

國立交通大學

物理研究所

碩士論文

硒化鉛量子點在石墨基板上之二維成長行為和
溫度之相關性

Temperature Dependence of Two-dimensional Growth
of PbSe Quantum Dots on Graphite

研究生：歐逸青

指導教授：簡紋濱 教授

林志忠 教授

中華民國九十五年七月

碲化鉛量子點在石墨基板上之二維成長行為
和溫度之相關性

Temperature Dependence of
Two-dimensional Growth of 10-nm
PbSe Quantum Dots on Graphite

研究生：歐逸青
指導教授：簡紋濱 教授
林志忠 教授

Student : Yi-Ching Ou
Advisor : Prof. Wen-Bin Jian
Prof. Juhn-Jong Lin

國立交通大學
物理研究所
碩士論文
A Thesis
Submitted to Institute of Physics
College of Science
National Chiao Tung University
in partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master
in
Physics

July 2006

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十五年七月

10 奈米硒化鉛量子點在石墨基板上之二維成長行為 和溫度之相關性

學生：歐逸青

指導教授：簡紋濱 教授
林志忠 教授

國立交通大學物理研究所碩士班

摘要

本實驗觀察了溫度對硒化鉛量子點在石墨基板上的成長情形之影響。硒化鉛顆粒原本溶在甲苯當中，直徑為 10 奈米。我們以鹵素燈將石墨基板加熱，調整燈和基板的距離以控制基板的溫度。當到達所要求的溫度後，將奈米顆粒溶液滴在基板上進行成長。樣品成長完成後，以原子力顯微鏡觀察島嶼的分布情形，並且以軟體分析之。實驗觀察了四種不同溫度的成長情形，分別為 70°C、100°C、130°C 和 150°C。我們發現，當溫度高時，成長出的二維島嶼趨向於分散，溫度低時，島嶼趨向於聚集。我們認為成長的機制有兩種可能。第一種可能是：包圍在顆粒外圍的保護基在受熱脫附的過程中扮演溶劑的角色，使得奈米顆粒在其中以膠體顆粒的方式進行成長，而成長的時間則是由溫度所決定。我們推測第二種可能的機制則是由二維 Lennard-Jones 相圖來決定，溶液中的顆粒隨著溫度和覆蓋度的不同而呈現出相圖中各個不同的相，當溶劑揮發後，顆粒則固著在基板上。另外，當基板溫度在 100°C~130°C 時，我們觀察到 spinodal 分解的現象，顯示出在這個溫度區間內，整個二維粒子系統中的能障已降低或消失。

Temperature Dependence of Two-dimensional Growth of 10-nm PbSe Quantum Dots on Graphite

Student : Yi-Ching Ou

Advisor : Prof. Wen-Bin Jian
Prof. Juhn-Jong Lin

Institute of Physics
National Chiao Tung University

Abstract

We have studied the influence of temperature on the growth of 10 nm-PbSe quantum dots on graphite. The PbSe SQD were dispersed in toluene solution and then deposited onto a fresh graphite surface which was pre-heated by the halogen lamp. The growth temperatures were controlled by tuning the distance between the substrate and the lamp. The topography was then taken by using atomic force microscope (AFM) with contact and tapping modes and analyzed with the software, NIP. We have observed four kinds of samples which temperatures were 70 °C, 100 °C, 130 °C, and 150 °C. The islands tended to be disassociated at higher temperature and aggregated at lower temperature. We conjecture that there are two possible mechanisms for the growth process. First, the islands formed during the desorption of the capping agent. As the colloidal particles clustering, the island size is dependent on the growth time. For our system, the growth time is corresponding to the desorption rate of the capping agent and dominated by the temperature. Second, the particles dispersed in the solution form a two-dimensional gas system which is governed by the 2D Lennard-Jones phase diagram. The island morphology representing fluid, gas+liquid or gas+solid phase depends on the temperature and the coverage. As the solvent drying out, the morphology is fixed on the substrate. We have also observed the spinodal decomposition at 100 °C ~130 °C. This means that the 2D particle system becomes barrierless under this temperature.

誌 謝

這可能是最難的，要對兩年來所受到的幫助完整的表達出我的謝意。擔心會顧此失彼，也怕會辭不達意。感謝老天也許是快的方法，不過我總是要寫一點出來。很幸運地，進入到林志忠老師的研究群當中。感謝林老師提供了豐富的資源，不管是有形的實驗儀器和實驗經費，或是無形的學問探討和經驗學習，我想這些可能不是每一個實驗室都能完整提供的。另外也感謝簡紋濱老師所給予的充分指導和信任，在簡老師的直接指導下，我學習到了許多儀器的操作和做研究的方法，並且完成了這篇碩士論文。同時也感謝林老師實驗室裡面的學長和同學們在實驗上所給予的幫助以及經驗的傳授。另外，非常感謝碩一的廖泰慶幫我完成了大半的實驗及數據分析，以及碩一的林彥甫教了我許多軟體排版的技巧，並且分擔了許多實驗室的事務，在實驗室當中有了他們的幫助讓我輕鬆許多。也感謝老同學林彥光在生活上給予我的關心和幫助。最後感謝我的家人們，包括我那可愛的小姪子，有了你們的支持和鼓勵讓我得以繼續走下去。

目 錄

中文摘要	i
英文摘要	ii
誌謝	iii
目錄	iv
圖目錄	v
第一章 簡介	1
第二章 文獻回顧與理論	3
2-1 溶液中膠體顆粒的自組裝	3
2-1-1 溶液中微米膠體顆粒的聚集行為	3
2-1-2 DLVO 理論	4
2-2 奈米顆粒的自組裝	7
2-2-1 奈米顆粒在石墨基板上的成長行為	7
2-2-2 凡得瓦力和 Lennard-Jones 位勢	10
2-3 相分離--成核和 spinodal 分解	13
2-3-1 成核和成長	13
2-3-2 Spinodal 分解	15
2-3-3 Scaling 理論	16
2-4 原子的成長和溫度的關係	17
2-5 薄膜成長的模式	18
第三章 實驗	20
3-1 樣品	20
3-2 儀器—原子力顯微鏡	21
3-3 實驗步驟	24
第四章 結果與討論	27
4-1 硒化鉛顆粒數目和島嶼面積之關係	27
4-2 在不同溫度下的成長情形	29
4-3 對於實驗結果可能的解釋	35
4-3-1 膠體顆粒的自組裝行為	35
4-3-2 從二維 Lennard-Jones 相圖解釋溫度對成長的影響	37
第五章 結論	43
參考文獻	45

圖目錄

圖 2-1	膠體顆粒在溶液中的聚集行為。.....	4
圖 2-2	DLVO 理論示意圖。.....	6
圖 2-3	二維Lennard Jones相圖， T^* 為減縮溫度， ρ^* 為覆蓋度。.....	7
圖 2-4	硒化鎘奈米顆粒所形成之 spinodal 圖形。.....	8
圖 2-5	硒化鉛奈米顆粒在覆蓋度 20%~40%時所形成之 spinodal 圖形。.....	8
圖 2-6	硒化鉛奈米顆粒在高覆蓋度之情形。.....	9
圖 2-7	偶極-偶極力示意圖。.....	12
圖 2-8	成核機制示意圖。.....	14
圖 2-9	自由能-成分圖。曲線曲率小於零時，相分離之自由能低於原來之自由能。.....	15
圖 2-10	相圖和自由能-成分圖之對照。.....	15
圖 2-11	不同臨界尺寸所對應之 scaling 函數。.....	16
圖 2-12	銀原子於鉑基板上之成長情形。.....	18
圖 2-13	薄膜成長之三種模式。.....	19
圖 3-1	硒化鉛顆粒之甲苯溶液。.....	20
圖 3-2	AFM 系統示意圖。.....	22
圖 3-3	樣品與探針之間作用力關係圖。.....	23
圖 3-5	SPA-300HV。.....	24
圖 3-5	以鹵素燈加熱石墨基板。.....	25
圖 3-6	距離與平衡溫度之關係。.....	25
圖 4-1	上圖為 100°C 之成長情形，下圖為上圖中白線 AB 所經過之剖面圖。..	27
圖 4-2	將掃瞄範圍縮小至 $1 \times 1 \mu\text{m}$ ，可看出一顆顆的顆粒。.....	28
圖 4-3	使用 NIP 軟體將上圖特徵化之結果。.....	28
圖 4-4	硒化鉛顆粒在矽基板上的成長結果。.....	29

圖 4-5	二維 Lennard-Jones 相圖。	29
圖 4-6	70°C 之成長情形，範圍 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ，覆蓋度 5.57%。	30
圖 4-7	70°C 之成長情形，範圍 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ，覆蓋度 8.33%。	30
圖 4-8	70°C 之成長情形，範圍 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ，覆蓋度 24.49%。	31
圖 4-9	70°C 之成長情形，範圍 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ，覆蓋度 58.16%。	31
圖 4-10	100°C 之成長情形，範圍 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ，覆蓋度 19.22%。	31
圖 4-11	100°C 之成長情形，範圍 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ，覆蓋度 44.79%。	32
圖 4-12	100°C 之成長情形，範圍 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ，覆蓋度 22.50%。	32
圖 4-13	130°C 之成長情形，範圍 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ，覆蓋度 43.99%。	32
圖 4-14	130°C 之成長情形，範圍 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ，覆蓋度 55.58%。	33
圖 4-15	130°C 之成長情形，範圍 $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ 。	33
圖 4-16	150°C 之成長情形，範圍 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ，覆蓋度 16.01%。	33
圖 4-17	150°C 之成長情形，範圍 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ，覆蓋度 39.08%。	34
圖 4-18	150°C 之成長情形，範圍 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ，覆蓋度 54.88%。	34
圖 4-19	島嶼數量密度和覆蓋度之關係。	34
圖 4-20	在相同覆蓋度下，70°C 和 150°C 成長結果之比較。	36
圖 4-21	覆蓋度約為 25%，各溫度和 2D Lennard-Jones 相圖之對應關係。	39
圖 4-22	覆蓋度約為 35%，各溫度和 2D Lennard-Jones 相圖之對應關係。	40
圖 4-23	覆蓋度約為 50%，各溫度和 2D Lennard-Jones 相圖之對應關係。	41
圖 4-24	覆蓋度約為 75%，各溫度和 2D Lennard-Jones 相圖之對應關係。	42

第一章 簡介

自組裝(Self-Assembly)現象意指系統中之組成元件在沒有外力的介入下，自行組織成一有序的結構[1]。此現象存在於自然界各種尺度中，小從原子間的相互鍵結，生物體中細胞的構成，甚至大到銀河系的組成，都是自組裝的例子。膠體粒子在溶液中的聚集行為亦屬於自組裝現象，根據 G. Y. Onoda 的實驗[2]，粒子首先在液面上進行布朗運動，當相互碰撞時，由於凡得瓦 (Van der Waals)力和靜電排斥力的作用，使得粒子間達到一介穩態，此現象被稱為 DLVO 理論 (DLVO 分別代表提出此理論的四位科學家)，而介穩態之鍵結力大小和粒子直徑有關，並且和熱擾動相互競爭，隨著粒子所形成之二維叢集 (cluster)的成長，我們分別可用氣相、液相和固相來描述它們，此實驗對於粒子間的作用力和其自組裝行為之間的關係提供了清楚的物理圖像，並且對於原子或奈米顆粒在基板上的成長行為給予一可能的理論基礎。

將溶液中的奈米顆粒當作構成單元 (building block)，在給定的環境當中堆積出種種不同的結構，展現出許多不同的特性，即所謂由下而上(bottom up)之自組裝行為，這是一條獲得新材料的路徑，並且有別於傳統由上而下(top down)的方式，突破了在加工尺寸和微影製程上的限制，因此也極可能是製造奈米級電子元件之關鍵[3]。

而就物理上而言，顆粒、基板和溶劑之間的交互作用力亦是一個值得探討的基本問題[4]，隨著基板或溶劑種類的不同，以及溶液在蒸發過程中濃度的變化等等因素，導致粒子間的作用力改變而呈現出不同的「相」，相變化則牽涉到熱力學相關的問題，並且藉由電腦的模擬計算[5~7]，我們可以和實驗結果比較以找出真正影響粒子自組裝可能的因素，甚至得到正確的方程式。

自從 1980 年代掃描穿隧電流顯微鏡(STM)的問世，加速了粒子在基板上之成長行為的研究。Guanglu Ge[8]以直徑 4 奈米之硒化鎘(CdSe)顆粒為樣品，以原

子力顯微鏡(AFM)觀察其在石墨表面上之自組裝行為，以不同的相去解釋奈米顆粒所成長出各種形貌。而奈米顆粒在石墨基板上的動態行為甚至可以 AFM 直接觀察到[9]，並且以 Arrhenius 方程式求得擴散係數。Jing Tang 等人[10]則以直徑 12 奈米之硒化鉛(PbSe)顆粒為樣品進行類似的實驗，並以 2D Lennard Jones 6-12 particle system 之模型解釋顆粒間作用力之改變和覆蓋度的關係。Holger Roder[11] 等人以掃描穿隧電流顯微鏡觀察銀顆粒在鉑基板上之成長行為，瞭解粒子擴散距離、成長島嶼之形狀和成長溫度的關係。由許多文獻，我們可以知道，溫度為影響成長行為的主要因素，並且在低溫的情況下成長，形成的島嶼呈現分枝狀(dendrite)，有如碎形(fractal)的圖案；而在高溫的情況下成長，形成的島嶼則較圓滑。

成長的模型分為三種：Island、Layer、Layer plus Island，而其決定因素乃是在於粒子間的相互作用力和粒子基板間的作用力的大小[12]；另外，經由 Scaling 理論，我們可由粒子的覆蓋度、島嶼之密度和島嶼之平均面積求得該粒子形成穩定核種(nucleus)的臨界尺寸[13]。

近十年來，單分散(monodisperse)奈米顆粒的製作技術已趨於成熟[14]，生產出的奈米顆粒不僅是尺寸統一，甚至可以控制不同的形狀。硒化鉛奈米顆粒是屬於四-六族的窄能隙半導體[15]，其廣泛的應用性質已引起科學家們的注意和研究。我們在這樣的有利基礎下，想觀察硒化鉛奈米顆粒在石墨基板上的成長行為，並且探討和成長溫度的相關性，進而瞭解各種影響成長的因素其背後所代表的物理意義。

第二章 文獻回顧與理論

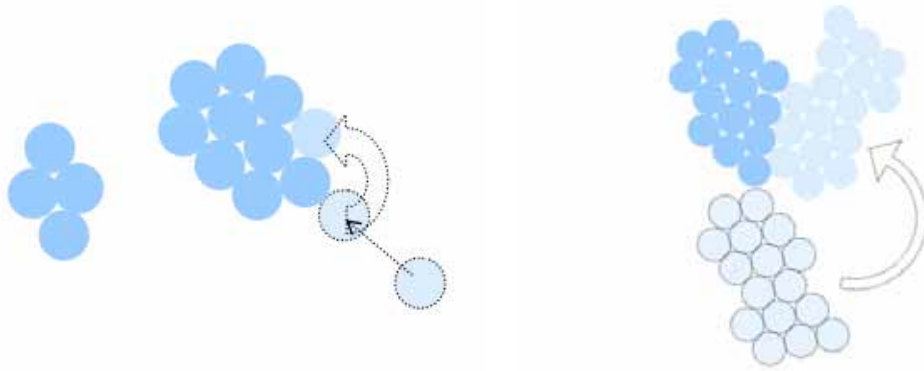
2-1 溶液中膠體顆粒的自組裝

在奈米顆粒的製備過程中，外部所包覆的有機絕緣層可避免分離出的顆粒再度聚集，而這樣的顆粒在溶液中，我們可以用膠體粒子的模型去描述它，以瞭解顆粒在溶液中的聚集行為。

2-1-1 溶液中微米膠體顆粒的聚集行為

G. Y. Onoda 的實驗系統是用各種不同尺寸的聚苯乙烯(polystyrene)顆粒為樣品[2]，顆粒的外部以硫酸十二酯鈉(sodium dodecyl sulfate, SDDS)所包覆，顆粒的直徑從 1 微米至 15 微米，並且溶於水中，將此溶液滴於一稍厚的鋁箔之上，鋁箔具有一直徑為 1 毫米的貫穿小孔，溶液因毛細現象而被吸入小孔中，此時溶液中的顆粒因重力而沉至底部，在空氣和水的介面中形成二維的粒子系統，再以光學顯微鏡直接觀察顆粒的聚集行為。

隨著時間的變化，顆粒首先以布朗運動在溶液中任意的移動，當兩顆粒接觸時，即形成穩定的鍵結；若再有一顆粒加入時，此三顆粒即會不斷地改變排列，直到形成三角形(即兩兩相互鍵結的情形)才停止改變；當單一的顆粒吸附到已成形的聚集時，此顆粒會沿著在聚集上首先接觸的顆粒周圍繞行，直到與其他鄰近的顆粒接觸而形成更多的鍵結才穩定下來，如圖 2-1(a)；已成形的聚集亦會緩慢的移動，當兩聚集接觸而形成鍵結時，會以該鍵結為軸心而相互旋轉，直到聚集上更多的顆粒相互接觸形成鍵結，彼此才停止相對的運動，如圖 2-1(b)。



(a) 顆粒沿著首先接觸的顆粒周圍繞行，直到形成更多的鍵結才穩定下來。

(b) 兩聚集形成鍵結時，會以該鍵結為軸心而相互旋轉。

圖 2-1 膠體顆粒在溶液中的聚集行為

隨著直徑的減小，顆粒的運動速度則越快，當顆粒直徑為 2 微米時，形成的鍵結甚至會有再解離的現象，所形成的聚集雖然不會分散開，但是卻會一直改變排列方式，呈現出類似液相的行為，意即具有固定體積卻無固定形狀，直到所聚集的顆粒數成長到 14 顆以上，此種液相的行為才停止下來。造成這種現象的原因乃是在於顆粒間的鍵結力和顆粒直徑成正比，其數量級大約是在 kT 左右，意即顆粒間的鍵結容易受到熱擾動的影響，並且顆粒越小所形成的聚集越不穩定。

系統中的顆粒一開始由分散到聚集，可說是一種由氣相轉變到液相的過程；而聚集後由小到大所呈現出「無序排列」到「有序排列」的情形，則是由液相轉變到固相的過程，而顆粒間鍵結力的強弱是影響相變化過程的主要因素，溶液中膠體顆粒之間的鍵結力可由 DLVO 理論去決定。

2-1-2 DLVO 理論

膠體顆粒於溶液中分別會受到凡得瓦(Van der Waals)力和庫倫排斥力所影響，在適當條件下，此兩種作用力的結合會使兩膠體顆粒處於介穩態。此理論被稱為 DLVO 理論，是由蘇聯的 B. V. Derjaguin 和 L. D. Landau 以及荷蘭的 E. J. W.

