Vol. 19, No. 11 Nov.,2003

正十二烷基胺支撑的四碘化锡层状半导体材料的研究

刘 崭 石高全* 陈凤恩 马明明 (清华大学化学系,北京 100084)

合成了具有钙钛矿结构的有机-无机复合层状半导体材料,(C₁₂H₂₃NH₃)₂SnI₄。测得其电导率为5×10⁻³S・cm⁻¹。粉末X-射线衍射(XRD)结果表明在有机层中的烷基链间有较高的链交叉。用示差扫描量热法(DSC),变温拉曼光谱(Raman)和变温红 外光谱(IR)研究了其微观结构随温度的变化。

关键词: 有机 - 无机复合层状半导体材料 钙钛矿结构 Raman(拉曼) 碘化亚锡 相转变分类号: 0627.42

近年来,低维有机-无机具有钙钛矿交替层状 结构的材料引起了人们的广泛兴趣、因为它们具有 潜在的光、电、磁等方面的应用前景^[1,2]。目前通过分 子设计,人们尝试用各种无机金属卤化物与有机共 轭小分子^[3,5]、短链低聚物^[4,6]、长链大分子^[7]以及长 料,并且对它们的光、电、磁性能进行了研究。研究 表明: 大多数金属离子构成的三维钙钛矿复合型化 合物材料 ABX3 为绝缘体, 而IVA 族金属锡与卤族 碘形成的这类三维钙钛矿结构材料、由于存在锡与 碘形成的晶格层及其分子轨道特征而具有导电 性^[3, 10]。此外对于由IVA族元素和卤素构成的三维 具有钙钛矿结构的材料 $CH_3NH_3PbX_3(X = Cl. Br.$ I)^[11]. 二维的层状材料(CH₃CH₂NH₃)₂SnCl₆^[19]等有机 - 无机复合型材料均发现了在不同温度下的相变现 象。

目前,已经有由 SnI₂ 为无机组分的低维层状钙 钛矿型半导体材料合成出来。以(C₆H₅NH₃)₂SnI₄ 为 例^[3],它的层状结构为:无机层具有由处于轴心的金 属离子与卤素形成的正八面体结构,其层间插入单 层或是双层有机阳离子。理论研究表明当这种材料 维度降低(三维变为二维)时,它的导电能力从导体 变为半导体。但是,关于这类半导体材料的相变情 况目前还没有详细的报道。

收稿日期: 2003-05-22。收修改稿日期: 2003-07-22。

国家自然科学基金资助项目(No. 50225311)。

*通讯联系人。E-mail: gshi@ tsinghua. edu. cn

本文选用十二胺和碘化亚锡反应合成了低维有机-无机复合型层状半导体材料。利用 XRD, DSC, Raman, IR 等检测技术对材料进行了表征,并研究了 其结构对温度的依赖性。

1 实验部分

1.1 材料制备

十二胺(分析纯,北京化工厂),碘化亚锡(分析 纯95%, Aldrich 化学试剂公司),浓氢碘酸(质量分 数约为45%,北京市中联特化工有限公司)。

将物质的量之比为 2:1 的 SnI₂ 与 C12H25NH2・ HI 盐混合于浓 HI 酸中,在 N₂ 保护下,温度加热至 约 90℃,反应物溶解。然后让体系慢慢冷却至室温, 溶液中析出黑红色固体产物。经抽滤后,用四氯化碳 溶剂洗涤 2 次,然后用石油醚:正丁醇 = 5:1(体积 比)洗涤 2 次,真空干燥 48h,以便进行下一步的检 测。

1.2 仪器及测试

产物(固体粉末)的成分通过元素分析(Flash EA 1112 元素分析仪 ThermoQuest 公司)及 X-射线 光电子能谱(PHI-5300 ESCA 能谱仪)检测(XPS)。多 晶 X-射线电子衍射在 Brüker D8 Advance X-射线衍 射仪上完成;示差扫描量热曲线用 DSC821^e获得,升 温速率为 5℃・min⁻¹,温度变化范围为-50~ 120℃。变温显微拉曼光谱分析在 Renishaw 2000 显

