

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

## 氣體壓鑄法製造 ZnO 和 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陣列式奈米線材(1/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC92-2216-E-009-019-

執行期間：92年08月01日至93年07月31日

執行單位：國立交通大學材料科學工程研究所

計畫主持人：朝春光

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 93 年 5 月 31 日

# 行政院國家科學委員會補助專題研究計畫期中進度報告

吳政翰 林祺淵

交通大學材料工程學系

(NSC92-2216-E009-019/氣體壓鑄法製造 ZnO 和 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陣列式奈米線材(1/3))

## (一) 摘要

奈米技術應用於目前之工程科技上有良好的發展潛能。近年來文獻中提及其製造技術，多以半導體技術為製程，製程中要求高真空度，昂貴的儀器設備，而且製程時間甚長，相對地使奈米材料(元件)於量產上受到了限制。本研究計劃將提供一簡便製造奈米線材之製程與方法，改善以上諸問題，將利用高純度鋁(99.999%)經陽極處理後製得陣列式奈米孔洞，再以真空氣壓注入(Vacuum Melting and Gas Pressure Injection Process)法將低熔點之熔融金屬(Bi,Zn)壓注入奈米孔洞內，而製得奈米金屬線材，並使奈米線材經熱氧化後得奈米氧化物線材，量測奈米氧化物之單色發光效應表現其特殊之物理特性

## (二) 前言

奈米材料(Nano-materials)不論在光學、生物科技、光電元件、感測材料、微電子元件或半導體等科技上均有良好的發展潛能<sup>[1-3]</sup>，奈米材料除了可使材料密度或元件使用時堆積密度大大地提高外，另外，當材料小於某一尺寸時(介觀；mesoscopy)將呈現與巨觀材料不同的物理和化學性質，如銅的熔點為 1085°C 而 20nm 銅微粒的熔點僅 39°C、將使其電阻值降低甚至達無電阻狀態、將使其由親水性變

為斥水性材料，而目前奈米科技已有的研究成果則包括許多：量子計算機、量子磁碟、單電子電晶體、微型感測器、奈米電容器、奈米發光器……等成果<sup>[4-6]</sup>。奈米材料的研究領域可區分為：陣列式奈米模板的製作，奈米點/線材的製作，奈米材料特性的量測，奈米材料的應

用等方向，雖然 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陣列式奈米孔洞的反應機構早於 1978 年已由美國貝爾實驗室的 Thompson<sup>[7]</sup> 初步提出，但至今仍有許多疑點尚待釐清。奈米線材製程中常以 AAO 為模板，將金屬元素填入該模板中，形成奈米金屬點、

線、帶等，常見的技術如電鍍法<sup>[8,9]</sup>、化學/物理氣相沉積法、凝膠-凝固法、熱處理法、壓鑄<sup>[4,5]</sup>等方法。其中電鍍法和凝膠-凝固法可於常壓下進行，然而，其對控制參數的敏感度亦較高，而化學氣相沉積法、熱處理法、壓鑄法需於真空下進行，相對地，其品質亦較易控制。

## (三) 實驗方法

為了獲得氧化鋅奈米線，本實驗以兩種不同製程方式來製作奈米線：

(一) 直流電鍍法，是利用高純度鋁(99.999%)經電化學之陽極處理法製作不同孔徑與厚度之氧化鋁陽極膜模板(anodic aluminum oxide; AAO)，再利用電鍍法將低熔點元素(Zn)經電鍍

後氧化鋁陽極膜模板內，製得奈米金屬線材。因此，本研究中經以上所製得之奈米線材，再將其經過氧氣氣氬爐氧化後得該氧化物，最後再以光激發光能譜儀(Photoluminescencer)量測各種不同直徑奈米氧化物之發光特性。

(二)氣相物理蒸鍍法，是利用物理氣相沉積<sup>[10-12]</sup>之方式來生成筆直的氧化鋅奈米柱。先將純鋅粉(99.9999%)與矽晶圓片置入石英玻璃管內，再置入熱處理爐中；加熱至其Zn沸點(950°C)以上，使其高溫熱氧化，直接沉積於矽晶圓片上；再經由光激發光能譜儀(Photoluminescencer)量測於可見波長範圍內的發光特性。

