行政院國家科學委員會專題研究計畫　成果報告

半導體奈米材料光學性質與聲子頻譜之研究

計畫類別：個別型計畫
計畫編號：NSC93-2112-M-009-027-
執行期間：93 年 08 月 01 日至 94 年 07 月 31 日
執行單位：國立交通大學光電工程學系(所)

計畫主持人：張振雄

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中　華　民　國 94 年 10 月 27 日

附件一

☑ 成 果 報 告

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫□期中進度報告

半導體奈米材料光電性質與聲子頻譜之研究

計畫類別：☑個別型計畫　　□ 整合型計畫

計畫編號：NSC 93－2112－M－009－027－

執行期間：　93 年　8 月 1 日至　94 年　7 月 31 日

計畫主持人：張振雄

共同主持人：

計畫參與人員：

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)：☑ 精簡報告　□完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

□赴國外出差或研習心得報告一份

□赴大陸地區出差或研習心得報告一份

□出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

□國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

□涉及專利或其他智慧財產權，□一年□二年後可公開查詢

執行單位：交通大學光電工程研究所

中　華　民　國　94 年　10 月　25 日

附件二

中文摘要

本計劃執行 ZnO 奈米材料的生長及光學、聲子振動特性之研究。生長的氧化鋅奈米線長度約 2μm，寬約 100nm，他們均是生長在矽基板上，不過基板經過了三種不同的處理過程。由 XRD、PL、Raman 及 TEM 量測得知奈米線呈六角柱狀結構，具單晶品，且具有十分良好的生長方向。如果由電場激發奈米線可同時射出電子和藍色光來，證明將來此一材料是有應用在展示面板的潛能。以第一原理來計算奈米線的物理特性，目前尚還在進行中。至於探討氧化鋅奈米線聲子、光子、及激子之間的交互作用力，目前已架設好最重要的實驗裝置。利用自行生長的 GaSe 晶體，我們已成功地利用 OPO 系統產生出紅外光源，由波長 2.4μm 連續可調至 38μm。

關鍵詞 : ZnO 奈米線、矽基板、電場激發奈、紅外光源

英文摘要

In this project we study the phonon spectrum and its optical characteristics of the ZnO nanowires material.Our nanowires are grown on 3 different processed silicon based substrates. Length of around 2μm and width of ~100 nm nanowires are achieved. From measurements of XRD、PL、Raman spectrum and TEM, those nanowires are of hexagonal structure, having single crystal quality, and are found with a very good growth orientations. If an E field is applied along those wires, electrons and electroluminescence light are simultaneously emitted from the surface of the material, which proves the wires having a potential to be a panel for display.

Using first principle calculation to find the characteristics of nanowires on ZnO are still going on, we hope we can get the good results very soon. As for the observation of interactions between phonons、photons and free excitons in material ZnO, we just finish to set up a most important experimental equipment. We obtain the tunable infrared source with wavelengths from 2.4μm to 38μm.

Key words : ZnO nanowires、electroluminescence light、tunable infrared source、silicon based substrates

前言

奈米材料由於具有廣大的潛能，現在已引起許多學者研究的興趣。不但如此，材料之電子傳輸特性、光學性質、及機械性質都因奈米尺寸、維度變化而有很大的不同。[1]半導體氧化鋅有一寬的能隙 3.37eV，及一很大的激子束溥能約 60meV，這使之很適合在藍光及紫外光範圍上成為一有潛力的光電子元件。所以，在 2002 年 P.Yang 等人藉氧化鋅奈未線中有效的激子發光及自形成的腔體結構，已展示成為一最小的發光雷射元件。[2]這也就是為什麼我們會對氧化鋅材料感興趣的研究課題。

研究目的

將氧化鋅奈米線生長在矽基板上，一面可有與矽基板積成的優點，這可以方使製作元件的驅動電路，另一面奈米線所佔面積很小，適合採用現成的半導體製程。除了製作 ZnO 奈米線以外，它的尺寸大小及維度如何影響它的發光特性，尤其是它具有一大的激子束溥能約 60meV，此能量又與聲子(LO)能量約 60meV 接近，若能藉著將光子約 60meV 射至材料內產生大量的聲子，則可以觀察到光子、聲子、激子間的交互作用，如 polariton 及 polaron 的產生與光子入射方向的有趣課題。

