

# 國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

金屬銦奈米粒子之合成、氧化控制  
及其光學特性之研究

Novel synthesis and controlled oxidation of indium  
nano-particles and their optical properties

研究生：吳坤翰

指導教授：陳軍華 博士

中華民國九十九年八月

金屬銦奈米粒子之合成、氧化控制  
及其光學特性之研究

Novel synthesis and controlled oxidation of indium  
nano-particles and their optical properties

研究生：吳坤翰 Student：Kun-Han WU  
指導教授：陳軍華 博士 Advisor：Chun-Hua CHEN, Ph.D.

國立交通大學  
材料科學與工程學系  
碩士論文

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

Master

In

Materials Science and Engineering

August 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年八月

## 致謝

在交大兩年的日子，就這麼悄悄的過去了，好像前些日子才入學不久，而現在要離開了。兩年的研究與學習時光過得快樂又充實，修課的時候與同學互相討論與學習；作研究的時候與老師與學長們激盪腦力探討問題與答案，在這兩年所學到是如何獨立思考克問題所在，與如何找出答案與解決問題的能力。

現在研究的日子即將結束了，這本論文的完成是受了許多人的幫助，實驗室的好夥伴們幫了我許多，跟相宇學長、景筌學長他們請教不少實驗上的經驗，讓我不至於走太多冤枉路，修誠學長在我的實驗分析上幫了大忙，也陪我熬了不少夜，峰哥是與我一起徹夜奮戰的好夥伴，怡真學妹與沈哥則是幫我分擔不少實驗以外的事情，宗翰學長為我解答光學上的問題，盈婷助理在我實驗很煩的時候，會陪我們去打羽球舒解壓力，所以真的很感謝你們，若不是有你們光靠我一人，是無法獨力完成這本研究論文的。此外特別感謝陳軍華老大對我的指導與實驗上靈感的啟發，讓我對所研究的材料感到興趣，並嚐到研究成果所帶來的樂趣。另外還要跟實驗室以外的學長，說聲謝謝，感謝種馬學長幫我偷進奈米 In 拍 TEM 照片，豐哥學長也幫我拍了有趣的  $\text{In}_2\text{O}_3$  結構，若缺少了 TEM 的分析，是無法真正了解實際材料情況。

最後僅以此論文要獻給我親愛的家人，若不是父母辛苦的養育與無條件的付出，亦無法使我有機會來到這裡學習，另外對於早以在工作的哥哥與姊姊們，你們也為我提供許多支持與鼓勵，你們對我的關心，我永遠記在心裡的。

## 摘要

本論文架構主要分為三個部分: (i) 五大類型 In 奈米結構的化學合成與結構分析、(ii) 實心 In 奈米球體氧化動力學分析、(iii) In 奈米結構及其在不同氧化條件下 In-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 奈米核殼(core-shell)結構之光學特性。

In 奈米結構化學合成部分,本研究以基本化學還原法原理為基礎,嘗試新穎製程條件與步驟,成功合成實心 In 奈米球體(Solid In nano-sphere)、多面體 In 奈米結晶(Polyhedral In nano-crystal)、蟲蝕 In 奈米球體(Wormhole-like In nano-sphere)、In 奈米線(In nano-wire)、In 奈米粒子(In nano-particle)等五種各具特色之奈米結構。

以製備所得之實心 In 奈米球體,進一步在大氣中,於 100°C、140°C、170°C、200°C、250°C 等五個溫度下進行氧化實驗,並利用非臨場 X 光繞射技術(XRD),定量分析其氧化比例隨時間之變化、再藉由氧化速率方程式之探討,發現奈米 In 奈米球體其氧化行為視其氧化溫度在熔點之上或下而有所不同:熔點以上溫度由 Cubic law 描述,反之熔點以下溫度則由 Parabolic law 所描述。本研究發現奈米級 In 之氧化行為呈現二階段式氧化,亦即當氧化比例超過 60% 以上時,其氧化速率常數將下降 1~2 個數量級。此二階段氧化現象經實驗證實與高內部應力息息相關,此內部應力來自於氧化時,氧原子之向內擴散(N 型氧化物特性),以及金屬 In 與 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 熱膨脹係數之差異。此外,本研究亦發現隨氧化層厚度的不斷增加,導致表面應力增加誘發奈米球體破裂現象。此破裂現象隨著溫度的增加而加劇,然而當氧化溫度升高至 400°C 時,反而因為高溫燒結效應,彌補了表面裂縫。

在 In 奈米粒子光學方面,發現 UV-Vis 吸收峰隨尺寸而有所不同,大尺寸(~250 nm)之 In 奈米粒子,其溶液顏色呈現深灰色;而小尺寸(~50 nm)之 In 奈米

粒子，吸收峰在 290 nm，其溶液顏色為褐色。而部分氧化之實心 In 奈米球體，其 UV-Vis 光譜則呈現純金屬電漿子效應與氧化物半導體能隙吸收之特性。其中  $\text{In}_2\text{O}_3$  層之最大吸收峰，隨氧化程度的增加而有相當明顯的紅位移現象，例如由 250°C 氧化 50 min 之 322 nm，紅位移至氧化 20 hr 之 359 nm。而 PL 光譜之分析中發現，其發光位置多為穩定之 566 nm 橘光，而發光強度隨氧化比例的增加而提昇。在高壓特殊氣氛下氧化所得之  $\text{In}_2\text{O}_3$ ，其 PL 的發光強度與波長亦有別於上述正常大氣氧化之 566 nm 穩定橘光。

關鍵字：In、氧化速率、應力、燒結、氧缺陷



## Abstract

This thesis contains three main topics: (i) chemical synthesis and structural analysis of five novel Indium nanostructures, (ii) oxidation dynamics of solid Indium nano-sphere and (iii) the optical properties of the prepared In nanostructures and the In-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell nano-particles partial oxidized under various conditions.

Firstly, we have newly synthesized five distinct indium nanostructures including solid In nano-spheres, polyhedral In nano-crystals, wormhole-like In nano-spheres, In nano-wires, and In nano-particles using a special designed chemical reduction method.

The prepared solid In nano-spheres were oxidized under atmosphere at different temperatures, 100°C, 140°C, 170°C, 200°C and 250°C. The ex-situ X-ray diffraction (XRD) patterns were repeatedly recorded and the oxidation time dependent In/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratios were then quantitatively obtained for analysis of the oxidation rate law. It is found that the oxidation behaviours can be well described with Cubic law and parabolic law for oxidation temperature above and below the melting temperature of indium bulk, respectively. A distinct two-step oxidation behavior was firstly demonstrated for the nano-scaled In spheres. The extremely high internal stress caused by the inward diffusion of oxygen atoms during oxidation (N-type oxide) as well as the thermal expansion coefficient mismatches between In and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> should play as an important role for the two-step oxidation. Additionally, single or multiple cracks observed in the case of greatly oxidized In nano-spheres are reasonably considered as the relaxation of such high internal stress. However, these cracks were re-sealed at very high oxidation temperature, e.g. 400°C, due to the sintering

mechanism.

Optical properties including UV-Vis and PL spectra were systematically measured for the understanding of fundamentals of In and In/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core/shell nanostructures. The UV-Vis absorption spectrum shows a broaden absorption band for larger In nano-spheres (~250 nm), whereas a sharp peak around 290 nm can be found for smaller ones (~50 nm). The UV-Vis spectra of the partial oxidized In/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-spheres are the comprehensive absorption of the surface plasmon resonance of In metals and the optical band-gap of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> semiconductors. The In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thickness dependent absorption peak locates at 322 nm and 359 nm for 50 min and 20 hr oxidation time at 250°C, respectively. The PL spectra greatly vary with the oxidation conditions. For instance, a dense emission peak is typically observed around 566 nm for the case of oxidation under air, but a slight red-shifted peak over 600 nm is also frequently displayed for high pressure oxidation.

Keyword: indium; oxidation rate; stress; sintering; oxygen vacancies

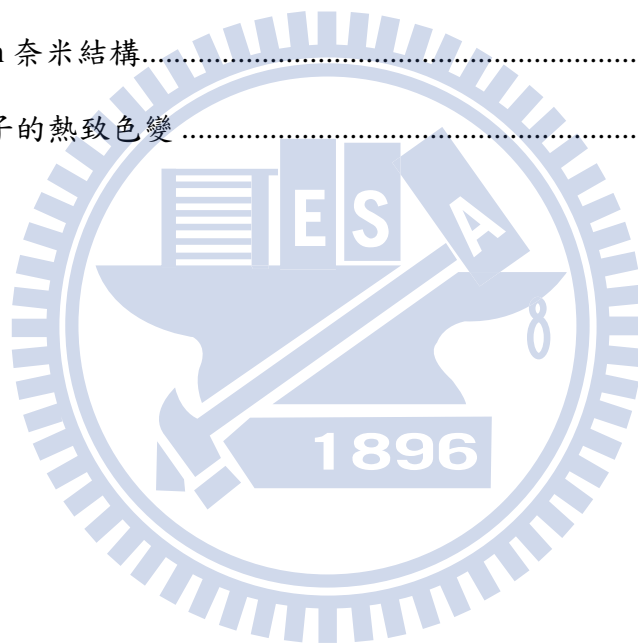
# 目錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	iii
目錄 .....	v
圖表目錄.....	viii
第一章、緒論.....	1
1-1 量子限域效應(Quantum confinement effect) .....	2
1-2 量子穿隧效應(Quantum tunnelling effect) .....	3
1-3 庫侖阻塞效應(Coulomb blockade effect).....	3
1-4 表面效應及熱、光性質(Surface effect, thermal and optical properties) .....	4
1-5 研究動機與目的.....	6
第二章、理論基礎與文獻回顧.....	8
2-1 銦(indium)的基本性質.....	8
2-2 奈米 In 之製備 .....	9
2-2-1 物理法: .....	9
2-2-2 化學法: .....	14
2-3 表面電漿共振(SPR: Surface Plasmon Resonance) .....	21
2-3-1 奈米 In 金屬之 SPR 現象.....	25
2-4 金屬氧化物.....	30
2-4-1 金屬氧化物的型態 .....	30
2-4-2 Pilling-Bedworth rule.....	31
2-4-3 N-type、P-type 氧化物 .....	32
2-4-5 金屬的氧化行為 .....	34
2-4-6 金屬氧化速率方程式(Rate Laws).....	35
2-4-7 銦的氧化行為 .....	36
2-5 In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 奈米結構之光致螢光(PL)特性.....	40



2-5-1	PL(Photoluminescence)發光原理	40
2-5-2	本質、缺陷發光的差異性	41
2-5-3	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 奈米結構之 PL 特性	42
第三章、實驗方法與步驟		44
3-1	實驗藥品	44
3-2	實驗設備	45
3-3	實驗方法	46
3-3-1	奈米 In 之合成	46
3-3-2	實心 In 奈米球體(Solid In nano-sphere)製備方法	47
3-3-3	多面體 In 奈米結晶(Polyhedral In nano-crystal)製備方法	48
3-3-4	蟲蝕 In 奈米球體(Wormhole-like In nano-sphere)製備方法	49
3-3-5	In 奈米線(In nano-wire)製備方法	50
3-3-6	In 奈米粒子(In nano-particle)製備方法	51
3-4	奈米 In 之氧化實驗	52
3-4-1	In-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (core-shell)奈米粒子之合成	52
3-5	奈米 In 與奈米 In-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 粒子之鑑定與分析	53
3-5-1	X-Ray 繞射分析	53
3-5-2	紫外光-可見光吸收光譜(UV-Vis)	53
3-5-3	場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)	54
3-5-4	場發射穿透式電子顯微鏡(FE-TEM)	54
3-5-5	光激發螢光光譜儀(PL)	55
第四章、實驗結果與討論		57
4-1	In 奈米結構之合成與形貌結構分析	57
4-1-1	實心 In 奈米球體(Solid In Nano-sphere)	60
4-1-2	多面體 In 奈米結晶(Polyhedral In Nano-crystal)	62
4-1-3	蟲蝕 In 奈米球體(Wormhole-like In Nano-sphere)	66
4-1-4	In 奈米線(In nano-wire)	70
4-1-5	In 奈米粒子(In Nano-particle)	73
4-2	In 奈米粒子的氧化探討	78
4-2-1	In 奈米粒子之氧化動力學	78
4-2-2	In 奈米粒子氧化動力分析	88

4-3 In 與 In-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 奈米結構之光學分析 .....	103
4-3-1 In 奈米結構之光學分析 .....	103
4-3-2 In-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (core-shell)奈米結構之光學分析.....	109
第五章、結論.....	125
第六章、未來展望 .....	127
參考文獻.....	128
附錄	
氧化百分比之 XRD 模擬計算 .....	136
Rietveld 模擬分析 .....	138
團聚成片狀 In 奈米結構.....	141
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 奈米粒子的熱致色變 .....	142



## 圖表目錄

- Fig. 2-1 Schematic steps of the process: (a) superficial reduction by an RF hydrogen plasma; (b) formation of indium droplets; (c) RF silane plasma and preferential dissociation of SiH<sub>x</sub> species on indium droplets; (d) formation of indium-capped silicon nanowires. .... 15
- Fig. 2-2 The typical SEM images of the as-prepared In nanowires. (a) and (b) are low and high magnification, respectively..... 16
- Fig. 2-3 SEM images of multilayered indium nanorods and TEM images of In nanostructures obtained at different reaction stages: (a) 15 min, (b) 30 min, (c) 2 h, (d) 5 h, (e) 10 h, and (f) 15 h. .... 17
- Fig. 2-4 TEM images of hexanethiol-encapsulated In nanoclusters. (a) the ratio of indium to alkanethiol is 1:4, showing clusters roughly 10 nm in diameter and a narrower size distribution. (b) the ratio of indium to alkanethiol is 1: 8 , showing clusters roughly 30 nm in diameter and a wider size distribution. .... 18
- Fig. 2-5 TEM micrographs of indium (a) nanowires, (b) octahedra, (c) truncated octahedra synthesized by borohydride reduction of In<sup>3+</sup> ..... 19
- Fig. 2-6 Proposed growth mechanism for the In nanowires based on the preliminary data presented thus far: (a) octahedral seeds are formed from the initial reduction step; (b) slow reduction rates lead to growth of nanowires off of the tips of the octahedra; (c,d) the nanowires continue to grow in these directions, retaining the pointed tip defined by the octahedral seeds.....20
- Fig. 2-7 Electron microscopy of In-nano-particles: (A) SEM image of as-prepared In in DEG phase; (B) SEM and (C) TEM image of as-prepared In subsequent to phase- transfer in dodecane; and (D) HRTEM image with lattice fringes. ....20
- Fig. 2-8 Incident electromagnetic-wave has different quantity of vertical electric field at the interface between metal and dielectric material. The charge will accumulate to bring distribution of charge density at interface. ....21
- Fig. 2-9 SPs at the interface between a metal and a dielectric material have a combined electromagnetic wave and surface charge character as shown in the scheme. ....22
- Fig. 2-10 Schematic of plasmon oscillation for a sphere, showing the displacement

of the conduction electron charge cloud relative to the nuclei. ....	22
Fig. 2-11 Schematic representation of the ordered array of In nano-particles. ....	25
Fig. 2-12 Optical absorption spectra for the samples: (1) Al template, (2) disordered In nano-particles, (3) ordered array of as-prepared In nano-particles, (4) ordered array of In nano-particles after heat treatment. ....	25
Fig. 2-13 UV-Vis absorption spectra of as-prepared In nano-particles dispersed in chloroform. The characteristic peak of the surface plasmon band at 240 nm indicates the formation of metal indium particle and individual particles less than 50 nm in size. ....	26
Fig. 2-14 UV-Vis absorption spectrum of ablated indium suspension in ethanol. In nano-particles ranging from 30 to 100 nm appeared in the SEM images. The average size of these nanostructures was estimated to be 60 nm. The characteristic peak of the surface plasmon band about 350 nm. ....	27
Fig. 2-15 UV-Vis absorption spectra of curve (a) with In-1 particle size about 15 nm in toluene whereas larger sized about 50 nm was curve-(b) In-3 in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . ....	27
Fig. 2-16 UV-vis absorption spectrum of In nanowires with different diameters in octane-TOPO solution. In nanowires of curve-a extracted from the top level of methanol dispersion solution. In nanowires of curve-b extracted from the middle level of methanol dispersion solution. In nanowires of curve-c extracted from the bottom level of methanol dispersion solution. ....	28
Fig. 2-17 UV-vis absorption spectrum of In nano-particles (octahedra) ....	29
Fig. 2-18 UV-Vis spectrum of In nano-particles in methanol. The average size of these nanostructures was estimated to be 20 nm. ....	29
Fig. 2-19 Formation of metal-excess ZnO (M <sub>1+x</sub> O) with excess electrons and interstitial Zn ions from perfect ZnO. ....	32
Fig. 2-20 Formation of oxygen-deficit MO with oxygen vacancies and excess electrons from 'perfect' MO. ....	32
Fig. 2-21 Interfacial reactions and transport processes for high temperature oxidation mechanisms: (a) cation mobile and (b) anion mobile. ....	34
Fig. 2-22 Plots of oxide mass increased versus oxidation time for five basic rate laws. ....	35

Fig. 2-23 The growth of indium oxide versus heating temperature.....	36
Fig. 2-24 XRD pattern for the sample heated at 153°C for 4 hr. The peaks labeled are from pure indium. ....	36
Fig. 2-25 XRD pattern for the sample heated at 200°C for 4 h. The peaks labeled are from indium oxide. ....	37
Fig. 2-26 Ellingham diagram with oxygen isobars for the oxidation of indium.....	37
Fig. 2-27 Indium oxide thickness as a function of temperature heat treated for 120 min in air and a glove box environment with H <sub>2</sub> O =0.3 ppm, O <sub>2</sub> <0.1 ppm, and H <sub>2</sub> = 0.6%. ....	38
Fig. 2-28 (a) Growth kinetics of indium in air at various temperatures and (b) activation energy for initial oxidation process. ....	39
Fig. 2-29 Electron was excited by absorb photon and then recombined with hole for emission light. ....	40
Fig. 2-30 Electron transit process, including absorb photon, impurity trapped and recombination with hole for emission light. ....	41
Fig. 4-1 SEM images of (a) solid In nano-spheres, (b) polyhedral In nano-crystals, (c) wormhole-like In nano-spheres, (d) In nano-wires and (e) In nano-particles ....	59
Fig. 4-2 XRD patterns of solid In nano-spheres. ....	60
Fig. 4-3 SEM images of solid In nano-spheres prepared with a stirring rate of (a)-(c) 1000 rpm and of (d)700 rpm, respectively. ....	61
Fig. 4-4 (a) TEM images of single solid In nano-sphere and (b) its TEM diffraction pattern. ....	62
Fig. 4-5 XRD patterns of polyhedral In nano-crystals.....	63
Fig. 4-6 SEM images of polyhedral In nano-crystals. ....	64
Fig. 4-7 TEM images and their diffraction patterns (insets) of two different polyhedral In nano-crystals. ....	65
Fig. 4-8 XRD pattern of wormhole-like In nano-spheres. ....	67
Fig. 4-9 SEM images of wormhole-like In nano-spheres. ....	68
Fig. 4-10 TEM morphology and diffraction pattern of wormhole-like In nano-spheres. ....	69

Fig. 4-11 Overgrowth process of Ag nanocrystals, in which Ag atoms are continuously deposited onto the {100} facets of one Ag nanocube to eventually result in an octahedron enclosed by {111} facets.....	70
Fig. 4-12 XRD pattern of In nano-wires.....	71
Fig. 4-13 SEM images of In nano-wires. ....	72
Fig. 4-14 Plot of atomic concentration against time, illustrating the generation of atoms, nucleation, and subsequent growth. ....	73
Fig. 4-15 XRD pattern of In nano-particles .....	74
Fig. 4-16 SEM images of In nano-particles. ....	75
Fig. 4-17 TEM images of In nano-paricles.....	76
Fig. 4-18 The melting temperature of pore In as a function of the mean pore diameter. ....	76
Fig. 4-19 Volume percentage of solid In nano-sphere oxidized at various temperatures in air.....	78
Fig. 4-20 XRD pattern of In-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nano-particles oxidized at 250°C for 5.5 hr.....	79
Fig. 4-21 Volume percentage of solid In nano-spheres oxidized at 250°C .....	79
Fig. 4-22 Oxidation rate of Cubic relationship of solid In nano-spheres oxidized at 250 °C.....	80
Fig. 4-23 Volume percentage of solid In nano-spheres oxidized at 200°C .....	81
Fig. 4-24 Oxidation rate of Cubic relationship of solid In nano-spheres oxidized at 200°C.....	81
Fig. 4-25 Oxidation rate and Volume percentage of solid In nano-spheres oxidized at 170° 70 .....	83
Fig. 4-26 Volume percentage of solid In nano-spheres oxidized at 100°C and 140°C.....	84
Fig. 4-27 Oxidation rate of parabolic relationship of solid In nano-spheres oxidized at 100 °C and 140 °C.....	84
Fig. 4-28 Activation energies for oxidation processes described with cubic (black square and blue triangle) and parabolic (red circle) rate law. ....	87
Fig. 4-29 Ex-situ XRD patterns of solid sphere In-NPs oxidized at 250°C. ....	88

Fig. 4-30 SEM images of solid In nano-spheres greatly oxidized at 250°C. The crack size is a function of the oxidation time. ....	91
Fig. 4-31 SEM images of solid In nano-spheres oxidized at 170°C for 20 hr. ....	92
Fig. 4-32 SEM images of solid In nano-spheres oxidized at 400°C. ....	95
Fig. 4-33 SEM images of polyhedral In nano-crystals oxidized at 250°C for 12 hr. ..	96
Fig. 4-34 SEM images of wormhole-like In nano-spheres oxidized at 250°C for 12 hr. ....	98
Fig. 4-35 SEM images of In nanowires oxidized at 250°C for 12hr. ....	99
Fig. 4-36 Williamson-Hall plot of solid In nano-spheres oxidized at 250°C. ....	100
Fig. 4-37 TEM images and correspoing diffraction patterns of (a) single pacman-like In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NP and of (b) multiple In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NPs. ....	102
Fig. 4-38 UV-visible absorption spectra of In nano-structures dispersed in ethanol. (a) solid nano-spheres, (b) polyhedral nano-crystals, (c) wormhole-like nano-spheres and (d) nano-wires. ....	103
Fig. 4-39 Calculated optical extinction spectra for mono-dispersed In nano-particles dispersed in ethanol by classical Mie model. ....	106
Fig. 4-40 Calculated optical extinction spectra for distribution of log-normal 20% In nano-particles dispersed in ethanol by classical Mie model. The solid line was the measured data of In nano-particles in ethanol. ....	106
Fig. 4-41 Picture of as-prepared In nanostructures dispersed in ethanol. (a) solid nano-spheres, (b) polyhedral nano-crystals, (c) wormhole-like nano-spheres , (d) nano-wires, and (e) nano-particles. ....	107
Fig. 4-42 UV-Vis absorption spectra of In nano-particles at (a)100°C, (b)140°C, (c)180°C, 100°C with (d) 2 times, and (e) 5 times concentration of InCl <sub>3</sub> precursor comparing with that in (a). ....	107
Fig. 4-43 Normalized ex-situ UV-Vis absorption spectra of solid In nano-spheres oxidized at 250°C with different oxidation time. ....	109
Fig. 4-44 Normalized ex-situ UV-Vis absorption spectra of solid In nano-spheres oxidized at 250°C with different oxidation time. ....	110
Fig. 4-45 Room temperature PL spectra of solid In-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (core-shell) NPs oxidized at 250°C with different oxidation time. ....	111

Fig. 4-46 Room temperature PL spectra of solid In-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (core-shell) NPs oxidized under various conditions.....	112
Fig. 4-47 Normalized room temperature PL spectra of In-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (core-shell) NPs show slight red-shift with oxide thickness. ....	114
Fig. 4-48 Room temperature PL spectra of small In-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (core-shell) NPs (~40 nm in diameter) oxidized at 250°C.....	114
Fig. 4-49 Room temperature PL spectra of solid sphere In-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (core-shell) NPs oxidized under different oxidation condition at 200°C for 1 hr. ....	116
Fig. 4-50 Room temperature PL spectra of solid sphere In-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (core-shell) NPs oxidized in autoclave with 1 c.c. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> at 200°C.....	117
Fig. 4-51 Room temperature PL spectra of aggregative In NPs oxidized in autoclave with 1 c.c. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> at 200°C.....	118
Fig. 4-52 Room temperature PL spectrum of aggregative In NPs oxidized at 200°C at 1 atm. ....	119
Fig. 4-53 Room temperature PL spectra of solid In nano-spheres oxidized in autoclave with 1 c.c. 0.1 M NaOH at 200°C.....	120
Fig. 4-54 Visible continuous spectrum.....	120
Fig. 4-55 Room temperature PL spectra of aggregative In NPs oxidized in autoclave with 1 c.c. 0.1 M NaOH at 200°C.....	121
Fig. 4-56 Room temperature PL spectra of aggregative In NPs oxidized in autoclave with 1 c.c. 0.1 M NaOH at 200°C for 3hr.....	122
Fig. 4-57 Room temperature PL spectrum of solid In nano-sphere oxidized in autoclave with 1 c.c. NH <sub>3</sub> at 200°C.....	123
Fig. 4-58 Room temperature PL spectrum of aggregative In NPs oxidized oxidized in autoclave with 1 c.c. NH <sub>3</sub> at 200°C.....	124



Table 2-1: Unit cell and atomic sites of In and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....8

Table 2-2: Summary of physical prepared method that have been achieved for various shapes indium nanostructures. ....9

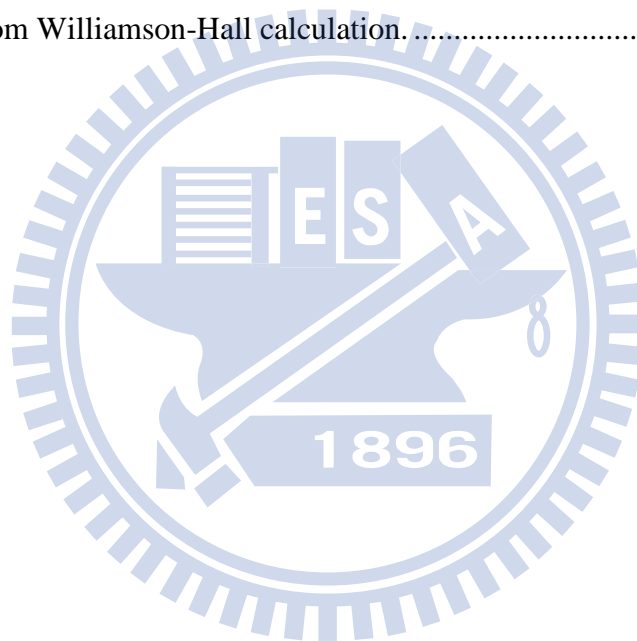
Table 2-3: Classification of electrical conductors: oxides, sulphides and nitrides. ....33

Table 3-1: The machine used for preparing and analyzing experimental nano-particles. ....45

Table 3-2: Experimental conditions used for preparing In solid nano-spheres, polyhedral nano-crystals, wormhole-like nano-spheres, wires and small NPs. .46

Table 3-3: Oxidative condition of In nano-particles for PL analysis.....56

Table 4-1: Averaged grain size and strain of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> shell in In-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(core-shell) NPs obtained from Williamson-Hall calculation. .... 101



# 第一章、緒論

奈米科技是目前科學技術當紅的研究指標與方向，而奈米(nanometer)指的是一個長度單位為 1 奈米 = 10 億分之 1 米 ( $10^{-9}$  meter)，其長度可比擬為頭髮寬度的十萬分之一。由於奈米科技涵蓋領域甚廣，從基礎科學橫跨至應用科學，之中包括物理、化學、材料、光電、生物及醫藥等。

令人感興趣的現象是當材料被奈米化後，往往顯現出與宏觀尺寸下不同，甚至完全相反的性質，其原因在於電子在尺寸維度改變時，造成能態或能帶密度變化進而影響電子在材料內部行為的改變，此種因尺寸變小而導致材料性質巨變的現象，可稱之為量子效應。實際上當系統尺寸接近費米能階附近之電子的駐波波長(費米波長 $\lambda_F$ )時，電子的量子漲落行為將相當強，即電子間的量子相干性增強。以下所列關係為費米波向量 $k_F$ 、各維度電子密度 $n$ 與費米波長 $\lambda_F$ <sup>1</sup>。

$$k_F = \frac{p}{\hbar} ; n = \begin{cases} \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{3} k_F^3 & (3D) \\ \frac{2}{(2\pi)^2} \pi k_F^2 & (2D) \\ \frac{2}{2\pi} k_F & (1D) \end{cases} \quad \mathbf{1-1}$$

$$\lambda_F = \frac{h}{p} = \frac{h}{k_F \hbar} = \frac{2\pi}{k_F} = \begin{cases} 2 \cdot \left(\frac{4\pi}{3n}\right)^{\frac{1}{3}} & (3D) \\ 2 \cdot \left(\frac{\pi}{n}\right)^{\frac{1}{2}} & (2D) \\ 2 \cdot \left(\frac{1}{n}\right) & (1D) \end{cases} \quad \mathbf{1-2}$$

當材料系統尺度接近上述各維度之尺度指標(費米波長 $\lambda_F$ )時，其物性方面會顯現出量子效應。而由上列關係式，亦可瞭解費米波長 $\lambda_F$ 反比於固體自由電子密度 $n$ ，一般金屬的電子密度<sup>1</sup>約為 $10^{22} \sim 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ ，將其換算出 $\lambda_F \sim 1.0 \text{ nm}$ ，相較於半導體中， $n$ 約 $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ，換算之 $\lambda_F \sim 50 \text{ nm}$ ，由此可知，半導體相對於金屬而言要達到量化效應所需的尺度是較為容易許多。

而以下將簡述幾個有趣的量化效應:

## 1-1 量子限域效應 (Quantum confinement effect)

1962 年由 Ryogo Kubo 所提出的理論<sup>2</sup>，微小金屬內部能階分裂的程度，隨著顆粒中佔據費米能階附近的電子數的減少而增加，而對組成此金屬顆粒之原子數，正比於費米能階附近的電子總數<sup>2</sup>。

$$\delta = \frac{4\epsilon}{3N} \quad 1-3$$

( $\delta$ : 能階分裂距離;  $\epsilon$ : 費米能階;  $N$ : 顆粒中總原子數)

由於原子數  $N$  正比於顆粒體積  $V$ ，所以  $\delta \propto V^{-1}$ ，由此關係式<sup>3</sup>可知，當顆粒越小時，能階分裂程度將越嚴重，能階將從連續帶轉變成不連續分佈，而又由於總原子數  $N$  正比於粒子中總傳導電子數  $n$ ，故對半導體而言，因電子數少，奈米化後之半導體導致的能階分裂情況將較金屬明顯許多，即奈米化後的半導體將可顯著加大本身能隙間距，因此若能藉此加以控制半導體尺寸大小，將可達到調控能隙大小之效。以激發一電子電洞對所需之光子能量  $h\nu$ 。

$$h\nu = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2\mu L^2} \quad 1-4$$

( $E_g = E_c - E_v$ : 半導體能隙;  $n$ : 量子數;  $\mu = m_e^* m_h^* / (m_e^* + m_h^*)$ : reduced mass;  $L$ : 半導體尺度大小)

由 1-4 公式<sup>1, 2</sup>可知，隨著半導體尺寸越小，激發產生電子電洞對之所需光子能量就越高，反之亦然；而當電子電洞對複合產生光子時，尺寸越小所放出之光子能量越高，即頻率提高，波長變短。因此由材料尺寸微小化而產生量子能階變化的效應，稱之為量子限域效應 (quantum confinement effect)，有時亦被稱為量子尺寸效應 (quantum size effect)。

## 1-2 量子穿隧效應 (Quantum tunnelling effect)

由微小粒子觀點出發，當我們所討論的粒子尺度縮小至原子或電子、質子層級時，粒子的物質波特特性將無法再被忽略，此特性可藉由數學型式來敘述此粒子之行為方式，即為波函數( $\Psi$ : wave function)<sup>5</sup>，對一粒子存在於非無限高之位能井中，粒子之波函數將有部分可延伸至障壁中，由於波函數之共軛平方  $|\Psi|^2$  的物理意義表示粒子存在於空間中之機率，故延伸至障壁中之部分波函數意味著粒子能存在於障壁中，此另一層面之物理意義表示粒子有機會穿透非無限厚之障壁(非無限大之位能)。公式 1-5<sup>4</sup> 即為物質穿隧位能的機率。

$$T \cong \left[ \frac{16E(V_B - E)}{V_B^2} \right] e^{-2\beta L} \cong e^{-2\beta L} ; \beta = \frac{\sqrt{2m(V_B - E)}}{\hbar} \quad 1-5$$

(T:穿隧機率 ;  $V_B$ :能障位能 ; E:粒子能量 ; L:穿隧距離)

實際穿隧現象的發生，如電子的穿隧電流，被應用於半導體或 STM(掃描式穿隧電子顯微鏡)<sup>5</sup>；或是太陽的核融合反應中，兩質子突破原子核間庫倫排斥力結合成  $\alpha$  粒子<sup>4</sup>，有機化學反應<sup>6</sup> 等等。

## 1-3 庫倫阻塞效應 (Coulomb blockade effect)

當電子行為於介觀尺度時，多以波動行為敘述之，但其電子之基本電荷仍為最小單元且不可再分割，對一個單一電子電荷在某些特殊情況下，將顯現出獨特現象，庫倫阻塞效應即為其中之一。此效應可由電子於一界面電容之穿隧行為來看，在施以電壓  $V$  下，此電容所儲存之電荷量為  $Q$ ，而所儲存之庫倫位能<sup>1,10</sup>(亦可視為電荷間的排斥位能)為：

$$E_C = \frac{Q^2}{2C} \quad 1-6$$

此時若有一電子穿隧過此電容時，其所帶走之系統能量等於電容庫倫位能之變化  $\{Q^2 - (Q - e)^2\} / 2C$ <sup>1</sup>，在巨觀尺度下， $Q \gg e$ ，且電容  $C$  也甚大，所以庫倫位

能  $E_c$  對於單一個電子傳輸之變化，將變得不明顯，故電容在充放電過程中，將呈現連續性位能變化。若此時系統尺度若為介觀條件(奈米尺度)下時，以一奈米尺寸之粒子為例，粒子尺寸小，所能容許之電荷數有限，若一外來電子欲進入粒子中，需克服電子間的庫倫排斥力  $F_c (F_c \propto r^{-2})$ ，而克服排斥力所需的功為克服之庫倫位能  $E_c$ ，但因粒子的電容  $C$  甚小，又儲存之電荷  $q$  不在是  $q \gg e$  的關係，故對單一電子進出奈米粒子時，此粒子所儲存之庫倫位能  $E_c$  的變化將變得不連續(因  $q \approx e$ ，每次進出一個  $e$  電荷， $E_c$  的變化變得明顯)，且所克服之庫倫位能  $E_c$  甚大於巨觀條件下之位能(因介觀尺度下，電容  $C$  小)。由此可知，系統尺度縮小將造成之電子在充放電過程，呈現不連續性的情況，此時 I-V curve 關係為階梯式變化，稱之庫倫阻塞效應 (Coulomb blockade effect)。此效應的觀察須在， $E_c \gg k_B T$  (熱擾動能量)<sup>9</sup>，才不至於被熱擾動遮蔽掉此現象，故一般需在低溫下才可觀測得。

#### 1-4 表面效應及熱、光性質 (surface effect and thermal, optical properties)

一般而言材料的表面能大多都高於材料內部體系之能量，而表面能的定義為增加單位面積所需作的功 ( $\delta w = \gamma \delta A$ )。就化學鍵觀點來說，材料表面原子因鍵結不完全，會比材料內部之其它原子有較多之未飽和鍵，懸鍵(dangling bonds)的存在，故相較於內層原子有較高之能量或較高之化學反應位子。材料原本於塊材尺度下的比表面積相當小，表面原子對材料性質的影響可忽略之，然而材料奈米化時，表面原子相較於內部原子之比值將急劇增大，其對材料性質將產生極大的影響。

以下將以完美球型粒子簡述，比表面積與粒子大小關係<sup>8</sup>：

$$S = 4\pi r^2 \text{ ( 粒子表面積 )}; V = \frac{4}{3} \pi r^3 \text{ ( 粒子體積 )};$$

$$\sigma = \frac{S}{V} = \frac{3}{r} \text{ ( 比表面積=總表面積/總體積)} \quad \mathbf{1-7}$$

由 1-7 式可知，當材料粒徑越小時，材料比表面積將快速增加，又如前述之表面原子有較高的能量與活化能等特性，所以一般材料奈米化後，會發生熱性質上的改變，如材料熔點下降，因此材料所需的燒結溫度降低，對於原本非晶質化之材料所需的晶化驅動力也相對較低。而在光學性質上的影響，如奈米金屬對光之吸收，多數存在強吸收率與低反射之性質，所以金屬奈米粒子大多呈現為黑色<sup>8</sup>。另外在光譜的吸收範圍，無關金屬或半導體，普遍存在著吸收藍位移(hypsochromic shift)現象，關於此現象之解釋目前有兩種說法<sup>8</sup>，一如前述之量子限域效應 (quantum confinement effect)所造成能隙變寬，所以光之吸收帶移向短波長；另一說法即為表面效應(surface effect)，材料奈米化後，粒子有著很大的 curvature，因此有大的表面張力使得在表面之粒子的晶格常數被壓縮變形，表面的鍵長縮短，導致固有的鍵振動頻率增加，所以對光譜的吸收轉向較高頻率之光，即短波長的光。所以材料被奈米化，增加比表面積，進而延伸出異於塊材尺度之性質，可稱之為表面效應(surface effect)。

## 1-5 研究動機與目的

近幾十年來，許多金屬、合金、乃至於其氧化物之奈米結構被廣泛的合成。在這些材料之中，多以貴金屬與過渡金屬探討居多，其中又以金(Au)為首之貴金屬奈米粒子最常被用於各式基礎與應用研究，化學安定性是考量的主要因素之一，使用化學安定性高之金屬可以避免在實驗過程中，產生非預期之材料成分變化，其中特別是氧化因素受尺寸效應更為深刻。隨著奈米科技的進步，加上應用上之需求，使得合成奈米粒子由原來的貴金屬為主延伸至其它金屬，然就現階段來說，對於稀有金屬奈米粒子的文獻仍相當有限，極需相關研究投入。

本研究將焦點置於銦 (indium) 金屬，乃 In 金屬具有相當特別之性質與應用，如：超導<sup>12</sup>、低熔點<sup>13~15</sup>、表面電漿共振 (SPR)<sup>16~22</sup> 等特性；有機催化反應<sup>23~25</sup>、DNA 檢測之標定物<sup>26</sup>、取代高熔點 Au 晶種於 VLS 或 SLS 機制中<sup>27~30</sup>，成長各式奈米線、作為合成 InP 材料之起始材料<sup>31,32</sup> 等等之應用。然截至目前為止，對於奈米級 In 之研究報導仍甚少，其原因為 In 金屬之還原電位高 ( $E_{\text{In}^{3+}/\text{In}}^{\circ} = -0.338 \text{ eV}$ )，在合成環境下活性較大，極易形成氧化物或氫氧化物。故 In 奈米粒子之合成具有相當之挑戰性，此外由於現今已發表之文獻多著重於奈米 In 之合成方法，如：熱蒸鍍法<sup>12,33~36</sup>、雷射剝削法<sup>21</sup>、超音波剝削法<sup>37,38</sup>、 $\gamma$ -ray 還原法<sup>39</sup>、電子束熱沉積法<sup>40</sup>、離子束沉積法<sup>41</sup>、電化學還原法<sup>42,43</sup>、有機金屬分解法<sup>31,44~48</sup>、Galvanic 取代法<sup>19,20,49,65</sup>、DC 磁電濺鍍法<sup>50</sup>、CVD 沉積法<sup>27,28,30,51~54</sup> 等等，但關於奈米 In 光學性質之報導仍相當少，且資訊不盡清楚，因此引起我們想進一步釐清，奈米級 In 之 SPR 光學行為。除此之外，2008 年由 J.Kim<sup>55</sup> 發表塊材尺度的 In 金屬焊接研究，曾討論過氧化現象，之後又由 J. Cho<sup>56</sup> 對其塊材 In 金屬作氧化與還原研究，然至此奈米級 In 之氧化行為，尚未被深刻探討過，此乃因純的奈米級 In 金屬不易被製備，然而奈米 In-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(core-shell) 結構具有被應用

於光電元件<sup>53</sup>或光學感測<sup>57,78</sup>之潛力，因此了解奈米級 In 粒子之氧化動力學行為是現階段極需投入研究之方向。

本實驗研究即是為了解不同氧化溫度下，In 奈米粒子的氧化行為與速率關係，當釐清並建立起氧化速率之背景資訊後，即可進一步控制奈米 In 的氧化程度，達到控制 In-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (core-shell)結構比，這或許在不久的研究與應用中，能作為更深入研究的背景，成為進一步合成此特殊奈米結構之參考資訊，然而在我們現今的研究成果中，除了探討 In 奈米粒子的氧化行為外，其氧化後的結構變化，亦是相當有趣的，此外在 PL 與 UV-Vis 光學特性變化中的研究，同樣有著令人感到驚奇與有趣的現象值得被再深入的研究與討論。





## 第二章、理論基礎與文獻回顧

### 2-1 銻(indium)基本性質

#### Physical properties

- Atomic weight: 114.818 g/mol
- Melting point: 429.75 K
- Boiling point: 2345 K
- Coefficient of linear thermal expansion:  $32.1 \times 10^{-6} \text{ m}^{-1}\text{K}^{-1}$
- Density of solid:  $7.310 \text{ g cm}^{-3}$  ( at 300K )

#### Chemical properties

- Reduction potential:

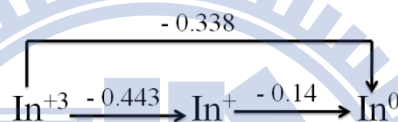
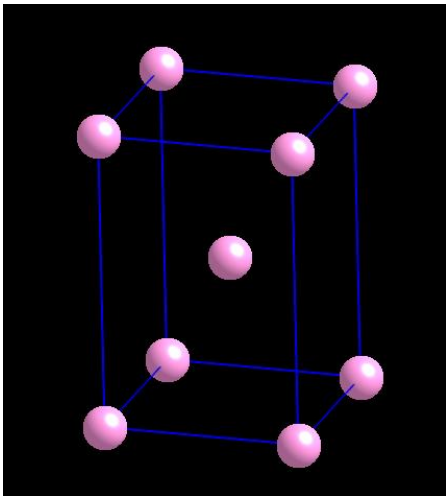
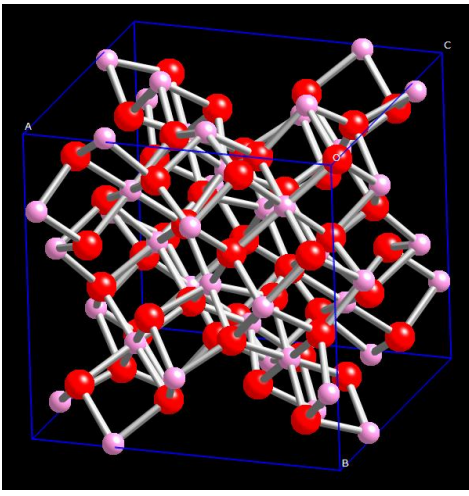


Table 2-1: Unit cell and atomic sites of In and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

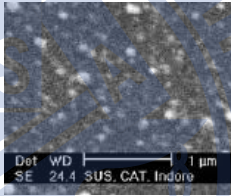
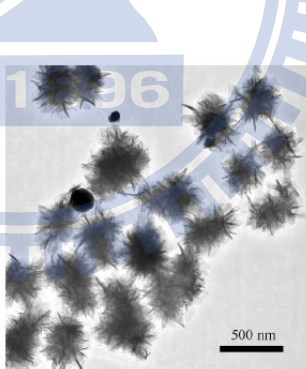
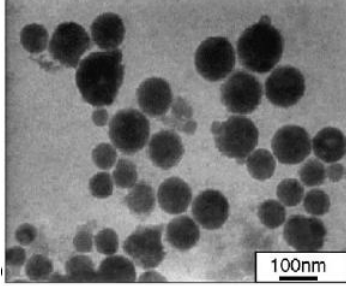
In (Tetragonal)	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Cubic)
a=b=3.256 Å, c=4.937 Å	a=b=c=10.077 Å
原子位置: (0, 0, 0); (0.5, 0.5, 0.5)	原子位置: In 8b (0.2500, 0.2500, 0.2500) In 24d (0.4665, 0.0000, 0.2500) O 48e (0.3900, 0.1544, 0.3820)
原子個數: 2 個 In	原子個數: 32 個 In, 48 個 O
	

## 2-2 奈米 In 之製備

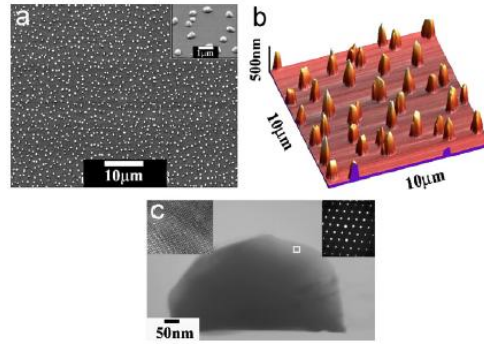
由於 In 金屬之還原電位高( $E_{\text{In}^{3+}/\text{In}}^0 = -0.338 \text{ eV}$ )，在合成環境下活性較大，故不易製備，至目前為止相關之合成文獻仍甚少。以下將收集整理之合成文獻分類，大致以物理法與化學法區分。

### 2-2-1 物理法:

Table 2-2: Summary of physical prepared method that have been achieved for various shapes indium nanostructures.

