

氧化鋅六角奈米柱場發射性質之研究

潘韋志、李世鴻

E-mail: 364808@mail.dyu.edu.tw

摘要

在本研究中，我們量測以水熱法(hydrothermal method)所成長氧化鋅奈米柱(zinc oxide nanorods)的場發射特性，以研究改變成長參數對於場發射特性之效應。氧化鋅奈米結構的製備是首先在矽基板上旋塗0.0075M醋酸鋅(zinc acetate dihydrate)薄膜以形成種子層(seeding layer)，之後再於硝酸鋅(zinc nitrate)與四氫六甲圓(hexamethylenetetramine)的1：1混合溶液中成長氧化鋅奈米柱。在本研究中，濃度從0.005M改變至0.1M，溫度從80°C改變至90°C，而時間從0.5小時改變至5小時。本研究使用場發射掃描式電子顯微鏡(field-emission scanning electron microscopy, FE-SEM)、能量散佈分析儀(energy dispersive spectrometer, EDS)、X射線繞射(X-ray diffraction, XRD)、場發射穿透式電子顯微鏡(field emission tunneling electron microscopy, FE-TEM)來研究氧化鋅奈米柱的表面形貌、組成成份、及微結構特性。本研究具有最佳電子場發射之氧化鋅奈米柱是在濃度0.02M混合溶液中在相對低溫90°C下成長2小時所獲得，其在電場強度為9.5 V/ μm 下的電流密度為167.52 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。由FE-SEM可觀察到，上述的氧化鋅奈米柱是在矽基板上均勻成長，直徑68.2 nm，高度1.439 μm ，因此高寬比為21.1。EDS顯示氧原子對鋅原子的比例約為1：1.35。XRD與FE-TEM證實氧化鋅奈米柱為六方纖鋅礦結構，最顯著的晶格成長方向為[0001]。這足以說明氧化鋅奈米柱是一項具有場發射電流之奈米材料，具有作為場發射電子元件的開發潛力。

