

## 第四章、結果與討論

本實驗主要分為兩部分進行，第一部分是利用高溫爐管系統，分別改變基板溫度、成長時間及選用不同基板來成長一維氧化鋅奈米結構。第二部分是利用低溫化學氣相沉積系統，並選用不同基材來成長氧化鋅一維奈米結構，藉由各項實驗結果來分析討論金對氧化鋅成長的影響及氧化鋅一維奈米結構之成長機制。

### 4-1 高溫爐管製程實驗結果與討論

#### 4-1-1 氧化鋅奈米線成長結果

實驗第一部分主要是利用高溫爐管系統成長氧化鋅奈米線，藉由多次實驗測試與參考文獻中的製程條件，在表 3-1 中列出各組試片其實驗之成長條件。



- Si(100)基板

編號 1-01 試片以 Si(100)為基板，並用 E-gun 鍍金 10 nm，再將試片置於石英管中，控制適當製程條件進行氧化鋅奈米線成長，基板溫度 680°C，待試片降溫後取出置於 SEM 下進行觀察，可發現成長出帶狀結構之氧化鋅，產量極多，極少部分為氧化鋅奈米線，而帶狀結構之寬度約 250 - 350 nm，厚度約 40 - 75 nm，長度約 5 - 6  $\mu\text{m}$  以上，仔細觀察較大倍率之影像可發現帶狀結構之末端有類似球狀物體，如圖 4-1(a)所示。編號 1-02 試片之製程條件與 1-01 相同，但基板溫度較低為 600°C，於 SEM 下觀察試片成長情形，結果與 1-01 類似，一樣可發現有大量氧化鋅奈米帶及少量奈米線

生成，帶狀結構之寬度約 200 - 300 nm，厚度約 30 - 60 nm，長度則約 4 - 5  $\mu\text{m}$  以上，觀察較高倍率之影像在帶狀結構末端亦可發現類似球狀物體，如圖 4-1(b)所示。由此可知氧化鋅的成長和金有關，且其尺寸受基板溫度之影響。

### ● $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基板

編號 1-03 試片是將奈米金球溶液塗佈於  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板上，再置於加熱器上加熱乾燥，初步觀察發現乾燥的試片表面有一圈奈米金球溶液乾掉後的水漬痕跡，而後將完成前處理的試片置於爐管內，控制適當的製程條件進行氧化鋅奈米線成長，基板溫度為  $880^\circ\text{C}$ ，成長時間為 90 分鐘，待試片降溫後取出，初步觀察可發現試片表面的水漬痕跡內有一層極薄的白色沈積物，水漬痕跡外則無。將其置於 SEM 下觀察可發現水漬痕跡內的白色沉積物為帶狀結構之氧化鋅，且產量極多，其平均寬度約 600 - 900 nm，厚度約 90 - 140 nm，長度則約 10  $\mu\text{m}$  以上，另外亦有少量氧化鋅奈米線生成，仔細觀察帶狀結構，可發現愈至帶狀結構末端其寬度逐漸縮小，觀察較高倍率之影像可發現末端處亦有一類似球狀物體，見圖 4-2(a)。編號 1-02 試片與 1-03 製程條件相同，但成長時間較短，為 30 分鐘，在 SEM 下觀察試片狀況，由於  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板本身為多晶型態（圖 4-3 顯示  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板之 XRD 繞射圖譜），因此在低倍率下可觀察到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板之表面晶粒情況，呈凹凸不平的現象，而基材表面狀況亦會影響氧化鋅奈米線的成長方向，另外觀察試片上成長之氧化鋅外型較偏柱狀結構，其直徑約 65 - 120 nm，長度較短約 1  $\mu\text{m}$  以上，但可觀察到有帶狀結構出現，末端處亦有類似球狀的物體，見圖 4-2(b)。編號 1-03 試片之製程條件與前兩片相同，但成長時間更短，僅為 5 分鐘，在 SEM 下觀察試片成長情形，首先在低倍率下可清楚看到

