

第四章 實驗結果與討論

4-1 陽極氧化鋁模板之表面型態

當試片經過電解拋光處理後，可依照電解液的不同而獲得孔徑大小不同的陽極氧化鋁模板，本實驗分別利用 10 % 的硫酸電解液和 2 % 的草酸電解液製作 30 nm 和 60 nm 孔徑的模板，另外本實驗還以商用的陽極氧化鋁模板作為對照。

4-1-1 商用陽極氧化鋁模板的表面型態

圖 4-1、4-2 為商用陽極氧化鋁模板的 AFM 表面型態圖。圖 4-1 為試片的俯視圖，可觀察到商用陽極氧化鋁模板表面起伏較大之外，孔洞形狀也不一致且粗糙。圖 4-2 則是 3-D 圖及縱深分析圖，商用 AAO 孔洞直徑 185.5 nm、深度 20 nm，但由於本實驗的 AFM 探針，在量測深度的過程中，會有一定的深度限制，而無法獲得真實的陽極氧化鋁模板深度，因此利用 SEM 觀察試片的剖面圖，才能得到較為正確的陽極模板厚度。

而圖 4-3 和 4-4 分別是商用陽極氧化鋁模板的 SEM 俯視圖及剖面圖，可量測到孔洞的大小為 $200 \pm 20\text{nm}$ 、深度為 $60 \pm 2\mu\text{m}$ ，與 AFM 的分析是一致的，但孔洞的規則性不佳，且孔洞和孔洞之間也會彼此

相連接，可能會造成後續的製程，產生不良的影響；而剖面分析則顯示出商用 AAO 的通道和通道之間彼此相互平行排列。

4-1-2 草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)陽極氧化鋁模板

本實驗的草酸 AAO 是以 2% 草酸當作電解液，經過陽極處理(電壓 40 V)所獲得之試片。由圖 4-5 的 AFM 俯視圖，發現到草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)陽極氧化鋁模板不僅排列規則性佳，孔洞密度約 $1 \times 10^9/\text{cm}^2$ ，比一般文獻的孔洞密度為小[117]，這是因為一般是以 99.999% 的高純度鋁製備陽極氧化鋁模，而本實驗所採用的鋁基材純度為 99.9%。另外，在 AFM 的分析下，AAO 孔洞形狀呈現六角規則排列(Honeycomb)，但亦有出現孔洞分佈是類似區塊般的分佈(domain distribution)，文獻中曾提及，以上的結果是由於在反應過程當中，電流、熱流的分布不均勻及表面雜質的影響等造成孔洞錯位現象[118,119]。

從圖 4-6 的 3-D 及縱深分析觀察，可量測到草酸 AAO 的孔洞直徑為 $80 \pm 20\text{nm}$ ，較商用 AAO 的孔洞直徑 180 nm 為小，但是有序的排列卻是商用 AAO 所不能及；因此草酸的 AAO 相當適合用來製作規則排列的奈米線模板，使得現今的 CNT 或鐵磁材料等各種有序陣列奈米線製作，都以草酸 AAO 當作基板來製作。

另外利用 SEM 觀測草酸的 AAO(如圖 4-7 所示)，可清楚地見到 AAO 的孔洞近乎六角形的規則分佈，且孔洞直徑為 60 ± 10 nm 與 AFM 結果相當吻合，而在剖面圖的觀察中，模板厚度不僅達到 $6 \mu\text{m}$ ，草酸 AAO 的通道和通道之間也是彼此相互平行排列，因此用來製作規則排列的奈米線是相當良好的模板。另外我們根據 Cabrera-Matt 的公式[117]，氧化鋁成長速率可以寫為：

$$\frac{dx}{dt} = N\Omega\nu \exp\left(-\frac{W - qaE}{kT}\right)$$

x:氧化鋁的厚度，t:時間，N:可移動的離子數， Ω :氧化鋁的莫耳體積， ν :原子振動頻率，W:離子移動到氧化層所需的能障，q:離子價數 (Ze)，a:離子跳躍距離的一半，E:電場 V/x，k:波茲曼常數，T:溫度，可以算出理論的氧化鋁厚度，約在 $8.3 \mu\text{m}$ 左右，與實際相當接近。

