線，並測其MR ratio。於300 K 可得1%MR ratio，如圖2-10 所示。

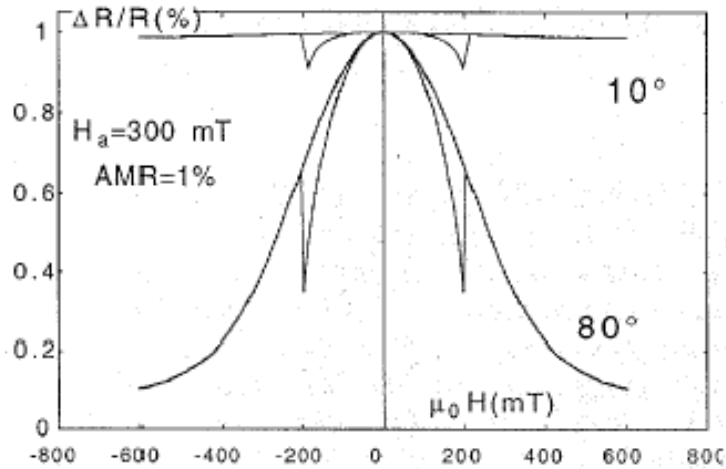


圖2-10 為80 nm 鎳奈米金屬線之磁電阻曲線【24】。

Piroux 等人(1999)【25】以多孔聚碳酸酯作為基版，於一面蒸鍍銅作為背電極，藉由三電極法沉積鈷(10 nm)/銅(5 nm)及鎳鐵/銅多層奈米線。於77K 可獲得鎳鐵/銅MR值67%及鈷(10 nm)/銅(5 nm) MR值約30%。於4.2K 可獲得鎳鐵/銅MR 值71%，如圖2-11。

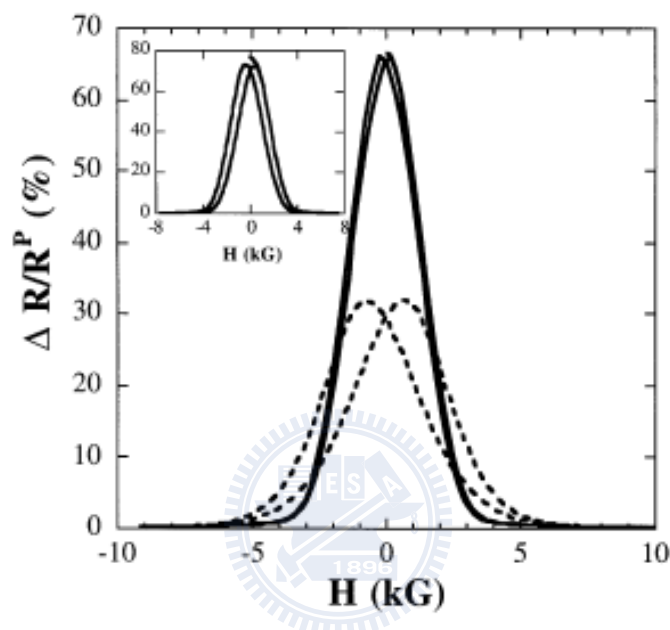


圖2-11 於77K 所量測MR 分別實線為鎳鐵/銅奈米線及虛線鈷(10 nm)/銅(5nm)奈米線，縮圖為4.2K 鎳鐵/銅奈米線之MR【25】。

Zheng 等人(2000)【26】利用硫酸溶液陽極氧化鋁片製備孔徑約8 nm 之氧化鋁膜，並以磷酸進行擴孔改變其孔徑，大小可由8 nm 擴大至22 nm。爾後作者利用此些氧化鋁膜以脈衝法電化學沉積鎳奈米線於孔洞內，並觀察其矯頑磁力之變化，圖2-12為其矯頑磁力對直徑變化之關係圖。由圖中可清楚得知矯頑磁力起初隨直徑上升而增加，爾後於直徑大於18 nm 以上則急遽下降，此種變化乃因奈米線之磁區

數量變化所致。磁性奈米線於直徑較小時其內部之原子磁矩傾向以同一方向排列而形成單一磁區，當直徑逐漸增加至某一極限時，其原子磁矩則因原先排列模式能量過高無法繼續維持而產生部分翻轉現象，翻轉與未翻轉之磁矩個別形成不同之磁區，而此些磁區間磁矩之交互作用力則有助於降低整體之能量，使排列穩定，此由單一磁區奈米線轉變為多重磁區奈米線其半徑之分界值稱之為臨界半徑。上述磁區增加之現象亦將使其較易受外加磁場之影響而翻轉方向，亦即其矯頑磁力降低。由以上敘述可知，作者所合成之鎳奈米線其臨界半徑約為9 nm，當半徑大於此值則矯頑磁力下降，而半徑小於臨界半徑依理論則應保持不變，然則卻出現降低之趨勢，作者認為此乃因奈米線中之晶體缺陷所導致。

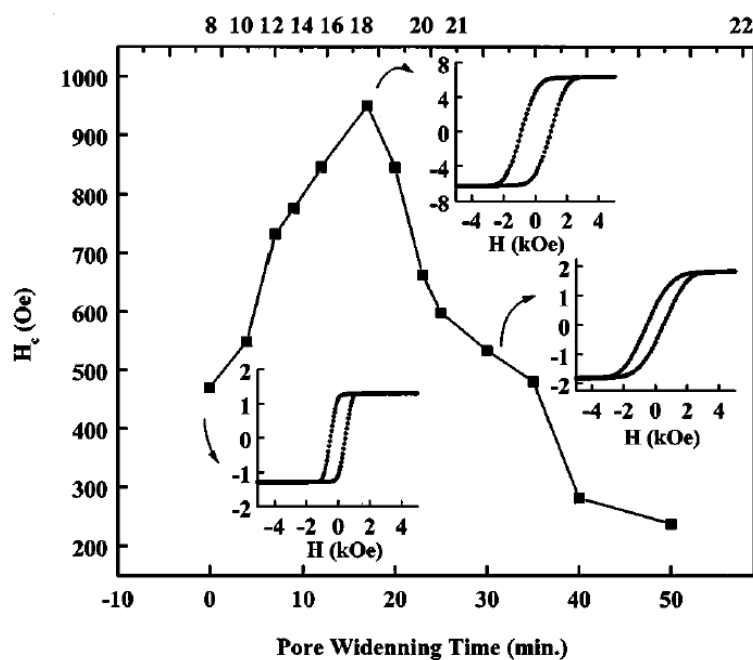


圖2-12 鎳奈米線陣列其矯頑磁力對直徑(擴孔時間)之關係圖，圖中之

磁滯曲線由左至右分別為直徑8 nm、18 nm 以及21 nm 之奈米線量測結果【26】。

Chu 等人(2002)【27】以氧化銦錫(ITO)作為基材，於其上利用濺鍍方式成長鋁層，並將鋁層利用陽極氧化製成具孔洞之氧化鋁層，爾後藉由此作為基板成沉積鎳奈米金屬線。作者分別利用硫酸、草酸及磷酸等不同之酸液進行陽極氧化，可得具不同直徑孔洞之氧化鋁膜，進而改變合成鎳奈米線之直徑。圖2-13為其製備不同長寬比奈米線之磁滯曲線圖，由圖中可知隨其長寬比增加，垂直基板方向之角形比亦增加，此乃因形狀異向性所導致。

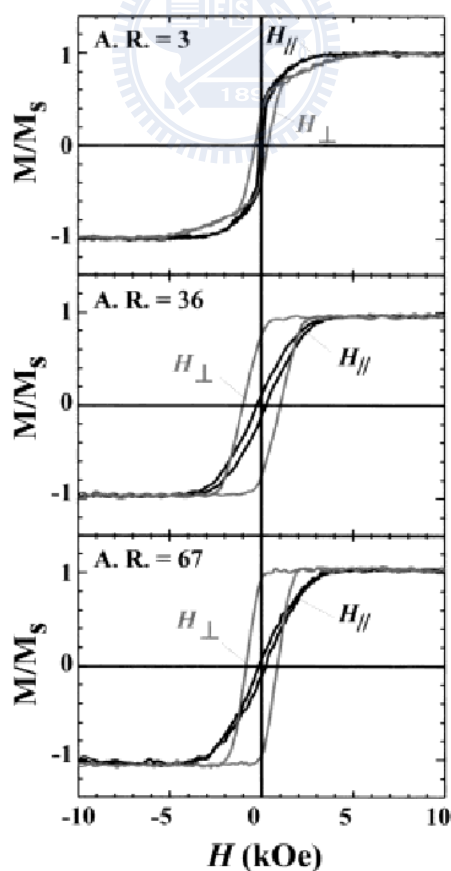


圖2-13 由上至下分別為長寬比為3、36 與67 鎳奈米線陣列之磁滯曲

線圖，線之直徑分別為180 nm、50 nm 及18 nm 【27】。

Takeshi Ohgai等人(2003)【28】利用經陽極氧化之多孔氧化鋁膜與聚碳酸酯作為基板，沉積直徑為60 nm 之鎳、銅及鈷/銅多層奈米線。於300K 量其MR，結果如圖2-14所示，鎳與鈷於此兩模板之磁電阻差異，顯示出典型之異向性磁電阻(AMR)大約為1.0% 及藉由調配沉積時間使銅與鈷之厚度被控制為5 nm 至15nm。當調配沉積時間使銅與鈷之厚度被控制10 nm，此Co/Cu 多層磁性奈米金屬線於陽極氧化鋁膜基板可獲得MR 20%。

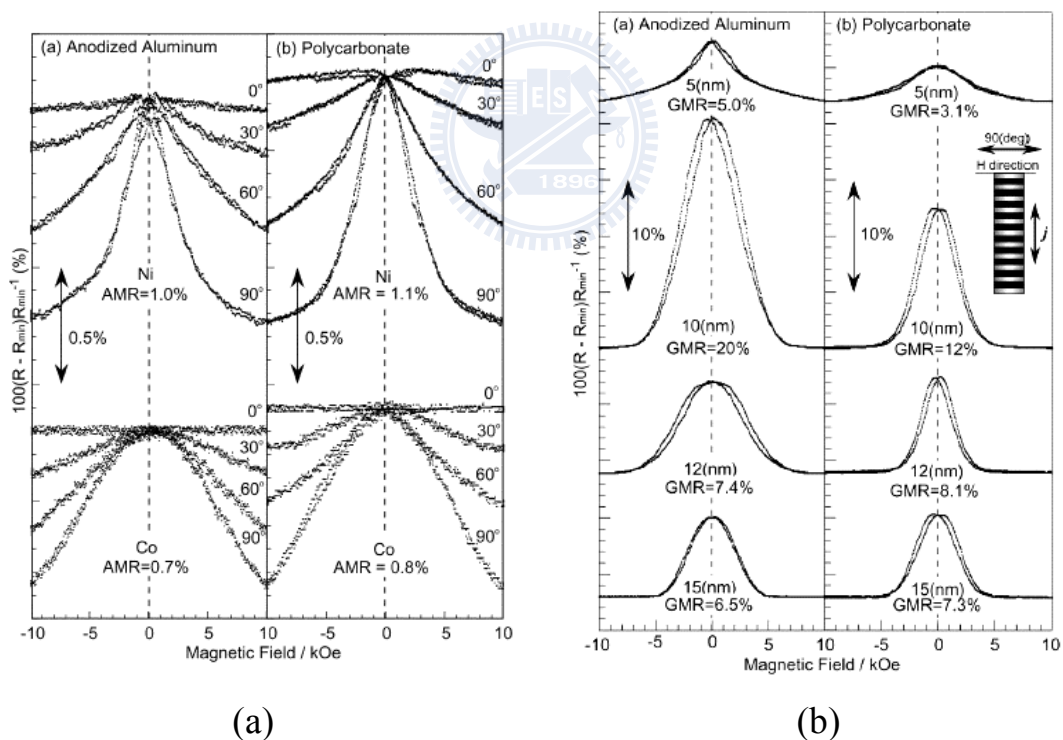


圖2-14 (a)為以60 nm 陽極氧化鋁膜與聚酯膜之鎳與鈷磁電阻值，(b)為以60 nm 陽極氧化鋁膜與聚酯膜之鈷/銅磁電阻值【28】

。

Leszek M. Malkinski 等人(2005)【29】以陽極氧化鋁膜沉積磁性多層之模板，孔徑為60 nm，孔洞間距為100 nm。以Magnetron sputtering system 沉積鈷/銅磁性多層膜，量測其多層膜沉積於陽極氧化鋁膜模板與改變其中非鐵磁性層(銅)厚度，並與沉積於矽晶圓比較其MR%差異。由圖2-15(a)可明顯獲知鈷/銅之GMR 磁滯迴圈，其以鐵為seed layer，各層厚度為鐵8 nm(鈷1.5 nm/銅4 nm/鈷2.5nm)。圖2-15(b)為於陽極氧化鋁膜與矽晶圓上分別改變其沉積非鐵磁性層銅厚度對MR %之影響。可觀察以陽極氧化鋁膜為模板能獲較高之MR%，且於非鐵磁性銅層為4 nm 時具最大之MR% 約12%，量測溫度均為10K。

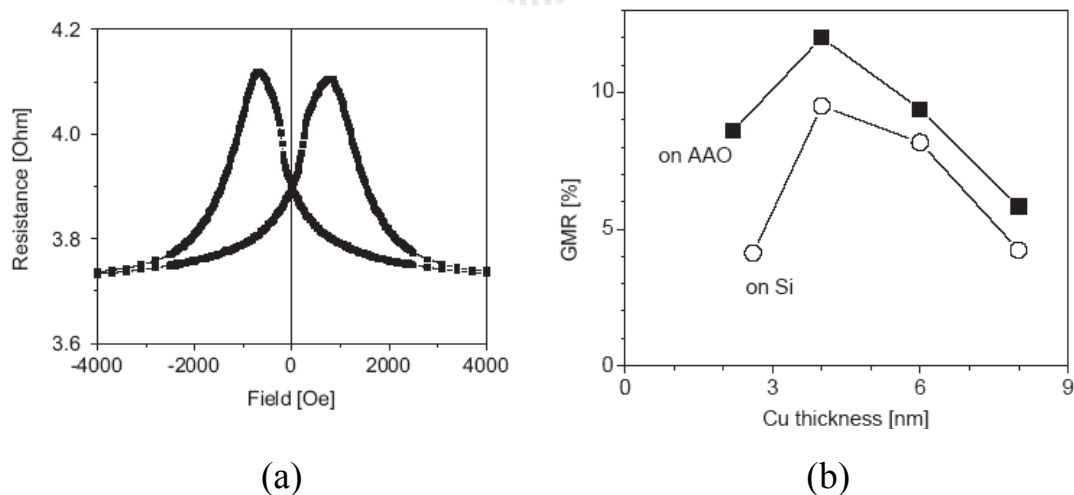


圖2-15 (a)為以60 nm陽極氧化鋁膜合成鐵8 nm(鈷1.5 nm/銅4 nm/鈷2.5 nm)之磁電阻值，與(b)改變銅層對磁電阻之影響【29】。

2.5 多孔性陽極氧化鋁膜

陽極處理技術於1920年起就已被研究探討並應用於鋁合金之抗氧化層與著色之處理上，為歷史悠久之防蝕方法【30-32】。近年，因奈米科技之蓬勃發展，再次受到各界關注。陽極處理鋁之處理技術，其為將傳統之陽極處理技術經由改善，使得此具多孔性陣列奈米結構之氧化鋁膜，提昇應用領域進入奈米技術。

多孔性陽極氧化鋁膜(anodic aluminum oxide; AAO)之結構具奈米尺寸之結構，於電磁(magnetic)【33-35】、電子(electronic)與光電子(optoelectronic)【36】元件領域上有廣泛之應用，其一原因為陽極氧化鋁膜有自我組織(self-assembly)之性質。其配製為將鋁箔利用電化學反應原理與裝置，控制特定之條件下於鋁箔表面產生具多孔性陣列結構，奈米級之氧化鋁膜乃藉由酸性溶液，如硫酸、草酸、磷酸作為電解液，獲得六角型蜂巢式(honeycomb)結構形成之陣列【37】。其特性為孔洞大小尺寸一致、孔洞均一分布，且孔洞均一分布，且孔洞分布密度與大小可藉由調整製備參數而加以控制。其中鋁箔表面之粗糙程度影響電場之一致性，電解液溫度影響氧化鋁反應之速率，電解液之濃度並且直接影響氧化鋁之品質。孔洞直徑與外加電壓有線性之關係並且與使用不同之電解液有關【37】，一般電解液使用之硫酸所獲得之孔洞直徑比草酸、磷酸小。為使氧化鋁膜孔洞有一致性與規

則之排列，適當控制外加電壓、陽極氧化時間、電極距離、鋁箔表面之粗糙程度、電解液溫度與電解液濃度均為重要之條件。

近年國內外發表關於陽極氧化鋁製造技術之期刊皆用磷酸添加鉻酸(chromic acid)移除第一次陽極處理產生之不規則氧化鋁，留下底部規則之凹陷缺口，進行第二次或多次之陽極處理，產生規則性之氧化鋁孔洞【38-43】，然鉻酸具有重金屬特性對生物而言為致癌物，如能避免使用較佳，本研究能夠完全不用鉻酸達到與其相同目的。有鑑於多孔性氧化鋁膜具備孔洞大小尺寸一致、孔洞均一分布，且孔洞均一分布與高度規則性，故可作為優良之奈米結構成長模板，此外多孔性氧化鋁膜更具高強度、優良化學安定性、絕緣性與耐高溫等特性，故可應用於多種製程與處理方式。

以純度為99.0%之鋁箔為基材，於低溫下以草酸或硫酸等電解液，藉由定電壓或定電流方式進行陽極處理，即可獲得多孔性氧化鋁膜圖2-16(a)，然因此時所得之氧化鋁膜其孔洞大小與排列並非理想，後續可於將此氧化鋁膜溶解後2-16(b)，再重複進行陽極氧化處理2-16(c)，而可得具較佳孔洞排列之氧化鋁膜2-16(d)，圖2-16為多孔性氧化鋁膜之製備概略圖，其中(a)為一次陽極處理、(b)為氧化鋁膜溶除、(c)二次陽極氧化處理與(d)為氧化鋁膜剝落。典型草酸溶液所產生之氧化鋁層如圖2-17所示。為多孔性氧化鋁構成之蜂巢式結構，形成六

角形支單胞(cell)與其孔洞(pore)垂直於鋁基材，底部之半圓形障壁(barrier layer)接鄰著鋁基材。氧化鋁單胞有兩個主要區域，第一為鋁純度較高之區域(relatedly pure aluminum)，第二為非晶相低純度鋁之區域(amorphous contaminated alumina)其性質介於純鋁與氧化鋁之間【44】。

