

第二章、文獻回顧

2-1 一維奈米材料

2-1-1 簡介

近年來奈米材料不論在基礎學科或高科技產業上均已引起國際間廣泛的研究探討，一般而言奈米材料的定義是至少一個維度的尺寸介於 1 至 100 nm 之間。就材料結構上來看，可分為零維奈米顆粒材料、一維奈米材料(管狀、柱狀、線狀、帶狀等)、二維奈米薄膜材料等。由於材料在奈米尺度下，出現許多不同於塊材的新現象，如量子侷限效應、奈米粒子表面效應等，而這些因素對奈米材料之光、電、熱、磁、機械等性質造成影響，也為材料的應用領域開拓一個嶄新的機會。因此，人類除改變材料化學組成以獲得不同材料在應用需求上之性質外，將可進一步藉由控制奈米材料的大小與形狀，來改變同一種化學組成材料的基本特性如光、電、磁等性質。利用此特點，許多從前無法於微米時代達成的高性能產品或技術將有機會在奈米科技的領域中實現。此外在奈米科學的領域裡，仍有許多現象尚待發掘，許多理論基礎尚待發展建立，因此也吸引了許多實驗學家及理論學家加入奈米領域的研究行列。

另一奈米材料與結構漸受重視之因則與半導體資訊產業有關，隨著半導體製程及應用技術的蓬勃發展，人類對電子元件的積體化、高速化有更大需求，而電子元件積體化主要取決於導線線寬，現階段半導體製程因黃光技術的瓶頸限制了 100 nm 以下製程之發展，而光刻法極限在 70 nm 左右，若利用離子束(ion beam)或電子束(electron beam)可改進蝕刻技術極限縮小至 10 nm，但要製備比 10 nm 更小的材料尺寸，就必須改變蝕刻技術方

法。而奈米材料技術即是以原子或分子為單位以由下而上（Bottom-up）方式組裝成所需結構，來克服傳統製程所面臨的障礙，而如何將半導體製程推進另一新里程碑，就必須靠奈米科學技術之發展。

各種奈米材料中，二維的薄膜、量子井（Quantum well）與零維的量子點（Quantum dots, QD）在量子效應與表面效應的研究已有實質的進展[1]。相較之下，一維的奈米結構如奈米管（Nanotubes）、奈米柱（Nanorods）及奈米線（Nanowires）等因其結構特殊，研究較具挑戰性，是近年來最具發展潛力的一環。

在一維奈米晶體的研究上，不論是在各種晶體形態合成（管狀、柱狀、線狀、帶狀、針狀、螺旋狀、環狀），或是各種奈米材料合成（III-V族半導體、碳、矽、鍺、金屬、氧化物等）的研究及應用上，目前世界各地的研發單位已有許多卓越的成果，如美國哈佛大學 C. M. Lieber 團隊已可將奈米線應用於半導體元件上[2]。加州柏克萊大學 P. Yang 團隊在氧化鋅奈米線之研發與其在紫外光雷射之應用上也有相當好的成果[3]。喬治亞理工學院 Z. L. Wang 團隊除了成功合成各式半導體奈米帶之外，今年更發現由單晶奈米帶環繞而形成的封閉式環型奈米結構[26,87]。其他研究單位如香港城市大學 S. T. Lee[4]、日本 S. Iijima[5]等團隊對於一維奈米材料也有深入研究。國內在一維奈米材料研究上也有許多不錯的成果，如中研院陳貴賢博士在半導體奈米線與奈米碳管（Carbon nanotube, CNT）製備方面[6]、師範大學陳家俊教授在半導體奈米晶體製備與光電應用方面[7]、中正大學王崇人教授在金屬及半導體奈米材料的合成及物理、化學特性研究方面[8]、成功大學吳季珍教授利用化學氣相沈積法（CVD）合成高順向氧化鋅奈米柱方面[54,55]都有很好的成果發表。

2-1-2 成長機制

一維奈米材料成長機制的研究於 1950 年代就已開始，當時研究的線狀晶體稱為鬚晶 (Whisker)，其主要研究方向在線狀晶體的成長機制及材料成長熱力學的探討。在一維奈米材料的成長機制探討方面，1956 年 S.S. Brenner 和 G. W. Sears 提出“軸向螺旋差排” (Axial screw dislocation) 之成長機制，即 Frank mechanism[9]。1964 年美國貝爾實驗室的 R. S. Wagner 和 W.C. Ellis 在探討矽鬚晶 (Silicon whiskers) 的形態與成長時，提出一種鬚晶可能的成長機制，並稱之為 VLS (Vapor-Liquid-Solid) 成長機制[10]。R. S. Wagner 和 Ellis 由矽鬚晶的成長實驗歸納出三個重要的因素：(1)矽鬚晶中沒有軸向螺旋差排成長機制、(2)催化劑的存在對於鬚晶成長是必要的、(3)在成長過程中，鬚晶的頂端有一液滴狀物體，根據上述之因素(2)、(3)，則 VLS 機制浮現。由於催化劑的存在，使得合金液滴在較低的溫度出現，而氣體較易附著在合金液滴上，當合金易滴達過飽和時，便開始析出鬚晶結構的矽。

1991 年日本 S. Iijima 教授在利用電弧放電法(Arc discharge)生成碳簇 (Fullerene, C_{60}) 時，於研究中意外發現奈米碳管[11]，結構如圖 2-1 所示，由於其特殊的結構與性質，因而引起廣泛研究，一維奈米材料的研究也開始有所進展，各種形態的一維奈米材料在幾年內陸續被發表出來，相關成長機制亦被廣泛地探討，但大部分仍以 VLS 成長作為主要機制。為了解 VLS 成長機制實際發生的過程，2001 年 P. Yang 教授利用高溫即時穿透式電子顯微鏡 (High-temperature in situ transmission electron microscopy) 直接並完整觀察到鍺 (Ge) 奈米線經由 VLS 機制成長的過程[12]。圖 2-2 是利用高溫即時穿透式電子顯微鏡所拍攝的照片，可清楚觀察各階段者奈米線成長的情形。(A)為反應初始狀態，只有催化劑金 (Au) 的存在，隨著溫度上升至

一定條件下，反應氣體銻的濃度增加並開始與金固溶，會形成金銻共晶的合金液滴，如(B)所示，此時合金液滴中的銻濃度不斷增加，當濃度達過飽和時，固態銻晶體開始在液滴表面析出，如(C)所示。因銻晶體析出使得鄰近銻晶體處之液滴的銻濃度降低，但藉由反應源銻氣體不斷溶入液滴中，及銻從液滴表面擴散到液滴-晶體界面處，讓整個反應能過持續進行。隨著銻晶體不斷地從液滴中析出，於是奈米線開始成長，如(D)~(F)所示。因此成長機制包含氣態反應物 (Vapor)，液態共晶的合金液滴 (Liquid) 和固態線狀的析出晶體 (Solid) 這三相的動態平衡反應，故稱為 VLS 機制。圖 2-3(a) 是 VLS 機制示意圖，(b) 則為對應之 Au-Ge 合金的相圖，以 VLS 機制成長時主要可分為三個階段：(I) 合金階段，(II) 成核階段，(III) 晶體析出軸向成長的階段。利用 VLS 機制成長奈米線，可藉由催化劑顆粒之大小來控制奈米線之直徑分布；此外藉由催化劑薄膜或顆粒的選擇性沉積，可於基板上選擇性成長奈米管或奈米線[30,64,100]。

近年來經許多研究團隊不斷的研發，一維奈米材料發展出許多製程方法，也提出相關的成長機制，1995 年 William E. Buhro 提出 Solution-Liquid-Solid (SLS) 機制，如圖 2-4 所示，在低溫 ($\leq 203^{\circ}\text{C}$) 下成長結晶性 III-V 族半導體奈米線[13]，其基本原理類似於 VLS 機制，但須選擇低熔點金屬 (如 In, Sn, Bi 等) 作為催化劑，並在高沸點溶液中使有機金屬前驅物分解並還原成奈米線材料，而所製備之奈米線結構為多晶形態。1996 年 C. M. Lieber 教授提出 Vapor-Solid (VS) 成長機制[14]，其特點為可成長出定向排列的氧化鎂 (MgO) 奈米線而不需藉由金屬催化劑輔助，實驗時將基材先用氯化鎳 (NiCl_2) 溶液處理，使得基材上形成許多奈米凹槽作為奈米線的成核析出處，且此凹槽可限制奈米線的臨界成核直徑，再

