行政院原子能委員會

委託研究計畫研究-第三期報告

量子感测元件特性分析研究

計畫編號: 110A003 受委託機關(構):中原大學物理系 計畫主持人:院繼祖 教授 聯絡電話:(03)2653219 E-mail address:ctyuan@cycu.edu.tw 核研所聯絡人員:陳柏聞 報告日期:2021年12月20日

目錄

中文摘要		2
英文摘要		3
壹、計畫緣	起舆目的	5
貳、研究方	法典過程	9
參、結果與	討論	18
肆、結論		27
伍、參考文	獻	28

中文摘要

光感測器為現今生活及未來科技發展之關鍵光電元件,可被廣泛 應用於影像感測器、光通訊、生醫檢測、環境監測等,現今的光感測 器主要以單晶矽材為主,在材料成長及元件製程上成本高且複雜,無 法結合軟性基板以應用於穿戴式電子元件。半導體量子點可用簡易之 化學法合成並可藉由低成本的溶液處理法如旋轉塗布及噴墨印刷來 製作元件,另可透過量子效應來操控其光電性質,因此可與軟性基板 相容,也可結合傳統矽電子元件以擴充其功能或增加元件效率。石墨 稀量子點可承襲部分二維石墨稀之獨特性質及具有量子侷限效應,因 此具有優異的材料及物理性質,如可調控之能隙及高吸數係數,因此 極具潛力來發展新穎量子點光感測器。在這個計畫中我們利用下而上 分子融合法來製作石墨稀量子點並且利用胺基來修飾其邊緣,這種胺 基官能化之石墨稀量子點具有高的結晶品質及可控制的表面能態,並 且呈現出寬廣的吸收光譜及低的非輻射複合過程。我們利用金屬-半 導體-金屬元件結構搭配石墨稀量子點及氧化鋅奈米粒子來製作光電 導光感測器,其中石墨稀量子點當作光敏層負責吸收光子並將電子有 效轉移至氧化鋅奈米粒子,而氧化鋅奈米粒子則作為通道層負責傳輸 電子,由於我們石墨稀量子點及氧化鋅表面可形成凡得瓦第二型的異 質結構,因此有助於光激子的分解及電子轉移。我們光感測元件的電

流-電壓曲線在真空下呈現出線性的行為,並且在低功率的紫外光照射下(<1 mW/cm²)具有高對比的亮暗電流變化(~19,000)。

英文摘要

Photodetectors are the crucial optoelectronic devices in daily life and for future technology, which have been widely used in a variety of applications, such as image sensors, optical communications, medical sensing and environmental monitoring. Nowadays, photodetectors are fabricated using high-cost and complex semiconductor processing methods based on single-crystalline silicon, which cannot be compatible with flexible substrate for wearable electronics. In contrast, semiconducting quantum dots (QDs) can be prepared by low-cost chemical synthesis and can be processed by solution-based methods, such as spin coating and inkjet printing, thus would be compatible with soft substrate and can be integrated with Si-based optoelectronic devices for enhancing the performance or adding the functionalities. Graphene quantum dots (GQDs) hold several unique materials and photophysical properties, such as tunable bandgap and large absorption coefficient, which can be inherited from twodimensional graphene or introduced by quantum confinement, thus would be promising nanomaterials for preparing novel photodetectors. In this proposal, amine-edge-functionalized GQDs were prepared using bottomup molecular fusion method, which can hold high crystalline structures with well-controlled surface states; they also exhibited broadband absorption and low non-radiative decay processes. Photoconductive photodetectors were fabricated using metal-semiconductor-metal device configuration based on amine-edge-functionalized GQDs and ZnO nanoparticles. In this case, GQDs can serve as photon sensitizers, which can absorb light and transfer the excited electron to ZnO conduction

channels, while the ZnO nanoparticle film was employed as conduction channel layer for carrier transport. Due to the formation of van der Waals heterostructures with type-II band alignment, the excitons generated in GQDs can be efficiently dissociated and transferred to ZnO channels. The current-voltage curves of our photodetectors under vacuum exhibited linear behavior with high on-off ratio (~19,000) under low-power UV illumination (< 1 mW/cm²).

壹、計畫緣起與目的

光感測器(photodetectors)為重要且核心之光電元件,可廣泛應用 於影像感應器(image sensors)、通訊、生醫檢測、環境偵測等¹,現今 光感測器主要以單晶矽材為基礎,在材料成長及元件製程上成本較高 及複雜,且無法結合軟性基板應用於穿戴式電子元件。相較於傳統單 晶矽材料,膠體量子點(colloidal quantum dots)可利用化學法合成並可 利用低成本水處理法(solution-processed methods)如旋轉塗布(spin coating)及噴墨印刷(inkjet printing)來製作元件,因此可與傳統矽電子 元件相容與結合以擴充其功能或增加效率。此外膠體量子點也具有高 吸收係數,大的表體積比(surface to volume ratio),可調控的電子能態 及光電性質,因此被預期是製備光感測元件的重要材料2。然而現今發 展較成熟之量子點材料包含膠體量子點(colloidal quantum dots)、有機 金屬鈣鈦礦(organometallic perovskites)、有機染料(organic dyes)、無機 材料(inorganicmaterials),不過材料或製備方面皆含有鎘或鉛等重金屬 或有機溶劑,因此毒性及成本較高,且化學及光穩定性仍舊不足3-6。

因此我們計畫發展以無毒環保石墨稀量子點(graphene quantum dots, GQDs)為光電導主動層(或光敏層)、氧化鋅(Zinc oxide, ZnO)為電子傳輸通道層,藉由石墨稀量子點之優秀光電特性以及氧化鋅之電子傳輸性質,再藉由控制兩種材料之異質結構,以期相輔相成製備出高

