

序言

1-1 背景介紹

奈米科技的發展，是在科學家的預言中產生的。1959 年美國加州理工大學物理學教授費曼 (Richard P. Feynman) 就曾經預言過奈米科技的未來。所謂「奈米科技」，簡單的說就是運用大約十億分之一到千萬分之一公尺，即小於 100 奈米那麼小，人眼看不見也摸不到的材料，以組合物質的一門科學。

奈米科技的發展史中重要的里程碑整理於下：

1928	*英國科學家辛恩 (E. H. Synge) 提出近場光學顯微鏡 (SNOM) 的原理。
1932	*德國科學家魯斯卡 (Ernst Rusta) 在實驗室製造出第一部穿透式顯微鏡，使人類第一次可以在電子層次觀察世界。
1938	*德國科學家馮雅德納 (M. von Ardenne) 成功製作第一部掃描式電子顯微鏡 (SEM)，使人類能以電子掃描材料，並觀察其形貌。
1959	*1959 年 12 月 29 日，美國物理學家理查德·費曼在美國物理學年會上以《物質底層有大量空間》為題演講，他預言：未來的人類，有可能「將單個原子作為建築構件，在最底層空間建造任何物質」這是奈米科技最早的倡意。
1962	*日本九保亮五教授發表論文，提出「久保理論」，說明金屬顆粒在微細化之後，因量子效應產生的能階變化現象。
1972	*近場光學顯微鏡 (SNOM) 製作成功。 *東京大學本田建一教授與博士班學生藤嶋昭發現，以光照射二氧化鈦電極可進行水的電解反應。此為著名的「本多－藤嶋效應」。
1974	*東京理科大学谷口紀男教授在國際生產技術會議首次提出奈米科

	技 (nano-technology) 的概念。
1982	<p>*IBM 的賓尼 (Gerd Binnig) 和羅雷爾 (Heinrich Rogrer) 設計並完成世界第一台掃描式穿隧式顯微鏡 (STM)，使人類第一次可以親眼觀察到原子。</p> <p>*自 1982 年「掃描隧道顯微鏡」發明後，便誕生了「0.1 至 100 奈米」長度為研究分子的技術，即「奈米技術」。它的最終目標是直接以「原子」或「分子」來建構具有特定功能的材料和產品，在某些性能上產生截然不同的變化，進而運用在訊息、交通、醫藥，食品、美容、紡織、環保等諸多領域。</p>
1984	*具有「自淨」功能的奈米粉體在德國研製成功。
1986	*美國科學家德瑞斯勒 (Eric Drexler) 在其著作【創造的工具】(Engines of Creation) 中提出分子機械製作物質或分子的概念。
1988	*「巨磁電阻效應」在法國被發現，奈米技術將引發一場全新的「微電子革命」。
1990	<p>*美國貝爾實驗室推出驚世傑作：「一個只有跳蚤般大小但五臟俱全的奈米機器人」。</p> <p>*IBM 公司艾曼登研發中心 (Almaden Research Center) 的科學家利用掃描式探針顯微鏡，在鎳金屬表面，以 35 個原子排列出「IBM」的字樣，寫出全世界最小的字。</p>
1991	*日本 NEC 公司研究員飯島澄男發現奈米碳管 (CNT)，這是世界最小的人造中空管。
1992	*日本開始著手研製進入人體血管進行手術的「微型機械人」。
1996	*具有「高可見光透射率」和「強紅外線反射性質」的「奈米膜」在美國研製成功。
1997	*東京大學藤嶋昭教授提出以光觸媒做「光清淨革命」的概念，掀起光觸媒的風潮。
1998	*128GB 單電子電晶體的室溫控制實驗成功。
2000	<p>*美國推動國家奈米科技計畫 (National Nanotechnology Initiative)，大力投入奈米科技之研發。</p> <p>*我國國科會自然處開始推動奈米材料尖端研究計畫。</p>

2001	* 中國大陸將維生素E經「奈米改性」後，成功推出奈米保養護膚產品。同年科學家將元素硒「零價化」後，大幅降低毒性反應，利於大量使用，且更進一步將硒「奈米化」，奈米硒可穿透人體組織，讓細胞直接吸收利用，奈米技術必將引發一場全新的「生命革命」。
2002	* 第一屆國際奈米科技展覽會於日本幕張召開。 * 我國工業研究院正式成立跨院所之奈米研究中心，積極與國內大學合作，並大力推動奈米科技產業。國科會主導之奈米國家型科技計畫正式推動。

1-2 奈米微粒之應用[1]

奈米微粒的尺寸一般比生物體內蛋白質、病毒、紅血球、抗體、細胞等小，故奈米級材料及其特性在生醫方面提供了一個新的領域。

應用奈米技術製成之奈米金屬和奈米生物材料具有許多令人驚奇的特性。例如，奈米金屬的毒性低，其感測特性和彈性模數（elastic modulus）可接近正常的天然生物組織，使細胞在其表面生長，並具有修復組織的功能。在醫學領域中，某些奈米材料，如做為藥物載體（drug carrier）或診斷試劑（diagnostic reagent）等的奈米材料是一種多分散系統，或是膠體分散系統。其中，分散相顆粒的大小尺度為奈米級。利用奈米技術將生物材料製成奈米級的膠體顆粒，或製成超微小裝置或奈米器件等，可用做藥物載體、醫用材料、醫用設備等，這在醫藥領域是一項新的革命。

1-2-1 奈米微粒用於眼科藥物的載體

眼科常用的滴眼劑在眼部給藥後，由於刺激等原因，眼部大量產生淚液，以致藥液迅速被清除，藥液在眼部的作用時間極短；另一方面，一般水性介質中的藥物在眼部也難以穿過角膜（corneal）而進入眼內，使得眼藥液的治療效果差。且水性介質中的藥物還可經由淚管等進入全身，產生一些毒副作用（toxic side effect）。奈米微粒做為眼科藥物的載體，其表面具有一定的黏附性，可使藥物在眼部滯留時間增長，減少淚液對之清除效果，有時還可以增加藥物的穩定性；另外，奈米微粒大多採用高分子化合物，具有相當之親脂（lipophilic）性，比較容易透過角膜而進入眼內，使房水和角膜組織中藥物濃度增加，有利藥物對眼部之治療效果[2、3]。

1-2-2 金奈米微粒在 DNA 方面的檢測[4、5]

金微粒尺寸隨著其大小之改變，光學顏色會因量子效應之關係而產生頻移現象，依序為黃、橘（100 nm）、綠（50 nm）、深紅（13 nm），且形狀不同，會有顏色變化。當金微粒尺寸小至 10 nm 以下時，其表面活性大增，化學活性發生具變，且無毒性。故奈米金微粒常被用來做為

生化用途，例如美國西北大學的莫金（Mirkin）博士所帶領之研究團隊就發明了許多用於偵測 DNA 的奈米金球。

方法之一是用到分子識別法的互補性（complementary）。製備兩組表面含單股寡糖核苷酸（oligonucleotide）探針之奈米金微粒，其中一組奈米金其表面之單股寡糖核苷酸與標定基因（DNA）的前端互補。當兩組奈米金微粒與標定基因混合時，由於互補關係而形成網狀結構，類似凝集效應，其溶液顏色會由紅色轉變為藍色，可做為 DNA 之檢測。

另外，還可利用上述固定有探針之奈米金微粒搭配電極做為電子式標定 DNA 的感測器和搭配光學掃描器的掃描式 DNA 感測器。電子式 DNA 感測器的原理是以一單股寡核苷酸（探針）鍵結於奈米金球，另一股則固定於有蝕刻出微小電極之矽板上。接著，將標定 DNA 與含探針奈米金微粒帶入兩電極中的溝槽內，使其結合後，在加入含硝酸銀的顯影劑處理。由於金的觸媒活性，會使銀產生還原反應而沉積在金表面。當沉積量大增時，兩電極間形成通路，即可藉由電阻大小之改變而偵測得標定 DNA。掃描式 DNA 感測器的原理則是搭配一傳統的光學掃描器進行偵測，由於銀的沉積會顯出黑色，利用掃描偵測所得之色彩深

淺不同的結果，以灰階加以比較，就可區分出樣品間濃度的高低。掃描式 DNA 感測器的敏感度較高，且對於樣品的量要求也較低。

由於奈米微粒具有大比表面積、高表面活性，以及大表面活性能使其與氣體物質相互作用強等原因，故奈米微粒對周圍環境十分敏感，如光、熱（溫度）、氣流體、溼度等，因此可做為各種的感測器。

1-2-3 奈米碳管在高靈敏度氣體偵測器上的應用[6]

美國史丹福大學的研究人員研發一種由單壁奈米碳管(single-walled carbon nanotube, SWCNT)做成的高靈敏度氣體偵測器陣列。這種偵測器是先在鉬(Mo)金屬電極陣列上欲成長碳奈米管的區域塗佈上觸媒(catalyst)，接著，再以化學氣相沉積法(CVD)於塗佈之區域成長奈米碳管，最後再根據所要偵測的氣體種類，於碳奈米管表面鍍上一層高分子聚合物，以增加偵測器之靈敏度。目前，此種新型的電子偵測器已可偵測出濃度低於 100 億分之 1 以下的有毒氣體，以往如此低之濃度只能靠光譜分析來度量，非常不實用。研究人員相信，可將其做成「電子鼻」，用來偵測各種氣體，那就相當輕便。