4-1-3 硫酸(H_2SO_4)陽極氧化鋁模板

本實驗的硫酸 AAO 是以 10% H_2SO_4 當電解液，經 18 V 電壓和 2 次的陽極處理所製備而成的試片，而圖 4-8 是 AFM 的俯視圖，在圖中硫酸 AAO 孔洞的分布相當緻密，且形狀和草酸 AAO 大致相同，皆呈現出六角柱狀的規則排列，但是區塊的分佈卻比較不如草酸 AAO 來得明顯，應和工作電壓、電解液...等有關係；另外圖 4-9 的

3-D 圖和縱深分析圖，則可量測到孔洞直徑 $40 \pm 10 \text{ nm}$ ，且孔洞密度 $4.2 \times 10^9 / \text{cm}^2$ 也是最高的。

在圖 4-10 的 SEM 觀測中，其中圖 4-10 的(a)~(d)是試片背面，由於背面經擴孔步驟和去鋁基材的過程，因此可以見到孔洞；然而在背面的部份，我們可以量測到 2 種不同大小的孔洞，一個是孔洞大小 $15 \pm 5 \text{ nm}$ ，另一個則是靠近阻障層的孔洞 $25 \pm 5 \text{ nm}$ 。

圖 4-10 的(e)、(f)和圖 4-11 的(a)~(d)則是硫酸 AAO 的正面俯視圖，只是成長條件有些不同，因此孔洞形狀也會有一些差異，像是圖 4-10 的(e)、(f)是在電壓 18 V, 溫度 5°C , 時間 6 h, 轉速 300 rpm 和二次的陽極處理，呈現出近似於六角形的蜂巢結構；而圖 4-11 的(a)~(d)則是在電壓 10V, 溫度 5°C , 時間 6hr, 轉速 300rpm 和二次的陽極處理的孔洞，而在一些文獻的探討中，曾提到陽極處理的電壓是決定阻障層(barrier)的主要因素，因此容易造成陽極氧化鋁的孔洞形狀產生變化；但孔洞的大小仍是取決於電解液的種類。

另外在圖 4-11 的(e)、(f)中，硫酸 AAO 的厚度為 $25 \pm 2 \mu\text{m}$;而按照 Cabrera-Matt 的公式，氧化鋁厚度約在 $22.6 \mu\text{m}$ ，從剖面圖也可觀測到硫酸 AAO 的通道和通道之間，也都是彼此相互平行排列的，但其模壁和通道的大小卻是差不多的，其寬度約在 $15 \pm 5 \text{ nm}$ 之間。

將上述的硫酸和草酸的陽極氧化鋁模板做時間對皮膜厚度的關

係圖(如圖 4-12 所示),可以發現到草酸和硫酸的皮膜厚度都比法拉第定律的理論厚度來得小[116],正如圖 2-18 所談到的,實際的厚度會比根據法拉第定律的理論值來得小了許多,是因為實際量測到的厚度會因外在因素的影響,而比理論值來得小,這些因素包含有:溫度、攪拌速率、電荷的分布...等。此外,硫酸皮膜厚度也比草酸來的小,這是因為硫酸皮膜的工作電壓小,造成沉積速率變慢;而且硫酸皮膜的孔洞尺寸較小,也更容易讓沉積的過程中,電荷分佈的均勻性受到很大的影響,甚至最後造成皮膜的厚度持平的現象。根據 Cabrera-Matt 的公式,當氧化鋁的厚度開始增加時,其電場(V/x)就會越來越小,使得離子越難克服活化能到氧化層,導致氧化層的厚度持平[117]。

