

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

一維奈米材料之光電特性研究(2/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC94-2112-M-029-004-

執行期間：94年08月01日至95年07月31日

執行單位：東海大學物理學系

計畫主持人：簡世森

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 95 年 5 月 30 日

一、前言

本計畫為三年期計畫，預期將建立分析單一奈米材料之設備與技術，以及製備垂直排列之奈米柱(同質結構與異質結構)的方法，提供國內研究團隊使用與參考。並深入了解奈米柱之光電性質，強化國內於一維奈米材料之基本物理及元件特性之研究，以促進一維奈米材料光電與感測元件之實現。

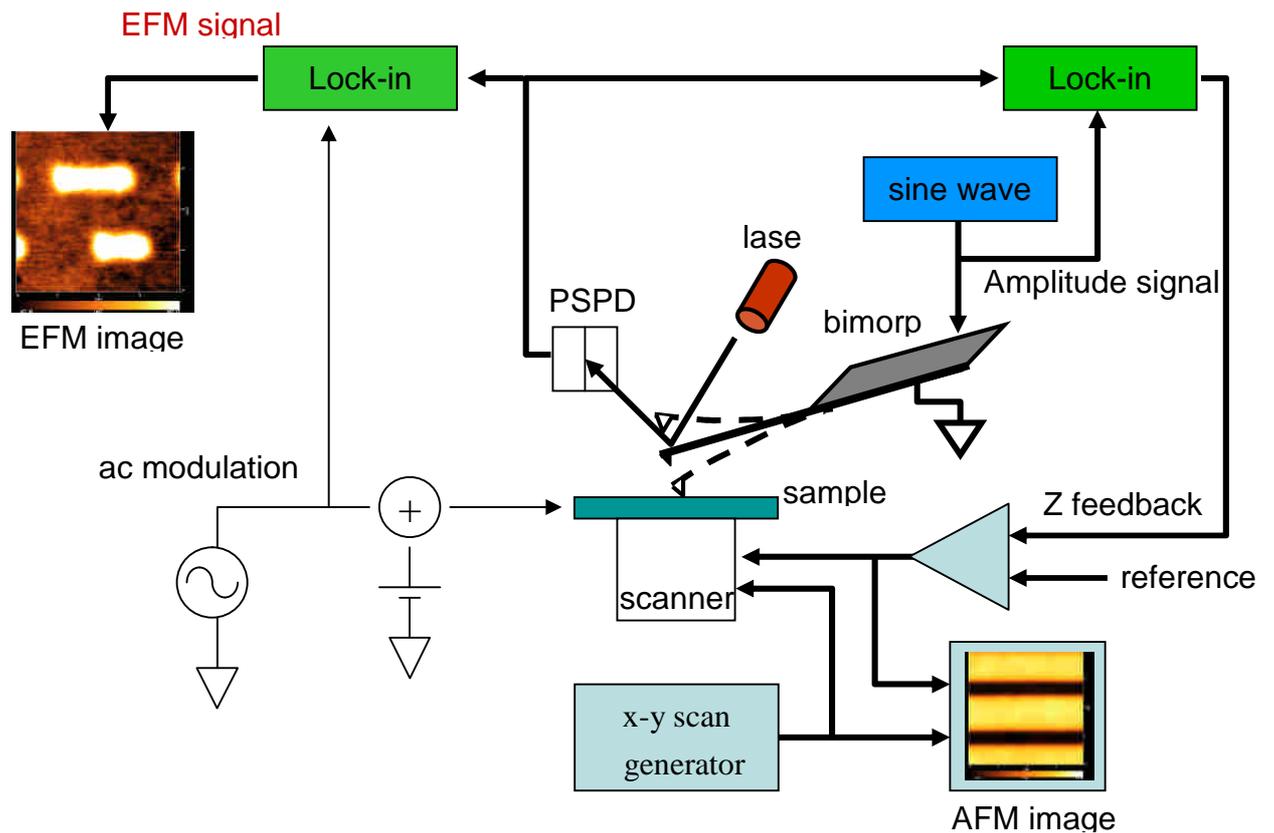
本計畫之研究主題為建構一套用於以掃描探針分析儀(scanning probe microscope)為基礎之光電特性檢測設備；結合掃描探針之奈米分析功能與光激發電流效應(photoconducting)/電激發光(electroluminescence)效應之光電特性檢測，以應用於研究奈米材料之光電特性。尤其針對氧化鋅(ZnO)奈米柱或薄膜對於表面氣體吸附/光照射之反應，及其螢光光譜與注入電子之關係。此外，本計畫將研究以氣液固(vapor-liquid-solid, VLS)法成長垂直排列之奈米柱，特別是結合電子束微影術製備具備特定排列格式之奈米柱，並提出改良設計之 VLS，以雙向氣流爐管成長異質結構(heterostructure)ZnO/ZnMgO 奈米柱。