研究方法

本計劃除了生長ZnO奈米線以外，也嘗試生長矽奈米點及CsI奈米點，惟今年的結果尚不明顯，這要等待明年才能具體提出成果。今年，在奈米線生長方面，我們是以氧化鋅材料為主，我們利用三種不同製程方式，將奈米線生長在矽基板上。首先，樣品(一)是利用強陽極氧化產生的多孔矽作基板，氧化所使用的電流密度約 500mA/cm^2。當基板經DI純水清洗後，放入高溫爐中，並在爐中置入氧化鋅粉末及碳粉以 1:1 比例混合，在基板處升溫至 600℃，而混合粉末升溫至 950℃。生長時爐中並通入氬氣，控制氣壓 1 torr及流速 150 sccm，經 4 小時就在基板上有一層灰色的產物，此即氧化鋅奈米線。樣品(二)是利用低陽極氧化產生的多孔矽作基板，氧化所使用的電流密度約 10-80mA/cm^2。但在基板上先鍍上一層金作為催化劑才放入高溫爐中，同時置入的氧化鋅粉末及碳粉也是以 1:1 比例混合，而基板與混合粉末均升溫至 950℃。生長時爐中並通入氬氣，控制氣壓 1 torr及流速 125-250 sccm，經 4 小時就在基板上生成氧化鋅奈米線。樣品(三)是利用純矽作基板，也是在基板上先鍍上一層金作為催化劑，不過不是整片上都有金，而是在某些特別定義點上。為此我們先用了PECVD在 250℃生長一層厚 400nm的SiO_2，再利用光罩及蝕刻技術刻出整齊排列的孔洞，此時在洞內才放入金，之後並將表面屬SiO_2去除。將處理過的矽基板置入高溫爐中，同時置入純鋅粉末，在 600℃溫度下生長出在特定點排列的氧化鋅奈米線。

當氧化鋅奈米線完成之後，我們針對三種不同樣品，做了材料特性的量測。在光學方面有 PL 光譜量測，在聲子頻譜方面有 Raman 光譜，在結構上則有 XRD

及 TEM 的量測分析。另外，針對奈米線的生長機制、生長方向、場發射效應均做了一系列的討論。最後，我們也利用自行生長的 GaSe 晶體，和一套 OPO 系統，產生了紅外光源，波長由 2.4μm 連續可調至 38μm。為的是可進一步研究光子、聲子與激子之間的交互作用在 ZnO 材料內。

研究結果與討論

樣品(一)是在沒有加入催化劑的情況下生長的，這是由於多孔矽的表面粗燥，容易讓鋅原子成核於表面 hill-lock 處，這也是因為它具有較低的表面位能，使鋅原子容易附著在表面上，而逐漸形成奈米線。生長過程中，鋅原子與氧原子的混合比例也漸變至 1:1。因此，我們認定這樣的生長機制，是屬於直接由氣相轉變至固相(VS)的機制。我們也由 XRD 量測的結果，及微 EDS 分析得到證實，奈米線的底部含有純鋅部分，並且含鋅比例也較高，而上端部分則含氧比例就逐漸增加。不過大致來說，奈米線的材料品質，仍然很好。由 HRTEM(圖一)及 PL(圖二)光譜結果顯示，它們具有單晶特性的結構，及低濃度的氧缺陷發光特性。生長出來的奈米線長度約　2μm，寬約 70-100nm。

樣品(二)是在有加入金催化劑的情況下生長的，因此在生長機制上如同文獻報導[2]是屬直接由氣相轉變至液相，然後再轉變至固相(VLS)的機制。由變溫 PL 光譜量測中，得到自由激子的激發能量為 55.7meV，受溥激子的激發能量約 10meV。PL 光譜及 Raman 光譜証實晶體品質良好。由 XRD 分析結果顯示，奈米線在方向控制上很好，它的組織係數(texture coef.)比單純的矽基板好很多，尤其在氧化蝕刻所用的電流密度愈小，係數就會愈高。