藉由 VS 機制來成長氧化鎂奈米線。1999 年 S. T. Lee 提出氧化物輔助成長機制 (Oxide-assisted mechanism)，藉由氧化物的輔助，可以在不需催化劑的環境下，成功合成矽、氮化鎵 (GaN) 和砷化鎵 (GaAs) 奈米線[15]。其他還有表面擴散吸附機制[98]等，由於各種成長機制在近年來相繼被提出，因此如何確認奈米材料的成長機制是目前刻不容緩的課題，也是控制奈米材料成長穩定性最主要的條件。

2-1-3 一維奈米材料的製備

一維奈米材料的製備方式大致可區分為三大類：物理法、化學法和綜合法，詳細製備方法整理如表 2-1 所示。以下就幾種常見製備方式加以介紹：



(1) 熱蒸鍍法 (Thermal evaporation)

熱蒸鍍法是目前成長奈米線較普遍的方法之一，其製程設備簡單，所以適合成長一維奈米材料。方法主要是利用高溫將反應物加熱汽化或分解，藉由載氣將反應氣體傳送至較低溫放置基板處，利用 VLS 機制或 VS 機制反應生成奈米線。目前利用此方式成長的一維奈米材料包括金屬、氧化物、II-VI 族和 III-V 族半導體等奈米線，在 2-3 節對於熱蒸鍍法有更詳細的介紹。

(2) 化學氣相沉積法 (Chemical vapor deposition, CVD)

利用化學氣相沉積的方式，將反應源以氣體方式通入腔體內，藉由高

溫環境 (Thermal CVD) 或電漿環境 (Microwave plasma CVD, MPCVD) 或是利用其他方式, 如: MOCVD (Metal-Organic CVD)、ALCVD (Atomic layer CVD)、ECRCVD (Electro cyclotron resonance CVD) 等產生化學反應來成長奈米線。目前已有許多利用此方式成長奈米線的文獻發表, 在 2-4 節對 CVD 法有更詳盡的介紹。

(3) 電弧放電法 (Electric arc discharge) [11]

利用電弧放電所產生的高溫 (約 4000K), 將原料氣化後再沉積為奈米材料之方法。1991 年 S. Iijima 利用碳棒作為電極進行直流電弧放電合成碳六十分子時, 研究中發現一些針狀物, 分析後發現針狀物為奈米級大小的多層同軸中空的碳管奈米碳管, 現在我們稱之為多層奈米碳管 (Multi-wall carbon nanotube, MWCNT)。1993 年, 又發現單層奈米碳管 (Single-wall carbon nanotube, SWCNT)。但是奈米碳管以此方式成長, 製備不易, 面臨產量有限和結構缺陷多的問題, 因而限制奈米碳管的應用性。

(4) 雷射蒸鍍法 (Laser ablation)

原理與電弧放電法類似, 不同處在以高能脈衝雷射取代電弧放電的功能。1998 年 C. M. Lieber 等人首先利用高能脈衝雷射照射在矽鐵和鍺鐵合金靶材上, 藉由 VLS 機制分別成長出矽和鍺的奈米線[16]。同年 S. T. Lee 等人亦利用雷射法成長長度達數百微米, 直徑 3~43 奈米的矽奈米線[17]。雷射蒸鍍法之設備示意圖見圖 2-4, 採用此方式可精確控制成長時間, 且易切換不同靶材。但此方式之製程設備較昂貴, 因此使用上較不普遍。

(5) 模板輔助法 (Template-based method)

1. 陽極處理氧化鋁模板法 (Anodic Alumina Oxide, AAO): 以陽極氧化法形成具有奈米尺度孔洞之多孔性氧化鋁為模板，分別利用各種化學方法，如化學氣相沉積法、溶液化學法、凝膠凝膠 (Sol-gel) 法、電鍍法等，將奈米線材料填充於孔洞中，之後再將 AAO 溶解之後，即可得到一維奈米材料。1996 年 Moskovits Martin 等人首先利用 AAO 作為模板，以電鍍方式將硫化鎘 (CdS) 材料填入孔洞中，再將 AAO 溶解後得到 CdS 奈米棒[18]。1999 年 L. D. Zhang 等人以 AAO 作為模板，在高溫下讓氧化鎵 (Ga_2O) 和氨氣 (NH_3) 反應合成出氮化鎵 (GaN) 奈米線[19]。2001 年再利用 CVD 方式在 AAO 模板上以 VLS 機制成長出氮化鎵奈米線，如圖 2-5 所示[20]。近年來也陸續有其他材料藉由此方式來成長奈米線。

2. 軟性模板法 (Soft template) [21]: 此法是利用介面活性劑分子的自組裝原理，當其自組裝成六方晶系時，便如同是軟性的陽極氧化處理鋁一般。依模板材質來區分，軟性模板大致可分為：(1)小分子介面活性劑、(2)高分子介面活性劑、(3)液晶分子，圖 2-6 為利用液晶分子作為軟性模板，成長 ZnS 奈米線之示意圖。利用軟性模板法可合成尺寸分布均勻之奈米晶粒，對於金屬及半導體晶粒的各種物理性質與奈米晶粒尺寸之關係的建立有很大的貢獻。近來，介面活性劑輔助合成一維奈米線材料之研究亦漸漸被重視，而如何提高其長寬比 (Aspect ratio、L/D ratio) 則為一重要課題。

(6) 化學溶液合成法 (Solution) [22]

要製備氧化鋅奈米線陣列亦可利用化學溶液合成法，其優點是製備的溫度低及材料成本低廉。Vayssieres 等人提出一個新的理論概念，稱為

“Purpose-built materials”，可用水溶液法合成氧化鋅奈米線陣列並且成長在多晶或單晶基板上，而且不需要基板或表面活性劑。

隨著各種製程方法不斷地發展，新形態的一維奈米材料也成功製備。2001年 Z. L. Wang 首次由高溫製程合成出各種金屬氧化物半導體奈米帶 (Nanobelts) [23]，包括氧化鋅 (ZnO)、氧化錫 (SnO₂)、氧化銦 (In₂O₃)、氧化鎘 (CdO) 等材料，在 SEM 下觀察的照片如圖 2-7 所示。奈米帶的形態和奈米線相異，具有特殊的結構特性，其寬度從數十至數百奈米，厚度僅數十奈米，而長度可達數毫米。同年 S. T. Lee 亦成功合成單晶奈米帶 [24]。除奈米帶結構外，2001年 Y. Kranov 等人製備出螺旋狀結構的碳化硼 (BN) 奈米彈簧 (Nanosprings) [25]，2004年 Z. L. Wang 團隊再發表由單晶奈米帶環繞而形成的封閉式環形奈米結構[26]。許多一維奈米材料的各種結構型態都在近幾年被一一發表出來，包括奈米管、奈米線、奈米棒、奈米帶、螺旋狀奈米彈簧、奈米環等，對於許多新型態的一維奈米結構，其物理、化學特性的量測與未來應用的方式都仍待科學家去研究探討。

2-1-4 一維奈米材料的應用


對於一維奈米材料的研究，除了在基礎理論方面包括奈米尺度下材料特殊的光學、電性、磁性及機械等性質之量測探討，在實際應用上也很大的潛力。由於奈米材料許多性質與塊材不同，對於奈米材料的開發應用，往往有著令人驚奇的發現，如奈米電子元件、發光元件、顯示器、奈米感測器、掃描式探針顯微鏡之探針等方面之應用。在奈米電子元件的應用上，2001年 C. M. Lieber 團隊將 n 型及 p 型的矽奈米線互相跨接，製作出奈米線

界面二極體、雙極性電晶體（Bipolar transistors）及互補式反向器（Complementary inverters）邏輯元件，且量測出其電性表現[27]。同年，又利用n型及p型的磷化銦（InP）奈米線做出最小的發光二極體（LED），並量測出其電激發光（Electroluminescence，EL）特性[28]。Lieber團隊亦成功展示以平行交錯排列的奈米碳管做為邏輯運算元件和非揮發性隨取記憶體（Nonvolatile random access memory）的可行性[29]。2002年Lieber團隊發展出同軸異質結構（Coaxial heterostructure）的製作方法，首先在奈米金球的催化下以VLS機制成長矽或鎘的奈米線，然後以化學氣相沉積法在奈米線外圍長出多層同軸半導體殼層，樣品在退火後會形成高品質的單晶材料，研究人員並進一步以該方法製作出一個同軸閘極奈米線場效電晶體（Coaxially gated nanowire field-effect transistor）[101]。在發光元件應用上，2001年P. Yang團隊首次製作出紫外光奈米雷射及單根奈米線雷射，此奈米線雷射是經由磊晶製程在[0001]方向的Sapphire基材上成長出氧化鋅奈米線陣列[30]，如圖2-8所示。顯示器應用方面，利用碳奈米管具有低的導通電場、高發射電流密度以及高穩定性之特性，結合場發射顯示器（Field emission display，FED）技術，便可實現傳統陰極射線管（Cathode ray tube，CRT）扁平化的可能性，不但保留了CRT影像品質，並具有體積薄小及省電優點。1999年韓國Samsung公司展示奈米碳管場發射顯示器[31]，不過造價昂貴，仍有技術瓶頸需克服。在奈米感測器應用上，2001年Lieber團隊利用矽奈米線表面改質技術製作高靈敏度的生物感測器及PH感測器[32]。2002年P. Yang團隊利用氧化錫（SnO₂）奈米帶製作二氧化氮（NO₂）氣體感測器[33]。同年，再利用氧化鋅奈米線製作紫外光奈米感測器和奈米光電開關[34]。在顯微鏡的探針應用上，利用奈米碳管作為掃描式探針顯微鏡（Scanning probe microscope）的探針也有許多論文發表[35~38]，由於奈米碳管具彈性且細長