孔洞之大小主要受外加電壓與不同種類之電解液所影響，孔洞之大小可以從幾奈米到幾百奈米，並與外加電壓呈線性關係，如圖2-18。

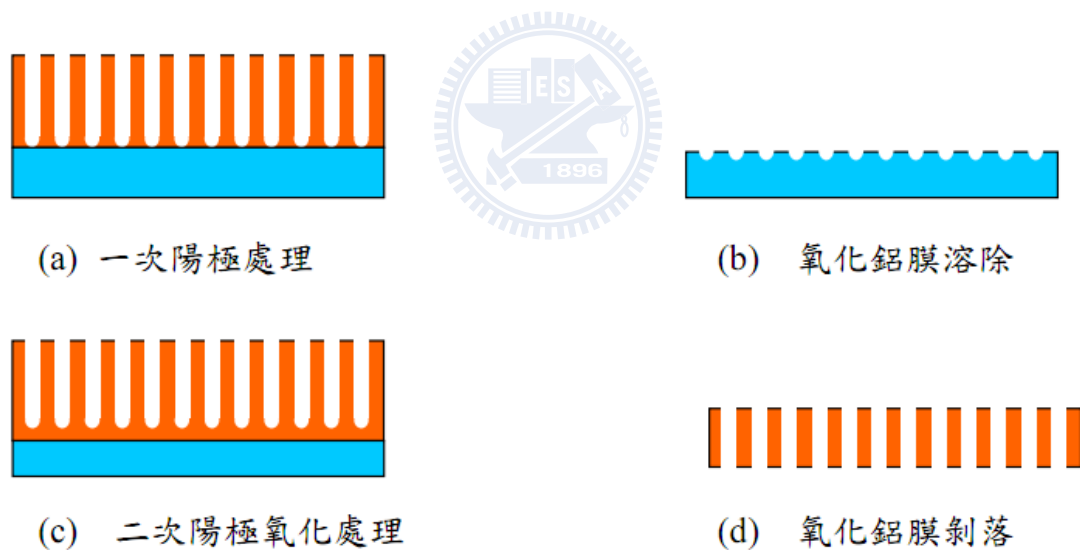


圖2-16 多孔性氧化鋁膜之製備概略圖。

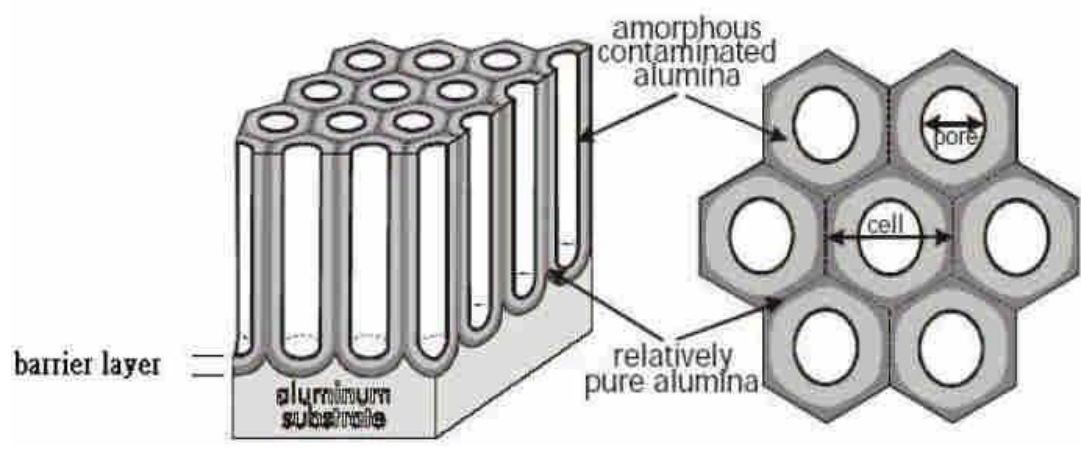


圖2-17 多孔性氧化鋁膜之示意圖【44】。

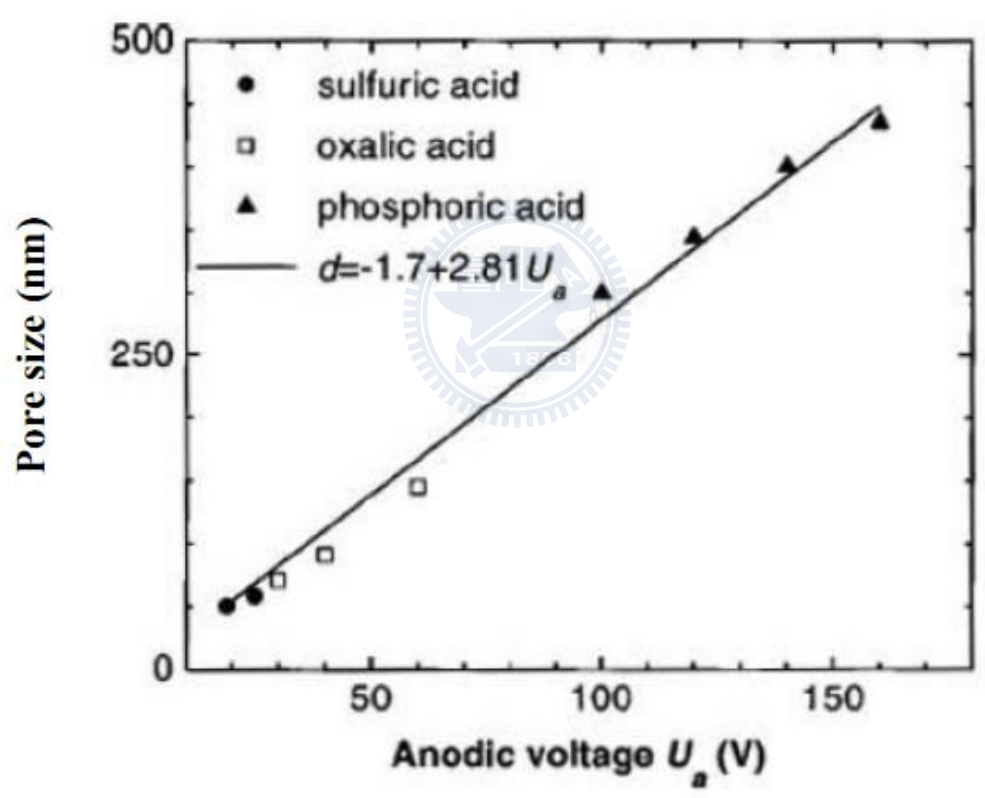
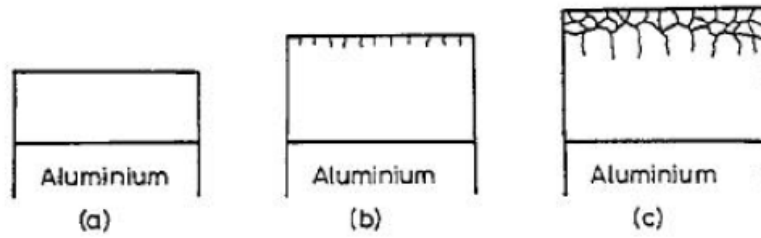


圖2-18 孔洞大小與外加電壓之關係【37】。

2.5.1 多孔性氧化鋁之生長機制

氧化鋁其生長機制根據G.E. Thompson【45】與O. Jessensky【46】觀點，陽極氧化之成長可分為兩個階段：1.孔洞之形成，2.穩態成長。

(1)孔洞之形成於陽極處理之初期，首先電場將 O_2^-/OH^- 離子從電解液中推入金屬-電解液介面，即將 Al^{3+} 從金屬溶出至電解液介面中而形成緻密之障壁層，如圖2-19 (a)均勻之電位分布；穿透路徑(penetration path)將從表面之裂縫開始形成，圖2-19 (b)，很快於路徑下方，電力線開始集中，圖2-19 (c)顯示電場集中之現象。隨時間增長，穿透路徑數亦增加，電場集中之現象也越趨明顯，集中之電場有效將Al-O鍵極化並產生局部之焦耳熱效應加速反應，使高電場區相較於低電場區有更多 Al^{3+} 離子被溶解，而導致電場集中區之膜面產生局部溶解之現象。最後穿透路徑尖端下方之電場其側向分量發生橫向擴張，於膜面產生最初始之孔洞。於接下來之孔洞成長裡，電場及電流大多集中於孔洞下方之障壁層中，強大電場持續將 O_2^-/OH^- 離子從溶液中推向障壁層，而 Al^{3+} 從金屬溶出與氧離子結合成為氧化鋁，因此於電場集中區域，隨著反應之進行，金屬-障壁層介面開始呈現半圓形凹槽，此些凹槽逐漸之擴張成長直至凹槽與凹槽互相接觸在一起，而進入穩態成長多孔氧化鋁膜，圖2-20。



(a)初始電場分布均勻(b)穿透路徑形成(c)局部電場集中變強

圖2-19 氧化鋁表面形成局部電場集中之過程示意圖【45】。

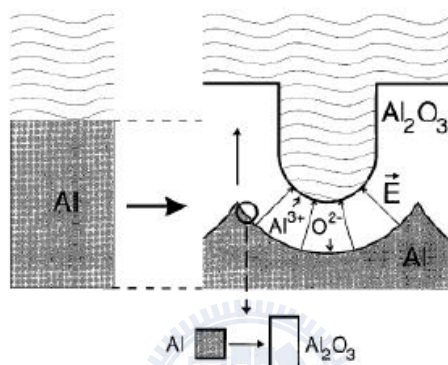


圖2-20 陽極氧化鋁孔洞形成之機制【45,46】。

(2) 穩態成長

穩態成長之多孔氧化鋁膜，膜面上電場分布決定氧化鋁膜之生長情形。孔洞底部之電解液-氧化鋁膜界面處具較集中電場使此處之氧化鋁膜快速被溶解，而與底部形成之障壁層生長速度相同而達至動態平衡。因此於孔洞底部之氧化膜一直維持固定厚度，而氧化膜之其他部分則持續之向下生長，結果便為形成多孔之氧化鋁膜。

於穩態成長下，僅電壓與溫度維持恆定，氧化膜之結構參數即固定，若陽極處理時間越久，底部之單胞互相擠壓而形成六角形並愈趨規則，此為孔洞之間自我組織所致。規則排列之氧化鋁孔洞可藉由聚

焦離子束(focus ion beam)【47,48】或用電子槍微影技術(electron beam lithographic technology)製作模具【49】，將設計之有序形狀刻於SiC模具上以約1600 kg/cm²油壓方式將SiC模具打印在鋁材表面印下SiC上的形狀，再經後續之陽極處理鋁程序，即可得有序之孔洞與形狀，達到全面性之規則，然缺點為複雜且耗時，其流程與實驗結果如圖2-21、圖2-22、圖2-23與圖2-24與所示。故本研究藉由簡單、費用便宜、具有規則自我組織之氧化鋁。其規則性可藉由適當條件來控制，高純度之鋁箔藉由長時間陽極處理將部分氧化鋁剝除，所留下具有規則性之孔洞，再一次之陽極處理。

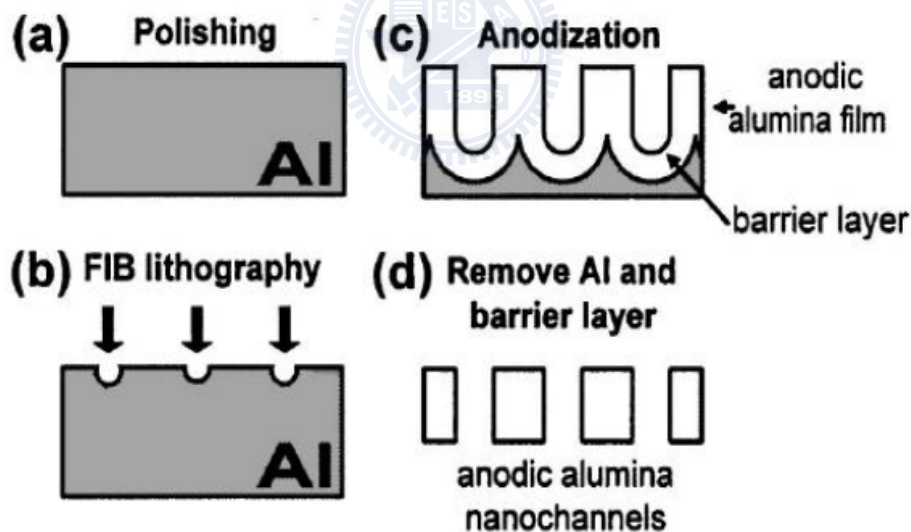


圖2-21 藉由聚焦離子束得到有序之孔洞與形狀之製作流程圖

【47,48】。

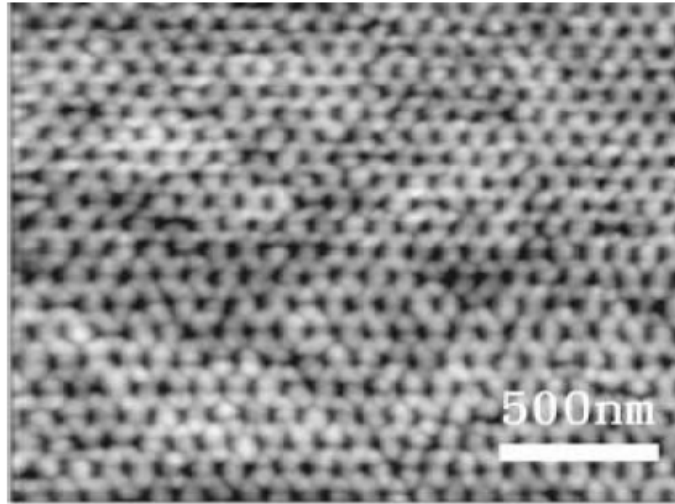


圖2-22藉由聚焦離子束得到有序之孔洞與形狀之SEM 上視圖【47,48】

。

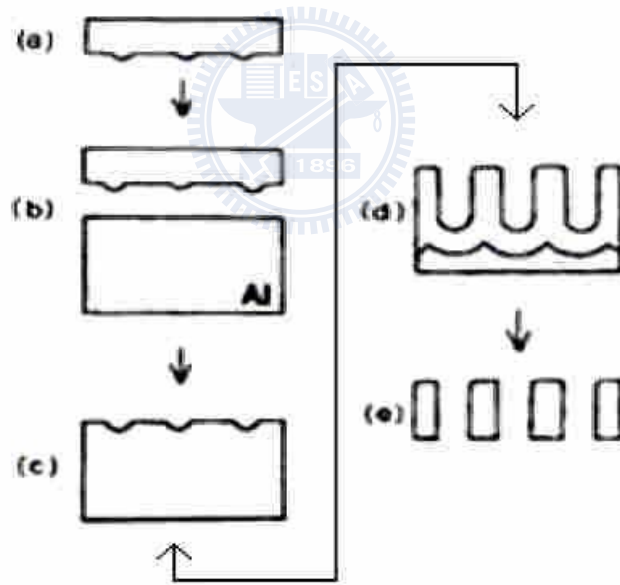


圖2-23 藉由SiC 模版於鋁箔上壓模得到有序之孔洞之製作流程圖

【49】。

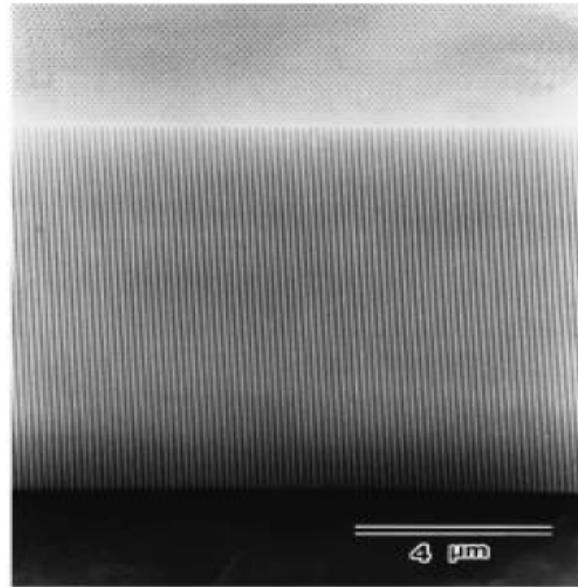


圖2-24 藉由SiC模版於鋁箔上壓模得到有序之孔洞之SEM側視圖

【49】。



2.5.2 多孔性陽極氧化鋁膜之應用

近年因奈米材料之蓬勃發展，使得此類具奈米結構之模板材料受到極度重視，一般常用之模板材料包括氧化鋁模版、高分子模板與金屬模板，然因氧化鋁膜具高強度、優良化學安定性、絕緣性與耐高溫等特性，故為最常用之模板技術材料。以下將介紹之氧化鋁膜即其應用。

(1) 無電極電鍍-奈米金屬線與金屬管

無電極電鍍為藉由化學還原方式使溶液中之金屬離子於還原後沉積於模板內，與電化學沉積之差異於其基材可為非導體。此方法與電化學沉積法相較之最大缺點於無法有效控制奈米金屬管之長度，僅可藉由調控沉積時間以控制奈米管之內徑大小【50,51】。

(2) 電化學沉積-奈米金屬線與金屬管

藉由電化學沉積法配製奈米金屬線與金屬管，一般將先蒸鍍一層導電金屬於模板某一面，以利電鍍之進行。電鍍開始時，金屬將由底部向上生長使鍍出之金屬順這模板規則成長，形成規則之奈米金屬線陣列。因氧化鋁膜之孔洞大小一致且方向固定，故藉由氧化鋁膜配製之奈米金屬線，其尺寸大小、形狀、長寬比與方向性皆能精確控制【52-55】。

(3)化學氣相沉積法-半導體

化學氣相沉積法(CVD)為藉由單一或數種氣體產生化學反應，並經由反應物透過擴散、吸附至模板之孔洞表面進行沉積【56】。

(4)溶膠-凝膠法-金屬氧化物

溶膠-凝膠法於金屬氧化物中，經溶液溶膠、凝膠而固化，再經低溫熱處理而形成奈米粒子，將此技術應用至奈米模板中，可將奈米模板浸泡於金屬溶膠液中使奈米孔動中充滿金屬溶膠液，經乾燥與樂處理後即可得奈米金屬氧化物，如TiO₂、ZnO 與WO₃.....等【57】。

(5)化學聚合法-奈米碳管

化學聚合法分為化學或電化學方法使單體於模板孔洞中進行聚合應。藉由化學配製奈米結構為將奈米模板預先浸泡於含單體與起始濟之溶液中，再經照光或加熱方式使單體發生聚合反應，於孔洞內表面形成奈米管或線。此外電化學聚合法則必須採用可導電模板，否則必須先將模板某一面鍍上金屬以作為電極，再藉由通電使模版孔洞中之高分子單體產生聚合。該法特點為可配製導電性高分子與絕緣性高分子等聚合物【58】。

2.6 無電鍍 (electroless plating)

2.6.1 無電鍍原理

無電鍍是一種不外加電流，而能在材料比面經由催化作用下，控

制化學還原作用，將鍍液中之金屬離子還原，而在基材表面析出之過程。前處理對鍍膜品質有很大的影響，當表面催化後，無電鍍反應進行而附著第一層金屬後，此層金屬又繼續催化下一層金屬的還原沉積，使得鍍層可以連續成長，故無電鍍又稱為自催化析鍍(autocatalytic plating)。

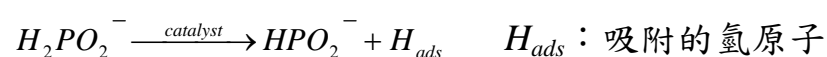
無電鍍法可鍍在玻璃、陶瓷...等非金屬基材及各種金屬基材上，無論基材幾何形狀如何都可以，且鍍膜經過適當熱處理後，更可以製造硬度甚大之皮膜，因此在工業界上利用範圍相當廣泛。具代表性之無電鍍有鍍鎳及鍍鉻。在製備磁性及導電性之材料，因鍍液所使用之還原劑含量不同，而使鍍膜特性不同【59】。

2.6.2 無電鍍鎳 Ni 反應機制

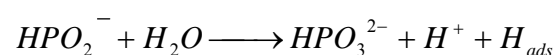
無電鍍鎳的基本反應藉由鍍液中之化學反應物(還原劑)釋出電子供給鎳離子，使鎳離子還原沉積在具有催化活性(如 VB 族至 VIIB 族之過渡元素)或是經過活化之基材表面上，並引發連鎖析鍍反應。

無電鍍鎳的反應機構如下：

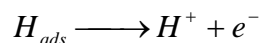
(1) 脫氫 (Dehydrogenation)：



(2) 氧化 (Oxidation)：



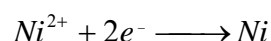
(3) 游離 (Liberation) :



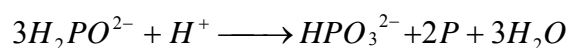
(4) 再結合 (Recombination) :



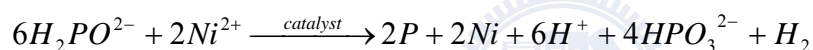
(5) 還原 (Reduction) :



(6) 磷的生成 (Formation of phosphorous) :



其全反應式如下所示 :



由反應式中可知，無電鍍鎳鍍層之合金成份與其所使用之還原劑有關，即以次磷酸鈉作為還原劑之無電鍍鎳鍍層為鎳磷合金；而以硼氫化鈉或胺基硼烷為還原劑，其得到的無電鍍鎳鍍層為鎳硼合金；或以聯胺為還原劑者，其無電鍍鎳之鍍層為高純度之鎳鍍層。

2.7 原子層化學氣相沉積(Atomic Layer Deposition, ALD)

ALD 屬 CVD 反應，藉由交替通入前驅物與低反應氣體，在試片表面吸附並與試片表面產生化學反應，除此之外其前驅物彼此之間的反應性通常比一般 CVD 來的高，即反應所需活化能較小，故一般製程較低溫。為避免前驅物的裂解所造成薄膜的雜質量增加，前驅物

管路及反應腔體的溫度不能太高。對於雙元素 AB 化合物的成長，依序通入前驅物 A、清潔氣體(purging gas)、前驅物 B、清潔氣體這樣即完成一次反應循環。每次通入前驅物時皆使表面達成飽和狀態，前驅物均勻鍍覆並且化學吸附在表面上或者與表面原子反應形成單一層鍵結緊密的原子層，接下來清潔氣體沖掉多餘的反應分子，當另一種前驅物鍍覆上時只有單一種原子層於其反應，如此得到想要的固態產物及氣態副產物。其上所提的成長機制為自我侷限機制 (self-limitation mechanism)，因為每一個循環的固態沉積量取決於在飽和情況下能行成單一原子層之前驅物分子的數量。ALD 的成長特性:1.自我侷限機制，薄膜厚度只與成長循環次數有關，且不需要相當均質的反流場，可以控制精確的材料成份；2.獨立控制反應氣體，沒有氣相的反應，足夠的時間去完成每一個反應循環；3.製程溫度的容許範圍(process window)相當寬，不同的材料可以在相似的製程條件下。ALD 的實際優點:1.準確的控制薄膜厚度；2.可大面積成長，可一次成長相當多數量，具有相當好的一致性；3.對於不穩定固態前驅物的蒸發速率也是可以容許的；4.好的再現性；5.對於高深寬比的凹槽或尖銳的表面可以成長的相當均勻；6.可在低溫下成長高品質的薄膜；7.可以成長多層材料或超晶格。ALD 最大的缺點在於低成長速率，但對於某些 IC 產業而言，薄膜厚度只需要幾奈米厚這相對是個

