

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(1/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2216-E-009-013-

執行期間：91年08月01日至92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 92 年 5 月 30 日

行政院國科會 91 年度研究計畫期中報告

計畫名稱：高分子/無機材量子點雷射的製備及特性研究(1/3)

計畫編號：NSC91-2216-E009-013

執行期限：91/08/01~92/07/31

計畫主持人：黃華宗

執行機構：國立交通大學材料科學與工程學系

一、摘要

本研究係利用低溫 sol-gel 方法製備奈米級的氧化鋅(ZnO)粒子，由 XRD 結果可發現所合成出奈米級的氧化鋅粒子是屬於多晶 (polycrystalline) 的 wurtzite-structured 結構。紫外-可見光(UV-Vis)光譜的吸收能帶明顯藍移現象顯示其具有量子限域效應。另一方面藉由氧化鋅奈米粒子作為成核種子，在含硝酸鋅及 methenamine 的 90 °C 水溶液中於 ITO 玻璃上成長一維(one-dimension)的六方形氧化鋅單晶奈米柱(nanorods)。利用 X-ray diffraction、拉曼光譜(Raman spectra)、掃渺式電子顯微鏡 (SEM)、穿透式電子顯微鏡 (TEM)、X-ray 能量分布光譜 (EDS) 以及螢光光譜分析。室溫下用波長 325 nm 光激發奈米柱時可觀察到相當強的紫外光螢光。

Abstract

The thesis is focus on preparing zinc oxide nanoparticles by sol-gel reaction. The diffraction peaks of nanoparticles are well assigned to the standard diffraction pattern of wurtzite-structured ZnO. The blue-shift phenomenon of UV-Vis absorbance spectra is mainly relative to the confinement effect of the small size ZnO nanoparticle colloids. One-dimensional (1 D) hexagonal single crystal ZnO nanorods have been directly grown on the ITO substrates in the aqueous solution by using zinc nitrate and methenamine at 90 °C. The low temperature process can be achieved due to the help of ZnO nanoparticles seeds that serve as nuclei and offer an effective method to control the size of 1 D ZnO. The products have been characterized by X-ray diffraction, raman spectrum, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray energy dispersive spectroscopy, and photoluminescence spectroscopy. The room temperature photoluminescence spectra under excitation 325 nm showed a sharp UV emission band.

二、計畫源由與目的

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。本實驗係

利用化學方法在低溫下合成零維量子點(zero-dimension)及一維(one-dimension)氧化鋅奈米柱，並且分析其結構和奈米尺寸下的光學性質。

三、研究方法

a. 合成 3~4 nm 氧化鋅粒子

首先將 0.27g 醋酸鋅(0.01M)溶於 125 毫升的乙醇中於 60 °C 下熱回流兩小時，隨即用冰浴冷卻至 0 °C 下加入 2.4g 的介面活性劑 cetyltrimethylammonium hydroxide (CTAOH)，攪拌約 30 分鐘後，將溫度升至 60 °C 热回流兩小時，最後慢慢冷卻至室溫。

b. 成長氧化鋅奈米柱

將上述所合成奈米粒子溶液 dipped 於 ITO 玻璃上，在空氣中 300 °C 下乾燥 12 小時，最後再將此玻璃浸入含硝酸鋅及 methenamine 水溶液的瓶子中在 90 °C 烘箱中維持 24 小時。

四、結果與討論

圖一為氧化鋅奈米粒子溶液的 UV-Vis 吸收光譜及螢光(PL)光譜，其吸收光譜在波長 327 nm 有一 well-defined exciton 吸收能帶，這相較於塊狀(bulk)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)，另外於室溫下用 325nm 光源激發奈米粒子溶液時，在可見光範圍產生一波長為 520 nm 綠色螢光。圖一(b)為氧化鋅奈米粒子的 XRD 圖，由結果其吸收峰吻合 wurtzite 氧化鋅結構(JCPDS 36-1451)。圖一(c)為利用穿透式顯微鏡觀察氧化鋅奈米粒子，由影像可知利用此種 sol-gel 方法可以有效合成出平均粒徑為 3~4 nm 的氧化鋅量子點，並且沒有明顯的聚集(aggregation)現象發生，顯示出 CATOH 介面活性劑可以有效吸附於奈米粒子表面進一步抑制聚集發生。

