

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫  成果報告  
v 期中進度報告

由奈米組件建構三維人造晶體的光電特性與量子態控制 (II)

**Photoelectric properties and quantum control of three-dimensional artificial  
crystals assembly from a variety of nanometers building blocks (I)**

計畫類別：v 個別型計畫  整合型計畫

計畫編號：NSC 95-2112-M-009 -031 -MY2

執行期間：95 年 08 月 01 日至 96 年 07 月 31 日

計畫主持人：黃中堯

共同主持人：

計畫參與人員：

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)：■精簡報告 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- 赴國外出差或研習心得報告一份
- 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、  
列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權，一年二年後可公開查詢

執行單位：國立交通大學光電工程研究所

中 華 民 國 96 年 5 月 31 日

## 中文摘要

(關鍵詞：自組裝、奈米組件、量子點、電荷傳導、光放射、螢光閃爍)

此三年期計畫之主要目的在發展各式奈米組件構裝出之新型多功能材料和研究其光電特性。

本年度我們探討：(一) 新奇自組裝矽量子點奈米結構多功能材料與其元件應用。實驗證實此新型材料之特性源自矽奈米晶粒與奈米孔隙氧化矽之介面所產生之電偶極矩極性排列。以此材料作為光偵測元件之光偵測範圍至少涵蓋 350nm 至 1000nm，且具備光電流放大功能。(二) 攙雜 ZnO 奈米微晶所產生之鐵電性液晶分子束縛效應，發現攙雜 ZnO 奈米微晶之鐵電性液晶分子各官能基具有更一致之場致方向變化。(三) 可改善光電轉換效率之奈米科技，本研究發現幾個奈米結構材料體系可分別提昇電荷傳遞與發光效率。(四) CdSe 量子點自組裝於 PS-b-P4VP 段式高分子奈米區塊的螢光閃爍現象，發現 CdSe 量子點自組裝於 PS-b-P4VP 段式高分子奈米區塊內，其光激能量可能耦合交換而呈現集體間歇放射現象，在三、四個頻率處有明顯之信號飄動。

## Abstract

(Keyword : self assembly、nano building block、quantum dot、charge transport、light emission、fluorescent blinking)

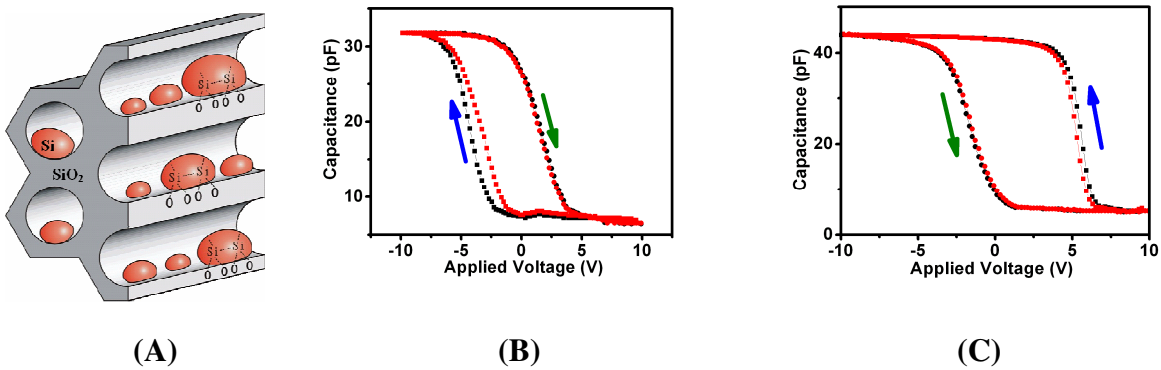
The main objective of this project aims to study the optoelectronic properties of artificial crystals assembling from a variety of nano building blocks.

