

第二章

實驗

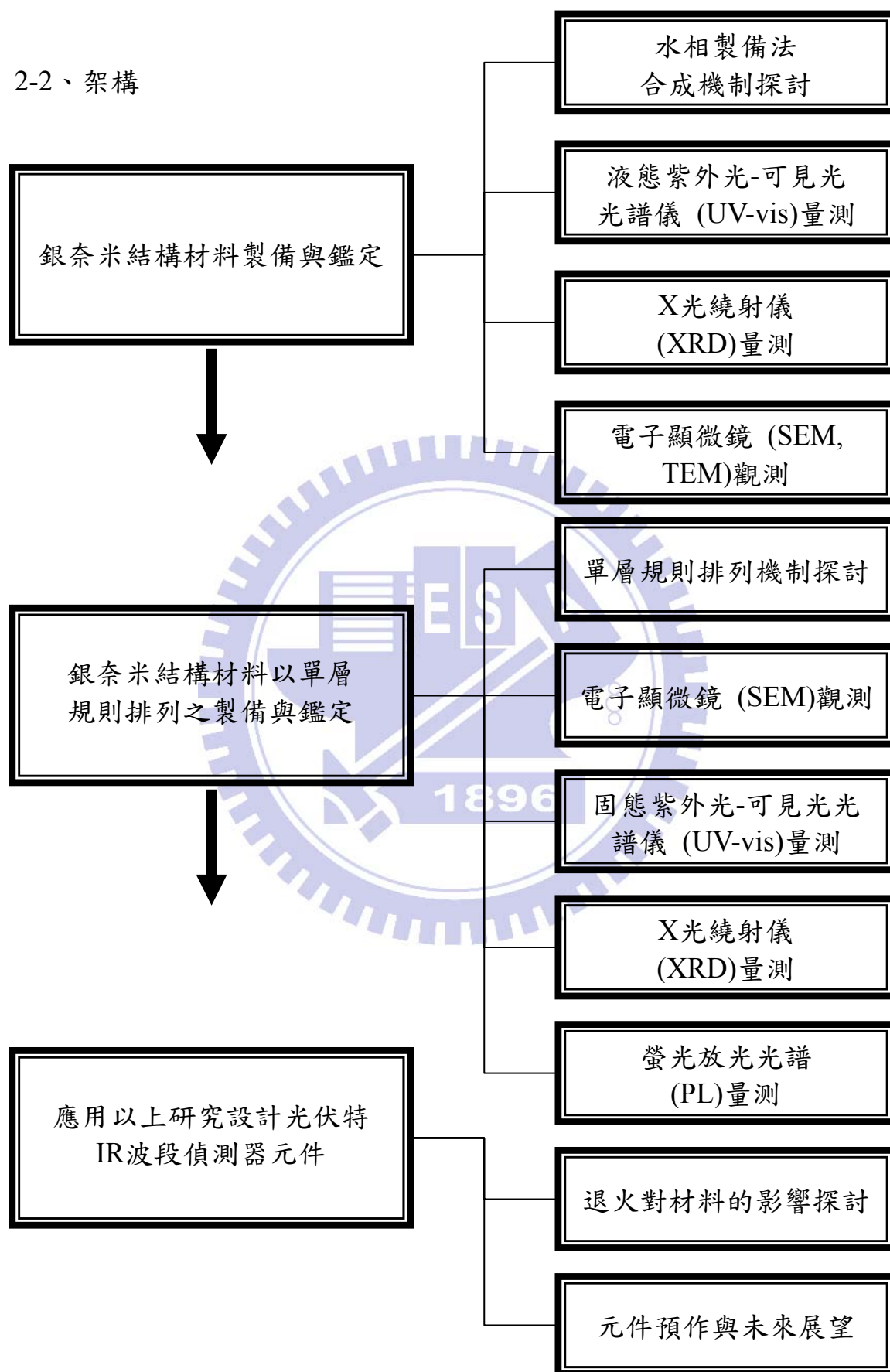
2-1、動機

局域表面電漿共振原理造就金屬奈米材料具有轉換光能的物理特性，在多方面具有應用的價值。針對本實驗室的研究方向，期待開發局域表面電漿共振材料，在對環境友善的水溶液下，經由改變合成參數，將共振波長從原本文獻中提到的可見光範圍，延伸至紅外光。

接著嘗試將奈米結構的材料做規則的排列，觀察排列結果並探討其是否能有效的將表面電漿共振所產生之能量，成功的轉移至有機導電高分子材料。最後針對光伏特偵測器元件或是光伏特太陽能電池元件結構做一設計，觀察其結果。

故本研究針對銀奈米結構材料的合成製備、特性研究，以及材料排列製備方式、退火性質等作設計與量測。最後針對光伏特偵測器元件的結構作進一步的元件設計。

2-2、架構



2-3、藥品

1. Silver nitrate (AgNO_3)

分子式： AgNO_3 分子量：168.89

純度：99.9% 製造商：SHOWA

2. L-ascorbic acid

分子式： $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 分子量：176.12

純度： $\geq 99.0\%$ 製造商：J. T. Baker

3. sodium borohydride (NaBH_4)

分子式： NaBH_4 分子量：37.83

純度：99% 製造商：Sigma- Aldrich

4. sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate (NaAOT)

分子式： $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{NaO}_7\text{S}$ 分子量：476.64

純度：99% 製造商：Sigma- Aldrich

5. 4-aminobenzo-15-crown-5 hydrochloride

分子式： $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{ClNO}_5$ 分子量：319.78

純度：99% 製造商：Sigma- Aldrich

6. poly(3-hexylthiophene) (P3HT)

分子式： $(\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{S})_n$ 分子量：35000

熔點： 238°C 製造商：Rieke Metals

7. [6,6]-phenyl- C_{61} -butyric acid methyl ester (PCBM)

分子式： $\text{C}_{72}\text{H}_{14}\text{O}_2$ 分子量：910.88

純度：99.5%

製造商：Nano-C



2-4、儀器

1. 穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM)

製造商：JEOL

型號：2100FX Alignment

工作電壓：200kV

Camera length：80cm

功能簡介：穿透式電子顯微鏡是利用高電壓的電子束，經過電磁線圈的聚焦，穿透被觀察的樣品，電子束經過樣品時，受到樣品原子的影響，而顯示出原子排列的影像。可觀察於樣品表面下深層的原子的排列，及極小的獨立樣品。

2. X 光繞射儀 (X-ray Diffractometer, XRD)

製造商：Rigaku

型號：RU-H3R

工作電壓：60kV

電流：300mA

繞射角度 (2 theta)：30-80deg 靶材：銅靶 (Cu-K_α , $\lambda=1.54056\text{\AA}$)

功能簡介：以銅靶產生 K_α 之 X 光照射樣品，具有結晶結構的樣品會對 X 光進行繞射，在特定角度產生訊號，藉由這些訊號鑑定結晶結構。

3. 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM)

製造商：JEOL

型號：JSM-6500F

加速電壓：15keV

工作距離：10mm~8mm

功能簡介：利用電子束撞擊試片表面，試片表面材料吸收此能量激發出二次電子，蒐集這些二次電子轉譯成表面影像。

4. 紫外光-可見光光譜儀 (Ultraviolet-visible Spectroscopy, UV-vis)

