

東海大學應用物理學系
碩士學位論文

指導教授：王昌仁 博士

利用瞬時過程製作奈米微粒之研究

The Research on the Production of Nanoparticles by Flash
Process

研究生：單郁翔

中華民國一〇八年七月

東海大學應用物理學系
碩士學位論文

論文題目：

(中文) 利用瞬時過程製作奈米微粒之研究

(英文) The Research on the Production of Nanoparticles
by Flash Process

指導教授：王昌仁 博士

研究生：單郁翔

中華民國一〇八年七月十五日

東海大學碩士班研究生
論文指導教授推薦書

應用物理學系 碩士班 單郁翔 君所提之論文

論文題目：

(中文) 利用瞬時過程製作奈米微粒之研究

(英文) The Research on the Production of Nanoparticles
by Flash Process

係由本人指導撰述，同意提付審查。

指導教授 王智仁 (簽章)

108 年 7 月 15 日

東海大學碩士班研究生
論文口試委員審定書

應用物理學系 碩士班 單郁翔 君所提之論文

(中文) 利用瞬時過程製作奈米微粒之研究

(英文) The Research on the Production of Nanoparticles
by Flash Process

論文口試委員會

召集人

申維陽

(簽章)

委員

王昌仁

張其騰

中華民國 108 年 7 月 15 日

誌謝

完成本篇論文首先要感謝王昌仁老師近七年來的耐心教導與信任。王老師一直費心提供各種資源讓我盡情探索、給予我許多磨練，並以身作則成為我學習的榜樣與追逐的目標。同樣也感謝張晃暉老師無論在學業、研究或實驗室都給予許多建議，幫助我更快速完成繁雜的事務。並感謝申繼陽老師擔任我的學位論文考試召集委員。另外，還要感謝系上包括楊明峰老師、楊安邦老師、蕭錫鍊老師、詹傳宗老師和吳桂光老師在內等諸位大德給予學術研究知識和論文寫作的傳授。

勉強感謝一下王佑元大大、TK 林庭楷、雷包詹歲仁和泡泡廖育佐幾位自大學以來、現在似乎都在博士班的損友們日常通訊中沒營養的對話，好不容易一起出門散心還是不忘互相交換實驗室日常和研究心得。還有林檎貓大姊的搭腔。

感謝實驗室的李健群、鍾尹之熊、高麗綺、王松互、杜尚佑、江旻宗和詹明哲等學長姊的引導，陳韋安、王昱文、劉士嘉等同學的互相勉勵？以及李博元、郭育銘、林弘、翁培峯、孔令丞、葉朋祐、李明育、張家逢、蘇品方、黃佳容、林德育等族繁不及備載的學弟妹們各式各樣的幫忙與提供問題讓我能夠不斷地思考與精進。

摘要

利用蒸發或析出等物理過程製作奈米顆粒時，準確地掌握停止材料成長的時機一直都是其中的關鍵。本論文將探索兩個奈米微粒的製程，其特點都是利用瞬時凝結或析出的過程來製作奈米微粒。一為雷射剝蝕法：利用脈衝雷射瞬時製造出金屬蒸氣生成奈米顆粒時，並於氣相或液相環境裡形成奈米微粒，其特點是可以用於製作各種金屬奈米微粒；二是噴霧液相析出法：利用化合物在不同溶劑中明顯地溶解度差異，讓微液滴中的溶質可以瞬時析出成長為固體奈米顆粒。

本研究中，首先利用 PLD 製備 Ti 與 Ta 的奈米微粒，利用改變靶距，施加外加磁場於靶材等條件製作金屬微粒，再利用 TEM 觀察微粒形貌及結構，以研究這些條件對生成微粒尺寸的影響。結果顯示，無論靶距或外加磁場等條件對這些微粒樣品的尺寸雖有影響，但影響程度相較於傳統的熱蒸鍍法並不那麼明顯而且微粒尺寸均很小（通常是小於 5 nm）。其原因可能與雷射剝蝕形成的羽輝型態與傳統的熱蒸法蒸氣團型態上有所差異所致。而施加外加磁場於靶材的效應與增加靶距類似。值得注意的是 Ta 奈米微粒形成在純元素金屬中很少見的非晶態型態。而在辛烷中製作的奈米微粒平均尺寸則

均較氣相沉積的樣品稍大且呈現明顯的單晶。

利用噴霧液相析出法製作奈米顆粒，有別於常見的噴霧乾燥法是讓材料藉由溶劑的蒸發而析出，本研究液相析出是利用溶質在不同溶劑中有明顯的溶解度差異，但所使用的溶劑卻能彼此互溶的特性，當微液滴進入不同溶劑時因相異的溶劑彼此快速互溶的過程溶質瞬間析出的方式，使溶質形成奈米微粒。原本預期產生的奈米微粒尺寸會隨溶液濃度改變而變化。但實際產生的微粒尺寸遠小於原本的估計值，推測是這個方法溶質析出的速度極快，使液滴周圍多處同時成核所導致。

Abstract

Exactly stopping growth of materials is fundamental method for the fabrication of nanoparticles with physical process that like vaporization or precipitation. In this report, the nanoparticles were fabricated with two process, those method make materials freezing or precipitating in a flash process. First method, the metal bulks was ablated to make metal vapor with pulsed laser in gas or liquid ambience, metal vapor is solidified and turn into nanoparticles. Second method, the microdrops was sprayed into different solvent, and the nanoparticles was precipitated because solubility of solute drastically down in a flash.

In this research, the first part, titanium and tantalum nanoparticles are fabricated with pulsed laser deposition. Both parameters that were the distance between target and substrate and the applied magnetic field were controlled to produce nanoparticles. The morphology and structure of samples was observed with transmission electron microscopy. Both parameters can effect particle size of samples, but the effects in PLD method are less significant than in traditional vaporization method. The particle sizes of Ti and Ta nanoparticles by PLD method are generally smaller than 5 nm. The applied magnetic field on target has a similar effect as increasing the distance between target and substrate. Specially, the Ta nanoparticles of samples are amorphous by PLD method. Usually, the pure metal elements is hard to be amorphous. This imply that the cooling rate is very high in PLD method. All of the Ti and Ta nanoparticles fabricated in octane by PLD are single crystal with larger particle size than those were fabricate in gas by PLD.

The second part, the nanoparticles were fabricated with spray precipitation in liquid. It is different from general spray heating method. In this report, we chose two types of solvents those solubility are different for the solute, but they are miscible. When microdrops of solution drop into the other solvent that can't dissolve the solute, the solute will precipitate and form nanoparticles quickly because solvents mutually dissolve and solubility for the solute rapidly down. We expected that the nanoparticle sizes of samples should be controlled by concentration of solution and the volume of drop. In this report, the particle sizes of samples are generally much smaller than predicted value. The possible reason is that nucleation rate is too fast in the microdrops.

目錄

誌謝.....	i
摘要.....	ii
Abstract	iv
目錄.....	v
表目錄.....	vii
圖目錄.....	viii
第一章 導論.....	1
1-1 奈米材料相較於塊材的獨特性質 ^[1]	1
1-2 奈米材料的製備方法 ^[3]	3
1-3 研究動機與目的.....	8
第二章 實驗原理與文獻回顧.....	10
2-1 脈衝雷射製程介紹.....	10
2-2 相轉變行為 ^[10]	11
2-3 文獻回顧.....	13
第三章 實驗方式與儀器介紹.....	16
3-1 電弧熔爐 (Arc melting)	16
3-2 脈衝雷射沉積 (Pulsed Laser Deposition)	17
3-3 液相脈衝雷射剝蝕 (Pulsed Laser Ablation in Liquid)	19
3-4 噴霧液相析出法.....	20
3-5 X 光繞射儀 (X-ray Diffractometre)	22

3-6 高解析穿透式電子顯微鏡 (High-Resolution Transmission Electron Microscopy)	24
第四章 實驗結果分析與討論	27
4-1 脈衝雷射沉積金屬奈米顆粒	27
4-2 液相雷射剝蝕製備奈米顆粒	54
4-3 噴霧液相析出法製作奈米顆粒	59
第五章 結論	68
參考文獻	70



表目錄

表 3-1 樣品受高能電子束照射所產生之訊號	26
表 4-1 PLD 製備 TiVNbMoTa 系列合金奈米材料之沉積條件列表	31
續表 4-1.....	32
續表 4-1.....	33
續表 4-1.....	34
續表 4-1.....	35
續表 4-1.....	36
續表 4-1.....	37
表 4-2 PLD 製備 Pd 奈米材料之沉積條件列表.....	38
表 4-3 PLD 製備 Ti 或 Ta 奈米材料之沉積條件列表.....	39
續表 4-3.....	40

圖目錄

圖 1-1	熱蒸鍍配置示意圖	4
圖 1-2	脈衝雷射沉積配置原理示意圖	5
圖 1-3	液相雷射剝蝕示意圖	6
圖 3-1	電弧爐配置示意圖	16
圖 3-2	脈衝雷射沉積示意圖	18
圖 3-3	磁鐵放置於靶材後方，磁化方向平行羽輝飛行方向	18
圖 3-4	MS-G20J 光纖雷射雕刻機	19
圖 3-5	噴霧液相析出法示意圖	21
圖 3-6	東海大學共同貴重實驗儀器中心 X 光繞射儀	22
圖 3-7	Bragg 繞射示意圖	23
圖 3-8	穿透式電子顯微鏡電子束成像路徑圖 ^{[13][14]}	25
圖 3-9	樣品受電子束照射產生訊號示意圖	26
圖 4-1	PLD 靶距 4 cm 製備 Ti 奈米微粒之 TEM 影像	42
圖 4-2	PLD 靶距 4 cm 並外加磁場製備 Ti 奈米微粒之 TEM 影像	43
圖 4-3	PLD 靶距 6 cm 並外加磁場製備 Ti 奈米微粒之 TEM 影像	44
圖 4-4	不同 PLD 條件下製備 Ti 奈米微粒晶粒尺寸統計分佈	45
圖 4-5	PLD 靶距 4 cm 製備 Ta 奈米微粒之 TEM 影像及繞射圖	48

圖 4-6	靶距 4 cm 並外加磁場製備 Ta 微粒之 TEM 影像及繞射圖	.49
圖 4-7	靶距 5 cm 並外加磁場製備 Ta 微粒之 TEM 影像及繞射圖	.50
圖 4-8	PLD 靶距 6 cm 製備 Ta 奈米微粒之 TEM 影像及繞射圖51
圖 4-9	靶距 6 cm 並外加磁場製備 Ta 微粒之 TEM 影像及繞射圖	.52
圖 4-10	PLD 靶距 6 cm 外加磁場製備 Ta 奈米微粒晶粒尺寸統分佈53
圖 4-11	LAL 製備 Ti 奈米微粒 TEM 影像及粒徑統計分佈57
圖 4-12	LAL 製備 Ta 奈米微粒 TEM 影像及粒徑統計分佈58
圖 4-13	1 倍濃度的飽合 NaCl 水溶液噴入酒精環境製作之奈米微粒 TEM 影像及晶粒尺寸統計分佈。61
圖 4-14	1/8 倍濃度的飽合 NaCl 水溶液噴入酒精環境製作之奈米微粒 TEM 影像及晶粒尺寸統計分佈。62
圖 4-15	1/64 倍濃度的飽合 NaCl 水溶液噴入酒精環境製作之奈米 微粒 TEM 影像及晶粒尺寸統計分佈。63
圖 4-16	飽合 H ₂ KPO ₄ 水溶液噴入乙醇環境製作之奈米微粒 TEM 影 像及粒徑尺寸統計分佈。65
圖 4-17	飽合 H ₂ KPO ₄ 水溶液噴入丙酮環境製作之奈米微粒 TEM 影 像及粒徑尺寸統計分佈。66
圖 4-18	飽合 H ₂ KPO ₄ 水溶液噴入丙酮環境製作奈米微粒 TEM 影像67

第一章 導論

奈米材料用於指稱晶粒尺寸 (grain size) 或是材料在一個 (含) 以上方向的尺寸為奈米等級的低維度材料。奈米材料科學的歷史可追溯到 1860 年代膠體化學的開展；十九世紀末，Georg Bredig 在水中產生直流電弧放電，製備出金屬膠體溶液；1962 年，Ryogo Kubo 提出理論預測金屬元素從塊材到微粒，隨著材料體積縮小，材料的電、熱等物理性質會改變；到了二十世紀末，奈米材料的製備和分析技術發展成熟，奈米科學不再是被當作超微技術的延伸，而是轉為一門獨特的研究領域，並與產業應用密切結合而蓬勃發展。

1-1 奈米材料相較於塊材的獨特性質^[1]

當塊材體積縮小至奈米尺度，會展現出一些致使物理性質變化的重要的效應。

- (1) **小尺寸效應**：當材料微粒的尺寸遠小於入射光子波長、傳導電子波長或超導態相干長度時，材料的原子核對電子產生的位能的週期性邊界條件改變，連帶由電子貢獻的電、熱、光等巨觀的物理性質產生變化。例如金屬奈米微粒的熔點降低，可應用於粉末冶金；光的吸收率上升及電漿共振吸收峰頻移等，因此奈米微粒呈現的顏色、光電和光熱性質通常與塊材不一樣。當

鐵磁性材料的尺寸小於磁疇的臨界尺寸時，整個微粒內無法產生磁區壁，具有極高的矯頑力^[2]。

- (2) **量子尺寸效應**：金屬元素從塊材到微粒，隨著材料體積縮小，原本費米面附近的能帶轉為不連續的簡併能階，相鄰的電子能接間距 δ 與粒徑 d 之間的關係為：

$$\delta = \frac{4 E_F}{3 N} \propto \frac{1}{V} \propto \frac{1}{d^3}$$

電子躍遷至傳導帶的機率降低，電阻率上升，使得材料的比熱等物理性質改變，能階間距與微粒體積成反比，此即 Kubo 效應。因此奈米微粒在低溫時，量子效應對物性的影響會相當顯著。

- (3) **表面積效應**：較小尺寸微粒會有較大的比表面積，較高的表面配位數不足的原子比例和較高表面能，因此具有較強的化學活性，其表面原子構型及傳輸性改變，也會造成表面電子自旋和能譜的變化。

- (4) **量子穿隧效應**：電子的穿隧效應使得一些磁性材料的奈米微粒在低溫下，仍保有非零的磁化反轉率和較高的殘餘磁化量。

1-2 奈米材料的製備方法^[3]

奈米材料的製備主要可以分為化學法及物理法。化學法利用控制化學反應的平衡與速度，通常在氣相或液相中進行。其可以大量製造尺寸均勻的奈米微粒。但是較可能會有反應完的殘留污染物影響樣品純度的可能，適合用於製作化合物，要使用於做合金工藝上較不易控制。若要製作合金奈米微粒使用氣相沈積法這類物理法則相對降低污染的風險較低，其條件控制也相對單純。氣相沉積法則通常利用控制蒸氣飛行過程的條件改變樣品顆粒的尺寸，最常見的為靶距（塊材到基板之間的距離）、工作氣體種類和壓力（氣體分子的密度），這會影響蒸氣中材料冷凝速度，成核數目和成長量。以下介紹幾種物理法製備過程，都是利用控制蒸發及冷凝的條件，令材料自塊材剝離並短時間內停止成長尺寸，達到製備奈米材料的目的。

熱蒸鍍（Thermal Vaporization）

製備奈米微粒常用之物理氣相沉積法是給予大塊材料能量將其打散成稀薄的蒸氣，蒸氣於氣相環境中冷卻，同時飛行到基板前快速冷凝並停止生長，使材料尺寸維持在奈米等級。最傳統給予材料能量的物理手段是利用電極加熱融化塊材產生蒸氣，融化成液態的金屬產生蒸氣壓。此即為熱蒸鍍法。

將母材放置於高電阻、高熔點的“船”上，在真空腔室內通電，使電阻加熱並汽化母材，蒸氣會在真空中飛行到達上方的收集盤，熱量迅速擴散到收集盤使材料冷凝成固體微粒，如圖 1-1 所示：

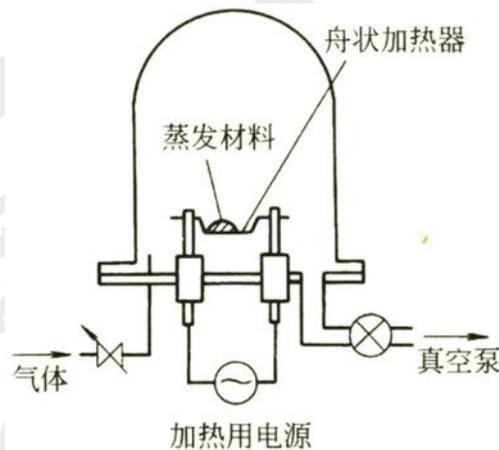


圖 1-1 熱蒸鍍配置示意圖

若於收集盤後加上額外的冷卻系統，則可加速冷凝的過程，使收集盤上的微粒不會因為殘留的熱量而互相交換原子生長成薄膜。此種製程的特點為：

1. 設備相對簡單。
2. 可藉由通入不同種類及壓力的氣體到腔室內，控制蒸發速率、樣品尺寸和組成。
3. 微粒尺寸分佈均勻。
4. 電極加熱合金材料緩慢升溫時，合金中各種組成元素的熔點和飽和蒸氣壓不同，產生之金屬蒸氣成分容易偏離原塊材比

例。

5. 做為熱源的電極容易造成汙染（特別是製作高熔點物質），電極熔點也限制了可製作的金屬種類。

脈衝雷射沉積（Pulsed Laser Deposition）

用脈衝雷射打在真空腔室中的靶材上，靶材會沿著受照射面的法線方向噴發羽輝至收集盤上。

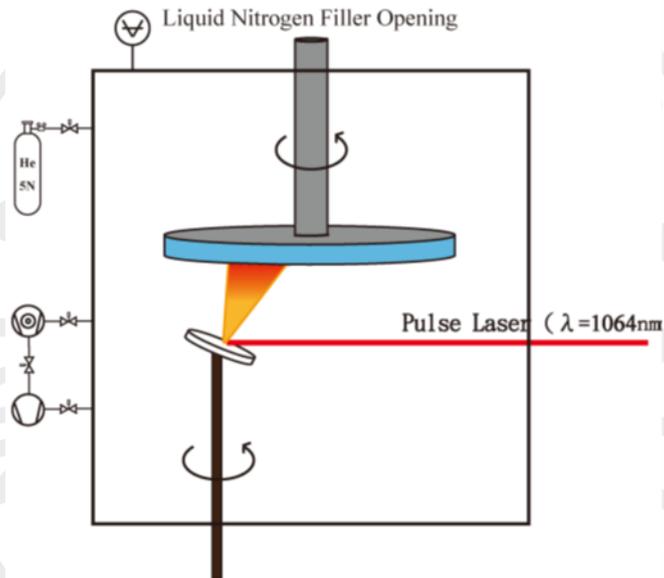


圖 1-2 脈衝雷射沉積配置原理示意圖

其特點為：

1. 材料受照射點的原子均在單發脈衝結束後被蒸發，各種元素在短時間同時被蒸出形成元素比例與塊材相同的蒸氣。且熱量完全被蒸氣帶走，避免殘留餘熱繼續加熱靶材，靶材吸收熱效率高。
2. 選擇適當的雷射波長和通入真空腔室的氣體、改變收集盤的

冷卻速度等變因，即可製備金屬、合金、氧化物及氮化物等各種不同組成的奈米材料。

3. 依靠真空腔室外的雷射源給予靶材能量，製程相對容易，可避免樣品受汙染。
4. 產量較低。
5. 建置成本高。

液相雷射剝蝕 (Laser Ablation in Liquid)