合成方法	形貌結構	期刊/年份
藉由雷射剝削法，將至於溶液中之 In 金屬靶材，細化出 In 奈米粒子	不規則形狀 	Appl. Phys. B 86 (2007) 337 [21]
將銻粒子粉末置於聚乙二醇與丙三醇 2:1 溶液體積比的混合液中，加熱至 180°C，並以超音波震盪 1hr 細化出 In 奈米粒子	花狀結構 	Acta Phys. -Chim. Sin. 24 (2008) 1864 [37]
將銻金屬塊置於 paraffin oil 溶液中，加熱至熔化銻金屬，並以超音波震盪 30 min，細化出 In 奈米粒子	圓形結構 	Mater Sci Eng A 407 (2005) 7 [38]

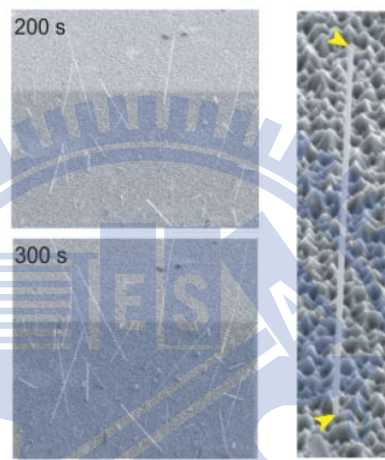
利用 DC magnetron sputtering 技術轟擊金屬靶材，首先於 Si wafer 上沉積一層 Au 薄膜，然後改 In 金屬靶材，沉積 In 奈米粒子



奈米山丘 (hillock)

J. Cryst. Growth  
297 (2006) 300  
[50]

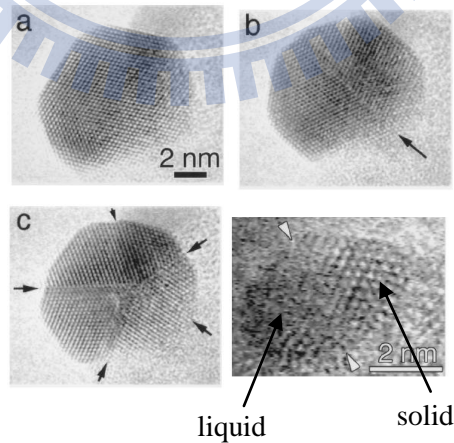
首先於 GaN 基板上，沉積 300 nm 厚之 InGaN 薄膜(~In 80 %)，之後藉由 FIB Ga<sup>+</sup>離子束照射薄膜，破壞 In 與 N 之較弱之鍵結，使 In 原子變得容易擴散，然後沿薄膜表面孔洞區域快速成長出奈米線



奈米線

Adv. Mater.  
20 (2008) 1093  
[41]

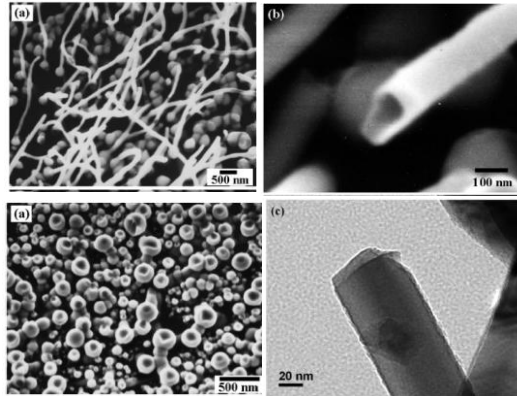
由超高真空之 TEM 設備 (UHV-FE-TEM) 中，利用兩套加熱器蒸發沉積 In 奈米金屬於 Si 基板上。(電子束加熱系統與鎢絲加熱系統)



a: 單晶奈米粒子  
b: 具一雙晶平面於一奈米粒子中  
c: 十面體

Surf. Sci.  
433–435  
(1999) 491  
[40]

先利用 sputter 於 Si 基板上沉積一層 25 Å 的 Au，加熱 Si 基板至 900~1100°C，之後加熱置於石英坩鍋上的 In 金屬片，通入 Ar 氣帶走熱蒸發出來的 In 蒸氣沉積於 coating Au 的 Si 基板上，以 VLS 機制成長類磨菇頭或奈米管柱

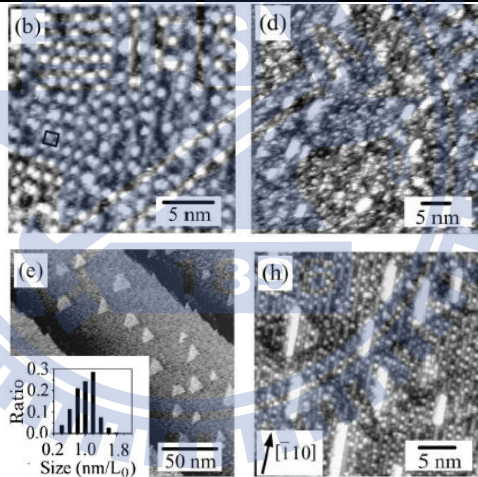


Crystal Growth & Design  
8 (2008) 344 [33]

1000°C 沉積：磨菇頭奈米結構 (mushroom-like)

1100°C 沉積：In 奈米管柱 (In nanotube)

於超高真空下，以熱電阻加熱系統蒸發 In 金屬，控制 In 金屬氣體流量，沉積於不同溫度下的 Si 基板



Appl. Phys. Lett.  
94 (2009) 073109 [34]

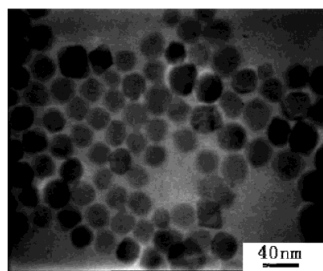
(b)  $T_s = 300^\circ\text{C}$  In nanodots

(d)  $T_s = 50^\circ\text{C}$  In clusters

(e)  $T_s = 200\sim 250^\circ\text{C}$  In triangle

(h)  $T_s = 50\sim 150^\circ\text{C}$  In nanowires

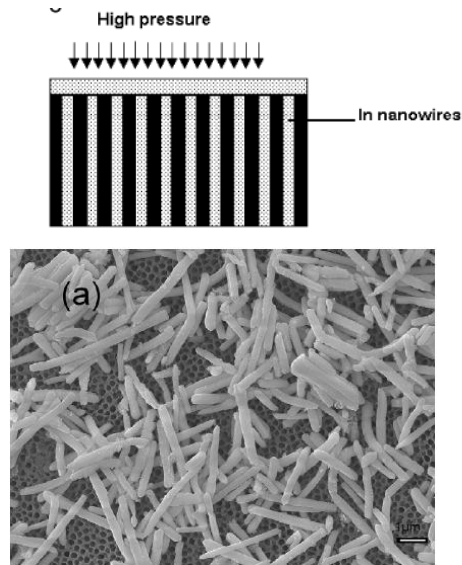
將 In 金屬粒子置於 paraffin oil 溶液中，攪拌加熱至 180°C 持溫 10hr，即得到懸浮於溶液中之奈米粒子



不規則形狀 In 奈米粒子 (表面氧化為  $\text{In}_2\text{O}_3$ )

J. Phys. Chem. B  
107 (2003) 7574 [22]

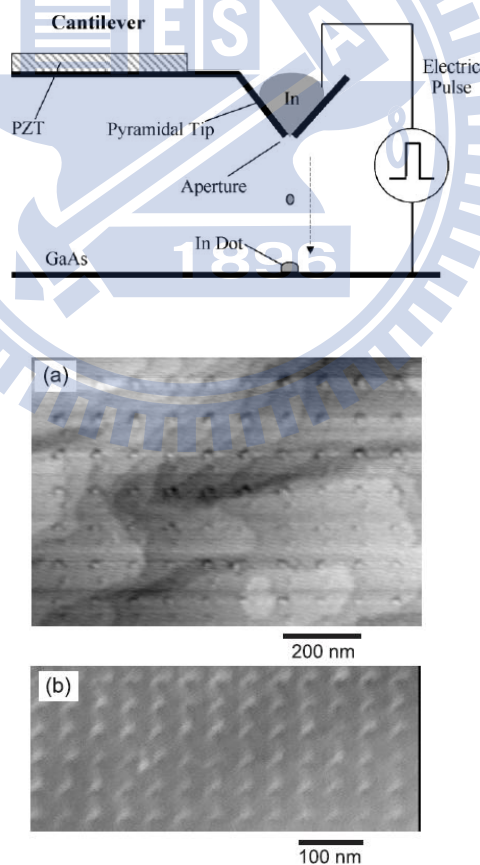
利用多孔性鋁模版 (porous alumina)，將 In 金屬透過高壓方式擠壓入鋁板內，然後以 NaOH 溶掉模版取出奈米線



J. lumin.  
128 (2008)  
1856 [58]

奈米線

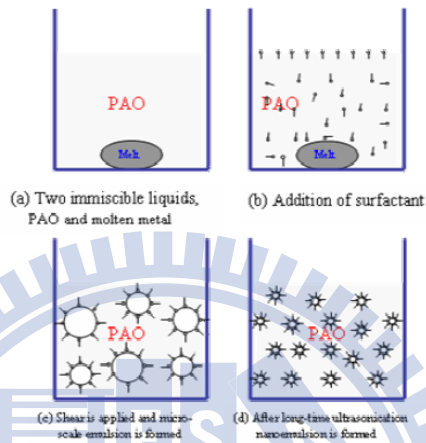
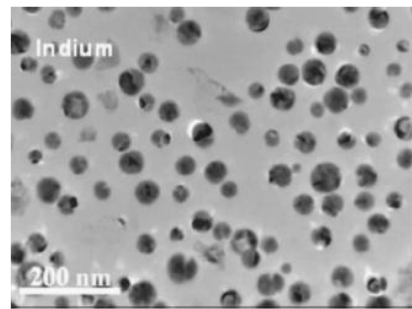
利用 FIB 系統以  $Ga^+$  離子束製備孔徑約 500 nm 的錐形孔洞，在以熱蒸發 In 金屬於錐形漏斗內，再對沉積於漏斗內之 In 金屬以電壓脈衝方式，通過孔洞沉積量子點於下層 GaAs 基板



Thin Solid  
Films  
464–465  
(2004) 233 [59]

量子點

加熱沉墊於 PAO  
(Polyalphaolefin) 溶液中  
的 In 金屬至 176°C，加  
入分散劑，並以磁石攪  
拌 2 hr，至產生乳膠  
狀，再以高功率超音波  
震盪 2 hr，最後得到被  
擠破的奈米粒子

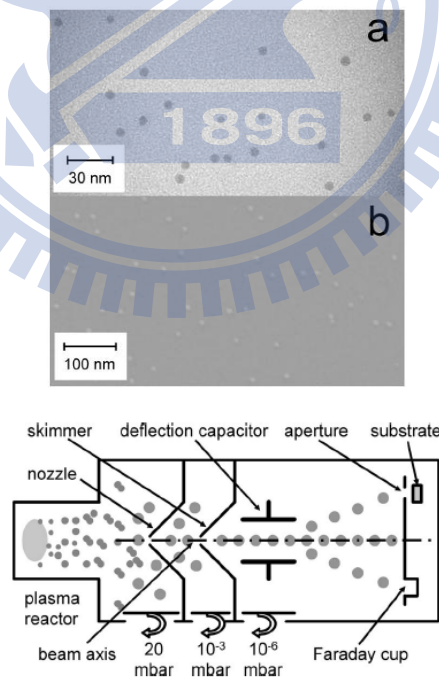


擠破表面的 In 奈米粒子

Appl. Phys.  
Lett.  
92 (2008)  
243104 [60]

PHD. thesis  
(2008)  
Nanofluids  
with Enhanced  
Thermal  
Transport  
Properties [61]

透過電漿反應器產生 In  
電漿子，在經由 PMS  
(Particle mass  
spectrometer) 系統，使電  
漿粒子經過數個孔洞  
後，沉積於 Si 基板上



In 奈米粒子

Appl. Phys.  
Lett.  
87 (2005)  
093105 [68]

## 2-2-2 化學法:

製備奈米 In 金屬最多的文獻要屬化學法，目前文獻的合成方法，最常使用為有機金屬分解法<sup>31, 44-48</sup>、CVD 沉積法<sup>27,28,30,51- 54</sup>、Galvanic 取代法<sup>19,20,49,65</sup>、NaBH<sub>4</sub> 還原法<sup>17,18,62~64</sup>。亦有以水熱法<sup>49,65</sup>、多元醇法<sup>66,67</sup>、 $\gamma$  射線還原法<sup>39</sup>、Alkalides and Electrides 還原法<sup>69</sup>...等製備方法。

### (A) 有機金屬分解法:

2001 年，K. Soulantica 在室溫下成功利用 [In( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)] ~ (InCp) 有機金屬，以 PVP polymer 當穩定劑；或另於 50°C 下，以 TOPO ligand 當穩定劑，使有機金屬自發分解形成 5~7 nm、5~6 nm 銻的奈米粒子<sup>44</sup>，而改以 Hexadecylamine 作為模板，在無攪拌與 365 nm UV 光之照射下，可長成銻的奈米線<sup>45</sup>；類似(InCp) 之分解方法亦被 W.E. Buhro 使用，以極小 Au 作為晶種，以異質成核的方式合成銻的奈米粒子<sup>47</sup>，此後團隊又於 Nature materials<sup>31</sup> 期刊中發表三種控制銻之尺寸的方法，分別為(1) (InCp)與 TDPA 溶於 Anisole 中，隨後加入 THF 產生黑色之銻的奈米粒子膠體溶液，平均尺寸僅約 4.5 nm；(2)同於上述方法<sup>47</sup>，以 Au 作為晶種異質成核合成銻奈米粒子，尺寸約 9.88 nm；(3)改以銻作為晶種來異質成核成長更大之銻奈米粒子，而改變不同濃度，可控制合成出 12.5、13.95、20.57、21.23 nm 等各種尺寸，達到尺寸控制之目的。其它利用(InCp) 作為前驅物之文獻，乃為了先合成 In 奈米粒子，作為其它合成反應之起始物，如合成氣體感測材料 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>46</sup>之起始物；合成 InP Quantum Rods<sup>48</sup>、Quantum Dots<sup>31</sup>和 Quantum Wires<sup>31</sup>之起始物。

## (B) CVD 沉積法:

利用熱沉積方式成長奈米級In之研究，主要分成PVD與CVD法。目前以PVD法合成之奈米In多數以塊材或粉末作為前驅物，以熱蒸鍍或熱沉積方式製備<sup>12,33,35,36,57</sup>；而改以有機金屬<sup>51</sup>、無機金屬<sup>52, 54</sup>為前驅物之CVD法，製備方式也多以熱沉積方式合成，且製備出之奈米結構均為線狀。此外另有文獻針對以In作為晶種，應用VLS機制成長於Si基板之奈米線<sup>27,28,30</sup>，這些文獻均以PECVD(plasma-enhanced chemical vapor deposition)法來製備In之量子點，PECVD是藉由H<sub>2</sub>電漿方式將其還原為金屬態，Fig. 2-1為文獻<sup>28</sup>之反應過程示意圖。

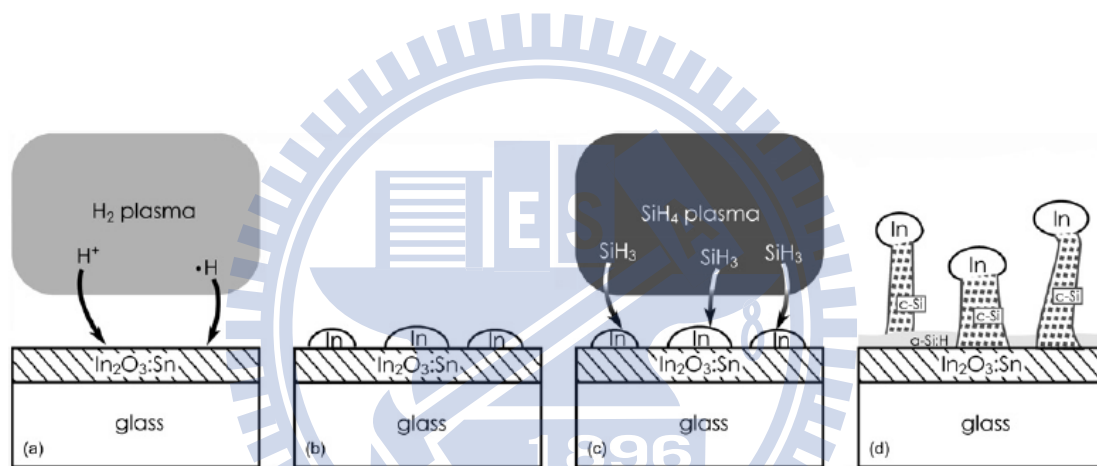
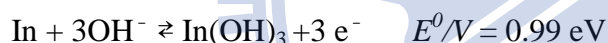


Fig. 2-1 Schematic steps of the process: (a) superficial reduction by an RF hydrogen plasma; (b) formation of indium droplets; (c) RF silane plasma and preferential dissociation of SiH<sub>x</sub> species on indium droplets; (d) formation of indium-capped silicon nanowires.



### (C) Galvanic 取代法:

Galvanic 取代法實質上為自發的氧化還原過程，原理為利用還原電位較高之犧牲材料，行氧化半反應釋出電子給待還原物，當待還原物得到電子即行還原半反應還原之。此方法已有許多文獻應用於合成中空或多孔奈米結構<sup>70</sup>，而對於奈米In之合成，亦有相關文獻利用Zn或Na等，高還原電位之金屬來還原In<sup>3+</sup>。文獻<sup>19</sup>就以Na金屬在不同溶液下 (N,N'-dimethylformamide~(DMF)；Anhydrous n-trioctylphosphine~(TOP) )，還原InCl<sub>3</sub>得到In奈米粒子，然而反應除了In奈米粒子被還原外，仍有不少In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>與少量In(OH)<sub>3</sub>等副產物產生，而且所形成的奈米粒子在SEM中顯示相當嚴重的團聚現象。利用Na的Galvanic反應之所以產生In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、In(OH)<sub>3</sub>可能是在反應過程中Na亦與有機溶劑(DMF或TOP) 反應，產生部分OH<sup>-</sup>於溶液中，造成還原出之奈米In與OH<sup>-</sup>反應產生其它In氧化態之副產物。



利用 Zn 金屬還原奈米銻之文獻<sup>20,49,65</sup>，H. Li<sup>20</sup>以 Zn 薄板做為基材，行 Galvanic 反應還原 In<sup>3+</sup>，實驗中發現，若反應溶液中加入 SDS 之陰離子型界面活性劑，將可促使 In 奈米線之還原，而當未加入 SDS 時，將形成大顆粒之奈米 In。Fig. 2-2<sup>20</sup>為實驗所合成的 In 奈米線。

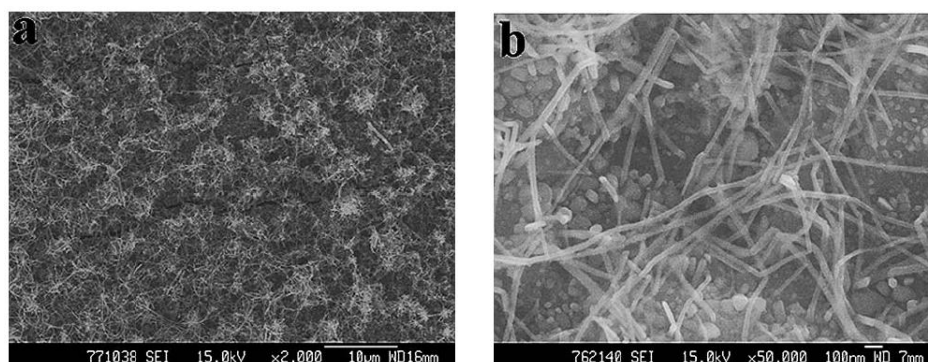


Fig. 2-2 The typical SEM images of the as-prepared In nanowires. (a) and (b) are low and high magnification, respectively.

此外 2009 年，Q. Yang 以 Zn 粉末結合水熱法的方式，還原出多層次之 In 的奈米棒<sup>49</sup>，實驗利用控制在 In-Zn 共晶溫度附近，In<sup>3+</sup>與 Zn 快速反應產生 In 的奈米棒，由於剛還原的 In 奈米棒中固溶鋅原子，之後隨著反應時間增加，In 奈米棒中過飽和的鋅會逐漸析出沉澱，直至 In-Zn 的平衡濃度，最後剩餘在 In 奈米棒中之殘存 Zn 再自發消耗殆盡，產生 Fig. 2-3<sup>49</sup> In 奈米棒漸漸由實心棒狀改變為多層次棒狀之現象。另外類似利用 Zn 粉末與水熱法合成之鈾奈米結構為中空奈米球結構<sup>65</sup>，文獻<sup>49</sup>引用並推測<sup>65</sup>其結構會形成中空奈米球之原因，為反應中所產生之副產物(H<sub>2</sub>O)的影響，推測如果反應過程中水越少，In 之晶種將較不易形成，導致成長速率較慢而成長為棒狀或線狀，如他們的實驗結果。

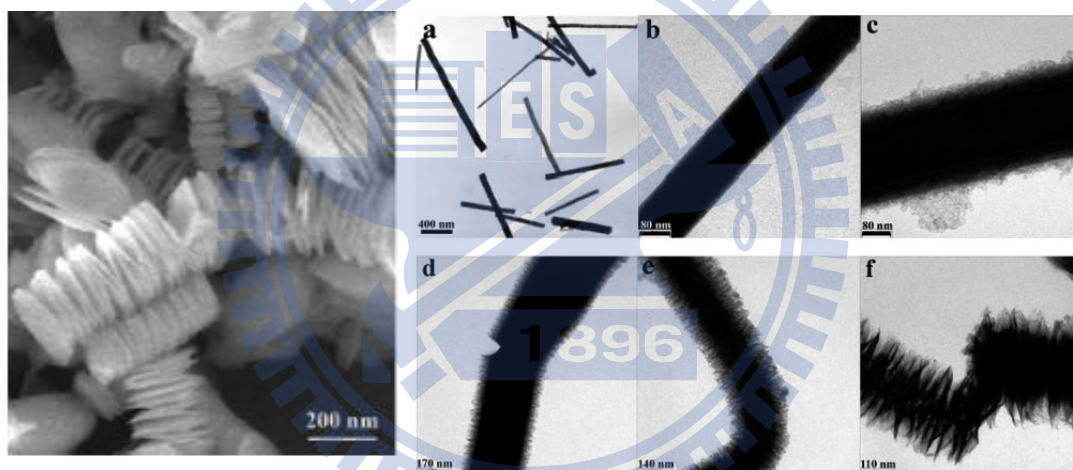


Fig. 2-3 SEM images of multilayered indium nanorods and TEM images of In nanostructures obtained at different reaction stages: (a) 15 min, (b) 30 min, (c) 2 h, (d) 5 h, (e) 10 h, and (f) 15 h.

#### (D) Sodium borohydride( $\text{NaBH}_4$ )還原法:

$\text{NaBH}_4$ 為相當強之還原劑，其還原電位 $E^0_{\text{B(OH)}_3/\text{BH}_4^-} = -0.481\text{eV}$ ，而 $\text{In}^{3+}$ 之還原電位為 $E^0_{\text{In}^{3+}/\text{In}^0} = -0.338\text{eV}$ ，因此就還原電位而言， $\text{NaBH}_4$ 足以還原 $\text{In}^{3+}$ 至 $\text{In}^0$ 。2007年，F. F. Shi就利用 $\text{NaBH}_4$ 還原Hexane溶液中之固態 $\text{InCl}_3$ <sup>64</sup>，且藉由溶液中之非離子型界面活性劑( $\text{C}_{12}\text{E}_4$ : tetraethylene glycol monododecyl ether)於溶液中形成反微胞(inverse micelles)，利用反微胞包覆金屬離子，於 $50^\circ\text{C}$ 下還原得到In奈米團簇(nanoclusters)。另外改以alkanethiols與 $\text{InCl}_3/\text{HCl}/\text{Hexane}$ 之混合溶液中，加入 $\text{NaBH}_4/\text{H}_2\text{O}$ 還原得到有機分子封裝之In的奈米團簇，藉由alkanethiols: indium莫爾數比例的不同，可得到不同大小之錒的奈米團簇，當alkanethiols: indium =  $\frac{1}{8}$ :1之比例時，可形成約30 nm的團簇，當比例提高至4:1時，可形成約10 nm的團簇，Fig. 2-4<sup>64</sup>顯示其形貌。

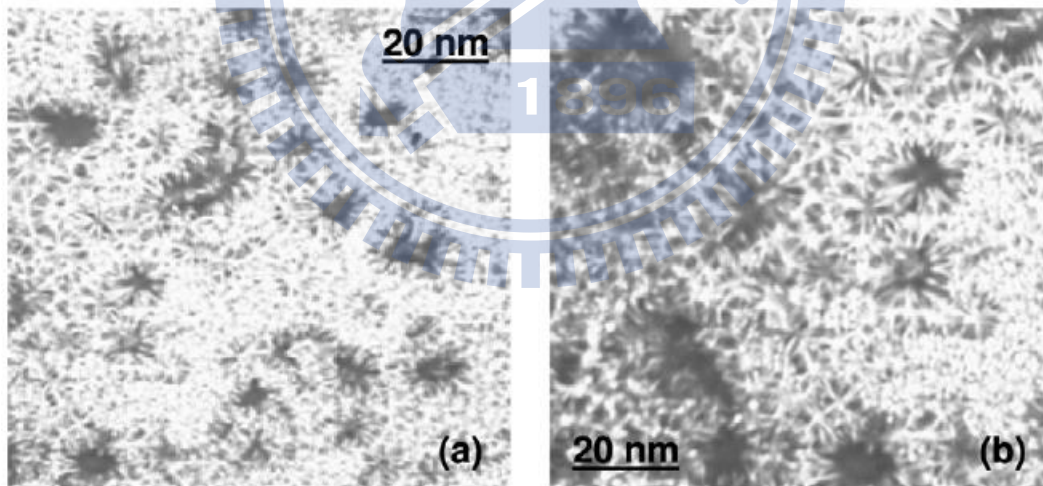


Fig. 2-4 TEM images of hexanethiol-encapsulated In nanoclusters. (a) the ratio of indium to alkanethiol is 1:4, showing clusters roughly 10 nm in diameter and a narrower size distribution. (b) the ratio of indium to alkanethiol is  $1:\frac{1}{8}$ , showing clusters roughly 30 nm in diameter and a wider size distribution.

R.Chandra<sup>17</sup>，以 1-H-tetrazole-5-aceticacid 與 Acrylonitrile 溶於 20 mL 的 Acetonitrile 中，先合成帶有 Tetrazolium ring 之特殊離子溶液，以此特殊溶液作為  $\text{InCl}_3$  之溶劑，加入  $\text{NaBH}_4$ /methanol 還原得到不規則之 In 奈米粒子，除此之外由 XRD 鑑定發現，仍然  $\text{In}_2\text{O}_3$  的存在，推測為 In 奈米粒子表面發生氧化。同年，N.H. Chou 於 JACS 期刊中發表<sup>18</sup>可控制形狀之 In 奈米粒子，成為第一個藉由化學溶液法控制 In 奈米結構形貌的研究，實驗是由  $\text{InCl}_3$ +PVP/ isopropyl alcohol 溶液，控制加入  $\text{NaBH}_4$  /tetraethylene glycol 之速率，藉此可控制還原速度，就能進一步控制 In 奈米粒子的形狀結構。文獻中提到不能以  $\text{NaBH}_4$  /isopropyl alcohol 作為還原溶液，因為  $\text{NaBH}_4$  將優先與 Isopropyl alcohol 反應，影響  $\text{In}^{3+}$  的還原效果，而  $\text{NaBH}_4$  與 tetraethylene glycol 具有較長的反應時間，對於  $\text{NaBH}_4$  的還原力影響相對較小。文獻可控制得到的 In 奈米結構有 wire、octahedra 與成長未完全之 truncated octahedra 等結構，Fig. 2-6<sup>18</sup> 為利用 TEM 觀測 In 奈米粒子由 octahedra 結構成長轉變為 wire 的過程。

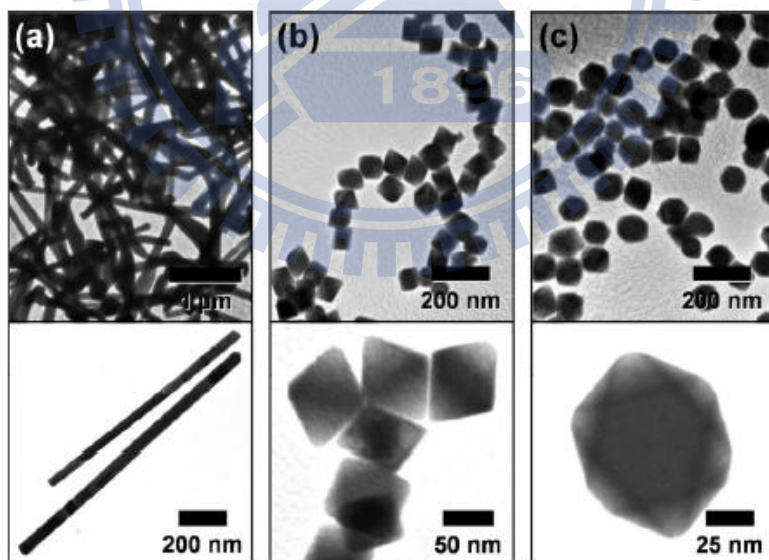


Fig. 2-5 TEM micrographs of indium (a) nanowires, (b) octahedra, (c) truncated octahedra synthesized by borohydride reduction of  $\text{In}^{3+}$ .

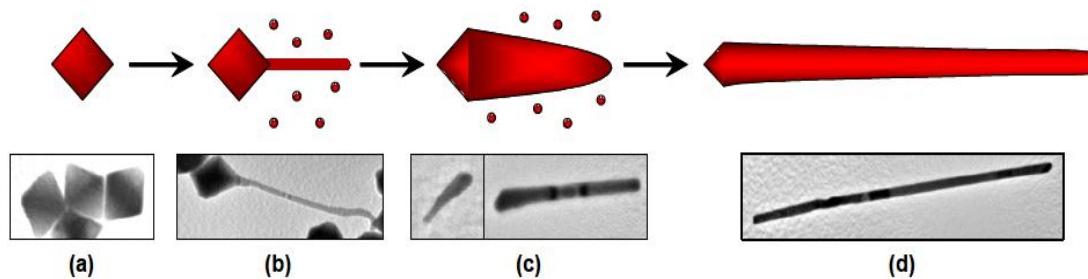


Fig. 2-6 Proposed growth mechanism for the In nanowires based on the preliminary data presented thus far: (a) octahedral seeds are formed from the initial reduction step; (b) slow reduction rates lead to growth of nanowires off of the tips of the octahedra; (c,d) the nanowires continue to grow in these directions, retaining the pointed tip defined by the octahedral seeds.

2009年，E. Hammarberg 於 Chem. Mater 期刊中發表以 Phase-Transfer 方式分離出尺寸均一之 In 奈米粒子<sup>62</sup>，反應利用  $\text{NaBH}_4$  加入兩相不互溶之 Diethylene glycol 極性溶液與非極性溶液 Dodecane 或 Pentane 中，於  $100^\circ\text{C}$  下還原出 In 奈米粒子，並藉由 Oleylamine 當 Phase-Transfer 之驅動媒介，將還原出的 In 奈米粒子由 Diethylene glycol 極性相，轉溶入非極性相溶液中，得到 10~15 nm 之尺寸均一的 In 奈米粒子。

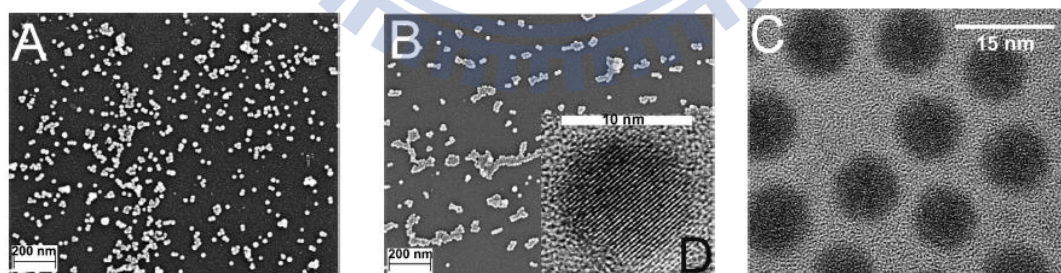


Fig. 2-7 Electron microscopy of In-nano-particles: (A) SEM image of as-prepared In in DEG phase; (B) SEM and (C) TEM image of as-prepared In subsequent to phase-transfer in dodecane; and (D) HRTEM image with lattice fringes.

## 2-3 表面電漿共振(SPR: Surface Plasmon Resonance)

表面電漿共振為電磁輻射與物質界面發生交互作用之現象，以發生在金屬而言，由於金屬內部具有大量自由電子，可視為是被限制在金屬體積範圍內的電漿系統，當電磁波可進入金屬極小厚度之範圍中傳播時，由於金屬中自由電子可任意移動不受限制，電子會在電磁波之電場的作用下而被誘導振盪，造成電子密度在空間上分佈會隨時間發生變化，即為金屬中自由電子之體積電漿振盪(Volume plasma oscillation)<sup>71</sup>。對於金屬而言，除了自由電子的體積電漿共振外，發生金屬表面附近的自由電子，亦會有類似的電子集體運動現象。考慮一電磁波由介電物質(金屬周遭環境介質)入射至金屬時，於金屬表面之垂直界面上方(介質)與下方(金屬極表面內)的外、內電場分量大小不連續，如 Fig. 2-8<sup>71</sup>所示，自由電子會在金屬表面累積造成表面受極化之電荷密度  $\sigma_s$ ，累積之電荷會進一步受到所外加的電磁波之平行界面的電場分量驅動，形成金屬表面電荷密度的空間分佈之縱波形態的振盪，如 Fig. 2-9 所示，即為金屬表面電漿振盪。

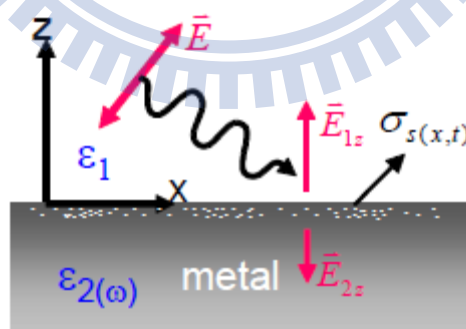


Fig. 2-8 Incident electromagnetic-wave has different quantity of vertical electric field at the interface between metal and dielectric material. The charge will accumulate to bring distribution of charge density at interface.

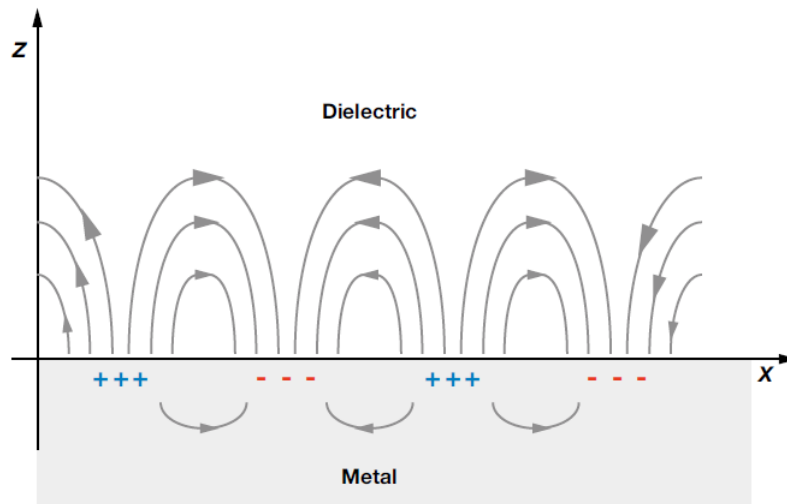


Fig. 2-9 SPs at the interface between a metal and a dielectric material have a combined electromagnetic wave and surface charge character as shown in the scheme.

對於討論金屬奈米粒子於稀薄溶液中，所產生的 SPR 光學性質，可想像一個入射光的電場部分，會與金屬奈米粒子中的自由電子交互作用產生同調共振，而誘使電荷局部分離產生偶極現象，對奈米粒子而言，電子雲與核子電荷會產生庫倫作用恢復至原來平衡狀態，如此會產生另一反向電荷偶極化，如此不斷交替即發生電荷共振現象，由於電子雲被不斷加速減速作類似簡諧振盪般的偏移，因此輻射出此相同共振頻率之特性波長。

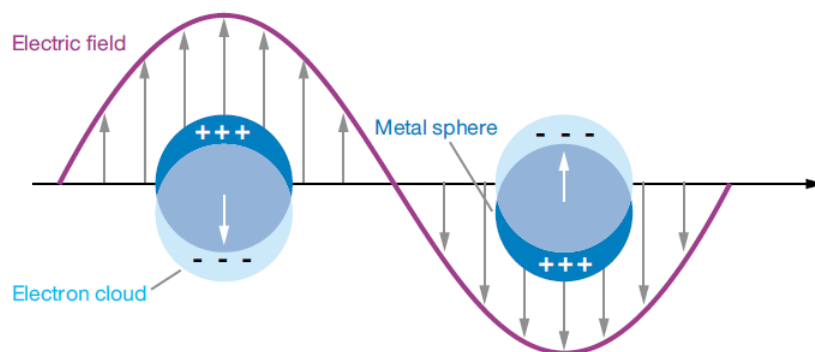


Fig. 2-10 Schematic of plasmon oscillation for a sphere, showing the displacement of the conduction electron charge cloud relative to the nuclei.

討論奈米粒子於稀薄溶液中產生的 SPR 光學性質，可以利用 Mie theory 來加以描述，一般而言，影響奈米粒子於溶液中的吸收係數或消光係數決定於材料的化學組成、形貌與尺寸大小等因素。由 Mie theory 可知截面積消光係數與截面積散射係數<sup>72</sup>為

$$C_{\text{ext}} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) [\text{Re}(a_n + b_n)] \quad 2-1$$

$$C_{\text{sca}} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad 2-2$$

其中  $a_n = \frac{m\psi_n(mx)\psi_n'(x) - \psi_n(y)\psi_n'(mx)}{m\psi_n(mx)\xi_n(x) - \xi_n(x)\psi_n'(mx)}$  ;

$$b_n = \frac{\psi_n(mx)\psi_n'(x) - m\psi_n(y)\psi_n'(mx)}{\psi_n(mx)\xi_n(x) - m\xi_n(x)\psi_n'(mx)}$$

而  $\psi_n(x)$  和  $\xi_n(x)$  為 Ricatti-Bessel cylindrical 函數且  $m = \frac{n}{n_m}$  ( $n$  為粒子複數折射係數； $n_m$  為界質實數折射係數)。若在  $2r \ll \lambda$  ( $r$  為粒子半徑； $\lambda$  為入射光波長) 條件下，對 2-1 式進一步展開，並可簡略其它項數，截面消光係數可被近似至第一項數值為 2-3 式

$$C_{\text{ext}} = \frac{24\pi^2 R^3 \varepsilon_m^{\frac{3}{2}}}{\lambda} \frac{\varepsilon''(\omega)}{[\varepsilon'(\omega) + 2\varepsilon_m]^2 + [\varepsilon''(\omega)]^2} \quad 2-3$$

( $\varepsilon_m$  為界質之介電函數； $\varepsilon(\omega)$  為粒子之介電函數)

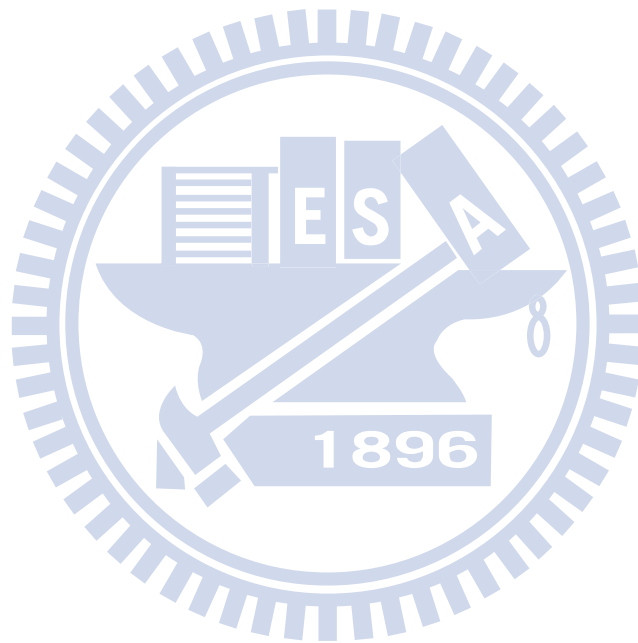
然而當粒子尺寸小於電子平均自由徑時， $\varepsilon'(\omega)$  與  $\varepsilon''(\omega)$  將變成與尺寸相依之函數，因此需再經過 Drude model 修正介電常數為與尺寸相關之函數<sup>73</sup>再重新代入 2-3 式。



$$\varepsilon'(\omega, r) = \varepsilon'_{\text{bulk}} + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega_d^2} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega_f^2}$$

$$\varepsilon''(\omega, r) = \varepsilon''_{\text{bulk}} + \frac{i \omega_p^2 \omega_r}{[\omega(\omega^2 + \omega_f^2)]} - \frac{i \omega_p^2 \omega_d}{[\omega(\omega^2 + \omega_d^2)]}$$

而由 2-3 式可知，當  $\varepsilon'(\omega) = -2\varepsilon_m$  時，分母數值為最小值，因此可得到最大消光係數，即為奈米金屬球發生表面共振之條件<sup>73</sup>，進一步由  $\varepsilon'(\omega)$  可換算得知發生最大吸收峰位置<sup>74</sup>。



### 2-3-1 奈米 In 金屬之 SPR 現象

奈米 In 具有明顯的 SPR 現象，然而目前 In 之相關文獻卻相當少討論此現象，在這些少數討論的文獻<sup>16-22,75</sup>中，所製備之奈米 In 於溶液中量測 UV-Vis 吸收光譜，所使用之溶劑不盡相同，而 SPR 現象被深刻決定於溶劑之介電常數與粒子本身結構形貌，因此對於這些文獻之結果將難以一併比較。

2002 年，S. H. Chen 和 G. T. Fei 利用熱蒸鍍沉積於 Al 模板上，製備出有序排列之 In 奈米粒子<sup>16</sup>，並利用 UV-Vis-NIR 光譜儀分析反射光譜，再利用 Kubelka-Murk formula 轉換計算為吸收光譜，如 Fig. 2-12 顯示。



Fig. 2-11 Schematic representation of the ordered array of In nano-particles.

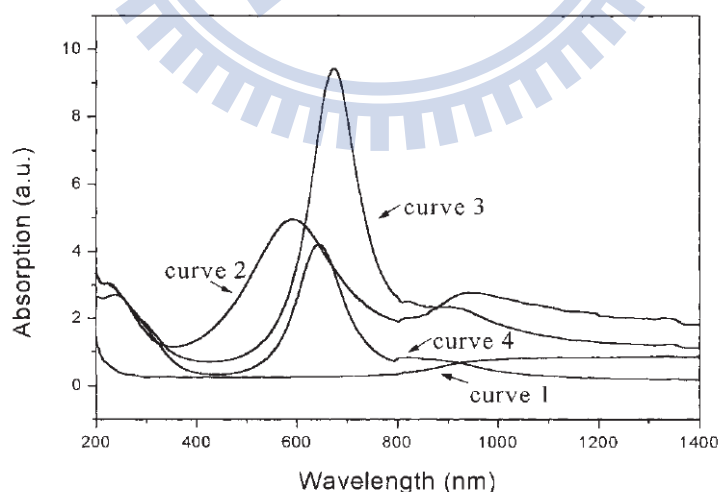


Fig. 2-12 Optical absorption spectra for the samples: (1) Al template, (2) disordered In nano-particles, (3) ordered array of as-prepared In nano-particles, (4) ordered array of In nano-particles after heat treatment.

由 Fig. 2-12 之吸收光譜圖顯示，當 In 奈米粒子無序排列於 Al 模板上時，吸收峰較寬，且吸收位置於 592 nm，如圖中之 curve 2，而當沉積於 Al 模板之 In 奈米粒子為有序結構排列時，吸收峰將紅位移至 675 nm 位置，且半高寬變窄，吸收強度變大，如圖中之 curve 3，進一步對有序結構作熱處理，吸收峰將呈現藍位移，這是由於熱處理時，在高於錒熔點之上時會改變原本形狀，表面變得更光滑且降低表面張力，並於垂直模板的軸方向上，將變得較為橢圓狀，因此造成藍位移。而其它於溶液中製備與量測之 UV-Vis 光譜，吸收峰位置均位於較短波長處，如 Z. Zhang 利用 Paraffin oil 製備出表面輕微氧化之平均粒徑小於 50 nm 的 In 奈米粒子<sup>22</sup>，散佈於氯仿中之 UV-Vis 光譜吸收峰為 240 nm 位置。如 Fig. 2-13 顯示。

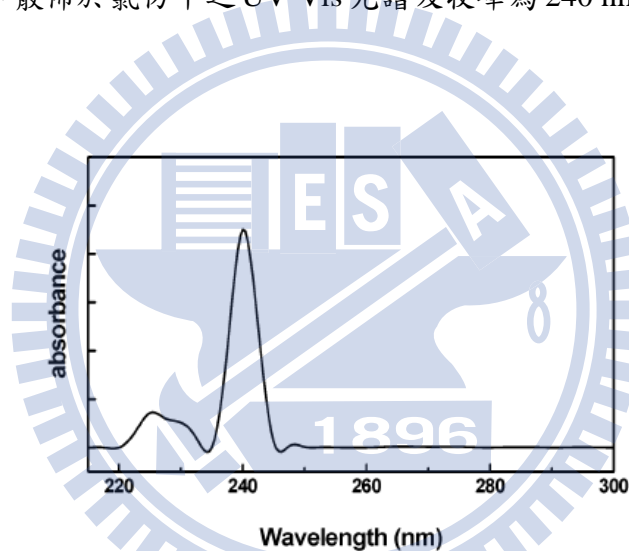


Fig. 2-13 UV-Vis absorption spectra of as-prepared In nano-particles dispersed in chloroform. The characteristic peak of the surface plasmon band at 240 nm indicates the formation of metal indium particle and individual particles less than 50 nm in size.

R.A. Ganeev 討論利用雷射剝削法製備的 In 奈米粒子<sup>21</sup>，經由 SEM 觀察，其尺寸範圍約在 30~100 nm，平均粒徑在 60 nm 左右，散佈於酒精中之吸收峰位置約在 350 nm 左右，如 Fig. 2-14 所示。

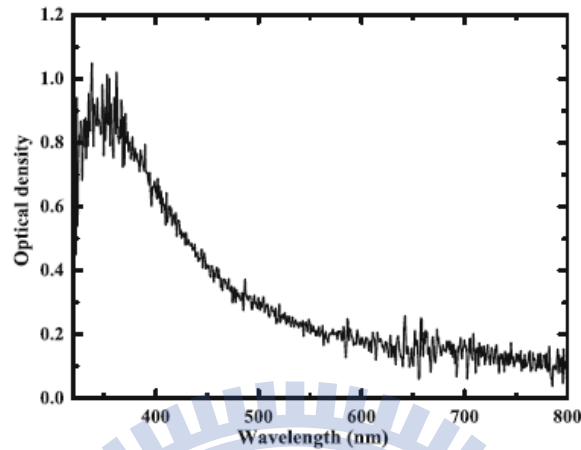


Fig. 2-14 UV-Vis absorption spectrum of ablated indium suspension in ethanol. In nano-particles ranging from 30 to 100 nm appeared in the SEM images. The average size of these nanostructures was estimated to be 60 nm. The characteristic peak of the surface plasmon band about 350 nm.

在 P.K. Khanna 的研究中，是利用 Na 金屬還原在不同溶液中之 In 奈米粒子<sup>19</sup>，然而此製備方法，仍會使表面產生具有輕微氧化之 In 奈米粒子，由 Fig.2-15 UV-Vis 光譜圖顯示，In-1 sample 為散佈於甲苯之 In 奈米粒子，其粒徑大小約為 15 nm，其吸收峰位置為 290 nm，而粒徑大小約 50 nm 之 In-3 sample 散佈於  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液中，吸收峰位置在 260 nm。

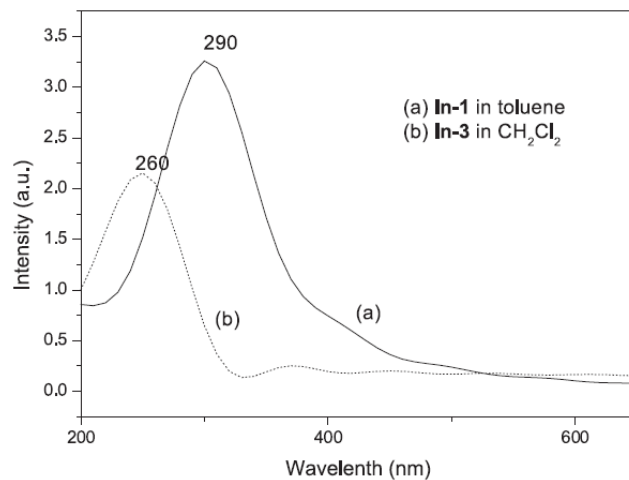


Fig. 2-15 UV-Vis absorption spectra of curve (a) with In-1 particle size about 15 nm in toluene whereas larger sized about 50 nm was curve-(b) In-3 in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Galvanic 取代反應曾討論 H. Li，利用金屬 Zn 還原出 In 奈米線<sup>20</sup>，再散佈於甲醇中，由甲醇溶液的上、中、下等各個分層中，取出直徑尺寸不同之奈米線，上層取出為較小直徑之奈米線，較大尺寸則由最下層溶液取出，所有溶液之後再重新散佈於 octane-TOPO 溶液中，並以 UV-Vis 光譜儀觀察得到如 Fig. 2-16 之結果。其中 curve-a 為上層部分取出之平均直徑為 40 nm 且方向與直徑比約為 10:1 之奈米線； curve-b 為中層取出之平均直徑為 105 nm 且方向與直徑比約為 7:1 之奈米線； curve-c 為最底層取出之平均直徑為 300 nm 且方向與直徑比約為 5:1 之奈米線。由 Fig. 2-16 所顯示可知，當奈米線的方向比減少時，吸收峰呈現紅位移。與先前討論文獻比較，In 奈米線似乎具有比 In 奈米粒子較長波長之吸收位置。然而介質環境之介電常數對 SPR 吸收位置有相當決定性之影響，故此一結果相當難以比較出是尺寸大小、還是形狀結構在主導 SPR 之吸收位置。在 H. Li 的文獻研究中亦難以說服與判斷是方向比減少影響紅位移，還是尺寸效應所導致之結果。

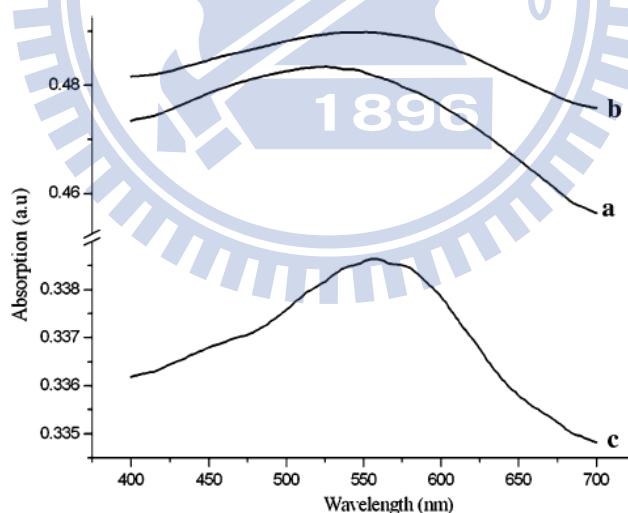


Fig. 2-16 UV-vis absorption spectrum of In nanowires with different diameters in octane-TOPO solution. In nanowires of curve-a extracted from the top level of methanol dispersion solution. In nanowires of curve-b extracted from the middle level of methanol dispersion solution. In nanowires of curve-c extracted from the bottom level of methanol dispersion solution.

其它文獻所討論之 SPR，如 N.H. Chou 的研究為尺寸約為 80 nm 的 octahedra 結構之 In 奈米粒子<sup>18</sup>，如 Fig. 2-17 所示，其 UV-Vis 吸收峰在 400 nm 處，然而文章中卻未指出所使用之環境溶液為何。另外，P. Singh 所合成之 In 奈米粒子<sup>17</sup>，平均直徑為小於 20 nm，散佈於甲醇溶液中測量 UV-Vis 光譜，然而實驗顯示之 UV-Vis 光譜圖卻是相當奇怪不自然的吸收峰，如 Fig. 2-18 所示。

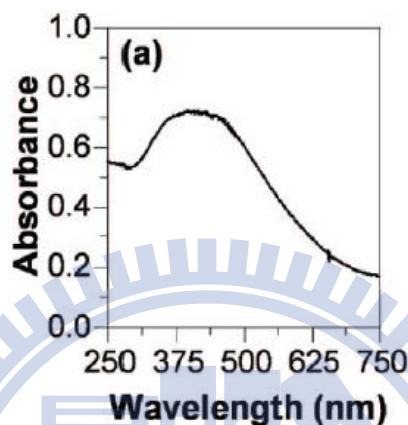


Fig. 2-17 UV-vis absorption spectrum of In nano-particles (octahedra)

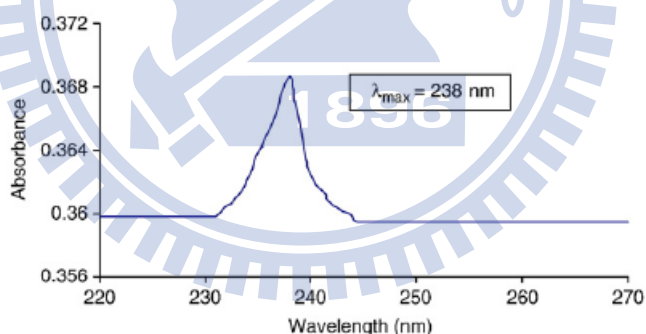


Fig. 2-18 UV-Vis spectrum of In nano-particles in methanol. The average size of these nanostructures was estimated to be 20 nm.

S. Polosan 之研究為製備在 KCl 晶體基板上的 In 奈米粒子<sup>75</sup>，其平均粒徑約為 12 nm，吸收峰約在 240 nm 處，其中由 Mie theory 計算 10 nm 尺寸吸收峰在 230 nm 左右，然而文章同樣未指明 UV-Vis 實驗的量測條件為何。截至目前所有文獻所提供的資訊，均難以判斷奈米 In 的 SPR 之變化趨勢。

## 2-4 金屬氧化物

氧化是自然界最常見反應之一，總觀有機、無機反應、甚至電化學反應等等，凡涉及電子轉移而氧化數增加之反應，均可稱之氧化反應。而金屬的氧化行為在生活中便隨處可見，如鐵的鏽蝕反應。在自然界中，除了貴金屬不易氧化外，多數金屬均會於表面形成金屬氧化物，而金屬氧化所造成之材料性質的改變往往是無法預期。一般而言，塊材金屬之氧化速率乃取決於環境溫度、氧分壓大小與腐蝕之環境，除此之外，金屬表面所形成之金屬氧化物，亦深刻的影響著氧化速率。截至現今，氧化研究之探討已有許多相關文獻，而奈米尺度下之金屬有著小尺寸效應與高比表面積等因素的影響，使得奈米金屬在化學(化學催化)與物理(低熔點、SPR)性質往往有著與巨觀尺度下截然不同之性質差異，因此奈米尺度之金屬氧化是現階段極需深入探討的。此外奈米金屬表面所形成之金屬氧化物的 band-gap 往往落在半導體範圍之中，因此形成 metal/semiconductor (core-shell) 之特殊結構，此等奈米級結構有許多潛在的應用，諸如光觸媒<sup>76,77</sup>、SPR sensor<sup>78,79</sup>、醫學用之顯影劑<sup>80</sup>、高密度之磁儲存<sup>81</sup>、光電元件<sup>82~84</sup>等。這類材料之特性應用與效率取決於半導體 band-gap 的大小，若能有效控制氧化速率，進而控制氧化物厚度誘發量子局限效應或其它性質，藉此調控材料性質甚至提升其效率。

### 2-4-1 金屬氧化物的型態

金屬的氧化行為是熱力學自發的反應，而金屬氧化後，表面所形成之金屬氧化物，一般可被區分為保護型(N-Type 氧化物)與非保護型(P-Type 氧化物)。保護型表示所形成之金屬氧化物為緻密且連續結構之氧化層，可防止氧分子與內部金屬進一步反應。非保護型表示形成之金屬氧化物為鬆散孔洞結構，因此無法有效阻止氧分子的侵入與金屬反應。

## 2-4-2 Pilling-Bedworth rule

Pilling-Bedworth ratio 為簡易判斷金屬在腐蝕條件下，金屬表面所形成之氧化層是否足夠保護內部金屬。

Pilling-Bedworth ratio 定義為<sup>88</sup>

$$R_{PB} = \frac{V_{\text{oxide}}}{V_{\text{metal}}} = \frac{M_{\text{oxide}} \cdot \rho_{\text{metal}}}{n \cdot M_{\text{metal}} \cdot \rho_{\text{oxide}}} \quad 2-4$$

- $R_{PB}$  : Pilling-Bedworth ratio,
- $M$  : 原子質量或分子質量
- $n$  : 一個氧化物分子中具有多少金屬個數 (如  $n_{\text{In}_2\text{O}_3} = 2$ )
- $\rho$  : 密度
- $V$  : 莫爾體積
- $R_{PB} < 1$  : 金屬氧化物為破裂結構，無保護性 (Ex: Ca = 0.64, Mg = 0.81)
- $R_{PB} > 2$  : 金屬氧化物為鬆散剝落結構，無保護性 (Ex: Fe = 2.14, Ta = 2.47)
- $R_{PB} = 1 \sim 2$  : 金屬氧化物為緻密，具保護性 (Ex: Al = 1.28, In = 1.238)



### 2-4-3 N-type、P-type 氧化物

典型的 N-type 金屬氧化物為負電荷傳輸方式<sup>85</sup>，實際上即為半導體中所稱之 N 型半導體。這類金屬氧化物的形成方式為，當形成非正常當量比之缺陷時(僅可能形成  $M_{1+x}O$  或  $MO_{1-x}$ )，將會多出電子於晶體中。如 Fig. 2-19 顯示形成  $Zn_{1+x}O$  缺陷時，會多出兩個電子。同樣的 Fig. 2-20 顯示當形成  $MO_{1-x}$  缺陷時，亦會多出兩個電子來。對 P-type 金屬氧化物而言，有著與 N-type 之相反情況，是以正電荷傳輸之 P 型半導體<sup>85</sup>，形成非正常當量比之缺陷時(僅形成  $M_{1-x}O$  或  $MO_{1+x}$ )，將會多出電洞於晶體中。

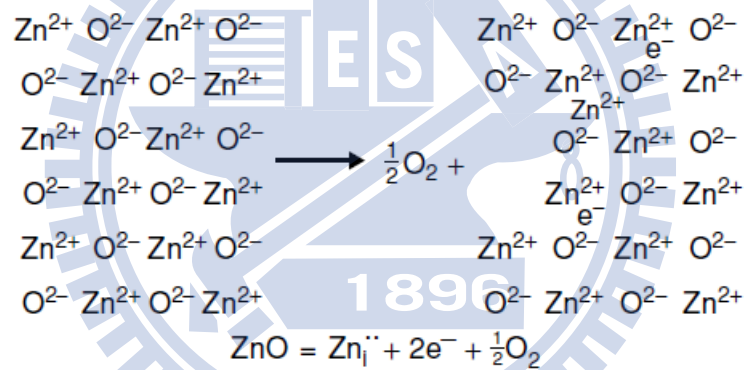


Fig. 2-19 Formation of metal-excess ZnO ( $M_{1+x}O$ ) with excess electrons and interstitial Zn ions from perfect ZnO.