Verwey 和 J. Th. G. Overbeek 兩組科學家於 1940 年代所分別提出[16][17]。

首先考慮在一稀薄電解液中的兩片帶電平行板，平行板之間的距離為 L ，而溶劑的介電常數為 ε ，先由 Poisson-Boltzmann 方程式和適當的邊界條件求出平行板之間的電位 ψ 之後，可再進一步得到兩平行板的分離壓(disjoining pressure)，

$$\Pi(L) = \frac{2\varepsilon\kappa^2}{\pi} \left(\frac{kT}{q_c} \right)^2 \gamma^2 e^{-\kappa L} - \frac{A_H}{6\pi L^v} \quad (2.1)$$

，(2.1)式的第一項為來自電荷的貢獻，其中

$$\gamma = \frac{\exp\left[\frac{|q_c\psi_0|}{2kT}\right] - 1}{\exp\left[\frac{|q_c\psi_0|}{2kT}\right] + 1} \quad (2.2)$$

， q_c 為電解液中反離子(counterion)的數目， κ 代表帶電平行板在電解液中形成之電雙層(electrical double layer)的厚度，稱為Debye特徵長度，由平行板表面的電荷密度所決定；而(2.1)是中的第二項則是由凡得瓦力所造成， A_H 稱為Hamaker常數，由系統的組成結構所決定， v 為常數，當 L 為 100 奈米時， $v=3$ ，當 L 在微米尺度時， $v=4$ 。進一步考慮溶液中的帶電物為兩個球體時，其半徑分別為 R_1 和 R_2 ，可以得到兩球體之間的作用力為

$$\begin{aligned} \Phi &= 2\pi C_F \int_L^{\infty} \Pi(L') dL' \\ &= C_F \left[4\varepsilon\kappa \left(\frac{kT}{q_c} \right)^2 \gamma^2 e^{-\kappa L} - \frac{A_H}{3(v-1)L^{v-1}} \right] \end{aligned} \quad (2.3)$$

，其中 $C_F = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}$ 。將 Φ 做積分可得到兩球體之間的鍵結能，

$$\begin{aligned} W &= 2\pi C_F \int_L^{\infty} \Pi(L') dL' \\ &= 2\pi C_F \left[4\varepsilon \left(\frac{kT}{q_c} \right)^2 \gamma^2 e^{-\kappa L} - \frac{A_H}{3(v-1)(v-2)L^{v-3}} \right] \end{aligned} \quad (2.4)$$

圖 2-2 為 DLVO 理論的位能示意圖，由圖 2-2(a)可知，當兩顆粒在非常接近時，會處於一最穩定狀態，但是要達到此穩定區域卻必須越過一極高的位能障，因此顆粒只能處於在位能障之前的介穩區。我們進一步討論此介穩區是如何產生，由(2.4)式可知，兩顆粒的交互作用受到溶液中反離子的數目和 Debye 特徵

長度，意即電解液的濃度和顆粒表面的電荷密度，以及 Hamaker 常數和顆粒半徑所影響。在溶液當中，凡得瓦力並不受到離子的多寡而改變，因此將之視為定值，當我們改變電解液的濃度或顆粒表面的電荷密度時，會產生幾種不同的情形。當高電荷密度的顆粒溶在稀薄電解液中時，顆粒之間的作用力為強大的庫倫排斥力，如圖 2-2(b)中曲線 a 的情形，有一極大的位能障出現；當電解液的濃度增加時，溶液中的離子會中和掉顆粒表面的電荷，使得顆粒表面的能量降低，因此會在位能障之前出現一介穩態的區域，即為圖 2-2 中的 b 曲線，當兩顆粒處於此狀態時，既非緊密結合，但也不會分散開；若顆粒的表面電荷密度並不高的時候，會使得位能障降低，此時顆粒便會有機會躍過此位能障，如圖 2-2 中曲線 c 的情形，而發生凝聚(coagulation)的現象，若電解液的濃度超過某一臨界值時，會使得位能障的高度小於零位面，如圖 2-2 中曲線 d 的情形，此時凝聚的現象會快速的發生；若顆粒表面之電荷密度趨近於零時，則顆粒之間的作用力完全由凡得瓦引力所主宰，如圖 2-2 中曲線 e 的情形，溶液中所有的顆粒皆會相互吸引。

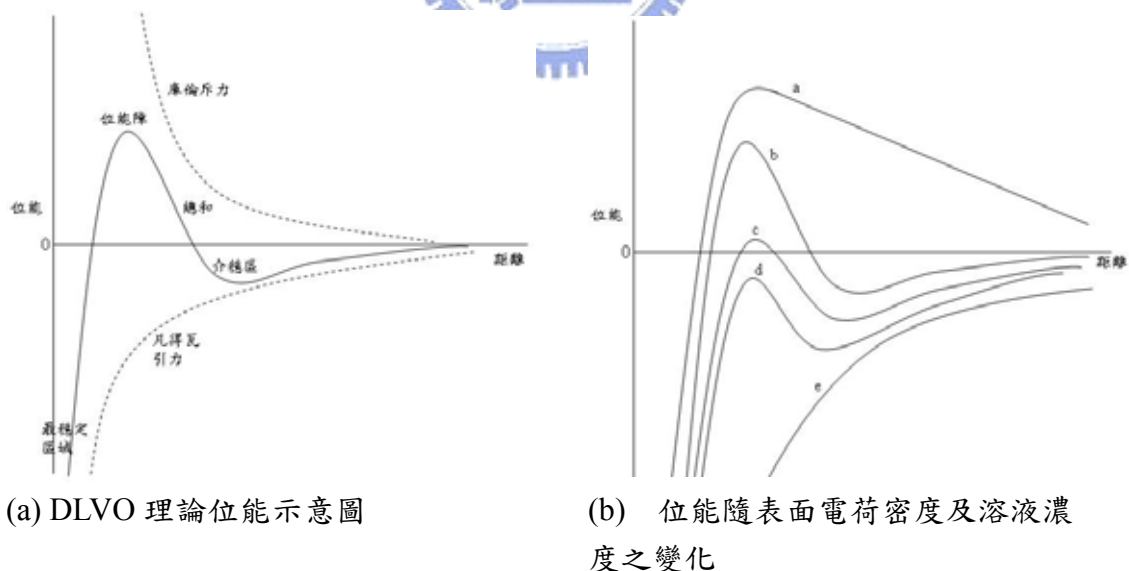


圖 2-2 DLVO 理論示意圖

2-2 奈米顆粒的自組裝

由 DLVO 理論我們可以知道溶液中顆粒的鍵結力會隨著半徑而減小，當顆粒的大小在奈米尺度時，熱擾動的影響使得顆粒完全隨機的散佈在溶液當中，然而當溶劑在基板上逐漸揮發時，凡得瓦力的影響便慢慢浮現，使得顆粒所構成的薄膜隨著覆蓋度(coverage)的不同而呈現出各種形貌。

2-2-1 奈米顆粒在石墨基板上的成長行為

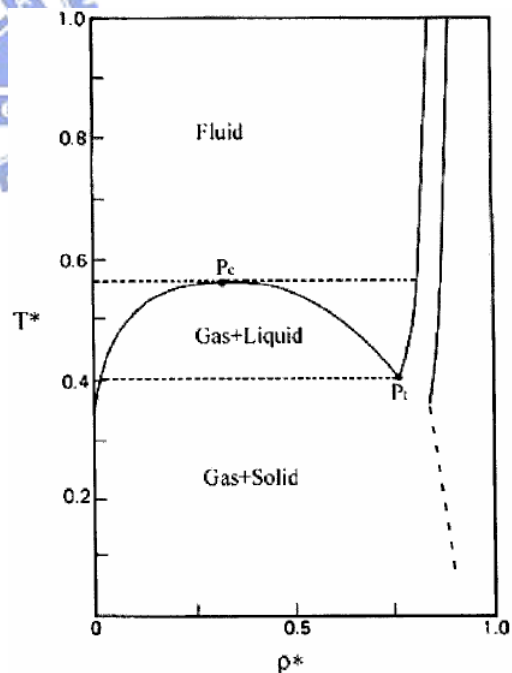
溶於氯仿(chloroform)中的 4 奈米直徑之硒化鎘(CdSe)顆粒[8]，在溶劑還未揮發時，由於溶劑的影響，顆粒之間的凡得瓦力約為 $0.4kT$ ，因此不論顆粒的多寡，在石墨(HOPG)基板上所呈現的是完全分散的狀態，可稱之為「single lattice gas fluid phase」。當溶劑逐漸揮發，顆粒之間的引力隨之增強，當覆蓋度在 20% 以下的情形時，會在基板表面形成圓形的單層島嶼，這樣的現象被視為是「液相」的奈米顆粒在形狀和接觸角(contact angle)

達到熱力學平衡的狀態。當覆蓋度增加到 20-30%，出現圖 2-4 中所顯示的「spinodal」分解之圖形，代表在這樣的條件下，系統開始有相分離的現象。當覆蓋度接近 60%，會在一大片代表液相的薄膜中出現圓形的孔洞，可視為液體中的氣泡。此二維粒子系統的相變化過程可由二維相圖解釋之，相圖中的縱軸為「減縮溫度」

(reduced temperature)，定義為 kT/ϵ ， ϵ

為兩顆粒之間的凡得瓦吸引力，橫軸代表覆蓋度，起初奈米顆粒在溶液當中交互作用力弱，代表減縮溫度高，在相圖中即是屬於氣

相的區域，隨著溶劑的揮發，顆粒間的吸引力變強，代表減縮溫度逐漸的降低，



二維Lennard Jones相圖， T^* 為減縮溫度， ρ^* 為覆蓋度。

圖 2-3

整個系統因而從氣相進入到氣液兩相共存的區域，因此，整個溶液乾掉的過程可視為是此二維粒子系統的降溫過程。

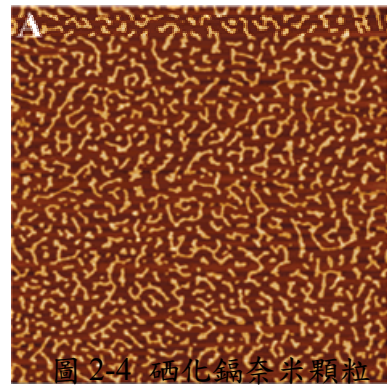


圖 2-4 硒化鎘奈米顆粒所形成之 spinodal 圖形

12 奈米的硒化鉛顆粒亦會有類似的情形 [8]，而整個結果可由二維的 Lennard Jones 相圖來

解釋之，但是和硒化鎘所不同的是：在氣相的區域內，硒化鎘的小聚集會被原子力顯微鏡的探針所掃除，因此無法觀察到顆粒在基板上的氣相聚集，而較大的硒化鉛則較不會有此現象，因此可以正確的統計出顆粒聚集在氣相的狀態所呈現的尺寸分佈，再進一步由

$$X_N = N(X_1)^N (e^\alpha)^{2N-3} \quad (2.2.1)$$

關係式求出顆粒間的鍵結能 $\varepsilon = \alpha kT$ ，其中 X_N 表示顆粒數為 N 的聚集所佔的覆蓋度。當覆蓋度為 5~20% 時，奈米顆粒開始成核並且成長，因此出現了圓形的島嶼，而在相同的覆蓋度之下，圓形島嶼的半徑會隨著成長的時間而增加，並且有一最大半徑。另一方面，在不同的溶劑揮發速率的不同，使得成長時間也跟著改變，因此在較慢揮發的辛

烷(octane)中所成長出的島嶼比在氯仿中所成長的島嶼為圓滑。覆蓋度為 20~40% 時，會開始出現 spinodal 圖形，代表系統開始進行相分離，當減縮溫度及彎度在相圖中 P_c 位置

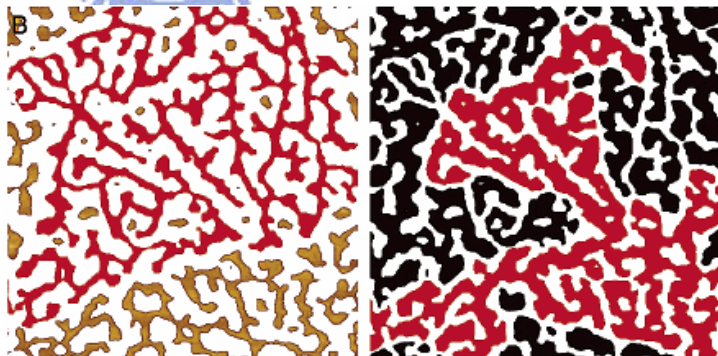


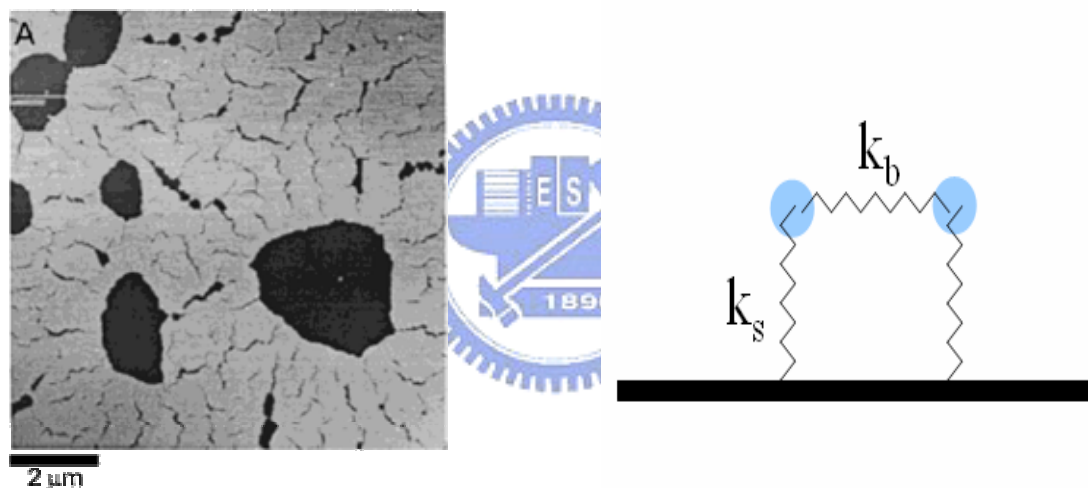
圖 2-5 硒化鉛奈米顆粒在覆蓋度 20%~40% 時所形成之 spinodal 圖形。左圖紅色區域為顆粒所形成之液相部份，右圖紅色區域為裸露基板之氣相部份

時，會使得兩相皆能連接整個區域，如圖 2-5 所示，顆粒所形成的樹枝狀島嶼為液相部份，而基板所露出的部份為氣相部份，當覆蓋度超過 45% 時，則一大片單層薄膜中出現圓形孔洞，類似 4 奈米硒化鎘的實驗結果，而覆蓋度超過 64% 時，

成長出的薄膜除了圓形孔洞之外，還會出現細長的裂縫，如同乾涸的泥土，如圖 2-6(a)，而裂縫的密度會和薄膜的厚度成反比，由裂縫之間的距離和薄膜厚度，我們可以求得顆粒間鍵結強度和顆粒及基板之間鍵結強度的比值，如圖 2-6(b)所示，顆粒間的鍵結及顆粒和基板間的鍵結分別如同彈力係數為 k_b 和 k_s 的彈簧，裂縫的出現表示顆粒間的彈簧斷裂，這樣的模型可表示為

$$L \approx \frac{H s_b}{q s_s}, \quad (2.2.2)$$

其中， L 為裂縫之間的距離， H 為薄膜之厚度， q 為兩彈簧之間的比值， s 表示彈簧在斷裂之前所被拉伸的最大長度。由實驗數據可求得，顆粒間的鍵結強度和顆粒基板間的鍵結強度的比值為 20 : 1。



