

國立交通大學  
材料科學與工程學系

碩士論文

氧化鋅奈米片薄膜應用於一氧化碳  
氣體感測之特性研究

CO gas sensing by ZnO nanoflake thin films



研究生：林心弘

指導教授：潘扶民 博士

中華民國 一百零一年 七月

氧化鋅奈米片薄膜應用於一氧化碳  
氣體感測之特性研究

CO gas sensing by ZnO nanoflake thin films

研究生：林心弘

Student：Hsin-Hung Lin

指導教授：潘扶民 博士

Advisor：Dr. Fu-Ming Pan



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

July 2012

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 一百零一年 七月

# 氧化鋅奈米片薄膜應用於一氧化碳 氣體感測之特性研究

研究生：林心弘

指導教授：潘扶民 博士

國立交通大學

材料科學與工程學系

## 摘要

氧化鋅奈米結構由於在化學環境中具有高的靈敏度，故被廣泛地運用於氣體感測上。在本研究中，我們利用簡單且易操作的化學浴沉積法，以醋酸鋅為前驅物，甲醇為溶劑，合成出獨特的氧化鋅奈米片狀結構。氧化鋅奈米片薄膜在真空環境與大氣環境下進行的一氧化碳感測，感測溫度相較一般的氣體感測器為低。我們利用 X 光分析儀(XRD)、掃描式電子顯微鏡(SEM)和穿透式電子顯微鏡(TEM)分析氧化鋅奈米片薄膜的微結構特性，並且利用化學分析電子儀(ESCA)研究試片的表面化學成分。在真空中進行一氧化碳感測之氧化鋅奈米片薄膜，其成長條件為沉積濃度 0.15M 的醋酸鋅溶液，沉積時間為 32 小時，經過 350°C 鍛燒之氧化鋅薄膜。當一氧化碳吸附在氧化鋅奈米片薄膜表面時，感測到的電流值增加。在真空中，感測溫度 100°C 對一氧化碳有最佳的感測反應。當感測溫度為 200°C，一氧化碳將持續的與氧化鋅反應，並將氧化鋅還原成金屬鋅。在大氣下氧化鋅的一

氧化碳感測響應值隨著一氧化碳的濃度提高而增加，且感測溫度 200°C 時有最佳的感測反應，可測得的最低濃度為 2500 ppm。在進行一氧化碳感測後，經由 XRD 與 ESCA 的分析結果可得知，氧化鋅奈米片薄膜具有良好的再使用性。



關鍵字：氧化鋅、奈米片、一氧化碳感測、化學浴沉積法

# CO gas sensing by ZnO nanoflake thin films

Student : Hsin-Hung Lin

Advisor : Dr. Fu-Ming Pan

Department of Materials Science and Engineering

National Chiao Tung University

## Abstract

Zinc oxide nanostructures have attracted much attention in gas sensing technology because of their high sensitivity to the chemical environments. In this research, we synthesized flake-like ZnO nanocrystals by chemical bath deposition method using zinc acetate as the precursor and methanol as the solvent. The study on CO sensing by the ZnO nanoflake thin film were conducted under vacuum and atmosphere conditions at relative low sensing temperatures. The microstructure of ZnO nanoflake thin films was examined by using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscope (TEM), and the surface chemical composition was analyzed by electron spectroscopy for chemical analysis technique (ESCA). The CO sensing study under vacuum shows that the electrical current increases when ZnO nanoflake thin films which was deposited on the Si substrate in 0.15 M zinc acetate solution and calcined 350°C. The ZnO thin film has the best CO

sensing performance at 100°C with a good reproducibility. At 200°C, the surface of ZnO nanoflake is reduced to metallic Zn. Under the atmosphere condition, the sensing response increase with the CO gas concentration. The best CO sensing performance was found to be at 200°C with a detection limit of 2500 ppm. After the CO sensing test in atmosphere, microstructure and chemical properties of the ZnO nanoflake thin films are intact according to XRD and ESCA analyses after the CO sensing test, and thus the sensing performance is highly reproducible in atmosphere.



**Keywords :** ZnO, Nanoflakes, CO gas sensing, Chemical bath deposition.

## 誌謝

在兩年的碩士生涯中，感謝恩師潘扶民老師，讓我有機會加入這個和樂融融的實驗室，同時在實驗上與生活上的教誨，也讓學生心弘受用無窮，套句實驗室的座右銘：學而不思則罔，思而不學則殆，對於身為未來國家棟樑的研究生而言，無疑是黑暗中的一盞明燈，讓自己迷茫的心靈重新點燃起一絲希望，再次感謝恩師潘扶民老師的教導。

感謝口試委員許鈺宗老師與謝嘉民老師的指教，使心弘的研究論文可以更加的完整。

在實驗室中，最感謝的是昱儒學長，從一開始的氧化鋅合成，到後來的一氧化碳量測，與學長一起做實驗讓我感到很安心，因為事事設想周到，使做實驗變成一件有趣的事。感謝重守學長一開始教我隔水加熱法，雖然後來我沒有使用。感謝東原學長教我如何使用 sputter system，雖然我後來也沒有使用。感謝文賢、宥浦、肇成學長，在我的報告中時常給我建設性的意見，使得我能更上一層樓。感謝阿強，雖然我跟你的對話一直很少，一切盡在不言中。感謝小杰、Sunday，有你們一起做實驗讓我感到很快樂，無論在開心還是難過的時候，總是有你們陪我。還有感謝均晏與胡恬這兩位實驗室之花，沒有妳們實驗室就沒有女生了...。

我要感謝動物園的大家，四千、常哥、睫毛、拔刺、小羊、小杰、Sunday，謝謝大家在聯誼的時候沒有忘記我，雖然我有時候沒空參加。只要傷心難

過想談心，隨時都有人可以相伴，無聊想逛街想吃飯看電影，你們也是第一首選，很高興在碩士生涯中可以認識你們，希望大家常保聯絡!

最後我要感謝我的奶奶、爸爸、媽媽、姐姐、妹妹，有你們的陪伴，讓我在學習的路上甚感安心，無論颶風下雨，家的感覺總是最好的。



# 目錄

中文摘要.....	I
Abstract .....	III
誌謝.....	V
目錄.....	VII
圖目錄.....	IX
表目錄.....	XV
第一章 緒論.....	1
第二章 文獻回顧.....	6
2.1 一氧化碳(CO)的危害.....	6
2.2 金屬氧化物半導體氣體感測器.....	9
2.2.1 金屬氧化物半導體氣體感測器感測原理.....	11
2.2.2 氣體感測量測定義.....	20
2.3 氧化鋅(ZnO)晶體特性.....	22
2.4 氧化鋅(ZnO)物理及化學特性.....	23
2.5 化學浴沉積法(Chemical bath deposition).....	23
第三章 實驗方法.....	30
3.1 實驗流程.....	30
3.2 試片的前處理.....	31

3.3 氧化鋅奈米片薄膜的製備.....	33
3.4 試片的鍛燒處理.....	36
3.5 分析方式與量測儀器.....	37
3.5.1 X 光繞射儀.....	37
3.5.2 掃描式電子顯微鏡.....	38
3.5.3 化學分析電子儀.....	39
3.5.4 穿透式電子顯微鏡.....	40
3.5.5 真空電性量測系統.....	44
3.5.6 大氣電性量測系統.....	45
第四章 實驗結果與討論.....	47
4.1 氧化鋅奈米片薄膜的合成.....	47
4.2 真空下氧化鋅奈米片薄膜對 CO 氣體之電性量測.....	71
4.3 大氣下氧化鋅奈米片薄膜對 CO 氣體之電性量測.....	83
第五章 結論.....	96
第六章 未來研究工作.....	98
參考文獻.....	99

## 圖目錄

圖 1-1 氣體感測器分類表[1].....	3
圖 2-1 氧化錫晶粒尺寸與氫氣和一氧化碳的響應值關係圖[36] .....	16
圖 2-2 晶粒尺寸效應示意圖[36].....	16
圖 2-3 氧化鋅花狀奈米柱[37].....	17
圖 2-4 氧化鋅花狀奈米柱感測機制示意圖之一[37].....	17
圖 2-5 氧化鋅花狀奈米柱感測機制示意圖之二[37].....	18
圖 2-6 氧化鋅奈米棒束之結構[38].....	18
圖 2-7 氧化鋅奈米棒束電性量測圖[38].....	19
圖 2-8 氧化鋅奈米棒束之感測機制[38].....	19
圖 2-9 響應值的定義.....	21
圖 2-10 氧化鋅纖維鋅礦結構[42].....	22
圖 2-11 LBZA 的 XRD 圖譜.....	27
圖 2-12 LBZA 退火過後的 XRD 圖譜 .....	28
圖 2-13 LBZA 的 SEM 圖-1 .....	28
圖 2-14 LBZA 的 SEM 圖-2 .....	29
圖 2-15 LBZA 鍛燒後的 SEM 圖 .....	29
圖 3-1 實驗流程.....	30
圖 3-2 二氧化矽成長流程圖 .....	31

圖 3-3 試片載具.....	34
圖 3-4 氧化鋅奈米片薄膜成長流程圖 .....	35
圖 3-5 氧化鋅奈米片薄膜實驗裝置圖 .....	35
圖 3-6 氧化鋅奈米片薄膜鍛燒示意圖 .....	36
圖 3-7 製備氧化鋅奈米片薄膜的穿透式電子顯微鏡式片示意圖 .....	42
圖 3-8 製備氧化鋅奈米片薄膜的穿透式電子顯微鏡式片示意圖 .....	42
圖 3-9 製備氧化鋅奈米片薄膜的穿透式電子顯微鏡式片示意圖 .....	43
圖 3-10 穿透式電子顯微鏡圖 .....	43
圖 3-11 真空電性量測系統示意圖.....	45
圖 3-12 大氣電性量測系統.....	46
圖 4-1 沉積時間 20 小時的 SEM 平面圖(a)5000 倍(b)10000 倍.....	50
圖 4-2 沉積時間 24 小時的 SEM 平面圖 (a)10000 倍(b)50000 倍.....	51
圖 4-3 沉積時間 28 小時的 SEM 平面圖(a)10000 倍(b)50000 倍.....	52
圖 4-4 沉積時間 32 小時的 SEM 平面圖(a)10000 倍(b)50000 倍.....	53
圖 4-5 沉積時間 36 小時的 SEM 平面圖 (a)10000 倍(b)50000 倍.....	54
圖 4-6 沉積時間 48 小時的 SEM 平面圖 (a)10000 倍(b)50000 倍.....	55
圖 4-7 沉積時間 60 小時的 SEM 平面圖 (a)10000 倍(b)50000 倍.....	56
圖 4-8 沉積時間 72 小時的 SEM 平面圖 (a)10000 倍(b)50000 倍.....	57
圖 4-9 沉積時間 20 至 32 小時的 SEM 橫截面圖(a)20(b)24(c)28(d)32 小時	58

圖 4-10 沉積時間 36 至 72 小時的 SEM 橫截面圖(e)36(f)48(g)60(h)72 小時 .....	59
圖 4-11 沉積時間 20 小時在 350°C 鍛燒後的 SEM 平面圖 (a)10000 倍 (b)50000 倍 .....	60
圖 4-12 沉積時間 24 小時在 350°C 鍛燒後的 SEM 平面圖 (a)10000 倍(b)50000 倍 .....	61
圖 4-13 沉積時間 28 小時在 350°C 鍛燒後的 SEM 平面圖 (a)10000 倍(b)50000 倍 .....	62
圖 4-14 沉積時間 32 小時在 350°C 鍛燒後的 SEM 平面圖 (a)10000 倍(b)50000 倍 .....	63
圖 4-15 沉積時間 36 小時在 350°C 鍛燒後的 SEM 平面圖 (a)10000 倍(b)50000 倍 .....	64
圖 4-16 沉積時間 48 小時在 350°C 鍛燒後的 SEM 平面圖 (a)10000 倍(b)50000 倍 .....	65
圖 4-17 沉積時間 60 小時在 350°C 鍛燒後的 SEM 平面圖 (a)10000 倍(b)50000 倍 .....	66
圖 4-18 沉積時間 72 小時在 350°C 鍛燒後的 SEM 平面圖 (a)10000 倍 (b)50000 倍 .....	67
圖 4-19 沉積時間 20 至 32 小時在 350°C 鍛燒後的 SEM 橫截面圖 (a)20(b)24(c)28(d)32 小時.....	68

圖 4-20 沉積時間 36 至 72 小時在 350°C 鍛燒後的 SEM 橫截面圖	
(a)36(b)48(c)60(d)72 小時.....	69
圖 4-21 沉積時間 20 至 72 小時的 XRD 分析圖譜.....	70
圖 4-22 沉積時間 20 至 72 小時經 350°C 鍛燒後的 XRD 分析圖譜.....	70
圖 4-23 真空下不同沉積時間的氧化鋅奈米片薄膜對一氧化碳感測之電性 變化。感測溫度為 100°C，通入的一氧化碳為 1 torr。.....	75
圖 4-24 真空下不同沉積時間的氧化鋅奈米片薄膜對一氧化碳感測之響應 值。感測溫度為 100°C，通入的一氧化碳為 1 torr.....	75
圖 4-25 真空下感測溫度 100°C 時，氧化鋅奈米片薄膜對於一氧化碳的響應 值與薄膜沉積時間之關係.....	76
圖 4-26 真空下沉積時間 32 小時的氧化鋅奈米片薄膜感測溫度 100°C，感測 前後的 XPS 圖譜分析.....	76
圖 4-27 氧化鋅奈米片薄膜在真空中感測後的 SEM 圖(a)24hr (b)28hr (c)32hr (d)36hr (e)48hr.....	77
圖 4-28 真空下感測溫度 100°C，感測前後的 XRD 圖.....	78
圖 4-29 真空下氧化鋅奈米片薄膜感測溫度 100°C，感測後的 TEM 圖....	78
圖 4-30 真空下不同沉積時間的氧化鋅奈米片薄膜對一氧化碳感測之電性 變化。感測溫度為 200°C，通入的一氧化碳為 1 torr.....	79
圖 4-31 真空下不同沉積時間的氧化鋅奈米片薄膜對一氧化碳感測之響應值。 感測溫度為 200°C，通入的一氧化碳為 1 torr.....	79

圖 4-32 真空下感測溫度 200°C，氧化鋅奈米片薄膜對於一氧化碳的響應值與薄膜沉積時間之關係。 .....	80
圖 4-33 真空下感測溫度 200°C，感測後 SEM 平面圖(a)10000 倍(b)50000 倍 .....	80
圖 4-34 真空下感測溫度 200°C 感測前後之 XRD 圖 .....	81
圖 4-35 真空中感測溫度 200°C 感測後之 TEM 圖 .....	81
圖 4-36 真空中感測溫度 200°C 下感測機制 .....	82
圖 4-37 氧化鋅奈米片薄膜在大氣下的電性量測圖(25°C).....	87
圖 4-38 氧化鋅奈米片薄膜在大氣下的電性量測圖(50°C).....	88
圖 4-39 氧化鋅奈米片薄膜在大氣下的電性量測圖(100°C).....	89
圖 4-40 氧化鋅奈米片薄膜在大氣下的電性量測圖(150°C).....	90
圖 4-41 氧化鋅奈米片薄膜在大氣下的電性量測圖(200°C).....	91
圖 4-42 氧化鋅奈米片薄膜在大氣下，不同感測溫度對應不同一氧化碳濃度之響應值關係圖 .....	92
圖 4-43 氧化鋅奈米片薄膜在大氣下，不同一氧化碳濃度對應不同感測溫度對響應值之關係圖 .....	92
圖 4-44 氧化鋅奈米片薄膜在大氣下感測一氧化碳後的 XRD 圖譜.....	93
圖 4-45 氧化鋅奈米片薄膜在大氣下感測一氧化碳後的 XPS 圖譜，此圖為 Zn 2p <sub>1/2</sub> 與 Zn 2p <sub>3/2</sub> 的訊號。 .....	93

圖 4-46 氧化鋅奈米片薄膜在大氣下感測一氧化碳後的 XPS 圖譜，此圖為 O 1s 的訊號 ..... 94

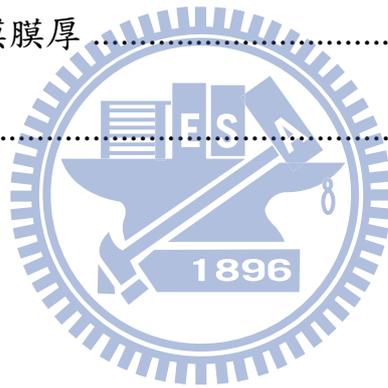
圖 4-47 磁性濺鍍成長之氧化鋅薄膜 ..... 94

圖 4-48 磁性濺鍍之氧化鋅薄膜對一氧化碳感測圖 ..... 95



## 表目錄

表 2-1 空氣中的氣體成分[11].....	7
表 2-2 吸入不同濃度一氧化碳的時間與其影響[10].....	8
表 2-3 氣體感測器種類以及其特性[1].....	11
表 2-5 常見的水溶液法成長氧化鋅的溶液以及其成長的結構.....	24
表 3-1 化學浴沉積法的條件.....	34
表 4-1 氧化鋅奈米片薄膜沉積參數.....	49
表 4-2 氧化鋅奈米片薄膜膜厚.....	49
表 4-6 氣體濃度換算表.....	83



# 第一章 緒論

一氧化碳(CO)是一種無色無味的有毒氣體。在空氣中原本就存在著微量的一氧化碳，但是當一氧化碳的濃度超過一定的量，便開始對人體造成危害。一氧化碳主要來源有幾種，例如火災、汽機車排放的廢氣、工業上的製程氣體、以及室內熱水器的瓦斯燃燒不完全。假若有氣體感測器能提早預知一氧化碳的存在，將能帶給家庭與公司一個安全的環境，生命財產獲得保障。小至個人家庭，大至工廠公司，都有偵測一氧化碳的需求。所以如何製作優良的一氧化碳感測器一直以來都是一個重要的研究議題。

氣體感測器是將氣體(空氣)中含有特定氣體以適當的電訊號(電壓、電阻、電流)轉換成可以監測或計量的元件。一個好的氣體感測器須具備下列條件：(1)響應值(Response)，對氣體感測的反應強度，當響應值高時，代表此感測器對氣體有強烈的反應。(2)選擇性(Selectivity)，針對目標氣體有所反應，對於其它氣體無反應。(3)反應時間(Response time)，氣體感測器對氣體的偵測速度，如一有氣體通入則立即有所反應，則為好的氣體感測器。(4)穩定度(Stability)，氣體感測器可以長時間的使用。(5)花費(Cost)，低花費有利於量產製造。(6)攜帶性(Portability)，方便攜帶，實用性高。固態氣體感測器(Solid state gas sensor)大致上可以分為五大類，分別為半導體型氣體感測器、觸媒燃燒式氣體感測器、電化學式氣體感測器、熱導式氣體感測器、

紅外線吸收式氣體感測器，而由於材料的不同，半導體型氣體感測器又可細分為 n 型氣體感測器與 p 型氣體感測器，如圖 1-1 所示[1]。目前市售的一氧化碳感測器主要以電化學式為主，而為了降低成本且大面積的生產，投入半導體型氣體感測器的研究團隊有日益增加的趨勢。

半導體型氣體感測器通常具有便宜以及具有高的響應值的特性，且易與元件作結合形成感測設備，顯著的簡化了氣體感測器的設計及結構，比起傳統化學電阻式感測器(chemiresistive-type sensors)、光學式氣體感測器(optical gas sensor)、聲學式氣體感測器(acoustic gas sensor)、生物化學式感測器(biochemical gas sensor)，半導體型氣體感測器有較佳的應用。半導體型氣體感測器的感測原理為當目標氣體(target gas)，也就是我們的感測氣體接觸到半導體材料表面時，會在表面產生化學吸附(chemisorped)的現象，在半導體表面產生空乏層和累積層(depletion layer & accumulation layer)，導致半導體材料的電性有劇烈的變化，藉此來量測是否有目標氣體的存在。而在氣體與半導體材料表面產生反應的過程中，半導體材料的結構尺寸與表面形貌(surface morphology)扮演著一個重要的腳色。我們做了氧化鋅奈米片薄膜結構與氧化鋅平面結構對於一氧化碳感測之比較，可發現具有大表面積之奈米片結構在氣體感測上的響應值遠大於平面結構，因此大表面積之結構有助於提升氣體感測之特性。

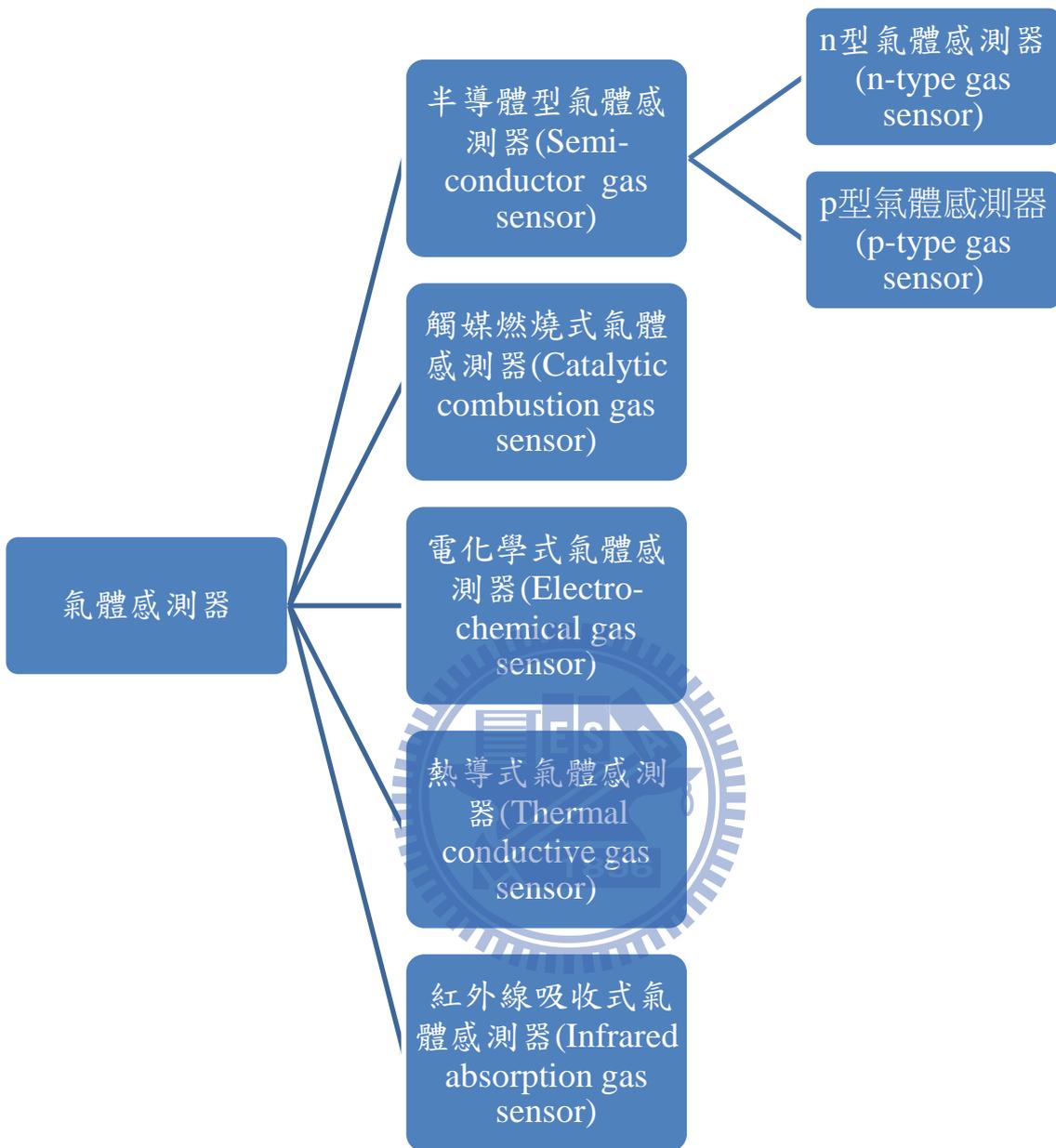


圖 1-1 氣體感測器分類表[1]

為了改善半導體型氣體感測器，可以從以下幾個大方向著手：

1. 降低感測溫度(Sensing temperature)

一般的半導體型氣體感測器其感測溫度在高溫 200 至 400°C，且同時也較耗能，若能降低感測溫度對半導體型氣體感測器是一大突破。

2. 增加響應值(Response)

提升氣體感測器對氣體感測的響應值，可知目標氣體的存在。

3. 增加反應速率(Reaction rate)

使氣體感測器可以立即偵測到目標氣體，立即發出警報。

4. 良好的氣體選擇性(Selectivity)

只對於目標氣體有所反應，對於目標氣體外的氣體反應甚小，區分出反應氣體與其它氣體。

5. 降低偵測濃度(Detection limit)

若能感測到低濃度的目標氣體，可以在低濃度時提早預知目標氣體的存在。

一般藉由改變半導體材料的表面形貌，來增強元件感測的效果。在早期的研究中，氧化鋅奈米粒子[2](nanoparticles)、氧化鋅奈米柱[3](nanorods)、氧化鋅奈米管[4](nanotubes)、氧化鋅奈米帶[5](nanobelts)、氧化鋅奈米片[6]，以高的表面積-體積比為訴求，期望得到良好的氣體感測性質。在近期，低維(low dimensional)的分層結構(hierarchical structure)例如以奈米粒子組成

的空心球[7](nanoparticle-organized hollow spheres)、奈米柱組成花狀結構[8](nanorod combined flower-like structures)、奈米片組成的三維結構[9](nanosheet-assembled 3D architectures)等被廣泛的研究，並且寄予深厚的期望。

在文獻中，我們發現氧化鋅奈米片薄膜，其具有高的表面積可與氣體反應，且此結構尚未應用在氣體感測領域，因此本實驗中的感測材料選用此結構。實驗方法為取 3.29 g 的醋酸鋅為前驅物，100 ml 的甲醇為溶劑，配置成 0.15 M 的溶液後，在二氧化矽的基材上合成氧化鋅奈米片薄膜，再將合成好的試片分別在真空中與大氣中對於一氧化碳氣體進行感測，期望能有良好的感測特性。



## 第二章 文獻回顧

### 2.1 一氧化碳(CO)的危害

在工廠製造加工後產的的廢氣以及家庭熱水器燃燒不完全的情況下，易於產生一氧化碳氣體，當人體暴露於濃度過高的一氧化碳氣體下，極有可能產生嘔吐、暈眩，甚至是死亡的情形[10]。對於一般家庭用的天然氣(甲烷( $\text{CH}_4$ ))在燃燒時，需要的空氣量約為其體積的 25 至 31 倍左右，當在一閉密空間內燃燒時，所需要的空氣量不足，燃燒不完全時即會產生一氧化碳。而一氧化碳與紅血球中的血紅素結合力遠遠大於氧氣( $\text{O}_2$ )與血紅素的結合力(約 250:1)，所以當人體吸入一氧化碳時，血紅素傾向與一氧化碳結合，而非氧氣，人體內需要氧氣的器官和組織因此得不到氧氣，對於新陳代謝快的器官，尤其是心臟與大腦，影響甚大。空氣中的氣體成分請參閱表 2-1[11]，不同濃度的一氧化碳對人體造成的影響請參閱表 2-2[10]。在正常情況下，空氣中含有一氧化碳的量約為 50 至 200 ppb(十億分之一)左右，而在此濃度下，尚不會對人體造成影；然而當一氧化碳濃度超過 200 ppm(百萬分之一)時，即開始對人體產生影響。在較低濃度( 200 至 800 ppm )，會造成暈眩、頭痛、嘔吐等現象；當暴露在高濃度環境下( 1600 至 12800 ppm )，即有可能造成死亡。

表 2-1 空氣中的氣體成分[11]

氣體	化學式	體積比	質量比
乾燥空氣在海平面的主要成分			
氮	N <sub>2</sub>	78.084 %	75.518 %
氧	O <sub>2</sub>	20.942 %	23.135 %
氬	Ar	0.934 %	1.288 %
痕量氣體			
二氧化碳	CO <sub>2</sub>	0.038%	0.058%
氖	Ne	18.180 ppm	12.67 ppm
氦	He	5.240 ppm	0.72 ppm
甲烷	CH <sub>4</sub>	1.760 ppm	0.97 ppm
氪	Kr	1.140 ppm	3.30 ppm
氫	H <sub>2</sub>	500 ppm	36 ppb
一氧化二氮	N <sub>2</sub> O	317 ppb	480 ppb
一氧化碳	CO	50-200 ppb	50-200 ppb

表 2-2 吸入不同濃度一氧化碳的時間與其影響[10]

空氣中一氧化碳濃度	吸入一氧化碳的時間與影響
200 ppm	2-3 小時，前頭部輕微的頭痛。
400 ppm	1-2 小時，前頭痛、嘔吐。2.5-3.5 小時，後頭痛。
800 ppm	45 分鐘，暈眩、頭痛、嘔吐。2 小時意識不清。
1600 ppm	20 分鐘，暈眩、頭痛、嘔吐。2 小時後死亡。
3200 ppm	5-10 分鐘，暈眩、頭痛。30 分鐘後死亡
6400 ppm	1-2 分鐘，暈眩、頭痛。15-30 分鐘後死亡。
12800 ppm	1-3 分鐘後死亡。

## 2.2 金屬氧化物半導體氣體感測器

氣體感測器種類約略可分為五大類，分別為半導體型、觸媒燃燒式、電化學式、熱導式、紅外線吸收式器體感測器，其中半導體型氣體感測器被廣泛的研究。目前也尚有許多可感測氣體的 material 如共價半導體(covalent semiconductors)，固態電解質(solid electrolytes)，高分子(polymers)，離子薄膜(ionic membranes)，有機半導體(organic semiconductors)，離子鹽類(ionic salts)已在進行氣體感測實驗[12-23]，但其研究不如半導體型氣體感測器廣泛。表 2-3 為氣體感測器種類與其特性，在經過比較後，半導體型氣體感測器具有以下優點：(1)高的響應值、(2)短的反應時間、(3)低成本，及(4)可攜帶性[1]。一般而言，半導體型氣體感測材料具有高的表面積-體積比，當氣體通入時可以大量的與材料表面的活性位置(active site)產生反應，提高響應值，且同時縮短與表面反應的時間。此種感測機制包含氣體分子在材料表面的吸附與脫附現象，造成材料表面載子濃度(carrier concentration)的改變。而除了上述簡易的機制外，氣體感測的機制實際上還複合了許多反應，尚待討論。

影響表面吸附物的主要參數為金屬氧化物薄膜的組成。例如從二元金屬氧化物變成三元金屬氧化物，和在金屬氧化物表面做摻雜一些催化顆粒[24-28]，所以有許多的文獻討論在半導體表面做摻雜後，對於氣體感測的

反應有所提升，但實際上參雜後，氣體感測的機制趨於複雜，即使感測效果有所提升，在表面產生的作用過於複雜無法釐清主要因素。

金屬氧化物半導體型氣體感測器可分為 n 型氣體感測器與 p 型氣體感測器。常見的 n 型氣體感測器材料如氧化鋅( $\text{ZnO}$ )、氧化錫( $\text{SnO}_2$ )、氧化銦( $\text{In}_2\text{O}_3$ )、氧化鋯( $\text{ZrO}_2$ )等，p 型氣體感測器則有氧化鈾( $\text{CeO}_2$ )、氧化鎳( $\text{NiO}$ )等。以上述的材料所製成的氣體感測器，如氧化鎵[29]、氧化銦[30、33]、氧化鋅[31]、二氧化鈦[32]、等，合成了奈米線、奈米柱[34-35]的結構。



表 2-3 氣體感測器種類以及其特性[1]

特性	氣體感測器種類				
	半導體型 氣體感測 器	觸媒燃燒 式氣體感 測器	電化學式 氣體感測 器	熱導式氣 體感測器	紅外線吸 收式氣體 感測器
響應值	良好	好	好	很差	良好
選擇性	差	很差	好	很差	良好
反應時間	良好	好	差	好	差
穩定度	好	好	很差	好	好
花費	良好	好	差	好	很差
攜帶性	良好	好	差	好	很差

### 2.2.1 金屬氧化物半導體氣體感測器感測原理

金屬氧化物半導體型氣體感測器的感測機制已被廣泛的討論且應用於偵測有毒氣體上。以下將介紹近年來製作金屬氧化物半導體型氣體感測器的研究文獻與提及的氣體感測機制。

早在 1991 年 Chaonan[36]發現當材料的晶粒尺寸下降時，有助於提升其反應，增加氣體感測的響應值。由圖 2-1 可知當氧化錫的晶粒尺寸縮

小時，其反應應越好。在此篇文章中，Chaonan 提出了一個晶粒尺寸對氣體感測的模型。圖 2-2 中， $D$  代表晶粒大小， $L$  代表表面的空乏區的厚度，當  $D \gg 2L$  時，晶粒大小遠大於兩倍空乏區的厚度，此時因空乏區造成的電性改變會變得不明顯，使得響應值降低；當  $D \geq 2L$  時，因空乏區造成的電性改變越來越明顯；當  $D < 2L$  時，空乏區造成的電性改變幾乎佔據了整個材料，故反應在響應值上有相當大的變化量。

在 2005 年，Feng[37]利用濕式化學法(wet chemical route)合成氧化鋅花狀奈米柱(flowerlike structures composed of ZnO rods)感測酒精氣體，如圖 2-3 所示，奈米柱的直徑約為 150 nm，長約 1-2  $\mu\text{m}$ 。當氧化鋅花狀奈米柱暴露於大氣下時，產生的空乏區並不會大量減少載子濃度或降低電子遷移速率(electron mobility)，因此提出了一個接觸控制(contact-controlled)的新機制，如圖 2-4 與圖 2-5 所示。由圖 2-3 可知奈米是互相接觸的，即會產生大量的交界(junctions)，如圖 2-4(d)所示。在大氣環境下，氧化鋅表層的空乏區大約只有幾個奈米的厚度，因為奈米柱的直徑遠大於空乏區的厚度，所以表面空乏區並不會對奈米柱中的電子濃度以及電子遷移速率有很大的影響，但是對於奈米柱接觸點的位能障(potential barrier)會有顯著的改變。而藉由調整能障的厚度與高度，可以控制電子在奈米柱中的傳輸，如公式：

$$R=R_0 \exp\{-e \Delta V_b/k_B T\}$$

$\Delta V_b$ ：大氣下的位能障減去在酒精氣氛中的位能障

$R_0$ ：在大氣下的電阻係數

$e$ ：電子電荷

$k_B$ ：波茲曼常數(Boltzmann's constant)

$T$ ：絕對溫度

當感測器暴露於酒精氣體中時，氧離子與酒精產生作用，使得原先被氧離子捕捉住的電子釋放回氧化鋅的傳導帶(conduction band)，減小了空乏區的厚度，此舉同時也降低了在奈米柱接點處的位能障。從公式中可發現當  $\Delta V_b$  增加， $R$  就會減小，因此在不同的酒精濃度下，其奈米柱內部的能障為一個重要的控制電阻值因素。

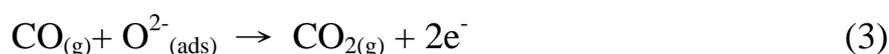
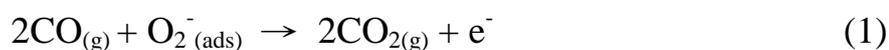
在 2011 年，Kim[38]成功的在石英基材(Quartz substrate)上長出了氧化鋅奈米棒束(ZnO Nanorod-Bundle)結構，利用其高表面積-體積比，來進行有毒氣體硫化氫( $H_2S$ )的量測，如圖 2-6 所示。而其電性量測圖如圖 2-7 所示，當硫化氫通入時，氧化鋅奈米棒束因與氣體產生作用而產生電性的改變，量測的電流值隨著通入時間的增加而增加，在此，響應值(response)定義為  $R=(I_g-I_a)/I_a$ ， $I_g$  為通入硫化氫氣體時所量測到的的電流值， $I_a$  為在一般空氣中的電流值。其感測機制示意圖參照圖 2-8。圖 2-8(A)，在進行感測前，氧化鋅奈米棒束暴露在空氣中，而空氣中主要的成分除了氮氣之外，就屬

氧氣最多，此時氧氣會以離子的型態吸附在氧化鋅奈米棒束的表面，使得極表層區域產生空乏區 (depletion region)，氧化鋅奈米棒束內部載子濃度 (carrier concentration) 降低，提升了材料的電阻值，降低了材料的電流值。圖 2-8(B)，當通入硫化氫氣體後，硫化氫與表面的氧離子產生反應，而硫化氫為還原性氣體，此時的反應可表示為：



由上式可知，當硫化氫通入時，會造成氧化鋅奈米棒束表面的空乏區變薄，使得電流值急遽上升，也就是電阻值下降。藉此，我們可以將此現象視為對硫化氫的氣體感測。

在 2012 年 Rai[39] 的研究中，利用氧化鋅花狀結構感測一氧化碳氣體，引用了 Takata[40] 的文獻中提到在感測溫度低於 100°C 時，氧離子穩定的型態為  $\text{O}_2^-$ ，當感測溫度介於 100°C 到 300°C 時，氧離子以  $\text{O}^-$  的形態存在氧化鋅表面。當感測溫度大於 300°C 時，是以  $\text{O}^{2-}$  存在於氧化鋅表面。而氧與一氧化碳在氧化鋅表面產生的反應如下：



由上式可知第三個反應是氣體感測中較為重要的，因為當一氧化碳與氧離子產生作用時，可以釋放較多的電子，使得電阻值下降，電流值上升

更加明顯，也可以增加響應值。此式反應也曾被 Gong[41]提及。



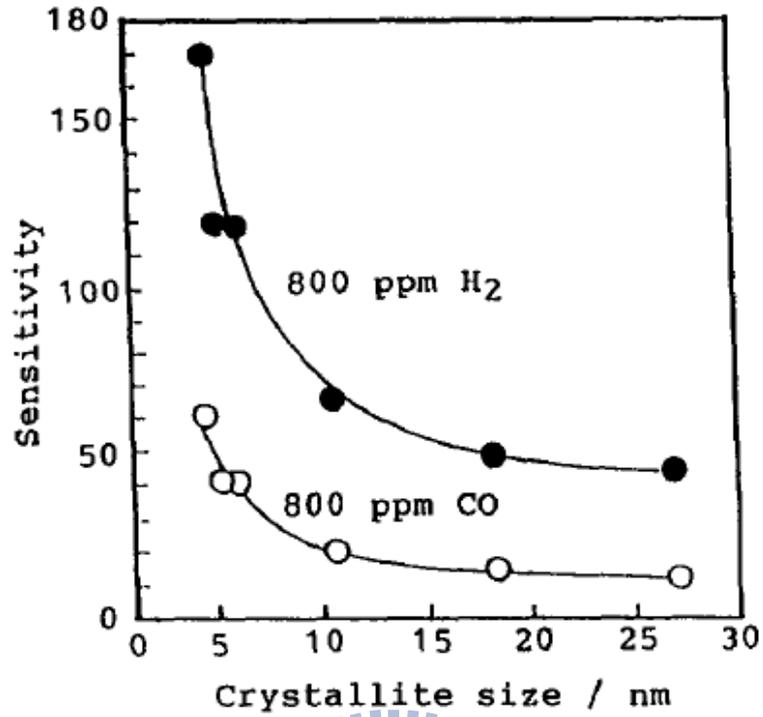


圖 2-1 氧化錫晶粒尺寸與氫氣和一氧化碳的響應值關係圖[36]

