

量子點簡介

陳學仕 副研究員

導電高分子/量子點複合發光材料前瞻計畫主持人
工研院化工所 有機無機複合室

簡介

奈米結構材料 (Nanostructured materials, 奈米 = nanometer = nm, 1nm = 10^{-9} m) 為目前世界各國材料科技發展之重點。奈米尺度介於巨觀塊材與微觀原子之間，其物理及化學性質，如光、電、磁、反應性...等，均與傳統材料有明顯之差異，為目前材料領域探索研究的重點。

奈米粒子的尺寸甚小，所以其表面未飽和原子及懸擺鍵 (Dangling Bonds) 比例相對變大，且表面晶格受到大幅度扭曲，表面能亦相對提昇，此種表面效應，造成奈米粒子的表面活性遽增，如表一所示。

表一 奈米粒子原子數與表面原子比例

粒徑 (nm)	總原子數	表面原子數
10	30000	20%
5	4000	40%
2	250	80%
1	30	99%

奈米粒子的物理特性，已被證明與塊材性質不同，記得我們中學所學，物質有唯一熔點，或是大學所學合金相變化圖，在奈米世界裡面，所有材料特性將重新建立，例如，金的熔點會隨尺寸變小而變低，如表二，而原本兩樣不互溶的金屬可部份或完全互溶，可創造出新的合金，如銅鈹合金，或僅改變材料尺寸即可得到不同的光電特性，如純矽半導體的能隙為 1.12 電子伏特，但矽奈米晶體能隙卻大於 1.12 電子伏特，如表三。

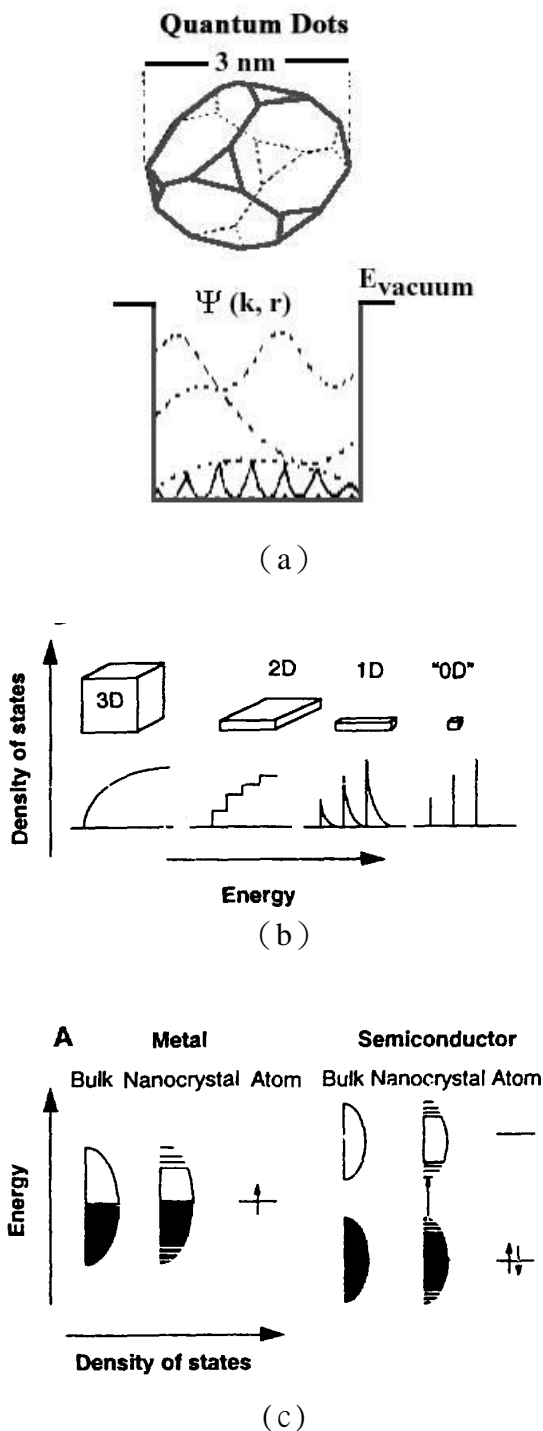
表二 金奈米晶之熔點變化

粒徑	熔點
塊材	1064°C
20 nm	~990°C
5 nm	~850°C
4nm	~750°C
2 nm	~330°C

表三 矽奈米晶之能隙變化[1]

