

東海大學物理學系

碩士論文

指導教授：蕭錫鍊 博士

氮化鎵奈米線之結構分析

*Structure Analysis of GaN Nanowires*

研究生：林建翰 撰

中華民國九十九年二月

# 東海大學碩士班研究生

## 論文口試委員審定書

物理學系 碩士班 林建翰 君所提之論文

(中文) 氮化鎵奈米線之結構分析

(英文) Structure Analysis of GaN Nanowires

論文口試委員會

召集人

江雨龍 (簽章)

委員

林慶信

曹慶行

蕭錫鍊

楊子翔

中華民國 99 年 1 月 20 日

東海大學碩士班研究生  
論文指導教授推薦書

物理學系 碩士班 林建翰 君所提之論文

論文題目：

(中文) 氮化鎵奈米線之結構分析

(英文) Structure Analysis of GaN Nanowires

係由本人指導撰述，同意提付審查。

指導教授 葉錫鏞 (簽章)

99年 1月 20日

## 致謝

本篇論文得以完成，必須先感謝我的指導教授蕭錫鍊老師，在這漫長的三年半的時光裡，不論是學業上、實驗上甚至是人生的方向上，對我的諄諄教誨及不斷的鞭策。雖然這些日子中實驗不斷的碰壁，但是老師總是像朋友一樣的對我們提出關懷及建議，讓我學習到如何面對壓力而且不再害怕新的事物，才得以撐過那段徬徨的時光。

接著我要感謝學長展源、譙毅、濬澤的對我的教導以及同學家宏、兆陞、尚達的一起奮鬥，還有學弟勤傑、傑倫、冠瑜、紀羽、銘慶、宗益、英儒、尚耘、奕松以及建勳、正庸、永貞、怡鍵、卓俐，常常帶食物、飲料給我、幫忙我分析樣品以及一起討論實驗，因為有你們喧鬧的陪伴而讓我枯燥的實驗生活，變的較為豐富及快樂。還要感謝中興大學的泰照學長對我的照顧，非常謝謝你每次送來的冷飲以及問候。接著我還要感謝十多年來最好的朋友師豪、榮輝、任宏及秉宏，感謝你們時常聽我的抱怨以及適時的鼓勵。最後最要感謝的是我的父母及兄長，這二十多年來的栽培以及這三年半來在經濟、生活上的援助，除了時時刻刻的關懷還對於我的任何決定都相當的支持，在此謹以此篇論文獻給我所有陪伴我的家人及好朋友們。



(a)平滑氮化鎵奈米線.....	24
(b)扭曲氮化鎵奈米線.....	24
(c)扭曲與平滑相互轉換結構.....	27
第四章 乙炔對於合成氮化鎵奈米線之影響.....	41
第一節 動機.....	41
第二節 乙炔參與反應之推測.....	41
第三節 結果與討論.....	42
第五章、結論.....	49
參考文獻	

## 中文摘要

許多研究團隊使用各種方法合成氮化鎵奈米線時，常常觀測到具有較為不同型貌之奈米線存在於樣品中，而研究此類相異形貌的氮化鎵奈米線之結構以及其可能產生之因素之團隊卻僅有少數。我們認為，若要合成高一致性形貌之奈米線，是無法避開這類結構不談的。

在本研究中，使用固態鎵放置於單邊開口之小型爐管中，通入乙炔、氫氣以及氨氣等氣體合成氮化鎵奈米線，經由掃描式電子顯微鏡以及穿透式電子顯微鏡觀測發現，樣品中包含著平滑奈米線以及具有扭曲形貌之副產物出現，而扭曲形貌之奈米線能明顯看見條紋及雙晶之晶面。當仔細的觀察條紋於高解析之穿透式電子顯微鏡影像，就能觀測類閃鋅結構的堆疊。類閃鋅與 wurtzite 結構交互堆疊之類超結構將對繞射圖案產生影響。另外，由選區繞射圖案中具有被拉長之點，意味著應力存在奈米線中。因此我們推測雙晶以及類閃鋅結構(堆疊錯誤)是由於奈米線中之應力而產生的，而應力可能是由於乙炔之擴散或是造成之缺陷所產生。

## Abstract

One-dimensional nanostructures such as nanowires, nanotubes and nanocoils have attracted significant attention over the past decades due to their interesting geometric configurations and promising applications in many fields. However, nanowires with zigzag or helical structures were usually found inside the straight products. In this study, straight, zigzag and straight-zigzag gallium nitride (GaN) nanowires were synthesized in a tube furnace via vapor phase transport using Au as a catalyst and solid Ga source on n-type (100) Si substrates.

GaN nanowires with morphologies were successfully synthesized in a tube furnace via vapor phase transport using Au as a catalyst and solid Ga source. Detailed structural characterizations have been carried out using scanning electron microscopy, atomic force microscopy, electron diffraction and high resolution transmission electron microscopy. The measured crystal spacing revealed that the stacking of the planes is different and indicated the insertion of zinc-blende-like stacking faults in wurtzite planes. Moreover, it is found that a dividing line on the surface of the zigzag nanowires along its growth direction. Further atomic structure characterizations suggest that the zigzag nanowires possess a bicrystal structure. The orientation relationship between these two crystalline domains is tilted about 60 degree. And the lattice mismatch between these two crystals is about 5%. The most significant feature is the presence of intense zinc-blende-like stacking in the wurtzite planes. The high concentration of stacking faults give rise to the local changes in the crystal structure and result in the residual stress along the twin boundary are believed to be the driving force for the formation of zigzag morphology.



## 圖表目錄

表 3-1：本文中合成氮化鎵奈米線之條件。.....	31
表 4-1：利用換置鎵源以及碳源合成奈米線之六種條件。.....	48
圖 1-1：(a)(b)皆為美國亞特蘭大喬治理工學院的 Z.L. Wang et al. 在 2003 年所製備出的氧化鋅奈米帶，右側為假設其極性的外觀視作一扁平又長電容示意圖，計算其總能後獲得奈米線需螺旋而得到下方同心圓繞圈之結構，最右側圖形表示其繞圈並同時沿著軸向上成長即成螺旋形貌。.....	10
圖 1-2：(a)表催化金屬與頸部的角度以及張力對於質心位置(b)(c)(d)表示質心位置不同時催化金屬液滴將會做的微擾行為軌跡。.....	10
圖 1-3：左圖顯示中國北京清華大學 H. Wang et al. 成長出延著成長方向延伸的一分界線的一維奈米結構外觀，(a)表兩延伸不同方向夾一 60 度的夾角(b)表(a)圖之雙晶之原子堆疊示意圖，(c)及(d)分別為不同區域之放大影像，可以看見雙晶之晶面皆與[10-10]夾約 30 度。.....	11
圖 1-4：由於晶格錯位(lattice mismatch)造成的殘留應力(residual stress)而形成分界線的左右兩邊造成壓力以及張力，因而形成不同方向的扭轉造成奈米線的鋸齒外觀，因此奈米線的形成就如圖 G1-G2-G3-G2-G1 的結構扭轉延伸。.....	11
圖 1-5：2005 年由日本國家材料科學機構的 J. Zhan et al. 所合成出之氧化鎵螺旋奈米線，上端之影像為低倍率之氧化鎵奈米線之影像。左側為高倍率之原子影像明顯能看見由上下兩側為完美之結晶，並夾一富含缺陷之區域，右側為螺旋錯位之示意圖。.....	12
圖 1-6：於 1080 度的高溫中混合 1 克的鎵以及氧化鎵，將金鍍在 p 型矽基板上做為催化劑，並通入氫氣、氮氣所合成出之氮化鎵奈米線，不難發現樣品中具有之字型奈米線。.....	13
圖 1-7：2008 年由韓國大學之 Han Sung Kim et al. 利用鎵以及氮化鎵之粉末通入氮氣所合成出之螺旋奈米線。.....	13
圖 1-8：2008 年由中國大陸之 Sci-tech 大學的 M. Lei et al. 利用蝕刻氧化矽而未使用催化金屬之方法所合成出之氮化鎵鋸齒奈米結構。.....	13
圖 2-1：晶格中之布拉格繞射示意圖。.....	18
圖 2-2：X 光繞射儀 (x'pert MRD Pro PANalytical X'Pert MPD system).....	19
圖 2-3：電子束與試片之作用，掃描式電子顯微鏡主要觀測的為二次電子以及背向散射電子。.....	19
圖 2-4：穿透式電子顯微鏡之剖視圖。.....	20
圖 2-5：掃描式電子顯微鏡之外觀以及內部架構示意圖。.....	21
圖 2-6：濺鍍系統之外觀圖以及電漿撞擊靶材示意圖。.....	21

圖 2-7：低壓化學氣相沈積儀之設備圖。.....	23
圖 3-1：金鎔之二元二相圖，可以由圖中看到當製程溫度為 800 以上時，催化合金將會互融而成液態。.....	30
圖 3-2：將金屬鎔置於單邊開口之小型石英爐管底端，將其開口朝向矽基板，其間隔約 4.8mm，而閉口處與面向氣體流向由閉口處之示意圖。平滑形貌兩種奈米線。.....	31
圖 3-3：合成出之氮化鎔奈米線的 X 光繞射圖案，由圖中明顯看到 wurtzite 之鋒包以及類似於閃鋅結構的鋒包。.....	31
圖 3-4：合成出之氮化鎔奈米線的掃描式電子顯微鏡影像，左側之上方為橫切面、下方為下視圖，右側為兩者之藍色方框區域之放大影像，明顯看見扭曲以及平滑之奈米線。.....	32
圖 3-5：掃描式電子顯微鏡對應不同形貌奈米線之橫切面影像(a)扭曲奈米線、(b)平滑奈米線、(c)扭曲轉換平滑奈米線、(d)平滑轉換扭曲奈米線。.....	32
圖 3-6：平滑及扭曲奈米線之直徑分佈圖。.....	33
圖 3-7：取樣直徑分佈圖之影像，扭曲以及平滑奈米線並無太大區別。.....	33
圖 3-8：平滑及扭曲奈米線之長度分佈圖。.....	34
圖 3-9：取樣長度分佈圖之影像，明顯看出頂端部份多屬於扭曲之奈米線。.....	34
圖 3-10：氮化鎔奈米線之低倍率的穿隧式電子顯微鏡影像(a)平滑奈米線(b)扭曲形奈米線。.....	35
圖 3-11：未使用小型石英爐管所合成出之平滑奈米線之外觀及繞射圖案。.....	35
圖 3-12：平滑奈米線之成長方向示意圖以及其繞射圖案。.....	36
圖 3-13：由圖 3-11 藍色方框之放大影像，平滑氮化鎔奈米線的穿隧式電子顯微鏡影像以及繞射圖形。.....	36
圖 3-14：由調整綠色以及藍色區域之焦距發現奈米線之外觀應是具有扭曲之高低起伏的形貌，因此對特定端調整清晰之焦距時，另一側之原子影像將成線狀。.....	37
圖 3-15：(a)鋸齒氮化鎔奈米線的穿隧式電子顯微鏡影像，紫色方框內為圖(b)之選區繞射所選之區域，箭頭為紫色區域末端之軸向方向之成長方向(c)繞射圖形之方向，繞射點可以畫成兩個[2-1-10]面的六角形，由中心軸旋轉約 10 度。(d)繞射圖型中可以看出四個最靠近中心電子束的亮點，將騎與平行軸上之小點連結成長方形可看見其軸向對稱的特性。.....	38
圖 3-16：原子堆疊錯誤之圖形，圖中原子之堆疊方式由藍色部分為 wurtzite 結構之 ABAB 堆疊，轉為紅色為類閃鋅狀結構之 ACAC 之堆疊，而形成圖中之明暗條文。.....	39
圖 3-17：由低倍率影像之放大圖及較高倍率之影像中可以明顯看見，由紅色箭	

頭標示之條紋位置即是堆疊錯誤之位置。.....40

圖 3-18：平滑奈米結構轉為鋸齒之穿透式電子顯微鏡之小倍率影像，圖中奈米線原本沿著 $[01-10]$ 方向成長，當堆疊錯位成長 $\approx 25$ 奈米後，奈米線先沿著晶界之方向 $[01-1-1]$ 前進，而後開始彎曲而形成鋸齒結構，其成長方向沿著 $[01-1-1]$ 成長，但能觀測到晶界上下些微的轉向(圖中藍色之箭頭)。.....40

圖 3-19：圖 3-18 中堆疊錯位開始之位置，(a)中右下為圖中橘色方框之傅立葉轉換圖案，平滑奈米線沿著 $[01-10]$ 之方向成長，而晶界延 $[01-1-1]$ 方向延伸。；(c)中右側已經出現明顯之類閃鋅堆疊的部份，(d)(e)為左側(1)之較少類閃鋅堆疊之放大影像及傅立葉轉換圖案(f)(g)為右側(2)之類閃鋅結構較多放大影像及傅立葉轉換圖案，右下為左側較少錯位之堆疊的富立葉轉換圖案，可以看見(g)的圖案明顯出現點與點之間的條紋，而(e)則為明顯的點。.....41-42

圖 3-20：扭曲轉換平滑之奈米線，圖中平滑部份同樣朝 $[10-10]$ 之方向成長，之綠色方框放大影像能明顯看出奈米線之堆疊仍為 wurtzite 之 ABAB 堆疊而傅立葉轉換圖案也仍然為點之影像，而下方扭曲部份之堆疊出現明顯之類閃鋅結構，傅立葉轉換圖案也開始出現條紋。.....43

圖 4-1：上圖為未通入乙炔合成五個小時之氮化鎵奈米線，下圖為通入乙炔合成一小時之氮化鎵奈米線，兩者明顯在成長速度、直徑以及形貌都有著明顯的差別。.....48

圖 4-2：將碳粉與固態鎵放置在一起而不使用乙炔所致被出之樣品的掃描式電子顯微鏡圖，左側為橫切面，右側為下視圖。.....49

圖 4-3：使用甲烷取代乙炔通入製程所製成的樣品之掃描式電子顯微鏡圖，左側為橫切面，右側為下視圖。.....49

圖 4-4：不通入乙炔的成長樣品的掃描式電子顯微鏡圖，左側為橫切面，右側為下視圖。.....49

圖 4-5：氧化鎵粉末取代固態鎵，與碳粉合成氮化鎵奈米線之掃描式電子顯微鏡圖，左側為橫切面，右側為下視圖。.....50

圖 4-6：氧化鎵粉末取代固態鎵並提升乙炔流量為 20sccm 所合成之奈米線掃描式電子顯微鏡圖，但卻無法合成出氮化鎵奈米線，左側為橫切面，右側為下視圖。.....50

圖 4-7：將液態鎵放置於雙氧水中煮沸 30 分中後成長出之氮化鎵奈米線的掃描式電子顯微鏡圖，左側為橫切面，右側為下視圖。.....50

圖 4-8：摻入乙炔及未摻入乙炔之假設模型：(a)通入之碳包覆住催化合金而造成與氧化鎵反應獲得一額外增加氮化鎵之析出，而造成析出速度增快之能力，除了使得成長變快之外尚具有抑制催化合金大小以及縱向成長的能力。(b)未通入碳使得鎵在成核時因為析出速度較慢，造成催化合金尺寸較大以及成長速度較低。.....51

# 第一章 緒論

## 1-1 背景介紹

在這個合成奈米線百家爭鳴的時代，人們發展出相當多合成奈米線之方法，如：微波輔助法(microwave-assisted)[1]、化學氣相沈積法(chemical vapor deposition)[2]、分子束磊晶(Molecular beam epitaxy)[3]、電漿輔助氣相沈積(plasma vapor deposition)[4]、…等，皆是相當常見用來製造出各種材料以及各種形貌的一維奈米結構。在合成奈米線之研究中許多團隊又以控制合成出之奈米線直徑、長度、方向性之成長為較熱門之目標，例如使用：圖案(pattern)製作催化金屬[5]、陽極氧化鋁(anodic aluminum membrane, AAM)[6]、選用高匹配的基板[7]…等方式來達到合成高方向性及平滑外觀之奈米線。但是大多數團隊在合成高度一致性形貌之奈米線時，通常選擇成長較好之區域進行探討，而刻意的忽視其他較為不同形貌之奈米線，而這類不同形貌之奈米線在製作一維氧化鎵[8]、氧化鋅[9]、氮化銦鎵[10]、氮化鋁[11]…等多種材料中都曾被發現到，其形貌分別有：扭曲(Zigzag)、螺旋(Helical)、彈簧(Spring)、帶狀(Belt)…等之一維奈米結構，以下將介紹幾種由各個團隊刻意或無意所合成出之具有各類形貌的一維奈米結構，以及如何解釋此一結構產生的原因。

美國亞特蘭大喬治理工學院的 Z.L. Wang et al. 於 2003 年合成出的氧化鋅奈米帶[12]，為一直徑約 20~30 nm、右旋向上旋轉的一維非軸向對稱之奈米結構(如圖 1-1)，其外型如彈簧且仍為單晶結構。文章中提到，”由於帶正電的鋅(0001)以及帶負電的氧(0001)產生之極化面，導致正常的偶極矩以及自發性極化就像是表面能上之分離。為了保持結構的穩定，此一極化面通常會造成大規模的重組，但此一氧化鋅(0001)面卻為一個例外，非但沒有重組而且表面還相當的平整。”說明奈米帶之結構具有極矩生成，但是此一極化造成的(0001)極化面並沒有因此造成形貌的重整，反而相當的平整。文中還提到”由於此一很薄的奈米帶，與奈米帶垂直的自發性極化將導致奈米結構呈螺旋成長。”Z.L. Wang et al. 認為，此一奈米結構內的極化現象將不是造成奈米結構之大規模重組，而是造成螺旋成長。Z.L. Wang 利用總能的分析來解釋此一現象，首先假設此一自發性偏極的奈米帶由上平面和下平面的電荷比作一個平面電容器。令此一平面電容(長度為 L 寬度 W 厚度 t)被向上捲成圓筒狀電容器(內部半徑 R1，外部半徑 R2，有效半徑為  $R=(R1+R2)/2$ )如圖 1-1(a)所示，假如此一結構比圓筒的有效半徑小的多，而表面電荷密度( $\sigma$ )在捲前捲後皆相同，那麼靜電能的差異就是圓筒及平面之間的差值。

差值由以下式子表示之：

$$\Delta E_{\text{electro}} \approx -\frac{\pi W \delta^2}{\epsilon \epsilon_0} t^2 \quad (1)$$

，其中  $\epsilon$  表介電係數，基於彈性理論，彈性能儲存在此一均勻的圓筒內。表示為：

$$\Delta E_{\text{elastic}} \approx -\frac{\pi W Y}{24R} t^3 \quad (2)$$

，式中  $Y$  值奈米帶的彎曲模擬數值。因此我們由(1)以及(2)式可以得到變化的總能為：

$$\Delta E \approx -\frac{\pi W \delta^2}{\epsilon \epsilon_0} t^2 + \frac{\pi W Y}{24R} t^3 \quad (3)$$

由式子(3)我們可以得到當  $\Delta E = 0$  時，我們能得到一厚度與半徑的臨界比值，表示為：

$$\alpha \equiv \left(\frac{t}{R}\right)^* = \frac{24\delta^2}{\epsilon \epsilon_0 Y} \quad (4)$$

經由計算獲得  $Y$  以及  $\epsilon$  值後，即可算得此一  $\alpha$  值，並與實際值比較後發現所有的值皆是小於  $\alpha$  的，也就是說由於自發性偏極造成的能量將會對奈米面的捲曲形成奈米環-是能量上較為傾向的結構。而螺旋狀的結構則是因為沿著  $a$  軸的成長與捲曲同時發生因而造成此一結構，如圖 1-1 右側所示。

而美國愛達荷州大學的 D. N. McIlroy et al. 提出當金屬催化頭於奈米線頂端因偏斜造成 contact angle antiscopy (CAA)[13]，

