

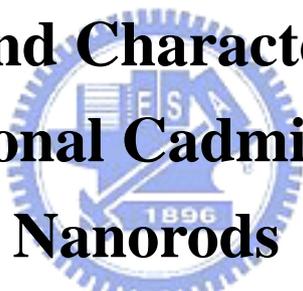
國立交通大學

材料科學與工程研究所

碩士論文

一維硒化鎘奈米棒之合成與性質分析

**Synthesis and Characterization of
One-Dimensional Cadmium Selenium
Nanorods**

The logo of National Tsing Hua University is a circular emblem with a blue border. Inside the circle, there is a stylized design featuring a book and a torch, with the letters 'NTHU' and the year '1896' visible.

研究生：張含章

指導教授：韋光華 博士

中華民國九十四年六月

一維硒化鎘奈米棒之合成與性質分析

Synthesis and Characterization of One-Dimensional Cadmium
Selenium Nanorods

研究生：張含章

Student : Hang-Chang Chang

指導教授：韋光華 博士

Advistor : Dr. Kung-Hwa Wei

國立交通大學

材料科學與工程研究所



Submitted to Department of Material Science and Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Science

in Materials Science & Engineering

Jun. 2005

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十四年六月

一維奈米材料硒化鎘奈米棒之合成與性質分析

研究生：張含章

指導教授：韋光華 博士

國立交通大學材料科學與工程研究所

摘 要

本論文之目的在於探討不同合成條件對於硒化鎘奈米棒形狀與長寬比之影響，並研究其光學特性，進而利用具有週期性排列之雙塊式高分子作為基板達到操控之目的。

在合成方面，以高溫裂解製備硒化鎘奈米棒，可增加其均勻度，此外，在固定高溫下，經由前驅物鎘與硒之間的比例、表面活性劑之種類與比例、鎘之單體濃度、反應時間、注入方式與莫耳數之改變，可以控制硒化鎘奈米棒之長寬比，並藉穿透式電子顯微鏡影像觀察其成長情形，進而推測其成長機制。

結構性質方面的鑑定，以粉末 X 光繞射儀量測可以得知硒化鎘奈米棒為 wurtzite 結構。另外，經由高解析度穿透式電子顯微鏡觀察其晶格影像並藉由晶格間距之計算驗證晶體之結構。電子能譜為一探討晶體表面結構強而有力之工具，可用以推測晶粒表面與包覆有機分子之間的鍵結。

在光學性質方面，由於有一維的尺度已超過量子侷限之範圍，

改變能階軌域的位置，僅有極少部分會藉由發光方式回到基態，故光激發光效率不佳。由紫外光-可見光譜中可知，長短軸之間的差異使訊號峰擁有較大之半高寬。此外，經由大長寬比且不同粗細之 CdSe NRs 的光譜比較可發現，短軸尺寸將主導決定其光吸收峰位置。

量測電性方面，利用具週期性排列之塊式高分子作為基版及選擇性分散技術，將可得到規則排列之硒化鎘奈米棒陣列，並藉由控制硒化鎘奈米棒之添加量可得到單一獨立之陣列。製備成簡單的元件裝置，量測其電場與電流密度之間的關係，並推導其電子遷移率。



Synthesis and Characterization of One-Dimensional Cadmium Selenium Nanorods

Student : Hang-Chang Chang

Advisor : Dr. Kung-Hwa Wei

Department of Material Science and Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

This thesis is focused on the synthesis of CdSe nanorods and the optical characterization. Besides, the special distribution of CdSe nanorods has been fabricated by self-assembled block copolymers as template.



To improve the uniformity, high temperature decompose method was used to prepare CdSe nanorods. CdSe nanorods with various aspect ratio is tunable by controlling some factors, such as the ratio of the precursor of Cd and Se, the ratio between surfactants, monomer concentration, reaction time, injection method. Among the studies, transmission electron microscopy is powerful to monitor the growth and the shape of CdSe nanorods. To identify the structural feature, the wide angle X-ray diffraction and the higher magnification TEM lattice images

were used to determine the wurtzite structure and calculate the d-spacing distance of single crystal CdSe nanorods. Moreover, high-resolution photoemission from synchrotron X-ray source was used to determine the element state of the CdSe sample.

In optical properties, the difference between of long axis and short axis makes the FWHM of the peak become broad. In particular, as the aspect ratio larger, the position of the peak only depends on short axis. Then, it blue shifts to shorter wavelength.

At last, diblock copolymer with periodic pattern is the template and the technique of selectively dispersion can obtain the array of periodic arrangement of CdSe nanorods. Additionally, controlling the amounts of CdSe nanorods will obtain a single nanorod incorporated in a single nonodomain. Using this manipulative technique, the electron mobility of a single nanorod can be estimated by current-voltage characteristics.

誌謝

以專題生的身份進入實驗室，以碩士生的身份離開的這三年來，首先感謝指導老師韋光華教授，指引課業與研究的方向；口試委員：裘性天、陳登銘、趙桂蓉與吳春桂教授於論文上的建議與指導，使論文能夠更加的完整。

接著感謝實驗室的眾成員給我豐富的三年時光：同步輻射中心正直的品鈞長在實驗上的協助與幫忙；照顧有加的錦成與擁有新TEM儀器的孝蔚學長，不論是實驗或是生活上皆給予我“非常大非常大”的幫忙；與起初不這麼熟的中斌學長合作，拓展了實驗的領域，也更瞭解了學長的另一面；靦靦老周及笑容滿面的耀德學長，實驗的技術讓我讚嘆不已；親切的旭生與認真的茂源則即將成為新計畫的生力軍；好相處的碩麟讓我很開心有這樣的一個同屆同學一起努力；可愛的阿平、黃毛小子紹睿與台語越來越溜的世莉，給我實驗以外的放鬆時間；進來不久的曉文與芝吟，也很開心能夠多認識這兩位小學妹；當然還包括助理：熱心的克瑤，完全融入這理工科系的氣氛，與我們一起渡過這些日子；另外，離開的靜怡與孟婷一年前留給我的實驗技術與基礎，縮短摸索的時間；而與黃老師實驗室的小賢學長之間的有趣互動，增添生活的樂趣；大學同學筱芳、詩穎的鼓勵，給我動力繼續往前衝；因為排球認識的眾多球友、可愛的同學及學妹們，讓

我擁有抒發的管道，繼續前進。

最後感謝家人的支持與鼓勵，讓我能夠無後顧之憂的專心完成學業；感謝陪在身邊的晏誼，包容我所有的喜怒哀樂。

感謝所有在實驗與生活上幫助過我的人，陪我走過這一段歲月，在我的人生旅途中添上一筆。誠摯的獻上我的謝意與祝福，願各位順利達到自己的目標，邁向自己的人生。



總目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
誌謝.....	V
總目錄.....	VII
表目錄.....	X
圖目錄.....	XI
第一章 序論.....	1
1-1 奈米材料之簡介.....	1
1-2 奈米材料之特性.....	2
1-2-1 表面效應.....	2
1-2-2 量子侷限效應.....	2
1-2-3 奈米材料維度 vs. 性質.....	3
1-2-3-1 線性偏極化發射.....	3
1-2-3-2 磁性.....	4
1-3 奈米材料之應用.....	4
1-4 研究動機與目的.....	5
第二章 文獻回顧.....	7
2-1 一維奈米材料之合成方式.....	7
2-2 II-VI 族硒化鎘奈米棒合成技術之演進.....	8
2-2-1 綠色化學.....	8
2-2-2 表面活性劑.....	9
2-2-2-1 表面活性劑之功能.....	9
2-2-2-2 烷基磷酸碳鏈之長短.....	10
2-3 一維奈米結構之成長機制.....	11

2-3-1 選擇性吸附	12
2-3-2 單體之擴散通量	13
2-4 一維奈米晶粒成長之影響因素	14
2-4-1 前驅物之比例	15
2-4-2 表面活性劑	15
2-4-3 多次注入	15
2-5 自組裝塊式高分子/無機奈米複合材料	16
第三章 實驗	18
3-1 實驗架構	18
3-2 實驗藥品	19
3-3 實驗儀器	21
3-4 材料製備步驟	23
3-4-1 CdSe NRs 之合成	23
3-4-2 製備 CdSe/PS-b-P4VP 奈米複合材料	25
3-5 實驗流程圖	26
3-5-1 CdSe NRs 之合成	26
3-5-2 製備 Cdse/PS-b-P4VP 奈米複合材料	27
3-6 材料性質分析	28
第四章 結果與討論	30
4-1 CdSe NRs 長寬比之合成參數探討	30
4-1-1 Cd 與 Se 之起始比例	30
4-1-2 Cd-APA 之錯合物	30
4-1-3 單體濃度	31
4-1-4 晶體成核階段	32
4-1-5 晶體成長階段	33

4-1-6 反應時間	35
4-2 CdSe NRs 之結構探討	35
4-2-1 粉末 X 光繞射儀	36
4-2-2 高解析度穿透式電子顯微鏡	37
4-3 CdSe NRs 之性質探討	37
4-3-1 光學性質	38
4-3-1-1 紫外光—可見光吸收光譜	38
4-3-1-2 光激發光光譜	39
4-3-2 光電子能譜	40
4-3-2-1 能譜綜觀	40
4-3-2-2 核心層之光電子能譜	40
4-3-2-3 價帶之光電子能譜	41
4-3-3 電性	42
4-3-3-1 CdSe NRs/PS-b-P4VP 奈米複合材料	42
4-3-3-2 電流—電壓特性	43
第五章 結論	46
參考文獻	48

表目錄

表 1-1 奈米晶粒所含之原子數以及表面原子所佔的比例與粒徑的關係.....53



圖目錄

圖 1-1 各種奈米結構之幾何圖形	52
圖 1-2 奈米粒子越小，構成之原子數目越少，在表面上之原子比例 就越高.....	53
圖 1-3 不同維度之奈米晶粒能量與電子組態密度之關係	54
圖 1-4 太陽能電池之元件裝置.....	55
圖 2-1 矽奈米線成長機制.....	56
圖 2-2 Oriented attachment 之機制.....	56
圖 2-3 表面活性劑選擇性吸附形成不同之形狀	57
圖 2-4 單體濃度不同之於 CdSe NRs 成長之影響.....	58
圖 2-5 Cd 與 Se 前驅物之起始比例對其長寬比之影響.....	59
圖 2-6 多次注入對 CdSe 奈米晶粒之動力成長之影響.....	60
圖 3-1 光電子能譜儀之裝置圖.....	61
圖 4-1 Cd/Se 之比值對 CdSe 晶粒形狀的影響	62
圖 4-2 烷基磷酸之碳鏈長短對於 CdSe NRs 長寬比之影響	63
圖 4-3 混摻 HPA 與 ODPA 對 CdSe NRs 成長之影響	64
圖 4-4 [Cd]濃度為(a) 0.4、(b) 0.33、(c) 0.28 與(d) 0.22(mmol/kg)之 CdSe NRs 之 TEM 圖	65
圖 4-5 Cd 濃度對 CdSe NRs (a)長度、(b)直徑與(c)長寬比之影響的統	

計圖	66
圖 4-6 成核階段 Se-TOP 的注入方式對 CdSe NRs 之 TEM 圖。(a)與(b)為一次注入 Se-TOP，(c)與(d)則為擬多次注入方式之 TEM 影像.....	67
圖 4-7 成核階段 Se-TOP 的注入方式對 CdSe NRs 之(a)長度、(b)直徑與(c)長寬比之影響統計圖	68
圖 4-8 增加多次注入之莫耳數對 CdSe NRs 成長之影響。於多次注入之總莫耳數相同的情況下。(a)增加單次之單體濃度，(b)維持單次注入之單體濃度，增加多次注入之次數	69
圖 4-9 形成 CdSe NRs 之晶體排列情形.....	70
圖 4-10 CdSe NRs 之 HRTEM，(a)類似 tetrapod 結構，(b)試片旋轉 60°之結果，(c)與(d)則為其示意圖	71
圖 4-11 反應時間長短之 CdSe NRs TEM 影像。[Cd] = (a) 0.33 及(b) 0.28 反應時間 0.5 小時之結果，(c)與(d)則為反應時間 6 小時之結果.....	72
圖 4-12 反應時間長短對 CdSe NRs 成長之影響，以不同 Cd 濃度統計其(a)長度、(b)直徑與(c)長寬比	73
圖 4-13 CdSe 之 XRD 圖譜	74
圖 4-14 CdSe NRs 之 HRTEM.....	75

圖 4-15 CdSe 之 UV-vis 吸收圖譜	76
圖 4-16 CdSe 之 UV-vis 吸收圖譜與 PL 光激發光圖譜.....	77
圖 4-17 CdSe NRs 光電子之能譜綜觀(survey)	78
圖 4-18 CdSe 之 Se 3d 光電子能譜圖.....	79
圖 4-19 CdSe NRs 之價帶光電子能譜，入射光能量為 170eV.....	80
圖 4-20 不同 CdSe NRs 量選擇性分散於 PS-b-P4VP 之 TEM 影像。CdSe NRs 以(a) 65%、(b) 48%與(c) 33%之於 P4VP 之體積製備，(d) 以 HRTEM 觀察分散於 PS-b-P4VP 中之晶格影像	81
圖 4-21 CdSe NRs 以體積比 33%與 PS-b-P4VP 混摻，其元件的電流密度與電場之關係圖.....	82
圖 4-22 CdSe NRs 以體積比 33%與 PS-b-P4VP 混摻，其元件的電子遷移率與電場之關係圖.....	83

第一章 序論

首度發現無機奈米晶粒為 1970 年的金奈米晶粒⁽¹⁾，其作為生物電子顯微鏡的對比劑。迄今，球體形狀的無機奈米晶粒，在物性理論探討或實際應用發展，皆已有相當豐碩之成果。以下將就奈米材料作個簡單之介紹。

1-1 奈米材料簡介

奈米材料泛指至少一個維度座落於奈米數量級範圍內，即介於 1~100nm 之間。除了尺寸大小的限制以外，奈米材料在結構上可區分為以下三種形式：顆粒狀(代表零維材料，0D)、柱狀或線狀(代表一維材料，1D)與層狀(為二維材料，2D)，如圖 1-1 所示，以一維奈米材料為例，即表示於三維空間當中有一個維度的長度超過量子侷限範圍。

當材料尺寸減至波耳半徑(Bohr radius)時，其電子結構轉變為非連續狀態，物理及化學性質包括光、電、磁與機械性質等，皆與塊材(bulk material)迥然不同，其除了與粒徑大小有密切關係，也與形狀有相當之連結性⁽²⁻³⁾。其中零維的量子點在過去已有實質的發展，一維的奈米結構如奈米棒(nanorod)、奈米管(nanotube)與奈米線(nanowire)等結構較特殊，研究與處理較具挑戰性，也成為最具發展的一環。科

學家對材料本身物性之基礎理論研究深感興趣，且其具相當潛力作為發光二極體(light-emitting diode)⁽⁴⁻⁶⁾、低成本太陽能電池(photovoltaic cell)⁽⁷⁻⁹⁾與液晶(liquid crystal)⁽¹⁰⁾等相關應用發展，備受業界的關注。

1-2 奈米材料之特性

奈米材料的小尺寸，主要造就了表面原子數激增與量子效應等現象⁽¹¹⁾，並因應形狀的變化而展現不同之性質。

1-2-1 表面效應(surface area effect)

當尺寸遞減至一定程度時，如圖 1-2 所示，暴露於表層的原子數相對於粒子總原子數的比例大為增加，相較於內部原子，表面的原子配位數較小，化學鍵屬不飽和狀態，所以能量較大，也使得化學性遠大於塊狀材料(bulk materials)⁽¹²⁾，表 1-1 表示隨著尺寸遞減時，表面原子數比率隨之增大的情形。許多性質與裸露於表面的原子數目相關，如低燒結溫度、觸媒活性、低熱膨脹性、光感性等⁽¹³⁻¹⁴⁾。晶體表面缺陷(surface defect)則來自於激發時陷入(trapped)的電子或電洞，其影響光學性質甚巨，所以提升表面品質，可有效改善材料的量子效率。

1-2-2 量子侷限效應(quantum confinement effect)

當尺寸接近波耳半徑(Bohr radius)時，電子能帶逐漸量子化，導致形成類似原子般的不連續能階結構，其能帶能隙(band-gap energy)

隨著尺寸的減小而增大，並往高能量方向移動，產生藍位移(blue shift)的結果⁽¹⁵⁾。若從分子軌域及能帶的角度來看，對塊狀材料而言，內部的原子數量相當多，電子數量趨近於無窮，所以能階的間隔非常小，也就是能階密度(density of states, DOS)很大，故可視為連續性的能帶，當材料由三維減至零維結構時，則因原子數目減少，致使能階密度降低，能隙間隔增大，呈現非連續式的能階⁽¹⁶⁾，圖 1-3 說明材料能量與能階密度之間的關係。

1-2-3 奈米材料維度 vs.性質

不只材料的尺寸大小會改變材料的性質，維度也佔了很大的影響地位，接著將就其中的特殊性質作簡介。



1-2-3-1 線性偏極化發射(linearly polarized emission)⁽¹⁷⁾

奈米材料的光學性質異於塊狀材料是眾所皆知的特性，但零維與一維的形狀變化也使之間有些許的差異。偏極化來自於異向性材料經由吸收或放射造成的結果，線性偏極化指的是其材料需具備單軸排列的極性。以II-VI族的硒化鎘來說，發光來自於單一晶格間最高佔有分子軌域(highest occupied molecular orbital, HOMO) Se 4p與最低未佔有分子軌域(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) Cd 5s之垂直躍遷(vertical transition)，對於零維的量子點，電子穩定於Se 4p_z在

於 $4p_z$ 較 $4p_x$ 與 $4p_y$ 穩定，但當形狀改變為一維的形狀時， p_z 軌域隨著軸的拉長電子能階也隨之提升並於特定的長寬比作交換，由平面極化發射轉變為線性偏極化的發射，而這也將使一維奈米材料擁有不同的應用發展。

1-2-3-2 磁性(magnetic property)

磁性也深受形體影響，Park J-I 於 2002 發表的文章中⁽¹⁸⁾發現不單是晶粒大小會影響磁性，其磁性係數在增加異向性的同時也大為提升。

1-3 奈米材料之應用



若依奈米材料之特性作適當發展，其優異的光電性質，將擁有非常廣泛的應用發展。在此就光伏特電池(photovoltaic cell)作簡單之介紹。

光伏特電池又稱太陽能電池(solar cell)，在這石油能源日漸枯竭的時代，太陽能日漸重要，其優勢在於乾淨且為取之不盡、用之不竭的能源。傳統的有機太陽能電池(organic solar cell)雖為低成本的裝置，但其能源轉換效率(power conversion efficiency)不佳⁽¹⁹⁾，無機材料的元件藉著本質載子遷移率(intrinsic carrier mobility)提升其能源轉換效率⁽²⁰⁾。現則於有機高分子中混摻無機材料，其結構如圖 1-4 所示，

利用無機半導體極佳的電子親和力(electron affinity)傳遞電子，與有機高分子的低游離能(ionization potential)結合，藉以減少電子電洞再結合(recombination)機率，提升界面之電荷傳遞效率。Alivisatos, A. P. 等人於 1996 混摻硒化鎘(CdSe)量子點與共軛高分子，並製備為元件裝置，利用光學性質深入探討其電荷分離與傳遞機制及現象⁽²¹⁾；緊接著，硒化鎘奈米棒(CdSe nanorod)取代量子點，而P3HT取代MEH-PPV提高其填充因子(fill factor)以分別增加電子與電洞的傳遞效率，藉此提升其能源轉換效率⁽²²⁻²³⁾，相關研究成果⁽²⁴⁻²⁶⁾也陸續發表。

1-4 動機與目的



近十年來，零維的 II-VI 族 CdSe Quantum Dots 於性質探討與應用已有豐碩的研究成果。呈異向性(anisotropic)成長的一維奈米棒(nanorod)之獨特光電性質，將開啟奈米尺寸光電裝置應用的新世代。

本論文主要以合成 II-VI 族 CdSe Nanorod 結構並探討其性質。以高溫裂解(thermal hydrolysis)方式合成硒化鎘奈米棒，將 HPA (hexylphosphonic acid, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$) 與 ODPA (octadecyl-phosphonic acid, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$) 兩種碳鏈長短不同之表面活性劑混摻以製備不同長寬比之奈米棒樣品，結合兩種有機分子之優勢，並藉穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscopy, TEM)分析統計其長短軸；以粉末 X 光繞射儀(powder X-ray

diffractometer, XRD)與高解析度穿透式電子顯微鏡(high-resolution transmission electron microscopy, HRTEM)鑑定其結構；光電子儀(photoemission spectroscopy)鑑定其元素與電子結構；以紫外光—可見吸收光譜儀(UV-visible absorption spectrometry)與光激發光譜儀(Photoluminescence, PL)量測其光學性質。

另外，有鑑於傳統的 CdSe NRs 相關應用以混摻(blend)方式連結有機與無機材料，易因聚集造成不可預期的結果，所以藉由自組裝塊式高分子(self-assembled block copolymer) PS-b-P4VP (polystyrene-b-polyvinylpyridine)作基版，侷限 CdSe NRs 於 P4VP 範疇內，並將之製備成簡單元件裝置，量測電流—電壓之關係圖，並藉以推得其電子遷移率。



第二章 文獻回顧

2-1 一維奈米材料之合成方式

近年來，各國已投入大量人力製備奈米材料並作相關鑑定分析，應用也有一定的發展。若以一維的奈米材料來說，粒徑大小與形狀皆會影響其性質，所以如何操控晶粒大小將是一大關鍵，合成方式可大略分類於下：(1)化學溶膠法(chemical colloidal method)：主要用於合成II-VI族的材料，此方式的優勢在於能夠大量製造並製造高均勻度之材料。(2)溶液—液體—溶液(solution-liquid-solution, SLS)：用於合成III-V族的材料，其鍵結為高度共價鍵且晶形易形成zinc blende，所以無法形成為一維奈米結構之材料，除了選擇適當的表面活性劑(surfactant)提升其異向性成長以外，也可以利用SLS方式合成。以磷化銦(InP)為例⁽²⁷⁾，當InP前驅物裂解時，於溶液中產生單體，再利用銦作品種重複In-P之間的裂解與重組，讓單體擴散進入液態的晶種銦，當晶種達至超飽和(super-saturated)時，則將沿著特定方向結晶形成一維之形狀。(3)氣相—液相—固體(vapor-liquid-solid, VLS)：第IV族的化合物的共價性更強烈，所以需以類似化學沈積(chemical deposition)之方式成長⁽²⁸⁾，單體與催化劑的固體晶種在達成平衡時會形成合金，在晶種達至飽和時，會形成一維的結構。另外也利用金作

晶種催化一維結構的生成⁽²⁹⁾，粒徑均勻的金奈米晶粒可得到較窄的直徑分佈曲線，並利用氣體壓力的改變控制成長的方向。(4)電化學方式(electrochemical method)：El-Sayed⁽³⁰⁾與Shih⁽³¹⁾等人以金作電極，電流與表面活性劑的濃度將決定結構的成長情形。(5)水熱法(hydrothermal method)：主要合成氧化物，為一最早發展的方式，以水為主要溶劑，因此較環保，對自然環境之危害較小。

本論文採用的方式為化學溶膠法，於高溫下將前驅物注入有機表面活性劑中，調整前驅物與表面活性劑的濃度可操控晶體的成核與成長競爭時期，得到預期中的一維結構。接著，將就一維奈米結構形成之機制整理介紹如下。



2-2 II-VI 族硒化鎘奈米棒合成技術之演進

Bawendi 等人⁽³²⁾於 1993 年注入前驅物於高溫有機表面活性劑中，已成功合成出大小均勻的硒化鎘量子點，Alivisatos 等人則於 2000 年以此技術為基礎首度合成一維結構的硒化鎘奈米棒(CdSe nanorods)⁽³³⁾，持續於國際期刊發表操控形狀的技術並探討其形成的機制⁽³⁴⁻⁴⁰⁾，緊接著先就合成的材料作更進一步的介紹。