效率的光電導光感測器。

自 2004 年英國曼徹斯特大學成功製備石墨烯之後,如圖 1-1 所 示,各國科研人員對其研究日益增長,由於其優異的電學、熱學、力 學特性,目前已是材料科學領域的研究熱點之一^{7,8}。儘管石墨稀具有 優異的材料性質,但由於其吸光效率較低(單層石墨烯約 2%)且能隙 (band gap)為零,因此限制了石墨稀在光電領域之廣範應用。為解決這 個問題,近年來,二維層狀材料結合零維量子點複合物之研究快速崛 起,提供了室溫型之量子元件探索新穎光、電特性之低維度平台9。 石墨烯材料在中波至長波紅外波段工作的光學感測器有著許多應用, 包括氣體感測、熱成像以及環境中危險物的探測等。Mueller 等人⁸提 出了不對稱叉指式電極結構的石墨烯光感測器,如圖 1-2 所示。如在 兩個電極附近均有光照時,由於相同的金屬接觸會產生大小相等、方 向相反的內電場,從而導致大小相等但反向之光電流,這樣一來,總 光電流為零,不利於探測。因此圖 2 採用不對稱的電極結構(分別用 Ti 和 Pd 作電極),即使兩個電極附近有同樣的光照且在無偏壓時之 元件,其淨光電流也不為零。測試結果在波長 1.55 µm 時得到了較大 的光響應率為 6.1mA.W-1, 在其他波長(0.514 μm、0.633 μm、2.4 μm) 也得到了相對大的光響應率,從石墨烯獨特的能帶結構推測,用石墨 烯製作的光感測器可以在很寬的波長範圍(至少 300 nm~6 µm)實 現探測。

8



圖 1-1 石墨烯:基本結構單元7



圖 1-2 叉指式電極結構的石墨烯光電探測器⁸

石墨稀量子點(GQDs)為奈米尺度之石墨稀,因此也可稱為奈米石 墨稀(nanographene),可兼俱石墨稀及量子點之特殊性質,此外也可以 無毒且低成本之原料簡易製造¹⁰,石墨稀量子點之電子態及光電性質 可藉由芳香族尺寸(aromatic sizes)、表面官能基(surface functionality)、

分子間交互作用(intermolecular interaction)等來調控,因此被預期具有 極高之潛力應用於各式軟性光電元件或結合傳統矽晶光電元件如近 紅外線影像感測器^{11,12}。然而傳統"上而下氧化分割法(top-down oxidation cutting)"所製備之石墨稀量子點,無可避免具有大量且不易 控制含氧官能基(oxygen-related functional groups)的表面缺陷(surface defects),易引起快速的電子補獲(electron trapping),造成非輻射複合 (nonradiative recombination),其吸收光譜大多侷限在紫外光區域,這 對於發光元件及光電轉換元件之運作皆會產生很大的負面效應¹³。因 此如何成長具有高結晶性質之石墨稀量子點,並有效控制其表面官能 基及量子點間之交互作用,對於石墨稀量子點相關之光電應用至為重 要。目前擴展吸收光譜最常見的方法是通過表面官能基(surface ligands)或異質原子(heteroatom)之摻雜,藉此引進中間能態^{14,15}。舉例 來說, D. Li 等人利用表面帶有電子受體群(electron-accepting groups) 之碳量子點,如: carbonyl 展現出從紫外光到近紅外區域的寬能帶吸 收14。不過,這些表面群也會帶來大量缺陷,進而增強了非輻射覆合。 另一方面,超分子自組裝(supramolecular self-assembly) 是一種調控 材料特性的有效方法,可透過電子耦合(electronic coupling)方式來改 變電子能態,進而調控光學特性¹⁶。

同時因石墨稀量子點之平面奈米結構及表面官能基,導致多種分

子間之交互作用可同時存在於石墨稀量子點群體(ensembles),如 π - π 堆疊(π-π stacking)、氫鍵(hydrogen bonding)、凡得瓦力(van der Waals force)、庫倫交互作用(Coulomb interaction)等,因此石墨稀量子點在固 態時易形成無序之聚集(aggregation),但也可藉由操控其非共價交互 作用(noncovalent interaction)進而形成有序之超分子自組裝結構 (supramolecular self-assembly structures)¹⁷。超分子自組裝材料可透過 分子間交互作用(如 exciton-exciton coupling),來改變整體之電子態及 光電性質,此種方法已被利用於自然界之光合作用中,利用超分子結 構可進行有效之能量轉移(energy transfer),提高光轉換效率。目前也 被仿效應用於人造有機光電元件中^{18,19}。如利用 π-π 堆疊將有機小分 子組裝成一維奈米線,提升載子移動率(carrier mobility)²⁰,因此如何 有效操控超分子自組裝過程及形貌(morphology),對光感測器有重要 影響。

氧化鋅(ZnO)是一種直接能隙且寬能帶之半導體材料,可以利用 簡易方法製備出各式之奈米結構如奈米粒子等,另可透過溶液處理法 來製造固態的光電薄膜²¹⁻²³。其具備較高之電子遷移率,因此常被作 為溶液處理光電元件(solution-processed optoelectronic devices)之電子 傳輸層及具備良好的環境穩定性²³⁻²⁶。此外可透過簡易的旋轉塗佈輕 鬆沉積製備氧化鋅薄膜,使得 ZnO 非常適合用於柔性基板上進行塗 覆和大量生產。因此本計畫亦透過塗佈 ZnO 奈米材料與石墨稀量子 點兩者結合,優化材料及其界面與元件結構的電子傳輸,進而提升光 感測元件之光電效率。

貳、研究方法與過程

2.1 實驗材料

所使用之化學試劑均為分析純度等級,無需進一步純化即可直接 使用。實驗中所需之藥品試劑如下: 芘(pyrene)、硝酸(nitric acid (HNO₃))、鹽酸(hydrochloric acid (HCl)、氫氧化鈉(sodium hydroxide (NaOH))、二甲基甲醯胺(dimethyl fumarate (DMF))、三聚氰胺 (melamine)、乙醇(ethanol (EtOH))、乙酸乙酯(ethyl acetate(EA))、甲苯 (toluene)、石油醚(petroleum ether(PE))、醋酸鋅(Zinc acetate)、四甲基 氫氧化銨(tetramethylammonium hydroxide pentahydrate (TMAH))、二 甲基亞碸(Dimethyl sulfoxide (DMSO))等。

2.2 材料製備方法

2.2.1 前驅物 1,3,6-三硝基芘(1,3,6-trinitropyrene)合成

為利用下而上之分子融合法合成石墨烯量子點,我們首先製備其 前驅物 1,3,6-三硝基芘。製備方法為秤取 0.5g 的芘加入 40 ml 的濃硝 酸(HNO₃)中,在 80°C 下回流(reflux)並攪拌 12 小時,將芘硝化成 1,3,6-三硝基芘 (TNP),如圖 2-1。反應完成後將溶液冷卻至室溫,並 將反應後樣品倒入 250 ml 去離子水中(1L) 稀釋,在進行過濾,並以 去離子水多次水洗所得固態產物,去除多餘的硝酸,最後將所獲得之 產物置於烘箱中烘乾備用。