由圖 1-2(a)可見多個介面的表面張力造成一黏滯力產生，也就造成奈米線的螺旋成長如圖 1-2(b)所示可以看見，當 $\Delta=0$ 時，就表示金屬催化頭於頂端並未偏斜，因此並沒有造成微擾，但當 $\Delta=0.25$ 時即可發現圖 1-2(b)中呈現傾斜的橢圓形，黏滯力的功產生差異，因此將形成微擾，而螺旋因而產生。

2007 年，中國北京清華大學 H. Wang et al. 由鋁粉放置於石墨爐管中加熱至 1250 度並通入超高純度氮氣成長氮化鋁(AlN)奈米線於碳化矽基板上[11]，成長出的樣品除了具有週期性的鋸齒外觀，還能觀測到朝成長方向延伸的一分界線，如圖 1-3，因此他們認為此一奈米線具有雙結晶結構。圖 1-3(a)中，此一分界線由兩個平面夾角 61.6 度。他們認為，奈米線的組成是由於晶格錯位(lattice mismatch)造成的殘留應力(residual stress)而形成雙晶，並造成左右兩邊之壓力以及張力不平均，而形成不同方向的扭轉造成奈米線的之字的外觀，因此奈米線的形成就如圖 1-4 所繪的 G1-G2-G3-G2-G1 結構扭轉延伸。

以及 2005 年由日本國家材料科學機構的 J. Zhan et al.[8]使用置入氧化鎵以及氮化鎵粉末的石墨坩堝，放置於垂直於感應爐管中心區域，加熱至 1200 度成長的氧化鎵( $Ga_2O_3$ )奈米線，Zhan 發現樣品中有鋸齒形以及少量的螺旋形奈米結構。其中鋸齒奈米線是由三個區

塊形成的，而這三個區塊是由兩個完美結晶的鏡像結構夾著一富含缺陷的區塊構成，螺旋形奈米線則是自然結晶而成。當樣品內的提供鎘之速度過快或是不足時，就很容易造成缺陷區塊產生。或是造成螺旋錯位而使螺旋奈米線產生，如圖 1-5。

這類不同形貌之奈米線不僅在各種材料合成時被發現，合成氮化鎘奈米線也同樣發現過這類結構，圖 1-6，2005 年加拿大西部安大略大學 X. T. Zhou et al. 成長之字形氮化鎘奈米線[14]，於 1080 度的高溫中混合 1 克的鎘以及氧化鎘，將金鍍在 p 型矽基板上做為催化劑，並通入氫氣、氮氣在 200 torr 的壓力下成長兩個小時。以及圖 1-7，Han Sung Kim et al. [15] 使用純度 99.999% 的鎘以純度 99.99% 的氮化鎘粉末放置在石英爐管內分別加熱 1000 度以及基板 800~850 度並通入 50sccm 之氮氣，合成出高比例的之字形氮化鎘奈米線。圖 1-8 為 2008 年 M. Lei et al. 於 Applied surface science 所發表無催化金屬合成之鋸齒氮化鎘奈米線[16]，利用固態鎘於 820 度成長在氧化矽基板上，也合成出鋸齒形貌之奈米線。由上述團隊以各種鎘源、不同的系統或不同之成長方法都會出現這類不平整外觀之結構。

## 1-2 動機

由上述之簡介能夠發現，此類奈米線形成之因素大致上分為(1)



奈米線之極性面影響、(2)催化合金之微擾、(3)殘留應力之影響等，而不論是使用哪種方法合成氮化鎵奈米線或是使用哪一種系統，似乎都很難避免合成出這類相異形貌之副產物。同樣地，當我們使用固態鎵放置於小型石英爐管中，通入氫氣、氮氣及乙炔的合成方法也具有這類結構的奈米線，為了合成出形貌高一致性的氮化鎵奈米線，研究這類奈米線之結構以及形成因素是不能避而不談的。因此在本文中，將分成兩個部份，其一是使用 X 光繞射儀、掃描式電子顯微鏡以及穿透式電子顯微鏡對此類奈米線進行形貌以及結構上之分析，其二將進一步了解、討論此一結構可能形成之原因。

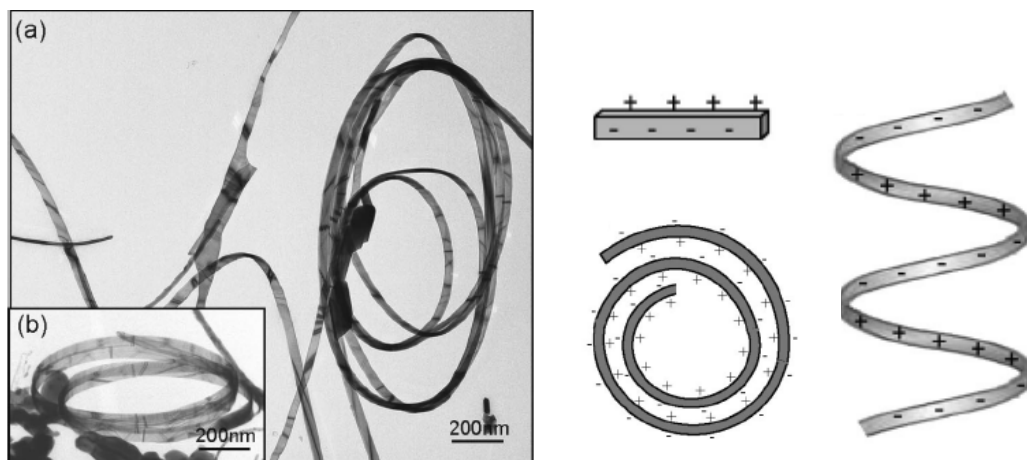


圖 1-1：(a)(b)皆為美國亞特蘭大喬治理工學院的 Z.L. Wang et al. 在 2003 年所製備出的氧化鋅奈米帶，右側為假設其極性的外觀視作一扁平又長電容示意圖，計算其總能後獲得奈米線需螺旋而得到下方同心圓繞圈之結構，最右側圖形表示其繞圈並同時沿著軸向上成長即成螺旋形貌。

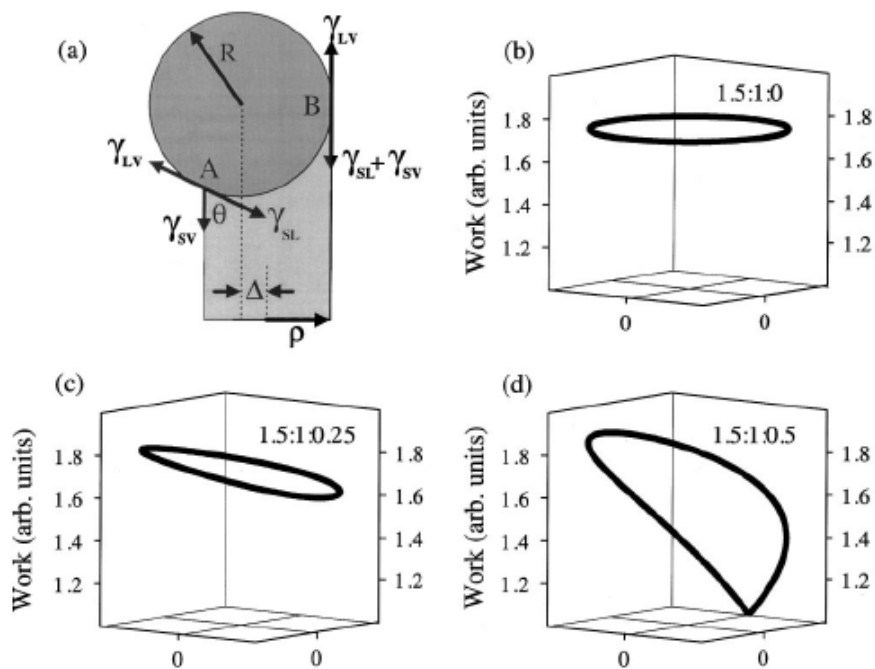


圖 1-2：(a)表催化金屬與頸部的角度以及張力對於質心位置(b)(c)(d)表示質心位置不同時催化金屬液滴將會做的微擾行為軌跡。

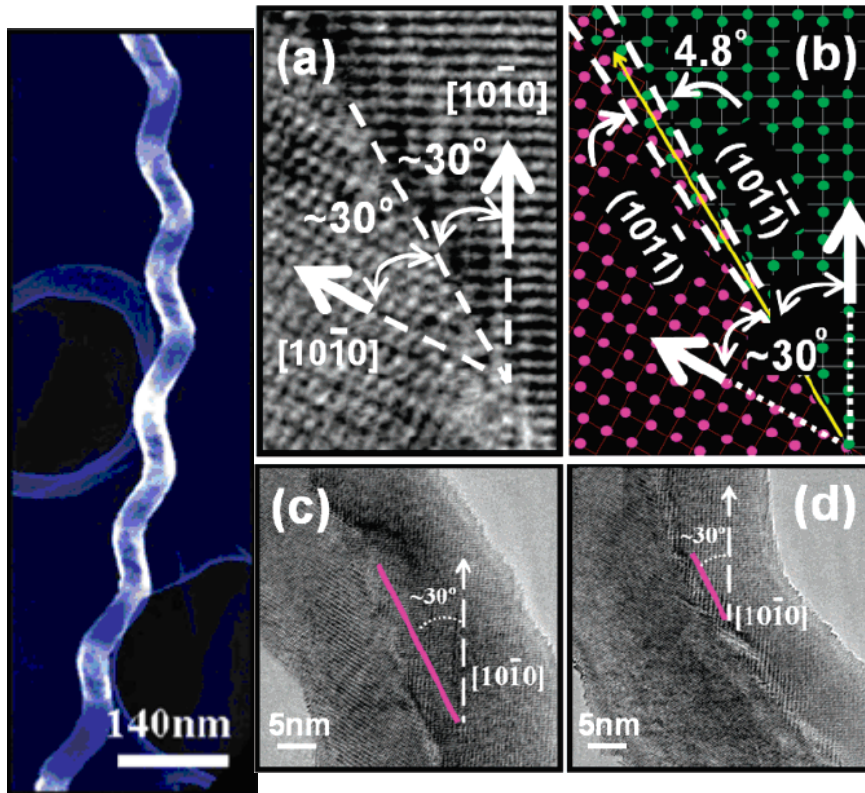


圖 1-3：左圖顯示中國北京清華大學 H. Wang et al. 成長出延著成長方向延伸的一分界線的一維奈米結構外觀，(a) 表兩延伸不同方向夾一 60 度的夾角 (b) 表 (a) 圖之雙晶之原子堆疊示意圖，(c) 及 (d) 分別為不同區域之放大影像，可以看見雙晶之晶面皆與  $[10\bar{1}0]$  夾約 30 度。

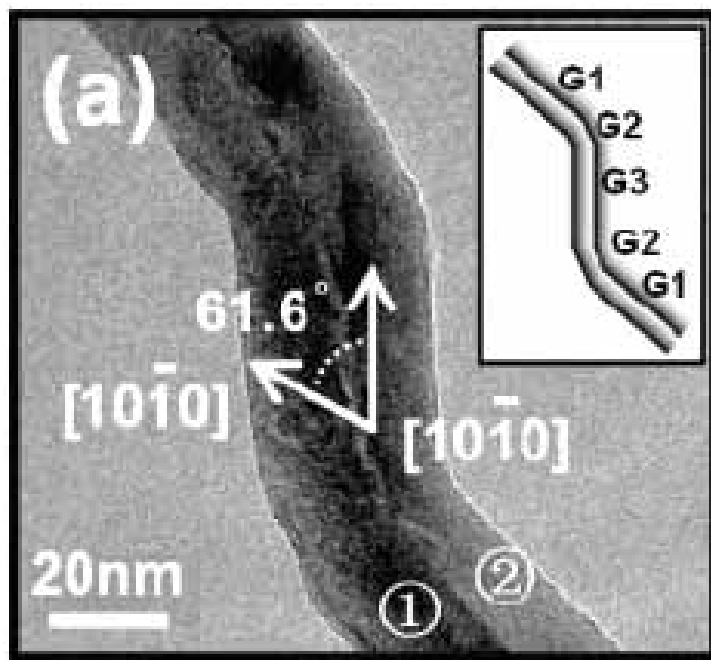


圖 1-4：由於晶格錯位 (lattice mismatch) 造成的殘留應力 (residual stress) 而形成分界線的左右兩邊造成壓力以及張力，因而形成不同方向的扭轉造成奈米

線的鋸齒外觀，因此奈米線的形成就如圖 G1-G2-G3-G2-G1 的結構扭轉延伸。

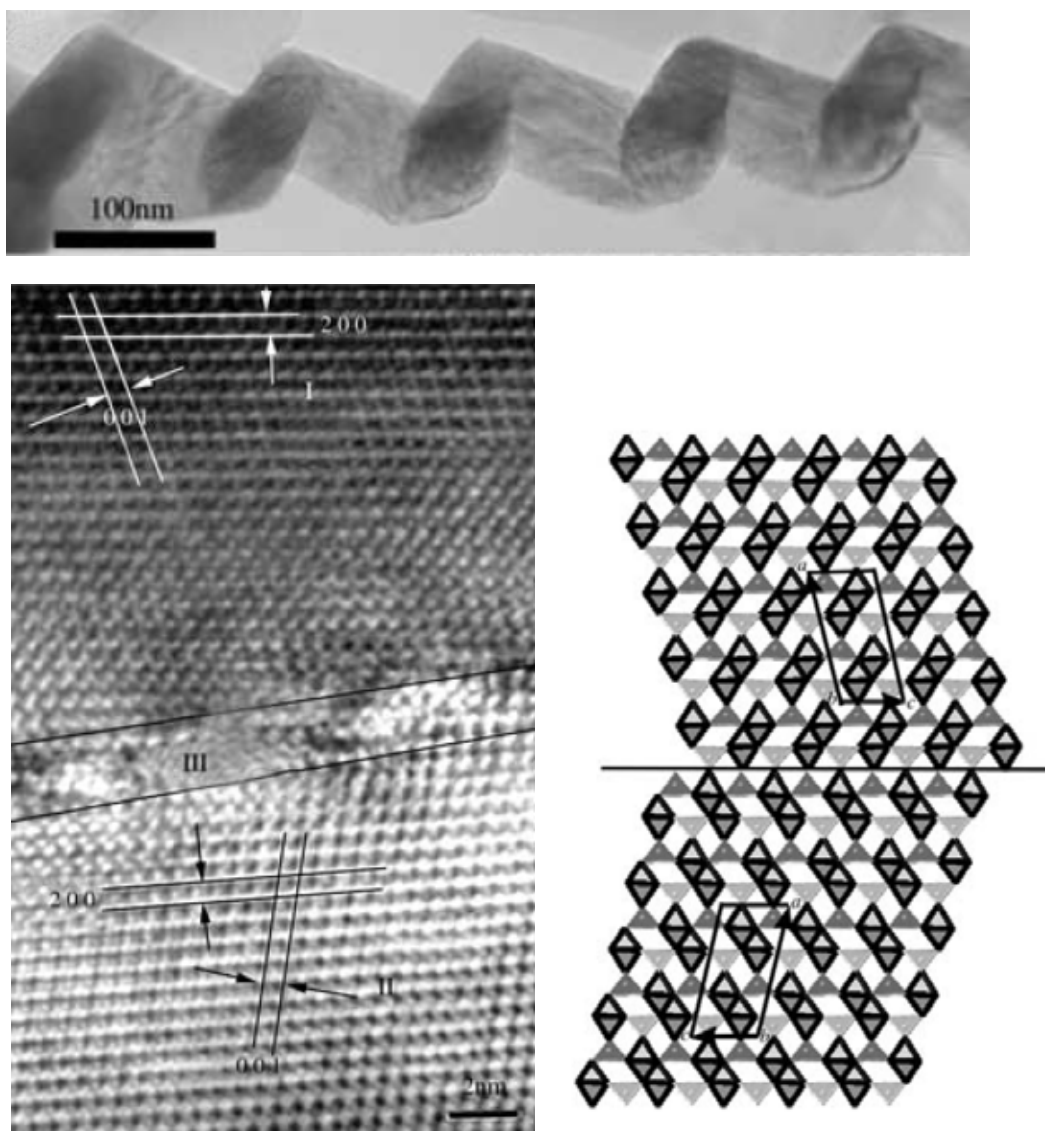


圖 1-5：2005 年由日本國家材料科學機構的 J. Zhan et al. 所合成出之氧化鋅扭曲奈米線，上端之影像為低倍率之氧化鋅奈米線之影像。左側為高倍率之原子影像明顯能看見由上下兩側為完美之結晶，並夾一富含缺陷之區域，右側為螺旋錯位之示意圖。

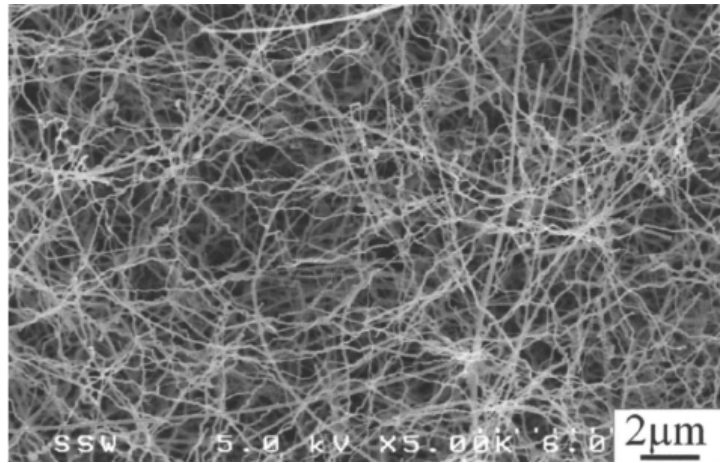


圖 1-6：於 1080 度的高溫中混合 1 克的鎘以及氧化鎘，將金鍍在 p 型矽基板上做為催化劑，並通入氫氣、氨氣所合成出之氮化鎘奈米線，不難發現樣品中具有之字型奈米線。