關鍵詞：氧化鋅奈米柱、場發射

目錄

目錄 封面內頁 簽名頁 中文摘要	iii	ABSTRACT	iii
. iv 誌謝	iv v 目錄	v
. vi 圖目錄	vi ix 表目錄	ix
. xiv 第一章 緒論	xiv 2	2
1.1 氧化鋅的歷史與簡介	2	1.2 氧化鋅的理論與演進	5
. 2.1.3 氧化鋅的特性	5	1.4 氧化鋅的應用	6
. 6.1.5 研究動機	6	第二章 氧化鋅奈米結構相關文獻回顧	2
. 2.2.1 以水熱法製備氧化鋅奈米柱相關文獻	2	第三章 理論與研究方法	18
. 18.3.1 電子場發射理論	18	3.2 氧化鋅奈米柱的成長機	21
制	21	3.3 氧化鋅製備方法	23
. 23.3.2 鋅蒸氣氧化法	23	3.3.1 水熱法	24
學氣相沉積法(CVD)	25	3.3.2 鋅蒸氣氧化法	24
3.3.5 模板法	26	3.3.3 化學氣相沉積法(CVD)	25
. 27.3.4.1 實驗流程	27	3.4 實驗流程與步驟	26
. 28.3.4.3 基板清洗	28	3.4.2 實驗器材與化學試劑	27
. 29.3.4.5 高溫爐管退火	29	3.4.4 成長氧化鋅奈米柱	29
. 31.3.5 實驗儀器與原理	31	3.4.6 電性量測	30
電子顯微鏡	32	3.5.1 場發射掃描式	32
3.5.2 能量散佈分析儀	32	電子顯微鏡	32
3.5.3 X光	33	3.5.3 X光	33
繞射儀	34	3.5.4 場發射穿透式電子顯微鏡	36
3.5.4 場發射穿透式電子顯微鏡	34	36
3.5.5 場發射量測裝置系統	38	第四章 實驗結果與討論	38
. 40.4.1 混合溶液濃度對氧化鋅奈米柱的研究與討論	40	40
. 41.4.1.1 氧化鋅奈米柱的表面型態(FE-SEM)之分析	41	4.1 混合溶液濃度對氧化鋅奈米柱的研究與討論	41
. 41.4.1.2 氧化鋅奈米柱的元素成份(EDS)之分析	49	4.1.1 氧化鋅奈米柱的表面型態(FE-SEM)之分析	41
. 50.4.1.3 氧化鋅奈米柱的結晶方向(XRD)之分析	50	4.1.1.2 氧化鋅奈米柱的元素成份(EDS)之分析	49
. 52.4.2 成長溫度對氧化鋅奈米柱的研究與討論	57	4.1.3 氧化鋅奈米柱的結晶方向(XRD)之分析	50
. 57.4.1.1 氧化鋅奈米柱的表面型態(FE-SEM)之分析	57	4.2 成長溫度對氧化鋅奈米柱的研究與討論	57
. 65.4.1.2 氧化鋅奈米柱的元素成份(EDS)之分析	65	4.1.1 氧化鋅奈米柱的表面型態(FE-SEM)之分析	57
. 66.4.1.3 氧化鋅奈米柱的結晶方向(XRD)之分析	66	4.1.2 氧化鋅奈米柱的元素成份(EDS)之分析	65
. 68.4.3 成長時間對氧化鋅奈米柱的研究與討論	68	4.1.3 氧化鋅奈米柱的結晶方向(XRD)之分析	66
. 72.4.1.1 氧化鋅奈米柱的表面型態(FE-SEM)之分析	72	4.1.4 氧化鋅奈米柱的電子場發射特性之分析	68
. 72.4.1.2 氧化鋅奈米柱的元素成份(EDS)之分析	80	4.2 成長時間對氧化鋅奈米柱的研究與討論	72
. 81.4.1.3 氧化鋅奈米柱的結晶方向(XRD)之分析	81	4.1.1 氧化鋅奈米柱的表面型態(FE-SEM)之分析	72
. 81.4.1.4 氧化鋅奈米柱的電子場發射特性之分析	81	4.1.2 氧化鋅奈米柱的元素成份(EDS)之分析	80
.		4.1.3 氧化鋅奈米柱的結晶方向(XRD)之分析	81
.		4.1.4 氧化鋅奈米柱的電子場發射特性之分析	81