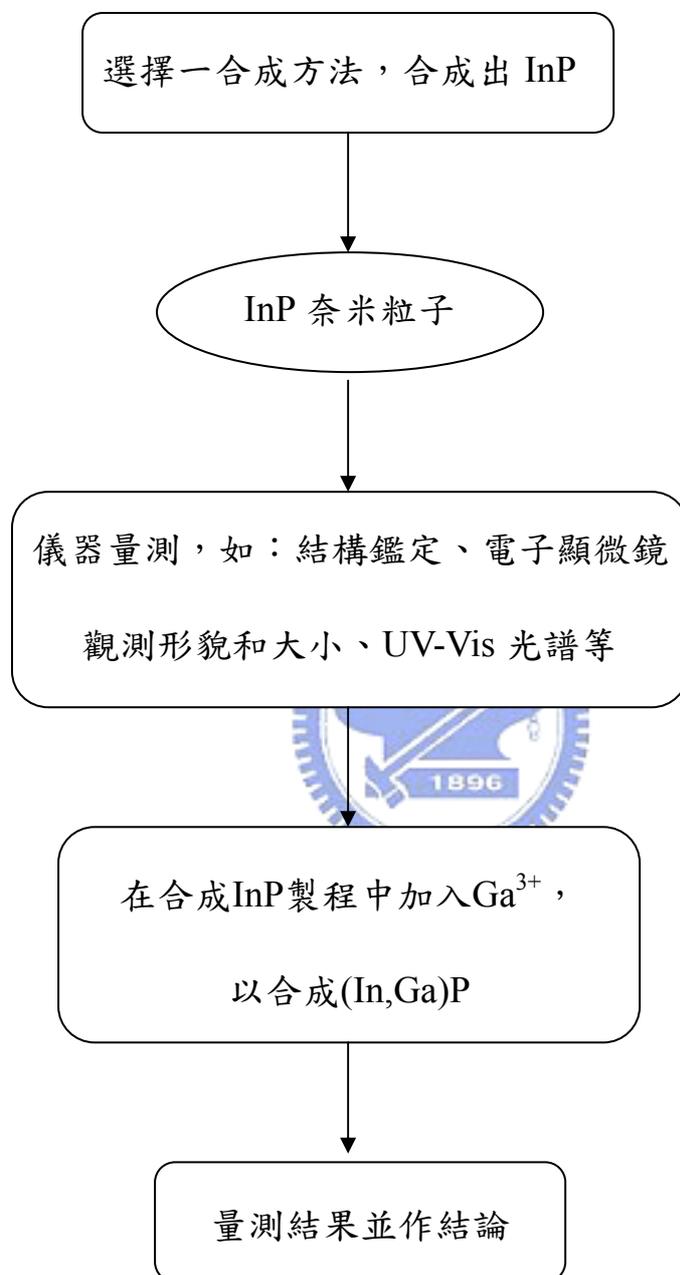
1-3 研究動機與目的

由上述介紹可知奈米粒子之應用非常廣泛，但國內於此方面的起步較晚，主要在 1998 年國家型奈米計畫推動後才逐漸投入人手進入研究 [3]。發光性的奈米粒子包含了三五（III-V）族與二六（II-VI）族的半導體粒子，之前的研究著重在 II-VI 族的材料，所以本論文嘗試建立 III-V 族奈米材料的合成方法。

如表 1 所示，III-V 族材料之激子波爾半徑（excitonic Bohr radius）大於 II-VI 族，且具有共價性鍵結和直接能隙之電子結構[28, 33]，因此被期望有更顯著的量子侷限效應（quantum confinement effect），使其在光電電池（photovoltaic cells）、螢光生物標定（fluorescent biological labels）、發光二極體（light-emitting diodes）、量子點雷射（QD lasers）等方面都有極佳之發展潛力。

本論文以磷化銦（InP）奈米粒子之合成法為探討主題，如：水熱法、去鹵素矽化合物合成法等，主旨在於比較各合成法所製得的奈米材料發光特性之異同，進而於奈米 InP 中摻雜 Ga^{3+} ，以觀測其在發光特性上的變化。

1-4 實驗架構



第二章 奈米材料之特性及製備

本章主要說明奈米材料因尺寸急遽縮小，因而產生了一些效應，如：體積效應、表面效應，以及簡介材料之製備方法，大致上分為物理法和化學法。

當材料粒徑逐漸縮小時，將表現出粒子尺寸效應、表面效應及內外交互作用力之改變，故在物理及化學性質上，如聲、光、電、磁、熔點、燒結溫度及催化性質會與塊狀材料有顯著的差異。現將奈米粒子之各種效應簡述如下：[7]



2-1 表面效應

當物質內部的原子或分子，受到來自周圍的原子或分子各方向相等之作用力，會保持平衡狀態。但物質表面之原子或分子，由於受到內部原子或分子單方向的淨作用力，因而使得外部之原子或分子具有較高的能量，稱為表面能量。

當粒徑小至奈米尺寸時，暴露於表層之原子數相對於粒子的總原子數比例大為增加，比起內部，粒子表面之原子或分子的配位數小，而化學鍵屬於不飽和狀態，表面能量高於內部，故奈米粒子表面活性大於塊狀材料[8]。表 2 所示為粒徑遞減時，表面原子數比率隨之增大的情形；

表 3 顯示隨著粒徑減小，表面積與表面能量隨之增大，以致影響到吸附性質、催化性質與化學性質、熔點與燒結溫度、成品機械性質等，使其截然不同於塊狀材料。

表面效應影響催化與化學性質之原因在於奈米粒子具有高比率的表面原子，可充分發揮吸附作用，且其表面不完全鍵結比率甚高，表面佈滿階梯狀結構，此結構具有高表面能之不安定原子，這一類原子極易與外來原子吸附鍵結，因而加強或改變催化活性與選擇性。另外，造成熔點與燒結溫度改變之原因在於奈米粒子的組成原子數較少，表面原子處於不安定的狀態，使其表面晶格振幅較大，所以具有高表面能。當固體有異方向結晶時，因固態原子不能移動，無法像液體以改變形狀來減小表面能量，導致表面能量因結晶型態不同而有差異。此外，由於凡得瓦力及大量表層原子強化粒子間的黏合性，結晶結構可能改變。因為奈米粒子具有高表面能，且其極大的表面積使晶粒界面擴散係數（grain boundary diffusivity）為塊狀材料的數百倍，因此奈米粒子易於低溫下燒結；且隨著粒徑變小，晶格比熱、熔點與燒結溫度隨之下降，表 4 即為金屬奈米粒子的熔點和燒結溫度與塊狀材料之比較。

2-2 尺寸效應

當材料尺寸很大時，可視為由無限多個原子組成，但當尺寸小至由

數千個原子組成時，其物性往往隨之改變，此種因尺寸縮小所產生的變化稱之為粒子尺寸效應[9]。粒子尺寸效應所導致的物性改變可發生於磁性、電學、光學、及化學鍵性質，其中光學性質的改變是由於奈米粒子粒徑小至光波長時，光反射率下降，成為光吸收體，而粒徑越小，其紫外光—可見光（UV-Vis）光譜中所對應之吸收峰往短波長之方向位移，而呈現所謂「藍位移（blue-shift）」的現象。奈米粒子之粒徑遠小於光波長，且表面原子的不安定性可能與入射光產生複雜的交互作用，如磷光、螢光、拉曼散射等。

2-3 奈米粒子間之交互作用

由於奈米粒子的表面與內部距離極短，除粒子內層原子與外層原子互相影響之外，粒子間的交互作用力不僅發生於表面，更擴及到粒子內部。雖然表面或界面的特有現象大幅影響粒子的特性，但是實際上我們對粒子所做之分析與檢測乃是針對整體的奈米粒子粉體，所以仍需考慮粒子間的交互作用力對粒子特性所造成的影響[10]。

2-4 製備方法

奈米粒子的製備大致可分成物理法或細分化法（breaking-down process），及化學法或生長法（building-up process）。物理法製程前後的化學組成沒有改變，類似以機械將固體微細化，最常用的方式是藉由氣

相沈積控制粒徑與晶相。化學法是從離子、原子、分子，以核生成、成長兩過程作成粒子，此法可經由改變粒子之生成條件而控制粒徑分佈與粒子型態，亦可合成核殼等多層結構之粒子。物理法有氣相冷凝法、機械球磨法、物理粉碎法、熱分解法、超臨界流體法等；化學法有化學氣相沈積法、溶膠凝膠法、微乳液法、聚合物接枝法、化學沈澱法、水熱合成法、電弧電漿法、聲化學法等[7]。現分述如下：

2-4-1 物理法

(1) 氣相冷凝法 (gas condensation method)

利用真空蒸發、加熱、高頻感應等方式，使原料氣化或形成粒子體，然後驟冷。此合成法純度高、結晶組織好、粒徑可調控，但技術設備要求高。

(2) 物理粉碎法

機械粉碎、電火花爆炸等方法得到奈米粒子。此法操作簡單、成本低，但產物純度低、粒徑分佈不均勻。

(3) 機械球磨法 (mechanical ball milling)

利用球磨，控制適當條件得到純元素、合金或複合材料之奈米粒子。此法操作簡單、成本低，但產物純度低、粒徑分佈不均勻。

(4) 熱分解法 (thermal decomposition)

利用高溫的方式，分解複合物以製備奈米複合材料，例如在真空下，以 300°C 的高溫熱分解複合物 $\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{H}_6 \cdot (\text{CoCCo}_4)_2$ ，可得到含有 Co_2C 奈米微粒的非晶矽複合材料。

2-4-2 化學法

(1) 化學氣相沈積法 (chemical vapor deposition method)

利用金屬化合物之蒸汽之化學反應合成奈米材料。此法產物純度高，粒徑分佈窄。

(2) 溶膠凝膠法 (sol-gel method)

金屬化合物經溶液、溶膠、凝膠而固化，再經低溫處理合成出奈米粒子。此合成法的反應物種多，產物顆粒均勻，過程易於控制，適合氧化物和 II-VI 族化合物之製備。

(3) 乳液法 (emulsify method)

