

第一章 簡介

1. 奈米科技與一維奈米材料的發展

不同於塊材的性質，材料的尺寸如果小於 100nm，並且具有全新的光、電、磁、聲、等物理、機械或化學特性的材料，統稱為「奈米材料(nanomaterials)」，而奈米材料與生產這些奈米材料所使用的技術，則統稱為「奈米科技(nanotechnology)」。研究奈米科技的範圍很廣，包括奈米物理學^{[1][2]}、奈米化學^{[3][4]}、奈米材料學^{[5][6]}、奈米生物學^[7]、奈米力學^[8]、奈米電子學^{[9][10]}以及奈米測量學^[11]等領域，許多奈米相關的尖端科技研究也不斷地在進行，譬如說：奈米線雷射(nanowire nanolaser)^[12]、量子點雷射(quantum dot laser)^[13]、奈米線光波導(nanowire optical waveguide)^[14]、奈米偵測器(nano-sensor)^[15]、近場光學顯微鏡(near-field scanning optical microscopy, NSOM)^[16]，還有單電子電晶體(single-electron transistor)^[17]等，甚至也有一些研究已經進入商品的階段，例如：原子力顯微鏡(atomic force microscopy, AFM)、奈米碳管場發射顯示器(carbon nanotube field emission display, CNT-FED)、奈米

光觸媒等。

多年前，曾經有科學家對塊材(bulk)，薄膜(thin film)，奈米線(nanowire)，量子點(quantum dot)，理論計算出能量(energy)與能階密度(density of state)的關係，由於這個理論的計算，掀起了很多科學家在半導體製作奈米尺寸大小材料的同時，也注意到了奈米粒子在形狀上的變化以及如何控制它的形狀。

奈米材料由其外觀的幾何結構可以簡單的分為下列三種，如圖 1-1 所示：

一、零維(zero-dimensional)奈米結構

零維奈米結構又稱為奈米粒子(nanoparticles)或量子點(quantum dots)，它的結構是在三維空間中的三軸均限制在 100nm 之下，如圖 1-1(d)。

二、一維(one-dimensional)奈米結構

一維奈米材料又可分為奈米線(nanowires)以及奈米柱(nanorods)兩種，以此奈米材料的縱深比(aspect ratio)來分辨，縱深比較大的稱為奈米線，較小者則稱為奈米柱。而一維奈米材料在三維空間中，其中一軸(例如 x 軸)可以無限延伸，但是另外兩軸(例如 y 軸和 z 軸)均極其微小(在 100nm 之下)，如圖 1-1(c)

三、二維(two-dimensional)奈米結構

二維的奈米結構稱為奈米薄膜(nanofilm)或者量子井(quantum well)，其結構是在三維空間中的其中兩軸可以無限延伸(例如 x 軸與 y 軸)，但是 z 軸極其微小(小於 100nm 以下)，如圖 1-1(b) 所示。

自從奈米碳管(carbon nanotubes, CNTs)被發現以後^[18]，一維奈米結構材料開始引起研究學者的注意，例如生長方式、種類、還有因為材料縮小而改變的物理以及化學性質、和應用方式等。起先，一維結構的奈米材料的研究幾乎都集中在奈米碳管上面，因此其相關商業化產品也快速的問世。1998 年，研究學者利用類似合成奈米碳管的方法，合成與奈米碳管不同的一維矽奈米線(silicon nanowires, SNWs)，Lieber 的研究群，和 Yu et al. 分別用雷射剝削法合成出單晶的奈米線^{[19][20]}。後來也有許多學者嘗試利用類似的合成原理，在液相中或者氣相中來合成各種不同的奈米線，例如硼化氮奈米管、氧化鎵、碳化矽奈米線等^{[21][22][23]}。

當各種金屬氧化物奈米帶(metal oxide nanobelts)與 - 族和 - 族半導體奈米線的材料陸續被合成出來以後^{[24][25][26]}，許多研究學者便開始從事奈米線特性上面的研究。譬如說，在與實際應用相關

的研究方面，Lieber 的研究群嘗試將奈米線作成積體電路元件，而且也成功的研發出以 P 型和 N 型矽奈米線所組成的二極體與場效電晶體，提升了半導體奈米線在電子與電機元件裝置上整合的能力^[27]。

另外也有許多學者合成出像超晶格奈米線 (nanowire superlattices) 和核層 (core-shell) 等複雜的結構，目的是為了使半導體奈米線能夠具有更廣泛的應用性。Yang 的研究團隊和 Lieber 的研究團隊分別合成出具有軸向異質界面結構 (axial heterostructure) 的超晶格奈米線，可以將不同成分的奈米線互相銜接起來，例如僅靠一條奈米線合成一個 PN junction^{[28][29]}，他們認為利用這種方法，可以大大縮小奈米線作成的電子元件的體積。另一方面，Lieber 的研究團隊也利用矽和鍺合成具有徑向異質界面結構 (lateral heterostructure) 的 core-shell 奈米線^[30]。他們發現這種 core-shell 奈米線的異質界面界面的面積相當大，不同於之前所提到的，但是它的界面擴散寬度卻只有在 1nm 左右。他們認為，如果能夠順利整合這樣的奈米線到場效電晶體等電子元件上面的話，在未來無論是研究電子的量子效應或是實際的電子元件應用，都可能提供許多發展的潛力。

在奈米線成長機制的探討方面，主要可以分成三類，分別為以直接原子堆疊的氣相-固相生長 (vapor-solid growth VS)、氧化物催化

生長 (oxide-assisted growth) 與奈米顆粒催化生長 (catalyst-assisted growth), 其中奈米顆粒催化生長又稱作異質輔助催化結晶 (hetero-catalysis nucleation), 是大部分奈米線合成所使用的方法, 也是我們在這次的研究當中所使用的方式^{[31][32]}。最早用這種方法來成長一維奈米結構材料的文獻則是出現在 Whisker Technology 一書當中^[33]。然而因為早期的催化劑只以液態的方式呈現, 所以一般都稱此種方式為氣相 - 液相 - 固相生長 (Vapor-Liquid-Solid growth, VLS)^[34]。但是其他文獻上面也有看到用固相催化劑生長奈米線成功的案例^[35]。另外, 也有一些文獻曾經報導在液態環境當中合成奈米線, 這種方式稱為溶液 - 液相 - 固相成長 (Solution-Liquid-Solid growth, SLS)^[36]。

2. 半導體奈米線的特殊性質與其應用性

除了金屬導體之外, 半導體和絕緣體在價帶 (valence band) 和導帶 (conduction band) 之間都存在著一個能量差, 即能隙 (energy band-gap), 此能隙會使得他們本身的載子 (carrier) 濃度過低而減少其導電率。然而對於半導體而言, 由於其能隙不大, 所以它的導電率可以藉由摻雜 (doping) 來提升。其原理是藉由熱離子將電子或電洞由

摻雜能階(doping level)游離出來。利用不同的摻雜方式，可以得到不同種類的摻雜半導體，如 p 型與 n 型，其中 p 型半導體是利用電洞，而 n 型則是利用電子來傳導。

若將 p 型與 n 型半導體結合起來，則可以得到一個二極體的電子元件，在電子電機工程中，這是一種相當重要的基礎元件，具有整流的功能。而其他延伸，如雙異質界面電晶體(bi-junction transistor)與場效電晶體(field effect transistor)也都是相當重要的元件。這些元件可以用來組成邏輯電路，並衍生出其他應用元件，例如訊號放大器、資料處理裝置與記憶體等。另外，二極體也與光電領域有很大的關係，譬如說發光二極體(light emitting diode, LED)，就是利用二極體中電子與電洞複合時能量以光的形式散失而達到發光效應。

半導體材料的應用與發展一直都是工業進步的一個指標，除了影響到我們的科技水準，也讓我們享受更方便與舒適的生活。然而這些材料也需要不斷基礎的研究，探討其新的結構與製程，或其物化性質的特性，才能夠使這些半導體工業進一步發展。其中，半導體材料在奈米尺度之下的結構與特性，是這幾年來一個很熱門的研究趨勢，因為在奈米尺度之下，由量子力學所產生的許多不同於古典力學的性質，可以提供半導體材料新的發展空間。以下討論半導體奈米線的一

些特性。

奈米線材料除了具有非常特別的一維結構以外，也具有特殊的光電特性。根據這些性質的研究，半導體奈米線顯現出許多未來可以應用的方向。

2.1 光學性質與其應用

從許多的光譜可以觀察發現，對於半導體奈米線而言，其吸收光譜、PL(photoluminescence)光譜與 Raman 光譜都和一般的塊材有所不同。除了尺寸變小的因素之外，有些其他的附加效果也因為尺寸減小而被強調出來。一般來說，半導體奈米線的 PL 光譜隨著它的直徑減小，都呈現出藍移(Blue-shift)現象，尤其是在奈米線的半徑接近波爾半徑時，這種現象會非常顯著。我們稱這種現象為量子侷限效應(quantum confinement effect)，此效應與探討半導體奈米粒子的光電性質時所用的理論相似^{[37][38]}。

此外，藉由控制直徑的大小，相同材料的奈米線也可以產生不同波長的光，許多人認為，當這種現象與特殊的一維結構相結合時，可以在未來的光電產業上出現應用價值，例如製造出更好的 LED 與效率更高的太陽能電池^{[27][39]}。另一方面，對於單晶的半導體奈米線，除了上述的尺寸相關(size dependence)光學性質，還有單晶結構所衍生

出來的發光特性，例如高度偏極光致發光 (high polarized photoluminescence) 的性質^[40]。由於這性質在單晶半導體奈米線中被完全突顯出來，所以一旦可以將此奈米線整合到光電裝置上面時，便可以導致光通訊上面的革命，因為這種奈米線可以當作很靈敏的光學匝開關，並且也可以整合到光子晶體 (photonic crystal) 電路上，利用它的波長調變來增加資訊流通的寬度。

幾年前，Yang 的研究群發現，利用 VLS 方式長出的 ZnO 奈米線，可以在雷射光激發之下成為雷射共振腔腔體，並且在平行奈米線成長的方向上，量測到雷射放射^{[41][42]}。Lieber 的研究團隊也嘗試以奈米線作為主動元件，將 n-type 的 CdS 奈米線合成在 p-type 的 Si 基材上，行程可以產生雷射的 p-n junction^[43]。再利用注入電流 (current injection) 的方式，他們觀察到雷射放射的特徵，並且證實了奈米線確實可以將這項技術整合到目前非常熱門的藍光 GaN 半導體與紅光/紅外光 InP 半導體上面，製造出藍光與紅光的奈米線雷射。

2.2 電學性質與其應用

奈米線在電學方面的研究發展非常迅速，主要原因是希望能解決未來積體電路極微小時所遇到的問題^{[44][45]}。在 Cui et al. 的研究中

發現，利用奈米線所做成的電子元件具有與傳統元件一樣優異的性質，包括二極體的整流功能與電晶體的電流放大效應^[46]。另一方面，他們也將奈米線做成交叉形式的電子元件。由此電子元件的 I-V 測量也可以看到，奈米線與奈米線的接觸狀態良好，屬於歐姆接觸(ohmic contact)，並沒有受到本質氧化層的影響。更重要的一點，當他們將一組 n-doped 與 p-doped 的奈米線做成互補反用換流器(complementary inverters)的裝置時(常見於積體電路的一種電壓變化逆轉裝置)，發現它具有非常低的靜電能量消散(static power dissipation)性質，然而以一般單根的矽奈米線做成的電子元件，卻具有相當大的消散特性。這種特性可能來自於兩方面：第一，矽奈米線具有非常微小的截面積，使得它容易受到輸入電壓的調控；第二，輸入電壓可以同時控制 p 與 n 型奈米線的載子運動，使得電子與電洞流在零電位時可以一起導通，在逆電位可以一起停止。另一方面，與奈米碳管比較起來，半導體奈米線更適合當作分子導線，因為它具有非常均勻的結晶結構，使得每一根奈米線都具有相同的電導性質。相對地，奈米碳管卻常常因為難以控制摺疊方式，使得我們無法得到單一導體性質或者是半導體性質的奈米碳管。

3. 異質界面結構與半導體奈米線

3.1 異質界面與超晶格結構的特性與應用

異質界面結構是半導體材料的一種特殊型態，在其製程中佔有非常大的比例。因為任何一種屬於應用層面的半導體裝置都需要使用到這種結構，所以許多具有此種結構材料的合成、界面特性與光電性質的相關研究都相當重要。除此之外，超晶格是異質界面結構的延伸，它最主要的特色就是將不同成分的材料以大於晶格常數數十倍或數百倍的厚度互相堆疊起來，使得它具有電子結構調變的特質。

在工業界中，許多半導體光電裝置的二維平面系統的異質結構之應用相當廣泛，譬如最簡單的發光二極體到比較複雜的半導體雷射系統。這種特殊的結構包含了許多不同的材料，彼此以幾乎在完美原子等級的界面要求之下，結合成層與層互相堆疊的結構。在這種結構之下，載子的運動相當特別，因為當載子通過這些結構時，會感受到在不同材料間電子結構的變化。我們發現，有時候載子會遇到一些位能障，而形成整流的效果，影響了材料本身電學導通的性質。有時候載子會掉到位能井內，而表現出二維系統的量子侷限效應，使得光學性質遠不同於一般常見的半導體材料。

這幾年來對於半導體異質界面結構的研究，一般除了想知道周期性位能形式所造成的奇特電子組態之外，主要還有兩個目的：1. 了解電子在微小結構所突顯的量子效應，2. 增加光電裝置的使用價值。

具有穿遂效應的異質界面結構半導體是一種很有趣的材料，當窄能帶的材料兩個介面上加入非常薄的寬能帶材料，例如寬能帶 InP 與窄能帶 InAs 所形成的 InAs/InP/InAs/InP/InAs 結構，則電子有機會可以利用穿遂效應穿越高能帶的 InP 而導通^[47]，這在半導體相關工業上是一個非常重要的課題，例如金屬氧化半導體太陽能電池的氧化層界面厚度應該如何調整，或者是積體電路電晶體中的絕緣層厚度最小極限是多少等，都會影響到這些裝置的效率與能力。

