

碘化鉛奈米薄膜及粒子的研究

姚學麟¹、楊家慧¹、范良任²、楊耀文²

¹國立中央大學化學系

²行政院同步輻射中心

*e-mail: sly@rs250.ncu.edu.tw

摘要

我們利用掃描式電子穿隧顯微鏡 X-射線光電子光譜及紫外光-可見光吸收光譜檢測碘化鉛奈米薄膜及顆粒吸附在單晶銻電極上。結果顯示，如將銻電極先行以碘原子修飾後，則可得到單層之碘化鉛薄膜，如以純銻電極在水及氘甲烷中吸附膠體奈米粒子，則觀察到粒徑大小約為 2 奈米之粒子，這些奈米粒子亦造成在可見光譜中明顯的吸收特色，反映出半導體能障隨著材料縮小而明顯的增加。

一、簡介

近十年來，由於電子產業對元件之輕薄短小的需求日益迫切，促成現今奈米材料及科技的蓬勃發展。經過科學及工程人員的努力，分子電子學^{[1][2]}成為近年來的最熱門的研究課題，以有機分子為基礎，合成化學家已成功地製作出奈米數量級的電子元件，如導線^{[1][2]}、開關^[3]及記憶體^[4]等，這些研發成果將被整合以製作分子電腦。

除了以電子元件的研發外，奈米數量級的半導體及金屬材料的研究也有長足的進步，例如金奈米顆粒（直徑 $<5\text{ nm}$ ）在二氧化鈦載體上形成後，在溫度 -70 時，既可使一氧化碳氧化成二氧化碳^{[5][6]}，而塊狀的金物質並不具有此一催化性質，為何物質的化性只因大小可有如此顯著的改變？而在以 DNA 為橋樑連接金顆粒以形成三維的金奈米晶格之後，隨者金顆粒連接分子片段的長短，金顆

粒聚集可顯現出明顯的顏色變化^{[7][8][9][10]}，因此奈米材料有可能應用於檢測生化物質。

而就半導體材料而言，物質的大小縮小至奈米數量級之後，「量子的限量化效應」(quantum confinement effect)^[11]現象使得半導體的本性質發生變化，包含其能障(Band gap)可能明顯的增加，而能帶架構可能由原來的間接能障轉變成為直接能障，如此則有可能將原本不具放光性質的半導體材料轉變為閃亮的光電材料，矽即為一明顯的例子，目前已有確切的證據顯示，奈米矽粒子之能障由 1.15 增至 1.8 eV，用奈米矽粒子在紫外光的照射下，釋放出橘色的可見光，目前已有結果顯示這些性質可用已製作出發光二極體，這些例子使我們對於奈米材料產生的高度興趣。

「量子限量化效應」，源於在有限的體積中，組成原子數減少至一定限度後，電子軌域能階呈現不連續的現象^[12]。除矽之外許多半導體材料均有此

一特性，例如硫化鎘、硒化鎘以及本文所述之重金屬鹵化物(如碘化鉛之奈米粒子，可隨者粒子體積的縮小，其能階從 2.57 增加至 3.0 eV 或更高)，目前已有若干報導將 PbI_2 製做成薄膜而應用於 γ -或 x-射線感應器。在此我們將利用掃描式電子穿隧顯微鏡技術來研究在一高規則的銦(100)及(111)載體上，以簡易的浸泡吸附方法形成二維的 PbI_2 薄膜。

歷經十多年的研究，STM 的使用範圍已從導電的金屬及半導體載體擴展至絕緣體例如鑽石，STM 的優點在於它可以實際空間的形式顯現載體上吸附物之原子結構，因此如果研究的興趣是奈米厚度的薄膜材料，或是片狀的奈米顆粒，STM 應可有效的檢測奈米顆粒大小或表面的原子結構，並有可能進一步透過穿隧電流和偏壓差的關係，以求得奈米顆粒的能障，當此一方法應用於不同大小的奈米粒子，則有可能獲知能障和其大小的相對關係，STM 可說是研究表面局部現象最佳的工具之一。