的優點，可以作為微碳針或微電極，藉以改良原子力顯微鏡（Atomic force microscope, AFM）或掃描穿隧式電子顯微鏡（Scanning tunneling microscope, STM）所用的碳針易損壞導致達不到原子解析度的困難。這些傑出研究成果為一維奈米材料於奈米光電元件與功能性奈米結構元件的實際應用跨出了非常重要的一大步。綜觀一維奈米材料的發展，由奈米尺度材料特性的研究、成長機制的探討、製程方法的演進、更新形態材料的發現，一直到材料的開發應用，均是世界各地許多團隊及研究單位不斷努力的成果。

2-2 氧化鋅材料

2-2-1 氧化鋅基本性質與應用



氧化鋅（ZnO）為六方晶系（HCP）中之 Wurtzite 結構，如圖 2-8 所示，晶格常數 $a = 3.25\text{\AA}$ ， $c = 5.21\text{\AA}$ ，如圖 2-9 所示，熔點 1975°C ，室溫下為白色，高溫時便成淡黃色。ZnO 除具有高熔點及熱穩定性外，並有寬能隙（ 3.37eV ， 298K ）與高激子結合能（Exciton binding energy, 60meV ）[39]，激子（Exciton）是指一電子-電洞對。與其他寬能隙半導體材料（如 GaN： 25meV 、ZnSe： 22meV ）相較之下，ZnO 材料的激子結合能較大，因此其在室溫下的發光效率亦較高[40]，適合作為短波長發光材料及紫外線雷射。ZnO 的基本性質列於表 2-3。在鋅和氧的氣氛下形成 ZnO 單晶時，伴隨產生間隙型鋅原子（Zinc interstitials）或氧空缺（Oxygen vacancies），成為 n 型半導體，可應用於發光元件上。而 ZnO 材料在透明導電材料上的應用也受到重視，因其具有高穿透率及高導電率，且鋅的取得容易，尤其 ZnO 摻雜鋁（Al-doped ZnO, AZO）薄膜可降低生產成本及解決毒性的問題，具


有取代 ITO 產品的潛力[41]。在氣體感測器的應用上，目前大多以金屬氧化物半導體材料為主，以 ZnO 氣體感測器為例，ZnO 易與氣體產生吸附作用，造成電性上的變化，可偵測的氣體有 CO、CO₂、NH₃ 等，其優點為靈敏度高、操作溫度低[42]。另外 ZnO 結構具六方對稱，且沒有對稱中心，所以具有高的壓電特性，因此可應用在表面聲波元件（Surface acoustic wave，SAW）上[43]。

2-2-2 氧化鋅發光機制

由於氧化鋅主要應用在光電元件與紫外光雷射上，因此穩定的激發光源是目前所需研究的重要課題，而氧化鋅目前已被發現的激發帶（Emission band）主要有以下幾種：分別為 UV emission（3.3eV）、Green emission（2.34eV）、Near IR emission（1.62eV）[44]，其中以前兩者較常被討論。氧化鋅的 UV emission 主要有兩種：一種為 band-to-band emission[45]，原理為利用外加能量將價帶中的電子激發至導帶，由於激發態中的電子不穩定，因此電子易由導帶中掉回價帶而藉由光的形式放出能量。另一種則為 exciton emission[46]，由於氧化鋅之激子結合能相當高，因此室溫下之激子可穩定存在而較不易被分離，exciton emission 是藉由激子的躍遷而達到光的激發。除了激子會影響激發光之強度外，材料的結晶性質與內部的應力均會影響 UV emission 的強度[45]。而氧化鋅的 Green emission 最早由 K. Vanheusden 提出，他以單一氧化態的氧缺陷（V₀^{*}，Single ionized oxygen defect）及能帶彎曲（Band-bending）之間的作用來解釋此現象。K. Vanheusden 利用一系列退火溫度觀察氧化鋅粉末中 Green emission 強度與 V₀^{*} 的數量和

自由載子（電子）濃度隨溫度變化之關係，並發現其變化趨勢是一樣的，如圖 2-9 所示，顯示 Green emission 強度和 V_0^* 的數量有關。另外考慮能帶彎曲方面之影響，K. Vanheusden 提出能帶彎曲會在表面產生一寬度為 W 的電子空乏區（Depletion region）之說法，這將影響氧化鋅光激發的性質。圖 2-10 可看出能帶彎曲與 Green emission 原理間之關係，(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之能帶圖。而 Green emission 產生原因是由於 V_0^* 的電子與價帶中的電洞再結合（Recombination）後所激發出來的光，其中價帶中的電洞是藉由入射光激發所誘導出來[98]。

2-2-3 一維氧化鋅奈米材料的製備



一維氧化鋅奈米結構種類繁多，且已在許多文獻中陸續發表，包括：線狀、柱狀、鬚晶、管狀、針狀、帶狀等，近來更有螺旋狀、環狀等特殊形式的氧化鋅奈米結構被發表出來，而製備方式亦多樣化，表 2-2 將成長一維氧化鋅之奈米結構與製備方式整理列出。

2-2-4 一維氧化鋅奈米材料的發展與應用

近年來，氧化物半導體被廣泛應用在光電及感測元件上，其中，氧化鋅材料為一直接能隙半導體，具有寬能隙（3.37eV，298K）與高激子結合能（Exciton binding energy，60meV），已被證實可應用在短波長發光元件及雷射二極體上[48~50]。科學界預測具有規律性、奈米尺度大小的氧化鋅晶

體可在室溫下觀察到紫外光雷射[51]，由於紫外光雷射可以存取更多資訊，因此氧化鋅材料非常有潛力應用在商品化的紫外光雷射源上。氧化鋅材料在薄膜與顆粒方面已有許多研究與發展，而近幾年來，與氧化鋅奈米線相關的文獻則被大量發表，尤其在奈米線的製備、結構分析與光電性量測上。2000年 Z. D. Zhang 團隊首先利用化學電鍍的方法，將氧化鋅填入多孔性的陽極處理氧化鋁模板內，製備出多晶型態的氧化鋅奈米陣列[52]。2001年 P. Yang 團隊利用物理氣相傳輸法透過 VLS 機制製備單晶氧化鋅奈米線[53]。同年 Z. L. Wang 團隊直接氧化鋅粉末加熱至 1400°C 在氧化鋁基板上成長出氧化鋅奈米帶[23]。而 P. Yang 團隊在 Sapphire ($\bar{1}1\bar{2}0$) 基材上利用銅環選擇性沈積金膜，並成長出高順向的氧化鋅奈米線陣列，並利用此奈米線陣列製作出紫外光雷射[30]，見圖 2-11。由於高順向氧化鋅奈米線極有機會應用在元件上，因此陸續有許多製備高順向氧化鋅奈米線的方法被發表出來，2002年成大吳季珍教授利用化學氣相沈積法 (CVD) 在 500°C 以下成長高順向氧化鋅奈米柱[54,55]，韓國 Gyu-Chul Yi 等人利用有機金屬氣相磊晶 (Metalorganic vapor phase epitaxial, MOVPE) 製程在氧化鋁 (0001) 的基板上成長高順向氧化鋅奈米柱[56]，見圖 2-12。2004年日本 K. Haga 等人分別在氧化鋁 (0001) 與 ($\bar{1}1\bar{2}0$) 的基板上以 MOCVD 方式，分別選用不同前驅物來合成高順向氧化鋅奈米柱並探討其光學性質[57]。另外，韓國的 Cheol Jin Lee 等人則是將氧化鎳 (NiO) 懸浮液塗佈在氧化鋁基板上作為催化劑，並將基板倒蓋在裝有鋅粉的石英坩堝上，通入高純度氫氣，製備出高順向氧化鋅奈米柱[58]。

一維氧化鋅奈米結構種類相當多，除了線狀、柱狀、管狀、針狀及帶狀結構外，近來更製備出氧化鋅奈米螺旋、奈米彈簧、奈米環等。暨 2001 年和 2003 年分別發現了半導體奈米帶和單晶奈米螺旋結構，今年度 Z. L.

