

## 第一章 諸論

對於生活在地球上的人類而言，太陽光是一切能量的來源。除了直接利用太陽光作為照明的用途外，所有日常生活所使用的能源，如煤礦、石油、電……等等，也都是太陽能的另一種儲存形式。千萬年來，人類已發展出藉著適當物質吸收外界能量後，以光的形式放出多餘能量的方式使得能量利用的形式更多樣化，也能使更多的地方間接利用太陽能而明亮。

而上述將能量轉換為光能的方式可分為兩種。第一種為物質在吸收熱量後放出光能的熱輻射（Thermal Radiation）現象。物質吸收熱量後，隨著溫度的增加，所放射出的光會偏向短波長的放射光區。另一種發光形式因其發光能量較低，一般稱作「冷光」，也就是螢光輻射（Luminescence Radiation）。其發光原理為當物質吸收適當的能量後，暫時地提升至能量較高的激發態，然後再回到較低態時產生光放射的現象。若是所放出的光波長在人眼的可見光波長範圍（380 nm–760 nm），便可作為光源使用。此類能發出螢光的物質稱為螢光體（Phosphor），舉凡生活中常見的電視機、各類的顯示器、照明設備、發光二極體、或半導體雷射等的光電元件，都是螢光材料的應用範疇。

電激發光（Electroluminescence，簡稱EL），是一種將電能轉換

成光能的物理現象，但因其在運作的過程中發熱量很低或幾乎不發熱。EL 的發現始於1936 年首先由德國科學家George Destriau博士所發表[1]，距今已有六十多年的歷史[2]。

依材料不同，可區分為無機與有機材料，通用結構如圖1-1[3]，將發光層夾在兩層絕緣體之間，發光原理是透過施加電場激發發光層中的螢光體，造成發光中心的活化劑之外層電子被提升至母體結晶傳導帶之能階，形成自由電子，同時發光中心也產生離子化，最後自由電子與離子化的發光中心再結合，以光的形式釋出能階差[4]。

「硫化鋅-氧化鋅」之「核-殼」結構可直接取代圖1-1(a)中的絕緣層及發光層，且奈米化的硫化鋅發光中心可有效提升發光效率。因此「硫化鋅-氧化鋅」之「核-殼」結構的製備將使電激發光元件的製程更容易實現。

## 第二章 文獻回顧

### 2-1 奈米結構與性質

#### 2-1-1 奈米材料簡介

奈米科學技術 (nano-science technology) 是二十世紀80 年代末期剛剛誕生並正在快速崛起發展中的新科技，「奈米」是一個長度度量的單位，最早把這個術語用在技術上的是日本(1974年底)，但是以「奈米」來命名的材料是在二十世紀80年代，它作為一種材料的定義是把奈米顆粒限制在1~100 nm 的範圍。實際上，對此一範圍的材料研究的時間還要更早一些。

在奈米材料發展的初期，奈米材料是指奈米顆粒以及它們構成的奈米薄膜和固體。到了現在，廣義地來說，奈米材料是指在三維空間中至少有一維處於奈米尺度範圍或由它們作為基本單元構成的材料。如果按維數，奈米材料的基本單元可以分類為三種：(1) 「零維」，指在空間三維尺度均在奈米尺度，如奈米尺度顆粒、原子團簇等；(2) 「一維」，指在三維空間中有兩維處於奈米尺度，如奈米絲、奈米棒、奈米管等；(3) 「二維」，指在三維空間中有一維在奈米尺度，如超薄膜、多層膜、超晶格等。因為這些單元往往具有量子性質，所以對零維、一維和二維的基本單元分別又有量子點、量子線和量子阱的稱呼。

1985年，Kroto[1]利用雷射蒸發（laser-vaporization）技術照射石墨而發現了具有完美二十面體結構的 $C_{60}$ ，由此開啟了奈米尺度材料的研究領域，促使了後來Iijima 纖維（Iijima microtubes）[2]的發現。所謂Iijima 纖維即為奈米碳管（carbon nanotube），如圖2-1，此類奈米材料的製程研發及性質研究目前均甚受國際及國內相關研究人員的重視。

1990年7月，巴爾的摩開了國際第一屆奈米科學技術會議，正式把奈米材料科學作為材料科學的一個新分支公佈於世。從此引起世界學術界的極大興趣和廣泛重視，很快形成了世界性的“奈米潮”。



同年，發現矽奈米顆粒和多孔矽在室溫下的光致可見光發光現象，1994年在美國波士頓召開的MRS會議上正式提出奈米材料工程，它是奈米材料研究的新領域，是在奈米材料研究的基礎上通過奈米合成、奈米添加發展新型的奈米材料，並通過奈米添加對傳統材料進行改質，擴大奈米材料的應用範圍，開始形成了基礎研究跟應用研究並行發展的新局面。隨後，奈米材料的相關內容不斷擴大，在這方面的理論和研究都十分的活躍且受到各界的重視。

## 2-1-2 奈米材料特性[3]

當固體的粒徑逐漸減小時，其光、電、磁、熱、催化以及機械性質等特性都將隨之改變，以下將簡述奈米材料的幾個基本特質：

### (a) 催化及化學特質

由於表層的原子數佔很高的比例，而可使吸附作用充份發揮，加強其化學反應能力，使得奈米觸媒的反應活性大為提昇。例如：10 nm 級的鐵奈米顆粒，本身就會發光燃燒。

### (b) 化學鍵的性質變化

一般而言，當晶粒大小逐漸縮小，而趨近奈米顆粒範圍時，原本屬於離子鍵結型的晶體會呈現出更強的共價鍵性質，原本屬於共價鍵結型的晶體則會逐漸呈現離子鍵或共價鍵的特性。

### (c) 結合力

受強烈凡得瓦作用力及表層原子數量較多的影響，使得奈米陶瓷複合材料具有良好的硬度、耐壓力及耐滑能力。

### (c) 表層吸附性

表層原子本身具有非結合 (non-bonding) 的電子，除了表現在催化性質外，亦表現在強烈的導電、順磁及傳感作用上。以奈米粒子應用於傳感器上，將增加表面活性位置，除加強敏感度之外，由於粒徑小以致於孔隙度亦有效縮小，使得訊號的傳遞迅速因此而不受干擾，

信號與雜音比也能獲得改善。

#### (e) 熔點及燒結溫度的降低

由於晶體表面原子的振幅約為晶體內部原子振幅的兩倍，因此可以預期，隨著顆粒粒徑變小和表面原子所佔總原子數比例增加，晶體的熔點將不斷降低。例如，一般的鎢粉燒結溫度為3000 °C，但加入0.1 % ~ 0.5 % 的奈米級鎢粉後，燒結溫度可有效降低至1300 °C。

#### (f) 電導性質

金屬粒子中的原子間距會隨著粒徑變小而變小，因此當金屬粒子尺度處於奈米範疇時，其密度會大幅增加，如此金屬中自由電子的平均自由徑會減小，使得電子碰撞頻率驟增，故電導率會降低。

#### (g) 磁學性質

粒徑為20 ~ 30 nm 的Fe-Co-Ni合金具有強磁性可作為紀錄器，其信號與雜訊比極高。奈米級的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的磁性，其粒子間磁性干擾極弱，利用適當的界面活性劑使其分散於流體中，可成為強磁性的磁流體，因此可發展成多用途工具。此外，塊材磁化率與溫度關係不大。但當磁性物質粒徑變小時，其磁化率會隨溫度降低，甚至降為零，成為磁絕緣體。

#### (h) 熱導性質

奈米粒子在低溫時之熱阻趨近於零，1997年法國研究人員就利用

此一性質，利用70 nm 輕燒結的銀顆粒作為低溫導熱材料，使稀釋致冷機的溫度從 $300 \times 10^{-3}$  K 降至 $3 \times 10^{-3}$  K。

(i) 光學性質

不同粒徑粉末對光透明度，即其對光遮蔽力隨光的波長而改變，對可見光（波長400 - 700 nm）而言，遮蔽力最強的粒徑應為波長的1/2，即200 - 350 nm。例如，在此粒徑範圍內的鈦白粉（ $\text{TiO}_2$ ）就有很高的遮蔽力。如果鈦白粉的粒徑降至15 - 50 nm 時，則對可見光反射能力減弱，鈦白粉將變成透明，但對波長更短的紫外線則具有較強的遮蔽力，此性質可應用作為抗紫外線玻璃的成份。

當奈米粒子的粒徑與超導相干波長、波爾半徑（bohr radius）或電子的德布羅依波長（deBroglie wave length）相當時，奈米粒子的量子侷限效應會十分顯著[4]。同時，大的比表面積造成處於表面態的原子、電子與處於小顆粒內部的原子、電子行為大不相同，這種表面效應和量子侷限效應對奈米粒子的光學性質具有很大的影響甚至衍生出新的光學特性。

以金屬塊材來說，金屬塊材具有不同顏色光澤，這表示它們對可見光範圍的各波長色光的反射和吸收能力均不同。而當粒徑尺寸減小到奈米時大多數金屬的奈米微粒幾乎都成黑色，顯示其對可見光的反射率極低；例如鉑奈米粒子的反射率為1%，金奈米粒子的反射率小

於10%。這種對可見光低反射率與強吸收率的特性導致粒子變黑。此外奈米SiC 與Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>對紅外均有一個寬譜帶強吸收譜，這是由於奈米粒子大的比表面積導致了平均配位數下降，不飽和鍵增加所致。與塊材不同的是其不具單一的鍵振動模式，而是較寬的鍵振動模式的分佈而呈現，在紅外光場作用下，它們對紅外吸收的頻率也就呈現一較寬的分佈，此導致了奈米粒子紅外吸收帶的寬化。

與塊材相比，奈米微粒普遍呈現吸收帶藍位移的現象，以SiC 為例，SiC塊材與奈米粒子的紅外吸收頻率分別為814 cm<sup>-1</sup> 和794 cm<sup>-1</sup>。其紅外吸收頻率較塊材藍位移了20 cm<sup>-1</sup>。對於奈米粒子吸收帶藍位移的解釋有兩方面：一為量子尺寸效應，由於尺寸變小導致能隙變寬，使吸收帶往短波長移動；另一原因為表面效應，由於奈米微粒顆粒小，大的表面張力使晶格畸變，晶格常數變小。奈米氮化物與氧化物小粒子研究顯示，第一鄰近與第二鄰近的距離變短。鍵長的縮短導致奈米微粒的鍵振動頻率增大，結果造成吸收帶向短波長偏移。

當奈米半導體粒徑小於激子波爾半徑時，電子的平均自由路徑受小粒徑的限制，侷限在很小的範圍，電洞很容易與電子形成激子，引起電子與電洞波函數重疊，這就很容易產生激子吸收帶。對半徑為r的球形微晶，忽略表面效應，則激子的振子強度( $f$ )可以下列方程時表示：

$$f = \frac{2m}{h^2} \Delta E |\mu|^2 |U(0)|^2$$

當  $r < a_B$  時電子與電洞波函數重疊， $|U(0)|^2$  會隨粒徑減小而增加，並且近似於  $\left(\frac{a_b}{r}\right)^3$ 。因為單位體積微晶的振子強度  $f/V$  決定了材料的吸收係數，粒徑越小， $|U(0)|^2$  越大， $f/V$  也越大，則激子帶的吸收係數隨粒徑下降而增加，則出現激子增強吸收藍位移，這就是量子侷限效應。奈米半導體微粒的量子侷限效應使其光學性質不同於塊材半導體。

