

半導體材料的晶面效應

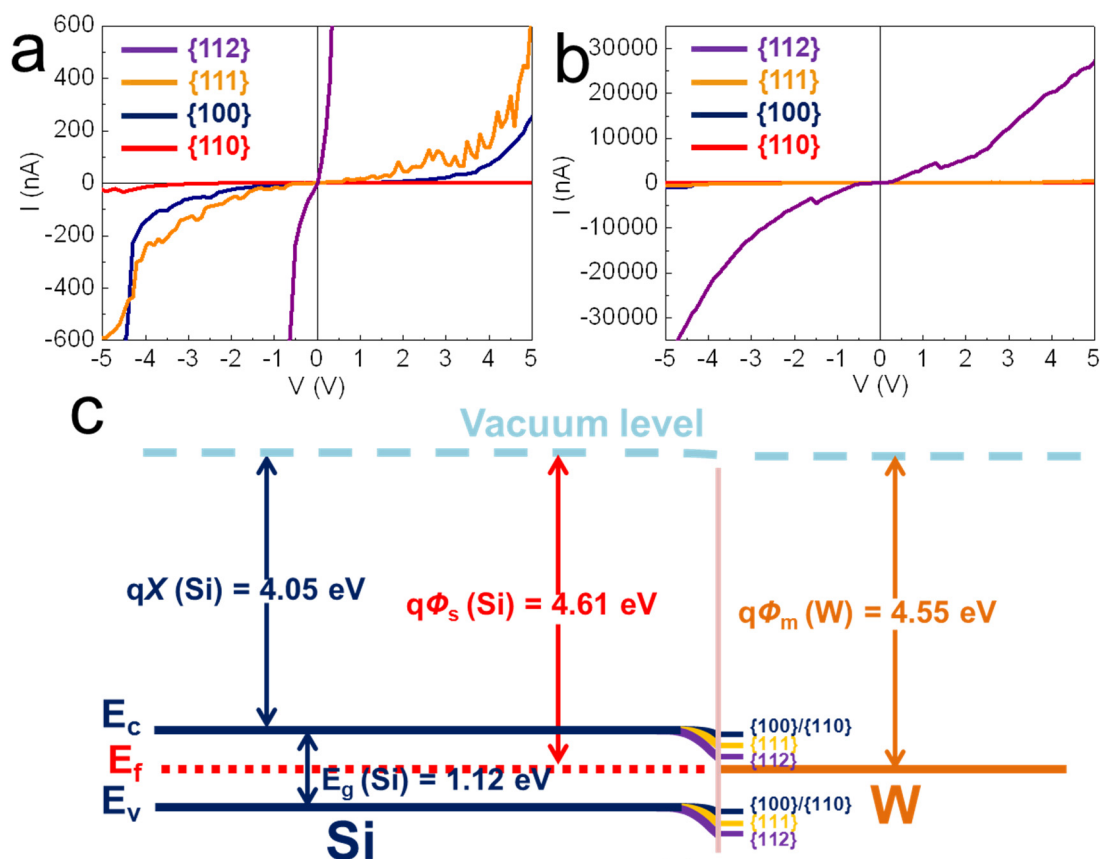
國立清華大學化學系 黃暄益

本實驗室會研究半導體材料的晶面效應此一幾乎全新的領域當然不是在預期中的，原因始於如何合成出具不同形貌的金、鈮、氧化亞銅及氧化銀奈米粒子，並了解不同粒子的形狀是如何控制的。粒子如果是經由氧化還原反應得來，改變反應的電位就有機會獲得不同形狀的粒子，基本上就是 Nernst 方程式中的各變因都可調控[1]。因不同形狀形成的反應電位不一樣，反應的自由能變化(ΔG)就不太一樣。如果粒子是經由沉澱反應而來，向產物方向的平衡常數(K)要大幅降低。或從反應式看如何降低向產物方向的反應之進行[2]。同樣的對形成不同形狀的粒子其反應的自由能變化(ΔG)也不一樣。當粒子有具{100}面的立方體、具{111}面的八面體及具{110}面的菱形十二面體，自然就會比較不同粒子的各種性質如光催化反應、有機催化反應、電性及光學性質。實驗發現半導體材料如氧化亞銅及氧化銀有極不同的晶面相關之光催化活性、電性及光學性質，但在有機催化反應上的差別可能就較小一點[3]。另外金屬粒子的晶面相關之有機催化活性的差異也比較小，當然也有情況是使用不同晶面的粒子所得到的產物選擇性會有所不同，同時金屬粒子幾乎看不到光學的晶面效應[4-6]。這些結果顯示半導體材料具有奇特的光催化反應、電性及光學上的晶面效應，而這些現象都有共同點，就是都可以用晶體表面有一薄層的概念來了解，有點像理想氣體的三個定律都可從此一公式($PV = nRT$)來了解。而在不同晶面上進行有機催化反應主要是探討分子在表面的作用，但是對電性及光催化反應則是探討不同表面之能帶圖及能帶彎曲情況，這與有機催化反應的晶面效應是不一樣的事情，就像人們不會用理想氣體定律來了解表面的氫化反應。