圖 2-1:1,3,6-三硝基芘製備示意圖

2.2.2 胺基官能化之石墨烯量子點(Amine-functionalized GQDs)合成

秤取 0.01g 1,3,6-三硝基芘與 0.06g 三聚氰胺於 2.5 ml 的二甲基甲

醯胺溶劑中,混和攪拌均勻後將溶劑放置於微波加熱器專用之試管中,

並設定反應時間 20 分鐘 200℃進行反應。反應完成後進行純化並取

10 ul 樣品溶解於甲苯中,即可獲得所需之石墨烯量子點,合成示意

圖如圖 2-2。



圖 2-2: 胺基官能化石墨烯量子點製備示意圖

2.2.3 調整 pH 值進行胺基官能化石墨烯量子點合成

在不改變 1,3,6-三硝基芘、三聚氰胺與二甲基甲醯胺溶劑的比例 條件下,分別加入不同量,濃度 1N之 NaOH(10 ul)或 HCl(10ul、20ul、

50ul),混和攪拌均勻後將溶劑置於微波加熱器專用之試管中,並設定 反應時間 20 分鐘 200°C進行反應。藉由調整 pH 值的變化,可以了解 胺基官能化石墨烯量子點的晶體結構及發光特性是否會影響,同時找 到最佳合成條件,並以該條件做為後續光電元件之應用。實驗結果發 現 0.01g 1,3,6-三硝基芘與 0.06g 三聚氰胺於 2.5 ml 的二甲基甲醯胺溶 劑中,並加入 1N HCl 20 ul,在此條件下可得最佳化之石墨烯量子點。

2.2.4 氧化鋅奈米粒子(Znic oxide, ZnO)合成

取 0.554 g 醋酸鋅溶在 30 ml 二甲基亞砜中,另外取 0.9995 g TMAH 溶在 10 ml 乙醇中並將該溶液逐滴滴入醋酸鋅溶液中,在室溫條件下 攪拌 24 小時。然後加入乙酸乙酯,將所得不透明分散體,以 8000 rpm 轉速離心 10 分鐘,去除上清液,再加入乙醇胺 (200 μL) 和乙 醇 (5 mL) 以穩定氧化鋅奈米顆粒。並再次用乙酸乙酯洗滌以 8000 rpm 轉速離心 10 分鐘,再次除去上清液。所得的 ZnO 奈米粒子乾 燥後,重新分散在 DMSO 中。

2.3 實驗原理與量測儀器

2.3.1 微波合成原理

微波(microwave) 為波長介於紅外線與無線電波之間的電磁波,其波 長約為 1 mm 至 1 m 之間,且頻率範圍約為 300 GHz 至 300 MHz 之間。微波亦具有波粒二象性,其遇玻璃、瓷器或塑料時,大部分為 穿透而不被吸收。若微波遇水或含水的食物,大部分會被吸收,使水 升溫發熱。微波合成屬於由內至外的加熱法,有別於一般由外而內的 加熱方式,其透過物體分子自身振動產生熱,不但可以受熱均勻,還 可有效縮短反應時間且減少副反應發生機率,又因其加熱速度快的優 點使得工作效率亦能有效提升。透過微波爐加熱封閉試管時,管內壓 力升高,使得溶劑沸點提高,因此當壓力增大時溶劑可以提供較高的 反應溫度並且加快物體反應速率,相比較於以加熱平台或烘箱當作熱 源的合成方法,微波合成為目前合成時間最短且加熱均勻的方法。本 實驗使用之微波反應器型號為(Monowave 300, Anton Paar)。

2.3.2 穿透式電子顯微鏡 (Transmission electron microscope, TEM)

穿透式電子顯微鏡是利用加速過後的電子束投射至樣品上,通過 電子與樣品中的原子產生相互作用形成明暗不同的影像,進而看見樣 品的表面樣貌。其解析度約可達到次奈米等級,因此可觀察出樣品的 精細結構。因此我們利用高解析穿透式電子顯微鏡來研究我們量子點 之尺寸、形貌、及晶體結構等。

2.3.3 光激螢光 (photoluminescence, PL)

光激螢光原理是材料吸收光子進而躍遷至激態,而後藉輻射複合

(激發態能量轉換成光子)或非輻射複合(激發態能量轉換成熱)之過程 回到基態。光激螢光是一種非破壞性之檢測工具,可用來探討材料的 電子態結構與載子躍遷行為,具有高靈敏度。光激螢光的過程示意圖, 如圖 2-3,而圖中 Eg 為能隙,即為半導體導電帶底端至價電帶頂端 的能量。價電帶電子受到光源激發躍遷至激態 (圖 2-3 中的①),接著 電子電洞藉由與聲子(phonon)之交互作用鬆弛至能帶邊緣(band edge) (圖 2-3 中的②),最後電子電洞經由輻射複合而放光 (圖 2-3 中的③)。



圖 2-3:光激螢光的過程示意圖

2.3.4 多功能螢光量測系統

本實驗採用的螢光系統為 FluoTime 300 螢光及螢光生命期多功 能光譜系統,如圖 2-4,並搭配波長為 375 nm 脈衝雷射及寬頻氙燈, 搭配時間相關的單光子計數模組。氙燈光源可涵蓋紫外光至近紅外波 長範圍,從 250 nm 至 900 nm,量測樣品於特定激發波長下的螢光 光譜以及建構微秒至毫秒的螢光時間解析光譜。此外,375 nm 脈衝 雷射具有較短的脈衝寬度(pulse width,FWHM~100 ps),因此適合作螢 光光譜的激發光源,搭配時間相關單光子計數器可分析樣品至次奈米 秒的時間解析度(time resolution~200 ps by deconvolution)。



圖 2-4: 儀器 FluoTime 300 照片及光路示意圖

2.3.5 絕對量子效率量測(Absolute quantum yield measurement)