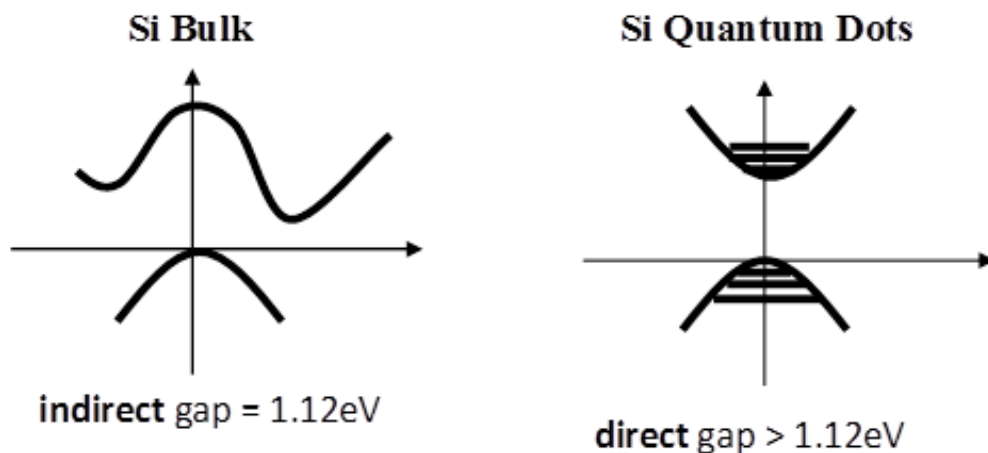
粒徑	能隙
塊材	1.12 eV
10 nm	~1.20 eV
7 nm	~1.29 eV
5 nm	~1.62 eV
3 nm	~2.60 eV

奈米材料之應用甚廣，如半導體光學元件、觸媒、儲能材料、生物醫學材料等各方面，其中，又以奈米半導體光電材料之發展最受人矚目，光電半導體材料自量子井、量子線發展後，近年來已朝向量子點發展。量子點為一奈米晶體 (Nanocrystals)，直徑僅在數個~數十奈米 (nm, $10^{-9}m$)，由於晶粒體積甚小，故量子點內具有三維的能量屏障 (Energy barrier)，因此電子與電洞將會被侷限在此一微小晶粒內，其結合 (Recombination) 機率變大，發光效率變高。另外，在介觀尺度的量子點，電子能態密度不同於一般塊材，其能態密度介於原子與塊材之間，具有類似原子的能階，在實驗上已經可觀察到類似原子能階的分離的光譜，因此量子點的光、電、磁性質不同於一般我們所熟知的巨觀性質，更令人振奮的是，量子點的能態密度隨著其尺寸大小而變，也就是說光、電、磁性質可以單純的由尺寸變化來改變。例如，對半導體量子點而言，尺寸變小後，能帶邊緣的能態密度變小，產生分裂，故其能隙 (Energy Gap) 將會變大，發光波長變短，換句話說，只要能控制尺寸，即能控制發光波長。以上所說的量子點特性，即一般我們常聽到的量子點侷限效應 (QCE, Quantum Confinement Effect) 或量子點尺寸效應 (QSE, Quantum Size Effect)，如圖一所示。