83 4.1.5 氧化鋅奈米柱的元素成份與晶格繞射(FE-TEM)之分析	87	第五章 結論
89 參考文獻	91	圖目錄 圖1-1 (a) 氧化鋅纖鋅礦結構
、(b) 不同極性表面的氧化鋅結構模型	2	圖2-1 SEM上視圖顯示, 氧化鋅奈米線被曝光定義的圖形
13 圖2-2 SEM上視圖顯示, 樣品均以90°C成長8小時, (a) 無種子層拋光Si基板; (b) 2 nm奈米金種子層; (c) 5 nm金薄膜; (d) 10 nm的ZnO奈米粒子	14	圖2-3 電子場發射的短米線(0.2 μm)為成長2小時, 直徑為60 nm。長奈米線(1.3 μm)為成長8小時, 直徑為10 nm到20 nm
14 圖2-4 水熱法成長氧化鋅奈米柱在XRD的量測結果, 其中(a) 為ZnO緩衝層的空片分析, 在優選結構較好的ZnO層X-ray圖。 (b) 為在原有氧化鋅緩衝層基板上以水熱法成長氧化鋅奈米線的結果	16	圖2-5 SEM上視圖, 圖(a) 濃度1M的硝酸鋅, (b) 濃度0.85M的硝酸鋅, (c) 濃度0.75M的硝酸鋅, (d) 濃度0.5M的硝酸鋅, (e) 濃度0.375M的硝酸鋅, (f) 濃度0.25M的硝酸鋅, (g) 濃度0.2M的硝酸鋅, (h) 濃度0.125M的硝酸鋅, (i) 濃度為0.1M的硝酸鋅, (j) 濃度0.05M的硝酸鋅, (k) 濃度0.01M的硝酸鋅
17 圖3-1 (a) 金屬 - 真空能帶示意圖 - 未加電場、(b) 金屬 - 真空能帶示意圖 - 外加高電場	21	圖3-2 鋅蒸氣氣化法製備氧化鋅四針狀鬚結構圖
25 圖3-3 化學氣相沉積示意圖	25	圖3-4 實驗流程圖
27 圖3-5 場發射掃描式電子顯微鏡(附EDS)	35	圖3-6 高解析X光繞射儀
35 圖3-7 場發射穿透式電子顯微鏡(附EDS)	37	圖3-8 場發射量測示意圖
38 圖3-9 場發射量測裝置系統	39	圖4-1 不同濃度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱以3K倍率的FE-SEM上視圖, 濃度分別為: (a) 0.005M、(b) 0.01M、(c) 0.02M、(d) 0.05M、(e) 0.1M
43 圖4-2 不同濃度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱以30K倍率的FE-SEM上視圖, 濃度分別為: (a) 0.005M、(b) 0.01M、(c) 0.02M、(d) 0.05M、(e) 0.1M	44	圖4-3 不同濃度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱以100K倍率的FE-SEM上視圖, 濃度分別為: (a) 0.005M、(b) 0.01M、(c) 0.02M、(d) 0.05M、(e) 0.1M
45 圖4-4 不同濃度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱以20K倍率的FE-SEM剖面圖, 濃度分別為: (a) 0.005M、(b) 0.01M、(c) 0.02M、(d) 0.05M、(e) 0.1M	46	圖4-5 不同濃度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之直徑關係圖
47 圖4-6 不同濃度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之高度關係圖	48	圖4-7 不同濃度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之高寬比關係圖
48 圖4-8 不同濃度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之元素百分比分佈圖	50	圖4-9 XRD晶體結構資料庫(1997 JCPDS-ICDD:36-1451)
51 圖4-10 不同濃度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之XRD頻譜圖(濃度由下至上分別為: 0.005M、0.01M、0.02M、0.05M及0.1M)	52	圖4-11 不同濃度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之電流密度與施加電場(J-E)曲線圖
55 圖4-12 不同濃度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之電流密度比較圖	55	圖4-13 不同濃度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之相對應的大範圍Fowler-Nordheim (F-N)圖
56 圖4-14 不同濃度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之相對應的小範圍Fowler-Nordheim (F-N)圖	56	圖4-15 不同溫度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱以3K倍率的FE-SEM上視圖, 溫度分別為: (a) 80°C、(b) 85°C、(c) 90°C、(d) 95°C、(e) 100°C
59 圖4-16 不同溫度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱以30K倍率的FE-SEM上視圖, 溫度分別為: (a) 80°C、(b) 85°C、(c) 90°C、(d) 95°C、(e) 100°C	60	圖4-17 不同溫度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱以100K倍率的FE-SEM上視圖, 溫度分別為: (a) 80°C、(b) 85°C、(c) 90°C、(d) 95°C、(e) 100°C
61 圖4-18 不同溫度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱以20K倍率的FE-SEM剖面圖, 溫度分別為: (a) 80°C、(b) 85°C、(c) 90°C、(d) 95°C、(e) 100°C	62	圖4-19 不同溫度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之直徑關係圖
63 圖4-20 不同溫度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之高度關係圖	64	圖4-21 不同溫度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之高寬比關係圖
64 圖4-22 不同溫度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之元素百分比分佈圖	66	圖4-23 不同溫度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之XRD頻譜圖(溫度由下至上分別為: 80°C、85°C、90°C、95°C與100°C)
67 圖4-24 不同溫度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之電流密度與施加電場(J-E)曲線圖	70	圖4-25 不同溫度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之電流密度比較圖
70 圖4-26 不同溫度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之相對應的大範圍Fowler-Nordheim (F-N)圖	71	圖4-27 不同溫度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之相對應的小範圍Fowler-Nordheim (F-N)圖
71 圖4-28 不同時間的混合溶液成長氧化鋅奈米柱以3K倍率的FE-SEM上視圖, 時間分別為: (a) 0.5小時、(b) 1小時、(c) 2小時、(d) 3小時、(e) 5小時	74	圖4-29 不同時間的混合溶液成長氧化鋅奈米柱以30K倍率的FE-SEM上視圖, 時間分別為: (a) 0.5小時、(b) 1小時、(c) 2小時、(d) 3小時、(e) 5小時
75 圖4-30 不同時間的混合溶液成長氧化鋅奈米柱以100K倍率的FE-SEM上視圖, 時間分別為: (a) 0.5小時、(b) 1小時、(c) 2小時、(d) 3小時、(e) 5小時	76	圖4-31 不同時間的混合溶液成長氧化鋅奈米柱以20K倍率的FE-SEM剖面圖, 時間分別為: (a) 0.5小時、(b) 1小時、(c) 2小時、(d) 3小時、(e) 5小時
77 圖4-32 不同時間的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之直徑關係圖	78	圖4-33 不同時間的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之高度關係圖
79 圖4-34 不同時間的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之高寬比關係圖	79	圖4-35 不同時間的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之元素百分比分佈圖
80 圖4-36 不同時間的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之XRD頻		