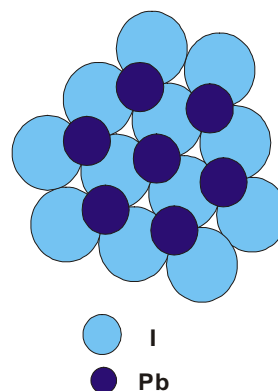
二、碘化鉛的結構及合成方法介紹

固態碘化鉛(PbI_2)具層狀三明治結構，其中以六方最密排列之鉛離子層夾在兩層碘陰離子層中間，前者位於由六個碘原子所形成之 octahedral sites，圖一為此結構之概圖，為能清楚顯示，上層的碘層已被省略。鉛離子和上下兩層碘離子形成強離子鍵，而層狀結構之間僅具弱的凡得瓦力，如貫穿鉛和碘離子的方向定為 c-軸，則材料延此方向的成長速度應遠較延 ab 平面慢，因此可預見的，它將形成片狀的奈米材料，而這樣的晶格結構有可能造成具方向性的量子限量化現象，此一方向性已顯現於此材料的導電性，即平行於 ab 方向的電子移

動速度遠高於 c 方向的速度^[13]。

一般而言，半導體奈米粒子的合成方法有：

1. 自組裝單層膜(self-assembled monolayer, SAM)
2. 反微胞(inverse micells)^[11]
3. 膠體溶液(colloidal solution)
4. 電化學沉積(electrodeposition)



圖一：碘化鉛之層狀六方最密堆積排列，為求清楚上層之碘離子層已被移除。

本組選用膠體溶液配置法以製備碘化鉛之奈米顆粒。

碘化鉛為一離子化合物，它在水溶液中之溶解度積(solubility product, K_{sp})為 1.4×10^{-8} ，因此在室溫下大約具有 1.5 mM 的溶解度，將含鉛及碘離子之水溶液混合之後，如其濃度乘積超過其 K_{sp} 值則造成沉澱，但如此所形成的固體在水液中大都是塊狀，而非奈米顆粒，但前人發現如在含鉛離子之水溶液中先行加入適量的氘甲烷(acetonitrile)，並迅速攪拌，再將含碘離子之水溶液以針筒急速注入，則有可能製作出碘化鉛奈米顆粒。

由於碘離子在反應槽中的濃度較其當量濃度高，所製成之碘化鉛奈米顆粒可能具有較理想值高的碘離子比例，而使他們帶一個或數個負電荷，此

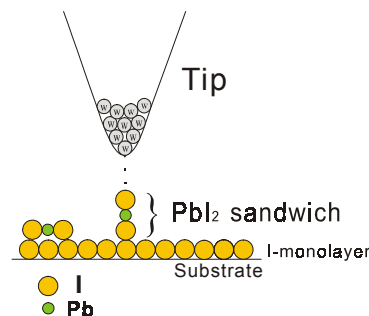
一特色可能具有阻止微小粒子之聚集的功能,而所加入的氘甲烷以其具極性的特色,可能扮演穩定奈米顆粒的角色。

有數種實驗的變數可能影響碘化鉛粒子的大小,例如氘甲烷和水的比例、鉛碘離子的濃度、溫度、攪拌速度等。日前也有研究人員探討利用氘甲烷以外的有機溶劑例如乙醇、吡啶等來製備碘化鉛奈米顆粒,並發現他們對奈米顆粒的光學性質具有重要的影響。

因為無論以何種方法合成奈米顆粒,所得的產物其顆粒大小和化學組成通常是不均一的,這對研究奈米材料而言是一重要的限制,但以現有的科學技術,我們仍很困難針對單一個奈米粒子進行檢測,雖然高解析穿透式電子顯微鏡 (transmission electron micrograph)可檢視一奈米粒子的內部原子排列,但確切的元素分析仍必須依靠 X-射線光電子光譜,而現今光電子光譜的解析度比奈米大 1000 倍,並且這些貴重的分析儀器並不普遍,因此分析的困難度為奈米顆粒研究的最大瓶頸之一。以下我們將顯示如何利用原子解像 STM 以確認顆粒的大小及薄膜物質其表面原子的結構。