奈米材料具有與同材料在塊材狀態時截然不同的化學與物理性質（奈米粒子具有高延展性、高催化性、高硬度、低熔點等等），這些有趣的特性，應用性十分廣泛（表2-1），使得奈米材料的研究十分受到重視。



### 2-1-3 核-殼（Core-Shell）結構簡介

製備具有「核-殼」結構之奈米顆粒，除了將不同材料的功能結合外，也可能因為材料間的作用，而產生新的特性。

一般而言，製備核殼奈米結構的目標可分為四類：

- 一、 製備多功能複合型奈米結構；
- 二、 以核心顆粒為模板，製作中空球殼；
- 三、 調整奈米材料之塊材特性或產生與原成份不同之特性；
- 四、 修飾奈米結構的表面特性，可改變其表面之電荷密度、反應性、

生物相容性、分散性、功能性及穩定性。

核殼奈米結構的製備在生化、觸媒、生醫、光、電、磁、熱及高性能機械材料等方面均具有相當大的應用潛力[5]。

具有核殼型式之奈米結構，通常結合了金屬、高分子、陶瓷及生物分子等。其製備方式除藉由各種成份反應時之成核、成長速率之差異性來產生外，也經常利用兩個步驟的製程來完成；先以一般合成單一材料奈米結構的方法製備所需之核心，再以披覆或表面改質的技術產生奈米殼層。而奈米殼層之披覆一般可分為高分子、無機物與生化分子披覆等三部份。

#### 一、高分子披覆：

在高分子殼層部份，可利用奈米顆粒表面改質的聚合反應，使高分子披覆在奈米顆粒上[6][7]；或者以層接層（layer-by-layer）方法，利用相反電性的電解質乳劑，一層一層在顆粒表面成膜，包覆核心顆粒[8]。

#### 二、無機物披覆：

許多無機物可以藉由在核心奈米顆粒表面析出，或是利用官能基橋接在核心奈米顆粒上。目前已有許多陶瓷與金屬等無機材料可做成奈米殼層的披覆。1999年時，Chen等人層利用鈦的烷氧化物做為起始劑，進行水解與縮合反應，使二氧化鈦披覆在銀的奈米粒子上[9]。

Mayya 等人在 2001 年曾發表利用多電解質 (polyelectrolyte) 的作用，促使長碳鏈型的鈦烷氧化物 (-TALH)，鍵結於金顆粒的核表面[10]。

2004 年，Hwang 等人發表先製備垂直於基板的氧化鋅奈米線；接著在氧化鋅奈米線外表，以原子層沉積技術披覆氧化鋁層，形成「氧化鋅/氧化鋁」之「核/層」複合結構，再利用溼蝕刻的方式，將氧化鋅蝕刻，最後形成氧化鋁奈米管[11]，如圖 2-2 所示。

Wang 等人亦在 2002 年發表以物理氣相沉積法製備氧化鋅奈米線，接著在室溫下置於硫化氫水溶液中 24 小時，使其表面硫化為硫化鋅，其化學反應式為：



製備出「氧化鋅/硫化鋅」之「核/層」複合結構[12]，如圖 2-3。此核-殼奈米線的光學性質，與表面未經硫化的氧化鋅奈米線相較，在紫外光區有藍位移的效應，推測是因為核心的氧化鋅奈米線尺寸縮小的緣故。

### 三、生化分子披覆[13]：

在生化材料的領域裡，如何將生化分子，如：蛋白質、酵素、抗體、抗原等，接上固體支撐物的表面，一直是吸引許多科學家投入研究的課題。此技術可應用於免疫系統上的分析、生化分離、酵素測定、臨床分析、與特定的抗原或病毒反應、及電子或光學顯微鏡樣品之標

示定位等。

一般而言，將生化分子鉗合於固體粒子的表面常用的方法有：共價鍵結 (covalent bonding)、溶液-膠體法 (sol-gel)、被動吸附 (passive adsorption)、特定分子附著法 (specific recognition)、及靠靜電的自行排列法 (electrostatic self-assembly method) 等。這些方法都是將生化分子與中心核粒子耦合 (coupling) 來達成。這些外層包覆生化分子的 Core-Shell 微粒，將會為生物化學應用開拓一個嶄新的領域。

## 2-2 硫化鋅奈米結構

### 2-2-1 硫化鋅基本特性與應用



硫化鋅為近年相當受矚目的半導體材料，它是一個性質優良的光電材料，其應用範圍相當地廣泛[14-15]。硫化鋅屬於寬能帶半導體，其折射率相當高，且在可見光範圍具有很高的穿透率[16][17]。一般來說，硫化鋅晶體可分為如圖 2-4 所示之六方晶系之纖鋅礦結構 (Wurtzite)，以及立方晶系之閃鋅礦結構 (Zinc Blende)，如圖 2-5 所示。在室溫下，硫化鋅通常以閃鋅礦結構存在；纖鋅礦結構只在少數狀況下能穩定存在[18-20]。硫化鋅塊材的熔點為 1650 °C，而在 1020 °C 的熱處理條件下可由立方晶系轉變為六方晶系；S. B. Qadri 等人在 1991 年時曾有報告指出奈米尺度下的硫化鋅 (2.8 nm)，可在真空的條件下，在 400 °C 時轉變為六方晶系[21]。

硫化鋅系列螢光體之發光效率良好，且由於製程簡單、花費較低等特性，成為且有相當高的實用價值之螢光體。摻雜錳元素之硫化鋅螢光材料特性已經被廣泛地研究[22]，而奈米級粒子之 ZnS : Mn 螢光材料特性之研究在近幾年也開始有相關報告[23-26]，主要均認為含摻雜元素之奈米級半導體粒子，其光電特性會受尺寸縮小而有很大的影響，且在高亮度顯示器等光電應用方面，具有很有重要的潛力。

### 2-2-2 硫化鋅螢光體發光機制

有關硫化鋅螢光體的研究，早在 1866 年法國學者 Sidot 從硫化鋅晶體中看到發光現象後，全世界便有相當多的學者投入此方面的研究。



發光是指原子受一能量激發後，電子由基態提昇至激發態，而當電子從激發態回到基態時，所產生能量釋放的現象。當螢光體受紫外光激發，部份的紫外光會被螢光體表面反射；另一部份則被螢光體吸收、轉變為螢光放射，或是以晶格振動等方式，將吸收能量轉為熱能消耗。

所謂的“激發（Excitation）”，是指對螢光體加上一個能量，讓螢光體內的電子從基態（Ground State）獲得足夠的能量，躍遷到較高能量的激發態（Excited State）。位於激發態的電子，因為具有較高的能量，通常不太穩定，會有放出能量、回到較低能態的趨勢。這種

高能量電子放出能量回到低能態的過程，稱之為緩解（Relaxation）。電子從激發態返回基態的緩解過程可分為兩種：一種是所謂的“輻射緩解”（Radiative Relaxation）；另一種則是“非輻射緩解”（Nonradiative Relaxation）。

輻射緩解的過程，就是當電子從激發態返回基態時，放出的能量是以電磁輻射（Electromagnetic Radiation）的方式呈現；更簡單的說，就是放出電磁輻射。

輻射緩解放出的電磁輻射是可見光（如無特別指明，我們只討論可見光）；例如：演唱會用的螢光棒，放出紅色、綠色或藍色的可見光，我們的肉眼就可以看見。至於非輻射緩解的過程；電子從激發態回到基態，所放出的能量是以“熱”的型式消耗掉（例如：晶格振動……等等），而不放出電磁輻射；這種緩解過程不會產生螢光。

緩解過程可以簡單的描述為：

- 輻射緩解（Radiative Relaxation）：激發態電子返回基態時，放出可見光。
- 非輻射緩解（Nonradiative Relaxation）：激發態電子返回基態時，放出熱能，不會產生螢光。

要造成光吸收需要輻射場（radiation field）存在，當發光中心（活化中心）吸收能量後，會躍遷至激發態最低之振動能階，再經由將能

量傳給周圍晶格的緩解方式，此時吸收帶位置會往低能量處移動，此位移稱為Stokes shift，如圖2-6所示。

Stokes位移，亦即能量在緩解時的損失可以下式表示：

$$\text{Stokes shift} = 2Shv$$

S 為Huang-Rhys 耦合常數，是電子-晶格耦合之積分因子。

$hv$ 為兩振動能階間之能量差，

當 $S < 1$  時，稱為弱耦合；

$1 < S < 5$  時，稱為中度耦合；

$S > 5$  時，稱為強耦合，如圖2-7[27]所示。

而Stokes 位移正比於 $(\Delta R)^2$ ，所以 $\Delta R$  越大，Stokes 位移越大，光譜上的波峰也就越寬廣。

由於物質在吸收能量後也可能由非輻射緩解方式將能量放出，就螢光體而言，非輻射緩解越少越佳，以確保發光效益。

一般而言，螢光體中離子半徑越大，相對 $\Delta R$  也會越大，我們可以說環境越軟化（softer）則 $\Delta R$  越大；亦即結晶性越差。因此若要擁有高激發效益的螢光體必須擁有剛性（stiff）的晶格。

目前有許多文獻報導藉由摻雜金屬離子進入硫化鋅晶格來控制發光強度與波長。當摻雜之錳元素進入硫化鋅晶格時， $Mn^{2+}$  離子取代了 $Zn^{2+}$  離子的位置[28]，形成發光中心同時也改變了硫化鋅之發

光特性。但螢光體中摻雜離子的量，若超出其最適濃度時，反而會降低其發光強度，此現象稱為濃度消光（Concentration quenching）[29][30]。

當 $Mn^{2+}$ 離子位於硫化鋅晶體中時，電子電洞再結合之能量轉移至錳離子電子能階中，導致 $Mn^{2+}$ 發出特性光譜，在非奈米級粒徑之ZnS:Mn經由光激發光產生的波長585 nm（2.12 eV）之橘黃色光已在光激發光譜中被廣泛觀測到[31][32]，而這個結果是因為 $Mn^{2+}$ 離子在3d 軌域內產生電子遷移所產生的結果[33]；另外，此發光光譜之波形寬化可解釋成：光產生的電荷載子被困（trap）在較深或較淺的表面能態，並互相穿隧結合。而較短距離（較淺）再結合所發出的光波長比較長距離（較深）再結合所發出之光波長來的長，寬化的發光波峰表示了電荷載子困在不同距離廣泛分佈的重疊[34]。

當粒子尺寸小至奈米等級時，各個離子所受到的結晶場影響將會減弱，同時亦可能受到量子侷限（Quantum confinement）的影響，使其電子遷移軌道產生改變，造成發光之波長偏移；由文獻報告中指出摻雜錳奈米硫化鋅之發光波長約為591 nm，較一般bulk之摻錳硫化鋅發光位置偏向長波長區域。奈米級之粒徑除了會造成發光波長往較長波長區偏移外，且激光波長 $\lambda_{ex}$ 之位置會隨著粒徑大小而改變，若粒子的尺寸愈小，其 $\lambda_{ex}$ 愈偏向高能量之區域[35][36]。然而目前摻雜激

活劑之奈米硫化鋅微粒之特性仍然眾說紛云，尚無法有確實之論證。

### 2-2-3 硫化鋅奈米晶體合成方法

世界各國的科學家競相開發新的奈米材料及製程，也由於奈米材料表現特殊的物理與化學性質，更為新一代高性能材料創造條件。目前，常見的奈米晶體製備方法大約可分成物理法及化學法；物理法主要有：氣體蒸發法(gas evaporation method)、雷射剝削法(laser ablation method)、固態燒結法、電化學法。而在化學法的製備方面主要有：超臨界流體法、電解法、溶劑蒸發法、微乳液法(microemulsion)、溶膠-凝膠法(sol-gel method)、水熱法(hydrothermal)、醇鹽法、沉澱法。