Wang 教授所帶領的研究小組首次發現了一種新型態奈米結構[26]，這種由單晶奈米帶環繞而形成的封閉式環型奈米結構具有半導體和壓電效應雙重性質，可應用於微／奈米機電系統、奈米級感測器和生物細胞探測，該成果開闢了納米結構生長的新理論和新應用，見圖 2-13。實驗是將氧化鋅、氧化銦(Indium oxide)與碳酸鋰(Lithium carbonate)的粉末放置於爐管中，並在通入氫氣的環境下加熱至 1400°C，這些材料會沉積在矽基板上，其中的 20% ~ 40% 是直徑為 1~4 μm、厚約 10~30 nm 的氧化鋅奈米環結構。Z. L. Wang 團隊於研究中發現奈米帶在奈米尺度上的自發極化現象，藉由控制奈米帶的生長習性，利用自發極化現象所導致的自環繞生長機制成功得到了由單個奈米帶螺旋圈式自環繞而自發形成的單晶環，這是世界上首次發現由單晶奈米帶環繞而形成的封閉式環形奈米結構。目前研究的量子點、量子線和奈米碳管並不同時具有半導體和壓電效應雙重性質，而 Z. L. Wang 團隊所研究之具有壓電效應的納米環在微／奈米機電系統中有重要的應用價值。利用這種奈米環的壓電效應，可以設計研製各種奈米感測器、共振耦合器，甚至奈米壓電馬達等，在細菌和癌症細胞探測方面也具有廣闊的應用前景。

2-3 熱蒸鍍法 (Thermal evaporation)

熱蒸鍍法是目前成長奈米線較普遍的方法之一，其製程設備簡單，僅需一高溫爐管系統，包含一水平式管型爐、石英管或氧化鋁管、機械幫浦、氣體傳輸管路與溫度控制器。熱蒸鍍法是一種簡單的物理氣相傳輸過程 (Physical vapor-phase transport process, PVT)，方法主要是利用高溫將反應物加熱汽化或分解，藉由載氣將反應氣體傳送至低溫放置基板處，利用

VLS 機制或 VS 機制反應生成奈米線。目前利用此方式成長的一維奈米材料包括金屬、氧化物、II-VI族和III-V族半導體等奈米線。

2-4 化學氣相沈積法 (Chemical vapor deposition, CVD)


2-4-1 原理

CVD 是將反應源以氣體形式通入反應腔體中，與其他通入之氣體進行化學反應，其生成物藉擴散作用而沈積基板表面上。在半導體製程上，CVD 反應的環境，包括：溫度、壓力、氣體的供給方式、流量、氣體混合比及反應器裝置等等。基本上分為氣體傳輸、熱能傳遞及反應進行三方面，亦即反應氣體被導入反應腔體中，藉由擴散方式經過邊界層(boundary layer)到達試片表面，而由試片表面提供反應所需的能量，反應氣體就在試片表面產生化學變化，生成固體生成物，而沈積在試片表面。圖 2-14 顯示在化學氣相沈積過程所包含的主要機制，可分為下列五個步驟：(a)首先在反應腔體中導入由氮氣或氫氣所攜帶的反應物氣體所構成的混合氣體，稱為主氣流(mainstream)；(b)主氣流中的反應氣體原子或分子往內擴散移動通過停滯的邊界層(boundary layer)而到達基板表面；(c)反應氣體原子被吸附(adsorbed)在基板上；(d)吸附原子(adatoms)在基板表面遷徙，並且產生薄膜成長所需要的表面化學反應；(e)表面化學反應所產生的氣態生成物被吸解(desorbed)，並且往外擴散通過邊界層而進入主氣流中，並由反應腔體中被排除。

2-4-1 CVD 的種類與介紹

CVD 的種類之區分有許多方式，根據能量來源與反應氣體種類可將 CVD 分為 MOCVD (Metal–Organic CVD)、PECVD (Plasma Enhanced CVD)、MPCVD (Microwave Plasma CVD) 等；若以壓力來區分則有常壓 (Atmosphere CVD, APCVD) 與低壓 (Low pressure CVD, LPCVD) 兩類；由反應腔體結構來考慮的話，則包括水平式 (Horizontal)、直立式 (Vertical)、直桶式 (Barrel) 等，如圖 2-15 所示[97]。CVD 種類繁多，可視反應材料與所需用途採用適合之 CVD。

2-5 利用金輔助成長氧化鋅奈米線



利用金屬來輔助成長奈米線最常見於以 VLS 機制來成長一維奈米結構，1964 年美國貝爾實驗室的 R. S. Wagner 和 W.C. Ellis 在探討矽鬚晶的形態與成長時，提出 VLS 成長機制[10]。在此成長機制中，金屬扮演催化劑之角色來幫助奈米線成長，而如何選擇適當的催化劑須考慮催化劑能否和反應物互溶，常用之催化劑有鐵[61,93]、鈷[94]、鎳[95]、銅[96]、金[12,30,53,64,89]等金屬或是含此金屬成分的金屬無機化合物[58,90]，其中，金是成長氧化鋅奈米線時最常使用之催化劑，若以金為催化劑並由 VLS 機制來成長氧化鋅奈米線，則基板位置之成長溫度須達到金鋅互溶的溫度，才能以此機制進行反應，圖 2-16 為 Au–Zn 相圖。達到金鋅互溶之溫度亦與兩成分含量相關，隨著互溶溫度愈低，鋅所需含量愈高，則氧化鋅愈難生成。此外，尚需考慮氧的影響，這也使得氧化鋅之成長過程更為複雜。另一方面亦有人提出表面吸附擴散機制，同樣是利用金來輔助氧化鋅奈米線

成長[98]。一般文獻在探討以 VLS 機制成長氧化鋅奈米線時並沒有針對頂端之球狀物分析是否為金鋅合金，而為探討金對氧化鋅奈米線成長之影響及其在成長中所扮演的角色，首先實驗第一部分利用高溫管型爐系統並以熱蒸鍍法來進行反應，選用鍍金或鋪上奈米金球之基板來成長氧化鋅奈米線，分析氧化鋅成長是否遵循 VLS 機制，或是藉由其他機制成長。另一方面，一般化學法的成長溫度大多低於 500°C，並無達到金鋅互溶所需溫度，因此若在基板上鍍金並以化學法成長氧化鋅奈米線時，則金不是作為催化劑之用且成長亦不為 VLS 機制。實驗第二部分利用化學氣相沈積法分別在鍍金和不鍍金之基板上成長氧化鋅奈米線，藉由分析試片表面氧化鋅奈米線之成長狀況來探討金對氧化鋅奈米線成長之影響。



表 2-1 奈米材料製備方法整理

製備方法		製備材料	參考文獻	
物理法	熱蒸鍍法 (Thermal evaporation)	Si, ZnO, SnO ₂ , In ₂ O ₃ , CdO, Co/Si	[23, 30, 53, 62, 64, 70, 71, 78]	
	雷射蒸鍍法 (Laser ablation)	Ge, GaAs, Si/SiO ₂	[61, 77]	
	電弧放電法 (Arc discharge)	CNT	[11]	
化學法	CVD	ZnO, C, CNT	[54, 55, 76]	
	MOCVD	ZnO	[56, 57, 60, 63]	
	化學溶液合成法 (Solution-phase process)	Fe ₂ O ₃ , ZnO, PbSe	[22, 67, 75]	
	電化學法 (Electrochemical Synthesis)	PPY	[79]	
	聚合法	Au	[73]	
	模板法	氧化鋁模板	CdS, GaN, Ag, Au, Ge, CNT	[18, 19, 81~85]
		聚合物模板	Polycationic PNVK, Ti ₂ O ₃ , Au	[72, 91]
		分子模板	Mg(OH) ₂	[86]
	綜合法	蒸發懸浮液法	Ag	[74]
固-液電弧放電法 (Solid-Liquid Phase Arc Discharge)		Ag	[80]	