三、掃描式穿隧電子顯微鏡 STM 對碘化鉛薄膜及粒子之檢測

掃描式穿隧電子顯微鏡(STM),自 80 年代末以來,已廣泛應用於探討界面的現象,此科技的最大優點在於它可提供同步及實地的解像力以顯現界面的原子結構及其隨電壓或溫度的變化。在此我們將利用 STM 來檢視層狀碘化鉛半導體吸附在碘修飾後的銻(111)及銻(100)金屬表面,整個系統的基本概念可以圖(二)闡明。



圖二：以 STM 檢測碘化鉛薄膜之示意圖。

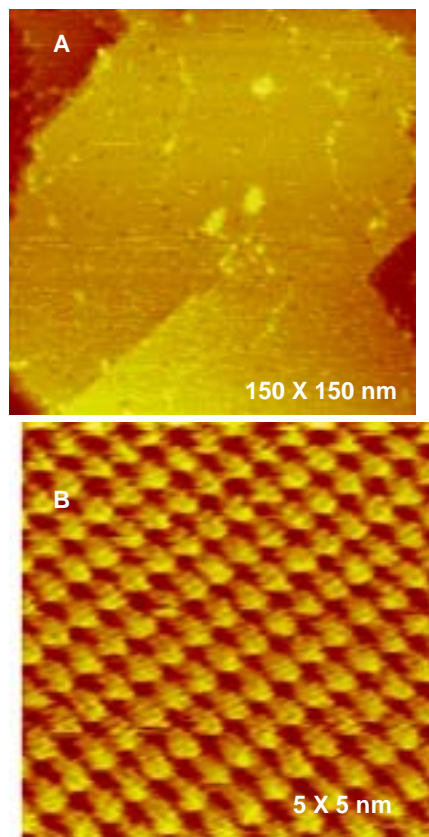
雖然 STM 可提供原子級的解析度,但由於原子圖像本身並不具化學資訊,因此我們必須藉助光電子光譜以分析表面上吸附結構的化學組成。此示意圖顯示 PbI_2 薄膜的兩種可能的原子排列方式,其一為三明治的層狀結構,其二為鉛碘離子共存於載體表面,理論上二者皆滿足吸附層雙耦極矩為零的要求,因此它們都有可能存在。

同時為研究奈米粒子大小對其能障的影響,我們利用紫外光-可見光(UV-Visible Spectra)吸收光譜來分析量測奈米粒子(nanoparticle)與塊體(bulk)吸收的差異。

1. 碘在銻(100)、(111)表面的吸附

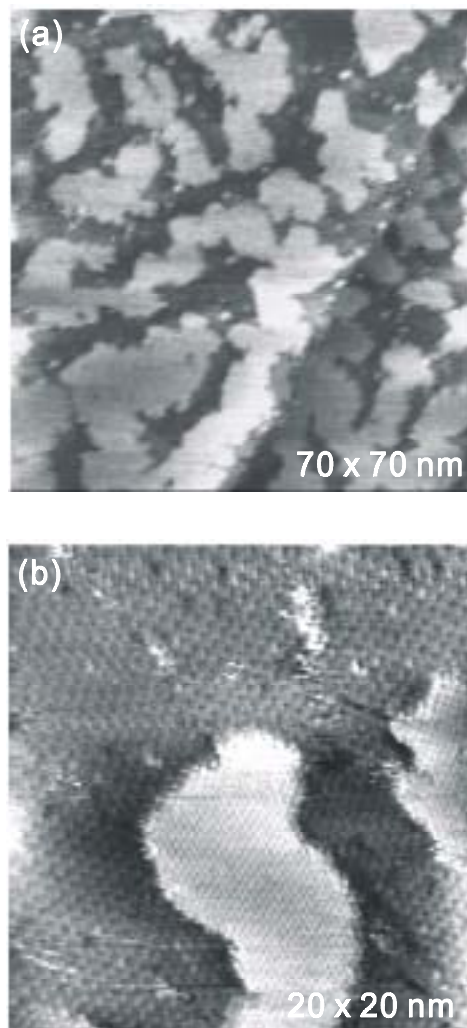
首先,銻(Rhodium)金屬表面具高活性,在大氣的環境之下其表面在 10^{-12} 秒內即吸附一層有機物質,而破壞了銻單結晶表面的規則度,為能確保此載體的規則性,我們必須找尋一很強的吸附物質以降低其表面能量,碘原子在此扮演一極重要的角色,因為它與銻會形成一強化學鍵,大大地降低了銻金屬載體表面能量。實驗上我們將一銻金屬線以王水清洗乾淨,再以氫氧火焰將線材的一端融化,如此將可形成一直徑 2 毫米的球形單結晶電極,在

