

# 目錄

第一章、前言 .....	1
第二章、文獻回顧 .....	5
2-1 一維奈米材料 .....	5
2-1-1 簡介 .....	5
2-1-2 成長機制 .....	7
2-1-3 一維奈米材料的製備 .....	9
2-1-4 一維奈米材料的應用 .....	12
2-2 氧化鋅材料 .....	14
2-2-1 氧化鋅基本性質與應用 .....	14
2-2-2 氧化鋅發光機制 .....	15
2-2-3 一維氧化鋅奈米材料的製備 .....	16
2-2-4 一維氧化鋅奈米材料的發展與應用 .....	16
2-3 熱蒸鍍法 (Thermal evaporation) .....	18
2-4 化學氣相沈積法 (Chemical vapor deposition, CVD) .....	19
2-4-1 原理 .....	19
2-4-1 CVD 的種類與介紹 .....	20
2-5 利用金輔助成長氧化鋅奈米線 .....	20
第三章、實驗方法 .....	37
3-1 實驗流程 .....	37
3-2 高溫爐管製程 .....	37
3-2-1 實驗裝置 .....	37
3-2-2 爐管溫度分布量測 .....	38

3-2-3 實驗步驟 .....	38
3-3 金屬有機化學氣相沉積法 (Metalorganic chemical vapor deposition , MOCVD) .....	39
3-3-1 實驗裝置 .....	39
3-3-2 實驗步驟 .....	40
3-4 實驗分析[59].....	41
3-4-1 X 光繞射儀 (X-Ray diffraction , XRD) 分析 .....	41
3-4-2 掃描式電子顯微鏡 (Scanning electron microscope , SEM) .....	43
3-4-3 X 光能量散佈光譜儀 (Energy dispersive spectrometer , EDS) .....	44
3-4-4 穿透式電子顯微鏡 (Transmission electron microscope , TEM) .....	44
3-4-5 高解析電子顯微鏡 (High resolution TEM , HRTEM) .....	46
3-4-6 TEM 試片的置備 .....	47
第四章、結果與討論 .....	64
4-1 高溫爐管製程實驗結果與討論 .....	64
4-1-1 氧化鋅奈米線成長結果 .....	64
4-1-2 氧化鋅奈米帶結構分析 .....	67
4-1-3 氧化鋅奈米線與奈米帶成長討論 .....	69
4-2 MOCVD 實驗結果 .....	72
4-2-1 氧化鋅奈米線成長結果 .....	72
4-2-2 氧化鋅奈米線結構分析 .....	74
4-2-3 氧化鋅奈米線成長討論 .....	76
第五章、結論 .....	119

## 表目錄

表 2-1 奈米材料製備方法整理 .....	22
表 2-2 成長一維氧化鋅之奈米結構與製備方式整理 .....	23
表 2-3 氧化鋅基本性質 .....	24
表 3-1 爐管系統實驗條件與試片編號 .....	49
表 3-2 爐管系統實驗藥品 .....	49
表 3-3 MOCVD 系統實驗條件與試片編號 .....	50
表 3-4 MOCVD 系統實驗藥品.....	50
表 3-5 分析儀器之比較 .....	51
表 4-1 爐管成長 ZnO 之結果 .....	78
表 4-2 MOCVD 成長 ZnO 之結果 .....	79