表 2-2 成長一維氧化鋅之奈米結構與製備方式整理

材料	一維奈米結構	製備方法	參考文獻
ZnO	線狀 Wires	Thermal evaporation	[30, 53, 62, 64, 70]
		ZnS oxidation	[92]
	柱狀 Rods	Thermal evaporation	[70, 71]
		Metal-organic chemical vapor deposition	[56, 57, 60,63]
		Chemical vapor deposition	[54,55]
	鬚晶 Whiskers	ZnS oxidation	[65]
	管狀 Tubes	ZnS oxidation	[66]
		Solution-phase process	[67]
	針狀 Needles	Metal-organic chemical vapor deposition	[68]
	帶狀 Belts	Thermal evaporation	[23, 69, 70, 90]
	螺旋狀 Helical	Solution-phase process	[88]
環狀 Rings	Thermal evaporation	[26, 87]	

表 2-3 氧化鋅基本性質

氧化鋅 (Zinc oxide)	
原子量	81.37
密度	5.7 g/cm ³
熔點	1975°C
a	3.25 Å
c	5.21 Å
能隙 (Bandgap energy)	3.37 eV
激子結合能 (Exciton binding energy)	60 meV



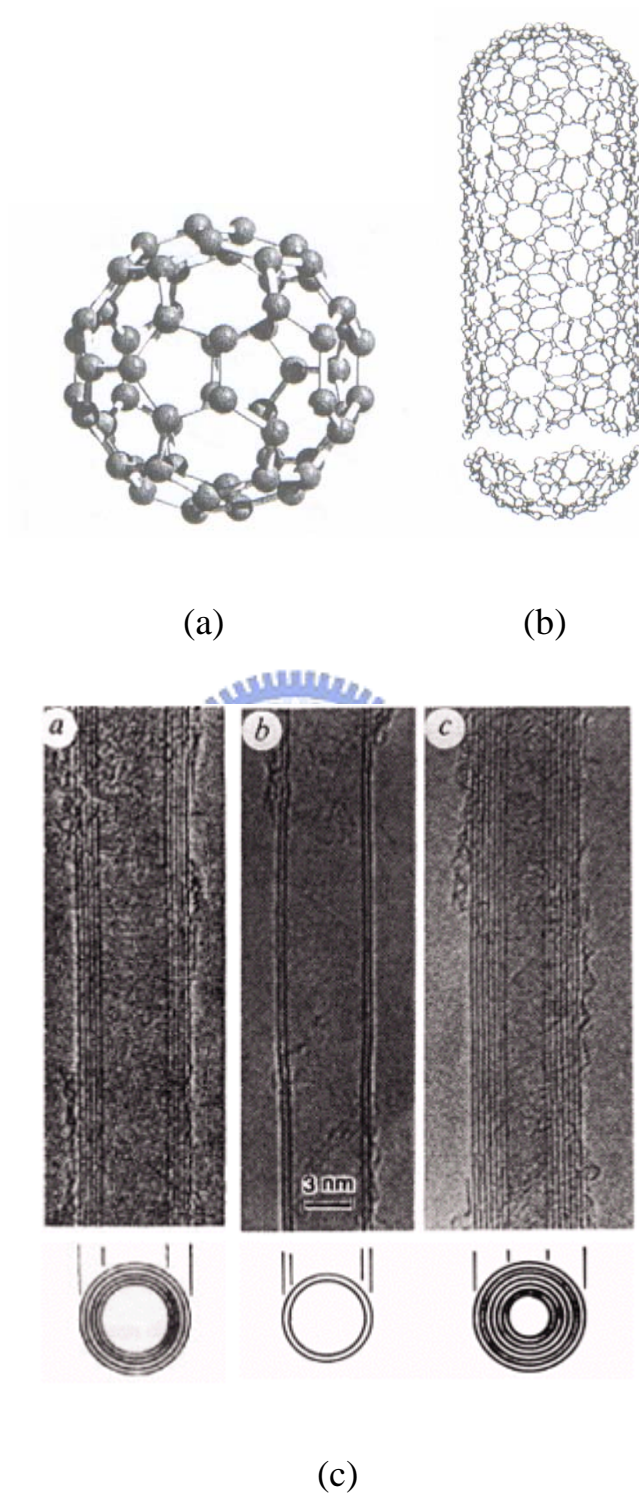


圖 2-1 (a) C-60 分子結構圖，(b) 奈米碳管結構圖，(c) Iijima 博士在 TEM 下所觀察到的奈米碳管影像

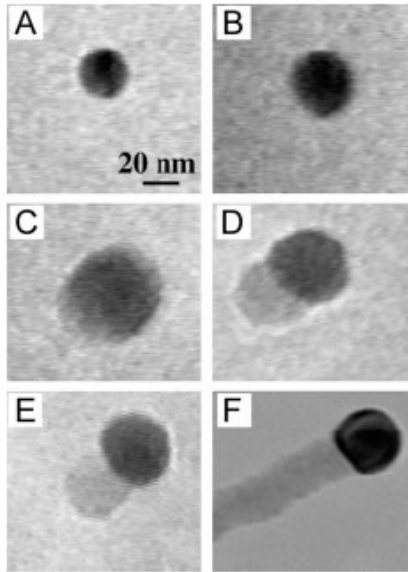


圖 2-2 利用高溫即時穿透式電子顯微鏡直接觀察鍺奈米線經由 VLS 機制成長的過程[12]

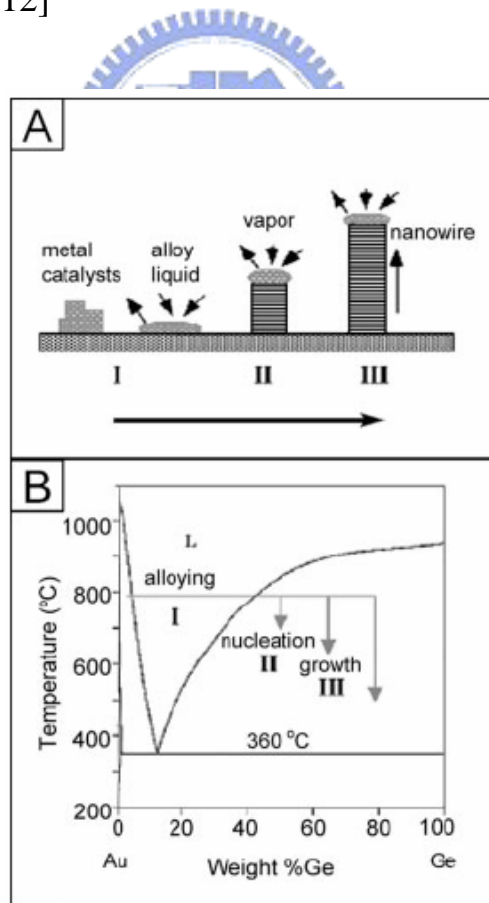


圖 2-3 (a) VLS 機制示意圖，(b) Au-Ge 合金的相圖[12]

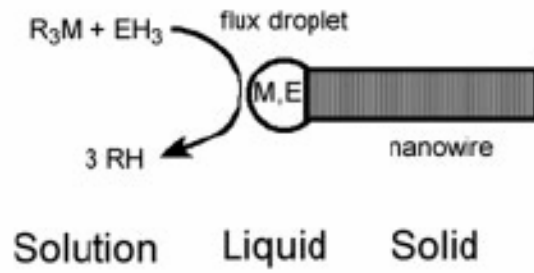


圖 2-4 以 SLS 機制成長奈米線之示意圖[13]

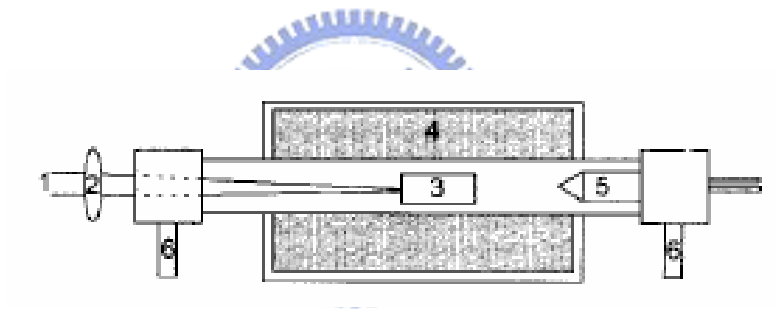


圖 2-4 雷射蒸鍍法 (Laser ablation) 設備示意圖[61]，將(1) 脈衝雷射射入(2) 聚焦至石英管內之(3) 靶材上，反應溫度由(4)管型爐控制，並利用(5) 收集反應後之產物，(6) 為氣體管路。[17]