用脈衝雷射打在放置於工作液中的靶材上，照射點上的母材被剝蝕並汽化產生高壓，噴發到工作液中瞬間冷凝形成奈米微粒。

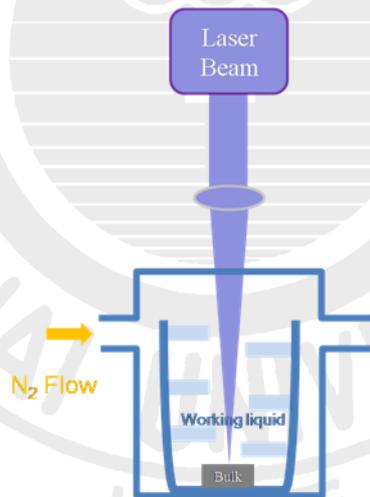


圖 1-3 液相雷射剝蝕示意圖

其特點為：

1. 選擇適當的雷射波長和工作液種類，即可製備各種不同組成的奈米微粒。
2. 不須在真空環境操作。

3. 液相製程在取出樣品時，可避免與周圍環境大氣接觸。
4. 依靠雷射源給予靶材能量，製程相對容易。
5. 產量較低。
6. 雷射成本相對放電加工法較高。



1-3 研究動機與目的

製作奈米顆粒的方法大多利用控制材料蒸氣在凝固時的成核與生長過程，藉由適時打斷樣品的成長過程使樣品的尺寸保持在奈米等級。通常這意味著較一般製程更快的凝結速率與更短的材料成形時間。其中利用脈衝雷射製作奈米微粒仍是較新興的方式。

在本研究中，我們期望在氣相或液相環境中，以脈衝雷射製作奈米微粒，並觀察其形態。相較於熱蒸鍍緩慢持續加熱塊材的物理法製程，脈衝雷射在瞬間給予靶材高能量，使靶材在汽化後噴發出的羽輝 (plume) 仍有極高的能量及指向性，且雷射工作原理與沉積環境無干，可大幅調整材料沉積環境的參數。根據我們實驗團隊過往的研究結果^{[4][5][6][7]}，雖然脈衝雷射可成功產生理想比例的金屬蒸氣，但金屬蒸氣中各元素原子量不同，造成散射程度差異，到達基板沉積形成的奈米微粒成分或合金相還是可能會偏離原靶材；而且脈衝雷射產生之金屬蒸氣溫度極高^[8]，不容易藉由控制靶距或氣體壓力改變沉積的微粒尺寸；靶距小或工作壓力低時容易形成薄膜；靶距太大、工作氣體分子量太重或壓力太高則容易造成蒸氣被散射，使原子量較小的元素及微粒樣品無法沉積至基板。我們期望能夠在不同靶距條件下外加磁場，使金屬材料噴發出的羽輝路徑發生偏折，增加羽輝在到達基板前的飛行路徑長度和互相碰撞的次數，

使羽輝能夠在飛行過程中成核以改變其成粒品質及粒徑尺寸，利用磁瓶效應降低羽輝的散射程度，觀察沉積的奈米顆粒尺寸分佈是否得以改變。而液相雷射剝蝕在使羽輝噴發後，立即被液體冷凝；我們預期在液相環境中，羽輝將比在氣相中更迅速地被冷卻，藉此比較材料在更為極端條件中成核成長的情形。

我們將選用 Ti 與 Ta 這兩個熔點及原子量差異甚大、且均具有一定抗氧化能力的材料，比較兩者汽化後噴發的羽輝之成核與成長情況、及被工作氣體散射及外加磁場作用的程度。

另外，我們還利用噴霧液相析出法製作 NaCl 與 H_2KPO_4 離子化合物奈米微粒。工業中常用噴霧乾燥法製作奈米微粒，原理是讓水溶液微液滴在氣相環境中脫水而達到過飽合而析出樣品，藉由控制微液滴的濃度和體積，可控制微粒樣品的顆粒尺寸。本研究則參考類似原理開發於液相環境中瞬間析出形成奈米微粒的噴霧析出法。將飽和離子水溶液微液滴噴入乙醇或丙酮中，其中離子化合物難溶於乙醇或丙酮，利用溶劑互溶造成溶解度瞬間降低，使離子化合物在極短的時間內析出並停止成長形成微粒，由於過程中沒有涉及化學反應，避免殘留未反應完全的物質，較常見的 sol-gel 法乾淨；與噴霧乾燥法相較，在液體中懸浮的微粒則更有利於觀察與收集。

第二章 實驗原理與文獻回顧

2-1 脈衝雷射製程介紹

雷射作為熱源具有許多方面的應用，選用脈衝雷射則是利用短脈衝間隔，可避免基板上的材料在冷凝之前與後來的材料蒸氣持續結合成長為大尺寸的材料；而較窄的脈衝寬度可以控制靶材受加熱的時間，減少熱擴散造成的能量損失^[9]，並提高單發脈衝的功率密度。較其他加熱蒸發或濺射靶材的方式更為乾淨且具有潛力。

靶材尤其是金屬材料，其對雷射光能量的吸收效率是非常重要的問題，研究經常使用的 Nd:YAG 雷射，是以摻釹鈮鋁石榴石晶體為增益介質產生雷射，鈮鋁石榴石 ($Y_3Al_5O_{12}$) 中約有 1% 的 Y^{3+} 被 Nd^{3+} 取代，利用 Nd^{3+} 的能階躍遷產生輻射，其中波長為 1064 nm 的輻射產生機率最高，並可以利用倍頻晶體轉為二至五倍頻，較 CO_2 雷射的波長更短，對金屬的穿透深度小減少能量被電子耗散的程
度，因此吸收效率更好。

2-2 相轉變行為^[10]

物質經由相轉變，產生物性、化性或結構與母相不同的新相。大部分的相轉變並非瞬間完成，其過程分為兩階段：成核與成長。

成核又可分為均質成核與異質成核；均質成核的核粒均勻出現在母相中，而異質成核則是常產生於邊界之類的不均勻處。此時可由 Gibbs free energy G 的變化來探討其過程， G 為系統的內能 enthalpy 與亂度 entropy 的函數。只有在其變化量 ΔG 為負值時，相轉變才能夠自發性的產生。

以純物質於低於熔點的液相中凝固的情況為例，並假設原子堆積形成半徑為 r 的球形顆粒。此時， ΔG 受到固相與液相之間的體積自由能的變化 ΔG_v ，以及固相與液相的界面上的表面自由能 γ 的影響。其總和為

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma$$

由於低於熔點時， ΔG_v 為負值，代表隨顆粒半徑增加，形成的顆粒越趨於穩定；而 γ 則為恆為正值。

由上式可看出，半徑 r 自 0 開始到某一臨界半徑 r^* 之間， ΔG 會呈現正值，代表在這範圍內的顆粒是不穩定的，顆粒表面的原子被溶解的機率大於原子附著的機率；在通過 r^* 之後， ΔG 轉為負值，成為穩定的核粒。其臨界半徑 r^* 為

$$r^* = -\frac{3\gamma}{\Delta G_v}$$

體積自由能 ΔG_v 為溫度的函數，當溫度低於熔點 T_m 時， ΔG_v 為

負值，趨使顆粒體積的增長，可表示為

$$\Delta G_v = \frac{\Delta H_f(T_m - T)}{T_m}$$

其中 ΔH_f 為熔解潛熱。帶回臨界半徑後可得

$$r^* = \left(-\frac{3\gamma T_m}{\Delta H_f} \right) \left(\frac{1}{T_m - T} \right)$$

由上式可得知 r^* 隨溫度 T 下降，表示當溫度低於平衡的凝固溫度時，成核即開始發生，且其差距越大、維持核粒的臨界半徑越小，形成安定的核粒數量也越多。

2-3 文獻回顧

Nanoparticles and Thin Film Formation in Ultrashort Pulsed Laser Deposition of Vanadium Oxide^[8]

此文獻利用脈衝寬度 250 fs 的超快 Nd:glass 雷射（波長為 527 nm）在脈衝雷射沉積中燒蝕 V_2O_5 ，並以 ICCD 觀測羽輝形貌。結果顯示受脈衝雷射照射後，靶材會噴發二級羽輝，第一級羽輝動能與電漿比例較高；數微秒後才會產生第二級羽輝，其噴發物大多為開始成核的固態原子團簇，且因為動能較低，散佈角度也較第一級羽輝廣，使得沉積在基板上的顆粒膜的表面粗糙度變化呈同心圓分佈。其結論表明靶材在受到脈衝雷射照射後，羽輝的飛行速度、擴散程度與靶材表面的溫度隨時間的變化。

CeAl₄ 超微粒之製作與物性研究^[4]

本論文在同樣的 PLD 設備中改變氦氣壓力製作 $CeAl_4$ 奈米微粒，當壓力在 10^{-3} torrHe 時，樣品成分與靶材相同，但樣品呈薄膜、不易成粒。而工作壓力到達 0.5 torrHe 時，樣品中出現大量的 Al 微粒，顯示成份有分離的狀況。在 0.02 torrHe 到 0.2 torrHe 的工作壓力中，樣品能夠穩定成粒並維持成份比例與靶材一致，但粒徑變化不明顯。

Ce₃Pt₄ 奈米微粒的製作與磁特性研究^[5]

本論文在同樣的 PLD 設備中通入不同的氦氣或氬氣壓力製作 Ce₃Pt₄ 奈米微粒，樣品在 0.1 torrAr 的條件下就顯示出相分離，而氬氣則是到 0.5 torrHe 才有相分離。另外，從量測樣品的比熱可發現，在 PLD 製作過程中，應該有微米級的塊材碎片飛濺至收集盤上。

鎢奈米顆粒膜之製作與研究^[11]

本論文以液氮冷凝濺鍍腔體，並通入氦氣或氬氣催化材料於飛行過程中成核，使樣品形成多晶奈米顆粒膜，其晶粒尺寸皆遠小於傳統濺鍍法製作之奈米薄膜，且無薄膜樣品晶格應變的現象。藉由控制冷凝腔體長度及工作壓力，可改變材料的飛行時間或碰撞機會，使晶粒尺寸產生明顯的變化，晶粒尺寸約 2 至 7 nm，而奈米顆粒粒徑則在十幾奈米的數量級。

CeAuAl₃ 奈米微粒的製作與磁特性研究^[6]

本論文在同樣的 PLD 設備中通入不同的氦氣或氬氣壓力製作 CeAuAl₃ 奈米微粒，於氬氣中或 0.08 torrHe 以上製作之奈米微粒樣品皆有發現 Al 微粒，說明蒸氣在飛行過程中，原子量較其他兩種元素小的 Al 容易受工作氣體散射而導致成份偏離。而 TEM 中皆有觀察到數百奈米的顆粒，顯示 PLD 過程中有部分塊材碎片噴濺至收集盤。

CeAuAl₃ 與 CePtSi 合金的尺寸效應^[7]

本論文在同樣的 PLD 設備中通入不同的氦氣或氫氣壓力製作 CeAuAl₃ 與 CePtSi 合金奈米微粒，其中 CeAuAl₃ 的奈米微粒樣品皆因成份偏離而產生 Al 微粒。在外加磁場後，得以維持於氦氣中沉積奈米微粒樣品之成份比例與靶材相同；相較之下，於氫氣中製作奈米微粒樣品時，外加磁場的效果較不明顯。

以瞬間蒸發法製備奈米微粒之研究^[12]

本論文在同樣的 LAL 設備中，以辛烷為工作液製備 Tb、Dy 和 TiVNbMoTa 合金奈米微粒。無氧化的 Tb 與 Dy 奈米微粒樣品粒徑分別為 6.83 nm 與 7.02 nm，且粒徑分佈均勻；而改變雷射的功率製備之 TiVNbMoTa 合金奈米微粒尺寸皆在 14 至 16 nm 左右，無明顯變化趨勢，僅結晶程度隨雷射功率增加而提升，微粒無明顯金相及成份偏離的情形。

第三章 實驗方式與儀器介紹

3-1 電弧熔爐 (Arc melting)

本實驗利用電弧熔爐自行將各種純元素粒材製作成實驗需要的金屬或高熵合金塊材。其原理是將上部的鎢針接上負極，底座的銅盤接上正極，在通入高壓氬氣的腔室內施予高電壓，氬氣被電離後在電極間產生電弧，移動鎢針控制電弧打在預先放置於銅盤上的材料，使材料受電弧高熱而熔焊混和成一塊材。若事先在腔室內放置一塊表面無氧化的鋯，並於熔化樣品前先加熱鋯，可以進一步降低腔室內的氧含量，避免製程受到汙染或讓樣品因氧化而成分偏移。透過選擇熔化的順序及調整電流量可以控制電弧的溫度，以熔焊不同熔點的金屬或合金。

本實驗使用日立 DT-NP4300 型高性能熔接機。

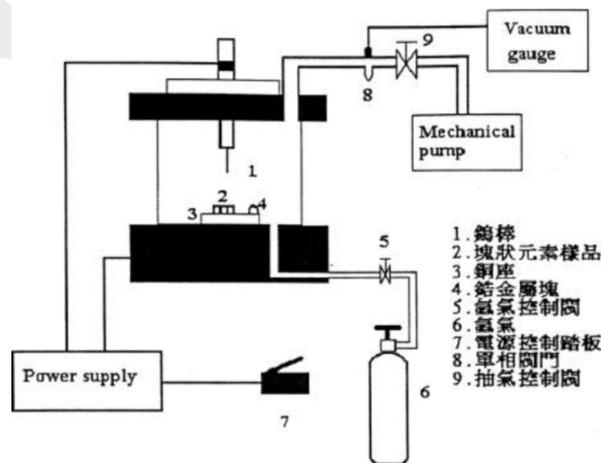


圖 3-1 電弧爐配置示意圖

3-2 脈衝雷射沉積 (Pulsed Laser Deposition)

本實驗採用 Nd:YAG 雷射源，波長為 1064 nm，脈衝頻率 2 Hz，脈衝寬度 3~6 ns，單發雷射能量約 210 mJ (使用 Gentec-EO QE25LP-S-MB-D0 Pyroelectric laser energy detector 搭配 QEA25V2 QED attenuator 量測之平均數值，衰減片對 1064 nm 之穿透率約為 0.41)。用脈衝雷射照射真空腔室內的靶材，產生的蒸氣通常會沿著受照射平面的法線方向噴發羽輝至收集盤上，在收集盤上放置 Pyrex 玻璃作為基板並以約 14 rpm 的轉速旋轉收集盤，靶材到基板距離為 3 至 6 cm，並於靶材後方放置 Nd-Fe-B 磁鐵，如圖 3-2，真空腔體抽至備壓後，灌入 He 至工作壓力，再加熱 Zr 片去除殘留的氧氣，另外也會以靶材受照射平面的法向量為旋轉軸旋轉靶材，避免產生針孔效應；事先在收集盤中加入液氮並冷卻 2 小時可確保收集盤各處達到熱平衡，增加熔融態材料與收集盤之間的溫度梯度加速材料冷凝，避免收集盤上的微粒與下一發羽輝交換原子成長為薄膜。為相對成熟的奈米材料製造技術，雷射波長、氣體組成、壓力和冷卻速度等條件設定自由度高，使可製備的樣品種類極為廣泛。

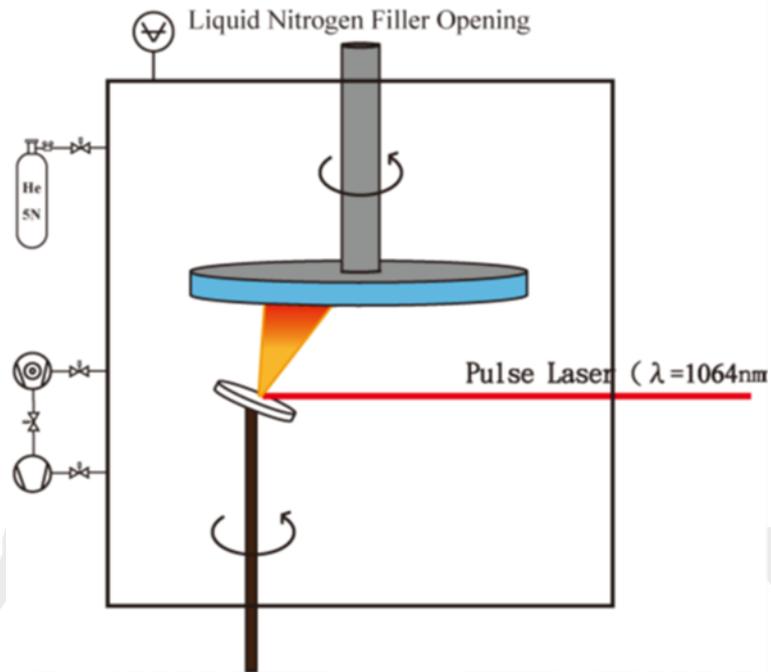


圖 3-2 脈衝雷射沉積示意圖

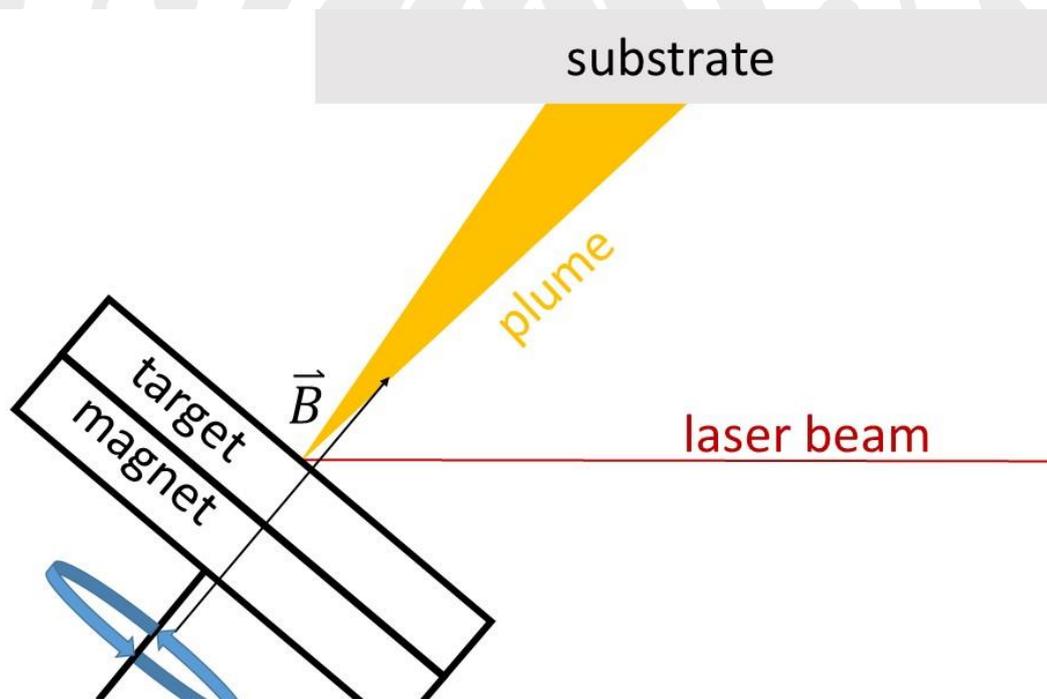


圖 3-3 磁鐵放置於靶材後方，磁化方向平行羽輝飛行方向

3-3 液相脈衝雷射剝蝕 (Pulsed Laser Ablation in Liquid)