二、研究目的

在第一年度本計畫已經成功的建立掃描電容顯微鏡(SCM)及導電式原子力顯微鏡(CAFM)等奈米分析技術，並將該技術應用在分析 ZnO 單晶薄膜中其結構與結構上。由於 ZnO 與 sapphire 基板之間有 18%的晶格誤差，所以 ZnO 單晶薄膜成長在 sapphire 上會有高密度的差排存在。我們推斷 ZnO 薄膜本身具有柱狀顆粒結構(columnar-grain structure)，在垂直於表面的方向是完美的晶格，在水平方向是顆粒狀結構。本年度(第二年度)主要的工作進度在繼續擴展掃描探針顯微技術之在電性分析方面的能力，以進行更進一步的分析 ZnO 薄膜其差排對材料電性所造成的影響。我們將重要放在靜電力顯微鏡(electrostatic force microscope, EFM)，並應用在 ZnO 薄膜分析。

三、實驗方法

EFM 的原理是利用 phase-detection 技術(如鎖相放大器)偵測探針與樣品之間的靜電力。AFM 以 tapping mode 的方式在運作，同時在探針加上電壓，則探針所受的電容為 $+ \left(\frac{\partial C}{\partial z} (V_{dc} - V_s) - \frac{q_e C}{4\pi\epsilon z^2} \right) \cdot V_{ac} \sin(\omega t)$ ，C 是探針與樣品之間的電容，z 為兩者間的距離 V_{dc} 及 $V_{ac} \sin(\omega t)$ 為加到樣品的電壓 V_s 則是樣品與探針的表面電位差， q_e 是樣品上的殘留電荷。因此探針會以頻率 ω 振動，我們將其振幅訂為 A_{efm} 。因此 A_{efm} 是 V_s 與 q_e 的函數，所以 EFM 的影像記錄樣品表面的 A_{efm} 與位置的關係，即將反映其 V_s 與 q_e 在表面的分佈。

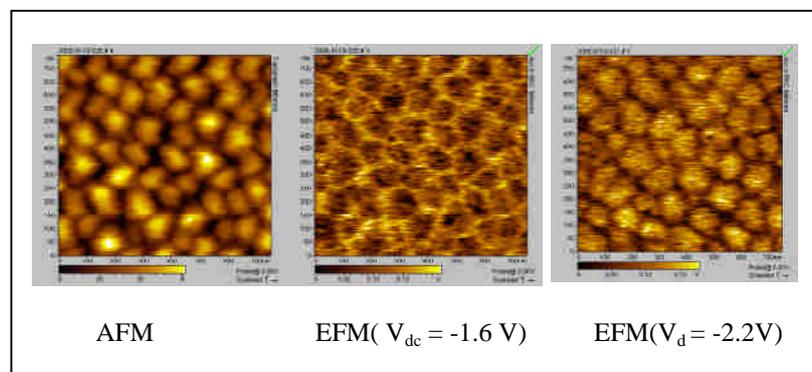


上圖是我們利用現有 AFM 進行改裝成 EFM，以函數產生器加一電壓至樣品，另外以一個鎖相放大器(Lock-in)讀取由光二極體(PSPD)的訊號(PSPD 與探針振動有關)而得到的 A_{efm} ，並可繪出 EFM 影像。我們成功的將組成 EFM 的功能，將可以應用於分析物體表面微區的電性。以下是我們的研究應用。

四、研究結果與討論

首先我們將 EFM 應用於 ZnO 薄膜的分析。我們已經知道 ZnO 薄膜本身呈具有 columnar-grain structure 結構，grain 大小約在 100 nm 左右，而且很高的差排密度分佈在 grain boundary。因此我們希望用 EFM 來了解差排的性質。

