

# 半導體奈米材料的製備、鑑定及應用

奈米科技的發展使得一些新的物理及化學性質陸續被發現，對於材料的研發也開啟了一個新的方向。本文將概要的介紹半導體奈米材料的特性，然後將依球狀、棒狀、線狀及方形等不同形狀的半導體奈米材料，分別介紹合成上的實例。最後將舉出一些半導體奈米材料在各方面的應用性，以及未來的發展潛力。

楊正義、陳俊和、陳家俊

## 一、前言

隨著科技高速發展，一些日常生活的用品將朝向更微小、更精細化的方向前進。半導體工業已由 0.15 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 製程進步到現今的 0.13 微米製程，由微米逼近到奈米 (nm) 等級。因此在半導體材料的研發上，奈米科技 (nanotechnology) 可以說是未來的趨勢，舉凡光電、通訊、醫學儀器等，都試圖把元件及儀器縮小，藉以增加其應用性。而奈米晶體可以藉由控制其大小來改變材料本身的物理及化學性質，這些有趣的現象，提供了另一個開發新材料的方式。

奈米晶體與巨觀材料在物理及化學性質上的不同，有兩個主要的因素。第一是由於奈米晶體的體

積小，表面原子數與內部原子數的比值相對地比一般塊材 (bulk) 大，而表面原子具有不穩定的鍵結 (如 dangling bond 等)，因此會使得整個表面能量升高並造成其性質的改變。例如：硫化鎘依其晶體大小不同，熔點可由 1600 °C 降至 400 °C。另一是由於奈米晶體的體積小，組成的原子數也少，這會造成電子軌域間的能階不連續，且半導體奈米晶體的電子與電洞被侷限於一個很小的範圍，會產生其特有的「量子限量化效應」(quantum confinement effect)。如硫化鎘的能隙 (band gap) 可以從 2.5 eV 改變至 4.5 eV，而它的性質也會隨著體積的不同而改變。以下將簡單地說明半導體奈米晶體性質改變的原因。

由圖 1 所示，對單一原子而言，最高電子佔據軌域 (HOMO) 和最低電子未佔據軌域 (LUMO) 之間的能量差即為原子的能隙；對於塊材而言，能隙則是指價帶與傳導帶之間的能量差。就混成軌域的觀念來看，當晶體的原子數目減少到一定程度時 (即粒徑小於其「激子波耳半徑」<sup>(1)</sup> 時)，電子數目

---

楊正義先生為國立臺灣師範大學化學所博士班學生。

陳俊和先生為國立臺灣師範大學化學所碩士班學生。

陳家俊先生為美國哈佛大學化學博士，現任國立臺灣師範大學化學系副教授。

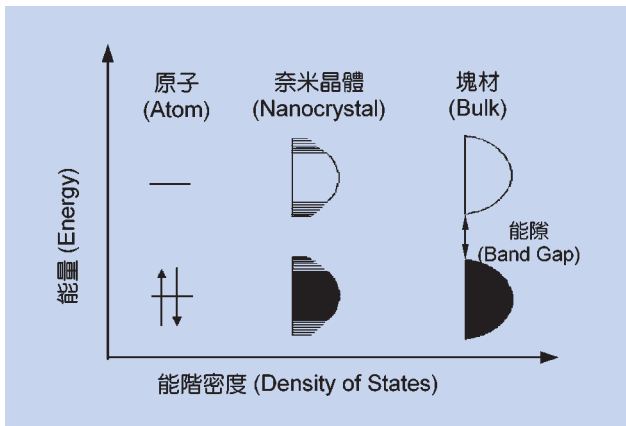


圖 1. 半導體材料能階密度與能量的關係圖。能隙由大到小依次為原子、奈米晶體以及塊材。

將隨之減少而造成電子軌域能階的不連續，使其能隙越來越大。而奈米晶體能隙隨著晶體縮小而產生藍位移 (blue shift) 的現象，就稱做量子限量化效應<sup>(2)</sup>。不同的材質會有不同的激子波耳半徑，例如：硫化鎘為 60 Å、砷化鎵為 100 Å、氮化鎵為 113 Å。當半導體晶體小於其波耳半徑時，量子限量化效應就會產生。此外，在量子尺度下，相同材質但不同形狀的晶體，其性質也會不同。由理論計算的結果可得知，能量 (energy) 與能階密度 (density of states) 會依下列幾種不同的形狀成為不同的函數關係：(1) 零維結構 (zero-dimension)，如球形奈米晶體 (spherical nanocrystals)，又稱量子點 (quantum dots)；(2) 一維結構 (one-dimension)，如奈米線 (nanowires) 或奈米棒 (nanorods)；(3) 二維結構 (two-dimension)，如薄膜 (film)；(4) 三維結構 (three-dimension)，如一般的塊材。這些關係如圖 2 所示。

由此可預期半導體奈米材料特殊的物理與化學性質，未來不論在光電、磁性材料或奈米複合材料等方面，都將造成革命性的衝擊，而對於這種新興材料的研究，也將是大勢所趨。

## 二、奈米晶體的合成方法

製作奈米材料的物理或化學方式，大致上可歸類為消去及成長兩種方法。消去法就是直接破壞塊材，直到其成為奈米材料為止，例如研磨法，這是

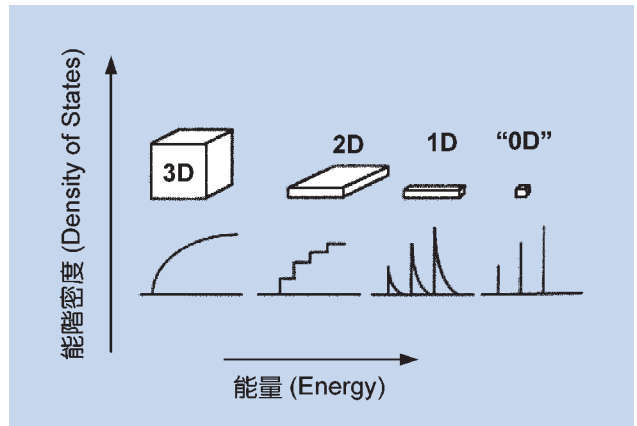


圖 2. 半導體能階密度與能量的關係。依三維、二維、一維、零維而有連續狀、階梯狀、鋸齒狀及線狀等不同的能階圖。<sup>(1)</sup>

將塊材以不斷研磨耗損的方式達到奈米尺度，可說是一種「由上而下」(top down) 的過程。但是這類方法有很大的限制，一是目前所能達到的尺度大約只能到一百奈米，另一是很難做到三維的結構。第二類方法則是「由下而上」(bottom up) 的方式，由原子或分子不斷往上堆積而成為奈米物質，一般的化學家大多是利用這種方法合成奈米粒子。這類方法可以突破現有的製程技術 (lithography)，克服經濟條件上的限制，且較容易控制奈米晶體的成長方向及形狀。由於本篇文章主要是敘述有關化學合成半導體奈米晶體的方法，所以對有關物理的製程方式就不詳細介紹。

合成半導體奈米晶體的化學方法很多，如使用單層膜 (monolayer)<sup>(3)</sup>、自組裝單層膜 (self-assembled monolayers, SAMs)<sup>(4)</sup>、微胞 (micelles)<sup>(5)</sup>、分子篩 (zeolite)<sup>(6)</sup>、模板 (template) 及 VLS 機制 (vapor-liquid-solid mechanism)<sup>(7)</sup> 等方法。在 1984 年 Meyer 實驗室<sup>(8)</sup> 及 1986 年 Lianos 實驗室<sup>(9)</sup> 分別利用界面活性劑 (surfactant) 合成出硫化鎘半導體奈米粒子，而在 1988 年及 1989 年 Alivisatos<sup>(10)</sup> 實驗室也利用微胞，成功地控制硒化鎘、硫化鎘半導體奈米粒子的形狀及大小。除了使用微胞的方法，還可以使用薄膜來控制半導體奈米晶體的大小，1992 年 Griesser 實驗室利用 LB 薄膜 (Langmuir-Blodgett film) 製備半導體奈米粒子<sup>(11)</sup>，同年 Alivisatos 利用高純度的硫化鎘半導體奈米晶體進行自我組裝薄膜

的排列<sup>(12)</sup>。除上述的方法外，利用分子篩<sup>(13)</sup>及生物蛋白質 (ferritin)<sup>(14)</sup> 也是很好的合成方法。接著在 1993 年，Heath 實驗室利用  $\text{GeCl}_4$  和  $\text{phenyl-GeCl}_3$  混合鈉金屬在高溫高壓下反應，合成出錯的奈米線

<sup>(15)</sup>。1995 年 Buhro 實驗室利用 SLS (solution-liquid-solid) 過程，在溶液中合成出磷化銻、砷化銻、砷化鎵奈米線<sup>(16)</sup>。同年，Fendler 實驗室利用二十酸 (arachidic acid) 所形成 LB 薄膜的特殊排列，而合

