

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

子計劃三：主動光閘晶體結構製作(2/3)

計畫類別：整合型計畫

計畫編號：NSC91-2120-E-002-011-

執行期間：91年08月01日至92年07月31日

執行單位：國立臺灣大學材料科學與工程學研究所

計畫主持人：林唯芳

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 92 年 5 月 26 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫進度報告

計畫名稱：奈米光粒子合成，能隙晶體結構製作與應用

子計劃三：主動光閘晶體結構製作

計畫編號：NSC 91-2120-E-002-011

執行期限：91/08/01~92/07/31

計畫主持人：林唯芳

執行機構：台灣大學材料科學與工程研究所

關鍵字：奈米粒子，發光，光晶體，自組性

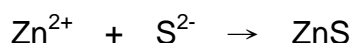
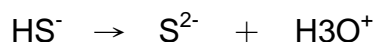
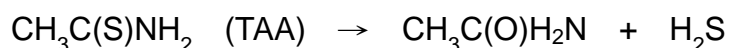
本計劃是三年整合型計劃，執行期間由90年8月起至93年7月止。計劃的主要目標是製備主動性的光晶體，並開發其應用。研究分三大項目：第一項是製備與測試主動性的奈米顆粒。第二項是發展最有效的製程，將合成的奈米顆粒組成光晶體，並研討晶體組成機構。第三項是將光晶體製作成元件研討形高效能發光二極體或雷射的可能性。

子計劃三由本人執行，我們以化學法合成多項尺寸均勻的奈米顆粒，計有  $\text{Er}^{3+}$  doped silica、three-layer  $\text{SiO}_2/\text{ZnS}/\text{SiO}_2$ 、5-15nm ZnS、 $5 \times 5$ ； $5 \times 15$ ； $5 \times 25$  nm CdSe、3-5 nm CdSe。

有關  $\text{Er}^{3+}$  的光學特性應用在光通訊中將光纖中的光訊號放大是一個很重要的領域。我們嘗試不同的合成方法製備  $\text{Er}^{3+}$  doped silica<sup>1</sup>，並嘗試將其與光晶體結合增強其光放大效應。我們現已經成功合成出  $\text{Er}^{3+}$  doped silica particles，可在 1600nm 處有螢光放射，如圖一。其合成方法為使用 Tetraethyl Orthosilicate (TEOS) 和  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$  分別作為二氧化矽和  $\text{Er}^{3+}$  的來源。並使用氨水催化，在乙醇中進行水解縮合反應。

為了使硫化鋅發光效率增強，利用之前合成的核殼顆粒外鍍一層絕緣體二氧化矽，希望因量子侷限效應來提昇發光效率。二氧化矽與硫化鋅之核殼的顆粒，

合成方法是將二氧化矽均勻的分散在乙醇水溶液中，接下來如合成硫化鋅方法一樣，利用鋅離子與硫離子產生沉澱反應，反應式<sup>2</sup>如下：



再利用核殼顆粒外面鍍上二氧化矽，形成三層的顆粒，合成方法參考 Stober<sup>3</sup> 方法，將核殼顆粒當成晶種，tetraethyl orthosilicate ( TEOS )水解，而可將二氧化矽鍍在顆粒上面，形成三層的顆粒，如圖二。

為了希望利用於發光二極體，因而想要合成出可在可見光發出光的材料。我們的目標是合成在可見光發光的  $\text{Mn}^{2+}$  doped ZnS，但目前只合成出純的硫化鋅奈米顆粒。我們使用 inverse microemulsion 方法<sup>4</sup> 合成硫化鋅奈米顆粒，方法是利用油相、水相、和界面活性劑三相所形成熱力學穩定之 microemulsion，油相物質為 petroleum ether ( boiling point 60-80 °C )，界面活性劑為 poly(oxyethylene)<sub>5</sub> nonyl ether ( NP5 )、poly(oxyethylene)<sub>9</sub> nonyl ether ( NP9 )，利用三相混合在一起產生非常小的 emulsion 分散在水相中，大小為 5-20nm，再利用鋅離子與硫離子結合於 emulsion 內，進而合成出 ZnS 奈米顆粒，我們實驗室選用  $\text{Zn}^{2+}$  離子是氯化鋅， $\text{S}^{2-}$  離子是硫化鈉。目前我們合成出的硫化鋅奈米顆粒大小約為 5-15nm，圖三為原子力顯微鏡所測量出的結果。

硒化鎘塊材之能隙為 1.7 eV (730 nm)，若是將其尺寸縮小至其波耳半徑之下(5 nm)，則由於量子效應(quantum effect)可將其能隙擴大至可見光範圍，同時提升發光強度。因此我們試著合成硒化鎘奈米粒子並希望應用光子晶體以提升發光效率。首先我們採用 Peng 研究群的方法<sup>5</sup>，以 Cadmium oxide 作為  $\text{Cd}^{2+}$  的前趨物，加熱後 Cadmium oxide 與 Tetradecylphosphonic acid 形成錯合物，迅速注入 Selenium stock solution 便可得到硒化鎘奈米粒子，其電子顯微鏡照片如圖四。從圖中可明顯看出是長條形的硒化鎘奈米粒子，在應用上會產生非等向

性的問題(anisotropic) ，所以參考 Peng 研究群的另一個方法<sup>6</sup>，改用非配位溶劑 (non-coordinating solvent)合成，順利得到圓形、大小在 3-5 nm 的硒化鎘奈米粒子。其吸收光譜與螢光光譜如圖五，圖六為電子顯微鏡照片。

我們嘗試利用模板的方式來進行快速且大面積的半導體材料排列，做法為利用 Block copolymer 經旋轉塗佈和熱處理後會自組排列形成 hexagonal 結構，再將其中一種高分子洗去後，會留下有孔洞的排列，如此便形成我們所需的高分子孔洞模板，如圖七。再電鍍硒化鎘於孔洞內，接著洗去剩餘的高分子，結果如圖八。(The size of file of figures are too large for the e-form of the report. If you are interested in the figures, please contact the authors).

## References

1. Brandon T. Stone, Kevin L. Bray\*, *J. of Non-Crystalline Solids*, 1996, **197**, 136
2. K. P. Velikov and A. van Blaaderen, *Langmuir*, 2001, **17**, 4779
3. W. Stober and A. Fink, *J. Coll. Inter. Sci.*, 1968, **26**, 62
4. L. M. Gan\*, B. Liu, C. H. Chew, S. J. Xu, S. J. Chua, G. L. Loy, and G. Q. Xu\*, *Langmuir*, 1997, **13**, 6427
5. Yu W., Peng X., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 2368
6. Peng Z. A., Peng X., *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 168