另一個有趣的現象，當高位能障的材料也進一步侷限低位能障的材料到奈米尺度時，我們還可以看到在量子侷限效應之下的許多激子能態(excitonic states)能量的提升，它能夠在許多奈米材料中被觀察到^[47]。然而，在超晶格的架構之下，侷限電子能階的邊界條件將不同於一般只有空氣介質邊界的奈米材料，所以像超晶格量子井等超晶格架構的奈米材料，是一種可以進一步了解量子侷限效應的理想材料，而這些知識，對於未來我們在製作許多微小積體電路或光電裝置上，有相當大的助益^[48]。

在增加光電裝置使用價值上，譬如半導體雷射、光子晶體波導系

統等，都是現在和未來光電通訊應用上面非常重要的光電裝置。這些裝置架構的優劣都與異質界面結構上面磊晶的好壞息息相關。其中對於需要較厚磊晶的半導體雷射系統，異質磊晶並不是一件容易的事情，除了需要考慮各種半導體材料折射率的符合條件之外，還要確定材料之間的晶格常數差異不能過大，這樣才能順利形成異質界面結構，否則容易在這種結構形成之前就產生許多島狀，或者在異質界面中形成許多差排(dislocation)所造成的缺陷。這些因素都是影響通訊時所需的頻寬，所以也限制了半導體雷射在光通訊的應用價值^[49]。

另外，光子晶體也是未來通訊工業中非常重要的材料，它有可能取代現階段的光纖，然而事實上，因為它本身必須具備良好的週期性界面結構，否則無法阻擋其他波長的光並使特定波長的光導通，也因此製程上有其困難度。所以異質界面磊晶技術的發展，將可能會影響到光子晶體在通訊系統上面的應用效能與整合能力^[29]。

3.2 異質界面結構的半導體奈米線

過去在半導體材料異質界面結構的應用與研究上面，都只是侷限在二維平面系統中的發展而已。幾年前，有三個研究群分別前後發表了在一維奈米線上面製作類似結構的可能性，並且成功的合成了一些

異質界面結構的奈米線^{[28][29][50]}。他們使用的合成方法是，在 VLS 的成長機制的基礎上，藉由輪流調控奈米線生長所需要的蒸氣來源而在軸向長出異質界面結構。這些特殊的奈米線，除了類似二維平面異質界面具有能帶調變性質以外，還有許多他們所沒有的特點：

1. 載子侷限與運動方式的不同

不同於以往的二維平面異質界面結構，一維奈米線異質界面是以奈米點或奈米管平面為建構基材，而非簡單的平面。由於建構基材的不同，當它進一步成為微小的超晶格奈米線時，會呈現不同的幾何調變方式，使其載子侷限與運動的方式異於二維平面結構。

2. 較佳的光子晶體建構基材

異質界面結構奈米線可以衍生成超晶格奈米線，可以作為一維波導的光子晶體建構基材。並且，我們可以藉由改變合成時間的長短來控制超晶格奈米線磊晶的晶格厚度，使我們可以更容易達到波長選擇的要求，而避免掉因為堆疊晶塊所產生的誤差。

3. 容易解決晶格常數不吻合的問題

為何一維異質界面系統在磊晶時可以避免掉晶格常數不匹配的問題有兩種理由。第一，因為所有軸向異質界面結構的奈米

線都幾乎是利用金屬催化液滴來輔助晶體成長，所以在異質界面附近的生長，這個液滴可以扮演一個緩衝溶液的角色，使不同的磊晶成分與晶格常數可以漸漸改變，而形成一個較寬的異質界面，解決不匹配的問題。第二，以奈米點當建構基材的軸向異質界面結構奈米線具有少量的磊晶平面與大量的徑向未堆疊晶格，能夠較容易地釋放因為晶格不匹配所產生的張力 (strain)。

4. 理想的奈米積體電路或奈米光電裝置元件

具有異質界面結構的奈米線較傳統只有一種材料所組成的奈米線更容易用來製造微電路或發光的機件裝置。例如一個二極體或電晶體僅需要一根不同摻雜的異質結構奈米線就可達成，大大省去因為奈米線堆疊所造成空間浪費與複雜性。而在電致發光 (electroluminescence) 材料上面，具有 pn 接面的異質結構奈米線不但可以自己提供發光的中心，就連接線的部分也可以較容易達成。

4. 奈米碳管(Carbon nanotube)

奈米碳管，是一種由碳所組成的細微中空管子。依所組成的碳層不同，又可以分為單層奈米碳管(single-well carbon nanotube)，跟多層奈米碳管(multi-well carbon nanotube)兩種。一般奈米碳管的型態是中空結構的同心石墨圓柱和管子兩端不同形狀的碳結構圓封。單層奈米碳管的理論圖形如圖 1-2，中空管壁是由比較穩定的六圓環碳所組成，而兩端的蓋子部分則是由反應性較高的非六圓環碳(可能為五圓環碳，或七圓環碳)所組成。Lieber 利用掃描穿遂式電子顯微鏡(Scanning Tunneling Microscopy, STM)觀測到單層奈米碳管的六圓環碳管壁結構，證實了理論計算的結果。

奈米碳管有一個值得注意的特點，當其直徑在奈米尺度時，它們的電子特性可以被計算得到。計算結果顯示根據碳管的直徑和中空結構，單層奈米碳管的特性可以從導體到絕緣體，奈米碳管的中心軸和碳原子形成六邊形的中心軸的夾角，會影響奈米碳管是金屬性或是半導體性。而多層奈米碳管，一般來說都是金屬性的導體。

5. 量子侷限效應

材料的性質大部分是由電子與電洞所決定，例如 Debye 長度用來描述材料中電子與電子之間作用力的長度、de Broglie 波長用來定義材料的粒子性質與波動性質，由於傳統三維空間的塊材(bulk)尺寸遠大於上述這些電子與電洞的物理特徵長度，因此其物理性質可以用古典物理的理論來解釋，但是，當材料的尺寸小到 100nm 以下，與這些特徵長度相近，便會產生許多古典物理無法解釋的現象。

當材料的尺寸小於電子或電洞的波包尺寸時會產生量子侷限效應，此時電子與電洞被侷限在奈米材料內形成自組的穩定態，電子的波函數受到奈米晶粒內與晶粒外的能階影響，使得電子被侷限在奈米晶粒內，在這樣的情況之下，傳統塊材的連續能帶消失，取而代之的現象是離散的能階，這種現象會造成發光性質的改變^[51]。譬如，矽塊材的能帶特性是屬於間接能隙(indirect bandgap)，因此並不具有良好的發光效率，但是矽奈米粒子具有良好的發光效應，而且當矽的奈米晶粒尺寸越小，發光的波長會越短。此外，奈米晶粒如 InAs、InP、CdSe、GaN 等在不同尺寸之下也會有不同的發光波長，當尺寸越小，所產生光的波長越短^[52]。這也是量子侷限效應一個很明顯的特徵，此現象稱做藍移(blue shift)。大部分的無機奈米材料都有類似的現象

被報導出來。而有機半導體奈米材料方面，雖然發現有類似的現象^[53]，但是 Alivisatos 利用理論計算，認為固態有機材料的分子之間的引力是由很小的凡得瓦爾力吸引而形成，因此不應該具有量子侷限效應^[51]，大多數學者也都支持這個論點，進而嘗試做實驗來證實上述理論。

6. 研究動機與目的

氮化鎵是一種很有發展潛力的發光材料。它在室溫之下擁有 3.39eV 的直接能隙，非常適合用來產生靠近紫外光譜範圍的藍光。此一材料亦顯現出高溫之下的穩定性，和低電子漏損率。所以，氮化鎵可以說是製造高溫和高功率元件的一個很好的選擇。

另一方面，已經有許多研究群在奈米碳管上面接上聚合物和其他的有機化學元素，如圖 1-3(a)(b)。如果我們可以在氮化鎵奈米線的一個端點接上目前已經有許多研究發表的奈米碳管上，利用奈米碳管的多功能性，可以將氮化鎵奈米線更方便的使用在未來的元件上，或更方便其他方面的研究。

半導體奈米線的合成與光電特性的研究，目前可以說已經達到一

個初步的階段，例如許多不同形式奈米線的合成、單一奈米線的光譜測量與電性分析等。由這些研究，我們的確看到這種材料具有許多比一般塊材更加優越的性質，如導電特性與發光特性等。

在現階段一般所使用的光碟(compact disk)讀寫頭，多為波長780nm的半導體雷射，若使用一半波長的紫外光雷射二極體，則單片光碟的容量將可以增加為現在的四倍左右。這是未來DVD(digital video disk)發展的方向，也是目前工業上對藍光材料的需求。以往的藍光材料有碳化矽(SiC)和硒化鋅(ZnSe)兩種系統，不過SiC屬於間接能隙半導體(indirect bandgap semiconductor)，發光效率只有0.02%，而ZnSe材質本身易碎，晶體缺陷與使用壽命的關係，都還無法達到商業化的地步。

另一方面，試圖長出具有量子效應的氮化鎵量子點，利用量子侷限效應，使得氮化鎵的能隙增大，縮短發光波長，如果能更進一步控制量子點的直徑，便可以控制氮化鎵的波長，在未來的發光元件上面有很強的應用性。

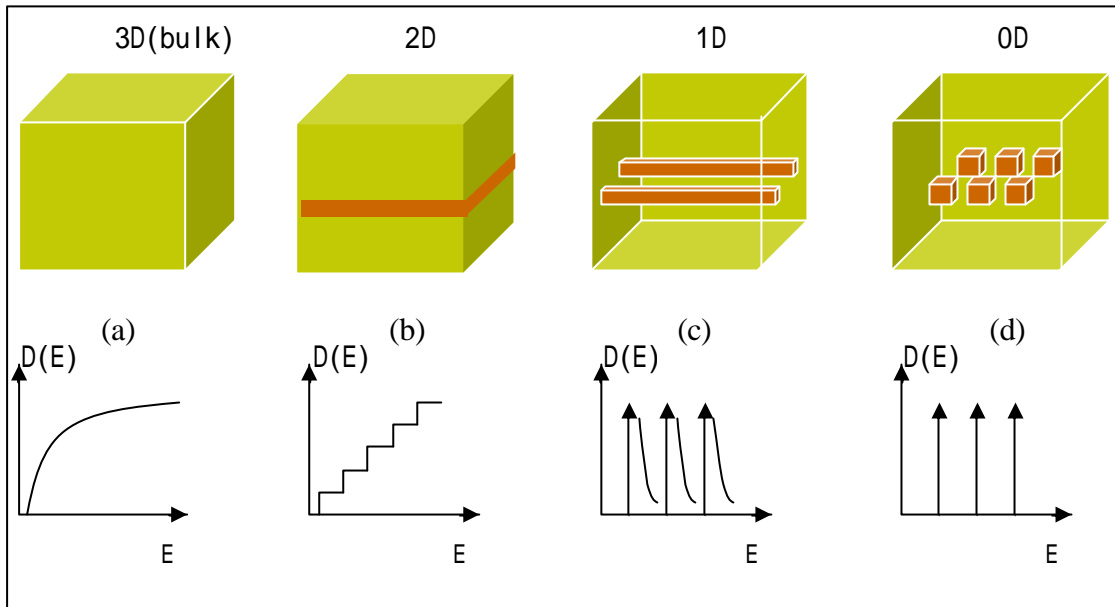


圖 1-1 不同維度之下產生量子侷限效應的能量與狀態密度關係圖

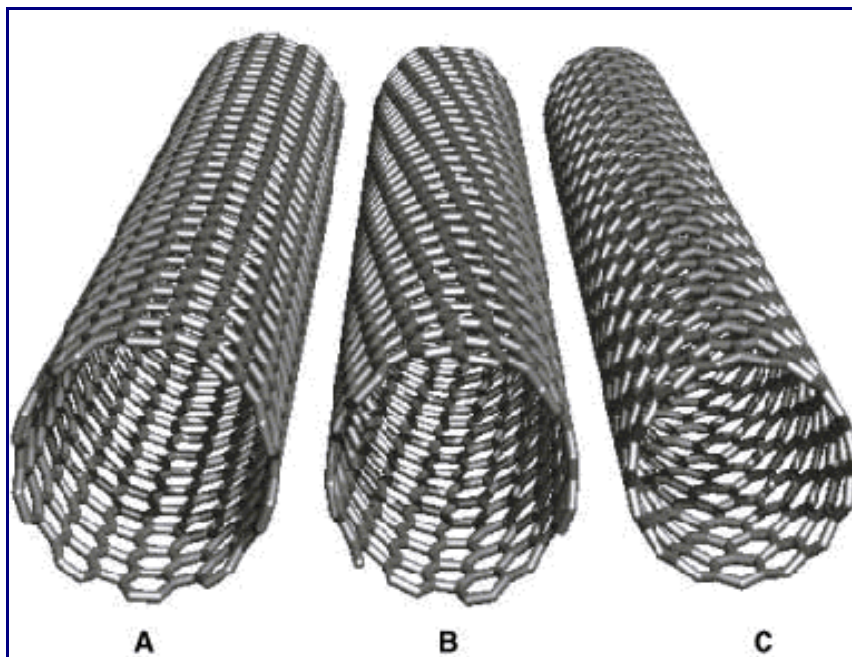
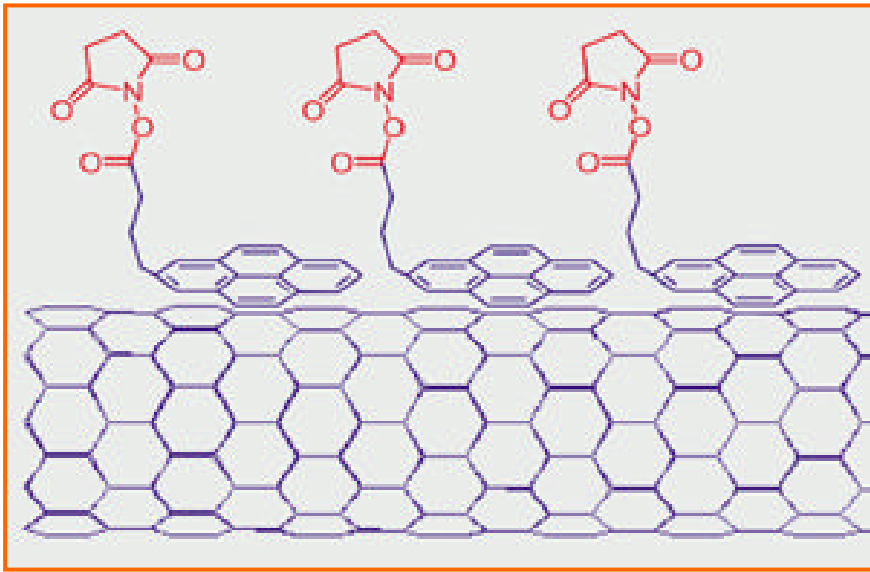