樣品(三)是整齊排列的奈米線在純的矽基板上(圖三)，生長機制上如同樣品(二)在有加入金催化劑的情況下生長的，是屬直接由氣相轉變至液相，然後再轉變至固相(VLS)的機制。每一根奈米線呈現六角結構，長約 2μm，寬約 70-100nm。當我們在其上加 5-6V/cm的電場，在真空腔內可觀察到藍光放射。造成此放射的推測是來自氧原子缺陷及鋅原子插入所引起的電子躍遷行為。另外，若將真空腔內的陽極-導電玻璃塗上一層磷粉，則可看到綠色光點，顯示同時也有電子束放射。在此實驗中(圖四)元件的起動電場為 6V/cm，電流密度為 0.05mA/cm^2，當電場提升至 8V/cm，電流密度也提升至 0.33mA/cm^2，此與CNT的數據很接近。不過奈米線的密度也會影響此結果，我們也觀察到高密度與低密度的元件，受到場屏蔽的影響而降低場加強因子β值，使得起動電場變大及電流密度變小。反而中密度的元件比較有效產生場發射電流(圖五)。由發射電流與外加電場的關係，我們找到FN穿遂是產生場發射的主要機制。對於上述三種不同之奈米線，部分結果已發表於 3 篇國際正式期刊內。(詳見自評工作報告部分)

另外，我們今年也自行架設一套紅外光源的實驗裝置，目前這一部分的成果已刊登在 CLEO 的國際會議中，國內科儀新知雜誌及光電年會內，論文部分尚正在定稿之中。此部分的實驗我們是與本系的潘犀靈教授及在美國的張景園教授合

作，已完成了使用 5ns 及 20ps 的脈衝雷射加上自己生長的 GaSe 晶體產生紅外可調光源。

在使用 5 奈秒脈衝實驗中，信號波與閒頻波均是由 5 nsec，17Hz，及功率為 175Mw/cm^2 的Nd:YAG雷射，幫浦一含PPLN晶體之OPO系統中產生的。信號波波長可以從 1.71μm變化到 1.98μm，閒頻波波長也由 2.81μm變化到 2.30μm。 束奈秒脈衝光，經調整至共線後，再聚焦至 3mm長的硒化鎵晶體上，完成差頻混波，並產生可調紅外光波，波長可由 4.35μm變化到 14.25μm (見圖六)。其中功率轉換的效率約僅為 1%，在 7 μm 波長可得 10μJ的脈衝能量。

在皮秒脈衝實驗中，一 10Hz、1.064μm、20psec 的 YAG 雷射，經 3 倍頻及放大後，作為 OPO 系統中的幫浦源，所產生出來的信號波，再與 1.064μm 波長的脈衝共線，並聚焦射至 6.5mm 長的硒化鎵晶體上(也在實驗過程中另用了摻鉺的硒化鎵晶體 0.2%至 0.5%)完成差頻混波，並在 typeI 匹配條件下，產生可調紅外光波，波長可由 2.4μm 變化到 38μm。其中功率轉換的效率約為 20%。尤其使用摻鉺之晶體的效率，還要更大一些。可在 5 μm 波長處，得 5μJ 的脈衝能量。由於紅外光源是連續可調的，又包含了波長 21μm(對應頻率 14THz 及光子能量 60meV)，故對觀察 ZnO 材料中的光子、聲子及激子交互作用的實驗很有幫助。

除了上述實驗的部分以外，我們也希望建立一套理論，來模擬計算奈米線或奈米點的物理特性，如尺寸大小變化，如何影響電子能態，及聲子振動的分子動力行為。僅使用第一原理的計算，會因計算量太大，而無法達到目標。但如使用半經驗法則，但又因 數太多，無法猜測。所以要讓二者結合，以減少計算量且又不失其準確性，目前在美國有芝加哥大學的張亞中教授，曾經成功的發展出一新型的有效鍵結軌域模型(EBOM)，可以解決此一問題。我們實驗室正有一博士生，已前往芝加哥學習，相信很快就能得到結果，達成目標。

參考文獻

1.J.T.Hu, T.W.Odom, and C.M.Lieber, Acc.Chem.Res.,32,435-445, 1999.

