

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

高分子/無機材量子點雷射的製備及特性研究(2/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC92-2216-E-009-003-

執行期間：92年08月01日至93年07月31日

執行單位：國立交通大學材料科學與工程學系

計畫主持人：黃華宗

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 93 年 5 月 28 日

行政院國家科學委員會專題計畫成果報告

計畫名稱：高分子/無機材量子點雷射的製備及特性研究(2/3)

計畫編號：NSC92-2216-E009-003

主持人：黃華宗
Fax: 035-5724727

國立交通大學材料科學與工程學系
E-mail:wtwhang@cc.nctu.edu.tw

一、中文摘要

本研究目的係利用 3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate (TPM) 改質劑吸附在氧化鋅奈米粒子表面上以利於和 hydroxyethyl methacrylate 有機單體產生一 共價鍵結，製備出具有高度透明及安定的氧化鋅/高分子奈米複合發光材料。從紫外-可見光吸收光譜及穿透式電子顯微鏡可知利用 TPM 改質的氧化鋅奈米粒子，能有效的提升粒子的安定性及和高分子之間的相容性。第二部分乃是利用溫和的化學濕式 (wet chemical) 方法在氧化鋅薄膜上得到規則及獨立式排列的氧化鋅奈米錐陣列，從 X-ray 繞射分析可知奈米錐是屬於 hexagonal wurtzite 結構並且其成長軸方向完美的垂直於基材方向。高解析度穿透式電子顯微鏡顯示出氧化鋅是單晶結構。於室溫下氧化鋅奈米錐的螢光光譜在波長 378 nm 左右有著相當高強度的紫外光發光。

關鍵詞：氧化鋅，奈米複合材料

ABSTRACT

Highly transparent and stably luminescent ZnO/Poly(hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) nanocomposites have been synthesized from covalently grafting hydroxyethyl methacrylate monomer onto the surface of 3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate (TPM) modified ZnO nanoparticles via a thermal polymerization process. The existence of TPM agent on the nanoparticles surface effectively promotes the stability of colloidal ZnO nanoparticles and the compatibility between inorganic nanoparticles and organic matrix in solid hybrid, as confirmed by ultraviolet-visible (UV-vis) absorption spectroscopy and transmission electron microscopy (TEM) studies.

The highly aligned and free-standing ZnO

nanotip arrays grown on the ZnO films by soft chemical method are proposed. X-ray diffraction analysis shows that the ZnO nanotips are hexagonal wurtzite structure, and the c-axes of nanotips are perfectly along the substrate surface normal. HRTEM demonstrates the ZnO nanotip to be a single crystal. Room temperature photoluminescence of the ZnO nanotips has a strong UV emission band at 378 nm.

Keyword: zinc oxide, nanocomposites

二、緣由與目的

當物質尺寸由微米減至奈米尺寸時奈米材料因表面原子數比例隨尺寸的減小而提升，電子的狀態也隨之改變。當奈米粒子的粒徑與波爾半徑及電子的 De Broglie wavelength 相當時，小顆粒的量子尺寸效應十分顯著，同時大的比表面使粒子表面的原子，電子處於不飽和與高度活潑狀態，而與粒子內部的原子、電子的行為有很大的差別，這種表面效應和量子尺寸效應對奈米粒子的光學及光電行為有很大的影響，甚至產生新特性是原本宏觀大塊相同物體所無的。例如當氧化鋅(ZnO)粒子的粒徑從 2 nm 增加至 6 nm 時其發光波長範圍亦會產生一紅移 (red-shift) 現象，從原先的綠色發光變成橘紅色發光。然而當粒徑小到量子級尺寸時其高的表面能使得粒子處於一極為不穩定的狀態而易造成粒子的聚集，這一結果造成發光效率衰退，因此為了使奈米粒子更加具有高的應用價值，奈米粒子表面必須經由適當的改質。