譜圖(溫度由下至上分別為：0.5小時、1小時、2小時、3小時與5小時)	82	圖4-37
不同時間的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之電流密度與施加電場(J-E)曲線圖	85	圖4-38
不同時間的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之電流密度比較圖	85	圖4-39
不同時間的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之相對應的大範圍Fowler-Nordheim (F-N)圖	86	圖4-40
不同時間的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之相對應的小範圍Fowler-Nordheim (F-N)圖	86	圖4-41
氧化鋅奈米柱的FE-TEM圖及元素百分比分佈表	87	圖4-42
氧化鋅奈米柱之FE-TEM圖，其中(a) 低倍解析影像，(b) (c) 高倍解析影像，(d) 選區電子繞射圖譜	88	圖4-43
XRD晶體結構資料庫(1997 JCPDS-ICDD:36-1451)	88	表目錄
表1-1 氧化鋅的基本性質	2	表3-1
本實驗製備之基板	28	表3-2
本實驗製備之藥品	28	表4-1
不同濃度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之直徑、高度與高寬比關係表	47	表4-2
不同濃度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之元素百分比	49	表4-3
不同濃度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之電子場發射所計算的斜率及場發射因子	54	表4-4
不同溫度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之直徑、高度與高寬比關係表	63	表4-5
不同溫度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之元素百分比	65	表4-6
不同溫度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之電子場發射所計算的斜率及場發射因子	69	表4-7
不同時間的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之直徑、高度與高寬比關係表	78	表4-8
不同時間的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之元素百分比	81	表4-9
不同時間的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之電子場發射所計算的斜率及場發射因子	84	