2.P.Yang, H.Yan,S.Mao, R.Russo, J.Johnson, R.Saykally, N.Morris, J.Pham, R.He, and H.Choi, Adv. Funct. Mater. 12, 323-331, 2002

圖表

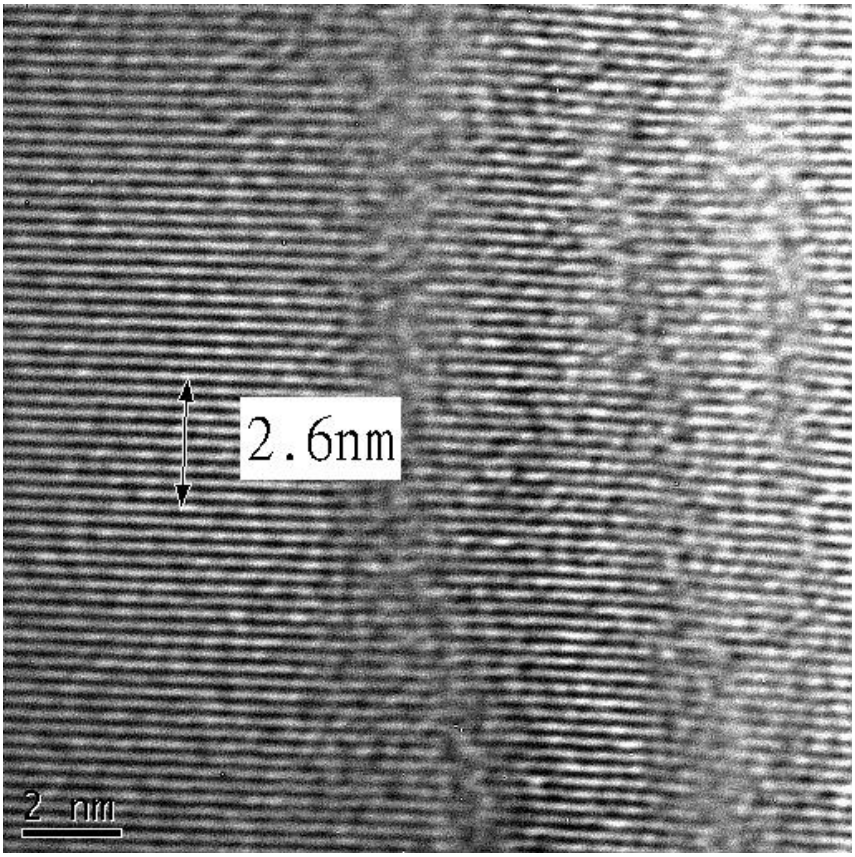
2.6nm
2 nm

圖 一

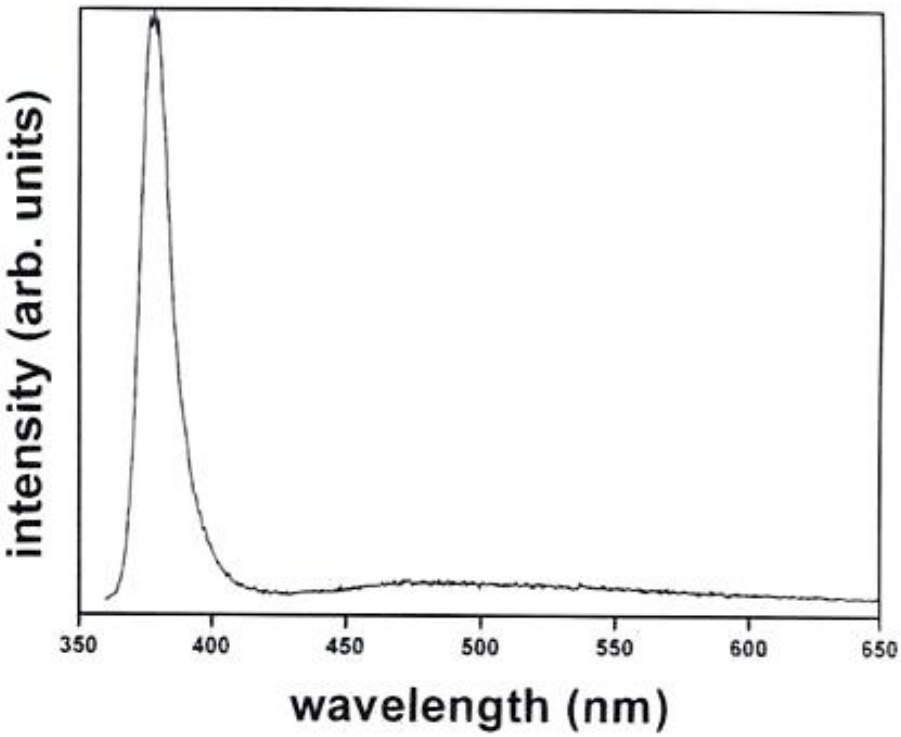
intensity (arb. units)
350
400
450
500
550
600
650
wavelength (nm)