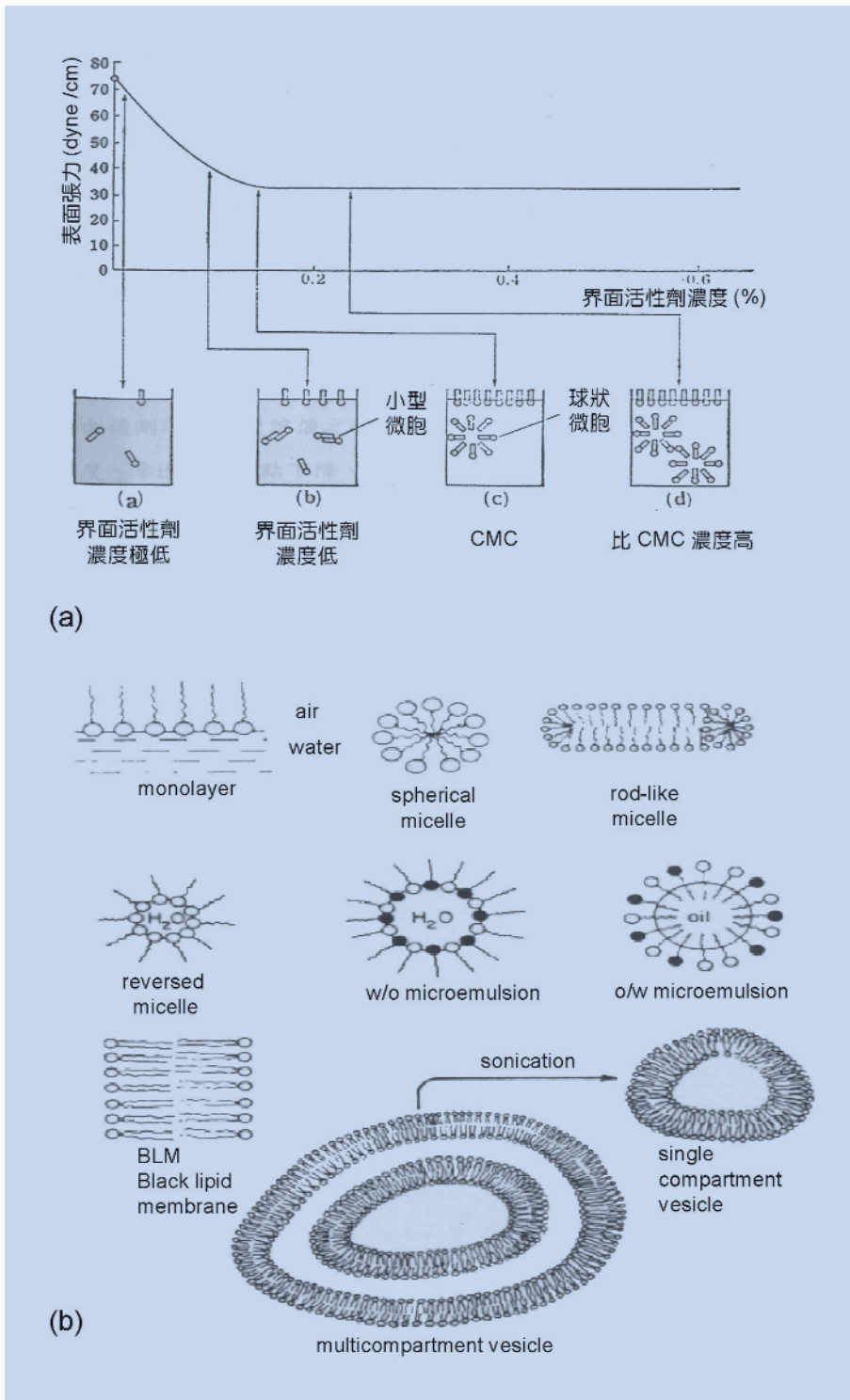


圖 3.  
(a) 為界面活性劑的濃度與表面張力的關係，當濃度達到 CMC 時則形成球狀微胞。(b) 各種不同類型的微胞，與濃度、溫度和所加入的其他化學成分等因素有關。<sup>(4)</sup>

成出樹枝狀的硫化鎘奈米棒<sup>(17)</sup>。1996 年 Martin 實驗室將硫化鎘合成於 AAO (anodic alumina oxides) 薄膜的孔洞之中，得到硫化鎘奈米棒<sup>(18)</sup>。1998 年 Quan 實驗室利用 ethylenediamine 作為鉗合劑，在高壓反應器中反應，合成出硒化鎘、硫化鎘、碲化鎘的奈米棒<sup>(19)</sup>。同年，Lieber 實驗室首次以矽和鐵的合金為靶材，利用雷射汽化法，經由 VLS 機制成長矽的奈米線，相同的系統也可大量合成出磷化銦、磷化鎵等不同材質的奈米線<sup>(7)</sup>。因此近來便沿用此法來製備大量的奈米線，使其在光電等性質上的研究得以突破。而本實驗室也成功的利用 VLS 機制大量合成高品質的氮化鎵奈米線，並對其螢光光譜 (photoluminescence) 及場發射 (field emission) 等性質加以研究。同年，Wang 實驗室<sup>(20)</sup> 及本實驗室<sup>(21)</sup> 也分別利用微胞的原理，合成出金及硒化鎘、硫化鎘的奈米棒。這些奈米棒不但形狀特殊，而且因為包覆著界面活性劑，故可存在於水相溶液中，而期刊上也已發表關於這些奈米晶體特殊的光學性質。以下將挑選本實驗室所合成的球狀<sup>(22)</sup> 及棒狀硒化鎘、線狀氮化鎵<sup>(23)</sup> 及方形硫化鎘<sup>(24)</sup> 奈米晶體，為各位簡單地描述實驗的過程及結果。

### 1. 球狀硒化鎘奈米晶體的合成與鑑定

以熱力學的角度來看，球形是最穩定的形狀，也是最容易合成的形狀。而在眾多合成球狀奈米粒子的例子中，最常見的方法是使用界面活性劑產生微胞來侷限奈米晶體的成長。所謂界面活性劑就是一個分子內同時具有一長鏈烷基之親油端，以及另一呈極化或離子化的親水端。如果它以低濃度存在水中，則只呈現單分子的分散狀態，但是當濃度高於臨界微胞濃度 (critical micelle concentration) 時，界面活性劑分子會聚集成籠狀結構，即為「微胞」，如圖 3(a) 所示。形成的微胞大小落在膠體粒徑分佈之範圍 (直徑 1 - 500 nm)，而微胞所形成的形狀，可能有球狀、棒狀、層狀等，此與濃度、溫度和所加入的其他化學成分有關，如圖 3(b) 所示。因此可以利用微胞來侷限奈米晶體的成長，再藉由化學的方法來改變微胞的形狀大小，進而製備所需的半導體奈米晶體。以下將簡單介紹本實驗室利用微胞來製備球狀及奈米棒硒化鎘奈米晶體的方式。

本實驗室參照 1993 年 Bawendi<sup>(25)</sup> 實驗室所研發的方法，以 TOPO (tri-*n*-octylphosphine oxide) 為溶劑，得到結晶性良好的硒化鎘奈米晶體。主要是因為 TOPO 熔點低、沸點高，並具有碳的長鏈，可以在高溫下穩定存在，使得整個合成硒化鎘晶體的反應能在較高的溫度下進行。基本的合成是先在手套箱中配置前置溶液 (stock solution)，內含硒、tri-butylphosphine (TBP) 及二甲基鎘 (dimethylcadmium, CdMe<sub>2</sub>)，再將之注入於 360 °C 的 TOPO 溶液中進行反應，反應後冷卻至室溫，隨後加入甲醇以沈澱出硒化鎘奈米晶體。將其溶於甲苯中，可以測得紫外—可見光光譜 (UV-Vis)，如圖 4。在光譜中可以發現，一個良好的硒化鎘光譜圖，其第一個吸收峰 (excitation peak) 的峰寬很窄，這代表奈米晶體的大小分布越均勻。由前言所敘述的量子限域化效應得知，晶體越小，能隙越大，造成吸收峰往短波長移動，即所謂的藍位移，而不同大小的個別晶體會有不同的吸收波長，因此吸收峰越窄，即代表整個樣品分布均勻。