本實驗分為三個部分，首先是利用 sol-gel 化學方法在低溫下操控合成不同尺寸大小的零維量子點(zero-dimension)粒子，包含直徑為 2.2 nm、3.2 nm 及 6.1 nm 粒子，再藉由一含矽氧烷官能基的

3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate (TPM) 改質劑去改質奈米粒子的表面，並探討其改質前後粒子的安定性，最後在將所得的氧化鋅奈米粒子混摻於高分子材料中。第二部分是利用熱水解法在相當低的溫度下(95 °C)成長高密度氧化鋅奈米錐陣列 (nanotip arrays)，並且分析其結構和獨特奈米尺寸下的光學性質。最後我們也成功利用熱蒸鍍法 (thermal coating) 法製備出一維 3,4,9,10-perylenetertacarboxylic dianhydride (PTCDA) 紅色發光材料的有機奈米柱 (nanorods) 及奈米帶 (nanobelts)，並且探討其奈米尺寸下的光學性質。

三、實驗

a、合成 3.2 nm 氧化鋅粒子

首先將 3.29 醋酸鋅 $Zn(Ac)_2 \cdot H_2O$ 溶於 150 毫升的乙醇溶液中於 60 °C 下蒸餾熱迴流約三小時，期間大概約 90 毫升的乙醇被蒸餾出來，之後再加入相同體積新的乙醇溶液使其回覆至原先的量 (150 ml)，藉由冰浴冷卻至 0 °C 下加入 0.87 克的氫氧化鋇乙醇溶液 90 ml，攪拌約兩個小時後，便可得氧化鋅奈米粒子。

b、TPM 改質氧化鋅奈米粒子

將上述所製備的奈米粒子溶液加入約 0.3 克的 3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate (TPM) 溶液 10 毫升攪拌約 12 個小時。

c、氧化鋅/高分子奈米複合材料

取約 5 毫升的 0.1 M 濃度的氧化鋅奈米溶液和 10 g 的 HEMA 單體充分的均勻攪拌，之後用減壓蒸餾將乙醇溶劑移除，此時可發現 HEMA 單體對於氧化鋅粒子有相當好的互溶性，為了使其利用熱聚合方法產生高分子奈米複合材料，加入約 0.1 wt % 的 AIBN 起始劑，之後在經過 60 °C 下加熱 12 小時及 100 °C 兩個小時的熱處理過程，便得一透明氧化鋅/高分子奈米複合材料。

d、成長氧化鋅奈米錐陣列

首先利用濺鍍 (sputter) 法在矽晶片上蒸鍍一層約 250 nm 厚度的多晶氧化鋅薄膜，再

將此基材浸入含 0.1 g 硝酸鋅 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 及 0.1 g Methenamine 水溶液 (100 ml) 的瓶子中，在將放置 95 °C 烘箱中維持 8 小時間成長氧化鋅奈米錐。

e、成長一維有機奈米柱排列

在進行這蒸鍍前先當樣品置於真空下乾燥一天，之後將於放置坩鍋內加熱至欲蒸鍍的溫度及真空度 (5.6×10^{-6} torr)，以速率為 0.1 Å/sec 進行蒸鍍，蒸鍍厚度約 1200 Å~2000 Å 於鈦基材上。

四、結果與討論

(一) 氧化鋅奈米粒子溶液的安定性

Fig 1 為氧化鋅奈米粒子於乙醇溶液中不同時間下觀察的 UV-Vis 吸收光譜，可發現 60 °C 中兩個小時成長下其吸收光譜在波長 328 nm 皆有一 well-defined exciton 吸收能帶，這相較於塊狀的氧化鋅 (波長 373 nm) 約藍移了 50 nm，這種現象是因為當氧化鋅粒子的粒徑 r 小於 7 nm 以下時而產生的量子限域效應 (quantum confinement effect)。隨著放置時間增加至兩個月時明顯的可發現經由 TPM 表面改質的氧化鋅奈米粒子依舊是透明澄清溶液 (Fig 1 a)，然而沒有改質的氧化鋅奈米粒子產生明顯聚集析出 (Fig 1 b)。另外藉由吸收光譜的肩部 (shoulder) 波長帶入公式便可得其相對應奈米粒子大小，Fig 2 中可知經由 TPM 改質的粒子隨著時間增加直徑依舊維持不變，然而未改質粒子卻隨著時間增加而從原先的 3.2 nm 增至 6.1 nm，這著現象可從 Fig 3 的 TEM 圖可加以驗證。