圖二為利用氧化鋅奈米粒子作為自身種子(self-seeded)於 90 °C 水溶液下成長一維氧化鋅奈米柱的場發射電子顯微鏡影像，如影像所示可發現相當高密度且直的氧化鋅奈米柱成長在於 ITO 玻璃上，其中當硝酸鋅溶液濃度為 10×10^{-3} ， 8.4×10^{-3} 及 6.8×10^{-3} M 時，所成長的氧化鋅奈米柱的直徑約為 50 nm (圖 a)，45 nm (圖 b)，40 nm (圖 c)。除此之外當濃度進一步提高至 17×10^{-3} , 20×10^{-3} M 時氧化鋅奈米柱的平均直徑增加至約為 100 nm。由此可知氧化鋅平均直徑隨著水溶液中的鋅離子濃度增加而增加。其中圖 a 的插圖可知所成長的氧化鋅為六方柱形狀奈米柱，且末端呈現半圓形外觀。

圖三(a)是氧化鋅奈米柱的 XRD 圖，可發現 002 吸收峰強度相較於其他吸收峰明顯變強，這是因為氧化鋅奈米柱傾向朝著垂直基材方向成長所造成。圖三(b)為氧化鋅奈米柱 Raman spectra，可圖可發現相較於 ITO 玻璃的拉曼光譜，只有在 432 cm^{-1} 位置有一吸收峰，這吸收峰主要來自於氧化鋅的 optical phonons E_2 mode。

圖四(a)是利用穿透式顯微鏡觀察氧化鋅奈米柱，從 bright-field image 可知氧化鋅的平均直徑及長比寬(length-to-diameter)約為 50 及 25。從圖可發現奈米柱的

兩個末端分別為半圓形及平面形，相較於 SEM 圖，可得知奈米柱的成長方向是從平面形這端成長開始最後呈現半圓形，另一方面也利用加掛於 TEM 裡的 EDS 偵測氧化鋅奈米柱的元素種類，結果發現除了鋅及氧元素之外並無其他雜質元素訊號。圖四 b 為奈米柱的 HRTEM，從影像可知此奈米柱是單晶並且沒有差排出現，其中箭頭所指的方向為成長方向[0001]。

圖五是在室溫下用 325 nm He-Cd 雷射光激發奈米柱所產生的螢光光譜，曲線 a 是未回火，曲線 b 是在 350 °C 下回火 12 小時，兩條曲線在 300 nm 至 700 nm 光譜範圍內在 380 nm 附近皆有個相當強且波峰相當窄的紫外光，另外發現可藉由適當回火以可提升紫外光強度，這是因為回火可提升結晶的程度而造成較高強度的紫外光。