$D \gg 2L$  (Grain boundary-control)



$D \approx 2L$  (Neck-control)



$D < 2L$  (Grain-control)



圖 2-2 晶粒尺寸效應示意圖[36]

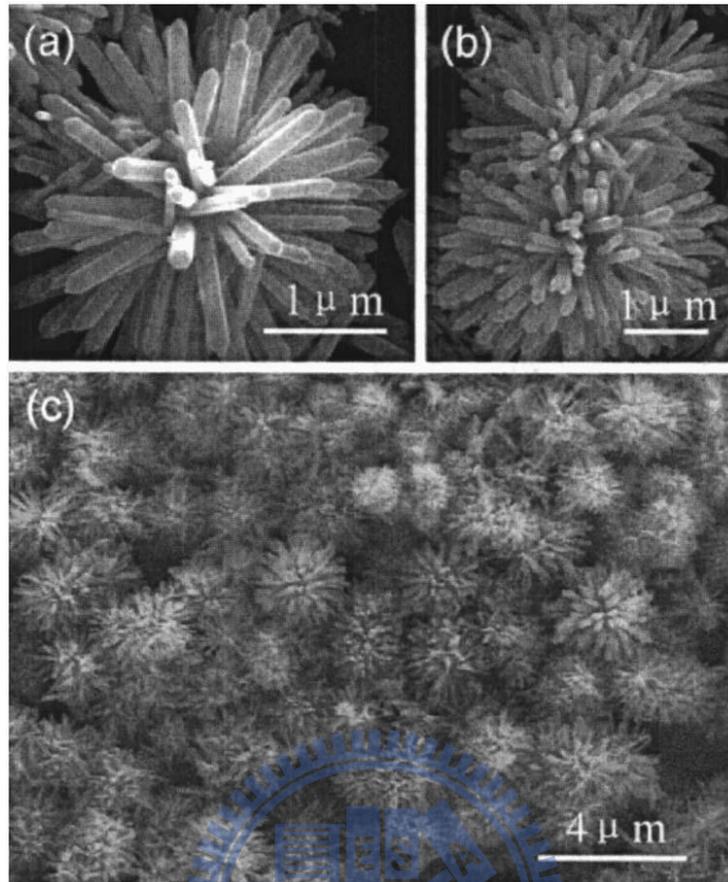


圖 2-3 氧化鋅花狀奈米柱[37]

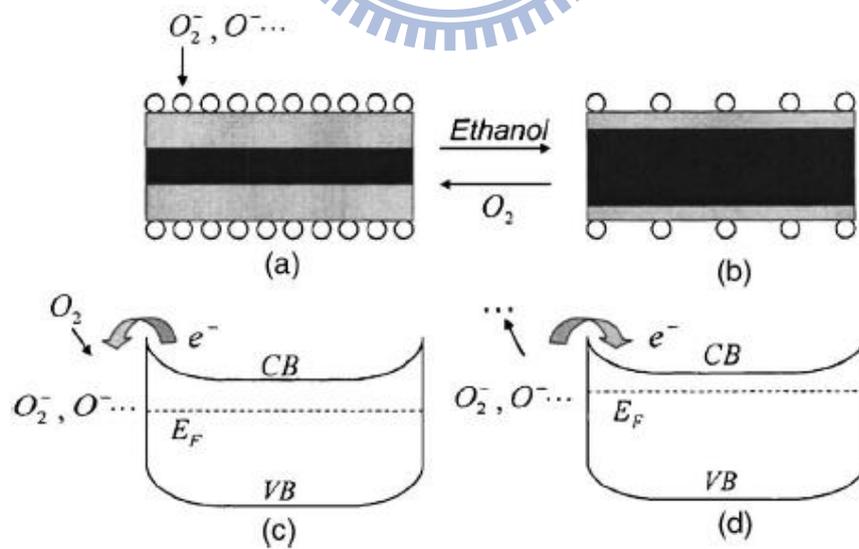


圖 2-4 氧化鋅花狀奈米柱感測機制示意圖之一[37]

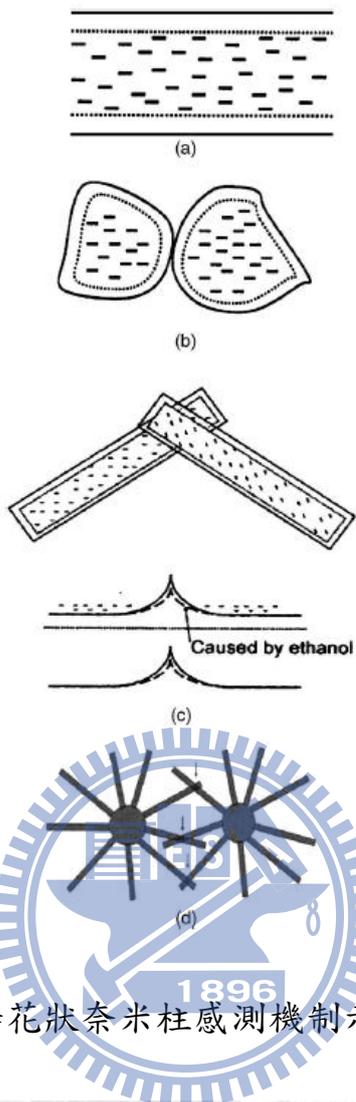


圖 2-5 氧化鋅花狀奈米柱感測機制示意圖之二[37]

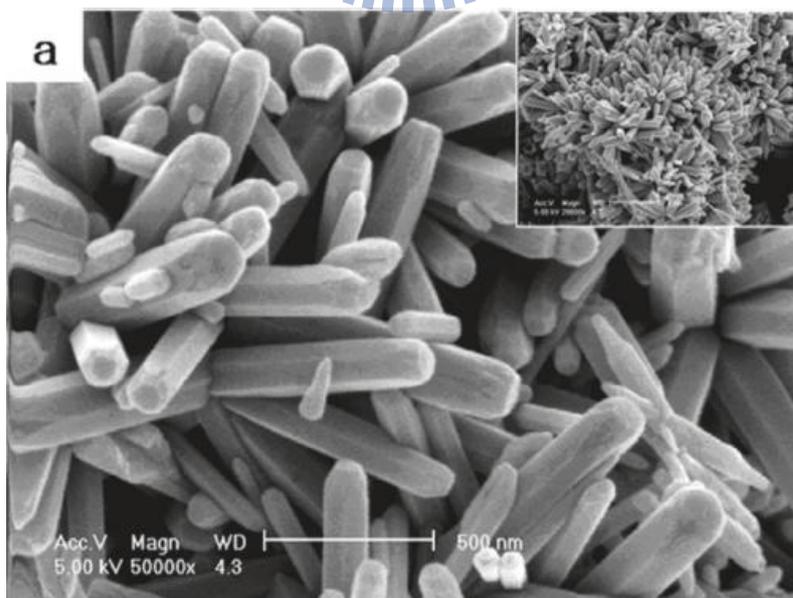


圖 2-6 氧化鋅奈米棒束之結構[38]

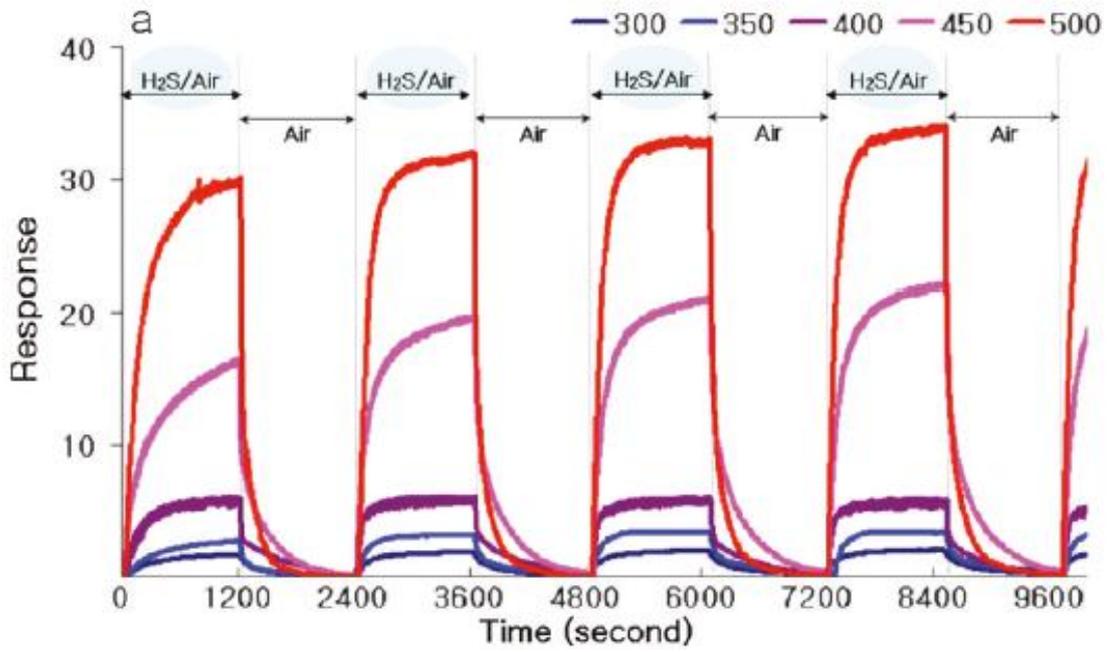


圖 2-7 氧化鋅奈米棒束電性量測圖[38]

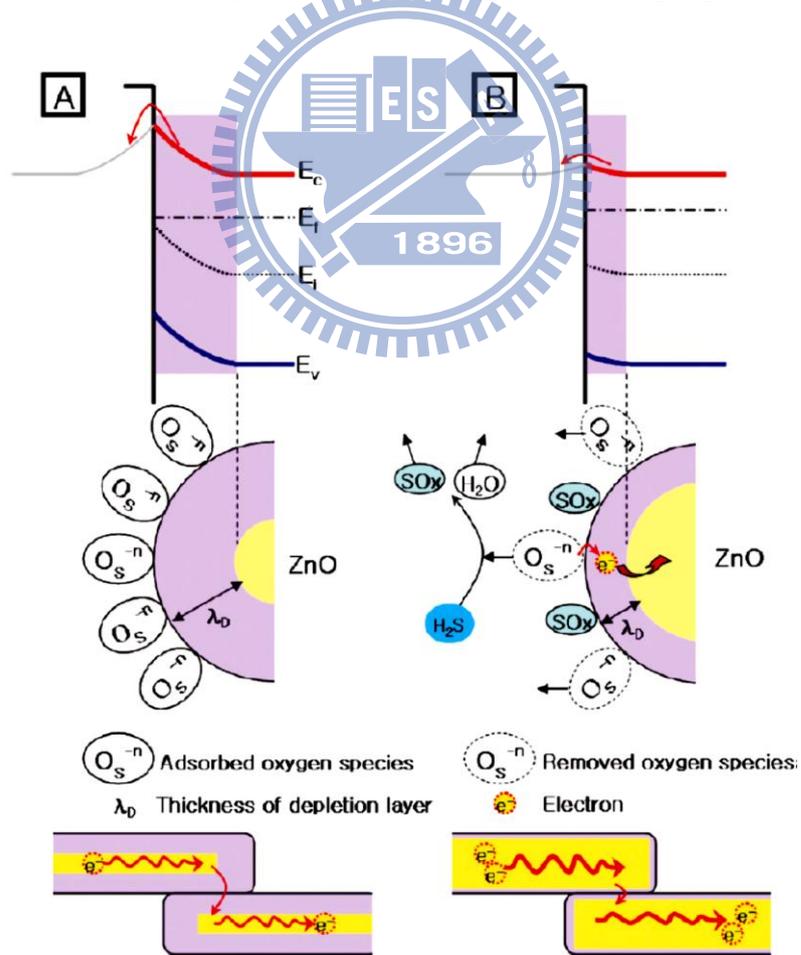


圖 2-8 氧化鋅奈米棒束之感測機制[38]

## 2.2.2 氣體感測量測定義

本節將介紹氣體感測的名詞定義，響應值(Response, S)與靈敏度(Sensitivity)。這兩名稱並沒有確切的定義，但用意都是要表達對於特定氣體感測的反應大小。上節提及感測靈敏度定義為  $S=R_a/R_g$ ， $R_g$  為通入氣體時試片的電阻值， $R_a$  為感測氣體前試片的電阻值[36]；而在文獻[38]中，其響應值定義為  $R=(I_g-I_a)/I_a$ ， $I_g$  為通入氣體時的電流值， $I_a$  為感測器體前試片的電流值，在不同研究文獻中，所定義的響應值與靈敏度有所不同。故本實驗中，我們選用最多文獻使用的定義方式。響應值取決於通入感測氣體前與通入感測氣體後的電阻值之比值，在通入感測氣體前的電阻值為  $R_a$ ，通入感測氣體後的電阻值為  $R_g$ ，此時電阻值比值即為響應值。以氧化鋅感測一氧化碳氣體為例子，氧化鋅為 n 型半導體氣體感測器，一氧化碳氣體為還原性氣體，此時的響應值即為  $S=R_{(a)}/R_{(g)}=I_{(g)}/I_{(a)}$ ，如圖 2-9 所示， $I_{(g)}$  為  $6.39 \times 10^{-8}$ ， $I_{(a)}$  為  $1.16 \times 10^{-8}$ ，此時的響應值即為 5.51。

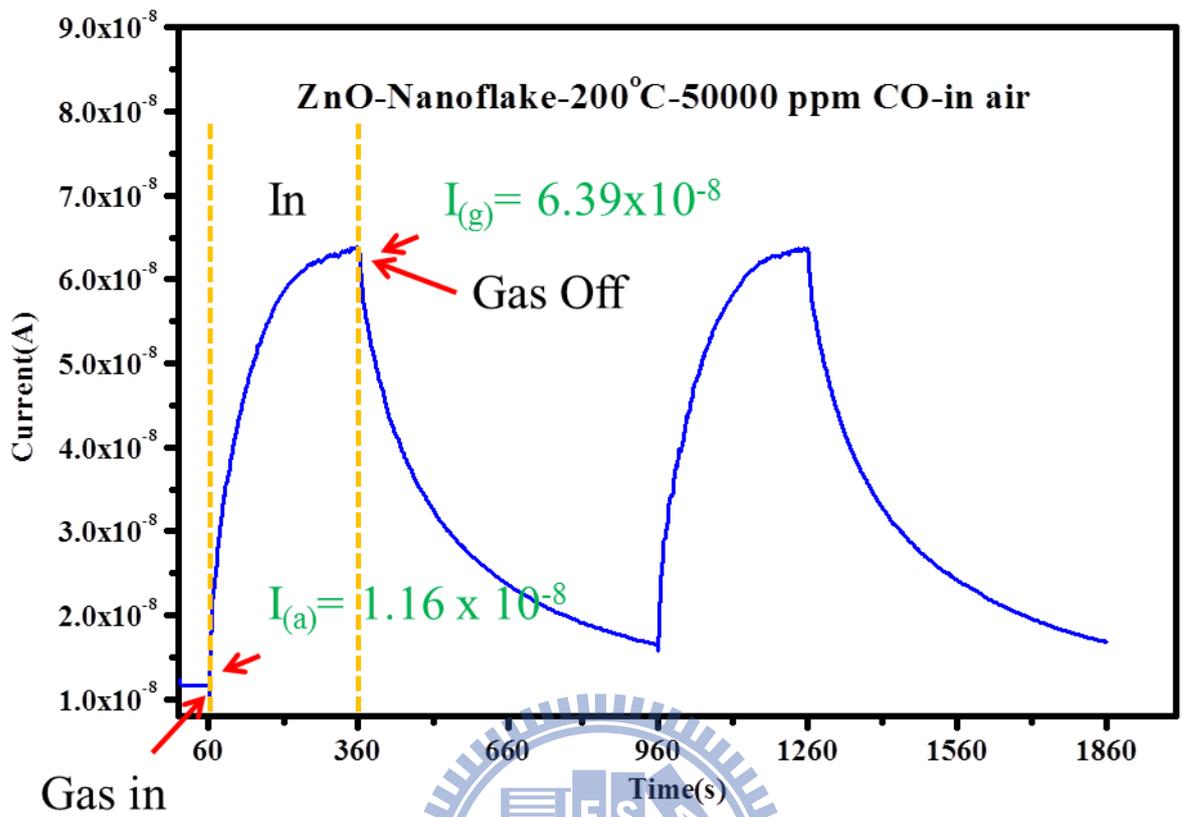


圖 2-9 響應值的定義

## 2.3 氧化鋅(ZnO)晶體特性

本實驗中選用氧化鋅作為氣體感測材料。實驗中合成的氧化鋅奈米片薄膜為纖鋅礦的結構(wurtzite structure)結構[42-43]，如圖 2-10，此種結構中，陰離子(anions)佔據晶體中的六方最密堆積(hexagonal close-packed, HCP)位置，陰離子(cations)佔據二分之一的四面體位置(tetrahedral sites)，每個離子的配位數(coordination number)為 4。

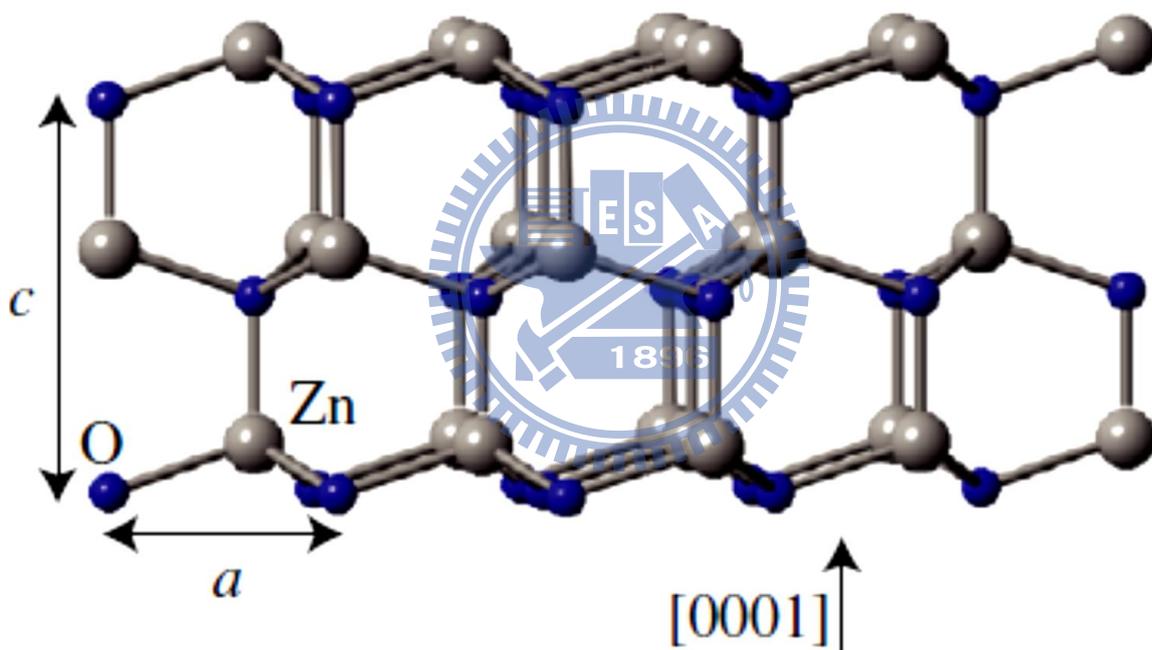


圖 2-10 氧化鋅纖鋅礦結構[42]

## 2.4 氧化鋅(ZnO)物理及化學特性

氧化鋅為白色固體，無味，可溶於強酸或強鹼。1 mole 的質量為 81.4 g，密度為  $5.6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，熔點在  $1975 \text{ }^\circ\text{C}$ 。氧化鋅是 n 型半導體，具有直接能隙約 3.3 eV，能吸收紫外光，激發束縛能為 60meV，在光電子領域中有重要的應用。對於氣體感測而言，氧化鋅主要有以下幾點特質：[42, 44-52]

1. 穩定的電阻值(stable resistivity)
2. 高的電化學穩定性(high electrochemical stability)
3. 無毒性
4. 在自然界中含量豐富

氧化鋅因為它們以上的幾點特性，被廣泛的應用於氣體感測上。



## 2.5 化學浴沉積法( Chemical bath deposition)

化學浴沉積法是一種簡單且方便的材料合成方式，用來製造金屬化合物或氧化物薄膜，只要簡單的浸泡在金屬鹽類溶液中，可以控制其固體成長的合成動力學[53]。表 2-5 為常見的水溶液法成長氧化鋅的溶液以及其成長的結構。

表 2-5 常見的水溶液法成長氧化鋅的溶液以及其成長的結構

成長溶液	表面形貌	研究重點
硝酸鋅、六甲銨	奈米棒、微管	成長在矽與導電玻璃上[54-56]
硝酸鋅、六甲銨	奈米棒、奈米管	基材與晶種層的影響[57]
硝酸鋅、六甲銨	奈米線	晶種層的影響[58-60]
硝酸鋅、六甲銨、 檸檬酸	奈米柱、奈米片	控制深寬比[61]
硝酸鋅、六甲銨、 醋酸鋅	奈米棒	基材與晶種層的影響[62]
硝酸鋅、三乙醇 胺、鹽酸(pH 5)	奈米棒	基材的影響與溶液中的反離子 [63]
硝酸鋅、硫脲、氯 化銨、氨水	奈米線、塔狀、花 狀、管狀	反應物、成長時間與溫度[64]
醋酸鋅、氫氧化 鈉、檸檬酸	圓盤狀、花狀、奈 米棒	pH 值的影響[65-66]
不同溶液的比較	星狀、奈米柱	反離子、酸鹼值、沉積時間、基 材與晶種層的影響[67]
鋅箔、硫酸鋅、銨 離子、氫氧化鈉	奈米帶、奈米線	溫度與濃度的影響[68-69]

化學浴沉積法主要是藉由三個化學反應步驟來進行：(1)金屬在溶液中溶解並形成離子與化合物 (2)化合物的水解 (3)固相的形程。利用化學浴沉積法可以成功長出分層狀醋酸鋅(layered basic zinc oxide, LBZA)[70]，其鍛燒前以  $Zn(OH)_8X_2$  ( $X = Cl, Br, I, NO_3, CH_3COO$ ) 的形式存在，是層狀氫氧化鋅，或稱為層狀氫氧化鋅鹽(layered basic zinc salts, LBZSs) [71-73]。傳統的 LBZSs 製備是利用鋅鹽的水溶液，添加含有氫氧基的溶劑，此時 LBZSs 的成長快速，且在溶液中是均質成核(homogeneous nucleation)[25]，而且 LBZSs 在溶液中以二維(two-dimensional)的方式成長，粒子(particles)以盤狀(plate-like)或片狀(sheet-like)結構組成[74-76]。目前此種氧化鋅的結構並沒有其它的結構與其類似[77-84]，且期望應用於電化學領域、化學感測器上。

在 Hosono[70]的製程中，調配  $0.15 \text{ mol/dm}^3$  的醋酸鋅溶在甲醇中，放入基材後置於  $60^\circ\text{C}$  烘箱中持溫 28 小時。之後再經由  $150^\circ\text{C}$  或  $500^\circ\text{C}$  的加熱製程完成試片。圖 2-11 為 LBZA 不同沉積時間的 XRD 圖譜，其結構的分子式為  $[Zn_5(OH)_8(H_2O)_2]^{2+}$ 。五分之三的鋅離子被占據六個八面體位置的氫氧基團(OH groups)包圍。五分之二的鋅離子在上方或下方的八面體空位，與三個氫氧基團和水分子形成四面體，隨後，當進行退火處理時，LBZA 會熱裂解形成氧化鋅薄膜，如圖 2-12 所示。當對 LBZA 進行加熱時，LBZA 薄膜會轉變成纖維鋅礦(wurtzite)結構的氧化鋅，圖 2-13、14 為 LBZA 的 SEM 圖，圖 2-15 為 LBZA 經過加熱製程的 SEM 圖。討論此種形貌成長的機制，

首先要知道異質成核(heterogeneous nucleation)的能障(energy barrier)最小值發生在核與材料表面介面能(interfacial energy)最小的地方；當使用平滑的玻璃基板時，成核能量最小的平面若與基板表面平行，此時即有最小的介面能[70]，當在表面成長一層薄膜 LBZA 後，第二階段的成長會發生在核與 LBZA 的粒子上，因為此時此處的介面能為最低，當 LBZA 成長時，往[hk0]的方向是沒有阻力的，所以它們會形成片狀結構，直到兩片交錯在一起，才會受到限制。初沉積的 LBZA 經過加熱後，會形成氧化鋅，其原因如公式：



當 LBZA 加熱超過 122°C 時，即會產生脫水(dehydration)反應，而介於 150°C 與 350°C 時，醋酸鹽類也會從表面脫附。

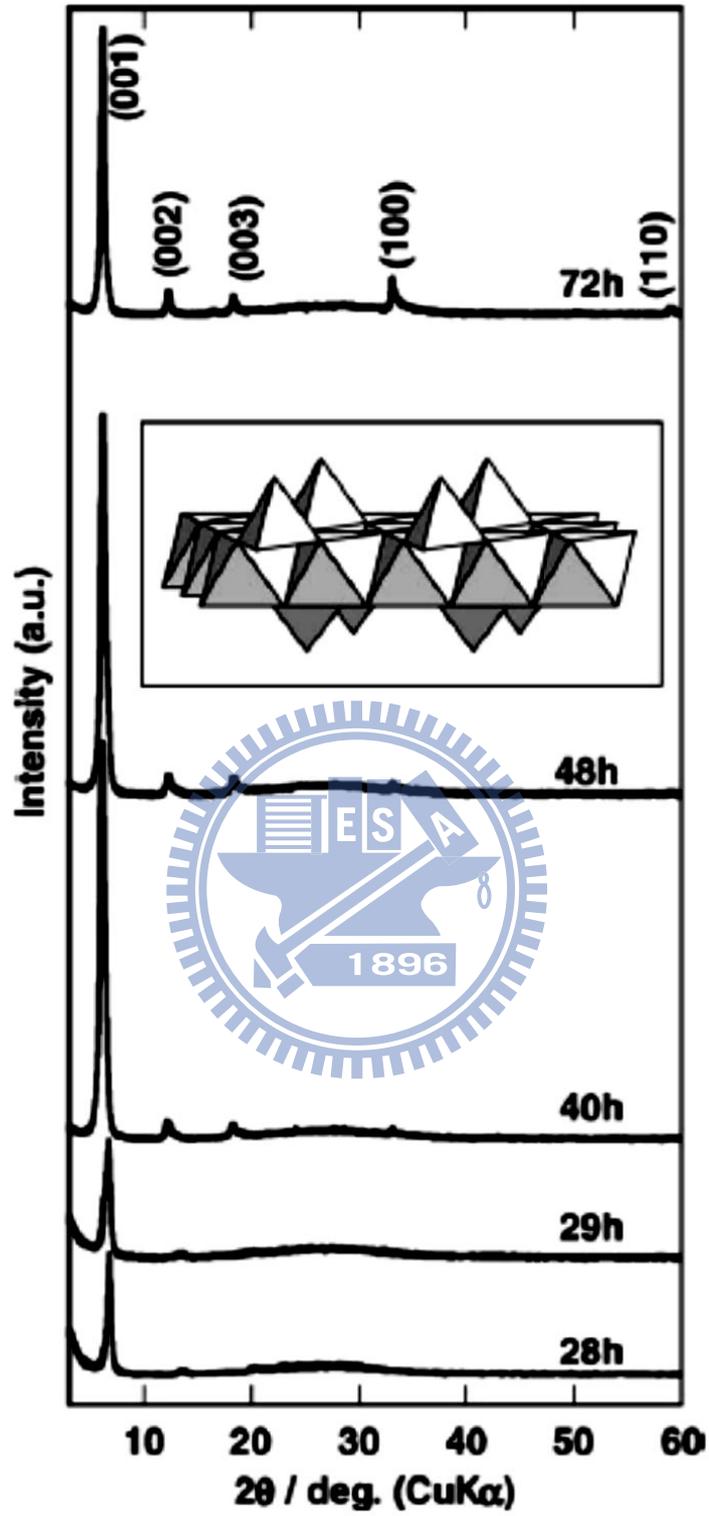


圖 2-11 LBZA 的 XRD 圖譜

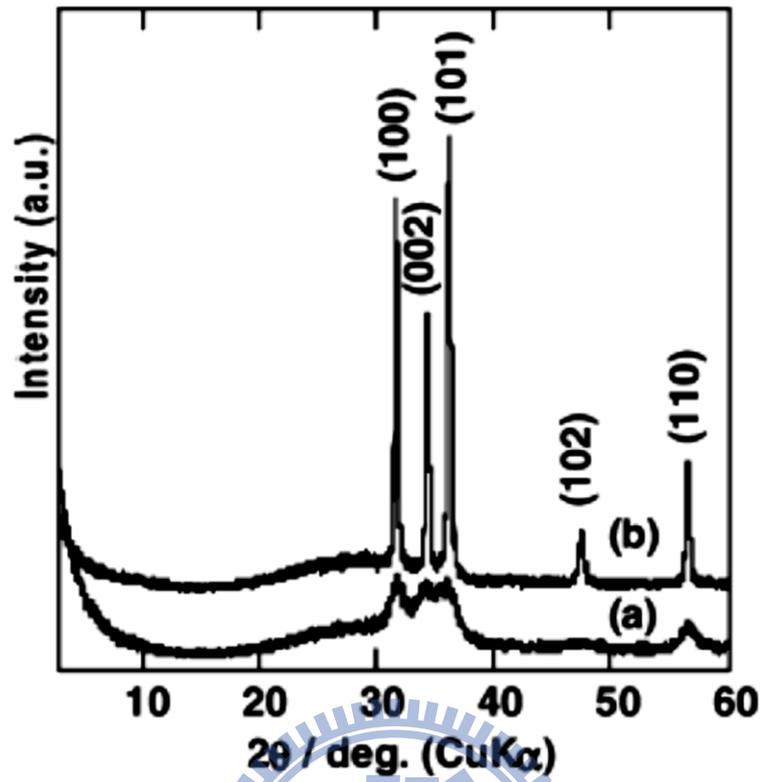


圖 2-12 LBZA 退火過後的 XRD 圖譜

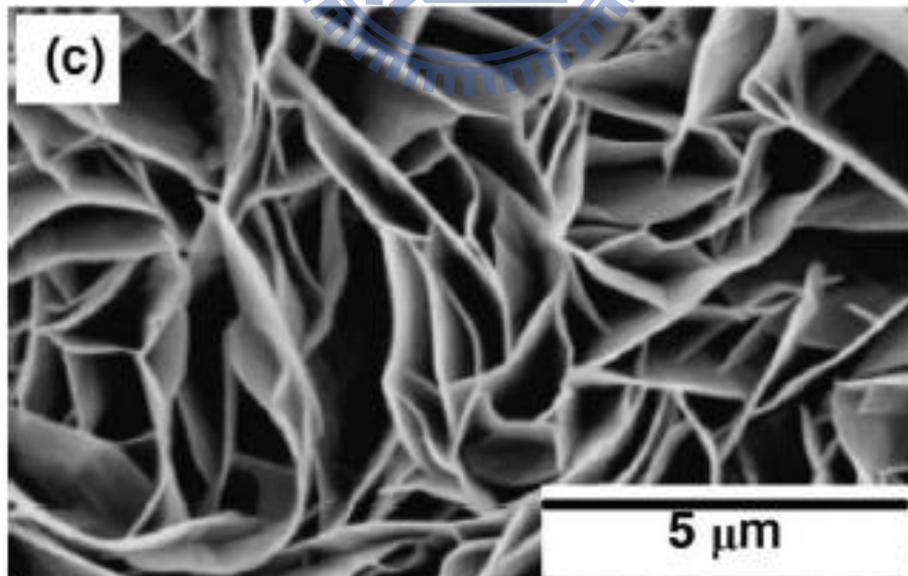


圖 2-13 LBZA 的 SEM 圖-1

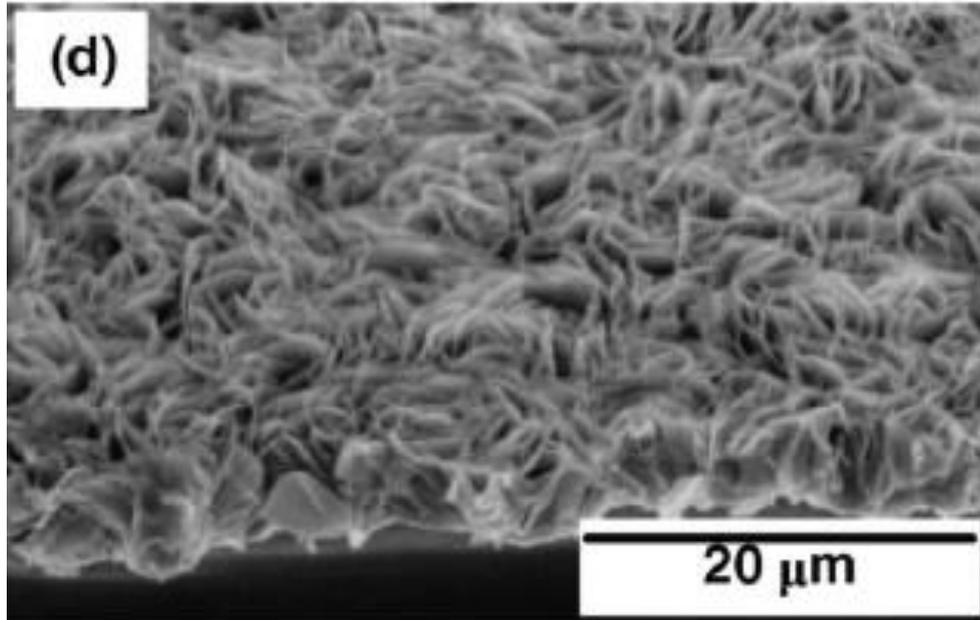


圖 2-14 LBZA 的 SEM 圖-2

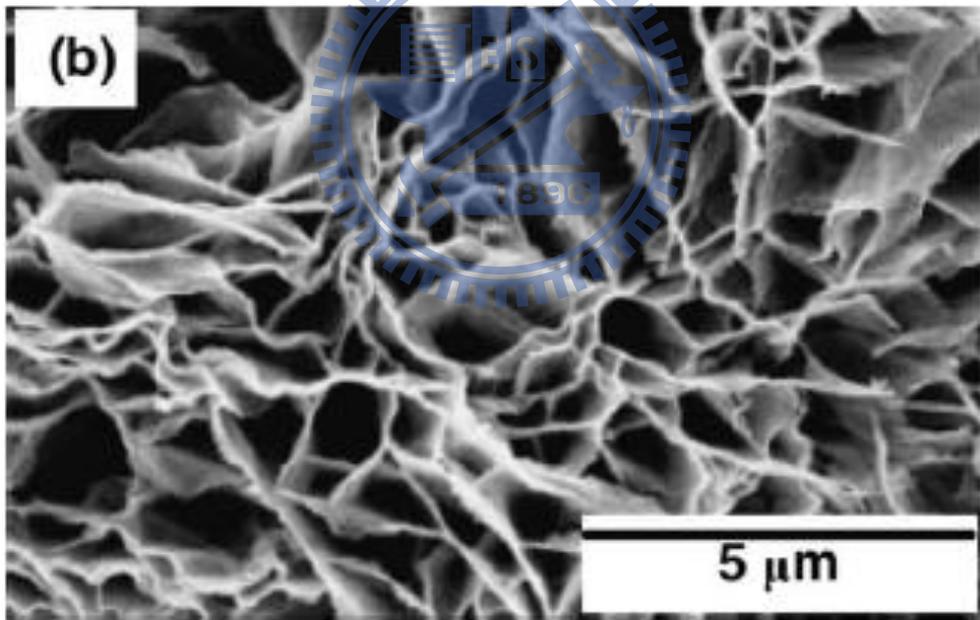


圖 2-15 LBZA 鍛燒後的 SEM 圖

## 第三章 實驗方法

### 3.1 實驗流程

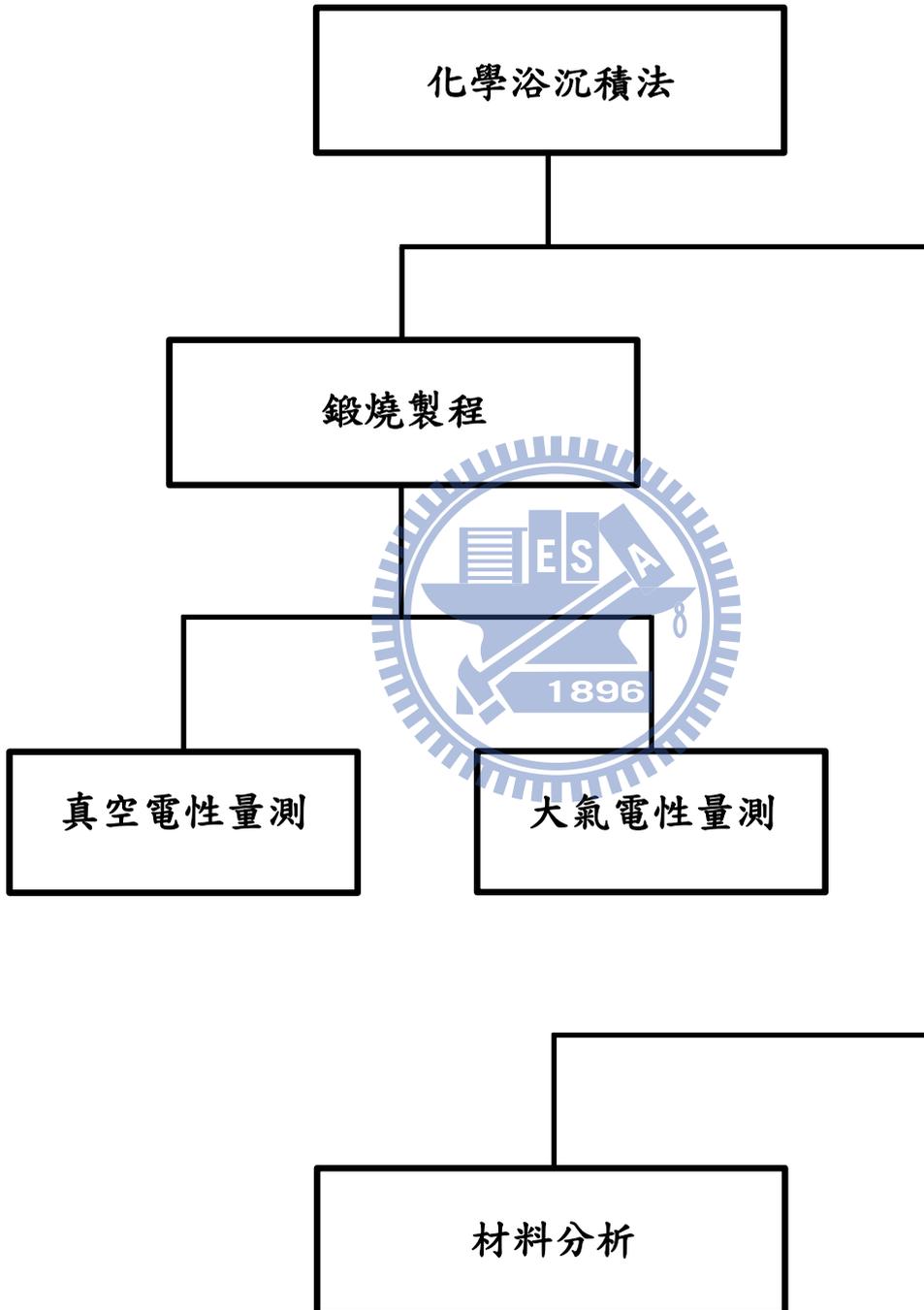


圖 3-1 實驗流程

圖 3-1 為實驗流程圖，利用化學浴沉積法成長氧化鋅奈米片薄膜，再將氧化鋅薄膜進行鍛燒製程，隨後進行真空中與大氣中的一氧化碳氣體感測，最後對感測後之氧化鋅薄膜進行材料分析。

