

第一章 緒論

奈米技術包括奈米微粒技術、奈米型態高分子、奈米塊料/混成材/孔隙材料及其機能應用技術，在民生化工的製造及應用有廣泛的奈米效益，且已具特殊效果及經濟效益。傳統產業在奈米科技的引入將再創產業新機。

奈米是 nanometer (nm) 的音譯，1 奈米 (nm) = 1 / 1000 微米 (μm) = 10^{-9} 米，1 奈米約為 10 個氫原子大小。奈米尺規概念及應用關聯在我們生活周遭比比皆是，例如食品保鮮膜厚約為 15 微米，頭髮直徑約 50 微米，織物纖維則為 0.3~7 微米，可見光的波長範圍是 400~700 奈米，細菌的大小是 500~3,000 奈米。

奈米技術的特性，在化學／物理基礎上，可分為尺寸效應 (Size effect)、表面積增加效益 (Surface area effect) 及量子效應 (Quantum effect)。當粒子尺寸減小時，粒子對光的反射、散射會明顯的下降，甚至消失呈透明狀。此特性在顏料方面可做高畫質的奈米顯色、彩色電視外殼、彩色輪胎。當粒子尺寸減小到分子層級的奈米尺寸時，合成樹脂／橡塑膠等填充物的粒子運動與高分子的分子運動有諧同作用，且沒有填充料之材料缺陷，高分子對複合材料的機械特性會顯著的提升。當粒子尺寸下降，則表面積有相對的指數量增加，

化工製程之觸媒作用，金屬、陶瓷的鑄造或醫藥之醫療效用也都會明顯且正面效果提升。當粒子尺寸減小到奈米層級時，材料原子／分子有 80% 甚至 90% 會露在表面，材料的化學活性／光電效應等量子效應都會明顯增加。

奈米尺度材料近年來不論在學術界或工業界都是極熱門的研究對象，除了研究其量子侷限效應的變化，此種材料在光電元件，微電子元件，及複合材料等應用上有很大的價值。在一維材料方面，如碳微管 (carbon-nanotubes)，從 1991 年發現至今，已有相當深入的研究討論，在這期間，其他一維結構的化合物也陸陸續續地被合成出來，如 $\text{Si}^{[1]}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4^{[2]}$ 、 $\text{SiC}^{[3,4]}$ 、及 $\text{GaN}^{[5]}$ 等。本實驗室在 1998 年底也成功地合成 Carbon-nanotubes 和 SiCN 奈米柱 (nanorods)，從此進入微小尺度材料的研究領域。

奈米技術在傳統產業的應用，其相關材料在物理/化學基礎上均具成本及價值效益，且有實務產出。奈米列車的啟動，將使已邁入價值／成本取勝的奈米機能傳統產業在國際化競爭力上更勝一層。

III-V 族半導體於自從 1991 年日亞化工公司的 Nakamura 等人成功地利用雙流 (Two flow) 方式在藍寶石基板長成高品質的氮化鎵磊晶後^[6]，其相關研究的，也隨即快速地發展起來。

根據文獻記載^[7,8]在同樣的磊晶品質下，氮化銦（InN）的傳導特性（transport property）將優於 GaN，並遠勝過 GaAs，因此可應用於毫米波（millimeter—wave，20~40GHz），高頻寬通訊上。在商業化寬頻無線通訊漸次開放之際，InN 的研究顯得具有前瞻性。

InN 能隙為 1.9eV^[9]，接近太陽光譜線的最大值，可預期有不錯的效率之光伏轉換（Photovoltaic transformation），加上抗酸腐蝕的特性，因此是製作太陽能電池的好材料。若與矽配合作成多層接合，則矽的 1.12 eV 能隙可以負責低頻紅外光子的吸收，近一步提高轉換效率。InN 並具有環保的優勢，InN 的組成元素都是無毒的材料；當被加熱到高溫（攝氏 650 度）時，便開始分解成液態的 In 與氣態的 N₂，具有易於回收的優點。在太陽能的應用上，砷化鎵（GaAs）目前雖然可達到約 27% 的轉換效率，但砷的毒性，對需要大量生產的太陽能電池而言，將對生態環境產生難預料的影響。InN 則可以免除這樣的疑慮。但在 2002 J. Wu. et.al^{[10][11]}所發表在 MBE 系統中成長出的 high-quality InN thin film 得到的光學性質，顯示其 band gap 可能是在 0.7~1 eV 之間，這個發表也開啟了科學家們對 IR-range 的研究。

目前 Xiangfeng Duan 和 Charles M. Lieber 已於 2000 年利用雷射輔助催化成長（laser-assisted catalytic growth method，LCG）加上以金當催化劑的條件下成功地合成出單晶且高品質的 III—V（GaAs，

GaP , InP and InAs) 與 II—IV (ZnS , ZnSe , CdS and CdSe) 半導體
之奈米線 (nanowires)。如表 1-1 所示為 Xiangfeng. Duan 和 Charles.
M. Lieber 所成長出之條件^[12]。