二種互不相溶之溶劑在表面活性的作用下形成乳液，在微泡中經成核、聚結、團聚、熱處理後得到奈米粒子。此法粒子的單分散和介面性好，II-VI 族半導體奈米粒子多用此法製備。

(4) 化學沈澱法 (chemical precipitation)

將沈澱劑加入到鹽溶液中反應後，將沈澱熱處理得到奈米粒子。其法簡單易行，但純度低，顆粒半徑大，適合製備氧化物。

(5) 水熱合成法 (solvothermal)

主要原理在於溶劑因高溫、高壓而達到臨界點時，提高對固體物質的溶解度，達到加速反應之效果，提供了製備一維奈米材料的新路徑。利用此法製備奈米線的優勢在於許多材料在達到臨界點時皆可溶解，因此水熱法適用於製備任何固體材料之奈米材料。此法的缺點是產率低、純度低、線材尺度不一、所使用的有機溶劑會破壞環境。



第三章 文獻回顧

本章特別針對三五族奈米材料之化學合成方法作簡單回顧，並進一步闡述 InP 奈米微粒常用合成法之原理。

3-1 三五族奈米材料之製備

合成三五 (III-V) 族奈米材料的方法大致上有下列幾種[11]：

(1) 在規則排列的奈米孔洞內成長法

1989年MacDougall等人[12]首先使用化學蒸氣滲透法 (chemical vapor infiltration)，三甲基鎔和磷氣體在沸石孔洞裡反應生成GaP。1998年Agger等人[13]採用氣相的金屬有機氣相沉積 (MOCVD) 系統，在MCM-41沸石孔洞中合成出InP粒子。在這些反應中使用之前驅物不容易處理，且需在高溫生長；雖然後來Parala[14]提出在低溫下用單一前驅物合成GaN，並獲得成功，但此種合成法仍有其缺點，如：合成之奈米粒子大小取決於孔洞大小，而且奈米粒子一旦生成便無法從基質主體 (host matrix) 中分離出來等。

(2) 固態置換反應 (solid-state metathesis) (又稱為雙取代反應)

固態置換反應利用金屬鹵化物與 sodium pnictide 放熱反應，以製備塊狀半導體材料之簡易方法[15]。此法的缺點在於反應溫度高達 900°C，

危險性高，且產生少量雜質。以相同方式，也可合成出結晶性奈米材料，例如：1999年 Qian 等人[16]利用水熱法合成出 III-V 族量子點，此製程特點在合成溫度低，和鋅金屬所產生之還原氣氛。利用水熱法，配合不同的反應物和溶劑，可合成出奈米 InP、GaSb、GaN 等材料[16-18]。

2001年錢逸泰教授團隊[19]在室溫下以 InCl_3 、 KBH_4 與黃磷為起始物，利用高能量之超音波輻射4小時，可合成出9nm之InP。然而，使用水熱合成法所得之產物的品質，遠比不上用有機金屬所合成之產物的品質。

(3) 去鹵素矽化反應 (dehalosilylation) (又稱有機金屬合成法)

1989年Barron與Wells [20,21]的研究首先利用有機金屬在溶液當中成功合成出III-V族奈米材料。在反應物的選擇上，採用金屬鹽，例如 InCl_3 代替毒性大且具有危險性之烷基金屬；而第五族的矽化物，如 $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ 較磷氣體適合用於溶液合成反應。Alivisatos [22]曾採用 GaCl_3 和 $\text{As}(\text{SiMe}_3)_3$ 在quinoline中反應生成GaAs。

去鹵素矽化反應是少數能在溶液中製備出銻與第三族元素化合物奈米粒子之方法[23]，例如：甲苯中以 GaCl_3 與 $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ 反應，可得粒徑為20-30 nm奈米粒子。

(4) 單一前驅物分子之分解

單一前驅物是一個分子包括了所需要合成之半導體材料的成分，metal-pnictide鍵也在適當的位置。Douglas等人[24]利用Cp*InCl₂和LiP(SiMe₃)₂製備得[Cp*(Cl)In(μ-P(SiMe₃)₂)]₂，隨後於醇類中加熱而成功合成InP cluster。Wells等人利用GaCl₃和As(SiMe₃)₃在室溫下反應先生成AsCl₃Ga₂，最終合成出奈米GaAs[25]。這種方法之發展較去鹵素矽化反應晚的原因在於：單一前驅物分子係由有機金屬前驅物反應而形成，較起始物安定許多；相對來說，在合成III-V族材料上也較容易。儘管使用單一前驅物較方便，但其熱分解所需之溫度高達410°C，且需靜態真空，而所得的結晶性產物往往包含了大量的雜質（高達20%，不純物來自前驅物中的鹵素）；另外，利用這種合成法所得材料表面也無法有良好的包覆效果。

(5) 溶液-液固相法 (solution-liquid-solid method, SLS)

SLS法是利用有機金屬前驅物，如烷基金屬，與磷或砷氣體在有機溶劑中熱分解，以產生奈米粒子之懸浮溶液。圖 1 為示意圖，其機制類似大眾所熟知的氣液固生長法 (vapor-liquid-solid, VLS)：在固體、液體介面上粒子因過飽和而引發III-V族材料的成長，可用來製備InP、InAs、GaAs或Al_xGa_{1-x}As奈米線[26,27]。

3-2 InP 奈米粒子之製備

3-2-1 有機金屬合成法

Nozik等人[28–30]最早提出在溶液中合成高品質的III-V族量子點之方法，後來Alivisatos等人[31,32]加以改良，整個製程可視為去鹵矽化反應結合包覆劑Trioctylphosphine oxide (TOPO)，利用有機金屬前驅物在強配位溶劑中所合成。金屬前驅物（例如： InCl_3 ）與TOPO或Trioctylphosphine (TOP)反應形成錯合物，為一不均勻之反應物，使之與silylated pnictide（通常是 $\text{E}(\text{SiMe}_3)_3$ ， $\text{E}=\text{As}, \text{P}$ ）於 265°C 反應數天，然後利用極性不同之溶劑，將所得到的奈米結晶粒子分離出來。

InP奈米粒子之合成可追溯至1994年Nozik團隊發表之文獻[28]，先用 InCl_3 與草酸鈉反應生成之氯化草酸銦（chloro-indium oxalate）錯合物，在室溫下與 $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ 形成InP的前驅物，利用TOPO或TOP試劑加以表面包覆，在高溫下即可合成穩定保存數個月之久的奈米粒子。之後，Alivisatos等人[31]加入界面活性劑修飾表面以及選擇性粒徑之分離步驟，進一步改良製程，而得到2–5 nm粒徑分布窄之InP量子點。Nozik研究團隊也研究不同的金屬鹽類（包括了 InCl_3 、 InF_3 、chloro-indium oxalate）與草酸形成錯合物，此均可合成結晶性之InP奈米粒子之良好起始物[33]。此種方式可成功製備InP、InAs、GaP以及二價化合物 GaInP_2 ，

其尺寸在2—8 nm範圍。

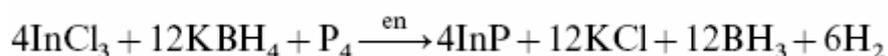
上述合成，往往要花費3—7天，而且所製得的奈米粒子因為粒徑分布範圍大，其特徵吸收峰不明顯而不易被測得。因此，Peng等人[34]改良此製程，使用價格較低廉之octadecene (ODE) 代替TOPO或TOP並縮短反應時間到3—4小時，最後得到的粒子（粒徑 $3.1 \text{ nm} \pm 4.7\%$ ）與以前的合成法所得之粒子經過繁雜之粒徑分離步驟，粒徑分布結果相近。

此外，可利用tris-(dimethylamino)phosphine ($\text{P}(\text{NMe}_2)_3$) 為磷之來源製備InP奈米粒子[35]，其中以TOPO/TOP為包覆試劑，此法可得到半徑約6.4 nm大小之粒子。



3-2-2 水熱法

相較於有機金屬合成法之溫度需在 $260-300^\circ\text{C}$ 之間，而固態置換反應雖可在低溫時形成奈米InP，但仍需經高溫退火之步驟方能製得結晶性產物，水熱法則方便許多。1999年Xie等人[17]指出目前合成InP最低之溫度為 80°C 。上述報導利用硼氫化鉀在有機溶劑中可還原金屬鹽類之特性，製備奈米InP，其反應式如下：



由於乙二胺可使硼氫化鉀溶解，也能使黃磷分散於其中，促使反應物間接觸面積變大，對於在低溫下進行之反應有很大的幫助。在 80°C 下

所合成之產物，由其XRD圖譜上半高寬推算其粒徑約11.3 nm，而在160 °C下所製得產物粒徑推算約20 nm。比較TEM觀測之結果，由XRD圖譜上半高寬推算出來的粒徑較小，以160°C來看，TEM底下產物呈棒狀，半徑150 nm，長度超過1500 nm。

之後Qian 等人[19]利用超音波振盪合成InP奈米晶粒，此合成法的優點在於不需要在無氧、無水之嚴峻的環境下，相反地，有一點水份反而有益，且研究發現 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 比 InCl_3 更合適、產率更高。2004年Qian 等人[36]在氨水溶液中加入介面活性劑，可合成出球狀或棒狀之InP奈米粒子。



3-2-3 其他方法

另一種合成係採兩步驟，第一步先合成 Na_3P ，第二步再利用 Na_3P 與 InCl_3 反應生成InP，相關之研究已發表於Wells[37]、Qian[38]、Khanna[39]、Xie[40]等人的論文。

