

目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
致謝.....	V
目錄.....	VII
表目錄.....	X I
圖目錄.....	X II
第一章 諸論.....	1
第二章 文獻回顧.....	3
2-1 奈米結構與性質.....	3
2-1-1 奈米材料簡介.....	3
2-1-2 奈米材料特性[3].....	5
2-1-3 核-殼 (Core-Shell) 結構簡介.....	9
2-2 硫化鋅奈米結構.....	12
2-2-1 硫化鋅基本特性與應用.....	12
2-2-2 硫化鋅螢光體發光機制.....	13
2-2-3 硫化鋅奈米晶體合成方法.....	17
2-2-3-1 物理法合成.....	17
2-2-3-2 化學法合成.....	18

2-3	氧化鋅奈米結構.....	21
2-3-1	氧化鋅奈米結構的合成.....	21
2-3-2	以原子層化學氣相沉積技術 (Atomic Layer Chemical Vapor Deposition, ALCVD) 製作氧化鋅薄膜	25
2-4	硫化鋅 - 氧化鋅複合結構.....	28
第三章	實驗步驟與方法	30
3-1	實驗流程.....	30
3-2	實驗藥品及溶劑.....	31
3-3	實驗方法.....	32
3-3-1	水熱法合成硫化鋅奈米棒.....	32
3-3-2	溶液共沉法合成硫化鋅奈米棒.....	32
3-3-3	氧氣氣氛退火處理.....	32
3-3-4	以原子層沉積法成長氧化鋅薄膜.....	32
3-3-5	表面硫化處理.....	33
3-4	實驗設備.....	34
3-4-1	原子層化學氣相沉積系統 (ALCVD)	34
3-4-2	恆溫反應系統 (PID Control Temperature System)	34
3-5	分析設備.....	34
3-5-1	X 光晶體繞射儀 (XRD)	34

3-5-2	光激發螢光光譜分析儀 (PL)	34
3-5-3	掃描式電子顯微鏡 (SEM)	35
3-5-4	穿透式電子顯微鏡 (TEM)	36
3-5-5	光學式薄膜厚度量測儀	36
3-5-6	化學分析電子儀 (ESCA)	37
第四章 硫化鋅奈米棒之合成		39
4-1	水熱法合成硫化鋅奈米棒	39
4-1-1	溶劑對硫化鋅產物之效應	39
4-1-2	反應時間對產物之影響	41
4-1-3	反應物濃度對硫化鋅產物之影響	42
4-1-4	硫化鋅奈米棒於基板上成長之探討	44
4-2	溶液共沉法合成硫化鋅奈米棒	45
第五章 原子層化學氣相沉積法成長氧化鋅薄膜		48
5-1	氧化鋅薄膜之成長模式與結構	48
5-1-1	氧化鋅薄膜鍍膜速率之探討	48
5-1-2	氧化鋅薄膜結晶性分析	49
5-2	不同氣氛下退火處理對氧化鋅薄膜之影響	50
5-2-1	通氧氣氛退火熱處理	51
5-2-2	通氮氣氛退火熱處理	53

5-2-3 通氫氣氛退火熱處理.....	54
5-3 以陽極氧化鋁 (AAO) 模板製備氧化鋅奈米管	54
第六章 「硫化鋅 - 氧化鋅」之「核 - 殼」(Core - Shell) 結構...	56
6-1 硫化鋅奈米棒在氧氣下退火處理之討論	56
6-2 氧化鋅奈米管表面硫化處理	58
第七章 結論.....	61
參考文獻.....	63



表目錄

表 2-1 奈米材料的應用領域 146

表 2-2 氧化鋅基本特性列表 147



圖目錄

圖 1-1 (a) 無機電激發光元件基本構造	79
圖 1-1 (b) 有機電激發光元件基本構造	80
圖 2-1 石、石墨、碳簇、及奈米碳管 (nanotubes) 結構 ...	81
圖 2-2 「氧化鋅/氧化鋁」之「核/層」奈米線與氧化鋁奈米管....	82
圖 2-3 「氧化鋅/硫化鋅」之「核/層」奈米線	83
圖 2-4 六方晶系之纖鋅礦結構	84
圖 2-5 立方晶系之閃鋅礦結構	84
圖 2-6 螢光體之 Stokes Shift 示意圖.....	85
圖 2-7 強耦合圖	85
圖 2-8 氣相蒸發法合成不同型貌之硫化鋅奈米結構	86
圖 2-9 VLS 機制成長之硫化鋅奈米線.....	86
圖 2-10 硫化鋅顆粒之 SAMs	87
圖 2-11 不同溶劑對硫化鋅結晶相之影響	87
圖 2-12 微胞結構：(a) 球形結構；(b) 雙層球形結構；(c) 及 (d) 為柱狀和層狀結構.....	88
圖 2-13 (A) AAO 模板，(B) 成長於 AAO 模板中之氧化鋅奈米 線.....	89
圖 2-14 以 CVD 成長之氧化鋅奈米線陣列	89