(a) 覆蓋度超過 64%時，薄膜中的圓形孔洞和周圍細長的裂縫。 (b) 顆粒、基板鍵結示意圖

圖 2-6 硒化鉛奈米顆粒在高覆蓋度之情形

由此可以推知，如果有足夠的能量，顆粒所成長出的島嶼可以在基板上移動而且不會分散開來，Guanglu 等人進行了如此的實驗[9]，約數十到一百顆 4 奈米硒化鎘所構成的島嶼在石墨基板上形成，先以原子力顯微鏡確定所要觀察之島嶼和基板上特殊地貌特徵(例如石墨的台階)之間的相對位置關係，接著將樣品加熱後再迅速冷卻下來，這時可以觀察到島嶼的位置已經改變，甚至可能會旋轉，但是形狀還是和原先一樣。由二維下的 Stokes-Einstein 定律

$$\langle R^2 \rangle = 4Dt \quad (2.2.4)$$

和 Arrhenius 方程式

$$D = D_0 \exp(-E_a/kT) \quad (2.2.3)$$

可以求出島嶼的擴散係數 D 和活化能 E_a ，根據實驗數據，這些直徑約 100 奈米的島嶼的 E_a 為 0.7 eV， D_0 為 $7 \times 10^{10} \text{ nm}^2/\text{s}$ 。而在奈米顆粒所構成的島嶼周圍另外可以發現高度約為 0.6 奈米的島嶼，推測是由原先被覆在顆粒周圍的有機層因為加熱而脫落所造成，有機層的脫落造成奈米顆粒和基板的鍵結增強，也增加了奈米顆粒在基板上移動的摩擦力。

2-2-2 凡得瓦力和 Lennard-Jones 位勢

原子或分子間的鍵結除了離子鍵、共價鍵和金屬鍵以外，尚有一種微小的作用力，稱之為凡得瓦力，由三種作用所構成：分散力、偶極-偶極力和偶極-誘導偶極力。



分散力

在任何的原子或分子之間皆存在一種作用力，無論其是否呈電中性，此種作用力稱之為分散力(dispersion force)，此種作用力的存在和分子的狀態無關，不會因為某些分子的特殊性質或外在環境而消失，在許多物理現象，如表面張力、物理吸附、流體和薄膜的性質、固體的強度、液體中顆粒的團聚(flocculation)等等，分散力皆扮演著重要的角色。分散力有幾個特徵：(1)此種力屬於長程力(long-range force)，隨著狀況的不同，其影響範圍可能從零點幾到十幾奈米不等。(2)此種力可能是排斥力或吸引力，並且在一般的情形下，和距離的關係並非簡單的指數定律。(3)此種力不僅是將分子拉近，同時也會將之排列為同方向。(4)當其他物體接近時，原本存在於兩物體間的分散力會受到影響，即所謂的非加乘(non-additivity)性質。分散力是構成凡得瓦力最主要的來源。

分散力起源於量子力學，但是直覺上我們可以用這樣去理解它：就時間的平均而言，雖然一個非極性原子(如氫原子)的偶極矩為零，但是如果觀察某一瞬間，電子和原子核的相對位置會產生一微小的偶極矩，此微小的偶極矩所產生的電場會將鄰近的中性原子偏極化，因此使得兩原子之間產生吸引力。由最簡單的氫原子模型去計算，由其原子半徑和電子及質子產生的偶極矩所產生的能量，

$$w(r) \approx -\alpha_0^2 h\nu / (4\pi\epsilon_0)^2 r^6 \quad (2.2.4)$$

，會和 London 於 1930 年由量子力學的微擾理論所得出的結果

$$w(r) = \frac{-C_{disp}}{r^6} = -\frac{3}{4} \alpha_0^2 h\nu / (4\pi\epsilon_0)^2 r^6 \quad (2.2.5)$$

相同，其中 α_0 為氫原子的極化性(polarizability)。

偶極-偶極力

偶極矩(dipole moment)之定義為 $u = ql$ ，代表兩電荷 $+q$ 、 $-q$ 相距 l ，單位為 Debye。若有兩電荷分別帶電 $+e$ 、 $-e$ 且距離為 0.1 奈米，則所產生的偶極矩為 $1.6 \times 10^{-29} \text{Cm} = 4.8 \text{ D}$ ，因此 $1 \text{ Debye} = 1 \text{ D} = 3.336 \times 10^{-30} \text{ Cm}$ 。

兩極性分子靠近時，它們之間的作用力即為偶極-偶極力，如圖 2-7 所示，當兩偶極矩分別為 u_1 和 u_2 ，距離為 r ，和軸線所呈的角度為 θ_1 和 θ_2 ，兩偶極相對的旋轉角為 ϕ ，則兩偶極矩所產的能量為

$$w(r, \theta_1, \theta_2, \phi) = \frac{-u_1 u_2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r^3} [2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \phi] \quad (2.2.6)$$

，當此能量小於 kT 時，可由 potential distribution theorem 求出對所有角度的平均

$$w(r) = \frac{u_1^2 u_2^2}{3(4\pi\epsilon_0 \epsilon)^2 kT r^6} \quad (2.2.7)$$

，此種交互作用亦稱為 Keesom 或 orientation interaction。

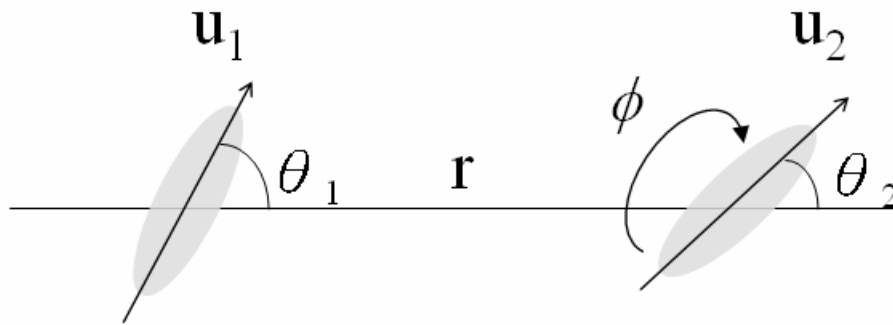


圖 2-7 偶極-偶極力示意圖

偶極-誘導偶極力

當一大小為 u 的偶極矩靠近某一分子時，偶極矩和軸線所呈的角度為 θ ，對該分子而言，會產生大小為

$$E = \frac{u(1 + 3\cos^2 \theta)^{1/2}}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^3} \quad (2.2.8)$$

的電場，因而所產生的能量為

$$w(r, \theta) = -\frac{1}{2}\alpha_0 E^2 = \frac{-u^2\alpha_0(1 + 3\cos^2 \theta)}{2(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 r^6} \quad (2.2.9)$$

，對所有的角度平均則為

$$w(r) = \frac{-u^2\alpha_0}{(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 r^6} \quad (2.2.10)$$

，當兩偶極矩 u_1 和 u_2 接近時，極化性分別為 α_{01} 和 α_{02} ，其相互所引發的偶極-誘導偶極之能量為

$$w(r) = -\frac{[u_1^2\alpha_{01} + u_2^2\alpha_{02}]}{(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 r^6} \quad (2.2.11)$$

，此種交互作用亦稱為 Debye interaction 或 induction interaction。

Lennard-Jones 位勢

電子雲相互重疊時所產生的強大排斥力可以決定兩個物體能夠靠近的最小距離，此排斥力對距離的關係沒有確定的方程式可以描述，一般最常用的有三種經驗公式：硬球位勢(hard sphere potential)、指數率位勢(power-law potential)和自然指數位勢(exponential potential)。

當兩分子接近時，相互之間的作用力為吸引力和排斥力的疊加，一般最常用來描述顆粒之間作用力的模型為 Lennard-Jones 位勢

$$w(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (2.2.11)$$

，其中 A/r^{12} 為排斥力的部份， B/r^6 則來自凡得瓦吸引力。當 $r = \sigma$ 時，會使得 $w(r)$ 為零，並且小於此距離時，顆粒之間會產生排斥力，由此可知 σ 為顆粒之半徑；而當 $r = 2^{1/6}\sigma$ 時， $w(r)$ 會有最小值 $-\varepsilon$ ，因此顆粒之見的鍵結長度為 $2^{1/6}\sigma$ ，而強度為 ε 。



2-3 相分離--成核和 spinodal 分解

在一個包含兩種(或以上)組成成分的系統中，當組成成分均勻的混合而無法區分彼此時，可稱之為均相(homogenous)。在某種條件下，系統中的組成成分開始可以被區分出來，此現象稱為相分離(phase separation)。相分離有兩種可能的方式：成核(nucleation)或 spinodal 分解(spinodal decomposition)[6]。兩者之間的決定因素在於自由能對於成分變化而改變的趨勢。

2-3-1 成核和成長

由熱力學的觀點，一個系統的自然反應會趨向自由能減少方向。就一由

顆粒所組成的聚集而言，整體之自由能變化可描述為

$$\Delta G_i = 4\pi r^2 \gamma + \left(\frac{4\pi r^3}{3}\right) \Delta G_v \quad (2.3.1)$$

， i 為此聚集的顆粒數目， r 為聚集之半徑，隨著 i 增大而增加， γ 為單一顆粒的表面能， ΔG_v 代表塊材中自由能的變化，一般的情況下 $\Delta G_v < 0$ 而 $\gamma > 0$ ，表示面積的增大會使得整體的自由能增加，而體積的增大會使得整體自由能減少，將 ΔG_i 對 r 或 i 作圖可發現 ΔG_i 有一最大值，而此處對應的尺寸 r^* 或 i^* 即為此種顆粒的臨界尺寸，在臨界尺寸之前，整體的自由能會隨著 r 或 i 而增加，是自然狀態中不會發生的狀態，因此，在此區域的顆粒會趨於消散，若一旦有機會超過臨界尺寸，則會形成穩定的聚集，此現象稱為成核(nucleation)，在超過成核尺寸的區域，自由能會隨尺寸增大而減少，因此，核種隨著吸附顆粒的增加而越來越穩定，此現象稱為成長(growth)。

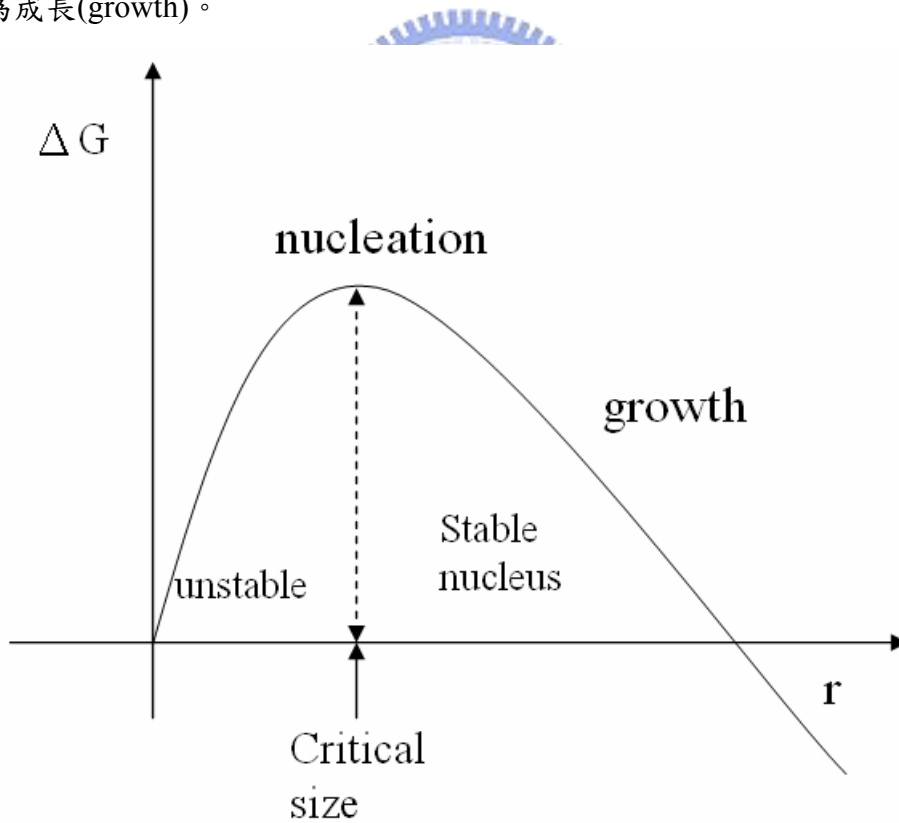


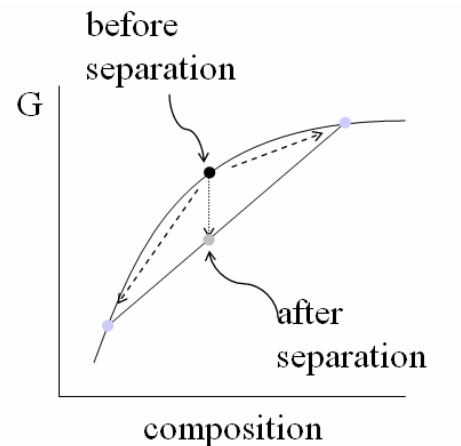
圖 2-8 成核機制示意圖

2-3-2 Spinodal 分解

表面能 γ 和塊材中的自由能變化 ΔG_0 是由系統的狀態所決定，在某種狀態下，顆粒的表面能會消失，意味著顆粒相互之間能障已不存在，因此沒有所謂的臨界尺寸，此時系統處於一種不穩定的狀態，整個系統當中的任何地方都可以從最小的單位開始聚集成長，此現象稱為spinodal分解[18]。

要區分何種情形會發生成核或 spinodal 分解必須由自由能對成分的作圖來決定[19]。如圖 2-9，在曲線曲率為負值的部份，也就是自由能對濃度的二階微分小於零的時候，任何一點的自由能皆會高於其左右任意兩點自由能之平均，因此在這個區域，只要有任何一點些微的擾動，系統便會進行相分離而分成兩個區域，使得總體的自由能降低，在此區域的相分離即為 spinodal 分解。反之，若在曲率為正值的部份，任何一點的自由能皆會小於其左右任意兩點之平均自由能，代表著即使系統有些微的擾動，最終結果還是會趨於原本的状态，此時系統的自由能處於區域的最小值，稱之為介穩態(metastable)，因此，若在此區域要進行相分離必須要有足夠大的擾動以越過能障，此即為前一小節所討論的成核現象：若聚集無法達到臨界尺寸，最終還是趨於消散。

自由能對組成的曲線隨著溫度而變化，圖



曲線曲率小於零時，相分離之自由能低於原來之自由能

圖 2-9 自由能-成分圖

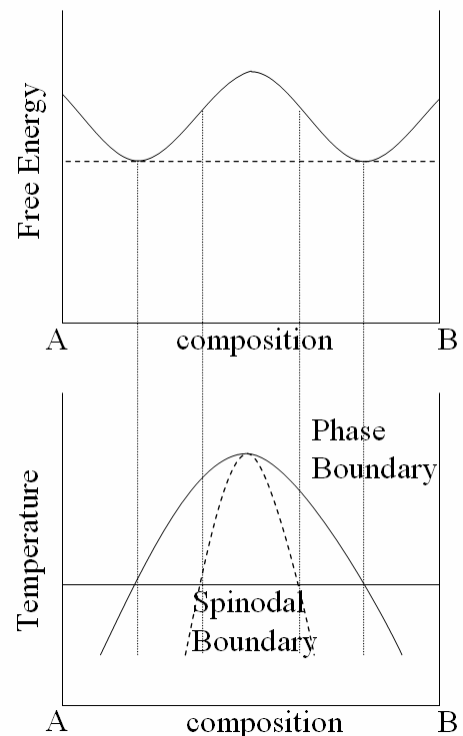


圖 2-10 相圖和自由能-成分圖之對照

2-10 為溫度-組成和自由能-組成之對照圖，上圖即為某種溫度下(下圖之水平虛線)之自由能-組成圖，由圖可知系統在此溫度時會進行相分離，在相分離的區域中，對應於上圖曲率為負值的部份即為 spinodal 分解之區域，而對應於曲率為正值的部份為介穩態之區域，此區域有可能會出現成核現象。整體來說，成核現象是屬於空間中小範圍而變動劇烈的相分離，而 spinodal 分解則為空間中大範圍而變動輕微且連續的相分離。

若將組成、自由能和溫度三者為軸做一曲面圖，spinodal 之部分恰似處於一隆起之脊椎(spine)，其名由此而衍生，此現象多出現於合金或混合物成分之研究。

2-3-3 Scaling 理論

由之前成核和成長的討論當中，我們知道顆粒要成核之前必須先要達到一臨界尺寸，超過此臨界尺寸後才能形成一穩定的核種而繼續成長，而在臨界尺寸以下的聚集皆不能穩定的存在，因此，要由直接觀察的方法量測出臨界尺寸的大小並不容易，但是，有一稱為 Scaling 理論的方法可幫助我們以統計的方法求出臨界尺寸[13]。