### 3.2 試片的前處理

本實驗使用 p type (100)面的 Si wafer，厚度為  $525 \pm 25 \mu\text{m}$ 。首先對 Si wafer 進行標準的 RCA clean，清除表面的有機物、重金屬以及鹼金屬，之後送到高溫爐管中成長二氧化矽(thermal oxide)，厚度約 500-1000 nm。流程圖如圖 3-2 所示。

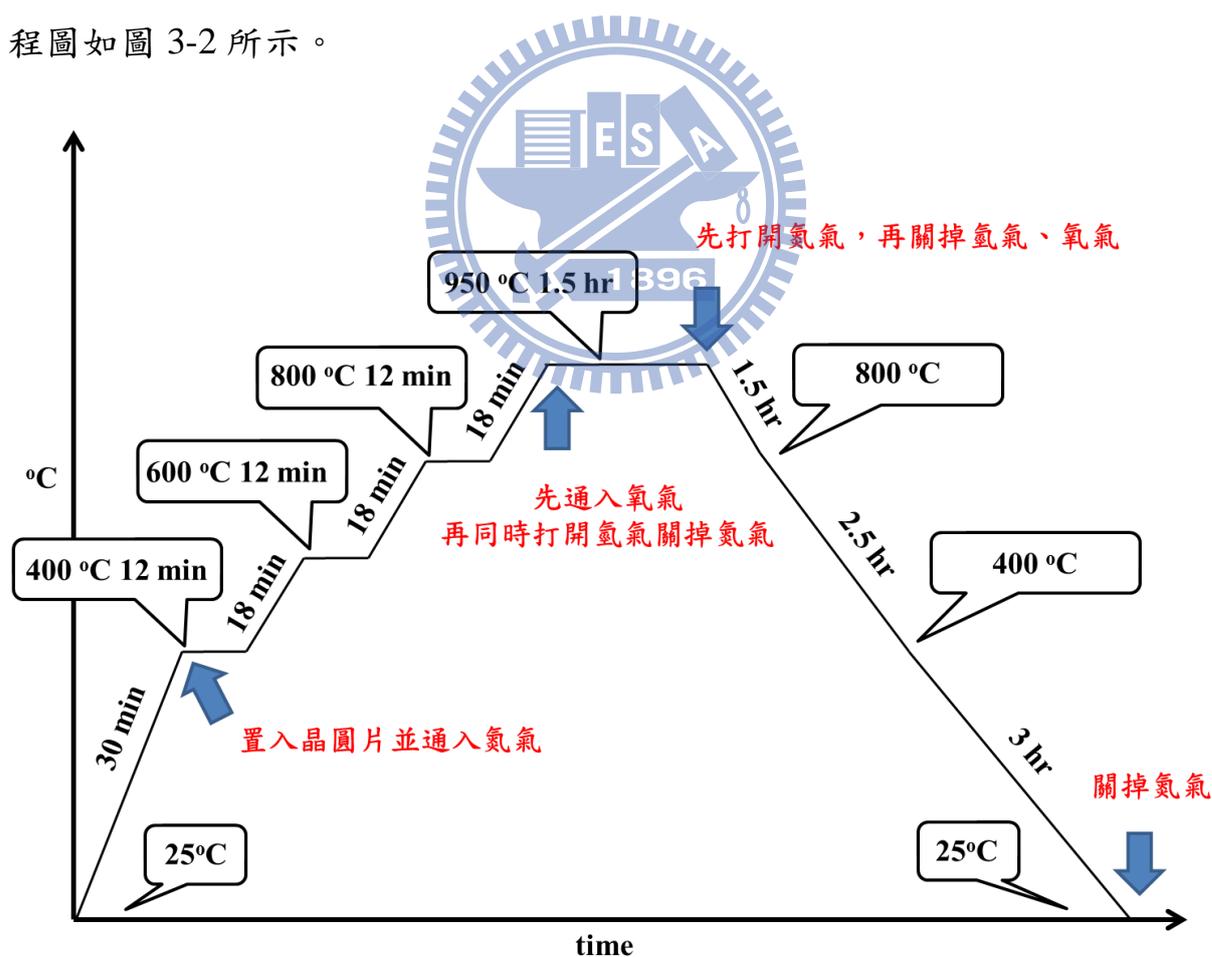


圖 3-2 二氧化矽成長流程圖

將成長了二氧化矽之試片進行清洗，依照以下的步驟：將試片浸泡在丙酮( actone )中，並以超音波震盪機清洗 10 分鐘，去除二氧化矽表面的有機粒子，再將試片取出，浸泡在去離子水( deionized water )中，以超音波震盪機清洗 10 分鐘，取出後再將其浸泡在濃硫酸( 98% )中，以超音波震盪機清洗 10 分鐘後，取出後浸泡在去離子水中，以超音波震盪機清洗 10 分鐘後，取出試片並浸泡在雙氧水中(  $H_2O_2$  )，以超音波震盪機清洗 10 分鐘後，取出試片，浸泡在去離子水中，以超音波震盪機清洗 10 分鐘後，取出試片備用。利用硫酸與雙氧水的目的是清除矽基板表面的有機物質，例如我們手上的油脂或存在空氣中的灰塵，而施以超音波震盪是讓吸附在表面的微小粒子得以脫附。



### 3.3 氧化鋅奈米片薄膜的製備

此節介紹合成氧化鋅奈米片薄膜的實驗流程以及裝置圖。本實驗中，合成的氧化鋅奈米片薄膜的前驅物為醋酸鋅( Zinc acetate )，使用的溶劑為甲醇( Methanol )。本氧化鋅奈米片薄膜沉積法為化學浴沉積法( CBD )，實驗步驟如下：

1. 首先將 3.29 g 的醋酸鋅(分子量為 219.52 g )加入裝有 100 ml 之甲醇溶液中，並以磁石均勻的攪拌至澄清透明，配置成 0.15 M 之醋酸鋅溶液中，並以磁石均勻的攪拌至澄清透明，配置成 0.15 M 之醋酸鋅溶液。
2. 將方才備好的二氧化矽基材利用鐵氟龍膠帶固定於夾具上，如圖 3-3，並浸泡在醋酸鋅溶液中，包覆上兩層保鮮膜以及一層封口膜( Parafilm )後，放置於 60°C 的烘箱中，沉積時間為 20 至 72 小時。
3. 之後將沉積氧化鋅奈米片薄膜的試片取出，放置於大氣退火爐中，進行一小時的 350°C 鍛燒( Calcination )。為了不使試片因鍛燒升溫速度太快，導致膜面有應力殘留，我們先升溫到 115°C 一個小時後，再升溫到 350°C 持溫一個小時。
4. 最後，取出試片，即為完成的氧化鋅奈米片薄膜。

實驗流程如圖 3-4，實驗裝置圖如圖 3-5，實驗參數請參閱表 3-1。

表 3-1 化學浴沉積法的條件

參數	條件
成長時間	20、24、28、32、36、48、60、72 小時
成長溫度	60°C
成長濃度	0.15M Zn(CH <sub>3</sub> COO)

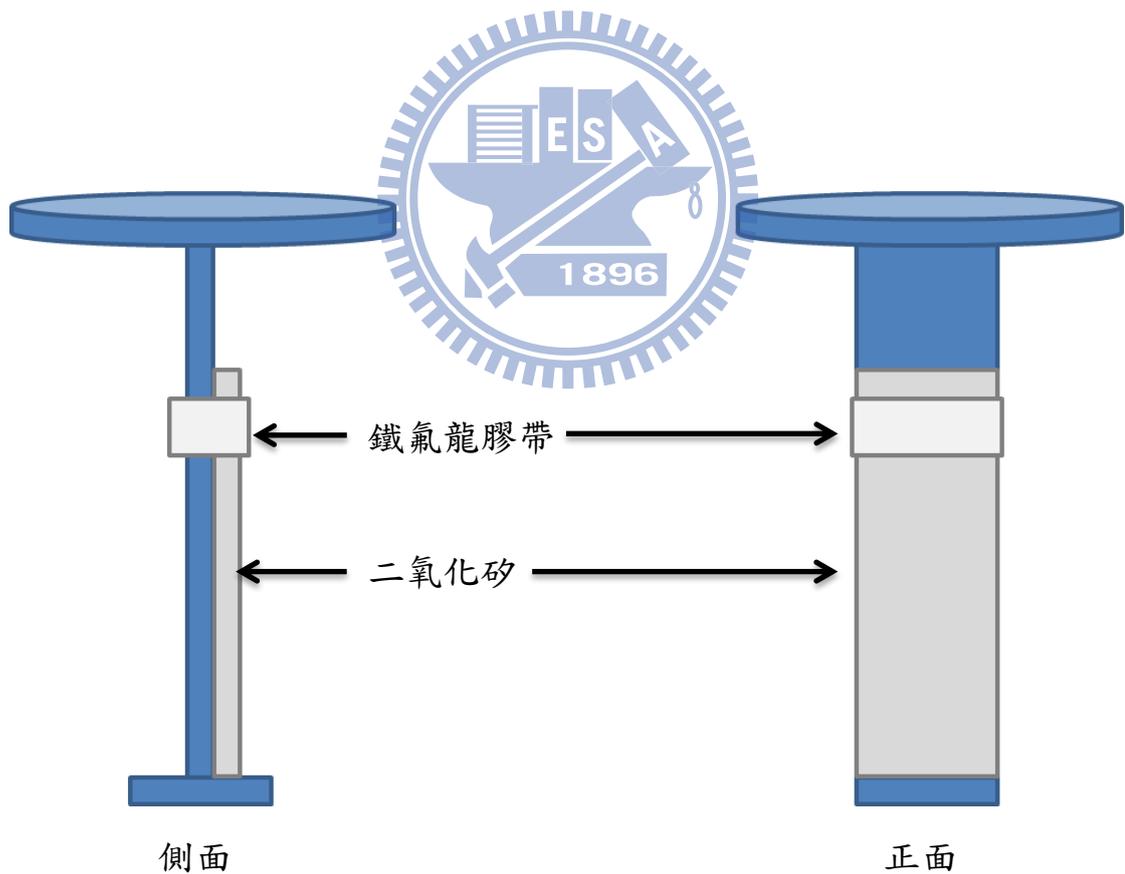


圖 3-3 試片載具

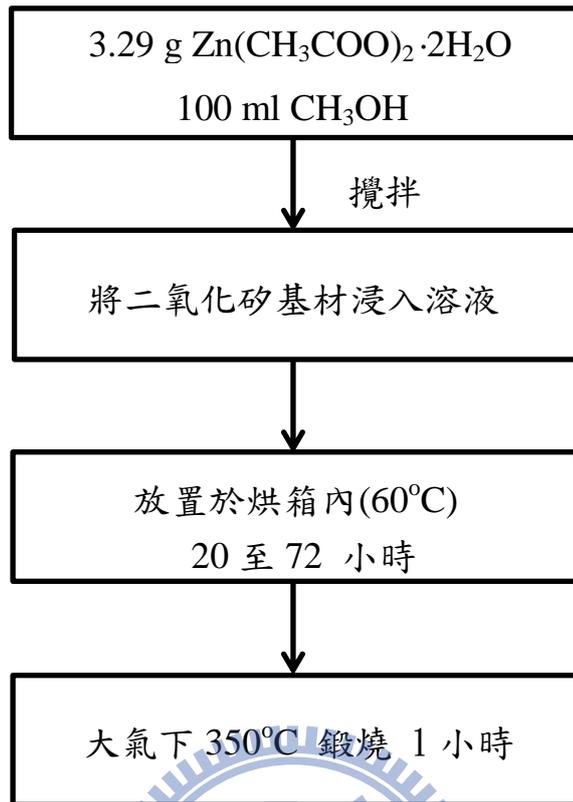


圖 3-4 氧化鋅奈米片薄膜成長流程圖

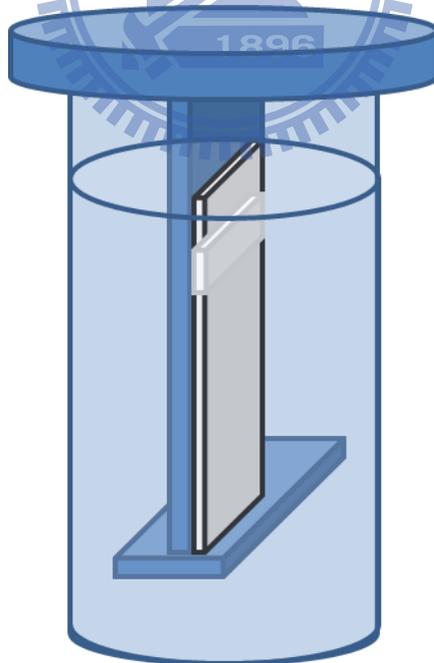


圖 3-5 氧化鋅奈米片薄膜實驗裝置圖

### 3.4 試片的鍛燒處理

浸泡過醋酸鋅溶液後，將試片取出，待冷卻後，用酒精清洗表面。隨後，將試片置入大氣鍛燒爐管中，並升溫，設定區間 1，從 25 升溫至 115°C 為 20 分鐘；區間 2 在 115°C 持溫 1 小時；區間 3，從 115 升溫至 350°C 為 20 分鐘；區間 4，在 350°C 持溫 1 小時，大氣鍛燒爐管示意圖如圖 3-6 所示。藉由鍛燒處理後，使得內部結構由氫氧化鋅轉換成氧化鋅，可得到良好的氧化鋅奈米片薄膜。

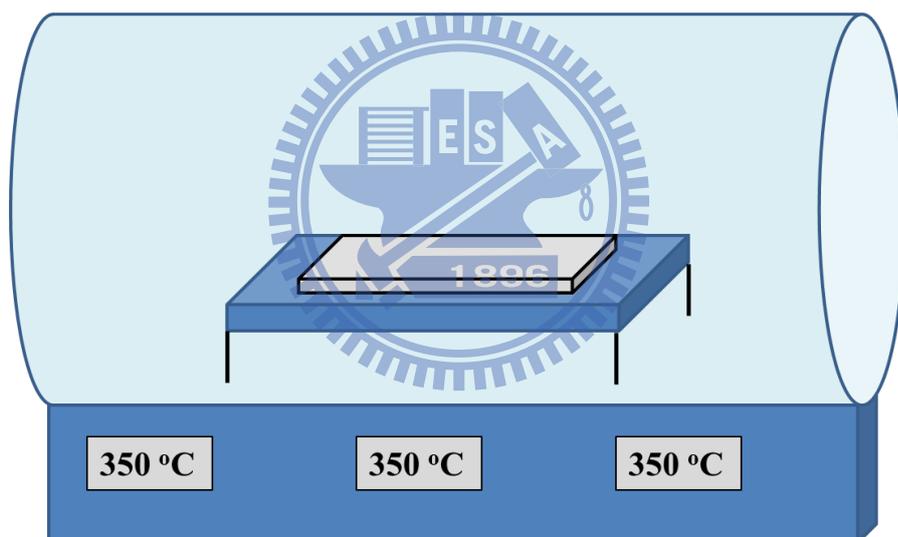


圖 3-6 氧化鋅奈米片薄膜鍛燒示意圖

### 3.5 分析方式與量測儀器

將完成的氧化鋅奈米片薄膜進行分析，由 X 光繞射儀( x-ray diffraction meter )研究其結晶結構，掃描式電子顯微鏡( scanning electron microscope ， SEM )觀察試片的表面形貌，化學分析電子儀( electron spectroscopy for chemical analysis ， ESCA )分析試片表面化學成分，高解析度穿透式電子顯微鏡( high resolution transmission electron microscope ， HRTEM )分析材料內部的晶體原子結構，真空電性量測系統與大氣電性量測系統測量試片對氣體的電性反應。

#### 3.5.1 X 光繞射儀



在 1895 年，物理學家倫琴(Rontgen)發現了 X 光[85]，X 光具有穿透性，因此可以檢測人體，以及一些具有厚度的材料。在 1912 年，X 光檢測晶體的方式已經完整的建立。而 X 光的基本原理為利用高能電子撞擊金屬靶材表面，產生 X 光，當 X 光照射材料時，因材料內部具有規律(或非規律)的原子晶格排列，使得內部產生繞射。材料晶體中的原子對於具有單一波長的入射線會產生選擇性反射使晶體產生繞射現象，而此繞射現象遵守布拉格定律：

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

其中 d 為平面間距， $\theta$  為二分之一的入射光與散射光的夾角， $\lambda$  為波長。

由繞射峰與  $2\theta$  的關係，我們可以得到對應的  $d$  值，也就是平面間距，再將此 X 光光譜與國際粉末繞射標準委員會 (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS) 的資料庫做比對，即可獲得待測物的成分與結構。

本實驗使用的是 Bruker D8 機型，操作電壓設定 40 kV，電流設定為 40 mA，產生 X 光的靶材為銅靶 ( $\text{Cu}$ ,  $K_{\alpha} = 0.15406 \text{ nm}$ )，經過鎳濾波器 (Ni filter) 過濾訊號，使銅的  $K_{\alpha}$  訊號更加明顯，X 光與薄膜表面夾角固定為 1 度，X 光偵測器於  $2\theta = 10$  至 80 度間進行偵測。利用 XRD 來分析氧化鋅奈米片薄膜的晶體結構。

### 3.5.2 掃描式電子顯微鏡



掃描式電子顯微鏡主要是用來觀察材料的表面形貌。其工作原理是由一電子槍產生電子束，而再將此電子束藉由電磁透鏡聚焦在我們所要觀察的材料表面上，當電子束撞擊式片時，會產生許多訊號，如歐傑電子、二次電子、反射電子、特性 X 光等，由於二次電子產生的面積與電子束大小大致相同，所以成像解析度很高，可用來產生高空間解析度的影像，如橫截面的影像。掃描式電子顯微鏡藉由偵測表面的二次電子訊號，可得知材料表面的形貌。

本實驗中使用的掃描式電子顯微鏡型號為 JOEL-JSM 6500F 與 JOEL

-JSM 6700。JOEL-JSM 6500F，為熱場發型，電子槍工作溫度在 1800 K 左右，因溫度高，故氣體不易吸附在電子槍表面，可以長時間維持穩定的電子束電流且壽命較長。相較之下，冷場發型 JOEL- JSM 6700，在電子束電流下降時，必須要有 flashing 的動作來趕走吸附在電子槍上的氣體。

### 3.5.3 化學分析電子儀

化學分析電子術的基本原理即是光電效應，利用 X 光光束照射固態表面可以游離發射光電子，量測光電子的動能，並從中推算該光電子的束縛能(binding energy)，可用以研判發射光電子之原子的元素種類及其化學態 [86]。當原子受到 X 光照射，若 X 光能量大於內層 Z 軌域電子束縛能( $E_Z$ )，則 Z 電子可被游離成為自由電子，此即是光電子，由於是以 X 光激發光電子，所以又稱之為 X 光光電子能譜術(XPS, X-ray photoelectron spectroscopy)。

光電子動能( $E_{ph}$ )可表示為：

$$E_{ph}=h\nu-E_Z \dots \dots \dots (3.1)$$

其中 h 與  $\nu$  分別為普朗克常數以及 X 光的頻率。若光電子發射自固態表面，則必須考慮材料的功函數(work function,  $\phi$ )，公式 3.1 修正為：

$$E_{ph}=h\nu-E_L-\phi \dots \dots \dots (3.2)$$

由於每個元素都有特定的電子束縛能， $E_{ph}$  也將隨元素種類的變化而不同，所以偵測光電子動能可以判斷出試片的元素種類。

化合物中，原子因其價電子參與造鍵而有電子交互傳輸的現象，所以

原子往往不呈現電中性的狀態。陰電性強的元素因此具有負電荷，相反的，陰電性弱的元素則具有正電荷。內層電子受此靜電場的影響使能階產生了變化，帶正電荷的原子將導致其光電子動能減少，即內層電子束縛能變大；反之帶負電荷的原子將導致其光電子動能增加，即內層電子束縛能變小。

本實驗中使用的化學分析電子儀型號為 Thermal VG350，用來分析氧化鋅奈米片薄膜表面元素的訊號。

### 3.5.4 穿透式電子顯微鏡

穿透式電子顯微鏡是利用高能量電子撞擊材料，偵測繞射的電子，主要用來觀察材料的結構，其解析度很高，可到個別的原子等級(2 Å)。穿式電子顯微鏡尚可附加電子激發 X 射線光譜儀(Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS) 及電子能量損失能譜儀(Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS)來鑑定材料的化學組成，後者是偵測在產生內層電子游離化或其它晶體激發過程中，喪失了一定能量的電子，來做成分分析。在穿透式電子顯微鏡的試片製作方面，由於我們想觀測氧化鋅奈米片薄膜的表面結構及其晶面，實驗步驟如下：

1. 將鍍好氧化鋅奈米片薄膜的試片利用刮杓單向刮下。
2. 將酒精滴到試片上方，使被刮下的氧化鋅奈米片流入樣品瓶中，如圖 3-8 所示。
3. 將溶液放到超音波震盪機中震盪 15 分鐘，再將樣品瓶取出，利用滴管將溶液滴到銅網上，如圖 3-9 所示。
4. 利用白織燈泡將滴在銅網上的溶液烤乾，則氧化鋅奈米片即附著在銅網上，如圖 3-10 所示。

一般的銅網上的碳膜都是均勻的，但本實驗使用的是有孔洞碳膜的銅網(Cu mesh with lacey)，此銅網的好處在於當想觀測的材料大小極小，訊號微弱時，可以拍攝附著在孔洞附近，但下方並沒有碳膜的區域，此時材料的訊號不會與碳膜的訊號重疊，可以獲得良好的穿透式電子顯微鏡圖，如圖 3-10 所示。

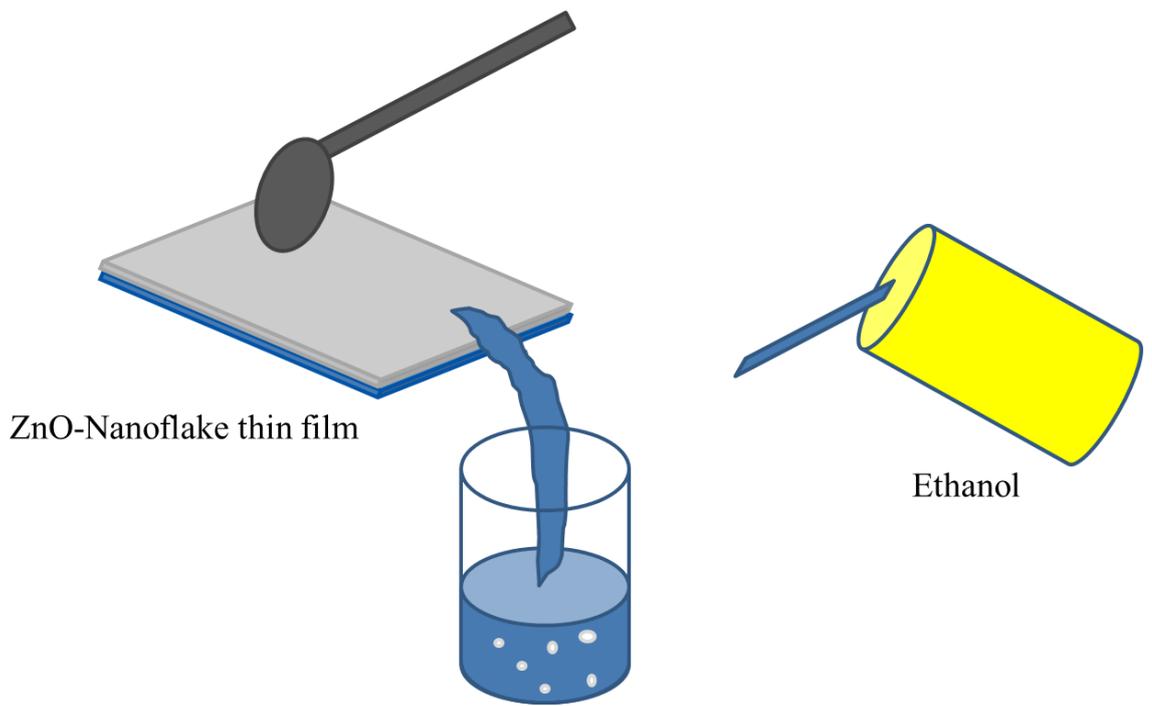


圖 3-7 製備氧化鋅奈米片薄膜的穿透式電子顯微鏡式片示意圖

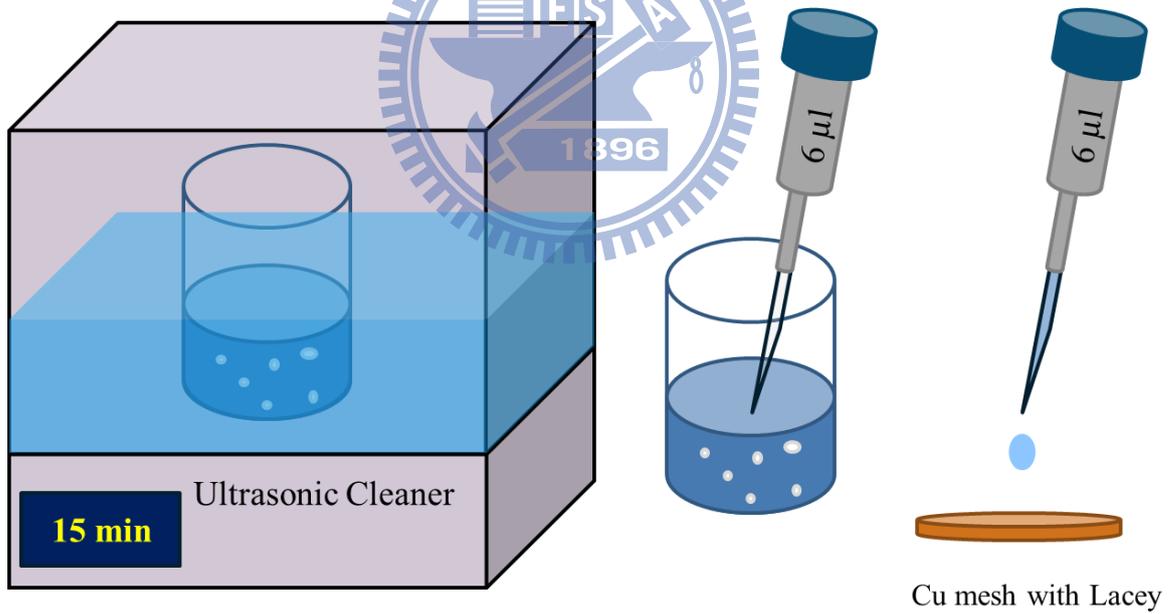


圖 3-8 製備氧化鋅奈米片薄膜的穿透式電子顯微鏡式片示意圖

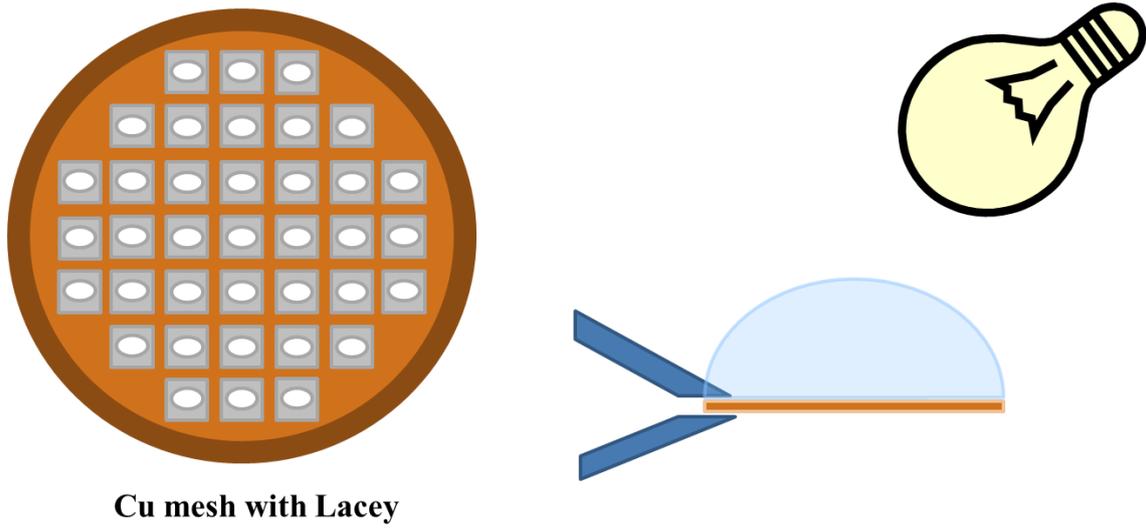


圖 3-9 製備氧化鋅奈米片薄膜的穿透式電子顯微鏡式片示意圖

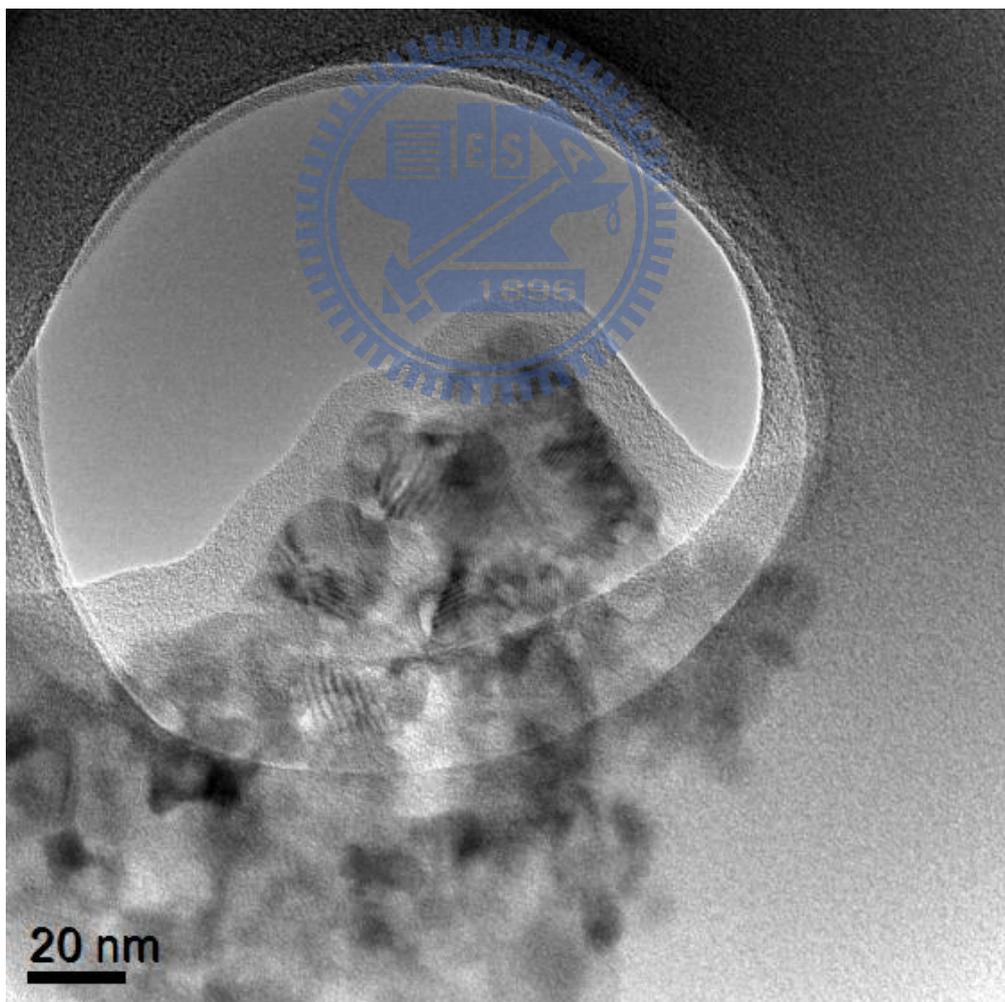


圖 3-10 穿透式電子顯微鏡圖

### 3.5.5 真空電性量測系統

真空電性量測系統包含不鏽鋼真空腔體、真空機械幫浦、渦輪幫浦、探針座、探針、加熱載台、真空計、及電源供應器，如圖 3-11 所示。電源供應器的型號為 Keithley 237，其量測解析度電流為 10 fA，電壓為 10  $\mu$ V，最大的量測電流和電壓分別為 10 mA 與 1100 V，介面控制程式使用 Labview 軟體，可以空制定電壓量測電流(I-t curve)，或改變電壓量測電流得到電流-電壓曲線(I-V curve)。利用真空電性量測系統可以得知氧化鋅奈米片薄膜在真空下對氣體的反應，可以了解在表面產生的化學反應。量測步驟如下：

1. 將試片放入腔體中，並將探針點在兩邊電極上，接著打開機械幫浦，使真空度到  $1 \times 10^{-2}$  torr。
2. 開啟冷卻水系統，同時將加熱器打開，升溫至設定的溫度。
3. 打開 Keithley 237，電壓固定為 1 伏特，設定量測秒數共為 1860 秒，通入一氧化碳的秒數為 60 至 360 秒、960 至 1260 秒，而通入一氧化碳時壓力上升為 1 torr，一氧化碳濃度為 1% 的一氧化碳混合 99% 的氮氣。
4. 待量測完後，關掉 Keithley237，關掉加熱器，關掉冷卻水系統關掉機械幫浦，通入氮氣使腔體內壓力上升至 760 torr，即結束一次量測。

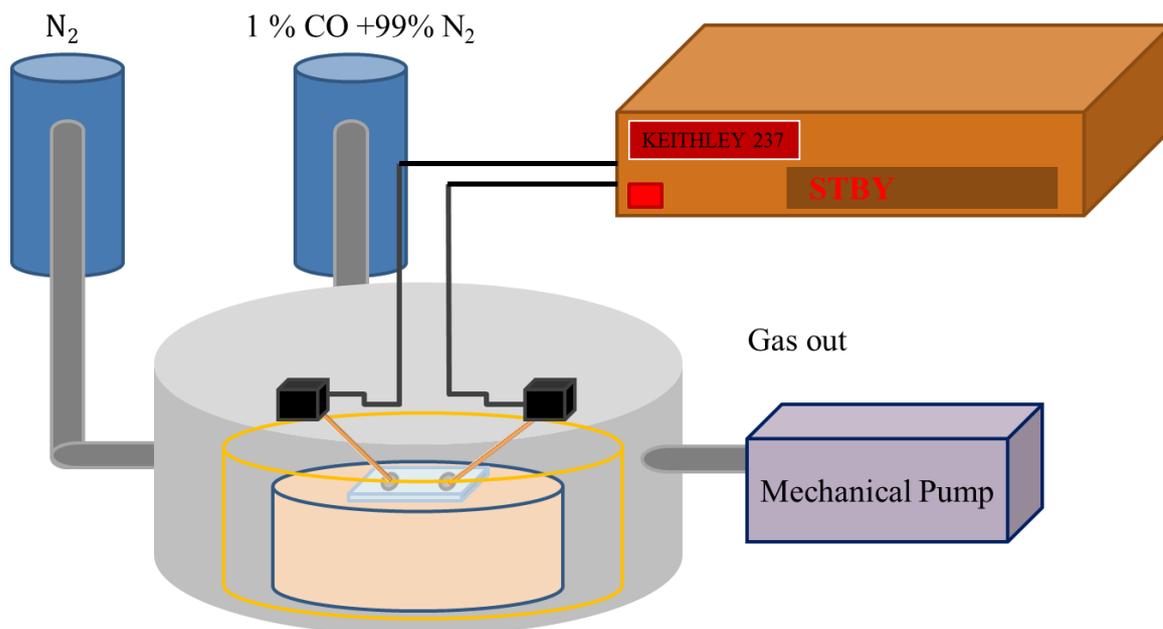


圖 3-11 真空電性量測系統示意圖

### 3.5.6 大氣電性量測系統

大氣電性量測系統包含不鏽鋼大氣腔體、探針座、探針、電源供應器 Keithley 237、空氣質量流量控制器(air mass flow controller, air MFC)、氮氣質量流量控制器(N<sub>2</sub> mass flow controller, N<sub>2</sub> MFC)、加熱座、加熱器、流量控制介面器，如圖 3-12 中所示。本量測儀器主要用來量測氧化鋅奈米片薄膜在大氣下，對於氣體的感測；固定空氣流入腔體的流量為 200 sccm，通入的一氧化碳為 10% 的一氧化碳與 90% 氮氣混合氣體，隨測試濃度的增加，通入流量從 1 sccm 到 200 sccm 不等。量測方式如下：

1. 將試片放入腔體中，並將探針點在電極上後，開啟 Keithley237，設定量測時間為 1860 秒，量測電壓為 1 伏特。
2. 將乾空氣通入腔體中，打開冷卻水系統，同時打開加熱器，升溫至設定的溫度。
3. 通入一氧化氮至腔體中，通入時間為 60 至 360 秒、960 至 1260 秒。
4. 量測結束後，關掉 Keithley237，關掉循環冷卻水系統，關掉加熱器，關掉乾空氣後，即完成一次的量測。