$\text{Al}_2\text{O}_3$  基板表面凹凸不平的現象，進一步觀察試片表面可發現奈米線成長初期的狀況，氧化鋅奈米線正從凹凸不平的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板上成長，其奈米線直徑約 45 - 60 nm，末端同樣有類似球狀的物體，另外在較高倍 SEM 影像中可觀察到基板表面有層不連續膜出現，推測其成分可能為氧化鋅，如圖 4-2(c) 所示。由此可知氧化鋅的成長和金有關，且其尺寸受成長時間之影響。

### ● Sapphire ( $\bar{1}1\bar{2}0$ ) 基板

編號 1-06 試片前處理方式與  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板類似，一樣是將奈米金球溶液塗佈於 Sapphire ( $\bar{1}1\bar{2}0$ ) 基板上，再置於加熱板上加熱乾燥，初步觀察發現乾燥的試片表面有一圈奈米金球溶液乾掉後的水漬痕跡，之後將完成前處理的試片置於爐管內，控制適當的製程條件進行氧化鋅奈米線成長，基板溫度為  $860^\circ\text{C}$ ，待試片降溫後取出，一樣可觀察到試片表面的水漬痕跡內有一層極薄的白色沈積物，水漬痕跡外則無。將其置於 SEM 下觀察可發現水漬痕跡內的白色沈積物為柱狀結構之氧化鋅，其直徑約 45 - 90 nm，長度則約 0.5 - 1  $\mu\text{m}$ ，在末端處亦可發現球狀物體，尺寸和氧化鋅奈米柱之直徑相比較大，另外高倍率之 SEM 影像中可觀察到界面處有一層薄膜成長，此狀況與  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板成長短時間時所觀察到的基板表面情形類似，推測其成分應為氧化鋅，見圖 4-4(a)。圖 4-6 為試片表面不同位置之 EDS 成分分析，可確認均有鋅、氧、金的訊號出現，而因試片為 Sapphire 基板，因此亦有鋁的訊號出現。編號 1-07 試片與 1-06 製程條件相同，但基板溫度較低，為  $800^\circ\text{C}$ ，在 SEM 下觀察可發現基板表面上有剛形成之氧化鋅奈米柱，其直徑約 35 - 65 nm，長度則約 60 - 80 nm，其末端亦有類似球狀的物體，尺寸和氧化鋅奈米柱之直徑相比較大，另外亦可觀察到 Sapphire 表面有一層不連續膜成長，見圖 4-4(b) 和圖 4-5(a)。編號 1-08 試片與 1-07 製程條件相同，

基板溫度均為 800°C，但其成長時間較短，為 15 分鐘，在 SEM 下觀察可發現基板表面有許多球狀物，並有剛形成的氧化鋅奈米柱出現，長度約 50–75 nm，直徑約 20–55 nm。仔細觀察 Sapphire 表面亦可發現有層狀的不連續膜正在形成，如圖 4-5(b)所示。由此可知氧化鋅的成長和金有關，且其尺寸受基板溫度和成長時間之影響。

#### 4-1-2 氧化鋅奈米帶結構分析

分別利用 SEM 與 EDS 對氧化鋅奈米結構之表面型態與成分做初步分析後，在表 4-1 列出氧化鋅成長結果對照。進一步再利用 TEM 來觀察並分析氧化鋅奈米帶的微結構，圖 4-7 為編號 1-01 試片之 TEM 影像，Si (100) /Au(10nm)基板成長溫度 680 °C，成長時間 90 分鐘，影像拍攝處為奈米帶較末端處，觀察奈米帶之形狀是以一固定寬度延伸下去，但愈至末端可發現寬度愈小，且末端處有一形狀不規則的物體，針對帶狀結構末端之 A 區作 EDS 分析，電子束直徑約 40 nm，結果可發現有金、銅和極少量鋅和氧的訊號，其中銅的訊號是由銅環所貢獻，因此確認此部分主要由金構成。右上方之插圖為帶狀結構之選區繞射圖 (Selected area diffraction pattern, SAD)，分析繞射圖型結果顯示其為單晶之氧化鋅 Wurtzite 結構，Zone 軸為  $[2\bar{1}10]$ 。圖 4-8 則為針對 1-01 試片之氧化鋅與金的界面分別觀察 A、B、C 三區之 HRTEM 影像，由影像中可發現氧化鋅與金之間有一平整界面，且可明顯觀察到氧化鋅的晶格條紋 (lattice fringes)，金的周圍部份亦可觀察到晶格條紋，但靠近中間部分可能因為較厚的關係無法觀察到明顯的晶格條紋。