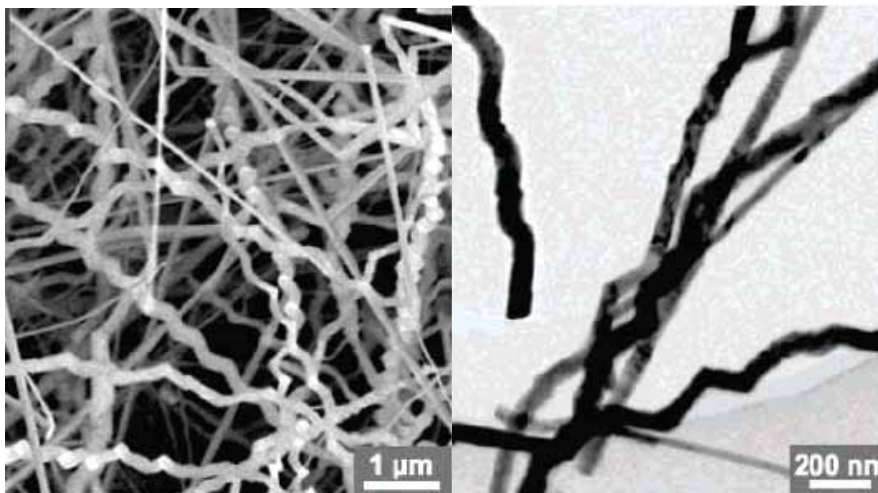


圖 1-7：由 Han Sung Kim et al. 利用鎘以及氮化鎘之粉末通入氨氣所合成出之螺旋奈米線。

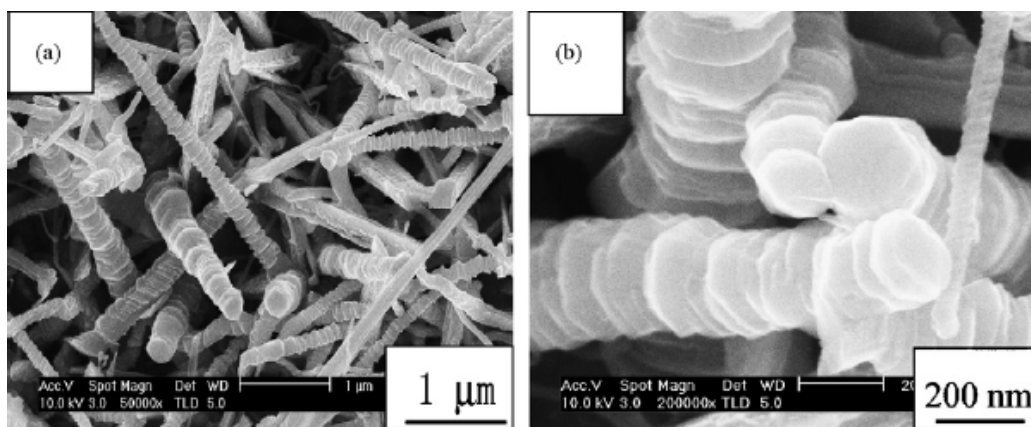


圖 1-8：M. Lei et al. 利用蝕刻氧化矽而未使用催化金屬之方法所合成出之氮化鎘鋸齒奈米結構。

## 第二章 實驗儀器與原理

### 2.1 X 光繞射及儀器配置

當光波入射與光波波長相近的狹縫時，光程差為波長的整數倍將產生建設性干涉，就會產生繞射，此一現象的方程式表示為  $2d\sin\theta = n\lambda$ ，就是知名的布拉格繞射，如圖 2-1。在X光繞射系統內，將光波改成X光以及將狹縫改成原子之間的距離，因為材料的晶格排列是三維，因此將方程式改為  $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$ ，當材料的晶體結構具有差異時， $hkl$ 之距離將會有所差別，而造成不同的繞射角度組  $\{2\theta_{hkl}\}$ 。由上可知X光繞射應該會是非常高差異性高準確率的判別測量方法，但是也由於現實中的材料，原子排列的對稱性必定不可能為完美的，甚至在某些情況下影響材料的對稱性，由上知道三維材料的原子排列所提供的訊號必定會有所增減，繞射的發生也會因此降低，而產生所謂的消光條件。

材料分析上，能夠利用經高斯轉換後的 X 光繞射圖案之波峰位置  $2\theta$  來決定材料的成分、以及波峰的強度  $I$  則是決定材料結晶好壞之指標。而由 X 光繞射能得知有材料成分、排列方向、材料是否受應力、薄膜厚度量測等等，雖然會因為消光條件受到影響，但是 X 光繞射仍然是一個低傷害高準確的方式。

儀器選擇上，使用的是 x'pert MRD Pro PANalytical X'Pert MPD

system 的 X 光繞射儀，繞射儀內部包含三個部份，分別為：(1)訊號接受器、(2)X 光之光管(Cu K radiation)以及(3)轉軸和樣品架，儀器架構如圖 2-2 所示。

## 2.2 掃描式電子顯微鏡

掃描式電子顯微鏡(SEM: scanning electrical microscopy) 是 JEOL(日本電子株式會社)-JSM-6500F，採用的是場發電子槍，利用強電場將電子從鎢絲尖端放出電子而產生電子束，並將高能電子束經由多個磁透鏡的聚焦成約幾個奈米的大小撞擊樣品表層並產生下列各種光、電子訊號，例如：二次電子、彈性碰撞電子、背向散射電子、X 光等等(如圖 2-3 所示)。

聚焦後的電子束經由末端磁透鏡上的掃描線圈將電子束對樣品做掃描的動作，並在接收器接收掃描後產生的電子訊號經傳輸到放大器放大訊號最後在顯像管中成像。由於掃描線圈上的電流與顯像管相對應偏轉線圈上的電流是同步的，因此樣品表面光點內所產生之訊號與顯示在螢幕上所對應亮相互對應，並隨著訊號強弱而有著明暗差異。SEM 意圖如圖 2-4 所示。

## 2-3 穿透式電子顯微鏡

穿透式電子顯微鏡的基本原理類同於掃描式電子顯微鏡，兩者都是利用給予能量的高能電子束撞擊樣品表面，並接收撞擊後所產生的訊號來表達樣品訊息，其差別在所接收的電子不同。掃描式電子顯微鏡所接收的是二次電子來顯現樣品外貌，而穿透式電子顯微鏡主要則是接收穿透過薄樣品的電子成像，其主要差異也在於 SEM 觀察同時照射於樣品上電子所成影像，TEM 觀察依序照射於樣品上電子所成影像。

掃描式電子顯微鏡需要掃描電子是因為其成像電子束照射區域僅對應於監視器螢幕上一像點，要顯示影像不同區域對比必須要掃描電子束，TEM 放大影像的基本信號的區域放大，以分辨其中為小結構，這種方法與傳統的光學顯微鏡類似。TEM 除了利用穿透電子投影成影像外，還能夠利用非聚焦的電子束照射樣品，造成電子束繞射 (electric diffraction)，能夠用來分析樣品結晶型態以及成長方向。或是收集電子束撞擊後樣品所產生的 X 射線(EDS)，利用收集到的不同能量之 X 射線來分析樣品的組成元素，TEM 裝置示意圖 2-5。

## 2.3 濺鍍系統

濺鍍系統(sputter system)利用機械幫浦將腔體抽真空並通入惰性氣體的氬氣，利用電壓差將一個自由電子加速，並由電場不斷的給



予能量，當受力電子與氫氣原子撞擊，氫氣原子的第一個軌道電子將會被碰撞成為一個自由電子以及帶正電的氫氣離子，此動作稱作離子化碰撞(Ionization Collision)，由於被撞擊出的自由電子又會被給予能量而在與氫氣原子碰撞出另一新的自由電子以及帶正電的氫氣離子，利用重複的碰撞產生大量的自由電子以及離子，其中電子在與離子再結合而損失消耗或者電子經由碰撞腔壁而有所損耗，當產生速率以及消耗速率達到平衡時，將產生粉紅色的電漿在金屬極下方。

由電場加速帶正電的氫氣離子撞擊到陰極上的金屬靶材，靶材表面的原子將會被氫氣離子從表面被碰撞彈出，當靶材原子被撞落後將以金屬蒸氣的形式在真空腔體移動，其中部分的靶材原子將落到基板的表面形成附著原子(Ad-atoms)並且在表面移動著直到穩定位置，此位置通常稱成核點(Nucleation Sites)，並且由此成核點在周圍凝聚著而形成單晶結構的晶粒，因為本實驗是使用金屬催化氣相傳輸沉積系統，使用濺鍍系統則是為了形成金屬催化顆粒，若當晶粒成長與其他晶粒接觸後，將形成一個連續性的多晶薄膜。

## 2.4 低壓化學氣相沈積系統及配置

本實驗室在製備氮化鎵奈米線使用的是低壓化學氣相沈積系統 LPCVD 系統。由於化學氣相沈積法具高效率以及經濟性高且能成長出高磊晶性的半導體產物因此常被業界拿來使用。而沈積腔體使用幫浦

降低腔內壓力時，氣體密度變小、流速增大，而氣體的擴散率提高，將製程氣體分子能加速的達到基版上，其架構包含(1)抽氣幫浦系統、(2)沉積腔體系統、(3)氣體匯入、(4)廢氣處理系統，此系統之系統圖如圖 2-6 所示。

本系統由抽氣幫浦系統中的機械幫浦將腔內壓力抽至  $5.0 \times 10^{-3}$  torr 再使用渦輪分子幫浦將腔內抽至  $4.0 \times 10^{-6}$  torr。並使用腔體外包覆的加熱線圈將腔內溫度提高，而後將製程氣體通入腔體，使用高溫裂解製程氣體分子沉積在基版上或者與基版上的催化金屬產生反應，反應過後的次產物氣體以及未反應的氣體將由幫浦系統從腔體抽出，經由高溫裂解廢氣處理系統先行將有毒以及易燃物質反應，再送至酸鹼排氣系統中經過循環的氰化鉀溶液而後再與氫氧化鉀溶液將危險氣體中和，最後通過活性碳過濾後排放至大氣中。

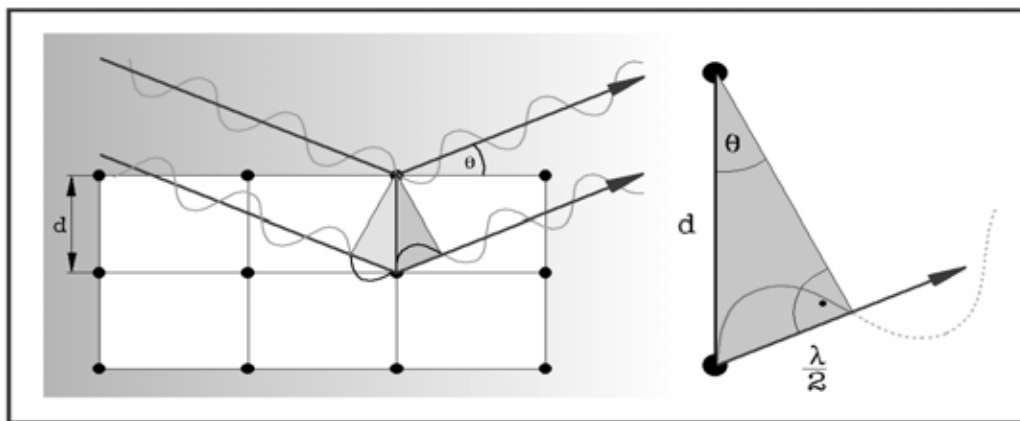


圖 2-1：晶格中之布拉格繞射示意圖。

## X光繞射儀

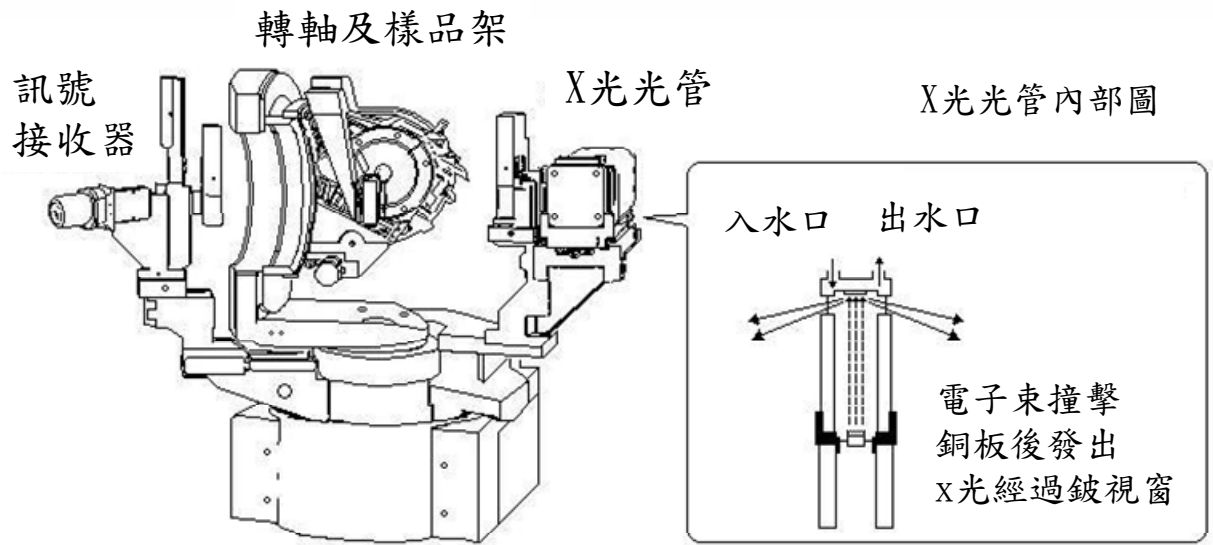


圖 2-2：X 光繞射儀(x'pert MRD Pro PANalytical X'Pert MPD system)