本實驗用液相雷射燒蝕以改良脈衝雷射沉積製作完樣品後，當樣品自腔室中取出時可能與大氣接觸而反應的問題。用脈衝雷射打在放置於工作液中的靶材上，照射點上的母材被剝蝕並汽化產生高壓噴發到工作液中，材料被工作液冷凝成核並迅速停止生長形成奈米微粒。與脈衝雷射沉積相較，液相製程的架構相對簡單，只是除了選擇不同雷射波長對應材料的反射率以外，可能還要考慮不同工作液的折射率、塊材上積聚的微粒和氣泡對產率的影響以及雷射對工作液中的微粒加熱的作用。

本實驗使用的雷射源為 MS-G20J 光纖雷射雕刻機，雷射波長為 1060 nm，最大功率 20 W，脈衝寬度 200 ns，脈衝頻率為 1 到 400 kHz，最大單發雷射能量約 20 mJ。



圖 3-4 MS-G20J 光纖雷射雕刻機

3-4 噴霧液相析出法

此方法是將溶液的微液滴噴入另一溶劑環境，利用原本的溶劑在瞬間被環境的溶劑稀釋並互溶，使溶液溶解度下降、微液滴中的溶質瞬間析出成核同時停止生長形成微粒。本實驗選用可溶於水但不溶於乙醇或丙酮之離子化合物，使用超音波造霧機產生約 $1\ \mu\text{m}$ 之離子化合物水溶液的微液滴，將其噴入體積相對極大且高純度的乙醇或丙酮中製備微粒樣品。與常見的噴霧加熱法相比，此方法的微粒樣品生成之後會懸浮於液相中，易於收集與觀測，設備成本也較低，也能避免離子化合物被加熱變質。因過程只牽涉溶解度的改變，不涉及化學反應，溶劑蒸發後不會殘留溶質以外的成分。

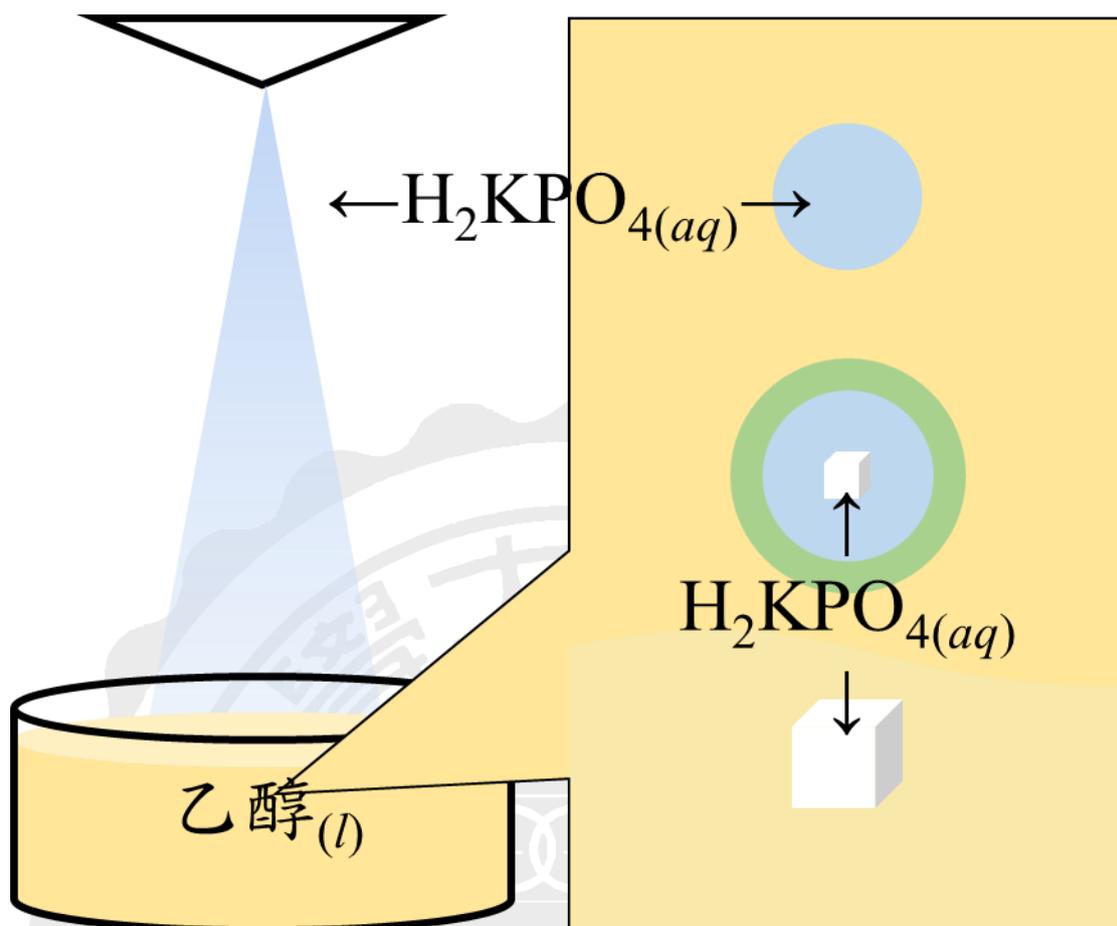


圖 3-5 噴霧液相析出法示意圖

3-5 X 光繞射儀 (X-ray Diffractometre)

本實驗使用東海大學共同貴重儀器中心的 X 光繞射儀 (PHILIPS X'Pert Pro MPD)，光源為使用銅靶 ($K_{\alpha 1}=1.540598 \text{ \AA}$) 之陰極射線管，加速電壓和電流分別為 45 kV 和 40 mA，使用厚度 0.2 mm 的鎳片過濾 $K_{Cu, \beta}$ ，並使用 X'Pert HighScore 軟體消除圖譜上的 $K_{Cu, \alpha 2}$ 繞射峰。



圖 3-6 東海大學共同貴重實驗儀器中心 X 光繞射儀

利用轉晶法 (θ - 2θ) 掃描樣品，並以 Bragg's law 分析繞射訊

號：

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$$

d_{hkl} 為平面法向量平行反射向量之 (hkl) 晶格平面的間距； θ_{hkl} 為入射光波向量與 (hkl) 平面的夾角，又稱布拉格角； λ 為入射光波長。當滿足上式條件時，在反射光波向量上會發生建設性干涉，在繞射圖上 $2\theta_{hkl}$ 的位置產生繞射峰值。

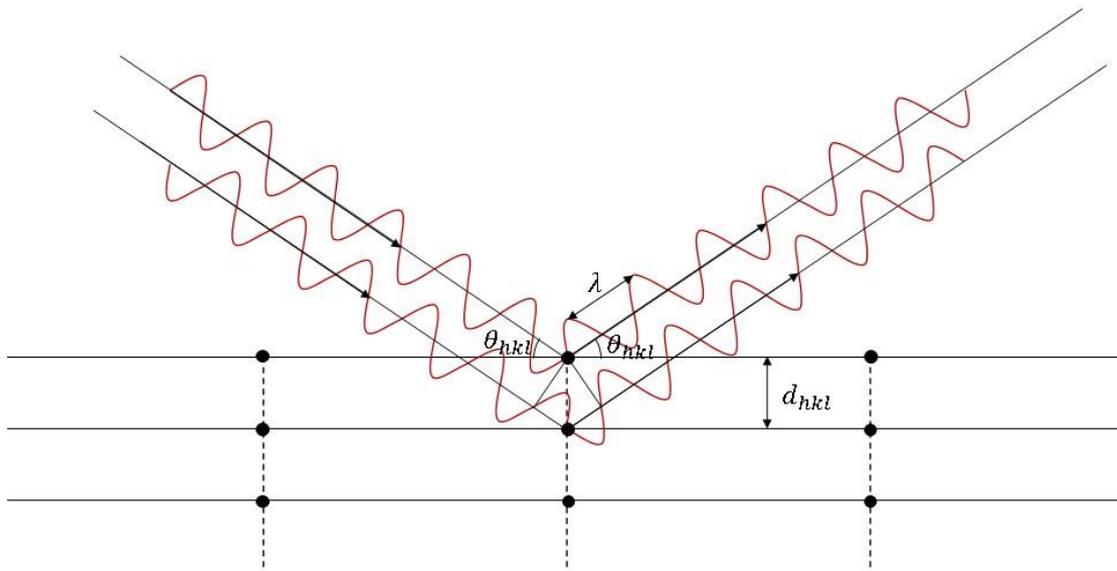


圖 3-7 Bragg 繞射示意圖

3-6 高解析穿透式電子顯微鏡 (High-Resolution Transmission Electron Microscopy)

本實驗使用東海大學共同貴重儀器中心的 JEOL JEM-2100 高解析穿透式電子顯微鏡，加速電壓 200 kV，電子束 de Broglie 波長為 0.00251 nm。電子顯微鏡利用陰極射線照射待測樣品，樣品受到照射後會產生許多訊號，部分訊號如表 3-1 及圖 3-9 所示，而穿透式電子顯微鏡是觀察其未散射電子及彈性透射電子。原理是電子束經過晶格產生 Laue 散射與 Bragg 繞射，於 Ewald 球面上產生繞射圖，由於球面半徑為電子波長之倒數，遠大於倒晶格向量大小，所以可以用平面近似。再以物鏡光圈選擇通過之電子影像訊號，並調整中間鏡焦距選擇最後成像的繞射圖形或顯微影像的放大倍率。

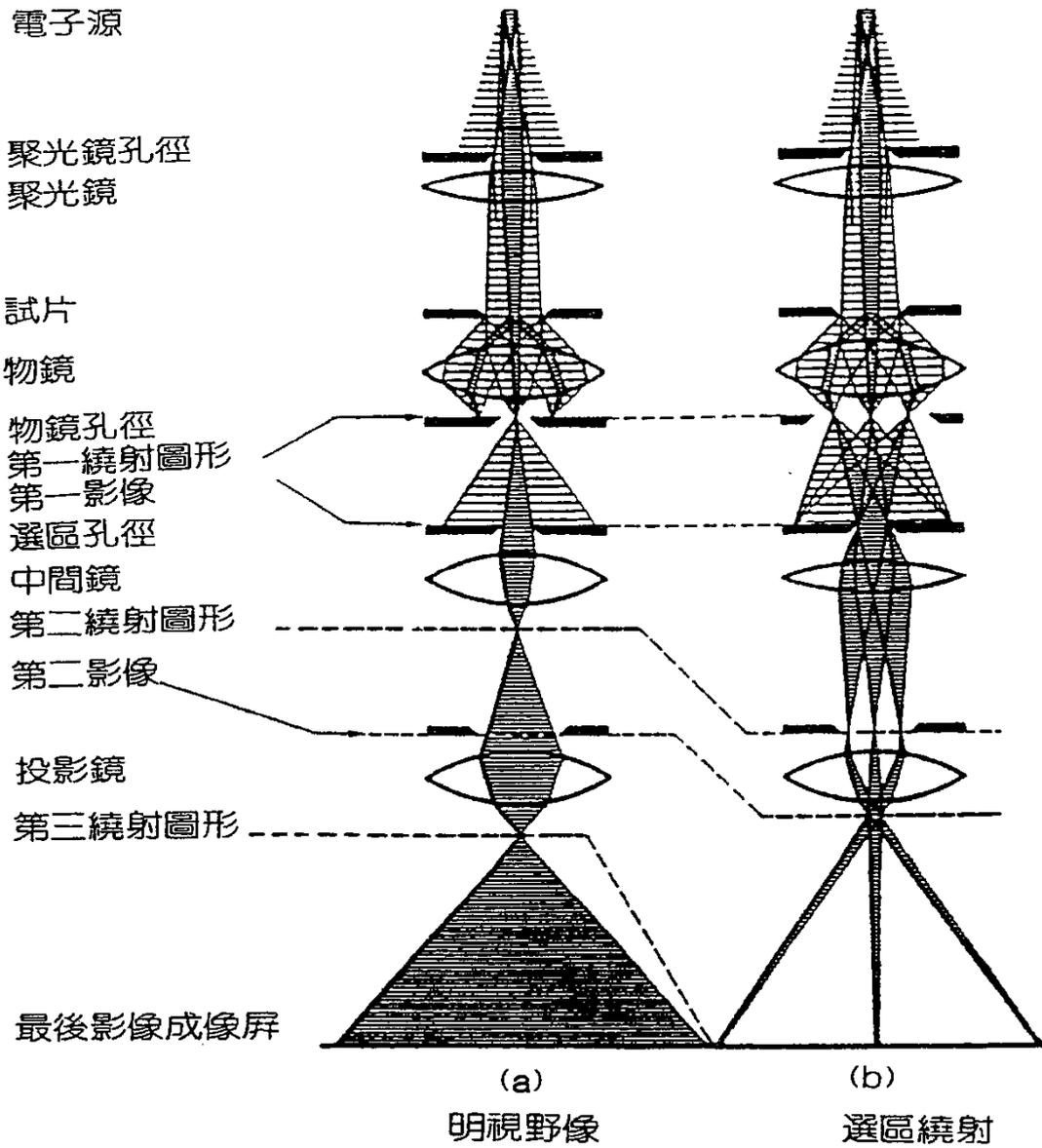


圖 3-8 穿透式電子顯微鏡電子束成像路徑圖^{[13][14]}

表 3-1 樣品受高能電子束照射所產生之訊號

訊號種類	訊號來源	偵測方式
電子	未散射電子	明視野像
	彈性反射	背向散射
	彈性透射	暗視野像
	二次電子	二次電子像
	Auger 電子	元素能譜
光子	特徵輻射 (X 光)	
電動勢	電子-電洞對 (半導體樣品)	感應電導

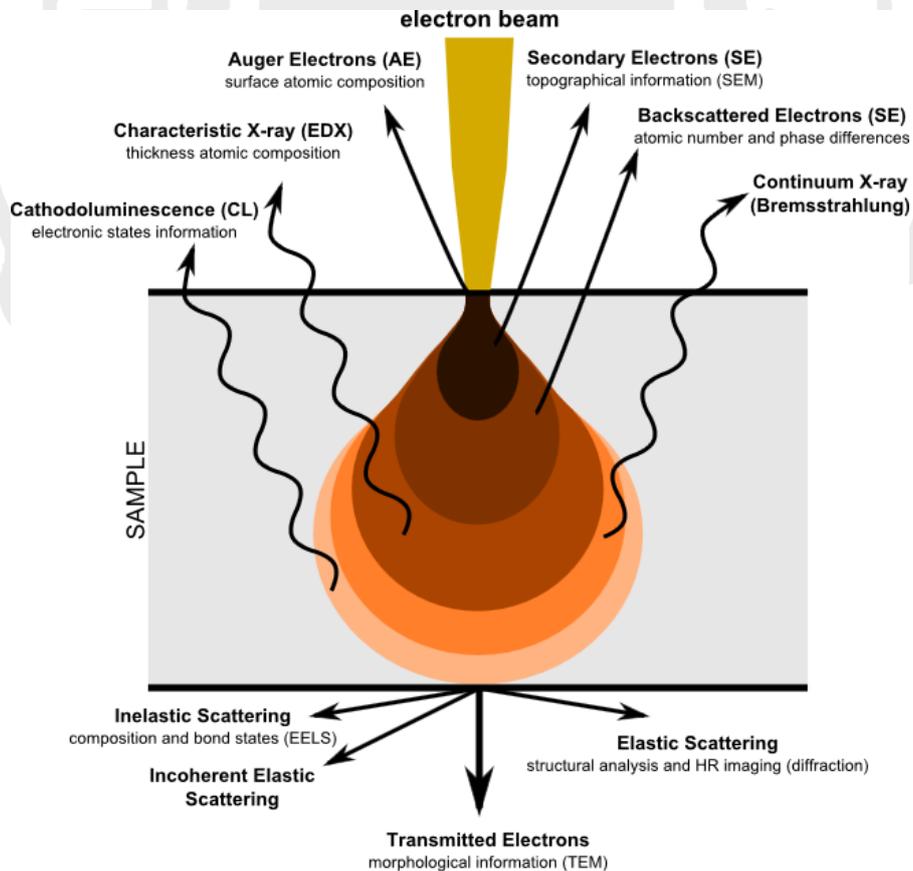


圖 3-9 樣品受電子束照射產生訊號示意圖

第四章 實驗結果分析與討論

本研究討論三種奈米微粒的製程，分別為氣相脈衝雷射沉積法、液相脈衝雷射剝蝕法與噴霧液相析出法。其特點為當微粒形成時均經過“劇烈”的“瞬時”過程。此過程除了有助形成奈米微粒外，我們將討論這些過程對形成微粒的可能影響。

在氣相脈衝雷射沉積實驗中，會於基板後方加入液氮冷卻，幫助沉積至基板的羽輝能在未到達基板時即可迅速冷卻，阻止樣品繼續受熱成長、結晶，而形成奈米微粒。特別的是我們會在靶材後方外加磁鐵，觀察磁場對羽輝和金屬顆粒尺寸的影響，這是本研究我們想特別探討的因素之一。而同樣利用脈衝雷射還有以液相雷射剝蝕製作奈米微粒，比較其在極端的冷卻速度下的結果。因樣品產量較少，微粒樣品的尺寸與型態會以樣品的 TEM 影像作為主要的分析工具。

4-1 脈衝雷射沉積金屬奈米顆粒

原計畫為使用多元合金做為研究標的，表 4-1 為製作不同比例與成分的 TiVNbMoTa 系列合金之結果。一般來說，利用物理氣相沉積法製備奈米材料時，可以利用控制工作壓力或靶距改變沉積的樣品型態；通常在好的真空度與加熱基板的條件下容易形成品質好

的薄膜。反之則容易形成顆粒膜或奈米微粒。但在 TiVNbMoTa 系列的合金的 PLD 製程中，收集盤於室溫或通入液氮後半小時內的條件下沉積於玻片的樣品，皆呈現堅固、無法刮起的薄膜狀。原本隨著工作壓力的增加時因為提高了對蒸氣的散熱效率（與工作氣體的碰撞頻率增加）預期會得到奈米微粒的樣品。然而在本實驗中，當工作氣體壓力增加時，此時大部分的靶材羽輝都被氣體散射掉、以致難以沉積至收集盤上。且通常高的工作氣體壓力容易使凝固的成分偏離原靶材的成分。由實驗可以發現，僅有在收集盤通入液氮並預冷兩小時以上時，才有辦法形成鬆散的粉末狀樣品而不形成薄膜態。然而 TiVNbMoTa 系列合金靶材製備之樣品無論是薄膜或是奈米微粒，以 XRD 鑑定時皆無明顯的繞射峰出現，以 TEM 觀察粉末狀樣品也無形成晶相，因此難以判斷樣品的尺寸變化以致於無法確認不同製程條件對此系列合金奈米微粒形成時的影響。初步推測或許是因此系列合金可能具有形成“塊狀金屬玻璃”(Bulk Metallic Glass)傾向^[15]。而在氣相脈衝雷射沉積法中噴發出的羽輝因為動能很高（溫度很高），當其沉積於基板時冷卻速率太高，以致於形成非晶態。在充分冷卻基板時，雖然成功地讓羽輝中的成分在到達基板前即冷凝形成微粒，但其冷卻速率仍然過高導致樣品無法形成結晶。

原本選擇上述多元合金作為實驗標的原因是想探討在製程施加

磁場對微粒樣品的成分比例與尺寸的影響。而且此多元合金可能是相對較不易氧化的材料。基於以上的實驗經驗，考慮到若以此合金為標的無法明確顯示磁場對微粒形成的影響為何。因此我們改以不易氧化的純元素 Pd 為靶材來製備奈米微粒。其結果見表 4-2。由 XRD 的量測結果，我們發現製備出的樣品皆有程度不一的氫化。我們知道 Pd 是容易吸收氫氣的材料^[16]，但目前無法了解是在沉積過程中與氫氣反應，或是樣品自真空中取出後吸收氫氣。而氫化的 Pd 特性是易脆的，導致後續對樣品的尺寸與型態的分析充滿不確定性。