在合成的過程中，影響硒化鎘奈米晶體大小分布的因素很多，例如 TOPO 的溫度或注射前置溶液量的多寡：注射量越小，晶體會越小。此外，鎘

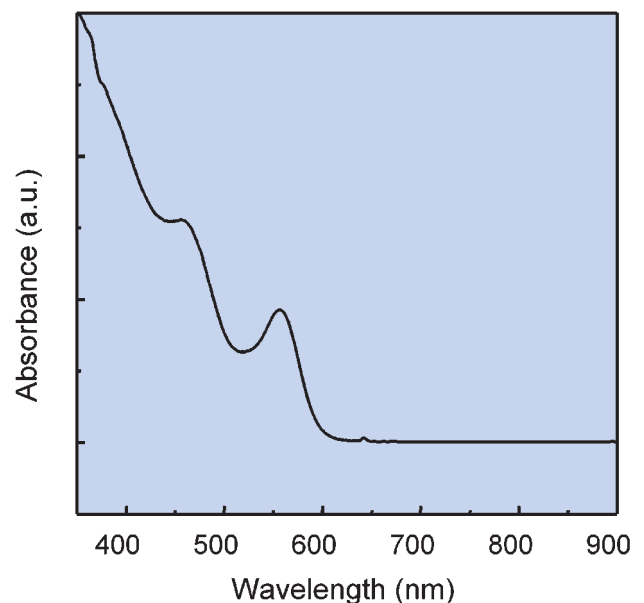


圖 4. 典型的球狀硒化鎘奈米晶體吸收光譜圖。

Exciton 吸收峰在 557 nm 處。<sup>(21)</sup>

和硒的莫耳比及硒的重量莫耳濃度也會影響晶體的大小。利用不同的條件就能合成出不同的硒化鎘奈米晶體，但是鑑定出不同的硒化鎘奈米晶體的方法，除了粗略地利用吸收光譜之外，穿透式電子顯微鏡 (transmission electron microscope, TEM) 是較準確的方法，因為穿透式電子顯微鏡能直接觀測到奈米晶體的大小，並且鑑定其結構，如圖 5。由 TEM 所測得的晶體平均大小分布值和吸收光譜的吸收峰加以對照，再加上理論計算，我們可以簡單地得到的晶體大小分布。如圖 6，經由不同的實驗條件，硒化鎘奈米晶體的吸收峰從 516 nm 位移至 604 nm，而硒化鎘晶體的塊材其能帶邊緣吸收 (band edge absorption) 約在 716 nm，這表示硒化鎘晶體的吸收峰雖然變成 604 nm，但是仍然可以觀測到量子限量化效應。因此可以藉由控制不同的實驗條件，得到我們所需要的硒化鎘奈米晶體。

硒化鎘奈米晶體因為是奈米大小，所以在表面上的原子排列方式必然比一般大的晶體有很大的不同，因此相對地奈米晶體表面原子是較不穩定的，極易與其他物質發生反應，例如氧。所以界面活性劑 TOPO 除了當作和溶劑的媒介、限制晶體的成

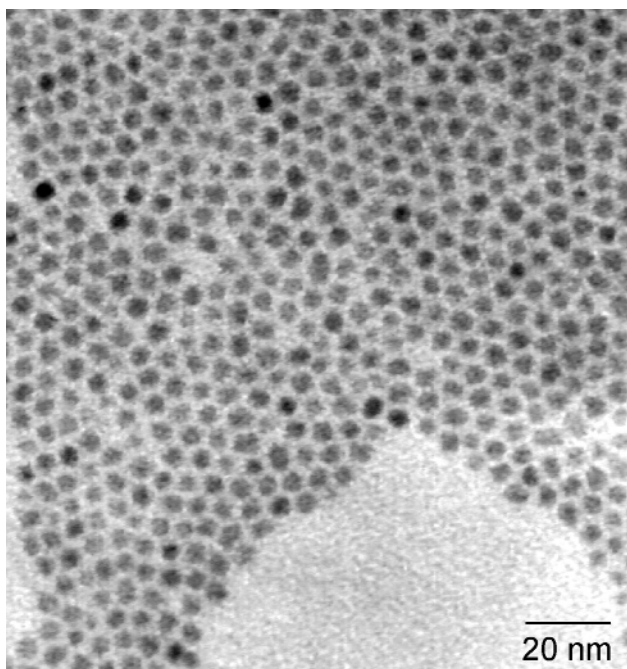


圖 5. CdSe 奈米粒子的 TEM 影像圖。平均粒子直徑約為 3 nm。<sup>(21)</sup>

長之外，也扮演穩定劑的角色。經由 X 光繞射光譜證實，TOPO 上的氧會與硒化鎘奈米晶體中的鎘產生鍵結<sup>(26)</sup>。若將外包 TOPO 的硒化鎘奈米晶體暴露在空氣一個星期之後，可以發現硒化鎘奈米晶體表面的硒被氧化而剝落，裸露出內部的硒，造成硒不斷地被氧化。但若表面沒有接上界面活性劑，不只硒會被氧化，連鎘也會被快速地氧化，使得硒化鎘奈米晶體氧化的速度加快。而表面接上 TOPO 的硒化鎘奈米晶體，可經由置換反應，將奈米晶體的表面換上不同性質的介面活性劑，藉以增加其應用性。例如在生化系統中，奈米晶體就必須溶解於水相溶液中。

## 2. 硒化鎘奈米棒的合成與鑑定

隨著合成方法的改進，近年來奈米棒才又吸引眾人的目光。2000 年 Alivisatos 實驗室所發表的一篇文獻中指出<sup>(27)</sup>，奈米晶體的成長會有兩種模式，依單一分散濃度 (monodispersed concentration) 的多寡，會有不同的結果。當晶體成長時，單一分散的

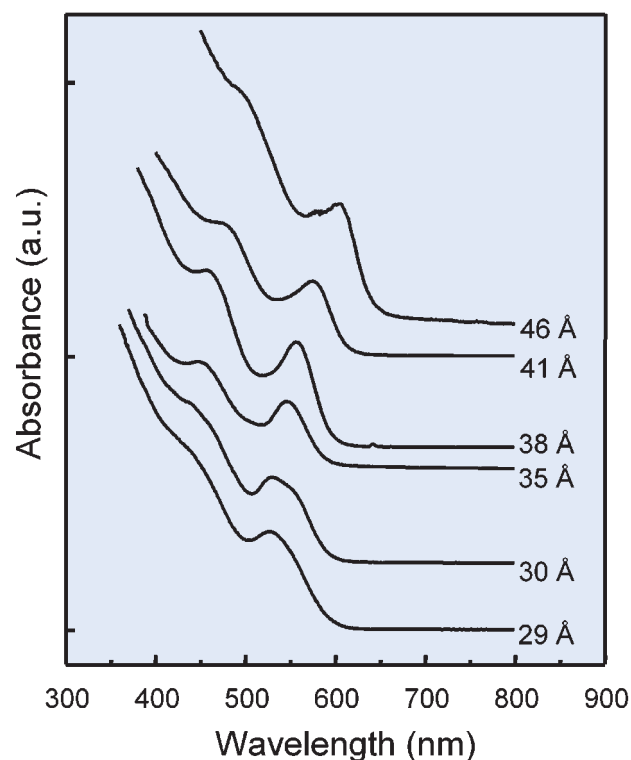


圖 6. 由改變實驗條件造成大小不同球狀硒化鎘奈米晶體的吸收光譜圖。<sup>(21)</sup>

濃度高於原本的濃度，非等相性 (anisotropy) 的比例會降低，環境將傾向於生成小的奈米粒子；但是當單一分散濃度低到臨界點時，會因聚集而產生較大的粒子。因此 Alivisatos 實驗室在當時便預測，在純的界面活性劑中若摻有不同物質的話，將會降低單一分散的濃度，所以便在合成硒化鎘奈米晶體的同時加入 HPA (hexyl-phosphonic acid)，強化單一方向的成長，也因此藉以改變微胞的形狀。實驗的方法也是要預先在手套箱中配置前置溶液，內含硒、TBP 及二甲基鎘，再將其注入內含 HPA 的 TOPO 溶液中，冷卻至室溫，最後加入甲醇沉澱出硒化鎘奈米棒。其過程雖然與製備球狀硒化鎘奈米晶體有些許雷同，但是此實驗只是添加少量的 HPA，造成單一分散濃度的降低，所以合成出的球狀奈米晶體較少，而衍生出奈米棒的機會就較大。

由於二甲基鎘價格昂貴且含有劇毒，更重要的是容易變質。在 2001 年的文獻報導中，Peng 實驗室選用氧化鎘 (cadmium oxide, CdO) 來代替二甲基鎘，也成功地合成出硒化鎘奈米棒<sup>(28)</sup>。製備的過程