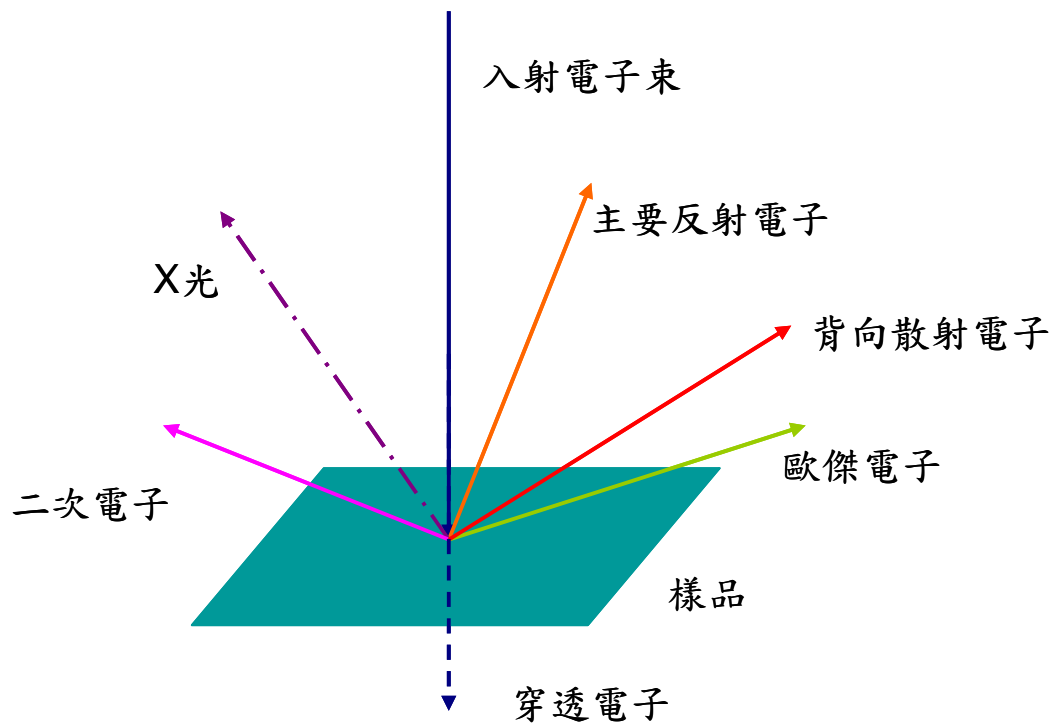


圖 2-3：電子束與試片之作用，掃描式電子顯微鏡主要觀測的為二次電子以及背向散射電子。

## JEM-2100 穿透式電子顯微鏡透視圖

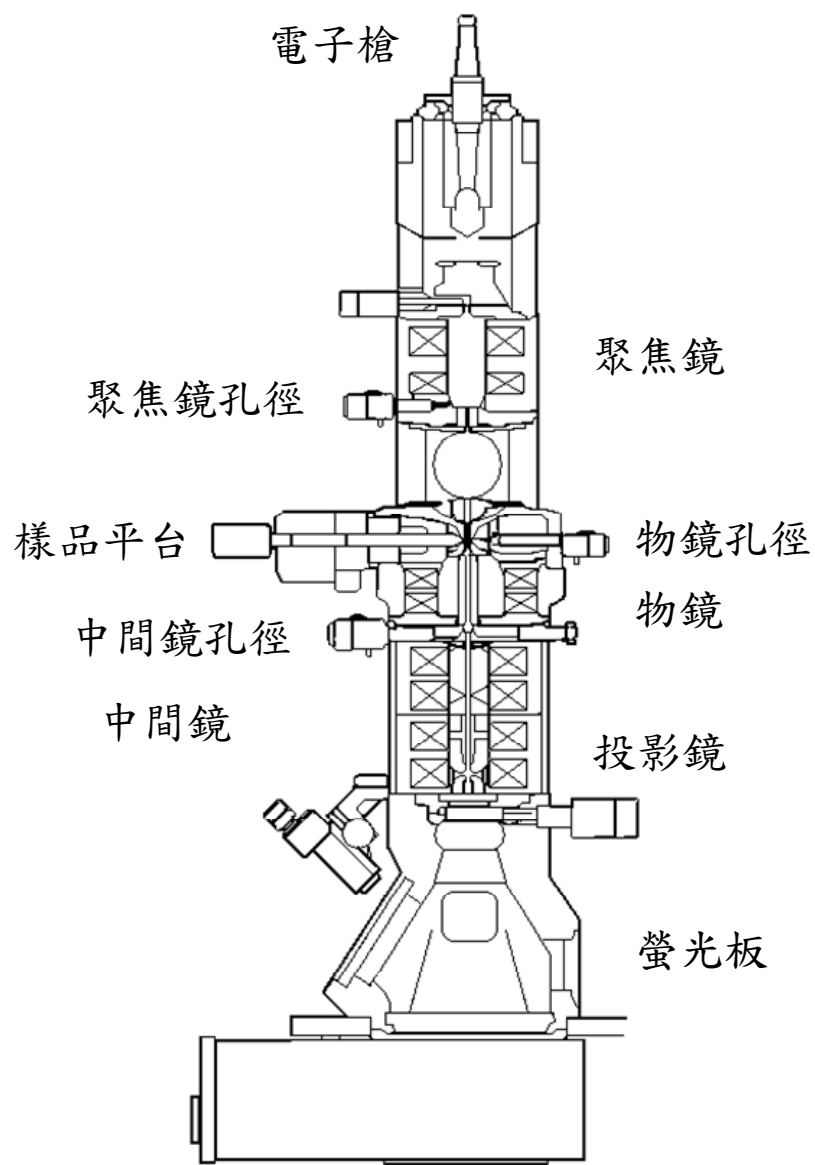


圖 2-4：穿透式電子顯微鏡之剖視圖。

## JSM-6500F 掃描式電子顯微鏡

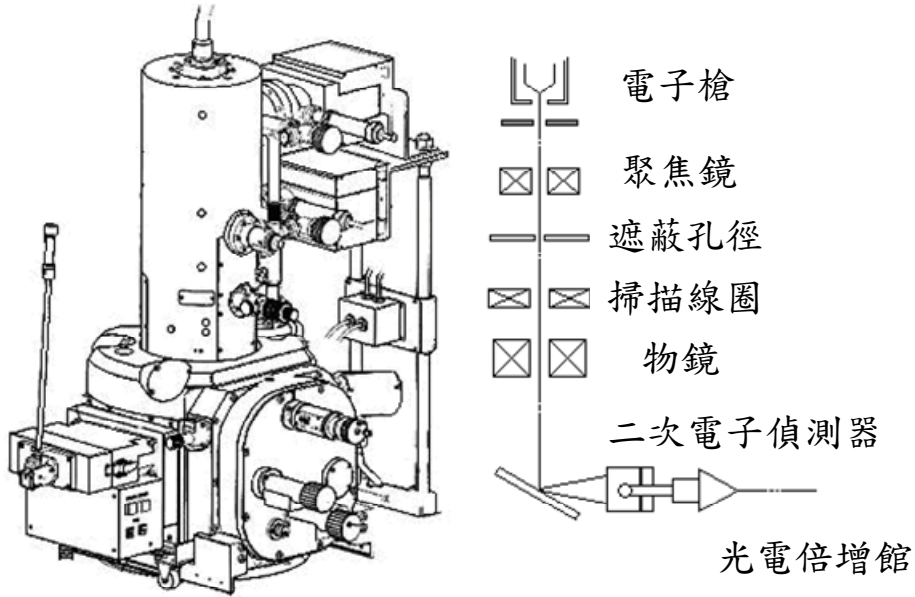


圖 2-5：掃描式電子顯微鏡之外觀以及內部架構示意圖。

## 濺鍍系統

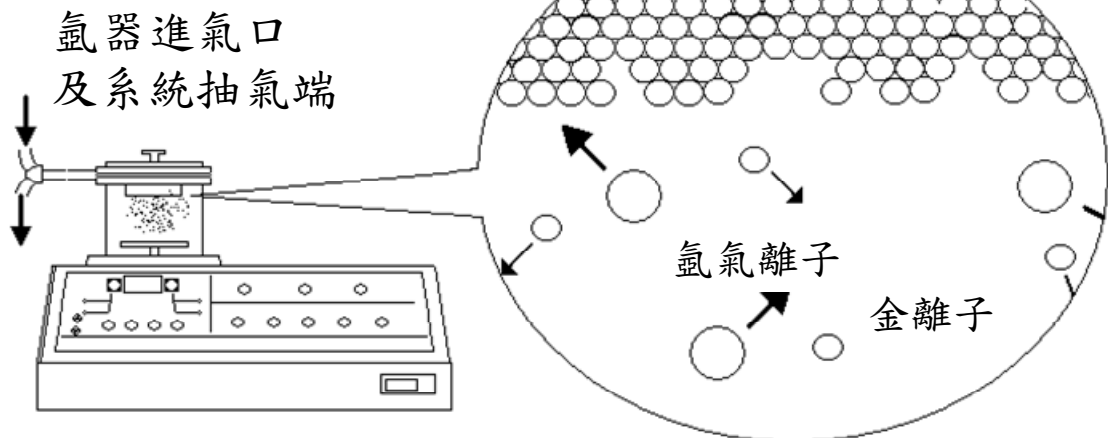


圖 2-6：濺鍍系統之外觀圖以及電漿撞擊靶材示意圖。

化學氣相沈積儀器配置圖

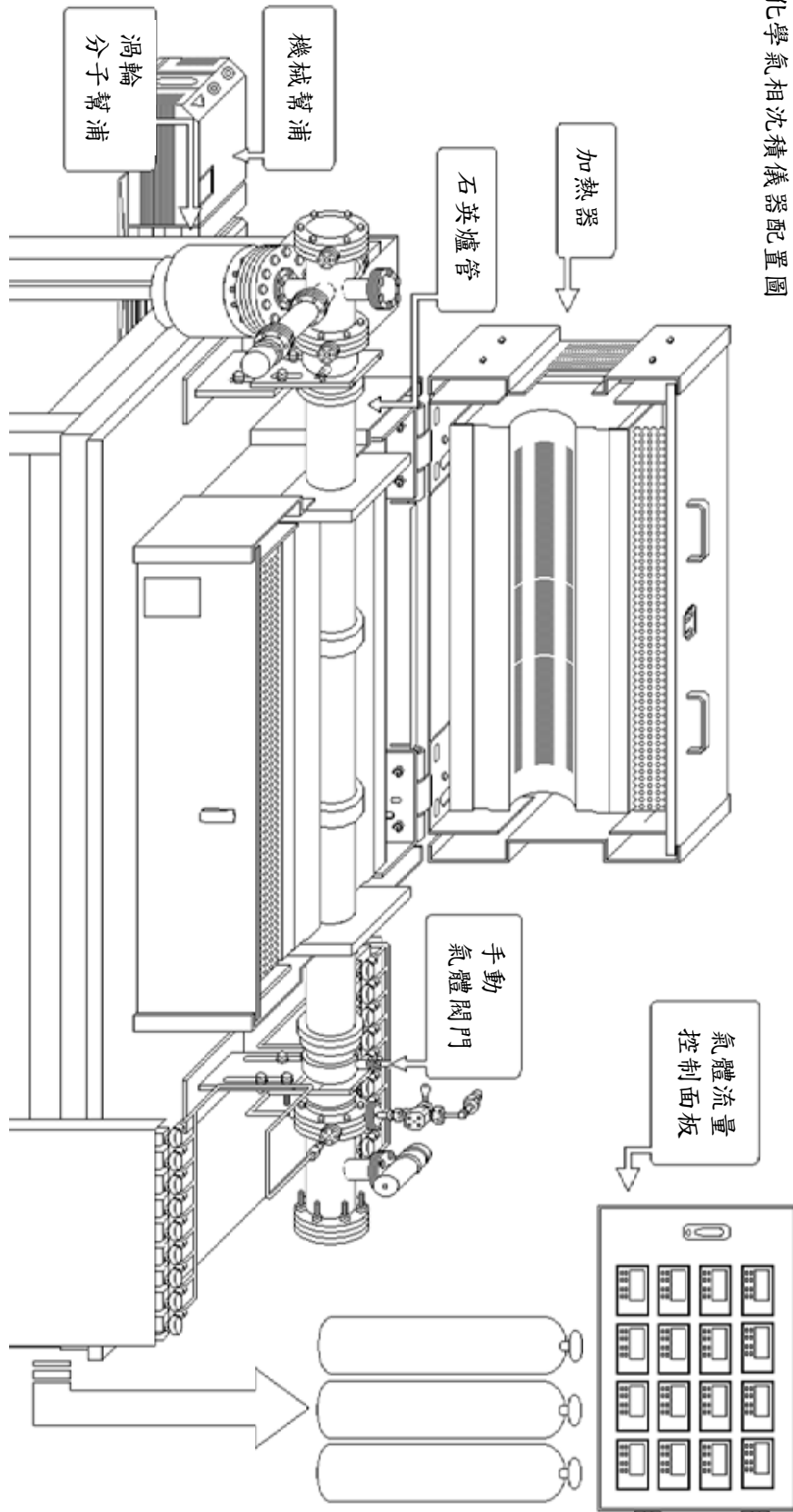


圖 2-7：低壓化學氣相沈積儀之設備圖。

## 第三章 平滑及扭曲氮化鎵奈米線

### 3-1 實驗步驟及合成條件

在本研究中，將實驗步驟分成基板清潔及奈米線製程兩個部份，首先基板我們選用 n-type 矽(100)的基板成長氮化鎵一維奈米結構。以鑽石刀將矽基板切割成兩公分見方之大小，將其放置在鐵氟龍的直立基板之容器並浸泡於裝著丙酮(acetone)溶液之玻璃燒杯中，溶液的液面需高於基板高度，接著將燒杯放置在超音波震盪器震盪 10 分鐘，並重複將基板浸泡異丙醇(IPA)、去離子水(DI water)內各震盪 10 分鐘，清洗時間總長 30 分鐘。清洗完畢後，將基板自容器取出並使用高壓氮氣將附著於基板的去離子水吹乾。清潔並去水氣之基板放置於濺鍍系統內，並於矽基板鍍上約 5 奈米厚的金作為成長氮化鎵一維奈米結構之催化金屬，至此基板之準備完成，金-鎵二元二相圖如圖 3-1 所示。

接著進入奈米線製程，首先將鍍完全的金基板放於石英(quartz)的架座凹槽內，使其與架座垂直並放置於石英爐管(quartz tube)內中央位置，再將內置入 5g 鎵(gallium)的小石英爐管底部後將小石英爐管平躺放入石英爐管內，小石英爐管之管口與基板間隔約 4.8mm，如圖 3-2 所示。將兩者置入後，使用機械幫浦將系統將壓力由 760 torr 抽至  $5 \times 10^{-3}$  torr，再啟動渦輪分子幫浦，使系統內的壓力再降低到

背景壓力值  $1 \times 10^{-6}$  torr。當達到目標壓力，將機械幫浦與石英爐管之間的手動閥旋閉到閥門接近關閉後，再通入 5sccm 氬氣於系統中並使系統內壓力達到  $5 \times 10^{-2}$  torr 後立刻關閉渦輪分子幫浦，而後再將氬氣的流量提升至 30sccm。上述目的在於以順向氣流維持關閉渦輪分子幫浦後石英爐管內之潔淨度，前置步驟完成後將溫度提升到達成長溫度後待溫度穩定，通入乙炔、氬氣，並使用手動閥門在 1 分鐘內將壓力調整到 10torr 並維持至一小時。當時間到達時，將溫度關閉使其自然降溫至  $700^{\circ}\text{C}$  後再將氣流關閉，避免因於成長溫度時關閉氣體使腔內因殘留氣體影響奈米線末端成長。關閉氣體後馬上使用機械幫浦將管內氣體抽走，接著等待溫度降至室溫後才將製備完成的樣品取出。在本次實驗，將溫度提升至一區 800 度、二區 820 度以及第三區不升溫，成長時間 1 小時，氣體條件以及實驗溫度顯示於下表 3-1。

### 3-2 合成之氮化鎵奈米線之結構及形貌

首先，將 X 光繞射儀使用低掠角之入射 X 光的方式分析合成出的氮化鎵奈米線，由圖 3-3 能看到 X 光繞射圖案，其中 wurtzite 的 (100)、(002)、(101)⋯等訊號皆存在，較為特別的屬 39 度以及 41 度的兩個稍弱的鋒波，經由分析後，我們推測可能是為氮化鎵閃鋅結構(111)及(200)之訊號，但是很少有研究團隊以如此低的溫度以及固



態鎔的方式合成出閃鋅結構之氮化鎘奈米線，因此令我們感到相當的好奇。接著利用掃描式電子顯微鏡觀測氮化鎘奈米線形貌時發現，圖 3-4 中明顯看到，部分合成出之奈米線明顯具有扭曲之形貌，與以往合成出之平滑外表的形貌差異甚大。更近一步的將奈米線分類，由圖 3-5(a)、(b)、(c)、(d) 中可以看見，奈米線分成以下四種形貌：(1) 扭曲、(2) 平滑、(3) 扭曲轉換平滑與(4) 平滑轉換扭曲。利用掃描式電子顯微鏡影像統計直徑以及長度之分佈可以觀測到，扭曲結構的奈米線具有較長的長度，但是在直徑上與平滑結構並無太大的差異，直徑之分佈及取樣之影像於圖 3-6 及 3-7，長度分佈圖以及取樣之影像於圖 3-8 及 3-9 中。

### 3-3 合成之氮化鎘奈米線的結構分析

為了了解扭曲奈米線與平滑奈米線在結構上的差異，使用穿透式電子顯微鏡觀測成長出之奈米線是相當有幫助的，從低倍率的影像圖 3-10 中我們選取到具催化合金頭的扭曲奈米線、平滑奈米線、扭曲轉換平滑與平滑轉換扭曲等四種結構對其分析，這四種奈米線的直徑皆為約 15~25 奈米，而鋸齒之周期長度約 20~200 奈米不等，彎曲範圍約 35~50 奈米。

(a) 平滑奈米線：

首先，利用選區繞射(Selective area diffraction pattern)觀測平滑奈米線之繞射圖案，由圖 3-11 可以看見為此一繞射為電子束延[0001]面所入射，而繞射點呈正六角形，其方向由繞射圖像之頂點順時鐘依序為(-1100)、(01-10)、(10-10)、(1-100)、(0-110)、(-1010)，奈米線成長方向朝[10-10]面向，由底片計算得朝著[10-10]方向之原子間距為  $d = 2.72 \text{ \AA}$ 。由圖 3-11 原子影像中的藍色圈選放大影像圖 3-12 中可以看到原子完美的依序朝[10-10]的方向堆疊呈現正六角形的形貌，經計算[10-10]之原子間距  $d = 2.72 \text{ \AA}$ ，除了與繞射圖案符合外也近似於由 XRD 所計算到的氮化鎵 wurtzite 結構(100)面之  $d = 2.75 \text{ \AA}$ 。另外，由圖 3-11 中我們能看到以往所合成出之平滑氮化鎵奈米線之形貌以及繞射圖形，結構上同屬 wurtzite 結構，其原子間距經計算  $d = 2.73 \text{ \AA}$ ，成長方向同樣朝[10-10]的方向成長。相比較之下，現在的成長方法除了直徑較為粗一點之外，平滑結構之成長方向以及結構上兩者之間並無太大的差異。

(b) 扭曲奈米線：

觀察扭曲奈米線結構，發現了在掃描式電子顯微鏡影像中所觀測不到之形貌，在約 100000X 的倍率下，能夠觀測到每根鋸齒狀奈米線皆明顯具有條紋狀的投影，且奈米線的軸心位置具有一條延奈米線的成長方向延伸的紋路，經由量測，此條紋兩側紋路夾一角度為 62~67

度。當持續放大倍率時，圖 3-14 可以看到，當調整一側焦距至清晰並觀察到原子影像時，另一側之原子影像則呈現偏線狀的排列條紋，因此我們推測扭曲奈米線具有起伏之形貌。

圖 3-15(b)之選區繞射圖形為圖 3-15(a)中框選區域之繞射影像。圖 3-15(b)中之繞射點除了呈現扁平拉長的形狀外，點與點之間則被線的亮紋所連接著，這些繞射點之方向依序由菱型頂端順時鐘為(01-1-1)、(000-2)、(0-11-3)、(0-11-1)、(0-110)、(-1011)、(0002)、(01-13)、(01-11)，鋸齒形奈米線朝軸心朝[-1011]面向成長，圖 3-15(e)為圖 3-15(a)所框選區域之放大圖，由圖 3-15(e)中能看見鋸齒形奈米線兩側之結晶屬於雙晶(bi-crystal)的結構，兩邊結構延著[-1011]的方向呈現鏡像之對稱，而繞射圖案中之(01-1-1)位置之兩個點即是由雙邊對稱結晶所構成(圖 3-15(b))，回到圖 3-15(c)中，能看見兩側之晶面延著[0002]以及對稱之[0002]' 方向堆疊，兩側晶面之晶界與[01-1-3]方向垂直，圖 3-15(d)圖中兩平行四邊形之四個點為各一晶面所提供。圖 3-15(e)的影像中選取兩側區域之放大影像，圖 3-15(f)以及(g)中分別能清楚看見原子影像以及類似線條的排列條紋，此時觀測到原子影像之間距具有明顯之差距，經由計算我們能算得原子間距分為較大以及較接近於理論值兩種，兩者於黑線之間我們平均得到  $d_{av} = 2.50 \text{ \AA}$  以及  $d'_{av} = 2.66 \text{ \AA}$  兩種距離，照上述繞

射點之方向，左側之原子應朝著[0002]之方向堆疊，而[0002]之原子間距經計算約為  $d = 2.58 \text{ \AA}$ ，與上述較小的平均值接近，但卻無其他 wurtzite 面向原子間距與  $2.66 \text{ \AA}$  接近。此一類堆疊錯誤(stacking fault)使得 wurtzite ABAB 堆疊改成 ABCABC 或 ACAC 等排列方式類似於閃鋅結構(zinc-blende-like)，本樣品同樣具有 ABAB 堆疊轉換 ABC、ACAC 之現象，於圖 3-16 中，放大之原子影像能被繪製為黃色以及紅色兩種堆疊方式，明顯看出堆疊的改變以及原子間距的差別，而圖 3-17 則能看出堆疊錯誤之位置及具有明顯之條紋，根據文獻，此一類閃鋅之堆疊錯誤應造成奈米線表面之不平整而形成明暗對比。而若此類 wurtzite 與類閃鋅結構高度重複堆疊時則稱之為類超結構(superstructure-like)，類超結構會因為此重複性而在繞射圖案之點與點之間產生線條，而此一現象也發生在圖 3-15(b)之繞射圖案之中，另外此一結構也能產生奇數點之繞射(odd diffraction)[17]而造成前述繞射圖像中點與點之間的線條以及離電子束點最近之多餘的四個點，也同樣能在圖 3-15(b)中觀察到。當計算圖 3-15(g)右側拉長之原子影像時，同樣可獲得兩種原子間距，經計算後分別得到  $d_{av} = 2.38 \text{ \AA}$  以及  $d'_{av} = 2.61 \text{ \AA}$ ，兩者皆較左側原子間距小，經推測原子影像拉長為線條，判斷應是前述奈米線扭曲時造成高低之形貌而使兩側具有不同之正極(pole)，因此得到兩側之原子間距之差別。接

著利用 Digital Micrograph 程式將兩邊的原子影像分別取傅立葉轉換成繞射圖形後發現，圖 3-15(h)、(i)、(j)顯示，點與點之間的線是由奈米線的左側以及右側個別提供兩條平行線，進而交織成繞射影像中的平行四邊形的圖案。

(C) 扭曲與平滑相互轉換結構：

經過大量的觀測發現，平滑與扭曲轉換之奈米線皆出現在平滑部分本身即具堆疊錯誤，此類奈米線之穿透式電子顯微鏡影像，圖 3-18 中可以觀測到，當奈米線尚為平滑結構時，奈米線中央部份已經具有一堆疊錯誤的存在，並延著奈米線成長之方向，此時奈米線依舊屬於平滑之形貌，原子間距  $2.72 \text{ \AA}$  朝  $[01-10]$  方向堆疊。當堆疊錯誤在奈米線之邊緣產生時雙晶之晶界便隨之產生，ABAB 轉換 ACAC 之堆疊相當的明顯。隨著堆疊錯誤之面積逐漸增大，奈米線之成長方向也隨著偏移，此時左側延著平滑部分之 wurtzite 結構也於第一個轉彎處後開始產生 ACAC 之堆疊錯誤(圖 3-19)。再次使用 Digital Micrograph 程式對奈米線平滑部份之原子影像取傅立葉轉換之圖案，得到圖 4-1 之圖案屬於  $[2-1-10]$  面，此一影像與前述對鋸齒之雙晶結構之單邊原子影像之傅立葉轉換類似但是並沒有具有傾斜之線條，連接入射電子束點之上下兩點與上下兩側繞射點之連接呈  $90$  度夾角，明顯屬於正 pole 的方向入射，由傅立葉轉換平滑部份延  $[01-10]$  的方向成長，雙

晶之晶界仍然垂直於 $[0-11-3]$ 之平面。當彎曲部分開始後，選取右側原子影像之傅立葉圖案發現傾斜之線條開始出現，而第一個轉彎處後左側之原子影像則開始呈現線條狀，意味著奈米線開始扭曲。

有趣的是圖 3 $[-20]$ 中，扭曲轉換平滑之奈米線之平滑部分與平滑轉換扭曲之平滑端也同樣朝 $[01-10]$ 之方向，而且晶界同樣朝 $[-1011]$ 之方向前進、垂直於 $[0-11-3]$ ，平滑部份之傅立葉轉換圖形也相同是 $[2-1-10]$ 方向入射，從高倍率之穿透式電子顯微鏡影像能觀測到，當扭曲部份之堆疊錯誤結束於奈米線之邊緣時，奈米線由 $[-1010]$ 方向成長約 25 奈米後轉向 $[10-10]$ 之方向並且以平滑之形貌成長，兩側晶面之部份也具有堆疊錯誤之兩種原子間距，傅立葉轉換圖案同樣分拆為兩側線條並合為一個平行四邊形。

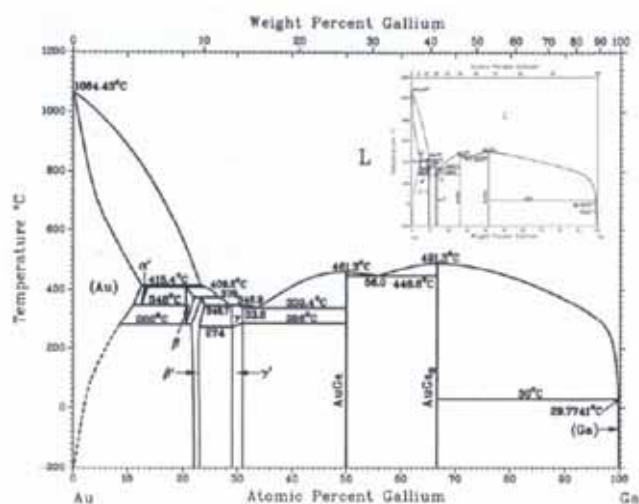


圖 3-1：金鎔之二元二相圖，可以由圖中看到當製程溫度為 800 以上時，催化合金將會互融而成液態。

	氫氣	氫氣	乙炔	一至三區之溫度
Sample_1	30(sccm)	30(sccm)	5(sccm)	800-820-0(~600)