製造商：Hitachi

型號：U-4100 spectrophotometer

功能簡介：用以了解固態或液態樣品對紫外光、可見光以及紅外光的吸收波長範圍及吸收強度。

5. 原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope, AFM)

製造商：Di Digital Instruments

型號：Nano Scope E

分析條件：Contact Mode AFM

功能簡介：利用探針來掃描樣品表面，當探針極靠近樣品表面時，探針與表面之間會產生作用力，稱之為原子力，其分為吸引力和排斥力兩種。在樣品表面越高的地方，探針與樣品間會產生越大的排斥力，而越低的地方產生越大的吸引力，若將探針與樣品間的力設為一固定值，則控制探針隨樣品表面起伏而上下起伏，以維持固定的力，即可掃描出樣品表面的形貌。

6. 螢光放光光譜 (Photoluminescence, PL)

製造商：Hitachi

型號：F-4500

功能簡介：材質表面原子從激發源吸收能量，轉換能量將原子激發到激態之能量，再經由放射光子方式釋出。

7. 模擬太陽光源

製造商：New Port

型號：66902 Oriel 150W Xenon lamp

solar simulator

功能簡介：運用氙氣燈搭配透鏡模擬出強度為AM1.5， $100\text{W}/\text{cm}^2$ 均勻且穩定的光源。

8. 電性分析儀

製造商：Keithley

型號：Model 236

功能簡介：此為一電壓源，靈敏度為 10fA ， $10\mu\text{V}$ ，做為偵測電壓和電流的儀器。

2-5、方法

2-5.1、銀奈米結構材料製備與純化

1. AgNO_3 水溶液 3.125ml，0.02M 與 NaAOT 水溶液 6.25ml，0.02M 加入 500ml 圓底瓶。加入二次去離子水至 250ml，使 AgNO_3 濃度為 $2.5 \times 10^{-4} \text{M}$ ，NaAOT 濃度為 $5.0 \times 10^{-4} \text{M}$ 。室溫下以磁石攪拌 10 分鐘達到混合均勻。
2. Citrate acid 水溶液 0.75ml，0.10M 與 L-ascorbic acid 水溶液 0.625ml，0.10M 加入前述之圓底瓶，室溫下以磁石強力的攪拌 10 分鐘。
3. NaBH_4 水溶液 0.05ml，0.002M 快速的加入上述混合溶液，室溫下攪拌 30 秒，接著在室溫下靜置 20 分鐘。
4. 利用高速離心機純化，轉速 3000rpm，五分鐘，去除上層液體，取下層沉澱物，可重複離心兩次達到較高的純化效果。
5. 將離心完之沉澱物加入 10ml 二次去離子水，銀奈米結構材料之懸浮液製備完成。將之置於樣品瓶，可穩定保存長時間。
6. 欲分離銀奈米結構材料之薄片與小粒子結構，可藉由離心轉速至 6000rpm，五分鐘來大量減少小粒子的存在。

2-5.2、銀奈米結構材料以單層規則排列之製備

1. 將銀奈米結構材料之懸浮液 1ml 與 *n*-Hexane 1ml 加入樣品瓶。此時將 4-aminobenzo-15-crown-5 hydrochloride 水溶液 0.5ml， 10^{-3} M 加入，室溫下超音波震盪 5 分鐘，溶液由原本的分層狀態變成微乳液狀態。
2. 將上述溶液至於培養皿，於培養皿底部放至將沉積銀奈米結構材料的基材，室溫下靜置 3 小時。
3. 將培養皿加熱至 35°C ，使溶液揮發至乾燥即可。
4. 欲製作 PL 量測試片，即運用步驟 1 到 3 製備出銀奈米薄層後，運用 Spin-coating 的方式 500rpm/1min 的條件，將導電高分子 P3HT 濃度 15mg/1ml 旋轉塗布於其上。

2-5.3、光電元件之製備與量測

1. 將預先經過蝕刻圖形化的 ITO 導電玻璃，使用 ITO 清潔劑超因波震盪 30 分鐘，取出以水清洗。
2. 再放入超因波震盪器，依序以甲醇、丙酮、異丙醇各洗 30 分鐘後，以高純度氮氣吹乾清潔。
3. 以介面侷限法 (interfacial entrapment)將銀奈米薄片規則排列於 ITO 導電玻璃上。
4. 用 500rpm 的轉速旋轉塗布 P3HT/PCBM 有機感光層。
5. 熱蒸鍍 100nm 金屬鋁電極。將圖形化之遮罩 (mask)覆蓋於 P3HT/PCBM 有機感光層上。當蒸鍍機內真空值達 2×10^{-6} torr 以下，開啟熱電阻加熱電源，將至於烏舟上的鋁錠加熱到開始蒸發一小段時間後，打開擋版開始蒸鍍，當石英震盪測厚儀測量蒸鍍厚度達 100nm 後關閉擋版。
6. 熱蒸鍍完成後冷卻至室溫，破真空，取出進行量測。
7. 元件量測使用 Oriell150W 太陽光模擬器，配合 AM1.5G 之慮光鏡，調整量測基座與光源間之距離，使其入射光功率達 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ ，準備進行照光時之 I-V 特性曲線量測。

第三章

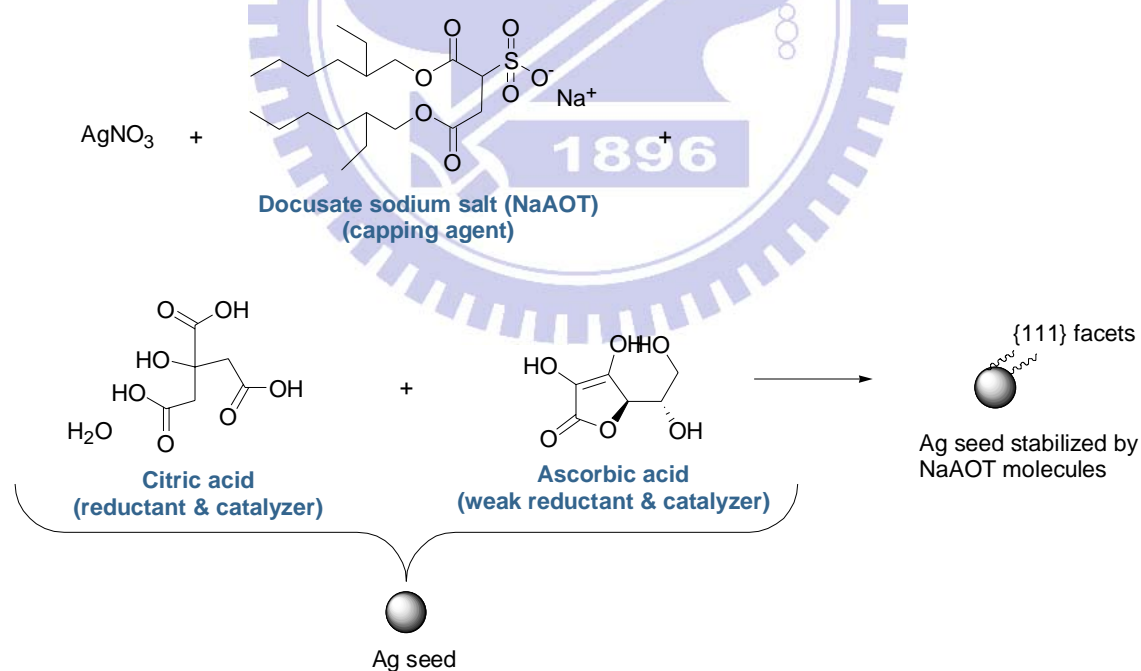
結果討論

3-1、銀奈米結構合成機制探討

本實驗所使用的水溶液合成法具有在室溫下，高效率反應，奈米結構材料尺寸分布小的優點，實際操作時所需成本很低，反應條件也不會很嚴苛，在奈米材料的合成中，是很成功的實驗設計。而深入探討其中的反應機制，也充滿了化學反應的奧妙。以下我們就來討論其中的反應機制與控制變因。