而在硫化鋅的奈米晶體合成方面，與許多 III-V 族半導體奈米晶體的合成方法相似，目前已被報導的方法包括物理法的氣相蒸發法、以雷射剝削或電子槍加熱的 VLS (Vapor-Liquid-Solid) 法；與化學合成的水熱法、逆微胞法、溶液共沉法等等。

#### 2-2-3-1 物理法合成

##### 1. 氣相蒸發法

屬於物理合成的氣相蒸發法，乃將欲成長的材料於置於高溫下，利用載氣將其氣體送至低溫處，沉積成長於低溫基板上。此法的優點為製程容易，成本較低。但成核成長位置不易控制為其缺點。Ma 等

人於 2003 年發表的文章中即利用氣相蒸發法[37]，將硫化鋅粉末加熱至 1050 °C，製作出不同型貌的硫化鋅奈米結構，如圖 2-8。並在其製備的硫化鋅奈米結構中，證明其同時具有纖鋅礦（Wurtzite）結構及閃鋅礦（Zinc Blende）結構。

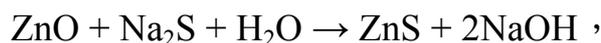
## 2. VLS（Vapor-Liquid-Solid）

VLS 法的原理與氣相蒸發法類似，都是將原料置於高溫處加熱，利用載氣將其送至低溫處沉積。但 VLS 法是利用其它材料當作催化劑，使其在低溫處熔化成液滴，而氣相原料進先溶進催化劑液滴中，再經由過飽和析出成長[38]。2003 年 Barrelet 等人曾利用 20 nm 的金顆粒做為催化劑，成長出直徑約為 20 nm 的硫化鋅與硫化硒奈米線[39]。2003 年，Jiang 等人亦利用雷射加熱配合 VLS 成長機制，成長出硫化鋅奈米線[40]，如圖 2-9。並且此硫化鋅奈米線可在不摻雜其它金屬離子的狀態下，發出波長為 338.2 nm 的光，與一般硫化鋅塊材的結果（385 nm）相較，有著顯著的藍位移，且強度明顯提升，此結果推測為量子尺寸效應（Quantum size effect）所導致。

### 2-2-3-2 化學法合成

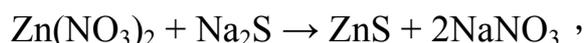
與物理法相較，化學法一般具有製程溫度低、成本低廉的優點。

1998 年時，Xu 等人曾以超音波將含硫化鈉與氧化鋅奈米顆粒的水溶液加熱至 50 °C，使氧化鋅奈米顆粒產生以下的反應：



製備硫化鋅奈米顆粒[41]。

Meldrumb 等人在 1999 年曾利用硫化鈉與硝酸鋅水溶液合成硫化鋅奈米顆粒[42]。其反應式為：



並利用硫醇根 (-thiol) 會吸附硫化鋅的特性，使硫化鋅顆粒在基板上形成單層自組裝薄膜 (SAMs, self assembled monolayer films)。利用此技術可製作圖形化 (patterned) 之硫化鋅奈米薄膜，如圖 2-10 所示。

Murakoshi 等人在 1998 年時，曾發表利用硫化氫氣體與 DMF ( $\text{Zn}(\text{MeCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 溶液反應，製備硫化鋅奈米顆粒[43]。且可藉由使用不同溶劑控制硫化鋅奈米顆粒之結晶相。其結果如圖 2-11 所示。

逆微胞法乃一種利用界面活性劑形成微乳液，而在微乳液內合成奈米晶體的化學合成方法。微胞是由數十至數百個界面活性劑分子聚集而成，如圖 2-12 所示。微胞內的界面活性劑的親水頭基朝外與水分子水合，並將疏水鏈包圍於內以減少水分子與疏水鏈的接觸面積。雖然微胞通常呈現球形，但其實際大小與形狀會隨濃度與溫度而逐漸改變，可變成圓柱狀或層狀結構。界面活性劑可形成微胞的臨界濃

度，稱為「臨界微胞濃度」(CMC)。值得一提的是，在高於 CMC 的水溶液中，微胞與界面活性劑單體共存，後者的濃度仍約保持於 CMC。在非極性溶劑中，例如正癸烷，界面活性劑也可形成聚集體，其親水頭基和疏水鏈的所在位置與微胞相反，所以稱為「逆微胞」。若在含逆微胞的非極性油相中加入少量的水，從熱力學的角度而言，形成油相在上而水相在下的相分離狀態是一種可能性。但另一種選擇則是：在球形的逆微胞中，由於親水頭基朝內，水分子可以分散至各個逆微胞的核心。後者具有較大的亂度，所以是熱力學的穩定態。當水、油、與界面活性劑混合時，會形成油（水）滴分散在水（油）相的狀態，通稱『乳液』。2002 年 Qingsheng Wu 等人使用逆微胞法，加入硫化鈉及硫酸鋅使硫離子及鋅離子在微乳液內合成直徑約數十奈米，長度為數微米的硫化鋅奈米線[44]。

Wageh 等人在 2003 年時，以醋酸鋅與硫化鈉在 pH 值等於 8 的水溶液中，使硫化鋅奈米顆粒於水溶液中合成析出，此法稱作「溶液共沉法」(coprecipitation) [45]。所合成之奈米顆粒，經量測後發現其能階為 4.2 eV，較硫化鋅塊材 (3.66 eV) 來得大。他們推測此乃導因於量子尺寸效應；當硫化鋅顆粒的尺寸縮小至奈米等級時，電子-電洞 (electron-hole) 對被侷限在極小的體積內，而產生了能階變大的效應。

2003 年，Chen 等人將醋酸鋅與硫脲以水熱法反應，合成硫化鋅奈米晶體[46]。並指出利用加入乙二胺做為溶劑，可控制硫化鋅的結晶相，合成出一般為高溫 ( $> 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 穩定相的六方晶系的硫化鋅晶體。並且引用文獻指出，在反應過程中，乙二胺分子會與硫離子及鋅離子產生交互作用，使其在反應中先形成  $\text{ZnS} \cdot 0.5\text{en}$  的前驅物，此前驅物再分解形成硫化鋅晶體[47]，此種反應過程稱為“Solvent Coordination Molecular Template mechanism, SCMT”。SCMT 機制指的是以具有金屬螯合劑作用的有機分子，將金屬離子螯合，使其剩下單一方向的未鍵結電子，當此金屬離子要和其它離子結合時，便只能順著單一方向結合。因此，晶體便傾向於一維方向成長。以此法合成出之六方晶系的硫化鋅奈米晶體，在發光性質上，相對於立方晶系的硫化鋅晶體，有著藍位移的現象，推測與硫化鋅晶體的結晶性及形貌有關。

## 2-3 氧化鋅奈米結構

### 2-3-1 氧化鋅奈米結構的合成

氧化鋅的穩定相主要有兩種[48]，分別為氧化鋅和二氧化鋅，氧化鋅 ( $\text{ZnO}$ ) 其晶體結構為六方纖鋅礦 (Wurtzite) 結構，晶體常數  $a = 3.2498\text{ \AA}$ ， $c = 5.2066\text{ \AA}$ ，在室溫下為白色；二氧化鋅的晶體結構為黃鐵礦 (Pyrite) 結構，其晶格常數  $a = 4.868\text{ \AA}$ ，在溫度大於  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$

的環境下就會分解，常溫下略帶黃色。由於氧化鋅較少被提及，所以對於其性質在此不加以討論。而氧化鋅的基本特性如表 2-2 所示 [49]。

一般而言氧化鋅具有高熔點（大約 1975 °C）與熱穩定的特性，且其具有較寬的能隙（3.37 eV）與高激子結合能（Exciton Bonding Energy, 約為 60 meV） [50]，再加上氧化鋅屬於直接能隙，因此很適合作為室溫下短波長的發光材料 [51]。此外氧化鋅本身亦具有壓電性質，因此可以應用在表面聲波元件（Surface Acoustic Wave）中 [52]。

而多晶的氧化鋅薄膜晶界能障較大，所以也常常被使用在變阻器（Varistor）的應用 [53]。在電性方面，氧化鋅本質上屬於 N 型半導體，其載子濃度約為  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ，而電阻率約為  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  [54]，可以藉由摻雜一些雜質原子以提高其載子濃度，將有助於其在雷射二極體（Laser diode）上的應用 [55]。除此之外，氧化鋅也被應用在透明導電電極 [56] 與氣體的感測器方面 [57]。

一般來說，氧化鋅一維奈米結構的製備，大致可分為幾大類：

#### A. 陽極氧化鋁（anodic alumina oxide, AAO）模板法：

陽極氧化鋁模板法乃是以多孔性的氧化鋁基板作為奈米線成長時的模板，可經由電鍍、化學氣相沉積（CVD）、溶膠凝膠（sol-gel）等方法將欲成長的材料填入孔洞內。2000 年 Li 等人首先利用化學電

鍍的方法，將氧化鋅填進多孔性的陽極鋁基板內[58]，而製備出多晶型態的氧化鋅奈米線陣列，其直徑約 15–90nm，如圖 2-13。

#### B. 化學氣相沉積法 (chemical vapor deposition, CVD)：

此種方法是利用化學氣相沉積的方式，將還原性氣體或成長源氣體通入管內，藉由高溫或電漿環境下產生化學反應並透過VLS、VS等成長機制而製備出所需的氧化鋅奈米線。2003年Najafov等人以 $Zn(C_5H_7O_2)_2$ 為成長源，利用CVD的方法成功製備出氧化鋅高順向性奈米線陣列[59]，如圖 2-14，其中氧化鋅奈米線乃成長於c-plane sapphire基板。

#### C. 物理氣相傳輸法 (physical vapor-phase transport process)：

此種方法為目前相當普遍的一種製程方式，其製程相當簡單，成長條件亦不嚴苛，也不需要複雜的化學合成反應，所以非常適合成長一維奈米材料。其方法是利用高溫成長源加熱氣化或分解，藉由載氣將反應氣體運輸到較低溫處，透過VLS、VS等成長機制製備出氧化鋅的一維奈米結構。2001年Huang等人以氧化鋅與石墨一比一混合的比例為成長源，在高溫下利用石墨將氧化鋅還原為鋅蒸氣，再由載氣沉積於Si基板上[60]。並利用VLS成長特性，將金製作為規則圖樣，製作出圖樣化 (patterned) 生長之氧化鋅奈米線，如圖 2-15。

此外，有機金屬氣相磊晶 (Metalorganic vapor-phase epitaxial,

MOVPE) 製程可在低溫下於基板上成長出高順向性的氧化鋅奈米結構。2002 年 Park 等人以 diethylzinc (DEZ) 與氧氣為反應源，利用 MOVPE 的方式製備出高順向性的氧化鋅奈米棒陣列，如圖 2-16[61]。利用此種方法可不需要低熔點金屬做為催化劑，在光學性質上，將可因為沒有金屬第二相的存在，於發光特性量測時得到較佳的性質。另外，分子束磊晶 (Molecular-beam epitaxy, MBE) 近年來也被提出可成功製備出氧化鋅的一維奈米結構[62]。熱蒸發與沉積 (Thermal evaporation and Condensation) 的製程也屬於常被利用作為成長氧化鋅一維奈米結構的方法。2002 年 Yuan 等人利用 ZnS 為氧化鋅成長來源，以及使用金膜為催化劑，以熱蒸發沉積的方製備出氧化鋅的單晶奈米線，奈米線的直徑約在 20-60 奈米之間，而長度為數十微米[63]。