表 3-1：本文中合成氮化鎵奈米線之條件。

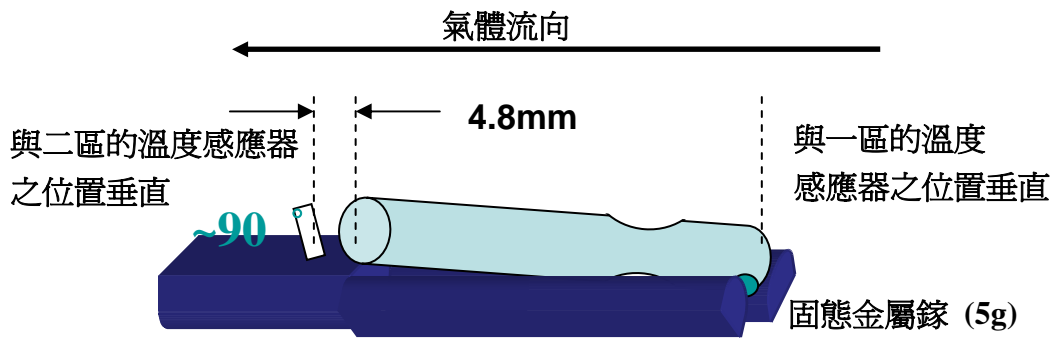


圖 3-2：將金屬鎵置於單邊開口之小型石英爐管底端，將其開口朝向矽基板，其間隔約 4.8mm，而閉口處與面向氣體流向由閉口處之示意圖。平滑形貌兩種奈米線。

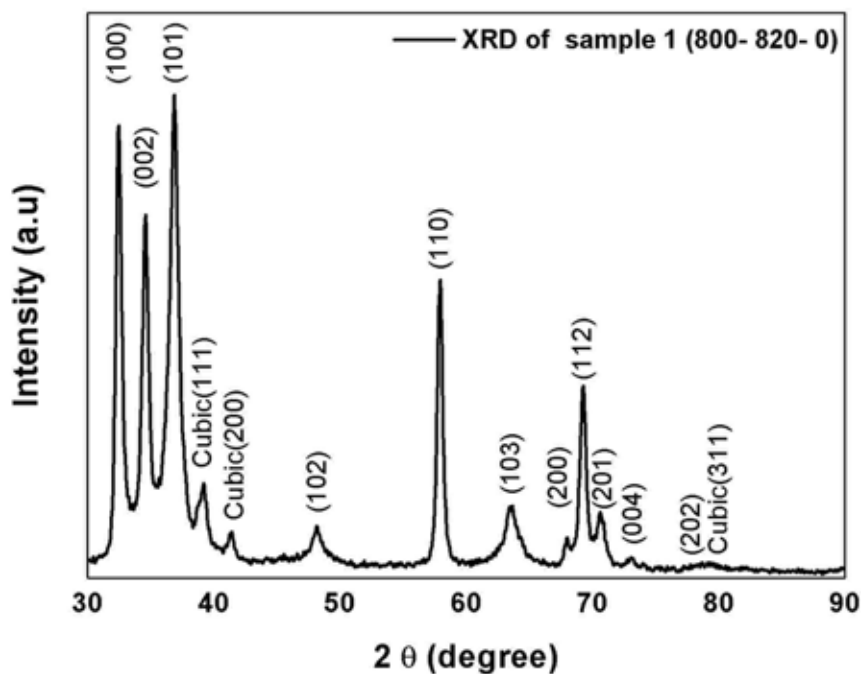


圖 3-3：合成出之氮化鎵奈米線的 X 光繞射圖案，由圖中明顯看到 wurtzite 之鋒包以及類似於閃鋅結構的鋒包。

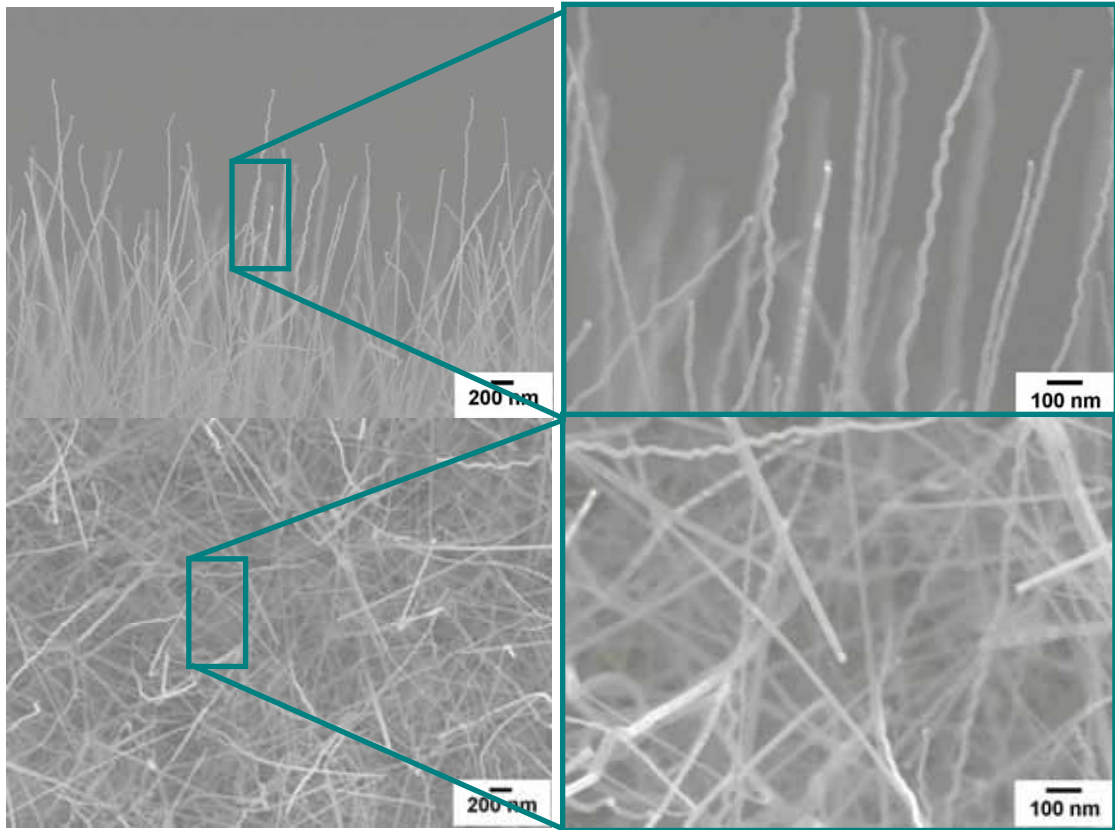


圖 3-4：合成出之氮化鎵奈米線的掃描式電子顯微鏡影像，左側之上方為橫切面、下方為下視圖，右側為兩者之藍色方框區域之放大影像，明顯看見扭曲以及平滑之奈米線。

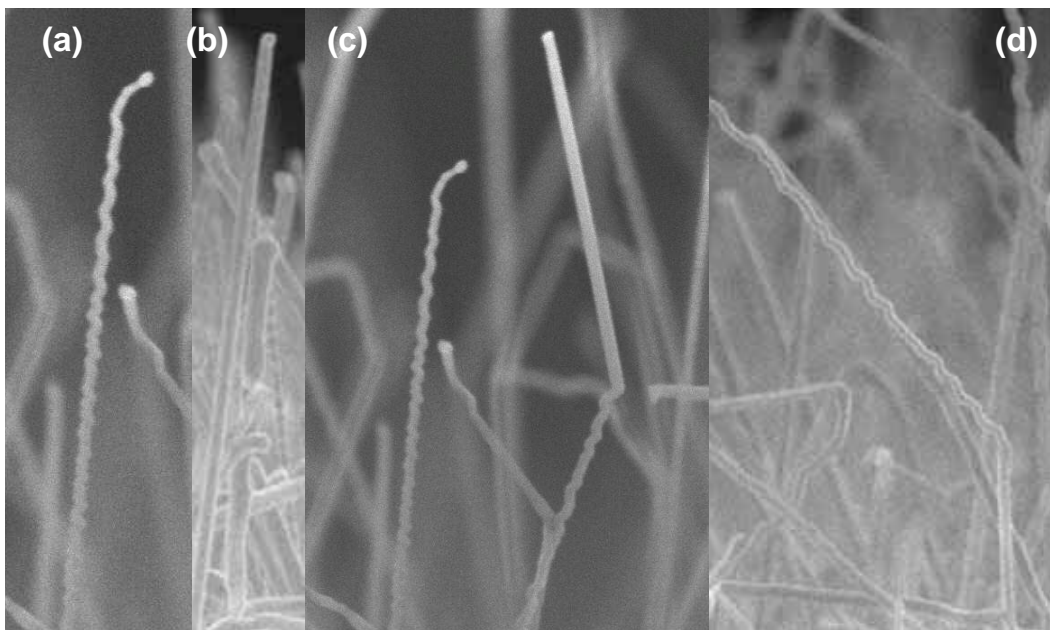


圖 3-5：掃描式電子顯微鏡對應不同形貌奈米線之橫切面影像(a)扭曲奈米線、(b)平滑奈米線、(c)扭曲轉換平滑奈米線、(d)平滑轉換扭曲奈米線。



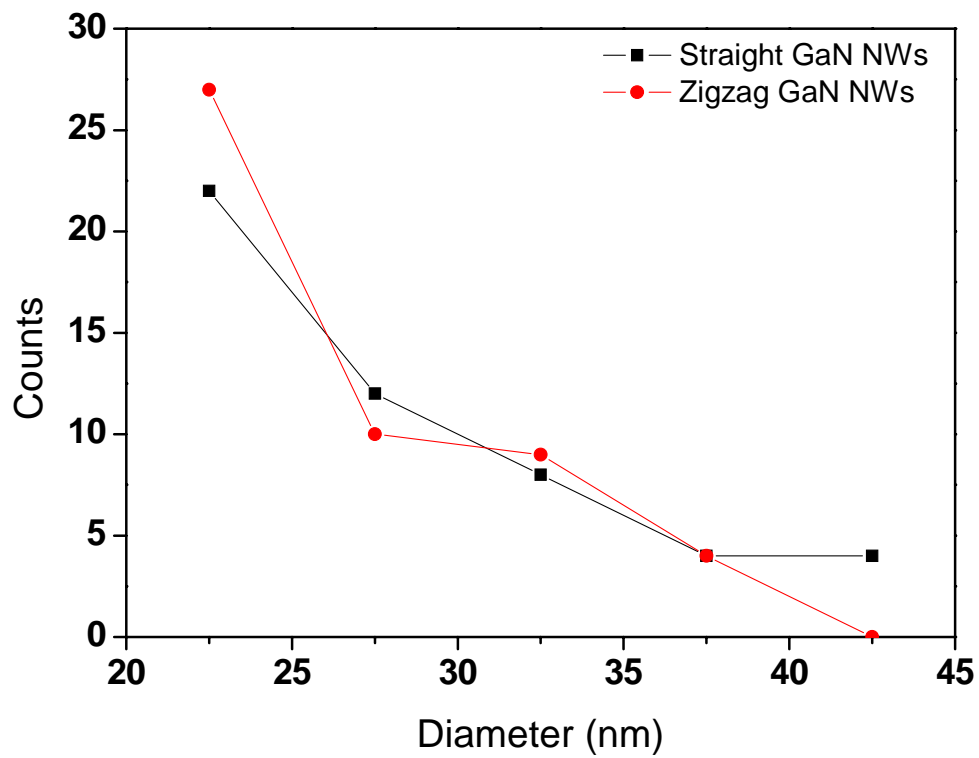


圖 3-6：平滑及扭曲奈米線之直徑分佈圖。

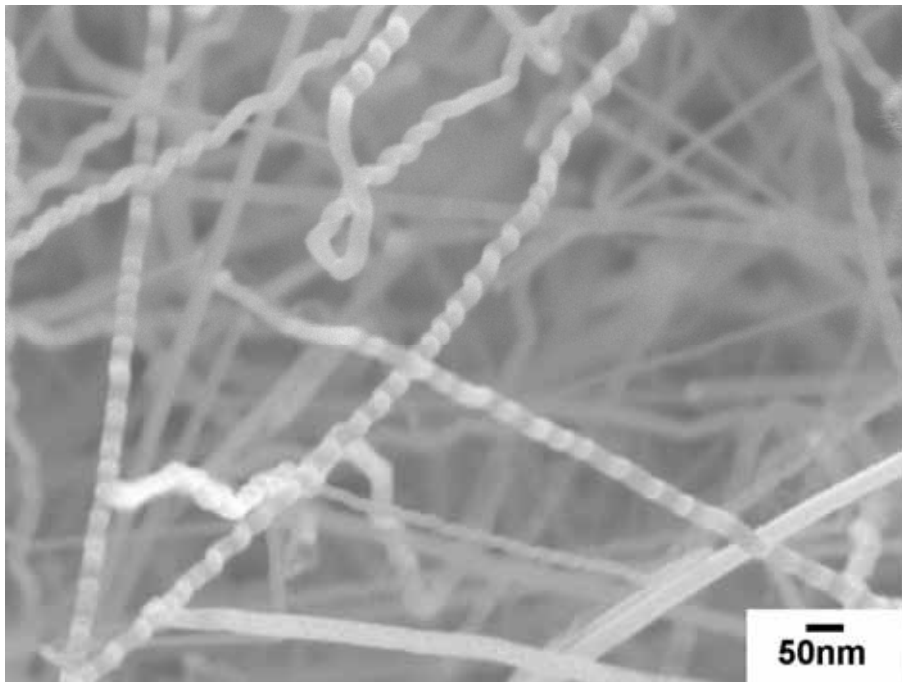


圖 3-7：取樣直徑分佈圖之影像，扭曲以及平滑奈米線並無太大區別。

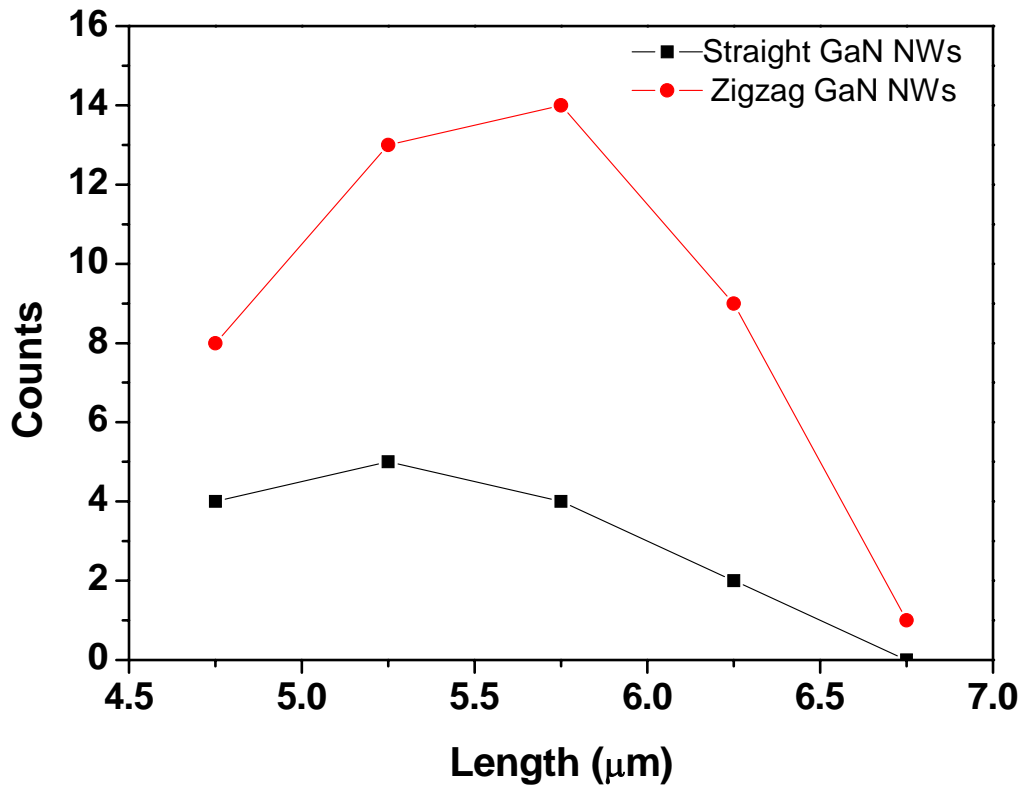


圖 3-8：平滑及扭曲奈米線之長度分佈圖。

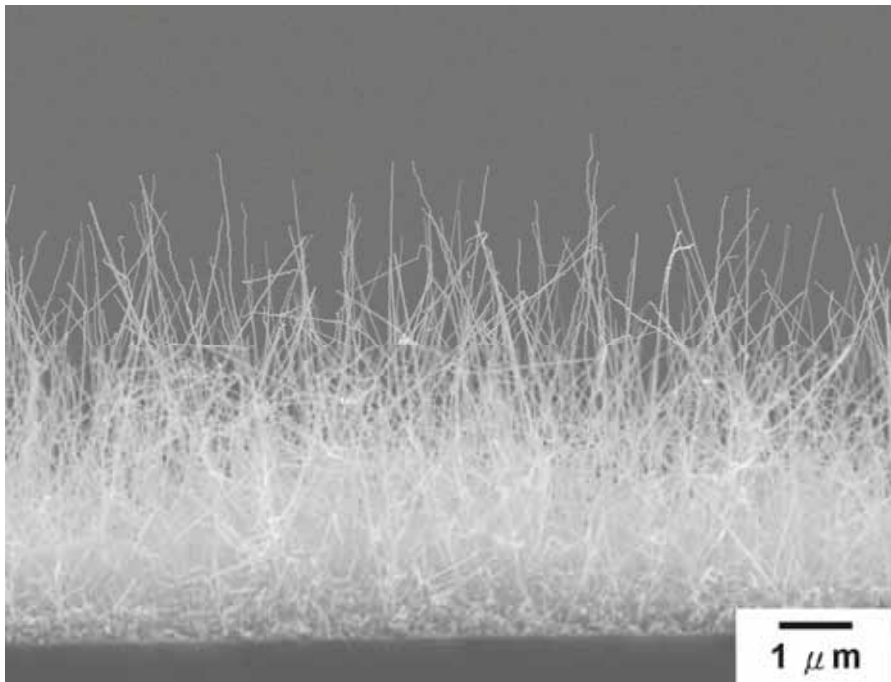


圖 3-9：取樣長度分佈圖之影像，明顯看出頂端部份多屬於扭曲之奈米線。

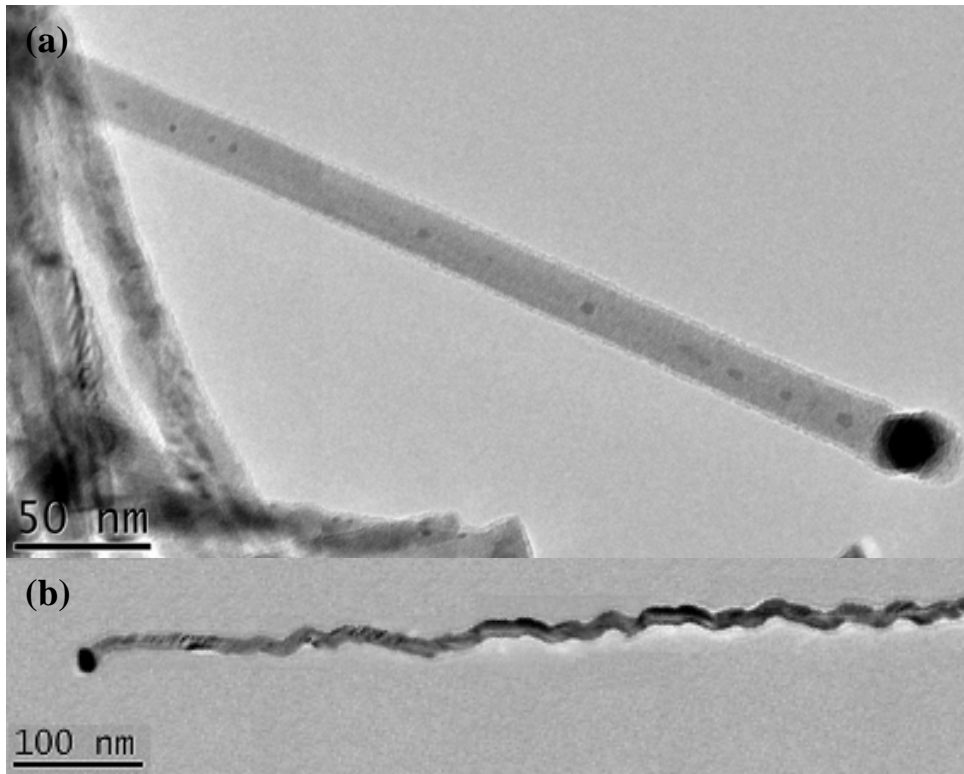


圖 3-10：氮化鎵奈米線之低倍率的穿隧式電子顯微鏡影像(a)平滑奈米線(b)扭曲形奈米線。

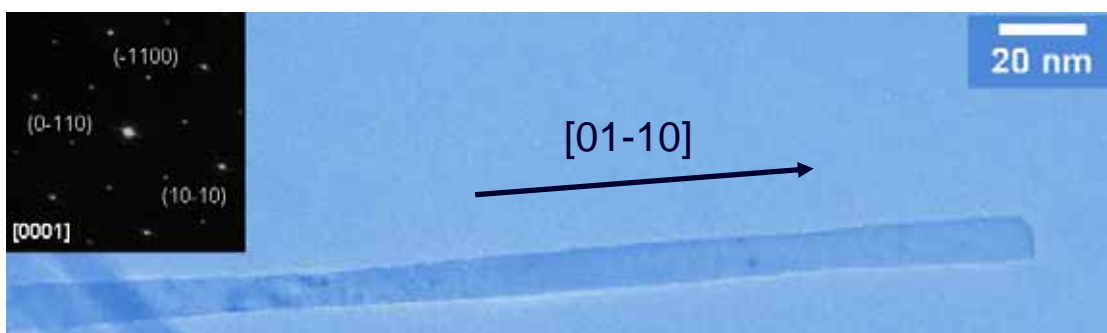