一般合成 Na_3P ，最常使用鈉鉀合金或鈉金屬，在碳氫化合物溶劑中與黃磷反應[38,41-44]。Peterson的報導指出可利用三氯化磷與鈉金屬，在甲苯中反應製備 Na_3P [45]。

1994年Kher等人[37]利用固態置換反應，先合成出 Na_3P ，再使之與氯化鎘反應生成GaP。在第二步中使用diglyme為溶劑，此為多配位之分

子，可避免氯化鎘之聚合，以產生奈米級晶粒。以此邏輯，延伸出Xie等人的實驗[38]，利用相似之配位分子（Monoglyme，DME），以水熱法合成InP奈米粒子。另外，在二甲基甲醯胺（N,N-Dimethylformamide，DMF）中反應，也能製備InP奈米粒子。



第四章 實驗方法

本研究所使用之藥品名稱、純度、簡稱，與所使用儀器作簡單之介紹，最後詳述各個合成法之步驟。

4-1 實驗藥品

1. 氯化銦 (Indium trichloride)

結構式： InCl_3

純度：99.999 %

分子量：221.18

製造廠商：Strem

2. 氯化鎔 (Gallium chloride)

結構式： GaCl_3

純度：99.999 %

分子量：176.03

製造廠商：Strem

3. 三(三甲矽)磷 (Tris-(trimethylsilyl phosphine))

結構式： $\text{P}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$

縮寫： $\text{P}(\text{TMS})_3$

純度：98 %

分子量：250.54

製造廠商：Acros

4. 棕櫚酸 (Palmitic acid)

結構式： $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$

縮寫：PA

純度：99 %

分子量：256.43

製造廠商：ICN Biomedicals

5. 1-十八烯 (1-octadecene)

結構式： $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$ 縮寫：ODE 純度：90 %

分子量：252.48 製造廠商：Acros

6. 己烷 (n-Hexane)

結構式： $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 分子量：86.18

工業級溶劑蒸餾除水後備用

7. 甲醇 (Methanol)

結構式： CH_3OH 純度：99.9 %

分子量：32.04 製造廠商：TEDIA

8. 丙酮 (Acetone)

結構式： $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 純度：99.98 %

分子量：58.08 製造廠商：TEDIA



9. 鈉 (Sodium)

原子式：Na

分子量：23.0 製造廠商：Acros

10. 三溴化磷 (Phosphorus tribromide)

結構式： PBr_3 純度：98 %

分子量：270.70 製造廠商：Lancaster

11. 硼氫化鉀 (Potassium borohydride)

結構式： KBH_4 純度：98 %

分子量：53.93 製造廠商：Acros

12. 乙二胺 (Ethylene diamine)

結構式： $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ 純度：99 %

分子量：60.10 製造廠商：TEDIA

13. 乙醇 (Ethanol)

結構式： $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 純度：99.5 %

分子量：46.07 製造廠商：NASA

14. 甲苯 (Toluene)

結構式： $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ 純度：99.8 %

分子量：92.14 製造廠商：TEDIA



蒸餾除水之後備用

15. 二甲氧基乙醚 (2-methoxyethyl ether, 又稱為 Diglyme)

結構式： $(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ 純度：99 %

分子量：134.18 製造廠商：Acros

蒸餾除水之後備用

16. 1,2-二甲氧基乙烷 (1,2-Dimethoxyethane, 又稱為 Monoglyme)

結構式： $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$ 縮寫：DME 純度：99.9 %

分子量：90.12

製造廠商：Fisher Scientific

蒸餾除水之後備用

17. 十二基胺 (Dodecylamine)

結構式： $C_{12}H_{25}NH_2$

縮寫：DDA

純度：98 %

分子量：185.35

製造廠商：Acros

18. 三辛基磷 (Trioctylphosphine)

結構式： $P(C_8H_{17})_3$

縮寫：TOP

純度：97 %

分子量：370.60

製造廠商：Aldrich

19. 油酸 (Oleic acid)

結構式： $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$

縮寫：OA

分子量：282.46

製造廠商：Showa

20. 硬脂酸 (Stearic acid)

結構式： $CH_3(CH_2)_{16}COOH$

縮寫：SA

分子量：284.49

製造廠商：Lancaster



4-2 儀器設備與原理

(1) 紫外—可見光光譜儀 (UV-Visible spectrophotometer)

紫外及可見 (UV-VIS) 光譜的波長範圍常指可見光區與鄰近之紫外光區部分，當輻射光源被分子所吸收使電子狀態改變，得到一寬丘狀吸收帶，吸收帶的丘頂位置為最強吸收波長 (λ_{\max}) 可供多項研究利用。我們的儀器為日本Hitachi製造，型號為U-3010，掃描波長由 190nm至 1000nm。

(2) 螢光光譜儀 (Spectrofluorimeter)

美國 Jobin Yvon-Spex Instruments S. A. Inc.公司所製造之 Spex Fluorolog-3 螢光光譜儀，配備有 450W 氙燈與 Hamamatsu Photornics 所製造 R928 型光電倍增管為偵測器，掃描波長範圍為 200 nm 至 1000 nm。

光致發光 (photoluminescence, PL) 光譜是將激發光能量必須大於材料的能隙照射在樣品上，對半導體材料而言，在吸收此激發光能量後，價帶中的電子會激發至導電帶中上，價帶上則產生一電洞，形成電子—電洞對(electron-hole pair)，由於庫倫力的吸引，使電子—電洞對以激子的形式存在。在沒有外來光子的情形下，激子具有一定的生命期，電子會與電洞輻射性的復合放出光子。PL 光譜可以顯示出材料的優劣性，例如：樣品的不均勻度、雜質分布以及缺陷(defects)等。一個較理想

的晶體，其 PL 光譜是呈現半高寬較窄、峰值較尖銳的曲線。

(3) X 光繞射儀 (X-ray Diffractometer)

X光繞射係由高速電子撞擊金屬靶所產生，當X射線照到晶體材料時會產生繞射現象，由繞射角度之差異即可判斷晶體結構是否有發生變化。得到圖譜之後，利用JCPDS資料庫對樣品做定性之比對。

X光繞射儀為德國 Bruker axs 所製造，型號為 D8 Ad 之 X 光繞射儀，靶材為銅靶，功率為 2.2KW。利用 40kV 的操作電壓，加速電子撞擊銅靶以激發銅原子，經單光晶體分光，使之產生波長為 1.5405 Å 之 X 射線。操作電流為 40 mA，掃描範圍之 2θ 值為 10 至 80 度，掃描模式為 $2\theta/\theta$ ，掃描速率為每分鐘 20 度。

(4) 掃描式電子顯微鏡 (Scanning electron microscope, SEM)

主要是利用電子源所發出的電子束，經加速電壓加速電子衝撞試片表面，使表面分子與電子束作用產生二次電子 (secondary electron)、吸收電子 (absorbed electron)、透射電子 (transmitted electron) 等等，這些訊號經過偵測器 (detector) 收集，放大器 (amplifier) 放大之後成像。由於 SEM 是利用電子束撞擊試片表面來成像，因此試片若是非導體，則需要在表面鍍上一層金或鉑以避免充電效應 (charging effect) 之發生 [46]。本論文所使用之儀器為 JEOL 6330F。

(5) X 光能譜分析儀 (Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS)

其原理是將電子打在樣品表面，藉表面元素上所激發出的X光光譜可定性、定量地鑑定元素[45]。本論文所使用的電子顯微鏡為JEOL JSM-5200，EDS為Oxford model：6111，每個樣品打4個點，每個點收集180秒。

(6) 穿透式電子顯微鏡 (Transmission electron microscope, TEM)

根據電子與物質作用所產生的信號，穿透式電子顯微鏡分析主要偵測的資料可分為三種： 1. 擷取穿透物質的直射電子(Transmitted Electron) 或彈性散射電子(Elastic Scattering Electron)成像。 2. 作成電子繞射圖樣(Diffraction Pattern, DP)，來作微細組織和晶體結構的研究。 3. 搭配 X 光能譜分析儀(EDS)或電子能量散失分析儀(Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS)作化學成分分析。

TEM 的解像能力主要與電子的加速電壓(亦即波長)和像差(Aberration)有關。加速電壓愈高，波長愈短，解析度也愈佳，同時因電子動能增高，電子對試片的穿透力也增加，所以試片可觀察的厚度也能相對增加，但是一昧地提昇加速電壓(目前可達到 1 MeV)，容易對所觀察的試片造成原子移位(Atomic Displacement)的損傷。

應用到半導體材料研究方面，穿透式電子顯微鏡分析具有以下的優

點：1. 在Morphology & Topography觀察方面，對材料結構有敏銳的分辨力。2. 藉著電子繞射圖樣分析，在試片觀察時擁有方向感，利用可傾斜的試片基座，可以變化電子的入射角度，從不同的晶軸方向(Zone Axis)來確認晶體結構(FCC，BCC，HCP等)或化學組成 (WSi_x ， $TiSi_x$ ， $x=1$ ， 2 等)。3. 對有限厚度內($< 5000\text{\AA}$)的多層次結構能得到重疊影像，可以應用於商用產品分析。

儀器型號為 JEOL JEM-2000FXII，高解析電子顯微鏡 (HRTEM)，製造商為 JEOL，型號 3000F。



4-3 實驗步驟

4-3-1 固態置換反應

1. 取蒸餾過之甲苯 30 ml 加入到雙頸瓶中，再加入 41 mmol 切小塊之鈉塊，在氮氣下冰浴中快速攪拌。
2. 加入 7 mmol 三溴化磷，反應 12 分鐘。
3. 移至油浴，加熱到 100-120°C，在 110°C 左右產生黑色固體。
4. 持續迴流加熱 16-17 小時，冷卻至室溫，於冰浴下攪拌。
5. 另外製備 7 mmol 氯化銻溶解於 30 ml diglyme，在氮氣下攪拌 2 小時，用針筒吸取溶液打入上面之溶液，於冰浴下反應 30 分鐘。
6. 冷卻至室溫，再於油浴中迴流加熱 17 小時。
7. 冷卻，於氮氣下加入 100 ml 去離子水攪拌 15 分鐘，再於空氣下攪拌 15 分鐘。
8. 抽氣過濾得沉澱物，並用去離子水和丙酮清洗，真空抽乾得紅褐色粉末。