圖 4-9 為編號 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，影像拍攝處為奈米帶較末端之部分，可觀察到奈米帶之形狀成一固定寬度延伸，最後到達末段時寬度漸減。左上方之插圖為奈米帶對應之 SAD，分析繞射結果顯示其為單晶之氧化鋅 Wurtzite 結構，Zone 軸為  $[\bar{2}110]$ ，另外觀察可發現氧化鋅和金之界面平整。圖 4-10 同樣為編號 1-03 試片之 TEM 影像，影像拍攝處為奈米帶較中段之部分，此處奈米帶之寬度大約相等，約為 680 nm，左上方之插圖為其對應之 SAD，分析繞射結果顯示亦為單晶之氧化鋅 Wurtzite 結構，Zone 軸為  $[\bar{2}110]$ 。圖 4-11 為針對氧化鋅奈米帶之帶狀部分與末端部分所作之 EDS 成分分析，電子束大小約 40 nm，在 A 點（帶狀部分）位置出現鋅、氧、銅之訊號，其中銅之訊號由銅環所貢獻，而 B 點（末端部分）則主要出現金、銅和極小部分鋅、氧訊號，顯示其主要成分為金，而尺寸約為 140 nm 遠大於原先使用之 10 nm 奈米金球。圖 4-12 則為 1-03 試片之 TEM 影像與對應之 SAD，分析繞射結果顯示其為單晶之氧化鋅 Wurtzite 結構，Zone 軸為  $[\bar{2}110]$ ，另外 a~d 之 HRTEM 影像分別是針對末端處形狀不規則的金球、奈米帶逐漸增寬部分及最後達固定寬度部分進行觀察，a 區及 b 區為靠近奈米帶頂端之氧化鋅的影像，由於厚度較薄，可由影像中觀察到氧化鋅的晶格條紋，而在寬度逐漸增加的區域裡藉由 HRTEM 影像可發現氧化鋅之邊界是以階梯方式增加其寬度，最後達到一固定寬度成長，由於此部分可能厚度較厚，因此無法觀察到明顯的晶格條紋。

### 4-1-3 氧化鋅奈米線與奈米帶成長討論

#### (1) 基板溫度影響

由於基板放置的位置在石英管後段處，此部分非爐管的均溫區，因此會有一段溫度分布如圖 3-4 所示。首先討論編號 1-01 與 1-02 之 Si(100) 試片，其在爐管中的位置如圖 3-5 所示，基板溫度分別為 680°C 和 600°C。觀察不同溫度之 SEM 照片可發現，在相同製程條件下，基板溫度較高之試片其成長的氧化鋅奈米帶尺寸，包括寬度、厚度與長度，均較基板溫度較低之試片大。再比較編號 1-06 與 1-07 之 Sapphire (11 $\bar{2}$ 0) 試片，其在爐管中的位置如圖 3-5 所示，基板溫度分別為 870°C 和 800°C。首先在 800°C 之試片上可觀察到剛形成的氧化鋅奈米柱狀結構，但數量不多，頂端部分有金球存在，且基板與氧化鋅之界面上可發現有一層氧化鋅的不連續膜。而在溫度較高 860°C 的試片上可發現氧化鋅奈米柱狀結構成長，數量明顯較多，且氧化鋅之頂端亦有金球存在。因此觀察不同溫度之 SEM 照片可發現在相同製程條件下，基板溫度較高之試片其成長的氧化鋅柱狀結構尺寸，包括直徑與長度，均比基板溫度較低之試片大。最後將一系列不同基板溫度的成長情形以 SEM 圖搭配爐管位置圖來表示，如圖 4-13 所示。從以上可知，無論是奈米帶或是奈米柱，尺寸皆隨著基板之溫度增加而變大。