因此我們最後選用 Ti 及 Ta 兩種純元素作為靶材，其均為過渡元素，但熔點與原子量差距大，也具有一定程度的抗氧化能力。期望藉此比較不同的沉積條件對這兩種靶材成粒過程的影響。表 4-3 為製作 Ti 與 Ta 的實驗參數與結果。基本的工作壓力為 1 或 3 torr 的氫氣，以電極加熱鋇片去除殘餘的氧氣，收集盤後方通入液氮冷卻並預冷 2 小時以充份冷卻基板。不銹鋼收集盤以約 14 rpm 的轉速旋轉，收集盤前方以夾具固定一塊厚度 1 mm 的 Pyrex 玻璃基板。樣品成粒後會堆積於玻璃基板，取出基板後用柔軟的塑膠板輕推收集粉末樣品。雷射波長為 1064 nm，單發能量約 210 mJⁱ，脈衝寬度為 3 到 6 ns，脈衝頻率 2 Hz，於靶材後方加上磁鐵。由高斯計的量測

ⁱ 參見 3-2，第 17 頁。

靶材表面的磁場強度約為 2.2 kGauss。靶材至收集盤距離為 4 到 6 cm。

利用物理氣相沉積法製作金屬奈米微粒時，通常藉由控制工作壓力或靶距來改變微粒的粒徑^[3]，但當工作壓力較高和較長靶距的條件下，容易造成合金蒸氣中不同原子蒸氣的分離，以致於樣品有相分離的現象，而且因為被工作氣體散射，高壓時會使微粒不易沉積至收集盤。若在靶材後方放置磁鐵，因磁場的影響會使呈電漿態的羽輝^[8]飛行路徑受磁場影響朝羽輝中心彎折，而非以彈道式的路徑至收集盤。因而增加羽輝中的各成分停留在空中的時間和互相碰撞的機會。藉此有機會減少低原子量的成分被散射到外圍以致無法到達基板的機率，並提高蒸氣中的成分元素的碰撞機率而影響最終微粒的尺寸。從我們團隊過往的研究也指出，PLD 中外加磁場有助於合金樣品維持與靶材相同的成分比例。因 Ti 與 Ta 均為單元素成份，因此我們將主要觀察磁場對生成微粒尺寸的影響。因為實驗中基板均經充分冷卻，由表 4-3 可知目前所探討的樣品均形成微粒而無薄膜的生成。

表 4-1 PLD 製備 TiVNbMoTa 系列合金奈米材料之沉積條件列表

收集盤液氮/轉速	靶距/氣壓	外加磁場	靶材	樣品狀態
無/0 rpm	3 cm/0.05 torrAr	無	VNbMoTa	亮銀色鏡面薄膜
			NbMoTa	
			MoTa	
			VNbMoTa	
			NbMoTa	
			3 cm/0.1 torrAr	
NbMoTa				

續表 4-1

收集液氮/轉速	靶距/氣壓	外加磁場	靶材	樣品狀態
無/0 rpm	4 cm/1 torr Ar	無	TiVNbMoTa	深棕色鏡面薄膜，放置數月後呈彩色破碎狀
			VNbMoTa	
			NbMoTa	
			MoTa	
		TiVNbMoTa	2.2 kGauss	
		VNbMoTa		
		NbMoTa		
		MoTa		

續表 4-1

收集盤液氮/轉速	靶距/氣壓	外加磁場	靶材	樣品狀態	
無/0 rpm	4 cm/3 torrAr	無	TiVNbMoTa	超淡棕色鏡面膜	
			VNbMoTa		
			NbMoTa		
			MoTa		
		TiVNbMoTa	2.2 kGauss		TiVNbMoTa
		VNbMoTa			
		NbMoTa			
		MoTa	無		TiVNbMoTa
		4 cm/10 torrAr			TiVNbMoTa

續表 4-1

收集液氮/轉速	靶距/氣壓	外加磁場	靶材	樣品狀態	
無/0 rpm	4 cm/1 torr He	無	TiVNbMoTa	深棕色鏡面薄膜	
			VNbMoTa		
			NbMoTa		
			MoTa		
		TiVNbMoTa	2.2 kGauss		VNbMoTa
		NbMoTa			
		MoTa			
		TiVNbMoTa			
		TiVNbMoTa			
		TiVNbMoTa			
4 cm/3 torr He	2.2 kGauss	無	TiVNbMoTa		
		2.2 kGauss	TiVNbMoTa		

續表 4-1

收集盤液氮/轉速	靶距/氣壓	外加磁場	靶材	樣品狀態
有/0 rpm	3 cm/1 torrAr	無	NbMoTa	深棕色鏡面薄膜，放置數月後呈灰白色粗糙面
				深棕色鏡面薄膜，放置數月後呈彩色破碎狀
	4 cm/1 torrAr	2.2 kGauss	TiVNbMoTa	超淡棕色鏡面膜
			TiVNbMoTa	
4 cm/3 torrAr	2.2 kGauss	無	TiVNbMoTa	超淡棕色鏡面膜
		無	TiVNbMoTa	

續表 4-1

收集盤液氮/轉速	靶距/氣壓	外加磁場	靶材	樣品狀態
有/0 rpm	4 cm/1 torrHe	無	TiVNbMoTa	深棕色鏡面薄膜
		2.2 kGauss	TiVNbMoTa	
		無	TiVNbMoTa	
		2.2 kGauss	TiVNbMoTa	
預冷 2 hr/14 rpm	4 cm/0.3 torrAr	2.2 kGauss	TiVNbMoTa	深棕色與鵝黃色粉末
		2.2 kGauss	TiVNbMoTa	
		2.2 kGauss	TiVNbMoTa	
		2.2 kGauss	TiVNbMoTa	

續表 4-1

收集盤液氮/轉速	靶距/氣壓	外加磁場	靶材	樣品狀態
預冷 2 hr/14 rpm	4 cm/0.3 torrHe	2.2 kGauss	TiVNbMoTa	鵝黃色粉末
	4 cm/1 torrHe	無	TiVNbMoTa	
		2.2 kGauss	TiVNbMoTa	

表 4-2 PLD 製備 Pd 奈米材料之沉積條件列表

收集盤液氮/轉速	靶距/氣壓	外加磁場	樣品狀態
無/0 rpm	3 cm/0.05 torrAr	無	深銀色鏡面薄膜，從 XRD 觀察到具有 PdH _{0.7} 、PdH _{1.3} 及膨脹的 Pd 三種晶相，約 150°C 加熱一小時後呈破碎狀
		1.1 kGauss	
		1.7 kGauss	
	2.2 kGauss		
	3 cm/0.1 torrAr	無	
	3 cm/0.2 torrAr	無	
3 cm/0.3 torrAr	無		

表 4-3 PLD 製備 Ti 或 Ta 奈米材料之沉積條件列表

收集盤液氮/轉速	靶距/氣壓	外加磁場	靶材	樣品狀態
無/0 rpm	4 cm/1 torrAr	無	Ta	深棕色鏡面薄膜，放置數月後呈彩色破碎
		2.2 kGauss	Ta	狀
	4 cm/3 torrAr	無	Ta	超淡棕色鏡面膜
		2.2 kGauss	Ta	深棕色鏡面薄膜
	4 cm/1 torrHe	無	Ta	深棕色鏡面薄膜
			Ta	深棕色鏡面薄膜

續表 4-3

預冷 2 hr/14 rpm	4 cm/1 torrHe	無	Ta	淡黃色粉末
			Ti	深棕色粉末
		2.2 kGauss	Ta	淡黃色粉末
		Ti	深棕色粉末	
	5 cm/1 torrHe	無	Ta	淡黃色粉末
			Ta	淡黃色粉末
		無	Ti	深棕色粉末
			Ta	淡黃色粉末
	6 cm/1 torrHe	2.2 kGauss	Ta	淡黃色粉末
			Ti	深棕色粉末
		無	Ta	淡黃色粉末
			Ti	深棕色粉末

圖 4-1 至 4-3 為 Ti 靶材製備出的樣品的 TEM 影像，因為樣品產量稀少，所以不做 XRD 分析，僅觀察其 TEM 影像，圖 4-1 至 4-3 依序”靶距 4 cm 無外加磁場”、”4 cm 並外加磁場”及”6 cm 並外加磁場”樣品之 TEM 影像。這些樣品均有拍攝大量的 TEM 相片，其樣品的分佈與特徵均與在此列出的圖片相近。從微粒團簇中的 TEM 影像，仍可明顯觀察到不同晶軸取向的晶粒。圖 4-4 則表示出晶粒尺寸統計分佈的變化，當靶距為 4 cm 時，晶粒的平均尺寸為 1.77 ± 0.43 nm，靶距 4 cm 並外加磁場後，晶粒的平均尺寸為 1.46 ± 0.42 nm，當靶距增加至 6 cm 並外加磁場時，晶粒的平均尺寸為 1.43 ± 0.31 nm。一般來說，若增長靶距，在一定的距離範圍下，因為蒸氣中原子的碰撞時間增加，常會使生成的微粒尺寸隨之上升。但在本實驗中，Ti 的微粒尺寸卻呈現相反的趨勢，拉長靶距反而傾向生成較小的微粒。而原本施加磁場於羽輝應能增加原子的碰撞機會，進而生成尺寸較大的微粒。從目前的實驗結果來看，也呈現出在磁場的作用下生成尺寸較小的微粒。因此施加磁場似乎等效於增加靶距的效果與我們的預期相當。但為何增加靶距是生成較小的 Ti 微粒則仍須進一步的實驗探討。

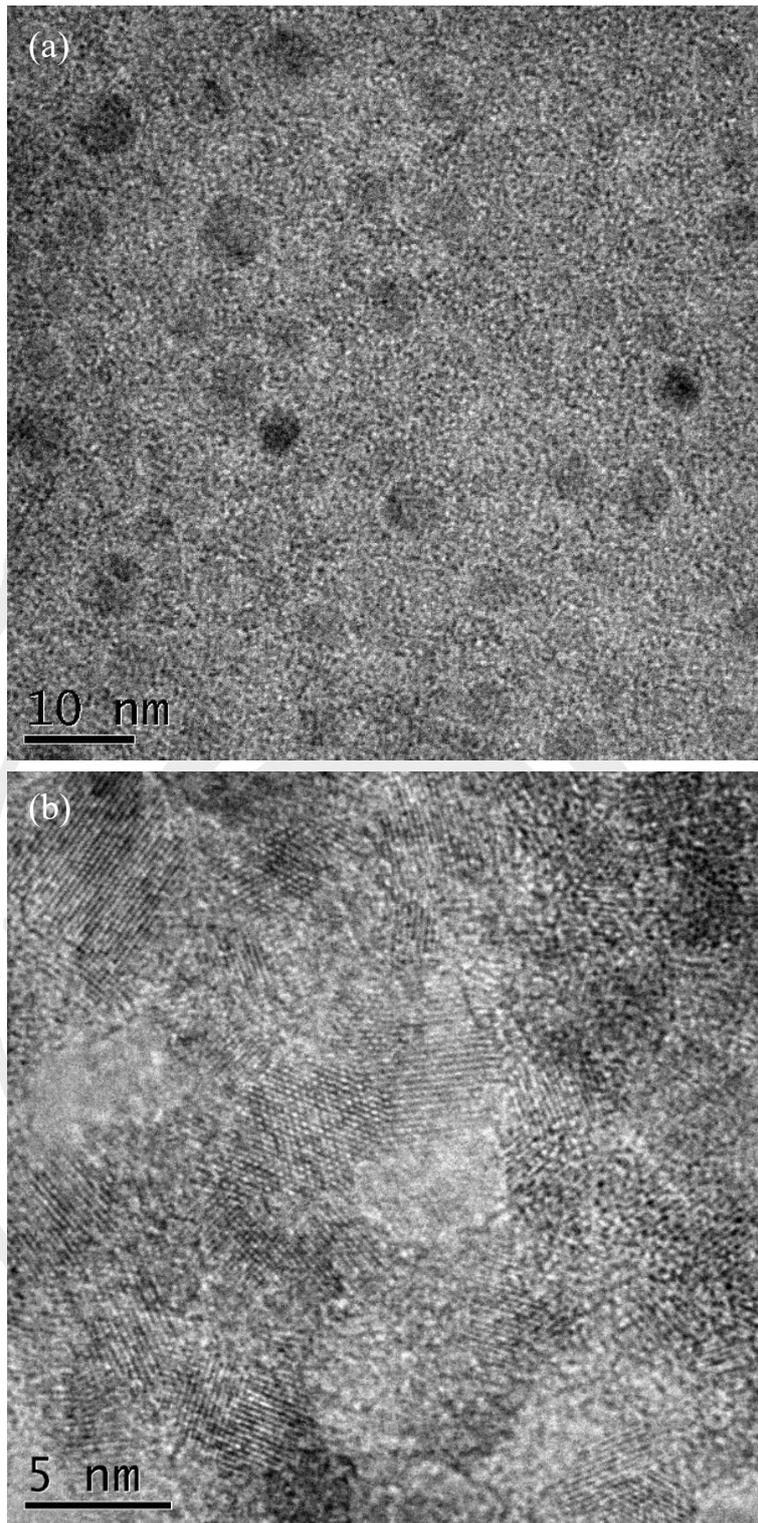


圖 4-1 PLD 靶距 4 cm 製備 Ti 奈米微粒之 TEM 影像

圖(a)中大部分微粒呈完整的圓球狀，圖(b)中可藉由晶軸取向辨別晶粒尺寸。

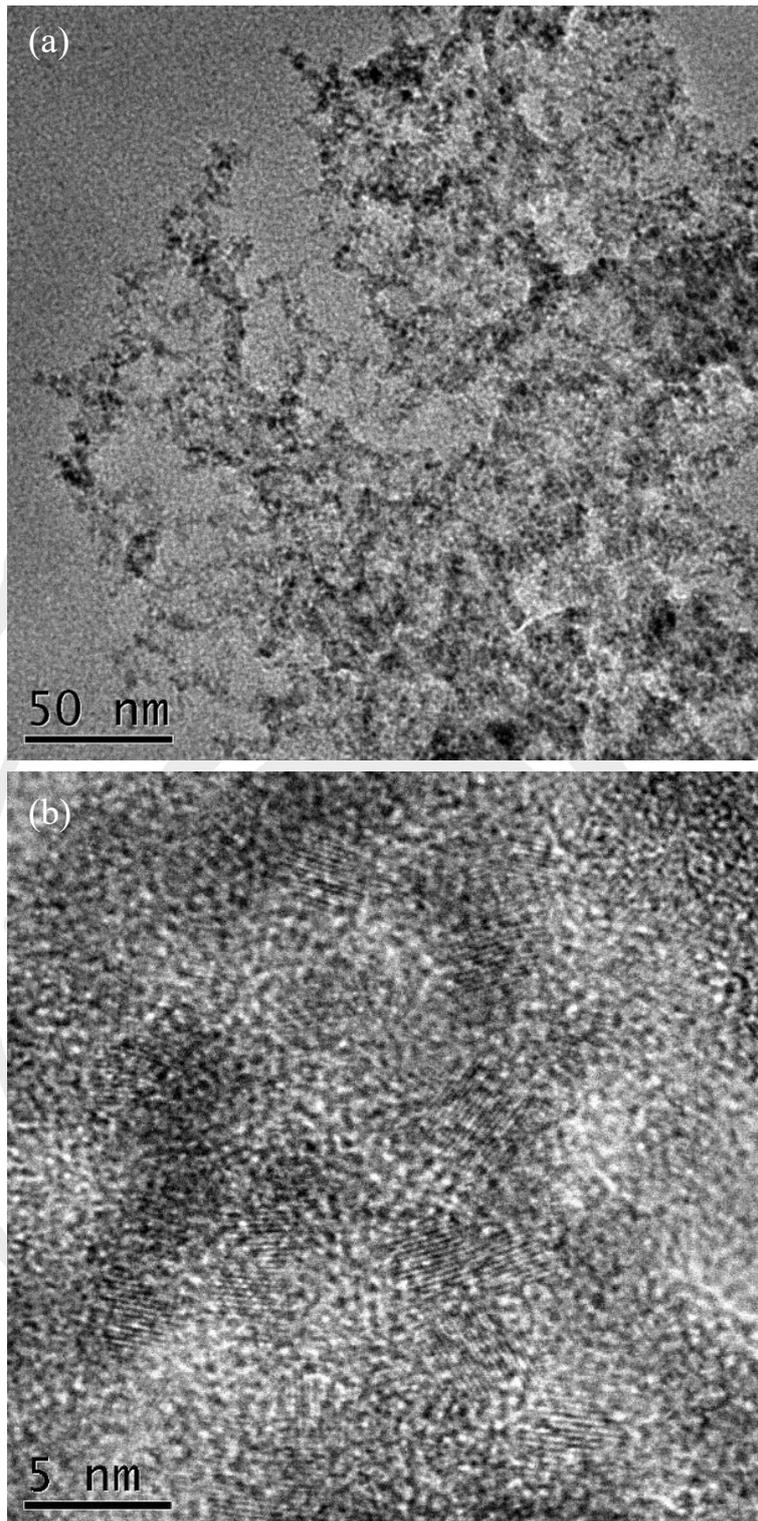


圖 4-2 PLD 靶距 4 cm 並外加磁場製備 Ti 奈米微粒之 TEM 影像
圖(a)中樣品團聚，從對比仍可分辨出單獨的球狀顆粒，其周圍還散布大量單獨的顆粒；圖(b)顯示團簇的球狀顆粒中僅有單一顆晶粒。