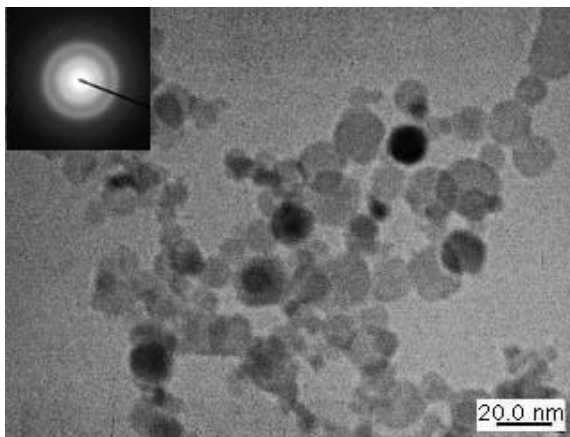


圖一 量子侷限效應造成材料能帶結構變化示意圖。(a) 當材料由 3 維塊材縮小為 1 維量子點時，其波函數會受到侷限。(b) 原 3D 塊材之能態密度為連續，而在低維度(2D --> 0D)時受到量子點侷限效應的結果，使得連續的能態變為類似原子的分裂能階。(c) 能帶分裂的結果將使得金屬與半導體能帶邊緣有分裂現象，對半導體而言，其能隙將會增加，發光波長藍移。[2, 3]

量子點侷限效應最明顯的例子為矽量子點，前面已經提到，矽晶體體積縮減到奈米級時，其能隙將會變大，另外一個重要的發現是，矽原本為一間接能隙 (Indirect Band Gap) 的半導體，當矽的電子由價電帶 (Valence Band) 被激發到導電帶 (Conduction Band) 時，由於電子在導電帶的最低能量時與價電帶的最高能量的波向量不同 (Wavevector)，故在導電帶的激態電子在矽晶體內要降回價電帶時，需要額外的聲子 (Phonon) 加入，才可維持動量守恆，但也由於需要額外的聲子，故矽晶體發光效率極低 (~ 0)，無法作為發光材料。但近十年的研究發現，矽量子點 (如多孔矽、獨立矽量子點) 不但可發出強光，且可由尺寸調整能隙，使其發出可見的紅、綠、藍光，此一現象即為量子侷限效應造成。原因即矽量子點晶體尺寸小至奈米級後，電子會受到量子侷限效應的結果，使得原本連續的能帶結構，變為分裂的能階結構，連帶的使矽原來的間接能隙，變為接近直接能隙的能帶結構，如圖二所示，故原本不發光的矽半導體，在變成量子點之後，可發出強烈的可見單色光，甚至白光。獨立分開的矽量子點的穿透式電子顯微鏡影像 (TEM image) 如圖三所示。