圖 二

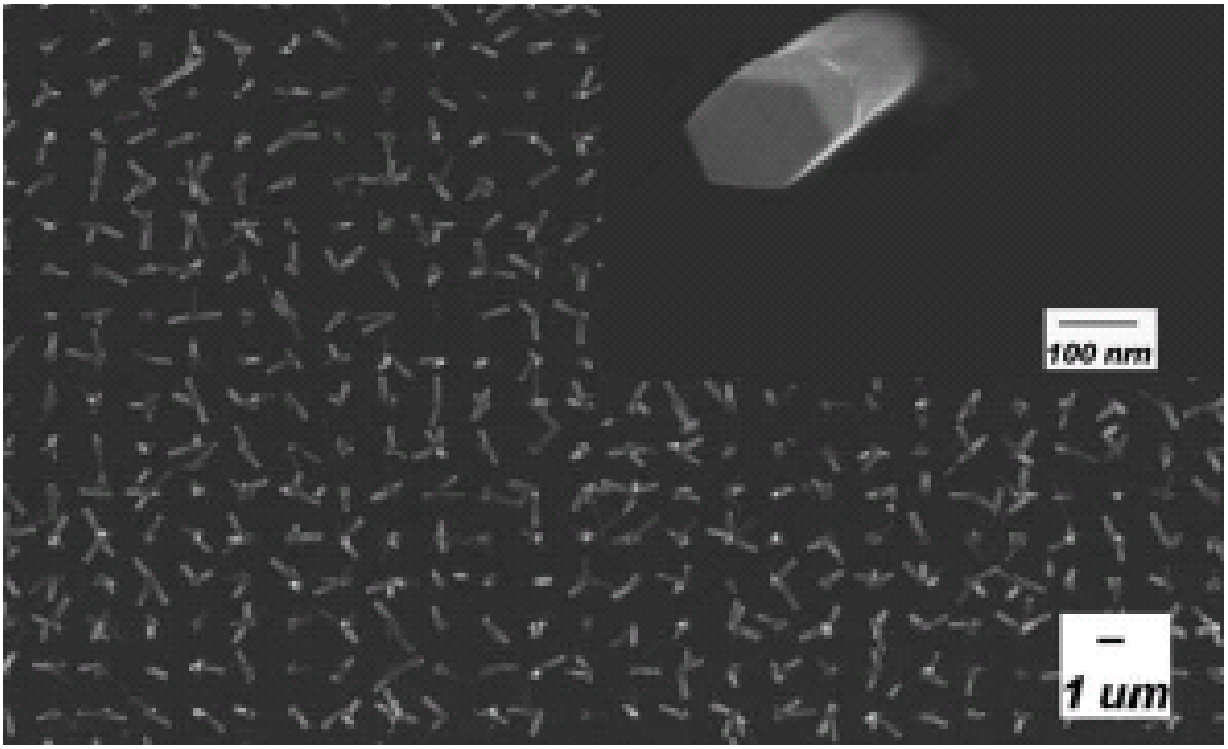
100 nm
1 um

圖 三

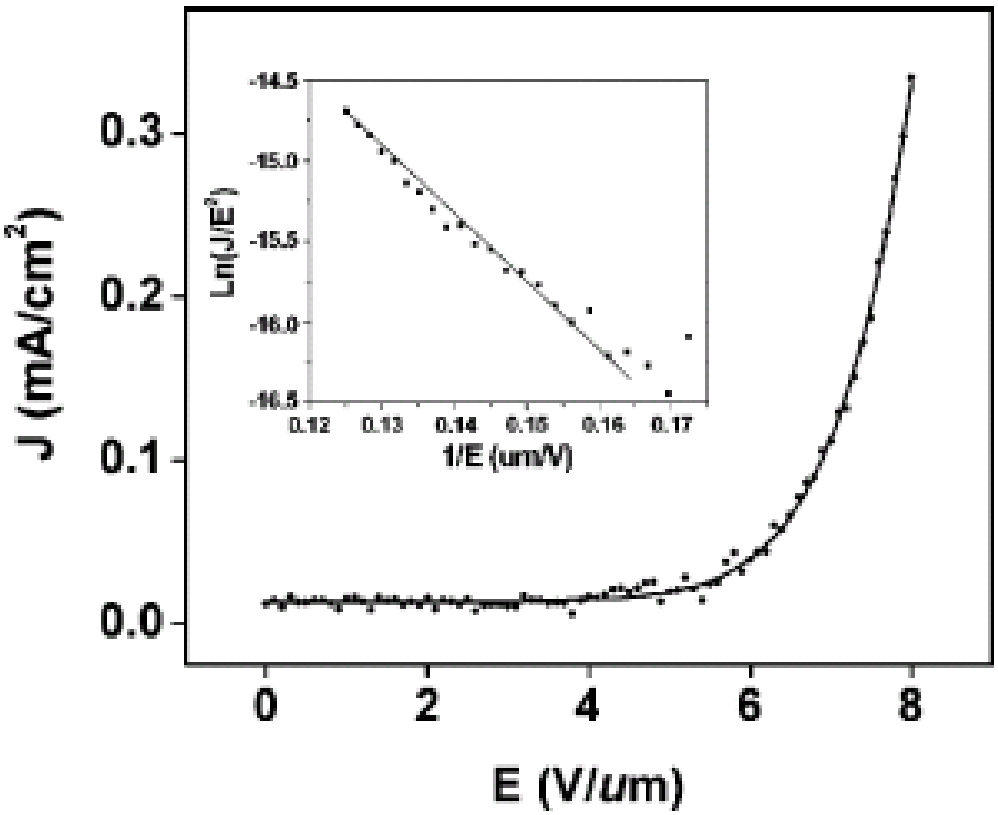
J (mA/cm²)
0.0
0.1
0.2
0.3
0
2
4
6
8
E (V/um)
Ln(J/E²)
-14.5