第一作者:刘 崭,女,23岁,学士;研究方向:导电高分子及相关材料的研究。

微共焦拉曼光谱仪上完成,激发光源波长为 514nm, 20 倍物镜头,光谱每次收集时间为 30s,共累加 3 次,光谱测试温度范围为 – 195 ~ 105℃,样品放置在 Linkm Sdenfific Instrument 公司生产的拉曼光谱池内 进行控温,用液氮进行冷却。变温红外是在 Perkin elmer system 2000 FT-IR 谱仪上完成的,变温范围为 30 ~ 100℃。

将产物配成浓度为 10mg · mL⁻¹ 的无水甲醇溶 液,用 KW-4A 台式匀胶机以 2500rpm 的速度旋转 2min 甩得一张较平整的薄膜,用测膜仪 (Q/ DBFF2-1997 上海六菱仪器厂)测得薄膜实际厚度约 为 1μm,用原子力显微镜 (Epson SPA-400 型,日本 精工)测得粗糙度 RMS 值约为 3nm。采用 Keithley 4200 SCS 测得膜垂直于基片方向上的 *I*-V曲线,进 而求得这个方向上的电导率。采用 PARC 公司生产 的 M283 电化学综合分析仪及四电极法测得膜平行 于基片方向的电导率。

2 结果与讨论

2.1 元素分析及 XPS 检测结果

产物的 XPS 检测结果表明锡离子处于 Sn (II)的 价态。结合元素分析结果 (表 1) 推测得产物的分子 式为(C₁₂H₂₅NH₃)₂SnI₄。

表 1 产物中各元素原子物质的量含量比值表(以 N 为基准, 设其为 1)

Table 1 Elemental Analysis of the Product

С	Ν	н	Sn (II)	I	formula
11.63	1	27. 32	0. 47	2.40	$(C_{12}H_{25}NH_3)_2SnI_4$

2.2 电学性能检测

产物成膜后,表面粗糙度约为3nm,膜厚近 1µm。电学测试结果表明平行于基片方向的电导率 为1.5×10⁻³S・cm⁻¹,而垂直于基片方向上的电导 率为3×10⁻⁶S・cm⁻¹。这一结果证明材料为半导体 材料,也间接反映了材料具有层状结构。

2.3 半导体材料(C₁₂H₂₅NH₃)₂SnL 的 XRD 检测 结果

材料的层间距由 XRD 在小角度范围内的反射 峰(00*l*)所对应的 *d*值计算得到。如图 1A,在小角度 范围内,强度最大的反射峰(2 θ = 4.21°)所对应的 *d* 值为 2.14nm,由此可知其层间距为 2.14nm。通过理 论计算得十二胺的链长为 1.44nm,显然,层间距小 于十二胺链长的 2 倍。这说明(C₁₂H₂₅NH₃)₂SnI₄在由





图 1 (C₁₂H₂₅NH₃)₂SnL 的 XRD 图(A)及其结构示意图(B)

Fig. 1 XRD pattern of (C₁₂H₂₅NH₃)₂SnL (A) and illustration of dodecylamine supported layered tin iodide (B)

长的烷烃链进行插层自组装形成时,烷基链间有交 叉重叠区,这种重叠加强有机碳链间的弱相互作用 力,进而使其自组装成如图 1B 所示的无机 - 有机 -无机层状结构。

2.4 DSC 检测结果

样品的 DSC 曲线显示了 2 个相转变峰, 分别在 17℃和 75℃(图 2)。其中 75℃附近的宽峰(温程: 60~90℃)为一个很明显的吸热相变峰, 而 17℃(温 程:10~20℃)的吸热峰较弱, 但在 Raman 光谱图中 可以看到在 17℃附近有明显的谱图变化。当温度高 于 110℃时, TGA 检测结果表明材料发生了分解。