優點。理論上單一次循環成長之厚度應為單一原子層厚度，因此可以精確的控制膜厚且可以大面積鍍覆平坦薄膜。當 ALD 成長出的薄膜為多晶材料時其表面通常較粗糙，因為成長過程包含成核階段類似於一般 CVD 的成長模式，即成長過程不符合 ALD 機制，因每一個循環成長的厚度不足一個原子層。而當成長出的薄膜為磊晶或非晶質時，其表面通常為光滑平整【60】。

2.8 一維奈米線之異質界面

近年來各種不同種類的奈米線被合成出來後，有關奈米線的研究逐漸朝向光學與電學方面的基礎科學研究，希望可瞭解各種奈米線的特性。例如，在與實際應用相關的研究方面，Lieber 的研究群嘗試將奈米線作成積體電路元件，並且成功地研發出以 P 型與 N 型矽奈米線所組合的二極體與場效電晶體，提升了半導體奈米線整合在電子與電機元件裝置上面的能力【61】。此外，為了使得半導體奈米線能夠具有更廣泛的應用性，許多人更合成出各種複雜的結構，如超晶格奈米線(nanowire superlattices)與核層(core-shell)奈米線。Yang 的研究群與 Lieber 的研究群分別合成出具有軸向異質界面結構的超晶格奈米線，使得不同成分的奈米線可以互相銜接起來，例如一個 PN junction 就僅靠一條奈米線就可以完成【62,63】。他們認為利用這個方法，

這可以大大縮小以奈米線做成的電子元件容積。此外，Lieber 的研究群也利用矽與鍺合成具有徑向異質接面結構(lateral heterostructure)的 core-shell 奈米線【64】。不同於之前提到的是，他們發現，這種 core-shell 奈米線的異質接面的介面面積相當大，但是其接面擴散寬度卻在 1 nm 左右。藉由能夠順利整合這種結構的奈米線到場效電晶體等電子元件上面，他們認為在未來，無論是研究電子的量子效應或是實際的電子元件應用，這種異質接面材料都可能提供許多發展的潛力。



2.9 參考文獻

1. H. Froes and C. Suryanarayana, JOM, June 1989.
2. 李傳宏、黃佩珍、盧成基、彭國光與徐文泰，材料奈米技術專刊，60期 (2001)。
3. 林景正與賴宏仁，工業材料，153 期，95 (1999)。
4. K. Takayanagi, Y. Kondo and H. Ohnishi, JSAP Int. 3, 3 (2001).
5. K. Nielsch, R. B. Wehrspohn, J. Barthel, J. Kirschner, U. Gösele, S. F. Fischer and H. Kronmüller, J. Appl. Phys. 79, 1360 (2001).
6. Y. Li, G. W. Meng and L. D. Zhang, Appl. Phys. Lett. 76, 2011 (2000).
7. J. C. Hulthen and C. R. Martin, J. Mater. Chem. 7, 1075 (1997).
8. Poretics Corporation, Product Guide; Livermore, CA (1995).
9. C. C. Chen, C. Y. Chao and Z. H. Lang, Chem. Mater 12, 1516 (2000).
10. L. Manna, E. C. Scher and A. P. Alivisatos, J. Am. Chem. Soc. 122, 12700 (2000).
11. X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich and A. P. Alivisatos, Nature 404, 59 (2000).
12. A. M. Alper ed., Academic Press. (1995).
13. X. Duan and C.M. Lieber, J. Am. Chem. Soc. 122, 188 (2000).
14. M. S. Gudixsen and C. M. Lieber, J. Am. Chem. Soc. 122, 8801 (2000).
15. S. T. Lee, Y. F. Zhang, N. Wang, Y. H. Tang, I. Bello and C. S. Lee, J. Mater. Res. 14, 4503 (1999).

16. L. C. Chen, S. W. Chang, C. S. Chahg, C. Y. Wen, J-J. Wu, Y. F. Chen, Y. S. Huang and K. H. Chen, *J. Phys. Chem. Solids.* 62, 1567 (2001).
17. M. He, I. Minus, P. Zhou, S. N. Mohammed and J. B. Halpern, *Appl. Phys. Lett.* 77, 3731 (2000).
18. S. Bandyopadhyah and H. S. Nalwa, *Quantum Dots and Nanowires*; American Scientific Publishers, 2003.
19. A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. J. Dai, P. Petit, J. Robert, C. H. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. Scuseria, D. Tomek, J. E. Fischer and R. E. Smalley, *Science* 273, 483 (1996).
20. T. M. Whitney, J. S. Jiang, P. C. Searson and C. L. Chien, *Science* 261,1316 (1993).
21. L. Piraux, J. M. George, J. F. Despres, C. Leroy, E. Ferain, R. Legras, K. Ounadjela and A. Fert, *Appl. Phys. Lett.* 65, 2484 (1994).
22. A. Blondel, J. P Meier, B. Doudin and J.-Ph. Ansermet, *Appl. Phys. Lett.* 65, 3019 (1994).
23. A. Blondel, B. Doudin and J.-Ph. Ansermet, *J. Appl. Phys.* 79, 6090 (1996).
24. J. E. Wegrowe, S. E. Gibert, D. Kelly, B. Doudin and J.-Ph. Ansermet, *IEEE Trans. Magn.* 34, 903 (1998).
25. A. Fert and L. Piraux, *J. Magn. Mag. Mater.* 200, 338 (1999).
26. M. Zheng, L. Menon, H. Zeng, Y. Liu, S. Bandyopadhyay, R. D. Kirby and D. J. Sellmyer, *Phys. Rev. B* 62, 12282 (2000).
27. S.-Z. Chu, K. Wada, S. Inoue, S.-I. Todoroki, Y. K. Takahashi and K. Hono, *Chem. Mater.* 14, 4595 (2002).

28. Takeshi Ohgai, Xavier Hoffer, Andrea Fabian, Laurent Gravier and J.-Ph113 Ansermet, *J. Mater. Chem.* 13, 2530 (2003).
29. Leszek M. Malkinski, Athanasios Chalastaras, Andriy Vovka, Jin-Seung Jung, E.-M. Kimb, J.-H. Jun and Carl A. Ventrice Jr, *J. Magn. Mag Mater.* 286, 108 (2005).
30. 王正全、周淑金、李秉彰與王正和，*工業材料*，185 期，165 (2002)。
31. J. S. Goode, R. C. Furneaux, G. C. Wood, J. A. Richadson and G. E. Thompson, *Nature* 272, 433 (1978).
32. R. V. Parthasarathy and C. R. Martin, *Nature* 369, 298 (1994).
33. K. Nielsch, F. Muller, A. P. Li and U. Gosele, *Adv. Mater.* 12, 582 (2000).
34. K. Nielsch, R. Hertel and R. B. Wehrspohn, *IEEE*. 38, 2571 (2002).
35. R. M. Metzger, V. V. Konovalov and M. Sun, *IEEE*. 36, 30 (2000).
36. Y. Li, *Appl. Phys. Lett.* 76, 2011 (2000).
37. A. P. Li, F. Muller, A. Birner, K. Nielsh and U. Gosele, *J. Appl. Phys.* 86, 6023 (1998).
38. Y. Kanamori, K. Hane, H. Sai and H. Yugami, *Appl. Phys. Lett.* 78, 142 (2001).
39. Y. Kanamori and K. Hane, *Appl. Phys.Lett.*78, 142 (2001).
40. G. Yoon and J. S. Suh, *Bull. Korean Chem. Soc.* 23, 1519 (2002).
41. Z. Wang, Y. K. Su and H. L. Li, *Appl. Phys. A* 74, 563 (2002).
42. J. S. Suha and J. S. Lee, *Appl. Phys.Lett.* 75, 2047 (1999).
43. D. Almawlawi, K. A. Bosnick, A. Osika and M. Moskovits, *Adv. Mater.* 12, 1252 (2000).

44. D. Routkevitch, A. N. Govyadinov and P. P. Mardilovich, MEMS. 2, 39 (2000).
45. G. E. Thompson, Thin solid films. 297, 192 (1997).
46. O. Jessensky, F. Muller, U. Gosele, Appl. Phys. Lett. 72, 1173 (1998).
47. C. Y. Liu, A. Datta and Y. L. Wang, Appl. Phys. Lett. 78, 120 (2001).
48. N. W. Liu, A. Datta, C. Y. Liu and Y. L. Wang, Appl. Phys. Lett. 82, 1281 (2003).
49. H. Masuda, H. Yamada, Masahiro Satoh and H. Asoh, Appl. Phys. Lett. 71, 2770 (1997).
50. V. P. Menon and C. R. Martin, Anal. Chem. 67, 1920 (1995).
51. M. Nishizawa, V. P. Menon and C. R. Martin, Science 268, 700 (1995).
52. C. A. Foss, G. L. Hornyak and J. A. Stockert, J. Phys. Chem. B 98, 2963 (1994).
53. A. Despic and V. P. Parkhutik, Moder Aspects of Electrochemistry; Plenum Press: New York, 1989.
54. C. J. Brumlik, V. P. Menon and C. R. Martin, J. Mater. Res. 9, 1174 (1994).
55. H. Masuda and K. Fukuda, Science 268, 1446 (1995).
56. G. S. Chen, L. D. Zhang and Y. Zu, Appl. Phys. Lett. 75, 2455(1999).
57. B. B. Laskshmi, P. K. Dorhont and C. R. Martin, Chem. Mater. 9, 857 (1997).
58. R. V. Parthasarathy and C. R. Martin, Adv. Mater. 7, 896 (1995).
59. 化學鍍理論及實踐 姜曉霞,沈傳 國防工業出版社.

60. 科儀新知第29卷第一期 國家實驗研究院 儀器科技研究中心出版.
61. X. F. Duan, C. M. Lieber, *Nature* 409, 66 (2001).
62. Y. Wu, R. Fan, P. D. Yang, *Nano. Lett.* 2, 83 (2002).
63. M. S. Gudiksen, L. J. Lauhon, J. F. Wang, D. C. Smith, C. M. Lieber, *Nature* 415, 617 (2002).
64. L. J. Lauhon, M. S. Gudiksen, D. Wang, C. M. Lieber, *Nature* 420, 57 (2002).



第三章 實驗流程與方法

本研究包含三種試片結構：

1. 一維鎳奈米柱陣列 (1-D Ni nanorod array)
2. 一維鎳-氧化鎳之核-殼奈米柱陣列 (1-D Ni-NiO core-shell nanorod arrays)
3. 一維鎳-二氧化鈦之核-殼奈米柱陣列 (1-D Ni-TiO₂ core-shell nanorod arrays)

以下將依序介紹各種試片之製作流程與方法

3.1 一維鎳奈米柱陣列 (1-D Ni nanorod arrays)

本研究利用 AAO 在矽基材上做為模板，搭配無電鍍鎳製程，在矽基板上製作出鎳奈米陣列。圖 3-1 為一維鎳奈米柱陣列之實驗流程圖。

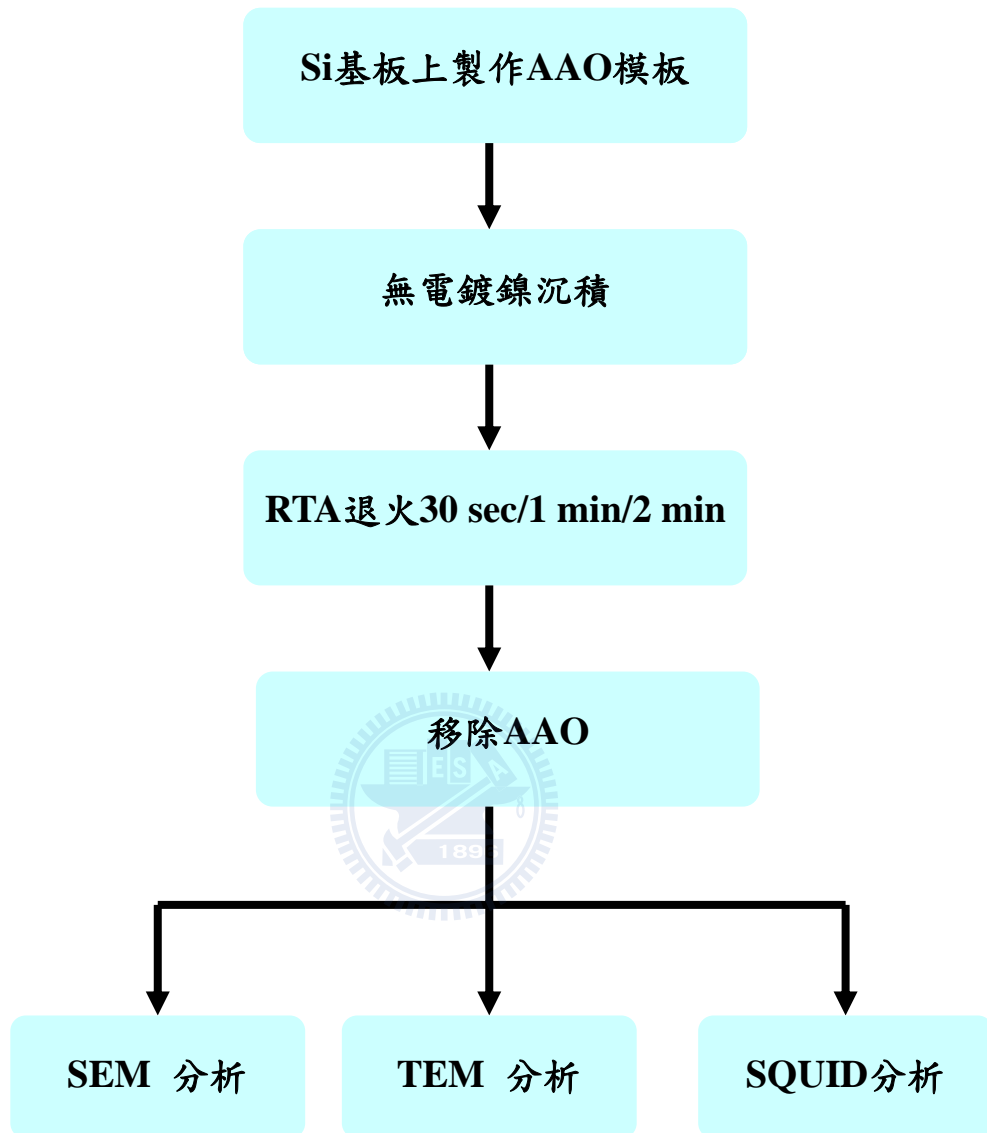


圖 3-1 為一維鎳奈米柱陣列之實驗流程圖。

3.1.1 Si 基板上製作 AAO 模板：

在 AAO 模板製程中，本研究所使用試片的基材為 p-type (100) 面的矽基材，熱阻絲蒸鍍系統(thermal evaporator coater)在高真空環境下($< 4 \times 10^{-6}$ Torr)蒸鍍 1 μm 的純鋁(99.999%)。完成上述步驟後，把試片切割為 2 cm \times 2.5 cm 大小，便開始正式進行陽極氧化鋁處理，本研究所使用製具為抗酸鹼的 PVC 材質電解槽，並在一端開出直徑 1.2 cm 的圓孔做為反應區域，將試片接上陽極，使用白金片當作陰極如圖 3.2 所示。

本研究使用兩階段的陽極氧化處理法，如圖 3.3 所示，先進行第一階段的陽極氧化鋁反應，反應電壓設定為 40 V，只留下所需厚度的純鋁，再利用 1.8 wt% 鉻酸(chromic acid, $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$)加上 6 wt% 磷酸(phosphoric acid, H_3PO_4)，在 60 $^\circ\text{C}$ 下浸泡 40 分鐘移除第一階段所生成的 AAO。由於在 AAO 孔洞底部會有規則的阻障層結構在氧化鋁及純鋁界面生成，因此將第一階段生成的 AAO 移除後，便會留下表面凹痕結構的純鋁，第二階段陽極氧化鋁反應(second anodization)所使用條件與第一階段相同，電解液便會依照凹痕的位置向下反應，形成規則的 AAO 奈米孔洞，最後再利用 5 wt% 的磷酸(phosphoric acid, H_3PO_4)在 25 $^\circ\text{C}$ 下來做擴孔及移除阻障層的動作。

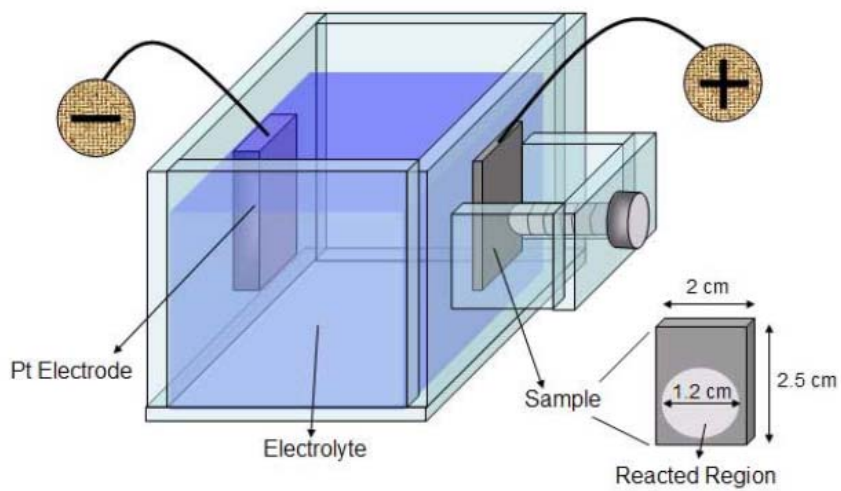


圖 3-2 AAO 製具與試片示意圖。

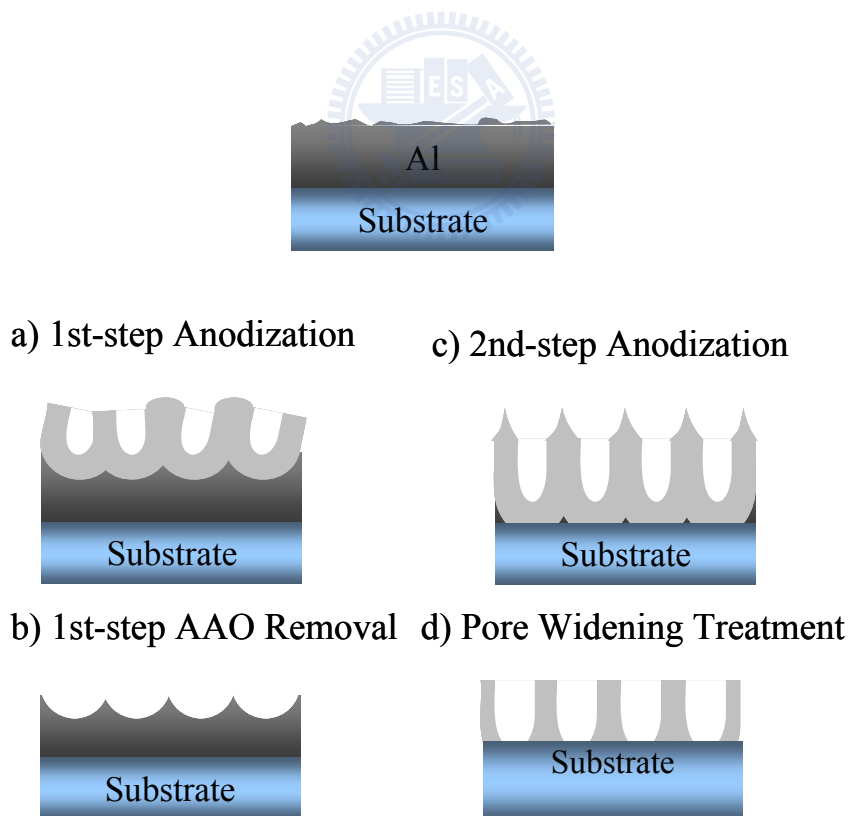


圖 3-3 兩階段陽極氧化處理過程示意圖。

3.1.2 無電鍍鍱沉積：

製備好 AAO 模板後，便可進行無電鍍鍱沉積，由於 AAO 基板不具催化無電鍍反應之能力，所以基板必須進行前處理後才可進行無電鍍鍱沉積。

前處理的可分為兩個部份：

清潔：

將試片利用丙酮沖洗過後，利用氮氣槍吹乾試片表面。

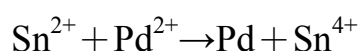
敏化及活化處理：

(1) 敏化:將試片放入敏化溶液(成分如表 3-1)中，浸泡 2 分鐘

使 Sn 析鍍在基板表面上。

(2) 活化:將試片放入活化(成分如表 3-1)溶液中 30 秒，使原本

在基板表面的 Sn 置換成 Pd，反應式為：



試片經敏化和活化處理後，便可進行無電鍍鍱沉積，其沉積條件鍍浴

配方如表 3-1 所示，沉積時間約為 1 分鐘。

表 3-1 敏化液，活化液與鍍液成分。

敏化液成分	SnCl_2 (40g/l) + HCl (40ml/l)
活化液成分	(PdCl_2 +HCl) 21 ml + H_2O 700 ml
鍍液成分	鍍液劑量
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20g/l
$\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	16g/l
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	1ppm
$\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	27g/l