Fig 4 為氧化鋅奈米粒子的 XRD 圖，由結果可發現其吸收峰吻合 wurtzite 氧化鋅結構 (JCPDS 36-1451)，印證所合成出的粒子是屬於多晶 (polycrystalline) 結構的氧化鋅材料。

(二) 氧化鋅/高分子奈米複合材料的螢光性質及型態

Fig 5 是於室溫下用 325nm 光源激發氧化鋅奈米粒子溶液及奈米複合材料的螢光光譜，從光譜結果 (Fig 5a, Fig 5b) 可知無論是利用直徑 3.2 nm 或 2.2 nm 的改質後粒子所合

成出氧化鋅/高分子奈米複合材料，其發光波長範圍皆和其原始奈米粒子存在於溶液中有著極為類似的螢光，然而未經改質的奈米粒子所製備出氧化鋅/高分子複合材料的螢光發光有著明顯的紅移現象，這結果指出改質後的奈米粒子在經由自由基熱聚合成高分子過程中有著較為安定的尺寸及分散性。

歸因於氧化鋅奈米粒子在所選擇的有機單體 (organic monomers) 2-hydroxyethyl methacrylate 中具有良好的分散性，這使得所製得的氧化鋅高分子奈米複合材料具有優良的光學品質，Fig 6a 是在一般日光燈底下所拍攝的照片，從影像中可發現利用此種方法製備高分子複合材料是具有高度透明。Fig 6b 至 Fig 6d 是利用一般紫外燈(UV lamp)下照射樣品所得的發光圖片，從照片中可發現我們成功至備出一系列發光波長從藍光、綠光、黃光到橘紅光的氧化鋅高分子奈米複合材料。

Fig 7 是利用穿透式電子顯微鏡觀察氧化鋅奈米粒子在高分子中分散型態，從 Fig 7a 可知 TPM 改質後氧化鋅粒子有著不錯分散性，並且其粒子尺寸大小依舊維持不變，然而未改質粒子(Fig 7b)在高分子中產生了聚集現象，粒子的粒徑從原先的 6.1 nm 增加至 10 nm。

(三)高密度氧化鋅奈米錐陣列

利用氧化鋅薄膜作為自身種子 (self-seeded) 及緩衝層 (buffer layer) 在相當低溫 95°C 的水溶液中可合成出一維氧化鋅奈米錐陣列，Fig 8 是藉由場發射電子顯微鏡 (FEG-SEM) 觀察氧化鋅奈米錐的表面型態，從低倍率影像 (Fig 8a、Fig 8b 及 Fig 8c) 中可發現高密度 (1.22×10^{10} tips/cm²) 的氧化鋅奈米錐均勻分散於整片基材上並且以垂直作方向作高度規則排列，較高倍率的影像直視圖中可進一步顯示出氧化鋅奈米錐是從奈米粒狀 (nano-grained) 的薄膜頂端位置長出，以平均間距約為 100 nm 長度均勻分散於整個氧化鋅薄膜上。Fig 8d 是典型氧化鋅奈米錐在水溶液中成長六個小時，奈米錐底部平均直徑約為 70 nm、長約為 400 nm。這相較於之前利用類似方法合成出六方形橫結面及半圓末

