

圖 2-18: 陽極處理時，電場的變化情形[118]

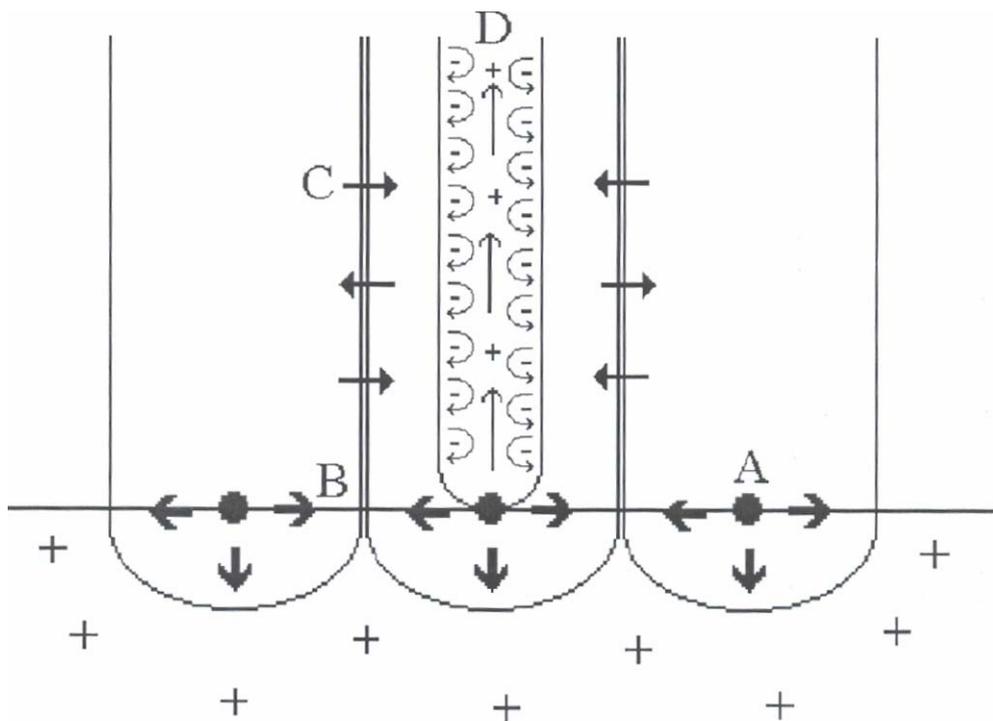


圖 2-19: 限制理論, A: 優先成核的孔洞 B: 帶有電核的氧化層會造成附近排斥力的情形 C: 在柱狀孔壁地方有物質傳輸及擴散 D: 在垂直孔洞內，產生對電解液的排斥力[119]

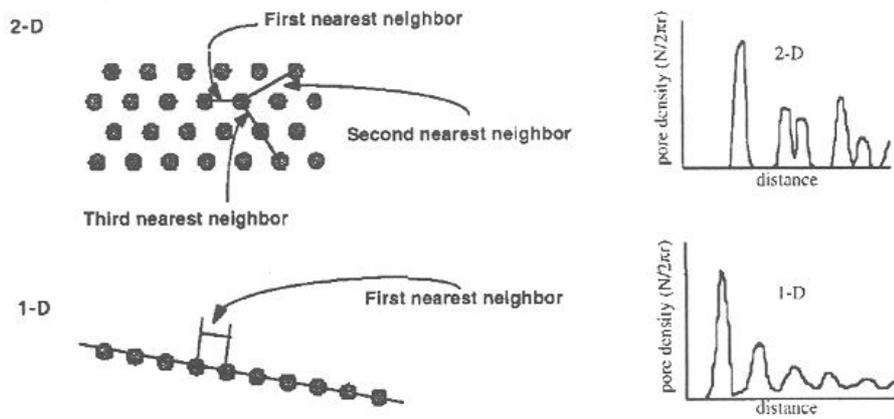


圖 2-20: 1D 和 2D 放射狀分布函數[61]

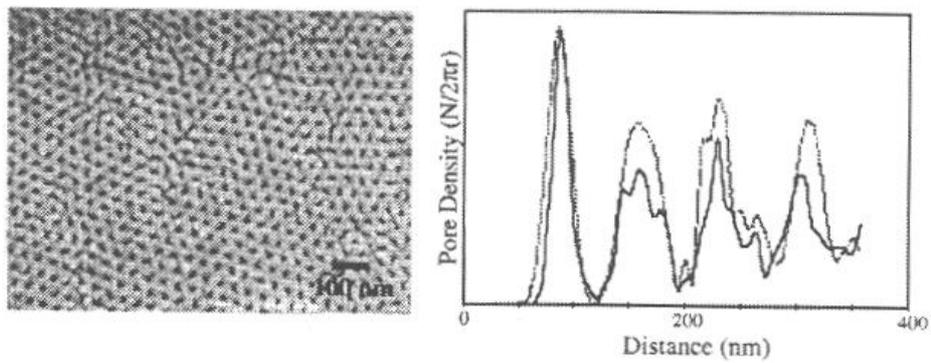


圖 2-21: 以 2D 規則排列孔洞為實例，實線為數據;虛線為模擬[61]