2-2-1 綠色化學(green chemistry)⁽⁴¹⁾—鎘之前驅物

合成硒化鎘材料的鎘前驅物一開始是使用有機金屬：二甲基鎘 (dimethyl cadmium, $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$)，但其不穩定性、高毒性與高成本使得科學家持續的尋找替代物，Peng 等人於 2001 年提出以氧化鎘 (cadmium oxide, CdO) 取代⁽⁴¹⁾，除了降低對環境的傷害以外，其更能穩定的操控其形狀。另外，也有利用醋酸鎘 (Cadmium Acetate, $\text{Cd}(\text{OCCH}_3)_2$) 取代⁽²⁹⁾，甚至以雙前驅物操控其長寬比⁽³⁶⁾，除了發展以不同合成技術達到以往最佳之結果，甚至能得到更完美的晶體結構。

2-2-2 表面活性劑(surfactant)

化學膠體法是於溶液中形成晶體，於晶體表面包覆一層的有機分子即為表面活性劑，其可選擇晶體分散的溶劑。適當的表面活性劑可預防晶體的聚集並適當操控其成長，有些分子與晶體表面鍵結太強會抑制晶體的成長，太弱則易生成較大的粒子並發生聚集的現象，所以表面活性劑的選擇是此合成技術的關鍵之一。合成 CdSe 奈米棒之表面活性劑與量子點相同，也表示表面活性劑與前驅物之間的關係於最後的結構也佔有不可或缺的地位。

2-2-2-1 表面活性劑的功能

於 1993 年，Bawendi 等人⁽³²⁾選擇使用配位型 (coordinating) 之

分子—TOPO(n-trioctylphosphine oxide, $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7]_3\text{PO}$)作為鎘前驅物的表面活性劑與溶劑。但是純的TOPO並非合成CdSe奈米棒之適當表面活性劑，因其無法控制三維的成長，會形成近似塊材形狀且擁有較低的溶解度⁽³⁴⁾，在合成CdSe奈米棒時除了利用混摻雜質之技術性(technical) TOPO以外，也加入烷基磷酸(alkyl phosphonic acid, 如HPA, hexylphosphonic acid, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$)以與鎘離子作更強烈的鍵結，形成較穩定的複合物，減緩成長的速度，並且抑制特定面的成長，形成較均勻的奈米棒。操控TOPO與烷基磷酸間的比例濃度，將能夠更易於控制奈米棒的長寬比。



2-2-2-2 烷基磷酸碳鏈之長短

由於此合成技術之成長機制為擴散之方式，而長寬比越大的奈米棒越難使原子沿著一維方向堆積成長，所以需在高溫的環境下才比較有可能得到較完美之一維奈米結構，而高溫下需要長碳鏈之烷基磷酸才可以提供Cd離子形成更穩定之複合物。Peng等人於2001年以較長碳鏈的磷酸如擁有14個烷基的TDPA (tetradecylphosphonic acid, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$)^(34,37,39)取代HPA，甚至將碳鏈加長至含有18個烷基之ODPA(octadecyl-phosphonic acid, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$)⁽³⁵⁾，雖然會降低原子擴散進入鎘—磷酸複合物(Cd(II)-phosphonate complex)

的速度，但相對的能夠使吸附於粒子表面的原子擁有較長的時間調整位置以達更穩定之結構，也就能夠形成更晶體結構完美的奈米棒。

2-3 一維奈米結構的成長機制

近來有關操控奈米晶粒成長的研究報告多把焦點置於一維奈米結構之系統，由於一維奈米棒之成長最基本的前提在於異向性 (anisotropic) 結構，若能徹底瞭解其成長機制將有助於未來合成奈米結構作更精確的操控，也可對於合成不同的一維奈米結構擁有更佳之基礎。現整理文獻報導的一維的合成技術，其機制大約分類如下：(1) 二步方式以晶種為媒介之成長 (two step seed mediated growth)：化學溶膠法可將晶粒成長分為兩階段，在成核階段，晶體裂解形成晶種並使單體濃度大為提升，使得在接著的成長階段，單體擴散至晶種上並吸附於其表面形成奈米結構。(2) 以晶種為媒介於靜止的微胞基版成長 (seed mediated growth inside a static micelle template)^[42]：先將球體的奈米金屬粒子鹽類還原，摻入含有金屬離子、還原劑與棒狀基版之溶液，其中利用晶種與金屬鹽類的濃度之間的比例操控其長寬比。(3) 溶液—液體—固體 (solution-liquid-solid, SLS) 成長機制⁽²⁹⁾：晶種不只做為晶體的成核點，也作為晶體成長之催化劑，單體擴散進入晶種形成合金，且當進入的單體達至一個臨界點時，則由晶種生成一維固體奈

米結構，如圖 2-1 所示。(4)具方向性吸附程序(oriented attachment processes)：由於晶體每個面的表面能都有所不同，所以可藉著提供能量⁽⁴⁶⁾或持溫(aging)⁽⁴⁴⁻⁴⁵⁾消除高表面能的面，其間表面經由溶解與表面重建，可將形狀轉變為一維結構，如圖 2-2。(5)一步特定位置之合成(one step in situ synthesis)：此機制可用以解釋本論文所採用的技術—利用高溫注入方式合成CdSe奈米棒之一維結構，其成長階段間之動力與熱力間的平衡將會決定最終的結構，以下將就這個機制作更完整的介紹。

2-3-1 選擇性吸附



表面活性劑由於擁有選擇性吸附的特性，可用以調整奈米晶粒的表面能，圖 2-3 說明表面活性劑選擇性吸附至晶粒表面，加速不同面成長速度的差異，進而使晶體成長為不同之結構。文獻中Alivisatos A. P.等人^(33,46)指出烷基磷酸(alkylphosphonic acid)即具備此特性，所以於較低的烷基磷酸濃度時，因無法有效抑制特定面的晶體成長，易生成球體之形狀；提高磷酸濃度後，除了抑制特定面的成長以外，也引導單體吸附於特定面之晶粒表面，使晶體沿著特定方向拉長。善用表面活性劑將可形成預期中的一維奈米結構。

本論文使用之表面活性劑皆具備電子給予(electron- donating)之特性^(34,37-38)，所以會吸附至帶正電之鎘離子表面，擁有wurtzite結構之CdSe本身即會沿著c軸成長，當(001)面尾端為Se之陰離子，無法吸附任何表面活性劑，而Cd陽離子則會很快吸附於其上；尾端為Cd之陽離子時，Cd擁有懸鍵(dangling bond)。所以無論何種原子吸附於(001)方向，這個方向的化學能皆高於其他面，使得單體擴散進入晶粒表面會持續沿著此方向成長，形成一維的結構。

2-3-2 單體之擴散通量(diffusion flux)



高單體濃度為晶粒動力成長的關鍵，所以控制單體濃度為改變晶粒形狀的重要參數。Peng等人提出CdSe晶粒成長的機制受單體的擴散通量控制⁽³⁷⁾，利用烷基磷酸形成穩定的單體如Cd—APA (alkylphosphonic acid)錯合物，並藉高單體濃度保持成長晶粒的擴散層，此機制擁有三個成長過程：一維成長階段(1-D growth stage)、三維成長階段(3-D growth stage)、一維至二維的成熟階段(1-D to 2-D ripening stage)，如圖 2-4 所示，接著將詳述三個過程：

(1) 一維成長階段(1-D growth stage)：

當主體溶液(bulk solution)擁有非常高的單體濃度時，單體的化

學能高於成長晶粒的各面能量，這之間的能量差異會產生高擴散淨通量進入擴散層，且(001)面的高表面能會促使晶粒朝特定方向成長形成一維奈米結構。

(2) 三維成長階段(3-D growth stage)：

當單體濃度下降至一特定階段時，主體溶液與單體溶液之間的化學能差異變小，此差異會造成至特定面之淨擴散通量降低，高溫對特定軸之高成長速度則與因單體濃度降低的擴散驅動力抵銷，致使晶體擴散至三個方向，即為三維成長之階段。

(3) 一維至二維的成熟階段(1-D to 2-D ripening stage)：

若單體濃度繼續下降，雖然主體間的單體化學能小於(001)面，但是由於仍舊大於其他面的原因，總體來說，主體溶液中化學能與晶粒表面所有原子之化學能相等，使得擴散層界面達一平衡，也因為無淨擴散通量，系統將由(001)面溶解單體並重新排列降低其高表面能，以與其他面達至平衡。

藉由合成條件調控上述三個階段，以得到預期的結構。

2-4 一維奈米晶粒成長的影響因素

迄今，探討形狀的演化的文獻中提出影響晶粒形狀的因素大略

可區分為成核與成長兩階段來介紹，成核時期主要調整前驅物的比例、溫度與搭配之表面活性劑，以得到理想的晶種；成長時期則需使單體沿特定方向堆積成長，形成一維結構。

2-4-1 前驅物之比例

起始的鎘與硒前驅物比例擁有決定晶粒形狀的重要性⁽³⁵⁾，由於硒與表面活性劑之複合物大於鎘之複合物活性，所以若是硒複合物濃度越高，則生成越多的晶種數目，造成單體濃度瞬間減低，易形成長寬比較小之結果，表示於圖 2-5。所以起始的兩前驅物比例必須慎重決定。



2-4-2 表面活性劑

文獻以長達 18 個碳鏈之烷基磷酸替代 6 個碳鏈的原因，是在高溫時擁有較高的擴散速率之時，也能夠形成高穩定度的錯合物，也就是長碳鏈造成擴散速率降低由高溫補足，較慢的擴散速率則可用於調整單體吸附至晶粒上的位置，使其形成更完美的結構。

2-4-3 多次注入(multiple injection)

前段已陳述Cd與Se前驅物的比例大於1較易形成一維結構之原因，此處採取的多次注入是於特定時間持續補充Se的單體，使系統由Cd單體過量轉為Se單體過量，可以有效抑制短軸的成長速度，提升長寬比，有助於一維結構的成長，如圖 2-6 所示⁽³⁵⁾。

綜觀以上，需同時兼顧成核與成長時期的實驗條件，於其中取一平衡以得完美的一維的奈米結構—奈米棒。成核時期的重點包括晶種的結晶結構需擁有沿特定方向成長的傾向，且能夠形成大小均勻的晶種；成長階段歸納起來包括有四個影響參數：時間、溫度、包覆分子與動力驅動之能障(energy barrier)，其中由於能障與表面能成反比，又表面性質與包覆分子(即指表面活性劑)的種類與數量相關，溫度與成長時間更是決定晶體的完美程度。所以接下來第三章“實驗”部分，將文獻中整理的部分納入實驗的設計，並作相關之改善，提升樣品的品質，也包括相關的結構鑑定與性質分析探討。

2-5 自組裝塊式高分子/無機奈米複合材料

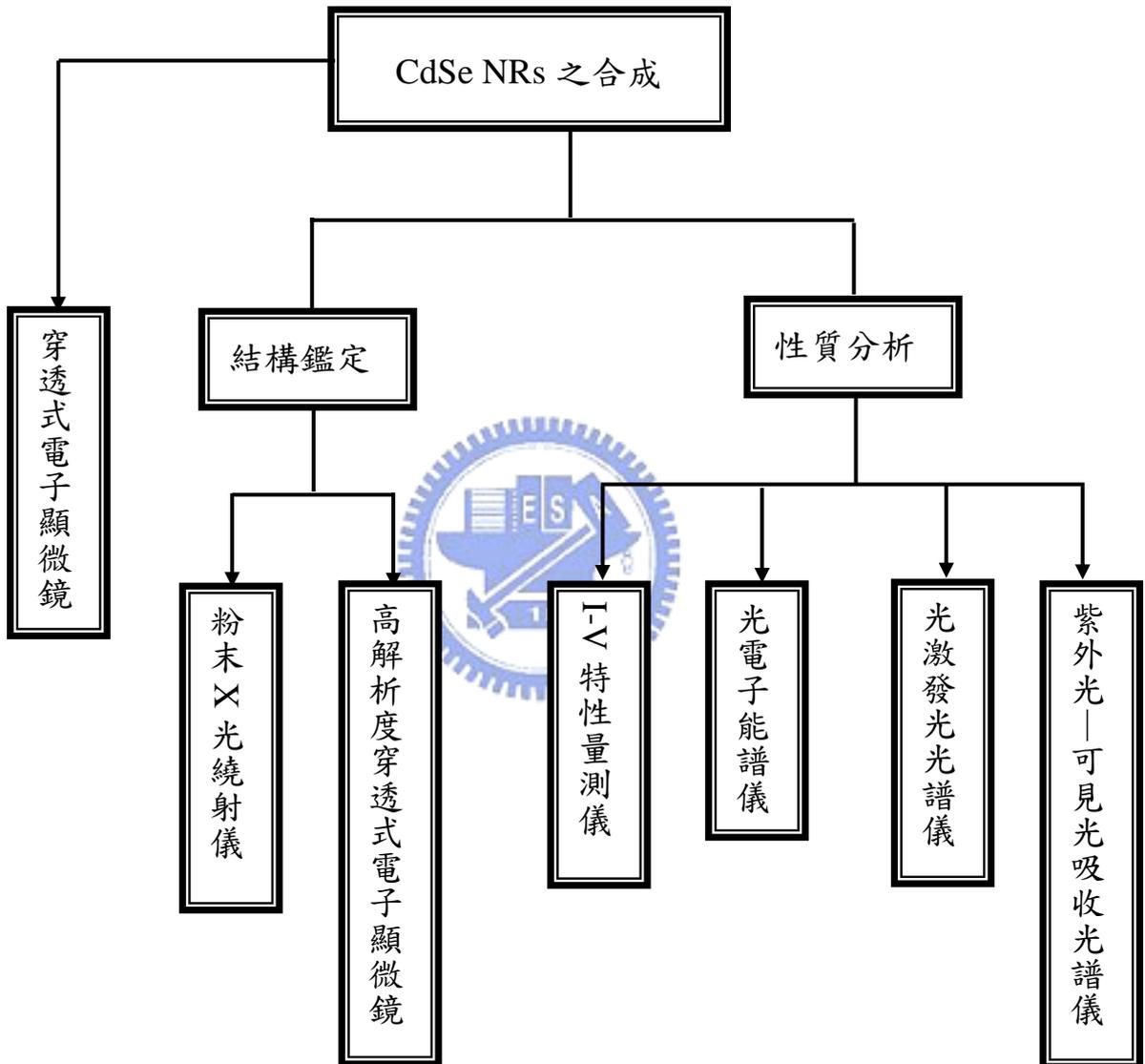
自組裝塊式高分子/無機奈米複合材料(self-assembled block copolymers/ inorganic nanocomposites)，為一種由下而上、由小而大、由內而外操控具光電特性之無機奈米材料，使之可以按照人類的意願

進行設計與組裝的優勢材料。自組裝塊式高分子/無機奈米複合材料結合自組裝塊式高分子在二維與三維奈米結構上的特性，與無機奈米材料在光電特性上的優勢，使奈米科技在學術研究與未來產業應用發展具備雄厚的潛力。

迄今，太陽能電池方面的應用之有機/無機奈米複合材料，其有機與無機材料之間的連結是以混摻(blend)的方式組成，無機材料之間的引力造成的聚集，對其性質擁有不可預期的影響。自組裝塊式高分子(self-assembled block copolymer)能夠形成具規則週期性微小相分離(micro-phase separation)結構，並因不同鏈段組成與鏈段之狀態(溫度、分子量)而形成層狀(lamellar)、柱狀(cylinder)、球體(sphere)等特性，本實驗室已擁有成熟之技術能夠藉以操控無機材料⁽⁴⁷⁻⁴⁹⁾，使之形成規則排列之陣列。

第三章 實驗

3-1 實驗架構



3-2 實驗藥品

1. Cadmium oxide

分子式：CdO 分子量：128.40 密度：8.150

純度：99.99+% 製造商：Aldrich

2. Selenium Powder

元素符號：Se 原子量：78.96 密度：4.810

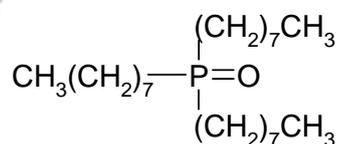
純度：99.999% 製造商：Aldrich

3. Tri-n-octylphosphine oxide

分子式：[CH₃(CH₂)₇]₃P(O) 分子量：386.65

熔點：52~55°C 沸點：212~213°C 純度：98%

製造商：Alfa Aesar

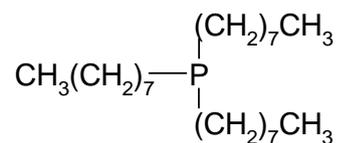


4. Tri-n-octylphosphine

分子式：[CH₃(CH₂)₇]₃P 分子量：370.65

沸點：284~291°C 密度：0.831 純度：90%

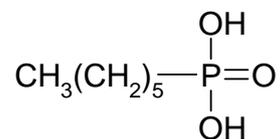
製造商：Aldrich



5. n-Hexylphosphonic acid

分子式：CH₃(CH₂)₅P(O)(OH)₂ 分子量：166.16

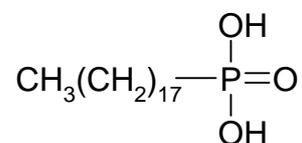
熔點：108~110°C 製造商：Alfa Aesar



6. n-Octadecylphosphonic acid

分子式： $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 分子量：334.47

製造商：Alfa Aesar



7. Heptane

分子式： $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ 分子量：100.21 沸點：98°C

密度：0.684 g/cm³ 純度：99% 製造商：TEDIA

8. Toluene

分子式： $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ 分子量：92.14 沸點：110.6°C

密度：0.865 g/cm³ 純度：99.9% 製造商：TEDIA

9. Methyl alcohol

分子式： CH_3OH 分子量：32.04 沸點：64.7°C

密度：0.791 g/cm³ 純度：99.9% 製造商：TEDIA

10. Pyridine

分子式： $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 分子量：79.1 沸點：115°C

密度：0.9819 g/cm³ 純度：99.9% 製造商：TEDIA

11. PS-b-P4VP (polystyrene-b-polyvinylpyridine)

PDI： $M_w/M_n = 1.23$ 製造商：Polymer Source, Inc.

分子量：PS：365300(g/mol)

P4VP：29400(g/mol)

3-3 實驗儀器

1. 粉末 X 光繞射儀 (Powder X-ray Diffractometer)

製造商：Rigaku，以銅靶產生 K_{α} 之X光，具有結晶結構的樣品會對X光進行繞射，在特定角度產生訊號，藉由這些訊號鑑定晶體的結構。

2. 紫外光-可見光分光光譜儀 (UV-Visible Spectroscopy System)

製造商 HP，型號 Agilent-8453，用以瞭解樣品對紫外光及可見光的吸收強度。由樣品對光的吸收度代入 Beer's law，量測得到樣品在 200nm 至 800nm 之間的光吸收圖譜。

3. 光激發光光譜儀 (Photoluminescence spectrometry)

製造商 Hitachi，型號 F-4500，用以瞭解樣品的發光特性及推測其能階軌域。樣品經吸收一特定波長之激發光後，電子受激發躍遷至激發態，而後由激發態重回基態釋放的能量以光的形式表現，分為螢光與磷光，以光激發光光譜儀量測其放射波長與能量。

4. 傳統式穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscope)

製造商 Hitachi，型號 H-600，用以分析樣品之形狀與結構。電子束由機台頂端的熱鎢絲中射出，經過電子聚焦透鏡後產生近

似平行之電子束穿透樣品(此樣品厚度必須小於 100nm)，再透過電子物鏡及投影透鏡將電子束投影至螢光屏上，形成影像。

5. 高解析度穿透是電子顯微鏡 (High-resolution Transmission Electron Microscope)

製造商 JOEL，型號 JEM-2010，用以鑑定樣品內部結構，電子束由機台頂端熱鎢絲中射出，經過電子聚焦透鏡後產生近似平行之電子束穿透樣品(此樣品厚度必須小於 100nm)，再透過電子物鏡及投影透鏡將電子束投影至螢光屏上，形成影像。

6. 光電子能譜儀⁽⁵¹⁾ (Photoemission Spectroscopy)

圖 3-1 為其裝置圖。利用同步輻射光源照射在樣品表面上，在垂直方向上接受其激發之電子訊號，並以分析儀偵測電子能量，得到一能量分佈圖，用以判定材料成分。其偵測深度可隨入射光子能量而改變，即利用已知能量之光源照射樣品，測得電子之動能，求出其元素之束縛能(binding energy)大小。

此實驗於國家同步輻射研究中心寬能量(wide energy)BL-24A 光束線完成，能量範圍由 50eV~1200eV，實驗站主要裝置包括備有電子能量解析儀之腔體(chamber)，高真空度電子能量解析儀為型號 EA125 之半球型體，利用同步光源主要能夠調整入射光源能量，其優點為改變待測物之穿越深度(penetration path)，並

且可獲得較高能量解析之圖譜，解析度約 0.05~0.1eV。

7. I-V 特性量測儀

型號 Hewlett-Packard 4156B

8. 超音波震盪器 (Ultrasonic Cleaner)

製造商：DELTA 型號：D150

9. 真空乾燥烘箱 (Vacuum Drying Oven)

製造商：CHANNEL 型號：VO30L

10. 離心機 (centrifuge)

製造商：Digisystem Laboratory Instruments Inc.