前面說明半導體的光催化活性、電性及光學性質有明顯的晶面效應，從導電性質最容易了解

晶面的影響。我們最先量測單一顆氧化亞銅晶體的電性。作法是先用電流方式製備具極細針頭的鎢針，再將鎢針接於電控手臂上，電控手臂則是裝在 SEM 機台內，藉由操控讓兩個鎢針先接通導電，再接到晶體要量的兩個相同或不同的晶面上，通過 sourcemeter 就可獲得 $I-V$ 圖。實驗發現氧化亞銅的{111}面的導電性極佳，{100}面的導電性不佳，而{110}面則不導電。另外當鎢針同時接到 cuboctahedron 或 rhombicuboctahedron 的不同面上做量測，就會得到不對稱的 $I-V$ 圖，特別是{111}/{110}面的組合，說明單一晶體有如 p-n junction 般的整流現象[7]。那要怎樣解釋實驗的結果呢？想法是表面有一薄層，且對不同晶面此薄層有能帶或結構上的差異，造成電荷傳輸通過這一層時會遇到不同程度的阻力。Density functional theory (DFT)的計算符合實驗結果，就是三層的氧化亞銅的{111}面有導體的能帶圖，{110}面的能帶圖有能隙，而{110}面的能帶圖則介於兩者之間。另外從層數的變化可知到第幾層時能隙會呈現出來，而此層數的厚度就代表此表面一薄層的厚度，對氧化亞銅來講，此薄層約一奈米或更薄[7]。實驗發現氧化銀及硫化鉛粒子都有明顯的導電之晶面效應[8, 9]。不知為何，多年來這樣的晶面電性量測報導在文獻中幾乎找不到。

接下來就是量測無摻雜矽晶圓的導電性質，首先 DFT 計算顯示{100}及{110}面有正常的能帶圖，但{111}與{112}面則是如金屬般沒有能隙[10]。實際量測矽晶圓也發現{100}及{110}面的導電性不佳，但{111}與{112}面則是很好的電性[11]。圖一也給一個考量晶面效應的能帶圖；{111}與{112}面有較大的表面能帶彎曲情形使其能量與鎢的能帶接近以利電子傳輸，而{100}及{110}面則與鎢的能帶離較遠使得電子傳輸較不容易。另外當鎢針接上晶圓的{110}/{111}及