I. Preparation of the silver seeds

Capping & Reduction :

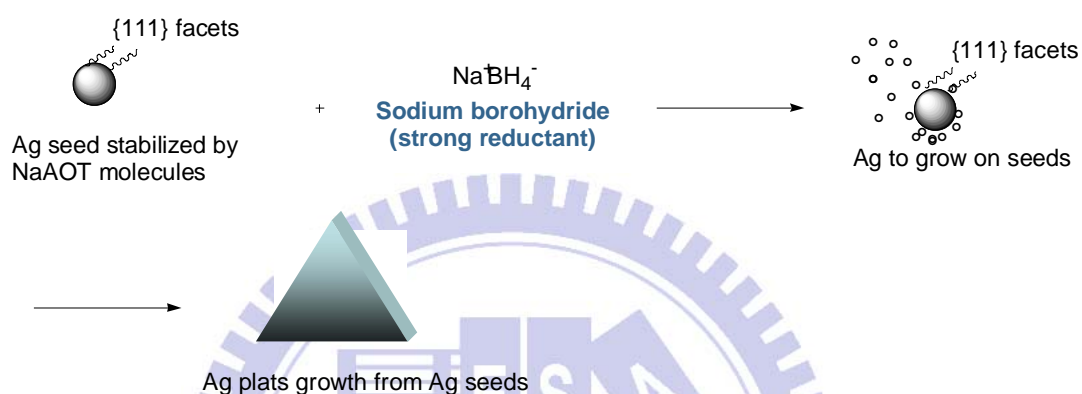


首先，我們進行奈米銀粒子的製備，以作為成長成奈米銀薄片的種子。在此步驟中 NaAOT 扮演了很重要的腳色，它主要的作用是將

還原出來的銀奈米種子的{111}高活性面保護起來，使銀奈米種子在成長成薄片的步驟不會在{111}成長，而選擇在其他的晶面成長，此為形成三角形薄片的主要原因。

II. Growth of silver nanoplates from the seed solution.

Reduction:



接著，在成長三角薄片的步驟，我們選用強還原劑 NaBH_4 快速的加入反應中，用以達到很小且很多的銀粒子核。配合 citric acid 與 L-ascorbic acid 提供的還原效應，銀奈米種子將慢慢的成長，變成銀奈米薄片。

近幾年來金屬奈米結構的合成機制有許多科學家投入研究 [17-21]，例如 R. Ferrandow 團隊認為銀奈米結構的表面能量 (surface energies) 是影響其成長成八面體 (octahedral) 結構的主要原因 [44]。然而除此之外，某些外在的影響因素亦會改變其表面能，所以考慮金屬表面與靠近其表面的分子之間的交互作用力 (interaction potential energy) 是決定金屬奈米形狀結構的關鍵。M. A. El-Sayed 團隊在調控白金奈米結構形狀的研究中，歸納了兩個主要影響非等向性 (anisotropic) 奈米結構的形成原因：奈米粒子不同的面的成長速度，以及奈米粒子

成長對抗覆蓋效應 (capping action)對於特定面的安定作用[45]。

Q. H. Zeng 團隊針對這個領域做了更量化的研究[46]，針對銀原子表面與 NaAOT 分子之間的交互能量，利用分子動力學 (molecular dynamics)模擬來探討。對於每個銀結晶面，如(111)、(110)、(100)，進行模擬。結果發現，運用以下的計算方程式： $\Delta U_{\text{int}} = U_{A-B} - U_A - U_B$ ， U_{A-B} 、 U_A 、 U_B 分別是銀表面與 NaAOT (A-B)的 potential energy、單獨銀表面的 potential energy，以及單獨 NaAOT 的表面的 potential energy。不同銀結晶面與 NaAOT (A-B)的 interaction potential energies 經過計算出來的相對數值為：Ag{111}-460.1 kcal mol⁻¹，Ag{110}-323.4 kcal mol⁻¹，Ag{100}-249.9 kcal mol⁻¹。依照理論，越低的 interaction potential energies 對於系統來講是越穩定的。由上述實驗得知 Ag{111}-NaAOT 有最低的 interaction potential energies，故也是三者中最穩定存在的。這代表著有更多的 NaAOT 分子將會與 Ag{111}作鍵結，這個現象將會使得 Ag{111}被保護起來，而其他的面優先做成長。而以上所描述的研究成果及理論，也就是如今我們可以利用不同的製備方式，達到改變金屬奈米結構有各式各樣的形狀的主要原因。

3-2、銀奈米結構材料特性鑑定

經由實驗我們發現，上述實驗藉由改變 NaAOT 的量、NaAOT 的反應時間、citric acid 的量、成長時間 (age time) 的長短等因素，可以決定銀奈米薄片的共振波長，以下我們就來一一探討。圖 3-2-1 為改變 NaAOT 的量所得到的銀奈米薄片共振波長之 UV-vis 圖，而圖 3-2-2 為運用 SEM 觀察改變 NaAOT 的量所得到的銀奈米薄片形貌。我們發現增加 NaAOT 的量會使產生的銀奈米薄片吸收波長藍移。推測是增加過多的 capping agent 會阻礙銀奈米薄片的成長，銀三角薄片的成長受阻也同時影響到共振波長無法延伸到較長的部份。