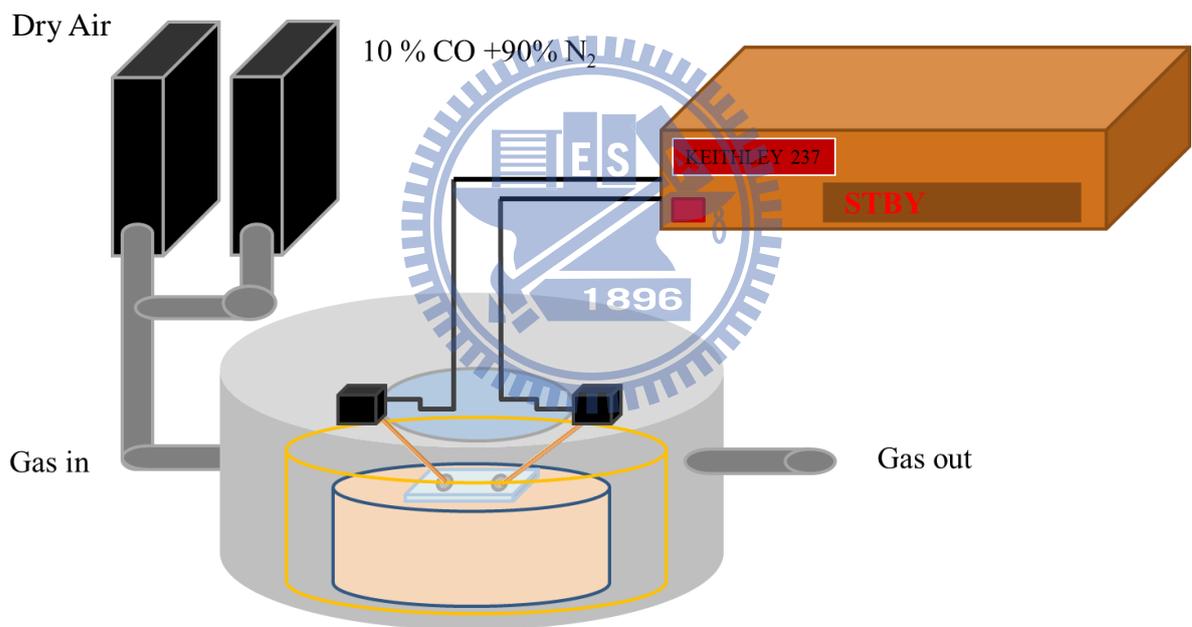


圖 3-12 大氣電性量測系統

## 第四章 實驗結果與討論

本章包含三個部分，第一部分是氧化鋅奈米片薄膜的合成，第二部分為真空下氧化鋅奈米片薄膜對一氧化碳氣之電性量測，第三部分為大氣下氧化鋅奈米片薄膜對一氧化碳之電性量測。

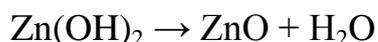
### 4.1 氧化鋅奈米片薄膜的合成

為了合成出性質良好的氧化鋅奈米片薄膜，我們調整了薄膜沉積的時間，而沉積濃度固定為 0.15 M，鍛燒溫度固定為 350°C，如文獻中所提到 [70]。

本實驗中，基材為 p type (100) 矽晶片，其上面利用爐管成長一層二氧化矽做為絕緣層，並在其上沉積氧化鋅奈米片薄膜；另外也使用了玻璃基板，將玻璃基板經去離洗水清洗後，在其上沉積氧化鋅奈米片薄膜。調控的變因為沉積時間，沉積參數如表 4-1 所示，沉積時間分八個參數，分別沉積 20、24、28、32、36、48、60、72 小時，首先使用 SEM 觀察表面結構。沉積時間 20 小時，因為沉積時間較短，薄膜結構尚未在表面上長出，不過可以觀察到表面已經有一層薄膜，如圖 4-1 所示；沉積時間 24 小時，已經有顆粒狀的片狀結構長出，但尚不是很均勻的覆蓋在表面上，如圖 4-2 所示；沉積時間 28 小時，可看到片狀結構均勻的長在薄膜上，但還是有小部分的空隙，如圖 4-3 所示；沉積時間 32、36、48 小時的表面形貌相似，放大倍

率來看，其片狀結構表面有稍微起伏像顆粒狀的東西，如圖 4-4、圖 4-5、圖 4-6 所示；沉積時間 60 小時，其表面的片狀結構消失了，取而代之的是顆粒狀的粒子，且如圖 4-7(c)所示，片狀結構似乎開始分解，形成更小的顆粒；當沉積時間 72 小時，表僅殘存微量的顆粒，以及尚未分解完的奈米片。在膜的厚度方面，20 - 48 小時，其膜厚隨著沉積時間的增加而增加，厚度分別為 10 nm、1-2  $\mu\text{m}$ 、4.3  $\mu\text{m}$ 、6.4  $\mu\text{m}$ 、12.1  $\mu\text{m}$  以及 13.1 $\mu\text{m}$ ，如圖 4-9、圖 4-10 所示；在浸泡時間超過 48 小時，來到 60 小時與 72 小時，表面的結構開始崩塌，此時膜厚急遽的下降，皆小於 1  $\mu\text{m}$ ，如圖 4-10 所示，將沉積時間 20 至 72 小時試片厚度整理在表 4-2 中。

接著將 20 至 72 小時的試片進行 350°C 鍛燒處理，其 SEM 平面圖如圖 4-11 到圖 4-18 所示，而 SEM 橫截面圖如圖 4-19、圖 4-20 所示。經過鍛燒後，其原本平滑的表面上轉變為粗糙、顆粒狀的表面，其原因是因為脫水反應：



此時原本的氫氧化鋅轉變為氧化鋅，由 XRD 的分析可以發現產生不同的晶體結構，但整體的形貌還是固定的，如圖 4-21 為薄膜鍛燒前之 XRD 圖，鍛燒前其晶體結構為 $[\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O}_2)]^{2+}$ ，分別為(002)、(003)、(100)與(110)，與文獻中相符[70]。圖 4-22 為氧化鋅奈米片薄膜鍛燒後的 XRD 圖，在鍛燒後脫水，使得晶體結構轉換為氧化鋅，特徵峰為(100)、(002)、(101)、

(102)、(110)、(103)、(112)與(201)，除了表面的粗糙度增加，其奈米片狀結構並無改變。

表 4-1 氧化鋅奈米片薄膜沉積參數

參數編號	沉積時間(hr)	沉積時醋酸鋅的濃度(M)	沉積溫度(°C)
1	20	0.15	60
2	24	0.15	60
3	28	0.15	60
4	32	0.15	60
5	36	0.15	60
6	48	0.15	60
7	60	0.15	60
8	72	0.15	60

表 4-2 氧化鋅奈米片薄膜膜厚

參數編號	沉積時間(hr)	膜厚(μm)
1	20	< 0.01
2	24	1-2
3	28	4.3
4	32	6.4
5	36	12.1
6	48	13.1
7	60	0.1~1
8	72	< 0.01

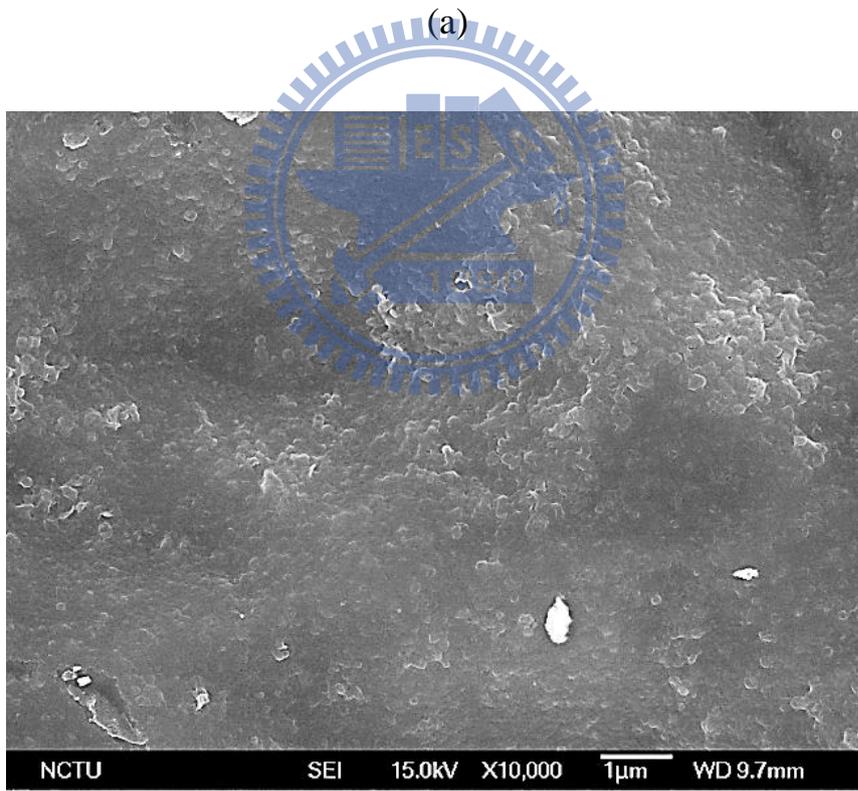
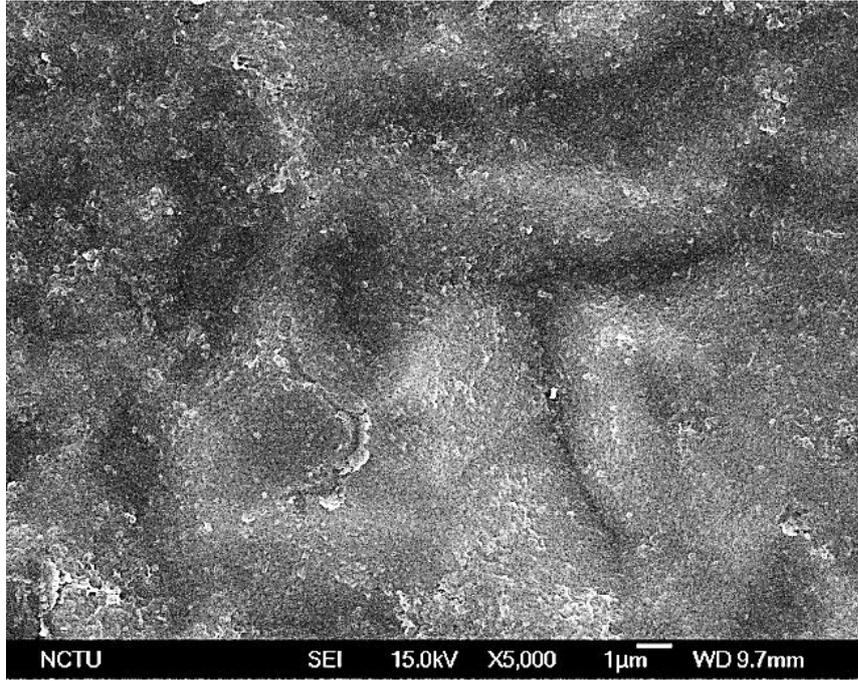
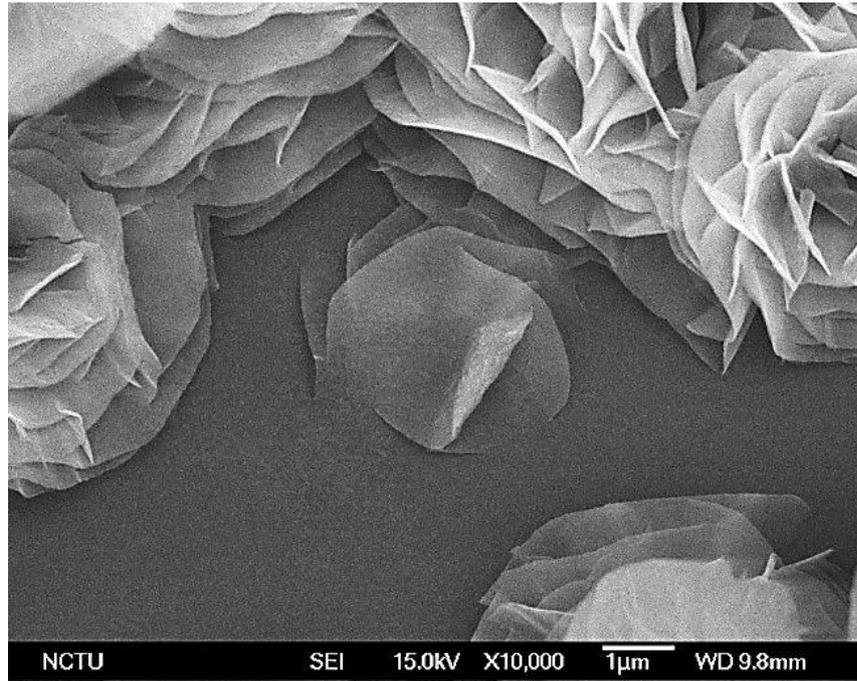
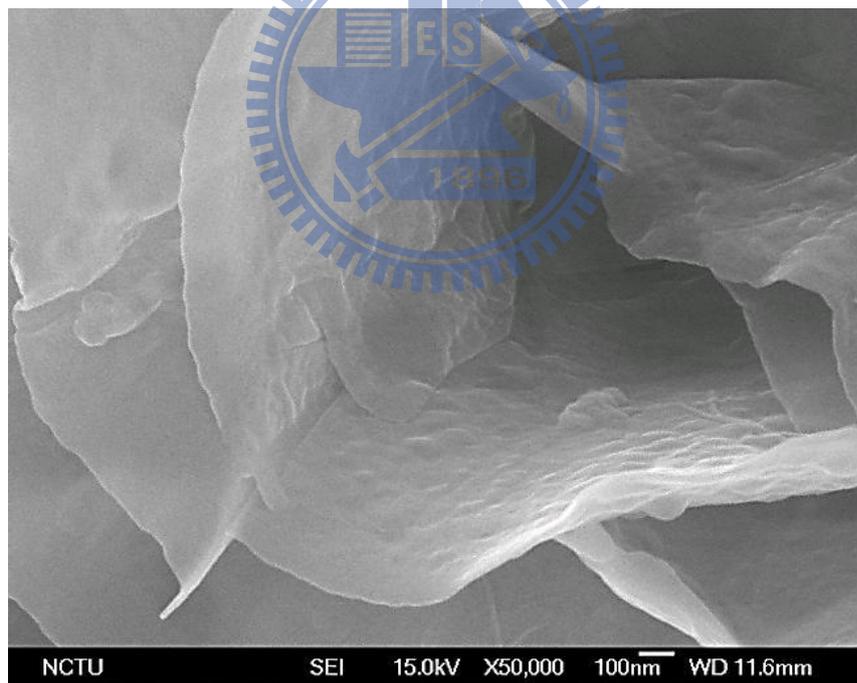


圖 4-1 沉積時間 20 小時的 SEM 平面圖(a)5000 倍(b)10000 倍



(a)



(b)

圖 4-2 沉積時間 24 小時的 SEM 平面圖 (a)10000 倍(b)50000 倍

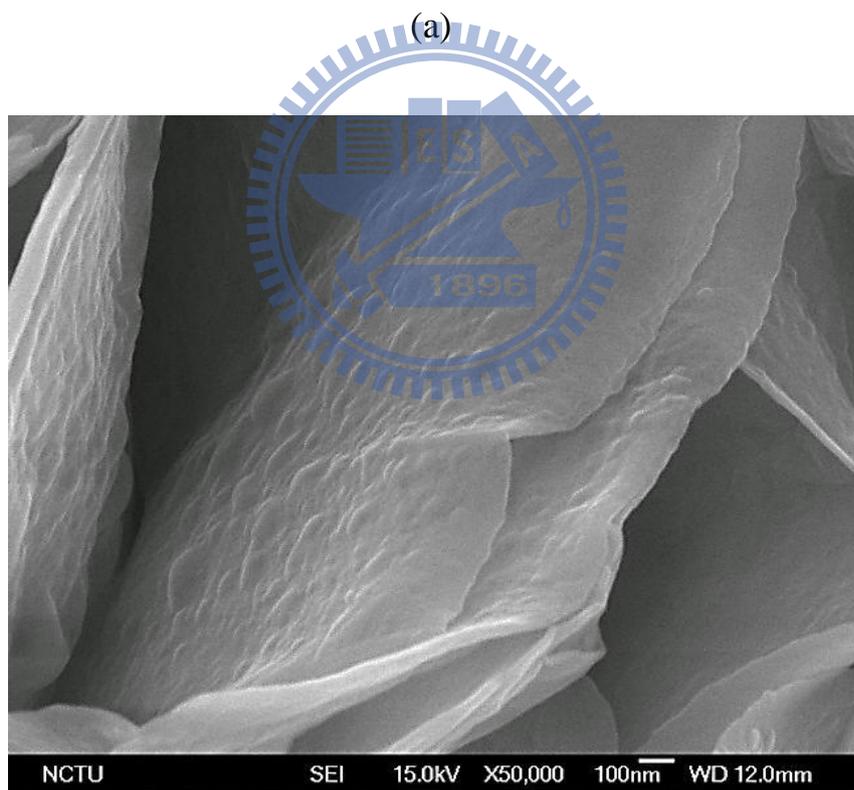
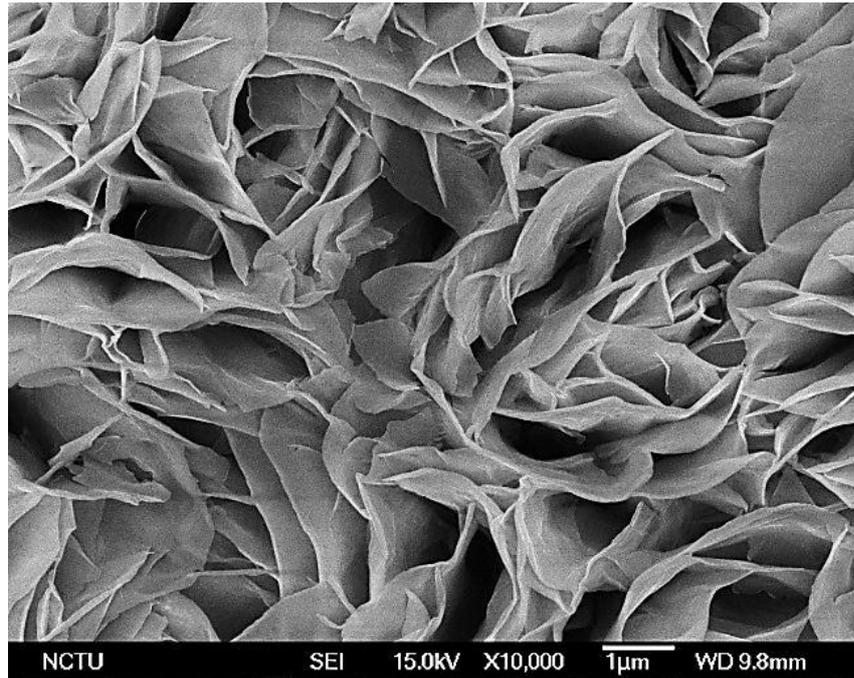


圖 4-3 沉積時間 28 小時的 SEM 平面圖(a)10000 倍(b)50000 倍

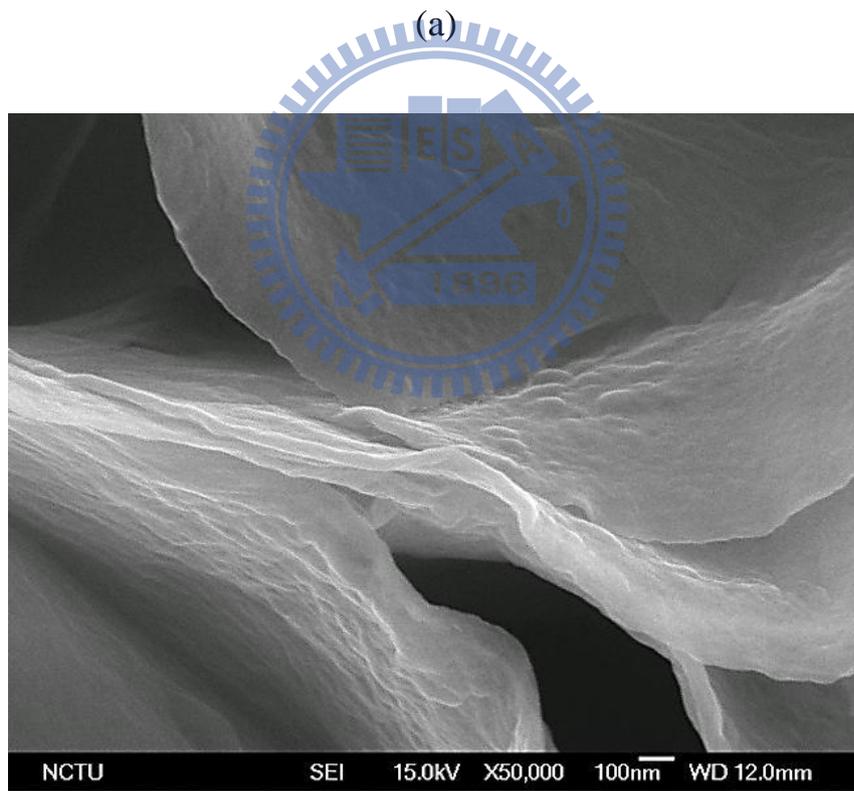
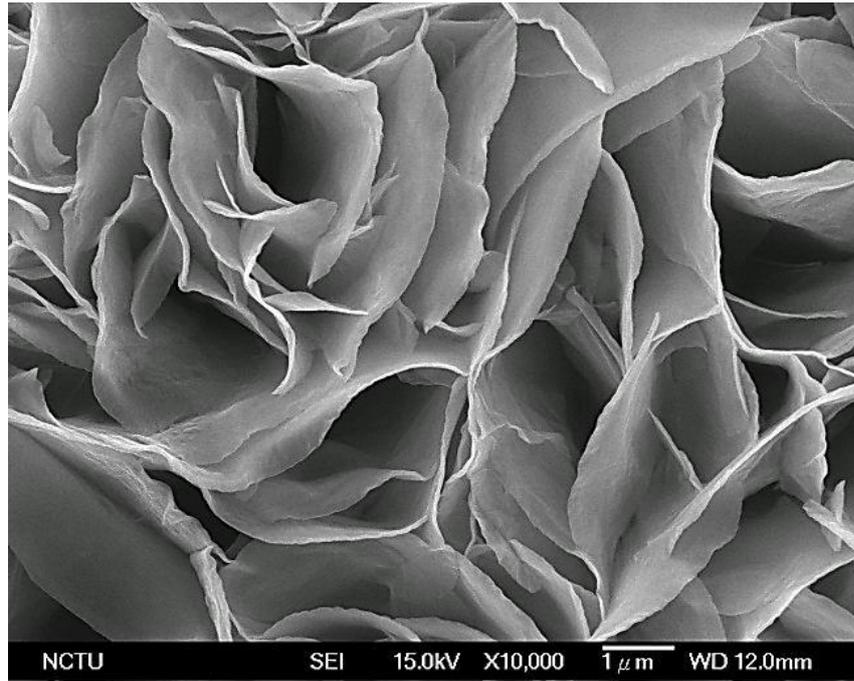


圖 4-4 沉積時間 32 小時的 SEM 平面圖(a)10000 倍(b)50000 倍

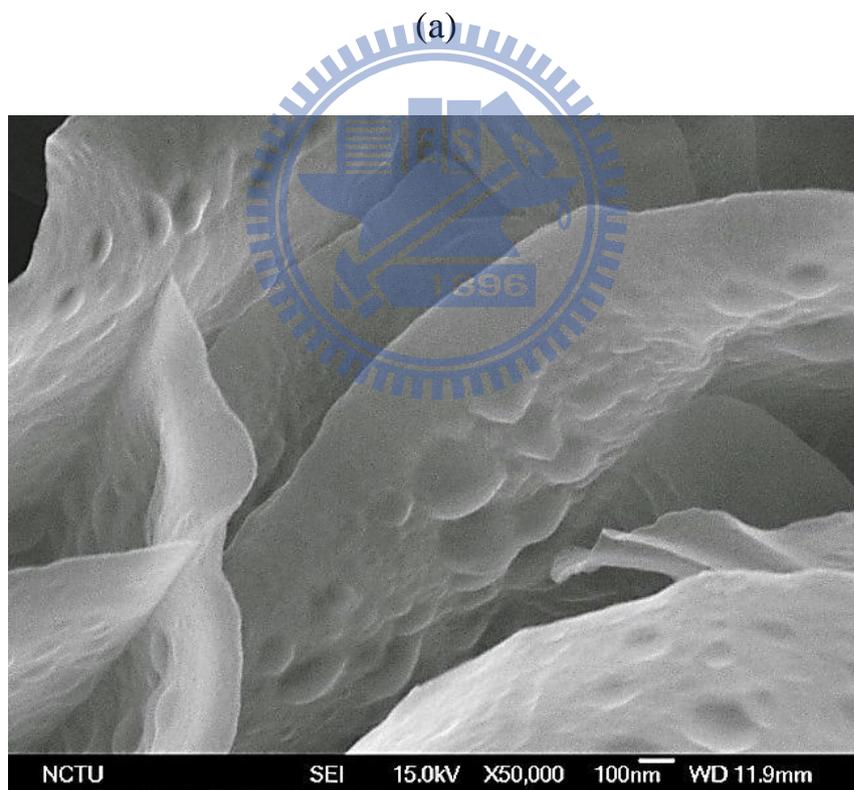
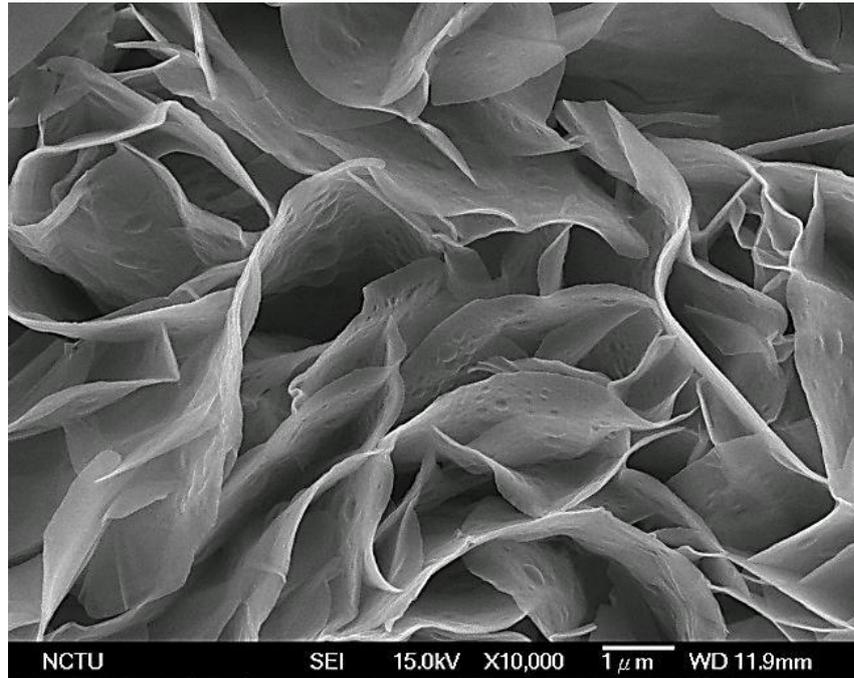


圖 4-5 沉積時間 36 小時的 SEM 平面圖 (a)10000 倍(b)50000 倍

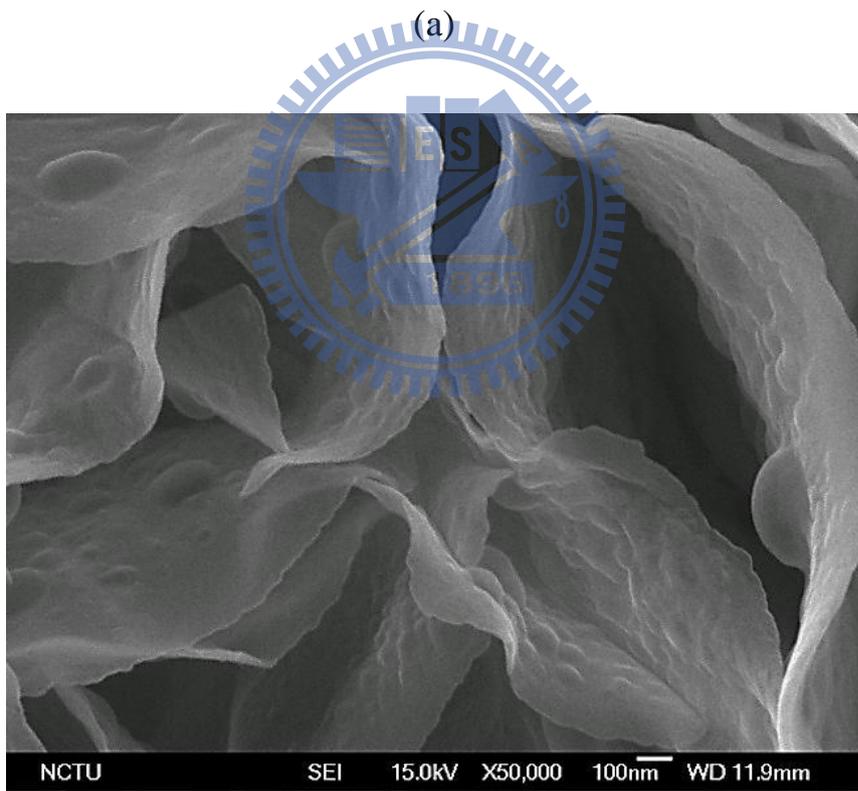
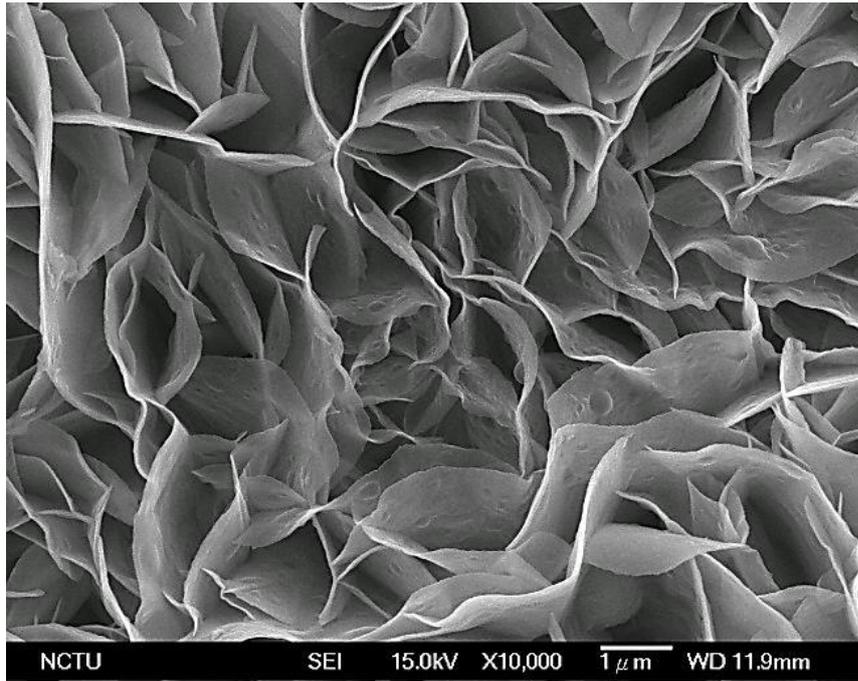


圖 4-6 沉積時間 48 小時的 SEM 平面圖 (a)10000 倍(b)50000 倍

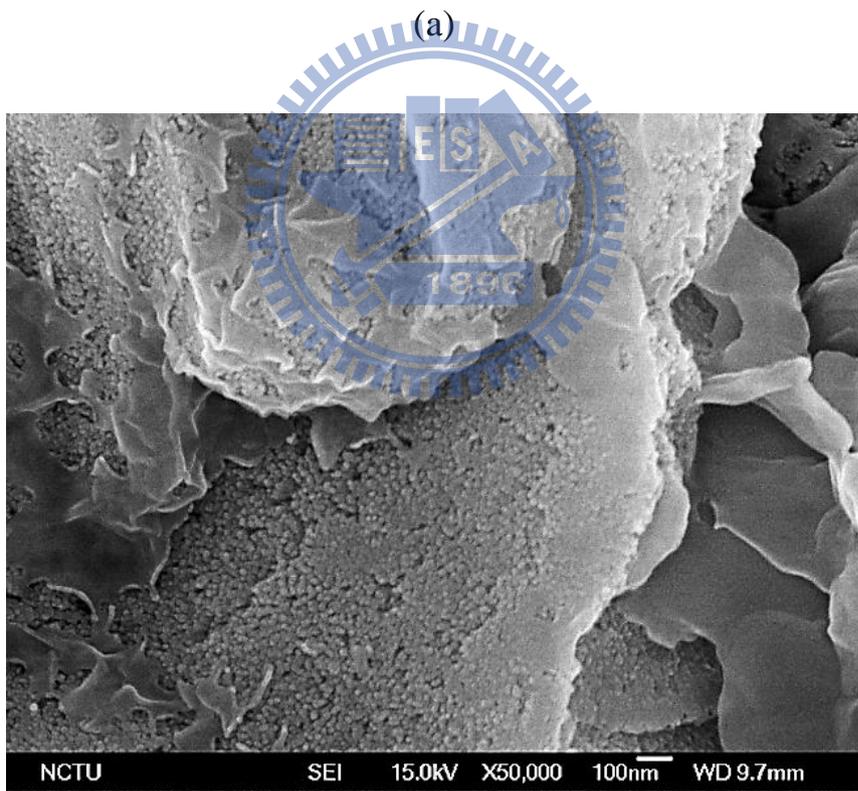
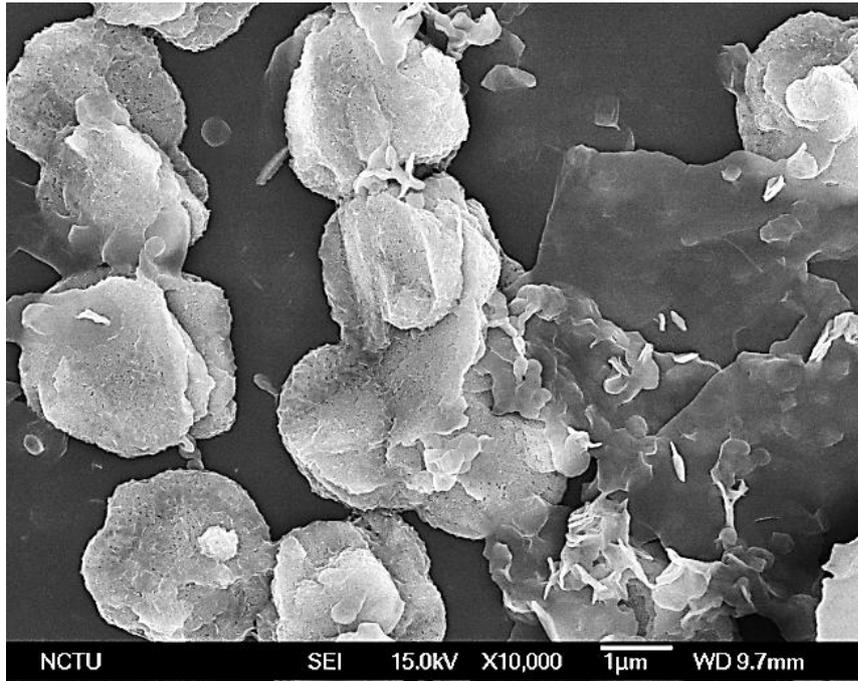


圖 4-7 沉積時間 60 小時的 SEM 平面圖 (a)10000 倍(b)50000 倍

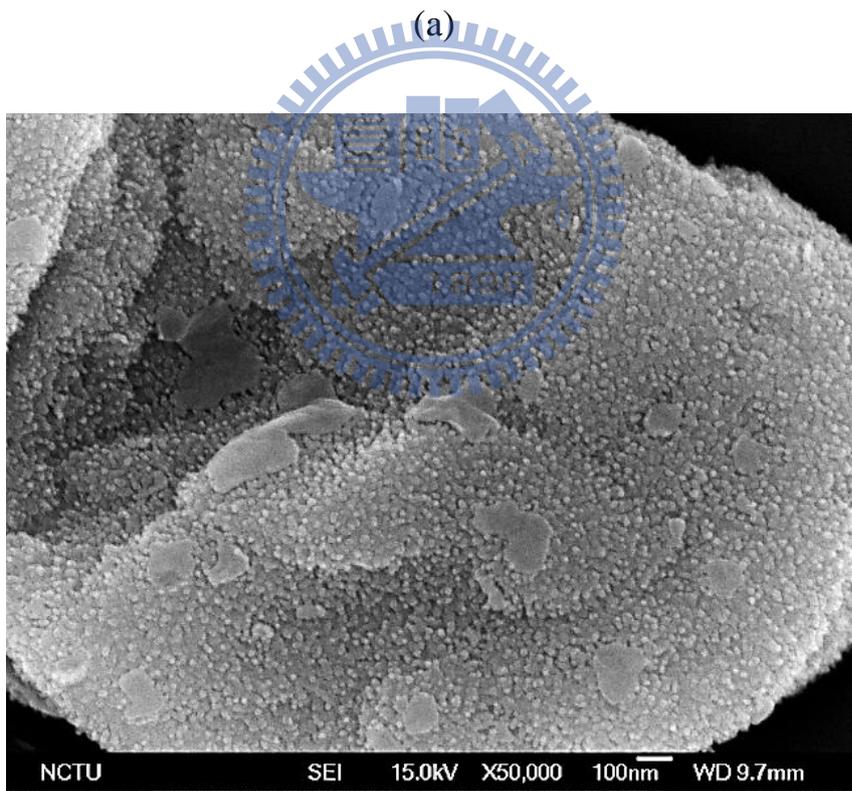
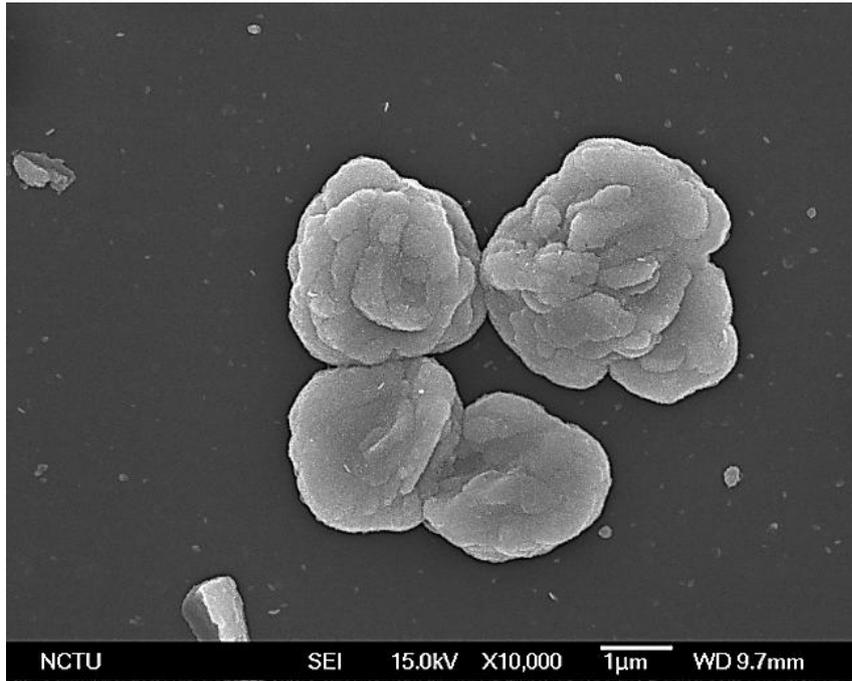
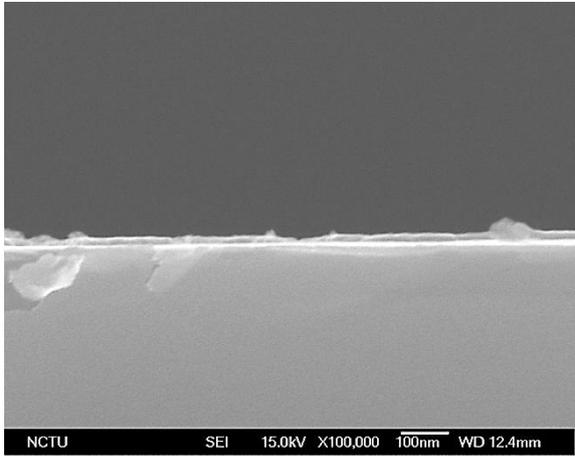
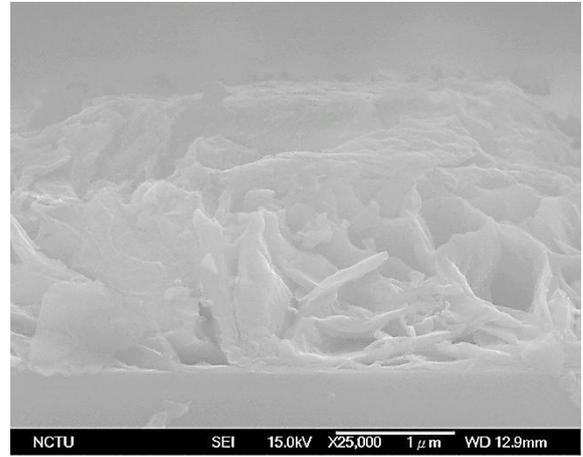


