

國立交通大學
材料科學與工程學系
碩士論文

氧化鋅奈米柱的後熱處理和氧化鎂摻雜研究

Post Annealing and MgO Doping of ZnO
nanorods

研究生：廖泓洲

指導教授：陳三元 博士

中華民國九十四年八月

氧化鋅奈米柱的後熱處理和
氧化鎂摻雜研究

Post Annealing and MgO Doping of ZnO
nanorods

學生：廖泓洲

Student: Hung-Chou Liao

指導教授：陳三元 博士

Advisor: Dr. San-Yuan Chen



A Thesis
Submitted to Department of Materials Science and Engineering
College of Engineering
National Chiao Tung University
In Partial Fulfillment of Requirements for the Degree of Master of Science
in
Materials Science and Engineering
August 2005
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十四年八月

氧化鋅奈米柱的後熱處理和氧化鎂摻雜研究

學生：廖泓洲

指導教授：陳三元博士

國立交通大學 材料科學與工程學系

中文摘要

本研究利用化學溶液法在低溫環境中過飽和析出成長氧化鋅奈米柱在氧化鋅薄膜的矽基板上，並分析氧化鋅奈米柱和氧化鎂包覆氧化鋅奈米柱後經熱處理後之結構及光學特性。氧化鋅奈米柱經過熱處理均可大幅增加光學品質，且在高溫下氧化鋅奈米柱的晶體結構也有明顯改變。氧化鎂包覆氧化鋅奈米柱後經熱處理後在化學特性分析中可以看出，鎂原子可以由氧化鋅奈米柱的缺陷路徑成功的擴散至奈米結構中，並且與鋅及氧元素產生化學鍵結反應。而在光學特性的研究上，氧化鋅奈米柱經過熱處理可改變可見光放射位置和強度，我們還發現在紫外光放射有藍位現象，也證明鎂原子擴散至奈米結構，形成氧化鎂摻雜的氧化鋅奈米柱。經由本研究的結果顯示，我們可以利用常溫的水溶液合成法結合熱處理可以製備出規則排列氧化鎂摻雜的氧化鋅奈米柱。

Post Annealing and MgO Doping of ZnO nanorods

Student: Hung-Chou Liao

Advisors: Dr. San-Yuan Chen

Department of Materials Science and Engineering
National Chiao Tung University

ABSTRACT

Single-crystalline zinc oxide (ZnO) nanorod array was synthesized on Si substrate coated with buffered ZnO by low-temperature chemical solution method. The physical and optical properties of annealed ZnO nanorods and MgO-doped ZnO nanorod arrays were investigated.

The post annealing dramatically improve the optical quality of the ZnO nanorods. The ratio of the intensity of ultraviolet (UV) emission (I_{UV}) to that of deep level emission (I_{DLE}) can be enhanced to 30 times as those of original ones.

For MgO-doped ZnO nanorods, there was blue shift phenomenon in UV emission. The obtained results implied that magnesium atoms can diffuse into nanostructures to form chemical bonds with zinc and oxygen ions through the paths of defects. This study demonstrated that low-temperature solution synthesis in combination with annealing treatment can be used to synthesize highly arrayed and MgO-doped zinc oxide nanorods.

致謝

到了最後終於是要寫致謝時候了，才發現最困難的部分是致謝，因為要感謝的人很多，首先我想謝謝我的指導教授陳三元老師，感謝老師這二年來的教誨，讓我從對光電方面從一無所知到略有小成，謝謝老師。

我也要謝謝在實驗室的各位學長姐和學弟妹的幫忙和討論，有你們才讓我的實驗順利完成，尤其是晉慶學長，無論在各方面都惠我良多，有學長的指導才讓我能夠順利完成這篇論文，學長的指導讓我受用無窮，我會一直牢記在心底。另外特別感謝光電所的蕙婷同學幫忙量測 PL 的數據，有妳的幫忙才讓我能夠順利畢業。

最後我想感謝我的父母和家人，無論在何任情況他們都無悔無怨的付出讓我無後顧之憂地專心求學完成學業。

目錄

	頁次
中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
致謝.....	III
目錄.....	IV
圖目錄.....	VII
表目錄.....	XI
第一章、緒論.....	1
第二章、文獻回顧.....	3
2-1 一維奈米材料.....	3
2-2 一維奈米材料成長機制.....	4
2-3 製備氧化鋅奈米線的方法.....	5
2-3-1 鋅蒸氣氧化法.....	6
2-3-2 化學氣相沈積法.....	6
2-3-3 物理氣相法(VLS).....	7
2-3-4 模板法.....	7
2-3-5 化學溶液法.....	8
2-4 氧化鋅材料基本性質與應用.....	8
2-5 發光機制.....	10
2-5-1 紫外光放射 (UV emission).....	10
2-5-2 綠光放射 (Green emission).....	11
2-6 氧化鋅的摻雜.....	12
第三章、實驗方法與步驟.....	15
3-1 實驗流程圖.....	15

3-2 試片製備	16
3-2-1 基板製備與清洗.....	16
3-2-2 反應溶液的配製.....	16
3-2-3 氧化鎂包覆處理.....	17
3-2-4 退火處理.....	17
3-3 實驗設備	18
3-3-1 射頻磁控濺鍍系統 (RF Magnetron Sputter System)....	18
3-3-2 恆溫反應系統 (PID Control Temperature System).....	19
3-4 分析設備與方法	19
3-4-1 掃瞄式電子顯微鏡 (SEM).....	19
3-4-2 光激螢光光譜儀(PL)	20
3-4-3 X 光繞射分析 (XRD).....	20
3-4-4 穿透式電子顯微鏡(TEM).....	21
3-4-4 化學分析電子儀分析(ESCA).....	21
第四章、氧化鋅奈米柱的後熱處理	23
4-1 氧化鋅奈米柱的基本性質和成長特性	23
4-2 H ₂ /N ₂ (5%/95%)後熱處理.....	25
4-2-1 光學性質分析	25
4-2-2 表面形貌觀察	26
4-2-3 微結構特性分析	26
4-3 氧氣和氮氣的後熱處理	27
4-3-1 光學性質分析	27
4-3-1 表面形貌觀察	28
4-3-1 微結構特性分析	29
第五章、氧化鎂的摻雜	30

5-1 控制氧化鎂包覆量	31
5-2 氧化鎂包覆機制	32
5-3 氧氣氮熱處理效應	32
5-3-1 光學性質分析	33
5-3-2 表面形貌效應與微結構特性分析	35
5-3-3 化學鍵結能分析	36
5-4 氮氣氮熱處理效應	37
5-4-1 光學性質分析	37
5-4-2 表面形貌效應與微結構特性分析	38
5-4-3 化學鍵結能分析	39
5-5 H ₂ /N ₂ 氮氣熱處理效應	39
5-5-1 光學性質分析	39
5-5-2 表面形貌效應與微結構特性分析	40
5-5-3 化學鍵結能分析	41
第六章、結論	42
參考文獻	44

圖目錄

圖 2-1 (a)VLS 機制的示意圖	
(b)觀察奈米線的成長過程.....	51
圖 2-2 SLS 機制的示意圖	52
圖 2-3 鋅蒸氣氧化法制備氧化鋅晶鬚掃描式電子顯微鏡.....	53
圖 2-4 化學氣相沈積法的示意圖	54
圖 2-5 模版法的示意圖	55
圖 2-6 氧化鋅的晶體結構.....	56
圖 2-7 氧化鋅能帶與激子能階示意圖。 E_g 為導帶至價帶的躍遷所釋放的能量， E_x 為激子束縛能， $E_g - E_x$ 為激子能階至價帶的躍遷所釋放的能量	57
圖 2-8 K. Vanheusden 所提出的氧化鋅缺陷能階躍遷示意圖。	
(a)低自由載子濃度情形	
(b)高自由載子濃度情形.....	58
圖 2-9 Bixia Lin 利用 full-potential linear muffin-tin orbital method 計算所提出的氧化鋅缺陷能階躍遷示意圖	59
圖 2-10 氮元素之濃度縱深圖譜熱處理前(a)後(b).....	60
圖 2-11 鎵(a)與氮(b)元素之濃度縱深圖譜在鎵與氮元素共摻雜反應圖	61
圖 2-12 氧化鋅薄膜之動態二次離子縱深分析(於砷化鎵基板).....	62
圖 2-13 銻-摻雜氧化鋅奈米柱的電子特性圖.....	63
圖 3-1 物理性濺鍍過程	65
圖 3-2 Photoluminescence 原理圖	65
圖 4-1(a)矽基板上的氧化鋅薄膜的高倍率 FE-SEM 圖	
(b)氧化鋅薄膜的簡單示意圖.....	66

圖 4-2 氧化鋅奈米柱長在不同的尺寸 PS 球上的 FE-SEM 圖	
(a) 500 nm (b) 100 nm (c) 氧化鋅奈米柱長成機制示意圖	67
圖 4-3 經過H ₂ /N ₂ 氣氛後熱處理氧化鋅奈米柱室溫下的光激發光特性	
圖.....	68
圖 4-4 在H ₂ /N ₂ 氣氛氧化鋅奈米柱經不同溫度熱處理後的FE-SEM 圖	
(a) Reference (b) 400 ^o C (c) 600 ^o C(d) 800 ^o C.....	69
圖 4-5 為氧化鋅奈米柱 X-ray 繞射圖的(002)繞射峰強度圖.....	70
圖 4-6 經過各種不同氣氛後熱處理氧化鋅奈米柱室溫下的光激發光特	
性圖。(a)氧氣(b)氮氣	71
圖 4-7 經過不同氣氛後熱處理下的I _{UV} /I _{DLE} 比值圖	72
圖 4-8 在氧氣氛下氧化鋅奈米柱經不同溫度熱處理後的 FE-SEM 圖	
(a) Reference(b) 600 ^o C(c) 800 ^o C(d) 1000 ^o C	73
圖4-9在氮氣氛下氧化鋅奈米柱經不同溫度熱處理後的FE-SEM 圖	
(a)Reference (b)600 ^o C (c) 800 ^o C (d) 1000 ^o C	74
圖 4-10 為氧化鋅奈米柱 X-ray 繞射圖的(002)繞射峰強度圖.....	75
圖 4-11 經過氮氣 1000 ^o C後熱處氧化鋅奈米柱的掃描式電子顯微鏡	
圖和穿透式電子顯微鏡圖像	
(a)高倍率掃描式電子顯微鏡圖	
(b)橫截面的穿透式電子顯微鏡圖	
(c)(d)高解析放大倍率的顯微圖	76
圖5-1 氧化鋅奈米柱經不同溶液濃度處理後的橫截FE-SEM 圖	
(a) Reference (b) 0.01M (c) 0.03M (d) 0.1M.....	77
圖5-2 氧化鋅奈米柱經不同放置時間處理後的橫截FE-SEM 圖	

(a) Reference (b) 5 min (c) 30 min (d) 90 min (e) 270 min	78
圖 5-3 氧化鎂奈米顆粒包覆氧化鋅奈米柱鍵結模型的示意圖.....	79
圖 5-4 氧化鋅奈米柱經不同放置時間處理 氧氣熱處理的氧化鋅奈米 柱室溫下的光激發光圖(a) 5 min(b) 30 min.....	80
(c) 270 min.....	81
圖 5-5 經氧氣熱處理的氧化鎂包覆氧化鋅奈米柱室溫下的光激發光 圖.....	82
圖 5-6 氧化鎂包覆經氧氣熱處理的氧化鋅奈米柱橫截 FE-SEM 圖 (a)(b) 700°C (c)(d) 800°C (e)(f) 900°C	83
圖 5-7 經氧氣熱處理的氧化鎂包覆氧化鋅奈米柱的 X-ray 繞射圖	84
圖 5-8 經氧氣熱處理的氧化鎂包覆氧化鋅奈米柱 XPS 圖:Zn 2p _{3/2}	85
圖 5-9 經氧氣熱處理的氧化鎂包覆氧化鋅奈米柱 XPS 圖:Mg 2p..	86
圖 5-10 經氧氣熱處理的氧化鎂包覆氧化鋅奈米柱 XPS 圖: O1s....	87
圖 5-11 經氮氣熱處理的氧化鎂包覆氧化鋅奈米柱室溫下的光激發 光圖.....	88
圖 5-12 氧化鎂包覆經氮氣熱處理的氧化鋅奈米柱橫截 FE-SEM 圖 (a)(b) 700°C (c)(d) 800°C(e)(f) 900°C	89
圖 5-13 經氮氣熱處理的氧化鎂包覆氧化鋅奈米柱的 X-ray 繞射圖 譜.....	90
圖 5-14 經氮氣熱處理的氧化鎂包覆氧化鋅奈米柱 XPS 圖:Mg 2p.....	91
圖 5-15 經氮氣熱處理的氧化鎂包覆氧化鋅奈米柱 XPS 圖:Zn 2p _{3/2}	92
圖 5-16 H ₂ /N ₂ 氣熱處理的氧化鎂包覆氧化鋅奈米柱室溫下的光激發	

光圖.....	93
圖 5-17 氧化鎂包覆經 H_2/N_2 氣氛熱處理的氧化鋅奈米柱橫截FE-SEM 圖(a)(b) $600^{\circ}C$ (c)(d) $700^{\circ}C$ (e)(f) $800^{\circ}C$	94
圖 5-18 經 H_2/N_2 氣氛熱處理的氧化鎂包覆氧化鋅奈米柱的X-ray 繞射 圖.....	95
圖 5-19 經 H_2/N_2 熱處理的氧化鎂包覆氧化鋅奈米柱XPS 圖:Mg 2p	96
圖 5-20 經 H_2/N_2 熱處理的氧化鎂包覆氧化鋅奈米柱XPS 圖:O 1s	97



表目錄

表 2-1 氧化鋅材料基本性質 64



第一章 緒論

近年來，由於積體電路已發展至奈米尺寸，所以奈米元件的研發有其必要性。其中短波長的發光元件:如雷射、發光二極體更是眾所矚目的研發主流之一。而在短波長發光元件上，目前製作發光二極體的材料大多以 III- 族半導體為主，不過近年來隨著許多新系統材料的開發使得 II-VI 族半導體又重新被注意，其中以氧化鋅(ZnO)成本低廉、容易合成最引人注目，因此氧化鋅奈米線之研究也隨之興起，氧化鋅奈米線具直接能隙 3.37 eV，氧化鋅相較於其他高能隙半導體材料，如氮化鎵(GaN)其激子結合能約 25 meV，氧化鋅比他們大得多 (60 meV) [1]，因此室溫下的發光效率比一般材料來得高[2]。近年來大量地研究報告亦顯示其擁有良好的發光特性，已被證實可應用在短波長發光元件及雷射二極體上[3-5]。由於紫外光雷射可以存取更多的資訊，因此氧化鋅材料應用的紫外光雷射源上非常有潛力。隨著奈米科技的發展，氧化鋅材料亦搭上此波研究熱潮，由於薄膜型態的元件製備已相當成熟，因此一維型態的氧化鋅奈米線是目前研究的重點。科學家已可成長出高順向(aligned)氧化鋅奈米線陣列，並透過光激發的方式製作出奈米線紫外光雷射。

在奈米尺度下，材料些微的成分或尺寸變化都會影響到其本身性

能的表現，因此我們必須精確地控制奈米材料的尺寸與成分才能確認其性質的穩定性。以氧化鋅的光激發特性為例，氧化鋅有兩種主要的光激發形式，其中紫外光放射(UV emission)為氧化鋅本身導帶和價帶間的本質激發，而綠光放射(Green emission 的)激發型態則和電子藉由雜質能階躍遷有關，因此當材料中的成分、缺陷及結構有所變化時，其光激發特性將會隨之改變。所以未來若是要將氧化鋅實際應用在奈米光電元件上，材料的尺寸、成分及結構之控制將會是一個非常重要的課題。

本論文的研究重點就是以一種有效且經濟的製程方法製做氧化鋅奈米柱，並且研究在不同的基板上氧化鋅奈米柱在低溫水溶液法下的成長機制，以便了解本質上氧化鋅奈米柱的特性，再藉著熱處理和摻雜的效應進而改變和控制氧化鋅奈米柱在光學和結構的特性，做為將來能夠應用在紫外光半導體雷射。

第二章 文獻回顧

2-1 一維奈米材料

自從Iijima 發現奈米碳管後[6]，引起一陣研究一維奈米材料的風潮，由於物體尺寸下降到奈米的尺度時，古典理論已不敷使用，量子效應成為不可忽視的因素，再加上表面積所佔的比例大增，物質會呈現迥異於巨觀尺度下的物理、化學和生物性質，例如：催化及化學特質、熔點及燒結溫度的降低、電導性質、光學性質...等。

而這些改變後的性質可以和材料、光電、生物科技、能源等領域做一整合應用，得到更優越的性能。奈米等級物質的型態可分成三種形式：(1)顆粒狀(零維奈米材料，0D)，(2)線狀、柱狀、管狀(一維奈米材料，1D)，(3)薄膜狀(二維奈米材料，2D)，尤其是二維薄膜材料與零維量子點(quantum dot)材料，在量子效應及表面效應上的研究已經有很大的進展[7]，相較於一維奈米材料，由於一維奈米材料其成長方法迥異於其他兩種型態，且其擁有特殊的形狀結構，目前研究亦不甚完備，包括其成長機制、基本物性探討、奈米尺度下之相關效應、應用方式...等等均有相當大的空間作深入的研究，因此近年來世界各地的研究團隊均全力投入這個新奇的領域。

2-2 一維材料成長機制

一維奈米材料成長機制的研究早在1950年代就已開始，其研究的線狀晶體一般通稱為鬚晶(Whisker)，由於當時分析儀器較現在落後，因此主要研究的方向為線狀晶體的成長機制及材料成長熱力學的探討。一維線狀材料的形成原因，1956年G. W. Sears提出”軸向螺旋差排成長機制”，即Frank mechanism[8]。另外1964年美國貝爾實驗室R. S. Wagner首先提出單晶固-液-汽 (Vapor-Liquid-Solid, VLS) 成長機制[9]，示意圖如圖2-3，主要是利用高溫下金屬催化劑和成長氣氛形成合金液滴，此液滴提供後續氣體分子或原子一個吸附地點，當合金液滴達過飽和時，材料即析出成長，細節會在2-3-3節敘述。

另外美國華盛頓大學Buhro 等在1995年提出溶液-液相-固相 (solution-liquid-solid,SLS)成長機制，示意圖如圖2-3，並在低溫下合成

- 族化合物半導體奈米線[10]，其成長機制類似於VLS機制，此方法的特點是可以在低溫製備奈米線(203)，差別處僅在於VLS 機制在生長過程中，所需要的原材料是由氣相提供，而SLS 機制的生長過程原材料是從溶液中提供的。而除了SLS 機制之外，1997 年美國哈佛大學化學系C.M.Lieber 教授提出晶體汽-固(Vapor-Solid,VS)成長機制，不需要利用金屬催化劑即可成長出定向排列的氧化鎂(MgO)奈米線[11]，其方法是基材預先用溶液處理，形成許多奈米凹坑或蝕

丘，這些奈米凹坑或蝕丘提供奈米線成核析出處，因此限制住了奈米線的臨界成核直徑，並透過汽-固(VS)成長機制而成長出奈米線。1999年香港城市大學S.T. Lee提出氧化物催化成長機制[13](oxide-assisted mechanism)，在不需金屬催化劑的環境下經過氧化物的催化，可成功合成出矽(Si)、氮化鎵(GaN)、砷化鎵(GaAs)奈米線。就整體而言，目前一維奈米材料的製備方式，大部分均以VLS 成長機制作為主要的手段，即透過金屬催化劑(鐵、鈷、鎳、金、...等金屬)和反應物形成共晶合金液滴，藉由過飽和析出成長奈米線，然而材料實際成長的情況我們並無法得知，因此為了瞭解VLS 成長機制實際發生的過程，2001年加州柏克萊大學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)，直接在電子顯微鏡下觀察到鍺(Ge)奈米線透過VLS機制成長的情形[12]，完整地紀錄了鍺奈米線的成長過程。

2-3 製備氧化鋅奈米線的方法

近年來，由於積體電路已發展至奈米尺寸，所以奈米元件的研發有其必要性，而光電奈米元件常應用寬能帶的II-VI 族半導體材料，其中以氧化鋅成本低廉、容易合成最引人注目，因此氧化鋅奈米線之研究也隨之興起。一般合成氧化鋅奈米線之方法有：鋅蒸氣

氧化法[13-14]、化學氣相沈積法(chemical vapor deposition) [15-16]、VLS 法[17-21]、模板法[22-23]，化學溶液法[24-25]。

2-3-1 鋅蒸氣氧化法

將金屬鋅粉末置於不銹鋼坩鍋中，再放入加熱爐中，加熱至500~800°C，通入Ar、O₂、N₂不同比例之混合氣體，反應8~15分鐘，因為鋅之熔點為420°C，所以在500~800°C會熔化成液態並蒸發成鋅蒸氣，與通入的氧反應形成氧化鋅，工作壓力為一大氣壓，產率可高達95%。由此法合成之氧化鋅為四針狀鬚晶結構，如圖2-4示。可與高分子材料混合成複合材料，由於鬚晶針尖產生之電荷集中效應，可使高分子材料極化或穿隧導電；當鬚晶間距離很小時，還可能由於穿隧效應產生漏規流而導電，用於抗靜電之半導體封裝材料；由於鬚晶因尺寸變小，量子化之能階可吸收微波，所以可用於微波吸收材料。

2-3-2 化學氣相沈積法

此種方法是利用化學氣相沈積方式，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奈米線，如圖2-5，目前已有相當多利用此方法成長奈米線的文獻報導[21]。

2-3-3 物理氣相法(VLS)

以VLS 法製備氧化鋅奈米線為最常見之方法，方法主要是利用高溫將鋅的成長源加熱汽化或分解，鋅蒸氣與催化劑先形成低熔點之合金，鋅在合金中過飽和析出後，與氣氛中的氧結合形成氧化鋅奈米線，鋅蒸氣的來源有：氧化鋅粉與碳粉混合加熱還原成金屬鋅再蒸發、 $Zn(C_5H_7O_2)_2$ 加熱裂解、分子束磊晶、金屬鋅加熱蒸發，催化劑則有金、銅、氧化鎳等，以VLS 法製備之氧化鋅奈米線通常為單晶，其直徑與催化劑顆粒大小有關。

2-3-4 模板法



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、化學氣相沈積(CVD)、溶膠凝膠(sol-gel)...等方法將欲成長的材料填入孔洞內，因此奈米孔洞直徑就是氧化鋅奈米線之直徑，此法所製備之氧化鋅奈米線需將氧化鋁用0.5M 之氫氧化鈉溶掉，所得之氧化鋅奈米線為多晶結構。M. J. Zheng[26]在2000 年提出利用硝酸鋅為電解液，氧化鋁基板置於工作電極，施予相對於參考電極1V 之電壓，鋅箔置於輔助電極，如此一來，氧化鋅就沉積在氧化鋁的奈米孔洞裡。根據Y. C. Wang等人[27]之研究，藉由改變電泳電壓，可使氧化鋅形成奈米線或奈米管。模板法也是其他一維奈米材料常見的

合成方法之一。

2-3-5 化學溶液法

化學溶液法具有低溫、方便、製程簡單、生成物品質好等特點。近年來，已發展出在低溫水溶液中直接沈澱製造出不同金屬氧化物的方法[28-34]，這方法的原理就是利用異質成核(heterogeneous nucleation)，固體需要較高的活化能才能成核，所以較容易產生異質成核現象。加上晶體和基板間的界面能通常會比晶體和溶液間來的低，因此在低飽和比率下，基板上產生異質成核會比均質成核容易發生。可改變的水溶液的變數條件有濃度、溫度、pH 值和適當的總量、以及一些添加物的種類，如錯化合物或嵌離子等。

2-4 氧化鋅材料基本性質與應用

氧化鋅是一種金屬氧化物材料，它屬於六方晶系(Hexagon close-packing)中具有的 $P6_3mc$ ，晶格常數 $a=3.2539 \text{ \AA}$ ， $c=5.2098 \text{ \AA}$ ， c/a 比值為接近完美的1.633，如圖2-6，性質如表2-1。由於此種結構具有六方對稱，且沒有對稱中心，所以具有高的壓電特性。當在鋅和氧的氣氛下形成ZnO 單晶時，此單晶具有所謂金屬多餘(或氧缺乏)的現象，伴隨間隙型鋅原子(zinc interstitials)或氧空缺(oxygen vacancies)，

而產生置換型的n-type半導體。氧化鋅具有高的融點(1975°C)及熱穩定性，且其擁有較寬的能隙(3.37eV)，及高的激子結合能(exciton binding energy, 約60meV)。相較於其他高能隙半導體材料，如氮化鎵，其激子結合能約25meV，而氧化鋅材料比他們大得多，因此室溫下的發光效率比一般材料來得高[35]，非常適合作為短波長發光材料及紫外光雷射，目前已有多篇文獻發表氧化鋅材料在這方面的應用[36-38]。而在高頻、高功率電子元件的應用上，ZnO 除了與GaN 和SiC 有相同的應用外，更有較GaN 更好的幾項優點：(1)如上所提過的，ZnO 的激子結合能比GaN 大，(2)ZnO 有天然的基板，(3)化學濕式蝕刻可應用於ZnO 上，(4)ZnO 較可抵抗輻射損傷[39]。ZnO 本身也是種壓電材料，其偶和係數高，因此也可應用於表面聲波元件(surface acoustic wave, SAW)[40]，此外由於氧化鋅薄膜的高能帶間隙、高透光性、高折射率以及非線性光學係數等特性，使它於薄膜上的應用也相當廣泛。近年來氧化鋅材料在透明導電玻璃的應用上日漸受到重視，包括它具有高的穿透率及導電率。另外有關氣體感測器方面的應用，目前大都以金屬氧化物半導體材料為主，包括SnO₂及ZnO[39]，而氧化鋅氣體感測器的優點為靈敏度高、操作溫度低，主要偵測的氣體有CO、CO₂、NH₃等[41]。而氧化鋅薄膜也常被應用於表面聲波元件[42-43]、變阻器[44]、太陽能電池[45-46]、顯示器等元