圖二 間接能隙變為直接能隙示意圖



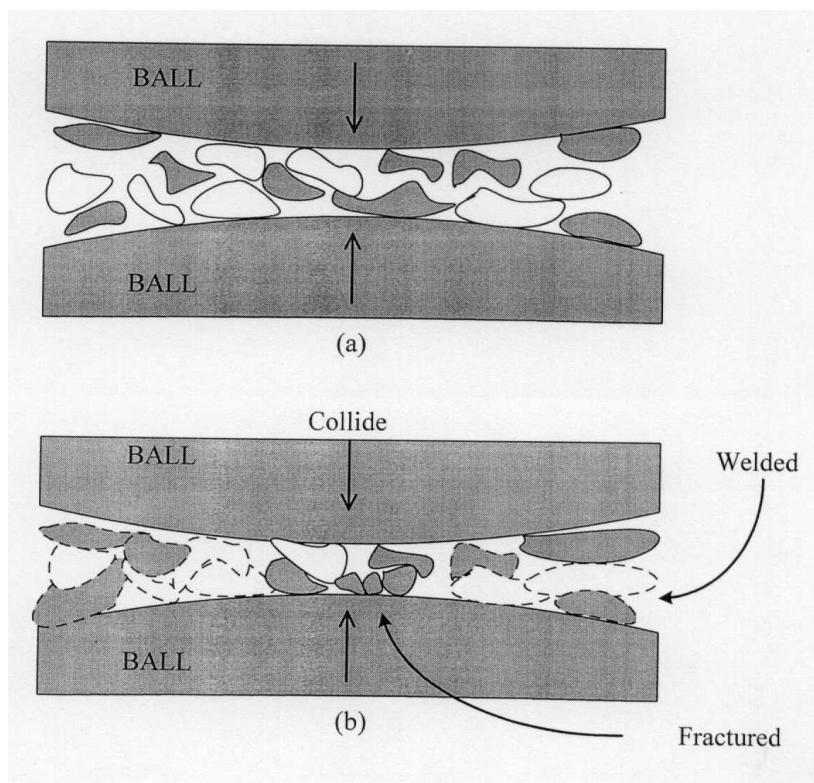
圖三 矽量子點的穿透式電子顯微鏡 (TEM) 影像

量子點的製備方法

製備奈米材料的方法可分為由上而下「Top Down」的方法，常見的如機械研磨、半導體製程常用蝕刻製程，及由原子或分子堆疊，由下而上「Bottom up」法，如氣相凝結、分子束磊晶、化學液相合成法，介紹如下。

機械研磨法製備量子點

此種方法是直接的方法，將塊材直接打碎研磨至奈米尺度，也就是「Top down」，一般常用高能球磨機 (High Energy Ball Milling)。將材料與磨球放入球磨罐內，以強力馬達搖晃球磨罐，材料在磨罐內會被磨球打碎，尺寸隨研磨時間增加而變小，但時間過久，粒子可能會再黏回成大粒子。磨球與材料的比例，及搖晃的頻率與振幅亦為影響粒子大小的因素，且在磨球、磨罐與材料撞擊過程中，溫度會略為提昇，可能達到 80~90°C，所以產物可能會氧化情況，故一般容易氧化的材料，會以氮氣或氬氣保護。此種方法的優點是簡單、價格低廉，但研磨出來的粒子尺寸較大，形狀不規則、粒徑分布過廣、且在研磨過程容易受到磨罐、球的污染。高能球磨示意如圖四。