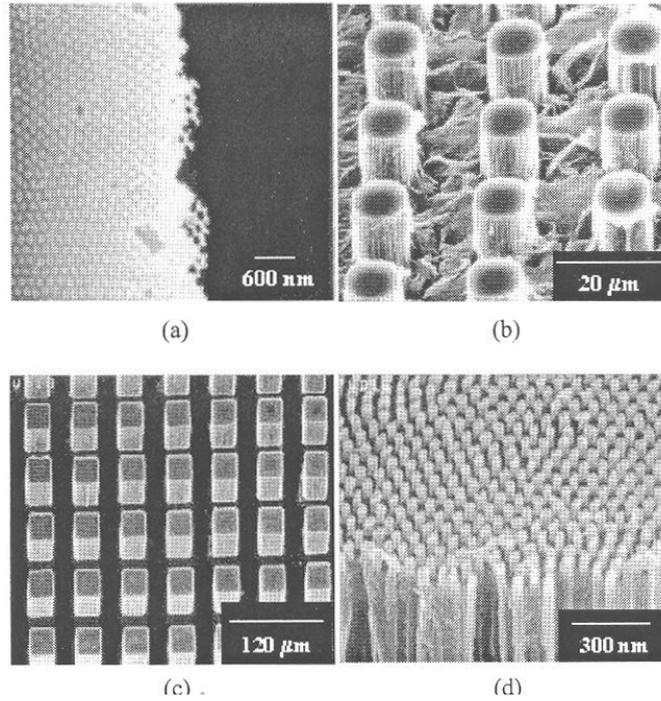


圖 2-22: 選擇性成長 CNT 的 SEM 圖 (a)CNT 選擇性垂直成長在 AAO 上之上視圖 (b) CNT 成長在 $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ AAO 上之 3D 剖面圖 (c) 利用離子轟擊和蝕刻 Al 基材，形成 $30\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$ 的圖樣，而後再選擇性的成長 CNT (d) 放大(c)的倍率[64]

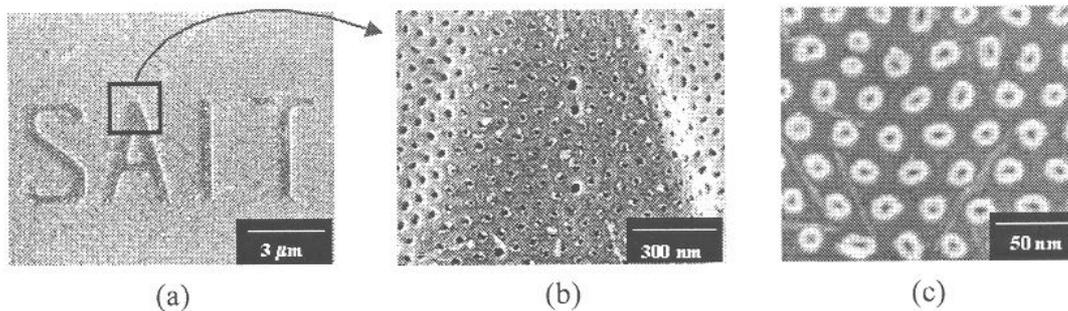


圖 2-23: (a) 奈米級的字“SAIT”是用 E-beam 預先成型在 AAO 上，CNT 選擇性的成長在蝕刻區域 (b) 放大(a)的倍率 (c) 以蝕刻 10min 去除(b)的 Al 基材[64]

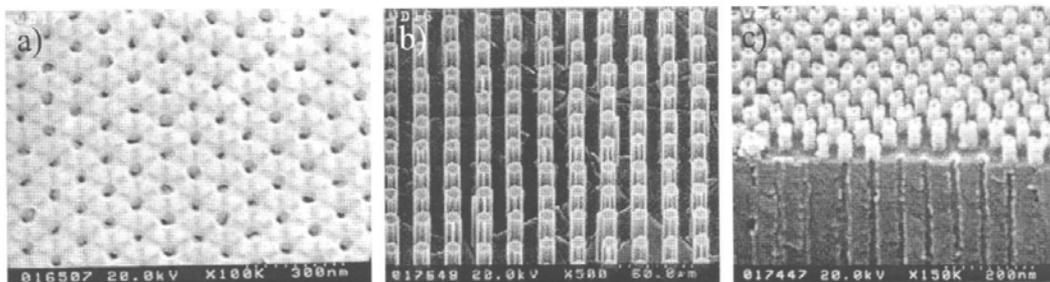


圖 2-24: (a)AAO 的上視圖 (b)3D 剖面圖 CNT 選擇性成長在 $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ AAO 上 (c)CNT 垂直的成長在 AAO 上[73]

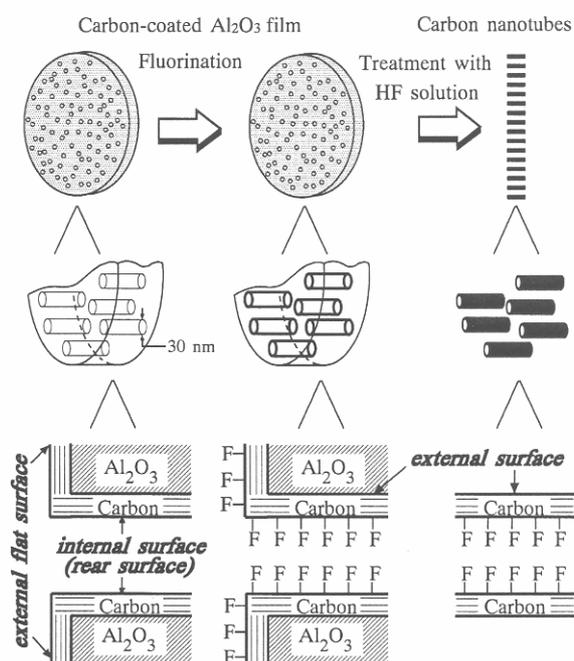


Fig. 1. Schematic drawing of the fluorination process of carbon nanotubes.

圖 2-25: 利用滲透方式製備 CNT[65]

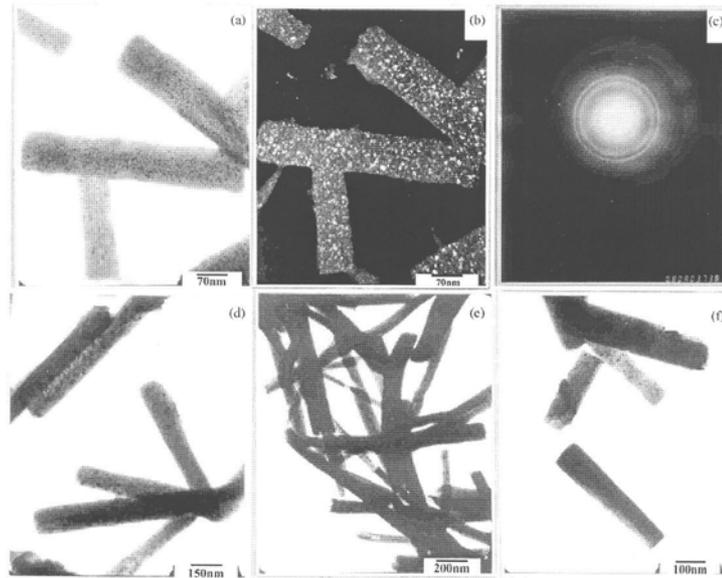


圖 2-26: $\text{LiCo}_{0.5}\text{MnO}_2$ 奈米線的 TEM 分析 (a-c) 明視野, 暗視野, EDP (d-f) 數根聚集一起的 $\text{LiCo}_{0.5}\text{MnO}_2$ 奈米線 [75]