參考文獻

- [1]莊萬發編撰，超微粒子理論應用，復漢出版社。
- [2]S. Iijima, Nature 354, 56 (1991).
- [3]H. D. Sun, T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, K. Tamura and H. Koinuma, Appl. Phys., 91, 1993-1997 (2002).
- [4]R. Wang, L. H. King and A. W. Sleight, J. Mater. Res., 11, 1659 (1996).
- [5]Z. L. Wang, Adv. Funct. Mater., 14, 943 (2004).
- [6]L. Spanhel and M. A. Anderson, J. Am. Chem. Soc., 113, 2826 (1991).
- [7]C. Pacholski, A. Kornowski and H. Weller, Angew. Chem. Int. Ed., 41, 1188 (2002).
- [8]B. Liu and H. C. Zeng, Langmuir, 20, 4196 (2004).
- [9]X. M. Sun, X. Chen, Z. X. Deng and Y. D. Li, Mater. Chem. Phys., 78, 99 (2002).
- [10]L. Vayssieres, K. Keis, S. E. Lindquist and A. Hagfeldt, J. Phys. Chem. B, 105, 3350 (2001).
- [11]L. Vayssieres, K. Keis, A. Hagfeldt and S. E. Lindquist, Chem. Mater., 13, 4395 (2001).
- [12]L. Vayssieres, Adv. Mater., 15, 464 (2003).
- [13]Z. R. Tian, J. A. Voigt, J. Liu, B. McKenzie and M. J. Mcdermott, J. Am. Chem. Soc., 124, 12954 (2002).
- [14]L. E. Greene, M. Law, J. Goldberger, F. Kim, J. C. Johnson, Y. Zhang, R. J. Saykally and P. Yang, Angew. Chem. Int. Ed., 42, 3031 (2003).
- [15]Y. Tak and K. Yong, J. Phys. Chem. B, 109, 19263 (2005).
- [16]K. Govender, D. S. Boyle, P. B. Kenway and P. O' Brien, J. Mater. Chem., 14, 2575 (2004).
- [17]H. Nagayama, H. Honda and H. Kawahara, J. Electrochem. Soc., 135, 2013 (1998).
- [18]Deki, Y. Aoi, O. Hiroi and A. Kajinami, Chem. Lett., 25, 433 (1996).
- [19]S. Yamabi and H. Imai, Chem. Lett., 30, 220 (2001).
- [20]S. Yamabi and H. Imai, Chem. Lett., 14, 609 (2002).
- [21]K. Tsukuma, T. Akiyama and H. Imai, J. Non-Cryst. Solids, 210, 48 (1997).
- [22]M. Izaki and O. Shinohara, Adv. Mater., 13, 142 (2001).
- [23]F. Vignozzi, P. Vennart, S. Vignozzi, M. Laferriere and J.-P. Faurie, Appl. Phys. Lett., 79, 194 – 196 (2001).
- [24]H. L. Hartnagel, A. K. Jain and C. Jagadish, Semiconducting Transparent Thin Films, Institute of Physics Publication, pp.17 (1998).
- [25]A. Wei, W. Sun, C. X. Xu, Z. L. Dong, Y. Yang, S. T. Tan and W. Hung, Nanotechnology, 17, 1740 (2006).
- [26]Z. M. Liaoa, H. Z. Zhangb, Y. B. Zhoua, J. Xua, J. M. Zhang and Da-Peng Yua, Phys. Lett., 4505-4509 (2008).
- [27]K. Yu, Z. Jin, X. Liu, Z. Liu and Y. Fu, Mater. Lett., 2775-2778 (2007).
- [28]Y. S. Cui, S. Y. Zhang, J. Chen, D. P. Yu, S. L. Zhang, L. Niu and J. Z. Jiang, Appl. Phys. Lett., 263113-263113-3 (2007).
- [29]M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, Saykally and P. Yang, Nat. Mater., 4455-459 (2005).
- [30]K. Kakiuchi, E. Hosono and S. J. Fujihara, Photochem. Photobio. A. Chem., 179, 81-86 (2006).
- [31]E. Neshataeva, T. Kojima, G. Bacher and A. Ebbers, Appl. Phys. Lett., 94, 091115 (2009).
- [32]Z. W. Pan, Z. R. Dai and Z. L. Wang, Science 291 (2001) 1947.
- [33]Y. C. Kong, D. P. Yu, B. Zhang, W. Fang and S. Q. Feng, Appl. Phys. Lett., 78, 407 (2001).
- [34]J. H. Choi, H. Tabata, T. Kawai, J. Cryst. Growth, 226, 493 (2001).
- [35]J. Y. Lee, Y. S. Choi, J. H. Kim, M. O. Park and S. Im, Thin Solid Films, 403, 553 (2002).