4-3-2 水熱法

1. 秤取 2.5 mmol 紅磷、1.25 mmol 氯化銻、7.5 mmol 硼氫化鉀到鐵弗龍之 antoclave 內。
2. 緩慢加入乙二胺約至 8 分滿，並置於 160°C 之高溫爐內反應 16 小時。

3. 冷卻至室溫，將鐵弗龍容器內容物抽氣過濾得沉澱物，並用乙醇和去離子水清洗，真空抽乾得灰黑色粉末。

4-3-3 使用非配位性溶劑進行去鹵素矽化反應

1. 秤取 0.104 mmol InCl_3 、0.316 mmol PA、9.38 ml ODE (共 7.5g) 加入三頸瓶內，以磁石攪拌，加熱到 100-120°C，溶液呈澄清。
2. 利用幫浦抽氣，通入氫氣，重覆上述步驟 1 次，在氫氣下加熱至 300°C。
3. 在手套箱內，秤取 0.052 mmol $\text{P}(\text{TMS})_3$ 與 ODE (共 2g) 均勻混合。
4. 用注射器吸取 $\text{P}(\text{TMS})_3$ 溶液，在 300°C 快速打入 InCl_3 溶液中，顏色變成灰黑色。
5. 將溫度降到 270°C，停留 4-5 分鐘。
6. 加入甲醇和丙酮，去除未反應之反應物以及副產物，離心取得灰黑色沉澱，取出上層溶液繼續處理。
7. 加入甲醇，使奈米粒子沉澱，離心得灰黑色沉澱物，重複上述步驟 4 次，將沉澱物收集於真空抽乾。

4-3-4 以 DDA 和 TOP 為包覆劑進行去鹵素矽化反應

1. 手套箱內秤取 1.58 mmol InCl_3 、2.5 ml TOP 於三頸瓶內。

2. 以磁石攪拌，在氫氣下，加熱到 100-120°C 長達 4 小時。
3. 冷卻之後，抽氣、通氫氣，重複此步驟一次。
4. 在氫氣下，注射 1.37 mmol $P(TMS)_3$ 於瓶內，均勻混合，溶液呈橘黃色。
5. 取 6.2 ml DDA 於另一個三頸瓶中，在氫氣下，以磁石攪拌，加熱至 T_1 ($T_1 = 150、180、240^\circ C$)。
6. 定溫之後，抽氣、通氫氣，重複此步驟一次。
7. 抽取 $InCl_3/P(TMS)_3$ 溶液，在氫氣下，打入三頸瓶，以磁石攪拌，定溫於 T_1 ，於不同時間抽取溶液，觀察其 UV-Vis 圖之變化。
8. 4 小時後，溫度上升至 T_2 ($T_2 = 210、240$ 與 $270^\circ C$)，維持於該溫度約 22 小時，再抽取溶液測量 UV-Vis 光譜。
9. 冷卻之後，加入甲苯混合均勻，再加入甲醇，振盪混勻，離心取得灰黑色沉澱。
10. 重複上述步驟 4 次，得到沉澱物。

4-3-4-1 製備 $Ga_{0.2}In_{0.8}P$ 奈米粒子

1. 手套箱內秤取 1.26 mmol $InCl_3$ 、0.3 mmol $GaCl_3$ 、2.5 ml TOP 並置入三頸瓶內。
2. 在氫氣下，以磁石攪拌，於 100-120°C 加熱 4 小時。

3. 冷卻之後，抽氣、通氫氣，重複此步驟一次。
4. 在氫氣下，注射 1.37 mmol $P(TMS)_3$ 於上述三頸瓶內，加以攪拌均勻混合，此時溶液呈橘黃色。
5. 取 6.2 ml DDA 於另一個三頸瓶中，在氫氣下，以磁石攪拌，加熱至 $180^{\circ}C$ 。
6. 定溫之後，抽氣、通氫氣，重複此步驟一次。
7. 抽取 $InCl_3/P(TMS)_3$ 溶液，在氫氣下，注入三頸瓶，以磁石攪拌，定溫於 $180^{\circ}C$ 持續 4 小時。
8. 升溫至 $210^{\circ}C$ ，維持溫度約 22 小時，此時溶液呈暗紅色。
9. 冷卻之後，加入甲苯混合均勻，再加入甲醇，振盪混勻，離心取得沉澱。
10. 再用己烷回溶，加入甲醇使奈米粒子沉降，再離心取得沉澱。重複上述步驟 3 次，得到沉澱物。

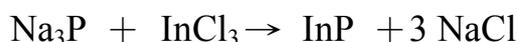
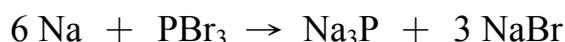
第五章 結果與討論

本章主要討論以四種製程合成奈米 InP 之可行性，並深入討論實驗之決定性因素。

5-1 固態置換反應合成奈米 InP

本研究首先嘗試以氫化鋁鋰 (LiAlH_4) 與紅磷反應，看是否能生成 Li_3P ，再使之與 InCl_3 反應生成 InP。但文獻[45]指出鋰金屬活性比鈉或鉀金屬為低，與磷反應的速率也較慢，在 130°C 反應 15 小時只消耗了 2/3 的鋰金屬，因此以類似之反應嘗試合成 PLi_3 無法成功，故改用鈉金屬與三溴化磷反應產生 Na_3P ，再與 InCl_3 反應得 InP。

這樣的反應機制已有文獻發表，Kher 等人曾利用鈉鉀合金與黃磷在甲苯中進行固態置換反應，製得 $(\text{Na/K})_3\text{P}$ ，再加入 $\text{GaCl}_3/\text{diglyme}$ ，迴流加熱 2 天，成功合成 GaP 奈米晶粒[37]。以此原則，我們利用同樣的溶劑—toluene 和 diglyme，嘗試合成 InP。本實驗與文獻不同之處在磷的來源，本研究改用危險性低的三溴化磷，鈉鉀合金以鈉金屬取代，此外 GaCl_3 換成 InCl_3 以製備 InP。其反應方程式為：



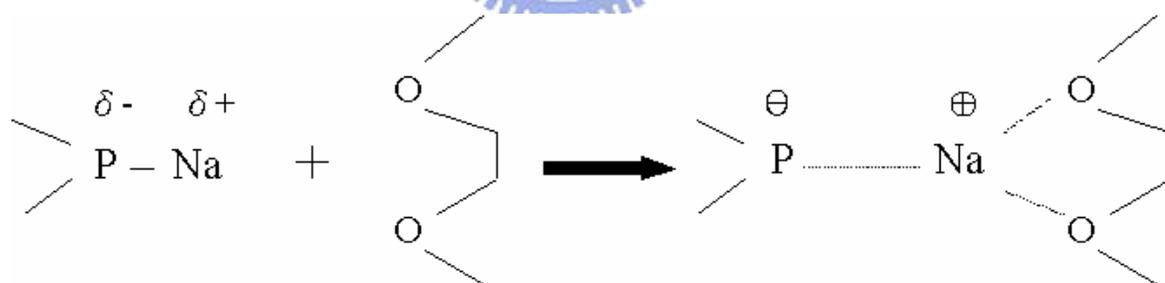
在第一步驟 Na_3P 生成反應中，Xie等人提到芳香族溶劑是生成 Na_3P 的必要條件[38]，如甲苯、苯都是常用的溶劑，而且甲苯的沸點也很合適；另外，本研究所使用之三溴化磷，極性不大，可溶於甲苯，故甲苯為最佳的選擇。

Peterson等人曾利用鈉金屬與黃磷合成 Na_3P [45]，其中有幾項重要之因素：(1) 鈉金屬即使在沸點以上，也不會完全反應，因此鈉塊在溶液中的分散度極其重要，所以此實驗必須在快速攪拌下進行。(2) 鈉和黃磷必須在 100°C ，於溶劑中至少攪拌4小時，才能完全反應。(3) 選擇溶劑。本合成實驗係將鈉塊於甲苯中快速攪拌之下，加入三溴化磷與之反應，在 100°C 迴流加熱16小時，在此條件之下應該能夠完全反應，且其外觀為黑色固體，加水反應形成氣體 PH_3 ，和鹼性氫氧化鈉的反應，也能證實的確有 Na_3P 生成。(例如： $\text{Na}_3\text{P} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PH}_3 + 3\text{NaOH}$)

實驗發現，假如鈉金屬莫爾比過量（或氯化銻莫爾比過量），不容易得到產物 InP ，反而會有銻金屬被還原出來，在粉末XRD的圖譜上會有銻金屬之訊號（見圖2、3）。另外，文獻上有報導利用水熱法，將鈉金屬與黃磷於 150°C 反應5小時可得 Na_3P ，我們也嘗試以水熱法，將鈉金屬與三溴化磷於相同溫度下反應相同時間，但卻無法得到黑色的 Na_3P ，也許在我們的系統中無法達到完全由惰性氣體組成之氣氛的要求。