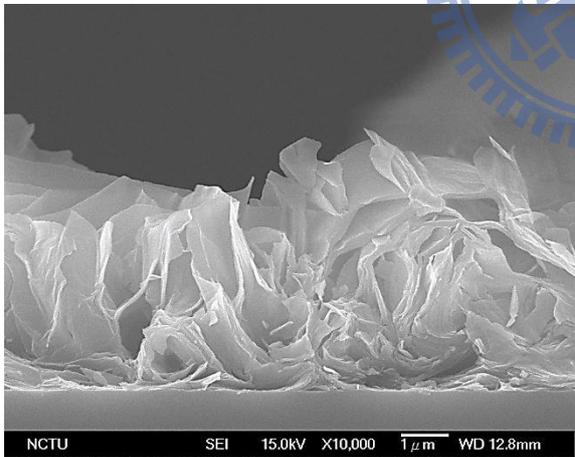
圖 4-8 沉積時間 72 小時的 SEM 平面圖 (a)10000 倍(b)50000 倍



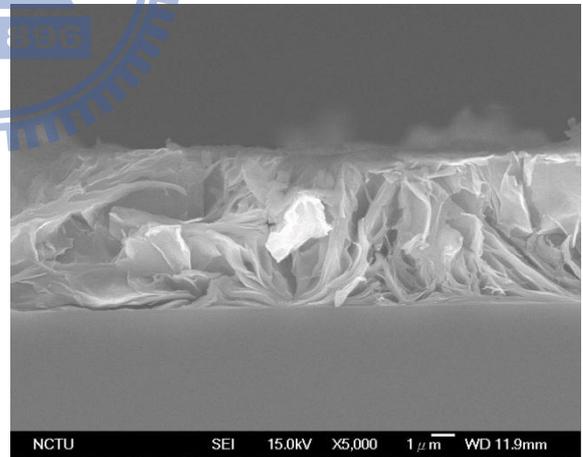
(a)



(b)

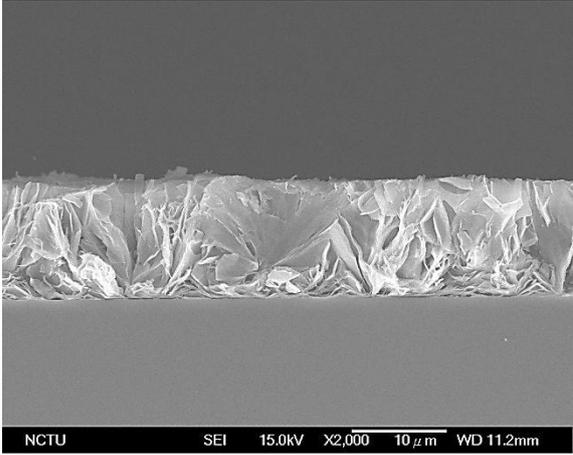


(c)

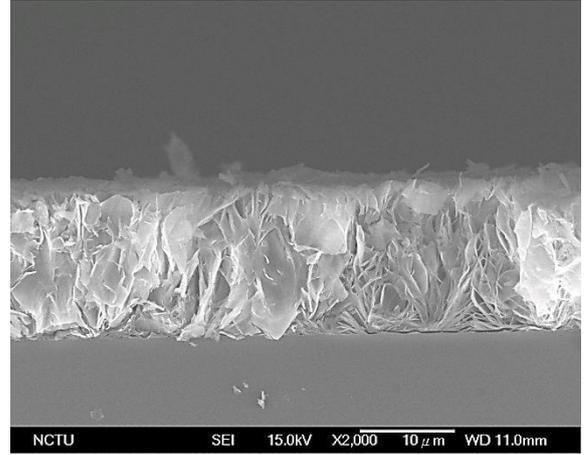


(d)

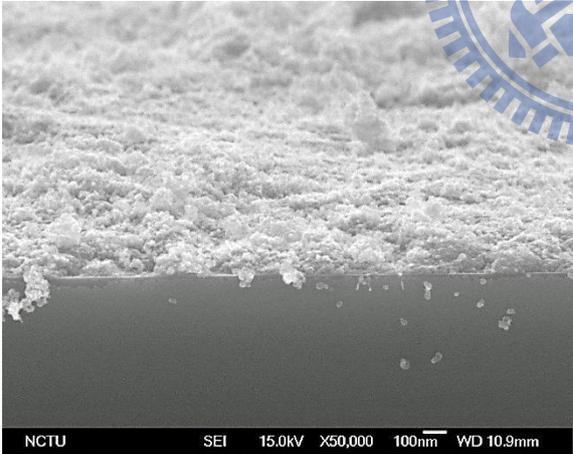
圖 4-9 沉積時間 20 至 32 小時的 SEM 橫截面圖(a)20(b)24(c)28(d)32 小時



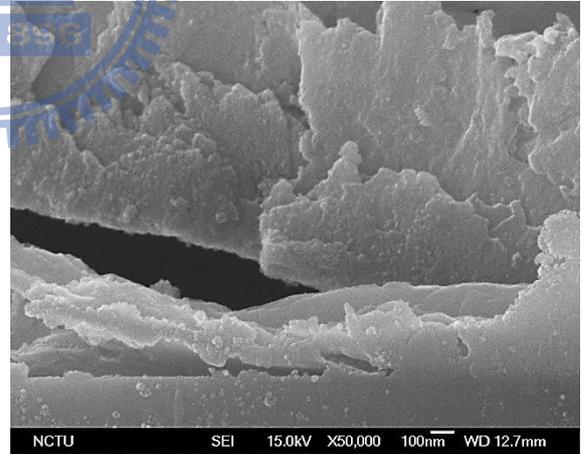
(e)



(f)

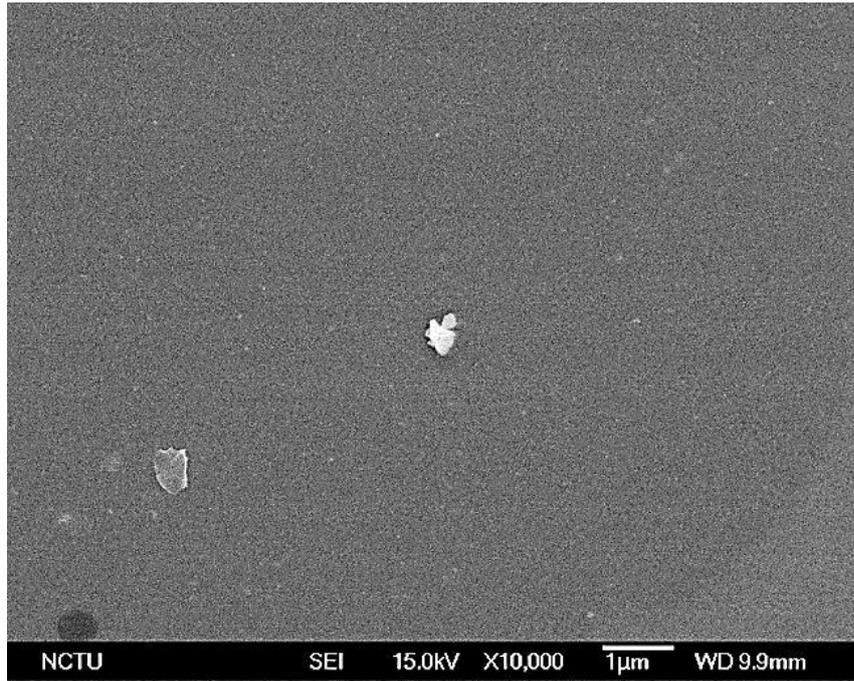


(g)

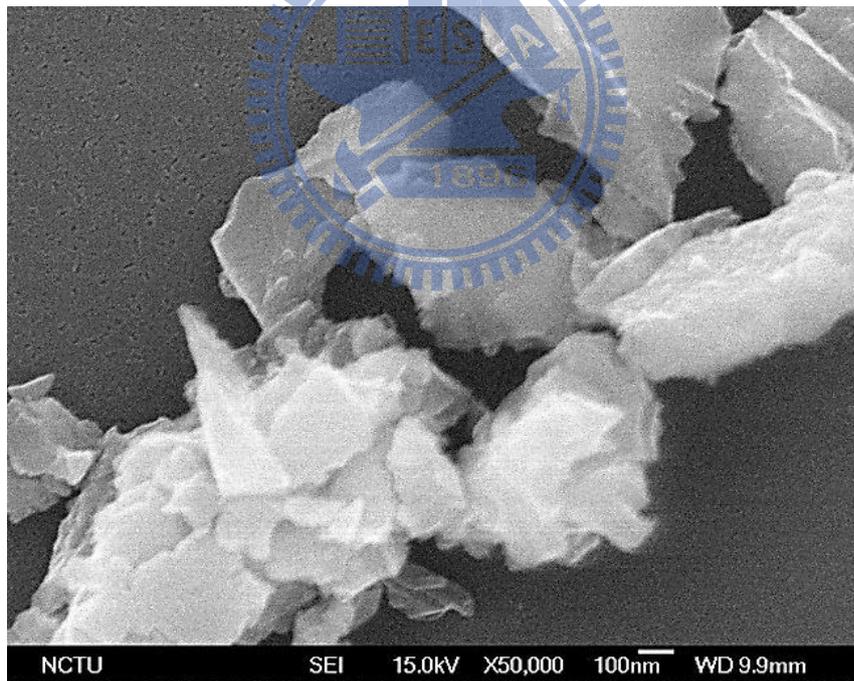


(h)

圖 4-10 沉積時間 36 至 72 小時的 SEM 橫截面圖(e)36(f)48(g)60(h)72 小時



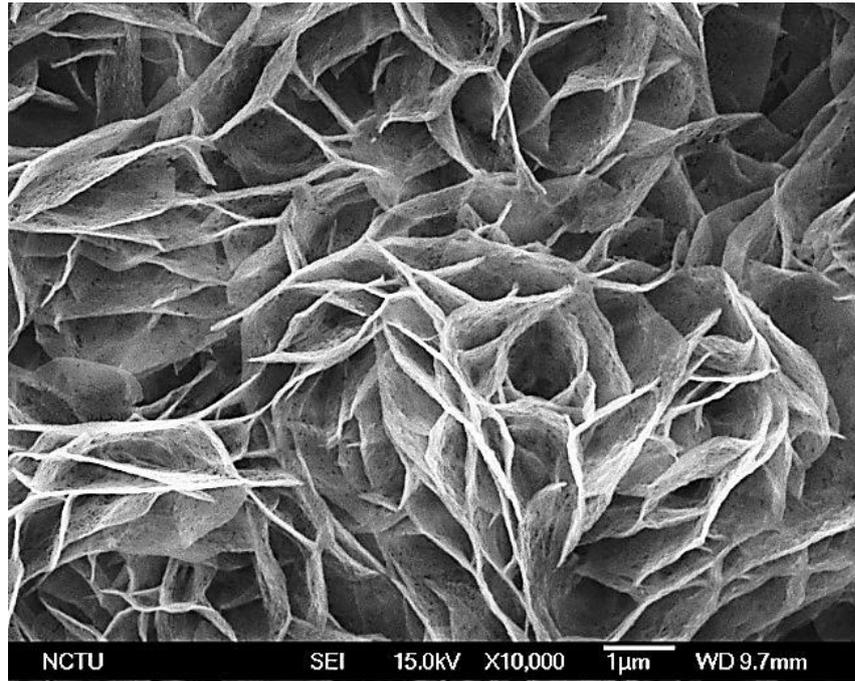
(a)



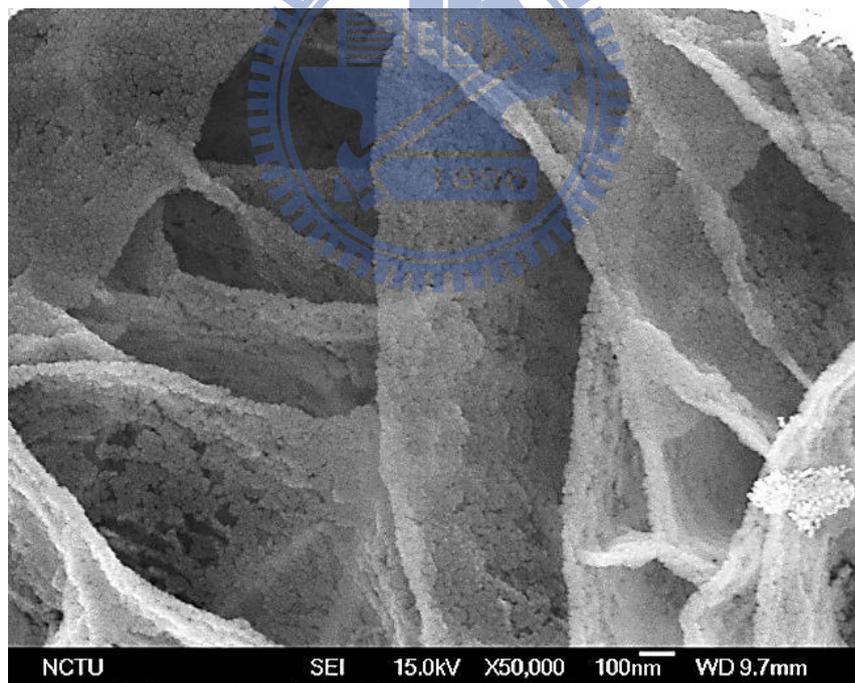
(b)

圖 4-11 沉積時間 20 小時在 350°C 鍛燒後的 SEM 平面圖 (a)10000 倍

(b)50000 倍



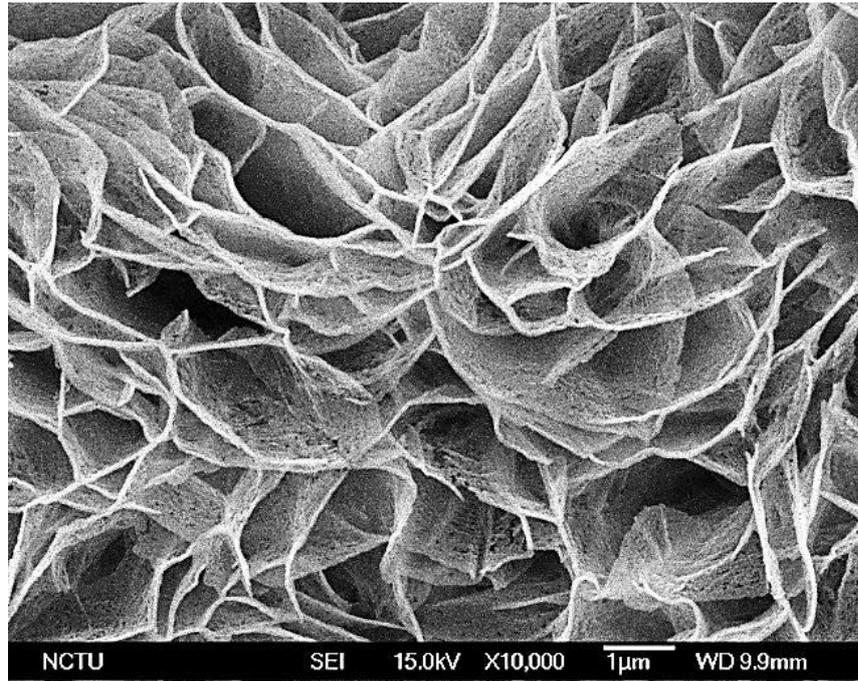
(a)



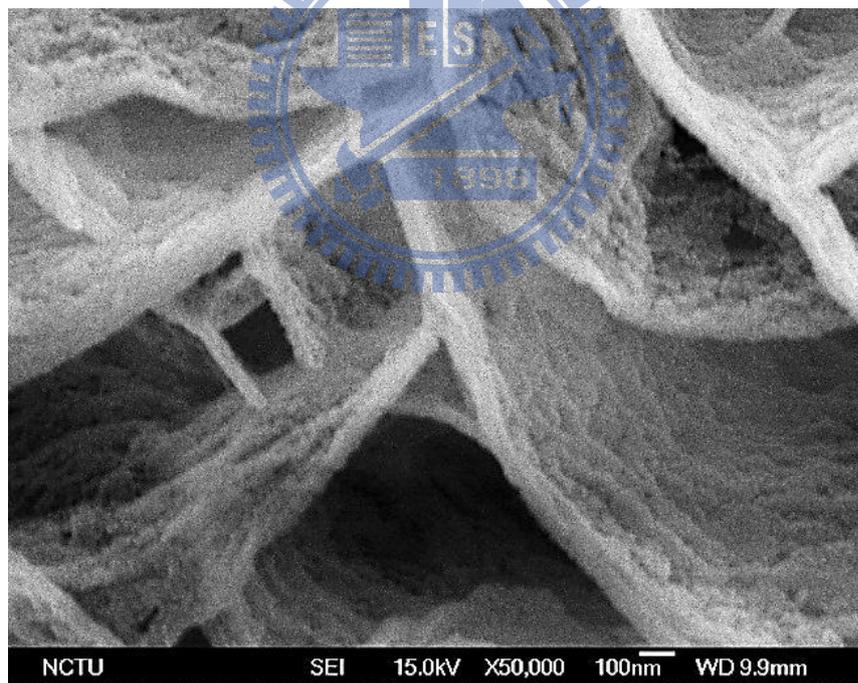
(b)

圖 4-12 沉積時間 24 小時在 350°C 鍛燒後的 SEM 平面圖

(a)10000 倍(b)50000 倍



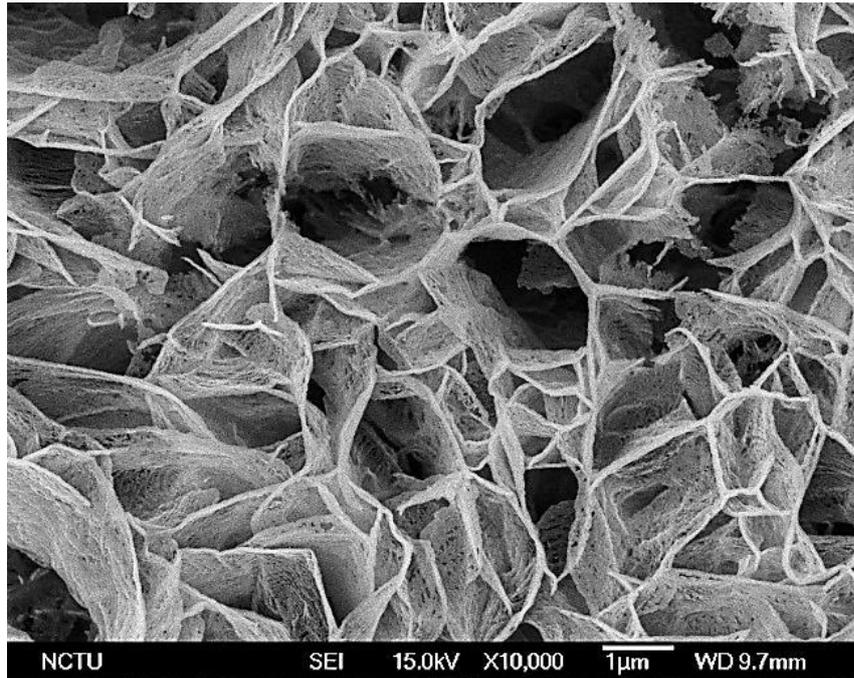
(a)



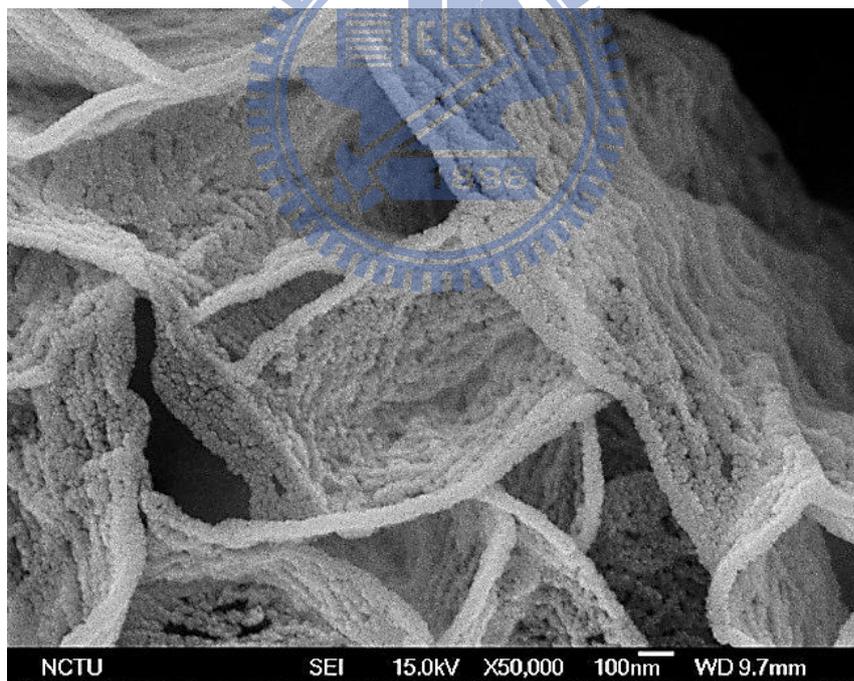
(b)

圖 4-13 沉積時間 28 小時在 350°C 鍛燒後的 SEM 平面圖

(a)10000 倍(b)50000 倍



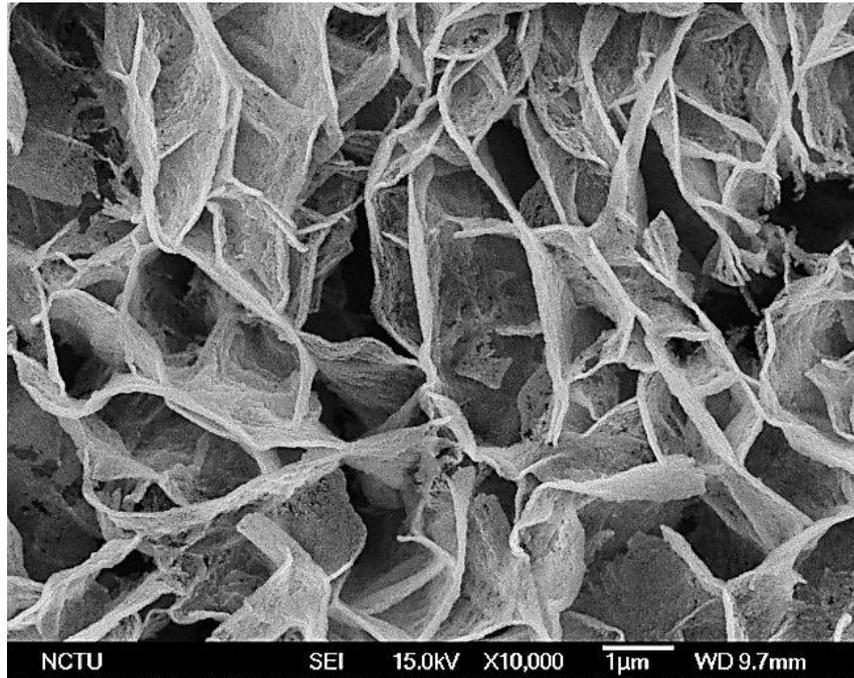
(a)



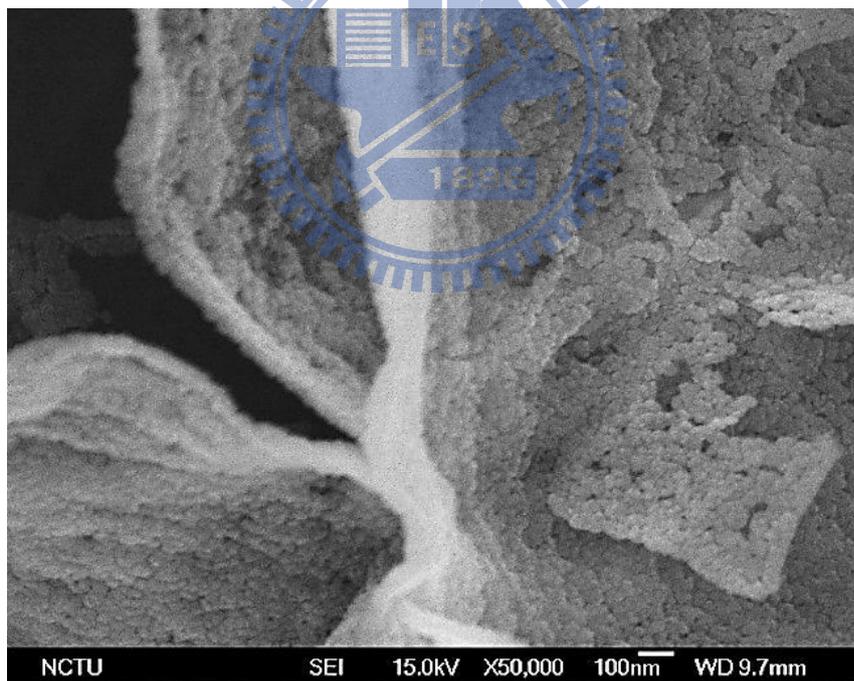
(b)

圖 4-14 沉積時間 32 小時在 350°C 鍛燒後的 SEM 平面圖

(a)10000 倍(b)50000 倍



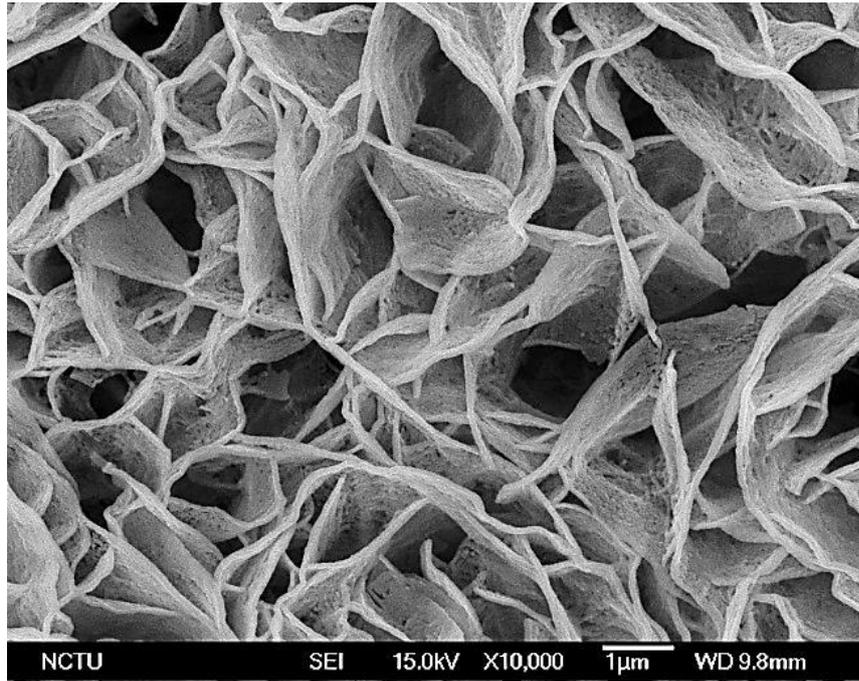
(a)



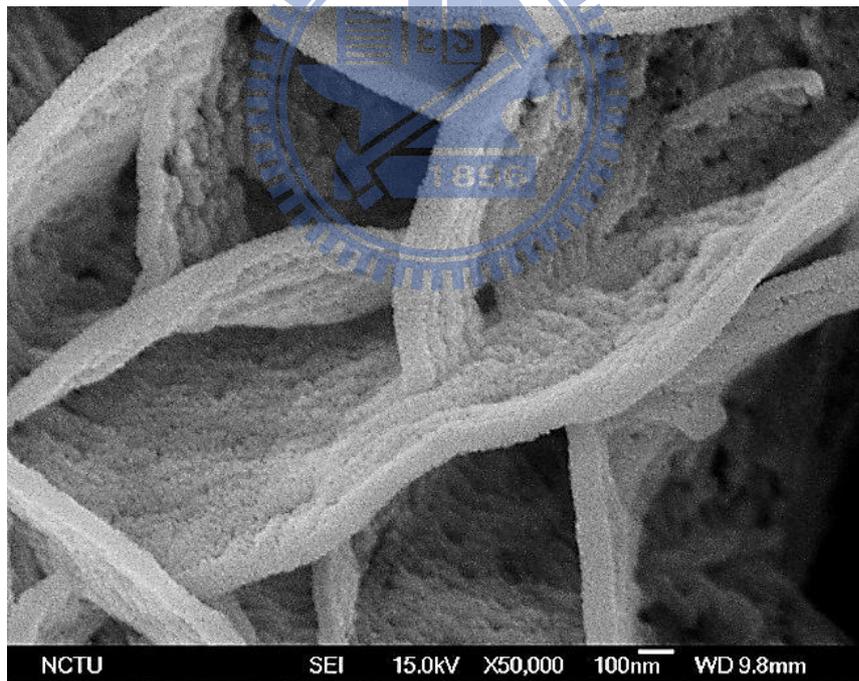
(b)

圖 4-15 沉積時間 36 小時在 350°C 鍛燒後的 SEM 平面圖

(a)10000 倍(b)50000 倍



(a)



(c)

(d)

圖 4-16 沉積時間 48 小時在 350°C 鍛燒後的 SEM 平面圖

(a)10000 倍(b)50000 倍

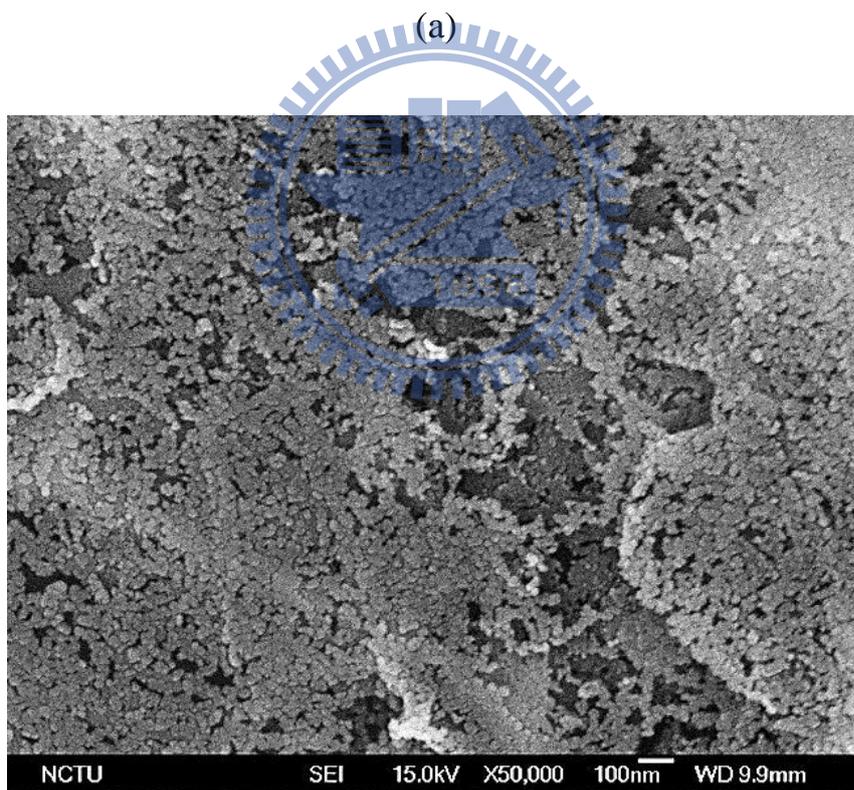
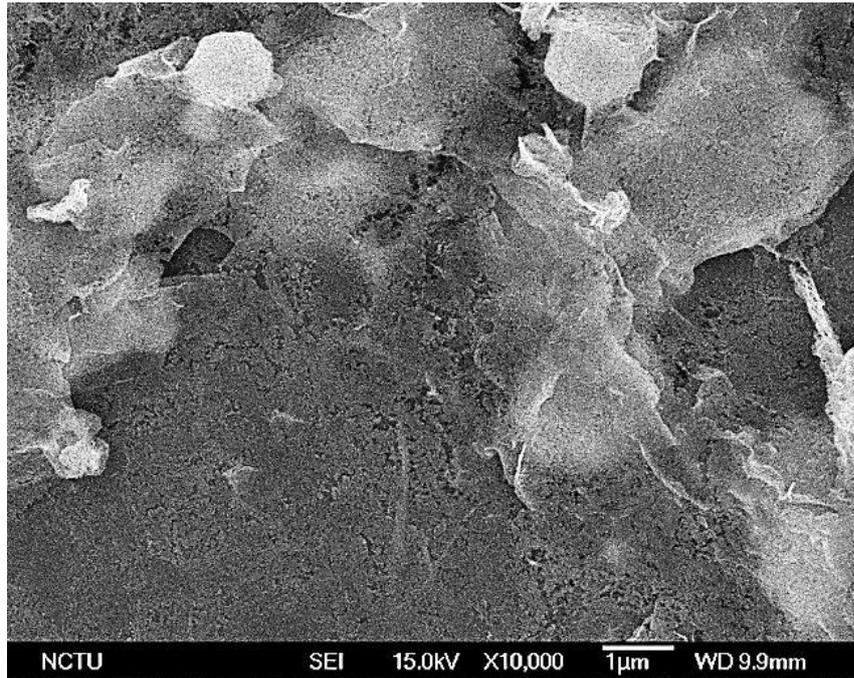
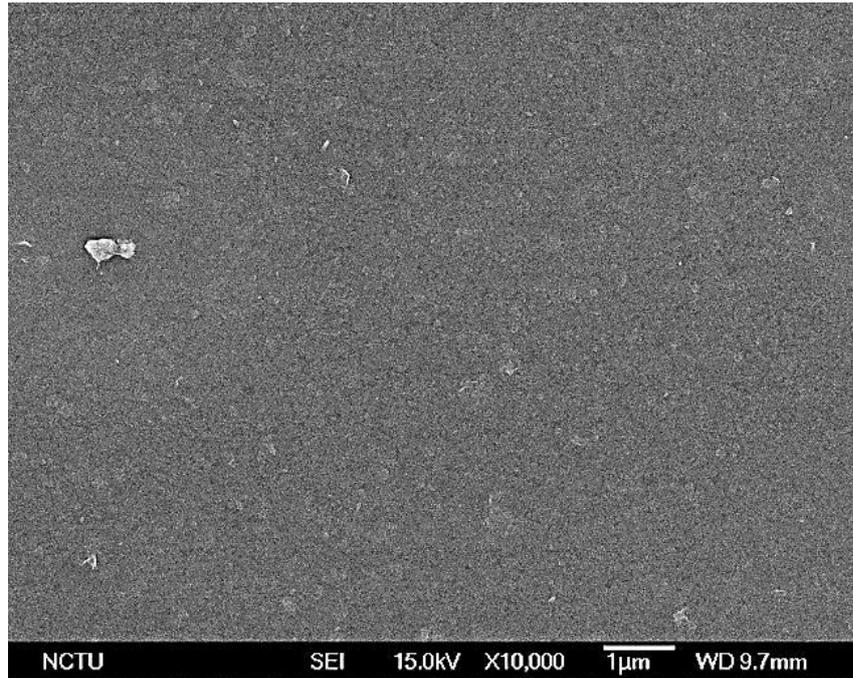
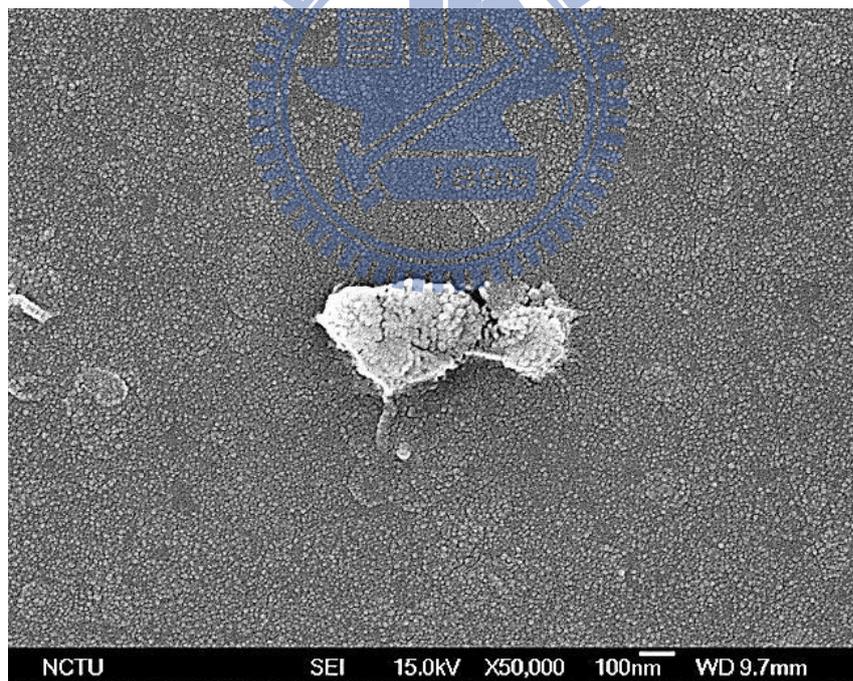


圖 4-17 沉積時間 60 小時在 350°C 鍛燒後的 SEM 平面圖

(a)10000 倍(b)50000 倍



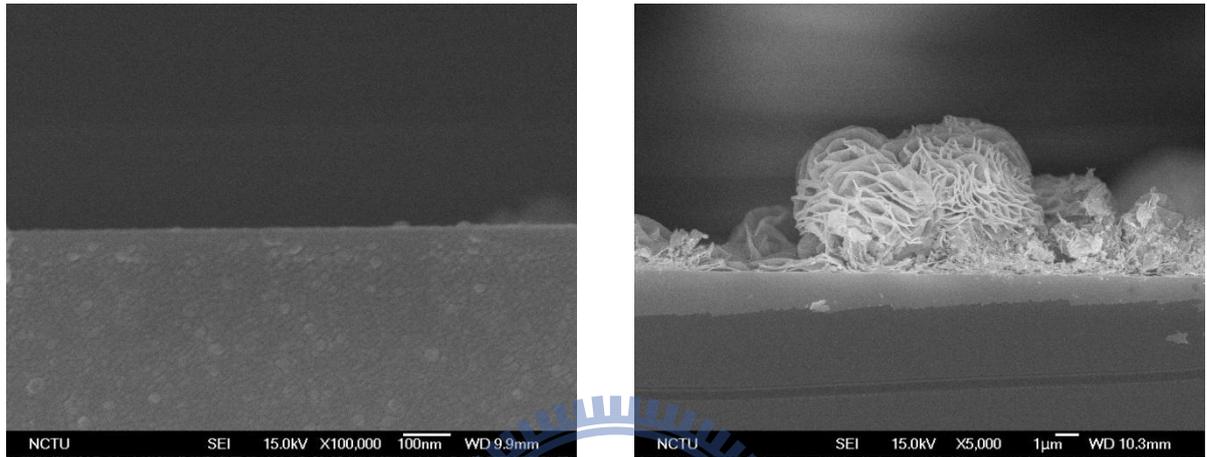
(a)