型號：DSC-N158A



3-4 材料製備步驟

3-4-1 CdSe NRs 之合成

目的：合成不同長寬比之 CdSe nanorods。

1. 配置 CdO/TOPO 溶液：

取 51.3mg 與 TOPO (tri-n-octylphosphonine oxide) 置於反應瓶

中，維持於氬氣氣氛下，放入磁石均勻攪拌，加熱至 275°C 並

維持於此溫度，使 CdO 溶解於 TOPO 溶液中。

2. 加入 HPA(n-hexylphosphonic acid) 0.088g 與 ODPA (n-octylphosphonic acid) 0.088g 至 CdO/TOPO 反應瓶中，溶液轉為澄清。
3. 配置 Se/TOP 溶液：
 - (1) 配置第一次注入 Se/TOP 溶液
Se 5.26mg 與 TOP(tri-n-octylphosphine) 0.105g 置於反應瓶中，使其於氬氣氣氛下，放入磁石均勻攪拌，加熱溶解後降溫並加入 0.15ml dry toluene 攪拌。
 - (2) 配置第二次多重注入 Se/TOP 溶液：取 Se 20.84mg 與 TOP (tri-n-octylphosphine)於氬氣氣氛下攪拌，加熱溶解後並降溫。
4. 步驟 2 溶液轉為澄清時，快速注入步驟 3 (1)所配置的 Se/TOP 溶液。
5. 於適當時間後，分多次並以逐步滴入(dropwise)的方式注入步驟 3 (2)配置的 Se/TOP 溶液。
6. 每特定時段取出樣品並快速降溫，即得不同長寬比之 CdSe NRs。
7. 樣品以庚烷與甲醇作溶解與沈澱處理，置入離心機旋轉離心後，捨棄上層溶液，反覆數次去除過量的表面包覆劑。
8. 將沈澱物置於真空乾燥烘箱以室溫揮發溶劑。

9. 取出後，加入庚烷使樣品分散於溶劑中，再作相關之鑑定分析。

3-4-2 製備 CdSe NRs/PS-b-P4VP 奈米複合材料

目的：操控 CdSe NRs 選擇性分散於 PS-b-P4VP 塊式高分子，並達至每 P4VP 區塊中只有單一 CdSe Nanorod。

1. 配置 CdSe NRs/Pyridine 溶液：

取預合成(pre-synthesized)之 CdSe NRs 20mg 與 吡啶(pyridine) 10ml 混合，以磁石攪拌並加溫至 60°C 直至溶液澄清。

2. 配置 PS-b-P4VP 雙團式塊式高分子之溶液：

取 PS-b-P4VP 30mg 加入 吡啶(pyridine) 1ml，以磁石攪拌使高分子均勻分散於其中。

3. 製備 CdSe/PS-b-P4VP 之塊材(bulk)奈米複合材料：

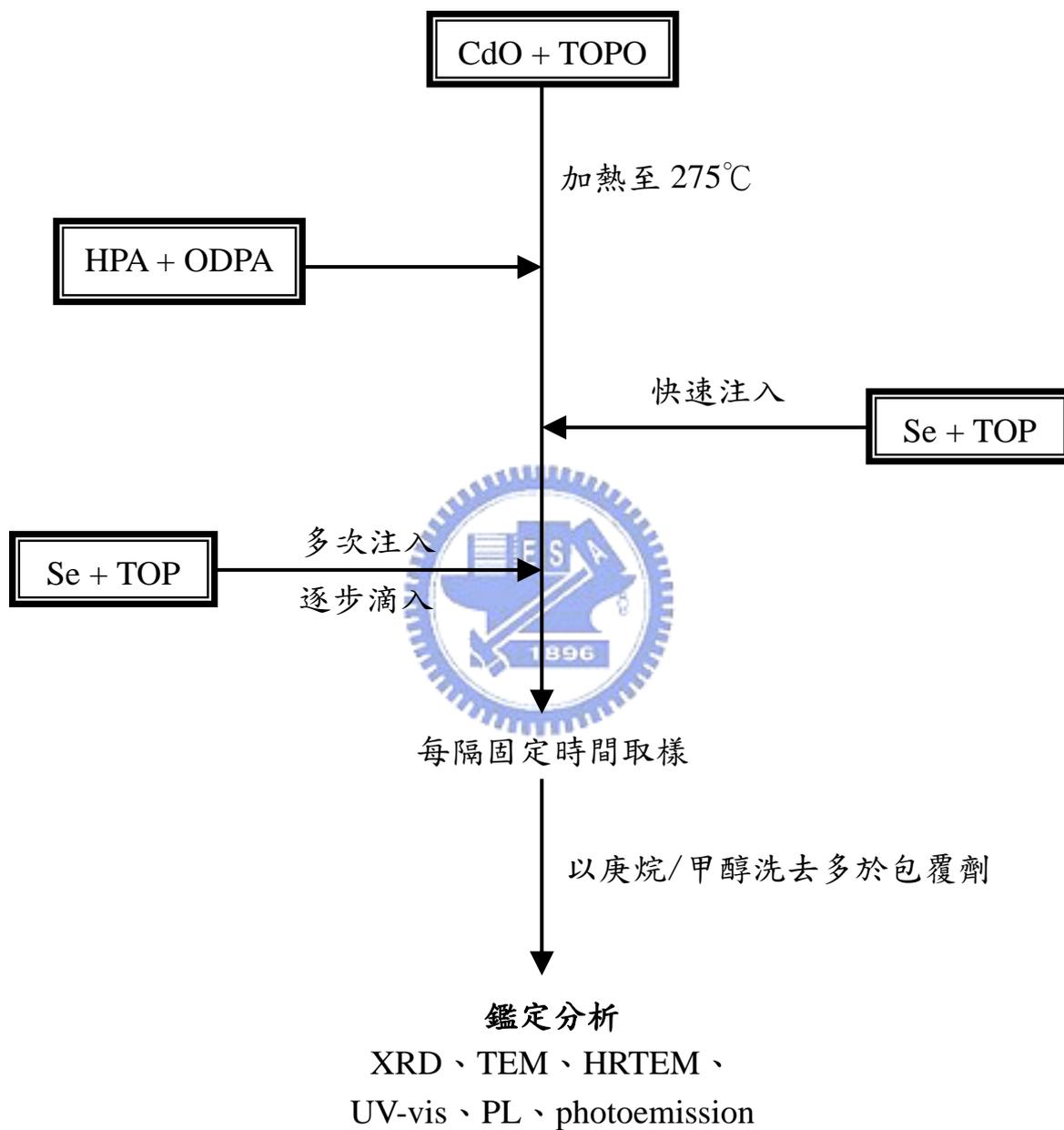
CdSe NRs 之於 P4VP 以體積百分比 65%、48%、33% 加入，混合攪拌 6 小時後，置於真空烘箱中於 50°C 下抽乾，再升溫至 140°C 持溫 24 小時。

4. 製備 CdSe/PS-b-P4VP 之薄膜奈米複合材料：

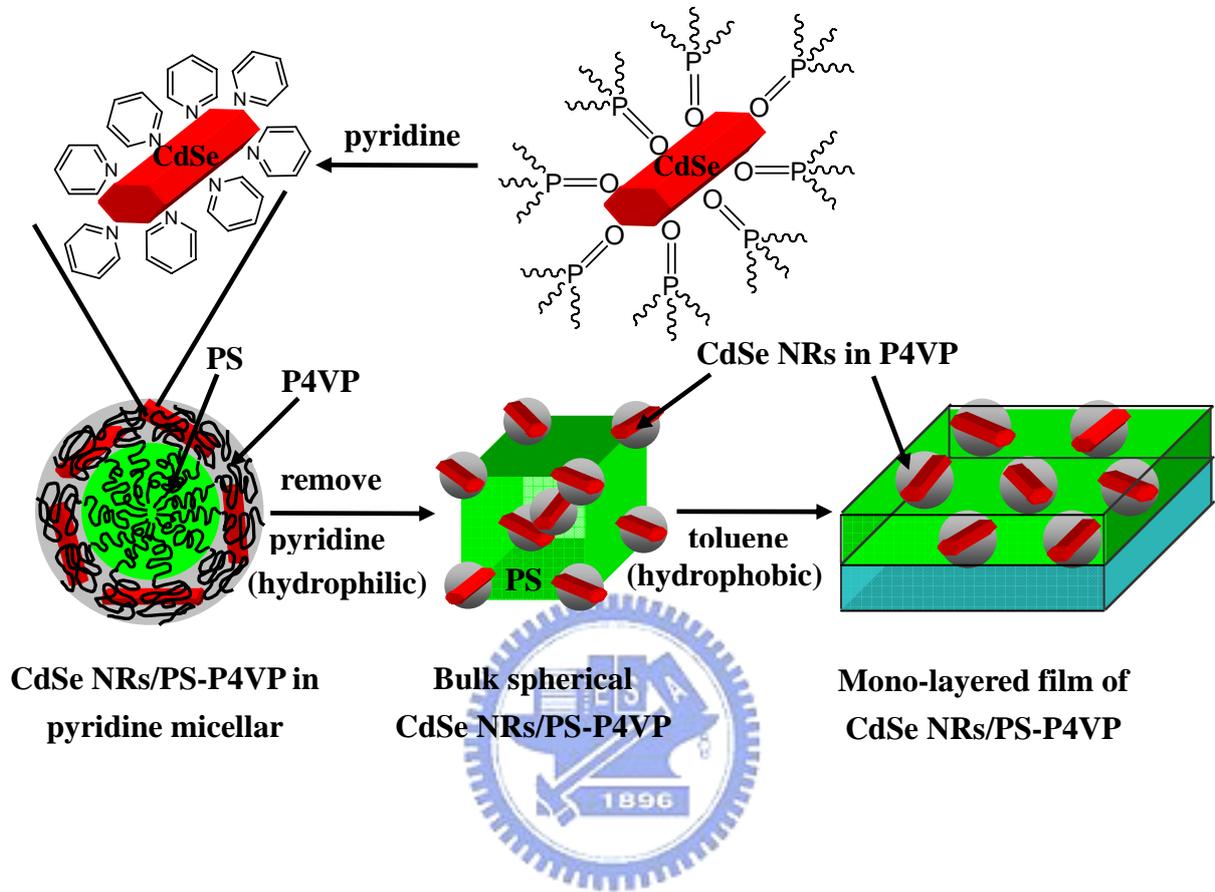
將步驟 3 之樣品以甲苯(toluene)配置為 0.5wt% 之溶液，再以 TEM 作相關鑑定。

3-5 實驗流程圖

3-5-1 CdSe NRs 之合成



3-5-2 製備 CdSe NRs/PS-b-P4VP 奈米複合材料



3-6 材料性質分析

1. 粉末 X 光繞射儀 (Powder X-ray Diffractometer)

將合成的CdSe NRs以庚烷/甲醇除去多餘的ligand與反應物，在室溫下於真空烘箱抽乾溶劑後，將沈澱物再分散於庚烷溶液中，滴於Si wafer的基材上進行分析，於電壓 50kV、電流 200mA 下，以銅靶產生 K_{α} 之X光，經由鎳濾波器(Ni-filter)以掃瞄速度 0.4(度/min)、掃瞄範圍 $2\theta = 15 \sim 60$ 度進行X光繞射分析，藉由圖譜中繞射峰位置判斷分析物的晶體結構。

2. 紫外光-可見光吸收光譜儀 (UV-visible absorption spectrometry)

取適量 CdSe NRs 溶液以庚烷稀釋，使其均勻混合，再將溶液轉移至石英槽中，並以庚烷為背景，量測從 200~800nm 的吸收波長範圍，求得吸收圖譜，再作相關分析鑑定。

3. 光激發光光譜儀 (Photoluminescence spectrometry, PL)

取以吸收值定量的 CdSe NRs 溶液，將溶液轉移至石英槽中，再依吸收光譜選擇激發波長，量測其發光位置，掃瞄速度為 240 (nm/min)，ex slit=5 mm，em slit=5 mm，voltage=700。

4. 穿透式電子顯微鏡 (Transmission electron microscopy, TEM)

將 CdSe NRs 與 CdSe/PS-b-P4VP 配置成濃度為 0.01%之溶液，

取此溶液滴在 400mesh 的鍍碳銅網上，再置入真空烘箱，在室溫下揮發庚烷溶劑。分析物在電壓為 100KV 下，進行 TEM 分析。

5. 高解析度穿透式電子顯微鏡 (High-resolution Transmission Electron Microscope, HRTEM)

將 CdSe NRs 與 CdSe/PS-bP4VP 配置濃度為 0.01% 之溶液，取此溶液滴在 400mesh 的鍍碳銅網上，再置入真空烘箱，在室溫下揮發庚烷溶劑。分析物在電壓為 200KV 下，進行 TEM 分析。

6. 光電子能譜儀 (Photoemission Spectroscopy)

以鈿(Ta)金屬片作為基材，將 CdSe NRs 溶液滴於其上，並稍微加熱以去除溶劑，必須使其均勻分佈於其上。之後放入真空烘箱，保持在真空狀態下數小時，除去表面附著物。由於鈿金屬具有相當良好的導電性，故可維持樣品在實驗過程中的電中性，避免電荷累積的現象。

7. I-V 特性量測

元件以鍍有鉑之 wafer 作為下電極，將 CdSe NRs/PS-b-P4VP 旋轉塗佈於其上，鋁膜則為上電極。施加一電壓於元件上時，量測其電流。

第四章 結果與討論

4-1 CdSe NRs 長寬比之合成參數探討

本論文首要目的為合成具特殊光電特性之 CdSe 奈米棒，並研究 Cd 與 Se 前驅物之間的比例、Cd 與烷基磷酸之間的比例及種類、單體濃度、注入方式與莫耳數或反應時間等參數對 CdSe NRs 晶體長寬比的影響。本節中將以 TEM 觀察奈米棒並統計其長寬比，藉以探討晶體成長的機制。

4-1-1 Cd 與 Se 前驅物之起始比例

Cd與Se前驅物比值對於晶粒形狀的影響與原因已整理於 2-4-1⁽⁴⁰⁾節中，圖 4-1 的實驗結果包含圖(a)為Cd/Se < 1 形成的CdSe 量子點⁽⁵⁰⁾與圖(b) Cd/Se > 1 形成的CdSe NRs TEM圖，由於Se-TOP之反應性大於Cd-APA(鎘—烷基磷酸錯合物)⁽³⁵⁾，因而形成過多的晶種，導致後續成長階段單體濃度會快速下降，造成不足的動力驅動力，無法使擴散進入的單體穩定的吸附在晶粒表面且沿著特定方向成長，所以容易形成球體形狀的量子點。由實驗結果可以得到一個結論：Cd/Se 前驅物之比例大於 1，為合成一維奈米結構之奈米棒的關鍵。

4-1-2 Cd-APA(alkylphosphonic acid)錯合物

烷基磷酸的功能在於使 CdO 裂解形成 Cd-APA 錯合物，為了更有效操控並形成更穩定之 Cd-APA 錯合物，將採用具較長碳鏈烷基磷酸的 ODPA(octadecylphosphonic acid)取代短碳鏈磷酸 HPA(hexylphosphonic acid)。在相同的合成條件下，固定 CdO 與 APA(alkylphosphonic acid, 烷基磷酸)之間的莫耳比例，分別只加入 HPA 與 ODPA 之烷基磷酸，結果如圖 4-2 之 TEM 所示，相同反應時間取出的樣品中，短碳鏈的 HPA 擁有較大的長寬比，相對的，其成長呈現較不均勻的結果；而長碳鏈的 ODPA 會減緩單體擴散進入晶粒表面的速度，形成較低的長寬比，但單體擴散進入晶粒表面的速度變慢，使得晶粒表面上的單體可以重新排列至更穩定之晶體位置，擁有較均勻的結果。

接著，為結合兩種磷酸之優勢，將固定 CdO 與 APA 之間的比例，並混合 HPA 與 ODPA 兩種不同碳鏈數目的表面活性劑。圖 4-3(c) 擁有長寬比較佳的奈米棒，混摻的 ODPA 則使之擁有相當的均勻性與分散性，因此本論文中將採用以混合兩種固定比例之烷基磷酸來進行 CdSe 奈米棒之合成研究。

4-1-3 單體濃度

此處指的單體濃度為 Cd 於 TOPO (tri-n-octylphosphine oxide) 中的濃度，其表示方法以 Cd 毫莫耳數/ TOPO 公斤數，所以單位為 mmole

/kg，且調整濃度的方式為在固定 CdO 莫耳數情況下，改變 TOPO 的量。

為瞭解 Cd 濃度對 CdSe NRs 長寬比的影響，在相同條件下，改變 Cd 濃度並以 TEM 影像統計奈米棒的長寬比於圖 4-5，歸納實驗結果可以發現 Cd 濃度主要改變 CdSe NRs 的長度，直徑則幾乎不受影響。但長度與濃度並非成線性關係，當 Cd 濃度越低時，相對較多的 TOPO 會減緩 Se 單體擴散之速度，進而影響晶體成長的結果，換句話說，當 Cd 濃度越低時，長寬比會越小；當 Cd 濃度增加時，其長度趨近於一定值。



4-1-4 晶體成核階段

當 Cd 與 TOPO 及 APA 於高溫穩定時，首度注入 Se—TOP 為快速注入(quick injection)的方式，其目的是為了形成晶種以利後續一維結構的成長。前一節所討論的結論是在改變 Cd 濃度時，其合成之 CdSe NRs 的長寬比已經達一瓶頸，而其為一次即將全部的 Se—TOP 注入以形成晶種，現將此步驟以擬多次注入(multiple injection)的方式注入，統計形成 CdSe NRs 之長寬比結果並繪於圖 4-7，在 $[Cd] = 0.4$ 、 0.33 與 0.28 (mmol/kg) 時，同時以擬多次注入方式注入 Se—TOP，其間隔為 20 分鐘，其中可以發現擬多次注入方式皆可大為提升其長寬比，由圖 4-6 TEM 影像比較可以看出擬多次注入方式對 CdSe NRs 的長寬比有很大

的提升。造成長寬比顯著提升的原因，推測應來自於晶種形成的數目減少，將注入的總體積分次加入，雖然造成溶液中之低單體濃度，以致於產生Ostwald ripening效應⁽³⁷⁾，其指的是為了降低自由能，將使得大晶粒持續成長，小晶粒則會縮小甚至消失，造成粒徑大小分佈曲線變寬，又稱defocusing，但是再次的單體注入將有效的窄化(narrower)粒徑之曲線分佈⁽⁵⁰⁾。所以將此步驟分為兩次注入正好含括各種優勢，既能夠減少晶種形成的數目，而第二次注入也再度窄化粒徑大小分佈曲線，使之形成具有高均勻度與高長寬比之CdSe NRs重要關鍵。

4-1-5 晶體成長階段



Se—TOP的第一次注入為快速注入之方式，其目的為形成晶種，作為成長的起始點，晶體成長階段所注入的Se—TOP不同於 4-1-4 的方式，將以多次注入(multiple injection)與逐步滴入(dropwise)的方式，其用意在於延長高單體濃度之時間，使能夠持續朝特定方向成長，形成一維奈米結構，前幾節所討論之實驗結果皆已經融入多次注入方式合成CdSe NRs。此處探討的則是在固定單體之總莫耳數的前提下再分為兩種方式：(1)增加單次之單體濃度：指於固定次數將單體注入反應瓶中；(2)增加單體注入之次數：固定單次注入的單體濃度，而延長注入的次數。無論是上述何種方式，於圖 4-8 之TEM觀察看出其CdSe奈米棒皆有聚集的現象，並非如其他樣品之奈米棒呈現

單獨分離的情形，且大部分為長寬比超過 20 的奈米棒交錯一起。單體在堆疊排列形成奈米棒之時，尾端所吸附之單體種類會影響其穩定度⁽³⁷⁻³⁸⁾，如圖 4-9 所示，當奈米棒尾端吸附一層Se單體原子時，易吸引帶正電之單體，但是於增加多次注入之莫耳數後，將由Cd單體過量之環境轉而變為Se單體過量之情況，所以推測奈米棒兩端易擁有裸露之Se原子，推測此非電中性與奈米棒本身的偶極(dipole)力，使之易與其它奈米棒擁有作用力，形成聚集之現象。

另外，有些則似為四足(tetrapod)結構，其中形成tetrapod結構之晶種需為zinc blende結構，才有可能長出如四隻手臂而形成tetrapod形狀，若晶種為wurtzite結構，則表面能之間較大的差異，易在適當環境下持續朝特定方向成長，形成一維的棒狀形狀^(37,49)；決定晶種的晶體結構為反應的溫度，本論文採用高溫裂解的方式，所以主要是形成wurtzite的結構，也就不易形成tetrapod的形狀。圖 4-10 是利用高解析度穿透式電子顯微鏡解析一tetrapod晶體結構，圖(a)為一似tetrapod結構之影像，但樣品經由旋轉 60° 以後，則如圖(b)所示，發覺為兩奈米棒垂直紙面而造成視覺上tetrapod之錯覺。所以推測當奈米棒長度達至一程度時，則晶粒之間的交互作用力變大，會造成聚集的現象，所以其TEM影像會呈現交錯的情況。

4-1-6 反應時間

由前面數節的探討可以歸納出，在同樣反應時間所取出的 CdSe NRs，其長度主要是由反應物之間的比例與合成方式決定，但直徑則不受影響。圖 4-11 的 TEM 影像中看出，反應時間對 CdSe NRs 的直徑影響甚巨，接著統整不同 Cd 濃度對其反應時間之長短軸資料於圖 4-12，則可以發現 CdSe NRs 之長度隨著時間而縮短少許，但直徑隨著時間所增加的比例使得長寬比快速下降。此結果可利用圖 2-4 解釋，隨著成長的階段中單體濃度下降，奈米晶粒成長會由一開始的朝特定方向成長的動力驅動機制，慢慢轉變為晶粒間的熱力平衡，造成晶粒表面的單體溶解(dissolving)並重新排列以減小各面之表面能差異，這也是奈米棒之長度會有縮短現象產生之原因。總而言之，CdSe NRs 之長度主要是由反應物之間的比例與合成方式決定，直徑則可以利用反應時間來控制。

4-2 CdSe NRs 之結構探討

奈米晶粒的形狀發展與晶體結構擁有相當之關係，若晶體為 wurtzite 結構，由於其(002)之表面能大於其它方向，所以在高單體濃度的情況下，容易朝其方向成長形成一維結構之奈米棒，以下將以粉末 X 光繞射儀與高解析度穿透式電子顯微鏡鑑定其晶體結構。

4-2-1 粉末 X 光繞射儀(Powder X-ray Diffractometry)

圖 4-13 包含 CdSe 塊材、量子點與兩種不同長寬比之奈米棒，量子點之粒徑大小約 $3\text{nm}^{(53)}$ ，CdSe NRs 約為 $29.3 \pm 6.1\text{nm} \times 3.9 \pm 0.4\text{nm}$ 與 $75.9 \pm 5.8\text{nm} \times 5.1 \pm 0.7\text{nm}$ 。其中，CdSe 量子點的繞射峰經由配峰(fitting)的結果推斷為 wurtzite 結構⁽⁵³⁾，CdSe NRs 則明顯可以藉由比對塊材的訊號證明為 wurtzite 結構。另外，繞射峰之半高寬(full width at half maximum, FWHM)與晶粒大小之間的關係可以用 Debye-Sherrer formula 表示：

$$L = (0.889 \cdot \lambda) / (\Delta W \cdot \cos \theta)$$

L：相干長度(coherence length)， λ ：X 光的波長， ΔW ：繞射峰之半高寬，所以當晶粒的粒徑越小，則半高寬越大，造成繞射峰之間相互干擾，形成繞射峰寬廣之結果，以球體形狀的量子點來說，由於其尺寸非常小，所以它(100)、(002)及(101)三個面的訊號峰會堆疊成一個繞射峰；而能夠形成一維形狀之晶體，其各面成長速度差異較大，所以 CdSe NRs 的繞射圖譜可以看到單獨分開的三個繞射峰(100)、(002)與(101)。

其中球體的量子點之繞射峰經由配峰(fitting)及計算的結果，與 TEM 統計的長短軸結果相符^(51,53)，但以相同方式比對柱狀奈米棒之 XRD 與 TEM 數據卻無法得到相同之結果，推測量子點於基材上因長

短軸近似相同，其排列可視為隨機(random)的分佈，而XRD為一綜觀平均之結果，所以兩者儀器的量測可得到一致的結果。但是奈米棒之長短軸差異大，推測量子棒為降低其自由能，容易以平行於基材而非直立於基材的方式平鋪於基材表面，所以並非為隨機分佈，而是呈一順向性傾向之分佈，以致於儀器之訊號接受器無法平均蒐集到每個方向之訊號，使得(002)之繞射峰強度低於實際樣品，間接將影響配峰(fitting)的結果。

4-2-2 高解析度穿透式電子顯微鏡(HRTEM)

在奈米晶粒或是奈米棒的研究中，HRTEM 常被用來提供極高的放大倍率以利晶體結構之觀察。圖 4-14 為 CdSe NRs 經由 HRTEM 所得到之晶格影像，統計晶體之原子距離(d-spacing)；另外，將 XRD 繞射圖譜的(002)繞射峰數據代入公式：

$$n \lambda = 2d \sin \theta$$

計算得到原子距離(d-spacing)，與 HRTEM 結果相符，說明 HRTEM 拍攝的晶格影像為沿著(002)面成長的結晶結構。

4-3 CdSe NRs 之性質探討

奈米晶粒之尺寸小於波耳半徑時會擁有獨特之光電性質，零維與一維之奈米晶粒所展現的特性也會有所不同，球體量子點的光電特

性相關研究皆已有相當豐碩之成果，接著將就一維 CdSe NRs 之紫外光—可見光吸收光譜之光學性質、光電子能譜與電性等特性作相關之探討。

4-3-1 光學性質

由紫外光—可見光吸收(UV-vis)與光激發光(photoluminescence)光譜探討奈米棒之光學特性，並與量子點比較其間之差異。

4-3-1-1 紫外光—可見光吸收圖譜(UV-visible absorbance spectroscopy)

一維奈米結構獨特的線性偏極化發射，大為提升光電應用的發展潛力，與其光吸收特性擁有密切之關係，接著將探討不同長寬比 CdSe NRs 對紫外光—可見光吸收圖譜的影響。

圖 4-15 為量子點與不同長寬比奈米棒之 UV-vis 吸收圖譜。圖譜吸收峰的位置代表晶粒的尺寸，半高寬表示為粒徑的均勻度。球體的量子點吸收圖譜擁有非常完美之半高寬，原因來自於近乎相同之長短軸。當晶粒粒徑越大，即越接近塊材(bulk material)時，其能隙 (band-gap) 會減小，使得吸收波長會有紅位移的現象。

為了確認當奈米棒長度超越量子侷限範圍時，短軸長度將主導吸收圖譜之吸收峰位置，圖 4-15 之(b)、(c)與(d)分別代表反應時間為 0.5、2 與 6 小時的 CdSe NRs 的吸收圖譜，可以發現隨著短軸增大，

吸收峰擁有非常明顯之紅位移(red-shift)現象。利用此一特性，我們將可藉控制奈米棒粗細，達到操控在光電轉換元件中所使用之 CdSe 奈米棒之吸收光學波長，以提高元件中之光電轉換效率。