## 圖目錄

圖 2-1	(a) C-60 分子結構圖，(b) 奈米碳管結構圖，(c) Iijima 博士在 TEM 下所觀察到的奈米碳管影像.....	25
圖 2-2	利用高溫即時穿透式電子顯微鏡直接觀察鍍奈米線經由 VLS 機制成長的過程.....	26
圖 2-3	(a) VLS 機制示意圖，(b) Au-Ge 合金的相圖 .....	26
圖 2-4	以 SLS 機制成長奈米線之示意圖 .....	27
圖 2-4	雷射蒸鍍法 (Laser ablation) 設備示意圖[61]，將(1) 脈衝雷射射入(2) 聚焦至石英管內之(3) 靶材上，反應溫度由(4)管型爐控制，並利用(5) 收集反應後之產物，(6) 為氣體管路。 .....	27
圖 2-5	以 AAO 作為模板，催化劑為 In，(a) In-Ga-N 形成奈米團簇 (Nanocluster)，(b)、(c) 為 GaN 奈米線在 AAO 之孔洞中成長，(d) GaN 奈米線在 AAO 模板中以 VLS 機制成長之示意圖[19] ...	28
圖 2-6	利用液晶分子模板成長 ZnS 奈米線之示意圖.....	28
圖 2-7	各式氧化物奈米帶之 SEM 照片，(a) SnO <sub>2</sub> ，(b) ZnO，(c) In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ，(d) PbO <sub>2</sub> ，(e) CdO，(f) Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	29
圖 2-8	氧化鋅結構圖.....	30
圖 2-9	氧化鋅 Green emission 強度、V <sub>0</sub> <sup>*</sup> 的數量和自由載子濃度隨溫度變化關係圖.....	31
圖 2-10	(a)為自由載子濃度較低時氧化鋅晶粒橫斷面之能帶圖，(b)為自由載子濃度較高時氧化鋅晶粒橫斷面之能帶圖.....	31
圖 2-11	氧化鋅奈米線製備成紫外光雷射之示意圖 .....	32
圖 2-12	ZnO 奈米柱以 MOVPE 方式成長於 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001) 基板上 .....	33

圖 2-13	由單晶奈米帶環繞而形成的封閉式環型奈米結構 TEM 照片.....	34
圖 2-14	化學氣相沉積之五個主要機制，(a) 導入反應物主氣流，(b) 反應物內擴散，(c) 原子吸附，(d) 表面化學反應，(e) 生成物外擴散及移除。.....	34
圖 2-15	CVD 依反應腔體結構分類可分為：(a) 水平式(b) 直立式(c) 直桶式.....	35
圖 3-1	爐管系統實驗流程圖.....	52
圖 3-2	MOCVD 系統實驗流程圖.....	53
圖 3-3	高溫爐管系統設備配置圖.....	54
圖 3-4	石英管中反應源與基板之相對位置示意圖.....	54
圖 3-5	石英管內溫度分布圖，由左至右分別表示石英管管口至石英管中心的溫度.....	55
圖 3-6	MOCVD 系統設備配置圖.....	56
圖 3-7	MOCVD 實驗使用前驅物 $Zn(C_5H_7O_2)_2 \cdot xH_2O$ 之結構式.....	56
圖 3-8	X 光激發示意圖.....	57
圖 3-9	X 光對晶體繞射示意圖.....	57
圖 3-10	(a) 由一個晶格產生之繞射，(b) 被試片格子面(hkl)所繞射之 X 光會形成中心角不同之圓錐，(c) X 光繞射儀之基本原理.....	58
圖 3-11	掠角 X 光繞射法的幾何示意圖.....	59
圖 3-12	SEM 主要構造示意圖.....	60
圖 3-13	電子束撞擊試片時，各種訊號產生範圍及空間解析度示意圖....	60
圖 3-14	(a) EDS 示意圖，(b) EDS 之液態氮桶與偵測器示意圖.....	61
圖 3-15	完整之掃描穿透式電子顯微鏡剖面圖.....	62
圖 3-16	單根奈米線之 TEM 試片製備.....	62