五、參考文獻

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

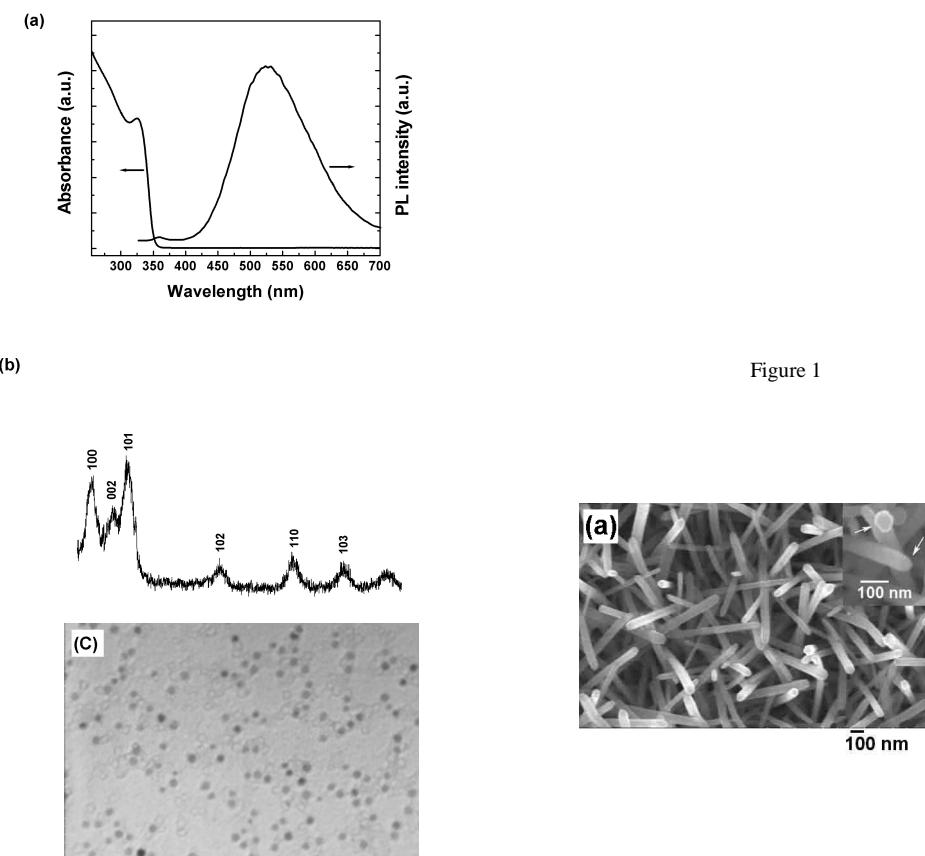


Figure 1

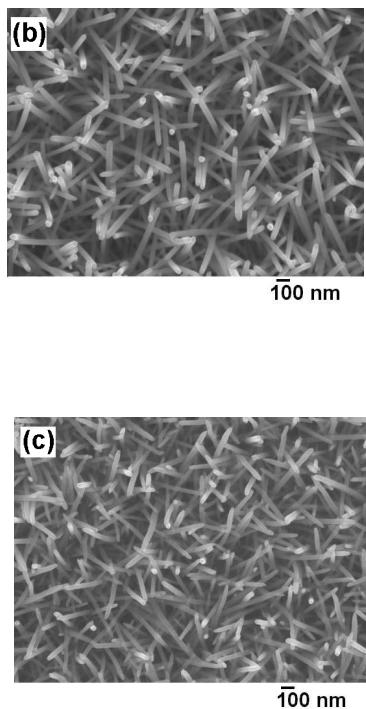


Figure 2

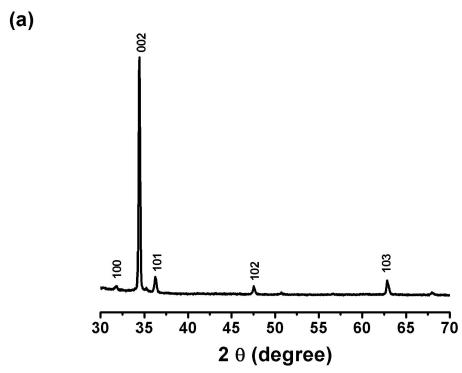
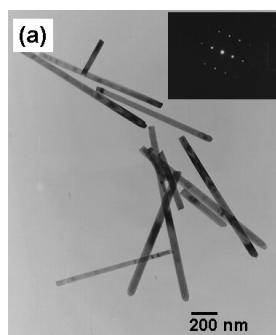
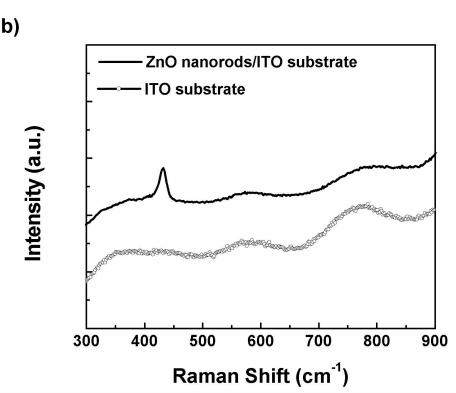


Figure 3



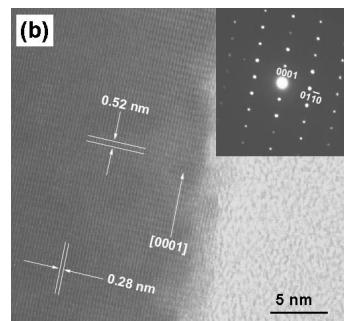


Figure4

Figure 5