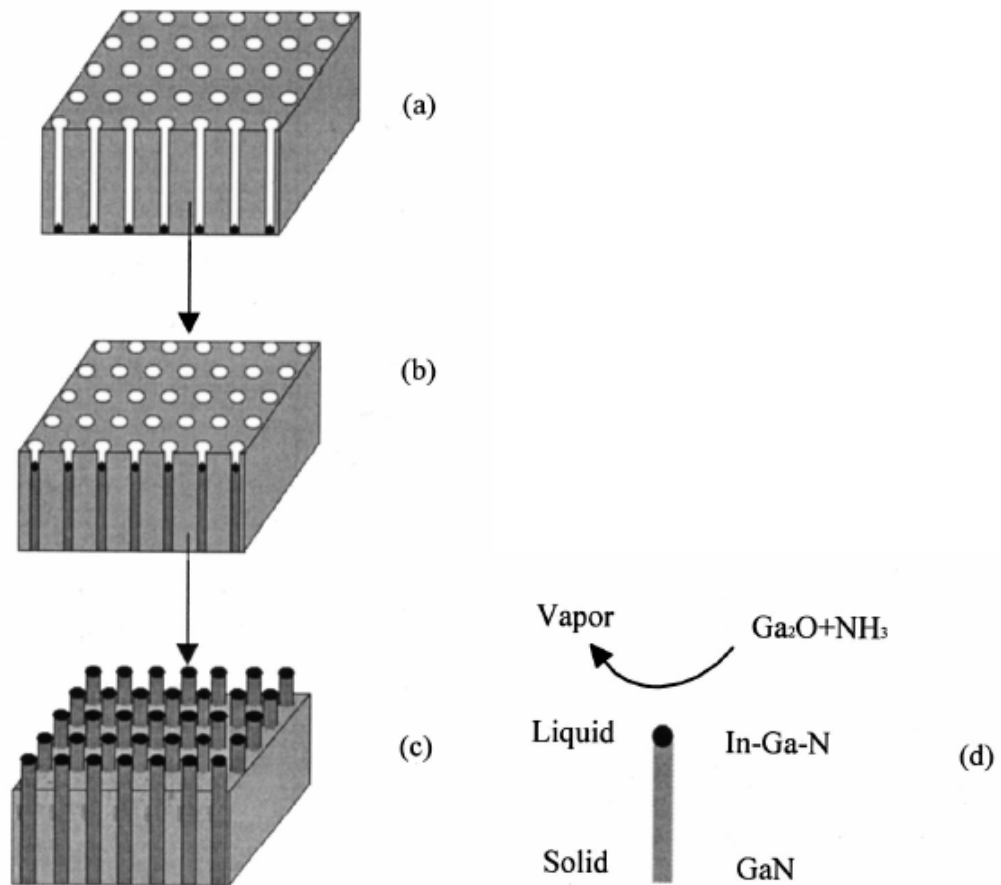


圖 2-5 以 AAO 作為模板，催化劑為 In，(a) In-Ga-N 形成奈米團簇 (Nanocluster)，(b)、(c) 為 GaN 奈米線在 AAO 之孔洞中成長，(d) GaN 奈米線在 AAO 模板中以 VLS 機制成長之示意圖[19]

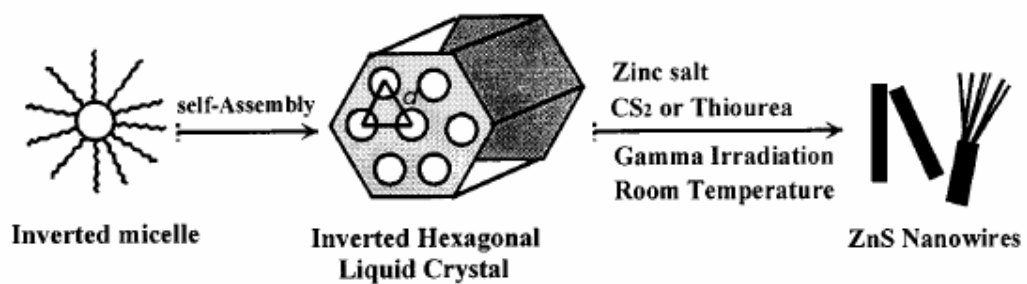


圖 2-6 利用液晶分子模板成長 ZnS 奈米線之示意圖[21]

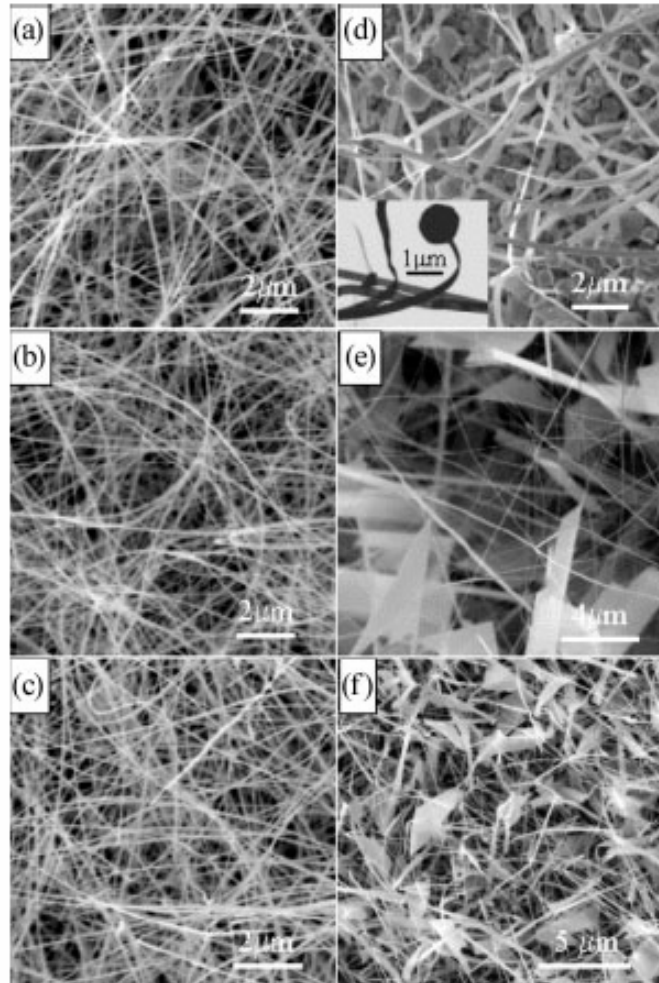


圖 2-7 各式氧化物奈米帶之 SEM 照片，(a) SnO_2 ，(b) ZnO ，(c) In_2O_3 ，(d) PbO_2 ，(e) CdO ，(f) Ga_2O_3 [62]

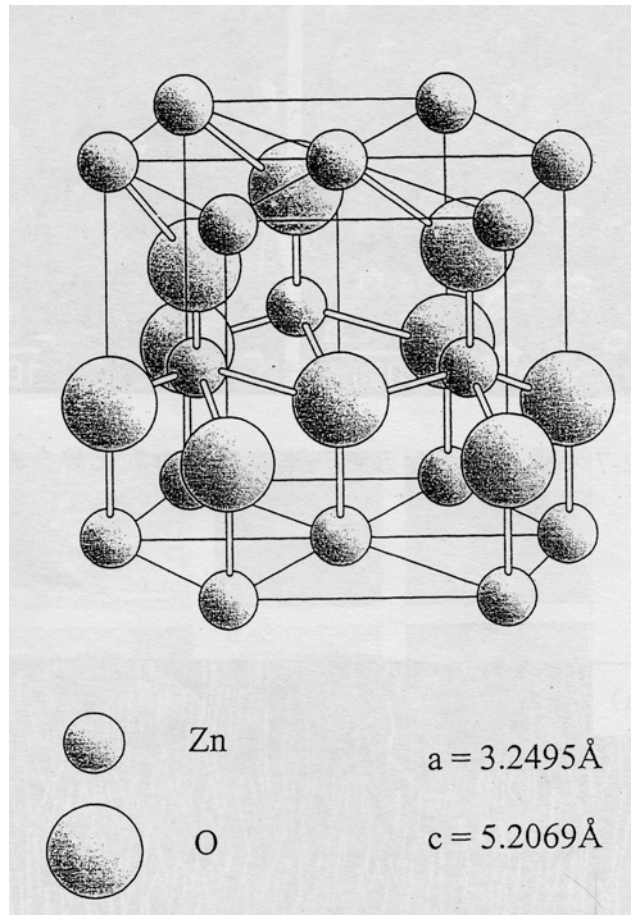


圖 2-8 氧化鋅結構圖[98]