In this report, we present the following four interesting results: (1) a novel multifunctional nanostructured material with Si quantum dots (QDs) embedded in a mesoporous silica matrix. Our experiment verifies that the material properties can be attributed to a polar alignment structure lying at the interfaces of the one-side bonded Si QDs and the mesoporous silica. A MOS structure with an insulation layer of the Si QDs embedded mesoporous film was fabricated to reveal an optical responsivity ranging from 350 nm to 1000nm with an appreciable current gain. (2) Molecular binding effect resulting from a doping of ZnO nanocrystals in surface stabilized ferroelectric liquid crystal (SSFLC). The molecular binding effect yields a factor of 2.5 enhancements in the optical transmittance of the *nc*-ZnO-doped SSFLC and a more concerted reorientation of the molecular fragments. (3) Enhanced electro-optical response from engineered architectures with self assembling nanotechnology. Three nanostructured material systems were shown to be able to yield enhanced charge transport and enhanced light emission separately. (4) Collective fluorescent blinking from ordered *nc*-CdS constituents in the PV4P nanodomains of PS-b-P4VP copolymer. The *nc*-CdS QDs embedded in the nanodomains were found to be resonantly coupled and yield fluorescent emission with significant power spectral density at certain fluctuation frequencies.

此多年期計畫之目的在發展各式奈米組件構裝出之新型多功能材料和研究其光電特性。本年進度與成果簡要報告如下：

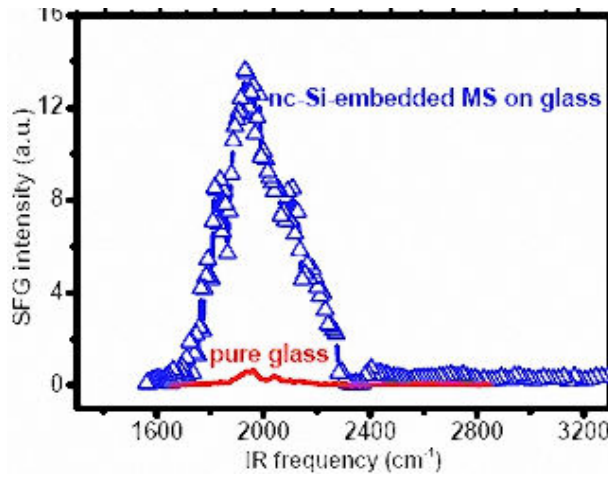
### (I) 新奇自組裝矽量子點奈米結構多功能材料與其元件應用<sup>1</sup>

低介電係數矽基多孔材料(mesoporous silica, MS)是深次微米積體電路技術的新型核心材料。此系列材料不但能自組裝成有序結構，其奈米孔洞亦可提供合成量子點所需之局限空間。圖一A所示為此系列奈米結構材料之示意圖。具備適當動能的高密度電漿可有效的進入奈米孔洞內於側壁合成半邊鍵結之半導體量子點三維陣列，形成巨觀之極性排列結構。此半導體與氧化物極性半邊鍵結排列結構呈現類鐵電性之遲滯(hysteretic)記憶性能(圖一B)，其CV曲線(capacitance-voltage characteristics)與一般源自電荷捕獲(charge trapping)過程或完全填滿奈米孔洞之半導體量子點薄膜之CV曲線(圖一C)完全相反。顯示此特殊之類鐵電性遲滯曲線源自半邊鍵結之介面極性層。



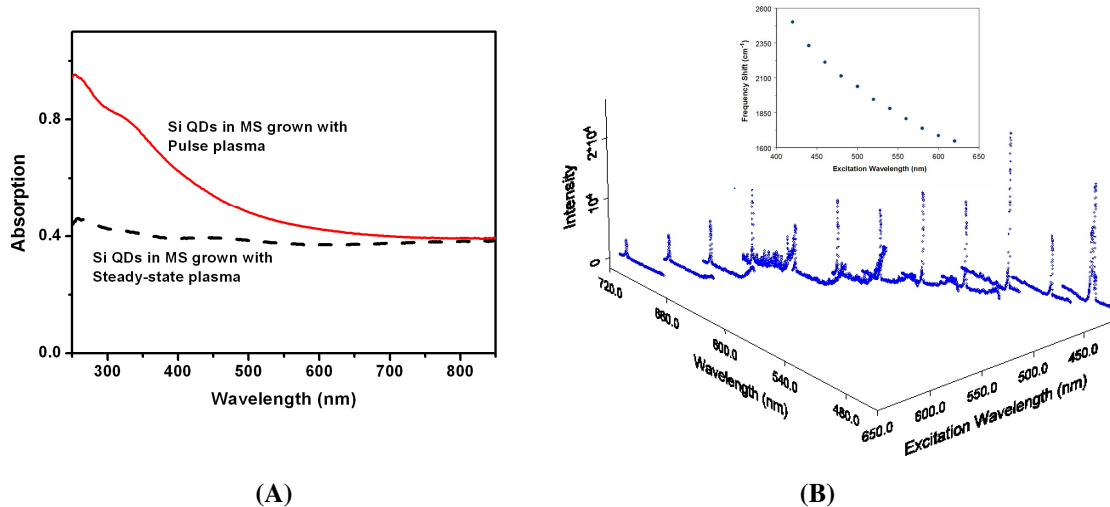
**Fig. 1:** (A) 以高密度電漿在矽基奈米氧化物孔洞內壁合成半邊鍵結之半導體量子點三維陣列示意圖；(B) 奈米孔洞內壁半填滿狀態之鍺半導體量子點三維陣列的 CV 曲線；(C) 奈米孔洞內壁全填滿時之鍺半導體量子點三維陣列的 CV 曲線。上述樣品薄膜成長於 p-型矽晶片上，並在樣品薄膜上表面與矽晶片下表面鍍上金屬電極。