#### (四)結果與討論

(一)直流電鍍法之氧化鋅奈米線

本實驗的陽極氧化鋁模板(AAO)孔洞直徑為 185.5nm、深度 60μm(如圖 a、b所示)，之後將陽極氧化鋁模板(AAO)鍍金，放置於 80g/l 硫酸鋅(ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O)和 20g/l 硼酸(H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)的電鍍液，以 2V 的工作電壓電鍍鋅的奈米線，之後再經過 400°C、40hr 熱處理，將 AAO/鋅(Zn)金屬線氧化成 AAO/氧化鋅之奈米陣列(如圖 c 所示)，為了獲得單根氧化鋅奈米線，利用 6M/氫氧化鈉(NaOH)溶解陽極氧化鋁(AAO)的特性，再以滴管吸取數滴溶液，滴至 400mesh 的鍍碳銅網上並烘乾，而獲得氧化鋅之奈米線(ZnO nanorod)，最後把樣品放置 TEM 下觀察。觀察 TEM 時，會發現到 AAO 的繞射圖形出現不明顯的繞射環，顯示著 AAO 模板非晶質的結構，而圖(d)、(e)的電子束從(002)方向打下去的，可以清晰的見到氧化

鋅奈米線較黑，顯示出氧化鋅奈米線是六角柱狀實心，而繞射圖形則可看出六角形的 HCP 結構(繞射面方向(102)、(101))，和 XRD 的結果來量測跟比對，可以得知利用電鍍方法所得到的氧化鋅奈米線是屬於 wurtzite 結構，但可能是結晶度不夠或是雜訊的影響，造成繞射點不夠清楚明顯(繞射環是銅網貢獻的結果，其繞射面由內至外的順序為(200)、(220))，顯示出有些多晶面的產生，綜合一些文獻的結果，可發現到利用電鍍方法合成的氧化鋅奈米線並非可以達到完全的單晶。氧化鋅的能帶 3.2eV，因此，發光波長 387.5nm，偏向紫光部分，但是一般的氧化鋅量測 PL 之後，都會發現到有藍、綠光的出現，這是因為氧化鋅當中的氧空孔會造成能帶降低(能帶 = 2.53eV)，而發出藍、綠光，從圖(f)可以看出發光波長分成兩大部分，一個是偏紫光的 386nm 波長，一個則是偏綠光的 491nm 波長，因此，可以看出利用電鍍的方式，相當容易造成氧空孔的產生，進而使得波長偏向綠光的部分。

(二)氣相物理蒸鍍法之氧化鋅奈米線

如 SEM 圖(g)、(h)所示，由熱氧化氣相沉積法所得的氧化鋅奈米柱，可得到與電鍍法相當之尺度。TEM 明場影像與擇區繞射圖(如圖(i)、(j))顯示出其單晶氧化鋅(100)、(102)的繞射結構，因為繞射點比電鍍法來的明顯許多，表示鋅蒸氣與高溫氧結合成氧化鋅後，再慢慢沉積於矽基材上，所以所得之氧化鋅奈米柱大部分皆為單晶。且由 PL 譜圖可得知(如圖(k)所示)，顯示出氣相物理蒸鍍法之氧化鋅

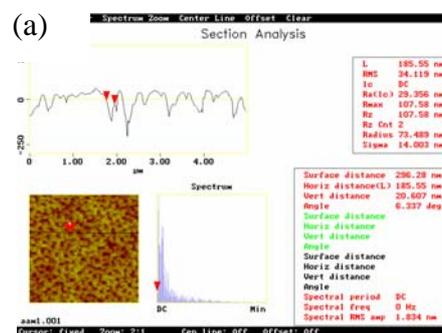
奈米線發光效應與電鍍法一致，表示氧化鋅奈米柱的結晶狀態的表面缺態濃度約佔總發光面積區域的一半比例。