而圖 4-13 是將以上三種不同孔徑的 AAO 藉著 SEM 上的偵測特性 X-光 EDS 分析試片的微區化學成分,在(a)圖中除了有 Al 和 O 元素的存在外,還包含了 P 的存在,因為一般利用磷酸(H_3PO_4)電解液所得到的 AAO 孔徑是 180 ~ 250 nm 之間,而此結果與我們的推論相符,顯示出商用的 AAO 是以磷酸(H_3PO_4)在電解液經陽極處理所獲得的。(b)圖的草酸($H_2C_2O_4$)AAO,可以發現到除了大量的 Al 和 O 元素存在外,還有 C 元素的存在,顯示出有草酸的成分;而(c)圖的硫酸(H_2SO_4)AAO,因電解液中成分含有 S 的元素,因此在分析過程中可發覺到 S 的少量殘留。

4-2 電鍍法製備氧化鋅奈米線

本實驗利用低成本的電鍍方法，將鋅(Zn)電鍍到陽極氧化鋁模板(AAO)，再經過 400 °C、50 h 的熱處理條件，將鋅氧化成氧化鋅奈米線，而後再以氫氧化鈉溶解 AAO 模版，取得單獨的氧化鋅奈米線。

4-2-1 商用 AAO 製備氧化鋅奈米線

前面我們已經瞭解到商用 AAO 的孔洞直徑在 180~220 nm 左右、模板厚度 $60 \pm 5 \mu\text{m}$ 範圍之間，因此可以獲得較大直徑的氧化鋅奈米線。圖 4-14(a)說明工作電壓對鋅奈米線厚度，在 2.0 V 的工作電壓下，可獲得最佳長度 33 μm 的鋅奈米線[116]；而從 SEM 來觀察時，在一開始 0.5 V 時，鋅離子以奈米顆粒(nano-particle)附著在 AAO 模板上(如圖 4-15 (a)所示)，而當工作電壓提昇至 1 V 時，小顆粒的鋅(nano-particle)慢慢成長為鋅奈米線(nano-wire)，直徑為 230 nm、長度 4 μm ，且鋅奈米線的方向幾乎和商用氧化鋁模板平行，據我們推測應當是鋅離子藉由毛細現象(capillary effect)，讓奈米線可在高深寬比的氧化鋁管中得以成核和成長；但由於孔壁上的缺陷，像是雙晶(microtwins)、疊差(stacking faults)和低角度晶界(low-angle grain boundaries)都可能會產生不同結晶方向的成長[97]；換句話說，就是造成電場的複雜分佈和變化，使得後來的氧化鋅奈米線形成類似多晶

的結構，而這項理論與後來的 TEM 分析結果相同。

另外，在電鍍的過程當中，有發現到鋅原子會阻塞在孔洞的附近，造成鋅奈米線無法繼續成長，反而是在 AAO 試片表面形成鋅的結晶，為何會造成這樣呢？應當是因為高深寬比影響和局部的電流不均，所形成的堵塞情況，導致後來的奈米線無法繼續成長，雖然如此，有時仍可見到鋅線穿透商用 AAO 模板(如圖 4-16 之(e)鋅線未穿透 AAO 正面(f)鋅線穿透至 AAO 正面)。為了證實這項推論，我們在工作電壓 2V 時，發現到整個 60 μm 的模板都被鋅線填滿了(如圖 4-17 的(c) 所示)，且 EDS 分析(如圖 4-17 的(d) 所示)也證實了鋅線是分佈於整個陽極氧化鋁模板(AAO)中；顯示出在 1:500 的深寬比下，Zn 奈米線仍可藉由毛細管現象填滿整各商用 AAO。

之後，取 1 V 和 2 V 的鋅(Zn)奈米線，做 400 $^{\circ}\text{C}$ 、50 h 熱處理的過程，來獲得氧化鋅的奈米陣列。取長時間和高溫的氧化過程，是為了儘量避免作 PL 光譜分析時，減少氧空位所產生的影響；但在 SEM(如圖 4-18 所示)下觀察氧化鋅的表面型態和 EDS 分析，幾乎無法分辨出鋅和氧化鋅奈米線的差別，因為 EDS 分析無法定量分辨出氧化物(氧化鋅)的成分，另外，加上鋅(Zn)和氧化鋅(ZnO)的體積比為 1.4:1.7 相差不大，所以在熱處理時其體積不會迅速膨脹造成變形或擠壓。