Fig. 2 DSC of $(C_{12}H_{25}NH_3)_2SnL$

2.5 变温 Raman 光谱表征结果

图 3 为 (C₁₂H₂₅NH₃) ₂SnI₄ 在 2500 ~ 3000cm⁻¹ 波 数范围内, - 35 ~ 15℃温度范围内的变温 Raman 光 诸图。图中 2500 ~ 3000cm⁻¹ 波数范围内代表 CH 的 伸展振动。各个峰的归属分别为: 2850cm⁻¹ 是 -CH₂-的对称伸展振动峰, 2880cm⁻¹ 是 -CH₂- 的不对称伸 展振动峰。I₂₈₅₀ / I₂₈₈₀ 反映了有机层中长的烷基碳链 振动的有序程度^[12], 2930cm⁻¹ 是 CH₃- 的对称伸展 振动峰, 2962cm⁻¹ 则是 CH₃- 的反对称伸展振动 峰^[13]。从图中可以看出 I₂₈₅₀ / I₂₈₈₀ 比值随温度的升 高而逐渐增大,这一结果表明碳链振动有序性提高, 链间的弱作用力(范德华力、氢键作用力等)有所增 强,链间包裹重叠程度增大,有机层中烷基链的运动 从无序变到有序, Raman 谱图中的相变温度范围和 DSC 检测到的小吸热峰的温程(温程: 10~20℃)大





Fig. 3 Raman spectra of (C12H25NH3)2SnL4 at different temperatures

致吻合,故我们认为: DSC 检测结果中的在较低温度 范围内的吸热相变峰代表了有机层中烷基链的从无 序到有序的相转变温度。此外,当温度继续升高超过 50℃后,2800~3000cm⁻¹的一系列峰的整体强度明 显下降,以致在 Raman 光谱图中无法很好的观测比 较,但是傅立叶变换-红外吸收光谱的检测结果弥 补了这一不足(具体结果将在后面加以展示)。

由于材料的层状结构,有机长烷基链阳离子与 无机晶格中的碘阴离子存在离子作用力,上面是通 过 Raman 光谱观测到有机层中带正电的烷基链从 无序到有序的变化情况,同样,在类似的温度范围 内,也观测到了在无机晶格中振动方式(或是晶格振 动取向)的变化。

对于无机晶格层, 主要是 SnL²⁻的类正八面体 晶格、有机阳离子是通过插入晶格层间的间层、与 I⁻作用,导致材料宏观上为电中性。前人的研究工作 证明[10,18]: SnI2 的晶体结构较特殊,属于具有层状结 构特征的单斜晶系、晶格重复单元中 I-分布在3个 不等价位点(图 4A 中浅色原子 1, 2, 3), 在重复单元 中,有1/3的Sn²⁺与6个I⁻键合形成较规整的正八 面体结构(图 4A 中 Sn·),其余的与5个 I-组成变形 的截面为三角形的棱柱结构 (图 4A 中 Sn)。对 SnI2 进行室温 Raman 光谱表征可以看到: 在 50~ 250cm⁻¹范围内主要存在三个振动散射峰,分别为 169cm⁻¹, 145cm⁻¹, 111cm⁻¹(图 4B)。峰的归属为: 169cm⁻¹主要反映三维正八面体晶格的振动, 145 cm⁻¹主要反映二维四方晶面的振动、111cm⁻¹主要 反映晶格中一维的 Sn-I 键的振动, 表明其键的强 弱[13,15]。