(b)

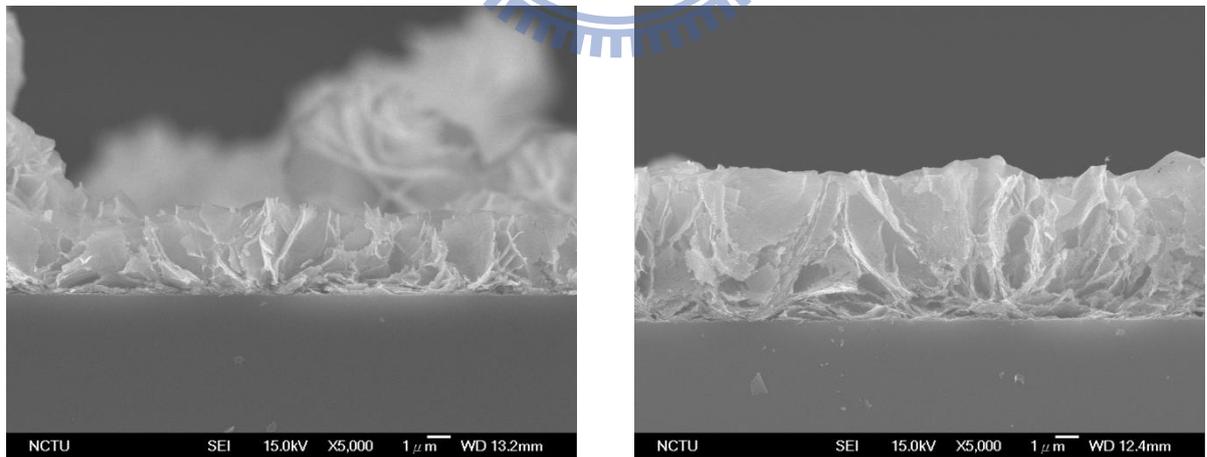
圖 4-18 沉積時間 72 小時在 350°C 鍛燒後的 SEM 平面圖 (a)10000 倍

(b)50000 倍



(a)

(b)



(c)

(d)

圖 4-19 沉積時間 20 至 32 小時在 350°C 鍛燒後的 SEM 橫截面圖

(a)20(b)24(c)28(d)32 小時

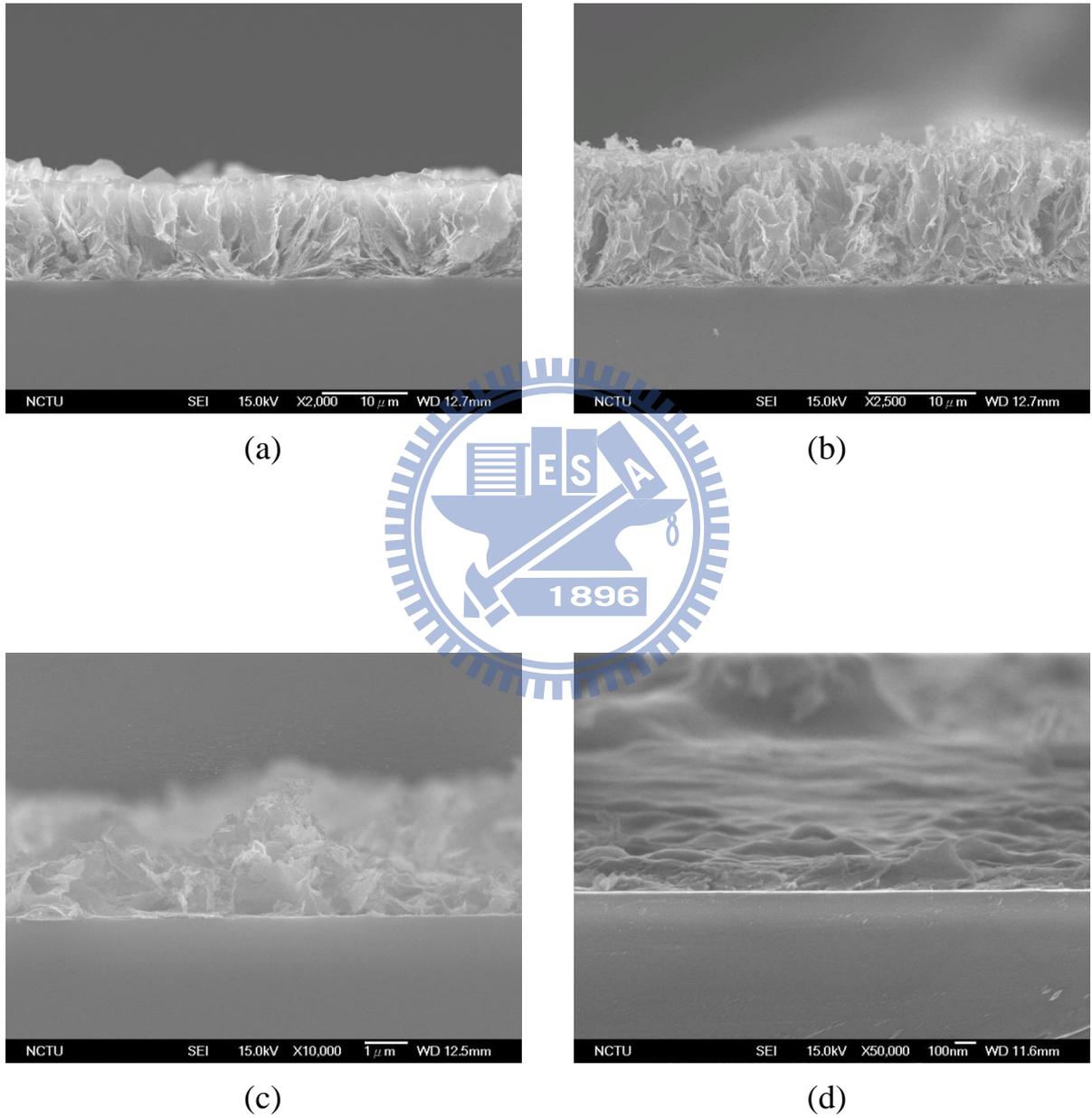


圖 4-20 沉積時間 36 至 72 小時在 350°C 鍛燒後的 SEM 橫截面圖

(a)36(b)48(c)60(d)72 小時

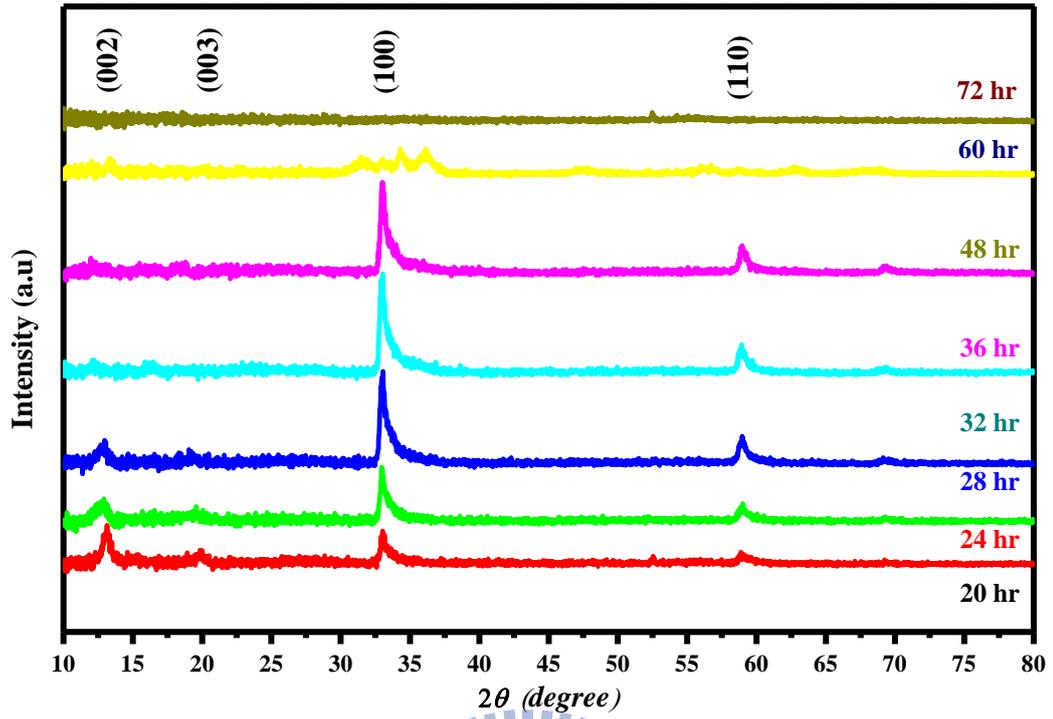


圖 4-21 沉積時間 20 至 72 小時的 XRD 分析圖譜

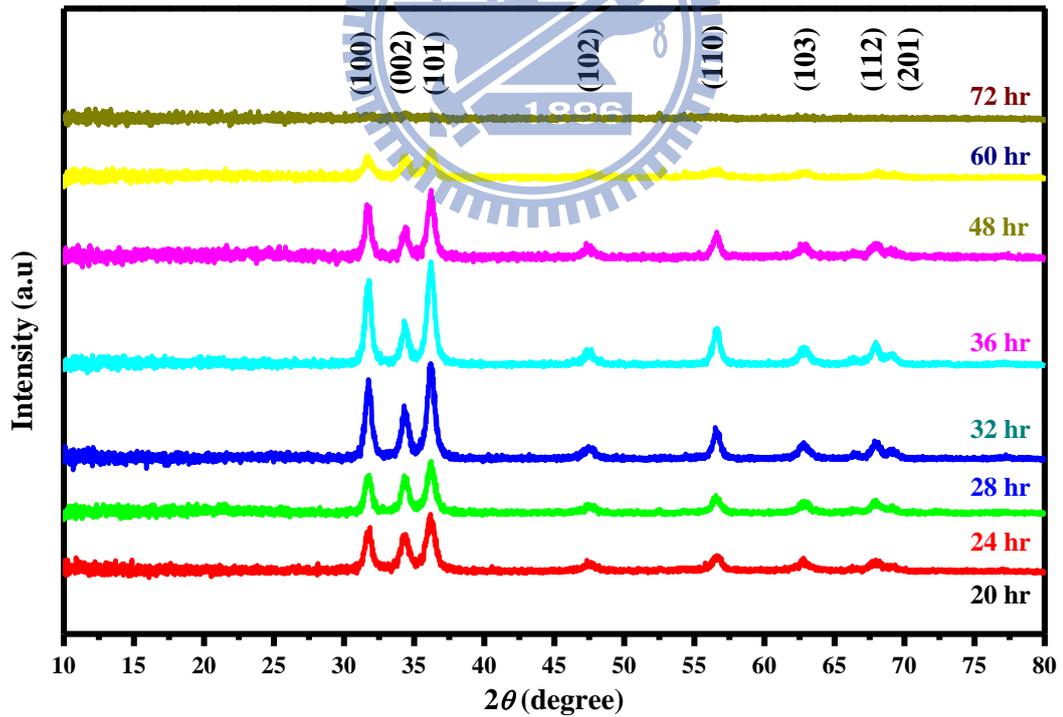


圖 4-22 沉積時間 20 至 72 小時經  $350^{\circ}\text{C}$  鍛燒後的 XRD 分析圖譜

## 4.2 真空下氧化鋅奈米片薄膜對 CO 氣體之電性量測

為了瞭解一氧化碳在氧化鋅奈米片薄膜表面作用的機制，我們將製備好的氧化鋅奈米片薄膜放入真空系統中進行一氧化碳對於氧化鋅奈米片薄膜的電性量測。在量測前，所有的試片均經過 350°C 退火處理。量測方式是先將製備好的氧化鋅奈米片薄膜，在兩端點上銀膠電極，置入烘箱後烤乾，再將其置入真空腔體中，利用鎢金屬探針點在電極上，進行電性的量測。使用的一氧化碳氣體為 1% 一氧化碳與 99% 氮氣之混合氣體。在量測前，先打開機械汞，使真空腔體中的壓力值下降到  $2 \times 10^{-2}$  torr 左右，再開始進行量測。而量測的總秒數為 1860 秒，0 至 60 秒，此時為真空狀態，尚未通入一氧化碳，壓力值約為  $2 \times 10^{-2}$  torr；60 至 360 秒，此時將一氧化碳通入真空腔體中，通入時間為 5 分鐘，壓力值上升到 1 torr；360 至 960 秒，此時關掉通入的一氧化碳，壓力值下降到  $2 \times 10^{-2}$  torr，使氧化鋅奈米片薄膜恢復等待 10 分鐘；960 至 1260 秒，此時將一氧化碳通入，壓力值上升到 1 torr，讓氧化鋅奈米片薄膜與一氧化碳再次作用，持續時間為 5 分鐘；1260 至 1860 秒，此時將一氧化碳關掉，使壓力值下降到  $2 \times 10^{-2}$  torr，隨後結束一次完整的量測。

本節使用的氧化鋅奈米片薄膜，沉積濃度為 0.15M 的醋酸鋅溶液，鍛燒溫度為 350°C，沉積時間為 20 至 72 小時，為上節中所製備的氧化鋅奈米

片薄膜。沉積時間 20、60、72 小時之薄膜無法量測，因其電阻值太大，使電流值太小無法測得。圖 4-23 為對不同沉積時間的氧化鋅奈米片薄膜，感測溫度為 100°C 下進行一氧化碳感測的電性量測。可以發現，當一氧化碳通入腔體時，氧化鋅奈米片薄膜的電流值隨著通入時間增加而增加，也就是電阻值隨著通入時間增加而下降，圖 4-24 為換算成響應值的轉換圖，可以發現沉積 32 小時的氧化鋅薄膜對一氧化碳具有最佳的反應。圖 4-25 為在真空下，感測溫度為 100°C，不同沉積時間的氧化鋅奈米片薄膜所量測到的響應值；可以發現沉積時間為 32 小時，它擁有比其它沉積時間更高的響應值，參照沉積時間 20 至 72 小時的 SEM 平面及橫截面圖；觀察沉積時間 24 小時的試片，其表面形貌尚未完全長成片狀結構，如圖 4-12 所示，且其膜厚也尚未均勻，無法像 28 小時提供大感測表面積；而 28 至 48 小時，表面形貌已長出片狀結構，如圖 4-13 到圖 4-16 所示，所以其響應值較 24 小時有所提升；28 至 48 小時的表面形貌差不多，有所區別的為其薄膜厚度。而 32 小時響應值最佳的原因可能與物理性質或化學性質有關，目前尚未能釐清。圖 4-26 為真空下氧化鋅奈米片薄膜在感測溫度 100°C 感測一氧化碳氣體，感測前後的 XPS 分析能譜；從 XPS 分析結果上來看，其表面鋅的訊號並無明顯的位移，代表其表面鋅是以氧化鋅的化學態存在。圖 4-27 為氧化鋅奈米片薄膜在真空中進行一氧化碳感測後的 SEM 圖，對照圖 4-12 至圖 4-16，表面仍維持顆粒狀的粗糙面圖 4-28 為真空下氧化鋅奈米片薄膜在感

測溫度 100°C 感測一氧化碳前與感測後的 XRD 分析圖譜。；從 XRD 分析上來看，其晶體結構維持氧化鋅的結構。圖 4-29 為氧化鋅奈米片薄膜在真空中感測一氧化碳後的 TEM 影像，圖中的繞射圖形是由傅立葉轉換所得，我們可以發現有氧化鋅的訊號，感測後其結晶結構仍為氧化鋅。

我們將感測溫度升到 200°C，通入 1 torr 的一氧化碳，量測的電性圖如圖 4-30 所示。我們發現到當在 60 至 360 秒，通入一氧化碳的過程中，約在 200 秒左右其原本上升的電流值會開始下降。圖 4-31 為感測溫度 200°C，通入 1 torr 的一氧化碳，對於氧化鋅奈米片薄膜的響應值圖。圖 4-32 為在真空下，感測溫度為 200°C，不同沉積時間的氧化鋅奈米片薄膜所量測到的響應值。可以發現到在 200 °C 下，無論何種沉積時間的參數有著差不多的響應值，介於 3.5-4 之間。圖 4-33 為真空中感測溫度 200°C 感測後之 SEM 平面圖，試片為沉積時間 32 小時之氧化鋅薄膜，對照圖 4-14，感測後表面明顯有顆粒的集結，且片狀結構厚度變厚。圖 4-34 為真空中感測溫度 200°C 感測前後之 XRD 圖，感測前後結晶結構仍維持氧化鋅的晶體構造。圖 4-35 為感測溫度 200°C 感測後之 TEM 圖，可以發現有明顯的金屬鋅訊號，代表有氧化鋅被還原成金屬鋅。

在真空中感測溫度 200°C 下感測一氧化碳感測機制若為前面所述為一氧化碳與吸附在氧化鋅表面的氧離子產生反應，則無法解釋在第二循環的時候其感測有再現性，因為真空中僅有少量氧氣可以吸附在氧化鋅表面，

離子吸附機制不適用在真空中氧化鋅感測一氧化碳，因此，我們提出了另一個理論，如圖 4-36 所示。首先，一氧化碳通入腔體中，如圖 4-36(a)所示，一氧化碳與氧化鋅表面的氧原子產生反應，產生二氧化碳。圖 4-36(b)，一氧化碳吸附在空的鋅的位置，且與鄰近的氧原子產生二氧化碳，而一氧化碳吸附在氧化鋅表面上，扮演著一個電子施體(electron donor)的腳色，使得氧化鋅奈米片薄膜內部的載子濃度上升，電流值上升，電阻值下降。圖 4-36(c)，一氧化碳持續的與氧化鋅表面的氧原子產生反應，在表面形成鋅。圖 4-36(d)，持續的形成鋅阻斷了吸附在表面的一氧化碳提供載子給內部的氧化鋅，使得一氧化碳無法與氧化鋅繼續產生反應，使得電流值下降。在表面形成的鋅慢慢聚集成顆粒狀的鋅粒子，露出氧化鋅，因此進行第二個循環測試時，一氧化碳可以繼續與氧化鋅產生反應。

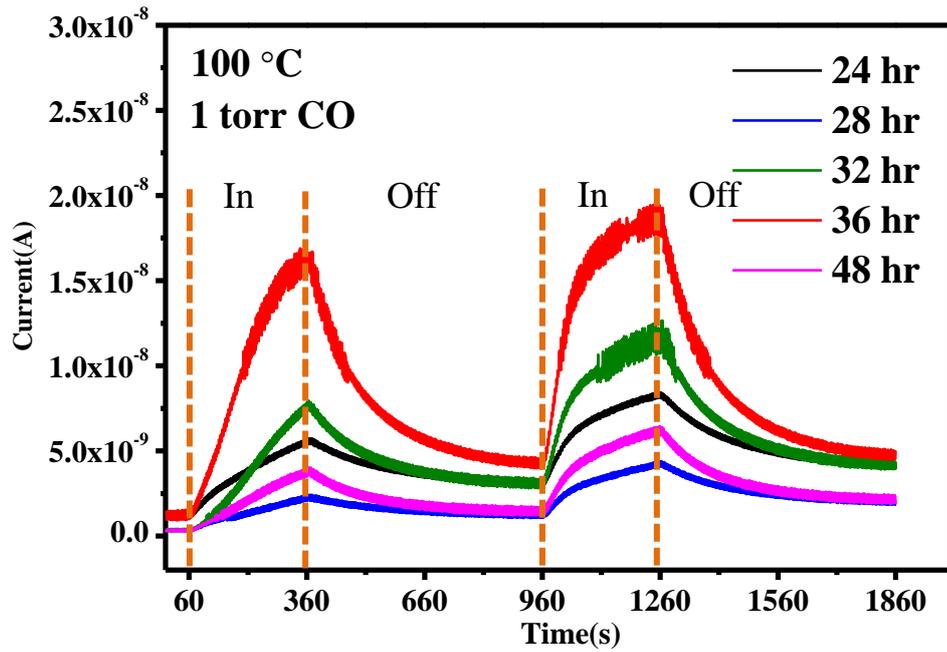


圖 4-23 真空下不同沉積時間的氧化鋅奈米片薄膜對一氧化碳感測之電性變化。感測溫度為 100°C，通入的一氧化碳為 1 torr。

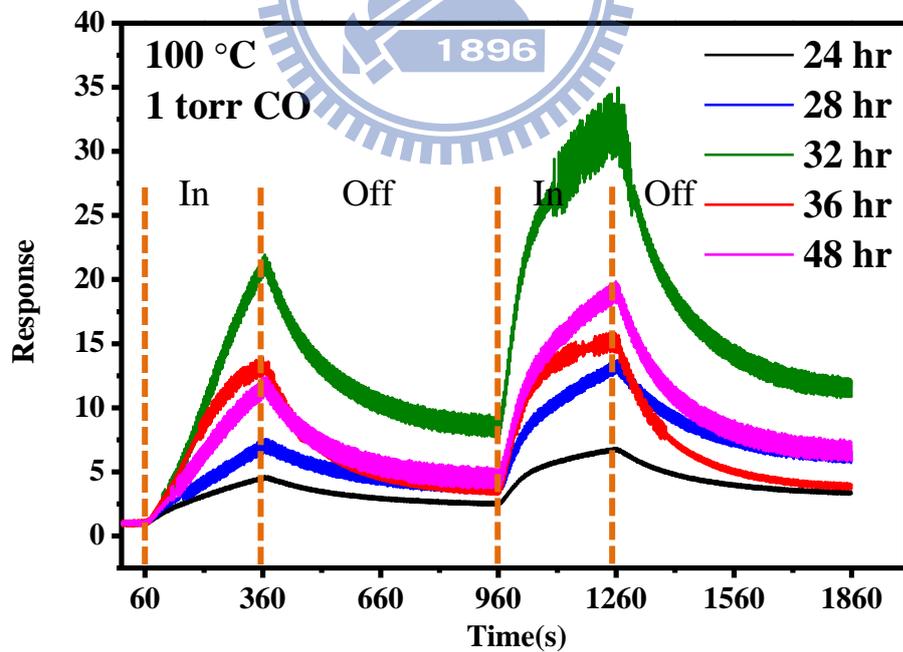


圖 4-24 真空下不同沉積時間的氧化鋅奈米片薄膜對一氧化碳感測之響應值。感測溫度為 100°C，通入的一氧化碳為 1 torr

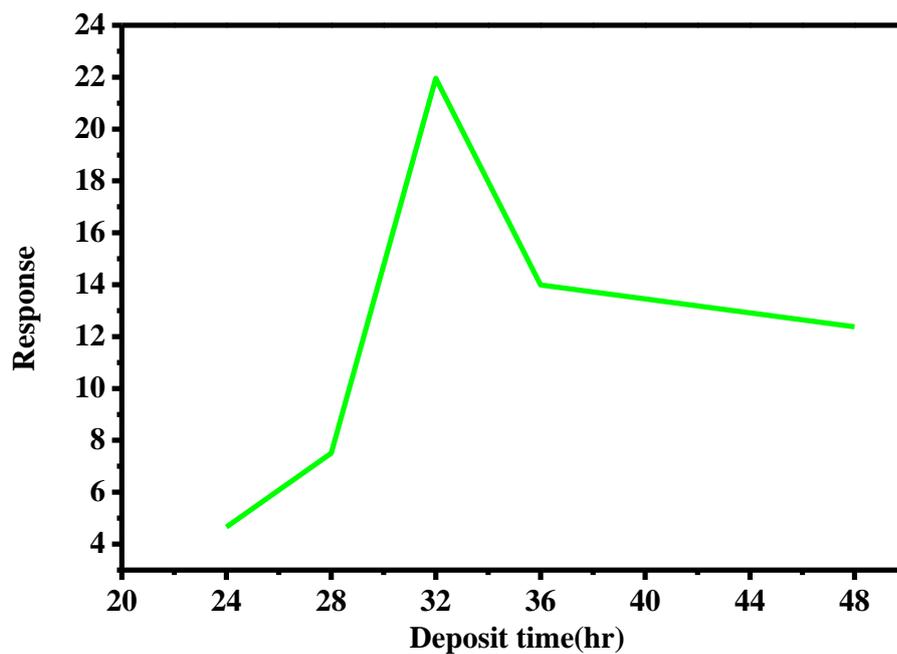


圖 4-25 真空下感測溫度 100°C 時，氧化鋅奈米片薄膜對於一氧化碳的響應值與薄膜沉積時間之關係

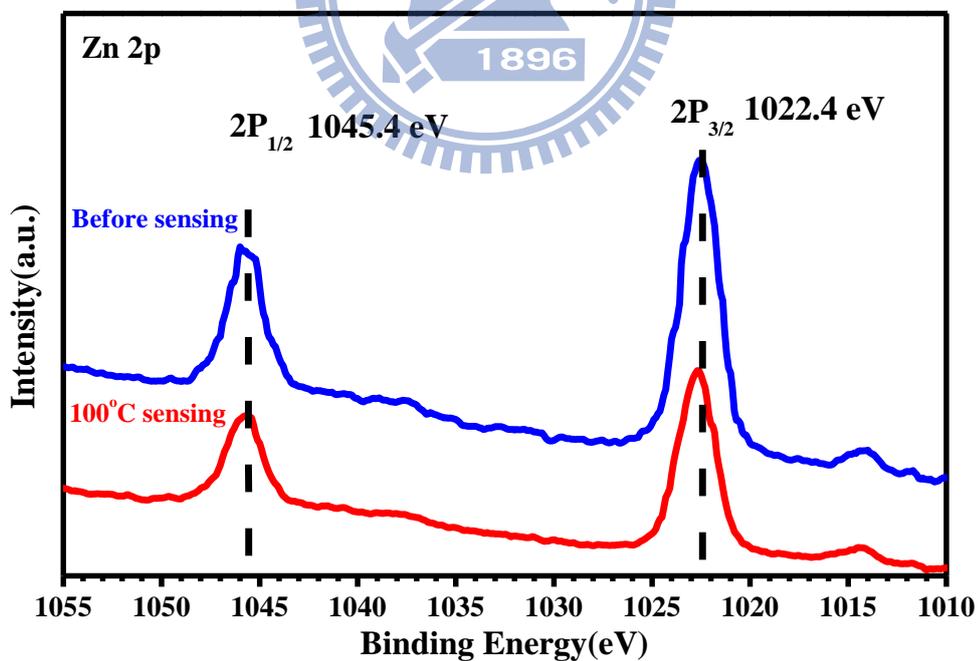
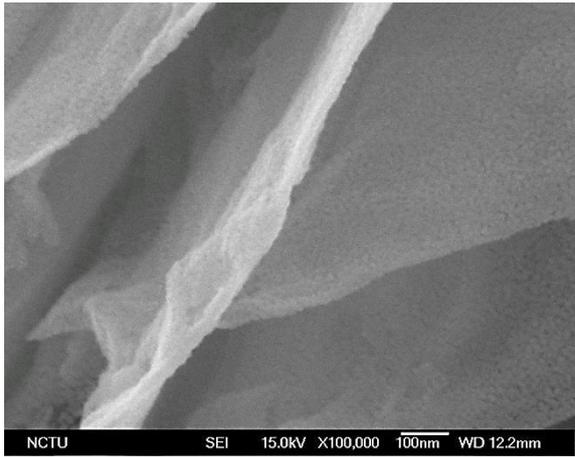
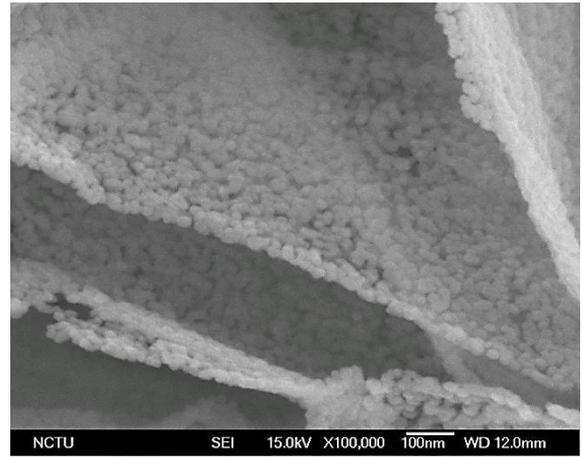


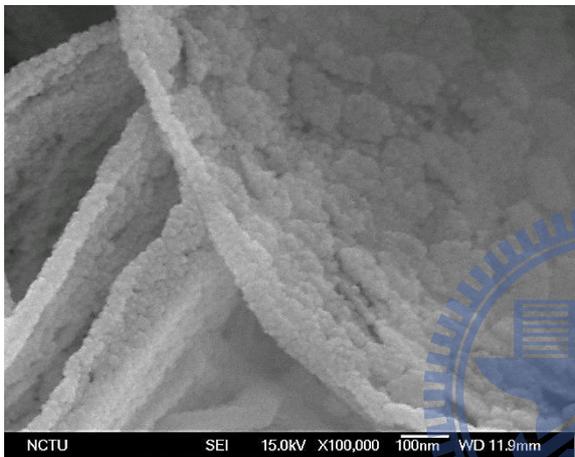
圖 4-26 真空下沉積時間 32 小時的氧化鋅奈米片薄膜感測溫度 100°C，感測前後的 XPS 圖譜分析



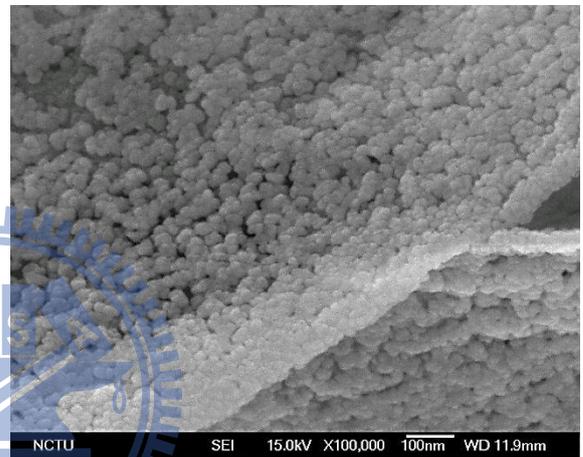
(a)



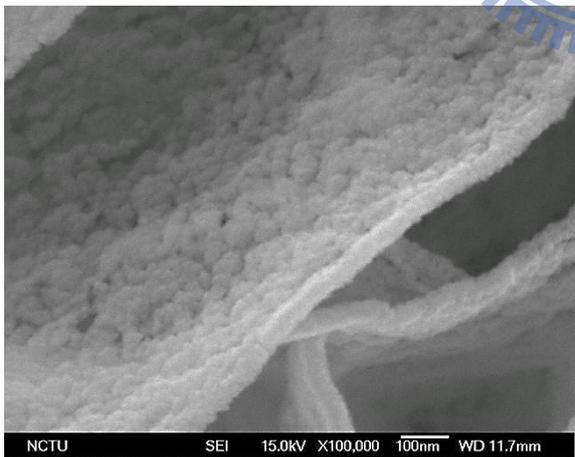
(b)



(c)



(d)



(e)