發光材料的絕對量子效率可以經由光譜系統搭配積分球來量測, 量測過程中,實驗樣品及參考樣品會分次被放置於積分球腔體中,積 分球內會有一個擋板(baffle)置放於球體出光口前方,避免光源訊號直 接進入偵測器造成飽和效應(saturation effect),因此所有的光訊號皆會 在積分球內經過大量反射後才進到偵測器當中,因此會樣品之再吸收 效應(reabsorption effect)會增強,如圖 2-5 所示。絕對量子效率量測需 準備待測樣品及參考樣品,並且量測兩者樣品的吸收/激發及螢光光 譜,利用光譜的積分面積差作分析及計算,計算公式如下:

$$\eta_{\text{PL}_QY} = \frac{\int \text{PL}_{\text{Sample}} d\lambda - \int \text{PL}_{\text{Reference}} d\lambda}{\int \text{Abs}_{\text{Reference}} d\lambda - \int \text{Abs}_{\text{Sample}} d\lambda}$$

η_{PL_QY}:螢光絕對量子效率 PL_{Sample}:待測樣品的螢光光譜、PL_{Reference}:參考樣品的螢光光譜、 Abs_{Reference}:參考樣品的吸收光譜、Abs_{Sample}:待測樣品的吸收光 譜





圖 2-5:積分球及量測示意圖

2.3.6 光電量測

光電轉換效率為單位時間內的入射單色光子數與單位時間內電 路中產生的電子數之比例。光電量測系統包含 AM1.5 模擬太陽光、 分光光譜儀、氙燈及多功能電源電錶(source meter, Keithley 2400),如 圖 2-6 所示。光電量測系統一般可用來量測光伏元件(例如:太陽能電 池)或光感測器之電流-電壓特徵曲線(current-voltage curves),透過改 變照光條件(如照光及不照光,改變照光波長等),分析電流-電壓特徵曲 線,我們可以研究光導(photoconductivity)過程,之電荷傳輸(charge transport)及儲存(charge storage)等效應。



20



圖 2-6:光量測系統及光路示意圖

2.3.7 光導光感測器製備

光導光感測器(photoconductive photodetectors)的元件是以金屬-半 導體-金屬結構(metal-semiconductor-metal, MSM)為基礎,使用指叉型 電極(Interdigitated electrodes)鍍在玻璃基板上,尺寸為10mm×6mm × 0.75 mm,電極材料為金(work function, 5.1eV),指叉電極寬度為5 μm,指叉電極間隙為5μm,電極指叉數為180對,如圖2-7所示。

首先,我們先製備光導光感測器元件之導電通道層(conduction channel layer),主要是將所合成之氧化鋅奈米粒子利用水處理方法 (solution processed)形成固態薄膜(ZnO nanoparticle film).這裏我們會利用微量滴管以滴落塗布方法(drop casting method)或旋轉塗布法 (spin coating method)將氧化鋅奈米粒子覆蓋於指叉型電極範圍內,再置入烘箱內烤乾,重複以上步驟數次即可完成氧化鋅通道層之製備。

接著我們可以再制備光導光感測器之主動層(或稱作光敏層),我們將 在溶劑中之胺基官能化之石墨稀量子點,用微量滴管以滴落塗布或旋 轉塗布法覆蓋於通道層上方,再置入烘箱內烤乾,重複以上步驟數次, 完成待測元件的製備,如圖 2-8。



2.3.8 循環伏安法

Cyclic Voltammetry(CV)循環伏安法,藉由量測材料的氧化還原電 位,來得知材料的最高占據分子軌域(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)和最低未占分子軌域(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)。循環伏安法是將樣品施加不同的電壓以獲得對應的 電流變化得到材料之氧化及還原特性。循環伏安法的量測需要參考電 極、相對電極(counter electrode)、工作電極與電解液。在循環伏安法 中,參考電極可視為電化學電池中的半電池,另外一個半電池為實驗 中量測的樣品,當參考電極作為半電池時,就可以得知另一個半電池 的電位值,進而得知樣品的 HOMO 跟 LUMO。而參考電極的電位必 須跨過材料的 HOMO 跟 LUMO,才能使測量有顯著效果,在本實驗 中使用氯化銀電極做為參考電極。相對電極通常採用活性較小的材料, 以確保電流不通過參考電極,影響參考電極的電位值,本實驗選擇白 金做為相對電極。工作電極是與相對電極互為陰極、陽極,取決於相 對應之氧化還原反應,如果是氧化反應,此電極為陽極,反之,則是 陰極。本實驗工作電極製備方式是將樣品滴於 ITO glass (Indium Tin Oxide glass)上,夾在鱷魚夾上,作為工作電極。

2.3.9 光電特性量測

光電特性量測系統主要包含多功能電源電錶(source meter, Keithley 2400)及光源(375nm laser),可用來量測光感測器之電流-電壓 特徵曲線(current-voltage curves),透過改變照光條件來分析電流-電壓 特徵曲線,我們可研究光電導之過程及電荷傳輸(charge transport)特性 及電荷捕捉(charge trapping)等效應。光感測器的電流-電壓特徵曲線 主要分為線性(Ohmic contact)及非線性(p-n junction, Schottky barrier),

如圖 2-9。



圖 2-9:光電量測系統示意圖

參、結果與討論

我們首先利用"下而上分子融合法"(bottom-up molecular fusion method)來合成高品質的胺基官能化之石墨稀量子點,這種方法得到的石墨稀量子點具有好的結晶性質及可控制的表面能態(well-controlled surface states)。如圖 3-1a 為胺基官能化石墨稀量子點溶於甲苯的照片,我們利用 FTIR 光譜驗證石墨烯量子點的胺基官能化的結果如圖 3-1b,在 3200-3500 cm⁻¹處可以看到 N-H 的伸縮振動,1745 cm⁻¹為 C=N 振動峰,1602 和 825 cm⁻¹ 分別為 C=C、C-N 伸縮峰, 2800~3000 cm⁻¹ 則是屬於 C-H 振動峰,證明石墨烯量子點表面帶有 氨基 ²⁷。