光和頻振動光譜技術屬第二階非線性光學過程，其信號不會由具反轉對稱結構之材料產生。由於光和頻振動光譜技術包涵紅外光共振過程，故此技術具表面靈敏性與分子鑑別性。我們以光和頻振動光譜技術研究此半邊鍵結之介面極性層結構，發現如圖二所示之和頻振動光譜，在 $2000\text{cm}^{-1}$ 紅外頻率處呈現光和頻振動光譜譜峰，顯示此介面極性層極可能具有Si-H或Si-OH鍵之極性非反轉對稱排列。此光和頻振動光譜譜峰涵蓋範圍相當寬，顯示此鍵結之種類(species)與環境具非均勻性(inhomogeneous broadening)。



**Fig. 2:** 以高密度電漿在矽基奈米氧化物孔洞內壁合成半邊鍵結之半導體量子點三維陣列 薄膜之光和頻振動光譜。入射532 nm之可見光與紅外光束和產生之和頻光束均為p-極化方向。樣品薄膜成長於玻璃基片上。

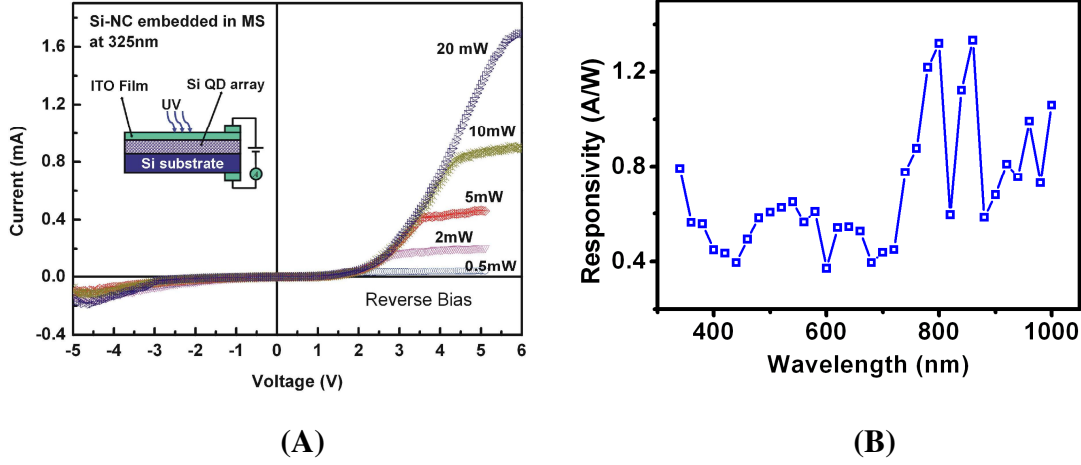
此介面極性層之鍵結環境非均勻性亦反映在光吸收頻譜。圖三A所示為以高密度脈衝電漿在奈米孔洞內合成半邊鍵結之矽量子點三維陣列薄膜之吸收光譜，顯示其吸收帶從750 nm至短於250nm。以窄頻寬之皮秒雷射光束激發此薄膜，可見與激發波長有關之 Stokes Shifted光信號。波長平移量從 $2500\text{cm}^{-1}$  @  $\lambda_{\text{exc}}=425\text{ nm}$ 遞減至 $1600\text{cm}^{-1}$  @  $\lambda_{\text{exc}}=625\text{ nm}$ ，顯示相當強之光激電子與聲子耦合作用。在和頻波長(500 nm)附近之Stokes Shifting波長平移量約為 $2000\text{cm}^{-1}$ ，與圖二之光和頻振動光譜穩合，顯示可用圖三B之光激光譜技術以激發波長標示(labeling)奈米孔洞內之特定矽量子點並反映其鍵結狀況。