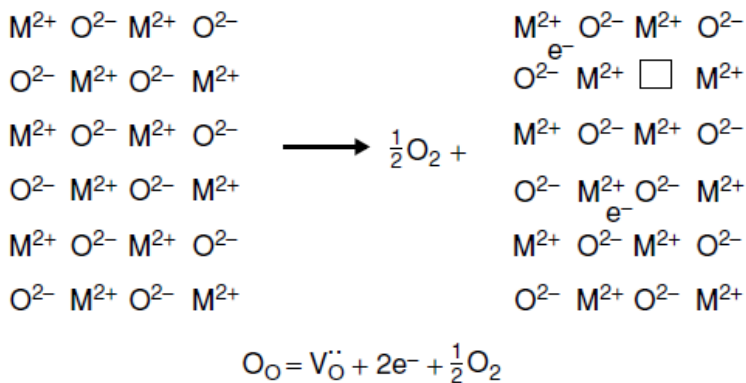
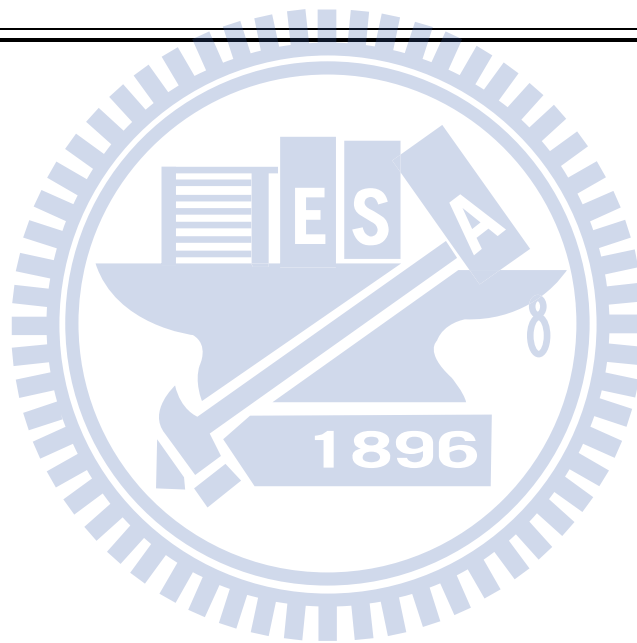


Fig. 2-20 Formation of oxygen-deficit MO with oxygen vacancies and excess electrons from 'perfect' MO.

Table 2-3 [87]: Classification of electrical conductors: oxides, sulphides and nitrides.

<p style="text-align: center;"><b>Metal-excess semiconductors (<i>n</i>-type)</b></p> <p>BeO, MgO, CaO, SrO, BaO, BaS, ScN, CeO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>, UO<sub>3</sub>, U<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, TiS<sub>2</sub>, (Ti<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), TiN, ZrO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, (V<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), VN, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, (Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, WS<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (CuFeS<sub>2</sub>), ZnO, CdO, CdS, HgS(red), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), SiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>.</p> <p style="text-align: center;"><b>Metal-deficit semiconductors (<i>p</i>-type)</b></p> <p>UO<sub>2</sub>, (VS), (CrS), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (&lt;1250°C), MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (WO<sub>2</sub>), MoS<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ReS<sub>2</sub>, FeO, FeS, NiO, NiS, CoO, (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), PdO, Cu<sub>2</sub>O, Cu<sub>2</sub>S, Ag<sub>2</sub>O, CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (Ti<sub>2</sub>O), Ti<sub>2</sub>S, (GeO), SnS, (PbO), (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>).</p>
--



## 2-4-5 金屬的氧化行為

一般而言，金屬氧化過程可被分成兩類型態考慮，一種為金屬失去電子後，金屬離子由界面處往氧化物方向擴散至外，如 Fig. 2-21 (a)所示，此種氧化方式往往使金屬氧化物鬆散而不具保護性，此氧化行為常出現於 P-type 金屬氧化物中。而另一種為吸附於表面的氧分子，先形成氧離子型態後，氧離子再往金屬內部擴散，與金屬結合成金屬氧化物，如 Fig. 2-21 (b)所示，此類的氧化方式則常出現在 N-type 金屬氧化物中，因為氧離子不斷往裡面擴散，致使金屬氧化物越來越緊密，越來越難使其它氧離子再往裡面有限的空間擴散進入。

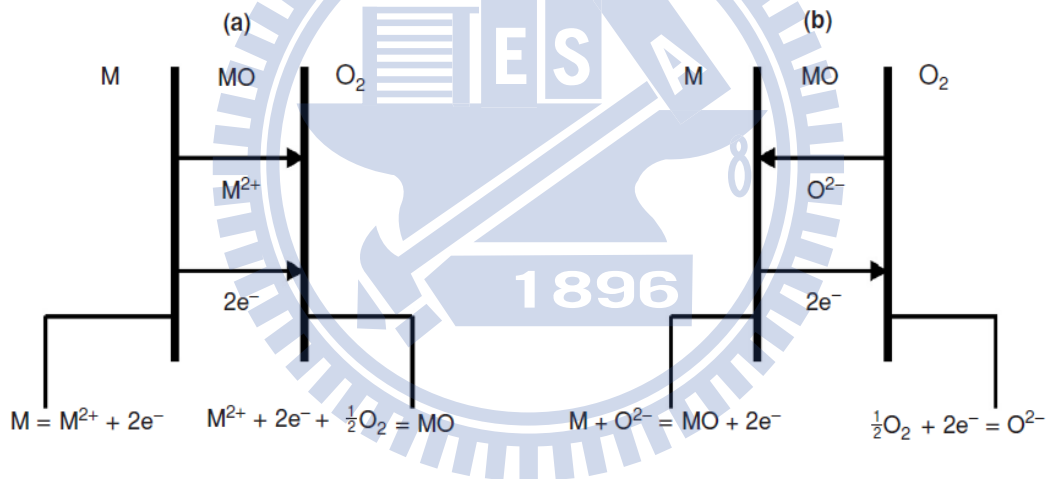


Fig. 2-21 Interfacial reactions and transport processes for high temperature oxidation mechanisms: (a) cation mobile and (b) anion mobile.

## 2-4-6 金屬氧化速率方程式(Rate Laws)

金屬的氧化速率一般而言可區分為五種類型: Linear、Parabolic、Cubic、Direct Logarithmic、Inverse logarithmic<sup>89</sup>，在某些特殊情況下，金屬氧化方式為兩階段不同類型的氧化行態，或是同時混和兩種類型的氧化行為。以下為五種類型之速率關係式，其中 $\Delta m$  可以為氧化物變化厚度、金屬重量變化量、氧化物體積變化量或是周遭環境氣體體積消耗量等等，主要取決於所量測氧化的方式與方法<sup>90</sup>。

- Linear law :  $\Delta m = k t$
- Parabolic law :  $(\Delta m)^2 = k t + C$
- Cubic law :  $(\Delta m)^3 = k t + C$
- Direct logarithmic law :  $\Delta m = k \text{Log}(\tau t + 1) + C$
- Inverse logarithmic law :  $\frac{1}{\Delta m} = k \text{Log}(\tau t + 1) + C$

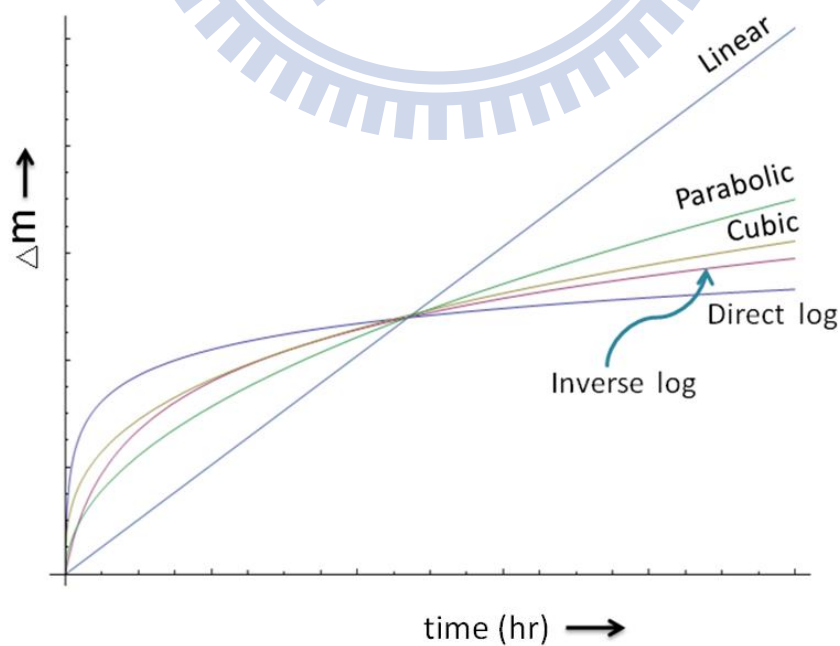


Fig. 2-22 Plots of oxide mass increased versus oxidation time for five basic rate laws.

## 2-4-7 銻的氧化行為

2008 年 J. Kim<sup>55</sup> 發表塊材 In 金屬之焊接研究，曾討論到在大氣氣氛下，25°C ~ 400°C 溫度範圍內，不同溫度區間下氧化 2 hr，並利用橢圓儀量測表面氧化厚度，實驗結果如 Fig. 2-23，最先可被測量到氧化厚度變化之溫度為接近 In 熔點 156°C 的溫度(150°C、160°C)，而在氧化厚度與溫度關係變化，文獻曾提到為函數關係，卻未進一步指出氧化的 Rate Laws 為何種類型。

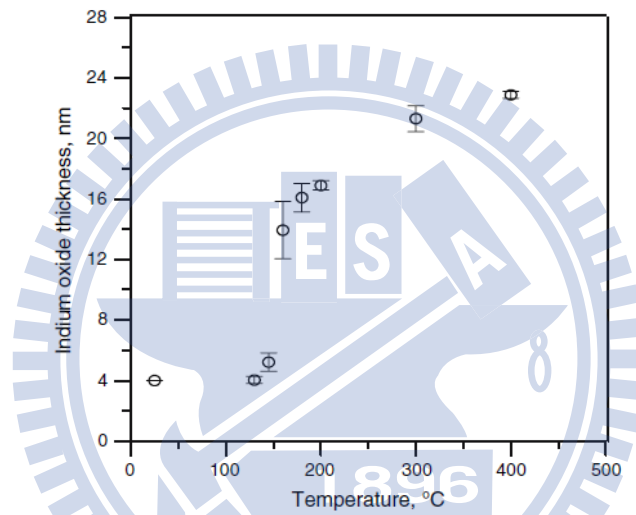


Fig. 2-23 The growth of indium oxide versus heating temperature.

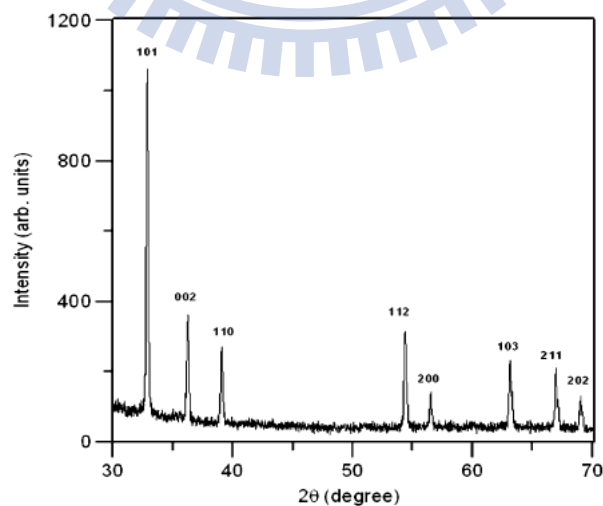


Fig. 2-24 XRD pattern for the sample heated at 153°C for 4 hr. The peaks labeled are from pure indium.

由 Fig. 2-24 XRD 檢測結果，153°C 中氧化 4 hr 之氧化物，無法由 XRD 被檢測到，作者認為此時，氧化物為非晶相之  $\text{In}_2\text{O}_3$ ，而當溫度提升至 200°C 氧化 4 hr 之 XRD 檢測，即可發現  $\text{In}_2\text{O}_3$  的存在，如 Fig. 2-25 所示。

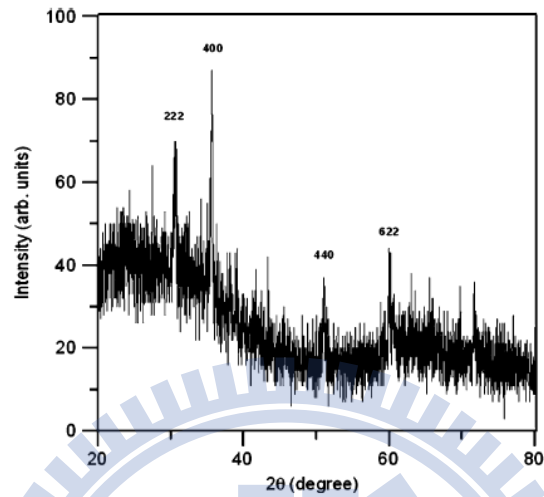


Fig. 2-25 XRD pattern for the sample heated at 200°C for 4 hr. The peaks labeled are from indium oxide.

同年，J. Cho<sup>56</sup> 研究塊材 In 金屬的氧化與還原行為文獻中，列出 In 與  $\text{In}_2\text{O}_3$  可供計算之熱力學參數，並提供了一張 In- $\text{In}_2\text{O}_3$  Ellingham diagram，供查閱在低氧分壓與 300~900°C 溫度區間的氧化條件，In 金屬的氧化還原方向，如 Fig. 2-26 所示。

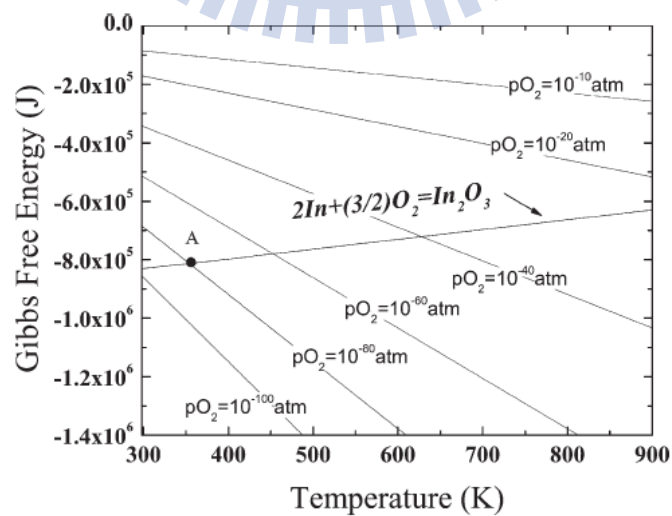


Fig. 2-26 Ellingham diagram with oxygen isobars for the oxidation of indium.

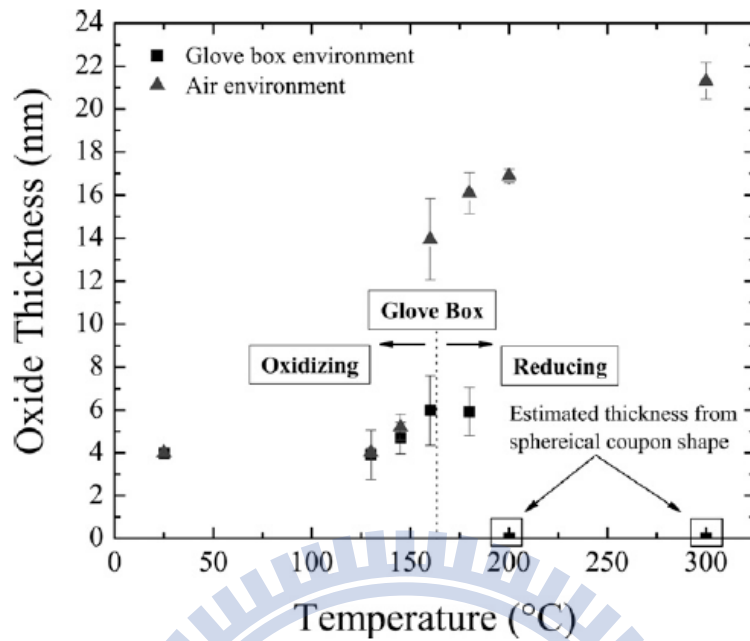


Fig. 2-27 Indium oxide thickness as a function of temperature heat treated for 120 min in air and a glove box environment with  $\text{H}_2\text{O} = 0.3$  ppm,  $\text{O}_2 < 0.1$  ppm, and  $\text{H}_2 = 0.6\%$ .

Fig. 2-27 為比較大氣氣氛下與手套箱中具有  $\text{H}_2$  氣氛下的氧化行為與溫度的關係，在大氣氣氛氧化之 In 金屬行為超過金屬熔點時，呈現非保護性氧化，氧化厚度會隨氧化時間之增加而繼續增加，然而在手套箱中的實驗，當溫度超過熔點時， $\text{H}_2$  與  $\text{In}_2\text{O}_3$  作用之熱力學驅動力大於 In 金屬的氧化，因此反應改走還原路徑，而停止繼續氧化。

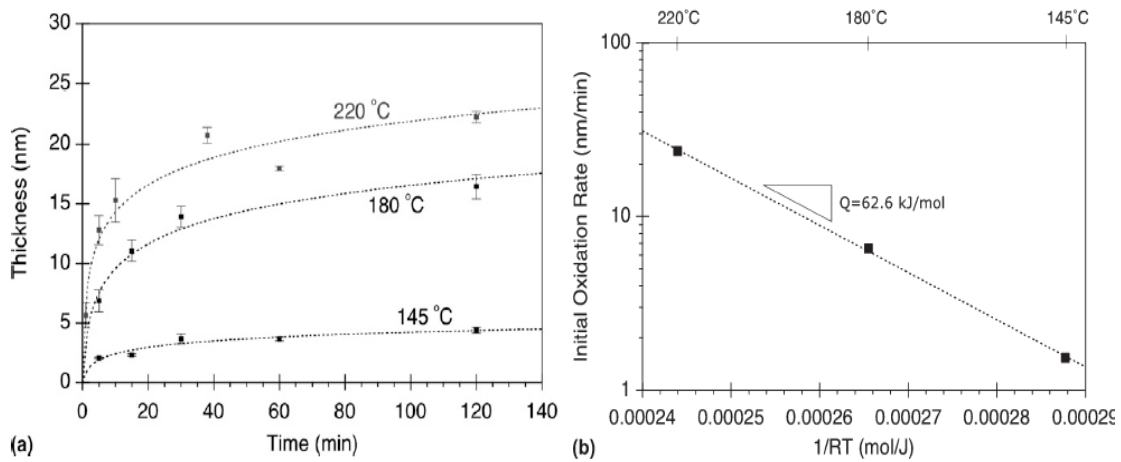


Fig. 2-28 (a) Growth kinetics of indium in air at various temperatures and (b) activation energy for initial oxidation process.

Fig. 2-28(a) 為 In 金屬在不同溫度下之氧化厚度與氧化時間之變化，曲線變化經適配(fitting)結果為 logarithmic law 之氧化速率行為，可表示為 2-5 式

$$y = k_0 \ln\left(\frac{t}{\tau} + 1\right) \quad 2-5$$

經分析結果，145°C 之初始氧化速率為 1.5 nm/min，而 180°C 初始氧化速率為 6.6 nm/min，220°C 為 23.8 nm/min。將三個初始氧化速率取 log 指數再對 1/RT 畫圖，可得到氧化反應的活化能為 0.65 eV，如 Fig. 2-28(b)顯示。



## 2-5 $\text{In}_2\text{O}_3$ 奈米結構之光致螢光(PL)特性

### 2-5-1 PL(Photoluminescence)發光原理

螢光(luminescence)是一種屬於冷光性的發光，即發光過程不產生發熱現象。螢光的發光現象常發生在電化學發光(Electrochemiluminescence)、生物發光(bioluminescence)、電致發光(Electroluminescence)、輻射發光(Radioluminescence)、陰極管放光(Cathodoluminescence)、光致發光 (Photoluminescence)等等。

對一個光致發光的半導體來說，發光原理為入射光子能量大於或至少等於此半導體之能隙(band-gap)時，光子即有機會激發價電帶上的電子躍遷至傳導帶，當電子由激發態回到基態時，即會藉由放光之方式釋放相當於能隙大小的光子能量，此即為光致發光的基本原理。然而一般放光過程，電子會經過(1)被激發；(2)聲子能量散射；(3)電子電洞再結合，如 Fig. 2-29 顯示。

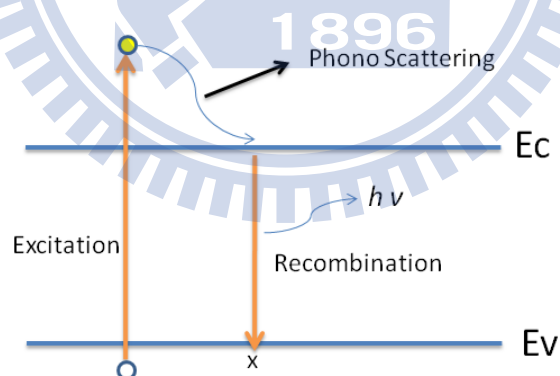


Fig. 2-29 Electron was excited by absorb photon and then recombined with hole for emission light.

## 2-5-2 本質、缺陷發光的差異性

**Near band-edge emission:** 當半導體材料為結晶性良好時，晶體中缺陷濃度很少，電子將較不受到缺陷捕捉或影響，且能隙(band-gap)中也較不會出現雜質能隙位置，因此電子再結合時幾乎可視為由傳導帶最低位置，落回價電帶最高位置，放出近乎於能隙大小的能量光子，稱之為 Near band-edge emission，又可稱之本質發光。發光行為如 Fig. 2-29 所示。

**Deep-level emission:** 當半導體材料中晶格結晶不完美，存在帶電荷之缺陷，或摻雜其它雜質元素時，半導體能隙大小將有所影響，雜質會在能隙中，引入缺陷或雜質能態位置，因此可能會造成電子被捕捉於此缺陷能隙位置，再由此能隙位置落回至價電帶最高位置放出光子，此類發光稱之 Deep-level emission，也可稱作缺陷發光，其雜質能隙會導致發光波長大於本質發光之的波長，電子轉換過程如 Fig. 2-30 所示。

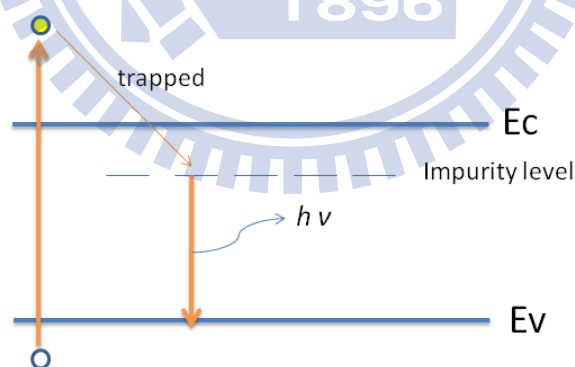


Fig. 2-30 Electron transit process, including absorb photon, impurity trapped and recombination with hole for emission light.

### 2-5-3 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 奈米結構之 PL 特性

In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 材料之研究文獻<sup>91~115</sup>均指出是 N-type 半導體，至 2009 年之前，多數文獻認為其直接能隙為 3.6 eV<sup>92,96,98,99,108,109,111~113</sup>；間接能隙為 2.6 eV，較保守的文獻則認為直接能隙大小約 3.55~3.75eV<sup>91,93,105,107</sup>，直到最近開始出現修正 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 能隙之文獻研究<sup>116</sup>，其中文獻指出 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可能存在著一個小於 3 eV 的直接能隙。

然而目前所有對於 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之 PL 性質之機制，均無法清楚被解釋。目前所有研究都具有的共識是發短波長之 PL-UV 光為 Near band-edge emission，而發光落在 Visible 範圍為氧缺陷造成之 Deep-level emission，其中氧缺陷可能為 V<sub>O</sub><sup>X</sup>、V<sub>O</sub><sup>·</sup> 或 V<sub>O</sub><sup>··</sup> (X:表電中性；·:表示帶一個正電荷；··:表示帶兩個正電荷)，由於氧缺陷存在於晶體材料中可被視為雜質，就如同對 Si 半導體摻雜 P-type 元素，造成 acceptor level 存在於 Fermi level 之下；摻雜 N-type 元素，造成 donor level 存在於 Fermi level 之上。由於氧缺陷所造成的雜質能隙為 donor level，其存在於 Fermi level 之上。然而就如同現在也尚未被研究清楚之 ZnO 氧缺陷發光一樣，不同類型之氧缺陷對所造成之 donor level 距傳導帶最低能隙之位置為多少(氧缺陷所造成的發光，並非指 V<sub>O</sub><sup>·</sup> 或 V<sub>O</sub><sup>··</sup> 的正電荷與電子再結合放出 PL 光譜，而是指氧缺陷對電子之態結構影響，為提供新的能隙位置，供電子能具有這樣態結構之能量位置，而 PL 的發光光譜均是電子與電洞再結合放光的)，一直以來沒有定論，也很難由實驗被證實，因為要控制材料形成何種類型之氧缺陷，並且還要能由實驗判斷出缺陷之數量與氧缺陷類型是相當困難的。有些文獻<sup>95,112</sup>指出利用 XPS 鑑定 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面的氧缺陷存在，可進一步藉由適配(fitting)計算出 In<sub>2</sub>O<sub>3-x</sub>，即 In : O 之平均比例為多少。然而 XPS 所提供之資訊僅止於證實表面的 In<sub>2</sub>O<sub>3-x</sub> 確實具有氧缺陷存在，至於缺陷濃度的多寡，並不能被確切顯示，即 X 對應 PL-Visible 發光範圍的關係。另一個間接性的實驗研究<sup>100,101</sup>，利用 EPR(Electron Paramagnetic Resonance)可判斷材料中是否具有帶一個正電荷之氧缺陷 V<sub>O</sub><sup>·</sup> 存在與多寡，這是由

於 $V_O$ 為順磁而可被量測，然而另外的氧缺陷類型非順磁性質，因此無法排除材料中是否不具有 $V_O^X$ 或 $V_O^{\cdot\cdot}$ 存在之可能性。另有文獻<sup>117</sup>研究指出  $\text{SnO}_2$  材料中的 $V_O^X$ 為淺層的 donor level，最新的  $\text{In}_2\text{O}_3$  的 PL 研究文獻<sup>112</sup>，引用  $\text{SnO}_2$  文獻<sup>117</sup>，認為他們所合成的  $\text{In}_2\text{O}_3$  PL 光譜為 580 nm 橘光，是因為存在著 $V_O$ 或 $V_O^{\cdot\cdot}$ 缺陷，才会有如此長波段的激發光譜。

此外不考慮少數特意摻雜其它元素的  $\text{In}_2\text{O}_3$  PL 研究文獻，就目前絕大多數之  $\text{In}_2\text{O}_3$  之氧缺陷 PL-Visible 光譜均落於 400~520 nm 之間<sup>91-95,98,100-103,113,106,109</sup>，本質 UV 發光範圍為 330~380 nm<sup>97,99,104,105,106</sup>。少數文獻的 Visible 發光範圍超過 550 nm<sup>96,99,110-112,114</sup>，而更少的文獻是發光位置能超過 600 nm<sup>110,111,115</sup>。此外另有少數研究文獻<sup>107,108</sup>，所提供的資訊是可能有誤的，好比以 380 nm 的 Xe 氣燈當激發光源，卻在 PL 光譜中出現比激發光源更短波長的 PL 光譜。

儘管現在的 PL 發光機制眾說紛紜，然而  $\text{In}_2\text{O}_3$  的 PL 缺陷發光仍是值得更深入的研究與探討，因為其發光範圍的多樣性，使得具有相當大的潛力被應用於未來的光電元件上。然而除了具有應用潛力外，亦可藉由 PL 缺陷發光的強度與位置，來了解實驗所合成的奈米  $\text{In}_2\text{O}_3$  是否為結晶性良好(塊材的  $\text{In}_2\text{O}_3$  是無 PL 光譜的<sup>100,112-114</sup>)，或特意摻雜雜質後，雜質在晶體中所扮演的角色為何，這些都是 PL 除了發光應用外，亦可反向作為探討材料內部特性的良好工具。

## 第三章、實驗方法與步驟

### 3-1 實驗藥品

1. 乙二醇 (Ethylene Glycol, EG) :  $C_2H_4(OH)_2$  99+% , ACROS
2. 氯化銦 (Indium(III) Chloride tetrahydrate) :  $InCl_3 \cdot 4H_2O$  99.99% ,  
SIGMA-ALDRICH
3. (Indium(III) acetylacetonate) :  $In(acac)_3$  99.99% , SIGMA-ALDRICH
4. 硼氫化鈉 (Sodium Borohydride) :  $NaBH_4$  98+% , ACROS
5. 聚乙烯吡咯烷酮 (Polyvinylpyrrolidone, PVP) :  $(C_6H_9NO)_n$ 
  - A. Average M.W. : 58,000 , ACROS
  - B. Average M.W. : 29,000 , SIGMA-ALDRICH
  - C. Average M.W. : 10,000 , SIGMA-ALDRICH
6. 雙氧水 (Hydrogen Peroxide solution) :  $H_2O_2$  30% , SIGMA-ALDRICH
7. 銨水 (Ammonia solution) :  $NH_4OH$  28~30% , Riedel-de Haen
8. 氫氧化鈉 (Sodium Hydroxide) :  $NaOH$  ACROS
9. 乙醇 (Ethyl Alcohol) :  $C_2H_5OH$  95% , 友和貿易有限公司
10. 2cm x 2cm 石英玻璃

### 3-2 實驗設備

Table 3-1: The machine used for preparing and analyzing experimental nano-particles.

儀器名稱	廠牌及型號
加熱器	CORNING , PC-420D
高速離心機	HITACHI , CF15RXII
超音波共振機	DELTA , DC200H
真空烘箱	
X-ray光繞射儀	SIEMENS , D5000
紫外光-可見光光譜儀	THERMO SCIENTIFIC, Evolution 300
場發射高分辨穿透式電子顯微鏡	JEOL , JEM-2100F
熱場發射掃描式電子顯微鏡	JEOL , JSM-6500F
冷場發射掃描式電子顯微鏡	JEOL , JSM-6700F
旋轉塗佈機	
PL系統:He-Cd Laser	IK series 3301R-G
光激發光譜儀	HORIBA JOBNYVON IHR320

### 3-3 實驗方法

#### 3-3-1 奈米 In 之合成

合成奈米 In 方法諸如前面文獻回顧所提及大致分成物理法與化學法，而本實驗是利用  $\text{NaBH}_4$  當還原劑，以乙二醇當溶劑，利用簡單新穎的實驗技巧與特殊的還原條件。成功製備五種奈米 In 結構，分別為實心 In 奈米球體(Solid In nano-sphere)、多面體 In 奈米結晶(Polyhedral In nano-crystal)、蟲蝕 In 奈米球體(Wormhole-like In nano-sphere)、In 奈米線(In nano-wire)、In 奈米粒子(In nano-particle)

Table 3-2: Experimental conditions used for preparing In solid nano-spheres, polyhedral nano-crystals, wormhole-like nano-spheres, wires and small NPs.

Shape	Solid sphere	Polyhedral crystal	Wormhole-like	Wire	Small NPs
Precursor	$\text{InCl}_3$	$\text{InCl}_3$	$\text{In}(\text{acac})_3$	$\text{InCl}_3$	$\text{InCl}_3$
Solvent	EG	EG	EG	EG	EG
Initial temperature	RT	$\sim 15^\circ\text{C}$	RT	$\sim 15^\circ\text{C}$	$100\sim 180^\circ\text{C}$
Reducing agent	$\text{NaBH}_4$	$\text{NaBH}_4$	$\text{NaBH}_4$	$\text{NaBH}_4$	$\text{NaBH}_4$
Surfactant				PVP	

### 3-3-2 實心 In 奈米球體(Solid In nano-sphere)製備方法

1. 配製 10 mL 濃度為 3.41 mM 之  $\text{InCl}_3$  / Ethylene Glycol 溶液
2. 室溫下，以 3 cm 長 0.5 cm 寬之磁石在 1000 rpm 快速攪拌下，直接加入  $\text{NaBH}_4$ : 0.1 g powder
3. 固定磁石攪拌速度 10 min，之後將轉速降低至 rpm: 500 約 3 min
4. 以高速離心機 rpm: 15000，離心 15 min 離下深灰色溶液
5. 改以酒精當溶劑，利用超音波重新散佈於酒精中
6. 再以離心機 rpm: 8500 or 9000，離心 10 min 離下深灰色溶液
7. 重複 step 5 與 step 6 步驟約 8~9 次後，即可洗淨 Ethylene Glycol

配製 10 mL 濃度為 3.41 mM 之  $\text{InCl}_3$  / EG 溶液

室溫下，於磁石 rpm: 1000 攪拌下，加入  $\text{NaBH}_4$ : 0.1 g powder

約 10 幾秒後，快速生成灰色溶液

固定攪拌速度，攪拌 10 min 後，離心並改以酒精重複散佈水洗 8~9 次



### 3-3-3 多面體 In 奈米結晶(Polyhedral In nano-crystal)製備方法

1. 配製10 mL濃度為3.41 mM之 $\text{InCl}_3$  / Ethylene Glycol溶液
2. 約15°C下，以3 cm長0.5 cm寬之磁石在rpm : 1000快速攪拌下，直接加入 $\text{NaBH}_4$ : 0.07 g powder
3. 固定磁石攪拌速度3 min後，第二次加入 $\text{NaBH}_4$  : 0.05 g powder
4. 固定磁石攪拌速度10 min，之後將轉速降低至rpm : 500約3 min
5. 以高速離心機rpm : 15000，離心15 min離下深灰色溶液
6. 改以酒精當溶劑，利用超音波重新散佈於酒精中
7. 再以離心機rpm : 8500 or 9000，離心10 min離下深灰色溶液
8. 重複step6與step7步驟約 8~9 次後，即可洗淨Ethylene Glycol

配製10 mL濃度為3.41 mM之 $\text{InCl}_3$  / EG溶液

約15°C下，於磁石rpm: 1000攪拌下，加入 $\text{NaBH}_4$  : 0.07 g powder

約1 min 左右，漸漸生成淡褐色溶液

攪拌3 min後，第二次加入 $\text{NaBH}_4$  : 0.05 g powder

約10 幾秒間，快速生成灰色溶液

固定攪拌速度，攪拌10 min 後，離心並改以酒精重複散佈水洗8~9次

### 3-3-4 蟲蝕 In 奈米球體(Wormhole-like In nano-sphere)製備方法

1. 配製10 mL濃度為4.85 mM之 $\text{In}(\text{acac})_3$  / Ethylene Glycol溶液
2. 由於 $\text{In}(\text{acac})_3$ 難溶於EG溶液，預先利用磁石強烈攪拌數個小時，至溶液引入許多空氣，而產生白色霧狀溶液
3. 室溫下，以3 cm長0.5 cm寬之磁石在rpm : 500攪拌下，直接加入 $\text{NaBH}_4$  : 0.03 g powder
4. 固定磁石攪拌速度約1 min左右，第二次加入 $\text{NaBH}_4$  : 0.07 g powder，在固定磁石攪拌速度rpm : 500，攪拌10 min
5. 以高速離心機rpm: 15000，離心15 min離下深灰色溶液
6. 改以酒精當溶劑，利用超音波重新散佈於酒精中
7. 再以離心機rpm: 8500 or 9000，離心10 min離下深灰色溶液
8. 重複step6與step7步驟約 8~9 次後，即可洗淨Ethylene Glycol

配製10 mL濃度為4.85 mM之 $\text{In}(\text{acac})_3$  / EG溶液，並強烈攪拌數小時

室溫下，於磁石rpm : 500攪拌下，加入 $\text{NaBH}_4$  : 0.03 g powder

加入  $\text{NaBH}_4$  後，會不斷產生許多泡泡

攪拌約1 min左右，第二次加入 $\text{NaBH}_4$  : 0.07 g powder

約 10 幾秒間，快速生成灰色溶液

固定攪拌速度，攪拌 10 min 後，離心並改以酒精重複散佈水洗 8~9 次

### 3-3-5 In 奈米線(In nano-wire)製備方法

1. 配製10 mL濃度為3.41 mM之 $\text{InCl}_3$ /Ethylene Glycol溶液並溶入PVP<sub>10000</sub>: 0.5 g
2. 約15°C下，以3cm長0.5cm寬之磁石在rpm: 500攪拌下，直接加入 $\text{NaBH}_4$ : 0.07 g powder
3. 固定磁石攪拌速度3 min後，第二次加入 $\text{NaBH}_4$ : 0.05 g powder
4. 固定磁石攪拌速度rpm : 500，攪拌10 min
5. 以高速離心機rpm : 15000，離心15 min離下深灰色溶液
6. 改以酒精當溶劑，利用超音波重新散佈於酒精中
7. 再以離心機rpm : 8500 or 9000，離心10 min離下深灰色溶液
8. 重複step6與step7步驟約8~9次後，即可洗淨Ethylene Glycol

配製10 mL濃度為3.41 mM之 $\text{InCl}_3$ /EG溶液，並溶入PVP<sub>10000</sub>: 0.5 g

15°C下，於磁石rpm : 500攪拌下，加入 $\text{NaBH}_4$ : 0.07 g powder

約1min左右，漸漸生成淡褐色溶液

攪拌3 min後，第二次加入 $\text{NaBH}_4$ : 0.05 g powder

約10幾秒間，快速生成灰色溶液

固定攪拌速度，攪拌10 min後，離心並改以酒精重複散佈水洗8~9次

### 3-3-6 In 奈米粒子(In nano-particle)製備方法

1. 配製10 mL濃度為3.41 mM之 $\text{InCl}_3$  / Ethylene Glycol溶液
2. 預熱至 $100^\circ\text{C}$ 下，以3cm長0.5cm寬之磁石在rpm: 800攪拌下，直接加入 $\text{NaBH}_4$ : 0.02 g powder
3. 固定磁石攪拌速度3 min後，quench至5 mL冰浴溫度下的EG
4. 以高速離心機rpm: 15000， $5^\circ\text{C}$ 離心50 min離下深褐色溶液
5. 改以酒精當溶劑，利用超音波重新散佈於酒精中
6. 再以離心機rpm: 15000，離心30 min離下深褐色溶液
7. 重複step5與step6步驟約10次以上，即可洗淨Ethylene Glycol

配製10 mL濃度為3.41 mM之 $\text{InCl}_3$  / EG溶液

預熱至 $100^\circ\text{C}$ 下，於磁石rpm: 800攪拌下，加入 $\text{NaBH}_4$ : 0.02 g powder

瞬間生成深褐色溶液

攪拌3 min後，quench至5 mL冰浴溫度下的EG

離心並改以酒精重複散佈水洗 10 次以上

### 3-4 奈米 In 之氧化實驗

將洗淨EG後的實心In奈米球體，由酒精中滴於2 cm x 2 cm之石英玻璃上乾燥後。置於事先預熱好的加熱器上，於實驗設定的溫度與大氣氣氛中進行奈米In氧化實驗，實驗事先以空白石英玻璃放置加熱器中，並以兩組熱電偶監測石英玻璃上兩側的溫度是否與實驗所設定之溫度一樣，溫度誤差控制在 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。之後改以欲氧化之試片於相同位置進行氧化。(熱電偶監測過程須完全平貼石英玻璃上，至少1.5 cm以上，以確保溫度量測之精確)而石英試片置於加熱器上會於一分鐘內快速升溫至實驗設定的溫度，在控制實驗欲氧化的時間，而後以夾子取下石英玻璃，並迅速放置三層厚之玻片上，5秒左右再以夾子移動至玻片其它位置三、四次。石英玻璃會於由加熱溫度30秒內降至室溫。之後進行XRD鑑定In-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>結晶性強度變化。然後再以同一試片於相同的實驗溫度下，再繼續進行氧化實驗，在實驗設定時間間隔下，續而取下試片再次以XRD鑑定實驗結果。反覆氧化實驗與XRD鑑定實驗，直到氧化實驗最大設定時間100 hr為止。高溫氧化實驗，實驗時間為XRD無法比對In之結晶強度為止。(氧化時間忽略石英試片升溫與降溫的短暫時間)氧化實驗溫度設定五區間，分別為100 $^{\circ}\text{C}$ 、140 $^{\circ}\text{C}$ 、170 $^{\circ}\text{C}$ 、200 $^{\circ}\text{C}$ 、250 $^{\circ}\text{C}$ 。氧化時間間隔隨各溫度而有所調整。

#### 3-4-1 In-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(core-shell)奈米粒子之合成

以先前奈米In氧化實驗所知的氧化速率為氧化基礎，以250 $^{\circ}\text{C}$ 當氧化溫度，於實驗設定好的氧化時間下，取下石英試片即可達到控制不同氧化厚度之奈米In-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(core-shell)結構，將石英試片放置50 mL的玻璃樣品瓶中，加入少量酒精至可沒過石英玻璃少許高度，以超音波震盪1 min左右，即可將石英玻璃上的奈米In-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子完全散佈於酒精中。後續在以UV-Vis吸收光譜分析與SEM、TEM影像觀察奈米材料之結構與形狀變化。

## 3-5 奈米 In 與奈米 In-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子之鑑定與分析

### 3-5-1 X-Ray 繞射分析

1. 奈米粒子洗淨EG步驟:將剛製備好之奈米In，第一次直接由EG溶液，以高速離心機rpm: 15000，離心15 min。將離心後之上層澄清EG溶液輕輕由離心管倒出，之後加入酒精以超音波重新散佈回溶液中，重新以rpm: 8500或9000，離心10 min，即可離下奈米粒子，重複上述離心與酒精散佈步驟清洗8~9次。
2. XRD試片製作方式:將清洗乾淨之In奈米粒子，由酒精溶液滴於 2 cm x 2 cm 石英玻璃上，使之自然乾燥。
3. XRD掃描模式設定Detector Scan，低略角5°，工作電壓40 KV，電流40 mA，掃描方式為step mode，速度2 sec/step，範圍奈米In為30°~70°，氧化實驗試片為20°~80°。

### 3-5-2 紫外光-可見光吸收光譜(UV-vis absorption spectra)

1. UV-vis absorption樣品製作: 樣品為洗淨EG之奈米In或作完氧化實驗重新散佈回酒精中之In-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(core-shell)奈米粒子。
2. 參數設定: Photometric Mode選擇Absorbance，Band Width : 1.0 nm，Scanning Speed: 600 nm/min，掃描起點波長為200 nm，終點波長為1100 nm，Data Pitch 為1 nm。
3. 將兩個注滿酒精溶劑之石英cell分別放置於參考槽與樣本槽兩個槽內，測量酒精Baseline。
4. 在以酒精Baseline為基準下，將置於樣本槽換為欲測樣品，開始樣品的測量。

### 3-5-3 場發射掃描式電子顯微鏡(Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM)

1. SEM試片製作方式: 將清洗乾淨之In奈米粒子或氧化實驗的In-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>奈米粒子, 由酒精溶液滴於約0.5 cm x 0.5 cm矽基板上, 使之自然乾燥。
2. 試片事先鍍Pt奈米薄膜(增加導電性), 參數設定為20 mA、90秒。
3. SEM拍攝模式設定為工作電壓15 KV; emission current: 10 mA; probe current: 11。
4. 將試片放入SEM Chamber中至真空度 $9.63 \times 10^{-5}$ , 開始掃描試片, 掃描倍率為10,000X~300,000X不等。

### 3-5-4 場發射穿透式電子顯微鏡(Field Emission Transmission Electron Microscope, FETEM)

1. TEM試片製作方式: 將清洗乾淨之In奈米粒子或氧化實驗的In-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>奈米粒子分散於酒精溶液中, 以鍍碳膜之Cu網浸入酒精溶液中約10 sec, 將Cu網取出使之自然乾燥。
2. TEM拍攝模式設定為工作電壓200 KV。

### 3-5-5 光激發螢光光譜儀(Photoluminescence)

PL試片製作方式分成兩種方式:

#### 一. 大氣氣氛氧化之PL試片

1. 將洗淨之In奈米粒子由酒精中，旋轉塗佈於1.5 cm x1.5 cm乾淨矽基版上。
2. 將試片置於預熱好的加熱器上，由於矽基版導熱與石英玻璃不同，所以加熱器溫度需微調溫度，事先放置空白矽基版於加熱器上，以兩組熱電偶確認微調矽基版上溫度為實驗設定之溫度後，再改放置欲氧化之PL試片於相同位置加熱，並同時以兩組熱電偶監控試片上的溫度。
3. 氧化條件為大氣氣氛下，250°C氧化不同時間得到不同氧化厚度之In-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>奈米粒子。
4. PL之量測方式: 以He-Cd laser(激發波長為325 nm)為激發光源，首先光源經lens聚焦，經反射鏡反射通過第一個filter將325 nm之前的雜光濾掉，然後再反射與聚焦至PL試片激發發光，激發之光源再經lens聚焦後，通過第二個filter將350 nm之前的波長濾掉(包括雷射光源)，然後光源進入光譜儀分析光強度與波長。
5. PL參數設定: 雷射工作電壓為900 V(雷射需暖機1 hr，至電壓電流穩定)，光譜儀設定Grating: 2400，slits: Entrance : 1 mm ; Exit: 1 mm，Data Pitch: 1 nm，掃描350~750 nm。



## 二. 高壓氣氛氧化之PL試片

1. 將洗淨之In奈米粒子由酒精溶液中，集中滴於3 cm x 1 cm乾淨矽基板的一端位子上，約1 cm x 1 cm面積大小。
2. 將PL試片斜立於容積20 mL Teflon罐中，In奈米粒子面朝上以不沾至底層溶液為原則。(改變不同氣氛，藉由加入1 c.c.不同溶液，溶液參照Table 3-3)
3. 再將Teflon罐封裝於壓力罐中，置於200°C烘箱中加熱氧化1 hr或其它實驗設計參數(參照Table 3-3)。
4. PL之量測方式與參數設定:同上所述。

Table 3-3: Oxidative condition of In nano-particles for PL analysis.