圖 3-11：未使用小型石英爐管所合成出之平滑奈米線之外觀及繞射圖案。

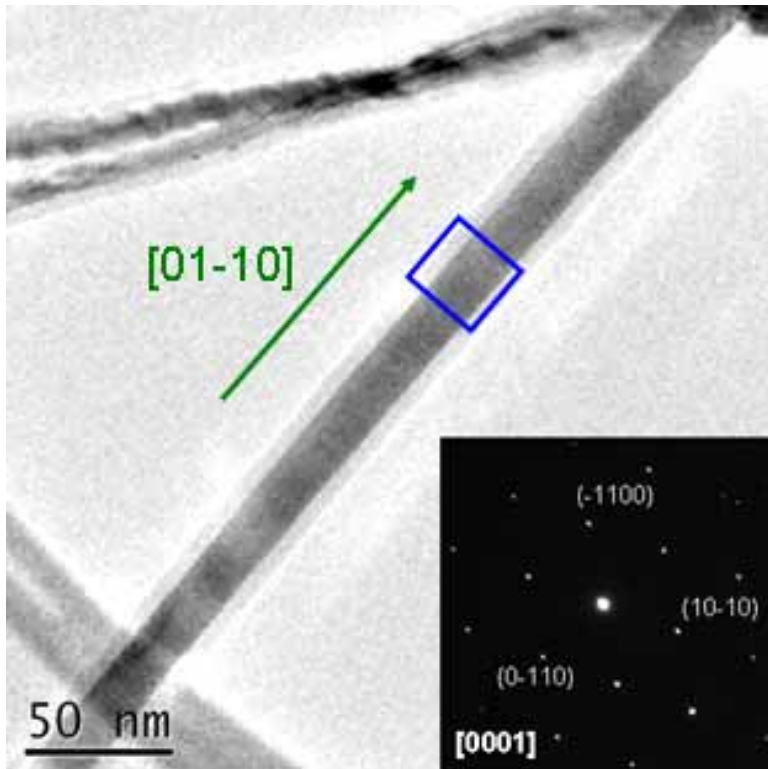


圖 3-12：平滑奈米線之成長方向示意圖以及其繞射圖案。

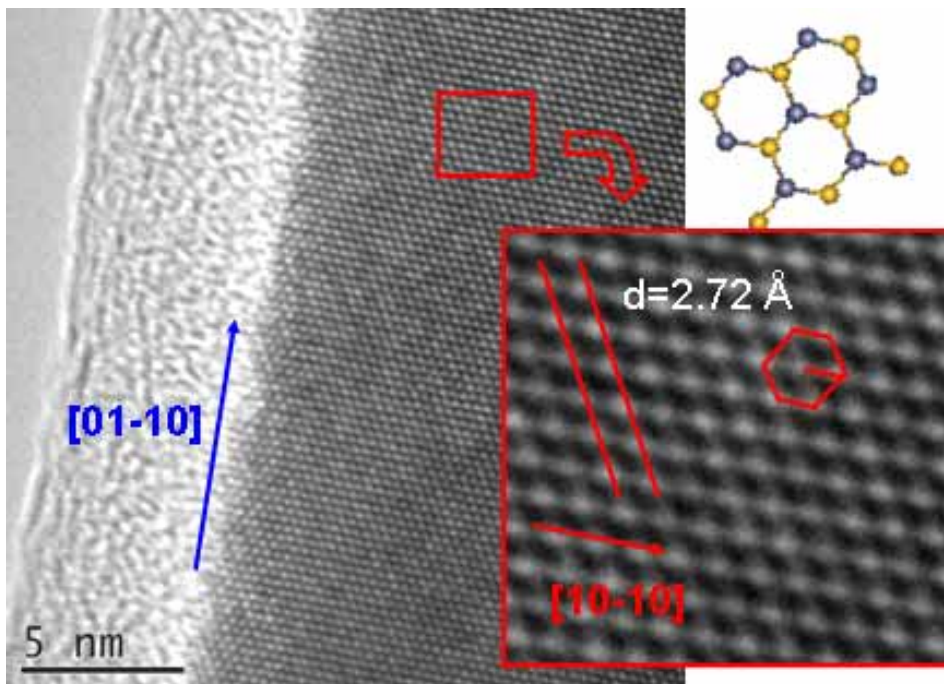


圖 3-13：由圖 3-11 藍色方框之放大影像，平滑氮化鎵奈米線的穿隧式電子顯微鏡影像以及繞射圖形。

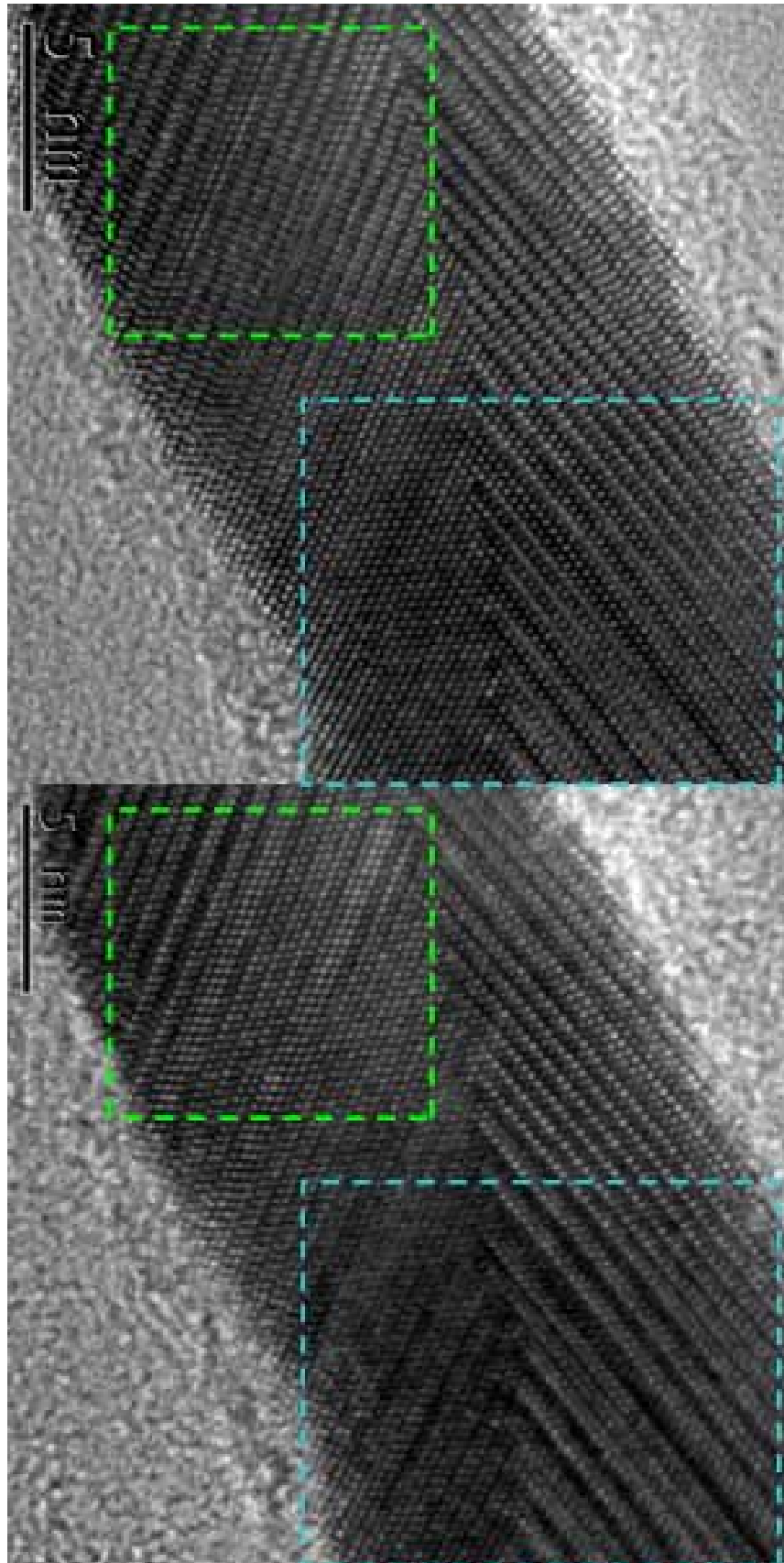


圖 3-14：由調整綠色以及藍色區域之焦距發現奈米線之外觀應是具有扭曲之高低起伏的形貌，因此對特定端調整清晰之焦距時，另一側之原子影像將成線狀。

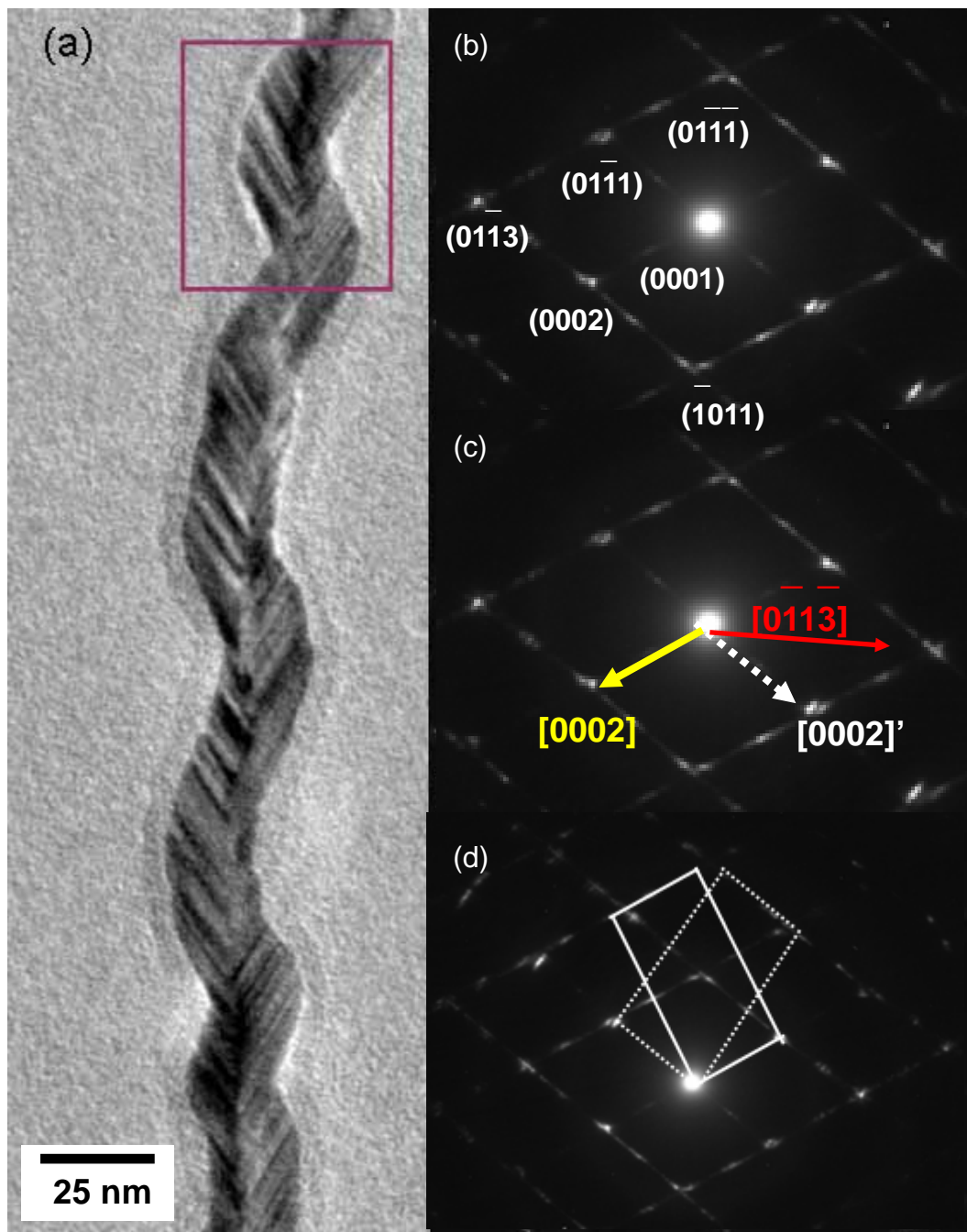


圖 3-15：(a)鋸齒氮化鎵奈米線的穿隧式電子顯微鏡影像，紫色方框內為圖(b)之選區繞射所選之區域，箭頭為紫色區域末端之軸向方向之成長方向(c)繞射圖形之方向，繞射點可以畫成兩個 $[2-1-10]$ 面的六角形，由中心軸旋轉約 10 度。(d)繞射圖型中可以看出四個最靠近中心電子束的亮點，將與平行軸上之小點連結為兩平行四邊形可看見鏡像對稱的特性。

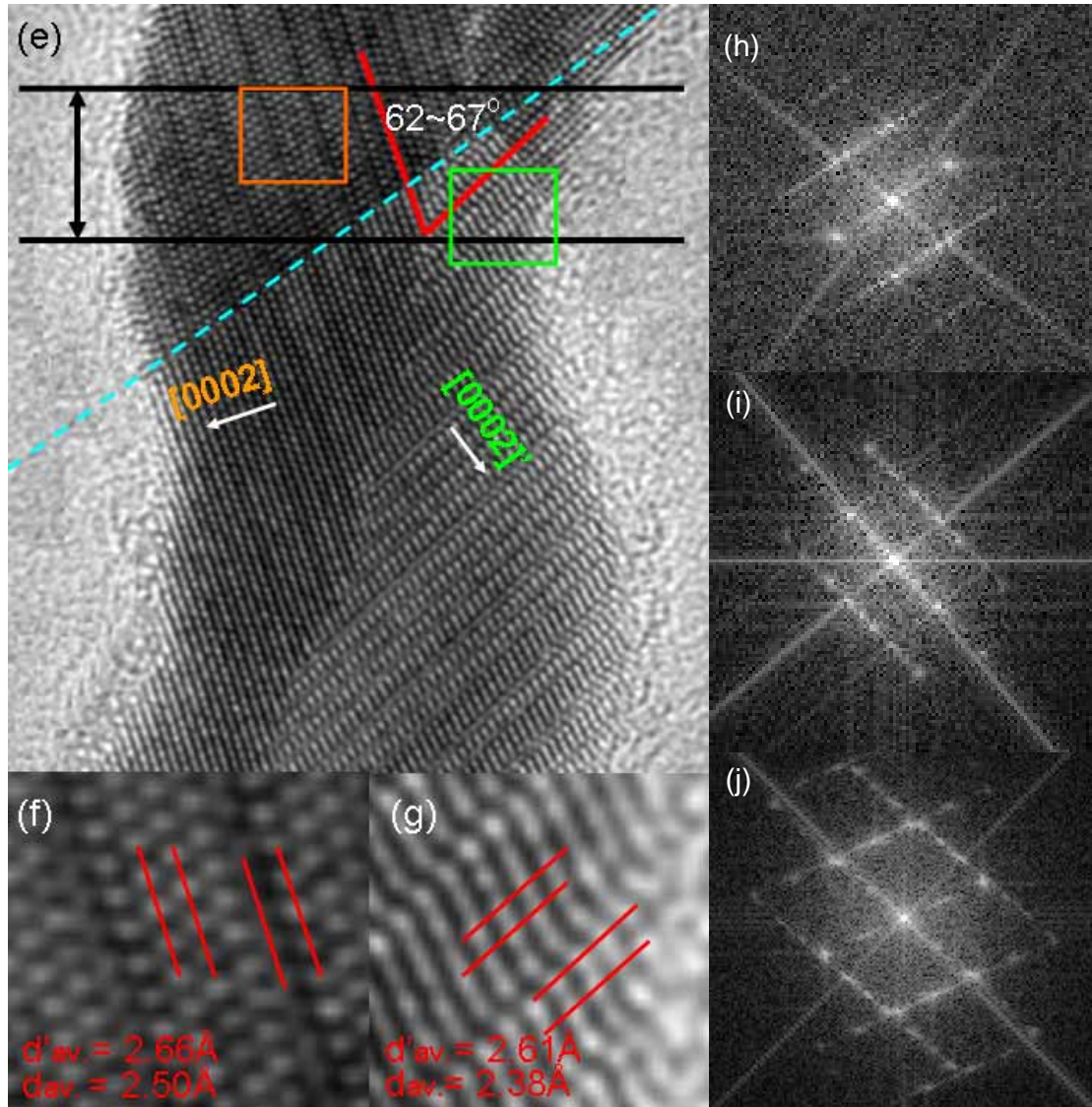


圖 3-15：(e)為圖 3-15(a)紫色方框之放大高倍率影像，兩面夾角夾  $62\sim 67$  度，由中心的晶界呈鏡像，晶界朝  $(-1011)$  之方向前進且垂直於  $[0-11-3]$ ，旋轉面向隨中心晶界傾斜。(f)(g)分別為(e)中橘色以及綠色的方框影像放大圖，(e)中黑色線條範圍中，左側之平均原子間距為  $2.50\text{\AA}$  以及  $2.66\text{\AA}$ ，右側(c)之原子間距為  $2.38\text{\AA}$  以及  $2.61\text{\AA}$  兩種，(h)(i)分別為左側及右側原子影像之傅立葉轉換圖案，(j)為兩者同時圈選之傅立葉轉換圖案，與繞射圖案相同。