3.1.3 RTA 退火處理：

沉積無電鍍鎳後，將試片利用 RTA 在真空下進行退火處理，其條件為 400 °C 持溫 30 sec、1 min、2 min。

3.1.4 AAO 移除：

研究中為了得到鎳奈米陣列，必須先將表面多餘的無電鍍鎳層拋除之後，將試片浸入 40 °C 0.5 wt% 的 NaOH 溶液中浸漬 35min，此時 AAO 會被完全移除，如圖 3-4 所示。

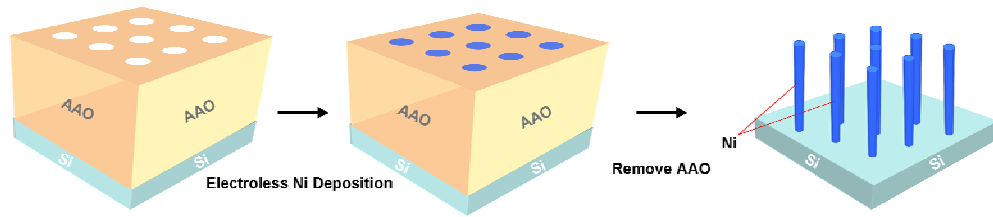


圖 3-4 一維鎳奈米柱陣列之製程示意圖。

3.1.5 SEM 分析：

研究中使用場發射掃描式電子顯微鏡 (Field Emission Scanning Electron Microscopy, FESEM) 觀察試片之表面形貌橫截面之情形。

3.1.6 TEM 分析：

研究中使用場發穿透式電子顯微鏡 (Field Emission Transmission Electron Microscopy, FETEM) 觀察試片之微結構、相及成分之組成。

3.1.7 SQUID 分析：

研究中使用超導量子干涉儀 (Superconducting Quantum Interference Device) 來分析試片在不同的退火條件後磁性質之變化

3.2 一維鎳-氧化鎳之核-殼奈米柱陣列 (1-D Ni-NiO core-shell nanorod arrays)

此研究利用先前所製作的鎳奈米陣列作為基板，搭配簡易的氧化處理，進而製作出一維鎳-氧化鎳之核-殼奈米柱陣列。圖 3-5 為實驗之示意圖。圖 3-6 為一維鎳-氧化鎳之核-殼奈米柱陣列之實驗流程圖。

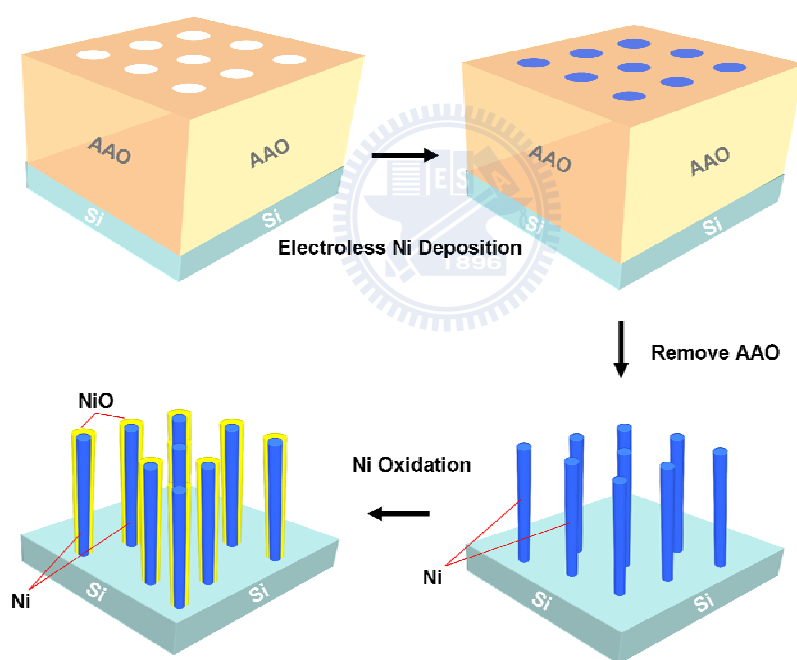


圖 3-5 一維鎳-氧化鎳之核-殼奈米柱陣列之製程示意圖。

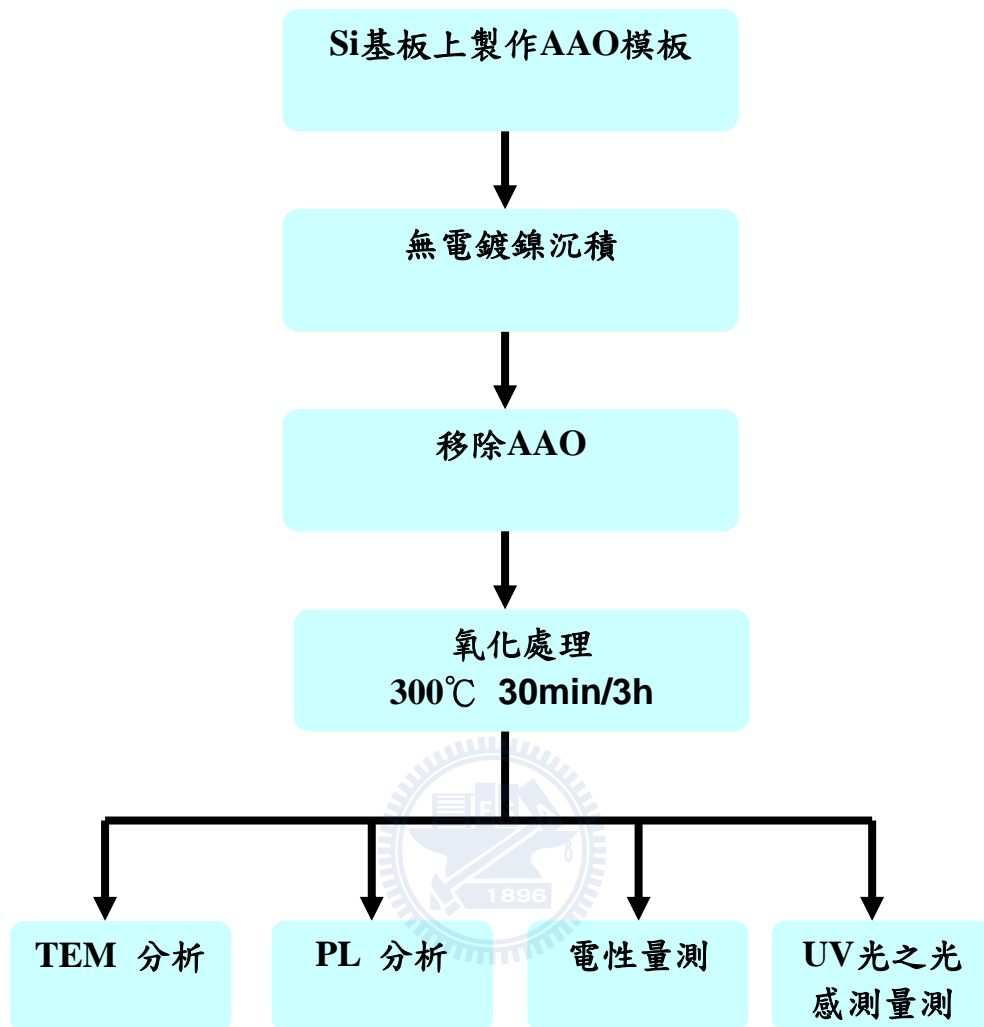


圖 3-6 為一維鎳-氧化鎳之核-殼奈米柱陣列之實驗流程圖。

AAO 模板製作、無電鍍鎳沉積及 TEM 分析與前面章節所述相同。

3.2.1 氧化處理：

研究中將製作好之無電鍍鎳奈米陣列放置在大氣的氣氛下放置
爐管中進行氧化處理，其條件為 300 °C 持溫 30min 和 3hour。

3.2.2 PL 分析：

研究中利用光激發螢光量測 (Photoluminescence, PL) 分析材料對光之吸收位置及組成成分。雷射源：325 nm He-Cd Laser, 25 mW, spot size 100 μm 。

3.2.3 電性量測：

研究中利用 KEITHLEY 2400 量測試片之電流-電壓曲線，量測示意圖如圖 3-7 所示。

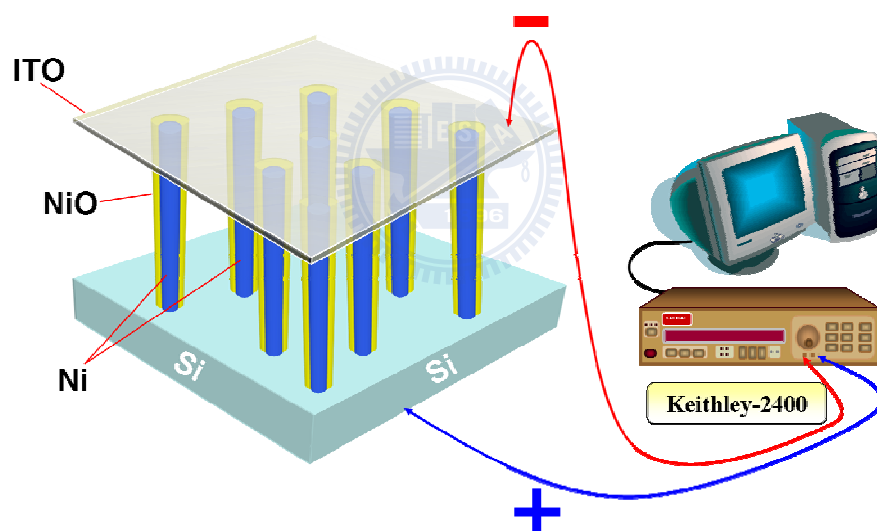


圖 3-7 一維鎳-氧化鎳之核-殼奈米柱陣列之電性量測示意圖。

3.2.4 UV 光之光感測量測

為了解試片對 UV 光的感測效果，研究中利用汞燈做為 UV 光源 (波長 365 nm 功率 $21\text{mW}/\text{cm}^2$) 並利用 KEITHLEY 2400 量測試片所產生之光電流，在量測光感測時並無施加偏壓於試片上。量測示意圖

如圖 3-8 所示。

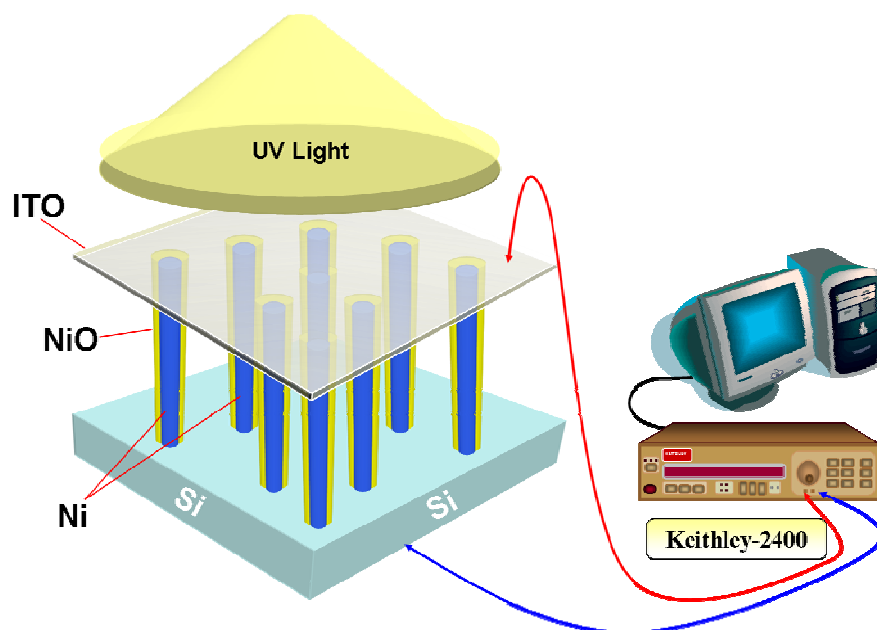


圖 3-8 一維鎳-氧化鎳之核-殼奈米柱陣列之 UV 光感測示意圖。



3.3 一維鎳-二氧化鈦之核-殼奈米柱陣列 (1-D Ni-TiO₂ core-shell nanorod arrays)

此研究利用先前所製作的鎳奈米陣列作為基板，並搭配 ALD (atomic layer deposition) 沉積 TiO₂，進而製作出一維鎳-二氧化鈦之核-殼奈米柱陣列。圖 3-9 為實驗示意圖。圖 3-10 為實驗之流程圖。

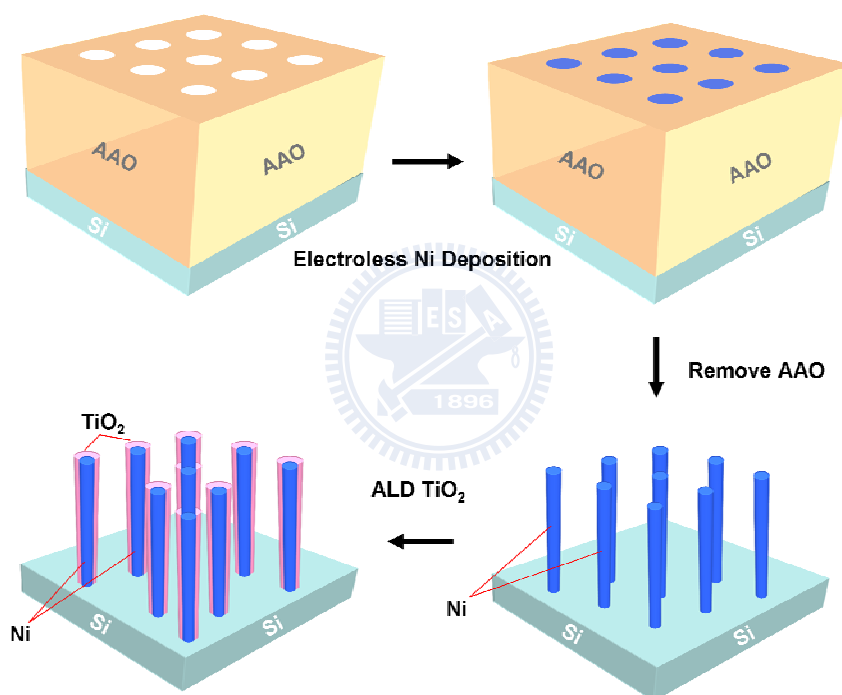


圖 3-9 一維鎳-二氧化鈦之核-殼奈米柱陣列之製程示意圖。

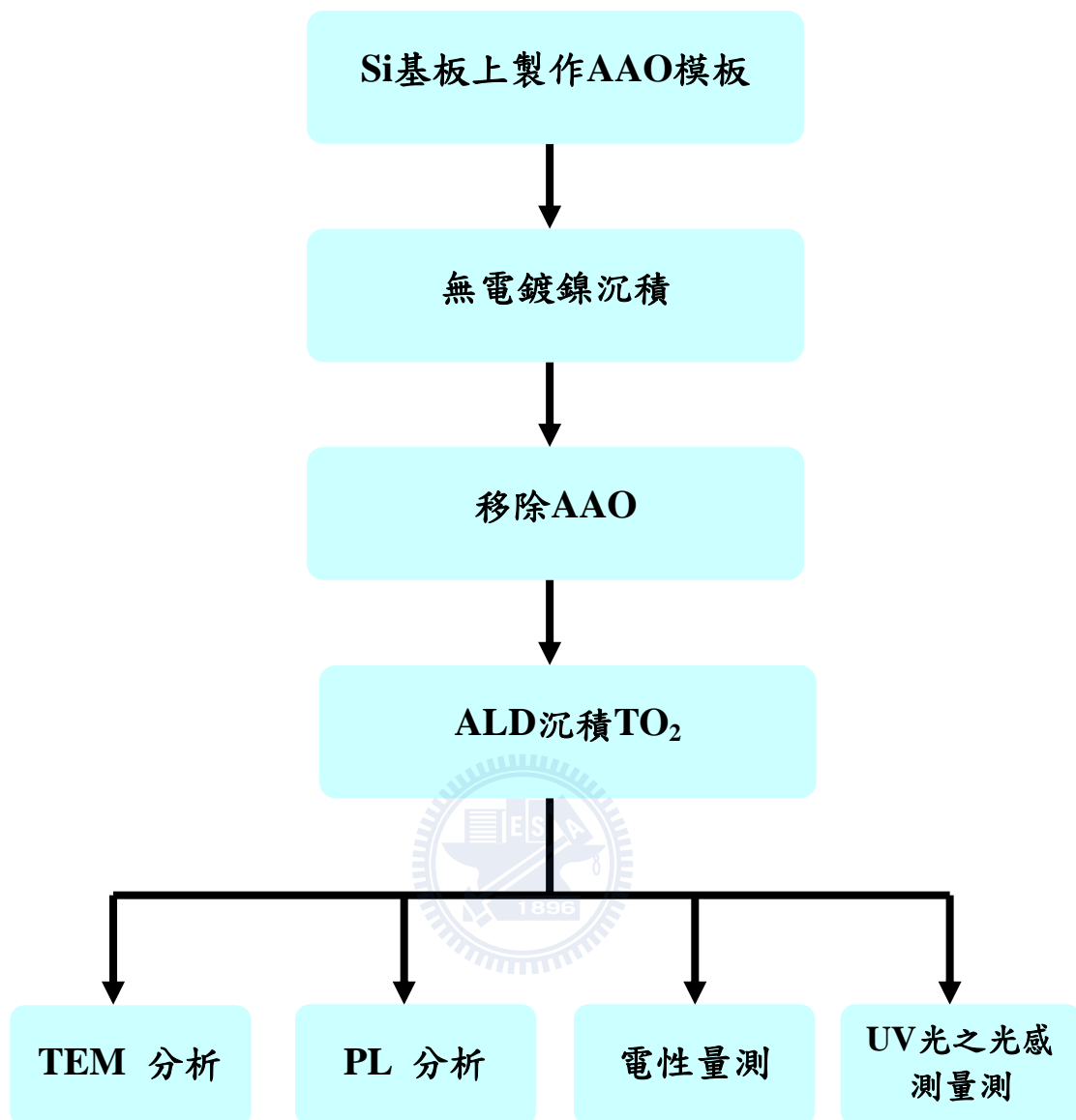


圖 3-10 一維鎳-二氧化鈦之核-殼奈米柱陣列之實驗流程圖。

AAO 模板製作、無電鍍鎳沉積、TEM 分析、PL 分析及光感測量測與前面章節所述相同。

3-3-1 ALD 沉積 TiO_2

將製作好的 Ni nanorod arrays 放置於 ALD 腔體中進行沉積，沉積時反應腔體操作壓力維持在 5 Torr。二氧化鈦沈積溫度為 400°C 循環沈積次數為 150 cycle、 TiCl_4 附加時間為 1s、DEZ 潔淨時間為 1 s、 H_2O 附加時間為 1s、 H_2O 潔淨時間為 1 s。此製程參數之下得到高品質二氧化鈦奈米結構。因 ALD 為飽和化學性吸附與自我限制的鍍膜機制，故二氧化鈦會以一層層的方式沈積至 Ni nanorodarrays 表面上。



第四章 結果與討論

本研究中共有三種試片，因此在結果與討論的部份也分為三個部份闡述。分別為一維鎳奈米柱陣列，一維鎳-氧化鎳核殼奈米柱陣列，一維鎳-二氧化鈦核殼奈米柱陣列。

4.1 一維鎳奈米柱陣列

此研究主要是利用 AAO 做為基板並結合無電鍍沉積技術，在 Si 基板上製作出 Ni nanorod arrays。由於無電鍍所製作 Ni nanorod arrays 之微結構與一般利用電鍍、化學方式(CVD)或物理方式(sputter)所製作的 Ni nanorod arrays 微結構不同，因此表現出特殊之磁性行為。

4.1.1 一維鎳奈米柱陣列之形貌分析

圖 4-1-1 (a)為研究中所製作之 AAO 模板。由圖中得知 AAO 模板的孔洞排列為六邊行排列且孔徑大小約為 70 nm，孔洞密度為 3×10^{10} pore/cm²。圖 4-1-1 (b)、(c)為 Ni nanorod arrays 之平視野及橫截面的 SEM 影像。由平視野影像中發現 Ni nanorod arrays 的直徑大小與 AAO 孔洞直徑相同為 70 nm，而由橫截面影像中發現 Ni nanorod arrays 垂直成長於矽基板上且高度為 330 nm。由以上 SEM 分析得知，利用 AAO 為模板結合無電鍍沉積技術，可在 Si 基板上成長出直徑均勻且排列規則之 Ni nanorod array arrays。

4.1.2 一維鎳奈米柱陣列之微結構分析

圖 4-1-2 (a)、(b)為 Ni nanorod arrays 之 TEM 橫截面及平視野影像。由橫截面影像發現 Ni nanorod arrays 由柱狀結構所組成，經由此結構可推估出 Ni nanorod arrays 之成長機制是在 AAO 的壁上成核後隨時間增加而逐漸增大而到最後柱狀結構相互碰在一起，此時也填滿整個 AAO 的孔洞而形成完整的 Ni nanorod arrays。觀察平視野的影像也可明顯發現 Ni nanorod arrays 是由柱狀結構所組成。此成長機制與 Tsai et al 的研究結果相似【1】。