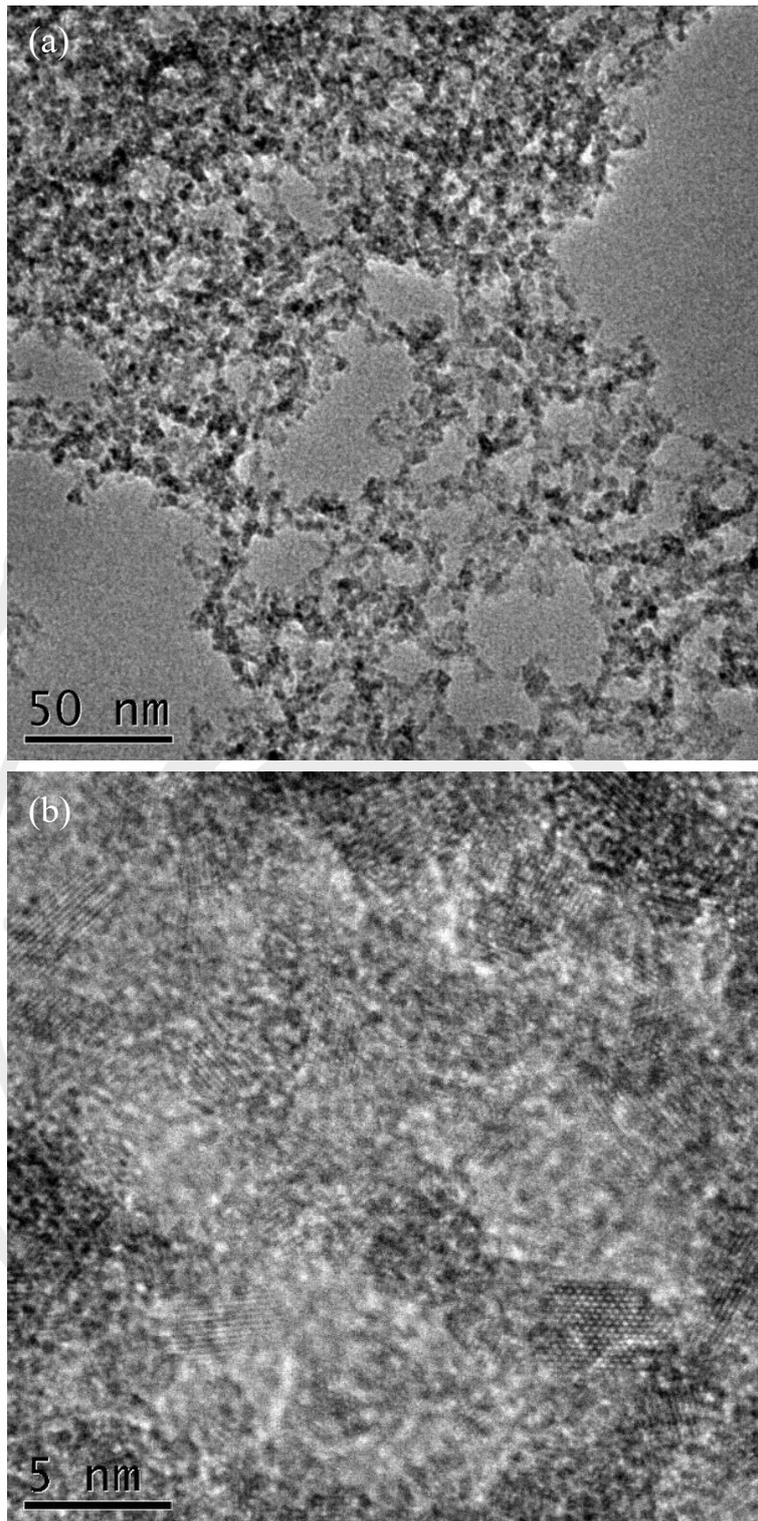


圖 4-3 PLD 靶距 6 cm 並外加磁場製備 Ti 奈米微粒之 TEM 影像
圖(a)中樣品團聚，從對比仍可分辨出單獨的球狀顆粒，其周圍還散布大量單獨的顆粒；圖(b)顯示團簇的球狀顆粒中僅有單一顆晶粒。

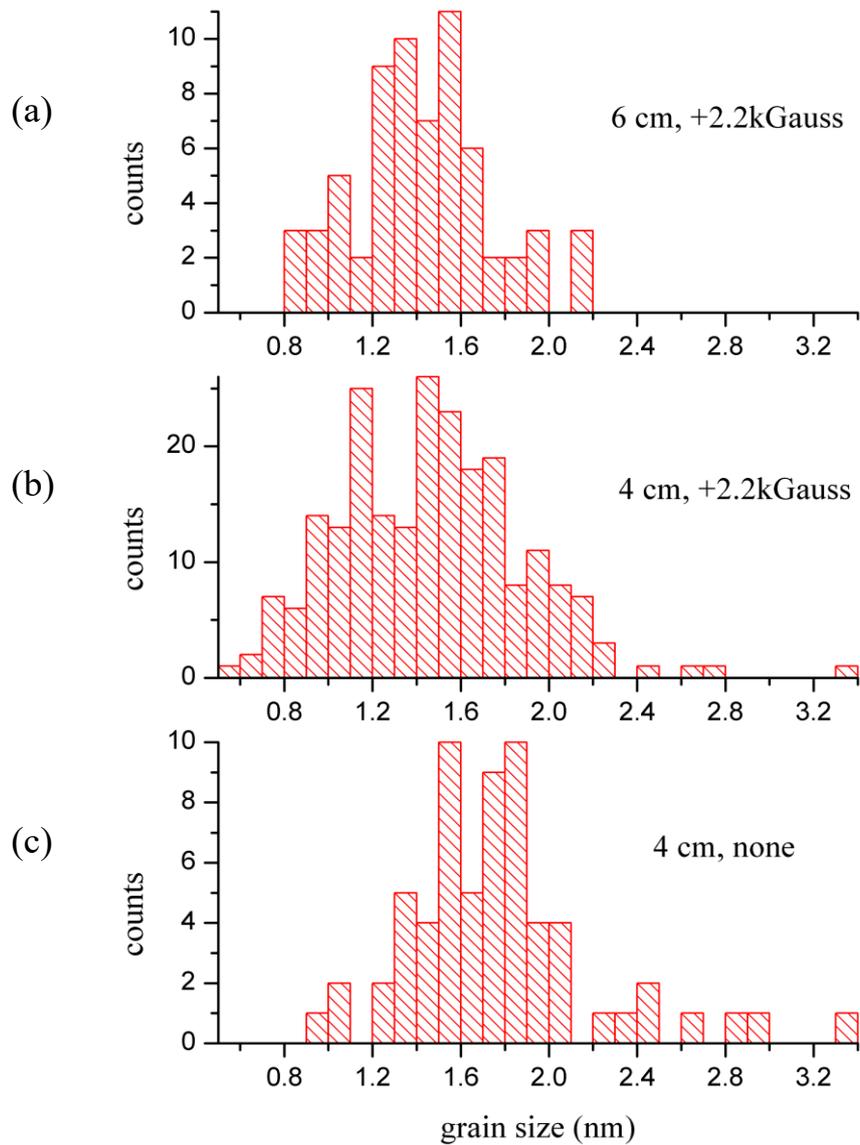


圖 4-4 不同 PLD 條件下製備 Ti 奈米微粒晶粒尺寸統計分佈

圖(a)靶距 6 cm 外加磁場樣品晶粒平均尺寸為 1.43 ± 0.31 nm；圖(b)

靶距 4 cm 外加磁場樣品晶粒平均尺寸為 1.46 ± 0.42 nm；圖(c)靶距 4

cm 樣品晶粒平均尺寸為 1.77 ± 0.43 nm。

在與 Ti 相同的條件下製備 Ta 奈米微粒，相同的雷射條件下，Ta 樣品產量明顯遠少於 Ti。可能是因為 Ta 的熔點較高因此雷射每次蒸發出的蒸氣量較少的緣故。由 TEM 的觀察，樣品為奈米等級，但無法得到清晰的晶格影像（圖 4-5 至 4-9）。圖 4-5 至 4-9 依序分別為”靶距 4 cm 無外加磁場”、”4 cm 並外加磁場”、”5 cm 並外加磁場”、”6cm 無外加磁場”及”6 cm 並外加磁場”之微粒形貌與電子繞射結果。這些樣品在高倍率影像中，並無法觀察到明顯的晶格條紋。由電子繞射的結果發現樣品的繞射環均有明顯寬化的現象，表明其奈米微粒幾乎皆成非晶態。在靶距拉長至 6 cm 時發現有極細小的晶粒產生，而有外加磁場的樣品其晶粒則更為明顯且普遍，圖 4-10 為其尺寸較小部分的晶粒尺寸分佈。其晶粒平均尺寸為 0.86 ± 0.18 nm。

通常純元素的金屬很難以形成非晶態。本實驗的這些樣品呈現非晶態，顯示其經過非常急速的冷卻過程。而靶距較長的樣品則似乎冷卻速度趨緩，使得樣品有機會可以生成微小的晶粒。推測其原因可能為下列因素所造成：1、以雷射蒸發法來汽化材料所生成的羽輝，因其為瞬時蒸發（相較於鎢船的熱蒸發是準平衡狀態），所以羽輝中的原子（離子）具有很高的動能；2、在本實驗中的工作氣體 He 在短靶距時，尚無法充分冷卻蒸氣使其成核，冷凝過程在很

接近基板時才發生。因而形成急速冷卻的過程，以致於在基板上微粒無法形成晶相。因為基板被液氮持續冷卻處於極低溫度，所以也無法形成薄膜。而當靶距較長時，雖然工作氣體尚未能完全冷凝蒸氣，但已經將蒸氣冷卻到較接近凝固點的溫度，在靠近基板時大約相當的冷凝時間內，溫差變化不像短靶距時劇烈（降溫速率較低），因此樣品有機會結晶。但此時冷卻速率仍非常高，所以只能形成非常細小的結晶。而施加磁場的影響類似於增加靶距的效果，故也可以形成細小的結晶。相較之下，Ti 的微粒有較好的結晶相，可能是因為 Ti 原子量較小，氮氣相對容易對其降溫，因此其靠近基板時溫差變化較不劇烈，平均降溫速率較也較小，因此樣品較容易成核與結晶。

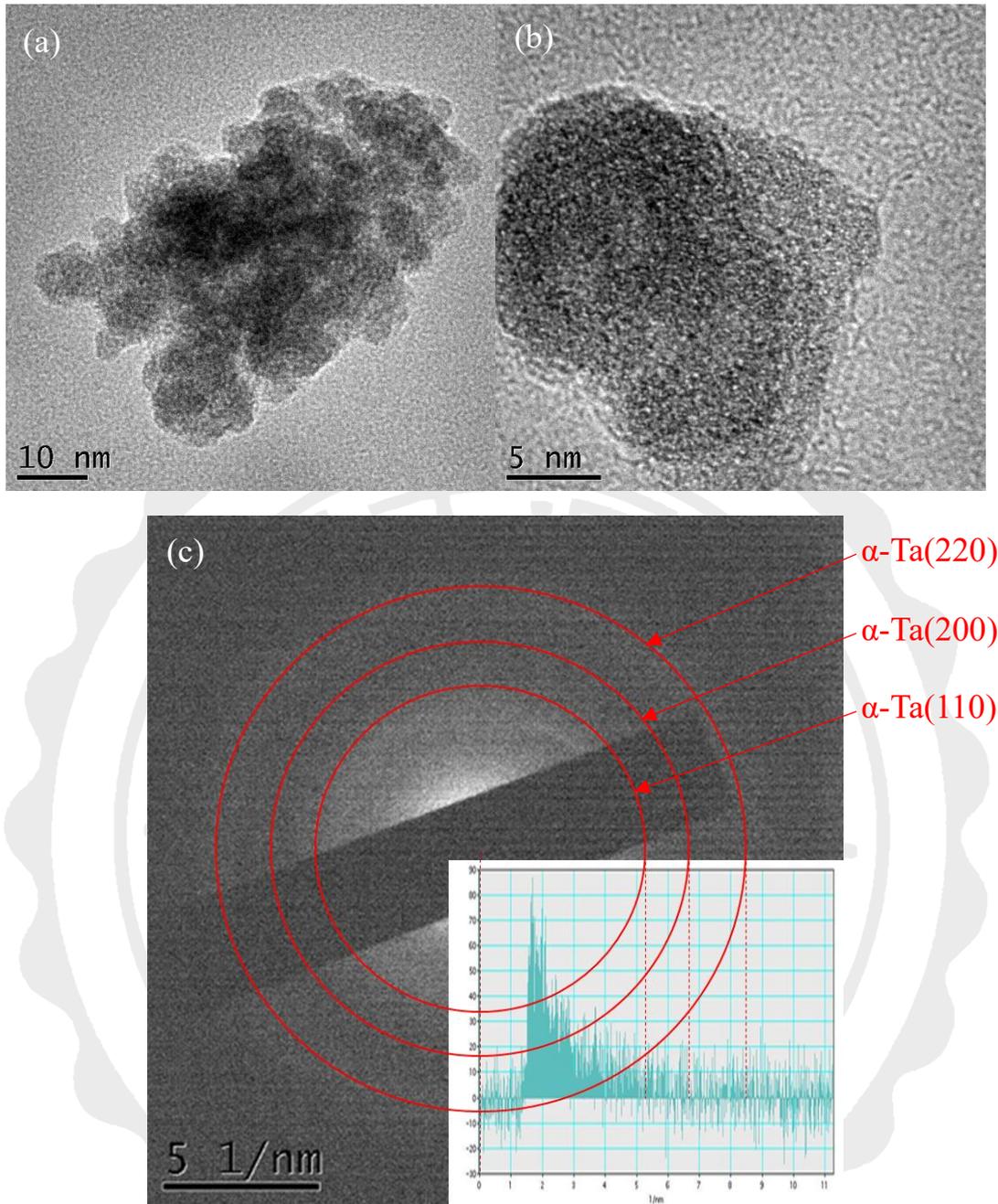


圖 4-5 PLD 靶距 4 cm 製備 Ta 奈米微粒之 TEM 影像及繞射圖

圖(a)顯示團簇的邊緣對比較明顯處仍看得出有球形顆粒的樣貌，但邊界不明確；圖(b)非球狀的顆粒中有一條淺色的分界，其為兩顆球形顆粒結合形成；圖(c)繞射環強度低且寬，顯示其為非晶。

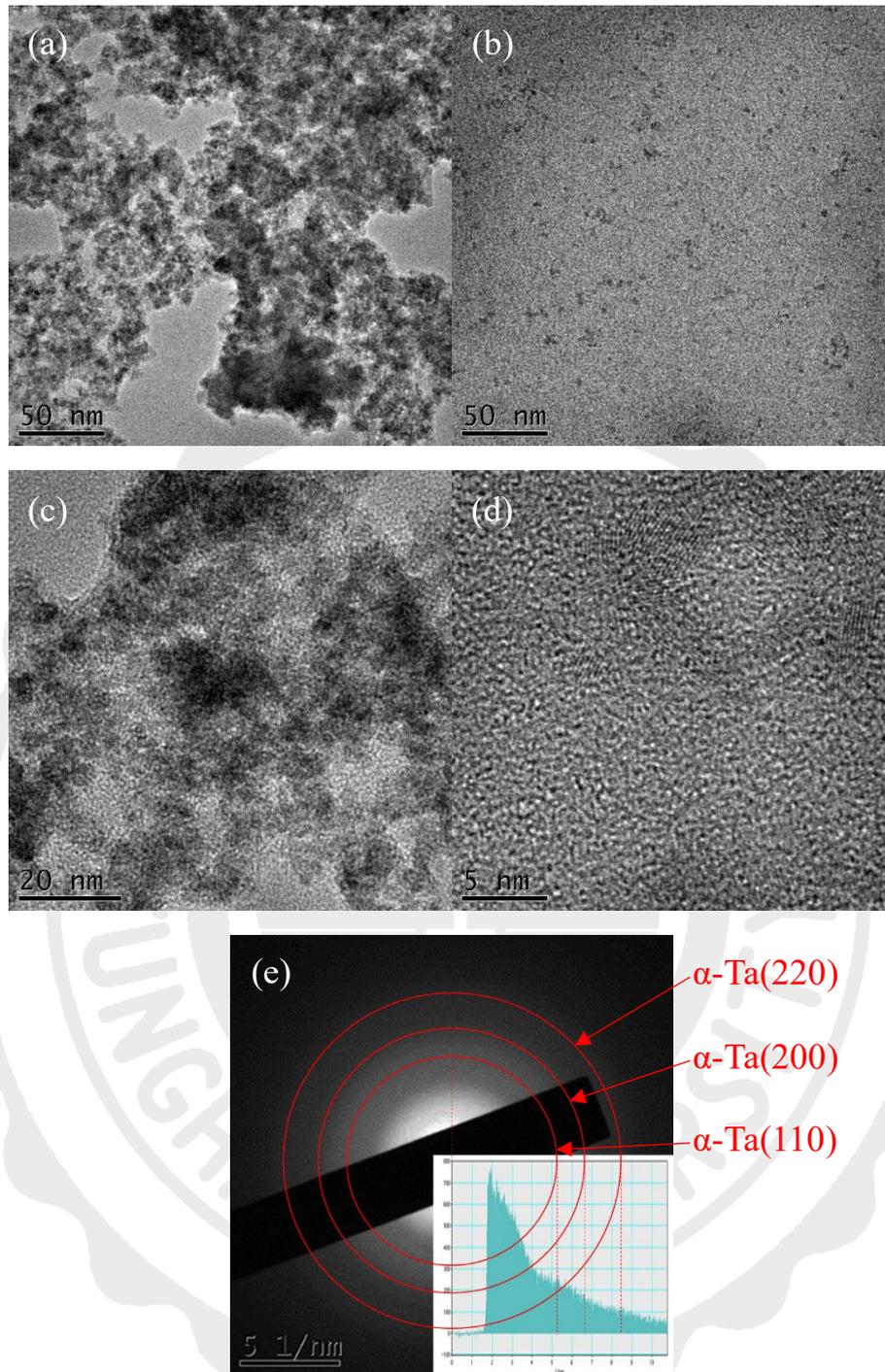


圖 4-6 靶距 4 cm 並外加磁場製備 Ta 微粒之 TEM 影像及繞射圖

圖(a)和圖(c)中樣品團聚，從對比仍可分辨出單獨的球狀顆粒，其周圍還散布如圖(b)大量單獨的顆粒；圖(d)中顆粒並無結晶的跡象；圖(e)繞射環強度低且寬，顯示其為非晶。

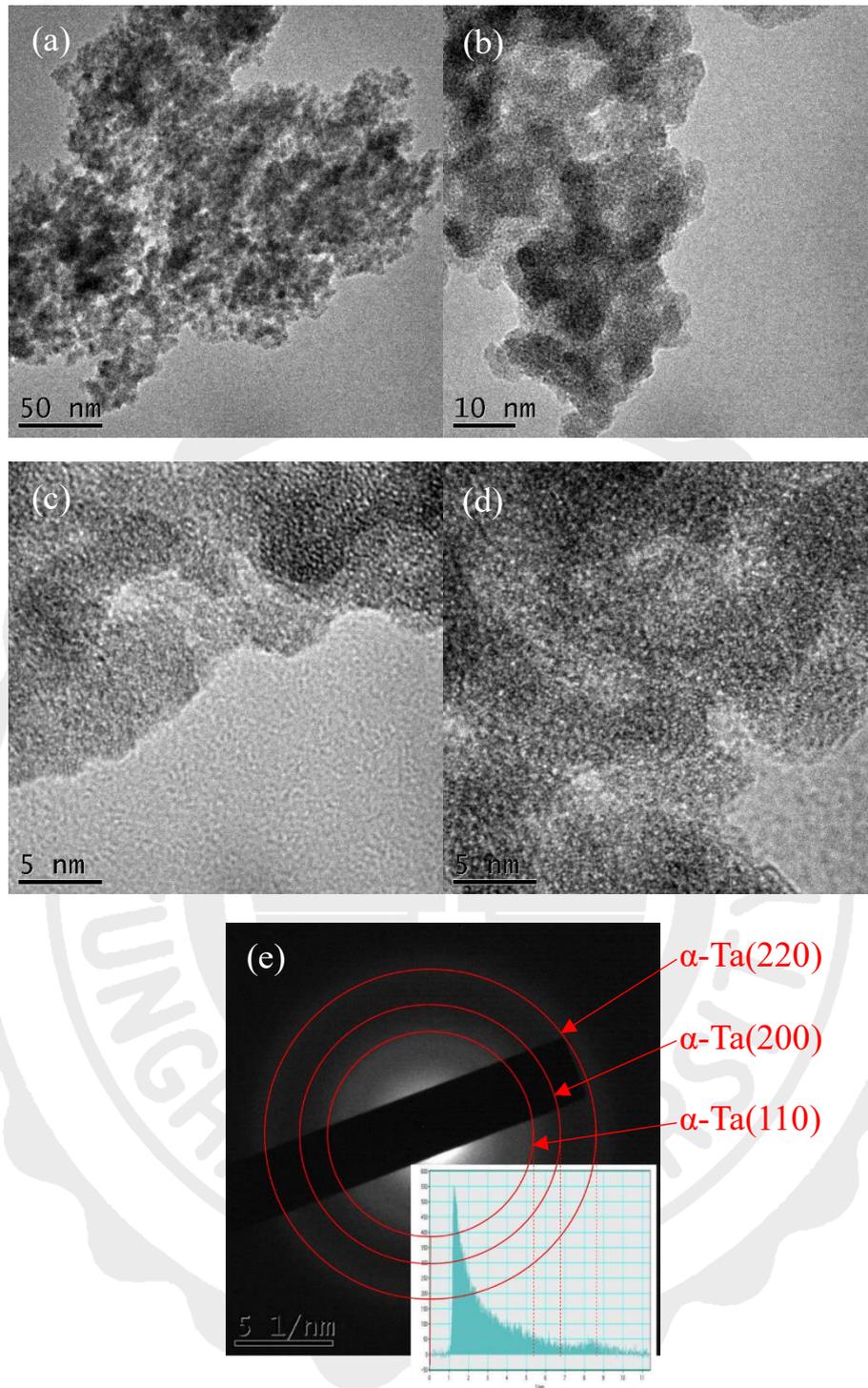


圖 4-7 靶距 5 cm 並外加磁場製備 Ta 微粒之 TEM 影像及繞射圖
 圖(a)和圖(b)中樣品團聚；圖(c)和圖(d)團簇的邊緣處有少數約 2 到 3 層的晶面排列；圖(e)繞射環強度低且寬，顯示其為非晶，繞射環中心至外圍強度變化最外圍已可辨別出低扁的繞射峰。