Temperature	Solution	Atmosphere	Time
250°C		1 atm	2 min~30 hr
400°C		1 atm	0.5~2 hr
200°C		~ 1.59 atm	1 hr
200°C	H <sub>2</sub> O 1 c.c.	~ 10 atm	1 hr
200°C	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1 c.c.	~10 atm	1~3 hr
200°C	NH <sub>3</sub> 1 c.c.	Upon 10 atm	1 hr
200°C	NaOH 0.1 M 1c.c	~10 atm	1~3 hr

## 第四章、實驗結果與討論

### 4-1 In 奈米結構之合成與形貌結構分析

由於 In 離子還原電位相當高( $E_{\text{In}^{3+}/\text{In}}^0 = -0.338 \text{ eV}$ )，在嘗試過不少化學合成法(包括水熱法、多元醇法...)後，均無法成功合成 In 奈米粒子。2008 年發表於 JACS 期刊之報告係利用  $\text{NaBH}_4$  於室溫成功還原出 In 奈米結構，並控制其形貌結構<sup>18</sup>，此文獻提及 Tetraethylene glycol(四聚乙二醇)之複雜分子結構溶劑與  $\text{NaBH}_4$  互溶後，由於 Tetraethylene glycol 與  $\text{NaBH}_4$  相較於 Isopropyl alcohol 與  $\text{NaBH}_4$  反應較為緩和，故  $\text{NaBH}_4$  之還原力( $E_{\text{B(OH)}_3/\text{BH}_4^-}^0 = -0.481\text{eV}$ )不至被 Tetraethylene glycol 消耗殆盡，因此將  $\text{NaBH}_4$  之 Tetraethylene glycol 溶液加至  $\text{InCl}_3$ +PVP/ isopropyl alcohol 溶液中，則能於室溫下還原出較大尺寸(~80-90 nm) 奈米 In 結構，反之，如果使用  $\text{NaBH}_4$  之 Isopropyl alcohol 溶液則無法還原。此外，2009 年 Chem. Mater 期刊之報告成功利用 Phase-Transfer 方式分離出尺寸均一之 In 奈米粒子<sup>62</sup>，主要係利用  $\text{NaBH}_4$  於  $100^\circ\text{C}$  之 Diethylene glycol(二聚乙二醇)溶液中，還原出較小尺寸(~10-15 nm)之 In 奈米粒子，再藉由 Oleylamine 作為 Phase-Transfer 之驅動媒介，將 In 奈米粒子由極性之 Diethylene glycol 溶液轉移至非極性之 Dodecane 溶液或 Pentane 溶液中。由上述之文獻可以推斷，當  $\text{NaBH}_4$  在適當之溶劑中，使其還原力不被溶劑耗損，則其還原力是足以還原  $\text{In}^{+3}$  成為  $\text{In}^0$ 。

爾後本研究嘗試利用  $\text{NaBH}_4$  與 Ethylene glycol 之溶液作為還原劑，加至  $\text{InCl}_3$ / ethylene glycol(乙二醇)溶液中，試圖還原出 In 奈米粒子，然而實驗結果發現並不可行。從文獻<sup>18</sup>中可推知，是由於  $\text{NaBH}_4$  與 Ethylene glycol 互溶時，會產生反應耗損  $\text{NaBH}_4$  之還原力，在實驗中溶液不斷產生氣泡即是二者反應之現象。因此推測無聚合之 Ethylene glycol 相較於 Tetraethylene glycol，在室溫下，

仍無法還原  $\text{In}^{+3}$ 。依此可以得到一個結論，只要減少  $\text{NaBH}_4$  與溶劑反應，則其還原力將足以將  $\text{In}^{+3}$  還原成為  $\text{In}$  奈米粒子。

據此，本研究設計為不預先溶解  $\text{NaBH}_4$  於溶劑之中，而是將直接  $\text{NaBH}_4$  粉末直接加入  $\text{InCl}_3/\text{ethylene glycol}$ (乙二醇)溶液中，結果成功還原合成出  $\text{In}$  奈米粒子。此方法反應過程相當快速簡單，無須升溫，即有足夠的還原力可在室溫下還原出  $\text{In}$  奈米粒子。另外發現，若溶劑改為水、酒精、甲苯、丙酮於室溫下，此方法均無法還原出  $\text{In}$  奈米粒子。

文獻<sup>18</sup>為目前唯一能利用化學溶液法控制奈米  $\text{In}$  形貌結構之研究。為利用含有 PVP 界面活性劑的溶液環境中，藉由控制加入  $\text{NaBH}_4$  之速率，進而達到控制奈米  $\text{In}$  之結構形貌。此方法之原理是利用 PVP 界面活性劑壓抑某些晶面的成長，再配合加入  $\text{NaBH}_4$  之速率。此外文獻<sup>18</sup>提及若快速還原將傾向大量  $\text{In}$  奈米晶種產生，至最後為不規則形狀奈米粒子，而較慢還原過程，則傾向長成奈米線。類似利用 PVP 控制形貌的合成方法亦被應用於  $\text{Au}$ 、 $\text{Ag}$  或其它金屬之合成研究<sup>118,119,120</sup>。

由文獻<sup>18</sup>結果之啟發，試想將  $\text{NaBH}_4$  添加於不同條件之待還原  $\text{In}^{+3}$  溶液之中，應同樣能達到控制形貌與結構之目的。因此本實驗藉由不同的還原條件，最後成功獲得五種類型之  $\text{In}$  奈米結構，即為實心  $\text{In}$  奈米球體(Solid  $\text{In}$  nano-sphere)、多面體  $\text{In}$  奈米結晶(Polyhedral  $\text{In}$  nano-crystal)、蟲蝕  $\text{In}$  奈米球體(Wormhole-like  $\text{In}$  nano-sphere)、 $\text{In}$  奈米線( $\text{In}$  nano-wire)、 $\text{In}$  奈米粒子( $\text{In}$  nano-particle)。Fig. 4-1 為所有  $\text{In}$  奈米結構之形貌。

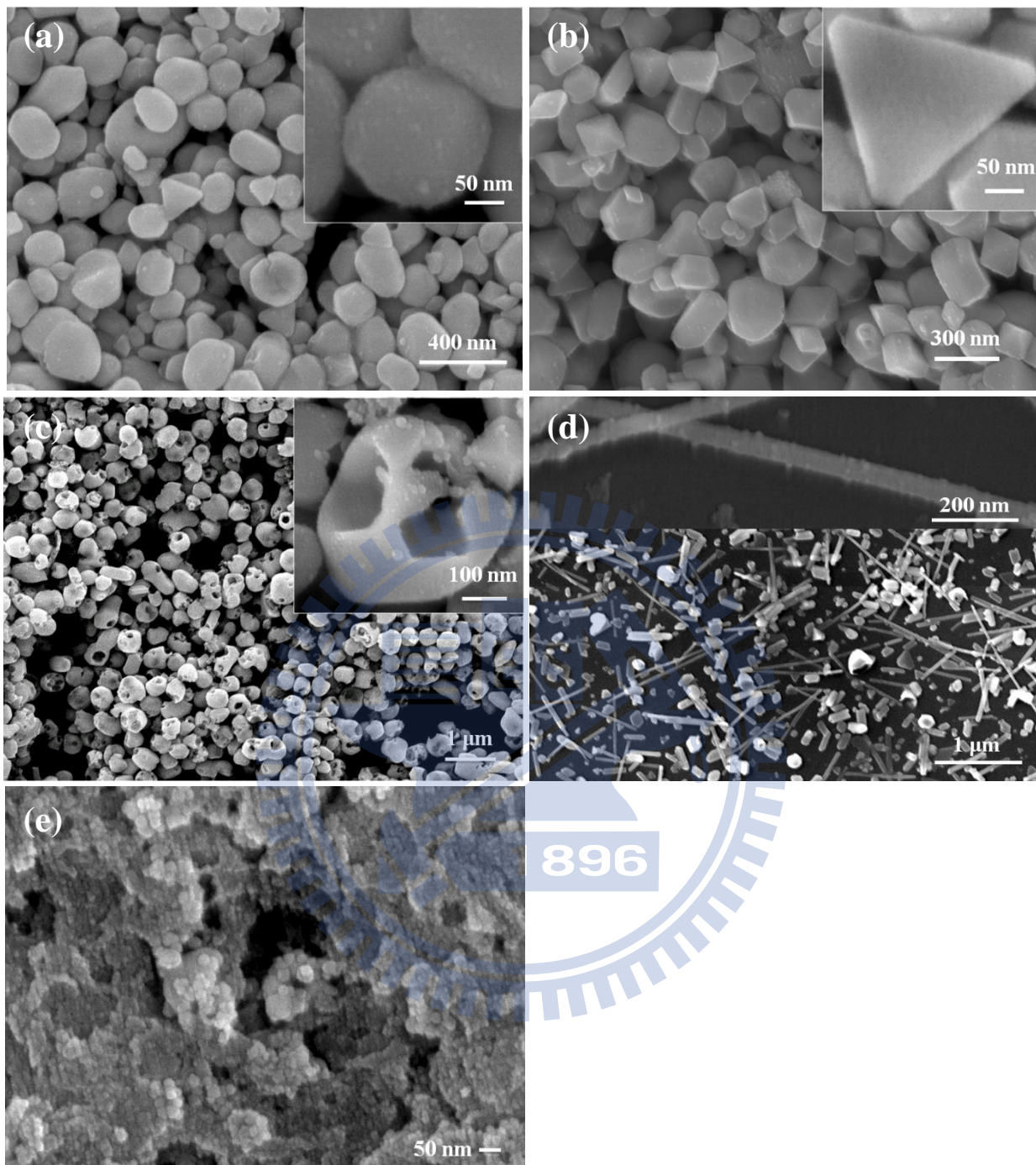


Fig. 4-1 SEM images of (a) solid In nano-spheres, (b) polyhedral In nano-crystals, (c) wormhole-like In nano-spheres, (d) In nano-wires and (e) In nano-particles

### 4-1-1 實心 In 奈米球體(Solid In Nano-sphere)

此類型奈米結構之合成是在室溫下，當溶液被快速攪拌（~1000 rpm）的狀況下，直接加入  $\text{NaBH}_4$  粉末，約在 10 秒內，溶液顏色由透明首先變成淺褐色，之後再轉成深褐色，再轉成灰色溶液，而灰色溶液會在五分鐘左右的時間內，漸漸轉至深灰色，略接近黑色。而由淺褐色轉至灰色僅約 1~2 秒，顏色變化時間相當短暫。藉由其它的檢測分析了解，實際上，顏色的變化就是 In 奈米粒子尺寸成長變化過程。當 In 奈米粒子尺寸小於 60 nm 以下時，顏色為褐色溶液，當尺寸大約 150 nm 時，溶液顏色為灰色，尺寸越大顏色越深。

#### XRD 分析

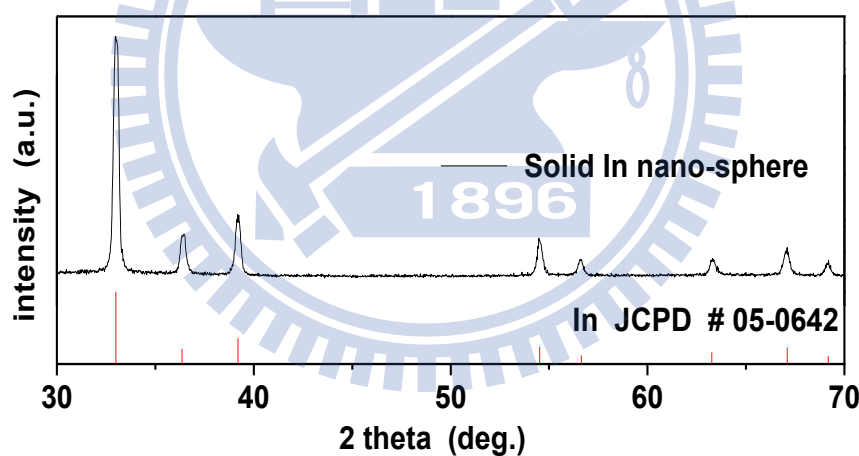


Fig. 4-2 XRD patterns of solid In nano-spheres.

由 Fig. 4-2 所示，所實驗合成的實心 In 奈米球體其結晶性相當良好，比對 JCPDS database 為確認其為 Tetragonal 結構，結晶強度比也相當一致，且未發現其它雜質，諸如文獻<sup>17,19,22,38</sup>提及還原過程中產生  $\text{In}(\text{OH})_3$  或  $\text{In}_2\text{O}_3$  等副產物。

## SEM 分析

由 Fig. 4-3(a)~(c)SEM 形貌分析顯示，快速攪拌下(1000 rpm)所還原之表面形貌較圓滑且較近似球體，亦有少數三角形狀之奈米結構亦被發現於其中。此合成結構之尺寸大小範圍在 100~300 nm，平均粒徑約 250 nm。然而若降低還原過程中之攪拌速率時(如 700 rpm)，對其表面形貌之影響，如 Fig. 4-3(d)所示，奈米結構在還原與成長過程中，將受到反應過程中溶液所產生之氣泡影響，產生少數類似空孔結構之表面蝕蝕痕跡。攪拌速率越快，還原過程所受氣泡之影響則越小。

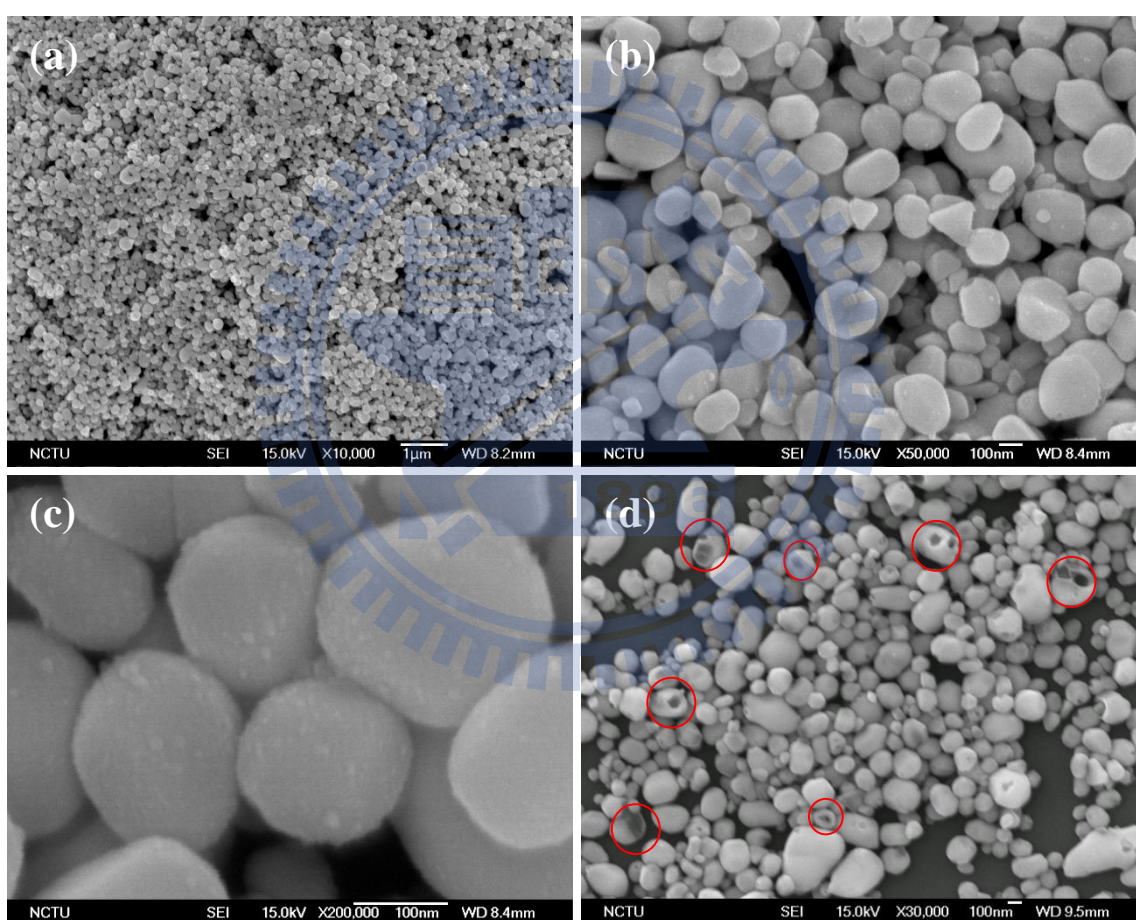


Fig. 4-3 SEM images of solid In nano-spheres prepared with a stirring rate of (a)-(c) 1000 rpm and of (d)700 rpm, respectively.

## TEM 分析

由 Fig. 4-4(a)為單顆球體之 TEM 影像，由其外圍輪廓亦可以發現其表面相當圓滑。Fig. 4-4(b)則為 TEM 繞射圖形，可以發現清晰之繞射點(Spot)，表示所合成之實心 In 奈米球體之結晶性相當良好，但由 Spot 的周遭存在著微弱亮點顯示所合成之實心 In 奈米球體，仍可能存在著極小角度之結晶方位差異 (Misorientation)，亦即單一實心 In 奈米球體可能存在數個低角度之晶粒。

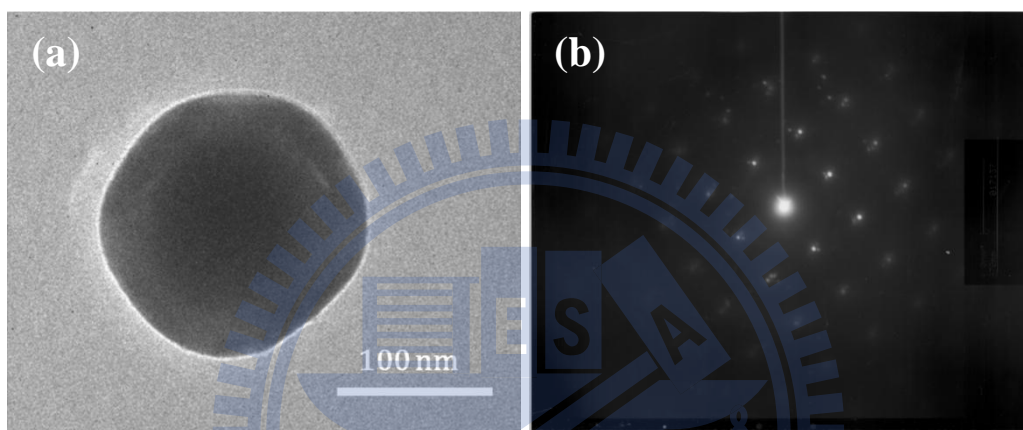


Fig. 4-4 (a) TEM images of single solid In nano-sphere and (b) its TEM diffraction pattern.

### 4-1-2 多面體 In 奈米結晶(Polyhedral In Nano-crystal)

此類型之奈米結構是藉由在低溫  $15^{\circ}\text{C}$ ， $\text{In}^{3+}$  溶液在快速攪拌之下，先加入第一階段  $\text{NaBH}_4$  來還原出小顆奈米晶種，且須精確控制，使加入之還原劑量僅能還原出極少量之小尺寸 In 奈米粒子(溶液為相當淡之褐色)，其後持續攪拌一分鐘，再加入第二階段之  $\text{NaBH}_4$ ，溶液溫度此時則已升至室溫或或比室溫略高。(因為  $\text{NaBH}_4$  的還原反應為放熱過程，會提升溶液溫度  $10^{\circ}\text{C}$  左右。一般而言，溶液溫度若低於  $10^{\circ}\text{C}$  以下，還原反應的驅動力將相當低，以至於無法還原出 In 奈米結構，除非增加  $\text{NaBH}_4$  之使用量，藉由  $\text{NaBH}_4$  的反應放熱瞬間提升溶液溫度，可

達到還原的最低溫度限制。然由實驗經驗顯示，溫度快速升高，其還原的速度會越快且越難以控制反應，亦可能在加入  $\text{NaBH}_4$  後於一、兩秒期間即快速還原出灰色溶液，而跳過由褐色轉灰色的顏色變化階段，而通常在快速的還原情況下，最後的產物會是接近於實心球體的 In 奈米粒子。

## XRD 分析

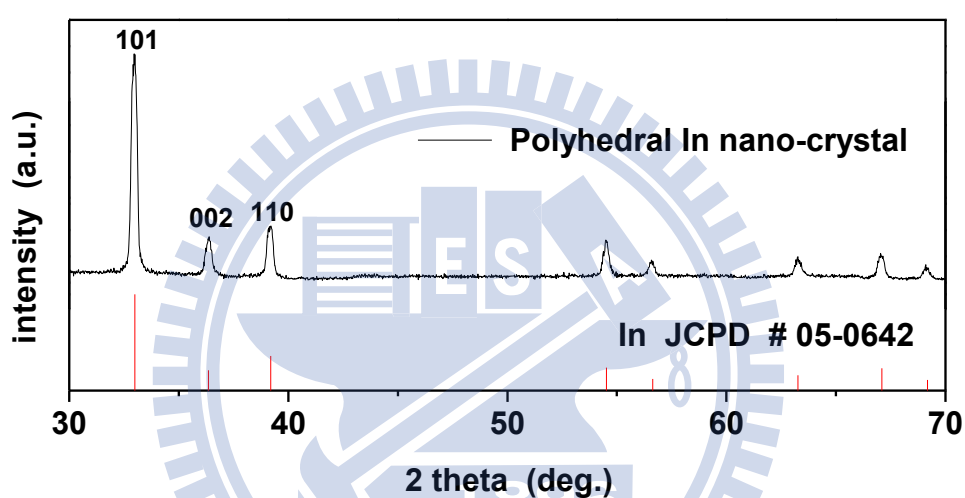


Fig. 4-5 XRD patterns of polyhedral In nano-crystals.

具有許多幾何結晶形狀的 In 奈米晶體，其 XRD 如 Fig. 4-5 所示，經 Fitting 前三根 Peak 並與 JCPDS database 比較，發現(002)與(101)晶面強度比為 0.234 高於 JCPDS database 的 0.21；(110)比(101)晶面強度比則為 0.284 低於 JCPDS database 的 0.36。不同幾何形貌之 In 奈米晶體，造成 XRD 強度比有所不同。雖然 In 的 Unit cell 均為 Tetragonal，但以此 Unit cell 堆疊成特殊幾何形貌的巨觀結構時，則會直接對 XRD 強度比造成影響。



## SEM 分析

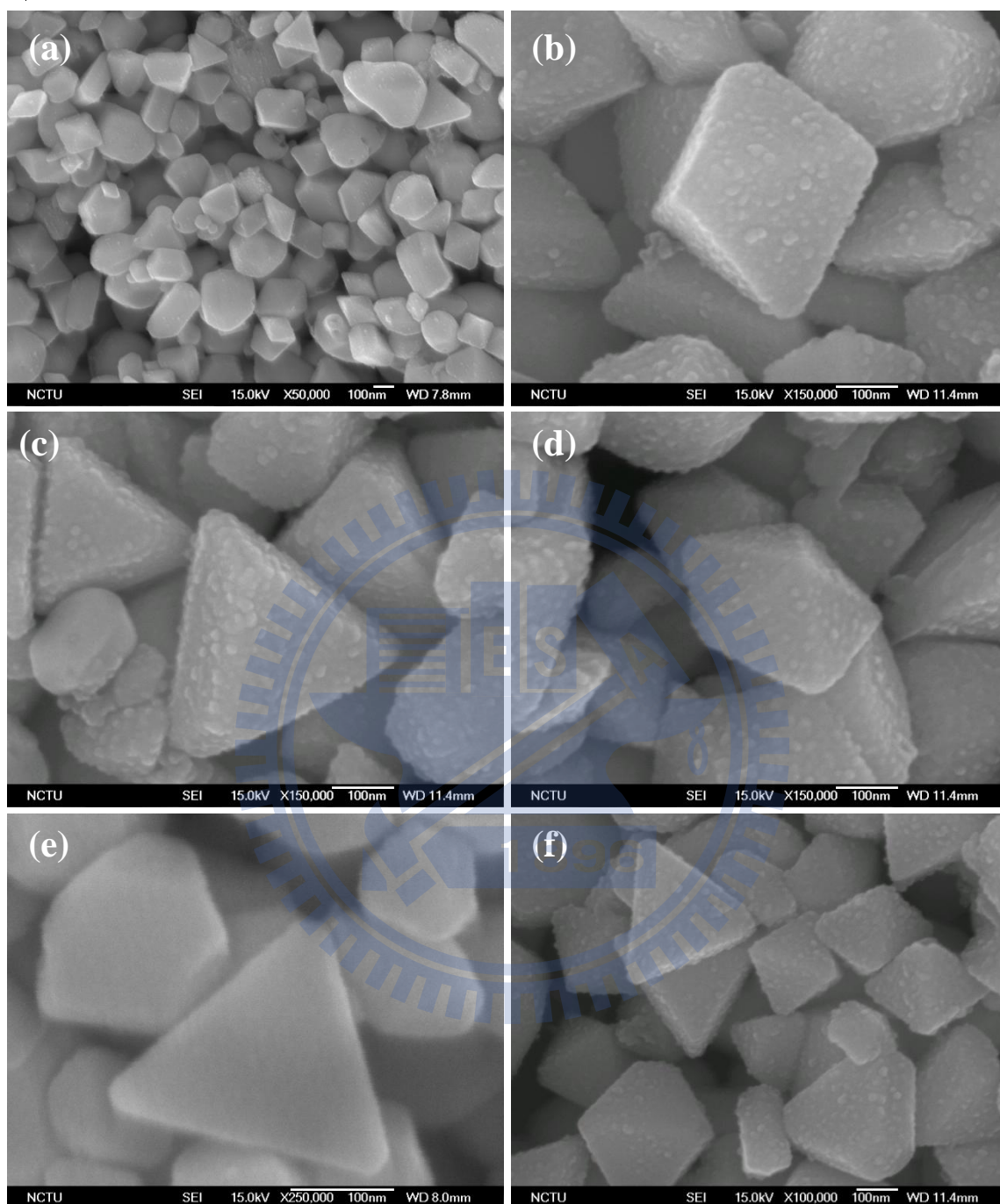


Fig. 4-6 SEM images of polyhedral In nano-crystals.

Fig. 4-6 SEM 影像顯示合成之 In 結構具有多樣性幾何形貌，包括十面體、八面體、及缺角(truncated)四面體，還有少數三角板等。另外亦可發現少數不規則形狀之奈米結構。其平均尺寸略大於實心 In 奈米球體。

## TEM 分析

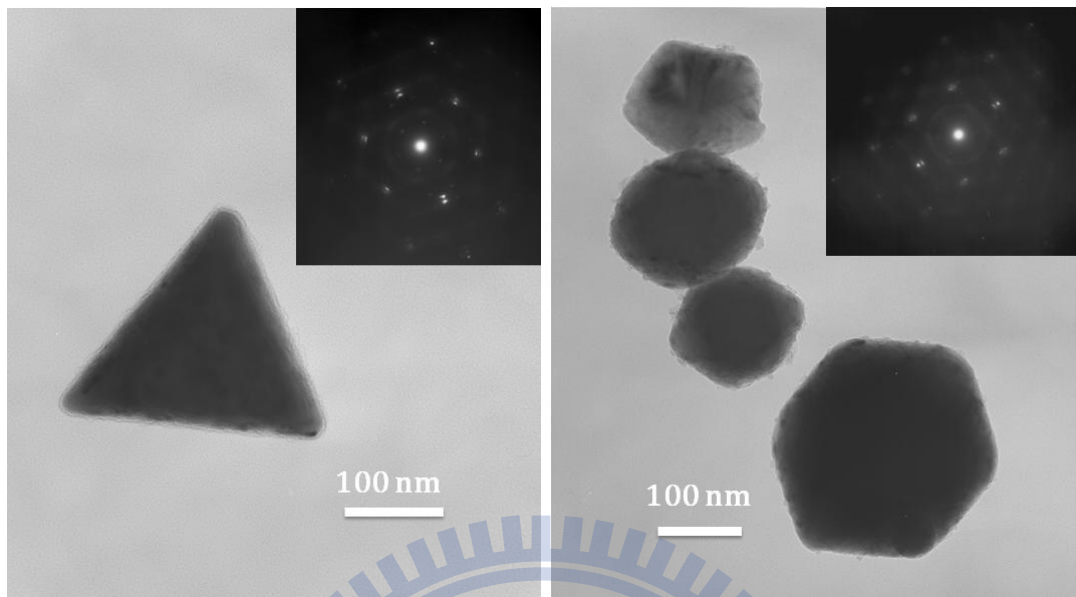


Fig. 4-7 TEM images and their diffraction patterns (insets) of two different polyhedral In nano-crystals.

Fig. 4-7 為 TEM 影像及其繞射圖形，可以發現此些多面體 In 奈米結晶多為結晶性良好之奈米單晶。

### 4-1-3 蟲蝕 In 奈米球體(Wormhole-like In Nano-sphere)

此類型的奈米結構是利用反應所產生之微小奈米級氣泡作為 In 奈米結構之成核點，類似原理之相關研究文獻被應用於合成空心奈米結構<sup>121-122</sup>或高分子於溶液中因親疏水性質，自組裝成 Microcell 結構<sup>123-125</sup>。因此合成此結構之原則是必須使溶液中產生許多微小奈米級氣泡，再以  $\text{NaBH}_4$  還原出 In 奈米結構。本實驗選用  $\text{In}(\text{acac})_3$  當反應前趨物，由於  $\text{In}(\text{acac})_3$  溶於 Ethylene glycol 時，似乎會增加溶液中的黏滯性，且溶液有些混濁(慢速攪拌下)，如在磁石劇烈攪拌下，溶液相當容易變成白色混濁態，此應為攪拌時，溶液溶入大量空氣所導致。當停止攪拌數小時後，可發現溶液表面漂浮許多氣泡，而下層溶液由白色混濁情況，變得較為澄清。溶液黏滯性的增加也許是由於  $\text{In}(\text{acac})_3$  有機金屬的有機端 (Acetylacetonate) 同與有機溶劑 Ethylene glycol 互相作用，因此增加了溶液黏滯性。此外，由實驗發現，即使不事先劇烈攪拌，而直接加入少量  $\text{NaBH}_4$ ，亦會由於  $\text{In}(\text{acac})_3/\text{ethylene glycol}$  溶液反應仍會產生相當大量的氣泡，所產生的氣泡甚可溢出燒杯。

此現象遠比使用  $\text{InCl}_3/\text{ethylene glycol}$  溶液所產生之氣泡量為多，因此本研究選用  $\text{In}(\text{acac})_3$  當前趨物，在還原前，先劇烈攪拌，先期引入大量氣泡於溶液中，之後再藉由加入少量  $\text{NaBH}_4$ ，使溶液中產生更多氣泡，在第二階段加入大量之  $\text{NaBH}_4$ ，則可以還原出具似蟲蝕孔洞之 In 奈米結構。此結構即是因為溶液中所產生之奈米級氣泡，In 原子得以氣泡為異質成核點，因此最後 In 奈米結構就像是被蟲蛀蝕過一樣，具有許多孔洞。

## XRD 分析

Fig. 4-8 之 XRD 顯示由  $\text{In}(\text{acac})_3$  前趨物還原所得之多孔性蟲蝕結構，其結晶性與實心 In 奈米球體雷同，比對 JCPDS database 並無其它雜質出現。

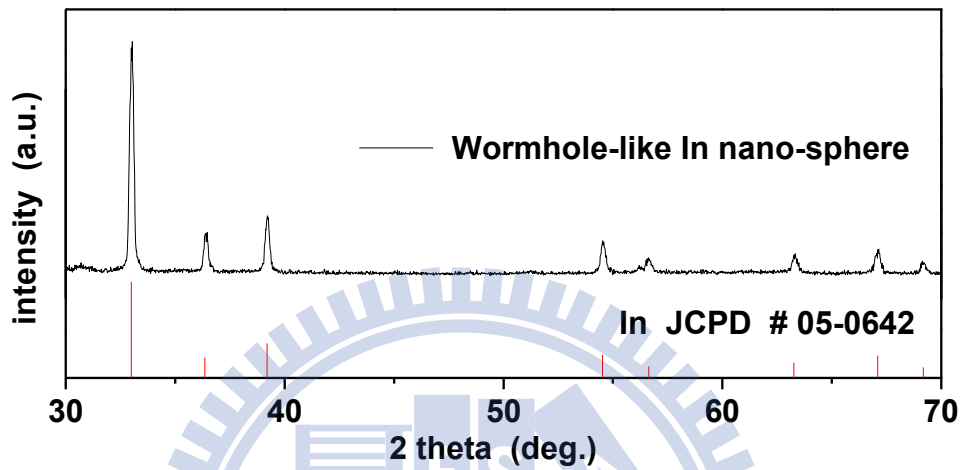


Fig. 4-8 XRD pattern of wormhole-like In nano-spheres.

## SEM 分析

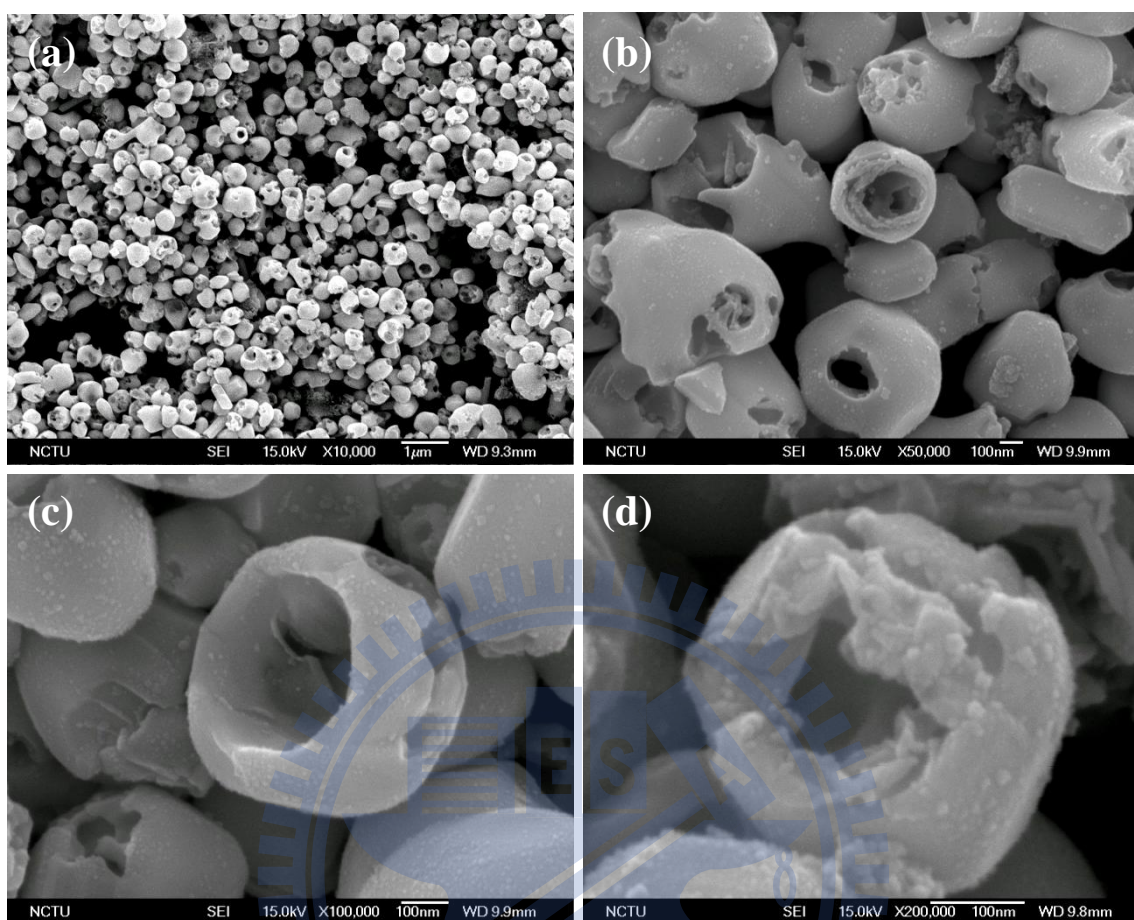


Fig. 4-9 SEM images of wormhole-like In nano-spheres.

由 Fig. 4-9 SEM 所示，利用氣泡異質成核的蟲蝕 In 奈米球體，具有不規則之蟲蝕狀孔洞，孔洞之個數、形狀、大小、位置不一，推測應與 In 成核成長當時，附著或週邊環境之氣泡數量、大小及位置有直接之關係。此外 SEM 亦顯示蟲蝕 In 奈米球體，平均粒徑大於實心 In 奈米球體，球體尺寸約 400~500 nm，且整體而言形狀較不規則。

## TEM 分析

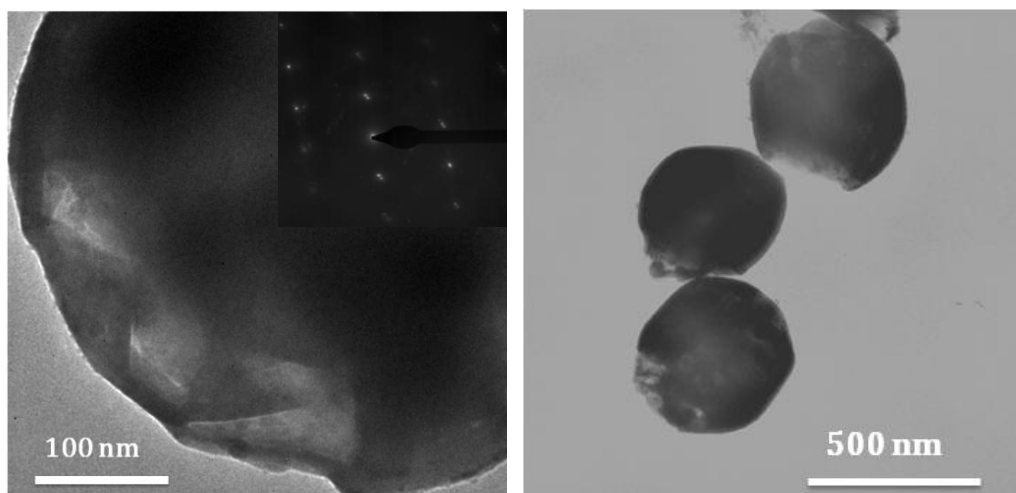


Fig. 4-10 TEM morphology and diffraction pattern of wormhole-like In nano-spheres.

由 Fig. 4-10 之 TEM 繞射圖形可知，單一蟲蝕 In 奈米球體，與實心 In 奈米球體一樣具有相當良好之結晶性，且由 Spot 的周遭存在著微弱亮點顯示，其球體內部同樣存在小角度之結晶方向差異。

#### 4-1-4 In 奈米線(In nano-wire)

此類型奈米結構之合成方法，類似 4-1-2 的多面體 In 奈米結晶之合成方法，同樣以兩階段方式還原，且溶液中需含有 PVP 界面活性劑，負責抑制特定晶面成長，藉由 PVP 控制奈米形狀之技術已被廣泛使用於貴金屬或過鍍金屬之合成<sup>118~120</sup>。而在 In 奈米金屬合成方面，N. H. Chou<sup>18</sup> 提及利用 PVP 合成沿 $\langle 001 \rangle$ 方向之 In 奈米線。根據已被深入研究之 Ag 奈米粒子的形貌控制來說，PVP 選擇性吸附於 $\{100\}$ 面的機率大於 $\{111\}$ 或 $\{110\}$ ，因此 Ag 原子沿 $\langle 111 \rangle$ 方向成長速率大於 $\langle 100 \rangle$ ，Fig. 4-11 為 Ag 奈米粒子受 PVP 影響之成長過程。

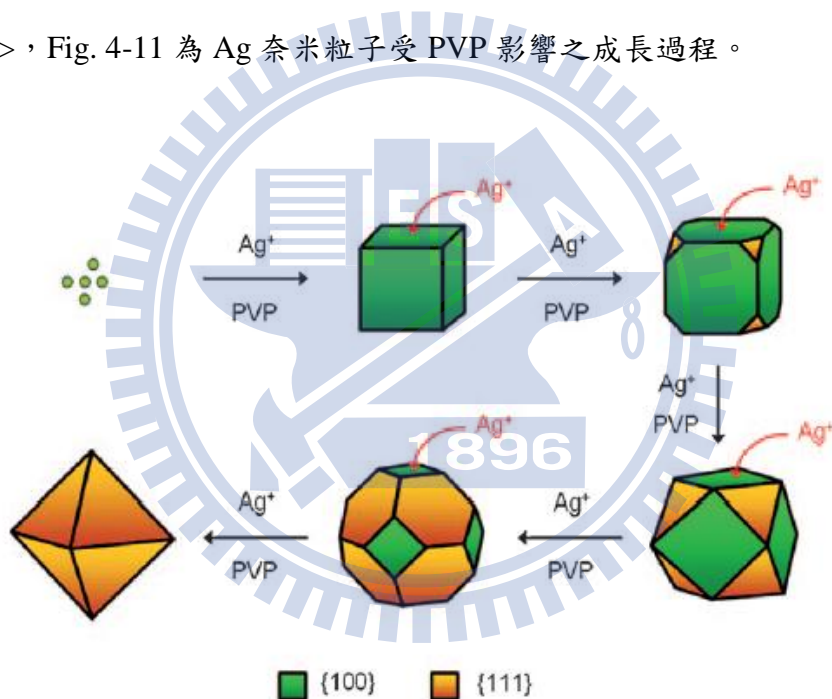


Fig. 4-11 Overgrowth process of Ag nanocrystals, in which Ag atoms are continuously deposited onto the  $\{100\}$  facets of one Ag nanocube to eventually result in an octahedron enclosed by  $\{111\}$  facets.

## XRD 分析

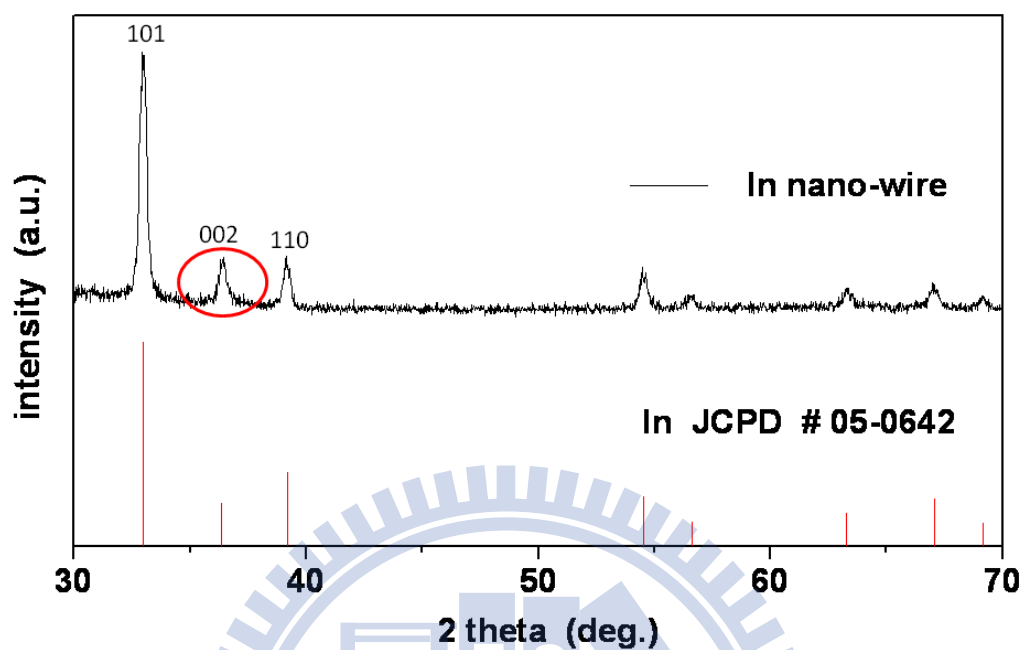


Fig. 4-12 XRD pattern of In nano-wires.

由 Fig. 4-12 可知，所製備之 In 奈米線結構其(002)面比 JCPDS database 之(002)面之強度為強，顯示出奈米線之結晶方向係沿<001>成長，與文獻<sup>18</sup>所合成的 In 奈米線之結果一樣。經 Fitting(101)與(002)之積分強度比為 0.271 高於 database 之比值 0.21。實際上，我們所合成之奈米線由 Fig.4-13 SEM 上觀察，大約佔 60% 為奈米線，其它 40% 為較短之奈米棒與奈米粒子及極少數之三角板。



## SEM 分析

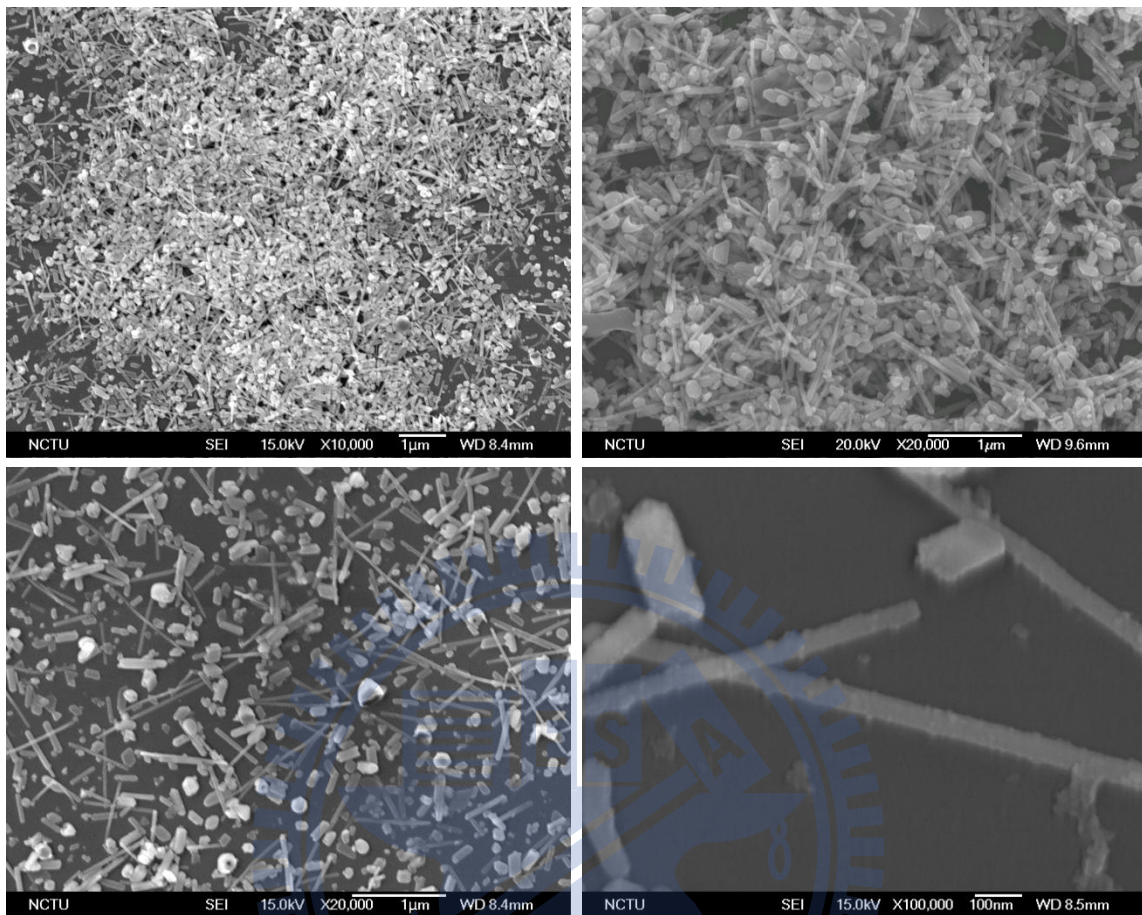


Fig. 4-13 SEM images of In nano-wires.

#### 4-1-5 In 奈米粒子(In Nano-particle)

小尺寸的 In 奈米粒子，是藉由快速反應方式合成，反應於 100°C 高溫下，加入 NaBH<sub>4</sub> 瞬間溶液轉為深褐色。著名的 LaMer 成核理論<sup>120</sup>，解釋起始金屬原子於溶液中不斷被還原出時，溶液中的金屬原子濃度不斷增加，此時的金屬原子還不會團簇聚在一起的，需等到溶液中金屬原子之濃度超過最低臨界成核濃度時，金屬開始才團簇之後成核，之後進入成長階段隨著時間的增加才不斷長大尺寸。過程如 Fig.4-14 顯示。

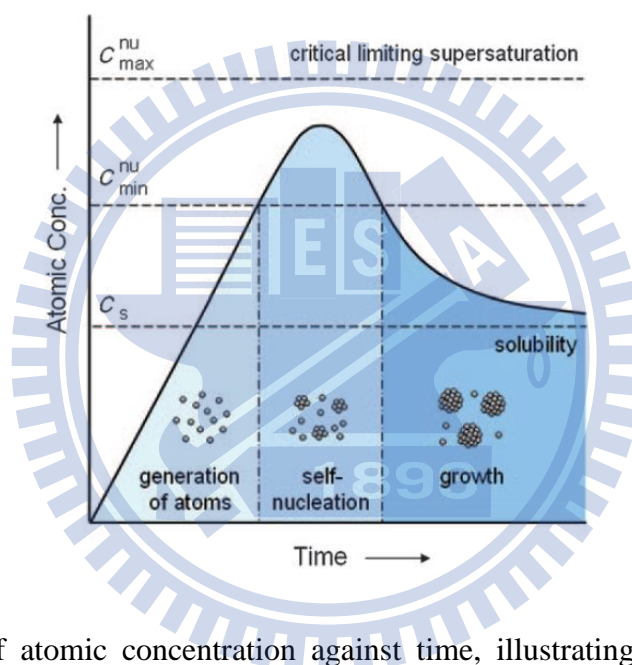


Fig. 4-14 Plot of atomic concentration against time, illustrating the generation of atoms, nucleation, and subsequent growth.

在本實驗中，由於反應幾乎是瞬間完成，這是由於還原劑在 100°C 高溫下，其還原力較其在室溫中為大(實際上，原本在室溫下，藉由 NaBH<sub>4</sub> 先溶於 Ethylene glycol 中再滴入 In 前趨物溶液中之方式是無法還原出 In 奈米粒子，但在 100°C 以上之溫度，此還原反應卻可以進行。但在本實驗中仍選擇以直接加入 NaBH<sub>4</sub> 粉末之還原方式，主要是因為還原所得之 In 奈米粒子產量相對較多)。因此以還原動力學考量，In 金屬原子於還原劑加入後，瞬間被大量還原，溶液中的 In 原

子濃度頃刻間就超過成核臨界濃度，In 原子於此高溫高驅動力下，快速叢聚成核成長。但也由於成核與成長速率遠較室溫為快，因此造成最後晶粒尺寸大小分佈具有明顯差異。但整體而言尺寸上均小於室溫合成之 In 奈米球體。回顧前述實驗，室溫成長速率較慢，溶液從褐色轉至灰色約需一至兩秒時間，但  $\text{NaBH}_4$  粉末完全溶解約需一分鐘，故在初期一至兩秒內所形成之奈米粒子便成為核種， $\text{NaBH}_4$  粉末溶解期間不斷穩定還原出之 In 原子，便直接附著成長於先期出現之核種上。簡而言之，亦即室溫還原之成核不若高溫激烈，成核數目亦較高溫為少，再加上成長時間較長（ $\text{NaBH}_4$  緩慢溶解之故），故室溫合成之 In 奈米粒子總是相對較大。由 SEM 與 TEM 觀察所合成的小尺寸 In 奈米粒子顆粒大小，其尺寸分佈大約介於 20~80 nm。

## XRD 分析

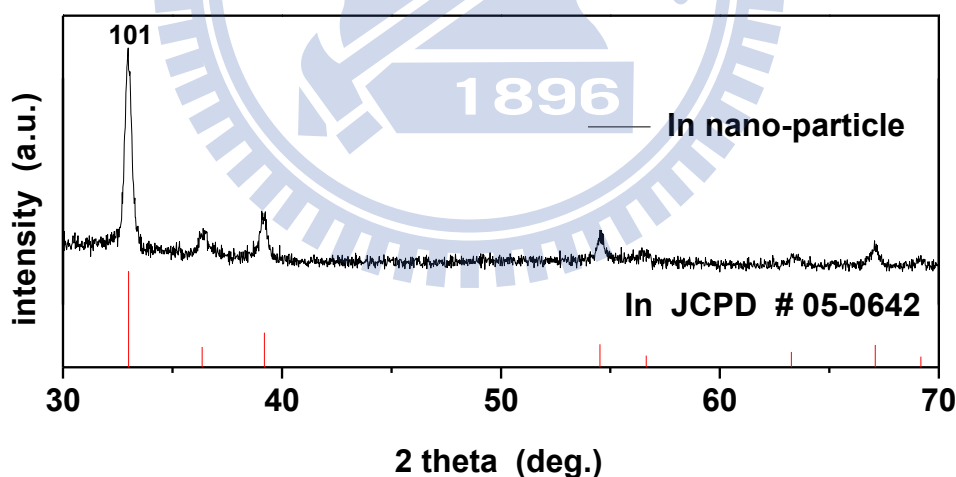


Fig. 4-15 XRD pattern of In nano-particles

Fig. 4-15 XRD 之(101)峰，分析其半高寬為  $0.361^\circ$ ，經 Scherrer's eq. 估算晶粒尺寸約 23 nm。

$$t = \frac{0.9 \lambda}{B \cos(\theta)} \quad 4-1$$

(t: 晶粒尺寸 ;  $\lambda$ : 入射光波長 ; B: FWHM ;  $\Theta$ : theta)

## SEM 分析

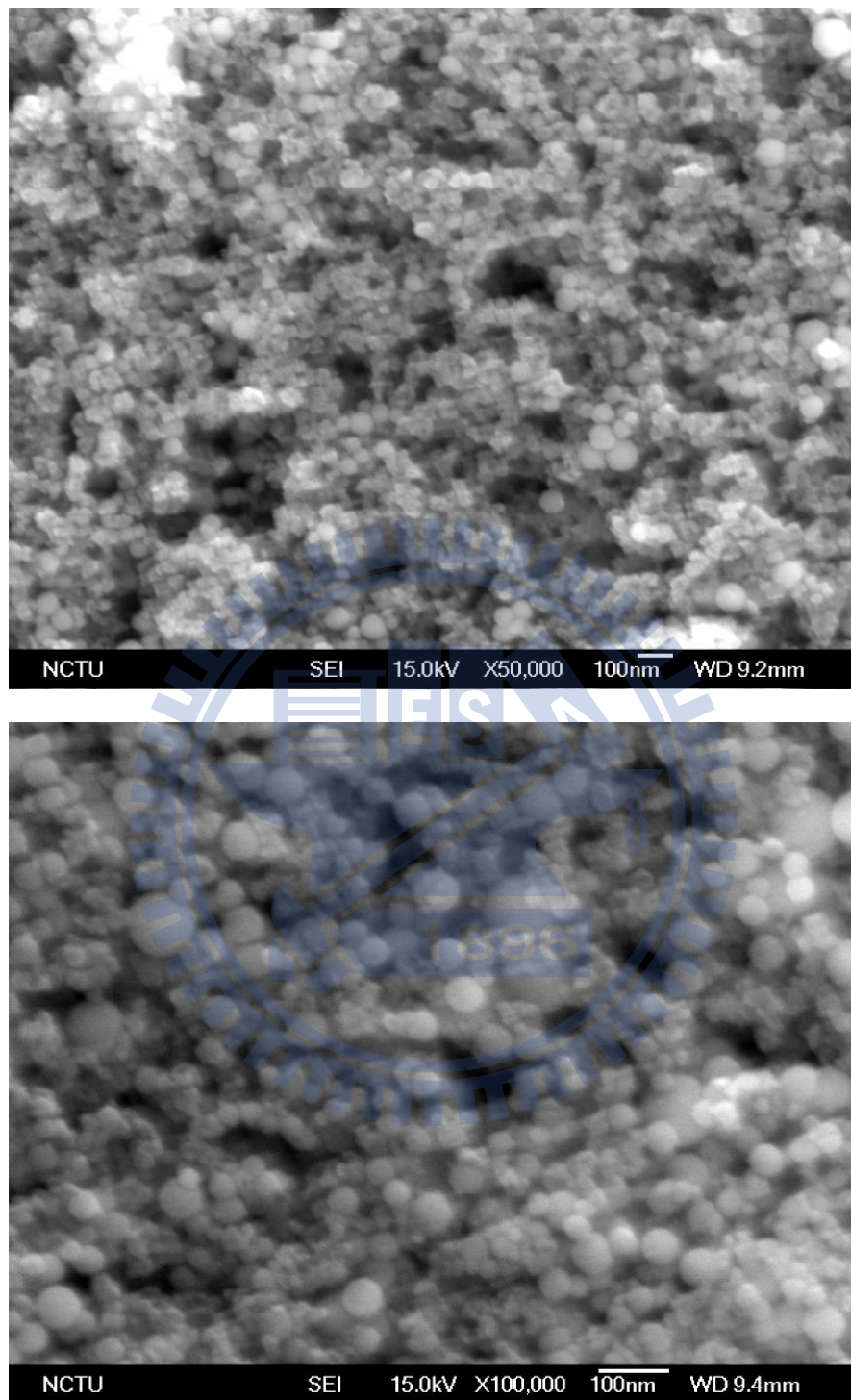


Fig. 4-16 SEM images of In nano-particles.

