

氧化鋅晶種層特性對合成氧化鋅奈米線之影響

吳宛玉¹、葉俊清¹、丁志明^{1,2,*}

¹國立成功大學材料科學與工程學系

²國立成功大學奈米科技暨微系統工程研究所

jting@mail.ncku.edu.tw

Journal of American Ceramic Society, Vol. 92, Issue 11, p2718-2723, 2009.

本研究利用水熱法於90 °C下成長出單晶氧化鋅奈米線於濺鍍沉積之氧化鋅奈米晶種層上，並討論濺鍍沉積氧化鋅晶種層特性對成長單晶氧化鋅奈米線之影響。研究發現氧化鋅奈米線直徑取決於晶種層(002)晶粒的尺寸，而由穿透式電子顯微鏡分析發現氧化鋅奈米線是從晶種層的柱狀晶粒開始磊晶成長。

引言

研究發現不同的氧化鋅奈米結構可使用於各種不同的應用。對於這些應用，發展並了解氧化鋅奈米結構的合成是基本而且關鍵必要的。有多種方法可用來成長氧化鋅奈米結構，其中氧化鋅奈米線/奈米棒的合成通常需要超過400 °C的製程溫度[1,2]，而某些方法則需要金屬催化劑促進氧化鋅奈米線/奈米棒的成長，因此引起一般半導體科技製程整合上相容性議題。另外，由於溶液法的低成長溫度與大規模製作的潛力使得其近來被廣為研究[3-6]，其中於溶液法使用晶種層已是常見方式，然而幾乎沒有研究討論氧化鋅晶種層的效應，特別是幾乎沒有研究檢測晶種層和氧化鋅奈米線成長之間的結構關聯。因此，本研究檢測並討論此種關聯並且證明氧化鋅奈米線從晶種層的柱狀晶粒磊晶地成長。



實驗

本研究以濺鍍沉積氧化鋅薄膜於玻璃基板上並作為晶種層使用，其中研究中改變功率瓦數與沉積時間使所得氧化鋅層有不同特性。已成長氧化鋅晶種層之基板接著浸沒在含有硝酸鋅與六亞甲基四胺之等90 °C莫耳水溶液中3小時，接著從溶液中取出樣品，用水沖洗並於空氣中乾燥。最後以掃描式電子顯微鏡(SEM)、穿透式電子顯微鏡(TEM)、選區繞射(SAD)、微區繞射(Nano beam diffraction)以及低角度x光繞射(GIXRD)分析氧化鋅晶種層與所得氧化鋅奈米線。

結果與討論

本研究製備出不同厚度(35 nm至500nm)的柱狀氧化鋅晶種層，柱狀結構造成顆粒狀表面型態，平均顆粒直徑範圍為6 nm至52 nm且隨著層厚度增加而增加。氧化鋅晶種層為多晶結構且具有(002)優先取向。依據沉積條件，不同氧化鋅晶種層具有不同程度之(002)擇優取向，且(002)優先取向隨著層厚度增加而降低，如圖1所示。當柱狀成長發生時，最快成長之(002)表面最先出現，而當成長持續時，由於高沉積速率使得其它晶面如(103)與(102)因為(002)表面消失後而出現[7]，使得(002)優先取向降低。一般來說，晶粒尺寸可由(002)之半高寬(FWHM)決定，而研究發現其隨著晶種層厚度增加而增加。研究也發現晶粒尺寸與(002)優先取向之間的關連並不明顯，但晶粒尺寸似乎表現出隨(002)優先取向增加而降低的趨勢，如圖2所示。要注意的是(002)優先取向代表(002)面的百分比，其百分比降低不代表(002)晶粒尺寸的縮小。