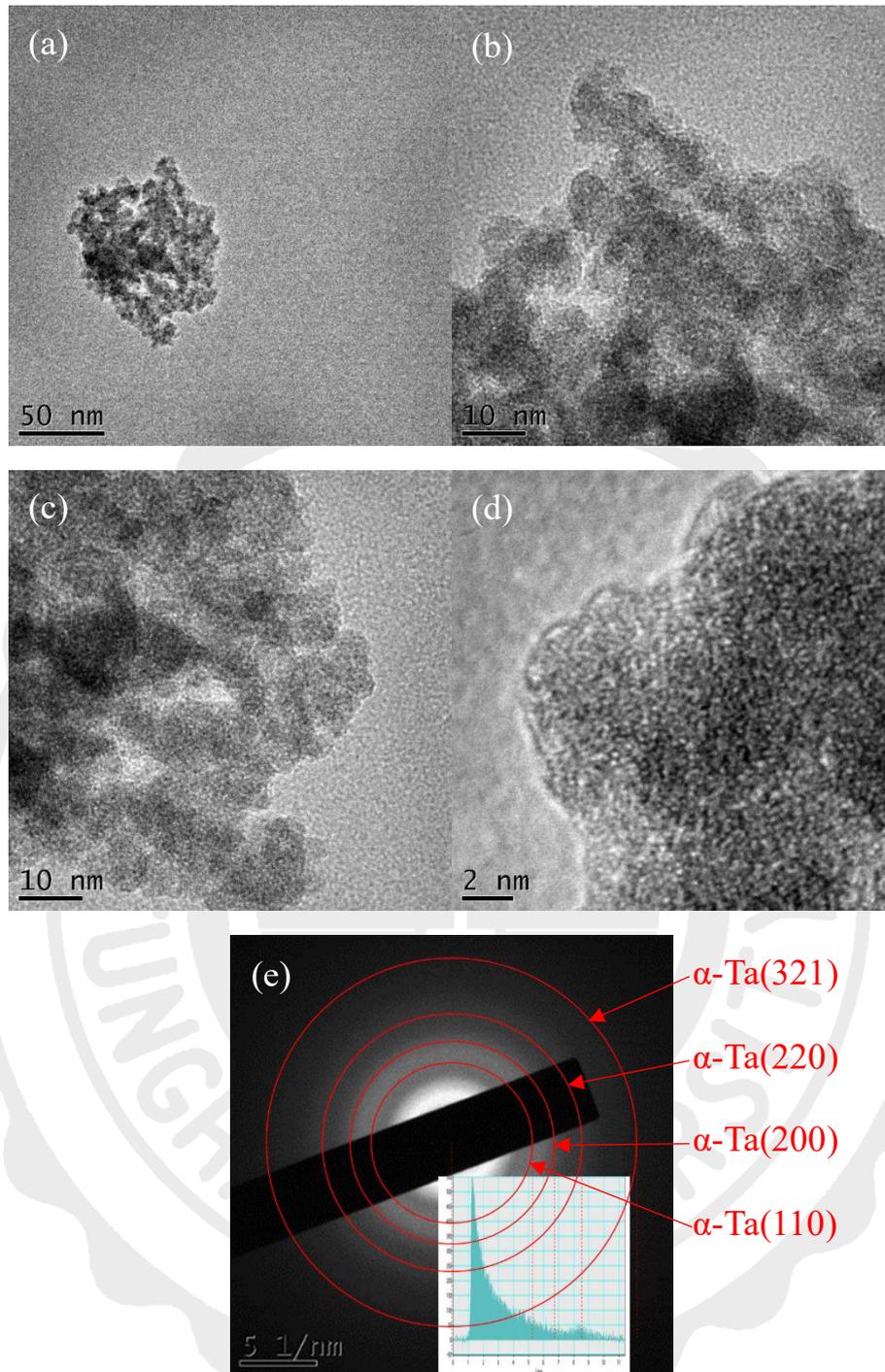


圖 4-8 PLD 靶距 6 cm 製備 Ta 奈米微粒之 TEM 影像及繞射圖
 圖(a)、圖(b)和圖(c)中樣品團聚；圖(d)團簇的邊緣處有少數約 2 到 3 層的晶面排列；圖(e)繞射環極寬，顯示其結晶程度極低，繞射環中心至外圍強度變化最外圈已可辨別出低扁的繞射峰。

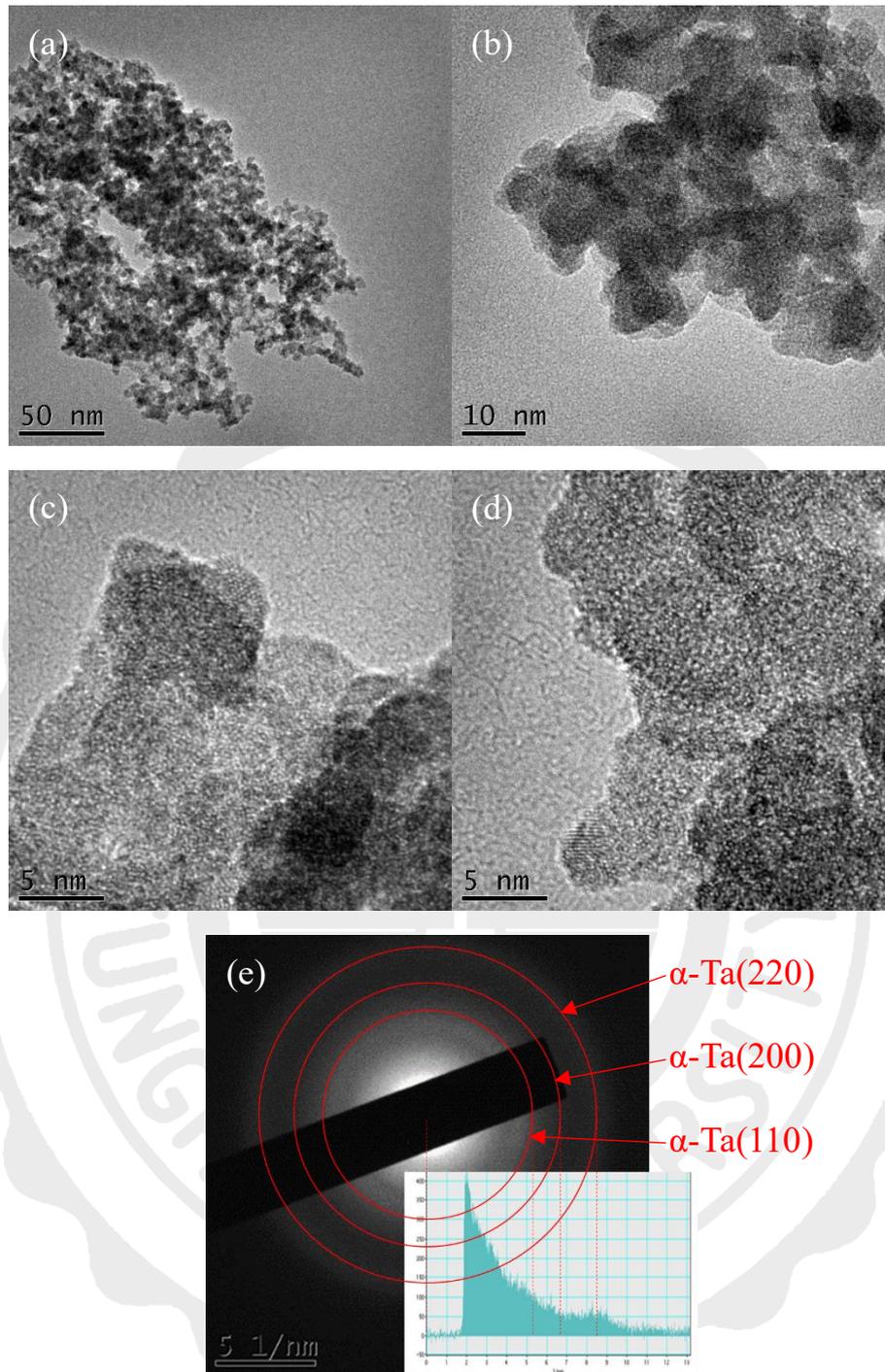


圖 4-9 靶距 6 cm 並外加磁場製備 Ta 微粒之 TEM 影像及繞射圖
 圖(a)和圖(b)中樣品團聚；圖(c)和圖(d)團簇的邊緣處有完整球形的的
 晶粒；圖(e)繞射環寬，顯示其結晶程度低，繞射環中心至外圍強度
 變化最外圈已可辨別出低扁的繞射峰。

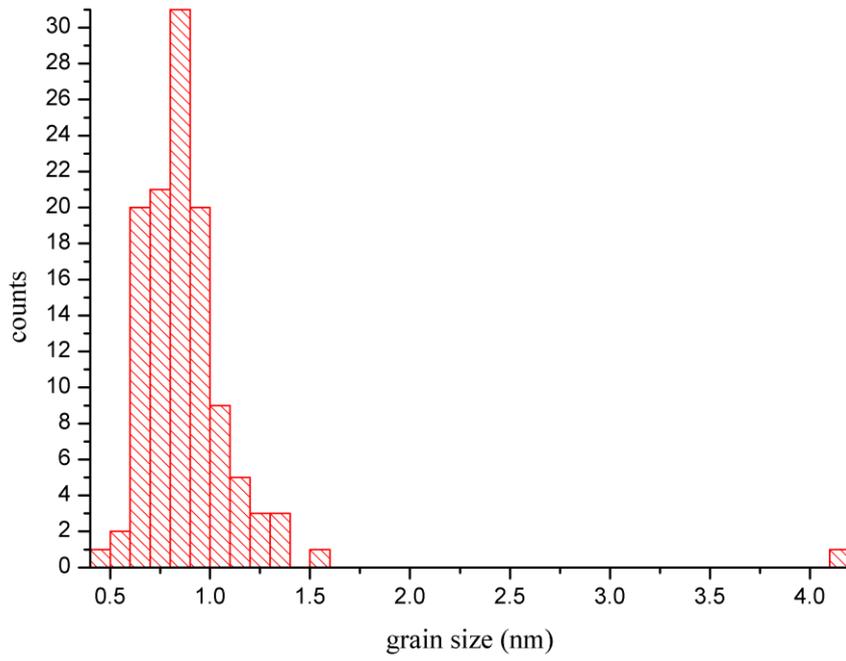


圖 4-10 PLD 靶距 6 cm 外加磁場製備 Ta 奈米微粒晶粒尺寸統分佈
其左邊尺寸較小的晶粒平均尺寸為 0.86 ± 0.18 nm。

4-2 液相雷射剝蝕製備奈米顆粒

除了在氣相中製作奈米微粒，雷射也可以剝蝕在液相中的塊材製造微粒。我們以光纖雷射雕刻機作為雷射光源。其優點是雷射光路為已經整合好的工作機台且可以容易地讓雷射在靶面做掃描的動作。掃描的動作可以避免雷射照射在固定的點，減少噴發出的羽輝彼此干擾或塊材被打穿的機率。缺點是因為使用光纖雷射剝蝕，所以其單發脈衝雷射的能量較低，有可能造成靶材不易蒸發。

液相雷射剝蝕因在液相中剝蝕塊材，因此工作液的選擇是一個重要的考慮因素。本實驗中我們使用辛烷作為工作液。辛烷的沸點約為 125 °C，因此較不會迅速揮發；而且可以隔絕空氣中的氧氣，其本身組成也不含氧原子，即使受到高熱游離分解也沒有氧原子與樣品直接接觸，避免樣品氧化。本實驗分別以 Ti 及 Ta 作為靶材，放置於辛烷中，靶材距離液面 1 cm，雷射光波長 1060 nm，單發能量 20 mJ，掃描速度 500 mm/s，脈衝寬度 200 ns，脈衝頻率 20 kHz；所得到的懸浮液樣品蒸乾後，再以 TEM 觀察樣品型態。

圖 4-11(a)(b)為 Ti 奈米微粒樣品形貌，外觀皆呈現完整的球形，在高倍率下可明顯見到其結晶面的條紋且均顯示為單晶的狀態；圖 4-11(c)為其尺寸的分布圖，細小微粒的平均尺寸為 2.18 ± 0.77 nm。此外有少量尺寸約為數十奈米的顆粒。圖 4-12(a)(b)是 Ta

奈米微粒樣品，外觀也皆呈現完整的球形，在高倍率下可明顯見到其結晶面的條紋且均顯示為單晶的狀態；圖 4-12(c)為其尺寸的分布圖，其粒徑尺寸為 1.8 ± 0.48 nm。

我們原先預期，LAL 的羽輝在噴發後，因為是噴發到密度較高的液相環境中，所以羽輝會立即被周圍的工作液充分冷卻，理論上，其降溫速率應高於氣相中的 PLD 製程。但兩種靶材製備出的樣品微粒尺寸皆大於 PLD 製備的樣品且具有良好的結晶性，這顯示靶材表面的物質在高溫噴發後，仍有足夠的條件使微粒成核與結晶並持續成長。實驗過程中也觀察到雷射開始剝蝕靶材後，數分鐘內靶材周圍的工作液便開始沸騰，容器外壁溫度也持續上升，似乎其實際降溫速率反而較慢。尤其是 Ti 微粒樣品中的大尺寸顆粒，除了粒徑的差異外，完整的球形外表更表明，其為熔融態的材料冷卻所形成。Ta 的微粒樣品也是類似的情況，相較於 PLD 製備的樣品，LAL 製備的樣品除了粒徑略大以外，其微粒皆有明顯的結晶。

探究其可能原因，應為光纖雷射的單發脈衝能量較前面使用於氣相蒸發的雷射低。而且靶材浸於液體中很容易達到熱平衡。因此在實驗中靶材樣品被噴發時並未成為“蒸氣”的狀態，而是較接近熔融的液態，其在接近靶材表面極小的範圍內被冷卻，材料互相碰撞、成長的機率大，且工作液對流或蒸發的氣泡帶走熱量的速度遠

比羽輝在真空中飛行的速度慢，使工作液溫度上升並沸騰，因此其冷卻過程的溫差變化不如氣相法劇烈，冷卻速率低於氣相法時的情形。而且其為液相凝為固相，相較於氣相法中的氣相轉為固相是相對容易結晶的。Ta 的熔點 ($3017\text{ }^{\circ}\text{C}$) 與熔化熱 (36.6 kJ/mol) 均遠大於 Ti 的熔點 ($1668\text{ }^{\circ}\text{C}$) 與熔化熱 (14.15 kJ/mol)。因此在相同的雷射功率下，Ta 被剝離的效率低於 Ti。這除了反映在 Ta 微粒的產率較低外。也是其微粒平均尺寸較小的原因。通常在一般的熱蒸鍍法中要得到如此小的結晶微粒並不容易，這應是液相法中樣品是幾乎“瞬時”被冷卻以致於微粒無法有足夠的時間成長所導致。

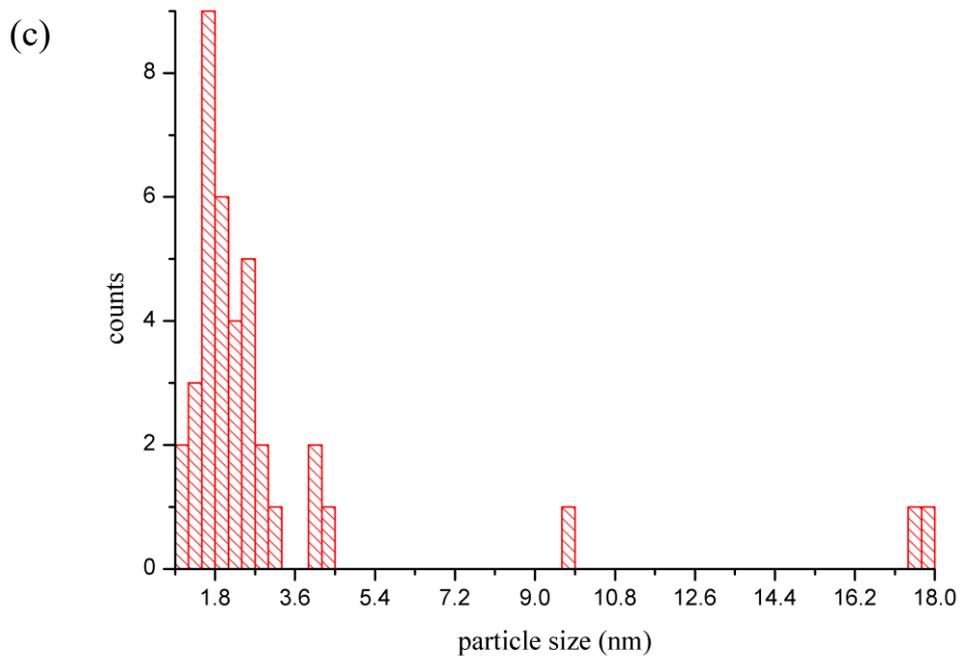
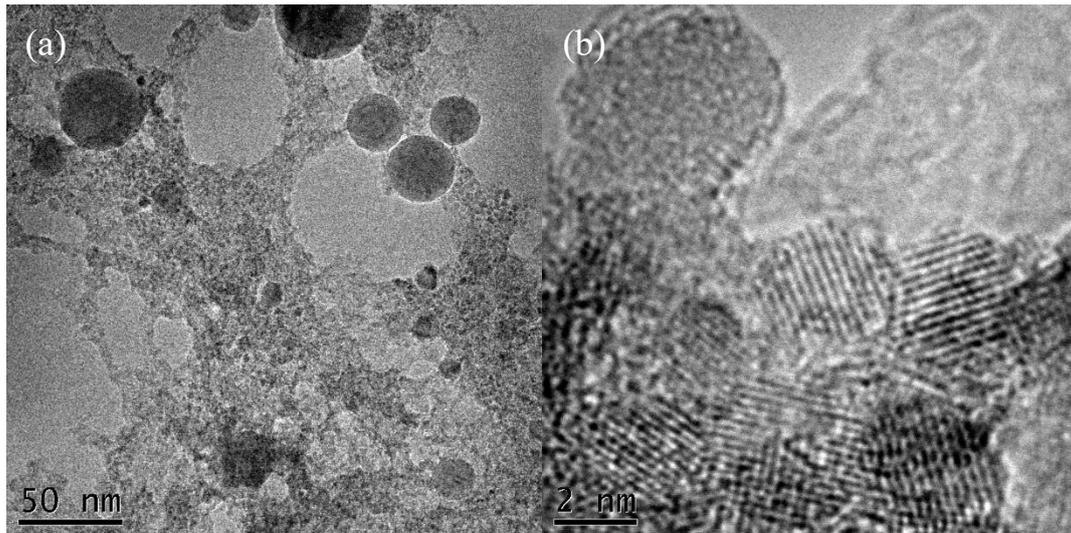