圖 1-2 具開口端之無缺陷單層奈米碳管(SWNT)示意圖。(A)金屬導電態(10,10)碳管(armchair)；(B)對掌性半導體態(12,7)碳管；(C)金屬導電態(15,0)碳管(zigzag)。

(a)



(b)

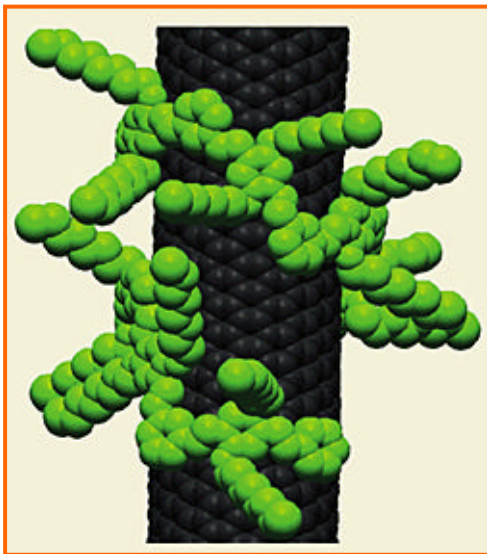


圖 1-3(a)(b) (a)圖顯示化學分子附著在碳管上面的情形 (b)圖則模擬出高分子聚合物如何與碳管做健結。

第二章 實驗儀器與原理

1. 濺鍍系統 (sputter system)

濺鍍沉積 (sputtering deposition) 在 IC 工業的金屬化製成之中，是最常用的 PVD 製程。事實上，在先進的半導體生產工廠中，濺鍍沉積幾乎是 PVD 的同義詞，它會牽涉到帶能量離子的轟擊，物理性地從固態金屬表面撞擊出原子或是分子，並且在基版表面重新沈積，而形成一層金屬薄膜。在濺鍍的製程中，常用的氣體是氬氣，因為它是惰性的，且質量夠大，取得容易（大氣中約佔 1%）以及符合成本效益的氣體。

低壓時，當電力施加在兩個電極之間時，一個自由電子將會被電場加速，並持續不斷的從電場獲得能量。當電子與中性的氬原子碰撞時，氬原子的一個軌道電子會從電子核的束縛中震出而變成一個自由電子。這就稱為離子化碰撞 (Ionization Collision)，這種碰撞會產生一個自由電子和一個帶正電的氬離子（因為中性的氬原子在碰撞中失去一個負電荷電子）。自由電子會重複離子化碰撞的過程，以產生更多的自由電子和離子，而其他的電子和離子則不斷的藉著與閘極和反應室壁的碰撞以及電子離子的再結合而損失掉，而當他們的產生速率等於耗損速率時，就會達到穩定的狀態並因此產生一個穩定的電漿。

當負電荷電子被加速到稱為陽極的正偏壓電極時，正電荷的氬離

子則同時被加速至負偏壓的陰極板，此陰極板通常稱為靶材。靶材的金屬通常與 IC 生產工廠所打算沉積在晶圓表面的金屬相同。當這些帶能量的氬離子撞擊到靶材表面時，靶材材料的原子會藉著撞擊離子的動量轉移而物理性地從表面被彈出，並且會以金屬蒸氣的形式被引入真空反應室中，如下圖 2-1 所示。

在原子或是分子離開靶材表面之後，它們會以金屬蒸氣的形式在真空反應室內行進著。最後，有些金屬蒸氣會到達晶圓的表面，吸附在表面上並且形成所謂的附著原子 (Adatoms)。附著原子會在晶圓表面遷移，直至他們找到成核點 (Nucleation Sites) 或是一個可以黏附的位置而停留在那裡。其他的附著原子則會在凝聚於成核點的附近，而形成單晶結構的晶粒。當晶粒長成並且與其他的晶粒相遇時，他們就在晶圓表面形成一個連續性的多晶態金屬薄膜。晶粒之間的邊緣稱為晶粒邊界 (Grain Boundary)，它可以散射電子流並且導致較高的電阻率。晶粒尺寸主要取決於表面遷移率，而表面遷移率又和很多因素有關，像是晶圓溫度、基版表面的狀態、基線壓力，以及最後的退火溫度。一般而言，較高的溫度會產生較高的表面遷移率與較大尺寸的晶粒。晶粒尺寸對薄膜的反射係數以及薄膜的薄片電阻有重大的影響。較大晶粒尺寸的金屬薄膜具有較少的晶粒邊界。因此較不容易散設電子流，所以電阻率也較低。

2. 低壓化學氣相沉積系統 (Low pressure chemical vapor deposition system)

化學氣相沉積 (Chemical Vapor deposition 簡稱 CVD) 顧名思義就是一個利用氣態化學源材料在晶圓表面產生化學反應的製程，它會在表面上沉積一種固態的產物以作為薄膜層。其他為氣體的副產物則從晶圓表面離開。CVD 製程被廣泛地使用在半導體工業中以進行各種薄膜沉積，像是磊晶矽沉積、多晶矽沉積、介電質薄膜沉積以及金屬薄膜沉積。低壓化學氣相沉積是使用真空幫浦抽氣降壓，會使氣體流速增大，氣體密度變小，進而使邊界層厚度增加，但是氣體擴散？與壓力成反比，在低壓時氣體擴散能力加強。兩項因素相較之下能得到大幅加速氣體分子到達基板的結果，因此表面反應成為決定薄膜成長速率的主要因素。

以化學氣相沉積法 (CVD) 成長奈米線是一種很重要的方法由於它具有經濟以及高效率的優點，在 LPCVD 系統中，氣體的裂解主要是靠熱能的方式，而成長的壓力一般維持在數個 Torr 到數十個 Torr。本實驗中，在成長奈米線的條件時我們改變固體 CdSe source 的溫度，成長量子線的溫度、氣體的流量、反應氣體 (TMGa) 的比例以及成長的壓力等。圖 2-5 為 LPCVD 的系統圖，儀器的細部系統在以下描述。

(一) 抽氣幫浦系統 (pumping system)

幫浦系統包含兩種幫浦，一種是機械幫浦 (mechanical pump) 另一種是渦輪分子幫浦 (turbo pump)，渦輪分子幫浦的抽氣速率為 1100 liter/sec。成長前腔體先利用機械幫浦抽至 5×10^{-3} torr 再利用渦輪分子幫浦抽到 2×10^{-6} torr。

(二) 沉積腔體系統 (deposition chamber)

本實驗系統所使用的腔體為 2.5 吋的石英管，包含氣體輸入口、加熱線圈 (最高 1200) 而另一端連結幫浦系統。

(三) 匯入氣體 (gas source)

實驗上所需要的氣體包括 TMGa、 NH_3 、 C_2H_2 、 N_2 和 H_2 。所有氣體在進入真空腔前分別經過流量控制器 (mass flow control) 控制流量。固體 source 則使用 CdSe (Sigma-aldrich 99.99%, 10 micron)。

(四) 廢氣處理系統 (scrubber system)

由於成長奈米線所通入之氣體具有毒性以及易燃燒等性質，所以必須利用廢氣處理系統將未反應之剩餘氣體反應完全後才能排放到空氣中。氣體通過反應腔體後先經過循環的氫氧化鉀溶液，此時 NH_3 、 C_2H_2 等氣體會先經過裂解，再與氫氧化鉀溶液進行酸鹼中和，之後再由活性碳與殘存的氣體反應並排放至大氣。

3. 掃描式電子顯微鏡 (Scanning electron microscope)

掃描式電子顯微鏡 (SEM) 的基本原理，是利用電子源所發射出來的電子束經過聚焦與加速電壓的作用，再經由數個電磁透鏡所組成的電子光學系統，聚焦成一細小約幾個 nm 之電子束至試片表面，此時高能電子束與物質產生交互作用而放出各種訊號，如二次電子、背向散射電子、吸收電子、透射電子、X 射線及陰極螢光等。

在末端透鏡上裝有掃描線圈，使電子束在試片上掃描，訊號經由檢測器接收後，再經放大器放大然後至顯像管成像，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，因此試片表面任一點所產生之訊號與顯像管之螢光幕上對應點的亮度一一對應。藉著逐點成像的原理，電子束在試片上掃描，螢幕上之亮點隨著相對應於檢視器所接收訊號之強弱而有不同之亮度。因此，試片之特徵、形貌即由此亮點組合成像所表現。

4. 穿透式電子顯微鏡 (Transmission electron microscope)

穿透式電子顯微鏡 (TEM) 的基本原理與掃描式電子顯微鏡相似，兩者皆是使用高能電子束照射在材料表面，藉由接收電子與材料間交互作用所產生的訊號，來分析樣品的結構與成份。SEM 是以二次電子信號成像，TEM 主要利用穿透過薄樣品的電子成像，TEM 與

SEM 除了分別觀察穿透試片與反射電子所成影像外，其主要差異也在於前者觀察同時 (simultaneously) 照射於試片上電子所成影像，後者觀察依序 (sequentially) 照射於試片上電子所成影像。SEM 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 放大影像的基本原理則是以電子束打在樣品上較大的範圍，然後以電磁透鏡將所產生信號的區域放大，以分辨其中微小結構，這種方法與傳統的光學顯微鏡類似。

5. 拉曼散射光譜 (Raman scattering spectrum)

拉曼散射的來源主要就是電磁輻射受到物質的聲子所產生的現象，主要是發在入射光波的能量不足以使原子或分子的電子發生能階躍遷之非彈性散射現象，也就是說拉曼散射機制就是一個光子和一個聲子交換了一個轉動會振動的能量量子。通常聲子受到入射光極化後所再發射的光絕大部分是頻率 w_0 的光(假設頻率 w_0 為光束通過物質的單色光)，但是聲子與光波交互作用後，光波的擾動也會使聲子產生一種含有 w_1 、 w_2 、...等頻率分量的混合運動狀態，所以光子在輻射的時候就會發生 $w_0 \pm w_1$ 、 $w_0 \pm w_2$ 、...等光波，只是聲子與光子混合運動並不符合能量與動量守恆定律，所以發射本類頻率光波的機率是非常

小的。

當處於較低能階的分子被入射的光子激發時，聲子會從光子抽出一部分的能量為 $\hbar\omega_j$ ，其中 $j=1,2,3,\dots$ ，而使自己躍遷到能量較高的能級上，然後再射出減少了能量 $\hbar(\omega_0 - \omega_j)$ 而波長變長的光子，則散射譜線的位置就會從原來的 $(2pc/\omega_0)$ 位置移動到 $\left(2pc/(\omega_0 - \omega_j)\right)$ ，因此我們稱之為史托克 (stoke) 線，也就是拉曼譜線。

如果與光碰撞的聲子原本就處在較高的能態時，在經過與入射光光子的交互作用後，聲子就會交給光子的能量，自己則因為損失能量而躍遷至較低的能態上。增加了能量為 $\hbar(\omega_0 + \omega_j)$ 的光子，波長變短而被射出，則譜線的位置會由原本的 $(2pc/\omega_0)$ 移動到 $\left(2pc/(\omega_0 + \omega_j)\right)$ ，此現象產生的譜線稱之為反史托克線 (anti-stoke)。反史托克過程發生的機率遠比史托克過程來的小，所以譜線的強度也比史托克弱很多。拉曼散射的位移量通常以 cm^{-1} 的波數 (wave number) 來表示，其中拉曼譜線的波數值和入射光譜線波數值的差值就稱為拉曼位移量。不論是史托克譜線或是反史托克譜線，同類聲子的拉曼譜線移位置在以波數表示時就是一個固定的數值，不會隨著不同的入射光譜頻率而有所不同。

6. 室溫/低溫 PL 光譜(room temperature/low temperature photoluminescence spectrum system)

光冷光特性(photoluminescence, PL)分析可以快速又很可靠的得到材料中能階結構以及載子躍遷行為,藉由分析光冷光特性資料,可以由光譜中的特徵得知材料摻雜的雜質種類、能隙大小、化合物中的組成成分,或是奈米材料由量子侷限效應而得知材料、載子傳輸路徑與生命週期等重要訊息,同時也可以以光冷光特性的結果為材料結構、成分與品質的判斷依據。因此在奈米材料發展上,光冷光特性實為一關鍵量測技術。

半導體材料的光冷光特性(Photoluminescence, PL)是由於光子入射材料,光子能量被材料吸收將價電帶電子激發至導電帶,形成電子-電洞對,或稱為載子,可於材料中傳遞,然後載子以發光形式放出能量,此過程稱為輻射發光復合(radiative recombination)。在光冷光譜中,是以特定能量的波長入射,偵測材料發光,得到對應不同波長的發光強度譜圖,去探討材料的發光特性,而與光冷光激發光譜(Photoluminescence excitation spectroscopy, PLE)不同之處在於 PLE 是針對光冷光特性光譜的某一個特定能量的波長做偵測,調變激發光能量以不同波長入射,類似吸收光譜的光學檢測方法。主要探討的是材料對應不同能量的吸收性質。Raman 光譜以及 PL 光譜的實驗裝置

如圖 2-1(b)所示。

光源

使用 JDS Uniphase 脈衝式雙晶片固態雷射作為激發光源，其波長為 266nm 的紫外雷射光，對應的光子能量為 4.66eV，雷射本身為平行光源，其準直性高，使得光路的架設較為便利，在入射樣品之前會再經由集光系統中的透鏡聚焦，最後以小於 1mm 大小的光點激發樣品。