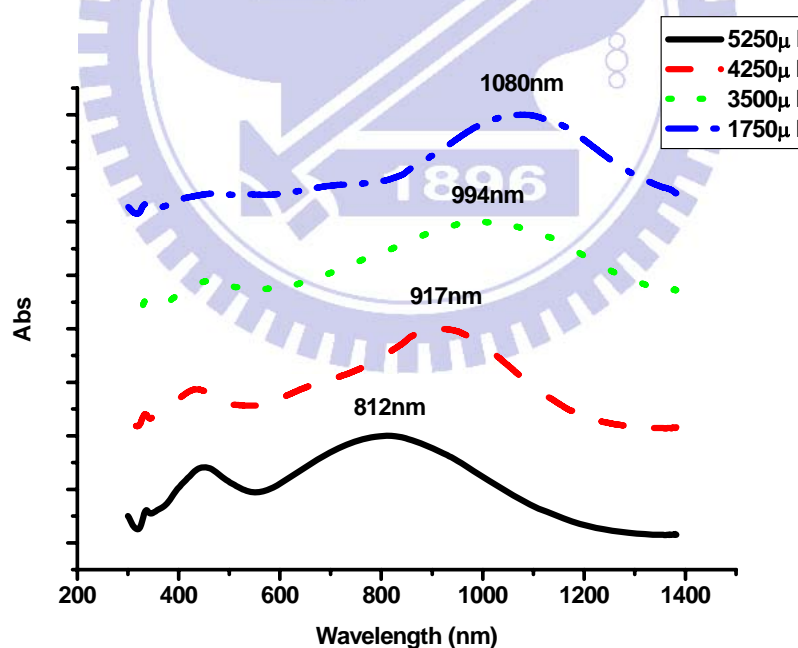


圖 3-2-1 銀奈米薄片之液態紫外光-可見光光譜儀 (UV-vis) 測量圖，分別為加入不同量 NaAOT 使吸收波長改變。

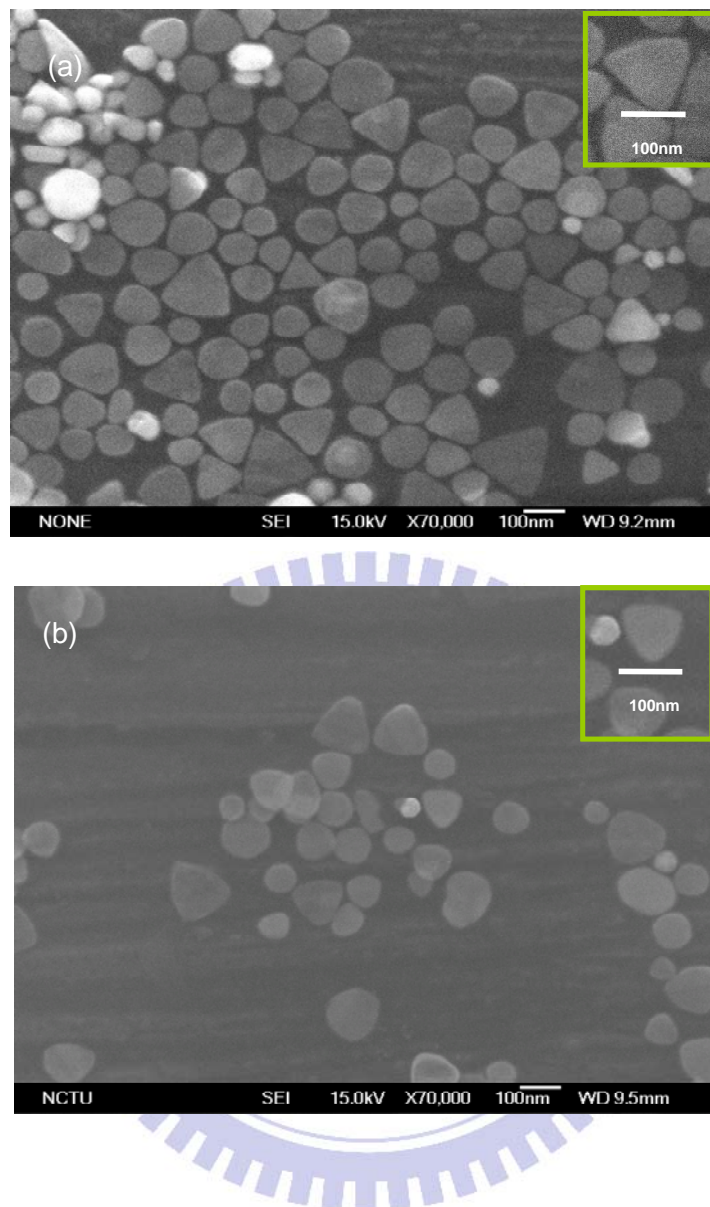


圖3-2-2 為運用SEM觀察改變NaAOT的量所得到的銀奈米薄片形貌。(a) 1750 μ l NaAOT (b) 3500 μ l NaAOT。

接著，考慮NaAOT反應時間的變因，原因是在此反應中NaAOT扮演著capping agent此至關重要的腳色。我們觀察不同NaAOT的反應時間是否影響到銀奈米薄片的成長。圖3-2-3為改變NaAOT的反應時間所得到的銀奈米薄片共振波長之UV-vis圖，而圖3-2-4為運用SEM觀察改變NaAOT的量所得到的銀奈米薄片形貌。

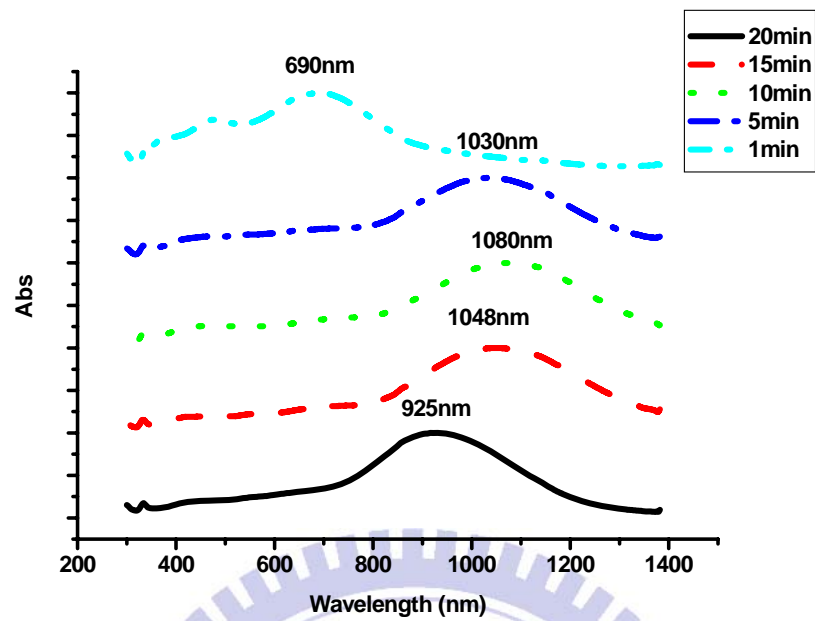
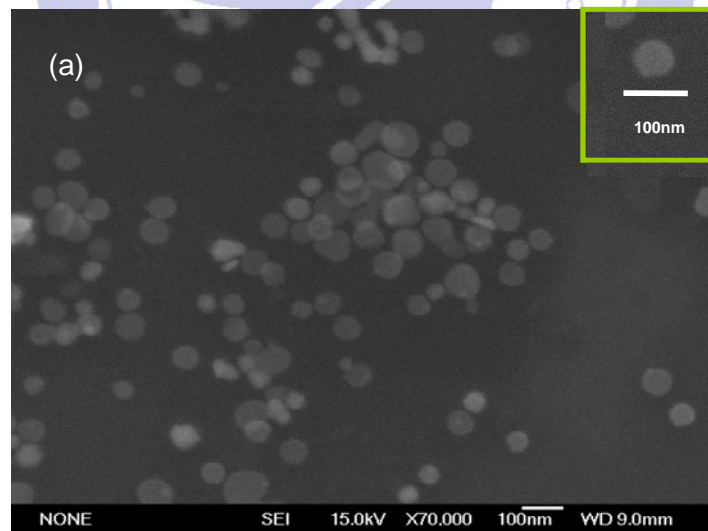