為了解實際 Ni nanorod arrays 之微結構，研究中使用 HRTEM 達到此目的。圖 4-1-3 (a)、(b)為 Ni nanorod arrays 之 HRTEM 影像。由圖中可發現柱狀結構是由許多微晶散佈在非晶質相中所組成，其晶粒尺寸約為 2~3 nm。由圖 4-1-3 (b)中暈開的繞射圖形也可印證此微晶結構。此繞射圖形為 Ni {111} 平面。此微晶結構與 Tsai et al 的研究結果相似【1】。在 Tsai et al 研究中發現鍍浴 pH 值介於 4.8~5.2 之間，其無電鍍 Ni 的結構皆為微晶結構，而微晶的晶粒尺寸大小會隨 pH 值的上升而增加【1】。研究中利用 EDS 分析 Ni nanorod arrays，由結果得知 Ni nanorod arrays 含有約 17.9 % 的 P，此結果與 Tsai et al 的研究結果相似【1】。

4.1.3 一維鎳奈米柱陣列之磁性質分析

圖 4-1-4 (a) 為 Ni nanorod arrays 經由不同的退火條件後的磁滯曲線，量測磁滯曲線時磁場的施加方向與 Ni nanorod arrays 的長軸平行。由圖中結果發現未退火的 Ni nanorod arrays 在磁場施加至 6000 Oe 時其感應的磁化量幾乎為零，因為在以往的研究中發現利用電鍍方式所製作的 Ni nanorod arrays 在施加磁場大小為 6000 Oe 時，會有明顯的飽合磁化量 (Ms) 【2-6】，但本研究中並未有飽合現象產生，這是一個相當有趣的現象。另外，由圖中結果也發現 Ni nanorod arrays 在經由退火後，原本的零磁化量逐漸隨著退火時間的增加而上升並且發現經由退火後的 Ni nanorod arrays 所呈現的磁滯曲線為鐵磁相的行為。上述的現象表示在退火的過程中有磁性的相變化產生。此現象原因為何將在後續討論。

為了解無電鍍製程所製作之 Ni nanorod arrays 所表現的零磁化量現象，研究中利用降溫的磁性量測來探討。圖 4-1-4 (b) 為不同溫度下 Ni nanorod arrays 的磁滯曲線，由圖中可明顯發現當溫度逐漸下降時原本接近直線的磁滯曲線逐漸轉變成鐵磁相的磁滯曲線，並且當量測溫度越低時，Ms、Mr 及 Hc 都逐漸增加。此一結果表示 Ni nanorod arrays 的磁性表現與溫度有密切關係，當溫度提高時，熱擾動造成 Ni nanorod arrays 在外加磁場情況下磁矩排列不容易朝向同一方向而

造成磁化量很低，相反的，當溫度降低時，熱擾動影響降低，此時磁矩排列容易朝向同一方向而造成磁化量提高呈現明顯鐵磁相現象。當鐵磁性材料尺寸縮小至奈米尺寸時，其磁性表現會由鐵磁相轉變為超順磁相【7, 8-15】。由圖 4-1-3 (a)、(b)的 HRTEM 結果發現無電鍍所成長之 Ni nanorod arrays 的晶粒尺寸為 2~3 nm，而在之前的文獻中也提到 Ni 薄膜的晶粒尺寸為 2~3 nm 時，其磁性表現為超順磁相【16】。磁性材料中的交換長度(exchange length, λ_{ex})為 6~20 nm【17,18】。而本研究中的晶粒尺寸遠小於此 λ_{ex} ，因此磁矩在熱擾動影響下是較無序的排列故表現出線性且低磁化量的超順磁相之磁滯曲線【19,20】。圖 4-1-5 為 Ni nanorod arrays 的 $M_s/M_{s(2min)}$ 對退火時間的作圖。由圖中明顯發現 M_s 隨著退火時間的增加而增加，且比較退火時間為 2min 與 30s 的結果，發現 M_s 值在經過 2min 退火後與退火 30s 後增加了約 40%。

為了進一步瞭解退火後造成超順磁相轉變為鐵磁相的驅動力，研究中利用 TEM 的暗視野影像及繞射圖形來分析經由退火後 Ni nanorod arrays 其微結構的變化。圖 4-1-6 為 Ni nanorod arrays 經過 400°C 退火 1min 的橫截面、平視野之 TEM 暗視野及繞射分析的結果。由圖 4-1-6 (a)、(b)的暗視野影像發現，退火後產生許多薄片狀的晶粒(laminar grain)，其厚度約為 2 nm。圖 4-1-6 (c)為試片橫截面之擇

區繞射圖形(select area diffraction, SAD)，由圖中可發現在經 400°C 退火 1min 後，Ni nanorod arrays 有明顯的結晶現象，鑑定後發現有兩種結晶相產生，分別為 Ni 及 Ni₃P，電子束入射方向分別平行 Ni [011] 以及 Ni₃P [11 $\bar{3}$]。進一步仔細觀察繞射圖形可以發現，Ni 的繞射點有拉長的現象，比對圖 4-1-6 (a)的暗視野影像，發現繞射點的拉長方向與 Ni 晶粒的短軸平行，其原因為繞射之形狀效應所造成，此一結果可印證在退火過後，Ni 微晶會成長成扁平狀的晶粒。由以上分析結果可推論，Ni nanorod arrays 在退火後所產生的超順磁相轉變為鐵磁相的磁性相變化與退火所造成的扁平狀晶粒成長有直接的關係。扁平狀的晶粒成長方向平行於 Ni nanorod arrays 的長軸方向，其方向與量測磁滯曲線時所施加的磁場方向相同，故此晶粒成長造成在此平行施加磁場的方向上之鐵磁相增加而鐵磁相中之磁矩容易排列一致進而使磁化量上升。

為進一步驗證退火過程會造成 Ni nanorod arrays 產生片狀晶粒成長之現象，研究中利用 TEM 觀察在 400°C 退火 30s、1min、2min 三種不同試片之暗視野影像。圖 4-1-7 (a)、(c)、(e)分別為 30s、1min 及 2min 之明視野而(b)、(d)、(f)為對應之暗視野影像。觀察暗視野影像可發現，隨著退火時間的增加，片狀晶粒逐漸產生並隨退火時間的增加而成長。此分析結果可證明退火會造成片狀晶粒成長並可進一步解

釋 Ni nanorod arrays 在經退火後其磁性表現由超順磁性轉變為鐵磁性的原因為退火之驅動力造成 Ni nanorod arrays 中之微晶結構成長為片狀晶粒結構，而片狀晶粒的形成意味著鐵磁相的產生。此外研究中發現另一個有趣的現象為 Ni nanorod arrays 在經過退火後轉變為鐵磁性的磁性表現，仔細觀察圖 4-1-4 (a)的磁滯曲線發現其退火後的 H_c 約為 10 Oe，其值遠小於一般電鍍的研究結果 (~200 Oe-500 Oe) 【21,22】。影響 H_c 值大小的原因為磁矩轉向及磁域壁移動之容易與否有關，磁矩越容易轉向且磁域壁越容易移動則 H_c 值較小反之則 H_c 較大。一般電鍍結果之微結構為多晶，然而本研究中經退火後之微結構為片狀晶粒結構，因此推測此片狀晶粒結構具有與多晶結構不同的磁矩轉向及磁域壁移動模式。此外，材料中的缺陷會阻礙磁域壁的移動，因此材料中的缺陷也扮演一個影響 H_c 值大小的角色。研究中退火的製程使 Ni nanorod arrays 中的缺陷數目降低，進而使磁域壁的移動較為容易而表現出較低的 H_c 值。以上對於本研究中 Ni nanorod arrays 具有極小 H_c 值之推測還必須設計更進一步的實驗來探討其原因為何。

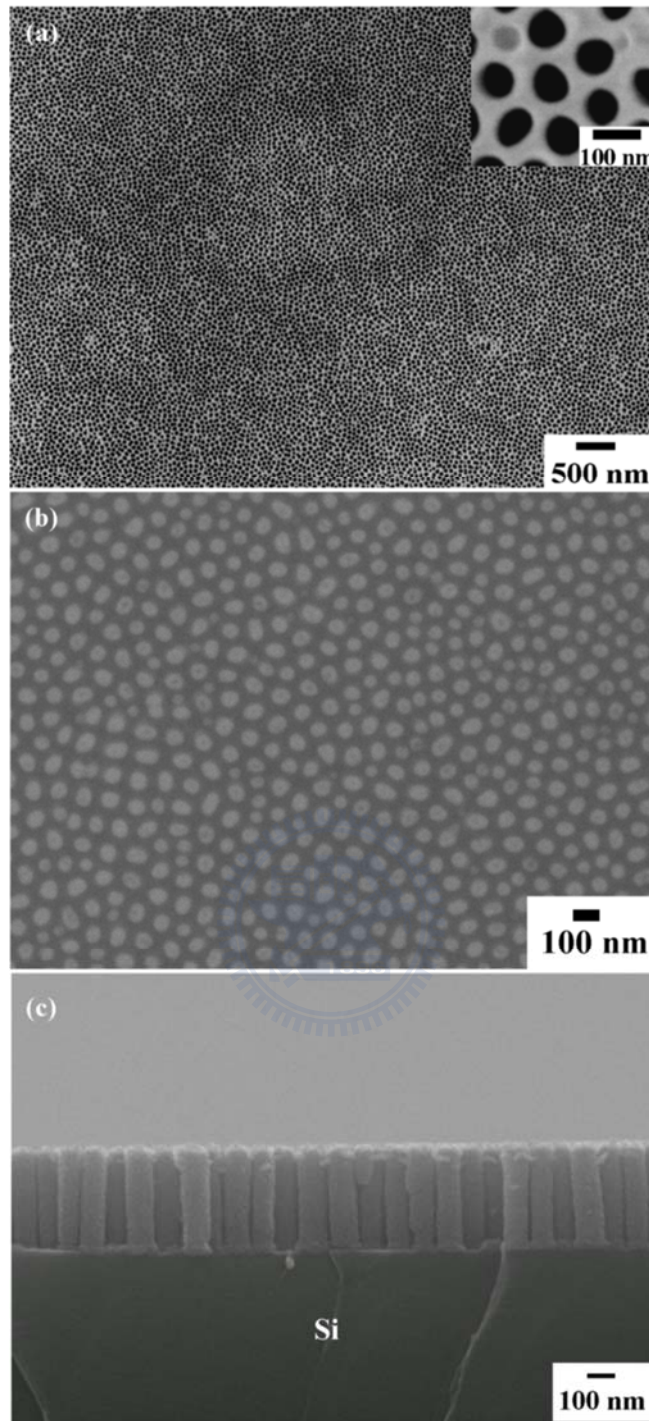


圖 4-1-1 (a) AAO 之平視野 SEM 影像。(b) Ni nanorod arrays 之平視野 SEM 影像。(c) Ni nanorod arrays 之橫截面 SEM 影像。

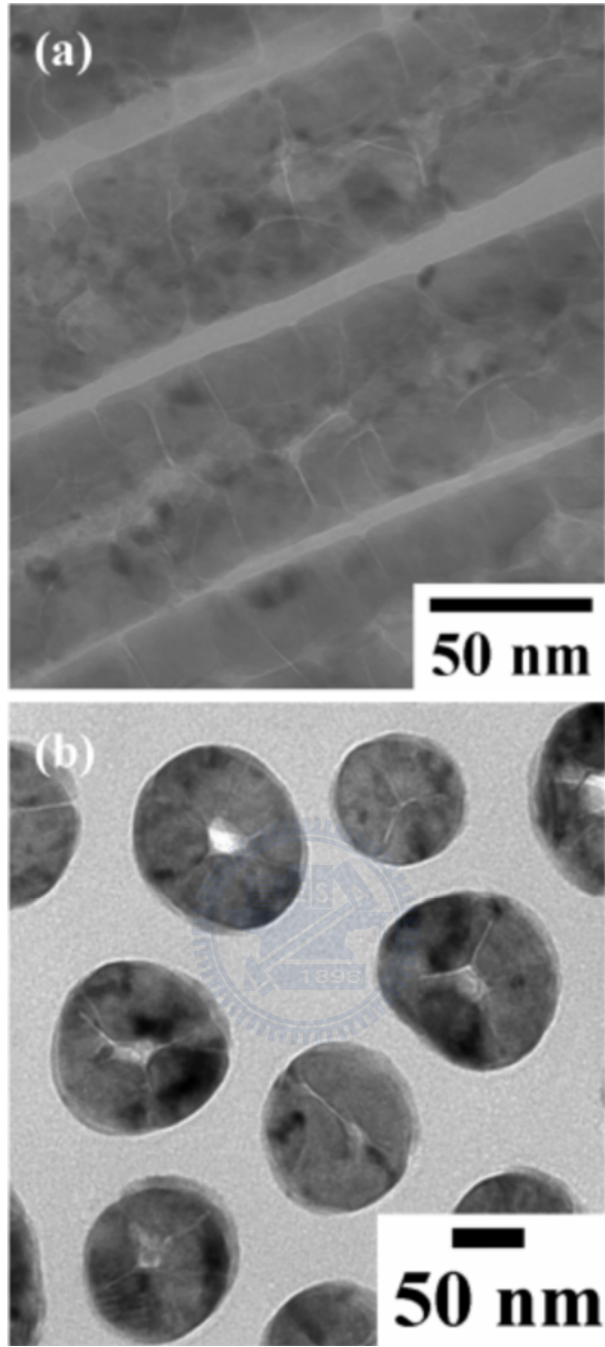


圖 4-1-2 Ni nanorod arrays TEM 之(a)橫截面影像。(b)平視野影像。

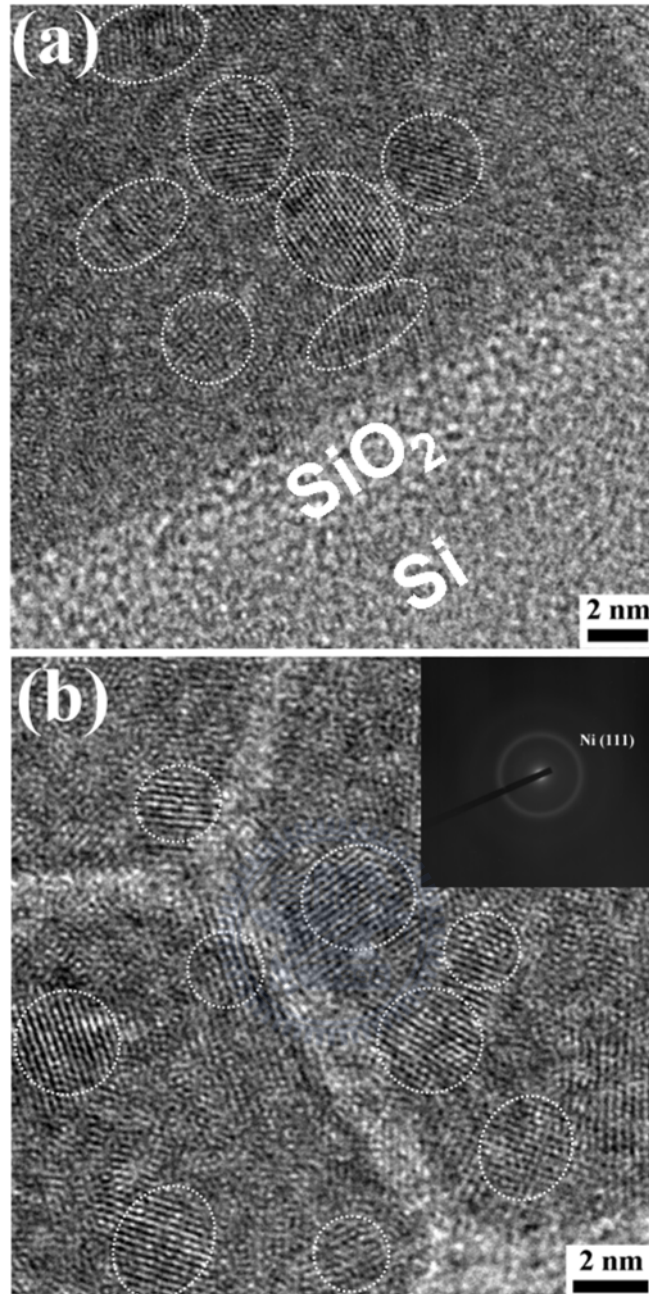


圖 4-1-3 Ni nanorod arrays 之 HRTEM 影像。圖中虛線白框所圈選的區域為微晶晶粒。(a) Ni nanorod arrays 之根部與 Si 基板間有一層原生氧化層存在。(b) Ni nanorod arrays 支柱狀結構由微晶所組成。右上角為 Ni 微晶 {111} 平面之繞射影像。

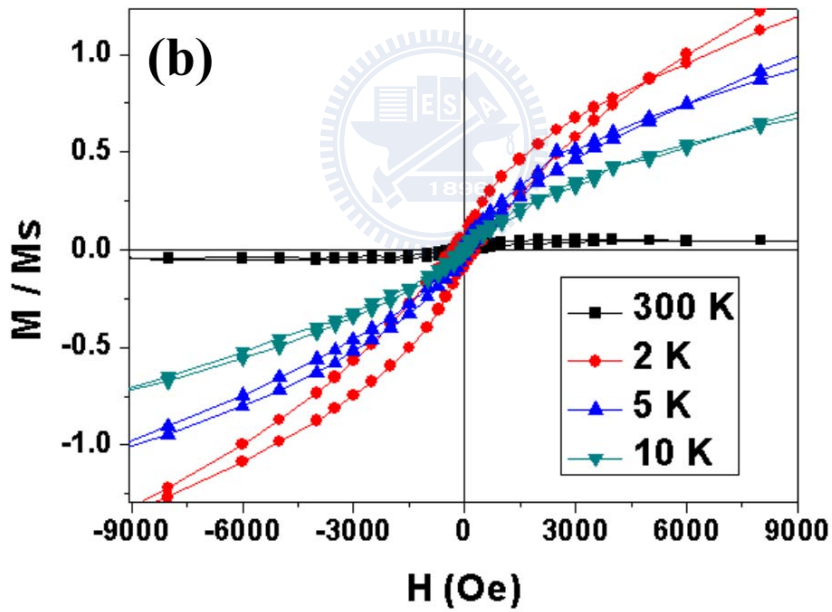
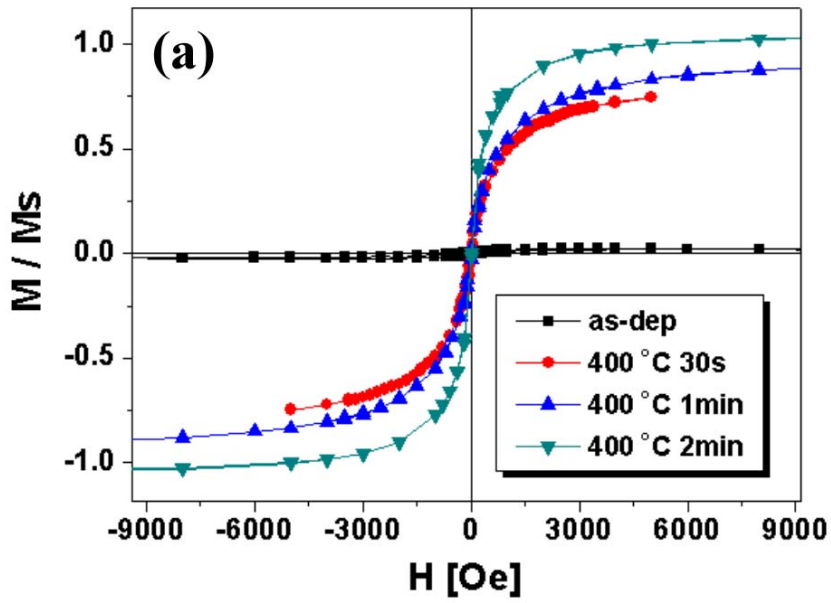


圖 4-1-4 (a)各種退火條件下 Ni nanorod arrays 之室溫 M-H 曲線。(b) 不同量測溫度下 Ni nanorod arrays 之 M-H 曲線。量測時磁場施加方向與 Ni nanorod arrays 長軸平行。Y 軸所表示的 M/M_s 對於(a)之 M_s 為 $400^\circ\text{C}-2\text{min}$ ，(b)之 M_s 為 2K。