-15.0
-15.5
-16.0
-16.5
0.12
0.13
0.14
0.15
0.16
0.17
1/E (um/V)

圖 四

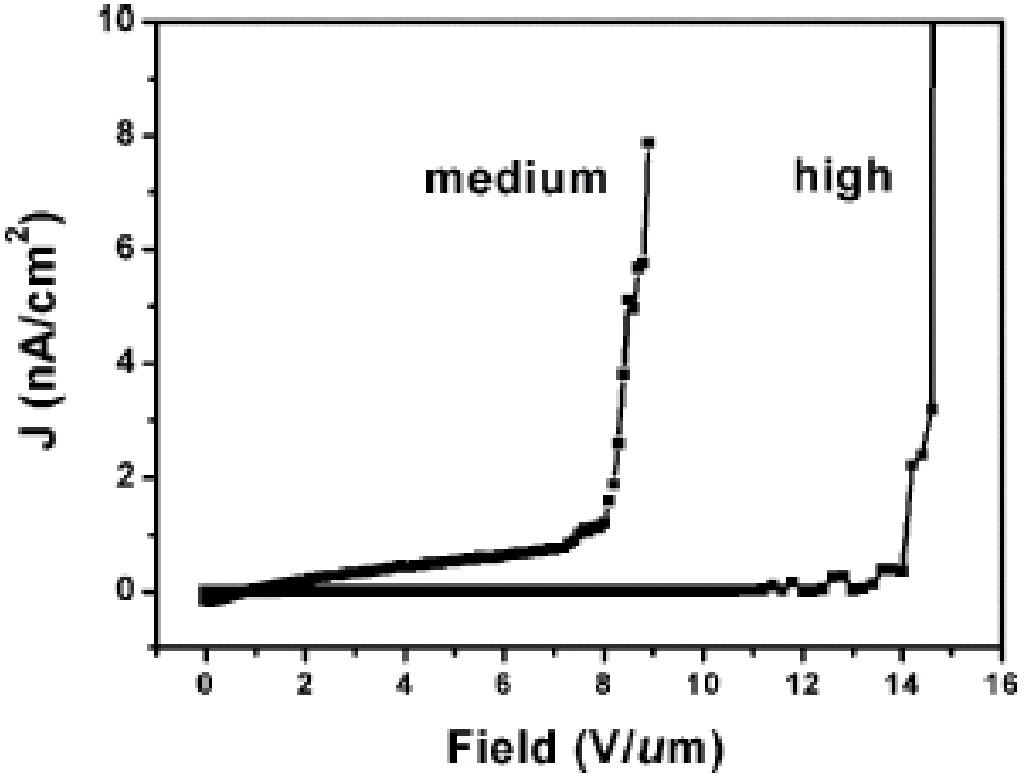
medium
high
J (nA/cm^2)
Field (V/um)
0
2
4
6
8
10
12
14
16