低溫樣品冷卻系統

為密閉式高壓氣態氦循環致冷系統，在上端與乾式抽氣幫浦接通，在降溫前需抽氣使內部達真空，以免水氣凝結附著內部。四面裝置石英玻璃的視窗，使雷射可以通過入射至樣品。樣品放置於無氧銅基板表面，外層以金屬屏蔽層隔絕熱輻射，能達到良好的降溫效果。內部含有加熱器，可將樣品穩定維持於 3K 至 290K 之間的特定溫度以進行量測。

集光系統

因為光源為紫外雷射，所以集光系統內的光學組件必須選用允許紫外光穿透的 fused silica 材質。雷射先經由高度轉折鏡提昇高度至系統光路，然後由光路中段的小反射鏡反射，再被樣品前端的透鏡聚焦

以正向入射樣品，樣品前端的平凸透鏡的另一功能為收集樣品被雷射激發後發出的螢光，因為透鏡焦點即為激發的光點位置，使樣品發光可被收集、展開成平行光，能不受距離限制進入第二面透鏡，聚焦後進入光譜儀。第二面透鏡的焦距 / 直徑比是為了配合光譜儀，使所得的譜圖能有較佳的解析度。光譜儀前端需裝置濾片(long-pass filter)，以防止雷射的反射光進入光譜儀。

分光部份

以 JOBIN YVON TRIAX 550 光譜儀進行分光，以電腦程式控制步進馬達轉動光柵，光柵可將進入光譜儀的光對應不同波長作空間分佈的展開，以達到分光的效果，能選取特定波長通過出口狹縫進入偵測器，偵測特定波長的強度。影響光譜儀分光能力的主要因素為光譜儀長度及光柵密度，以(Groove/mm, Blaze)=(1200,330)的光柵，解析度可達 1.55nm/mm。

偵測系統

光電倍增管(Photomultiplier, PMT): 當光到達 PMT 中的光陰極板(Photocathode)，會從光陰極板上擊發出光電子，因為外加於介電極的偏壓會吸引電子撞擊，並擊發出更多的電子，使電子數目呈倍數層級放大，最後在陽極收集電子，送出對應光強度值的電流訊號。以 EG&G 的儀器作訊號放大及電流 / 電壓值轉換，並可由 counter 讀取計數

值。最後將電壓訊號由 SpectraACQ 接收傳送至電腦。為得到較佳的訊雜比(signal/noise ratio)，必須降低 PMT 的熱雜訊(Thermal noise)，即因熱從陰極板或介電極釋出的自由電子，以致冷晶片降低 PMT 管壁溫度，由致冷晶片轉移出來的熱需通入冷卻循環水帶走，待 PMT 降溫、溫度穩定之後，每單位時間的熱雜訊可低於 10 counts/sec。

電荷耦合元件(Charge-Coupled Device, CCD)：CCD 是為多通道偵測器，其感光面板是由矽元件所製的 1024×256 個像點(pixels)組成的二維陣列，每一個像點都是獨立的光接受器。當光入射感光面板，像點會因光電效應而產生電荷累積，電子數的多寡和曝光過程所接收的光量成正比。由 CCD 控制器提供工作電壓，並接受由面板產生對應光強度的電訊號，再傳送至電腦以程式繪出光譜圖。

7. x-ray 繞射

在晶體結構分析實驗中，繞射現象來自於入射光被晶面反射。在某些散射角下，從相鄰晶面散射之波彼此相位相同，光程差為波長的整數倍，因而產生建設性干涉，滿足此條件便可產生繞射，稱為布拉格定律(Bragg's law)： $2d \sin \theta = n\lambda$ ，其中 d 為晶面間距， θ 為 X 光入射樣品的角度， λ 則為 X 光波長。

繞射的發生除了必須滿足布拉格散射條件外，也會受晶體對稱性

影響。而限制了只有某些繞射面才會發生，稱為消光條件。而且不同的晶體結構晶面間距 d 會有所差異，其中 hkl 是各晶面之指標，因此會有不同組合之繞射角($2q_{hkl}$)。此外，晶胞內組成原子不同時，由於各原子對 X 光散射能力相異，也會造成不同的繞射強度，可藉由所得的圖形判定樣品的晶面間距與晶格常數大小。

8. 吸收與穿透光譜 (absorption spectrum system)

在吸收光譜中，我們以一入射光通過樣品材料，入射光會被樣品所吸收。因此入射光的光子數目或光強度，隨著樣品的厚度，或濃度增加會產生遞減的現象，因此吸收光譜也可以視為入射光與透射光之間的強度差。

吸收現象的產生，是由於電子的躍遷所導致。根據波爾-愛因斯坦(Bohr-Einstein)分析：

$$E = E_2 - E_1 = h\nu$$

式中 h 為浦朗克常數($6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)， ν 為輻射頻率，原子或分子之電子由 E_1 狀態躍遷至 E_2 狀態時所放射或者吸收時所產生。

吸收光譜與穿透光譜的關係式可由 Bouguer-Lambert-beer 定律中得知

$$\log(I_0/I) = \log(1/T) = A$$

I_0 : 入射光強度 I : 吸收後光強度

T : 穿透率 A : 吸收率

因此我們可以藉著測量穿透光譜來看出晶體的吸收現象，從上式中可以看出，當穿透率 T 越大，吸收率 A 越小。當光穿透樣品時會有特定波段被吸收，根據此種現象，可以讓我們用來了解吸收光譜。吸收光譜的實驗裝置如圖 2-1(c)所示。

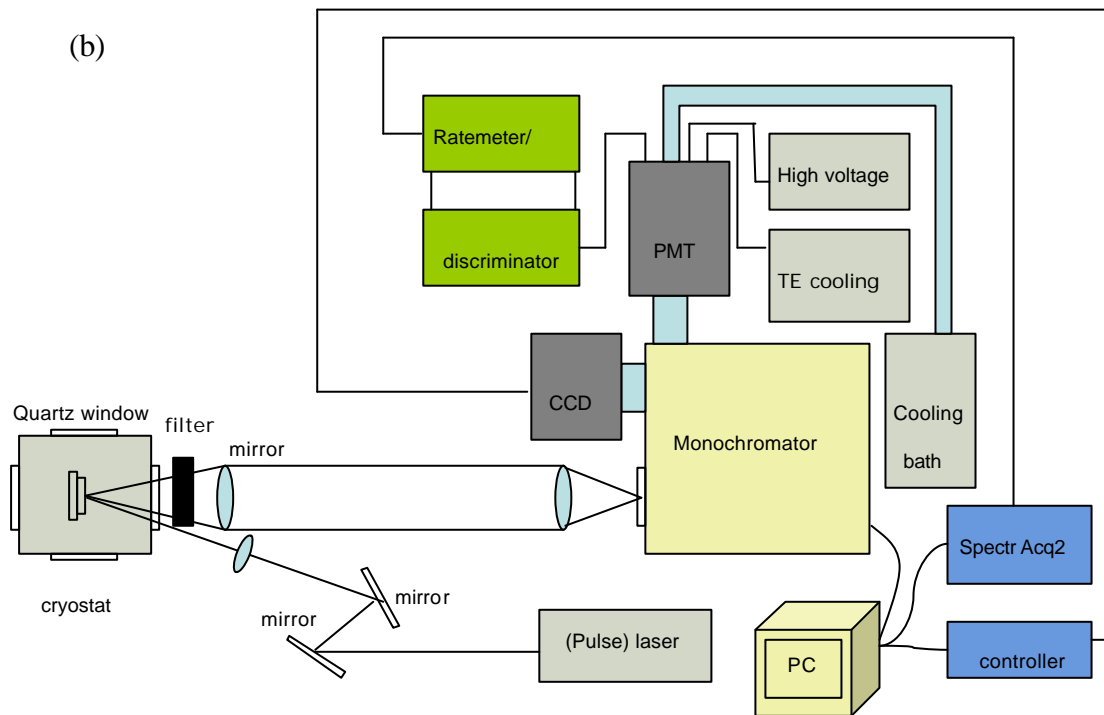
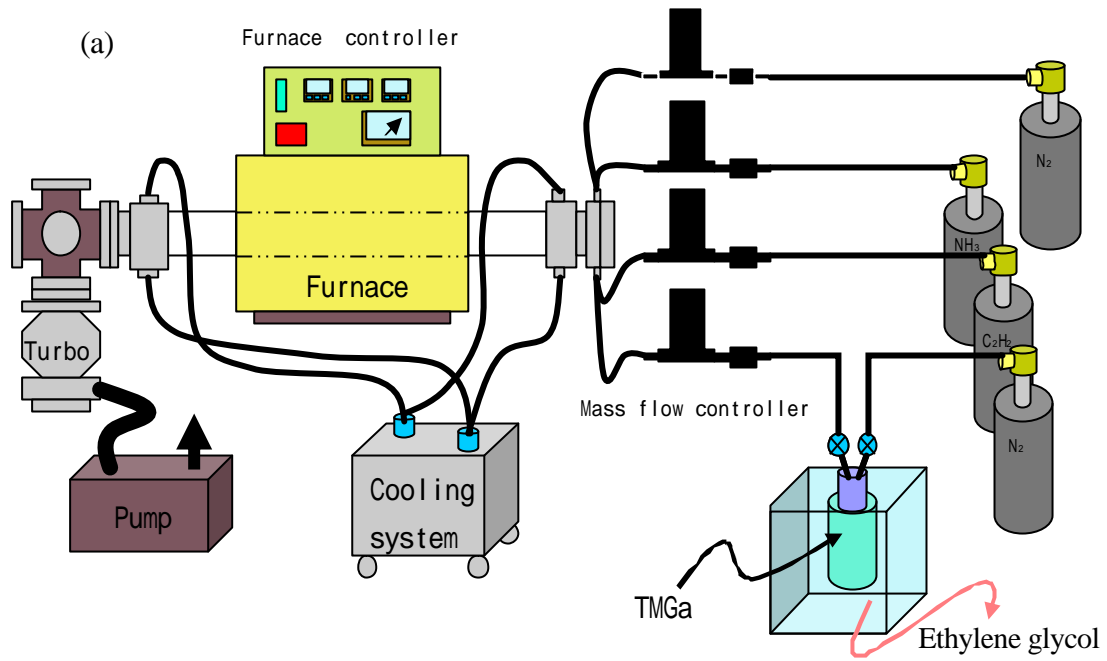