以氫焰鍛燒之後，迅速移入一含碘固體的容器中，並通以氮氣，碘分子在氯化之後，在銻金屬表面分解形成一單原子的吸附層，數分鐘後其溫度降至室溫，即可取出移至 STM 上進行分析，圖三、四代表典型的 STM 結果，其中前者顯示銻電極上良好的平台及台階的特色，顏色的深淺顯示他們在表面上的高低，台階的高度為單原子奈米，因此圖中在 150×150 奈米的平台確實具有原子的平整度，在經過以高解像 5×5 奈米的掃描之後，我們取得了原子的圖像，圖三 B 顯示一規則的二維排列，圖中每一凸出的亮點代表一碘原子，由於任一密排的碘原子列均和載體原子相交成 45° ，而兩個碘原子的最近距離為 0.39 奈米，因此我們可確認這一個銻(100)- $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ 的結構，此時碘吸附層的原子數量和銻(100)載體的原子數比例為 0.5。



圖三：銻(100)表面吸附單層碘原子之 STM 圖像。

如以銻(111)為載體，吸附之單層碘原子形成一 $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ 的結構如圖四所示，除規則之碘吸附層之外，在圖像中可發現許多突出之島狀的特色，而已高解像的掃描後發現他們均有規則的原子排列方式(圖四 B)，這些特色可歸之於多層碘原子之吸附。



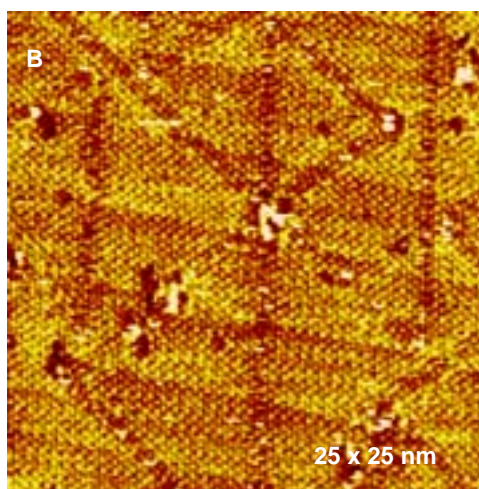
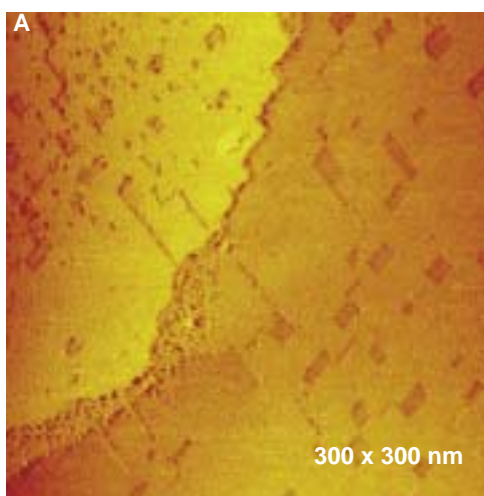
圖四：STM 圖像顯示多層碘原子吸附於銻(111)表面所行成之島狀特徵。