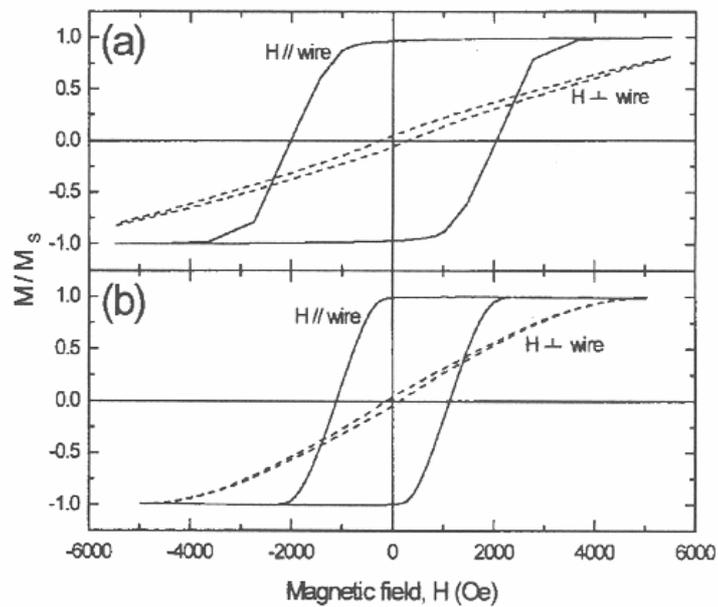


圖 2-27: 典型的 M-H 遲滯曲線 (a) $\alpha\text{-Fe}$ (b) $\text{Fe}_{21}\text{Ni}_{79}$ 的奈米線。分別量測奈米線的平行磁場和垂直磁場的部分 [88]



圖 2-28: ZnO 奈米線之 TEM 分析[96]

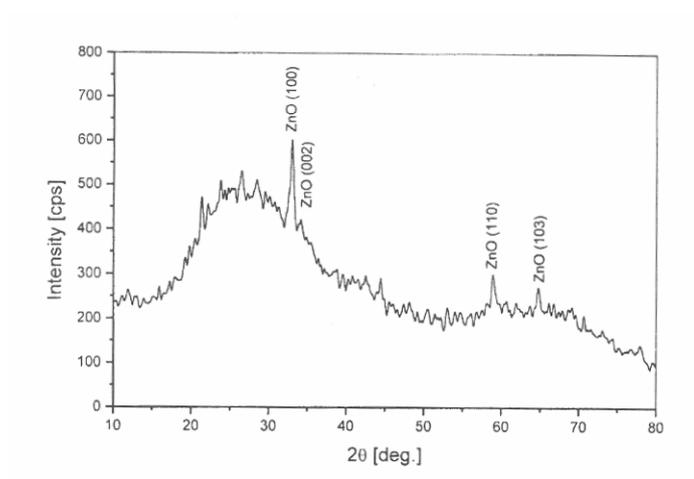


圖 2-29: ZnO 奈米線/AAO 經 300°C 退火的 XRD 分析[95]

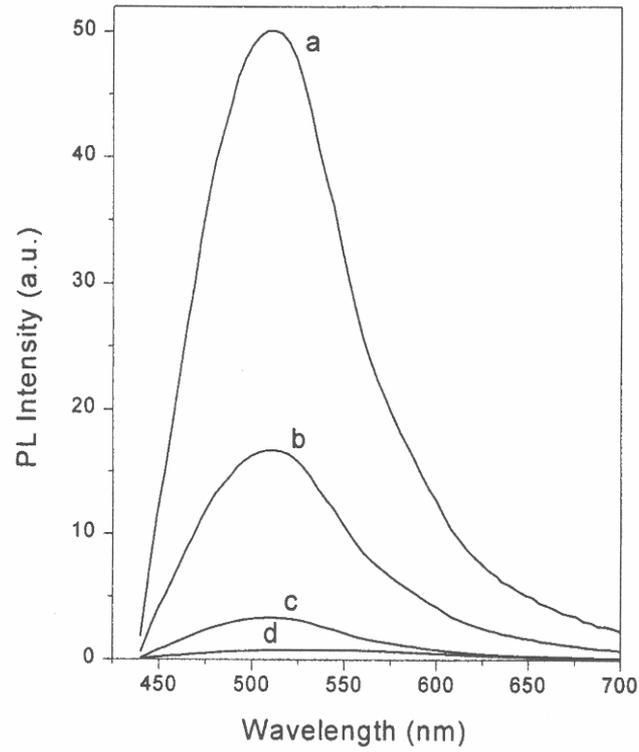


圖 2-30: (a)-(c)是氧化鋅奈米線/AAO 的 PL 光譜，而(d)則是 AAO 的 PL 光譜;(a)未經處理(b)700°C/10h(c)900°C/10h(d)300°C/35h [94]