件。

2-5 發光機制

氧化鋅為直接能隙 (direct band gap) 材料，發光效能佳，是製作UV光源的好材料。但是不論是研究塊材、薄膜及粉體，氧化鋅均有許多不同的發光機制被發表，如UV emission($\sim 3.3\text{eV}$)，green emission($\sim 2.2\text{eV}$)，orange emission($\sim 1.9\text{eV}$)，and near IR emission($\sim 1.6\text{eV}$)[47]。而且根據已發表的文獻，除UV光是屬於本質發光 (intrinsic emission) 外，其它都和電子在雜質能階間躍遷有關。因此，了解這些缺陷的形成原因及其發光機制對於發展氧化鋅UV發光元件就變得非常重要。下面就只針對紫外光放射和綠光放射做介紹。



2-5-1 紫外光放射 (UV emission)

氧化鋅的紫外光放射主要有兩種：一種為band-to-band emission[48]，其原理是利用外加能量將價帶中的電子激發到導帶，由於激發態的電子非常不穩定，因此當電子由導帶再掉回價帶時就會藉由光的形式放出能量。另一種紫外光放射為exciton emission[49]，激子 (exciton) 的定義是指靠庫倫吸引力束縛在一起的電子-電洞對，在氧化鋅裡激子的束縛能約 60meV ，常溫的熱擾動無法使激子分開成為自由電子與自由電洞，因此氧化鋅的激子可以在室溫下存在。我們

知道由於氧化鋅的激子結合能(exciton binding energy)相當大，因此室溫下的激子較不容易被分離而可以穩定存在。氧化鋅的激子能階位於導帶以下，因此，激發態的電子由導帶返回價帶時會先落於激子能階，再由激子能階躍遷至價帶，在大部分的文獻所發表的氧化鋅UV放光即激子能階躍遷至價帶的情形，能量會比3.37eV來得小，圖2-7所示。除了excitation會影響激發光的強度之外，材料的結晶性質及內部應力均會影響紫外光放射的強度[48]。

2-5-2 綠光放射 (Green emission)

另一個氧化鋅放光波段在可見光區，且其波長範圍呈現比較寬長，其產生的原因較複雜，與結構缺陷有關，受晶格中的氧空缺(oxygen vacancy)、鋅空缺(zinc vacancy)、氧原子摻雜(interstitial Oxygen)、鋅原子摻雜(interstitial zinc)等的影響，各研究群的解釋均不盡相同。最常被使用的解釋機制是K. Vanheusden[50]所提出的 V_{O}^{\cdot} (singly ionized oxygen vacancy) 模型，他以單一氧化態的氧缺陷 V_{O}^{\cdot} (singly ionized oxygen defect)及能帶彎曲(band-bending)之間的作用來解釋這個現象。一般而言氧化鋅晶體內的氧空缺(oxygen vacancies)會產生三種不同的電荷狀態： V_{O}^{\cdot} 此種氧空缺捕獲兩個電子，因此相對於晶體而言是中性的； V_{O}^{\cdot} 為單一氧化態的氧空缺，空缺內捕獲了一個電子，此種缺陷可由EPR測得； V_{O}^{**} 形式的氧空缺沒

有帶任何電子，相對於晶體而言帶兩價的正電。由於 V_{V} 被認為是非常淺層的施體(donor)[51]，因此大部分的氧空缺以 V_{O}^* 為主。若實驗中以光激發氧化鋅使價帶產生電洞，則 V_{O} 與電洞的再結合(recombination)即放出能量2.42eV的綠光，波長約510nm~525nm，如圖2-8所示。Bixia Lin[52]利用full-potential linear muffin-tin orbital method所計算出的各種缺陷能階成功的解釋其所觀察到的氧化鋅green emission現象是由於氧原子佔據的鋅空缺形成的 O_{Zn} 缺陷(antisite defect)所致，由導帶躍遷至 O_{Zn} 能階所放出的光能量為2.38eV也正好是綠光範圍，如圖2-9所示。除了氧空缺會影響發光性質外，鋅的雜質也會有影響，W. Li[53]於氧化鋅薄膜高溫退火過程中，發現過剩的鋅會擴散到晶體中並釋出自由電子而使 V_{O}^* 接受電子後形成 V_{O}^{**} ，因此退火後其發光強度反而變弱。

2-6 氧化鋅的摻雜

氧化鋅本身即為n型半導體，這是因為使用傳統半導體設備所研製出來的薄膜，大多是鋅含量偏多的組成，因此在先天上材料性質就偏向n-型半導體。其載子濃度約 10^{17}cm^{-3} ，電阻率約 $10^6(\Omega \cdot \text{cm})$ [54]，若是在氧化鋅內摻雜一些雜質原子包括硼、鋁、鎵等元素，即可將載子濃度提高到 $10^{20}\sim 10^{21}\text{cm}^{-3}$ ，除了有助於應用在雷射二極體上[55]，

應用在透明電極上也是可行的，尤其是AZO (Al-doped ZnO)[56-60]薄膜由於可以大幅降低生產成本及毒性的問題，已有替代ITO 產品的潛力[61]。

另外在光儲存媒介上，目前的主流是藍光雷射，但是隨著儲存容量的增加，下一個世代的雷射光源將是紫外光半導體雷射[62]。目前氧化鋅n型半導體雜質元素以III族的鋁、鎵、銻及VII族的氯、碘為主[55,63]，摻雜鋁的氧化鋅薄膜其電阻率可降至 $10^{-4}(\Omega \cdot \text{cm})$ [61]。在p型氧化鋅半導體方面，大多利用氮或磷來摻雜[64]。另外也有利用鎵、鋁或銻和氮或磷共摻雜(co-doping)的方式來製備[65]。這種方法是使用一種較易擴散的元素，夾帶另一種不易擴散或不容易穩定存在於氧化鋅薄膜中的元素一起加入氧化鋅薄膜中，使之產生原子取代反應。圖2-10可知氮素不易溶解於氧化鋅薄膜中，所以使用鎵原子來作牽引元素，如圖2-11，經過鎵元素的牽引使得氮原子的溶解率明顯提升了數倍，即表示在氧化鋅薄膜中可參與取代氧原子的氮原子增多了。此外也有有幾個團隊(D. C. Look and Y. R. Ryu)[66]曾經成功的使用特定的基材，如GaAs, InP 單晶材料作為基材，而將氧化鋅薄膜成長於上述基材上，並利用熱處理的方式使基材中的元素往氧化鋅薄膜處擴散，在圖2-12 中可以清楚的觀察到As元素並不只存在GaAs基材之中，而且也已經成功的擴散於氧化鋅薄膜，但是用此種生成的p-type

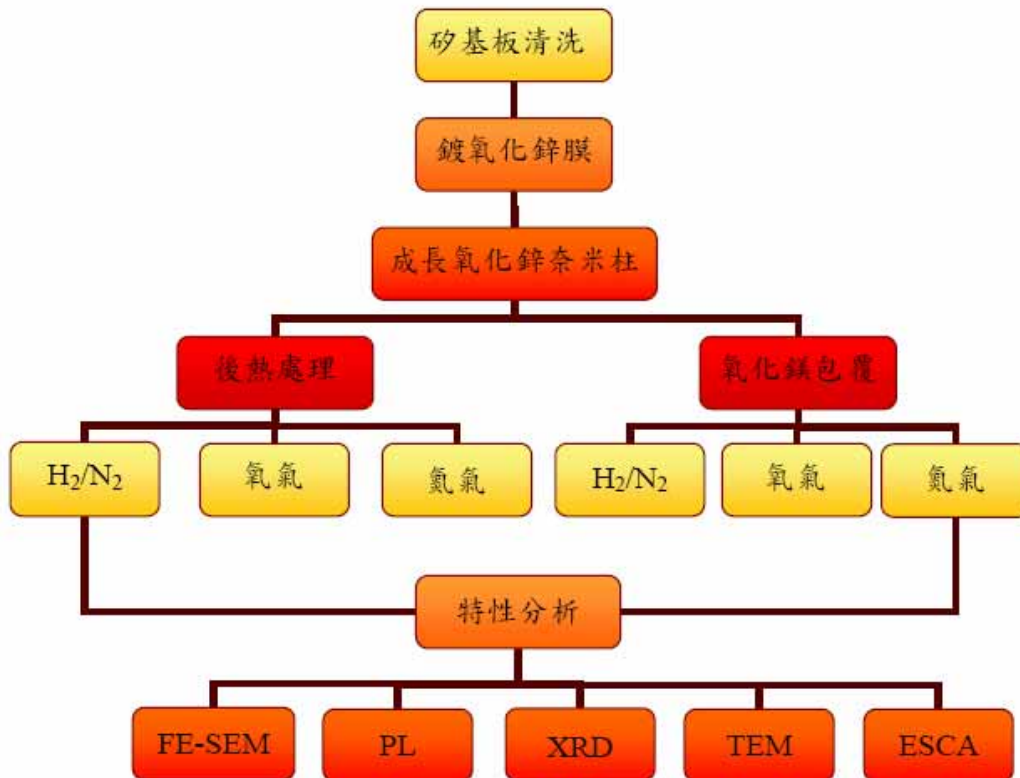
氧化鋅在後段熱處理的穩定性和再現性不佳，所以在美國的M. Yan 等人在2003 年提出利用脈衝雷射蒸鍍法(pulsed laser deposition, PLD) 在氮化鎘基板上成長鎘-摻雜的氧化鋅奈米柱[67]，經過摻雜鎘的氧化鋅奈米柱具有良好的光電特性圖2-13 所示，因此可廣泛的應用在光電元件上。



第三章 實驗方法與步驟

3-1 實驗流程圖

實驗流程圖如下，詳細節將在3-2節敘述。



3-2 試片製備

3-2-1 基板製備與清洗

本實驗我們是用射頻濺鍍機沉積氧化鋅薄膜在p型矽基板上，膜厚約100 nm，靶材純度是99.99 %氧化鋅靶材。矽基板先用一般的半導體程序清洗後再放入腔體，本實驗的濺鍍條件是交流功率65W，濺鍍壓力10 mtorr，濺鍍時間為10分鐘。

3-2-2 反應溶液的配製

依據Vayssieres 等人提出的方法製備水溶液，將硝酸鋅($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)與六亞甲四酸($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, HMT)以1:1 溶於水中。六亞甲四酸(HMT)是沒毒性、水溶性的環狀高分子，酸性溶液中，官能基N，會被分解出來，形成 NH_3 。 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和 HMT 在水中合成氧化鋅奈米線。

本實驗使用溶液濃度0.01M，之後再把鍍有氧化鋅薄膜的矽基板放入溶液中，放入烘箱在 75°C 下反應10小時，然後取出基板，用清水沖洗並在 55°C 下乾燥，如同預期，會長出排列成陣式的氧化鋅奈米柱。

3-3-3 氧化鎂包覆處理

我們把氧化鋅奈米柱的矽基板放入醋酸鎂($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)和碳酸鈉(Na_2CO_3)的混合水溶液中，溶液濃度從0.01~0.1M，維持在室溫

持續攪拌30分鐘~270分，然後取出試片並在80^oC下乾燥24小時，再放入3吋石英爐管中，在氮氣下以300^oC持溫30分鐘。

3-2-4 退火處理

將長有氧化鋅奈米柱的矽基板放入3吋石英爐管中，進行退火處理，通入的氣氛是氧氣、氮氣、氫氣和H₂/N₂(5%/95%)，氧化鋅奈米柱的退火時間是30分鐘，溫度為200^oC、400^oC、600^oC、800^oC、1000^oC，另一方面，氧化鋅奈米柱在經過氧化鎂包覆處理後再經過熱處理則是持溫5分鐘或30分鐘，溫度為600^oC、700^oC、800^oC、900^oC。



3-3 實驗設備

3-3-1 射頻磁控濺鍍系統 (RF Magnetron Sputter System)

濺鍍系統主要是由濺鍍腔體及濺鍍槍組成，濺鍍槍之電源供應器以同軸電纜將功率輸出至濺鍍槍，操作時需導入冷卻水避免磁鐵及靶材過熱，以免對系統有不利影響。過程中所通入的工作氣體，利用兩個質量流量計(mass flow controller)分別控制導入氧氣與氫氣之氣體流量。

射頻(RF，radio frequency)電源是在二極間施以高頻(13.56MHz)

之正負極切換，由於離子質量遠大於電子，當正負極切換導致電場改變頻率超過50Hz，離子將不再隨電場改變其運動方向，但電子運動方向仍隨著電場而變。射頻濺鍍系統即是利用自然背景輻射產生的電子在射頻電場中獲得能量後，與中性粒子碰撞以產生更多的帶電粒子，氣體放電不再靠離子撞擊靶材後產生的二次電子來維持，靶材即使為非導體，也不會有電荷累積的問題。而在固態表面的原子衝擊出來且在氣相中備製沉積的元素以進行薄膜沉積。如圖3-1 所示。射頻濺鍍系統會在靶電極上串聯一匹配網路(matching network)，利用串聯調諧可變電容(C-Tune)、並聯匹配可變電容(C-Load)抵消感抗，讓負荷的阻抗只剩下電阻值，以將反射波功率降到最低^[30]。射頻濺鍍具有：(1)可應用於介電材料濺鍍 (2)較易做高活性金屬的濺鍍 (3)可在較低的氣壓下作濺鍍 (4)濺鍍原子能量高，使薄膜附著性及結構較佳等優點。

3-3-2 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~400 ±1，恆溫反應系統的裝置是內箱不銹鋼板，P.I.D 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。

3-4 分析設備與方法

3-4-1 掃描式電子顯微鏡(SEM)

本實驗所使用的掃描式電子顯微鏡為JEOL JSM-6500F，其電子槍為場發射式，掃描式電子顯微鏡主要是用來觀察物體的表面形貌。掃描式電子顯微鏡有兩大優點，解析度高，景深(depth of focus)大，且試片的處理也很簡單，使SEM 在科學研究上，被廣泛使用。掃描式電鏡的構造主要可分成四部分：電子槍、真空系統、樣品室、及電子光學系統、等四個主要部分。在我們實驗中，掃描式電子顯微鏡的用途主要是平面觀察(plan-view)和橫截面觀察(cross-sectional)，這部分的成像主要是二次電子成像。當試片受到入射電子撞擊，會釋放出弱鍵結的電子，稱為二次電子。二次電子屬於低能量電子，只有距離試片表面約 5-50 nm 部分材料的二次電子，才有機會跑出試片表面，所以可偵測到的二次電子的數量，會受到試片表面的影響，可藉此來觀察試片的表面形貌。

3-4-2 光激螢光光譜儀(Photoluminescence)

Photoluminescence (PL)為一種非接觸性的光學量測，具有不破壞受測樣品表面結構的優點，近來已成為一種用途廣泛的量測工具。經由PL光譜的能量解析，可以決定固態材料與元件之能隙(band gap)大

小，識別材料中的缺陷(defects)及雜質(impurity)。而且經由不同種類的激子(exciton)之螢光強度對溫度的變化分析，能更進一步計算出材料內細部的能階(energy level)分佈，有助於改善材料的成長品質。在這裡我們使用PL 來分析氧化鋅奈米柱的光激發特性。PL 的操作原理如圖3-2 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，隨後電子就會躍遷回基態，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，其中釋放出來的光能就是我們所說的 photoluminescence，它和過程中激發態和基態兩能階的能差有關。



3-4-3 X 光繞射儀(XRD)

X 光繞射儀可有多種分析模式，本實驗是用 θ - 2θ scan (wide-angle scan) 來分析。我們利用X光繞射儀鑑定基材上總體奈米線的結構。X光繞射分析是最常使用的晶體結構鑑定技術，其原理是樣品在受到單色X光的照射後，當樣品中某些晶體之結晶面和入射光相夾 θ 角 (Bragg's angle)，而此角度剛好符合布拉格繞射條件時($n\lambda=2d \sin\theta$)，入射光就會被此結晶面所繞射。本實驗所使用的儀器為M18XHF，其操作條件是:以銅鈹(Cu, $\lambda_{\text{Cu}}=1.5405\text{\AA}$)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(2θ)從 $20^\circ\sim 60^\circ$ 。

3-4-4 穿透式電子顯微鏡(TEM)

本實驗是使用Philips TECNAI 20 檢查氧化鋅奈米柱的形貌和結構。穿透式電子顯微鏡是利用電子與物質作用，產生繞射和散射電子來研究物質細微結構的儀器，也可以截取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。

3-4-5 化學分析電子儀分析(ESCA)

化學分析用電子光譜儀(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)，也稱為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，當其有足夠能量的電磁波(X-ray)照射在試片表面，試片原子內的電子吸收電磁波的能量，自原子內游離出來，稱為光電子(Photoelectron)。光電子動能(K_E)為入射電磁波的能量($h\lambda$)，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

$$K_E = h\lambda - B.E. - F$$

$h\lambda$ 是入射X光之能量， F 為儀器之工作函數，為一定值。如此BE即可計算得知。因為任何元素不同能階之結合能有其定值，固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XPS

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，以致以XPS 做微量分析會有相當高的準確性。

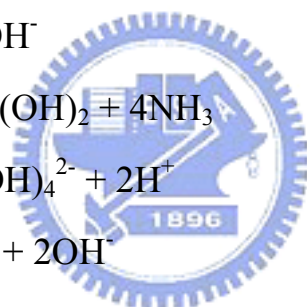
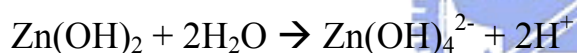
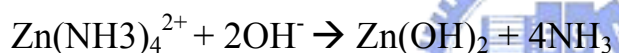


第四章 氧化鋅奈米柱的後熱處理

4-1 氧化鋅奈米柱的基本性質和成長特性

我們使用鍍有氧化鋅薄膜的矽基板置入濃度0.01M硝酸鋅($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和六亞甲四酸(HMT)的混合水溶液中，維持75°C 的反應溫度10小時生成出氧化鋅奈米柱。

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和 HMT 在水中合成氧化鋅奈米柱，其反應過程詳述如下[66-67]：



而 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 為四面體結構，其尖端處為最快成長處，邊緣為第二快成長處，晶面為最慢成長處，所以就形成 $V\langle 0001 \rangle > V\langle 01-1-1 \rangle > V\langle 01-10 \rangle > V\langle 01-11 \rangle > V\langle 000-1 \rangle$ 最快成長方向的面會消失，隨著時間的增長，自然就形成長柱狀的氧化鋅。

根據在本實驗室先前的研究中[68]可知經由化學溶液法所生長出的氧化鋅奈米柱的表面形貌為波浪狀結構，表面粗糙度約為0.5~1 nm，此外，我們也觀察在氧化鋅奈米柱內部有一些疊差缺陷的形成。

但是這種程度的表面粗糙度與疊差缺陷並不會顯著的影響結晶品質，仍是單晶的結構，且在垂直奈米柱的方向的晶格距離為0.51 nm和文獻中所記載C軸晶格距離是相當接近($c=0.521$ nm)。另外，我們也觀察到氧化鋅奈米柱是從氧化鋅晶粒間的晶界中成長，形成的原因推測是與溶液在氧化鋅奈米柱成核與成長的反應有關。圖4-1 (a)為鍍在矽基板上的氧化鋅薄膜的高倍率掃描式電子顯微鏡圖圖，由圖中可以發覺氧化鋅薄膜是類似圖4-1 (b)，具有類似圓柱結構，表面具有波浪狀。為了了解氧化鋅奈米柱的成長方式，我們利用購買來的PS球(100 nm和500 nm)堆疊在矽基板上成最密堆積，然後在PS球上鍍上氧化鋅薄膜，經由不同尺寸的PS球模擬出不同曲度的表面形狀。然後再放入硝酸鋅和六亞甲四酸的混合水溶液中，維持75^oC 的反應溫度10小時生成出氧化鋅奈米柱，如圖4-2 (a)(b)。由圖4-2 (a)(b)中可以發現，氧化鋅奈米柱所成長出的位置會有所不同，其示意圖如圖4-2 (c)。當使用較大尺寸(500 nm)的PS球時，因表面的曲度較小所以除了在球與球之間的凹陷處生長出氧化鋅奈米柱之外，在球面上也會氧化鋅奈米柱生成。而使用較小尺寸(100 nm)的PS球時，因表面的曲度較大所以大部分的氧化鋅奈米柱生長在球與球之間的凹陷處，此實驗可以了解到氧化鋅奈米柱成長在氧化鋅晶界上的影響因素，此也暗示了可利此機制控制氧化鋅奈米柱成長位置。

4-2 H₂/N₂ (5%/95%)後熱處理

在本實驗中，將長有氧化鋅奈米柱的矽基板放入三吋石英爐管中，通入氧氣、氮氣、H₂/N₂ (5%/95%)，流量為5sccm，在各種溫度下(200^oC、400^oC、600^oC、800^oC、1000^oC)，持溫30分鐘。然後觀察氧化鋅奈米的結構和光學性質的變化。

4-2-1 光學性質分析

圖4-3為經過H₂/N₂後熱處理氧化鋅奈米柱室溫下的光激發光特性圖。在氧化鋅的光激發光中有本質躍遷和本質缺陷二種機制，其本質躍遷峰波長[又稱紫外光(UV)峰(3.3 eV)]約在377 nm，而本質缺陷所引發的綠光(2.2 eV)峰波長約在595 nm，紫外光光波通常歸因於與激子相關的活動(exciton-related activity)[69]，而可見光光波可能是由於本質缺陷躍遷造成的，例如氧空缺或鋅的插入式原子[70]。由圖4-1可比較本質躍遷峰和本質缺陷的發光強度，可以知道原始未經過處理的氧化鋅奈米柱本身存在著許多缺陷，雖然這些奈米柱還是呈現單晶的晶體。圖4-3為經過H₂/N₂後熱處理氧化鋅奈米柱室溫下的光激發光特性圖。由圖4-3中可發現綠光峰值的強度會隨著熱處理溫度上升而有下降，到達800^oC時則幾乎完全消失。這是因為在H₂/N₂後熱處理的條件下本質缺陷會被減少。另外會導致產生綠光峰值的本質缺陷或是

雜質在 H_2/N_2 氣氛下熱處理是會使其變成不易起化學變化的狀態，這是因為氫原子是容易且適合存在於好幾種晶格位置。而其中氫原子最穩定存在的位置是在鋅原子和氧原子的中間，當氫原子存在於這個位置時則氫原子是一個淺的施子(shallow donor)。然而當在 $800^{\circ}C$ 熱處理後，在紫外光峰的強度幾乎快要消失，這是因為在高溫 H_2/N_2 氣氛熱處理下， H_2/N_2 氣氛會有蝕刻效應及還原效應[71]，進而使氧化鋅奈米柱的晶體結構會被嚴重的破壞。

4-2-2 表面形貌觀察

圖4-4為氧化鋅奈米柱在 H_2/N_2 氣氛經熱處理後的掃描式電子顯微鏡圖。圖4-2 (a)為原始濃度0.01M水溶液中， $75^{\circ}C$ 的反應溫度10小時生成出氧化鋅奈米柱，其長度約為 $1\ \mu m$ 。由圖4-4 (a)所示，當氧化鋅奈米柱經過 $400^{\circ}C$ 的 H_2/N_2 氣氛熱處理，可以發現蝕刻效應並沒有顯著地發生，然而當溫度上升至 $600^{\circ}C$ 時，氧化鋅奈米柱的某些區段的半徑已有縮小的情況，如圖4-4 (c)。當溫度上升至 $800^{\circ}C$ 時，所有的氧化鋅奈米柱均已瓦解而傾倒在基板上，這是因為 H_2/N_2 的蝕刻效應。這個現象和上述的光激放光特性是相互吻合的。

4-2-3 微結構特性分析

圖4-5為氧化鋅奈米柱X-ray繞射圖的(002)繞射峰強度圖。圖中顯

示當氧化奈米柱在經過 H_2/N_2 氣氛的後熱處理，(002)繞射峰強度會隨著溫度上升而增加，直到 $600^{\circ}C$ 到達最大值，然後當溫度升至 $800^{\circ}C$ 時，(002)繞射峰強度幾乎下降至消失，代表氧化鋅的晶體結構幾乎完全瓦解。這個現象和先前提到光學性質和表面形貌都可互相驗證，得到一致的結果。