圖 4-11 LAL 製備 Ti 奈米微粒 TEM 影像及粒徑統計分佈

圖(a)中微粒尺寸差異相當大，皆呈現圓球狀；圖(b)可看出微粒中皆為單晶；圖(c)微粒平均尺寸為 2.18 ± 0.77 nm。

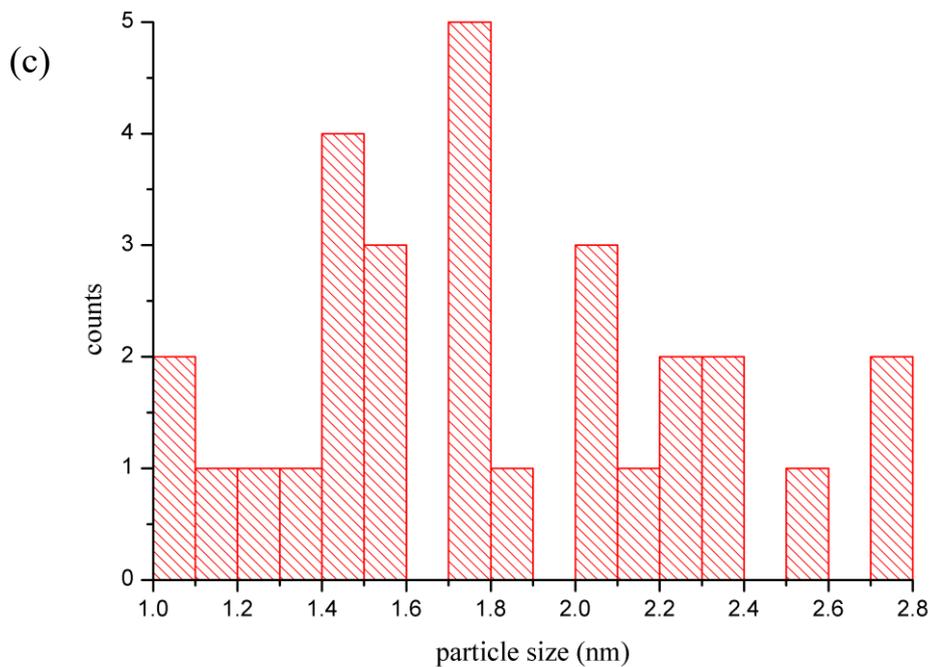
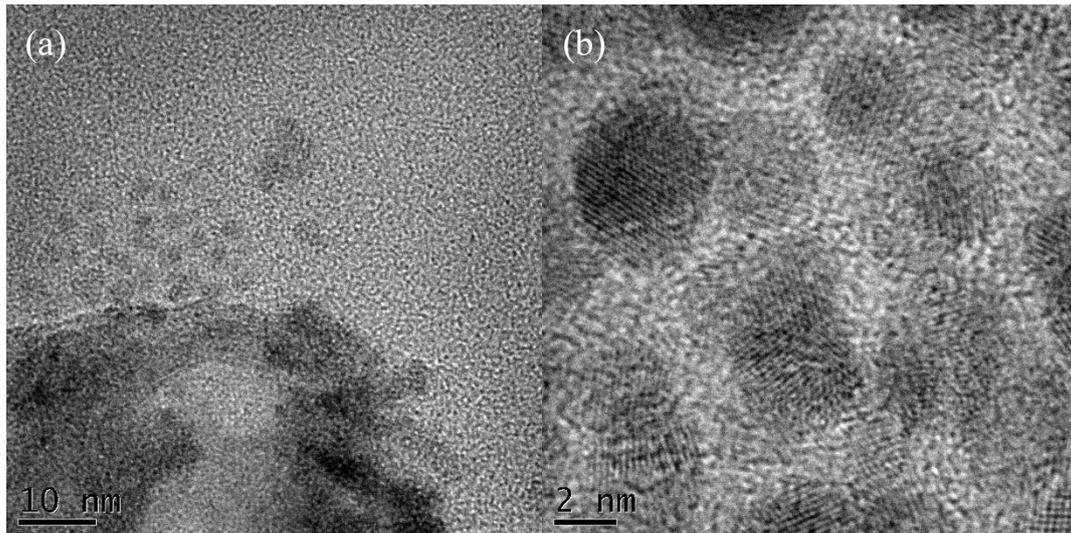


圖 4-12 LAL 製備 Ta 奈米微粒 TEM 影像及粒徑統計分佈

圖(a)中微粒團簇周圍有大量分散均勻的顆粒，皆呈現圓球狀；圖(b)可看出微粒中皆為單晶，晶格線和晶軸取向差異明確；圖(c)微粒平均尺寸為 1.80 ± 0.47 nm。

4-3 噴霧液相析出法製作奈米顆粒

在工業中已有利用噴霧器將溶液以微液滴的形式噴出，藉由加熱過程，使溶劑蒸發同時析出溶質而形成微粒再加以收集的技術。此過程有可能是化學變化（蒸發過程有伴隨化學反應）或是物理過程（純粹的溶質被析出）。其可以利用控制噴出的液滴大小來控制最後析出的樣品尺寸。然而此方法除了設備與製程較為複雜外樣品也不易收集。因此我們參考類似的概念發展出液相中噴霧析出法。

本實驗使用 NaCl 水溶液來驗證此方法的可行性。本法要成功要素為需要下列條件：1、樣品可溶於液體 A，但不溶於液體 B；2、液體 A 與液體 B 很容易互溶。在滿足前面條件下，將樣品溶於液體 A 中，並將其形成霧滴噴入溶液 B。因為液體 A 與液體 B 很容易互溶，導致液體 A 迅速溶入液體 B 而使樣品溶解度快速地降低而被析出形成微粒樣品。NaCl 可溶於水但幾乎不溶於乙醇，因此很適合來驗證此方法的可行性。我們分別使用 1、 $\frac{1}{8}$ 和 $\frac{1}{64}$ 倍濃度的飽和 NaCl 水溶液，以電動造霧機噴入酒精環境中製作奈米微粒。微粒會迅速在乙醇的環境中形成。將此含奈米微粒的懸浮液蒸乾之後，以 TEM 觀察樣品的形貌與尺寸。

圖 4-13 為以飽和 NaCl 水溶液噴霧製作的奈米微粒之 TEM 影像。可發現食鹽形成不規則但接近圓形的微粒。圖 4-14 與圖 4-15

分別為以 1/8 和 1/64 倍濃度的飽和 NaCl 水溶液製成的奈米微粒之 TEM 影像。三種濃度的 NaCl 水溶液製備之奈米微粒樣品晶粒平均尺寸依序分別為 8.5 nm、9.6 nm 和 11.0 nm。三個樣品可觀察到部分團聚的球狀微粒互相結合成較大的顆粒，其中有晶界產生。

我們可以簡單推估在以上製程條件下微粒的可能尺寸。以一滴半徑 1 μm 的飽和飽合 NaCl 水溶液滴估算，NaCl 固體密度為 2.16 g/cm³，NTP 下於水中的溶解度為 3.9 g/100 mL，可得到下式

$$(1 \times 10^{-6})^3 \times \frac{3.9}{100} \div 2.16 = \frac{4\pi}{3} R^3$$

根據此估算所生成之微粒半徑 R 應約為 0.26 μm ，若濃度較低的食鹽溶液則會得到相應半徑較小的微粒。但從圖 4-13 至圖 4-15 的 TEM 影像分析，各個濃度下所製出奈米微粒的尺寸大小都分佈在 5 到 15 nm 左右，形狀也呈現非完整的圓形。原先預期 1 倍濃度的液滴析出的微粒體積應為 1/8 倍濃度的 8 倍、粒徑則為 2 倍，1/8 倍與 1/64 倍同理，但從實驗結果觀察，其平均粒徑與溶液濃度似乎並無明顯的相關，特別是其尺寸很明顯較預期的小。推測可能霧化的液滴仍太過巨大。因為 NaCl 析出過程非常快速以致於成核速率很快。在 NaCl 水溶液的液滴進入乙醇後，在液滴與環境酒精介面上並不只一處成核，導致一個液滴同時生成不只一顆晶粒。至於為何不同濃度的食鹽水形成的微粒尺寸接近尚須進一步的探討。

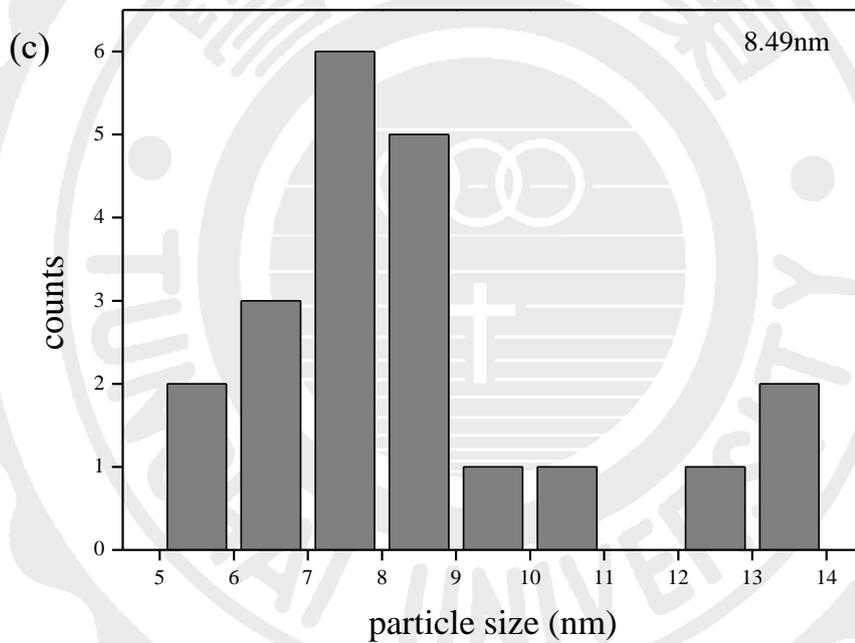
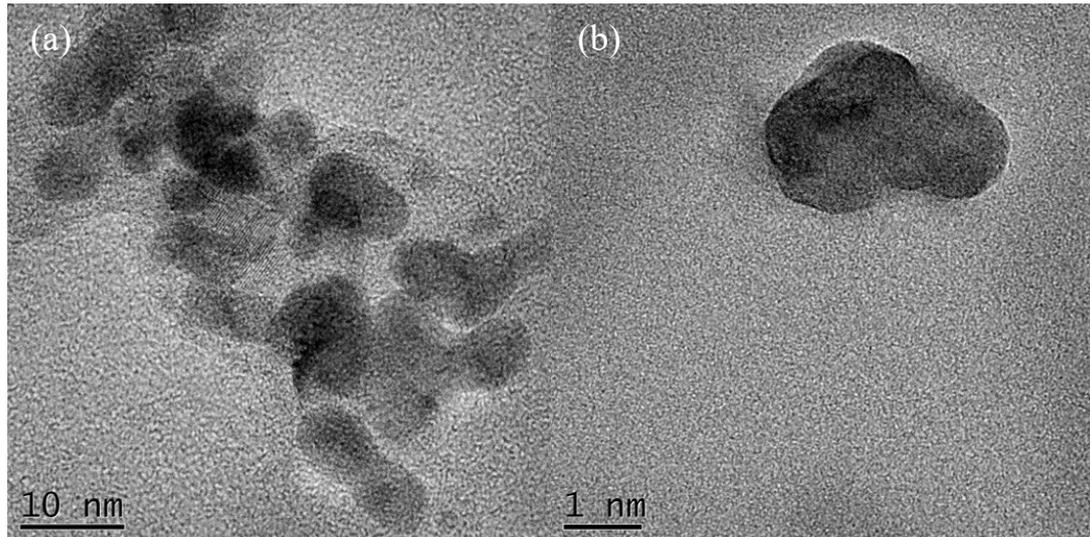


圖 4-13 1 倍濃度的飽和 NaCl 水溶液噴入酒精環境製作之奈米微粒 TEM 影像及晶粒尺寸統計分佈。

圖(a)和圖(b)TEM 可看出微粒互相結合成不規則狀的顆粒，圖(c)晶粒平均尺寸為 8.49 nm。

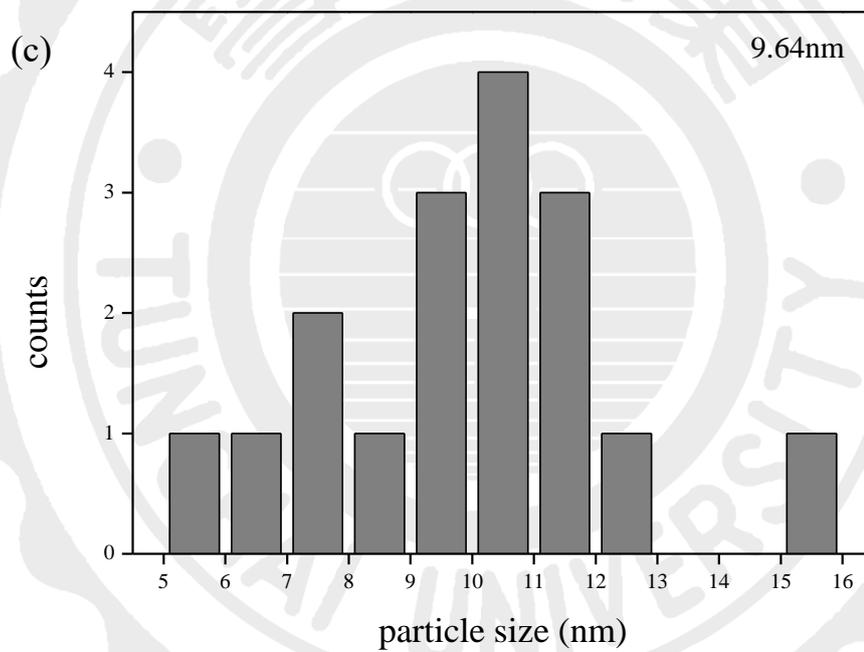
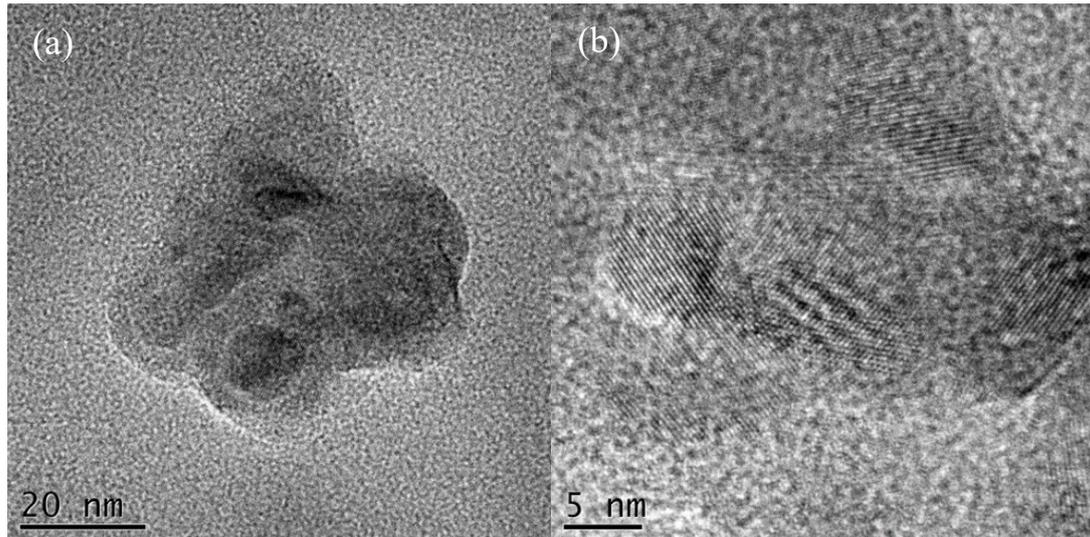


圖 4-14 1/8 倍濃度的飽和 NaCl 水溶液噴入酒精環境製作之奈米微粒 TEM 影像及晶粒尺寸統計分佈。

圖(a)和圖(b)TEM 可看出微粒互相結合成不規則狀的顆粒，圖(c)晶粒平均尺寸為 9.64 nm。

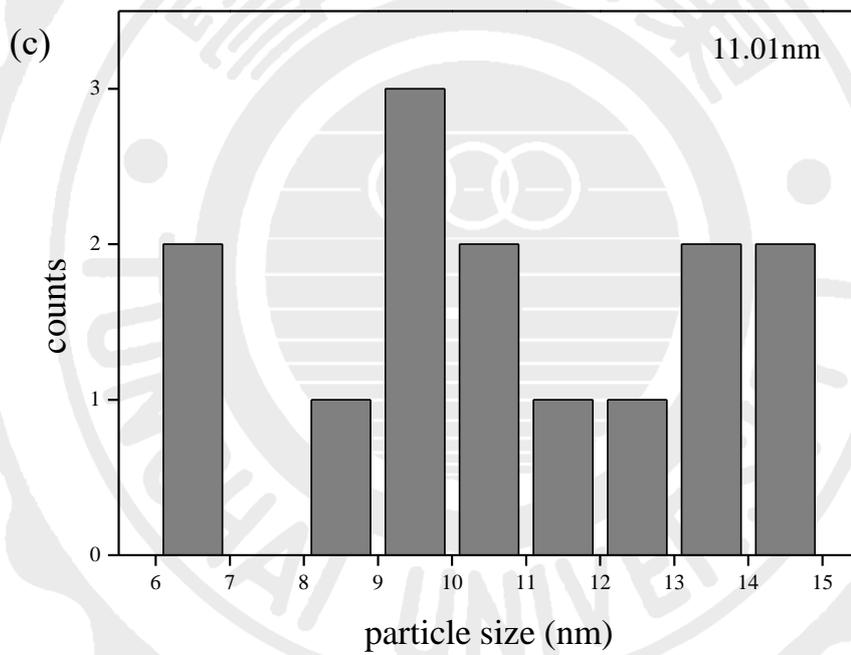
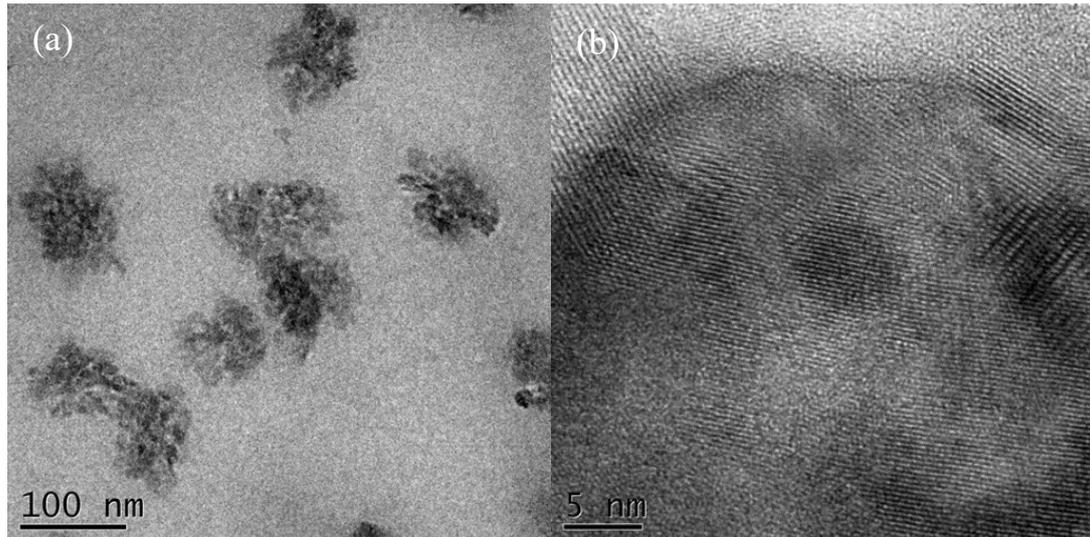