圖 4-27 氧化鋅奈米片薄膜在真空中感測後的 SEM 圖(a)24hr (b)28hr (c)32hr  
(d)36hr (e)48hr

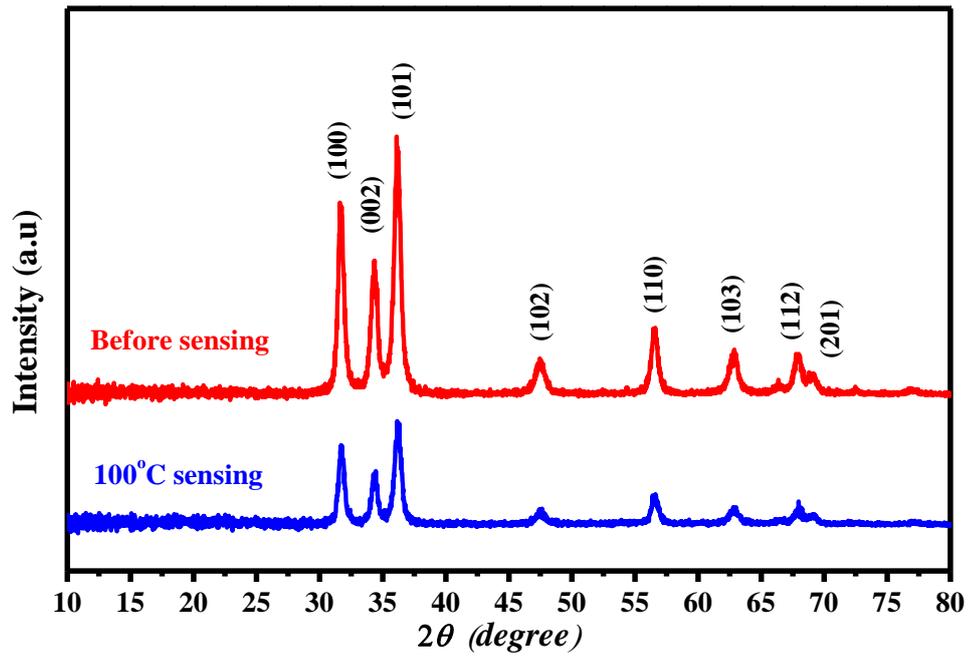


圖 4-28 真空下感測溫度 100°C，感測前後的 XRD 圖

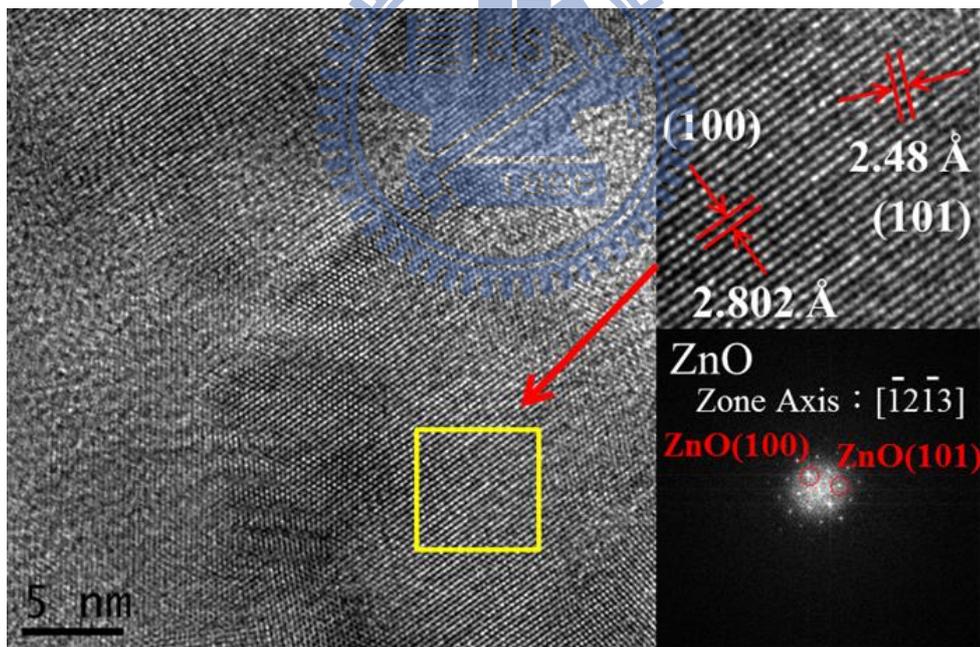


圖 4-29 真空下氧化鋅奈米片薄膜感測溫度 100°C，感測後的 TEM 圖

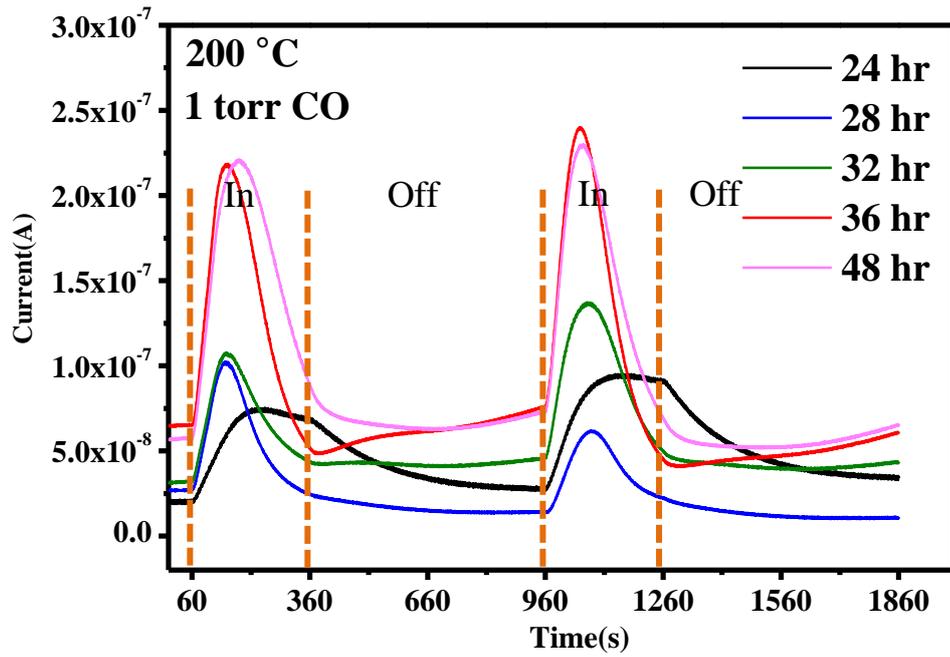


圖 4-30 真空下不同沉積時間的氧化鋅奈米片薄膜對一氧化碳感測之電性

變化。感測溫度為 200°C，通入的一氧化碳為 1 torr

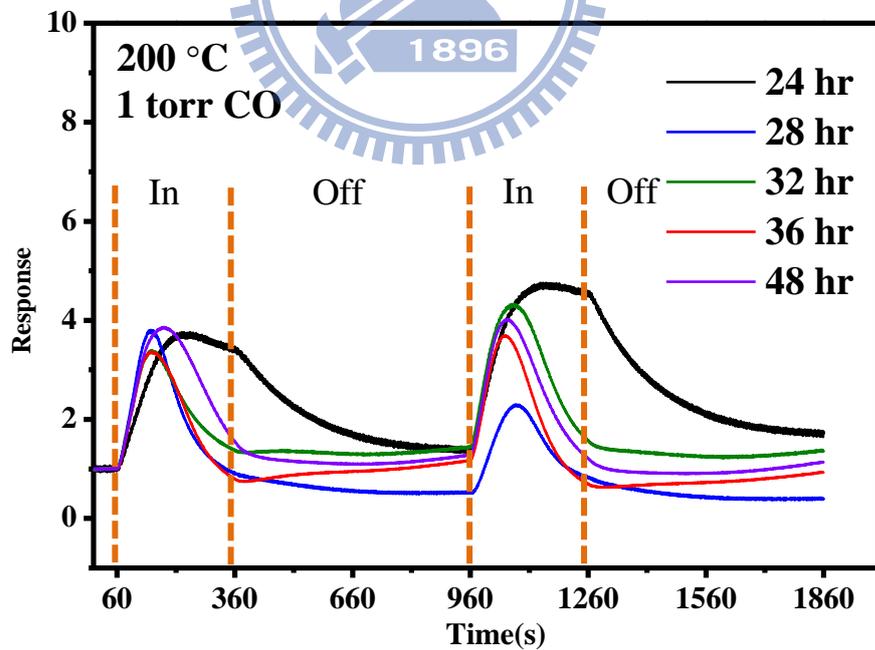


圖 4-31 真空下不同沉積時間的氧化鋅奈米片薄膜對一氧化碳感測之響應值。

感測溫度為 200°C，通入的一氧化碳為 1 torr

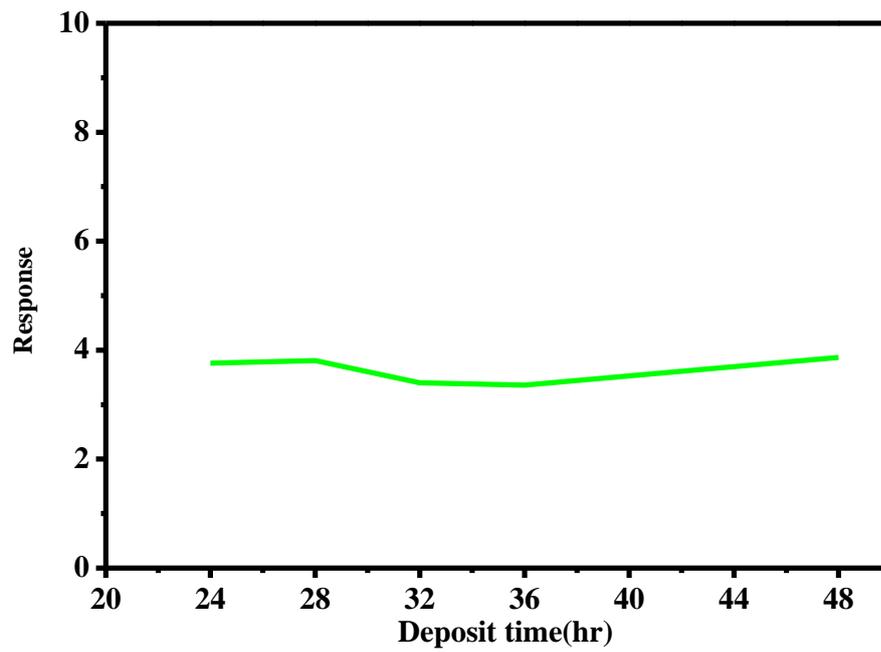


圖 4-32 真空下感測溫度 200°C，氧化鋅奈米片薄膜對於一氧化碳的響應值與薄膜沉積時間之關係。

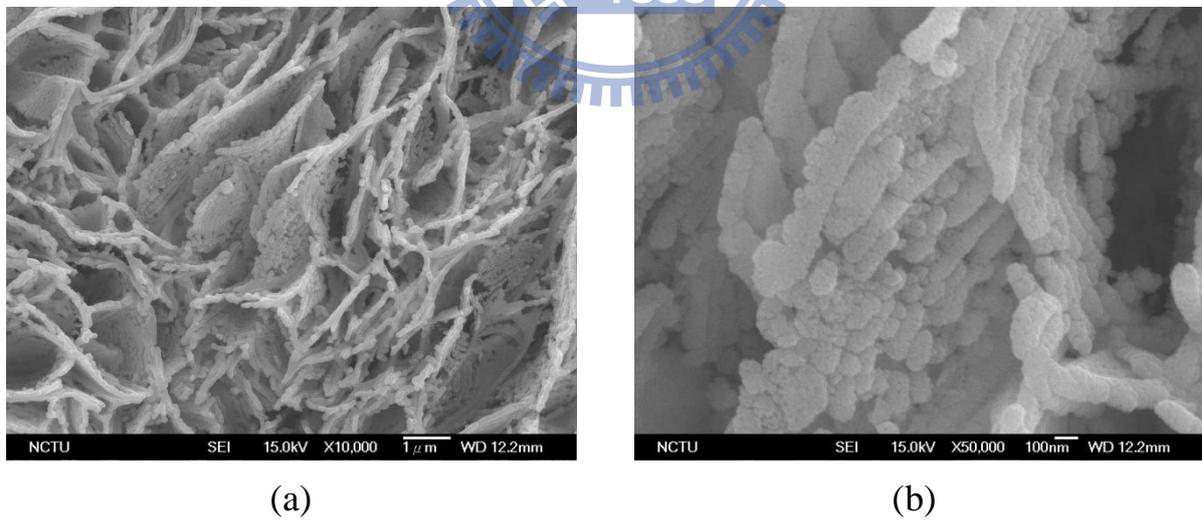


圖 4-33 真空下感測溫度 200°C，感測後 SEM 平面圖(a)10000 倍(b)50000 倍

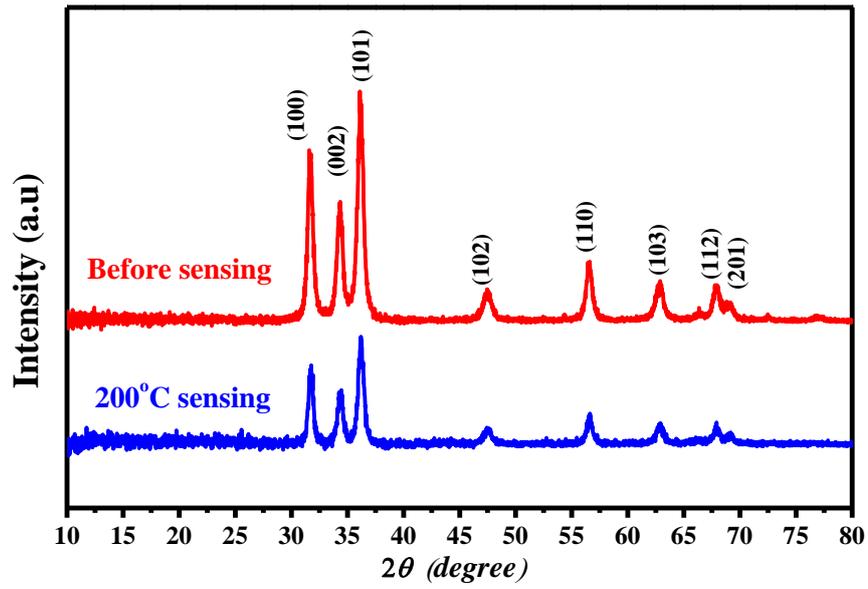


圖 4-34 真空下感測溫度 200°C 感測前後之 XRD 圖

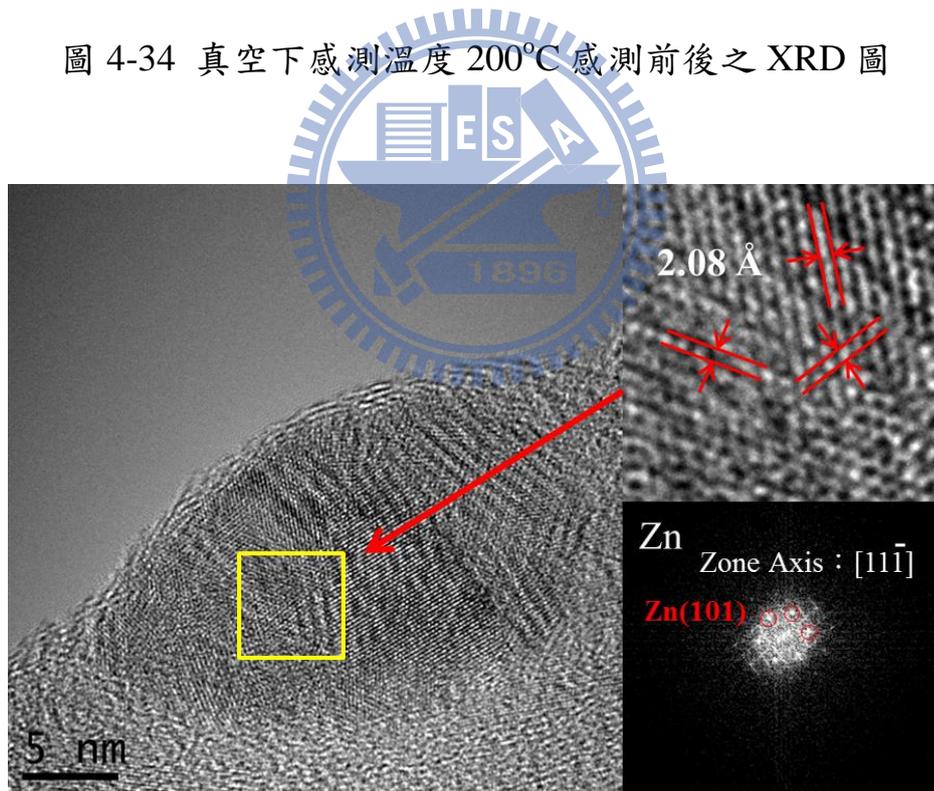


圖 4-35 真空中感測溫度 200°C 感測後之 TEM 圖

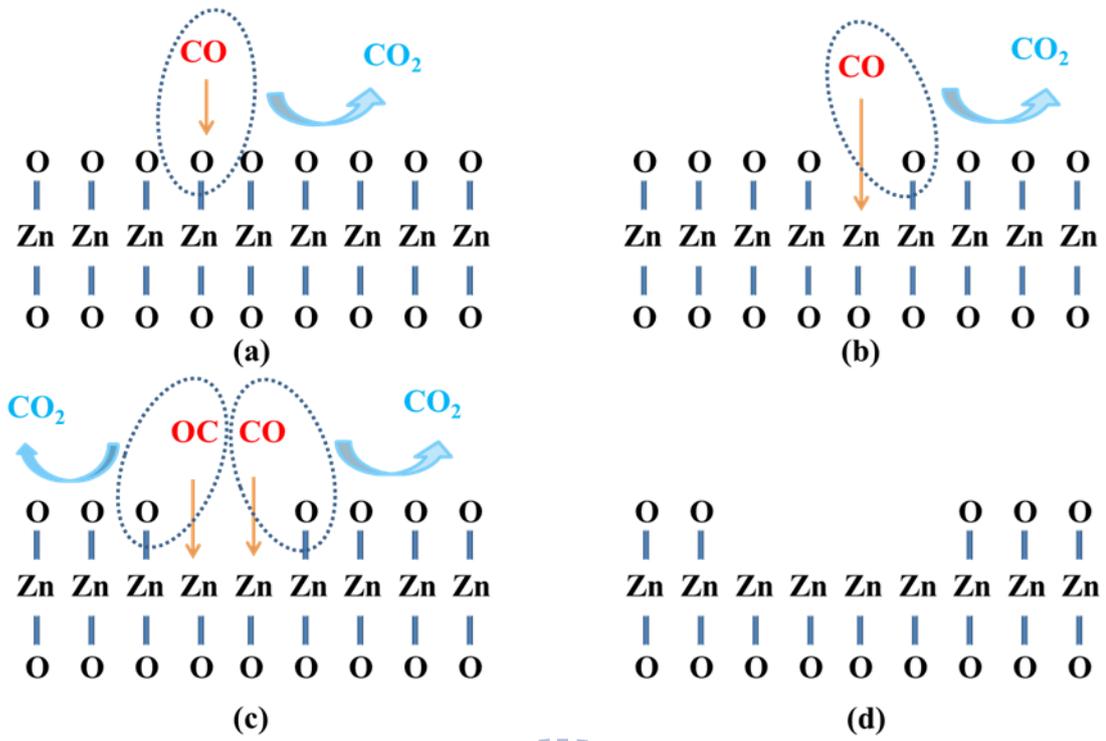


圖 4-36 真空中感測溫度  $200^\circ\text{C}$  下感測機制



### 4.3 大氣下氧化鋅奈米片薄膜對 CO 氣體之電性量測

為了瞭解在大氣環境下對一氧化碳的感測效應，我們使用沉積時間 32 小時，沉積濃度 0.15M，鍛燒溫度 350°C 的氧化鋅奈米片薄膜的試片做測試。本實驗大氣電性量測系統結構，如圖 3-12 所示。為了調節一氧化碳的濃度，我們安裝兩台流量控制器，一台控制乾空氣的流量，一台控制一氧化碳混合氮氣的流量，在量測的過程中，乾空氣保持開啟狀態，固定流量為 200 sccm，我們藉由調整一氧化碳氣體的流量，來達到濃度控制的作用。表 4-6 為氣體濃度換算表。

表 4-6 氣體濃度換算表

一氧化碳流量(10%)(sccm)	乾空氣流量(sccm)	換算濃度(ppm)
1	200	500
2	200	1000
5.1	200	2500
10.5	200	5000
22.4	200	10000
67	200	25000
200	200	50000

量測的區間如真空下量測的方式，我們在 0 至 60 秒，通入 200 sccm 的乾空氣，在 60 至 360 秒，通入 200 sccm 的乾空氣與設定好流量的一氧化碳；在 360 至 960 秒，此時關掉一氧化碳，乾空氣持續以 200 sccm 流通；在 960 至 1260 秒，再開啟一氧化碳，也持續通入乾空氣 200 sccm；在 1260

至 1860 秒，此時將一氧化碳關掉，乾空氣持續以 200 sccm 通入，隨後結束一次的量測。

圖 4-37 為氧化鋅奈米片薄膜在大氣下的電性量測圖，感測溫度為室溫 25°C，(a)為通入 500 ppm 的一氧化碳，(b)為 1000 ppm，(c)為 2500 ppm，(d)為 5000 ppm，(e)為 10000 ppm，(f)為 25000 ppm，(g)為 50000 ppm 的一氧化碳濃度。在室溫，對於一氧化碳的感測，電性表現上並不明顯，隨著通入一氧化碳氣體濃度增加，反應在電性上並無明顯反應。

圖 4-38 為氧化鋅奈米片薄膜在大氣下的電性量測圖，感測溫度為 50°C，(a)為通入 500 ppm 的一氧化碳，(b)為 1000 ppm，(c)為 2500 ppm，(d)為 5000 ppm，(e)為 10000 ppm，(f)為 25000 ppm，(g)為 50000 ppm 的一氧化碳濃度，此時的反應如溫度 25°C 下量測一樣，電性量測圖上並無明顯反應。

圖 4-39 為氧化鋅奈米片薄膜在大氣下電性量測圖，感測溫度為 100°C，(a)為通入 500 ppm 的一氧化碳，(b)為 1000 ppm，(c)為 2500 ppm，(d)為 5000 ppm，(e)為 10000 ppm，(f)為 25000 ppm，(g)為 50000 ppm 的一氧化碳濃度，可以觀察到，當通入一氧化碳濃度低於 5000 ppm 時，電性圖上並沒有明顯變化，當通入濃度高於 10000 ppm，隨著通入時間的增加，電流值漸漸上升。隨著一氧化碳濃度增加，電流改變量增大，響應值也隨之增大。

圖 4-40 為氧化鋅奈米片薄膜在大氣下電性量測圖，感測溫度為 150°C，(a)為通入 500 ppm 的一氧化碳，(b)為 1000 ppm，(c)為 2500 ppm，(d)為 5000

ppm, (e) 為 10000 ppm, (f) 為 25000 ppm, (g) 為 50000 ppm 的一氧化碳濃度，在 500 至 5000 ppm 的一氧化碳濃度下，電性反應出現了反轉的現象，意即一般氧化鋅感測一氧化碳時，電流值會提升，但是觀察到的現象卻是電性下降，有所不同。當一氧化碳濃度提高後，電流值又再度上升，恢復典型氧化鋅一氧化碳感測器的特性。關於此一特殊的現象，目前還沒有文獻報導，其在表面產生的反應機制尚待研究。

圖 4-41 為氧化鋅奈米片薄膜在大氣下電性量測圖，感測溫度為 200°C，(a) 為通入 500 ppm 的一氧化碳，(b) 為 1000 ppm, (c) 為 2500 ppm, (d) 為 5000 ppm, (e) 為 10000 ppm, (f) 為 25000 ppm, (g) 為 50000 ppm 的一氧化碳濃度，當一氧化碳濃度為 2500 ppm 時，電性上即有反應，當濃度提升至 5000 至 50000 ppm，反應的電流值隨著濃度的提高而增加。

圖 4-42 為氧化鋅奈米片薄膜在大氣下，不同感測溫度對應不同一氧化碳濃度之響應值關係圖，隨著感測溫度的提升，響應值也隨之有所提升，而在感測溫度為 150°C 時，因為出現了反轉的現象，使得響應值的大小不如預期的提升，原因尚未明瞭。

圖 4-43 氧化鋅奈米片薄膜在不同一氧化碳濃度對應不同感測溫度之響應值關係圖。除了感測溫度 25°C 與 50°C 以外，其餘的感測溫度，其響應值皆隨著一氧化碳通入濃度的增加而增加，而這反應在感測溫度為 200°C 時最為明顯。

我們對進行一氧化碳感測過後的氧化鋅奈米片薄膜進行材料分析，圖 4-44 為氧化鋅奈米片薄膜在大氣下感測一氧化碳後的 XRD 圖譜，由下而上分別為感測前、25°C 感測後、50°C 感測後、100°C 感測後、150°C 感測後與 200°C 感測後的訊號。氣體感測前後，XRD 峰值皆相近，並無太大改變，代表在大氣下進行感測時，其晶體結構並無太大改變。圖 4-45、圖 4-46 為氧化鋅奈米片薄膜在大氣下感測一氧化碳後的 XPS 圖譜。在圖 4-45 中，1022.4 eV 為 Zn 2P<sub>3/2</sub> 的訊號，1045.4 eV 為 Zn 2P<sub>1/2</sub> 的訊號，感測前後的訊號並無明顯改變。圖 4-46 為氧化鋅奈米片薄膜的 O 1s 訊號，530.14 eV 為氧化鋅中，O<sup>2-</sup> 的訊號[44][87-91]；531.1 eV 為 -OH 的訊號；531.26 eV 為氧化鋅中的氧空缺位置 V<sub>O</sub> 所產生的 O<sup>2-</sup> 與 O 訊號；533 eV 為水氣 H<sub>2</sub>O 的訊號；534.5 為 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 的訊號。由表層的分析可以發現，在感測前與感測溫度 100 至 200°C 感測後，感測後之 530.14 eV 的峰值略微下降，氧化鋅中的 O<sup>2-</sup> 訊號減少，有部分的 ZnO 還原成 Zn，可以應證真空中的感測機制。

與氧化鋅奈米片狀結構比較，我們利用磁性濺鍍法沉積了平面結構之氧化鋅薄膜，並在感測溫度 200°C 與 50000 ppm 之一氧化碳下量測。圖 4-47 為磁性濺鍍成長之氧化鋅薄膜，其表面結構平整。圖 4-48 為進行一氧化碳量測之電性圖，與奈米片狀結構比較，平面結構對於一氧化碳之反應甚小，奈米片狀結構確實可以提升對於氣體感測之特性。

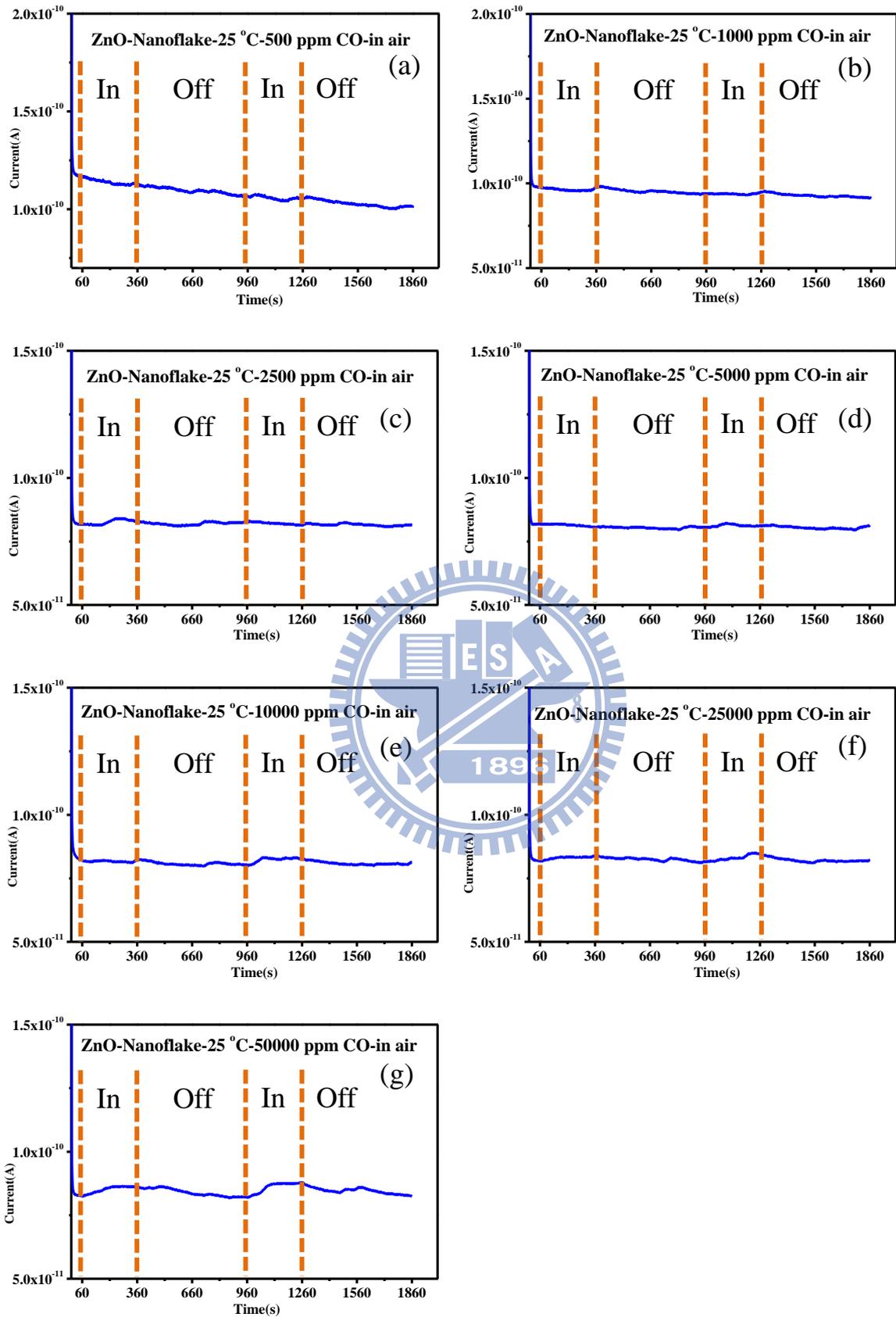


圖 4-37 氧化鋅奈米片薄膜在大氣下的電性量測圖(25°C)

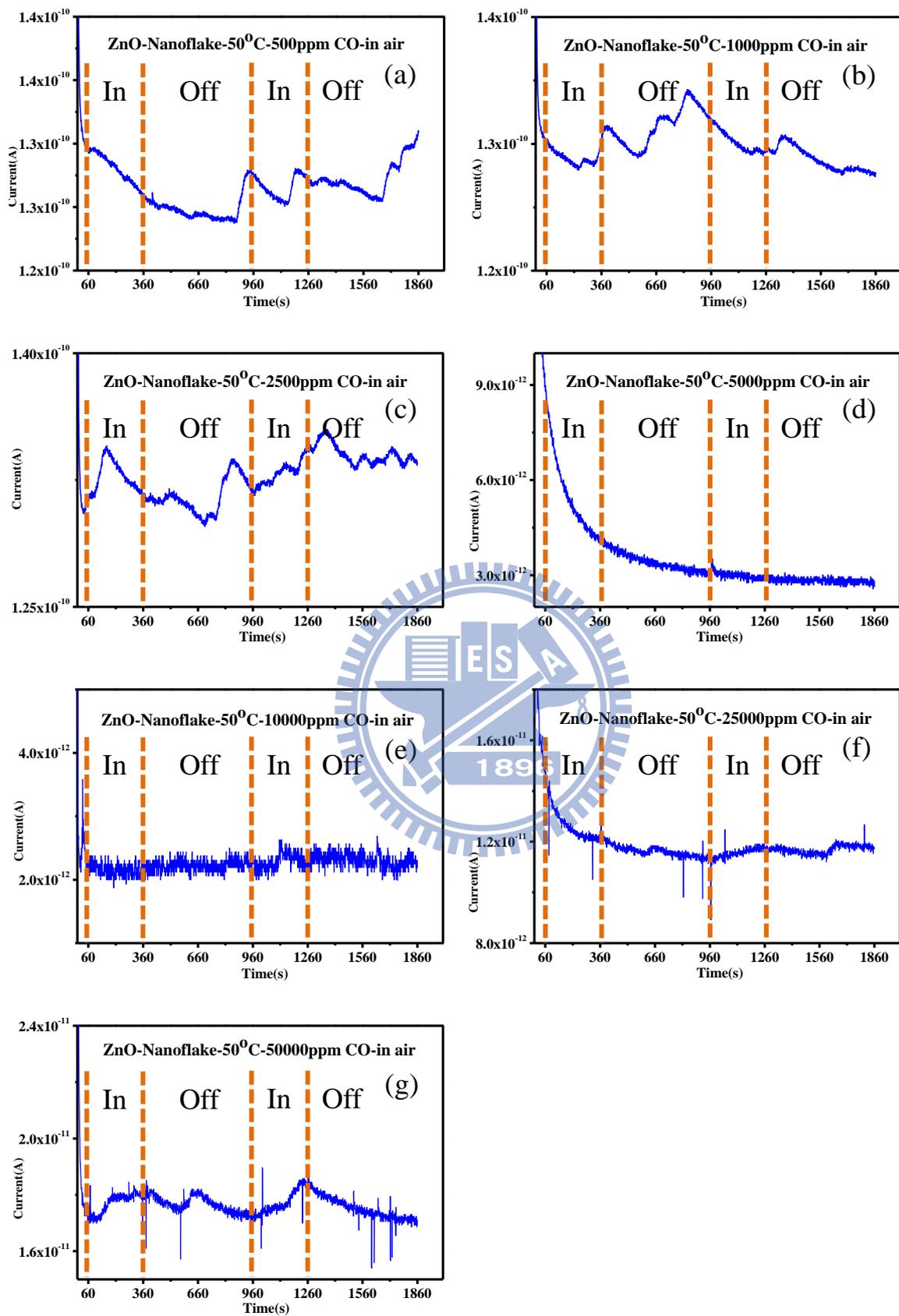


圖 4-38 氧化鋅奈米片薄膜在大氣下的電性量測圖(50°C)

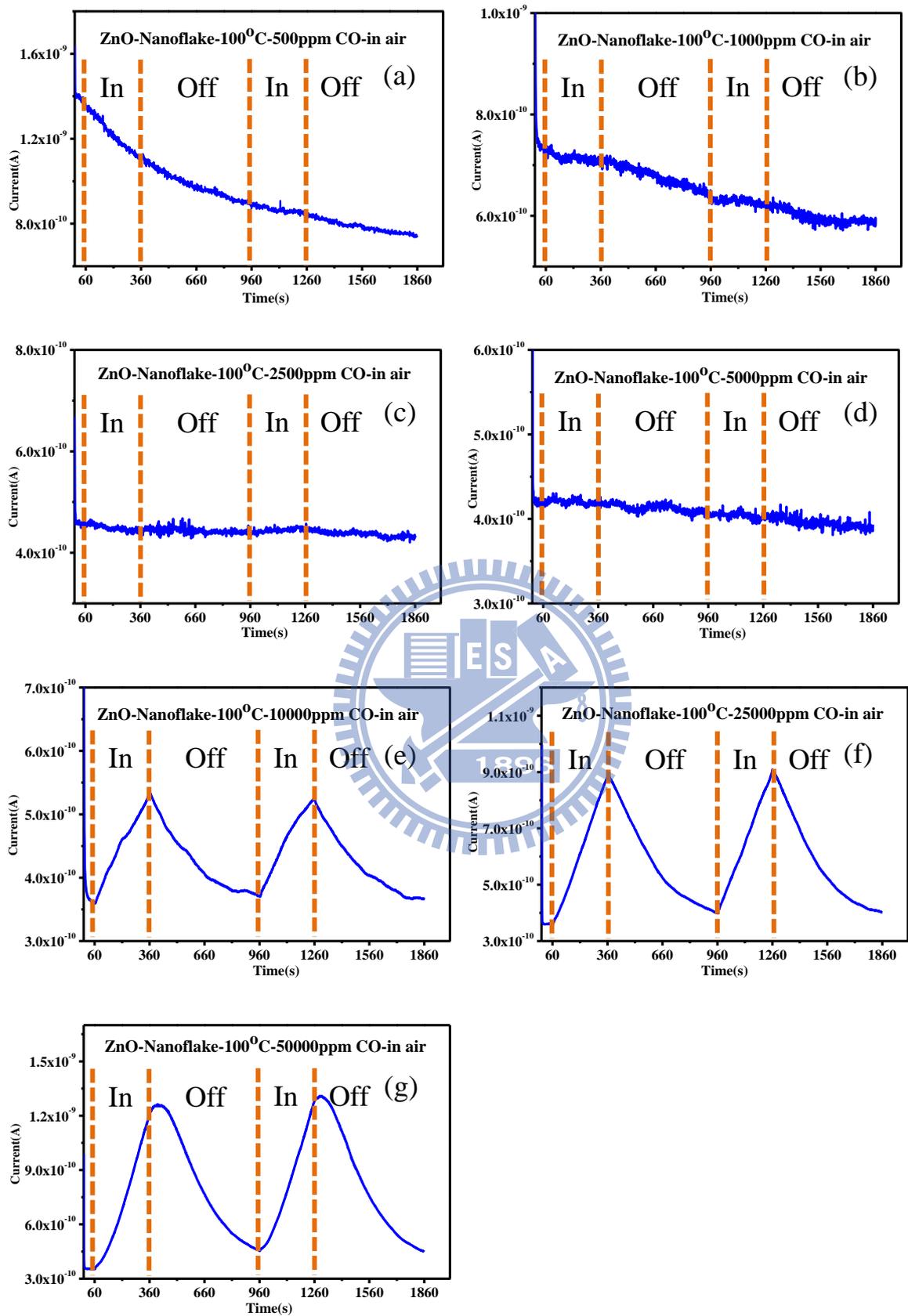


圖 4-39 氧化鋅奈米片薄膜在大氣下的電性量測圖(100°C)

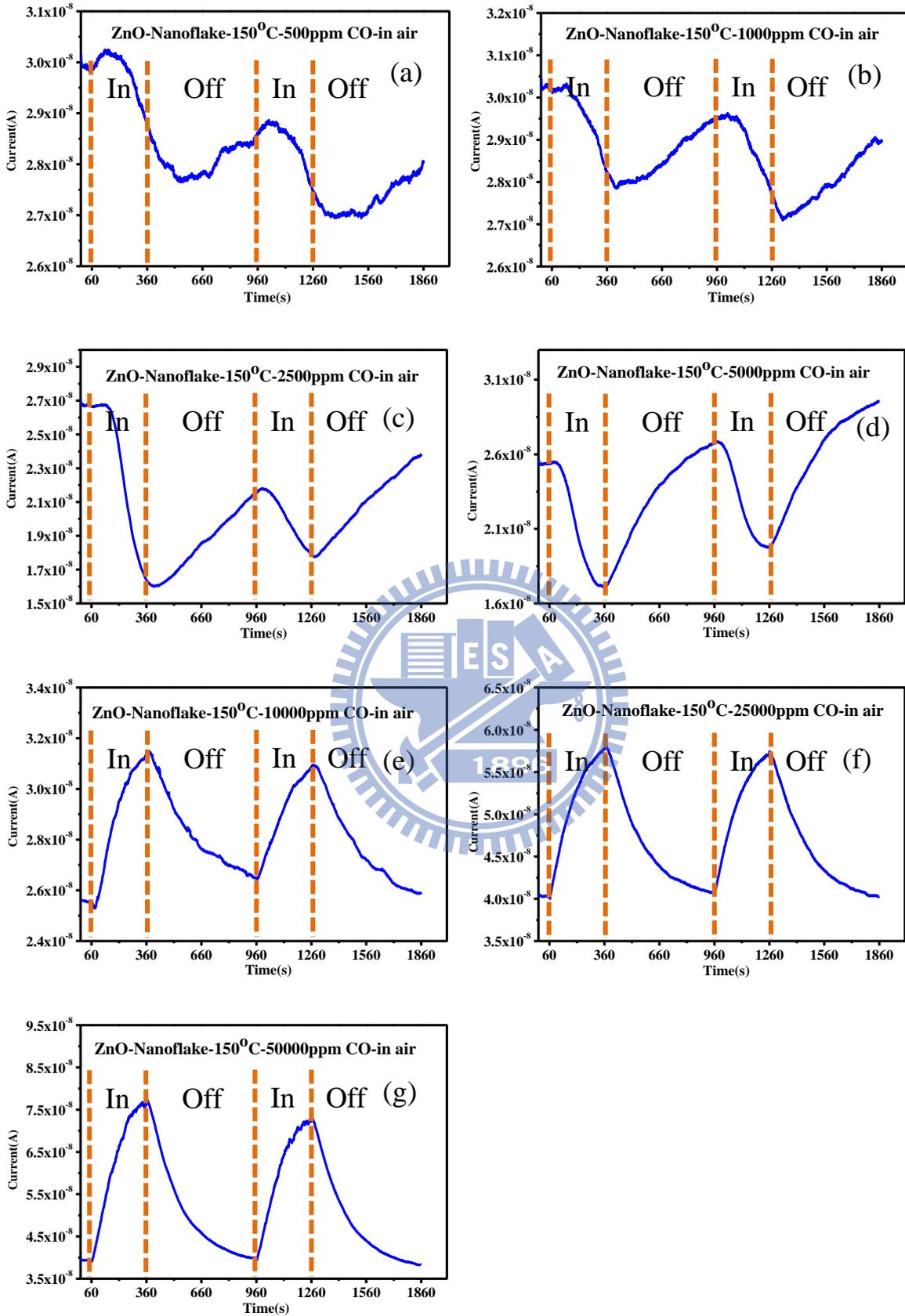


圖 4-40 氧化鋅奈米片薄膜在大氣下的電性量測圖(150°C)

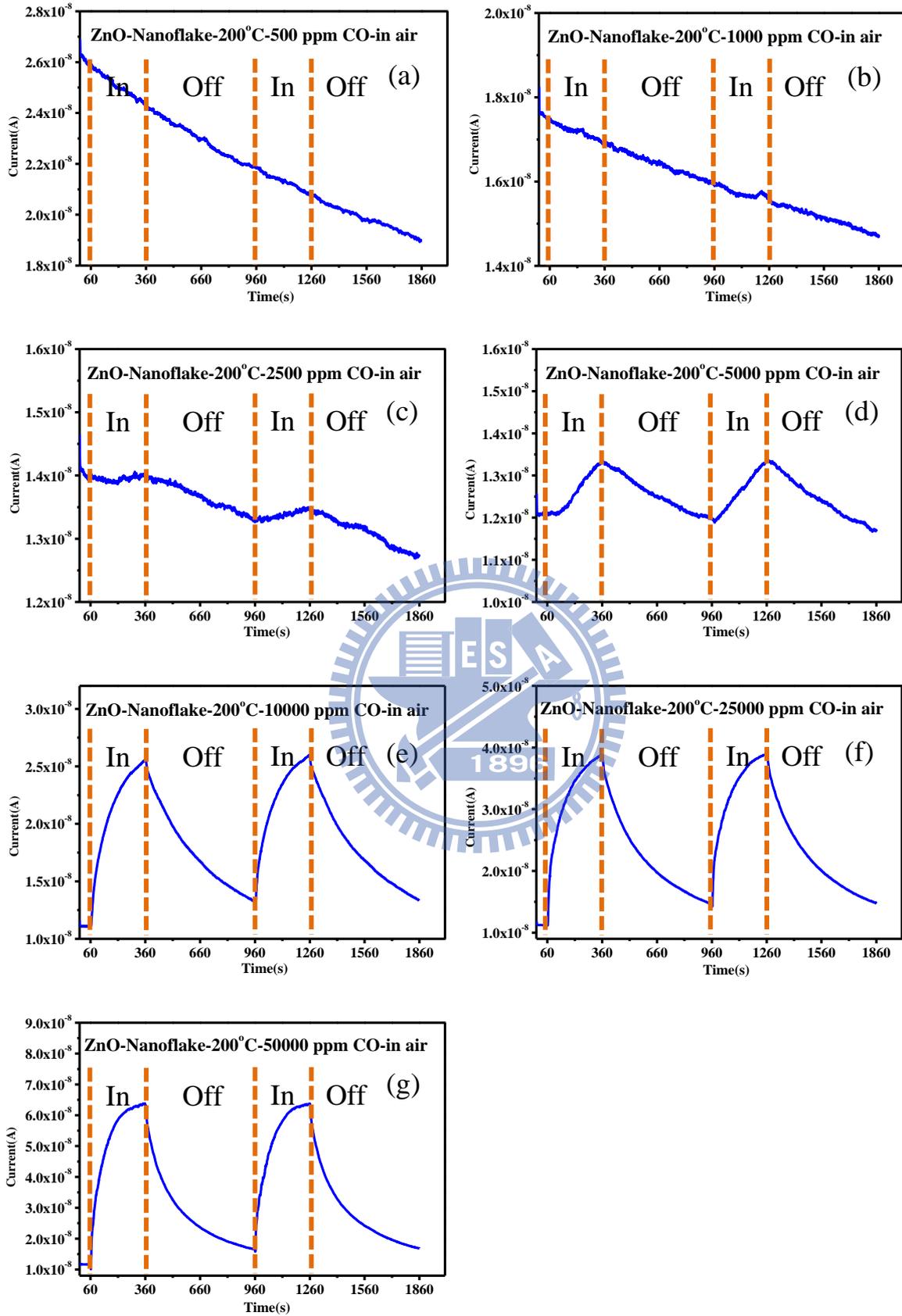


圖 4-41 氧化鋅奈米片薄膜在大氣下的電性量測圖(200°C)