我們也利用 X 射線光電子能譜(XPS)來研究胺基官能化石墨烯量 子點(3-2(a), 3-2(b))與氧化鋅奈米粒子(3-2(c))的化學組成。在 C1s 的 光譜中, 283.6 eV、284.2 eV、286.7 eV 處的擬合峰, 可分別歸於 C=C、 C-N 和 C=N 等鍵結(3-2a)。而石墨稀量子點的 N1s 光譜顯示出 398.5 eV 處的 NH₂ 訊號(圖 3-2b), 綜合 N1s 和 C1s 光譜中的結果, 證 明胺基官能基已成功與石墨稀量子點結合²⁸。另外根據圖 3-2(c), 我 們發現由於強自旋軌道耦合, 氧化鋅奈米粒子的 Zn(2p) 信號分裂為 兩個對稱峰, 分別為 Zn(2p_{3/2}) 和 Zn(2p_{1/2}),這些峰分別位於 1021.3 和 1044.4 eV²⁹。 透過穿透式電子顯微鏡(TEM),我們可以觀察到胺基官能化石墨 烯量子點與氧化鋅奈米粒子(ZnO)的尺寸及型態,如圖 3-3(a)所示,我 們發現 GQDs 的尺寸介於 3~5 nm 間,且具有明顯的晶格條紋(lattice fringe),其間距約為 0.21 nm,對應於石墨稀(001)平面,證明我們所 合成之量子點具有高結晶品質。另外由圖 3-3(b),可以發現我們合成 之 ZnO 奈米粒子其大小約為~4 nm。



圖 3-1:(a)為胺基化之石墨稀量子點溶於甲苯的照片;(b)胺基化之石墨稀量子點 之 FTIR



圖 3-2: XPS 能譜圖(a)胺基化之石墨稀量子點 C1s; (b)N1s; (b)氧化鋅奈米粒子 (ZnO) Zn 2p



圖 3-3:(a)胺基化之石墨稀量子點;(b)氧化鋅奈米粒子(ZnO)之高解析穿透式電子顯微鏡影像

圖 3-4(a)為胺基化石墨稀量子點之吸收及螢光光譜圖,相較於傳統由上而下

氧化分割法所製備之石墨稀量子點(主要吸收波段侷限於 UV 波段), 我們所合成的石墨稀量子點具有非常寬的吸收帶,含蓋 UV 及大部分 可見光區域;此外也可在環境光的照射下產生強的螢光訊號(光譜位 置約在 590 nm),代表著高品質的結晶性及低的缺陷密度,因此量子 點即便在室溫條件下也具有極高之輻射複合效率及大的吸收度,這對 於光感測器的運作十分重要。透過螢光時間解析光譜之量測,我們發 現其螢光衰減行為可用單一指數衰減來做擬合(fitting by single exponential decay functions),得到 6 ns 輻射複合生命期(radiative lifetime)(如圖 3-4(b));此外,在螢光衰減曲線中我們並沒有發現皮秒 等級(picosecond scale)之快速非輻射複合過程,因此適合後續的光感 測器之應用。



圖 3-4:(a)為胺基化之石墨稀量子點的吸收及螢光光譜;(b)為其時間解析螢光光 譜及擬合曲線

我們所設計的光電導光感測器的元件結構如 3-5(a)所示,主要是 以金屬-半導體-金屬(metal-semiconductor-metal)的架構,電極為對稱 式的指叉型金電極,其功函數為 5.1 eV,主要的工作原理簡易說明如 下:我們使用氧化鋅奈米粒子所形成之薄膜作為電子傳輸之通道層 (channel layer),因為氧化鋅製備容易且具有良好的電子傳輸特性,胺 基官能化之石墨稀量子點則作為光敏材料(photon sensitizers),用來吸 收光子並將激態電子或電洞在其複合(electron-hole recombination)前, 將電荷轉移(charge transfer)至電荷傳輸層。

這裏我們要強調石墨稀量子點邊緣的胺基會在光敏材料的功能 上扮演重要角色,一般而言,由於石墨稀量子點的平面結構(planar structure),量子點易經由π-π堆疊產生緊密的聚集(aggregation),進 而引起快速的非輻射複合(fast non-radiative recombination)阻止電荷轉 移。由於石墨稀量子點邊緣胺基的存在,在適當的條件下(控制溶劑的 極性),我們的石墨稀量子點會因胺基間的氫鍵(hydrogen bonding)橫 向的自組裝(self-assembly)形成平面的二維形貌(two-dimensional morphology)。如圖 3-5(b)為胺基官能化石墨稀量子點在二氧化矽表面 之原子粒顯微鏡影像(atomic force microscopy),我們發現石墨稀量子 點可以自組裝形成二維平面結構,高度約 4~5 奈米;此外胺基的引進 及自組裝的作用也有助於擴展吸收光譜及激子分離,這些效應都有利 於我們石墨稀量子點在光電導光感測器之應用。

當入射光能量大於石墨稀量子點能隙時,石墨稀量子點可有效吸收光子能量產生激子,即束縛電子-電洞對(excitons, bonded electron-

hole pairs),光激發之激子可藉由石墨稀量子點及氧化鋅奈米粒子異 質結構之界面電場(interfacial electric fields)分解(dissociation)並產生 電荷分離(charge separation),將電子轉移至氧化鋅通道層,電洞則留 在石墨稀量子點光敏層,因電荷分離所引起之電場可扮演著區域閘極 (local gate)的角色,產生光閘效應(photogating effect),進而產生光增 益(optical gain)³⁰。

為製備高導電性之氧化鋅通道層,我們需要控制氧化鋅奈米粒子 所形成薄膜之表面形貌(surface morphology),我們利用兩種水處理製 程方法包含旋轉塗布及滴落塗布法,透過控制溶劑(種類及沸點等)及 轉速並結合熱退火後處理(thermal annealing post-treatment),我們可以 成功將氧化鋅奈米粒子塗布在電極上,形成緻密並且連續的表面形貌 (surface morphology)如圖 3-5(c),為了解氧化鋅奈米粒子所形成通道 層的特性,我們量測電流-電壓曲線(I-V curves)如圖 3-9(d),我們發現 其 I-V 曲線呈現出典型的 Schottky 特性,暗電流在 1 V 條件下為 4 nA。



圖 3-5:(a)光電導光感測器元件之示意圖,(b)胺基官能化石墨稀量子點 AFM 影像,(c)氧化鋅奈米粒子薄膜 SEM 影像(d)氧化鋅奈米粒子薄膜的電流-電壓曲線。