#### (四)參考文獻

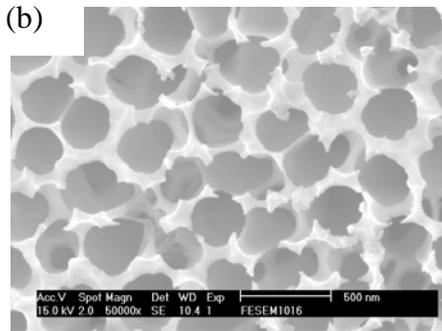
1. Ying, “Process for Fabricating an Array of Nanowires”, United States Patent, Patent No. : 6231744, 2001.
2. Yiying Wu, Hannes Kid, “Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers”, Science, Vol. 292, No. 8, 2001, P1897-1899.
3. C. A. Huber, T. E. Huber, “Nanowire Array Composites”, Science, Vol. 263, No. 11, 1994, P800-802.
4. Zhibo Zhang, Xiangzhong Sun, “Electronic Transport Properties of Single-crystal Bismuth Nanowire Arrays”, Physical Review B, Vol. 61, No. 7, 2000, P4850-4861.
5. A. J. Yin, J. Li, “Fabrication of Highly Ordered Metallic Nanowire Arrays by Electrodeposition”, Applied Physics Letters, Vol. 79, No. 7, 2001, P1039-1041.
6. Y. C. Kong, D. P. Yu, “Ultraviolet-emitting ZnO Nanowires synthesized by a Physical Vapor Deposition Approach”, Applied Physics Letters, Vol. 78, No. 4, P. 407-409, 2001.
7. G. E. Thompson, R. C. Furneaux, “Nucleation and Growth of porous Anodic Films on Aluminum”, Nature, Vol. 272, 1978, P433-435.
8. K. Nielsch, R. B. Wehrspohn, “Hexagonally Ordered 100 nm Period Nickel Nanowire Arrays”,

Applied Physics Letters, Vol. 79, No. 9, 2001, P1360-1362.

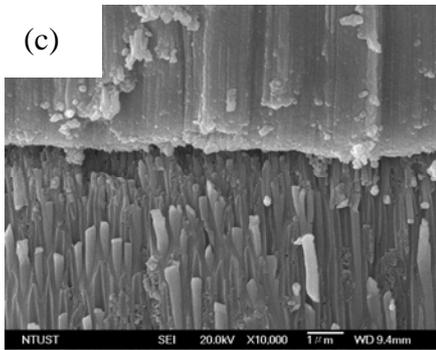
9. G. J. Strijkers, J. H. J. Dalderop, “Structure and Magnetization of Array of Electrodeposited Co Wires in Anodic Alumina”, Journal of Applied Physics, Vol. 86, No. 9, 1999, P5141-5145.
10. Michael H. Huang, S. Mao, Haoquan Yan, “Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers”, Science, 8 June 2001, vol. 292, pp. 1897-1899
11. Peidong Yang, Haoquan Yan, S. Mao, “Controlled Growth of ZnO Nanowires and Their Optical Properties”, Advanced Function Materials, May 2002, vol. 12, pp. 323-331
12. Q. X. Zhao, M. Willander, “Optical Recombination of ZnO Nanowires Grown on Sapphire and Si Substrates”, Applied Physics Letters, 7 July 2003, vol. 83, pp. 165-167