4-3-1-2 光激發光(Photoluminescence)光譜

當分子吸收可見光或紫外光時，位於基態(ground state)能階的電子將會被激發至激發態(excited state)，此時位於激發態的分子稱為激子(exciton)，激子隨即以不同的能量方式(光或熱)衰退回基態。若以光的形式衰退則會產生所謂的螢光(fluorescence)或磷光(phosphorescence)。以CdSe材料來說，電子受激發由最高佔有分子軌域(highest occupied molecular orbital, HOMO) Se 4p躍遷至最低未佔有分子軌域(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) Cd 5s，並由 5s 軌域垂直躍遷(vertical transition)回至 4p軌域，其中p軌域擁有三個簡併態(degenerate) P_x 、 P_y 與 P_z ；當CdSe由球體的量子點轉變成一維的奈米棒時，三個軌域位置會有所改變，影響其光學性質甚巨。

圖 4-16 為量子點與長寬比不同奈米棒之 UV-vis 吸收光譜與 PL 曲線，量子點粒徑大小約 3nm，奈米棒則為(b) $28.7 \pm 2.8\text{nm} \times 5.8 \pm 0.8\text{nm}$ 與(c) $77.0 \pm 5.8\text{nm} \times 5.2 \pm 0.7\text{nm}$ ，其中量子點與奈米棒之發光強度差異太大，所以強度均已作過均一化(normalized)。圖中可以看出擁有較大長寬比(c)之訊號峰半高寬較小，原因可視為其完全由短

軸展現，所以呈現較小半高寬的均勻效果，曲線(b)則因長短軸差異小，造成皆會影響訊號峰的結果，所以反而擁有較寬廣的訊號峰。

若比較量子點與奈米棒，則可以看出量子點之訊號峰非常單純；但奈米棒則混摻不同位置之吸收峰，所以訊號峰相對非常的寬廣，推測奈米棒之長短軸差異應是其間的關鍵。此差異之於量子點來說，除了降低發光強度許多以外，其半高寬也擁有很大的影響。

4-3-2 光電子(Photoemission)能譜

光電子能譜以分析儀偵測電子動能，偵測深度隨著入射光子能量而改變。所以利用已知能量之光源照射樣品，得到的所有光譜均利用金箔定其費米能階(Fermi level)，再經由資料庫比對得知樣品所含之元素，並探討晶體內部的交互影響。

4-3-2-1 能譜綜觀(survey)

圖 4-17 以光源能量 800eV 入射得到綜觀的能譜，以 Au 4f 校準光源能量，圖譜中除了 Cd 的 3p、3d、4d 與 Se 的 3p、3d 元素等不同核電子能階之訊號以外，還包含基材 Ta 的訊號，另外，C 1s 與 O 1s 之強訊號峰推測主要來自於包覆晶粒表面的有機分子：TOPO、TOP、HPA、ODPA 等等，所以可藉此鑑定樣品中所含之元素。

4-3-2-2 核心層(core-level)之光電子能譜

圖 4-18 包括CdSe QDs與CdSe NRs ($60.6 \pm 10.9\text{nm} \times 5.1 \pm 0.5\text{nm}$)兩種樣品之Se 3d能譜，使用的入射光源能量為 170eV，於經過計算之後得到束縛能，再作配峰(fitting)所得到的結果。當奈米材料之尺寸越小時，表面原子相對整體會提高許多，其性質也越易受到表面原子的影響。圖(a)之CdSe QDs之Se 3d光電子能譜需考慮單一自旋—軌道分離(spin-orbital splitting) Voigt函數無法符合其能譜，Voigt函數包括 $\text{Se}_{3/2}$ 與 $\text{Se}_{5/2}$ 的結果，由於表面Se原子與TOPO、TOP等有機分子擁有鍵結，再加上有機分子之尾端為O與P原子，其電負度大於Se原子，所以推測高束縛能的部分應為晶粒表面原子之貢獻，表示必須利用兩個Voigt函數作配峰⁽⁵⁴⁾，，才會得到與實驗曲線相符的結果；而CdSe NRs則僅需單一Voigt函數即可符合實驗的結果，說明CdSe NRs表面原子與其內層之比例遠小於CdSe QDs，造成配峰時表面成份非常微弱。

4-3-2-3 價帶(valence band)光電子能譜

價帶能譜表現的結果與表面性質有相當之關聯，圖 4-19 為兩不同長寬比 CdSe NRs 之價帶光電子能譜，分別為(a)為 $29.3 \pm 6.1\text{nm} \times 3.9 \pm 0.4\text{nm}$ ，(b)為 $60.6 \pm 10.9\text{nm} \times 5.1 \pm 0.5\text{nm}$ ，入射光能量為 170eV。圖中(1)與(2)分別表示 Se 的 2 個 missing bond 與 1 個 missing bond，若訊號峰強度相對越高，則代表 missing bond 越多，也就是表面越粗糙(rough)。比較曲線(a)及(b)發現，曲線(b)表面的 missing bond

較多，推測當奈米棒沿著特定方向成長時，其機制為動力學驅動，所以表面原子可能在未達完美結晶結構之時，後續擴散進入的原子已持續堆積上去，造成圖譜中長度越長之奈米棒，表面粗糙程度越嚴重。

4-3-3 電性

一維奈米結構 CdSe NRs 在太陽能電池(solar cell)應用發展層面佔有不可或缺的地位，其間的關鍵在於一維奈米結構擁有較高的載子遷移率(carrier mobility)，能夠快速的將電子傳遞至電極，提高元件效率，接著將 CdSe NRs 作成簡單的元件裝置，量測並探討其電性。



4-3-3-1 CdSe NRs/PS-b-P4VP 奈米複合材料

近年來太陽能電池以有機/無機混摻的形式為主⁽²²⁻²⁶⁾，擁有較佳電負度的半導體無機材料與有機分子的低游離能，大為提升的電荷傳遞效率。但是現僅有以混摻(blend)的方式製備元件並量測特性，其間的無機材料如CdSe NRs易因凡得瓦耳力(Van Der Waals interaction)產生聚集的現象，影響後續的性質量測。所以利用雙團式高分子(diblock copolymer) PS-b-P4VP侷限CdSe NRs於P4VP相中，製備簡單元件並量測其電性。

吡啶(pyridine)能夠取代預合成(as-synthesized)好之 CdSe NRs 晶粒表面的 TOPO，與 PS-b-P4VP 混摻後揮發溶劑後，加入的甲苯

(toluene)為 PS 之優良溶劑(good solvent)，為 P4VP 之不良溶劑(poor solvent)，所以會形成核殼(core-shell)結構，中心為 CdSe/P4VP，殼層為 PS 之微胞(micelle)結構，形成 CdSe NRs 選擇性分散於 P4VP 相中之現象。藉由 TEM 可以觀察到 CdSe NRs 受限於 P4VP 相中，並形成規則排列的陣列，所以利用雙團式高分子作基版並操控 CdSe NRs 選擇性分散於其中特定相之特性。另外，圖 4-20 之 TEM 影像中，隨著 CdSe NRs 混摻至高分子的比例降低，P4VP 相中的 CdSe NRs 數量也隨之減少，圖 4-20(c)中每個 P4VP 相中僅擁有單一獨立的奈米棒。



4-3-3-2 電流—電壓特性

此元件以鍍有鉑之 wafer 作為下電極，將 CdSe NRs/PS-b-P4VP 旋轉塗佈於其上，鋁膜則為上電極。量測得到非線性之電流—電壓曲線，以 Fowler-Nordheim (FN) 方程式適當轉換得到電流密度與電場之間的關係，繪於圖 4-21，FN 方程式如下：

$$J = A_p C E^2 \exp\left(-\frac{8\pi\sqrt{2em\phi_e^3}}{3hE}\right), \text{ 其中 } C = \frac{3e^2}{8\pi h\phi_e}$$

J 表特定電壓之電子密度，E 為電場，e 為電子電荷(elementary charge)，m 為有效電子質量(electron effective mass)，h 為普朗克常數(Planck's constant)， ϕ_e 為電子位障高度(electron barrier height)， A_p 為無因次(dimensionless)參數， 5.3×10^{-8} ，求得之 ϕ_e 值可用以說明電子由鋁電

極傳遞至CdSe NR之難易度。其中，電流密度是利用鋁電極面積為 $1.96 \times 10^{-3} \text{cm}^2$ ，並以TEM推測於PS相中的CdSe/P4VP密度為 $3.1 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$ ，所以推得於鋁電極下之CdSe/P4VP個數為 6×10^6 ，將電流除以CdSe/P4VP個數與其面積即求得電流密度。

接著利用space charge limited current(SCLC)⁽⁵⁶⁾方程式模擬電流密度與電場之間的關係獲知電子遷移率(electron mobility)，其方程式為：

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \varepsilon_0 \mu \frac{E^2}{L}$$

ε 表介電係數(dielectric constant)， ε_0 為真空介電係數(vacuum permittivity)， μ 即電子遷移率， L 為其厚度，又 μ 值遵守Poole-Frenkel關係式⁽⁵⁷⁾：

$$\mu = \mu_0 \exp(\sqrt{E/E_0})$$

其中 μ_0 表零維遷移率(zero-field mobility)， E_0 為場係數(field constant)，以 $\ln \mu$ 與 $E^{1/2}$ 繪其關係圖於圖 4-22， μ_0 與 E_0 值分別為 $1.44 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 與 $5.8 \times 10^4 \text{V/cm}$ 。

電子遷移率的量測有許多種方式，若僅將 CdSe NRs 製備成元件作其量測，擁有許多技術上的困難。所以利用雙團式高分子侷限 CdSe NRs 於特定範圍內，再藉著混摻的濃度的調控，使之僅擁有單一獨立之奈米棒，量測結果為單一 P4VP 區塊中的 CdSe NR 之電性特

性，利用此方式建立一量測的技術。



第五章 結論

以高溫裂解之化學溶膠法已可成功製備 CdSe NRs，藉前驅物 Cd 與 Se 之間的比例、表面活性劑種類與比例、單體注入方式與反應時間將可操控其長寬比，其中混摻兩種不同碳鏈長度之表面活性劑 HPA 與 ODPa，可使 CdSe NRs 同時兼顧均勻性與高長寬比之特性，並提升其分散性。

在結構鑑定方面，主要是以粉末 X 光繞射儀作量測，與塊材 CdSe 圖譜比較可以確認其結構為 wurtzite，但由於製備樣品以作量測時，其無法如量子點一樣於基材上作隨機排列，推測因樣品較容易平鋪於基材上以降低其自由能，進而易使長軸平行於基材上呈某一順向性排列，其間接影響繞射峰之強度，也造成配峰(fitting)步驟之誤差，使無法如量子點之一樣能夠與 TEM 影像所統計的結果相互映證。

在光學性質方面，CdSe NRs 之紫外光—可見光吸收圖譜與光激發光之半高寬皆比量子點呈現較寬廣之現象。由於半高寬與粒徑大小及粒徑分佈的均勻度擁有相當之關係，造成此結果之主要原因來自於零維量子點為一球體，其長短軸近似相同，所以能夠擁有完美之半高寬，但一維奈米棒之長短軸尺寸不一，當其長寬比差異較小時，其長短軸皆仍位於量子效應之範疇內，所以半高寬易因兩種尺寸形成較寬廣的吸收峰；值得注意的是，當長軸超過量子侷限範圍時，其吸收峰

位置則將完全由短軸呈現，造成藍位移(blue-shift)之結果。

光電子能譜則用於鑑定樣品中之元素，利用 Au 4f 校正光束線能量。由於不同元素之不同能階皆擁有特定之束縛能，所以實驗結果經由轉換所得到的束縛能，可藉由比對後得知樣品中之成分，除了 Cd 與 Se 元素以外，還有來自於包覆於晶粒表面的 TOPO、TOP、HPA、ODPA 等有機分子之 P、C 與 O 的訊號。核心層(core-level)之實驗結果經由配峰後可說明表面原子之於整體之比例，所以，擁有高表面比之量子點曲線需搭配表面成分(surface component)同時作配峰才會符合實驗曲線，但奈米棒則否。價帶能譜則用以代表表面粗糙的程度，擁有較高長寬比的表面程度較粗糙之原因，推論應是形成晶體時原子不完美排列所造成。



最後，以週期性排列之 PS-b-P4VP 塊式高分子作為基板操控 CdSe NRs，CdSe NRs 以吡啶(pyridine)取代表面的 TOPO，藉 pyridine 與 P4VP 之間的作用力使 CdSe NRs 選擇性分散於 P4VP 區塊內；隨著 CdSe NRs 混摻體積的降低，可使每 P4VP 區塊內僅擁有單一獨立之 CdSe NR；製備成簡單元件，量測其電流與電壓曲線，可藉以推導電子遷移率。

參考文獻

- (1) *Colloidal Gold: Principle, Methods, and Applications*, Vol.1(Ed: M. Hayat) Academic, San Diego, CA**1989**.
- (2) Landes, C. F.; Link, S.; Mohamed, M. B.; Nikoobakht, B.; El-Sayed, M. A. *Pure Appl. Chem.* **2002**, 74, 1675.
- (3) Mohamed, M. B.; Burda, C.; El-Sayed, M. A. *Nano Lett.* **2001**, 1, 589.
- (4) Colvin, V. L.; Schlamp, M. C.; Alivisatos, A. P. *Nature* **1994**, 370, 354.
- (5) Duan, X. F.; Wang, J. F.; Lieber, C. M. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 76, 1116.
- (6) Duan, X. F.; Huang, Y.; Cui, Y.; Wang, J. F.; Lieber, C. M. *Nature* **2001**, 409.
- (7) Huynh, W. U.; Peng, X. G.; Alivisatos, A. P. *Adv. Mater.* **1999**, 11, 923.
- (8) Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, 11 15.
- (9) Gratzel, M. *Nature* **2001**, 414, 338.
- (10)Liang, L. S.; Walda, J.; Manna, L.; Alivisatos, A. P. *Nano Lett.* **2002**, 2, 557.
- (11)Rotello, V., “*Nanoparticles Building Blocks for Nanotechnology*”, **2004**.
- (12)莊萬發編撰，*超微粒子理論應用*，復漢出版社，台灣，**1995**。
- (13)Dagani, R. “*Nanostructured Materials Promise to Advance Range of*

- Technologies*", C&EN, Nov. 23, **1992**.
- (14)Kear, B. H. *Navel Research Review*, **1994**, 4, 4.
- (15)Rosseti, R.; Nakahara, S.; Brus, L. E., *J. Chem. Phys.* **1983**, 79, 1086.
- (16)Alivisatos, A. P. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 13226.
- (17)Hu, J.; Li, L.; Yang, W.; Manna, L.; Wang, L.; Alivisatos, A. P.
Science **2001**, 292, 2060.
- (18)Park, J. I.; Kang, N. J.; Jun, Y. W.; Oh, S. J.; Ri, H. C.; Cheon, J.
ChemPhysChem. **2002**, 6, 543.
- (19)Shaheen et al, S. E. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 841.
- (20)Green, M.A.; Emery, K.; King, D. L.; Igari, S.; Warta, W. *Prog.*
Photovoltaics **2001**, 9,287.
- (21)Greenham, N. C.; Xiaogang, P.; Alivisatos, A. P.; *Phys. Rev. B* **1996**,
54, 17628.
- (22)Huynh, U. W.; Xiaogang, P. *Adv. Mater.* **1999**, 11, 923.
- (23)Huynh, U. W.; Dittmer, J. J.; Alivisatos A. P. *Science* **2002**, 295,
2425.
- (24)Huynh, U. W.; Dittmer, J. J.; Libby, W. C.; Whiting, G. L.; Alivisatos,
A. P.; *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13, 73.
- (25)Sun, B.; Marx, E. Greeham, N. C. *Nano Lett.* **2003**, 3, 961.
- (26)Liu, J.; Tanaka, T.; Sivula, K.; Alivisatos, A. P.; Frechet, M. J. *J. Am.*
Chem. Soc. **2004**, 126, 6550.
- (27)Trentler, T. J.; Hickman, K. M.; Goel, S. C.; Viano, A. M.; Gibbons, P.
C.; Buhro, W. E. *Science* **1995**, 270,1791.
- (28)Morales, A. M.; Lieber, C. M. *Science* **1998**,270,208.
- (29)Holmes, J. D.; Johnston, K. P.; Doty, R C.; Korgel, B. A. *Science*
2000, 287, 1471.

- (30) El-Sayed, M. A. *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 257.
- (31) Feldheim, D. L.; Foss, Jr. C. A. *Metal Nanoparticles; Synthesis, Characterization, and Applications*; Marcel Dekker, Inc.: New York Basel, **2002**; pp 163-182.
- (32) Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8706.
- (33) Peng, X.; Mann, L.; Yang, W.; Wickham, J.; Scher, E.; Kadavanich, A.; Alivisatos, A. P. *Nature*, **2000**, 404, 59.
- (34) Manna, L.; Scher, E. C.; Alivisatos, A. P. *J. Clus. Sci.* **2002**, 13, 521.
- (35) Peng, Z. A.; Peng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 3343.
- (36) Nair, P. S.; Fritz, K. P.; Scholes, G. D. *Chem. Comm.* **2004**, 2084.
- (37) Peng, Z. A.; Peng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1389.
- (38) Peng, X. *Adv. Mater.* **2003**, 15, 459.
- (39) Bunge, S. D.; Krueger, K. M.; Boyle, T. J.; Rodriguez, M. A.; Headley, T. J.; Colvin, V. L. *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 1705.
- (40) Peng, X. *Chem. Eur.* **2002**, 8, 335.
- (41) Nazzari, Z. A.; Peng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 183.
- (42) Murphy, C. J.; Jana, N. R. *Adv. Mater.* **2002**, 14, 80.
- (43) Penn, R. L.; Banfield J. F. *Geochimica. Et. Cosmochimica. Acta.* **1999**, 63, 1549.
- (44) Pacholski, c.; Kornowski, A.; Weller, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1188.
- (45) Tang, Z.; Kotov, N. A.; Giersig, M.; *Science* **2002**, 297, 237.
- (46) Manna, L.; Scher, E. C.; Alivisatos, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12700.
- (47) Yeh, S. W.; Wei, K. H.; Sun, Y. S.; Jeng, U. S.; Liang, K. S.

- Macromolecules* 2003, 36, 7903.
- (48) Yeh, S. W.; Wu, T. L.; Wei, K. H. *Nanotechnology* **2005**, 16, 683.
- (49) Li, C. P.; Wei, K. H. to be published.
- (50) Peng, X.; Wickham, J.; Alivisatos, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5343.
- (51) Wu, P. J.; Hsieh, M. T.; Tsuei, K. D.; Wei, K. H.; Liang, K. S. to be published.
- (52) Puntès, V. F.; Zanchet, D.; Erdonmez, C. K.; Alivisatos, A. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12874.
- (53) 謝孟婷(2004) , *Synthesis and Characterization of CdSe Quantum Dots and CdSe/ZnS · CdSe/ZnSe Quantum Dots*. 國立交通大學碩士論文，台灣。
- (54) Borchert, H.; Talaphin, D. V.; Mcginley, C.; Adam, S.; Lobo, A.; de Castro, A. R. B.; Möller, T.; Weller, H. *J Chem. Phys.* **2003**, 119,1807
- (55) 王崇人 *科學發展* **2002**, 6, 354, p48.
- (56) Lin, H. N.; Lin, H. L.; Wang, S. S.; *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81, 2572.
- (57) Ionescu-Zanetti, C.; Sue A, A. M.; Lal, R. *Adv. Mater.* **2004**, 16, 385.

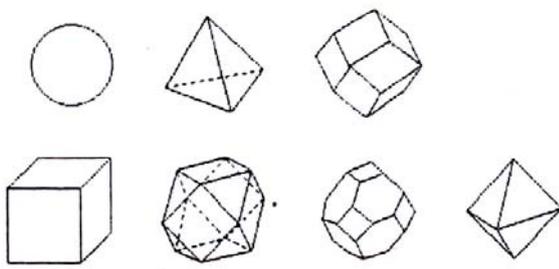
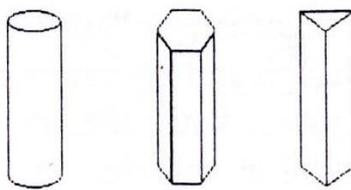
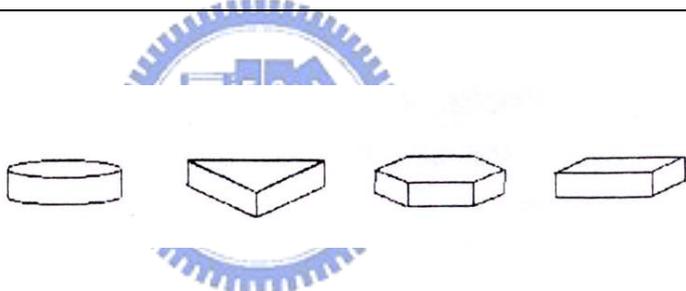
<p>0-D</p>	
<p>1-D</p>	
<p>2-D</p>	

圖 1-1 各種奈米結構之幾何圖形⁽¹¹⁾。

奈米粒子的直徑, nm	金 (Au)		鈀 (Pd)	
	粒子中的原子數	表面原子所佔比率, %	粒子中的原子數	表面原子所佔比率, %
1	30	99	70	97
2	250	64	600	48
5	4,000	25	10,000	19
10	30,000	13	70,000	10
20	250,000	6	600,000	5