一般來說氧化鋅奈米粒子傳輸層的光導機制可用圖 3-6(a)來說明, 由於氧化鋅奈米粒子具有高表面積-體積比(surface to volume ratio)以 及 n 型半導體的特性,環境中的氧分子易吸附於氧化鋅奈米粒子表 面,並且與自由電子結合形成氧離子(O₂+e→O₂⁻),因而在氧化鋅奈 米粒子表面形成空乏區(depletion region);當照射能量高於氧化鋅能隙 之光子時,可產生電子-電洞對,此時電洞有機會與氧化鋅表面的氧離 子中和產生氧分子並脫離氧化鋅表面,留下的電子可以增加通道層之 電導進而產生光電流。然而在光照停止時,在外加電場的作用下,這 些未複合的載子在外加電壓下仍可產生電流,形成所謂的持續電流 (persistent photocurrent)。

接著我們再將胺基官能化石墨稀量子點之光敏層以塗布方法覆

蓋於氧化鋅之電子傳輸層,由於我們石墨稀量子點的平面結構且官能 基主要分布於邊緣(edge),在底面(basal plane)並沒有寄生之官能基, 因此我們石墨稀量子點可以和氧化鋅奈米粒子形成凡得瓦第二型的 異質結構,因此不需經過複雜的官能基交換過程即可將電子有效轉移。 接著我們量測光電導光感測器元件在光照及無光照條件下的電流-電 壓曲線(0-2 V)如圖 3-6(b),我們發現在這個電壓區間,暗電流的變化 不大;但在光照條件下(375nm),光電流呈現著指數型增加,代表石墨 稀量子點可以有效吸收光子能量並將電荷轉移至氧化鋅通道層,並在 外加電場的作用下產生光電流;接著我們也量測在電壓固定條件下(2 V)其電流的變化如圖 3-10(c),我們發現光電流之反應(response)與回 覆(recovery)皆呈現指數型變化的行為,意謂著光電導過程中包含了載 子被補捉及釋放的過程,而此載子補捉及釋放的過程可能和環境中的 氧分子在氧化鋅通道層之吸附及脫離有關³¹。

為了更進一步了解元件光電導過程並優化其效率,我們將光電導 光感測器進一步的退火並置於真空中量測其電流與電壓由線如圖 3-6(d),我們發現其電流-電壓曲線呈現出線性行為且光電流大幅增加, 因石墨稀量子點之光敏層主要負責光子吸收及轉移,不受環境改變之 影響,因此我們認為主要的改變來自於氧化鋅通道層之改善,因氧化 鋅高表面積-體積比,氧分子易吸附於氧化鋅表面並補獲電子,因此在 奈化鋅粒子之表面形成空乏區阻礙電子之傳輸;在真空中此效應大幅 降低導致電導率大幅增加,因此在相同光照條件下,光電流大幅增加, 在 2V 外加電壓下我們可以得到亮暗電流比達到1.9×10⁴。



圖 3-6:(a)氧化鋅奈米粒子薄膜電導之示意圖;(b)光電導光感測器元件在一般環 境下照光及未照光的電流-電壓曲線,(d)光電導光感測器元件在真空下照光及未 照光條件下電流-電壓曲線。

為了進一步了解石墨稀量子點及氧化鋅奈米粒子間之異質界面, 我們利用循環伏安法(cyclic voltammetry)來計算材料的最高被占據分 子軌道(highest occupied molecular orbits, HOMO)及最低未被占據分子 軌道(lowest unoccupied molecular orbits, LUMO),以利後續光電導光 感測器元件之製作。在循環伏安法的圖譜中(圖 3-8(a)),可以利用線 性數據延伸線之交點,定義該位置的電位值。在圖 3-7(a)中,紅線的 交點為氧化起始電位,藍線的交點為還原起始電位。我們可利用循環 伏安法圖譜的結果並利用公式(1)(2)來得到 HOMO 及 LUMO 的電位; 其中

$$HOMO = -e\left(E_0^{Ox} + E_{ref}\right)(eV) \tag{1}$$

$$LUMO = -e(E_O^{Red} + E_{ref}) (eV)$$
⁽²⁾

 E_{O}^{Ox} 為氧化起始電位, E_{O}^{Red} 為氧化起始電位, E_{ref} 為參考電極的電位值。

另一方面我們也可以利用吸收光譜來決定材料能隙,並結合 CV 的結 果來計算 LUMO 電位,我們需先量測樣品的吸收圖譜(圖 3-7(b)),經 由 Tauc method 轉換座標軸,得到新的圖譜 Tauc plot (圖 3-7(c))。在 Tauc plot 中,找到一段線性的數據,沿著線性數據延伸的直線,與 x 座標的交點為樣品的能隙。利用下列公式(3),可以計算出 LUMO:

$$LUMO = HOMO + E_a \tag{3}$$

Ea 為該樣品的能隙。

Tauc plot 是一個常見的方式,藉由樣品的吸收圖譜,經由 Taucmethod 轉換,可得出該樣品的能隙。Tauc plot 的 x 軸為 Photon Energy,是根 據吸收圖譜的波長範圍做轉換,根據下列公式(4):

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \tag{4}$$

 λ 為光子的波長, c為光速, v為頻率, h為普郎克常數。

根據 Beer-Lambert law,可將吸收圖譜的數據轉換成吸收係數,由下列公式(5)(6)得出:

$$\alpha = \frac{1}{T} ln\left(\frac{(1-R) \times 2}{T}\right)$$
(5)
$$\alpha = 2.303 \times \frac{A}{t}$$
(6)

α 為吸收係數,T為穿透係數,R為反射係數,A為吸收圖譜的值,
 t為薄膜的厚度。

Tauc plot 的 y 軸可藉由 Tauc method 的公式(7)得出:

$$(\alpha \cdot hv)^{\frac{1}{\gamma}} = A(hv - E_g) \tag{7}$$

α 為吸收係數,γ為特定常數(如果該樣品為直接能隙,γ的值為2,如 果該樣品為間接能隙,γ的值為0.5), *A* 為常數。

本實驗使用的參考電極為氯化銀電極 (Silver-Silver Chloride electrode),對應電極為白金 (Platinum),工作電極為氧化鋅的樣品,電解液為硫酸(H_2SO_4)。