4-3 氧氣和氮氣的後熱處理

由於氧化鋅奈米柱在經過氧氣和氮氣的後熱處理所表現出的光學和結構特性均有類似的趨勢和現象，所以我們將這二種的後熱處理整理在同一節內討論。



4-3-1 光學性質分析

圖4-4為經過各種不同後熱處理氧化鋅奈米柱室溫下的光激發光特性圖。圖4-6 (a)和4-6 (b)分別為氧氣和氮氣熱處理後氧化鋅的光激發光光譜，圖中 $1000^{\circ}C$ 的紫外光峰值強度分別縮小為0.03和0.02倍。從圖中我們可以明顯的發現其紫外光峰值的強度會隨著 H_2/N_2 熱處理的時間增加而增加，這個現象會一直持續到當處理溫度到達 $1000^{\circ}C$ 時會達到最大值。相對的，在綠光峰值的部分也是有類似的趨勢，只是其峰值強度會隨著溫度的增加而遞減，當溫度到達 $1000^{\circ}C$ 時，綠光峰值的強度幾乎與背景訊號相當。為了讓後熱處理的效果能夠更簡單

的表示出，所以我們利用圖4-6 (a)、4-6 (b)配合圖4-1 (a)轉換成圖4-7。

圖4-7是以光學品質的形式來表示分析後熱處理的效果。所謂的光學品質是以紫外光放射強度(I_{UV})和可見光放射強度(I_{DLE})的比值做為衡量的基準。由圖4-7可以清楚地觀察到光學品質會隨著後熱處理的溫度上升而有顯著的改善。在 H_2/N_2 氣氛下，溫度高於 $600^{\circ}C$ 時，則比值會大幅的降低，這是因為氧化鋅奈米柱的晶體結構遭到破壞，如圖4-4 (d)。而在其它的氣氛下，後熱處理的溫度上升會得到大約30倍的光學品質，此意味著氧化鋅奈米柱經過後熱處理可以成功的提高光學品質，同時也暗示著在提高光學品質的機制主要由處理溫度影響而不是處理氣氛。



4-3-2 表面形貌觀察

在原始氧化鋅奈米柱的表面形貌上如同之前所提及的尺寸一樣，而其長度約為 $1 \mu m$ 。圖4-6為氧化鋅奈米柱在氧氣氛熱處理後的掃描式電子顯微鏡圖。在低於 $800^{\circ}C$ 以下的後熱處理溫度，氧化鋅奈米柱的表面形貌並不會隨著溫度的高低而有所變化，如圖4-8 (a)-(d)所示。而在另一方面，同樣的現象也發生在氬氣後熱處理的實驗中，如圖4-9 (a)-(d)。但是其中我們觀察到當後熱處理溫度到達 $1000^{\circ}C$ 時，氧化鋅奈米柱的外觀形貌會有巨大的改變，如圖4-8 (d)和圖4-9

(d)，從原始的類似柱子狀轉變成不規則形狀，對照到光學品質上(圖4-7)，這些不規則形狀的氧化鋅是具有最好的光學品質，這是接下來值得我們繼續來探討的。

4-3-3 微結構特性分析

圖4-10為氧化鋅奈米柱X-光繞射圖的(002)繞射峰強度圖。圖中顯示當氧化奈米柱在經過氧氣氛和氮氣的後熱處理，(002)繞射峰強度並不會隨著溫度上升而增加，而是沒有一定的規則，這和在 H_2/N_2 氣氛的後熱處理的趨勢不同，尤其在高於 $800^{\circ}C$ 下也不會有(002)繞射峰強度突然下降的變化，而且在這一種氣氛下各自(002)繞射峰強度的趨勢都不相同。



為了討論這些不規則形狀的氧化鋅為什麼是具有最好的光學品質，所以我們使用穿透式電子顯微鏡來探討在原子尺度的變化。圖4-11 (a)為氧化鋅奈米柱經過 $1000^{\circ}C$ 氮氣後熱處理的高倍率掃描式電子顯微鏡圖。由圖中可以清楚地看到氧化鋅奈米柱的長度縮短至 $300\sim 400\text{ nm}$ 左右和原本的長度 $1\text{ }\mu\text{m}$ 縮短了許多，並且有許多的氧化鋅奈米柱會和鄰近氧化鋅奈米柱有部分互相連接合併的現象。由選區電子繞射圖形圖4-11 (b)(插圖)可以發現繞射點已不呈現圓形，而是類似橢圓形，故合併後的氧化鋅奈米柱的原子在a軸(或b軸)和c軸並不是很

完美的排列，由此可知經過高溫 1000°C 後熱處理會顯著的改變結晶品質。圖4-11 (c)為高解析放大倍率的顯微圖片，從圖中可以發現有一區是沒有晶格影像的，就也是說在氧化鋅奈米柱表面有非結晶的氧化鋅，而在其它部分是結晶結構，這顯示了在同一根的氧化鋅奈米柱內同時具有非結晶和結晶結構。此外在圖4-11 (d)可觀察到在氧化鋅奈米柱的邊緣有類似乎板狀的結構，如箭頭所標示的地方。從以上述的討論可以歸納出幾個結果，在經過 1000°C 的氧氣(或氮氣)的後熱處理，其晶體內部的結構產生變化，出現了許多非結晶區，但這些非結晶區並不會破壞其計量比比例，也就是說非晶區的形成只得存在於內部的缺陷變少了，並且高溫處理也使得氧化鋅奈米柱表面的穩定度提升，減少表面活性所造成的影響。



第五章 氧化鎂的摻雜

5-1 控制氧化鎂包覆量

氧化鋅奈米柱在一般成長條件之下，其直徑約為 65nm 而其長度約為 1 μm ，如圖 5-1 (a) 所示。首先我們先利用溶液濃度來調整氧化鎂附著在氧化鋅奈米柱的量。本實驗的變因是溶液濃度，將長有氧化鋅奈米柱的矽基板分別放置入濃度 0.01M、0.03M、0.1M 醋酸鎂 ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) 和碳酸鈉 (Na_2CO_3) 的混合水溶液中，維持在室溫持續攪拌 30 分鐘。在經過不同時間的氧化鎂包覆處理之後，我們發現其外觀形貌有明顯的改變，如圖 5-1 (b) 所示。當在溶液濃度在 0.01M 時，可以看出在氧化鋅奈米柱的表上有少量的氧化鎂奈米顆粒，當隨著溶液濃度增加時，可以看出增加氧化鎂奈米顆粒的附著量，如圖 5-1 (c)。但是當溶液濃度過高 (0.1M) 時，就不再形成氧化鎂奈米顆粒而是形成很厚的一層氧化鎂的膜，而且完全覆蓋住氧化鋅的奈米柱，如圖 5-1 (d) 所示。

接著我們試著利用試片放置入醋酸鎂和碳酸鈉的混合水溶液中的時間來調整氧化鎂附著在氧化鋅奈米柱的量。本實驗的變因是試片放置入水溶液中的時間，將長有氧化鋅奈米柱的矽基板放置入濃度 0.01M 的水溶液中，維持在室溫，時間分別為 5 分鐘、30 分鐘、90

分鐘、270 分鐘。由圖 5-2 (a)可以看出當實驗條件為 5 分鐘，可以看出在氧化鋅奈米柱的表上有稀疏的氧化鎂奈米顆粒。當隨著放置時間增加時，氧化鎂奈米顆粒的量會有增加的趨勢，在此趨勢中可以發現雖然有增加的現象，如圖 5-2 (b)。由圖 5-2 (c)(d)可以發現在經過 90 分鐘後所增加的量已經不多。在接下來的實驗中我們採用 0.01M 的溶液濃度，時間為 5 分鐘、30 分鐘和 270 分鐘。

5-2 氧化鎂包覆機制

在氧化鎂包覆的機制主要利化學鍵結和靜電的吸引力[72]。因為氧化鋅奈米柱表面在水溶液中會有水解反應發生，而使表面產生帶有 OH 基的官能基，OH 官能基可以和氧化鎂表面的氧直接形成鍵結，這時H成為連接氧化鋅奈米柱與氧化物之間的架橋，或者OH⁻基和Mg²⁺離子以靜電引力結合，進而在接下來的反應中導致氧化鎂能夠包覆在氧化鋅奈米柱的表面。在靜電的吸引力方面，也有可能部分的氧化鎂的O²⁻和氧化鋅的Zn²⁺互相吸引而附著在表面上。

5-3 氧氣氮熱處理效應

接著為了使氧化鎂能擴散進入氧化鋅奈米柱內，故我們分別選取濃度實驗條件為0.01M，放置時間為5分鐘、30分鐘、270分鐘的具有

氧化鎂包奈米顆粒包覆氧化鋅奈米柱做在氧氣氛下的熱處理。將覆蓋氧化鋅的薄膜的矽基板放入三吋石英爐管中，通入氧氣，流量為 5sccm，溫度分別是 700°C 、 800°C 和 900°C ，持溫5分鐘。

5-3-1 光學性質分析

圖 5-4 (a)為溶液濃度為 0.01M為，放置時間為 5 分鐘，在氧氣氛下經過不同溫度的熱處理的氧化鋅奈米柱光激發光圖。由圖 5-4 (a)可以發現，在經過 700°C ，5 分鐘的熱處理並沒有發現在紫外光放射光波其波峰有藍位移的現象，但是在經過 800°C 以上的熱處理後則可以發現有 3-4 nm左右的藍位移的現象，這個現象代表了已有氧化鎂擴散進入了氧化鋅奈米柱，這個需要高於某一溫度才會發生擴散的現象已有文獻提到類似的情形[73]。而在可見光放射光波的部分在經過氧化鎂包覆後呈現明顯的下降的現象，這可能是因為氧化鎂的包覆修飾了存在於氧化鋅奈米柱的表面缺陷，進而減弱了可見光放射強度。然而在經過 900°C 的熱處理後，可見光發射強度幾乎恢復到和原始的氧化鋅奈米柱相同，而且在其它波長的可見光均有上升的現象。而圖 5-4 (b)代表溶液濃度為 0.01M為，放置時間為 30 分鐘，在氧氣氛下經過不同溫度的熱處理的光激發光圖。從圖 5-4 (c)的可以發覺有著和圖 5-4 (c)類似的情形，均是在經過 700°C ，5 分鐘的熱處理並沒有發現

在紫外光放射光波其波峰有藍位移的現象，但是在經過 800^oC 以上的熱處理後則可以發現有 6-7 nm 左右的藍位移的現象，代表增加氧化鎂奈米顆粒的密度也增加了 Mg_xZn_{1-x}O 量的形成。而在可見光發射的部分，在經過 900^oC 的熱處理後，可以和圖 5-4 (a) 做比較，發現不僅在可見光強有增強的現象，且可見光放射波長有更顯著的藍位移現象，此現象和紫外光發射波長藍位移的增加代表有更多的氧化鎂和氧化鋅奈米柱反應。圖 5-4 (c) 為溶液濃度為 0.01M，放置時間為 270 分鐘，在氧氣氛下經過不同溫度的熱處理的光激發光圖。從圖 5-3 可以發現和圖 5-4 (a)、圖 5-4 (b) 相似的情形，只是在紫外光放射波長有更大的藍位移，約 9-10 nm，而在可見光放射部分和圖 5-4 (b) 的情形並無很大差異，而根據文獻[74]可以得知我們的 Mg 摻雜量大約在 0.05 莫耳分率。

接著我們針對實驗條件為溶液濃度為 0.01M 為，放置時間為 270 分鐘的氧化鋅奈米柱做 900^oC，30 分鐘的氧氣熱處理量測光激發光特性，由圖 5-5 所示。在圖 5-5 中，經過 30 分鐘的熱處理的氧化鋅奈米柱的光激發光譜，呈現較少藍位移的紫外光放射光波，且有較強的強烈的可見光光波，這可能是因為在高溫長時間的熱處理下氧化鋅奈米柱的本質已經受到影響，進而使光激發光特性受到影響。

5-3-2 表面形貌效應與微結構特性分析

接下來我們觀察經過氧氣熱處理後氧化鎂奈米顆粒包覆氧化鋅奈米柱的表面形貌，我們針對實驗條件為溶液濃度 0.01M，放置時間為 270 分鐘的試片來做分析。圖 5-6 為氧化鎂包覆氧化鋅奈米柱經過不同溫度熱處理後的掃描式電子顯微鏡圖。在經過 700^oC 的氧氣熱處理後，可以發現氧化鎂的表面形貌和原始未處理的相差不多，如圖 5-6 (a)(b) 這個結果和光激光圖所顯示的現象相同，氧化鎂和氧化鋅的互溶反應並沒有明顯的開始。然而在經過 800^oC 的氧氣熱處理後，氧化鎂的表面形貌開始有了些許的變化，如圖 5-6 (c)(d) 所示。而經過 900^oC 的氧氣熱處理後，氧化鎂的表面形貌就有明顯的改變，由圖 5-6 (e)(f) 所示，可以看出只有微量的氧化鎂附著在氧化鋅奈米柱上，這和原始大量附著的氧化鎂明顯的不同，代表氧化鎂和氧化鋅已有互溶反應。

接下來我們利用 X-光繞射來分析經過熱處理的氧化鎂包覆處理的氧化鋅奈米柱。圖 5-7 為過熱處理的氧化鎂包覆處理的氧化鋅奈米柱 X-光繞射光譜圖形，其實驗條件為溶液濃度 0.01M 和放置時間 270 分鐘，從中可以觀察到沒有經過熱處理和經過熱處理的氧化鋅奈米柱的 (002) 繞射峰的位置均沒有明顯的位移，這顯示了經過氧化鎂摻雜的氧化鋅奈米柱的晶格常數幾乎維持和未摻雜的氧化鋅奈米柱是相

同的，且晶格結構仍是wurtzite。

5-3-1 化學鍵結能分析

圖5-8為氧化鎂包覆氧化鋅奈米柱經過氧氣熱處理後的鎂元素(Zn 2p) XPS 核心能階光譜圖。由圖中可發現，經過900°C氧氣熱處理的氧化鎂包覆氧化鋅奈米柱的Zn 2p光譜傾向較高的束縛能階，峰值改變約為0.2-0.6 eV，Zn 2p峰值的位移可能意味著內部原子組成比例遭到改變。圖5-9為氧化鎂包覆氧化鋅奈米柱經過氧氣熱處理後的鎂元素(Mg 2p) XPS 核心能階光譜圖。我們先對一組參考樣品(原始的氧化鋅奈米柱)分析其鎂元素的能譜，在這個試片上並沒有偵測到任何鎂訊號。然而，在經過900°C氧氣熱處理過的氧化鎂包覆氧化鋅奈米柱上偵測到Mg 2p波峰，這個Mg 2p波峰的訊號是先經由氫離子作大約30秒的蝕刻後才開始偵測，因此，當在接收Mg 2p的訊號時，氧化鋅奈米柱的前端已被蝕刻，所以我們所偵測到的鎂離子訊號，應該就是氧化鋅奈米柱內部所含有的元素，而且可以發現Mg 2p的位置與理論數據計算上的計量比氧化鋅材料之Mg 2p光譜位置(~50.8 eV)有所差距(0.5~0.6 eV)，這些證據可以證明經氧化鎂經過熱處理後有摻雜的效應。

另外從O 1s光譜中可以發現，在經過氧氣熱處理後氧化鋅奈米柱

的O 1s光譜的位置有明顯的偏差傾向，傾向較高的束縛能階，峰值改變約為~0.6 eV，這可能是代表部分氧原子和鎂原子已互相鍵結或是在氧化鋅表面上有OH的鍵結[75]，如圖5-10。

5-4 氮氣氛熱處理效應

接著我們對實驗條件為 0.01M 溶液濃度，放置時間 270 分鐘的氧化鎂包覆處理的氧化鋅奈米柱做氮氣氛熱處理。實驗方法和氧氣熱處理相同。

5-4-1 光學性質分析




圖5-11為是氧化鎂包覆氧化鋅奈米柱室溫下的光激發光特性。在圖5-11中，經過氮氣氛下的熱處理的光激發光譜，有許多和氧氣氛熱處理的光激發光譜相似的地方。在氮氣氛熱處理下只有在800°C以上才會在紫外光發射光波有藍位移的現象，這和氧氣氛熱處理下是相同的。而且在900°C紫外光發射光波的藍位移的距離約9-10 nm，這和在氧氣氛熱處理下的結果是相似的(參照圖5-4 (c))，由此可推知在氧氣氛下並沒有對合成 $Mg_xZn_{1-x}O$ 有明顯幫助。另外在可見光發射光波強度在800°C的熱處理下已經上升至和900°C熱處理下有相當接近的強度，這個現象和在氧氣氛熱處理下有所不同，這個情形應該是進行氧化鎂溶入氧化鋅奈米柱時，在氧氣氛下進行熱處理是對

減少氧空缺密度有所幫助。

5-4-2 表面形貌效應與微結構特性分析

圖 5-12 為氧化鋅奈米柱在氮氣熱處理後的掃描式電子顯微鏡圖。在氮氣氣氛下熱處理的結果大多和在氧氣氣氛下是類似的。在經過 700^oC 的氧氣熱處理後，可以發現氧化鎂的表面形貌和原始未處理的相差不多，如圖 5-12 (a)(b)，這個結果和光激光圖(如圖 5-11)所顯示的結果相符合，氧化鎂和氧化鋅的互溶反應並沒有明顯的開始。然而在經過 800^oC 的氧氣熱處理後，氧化鎂的表面形貌開始有了些許的變化，如圖 5-12 (c)(d)所示。而經過 900^oC 的氧氣熱處理後，氧化鎂的表面形貌就有明顯的改變，由圖 5-12 (e)(f)所示，可以看出只有微量的氧化鎂附著在氧化鋅奈米柱上，這和原始大量附著的氧化鎂明顯的不同，代表氧化鎂和氧化鋅已有互溶反應。

圖 5-13 為過熱處理的氧化鎂包覆處理的氧化鋅奈米柱 X-ray 繞射光譜圖形，從中可以觀察到沒有經過熱處理和經過熱處理的氧化鋅奈米柱的(002)繞射峰的位置均沒有明顯的位移，這顯示了經過氧化鎂摻雜的氧化鋅奈米柱和未摻雜的氧化鋅奈米柱的晶格結構仍是 wurtzite。

5-4-3 化學鍵結能分析

圖5-14為氧化鎂包覆氧化鋅奈米柱經過氧氣熱處理後的鎂元素(Mg 2p) XPS核心能階光譜圖，經過氫離子蝕刻30秒後氧化鋅奈米柱的表面取得。參考樣品沒有偵測到任何氫訊號，然而在經過氧氣熱處理過的氧化鎂包覆氧化鋅奈米柱上偵測到Mg 2p波峰，Mg 2p波峰偏離理論計算值 此外，與參考試片相較，觀察發現經過氧氣熱處理的氧化鋅奈米柱的Zn 2p光譜傾向較高的束縛能能階，峰值改變約為0.8 eV，如圖5-15所示。峰值的位移表示鎂原子已摻雜進入氧化鋅奈米柱內。



5-5 H₂/N₂氣氛熱處理效應

5-5-1 光學性質分析

接著我們對實驗條件為 0.01M溶液濃度，放置時間 270 分鐘的氧化鎂包覆處理的氧化鋅奈米柱做H₂/N₂(5%/95%)的熱處理。從一些文獻中有提到，在經過不同的氣氛熱處理可以改變可見光放射的波長 [76]。然而在我們先前的後熱處理可以得知，在高溫(800^oC)的H₂/N₂後熱處理下，氧化鋅的奈米柱會有瓦解的情形，故在H₂/N₂的熱處理的實驗條件不超過 800^oC，所以沒有 900^oC的熱處理條件。圖 5-11 為 H₂/N₂氣氛熱處理的氧化鎂包覆氧化鋅奈米柱室溫下的光激發光圖。

由圖中可以發現在紫外光發射的波長在經過 800°C 的熱處理後，只有 3-4 nm 的藍位移，相較於相同條件下的氧氣氛處理明顯減少了，顯示了在 H_2/N_2 的氣氛下不利氧化鎂和氧化鋅的互相作用，這是因為在具有氫氣的氣氛處理下，常具有蝕刻和還原效應。然而在可見光發射波長部分很明顯在波長 450 nm 的位置有波峰，這個現象和氧氣的熱處理的結果有明顯的不同。

5-5-2 表面形貌效應與微結構特性分析

接下來我們觀察經過 H_2/N_2 熱處理後氧化鎂包覆氧化鋅奈米柱的表面形貌。圖 5-12 為氧化鎂包覆氧化鋅奈米柱經過不同溫度熱處理後的掃描式電子顯微鏡圖圖。在經過 600°C 的 H_2/N_2 熱處理後，可以發現氧化鎂的表面形貌和原始未處理的相差不多，如圖 5-12 (a)(b) 所示。然而在經過 700°C 的 H_2/N_2 熱處理後，氧化鎂的量明顯地變少，如圖 5-12 (c)(d) 所示。這和相同條件下的氧氣氛熱處理下的結果並不一致，可能因為在氫氣的氣氛處理下，常具有蝕刻和還原效應，這個情形也反應在光激發光圖譜上，在 700°C 的熱處理下已有反應發生。經過 800°C 的熱處後，很明顯地可以看出氧化鋅奈米柱已有瓦解的現象，如圖 5-12 (e)(f)，這和單純做 H_2/N_2 後熱處理的結果是類似的。

圖 5-13 為經過 H_2/N_2 熱處理的氧化鎂包覆處理的氧化鋅奈米柱

X-ray 繞射光譜圖形，從中可以觀察到沒有經過熱處理和經過熱處理的氧化鋅奈米柱的(002)繞射峰的位置均沒有明顯的位移，雖然從圖5-12(e)(f)中氧化鋅奈米柱已有瓦解的現象發生，但是其(002)繞射峰仍然存在，代表其晶體結構仍在，仍具有wurtzite的晶格結構。

5-4-3 化學鍵結能分析

圖5-19為氧化鎂包覆氧化鋅奈米柱經過 H_2/N_2 熱處理後的鎂元素(Mg 2p) XPS 核心能階光譜圖，和先前實驗相同，Mg 2p光譜圖經過氫離子蝕刻30秒後氧化鋅奈米柱的表面取得。從圖中可以明顯地發現到不對稱的情形，代表了Mg 2p除了氧化鎂的鍵結外還有另一種不可忽視的鍵結存在。文獻中指出[77]，當電子束縛能朝高能階位移表示價電子被游離或氧化態的增加時，反之，價電子增加或氧化態減小時，電子束縛能會減小，故可能為 MgO_{1+x} 的鍵結，這也許就是導致在 H_2/N_2 氣氛熱處理下的光激發光圖有波長450 nm左右的發光，大約是能量2.42eV的可見光。另外在O 1s峰值的化學鍵結能會往高能階移，比在氧氣和氮氣處理下的O 1s峰值位移的表現上更加明顯，且半高寬也變較大，如圖5-20，初步推測可能是和與氫氧化物的鍵結有關[78,79]。

第六章 結論

我們利用簡單的化學法在低溫下製備氧化鋅奈米柱，並改變反應條件研究對氧化鋅奈米柱成長的影響。將硝酸鋅($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$)與六亞甲四酸($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$)以1:1溶於水中，即可在基板上合成單晶且排列規則的氧化鋅奈米柱，然後氧化鋅奈米柱經過後熱處理和氧化鎂摻雜處理後，可得到下列的結論：

1. 氧化鋅奈米柱經過 600°C 的 H_2/N_2 (5%/95%)後熱處理後，其光學品質和結晶性明顯變好。但是在 800°C 時因蝕刻效應而造成氧化鋅奈米柱瓦解而使光學品質和結晶性明顯下降很多。
2. 氧化鋅奈米柱經過 O_2 或 N_2 後熱處理後，其光學品質會隨著溫度上升而明顯變好，且到達到 1000°C 時，氧化鋅奈米柱的形狀會變得不規則，但光學品質最好，提升約30倍，推測是因為氧化鋅奈米柱內出現了許多非結晶區，非晶區的形成使得存在於內部的缺陷變少了，使得氧化鋅奈米柱表面的穩定度提升，減少表面活性所造成的影響。
3. 氧化鎂包覆氧化鋅奈米柱經過 O_2 或 N_2 熱處理後，從XPS分析顯示氧化鎂摻雜進入氧化鋅奈米柱，形成 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 奈米柱， x 值推算約為0.05，因此改變了紫外光放射波長，有藍位移現象，且在可見

光放射強度則有減弱的情形。

4. 氧化鎂包覆氧化鋅奈米柱經過 800°C 的 H_2/N_2 (5%/95%)後熱處理後，紫外光放射的藍位移的現象不如在 O_2 或 N_2 熱處理下明顯，而從XPS分析顯示氧化鎂摻雜進入氧化鋅奈米柱，且Mg 2p光譜圖有不對稱的情形，可能為 MgO_{1+x} 所造成的，而這可能是造成可見光放射多出波長450 nm左右的光的原因。



參考文獻

1. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology./v.22, Subvolume a. Intrinsic Properties of Group IV Elements and III - V, II - VI and I -VII Compounds., Berlin: /Springer-Verlag,/ 1987.
2. Y. Chen, D. M. Bagnall, H. Koh, K. Park, Z. Zhu, T. Yao, J. Appl. Phys., 84, 3912 (1998)
3. Z. K. Tang, G. K. L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma and Y. Segawa, Appl. Phys. Lett., 72, 3270 (1998)
4. D. C. Reynolds, D. C. Lock and B. Jogai, Solid State Commun., 99, 873 (1996)
5. D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, S. Koyama, M. Y. Shen and T. Goto, Appl. Phys. Lett., 70, 2230 (1997)
6. S. Iijima, Nature, 354, 56 (1991)
7. 張立德，奈米材料和奈米結構，2002，滄海書局
8. S. S. Brenner and G. W. Sears, Acta Metallurgica, Vol. 4, May (1956)
9. R. S. Wagner and W. C. Ellis, Appl. Phys. Lett., Vol. 4 (5), 89 (1964)
10. William E. Buhro, Timothy J. Trentler, Kathleen M. Hickman, Science, 270, 1791 (1995)
11. Peidong Yang and Charles M. Lieber, Science, 273, 1836 (1996)
12. Y. Wu, P. Yang, J. Am. Chem. Soc., 123, 3165 (2001)