表 1-1 奈米晶粒表面原子佔總原子數之比例與粒徑大小之間的關係⁽⁵⁵⁾。

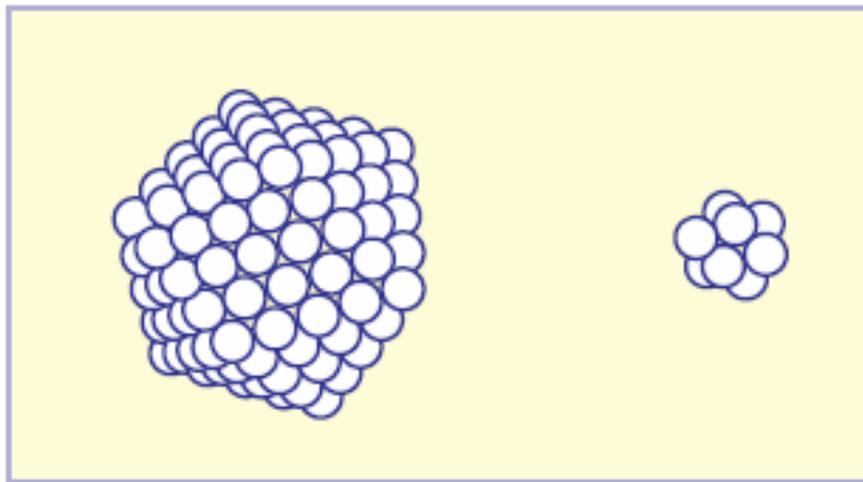


圖 1-2 奈米粒子越小，構成之原子數目越少，在表面上之原子比例就越高⁽⁵⁵⁾。

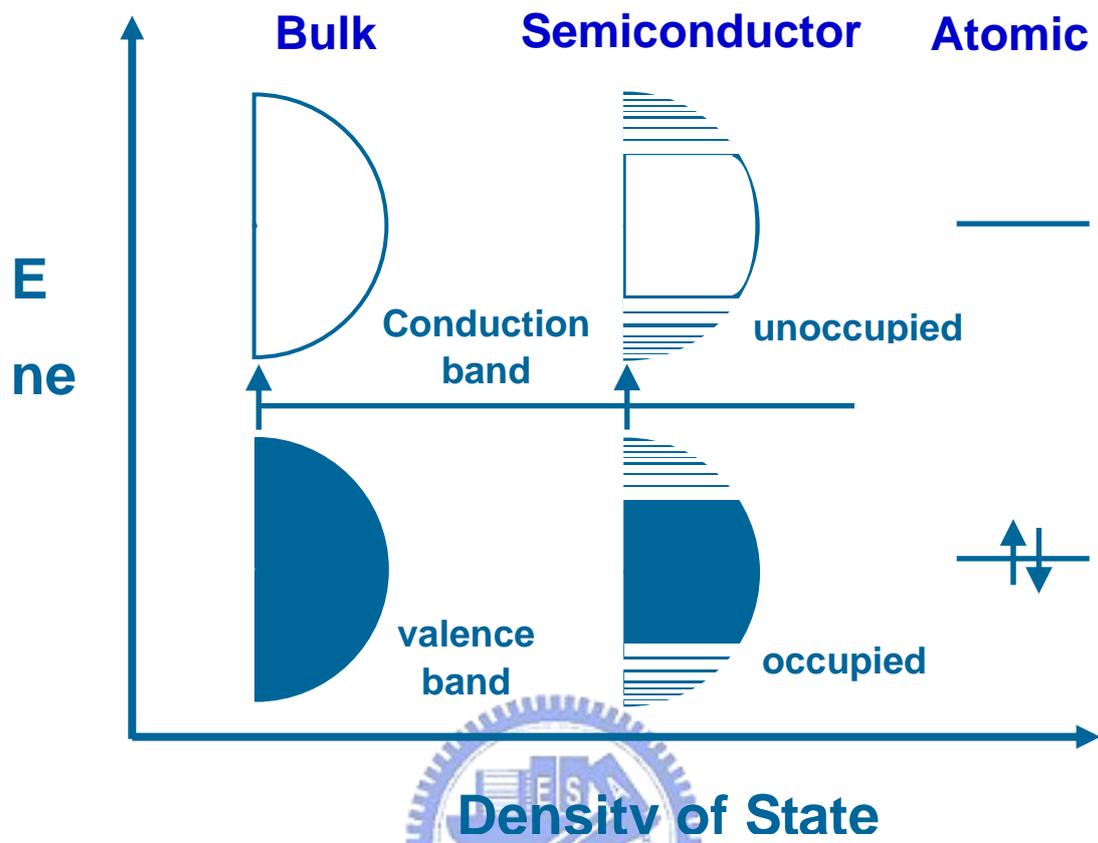


圖 1-3 不同維度之奈米晶粒能量與電子組態密度之關係⁽¹²⁾。

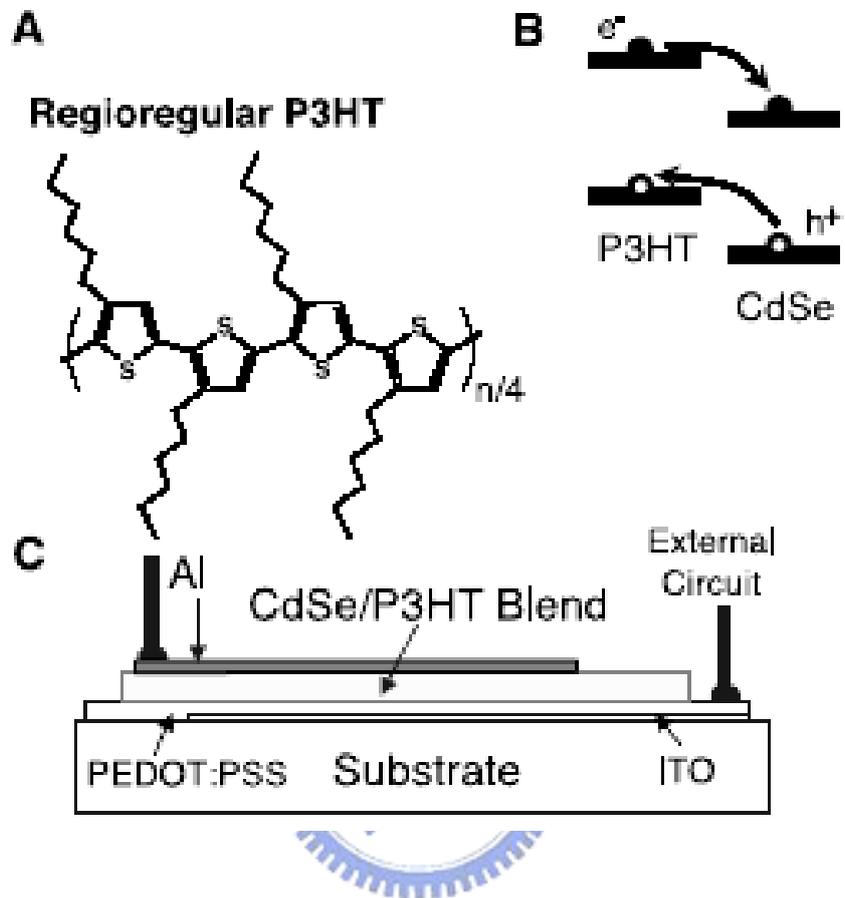


圖 1-4 有機高分子P3HT混摻無機材料CdSe之太陽能電池元件裝置。(a)為有機高分子P3HT之結構。(b)元件裝置之能階示意圖，呈現CdSe與P3HT之間的電子電洞傳遞情形。(c)元件裝置之示意圖，其膜厚約 200nm，中間夾有鋁電極與導電電極 PEDOT:PSS，塗佈於銦錫氧化(indium tin oxide)玻璃基材上 (23)。

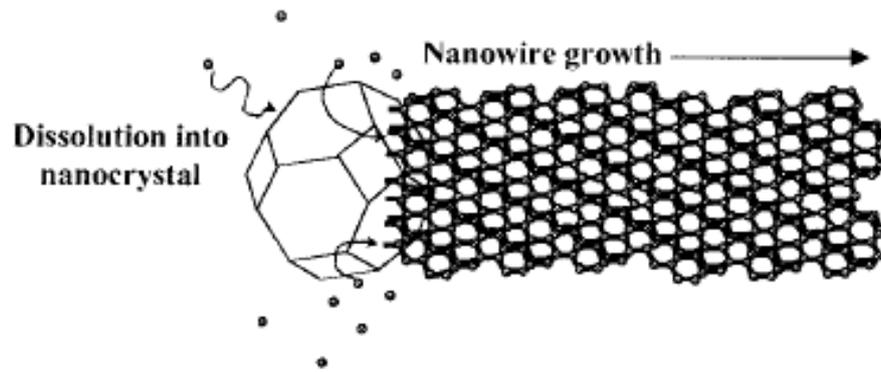


圖 2-1 矽奈米線成長機制⁽³²⁾。

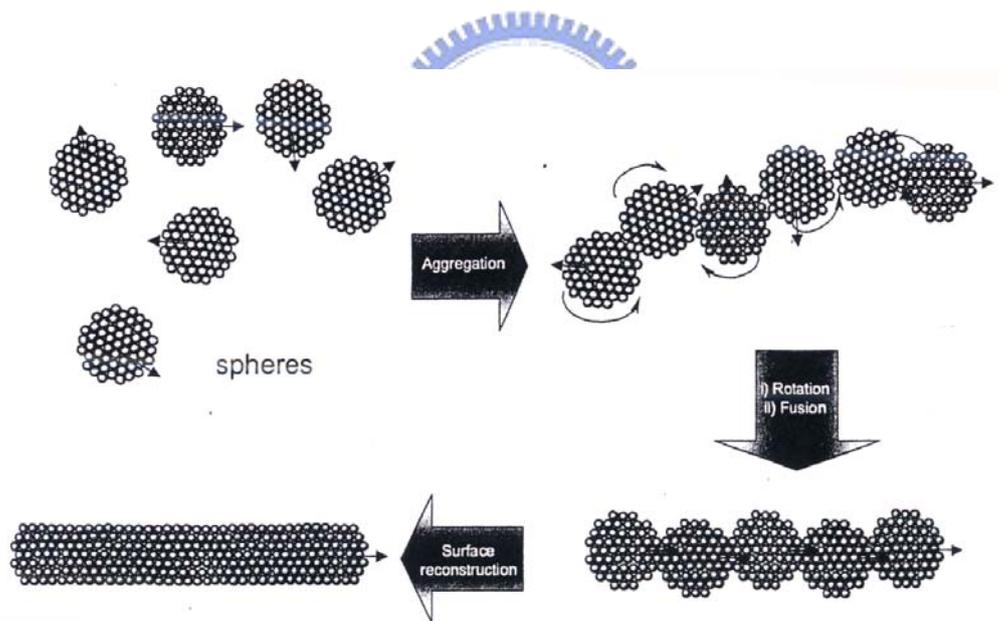


圖 2-2 Oriented attachment之機制⁽¹¹⁾。

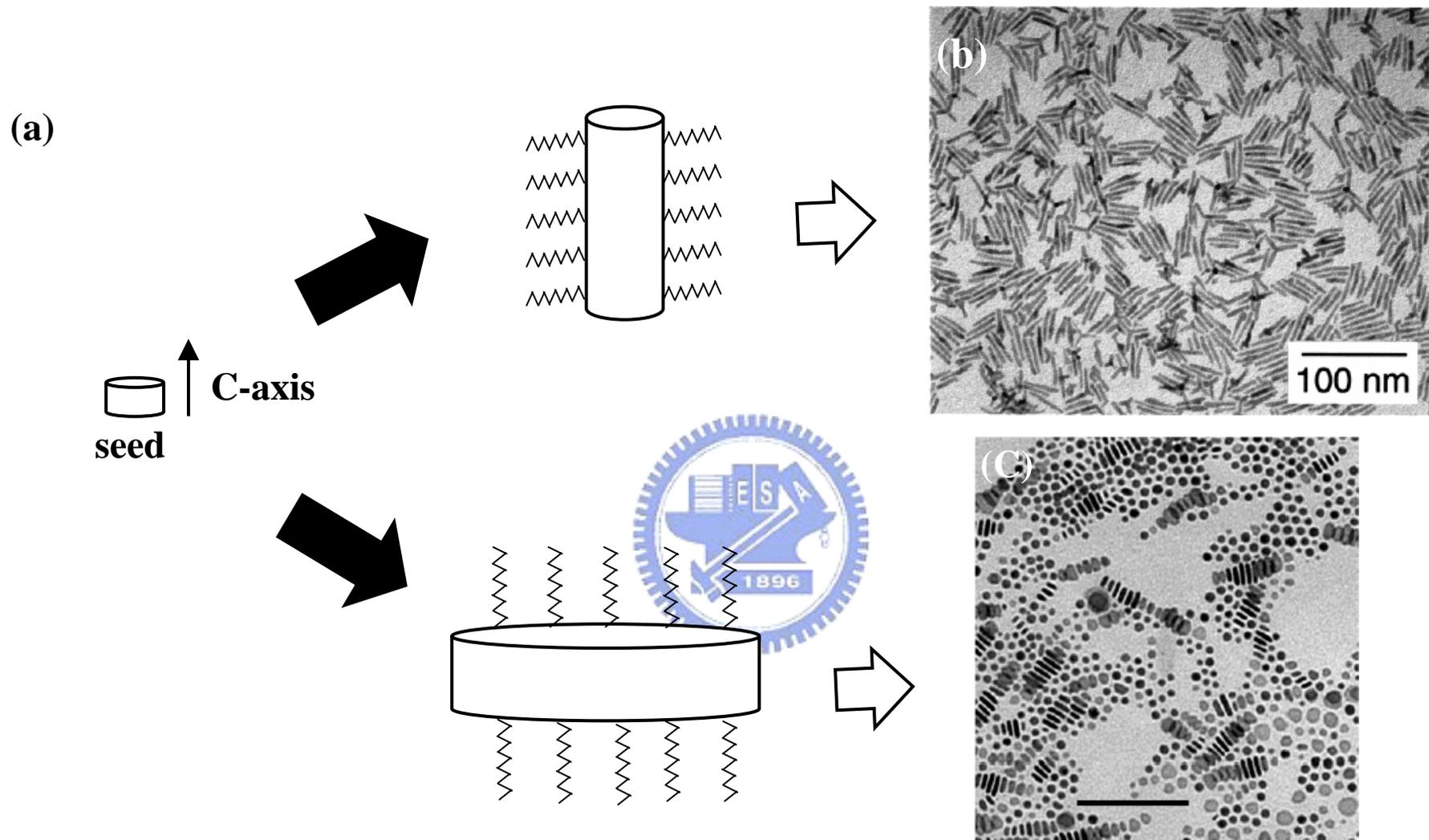


圖 2-3 (a)表面活性劑選擇性吸附形成不同之形狀⁽¹¹⁾。(b)奈米棒：CdSe Nanorods^(36,49)。(c)奈米圓盤：Co disks⁽⁵²⁾，其刻度為 100nm。

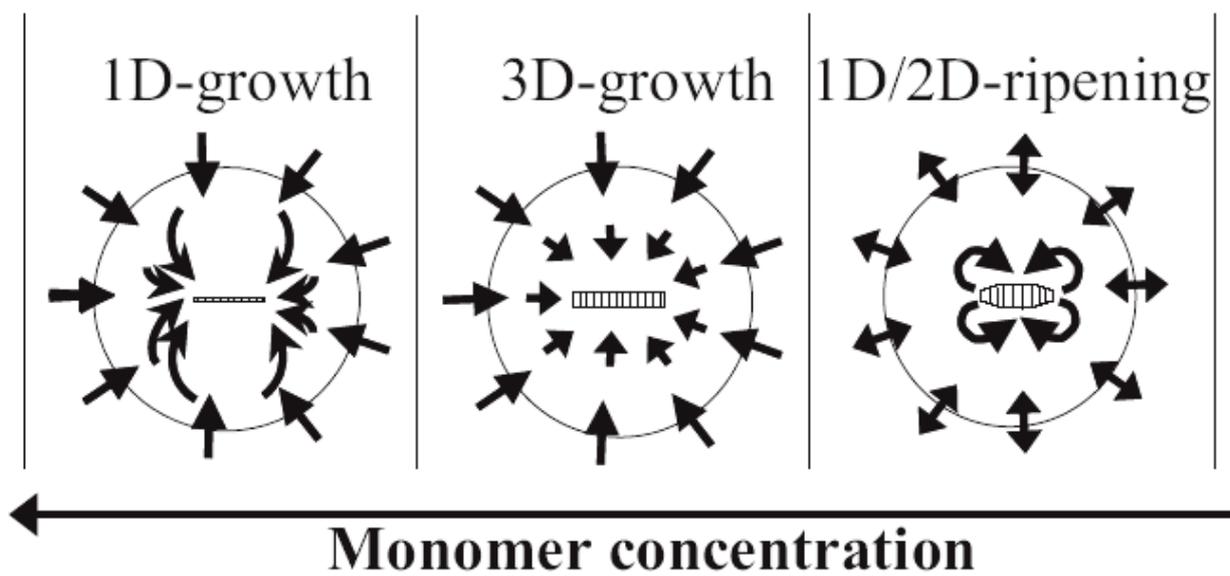


圖 2-4 單體濃度對於CdSe NRs成長之影響⁽⁴⁰⁻⁴¹⁾。



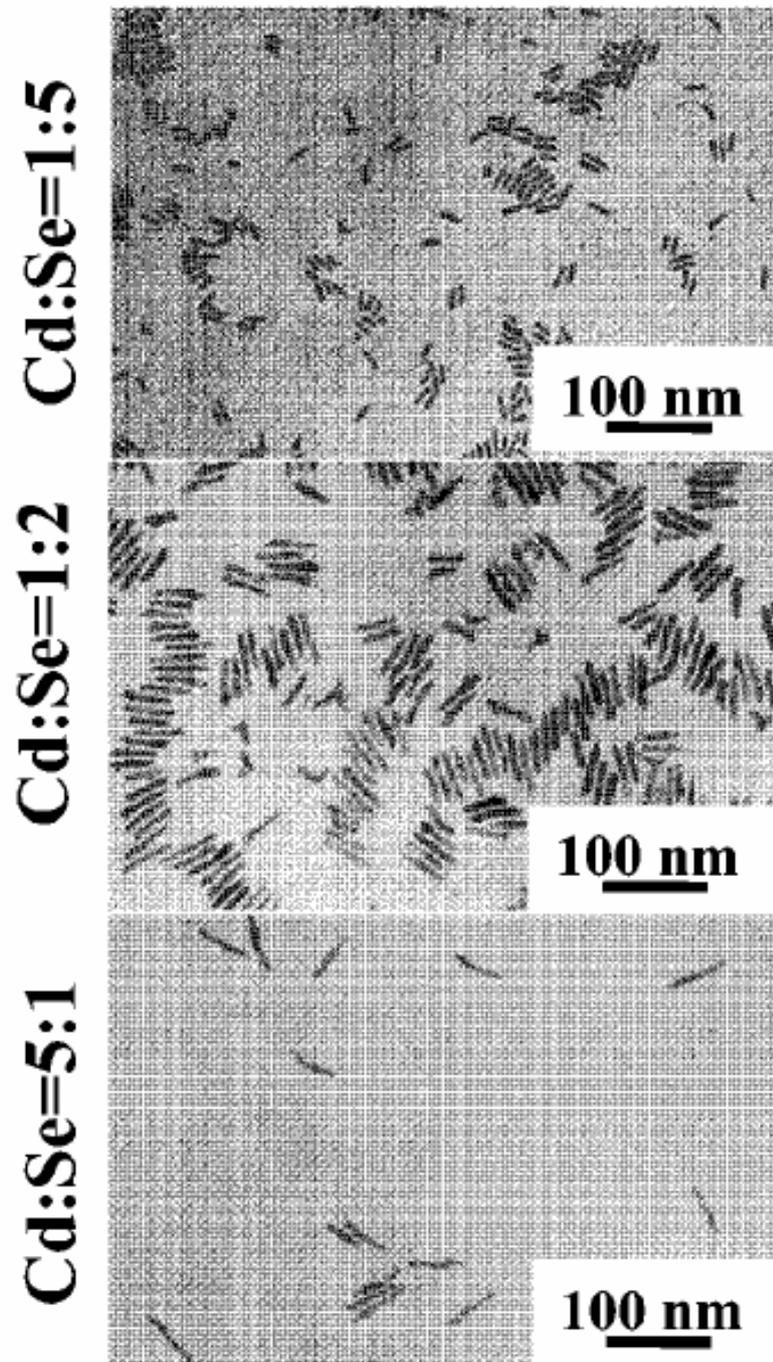


圖 2-5 Cd與Se前驅物之起始比例對其長寬比之影響⁽³⁸⁾。

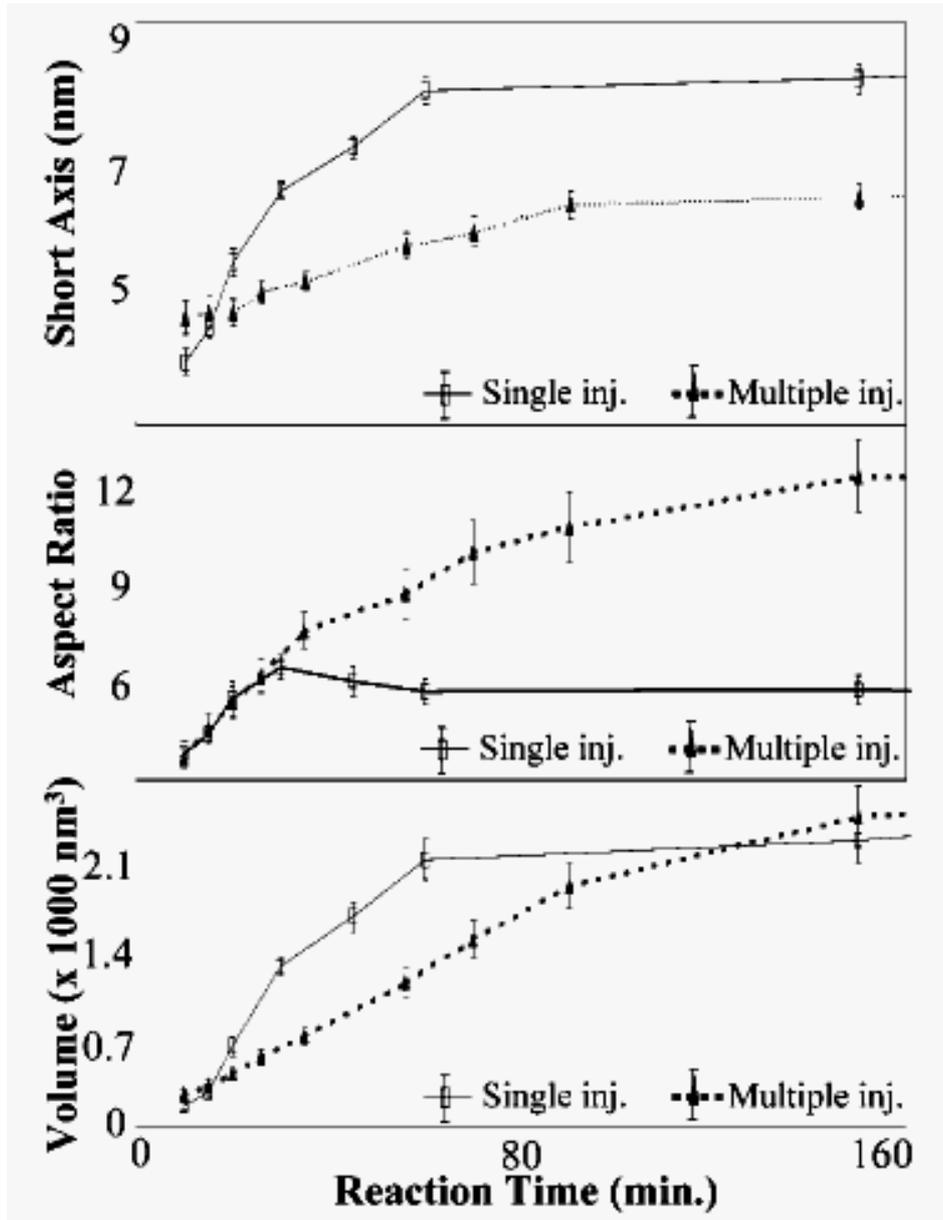


圖 2-6 多次注入(multiple injection)對CdSe奈米晶粒之動力成長之影響⁽³⁸⁾。

EA 125 Hemispherical Electron Energy Analyzer

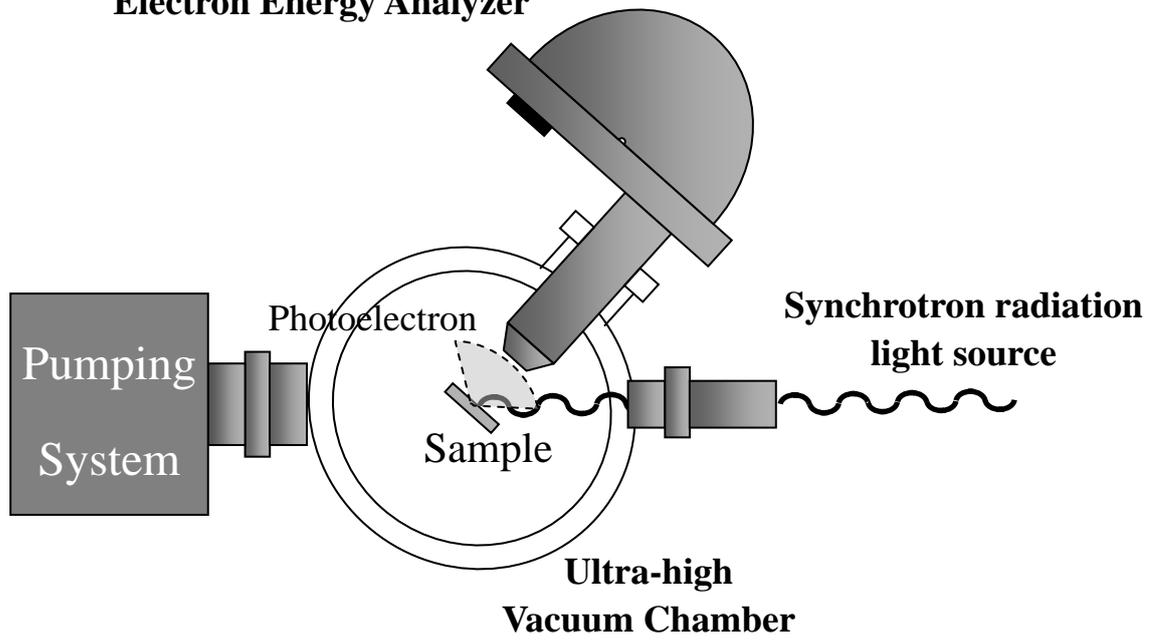


圖 3-1 光電子能譜儀之裝置圖⁽⁵¹⁾。



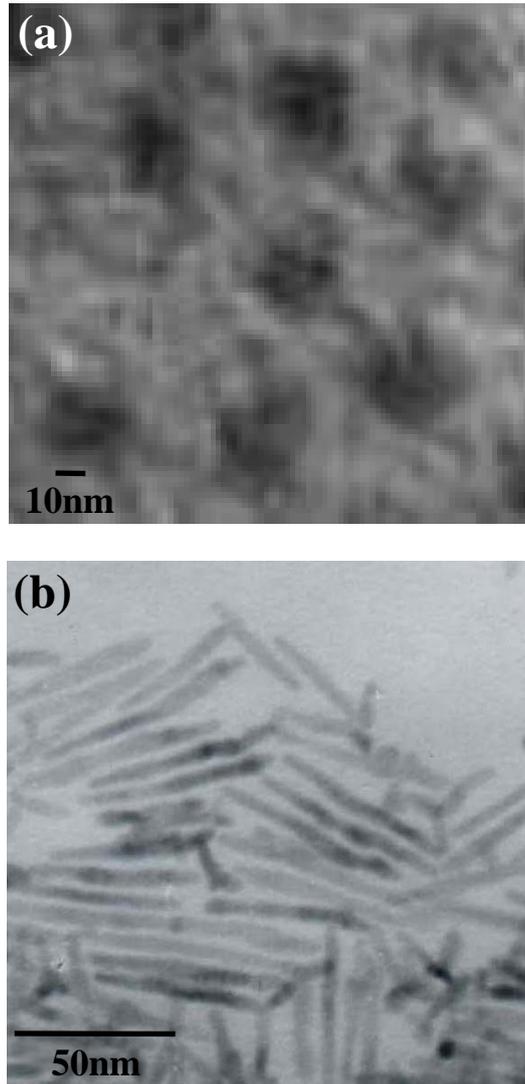


圖 4-1 Cd/Se之比值對CdSe晶粒形狀的影響，(a) $Cd/Se < 1$ ，形成CdSe QDs⁽⁵¹⁾，(b) $Cd/Se > 1$ ，形成CdSe NRs。