利用上述的方法我們可以畫出氧化鋅奈米粒子及石墨稀量子點異質 結構的示意圖如圖 3-d(d)。我們發現胺基官能化石墨稀量子點與氧化 鋅奈米粒子可以形成第二型態的異質結構,當胺基官能化石墨稀量子 點內因光照產生激子時,因其自組裝形成的二維平面結構,激子可以 有效的擴散至量子點與氧化鋅之界面使得激子分解(exciton dissociation),並且發生電子轉移至氧化鋅奈米粒子,在外壓電壓下產 生光電流。



圖 3-7: (a)循環伏安法電流-電壓之示意圖; (b)氧化鋅奈米粒子的吸收譜及(c)轉換成 Tauc plot; (d)氧化鋅及石墨稀量子點之異質結構能帶示意圖。

為發展以石墨稀量子點為主動層之光感測器,我們首先製備單一成分光導感測器(single-component photoconductive photodetectors),如 圖 3-8(a)示意圖所示。此光導光感測元件包含石墨稀量子點光主動層 及鍍金指叉型電極(Au interdigitated electrode),石墨稀量子點在電極 間的分布及形貌會對電荷傳輸具有極大的影響,因此我們利用溶劑極 性 (solvent polarity) 及表面親疏水性質 (surface hydrophilicity and hydrophobicity)及樣品濃度等來調控石墨稀量子點在電極的分布及形 貌,藉此調控載子遷移率(carrier mobility)。如圖 3-8(b)之 SEM 影像所 示,當我們將溶於甲苯的胺基化石墨稀量子點以滴落塗布(drop casting)的方法覆蓋於指叉型電極上並利用烘箱烤乾後,石墨稀量子 點會以自組裝方式(self-assembly),利用非共價交互作用(noncovalent interaction)而形成纖維狀之結構(fibrous structures);此外當我們將石 墨稀量子點溶於極性較高的乙酸乙酯中(ethyl acetate),再塗布於指叉 型電極上時,我們發現石墨稀量子點可以自組裝形成二維之奈米薄板 (two-dimensional nanosheet),如圖 3-8(c)。



圖 3-5:(a)石墨稀量子點光導光感測元件示意圖;(b)及(c)分為石墨稀量子點超分子自組裝結構之 SEM 影像

為研究電荷傳輸與光感測器之性質,我們首先將所製備之光電導 光威測器施加 5 V 電位差,並且量測光電流在照光(400 nm, 1 mW/cm²) 及不照光條件下之光電流反應曲線(I-t curves),我們發現在低濃度條 件下,不論是由甲苯或乙酸乙酯為溶劑所形成的石墨稀量子點結構, 皆無法形成完整的 percolation networking,因此無法量測到明顯的光 電流及亮暗之變化。為解決這個電荷傳輸問題,我們將石墨稀量子點 濃度提高並且在 50 度的條件下做 evaporation, 並且利用直空 oven 烤 乾以強化石墨稀量子點間之非共價交互作用(noncovalent interactions), 包含 π 電子結構堆疊(π - π stacking)及氫鍵的形成(hydrogen bonding)。如圖 3-4 所示,我們發現以甲苯或乙酸乙酯為溶劑之石墨 稀量子點在高濃度及上述條件下,其所形成之石墨稀量子點自組裝結 構之形貌會對電流有明顯的影響。我們發現乙酸乙酯為溶劑之石墨稀 量子點可自組裝形成二維奈米平面結構(two-dimensional nanosheets), 此種平面 π 電子堆疊結構可增加載子遷移率,進而提升電流值至微安 培等級,唯其暗電流也較大;然而以甲苯為溶劑之石墨稀量子點形成 的纖維狀結構,電流值約在奈米安培等級。為更進一步了解光電流限 制之原因,我們也透過變溫螢光光譜量測(Temperature-dependent photoluminescence measurements), 再結合 Arrhenius plot, 我們得到 exciton binding energy 大約為 200~300 meV,因此在室溫時(thermal

energy ~25.6 meV)激子無法直接被熱分離(exciton dissociation),造成 複合損失(recombination losses)。



圖 3-6:(a)乙酸乙酯溶劑誘導之高濃度石墨稀量子點自組裝結構光電流反應曲線; (b)甲苯溶劑誘導之高濃度石墨稀量子點自組裝結構光電流反應曲線

我們光電導光感測器的元件結構示意圖如圖 3-6(a),主要是以 metal-semiconductor-metal(MSM)的架構,電極為對稱指叉型金電極, 其功函數為 5.1eV;其工作機制簡易說明如下:氧化鋅奈米粒子薄膜主 要作為電子傳輸之通道層,而石墨稀量子點作為光敏材料(photon sensitizers)。當入射光能量大於石墨稀量子點能隙時,石墨稀量子點 可有效吸收光子能量產生激子,即束縛電子-電洞對(excitons, bonded electron-hole pairs),光激發之激子可藉由石墨稀量子點及氧化鋅奈米 粒子間之界面電場(interfacial electric fields)分解(dissociation)並產生 電荷分離(charge separation),將電子轉移至氧化鋅通道層,電洞仍留 在石墨稀光敏層,此空間電荷可以扮演著 local gate 的角色,產生光 閘效應(photogating effect),進而產生光增益(optical gain)[24]。

肆、結論

在這個計畫中,成功的利用下而上之分子融合法合成出石墨稀量 子點,優於傳統利用上而下氧化剝離法。結果顯示合成之石墨稀量子 點具有高結晶結構,在底面沒有寄生的含氧官能基,這些含氧官能基 會產生大量不易控制的表面能態,易捕獲載子產生非輻射複合。當石 墨稀量子點吸光後會形成激子(exciton),可利用變溫螢光量測發現二 維自組裝的石墨稀量子點具有非常大的激子束縛能(~300 meV),激子 無法在室溫下有效被分解(exciton dissociation),因此無法有效貢獻至 光電流(photocurrent)。未來我們會研究混合的異質結構(hybrid heterostructures)來解決這個問題¹²⁻¹⁴,如圖 3-6(a)及(b)。利用 GQDs/semiconducting polymer 及 GQDs/ZnO 經由適當鍵結來形成異 質結構,透過設計異質結構材料的能帶差距(band offset),我們可以調 控不同型態的異質結構,協助石墨稀量子點內的激子可以有效的藉由 界面來分解,產生電荷轉移(charge transfer),這種電荷轉移不但可有 效解離激子並可以阻止激子複合,因此預期可以大幅提升光電流。此 外透過操控電子/電洞的生命期,同時也可以利用電荷再循環效應 (recirculation),進而產生光導增益(photoconductive gain),可有效提升 光響應(photoresponsivity)。