Material	Growth Temperature [°C]	Minimum Diameter [nm]	Average Diameter [nm]	Structure	Growth Direction	Ratio of Component
GaAs	800-1030	3	19	ZB	<111>	1.00:0.97
GaP	870-900	3-5	26	ZB	<111>	1.00:0.98
GaAs _{0.6} P _{0.4}	800-900	4	18	ZB	<111>	1.00:0.58:0.41
InP	790-830	3-5	25	ZB	<111>	1.00:0.98
InAs	700-800	3-5	11	ZB	<111>	1.00:1.19
InAs _{0.5} P _{0.5}	780-900	3-5	20	ZB	<111>	1.00:0.51:0.51
ZnS	990-1050	4-6	30	ZB	<111>	1.00:1.08
ZnSe	900-950	3-5	19	ZB	<100>,<002>	1.00:1.01
CdS	790-870	3-5	20	W	<110>	1.00:1.04
CdSe	680-1000	3-5	16	W	<111>	1.00:0.99

表 1-1 單晶奈米線合成之歸納表

而目前奈米材料大概可細分為以下幾種:零維奈米材料 (x、y 和 z 三軸皆在奈米尺度) , 如:量子點 (Quantum dot) 和奈米晶體 (Nanocrystal) , 一維奈米材料 (x、y 和 z 其中一軸在奈米尺度) ,

如奈米線(Nanowire)、奈米柱 (Nanorod)、奈米管 (Nanotube)。

二維奈米材料 (x、y 和 z 其中兩軸在奈米尺度)，如:量子井 (2-D quantum well)。

下圖 1-1 為電子能態密度與材料尺度之關係圖，從圖 1-1 我們可發現一維奈米材料的光電特性有綜合零維與二維的優點，強度會較強且是連續的，當然它也是有其缺點的，如:一維結構所形成的表面會有吸附等表面作用使得其強度變弱 (surface state effect)。

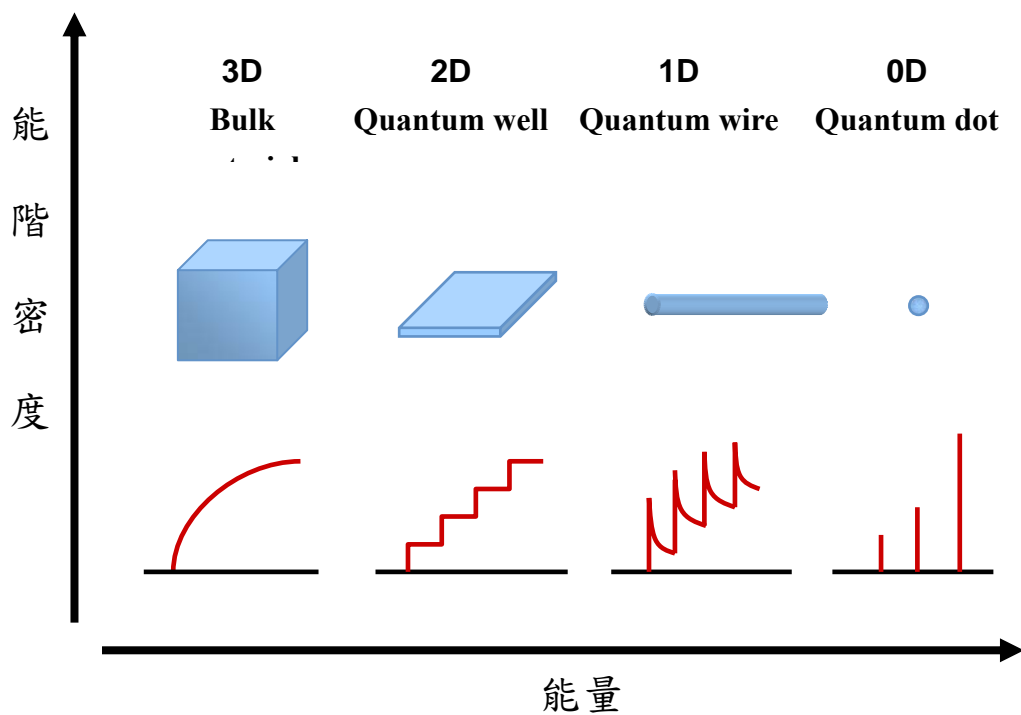


圖 1-1 電子能態密度與材料尺度之關係圖

表 1-2 所示為常見的一維奈米材料合成方法，本實驗是利用化學氣相沉積法，再利用催化劑輔助成長。

分類	特徵	例子
電弧放電法	利用高壓電弧氣化電極	碳奈米管
物理氣相沉積法	氣體經物理過程沉積而成	In ₂ O ₃ 奈米線
化學氣相沉積法	氣體經化學反應形成固相材料沉積	GaN 奈米線
電沉積法	電化學反應沉積材料於模板中	Au 奈米棒
水熱合成法	需於高溫高壓流體中反應	MnO ₂ 奈米棒
溶膠凝膠法	經溶液、溶膠凝膠、固化而成	SiO ₂ 奈米線
微乳液法	形成奈米等級之微胞微乳	CdSe 奈米棒

表 1-2 常見一維奈米材料合成方法

利用高溫爐 (thermal CVD) 來成長 indium nitride 的一維奈米結構。由於成長出來的奈米柱，奈米帶是幾乎完全的 defect-free (相較於薄膜有單晶，多晶，電子濃度高低等問題)，所以我們希望合成出這種高結晶性的單晶氮化銦奈米柱，進而研究其光學性質。