端的氧化鋅晶體，我們合成出具有相當獨特的錐形橫結面及尖銳的末端幾何形狀。Fig 8e 是藉由低倍率穿透式電子顯微鏡觀察奈米錐形狀，可發現氧化鋅末端呈現相當尖銳的形狀。除此之外從高解析度的穿透式電子顯微鏡影像 (Fig 8f) 中可知使用此種低溫水溶液合成方法可得到一個單晶 (single crystals) 結構的氧化鋅晶體，由相鄰兩個平行晶面間距為 0.26 nm 長度，這個值相對應 (002) 晶面的距離，說明了 [001] 方向是奈米錐的成長方向。我們也利用加掛於 TEM 裡的 EDS 偵測氧化鋅奈米錐的元素種類，結果發現除了鋅及氧元素之外並無其他雜質元素訊號。Fig 9 是廣角 x-ray 繞射圖，從圖中可發現除了包含矽基材繞涉峰之外只有 wurtzite 結構的 (002) 及 (004) 繞射峰可被觀察到，說明氧化鋅晶體的 (002) 方向具有相當高程度垂直於基材的表面。

Fig 10 是在室溫下用 325 nm He-Cd 雷射光源激發奈米錐所產生的螢光光譜圖，在 300 nm 至 700 nm 光譜範圍內，在紫外光波長中有一相當窄 (半高寬: 108 meV) 波長約為 378 nm 的螢光發光。

(四)一維排列的 PTCDA 奈米柱、奈米帶

Fig 11 分別表示於不同鈦基材溫度 (80 °C ~ 120 °C) 時蒸鍍 PTCDA 紅色發光材料之場發射電子顯微鏡圖，從 Fig 11a 至 Fig 11d 可發現 PTCDA 材料在從氣態至固態過程中自我組裝排列成為獨特的奈米柱形狀，平均直徑約為 60 nm。當基材溫度升至 120 °C 時 PTCDA 形狀由奈米柱變成類似奈米帶 (nanobelt) 的形狀排列。

Fig 12 是在室溫下用波長 510 nm 光源激發 PTCDA 奈米柱所得的螢光光譜，從圖中可發現一維的 PTCDA 材料在發光範圍 600~750 nm 左右有著紅色的發光。

五、參考文獻

1. Huang, M. H.; Mao, S.; Feick, H.; Yan,

- H.; Wu, Y.; Kind, H.; Weber, E.; Russo, R.;
Yang, P. *Science* **2001**, *292*, 1897.
2. Ham, W. Q.; Fan, S. S.; Li, Q. Q.; Hu, Y. D.
Science **1997**, *277*, 1287.
3. Vassieres, L.; Keis, K.; Lindquist, S. –E.;
Hagfeldt, A. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*,
3350.
4. Meulenkamp, E. A. *J. Phys. Chem. B* **1998**,
102, 5566.
5. Zhang, J. H.; Yang, X. G.; Wang, D. W.; Li, S.
D.; Xie, Y.; Xia, Y.; Qian, Y. *Adv. Mater.*
2000, *12*, 1348.
6. Vayssieres, L.; Keis, K.; Hagfeldt, A.;
Lindquist, S. –E. *Chem. Mater.* **2001**, *13*,
4386.
7. J. Q. Hu, Q. Li, N. B. Wong, C. S. Lee, S. T.
Lee, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1216.

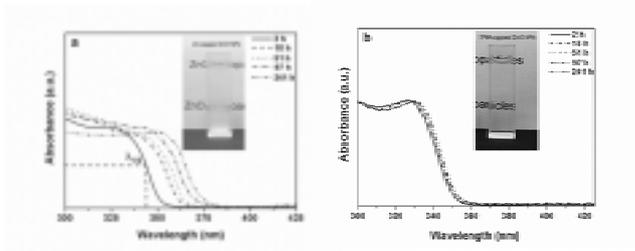


Fig 1. Time dependence of UV/vis absorption spectra: (a) as-prepared and (b) TPM-stabilized ZnO nanoparticles in ethanol. The inset show

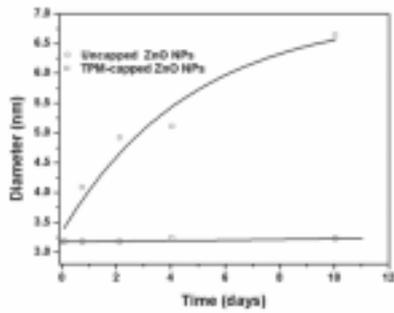


Fig 2. Particles diameter versus time for growth of the ZnO particles.