圖 2-1(a)：低壓化學氣相沉澱系統裝置圖，圖 2-1(b)：Raman 光譜以及 PL 光譜系統裝置圖

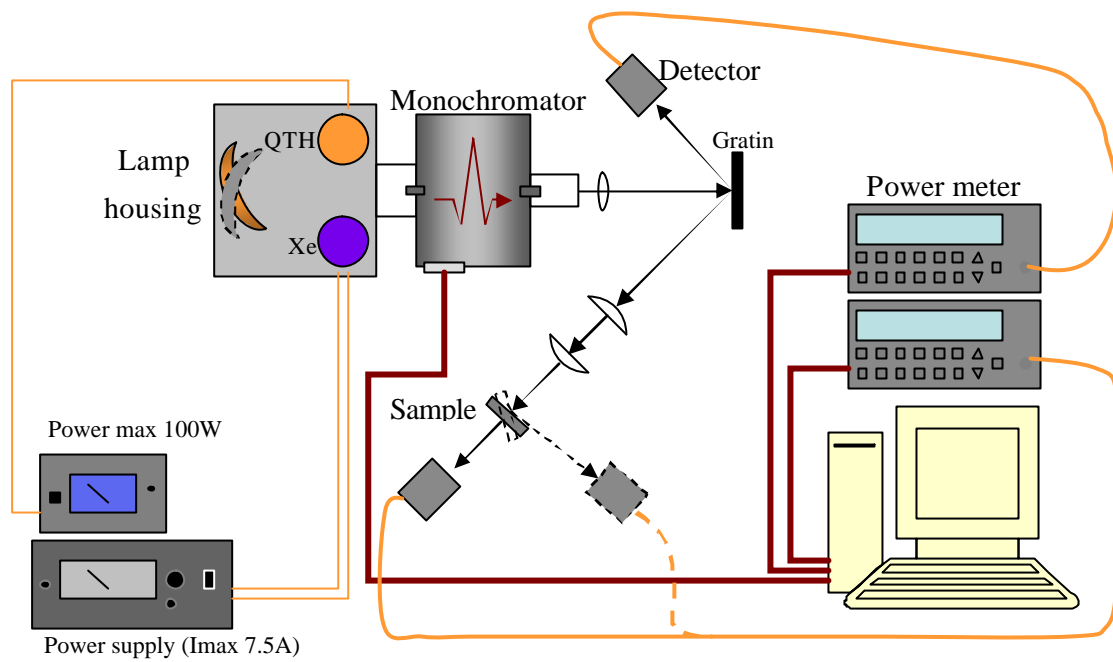


圖 2-1(c) :吸收光譜系統裝置圖

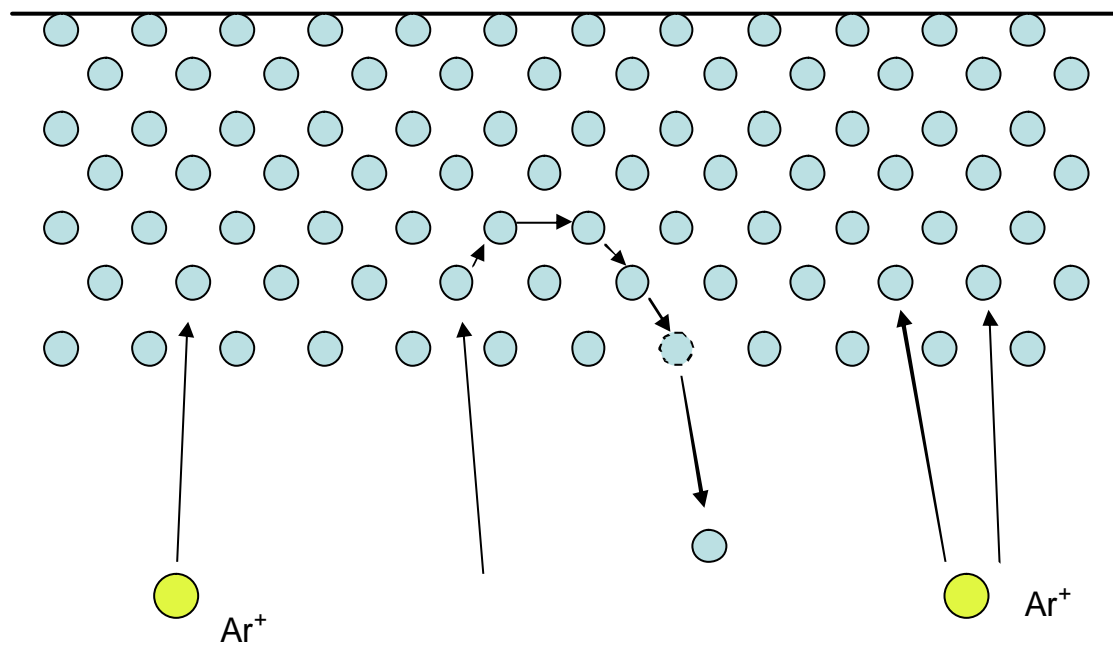


圖2-2 : 濺鍍過程中, Ar⁺轟擊靶材的過程

第三章 實驗方法與步驟

本研究主要分成兩大部分：

- 一、 GaN 和 CNT 異質結構奈米線的合成與光學特性分析
- 二、 GaN 量子點的合成與光學特性分析

第一節 GaN 和 CNT 異質結構奈米線的合成與光學特性分析

在本研究當中，我們以 Si(100) 做為成長奈米線的基版，經過表面清潔處理過後，在基版上面濺鍍一層不同厚度的金薄膜，厚度約為 5nm，來當做成長量子線的觸媒。

Si(100) 的清洗如下：

- (a) 將切好的基板浸泡於丙酮溶液之中，並用超音波震盪十分鐘左右。
- (b) 將基板拿出並放置於異丙醇溶液之中，並且一樣用超音波震盪十分鐘左右。
- (c) 取出基板，放至於 DI water 之中，超音波震盪十分鐘左右，即完成清洗工作。

完成觸媒的濺鍍之後，將樣品放入低壓化學氣相沉積系統之中，

先利用機械幫浦將高溫爐管中的壓力從一大氣壓抽到 5×10^{-3} torr，再利用渦輪分子幫浦將氣體壓力從 5×10^{-3} torr 抽到 2×10^{-6} torr，之後設定奈米線成長的溫度並且加熱到所設定的溫度，加熱過程中，維持爐管內的壓力在 10^{-6} torr。當溫度到達成長溫度時，以流量控制器控制通入爐管內的氣體流量，並且利用手動微調閥來控制成長壓力。以下為 GaN 和 CNT 異質結構奈米線的成長條件：

Step 1:

Source 溫度	700
成長溫度	800
氣體	H ₂ 50sccm, N ₂ 500sccm, NH ₃ 200sccm and C ₂ H ₂ 25sccm
成長壓力	100 torr
成長時間	30 min

Step 2:

Source 溫度	700
成長溫度	800
氣體	H ₂ 50sccm, N ₂ 500sccm and NH ₃ 200sccm
成長壓力	100 torr
成長時間	120 min

在 Ga source 的選擇方面，我們所使用的 solid source 為邦杰材料科技股份有限公司的產品，純度為 99.999% (5N)。

我們利用掃描式電子顯微鏡(SEM)、穿透式電子顯微鏡(TEM)、X-ray 繞射儀(XRD)、PL 光譜以及 Raman 光譜來分析 GaN 和 CNT 異質結構奈米線的表面型態、結晶特性、成長方向、以及發光特性。

第二節 GaN 量子點的合成與光學特性分析

在本研究當中，我們以 Si(100)做為成長奈米線的基版，經過表面清潔處理過後，在基版上面濺鍍一層不同厚度的金薄膜，厚度約為 5nm，來當做成長量子線的觸媒。

Si(100)的清洗如下：

- (a)將切好的基板浸泡於丙酮溶液之中，並用超音波震盪十分鐘左右。
- (b)將基板拿出並放置於異丙醇溶液之中，並且一樣用超音波震盪十分鐘左右。
- (c)取出基板，放至於 DI water 之中，超音波震盪十分鐘左右，即完成清洗工作。

完成觸媒的濺鍍之後，將樣品放入低壓化學氣相沉積系統之中，

先利用機械幫浦將高溫爐管中的壓力從一大氣壓抽到 5×10^{-3} torr，再利用渦輪分子幫浦將氣體壓力從 5×10^{-3} torr 抽到 2×10^{-6} torr，之後設定奈米線成長的溫度並且加熱到所設定的溫度，加熱過程中，維持爐管內的壓力在 10^{-6} torr。當溫度到達成長溫度時，以流量控制器控制通入爐管內的氣體流量，並且利用手動微調閥來控制成長壓力。以下為氮化鎵量子點的成長條件

Source 溫度	700
成長溫度	800
氣體	H ₂ 50sccm, N ₂ 500sccm and NH ₃ 200sccm
成長壓力	100 torr
成長時間	30 min

在 Ga source 的選擇方面，我們所使用的 solid source 為邦杰材料科技股份有限公司的產品，純度為 99.999% (5N)。

我們利用掃描式電子顯微鏡(SEM)、PL 光譜來分析 GaN 量子點的表面型態以及發光特性。

第四章 結果與討論

第一節 氮化鎵與碳管之異質結構奈米線的分析

我們先以掃描電子顯微鏡 (SEM) 來分析氮化鎵和奈米碳管合成異質結構奈米線的表面形貌，圖 4-1(a) 為異質結構奈米線在 800°C 之下成長在矽基板上之 SEM 圖形，圖 4-1(b)(c) 為 SEM 下的側面圖。鎵金屬液滴的溫度維持在 700°C，基板溫度則維持在 800°C。第一階段通乙炔成長 30 分鐘，第二階段將乙炔關掉再成長 120 分鐘。由圖可觀察到奈米線成長的密度高，許多奈米線在基板附近扭曲成長，也有一些奈米線是直線往上長。從圖 4-1(c) 可看到奈米線的端點附近比其枝幹的直徑要大。

另一方面，我們將奈米線以甲醇溶液浸泡，以超音波震盪數十秒的時間，將所得到的奈米線甲醇液體滴在矽基板上烤乾，再以 SEM 來觀察得到圖 4-2(a)(b)(c)。圖 4-2(a) 為單一根奈米線，圖 4-2(b)(c) 則為奈米線的兩個端點。原先觀察時，端點為亮面，而以 SEM 高倍率觀察一段時間之後，奈米線漸漸的變呈半透明狀態，由圖可以觀察到裡面還包著一根奈米線。

圖 4-3(a)(b)(c)(d)為 TEM 下所觀察到奈米線的表面形態。(a)圖顯示整根的奈米線，(b)圖顯示奈米線頂端的結構。由(b)亦可以觀察到包付一層殼層的奈米線。圖 4-3(c)顯示奈米線底部的結構，(d)為(c)之局部放大圖。TEM 的樣品製作，是以甲醇溶液浸泡奈米線成長的矽基板，再以超音波震盪數十秒，接著再將此溶液滴在鍍上一層碳膜的銅網上烤乾，即完成樣品製作。此樣品在 TEM 觀察之下，會有即時的改變。圖 4-4(a)(b)可以看出，(a)為正常情況之下的奈米線附著在破掉的碳膜上面，而(b)則是在高倍率的 TEM 照射過後所產生的情形。我們可以很清楚的看到在 TEM 以高倍率觀察過後，奈米線周圍產生了一層膜，使得奈米線沒辦法以 TEM 的高倍率來觀察他的細部結構。

圖 4-5(a)(b)為奈米線的局部元素分析圖，以能量分散式光譜儀(energy dispersive spectrum, EDS)做分析。圖 4-5(a)為奈米線端點的元素分析圖，我們可以看到裡面有鎵和氮的成分存在。圖 4-5(b)則為奈米結構在枝幹部分的元素分析圖，裡面除了有少許的氮成分，其餘皆為碳。推測可能為奈米碳管。

另外，我們也利用 X-ray 繞射圖形來分析樣品的成分。使用的方法是將樣品以及 X-ray 的角度固定在 5° 左右，旋轉探測器的方式來採圖。圖 4-6 為 X-ray 繞射圖形的結果。可以看出含有鎵元素、氮化

鎵以及碳管的晶格存在。

在光性量測方面，我們以光致螢光光譜、吸收光譜以及拉曼散射來分析樣品。在光致螢光光譜方面，由圖 4-7 可以很清楚的看見樣品吸收雷射光以後所產生的放射波長在 363nm 為最強，與氮化鎵的放射波長相近。而氮化鎵所產生的黃光激發，可能因為能隙的放射波長強度太強而將它覆蓋，以至於無法觀察。

另一方面，我們以反射的方式來做吸收光譜的光性量測。由圖 4-8 可以看見，吸收峰值約在 368nm，與理論結果相近。

而圖 4-9 是奈米結構樣品的拉曼散射圖形。從圖形可以看出，在 1387cm^{-1} ，與 1592cm^{-1} 的位置各有一個峰值，此一結果亦與理論相近。

雖然在表面形態的分析上面無法得出氮化鎵與碳管的異質結構奈米線，不過我們可以從光性量測方面得知，我們的樣品有氮化鎵的成分存在。

第二節 包覆碳管的氮化鎵奈米線之分析

為了與第一節的異質結構奈米線做比較，我們另外成長了第一階段的碳管，其成長條件接與第一節相同。接著我們以 SEM 來觀察此樣品的表面形態，並與第一節之結果做比較。

圖 4-10(a)與(b)顯示 SEM 觀察下得到的包覆碳管的氮化鎵奈米線的表面形態，(a)為側面圖，(b)則為俯瞰圖。我們將結果與第一節的 SEM 圖形做比較，圖 4-11(a)(b)，明顯看出氮化鎵與碳管的異質結構奈米線所成長的長度要比只長第一階段包覆碳管的氮化鎵奈米線要來的長。但是，我們仍然無法得知是否在成長第二階段的氮化鎵奈米線之時，附著在爐管壁周圍的碳元素跑了出來還是確實有氮化鎵奈米線的成長產生。

第三節 長時間成長氮化鎵與碳管的異質結構奈米線之分析

為了證明第二階段是否真有氮化鎵奈米線的合成，我們另外又做了一個實驗。縮短第一階段的成長時間為 10 分鐘，通入 200sccm 的氫氣、500sccm 的氮氣、50sccm 的氫氣與 10sccm 的乙炔；長時間延長第二階段的成長至十個小時，並關掉乙炔氣體。之後在 SEM 下觀察

其表面形態。

由圖 4-12(b)中，我們發現這次成長的樣品不但沒有變長，反而只成長了 $1\ \mu\text{m}$ 左右的長度，並且奈米線的成長方向似乎有機可循。另外，我們在圖 4-13(a)(b)(c)(d)(e)發現了一些類似異質界面結構的圖形，但為數極少。

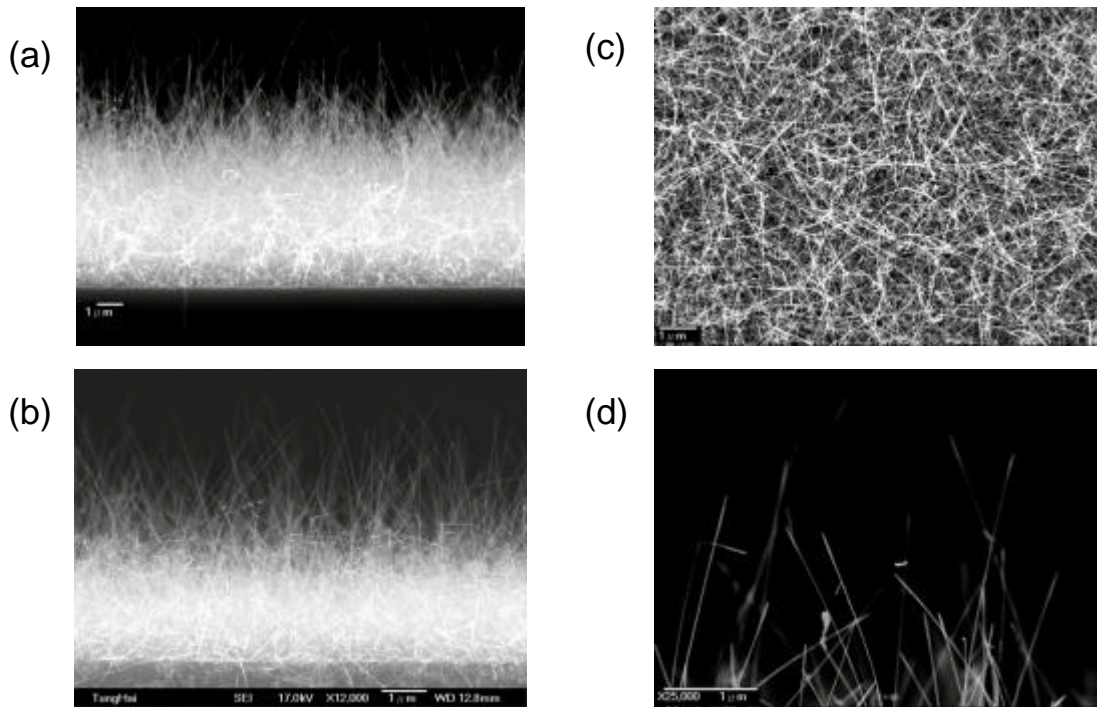
比較上面的三個實驗，我們並無法有效的合成氮化鎵與碳管的異質結構奈米線。

第四節 氮化鎵奈米點的分析

我們以 SEM 觀察所得到之氮化鎵奈米點的表面形態，圖 4-14(a)(b)，並統計一百組氮化鎵奈米點的直徑，發現其直徑分布約在 10nm 左右居多，圖 4-15，更有為數不少的奈米點已經達到氮化鎵的波爾半徑之下，而極有可能產生量子侷限效應。