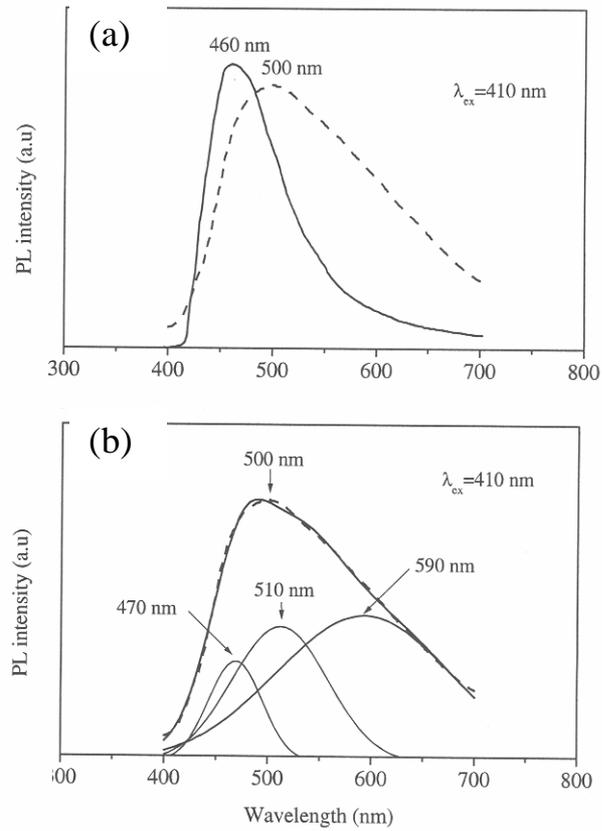


圖 2-31：空白 AAO 的 PL 光譜(實線)和 ZnO/AAO(虛線)分別以不同的激發波長(a)410nm(b)是以 410nm 的 ZnO/AAO 的 PL 光譜(虛線)和三種 Gaussian 曲線一致(實線)[96]

第三章 實驗步驟

3-1 陽極氧化鋁薄膜之製備

3-1-1. 電解拋光

整各製備氧化鋅奈米線的流程圖，如圖 3-1 所示，本實驗是用高純度的鋁(99.9%)當作試片，每一試片的大小為 $0.3\text{mm} \times 1\text{cm}^2$ ，在 500°C 下退火 3 小時，以消除試片的內應力。

將試片放置於鐵氟龍的載台內(鐵氟龍可保護試片在反應時不受溶液之影響)，並露出試片的反應表面，而後放置於電解拋光液的燒杯中，進行表面拋光處理。電解拋光液的成分是以過氯酸 (HClO_4)(15%)、乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)(70%)、單丁酯乙二醚 ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_4\text{H}_9$)(15%)，之後將整個拋光的燒杯置於 15°C 的恆溫水槽之中，和一個 200rpm 轉速的攪拌裝置，把反應所帶出來的雜質和熱流帶走。在反應的過程當中，試片當陽極，陰極則以白金當電極，而反應的電壓從 0 伏特慢慢調至 40 伏特，反應時間約 5-10 分鐘，直到整個試片類似鏡面效果，並以去離子水沖洗乾淨並乾燥水分，再用光學顯微鏡觀測其晶粒及其微結構組織，等確定試片表面無凹凸不平的突起或坑洞，才進行陽極處理。

3-1-2. 二次陽極處理和擴孔處理

將經過電解拋光後的試片分別放置到 10% 的硫酸溶液和 2% 的草酸溶液中，以試片當陽極，另一端則是以白金當作陰極，在 18、40 伏特電壓下、5°C 的恆溫槽、200rpm 的攪拌，進行 1 小時第一階段的陽極處理(如圖 3-2:設計簡易圖,3-3:設計透視圖所示)。然後以 6wt% 磷酸(H₃PO₄)加上 2wt% 的鉻酸(Cr₂O₃)的溶液在 60°C 恆溫水槽中，將第一階段表面不平整的氧化鋁層(厚度約 1μm 左右)去除，再利用去離子水洗滌，之後再進行第二次的陽極處理，而其條件和第一次陽極處理條件相同，但可控制其反應時間(1、3、5、10 小時)，以達到不同厚度的氧化鋁模板。

此時的試片背面因為會殘留鋁基材，可利用氯化銅(CuCl₂)粉末加上 8% 鹽酸(HCl)溶液來去除，而後再將其放置 25°C 下、5% 磷酸(H₃PO₄)溶液中，進行擴孔和去除阻障層的步驟，以獲得有序性排列的陽極氧化鋁模版(AAO)。本實驗的陽極氧化鋁薄膜有三種，條件如下列所示：

| | 孔徑大小 | 膜 厚 | 電 壓 | 二次反應時間 |
|------|-----------|--------|-------|---------|
| 商用薄膜 | 180~250nm | 60μm | ? | ? |
| 草酸薄膜 | 50~90nm | 6~15μm | 40 伏特 | 2 小時 |
| 硫酸薄膜 | 15nm~35nm | 6~20μm | 18 伏特 | 3~10 小時 |

註:商用氧化鋁模版應是以磷酸當作電解液。

3-2 製備氧化鋅奈米線

由於陽極氧化鋁模板(AAO)本身是非導體，因此必須先進行鍍金讓表面導電，而後把陽極氧化鋁模板(AAO)放置於預備好的電鍍液中，電解液的成分包含有 80g/l 硫酸鋅($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)和 20g/l 硼酸(H_3BO_3)。然後以氧化鋁模板(AAO)作為陰極，陽極則是純鋅棒(純度 99.99%)，溶液溫度控制在 30°C ，並調整反應電壓，直到鋅原子還原至陽極氧化鋁模板(AAO)(如圖 3-4 所示)。並控制 1~40 小時不同時間的熱處理，通入氧氣(O_2)使鋅奈米線氧化成氧化鋅，即可獲得高規則排列的氧化鋅奈米線。

3-3 測試及分析

3-3-1 X-ray 鑑定

本測試是使用西門子公司之 X 光繞射分析儀(D-5000)(如圖 3-5,3-6 所示)，採用 $\text{CuK}\alpha 1$ 的靶材，Ni 靶作為濾波片，工作參數為 40 KV、30 mA。

利用 X-ray 繞射法可對陽極氧化鋁模板(AAO)及熱處理過前後的鋅奈米線、氧化鋅奈米線做定性分析，而獲得之繞射圖譜可和 JCPDS 卡上的標準繞射圖譜做相互比對，一般所謂的 JCPDS 卡，通常是使用 Hanawalt 方法，其特點有：

- (1) 可分析元素外，亦可得知組成元素化合物之狀態。
- (2) 可區分化合物之相與其變態。
- (3) 不是單一成份時，可區別混合物或固溶體。
- (4) 可進行少量分析。
- (5) 不受試片型態的因素影響。