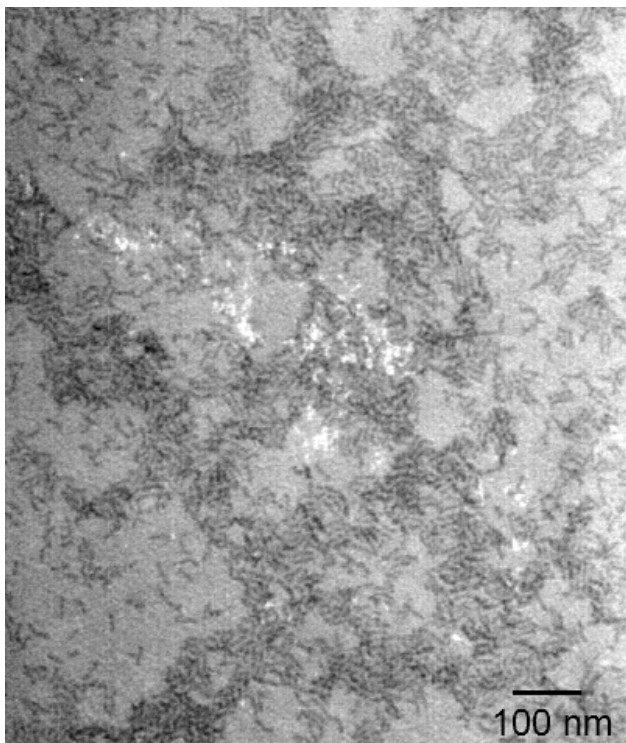


圖 7. 奈米棒 CdSe 奈米晶體的 TEM 影像圖。平均長度約為 25 nm。

也有不同，將氧化鎘、TOPO 及 HPA 加熱至 300 °C 恆溫，將在手套箱內配置含有硒、TBP 的前置溶液注入，恆溫於 270 °C 進行晶體成長，室溫下再加入甲醇析出晶體。根據以往的合成顯示，前置溶液所注入的量不可太多，速度不可以太慢，以免前置溶液因為回溫而分解。但是此結果所使用的前置溶液在室溫下也可以穩定存在，所以解決不少合成過程中所會存在的問題。因此本實驗室也參照 Peng 實驗室的結果，成功地合成出大小均一的硒化鎘半導體奈米棒。由 TEM 的顯像可以清楚地發現，奈米棒的奈米晶體增多，如圖 7。此外在吸收光譜中也發現和球狀奈米晶體不同，如圖 8。有了這個結果，在奈米棒硒化鎘奈米晶體可以大量的合成，另一方面也可以開始進行奈米棒其光電性質的測定及應用。

### 3. 線狀氮化鎘奈米晶體的合成及鑑定

氮化鎘的晶體結構早在 1937 年就已經解出，在 1969 年第一次有實驗室成長出氮化鎘的薄膜，而真正開始有系統的研究則是在 1971 年後。首先 Pankove 用氮化鎘薄膜做出 metal-insulator-semiconductor 膜<sup>(29)</sup>，再來是 Dingle 成長出 LEDs<sup>(30)</sup>，Manasevit 則成功的利用金屬有機化學氣相沉積法 (metal organic chemical vapor deposition, MOCVD) 的技術成長出針狀氮化鎘，並且在 2 K

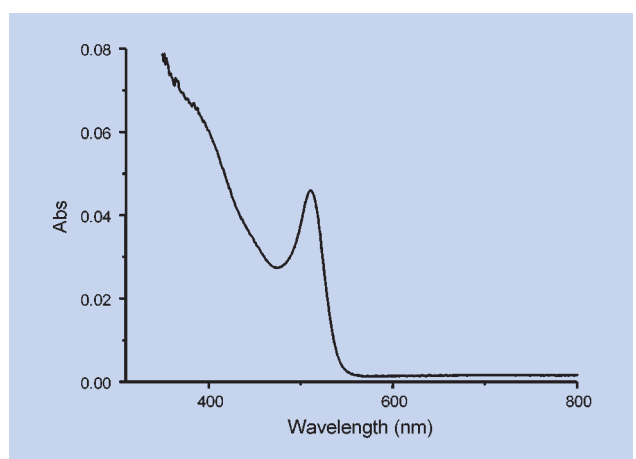


圖 8. 奈米棒 CdSe 奈米晶體的吸收光譜圖。Exciton 吸收峰在 513 nm，與球狀 CdSe 奈米晶體比較，約產生了 40 nm 的藍位移。

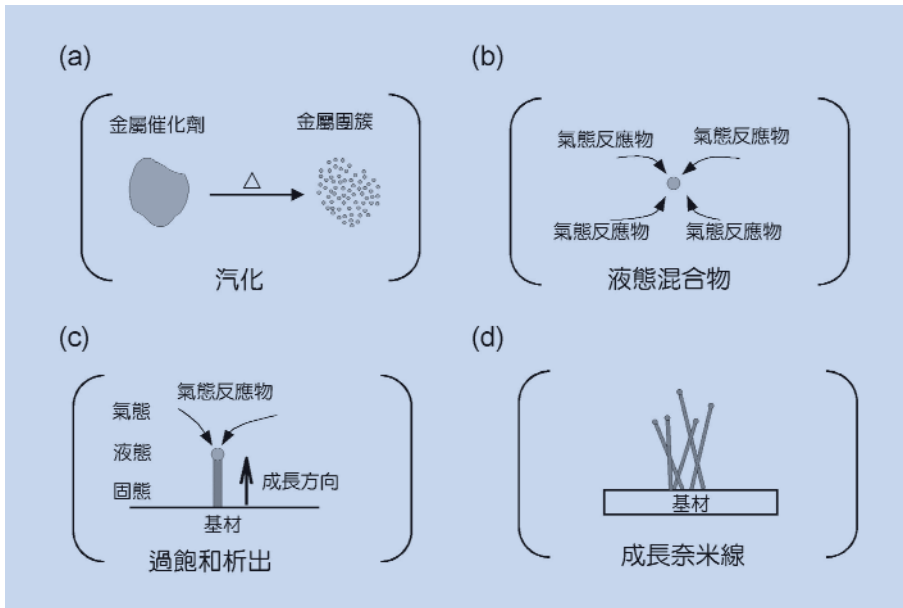


圖 9. VLS 成長機制圖。

的低溫下測量出氮化鎵的紫外光放光光譜<sup>(31)</sup>。到了 90 年代才真正有實驗室合成出氮化鎵奈米線。1997 年 Li 小組利用碳簇奈米管 (carbon nanotube) 為模型，將反應中的碳原子置換成氮化鎵，使原先的碳奈米管形成氮化鎵奈米線<sup>(32)</sup>。1999 年 Zhang 小組以多孔洞薄膜為模型，將反應物填入孔洞內再裂解成氮化鎵晶體，最後再以酸劑除去薄膜模板後得到氮化鎵奈米線<sup>(33)</sup>。2000 年 Lieber 小組利用雷射剝削法，以 VLS 機制成長出氮化鎵奈米線<sup>(34)</sup>。然而在 2001 年本實驗室發表合成氮化鎵奈米晶體的過程<sup>(23)</sup>，主要是利用化學氣相沉積 (chemical vapor deposition, CVD)，以 VLS 機制來大量製造氮化鎵奈米線。

圖 9 為 VLS 成長機制圖。首先選擇適合的催化劑 (如鐵、鈷、鎳、金等金屬)，先使之在 CVD 反應的過程中汽化成微小的金屬團簇，此時若參考相圖 (phase diagram) 而適當的控制溫度，則可使這些金屬團簇與反應物形成液態的共熔混合物。若隨著汽態反應物源源不絕的溶入，則固態產物會因過飽和狀態而由催化劑與汽態反應物之間的介面不斷沉澱出來，並沿著成長方向形成線狀的晶體結構。因為此機構包含氣態反應物 (vapor)、液態共熔混合物 (liquid) 以及固態線狀晶體產物 (solid) 這三相間的動態平衡反應，故稱為 VLS 機制。VLS 機制

的特徵是成長出來的線狀產物，其末端會有一個由催化劑和產物所共同組成的晶體。

圖 10 為氮化鎵奈米線的 TEM 影像，其中奈米線的末端有一個奈米粒子，經由 EDX (energy-dispersive X-ray fluorescence) 的分析指出，末端的物質主要為催化金屬、鎵和氮，而奈米線的部分只含有氮和鎵，這個結果清楚的證明成長的方式為 VLS 機制。圖 11 為氮化鎵奈米線的掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscopy, SEM) 影像，其中氮化鎵的直徑大約在 20 - 50 nm，而長度則是數

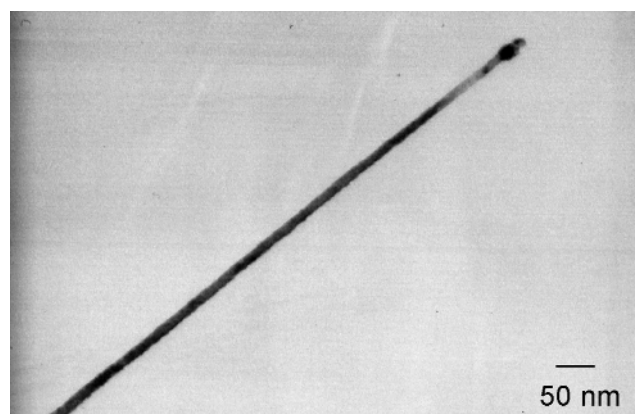


圖 10. 氮化鎵奈米線的 TEM 影像。可觀察到其末端有一球形的催化劑奈米粒子，這可證明成長方式為 VLS 機制。<sup>(22)</sup>

個微米。本實驗室發現奈米線的半徑大小及長度與作為催化劑的金屬種類無關，但若使用金屬錯合物為催化劑時，所產生的氮化鎵奈米線平均直徑會大幅縮小。例如使用金屬粉末催化成長時，大小則在 20 - 100 nm 之間；若使用鈷及鎳的金屬錯合物 (cobalt phthalocyanine 或 nickel phthalocyanine) 做為催化劑時，氮化鎵奈米線則降到 10 - 50 nm 以內。根據實驗結果可歸納幾個製備高純度氮化鎵奈米線的主要因素如下：(1) 催化劑與反應物的共熔液體合金是成長奈米線的主要步驟，由實驗結果證實幾種不同的金屬都是不錯的催化劑。(2) 氮化鎵奈米線的直徑大小與催化劑的合金大小有關，利用金屬錯合物可以成長直徑很小的氮化鎵奈米線。這可能