**Fig. 3:** (A) 以高密度電漿在矽基奈米氧化物孔洞內壁合成半邊鍵結之矽量子點三維陣列薄膜之紫外-可見光吸收光譜；(B) 以可調波長窄頻寬皮秒雷射光束激發此薄膜，所產生之Stokes Shifted光譜。嵌入圖總結測得波長下移量與激發光束波長之關係。

此自組裝矽量子點多功能材料除可用於非揮發記憶元件外，亦具備廣譜性光偵測功能。利用圖四A鑲入圖所示之簡易雙接點MOS元件結構，在反向偏壓下之光偵測功能範圍至少從350nm至1000nm。在無入射光時，反向偏壓下許多電子可存在於矽基片與多孔隙量子點薄膜介面。只有非常少數載子會流過多孔隙量子點薄膜絕緣層，導致極低之暗電流。當有適當頻率之光子入射時，載子可從電洞基態( $E_h^0$ )躍遷至電子基態( $E_e^0$ )或電子激發態( $E_e^*$ )。在反向偏壓電場驅動下，此光激電子可穿墜過多孔隙量子點薄膜絕緣層，而達ITO電極。光激電洞則被量子點與多孔隙氧化層之介面態(interface states)捕捉，而進一步降低電子之穿墜能障高度，導致位於矽基片與多孔隙量子點薄膜介面處之大量電子注入ITO電極，形

成光激電流之放大增益作用。由於矽量子點在三維空間之緊密堆疊，圖四B之光反應頻譜在長波長區域呈現中間能帶(intermediate bands)共振現象。顯示此自組裝矽量子點奈米結構多功能材料在太陽能電池亦可能有其應用潛力。



**Fig. 4:** (A) 含高密度電漿在矽基奈米孔洞內壁合成半邊鍵結之矽量子點三維陣列薄膜在內之MOS結構光偵測元件的IV特性曲線。入射光波長325nm，光功率從0.5 mW 增加至20mW。(B) 此偵測器之光反應度與入射光束波長之關係。

## (II) 攙雜ZnO奈米微晶所產生之鐵電性液晶分子束縛效應<sup>2,3</sup>

鐵電性液晶具備自發極化，可與電場大小與方向直接耦合，導致比向列型液晶更快的電光響應速度。然鐵電性液晶之靜態排列與動態響應仍存在一些尚未解決之問題。具wurtzite結構之奈米微晶如ZnO具有相當大的電偶極。將奈米微晶視為新型的分子攙雜物，以修飾材料應用性能是奈米技術最具應用潛力之一。

本年度研究我們合成直徑 $2R_0 = 3.5$  nm之ZnO奈米微晶，電偶極約為 $\mu_{ZnO} = 50$  Debye。將此奈米微晶攙雜入Felix 017/100鐵電性液晶至1% weight percent ( $N_{ZnO} = 1.4 \times 10^{23} m^{-3}$ )。如圖五所示，在此攙雜濃度每一粒均勻分散的ZnO奈米微晶約佔據半徑 $R_{max} = 14$  nm的球體，大約被 $n_{FLC} = 15000$  鐵電液晶分子包圍。假設每一鐵電液晶分子之電偶極主要來自-C=O官能基( $\mu_{CO} = 1.5$  Debye)，則攙雜ZnO奈米微晶至1% weight percent，可降低總能約

$$U_a^{ZnO-LC} \sim -\frac{2\mu_{CO}^2 \mu_{ZnO}^2 n_{FLC} N_{ZnO}}{3(4\pi\epsilon_0)^2 k_B T R_0^3 R_{max}^3}. \quad (1)$$

使用 $N_{ZnO} = 1.4 \times 10^{23} m^{-3}$  and  $k_B T = 4 \times 10^{-21} J$ ，我們可發現 $U_a^{ZnO-FLC} \simeq -1000 J \cdot m^{-3}$ 。此值約與在配向膜表面之錨定能相等，因此可預期攙雜ZnO奈米微晶將對鐵電液晶造成相當大影響。