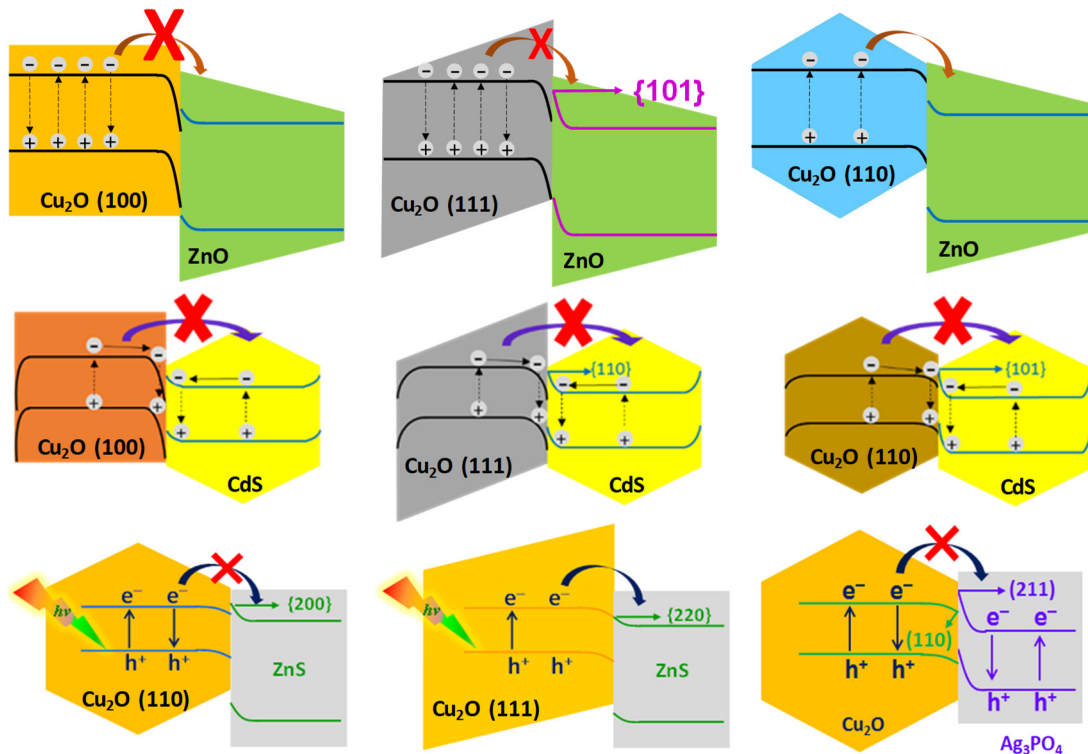
圖一 (a, b)矽晶圓導電性的晶面效應。(c)結合不同矽晶面的能帶圖[11]

{112}/{110}面的組合時也會得到整流的 I - V 圖。鍺和 GaAs 晶圓都有類似的電性之晶面效應，也可得到整流的 I - V 圖[12, 13]。鍺和 GaAs 的 DFT 計算結果也都符合電性量測之晶面效應[14, 15]。這些結果顯示半導體的電性之晶面效應是廣泛存在的。

在半導體的光催化活性方面，我們在十年前就提出氧化亞銅立方體似乎沒有光催化活性的說法，因金與氧化亞銅的核殼粒子還是無活性[16, 17]。之後於氧化亞銅立方體、八面體及菱形十二面體表面長少量的金奈米粒子，發現八面體及菱形十二面體的光催化活性有增強，但立方體還是無活性，實驗發現照光後氧化亞銅立方體並無自由基的產生，這解釋為何其無光催化活性[18]。另外加入捕捉電子與電洞的分子或溶液則會發現菱形十二面體的電子與電洞都有到達晶體表面，但立方體則無，而八面體主要是靠電子傳輸來進行分子的光降解[19]。如用紫外光電子能譜及吸收光譜來得到不同氧化亞銅晶體的導帶及價帶的位能，其相近的位能並無法解釋為何

立方體無光催化活性，及菱形十二面體無導電性[19]。這表示我們還是得用表面有一薄層的概念來理解，因不同表面的薄層有不同程度的能帶彎曲情形，使得電荷傳輸通過此表面薄層的難易度不同。另外氧化銀與氧化亞銅有相同的晶體結構，但卻有完全不同的光催化活性，表示用傳統表面能或分子與表面的作用是無法全面解釋光催化的晶面效應[2]。此外磷酸銀及鈦酸鋇皆有明顯的光催化活性之晶面效應[20, 21]。

接下來是於氧化亞銅粒子上長氧化鋅奈米結構，雖然此時長氧化鋅的氧化亞銅立方體還是無光催化活性，且菱形十二面體的活性增強，本來有活性的八面體突然變成無活性[22]。電子顯微鏡觀察介面發現氧化鋅的(101)晶格容易長在氧化亞銅的{111}表面，因此推斷此半導體的介面組合對電子傳輸不利，或是說此介面的能帶彎曲情形不匹配如圖二所示，使得電子無法從氧化亞銅的導帶傳輸至氧化鋅的導帶，電子電洞只好重組。無活性也說明電子與電洞必須因兩邊的電位差而先遷移至介面，不然介面的存在就沒作用