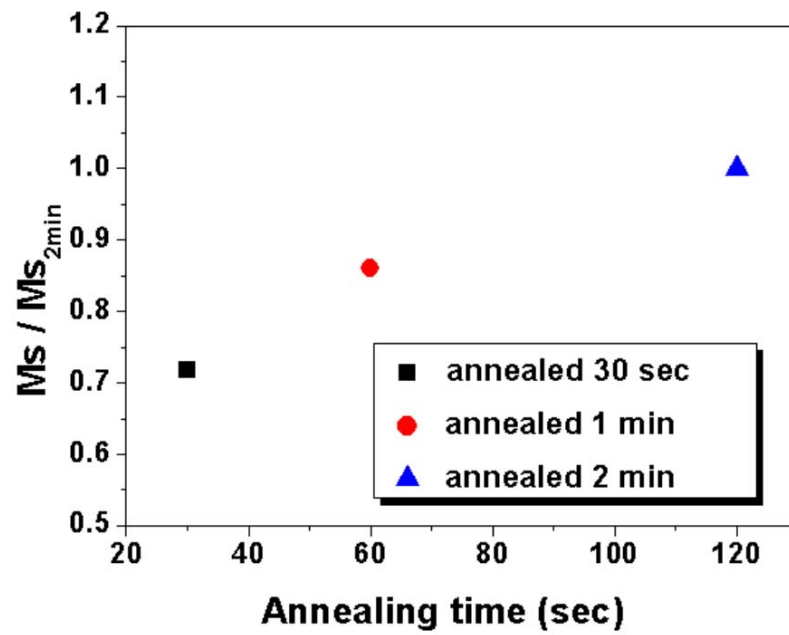


圖 4-1-5 不同退火條件下 Ni nanorod arrays $M_s/M_{s(2\text{min})}$ 對退火時間之



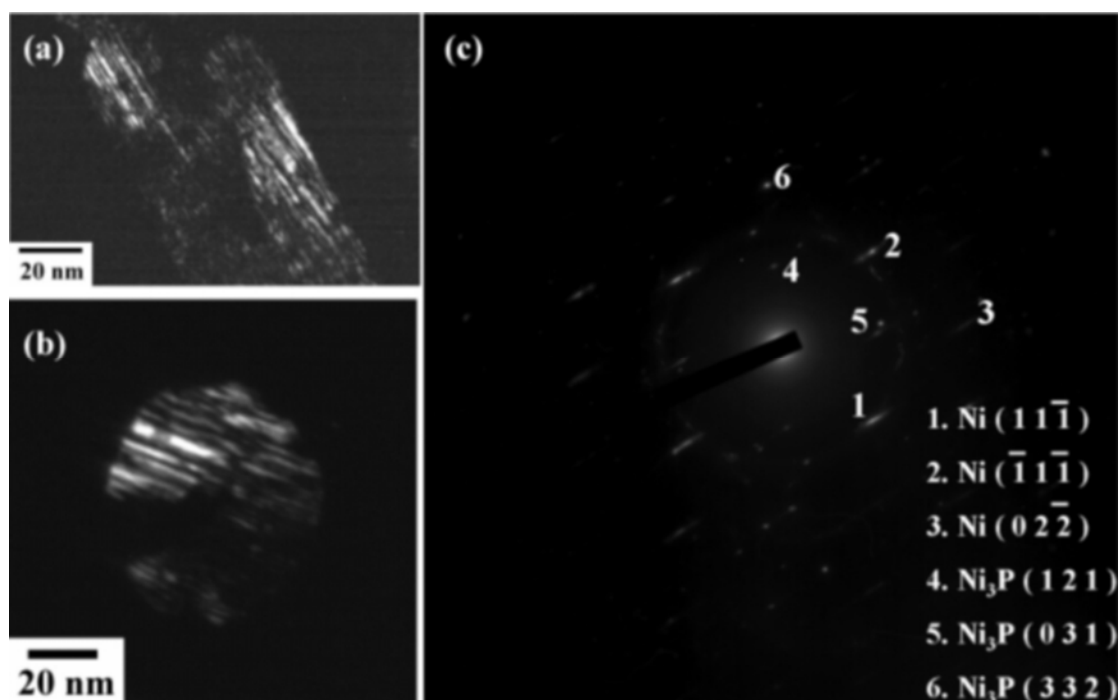


圖 4-1-6 Ni nanorod arrays 400°C 退火 1min 之 TEM 暗視野影像，(a) 平行 nanorod arrays 長軸 (b) 垂直 nanorod arrays 長軸。(c) 為對應圖(a) 之選區繞射影像，繞射點的拉長方向垂直圖(a) 晶粒之長軸。

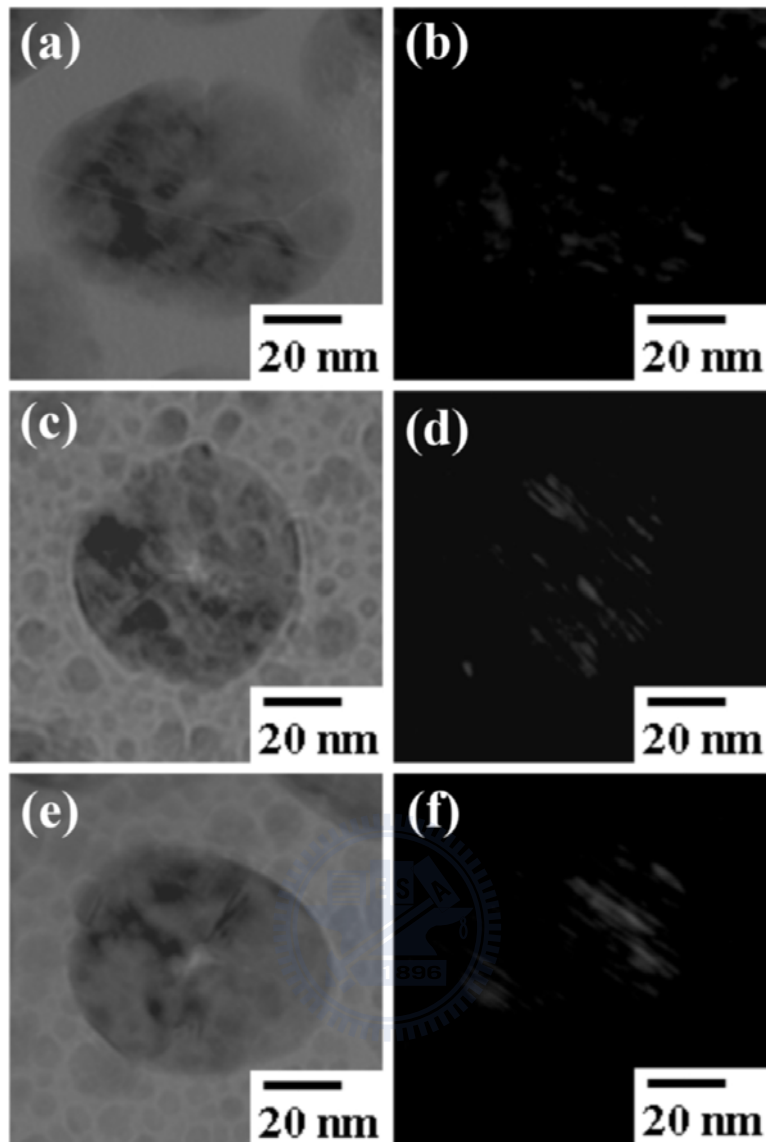


圖 4-1-7 Ni nanorod arrays 400°C 下退火(a) 30s、(c) 1min、(e) 2min 之 TEM 平視野影像，(b)、(d)、(f)為對應 30s、1min、2min 之 TEM 暗視野影像。

4.2 一維鎳-氧化鎳之核-殼奈米柱

由先前 4-1 研究結果得知可利用 AAO 模板結合無電鍍技術在矽基板上製作出規則排列的 Ni nanorod arrays。而在此部分的研究是利用 Ni nanorod arrays 做為基體並藉由簡易的退火製程，製作出 Ni-NiO core-shell nanorod arrays。研究中將探討 NiO 的成長機制，並進一步探討 Ni-NiO 異質接面的電性及光電特性。

4.2.1 一維鎳-氧化鎳之核-殼奈米柱之形貌及微結構分析

圖 4-2-1 (a)、(b)分別為 Ni nanorod arrays 在 300°C 空氣下經過 30min 及 3 hour 退火的橫截面 TEM 影像。由圖中結果發現，退火後的 nanorod arrays 直徑大小約為 70 nm、長度約為 350 nm。此 TEM 影像為低倍影像，因此並無明顯觀察到 NiO 殼層。此外，比較圖(a)和 (b)可發現退火 3 hour 的 Ni 核柱具有較佳的結晶性而顯現出較明顯的顆粒狀結構。

為進一步鑑定 Ni nanorod arrays 在退火後所形成 NiO 殼層的厚度及相，研究中利用 HRTEM 分析。圖 4-2-2 (a)、(b)分別為退火 30min 及 3hour 的 HRTEM 影像。由圖中結果發現，Ni nanorod arrays 在經過 300°C 退火後確實在表面形成 NiO，厚度約為 5 nm 且 NiO 為結晶相。圖 4-2-2 (a)中右上角的繞射圖為圈選 NiO 殼層晶格影像的傅利葉轉換結果，繞射圖形為 NiO [011]，此結果進一步證明 Ni nanorod arrays

在 300°C 退火後會在表面形成均勻的 NiO。此外，比較圖 4-2-2 (a)、(b) 發現退火時間的增加會使 Ni 結晶性增加但卻不會使 NiO 殼層增厚。此現象相當有趣，一般 Ni 氧化形成 NiO 的研究發現，NiO 的厚度會隨氧化時間的增加而增加【23,24】，但在本研究中卻發現退火時間的增加僅增加 Ni 結晶性並不會使 NiO 厚度的增加。仔細觀察圖 4-2-2 (a)、(b)，可發現在 Ni-NiO 的界面間存在一層厚度約 1 nm 的非結晶層。由於研究中儀器限制並無法鑑定此層成分，但由先前文獻發現，NiO 的形成機制主要是 Ni 往外擴散與氧反應形成 NiO【23,24】，而本研究中的 Ni nanorod arrays 的成分中含有 17.9 % 的磷含量，因此推測退火時 Ni 往外擴散與氧反應形成 NiO 會造成 Ni-NiO 界面間磷含量上升而促使磷產生偏析進而在 Ni-NiO 界面間形成擴散阻礙層，此擴散阻礙層形成後將阻礙 Ni 的往外擴散而造成 NiO 厚度不會隨退火時間增加而增加。以上擴散阻礙層的推論建立於 Ni 的擴散機制上，若是擴散就與退火時間有關，當時間較短時此擴散阻礙層並未形成，而當退火時間的增加此擴散阻礙層應會逐漸形成。

為證實此一推論，研究中將 Ni nanorod arrays 在 250°C 退火 15min、50min 及 4hour，並利用 HRTEM 觀察 NiO 的形成過程。圖 4-2-3 為 250°C 退火不同時間之 HRTEM 影像。由圖中可清楚發現，15min 退火時 Ni 表面形成厚度約 1 nm 的 NiO，當退火時間達 50min

時 NiO 厚度增加至 2 nm 此時 Ni-NiO 的界面間有些許不連續之擴散阻礙層生成，退火時間增加至 4hour 後發現 NiO 厚度增加為 3 nm 且 Ni-NiO 界面間明顯形成連續之擴散阻礙層。以上結果證實此擴散阻礙層隨退火時間的增加而形成，當阻礙層形成後將阻礙 Ni 往外擴散而使 NiO 不隨退火時間增加而成長，此時退火時間增加僅會增加 Ni 的結晶度。

4.2.2 一維鎳-氧化鎳之核-殼奈米柱之 PL 分析

上述 NiO 之特殊成長過程將造成所生成之 NiO 殼層內部具有缺陷存在，為了解缺陷種類因此利用 PL 進行分析。圖 4-2-4 為 300°C 退火 30 min 和 3 hour 之 PL 圖譜，由圖 4-2-4(a)中可發現兩種不同退火時間的 PL 圖譜相當類似。圖 4-2-4(b)為選取 300°C 退火 30 min 之 PL 結果進行 fitting 分析，由分析結果發現 PL 圖譜由三個放光位置所組成，分別為 370 nm、485 nm 以及 405 nm。此 370nm 的放光為 NiO 之本質放光【25】，而 485 nm 為氧缺陷之放光，氧缺陷生成原因為 NiO 形成時由於擴散阻礙層的形成而造成 Ni 往外擴散的量降低進而造成 Ni 與氧的原子濃度偏離平衡濃度而造成氧缺陷的產生，氧缺陷的放光在氧化物材料中經常被觀察到【26】。405 nm 為 NiO_x 之放光【27】，先前所提及 Ni 與氧間的原子濃度的不平衡也會造成 Ni 與氧反應成非計量比的 NiO_x 相，NiO_x 相在類似的氧化製程中也有發現

【27-29】。

4.2.3 一維鎳-氧化鎳之核-殼奈米柱之電性分析

圖 4-2-5 為 300°C 退火 30 min、3 hour 及沒有進行退火的試片之 I-V 曲線，由圖中可得知未進行退火的試片(Ni nanorod arrays)呈現出歐姆接點的特性(藍色曲線)，當進行退火後形成 Ni-NiO core-shell nanorod arrays 時，曲線呈現蕭特基接點的特性(紅色、黑色曲線)。經由未退火的試片呈現歐姆接點之結果可得知 Ninanord arrays 與 ITO 及 Si 基板間的接觸為歐姆接觸。當退火後 Ni nanorod arrays 外面會包覆 NiO 殼層，此 Ni-NiO 的接點特性由 I-V 曲線結果得知為蕭特基接點，關於 Ni-NiO 的接點呈現蕭特基接點特性在 X. Zhao et al.的研究中也有提出相同的結果【30】。此外，比較退火 30 min 和 3 hour 的 I-V 曲線發現在正偏壓時，同樣的偏壓大小下，退火 30min 的試片具有較高的電流，此原因推測為退火 3hour 的試片其內部的 Ni 顆粒被一層非晶質層包住(圖 4-2-1(b))，經由 Ni-P 的相圖發現到 Ni 本身所能溶磷的比例相當低(~0.17wt%)，故當 Ni 退火產生結晶時會造成磷的析出而形成此非晶質層，此非晶質層將阻礙電子的流動因此具有較低的電流值。

4.2.4 一維鎳-氧化鎳之核-殼奈米柱之 UV 光感測分析

圖 4-2-6 為 300°C 退火 30 min、3 hour 及沒有進行退火的試片之

UV 光感測圖譜，這邊要強調的一點是在進行 UV 光感測時並無施加外加偏壓。由圖中可發現到未退火的試片對於 UV 光並無反應，而經過退火後的試片當 UV 光照射時電流明顯瞬間增加並達到飽和，當 UV 光關閉時電流瞬間下降為零，以往的光感測材料研究中會發現光電流反應會有延遲的現象【31-35】，但本研究結果發現退火後的試片對 UV 光具有相當靈敏的感測效果且並無反應延遲的現象。以往在 UV 光感測的研究中都必須對感測的材料施加外加偏壓，其原因為單一的感測材料受到 UV 光照射時會產生電子-電洞對，此時若無施加偏壓電子-電洞會產生複合而無光電流產生，而在本研究所之所以不需施加外加偏壓的原因為 Ni-NiO 的界面形成蕭特基界面，其能帶圖如 4-2-7 所示。由圖中可發現當 UV 光由 NiO 端照射時 NiO 內部產生電子-電洞對，此時由於 Ni-NiO 之蕭特基界面所形成之空乏區所造成的內建偏壓而使得電子往 NiO 端移動而電洞往 Ni 端移動，此載子之移動形成光電流。ITO/NiO-Ni/Si 這樣的試片結構中存在有兩個界面，一個是先前討論的 Ni-NiO 之界面而另一個為 NiO-ITO 之界面，NiO-ITO 界面或許會貢獻某種程度的光電流而且此光電流方向與先前討論 Ni-NiO 界面的光電流方向有可能相同或相反進而造成總體所表現光電流的增加或減少，但由於 Ni-NiO 界面面積為 NiO-ITO 界面面積的 16 倍，因此在研究中可忽略掉 NiO-ITO 界面的光電流貢獻。

比較 ITO/NiO(300°C-30min)-Ni/Si 及 ITO/NiO(300°C-3hour)-Ni/Si 兩種試片之光電流大小發現，退火 3hour 之試片具有較大之光電流，此原因推測為退火時間的增加造成 NiO 結晶性提升而使得內部缺陷數減少進而使得當 UV 光照射到 NiO 時電子躍遷至導帶時受到缺陷的捕捉機會降低因此造成具有較大的光電流。



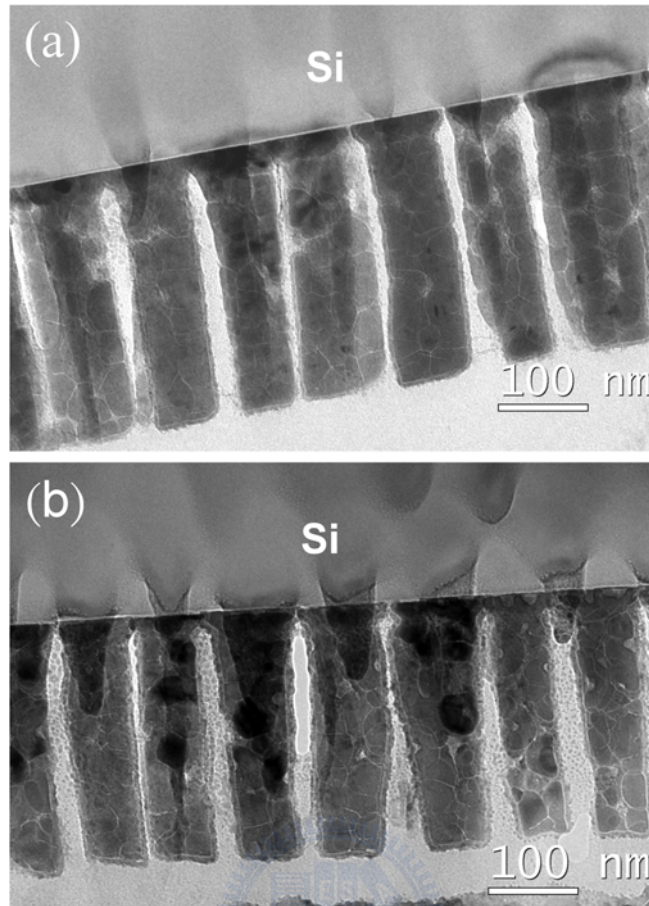


圖 4-2-1 (a) 300°C -30min (b) 300°C -3hour 之 Ni-NiO core-shell nanorod arrays 橫截面 TEM 影像。

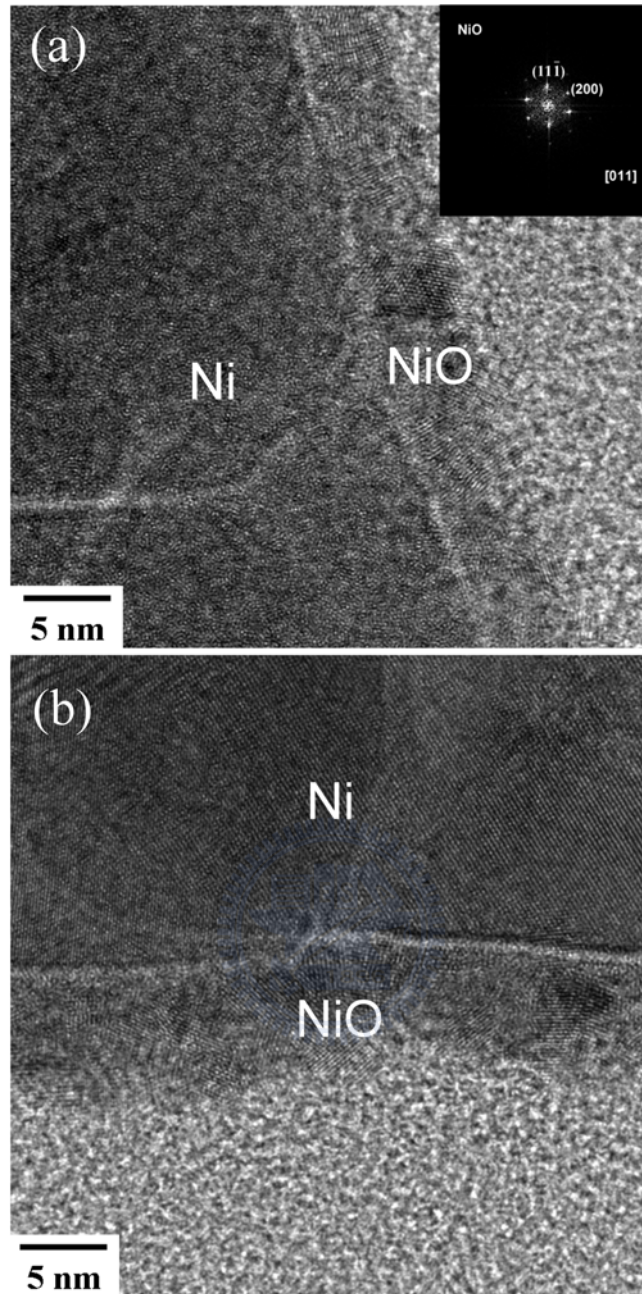


圖 4-2-2 Ni-NiO core-shell nanorod arrays 之 HRTEM 影像 (a) 300°C-30min (b) 300°C-3hour。圖(a)之右上角影像為圈選 NiO 區域作 FFT 轉換之繞設圖形。