此外，要製備陣列式氧化鋅奈米線亦可利用化學溶液合成法 [64-66]，其優點是製備的溫度低 (<100 °C) 及材料成本低廉。Vayssieres 等人[67][68]提出一個新的理論概念，稱為“purpose-built materials”，可用水溶液法合成陣列式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。此種方法可以在約 75 °C 時即可合成單晶且排列規則的氧化鋅奈米線，且此種方法的溶液配製相當簡單，只需要將硝酸鋅 ( $Zn(NO_3)_2$ ) 與六亞甲四酸

( $C_6H_{12}N_4$ ) 以 1:1 溶於水中即可在基板上成長出氧化鋅奈米線，如圖五。其反應方程式為：



並隨著製程條件的改變，可以成功的調變氧化鋅奈米線的直徑、長度及形貌[69]，甚至製備出氧化鋅奈米管[70]；以此種方式成長之奈米線之直徑最小可以達到約 10-15 nm 左右；以此方式成長的奈米線現在結構與光學特性上，與一般常用的物理氣相法 (VLS) 或雷射剝鍍法 (PLD) 法成長出的氧化鋅奈米線品質相當，雖然在低溫成長但仍然是標準的 wurtzite-phase 單晶結構。因此，應用此種廉價又容易製備氧化鋅奈米線的方法，可以加快一維奈米材料在光電元件應用上的進程。2003 年 Choy 等人[71]將氧化鋅奈米顆粒塗佈在矽基板上並利用這些顆粒作為用化學溶液法合成氧化鋅奈米線成長晶種。這些簡單的化學方法提供低成本且容易控制的方法合成一維奈米級的材料。

### 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

近年來，氧化鋅在短波長光電材料的應用潛力相當地被期待，相關的研究也持續進行與發表中。然而，在氧化鋅薄膜的製程方面，包括分子束磊晶 (MBE) 或有機金屬氣相沉積 (MOCVD) 等技術，在

控制氧化鋅薄膜的電性方面均無法獲得良好的結果，此導因於鋅的插入型缺陷與氧空缺所致。因此，發展更易控制薄膜中缺陷的薄膜製程乃是必須的。

原子層化學氣相沉積技術被認為是能更精確控制雜質缺陷濃度的製程。其最早是由 Suntola 於 1970 年代所開發。Suntola 等人利用金屬化合物及非金屬化合物為前驅物 (precursor)，使兩種前驅物與基板表層產生化學反應進而使生成物沉積[72]。然而在當時，即使原子層沉積技術具有某些優點，但沉積速度過慢使其並未被廣泛應用。近年來，隨著元件尺寸不斷縮小，5 奈米或更薄的高品質超薄膜的需求開始出現，傳統的化學氣相沉積 (CVD) 製程漸漸無法符合需求。因此，原子沉積技術將被廣泛應用於 10 奈米以下的元件製程，包括：barriers 的沉積、孕核層 (nucleation layer)、電容電極 (capacitor electrode) 以及高介電係數 (high-k) 材料的製作。

與傳統的化學氣相沉積不同，原子層沉積技術的表面控制機制乃利用前驅物與物體表面原子產生鍵結，此反應是獨立且漸序的。由於此機制是以物體表面原子鍵結飽和與否來控制，因此沉積厚度便和通入前驅物的回合數成正比，而與反應物濃度及反應時間無關。

與其他鍍膜製程相比，原子層沉積技術的優點在於低雜質含量、製程溫度低、精確的厚度控制能力以及對於大面積鍍膜製程的均勻

性。此外，原子層沉積技術亦具有優良的階梯覆蓋特性 (step coverage) 與非常低的 pin-hole density。

1994 年，Lujala 等人利以 DEZ (Diethylzinc)、DMZ (Dimethylzinc)、及水為反應物，利用原子層化學氣相沉積法沉積氧化鋅薄膜[73]。薄膜沉積的基板溫度為 120 °C–350 °C，在此溫度區間內的薄膜沉積速率為 0.5–2.5 Å/cycle。氧化鋅薄膜具有良好的表面粗糙度；其結晶性隨基板溫度會有兩個主要趨勢：低溫時以 [100] 為主，高溫時則主要表現出 [002] 的結晶性。Lujala 亦在薄膜沉積的過程中通入 TMA (Trimethyl Aluminum) 氣體，沉積摻雜鋁的氧化鋅薄膜，藉以提高氧化鋅薄膜的導電率。

由於原子層化學氣相沉積法之製程溫度較一般鍍膜製程來得低，因此亦預期可被採用在某些需要低溫製程的應用上。透明導電薄膜是 LCD 工業相當關鍵的一個部份，由於製程溫度無法降低，因此在基板的選擇上受到極大的限制。Yamada 等人在 1997 年利用原子化學氣相沉積技術，於低溫 (< 200 °C) 下在玻璃上沉積氧化鋅薄膜[74]，並利用 B<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 氣體在膜薄中摻雜硼，以增加導電率。Ott 等人在 1999 年亦利用原子層化學氣相沉積技術，在 PET (Polyethylene Terephthalate) 基板上沉積氧化鋅薄膜[75]，其製程溫度為 100 °C–210 °C。此為首次成功於高分子基板上利用原子層化學氣相沉積技術沉積導電薄膜。高

分子基板較玻璃基板具有較輕薄、可撓性較佳等優點。

## 2-4 硫化鋅 - 氧化鋅複合結構

如同 2-2 節所提，硫化鋅被認為在發光方面有相當大的應用潛力，而為了改進硫化鋅的發光效率及發光壽命，近年來有一些研究團隊針對硫化鋅與氧化鋅兩種材料的組合及相互轉換進行研究，以期能結合兩種材料的優點。

Dloczik 等人在 2000 年時，曾以電化學沉積的方法在水溶液中製備氧化鋅奈米柱。接著將硫化鋅奈米柱置於在 450°C 的石英爐管中，通以硫化氫氣體做 5 小時的熱處理，使氧化鋅奈米柱表面形成厚度約 10 nm - 30 nm 的硫化鋅。再利用硫化鋅與氧化鋅不同的蝕刻抵抗力，以硫酸水溶液將氧化鋅移除，最後得到硫化鋅的空心奈米管結構 [76]。

硫化鋅摻雜金屬離子粉體在螢光材料方面的應用已經被廣泛地研究，但硫化鋅在發光過程中，表面氧化及電荷累積效應是硫化鋅仍無法長時間使用的原因 [77][78]。Choi 等人在 2003 年便發表以電化學沉積的方式，在直徑約 11.2  $\mu\text{m}$  的摻雜金的硫化鋅粉表面覆蓋一層氧化鋅奈米顆粒 [79]。利用表面的氧化鋅達到保護硫化鋅發光粉體的目的，如此約可延長硫化鋅粉體的發光壽命達 25 %。

2004 年，Lia 等人發表了先以物理氣相傳輸法製備硫化鋅奈米

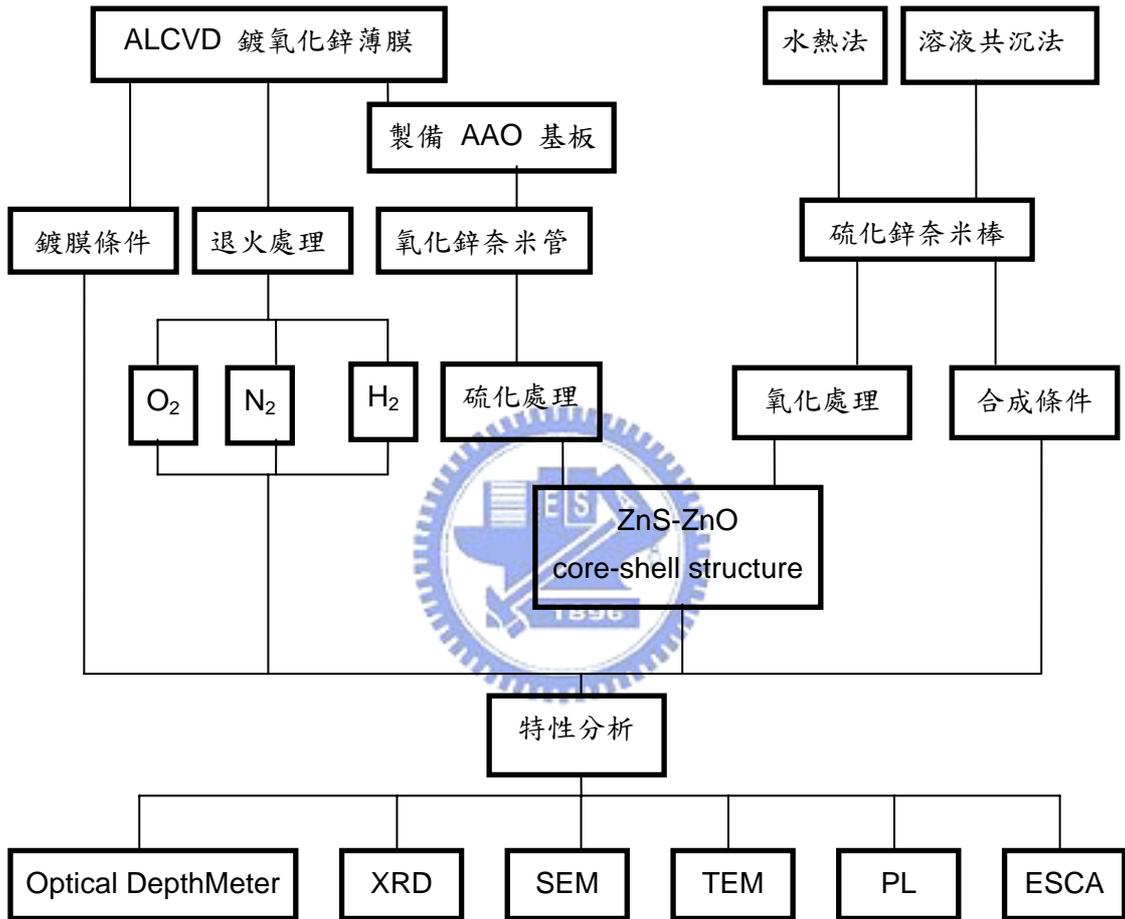
帶，再以 900°C、通氧熱處理的方式使其轉變為氧化鋅奈米帶[80]。

此氧化鋅奈米帶的晶體結構為單晶，且具有良好的光激發光特性。



### 第三章 實驗步驟與方法

#### 3-1 實驗流程



### 3-2 實驗藥品及溶劑

本實驗所使用之藥品、出廠公司及純度如下：

品名	廠商	純度
醋酸鋅 Zinc Acetate, Dihydrate, Crystal	A Division of Mallinckrodt Baker, Inc.	99.8%
硫脲 Thiourea, minimum	SIGMA-ALDRICH, Inc.	99.0%
乙二胺 Ethylenediamine	TEDIA COMPANY., Inc.	99.0%
硫化鈉 Sodium Sulfide, 9-Hydrate, Crystal	A Division of Mallinckrodt Baker, Inc.	101.7%



### 3-3 實驗方法

#### 3-3-1 水熱法合成硫化鋅奈米棒

分別秤取莫耳數比為 1:1 的醋酸鋅 ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 與硫脲 ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ )，置入鐵弗龍壓力鍋中，再將濃度為 12%、40%、67% 與 90% 之乙二胺 ( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ) 水溶液倒入混合，將不鏽鋼外殼鎖上。容器在恆溫反應系統中反應 2-12 小時生長硫化鋅奈米棒，高溫爐溫度為 200 °C。反應完成將產物以濾紙過濾，置於烘箱中以 65 °C 烘乾 2 小時。