3-3-2 掃描式電子顯微鏡(SEM)分析

SEM 一般是用來觀察物體的表面型態，因製作試片比穿透式電子顯微鏡(TEM)容易多了，加上解析度高、景深長的優點，故對於觀察陽極氧化鋁(AAO)或是奈米氧化鋅(ZnO)的表面起伏和型態有相當大的幫助，而本測試的 SEM 是用 JEOL-JSM-6500，解析度可達到 1.5nm(15KV)，放大倍率 10~500,000x，能量分散光譜儀(EDS)的解析度 133eV(如圖 3-7 所示)。

在觀察氧化鋁模板(AAO)和氧化鋅奈米線時必須鍍金以幫助導電，其工作條件:電子束電壓 15keV，電流 86 μ A，而 SEM 的分析原理主要是利用二次電子及反射電子，以形成影像(試片原子受到入射電子撞擊，所釋放出來弱鍵結之電子，即稱之為二次電子；當入射電子與試片原子發生彈性碰撞，而逃離試片表面的較高能量電子，及稱之為反射電子)。另外 SEM 除了可以提供影像外，尚可加裝附件，以偵測試片受入射電子撞擊所產生的其他訊號，而獲得各種特性資料，

且最常加裝的附件就是偵測特性 X-ray 的 EDS 或 WDS，藉著分析試片所釋放出來的特性 X-ray，得到樣品的微區化學成分。

3-3-3 原子力顯微鏡(AFM ; Atomic Force Microscope)分析

本測試使用的 AFM 機台為國家微毫米實驗室的 D-5000，解析度 10nm，操作模式則是以敲觸式，本實驗的 AFM 探針採取氮化矽的材料，其針尖長度為 85 至 320 μm ，厚度為 0.6 μm ，彈性係數在 0.01 至 0.5N/M 間，共振頻率在 7 至 120KHz 之間，一般針尖曲率半徑為 50nm，特製針尖則為 20nm。另外，來回掃描頻率必須控制在 0.4-0.7KHz 之間，如果頻率太高會造成振幅太大，使得訊號太弱無法獲得資訊；而頻率太低則會使得作用力太強，讓試片受到探針的刮傷或是造成探針的損壞。

AFM 的操作原理是利用 xy 壓電移動平台，讓微細的探針在試片表面來回掃瞄偵測，加上回饋電路控制探針在 z 方向上的位置，藉著探針與試片的表面作用力，使彈簧的形變量訊號轉換成電流，獲得試片的表面結構(如圖 3-8 所示)。一般來說 AFM 的操作模式可分為三種:接觸式、非接觸式和敲觸式。接觸式指的就是當探針在掃瞄時，總是接觸著試片的表面;而非接觸式，則是利用回饋電流的方式與試片表面保持距離的掃瞄方式;敲觸式則介於這兩者之間，藉著每一次的週期震動，讓探針和試片表面接觸一次，因此其精確度和接觸式相

同。

3-3-4 穿透式電鏡(TEM, transition electron microscope)分析

在本實驗中，製作 TEM 試片的方式，先將鑲嵌在陽極氧化鋁(AAO)的氧化鋅奈米線(ZnO)以 6M/氫氧化鈉(NaOH)溶解在溶液中，因為氫氧化鈉只會將陽極氧化鋁(AAO)溶解，之後再以滴管吸取數滴溶液，滴至 400mesh 的鍍碳銅網上並烘乾，而獲得氧化鋅之奈米線(ZnO nanorod)，最後再把樣品放置 TEM 下觀察。

TEM 是利用電磁場偏折、聚焦電子及電子與物質作用所產生散射之原理來研究物質結構及型態。當電子束與試片作用時，會呈現出兩種對比，(1)相對比，由直射與繞射電子束干涉所生成之干涉條紋常與繞射電子束對應晶格有相對關係，稱之為晶格像。(2)繞射對比，則是電子束照射試片各部分之繞射條件不同而生成的成像方式，就是(a)明視野成像，由物鏡孔徑擋住繞射電子束和(b)暗視野成像，由物鏡孔徑擋住直射電子束，僅讓繞射電子束通過成像(如圖 3-9 所示)。

3-3-5 激發光光譜分析(PL ; Photoluminescence)

本實驗的 PL 儀器是以 Omnichrome Series 74，光源為 He-Cd 雷射，波長為 325nm、室溫下。一般 PL 是利用光線激發，稱為光子激

發光，就是當入射光能量被材料吸收後，將價帶中的電子激發到傳導帶，使得電子/電洞對結合，而形成(1)非放射結合路徑或(2)放射結合路徑，放射光子；而利用電子束或 X-ray 激發，則稱為陰極激發光(CL, cathodoluminescence)。無論為何種方式激發，激發光譜和材料內部本身鍵結有相當大的關連，可以利用光譜的波長及強度，來判斷試片的缺陷密度、組成和結晶度。