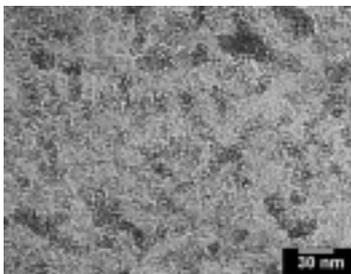


Fig 3. TEM image of TPM-modified ZnO particles with a diameter of 3.2 nm after aging for two months.

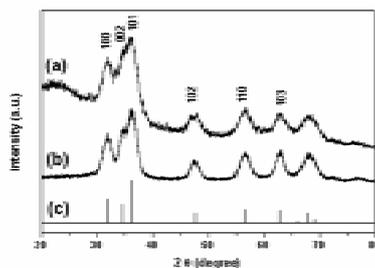


Fig 4. Powder x-ray diffraction spectra of (a) TPM-modified, (b) unmodified ZnO nanoparticles, and (c) bulk ZnO in the JPCPDS data base.

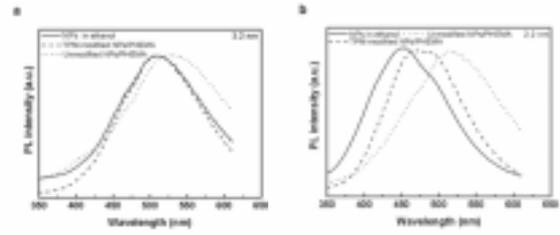


Fig 5. Photoluminescence spectra of ZnO nanoparticles in ethanol and ZnO/PHEMA hybrids with different particles sizes: (a) 3.2 nm and (b) 2.2 nm.

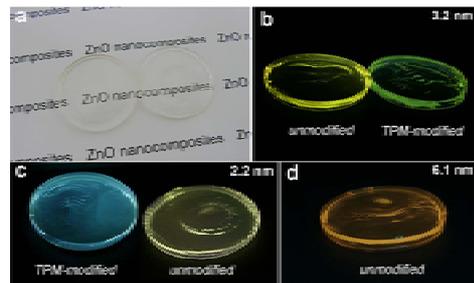


Fig 6. Photographs of transparent ZnO/PHEMA composites with various particles sizes (a) under daylight and (b)–(d) under an UV lamp. The luminescence images of nanocomposites were fabricated using quantum size of ZnO particles with an average diameter of (b) 3.2 nm; (c) 2.2 nm; and (d) 6.1 nm, respectively.

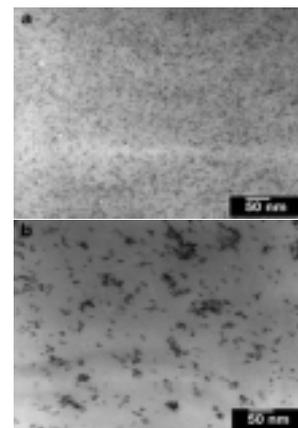


Fig 7. Cross-section TEM images: (a) 3.2 nm TPM-modified ZnO particles in PHEMA matrix and (b) 6.1 nm unmodified ZnO particles in PHEMA matrix.