#### 3-3-2 溶液共沉法合成硫化鋅奈米棒

事先配置 0.8 M 之醋酸鋅與硫化鈉 ( $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) 水溶液備用。合成時將醋酸鋅與硫化鈉水溶液以 1:1 的比例加入濃度為 67% 之乙二胺水溶液中；將基板置入溶液內，靜置於通風櫥中 12 小時。反應完成將產物以濾紙過濾，置於烘箱中以 65 °C 烘乾 2 小時。

#### 3-3-3 氧氣氣氛退火處理

將硫化鋅產物置於氧化鋁爐管中，通入氧氣進行退火處理。退火溫度為 200 °C-700 °C 退火時間為 1-5 分鐘。

#### 3-3-4 以原子層沉積法成長氧化鋅薄膜

本實驗使用二乙基鋅 (DEZ, Diethylzinc) 與水做為反應物，利用控制反應物間歇與基板產生鍵結反應沉積，在基板上形成氧化鋅薄

膜。

首先將欲鍍氧化鋅薄膜之基板以垂直方式置於石英舟上，將其放入石英腔體中。鍍膜前先利用氮氣進行數次石英腔體的清潔。本實驗利用氮氣為載氣，以「DEZ pulse – N<sub>2</sub> purge – H<sub>2</sub>O pulse – N<sub>2</sub> purge」的次序為一個循環，反覆進行 180–1300 個循環。鍍膜時腔體工作氣壓約為 2–6 torr，基板溫度為 180 °C–300 °C。

### 3-3-5 表面硫化處理

將成長於陽極氧化鋁模板孔洞中之氧化鋅奈米管樣品置於 0.8 M 之硫化鈉水溶液中，靜置 12 小時。樣品取出後置於去離子水中，以超音波清洗 20 分鐘，再以氮氣吹乾。



### 3-4 實驗設備

#### 3-4-1 原子層化學氣相沉積系統 (ALCVD)

本實驗使用 ASM 公司所生產的 FS-100 ALCVD Reactor 機台製備氧化鋅薄膜，設備如圖 3-1 所示。此機台以電腦控制整個鍍膜過程，可調整爐管溫度、反應時間、原料提供量、及反應回合數等參數，如圖 3-2。

#### 3-4-2 恆溫反應系統 (PID Control Temperature System)

以電熱方式提供溫度，溫度範圍是室溫 $\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 1$ ，恆溫反應系統的裝置是內箱不銹鋼板，PID 微電腦和程式控制 LED 數字設定，具有過熱保護裝置會顯示溫度是否過熱。

### 3-5 分析設備

#### 3-5-1 X 光晶體繞射儀 (XRD)

本實驗使用 X 光繞射儀來鑑定氧化鋅的結晶相結構。本實驗所使用的儀器為 M18XHF，其操作條件是：以銅靶 ( $\text{Cu}$ ,  $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1}=1.5405\text{ \AA}$ ) 為 X 光源，操作電壓、電流分別為 50 kV、100 mA，掃描速率為 6  $^{\circ}/\text{min}$ ，掃描範圍 ( $2\Theta$ ) 從  $10^{\circ}\sim 60^{\circ}$ 。

#### 3-5-2 光激發螢光光譜分析儀 (PL)

Photoluminescence (PL) 光譜在現今的半導體工業中視很重要的

光學量測儀器，可用來探測樣品中雜質含量的情形，結晶的程度及能隙的大小等。在這裡我們使用 PL 來分析樣品的光激發特性。PL 的操作原理如圖 3-3 所示。當光照射到樣品時，光能會使得原子的基態電子激發到激發態，由於激發態是不穩定的，電子隨即會躍遷回基態，在躍遷過程中，多餘的能量會以光能的形式（輻射過程）或熱能形式（非輻射過程）釋放出來，其中所釋放出來的光能就是我們所說的 photoluminescence，它和過程中基態和激發態兩能階的能階差有關。

### 3-5-3 掃描式電子顯微鏡 (SEM)

本實驗所使用的掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope) 為 Hitachi S-4000 機型，其電子槍為冷場發射式電子源。主要是用來分析奈米結構之形貌。掃描式電子顯微鏡的工作原理是電子槍外加約 0.5 - 30 KV 的加速電壓使電子槍產生電子束，再經過由電磁透鏡所組成的電子光學系統，使電子束聚焦成一小點後照射至試片上。當電子束與試片表面相互作用後會激發出各種訊號出來，包括二次電子、反射電子、吸收電子、歐傑電子、特性 X 光、陰極射線等。一般而言，掃描式電子顯微鏡主要偵測的訊號為二次電子及反射電子，由於二次電子為弱鍵結電子，只有在距離試片表面 50 - 500 Å 的範圍內的二次電子才有機會脫離表面而被偵測到，所以二次電子的數量會受材料表面起伏而影響，因此我們可以透過二次電子影像

(Secondary Electron Image, SEI) 觀察到試片表面的表面型態。顯微鏡成像的原理是利用掃瞄線圈偏折電子束，使其在試片表面作二度空間的掃瞄，當電子束與試片表面作用後會激發出二次電子及反射電子，這些電子經由偵測器偵測到後會將訊號放大處理，然後由螢幕輸出影像。

#### 3-5-4 穿透式電子顯微鏡 (TEM)

本實驗使用穿透式電子顯微鏡 (Tunneling Electron Microscope) 檢查奈米結構的形貌和晶體結構。其原理是利用電子與物質作用，產生繞射和散射電子來研究物質微細結構的儀器，也可以偵測穿透物質的直射電子和彈性電子成像或作成繞射圖樣來作微細組織和晶體結構研究，更可搭配 X 光能譜分析儀(EDX)作成份分析。

#### 3-5-5 光學式薄膜厚度量測儀

本實驗使用 Micropack Microspectrometer Nanocalc 2000 光學式薄膜厚度量測儀量測氧化鋅薄膜厚度。其裝置示意圖如圖 3-4 所示，其量測原理為：利用光與薄膜的作用，量出包括折射率 ( $n$ ) 與吸收率 ( $k$ ) 等光學參數。而薄膜對光的反射量  $R$  和變化週期，是由膜的厚度、光學參數及薄膜粗糙度所決定。因此可利用量測得到之光學參配合其它已知的材料參數，由電腦軟體計算出薄膜厚度。在實驗中我們對每一件樣品取五個不同位置做量測，取其平均

值記錄。

### 3-5-6 化學分析電子儀 (ESCA)

化學分析用電子光譜儀 (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)，或稱為 X 光光電子能譜儀 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 是一種分析材料表面組織型態及化學結構的儀器。ESCA 的原理，簡單來說就是光電效應。當有足夠能量的電磁波 (X-ray) 照射在試片表面時，試片原子內的電子會吸收電磁波的能量，自原子內游離出來，此電子稱為光電子 (Photoelectron)。光電子動能 (KE) 為：入射電磁波的能量 ( $h$ ) 減去該電子在原子內的束縛能或結合能 (B.E.)。由能量守恆定律知光電子之動能為：


$$KE = h - B.E. - F$$

$h$  是入射 X 光之能量， $F$  為儀器之工作函數，為一定值。

如此 BE 即可由計算得知。因為任何元素不同能階之結合能有其定值，故不同元素的光電子具有特定的動能，因而判定材料表面的元素成分，此為 ESCA 可用於元素分析之原因。

XPS 有一種重要的功能就是利用束縛能的偏移，來鑑定表面元素因化學環境改變而產生的化合狀態，在此化學環境是指鄰近原子的化合狀態和排列方式 (晶體結構)。化學環境改變隨即產生束縛能偏移，即使偏移到 1 eV，XPS 亦有能力鑑定。XPS 的靈敏度與波峰/背景訊號比值 (S/N ratio) 成正比關係。而 XPS 之背景訊號變化有相當程度

的規則性，故其 S/N ratio 易受到控制，因此以 XPS 做微定量分析會有相當高的準確性。



## 第四章 硫化鋅奈米棒之合成

### 4-1 水熱法合成硫化鋅奈米棒

#### 4-1-1 溶劑對硫化鋅產物之效應

本實驗為探討在合成硫化鋅奈米棒的過程中，添加不同濃度的乙二胺水溶液作為溶劑之影響。首先，若醋酸鋅與硫脲在不含其他溶劑的水溶液中，在 200°C 下反應 6 小時，其產物之形貌如圖 4-1 所示，為直徑小於 100 nm 之奈米顆粒。

將硫化鋅奈米顆粒以 X-ray 繞射儀進行分析，其結果如圖 4-1 所示。將圖中之繞射峰與 X-ray 繞射資料卡 (JCPDS Card) 比對，可證明在此條件下之反應產物為立方晶系 (cubic) 之硫化鋅。此結果與文獻[46]所報導的結果相符合。

將醋酸鋅與硫脲分別在濃度為 12 %、40 %、67 % 與 90 % 之乙二胺 (ethylenediamine, en) 水溶液中反應，反應溫度與時間為 200°C，6 小時。經 X-ray 繞射儀分析，結果如圖 4-3 所示。其中，乙二胺濃度為 12 % 與 40 % 的實驗產物為立方晶系之硫化鋅，而乙二胺濃度為 67 % 時的硫化鋅產物則為六方晶系 (hexagonal) 之硫化鋅，濃度為 90 % 時的產物為  $\text{ZnS} \cdot 0.5\text{en}$ 。

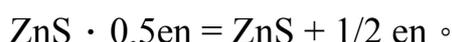
再將乙二胺濃度為 67 % 之硫化鋅產物以 TEM 觀察，其形貌如

圖 4-4 所示，為長條形之奈米棒，長度約為數百 nm，直徑則小於 100 nm。我們再對所觀察到之硫化鋅奈米棒進行電子顯微鏡的電子選區繞射 (Selected Area Electron Diffraction, SAED) 分析，其結果如圖 4-4 右上角之 SAED 圖所示，我們由繞射圖形可看出硫化鋅奈米棒具結晶性，(002) 面的結晶特性最為明顯。與 X-ray 繞射分析的結果相符。

我們對硫化鋅奈米棒進行光激發光譜的分析，其結果如圖 4-5 所示。由圖形中，我們觀察到硫化鋅的本質發光十分不明顯，可能是由於我們以水熱法所合成之硫化鋅奈米棒內部的缺陷較多，因此過多的缺陷形成非輻射中心 (non-radiative center)，因此減弱了硫化鋅的本質發光。其中，在 350 nm 至 500 nm 的發光峰值分別可能為鋅或硫的離子空缺、硫原子的不飽和鍵 (sulfur dangling bond) 等缺陷所造成；而在 500 nm 以上的橙光區，則可能是由溶液或反應物中的不純物的摻雜所造成[45] [46][89-91]，有關硫化鋅晶格缺陷所引致的可見光發光機制，仍需要進一步地研究。

硫化鋅在常溫下的穩定相為立方晶系，只有在高溫下 (>1000°C) 才會轉變為六方晶系。而在本實驗所使用的水熱法反應環境下，添加乙二胺做為反應溶劑時，文獻中提到會發生稱為“Solvent Coordination Molecular Template, SCMT”的機制[47]。在此機制下，乙二胺會與硫

化鋅先形成  $ZnS \cdot 0.5en$  作為前驅物； $ZnS \cdot 0.5en$  為六方晶系閃鋅礦結構的化合物，這種化合物能在高溫下（ $250^{\circ}C-500^{\circ}C$ ）於真空或惰性氣氛下轉變為六方晶系的硫化鋅[12]；但在水熱法的實驗環境中，能在較低的溫度（ $\sim 200^{\circ}C$ ）即發生反應。此反應式為：