此外,利用胺基來修飾石墨稀量子點之邊緣效應,在適當氫鍵的 作用下自組裝形成二維平面結構,相較於傳統含重金屬的量子點,我 們的石墨稀量子點材料更具潛能應用於可溶液處理光感測器。我們以 金屬-半導體-金屬為主要元件架構搭配具有寬吸收能譜之胺基官能 化石墨稀量子點及氧化鋅奈米粒子來製作光電導光感測器。

其中胺基官能化石墨稀量子點當作光敏層用來吸收光子,並且有 效的將激子分離並移轉電子至氧化鋅奈米粒子,而氧化鋅奈米粒子則 作為通道層負責傳輸電子。因氧化鋅高表面積-體積比,氧分子易吸附 於氧化鋅表面並補獲電子,因此在奈化鋅粒子之表面形成空乏區阻礙 電子之傳輸;在真空中此效應大幅降低導致電導率大幅增加,因此在 相同光照條件下,光電流大幅增加,在 2V 外加電壓下我們可以得到 亮暗電流比達到1.9×10⁴。由於我們石墨稀量子點及氧化鋅表面可形 成凡得瓦第二型的異質結構,因此有助於光激子的分解及電子轉移。 我們所製備之光感測元件的電流-電壓曲線在真空中呈現出線性行為, 並且在低功率紫外光照射下(<1 mW/cm²)具有高對比的亮暗電流變化 (~10⁴)。

伍、参考文獻

- 1. L. Peng, L. Hu, X. Fang, *Advanced Materials*, 2013, **25**, 5321.
- 2. G. Konstantatos, E. H. Sargent, *Nature nanotechnology*, 2010, **5**, 391.
- 3. S. Miao,Y. Cho, Frontiers in Energy Research, 2021, 9, 279.
- 4. C. Li, W. Huang, L. Gao, H. Wang, L. Hu, T. Chen, H. Zhang, *Nanoscale*, 2020, **12**, 2201.
- 5. H. Sirringhaus, *Advanced materials*, 2014, **26**, 1319.
- J. Zheng, P. R. Nicovich, R. M. Dickson, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2007, 58, 409.
- 7. M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L.-J. Li, K. P. Loh, H. Zhang, *Nature chemistry*, 2013, **5**, 263.
- 8. T. Mueller, F. Xia, P. Avouris, *Nature photonics*, 2010, **4**, 297.
- G. Konstantatos, M. Badioli, L. Gaudreau, J. Osmond, M. Bernechea,
 F. P. G. De Arquer, F. Gatti, F. H. Koppens, *Nature nanotechnology*,
 2012, 7, 363.
- X. Li, M. Rui, J. Song, Z. Shen, H. Zeng, Advanced Functional Materials, 2015, 25, 4929.
- Q. Zhang, J. Jie, S. Diao, Z. Shao, Q. Zhang, L. Wang, W. Deng, W. Hu,
 H. Xia, X. Yuan, ACS nano, 2015, 9, 1561.
- 12. L. Kou, F. Li, W. Chen, T. Guo, *Organic Electronics*, 2013, **14**, 1447.
- 13. S. Zhu, Y. Song, J. Wang, H. Wan, Y. Zhang, Y. Ning, B. Yang, *Nano Today*, 2017, **13**, 10.
- D. Li, P. Jing, L. Sun, Y. An, X. Shan, X. Lu, D. Zhou, D. Han, D. Shen,Y.
 Zhai, Advanced materials, 2018, 30, 1705913.
- 15. Y. Dai, H. Long, X. Wang, Y. Wang, Q. Gu, W. Jiang, Y. Wang, C. Li, T.

H. Zeng,Y. Sun, *Particle & Particle Systems Characterization*, 2014, **31**, 597.

- 16. R. Xiong, X. Zhang, M. Krecker, S. Kang, M. J. Smith, V. V. Tsukruk, *Angewandte Chemie*, 2020, **132**, 20342.
- 17. S. Kim, Y. Song, M. J. Heller, *Advanced Materials*, 2017, **29**, 1701845.
- T. Keijer, T. Bouwens, J. Hessels, J. N. Reek, *Chemical Science*, 2021, 12, 50.
- 19. Y. Yao, Y. Chen, H. Wang, P. Samorì, *SmartMat*, 2020, **1**.
- 20. L. Wei, J. Yao, H. Fu, ACS nano, 2013, 7, 7573.
- Y. Sun, J. H. Seo, C. J. Takacs, J. Seifter, A. J. Heeger, Advanced Materials, 2011, 23, 1679.
- 22. M. Ahmad, E. Ahmed, Y. Zhang, N. Khalid, J. Xu, M. Ullah, Z. Hong, *Current Applied Physics*, 2013, **13**, 697.
- Y.-N. Zhang, B. Li, L. Fu, Q. Li,L.-W. Yin, *Electrochimica Acta*, 2020, 330, 135280.
- 24. J. W. Stouwdam, R. A. J. Janssen, *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18, 1889.
- 25. L. Wang, J. Lin, X. Liu, S. Cao, Y. Wang, J. Zhao, B. Zou, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, **124**, 8758.
- C. Soci, A. Zhang, B. Xiang, S. A. Dayeh, D. Aplin, J. Park, X. Bao, Y.-H.
 Lo, D. Wang, *Nano letters*, 2007, 7, 1003.
- 27. L. Wang, W. Li, B. Wu, Z. Li, D. Pan, M. Wu, *Chemical Engineering Journal*, 2017, **309**, 374.
- 28. L. Wang, Y. Wang, T. Xu, H. Liao, C. Yao, Y. Liu, Z. Li, Z. Chen, D. Pan,
 L. Sun, M. Wu, *Nature Communications*, 2014, 5, 5357.

- 29. Ö. A. Yıldırım, H. E. Unalan, C. Durucan, *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, **96**, 766.
- Z. Zhang, P. Lin, Q. Liao, Z. Kang, H. Si,Y. Zhang, *Advanced Materials*, 2019, **31**, 1806411.
- 31. Q. Liu, M. Gong, B. Cook, D. Ewing, M. Casper, A. Stramel, J. Wu, Advanced Materials Interfaces, 2017, **4**, 1601064.