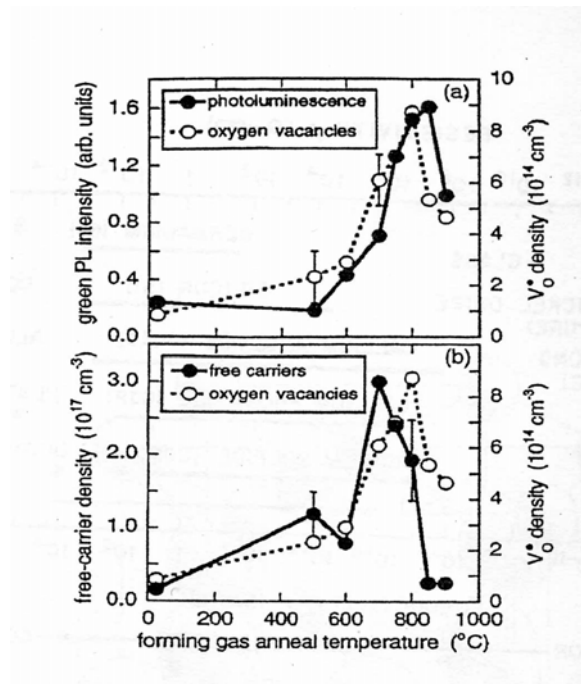


圖 2-9 氧化鋅 Green emission 強度、 V_o^* 的數量和自由載子濃度隨溫度變化關係圖[47]

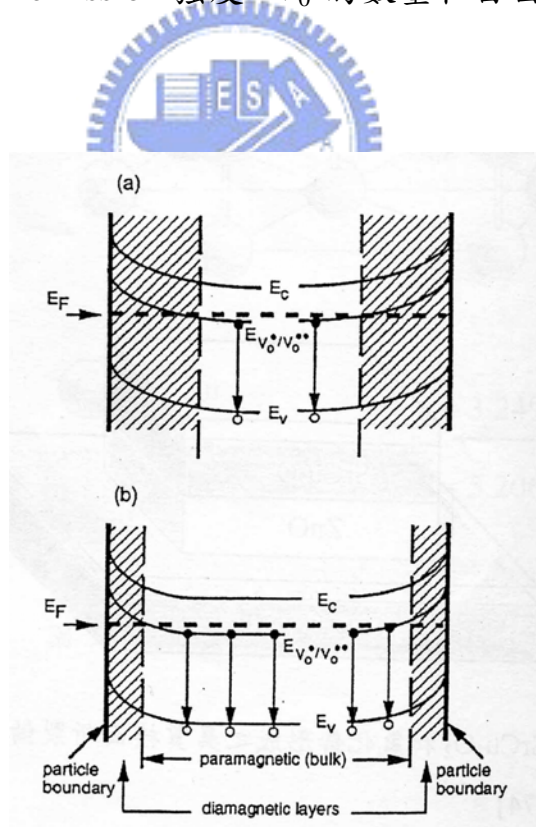


圖 2-10 (a)為自由載子濃度較低時氧化鋅晶粒橫斷面之能帶圖，(b)為自由載子濃度較高時氧化鋅晶粒橫斷面之能帶圖[47]

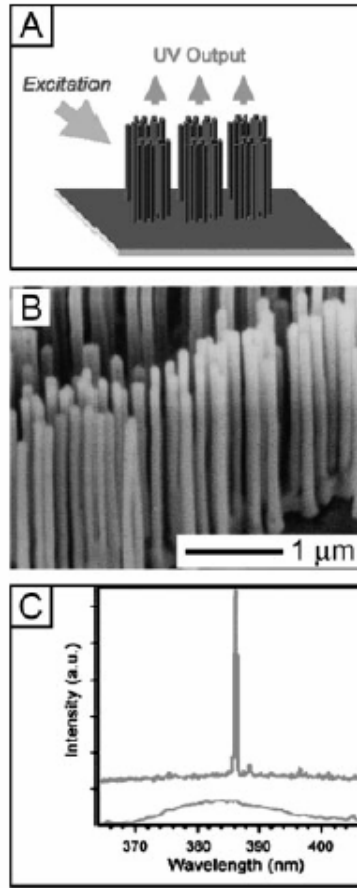


圖 2-11 氧化鋅奈米線製備成紫外光雷射之示意圖[30]

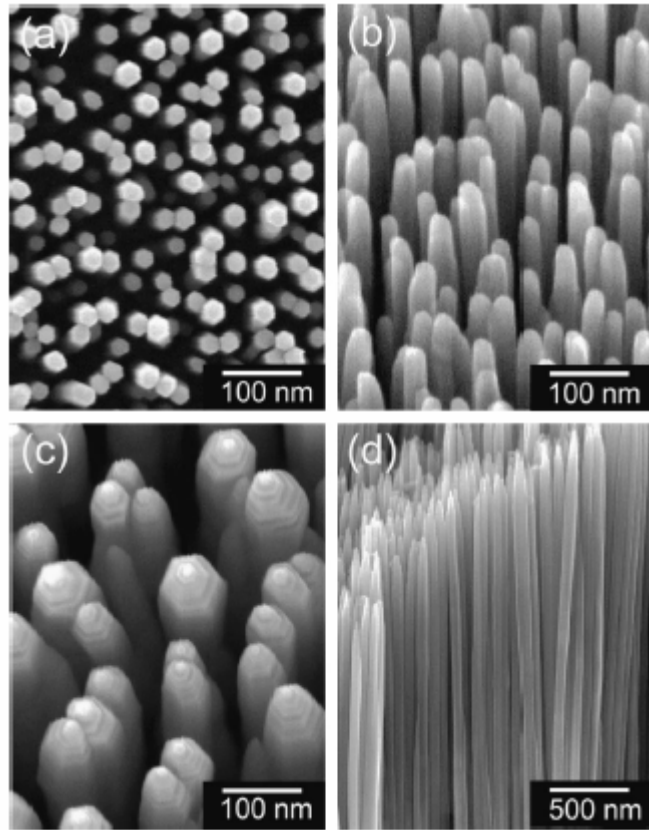


圖 2-12 ZnO 奈米柱以 MOVPE 方式成長於 Al_2O_3 (0001) 基板上[56]



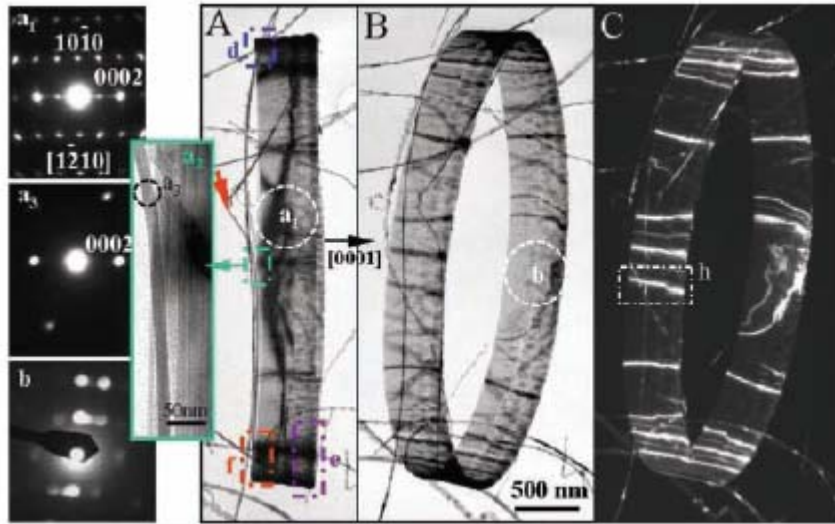


圖 2-13 由單晶奈米帶環繞而形成的封閉式環型奈米結構 TEM 照片[26]