在乙二胺濃度為 12 % 與 40 % 時，因為乙二胺濃度太低，使得 SCMT 機制無法發生，因此硫化鋅產物為立方晶系結構。但當乙二胺濃度為 90 % 時，由上式可知，反應將不易向左進行，因此  $ZnS \cdot 0.5en$  較難分解為硫化鋅。

#### 4-1-2 反應時間對產物之影響

在實驗過程中，我們嘗試改變水熱法的反應時間，並觀察反應時間對硫化鋅產物的影響。本實驗使用乙二胺濃度為 67 % 之水溶液做為反應溶劑，反應溫度為  $200^{\circ}C$ ，反應時間分別為 2 小時、6 小時、20 小時與 48 小時。

圖 4-6 為不同反應時間所得硫化鋅產品之 X-ray 繞射圖形。當反應時間增長時，對應至硫化鋅六方晶系的（110）、（002）、（101）三個平面的繞射峰的強度均有所增強，代表隨著反應時間增長，纖鋅礦結構漸明顯且穩定。

為了了解硫化鋅奈米棒在各個方向的成長速率，我們利用

Scherrer's equation 將 X-ray 繞射峰轉換為沿 [002]、[101]兩個方向的晶體尺寸，其代表隨著反應時間增加，硫化鋅晶體在各個方向的成長速率。

Scherrer's equation :

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} ,$$

其中，t 為晶體沿某一方向的長度；

$\lambda$  為 X-ray 靶材之  $\lambda_{\text{K}\alpha 1}$ ；

B 為 X-ray 繞射峰之半高寬；

$\theta_B$  為該繞射峰之角度。

圖 4-7 為不同反應時間，沿[002]方向與沿[101]方向之晶體尺寸的比值。由圖中可知，在反應前 6 小時，沿[002]方向的成長速率比起[101]方向來得快，可推測出硫化鋅晶體在乙二胺濃度為 67% 的反應條件下，乃傾向沿[002]方向呈現一維成長，其形貌應該為一維之棒狀結構。此結果與先前電子顯微鏡觀察所得結果相符合。

#### 4-1-3 反應物濃度對硫化鋅產物之影響

本實驗為改變兩種反應物濃度，藉以控制溶液中硫離子與鋅離子的比例，觀察其對硫化鋅產物之影響。

首先我們將醋酸鋅與硫脲兩種反應物的莫耳數比調整為 1:4，亦即使溶液中之鋅離子與硫離子的比例為 1:4；乙二胺濃度為 67

%，在 200°C 下反應 6 小時。所得產物的 X-ray 繞射峰圖形如圖 4-8。

在此反應條件下產生之硫化鋅為立方晶系結構，而非六方晶系結構。對於此結果，可由 4-1-1 節所述之反應式來解釋。在水熱法反應中，乙二胺會與鋅離子先反應，形成帶正電的金屬螯合物。而當本實驗增加硫離子濃度時，將使得硫離子直接與鋅離子結合的機會增加，如此一來，與乙二胺螯合的鋅離子便減少，而留下未反應的乙二胺於溶液中；所以當乙二胺濃度增加時，部份已合成的  $\text{ZnS} \cdot 0.5\text{en}$  也較不易分解為六方晶系的硫化鋅。圖 4-8 中菱形方塊所標示的位置即為  $\text{ZnS} \cdot 0.5\text{en}$  的(002)晶面繞射峰，證明在反應結束後還有少部份未分解的  $\text{ZnS} \cdot 0.5\text{en}$  存在。

當改變實驗條件使鋅離子與硫離子濃度比為 4:1 時，其 X-ray 繞射分析結果如圖 4-9 所示。

在這個條件下，並未發現如圖 4-8 所示， $\text{ZnS} \cdot 0.5\text{en}$  在  $10.4^\circ/2\theta$  的繞射峰。我們推測由於硫離子濃度不足，因此無法形成足夠的  $\text{ZnS} \cdot 0.5\text{en}$  進而分解成六方晶系的硫化鋅。而文獻中亦曾報導在 220°C 時， $\text{ZnS} \cdot 0.5\text{en}$  有可能轉變為立方晶系結構的硫化鋅，推測因其為自由能較低的穩定相[46]。在我們的實驗中，少量形成之  $\text{ZnS} \cdot 0.5\text{en}$  亦可能分解為較為穩定的立方晶系硫化鋅。

由以上討論，我們發現只有在特定的溶劑成份與反應物比例的情

況下，才能合成六方晶系的硫化鋅奈米棒。

#### 4-1-4 硫化鋅奈米棒於基板上成長之探討

本實驗之目的為希望以前述之水熱法製備垂直於基板成長之硫化鋅奈米棒。

我們先將以丙酮清洗過之矽基板置於水熱法之不鏽鋼容器中，選擇的實驗條件為 200°C、6 小時，溶劑為 67% 之乙二胺水溶液。實驗完成後將基板取出，以去離子水沖洗 3 分鐘。

圖 4-10 為前述製備之硫化鋅奈米棒，奈米棒之直徑小於 100 nm，長度為數百 nm 至數  $\mu\text{m}$ 。我們觀察到的硫化鋅奈米棒並未垂直生成於矽基板上，推測乃由於矽基板與硫化鋅之晶格常數差異過大，不易提供作為硫化鋅成核點所致。

為改進此點，我們嘗試利用硫化鈉與醋酸鋅溶液合成硫化鋅奈米顆粒，並將基板置於溶液中，使基板表面沉積一層硫化鋅顆粒，圖 4-11 為已沉積硫化鋅之基板。接著將此基板置於不鏽鋼容器中，以水熱法合成硫化鋅奈米棒。

圖 4-12 為硫化鋅奈米棒成長後之結果。我們發現硫化鋅奈米棒可垂直成長於基板上之硫化鋅顆粒表面。由圖 4-12 (b) 右上角之放大倍率的電子顯微鏡圖可觀察到許多直徑小於 100 nm 之硫化鋅顆粒會團聚在一起；而硫化鋅奈米棒乃成長於硫化鋅顆粒之上，且直徑與

硫化鋅顆粒的尺寸相近。我們推測此乃由於硫化鋅顆粒在合成奈米棒的過程中，提供了硫化鋅奈米棒的成核點，使奈米棒能夠在硫化鋅顆粒的位置成長。

接著我們將含硫化鋅奈米顆粒之溶液滴於基板上，並以 1000 rpm 旋鍍 30 秒，希望能使硫化鋅奈米顆粒在基板上分散均勻，以使硫化鋅奈米棒能藉由硫化鋅奈米顆粒做為成核點，垂直成長於基板上。圖 4-13 為旋鍍於基板上之硫化鋅奈米顆粒。

但我們將上述製備之基板以水熱法成長後，結果如圖 4-14 所示。並未如預期般觀察到垂直基板成長之硫化鋅奈米棒。

我們尚未了解其原因，但已確定硫化鋅奈米棒可於相同材料的硫化鋅顆粒上成長；如何繼續改善使其垂直成長於基板上，將是未來的研究重點。

## 4-2 溶液共沉法合成硫化鋅奈米棒

本實驗為探討乙二胺溶劑對以溶液共沉法合成硫化鋅產物的影響，並比較其與水熱法之差異。我們採用文獻[45]中以等比例的硫化鈉與醋酸鋅溶液合成硫化鋅奈米結構，實驗的反應式為：



首先若在不添加乙二胺的條件下，得到的硫化鋅產物如圖 4-15 所示，產物為直徑約為 100 nm–500 nm 之硫化鋅顆粒；我們將產物以

X-ray 繞射儀進行分析，其結果圖形如圖 4-16 所示，顯示產物為立方晶系之硫化鋅晶體。

接著我們配製乙二胺濃度為 67 % 之溶液做為反應溶劑，在同樣的條件下合成硫化鋅，其結果如圖 4-17 所示。硫化鋅奈米棒的直徑小於 100 nm，長度介於 300 nm–3  $\mu\text{m}$  之間。我們在圖 4-17 (a) (b) 中可觀察到基板上有許多凸出物，我們推測其為反應過程中沉積於基板上的有機產物與少部份未完全成長之硫化鋅產物。將所得產物以 X-ray 繞射儀進行分析，其結果圖形如圖 4-18 所示，產物主要的結晶相為六方晶系的硫化鋅；與水熱法合成之硫化鋅奈米棒之 X-ray 繞射圖形比較後，我們發現以溶液共沉法於室溫下合成之硫化鋅產物，在  $10^\circ$  附近有一強度較弱之繞射峰，此為  $\text{ZnS} \cdot 0.5\text{en}$  之繞射峰值。由於  $\text{ZnS} \cdot 0.5\text{en}$  必須在一定的溫度以上及適合的溶液濃度下才會分解為硫化鋅[12][46]，因此在室溫的反應環境下，仍有部份的  $\text{ZnS} \cdot 0.5\text{en}$  存在，未完全分解形成硫化鋅。

我們以光激發光譜儀對硫化鋅產物作分析，由圖 4-19 中可發現，有兩個明顯的峰值分別位於 420.8 nm 與 456.8 nm 的位置，這兩個發光峰值分別可能由硫離子空缺與未飽和的硫原子所主導[90]。而若與水熱法所合成之硫化鋅奈米棒的光激發光譜圖（圖 4-5）比較，可能在溶液共沉法的合成過程中，由於包含較多未分解的  $\text{ZnS} \cdot 0.5\text{en}$  產

物，而由此產物的結構我們可發現與乙二胺分子結合的為鋅離子，因此可能產生較多的硫離子空缺與未飽和鍵，而成為影響發光的主要因素。

本實驗證明可添加乙二胺溶劑於水溶液共沉法的實驗中，以之成功合成六方晶系的硫化鋅奈米棒。而水溶液共沉法在室溫下即可進行反應，實驗上較水熱法更為方便；但水溶液共沉法的產物仍包含了少量未分解的  $\text{ZnS} \cdot 0.5\text{en}$  產物，影響了硫化鋅本身的發光特性。



## 第五章 原子層化學氣相沉積法成長氧化鋅薄膜

### 5-1 氧化鋅薄膜之成長模式與結構

原子層化學氣相沉積法的原理是利用通入前驅物氣體，使前驅物氣體分子與基板表面產生鍵結；在鍍膜過程中，利用表面原子的鍵結飽和，使薄膜以單原子層堆疊的方式成長。基於薄膜的成長機制，我們可以利用控制反應的回合數精確地控制薄膜厚度。

本實驗將藉由改變鍍膜條件來了解及探討原子層化學氣相沉積的反應過程與薄膜結構。

#### 5-1-1 氧化鋅薄膜鍍膜速率之探討

首先，我們嘗試改變鍍膜時的基板溫度，觀察其對鍍膜結果的影響。我們固定前驅物氣體二乙基鋅與水氣的通入量與反應時間，反應回合數為 650 回，基板溫度為 140°C–300°C。

我們以光學薄膜測厚儀量測氧化鋅薄膜的厚度，結果如圖 5-1 所示。在 180°C–200°C 的基板溫度時，氧化鋅薄膜的鍍膜速率最高，約為 0.18 nm/cycle；基板溫度低於 180°C 或高於 200°C 時，平均每一反應回合所鍍的薄膜厚度都漸漸下降。

由原子層化學氣相沉積法的原理可知，在鍍膜過程中，存在一個基板溫度的反應區間（Temperature Window），如圖 5-2，此區間的位置與大小與前驅物及基板種類有關。基板溫度小於反應區間溫度時，