我們以光致螢光光譜來做此樣品的光性分析。當雷射打在樣品上，可以觀察到某些地方特別亮，而某些地方則無法看到激發光的產生。我們試圖尋找無亮點的地方來做光致螢光光譜，如果有量子效應的產生，則亮點部分極有可能將其訊號掩蓋過去。在無亮點的部分，我們得到圖 4-16，我們可以發現在 318nm 的附近有一個峰值，產生

的能隙約在 3.87eV ，比較氮化鎵的能隙 3.39eV ，我們發現具有量子侷限效應。



左上為圖 4-1(a) 異質結構奈米線在 SEM 觀測下的俯瞰圖，左下圖 4-1(b)為 SEM 觀測下的側面圖，右邊則為圖 4-1(c)(d)，可看出奈米線的端點比較肥大。

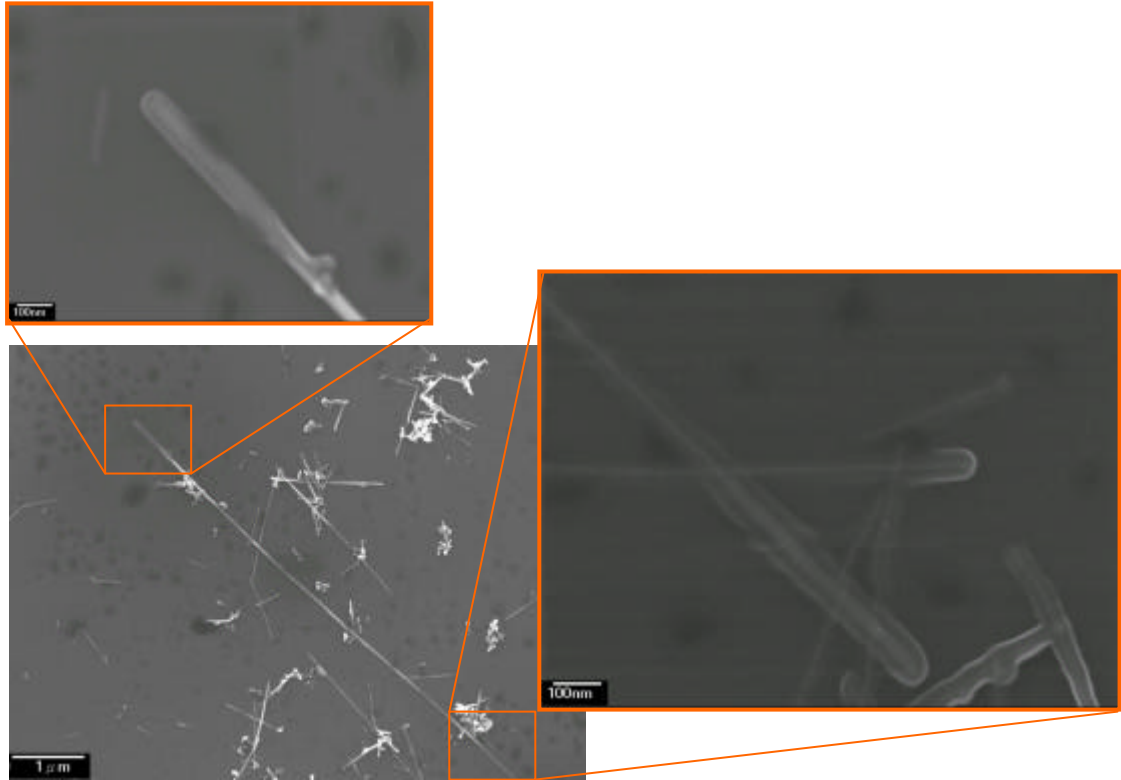


圖 4-2，顯示以甲醇溶液泡下來的奈米線在 SEM 之下的表面形態。

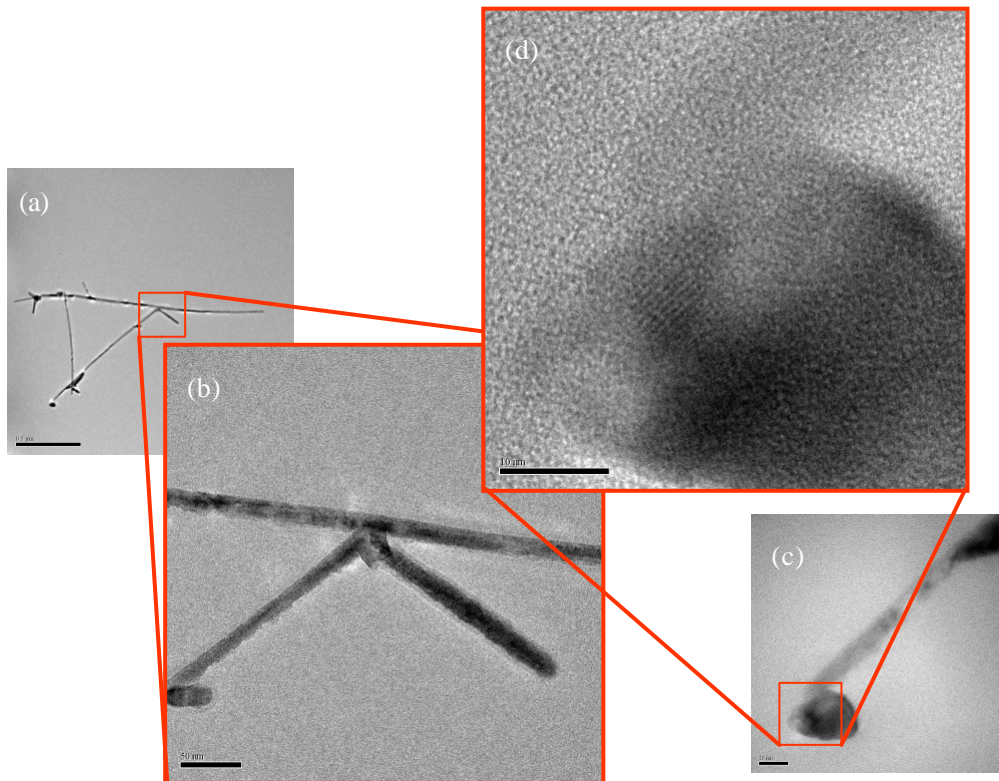


圖 4-3，顯示在 TEM 下觀測到單一根奈米結構的表面形態

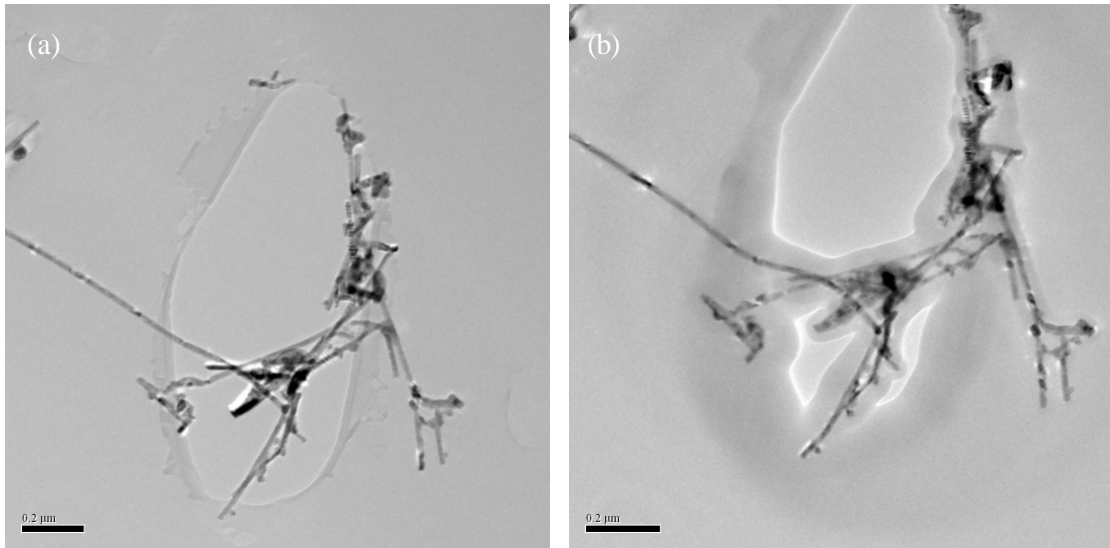


圖 4-4，樣品在 TEM 高倍率觀測前與觀測後的結果

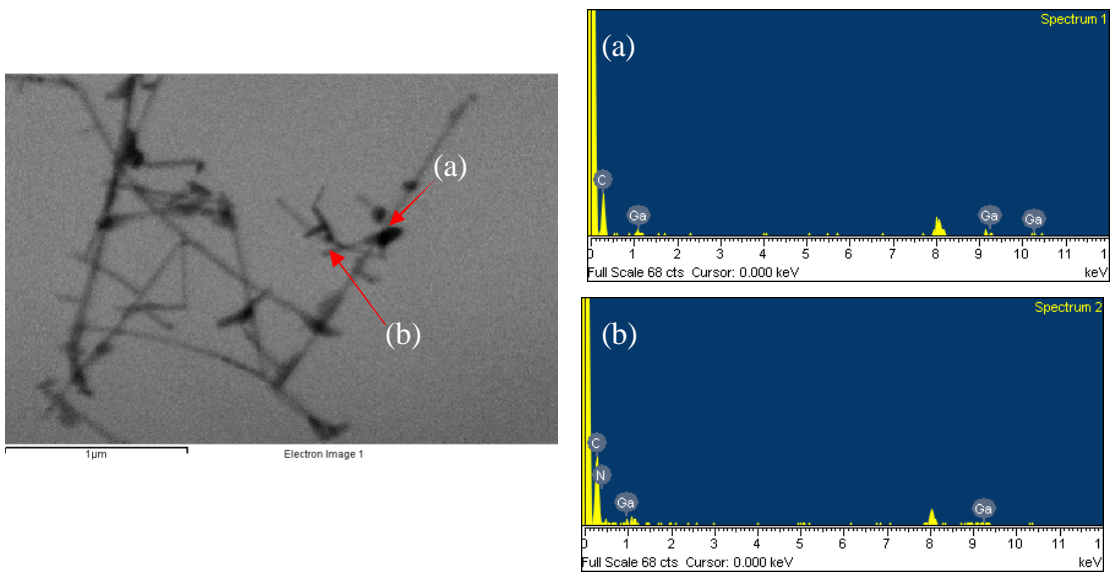


圖 4-5，顯示 EDS 所打的奈米線位置。(a)圖為奈米線頂端的 EDS，(b)圖為奈米線中間枝幹部分的 EDS

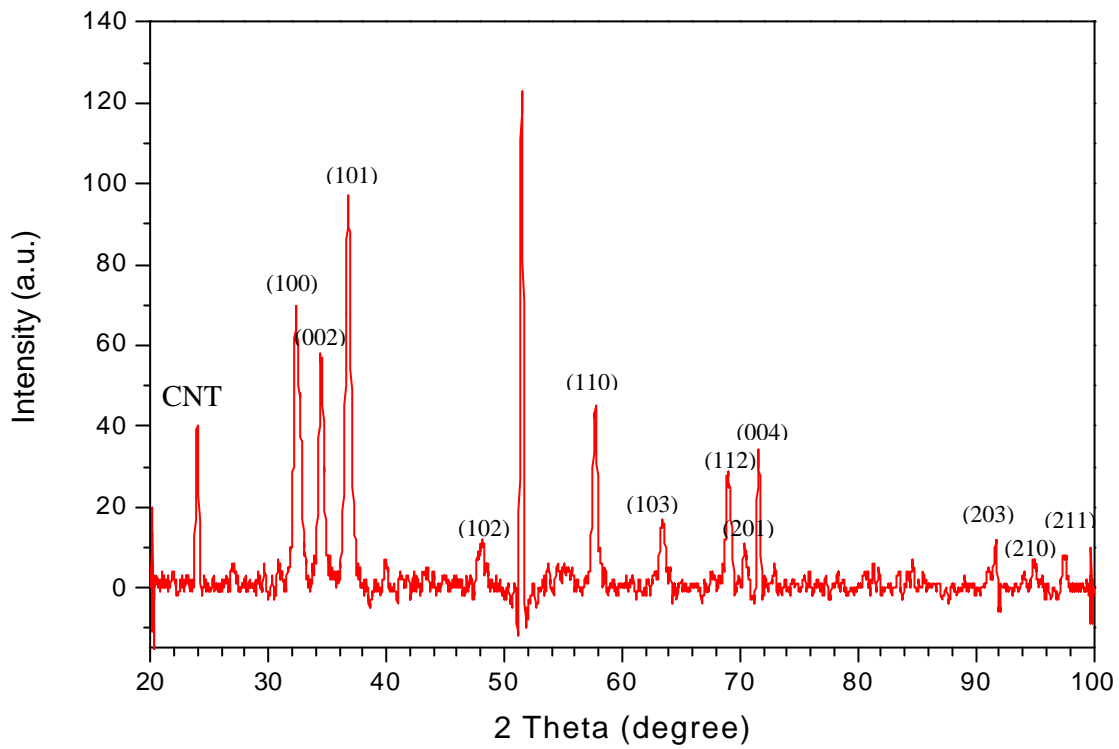