2. 碘化鉛吸附於碘修飾之銻金屬表面

由以上的實驗結果可知，當碘分子在銻金屬表

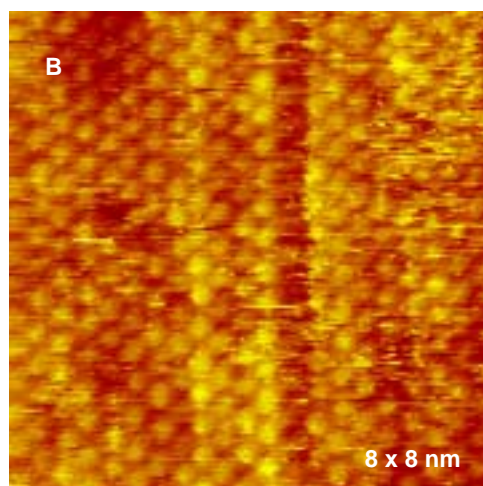
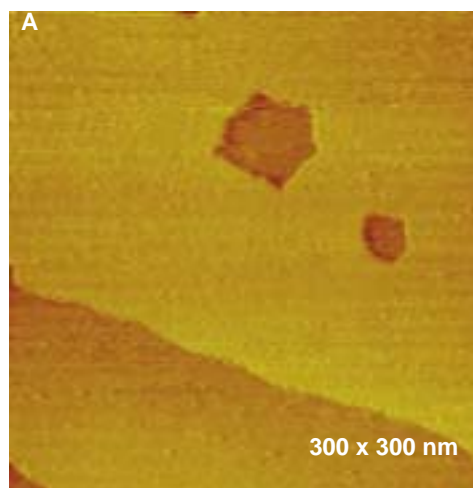
面分解成單原子並吸附時，實驗條件的控制可導致單層或多層的碘原子吸附於載體表面，其中最重要的因素為碘蒸氣的供給量，高濃度時下，碘原子可藉由凡得瓦力而形成多層的結構，此一結果對之後在銻載體上形成碘化鉛薄膜，有重要的意義。雖然碘原子可有效的鈍化銻金屬表面，但仍有可能在

確實，當我們將碘原子覆蓋之銻電極浸於含碘化鉛之水及氰甲烷的混合溶液中一分鐘後，以STM檢視樣品後發現，原子的排列方式已有明顯的差異。此點可從比較圖五及圖三後得知，其中圖五主要顯現一近似六角形的結構，每一量點即為一碘原子，兩個最近碘原子之間距離為 0.48 奈米，這和先前圖三的 $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$ -碘的四方晶格明顯不同。圖六為碘化鉛吸附於碘修飾銻(111)上，上圖中的凹陷部分為薄膜缺陷，其高度大致為 0.5 奈米，



圖五：碘化鉛吸附於碘修飾之銻(100)上

這些載體上吸附其他物質，例如碘化鉛半導體的薄膜。

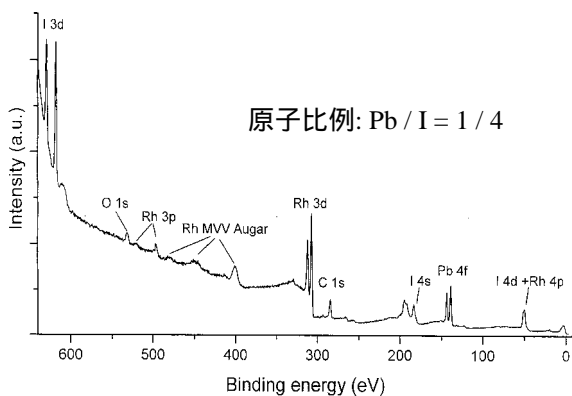


圖六：碘化鉛吸附於碘修飾銻(111)上，上圖中的

凹陷部分為薄膜的缺陷，其高度大致為奈米，下圖為原始之原子圖像，顯現一大致為六方排列的原子結構。

下圖為原始原子之原子圖像，顯現一大致為六方排列的原子結構。

碘化鉛吸附於碘修飾的銻電極後，使得表面的導電程度降低，因此非常困難得到原子層次的高解析圖像，另外探針似乎和樣品有較大的作用力，往往在來回掃描數次之後，表面的粗糙度明顯的增加，這些現象似乎反映出碘化鉛薄膜存在表面是靠著微弱的凡得瓦力。