13. Zhou, Zuowan; Peng, Weiming; Ke, Shaoying; Deng, Hai, Journal of Materials Processing Technology, 89, 415 (1999)
14. Minoru Satoh, Norio Tanaka, Yoshikazu Ueda, Shigeo Ohshio and Hidetoshi Saitoh, Japanese Journal of Applied Physics, 38, L586 (1999)
15. Michael H. Hwang, Science, 292, 1897 (2001)
16. Wang, Y.W.; Zhang, L.D.; Wang, G.Z.; Peng, X.S.; Chu, Z.Q.; Liang, Journal of Crystal Growth, 234, 171 (2002)
17. P. Yang, H. Yan, S. Mao, R. Russo, J. Johnson, R. Saykally, N. Morris, J. Pham, R. He, H.-J. Choi, Advanced Functional Materials, 12(5), 323 (2002)
18. Lyu, Seung Chul; Zhang, Ye; Ruh, Hyun; Lee, Hwack-Joo; Shim, Hyun-Wook; Suh, Eun-Kyung; Lee, Cheol Jin, Chemical Physics Letters, 363, 134 (2002)
19. Li, Seu Yi; Lee, Chia Ying; Tseng, Tseung Yuen, Journal of Crystal Growth, 247, 357 (2003)
20. Zheng, M.J.; Zhang, L.D.; Li, G.H.; Shen, W.Z., Chemical Physics Letters, 363, 123 (2002)
21. Yuan-Chung Wang, Electrochemical and Solid-State letters, 5, C53 (2002)
22. Vayssieres, L.; Keis, K.; Hagfeldt, A.; Lindquist, S.-E., Chemistry of

- Materials, 13, 4395 (2001)
23. J. Q. Hu, Synthesis of uniform hexagonal prismatic ZnO whiskers, 14, 1216, (2002)
24. M. J. Zheng, L.D. Zhang, G.H. Li, W.Z. Shen, Chemical Physics Letters 363, 123 (2002)
25. Y. C. Wang, I. C. Leu, M. H. Hon, Electrochemical and Solid-State Letters, 5,4, C53 (2002)
26. H. Nagayama, H. Honda and H. Kawahara, J. Electrochem. Soc., 135, 2013 (1988)
27. S. Deki, Y. Aoi, O. Hiroi and A. Kajinami, Chem. Lett., 433 (1996)
28. S. Yamabi and H. Imai, Chem. Lett., 30, 220 (2001)
29. S. Yamabi and H. Imai, Chem. Lett., 14, 609 (2002)
30. K. Tsukuma, T. Akiyama and Imai, J. Non-Cryst. Solid, 210, 48 (1997)
31. M. Abe and Y. Tamaura, Jpn. J. Appl. Phys. 22, L511 (1983)
32. M. Izaki and O. Shinohara, Adv. Mater., 13, 142. (2001)
33. Y. Chen, D. M. Bagnall, H. Koh, K. Park, Z. Zhu, T. Yao, J. Appl. Phys., 84, 3912 (1998)
34. Z. K. Tang, G. K. L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma and Y. Segawa, Appl. Phys. Lett., 72, 3270 (1998)
35. D. C. Reynolds, D. C. Lock and B. Jogai, Solid State Commun., 99,

873 (1996)

36. D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, S. Koyama, M. Y. Shen and T. Goto, *Appl. Phys. Lett.*, 70, 2230 (1997)
37. D. C. Look, *Material Science and Engineering B80* 383-387 (2001)
38. W. S. Hu, Z. G. Liu, R. X. Wu, Y.-F. Chen, W. Ji, T. Yu and D. Feng, *Appl. Phys. Lett.*, 71, 548 (1997)
39. 郭旭祥，國立成功大學材料科學及工程學系碩士論文(2000)
40. W. -C. Shin and M. -S. Wu, *J. Cryst. Growth* 137, 319 (1994)
41. Jun Koike, Kazunobu Shimoe and Hideharu Ieki, *Jpn., J. Appl. Phys.*, 32 2337-2340 (1993).
42. M. S. Ramachalam, A. Rohatgi, W. B. Carter, J. P. Shaffer, and T.K. Gupta, *J. Electron Mater.* 24, 413(1995)
43. K. L. Chopra and S. R. Das, (Plenum, New York, 1983).
44. H. Rensmo, K. Keis, H. Lindstrom, S. Sodergren, A. Solbrand, A. Hagfeldt, S. -E. Lindquist, *J. Phys. Chem. B*, 101[14], 2598 (1997).
45. 陳彥宏，國立清華大學材料科學工程學系碩士論文(2001)
46. D. R. Vij, N. Singh, Nova Science Publishers, N. Y., (1998)
47. X. T. Zhang, Y. C. Liu, Z. Z. Zhi, J. Y. Zhang, Y. M. Lu, D. Z. Shen, X. G. Kong, *Journal of Luminescence*, 99, 149 (2002)
48. K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A.

- Voigt, and B. E. Gnade, J. Appl. Phys. 79, 7983 (1996).
49. K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt, B. E. Gnade, J. Appl. Phys., 79 (10), 7983 (1996)
50. Bixia Lin and Zhuxi Fu, Yunbo Jia, Appl. Phys. Lett., 79[7], 943-945 (2001).
51. Wei Li, Dongsheng Mao, Fumin Zhang, Xi Wang, Xianghuai Liu, Shichang Zou, Yukun Zhu, Qiong Li, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 169, 59 (2000)
52. S. Bethke, H. Pan and B. W. Wessels, Appl. Phys. Lett., 52, 138 (1988)
53. H. J. Ko, Y. F. Chen, S. K. Hong, H. Wensch, T. Yao, D. C. Look, Appl. Phys. Lett., 77, 3761 (2000)
54. Shigemi Kohiki, Mikihiro Nishitani, and Takahiro Wada., J. Appl. Phys. 75 (4), 15 2069 (1994)
55. R. Wang, Laura L. H. King and Arthur W. Sleight., J. Mater Res. 11 (7) 1659 (1996)
56. B. Sang, A. Yamada, M. Konagai., Solar Energy Material and Solar cell 49, 19 (1997)
57. Kwang Joo Kim and Young Ran Park, Appl. Phys. Lett., 78, 475 (2001)

58. M. Miyazaki, K. Sato, A. Mitsui, H. Nishimura., J. Non-Crystal Solid 201, 895 (1997)
59. 楊明輝，工業材料，2001 年11 月
60. R. F. Service Science 276, 895 (1997)
61. Kwang Joo Kim and Young Ran Park, Appl. Phys. Lett., 78, 475 (2000)
62. Xin-Li Guo, Hitoshi Tabata, Tomoji Kawai, Journal of Crystal Growth, 237, 544 (2002)
63. Manabu Komatsu, Naoki Ohashi, Hajime Haneda, Applied Surface Science, 189, 349 (2002)
64. Y. R. Ryu, S. Zhu, D. C. Look, J. M. Wrobel, H. M. Jeong, H. W. White, J. Crystal growth, 216, 330 (2000)
65. M. Yan, H. T. Zhang, E. J. Widjaja, R. P. H. Chang, J. Appl. Phys., 94, 5240 (2003)
66. W. J. Li, E. W. Shi, Journal of Crystal Growth, 203, 186 (1999)
67. J. Zhang, L. Sun, Chem. Mater., 14, 4172 (2002)
68. 陳虹蓓，國立交通大學材料科學工程學系碩士論文(2004)
69. D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao , Appl. Phys. Lett., 70, 2230 (1997)
70. E. G. Bylander, J. Appl. Phys., 49, 1188 (1978)

71. L. E. Greene, M. Law, J. Goldberger, F. Kim, J. C. Johnson, Y. Zhang, R. J. Saykall, and P. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 3031 (2003).
72. N. Arul Dhas, A. Zaban, A. Gedanken, *Chem. Mater.* 11 806 (1999)
73. G.N. Panin, A.N. Baranov, Young-Jei Oh, Tae Won Kang, *Current Applied Physics* 4, 647 (2004)
74. Chen-Hao Ku, Hsuen-Han Chiang, Jih-Jen Wu, *Chemical Physics Letters*, 404, 132 (2005)
75. Y.F. Lu, H.Q. Ni, Z.H. Mai, Z.M. Ren, *J. Appl. Phys.* 88, 498 (2000)
76. Shinobu Fujihara, Yusuke Ogawa, and Asayo Kasai, *Chem. Mater.* 16, 2965 (2004)
77. 汪建民，材料分析，1998，中國材料科學學會
78. Y. F. Lu, a) H. Q. Ni, Z. H. Mai, and Z. M. Ren, *Appl. Phys. Lett.*, 88, 498 (2000)
79. S. E. Ahn, J. S. Lee, H. Kim, S. Kim, B. H. Kang, *Appl. Phys. Lett.*, 84, 5022 (2004)

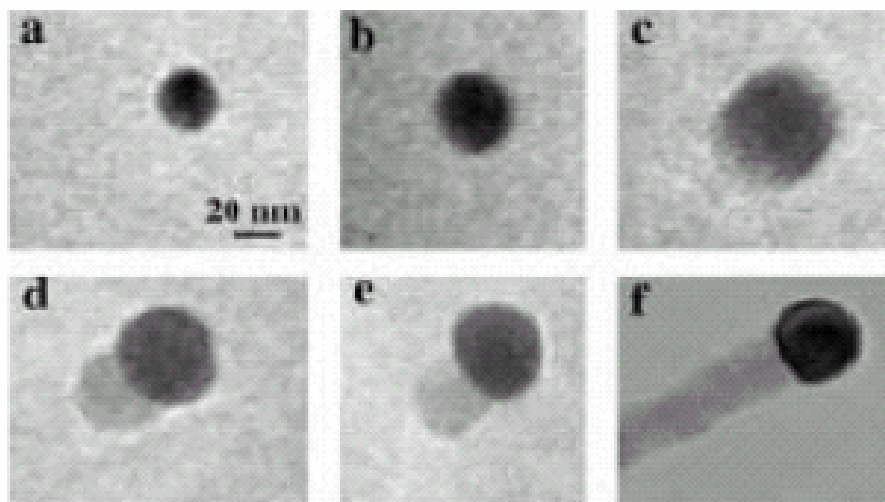
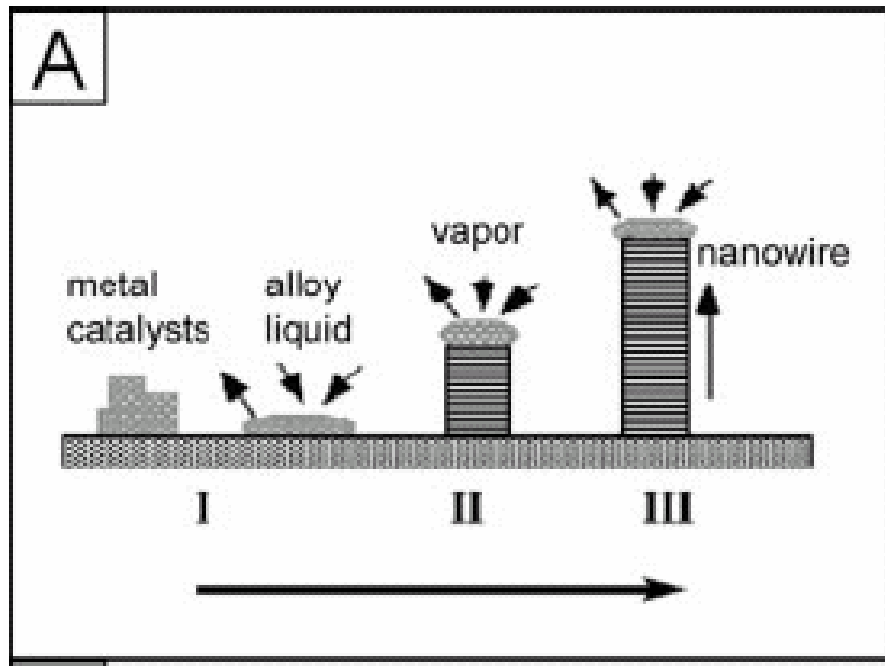


圖 2-1 (a)VLS 機制的示意圖 (b)觀察奈米線的成長過程

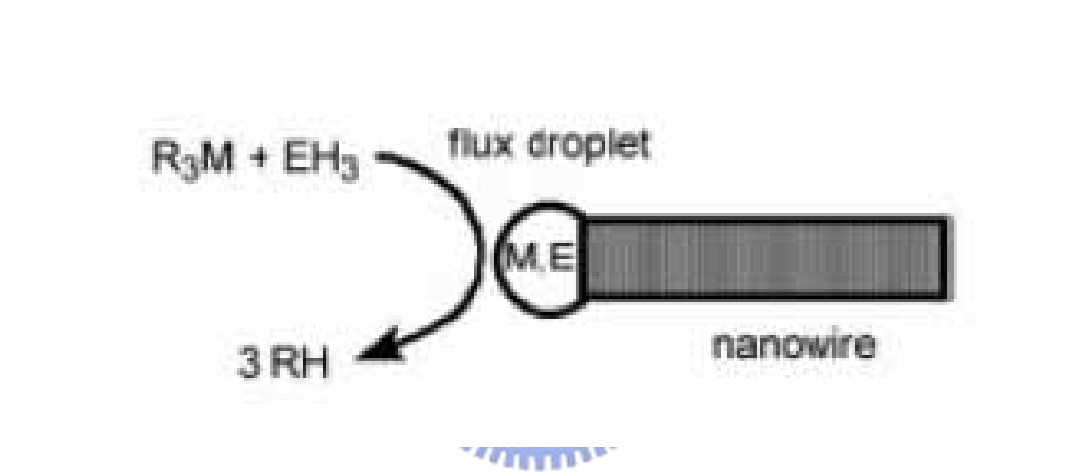


圖2-2 SLS機制的示意圖

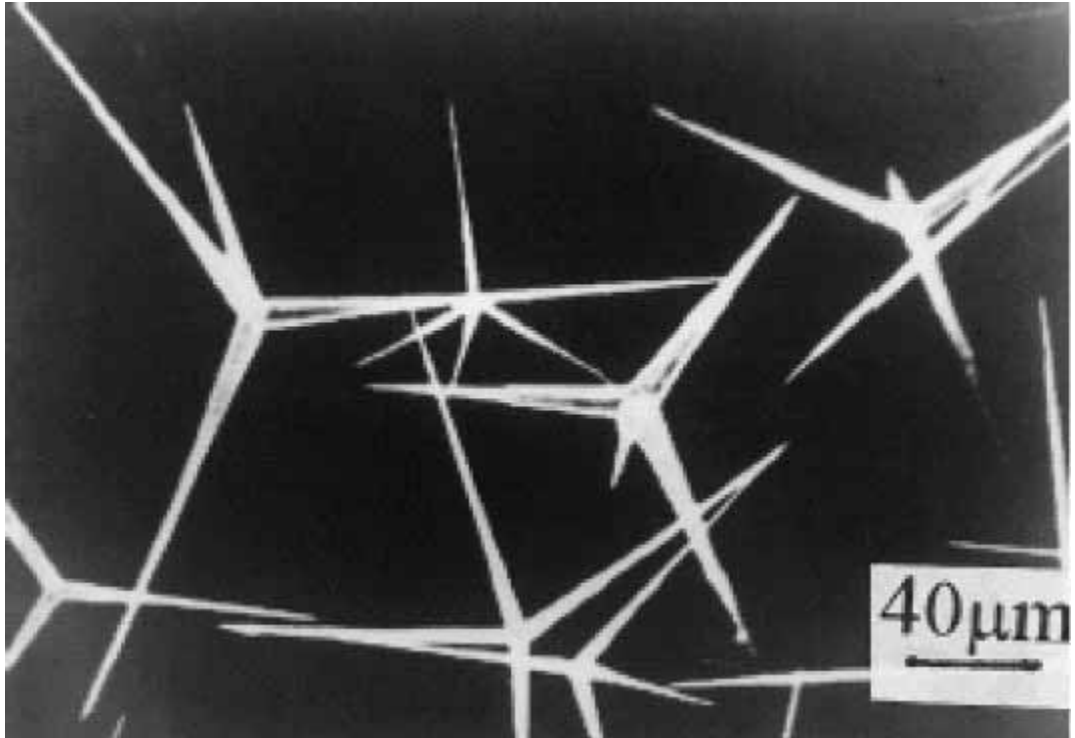


圖2-3 鋅蒸氣氧化法制備氧化鋅晶鬚掃描式電子顯微鏡

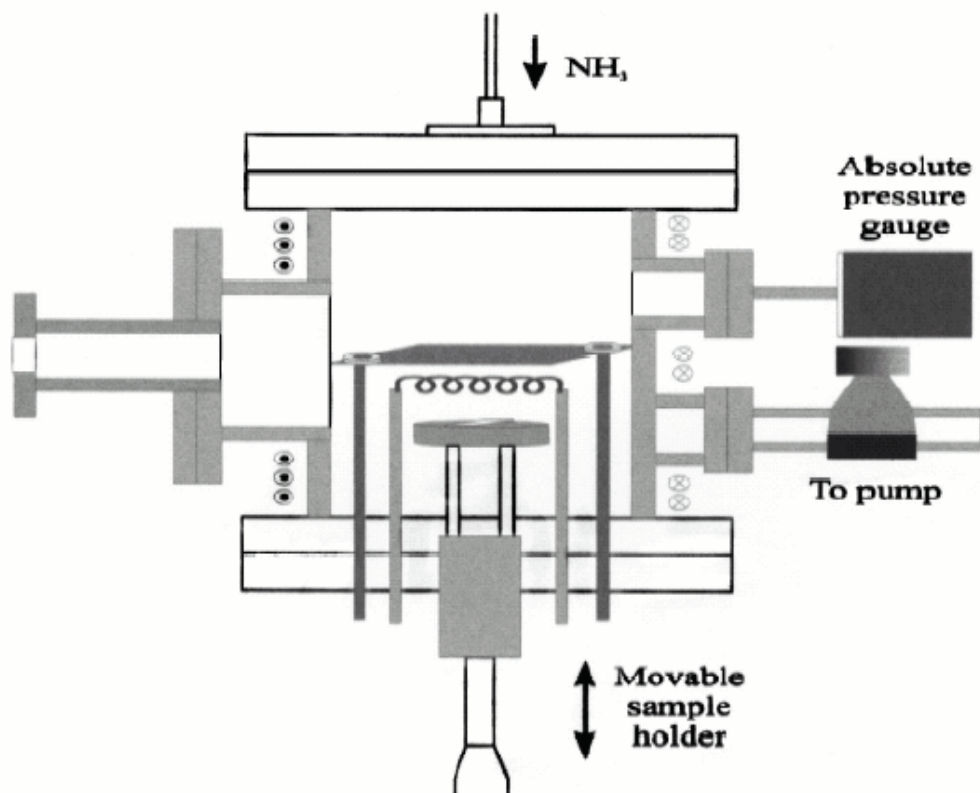


圖2-4 化學氣相沈積法的示意圖

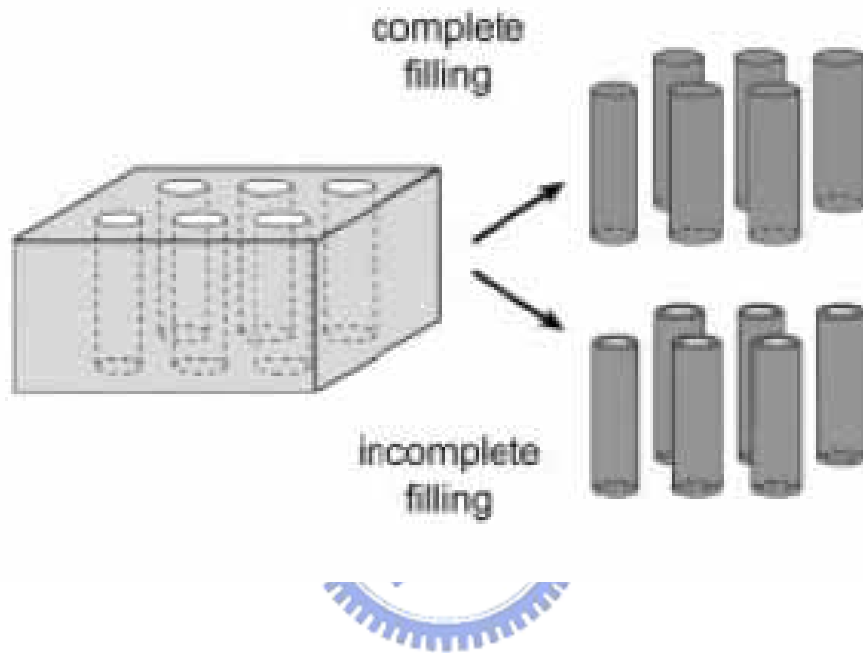


圖2-5 模版法的示意圖

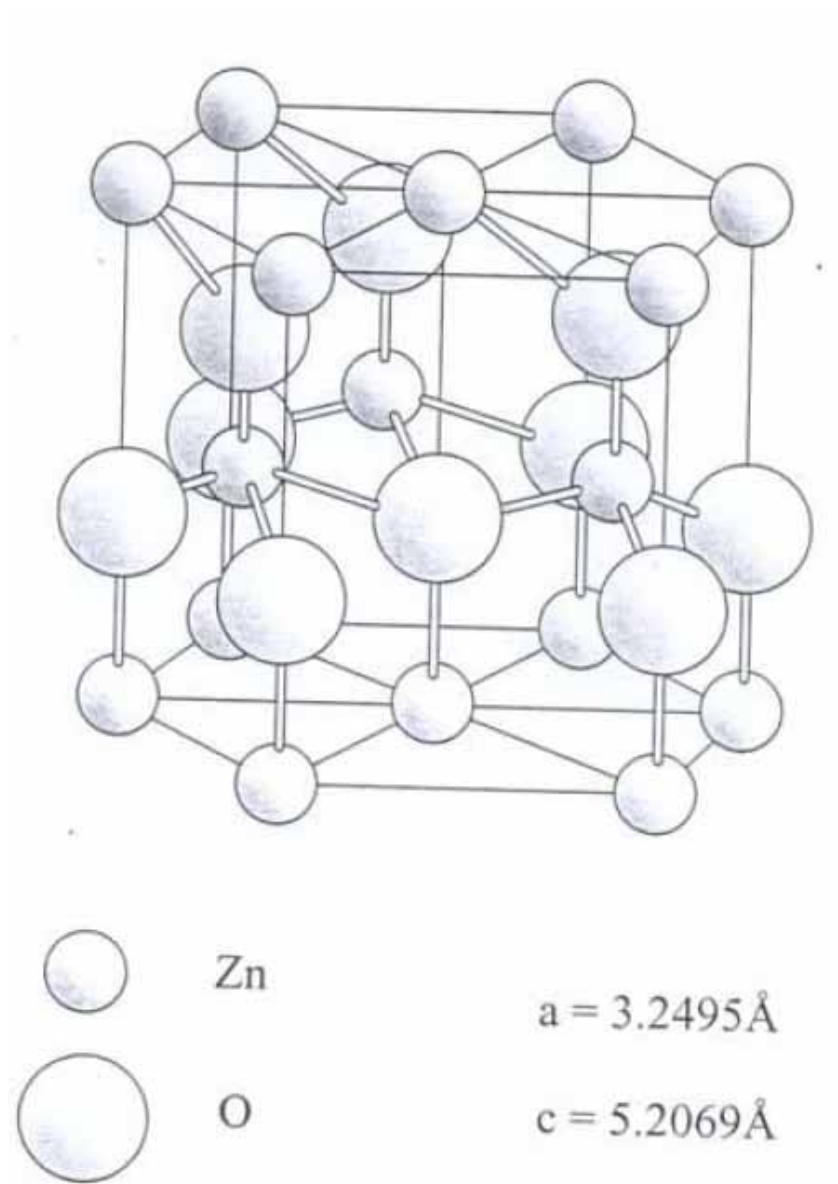


圖 2-6 氧化鋅的晶體結構

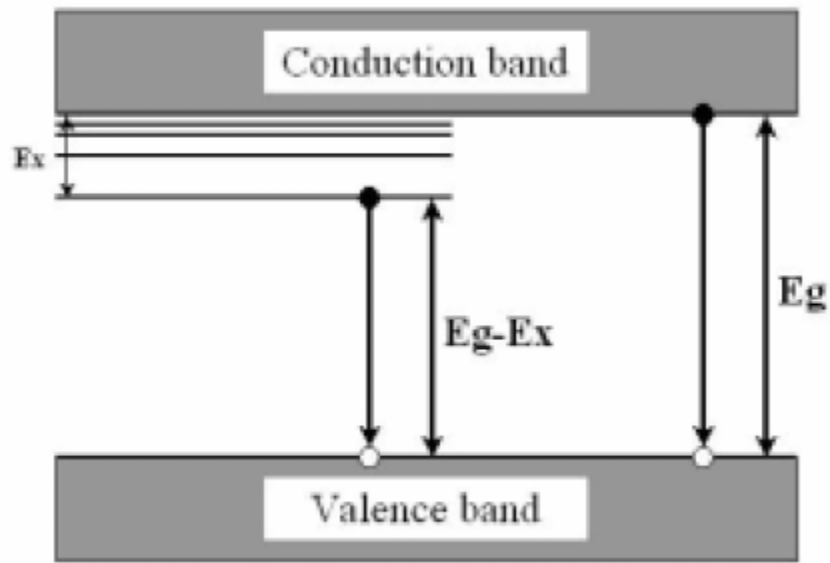


圖2-7 氧化鋅能帶與激子能階示意圖。 E_g 為導帶至價帶的躍遷所釋放的能量， E_x 為激子束縛能， $E_g - E_x$ 為激子能階至價帶的躍遷所釋放的能量