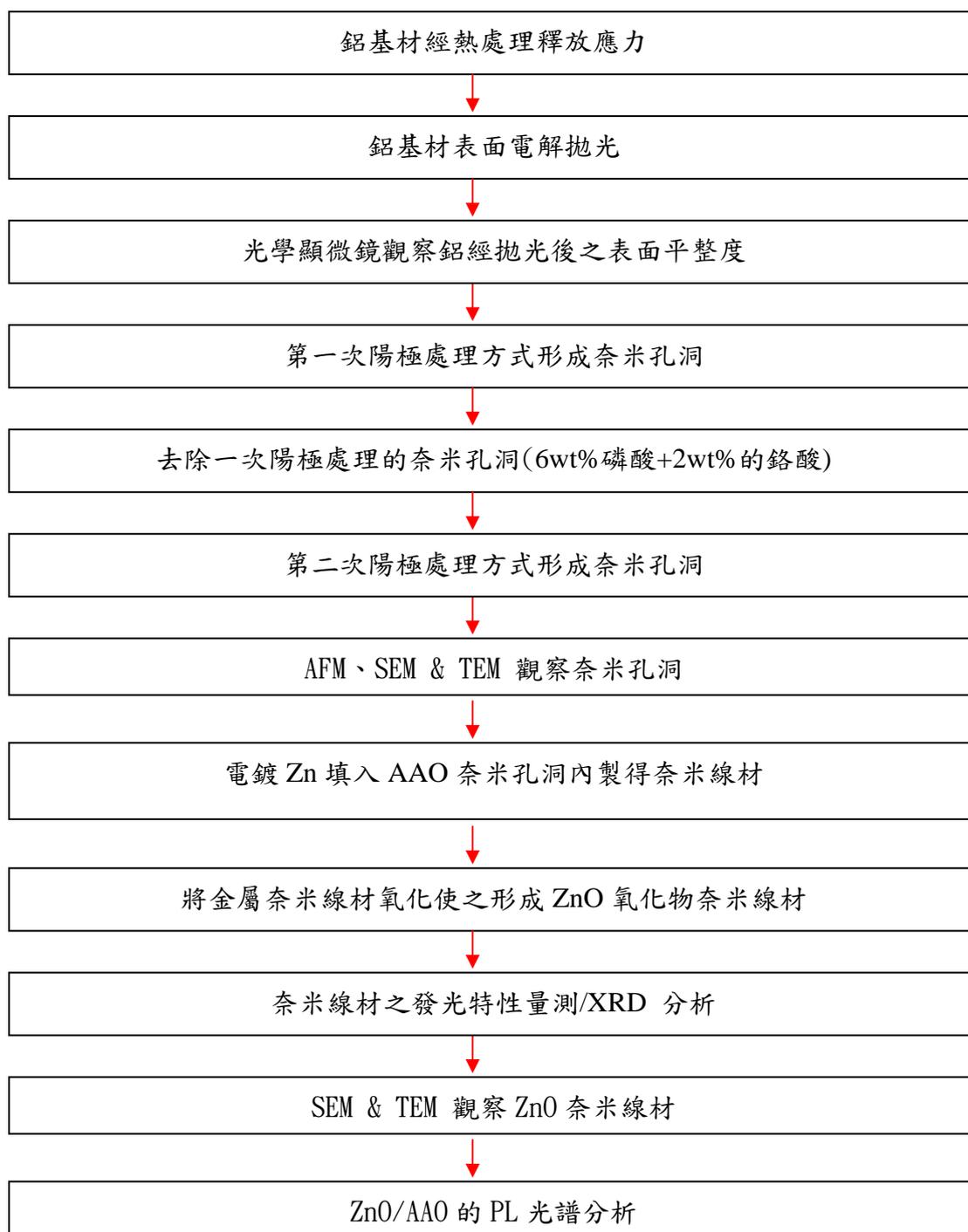


圖 3-1: 以 AAO 當模板製備氧化鋅奈米線實驗流程圖

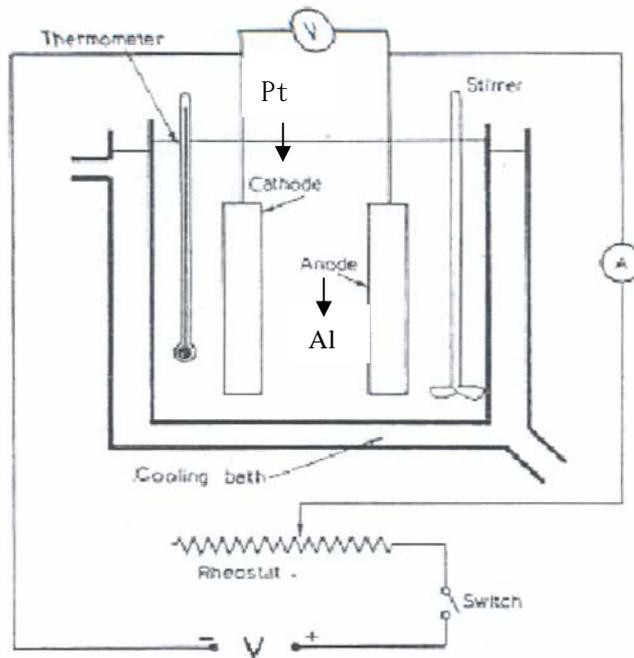


圖 3-2: 一般陽極處理之設計簡圖

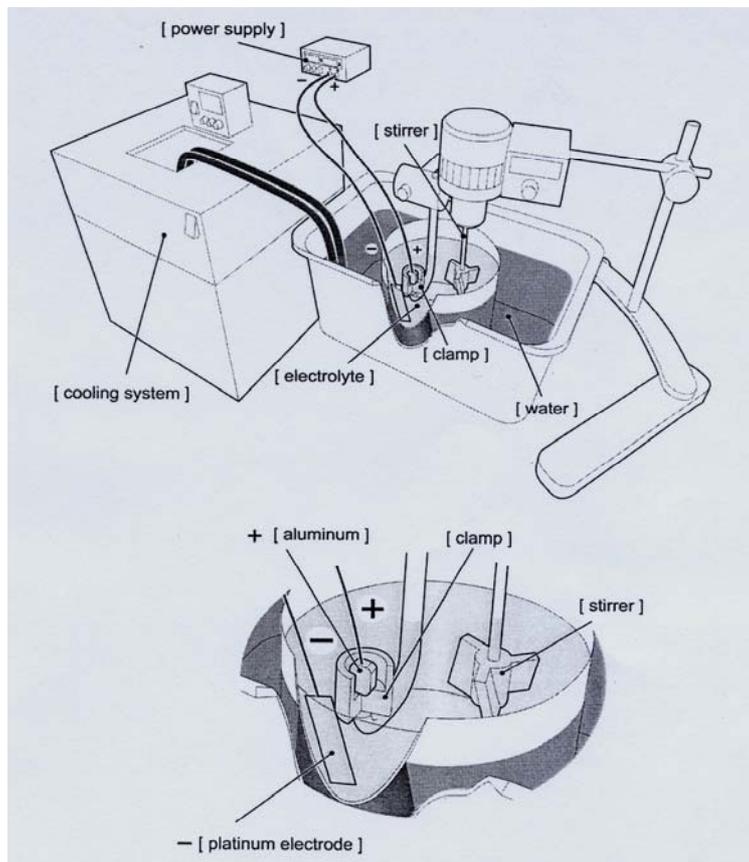