為了解決分辨上的問題，利用 TEM 的分析技術，來確定是否氧化鋅(ZnO)結構，圖 4-19 是利用 6 M 氫氧化鈉去除陽極氧化鋁模板之後，再將氧化鋅滴至碳膜銅網上，放置 SEM 下觀察的結果。由圖 4-19 (a)、(c)量測到氧化鋅奈米線的長度 14 μm 、直徑 180 nm，顯示出模板的孔洞大小是決定氧化鋅奈米線的主要關鍵;另外，EDS 的鑑定更能突顯出利用這方法可以輕易的將陽極氧化鋁模板和氧化鋅奈米線分離開來；但當氧化鋅奈米線脫離模板後，卻相當容易碎裂，使得原本長度可能大於 14 μm 或是六角柱狀的奈米結構，可能變成一層捲曲的氧化鋅奈米線(如圖 4-19 所示)。

觀察 TEM 銅網時，有時仍可見到殘留的 AAO 模板(如圖 4-20 所示)，從圖 20(a)、(b)可清楚地見到 AAO 模板是直條中空管狀，與之前未被氫氧化鈉蝕刻的型態是相同的，直徑約在 200~250nm 範圍;圖 (c)的電子束是由(101)方向射入，其中 AAO 的繞射圖形出現不明顯繞射環的樣子，正顯示著 AAO 模板為非晶質結構;另外在周圍的繞射環，以 $r_1:r_2:r_3$ 的比例求出之後，可利用 X 光的繞射資料卡找出 d_1,d_2,d_3 ，再以 $r_1:r_2:r_3=1/d_1: 1/d_2:1/d_3$ 逐一比對出繞射環半徑比是否為該晶體，經過比對和計算後，證實其為銅網(copper grid)貢獻的繞射環圖形，其繞射面由內至外的順序為(111)、(200)、(220)、(311)、(222)。

將圖 4-20 和 4-21 做比較，可以清晰地見到氧化鋅奈米線較黑，

是由於氧化鋅奈米線為六角柱狀的，因此穿透的現象不如 AAO 模板來的好；而奈米線的寬度 180 nm、長度 1 μm ，與之前 SEM 的結果相同，另外，圖 4-21 (d)是電子束從(002)方向打下去的，從繞射圖形可以看出六角形的 HCP 結構(繞射面方向(102)、(101))[97]，和 XRD 的結果來量測跟比對，可以得知利用電鍍方法所得到的氧化鋅奈米線是屬於 wurtzite 結構(如圖 4-22 (b)所示)[94]，但繞射點不明顯可能和之前所提到的奈米顆粒(nano-particle)有關(而繞射環是銅網貢獻的結果，其繞射面由內至外的順序為(200)、(220))。如文獻所提，(如圖 4-22 (a)所示)其氧化鋅的繞射點有暈開現象，顯示有多晶(poly crystalline)結構的產生。[96,110]。



4-2-2 草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)AAO 置備氧化鋅奈米線

以草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)AAO 的奈米孔洞結構(孔洞直徑 $80 \pm 20 \text{ nm}$ 、長度 6 μm)製備氧化鋅奈米線，不僅可達到 100 nm 以下的奈米線結構，還可以獲得規則性相當好的奈米線陣列。圖 4-23 可以發現到，鋅奈米線成功地鑲嵌在草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)AAO 的奈米孔洞，且其直徑跟孔洞的直徑相同；顯示出陽極氧化鋁模板(AAO)是左右鋅奈米線的尺寸大小。另外，圖 4-14 (b)是以草酸 AAO 為模板，陰極電壓對鋅奈米線的關係圖，隨著電壓的增加，鋅奈米線長度是呈現拋物線的變化，

在 2.0 V 的工作電壓下，可獲得最佳長度 10 μm 的鋅奈米線[116]，趨勢平緩的原因是由於孔徑變小，造成後來的鋅原子不易填到孔洞中，在表面堆積成長成鋅的結晶。