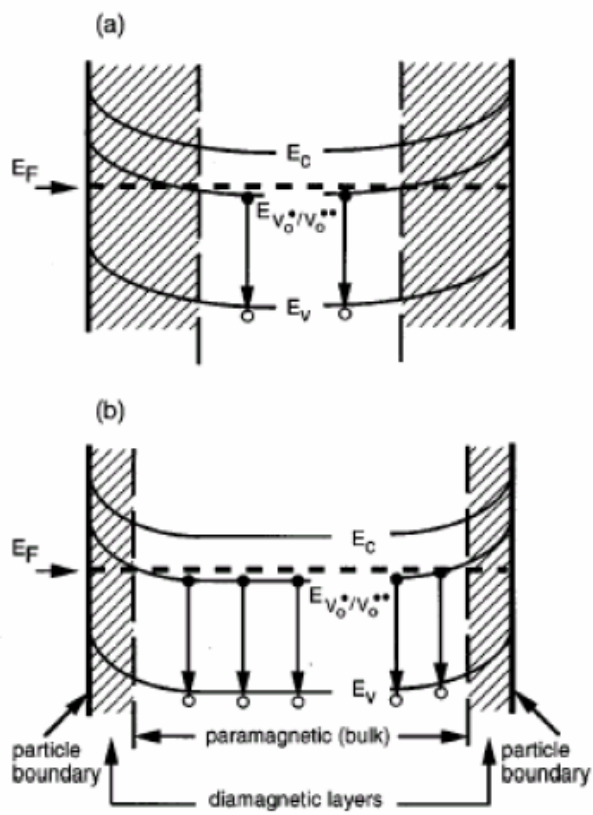


圖2-8 K. Vanheusden所提出的氧化鋅缺陷能階躍遷示意圖。(a)低自由載子濃度情形，(b)高自由載子濃度情形

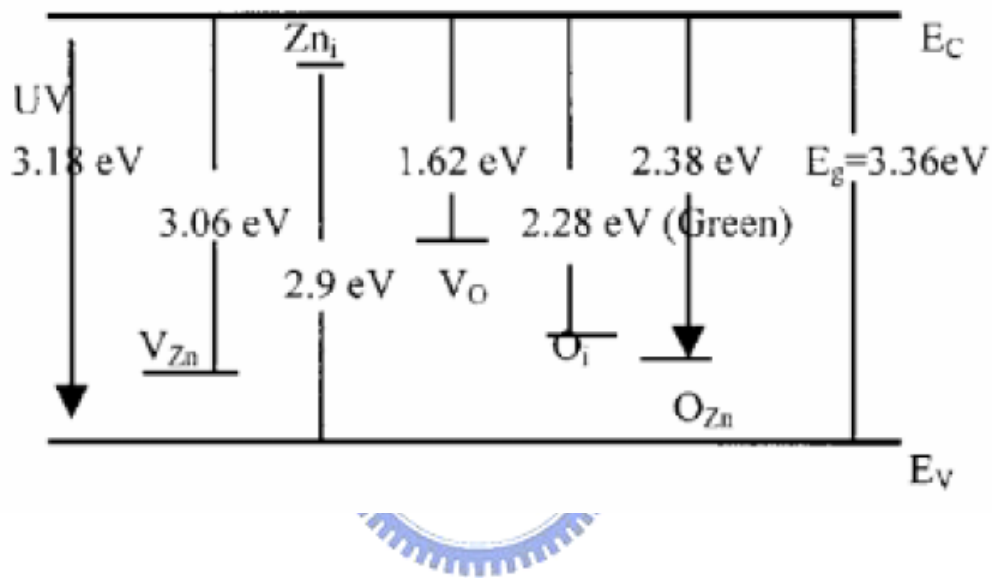


圖2-9 Bixia Lin利用full-potential linear muffin-tin orbital method計算所提出的氧化鋅缺陷能階躍遷示意圖

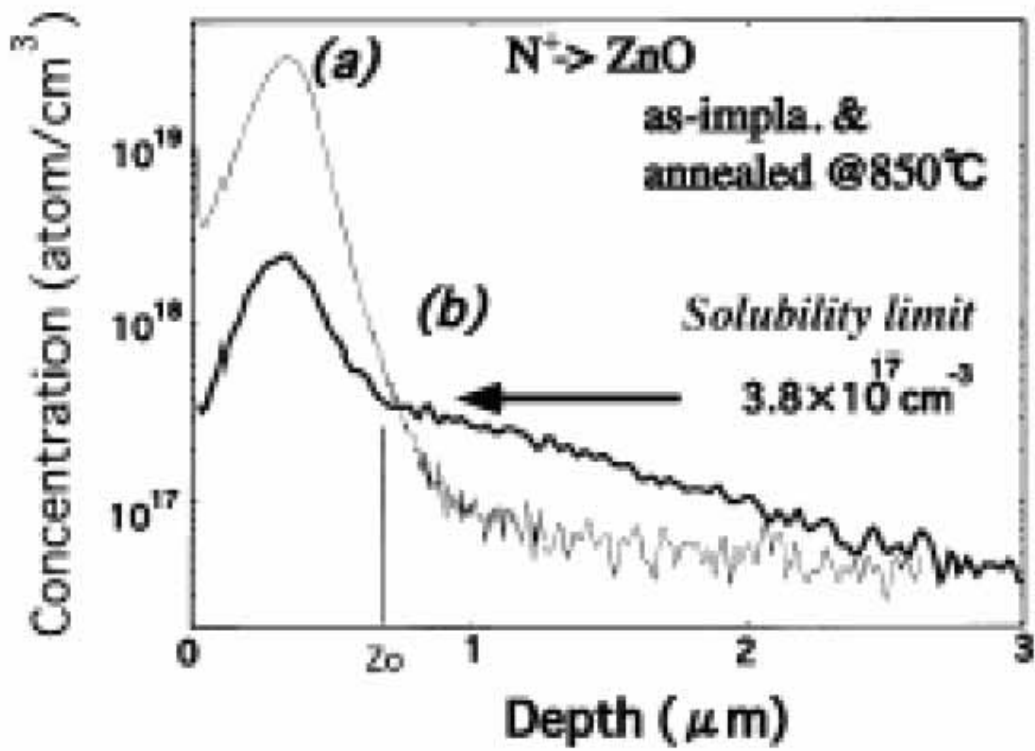


圖2-10 氮元素之濃度縱深圖譜熱處理前(a)後(b)

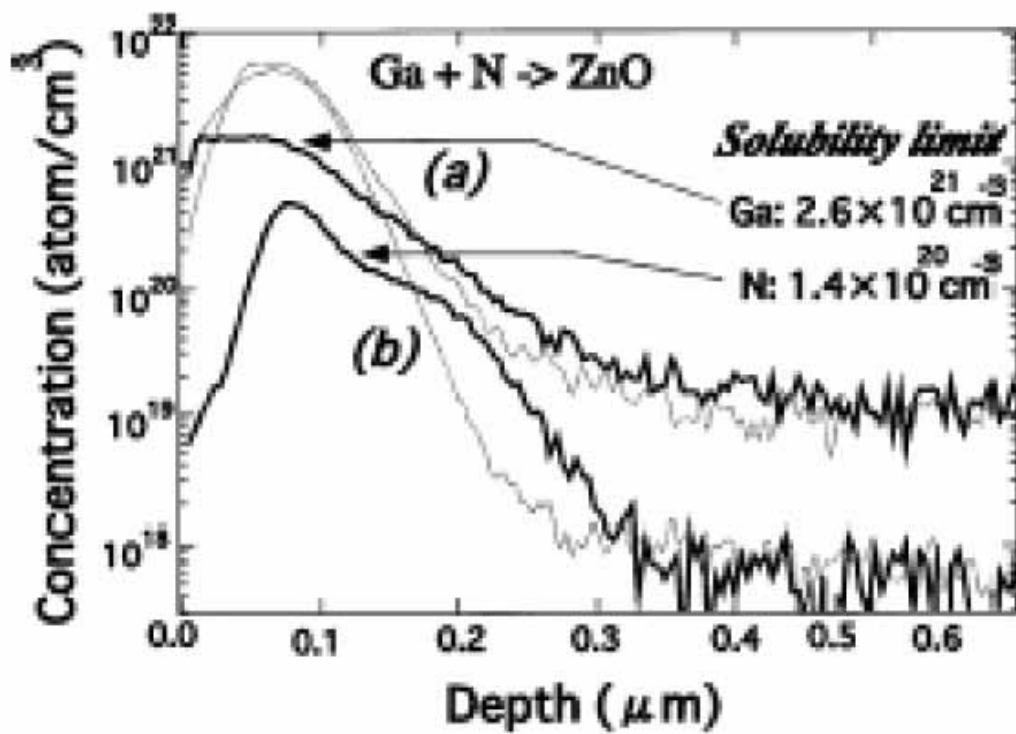


圖2-11 鎵(a)與氮(b)元素之濃度縱深圖譜在鎵與氮元素共摻雜反應圖

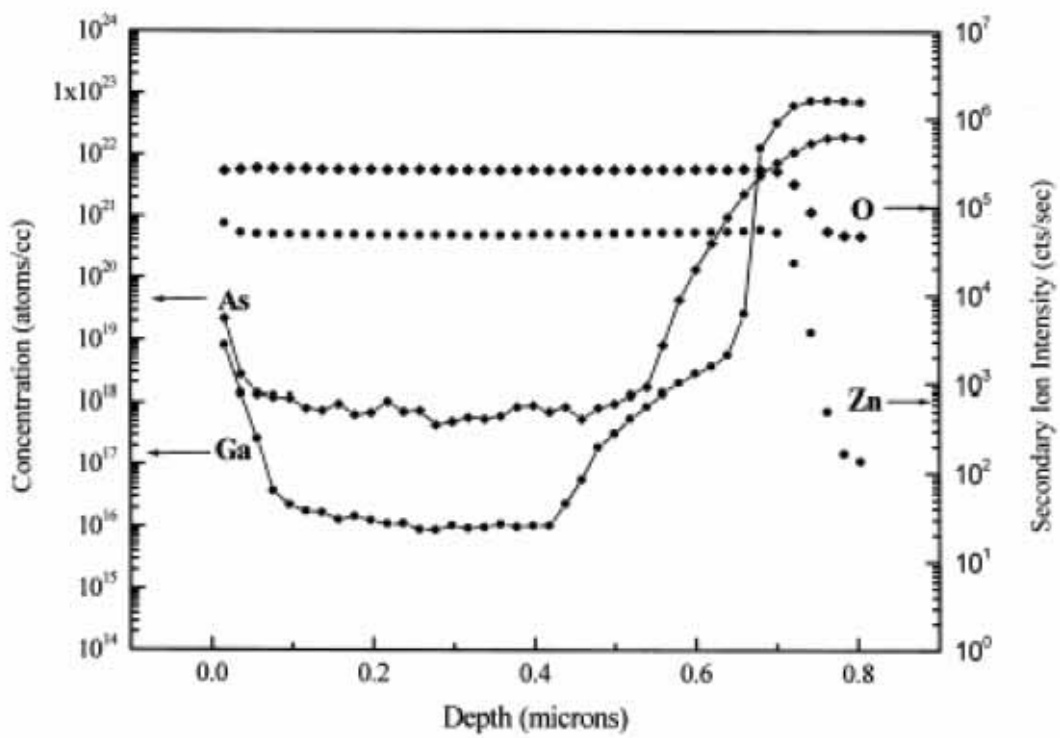


圖2-12 氧化鋅薄膜之動態二次離子縱深分析(於砷化鎵基板)

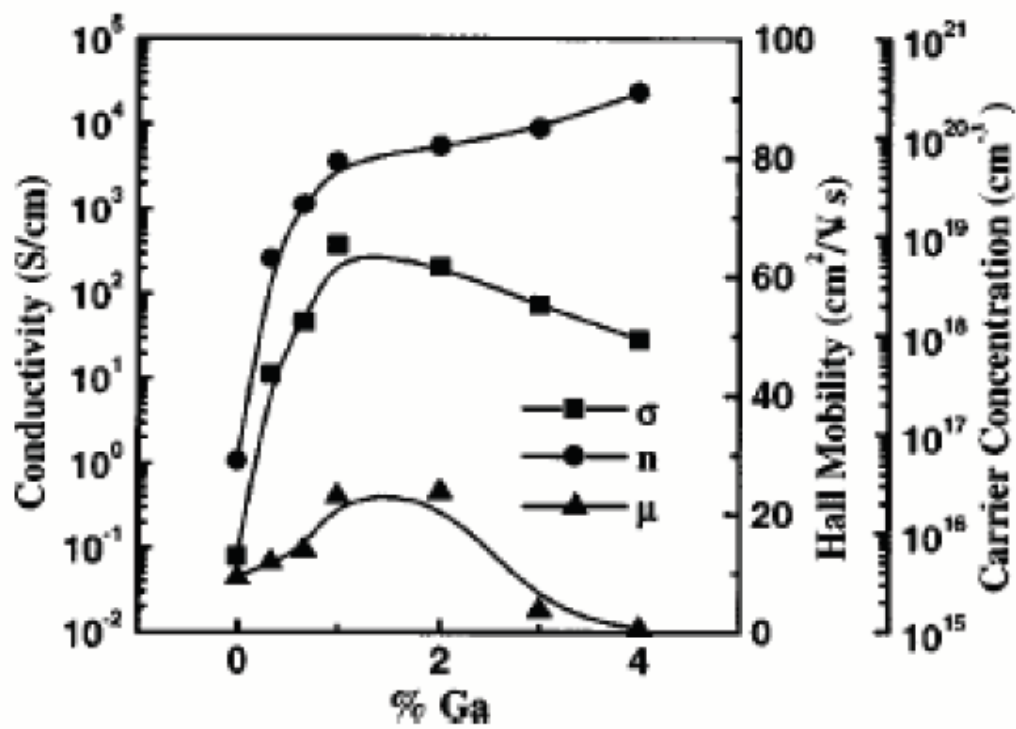


圖2-13 鍺-摻雜氧化鋅奈米柱的電子特性圖

Molecular mass	81.389
Specific gravity at room temp.	5.642 g/cm ³
Melting point	2250 K
Linear thermal expansion coefficient at room temp.	
a-axis direction	4.75
c-axis direction	2.92
Bandgap energy at room temp.	3.37 eV
Exciton binding energy	60 meV
Specific heat	0.125 cal/gm
Thermal conductivity	0.006 cal/cm/K

