

硫化鋅 - 氧化鋅之奈米核 - 殼結構的製備及特性研究

學生：郭白嘉

指導教授：陳三元博士

國立交通大學 材料科學與工程研究所

中文摘要

奈米材料在化學、光電及機械性質上展現出其特殊功能以及發展的潛力。而奈米材料的製備方式是奈米材料研究上一個重要的研究領域，而在本論文中，研究的重點就在於一維奈米核 - 殼結構的製備。本篇論文中我們研究的目標分為兩部分，第一部份是利用溶液水熱法製備「硫化鋅 - 氧化鋅」的核 - 殼結構。而第二部分則是以原子層沉積技術配合陽極氧化鋁多孔性模板製備另一種「硫化鋅 - 氧化鋅」的核 - 殼結構。

在論文的第一部份中，我們是以溶液水熱法合成硫化鋅奈米棒。透過控制反應條件，可利用特定濃度的乙二胺作為反應溶劑，於 200°C，經六小時以上的水熱法反應，可得 wurtzite 結構的硫化鋅奈米棒，奈米棒的直徑小於 100 nm，長度約為數百 nm。另外，我們發現可利用乙二胺作為溶劑，在室溫下以溶液共沉法合成出長度為 500 至 2000 nm、直徑為 20 至 150 nm 之硫化鋅奈米棒。唯此法合成之產物尚包含未完全分解之 $\text{ZnS} \cdot 0.5\text{en}$ 中間產物。我們對硫化鋅奈米棒進行 650°C、3 分鐘的通氧熱處理，將奈米棒的表面氧化，經由 X-ray 繞射及電子顯微鏡分析證明形成硫化鋅 - 氧化鋅的

核-殼結構。核-殼結構之發光特性以可見光為主，主要發光峰值約位於490 - 500 nm，為藍綠光。

而在論文的第二部份，我們利用原子層化學氣相沉積技術，在陽極氧化鋁模板中製備氧化鋅奈米管陣列。並可藉由後續熱處理步驟降低缺陷含量，提升氧化鋅奈米管之光學性質。氧化鋅奈米管陣列在光激發光性質上具有共振效應，可提升紫外光發光強度。將氧化鋅奈米管陣列以硫化鈉水溶液進行硫化，可得到硫化鋅-氧化鋅的核-殼結構奈米管。經由 XPS 分析可以證明表層的氧化鋅已轉變為硫化鋅，形成核-殼結構之奈米管。硫化鋅的形成可能消除部份的缺陷，並伴隨著量子尺寸效應，使核-殼結構之光學性質較氧化鋅奈米管提升約 6 倍。

本研究以兩種方法合成硫化鋅-氧化鋅的一維奈米核-殼結構，有助於提升單一材料之光學性質，未來可應用於發光元件或平面顯示器技術上。

Preparation and Characteristic of ZnS-ZnO Core-Shell Structure

Student : Pai-Chia Kuo

Advisor : Dr. San-Yuan Chen

Department of Materials Science and Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

Nanomaterials have extraordinary functionality and strong potential for future development. Preparation methodology of nanomaterials have since been an important research field. In this work our emphasis lays on the preparation of one dimensional core-shell structure. We use two different ways to fabricate ZnS-ZnO core-shell structure, namely hydrothermal method and atomic layer deposition method.

Wurtzite ZnS nanorods are obtained through hydrothermal processing for 6 hours under 200°C using ethylenediamine of specific concentration as solvent. The diameter of the nanorods is smaller than 100 nm and the length of them is around several hundred of nanometers. Moreover, ZnS nanorods are also synthesized by codeposition under room temperature using ethylenediamine as solvent. These rods have a length from 500 to 2000 nm and a diameter from 20 to 150 nm. However, ZnS nanorods synthesized in this way contain un-decomposed ZnS · 0.5en. Surfaces of the rods are oxidized by heating under 650°C for 3 mins in

an oxygen atmosphere. ZnS-ZnO core-shell structure is examined by XRD and SEM. The luminescence of core-shell structure is mainly in the visible region, with its PL peak at 490-500nm.

In the second part we use atomic layer chemical vapor deposition technique to deposit ZnO nanorod array in an anode aluminum oxide template. The optical properties is enhanced by reducing defect concentration through post-annealing processes. Resonance effects are observed, enhancing UV emission intensity. ZnS-ZnO core-shell nanotubes are obtained by the sulfurating the ZnO nanorod array using NaS solution. Transformation of ZnO to ZnS is proofed by XPS analysis. The optical properties of ZnS-ZnO core-shell structures have improved six times over ZnO nanorods. We assume the formation of ZnS, which diminishes defects and the quantum-sized effect may be the reason.

This research synthesized ZnO-ZnS one dimensional core-shell structure in two different ways, which both offer better optical properties than single material. This may have future potential for application in light emitting devices and flat panel display technology.

致謝

風城七年，無論在學業、人際關係、感情與人格成長上，均在我截至目前這二十幾年的人生中，留下了最重要的註腳。而能讓我在回頭檢視這七年時不帶太多的悔，則是要感謝所有與我生命交集的人，無論是以怎樣的形式的形式，都讓我能一次又一次地成長、帶給我無數的喜悅與回憶。隨著此篇致謝的誕生，讓我再一次地說聲，謝謝你們大家！

首先感謝我的指導教授－陳三元老師，使我研究所的兩年生涯，能夠在您嚴格的訓練與指導下，獲得最大的成長。

晉慶學長，這兩年中，多虧你費心地提點研究方法、不斷地提供我最多的協助，才能使這本論文順利地完成，真的十分十分感謝你。

另外，在實驗上，也必須感謝繼聖大力的幫忙，完成許多的實驗分析；邦強、思謙、志成、澤英學長，昆和、定宇、彥好、虹蓓、若豪、書萍、怡伶及泓洲，很高興能與你們分享這兩年研究所的日子中開心的日子，也很感謝你們陪我渡過所有低潮的時期。

在學業之外，更有許多身邊的人陪伴我、支持我、指導我，使我在生活的其他層面也能同步地獲得成長。

清大山社的老老小小，你們是我在大學、研究所的期間最有力的精神伙伴，所有在山上或風雨中的日子，都將是我最棒的回憶。

新源街的 o、b、j 室友們，無論在生活上、課業上，你們都是最

佳的討論與分享對象，有你們的陪伴真是太棒了！

還要感謝澎澎阿姨五年來將我們當成孩子般無微不至的照顧，讓我們在外地也能感受到媽媽的溫暖。

工研院的戴博和簡博，雖然你們並不是直接指導我的實驗，但在和你們的討論中，讓我感受你們的認真與用心，也使我從中學習到許多做研究該具備的態度與觀念，對我來說也是受用無窮的收穫。

接著要感謝我親愛的家人，爸爸、媽媽及妹妹白欣，雖然求學時期與你們相處的時間變少了，但更能感受到你們最大的支持，了解我們永遠是最親密的共同體。

最後最後，當然不能漏了我的女友，秉慧。無論是歡喜或難過，妳的陪伴絕對是我繼續努力的動力，再多的話也不足以表達對妳的感激。

還要感謝許許多多在我生活中曾給予我各種幫助的人，有你們的參與，才使我能克服各種不同層面的困難，走過這個人生中重要的階段，謝謝！

僅以此論文，獻給所有關心我、指導我、幫助我的人！