除此之外，電壓的增加不僅在長度上有所變化，連鋅奈米線的外貌也會有所改變。由圖 4-24 (c)高倍率的 SEM，可發現到在 2.0 V 的高電壓下，每根奈米線是由一小塊的矩形鋅塊聚集而成，而每一個矩形塊寬度 $60 \pm 3\text{nm}$ 、長度 $80 \pm 5\text{nm}$ ，推測可能和之前的奈米顆粒有相當大的關聯[96]，當電壓越大時，可讓鋅離子越快鍍到 AAO 模板上，因此其矩形的形狀也就越大，換句話說，越小的工作電壓下，可能得到的矩形塊會較小，但是礙於分辨上的困難和實驗條件上的限制，無法進一步的證實。也正因為如此，加上後來的 XRD 分析，也都說明著 ZnO/草酸 AAO 呈現多晶的結構，但尚無確切的證實，希望未來可以利用高解析穿透式電子顯微鏡(HRTEM)做進一步的分析。

而經過 400 $^{\circ}\text{C}$ 、50 h 熱處理的過程，草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)/ZnO 奈米線(如圖 4-25 所示)和商用/ZnO 奈米線都有相同共同點，不易受到氧化過程的體積變化影響，一方面鋅和氧化鋅體積比相近外有關，另一方面則是和奈米尺寸下變化的效果不大有相當大的關聯。但除了直徑大小不同外，其氧化鋅的分佈也較商用的少了許多，主要是由於 1:1000 的

高深寬比影響，造成工作時，如果電鍍速率太快，將整個孔洞給封住；但降低電壓會使得驅動力不足，使得長度仍無法增加，在我們實驗中，電壓控制在 1~1.5 V 之間可以比較容易獲得均勻分布的氧化鋅奈米線。

4-2-3 硫酸(H_2SO_4)AAO 製備氧化鋅奈米線

前面談到硫酸(H_2SO_4)AAO 在 SEM 下，其規則孔洞密度(5.2×10^8 個/ cm^2)相當高，且孔洞的直徑 20 ± 10 nm、深度 $25 \mu\text{m}$ ，是目前所有 AAO 中孔洞最小的，也是最符合奈米線尺度的線寬(深寬比約 1:6000);而尚無先例以硫酸(H_2SO_4)AAO 製備出氧化鋅的奈米線，其原因有二，第一:奈米尺寸的限制無法以一般物理方法將氧化鋅填到硫酸(H_2SO_4)AAO 中;第二:奈米尺寸下，表面能的影響，造成預鍍物容易在表面團聚。

而本實驗是以電化學的方式，希望藉由化學方式將鋅原子沉積附著在硫酸(H_2SO_4)AAO 的孔洞中。圖 4-14(c)以硫酸 AAO 為模板，陽極電壓對鋅奈米線作圖，當工作電壓 1.5 V，鋅奈米線的最佳長度為 $3 \mu\text{m}$ ，和之前的參數比較起來，鋅奈米線更容易達到平緩，這樣的狀況在孔徑越小時越容易產生，應是由於高深寬比和電鍍速率太快 [116]，造成孔洞被堵塞，因此氧化鋅長度就會受到抑制。

圖 4-26 及 4-27 分別是 0.4 、0.8 V 的電壓電鍍鋅原子，可發現到由於孔徑太小的緣故，造成試片中央幾乎無法發現鋅原子的存在(如圖 4-26(a)所示)，只有在試片的表面才能發現少數的鋅奈米線(圖 4-26(b)、4-27)，長度約 $500\pm 50\text{nm}$ 左右。

對此深入研究，可發現不論在草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)和硫酸(H_2SO_4)AAO 試片的表面上發現有鋅的結晶，據推測應該是一開始孔洞被之前的鋅原子快速的填滿，使得後來鍍到硫酸(H_2SO_4)AAO 孔洞的鋅原子被堵塞住，進而向外的結晶成長；另外，高深寬比的影響(1:6000)，也會造成鋅原子不容易向內成長的主要因素。