表 2-1 氧化鋅的基本性質

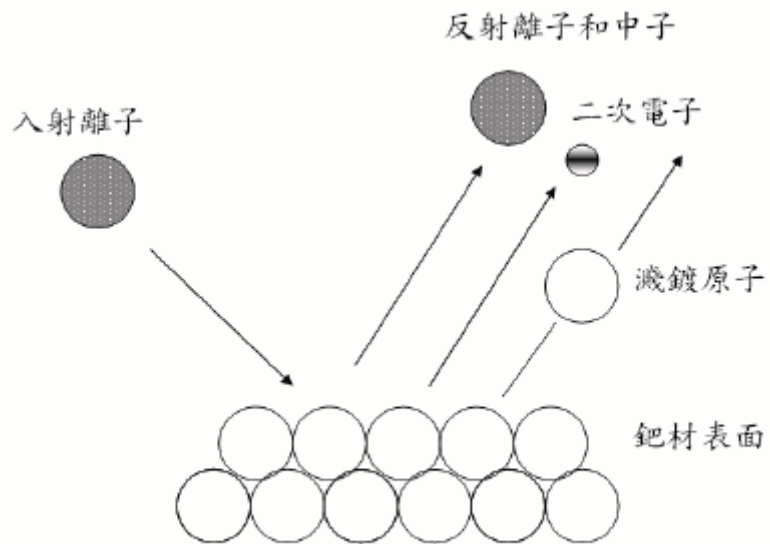


圖3-1 物理性濺鍍過程

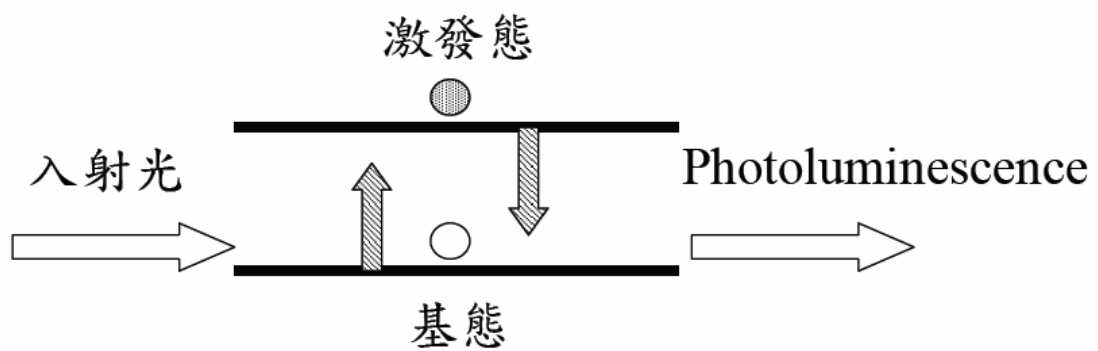


圖3-2 Photoluminescence 原理圖

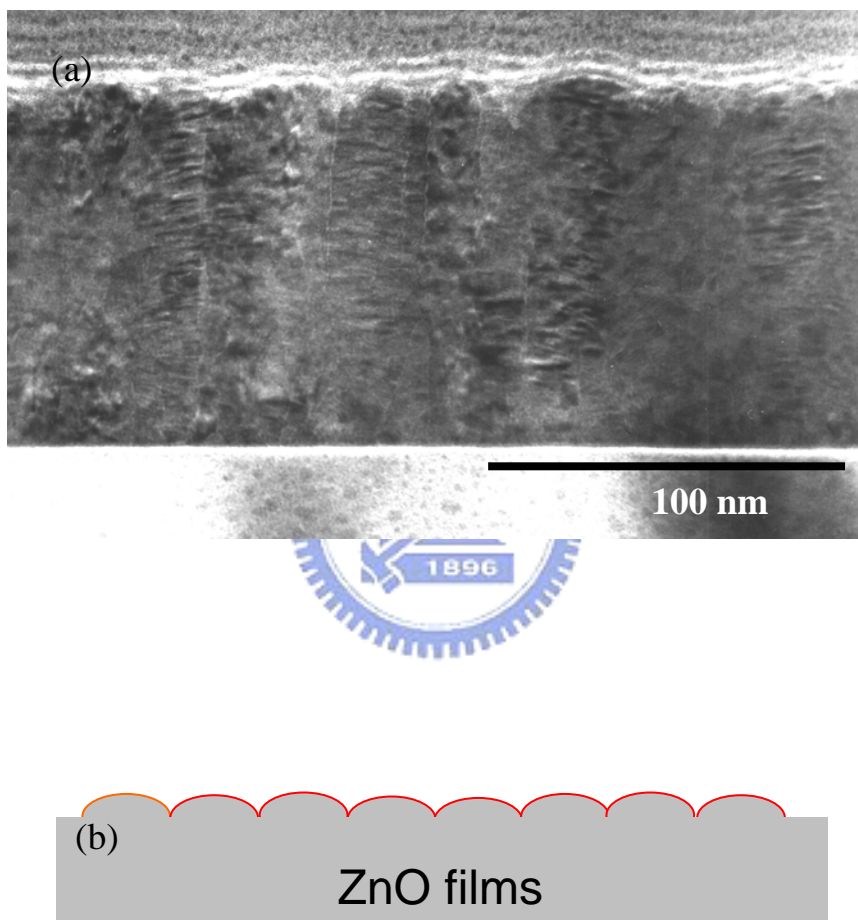


圖 4-1 (a) 矽基板上的氧化鋅薄膜的高倍率 FE-SEM 圖 (b) 氧化鋅薄膜的簡單示意圖

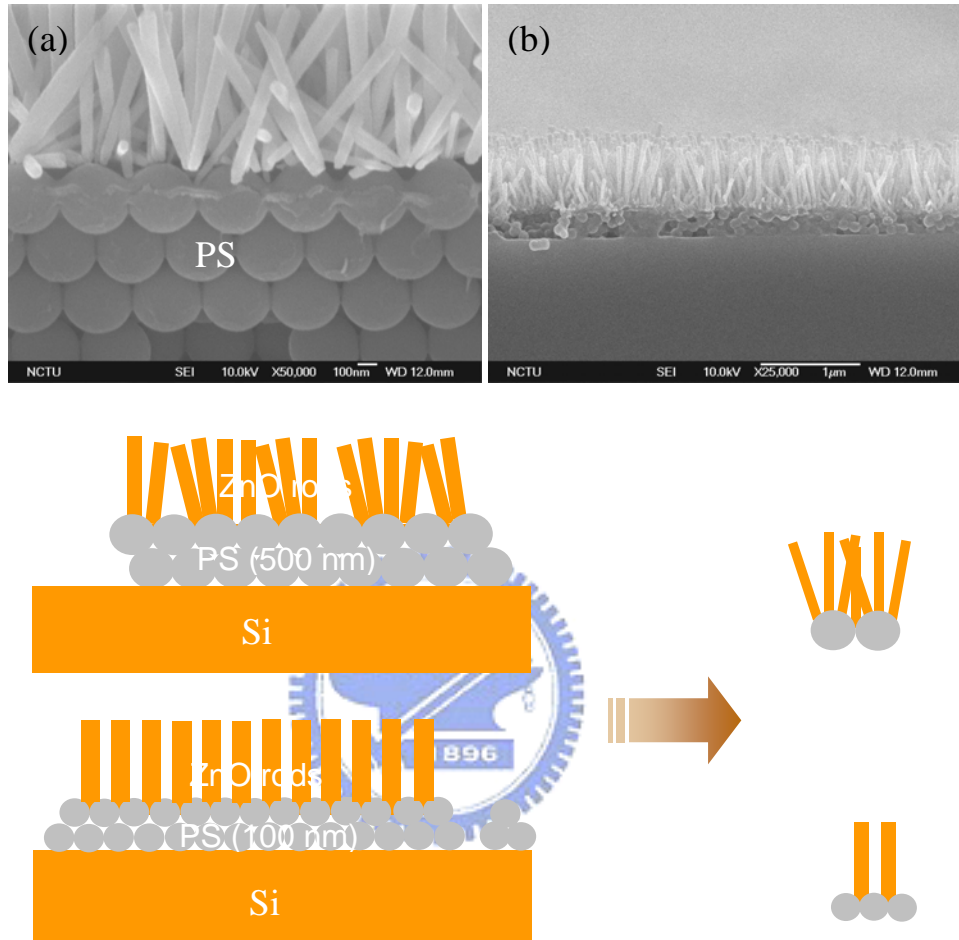


圖 4-2 氧化鋅奈米柱長在不同的尺寸 PS 球上的 FE-SEM 圖(a) 500 nm(b) 100 nm(c)氧化鋅奈米柱長成機制示意圖

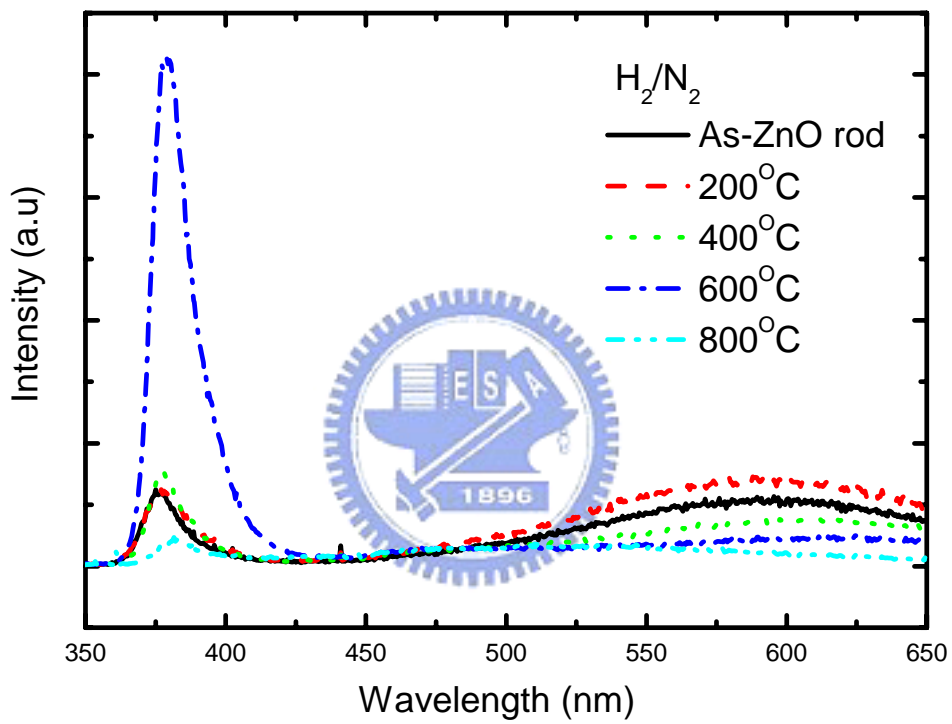


圖 4-3 經過 H_2/N_2 氣氛後熱處理氧化鋅奈米柱室溫下的
光激發光特性圖

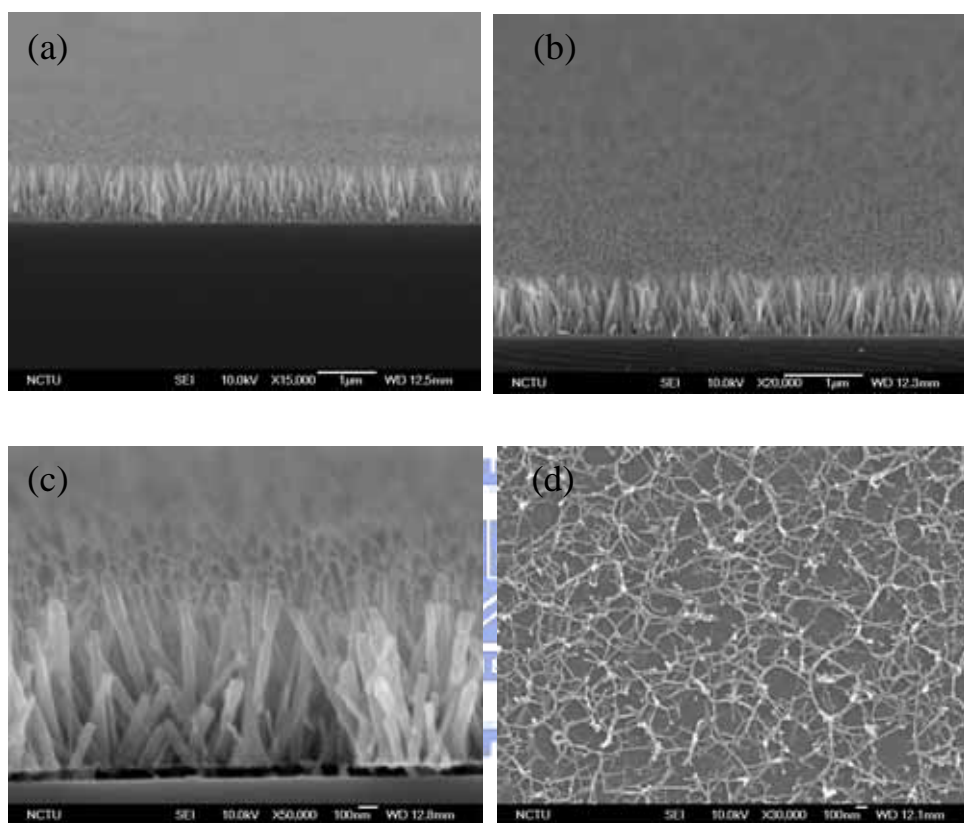


圖4-4 在 H_2/N_2 氣氛氧化鋅奈米柱經不同溫度熱處理後的FE-SEM 圖

(a) 原始試片 (b) $400^{\circ}C$ (c) $600^{\circ}C$ (d) $800^{\circ}C$

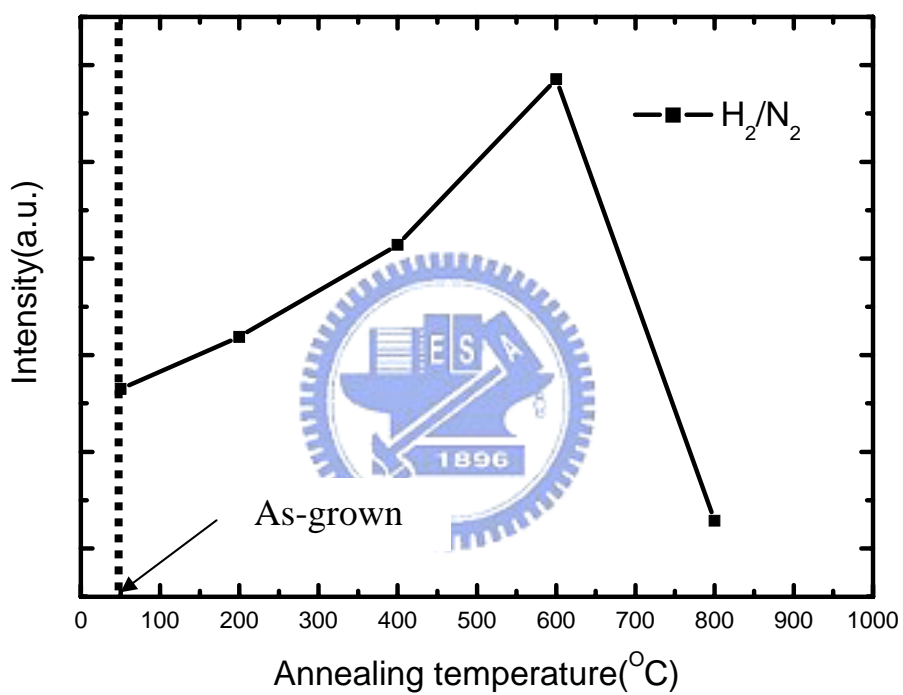


圖 4-5 為氧化鋅奈米柱 X-光繞射圖的(002)繞射峰強度圖

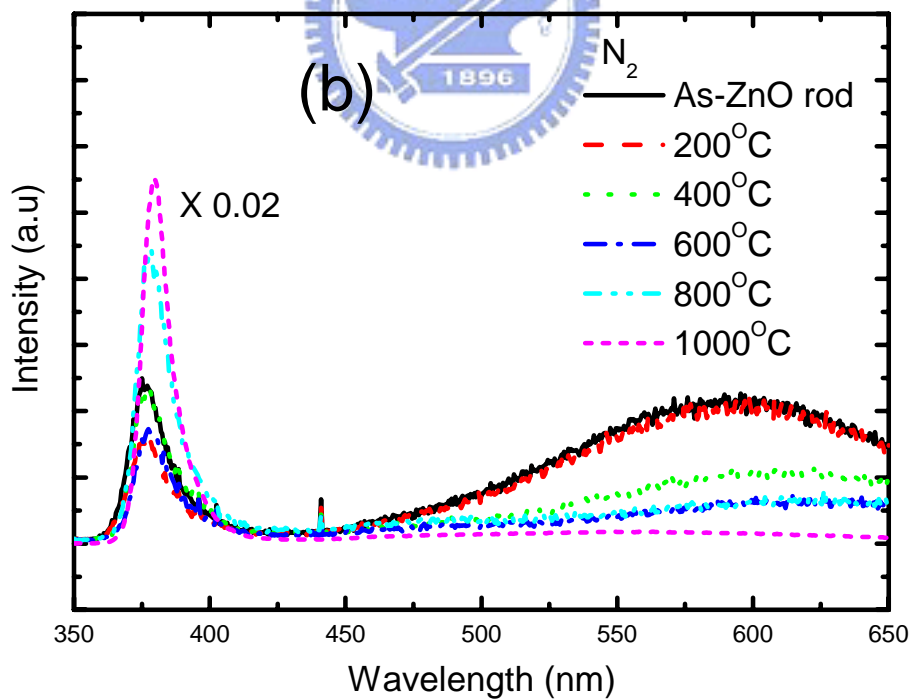
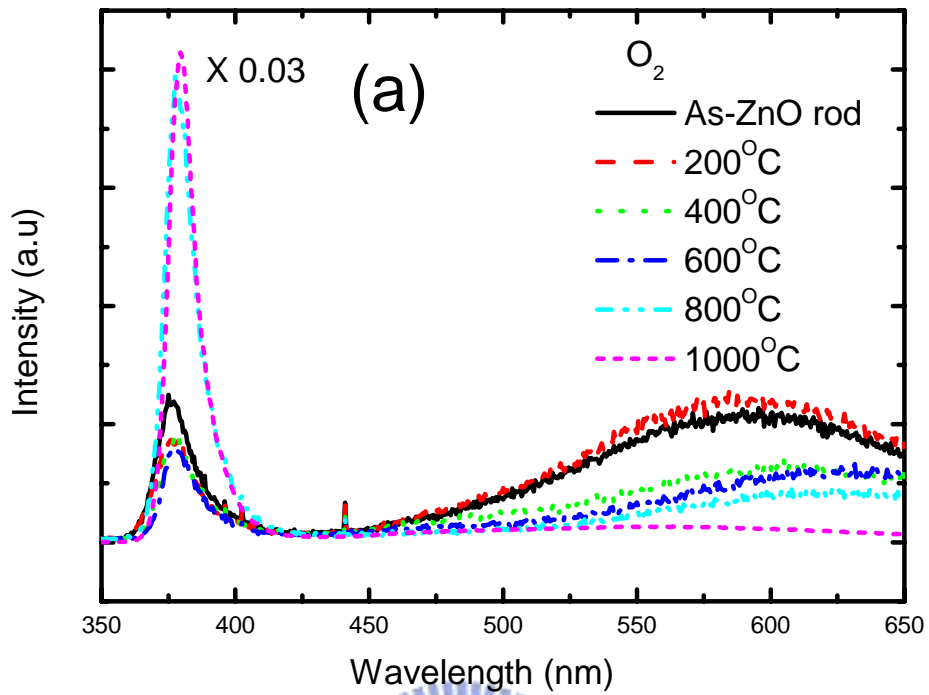


圖 4-6 經過各種不同氣氛後熱處理氧化鋅奈米柱室溫下的光激發光特性圖。(a)氧氣(b)氮氣

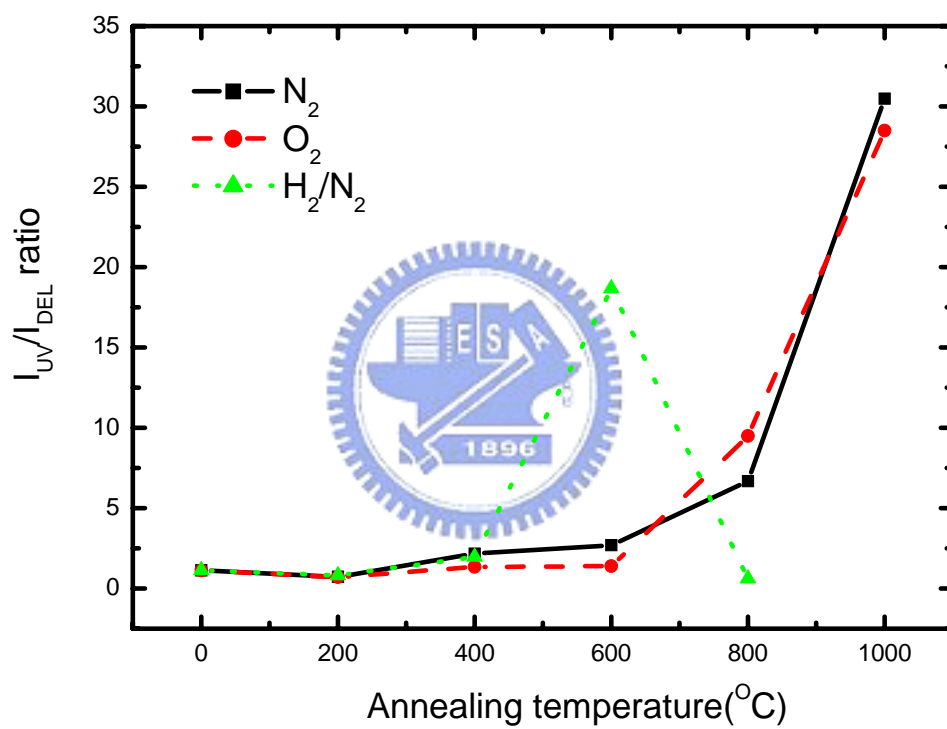


圖4-7 經過不同氣氛後熱處理下的 I_{UV}/I_{DLE} 比值圖

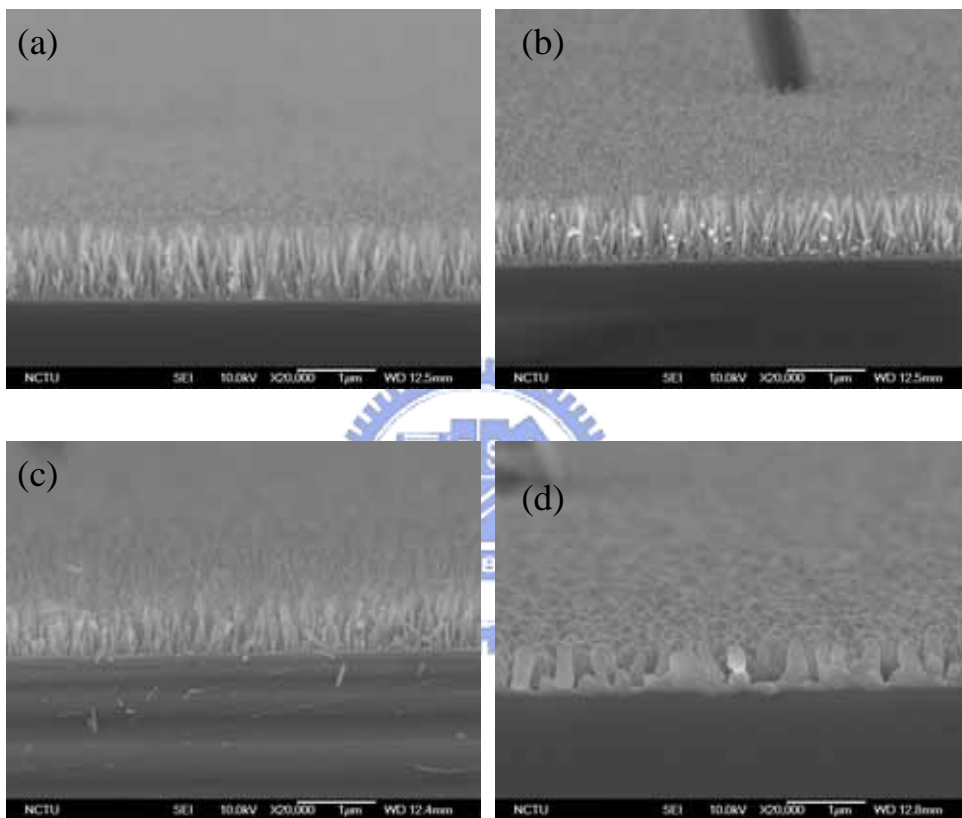


圖4-8 在氧氣氛下氧化鋅奈米柱經不同溫度熱處理後的FE-SEM圖

(a) 原始試片 (b) 600^oC (c) 800^oC (d) 1000^oC

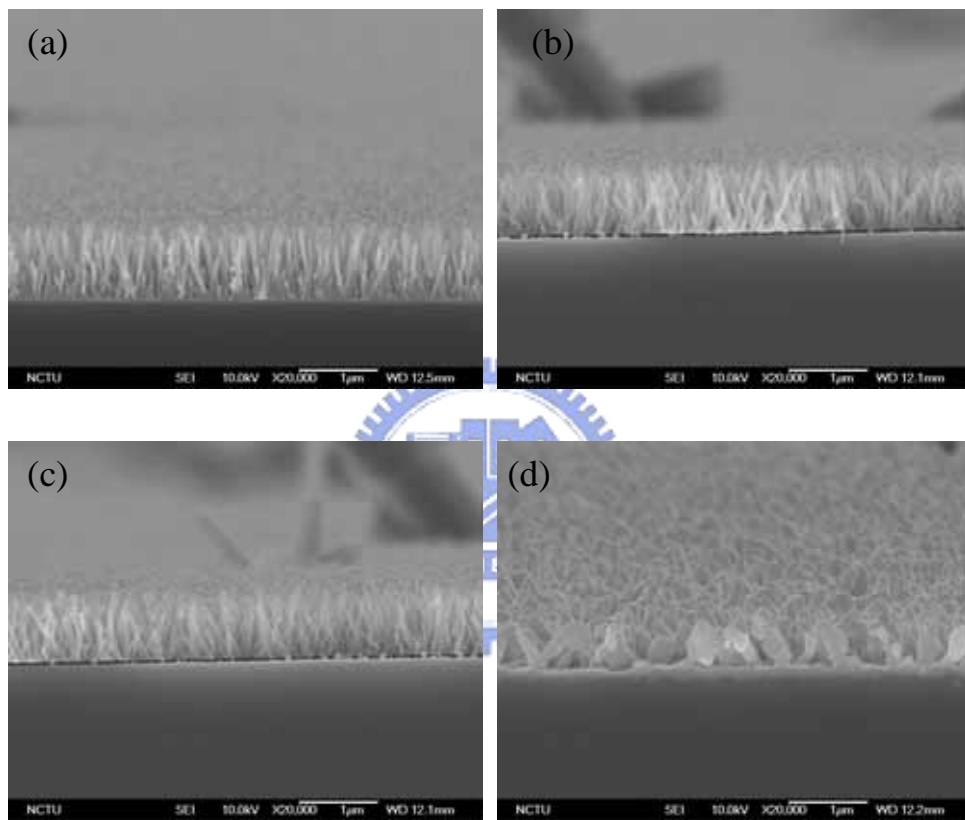


圖4-9 在氮氣氛下氧化鋅奈米柱經不同溫度熱處理後的FE-SEM 圖

(a) 原始試片 (b) 600°C (c) 800°C (d) 1000°C

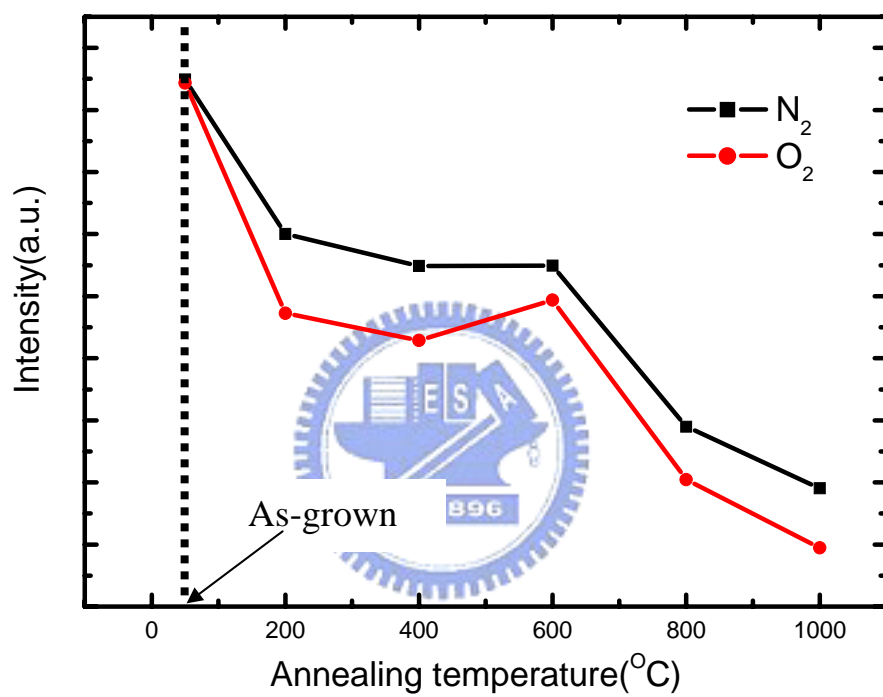


圖 4-10 為氧化鋅奈米柱 X-光繞射圖的(002)繞射峰強度圖

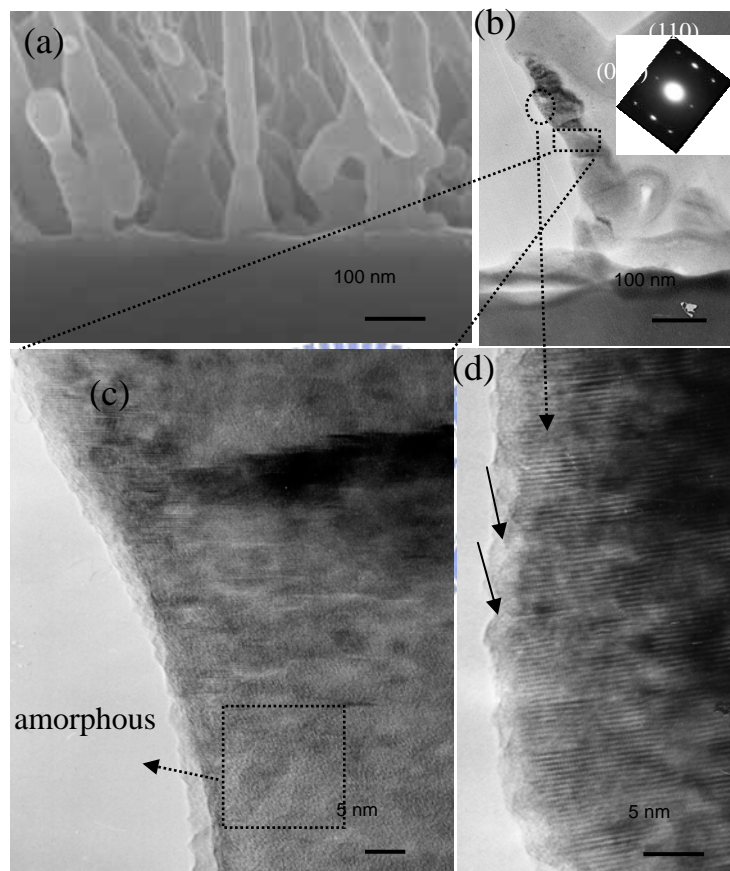


圖4-11 經過氮氣 1000°C 後熱處氧化鋅奈米柱的掃描式電子顯微鏡圖

和穿透式電子顯微鏡圖像(a)高倍率掃描式電子顯微鏡圖(b)