圖 11. 氮化鎵奈米線的 SEM 影像。平均直徑為 20 - 50 nm。<sup>(22)</sup>

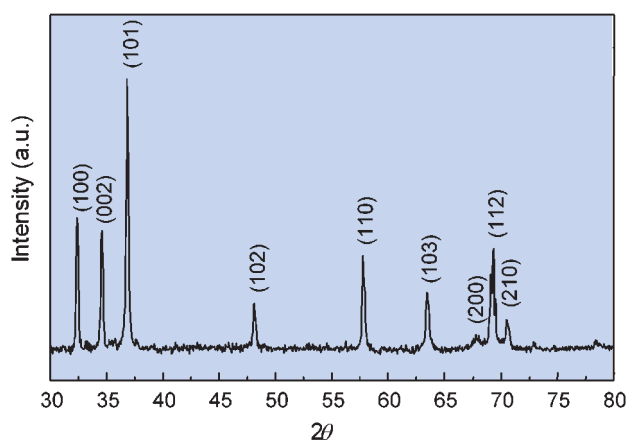


圖 12. 氮化鎵奈米線的 X 光繞射圖譜。<sup>(22)</sup>

因為金屬錯合物在汽化後，有機物可以汽化而只剩下金屬部分的微小分子團簇。利用這種奈米級的金屬團簇作為催化劑，成長出的線狀半導體材料也就可以控制在奈米等級。(3) 汽化期間，升溫速度會影響催化液體合金的大小，進而影響奈米線的大小分佈 (size distribution)。

圖 12 為氮化鎵奈米線的 X 光繞射光譜。由信號位置所推導出的晶格常數 ( $a = 3.188 \text{ \AA}$  ;  $c = 5.180 \text{ \AA}$ )，與氮化鎵塊材的數值相符合，高強度的繞射信號也顯示成長出的氮化鎵奈米線大都為 wurtzite 晶體結構。圖 13 為高解析度穿透式電子顯微鏡 (high-resolution transmission electron microscopy, HRTEM) 影像，由圖中可看出使用金屬錯合物作為催化劑時，氮化鎵的直徑可達到 10 奈米以下，而清楚的晶格影像可證明其為單晶結構；右上角的插圖為氮化鎵奈米晶體沿 [001] 區域軸 (zone axis) 所形成的電子繞射影像。圖 14 則是以 [100] 為區域軸的氮化鎵奈米線 HRTEM 影像，右上角的插圖是相對的電子繞射影像。對於這根特殊的奈米線來說，它的成長方向為 [001]，沿著這個方向可觀察到「stacking faults」：在某些區域存有 zinc-blend [111] 的結構，其與 wurtzite 結構的 [001] 方向是平行的。這種具有差排的結構在較大直徑的奈米線中才可發現，而直徑較小的奈米線是無缺陷的單一結

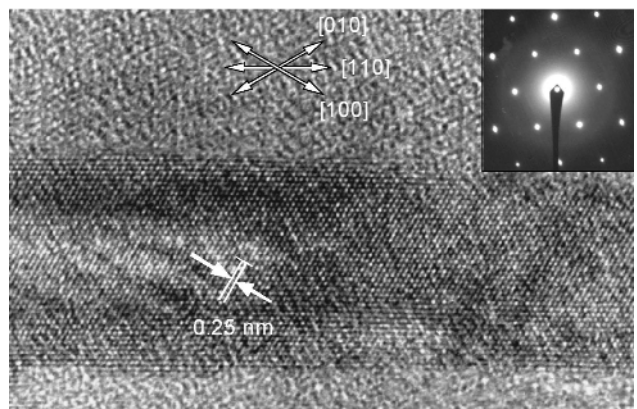


圖 13. 單一結晶性氮化鎵奈米線的 HRTEM 影像及相對應的電子繞射圖形。這根奈米線的成長軸為 [110] 而區域軸為 [001]，其直徑大小約為 8 nm，兩個 (100) 面間的距離為 0.25 nm。<sup>(22)</sup>

晶。由接下來的光譜中也可看到氮化鎵奈米線 wurtzite 結構中存有 zinc-blend 結構的進一步證明。

圖 15 為氮化鎵奈米線在不同溫度下的螢光光譜。可注意 wurtzite 結構氮化鎵明顯的放光訊號，在 300 K 時訊號面積的積分強度約為 15 K 時的 60%，這結果顯示氮化鎵奈米線與氮化鎵的塊材比較起來，其發光強度不會因為溫度的提高而大幅下降。在 3.1 eV 附近的小側峰與 cubic 氮化鎵的放光位置相同，這與 HRTEM 照片所看到，一些 cubic 結構摻雜於 wurtzite 結構氮化鎵的結果相同。最後，在 2.3 eV 處就是我們肉眼所觀察到氮化鎵塊材的黃色放光。其他微弱的雜訊指出高產率的氮化鎵奈米線只含有少許的晶格缺陷。

圖 16 為氮化鎵奈米線的場發射圖譜。場發射的電流密度與所施加的電壓應為一函數關係，而為了求得電流密度，必須計算場發射的面積大小以及總電流量，然而要測量如奈米管及奈米線這些不規則外型的場發射面積是很困難的。在實驗中我們使陽極的面積比樣品小，因此場發射電流的密度就可藉由量測陽極電流大小而得知。由圖所示，氮化鎵奈米線的起始電場為 12 V/μm (起始電場的定義為產生 0.01 mA/cm<sup>2</sup> 電流密度時所需的電場)。由同一

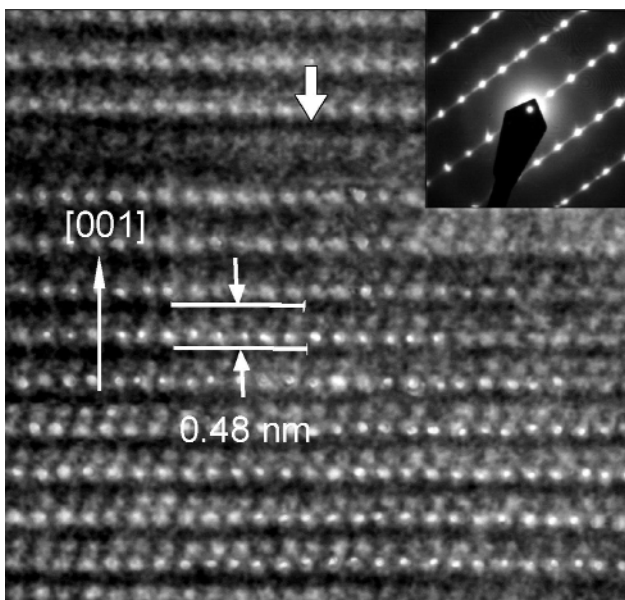


圖 14. 有差排的氮化鎵奈米線 HRTEM 影像及相對應的電子繞射圖形。這根奈米線長軸為 [001] 而區域軸為 [100]。<sup>(22)</sup>

個樣品重覆測量五次的曲線可以知道，氮化鎵奈米線有足夠的場發射穩定性。由 Fowler-Nordheim (F-N) 所描述的金屬場發射可由下式表示：

$$J = A \frac{F^2}{\phi} \exp\left(\frac{-B\phi^{3/2}}{F}\right)$$

其中  $A = 0.014$ 、 $B = 6.8 \times 10^{-9}$  為常數； $J$  (A/m<sup>2</sup>) 為電流密度； $\phi$  (eV) 為場發射距離造成的影響； $F = BV/d$  (V (volts) 為電壓； $d$  (m) 是正極與負極的距