臨界尺寸 i 的定義為形成穩定核種所需的顆粒數目再減一，例如，若兩顆粒可形成一穩定核種，則臨界尺寸 $i = 1$ 。不同的 i 會對應到不同的 scaling 函數

$$f_i(s/S) = \frac{N_s(\theta)S^2}{\theta} \quad (2.3.2)$$

，其中 $N_s(\theta)$ 為在覆蓋度為 θ 時，尺寸為 s 的島嶼之數量密度， S 為所有島嶼的平均尺寸，而 scaling 函數 $f_i(u)$ 數學上的形式為

$$f_i(u) = C_i u^i e^{-ia_i u^{1/a_i}} \quad (2.3.3)$$

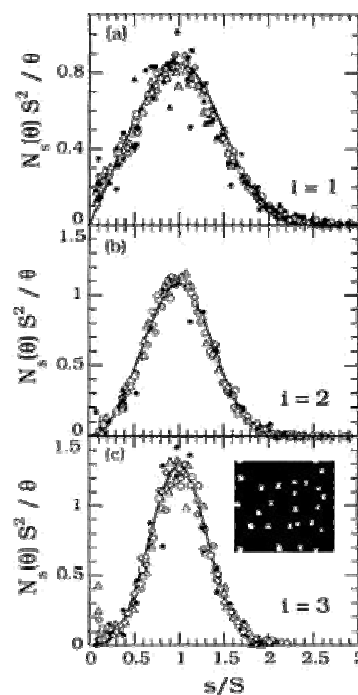


圖 2-11 不同臨界尺寸所對應之 scaling 函數

，其中常數 C_i 和 a_i 會滿足

$$\frac{\Gamma[(i+2)a_i]}{\Gamma[(i+1)a_i]} = (ia_i)^{a_i}, \quad C_i = \frac{(ia_i)^{(i+1)a_i}}{a_i \Gamma[(i+1)a_i]} \quad (2.6.3)$$

。將實驗數據進行統計並且以(2.3.2)式作圖後，再找出相符合的 scaling 函數曲線，該曲線所對應的 i 即為此組數據之臨界尺寸。圖 2-11 中之實線分別為 $i = 1$ 、2 和 3 之 scaling 函數曲線。

2-4 原子的成長和溫度的關係

掃描穿隧電流顯微鏡(STM)的技術已經發展到可以操縱原子的地步，此技術使我們可以在基板表面製造出所要形狀的奈米結構，但是此方法有一技術上的限制，就是製造速率過慢，要讓基板表面在一定的時間內產生大量的奈米結構還是必須要仰賴磊晶成長的技術。成核(nucleation)和成長(growth)兩種機制會決定原子沉積後所產生的形狀，此兩種機制為相互競爭，成核機制強，則形成的島嶼密度高，但是島與平均面積小，成長機制強，則島嶼密度低，但平均面積大，而影響此兩種機制主要因素是溫度和沉積速率。溫度所影響的是兩種擴散距離： Λ_a ，原子沉積到基板上所移動的平均距離，而 Λ_a 越長，成長的機制越明顯， Λ_a 越短則助長成核的機制； Λ_l ，原子吸附到聚集上而沿此聚集所繞行的平均距離， Λ_l 越長，則所形成的聚集越圓滑，反之則形成分枝狀的結構。而此兩種因素皆和溫度成正比，溫度越高，則原子所能移動的距離也越長。另一方面，沉積速率越高，則成核的機制越明顯。

圖 2-12 為使用STM觀察銀原子以分子束磊晶(MBE)的方法沉積至鉑 (Pt(111)) 基板上所形成之圖形[11]。圖a為銀原子在溫度為 40 K的環境下，以每單層(monolayer)900 秒的速率所形成的圖形，沉積量為 0.012 單層，由圖可知，在這樣低溫的條件下，擴散距離短，因此成核的機制明顯。圖b、c為以相同的速率而沉積量 0.12 單層，再分別將之升溫至 110 K和 150 K，結果顯示較高的溫度

使得成長的機制顯現出來，甚至已形成之島嶼也會相互合併，因此所成長出較大的島嶼。若在溫度為 110 K 將沉積速率降低至每單層 6×10^4 秒，則得到圖 d 之結果，表示在這樣低的沉積速率下，原子在成核之前有足夠大的機會吸附到已經長成的島嶼上，但是 Λ_1 在這樣的溫度下還是非常的短，因此形成大型而分枝狀的島嶼。圖 e 為將圖 a 的結果升溫至 280 K，可觀察到大型且圓滑的島嶼。

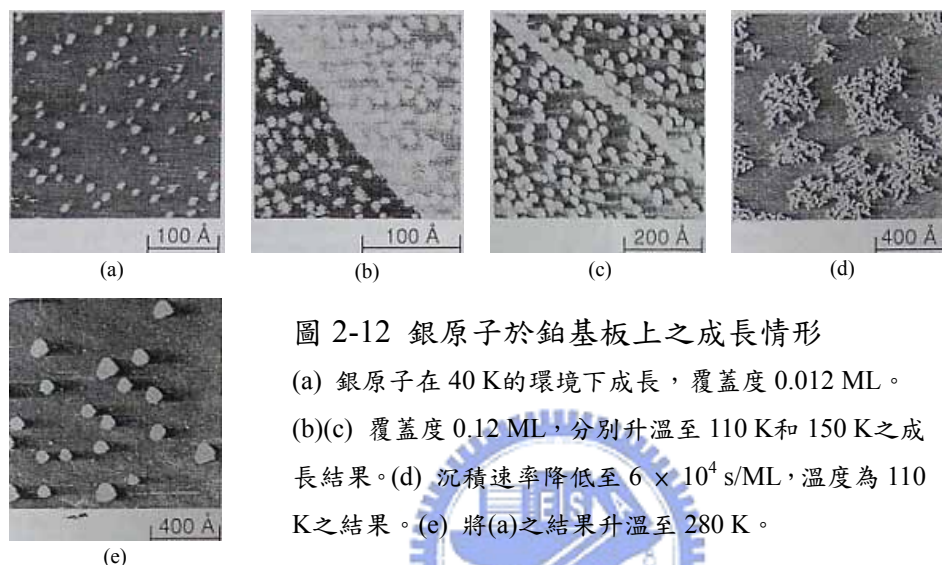


圖 2-12 銀原子於鉑基板上之成長情形

(a) 銀原子在 40 K 的環境下成長，覆蓋度 0.012 ML。

(b)(c) 覆蓋度 0.12 ML，分別升溫至 110 K 和 150 K 之成長結果。

(d) 沉積速率降低至 6×10^4 s/ML，溫度為 110 K 之結果。

(e) 將(a)之結果升溫至 280 K。

2-5 薄膜成長的模式

在基板表面沒有缺陷和沒有內擴散(interdiffusion)的情況下，以磊晶的方式進行薄膜成長有三種模式，主要取決於組成顆粒(即原子或分子)相互間的鍵結強弱以及顆粒和基板間的鍵結強弱[12]。

島狀成長模式又稱為 Volmer-Weber 模式，是屬於一種三維方向的成長，顆粒直接在基板上成核並且開始往三維方向長成島狀物，直到島嶼相互接觸而合併(coalescence)成一層薄膜。此模式發生於顆粒相互之間的鍵結力比顆粒和基板間的鍵結力還強的時候，一般出現在金屬顆粒在絕緣體、鹼鹵化物或石墨等上之成長。

層狀成長模式又稱為 Frank-van der Merwe 模式，表現出和島狀成長模式相反的特性，沉積到基板上的顆粒會往二維方向成長，此時成長出的薄膜是一層單

層(monolayer)的薄膜，直到鋪滿基板全部的面積後才開始第二層的成長。造成層狀成長模式的原因是顆粒之間的鍵結力比顆粒和基板間的鍵結力還弱，此模式出現於稀有氣體在石墨基板上、金屬在金屬基板上以及半導體在半導體上之成長。

第三種成長模式為層狀加島狀成長模式，一般稱為 S-K 模式，為 Stranski-Krastanov 之縮寫，此成長模式的行為是先在基板上以二維的模式長成一層薄膜，此薄膜稱為溼潤層(wetting layer)，當到達某一臨界厚度之後，開始在此濕潤層上進行島狀的成長模式，此模式的發生原因為薄膜和基板之間的晶格長數不匹配，或分子方向的不對稱，使得層狀的成長模式無法繼續而開始三維的成長。此模式在金屬和金屬、金屬和半導體以及氣體和金屬的情形都有可能發生。圖 2-13 為三種成長模式的示意圖。隨著覆蓋度 θ 的增加而顯現出不同的特徵，分別為覆蓋度小於 1 單層(monolayer, ML)、超過 1 單層但小於 2 單層和超過兩單層的情形。

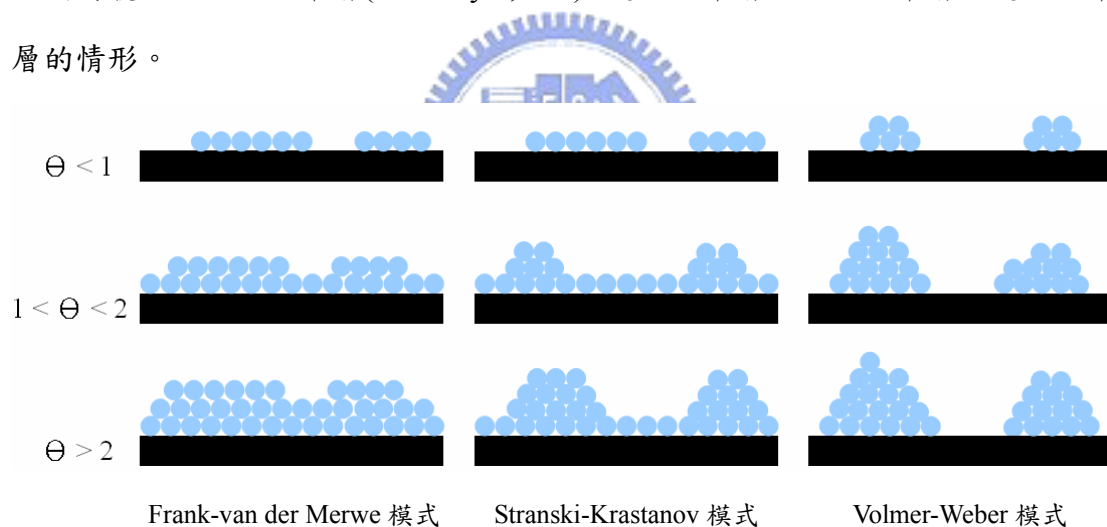


圖 2-13 薄膜成長之三種模式

第三章 實驗

我們將乾淨表面的石墨基板加熱後，再將溶有硒化鉛奈米顆粒的甲苯溶液滴於其上，使顆粒在基板表面進行自組裝的行為，並繼續以鹵素燈曝照約 2 小時。樣品準備完成後，使用原子力顯微鏡(AFM)觀察樣品表面上奈米顆粒所成長出的形貌，並且以軟體分析之。本章將先對我們所採用的樣品及基板作一簡介，接著再介紹主要的量測儀器—原子力顯微鏡，最後說明實驗的步驟。

3-1 樣品

硒化鉛(PbSe)量子點

一般我們將 100 奈米以下的顆粒稱為量子點(quantum dot)，嚴格來說，量子點是指在任何一個空間維度下，尺寸小於其費米波長 $\lambda_F = 2\pi / k_F$ ，使得該顆粒出現明顯的量子侷限效應(quantum confinement effect)。硒化鉛量子點是一種屬於四-六族的半導體材料，其窄能隙的特性被認為在光學及太陽能電池的應用方面有極大的潛力[20][21]。

我們實驗室所使用的硒化鉛奈米顆粒直徑約為 10 奈米，在化學製備的過程中，使得顆粒外部包覆著一層由三辛基磷(trioctylphosphine, TOP)和油酸(oleic acid)所構成的有機層，稱之為保護基(capping agent)，其所佔的重量百分比為 10%[22]。乾燥的硒



硒化鉛顆粒之甲苯溶液

圖 3-1

化鉛顆粒呈黑色粉末狀，原本裝於膠囊當中，我們將之刮出少許溶於甲苯當中，溶液呈現褐色，濃度越濃，褐色越深。已調配好的的溶液有可能因為放置過久而揮發殆盡，此時可以在瓶壁發現黑色的附著物，若再以甲苯將之溶解，則此樣品溶液可以繼續再使用。

石墨基板

石墨(graphite)是由一層一層的片狀結構所堆疊而成[23][24]，而在單一層中，一顆顆的碳原子構成六角形蜂窩狀，兩原子間的最近距離為 1.42 埃，層與層之間的作用力為凡得瓦力，距離為 3.35 埃。在表面物理的研究當中，石墨是常被用來當作基板的材料，因為它的表面具有原子級的平整度，並且只需要用膠帶將其表層撕除即可得到乾淨的表面以供實驗。而石墨表面特殊的地貌特徵也有助於地點的辨認，使我們可以研究顆粒在其表面的動態行為。一般用於實驗的石墨稱為高取向熱解石墨(Highly Oriented Pyrolytic Graphite, HOPG)，是將石墨在高壓的環境下經過高溫退火處理後所得到，具有近乎理想的石墨結構。在商業上，HOPG 的等級是以 X 射線結晶法(X-ray crystallography)所得到的散亂度(Mosaic Spread)來判斷，散亂度越低表示其結構越接近單晶，因此等級也越高。

我們所使用的石墨基板為中等等級之 HOPG，散亂度為 $0.8^\circ \pm 0.2^\circ$ ，厚度約 1~2 毫米，隨使用次數增加而越來越薄，面積約為 1×1 平方公分。為方便取用，我們以銀膠將其黏在比其面積稍大的鋁片上，鋁片厚度約 1 毫米並且經銑床加工平整。使用時，我們使用 3M 膠帶將舊的表面撕除，並且盡量使其表面沒有掀起的小片，以免妨礙原子力顯微鏡的掃描。

3-2 儀器—原子力顯微鏡

原子力顯微鏡(Atomic Force Microscopoe, AFM)可說是掃描穿隧電流顯微鏡

(Scanning Tunneling Microscope, STM)的衍生物[25]，STM的發明人 G. Binnig 等人為了解決樣品必須能導電的限制，於1986年以類似的原理所發展出來。和STM所不同的地方在於偵測樣品表面的方式由穿隧電流改為探針和樣品表面之間的作用力，因此即使為非導體亦可探知其表面的起伏。但是也由於探針-樣品之間的作用力為長程力，使得探針上所有的原子皆會參與影響，比起可極限到單原子穿隧的STM，其解析度稍稍不如，但目前AFM的技術也已經發展到可以解析出原子的影像。

AFM構造如圖3-2，由壓電陶瓷管(piezotube)所構成的掃描器(scanner)是AFM最主要的部份，壓電材料根據加諸於其兩端的電位差而伸縮長度的現象稱為壓電效應(piezoelectric effect)，而每伏特伸縮的長度僅僅數埃，根據此效應使得AFM能達到奈米級的解析度。懸臂和探針的材料為矽或氮化矽(Si_3N_4)，懸臂之彈性係數為 $10^{-2} \sim 10^2 \text{ N/m}$ ，如此才可以偵測出探針和樣品之間微小的作用力。當探針和樣品靠近時，相互之間的作用力使得懸臂產生上下的起伏。利用光槓桿的原理，將雷射光經由懸臂反射至光二極體，便可將訊號輸出給電腦並且回授給掃描器。掃描器帶動樣品(或探針)使得探針在樣品上來回掃描，當遇到地貌的起伏時，便將訊號回授給掃描器使得探針和樣品表面維持固定的距離，而此訊號同

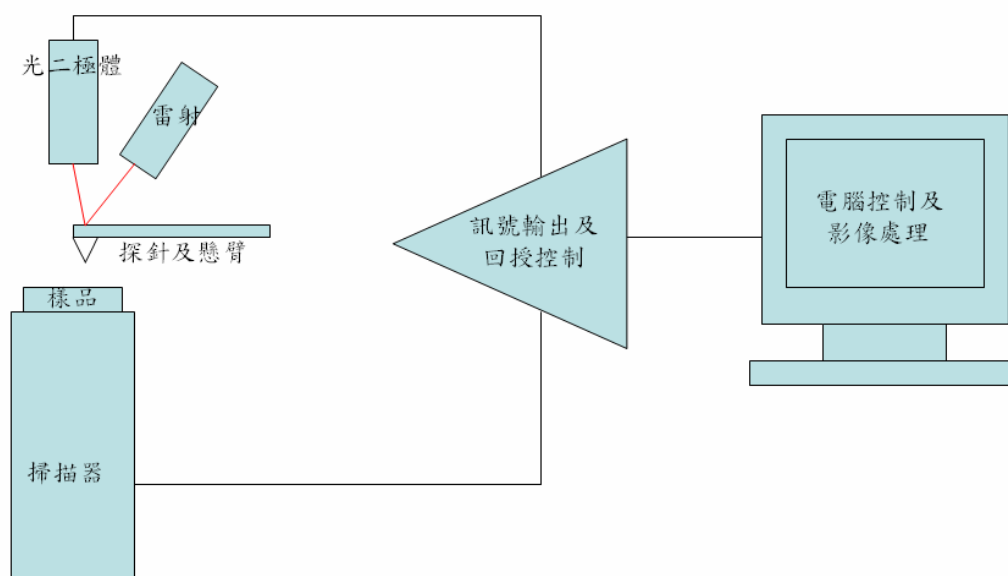


圖 3-2 AFM 系統示意圖

時也輸入電腦而描繪出樣品表面的地貌。

根據作用力的不同，如圖 3-3，我們將掃描模式分為接觸式(contact mode)和輕敲式(tapping mode)。接觸式是在斥力區的範圍，探針和樣品的距離已經在最低位能的距離以內，在巨觀上已經代表兩物體相互接觸。由於接觸式的距離如此的接近，因此在掃描時樣品的表面容易受到探針的影響而改變原本的形貌，最常出現的現象就是樣品表面的顆粒受到探針的引曳而在畫面上出現一道道的橫紋。但是另一方面，在斥力區些微的距離變化即會導致作用力大幅度變化，因此接觸式的解析度會比輕敲式來的高。輕敲式主要是操作在引力區的範圍，探針距離樣品表面稍遠，利用壓電陶瓷使其快速的震盪，而震盪的頻率會因為探針和樣品間距離的改變而不同，因此可以用來偵測地貌的變化。剛好和接觸式的特性相反，輕敲式較不會影響樣品表面，但是解析度也較差。