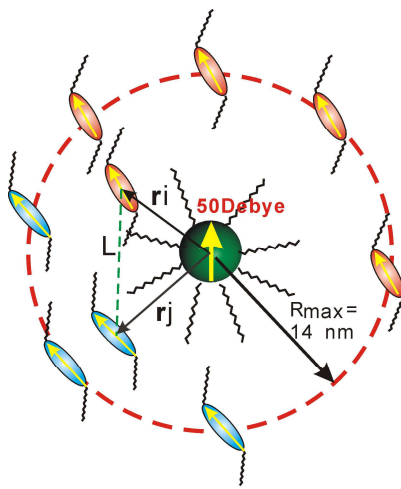


Fig. 5. 均勻攙雜ZnO奈米微晶於鐵電性液晶材料，每粒ZnO奈米微晶週圍結構示意圖。

圖六 A 所示為一置於兩正交偏光片之間的表面穩定鐵電液晶盒的透光方位角相依圖。實線為純 Felix 017/100 鐵電性液晶盒，折線代表攙雜 ZnO 奈米微晶至 1% weight percent 之鐵電性液晶盒。可見攙雜 ZnO 奈米微晶可改善鐵電性液晶靜態排列和對應之透光信號 2.5 倍。

我們也進一步使用時析二維富氏紅外吸收光譜相干技術(time-resolved 2D FTIR correlation)分析電場驅動後不同延遲時間的鐵電性液晶分子各官能基排列指向變化。我們定義一紅外吸收光譜相干相位參數可用於精確反映官能基相對方向變化。圖六 B 所示藍色實心符號為純鐵電性液晶分子之各官能基，紅色折線代表攙雜 ZnO 奈米微晶之鐵電性液晶分子之各官能基的場致方向變化。可見純鐵電性液晶分子之各官能基有較大之相對方向變化分佈。尤其是電場關閉時，鐵電性液晶分子之碳氫鍊官能基因其自由度較高，其相對方向動態變化更形發散。攙雜 ZnO 奈米微晶之鐵電性液晶分子各官能基，相對而言具有更一致之場致方向變化。因此將奈米微晶視為新型的分子攙雜物，以改善鐵電液晶分子之靜態排列與動態響應，已具實用性。英國液晶元件專業公司 Forth Dimension Displays Limited, UK, <http://www.forthdd.com> 對此成果甚感興趣，已提出雙方進一步合作方案。

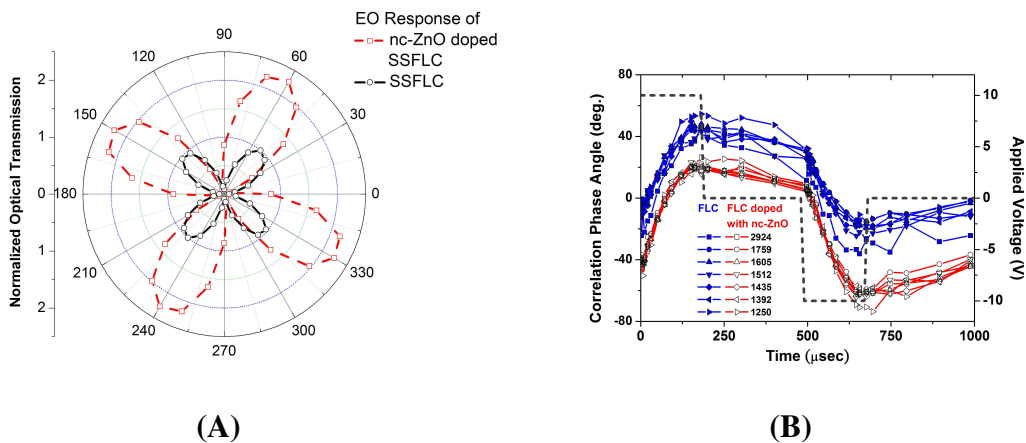


Figure 6. (A) 置於兩正交偏光片之間的表面穩定鐵電液晶盒的透光方位角相依圖。實線為純 Felix 017/100 鐵電性液晶盒，折線代表攙雜 ZnO 奈米微晶至 1% weight percent 之鐵電性液晶盒。(B) 使用時析二維富氏紅外吸收光譜相干技術量測電場驅動後不同延遲時間的鐵電性液晶分子各官能基排列指向變化。藍色實心符號為純鐵電性液晶分子之各官能基，紅色折線代表攙雜 ZnO 奈米微晶之鐵電性液晶分子之各官能基的場致方向變化。