圖 3-3: 陽極處理之設計透視圖

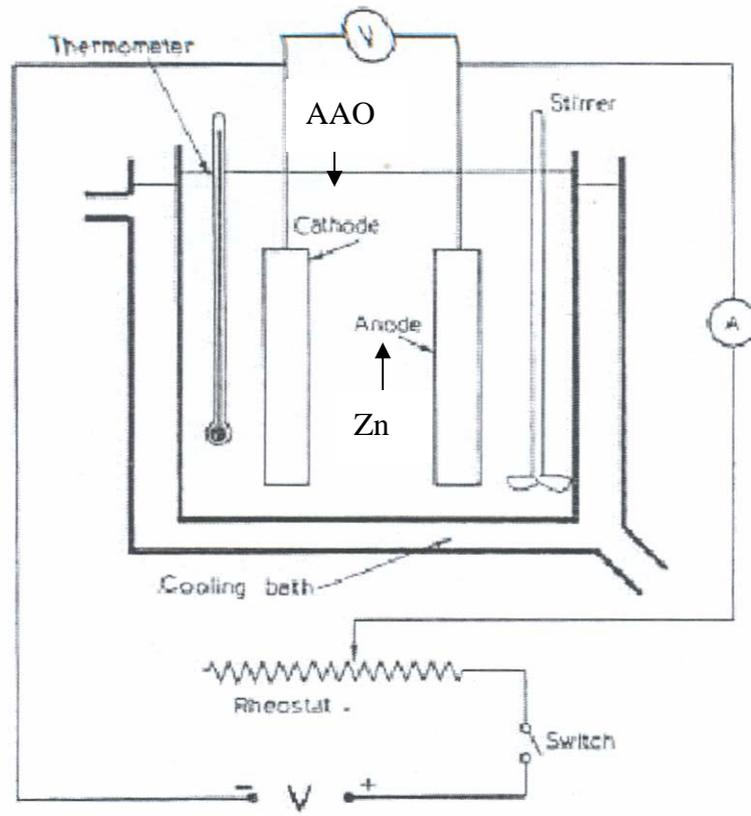


圖 3-4: 電鍍 Zn 的設計示意圖

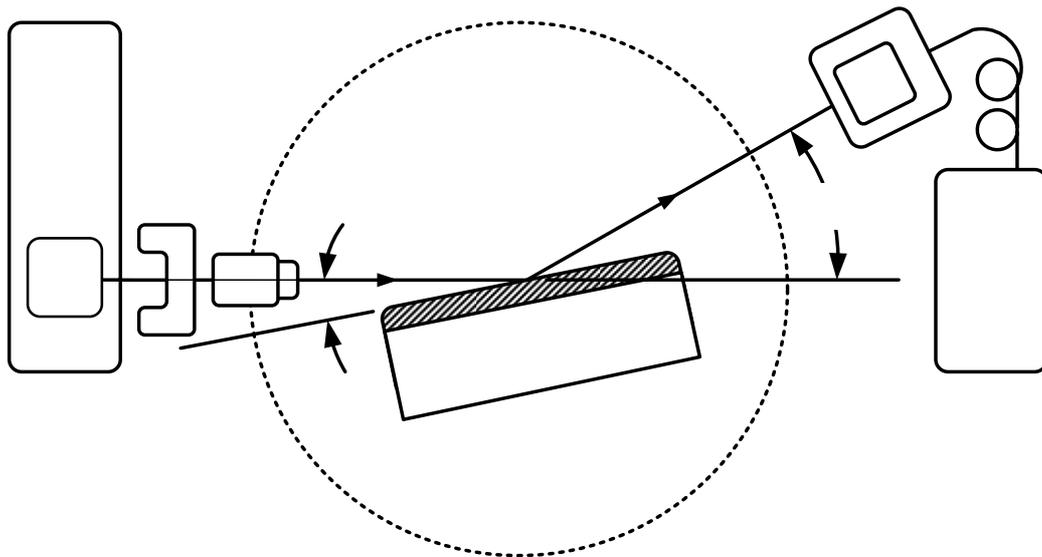
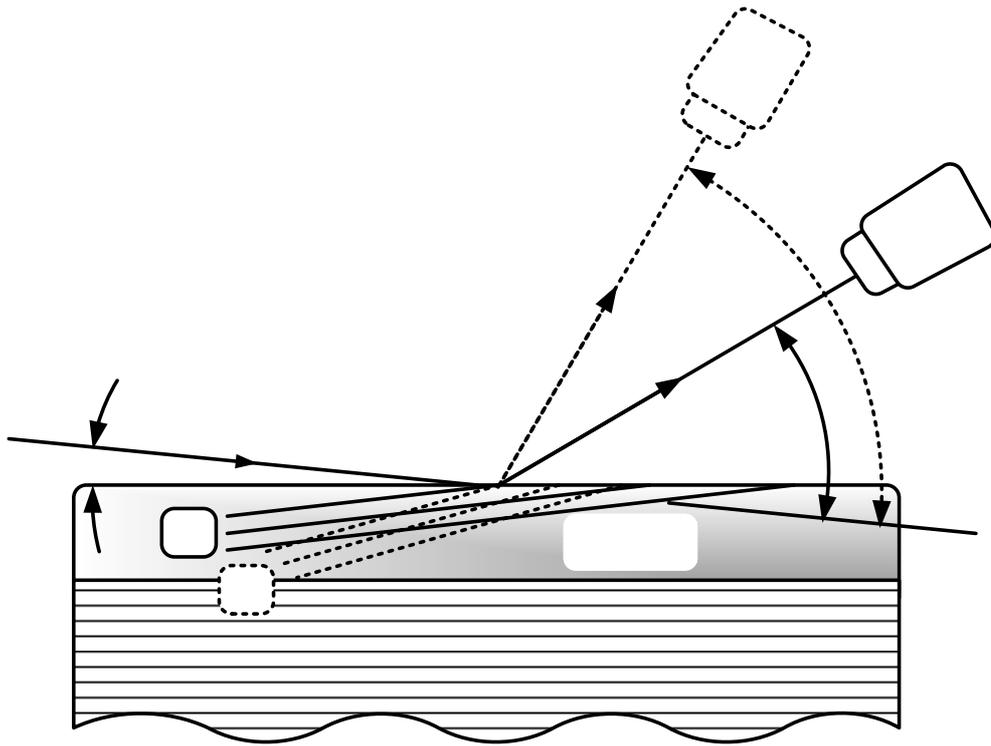