由 Fig. 4-16 之 SEM 顯示，合成出之奈米粒子粒徑分佈約在 20~80 nm，且絕大多數粒子尺寸小於 50 nm。

## TEM 分析

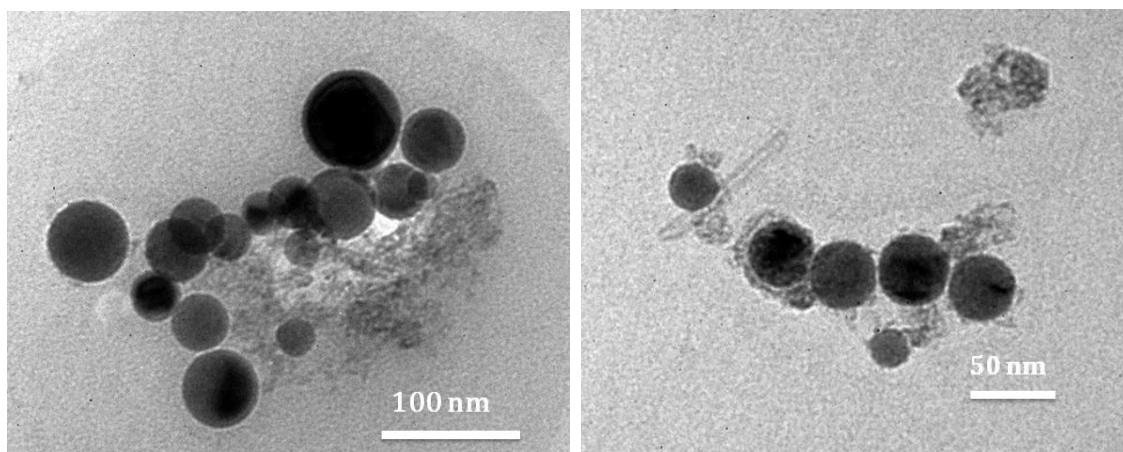


Fig. 4-17 TEM images of In nano-particles.

由於 In 金屬 bulk 之熔點為  $156.6^{\circ}\text{C}$ ，一旦被奈米化時，如同緒論曾提及的表面效應(surface effect)，當材料奈米化後，相對擁有相當高之比表面積(比表面積  $\sigma = \frac{S}{V} = \frac{3}{r}$ )，又因為表面原子層具有懸鍵，因此表面能通常高於材料內部原子鍵結能，故奈米化材料熔點將會下降，文獻<sup>126</sup>曾提及奈米 In 於孔洞玻璃中熔點的變化，隨著尺度越小熔點降低越多，越易產生具毛細現象的熔態 In，當小於 20 nm 時，熔點迅速下降。如 Fig. 4-18 所示，孔洞越小時，In 熔點下降越多。

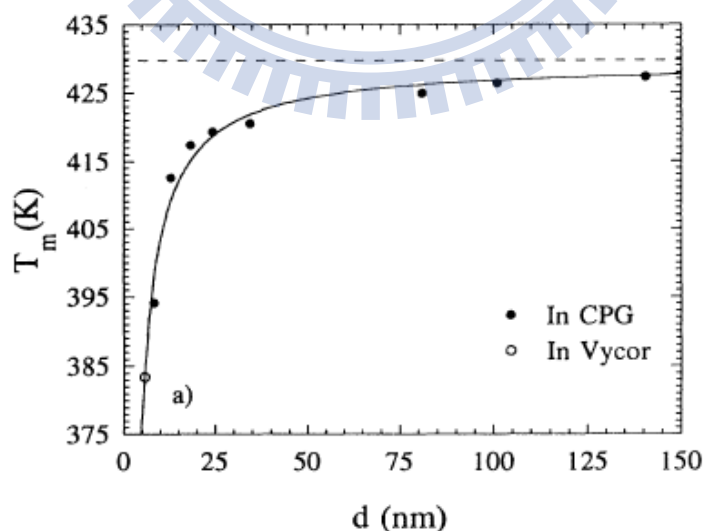


Fig. 4-18 The melting temperature of pore In as a function of the mean pore diameter.

由於目前所合成之小尺寸 In 奈米粒子宛如圓球般，推測在成核期間，粒子尺寸僅數奈米時，其熔點勢必低於塊材之熔點，再加上合成溫度為 100°C 接近其塊材之熔點，因此奈米粒子可能接近熔融狀態，原子擴散能力強，而奈米粒子為了減少表面能之故，傾向形成圓球形貌來減少表面積。



## 4-2 In 奈米粒子的氧化探討

### 4-2-1 In 奈米粒子之氧化動力學

利用所合成平均尺寸 250 nm 之實心 In 奈米球體，進一步作為研究奈米級 In 氧化行為之對象，將合成所得之實心 In 奈米球體，反覆清洗後重新散佈於酒精溶液中，再分次重覆滴於石英玻璃上室溫乾燥成粒子膜，其後再將石英玻璃放置於事先預熱之加熱板上，並以熱電偶系統監測石英玻璃表面之溫度，作為實驗所設定之 In 奈米粒子的氧化溫度。氧化溫度分別設定為 100 °C、140 °C、170 °C、200 °C、250 °C 等溫度區間，橫跨塊材 In 之熔點。並藉由 XRD 鑑定不同氧化時間的氧化程度，並定量計算其氧化百分比。其結果如 Fig. 4-19 所示。

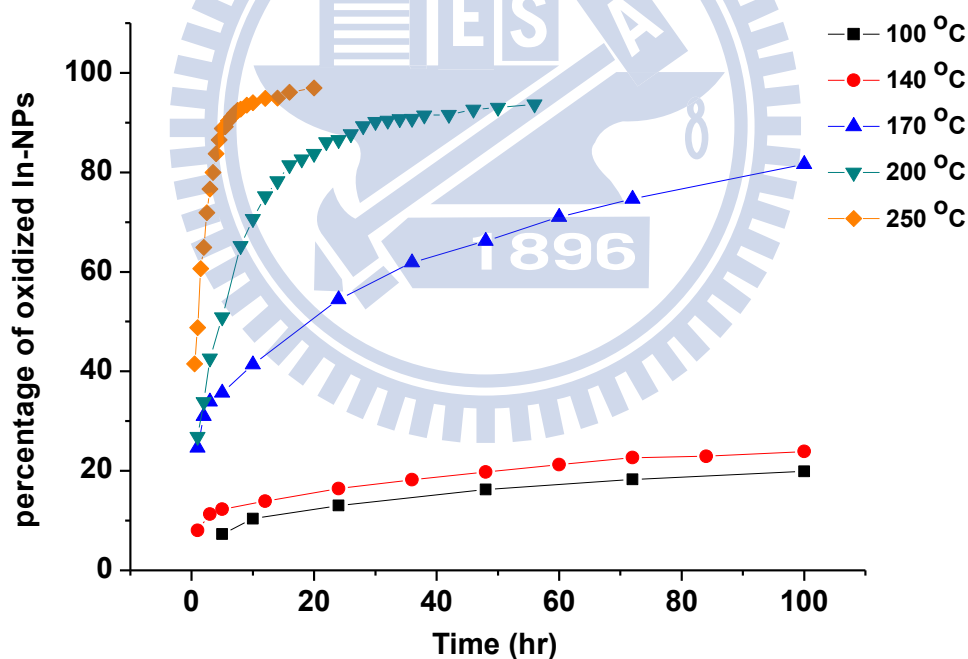


Fig. 4-19 Volume percentage of solid In nano-sphere oxidized at various temperatures in air.

## 250 °C 氧化速率與 XRD 定量計算

典型的 XRD 定量計算方式:如 Fig. 4-20 為例,在所設定的氧化溫度下,隨時間變化之 In 與  $\text{In}_2\text{O}_3$  之 XRD 繞射峰,取 In 與  $\text{In}_2\text{O}_3$  最強兩個繞射面(101)與(222),經 fitting 計算出兩繞射晶面之 XRD 積分強度比。再藉由積分強度比計算體積比,得到 In 與  $\text{In}_2\text{O}_3$  的體積比後,即可進一步推算得到 In 奈米粒子的氧化百分率。詳細 XRD 定量計算方式參照附錄、一。

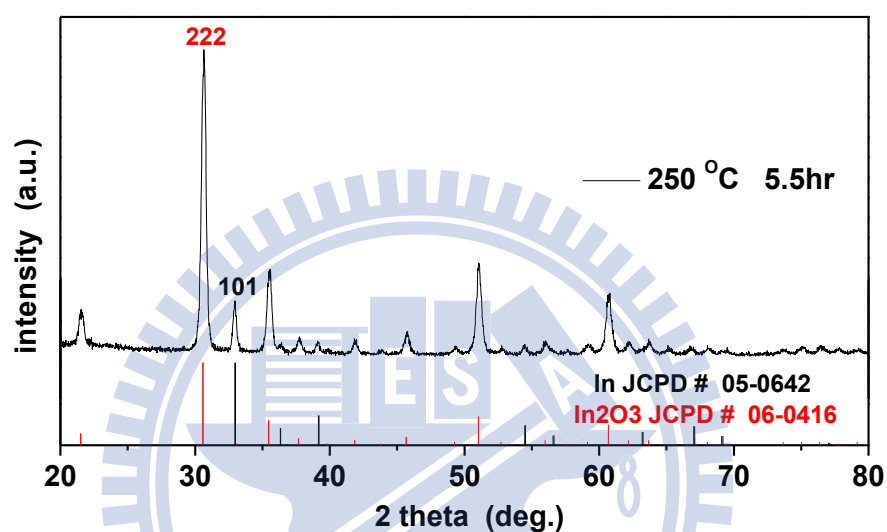


Fig. 4-20 XRD pattern of In- $\text{In}_2\text{O}_3$  nano-particles oxidized at 250°C for 5.5 hr.

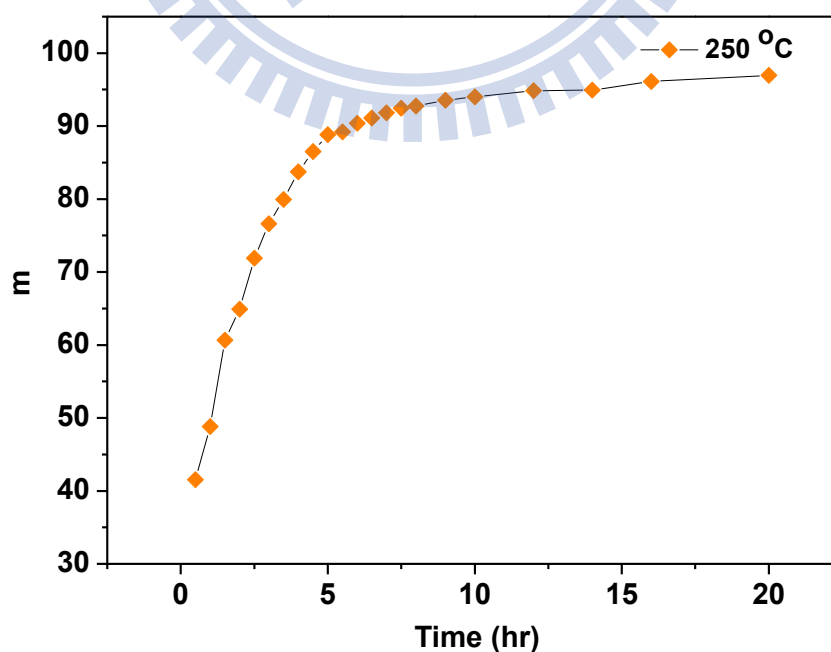


Fig. 4-21 Volume percentage of solid In nano-spheres oxidized at 250°C



由 Fig. 4-21 顯示，在 250°C 氧化溫度下，實心 In 奈米球體之氧化速率相當高，約 5 hr 內，即達到 90 % 之氧化率，5 hr 之後氧化速率迅速下降，氧化趨於緩和，考究其氧化速率快速下降之原因，除了氧化百分率為接近末端外（未氧化 In 金屬表面積相對減少），推測隨著氧化厚度不斷增加，導致奈米粒子內應力亦不斷上升，阻止粒子表面之氧原子繼續向內擴散通過氧化層，達到內層 In 金屬進行氧化反應，因此導致後期氧化速率迅速下降。進一步分析其氧化動力行為，如 Fig. 4-22 所示，符合 Cubic law:  $m^3 = k * t + C$  之氧化速率關係式( $C \approx 0$ )，氧化後期（5 hr 後）由於受到內應力影響，氧化速率常數  $k$ ，由原本 0.14 快速降至約  $9.5 \times 10^{-3}$  (1/hr)。

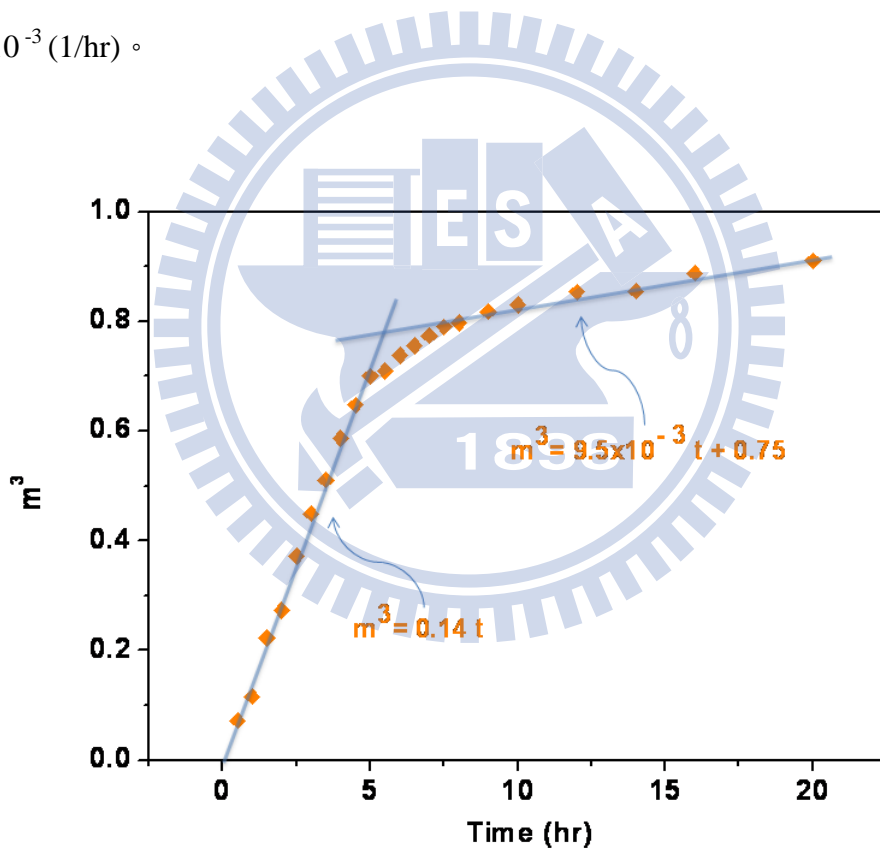


Fig. 4-22 Oxidation rate of Cubic relationship of solid In nano-spheres oxidized at 250°C.

200 °C 氧化速率討論

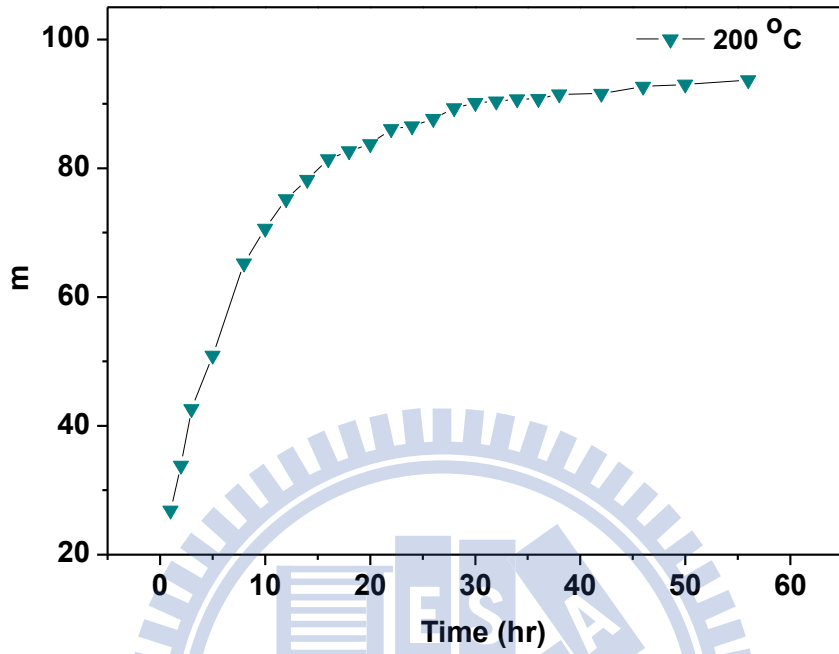


Fig. 4-23 Volume percentage of solid In nano-spheres oxidized at 200°C

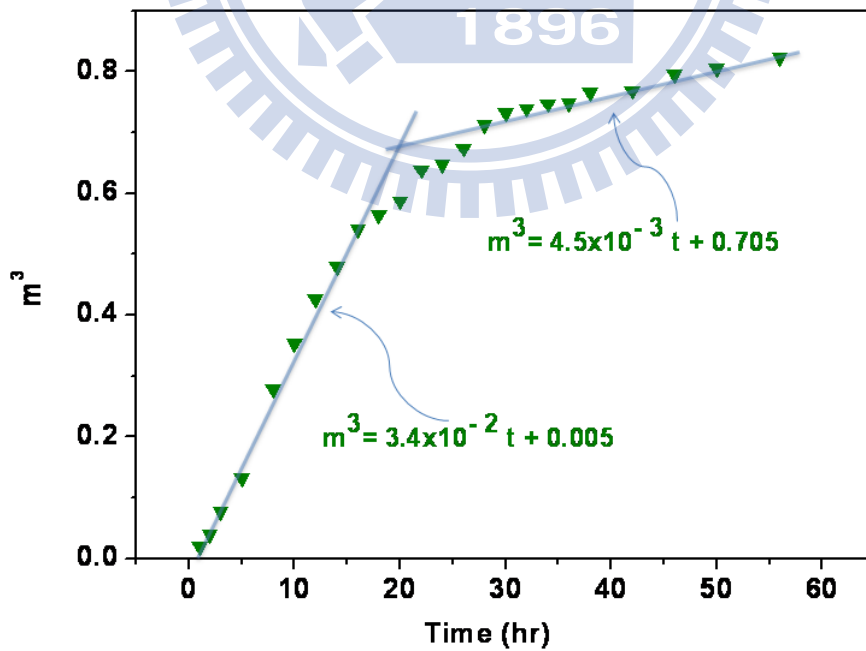


Fig. 4-24 Oxidation rate of Cubic relationship of solid In nano-spheres oxidized at 200°C.

由 Fig. 4-23、24 顯示 200°C 氧化速率與 250°C 之氧化行為類似，均符合 Cubic law 之氧化關係式，且同樣至後期氧化階段，氧化行為受到應力影響，導致氧化速率常數  $k$  降低至  $4.5 \times 10^{-3}$  (1/hr)。比較 250°C 氧化斜率的改變約至氧化率 90 % 之後開始，而較低溫 200 °C 氧化則發生在約 80%。由 XRD 模擬計算顯示平均直徑 250 nm 的實心 In 奈米球體，200°C 氧化其氧化半徑極限厚度約 61.2 nm 開始發生應力效應；而 250°C 氧化其極限氧化半徑厚度約 73 nm，顯示高溫氧化除了有較高氧化驅動力外，亦較能克服阻止金屬繼續被氧化之內應力，因此應力影響氧化速率的改變發生在氧化程度較大的階段。



## 170°C 氧化速率討論

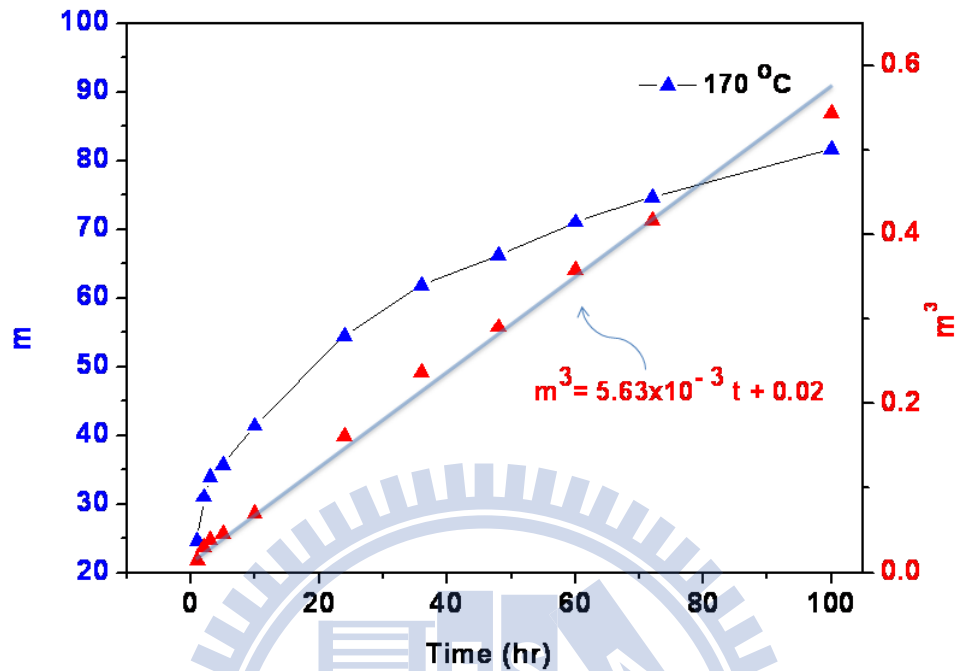


Fig. 4-25 Oxidation rate and Volume percentage of solid In nano-spheres oxidized at 170 °C.

而由 Fig. 4-25 顯示 170°C 的氧化行為仍可被 Cubic law 之氧化關係式描述，然而由實驗所設定之氧化時間，至 100 hr 結束，雖未見明顯保護性氧化行為改變，然而 170°C 氧化 100 hr，其氧化厚度約 61.5 nm，已接近 200°C 應力影響氧化速率之氧化厚度 61.2 nm，而觀察 170°C 氧化 100 hr 略偏離 Cubic law 關係式來說，推論氧化行為應於 100 hr 後，將進入應力影響氧化行為之階段。

低於熔點(156.6°C)溫度之氧化速率討論

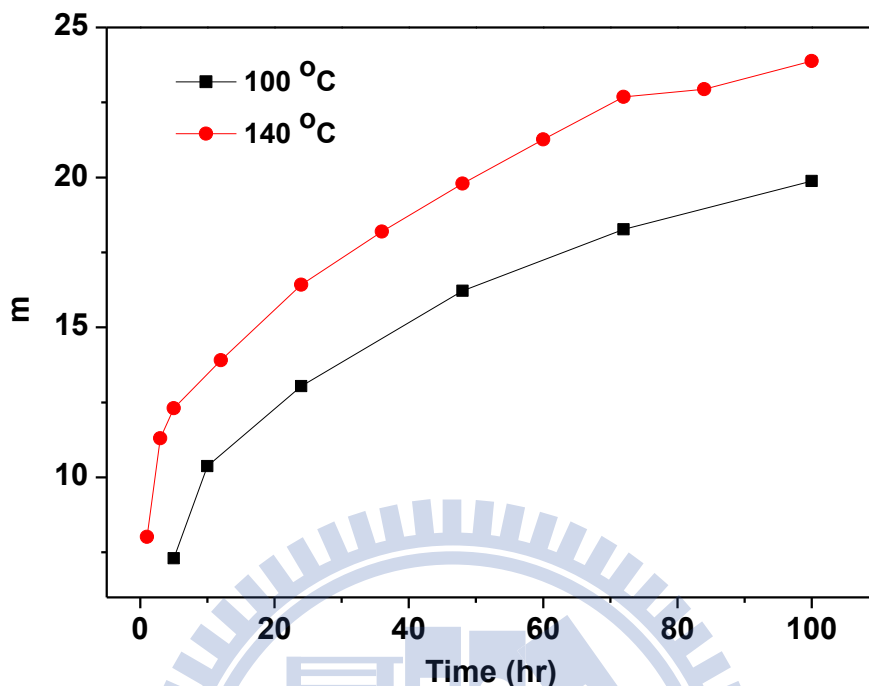


Fig. 4-26 Volume percentage of solid In nano-spheres oxidized at 100°C and 140°C.

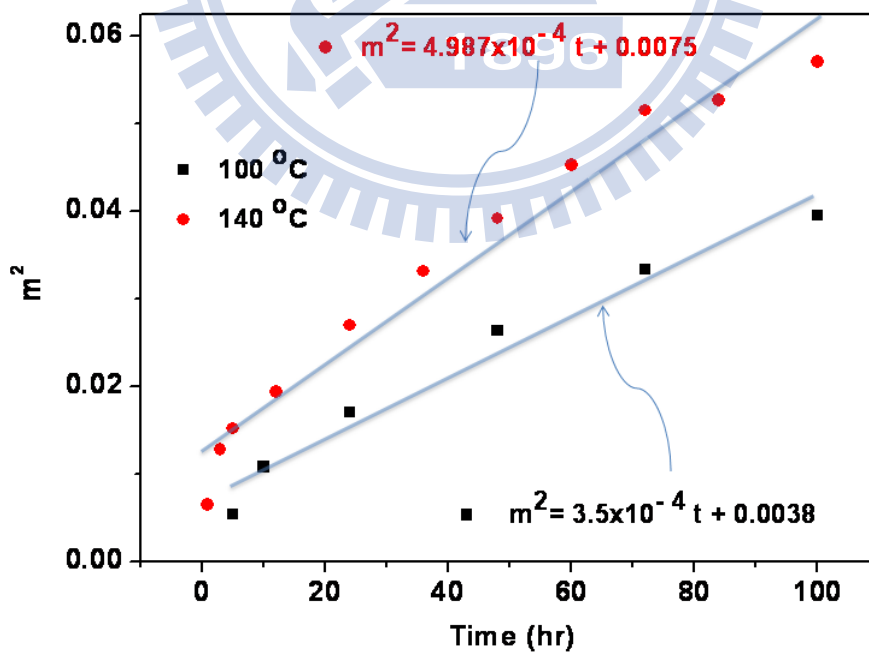


Fig. 4-27 Oxidation rate of parabolic relationship of solid In nano-spheres oxidized at 100°C and 140°C.

由於塊材 In 金屬熔點為 156.6°C，在眾多金屬中，除了鎵(Ga:29.8°C)與水銀(Hg:-38.9°C)等熔點較其為低，因此被當成焊接合金材料之一。在先前所提 J. Cho<sup>56</sup> 的研究中，已討論過塊材 In 在 145°C、180°C、220°C 等溫度之氧化行為，其實驗結果顯示三個不同溫度的氧化速率式均為 Logarithmic law，這是一種極度保護性之氧化行為，即所形成的氧化層會保護內部金屬免於進一步被氧化，因此氧化速率是初期極快，但在短時間內，達到幾近停止氧化之狀態。然而 J. Cho 之氧化實驗時間在兩小時內，且為保護性氧化，無法得知當氧化厚度不斷增加時 In 金屬之氧化行為。

材料氧化行為除了與外在環境，例如溫度、溼度、介質種類、氣壓等有關之外，更直接與材料本身之外在形貌、尺寸、乃至於材料結晶晶面等息息相關，此些材料本身之因素，事實上都可視為可影響氧原子(N-type 氧化物)或金屬原子(P-type 氧化物)擴散之因素。就金屬塊材而言，金屬表面可視為無限大，故當氧原子或金屬原子擴散時，較不易形成高度應力層。而對於奈米尺度而言，想像一個球型 In 奈米粒子，其氧化物屬 N-type，當氧原子由表面不斷往球心擴散時，在有限體積及面積的條件下，內部氧原子越多則應力愈大，這也就是內應力隨氧化產生的原因之一。因此當應力達到足以有效阻止氧原子擴散時，In 金屬奈米結構的氧化行為將開始改變。

一般而言，Linear law 的氧化行為，是金屬最初期的氧化行為<sup>85</sup>，即氧化是不靠氧原子擴散的，而是藉由氧分子吸附在金屬表面，然後直接與金屬原子化學反應鍵結形成共價鍵，過程不涉及氧原子在氧化層中的擴散，故此種氧化行為是發生極薄的氧化厚度之下(可能僅 1~2 nm)，一般的量測方法是很難觀察到此氧化速率式。在本研究中所利用之 XRD 亦不易檢測極薄氧化物，此與 XRD 解析度有關。此外參考 J. Cho<sup>56</sup> 研究報告，塊材 In 金屬在 180 °C 氧化 2 hr 厚度約 17 nm，然而我們的 In 奈米粒子於 170 °C 與 200 °C 氧化 2 hr，其氧化厚度分別為 17.5 nm 與 19.3 nm，因此推論 180 °C 氧化 2 hr 厚度介於 17.5 ~19.3 nm 間，比塊材 In 氧化的厚度略高一些，與我們原先預期幾何形貌及奈米尺寸因素應會影響氧化速率，減少氧化量有所不同。

造成在相同溫度及時間下，奈米級 In 氧化厚度與塊材 In 接近的因素，推測可能為溫度以外的氧化環境因素有所關聯。由於金屬氧化與溼度有直接的影響關係，不同國家的環境相對溼度亦有所差異，因此可能造成影響，但此推論卻無法確認。除此之外，由於本研究之 In 奈米粒子在氧化時，因為球形的幾何因素，當氧化厚度增加時，應力增加速度極快，因此發現高溫氧化之 In 奈米粒子有明顯破裂現象(詳細應力造成破裂的影像請參見後述 SEM 分析)。雖然 180 °C 氧化 2 hr 之氧化量還不至於發生明顯奈米粒子表面破裂情形(無法由 SEM 清楚辨識)，但此時 In 奈米粒子表面或許已產生許多微細裂痕，造成外部氧分子可沿這些裂痕進入奈米粒子內部，而呈現非前述 In 金屬氧化為 N-type 保護性氧化行為。

總結來說，在高溫氧化如 200°C 與 250°C，可發現氧化的前期是遵守 Cubic law，而至氧化後期氧化速率受應力等因素影響，雖仍遵循 Cubic law，但氧化速率常數卻較前期為低。170°C 之氧化，則是氧化尚未到達後期，因此在 100 hr 內的氧化速率常數為一定值。而當氧化溫度低於塊材熔點時，例如 100°C 與 140°C，其氧化行為不同於高於熔點溫度的氧化行為，此兩氧化溫度，均可以用 Parabolic law 來加以描述。此氧化行為與 Cubic law 一樣，由數學關係式就可了解屬非保護性氧化，然而 Parabolic law 的氧化行為，相對 Cubic law 來說，氧化速率緩慢許多。這或許與固態 In 金屬與氧原子化學鍵結行為或速率不同於液態 In 金屬的反應。本實驗以平均尺寸為 250 nm 之 In 奈米粒子，以文獻<sup>126</sup>熔點對尺寸之曲線可知，140°C 的氧化溫度，In 奈米粒子應仍是固態金屬。因此，本研究之 In 奈米粒子氧化行為得到一個結論，高於熔點之液態 In 金屬，與低於熔點之固態 In 金屬，可畫分出兩種類型氧化行為速率，分別為 Cubic law 與 Parabolic law。而高溫 200°C 與 250°C 的後期氧化行為，受應力影響而降低氧原子擴散速率；亦或許是內部金屬受到外層氧化物的巨大壓應力影響，而熔點上升(一般而言，壓力越高，物質的熔、沸點均上升)，因此如同低於熔點的氧化行為，有較低的氧化速率。

## 氧化活化能

利用 Arrhenius eq.，將速率常數取  $\ln(k)$  對  $1/T$  作圖，可由斜率可推算得到活化能。250 °C、200 °C 與 170 °C 之第一階段 Cubic 氧化之氧化活化能為  $Q \approx 76.11$  KJ/mol，250 °C 與 200 °C 第二階段氧化活化能  $Q \approx 31.08$  KJ/mol，140 °C 與 100 °C 之 Parabolic 氧化之氧化活化能  $Q \approx 11.34$  KJ/mol。

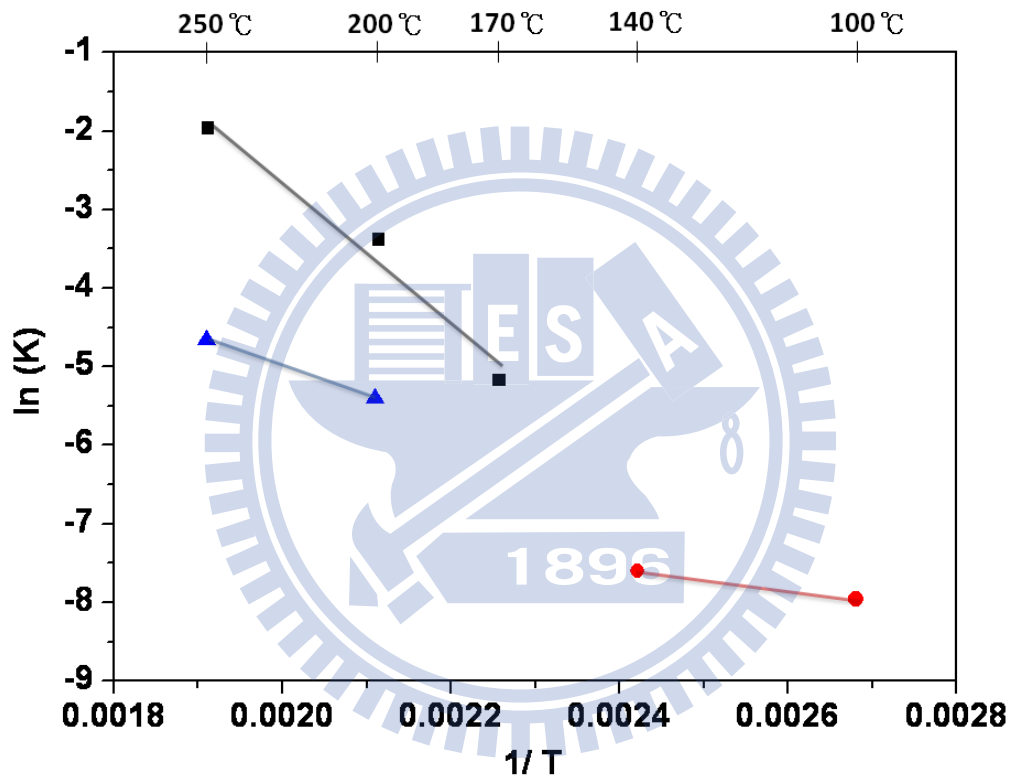


Fig. 4-28 Activation energies for oxidation processes described with cubic (black square and blue triangle) and parabolic (red circle) rate law.



## 4-2-2 In 奈米粒子氧化動力分析

### XRD 分析(250°C)

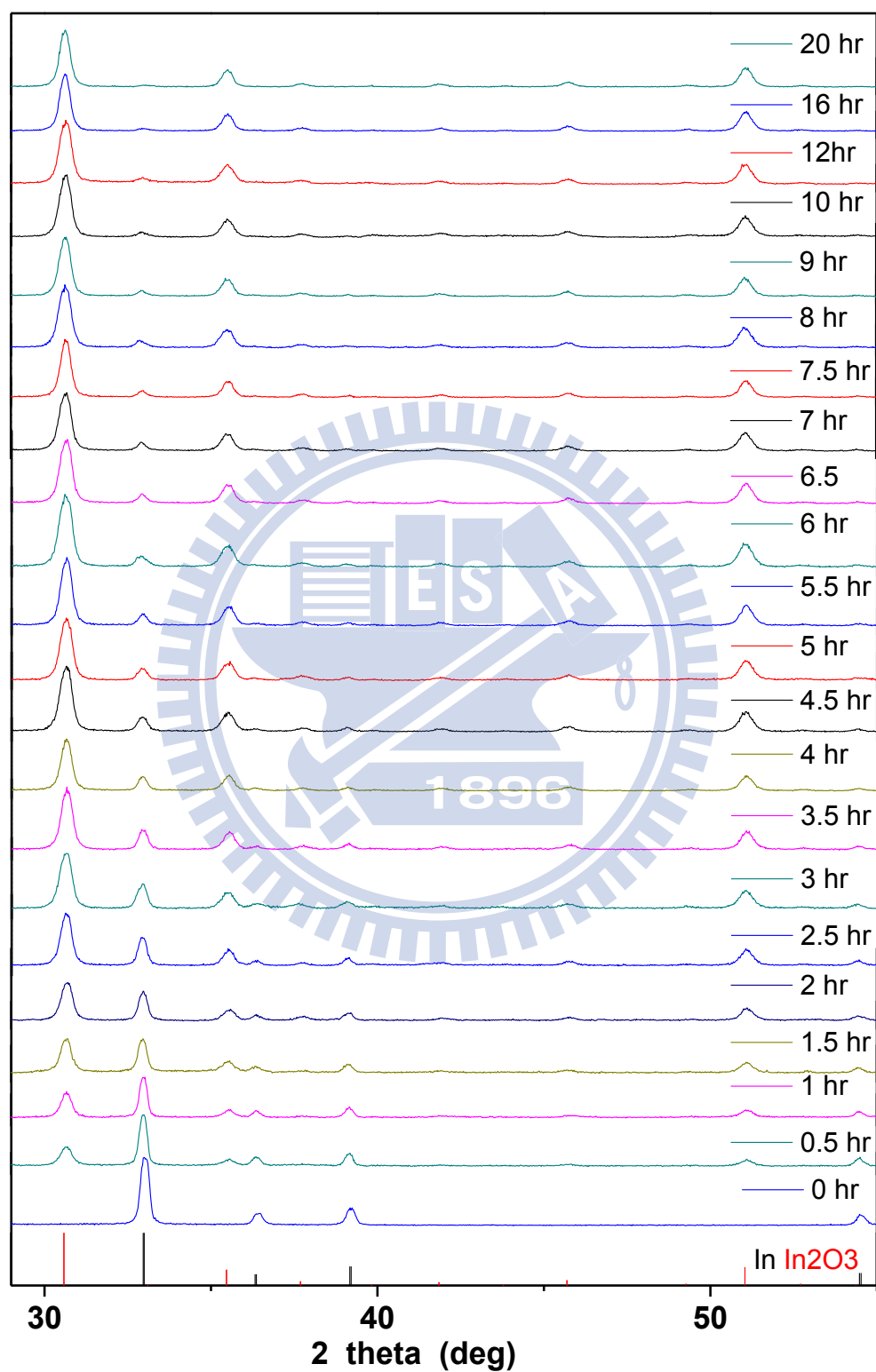


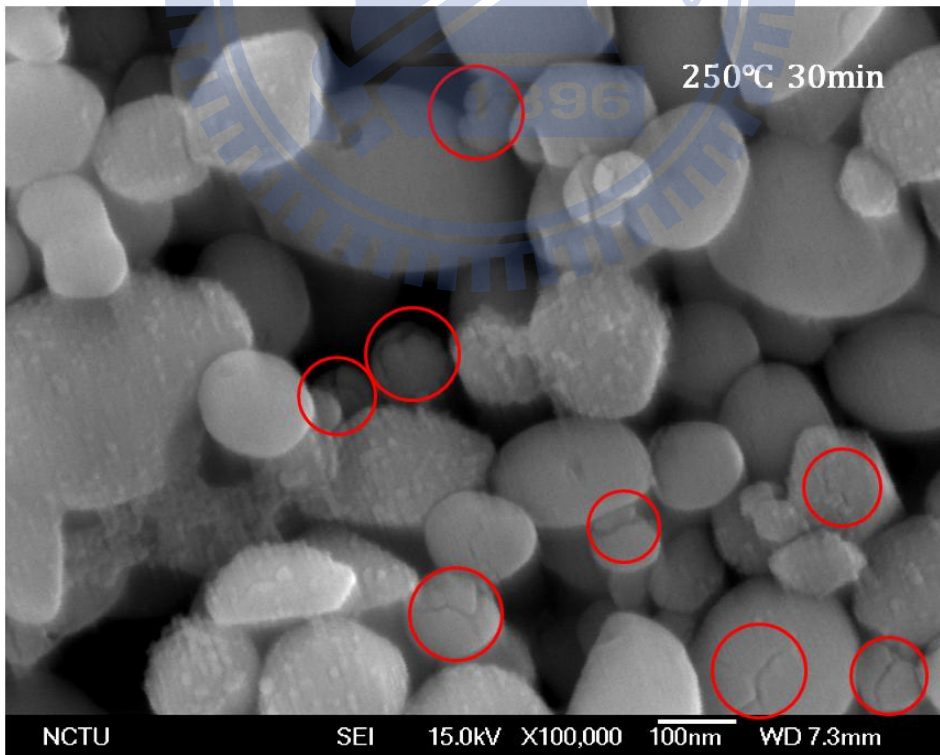
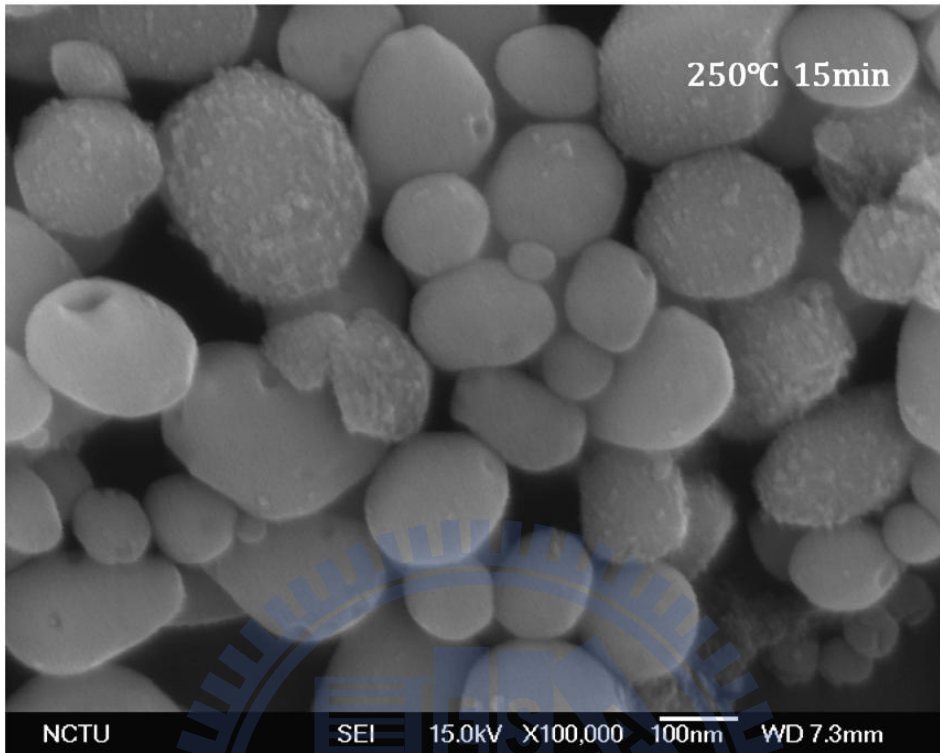
Fig. 4-29 Ex-situ XRD patterns of solid sphere In-NPs oxidized at 250°C.

## SEM 分析

### 氧化體積膨脹之應力效應

Fig. 4-30 SEM 影像顯示 250°C 氧化溫度下，隨時間變化之 In-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (core-shell) 奈米粒子，有著相當有趣且明顯的奈米結構變化。當氧化 30 min 時，由 Fig. 4-21 XRD 定量計算氧化百分率顯示，其平均氧化百分率約 40%，此時可發現約 100 nm 左右之奈米粒子開始出現龜裂現象，而較大粒子則依舊保持原樣(未龜裂)。當氧化 1 hr 其氧化百分率約 50 % 時，原先較大的粒子也開始產生龜裂現象，而較小之奈米粒子則是更進一步呈現破裂狀。隨著氧化時間之增長，如 12 hr 其氧化百分率已超過 90%，此時所有奈米粒子均像蛋殼般破裂開來。

探究其原因，在氧化過程中，奈米粒子之表層被氧化物所均勻被覆，相較於內部之金屬，氧化層宛如一層堅硬之蛋殼，但由於氧化時會伴隨著體積上的膨脹，以 In 與 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的密度分別比為 7.296 g/cm<sup>3</sup> 與 7.12 g/cm<sup>3</sup> 來說，當 In 金屬氧化時，依理論計算會有 1.235 倍的體積膨脹率，故當內層氧化膨脹量隨時間增大，超過表面殼層所能接受之張應力時，殼層便開始龜裂。首先是產生細小裂縫，如果更進一步氧化，則可以想像從內層的氧化膨脹將促使裂縫加大，如 Fig. 4-30 所示。



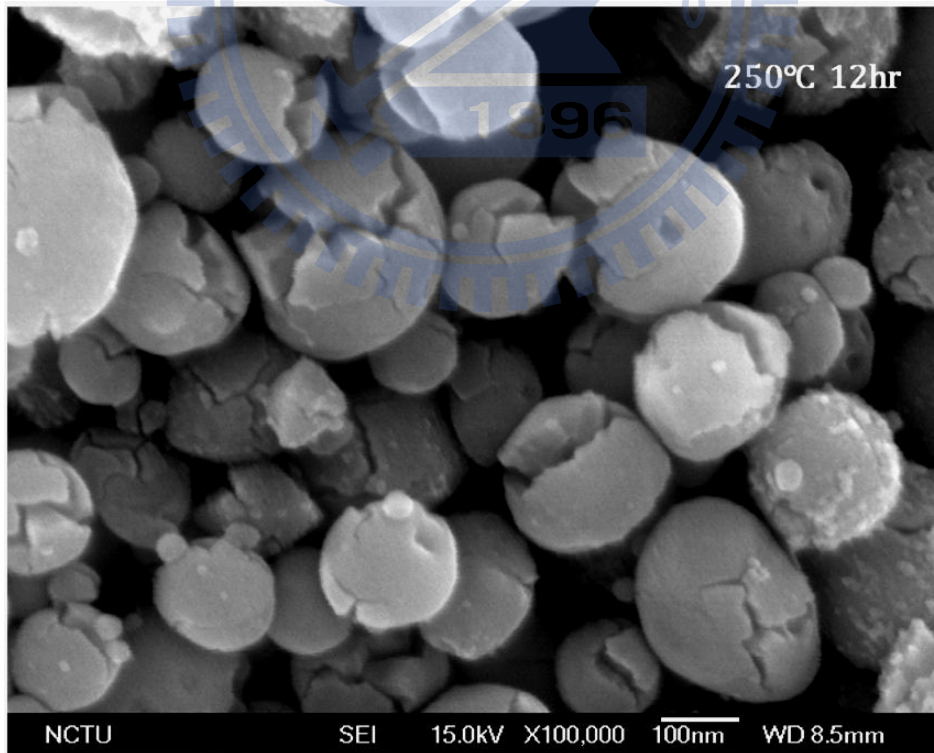
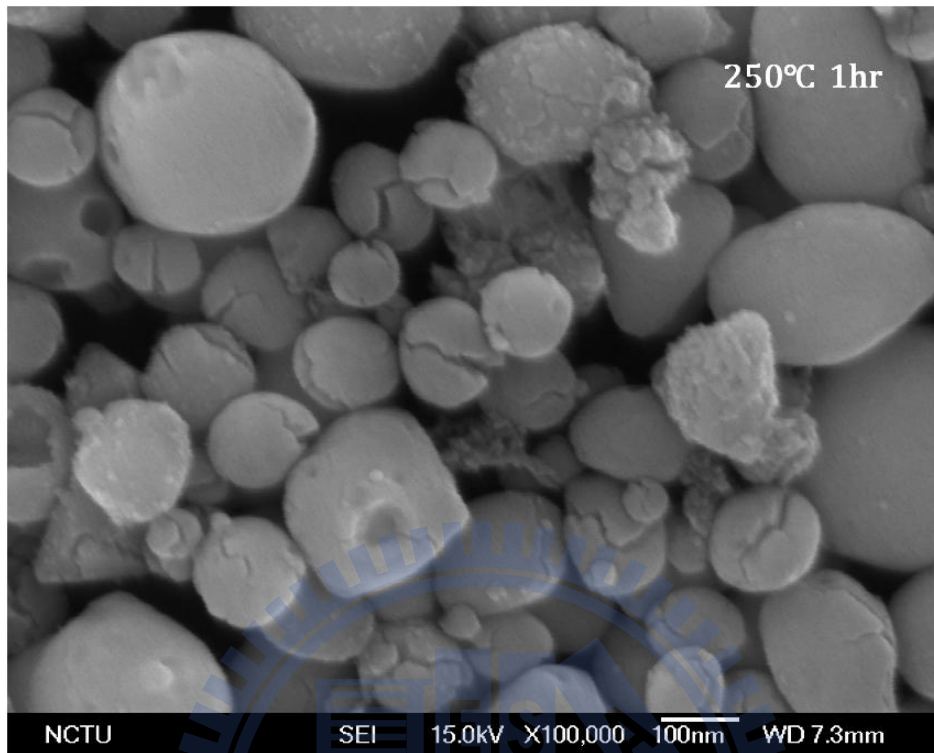


Fig. 4-30 SEM images of solid In nano-spheres greatly oxidized at 250°C . The crack size is a function of the oxidation time.