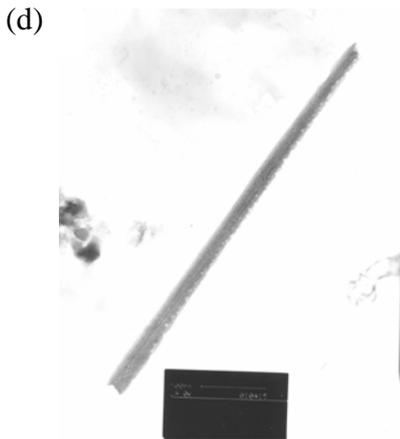
商用 AAO 之 AFM 表面型態



商用 AAO 之 SEM 俯視圖

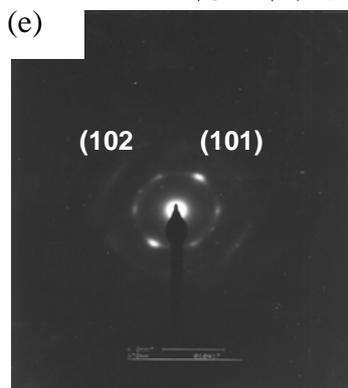


電鍍法氧化鋅(ZnO)奈米陣列

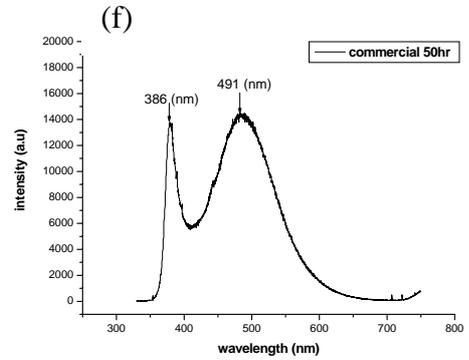


電鍍

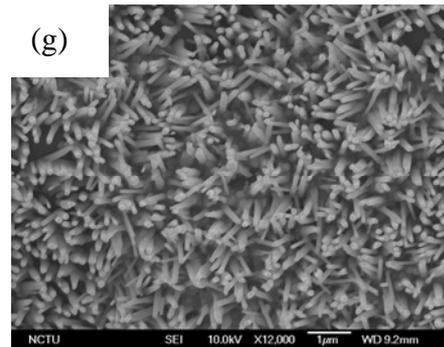
法氧化鋅奈米線



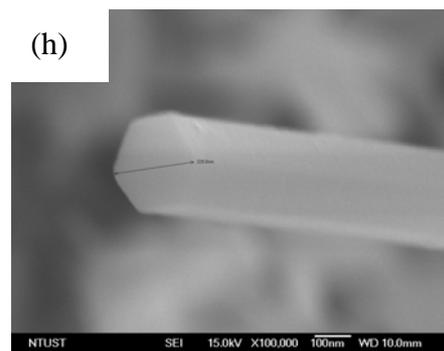
氧化鋅奈米線之繞射圖形



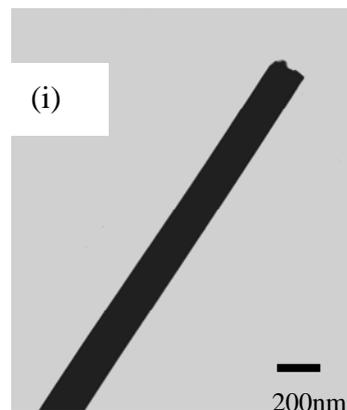
氧化鋅(ZnO)/商用(commercial)AAO  
PL 分析



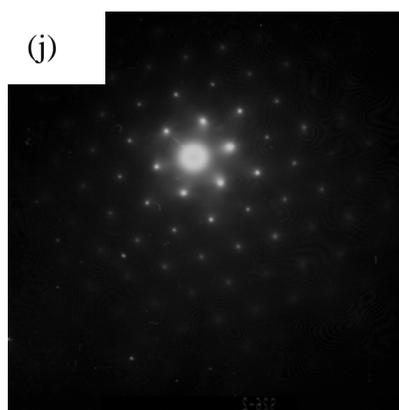
氧化鋅氣相沉積於矽基材上



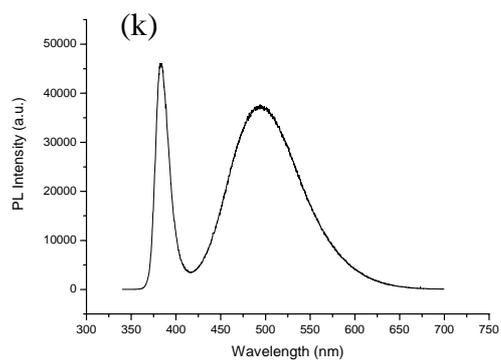
氣相沉積法所得之氧化鋅奈米柱



單晶氧化鋅奈米柱之 TEM 明場圖



單晶氧化鋅奈米柱之擇區繞射圖形



氣相沉積法的氧化鋅奈米線 PL 分析