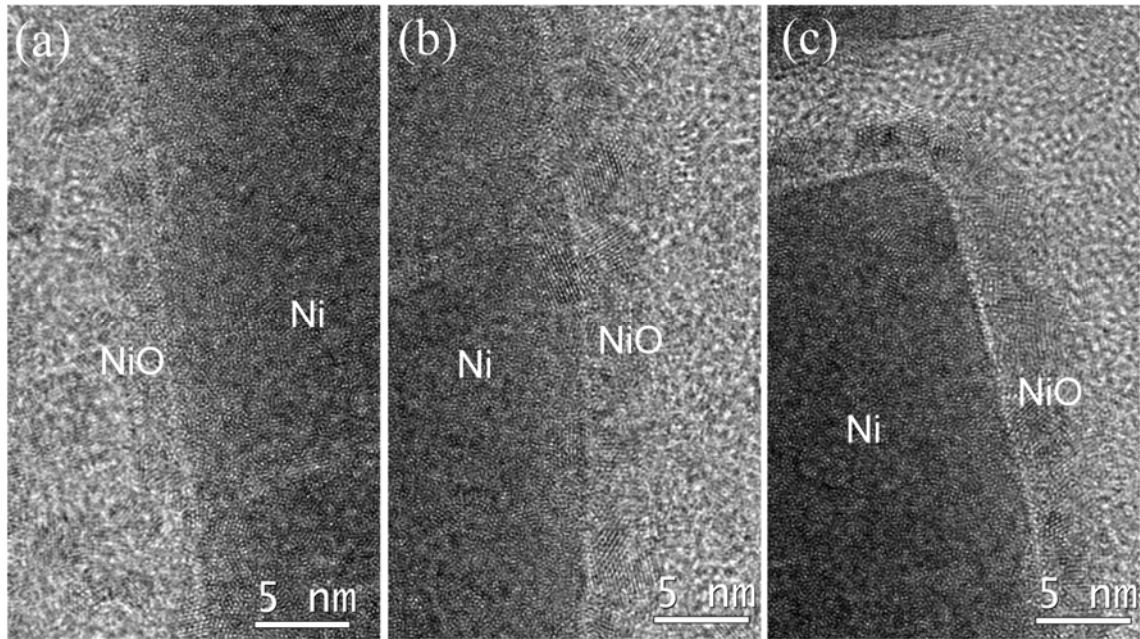
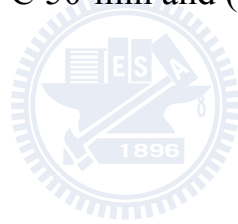


圖 4-2-3 Ni-NiO core-shell nanorod arrays 之 HRTEM 影像 (a) 250°C
15-min (b) 250°C 50-min and (c) 250°C 4-hr。



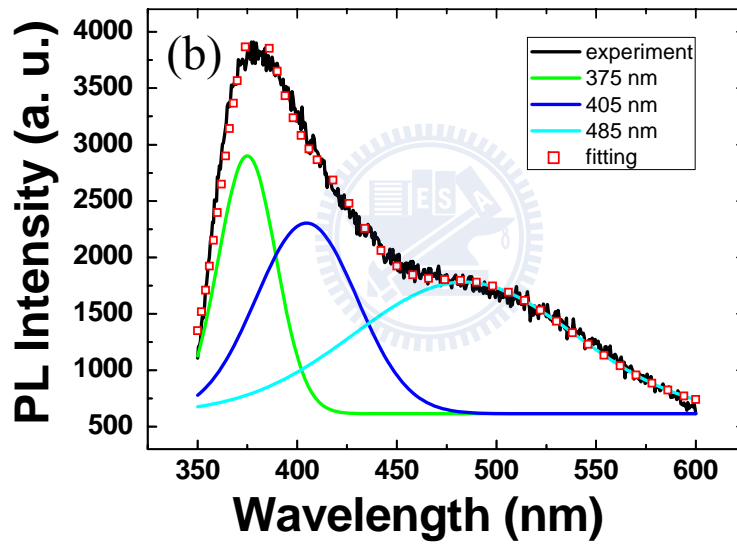
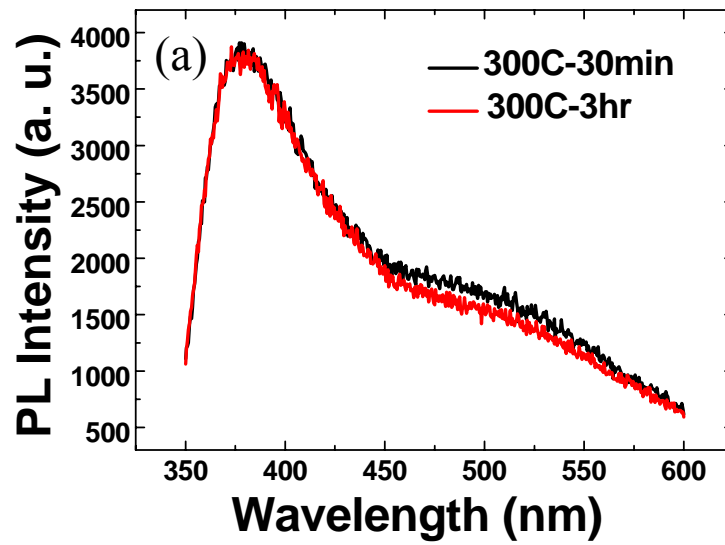


圖 4-2-4 (a) Ni-NiO core-shell nanorod arrays 兩種條件(300°C-30min、300°C-3hr)之 PL 圖譜 (b) 300°C-30min 之 PL 圖譜 fitting 結果。

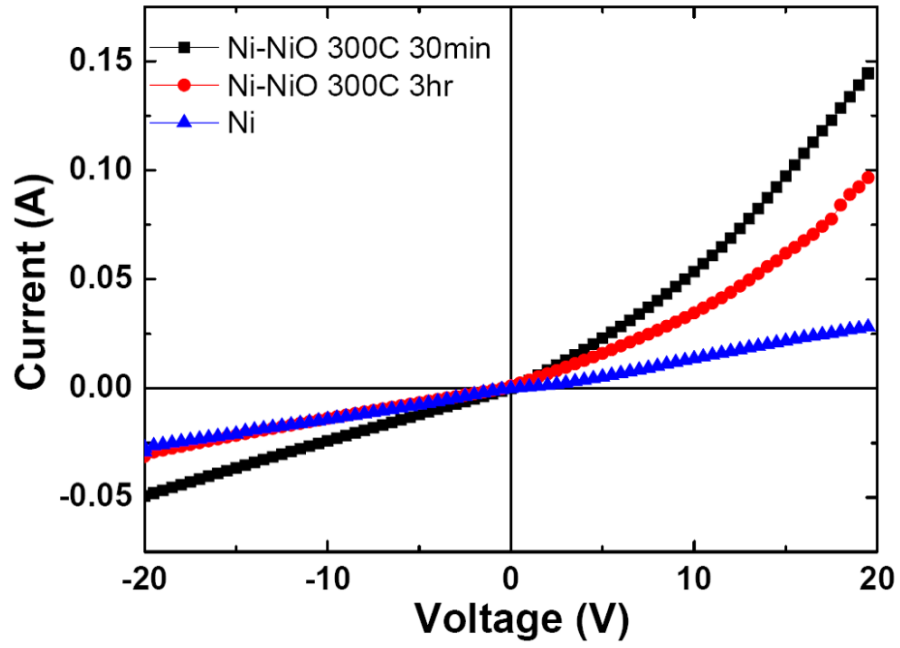


圖 4-2-5 ITO/Ni-NiO (300°C 30-min)/Si、ITO/Ni-NiO (300°C 3-hr)/Si

和 ITO/Ni/Si 三種試片之 I-V 曲線。



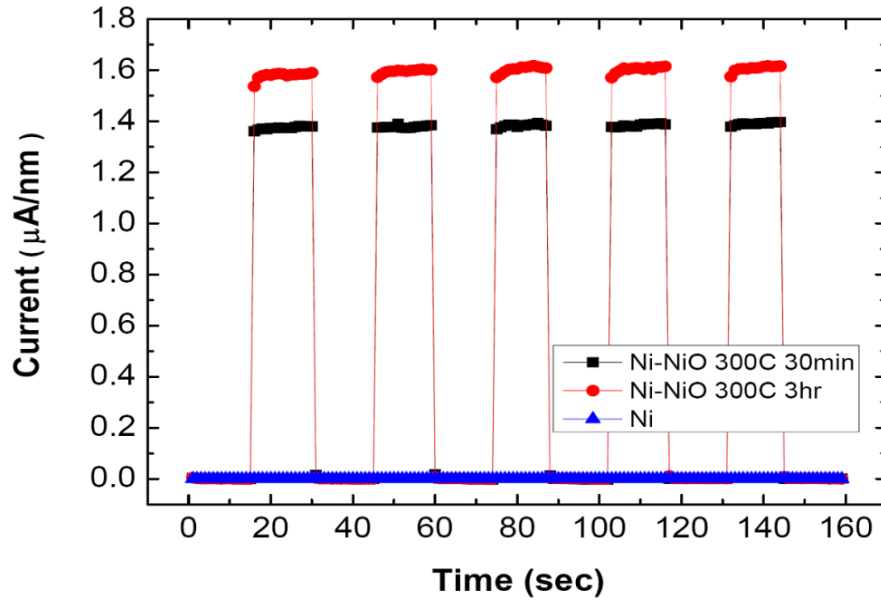
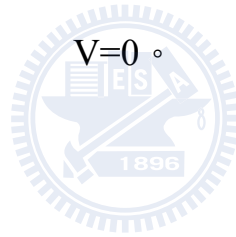


圖 4-2-6 ITO/Ni-NiO (300°C 30-min)/Si、ITO/Ni-NiO (300°C 3-hr)/Si 和 ITO/Ni/Si 三種試片之 UV 感測圖譜，量測時並無施加外加偏壓



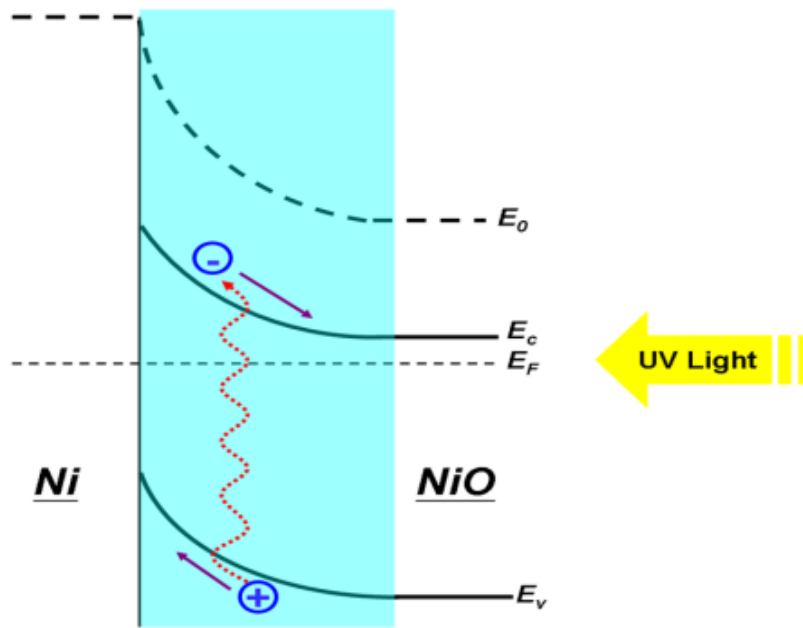


圖 4-2-7 Ni-NiO 異質界面之能帶圖，UV 光由 NiO 端照射，藍色區域

為空乏區。



4.3 一維鎳-二氧化鈦之核-殼奈米柱

由 4-2 的研究結果得知 Ni 與 NiO 所形成的異質界面為具有蕭特基界面的特性，此界面具有內建偏壓，此偏壓造成在不需施加外加偏壓的情形下即可對 UV 光具有靈敏的感測效果。因此在此部分的研究當中利用 ALD 沉積技術在 Ni nanorod arrays 表面沉積 TiO₂ layer，進而製作出 Ni- TiO₂ core-shell nanorod arrays。研究中將探討 Ni- TiO₂ 此異質界面的電性及光電特性。此外也會將 Ni- TiO₂ core-shell nanorod arrays 與 TiO₂ nanotube arrays 做光電特性上的比較，進而瞭解界面的種類及面積大小對光電特性的影響。

4.3.1 一維鎳-二氧化鈦之核-殼奈米柱與二氧化鈦奈米管之形貌與微結構分析

圖 4-3-1 為 TiO₂ nanotube arrays (400°C -300cycle) 之橫截面 TEM 影像，由圖中可明顯得知 TiO₂ nanotube arrays 垂直成長於 Si 基板上其直徑為~70nm、壁厚為~17.3nm 且底端部分為封閉狀態。圖 4-3-1 中之右上角影像為 TiO₂ nanotube arrays 之平視野 TEM 影像，由圖中可發現 TiO₂ nanotube arrays 之頂端為開孔的狀態，此結果證實利用 ALD 結合 AAO 模板可在 Si 基板上製作出 TiO₂ nanotube arrays。

圖 4-3-2 為 Ni-TiO₂ (400°C -150cycle) core-shell nanorod arrays 之橫截面 TEM 影像，由圖 4-3-2(a)發現所製作之 Ni-TiO₂ core-shell nanorod

arrays 垂直成長於 Si 基板上其直徑為~80nm、高度為~300nm，由圖 4-3-2(b)之局部放大影像發現 Ni nanorod arrays 表面之 TiO₂ 殼層厚度相當均勻其厚度為~11nm。圖 4-3-3 為 Ni-TiO₂ core-shell nanorod arrays 之 HRTEM 影像，由影像中得知 TiO₂ 殼層之微結構為多晶，進一步分析 TiO₂ 殼層影像其平面間距為 3.52 Å 與 JCPDF 資料庫比對發現為 TiO₂ anatase 之(101)平面。

4.3.2 一維鎳-二氧化鈦之核-殼奈米柱與二氧化鈦奈米管之 PL 分析

圖 4-3-4 為 TiO₂ nanotube arrays 與 Ni-TiO₂ core-shell nanorod arrays 之 PL 圖譜，由圖譜中發現兩種試片所表現出的 PL 圖譜相當類似，放光位置為 377 nm (band A)、565 nm(band B)。圖譜相同的原因為金屬 Ni 並不會放光所以兩種試片中放光的角色皆為 TiO₂，band A 為 TiO₂ 本質放光【36,37】而 band B 為 TiO₂ 中氧缺陷放光【37, 38-41】。兩種試片雖有相同的放光表現，但由圖譜中可明顯發現放光強度有明顯的差異，Ni-TiO₂ core-shell nanorod 與 TiO₂ nanotube arrays 相比之下具有較低的放光強度，造成此差異的原因與 Ni-TiO₂ 形成的界面特性有關，稍後有詳細討論。

4.3.3 一維鎳-二氧化鈦之核-殼奈米柱與二氧化鈦奈米管之電性分析

圖 4-3-5 為 TiO₂ nanotube arrays 與 Ni-TiO₂ core-shell nanorod arrays 之 I-V 曲線，由圖中發現兩種試片之曲線皆呈現整流特性。TiO₂

nanotube arrays 本身為 n-type 材料因此與 Si 基板(p-type)形成 P-N 界面【42】而呈現出整流特性曲線(黑色曲線)。Ni-TiO₂ core-shell nanorod arrays 之 I-V 曲線呈現整流特性為 Ni-TiO₂ 界面為蕭特基界面【43】，此結果可證實 PL 的分析結果。由以上 PL 與 I-V 曲線分析結果發現兩種試片一者形成 P-N 界面(TiO₂ nanotube arrays)一者形成蕭特基界面(Ni-TiO₂ core-shell nanorod arrays)，兩種界面皆具有內建偏壓形成，由先前 4-2 章節的分析結果發現內建偏壓能有效的利用在光感測的應用。

4.3.4 一維鎳-二氧化鈦之核-殼奈米柱與二氧化鈦奈米管之 UV 光感測分析




圖 4-2-6 為 TiO₂ nanotube arrays 與 Ni-TiO₂ core-shell nanorod arrays 之 UV 光感測圖譜，量測光感測時並無施加外加偏壓。由圖中結果發現兩種試片當 UV 光照射時，光電流即刻上升並達到飽和，當 UV 光關閉時光電流很瞬間降至零，由此結果可得知兩種試片對於 UV 光都具有相當靈敏的感測效果，由於兩種試片各自具有 P-N 界面(TiO₂ nanotube arrays)與蕭特基界面(Ni-TiO₂ core-shell nanorod arrays)，所以量測時並不需要施加外加偏壓。

兩種界面的能帶圖如圖 4-2-7 所示，當 UV 光照射時的反應機制與先前 4-2 所討論的 Ni-NiO 界面相同。觀察圖 4-2-6 可發現兩種試片

所感測的光電流值大小有相當大的差異，Ni-TiO₂ core-shell nanorod arrays 之光電流值為 TiO₂ nanotube arrays 的 8 倍大，造成此差異的原因為兩種接面的面積大小，經由圖 4-3-1、4-3-2 的 TEM 分析結果得知 Ni-TiO₂ 的接面面積為 TiO₂-Si 的接面面積的 21 倍，此面積的差異造成光電流大小的不同。

先前提到兩種試片的 PL 發光強度不同(圖 4-3-4)，此差異主要原因也與接面面積有關。單一發光材料進行 PL 分析時會產生本質放光及缺陷放光【44,45】，但當發光材料與材料形成蕭特基或 P-N 接面後此時受到光激發所產生的電子-電洞對將會被接面所生成的內建偏壓影響而促使電子-電洞分離，此載子分離現象造成電子-電洞複合機率降低進而使放光強度降低【46,47】。TiO₂ nanotube arrays 試片中由於 TiO₂-Si 的接面面積遠小於 TiO₂ nanotube arrays 之表面積，因此 TiO₂-Si 接面的載子分離現象所造成的放光強度降低現象並不明顯，但 Ni-TiO₂ core-shell nanorod arrays 的試片中由於 Ni-TiO₂ 的接面面積與 TiO₂ 之表面積相同，因此 Ni-TiO₂ 接面的載子分離現象所造成的放光強度降低現象相當顯著，所以接面面積的差異造成兩種試片 PL 強度的差異。