## 熱膨脹係數差異所造成之應力效應

除了前述氧化體積膨脹會導入應力外，在實驗中昇溫降溫之溫度變化過程中，亦可能因氧化物與金屬之熱膨脹係數差異，導致額外的應力。由於 170°C 氧化 20 hr 其氧化百分率約 50%，與 250°C 氧化 1 hr 之氧化率接近，在比較 Fig. 4-30 與 Fig. 4-31 SEM 影像，170°C 氧化 20 hr，雖亦有龜裂粒子存在，然而 250°C 氧化 1 hr 存在較大之裂縫。如果單純討論前節所述氧化體積膨脹所造成之龜裂，則在相同氧化量之下，理應會有相仿之微觀結構。但由 SEM 可知結果並非如此。內部 In 金屬(core)有著比外部 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 半導體(shell)較大的熱膨脹率(一般而言，金屬熱膨脹係數大於半導體材料)，由於熱膨脹的差異造成較高溫氧化其熱膨脹應力較大，導致最後在相同氧化率下，高溫氧化對結構有較大的破裂情況。由 4-2 關係式<sup>86</sup>可知，當溫度越高時，熱膨脹所造成的熱應力會越大。

$$\sigma = \frac{-E_{ox}\Delta T(\alpha_M - \alpha_{ox})}{1 - \nu_{p}^{ox}} \quad 4-2$$

( $\sigma$ : 應力；  $E_{ox}$ : 彈性係數；  $\Delta T$ : 溫度變化；  $\alpha$ : 熱膨脹係數；  $\nu_p$ : Poisson's ratio)

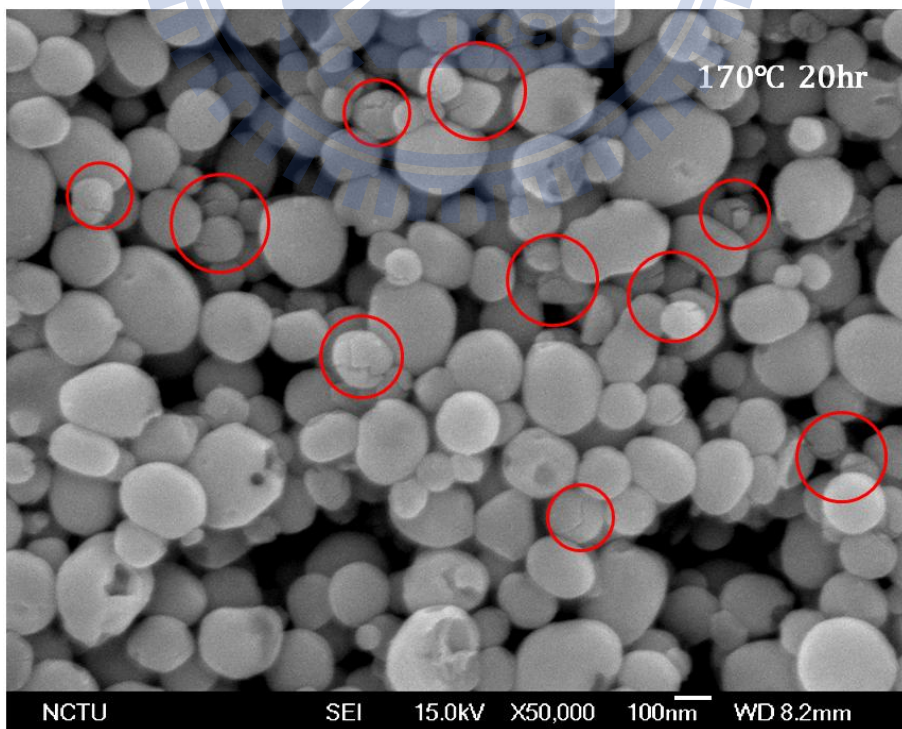


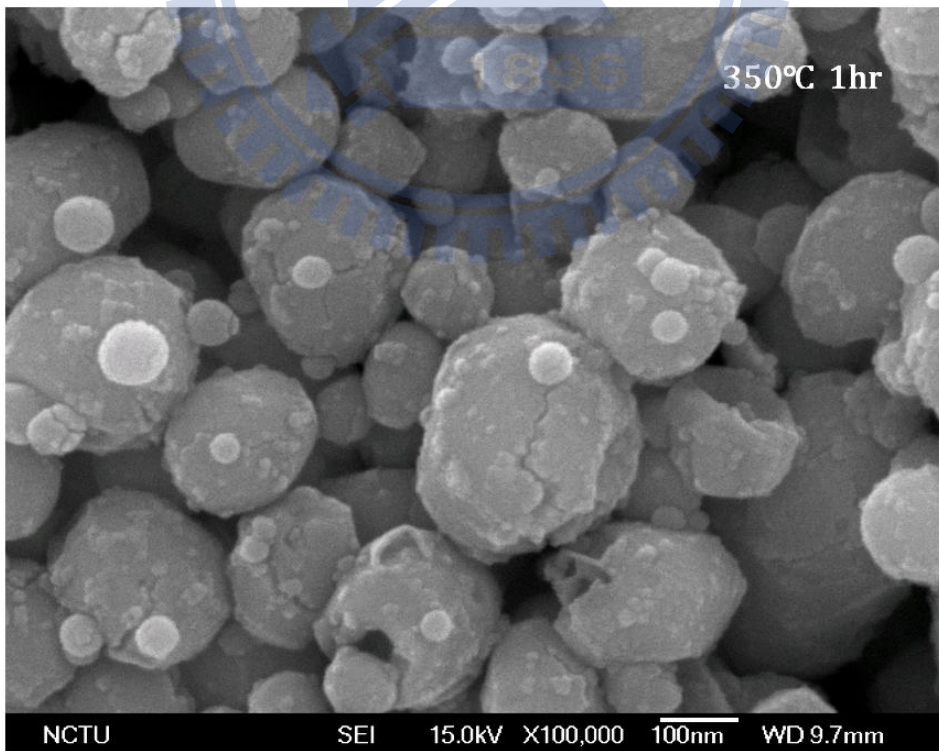
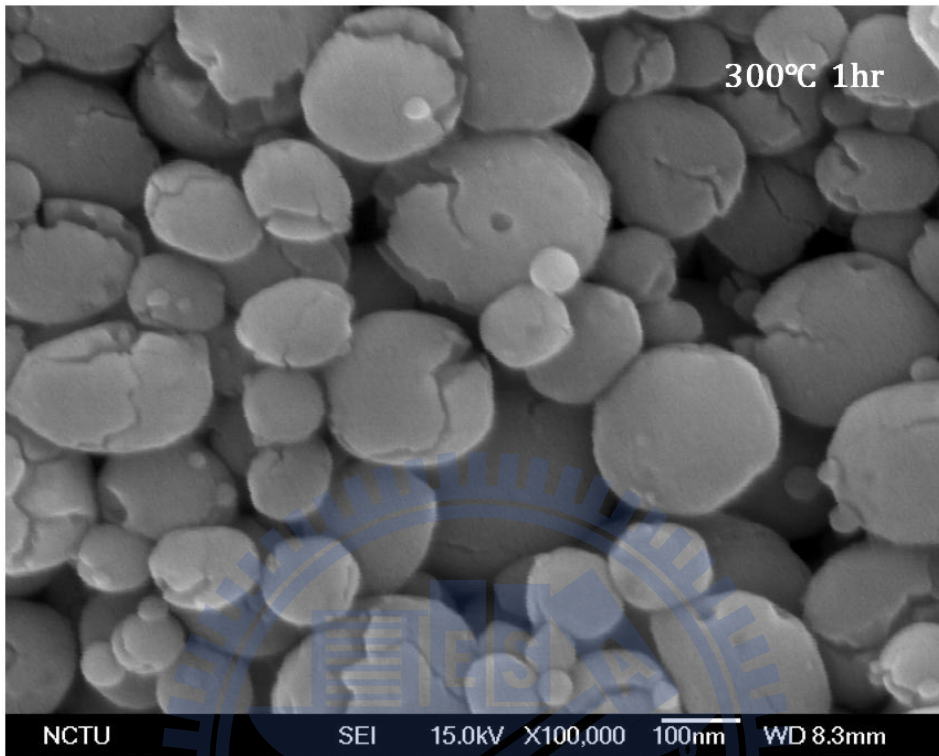
Fig. 4-31 SEM images of solid In nano-spheres oxidized at 170°C for 20 hr.

## 高溫燒結效應

如前二節所述結果可知，在相同溫度之下，氧化時間愈久，則裂縫愈大。而較高溫之氧化，由於會導致額外的熱膨脹應力增加，因此引發更明顯的破裂。

然而，本實驗從 SEM 影像中發現，在極高溫( $> 300^{\circ}\text{C}$ )氧化時，會產生一個與上述結論矛盾的現象，亦即，在較高的溫度之下，相同的氧化時間，高溫者其裂縫反而較小。

這是由於在極高溫( $> 300^{\circ}\text{C}$ )氧化時，會引發另一個效應的產生，即是燒結。當溫度很高時，原子受到熱趨動力的影響，會有較高的擴散速率，導致高溫破裂情形，反被高溫燒結給彌補了，如 Fig. 4-30 與 Fig. 4-32 所示，同樣氧化 1 hr 的 In 奈米粒子，隨著溫度不斷上升，結構破裂情況反而越不明顯，當溫度高達  $400^{\circ}\text{C}$  時，甚至僅剩少數且不明顯的破裂奈米粒子，而且表面形貌似乎也被修飾過，變得相當粗糙。這些都是因為高溫使得裂縫因燒結密合了。比較 Fig. 4-32  $400^{\circ}\text{C}$  氧化 10 min 與 1hr 的結果，可發現反而氧化時間短的奈米粒子，有較明顯的裂縫，而氧化 1 hr，則因為燒結密合的相當緊密了。由此結果也可進一步排除熱震 (Thermal shock) 效應為結構破裂的主要因素。因為熱震效應的發生與溫差、還有冷卻速率有關，然而由高溫燒結結果推論，材料在冷卻過程發生熱震效應，而使得奈米結構發生破裂之因素相對較小。



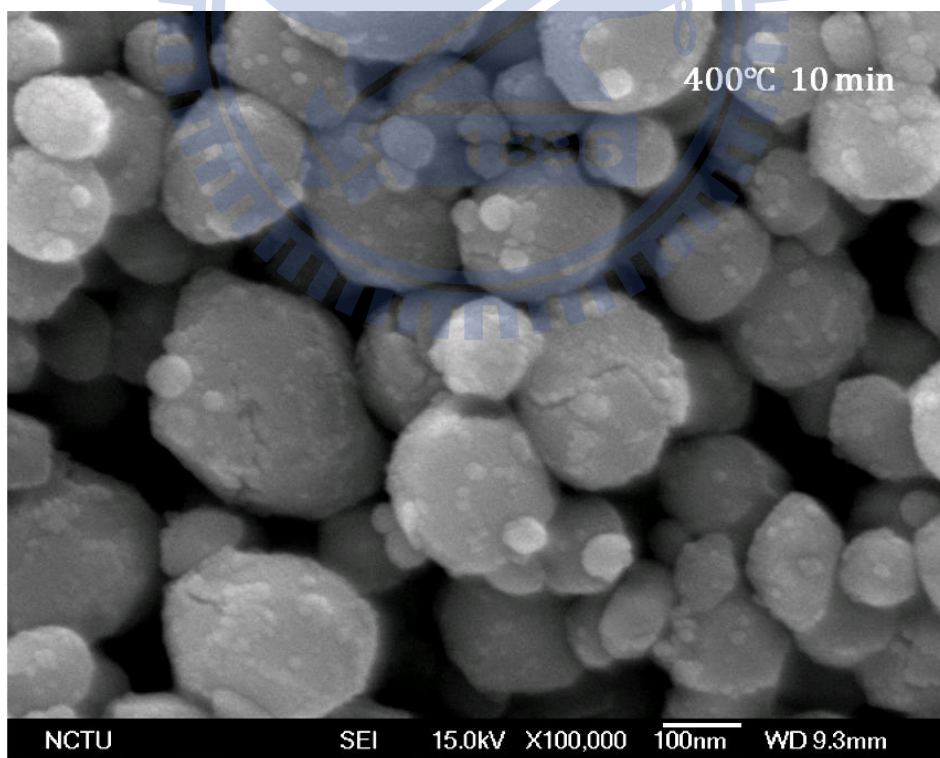
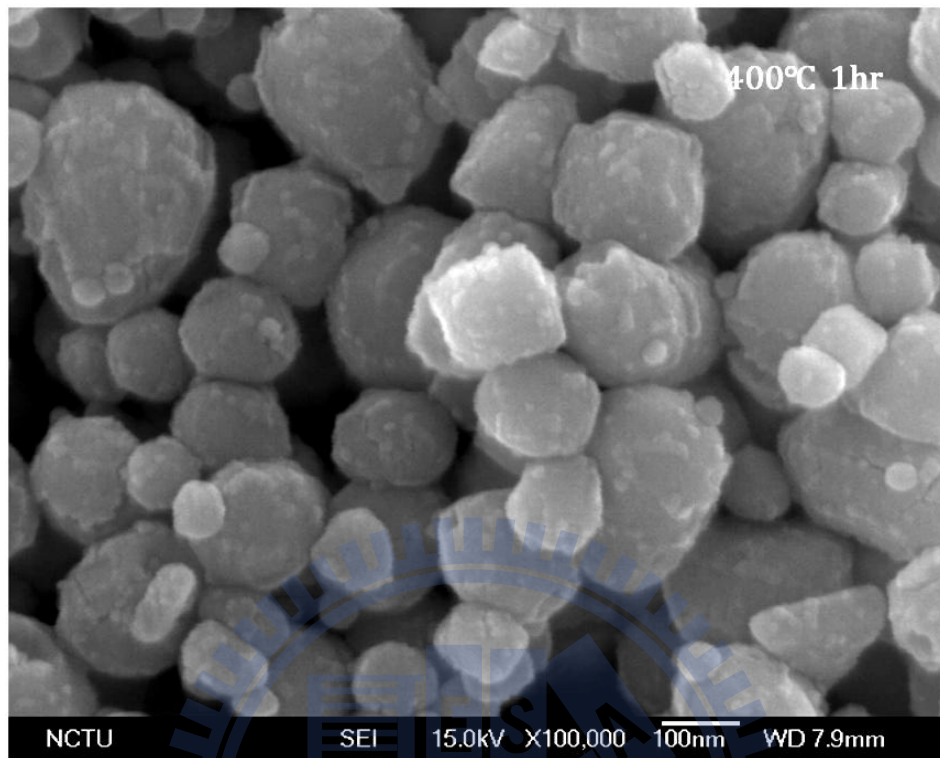


Fig. 4-32 SEM images of solid In nano-spheres oxidized at 400°C.



其它 In 奈米結構之氧化破裂現象

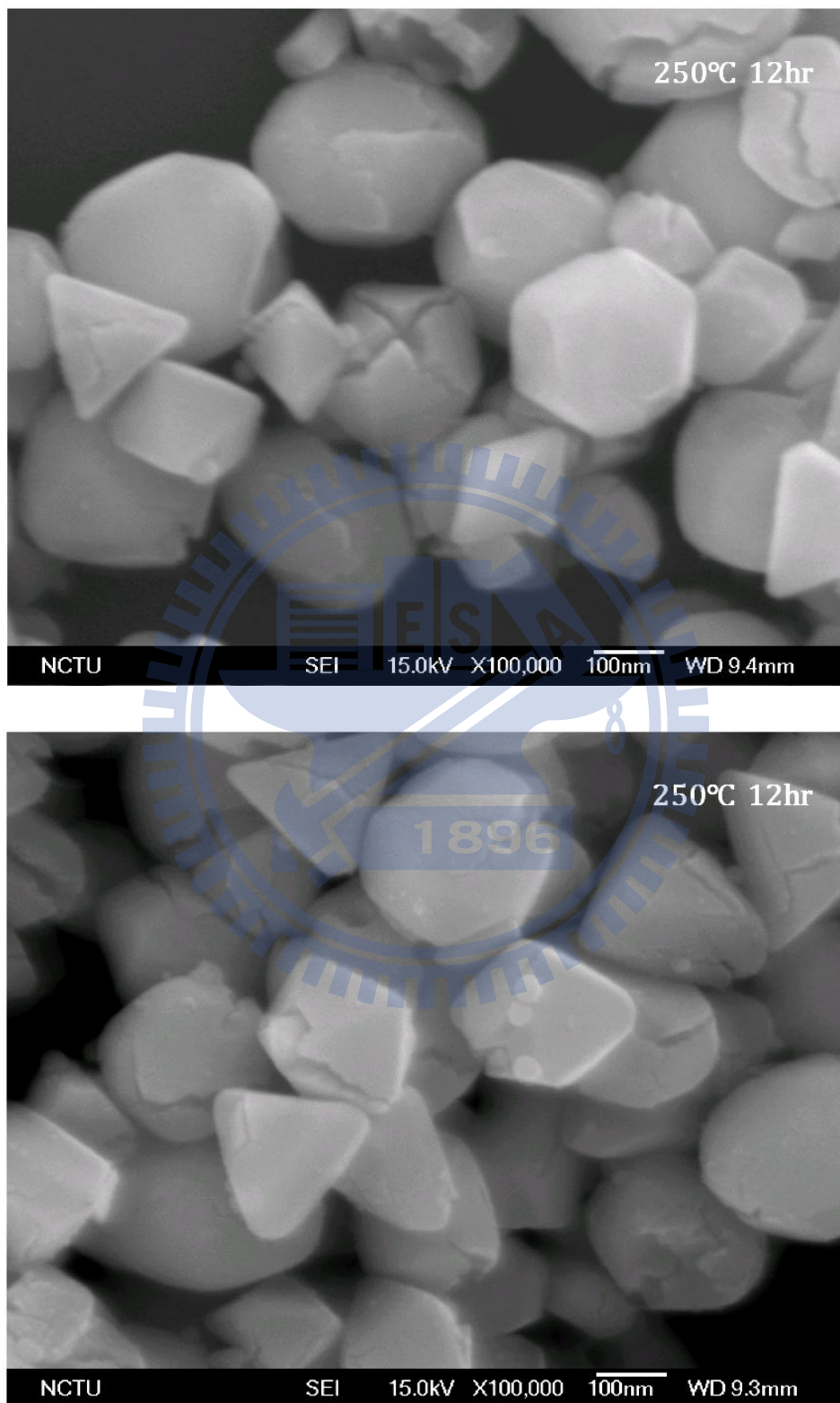
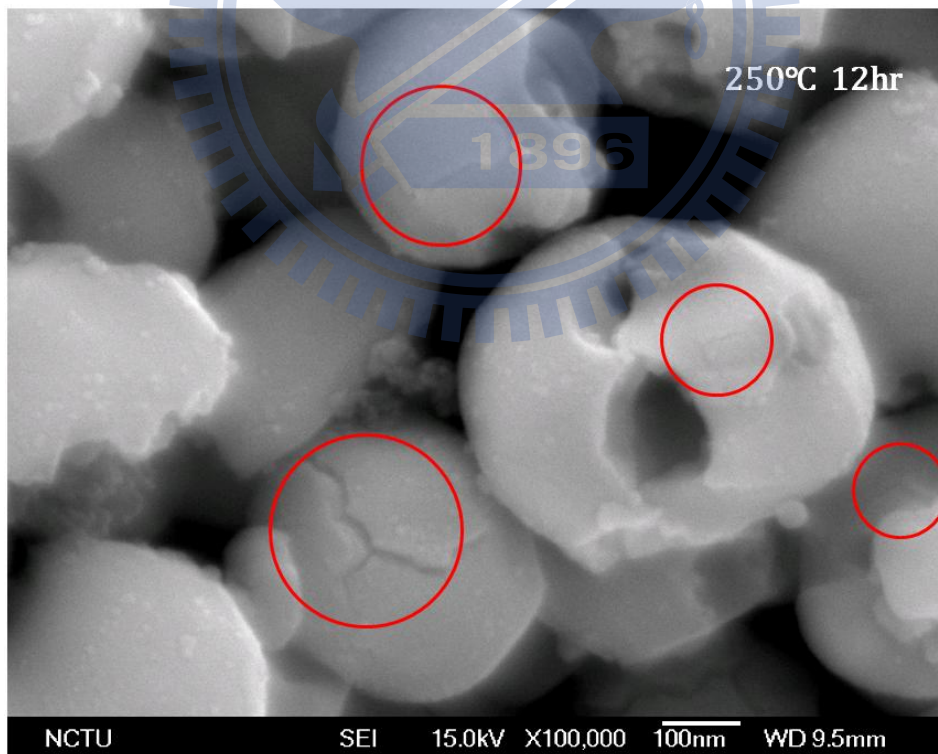
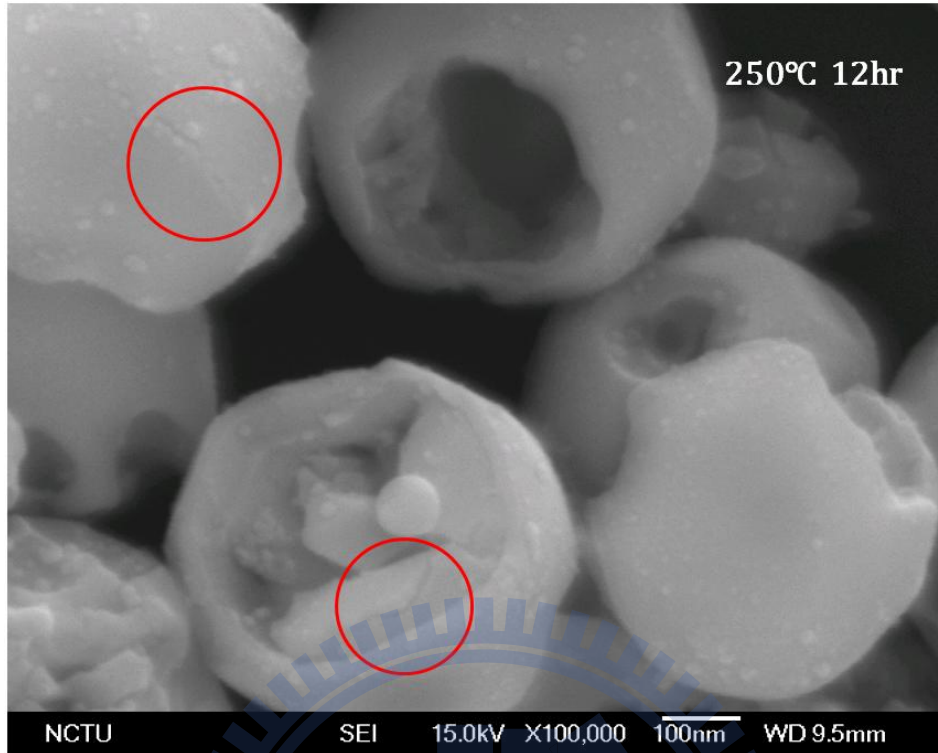


Fig. 4-33 SEM images of polyhedral In nano-crystals oxidized at 250°C for 12 hr.



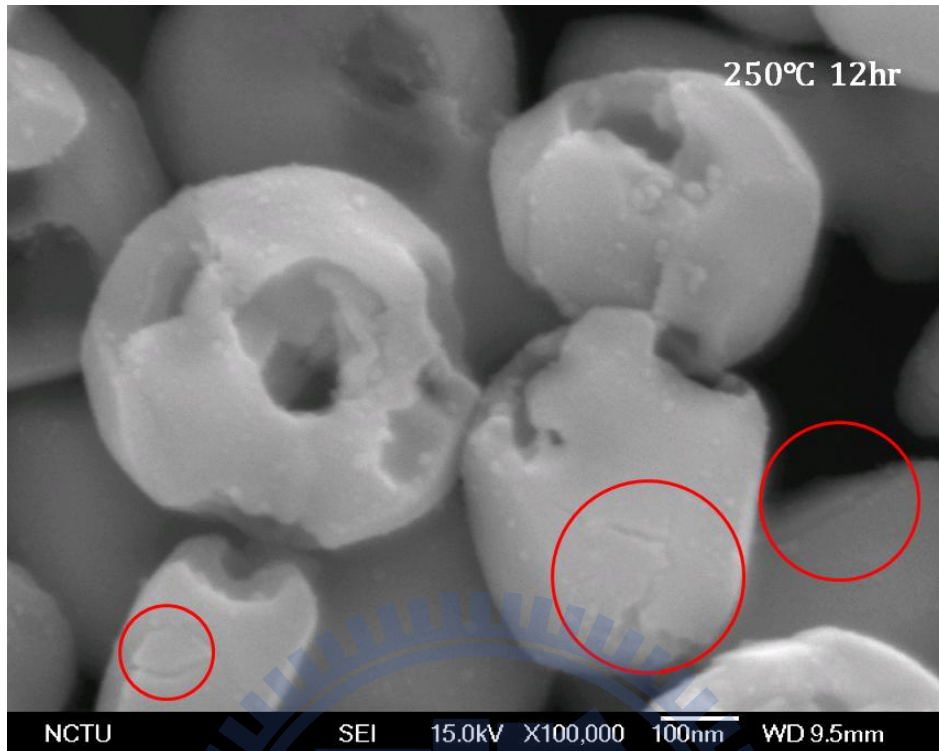


Fig. 4-34 SEM images of wormhole-like In nano-spheres oxidized at 250°C for 12 hr.

Fig. 4-34 顯示多孔蛀蝕結構的 In 奈米球體，其氧化所造成的破裂情況相較於實心球體與多面體等 In 奈米結構，有著較少且較小的破裂現象，而且發生破裂的位置均位於較實心厚實部分。這現象也許是因為孔洞結構本身即是一種可以防止因熱膨脹而破壞之結構，主要是因為孔洞可以作為氧化體積膨脹或是熱膨脹之調節位置。若探究裂縫發生位置，幾乎都不是發生在孔洞之位置，這可能是因為孔洞處可視為負曲率，即為凹面結構，因此氧化厚度增加時，所引起的表面張力為壓應力，因為壓應力對一般裂縫的增生與成長是無益的。

反觀球型或多重幾何形貌之 In 奈米結構，其表面曲率為正，即為凸面結構，因此隨著氧化厚度增加時，所引起的表面張力為張應力，因此當有裂縫生成時，因為表面的張應力可以促使裂縫不斷成長變大。

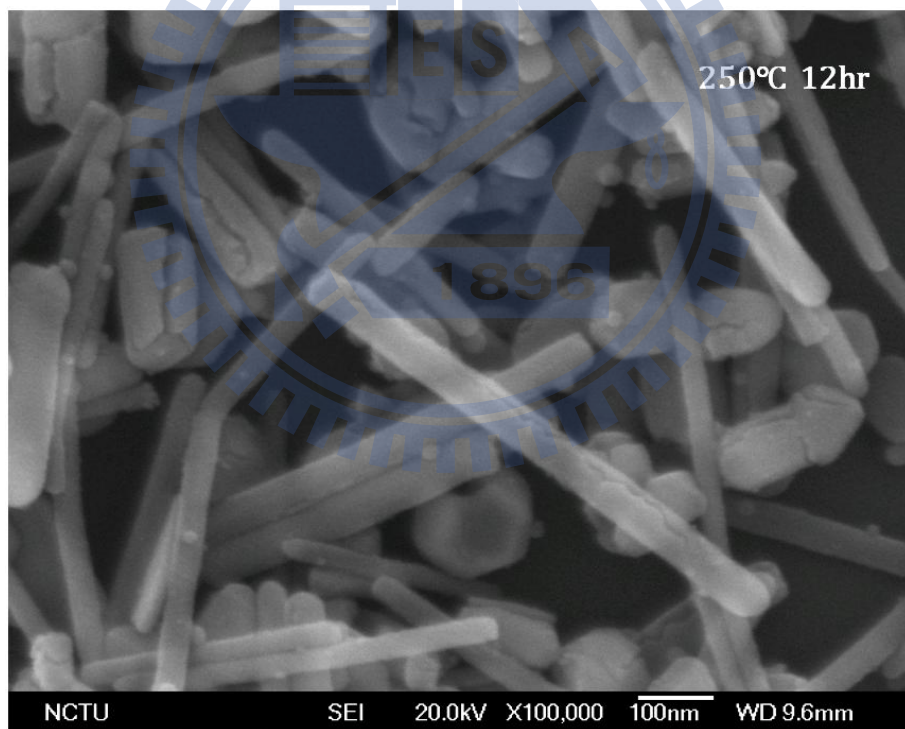


Fig. 4-35 SEM images of In nanowires oxidized at 250°C for 12hr.

Fig. 4-35 顯示，線型的 In 奈米結構氧化時的破裂，為沿著線的縱軸方向破裂，宛如被劈開的木柴樣。而且直徑越粗大的 In 奈米線，破裂開的缺口越大。

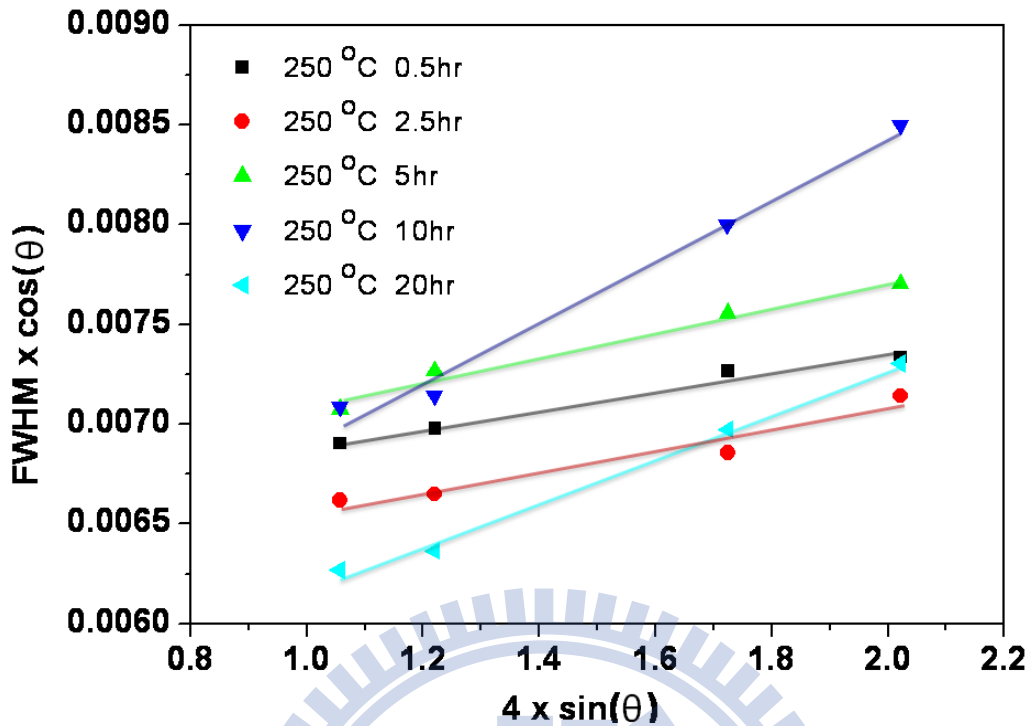


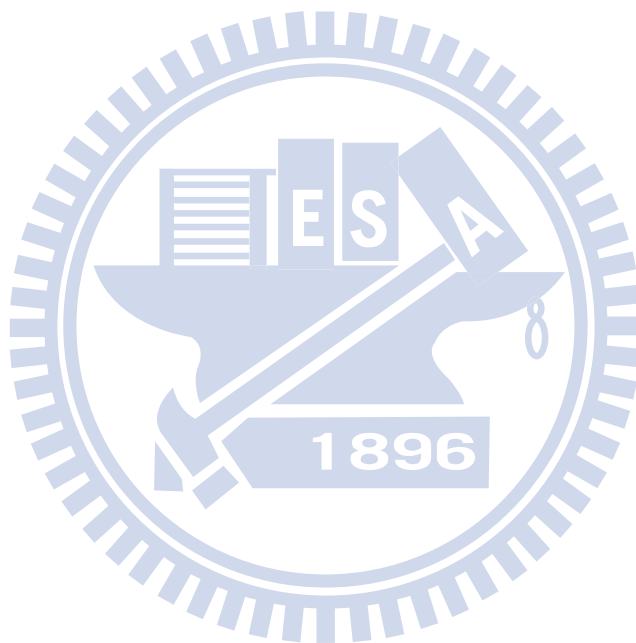
Fig. 4-36 Williamson-Hall plot of solid In nano-spheres oxidized at 250°C.

Fig. 4-36 為利用 Williamson-Hall plot 估算實心 In 奈米球體粒子於 250°C 氧化時所造成的晶格應變。由 4-3 公式可知，Williamson-Hall plot 的斜率表示應變 (strain)，其截距可推算出平均晶粒大小。由 Table 4-1 顯示，大致上  $\text{In}_2\text{O}_3$  應變是隨著氧化時間增加而增加，除了 20 hr 的氧化應變比 10 hr 的氧化應變小外，或許是因為長時間的熱處理，對增加氧化厚度與氧化應變有限，反倒是消除部分晶界或應變，因此平均應變稍微下降。然而由 10 hr 與 20 hr 氧化程度，均已進入如前述 250°C 的應力主導氧化速率之第二階段氧化行為。考慮一般彈性應力  $\sigma = E\varepsilon$  (E: 彈性係數； $\varepsilon$ : 彈性應變)，因為應力正比於應變大小，因此亦可由斜率所計算出之平均應變大小，了解進入第二階段的氧化行為的確存在著較大的應力影響。

$$\text{FWHM} \times \cos(\theta) = \frac{0.94 \times \lambda}{\text{grain size}} + \text{strain} \times 4\sin(\theta) \quad 4-3$$

Table 4-1: Averaged grain size and strain of  $\text{In}_2\text{O}_3$  shell in In- $\text{In}_2\text{O}_3$ (core-shell) NPs obtained from Williamson-Hall calculation.

250°C	0.5 hr	2.5 hr	5 hr	10 hr	20 hr
Grain size	21.35 nm	22.51 nm	20.8 nm	21.97 nm	24.41 nm
Strain	0.05%	0.056%	0.064%	0.153%	0.11%



## TEM 分析

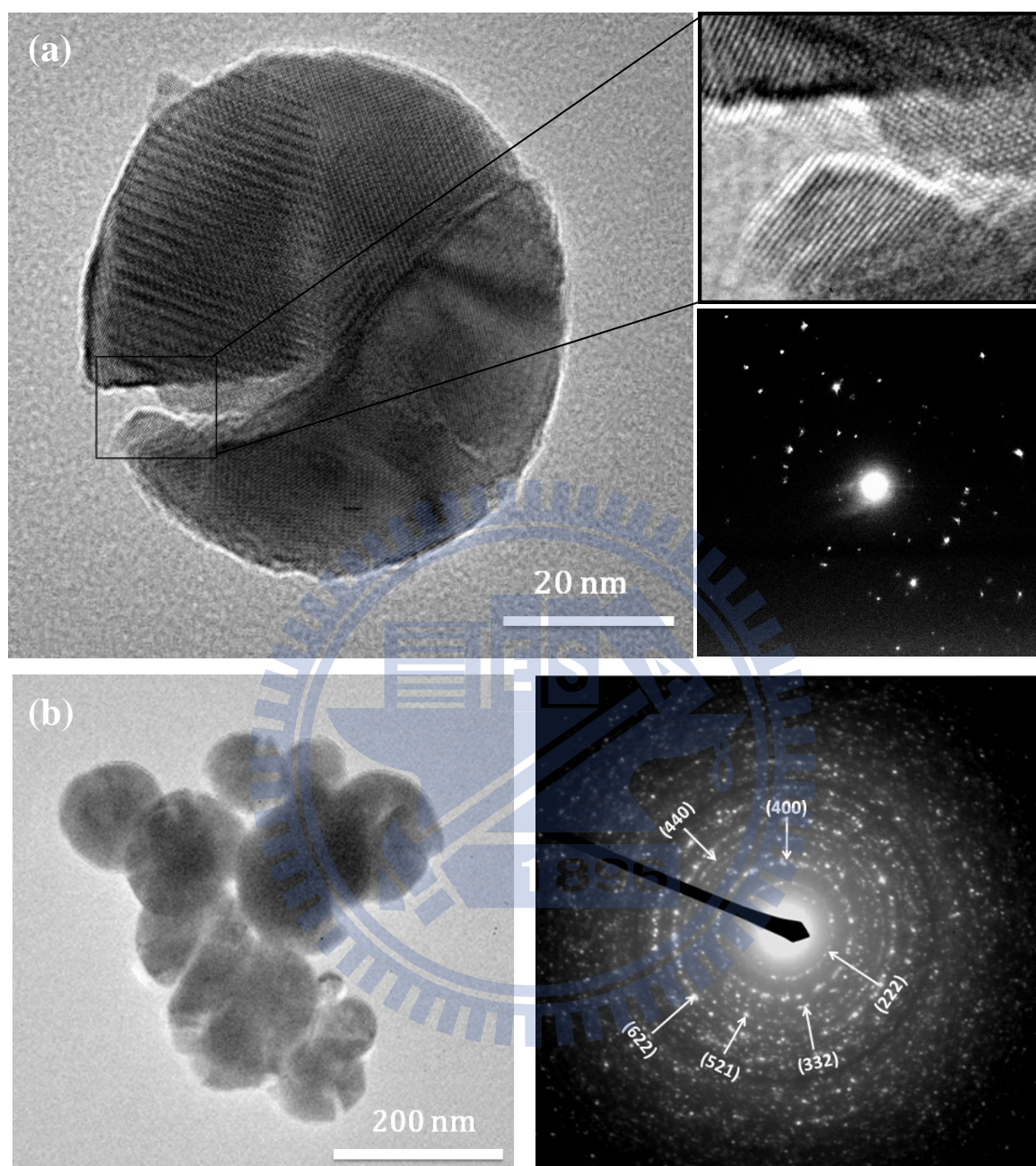


Fig. 4-37 TEM images and corresponding diffraction patterns of (a) single pacman-like  $\text{In}_2\text{O}_3$  NP and of (b) multiple  $\text{In}_2\text{O}_3$  NPs.

由 Fig. 4-37(a) HR-TEM 原子影像與單顆  $\text{In}_2\text{O}_3$  奈米粒子之繞射圖形，可知由原本為單晶之 In 奈米球體，在經過氧化之後變為多晶結構之  $\text{In}_2\text{O}_3$  奈米粒子，且 Fig. 4-37(b)亦可發現氧化後之奈米球體均有破裂現象。

## 4-3 In 與 In-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 奈米結構之光學分析

### 4-3-1 In 奈米結構之光學分析

#### UV-Vis 分析

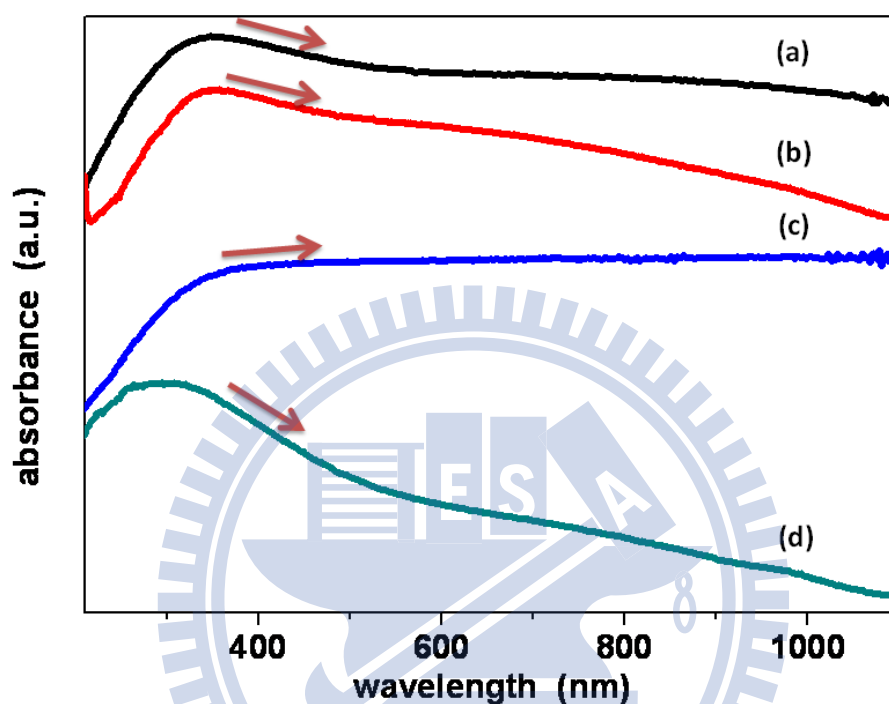


Fig. 4-38 UV-visible absorption spectra of In nano-structures dispersed in ethanol. (a) solid nano-spheres, (b) polyhedral nano-crystals, (c) wormhole-like nano-spheres and (d) nano-wires.

Fig. 4-38 顯示(a)~(c)三種較相近類型的 In 奈米粒子，其 UV-Vis 吸收光譜樣貌也近似雷同。一般而言，奈米粒子的 UV-Vis 光譜，除了受化學組成影響外，其它像是尺寸與形貌、介質環境均會深刻影響光譜的表現。此外，奈米粒子在尺寸較大時，散射效應則無法被忽略，這是由於  $C_{\text{ext}} = C_{\text{sca}} + C_{\text{abs}}$  關係式如 4-4 公式，其中  $C_{\text{sca}} \propto r^6$ ； $C_{\text{abs}} \propto r^3$ ，因此散射效應會隨尺寸變大而變得重要。

$$C_{\text{ext}} = C_{\text{sca}} + C_{\text{abs}} = \frac{8\pi}{3} k^4 r^6 \left| \frac{\epsilon_{\text{out}} - \epsilon_{\text{in}}}{2\epsilon_{\text{out}} + \epsilon_{\text{in}}} \right|^2 + 4\pi r^3 k \operatorname{Im} \left( \frac{\epsilon_{\text{out}} - \epsilon_{\text{in}}}{2\epsilon_{\text{out}} + \epsilon_{\text{in}}} \right) \quad 4-4$$



Fig. 4-38 (a)~(c) UV-Vis 吸收光譜顯示，平均粒徑 250 nm 之 In 奈米粒子吸收光譜均是 Broaden-band 吸收峰。Fig. 4-38 (a)與(b)在 350 nm 處有一吸收峰，而(c)則尾部上揚，並沒有一個明顯之吸收峰形貌。探討其原因除了 In 奈米粒子隨尺寸變大有明顯的紅位移外，另一個因素就是大尺寸所造成散射效應的加劇。實際上 UV-Visible 光譜儀雖名為吸收光譜儀，但如果沒有積分球進行全方位的偵測，來區別吸收及散射時，則所量測之數據應會較接近消光光譜，亦即吸收及散射之和。當奈米粒子尺寸小時，散射效應可被忽略，因此消光光譜，幾乎等於吸收光譜。由於實心球體與多面體奈米結晶之尺寸約 250 nm (後者略大一些)，在(a)與(b)UV-Vis 光譜的表現上，在 600~1100 nm 的波長範圍應為散射效應所貢獻。而對於更大尺寸(400~500 nm)的蝕蝕奈米球體，可發現尾端吸收光譜，上揚得更高，此應是尺寸極大造成散射效應強烈，因此吸收光譜變得相當平緩，如(c)所示。而奈米線在共振維度上，具有長軸與短軸方向，因此在共振頻率的表現上，可能出現兩種不同特性波長，因此在(d) UV-Vis 光譜不同於球型奈米粒子。此外，由於我們所合成的 In 奈米線試片溶液中，仍存在約 40% 為奈米粒子，其中包括較接近圓型的與一些奈米短棒等，尺寸均約在 100~200 nm 左右，此應是 300~400 nm 間吸收之來源。

當 In 奈米粒子小於 100 nm 時，散射效應可被忽略，由 Fig. 4-39 Mie theory 模擬單一尺寸的 In 奈米粒子於酒精溶液中的 SPR 現象，可發現由模擬 10 nm 之吸收位置約 220 nm，而當尺寸為 60 nm 之吸收位置約 315 nm，由此可知，In 奈米粒子有相當明顯之紅位移現象，且另可發現，當尺寸大到約 50 nm 以後，將出現第二吸收峰於 225 nm 左右，之後亦隨著尺寸變大，同樣有著紅位移現象。然而由實驗 SEM 影像 Fig. 4-16 顯示，實際奈米粒子有著 20~80 nm 範圍的尺寸分佈情況，其絕大部分尺寸小於 50 nm。因此我們模擬 log-normal 20% 的尺寸分佈情況於 Fig. 4-40 中，發現實驗吸收峰約 290 nm 左右之波形與位置，介於模擬分

佈的 50~60 nm 之間，與實際 SEM 所觀測到之結果接近。雖然我們目前的模擬計算尚未能進一步由 Drude model 修正介電常數為與尺寸相關之函數，然而比較由 SEM 所觀察到的分佈情況，與模擬分佈情況之 UV-Vis 吸收位置的差異性，似乎不是甚大，因此未經修正的 Mie theory 模擬計算仍具參考價值。此外由於 SPR 的現象深受環境界質影響，若要與先前的文獻比較是相當困難的，因此我們比較同為酒精溶液為研究背景質的文獻，在 R.A. Ganeev 所討論利用雷射剝削法製備的 In-nanoapricles<sup>21</sup>，宣稱 SEM 觀察尺寸範圍約在 30~100 nm，平均粒徑在 60 nm 左右，其散佈於酒精中之 UV-Vis 吸收位置約在 350 nm 左右(Fig. 2-14)，與我們所合成尺寸範圍 20~80 nm 的小尺寸 In 奈米粒子吸收位置約在 290 nm 或模擬 60 nm 的分佈情況，其吸收位置有相當大的差異。這或許是文獻所合成之奈米粒子有較大尺寸存在外，亦可能藉由雷射剝削所合成之粒子具有較大的團聚力，由於奈米粒子團聚現象對於 SPR 亦同樣有著顯著的影響，包括團聚成的大小或是團聚後的形狀，均會對吸收位置與波形有所影響<sup>131,132</sup>，因此雖然 SEM 顯示約 30~100 nm 左右的尺寸分佈，但是實際於溶液中可能嚴重團聚，造成 UV-Vis 吸收峰實際上為較大粒子的吸收效應，故相對於我們所合成的 In 奈米粒子 UV-Vis 吸收峰位置有如此大的紅位移現象。

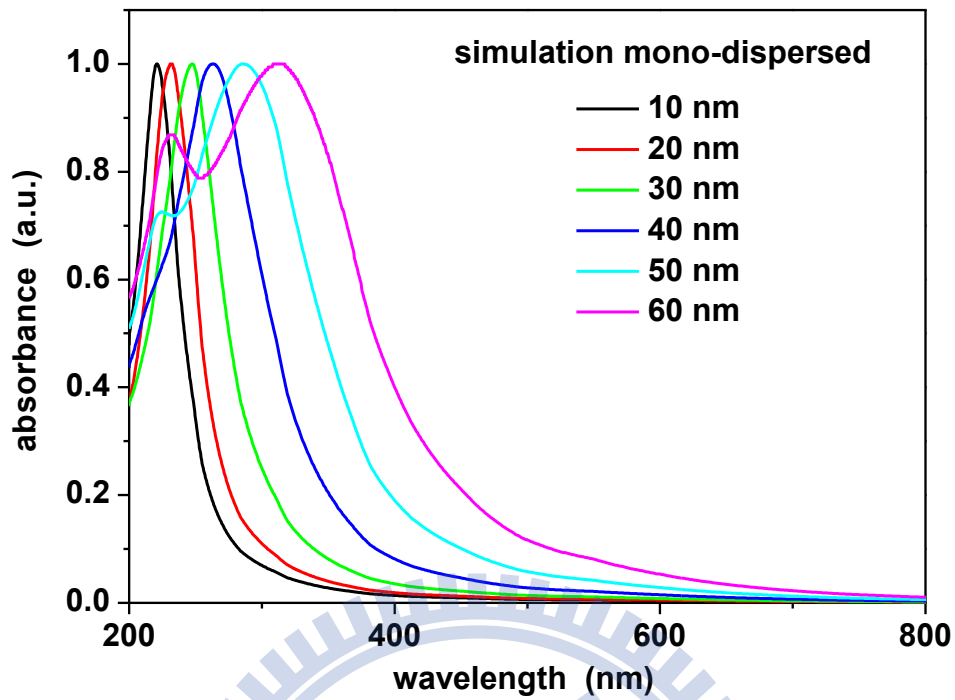


Fig. 4-39 Calculated optical extinction spectra for mono-dispersed In nano-particles dispersed in ethanol by classical Mie model.

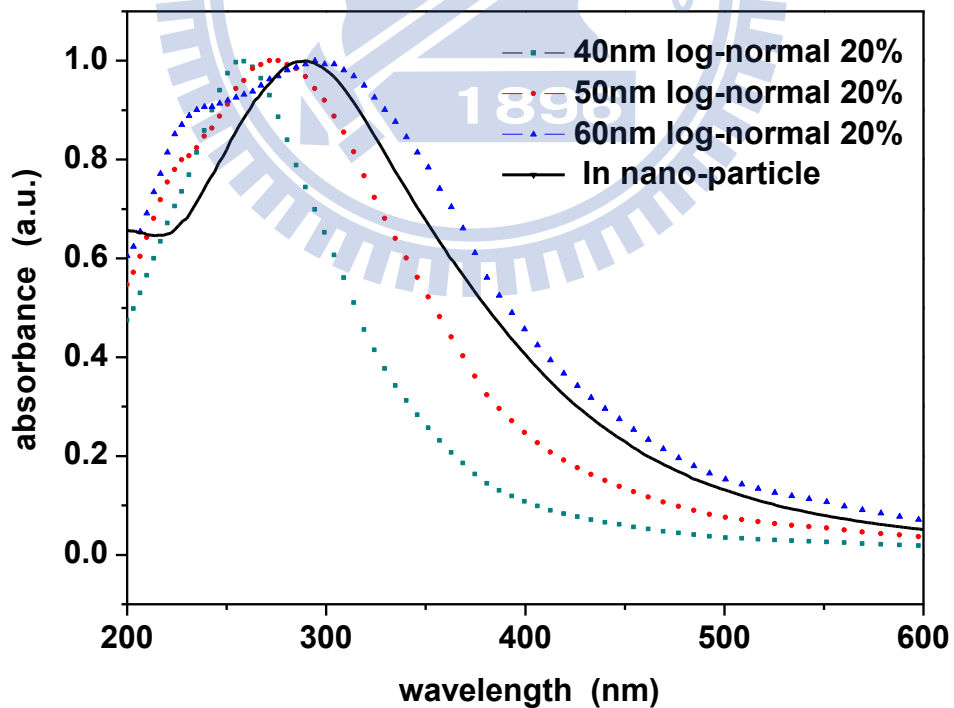


Fig. 4-40 Calculated optical extinction spectra for distribution of log-normal 20% In nano-particles dispersed in ethanol by classical Mie model. The solid line was the measured data of In nano-particles in ethanol.

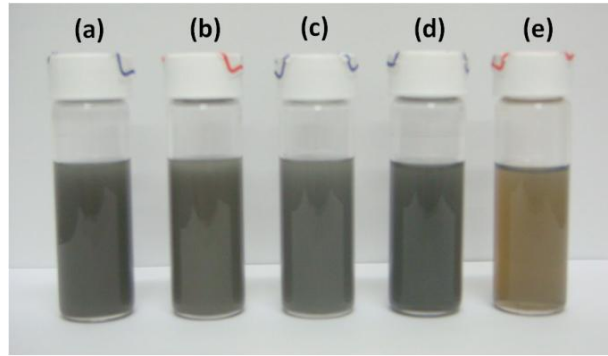


Fig. 4-41 Picture of as-prepared In nanostructures dispersed in ethanol. (a) solid nano-spheres, (b) polyhedral nano-crystals, (c) wormhole-like nano-spheres, (d) nano-wires, and (e) nano-particles.

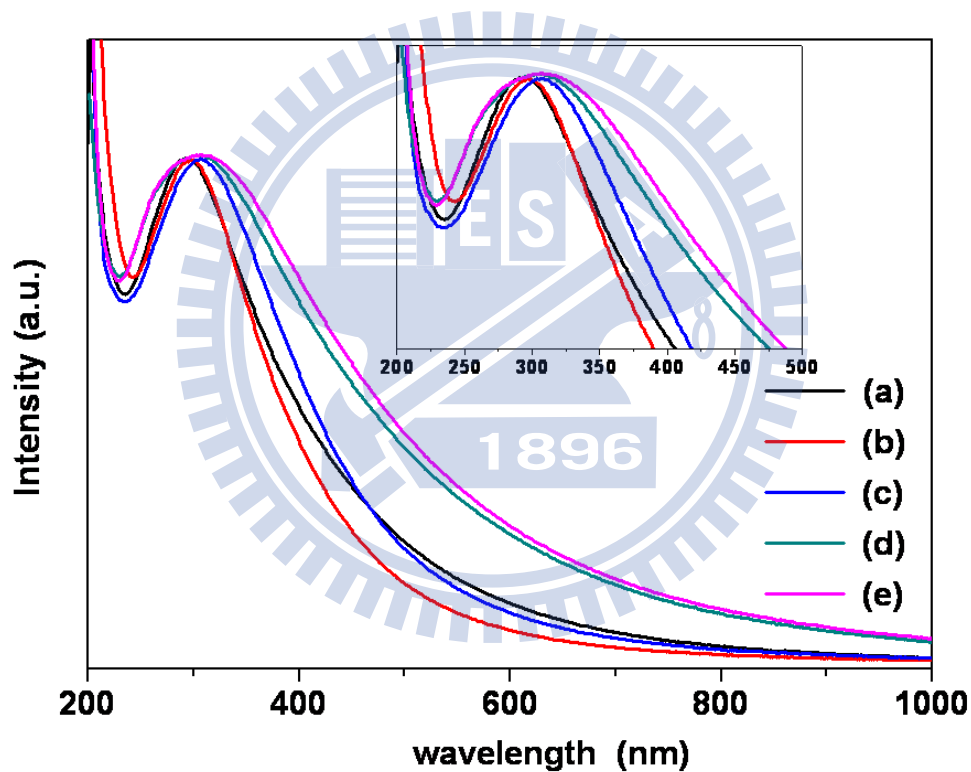


Fig. 4-42 UV-Vis absorption spectra of In nano-particles at (a)100°C, (b)140°C, (c)180°C, 100°C with (d) 2 times, and (e) 5 times concentration of  $\text{InCl}_3$  precursor comparing with that in (a).