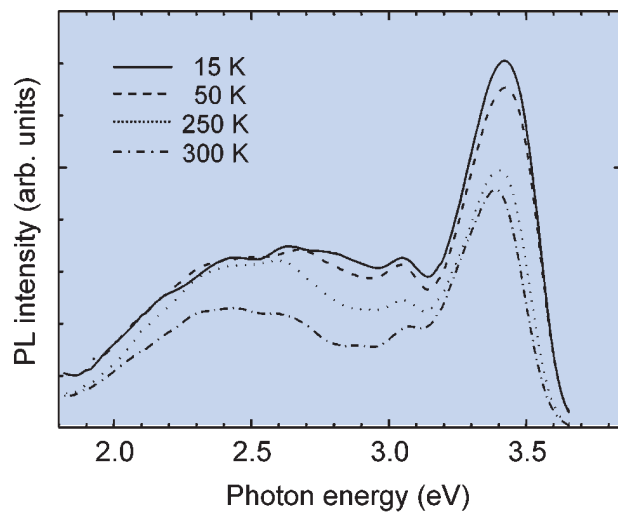


圖 15. 氮化鎵奈米線的光激發光譜圖。實驗中以氬鎘雷射 (波長為 325 nm) 作為激發光源，其輸出功率大於 10 mW。<sup>(22)</sup>

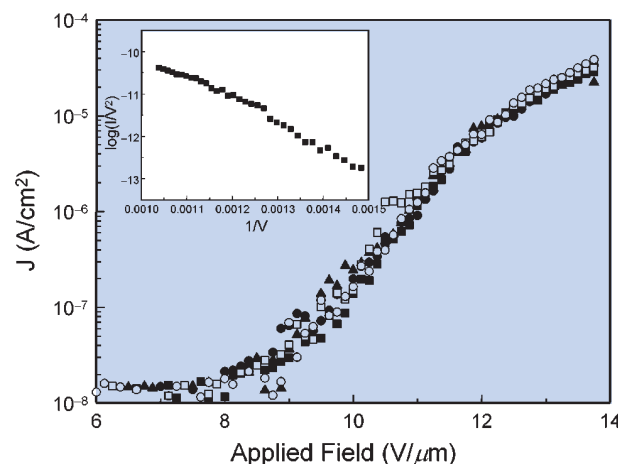


圖 16. 典型氮化鎵奈米線的場發射圖譜。其中的五條曲線都是同一樣品測得，插頁中的 F-N 圖譜顯示氮化鎵奈米線的場發射特性。<sup>(22)</sup>

離； $\beta$  與放射材料的形狀有關)。圖 16 插圖中的 F-N 圖譜顯示了一條直線，這代表氮化鎵奈米線的場發射特性。

我們系統性地控制 VLS 反應中的催化劑、反應溫度、反應時間及加熱速率等因素，成長大量且高純度的氮化鎵奈米線。其結構則使用 X 光粉末繞射儀來分析，電子顯微鏡的影像可以證明 VLS 成長機制。在光激發光譜的測量指出氮化鎵奈米線的放光強度不依溫度不同而產生劇烈的變化，這對於其在發光元件上的應用特別有幫助。最後，氮化鎵奈米線的場發射研究顯示了低電場下的發射電流，這指出奈米線在場發射的應用潛力。

#### 4. 方形硫化鎘奈米晶體的合成及鑑定

對於材料科學家而言，發展新的方法來製備半導體奈米晶體是最重要的課題。本文已經介紹了如何製備球狀、長棒狀及線狀半導體奈米晶體，製備這些形狀的半導體奈米晶體已經很有進展，然而其

他形狀的半導體奈米晶體合成仍佔少數，因此還有很大的發展空間。如果將半導體奈米粒子的成長環境侷限於二維或三維的立體結構中，這些立體結構會形成類似模板的效果，將會去修正晶體的成長大小和形狀，進而達到想要合成的半導體奈米晶體。於是本實驗室在 2001 年利用自我組裝薄膜，於金的表面上製作出方形的硫化鎘半導體奈米粒子<sup>(24)</sup>，而且晶體的大小會隨著溶劑的不同而有變化。

如圖 17 所示。自組裝薄膜的發展是起源於 1940 年代末期，Zisman 發現長練狀的胺類可以吸附於鉑的表面上<sup>(35)</sup>，但是直到 1980 年代才開始有較多的文獻報導。1980 年 Sagiv 等人利用帶有三烷矽基的長鏈分子吸附在  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  的表面上<sup>(4)</sup>，此外 Nuzzo 和 Allara 則在 1983 年發現二硫化物可以吸附在金的表面上，接著也陸續發現有機矽化物吸附在  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  上<sup>(36)</sup> 以及硫醇化合物吸附在金、銀、銅上<sup>(37)</sup>，或是用醇、胺吸附於鉑的表面上。所謂的自組裝薄膜是指溶液中的某些特殊分子會自發

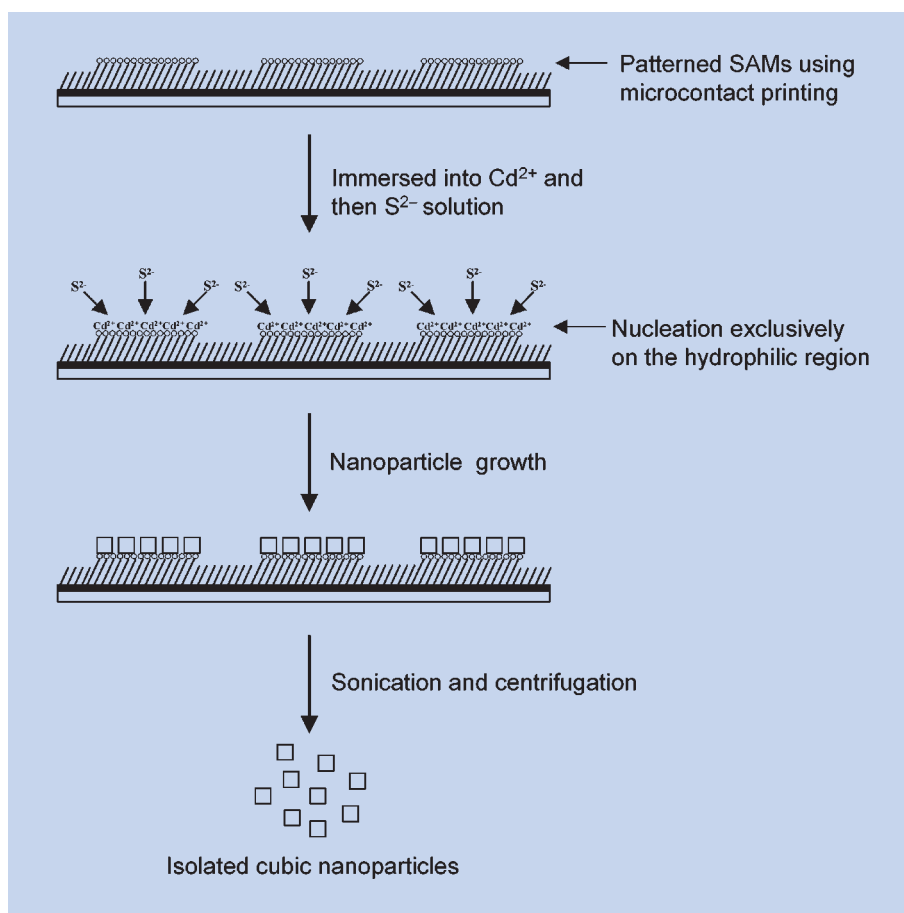


圖 17. 方形硫化鎘成長機構圖。鎘離子與硫離子的濃度由 1 mM 到 10 mM。<sup>(23)</sup>

性地吸附到特定的基材表面上，而在基材的表面上形成一層規則排列的單層膜。這種薄膜的形成，牽涉到分子上的官能基與特定基材表面之間的化學鍵結，該鍵結的能力接近於共價鍵，也就是說，分子是以化學吸附的形式在表面上形成薄膜，且較不易被破壞。

在本實驗中，我們先運用微米轉印技術 (microcontact printing technique)<sup>(38)</sup> 在金的平板上製作出我們所想要的圖形，接著將模板浸泡到含有金屬鎘的離子溶液中，再浸泡到含有硫的離子溶液，這些溶液將會殘留在金模板上的親水性區域，可以想像這是一個微小的反應槽。而硫化鎘便會在各個反應槽內成長<sup>(39)</sup>，而且晶體的大小可以由離子溶液的濃度來控制。如圖 18，藉由 SEM 所觀察的圖像顯示，在金的表面上，方形奈米晶體整齊地排列，而且只成長在金表面親水性的區域中。由 TEM 觀測硫化鎘的晶體形狀，我們可以發現到方形的硫化鎘半導體奈米晶體其大小分佈的範圍不算寬廣，由

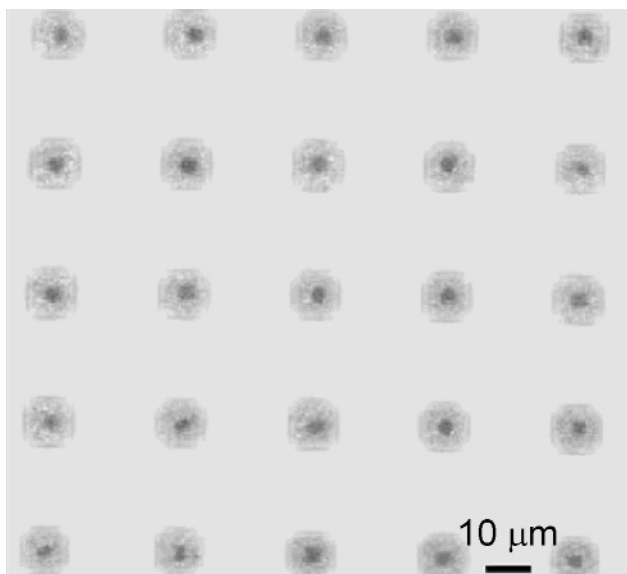


圖 18. 以微米轉印技術處理過金 (111) 表面的 SEM 影像。最亮的部分是接有  $-S(CH_2)_{15}CH_3$  自組裝單層膜的區域，次亮的部分則接有一層  $-S(CH_2)_{15}COOH$  自組裝單層膜，而硫化鎘晶體會沉積在親水性的區域而形成影像中最黑的部分。實驗中使用鎘和硫離子的濃度均為 10 mM。<sup>(23)</sup>