圖3-2-3 銀奈米薄片之液態紫外光-可見光光譜儀 (UV-vis)測量圖，分別為改變NaAOT的反應時間，使吸收波長改變。



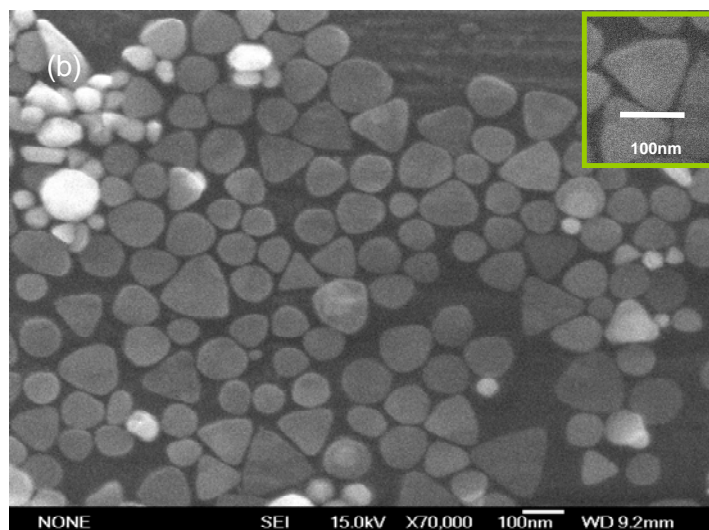


圖3-2-4 為運用SEM觀察改變NaAOT的反應時間所得到的銀奈米薄片形貌。(a) 1min (b) 10 min。

我們發現 NaAOT 的反應時間會明顯的影響銀奈米薄片吸收波長。推測是反應時間過久的情況下 capping agent 吸附到銀奈米種子的量太多會阻礙銀奈米薄片的成長，而反應時間不足時，capping agent 吸附的量不足，銀奈米種子易於成長變成小圓盤，也同時影響到共振波長無法延伸到較長的部份。

再來，我們探討citric acid的量，對於銀奈米薄片吸收波長的影響。圖3-2-5 為改變citric acid的量所得到的銀奈米薄片共振波長之 UV-vis 圖，而圖3-2-6 為運用SEM觀察改citric acid的量所得到的銀奈米薄片形貌。我們可以發現，citric acid的增加會使銀奈米薄片的吸收波長紅移。藉由SEM的觀察，銀奈米薄片的形狀由原本的三角形為主，隨著波長的紅移，變成以圓形薄片為主的情況。

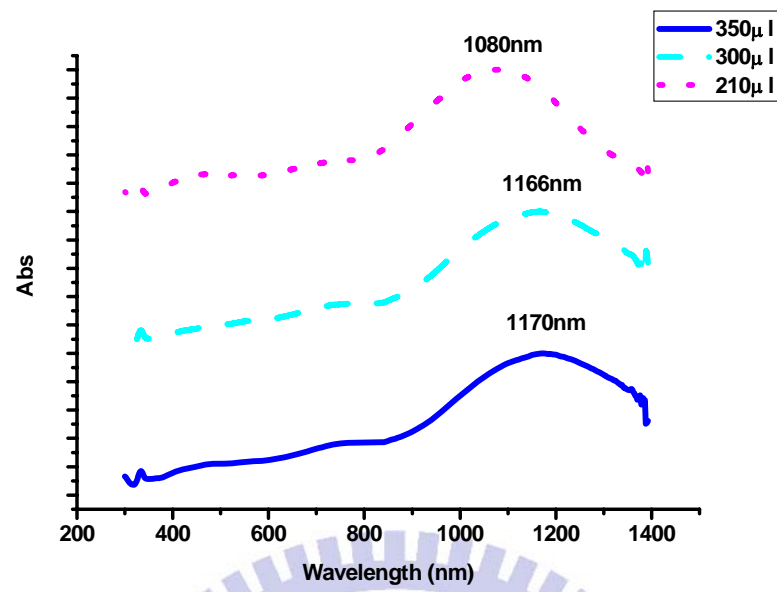
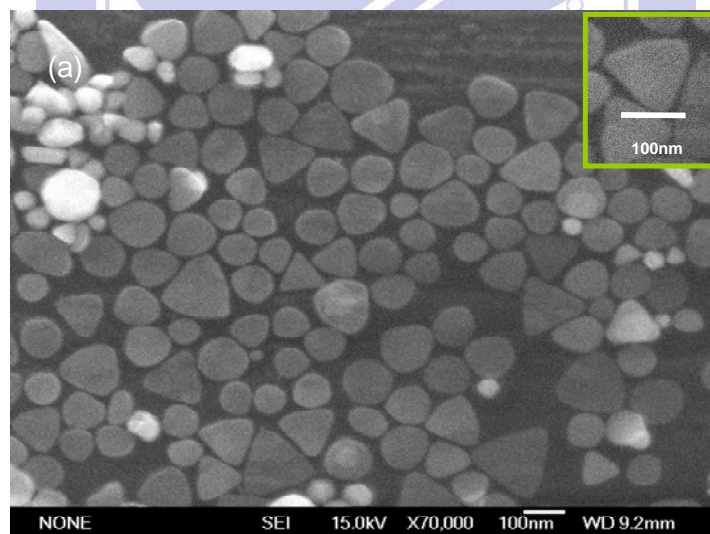


圖3-2-5 為銀奈米薄片之液態紫外光-可見光光譜儀 (UV-vis)測量圖，分別為改變citric acid的量使吸收波長改變。



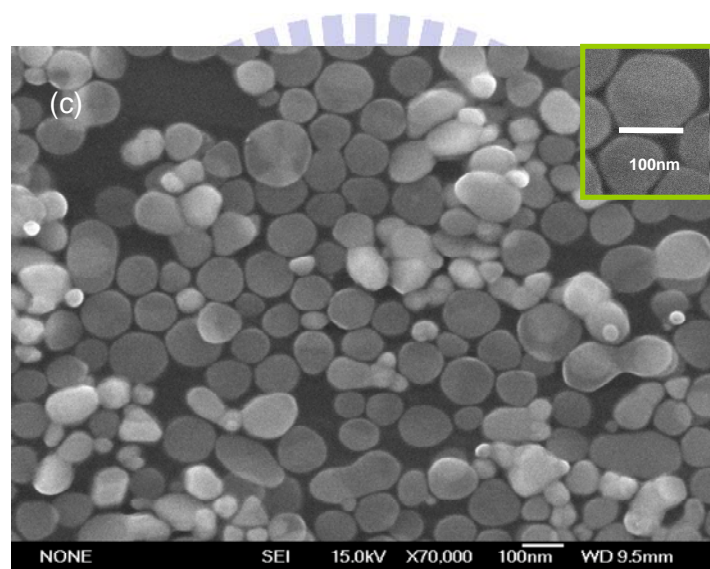
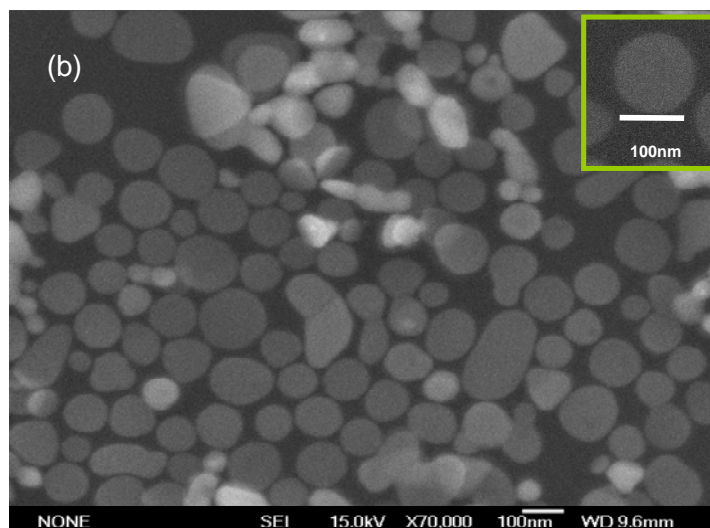