在第二步驟中，所使用之glyme溶劑，可以斷裂鹵化物雙體的鍵結，與金屬產生離子性之鍵結[35]。例如DME (monoglyme) 係為一雙牙基之醚類分子，可與第13族鹵化物螯合形成錯合物。螯合所產生之立體結構上的障礙，對於奈米粒子之成長有侷限之效果。此外，Peterson[42]也提到溶劑對烷基化 Na_3P 有很重大的影響，在碳氫化合物的溶劑中， Na_3P 的反應活性很小；而在碳氫化合物與glyme混合溶劑中， Na_3P 的反應活性變大；而於純glyme中時， Na_3P 的反應活性會很大。此乃因glyme分子相較於碳氫化合物具有較高的介電係數和溶解陽離子之能力

(cation solvating power)，致其能夠克服phosphide之晶體晶格能量 (crystal lattice energy)，進而極化 $\text{Na}-\text{P}$ 鍵。圖示如下：



若能於合成 Na_3P 之後移除甲苯溶劑，則對於第二步反應應該有正面的幫助。

然而在實際上卻無法達到，因為 Na_3P 分散於甲苯中，使得去除溶劑的困難度增加，只能移除掉一部份之溶劑，這也可能導致粒徑不夠小、產物性質不佳。

5-1-1 晶相結構鑑定

如圖4所示，XRD晶相結構鑑定之結果顯示反應物為立方InP(JCPDS No. 32-0452)，但其結晶性不佳，故所得之訊號不強。此反應不夠完全應與上述原因有關。另外，在EDS之結果中，也顯示出In和P之訊號，在圖5中，8~9 keV範圍是Cu、Zn的背景訊號，1 keV以下有C、O的訊號，C來源有碳膠和分析物，而O來源為分析物。

5-1-2 電子顯微鏡觀測結果與分析

產物懸浮於辛烷中，滴於二氧化矽之矽晶圓上，以掃描式電子顯微鏡觀測，由圖6可看出其粒徑分佈範圍相當大（80-160 nm），且形狀不一，並呈現聚集，此表示合成出來的產物品質不好，也不夠穩定。故此合成方法雖可得純相InP，但產物的粒徑大於其波爾半徑，以致無法觀測其量子侷限效應。

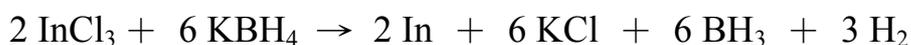
5-2 水熱法合成奈米InP

Qian與Yan所發展的水熱法製程[16,17]，都是以黃磷為磷的來源，但黃磷活性大，在空氣中自燃的特性使實驗的危險性增加許多；同時它也無法購得，故以紅磷取代黃磷，測試此合成方法之可行性。

本實驗所使用之溶劑—乙二胺，為雙牙基分子，可與陽離子螯合形成錯合物；跟上述的glyme溶劑功用相似，常被用來製備奈米線等材料。Yan等人指出選擇乙二胺的原因在於可使硼氫化鉀溶解，也能使黃磷分散於其中[17]；若換成苯，則會因為硼氫化鉀的溶解度差，而根本無法進行反應。由此可知，溶劑對於InP奈米晶粒之形成扮演重要的角色。紅磷為黃磷的同素異形體，雖溶解度不高，但亦能分散溶於乙二胺當中，故本研究選擇乙二胺為溶劑。

5-2-1 晶相結構鑑定

依照文獻[17]中之比例反應時，可得到InP之晶相，但也會有金屬銻雜相產生（見圖7）；在圖中實線之訊號為InP，而虛線之訊號為In。證明此產物的純度不高，因為紅磷在乙二胺中之溶解度低。於是加~3%過量之紅磷，使反應往生成InP方向進行，實驗結果由產物粉末之X光繞射圖（圖8）看出，其結晶性佳，雜相也變少了。推測其反應機制[17]為





當溶液中紅磷濃度低時，不足以與銦反應生成InP，會得到銦之訊號。當紅磷量增加或是硼氫化鉀量減少，將使第二步反應進行較完全，樣品中銦的訊號自然也隨之減弱。

上述反應證實，以活性較弱之紅磷取代黃磷，仍可成功合成奈米InP (JCPDS No. 32-0452)。但XRD圖譜上的訊號之半高寬很窄，可推論此產物粒徑很大，此可由Scherrer公式中訊號的半高寬值與粒徑大小成反比而得知。

5-2-2 電子顯微鏡觀測結果與分析

將粉末振盪溶於辛烷中，滴在二氧化矽之矽晶圓上，於掃描式電子顯微鏡底下觀測，可以看到產物粒徑很大，形狀不一，且聚集的情形非常嚴重（見圖9）。

5-2-3 後續的研究

由於黃磷無法在市面上購得，因此嘗試在實驗室中將紅磷轉換成黃磷。根據紅磷可在416°C昇華，冷卻形成黃磷的事實，我們將紅磷封於石英管中，於爐內加熱到450°C以上。實驗結果發現，溫度在500—600°C時，轉換的效率較高，但此反應的產率不好控制，紅磷加熱也會產生

黑磷，使得產物無法分離，所以仍舊無法得到純黃磷。

5-3 非配位溶劑進行去鹵素矽化反應

去鹵素矽化反應是目前常用的合成方法，可合成出品質佳的InP奈米粒子，能改善前述合成法之缺點。傳統的TOPO & TOP之製程，需時3—7天，而且以鍵結性之溶劑來進行反應時，得到的粒子粒徑範圍會比較大，可能無法觀測到其UV-Vis圖上的特徵吸收峰。因此文獻[34]提出以脂肪酸為配位基，ODE為非鍵結性之溶劑進行反應，此合成法最大的優點在於，不需經過繁複的清洗、離心分離粒徑大小不同之粒子這些後續的處理步驟，就能得到粒徑分佈狹窄之奈米粒子。且以ODE代替TOPO/TOP之後成本降低、較環保，而花費時間更是縮短到3—4小時。

本實驗參考此製程[34]，首先嘗試以醋酸銻為起始物，無論是增加反應劑量，或是增加配位基之比例，都無法離心得到沉澱物，且產物之溶液皆無UV-Vis特徵吸收（表5）。因此改用氯化銻為起始物，因為氯化銻離子性較大，可增加反應物在ODE中的溶解度，以提高產率。以氯化銻為起始物反應所得之產物，可離心得到黑色之沉澱，其XRD圖譜（圖10）可對應到cubic-InP之訊號。

改變配位基種類，以硬脂酸（stearic acid）或油酸（oleic acid）取代棕櫚酸（palmitic acid），在加熱至100-120°C皆可溶於ODE中，但油酸之

反應不會離心出沉澱。雖然硬脂酸和棕櫚酸的反應都可離心出沉澱物，但是以這二者為配位基，直接抽取產物的溶液仍然沒有UV-Vis特徵吸收（如表6所示）。

當改變棕櫚酸（PA）與 Indium 之莫耳比例時（表 7），曾嘗試 In / PA = 1 / 2、1 / 3、1 / 5、1 / 7 幾個條件，但只有在 In / PA = 1 / 3 時，才能離心取得灰黑色沉澱。

5-3-1 螢光光譜鑑定與分析

由上述結果可知，以氯化銦為起始物，棕櫚酸（PA）為配位基，In/PA = 1/3的情況下，經萃取分離之步驟可合成出InP奈米粒子。在實驗過程中，發現注入P(TMS)₃之後若顏色變成灰黑，離心分離也能得到沉澱物的話，則XRD應可以鑑定出InP相，但在UV-Vis光譜量測一直無法獲得InP之訊號（圖15）。

PL的量測發現以硬脂酸、油酸和棕櫚酸三者所得之產物溶液的PL光譜，在400-600 nm之間皆有很強的放射，並可能掩蓋InP之特徵峰，故去除這些包覆劑所帶來的干擾，是非常重要的。在CdTe系統中，經萃取分離之後[47]，可去除400-600 nm之間的PL放射（圖19），以同樣的萃取分離之步驟處理，在棕櫚酸反應之沉澱物上，也有類似之效果，雖不能完全除去包覆劑，但以能夠觀察到InP之放射峰，參見表6及圖16與18。

所得到之PL最佳激發為398 nm、放射峰為666 nm，與文獻之放射峰位置（~580 nm）比較，可知有紅位移現象，故所製得之粒徑較文獻大許多；但在硬脂酸系統中就無此效果（表6與圖17）。

5-3-2 晶相結構鑑定

將溶液清洗離心之後取得灰黑色沉澱物，將粉末乾燥，利用同步輻射中心量測（ $\lambda = 7.75\text{nm}$ ）粉末X-光繞射，見圖10顯示與cubic-InP之訊號相符（JCPDS No. 32-0452）。

5-3-3 電子顯微鏡觀測

將所得之灰黑色沉澱，振盪分散於甲苯中，取 $10\ \mu\text{l}$ 滴於銅網，送測 TEM。在加速電壓 160kV 之下，所觀測之影像如圖 20，粒徑大小約 11 nm。此粒徑的尺寸遠大於文獻值（3.1 nm），且接近其波爾半徑（15 nm），可能導致 UV-Vis 光譜無法測得其特徵吸收峰。

5-4 以DDA和TOP為包覆劑進行去鹵素矽化反應

鹵素矽化反應的反應機制牽涉很大能量屏障，使粒子成核非常緩慢，且粒子成核和成長期無法分開，粒徑分佈的控制相較於II-VI族非常的困難。一般而言，成核期產生之InP粒子通常為非晶型（amorphous），

必須經過250°C 高溫1-6天的退火，才能得到結晶性之奈米粒子。

Talapin等人曾指出以十二基胺 (DDA) –TOP為包覆劑[48, 49]，取代傳統的TOPO–TOP之包覆劑組合，所製備之InP粒子，其粒徑較小且分佈範圍也較窄。文獻中的實驗是在150°C成核，240°C成長，所得之InP粒徑在1.5–4.0 nm之間。