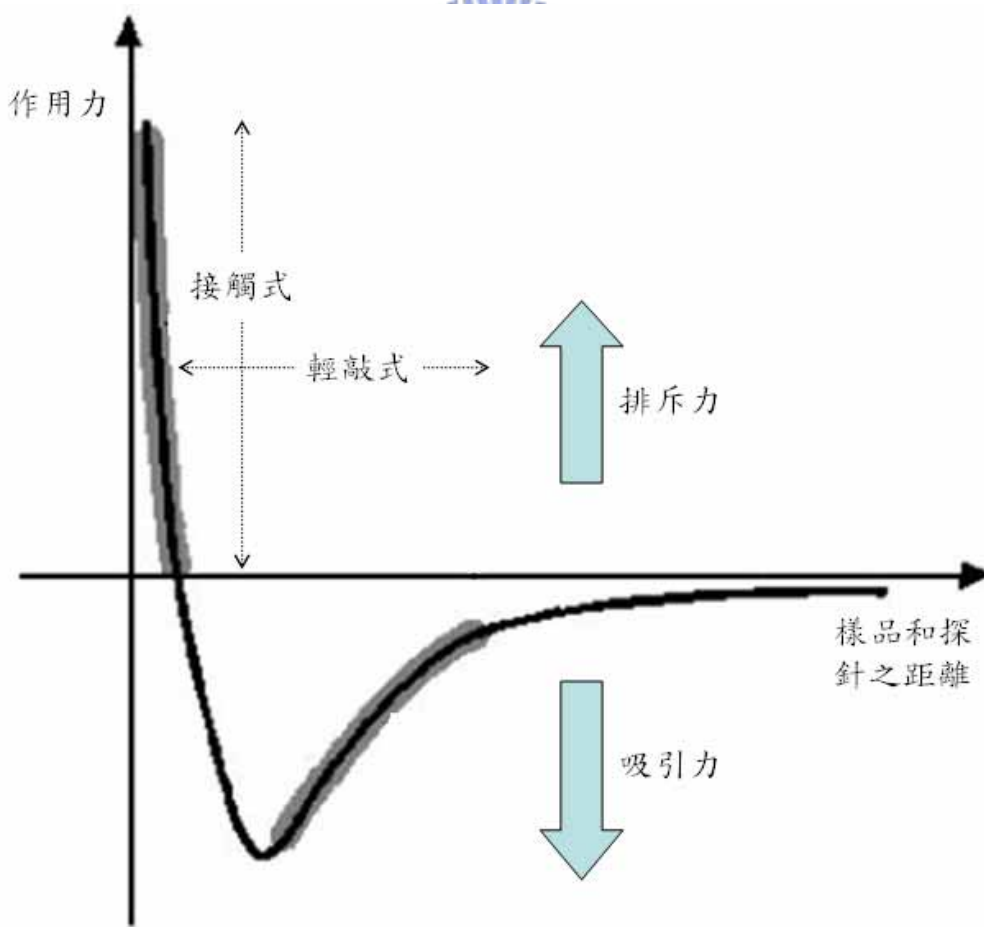


圖 3-3 樣品與探針之間作用力關係圖

我們實驗室所使用的機台是日本SEIKO Instruments Inc.(SII)所製造的 SPA-300HV，它同時具有STM和AFM的功能，若使用磁力探針，也可以進行磁力顯微鏡(Magnetic Force Microscope, MFM)的量測。掃描器的掃瞄範圍有 20 微米和 150 微米兩種，可依使用需求而自行更換。腔體可以渦輪分子幫浦抽至高真空約 10^{-6} torr，整個腔體以氣墊桌使其隔絕外界的震動。樣品載台可進行溫度控制，可加熱升溫亦可使用液態氮降溫。



圖 3-5 SPA-300HV

3-3 實驗步驟

1. 加熱基板

我們首先將石墨基板以 3M 膠帶撕出一面平整的表面，再放置到鹵素燈下方之加熱座加熱，鹵素燈的功率是 500W。周圍以鋁箔包覆以隔絕外界環境對溫

度的干擾並且防止落塵。我們事先以 K Type(鎳鉻-鋁鎳)的熱電偶量測出燈與基板之距離和平衡溫度的關係，如圖 3-6，之後便以此數據為控制基板溫度的依據。基板在鹵素燈的曝照下，最慢會在一小時之後平衡在我們所要的溫度。



圖 3-5 以鹵素燈加熱石墨基板

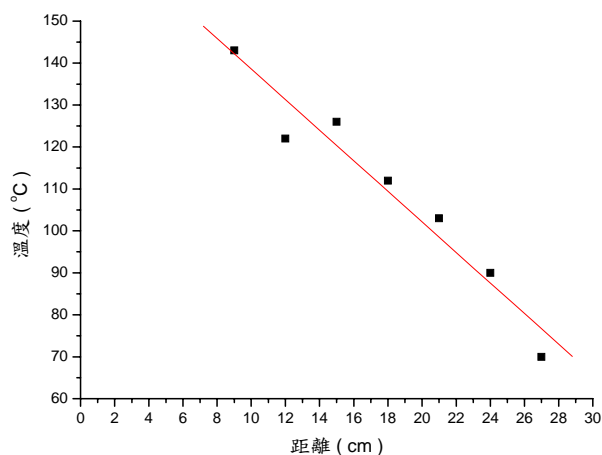


圖 3-6 距離與平衡溫度之關係

2. 滴上溶液

當基板溫度達到我們所要的溫度時，便可以準備將溶液滴於其上。要滴上溶液之前，我們會先使用超音波震盪器將溶液震盪約 5~10 分鐘，使得溶液中的奈米顆粒能夠分散均勻，再以滴管將溶液吸出少許滴在基板上，並且注意溶液是否向某一側傾流，如果有這種情形發生，則必須調整加熱座之水平。

3. 持續照光

根據我們實驗室之前的實驗結果，常常會在已經成長完的樣品表面上發現高度約 2 奈米的島嶼，我們推測這些島嶼應該是原本包覆硒化鉛顆粒的保護基脫落所形成，這樣的現象亦在其他文獻中出現[9]。我們發現若持續以鹵素燈曝照能夠去除這些物質，因此在容液滴上基板後，會在繼續以鹵素燈曝照約 2 小時。另一方面，製作好的樣品平常雖然放置於防潮箱內，但是在取出來量測的過程中，還是有可能因為大氣中的水氣而受潮，始得 AFM 掃出的圖形模糊不清。若

發現此現象，則可同樣以曝照鹵素燈的方法去除樣品表面的水氣。

4. 以 AFM 量測

製作好的樣品以 AFM 觀察顆粒所成長出的圖形。為避免樣品表面受到破壞，通常會先使用 tapping mode 的掃瞄模式，並且先以 10~15 平方微米的掃描範圍觀察大範圍的分布情形，再以 5 平方微米的大小為標準的掃瞄範圍掃出各種不同覆蓋度的成長情形。在樣品不會被探針影響的情況下，亦會使用 contact mode 的掃瞄模式以得出較清晰的圖形。掃描的格點為 512 × 512 點。

5. 分析圖形

我們以實驗室所自行發展的影像處理程式 NIP (Nano Image Processor) 分析所得到的圖形。該軟體可以對多種 SPM 及 SEM 的圖形檔進行影像處理，並且可以算出島嶼的覆蓋面積以及島嶼的數量密度。



第四章 結果與討論

4-1 硒化鉛顆粒數目和島嶼面積之關係

在石墨基板上所成長的島嶼是由一顆顆硒化鉛顆粒所組成，在大範圍($5 \times 5 \mu\text{m}^2$)的AFM影像中，沒有辦法清楚的解析出單一的顆粒，所觀察到的只是一層單一高度的島嶼。若要證明所觀察到的島嶼是由一顆顆硒化鉛所組成，則必須要將掃瞄範圍縮小。

圖 4-1 為硒化鉛顆粒在石墨基板溫度為 100°C 之成長情形，範圍是 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ，圖中顏色由淺而深代表地型由高而低，可分為三個部份，4-1 下圖為上圖中白線所經過區域的剖面線，若將剖面線中最低的部分視為 0，則另外兩部份的相對高度分別約為 3 奈米和 13 奈米。由此我們可知最暗的部份為石墨基板，最淺色的部份是由硒化鉛顆粒所組成的島嶼，而介於此兩者之間的部份應為顆粒外圍所包覆的保護基。由文獻中指出此保護基層會因為加熱而脫離顆粒表面 [9]，而在我們的圖中，此部份也同樣分布在顆粒所組成的島嶼的周圍，顯示出它應該是由顆粒表面所脫落。在我們實驗室之前的研究當中 [26]，以雲母片 (mica) 為基板進行類似的實驗，亦有觀察到保護基的出現。

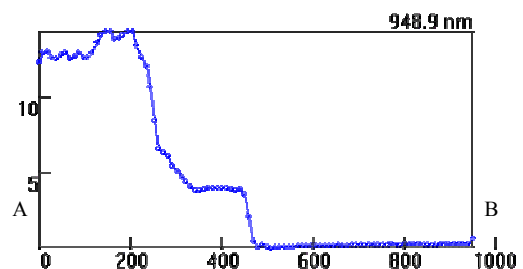
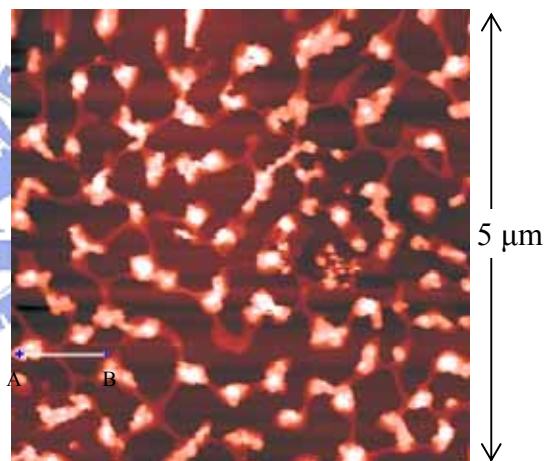


圖 4-1 上圖為 100°C 之成長情形。下圖為上圖中白線 AB 所經過之剖面圖。

圖 4-1 中淺色島嶼的高度為 13 奈米，若考慮到保護基的影響，則和我們的樣品硒化鉛顆粒的直徑 10 奈米差不多，因此我們可以判斷該島嶼即是由硒化鉛所組成。為進一步驗證，我們將掃描範圍縮小至 $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ，如圖 4-2，此時已經可以隱約看出一顆顆的顆粒。若以 NIP 軟體將其特徵化後，如圖 4-3，可以更清楚的看出顆粒的分布。實際去計算圖 4-2 中所圈出的島嶼的顆粒數目約為 141 顆。由 NIP 軟體直接計算該島嶼的面積為 40000 nm^2 ，除以單一顆粒的截面積 78.5 nm^2 ，則該島嶼所包含的顆粒數目應該為 510 顆。若換算成直徑，則比例約為 1:1.90。會造成如此的差異，推

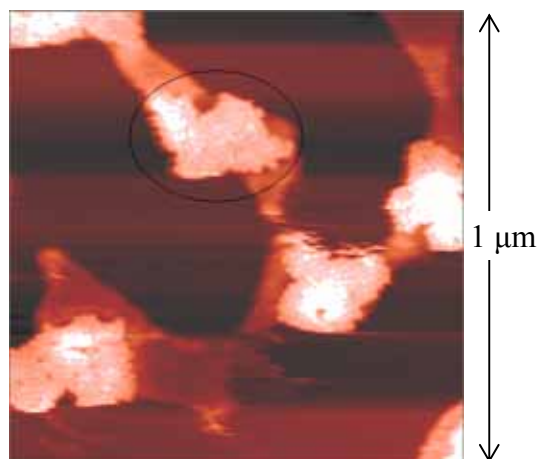


圖 4-2 將掃描範圍縮小至 $1 \times 1 \mu\text{m}$ ，可看出一顆顆的顆粒。

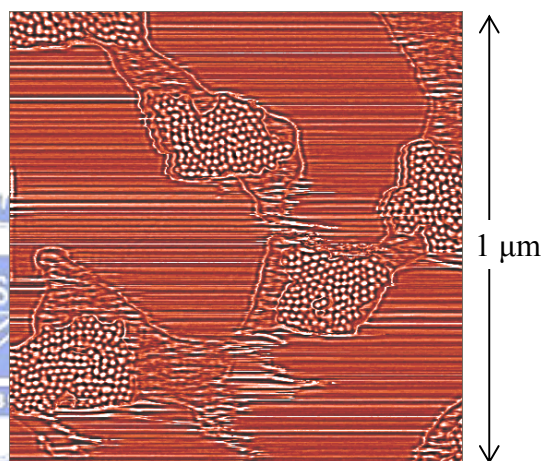


圖 4-3 使用 NIP 軟體將上圖特徵化之結果。

測可能有如下原因：(1) AFM 解析度的問題。探針尖端的鈍化會使得原本應該是分開的顆粒在 AFM 的影像下看起來像是一顆大顆的顆粒。並且會讓島嶼的邊緣不夠清晰，而使得掃出來的島嶼面積比實際上來得大。另一方面，掃描參數的設定也有可能影響影像的解析度。(2) 保護基的影響。包覆在顆粒周圍的保護基會因為受熱而脫離。因為沒有將之完全去除，使得硒化鉛顆粒像是包在泥團裡面，無法清楚解析出單一的顆粒。

同樣的樣品顆粒在別的基板亦會有此種情形，圖 4-4 是硒化鉛顆粒在矽基板上的成長結果，圖面的範圍是 $1.4 \times 1.4 \mu\text{m}^2$ ，圖中亦可看出一顆顆的顆粒，甚至出現沒有聚集而獨立存在的顆粒。實際去測量顆粒的尺寸約為 20 奈米。此問題目前尚待釐清，並且也必須要釐清。由島嶼的顆粒數目，我們可以推算出顆粒

和顆粒之間鍵結強度，甚至也可以知道此種顆粒要成核所需達到的臨界尺寸。

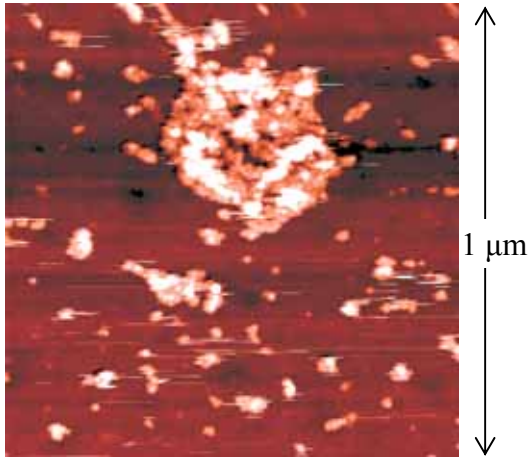
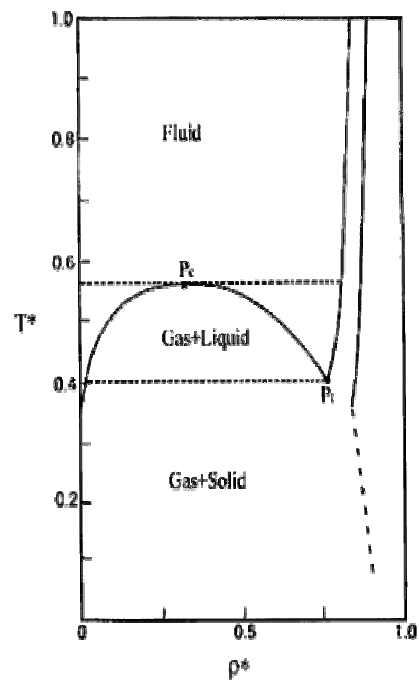


圖 4-4 硒化鉛顆粒在矽基板上的成長結果。

4-2 在不同溫度下的成長情形

如 2-4 小節所介紹，在原子的成長理論中，溫度是一項影響成長行為的重要參數。溫度越高，顆粒的擴散距離越長，使得成長的機制比成核的機制明顯，因此基板上容易出現大型並且圓滑的島嶼。相反的，低溫的成長加強了成核的機制，基板上因此出現了分散的小島嶼。另一方面，若從二維 Lennard-Jones 相圖來看，溫度的變化會使得整個系統從均勻的流體相(fluid phase)轉變為兩相共存的狀態。當粒子系統處於流體相，顆粒均勻分布於整個空間；相對的，當系統出現液相或固相時，顆粒則會聚集成島嶼。因此在相圖中，高溫的成長結果傾向於分散狀的島嶼，而低溫的成長結果則傾向於聚集成整片的大島嶼。以上兩種理論似乎呈現相反的預測結果，我們想要了解溶液中奈米顆粒的成長行為到底是適用於哪一種的描述方式?而整個過程從溶液滴上基板到揮發，成長的行為究竟在哪一個階段完成?