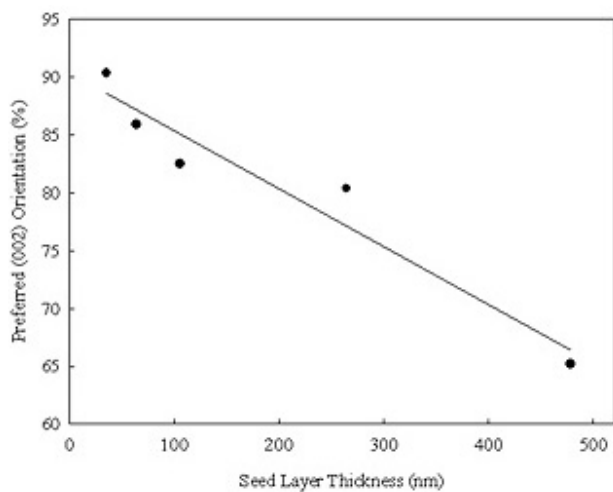


圖1. (002) 從優取向隨著氧化鋅層厚度增加而降低

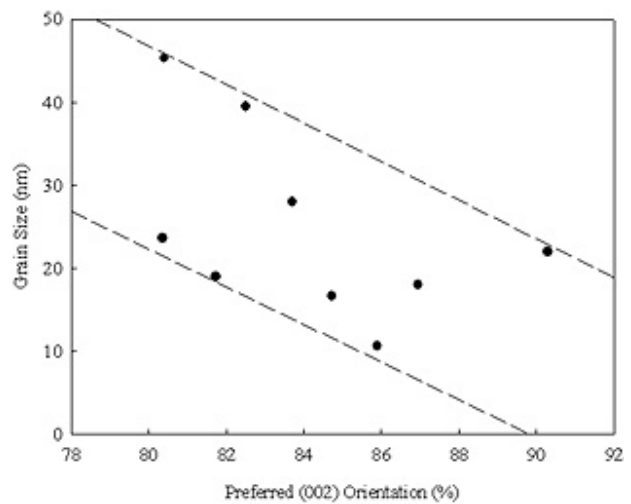


圖2. 基本上(002) 晶粒尺寸隨著(002) 從優取向增加而減小。

本研究得到的氧化鋅奈米線具有不同直徑、長度與密度(奈米線數量/每平方微米)。圖3A和3B分別顯示成長於160 nm與191 nm晶種層上氧化鋅奈米線的SEM圖，前者與後者的密度分別為 $35/\mu\text{m}^2$ 與 $12/\mu\text{m}^2$ 。如圖3C與3D所示，其氧化鋅奈米線為半準直，且晶種層(如箭頭所示)於水熱法成長後仍然存在。圖3C中，奈米線的平均直徑和長度分別為126 nm與0.8 μm ；而圖3D的奈米線其平均直徑和長度分別為195 nm和1.4 μm 。研究發現奈米線直徑隨著晶種層(002)晶粒尺寸變大而增加。而因為(002)優先取向與晶粒尺寸之間的關連不大，奈米線直徑也隨著(002)優先取向而減小。另外在奈米線密度與晶種層特性之間也沒有發現相關性。研究發現無論尺寸大小，所得氧化鋅奈米線皆為單晶奈米線。圖4A顯示氧化鋅奈米線的TEM影像，圖4B為其高解析影像。其顯示(002)面成長垂直於線軸，量測所得C軸晶格間距為 5.35\AA 。圖4C顯示奈米線之繞射圖譜，發現氧化鋅奈米線為單晶纖維結構。如前所述，單晶奈米線直徑正比於(002)晶粒的直徑，這是因為奈米線是從晶種層柱狀晶粒開始磊晶成長。

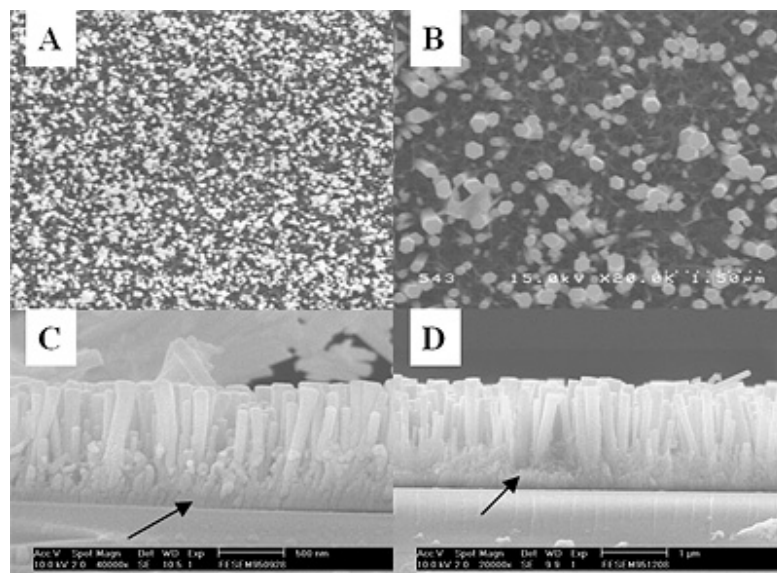
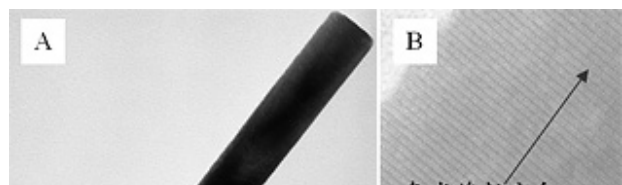