將鋅(Zn)/硫酸(H_2SO_4)AAO 做 400°C 、50 h 熱處理過程(如圖 4-28、29 所示)，形成氧化鋅的奈米線的奈米陣列；另外，以三種不同電壓的參數，分別觀察試片不同部位，看是否有奈米線的發現。0.4V 是將鋅電鍍在硫酸(H_2SO_4)AAO 背面，由圖 4-28(a)、(b)、(c)中，可看出硫酸(H_2SO_4)AAO 背面相當的不平整，使得原本就電鍍不易增加了變數，因此，只能在某些地方看到短小的氧化鋅奈米線(如圖 4-28(c)、(d)所示)填在硫酸(H_2SO_4)AAO 內，其寬度 15 nm、長度 400nm；而圖 4-28(e)、(f)則是將鋅電鍍在硫酸(H_2SO_4)AAO 正面，並觀察其上半部(AAO 的膜壁寬度 50 ~ 80 nm、氧化鋅的寬度 15 ± 5 nm)，因為正面的表面起伏較少，使得電鍍變數便少，讓氧化鋅奈米

線可以成長，其寬度 18 nm、長度 380 nm，但是由於奈米結構效應和高深寬比的影響仍使得許多的鋅奈米線無法獲得，因此，不管在 SEM 的觀察或是 EDS 的分析，都只能看到少量的氧化鋅被合成；而圖 4-29 則是以 2.0 V 高電壓觀察試片的中上半部，但是卻只能發現到一些鋅的零星團聚現象，顯示電壓的增加不能讓氧化鋅奈米線增加，其原因跟之前相同。

4-3 X-ray 之分析

4-3-1 氧化鋅奈米線(ZnO)/商用(commercial)AAO



前面已經利用 SEM 和 TEM 的分析，來檢測氧化鋅奈米線的結構或是其表面型態，而利用 XRD 的分析不僅可以證實之前的結果外，還可幫助我們了解試片大範圍面積的情況或是氧化鋅和 AAO 的結晶面。而圖 4-30(a)是鋅(Zn)/商用 AAO X-ray 分析，從圖裡發現到 AAO 的非晶質(amorphous)範圍在 15~25°，呈現出山坡狀的圖形；另外，還有一些尖端的峰，則是磷酸鋁(AlPO_4)所貢獻的(111)、(220)、(330)、(421)、(222)平面，且在 SEM 的 EDS 分析中也有分析到磷(P)的存在，因此，我們才會推測商用的 AAO 應當是以磷酸(H_3PO_4)製作而成的；而在圖形的右半邊，則是鋅奈米線 (002)、(100)、(101)、(102)、

(103)、(110)...等的繞射峰，可以清楚發現到經過電鍍製程，很容易產生多晶面的鋅奈米線;而這項結果與 TEM 的分析是相呼應的。

經過熱處理過程的 X-ray 分析，我們取一連串的時間變化看鋅氧化的情況，並找出一個最佳的氧化條件，以減少氧空位對試片的影響，並作為氧化鋅奈米線的製備條件。由圖 4-30(b)可以發現到 40 h 的熱處理條件有比較完整的氧化鋅結構，繞射結晶面為(100)、(101)、(102)、和(112)，和一些殘存鋅的存在((100)、(101)、(102)、(002)....等晶面)，而這已經比 20、30 h 來得少了許多，另外我們還取了同一片試片的背面，看是否有氧化鋅奈米線的形成，但可能是因為量相當少，使得繞射結晶面不明顯；其中氧化鋅奈米線(101)和(102)的主要兩個繞射峰，更是和 TEM 的分析結果相同，顯示出氧化鋅奈米線主要的結構是 Wurtitize structure。

4-3-2 氧化鋅奈米線(ZnO)/硫酸(H₂SO₄)AAO 和草酸(H₂CO₄)AAO

圖 4-31 (a)則是硫酸(H₂SO₄)AAO/鋁(Al)基材 X-ray 分析，可以清楚的看到在 18 ~ 28°附近有非晶質硫酸(H₂SO₄)AAO 的圖形，和商用的做比較，可以發現硫酸不容易和鋁產生化合反應，而產生和磷酸類似的磷酸鋁(AlPO₄)化合物反應，另外，因為試片還沒去掉鋁基材，