圖七：碘化鉛薄膜吸附於碘修飾後銻(111)的 XPS 圖，其中信號強度反應鉛與碘離子數的比例

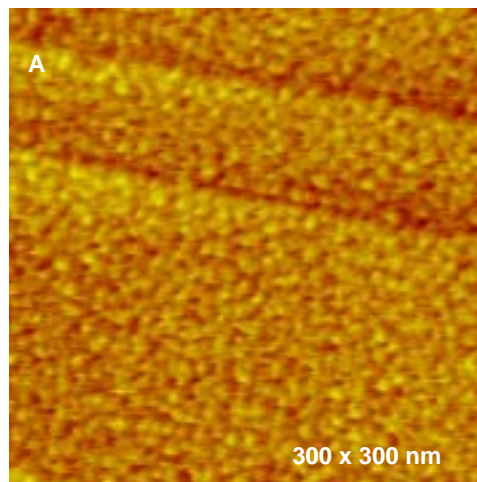
四、光電子光譜對碘化鉛奈米薄膜之檢測

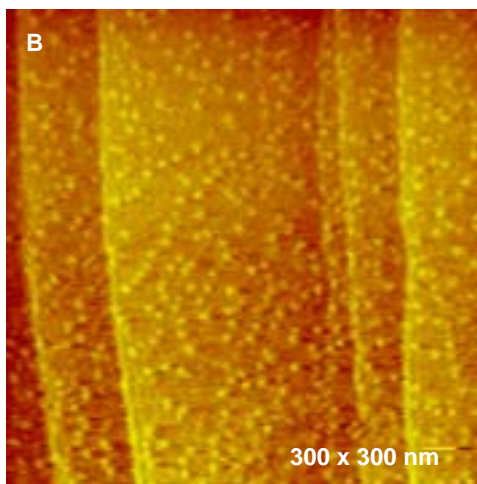
圖七所示為碘化鉛薄膜吸附於銻(111)表面後所得之 X-射線光電子光譜，由此我們可確定銻金屬表面含鉛、碘、及微量的碳及氧，而鉛和碘的原子數比大約為 1 : 4，此一結果和理論值相近。且以鉛 4f 之光電子之能量 - 138.6 eV，可判斷鉛應是以離子態存在無誤。另外我們可從光電子光譜離

開表面的角度來判斷鉛和碘在表面的相對關係，由於鉛 4f 光電子的強度和離開表面角度此結果顯示二者並無特定關係，因此他們比較可能是處於同一平面。

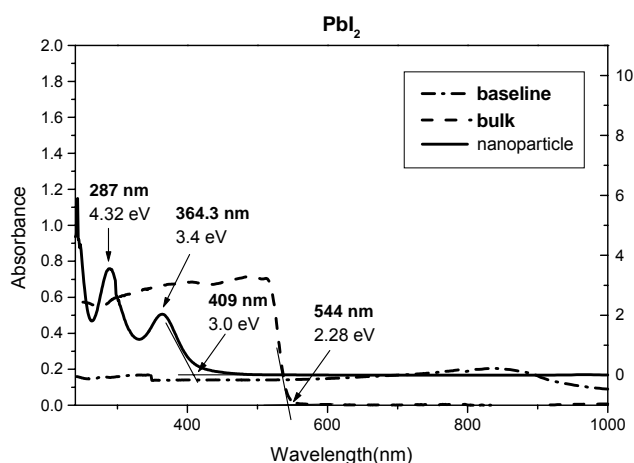
五、碘化鉛粒子吸附於銻(111)

之前所述為碘化鉛薄膜部分，另外我們亦利用 STM 檢測碘化鉛粒子直接吸附於金屬銻表面，含碘化鉛粒子的溶液的製備方法和之前所述相同，而銻電極是以氫焰鍛燒之後直接浸泡於碘化鉛之溶液，STM 的結果如圖八所示。由於浸泡時間的差異，造成表面上粒子的多寡，其中圖 A 為浸泡五分鐘所得之樣品，如縮短浸泡時間則得到圖 B 的結果，明顯的碘化鉛粒子吸附於銻表面。由於粒子在圖 A 中有明顯的聚集現象，因此我們無法準確的訂出粒子的大小，但圖 B 中情況有明顯的改善，在圖像中有明確的顆粒突出物，其大小在 3.0 - 5.8 奈米之間，而其高度大約是 0.4 奈米，這些結果顯現出本實驗確實合成出碘化鉛之奈米顆粒。我們雖然試圖取得原子圖像，但探針似乎和碘化鉛粒子有明顯的作用力，使我們無法得到好的結果。