#### (2) 成長時間影響

以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 為基板成長氧化鋅奈米結構之狀況來說明，編號 1-03、1-04、1-05 分別為基板溫度 880°C，成長時間 90、30、5 分鐘之試片，由 SEM 與 TEM 照片可發現，相同製程條件下，在較短時間下剛形成之氧化鋅為柱狀結構，但隨著時間增加，在成長 30 分鐘之試片可發現有帶狀結構出現，而

當成長時間愈長，氧化鋅會逐漸以帶狀結構為主，且其尺寸也增大許多。再討論 Sapphire (11 $\bar{2}$ 0) 基板成長之情形，編號 1-07、1-08 分別為基板溫度 800°C，成長時間為 60、15 分鐘之試片，由 SEM 與 TEM 照片可發現，在成長初期的階段，基板表面有許多球狀物，並有一些剛形成的氧化鋅奈米柱出現，仔細觀察 Sapphire 表面亦可發現有一層狀不連續膜正在形成。隨著時間增加，氧化鋅奈米柱亦開始成長，尺寸逐漸增大，數量也增加許多，值得注意的是在 Sapphire 表面形成的不連續膜，亦隨著時間增加而變厚。從時間的關係來看，成長時間越長，奈米柱尺寸跟著增大，但時間更長時，可能轉變成奈米帶之形狀。

### (3) 基板材料影響

首先討論以 Si (100) 為基板成長氧化鋅之狀況，首先在到達一定溫度後，金膜會開始凝聚，然後氧化鋅開始從界面成長，(氧化鋅在界面處是否以析出方式成長關鍵在與金鋅能否互溶，若鋅之溶解度不夠，則推測是氧氣與鋅蒸汽反應並從界面能量較低處成長)，但因 Si(100) 基板與 Au 薄膜之界面本身就存在一層很薄的非結晶二氧化矽 (amorphous SiO<sub>2</sub>)，因此 Au 跟 Si 在 600°C 以上無法互溶而形成液態，導致成長之氧化鋅奈米結構無法垂直基板成長，隨著成長時間增加，氧化鋅奈米帶在 SEM 下觀察呈現交錯複雜無定向之狀態。而以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 為基板來成長氧化鋅也有類似狀況，因 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板本身為多晶結構，也就是表面無固定方向的晶面，隨著成長時間增長，氧化鋅長度增加而且開始彼此交錯，因此 SEM 下觀察可發現產量極多的氧化鋅奈米帶，並呈現交錯複雜無定向之狀態。然而以 Sapphire (11 $\bar{2}$ 0) 基板情況則不相同，因其本身即為單晶結構，且 Sapphire 之 a 面與氧化鋅之 c 軸有良好的磊晶關係，見圖 4-14，因此氧化鋅應可垂直界面成長，但觀察

圖 4-4、4-5 可發現氧化鋅成長之方向並沒有完全垂直試片表面，原因可能是 Sapphire 基板表面有一不連續膜生成，推測其成分為氧化鋅，當氧化鋅奈米柱成長時，因受到界面處之不連續膜成長的影響，導致奈米柱並沒有垂直試片表面成長，而有些微的角度偏差，且此不連續膜亦隨時間增加而變厚。而為何在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 Sapphire (1120) 基板成長一不連續膜，且推測其成分可能為氧化鋅，原因可能為當奈米金球鋪在基板上時，和金膜可完全覆蓋住 Si (100) 基板之表面狀況不同，因此當鋅蒸汽與氧氣來到較低溫之基板處時，可能沉積在基板表面而生成氧化鋅的不連續膜，隨著時間增加，鋅蒸汽和氧氣亦不停供應，使得不連續膜亦會逐漸變厚。