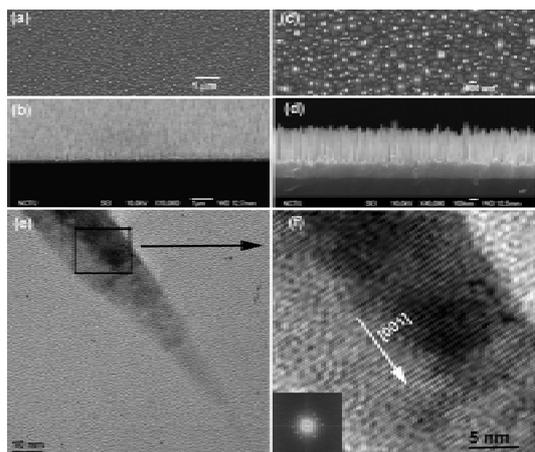


Fig 8. SEM images show highly aligned ZnO nanotip arrays grown on the ZnO thin film at 95 °C aqueous solution for 6 hours. Low-magnification images from (a) top view and (b) tilt view reveal that high density of well-oriented ZnO nanotips were dispersively distributed on the substrate. (c) Top and (d) side view of high-magnification SEM images. (e) TEM image of a typical ZnO nanotip. (f) High-resolution TEM image taken from the edge of ZnO nanotips and the corresponding fast Fourier-transform pattern (inset).

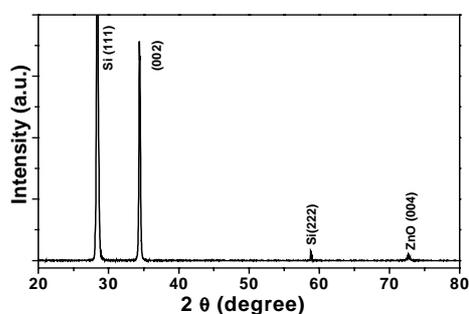


Fig 9. X-ray diffraction pattern of ZnO nanotip arrays grown

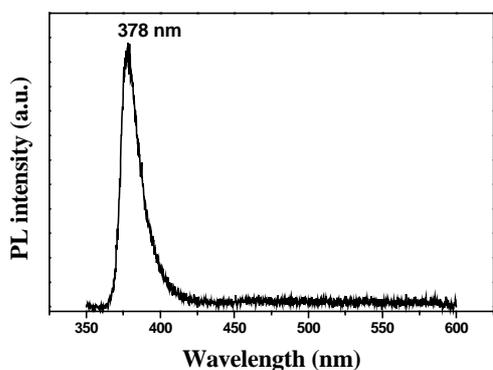


Fig 10. PL spectrum of ZnO nanotip arrays measured at room temperature.

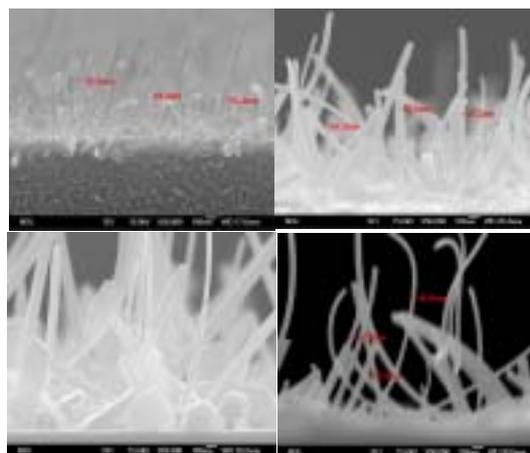


Fig 11 SEM images show the one-dimension structure of PTCDA nanorods grown on the Ti substrate at different deposition temperature. (a) 60 °C (b) 80 °C (c) 100 °C (d) 120 °C.

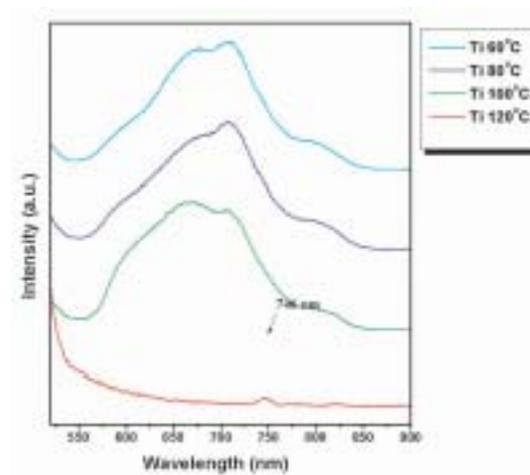


Fig 12 PL spectra of PTCDA nanorods grown on the Ti substrate at different deposition temperature.