### (III) 可用於改善光電轉換效率之奈米科技

本研究主要動機在探索一些可行方案以實現在不同層次(hierarchically organized structure)具備不同有序結構之功能性材料以改善光電轉換效率。光電轉換之應用，可包括光電壓元件(photovoltaic devices, 如太陽能電池)、發光元件(light emitting devices, 如發光二極體)等。圖七 A 所示之光電轉換過程可以分解成電荷產生與傳遞、和光放射兩步驟。因此提昇光電轉換效率可從增進電荷傳遞效率和改善光放射效率兩方面著手。

關於增進電荷傳遞效率方面，本研究發現下列幾個奈米結構材料體系可有效提昇電荷傳遞效率，值得進一步研究。

#### 體系一：CdSe 量子點自組裝於 PS-b-P4VP 段式高分子奈米區塊(nanodomains)<sup>4,5</sup>

高分子電荷傳導是高分子發光二極體、有機電子元件和有機太陽能電池應用的核心問題。電子在聚合物材料的傳導率一般都是劣於電洞，因此如何有效提昇電子在聚合物材料的傳導率是有待解決的重要課題。本研究發現將 CdSe 量子點自組裝於 PS-b-P4VP 段式高分子奈米區塊(at 48vol%)，其電子傳導率與 CdSe 量子點均勻分散於高分子內比較，可提昇 10 倍。

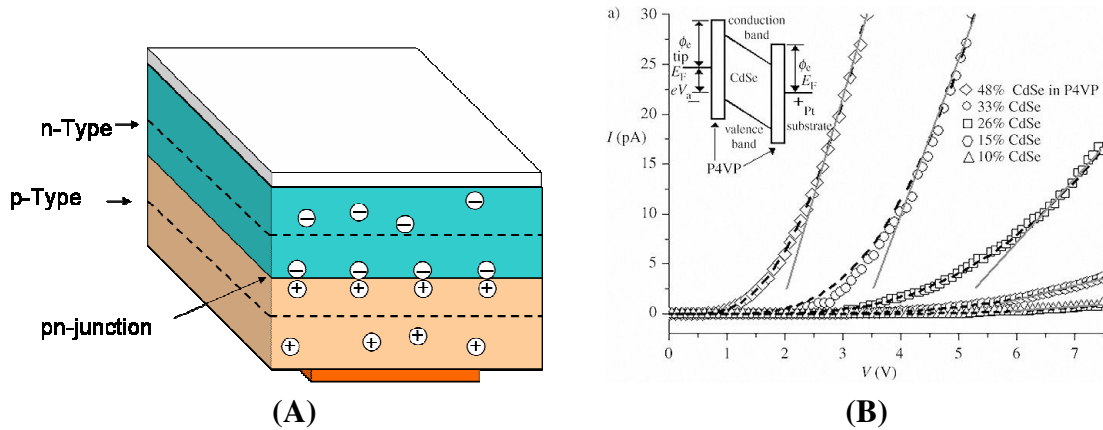
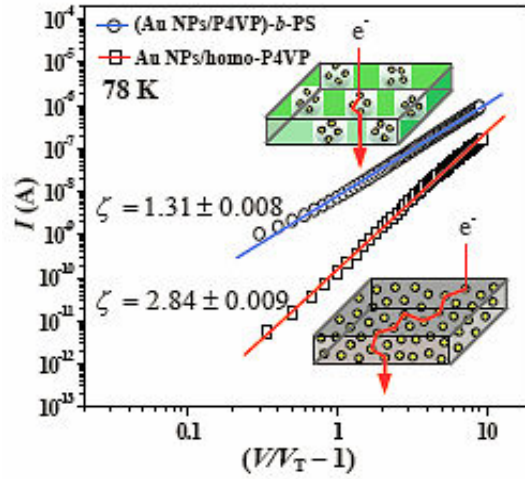