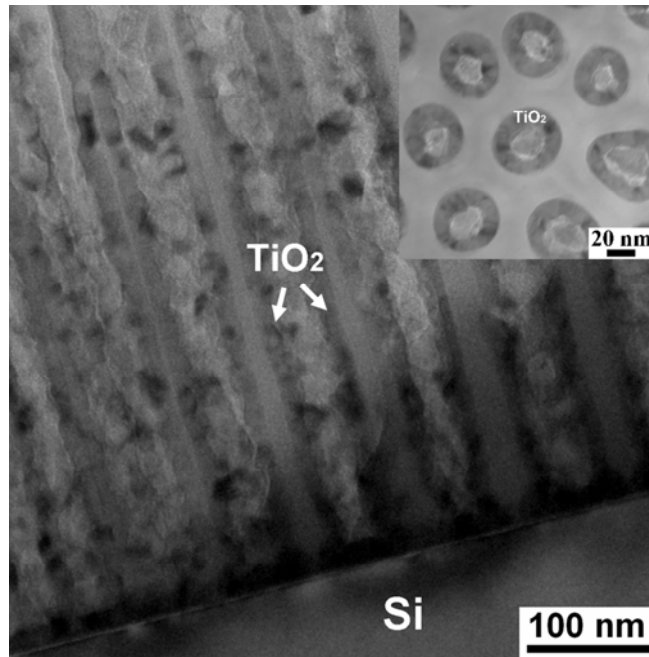


圖 4-3-1 TiO_2 nanotube arrays 之 TEM 橫截面影像，圖中右上角為

TEM 平視野影像。



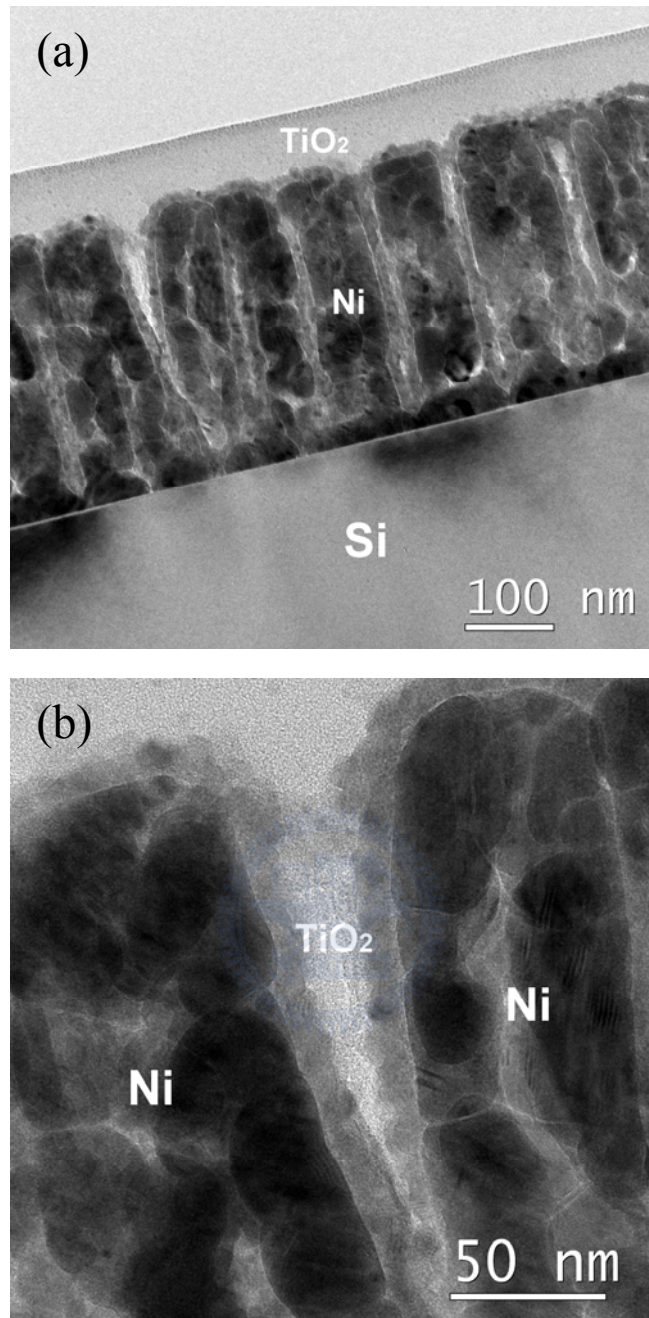


圖 4-3-2 Ni-TiO₂ core-shell nanorod arrays 之 TEM 橫截面影像 (a)整體

影像 (b)局部放大影像。

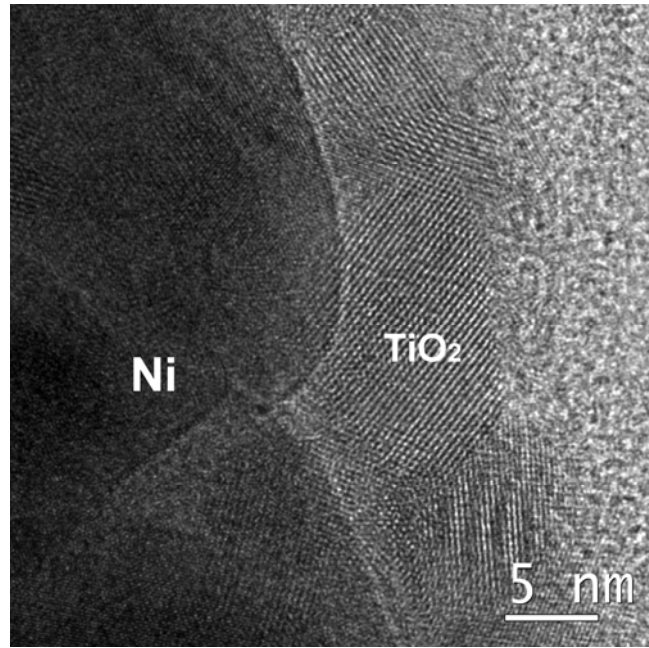


圖 4-3-3 Ni-TiO₂ core-shell nanorod arrays 之 HRTEM 影像。



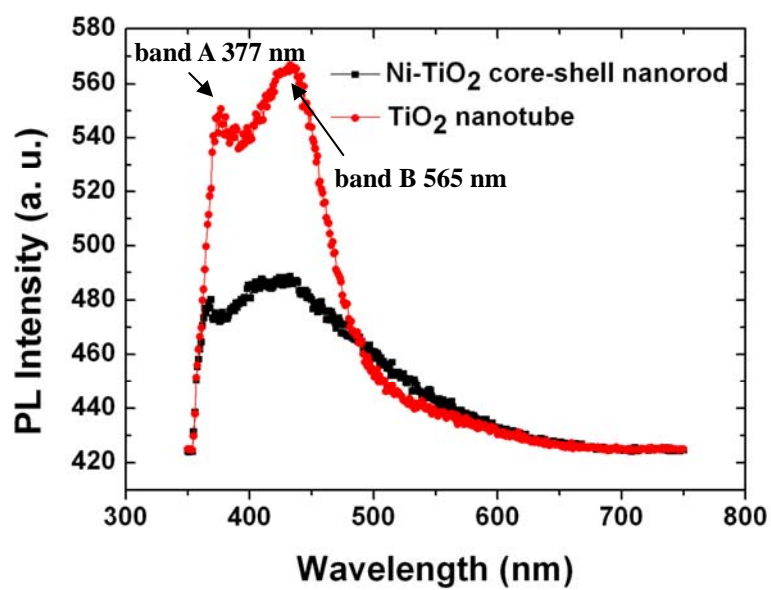


圖 4-3-4 Ni-TiO₂ core-shell nanorod arrays 與 TiO₂ nanotube arrays 之 PL



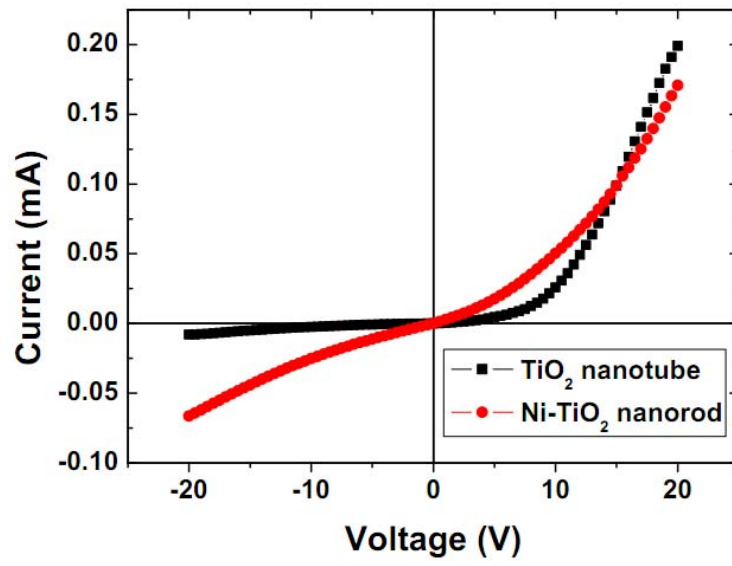


圖 4-3-5 ITO/Ni-TiO₂/Si 與 ITO/TiO₂/Si 兩種試片之 I-V 曲線。



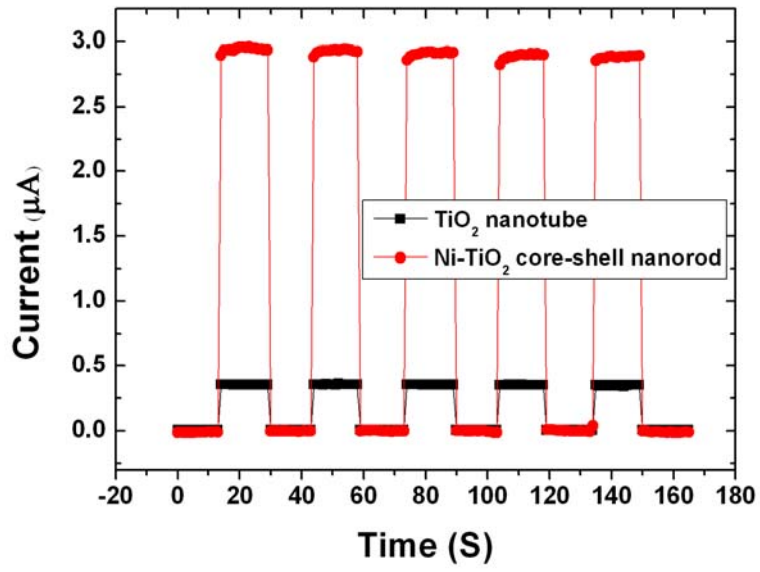


圖 4-3-6 ITO/Ni-TiO₂/Si 與 ITO/TiO₂/Si 兩種試片之 UV 光感測圖譜，

量測時並無施加外加偏壓 $V=0$ 。



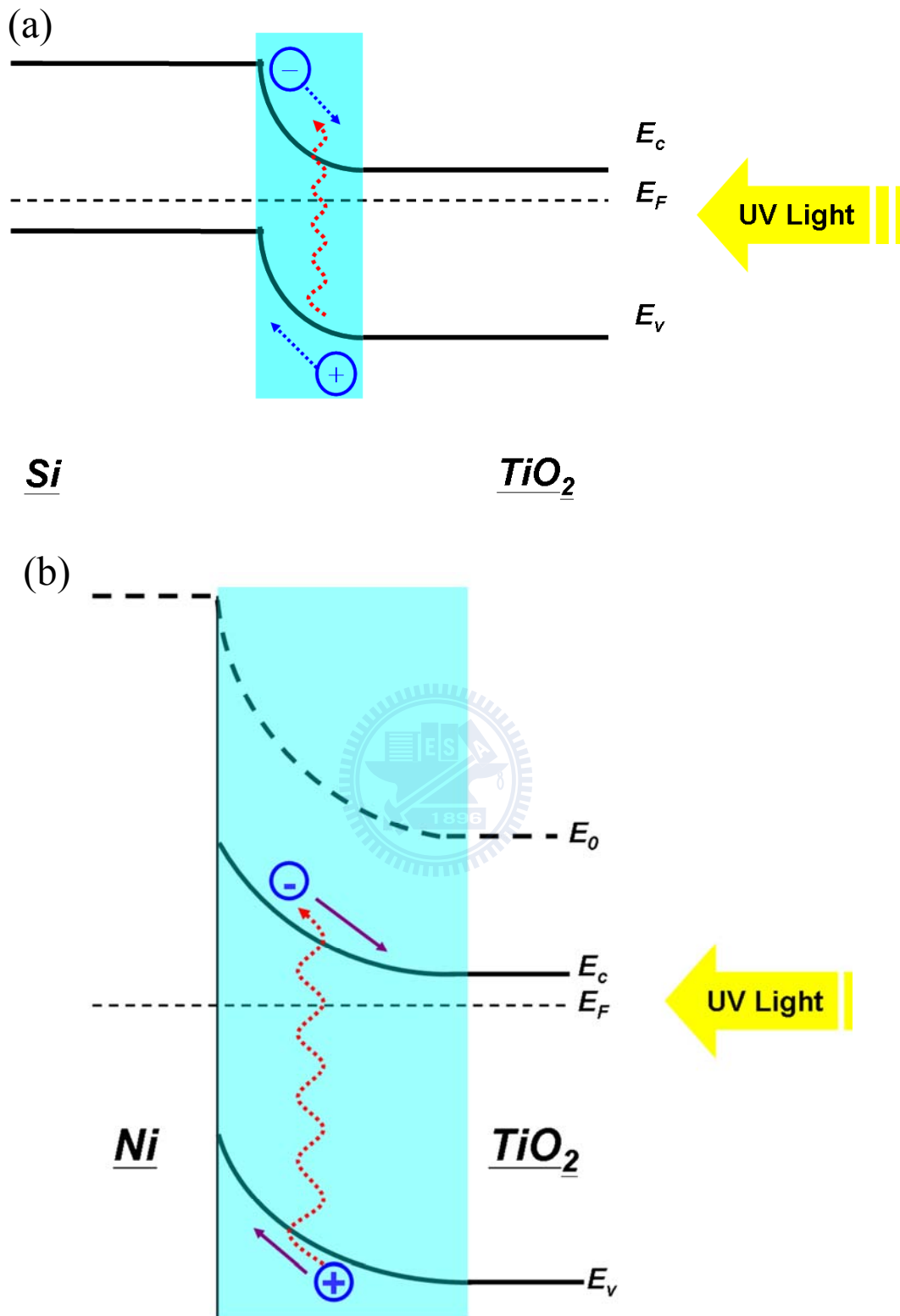


圖 4-3-7 (a)Si-TiO₂ P-N 接面之能帶圖 (b)Ni-TiO₂ 異質接面之能帶

圖。UV 光皆由 TiO₂ 端照射，藍色區域為空乏區。

4.4 參考文獻

1. T. K. Tsai and C. G. Chao 2004 *Appl. Surf. Sci.* **233** 180.
2. F. Tian, J. Zhau, D. Wei and Y. T. Shen 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 14852.
3. L. Xu, L. D. Tung, L. Spinu, A. A. Zakhidov, R. H. Baughman and J. B. Wiley 2003 *Adv. Mater.* **15** 1562.
4. J. Bao, C. Tie, Z. Xu, Q. Zhou, D. Shen and Q. Ma 2001 *Adv. Mater.* **13** 1631.
5. F. Tao, M. Guan, Y. Jiang, J. Zhu, Z. Xu and Z. Xue 2006 *Adv. Mater.* **18** 2161.
6. K. Nielch, R. B. Wehrsophn, J. Barthel, J. Kirschber, U. Gosele, S. F. Fischer and H. Kronmuller 2001 *Appl. Phys. Lett* **79** 1360.
7. S. W. Jung, W. I. Park, G. C. Yi and M. Kim 2003 *Adv. Mater.* **15** 1358.
8. X. Sun, A. Gutierrez, M. J. Yacaman, X. Dong, S. Jin 2000 *Mater. Sci. Eng. A* **286** 157.
9. X. Sun 2003 *J. Disper. Sci. Tech.* **24** 557.

10. H. Amekura, H. Kitazawa, N. Umeda, Y. Takeda, N. Kishimoto 2004
Nucl. Instr. Meth. B **B224** 114.
11. X. Liu, K. Huang, S. Zhou, P. Zhao, U. Meridor, A. Frydman, A.
Gedanken 2006 *J. Magn. Magn. Mater.* **305** 504.
12. G. Marek, P. J. Jorge, R. G. Benito, S. Marina, B. Igor, F. Michael, L.
M. Luis 2008 *Chem. Mater.* **20** 5399.
13. U. Teong, X. Teng, Y. Wang, H. Yang, Y. Xia, 2007 *Adv. Mater.* **19**
33.
14. S. H. Wu, D. H. Chen 2003 *J. Coll. Inter. Sci.* **259** 282.
15. D. Gozzi, A. Latini, G. Capannelu, F. Canepa, M. Napoletano, M. R.
Gmberle, M. Tropeano 2006 *J. Allo. Compou.* **419** 32.
16. Z. Zhap, H. Wang, B. Wang, J. G. Hou 2002 *Phys. Rev. B* **65** 235413.
17. C. A. Ross, R. Chantrell, M. Hwang, M. Farhoud, T. A. Savas, Y.
Hao, H. I. Smith, F. M. Ross, M. Redjdal, F. B. Humphery 2000 *Phys.*
Rev. B **62** 14252.
18. M. Schabes 1991 *J. Magn. Magn. Mater.* **95** 249.
19. L. Neel, 1949 *Ann. Geophys* **5** 99.

20. W. F. Brown 1963 *Phys. Rev.* **130** 1677.
21. K. Nielsch 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 1360.
22. F. Tian 2005 *J. Phy. Chem. B* **109** 14852.
23. P. Kofstad 1966 *High-Temperature Oxidation of Metals* (John Wiley & Sons, New York) 112-146.
24. R. Nakamura, J. G. Lee, H. Mori and H. Nakajima 2008 *Phil. Mag.* **88** 257.
25. Z. Y. Wu, C. M. Liu, L. Guo, R. Hu, M. I. Abbas, T. D. Hu and H. B. Xu 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 2512.
26. X. Meng, Z. Shi, X. Chen, X. Zeng and Z. Fu 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 023501.
27. Y. Zhou, D. Gu, Y. Geng and F. Gan 2006 *Mater. Sci. Eng. B* **135** 125.
28. X. Wang, Y. Li, G. Z. Wang, R. Xiang, D. Jiang, S. C. Fu, K. Wu, X. Y. Yang, Q. D. Duan, J. Q. Tian, L. C. Fu 2009 *Physica B* **404** 1058.
29. Y. K. Seo, D. J. Lee and Y. S. Lee 2009 *J. Korean Phys. Soc.* **55** 129.

30. X. Zhao, J. L. Sun and J. L. Zhu 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 152107.
31. S. Mridha, M. Nandi, A. Bhaumik and D. Basak 2008
Nanotechnology **19** 275705.
32. W. S. Wang, T. T. Wu, T. H. Chou and Y. Y. Chen 2009
Nanotechnology **20** 135503.
33. W. Yan, N. Mechau, H. Hahn and R. Krupke 2010 *Nanotechnology*
21 115501.
34. J. Kim, J. H. Yun, C. H. Kim, Y. C. Park, J. Y. Woo, J. Park, J. H. Lee,
J. Yi and C. S. Han 2010 *Nanotechnology* **21** 115205.
35. Y. Li, F. D. Valle, M. Simonnet, I. Yamada and J. J. Delaunay 2009
Appl. Phys. Lett. **94** 023110.
36. D. M. King, X. Du, A. S. Cavanagh and A. W. Weimer 2008
Nanotechnology **19** 445401.
37. K. Das and S. K. De 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 3494.
38. P. L. Jingabury, W. D. Ohlsen and O. W. Johnson 1968 *Phys. Rev.*
175 1091.
39. L. J. Brus 1986 *J. Phys. Chem.* **90** 2555.

40. P. F. Chester 1961 *J. Appl. Phys.* **32** 2233.
41. G. Redmond, D. Fitzmaurice and M. Gratzel 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 6951.
42. Y. H. Chang, C. M. Liu, Y. C. Tseng, C. Chen and H. E. Cheng 2010 *Nanotechnology* **21** 225602.
43. H. E. Cheng, C. M. Hsu and Y. C. Chen 2009 *J. Electrochem. Soc.* **156** D275.
44. A. Zainelabdin, S. Zaman, G. Amin, O. Nar and M. Willander 2010 *J. Cryst. Growth* **10** 3250.
45. J. Song, J. Zhou, W. Wang, Y. Lin, X. Li, X. Xu, X. An and E. Xie 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 10761.
46. W. T. Chen, T. T. Yang and Y. J. Hsu 2008 *Chem. Mater.* **20** 7204.
47. H. Chen, S. Chen, X. Quan, H. Yu, H. Zhao and Y. Zhang 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 9285.

第五章 結論

本論文結合陽極氧化鋁模板、無電鍍技術、原子層沉積技術以及簡單的退火處理在矽基板上製作出規則排列的一維奈米柱陣列。研究中製作出三種不同結構的奈米柱陣列：1. 鎳奈米柱陣列、2. 鎳-氧化鎳 核-殼奈米柱陣列、3. 鎳-二氧化鈦 核-殼奈米柱陣列並對其微結構、磁性、電性、光電性質作探討。

1. 鎳奈米柱陣列

研究中結合陽極氧化鋁模板及無電鍍技術在矽基板上製作出規則的鎳奈米陣列。TEM 分析結果發現所製作的鎳奈米陣列之微結構為微晶其晶粒尺寸為 2~3 nm，而此結構導致鎳奈米陣列之磁性表現為超順磁。鎳奈米陣列經 400°C 真空下退火後，微晶結構產生片狀晶粒成長，成長方向平行鎳奈米陣列之長軸方向，此晶粒成長導致鎳奈米陣列之磁性表現由超順磁轉變為鐵磁。

2. 鎳-氧化鎳 核-殼奈米柱陣列

研究中將鎳奈米陣列經大氣下退火後製作出鎳-氧化鎳 核-殼奈米柱陣列。TEM 分析結果發現不同的退火條件造成不同的氧化鎳殼層厚度以及不同的鎳柱的微結構。研究中也發現在氧化鎳核形成過程中會

在鎳及氧化鎳的界面間產生第二相的析出，第二相析出後扮演擴散阻礙層的角色阻止鎳往外擴散與氧反映導致氧化鎳生成停止。電性研究發面方現鎳與氧化鎳的接面呈現出蕭特基接面的特性，此接面在不需施加外加偏壓的情況下當 UV 光照射時會迅速反應產生光電流，此結果顯示鎳-氧化鎳 核-殼奈米柱陣列有做為 UV 光感測器的潛力。

3. 鎳-二氧化鈦 核-殼奈米柱陣列

研究中將鎳奈米陣列與原子層沉積技術作結合製作出鎳-二氧化鈦核-殼奈米柱陣列。TEM 分析結果發現所沉積之二氧化鈦殼層相當均勻且為多晶結構、厚度為 11nm。電性研究結果發現鎳與二氧化鈦的接面呈現蕭特基接面的特性，此接面在不需施加外加偏壓的情況下當 UV 光照射時會迅速反應產生光電流，此結果顯示鎳-二氧化鈦 核-殼奈米柱陣列有做為 UV 光感測器的潛力。此外研究中也將鎳-二氧化鈦 核-殼奈米柱陣列與二氧化鈦奈米管陣列做光電特性上的比較鎳-二氧化鈦 核-殼奈米柱陣列之光電流為二氧化鈦奈米管陣列的 8 倍，此原因為鎳-二氧化鈦之接面面積為二氧化鈦-矽的 17 倍，由此結果發現接面面積在奈米材料扮演相當重要的角色。