二維 Lennard-Jones 相圖

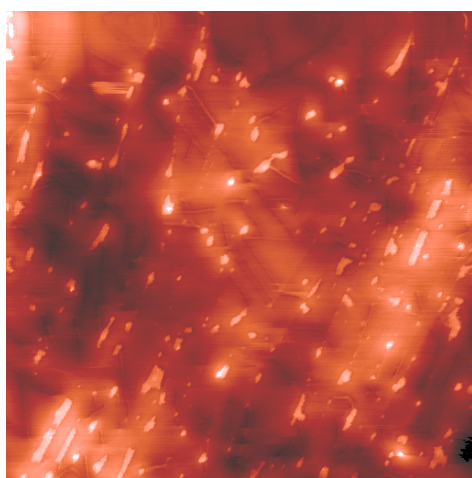
圖 4-5

在我們實驗室之前的研究當中，使用雲母片作為基板，硒化鉛顆粒的成長情形約在 100°C 時會有明顯的變化。在二維Lennard-Jones相圖中，氣液共存相的區域範圍約為 $0.2 T^*$ 。若以 100°C 為參考，則 $0.1 T^* = 373/10 \text{ K} = 37 \text{ K}$ ，因此如果想要操作溫度來使系統呈現不同的相， 30°C 應是一個合理的變化量。我們進行了四種不同溫度的實驗，分別為 70°C 、 100°C 、 130°C 和 150°C ，以AFM觀察各樣品在不同覆蓋度下所呈現出的樣貌。

70°C 的成長情形

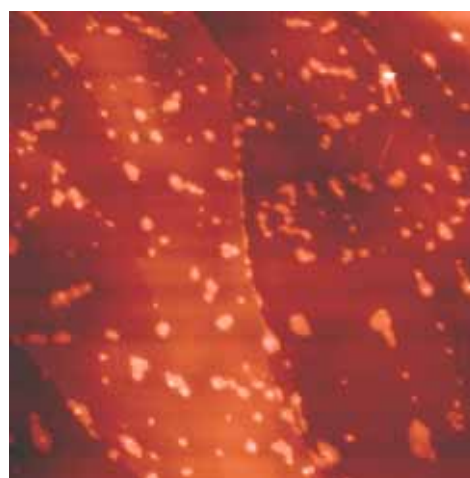
在低覆蓋度的情形下，我們發現到島嶼的大小和分布並不均勻，而且容易形成和石墨台階方向相同的長條狀島嶼，如圖 4-6。隨著覆蓋度的提高，更增加了島嶼不均勻的情形，如圖 4-7。當覆蓋度增加到約 20% 時，所成長出的大型島嶼仍然具有長條型的結構，並且有狹窄的頸部，如圖 4-8，顯示這些大型的島嶼是由已經形成的小島嶼所連接而成。在覆蓋度超過 50% 的大型島嶼中，如圖 4-9，出現如同文獻中所提到的孔洞和裂痕[8]。

若從相變化的觀點，系統從溶劑和顆粒均勻混合的均相狀態轉變為僅剩下顆粒而溶劑揮發的狀態是屬於一種相分離的過程。在相圖上即是從流體相(fluid phase)的區域進入到氣液相共存的區域。而不均勻的成長情形代表此種相分離是



範圍 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ，覆蓋度 5.57%。

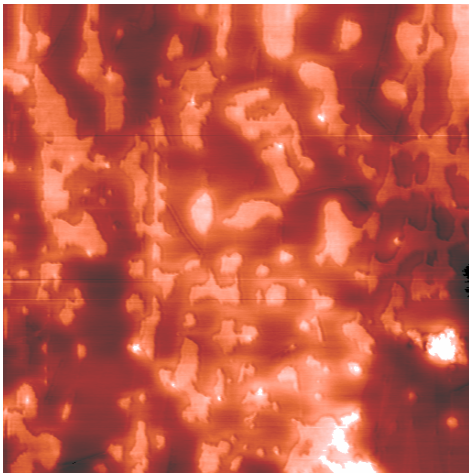
圖 4-6 70 之成長情形



範圍 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ，覆蓋度 8.33%。

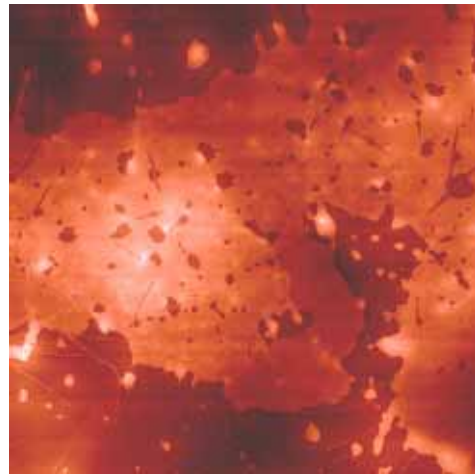
圖 4-7 70 之成長情形

以成核的方式來進行。成核的相分離是一種劇烈的變動，顆粒必須相互聚集到一定程度後始能穩定下來，因此島嶼的分布和大小都呈現不均勻的情形。



範圍 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ，覆蓋度 24.49%。

圖 4-8 70 之成長情形



範圍 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ，覆蓋度 58.16%。

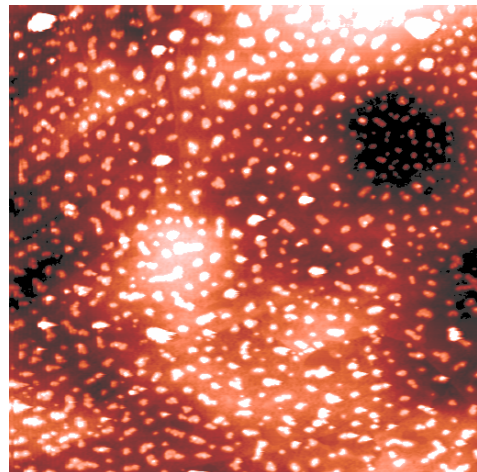
圖 4-9 70 之成長情形



100°C 的成長情形

在此溫度下所成長出的島嶼很明顯的出現 spinodal 分解的圖形。在覆蓋度在 20% 左右時，所成長出的小島嶼均勻的分布在基板上，如圖 4-10，並且面積大小均勻。隨著覆蓋度的增加，島嶼的面積大小也隨之增大。當覆蓋度超過 40% 時，島嶼開始相互連接，形成 spinodal 分解的圖形，如圖 4-11。另外，在此樣品當中無法找到一整片的島嶼。

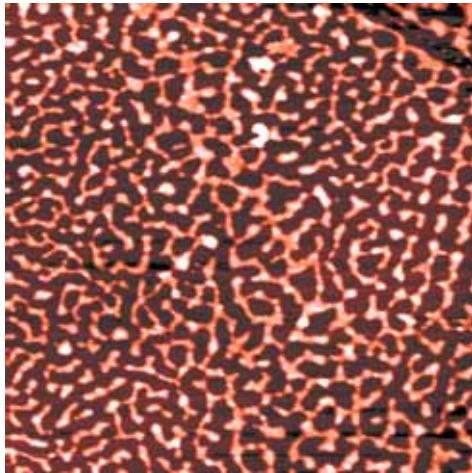
由此樣品的均勻成長情形，可以顯示出在這個溫度下所進行的相分離是屬於 spinodal 分解的情形。因此在此樣品任何位



範圍 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ，覆蓋度 19.22%。

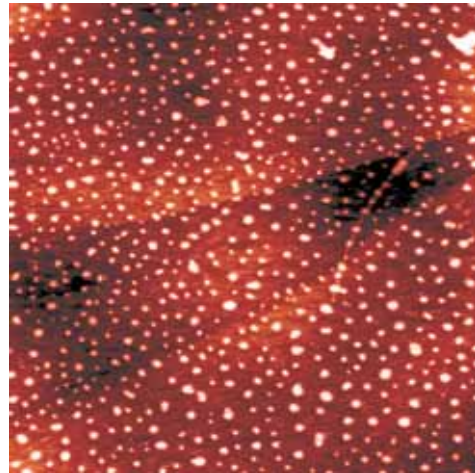
圖 4-10 100 之成長情形

置都可以從最小的尺寸開始均勻成長。



範圍 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ，覆蓋度 44.79%。

圖 4-11 100 之成長情形



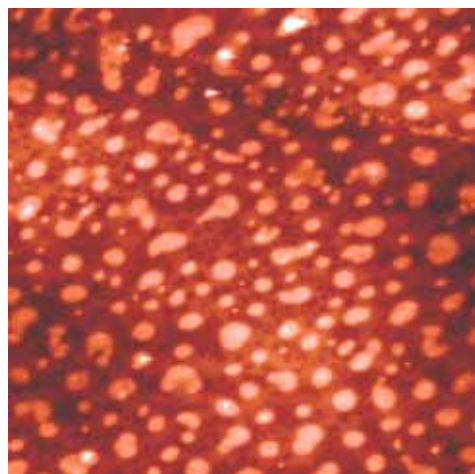
範圍 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ，覆蓋度 22.50%。

圖 4-12 100 之成長情形

130°C 的成長情形

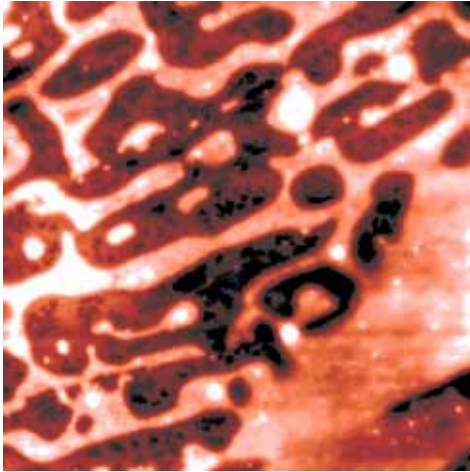
130°C 的成長情形和 100°C 的結果類似，都出現 spinodal 分解的特徵。在覆蓋度在 20% 到 40% 時，所形成的小島嶼比 100°C 的情形更加均勻，如圖 4-12，形狀也更加圓滑。雖然島嶼面積隨著覆蓋度而增加，但是和 100°C 的情形稍微不同的是，即使在覆蓋度超過 40% 的區域，所形成圓形島嶼之間還不會有相互連接的趨勢，而是傾向於形成圓型而獨立的島嶼，如圖 4-13。而在一整片的島嶼之中，並不會出現如同 70°C 樣品所出現裂縫，如圖 4-14。若我們將掃瞄範圍放大，則仍然可以看出 spinodal 分解的圖形，如圖 4-15，掃描範圍為 $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ 。

130°C 的樣品依然出現 spinodal 的特徵，表示在 100 ~ 130°C 的溫度區間之內，硒化鉛顆粒相互之間的能障非常薄弱。而 130°C 的島嶼又比 100°C 顯得圓滑，表示溫度較高時，顆粒具有較強的驅動力。



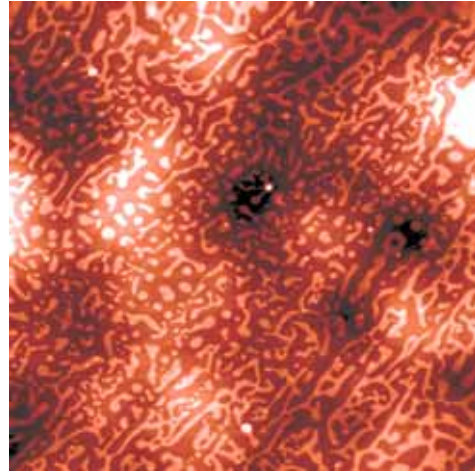
範圍 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ，覆蓋度 43.99%。

圖 4-13 130 之成長情形



範圍 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ，覆蓋度 55.58%。

圖 4-14 130 之成長情形



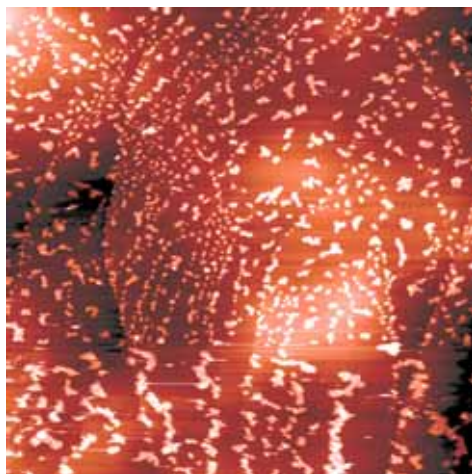
範圍 $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ 。

圖 4-15 130 之成長情形

150°C 的成長情形

當成長溫度升高到 150°C，在低覆蓋度時所成長出的島嶼反而顯得不均勻，如圖 4-16。覆蓋度的增加更助長了此種不均勻的情形，並且開始會有島嶼相互連接，如圖 4-17。和 70°C 的情形不同的是，在此溫度下所成長的島嶼，其邊緣較為圓滑，較大的島嶼能夠看出是由小型的圓形島嶼所構成。而在高覆蓋度時，類似 70°C 的情形，大島嶼中會出現孔洞和細縫，如圖 4-18。

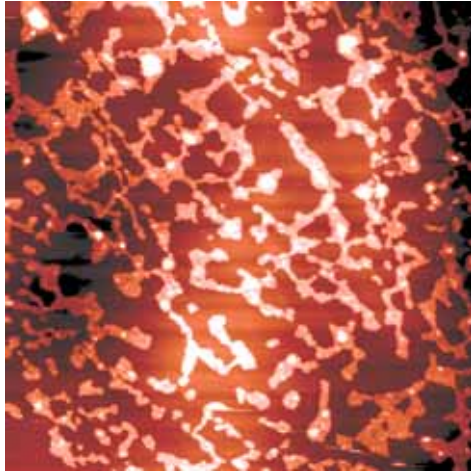
此樣品不均勻的成長情形，表示相分離的過程是經由成核的方式來進行。



範圍 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ，覆蓋度 16.01%。

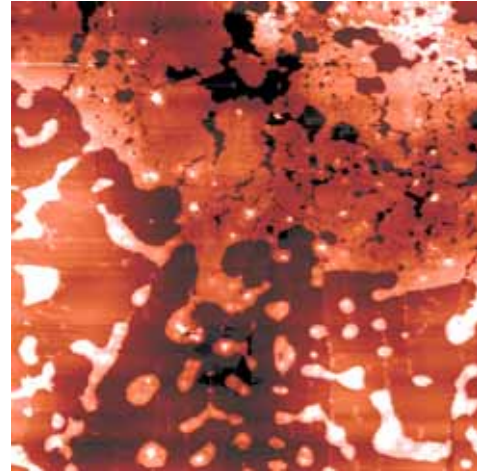
圖 4-16 150 之成長情形

而較圓滑的邊緣，表示顆粒有足夠高的能量在已經形成的島嶼邊緣移動。此溫度的樣品可觀察到除了形成單層島嶼之外，還有一些顆粒跑到第二層上去。此現象亦是顆粒具有高能量的另一佐證。



範圍 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ，覆蓋度 39.08%。

圖 4-17 150 之成長情形



範圍 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ，覆蓋度 54.88%。

圖 4-18 150 之成長情形

島嶼數量密度和覆蓋度的關係

我們對四種不同溫度的成長

結果進行島嶼數量密度和覆蓋度的統計，島嶼數量密度為每 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ 的面積內所具有的島嶼數目，結果如圖

4-19。由圖中我們可以發現在覆蓋度小於 30% 的區域， 70°C 所成長出的島嶼數量密度明顯比其他較高溫度樣品的數量密度來的低。顯示在 70°C 的環境下，所

成長出的島嶼傾向於相互聚集。這種情形意味著在這樣的溫度下，成長的機制比成核的機制來得強。另一方面，若由 2-1 小節所介紹的膠體顆粒系統來描述，則顯示此溫度的樣品具有較長的成長時間，因此小的島嶼可以有足夠的時間相互聚集。若由二維 Lennard-Jones 相圖來解釋，則代表此溫度已經屬於液相或固相的區域，因此顆粒相互凝聚的作用強。圖 4-19 當中，另外一個令人注意的是 100°C 的情形，在覆蓋度低於 40% 的部分，數量密度並不會隨著覆蓋度的增加而減少，而當覆蓋度達到 40%，則數量密度迅速的降低。這樣的情形表示在低覆蓋度的區