#### (4)成長機制

本實驗利用高溫爐管方法來成長氧化鋅一維奈米結構，與一般奈米帶成長來比較，奈米帶大多以 VS (vapor-solid) 機制來成長，舉爐管方式成長為例，見圖 4-39，特點是需在較高之溫度（約  $1400^\circ\text{C}$ ）下進行，反應源則為氧化鋅粉末，且基板上不鍍金。而本實驗反應源採用氧化鋅與碳的混合粉末，藉由碳粉的幫助，可使製程溫度降低（約  $900\sim 950^\circ\text{C}$ ），且在基板上鍍金，亦能成長出氧化鋅奈米帶，而成長之奈米帶結構亦有不同，一般奈米帶整段寬度大致相同，但本實驗成長之奈米帶在靠近末段部分寬度漸減，且末端有金粒存在，且金粒形狀具有刻面（facets）特徵，其與氧化鋅之界面部分較平整，和一般 VLS 機制中奈米線頂端之液態合金多為半球型並不相同。且由 HRTEM 影像之觀察與 EDS 分析均可推論絕大部分之成分應為金，而非金鋅共晶之液滴，因此其成長方式很有可能非利用金作為催化劑之 VLS 機制，推論其成長過程應為高溫處的鋅蒸汽接觸到較低溫呈固態之金的表面時，會在金表面冷凝成液態鋅，而後續所吸附的鋅原子在金

的表面開始擴散，由於呈固態之金的晶格排列緊密，鋅不易進入金裡面，因此藉由表面快速擴散，鋅原子會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，因此推論氧化鋅奈米帶是藉由表面吸附擴散機制來成長，而其成長機制示意圖如圖 4-38 所示。

在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板上的氧化鋅初期形成奈米柱，在 Sapphire 基板上的氧化鋅也形成奈米柱，頂端之金的形狀近似球形，另外從奈米柱之形狀判斷，整根柱狀結構之直徑相近，與他人觀察之結果類似。因此，氧化鋅奈米柱有可能是 VLS 之機制成長。而 Sapphire 表面之金球尺寸約為 100 nm，較原來之奈米金球尺寸為大，可能原因是 Sapphire 表面能比金的表面能大，因此金球會凝聚成較大尺寸。至於在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上 ZnO 從初期奈米柱轉變成帶狀物，猜測可能的原因之一跟金的揮發有關，隨著時間增加使得金減少，可能讓 ZnO 以 VS 方式或吸附擴散方式成長而變成帶狀。真正原因有待更進一步實驗探討。



## 4-2 MOCVD 實驗結果

### 4-2-1 氧化鋅奈米線成長結果

實驗第二部分主要是利用高溫爐管系統成長氧化鋅奈米線，藉由多次實驗測試與參考文獻中的製程條件，在表 3-3 中列出各組試片實驗之成長條件。基材溫度都固定在  $500^\circ\text{C}$ ，流量、前驅物也維持相同條件。

編號 2-01 試片以 Si(100)為基板，並用 E-gun 鍍金 10 nm，再將試片置於 CVD 反應腔體中，控制適當製程條件進行氧化鋅奈米線成長，成長時間