圖八：碘化鉛吸附在銻(111)上(A)吸附時間5分鐘(B) 吸附時間2分鐘



圖九：碘化鉛直接吸附在銻(111)的紫外光-可見光吸收圖

六、紫外光-可見光量測碘化鉛粒子

碘化鉛在塊體時，能障的理論值為 2.57 eV，但隨著粒子的縮小後，能障隨之變大，此一一般的量化現象，可以在紫外光吸收光譜的結果中顯現出來，伴隨著能障的增加，光譜中的吸收峰會產生藍位移(blue shift)的現象，如圖九所示。根據過去文獻的報導，在 360 及 260 nm 附近出現之吸收峰

可分別歸於，直徑小於 3 奈米之多層碘化鉛粒子及直徑小於 1.5 奈米之多層碘化鉛粒子。

七、結論

綜合 STM、XPS 之結果，發現依靠碘原子間的凡得瓦耳吸引力，使碘化鉛在碘修飾之銻電極表面，形成一具高度規則性的單層分子膜，雖然在銻(111)面上，目前所獲之 XPS 結果顯示，鉛、碘離子應位於同一平面，但薄膜的確切組成及內部原子結構尚待更進一步確認。同時利用 STM 直接檢視膠體中所形成的碘化鉛奈米顆粒，平均的粒徑大小是 2 奈米，這些結果和紫外光-可見光吸收光譜所得的結論一致。

展望未來，我們將試圖在碘修飾後的單晶表面成長高晶格排列的半導體薄膜，未來將探討溫度對奈米薄膜的成長影響，另外在各種水和有機溶液中，奈米粒子的大小及組成亦是研究的重點，這些因素有可能對半導體的光學性質有重要的影響，我們將研究粒子的組織化及所形成固體材料的顏色變化控制。

參考文獻：

- [1] Robert M. Metzger. *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 950-957
- [2] Y. Karzazi, J. Cornil, and J. L. Bredas, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 10076-10084
- [3] Z. J. Donhauser, B. A. Mantooth, K. F. Kelly, L. A. Bumm, J. D. Monnell, J. J. Stapleton, D. W. Price Jr., A. M. Rawlett, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss. *Science.* **2001**, 292, 2303-2307
- [4] Jorge M. Seminario, Angelica G. Zacarias, and

- James M. Tour. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3015-3020
- [5] Masatake Haruta. *Catalysis Today*. **1997**. 36, 153-166
- [6] Flora Boccuzzi and Anna Chiorino. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 5414-5416
- [7] James J. Storhoff, Anne A. Lazarides, Robert C. Mucic, Chad A. Mirkin, Robert L. Letsinger, and George C. Schatz. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4640-4650
- [8] Robert A. Reynolds, , Chad A. Mirkin, and Robert L. Letsinger. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3795-3796
- [9] T. Andrew Taton, Gang Lu, and Chad A. Mirkin. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5164-5165
- [10] YunWei Cao, Rongchao Jin, and Chad A. Mirkin. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7961-7962
- [11]. A.Sengupta, K. C. Mandal, and J. Z. Zhang. *J.Phys. Chem. B* **2000**,104, 9396-9403
- [12]. Jin Z. ZHANG. *Acc.Chem. Res.* **1997**, 30, 423-429
- [13] X. Hong, T. Ishihara and A. V. Nurmikko. *Solid State Communications*. **1992**, 84, 657-661
- [14]. Scott E. Gilbert, Ornella Cavalleri, and Klaus Kern. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 12123-12130
- [15]. R. Thiehson, Ph.D Thesis, Purdue University, **1990**.