圖 2-15 VLS 法成長之圖樣化氧化鋅奈米線.....	90
圖 2-16 以 MOVPE 製備之氧化鋅奈米線.....	90
圖 2-17 以溶液法在玻璃基板上成長的氧化鋅奈米柱的掃描式電 子顯微鏡圖像.....	91
圖 3-1 ASM FS-100 ALCVD 實驗設備.....	92
圖 3-2 ALCVD 控制介面.....	92
圖 3-3 PL 原理圖.....	93
圖 3-4 光學式薄膜厚度量測儀裝置示意圖.....	93
圖 4-1 水溶液中反應硫化鋅奈米顆粒之 TEM 圖，反應條件為 200°C，6 小時.....	94
圖 4-2 水溶液中反應硫化鋅奈米顆粒之 XRD 圖，反應條件為 200°C，6 小時.....	95
圖 4-3 在不同濃度之乙二胺溶劑中反應之硫化鋅產物之 XRD 圖.....	97
圖 4-4 乙二胺濃度 67 % 下之硫化鋅產物.....	98
圖 4-5 硫化鋅奈米棒之 PL 圖.....	99
圖 4-6 不同反應時間之硫化鋅產物之 XRD 圖.....	100
圖 4-7 硫化鋅晶體各方向長度隨反應時間作圖.....	101
圖 4-8 $[Zn^{2+}]:[S^{2-}] = 1 : 4$ 之硫化鋅產物之 XRD 繞射圖.....	102

圖 4-9	$[Zn^{2+}]:[S^{2-}] = 4 : 1$ 之硫化鋅產物之XRD繞射圖	103
圖 4-10	以水熱法成長於矽基板上之硫化鋅奈米棒	104
圖 4-11	表面沉積硫化鋅之矽基板	105
圖 4-12	成長於硫化鋅顆粒上之硫化鋅奈米棒	106
圖 4-13	旋鍍於基板上之硫化鋅奈米顆粒	107
圖 4-14	基板上之硫化鋅奈米棒	108
圖 4-15	未添加乙二胺之溶液共沉法合成之硫化鋅	109
圖 4-16	未添加乙二胺之溶液共沉法合成之硫化鋅 XRD 繞射		
	圖.....		110
圖 4-17	添加乙二胺以溶液共沉法合成之硫化鋅奈米棒	112
圖 4-18	添加乙二胺以溶液共沉法合成之硫化鋅奈米棒之 XRD		
	圖.....		113
圖 4-19	添加乙二胺以溶液共沉法合成之硫化鋅奈米棒之 PL		
	圖.....		114
圖 5-1	不同基板溫度的氧化鋅薄膜厚度圖	115
圖 5-2	ALCVD 基板溫度反應區間示意圖	116
圖 5-3	鍍膜回合數與氧化鋅薄膜厚度圖	117
圖 5-4	不同基板溫度所鍍的氧化鋅薄膜之 XRD 圖	118
圖 5-5	鍍在單晶氧化鋁 (Sapphire) 基板上的氧化鋅薄膜之 XRD		

圖.....	119
圖 5-6 200°C, 650cycles 之氧化鋅薄膜之 PL 圖.....	120
圖 5-7 通氧退火的氧化鋅薄膜之 XRD 圖.....	121
圖 5-8 (a) 通氧退火的氧化鋅薄膜室溫下的 PL 圖.....	122
(b) 紫外光放射強度(I_{UV})和可見光放射強度(I_{DLE})比值	122
圖 5-9 (a) 通氧氣氛退火之 O_{1s} xps圖.....	123
(b) O_m (531.25±0.20 eV) 與 O_t (total intensity) 的比	
值.....	123
圖 5-10 通氮退火的氧化鋅薄膜之 XRD 圖.....	124
圖 5-11 (a) 通氮退火的氧化鋅薄膜室溫下的 PL 圖.....	125
(b) 紫外光放射強度(I_{UV})和可見光放射強度(I_{DLE})比	
值.....	125
圖 5-12 通氮退火的氧化鋅薄膜之 XPS圖的 O_m (531.25±0.20 eV)	
與 O_t (total intensity) 的比值.....	126
圖 5-13 通氮退火的氧化鋅薄膜之 XRD 圖.....	127
圖 5-14 (a) 通氮退火的氧化鋅薄膜室溫下的 PL 圖.....	128
(b) 紫外光放射強度(I_{UV})和可見光放射強度(I_{DLE})比值	128
圖 5-15 AAO 模板之 SEM 圖.....	129
圖 5-16 AAO 內之氧化鋅奈米管之 SEM 圖.....	130

圖 5-17 位於 AAO 內之氧化鋅奈米管之 EDS 圖	131
圖 5-18 氧化鋅奈米管與氧化鋅薄膜之光激發光譜圖	132
圖 5-19 去除 AAO 之氧化鋅奈米管之 SEM 圖	133
圖 6-1 不同溫度下對硫化鋅做通氧氣氛退火之 XRD 繞射圖 .	134
圖 6-2 (a) 不同溫度下對硫化鋅做通氧氣氛退火之 PL 圖 .	135
(b) 通氧氣氛退火前與退火 400°C 之 PL 圖	135
圖 6-3 對硫化鋅做不同退火時間通氧氣氛退火之 XRD 繞射圖	136
圖 6-4 (a) 硫化鋅與氧化鋅的核 - 殼結構	137
圖 6-4 (b) 硫化鋅與氧化鋅的核 - 殼結構之電子束繞射圖 .	138
圖 6-5 (a) 不同溫度下對硫化鋅做通氧氣氛退火之 PL 圖 ..	139
(b) 通氧氣氛退火前與退火一分鐘之 PL 圖	139
圖 6-6 「硫化鋅 - 氧化鋅」之「核 - 殼」結構之 SEM 圖與 EDS 圖	140
圖 6-7 (a) 存在於 AAO 中之硫化鋅與氧化鋅的核 - 殼結構	141
圖 6-7 (b) AAO 模板中之硫化鋅與氧化鋅的核 - 殼結構之電子束 繞射圖	142
圖 6-8 硫化前後氧化鋅奈米管之 XPS S 2p 峰圖	143
圖 6-9 硫化前後氧化鋅奈米管之 XPS Zn 2p _{3/2} 峰圖	144
圖 6-10 硫化前後氧化鋅奈米管的 PL 圖	145