橫截面的穿透式電子顯微鏡圖(c)(d)高解析放大倍率的顯微

圖

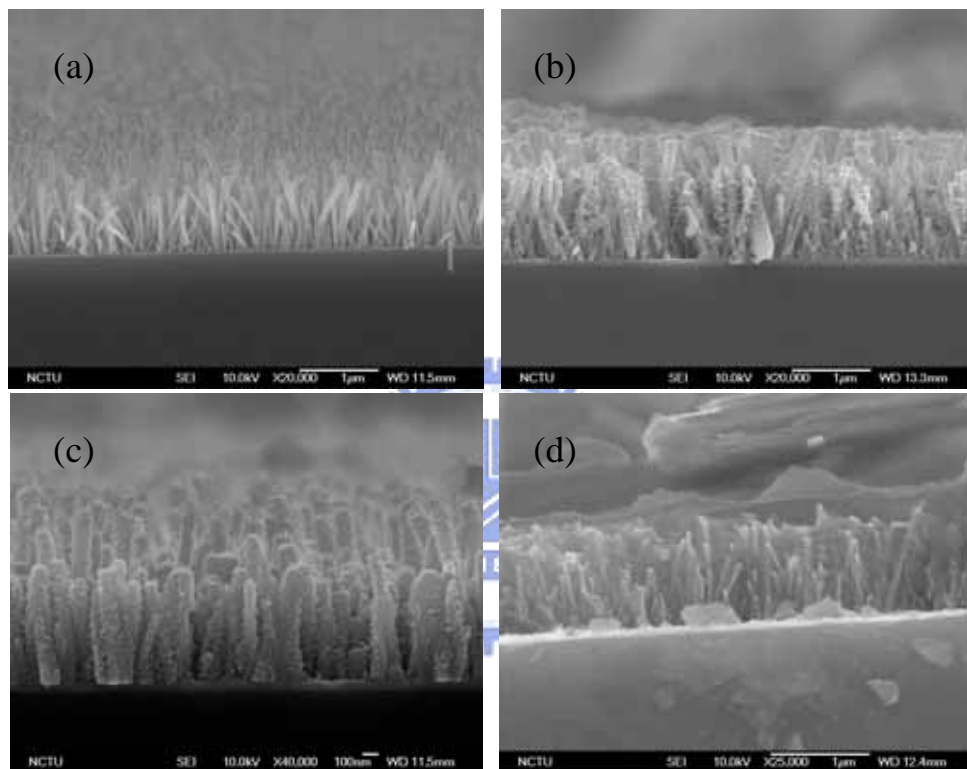


圖5-1 氧化鋅奈米柱經不同溶液濃度處理後的橫截FE-SEM圖

(a) 原始試片 (b) 0.01M (c) 0.03M (d) 0.1M

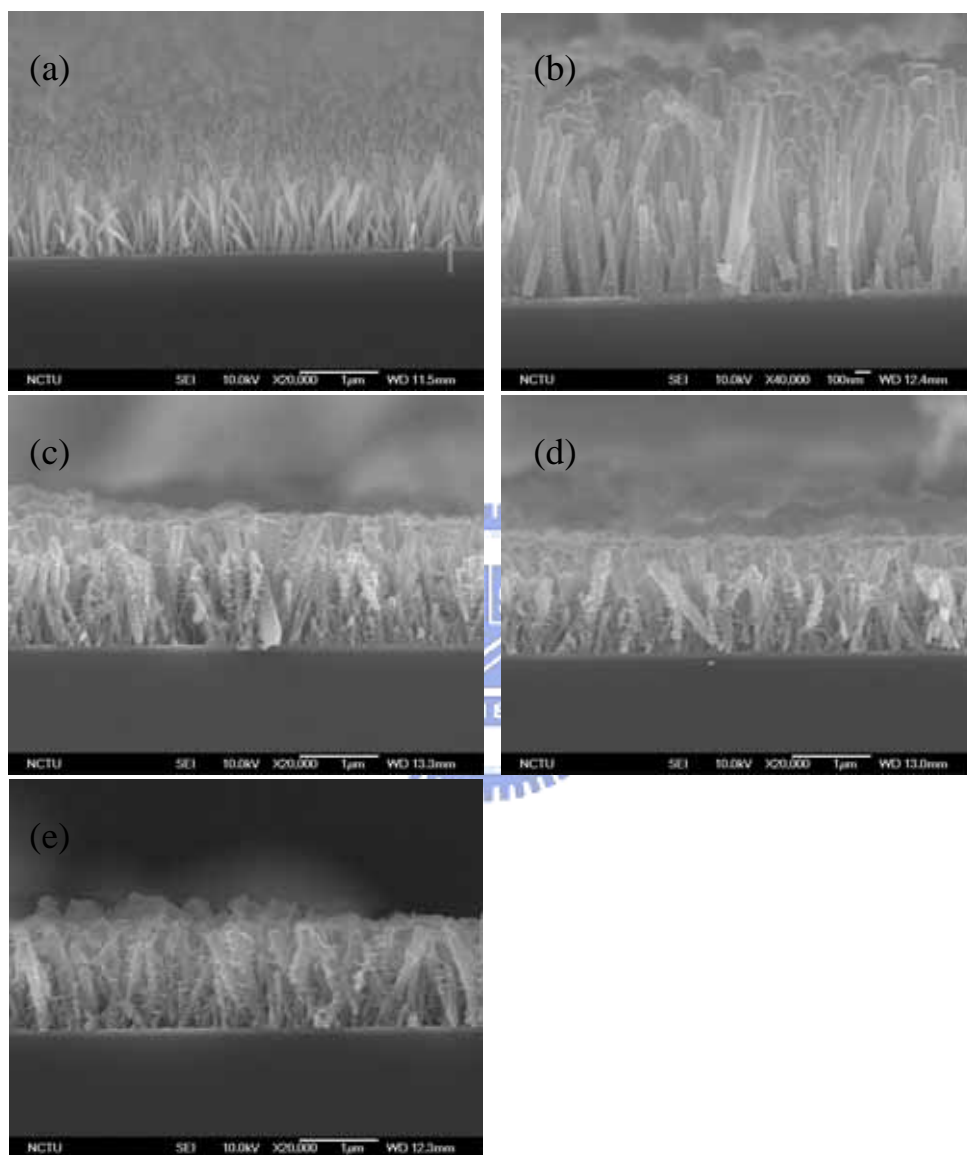


圖5-2 氧化鋅奈米柱經不同放置時間處理後的橫截FE-SEM 圖

(a) 原始試片 (b) 5 min (c) 30 min (d) 90 min (e) 270 min

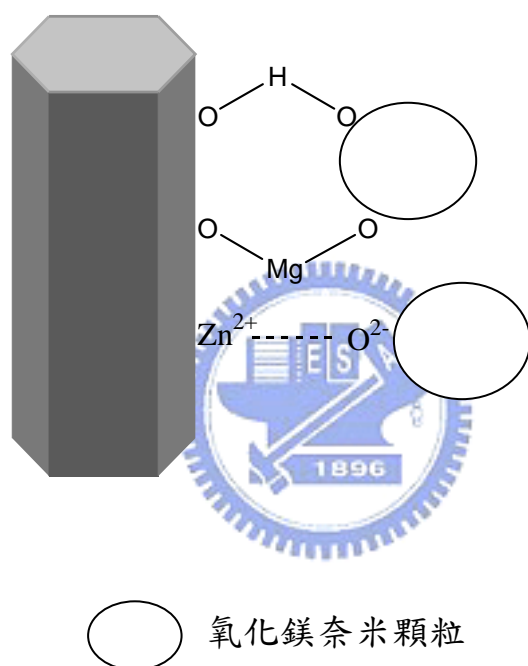
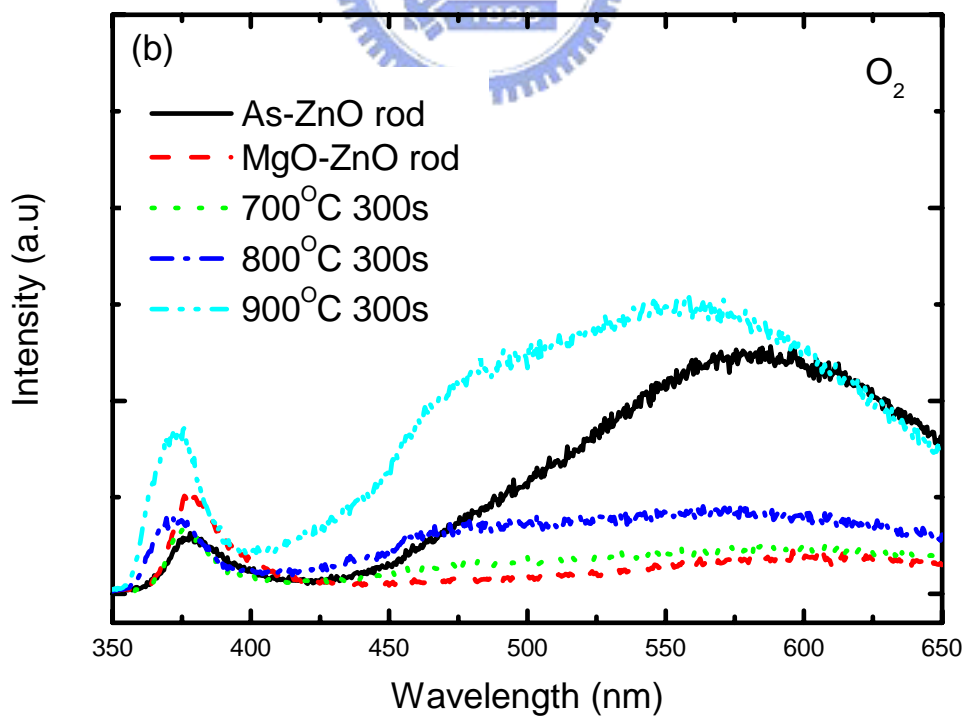
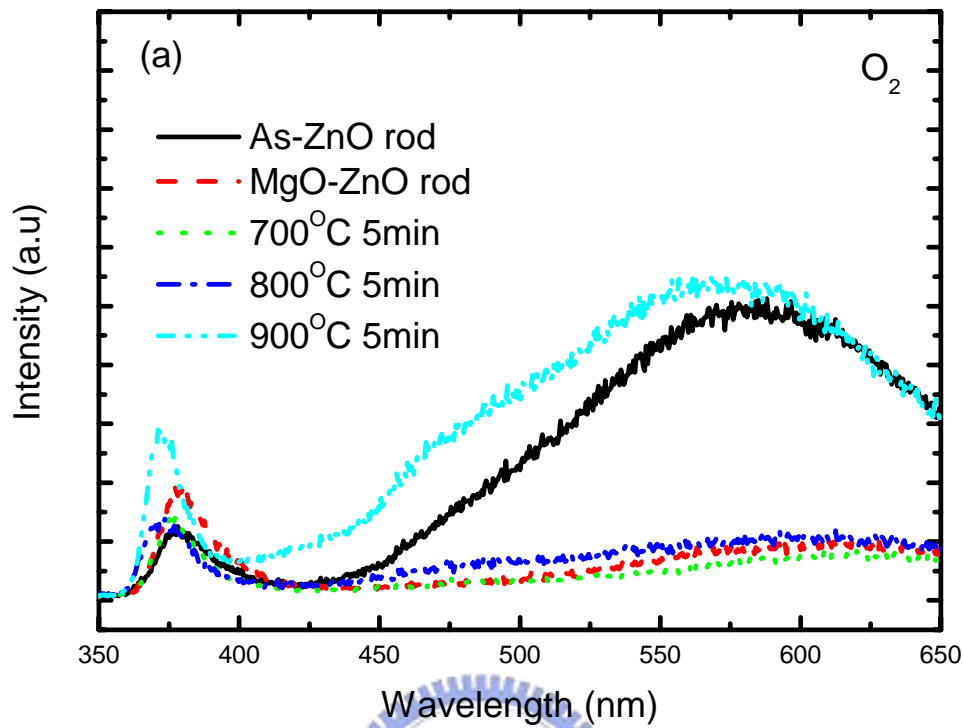