Fig. 7. 典型pn junction 光電轉換元件示意圖；(B)將CdSe量子點以不同濃度自組裝於PS-b-P4VP段式高分子奈米區塊所成薄膜之IV特性曲線。

#### 體系二：Au 量子點自組裝於 PS-b-P4VP 段式高分子奈米區塊(nanodomains)<sup>6</sup>

上述電子在段式高分子奈米區塊內 CdSe 量子點間的跳躍傳遞現象亦發生於將 CdSe 取代為 Au 的體系。如圖八所示 Au 量子點均勻分散於高分子薄膜內之電子傳遞是典型的三維傳導，而電子在 PS-b-P4VP 段式高分子奈米區塊內 Au 量子點間的跳躍傳遞卻呈現一維傳導特性。此體系充份展現以自組裝奈米結構高分子來精確控制奈米微晶特性(如此例之電子傳導性)之基本技術原則與應用潛力。



**Fig. 8.** 將 Au 量子點均勻分散於高分子薄膜和以不同濃度自組裝於 PS-b-P4VP 段式高分子奈米區塊之 IV 特性曲線。Au 量子點均勻分散於高分子薄膜之電子傳遞是典型的三維傳導，而電子在 PS-b-P4VP 段式高分子奈米區塊內 Au 量子點間的跳躍傳遞呈現一維傳導特性。

關於增進發光效率方面，本研究發現下列幾個奈米結構材料體系可有效提昇發光效率，值得進一步研究。

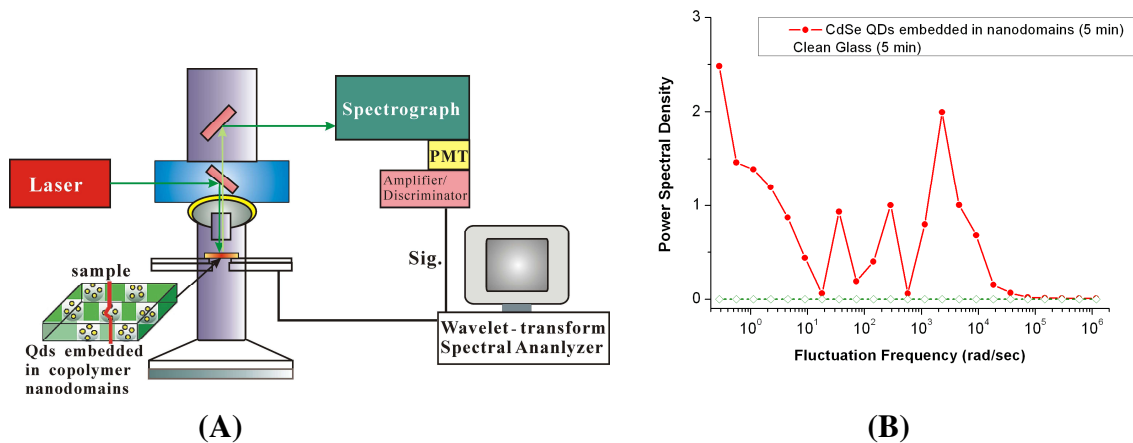
**體系三：**以少量 CdS 量子點摻雜於 dendron-substituted copolyfluorenes 高分子有效提昇發光效率 2 倍以上<sup>7,8</sup>

#### (IV) CdSe 量子點自組裝於 PS-b-P4VP 段式高分子奈米區塊的螢光閃爍現象

半導體量子點螢光間歇放射現象近十年來吸引許多學者的研究興趣。半導體量子點螢光放射的穩定性在光電壓轉換、光電與生醫應用尤其重要。半導體量子點螢光間歇放射現象一般相信源自電荷從光激位置至半導體量子點表面被補捉處的傳導過程，因此與半導體量子點表面吸附分子種類有密切關係。將半導體量子點表面改質以改善間歇放射現象，並將之植入固態材質內可觸發半導體量子點的許多新奇應用。尤其是將量子點集中於奈米區域的光激能量耦合交換一直是值的深思的問題。本研究利用 CdSe 量子點自組裝於 PS-b-P4VP 段式高分子奈米區塊，提供一研究此一問題的獨特體系。