圖3-2-6 為運用SEM觀察改變citric acid的反應時間所得到的銀奈米薄片形貌。(a) 350 μ l citric acid (b) 300 μ l citric acid (c) 210 μ l citric acid。

在不同文獻中[20,21]，皆有提到citric acid 在反應中扮演的腳色，而其觀點未必相同。部份文獻認為citric acid所扮演的腳色是單純的還原劑[20]，部份文獻則認為，citric acid具有喜歡親近銀奈米種子{111}面的特性，作為capping agent的腳色。因此我們試圖增加citric acid在反

應中的量，觀察是否影響奈米結構的成長。由結果發現，citric acid似乎的確具有保護{111}面的功能，進而更減低在{111}面奈米結構成長，並且我們也藉由以上的變因調控，突破文獻所能用水相法合成出的銀奈米薄片波長由899nm[20]延伸至1400nm的吸收波長，並且觀察到其結構由原本的三角形薄面，在較長波長時會慢慢變成趨向六角形的結構。

最後我們探討age time對實驗的影響。age time主要是讓銀種子成長成奈米薄片的步驟，調控不同的age time，我們發現會有不同UV吸收光譜結果。如圖3-2-7 為改變age time的長短所得到的銀奈米薄片共振波長之UV-vis圖，而圖3-2-8 為運用TEM觀察改變age time的長短所得到的銀奈米薄片形貌。

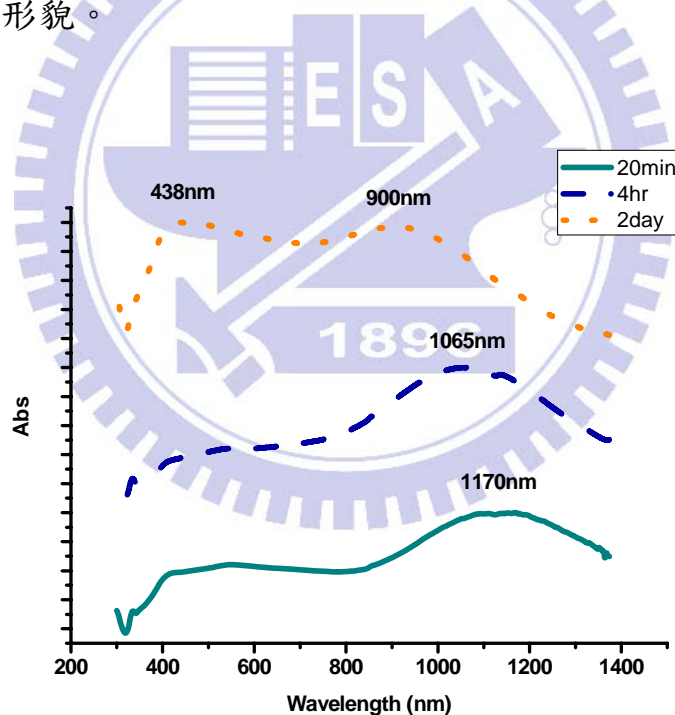


圖3-2-7 銀奈米薄片之液態紫外光-可見光光譜儀 (UV-vis)測量圖，分別為同一試片，經過age time20分鐘、4小時、兩天的結果。

由 UV 圖發現，age 時間 20min 時，在 1170nm 有最長波長的吸收。

而增加 age time 吸收波長會漸漸藍移。且在 400-600nm 左右的吸收波長相對比例也會隨著 age 時間增加而提高。表示 age 時間的增加，會讓反應繼續進行，改變反應中的奈米結構，進而影響吸收波長的變化。若想要停止反應，我們可以藉由高速離心機純化，轉速 3000rpm，五分鐘，去除上層液體，達到將反應中的還原劑、催化劑等物質去除。取下層沉澱物，重複離心兩次達到較高的純化效果。如此即可保持材料的吸收特性。

為探討在改變 age time 的過程中，奈米結構有什麼樣的改變，我們可藉由 TEM 的觀測來了解。圖 3-2-8 (a) 為 age 20 min，圖 3-2-8 (b) 是 age 2 days。我們可以觀察到在 age 20 分鐘時，大部份的產物是具有尖角的薄片，大小主要分布在 100nm~200nm 大小範圍。可以發現薄片的厚度很薄，重疊的薄片可以看到相疊的邊。然而經過兩天後，我們從 TEM 可以看到三角形的角變鈍了，且出現了顆粒狀的結構，這可以解釋為什麼表面電漿共振波藍移了。因為在三角形薄片成長時間提高後，成長持續進行，使原本非等項性的三角形薄片慢慢的在原本成長較緩慢的晶面也開始成長，形成顆粒狀，使其電子共振波長漸漸失去三角形薄片的特性，增加短波長範圍的共振峰。