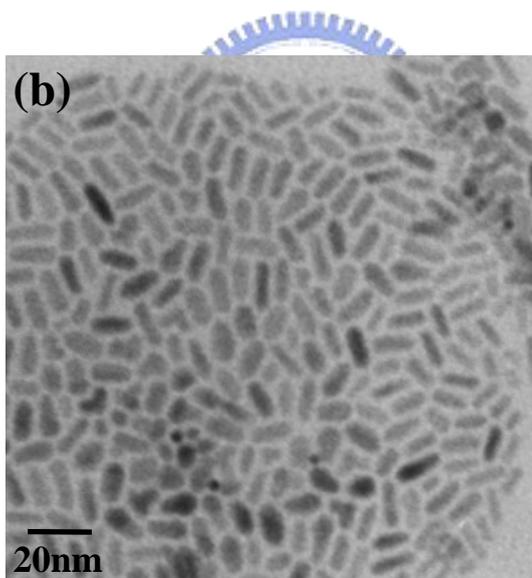
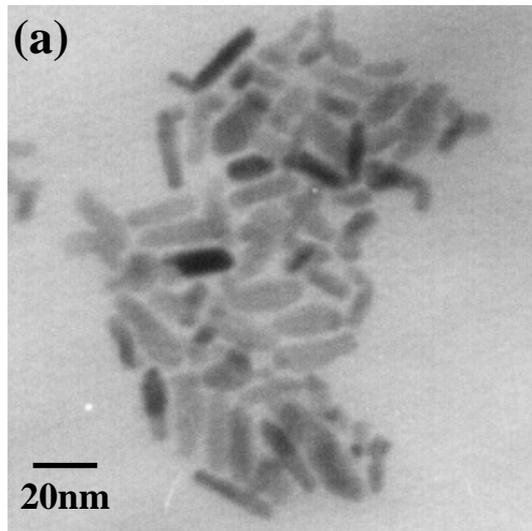


圖 4-2 烷基磷酸之碳鏈長短對於 CdSe NRs 長寬比之影響，(a)短碳鏈烷基磷酸 HPA 合成 CdSe NRs，(b)長碳鏈烷基磷酸 ODPA 合成 CdSe NRs。

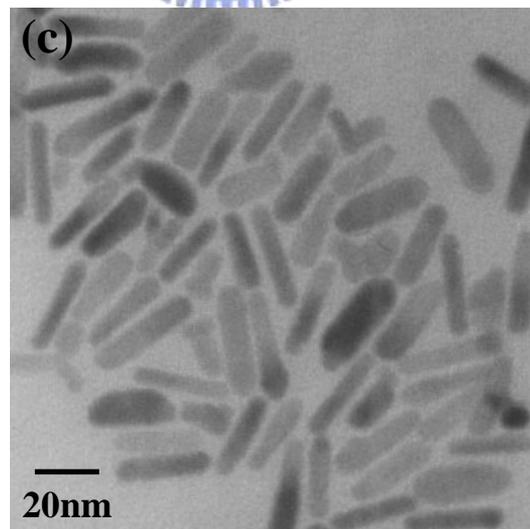
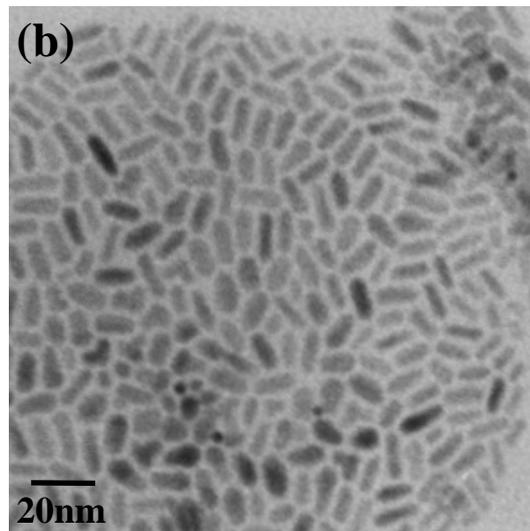
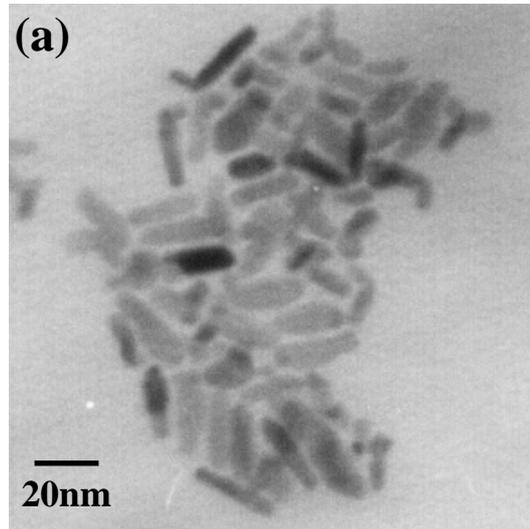
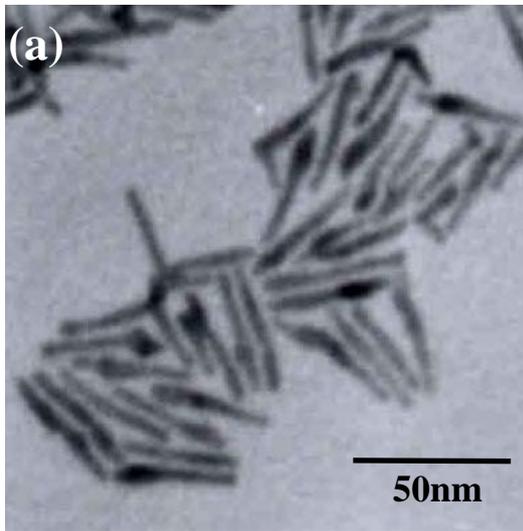
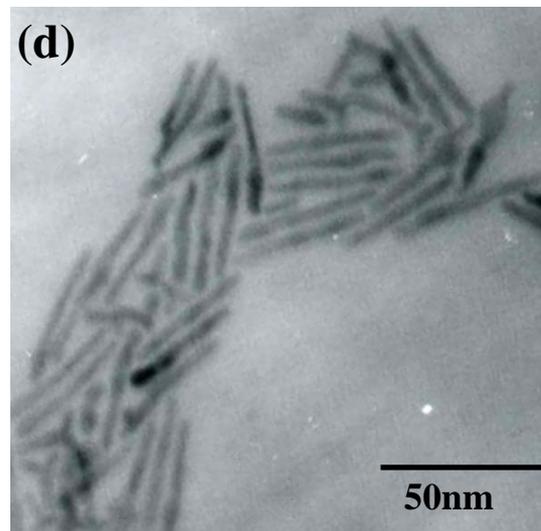


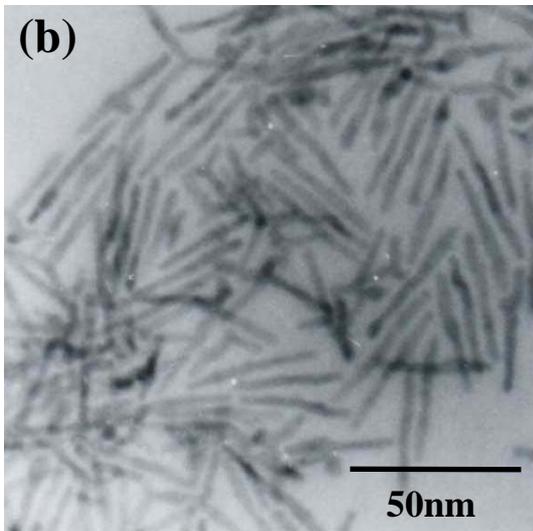
圖 4-3 混摻 HPA 與 ODPA 對 CdSe NRs 成長之影響，(a) HPA 合成之 CdSe NRs，(b) ODPA 合成之 CdSe NRs，(c) HPA 與 ODPA 混摻合成之 CdSe NRs。



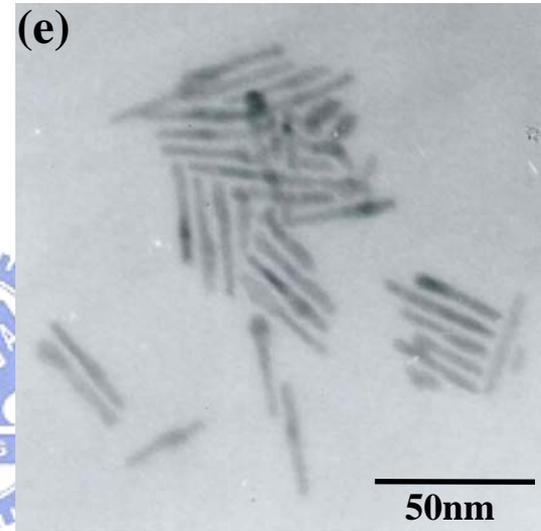
**$40.5 \pm 3.6\text{nm} \times$
 $4.5 \pm 0.4\text{nm}$**



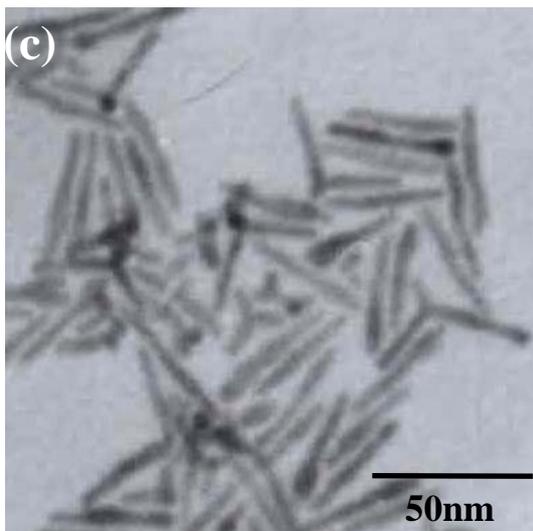
**$43.2 \pm 2.5\text{nm} \times$
 $4.4 \pm 0.5\text{nm}$**



**$39.8 \pm 2.6\text{nm} \times$
 $4.0 \pm 0.4\text{nm}$**



**$35.6 \pm 3.9\text{nm} \times$
 $4.6 \pm 0.7\text{nm}$**



**$40.6 \pm 3.9\text{nm} \times$
 $4.2 \pm 0.8\text{nm}$**

圖 4-4

Cd 濃度分別為(a) 0.4、(b) 0.33、(c) 0.28、
(d) 0.25 與(e) 0.22(mmol/kg)所合成的 CdSe
NRs TEM 影像。

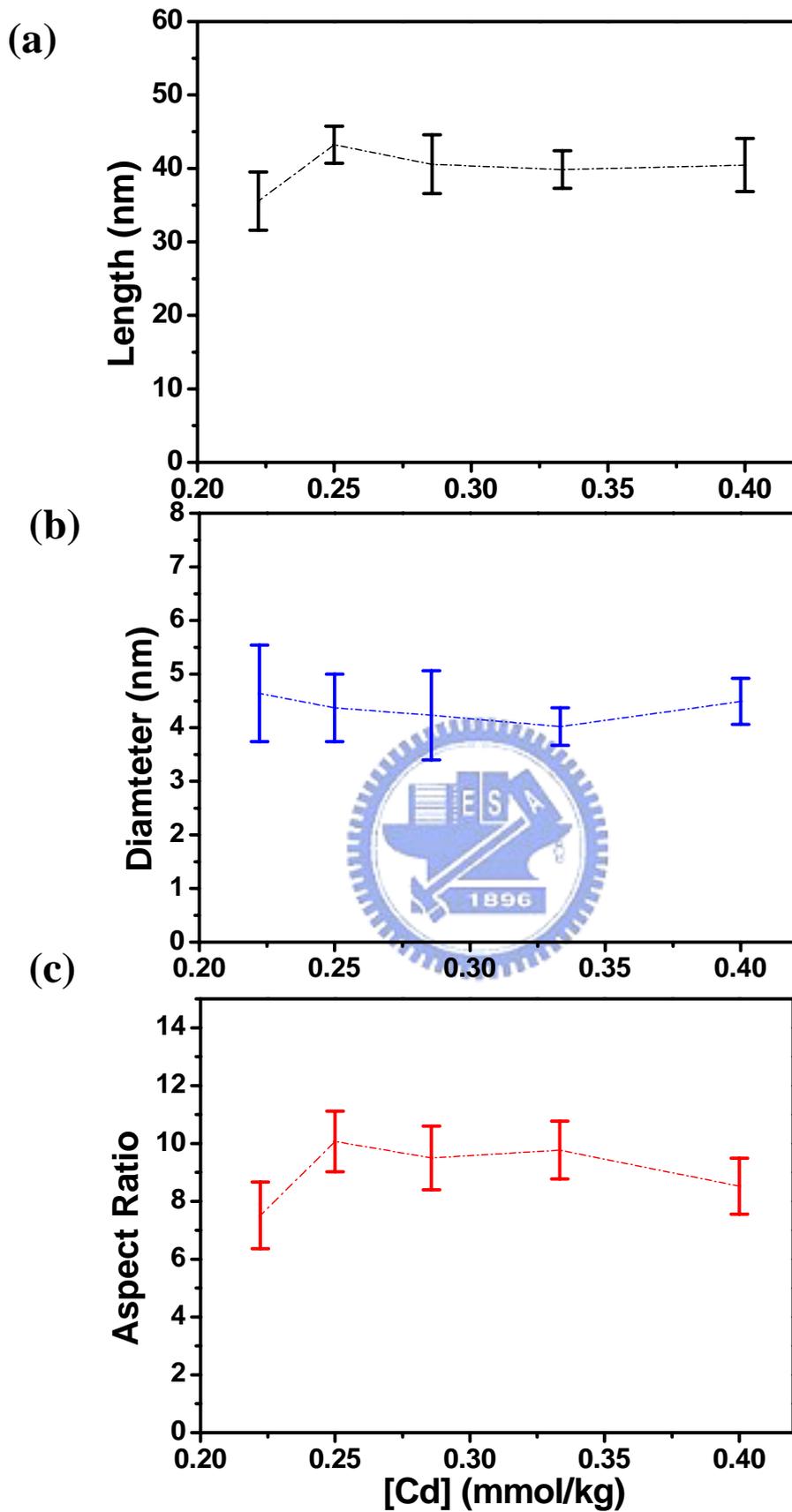
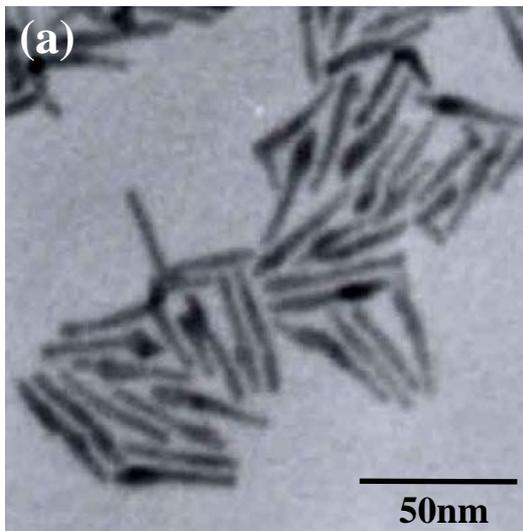
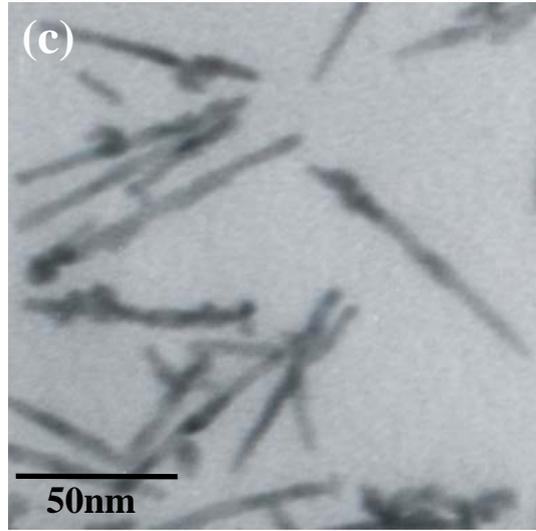


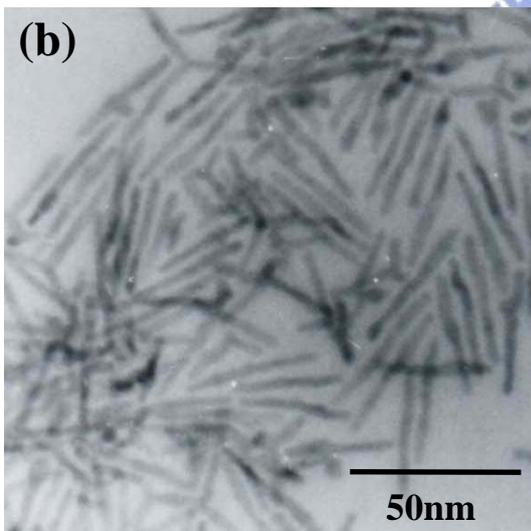
圖 4-5 Cd 濃度對 CdSe NRs 之(a)長度、(b)直徑與(c)長寬比之影響之統計圖。



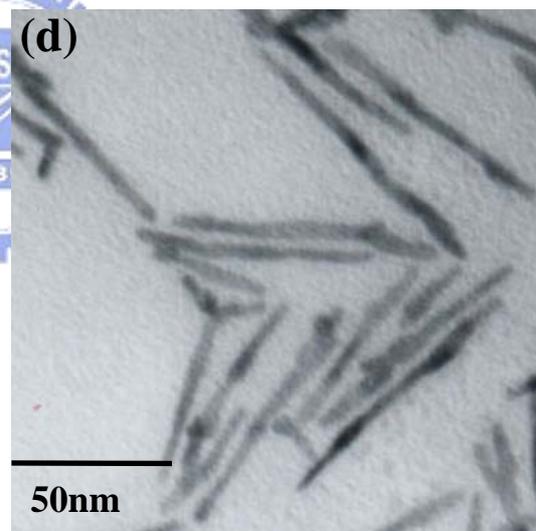
**$40.5 \pm 3.6\text{nm} \times$
 $4.5 \pm 0.4\text{nm}$**



**$80.8 \pm 14.8\text{nm} \times$
 $5.1 \pm 0.8\text{nm}$**



**$39.8 \pm 2.6\text{nm} \times$
 $4.0 \pm 0.4\text{nm}$**



**$77.0 \pm 5.8\text{nm} \times$
 $5.2 \pm 0.7\text{nm}$**

圖 4-6 成核階段 Se-TOP 的注入方式對 CdSe NRs 之 TEM 圖。(a) 與(b)為一次注入 Se-TOP，(c)與(d)則為擬多次注入方式之 TEM 影像。

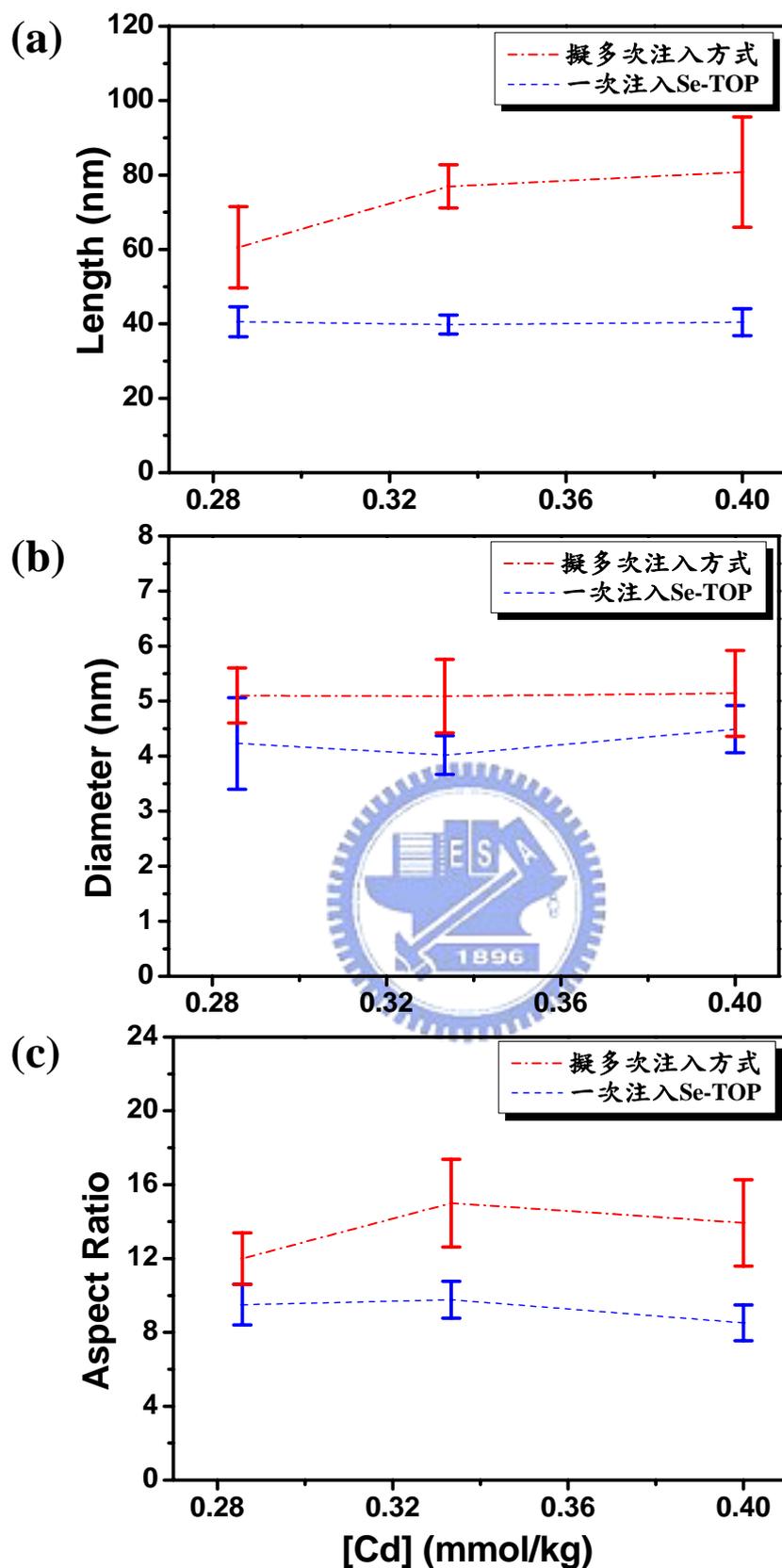


圖 4-7 成核階段 Se-TOP 的注入方式對 CdSe NRs 之(a)長度、(b)直徑與(c)長寬比之影響統計圖。

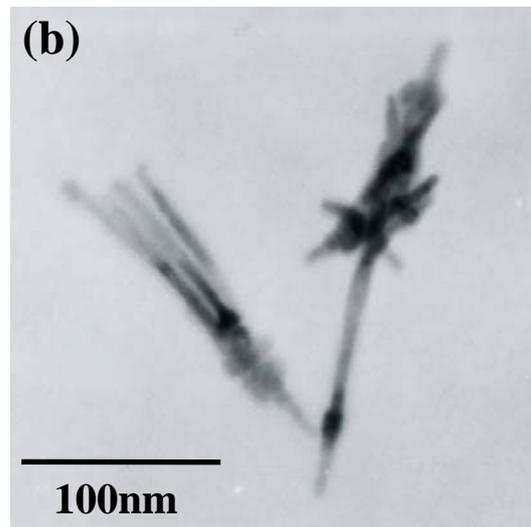
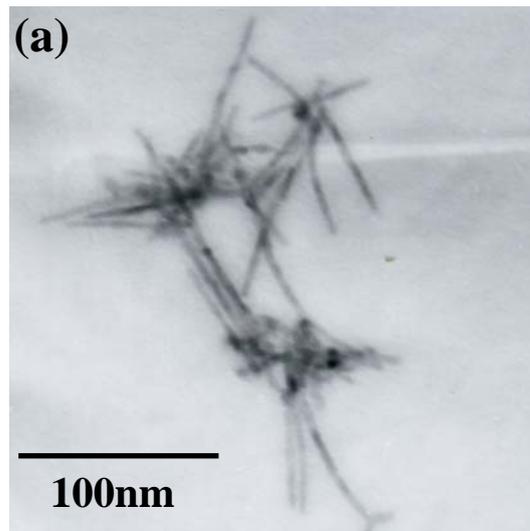