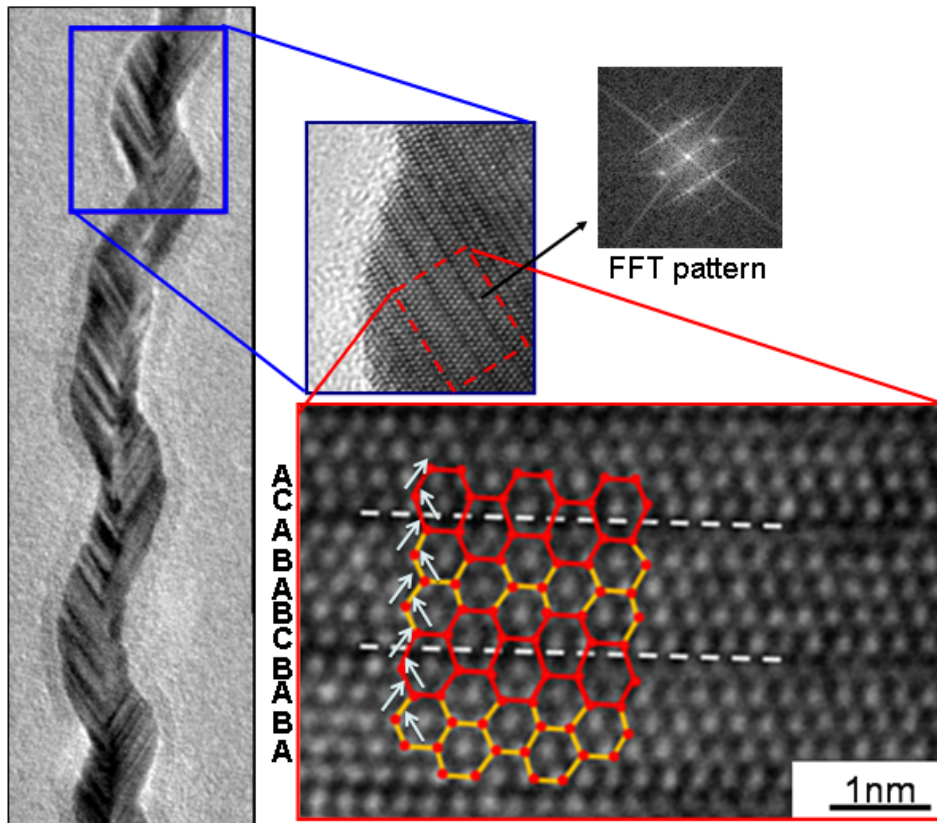


圖 3-16：原子堆疊錯誤之圖形，圖中原子之堆疊方式由藍色部分為 wurtzite 結構之 ABAB 堆疊，轉為紅色為類閃鋅結構之 ACAC 之堆疊，而形成圖中之明暗條文。

低倍率影像放大圖

較高倍率之影像

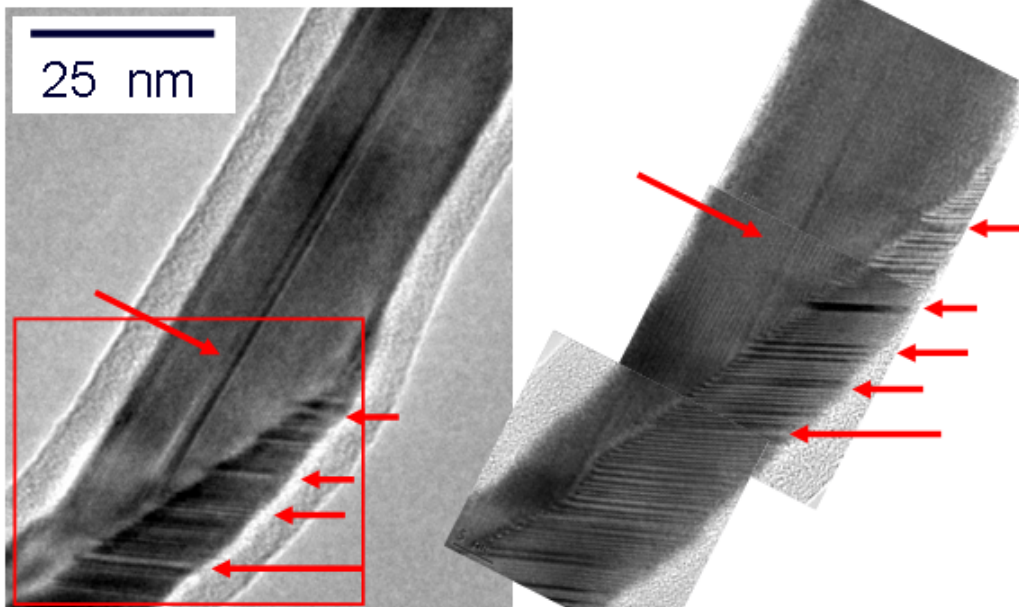


圖 3-17：由低倍率影像之放大圖及較高倍率之影像中可以明顯看見，由紅色箭頭標示之條紋位置即是堆疊錯誤之位置。



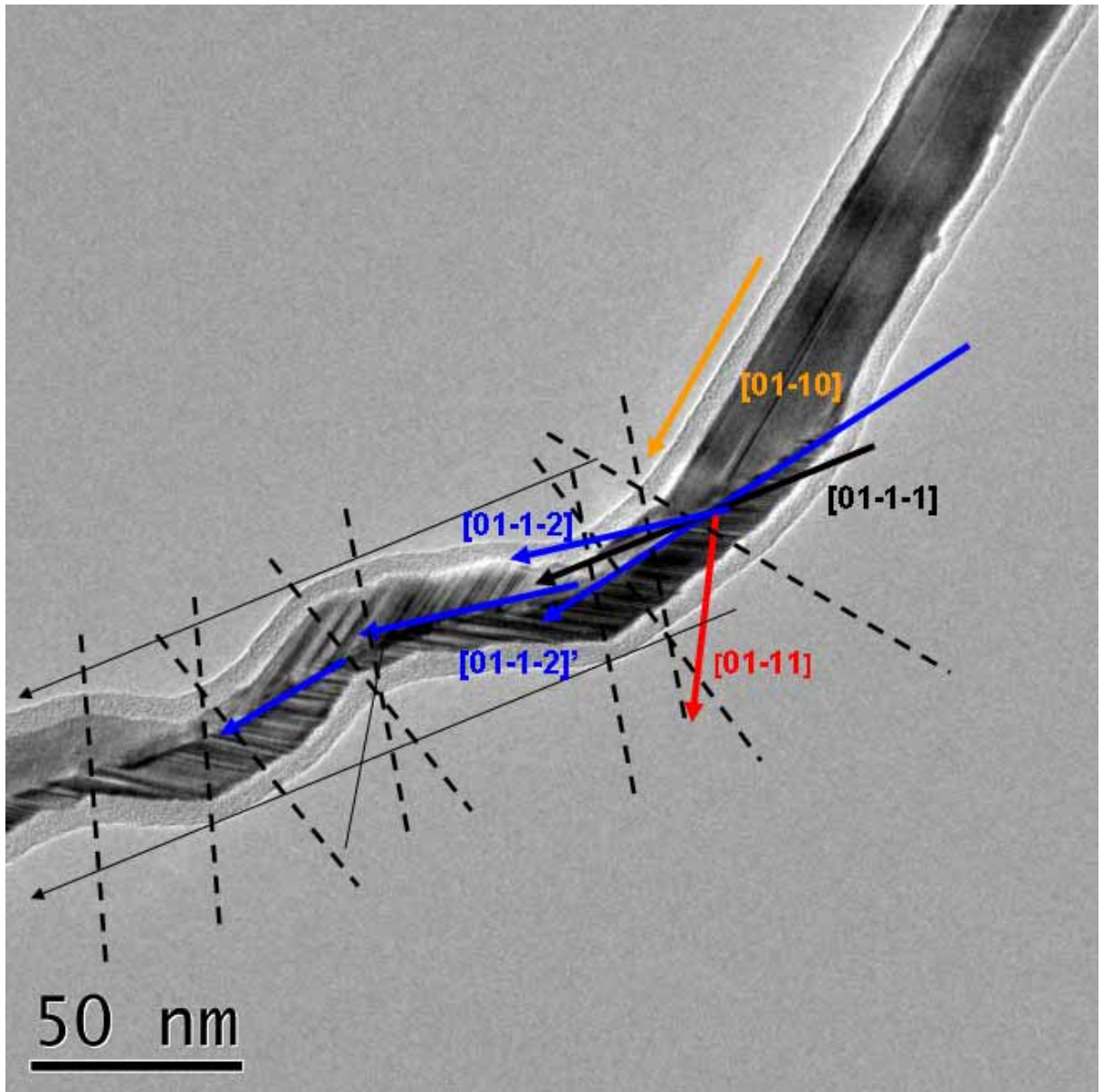


圖 3-18：平滑奈米結構轉為鋸齒之穿透式電子顯微鏡之小倍率影像，圖中奈米線原本沿著 $[01-10]$ 方向成長，當堆疊錯誤成長約 25 奈米後，奈米線先沿著晶界之方向 $[01-1-1]$ 前進，而後開始彎曲而形成鋸齒結構，其成長方向沿著 $[01-1-1]$ 成長，但能觀測到晶界上下些微的轉向(圖中藍色之箭頭)。



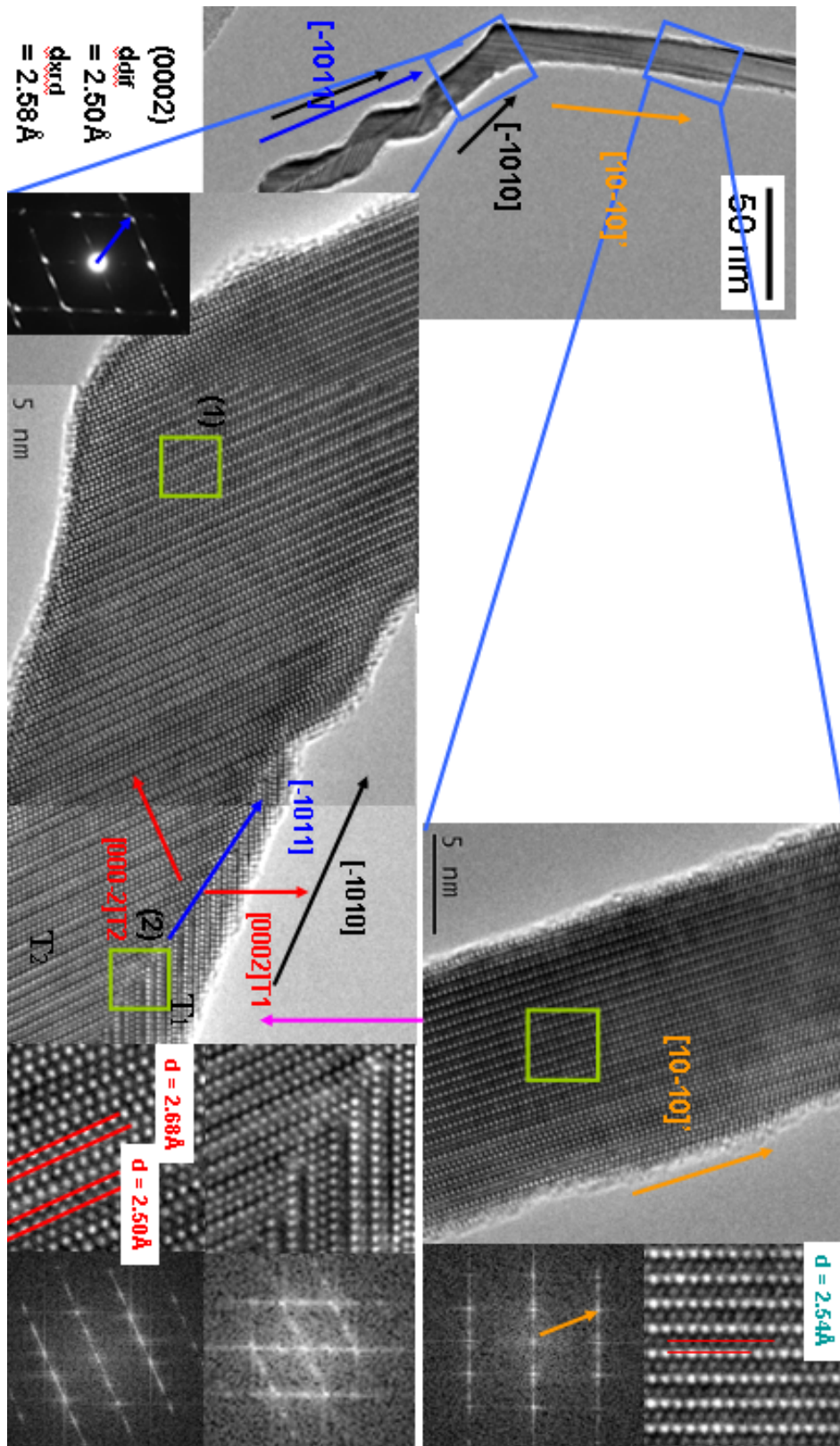


圖 3-20：扭曲轉換平滑之奈米線，圖中平滑部份同樣朝 $[10-10]$ 之方向成長，之綠色方框放大影像能明顯看出奈米線之堆疊仍為 wurtzite 之 ABAB 堆疊而傅立葉轉換圖案也仍然為點之影像，而下方扭曲部份之堆疊出現明顯之類閃鋅結構，傅立葉轉換圖案也開始出現線條。

## 第四章 乙炔對於合成氮化鎵奈米線之影響

### 4-1 動機

除了解合成扭曲氮化鎵奈米線之原因，乙炔對於合成氮化鎵奈米線具有催化輔助之能力，如圖 4-1 所示，當實驗通入乙炔，奈米線之成長速度將飛快的成長十多倍，因此了解製程之中通入之乙炔是否參與反應是相當重要的。由於合成出之奈米線明顯的具有應力，而合成過程中除了乙炔外，並未參入其他與合成氮化鎵不相關之氣體。在本章節中，將先討論乙炔是否參與鎵反應或擴散進入催化合金而造成類似於參雜反應之可能，而碳的參雜將造成奈米線內部的應力存在。因此在此，將嘗試使用其他種類之碳源取代乙炔，並利用掃描式電子顯微鏡影像分析合成之氮化鎵奈米線之形貌，進一步討論是否只要有碳就能輔助合成氮化鎵奈米線，並造成缺陷之結構，並探討碳所扮演之角色而帶來之影響。

### 4-2 乙炔參與反應之推測

首先，為釐清乙炔是否參與反應，因此將乙炔以及固態鎵之供給更改為，(1)參入碳粉的固態鎵取代乙炔、(2)使用甲烷取代乙炔以及(3)不供應任何碳源等種條件，由此能幫助了解是否只要通入碳皆可造成輔助之能力，另外，由於在合成氮化鎵奈米線，多數團隊常使用

碳粉以及氧化鎘粉末，假設實驗中通入之乙炔與固態鎘於大氣下反應之氧化鎘層薄膜反應，因此將乙炔以及固態鎘改為(4)碳粉與氧化鎘之粉末，為了避免種類不同造成反應差異，另一個則使用(5)將固態鎘放置於雙氧水滾煮產生氧化鎘以及(6)純氧化鎘粉末，乙炔不更換的方式合成氮化鎘奈米線，上述六個條件歸納表 4-1 中。在實驗系統的配置上同樣為將鎘源(固態鎘/氧化鎘粉末)放置於小型石英爐管內並將管口朝向內側樣品前與管口間距 4.4mm 位置，同第三章中圖 3-2 所示，合成時間 30 分鐘。

### 4-3 結果與討論

由掃描式電子顯微鏡觀測上述實驗樣品，由圖 4-2、4-3 中可以發現不論是使用碳粉、甲烷取代乙炔非但無法輔助成長，連奈米線也無法合成出來，而圖 4-4 中，可看見不通入乙炔的實驗由於時間過短，也僅僅合成出相當少量以及短小之奈米結構。接著，由圖 4-5, 6, 7 中，純氧化鎘粉末及乙炔合成出之樣品長度僅  $2 \sim 3 \mu\text{m}$ ；純氧化鎘粉末、但是當乙炔提升為 20sccm 時卻變成無法成長出奈米線；將固態鎘放置於雙氧水中滾煮 30 分後合成出的奈米線則與原本之樣品並無差異。

根據上述實驗結果發現，並非以其他碳源取代乙炔即可獲得相同

的效果，而是與未通入碳源同樣無法合成出奈米線。由於以固態鎵合成之氮化鎵奈米線的條件窗口相當狹小，根據以前的實驗經驗，系統中通入氫氣後，只要合成區域之溫度高過 850 度時氮化鎵奈米線將無法成長，矽(100)基板將觀測到被氫氣所蝕刻之痕跡，由於甲烷之裂解較乙炔來的困難，但溫度卻無法再有所提升，因此只能推斷甲烷並無法裂解而並非無作用的結果；在此條件下，甲烷是無法幫助氮化鎵奈米線之合成的。因此，乙炔可能是具有特殊的能力或是裂解後與其他氣體反應而造成其輔助的情形。若如 4-2 之假設，固態鎵於大氣之中，與空氣反應於表面之氧化層之薄膜，此一氧化鎵薄膜與碳還原之行為繪製成圖 4-8，按照假設其現象是發生在通入乙炔後，乙炔與前驅物之表面的氧化鎵接觸，而造成還原反應而增進析出鎵之速度而反應位置的碳將形成奈米石墨層，其反應式於論文[8]中所提： $Ga_2O_3 + 3C \rightarrow 2GaO + 3CO$ ，式中的 GaO 將會再與氫氣反應如反應式所示： $2GaO + 2NH_3 \rightarrow 2GaN + 3H_2O$ ，此層的功能除了提升 GaN 之析出速度外，還能將覆蓋住前驅物表面之碳反應掉，而避免成核時被碳包覆而造成毒化因而無法析出。

但是根據實驗之結果卻發現，使用更大量之氧化鎵取代之固態鎵成長奈米線，並無更高速且更大量之成長，由圖 4-5、6、7，使用外層氧化層還原之假設並無法解釋此一低成長速度的情形。而提升乙炔

流量為 20sccm 時奈米線之長度也無更近一步的提升。另外，由氧化鎵以及乙炔所成長之樣品以 XRD 分析後，更得到與氮化鎵訊號以外之圖案，先不論此一產物為何種結構，因此更能排除假設與氧化鎵之反應影響。

由前述之實驗，得知在此條件下，僅有乙炔具有此一輔助成長之能力，且乙炔裂解後參與了反應。因此，推斷乙炔為另一種反應之可能為，當通入乙炔以及氮氣後與乙炔與位於小爐管前端、樣品附近之產生  $\text{Ga}(\text{CH}_x)_y$  之氣體，因此將提高前驅物四周氛圍之鎵與碳之化合物，並且在金鎵合金表面裂解而裂解成鎵，形成下列方程式：

$\text{Ga}(\text{CH}_x)_y \rightarrow \text{Ga} + \text{CH}_x$ ； $\text{CH}_x \rightarrow \text{C} + \text{H}$ ，我們假設裂解成碳時其型式類似於碳管成長之機制，並延伸解釋當氣體到達合金表面時，將裂解後放熱，而使合金表面裂解區域溫度大量提升，並造成該區域的溶解率提升，使得  $\text{Ga}(\text{CH}_x)_y$  的裂解於該區更加活躍，由於表面溫度之提升氮氣也較容易裂解進入合金內，較易於達到氮化鎵飽和析出同時吸收熱能，而造成合金表面溫度以及底部溫度之梯度，進而提升擴散以及析出之速度。雖然假設如此，但是目前並沒有方法能偵測  $\text{Ga}(\text{CH}_x)_y$  的存在，因此僅能推測合成時其可能以氣態之方式存在。