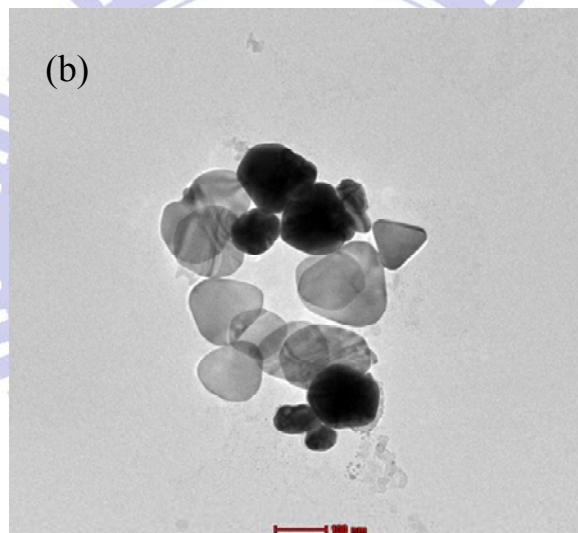
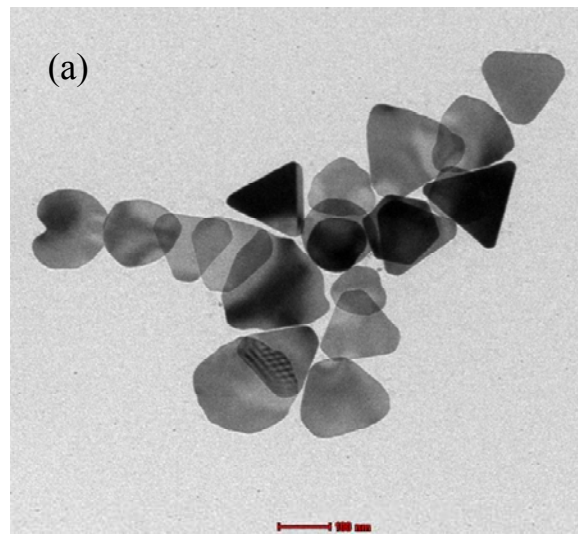
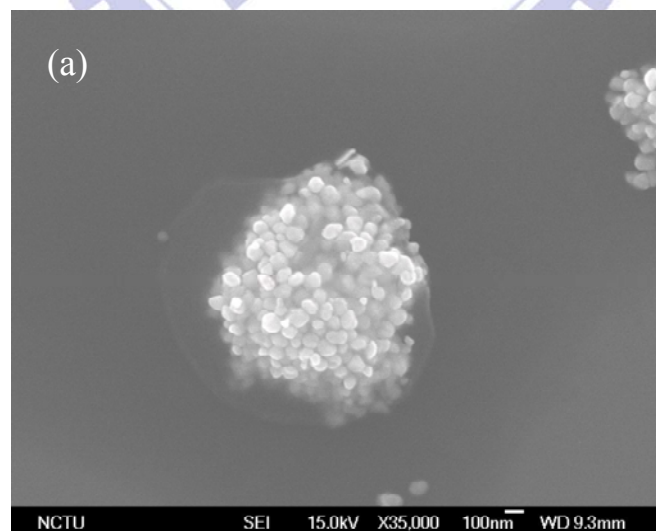


圖 3-2-8 銀奈米薄片之穿透式電子顯微鏡 (TEM)影像圖，探討 age Time 對於奈米結構的影響 (a)為 age 20 min 的銀奈米結構 (b)是 age 2 days 的銀奈米結構。

在我們的產物中，主要為銀奈米薄片的結構，其次還有產生微小的銀奈米顆粒。我們發現可以藉由將溶液靜置一天後，利用提高離心轉速至 6000rpm/5min 來分離小粒子與薄片結構。其主要原理是因為小

粒子與奈米薄片分散性很高的特性不同，它會有自我聚集起來的現象產生，見圖 3-2-9 我們藉由 SEM 的觀測發現這個有趣的現象。因此可藉由離心的方式，使聚集起來的小粒子沉於底部，而奈米銀薄片分布於上層液中。

探究此一現象的成因可以幫助我們在未來的奈米粒子合成中，有效的達到分離純化的成果。在膠體科學 (colloidal science) 領域的研究與理論中提到，粒子與粒子之間以及粒子與外在介質之間，分別都存在著吸引力與排斥力，而吸引力與排斥力分別來自於很多可能的原因，例如：凡德瓦爾力 (van der waals forces)、磁力靜電力 (internal and external magnetic and electrostatic forces)、空間斥力 (repulsive steric forces)、毛細現象引力 (capillary forces) 等等。若我們針對我們的實驗去探究其間的作用力主要來源，就可以推測出造成實驗結果的原因，或是藉由設計出某種破壞現有吸引力與排斥力關係的方法達到其他實驗結果的目標。



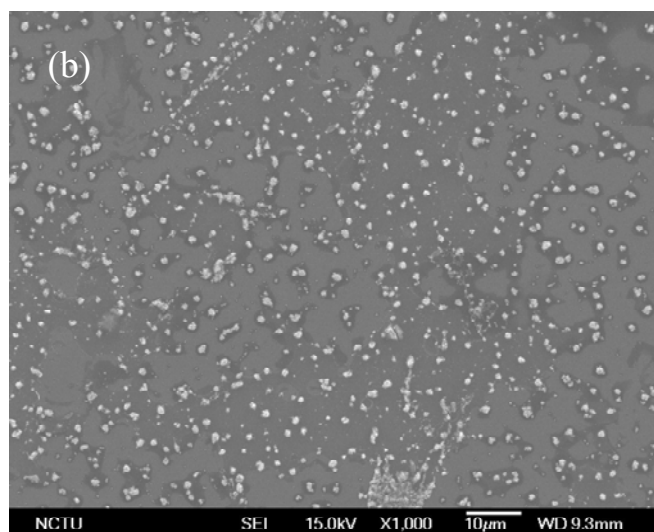


圖 3-2-9 銀奈米微粒之掃描式電子顯微鏡 (SEM) 影像圖(a)放大倍率 35000 倍，觀察其微結構(b)放大倍率 1000 倍，觀察其大小分布狀態，以及散佈情況。

在合成銀奈米薄片步驟中，我們利用 NaAOT 將還原出來的銀奈米種子的{111}高活性面保護起來，使銀奈米種子在成長成薄片的步驟不會在{111}成長，而選擇在其他的晶面成長。銀奈米薄片因為表面修飾著官能基分子，造成彼此之間的排斥力大於吸引力，故銀奈米薄片分散在水溶液中可以達到排斥平衡，不產生巨集的現象，也較不容易沉降於溶液底部。

然而，在成長三角薄片的步驟中，我們選用強還原劑 NaBH_4 快速的加入反應中，用以達到快速還原出很小且很多的銀粒子。此時的銀粒子被預期用在成長薄片。然而未成功進行薄片成長的銀粒子，本身因為凡德瓦爾力等弱作用吸引力而相互吸引，造成彼此聚集，因而產生我們在 SEM 圖 3-2-9 中所看到的粒子聚集現象。聚集的粒子數目不固定，產生出聚集的微球大小，也不是單一分部，因此我們藉由 UV-vis

吸收光譜發現其吸收波長的分布亦是分布很廣，如圖 3-2-10。聚集的微球大小，大部分接近 μm 尺度，其質量大部分都大於銀奈米薄片，因此我們可以藉由離心懸浮液，成功的分離銀奈米薄片與銀粒子結構。