圖 3-17	橫截面 (Cross-section) 之 TEM 試片製作流程.....	63
圖 4-1	編號 1-01、1-02 試片分別為 Si(100)/Au(10nm)基板溫度(a) 680°C、(b) 600°C，控制相同製程條件，成長時間 90 分鐘後以不同倍率觀察之 SEM 照片.....	80
圖 4-2	編號 1-03、1-04、1-05 試片，Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Au particles 基板溫度為 880 °C，控制相同製程條件成長(a) 90 分鐘、(b) 30 分鐘、(c) 5 分鐘後以不同倍率觀察之 SEM 照片.....	82
圖 4-3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 基板之 XRD 繞射圖譜.....	83
圖 4-4	編號 1-06、1-07 試片，Sapphire (11 $\bar{2}$ 0) /Au particles 基板溫度為(a) 870°C、(b) 800°C，控制適當製程條件，成長時間 60 分鐘後之不同倍率之 SEM 照片.....	84
圖 4-5	編號 1-07、1-08 試片，Sapphire (11 $\bar{2}$ 0) /Au particles 基板溫度為 800°C，控制適當製程條件，成長時間為(a) 60 分鐘、(b) 15 分鐘後之不同倍率的 SEM 照片.....	85
圖 4-6	編號 1-06 試片 Sapphire (11 $\bar{2}$ 0) /Au particles 基板溫度為 870°C，控制適當製程條件，成長時間 60 分鐘後，針對 A 點與 B 點所作之 EDS 分析.....	86
圖 4-7	編號 1-01 試片 Si(100) /Au(10nm)基板溫度分別為 680°C，成長時間 90 分鐘之(a) TEM 影像與 SAD，(b) A 區之 EDS 成分分析....	87
圖 4-8	編號 1-01 試片 Si(100) /Au(10nm)基板溫度分別為 680°C，成長時間 90 分鐘，針對氧化鋅與金的界面分別觀察 A、B、C 三區之 HRTEM 影像.....	88
圖 4-9	編號 1-03 試片 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Au particles 基板成長溫度 880 °C，成長時間 90 分鐘之 TEM 影像與其對應之 SAD，觀察部分為奈米帶之末端	



.....	89
圖 4-10 編號 1-03 試片 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au particles}$ 基板成長溫度 $880^\circ\text{C}$ ，成長時間 90 分鐘之 TEM 影像與 SAD，觀察部分為奈米帶之中段部分 ....	89
圖 4-11 編號 1-03 試片 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au particles}$ 基板成長溫度 $880^\circ\text{C}$ ，成長時間 90 分鐘之 TEM 影像及針對帶狀 (A 點) 與末端 (B 點) 部分所作之 EDS 分析 .....	90
圖 4-12 編號 1-03 試片。最上圖為 BF TEM 影像與對應之 SAD，(a)~(d) HRTEM 影像，分別針對靠近奈米帶頂端之氧化鋅部分、逐漸增寬部分及最後達固定寬度部分進行觀察.....	91
圖 4-13 不同基板溫度之試片 SEM 照片搭配石英管位置圖 .....	92
圖 4-14 氧化鋅奈米線之 c 軸與 Sapphire ( $11\bar{2}0$ ) 基板 ( $a = 0.4754\text{ nm}$ ， $c = 1.299\text{ nm}$ ) 之磊晶關係.....	93
圖 4-15 編號 2-01 試片以 Si ( $100$ ) /Au(10nm)為基板，選擇適當製程條件成長氧化鋅，成長時間為 60 分鐘，其傾斜 $45^\circ$ 觀察不同倍率的 SEM 照片 .....	94
圖 4-16 編號 2-01、2-02 試片以 Si ( $100$ ) /Au(10nm)為基板成長氧化鋅，成長時間分別為(a) 60 分鐘、(b) 120 分鐘，其傾斜 $45^\circ$ 觀察並不同倍率的 SEM 照片 .....	95
圖 4-17 編號 2-01 試片以 Si ( $100$ ) /Au(10nm)為基板成長氧化鋅，成長時間為 60 分鐘，其傾斜 $45^\circ$ (左圖)與橫截面觀察(右圖)之不同倍率的 SEM 照片 .....	96
圖 4-18 編號 2-02 試片以 Si ( $100$ ) /Au(10nm)為基板成長氧化鋅，成長時間為 120 分鐘，其傾斜 $45^\circ$ (左上圖)與橫截面觀察(左下圖及右二圖)之不同倍率的 SEM 照片 .....	97