圖九所示為所採用之實驗儀器架構，其核心為一基於單光子計數之小波轉換 (wavelet transform) 光信號能譜分析技術。我們應用此儀器觀測 CdSe 量子點自組裝於 PS-b-P4VP 段式高分子奈米區塊之螢光閃爍放射現象，結果如圖九B所示。以波長 532nm 之雷射激發，乾淨玻璃表面並不產生螢光；CdSe 量子點均勻分散於高分子薄膜內的螢光信號能譜呈現  $A + B/f^\alpha$  ( $\alpha \sim 1.3$ )。CdSe 量子點自組裝於 PS-b-P4VP 段式高分子奈米區塊產生之螢光信號能譜與 CdSe 量子點均勻分散於高分子薄膜內的螢光放射十分不同，顯示 CdSe 量子點自組裝於 PS-b-P4VP 段式高分子奈米區塊內，其光激能量可能耦合交換而呈現集體間歇放射現象，故而在三、四個頻率處有明顯之信號飄動。





**Fig. 9.** (A) 用於研究 螢光閃爍放射現象之 實驗儀器架構，其核心為一基於單光子計數之小波轉換 (wavelet transform) 光信號能譜分析技術。 (B) CdSe 量子點自組裝於 PS-b-P4VP 段式高分子奈米區塊之螢光閃爍信號能譜。CdSe 量子點自組裝於 PS-b-P4VP 段式高分子奈米區塊內，其光激能量可能耦合交換而呈現集體間歇放射現象，在三、四個頻率處有明顯之信號飄動。

1. Jia-Min Shieh, Yi-Fan Lai, Wei-Xin Ni, Hao-Chung Kuo, Chih-Yao Fang, [Jung Y. Huang](#), and Ci-Ling Pan: “Enhanced photoresponse of a metal-oxide-semiconductor photodetector with silicon nanocrystals embedded in the oxide layer” **Appl. Phys. Lett.** 90, 051105 (2007).
2. [Jung Y. Huang](#), Liu S. Li, and Ming C. Chen: “Molecular Binding Effect from a Doping of ZnO Nanocrystals in Surface-Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal” **IOP New Journal of Physics** (2007), revised.
3. [Jung Y. Huang](#), and Wen T. Shih: “Probing the field-induced submolecular motions in a ferroelectric liquid crystal mixture with time-resolved two-dimensional infrared spectroscopy” **J. Phys. C: Condens. Matter** 18, 7593–7603 (2006).
4. Chung-Ping Li, Kung-Hwa Wei and [Jung Y. Huang](#): “Enhanced Collective Electron Transport by CdSe Quantum Dots Self-Assembled in the Poly(4-vinylpyridine) Nanodomains of a Poly(styrene-b-4-vinylpyridine) Diblock Copolymer Thin Film” **Angewandte Chemie International Edition** 45, 1-5 (2006).
5. Chung-Ping Li, Siao-Wei Yeh, Han-Chang Chang, [Jung Y. Huang](#), and Kung-Hwa Wei: “The Orientation of CdSe Nanorods Affects the Electron Mobility of CdSe/P4VP Nanodomains Self-Assembled within a Poly(styrene-b-4-vinylpyridine) Diblock Copolymer Thin Film” **Small** 2, 359-363 (2006).
6. Chung-Ping Li, Chia-Hao Wu, Kung-Hwa Wei, Jeng-Tzong Sheu, [J. Y. Huang](#), U-Ser Jeng and Keng S. Liang: “The Effect of Nanoscale Confinement on the Collective Electron Transport Behavior in Au Nanoparticles Self-Assembled in a Nanostructured Poly(styrene-b-4-vinylpyridine) Diblock Copolymer Ultra Thin Film” **Advanced Functional Materials** 16, (2007) in press. (ISI Impact Factor: 6.770).
7. Chia-Hung Chou, Hsu-Shen Wang, Kung-Hwa Wei and [Jung Y. Huang](#): “Thiophenol-modified CdS nanoparticles enhance the luminescence of benzoxyl

dendron-substituted polyfluorene copolymers” **Advanced Functional Materials** **16**, 909 (2006).

8. Chin-Cheng Weng, Chia-Hung Chou, Kung-Hwa Wei, and [Jung Y. Huang](#): “Enhanced Electroluminescence of Poly(2-methoxy-5-(20-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene) Films in the Presence of TiO<sub>2</sub> Nanocrystals” **Journal of Polymer Research** **13**, 229 (2006).