前驅物與基板原子間鍵結的驅動力不夠，無法在每回合的反應時間內完全反應；而溫度大於反應區間時，前驅物與基板原子的鍵結又會因能量太大而脫附；只有當基板溫度位於反應區間的範圍內時，前驅物才能完全地以單原子層的狀態鍵結在基板上，並繼續與下一層前驅物反應，如此才符合原子層化學氣相沉積的反應機制。

我們接著改變鍍膜時的反應回合數，觀察其與氧化鋅薄膜厚度之間的關係。本實驗的鍍膜溫度為 200°C，鍍膜回合數為 180–1300 cycles。

將氧化鋅薄膜以光學薄膜測厚儀分析，結果如圖 5-3 所示。優化鋅薄膜厚度與鍍膜回合數呈現正比的關係，我們計算 350 cycles 以上的薄膜厚度，顯示經一回合反應後，薄膜約增厚 0.18 nm。曲線在 350 cycles 以下的斜率稍微不規則，我們推測這是由於反應過程中，前驅物與前一層原子的吸附鍵結差異所致[81]。反應初期前驅物需與矽基板進行鍵結，而氧化鋅與矽基板之間的晶格常數差異頗大，因此在反應初期可能為過渡期，等到氧化鋅薄膜成長至一定厚度之後，前驅物才能繼續穩定地堆疊成長。

### 5-1-2 氧化鋅薄膜結晶性分析

我們挑選 5 個在不同基板溫度的條件下所鍍的氧化鋅薄膜，以 X-ray 繞射儀進行分析，結果如圖 5-4 所示。基板溫度低於 200°C 時，

只出現(100)的繞射峰；但隨著溫度逐漸升高，(100)的繞射峰強度漸漸減弱，而另一根(002)的繞射峰強度則隨著基板溫度上升而增強；當基板溫度升至270°C以上時，只看得到(002)的繞射峰。

圖 5-5 為將氧化鋅薄膜鍍在 *c-plane* 的單晶氧化鋁 (Sapphire) 基板的 X-ray 繞射圖，基板溫度為 225°C。與同樣基板溫度下，矽基板上的氧化鋅薄膜相比較，鍍於單晶氧化鋁基板上的氧化鋅薄膜只有很明顯的(002)繞射峰，並未發現如矽基板上氧化鋅薄膜的(100)繞射峰。

我們推測，以原子層化學氣相沉積法成長之氧化鋅薄膜其結晶性與基板溫度及基板材料的結晶性有關[74][83]。六方晶系的氧化鋅其優選方向為[002]，因此在基板溫度較高時，氧化鋅薄膜將傾向沿著 *c-axis* 的優選方向成長。而在基板溫度較低的條件下，由於單晶氧化鋁的與氧化鋅的晶體結構相同，而 *c* 軸的[002]方向夾約 30°角 [83][84]，因此 *c-plane* 的單晶氧化鋁正好提供了氧化鋅薄膜沿[002]方向結晶的晶癖面；但矽基板與氧化鋅薄膜的晶格匹配度較差，因此在低溫的條件下無法以氧化鋅的優選方向結晶，而必須先以降低與基板間應力的方向結晶成長。

## 5-2 不同氣氛下退火處理對氧化鋅薄膜之影響

在光學特性的研究上，我們發現原始的氧化鋅薄膜，在光激發

光光譜的表現上並不是很理想，如圖 5-6。其本質躍遷峰〔又稱紫外光 (UV) 峰 ( $\sim 386 \text{ nm}$ )〕值偏低而本質缺陷所引發的綠光 ( $\sim 500 \text{ nm}$ ) 峰值訊號偏高，紫外光通常歸因於與激子相關的活動

(exciton-related activity) [51]，而可見光可能是由於本質缺陷躍遷造成的，例如氧空位或鋅的插入式原子[85]。這些現象表示，雖然這些氧化鋅薄膜還是呈現單晶的晶體特徵結構，薄膜本身還是存在著許多缺陷。

根據近年來關於氧化鋅材料的研究指出，氧化鋅材料很容易產生本質缺陷，其中又以氧空位以及鋅的插入式最容易產生；因此如果可以減少上述兩種缺陷的形成，將可以有效地提升氧化鋅的光學特性。



我們將氧化鋅薄膜以氧氣、氮氣、氫氣及氫氣為退火時通入的氣氛，在不同溫度下做 1 小時的退火熱處理。

### 5-2-1 通氧氣氛退火熱處理

近年來許多文獻指出，氧化鋅的光激發光中的可見光部份，與氧化鋅結構中的氧空位有相當大的關係。當我們將氧化鋅薄膜以氧氣氣氛做  $500^{\circ}\text{C}$ – $1000^{\circ}\text{C}$  的退火處理後，其 X-ray 繞射圖如圖 5-7 所示。我們可以發現其 (002) 繞射峰值隨退火溫度上升而持續增強，當退火溫度提高至  $800^{\circ}\text{C}$  時，繞射峰值達到最高，退火溫度為

1000°C 時，繞射峰反而消失，我們可直接觀察樣品發現，此時氧化鋅膜表面已失去光澤，推測薄膜已遭到破壞，結構已經不是正常的氧化鋅結構，因此失去了結晶性。

圖 5-8 (A) 為通氧退火的氧化鋅薄膜之光激發光譜圖。800°C 時，UV 峰的強度最高，溫度提升至 1000°C 時，UV 峰的強度亦減弱許多，與 X-ray 的數據相比較，可解釋 UV 峰與氧化鋅的本質躍遷有關，因此當氧化鋅薄膜的結晶性減弱時，UV 峰的強度便下降許多。我們再將圖 5-8 (A) 轉換為如圖 5-8 (B)，以光學品質的形式來觀察氧化鋅薄膜的光學性質。由圖中我們發現光學品質會隨著通氧退火的溫度增加而有所改善，但在溫度超過 800°C 後，其修補缺陷的效應已達極限，因此光學性質的曲線會呈現一極大值。

我們以化學分析電子儀 (XPS) 分析通氧退火前後的氧化鋅薄膜，其在 O 1s 的峰值圖形如圖 5-9 (A) 所示。文獻曾報導，O 1s 是由 3 根峰值所貢獻，分別位於  $530.15 \pm 0.15$  eV、 $531.25 \pm 0.20$  eV、以及  $532.40 \pm 0.15$  eV；其中  $531.25 \pm 0.20$  eV 這個峰值被認為與氧空缺有直接的關係[86]。我們將  $531.25 \pm 0.20$  eV 此峰值的強度與 O 1s 的強度取其比值作圖，如圖 5-9 (B)。由圖中我們發現在 800°C 時，峰值強度突然下降，代表氧空缺的比例在此溫度退火時為最低，此點與 PL 的結果可互相印證。

## 5-2-2 通氮氣氛退火熱處理

我們將氧化鋅薄膜以氮氣氛做  $400^{\circ}\text{C}$ – $1000^{\circ}\text{C}$  的退火處理後，其 X-ray 繞射圖如圖 5-10 所示。我們可以發現其 (002) 繞射峰值隨退火溫度上升而持續增強，當通氮退火溫度提高至  $800^{\circ}\text{C}$  時，繞射峰值達到最高，溫度再提高時，氧化鋅薄膜的結晶性完全消失，此點與通氧氣退火有類似的結果。

圖 5-10 (A) 為通氮退火的氧化鋅薄膜之光激發光譜圖。亦與通氧退火的結果類似，UV 峰值在  $800^{\circ}\text{C}$  時達到最大值，而在更高溫時則完全量測不到數據。由圖中，我們也發現當退火溫度上升時，可見光的峰值也隨之增強，我們推測這是由於氮原子修補氧化鋅薄膜內缺陷的能力與氧原子不同，仍有一些缺陷無法消除，因此可見光的峰值會隨著退火溫度上升而增強。我們將圖 5-11 (A) 轉換為圖 5-11 (B)，以光學品質的形式表示，發現在  $800^{\circ}\text{C}$  時亦有最高的光學品質，顯示雖然可見光的峰值增強，但 UV 峰的強度亦隨著結晶性的提升而增強，因此整體的光學品質在  $800^{\circ}\text{C}$  之前仍是向上提升的。

圖 5-12 為通氮退火前後的氧化鋅薄膜，其在 O 1s 的峰值，取其  $531.25\pm 0.20$  eV 此根峰值的強度與 O 1s 的強度取其比值作圖。我們發現在通氮退火的樣品上，氧缺陷的比例並未如通氧退火的樣品

中有明顯的下降，此點亦可說明在PL圖形的可見光區峰值為何會有增強的情形。

### 5-2-3 通氫氣氛退火熱處理

將氧化鋅薄膜以氫氣（5% in N<sub>2</sub>）做 500°C–700°C 的退火熱處理。由於氫氣具還原氧化物的作用，因此當退火溫度升至 700°C 以上時，氧化鋅膜會被還原而汽化消失。

圖 5-13 為通氫退火的氧化鋅薄膜之 X-ray 繞射圖。與前面三種氣氛的退火處理比較，通氫退火的氧化鋅薄膜之結晶性品質較差，我們推測是由於氫氣對氧化鋅具還原效果所致。

圖 5-14 為通氫退火 600°C 的氧化鋅薄膜之光激發光譜圖。由圖中我們可明顯發現，與 500°C 的退火溫度相比，當溫度提升至 600°C 時，UV 峰的強度有十分明顯的增強，強度相差約 400 倍之多，光學品質亦提升近 30 倍。文獻指出，做通氫退火處理時，氫原子有機會進入薄膜，可能在薄膜中移動到缺陷周圍，產生使缺陷鈍化的效果，因此使薄膜的光學品質大幅提升。

## 5-3 以陽極氧化鋁（AAO）模板製備氧化鋅奈米管

由於原子層化學氣相沉積技術具有非常優良的階梯覆蓋性（Step Coverage），使材料能夠完整且均勻地覆蓋具有高低起伏的基板表面。本節我們利用陽極氧化鋁（AAO）多孔性基板做為模板，配合原子

層化學氣相沉積技術製備出氧化鋅奈米管。

我們使用的 AAO 模板是在矽基板上先鍍一層金屬鋁膜，厚度約 2  $\mu\text{m}$ ，接著利用草酸為蝕刻液，以 60 V 之直流電蝕刻 1 小時，結果如圖 5-15 所示，孔洞直徑約略小於 100 nm，長度約為 1  $\mu\text{m}$ 。

將 AAO 模板以原子層化學氣相沉積法鍍膜，由於此法良好的階梯覆蓋特性，因此能在 AAO 模板的孔洞表面均勻覆上一層氧化鋅膜，成為具中空管狀結構的氧化鋅奈米管，如圖 5-16 所示，此時的氧化鋅奈米管乃位於 AAO 的孔洞內。我們以 EDS 對其橫剖面作成份分析，結果如圖 5-17 所示，證明氧化鋅已覆蓋於 AAO 孔洞表面。

我們對 AAO 模板中之氧化鋅奈米管進行光激發光譜之量測分析，結果如圖 5-18 所示。我們發現與氧化鋅薄膜相比，氧化鋅奈米管在 380 nm 之紫外光峰值強度約為薄膜的 2 倍，在 400 nm 至 600 nm 的區域則出現了數個強度較弱的峰值。我們認為這是由於隨著氧化鋅奈米管的管壁厚度增加，使得管徑減小，而當管徑的尺寸減小至某一尺度時，形成了陣列式的共振腔，使得紫外光的峰值強度增強且出現數個共振峰值。