5-4-1 光譜量測結果與分析

本研究探討奈米InP最佳成核與成長溫度，首先在150°C、180°C、240°C分別打入P(TMS)₃形成核，分別在1小時與4小時抽取溶液偵測其UV/Vis光譜吸收，由圖21與22可看出在180°C下，UV/Vis之特徵吸收峰是最明顯的。因此將成核溫度固定在180°C，再探討成長溫度。180°C成核4小時之後，將溫度分別提高至210°C、240°C、270°C並退火22小時後，抽取溶液測其UV/Vis吸收光譜。從圖23可知210°C下所得UV/Vis之特徵吸收峰是最明顯的，故最佳成長溫度推定為210°C。

以365 nm波長激發所得PL光譜，可發現在460 nm附近有一強且尖銳放射峰（圖24），比對包覆劑DDA之放射訊號，可確定此為包覆劑之干擾。而600-800 nm處有很寬之放射峰，對照文獻[48, 49]應為InP之放射，也許因為反應物的量太多，無法很快速地注入溶液中以成核，使得粒徑範圍控制不易。再者，由圖24可知，以甲醇清洗愈多次，包覆試劑之訊

號就愈低，但在清洗前5次有線性減少之趨勢，5次之後變呈現不規則之關係，推測在5次清洗之後剩下之DDA訊號為鍵結InP表面之分子的訊號，無法清洗除去。

5-4-2 晶相結構鑑定及電子顯微鏡觀測

當成核溫度為180°C且成長溫度為210°C時，所成功合成的InP奈米粒子，以配置濃度 $10^{-6}\sim 10^{-7}$ M溶解於甲苯中。在穿透式電子顯微鏡底下，加速電壓為160 kV，測其電子繞射（Electron Diffraction）圖譜。利用

$d(\text{\AA}) = \frac{L(\text{mm}) \times \lambda(\text{\AA})}{r(\text{mm})}$ 之公式[50]，代入 $L = 80 \text{ cm} = 800 \text{ mm}$ 、電壓160 kV

換算得 $\lambda = 0.0285 \text{\AA}$ ，先量出第一圈繞射環距離中心之距離為 r_1 代入公式算出 $d_1 = 2.07 \text{\AA}$ ；再算出第二圈與第三圈所相對應之 d_2 、 d_3 值。同時將 d_1 、 d_2 與 d_3 整合，比對出此結構為立方晶型奈米InP。 d_1 、 d_2 、 d_3 分別對應於(220)、(311)、(422)三個晶面，如圖25所示。

以高解析穿透式電子顯微鏡（HRTEM）觀測分析，可算出奈米產物晶格常數（d-spacing）為 2.94\AA ，進一步證明其結構為立方晶相的-InP，見圖26和27。粒徑大小約為 $2.3\text{--}4.9 \text{ nm}$ （圖），較文獻值（ $1.5\text{--}4.0 \text{ nm}$ ）大一點。

5-5 以去鹵素矽化法製備奈米（Ga_{0.2}In_{0.8}）P

5-5-1 螢光光譜量測結果與分析

以DDA和TOP為包覆劑，重複上述的步驟，在 180°C 成核 4 小時，隨後在 210°C 成長 22 小時，所製備Ga_{0.2}In_{0.8}P奈米粒子。Micic曾指出因為奈米晶粒粒徑分布不夠窄，無法得到UV-Vis的吸收峰[29]。但在本研究中克服此一問題，順利得到UV-Vis的吸收光譜（圖 28），其吸收峰約在 540 nm (2.3 eV)，比對文獻[29]中所敘述Ga-In-P三元系統中，根據組成比率和成長溫度之不同，直接能隙（direct band gap）之範圍介於 1.7 到 2.2 eV，我們所製備之GaInP粒子UV-Vis吸收峰呈現藍位移的現象，此可證明其為奈米尺寸。另外，其PL之放射光譜圖 29（激發波長為 365nm），波長 500 nm左右的放射為表面包覆試劑之訊號，雖經過清洗但仍無法百分之百地去除，600—800 nm之間有很寬之放射，也許和摻雜的程度有關。

5-5-2 電子顯微鏡觀測與元素分析結果

將清洗過之樣品回溶於辛烷中，滴於二氧化矽之晶圓上，以掃描式電子顯微鏡配備元素分析儀偵測樣品組成元素，由圖 30 可知樣品內不僅有 Ga、In 和 P 三個目標元素，也有 Si、Cl 等反應物的元素存在。另外，在穿透式顯微鏡之下，也可得知 GaInP 粒子的分散度，雖有聚集的情形，但仍可以看出粒子分布的情形，其粒徑小於 10 nm（圖 31）。

第六章 結論

本研究嘗試以固態置換法、水熱法和去鹵素矽化反應（非配位性溶劑與配位性溶劑）四種製程合成 InP 奈米材料。

分析此四種製程所得產物，可歸納出下列結果：

(1) 固態置換法：鈉金屬與三溴化磷反應生成 Na_3P ，使之與氯化銦反應得 InP，產物晶相由 X 光繞射圖譜鑑定，但在掃描式顯微鏡下觀察得知其晶粒粒徑大小不一（80-160 nm）且有聚集之現象。

(2) 水熱法：此製程步驟簡單。取氯化銦、紅磷和硼氫化鉀在乙二胺之溶劑中， 160°C 下 16 小時反應便能得到奈米 InP，晶相可由 X 光繞射圖譜鑑定，但掃描式顯微鏡觀測結果顯示，其粒徑分布不均勻且呈現聚集。

(3) 以非配位性溶劑進行去鹵素矽化反應：氯化銦為起始物，棕櫚酸 (PA) 為配位基，其 $\text{In} / \text{PA} = 1/3$ 。在 ODE 溶劑中，與 $\text{P}(\text{TMS})_3$ 於 300°C 反應可得奈米 InP，亦可由 X 光繞射圖譜鑑定其晶相。產物經萃取離心後，可測得其 PL 特徵放射峰（666 nm），但 UV-Vis 光譜上沒有吸收峰，在穿透式電子顯微鏡底下觀測結果顯示其粒徑約 11 nm。

(4) 以配位性溶劑 (DDA 和 TOP) 進行去鹵素矽化反應：以氯化銦為起始物，DDA 和 TOP 為表面包覆劑，於 180°C 注入 $\text{P}(\text{TMS})_3$ 形成 InP

核，4 小時後溫度提高至 210°C 使之成長 22 小時，此產物溶液可測得其 UV-Vis 和 PL 之吸收與放射峰。利用穿透式顯微鏡之電子繞射，可計算其 d-spacing 值，結果都可證明其結構為立方晶相。

上述四種方法都可成功合成出立方奈米 InP，但固態置換法和水熱法所得產物的品質遠不及去鹵素矽化法。去鹵素矽化反應又分以非配位性與配位性溶劑（本論文採用 DDA 與 TOP 之組合）兩種製程。雖然兩製程皆可得到 InP 奈米級粒子，但以配位性溶劑為包覆劑之製程所得產物，可測得 UV-Vis 與 PL 光譜，故為較佳之方法。以此法將 Ga 摻雜至 InP 晶格中，也可得到相似光譜，並由 EDS 數據證實可成功合成(In,Ga)P 奈米粒子。

綜合上述結果，本研究已建立一系列合成奈米 InP 與(In,Ga)P 之方法，後續的研究將可進一步探討其應用在光電電池、螢光生物標定、發光二極體、量子點雷射之潛力。

參考文獻

- [1] 盧永坤，奈米科技概論，滄海書局，台灣，2005
- [2] Losa, C. *et al. J Pharm Pharmacol* 1991, 3, 548
- [3] Pilor C. *et al. A Pharm Rev* 1996, 13, 31115
- [4] Mirkin, C. A. *Inorg Chem* 2000, 39, 2258
- [5] Mirkin, C. A.; Letsinger, R. L.; Taton, T. A. *Science* 2000, 289, 1757
- [6] 馬振基，奈米材料科技，全華科技圖書公司，台灣，2003
- [7] 黃靜萍，水溶性發光量子點之製備與其在生化檢測系統之應用，國立交通大學碩士論文，台灣，2005
- [8] 莊萬發，超微粒子理論應用，復漢出版社，台灣，1995
- [9] 蘇品書，超微粒子材料技術，復漢出版社，台灣，1999
- [10] 周靜怡，II-VI 族半導體奈米晶粒(量子點)之合成與光學性質分析，國立交通大學碩士論文，台灣，2003
- [11] Green, M. *Current Opinion in Solid State and Material Science* 2002, 6, 355
- [12] MacDougall, J. E.; Eckert, H.; Stucky, G. D.; Herron, H.; Wang, Y.; Moller, K.; Bein, T.; Cox, D. *J Am Chem Soc* 1989, 111, 8006

- [13] Agger, J. R.; Anderson, M. W.; Pemble, M. E.; Terasaki, O.; Nozue, Y. *J Phys Chem B* 1998, *102*, 3345
- [14] Parala, H.; Devi, A.; Rogge, W.; Birkner, A.; Fischer, R. A. *J Phys IV* 2001, *11*, 473
- [15] Treece, R. E.; Macala, G. S.; Rao, L.; Franke, D.; Eckert, H.; Kaner, R. B. *Inorg Chem* 1993, *32*, 2745
- [16] Qian, Y. *Adv Mater* 1999, *11*, 1101
- [17] Yan, P.; Xie, Y.; Wang, W.; Liu, F.; Qian, Y. *J Mater Chem* 1999, *9*, 1831
- [18] Li, Y.; Wang, Z.; Duan, X.; Zhang, G.; Wang, C. *Adv Mater* 2001, *13*, 145
- [19] Li, B.; Xie, Y.; Huang, J. X.; Liu, Y.; Qian, Y. T. *Ultrason Sonochem* 2001, *8*, 331
- [20] Wells, R. L.; Pitt, C. G.; McPhail, A. T.; Purdy, A. P.; Shafieezad, S.; Hallock, R. B. *Chem Mater* 1989, *1*, 4
- [21] Healy, M. D.; Laibinis, P. E.; Stupik, P. D.; Barron, A. R. *J Chem Soc Commun* 1989, 359
- [22] Olshavsky, M. A.; Goldstein, A. N.; Alivisatos, A. P. *J Am Chem Soc*