圖 五

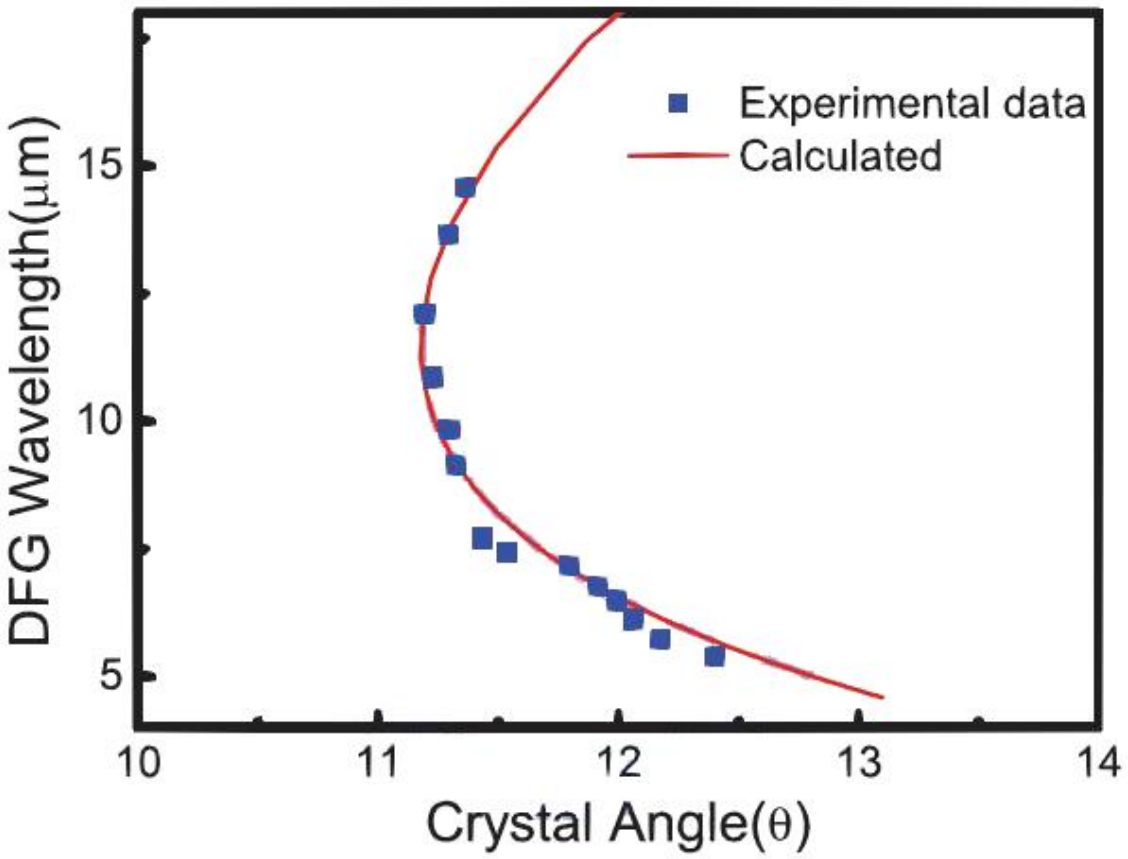
Experimental data
Calculated
DFG Wavelength(μm)
Crystal Angle(θ)
5
10
15
10
11
12
13
14