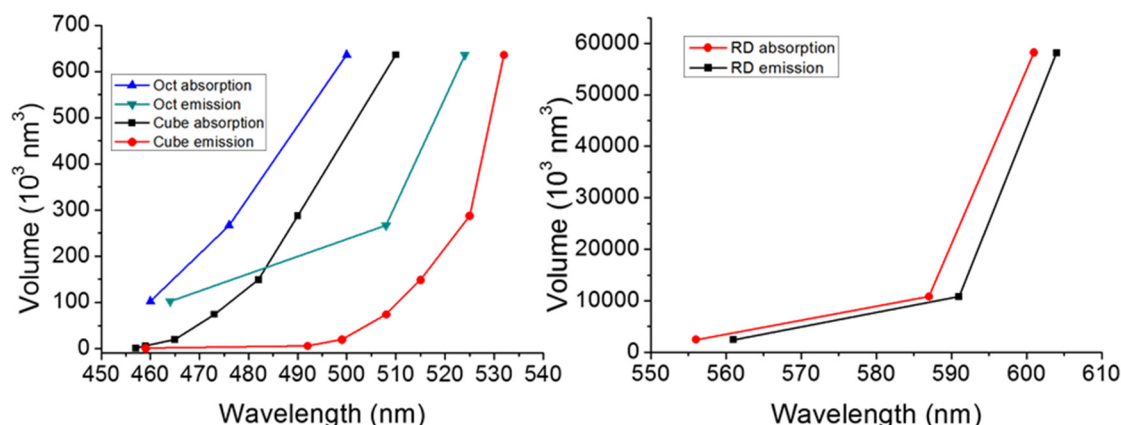


圖二 氧化亞銅立方體、八面體及菱形十二面體與各種半導體材料結合所形成的異質結構事實上經常會有光降解活性變差的情形發生[26]

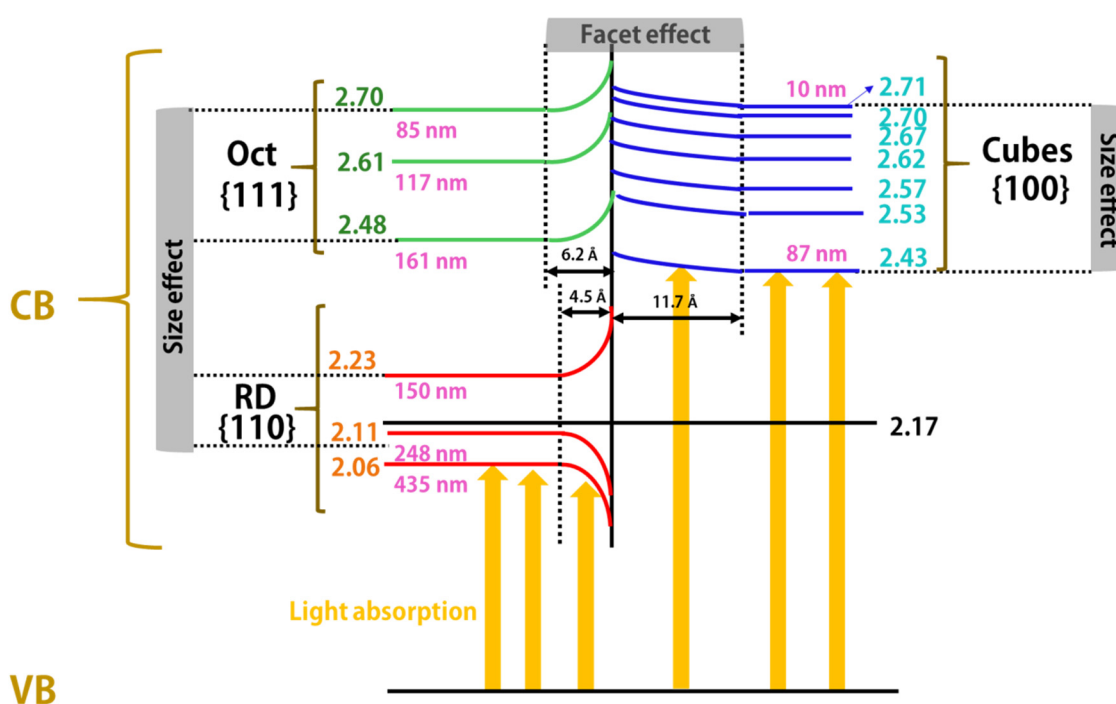
而會表現出活性。此工作說明半導體的介面對電荷的傳輸有極大的影響。接下來於氧化亞銅粒子上長硫化銅、硫化鋅及磷酸銀奈米結構都發現全部或有些組合的光催化活性會大幅的降低，而不是文獻所說因半導體異質結構的能帶位置差而增強電子與電洞分離[23-26]。這些結果是乎表示其他人也應該會得到較差或變很差的半導體異質結構組合，只是人們比較在意如何得到增強的光催化活性，對於變差的結果也許選擇不報告或不進一步理解，但問題是這些都是光催化反應的可能結果，且無活性的結果還更有趣。