我們可利用如氫氧化鈉等，對氧化鋁與氧化鋅有蝕刻選擇性的溶液將 AAO 模板去除，如此便可製備獨立之氧化鋅奈米管，如圖 5-19。

## 第六章 「硫化鋅 - 氧化鋅」之「核 - 殼」(Core - Shell) 結構

### 6-1 硫化鋅奈米棒在氧氣下退火處理之討論

本實驗利用通氧氣氛對硫化鋅奈米棒做退火氧化處理，以之製備「硫化鋅 - 氧化鋅」之「核 - 殼」結構。

我們由文獻中得知，可將硫化鋅在  $650^{\circ}\text{C}$  通氧氣做熱處理使其氧化為氧化鋅[87]。首先我們固定退火時間為 5 分鐘，退火溫度為  $200^{\circ}\text{C}$  -  $700^{\circ}\text{C}$ 。將退火後之樣品以 X-ray 繞射儀進行分析，實驗結果如圖 6-1 所示。當退火溫度小於  $650^{\circ}\text{C}$  時，X-ray 繞射峰均顯示為六方晶系之硫化鋅相，但隨著退火溫度上升，硫化鋅相的繞射峰強度漸漸變弱；而當溫度超過  $650^{\circ}\text{C}$  時，硫化鋅相幾乎完全消失，並且開始出現六方晶系閃鋅礦結構的氧化鋅相，隨著退火溫度繼續提高，硫化鋅相的繞射峰完全消失且氧化鋅相的繞射峰強度上升。

我們分別選取氧化前、 $400^{\circ}\text{C}$ 、 $650^{\circ}\text{C}$ 、及  $700^{\circ}\text{C}$  等四個樣品，以光激發光譜進行分析，結果如圖 6-2 所示。圖 6-2 (a) 中，退火 3 分鐘以上的樣品在可見光區有一個很大的波峰，主要的峰值約在 500 nm，此為硫化鋅與氧化鋅所共同貢獻的結果，峰值的半高寬約為 150 nm，我們認為可能是樣品含有相當多的晶格缺陷所致。而當退火溫度升高時，可能由於硫化鋅內缺陷的移動或價數改變，消除了原本屬

於非輻射中心的缺陷，而形成發可見光的缺陷，因此使得可見光區的峰值大幅提升 (>30 倍)。由圖 6-2 (a) 附圖，我們可觀察到退火三分鐘以上的樣品，在 390 nm 處有一小波峰，與 X-ray 結果相對應，此應為氧化鋅的本質發光，而此峰值隨著退火溫度提高，氧化鋅的結晶性提升而增強，與 X-ray 的結果可互相印證。圖 6-2 (b) 中，在經過 400°C 退火 5 分鐘後，可能因為硫化鋅表面開始氧化，硫化鋅的量減少，加上氧原子佔據了部份硫的空缺位置，因此與硫的空缺相關的可見光峰值在 400°C 時要比退火前來得低。

接下來我們固定退火溫度為 650°C，而退火時間為 1 分鐘至 5 分鐘。同樣將退火後之樣品以 X-ray 繞射儀進行分析，實驗結果如圖 6-3 所示。我們由 X-ray 繞射圖形中發現，在 650°C 的退火溫度下，退火 3 分鐘以內，硫化鋅相的繞射峰強度漸漸變弱，但氧化鋅相尚未出現；退火時間達 3 分鐘時，氧化鋅相的繞射峰開始出現，但硫化鋅相並未完全消失，直到氧化時間為 5 分鐘時，尚有微弱的硫化鋅繞射峰值存在。我們推測此時的樣品即為硫化鋅與氧化鋅的核 - 殼結構。

我們以穿透式電子顯微鏡觀察硫化鋅與氧化鋅的核 - 殼結構，結果如圖 6-4 所示。由圖 6-4 (a) 中我們可觀察出奈米棒已分為內外兩層，對其做電子束繞射分析，結果如圖 6-4 (b) 所示，經計算後可分辨出硫化鋅與氧化鋅之結晶相，可說明氧化鋅與硫化鋅同時存在於此

結構中。

我們分別將未經退火處理之硫化鋅樣品，以及經 1 分鐘、3 分鐘、5 分鐘及 10 分鐘， $650^{\circ}\text{C}$  之退火處理的樣品做光激發光光譜的量測。圖 6-5 (a) 中，可見光區的波峰約位於 490 nm 處，我們可發現當退火時間達 3 分鐘後，可能因為熱處理的能量，使得硫化鋅內部屬於非輻射中心的缺陷移動或改變價數，轉變為發光中心，因此可見光區的峰值大幅提升；但當退火時間達 10 分鐘以上時，由於硫化鋅已氧化為氧化鋅，因此由其所貢獻的可見光發光部份的強度便轉而下降。由圖 6-5 (b) 中，亦可觀察到在退火初期，可能因為硫化鋅表面開始氧化，使得硫化鋅的數量減少，以及氧原子佔據硫空缺位置的效應下，使得可見光區的峰值會呈現下降的情況。直到隨著時間進行，非輻射中心開始轉變為發光中心，可見光的強度又會大幅提升。

## 6-2 氧化鋅奈米管表面硫化處理

此外，我們亦希望利用以原子層化學氣相沉積技術所製備之氧化鋅奈米管製備「硫化鋅 - 氧化鋅」之「核 - 殼」結構。

由於我們以原子層化學氣相沉積技術所製備的氧化鋅奈米管是以 AAO 做為模板，因此氧化鋅奈米管乃存在於 AAO 的孔洞內，且奈米管的外層與 AAO 相連。

文獻中曾報導過可將氧化鋅置於硫化氫或硫化鈉的水溶液中，使

其硫化為硫化鋅[12][41]。因此我們希望將先前製備的氧化鋅奈米管置於含硫離子的溶液中，使其部份轉變為硫化鋅；且由於奈米管的外層與 AAO 模板接觸，因此將不會與溶液接觸，如此便可使奈米管轉變為內層為硫化鋅、外層為氧化鋅的核 - 殼結構。

我們將位於 AAO 模板中的氧化鋅奈米管樣品置於 0.8 M 的硫化鈉水溶液中，放在室溫的通風櫥內靜置 12 小時，將樣品取出後以去離子水洗淨。

我們以電子顯微鏡觀察樣品，並利用 EDS 進行成份分析，其結果如圖 6-6 所示。由 SEM 圖中我們觀察到奈米管結構仍然存在。而在 EDS 成份分析的結果部份，我們可發現奈米管部份的成份包含了鋅、硫以及氧原子。



我們再以穿透式電子顯微鏡觀察樣品，其結果如圖 6-7 所示。在圖 6-7 (a) 中，我們觀察到存在於 AAO 模板中之硫化鋅與氧化鋅的核 - 殼結構。我們再針對樣品做電子束繞射，經計算後可觀察到硫化鋅與氧化鋅之結晶相，亦說明了硫化鋅與氧化鋅的核 - 殼結構的存在。

我們並將樣品以化學分析電子儀 (XPS) 進行分析，圖 6-8 為硫化前後的氧化鋅奈米管，經 30 秒濺鍍蝕刻後的 S 2p 峰值圖形，經比對後發現硫化後出現的 S 2p 峰值其與硫化鋅塊材之峰值符合。圖 6-9

為Zn 2p<sub>3/2</sub>的峰值，其中硫化前後的binding energy分別為 1022.8 eV與 1022.3 eV，硫化後奈米結構的Zn 2p<sub>3/2</sub>約降低了 0.5eV；這個binding energy峰值的橫移，是由於硫化鋅中Zn 2p<sub>3/2</sub>的峰值較氧化鋅中Zn 2p<sub>3/2</sub>的峰值來得低的原因[88]。由化學分析電子儀的分析結果可佐證我們成功地製備了「硫化鋅 - 氧化鋅」之核 - 殼結構。

我們將硫化前後的樣品以光激發光譜分析，所得結果如圖 6-10 所示。氧化鋅的本質發光在硫化之後的強度有所提升，並且我們也觀察到綠光區的峰值在硫化後下降，硫化後的光學性質約為硫化前的 6 倍。當氧化鋅置於硫化鈉溶液中開始反應時，硫離子可能與原本存在於氧化鋅內的插入型鋅離子結合，使得此類型的缺陷濃度下降；而插入型的鋅離子缺陷正是造成氧化鋅在綠光區發光的因素之一；插入型鋅離子缺陷的減少，也會使氧化鋅的本質發光峰值提升。我們並未在光激發光譜中觀察到硫化鋅的峰值，推測可能是因為硫化鋅的比例太少，且形成的硫化鋅結構可能為非結晶相或包含太多缺陷，因此在我們的樣品中尚無法觀察出硫化鋅的發光峰值。

## 第七章 結論

實驗的第一部份以水熱法合成硫化鋅奈米棒，並改變反應條件研究對於硫化鋅奈米棒的影響。將醋酸鋅與硫脲以 1 : 1 溶於乙二胺水溶液中，可於水熱法環境下合成硫化鋅奈米棒。經研究發現，乙二胺濃度為 67% 時為最佳條件，可於 200 °C 反應六小時後合成六方晶系的硫化鋅奈米棒，長約數百 nm，直徑小於 100 nm。乙二胺濃度、醋酸鋅與硫脲之比例均會影響硫化鋅之結晶及型貌，只有在特定條件下才能合成六方晶系的硫化鋅奈米棒。光激發光譜圖指出硫化鋅奈米棒的本質發光強度非常弱，而是以可見光區的激發光譜為主。

以濃度為 67% 為溶液，可使用醋酸鋅與硫化鈉於室溫下反應合成硫化鋅奈米棒。硫化鋅奈米棒之長度約為數百 nm 至數  $\mu\text{m}$ ，直徑約為數十至數百 nm，產物中仍包含少量在室溫下未分解之  $\text{ZnS} \cdot 0.5\text{en}$ ，為反應之中間產物，發光特性也以可見光區為主。

硫化鋅奈米棒可在通氧氣氛下，作 650 °C，3 分鐘的熱處理使表面氧化，形成硫化鋅 - 氧化鋅之核 - 殼結構。經 XRD 分析證明其同時具有硫化鋅與氧化鋅兩種結晶相。此法合成之硫化鋅 - 氧化鋅之核 - 殼結構之發光特性以可見光區為主，主要峰值約位於 490 - 500 nm，為藍綠光。

實驗第二部份以原子層化學氣相沉積技術在 (100) 矽基板上製

備氧化鋅薄膜。經過厚度及 XRD 分析發現，基板溫度為 180 - 200°C 時可得到最大的鍍膜速率，且薄膜厚度與沉積回合數成正比，約為 0.11 nm/cycle。

氧化鋅薄膜沉積時，基板溫度若低於 200°C，以 (100) 為主要的結晶相；基板溫度高於 200°C 時，以 (002) 為主要結晶相。此點是由於氧化鋅與矽基板之間的晶格不匹配所造成。

經過氧氣、氮氣與氫氣氣氛的熱處理，均可使氧化鋅薄膜的光學品質分別在 800°C、800°C 與 600°C 時達到最高值，溫度繼續升高則氧化鋅薄膜會遭到破壞。

利用陽極氧化鋁做為模板，可利用原子層化學氣相沉積技術製作氧化鋅奈米管結構。再配合硫化鈉水溶液使奈米管表層硫化，由 EDS 與 XPS 分析可驗證製備出硫化鋅 - 氧化鋅之核 - 殼結構。以此法製備之硫化鋅 - 氧化鋅之核 - 殼結構可提升氧化鋅奈米管之光學性質。核 - 殼結構之光學性質約為氧化鋅奈米管的 6 倍。

本研究分別以化學溶液合成法與原子層化學氣相沉積技術製備硫化鋅 - 氧化鋅之核 - 殼結構。兩種核 - 殼結構均可提升硫化鋅或氧化鋅之發光特性。未來可應用於電致發光之平面顯示器技術上。