圖 六

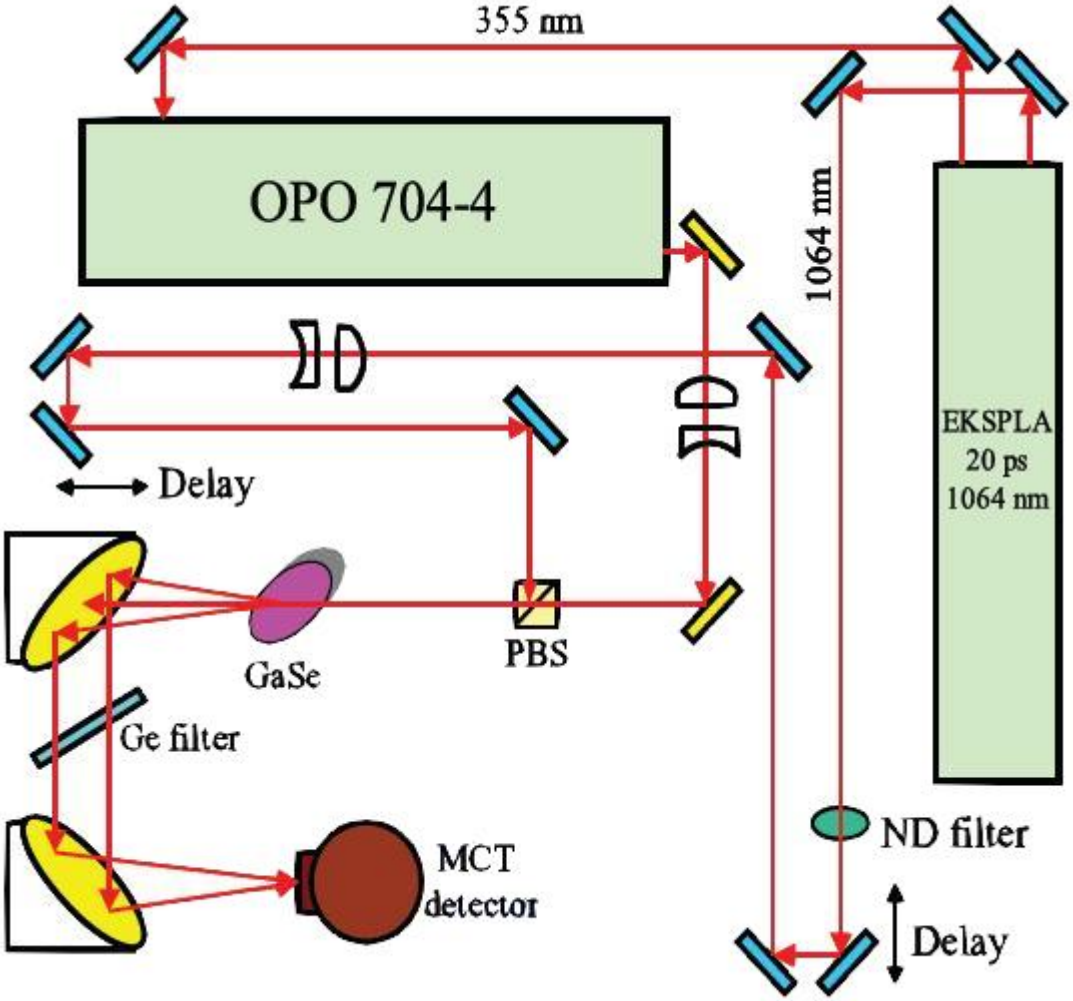
355 nm
OPO 704-4
1064 nm
EKSPLA
20 ps
1064 nm
Delay
GaSe
PBS
Ge filter
MCT
detector
ND filter
Delay

圖 七

工作自評部分

本計劃今年完成之工作，與所提計劃內容完全相符，也達到預期目標的 80%。未完成部分也將繼續完成。今年之成果，已部分發表，且刊登在重要雜誌，及國際期刊上面。僅將此部分成果列於下面:

1.”Growth of ZnO nanowires without catalyst on porous silicon”, JJAP, 43, no. 12, pp. 8360-8364, 2004.

2.”Site specific growth to control ZnO nanorods density and related field emission properties”, Solid State Commun., 135, pp. 765-768, 2005.

3.”Orientation enhancement of ZnO nanowires using a porous silicon substrate and their excitonic photoluminescence”, nanotech., 16, pp.297-301, 2005.

4.”利用差頻效應在硒化鎵晶體中產生連續可調之兆赫幅射技術及應用”,科儀新知 147, pp.9-15, 2005.

5.”Intense ps infrared pulses tunable from 2.4um to 38um for nonlinear optics application”, CLEO, CFI3.1, PR2005.

6.”Generation and applications of intense picosecond infrared light source tuning from 2.4um to 38um”,台灣光電年會, 2005.