這些晶體的形狀我們可以知道其生成一定是在金表面親水性的區域，而不是生成於殘留在表面的溶液中，因為如果不是在表面親水性區域生成的話，將會難以控制奈米晶體的型態 (morphology)。圖 19 為方形硫化鎘半導體奈米晶體的 TEM 圖。將離子溶液限制在親水性區域的話，將會控制晶體成長的速率，如果溶劑較具有極性的話，因為容易生成較多的晶核，所以生成小奈米粒子的機會就越大。此外經由 HRTEM 的觀測，我們可以詳細地去探究晶體組成的方式，如圖 20，我們可以清楚地解析到晶體成長及晶格排列，另外參照選擇性區域的繞射點 (diffraction pattern) 更可以解析出晶體成長的方向。大部分的硫化鎘奈米晶體，諸如球狀、棒狀及線狀，都以 wurtzite 的方式成長，但是在方形的硫化鎘半導體奈米晶體則是以 zinc-blend 的方式成長。此外為了鑑定晶體的組成，我們也經由 EDX 的分析，知道方形硫化鎘半導體奈米晶體為鎘：硫約為 1：1 的組成。

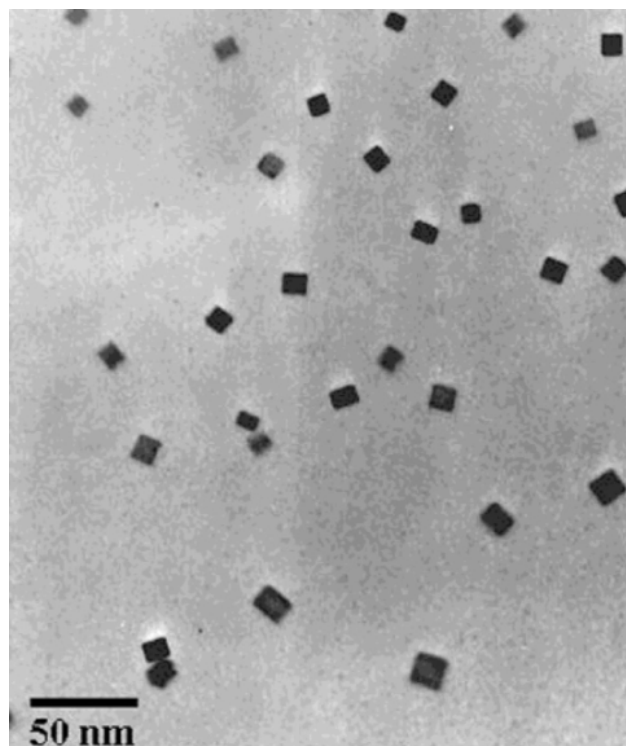


圖 19. 方形硫化鎘的 TEM 影像。其大小約為 20 nm，實驗中使用鎘和硫離子的濃度均為 1 mM。<sup>(23)</sup>

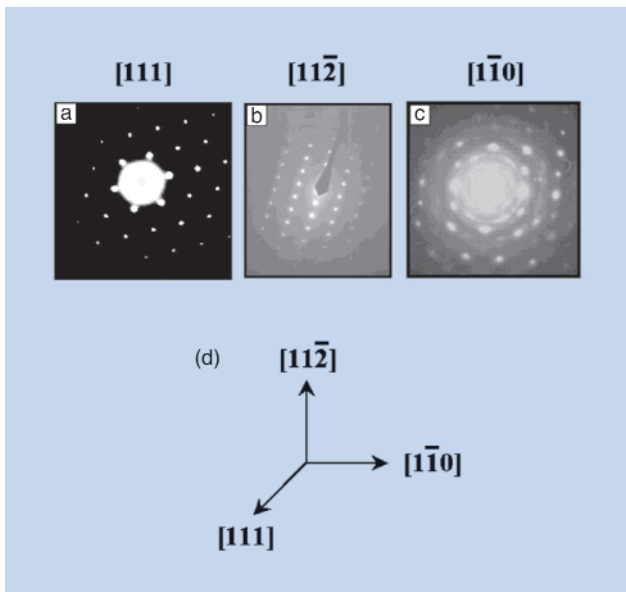


圖 20. 以不同類方形硫化鋅晶體所拍得的電子繞射影像，(a)、(b)、(c) 分別是以  $[111]$ 、 $[112]$ 、 $[110]$  為方向軸所繞射出的圖形。(d) 這三個方向兩兩互相正交，可視為晶體的三個方向軸。<sup>(23)</sup>

由電子束所得到的繞射點可以提供我們來研究晶體成長的方向。這些繞射點並不是聚集在單一的晶體上，但是經由分析我們可以發現到只有三個方向的組成，分別為  $(111)$ 、 $(110)$  及  $(112)$  的方向，因為當我們從金的表面上取下晶體，再將其附著在鍍碳的銅網上，可能會導致其方向的不一致。雖然在  $(111)$  方向的成長是普遍可以觀測到的，但是並沒有足夠的數據來提供我們證明方形硫化鋅半導體奈米晶體的結果，因此需要有更進一步的實驗或理論計算來加以輔佐我們的結果。但是本實驗所提供的僅是一個製作不同形狀半導體奈米晶體的方法，由於這方面的結果似乎不太多，況且以往幾乎都沿用先前所開發的方法，所以此結果應該可以為未來的半導體奈米晶體合成提供一個相當不錯的方法。

### 三、奈米晶體的應用及未來發展

由於半導體奈米晶體的體積小，所以相對上可以應用的方面就相當得多。在生化偵測系統中，應用螢光標記在半導體上早已成為發展的趨勢<sup>(40-45)</sup>，

但是這些螢光標記的半導體需要有可調整頻寬大小及光化學穩定的特性，生物標記實驗開啟了多重顏色檢驗的應用，可調整的螢光發光提供了直接觀測的可能性，這些螢光放光也有較長的生命期，所以可以偵測有時間性的螢光放光。未來的發展將會以此技術延伸至抗原的標記，且藉由電子顯微鏡的幫助，將會為免疫學提供一重要的應用。但是要應用在生化系統中，奈米晶體勢必要溶於水相溶液中，因此如何修飾半導體奈米粒子的表面，使其由脂溶性轉變成水溶性，將是未來研究者最有興趣的課題。另一方面，利用半導體奈米晶體來作為發光二極體的基材 (LED)<sup>(46-48)</sup>，也引起相當大的重視，在半導體奈米物質上的研究已有很大的進展。由於半導體奈米物質發光的特性，會受到其直徑的大小或長度 (aspect ratio) 的變化而改變，而由半導體奈米物質 (包含奈米晶體奈米線或奈米棒) 結合有機分子或有機聚合物所製成的元件，利用有機及無機半導體之混合 (hybridization of organic-inorganic LEDs) 來作為發光二極體的基材，將是未來一條可行之路。因為有機及無機半導體具有有機的可塑性及無機的穩定性等優點，再者由二者混合出的新材料將具有有機體所具有之高螢光效率的優點，且具有無機體所具有的高導電度及低電阻特性，因此，製作半導體奈米物質配合有機發光體的元件，不僅在未來應用上將有很大的價值，而且在基本物理化學上的光學及電傳導性上面，也將有很大的研究空間。例如：研究不同的半導體奈米物質形狀大小在電致發光性上將是未來的研究方向。

當今奈米材料在實際工業上的用途，在世界各國已經有一些公司正式地成立，且有實際的產品在販售。在未來的用途上、想法上，也有一些草創的研究機構公司提出各種不同的研究方向。目前可商業化的立即用途可以分成下列幾項來探討。

根據市場調查公司所發表的數據，使用奈米材料作為填充材料將會有很大的市場，相較於傳統的纖維材料 (例如碳纖維)，利用無機奈米粒子與聚合物 (例如尼龍、polymers) 所組合成的奈米複合材料 (nanocomposites)，將可提供更多比現今傳統纖維 (fibers) 材料更好的特性。例如在硬度、柔軟度、熱傳導及抗壓性方面，奈米複合

材料可同時具有無機物及聚合物的雙重優點，對於取代一般傳統的塑膠及纖維預期將有很大的市場，而目前在研究上針對這個課題所投入的經費也不在少數。

奈米粉粒的大量製造也是應用上的一大方向。以實際的例子來看，利用控制合成之方式來製造特定形狀奈米級的黏土粉末 (nano clay)，其市場的需求量非常大。另外，例如一般工業大量使用於塗料及日常用途之二氧化鈦粉末，如何大量製造特定形狀大小之奈米尺度的二氧化鈦粒子，也是一項重要的課題。至於如何在製程上大量製造奈米級無機物粉末，在化工領域上是一項值得投入的研究課題，這方面的研究也是奈米材料在實際運用上可立即商業化的主要看好方向。