圖 4-6，氮化鎵與碳管的異質結構奈米線之 X-ray 繞射圖形。在 52° 左右的那隻 peak 為 Ga 的訊號。

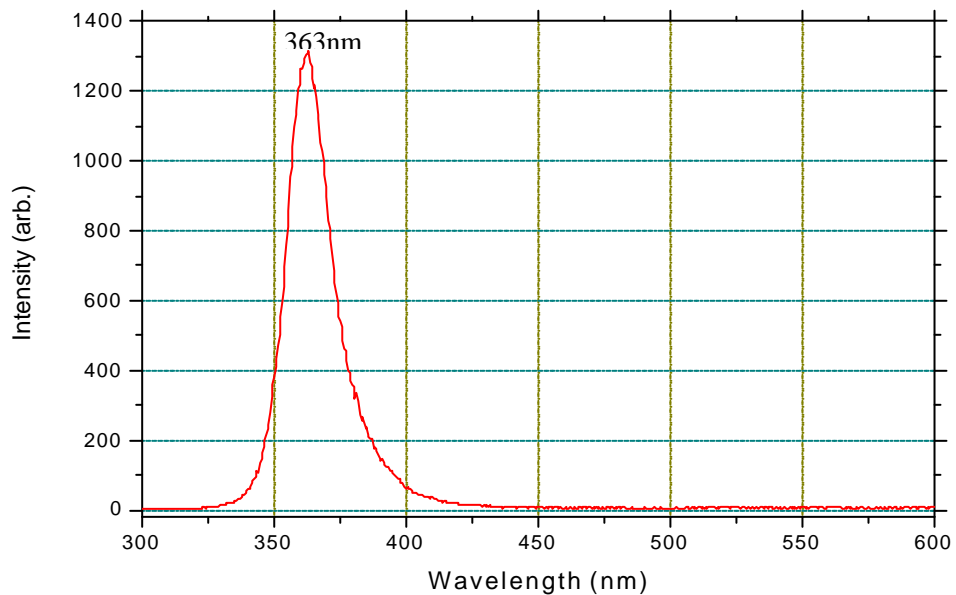


圖 4-7，氮化鎵與碳管的異質結構之光致螢光光譜，峰值在 363nm。

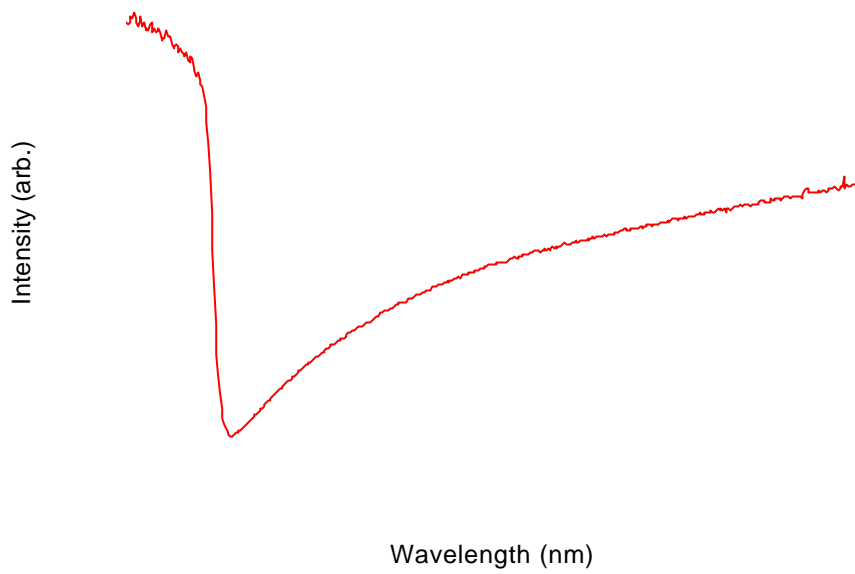


圖 4-8 , 氮化鎵與碳管的異質結構奈米線之吸收光譜圖 , 吸收峰值在 368nm 左右

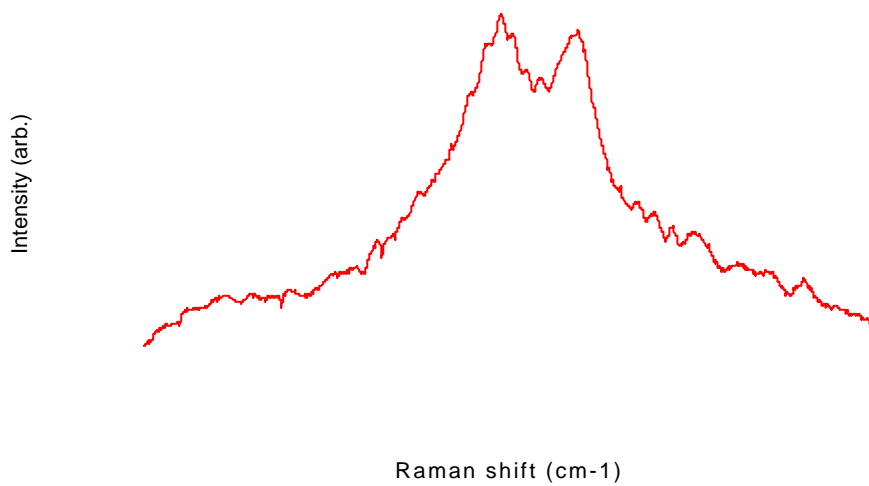


圖 4-9 , 氮化鎵與碳管的異質結構奈米線之拉曼散射圖形 , 峰值在 1387cm⁻¹ , 1592cm⁻¹。

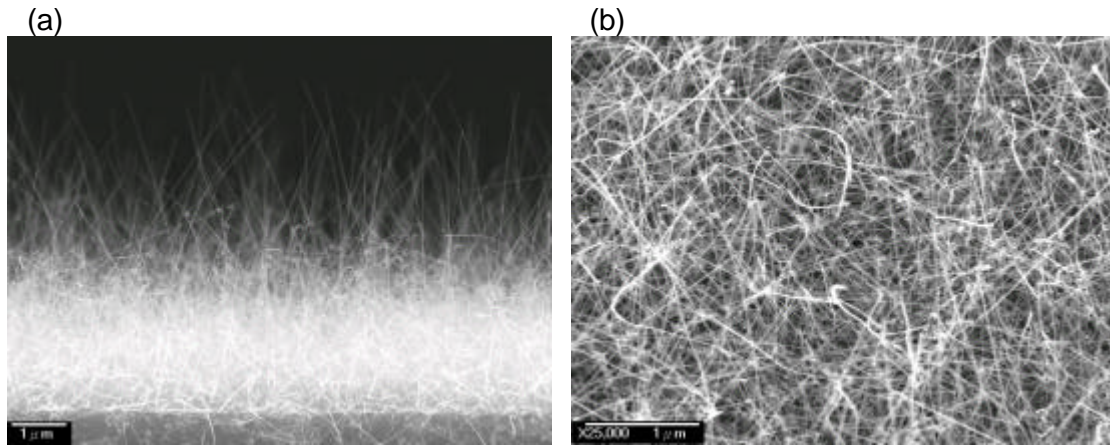


圖 4-10(a) (b) , 只長第一階段包覆碳管的氮化鋅奈米線 SEM 之下的表面態。

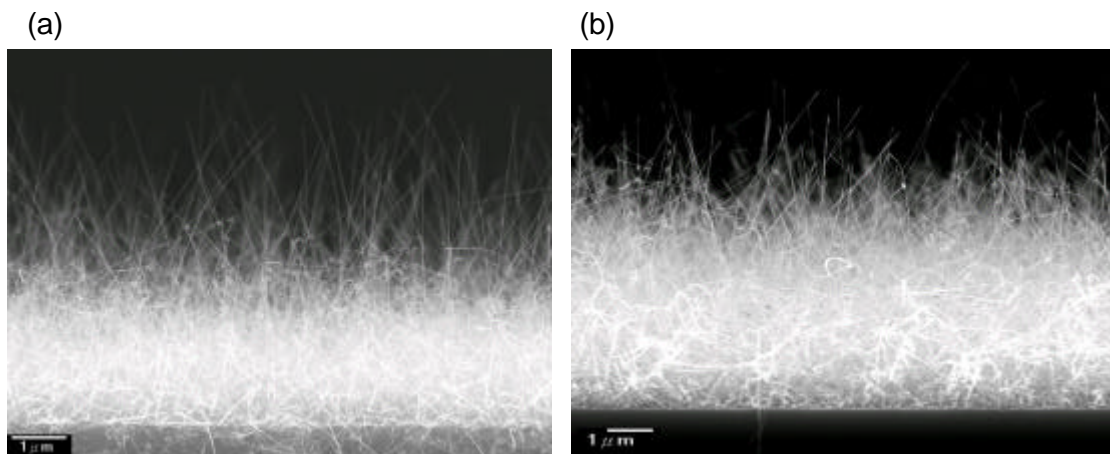
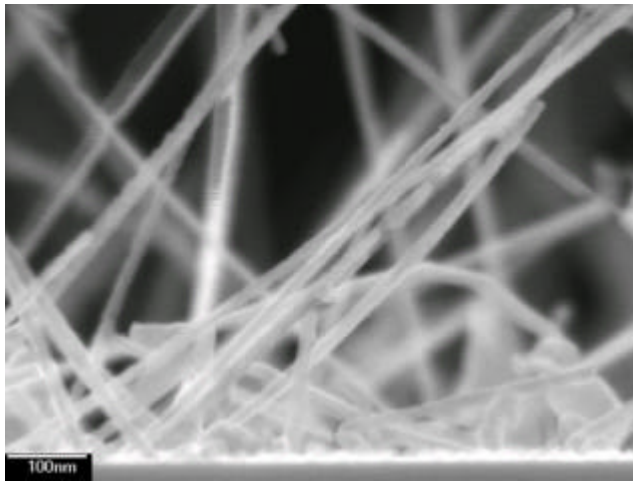


圖 4-11(a)為成長第一階段之包覆碳管的氮化鋅奈米線 , 圖 4-11(b)為成長兩個階段的氮化鋅與碳管之異質結構奈米線。



(a)

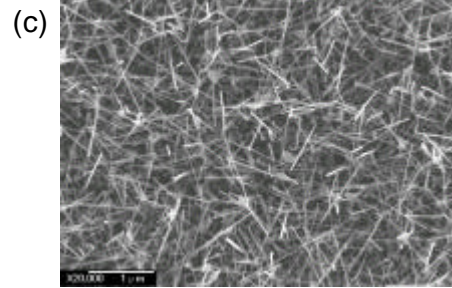
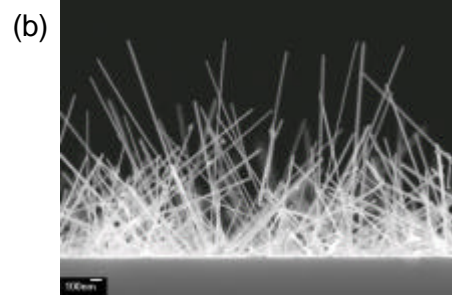