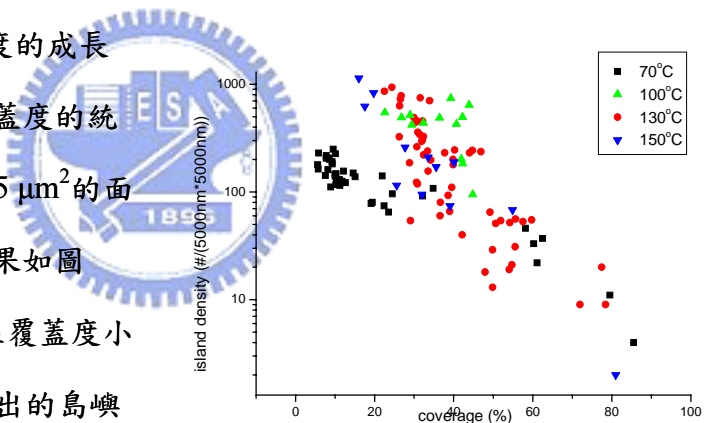


圖 4-19 島嶼數量密度和覆蓋度之關係

域，島嶼的大小和分布極為均勻，而隨著覆蓋度的增加，各個島嶼均勻的成長，當覆蓋度達到 40%時，大部份的島嶼同時地相乎連結，因此數量密度迅速的降低，形成如圖 4-11 的圖形，此種特徵圖形顯示粒子系統在這樣的條件下正處於相圖中 spinodal 的區域。

4-3 對於實驗結果可能的解釋

從實驗結果我們可以看出溫度對成長趨勢的影響：溫度低時，島嶼趨向聚集成片；溫度高時，島嶼則傾向於分散，並且較為圓滑。我們對這樣的結果給予可能的解釋。

4-3-1 膠體顆粒的自組裝行為

圖 4-20 為 150°C 和 70°C 在相同的覆蓋度時所呈現出的不同樣貌。由上而下，覆蓋度分別為約 20%、35%、55% 和 75%，左圖為 70°C 而右圖為 150°C。從圖中我們可以發現，在相同的覆蓋度下，當覆蓋度比較低時，70°C 的樣品已形成大塊的島嶼，而 150°C 的樣品則仍然為分散的小島嶼。而在高覆蓋度的區域，70°C 的樣品為平整的單層薄膜，150°C 的樣品則有許多顆粒在第二層成長。

我們由這樣的結果推測，島嶼的成長過程一開始是由膠體顆粒的成長方式，如同 2-1 小節所介紹，顆粒在溶液當中，由單一的顆粒開始慢慢的聚集成整片島嶼，時間經過的越久，聚集的島嶼面積越大。但是我們發現甲苯溶液的揮發速度甚快，滴在石墨基板上不過 2~3 秒就會揮發殆盡。如此短的時間似乎不足以造成大大的差異。在文獻中有提到[8][9]，包覆在顆粒外的保護基有潤滑劑的功能，顆粒因此可以在基板上移動，而保護基會因為受熱而脫附。我們以此推測，顆粒的保護基才是真正扮演著溶劑的角色。當保護基受熱而脫附的同時，顆粒以其為溶劑進行島嶼的成長。而成長的時間越長，所形成的島嶼越大。控制成長時間的是包護基的脫附速率，脫附速率越慢，則顆粒有越久的時間可以進行成長。

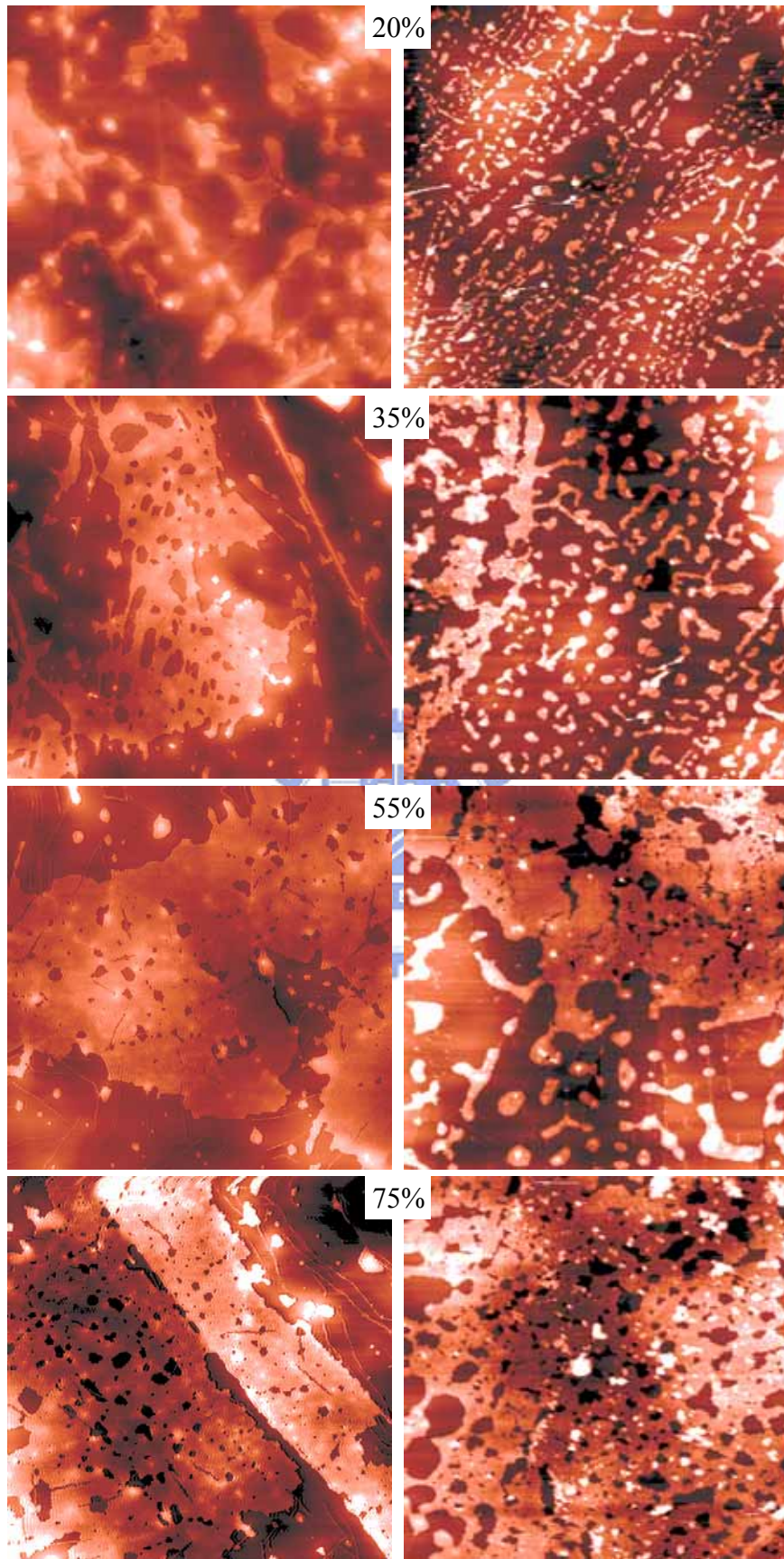


圖 4-20 在相同覆蓋度下，70°C和 150°C成長結果之比較。

而脫附速率的快慢則是取決於溫度，溫度越高，則脫附的速率越快。因此溫度較低的樣品有較長的時間可以成長出大型的島嶼，正如同我們的實驗結果。另一方面，顆粒因為基板的溫度而有足夠的能量，因此可以在基板上躍動，類似原子的基板上的薄膜成長，如同 2-4 小節所介紹。較高的溫度使得顆粒的擴散距離越長，顆粒越有機會填補到縫隙中，因此可以形成較圓滑的島嶼。所以在我們的實驗中，150°C 樣品所成長出的島嶼會顯得比較圓滑。同時，在 150°C 的樣品當中會發現有第二層的顆粒，此現象也可能是因為顆粒具有的高能量所造成。

4-3-2 從二維 Lennard-Jones 相圖解釋溫度對成長的影響

在二維 Lennard-Jones 相圖中，縱軸為減縮溫度 kT/ϵ ， ϵ 為兩顆粒之間的鍵結力，橫軸為覆蓋度。在覆蓋度小於 75% 的範圍，當減縮溫度從高到低時，整個系統會從流體相先變化為氣液共存相，接著再進入到氣固共存相。流體相所呈現的樣貌是顆粒均勻的分布在溶液當中。而液相或固相則是顆粒已凝聚成島嶼，排列有序的為固相，無序的則為液相。氣相則為島嶼之外的單獨顆粒。由奈米顆粒所構成的二維粒子系統隨著溫度和覆蓋度的不同而呈現不同的形貌，可能形成分散的島嶼、spinodal 圖形或成片的大島嶼。這樣的過程非常的迅速，在溶劑揮發殆盡之前即已完成。而溶劑的揮發則將其所構成的形貌迅速地固著在基板上，我們因此能用 AFM 觀察。由於整個成長的過程都在溶液當中完成，因此我們可以假設顆粒之間的鍵結力 ϵ 為固定不變。所以減縮溫度即正比於溫度 T 。當溫度改變，粒子系統即會呈現不同的相。

圖 4-21 為四種不同溫度在覆蓋度 20% 所呈現的成長結果。從左上、右上、左下到右下分別為 150°C、130°C、100°C 和 70°C。下圖為二維 Lennard-Jones 相圖。此圖中，除了 70°C 的樣品已經出現了大型的島嶼，其餘較高溫度的樣品所

呈現的情形都是分散的小島嶼，因此我們可以知道，在相圖中 20%的覆蓋度下，70°C 所對應的區域已經在兩相共存的區域，而 100°C 以上的溫度則可能還是屬於流體相的區域。圖 4-22 為覆蓋度 35%的成長情形。原本在流體相的三個溫度都開始有聚集的現象。我們推測在這樣的條件下，系統已經進入了相分離(即兩相共存)的區域。如 2-3 小節所介紹，在相分離的區域中，可以分成不穩定區域 (spinodal 分解)和介穩區域(成核、成長)[6]。在同樣的覆蓋度下， spinodal 分解的區域的溫度較低。因此呈現較為均勻樣貌的 100°C 樣品是屬於 spinodal 分解的情形，而較高的兩個溫度則稍微偏向成核的機制。圖 4-23 為覆蓋度 50%的結果，兩種相分離機制的分別又更加的明顯。在高覆蓋度的區域，則成長的結果屬於氣固兩相共存，如圖 4-24。



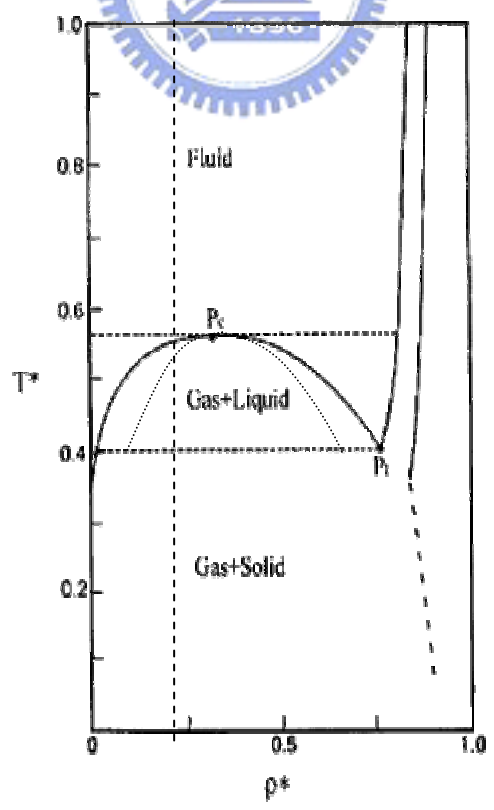
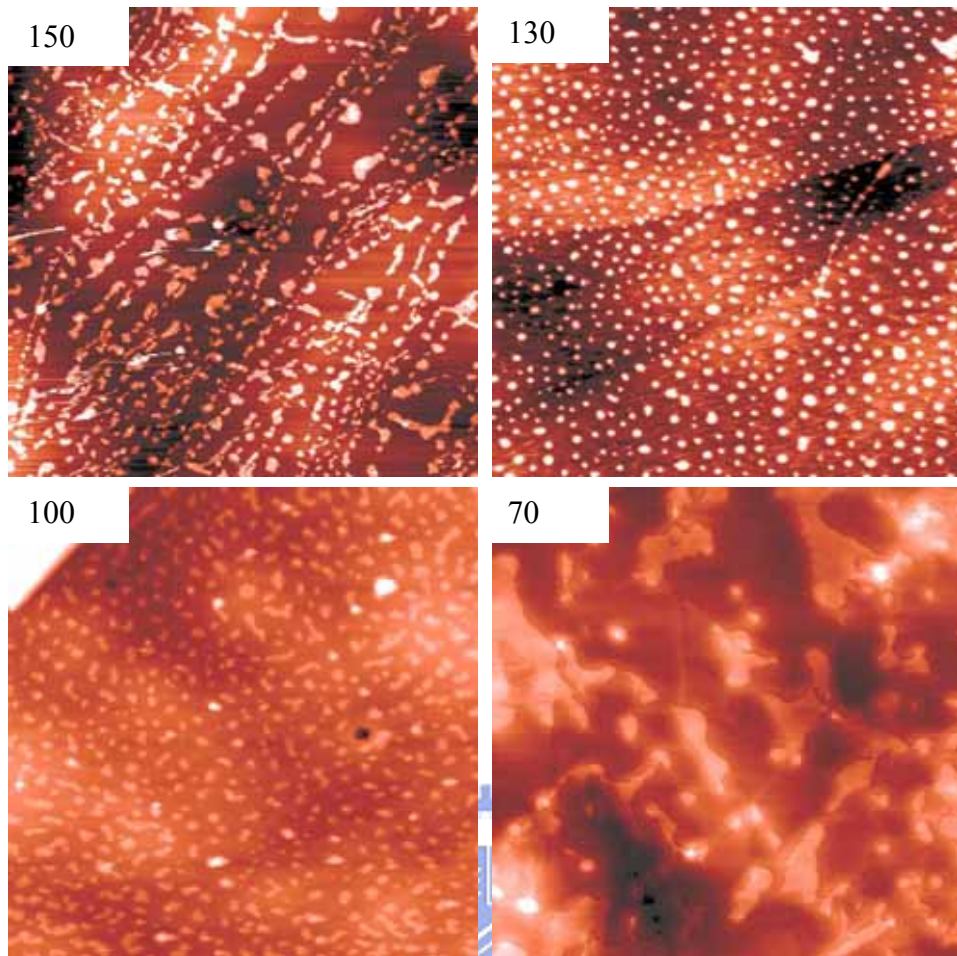


圖 4-21 覆蓋度約為 25%，各溫度和 2D Lennard-Jones 相圖之對應關係。

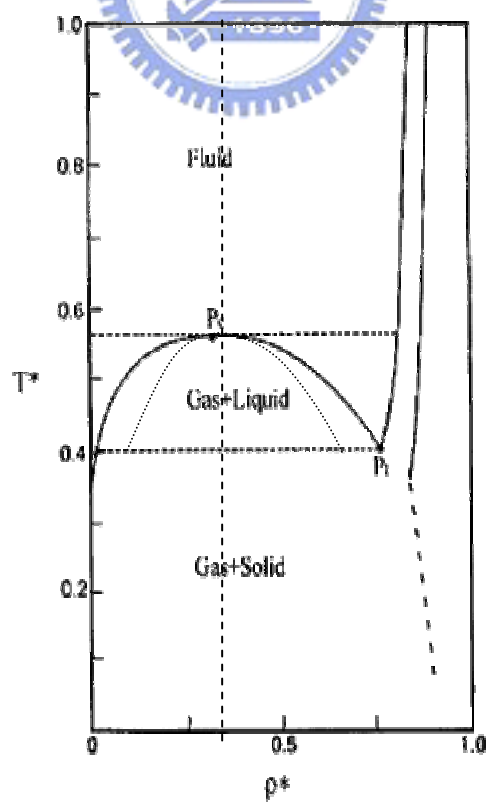
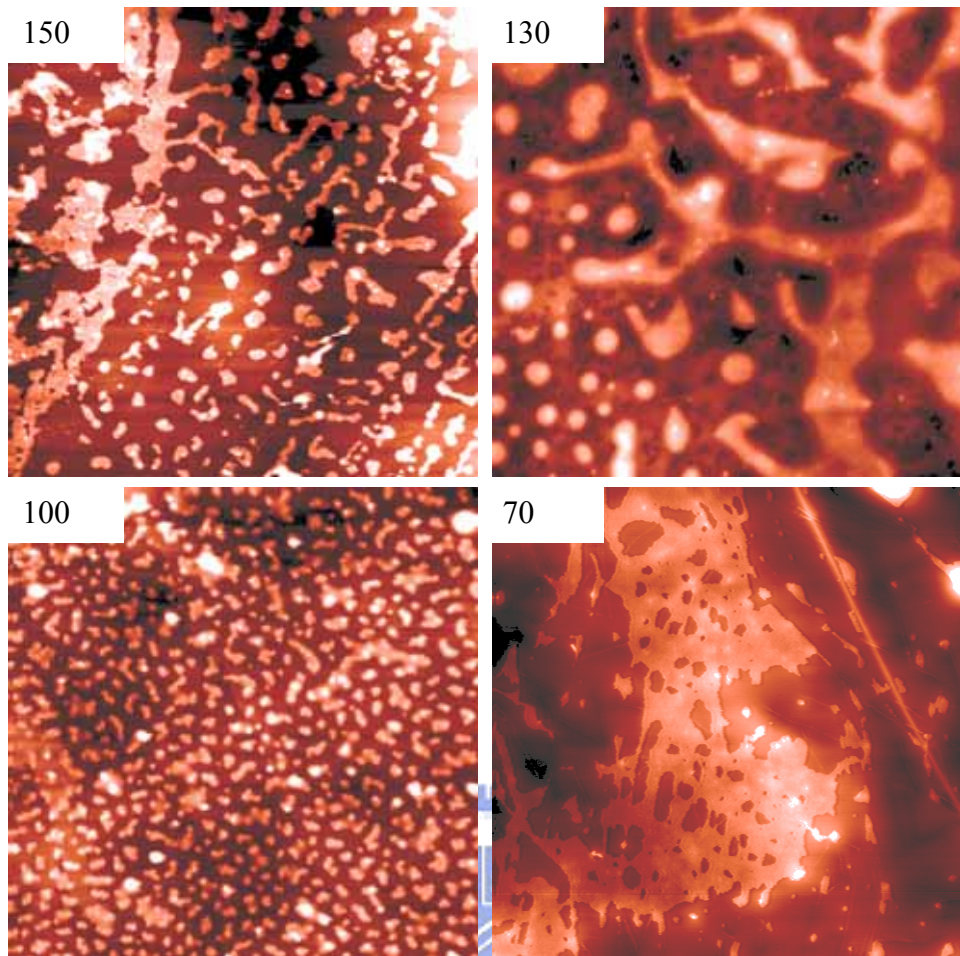