利用奈米材料來實際組裝成微機電上的元件是未來應用上的一項挑戰。近來已有多位科學家利用碳奈米管或半導體奈米物質製造簡單的計算元件或記憶體元件，另外也有科學家開始利用磁性奈米粒子來組裝成簡單的紀錄元件<sup>(49-51)</sup>。利用奈米材料來組裝成微機電上的元件，將是未來幾年非常值得基礎研究者投入的方向。奈米粒子在生物科技上的應用。近幾年來，生物科技的研究日新月異，利用奈米粒子於生物檢測、藥物傳輸及開發新藥 (drug screening) 已成為一項新的研究課題。例如利用金屬及半導體奈米粒子 (如金與銀) 來作為生物標記上的應用，已有許多家的公司正在開發。另外亦結合半導體蝕刻技術結合與生物物質在半導體表面上，以生物疾病檢測或藥物的篩選 (screening) 作為生物晶片。這種技術也將是屬於奈米技術中的一環，其未來產業上的潛力將不容忽視。

#### 四、結論

隨著合成方法的改進，科學家不但能改變晶體的大小，對於晶體的形狀也能粗略地控制，奈米科技的重點也由以往的合成技術，慢慢轉變到奈米材料的應用上。奈米粒子的光學特性是研究奈米材料最重要的一環，從光譜中不但可以瞭解基礎的物理

化學性質，更可以引用其特性於未來的光電用品上，例如平面電子顯示器。而半導體奈米晶體除了應用於發光二極體外，生化方面也是近年來頗受各方關注的研究重點。已經有研究小組將半導體奈米晶體與去氧核糖核酸 (DNA) 連接在一起，企圖利用奈米晶體的發光性來進行生化方面的研究。或者將生化分子銜接於半導體奈米晶體上，不僅可以縮小檢測器，也可以運用其發光性來增加目前無法做到的檢測或篩選。因此可以想見的是，奈米晶體未來的應用性仍相當的廣泛。

#### 誌謝

感謝所有本文中參與實驗的教授及研究生，以及國科會、中國石油公司、國立中正大學及國立台灣師範大學經費上的支持。

#### 參考文獻

1. Y. Wang and N. Herron, *J. Phys. Chem.*, **95**, 525 (1991).
2. A. P. Alivisatos, *Science*, **271**, 933 (1996).
3. N. L. Gershfeld, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **27**, 349 (1976).
4. J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 92 (1980).
5. J. H. Fendler, *Membrane Mimetic Chemistry*, New York: Wiley (1982).
6. D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves.*, New York: Wiley-InterScience (1984).
7. A. M. Morles and C. M. Lieber, *Science*, **179**, 208 (1998).
8. M. Meyer, C. Wallberg, K. Kuvihara, and J. H. Fendler, *J. Am. Chem. Soc. Commun.*, 90 (1984).
9. Lianos, P.; Thomas, J. K. *Chem. Phys. Lett.*, **125**, 299 (1986).
10. (a) M. L. Steigwald, A. P. Alivisatos, J. M. Gibson, T. D. Harris, R. Korten, A. J. Muller, A. M. Thayer, T. M. Duncan, D. C. Douglass, and L. E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 3046 (1998).  
(b) A. P. Alivisatos, T. D. Harris, D. J. Carroll, M. L. Steigwald, and L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, **90**, 3463 (1989).
11. F. Grieser, D. N. Furlong, D. Scoberg, I. Ichinose, N. Kimizuka, and K. Kunitake, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**, 2207 (1992).
12. V. L. Colvin, A. N. Goldstein, and A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5221 (1992).
13. (a) Y. Wang and N. Herron, *J. Phys. Chem.*, **91**, 257 (1987).  
(b) Y. Wang and N. Herron, *J. Phys. Chem.*, **92**, 4988 (1988).
14. C. T. Dameron and D. R. Winge, *Inorg. Chem.*, **29**, 1343 (1990).

15. J. R. Heath and F. K. Legoues, *Chem. Phys. Lett.*, **208**, 263 (1993).
16. T. J. Trentler, K. K. M. Hickman, S. C. Goel, A. M. Vaino, P. C. Gabbons, and W. E. Buhro, *Science*, **270**, 1791 (1995).
17. J. Yang, F. C. Meldrum, and J. H. Fendler, *J. Phys. Chem.*, **99**, 5500 (1995).
18. D. Routkevitch, T. Bigioni, M. Moskovits, and J. M. Xu, *J. Phys. Chem.*, **100**, 14037 (1996).
19. Y. D. Li, H. W. Liao, Y. Ding, Y. T. Qian, L. Yang, and G. E. Zhou, *Chem. Mater.*, **10**, 2301 (1998).
20. S. S. Chang, C. W. Shih, C. D. Chen, W. C. Lai, and C. R. C. Wang, *Langmuir*, **15**, 701 (1999).
21. C. C. Chen, C. Y. Chao, and Z. H. Lang, *Chem. Mater.*, **12**, 1516 (2000).
22. C. C. Chen, C. P. Yet, H. N. Wang, and C. Y. Chao, *Langmuir*, **15**, 6845 (1999).
23. C. C. Chen, C. C. Yeh, C. H. Chen, M. Y. Yu, H. L. Liu, J. J. Wu, K. H. Chen, L. C. Chen, J. Y. Peng, and Y. F. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 2791 (2001).
24. C. C. Chen and J. J. Lin, *Adv. Mater.*, **13**, 136 (2001).
25. C. B. Murrari, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 8706 (1993).
26. J. E. Bowen Katari, V. L. Colvin, and A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.*, **98**, 4109 (1994).
27. X. Peng, L. Manna, W. D. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, and A. P. Alivisatos, *Nature*, **404**, 59 (2000).
28. Z. A. Peng and X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 183 (2001).
29. J. I. Pankove, E. A. Miller, and J. E. Berkeyheiser, *J. E. GaN Electro-luminescent Diodes. RCA Rev.*, **32**, 383 (1971).
30. R. Dingle, K. L. Shaklee, R. F. Leheny, R. B. Zetterstrom, *Appl. Phys. Lett.*, **19**, 15 (1971).
31. H. M. Manasevit, F. M. Erdmann, and W. I. Simpson, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1864 (1971).
32. W. Han, S. Fan, Q. Li, and Y. Hu, *Science*, **277**, 1287 (1997).
33. G. S. Cheng, L. D. Zhang, Y. Zhu, T. Fei, and L. Li, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 2456 (1999).
34. X. Duan and C. M. Lieber, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 188 (2000).
35. W. C. Bigelow, D. L. Pickett, and W. A. Zisman, *Collid Interface Sci.*, **1**, 513 (1946).
36. R. G. Nuzzo and D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4481 (1983).
37. (a) C. D. Bain, E. B. Troughton, Y. T. Tao, G. M. Whitesides, and R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 321 (1989).  
 (b) G. M. Whitesides and P. E. Laibinis, *Langmuir*, **4**, 546 (1990).  
 (c) C. E. Cidesy and D. N. Loiacono, *Langmuir*, **6**, 709 (1990).  
 (d) L. Strong and G. M. Whitesides, *Langmuir*, **4**, 546 (1988).  
 (e) A. Ulman, *J. Mat. ED.*, **11**, 205 (1989).  
 (f) L. C. Blackman and M. J. S. Dewar, *J. Chem. Soc.*, 171 (1957).  
 (g) L. C. Blackman, M. J. S. Dewar, and H. Hampson, *J. Appl. Chem.*, **7**, 160 (1957).
38. (a) Y. Xia, J. A. Rogers, K. E. Paul, and G. M. Whitesides, *Chem. Rev.*, **99**, 1823 (1999).  
 (b) A. J. Black, K. E. Paul, J. Aizenberg, and G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 8365 (1999).  
 (c) R. G. Nuzzo, L. H. Dubois, and D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 558 (1990).
39. D. Qin, Y. Xia, B. Xu, H. Yang, C. Zhu, and G. M. Whitesides, *Adv. Mater.*, **11**, 1413 (1999).
40. A. P. Alivisatos, K. P. Johnsona, X. Peng, T. E. Wilson, C. J. Loweth, and M. P. Schultz, *Nature*, **382**, 609 (1996).
41. M. Jr. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A. P. Alivisatos, *Science*, **281**, 2013 (1998).
42. C. Warren, W. Chan, and S. Nie, *Science*, **281**, 2016 (1998).
43. S. Miltenyi, W. Muller, W. Weichel, and A. Radbruch, *Cytometry*, **11**, 231 (1990).
44. P. M. Lackie, *Histochem Cell Biol.*, **106**, 9 (1996).
45. R. Hermann, P. Walther, and M. Muller, *Histochem Cell Biol.*, **106**, 31 (1996).
46. V. L. Colvin, M. C. Schlamp, and A. P. Alivisatos, *Nature*, **370**, 354 (1994).
47. B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, O. Onitsuka, and M. F. Rubner, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1316 (1995).
48. (a) S. Nakamura, M. Senoh, and T. Mukai, *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 2390 (1993).  
 (b) S. N. Mohammad, A. Salvador, and H. Morkoc, *Proc. IEEE*, **83**, 1306 (1995).
49. L. Gunther, *Phys. World*, **3**, 28 (1990).
50. K. Raj and R. J. Moskowitz, *Magn. Mater.*, **85**, 233 (1990).
51. S. W. Charles and J. Popplewell, *IEEE Trans. Magn.*, **Mag-16**, 172 (1980).