圖 4-15 1/64 倍濃度的飽和 NaCl 水溶液噴入酒精環境製作之奈米微粒 TEM 影像及晶粒尺寸統計分佈。

圖(a)和圖(b)TEM 可看出微粒互相結合成不規則狀的顆粒，圖(c)晶粒平均尺寸為 11.01 nm。

除 NaCl 外 H_2KPO_4 也有類似的特性。我們用飽和 H_2KPO_4 水溶液，同樣以造霧機分別噴入乙醇和丙酮中製備奈米微粒，其 TEM 影像及粒徑分佈見圖 4-16 和圖 4-17。我們預期丙酮較乙醇能更迅速與水互溶^[17]， H_2KPO_4 在丙酮環境中的析出速度也較快，產生的微粒尺寸應該較小。但實際在 TEM 下卻觀察到少數大顆的微粒樣品，而粒徑在 20 nm 以上的樣品又呈現中空薄殼狀，其成因可能來自丙酮或乙醇與水互溶的速度不同所導致。而丙酮環境中產生的微粒尺寸也小於乙醇環境中的樣品。另外，因為 H_2KPO_4 飽和水溶液的重量莫耳濃度小於 NaCl，導致同樣在乙醇環境中，單位時間內析出的莫耳數較低，根據 NaCl 與 H_2KPO_4 的溶解度與固體密度計算其析出微粒的體積比約為 1.72，但實驗結果明顯大於這數值，其形成機制仍有許多值得探討的地方。

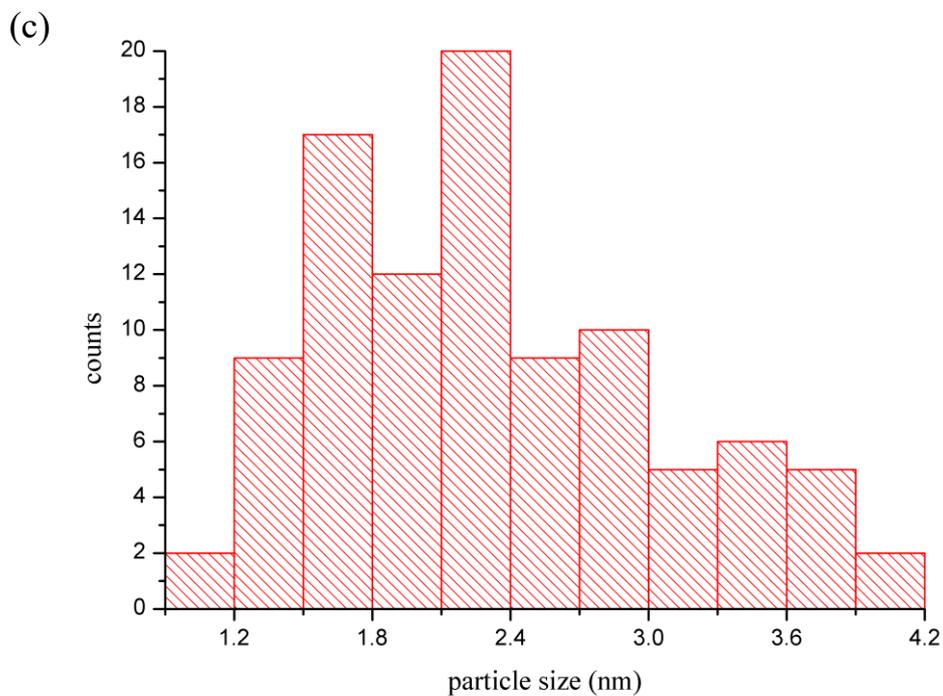
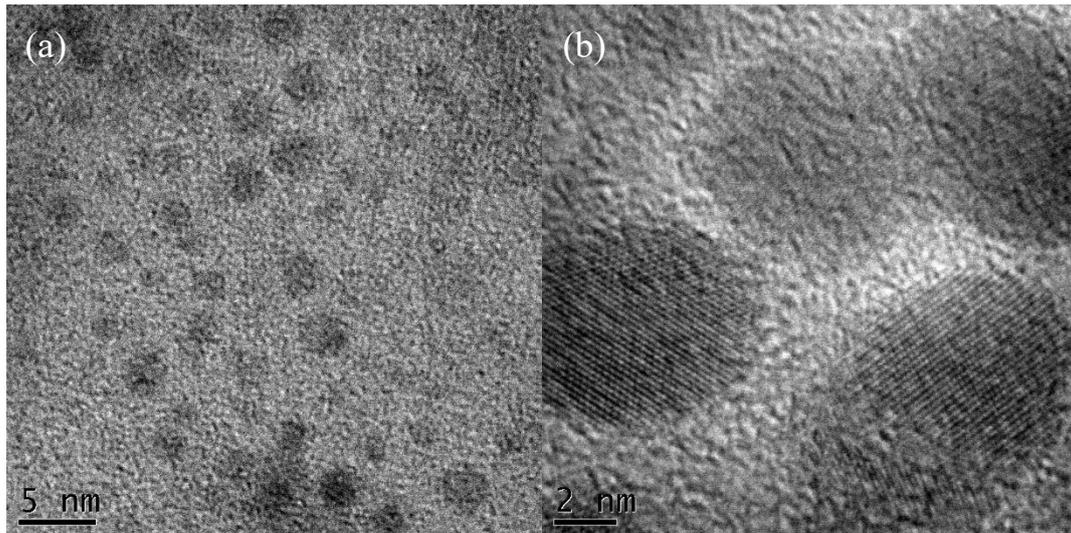


圖 4-16 飽合 H_2KPO_4 水溶液噴入乙醇環境製作之奈米微粒 TEM 影像及粒徑尺寸統計分佈。

圖(a)和圖(b)中微粒均勻分散，皆呈現圓球狀，可看出微粒中皆為單晶，晶格線和晶軸取向差異明確；圖(c)微粒平均尺寸為 2.31 ± 0.71 nm。

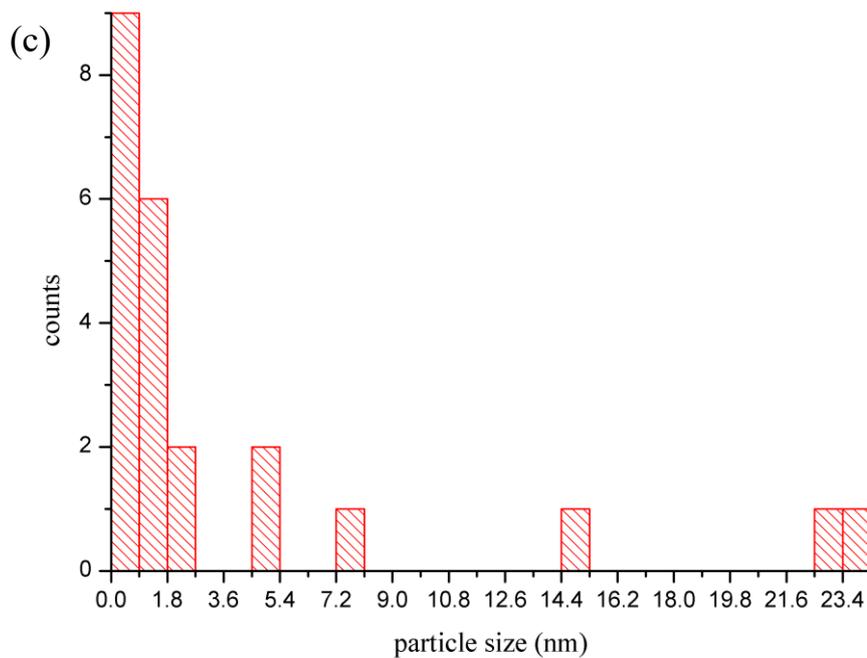
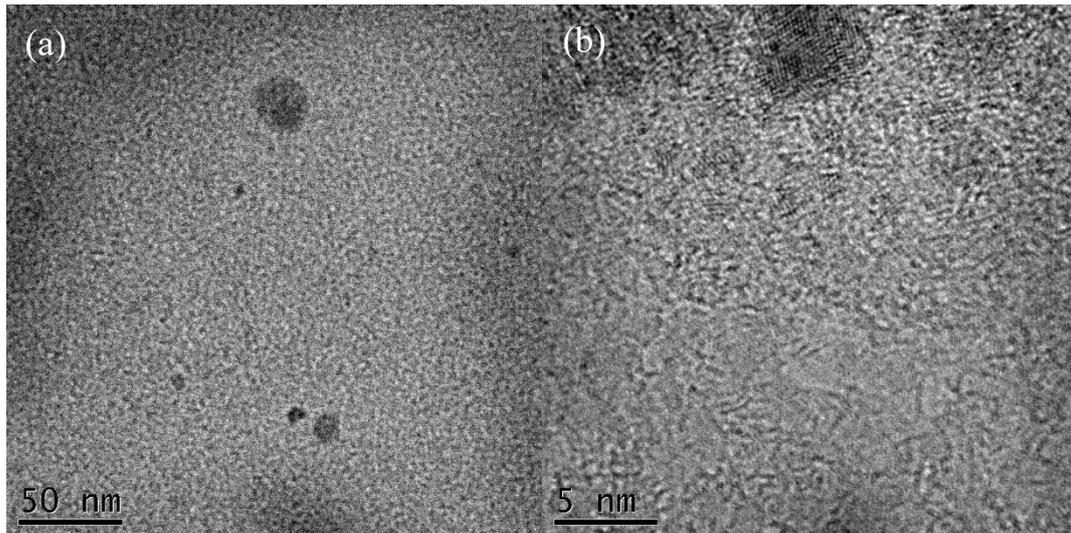


圖 4-17 飽合 H_2KPO_4 水溶液噴入丙酮環境製作之奈米微粒 TEM 影像及粒徑尺寸統計分佈。

圖(a)和圖(b)中微粒均勻分散，尺寸分佈較廣，皆呈現圓球狀，可看出微粒中皆為單晶，晶格線和晶軸取向差異明確。

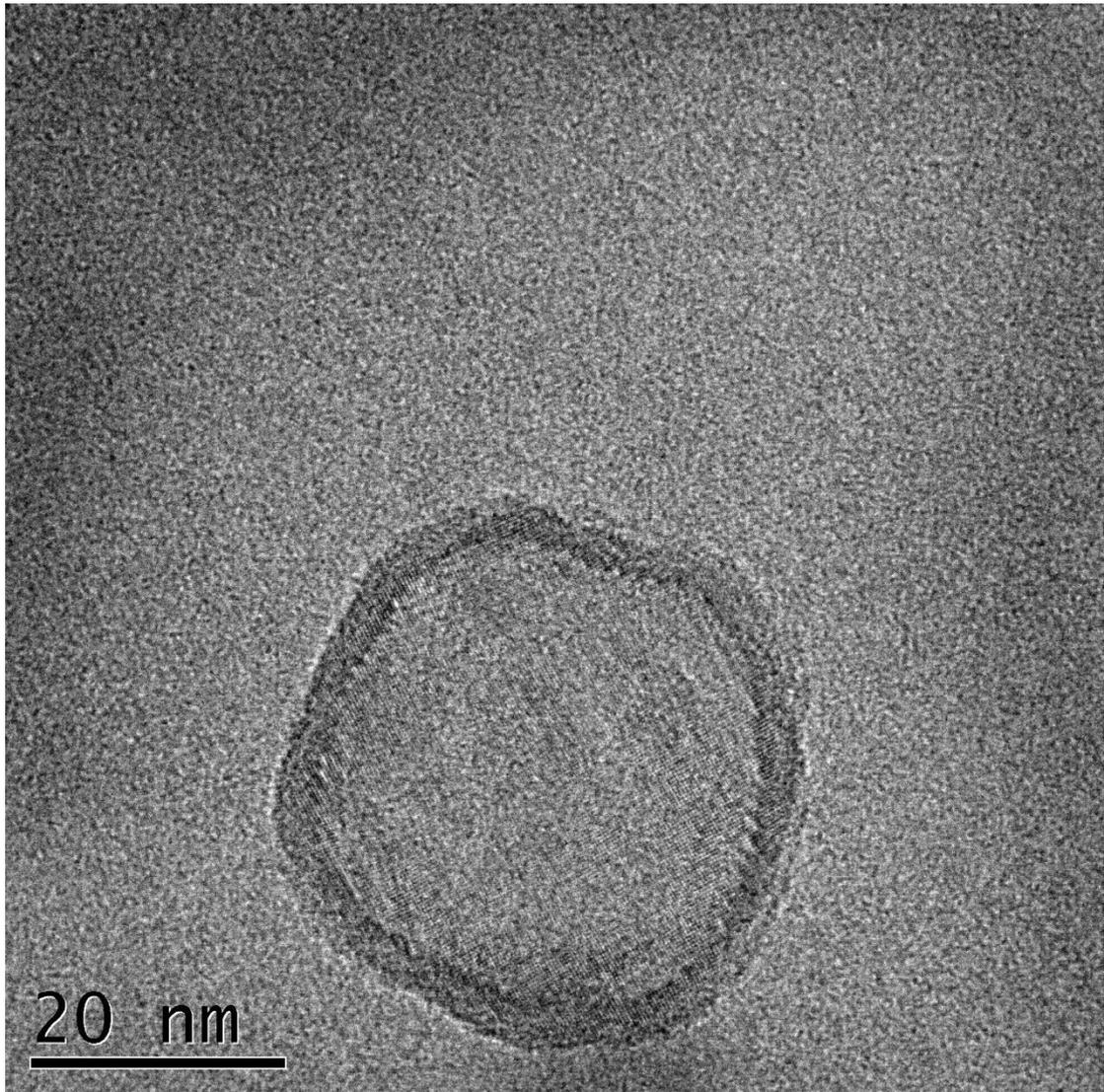


圖 4-18 飽合 H_2KPO_4 水溶液噴入丙酮環境製作奈米微粒 TEM 影像
少數呈現中空薄殼狀。

第五章 結論

本研究利用 PLD、LAL 和噴霧液相析出三種物理法製備奈米微粒，此三種製程均是“瞬時”形成微粒，所以微粒的尺寸均為奈米等級。

當利用氣相 PLD 法在極低溫的收集盤上鍍製 Ta 與 Ti 的奈米微粒時，因為金屬蒸氣與收集盤之間極大的溫度梯度，極快速的冷卻過程產生的微粒尺寸相當小。特別的是，本實驗中使用高熔點的 Ta 作為靶材時，甚至會形成非晶奈米微粒，這對純元素金屬是非常罕見的狀況。這顯示樣品是經由極快的降溫過程所形成。在本實驗中，也驗證了對 PLD 所產生的羽輝施加磁場有類似於拉長靶距的效果。

雖然在液相雷射剝蝕法中所使用的雷射功率較低，仍可成功剝蝕 Ta 與 Ti 的靶材製造奈米微粒。但從微粒的型態推估，Ta 與 Ti 從靶材剝離時應只形成熔融態，並未形成蒸氣狀態，所以均能形成單晶的奈米微粒。但因 Ta 的熔點較高因此其平均粒徑較小。

脈衝雷射照射塊材產生的羽輝，主要是將熱傳導給工作氣體或基板達到散熱的效果，而 LAL 製備奈米微粒的過程中，熔融態的材料在液相中冷卻時與周圍環境之間的溫度梯度並不如預期中的大，

導致 LAL 製備的奈米微粒尺寸略大於 PLD 的樣品，而在 PLD 中不易形成晶粒的 Ta，在 LAL 中反而成長為尺寸均勻的單晶奈米微粒。

在噴霧液相析出製備奈米微粒的部分，由於使用的兩種溶劑互溶的速度極快，因此雖然使用不同濃度的水溶液來製造微粒，但所獲得的微粒尺寸均較預期的結果小，而且與溶液濃度無明顯相關。溶液中溶質的溶解度及不同溶劑之間互溶的速度，應是影響微粒尺寸的主要因素。但目前的噴霧器所產生的液滴尺寸可能過大，以致於在同一個液滴中會同時形成數個奈米微粒。

參考文獻

- [1] 周瑞发、韩雅芳、陈祥宝，(2003)。纳米材料技术。北京：國防工業出版社。
- [2] Steven H. Simon, (2012). Lecture Notes for Solid State Physics (3rd Year Course 6): Hilary Term 2012. Oxford University.
- [3] 王世敏、许祖勋、傅晶，(2002)。纳米材料制备技术。北京：化学工业出版社。
- [4] 黃豐欽，(2006)。CeAl₄超微粒之製作與物性研究。東海大學碩士學位論文。
- [5] 詹育霖，(2009)。Ce₃Pt₄奈米微粒的製作與磁特性研究。東海大學碩士學位論文。
- [6] 葉日旭，(2010)。CeAuAl₃奈米微粒的製作與磁特性研究。東海大學碩士學位論文。
- [7] 蔡德穎，(2012)。CeAuAl₃與CePtSi合金的尺寸效應。東海大學碩士學位論文。
- [8] Roberto Teghil, Luciano D'Alessio, Angela De Bonis, Agostino Galasso, Neluta Ibris, Anna Maria Salvi, Antonio Santagata, and Patrizia Villani, (2009). Nanoparticles and Thin Film Formation in Ultrashort Pulsed Laser Deposition of Vanadium Oxide. The Journal of Physical Chemistry A 2009 113 (52), 14969-14974.
- [9] 张国顺，(2006)。现代激光制造技术。北京：化学工业出版社。

- [10] William D. Callister, Jr., David G. Rethwisch 原著；陳恒清、楊子毅、張柳春譯，(2013)。材料科學與工程；譯自：Fundamentals of materials science and engineering : an integrated approach, 4th edition. 新北市：歐亞書局；原出版者：John Wiley & Sons Inc。
- [11]張尚達，(2010)。鎢奈米顆粒膜之製作與研究。東海大學碩士學位論文。
- [12]鍾尹之，(2017)。以瞬間蒸發法製備奈米微粒之研究。東海大學碩士學位論文。
- [13]國科會精密儀器中心，(2004)。材料電子顯微鏡學。全華圖書。
- [14]L. Reimer, (1984). Transmission Electron Microscopy. Berlin: Springer-Verlag.
- [15]Yong Zhang, Ting Ting Zuo, Zhi Tang, Michael C. Gao, Karin A. Dahmen, Peter K. Liaw, Zhao Ping Lu, (2014). Microstructures and properties of high-entropy alloys. Progress in Materials Science, Volume 61, April 2014, Pages 1-93.
- [16]J. Zbasnik, M. Mahnig, (1976). The electronic structure of beta-phase palladium hydride. Zeitschrift für Physik B Condensed Matter, March 1976, Volume 23, Issue 1, pp 15–21.
- [17]Shaoxian Song, Changsheng Peng, (2008). Viscosities of Binary and Ternary Mixtures of Water, Alcohol, Acetone, and Hexane. Journal of Dispersion Science and Technology, 29:10, 1367-1372.