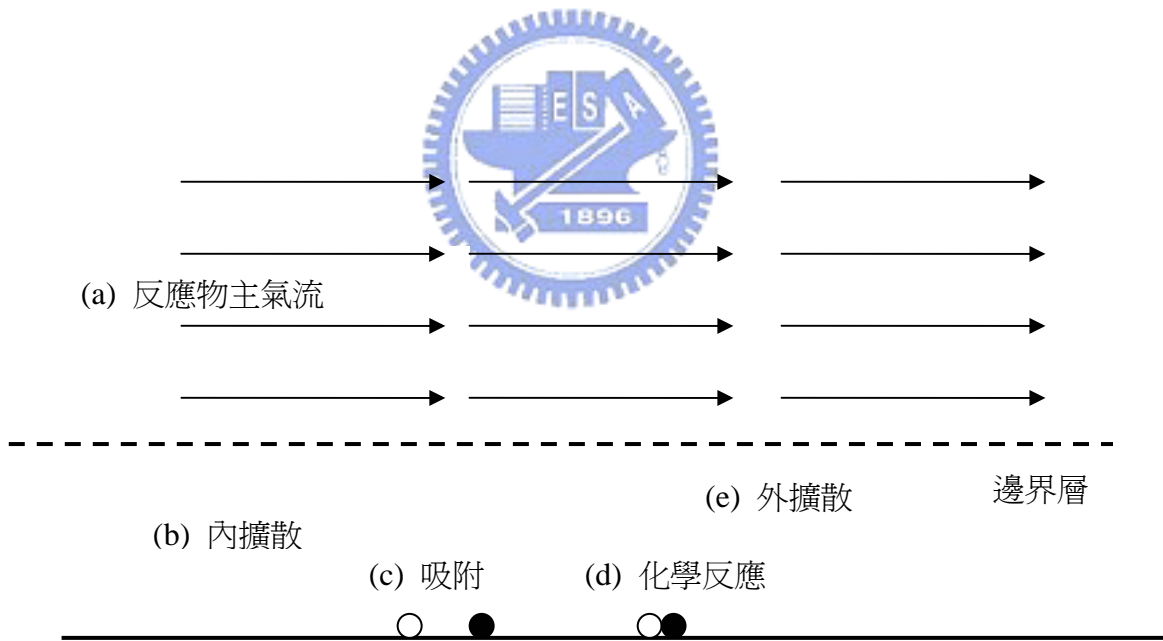


圖 2-14 化學氣相沉澱之五個主要機制：(a) 導入反應物主氣流，(b) 反應物內擴散，(c) 原子吸附，(d) 表面化學反應，(e) 生成物外擴散及移除

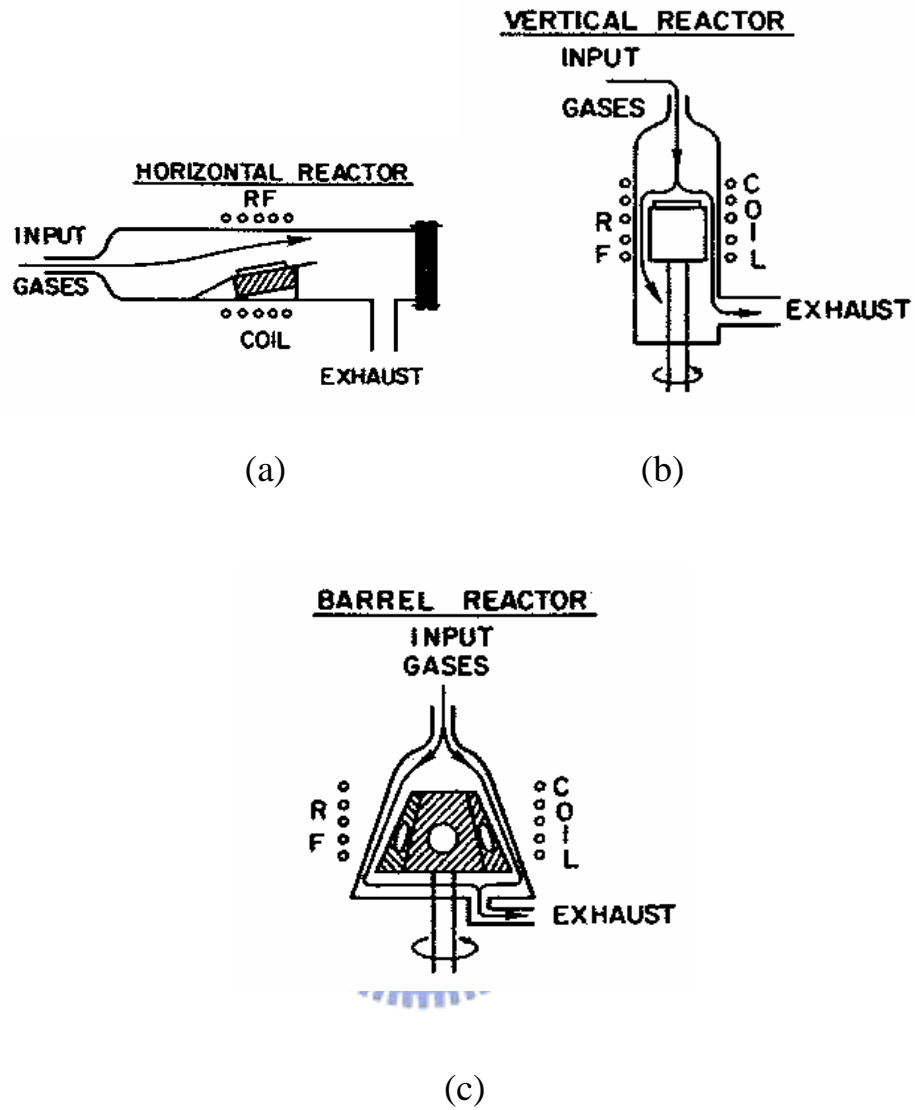


圖 2-15 CVD 依反應腔體結構分類可分為：(a) 水平式(b) 直立式(c) 直桶式[97]

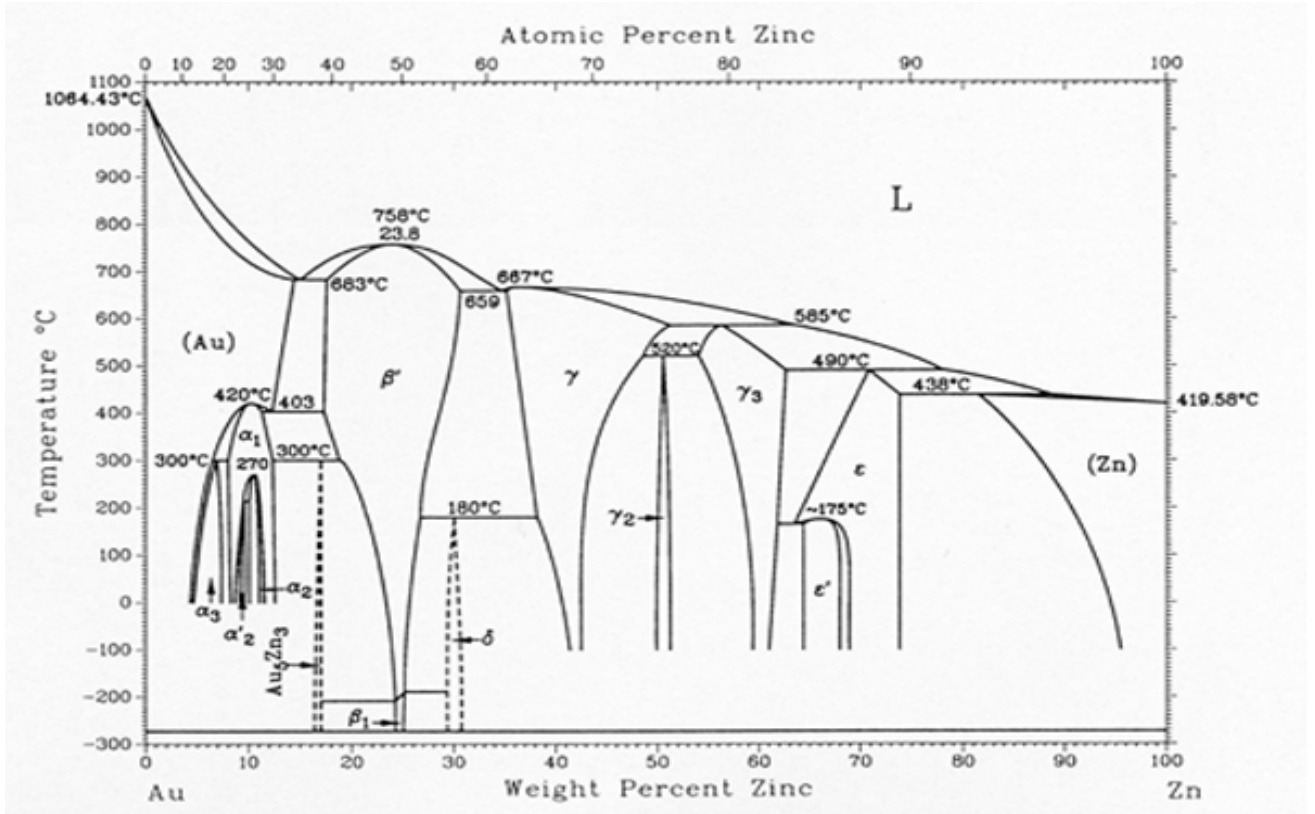


圖 2-16 Au-Zn 相圖[103]