在半導體的光學晶面效應方面，最早確認此現象的存在是用金八面體或立方體為核製備具不同尺寸的金氧化亞銅核殼立方體、八面體、截半立方體及菱形十二面體。吸收光譜發現隨著氧化亞銅的殼層增加或粒子變大，雖然氧化亞銅的吸收峰會漸紅位移，金核的表面電漿共振峰的位置則不動，但改變氧化亞銅殼層的形貌就會有蠻大的位移[27-30]。這奇特的現象顯示金核的表面電漿共振峰是感受到氧化亞銅表面的晶面而位移到特定位置。光學的晶面效應同樣可用表面那

一薄層來理解，因不同晶面的表面薄層的能帶圖不一樣，介電常數也應不同，光或表面電漿電場通過此層自然會使吸收峰位置不太一樣。接著改用鈮及銀核也會看到相同的光學晶面效應[31, 32]。但使用銅核則因與氧化亞銅有極大的晶格差，使得銅核多不在氧化亞銅粒子的中間，此表面電漿共振峰位置不動的現象就不會出現[33]。當有方法做出極小且尺寸可調的氧化亞銅立方體及八面體，就可直接證明其光學的尺寸及晶面效應是存在的，就是吸光與放光峰的位置會隨尺寸變大而持續紅位移，即便粒子已超過 100 奈米，但位移變化會漸變小，且約略相同大小的不同形狀的粒子其吸光與放光峰的位置是明顯不一樣的，如圖三所示[34-37]。因此較正確的能帶圖必須要顯示尺寸和晶面對能隙的影響，如圖四所示。因量子侷限效應無法說明為何超大的半導體粒子仍有能隙的變化，也無法解釋光學的晶面效應，因此不應繼續相信此說法。事實上光學的尺寸和晶面效應廣泛的存在於各種半導體材料，只是人們沒有注意觀察此事[37-39]。



圖三 氧化亞銅的光吸收峰及放光峰波長與粒子尺寸的變化[35]



圖四 依實驗結果調整的氧化亞銅的能帶圖。為了圖的整潔，價帶位置固定，但其實價帶位置與粒子的尺寸有關係[35]

總結

半導體材料廣泛具有導電性、光催化活性及光學上的晶面效應，對熱傳導可能也有晶面效應[30, 32]。這些現象都是相關的，因都可用表面有一不太一樣的薄層來解釋或理解。就如同在車窗貼不同的隔熱紙，就會對隔熱、透光率及隱密性有不同程度的影響。這些現象對半導體材料的應用有極大的影響，因此人們及學生應對這些半導

體的本質有所了解，而這些結果也應於教學中出現，不然不正確的觀念會持續而難以改正。

參考文獻

- [1] B.-H. Kuo, C.-F. Hsia, T.-N. Chen and M. H. Huang, *J. Phys. Chem. C* **122**, 25118 (2018).
- [2] Y.-J. Chen, Y.-W. Chiang and M. H. Huang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 19672 (2016).
- [3] H.-Y. Tsai, M. Madasu and M. H. Huang,