圖 4-8 增加多次注入之莫耳數對 CdSe NRs 成長之影響。在注入之總莫耳數相同的情況下，(a)增加單次之單體濃度，(b)維持單次注入之單體濃度，增加多次注入之次數。

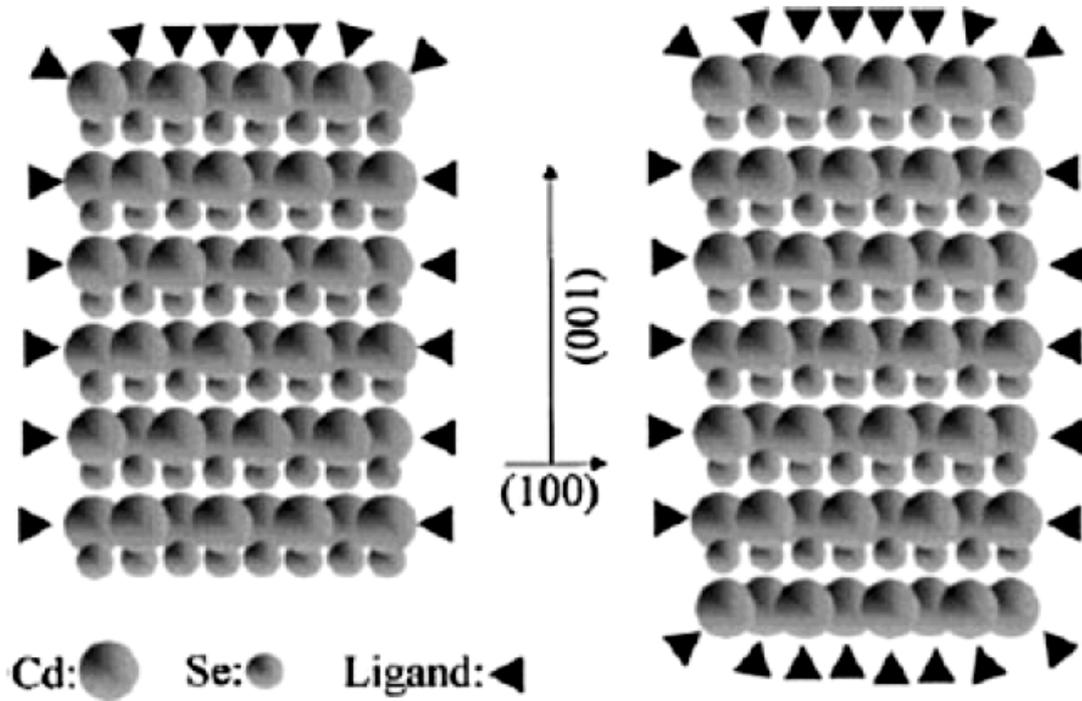
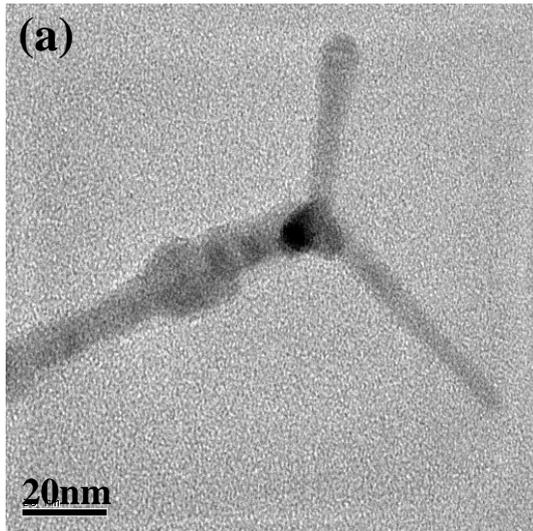
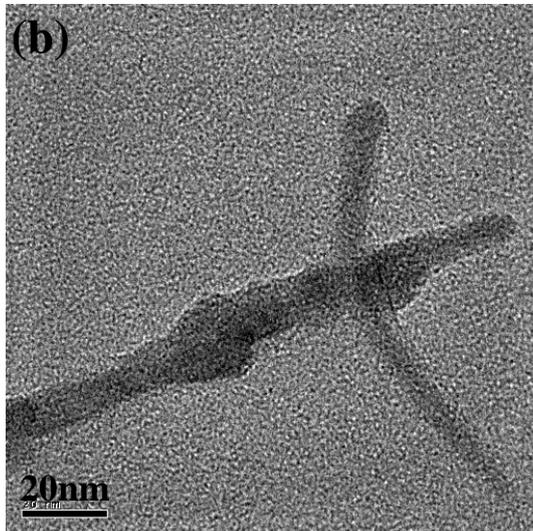
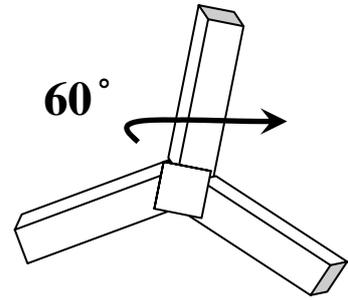


圖 4-9 形成CdSe NRs之晶體排列情形⁽⁴⁰⁻⁴¹⁾。



(c)



(d)

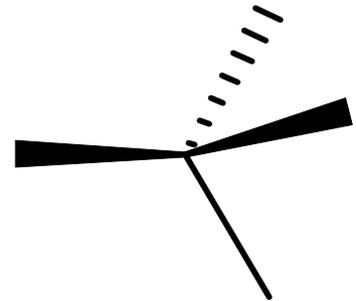
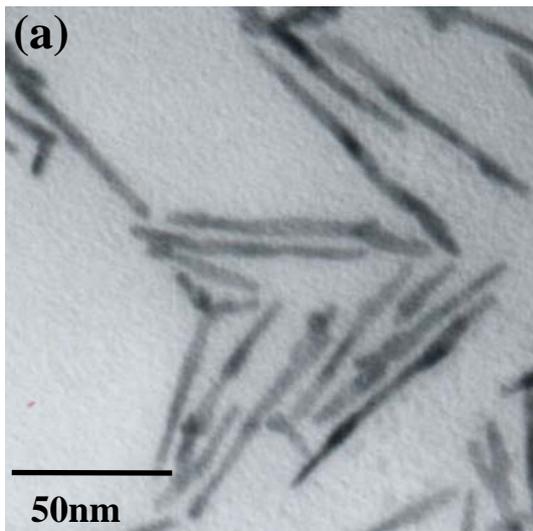
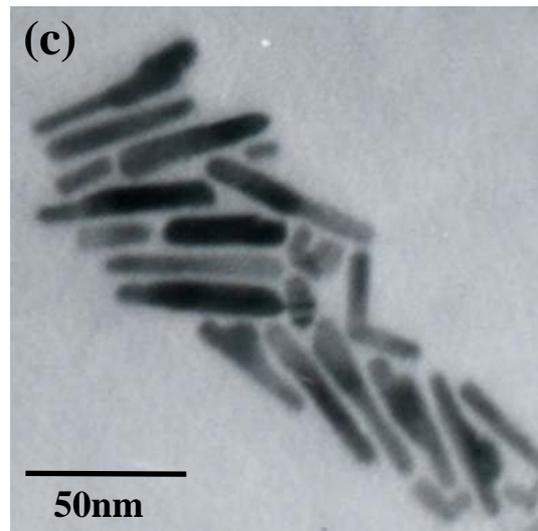


圖 4-10 CdSe NRs 之 HRTEM，(a)類似 tetrapod 結構，(b)試片旋轉

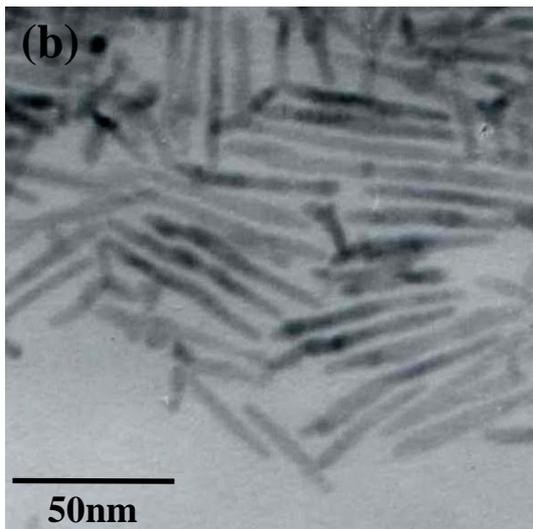
60° 之結果，(c)與(d)則為其示意圖。



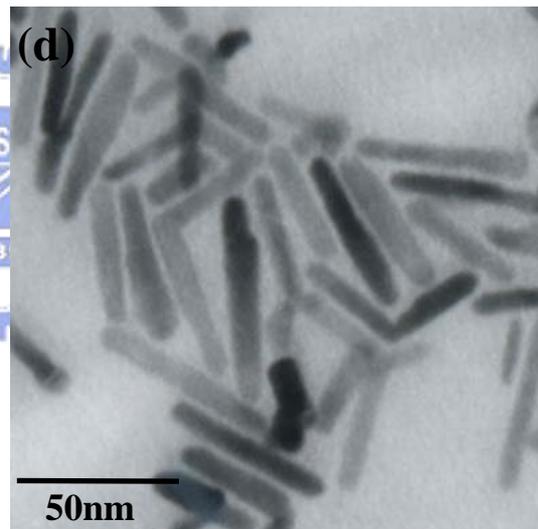
$77.0 \pm 5.8\text{nm} \times$
 $5.2 \pm 0.7\text{nm}$



$53.4 \pm 7.1\text{nm} \times$
 $7.4 \pm 1.2\text{nm}$



$60.6 \pm 10.9\text{nm} \times$
 $5.1 \pm 0.5\text{nm}$



$50.7 \pm 8.1\text{nm} \times$
 $8.3 \pm 1.2\text{nm}$

圖 4-11 反應時間長短之 CdSe NRs TEM 影像。[Cd] = (a) 0.33 及 (b) 0.28 反應時間 0.5 小時之結果，(c) 與 (d) 則為反應時間 6 小時之結果。

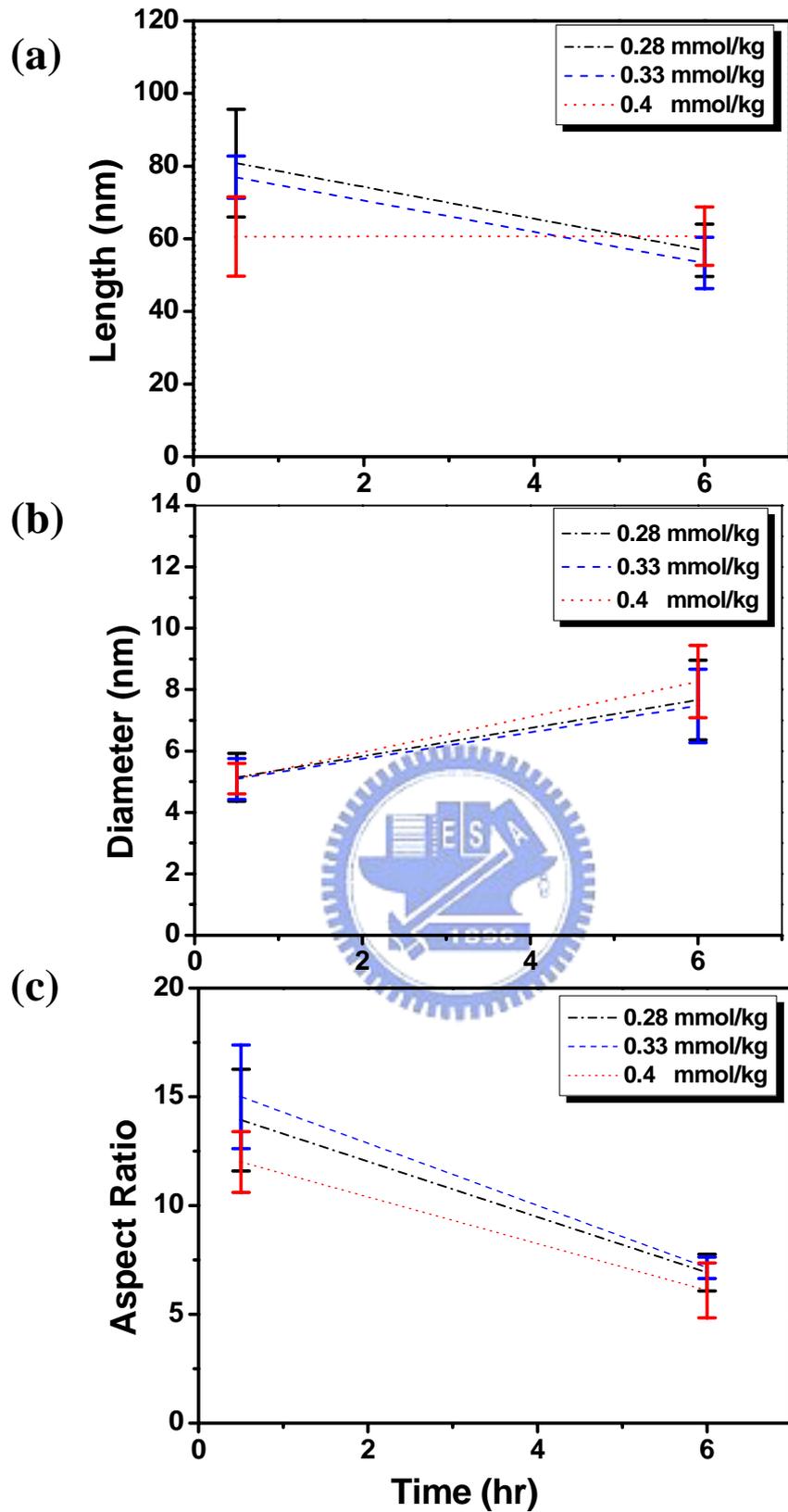


圖 4-12 反應時間長短對 CdSe NRs 成長之影響，以不同 Cd 濃度統計其(a)長度、(b)直徑與(c)長寬比。

計其(a)長度、(b)直徑與(c)長寬比。

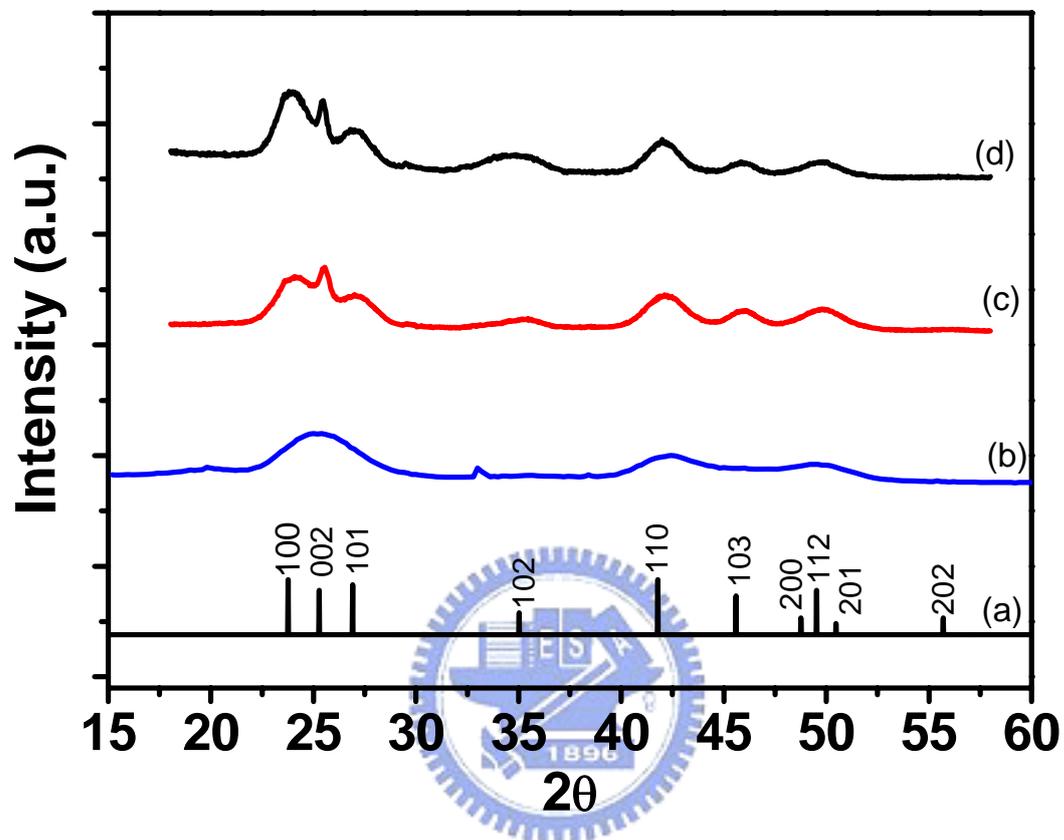


圖 4-13 CdSe 之 XRD 繞射峰位置，(a) wurtzite 結構的 CdSe bulk，(b) CdSe Quantum Dots，粒徑大小約 3nm，(c) CdSe NRs， $29.3 \pm 6.1\text{nm} \times 3.9 \pm 0.4\text{nm}$ ，(d) CdSe NRs， $75.9 \pm 5.8\text{nm} \times 5.1 \pm 0.7\text{nm}$ 。

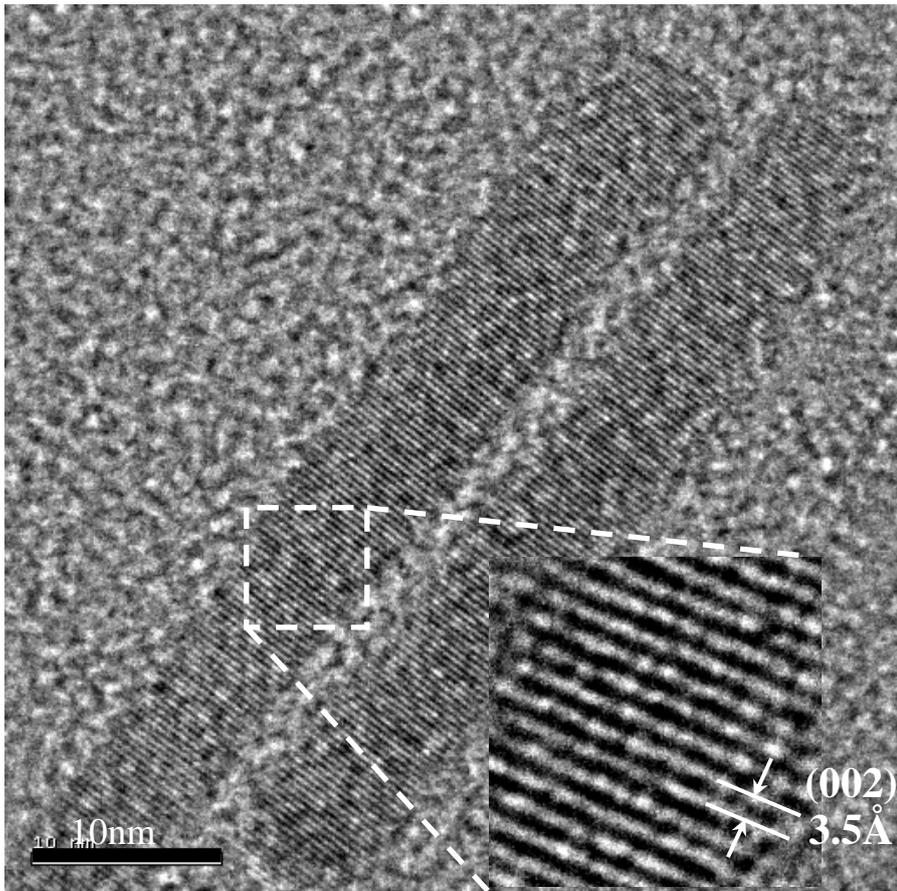


圖 4-14 CdSe NRs 之 HRTEM。

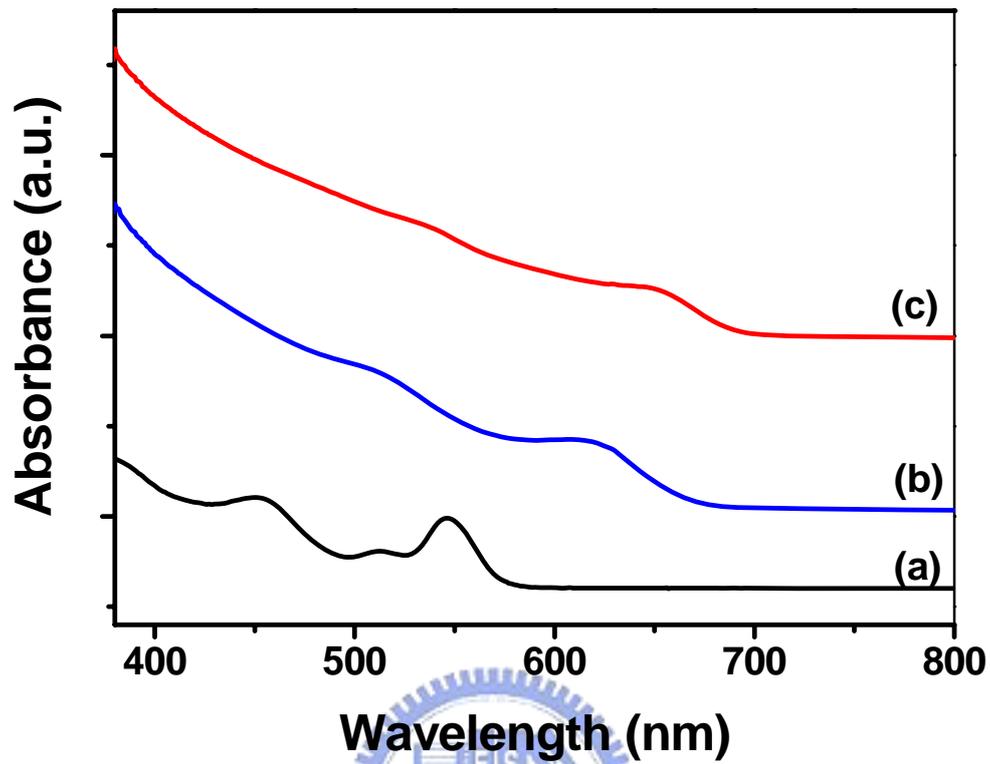


圖 4-15 CdSe 之 UV-vis 吸收光譜，(a) CdSe QDs 之粒徑為 3nm，(b) CdSe NRs 為 $77.0 \pm 5.8\text{nm} \times 5.2 \pm 0.7\text{nm}$ ，(c) CdSe NRs 為縮短至 $53.4 \pm 7.1\text{nm} \times 7.5 \pm 1.2\text{nm}$ 。