圖3. 氧化鋅奈米線分別成長於(A) 106 nm和(B) 109 nm厚度成核層的上視圖，其各別橫截面視野為(C)和(D)。

圖5A顯示氧化鋅奈米線的TEM橫截面影像。在圖5A中上下圓圈分別為奈米線根部與晶種層中柱狀晶頂部區域。如繞射圖譜所示，兩區域皆為單晶纖維結構。圖5B為放大的TEM影像。其中奈米線、界面與晶種層



三個區域的高解析TEM影像如圖5C所示。由圖可知單晶奈米線是從晶種層的柱狀晶開始磊晶成長。在不同的合成方法中，氧化鋅奈米線/奈米棒從晶種層磊晶成長已被指出或推論，但並沒有給予任何直接證據如TEM分析。近期研究指出，氧化鋅奈米線與銅鋅催化劑顆粒之間具有磊晶關係[8]，其成長方法為一個氣相沉積法。對於其他沒有使用催化劑的成長方法卻使用晶種層如同本研究使用的水溶液或水熱法，幾乎沒有研究明確顯示出氧化鋅奈米線/奈米棒與氧化鋅成核層之間的磊晶關係[9-12]。而本研究提供了TEM影像直接證明顯示以溶液法合成的氧化鋅奈米線與成核層之間的磊晶關係。就我們所知，這是第一次揭露如此之結構相關性。