圖 3-5: 粉末繞射儀分析方式



繞射 X-ray

圖 3-6: 小角度 XRD 分析方式

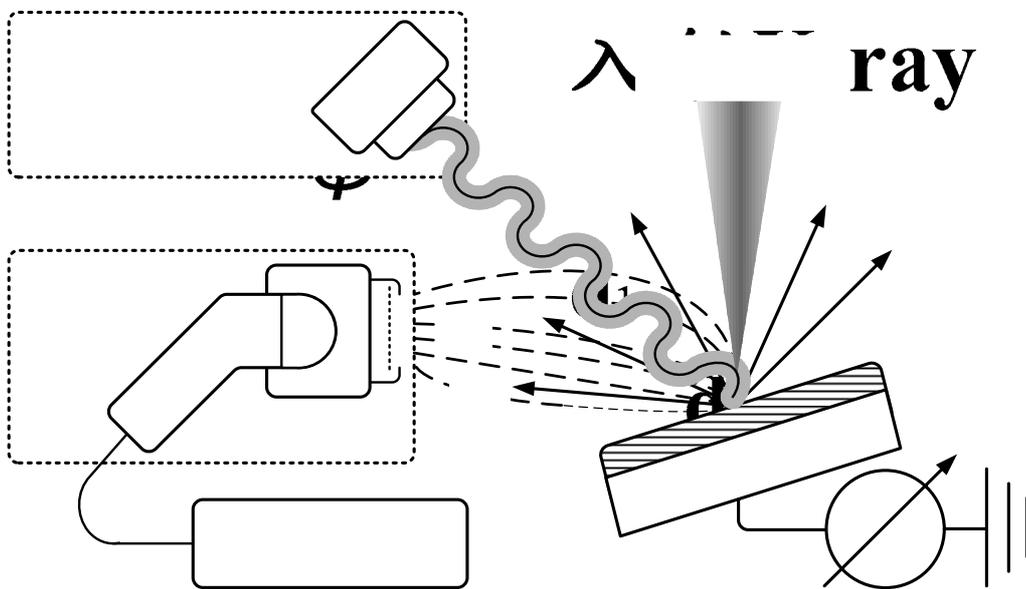


圖 3-7: SEM 及 EDS 之分析方式

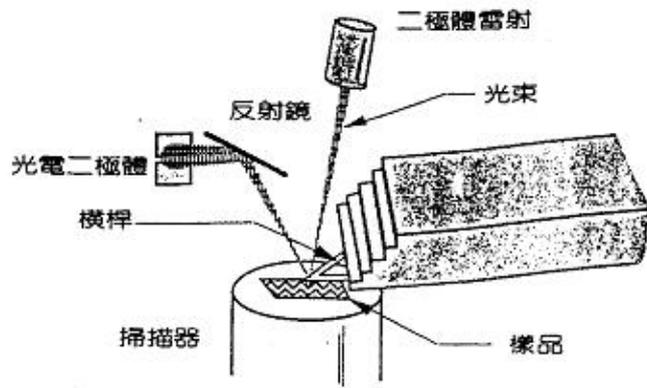


圖 3-8: 原子力顯微鏡原理略圖

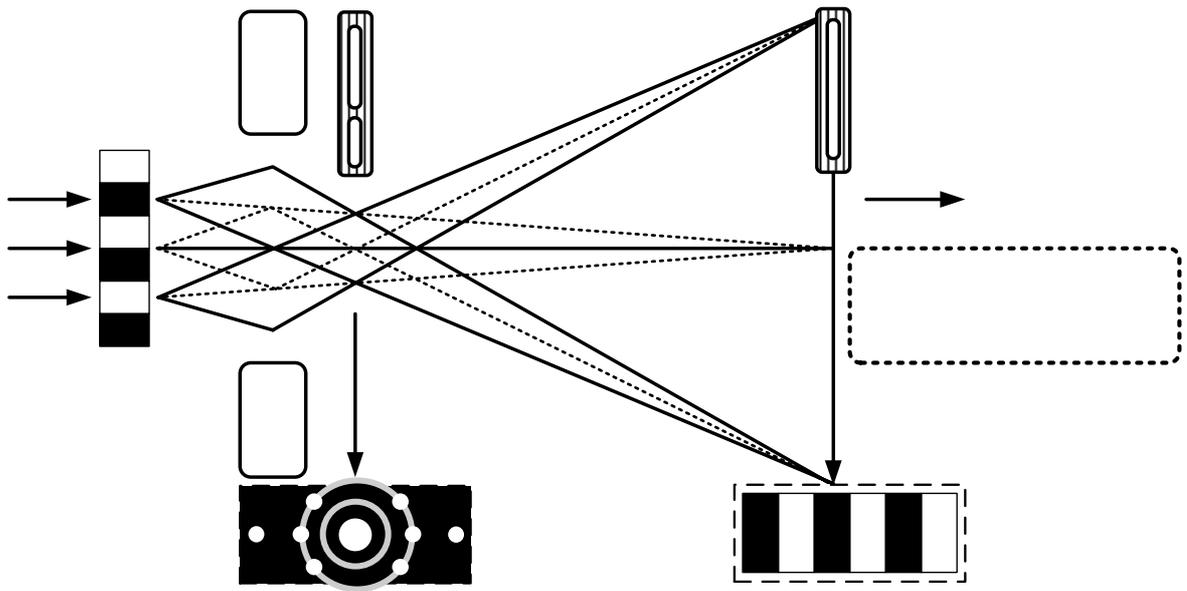


圖 3-9: TEM 之分析及成像原理