从产物 (C₁₂H₂₃NH₃) ₂SnI₄ 的变温 Raman 光谱表 征图 (图 5) 中我们可以看到在 - 105 ~ 105 ℃ 温度范 围内, 169 cm⁻¹ 和 145 cm⁻¹ 两个峰的峰形与峰位置 变化非常明显:强度最大的 169 cm⁻¹ 峰随温度的升 高而下降 (甚至消失),与此同时,起初不明显的 145 cm⁻¹ 峰的强度相对升高并明显的显现出来。故 我们认为,在较低温度时(-15 ℃)晶格三维振动明 显,材料具有三维结构特性,当温度升高(15 ℃),晶 格振动方式发生了变化,145 cm⁻¹ 峰相对 169 cm⁻¹ 而成为晶格中主要的振动方式,即无机晶格层为二 维的振动。结合前面 2800 ~ 3000 cm⁻¹ 范围内 Raman 表征结果,可以合理地推论:DSC 检测结果中的在较 低温度范围内的吸热相变峰表明了有机层中烷基链

第19卷



图 4 SnI2 晶胞结构(A)及其拉曼光谱表征(B) Fig. 4 Crystal cell structure (A) and Raman spectrum (B) of SnI₂



图 5 (C12H25NH3)2SnI4 变温拉曼光谱图

Fig. 5 Raman spectra of (C12H25NH3)2SnL4 at different temperatures

的运动是从无序到有序, 有机长链运动有序性的提 高削弱了无机层之间的作用,表现为无机层的拉曼 振动方式从三维(169cm⁻¹)振动变为二维(145cm⁻¹) 振动。

此外、我们从图 5 中还可以观测到在 45~ 105℃温度范围内, 散射峰没有明显的位移, 但是峰 强略有改变,结合 DSC 检测结果,我们认为 75℃(温 程:60~90℃)的吸热相变峰主要表征了有机层中烷 基碳链运动有序度的变化、而无机晶格层在这个温 度附近没有明显的维数上的相转变。这一点可以从 下面的变温红外吸收光谱中得到进一步辅助证明。 2.6 变温 IR 表征结果

(C12H25NH3)2SnL 的变温红外光谱表征图(图 6) 中、测试的变温范围为 30~100℃。峰的归属为: 3062cm⁻¹ 是 -NH₃⁺的伸缩振动, 2918cm⁻¹ 为 -CH₂-的不对称伸缩振动, 2850cm⁻¹ 为 -CH₂- 的对称伸缩 振动, 其中, I2918/ I2850 反映了有机层中长的烷基碳 链运动的有序程度[14,16,17,20]。在 60~90℃温度范围 内, 12918/12850 比值增加(图7),70℃左右增大幅度最 大, 说明烷基链的运动在这个温度区间相对从有序 变为无序。此外、3062cm⁻¹ 吸收峰在 60~90℃ 这个 温度区间逐渐变弱甚至消失,这可能是由于有机-无机结合层界面间发生了质子转移所导致的。结合 DSC 检测结果(60~90℃ 温程范围内, 材料存在一个 峰值在 70℃ 左右相变吸热峰), 我们认为, 变温红外 检测结果基本与 DSC 相吻合。辅助证明了:在 60~ 90℃范围内,材料有机层发生了相转变,70℃左右变 化最为显著。这一相变主要是烷基链运动再次变得 相对无序(12918/12850比值增加),以及有机无机结合



刘

图 6 (C₁₂H₂₅NH₃)₂SnL₄ 的变温红外光谱







Fig. 7 I2918 / I2850 of (C12H25NH3)2SnI4 at different temperatures

层的界面发生了质子转移等变化(-NH₃*的伸缩振 动吸收峰 3062cm⁻¹ 消失)。

3 结 论

合成了具有钙钛矿结构的有机 - 无机复合层状 半导体材料,(C₁2H₂₅NH₃)2SnL。检测结果表明其电 导率为 1.5×10⁻³S・cm⁻¹,是良好的半导体材料。 XRD 结果表明了它具有层状结构,其层间距为 2.14nm,而理论计算的 C₁2H₂₅NH₂ 链长为 1.44nm, 这说明插层的烷基链之间有一定的链交叉。通过示 差扫描量热法,变温拉曼光谱和变温红外光谱对其 层状微观结构随温度变化情况做了进一步研究,发 现在室温附近存在两个比较明显的影响材料微观结 构的相转变温度。