下圖是 ZnO 薄膜的 AFM 及 EFM 影像，AFM 影像可以看出 ZnO 具有 grain 的結構。EFM 的影像可以看出明顯的訊號對比，在 grain boundary 處比 grain 處有比較高的 EFM 訊號，原因是 grain 本身的形貌所造成的。即使當施加的 $V_{dc} = 1.6$ V 依舊是如此。但是當 V_{dc} 的絕對值持續增加，EFM 的訊號對比會逐漸消失。但是當 $V_{dc} = 2.2$ V 時，EFM 的訊號對比會翻轉，在 grain boundary 處比 grain 處有比較低的 EFM 訊號。因為電容與形貌及介電係數有關，原本形貌的影響比介電係數大，所以在 grain boundary 的訊號較高。但是當加上較高的 V_{dc} 時，由於在 grain boundary 的差排本身的結構就有比較多的缺陷，雖然比較容易被極化，但是它也比較容易達到飽和，或是它飽和的極化強度會低於具有結晶結構的 grain。所以當 V_{dc} 增加到一定程度時，因為有差排的地方的極化強度達到飽和，所以它的介電係數就會下降，所以 $V_{dc} = 2.2$ V 時，介電係數的影響就超過形貌的影響，使 EFM 的訊號對比反轉。所以我們可以知道確定差排是分布在 grain boundary，因為它的介電係數會因 V_{dc} 增加而飽和。



因此我們成功的用 EFM 來觀察微觀的範圍下 ZnO 薄膜的特性在受到差排影

響的情況，這是以往沒有被發現的結果。

我們相關的結果分別發表三篇論文在今年的 Material Research Society 2006 Spring Meeting (San Francisco, USA)，及投稿至 Journal of Crystal Growth (見附件)。

五、 未來計畫

在第三年將進一步將相關之 SPM 技術繼續的提升，目標是發展出光子輔助掃描探針能譜儀(photon-assisted scanning probe spectroscopy)。我們希望藉這導入不同頻率的光源到樣品上，樣品因受光子激發的緣故而產生反應，結合現在已經建立的 SPM 電性分析技術，因此可以進一步瞭解樣品不同區域對於光激發之反應，將是更進一步了解樣品的行為。此一技術對於光能轉電能的研究將非常有幫助，將可應用在太陽能電池相關的研究。

相關論文發表

1. Wei-Rein Liu, Chiang-Hung Hsu, F. S.-S Chien, Keng.S Liang and Wen-Feng Hsieh, "Role of threading dislocations on domain-epitaxially grown ZnO films using XRD and TEM," MRS 2006 Spring Meeting, April 17-21, San Francisco, USA.
2. Shih-Yang Huang, Wei-Rein Liu, F.S.-S Chien, Chiang-Hung Hsu, Keng. S Liang, Wen-Feng Hsieh and Tzeng-Feng Liu, "Correlated scanning capacitance and conductive atomic force microscopy studies of dislocations in ZnO film," MRS 2006 Spring Meeting, April 17-21, San Francisco, USA.
3. F. S.-S Chien, Wei-Rein Liu, C. C. Tsai, Chih-Yuan Li, Chia-Chen Hsu, C.S. Chang and Chia-Huang Hsu, "Effect of dislocations on contact potential in epitaxial ZnO thin films studied by electrostatic force microscopy," MRS 2006 Spring Meeting, April 17-21, San Francisco, USA.
4. W.-R. Liu, W. F. Hsieh, C.-H. Hsu, K. S. Liang, and, F. S.-S. Chien, "Correlation between electrical properties and threading dislocations of epitaxial ZnO thin films," submitted to J. Crystal Growth.

其他論文發表

1. Forest Shih-Sen Chien, S.-C. Cheng, Y.-J. Hsu, and W.-F. Hsieh, "Dual-band multiplexer/demultiplexer with photonic-crystal-waveguide couplers for bidirectional communications," accepted by Opt. Commun. (2006).
2. Forest Shih-Sen Chien, J.-B. Tu, W.-F. Hsieh, and S.-C. Cheng, "Tight binding theory for coupled photonic crystal waveguides," submitted to Phys. Rev. B (2006).
3. Forest Shih-Sen Chien, H.-Y. Chen, S. Gwo, H.-F. Hsu, T.-N. Yang, S.-M. Lan, and C.-S. Tsao, "Effect of size distribution on Raman Spectra of silicon nanoparticles embedded in silicon nitride films," submitted to J. Appl. Phys. (2006).