圖 4-22 覆蓋度約為 35%，各溫度和 2D Lennard-Jones 相圖之對應關係。

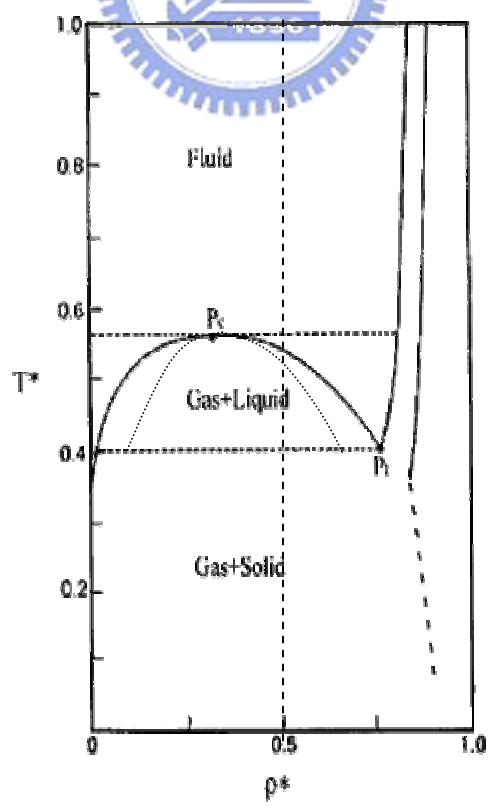
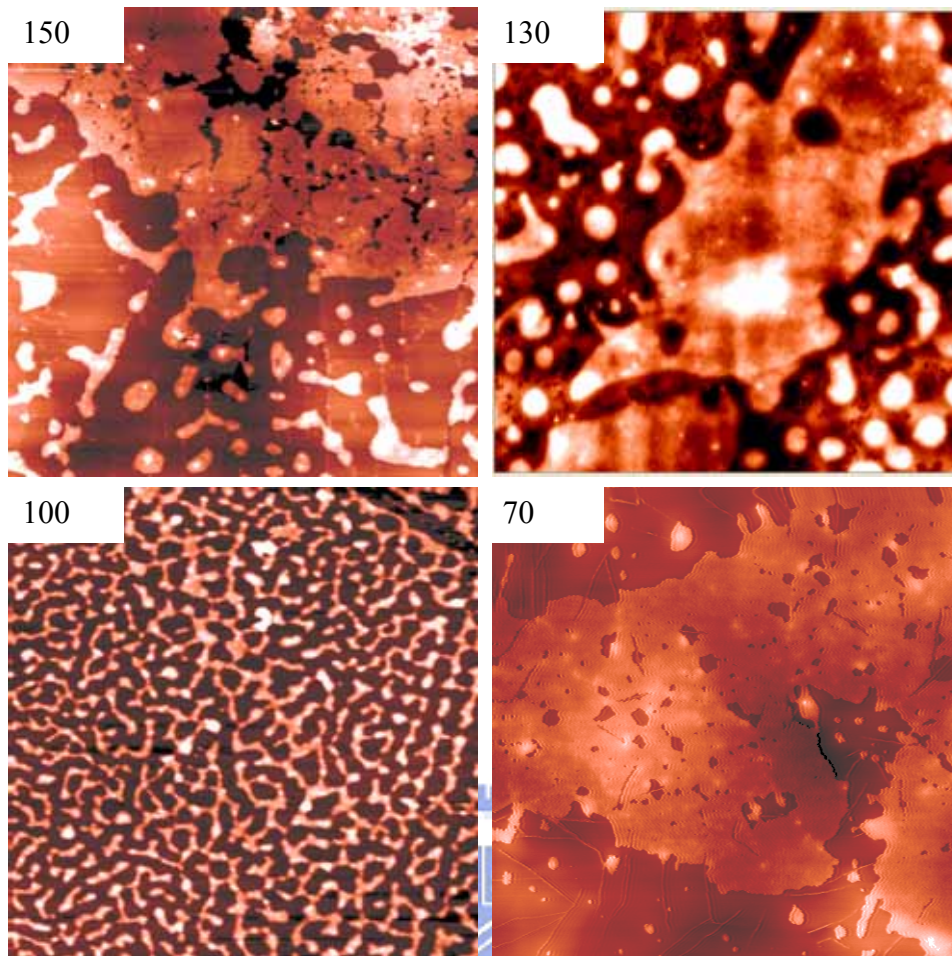


圖 4-23 覆蓋度約為 50%，各溫度和 2D Lennard-Jones 相圖之對應關係。

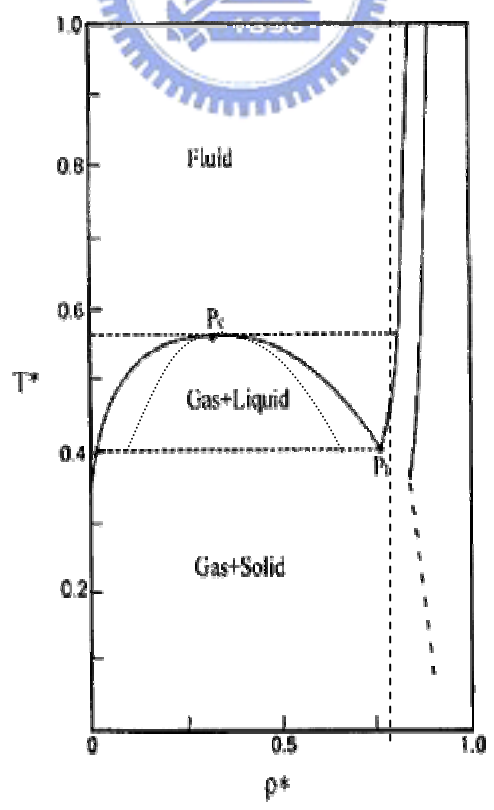
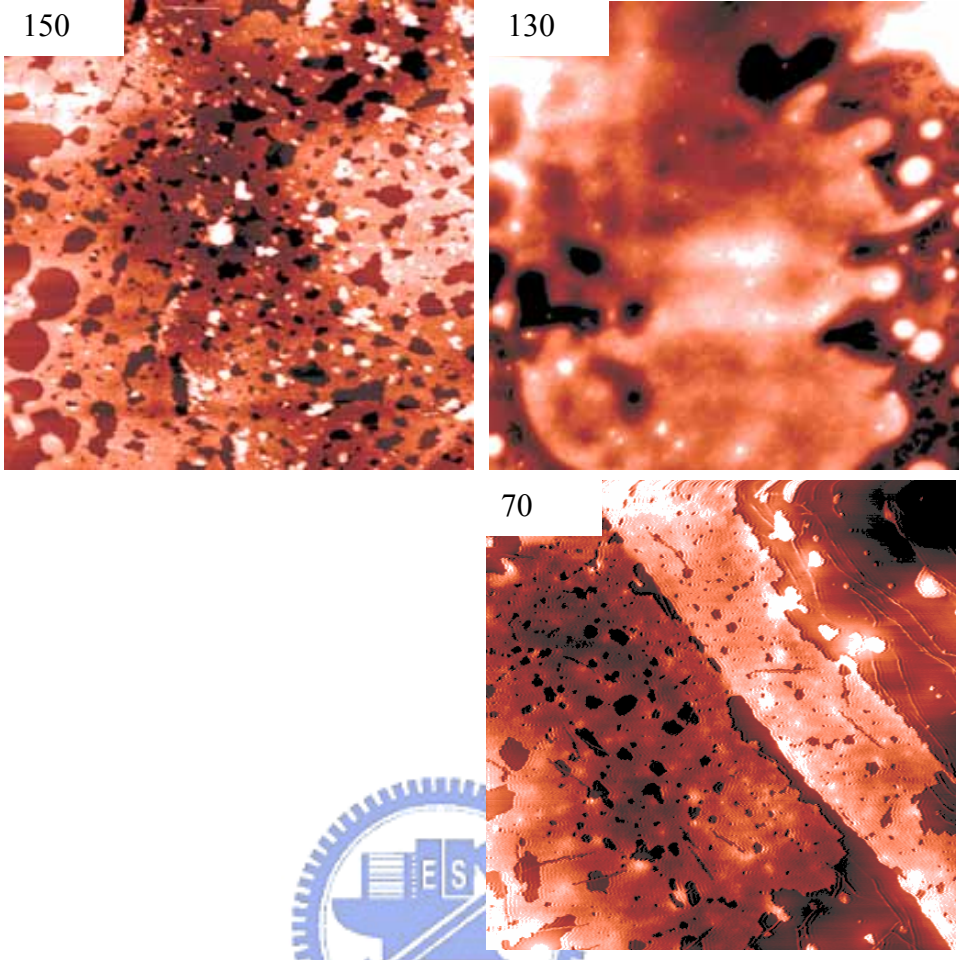


圖 4-24 覆蓋度約為 75%，各溫度和 2D Lennard-Jones 相圖之對應關係。

第五章 結論

本實驗觀察了硒化鉛奈米顆粒在石墨基板上的成長行為，實驗的控制變因是基板的溫度。由 AFM 的觀察，我們發現隨著溫度的變化，成長的情形有如下的趨勢：當溫度高時，成長出的二維島嶼趨向於分散，溫度低時，島嶼趨向於聚集。而島嶼數量密度則是隨著覆蓋度增加而減少。我們推測成長的過程有兩種可能。第一種可能是以膠體顆粒的自組裝方式，如 2-1 小節所述，成長時間的長短能決定溶液中島嶼和島嶼相互聚集的程度，而成長時間則受溫度變化的影響。溫度高則保護基脫附速率快，因此成長時間短，島嶼和島嶼之間來不及聚集而呈現分散狀；溫度低則成長時間長，因此形成大島嶼。而這樣的模型中扮演溶劑角色的則是保護基。推測第二種可能是成長的過程在甲苯溶液還未揮發殆盡之前即已完成，溶液中的二維粒子系統因為溫度和覆蓋度的不同而呈現不同的樣貌，此即為二維 Lennard-Jones 相圖中各個不同的相區域。在溶液中所呈現的相因為溶劑的揮發而固著在基板上。因此我們以 AFM 所觀察到的島嶼形貌即是硒化鉛顆粒在溶液中的分布狀況。而由相圖中的各區域和實驗結果的相對照，我們可以說以二維 Lennard-Jones 相圖來描述我們的粒子系統在定性上是正確的。而在 $100^{\circ}\text{C}\sim 130^{\circ}\text{C}$ 溫度區間，就是整個系統要從流體相開始要進行相分離所對應的溫度。以上兩種解釋其實並不完全相互抵觸，但是整個過程究竟是由哪一種機制來主宰則還需要再進一步驗證。基板溫度在 $100^{\circ}\text{C}\sim 130^{\circ}\text{C}$ 時所出現 spinodal 分解的現象表示在這樣的溫度下，整個二維粒子系統中的能障已降低或消失。而從微觀的角度來看，可能代表著顆粒之間表面能消失，也就是顆粒和顆粒之間的能障已經不存在。若由膠體顆粒的模型來看，DLVO 理論告訴我們顆粒之間的能障消失代表著顆粒表面的電荷密度降低或溶液中的離子數目增加。雖然我們目前還未能確定真正的原因，但至少了解到這個地方存在著一個有趣的物理問題等著進一步的深入探討。

介觀尺度下的奈米材料展現出和在原子尺度以及巨觀尺度下所不同的物理特性，因此如同第一章所言，除了探討物理問題外，在應用上，能控制奈米顆粒的自組裝行為也是這樣的研究所要達到的目的。在定性上，我們目前至少已經能夠掌握到要成長出均勻島嶼所需要的溫度範圍。而這樣的奈米顆粒總是會以二維的成長方式形成單層薄膜，也是一個目前能被掌握的應用特性。以這樣的基礎為出發點，未來我們希望能夠達到的最終目的為，以奈米顆粒作為構成單元(building block)進行自組裝而獲得新材料，並且進一步研究此種新材料的各種物理性質。

在實驗的進行當中，還有一些地方未能控制好而可能造成誤差，如下：(1) 因為實際上實驗進行的問題，諸如石墨基板不夠、樣品溶液受到污染或樣品因人為的失誤而被破壞，因此不同溫度的樣品所使用的溶液並不完全是一樣的。(2) 某些實驗的溫度已經超過甲苯的沸點(110°C)，甲苯在基板表面的沸騰現象無法使溶液均勻分布在基板上。這些問題都是可以改進的，我們擬用更高沸點的溶劑來進行實驗，並且用同樣的溶液一次進行幾種不同溫度的實驗，希望能夠減少這些不必要的誤差。另外，如 4-1 小節所敘述，單一顆粒在 AFM 的量測下比實際大小來的大，和基板溫度是否就等同於粒子系統的溫度...等等問題，是本實驗還未能量化的原因。

參考文獻

- [1] G. M. Whiteside and B. Grzybowski, *Science* **295**, 2418 (2002).
- [2] George Y. Onoda, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 226 (1985).
- [3] S. Huang, H. Sakaue, S. Shingubara and T. Takahagi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 7198 (1998).
- [4] E. Rabani, D. R. Reichman, P. L. Geissler, and L. E. Brus, *Nature* **426**, 271 (2003).
- [5] Jean-Pierre Hansen and Loup Verlet, *Phys. Rev.* **184**, 151 (1969).
- [6] S. W. Koch, Rashmi C. Desai and Farid F. Abraham, *Phys. Rev. A* **27**, 2152 (1983).
- [7] J.A. Barker, D. Henderson and Farid F. Abraham, *Physica* **106A**, 226 (1981).
- [8] G. Ge and L. E. Brus, *J. Phys. Chem. B* **104**, 9573 (2000).
- [9] G. Ge and L. E. Brus, *Nano Lett.* **1**, 219 (2001).
- [10] J. Tang, G. Ge, and L. E. Brus, *J. Phys. Chem. B* **106**, 5653 (2002).
- [11] Holger Roder, Elmar Hahn, Harald Brune, Jean-Pierre Bucher and Klaus Kern, *Nature* **366**, 11 (1993).
- [12] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, and M. Hanbucjen, *Rep. Prog. Phys.* **47**, 399-459 (1984).
- [13] J. G. Amar and F. Family, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2066 (1995).
- [14] S. Sun and C. B. Murray, *J. Appl. Phys.* **85**, 4325 (1999).
- [15] J. Xu, J. P. Ge, and Y. D. Li, *J. Phys. Chem. B* **110**, 2497 (2006).
- [16] Israelachvili, J. N., *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd ed., Academic: New York, 1992.
- [17] H. Ted Davis, *Statistical Mechanics of Phases, Interfaces, and Thin Films*, Wiley-VCH, 1995.
- [18] Nigel Goldenfeld, *Lectures on Phase Transition and the Renormalization Group*, Addison-Wesley, 1992.
- [19] Kenneth A. Jackson, *Kinetic Processes. Crystal Growth, Diffusion, and Phase Transitions in Material*, Wiley-VCH, 2004.
- [20] Xu, H. Z.; Zhao, F.; Majumdar, A.; Jayasinghe, L.; Shi, Z. *Electron. Lett.* **2003**, **39**, 659.
- [21] Schaller, R. D.; Klimov, V. I. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 186601 (2004).
- [22] W. B. Jian, Weigang Lu, Jiye Fang, S. J. Chiang, M. D. Lan, C. Y. Wu, Z. Y. Wu, F. R. Chen and J. J. Kai, *J. Chem. Phys.* **124**, 064711 (2006).
- [23] Hugh O. Pierson, *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes*, Noyes Publications, 1993.
- [24] H.-J Guntherodt and R. Wiesendanger, *Scanning Tunneling Microscopy I*, 2nd

edition, Springer-Verlag, 1992.

[25] C. Julian Chen , *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, Oxford, 1993 .

[26] 黃順誠， *Growth of One Monolayer of PbSe Quantum Dot Thin Film*，國立中興大學，碩士論文，2005.