圖 4-12(a) (b) (c) , 顯示長時間成長氮化鎘與碳管之異質結構奈米線的 SEM 圖形。



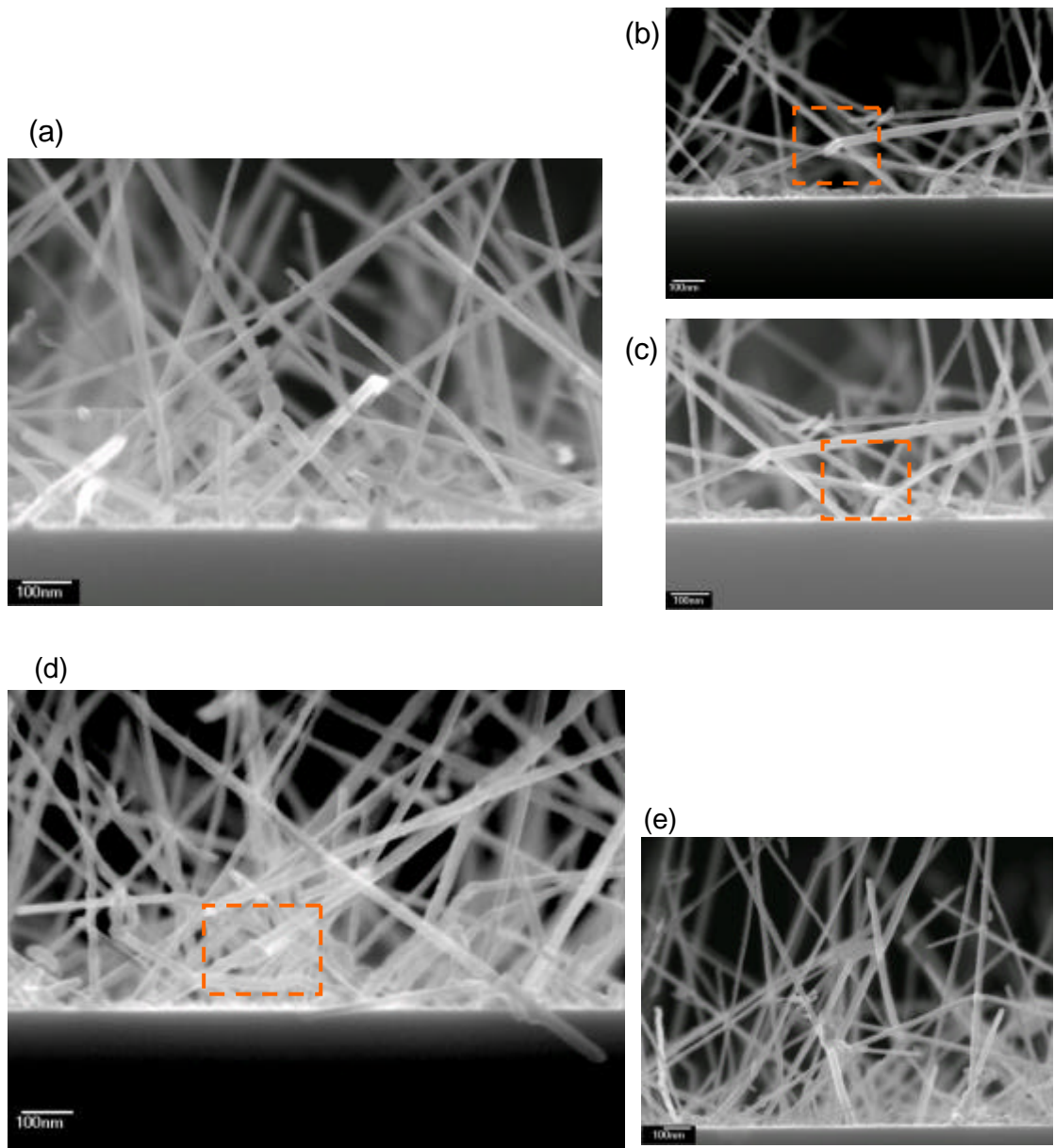


圖 4-13 , 顯示此樣品有類似異質界面結構的 SEM 表面形態

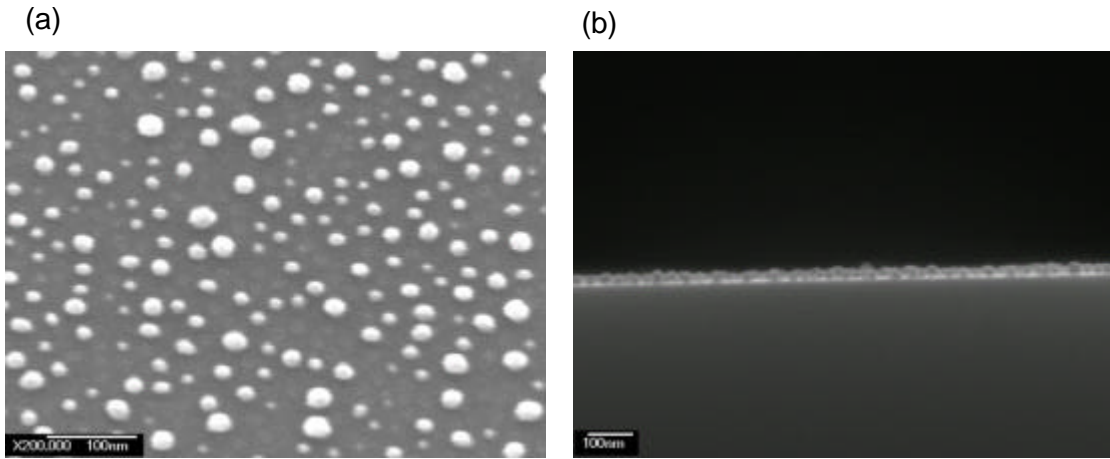


圖 4-14 , 氮化鎵奈米點的 SEM 圖形。

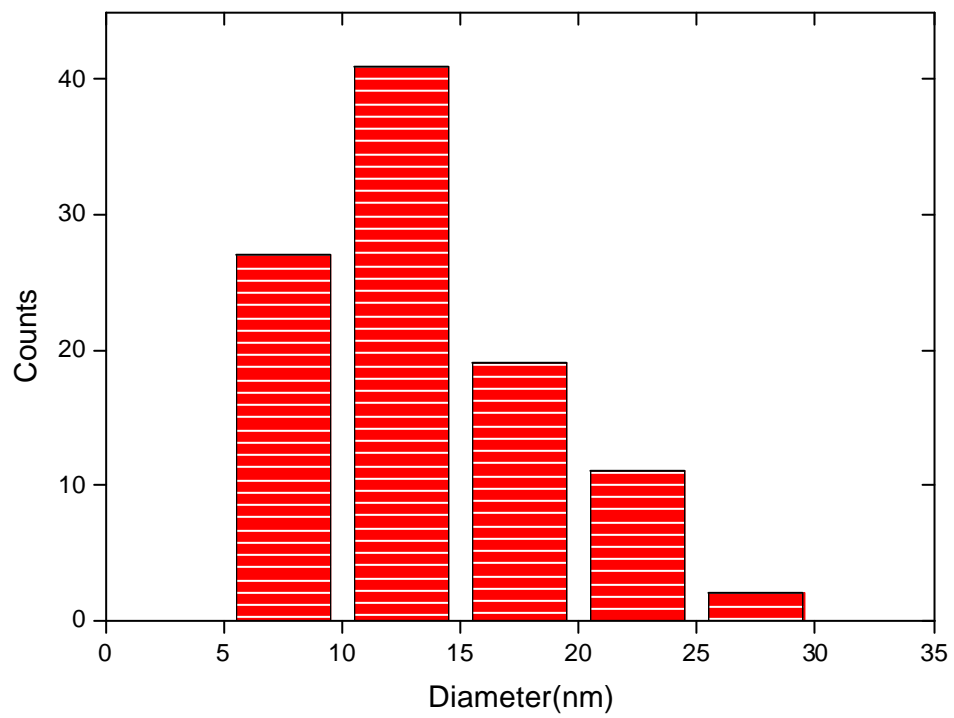


圖 4-15 , 氮化鎵奈米點的直徑統計表

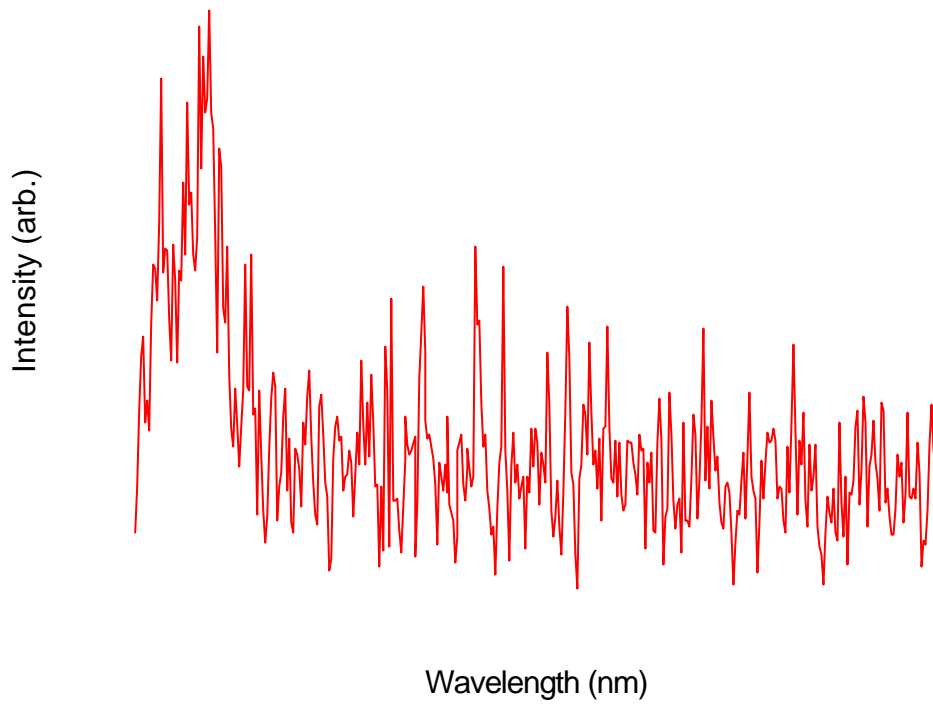


圖 4-16，氮化鋅奈米點的光致螢光光譜。

第五章 結論

目前，我們還無法成功的合成氮化鎵與碳管的異質結構奈米線，但是在光致螢光光譜、拉曼散射圖形、吸收光譜，以及 X-ray 繞射圖形都有良好的氮化鎵訊號存在，表示氮化鎵確實有成長在我們的基板上。如果可以在找到更好的成長條件，相信合成氮化鎵與碳管的異質結構奈米線在未來並不是一件困難的事情。

另一方面，氮化鎵奈米點的合成，在光致螢光光譜上可以明顯的看出它的能隙增加到 3.87eV ，這個結果可能有助於在未來合成氮化鎵量子線。

參考文獻

1. P.Russell, " Photonic crystal fibers " , Science,vol.299, pp. 358-362, 2003
2. S.W.Koch and A.Knorr, " Optics in the nano-world " , Science,vol.293, pp. 2217-2218,2001.
3. W.C.W.Chan and S.Nie, " Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection " ,Science, vol.281, pp.2016-2018,1998.
4. J.I.Pascual, N.Lorente, Z.Song, H.Contad, and H.P. Rust, " Selectivity in vibrationally mediated single-molecule chemistry " , Nature, vol.423, pp. 525-528,2003.
5. J.Aizenberg, D.A.Muller, J.L.Grazul, and D.R.Hamann, " Direct fabrication of large micropatterned single crystals " , Science, vol.299,pp.1205-1208. 2003.
6. Y.Sun and Y.Xia, " Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles " , Science, vol.298, pp.2176-2179,2002.
7. C.M.Niemeyer, " Tools for the biomolecular engineer " , Science, vol.297,pp. 62-63,2002.
8. J.Cummings and A.Zettl, " Low-friction nanoscale linear bearing realized from multiwall carbon nanotubes " , Science,vol.289,pp. 602-604,2000.
9. G.Y.Tseng and J.C.Ellenbogen, " Toward nanocomputers " , Science,vol. 294,pp. 1293-1294,2001.
10. R.F.Service, " Assembling nanocircuits from the bottom up " , Science, vol.293,pp.782-785,2001.
11. S.J.Park, T.A.Taton, and C.A.Mirkin, " Array-based electrical detection of DNA with nanoparticle probes " , Science,vol.295, pp.1503-1506,2002.
12. M.H.Huang, S.Mao, H. Feick, H.Yan, Y.Wu, H.Kind, E.Weber, R.Russo, and P.Yang, " Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers " , Science, vol.292,pp.1897-1899,2001.
13. D.L.Huffaker and D.G.Deppe, " Electroluminescence efficiency of 1.3 μ m wavelength InGaAs/GaAs quantum dots " , Appl.Phys.Lett.,vol.73, pp. 520-522,1998.
14. J.C.Johnson,H.Yan,R.D.Schaller,L.H.Haber,R.J.Saykally, and P.YANG, " Single nanowire lasers " ,J.Phys.Chem.B,vol.105,pp.11387-11390,2001.
15. D.Zhang, C,Li, X.Liu, S.Han, T.Tang, and C.Zhou, " Doping dependent NH₃ sensing of indium oxide nanowires " , Appl.Phys.Lett.,vol.83,pp.1845-1847, 2003.

16. E. Betzig and J.K. Trautman, "Near-field optics: microscopy, spectroscopy, and surface modification beyond the diffraction limit", *Science*, vol.257, pp.189-195, 1992.
17. H.W.C. Postma, T. Teepe, Z. Yao, M. Grifoni, and C. Dekker, "Carbon nanotube single-electron transistors at room temperature", *Science*, vol.293, pp. 76-79, 2001.
18. S. Iijima, *nature* 354, 56 (1991)
19. D.P. Yu et al., *Solid State Commun.* 105, 403 (1998)
20. M. Morales, C.M. Lieber, *Science* 279, 208 (1998)
21. D.P. Yu et al., *Appl. Phys. Lett.* 72, 1966 (1998)
22. K.W. Hong et al., *Appl. Phys. Lett.* 75, 2918 (1999)
23. H.Z. Zang et al., *Solid State Commun.* 109, 677 (1999)
24. Z.W. Pan, Z.R. Dai, Z.L. Wang, *Science* 291, 1947 (2001)
25. X.F. Duan, C.M. Lieber, *J. Am. Chem. Soc.* 122, 188 (2000)
26. X.F. Duan, C.M. Lieber, *Adv. Mater.* 12, 298 (2000)
27. X.F. Duan, C.M. Lieber, *Nature* 409, 66 (2001)
28. Y. Wu, R. Fan, P.D. Yang, *Nano. Lett.* 2, 83 (2002)
29. M.S. Gudiksen, L.J. Lauhon, J.F. Wang, D.C. Smith, C.M. Lieber, *Nature* 415, 617 (2002)
30. L.J. Lauhon, M.S. Gudiksen, D. Wang, C.M. Lieber, *Nature* 420, 57 (2002)
31. Y. Xia et al., *Adv. Mater.* 15, 353 (2003)
32. Z.R. Dai, Z.W. Pan, Z.L. Wang, *Adv. Funct. Mater.* 13, 9 (2003)
33. R.S. Wagner, in *Whisker Technology*, A.P. Levitt, Ed. (Wiley-Interscience, New York, 1970), pp. 47-119
34. R.S. Wagner, W.C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.* 4, 89 (1964)
35. L.J. Pan et al., *J. Appl. Phys.* 91, 10058 (2000)
36. J.D. Holmes et al., *Science* 287, 1471 (2000)
37. M.L. Steigerwald, L.E. Brus, *Acc. Chem. Res.* 23, 183 (1990)
38. A.L. Efros, M. Rosen, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 30, 475 (2000)
39. W.U. Huynh et al., *Science* 295, 2425 (2002)
40. J.F. Wang et al., *Science* 293, 1455 (2001)
41. M.H. Huang, S. Mao, H. Feick, H.Q. Yan, Y.Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P.D. Yang, *Science* 292, 1897 (2001)
42. P.D. Yang et al., *Adv. Funct. Mater.* 12, 323 (2002)
43. X.F. Duan, Y. Huang, R. Agarwal, C.M. Lieber, *Nature* 421, 241 (2003)
44. J.T. Hu et al., *Acc. Chem. Res.* 32, 435 (1999)
45. T. Rueckes et al., *Science* 289, 94 (2000)
46. Y. Cui, C.M. Lieber, *Nature* 291, 851 (2001)

47. M.T.Bjork et al., Appl.Phys.Lett. 81,4458(2002)
48. S.Botti, L.C.Andreani, Phys.Rev.B 63,235313(2001)
49. Process technology for semiconductor lasers: crystal growth and microprocesses, K.Iga, S.Kinoshita Ed. (Berlin, New York: Springer,1996)
50. M.T.Bjork et al., Nano.Lett. 2,87(2002)
51. A.P.Alivisatos, "semiconductor clusters, nanocrystals and quantum dots", Science,vol.271, pp.933-937,1996.
52. C.Tsai, K.H.Li, D.S.Kinosky, R.Z.Qian, T.C.Hsu, J.T.Irby, S.K.Banerjee, A.F.Tasch and J.C.Campbell, "Correlation between silicon hydride species and the photoluminescence intensity of porous silicon", Appl.Phys.Lett., vol.60, pp.1700-1702,1992.
53. J.Huang, K.Yang, Z.Xie, B.Chen, H.Jiang and S.Liu, "Effect of well number on organic multiple-quantum-well electroluminescent device characteristics", Appl.Phys.Lett., vol.73, pp.3348-3350, 1998.