1990, *112*, 9438

[23] Schulz, S.; Martinez, L.; Ross, J. L. *Adv Mater Opt Electron* 1996, *6*, 185

[24] Douglas, T.; Theopold, K. H. *Inorg Chem* 1991, *30*, 594

[25] Wells, R. L.; Hallock, R. B.; McPhail, A. T.; Pitt, C. G.; Johansen, J. D. *Chem Mater* 1991, *3*, 381

[26] Trentler, T. J.; Hickman, K. M.; Goel, S. C.; Viano, A. M.; Gibbons, P. C.; Buhro, W. E. *Science* 1995, *270*, 1791

[27] Markowitz, P. D.; Zach, M. P.; Gibbons, P. C.; Penner, R. M.; Buhro, W. E. *J Am Chem Soc* 2001, *123*, 4502

[28] Míćić, O. I.; Curtis, C. J.; Jones, K. M.; Sprague, J. R.; Nozik, A. J. *J Phys Chem* 1994, *98*, 4966

[29] Míćić, O. I.; Sprague, J. R.; Gurtis, C. J.; Jones, K. M.; Machol, J. L.; Nozik, A. J.; Giessen, H.; Fluegel, B.; Mohs, G.; Peyghambarian, N. *J Phys Chem* 1995, *99*, 7754

[30] Míćić, O. I.; Nozik, A. J. *J Lumin* 1996, *70*, 95

[31] Guzelian, A. A.; Katari, J. E. B.; Kadavanich, A. V.; Banin, U.; Hamad, K.; Juban, E.; Alivisatos, A. P.; Wolters, R. H.; Arnold, C. C.; Heath, J. R. *J*

Phys Chem 1996, 100, 7212

[32] Guzelian, A. A.; Banin, U.; Kadavanich, A. V.; Peng, X.; Alivisatos, A.
P. Appl Phys Lett 1996, 69, 1432

[33] Nozik, A. J.; Micic, O. I. Colloidal Quantum Dots of III-V
Semiconductors. In *Handbook of Nanostructured Materials and
Nanotechnology*; Nalwa HS, Ed.; Academic Press: New York, 2000, Vol. 3,
p 427

[34] Battaglia, D.; Peng, X. *Nano Lett* 2002, 2, 1027

[35] Matsumoto, T.; Maenosono, S.; Yamaguchi, Y. *Chem Lett* 2004, 33,
1492



[36] Wei, S.; Lu, J.; Yu, W.; Qian, Y. *J Appl Phys* 2004, 95, 3683

[37] Kher, S. S.; Wells, R. L. *Chem Mater* 1994, 6, 2056

[38] Xie, Y.; Wang, W.; Liu, X.; Qian, Y. *Chinese Sci Bull (CSB)* 1996, 41,
1964

[39] Khanna, P. K.; Eum, M. S.; Jun, K. W.; Baeg, J. O.; Seok, S. *Mater Lett*
2003, 57, 4617

[40] Gao, S.; Lu, J.; Zhao, Y.; Chen, N.; Xie, Y. *Eur J Inorg Chem* 2003,
1822

- [41] Qian, X. F.; Xie, Y.; Qian, Y. T.; Zhang, X. M.; Wang, W. Z.; Yang, L. *Materials Science and Engineering B* 1997, 49, 135
- [42] Qian, X. F.; Zhang, X. M.; Wang, C.; Wang, W. Z.; Qian, Y. T. *Mater Res Bull* 1998, 33, 669
- [43] Gao, S.; Cui, D.; Huang, B.; Jiang, M. *J Cryst Growth* 1998, 192, 89
- [44] Gu, Y.; Guo, F.; Qian, Y. T.; Zheng, H.; Yang, Z. *Mater Res Bull* 2002, 37, 1101
- [45] Peterson, D. J.; Logan, T. J. *J Inorg Nucl Chem* 1966, 28, 53
- [46] 曾勝群，利用丙烯酸電漿聚合法對雙軸延伸 PTFE表面改質之研究，私立中原大學碩士論文，台灣，2002
- [47] Yu, W. W.; Wang, Y. A.; Peng, X. *Chem Mater* 2003, 15, 4300
- [48] Talapin, D. A.; Rogach, A. L. et al. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 2002, 202, 145
- [49] Talapin, D. A. dissertation February 2002
- [50] Williams, D. B.; Carter, C. B. *Transmission electron microscopy*, Plenum Press, New York and London 1996

表 1 II-VI 族和 III-V 族化合物之常數列表[11]

Compound	Band gap (eV)	Dielectric constant, (ϵ)	Electron effective mass ($*m_e$)	Hole effective mass ($*m_h$)	Bohr exciton diameter (Å)
CdS	2.42	5.7	0.165	0.8	47.2
CdSe	1.74	6.1	0.13	0.6	60.4
CdTe	1.44	7.2	0.14	0.35	76.2
AlSb	1.6	11.0	0.09	0.4	158.5
GaP	2.24 (indirect)	11.1	0.35	0.5	57.0
GaAs	1.35	13.2	0.068	0.5	233.4
GaSb	0.67	15.7	0.05	0.23	404.58
InP	1.27	12.4	0.067	0.65	216.1
InAs	0.36	14.6	0.022	0.41	740.1
InSb	0.165	17.7	0.014	0.4	1384.9



表 2 立方體粒子的大小及表面原子比率[8]

一邊的原子數	原子數	表面原子數的比率
100	1000000	5.88 %
50	125000	11.5 %
20	8000	27.0 %
10	1000	48.8 %

表 3 銅粒子粒徑與表面能量比率[9]

粒徑大小	一克原子中的 粒子數	一個粒子中的 原子數	表面積(cm^2)	表面能量(erg)
5nm	5.69×10^{19}	1.06×10^4	8.54×10^7	1.88×10^{11}
10nm	7.12×10^{18}	8.46×10^4	4.27×10^7	9.4×10^{10}
100nm	7.12×10^{15}	8.46×10^7	4.27×10^6	9.4×10^9
$1 \mu\text{m}$	7.12×10^{12}	8.46×10^{10}	4.27×10^5	9.4×10^8
$100 \mu\text{m}$	7.12×10^9	8.46×10^{13}	4.27×10^4	9.4×10^7
$1000 \mu\text{m}$	7.12×10^6	8.46×10^{16}	4.27×10^3	9.4×10^6

表 4 金屬奈米粒子的熔點與燒結溫度[8]

性質	奈米粒子 (粒徑)	塊狀金屬
熔點	Au (3nm) 900K In (4nm) 370K	1300K 430K
燒結溫度	Ni (20nm) $\sim 200^\circ\text{C}$ W (22nm) $\sim 1100^\circ\text{C}$	$> 700^\circ\text{C}$ $> 2000^\circ\text{C}$

表 5 以醋酸銦為起始物之實驗參數及結果

樣品名	0205	0215	0226
醋酸銦	0.1 mmol	0.1 mmol	0.3 mmol
棕櫚酸 (PA)	0.3 mmol	3 mmol	0.9 mmol
In / PA	1 / 3	1 / 30	1 / 3
ODE	6.2 ml	6.2 ml	18.6 ml
100-120°C 加熱完外觀	透明微黃	透明微黃	混濁黃色
加熱至 300°C 之外觀	黃色、些許混濁	暗黃色	透明黃色
離心之沉澱物	無	無	些許黑色固體
UV 特徵吸收峰	無	無	無



表 6 改變配位基種類之實驗參數及結果

樣品名	0405-OA	0405-SA	0404
配位基種類	油酸	硬脂酸	棕櫚酸
mmoles of 氯化銦	0.104	0.109	0.104
mmoles of 配位基	0.312	0.313	0.316
In / 配位基	1 / 3.0	1 / 2.9	1 / 3.0
100-120°C 加熱完外觀	透明黃色	透明黃色	透明黃色
加熱至 300°C 之外觀	深黃色	深黃色	深黃色
UV 特徵吸收峰	無 (圖 11)	無 (圖 13)	無 (圖 15)
PL 最佳激發/吸收波長(nm)	396 / 446 (圖 12)	369 / 425 (圖 14)	396 / 442 (圖 16)
萃取離心之沉澱物	無	灰黑色	灰黑色
沉澱物之 PL $\lambda_{ex} / \lambda_{em}$ (nm)		412 / 446 (圖 17)	536 / 569 (圖 18)

表 7 改變棕櫚酸比例之實驗參數及結果

樣品名	0502	0423	0424	0425
In / 棕櫚酸	1 / 2	1 / 3	1 / 5	1 / 7
mmoles of 氯化銦	0.104	0.208	0.208	0.208
mmoles of 棕櫚酸	0.207	0.632	1.04	1.456
100-120°C 加熱完外觀	澄清，未全部 溶解	澄清	澄清，未全部 溶解	澄清，未全部 溶解
加熱至 290°C 之外觀	深黃色，有沉 澱物	黃色	深黃色，有沉 澱物	深黃色
離心之沉澱物	無	灰黑色	少許、咖啡色	無
UV 特徵吸收峰	無	無	無	無