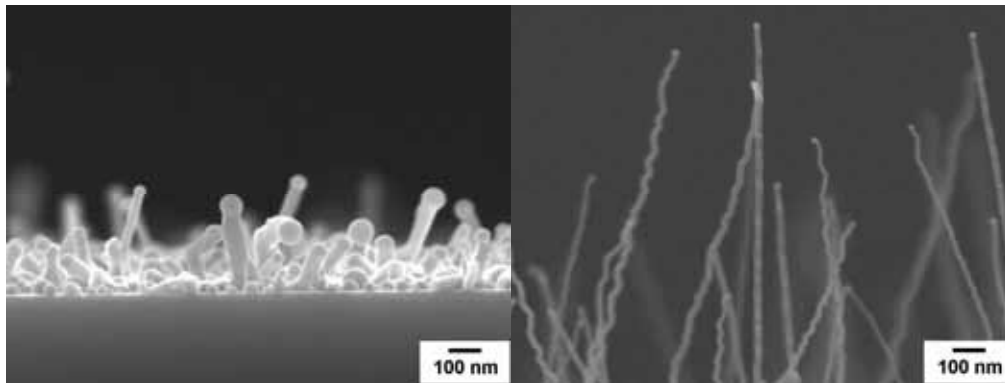


圖 4-1：上圖為未通入乙炔合成五個小時之氮化鎘奈米線，下圖為通入乙炔合成一小時之氮化鎘奈米線，兩者明顯在成長速度、直徑以及形貌都有著明顯的差別。

Exp #	鎘源	碳源	氮氣	氫氣	一至三區的溫度
1	固態鎘	碳粉(5g)	30sccm	30sccm	800-820-0
2	固態鎘	甲烷 (10sccm)	30sccm	30sccm	800-820-0
3	固態鎘	無	30sccm	30sccm	800-820-0
4	氧化鎘粉末	乙炔(5sccm)	30sccm	30sccm	800-820-0
5	氧化鎘粉末	乙炔(20sccm)	30sccm	30sccm	800-820-0
6	固態鎘於雙氧水中 滾煮半小時	乙炔(5sccm)	30sccm	30sccm	800-820-0

表 4-1：利用換置鎘源以及碳源合成奈米線之六種條件。



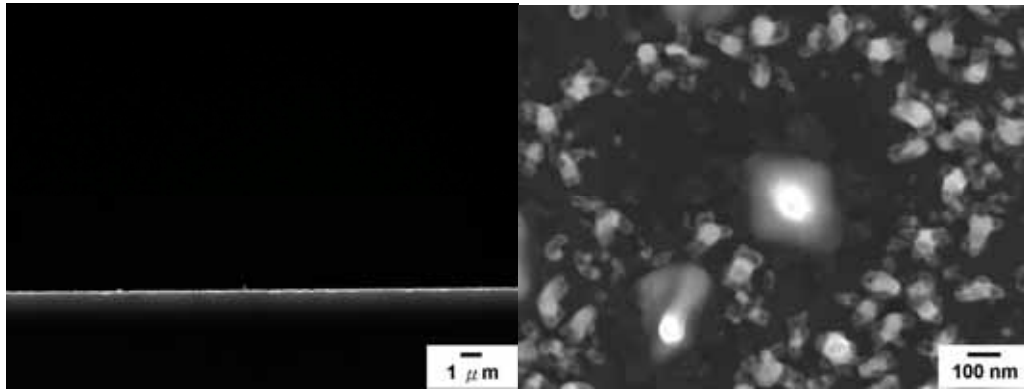


圖 4-2：將碳粉與固態鎵放置在一起而不使用乙炔所致被出之樣品的掃描式電子顯微鏡圖，左側為橫切面，右側為下視圖。

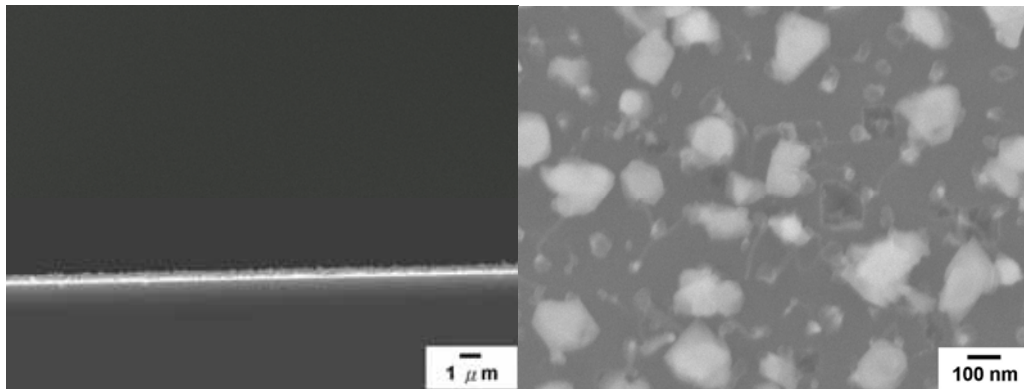


圖 4-3：使用甲烷取代乙炔通入製程所製成的樣品之掃描式電子顯微鏡圖，左側為橫切面，右側為下視圖。

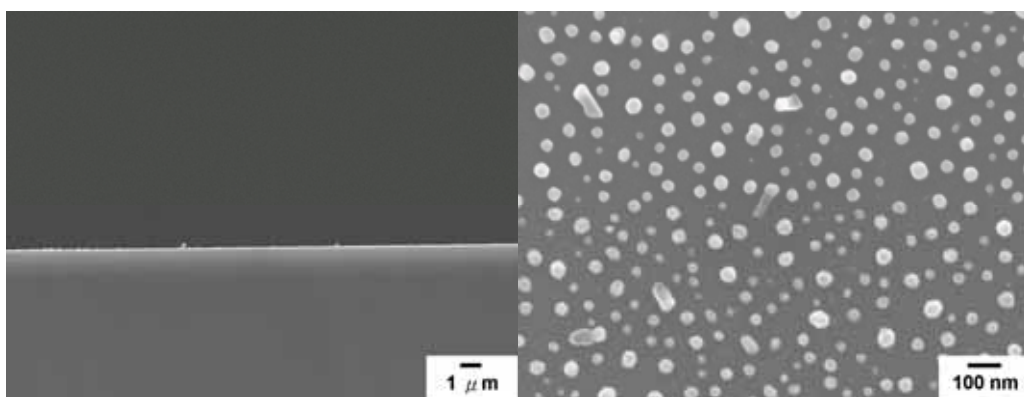


圖 4-4：不通入乙炔的成長樣品的掃描式電子顯微鏡圖，左側為橫切面，右側為下視圖。

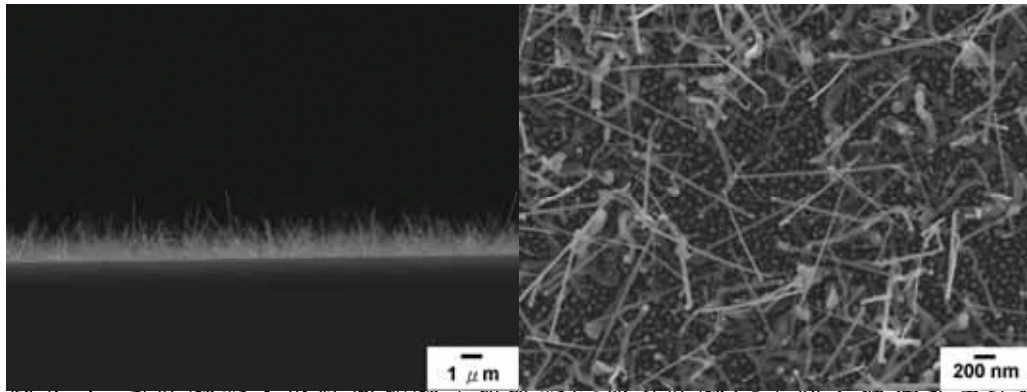


圖 4-5：氧化鋅粉末取代固態鋅，與吸初合成氮化鋅奈米線之掃描式電子顯微鏡圖，左側為橫切面，右側為下視圖。

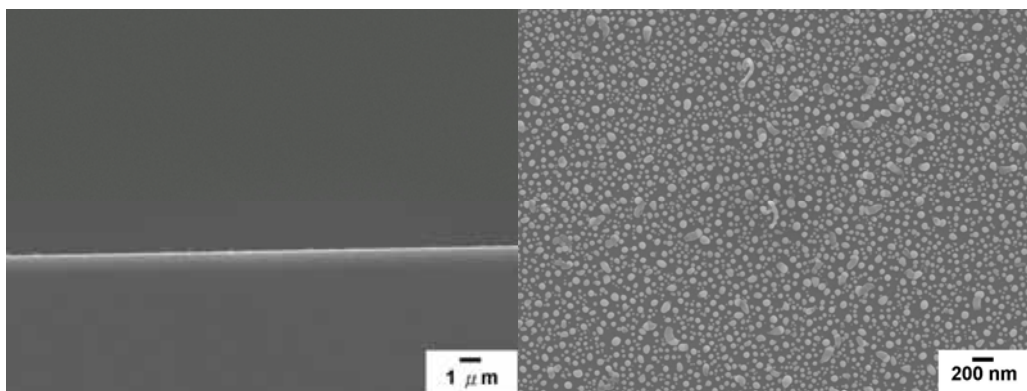


圖 4-6：氧化鋅粉末取代固態鋅並提升乙炔流量為 20sccm 所合成之奈米線掃描式電子顯微鏡圖，但卻無法合成出氮化鋅奈米線，左側為橫切面，右側為下視圖。

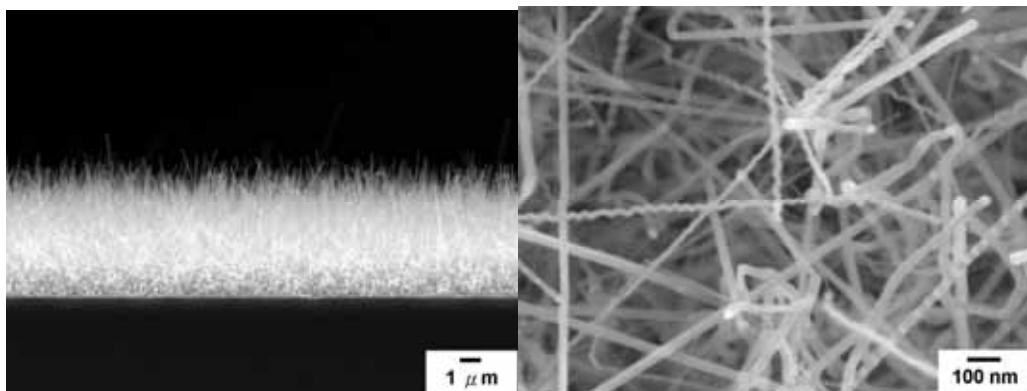
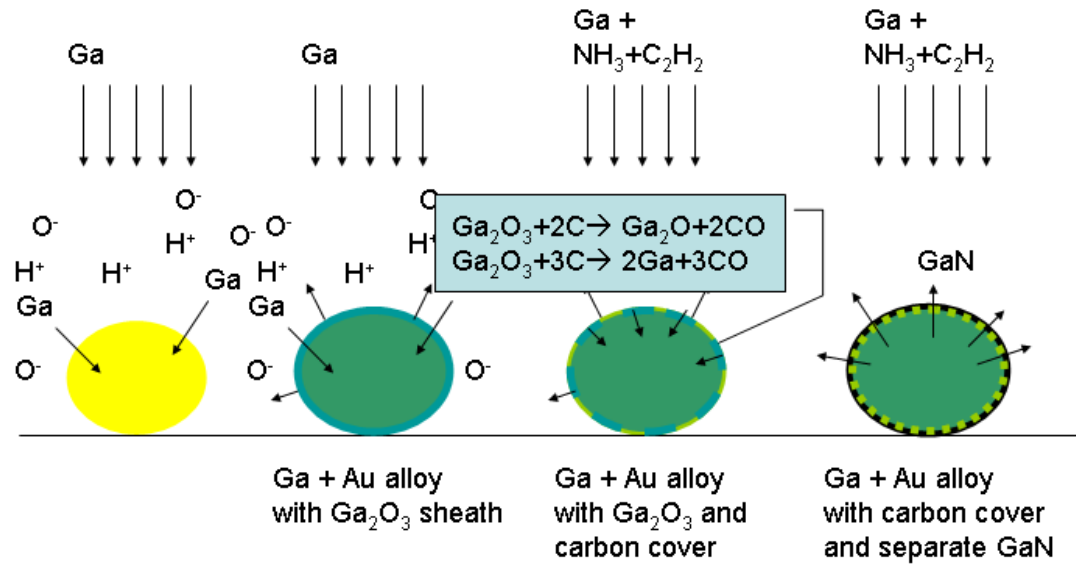
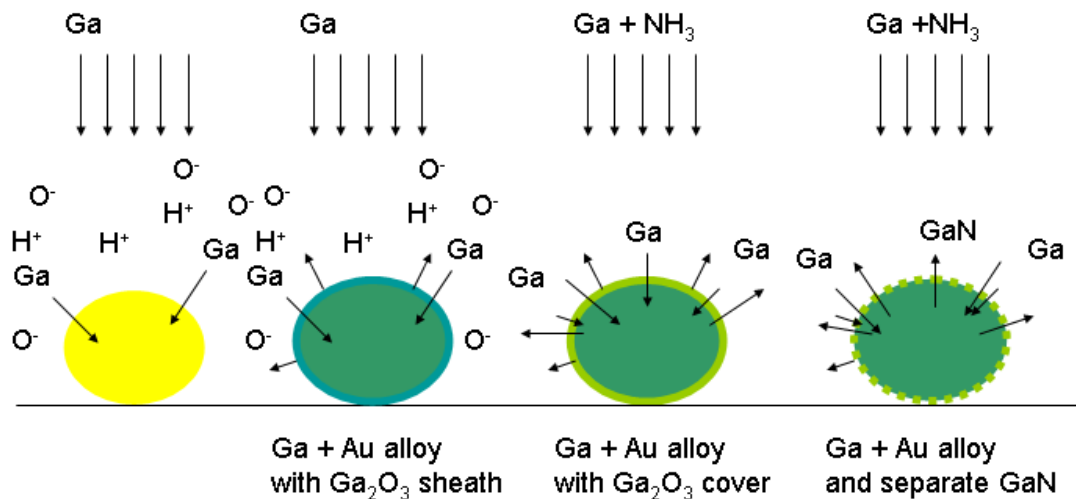


圖 4-7：將液態鋅放置於雙氧水中煮沸 30 分中後成長出之氮化鋅奈米線的掃描式電子顯微鏡圖，左側為橫切面，右側為下視圖。

(a)



(b)



Time of nucleation is more than flow into carbon source

圖 4-8：參入乙炔及未參入乙炔之假設模型：(a)通入之碳包覆住催化合金而造成與氧化鎵反應獲得一額外增加氮化鎵之析出，而造成析出速度增快之能力，除了使得成長變快之外尚具有抑制催化合金大小以及抑制縱向成長的能力。(b)未通入碳使得鎵在成核時因為析出速度較慢，造成催化合金尺寸較大以及成長速度較低。

## 第五章 結論

氮化鎵奈米線在平滑結構是具有固定之成長方向，不論是由扭曲

或平滑結構之轉換；若奈米線之形貌屬平滑之結構，那麼必定朝 [01-10] 之方向成長。另外，由奈米線之選區繞射圖案，觀測到之點被拉長現象，根據文獻顯示，此一拉長是由於應力(stress)之存在而使其變形。根據 Jordi Arbiol et al. [18] 所提，原子間距的落差是由於參雜而產生，由於合成氮化鎵奈米線時我們通入乙炔而造成堆疊錯誤，並造成雙晶結構，因著晶面之能量較高使得合成速度大幅提升，由 Yuxi Chen et al. 之文獻中也曾經提到奈米線中之缺陷具有輔助成長之作用 [19]，Tham et al. 所合成之缺陷氮化鎵奈米線甚至具有較高之成長速度 [20]；而製程中通入乙炔後將獲得較高之成長速率，由於扭曲奈米線之成長速率較平滑結構高，因此推測兩者之間必定具有相關聯。若如第四章所述，合成氮化鎵奈米線時乙炔與鎵合成類有機金屬之氣態化合物，那麼在此一合成中之堆疊錯誤，就有可能是在因高速成長或是類有機金屬氣體之裂解而將碳擴散進入奈米線而產生，因此造成原子堆疊錯誤以類似閃鋅的方式與 wurtzite 結構交互堆疊，最後形成此一類超結構的堆疊。

由前述說明，便能解釋造成氮化鎵奈米線繞射圖形中之應力為何，奈米線為了釋放此一應力之能量，而造產生雙晶結構以釋放能量，由於奈米線之直徑小且缺陷結構造成成長速度快，使得應力不易於釋放而造成大量的堆疊錯誤，最終因為奈米線內部應力不平均而容

易產生扭曲之形貌，來達到釋放能量的目的，而當應力經由扭曲以及雙晶釋放之後，奈米線將復歸為平滑之結構，因此才能在扭曲轉平滑之奈米線看見約 25 奈米扭曲的尾巴，轉向回[01-10]之方向成長平滑結構，這段轉向意味著能量回歸到較低而傾向於[01-10]方向之成長，這種情形只能在扭曲轉換平滑時被觀測到，而平滑轉扭曲(低能量轉高能量)則無法看到。

## 參考文獻

- [1] Liang Li, Ying-Jie Zhu, and Ming-Guo Ma, *Materials Lett.*, Vol. 62, Issue 30, 15 December 2008, Pages 4552-4554 .

- [2] X.M. Cai, A.B. Djuric and M.H. Xie, *Thin Solid Films*, Vol 515, Issue 3, 23 November 2006, Pages 984–989.
- [3] Raffaella Calarco and Michel Marso et al., Thomas Richter, *Nano Lett.*, Vol. 5, No. 5, 2005, Page 981–984.
- [4] S Hofmann, C Ducati et al., *J. Appl. Phys.*, Vol. 94, No. 9, 1 November 2003, Pages 6005–6012.
- [5] Michael H. Huang, Yiyang Wu et al., *Adv. Mater.* 2001, 13, No. 2, January 16, Pages 113–116.
- [6] J. Zhanga et al., *J. Chem. Phys.*, Vol. 115, No. 13, 1 October 2001, Pages 5714–5717.
- [7] Hyun-Kyu Park et al., *ETRI Journal*, Volume 28, Number 6, December 2006, Pages 787–789.
- [8] J. Zhan et al., *small* 2005, Vol. 1, No. 8–9, Pages 883 – 888
- [9] Y.X. Chen, S.W. Guo et al., *Materials Lett.*, Vol. 61, 2007, Pages 5275 – 5277.
- [10] XMCai, YH Leung et al., *Nanotechnology*, Vol. 17, 2006, Pages 2330 – 2333.
- [11] J. H. Duan, S. G. Yang et al., *J. Phys. Chem. B*, Vol. 109, No. 9, 2005, Pages 3701–3703.
- [12] Xiang Yang Kong and Zhong Lin Wang, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 84, No. 6, 9 February 2004, Pages 975–977.
- [13] D. N. McIlroy, D. Zhang et al., *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 79, No. 10, 3 September 2001, Pages 1540–1542.
- [14] X. T. Zhou and T. K. Sham et al, *J. Appl. Phys.*, Vol. 97,

104315-1-6.

- [15] Han Sung Kim, Seon Oh Hwang, Yoon Myung et al., Nano Lett., Vol. 8, No. 2, 2008, Pages 551-557.
- [16] M. Lei, B. Song, X. Guo et al., Applied Surface Science, Vol. 255, 2008, Pages 2040 - 2045.
- [17] Cyril Cayron et al., J. Appl. Cryst., 2009, Vol. 42, Pages 242 - 252.
- [18] Jordi Arbiol, S'onia Estrad' et al., Nanotechnology, Vol. 20, 2009.
- [19] Yuxi Chen, Bing Qu et al. J Mater Sci: Mater Electron, Vol. 20, 2009, Pages 328 - 333.
- [20] Tham et. al., Published in Advanced Functional Materials, Vol. 16, Issue 9, June 2006, pages 1197-1202.