為 60 分鐘，待試片降溫後取出置於 SEM 下進行觀察，首先可發現界面處有一層氧化鋅柱狀結構且排列整齊，見圖 4-15、4-16(a)。再將試片切開後觀察其橫截面之 SEM，可計算出此排列整齊之柱狀結構，其直徑約 40 - 50 nm，長度約 200 - 220 nm，見圖 4-17。此外，試片上可觀察到另有尺寸較長之氧化鋅柱狀結構生成，但數目較少，其直徑約 100 - 150 nm，長度約 400 - 600 nm。再仔細觀察此尺寸較長之柱狀結構的末端部分，可發現並無球狀物體出現，且其柱狀結構直徑愈靠近末端愈小，使其外形呈彈頭狀，另由 SEM 中可觀察尺寸較長之柱狀結構的底部，可發現柱狀結構為類似一層一層堆疊的狀況。經 EDS 成分分析試片橫截面之狀況可確認有金、鋅、氧與基材矽的訊號，見圖 4-19、4-20，因觀察橫截面之狀況須將試片垂直插入試片座並用螺絲固定，因此 X 光入射時亦會打到試片座，而 EDS 結果顯示出銅的訊號。編號 2-02 試片與製程條件相同，但成長時間較長，為 120 分鐘，試片置於 SEM 下觀察可發現柱狀結構尺寸與前一試片相比增大許多，見圖 4-16，頂端亦無金顆粒存在。再將試片切開後觀察其橫截面之 SEM，如圖 4-18，界面仍可發現排列整齊之柱狀結構，其直徑約 60 - 90 nm，長度約 500 - 750 nm。此外，另有尺寸較大之氧化鋅奈米柱狀結構生成，由橫截面觀察其外型可發現並非圓柱型，其最寬處直徑約 250 - 950 nm，長度約 1.5 - 2  $\mu\text{m}$ ，尺寸明顯變大。觀察柱狀結構的底端，可發現柱狀結構類似 2-01 試片，有一層一層堆疊的狀況，且更明顯，推測應為反應進行時環境不穩定所造成。再仔細觀察奈米結構之末端部分，亦無球狀物體出現，且末端呈尖錐狀。經 EDS 成分分析試片之表面狀況與橫截面狀況，可確認有金、鋅、氧與基材矽的訊號，見圖 4-21、4-22、4-23。其中，亦可由圖 4-21、4-22 之 SEM 照片觀察試片表面型態可明顯發現氧化鋅之柱狀結構為六邊形。表 4-2 列出氧化鋅之成長結果對照。

#### 4-2-2 氧化鋅奈米線結構分析

為進一步鑑定氧化鋅之奈米結構，分別利用 XRD 與 TEM 來進行分析。圖 4-24 為 Si (100) /Au(10nm) 基板在相同製程條件下，分別成長 60 分鐘與 120 分鐘之試片 XRD 分析圖譜。圖中最明顯的兩個峰之  $2\theta$  分別為  $34.4^\circ$  和  $38.2^\circ$ ，對應到的分別是 ZnO (0002) 與 Au (111) 面，比較兩者差別可發現隨著成長時間增加，ZnO (0002) 之強度增強，但 Au (111) 之強度減弱。而成長時間 60 分鐘與 120 分鐘之 ZnO (0002) 的半高寬 (Full width at half maximum, FWHM) 分別為  $0.186^\circ$  與  $0.164^\circ$ ，表示成長時間愈長，氧化鋅之柱狀結構尺寸增加，與上述 SEM 影像觀察描述符合。進一步利用 TEM 分析試片之界面情形，圖 4-25 為編號 2-01 試片之 TEM 影像，由照片中可明顯觀察到排列整齊的氧化鋅柱狀結構，右方之圖為對應柱狀結構區域之 SAD，分析繞射結果顯示其為單晶之氧化鋅 Wurtzite 結構，成長方向為  $[0001]$ ，Zone 軸為  $[2\bar{1}10]$ 。圖 4-26 為編號 2-01 試片之 TEM 照片與 EDS 分析，由照片中可觀察到在矽 (100) 基板的表面上有一層極薄的二氧化矽生成，其上有一層金，而在金層上有氧化鋅柱狀結構成長，針對照片中之 A 區進行 EDS 成分分析，可確認有金、矽、銅和氧的訊號，其中矽的訊號為基板所貢獻，銅的訊號則是由銅環所貢獻，氧的訊號則為矽基板表面之二氧化矽所提供，而此區沒有鋅之訊號出現，因此可推論界面處之金層並沒有和鋅形成金鋅共晶。圖 4-27 為編號 2-01 試片之 HRTEM 照片與 FFT 分析，由圖中可觀察到在矽 (100) 基板的表面上有一層極薄的二氧化矽存在，其上為一層金膜，由 FFT 分析可發現金為單晶，Zone 軸為  $[011]$ ，且具有  $[111]$  方位，另外針對金層觀察發現在金層中有孿晶 (twin) 出現。另外在金膜上成長之氧化鋅奈米線經 FFT 分析可發現為單晶之 Wurtzite 結構，Zone 軸為