圖 4-19	編號 2-01 試片以 Si (100) /Au(10nm)為基板成長氧化鋅，成長時間為 60 分鐘，於 SEM 影像中 A 點與 B 點位置之 EDS 圖 .....	98
圖 4-20	編號 2-01 試片以 Si (100) /Au(10nm)為基板成長氧化鋅，成長時間為 60 分鐘，於 SEM 影像中 C 區位置之 EDS 圖 .....	99
圖 4-21	編號 2-02 試片以 Si (100) /Au(10nm)為基板成長氧化鋅，成長時間為 120 分鐘，於 SEM 影像中 A 點與 B 點位置之 EDS 圖 .....	100
圖 4-22	編號 2-02 試片以 Si (100) /Au(10nm)為基板成長氧化鋅，成長時間為 120 分鐘，於 SEM 影像中 A 點和 B 點位置之 EDS 圖 .....	101
圖 4-23	編號 2-02 試片以 Si (100) /Au(10nm)為基板成長氧化鋅，成長時間為 120 分鐘，於橫截面 SEM 影像中 A 點與 B 點位置之 EDS 圖 .....	102
圖 4-24	為 Si (100) /Au(10nm)基板上成長時間各為 60 分鐘與 120 分鐘之試片 XRD 繞射圖 .....	103
圖 4-25	編號 2-01 試片以 Si (100) /Au(10nm)為基板成長氧化鋅，成長時間為 60 分鐘之橫截面 TEM 照片與其對應之 SAD，分析氧化鋅奈米柱之成長方向為[0001] .....	104
圖 4-26	編號 2-01 試片以 Si (100) /Au(10nm)為基板成長氧化鋅，成長時間為 60 分鐘之橫截面 TEM 照片並對界面處之 A 點作 EDS 分析 .....	105
圖 4-27	編號 2-01 試片以 Si (100) /Au(10nm)為基板成長氧化鋅，成長時間為 60 分鐘之橫截面 HRTEM 影像與 FFT 分析。A 區為 ZnO/Au 界面，B 區為 Au 內部 .....	106
圖 4-28	編號 2-01 試片之單根奈米柱(a) TEM 照片、(b)頂端更高倍率之 TEM 照片與對應之 SAD。(c) 奈米柱在剛觀察時之 HRTEM 影像，	



	(d)為同一區域經過較久之電子束照射下之 HRTEM 影像。.....	107
圖 4-29	編號 2-02 試片以 Si (100) /Au(10nm)為基板成長氧化鋅，成長時間為 120 分鐘之橫截面 TEM 照片與 A 點之 EDS 能譜.....	108
圖 4-30	編號 2-02 試片以 Si (100) /Au(10nm)為基板成長氧化鋅，成長時間為 120 分鐘之橫截面 TEM 照片與對應之 SAD.....	109
圖 4-31	分別以(a) Si (100) 與 (b) Si (100) /Au(10nm)為基板，相同製程條件成長氧化鋅，成長時間為 60 分鐘之 SEM 照片 .....	110
圖 4-32	分別以(a) Si (100) 與 (b) Si (100) /Au(10nm)為基板，相同製程條件成長氧化鋅，成長時間為 120 分鐘之 SEM 照片 .....	111
圖 4-33	以石英玻璃/Au(10nm)為基板成長氧化鋅奈米結構，成長時間為 60 分鐘之 SEM 照片，(a) Top view、(b) Top view tilt 30°、(c) 橫截面 .....	112
圖 4-34	分別以(a) 石英玻璃與 (b) 石英玻璃/Au(10nm)為基板，相同製程條件成長氧化鋅，成長時間為 60 分鐘之 SEM 照片 .....	113
圖 4-35	分別以(a) Sapphire 與 (b) Sapphire/Au 為基板，以相同製程條件成長氧化鋅，成長時間為 60 分鐘之 SEM 照片 .....	114
圖 4-36	金之 (111) 面與氧化鋅 c 軸之關係.....	115
圖 4-37	以化學氣相沉積法成長氧化鋅奈米柱之過程示意圖，(a) 在基板上鍍上金膜，(b) 金膜開始凝聚，(c) 氧化鋅奈米柱在金膜上生成，(d) 隨時間增加，奈米柱之尺寸亦逐漸增加.....	116
圖 4-38	以物理氣相傳輸法成長氧化鋅奈米帶之過程示意圖，(a) 在基板上鍍上金膜，(b) 金膜開始凝聚，(c) 高溫處的鋅蒸汽接觸到較低溫呈固態之金的表面時，並在金表面冷凝成液態鋅，(d) 鋅原子和環境中的氧反應並從金與基板間能量較低之界面處開始析出氧化鋅	

..... 117

圖 4-39 Z. L. Wang 團隊以 VS 機制成長氧化鋅奈米帶，圖(a)與(b)為氧化鋅奈米帶之 TEM 照片，圖(c)~(g)則為以 cation-anion molecules 來解釋以 VS 機制成長奈米帶之示意圖[62]..... 118