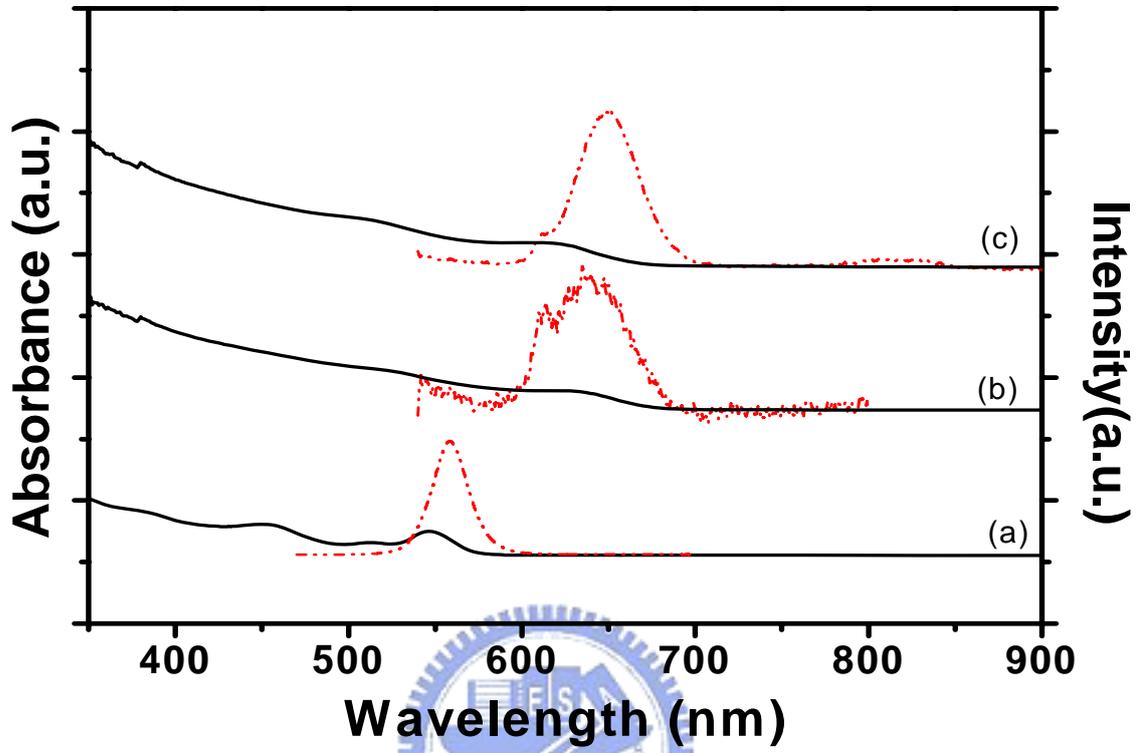


圖 4-16 CdSe 之 UV-vis 吸收圖譜與 PL 光激發光圖譜，(a) CdSe Quantum Dots 之粒徑為 3nm，(b) CdSe NRs， $28.7 \pm 2.8\text{nm} \times 5.8 \pm 0.8\text{nm}$ ，(c) CdSe NRs， $77.0 \pm 5.8\text{nm} \times 5.2 \pm 0.7\text{nm}$ 。

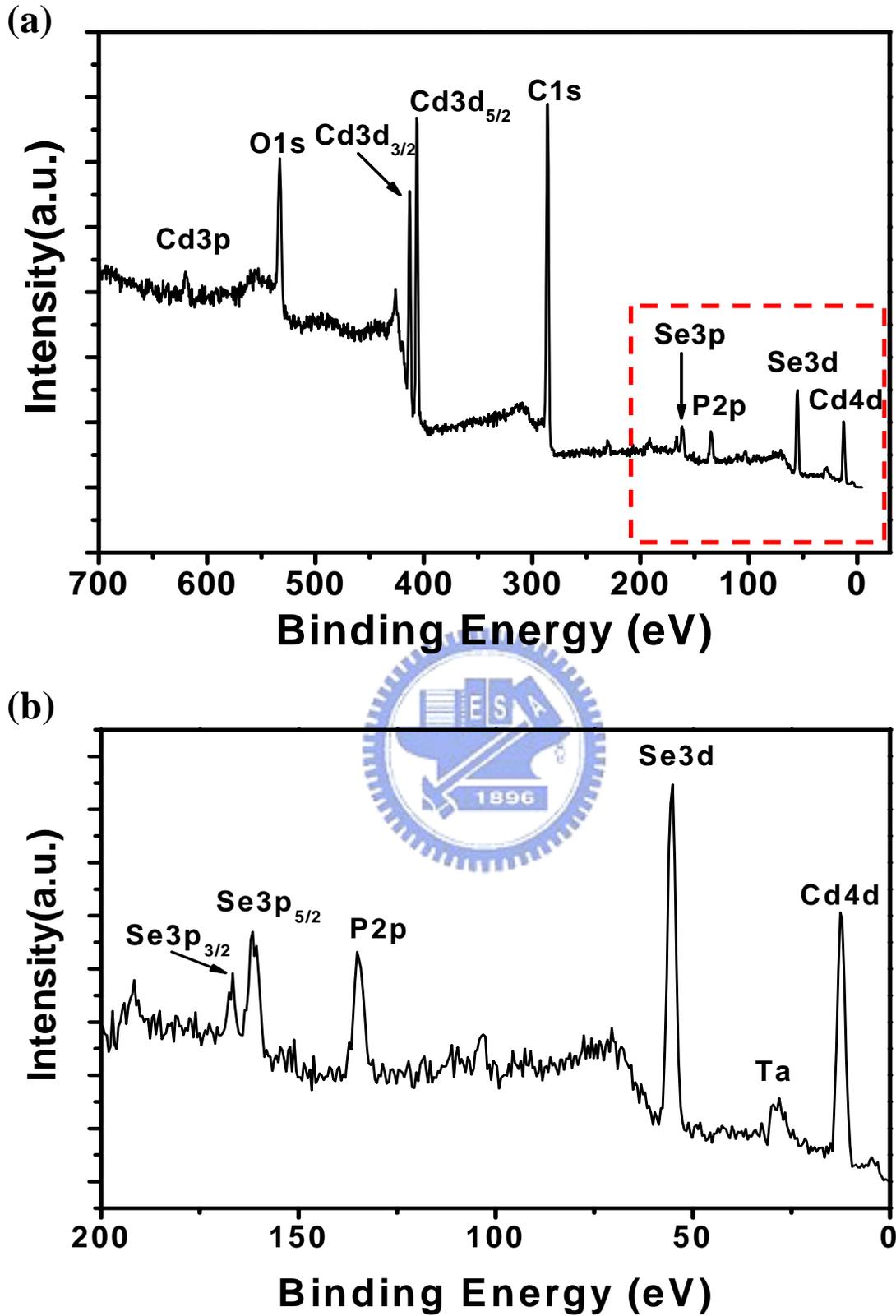


圖 4-17 CdSe NRs 光電子之能譜綜觀(survey)，(a)範圍為為 0~700eV，(b)範圍為 0~200eV。

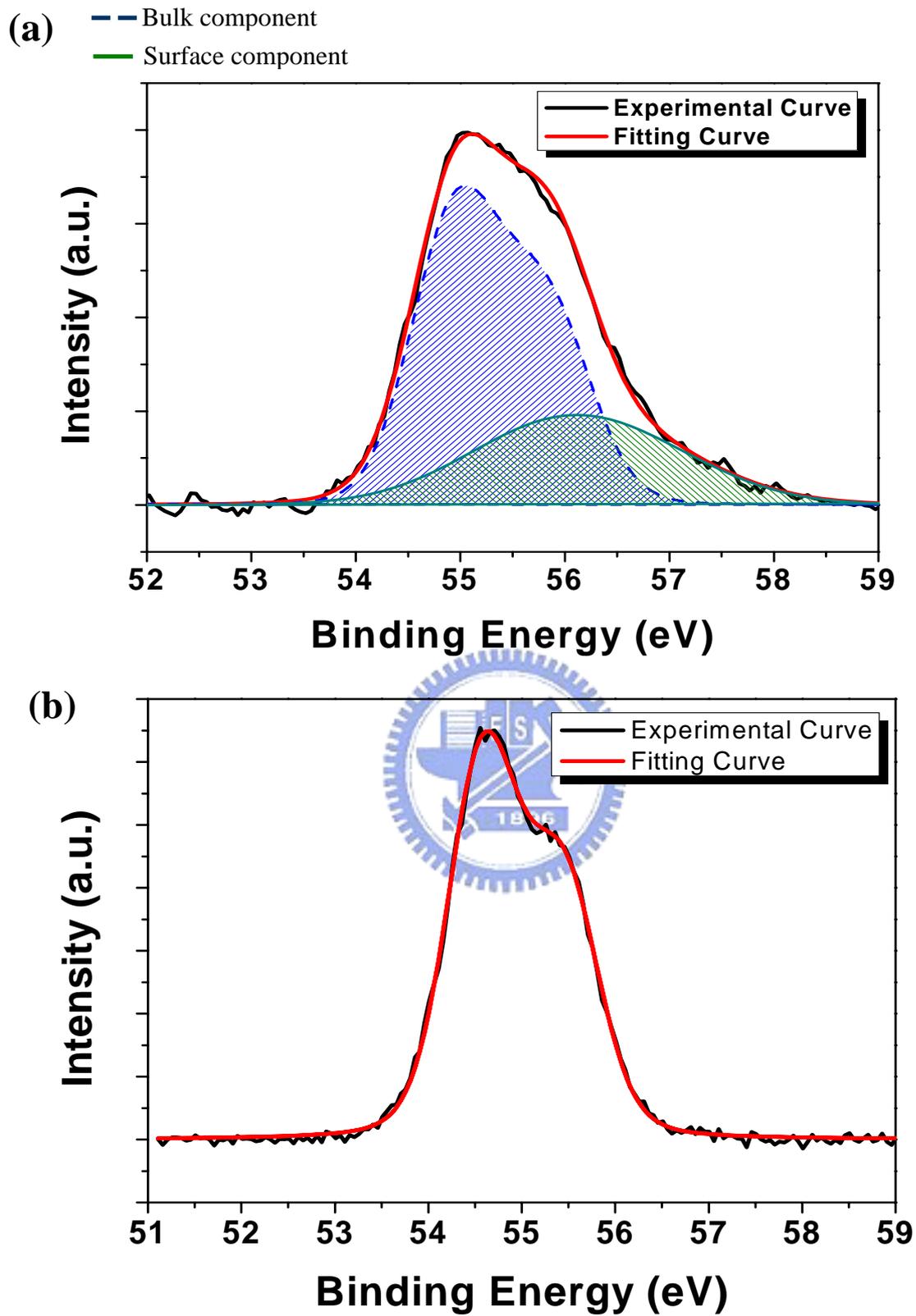


圖 4-18 CdSe 之 Se 3d 光電子能譜圖。(a) CdSe QDs，(b) CdSe NRs。

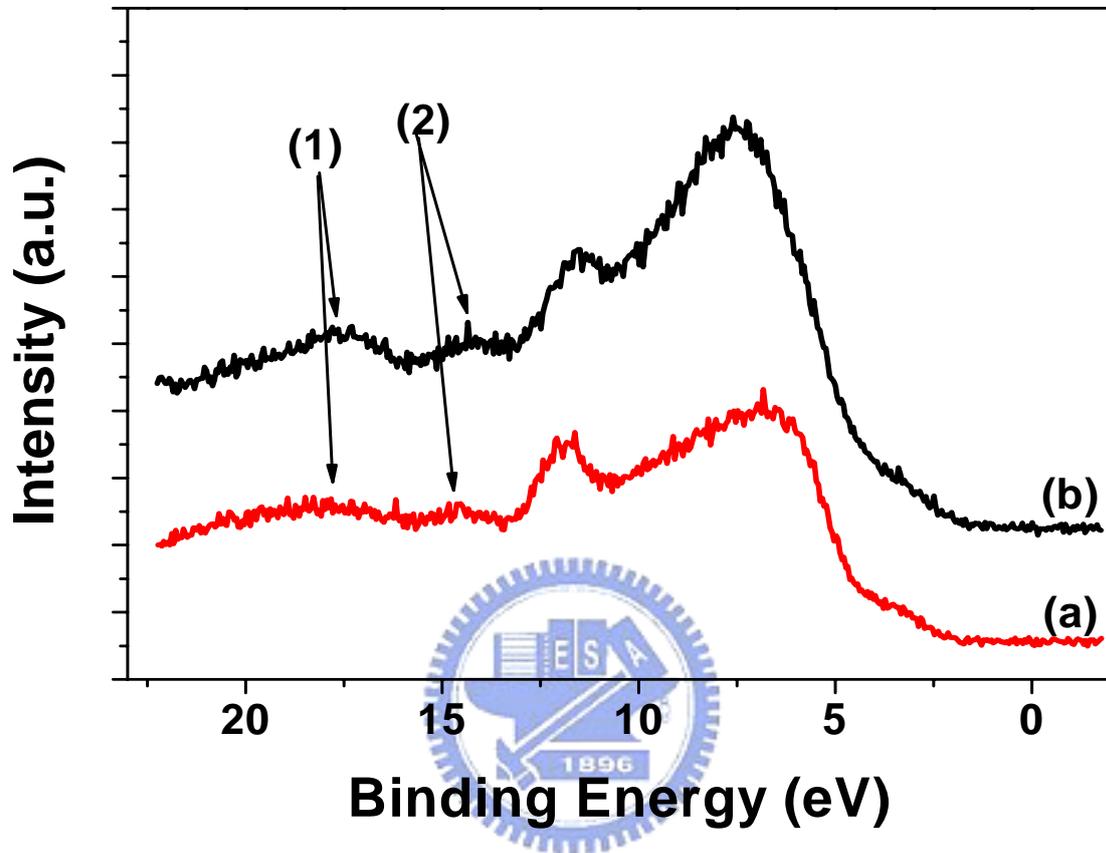


圖 4-19 CdSe NRs 之價帶光電子能譜，入射光能量為 170eV。(a)為 $29.3 \pm 6.1\text{nm} \times 3.9 \pm 0.4\text{nm}$ ，(b)為 $60.6 \pm 10.9\text{nm} \times 5.1 \pm 0.5\text{nm}$ 。

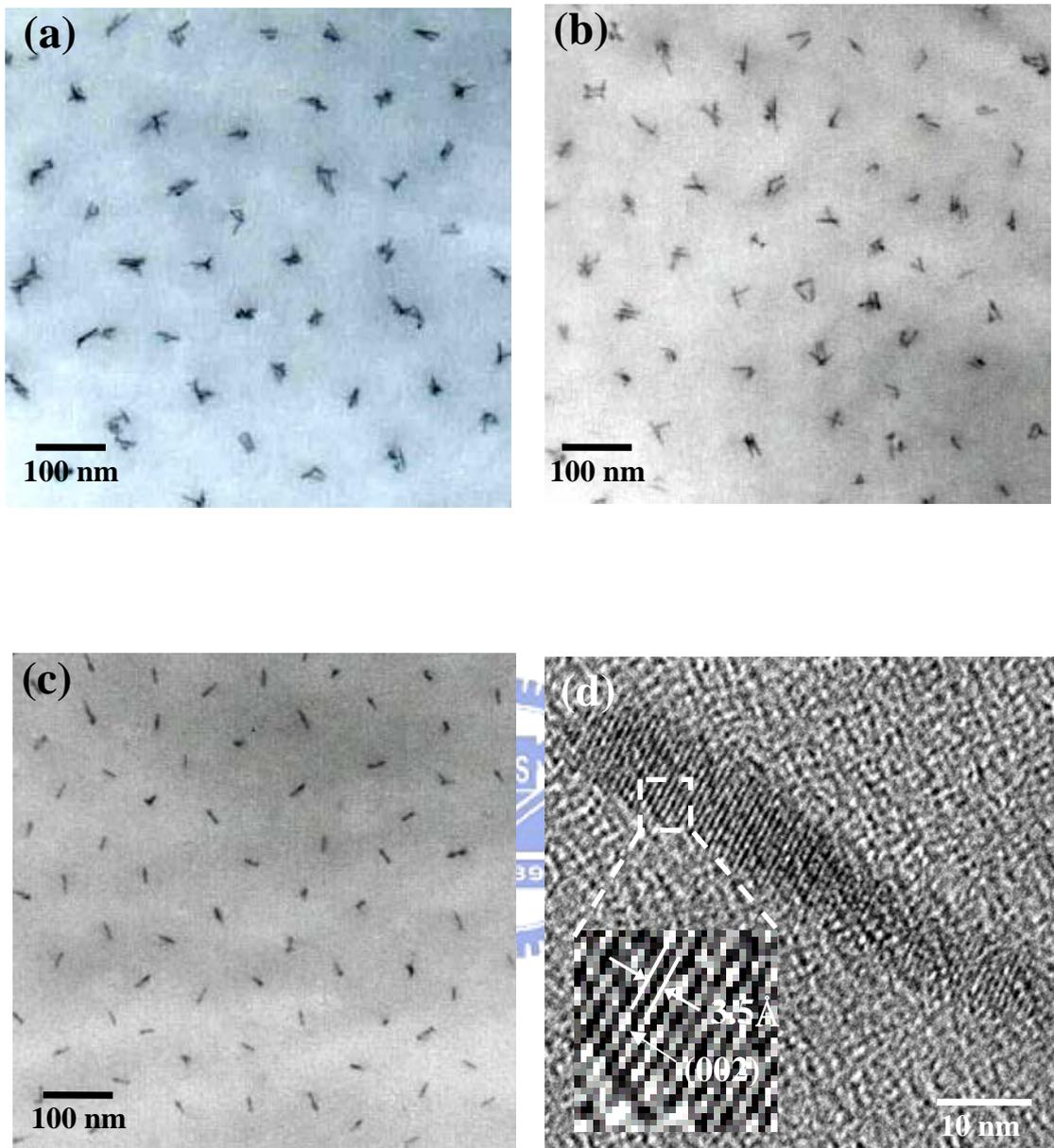


圖 4-20 不同 CdSe NRs 量選擇性分散於 PS-b-P4VP 之 TEM 影像。

CdSe NRs 以(a) 65%、(b) 48%與(c) 33%之於 P4VP 之體積製

備，(d) 以 HRTEM 觀察分散於 PS-b-P4VP 中之晶格影像。

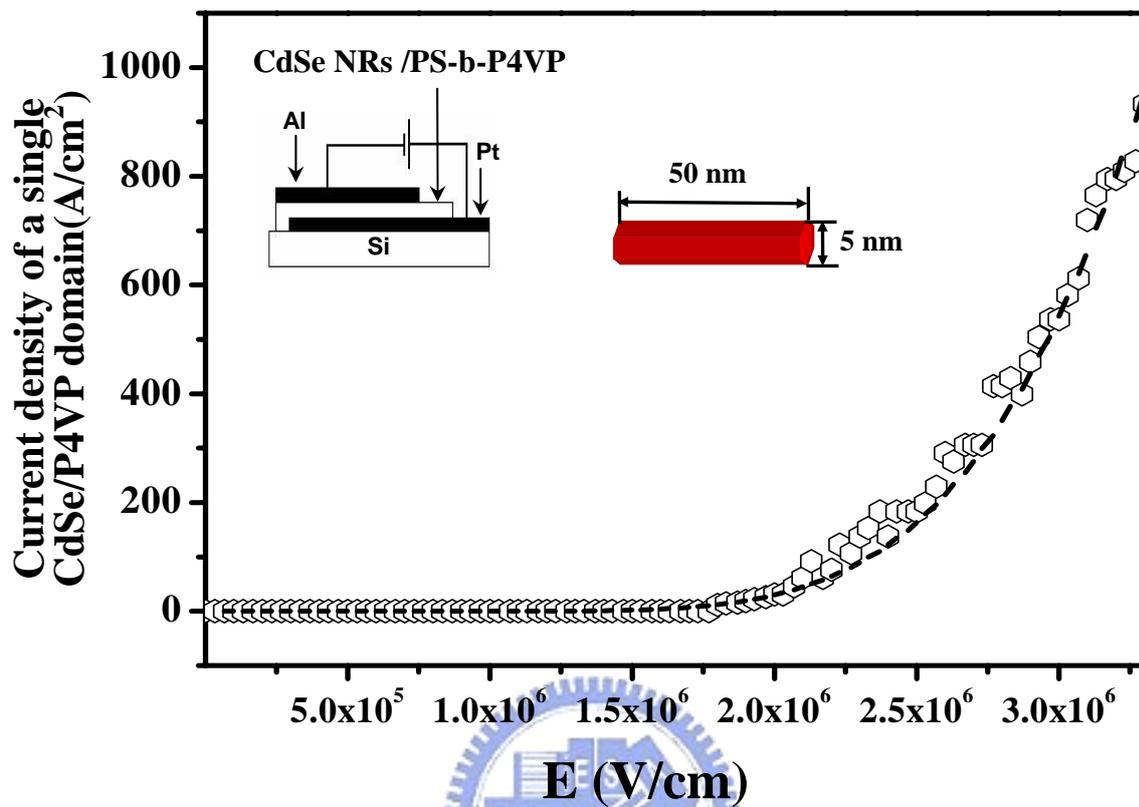


圖 4-21 CdSe NRs 以體積比 33% 與 PS-b-P4VP 混摻，其元件的電流密度與電場之關係圖。

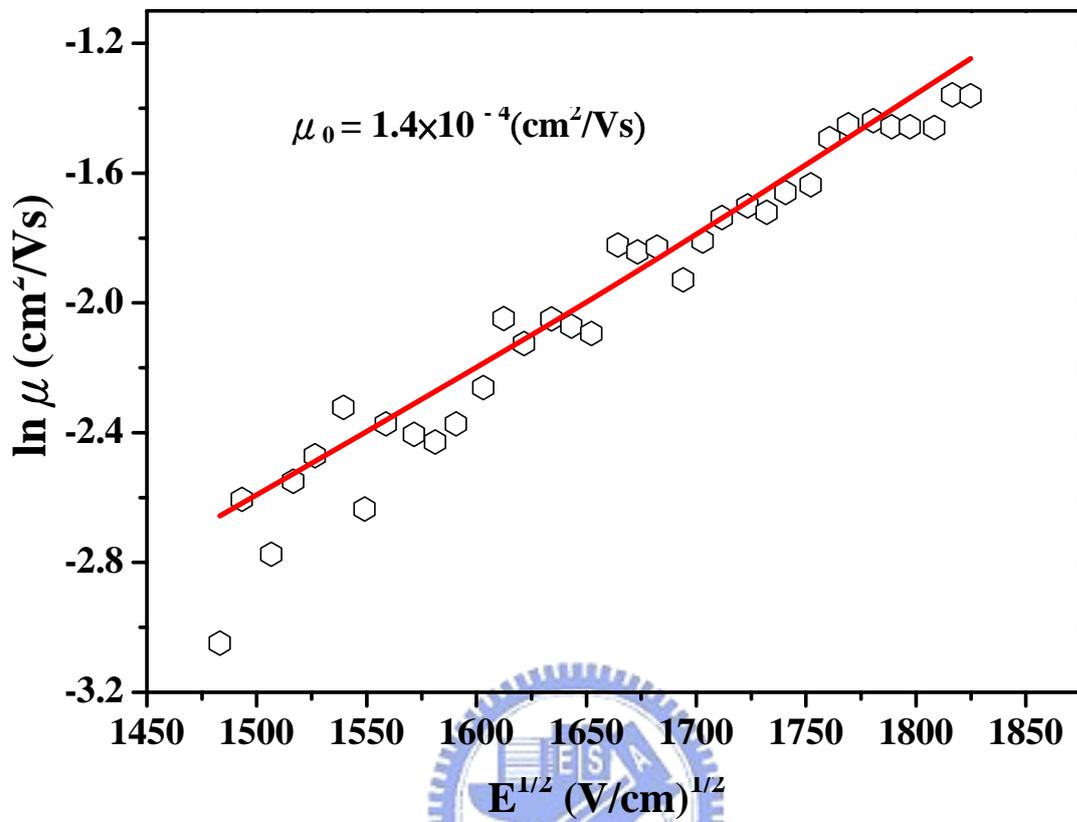


圖 4-22 CdSe NRs 以體積比 33% 與 PS-b-P4VP 混摻，其元件的電子遷移率與電場之關係圖。