- Chem. Eur. J.* **25**, 1300 (2019).
- [4] S. Rej, M. Madasu, C.-S. Tan, C.-F. Hsia and M. H. Huang, *Chem. Sci.* **9**, 2517 (2019).
- [5] K. Chanda, S. Rej, S.-Y. Liu and M. H. Huang, *ChemCatChem* **7**, 1813 (2015).
- [6] C.-Y. Chiu, M.-Y. Yang, F.-C. Lin, J.-S. Huang and M. H. Huang, *Nanoscale* **6**, 7656 (2014).
- [7] C.-S. Tan, S.-C. Hsu, W.-H. Ke, L.-J. Chen and M. H. Huang, *Nano Lett.* **15**, 2155 (2015).
- [8] C.-S. Tan, H.-S. Chen, C.-Y. Chiu, S.-C. Wu, L.-J. Chen and M. H. Huang, *Chem. Mater.* **28**, 1574 (2016).
- [9] C.-S. Tan, Y.-J. Chen, C.-F. Hsia and M. H. Huang, *Chem. Asian J.* **12**, 293 (2017).
- [10] C.-S. Tan and M. H. Huang, *Chem. Eur. J.* **23**, 11866 (2017).
- [11] C.-S. Tan, P.-L. Hsieh, L.-J. Chen and M. H. Huang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 15339 (2017).
- [12] P.-L. Hsieh, A.-T. Lee, L.-J. Chen and M. H. Huang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 16162 (2018).
- [13] P.-L. Hsieh, S.-H. Wu, T.-Y. Liang, L.-J. Chen and M. H. Huang, *J. Mater. Chem. C* **8**, 5456 (2020).
- [14] C.-S. Tan and M. H. Huang, *Chem. Asian J.* **13**, 1972 (2018).
- [15] C.-S. Tan and M. H. Huang, *Chem. Asian J.* **14**, 2316 (2019).
- [16] J.-Y. Ho and M. H. Huang, *J. Phys. Chem. C* **113**, 14159 (2009).
- [17] W.-C. Wang, L.-M. Lyu and M. H. Huang, *Chem. Mater.* **23**, 2677 (2011).
- [18] G.-Z. Yuan, C.-F. Hsia, Z.-W. Lin, C. Chiang, Y.-W. Chiang and M. H. Huang, *Chem. Eur. J.* **22**, 12548 (2016).
- [19] C.-Y. Chu and M. H. Huang, *J. Mater. Chem. A* **5**, 15116 (2017).
- [20] M.-S. Hsieh, H.-J. Su, P.-L. Hsieh, Y.-W. Chiang and M. H. Huang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 39086 (2017).
- [21] P.-L. Hsieh, G. Naresh, Y.-S. Huang, C.-W. Tsao, Y.-J. Hsu, L.-J. Chen and M. H. Huang, *J. Phys. Chem. C* **123**, 13664 (2019).
- [22] S.-C. Wu, C.-S. Tan and M. H. Huang, *Adv. Funct. Mater.* **27**, 1604635 (2017).
- [23] J.-Y. Huang, P.-L. Hsieh, G. Naresh, H.-Y. Tsai and M. H. Huang, *J. Phys. Chem. C* **122**, 12944 (2018).
- [24] G. Naresh, P.-L. Hsieh, V. Meena, S.-K. Lee, Y.-H. Chiu, M. Madasu, A.-T. Lee, H.-Y. Tsai, T.-H. Lai, Y.-J. Hsu, Y.-C. Lo and M. H. Huang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 3582 (2019).
- [25] G. Naresh, A.-T. Lee, V. Meena, M. Satyanarayana and M. H. Huang, *J. Phys. Chem. C* **123**, 2314 (2019).
- [26] M. H. Huang and M. Madasu, *Nano Today* **28**, 100768 (2019).
- [27] Y.-C. Yang, H.-J. Wang, J. Whang, J.-S. Huang and M. H. Huang, *Nanoscale* **6**, 4316 (2014).
- [28] S.-C. Hsu, S.-Y. Liu, H.-J. Wang and M. H. Huang, *Small* **11**, 195 (2015).
- [29] M. H. Huang, S. Rej and C.-Y. Chiu, *Small* **11**, 2716 (2015).
- [30] H.-J. Wang, K.-H. Yang, S.-C. Hsu and M. H. Huang, *Nanoscale* **8**, 965 (2016).
- [31] S. Rej, H.-J. Wang, M.-X. Huang, S.-C. Hsu, C.-S. Tan, F.-C. Lin, J.-S. Huang and M. H. Huang, *Nanoscale* **7**, 11135 (2015).
- [32] K.-H. Yang, S.-C. Hsu and M. H. Huang, *Chem. Mater.* **26**, 5140 (2016).
- [33] C.-F. Hsia, C.-H. Chang and M. H. Huang, *Part. Part. Syst. Character.* **35**, 1800112 (2018).
- [34] W.-H. Ke, C.-F. Hsia, Y.-J. Chen and M. H. Huang, *Small* **12**, 3530 (2016).
- [35] J.-Y. Huang, M. Madasu and M. H. Huang, *J. Phys. Chem. C* **122**, 13027 (2018).
- [36] S. Thoka, A.-T. Lee and M. H. Huang, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **7**, 10467 (2019).
- [37] M. H. Huang, *Small* **15**, 1804726 (2019).
- [38] Y.-C. Huang, S.-H. Wu, C.-H. Hsiao, A.-T. Lee and M. H. Huang, *Chem. Mater.* **32**, 2631 (2020).
- [39] A.-T. Lee and M. H. Huang, *J. Chin. Chem. Soc.* **67**, 339 (2020).