所以會呈現出鋁的強烈繞射晶面(200)、(220)、(311)。

而經過熱處理過程的 X-ray 分析，我們以同樣地方式取最佳的氧化條件，由圖 4-31 (b)一樣可以看到 40h 的熱處理條件不僅有氧化鋅的生成((100)、(101)、(102)、(110))；還有部分鋅繞射峰的減少((102)、(103)、(101))，顯示著氧化的過程慢慢趨向完全。

而圖 4-32 氧化鋅(ZnO)/草酸(H₂C₂O₄)AAO 的熱處理分析，其氧化鋅的繞射峰則是有(100)、(101)、(102)、(103)、(110)，而殘留鋅的繞射峰則和商用 AAO 相似。

由上面三種不同孔徑的 AAO 模板，製備出來的氧化鋅奈米線繞射面的結果差異不大，唯一的差別在一些高指數的晶面，而這和成長過程中的條件有比較大的關聯且又是少數，因此，具我們推測如果將草酸或硫酸製成的氧化鋅奈米線去做 TEM 的結構分析，應當會和商用的結果相同。

4-4 氧化鋅奈米線的光激發光(PL)性質分析

氧化鋅的能帶 3.2 eV，因此，發光波長 387.5 nm，偏向紫光部分，但是一般的氧化鋅量測 PL 之後，都會發現到有藍、綠光的出現，依照 Vanheusden *et al.* 的氧空位理論[102]，是說由於氧化鋅中的單一離子氧空位(O⁻)跟電洞結合時會造成能帶降低(能帶 = 2.53 eV)，而發出

綠光波長，且在 Mo et al. 的 ZnO/SiO₂ 模型中[103]，不但證明了氧空位理論外，還顯示了有幾種不同的 ZnO 發光機制決定著發光的光譜，像是間隙的鋅原子(interstitial Zn)跟氧原子機制[104]、間隙的鋅原子和鋅原子空孔的電子轉移[105]和實驗中的硫酸根離子和硼離子....等異質雜質[106]都是被認為可能使氧化鋅發綠光的原因。

而圖 4-33(a)是氧化鋅(ZnO)/商用(commercial)AAO 的 PL 分析，從圖中可以看出發光波長分成兩大部分，一個是偏紫光的 386 nm 波長，另一個則是偏綠光的 491 nm 波長。綠光波長可按照 Vanheusden *et al.* 的氧空位理論來解釋。會產生氧空位的原因，推測應當是在電鍍的過程中[97]或處理不完全的因素[94,96]，造成氧空孔的產生，進而使波長偏向綠光的部分；而紫光波長則是形成氧化鋅的完美結晶結構所造成的結果[109]。

圖 4-33(b)則是氧化鋅(ZnO)/草酸(H₂C₂O₄)AAO 的 PL 分析，跟商用不同的是草酸的氧化鋅發光波長，大部分都是偏向綠光的 497 nm 發光波長，而紫光的 382 nm 發光波長的相對強度卻很小；顯示著草酸的氧化鋅奈米線仍含有相當多的氧空位，綠光的強度才比紫光來的大；而圖 4-33(c)是氧化鋅(ZnO)/硫酸(H₂SO₄)AAO 的 PL 分析，和之前兩者分析結果有些不同，原本偏向綠光的波長變成了偏藍光的 449 nm 波長，且紫光的 378 nm 波長比前兩者來得高了許多，顯示出當氧

化鋅奈米線達到 15 nm 的線寬和 400 nm 的長度，其表面積相當大，讓氣氛中的氧在高溫的環境下更容易進入到氧化鋅奈米線中，進而與氧空位結合，使氧化的過程趨近於完全(實驗 2.76 eV)，造成發光波長傾向於完美晶體的氧化鋅奈米線(理論 3.28 eV)[94]。而另一項解釋，則有可能是間隙鋅原子(interstitial Zn)造成能帶變寬，而發出藍光的波長[98,114]。