$[2\bar{1}\bar{1}0]$ ，並可發現金和氧化鋅之關係為  $[01\bar{1}]_{\text{Au}} \parallel [2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{ZnO}}$  及  $(111)_{\text{Au}} \parallel (0001)_{\text{ZnO}}$ 。針對試片中較大根之奈米柱結構觀察的 TEM 照片如圖 4-28(a)所示，頂端之 TEM 影像及其對應之 Zone 軸為  $[2\bar{1}\bar{1}0]$  的 SAD 如(b)所示，分析繞射結果顯示其為單晶之氧化鋅 Wurtzite 結構，成長方向為  $[0001]$ 。另外在較高倍率之 TEM 影像上可發現若是電子束照射時間增長，奈米柱之周圍會改變成有規律之鋸齒狀，長出尺寸約 5 nm 大小的奈米顆粒，且這些奈米顆粒均為結晶型態，見圖 4-28(c)(d)，這些奈米顆粒跟原來之奈米柱仍然維持固定的晶向關係。這些奈米顆粒形成的原因，猜測可能為電子束在照射奈米柱之後會提供其能量，因此重新成核凝聚顆粒狀成長。圖 4-29 為編號 2-02 試片之 TEM 照片與針對界面部分之 EDS 分析，左上方之插圖為對應 SAD，分析繞射結果顯示其為單晶之氧化鋅 Wurtzite 結構，成長方向為  $[0001]$ ，Zone 軸為  $[01\bar{1}0]$ 。經 EDS 分析確認有矽、金、鋅、氧、銅的訊號出現，可確認界面處確實有金的存在。

圖 4-30 為編號 2-02 試片之 TEM 照片，左上方之插圖為對應 SAD，分析繞射結果顯示其為單晶之氧化鋅 Wurtzite 結構，成長方向為  $[0001]$ ，Zone 軸為  $[01\bar{1}0]$ 。照片中橫倒與傾斜部分之奈米柱應為製作橫截面 TEM 試片所造成，奈米柱有大尺寸(高約 1  $\mu\text{m}$ )與小尺寸(高約 300 nm)兩種，跟 SEM 觀察之結果相似(見圖 4-17)，觀察影像中間較大尺寸之氧化鋅奈米柱可發現與兩旁較小尺寸之氧化柱均是由界面處成長出來，因此較大尺寸與其他較小尺寸之奈米柱應同時由界面處成長出來，而非以兩階段成長方式先長出較小尺寸之奈米柱後再長出較大尺寸之奈米柱，但為何有兩種尺寸，及隨著時間增加，兩種奈米柱尺寸差異愈大，從現有之實驗數據尚無法得之確切之成因，特別是金是否在其中扮演何種角色。

### 4-2-3 氧化鋅奈米線成長討論

#### (1) 成長時間影響

為了解成長時間對氧化鋅之影響，編號 1-01 和 1-02 分別為 Si (100) /Au(10nm)基板在相同製程條件下，分別成長 60 分鐘與 120 分鐘之試片，觀察其 SEM 照片，可發現隨著時間增加，氧化鋅奈米線的尺寸會明顯增加，而 XRD 圖亦顯示隨著時間增加，氧化鋅在[0002]方向之強度增強，且其半高寬減小，表示尺寸增加的結果一致。

#### (2) 金與基板的影響

為確認基板上鍍金之後對氧化鋅結構之影響，因此取 Si (100) 且無鍍金之基板，在相同製程條件下分別成長 60 分鐘與 120 分鐘後，與試片 2-01 和 2-02 進行比較。由圖 4-32、圖 4-33 可明顯發現，以鍍金之 Si (100) 基板可成長出氧化鋅之柱狀結構，但無鍍金之 Si (100) 基板在相同製程條件下則成長出氧化鋅薄膜，因此金對氧化鋅是否能成長出一維奈米結構有極大影響。另外選用不同基板，分別在鍍金與不鍍金的狀況下成長氧化鋅來作比較，首先以鍍金之石英玻璃作為基板，因為化學特性跟 SiO<sub>2</sub> 薄膜接近，採用與先前試片相同之製程條件成長氧化鋅，成長時間為 60 分鐘，圖 4-34 分別為試片表面與橫截面觀察之 SEM 照片，可發現亦有氧化鋅一維奈米結構生成，但沒有鍍金之石英玻璃基板在相同製程條件下，成長之氧化鋅為薄膜型態，見圖 4-34(a)-(b)。比較石英玻璃/Au(10 nm)基板所成長之氧化鋅奈米柱，發現其尺寸較相同條件下成長在 Si (100) /Au(10 nm)基板為小，推測應和基板與金之表面能相關。再以鍍金與沒有鍍金的 Sapphire (11 $\bar{2}$ 0) 基板，分別在相同製程條件下成長 60 分鐘，其狀況仍與前者類似，鍍金之基板可長出氧化鋅一維奈米結構，沒有鍍金之基板則長出氧化鋅的薄膜，