参考文献

- [1] NI Xing(倪 行), WU Yong(吴 勇), BAO Jian-Chen(包 建春) Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Univ.), 1996, 17(12), 1918.
- [2] FANG Liang(方 亮), ZHANG Hui(张 辉), WU Bo-Lin (吴伯麟) Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Univ.), 2000, 21(11), 1639.
- [3] Kagan C. R., Mitzi D. B., Dimitrakopoulos C. D. Science, 1999, 286 (5441), 945.
- [4] Mitzi D. B., Chondroudis K., Kagan C. R. Inorg. Chem., 1999, 38, 6246.
- [5] Era M., Miyake K., Yoshida Y. Thin Solid Films, 2001, 393, 24.
- [6] Dimitrakopoulos C. D., Furman B., Graham T. Synth. Met., 1998, 92, 47.
- [7] Era M., Oka S. Thin Solid Films, 2000, 376, 232.
- [8] Bao Z., Dodabalapur A., Lovinger A. J. Appl. Phys. Lett., 1996, 69(26), 4108.
- [9] Brown A. R., Jarrett C. P., Leeuw D. M. Synth. Met., 1997, 88(1), 37.
- [10]Greenwood N. N. Chemistry of The Elements, Pergamon Press: Oxford, 1984, p436.
- [11] Maalej A., Abid Y., Kallel A. Ann. Chim. Sci. Mat., 1998, 23, 241.
- [12] Lu X. C., Zhang Z. Q., Liang Y. Q. Langmuir, 1997, 13, 533.
- [13] Nakamoto K. (中本一雄), Translated by HUANG De-Ru (黄德如), WANG Ren-Qiing(汪仁庆) Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Third

第19卷

Edition(无机和配位化合物的红外和拉曼光谱,第三版),	[17]Lu X. C., Zhang Z. Q., Liang Y. Q. Langmuir, 2002, 18,
Beijing: Chemical Industry Press, 1986, p142.	575.
[14]NING Yong-Cheng(宁永成) The Structural Identification of Organic Compounds and Organic Spectroscopy(有机化合物	[18] Ravindran P., Delin A., Johasson B. Physical Review. B, 1997, 56(11), 6851.
结构鉴定与有机波谱学),Beijing: Science Press, 2000.	[19] Ben Ghozlen M. H., Daoud A., Mlik Y. J. Raman Spec-
[15] Ross S. D. Inorganic Infrared and Raman Spectra, McGraw-	trosc., 1985, 16(4), 219.
Hill Book Co. Ltd.: Lodon, 1972, p204.	[20] Jiang C. Y., He W. J., Huang J. G. Mater. Chem. Phys.,
[16] Lu X. C., Zhang Z. Q., Liang Y. Q. Langmuir, 1996, 12,	2000, 62, 236.
5501.	

无机化

坐 堂

报

· 1190 ·

Dodecylamine Supported Layered Tin Iodide as Semiconductor

LIU Zhan SHI Gao-Quan^{*} CHEN Feng-En MA Ming-Ming (Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084)

A novel hybrid semiconductor, $(C_{12}H_{25}NH_3)_2SnI_4$ with layered organic-inorganic perovskite structure, was chemically synthesized. Its conductivity was measured to be $5 \times 10^{-3}S \cdot cm^{-1}$. The results of XRD showed its structural feature was high interdigitation of alkyl chains at organic layers. The temperature dependence of the structure of the hybrid semiconductor has been studied by DSC, microscopic Raman and FT-infrared spectroscopies.

Keywords: organic-inorganic hybrid layered semiconductor perovskite Raman tin (II) iodide phase transition