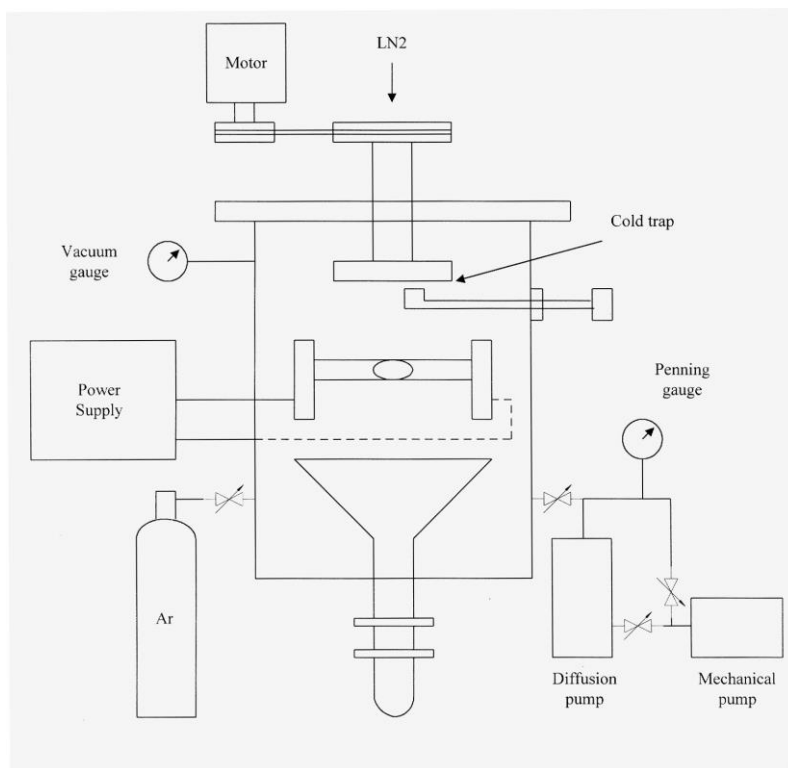


圖四 高能球磨之磨碎示意圖

氣相凝結製備量子點

此方法最常用來製備量子點，其原理為在鈍性氣體中，以熱阻絲加熱材料至熔點之上，使其蒸發，材料之蒸汽會在蒸鍍熱源上方與鈍性氣體碰撞損失能量凝結並成長，最後被液態氮冷卻陷阱(Cold trap)所捕捉，並形成 3~20 奈米的晶體。當鈍性氣體壓力越小，得到的粒子越尺寸越小，尺寸也較均勻，而壓力越大時，得到的粒子尺寸變大，但一般較難製備超過 50 奈米。由氣相蒸鍍法所得之量子點，由於在真空所得，表面較為純淨，且無基板效應，為真正零維量子點，適合研究其性質，但缺點是產率較低，蒸鍍系統如下圖所示。

圖五 氣相凝結法裝置圖



分子束磊晶成長量子點

目前量子點雷射最常用的量子點成長方法為即為分子束磊晶成長法 (Molecular Beam Epitaxy Growth)，為六零年代開始發展的真空蒸鍍成長薄膜的方法，其原理與上述所提之氣相凝結稍有不同。在超高真空下，若蒸鍍材料原子的平均自由徑 (Mean Free Path) 較蒸鍍源至基板之間的距離長，則原子束飛行過程中不會與其他原子碰撞，在到達基板後，原子會先形成薄膜，之後才在基板上形成潤濕層 (Wetting Layer)，再形成島狀或金子塔狀的量子點結構，量子點一般寬約 20~50 奈米，高約 4~6 奈米。目前如熱門的長波長砷化銦 (InAs) 量子點雷射即以此法在砷化鎵基板成長。

液相化學法製備量子點

液相化學法製備量子點是化學家常用的技術，其粒子結晶、成長，及最終尺寸大小及分佈，由反應動力學控制。優點為可經由嚴謹的濃度、溫度...等條件，來控制得到產率高及尺寸均勻的產物，但由於在液相合成，許多未反應的單體或溶劑分

子，純化較煩瑣，且易吸附在量子點表面。金屬量子點之製備，常使用的方法為還原法，如鈷金屬化合物可在醇類還原製得。另一常見的方法是溶液-凝膠法 (Sol-Gel Synthesis)，為目前最常用來合成玻璃材料如二氧化矽的方法，最常使用的系統為四乙基矽酸鹽 (TEOS, Tetra ethyl Ortho Silicate, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) 與乙醇，可藉由原材料比列、催化劑、及其他催化劑...等條件來控制製備多孔性的二氧化矽薄膜，或量子點。

量子點的前景

自 90 年代奈米製備與分析技術大幅精進以來，低維度的量子點材料已陸續被證明具有傳統塊材所沒有的性質。量子點材料在世界各國學術研究單位，已經投入大筆經費研究，目前最被看好的應用主要在發光材料，如半導體量子點二極體、量子點雷射、生物檢測載體...等，另外，單電子電晶體 (SET, Single Electron Transistor) 目前在實驗室也已成功的驗證其可行性，長遠的來看，量子計算、量子點電腦也已經如火如荼的展開研究，如加州大學已經證明了 CdSe/ZnS 量子點具光量化的特性，且可在室溫下操作，為未來量子電腦帶來希望。台灣對於量子點的研究起步稍晚，在近年來，才有大筆的經費投入奈米材料研究，工研院目前光電所在砷化銻 (InAs) 量子點雷射，化工所在 CdSe/CdS/ZnS 量子點材料已有初步的研究成果。

參考文獻

- [1] Takagahara et al., Phys. Rev., B 46 15578 (1992)
- [2] Veprek et al., Thin Solid Films, **297**, 145 (1997).
- [3] Alivisatos et al., Science, **271**, 933 (1996).