見圖 4-35(a)-(b)。仔細觀察 Sapphire ( $1\bar{1}\bar{2}0$ ) /Au 基板所成長之氧化鋅，發現界面處成長較混亂，沒有成長具有方向性之奈米柱，但有一些尺寸較大的奈米柱形成，因選用 Sapphire ( $1\bar{1}\bar{2}0$ ) 基板主要是用來和 Si (100) 基板之成長作對照，而兩基板之性質不同，包括表面能、晶體結構等，因此相同成長條件對於 Si (100) 基板來說是成長順向氧化鋅奈米柱之條件，但不一定適用於其他基板。而為成長出高順向之氧化鋅奈米柱，則需分別就基板之特性及其與金之關係來選擇適當製程條件成長，這也是未來研究探討的方向。

### (3)成長機制

由編號 1-01 和 1-02 試片可觀察到，Si (100) /Au(10nm)基板表面長出一層尺寸均勻且高順向之氧化鋅奈米柱，而在 Si (100) 基板則成長出氧化鋅薄膜，由於 Si (100) 基板和氧化鋅本身並無磊晶關係，因此金在氧化鋅奈米柱成長上扮演一重要角色，由圖 4-29 之 XRD 圖可發現鍍於 Si (100) 表面之金膜具有[111]之纖構，可能由於金之表面能以 (111) 面最小。由橫截面之 HRTEM 照片與對應之 FFT 分析亦可發現氧化鋅的 c 面和金 (111) 互相平行，具有磊晶關係，見圖 4-37，主要是因氧化鋅之基面 (Basal plane) (0001) 表面能比其他晶面低，且金之表面能以 (111) 面最小，因此其界面能可能可以較低而達到平行磊晶之關係。

因此針對不同基板材料，在 MOCVD 製程下選擇適當製程條件，氧化鋅應可藉由金的輔助成長高順向之氧化鋅奈米柱。而氧化鋅奈米柱之成長過程示意圖可見圖 4-39。

表 4-1 爐管成長 ZnO 之結果

基材	金	溫度， °C	時間， min	ZnO 尺寸，nm			形狀
				width	thickness	height	
Si	10 nm 薄膜	680	60	250-350	40-75	5-6 $\mu\text{m}$	帶
		600	60	200-300	30-60	4-5 $\mu\text{m}$	帶
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	奈米金球 10 nm	880	90	600-900	90-140	10 $\mu\text{m}$	帶
			30	60-120		1 $\mu\text{m}$	帶+柱
			5	40-60		120~200	柱
Sapphire (11 $\bar{2}$ 0)	奈米金球 10 nm	870	60	45-90		0.5~1 $\mu\text{m}$	柱
		800	60	35~65		60~80	柱
			15	20~55		50~75	柱

表 4-2 MOCVD 成長 ZnO 之結果

基材	金膜	時間, min	尺寸, nm		形狀
			d	h	
Si	10 nm	60	40-50 (100-150)	200-220 (400-600)	柱
		120	60-90 (250-950)	500-750 (1.5-2 μm)	柱
	-	60			膜
		120			膜
石英玻璃	10 nm	60	30-35	130-140	柱
	-	60			膜
Sapphire (1120)	10 nm	60	100-140	450-600	柱
	-	60			膜