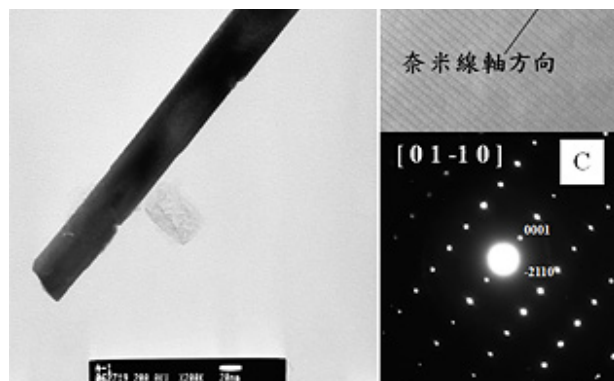


圖4. 氧化鋅的TEM (A)明視野與(B)高解析影像 TEM (C)奈米線的繞射圖譜

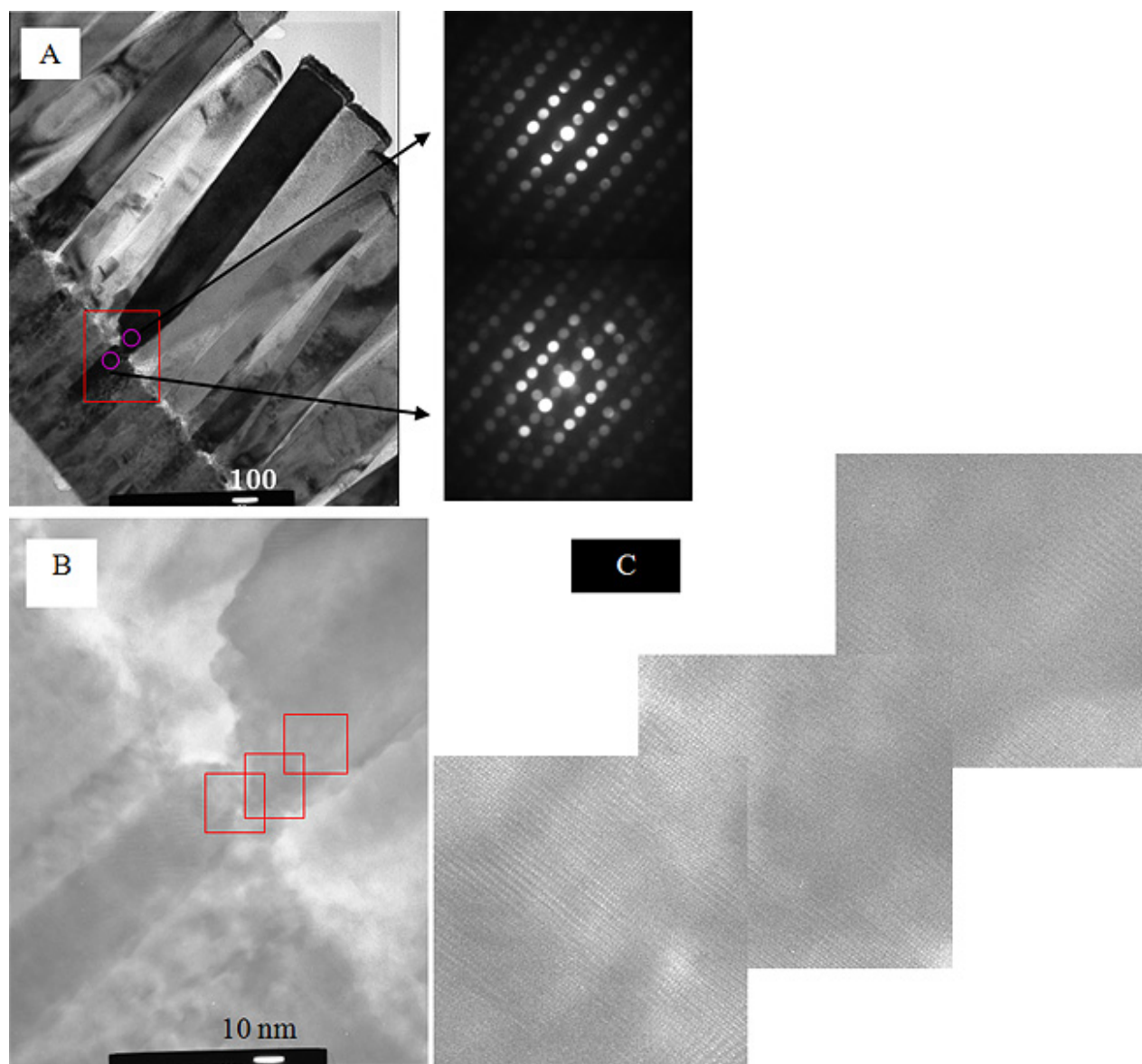


圖5. TEM橫截面影像 (A)低倍率(B)高倍率 (C) 奈米線/成核層介面區域的高解析TEM晶格影像

結論

本研究於硝酸鋅和六亞甲基四胺90 下水溶液中，合成氧化鋅奈米線於氧化鋅晶種層上，並研究氧化鋅奈米

線成長特性之影響。這同時也是第一次明確地以TEM影像結果顯示氧化鋅奈米線的磊晶成長是從晶種層的柱狀晶開始。

致謝

本研究是由國立成功大學頂尖大學計劃R048/D97-3360與國科會NSC 97-2120-M-006 -001贊助。

文獻

- [1] P. Yang, H. Yan, S. Mao, R. Russo, J. Johnson, R. Saykally, N. Morris, J. Pham, R. He and H. J. Choi, *Adv. Funct. Mater.*, 12 (5) 323- 331 (2002)
- [2] B. D. Yao, Y. F. Chan and N. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, 81 (4) 757-759 (2002)
- [3] L. Vayssieres, K. Keis, A. Hagfeldt and S. E. Lindquist, *Chem. Mater.*, 13 (12) 4395-4398 (2001)
- [4] L. Vayssieres, *Adv. Mat.*, 15 (5) 464-466 (2003)
- [5] L. E. Greene, M. Law, J. Goldberger, F. Kim, J.C. Johnson, Y. Zhang, R.J. Saykally and P. Yang, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, 42 (26) 3031-3034 (2003)
- [6] H. Q. Le and S. J. Chua, Y. W. Koh, K. P. Loh, Z. Chen, C. V. Thompson and E. A. Fitzgerald, *Appl. Phys. Lett.*, 87 (10) 101908 (2005)
- [7] H. L. Hsiao, H. L. Hwang, A. B. Yang, L. W. Chen and T. R. Yew, *Appl. Surf. Sci.*, 142 (1-4) 316-321 (1999).
- [8] Leonardo C. Campos, and Matteo Tonzzer, Andre S. Ferlauto, Vincenzo Grillo, Roge´rio Magalhaˆes-Paniago, Sergio Oliveira, Luiz O. Ladeira, and Rodrigo G. Lacerda, *Adv. Mater.* 20, 1499–1504 (2008).
- [9] K Ogata, K Koike, S Sasa, M Inoue and M Yano, *Semicond. Sci. Technol.* 24 (2009) 015006 (4pp).
- [10] No-Kuk Park, You Jin Lee, Suk Hoon Yoon, Gi Bo Han, Si Ok Ryu, Tae Jin Lee, Won Gun Leea, and Young Je Bae, *Scripta Materialia* 59 (2008) 328–331
- [11] Weibing Wu, Guangda Hu, Shougang Cui, Ying Zhou, and Haitao Wu, *CRYSTAL GROWTH & DESIGN* 2008 VOL. 8, NO. 11, 4014–4020
- [12] Xinhai Han, Guanzhong Wang, Lei Zhou and J. G. Hou, *Chem. Commun.*, 2006, 212–214