圖 5-3 氧化鎂奈米顆粒包覆氧化鋅奈米柱鍵結模型的示意圖



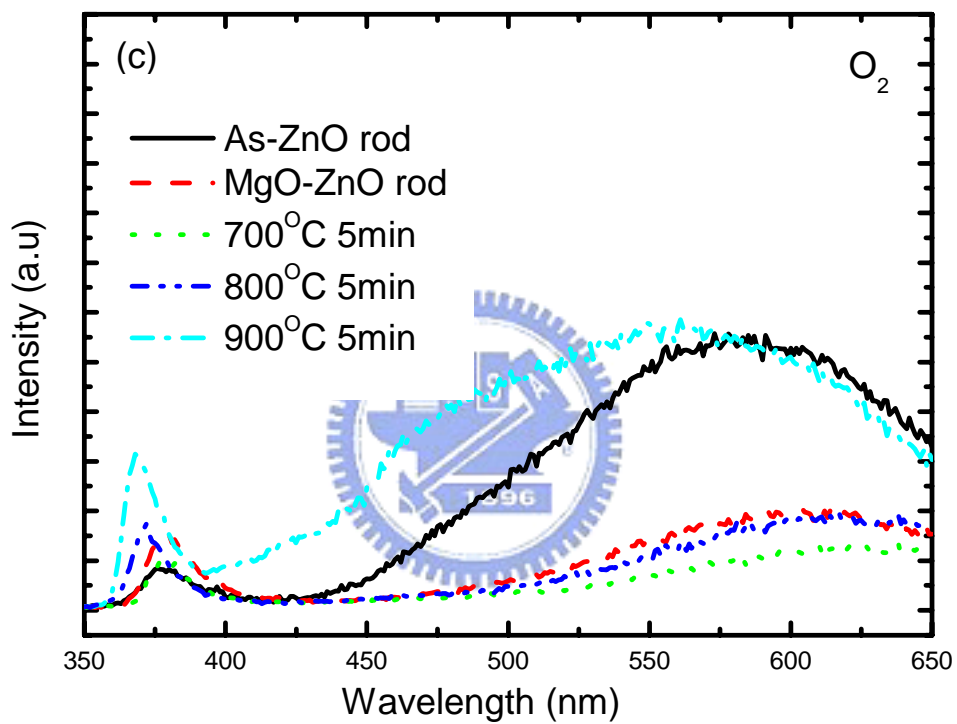


圖5-4 氧化鋅奈米柱經不同放置時間處理 氧氣熱處理的氧化鋅奈米柱室溫下的光激發光圖 (a) 5 min(b) 30 min(c) 270 min

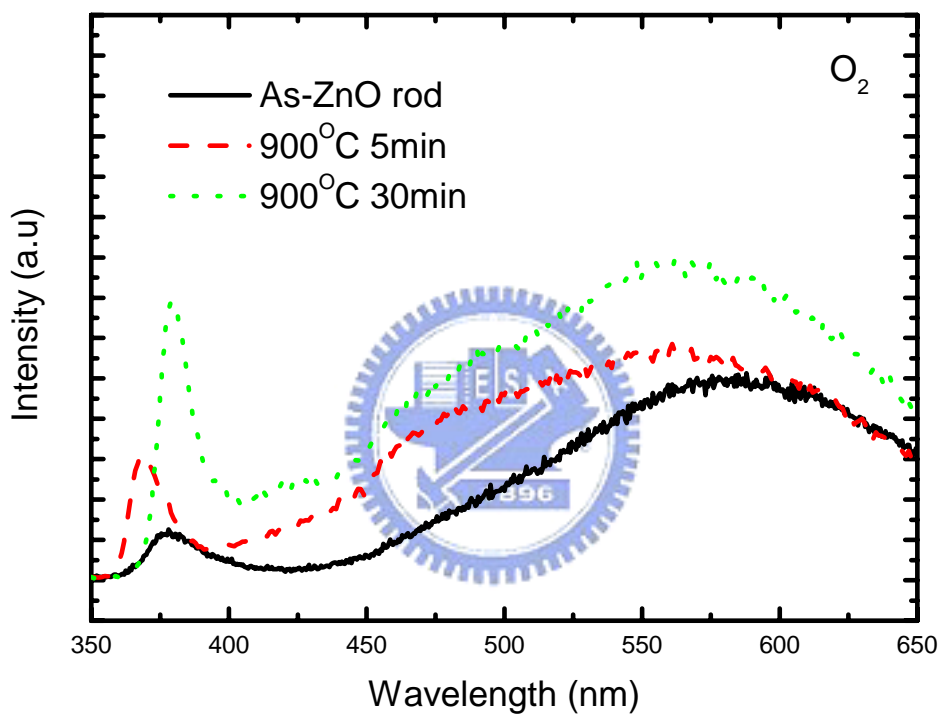


圖 5-5 經氧氣氛熱處理的氧化鎂包覆氧化鋅奈米柱室溫下的
光激發光圖

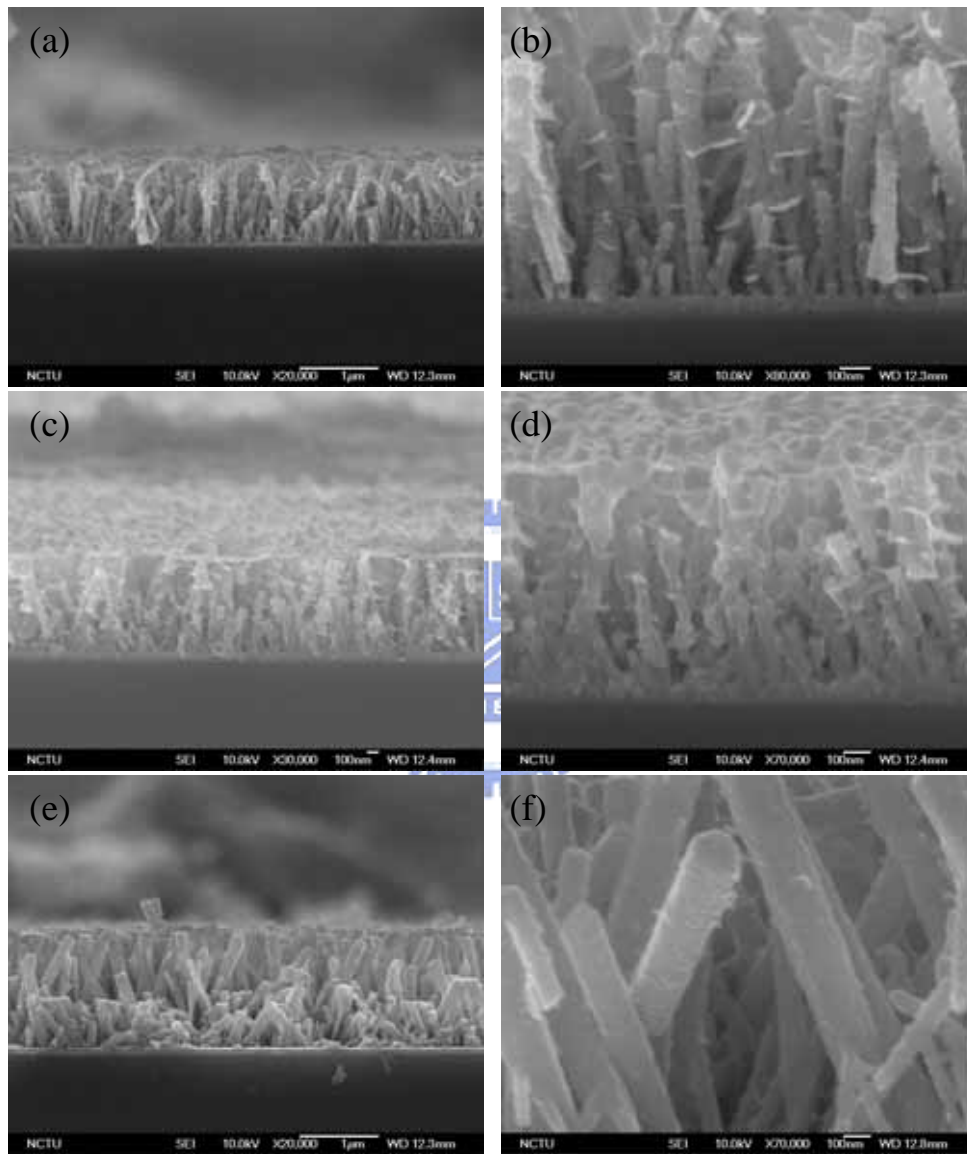


圖5-6 氧化鎂包覆經氧氣熱處理的氧化鋅奈米柱橫截FE-SEM 圖

(a)(b) 700°C (c)(d) 800°C (e)(f) 900°C

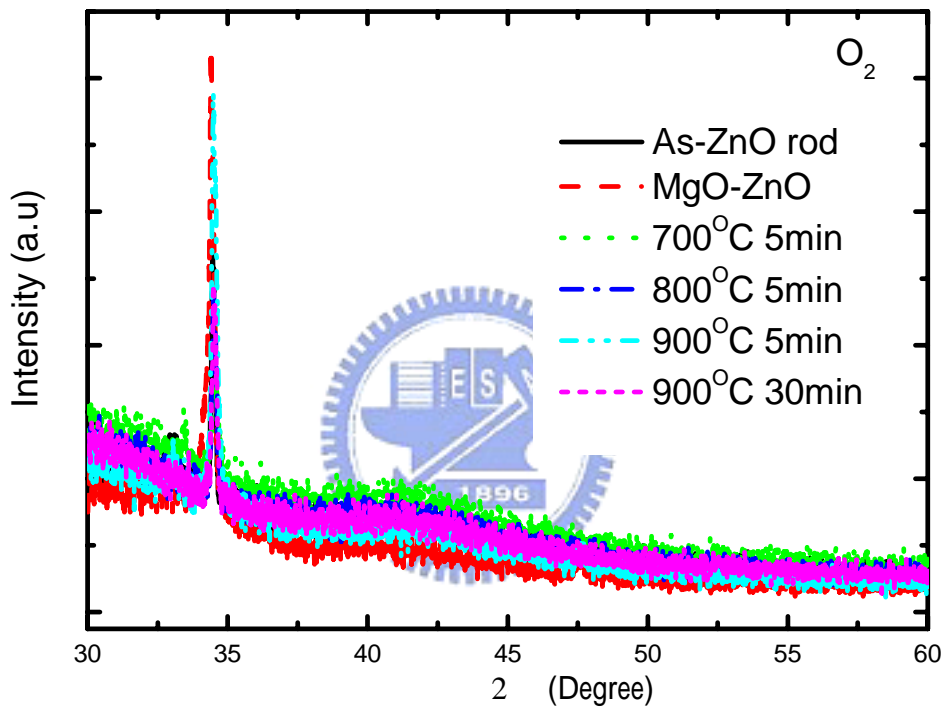


圖5-7 經氧氣氛熱處理的氧化鎂包覆氧化鋅奈米柱的X-光 繞射圖

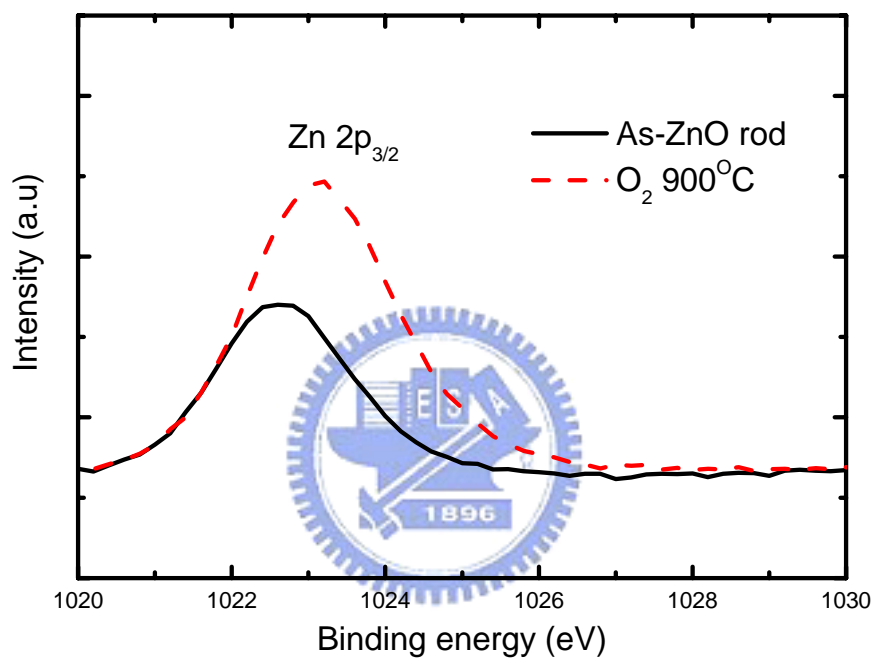


圖5-8 經氧氣熱處理的氧化鎂包覆氧化鋅奈米柱XPS 圖:Zn 2p_{3/2}

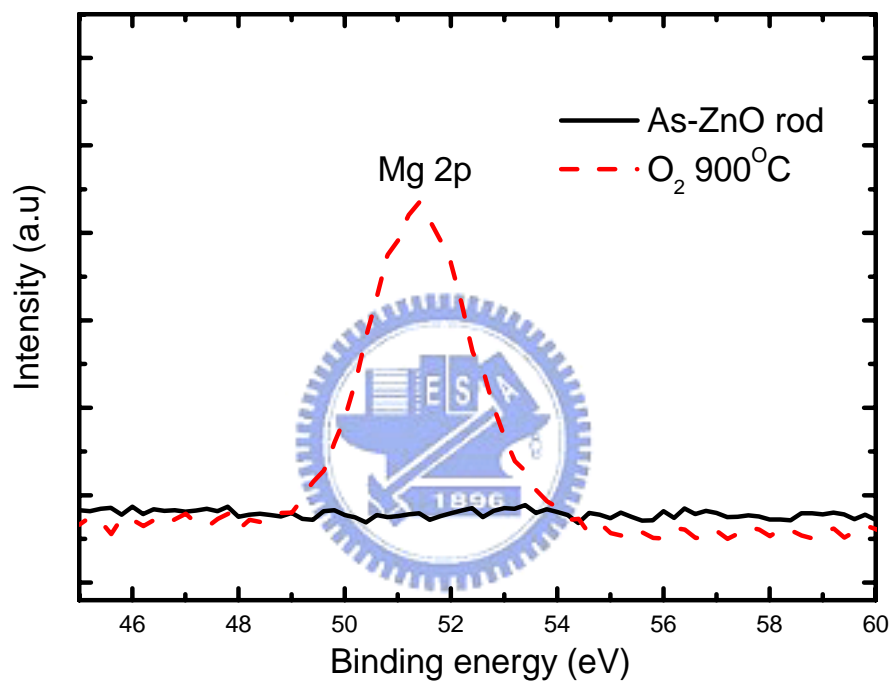


圖5-9 經氧氣熱處理的氧化鎂包覆氧化鋅奈米柱XPS 圖:Mg 2p

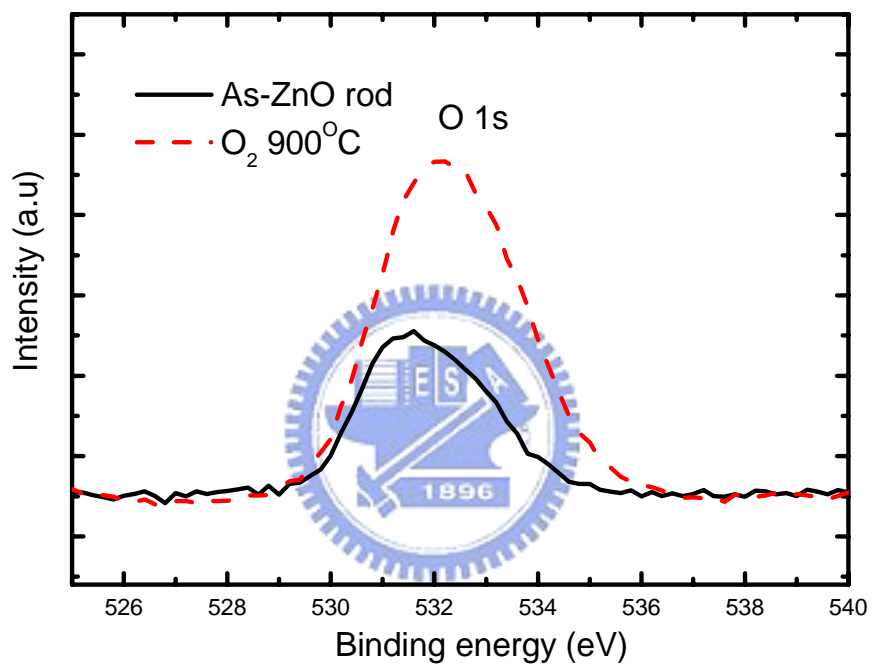


圖5-10 經氧氣熱處理的氧化鎂包覆氧化鋅奈米柱XPS 圖:O 1s

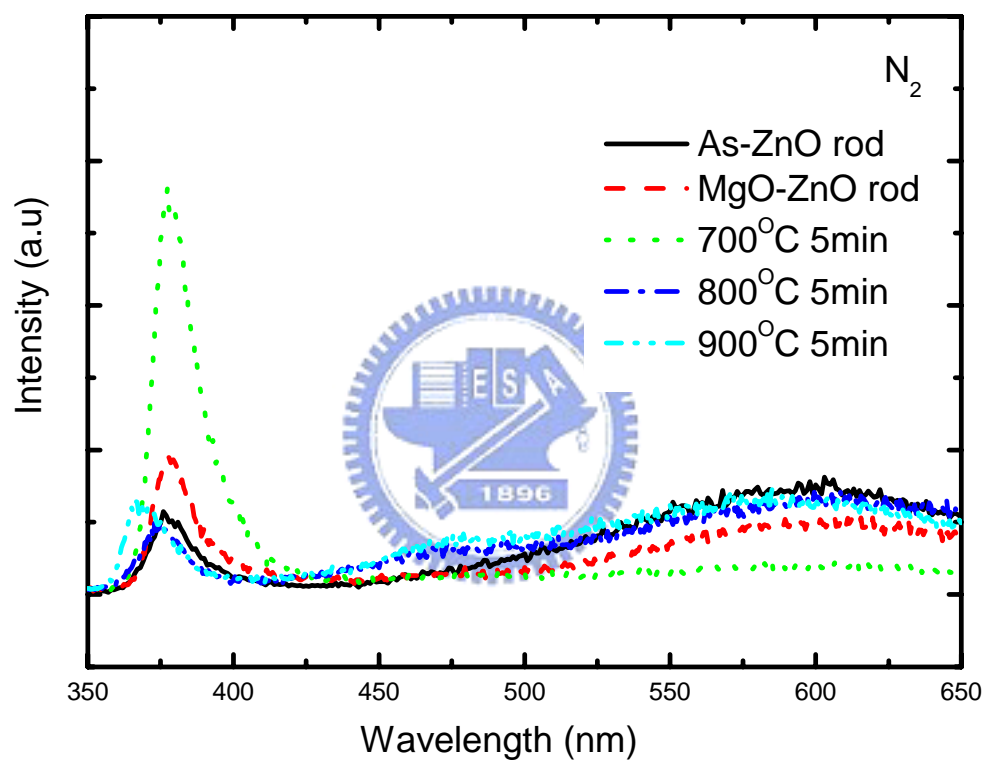


圖 5-11 經氮氣熱處理的氧化鎂包覆氧化鋅奈米柱室溫下的
光激發光圖

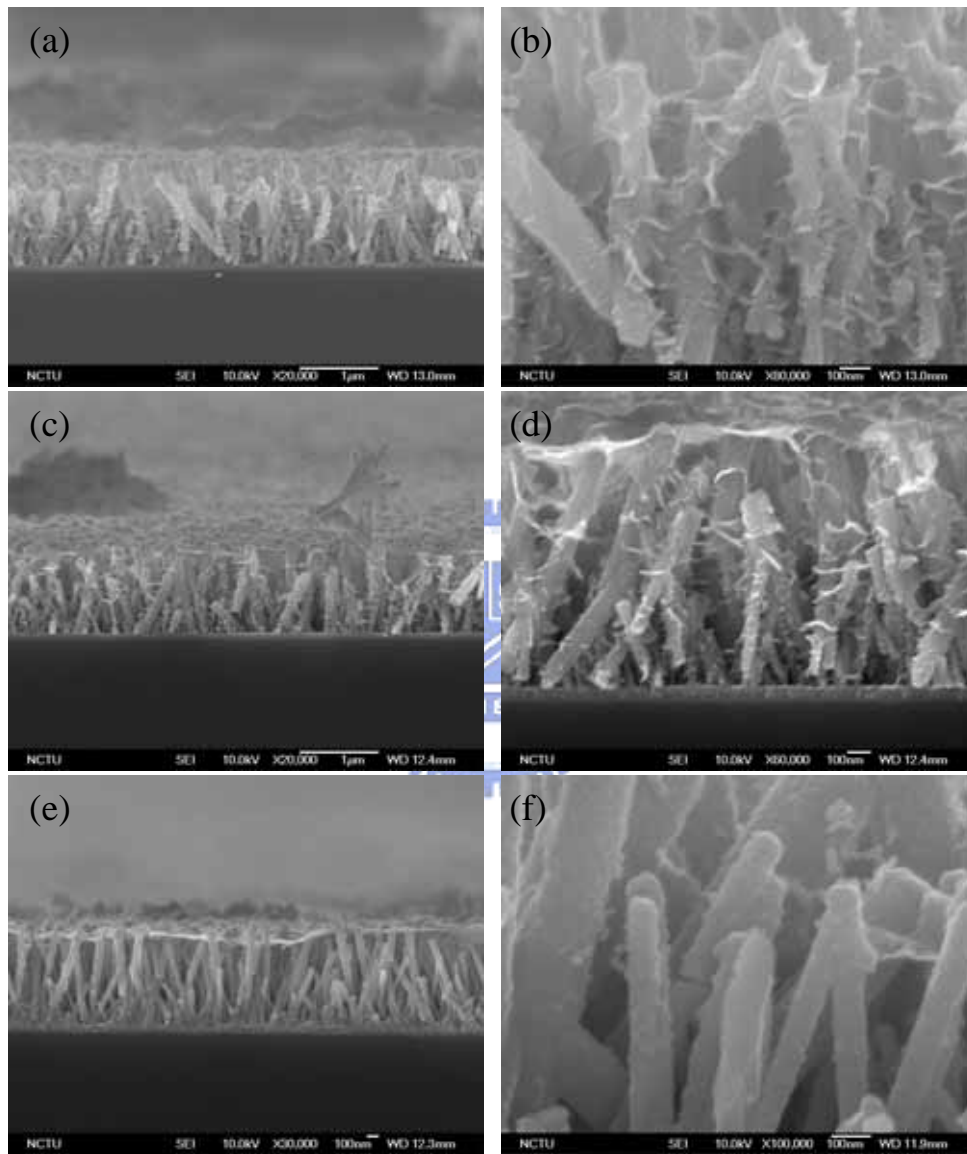


圖5-12 氧化鎂包覆經氮氣熱處理的氧化鋅奈米柱橫截FE-SEM 圖
(a)(b) 700^oC (c)(d) 800^oC (e)(f) 900^oC

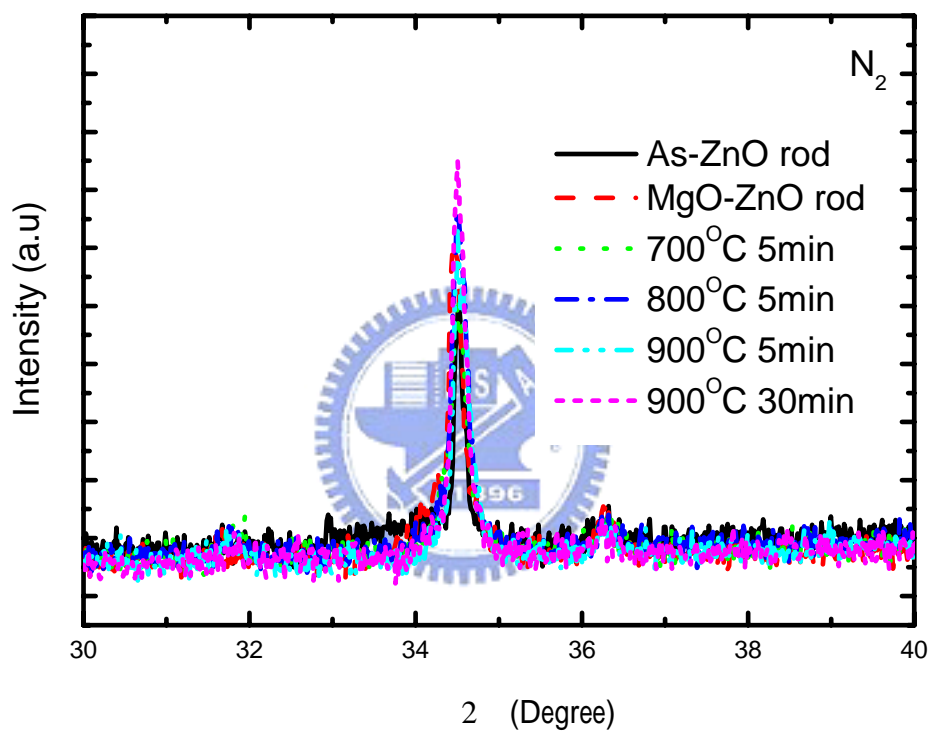


圖5-13 經氮氣熱處理的氧化鎂包覆氧化鋅奈米柱的X-光繞射圖

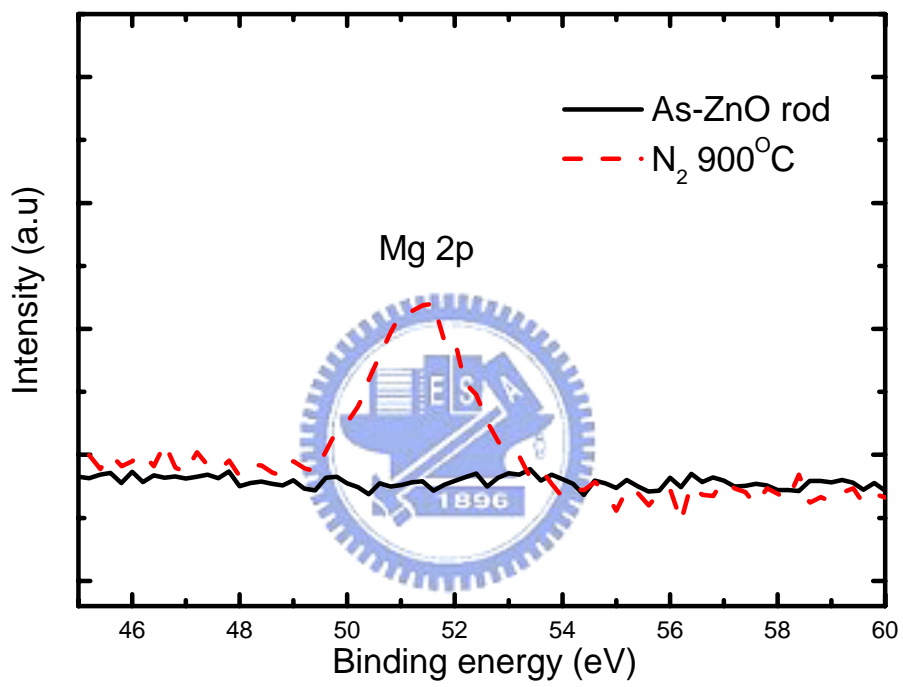


圖 5-14 經氮氣熱處理的氧化鎂包覆氧化鋅奈米柱 XPS 圖:Mg 2p

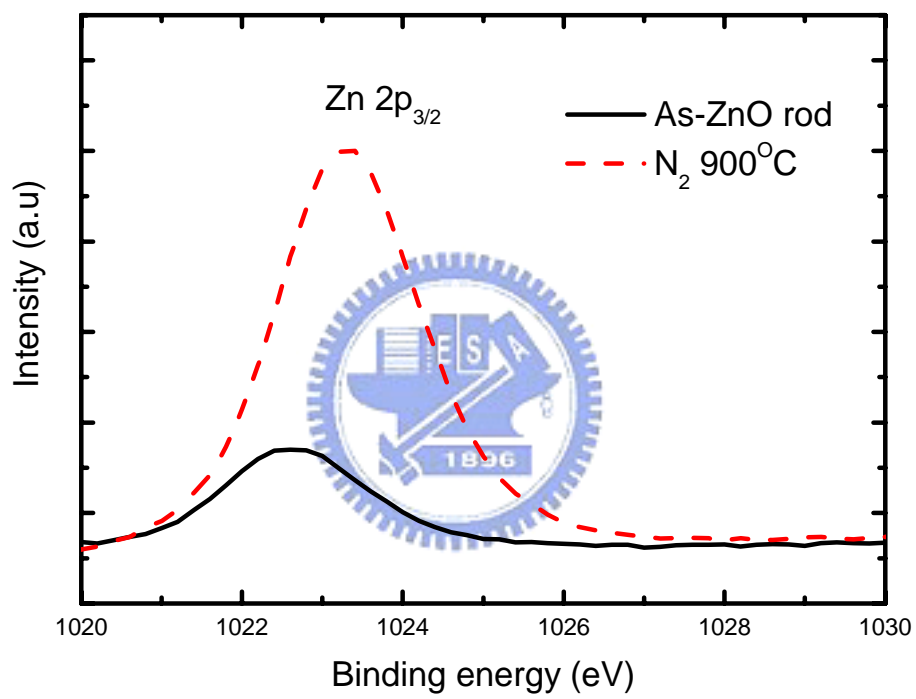


圖 5-15 經氮氣熱處理的氧化鎂包覆氧化鋅奈米柱XPS 圖:Zn 2p_{3/2}

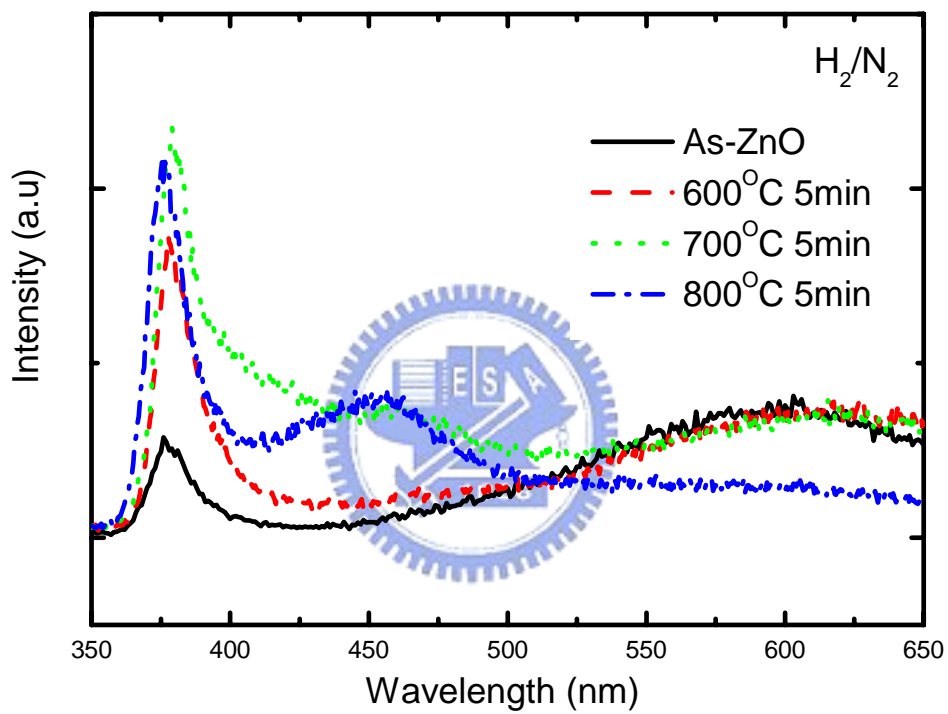


圖 5-16 經 H_2/N_2 氣氛熱處理的氧化鎂包覆氧化鋅奈米柱室溫下的光激發光圖

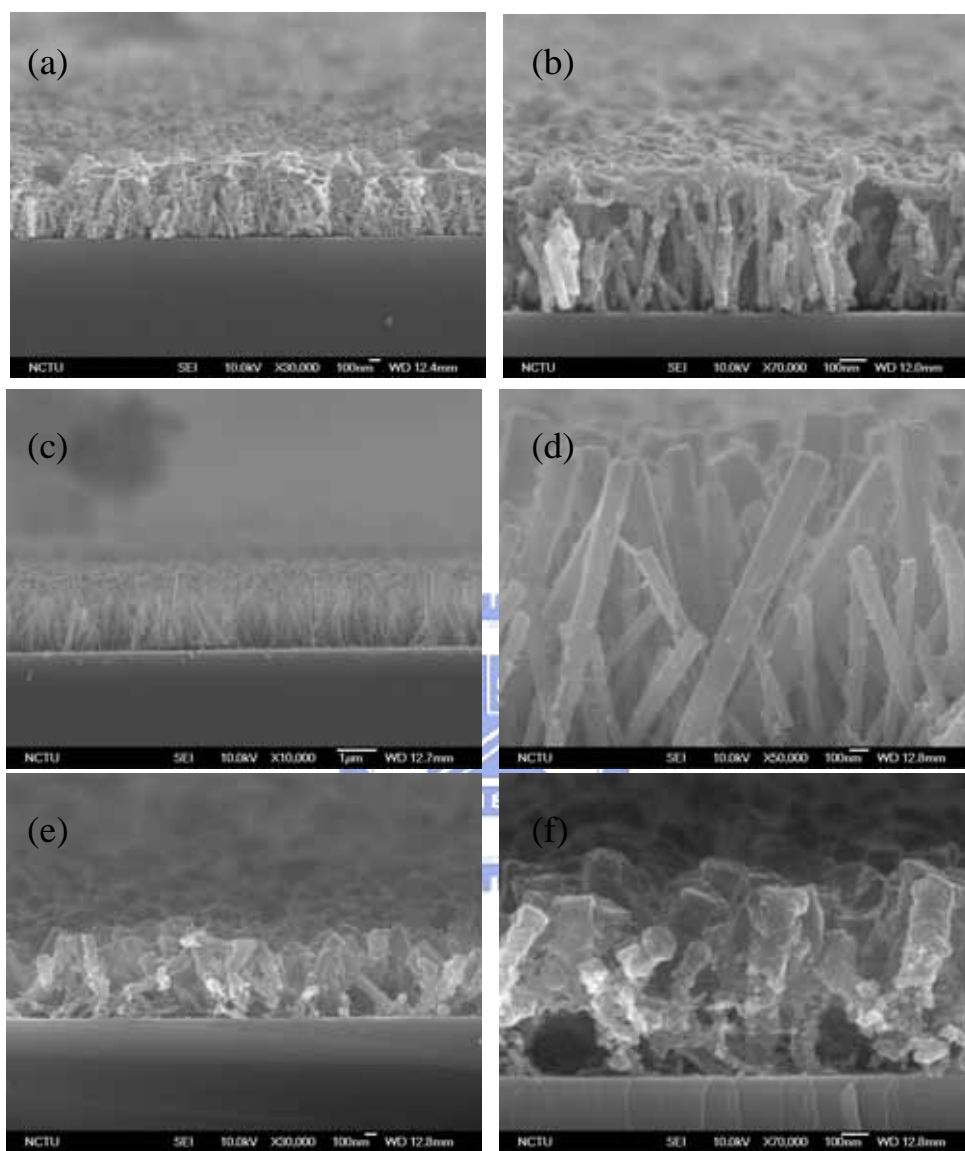


圖 5-17 氧化鎂包覆經 H_2/N_2 氣氛熱處理的氧化鋅奈米柱橫截FE-SEM

圖(a)(b) 600°C(c)(d) 700°C (e)(f) 800°C

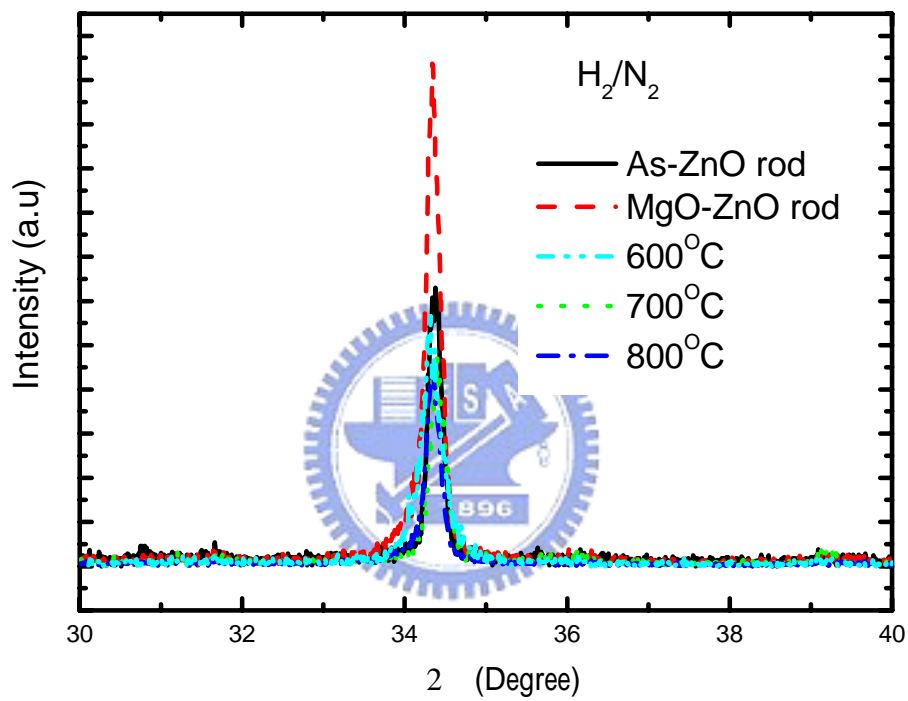


圖5-18 經H₂/N₂氣氛熱處理的氧化鎂包覆氧化鋅奈米柱的X-光繞射

圖

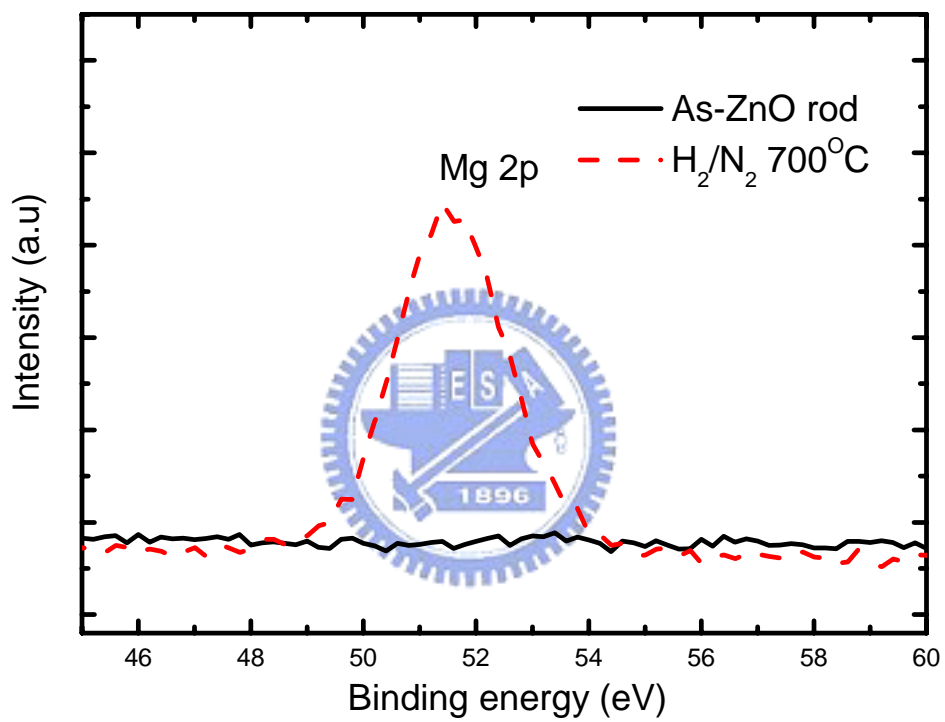


圖 5-19 經H₂/N₂熱處理的氧化鎂包覆氧化鋅奈米柱XPS 圖:Mg 2p

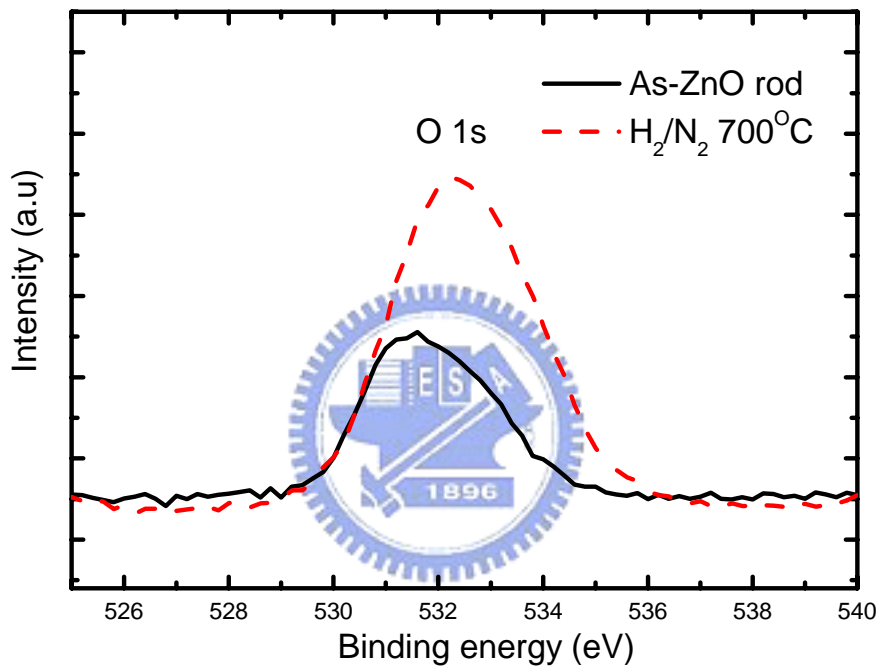


圖 5-20 經H₂/N₂熱處理的氧化鎂包覆氧化鋅奈米柱XPS 圖:O 1s