Fig. 4-42 為不同條件下，所合成之小尺寸 In 奈米粒子之 UV-Vis 吸收光譜，結果顯示，curve-(c)180°C 所合成之 In 奈米粒子吸收峰，相較於 curve-(a)100°C 具有些微紅位移現象，且為較寬的吸收峰。而 curve-(b)140°C 所合成的為與 100°C

的吸收位置相近，但較窄之吸收峰，至於固定溫度 100°C，不同倍率之前趨物濃度，所合成之小尺寸 In 奈米粒子，均較其它溫度有較寬大之吸收峰，然而 2 倍與 5 倍濃度，所合成之 UV-Vis 吸收峰甚是相近。由以上 UV-Vis 吸收峰資訊，我們可定性了解，溫度在 140°C 所合成之 In 奈米粒子有較小的尺寸分佈範圍，因為由 Fig. 4-39、40 的比較可知，具有尺寸分佈的吸收峰為波形半高寬較大之 UV-Vis 吸收峰，而當尺寸越均一，其吸收寬度將越窄。因此推論 180°C 合成之粒子相較於其他溫度合成有較大的尺寸分佈，而比較合成溫度固定，反應前趨物濃度倍增為 2、5 倍等，均有更寬大的吸收峰，這表示高濃度的前趨物，所合成之粒子尺寸分佈情況更加不均勻。



### 4-3-2 In-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(core-shell)奈米結構之光學分析

#### UV-Vis 分析

Fig. 4-43 所顯示的為前面探討氧化動力學的，實心 In 奈米球體(Solid In nano-sphere)在 250°C、1 atm 條件下氧化，隨氧化時間不同而變化的 UV-Vis 光譜曲線。由最左半邊的變化趨勢為 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之 315 nm 吸收峰出現於氧化 15 min 之粉色線，之後隨氧化時間增長至 50 min 後，In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 吸收峰一直紅位移至 322 nm 位置，且吸收強度快速上升，而 In 的吸收峰邊界，由 0 min 未氧化之黑線，快速往右移動，紅位移至 50 min 氧化的灰線，且 In 的吸收範圍由 400~1100 nm 開始慢慢縮減其範圍，並吸收強度不斷下降(由於曲線以對強度 Normalize，所以無法明確顯示 In 吸收強度下降之趨勢，然 Fig. 4-44 有較明顯的強度變化關係)。

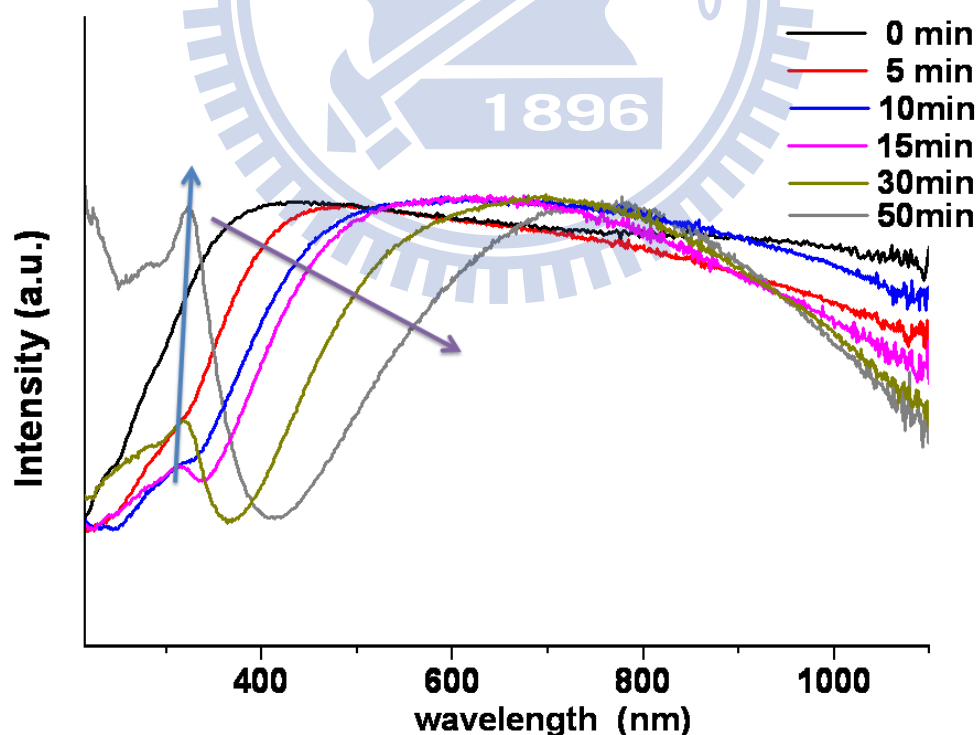


Fig.4-43 Normalized ex-situ UV-Vis absorption spectra of solid In nano-spheres oxidized at 250°C with different oxidation time.

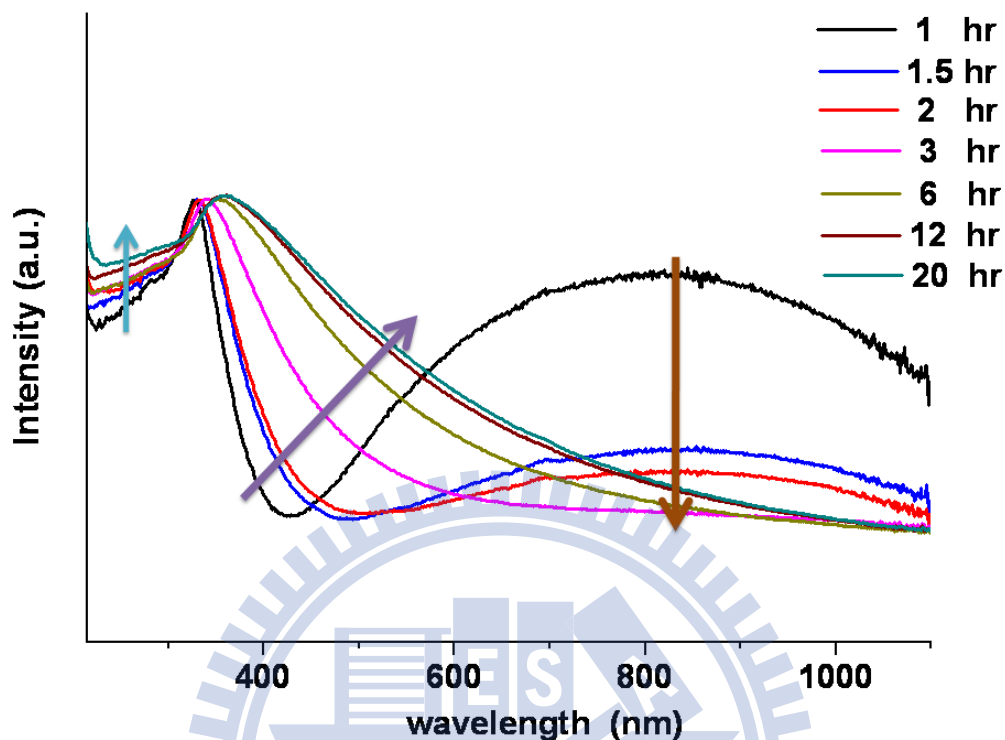


Fig.4-44 Normalized ex-situ UV-Vis absorption spectra of solid In nano-spheres oxidized at 250°C with different oxidation time.

由 Fig. 4-44 顯示 In 奈米粒子的吸收峰，由 1~3 hr 的氧化時間當中，快速消退下降至完全消失，顯示隨著氧化厚度越來越厚， $\text{In}_2\text{O}_3$  遮蔽 In 的 SPR 效應具相當明顯且有效的地位，而  $\text{In}_2\text{O}_3$  吸收峰，由氧化 1 hr 的 327 nm 吸收位置，不斷紅位移至 20 hr 的 359 nm 位置。且  $\text{In}_2\text{O}_3$  吸收峰宛如翅膀展開般的優美往右上與左上 Broaden。

## 大氣氣氛下氧化 In 奈米粒子之 PL 分析

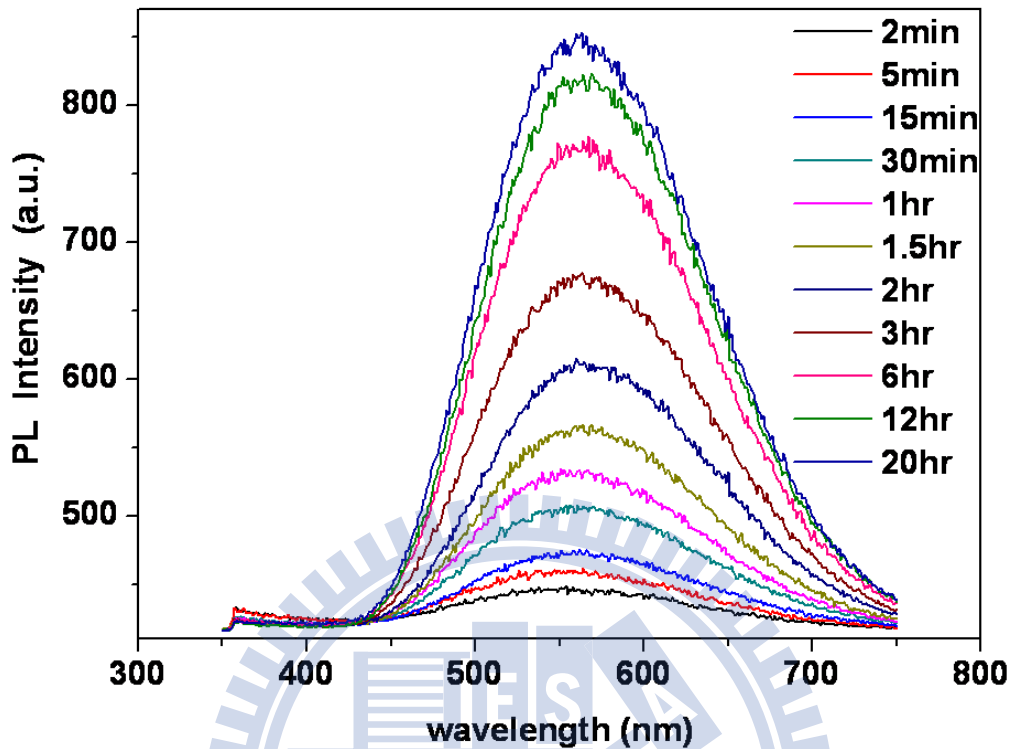


Fig. 4-45 Room temperature PL spectra of solid In-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (core-shell) NPs oxidized at 250°C with different oxidation time.

Fig. 4-45 為實心 In 奈米球體(Solid In nano-sphere)在 250°C、1atm 下氧化，隨氧化時間不同而變化的 PL 光譜曲線。PL 的光譜是利用 325 nm 波長的 He-Cd 雷射當激發光源。光譜儀的 Filter 為 350 nm，因此無法看到本質發光(Near band-edge emission)，然而由圖可知隨著氧化時間增加，PL 強度跟著不斷上升。此 PL 發光 peak 約在 566 nm 為橘光，此發光範圍為氧缺陷發光(Deep-level emission)(附錄、二中利用 Rietveld 對 In-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (core-shell) XRD data，分析計算晶體中平均氧缺陷，證實任意氧化程度下，均存在著氧缺陷於晶體中)，由於缺陷發光的強度增加，可知隨著 In 奈米粒子的氧化厚度的增加，氧缺陷跟著不斷增加，由文獻<sup>53</sup>曾討論過氧缺陷是發生在 In-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(core-shell)結構中接近 core-shell 的界面間。這是由於氧擴散需要時間，且氧與錫原子鍵結亦需要時間與能量，在



界面附近初期生成的  $\text{In}_2\text{O}_3$  其結晶性與銦氧原子的鍵結不全，因此會產生許多氧缺陷位置，這些缺陷位置所造成的效應，就如同文獻回顧所提到的，摻雜雜質於半導體中，會於能隙中引入雜質能隙位置。而由我們的 PL 發光強度的增加，可知氧缺陷亦是不斷增加，這表示  $250^\circ\text{C}$  氧化至 20 hr core 部分尚有 In 金屬存在，以致於 core-shell 的界面附近存在大量氧缺陷濃度。而當氧化時間繼續拉長至 30hr 或將氧化溫度提高至  $400^\circ\text{C}$ ，可發現發光強度降低，如 Fig. 4-46 所示，這表示氧缺陷隨著氧化時間增加或提高氧化溫度而減少，因為  $250^\circ\text{C}$  氧化 20hr，由 Fig. 4-21 顯示，氧化百分率大約 95%，此時氧化層半徑厚度約 94.78 nm，內部中心的 In 半徑厚度仍高達 39 nm。雖然 XRD 已無法鑑定  $250^\circ\text{C}$  氧化 20 hr 中的 In 金屬的 peak 存在，但仍可藉由 PL 缺陷發光的強度變化趨勢，間接判斷氧化是繼續發生的，且缺陷隨著高溫熱處理或是長時間的氧化實驗正不斷減少中，這意味著  $\text{In}_2\text{O}_3$  層厚度亦繼續增加，或結晶性變得更加好，以至於減少缺陷濃度。

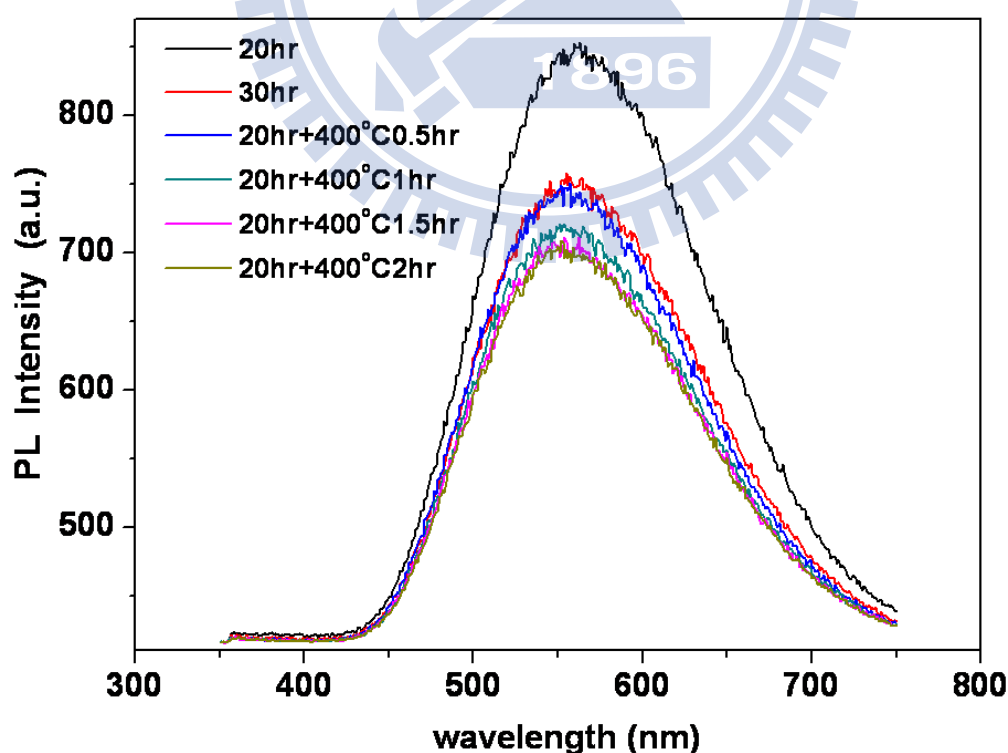


Fig. 4-46 Room temperature PL spectra of solid In-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (core-shell) NPs oxidized under various conditions.

一般而言，氧缺陷可能形成的只有三類型： $V_O^X$ 、 $V_O^\bullet$ 或 $V_O^{\bullet\bullet}$ ，然而截至目前為止，未有任何文獻能指出何種氧缺陷會造成發什麼範圍的光，與我們較類似的研究 In-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(core-shell) 文獻<sup>53</sup>，缺陷發光位置是在 476 nm，與我們的發光位置有相當大的差異，近期研究 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PL 發光的文獻<sup>112</sup>，其發光位置 580 nm 與發光波形與範圍，與我們的相近。在他們文獻中，引用 SnO<sub>2</sub> 材料中的 $V_O^X$ 為淺層的 donor level，所以他們認為比較有可能的缺陷發光為 $V_O^\bullet$ 或 $V_O^{\bullet\bullet}$ 。儘管如此，在我們比較 250°C 氧化 2 min 與 20 hr 之 PL 差異，如 Fig. 4-47，發現 PL peak 大約有 3~4 nm 的偏移，這或許是如同緒論所提及的量子尺寸效應(Quantum size effect)所造成的。在文獻<sup>53</sup>亦有發現在本質發光於極薄 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 時，為發 326 nm 之紫外光，而隨著厚度逐漸增加，漸漸紅位移至 339 nm，這是典型的量子尺寸效應<sup>97,130</sup>所造成的結果，但是缺陷發光位置卻未發現有任何紅位移現象。思考量子尺寸效應是發生在 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> shell 厚度 2~5 nm 極薄情況下，即厚度接近 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Bohr 半徑 2.6~5 nm 間，所造成的效應，能隙被撐大，故若此時氧缺陷發生時，則 donor level 可能存在這變大的能隙間，因此造成缺陷發光可能有藍位移。然而氧化 2 min 造成輕微的藍位移，亦有可能是極薄 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> shell 不具有應力存在，而較厚的 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> shell 因為有相當大的應力存在，因此能隙被輕微彎曲變小了，因此發較長波長的光。此外，我們由 Fig. 4-44 UV-Vis 的紅位移現象，由 1 hr 的 327 nm 至 3 hr 的 340 nm，再到 20 hr 的 359 nm。這表示隨著氧化厚度的增厚，吸收峰不斷偏移離開 325 nm 雷射激發光源，這除了可能造成 PL 發光強度的增加率於 1hr 後的增加緩慢外，亦可能意味著 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的能隙在尺寸變大後，已不可能再有量子尺寸效應發生的情況下，卻仍有能隙變化的現象，造成此能隙變化的原因，極可能就是應力的不斷增加造成能隙被彎曲變形了。至目前亦有不少相關應力引發能隙變化之研究如文獻<sup>127-129</sup>，因此推論我們微小的 PL peak 紅位移，最有可能的原因即是應力所誘發。

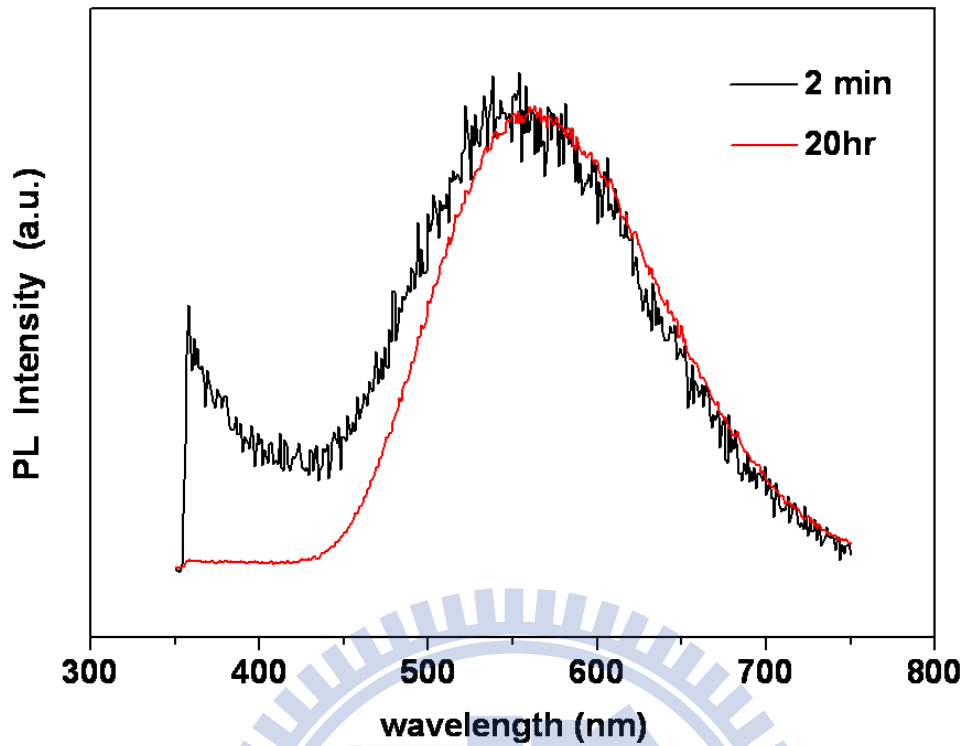


Fig. 4-47 Normalized room temperature PL spectra of In-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (core-shell) NPs show slight red-shift with oxide thickness.

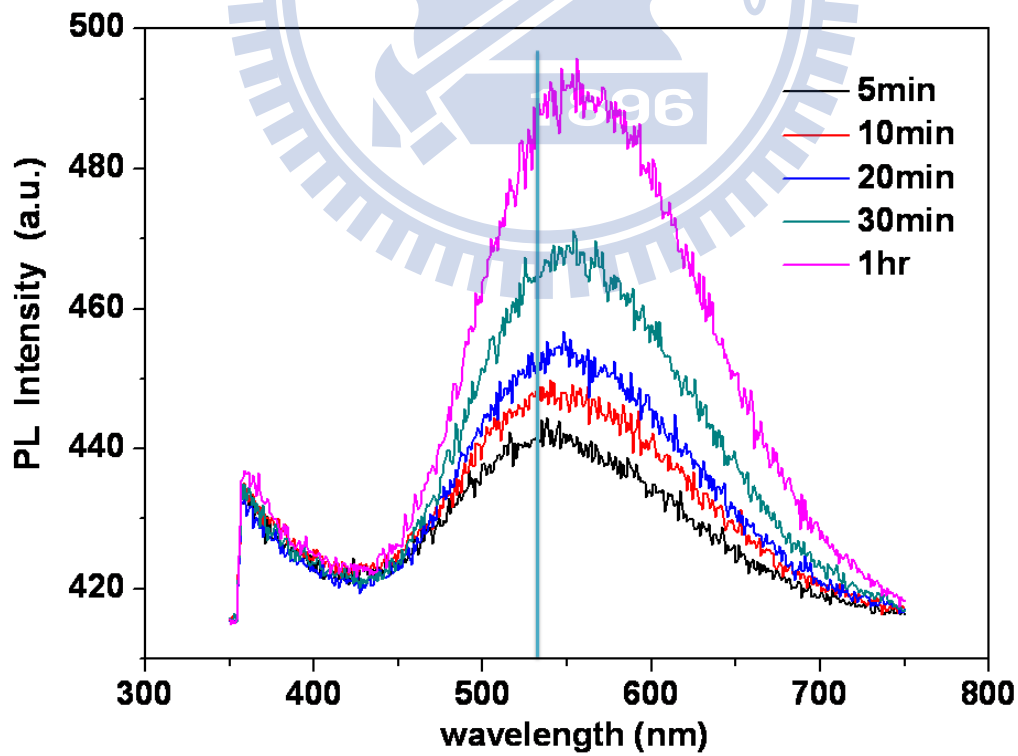


Fig. 4-48 Room temperature PL spectra of small In-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (core-shell) NPs (~40 nm in diameter) oxidized at 250°C.

Fig.4-48 為平均 40 nm 的 In 奈米粒子於 250°C 氧化不同時間所測的 PL 光譜圖，由圖顯示隨氧化厚度增加約有 25 nm 紅位移，由於量子尺寸效應是隨著尺寸越大時，PL 發光亦會發生紅位移，尺寸變化的能量偏移量如 4-5 公式<sup>130</sup>。因此我們不完全排除缺陷發光所造成紅位移，即可能是量子尺寸效應的結果，亦如同前面所述，也可能是應力增加所造成的能隙改變，而發生紅位移現象。

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu r^2} \quad 4-5$$

( $\Delta E$ :能隙差； $\hbar = h/2\pi$ ； $\mu = m_e^* + m_h^* = 0.3m_0 + 0.6m_0$ ； $r$ :粒子半徑)



## 高壓條件下氧化 In 奈米粒子之 PL 分析

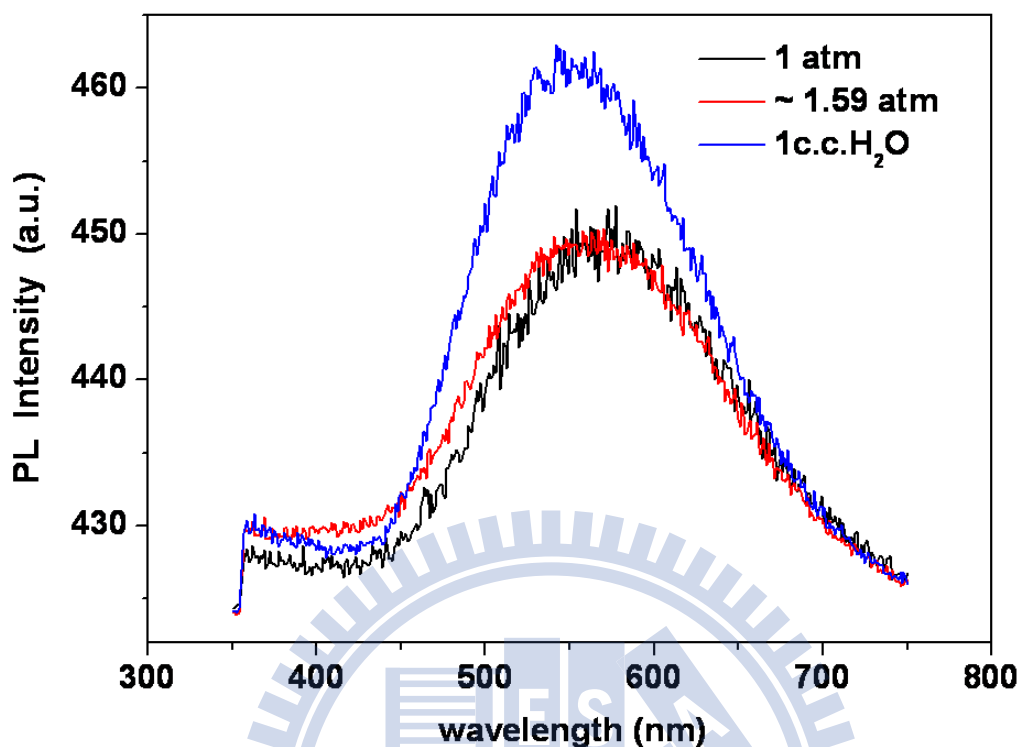


Fig. 4-49 Room temperature PL spectra of solid sphere In-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (core-shell) NPs oxidized under different oxidation condition at 200°C for 1 hr.

Fig. 4-49 為以實心 In 奈米球體在 200°C 不同氧化環境下的 PL 比較圖，黑線 1 atm 表示在 200°C 大氣氣氛下氧化的，是作為其它條件比較用的，而且由發光位置來看，與 250°C 氧化的 PL 位置是差不多的；而紅線 1.59 atm 表示將 PL 試片至於壓力罐中，且未放置任何液體或它物於裡面，單純密封壓力罐加熱於 200°C，並經由理想氣體方程式( $PV=nRT$ )推算裡面氧化壓力大概為 1.59 atm；而藍線則表示於壓力罐中放入 1c.c.的 H<sub>2</sub>O 於下面，且將長型 PL 試片斜至於管壁中，讓 In 奈米粒子未碰至下面之液體為原則下進行氧化，在查詢水的三相圖顯示，200°C 之水蒸氣壓力高達 10 atm 左右。比較 Fig. 4-49 三個不同氣氛與壓力下的氧化，可發現越高壓氧化，PL peak 越往短波長方向藍位移，且具有 H<sub>2</sub>O 之氧化，所發的缺陷發光較強。

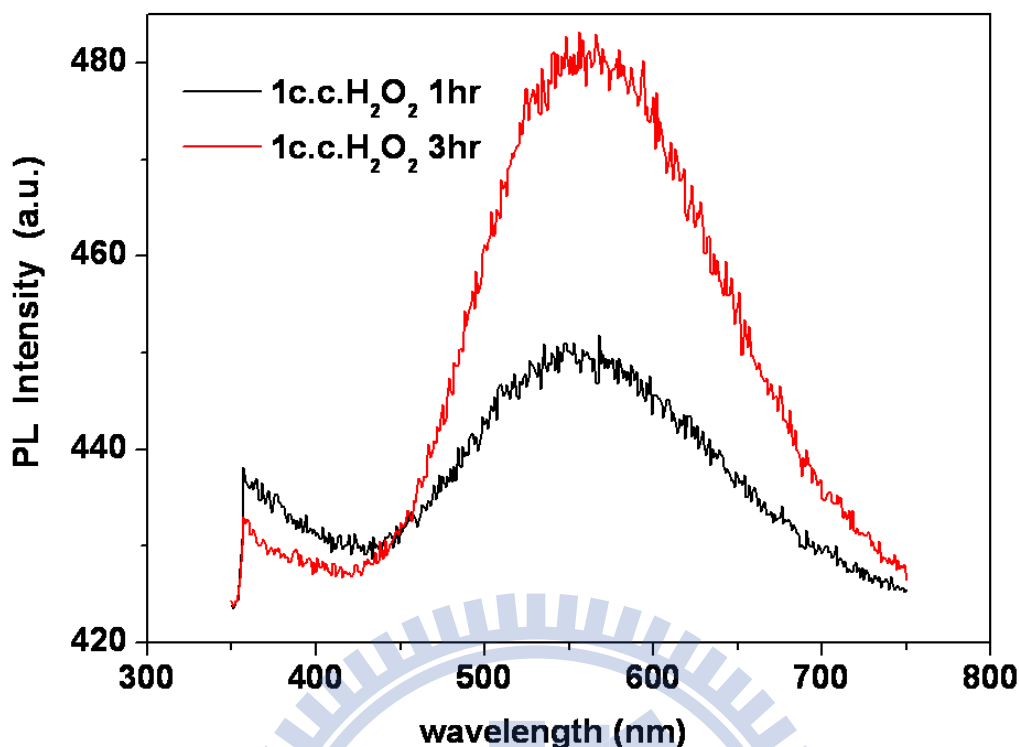


Fig. 4-50 Room temperature PL spectra of solid sphere In-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (core-shell) NPs oxidized in autoclave with 1c.c. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at 200°C.

Fig. 4-50 為實心球型 In 奈米粒子置於 200°C 含有 1 c.c. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的壓力罐中，進行 1hr 與 3hr 氧化實驗，由結果發現在實驗改以 1 c.c. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 當氧化氣氛，似乎對 PL 發光位置的改變並沒有太大作用，發光位置與在大氣氣氛氧化的 PL 發光位置類似，且隨著氧化時間增長，PL 發光強度跟著增加外，亦有與前述含有應力存在會影響紅位移的現象的結果，即是隨著氧化時間(氧化厚度)增加，PL peak 有輕微紅位移，然而亦有可能是 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氣氛氧化 In 時，會發生紅位移現象，如 Fig. 4-51 顯示相當明顯的紅位移。

此外，當我們將實心球型 In 奈米粒子，改以另一個不被歸納在我們所合成的五種 In 奈米結構中的另一種 In 奈米結構，這個 In 奈米結構是原本為了合成蝕 In 奈米球體，在測試合成參數時失敗所合成出來的 In 奈米粒子，此結構原是要捨棄不用的，後來嘗試於 PL 氧化試片，卻意外作出有趣的 PL 發光現象。(詳細此 In 奈米結構形貌與合成於附錄、三中)

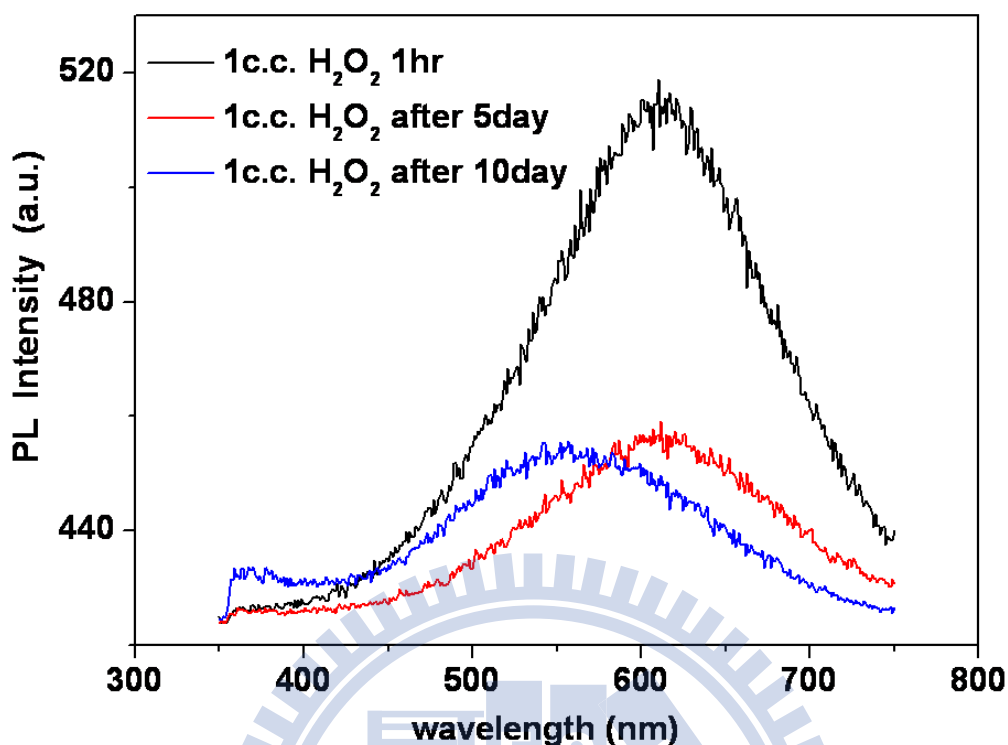


Fig. 4-51 Room temperature PL spectra of aggregative In NPs oxidized in autoclave with 1 c.c.  $\text{H}_2\text{O}_2$  at  $200^\circ\text{C}$ .

Fig. 4-51 即是改以氧化 1hr 會團聚成片狀的 In 奈米粒子的 PL 光譜，由 PL peak 顯示剛氧化之不久的試片，所發的光為 616 nm 紅光，然而有趣的現象是，不同於前面實心球形結構所製備的 PL 試片發光強度與範圍是不隨時間而改變的，然而氧化團聚成片狀的 In 奈米粒子的 PL 光譜卻是不穩定的發光，會隨著試片製備完後，在不同時間間隔所測得 PL 發光而有所不同，PL 發光的變化趨勢為經過五天的自然時效，發光強度降低且輕微藍位移至 610 nm，之後繼續時效至十天後，會持續藍位移回到接近之前實心球形結構氧化的 PL 位置。雖然我們還不清楚為何  $\text{H}_2\text{O}_2$  氣氛氧化的 PL 試片為何會發紅光，還有經過自然時效後發光強度降低且位置會一直偏移至大約 557 nm 然後停止移動。就目前  $\text{In}_2\text{O}_3$  之 PL 研究超過 600 nm 的文獻<sup>110,111,115</sup>，同樣無法解釋為何會他們的所合成的  $\text{In}_2\text{O}_3$  是發紅光的，然而我們的 PL 發光性質是有別於所有文獻的研究，即是發光現象是不穩定的，會隨時效而不斷改變發光位置，現今所有的文獻研究，對於  $\text{In}_2\text{O}_3$  的 PL 發

光位置的偏移研究，除了量子尺寸效應外，均是藉由不同熱處理溫度<sup>93,104,106</sup>才能改變的，強度的改變則是藉由熱處理時間<sup>53</sup>或 H<sub>2</sub> 的熱處理增加氧缺陷<sup>105</sup>而改變發光強度。我們推測 PL 的發光強度與位置會同時改變，可能是氧化所形成的氧缺陷是極表面的氧缺陷濃度較高，In-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell 界面附近所產生的氧缺陷<sup>53</sup>濃度則較少，因此在室溫下 In 表面的氧缺陷會容易受到空氣中的氣體分子影響而減少，當原本會發紅光的表面氧缺陷減少時，就只剩下在 In-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell 界面附近所產生的氧缺陷還存在，所以發的光為橘光，Fig. 4-52 即為團聚成片狀的 In 奈米粒子於大氣氣氛下，200°C 氧化 1 hr 的 PL 光譜圖，Fig. 4-52 PL 發光位置即間接證明，氧化產生在 In-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell 界面附近的氧缺陷，就是發橘光，因為由 In 金屬氧化成 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，在表面的氧缺陷是比較少的，大部分的氧缺陷是發生在氧化層中的氧原子往中心金屬擴散的界面附近，因為銻氧鍵結還不完全，所以會產生大量的氧缺陷。

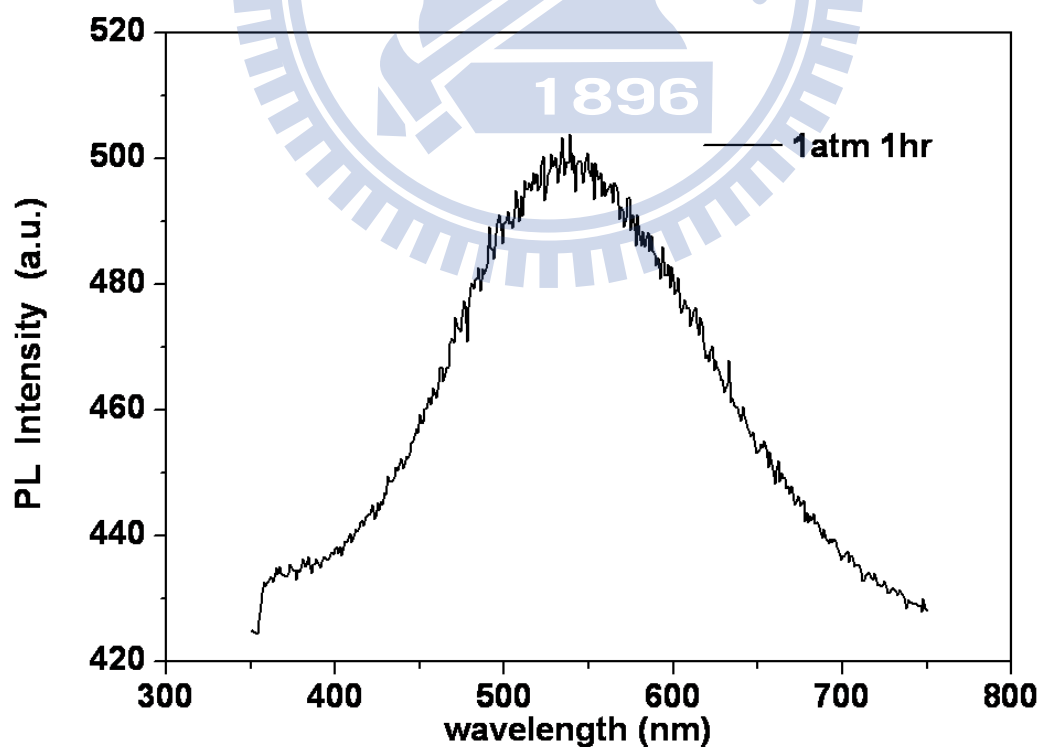


Fig. 4-52 Room temperature PL spectrum of aggregative In NPs oxidized at 200°C at 1 atm.



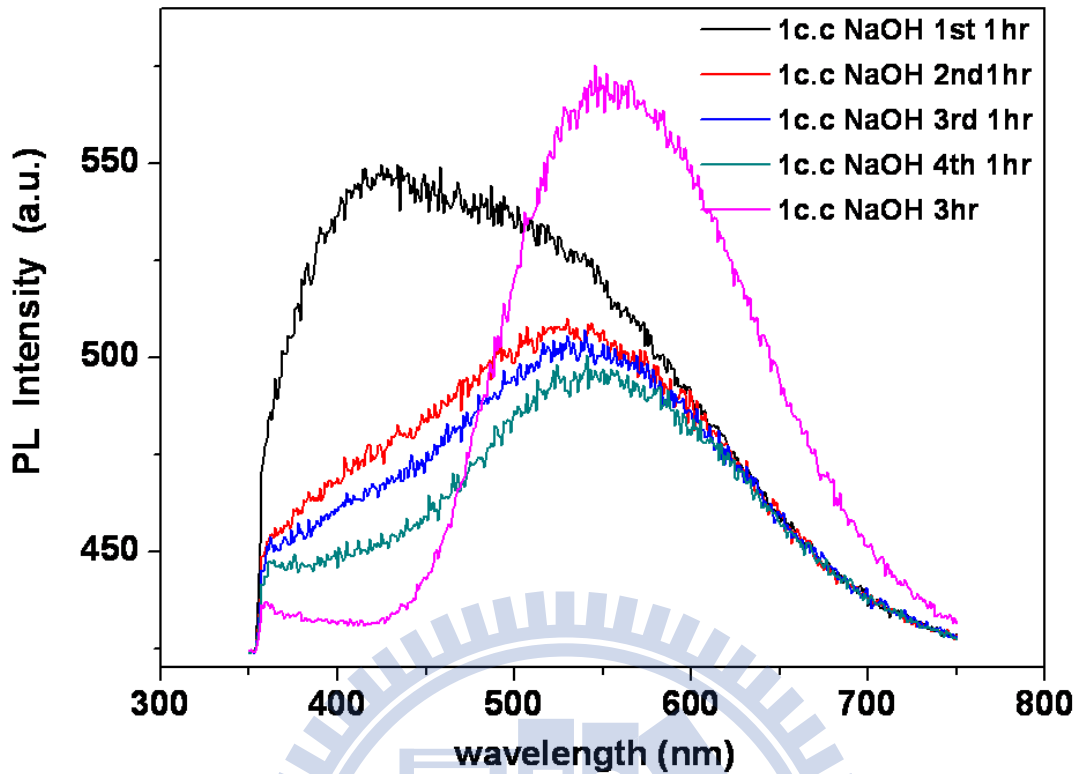


Fig. 4-53 Room temperature PL spectra of solid In nano-spheres oxidized in autoclave with 1c.c. 0.1 M NaOH at 200°C.

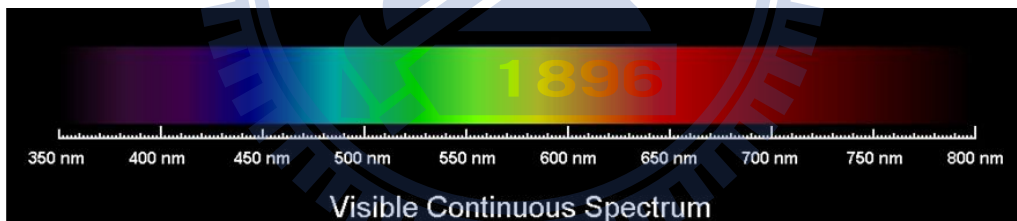


Fig. 4-54 Visible continuous spectrum.

Fig. 4-53 為更有趣的 PL 變化曲線圖。我們將實心 In 奈米球體，如上敘放置於壓力罐氧化，只是將溶液改變為 0.1 M 的 NaOH 作為氧化氣氛，同樣發現剛氧化 1 hr 不久的 PL 試片，會發接近白色的光，但是被雷射激發約幾十秒，就漸漸轉為藍光，之後慢慢變綠光，最後又變至橘光，整個 PL 顏色由雷射激發的過程中，就一直不斷改變著。Fig. 4-53 的 1st~4th 表示對 PL 試片同一點連續測量四次的 PL 變化曲線圖，由於白光出現短暫，在光譜儀還未掃描完前，就轉變成接近藍與青色的 PL 光，如 Fig. 4-54 的 470~480 nm 的顏色。在大約 2 min 掃描完

第一次 PL 曲線後，第二次掃描剛要開始時，此時 PL 肉眼觀察為發綠光，然而在第二次掃描的過程中，PL 顏色漸漸轉為黃光，至第二次掃描完後，緊接著第三次要掃描時，顏色以又逐漸轉為橘光，之後第三、四次掃描完，均維持 PL 發橘光不再變化。這個有趣又快速的 PL 顏色變化，推測就如同前述的  $H_2O_2$  氣氛氧化，是極表面的氧缺陷發光，然而所形成氧缺陷類型是更加不穩定的，而且當表面氧缺陷被雷射激發後，除了 PL 顏色不斷改變，強度也不斷下降中，最後至表面氧缺陷消失後，就只剩下 In- $In_2O_3$  core-shell 界面附近所產生的氧缺陷還存在，所以一樣發橘光。Fig.4-53 中 NaOH 3 hr，表示在這樣氣氛下氧化 3 hr 的 PL 試片，並沒有發更強或更穩定白光，而是穩定的橘光，這應該是 core-shell 界面附近所產生的氧缺陷因為氧化層變厚了，所以缺陷濃度變高，大於表面氧缺陷濃度，或甚至因為長時間熱處理氧化，表面氧缺陷因為表面  $In_2O_3$  結晶性變好，所以跟著變少，以致於無法再發出不穩定的 PL 白光。

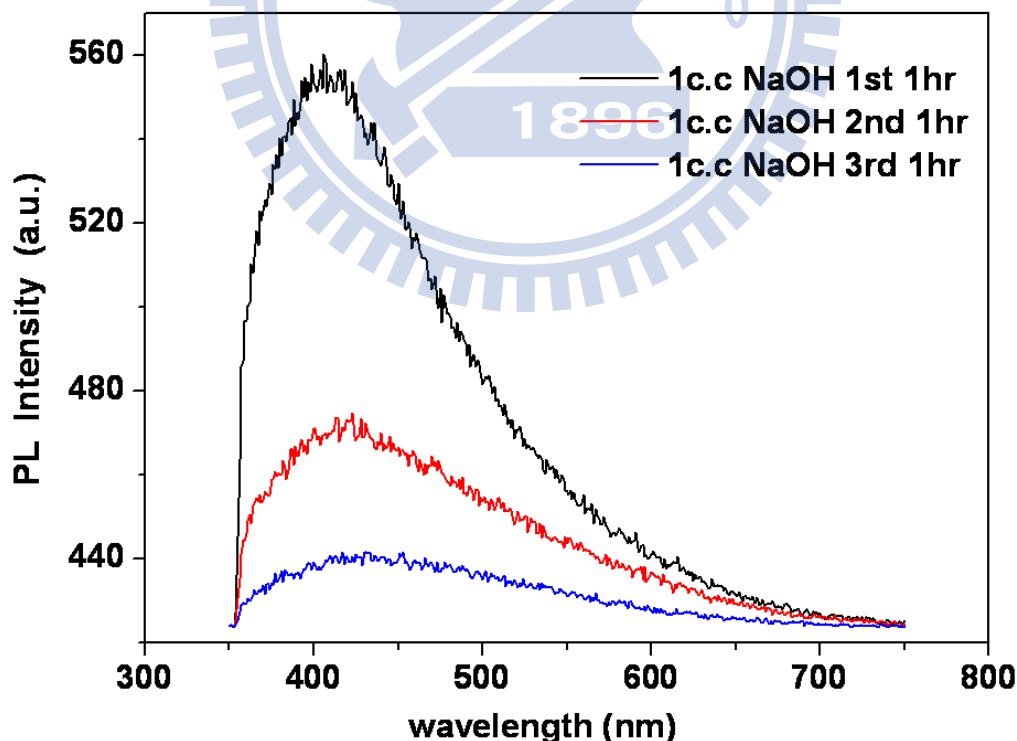


Fig. 4-55 Room temperature PL spectra of aggregative In NPs oxidized in autoclave with 1 c.c. 0.1 M NaOH at 200°C.

Fig. 4-55 PL 光譜圖，則是又改以團聚成片狀的 In 粒子，同樣在 NaOH 氣氛下氧化 1hr，同樣有著不穩定的 PL 變化，此 PL 發光為藍光，對試片同一點，作連續三次 PL 光譜掃描，可發現發光強度不斷減少，事實上肉眼就能觀察到相當明顯的強度變化。然而這個 PL 光譜變化，並沒有發現如前面的紅位移至橘光的發光現象。Fig. 4-56 PL 光譜圖則是氧化 3 hr 的試片，當氧化時間增加為 3 hr 時，如同 Fig. 4-53 實心 In 奈米球體在 NaOH 氣氛中氧化 1 hr 的結果一樣，有著不穩定的發光現象，且被雷射激發的三次掃描實驗之後，又顯示出微弱的橘光，同樣顯示表面的缺陷發光被雷射消除後，最後殘存的橘光即為內部界面處氧缺陷發光。事實上由於 PL 激發雷射的 Beam size 相當小，所以雷射除了對材料有光激發外，亦有可能對材料表面作加熱動作，由於表面的缺陷本身就不是很穩定，經由雷射的表面熱處理，修飾了表面的缺陷，因此表面缺陷發光減少。

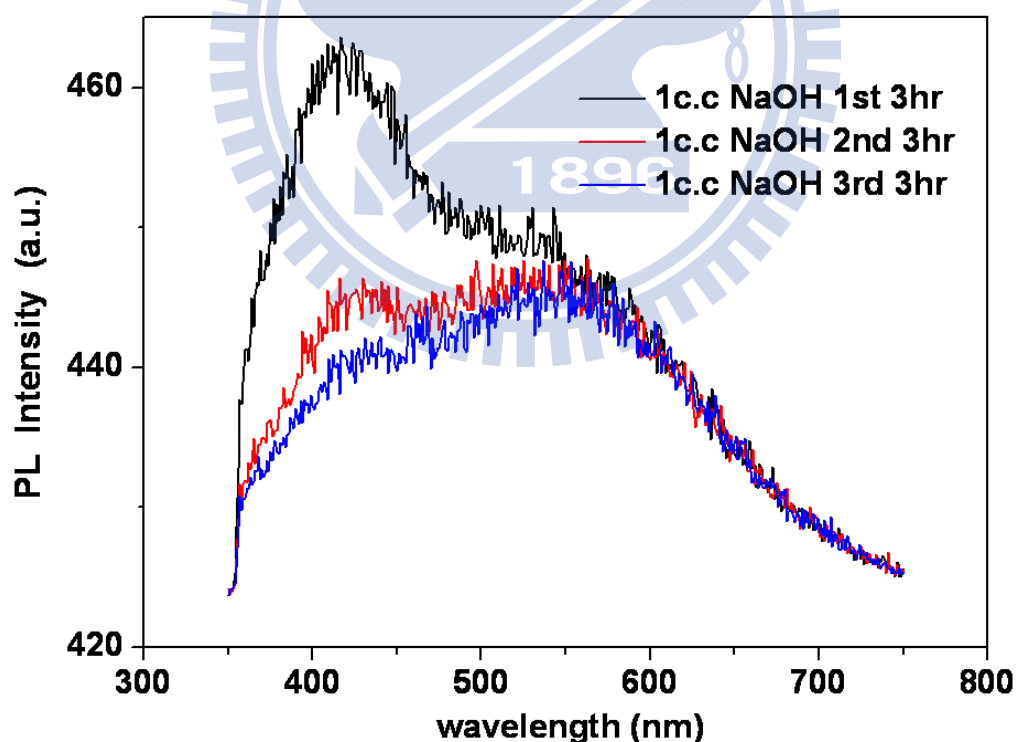


Fig. 4-56 Room temperature PL spectra of aggregative In NPs oxidized in autoclave with 1 c.c. 0.1 M NaOH at 200°C for 3hr.