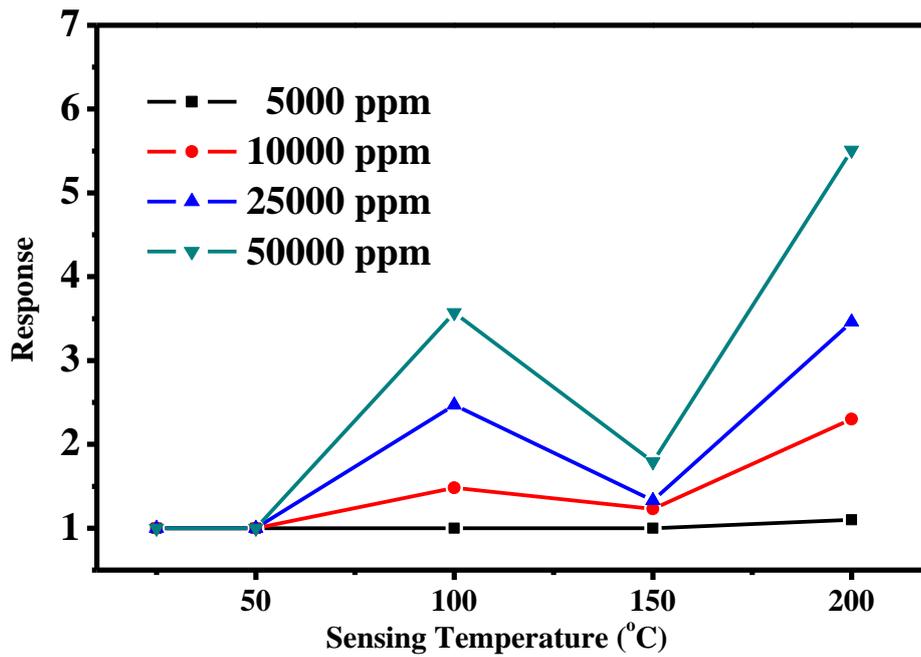


圖 4-42 氧化鋅奈米片薄膜在大氣下，不同感測溫度對應不同一氧化碳濃度

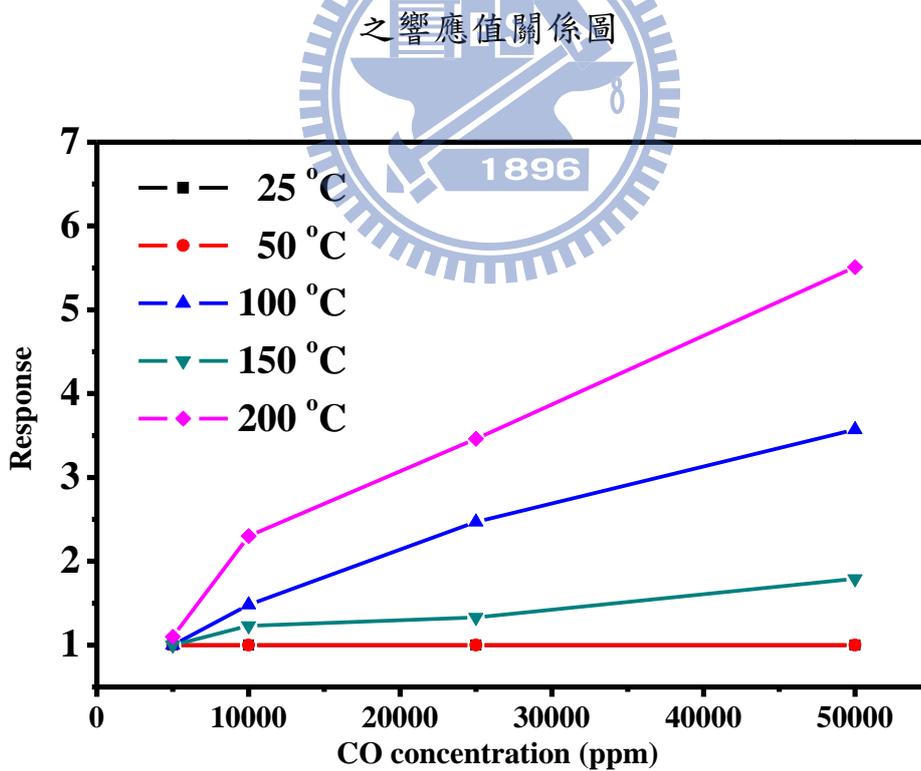


圖 4-43 氧化鋅奈米片薄膜在大氣下，不同一氧化碳濃度對應不同感測溫度

對響應值之關係圖

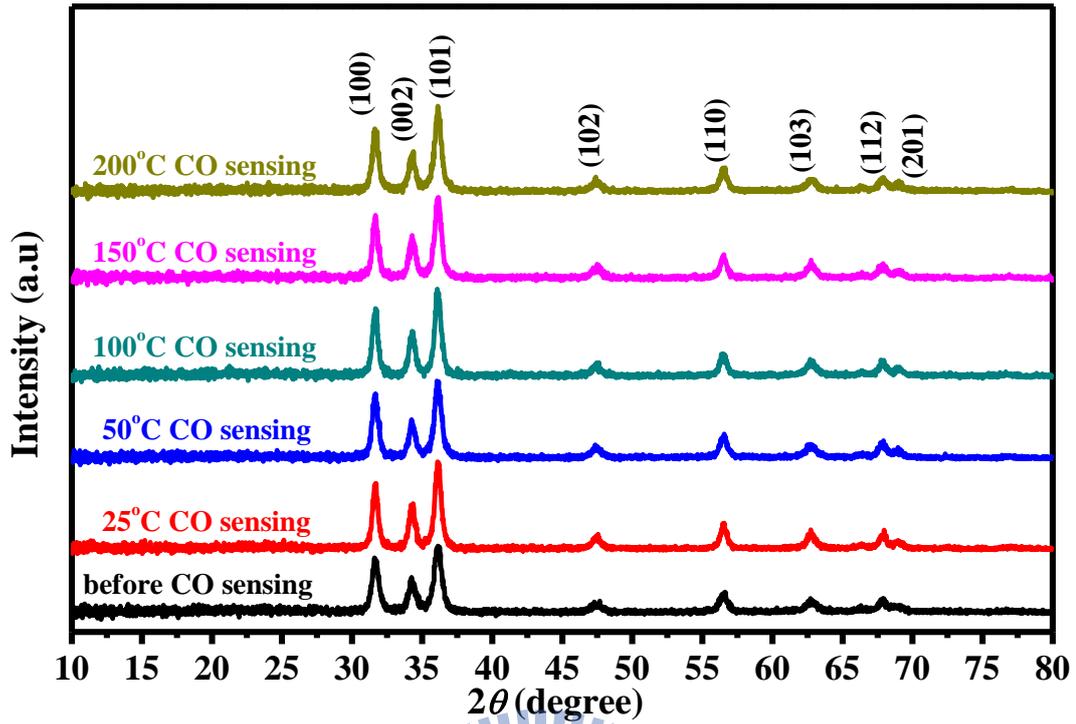


圖 4-44 氧化鋅奈米片薄膜在大氣下感測一氧化碳後的 XRD 圖譜

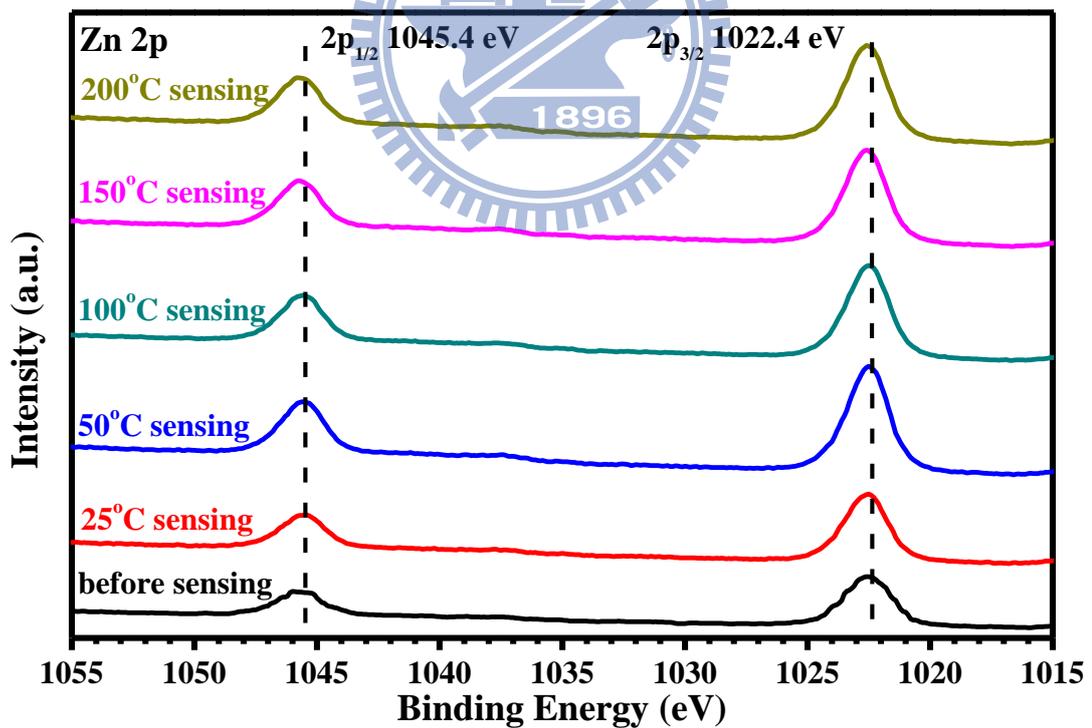


圖 4-45 氧化鋅奈米片薄膜在大氣下感測一氧化碳後的 XPS 圖譜，此圖為

Zn  $2p_{1/2}$  與 Zn  $2p_{3/2}$  的訊號。

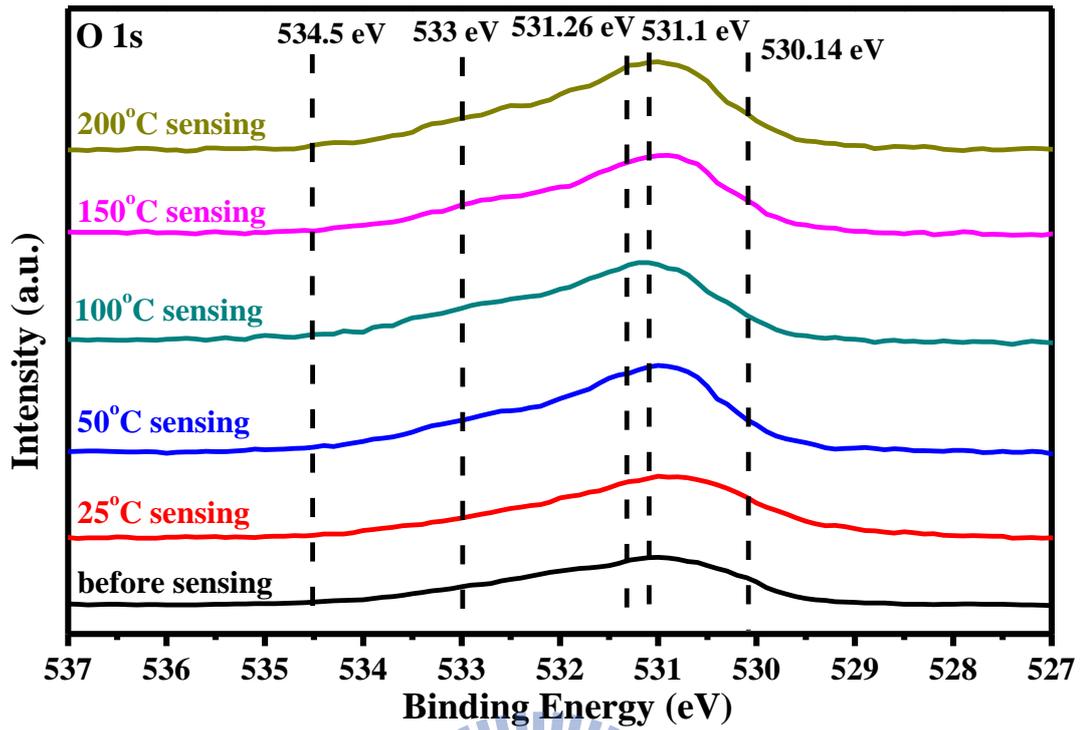


圖 4-46 氧化鋅奈米片薄膜在大氣下感測一氧化碳後的 XPS 圖譜，此圖為 O

1s 的訊號

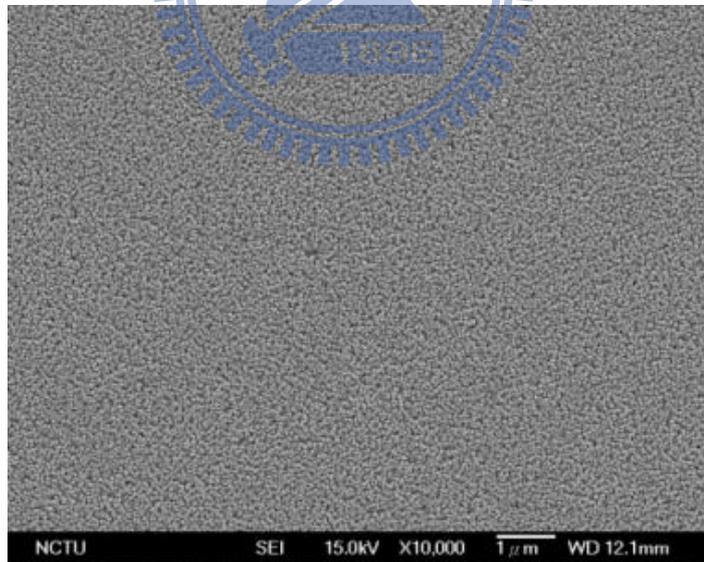


圖 4-47 磁性濺鍍成長之氧化鋅薄膜

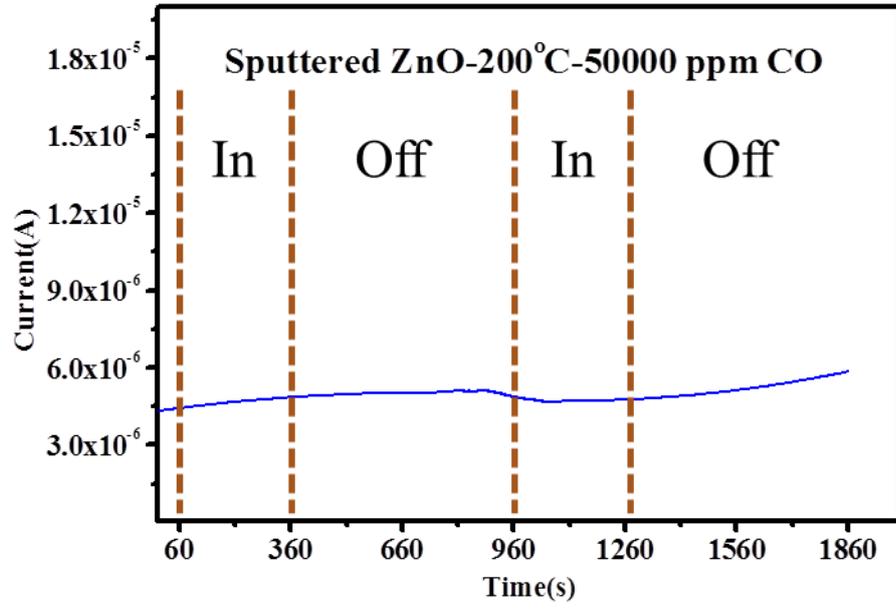
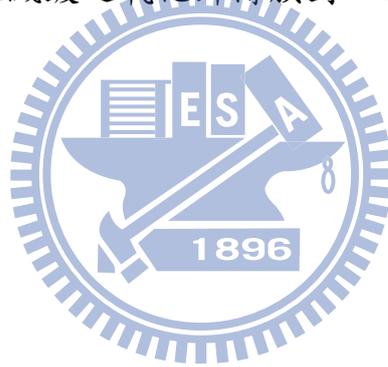


圖 4-48 磁性濺鍍之氧化鋅薄膜對一氧化碳感測圖



## 第五章 結論

本實驗利用氧化鋅奈米片薄膜進行一氧化碳的感測，並研究不同沉積時間的試片在真空中與大氣環境下的感測反應，以及其結構與表面元素分析。其歸納結過如下：

1. ZnO 奈米片薄膜在真空中進行 CO 氣體感測，在感測溫度 100°C 感測後，從 XRD 分析圖譜與 XPS 圖譜上，可發現與未進行感測前的試片訊號是相似的。當感測溫度為 200°C 感測後，由 SEM 圖可發現表面有顆粒的集結，由 TEM 影像分析，有金屬鋅的形成。
2. 在真空環境下進行 CO 氣體感測，氧化鋅奈米片薄膜的電流值上升，電阻值下降，是因為當 CO 吸附在 ZnO 表面時，增加了 ZnO 內部的載子濃度，使得電流值上升。同時，CO 也還原了 ZnO 表面，形成 Zn。
3. ZnO 奈米片薄膜在大氣下進行 CO 感測時，由於大氣下有大量的氧氣存在，當氧化鋅表面被還原成金屬鋅時，氧離子會快速的氧化剛形成的金屬鋅，使得一氧化碳可以吸附的位置減少，降低了反應的響應值。
4. ZnO 奈米片薄膜在大氣下進行 CO 電性量測，當 CO 濃度增加，其響應值皆隨著增加。
5. 大氣環境中，ZnO 奈米片薄膜的感測溫度為 200°C 時有最佳的表現，且最低可以感測到 2500 ppm 的 CO。

6. 經過 XRD 的分析氧化鋅奈米片薄膜在大氣下進行感測前後其材料特性相似，由 XPS 的分析可發現感測後表面有局部的 ZnO 還原成 Zn，與真空中的機制相符。
7. 本實驗成功做出具有大表面積的 ZnO 奈米片薄膜用來進行 CO 之氣體感測。



## 第六章 未來研究工作

參考本次研究，為了進一步了解氧化鋅奈米片薄膜對於一氧化碳感測機制與改良氧化鋅奈米片薄膜，整理出後續可繼續研究的方向：

1. 嘗試感測不同的氣體，觀察氧化鋅奈米片薄膜對不同氣體的選擇性。

在空氣中存在許多種氣體，當氣體與氧化鋅奈米片薄膜反應時，我們期望氧化鋅奈米片薄膜只對目標氣體有訊號反應，可得知目標氣體之存，而非其他氣體所造成之訊號。

2. 嘗試對氧化鋅奈米片薄膜表面做摻雜，例如加入鈮金屬等易於吸附一氧化碳分子的金屬粒子，使一氧化碳吸附於金屬粒子表面，而這些一氧化碳分子可以與氧化鋅奈米片薄膜表面的氧離子反應，因此可以提升氧化鋅奈米片薄膜對氣體的反應性與降低檢測濃度。

## 參考文獻

- [1] G. Korotcenkov, “Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?”, *Materials Science and Engineering B*, 139 (2007) 1–23.
- [2] Chandra Sekhar Rout, A.R. Raju, A. Govindaraj, “Hydrogen sensors based on ZnO nanoparticles.”, C.N.R. Rao, *Solid State Communications*, 138 (2006)136–138.
- [3] Xu Jiaqiang, Chen Yuping, Chen Daoyong, Shen Jianian, “Hydrothermal synthesis and gas sensing characters of ZnO nanorods.”, *Sensors and Actuators B*, 113 (2006) 526–531.
- [4] Yu-Jin Chen, Chun-Ling Zhub, Gang Xiao, “Ethanol sensing characteristics of ambient temperature sonochemically synthesized ZnO nanotubes.”, *Sensors and Actuators B*, 129 (2008) 639–642.
- [5] Supab Choopun, Niyom Hongsith, Pongsri Mangkorntong, Nikorn Mangkorntong, “Zinc oxide nanobelts by RF sputtering for ethanol sensor.”, *Physica E*, 39 (2007) 53–56.
- [6] Jinyun Liu, Zheng Guo, FanliMeng, Tao Luo, Minqiang Li and Jinhuai Liu, “Novel porous single-crystalline ZnO nanosheets fabricated by annealing ZnS(en)0.5 (en = ethylenediamine) precursor. Application in a gas sensor for indoor air contaminant detection.”, *Nanotechnology*, 20 (2009) 125501 (8pp).
- [7] Jun Zhang, ShurongWang, YanWang, Mijuan Xu, Huijuan Xia, Shoumin Zhang, Weiping Huang, Xianzhi Guo, ShihuaWu, “ZnO hollow spheres: Preparation, characterization, and gas sensing properties.”, *Sensors and Actuators B*, 139 (2009) 411–417.
- [8] Yujin Chen, C L Zhu and G Xiao, “Reduced-temperature ethanol sensing characteristics of flower-like ZnO nanorods synthesized by a sonochemical method.”, *Nanotechnology*, 17 (2006) 4537–4541.
- [9] Jin Li, Huiqing Fan, and Xiaohua Jia, “Multilayered ZnO Nanosheets with 3D Porous Architectures: Synthesis and Gas Sensing Application.”, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 14684–14691.
- [10] NFPA's Fire Protection Handbook, 20th Edition, 2008.
- [11] Mackenzie, F.T. and J.A. Mackenzie, “ Our changing planet.” Prentice-Hall, “Upper Saddle River”, NJ (1995) p 288-307.
- [12] Y.P. Yakovlev, A.N. Baranov, A.N. Imenkov, M.P. Mikhailova, in S.Wolfbeis (Ed.), *Proceedings of SPIE*, 1510 (1991) pp. 170–177.
- [13] Peter Werle, Franz Slemr, Karl Maurer, Robert Kormann, Robert M.ucke,

- Bernd J.anker, "Near- and mid-infrared laser-optical sensors for gas analysis.", *Optics and Lasers in Engineering*, 37 (2002) 101–114.
- [14] I. Eisele, T. Doll, M. Burgmair, "Low power gas detection with FET sensors.", *Sensors and Actuators B*, 78 (2001) 19–25.
- [15] Y. Sadaoka, in G. Sberveglieri (Ed.), "Gas Sensors", *Kluwer Academic Publishers*, The Netherlands, (1992) pp. 187–218.
- [16] Wolfgang Gopel, "Ultimate limits in the miniaturization of chemical sensors.", *Sensors and Actuators B*, 56 (1996) 83–102.
- [17] John-Erik Haugen, Knut Kvaal, "Electronic Nose and Artificial Neural Network.", *Meat science*, 49 (1998) S273–S286.
- [18] G. Monkman, "Monomolecular Langmuir-Blodgett films-tomorrow's sensors?", *Sensor Review*, 20 (2000) 127–131.
- [19] L. Talazac, J. Brunet, V. Battut, J.P Blanc, A. Pauly, J.P. Germain, S.Pellier, C. Soulier, "Air quality evaluation by monolithic InP-based resistive sensors.", *Sensors and Actuators B*, 76 (2001) 258–264.
- [20] Basudam Adhikari, Sarmishtha Majumdar, "Polymers in sensor applications.", *Prog. Polym. Sci*, 29 (2004) 699–766.
- [21] Theodor Doll, Josef Lechner, Ignaz Eisele, Klaus-Dieter Schierbaum, Wolfgang Gopel, "Ozone detection in the ppb range with work function sensors operating at room temperature.", *Sensors and Actuators B*, 34 (1996) 506–510.
- [22] D.J. Walton, "Electrically conducting polymers.", *Materials & Design*, 3 (1990) 142–152.
- [23] G. Harsanyi, "Polymer films in sensor applications.", *Sensor Review*, 20 (2000) 98–105.
- [24] G. Korotcenkov, "Gas response control through structural and chemical modification of metal oxide films: state of the art and approaches.", *Sensors and Actuators B*, 107 (2005) 209–232.
- [25] V. Brynzari, G. Korotchenkov, S. Dmitriev, "Simulation of thin film gas sensors kinetics.", *Sensors and Actuators B*, 61 (1999) 143–153.
- [26] N. Yamazoe, Y. Kurokawa, T. Seiyama, "EFFECTS OF ADDITIVES ON SEMICONDUCTOR GAS SENSORS.", *SENSORS AND ACTUATORS*, 4 (1983) 283–289.
- [27] Tatsuro Horiuchia, Hiroaki Hidakab, Takehisa Fukuib, Yukio Kubob, Masakazu Horioa, Kenzi Suzukia, Toshiaki Moria, "Effect of added basic metal oxides on CO<sub>2</sub> adsorption on alumina at elevated temperatures.", *Applied Catalysis A: General*, 167 (1998) 195–202.
- [28] D. Kohl, "The role of noble metals in the chemistry of solid-state gas

sensors.”, *Sensors and Actuators B*, 1 (1990) 158–165.

- [29] Pinaki Guha, Supriya Chakrabarti, Subhadra Chaudhuri, “Synthesis of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowire from elemental Ga metal and its photoluminescence study.”, *Physica E*, 23 (2004) 81 – 85.
- [30] Kinson C. Kam, F.L. Deepak, A.K. Cheetham, C.N.R. Rao, “In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires, nanobouquets and nanotrees.”, *Chemical Physics Letters*, 397 (2004) 329–334.
- [31] Sug Woo Jung, Won Il Park, Gyu-Chul Yi, and Miyoung Kim, “Fabrication and Controlled Magnetic Properties of Ni/ZnO Nanorod Heterostructures.”, *Advanced Materials*, 15 (2003) 1358–1361.
- [32] O.K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, C.A. Grimes, E.C. Dickey, “Crystallization and high-temperature structural stability of titanium oxide nanotube arrays.”, *JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH*, 18 (2003) 156–165.
- [33] Yingjiu Zhang, Hiroki Ago, Jun Liu, Motoo Yumura, Kunio Uchida, Satoshi Ohshima, Sumio Iijima, Jing Zhu, Xiaozhong Zhang, “The synthesis of In, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles with shape-controlled.”, *Journal of Crystal Growth*, 264 (2004) 363–368.
- [34] Zhong Lin Wang, “Nanobelts, Nanowires, and Nanodiskettes of Semiconducting Oxides-From Materials to Nanodevices.”, *Advanced Materials*, 15 (2003) 432–436.
- [35] Wang ZL, “Functional oxide nanobelts: Materials, properties and potential applications in nanosystems and biotechnology.”, *ANNUAL REVIEW OF PHYSICAL CHEMISTRY*, 55 (2004) 159–196.
- [36] Chaonan Xu, Jun Tamaki, Norio Miura and Noboru Yamazoe, “Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO<sub>2</sub>-based elements.”, *Sensors and Actuators B*, 3 (1991) 147–155.
- [37] P. Feng, Q. Wan, and T. H. Wang, “Contact-controlled sensing properties of flowerlike ZnO nanostructures.”, *Appl. Phys. Lett.*, 87 (2005) 213111.
- [38] Jaehyun Kim and Kijung Yong, “Mechanism Study of ZnO Nanorod-Bundle Sensors for H<sub>2</sub>S Gas Sensing.”, *The Journal of Physical Chemistry*, 115 (2011) 7218–7224.
- [39] Prabhakar Rai, Yeon-Tae Yu, “Synthesis of floral assembly with single crystalline ZnO nanorods and its CO sensing property.”, *Sensors and Actuators B*, 161 (2012) 748–754.
- [40] M. Takata, D. Tsubone, H. Yanagida, “Dependence of electrical conductivity of ZnO on degree of sensing.”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 59 (1976)

4–8.

- [41] H. Gong, J.Q. Hu, J.H. Wang, C.H. Ong, F.R. Zhu, “Nano-crystalline Cu-doped ZnO thin film gas sensor for CO.”, *Sensors and Actuators B*, 115 (2006) 247–251.
- [42] Anderson Janotti and Chris G Van de Walle, “Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor.”, *Rep. Prog. Phys.*, 72 (2009) 126501 (29pp).
- [43] Yet-Ming Chiang, “Physical Ceramics”, (1997) p31.
- [44] Mei Chen, Zhihua Wang, Dongmei Han, Fubo Gu, and Guangsheng Guo, “Porous ZnO Polygonal Nanoflakes: Synthesis, Use in High-Sensitivity NO<sub>2</sub> Gas Sensor, and Proposed Mechanism of Gas Sensing.”, *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 12763–12773.
- [45] Lukas Schmidt-Mende and Judith L. MacManus-Driscoll, “ZnO-nanostructures, defects, and devices.”, *Materialstoday*, 10 (2007).
- [46] B. Ismail, M. Abaab\_, B. Rezig, “Structural and electrical properties of ZnO films prepared by screen printing technique.”, *Thin Solid Films*, 383 (2001) 92–94.
- [47] D. Kohl, “Surface processes in the detection of reducing gases with SnO<sub>2</sub>-based devices.”, *Sens. Actuators*, 18 (1989) 71–113.
- [48] Michael H. Huang *et al.* “Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers.”, *Science*, 292 (2001) 1897.
- [49] Lionel Vayssieres, “Growth of Arrayed Nanorods and Nanowires of ZnO from Aqueous Solutions.”, *Advanced Materials*, 15 (2003) 464–466.
- [50] MATT LAW, LORI E. GREENE, JUSTIN C. JOHNSON, RICHARD SAYKALLY AND PEIDONG YANG, “Nanowire dye-sensitized solar cells.”, *Nature Materials*, 4 (2005) 455–459.
- [51] Michael H. Huang, Yiying Wu, Henning Feick, Ngan Tran, Eicke Weber, and Peidong Yang, “Catalytic Growth of Zinc Oxide Nanowires by Vapor Transport.”, *Advanced Materials*, 13 (2001) 113–116.
- [52] Peidong Yang, Haoquan Yan, Samuel Mao, Richard Russo, Justin Johnson, Richard Saykally, Nathan Morris, Johnny Pham, Rongrui He, and Heon-Jin Choi.”, *Advanced Functional Materials*, 12 (2002) 323–331.
- [53] THOMAS P. NIESEN, MARK R. DE GUIRE, “Deposition of Ceramic Thin Films at Low Temperatures from Aqueous Solutions.”, *Journal of Electroceramics*, 6 (2001) 169–207.
- [54] Lionel Vayssieres, Karin Keis, Sten-Eric Lindquist, and Anders Hagfeldt, “Purpose-Built Anisotropic Metal Oxide Material: 3D Highly Oriented Microrod Array of ZnO.”, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 3350–3352.
- [55] Schmidt-Mende, L., et al., (2007) unpublished.

- [56] Jin-Ho Choy, Eue-Soon Jang, Jung-Hee Won, Jae-Hun Chung, Du-Jeon Jang, and Young-Woon Kim, "Soft Solution Route to Directionally Grown ZnO Nanorod Arrays on Si Wafer; Room-Temperature Ultraviolet Laser.", *Advanced Materials*, 15 (2003) 1911–1914.
- [57] Ye Sun, D. Jason Riley, and Michael N. R. Ashfold, "Mechanism of ZnO Nanotube Growth by Hydrothermal Methods on ZnO Film-Coated Si Substrates.", *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 15186–15192.
- [58] Lori E. Greene, Matt Law, Dawud H. Tan, Max Montano, Josh Goldberger, Gabor Somorjai, and Peidong Yang, "General Route to Vertical ZnO Nanowire Arrays Using Textured ZnO Seeds.", *Nano Letters*, 5 (2005) 1231–1236.
- [59] C.M. Yang, M.H. Hon, I.C. Leu, "Patterned Zn-seeds and selective growth of ZnO nanowire arrays on transparent conductive substrate and their field emission characteristics.", *Ceramics International*, 38 (2012) 4277–4283.
- [60] H. T. Hsueh, T. J. Hsueh, S. J. Chang, Senior Member, IEEE, F. Y. Hung, C. L. Hsu, B. T. Dai, K. T. Lam, and K. H. Wen, "A Flexible ZnO Nanowire-Based Humidity Sensor.", *IEEE TRANSACTIONS ON NANOTECHNOLOGY*, 11 (2012) 520–525.
- [61] ZHENGRONG R. TIAN, JAMES A. VOIGT, JUN LIU, BONNIE MCKENZIE, MATTHEW J. MCDERMOTT, MARK A. RODRIGUEZ, HIROMI KONISHI AND HUIFANG XU, "Complex and oriented ZnO nanostructures.", *Nature Materials*, 2 (2003) 821–826.
- [62] Zhitao Chen, Lian Gao, "A facile route to ZnO nanorod arrays using wet chemical method.", *Journal of Crystal Growth*, 293 (2006) 522–527.
- [63] David S. Boyle, Kuvshni Govender and Paul O'Brien, "Novel low temperature solution deposition of perpendicularly orientated rods of ZnO: substrate effects and evidence of the importance of counter-ions in the control of crystallite growth.", *CHEM. COMMUN*, (2002) 80–81.
- [64] Zhuo Wang, Xue-feng Qian, Jie Yin, and Zi-kang Zhu, "Large-Scale Fabrication of Tower-like, Flower-like, and Tube-like ZnO Arrays by a Simple Chemical Solution Route.", *Langmuir*, 20 (2004) 3441–3448.
- [65] Hui Zhang, Deren Yang, Dongshen Li, Xiangyang Ma, Shenzhong Li, and Duanlin Que, "Controllable Growth of ZnO Microcrystals by a Capping-Molecule-Assisted Hydrothermal Process.", *Crystal Growth & Design*, 5 (2005) 547–550
- [66] Hui Zhang, Deren Yang, Shenzhong Li, Xiangyang Ma, Yujie Ji, Jin Xu, Duanlin Que, "Controllable growth of ZnO nanostructures by citric acid assisted

- hydrothermal process.”, *Materials Letters*, 59 (2005) 1696– 1700.
- [67] Kuveshni Govender, David S. Boyle, Peter B. Kenway and Paul O’Brien, “Understanding the factors that govern the deposition and morphology of thin films of ZnO from aqueous solution.”, *J.Mater. Chem.*, 14 (2004) 2575 – 2591.
- [68] F. Xu , Z.-Y. Yuan , G.-H. Du , T.-Z. Ren , C. Volcke , Paul Thiry , B.-L. Su, “A low-temperature aqueous solution route to large-scale growth of ZnO nanowire arrays.”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352 (2006) 2569–2574.
- [69] Conghua Lu, Limin Qi, Jinhua Yang, Li Tang, Dayong Zhang and Jiming Ma, “Hydrothermal growth of large-scale micropatterned arrays of ultralong ZnO nanowires and nanobelts on zinc substrate.”, *Chem. Commun.*, (2006) 3551–3553.
- [70] Eiji Hosono, Shinobu Fujihara, Toshio Kimura, and Hiroaki Imai, “Growth of layered basic zinc acetate in methanolic solutions and its pyrolytic transformation into porous zinc oxide films.”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 272 (2004) 391–398.
- [71] W. Stahlin, H.R. Oswald, “The crystal structure of zinc hydroxide nitrate,  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ .”, *Acta Crystallographica Section B*, 26 (1970) 860.
- [72] B.J. Aylett J.C. Bailar, H.J. Emeléus, R. Nyholm, A.F. Trotman-Dickenson (Eds.), “Comprehensive Inorganic Chemistry”, *Pergamon, Oxford* (1973) p. 223.
- [73] H.R. Oswald, R. Asper R.M.A. Lieth (Ed.), “Preparation and Crystal Growth of Materials with Layered Structures.”, *Reidel, Dordrecht* (1977), p. 122
- [74] H. MORIOKA, H. TAGAYA, J.-I. KADOKAWA, K. CHIBA, “Studies on layered basic zinc acetate.”, *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS*, 18 (1999) 995– 998.
- [75] Laurence Poul, Nouredine Jouini, and Fernand Fievet, “Layered Hydroxide Metal Acetates (Metal ) Zinc, Cobalt, and Nickel): Elaboration via Hydrolysis in Polyol Medium and Comparative Study.”, *Chem. Mater.*, 12 (2000) 3123–3132.
- [76] Kawai. A, Sugahara. Y, Park. I Y, Kuroda. K, Kato. C, “PREPARATION OF ZINC OXIDE POWDERS FROM 2-DIMENSIONAL HYDROXY-ZINC COMPLEXES OF BASIC ZINC ACETATE, CHLORIDE, AND NITRATE.”, *Ceramic Transactions.*, 22 (1991) 75–80.
- [77] Tsukasa Yoshida,\* Katsuyuki Terada, Derck Schlettwein, Torsten

- Oekermann, Takashi Sugiura, and Hideki Minoura, "Electrochemical Self-Assembly of Nanoporous ZnO/Eosin Y Thin Films and Their Sensitized Photoelectrochemical Performance.", *Advanced Materials*, 12 (2002) 1214–1217.
- [78] Brain O'Regan, Valery Sklover, and Michael Graetzel, "Electrochemical Deposition of Smooth and Homogeneously Mesoporous ZnO Films from Propylene Carbonate Electrolytes.", *Journal of The Electrochemical Society*, 148 (2001) C498–C505.
- [79] Kyoung-Shin Choi, Helga C. Lichtenegger, and Galen D. Stucky, "Electrochemical Synthesis of Nanostructured ZnO Films Utilizing Self-Assembly of Surfactant Molecules at Solid-Liquid Interfaces.", *J. AM. CHEM. SOC.*, 124 (2002) 12402–12403.
- [80] Paul O'Brien, Tahir Saeed, "Deposition and characterization of cadmium sulfide thin films by chemical bath deposition.", *Journal of Crystal Growth*, 158 (1996) 497–504.
- [81] R.C. Pawar, J.S. Shaikh, S.S. Suryavanshi, P.S. Patil, "Growth of ZnO nanodisk, nanospindles and nanoflowers for gas sensor: pH dependency.", *Current Applied Physics*, 12 (2012) 778–783.
- [82] Jun Zhang, Lingdong Sun, Jialu Yin, Huilan Su, Chunsheng Liao, and Chunhua Yan, "Control of ZnO Morphology via a Simple Solution Route.", *Chem. Mater*, 14 (2002) 4172–4177.
- [83] Tsukasa Yoshida and Hideki Minoura, "Electrochemical Self-Assembly of Dye-Modified Zinc Oxide Thin Films.", *Adv. Mater.*, 12 (2000) 1219–1222.
- [84] Shinobu Fujihara, Chikako Sasaki, Toshio Kimura, "Crystallization behavior and origin of *c*-axis orientation in sol-gel-derived ZnO:Li thin films on glass substrates.", *Applied Surface Science*, 180 (2001) 341–350.
- [85] B.D.Cullity, S.R.Stock, "X-Ray Diffraction Third Edition", (2001) p1.
- [86] 潘扶民，材料分析，第十三章化學分析電子分析儀，p353。
- [87] Chien-Jung Huang, Fu-Ming Pan, Hsiu-Ying Chen, and Li-Chang, "Growth and photoresponse study of PdO nanoflakes reactive-sputter deposited on SiO<sub>2</sub>.", *J. Appl. Phys.*, 108 (2010) 053105.
- [88] Seung-Hoon Oh, Gar B. Hoflund, "Low-temperature catalytic carbon monoxide oxidation over hydrous and anhydrous palladium oxide powders.", *Journal of Catalysis*, 245 (2007) 35–44.
- [89] Takashi Kawabe, Satoshi Shimomura, Takashi Karasuda, Kenji Tabata, Eiji

Suzuki a, Yoichi Yamaguchi, “Photoemission study of dissociatively adsorbed methane on a pre-oxidized SnO<sub>2</sub> thin film.”, *Surface Science*, 448 (2000) 101–107.

- [90] Seung-Hoon Oh and Gar B. Hoflund, ” Chemical State Study of Palladium Powder and Ceria-Supported Palladium during Low-Temperature CO Oxidation.”, *J. Phys. Chem. A*, 110 (2006) 7609-7613.
- [91] Marcell Peuckert, “XPS Study on Surface and Bulk Palladium Oxide, Its Thermal Stability, and a Comparison with Other Noble Metal Oxides.”, *J. Phys. Chem.*, 89 (1985) 2481-2486.