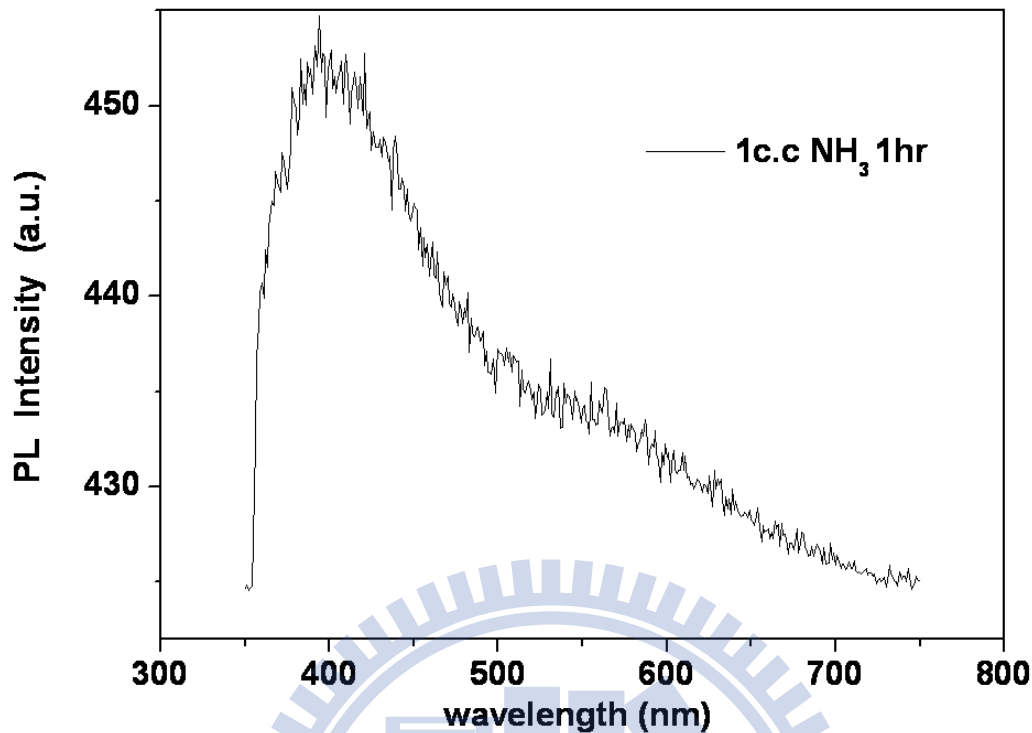


Fig. 4-57 Room temperature PL spectrum of solid In nano-sphere oxidized in autoclave with 1c.c.  $\text{NH}_3$  at  $200^\circ\text{C}$ .

Fig. 4-57 為實心 In 奈米球體氧化改以 1 c.c.  $\text{NH}_3$  溶液的氣氛氧化 1 hr，此 PL 試片為發藍光，且並不會隨時間而改變發光強度與顏色。是相當穩定的 PL 光譜。然而仔細觀察 Fig. 4-57 PL 圖，可發現在約 560 nm 附近似乎有一小包 Peak 存在，此位置也就是  $\text{In-In}_2\text{O}_3$  core-shell 界面附近，產生的氧缺陷之發光位置。這如同前面所述之結果，表面的缺陷與界面附近的氧缺陷是不一樣的，所以發不一樣的光。Fig. 4-58 則是又改以團聚成片狀的 In 粒子同樣在 1c.c. $\text{NH}_3$  溶液的氣氛下氧化 1 hr，此 PL 試片與實心 In 奈米球體的氧化發光是一樣，亦是發藍光，然而此試片所發的藍光卻是相當強的，且相當穩定，不會隨時間或被雷射激發後，而有所改變。這或許表示由  $\text{NH}_3$  氣氛氧化的  $\text{In}_2\text{O}_3$  表面缺陷是較穩定的，如同 Fig. 4-57 一樣，可在 560~570 nm 附近看到發橘光的 Peak 存在，然而 Fig. 4-58 較為明顯可辨別。

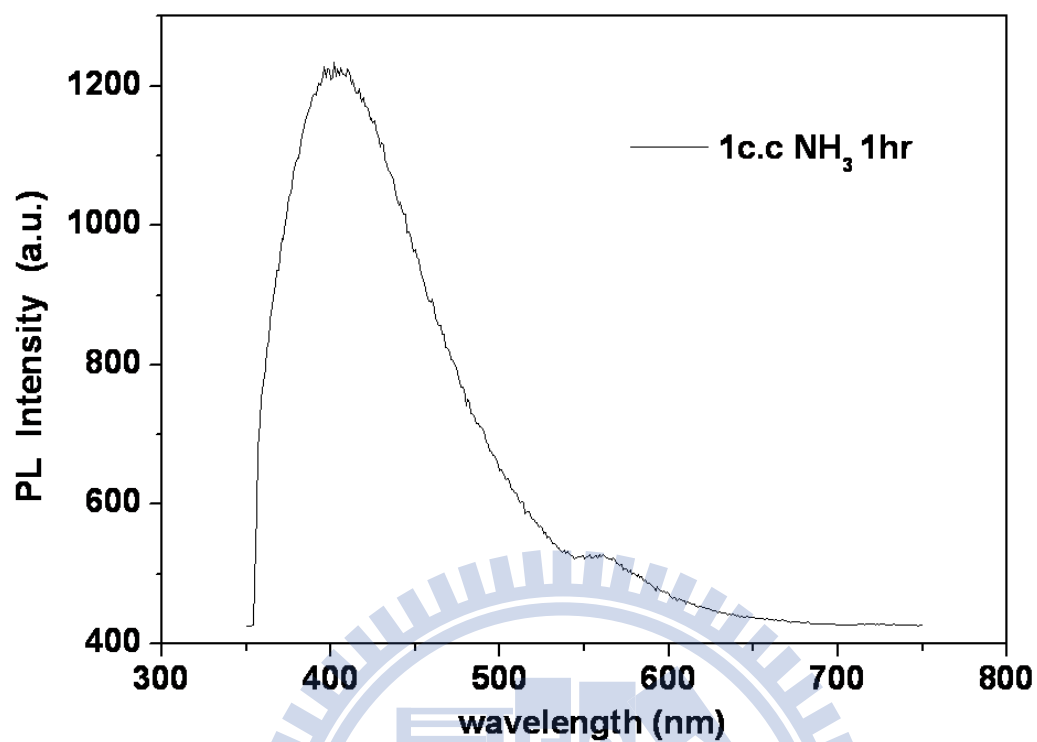


Fig. 4-58 Room temperature PL spectrum of aggregative In NPs oxidized in autoclave with 1c.c. NH<sub>3</sub> at 200°C.

## 第五章、結論

本論文架構分為三個主體討論:五大類型的 In 奈米結構的合成與分析、實心 In 奈米球體的氧化動力學分析、奈米 In 與 In-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(core-shell)奈米粒子的光學分析。

化學合成 In 奈米結構部分，以 NaBH<sub>4</sub> 簡易且快速的合成方式，成功合成實心 In 奈米球體(Solid In nano-sphere)、多面體 In 奈米結晶(Polyhedral In nano-crystal)、蟲蝕 In 奈米球體(Wormhole-like In nano-sphere)、In 奈米線(In nano-wire)、In 奈米粒子(In nano-particle)等五種各具特色的奈米結構。並透過 XRD 分析鑑定，實驗所合成之各式結構，均為高純度的奈米 In。且經 TEM 進一步分析 In 奈米粒子，具有相當好之結晶性。

進一步以實心 In 奈米球體作為奈米級 In 之氧化動力學分析對象，於大氣氣氛中 100°C、140°C、170°C、200°C、250°C 等五個溫度下行氧化實驗，並經由 XRD 鑑定與模擬計算分析 In 奈米粒子的氧化速率與氧化行為。在 100°C 和 140°C 等氧化溫度低於塊材 In 金屬熔點(156.6°C)的氧化行為，為遵守 Parabolic law 的氧化速率，且至 100 hr 氧化時間，其氧化百分比均相對甚低。而 170°C、200°C、250°C 等高於熔點的氧化溫度，均可以 Cubic law 氧化速率行為表示，其中 170°C 至氧化 100 hr 後，仍未見氧化速率有所改變，而以 200°C、250°C 等高溫型氧化結果，發現氧化進入後期時，有著明顯的氧化速率改變。250°C 的氧化速率改變約至氧化率 90 % 之後開始，而較低溫 200 °C 氧化則發生在約 80%。由 XRD 模擬計算顯示平均直徑 250 nm 的實心 In 奈米球體，200°C 氧化其氧化半徑極限厚度約 61.2 nm 開始發生應力效應；而 250 °C 氧化其極限氧化半徑厚度約 73 nm，顯示高溫氧化除了有較高氧化驅動力外，亦較能克服阻止金屬繼續被氧化之內應力。簡而言之，奈米 In 的氧化行為大致可由熔點為分界，畫分為 Cubic law 與

Parabolic law 的氧化速率行為。而在氧化對 In 奈米結構之影響，可發現隨氧化物的厚度不斷增加，表面有越來越明顯之破裂現象。然而當氧化溫度在 400°C 時，氧化破裂現象將因為高溫燒結效應，而彌補了表面的裂縫。

在光學分析方面，有著至今的文獻都未曾提及或發現的 Broaden-band 的 UV-Vis 吸收峰於大尺寸(平均粒徑 250 nm)之 In 奈米粒子，其溶液顏色呈現深灰色；而平均尺寸小於 50 nm 之 In 奈米粒子，UV-Vis 吸收峰約在 290 nm，其溶液顏色為褐色。在氧化實心 In 奈米球體的 UV-Vis 光譜變化曲線中，發現  $\text{In}_2\text{O}_3$  之最大吸收峰，隨氧化程度的增加而有相當明顯的紅位移現象，由 250°C 氧化 50 min 的 322 nm 位置，至氧化 20 hr 的 359 nm，此可能為應力誘發 Optical band-gap 的改變。在 PL 的光學分析中，隨氧化程度的增加，亦同樣增加氧缺陷濃度，因此增加 PL 發光強度，其發光位置約在 566 nm 橘光位置。而在比較氧化厚度極薄與甚厚的 PL 發光，有著輕微紅位移現象，此可能即為應力扭曲 Band-gap 之間接證據。而在高壓且特殊氣氛環境的氧化條件下，PL 的發光強度與位置有著相當有趣的變化，如  $\text{H}_2\text{O}_2$  氣氛氧化會團聚的 In 奈米粒子其氧缺陷發光為 616 nm 紅光，而後隨著自然時效後，發光強度降低且藍位移至橘光位置。NaOH 氣氛氧化有著不斷變動的 PL 發光現象，而  $\text{NH}_3$  氣氛氧化則為發光強度穩定之藍光 PL。總觀來說，發生在 In- $\text{In}_2\text{O}_3$  界面附近之氧缺陷發光為 566 nm 左右的穩定橘光，而藉由高壓氧化產生極表面的氧缺陷發光，為不穩定且發光位置不斷變化之 PL 發光現象。

## 第六章、未來展望

奈米 In 金屬有著低熔點、超導、有機催化反應及顯著的 SPR 現象等性質，相信在光學 SPR 感測元件有著相當大的應用與發展潛力。未來亦可進一步以合成好的 In 奈米粒子，取其高還原電位與低熔點等特性，結合 Galvanic 取代法與 SLS 機制來進一步合成，奈米合金、奈米複合材料等，開發出更多有趣且具特殊性質與應用之奈米材料。

而 In-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(core-shell)奈米結構的控制，亦有著光電元件方面的應用潛力。未來若改控制在真空條件下，以低溫燒結方式，將各個獨立的 In 奈米粒子熱熔接方式連接起來(類似 necking 粒子與粒子間的特殊結構)，在改至原大氣氣氛氧化，即可控制形成(In-In)<sub>n</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(core-shell)的特殊奈米結構，由於內部 In 金屬具高導電性，而外部 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>具保護性，此特殊結構可應用於光電元件研究中。另外對發光元件之應用，可取本實驗之 In 奈米合成簡易且快速之便，進一步研究在各不同氧化條件下，開發出更多更穩定且發不同波段之 PL 發光材料。

最後在本文討論中未提及發現 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的熱致變色現象(附錄、四)，可進一步藉由可變溫之 XRD 分析，了解溫度與內應力存在下，所引發相變化的可能性。由於此熱致變色是可逆的，且隨著溫度越高顏色變化越明顯，未來對於高溫或防火的警示材料開發具有潛力，例如開發成鍋爐上的熱溫變色貼紙。



## 參考文獻:

1. 吳泰伯，奈米材料與技術。
2. P. Wright , *Quantum Confinement Effects In Semiconductor Clusters* , PH. D. (2000) thesis P5.
3. R. KuBo et al., *Electronic Properties of Metallic Fine Particles* , J. Phys. Soc. Jpn. 17 (1962) 975.
4. 簡紋濱、陳怡然，奈米顆粒的磁性，物理雙月刊 28-5 (2006) 831
5. A.C. Phillips et al., *Introduction To Quantum Mechanics*, (2003) Ch5-2.
6. E.V. Anslyn et al., *Modern Physical Organic Chemistry* (2006) P435.
7. A. Beiser, *Concepts of Modern Physics* 6<sup>th</sup> (2003) P186.
8. 曹茂盛，奈米材料導論，(2002) Ch1.
9. 羅吉宗，戴明鳳，林鴻明，鄭振宗，奈米科技導論，2003 Ch2.
10. R.E. Cavicchi et al., *Coulomb Suppression of Tunneling Rate From Small Metal Particles*, Phys. Rev. Lett 52 (1984) 1453.
11. 馬中水，介觀物理基礎和近期發展幾個方面的簡單介紹，物理雙月刊 28-5 (2006) P764.
12. F. Y. Wu et al., *Superconductivity In Zero-dimensional Indium Nano-particles* , J. Appl. Phys. 101 (2007) 09G111.
13. M. Dippel et al., *Size-Dependent Melting of Self-Assembled Indium Nanostructures*, Phys. Rev. Lett. 87 (2001) 095505-1.
14. X. M. Chen et al., *Dynamic Mechanical Analyzer Study on Surface Melting of Indium Nano-particles* , SOLID STATE COMMUN 148 (2008) 374.
15. D. Xie et al., *Thermal Stability of Indium Nanocrystals: A theoretical study* , Mater. Chem. Phys. 96 (2006) 418.
16. S.H. Chen et al., *Optical Absorption of Nanoscale Indium Particles in Ordered Array*, Phys. Stat. Sol. (a) 191 (2002) 317.
17. P. Singh et al., *A Novel Route for The Synthesis of Indium Nano-particles in Ionic Liquid*, Mater Lett. 62 (2008) 4164.
18. N.H. Chou et al., *Room-Temperature Chemical Synthesis of Shape- Controlled Indium*, J. AM. CHEM. SOC. 130 (2008) 8140.
19. P.K. Khanna et al., *Colloidal Synthesis of Indium Nano-particles by Sodium Reduction Method*, Mater Lett 59 (2005) 1032.
20. H.Li et al., *Synthesis of Indium Nanowires by Galvanic Displacement and Their Optical Properties*, Nanoscale Res Lett 4 (2009) 47.

21. R.A. Ganeev et al., *Structural, Optical, and Nonlinear Optical Properties of Indium Nano-particles Prepared by Laser Ablation*, Appl. Phys. B 86 (2007) 337.
22. Y. Zhao et al., *A Novel Solution Route for Preparing Indium Nano-particles*, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 7574.
23. Z. Wang et al., *The Employment of Indium Nano-particles in Barbier-type Reaction of Allylic Chloride in Water*, CHEM. LETT. 35 (2006) 498.
24. B.C. Ranu et al., *Selective Reduction of Terminal Alkynes to Alkenes by Indium Metal*, J. Org. Chem. 66 (2001) 5624.
25. M. Mahesh et al., *Novel Deoxygenation Reaction of Epoxides by Indium*, J. Org. Chem. 70 (2005) 4118.
26. J. Wang et al., *Indium Microrod Tags for Electrochemical Detection of DNA Hybridization*, Anal. Chem. 75 (2003) 6218.
27. F. Iacopi et al., *Size-Dependent Characteristics of Indium-Seeded Si Nanowire Growth*, Electrochem. Solid-State Lett. , 11 (2008) K98.
28. P. J. Al et al., *In Situ Generation of Indium Catalysts to Grow Crystalline Silicon Nanowires at Low Temperature on ITO*, J. Mater. Chem. 18 (2008) 5187.
29. A. Kramer et al., *Investigation of Au and In as Solvents for The Growth of Silicon Nanowires on Si(111)*, Physica E 40 (2008) 2462.
30. Z.W. Wang et al., *Structures and Energetics of Indium-Catalyzed Silicon Nanowires* , Nano Lett. 9 (2009) 1467.
31. H. Yu et al., *Two-Versus Three-Dimensional Quantum Confinement in Indium Phosphide Wires and Dots*, Nature Materials 2 (2003) 517.
32. P.K. Khanna et al., *Synthesis of Indium Phosphide Nano-particles via Catalytic Cleavage of Phosphorus Carbon Bond in n-trioctylphosphine by indium*, Mater Chem Phys. 92 (2005) 54.
33. K. Soumitra et al., *Direct Synthesis of Indium Nanotubes from Indium Metal Source*, Crystal Growth & Design 8 (2008) 344.
34. X. Maojie et al., *Self-Organization of In Nanostructures on Si Surfaces*, Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 073109.
35. B. Balamurugana et al., *Size-induced Stability and Structural Transition in Monodispersed Indium Nano-particles* , Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 083102.
36. J. Zhan et al., *Fabrication of Metal–Semiconductor Nanowire Heterojunctions*, Angew. Chem. Int. Ed. 44 (2005) 2140.
37. X.G. Feng et al., *Preparation and Tribological Properties of Flower-like Indium Nano-particles*, Acta Phys.-Chim. Sin. 24 (2008) 1864.
38. Z. Li et al., *A Simple and Rapid Method for Preparing Indium Nano-particles*

- from Bulk Indium via Ultrasound Irradiation*, Mater Sci Eng. A 407 (2005) 7.
39. Y. Liu et al., *Preparation of Nanocrystalline Indium Powders by use of  $\gamma$ -ray Radiation*, Mater Lett 26 (1996) 81.
40. M. Tanaka et al., *In Situ Observation of Indium Nano-particles Deposited on Si Thin Films by Ultrahigh Vacuum Field Emission Transmission Electron Microscope*, Surface Science 433 (1999) 491.
41. K.H. Oh et al., *Indium Nanowires Synthesized at an Ultrafast Rate*, Adv. Mater. 20 (2008) 1093.
42. B.N. Flanders et al., *Directed Growth of Single-Crystal Indium Wires*, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 221907.
43. G. Hautier et al., *Electrodeposited Free-Standing Single-Crystal Indium Nanowires*, Electrochem. Solid-State Lett. 11 (2008) K47.
44. K. Soulantica et al., *Synthesis and Self-Assembly of Monodisperse Indium Nano-particles Prepared from the Organometallic Precursor [In(h5-C5H5)]*, Angew. Chem. Int. Ed. 40 (2001) 448.
45. K. Soulantica et al., *Selective Synthesis of Novel In and In<sub>3</sub>Sn Nanowires by an Organometallic Route at Room Temperature*, Angew. Chem. Int. Ed. 40 (2001) 2984.
46. K. Soulantica et al., *Synthesis of Indium and Indium Oxide Nano-particles from Indium Cyclopentadienyl Precursor and Their Application for Gas Sensing*, Adv. Funct. Mater. 13 (2003) 553.
47. Y. Heng et al., *Heterogeneous Seeded Growth: A Potentially General Synthesis of Monodisperse Metallic Nano-particles*, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 9545.
48. J.M. Nedeljkovic et al., *Growth of InP Nanostructures via Reaction of Indium Droplets with Phosphide Ions: Synthesis of InP Quantum Rods and InP-TiO<sub>2</sub> Composites*, J. AM. CHEM. SOC. 126 (2004) 2635.
49. Q. Yang et al., *Growth of One-Dimensional Hierarchical Multilayered Indium Nanostructures*, Crystal Growth & Design 9 (2009) 3036.
50. H. Wei et al., *Spontaneous Growth of Indium Nanostructures*, J. Cryst. Growth 297 (2006) 300.
51. A. Krost et al., *Indium Nanowires in Thick InGaN layers as Determined by x-ray analysis*, Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 1395.
52. G. Sheet et al., *Clean Superconducting In Nanowires Encapsulated With in Insulating ZnS Nanotubes*, Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 053108.
53. Y. Lei et al., *Highly Ordered Arrays of Metal/Semiconductor Core-Shell Nano-particles with Tunable Nanostructures and Photoluminescence*, J. AM.

- CHEM. SOC. 127 (2005) 1487.
54. C. Tang et al., *Preparation and Structure of Magnesium Oxide Coated Indium Nanowires*, Chem. Phys. Lett. 382 (2003) 374.
  55. J. Kim et al., *Effect of Oxidation on Indium Solderability*, J. Electron. Mater. 37 (2008) 483.
  56. J. Cho et al., *Oxidation and Reduction Behavior of Pure Indium*, J. Mater. Res. 24 (2009) 386.
  57. P.X. Gao et al., *Metal/Semiconductor Core/Shell Nanodisks and Nanotube*, Adv. Funct. Mater. 16 (2006) 53.
  58. F. Chen et al., *Application of Indium Nanowires to donor–acceptor Pair Luminescence*, J. lumin. 128 (2008) 1856–1862.
  59. S. Ohkouchi et al., *Indium Nano-dot Arrays Formed by Field-induced Deposition with a Nano-Jet Probe for site-controlled InAs/GaAs quantum dots*, Thin Solid Films, 464 (2004) 233.
  60. Z.H. Han et al., *Synthesis and Thermal Characterization of Phase- changeable Indium/Polyalphaolefin Nanofluids*, Appl. Phys. Lett., 92 (2008) 243104.
  61. Z.H. Han et al., *Nanofluids with Enhanced Thermal Transport Properties*, PHD thesis (2008).
  62. E. Hammarberg et al., *In<sup>0</sup> Nanoparticle Synthesis Assisted by Phase- Transfer Reaction*, Chem. Mater., 21 (2009) 771.
  63. E. Hammarberg, *Nanoscale Transparent Conductive Oxides via Microwave -assisted Polyol Synthesis*, PHD thesis, (2008).
  64. F.F Shi et al., *Synthesis of Indium Nanoclusters and Formation of Thin Film Contacts on Plastic Substrates for Organic and Flexible Electronics Applications*, Nanotechnology 18 (2007) 265301.
  65. Y. Zhang et al., *Synthesis of Indium Hollow Spheres and Nanotubes by a Simple Template-free Solvothermal Process*, Inorg. Chem. Commun. 7 (2004) 344.
  66. Y. Xia et al., *Some New Developments in The Synthesis, Functionalization, and Utilization of Monodisperse Colloidal Spheres*, Adv. Funct. Mater. 15 (2005) 1907.
  67. Y. Xia et al., *Bottom-Up and Top-Down Approaches to the Synthesis of Monodispersed Spherical Colloids of Low Melting-Point Metals*, Nano Lett., 4 (2004) 10.
  68. P. Roth et al., *Controlled Formation and Size-selected Deposition of Indium Nano-particles from a Microwave Flow Reactor on Semiconductor Surfaces*, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 093105.
  69. J.L. Dye et al., *Nanoscale Metal Particles by Homogeneous Reduction with*

- Alkalides or Electrides*, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991)1650.
70. Y. Xia et al., *Galvanic replacement reaction: a simple and powerful route to hollow and porous metal nanostructures*, INVITED REVIEW (Proc. IMechE 221 Part N: J. Nanoengineering and Nanosystems).
71. 邱國斌，蔡定平，金屬表面電漿簡介，物理雙月刊 28-2 (2006) P476.
72. T. Pal et al., *Interparticle Coupling Effect on the Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticle: From Theory to Applications*, Chem. Rev., 107 (2007) 4797.
73. A.S. Grijalva et al., *Classical Theoretical Characterization of the Surface Plasmon Absorption Band for Silver Spherical Nano-particles Suspended in Water and Ethylene Glycol*, Physica 27 (2005) 104.
74. 陳浩銘，劉如熹，胡淑芬，金屬奈米粒子特性及其製作技術介紹，奈米通訊 第十二卷第四期。
75. S. Polosan et al., *Isolate Nanocrystals of Indium In KCl Crystals*, J. OPTOELECTRON. ADV. M., 5 (2003) 699.
76. Z. Ai et al., *Interfacial Hydrothermal Synthesis of Cu@Cu<sub>2</sub>O Core-Shell Microspheres with Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalytic Activity*, J. Phys. Chem. C, 113 (2009) 20896.
77. L. Hongfang<sup>1</sup> et al., *Characteristics and Photocatalytic Effects of Zn/ZnO Nanowhiskers Compared with ZnO Nano-particles*, Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci. Ed. Dec. (2007)
78. Y. Xiong et al., *Size-Dependence of Surface Plasmon Resonance and Oxidation for Pd Nanocubes Synthesized via a Seed Etching Process*, Nano Lett. 5 (2005) 7.
79. A.K. Sharma et al., *Metal-semiconductor Nanocomposite Layer Based Optical Fibre Surface Plasmon Resonance sensor*, J. Opt. A:Pure Appl. Opt. 9 (2007) 180.
80. A. Cabot et al., *Vacancy Coalescence during Oxidation of Iron Nano-particles*, J. AM. CHEM. SOC. 129 (2007) 10358.
81. X.H. Wei et al., *Proteresis in Co:CoO core-shell nanoclusters*, J.APPL PHYS. 103 (2008) 07D514.
82. S.C. Singh et al., *Zn/ZnO core/shell nano-particles synthesized by laser ablation in aqueous environment: Optical and structural characterizations*, Bull. Mater. Sci. 33 (2010) 1.
83. S. Kim et al., *Fabrication of Zn/ZnO Nanocables through Thermal Oxidation of Zn Nanowires Grown by RF Magnetron Sputtering*, J. Cryst. Growth 290 (2006) 485.
84. H. Zeng et al., *Microstructure Control of Zn/ZnO Core/Shell Nano-particles and Their Temperature-Dependent Blue Emissions*, J. Phys. Chem. B 111 (2007)

- 14311.
85. N. Birks et al., *Introduction to the High-Temperature Oxidation of Metals*, (2nd Edition) (2006).
  86. D.J. Young et al., *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals*, (First edition 2008).
  87. A.S. Khanna et al., *Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion*, (2002).
  88. Wikipedia : [http://en.wikipedia.org/wiki/Pilling-Bedworth\\_ratio](http://en.wikipedia.org/wiki/Pilling-Bedworth_ratio)
  89. A. Ronnquist et al., *The Oxidation of Copper: A REVIEW OF PUBLISHED DATA*, The Institute of Metals 89 (1960).
  90. B.E. Hopkins et al., *Oxidation of Metals and Alloys*, (First edition 1953).
  91. P. Wu et al., *Synthesis and Photoluminescence Property of Indium Oxide Nanowires*, Appl. Sur. Sci. 255 (2008) 3201.
  92. H. Zhu et al., *Nanoporous In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocrystal Clusters: One-Step Synthesis, Thermal Stability and Optical Property*, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 4486.
  93. X. Liu et al., *Single-Crystalline Indium Hydroxide and Indium Oxide Microcubes: Synthesis and Characterization*, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 18426.
  94. Z.D. Zhang et al., *Tunable Synthesis of Various Hierarchical Structures of In(OH)<sub>3</sub> and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Assembled by Nanocubes*, Eur. J. Inorg. Chem., (2008) 1445.
  95. X.C. Wu et al., *Fabrication and Photoluminescence Characteristics of Single Crystalline In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanowires*, CHEM PHYS LETT 373 (2003) 28.
  96. D. Bai et al., *Controllable Synthesis and Field Emission Properties of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanostructures*, Cryst. Res. Technol. 45 (2010) 173.
  97. W.S. Seo et al., *Preparation and Optical Properties of Highly Crystalline, Colloidal, and Size-Controlled Indium Oxide Nano-particles*, Adv. Mater. 15 (2003) 795.
  98. X.P. Shen et al., *Construction and Photoluminescence of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanotube Array by CVD-Template Method*, J. Cryst. Growth 276 (2005) 471.
  99. B. Min et al., *Synthesis of Single Crystalline In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanowires and Their Photoluminescence Characteristics*, Jpn. J. Appl. Phys. 45 (2006) 4988.
  100. P. Guha et al., *Direct Synthesis of Single Crystalline In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanopyramids and Nanocolumns and Their Photoluminescence Properties*, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 3851.
  101. X.S. Peng et al., *Synthesis and Photoluminescence of Single -Crystalline In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanowires*, J. Mater. Chem. 12 (2002) 1602.
  102. Q. Tang et al., *Size-Controllable Growth of Single Crystal In(OH)<sub>3</sub> and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

- Nanocubes*, *Crystal Growth & Design* 5 (2005) 147.
- 103.J. Yang et al., *In(OH)<sub>3</sub> and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanorod Bundles and Spheres: Microemulsion-Mediated Hydrothermal Synthesis and Luminescence Properties*, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 8973.
- 104.S. Maensiri et al., *Indium Oxide (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Nano-particles Using Aloe vera Plant Extract: Synthesis and Optical Properties*, *J Optoelectro. Adv, Mater.* 10 (2008) 161.
- 105.Y. Li et al., *Large-area In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ordered Pore Arrays and Their Photoluminescence Properties*, *Appl. Phys. A* 81 (2005) 269.
- 106.H. Zhou et al., *Photoluminescence of Indium-oxide Nano-particles Dispersed Within Pores of Mesoporous Silica*, *Appl. Phys. Lett.* 75, (1999) 495.
- 107.Z. Huang et al., *Photoluminescence Properties of the In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Octahedrons Synthesized by Carbothermal Reduction Method*, *Mater. Lett.* 61 (2007) 5137.
- 108.H. Yang et al., *In Situ Growth of Self-Assembled and Single In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanosheets on the Surface of Indium Grains*, *Crystal Growth & Design.* 8 (2008) 3155.
- 109.J. Du et al., *Indium Hydroxide and Indium Oxide Nanospheres, Nanoflowers, Microcubes, and Nanorods: Synthesis and Optical Properties*, *Crystal Growth & Design*, 8 (2008) 2313.
- 110.Y. Li et al., *Single-crystalline In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanotubes Filled with In*, *Adv.Mater.* 15 (2003) 581.
- 111.T. Gao et al., *Catalytic Growth of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanobelts by Vapor Transport*, *J. Cryst. Growth* 290 (2006) 660.
- 112.S.T. Jean et al., *Growth Mechanism and Photoluminescence Properties of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanotowers*, *Crystal Growth & Design* 10 (2010) 2104.
- 113.C. Wang et al., *Flower-like In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanostructures Derived from Novel Precursor: Synthesis, Characterization, and Formation Mechanism*, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 7714.
- 114.J.S. Jeong et al., *Synthesis and Characterization of High-quality In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanobelts via Catalyst-free Growth Using a Simple Physical Vapor Deposition at Low Temperature*, *Chem. Phys. Lett.* 384 (2004) 246.
- 115.M.S. Lee et al., *Characterization of the Oxidized Indium Thin Films with Thermal Oxidation*, *Thin solid Films* 279 (1996) 1.
- 116.P.D.C. King et al. Band Gap, *Electronic Structure, and Surface Electron Accumulation of Cubic and Rhombohedral In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, *PHYSICAL REVIEW B* 79 (2009) 2052211.
- 117.S Das et al., *Optical Properties of SnO<sub>2</sub> Nano-particles and Nanorods*

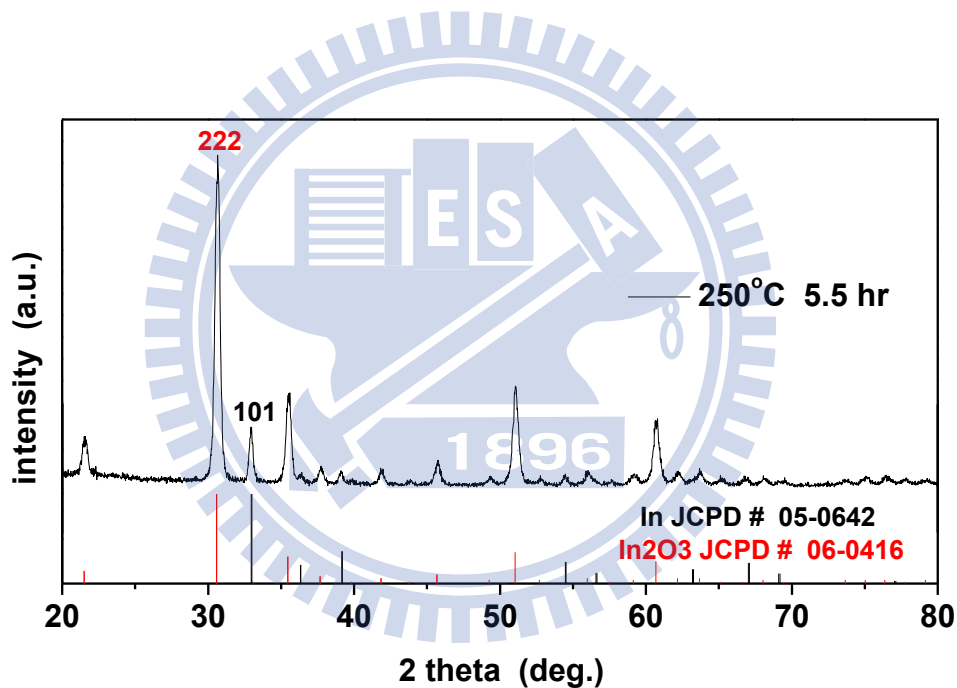
- Synthesized by Solvothermal Process*, J. APPL. PHYS. **99** (2006) 114303.
- 118.B. Wiley et al., *Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanostructures: The Case of Silver*, Chem. Eur. J. 11 (2005) 454.
- 119.C.X. Kan et al., *Silver nanostructures with well-controlled shapes: synthesis, characterization and growth mechanisms*, J. Phys. D: Appl. Phys. 41 (2008) 155304.
- 120.Y. Xia et al., *Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics*, Angew. Chem. Int. Ed. 48 (2009) 60.
- 121.B. Li et al., *In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hollow Microspheres: Synthesis from Designed In(OH)<sub>3</sub> Precursors and Applications in Gas Sensors and Photocatalysis*, Langmuir 22 (2006) 9380.
- 122.X. Zheng et al., *Formation of vesicle-templated CdSe hollow spheres in an ultrasound-induced anionic surfactant solution*, Ultrasonics Sonochemistry 9 (2002) 311.
- 123.H.W. Hubert et al. *Vesicle Templating*, Adv.Mater. 12 (2000) 1291
- 124.C. Guo et al., *Aggregation of self-assembled Ni(OH)<sub>2</sub> nanosheets under hydrothermal conditions*, J Mater Sci: Mater Electron 20 (2009) 1118.
- 125.L. Zhu et al., *In Situ Vesicle-template-interface Reaction to Self-encapsulated Microsphere CdS*, J. Colloid Interface Sci. 273 (2004) 155.
- 126.K.M. Unruh et al., *Melting and Freezing Behavior of Indium Metal in Porous Glasses*, PHYSICAL REVIEW B 48 (1993) 9021.
- 127.K. Arnold et al., *Matrix-Imposed Stress-Induced Shifts in the Photoluminescence of Single-Walled Carbon Nanotubes at Low Temperatures*, Nano Lett. 4 (2004) 12.
- 128.A. Kadir et al., *The Role of Hydrostatic Stress in Determining the Bandgap of InN Epilayers*, Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 111913.
- 129.T. Gryba et al., *Acoustooptic Modulator Using the Stark Effect and Stress-Induced Bandgap Changes*, IEEE J. QUANTUM ELECT. 35 (1999) 153.
- 130.A. Murali et al., *Synthesis and Characterization of Indium Oxide Nano-particles*, Nano Lett. 1 (2001) 287.
- 131.M. Quinten et al., *Absorption and elastic scattering of light by particle aggregates*, APPLIED OPTICS 32 (1993) 6173.
- 132.S.K. Ghosh et al., *Interparticle Coupling Effect on the Surface Plasmon Resonance of Gold Nano-particles: From Theory to Applications*, Chem. Rev. 107 (2007) 4797.



## 附錄、一

### 氧化百分比之 XRD 模擬計算

In 奈米粒子的氧化百分比計算方法:將各氧化溫度下，隨時間變化之 In 與  $\text{In}_2\text{O}_3$  之 XRD Peak，取 In 與  $\text{In}_2\text{O}_3$  最強兩個繞射晶面(101)與(222)如下圖 XRD pattern 所示，經 fitting 計算出兩 XRD 繞射晶面之積分面積強度比。再藉由積分強度比可進一步計算轉換為體積比，得到 In 與  $\text{In}_2\text{O}_3$  的體積比後，即可進一步推算得到 In 奈米粒子的氧化百分率。



XRD patterns for as-prepared core-shell of In- $\text{In}_2\text{O}_3$ -Nano-particles at 250°C, 5.5hr.

以下為模擬計算之公式與過程

$$I_{In}(101) = \left( \frac{I_0 A \lambda^3}{32 \pi r} \right) \left[ \left( \frac{\mu}{4\pi} \right)^2 \frac{e^4}{m^2} \right] \left( \frac{1}{v^2} \right) \left[ |F(hkl)|^2 P \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \right] \left( \frac{e^{-2M}}{2\mu_{In}} \right) \cong K_2 \frac{R_{In}}{\mu_{In}}$$

$$I_{In2O3}(222) = \left( \frac{I_0 A \lambda^3}{32 \pi r} \right) \left[ \left( \frac{\mu}{4\pi} \right)^2 \frac{e^4}{m^2} \right] \left( \frac{1}{v^2} \right) \left[ |F(hkl)|^2 P \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \right] \left( \frac{e^{-2M}}{2\mu_{In2O3}} \right) \\ \cong K_2 \frac{R_{In2O3}}{\mu_{In2O3}}$$

$$I_{In}(101)' = V_{In} \cdot I_{In}(101) \dots \dots \dots (1)$$

$$I_{In2O3}(222)' = V_{In2O3} \cdot I_{In2O3}(222) \dots \dots \dots (2)$$

$$\frac{(1)}{(2)} = \frac{I_{In}(101)'}{I_{In2O3}(222)'} = \frac{V_{In} R_{In} \mu_{In2O3}}{V_{In2O3} R_{In2O3} \mu_{In}} \dots \dots \dots (3) \quad (V_X : \text{Volume percentage})$$

$$V_{In} + V_{In2O3} = 1 \dots \dots \dots (4)$$

由於JCPDS中之文獻定量強度I/Icor，為材料對Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Corundum)以重量百分比50%:50%混合所得到之繞射強度比，因此可視為每種材料之繞射強度均已被Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>所相對定量化。

$$I_{In}(101)' = V_{In} \cdot I_{In}(101) = \frac{R_{In} W_{In}}{\rho_{In} \mu_{In}} = V_{In} \cdot (I/Icor)_{In}$$

$$I_{In2O3}(222)' = V_{In2O3} \cdot I_{In2O3}(222) = \frac{R_{In2O3} W_{In2O3}}{\rho_{In2O3} \mu_{In2O3}} = V_{In2O3} \cdot (I/Icor)_{In2O3}$$

$$\frac{I_{In}(101)'}{I_{In2O3}(222)'} = \frac{(I/Icor)_{In}}{(I/Icor)_{In2O3}} \cdot \frac{V_{In}}{V_{In2O3}} \dots \dots \dots (5)$$

由公式(5)可知，XRD繞射強度比可進一步換算得到體積比，亦可將已知In與In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>之密度代入上式，而進一步換算得到重量比。

## 附錄、二

### Rietveld 模擬分析

Rietveld 模擬計算分析是利用最小二乘方法(least square method)對分析物作晶體結構數據的精算化，經多次重複計算直到偏差值收斂為止，過程為導入 pseudo-Voigt function(一套包含高斯(Gauss)和勞倫茲(Lorentz)的複合波形函數)，利用 peak 高度和半高寬大小(FWHM)去近似真實數據的計算函數。由於分析計算無須分離重疊的 peak，因此可避免產生對真實資料的扭曲或喪失等情形。在數據的分析可達到定性及量化的解析數據。

Rietveld profile fitting 方法是以晶格常數為繞射位置的模型，以真實實驗數據計算所得的波形半高寬參數 U、V、W 為繞射波形的模版，在結構精算的過程中逐點計算波強度  $Y_i(\text{cal})$  與測量值  $Y_i(\text{obs})$  相互比對，使  $\sum W_i [Y_i(\text{cal}) - Y_i(\text{obs})]^2$  之值為最小。其中  $W_i$  為加權重(weigh),  $Y_i(\text{cal})$  的定義如下：

$$Y_i(\text{cal}) = (\sum S \cdot M_k \cdot LP_k \cdot I_k) \cdot (PF)$$

K : 第 i 個點數據中第 k 個布拉格反射部份

S : 尺度因子 (Scale factor)

$M_k$  : 倍數因子 (Multiplicity factor)

$LP_k$  : 勞倫茲極化因子(Lorentz-polarization factor)

$I_k$  : 布拉格強度(Bragg intensity)

PF : 波形函數

模版的各項參數就在最小平方差的過程中逐漸被改善。

Rietveld Method 中改變的參數可分成如下兩類：

波形參數：與繞射位置和形狀有關

晶格常數(Lattice parameter)：a, b, c,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$

優選配向參數(Preferred orientation parameter)： $P_1$ ,  $P_2$

半高寬參數(FWHM parameter)：U, V, W

儀器零點(Zero-point shift of the counter)：Z

背景參數(Background parameter)： $b_0$ ,  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$ ,  $b_4$ ,  $b_5$

結構參數：與繞射強度有關

原子座標位置(Fractional coordinate)：X，Y，Z

空間位置佔有因子(Occupation factor)：G

全部等相熱參數(Allover isotropic thermal parameter)：Q

等向熱參數(Isotropic thermal parameter)：B

非等向熱參數(Anisotropic thermal parameter)：B<sub>11</sub>，B<sub>22</sub>，B<sub>33</sub>，B<sub>12</sub>，B<sub>13</sub>，B<sub>23</sub>

對稱波形函數 pseudo-Voigt function:  $g(\Delta\theta_{ik}) = C\{\gamma\exp[-4\ln 2[2\Delta\theta_{ik}/H_k(G)]^2] + (1-\gamma)[1+4[2\Delta\theta_{ik}/H_k(L)]^2]^{-1}\}$

其中  $C = [(\pi/4\ln 2)^{1/2}\gamma H^k(G) + \pi(1-\gamma)H_k(L)/2]^{-1}$

$H_k(G) = [U(\tan\theta_k - C_s)^2 + V(\tan\theta_k - C_s) + W]^{1/2}$

$H_k(L) = H_k(G)/\delta$

$g(\Delta\theta_{ik})$ ：對稱波形函數(Symmetrical profile shape function)

$\Delta\theta_{ik}$ ：第 i 點和第 k 點的布拉格角度差

C：標準化因子 (Normalization factor)

$\Gamma$ ：高斯(Gaussian)成份比率

$H_k(G)$ ：高斯成份的半寬幅(FWHM)

$H_k(L)$ ：勞倫茲(Lorentzian)成份的半寬幅

$C_s$ ：0 or 0.6

$\Delta$ ： $H_k(G)$ 對  $H_k(L)$ 的比率

U，V，W：半寬幅的參數

利用 Rietveld Method 對晶體結構進行精算分析，判斷精算結果的好壞可由以下四個 R 因子作為參考，來觀察量測值和計算值的 fitting 適當與否：

加權波形 R 因子(weighted profile R-factor)

$R_{wp} = \{\sum w_i (y_i(\text{obs}) - y_i(\text{cal}))^2 / \sum w_i (y_i(\text{obs}))^2\}^{1/2}$

波形 R 因子(profile R-factor)

$R_p = \sum |y_i(\text{obs}) - y_i(\text{cal})| / \sum y_i(\text{obs})$

布拉格 R 因子(Bragg R-factor)

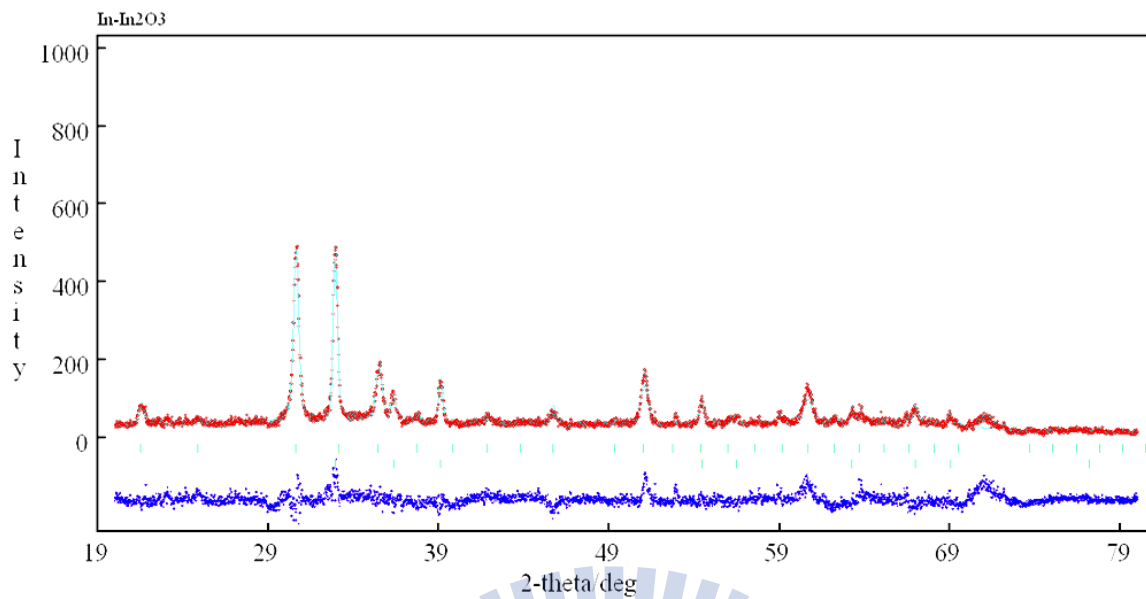
$R_B = \sum |I_k(\text{obs}) - I_k(\text{cal})| / \sum I_k(\text{obs})$

結構 R 因子(structure R-factor)

$R_F = \sum |(I_k(\text{obs})^{1/2} - I_k(\text{cal})^{1/2})| / \sum (I_k(\text{obs}))^{1/2}$

$I_k$ ：自  $Y_i(\text{obs})$ 和  $Y_i(\text{cal})$ 間接求得的反射 k 之積分強度測量值

一般而言  $R_{wp}$  值必須在 0.2(20%)以內始可採用，若偏差值在 0.1(10%)以內則代表精算結果相當良好，而  $R_p$  和  $R_B(=RI)$  的值可達到 0.05(5%)以下。



(此為 250°C 氧化 1.5hr 之模擬計算圖，第一條紅線為 In-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(core-shell)結構之實驗數據，第二條藍線表示 In 與 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的最小平方差，此藍線越平坦表示計算誤差越小，中間兩條小點表示 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 與 In 的晶面位置)

### 利用 Rietveld 對 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 平均晶體氧缺陷的模擬分析

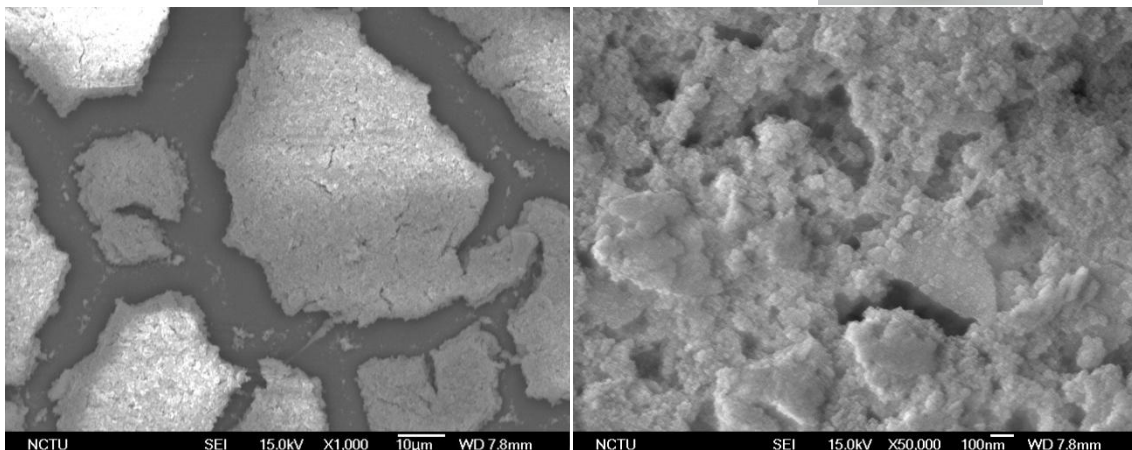
由模擬結果顯示，250°C 的任意氧化程度下，晶體結構中均存在著氧缺陷。

250°C	0.5hr	1hr	1.5hr	2.5hr	5hr	6hr	12hr	20hr
In <sub>2</sub> O <sub>3-X</sub>	In <sub>2</sub> O <sub>2.43</sub>	In <sub>2</sub> O <sub>2.39</sub>	In <sub>2</sub> O <sub>2.02</sub>	In <sub>2</sub> O <sub>2.65</sub>	In <sub>2</sub> O <sub>2.89</sub>	In <sub>2</sub> O <sub>2.7</sub>	In <sub>2</sub> O <sub>2.66</sub>	In <sub>2</sub> O <sub>2.87</sub>
X	X=0.57	X=0.61	X=0.98	X=0.35	X=0.11	X=0.3	X=0.34	X=0.13

## 附錄、三

### 團聚成片狀 In 奈米結構

事實上此結構為測試合成蝕蝕奈米球體的參數時，失敗所合成出來的 In 奈米結構，此結構的合成為在低溫情況下，加入的  $\text{NaBH}_4$  若量足夠讓溶液由低溫升溫至室溫左右，此時在溶液內尚未完全反應完的  $\text{NaBH}_4$  會還原出部分淡灰色溶液，至此的  $\text{NaBH}_4$  還原力差不多也完全消耗完畢，此時溶液保持淡灰色情況下，將 In 奈米粒子離心下來，經酒精水洗幾次後，分散於酒精中會發現此 In 奈米粒子有嚴重團聚現象，即使經超音波振盪後，於數秒間肉眼即可發現奈米粒子又析出團聚在一起了如照片所示。由 SEM 顯示此 In 奈米粒子為團聚成片狀結構，由於此形貌結構不具特殊性，因此不被歸納為第六種 In 奈米結構，然而此原本不被仔細探討之 In 奈米結構，在某次抱著嘗試的實驗心態，於 PL 實驗中發現此 In 奈米結構氧化的 PL 光譜具有相當有趣且明顯的變化。(詳細 PL 研究於 4-3-2 In- $\text{In}_2\text{O}_3$ (core-shell) 奈米結構之光學分析)此 In 奈米粒子合成參數區間大致為， $10\sim 15^\circ\text{C}$  溶液溫度，加入  $0.1\sim 0.12\text{g}$  的  $\text{NaBH}_4$ 。



## 附錄、四

### In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 奈米粒子的熱致色變

In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 奈米粒子的熱致色變現象為實心 In 奈米球體氧化實驗中，意外發現的現象，由於此現象未有任何 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 文獻提及過，在收尋不少熱致色變材料中，亦未發現有 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的研究，僅類似材料 ITO 有其熱致色變現象的相關研究。通常金屬氧化物的熱致色變原理，為受熱的金屬氧化物發生相轉換所產生的顏色變化。然而在查詢 Phase diagram 圖書及網路資料等，發現 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 並無詳細溫度相圖資料。而由 JCPDS database 中的訊息，In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 有 Cubic 與 Rhombohedral 兩種結構，我們合成的 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 室溫時為 Cubic 結構。然而我們合成的 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶體結構中，有著內應力存在，是否因為內應力與高溫等因素的驅動下，而引發相結構轉換或是新的未知結構產生，此等推測需藉由變溫 XRD 進一步確認。

以下為 In 奈米粒子氧化過程之顏色變化，由未氧化前之灰色，氧化轉變為咖啡色，再轉至焦黑色，而後深綠、淺綠、黃綠、至最後的鮮黃色。最後試片冷卻至室溫時，顏色變回相當淺黃的白色。而由淡黃白色的試片若再加溫至 200°C 以上，可發現顏色又漸漸轉至黃色，之後隨著溫度越高，顏色變化越鮮黃。此顏色變化相當迅速，以夾子夾起試片時，顏色馬上退回淺黃，試片放回加熱器上，顏色又會馬上轉變為鮮黃色，即為顏色變化過程是可逆的。