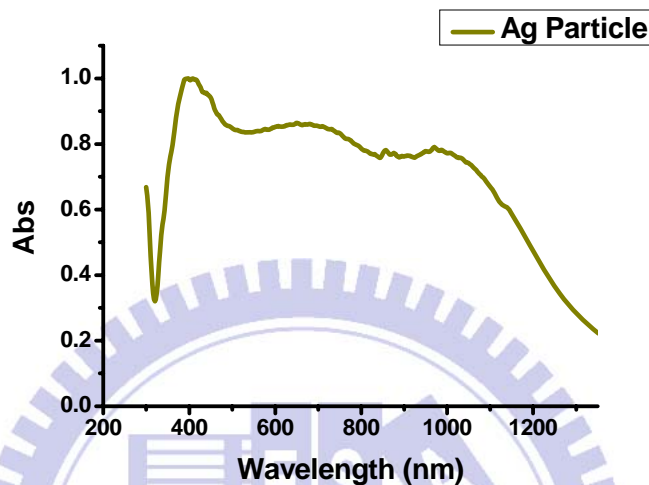
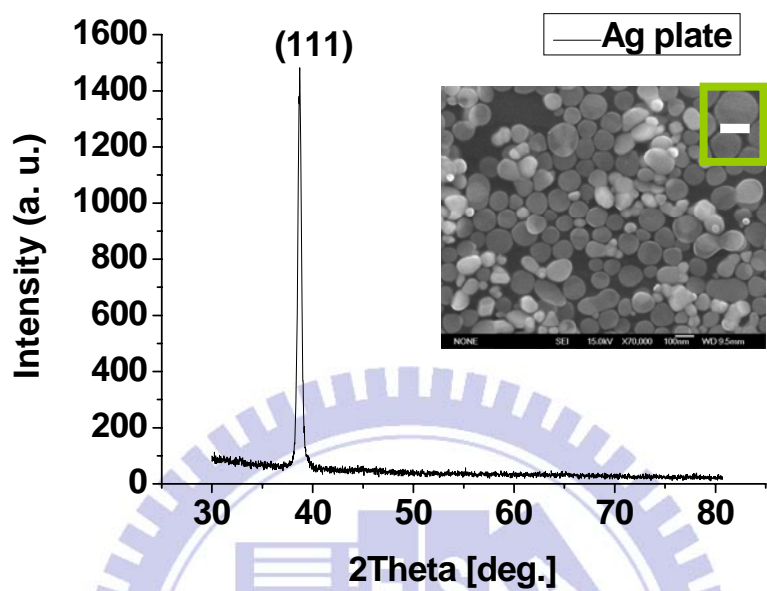


圖 3-2-10 銀奈米粒子之液態紫外光-可見光光譜儀 (UV-vis)測量圖。

分別將奈米銀薄片與粒子兩種結構去做 X 光繞射，見圖 3-2-11 我們發現銀奈米粒子結構可以繞射出銀的特性峰，而銀奈米薄片結構只會繞射出(111)面的繞射峰。銀奈米薄片的這種繞射結果與 Sihai Chen 發表在 Nano Letter 的結果類似[47]。主要的原因是銀奈米薄片其薄片表面的結晶面為(111)面，故(111)面所佔的比例大幅提升，因此其他的晶面繞射強度相對降低。

(a)



(b)

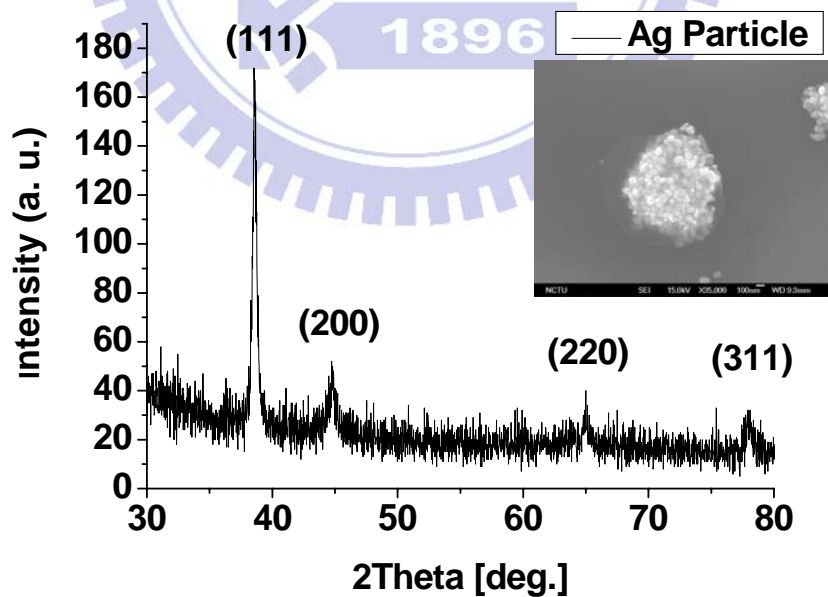
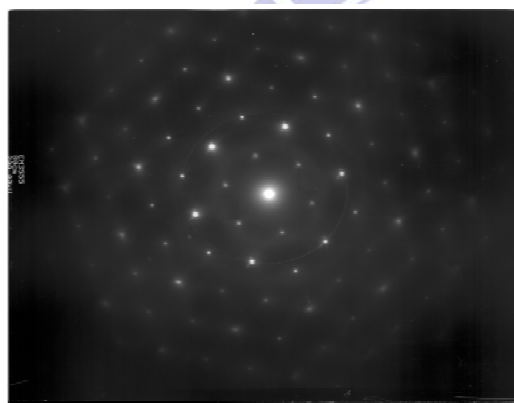


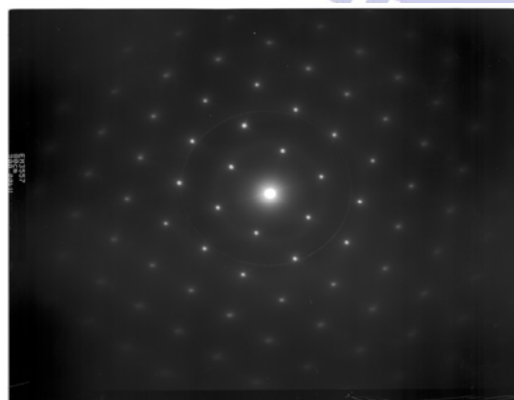
圖 3-2-11 奈米銀薄片與粒子兩種結構之 X 光繞射結果。(a) 為銀奈米

薄片繞射結果，(b) 為銀奈米粒子繞射結果。

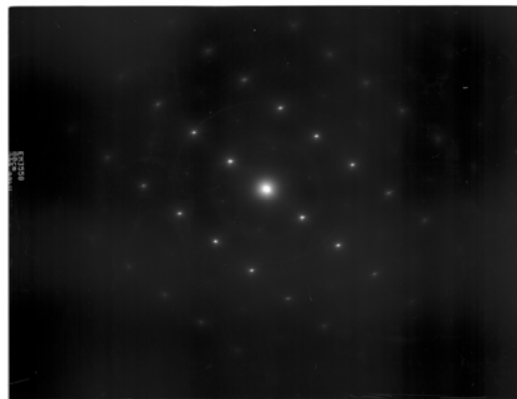
我們藉由 TEM 繞射來更深入了解我們的材料，藉由不同入射 Zone 的電子束得到完整的 TEM 的繞射結果，如圖 3-2-12，我們可以發現，我們所合成出的銀奈米六角形薄片為單晶的面心立方 (FCC) 結構，其 {220} 面的 lattice placing 為 1.44\AA ，且針對每個薄片往上的結晶面為 (111) 面。由此結果可知奈米六角形薄片材料的結晶狀態與文獻中提到的三角形薄片有類似的特性，並且由此結果可以佐證 XRD 繞射 (111) 面繞射強度特別強的原因。



Zone: (111)



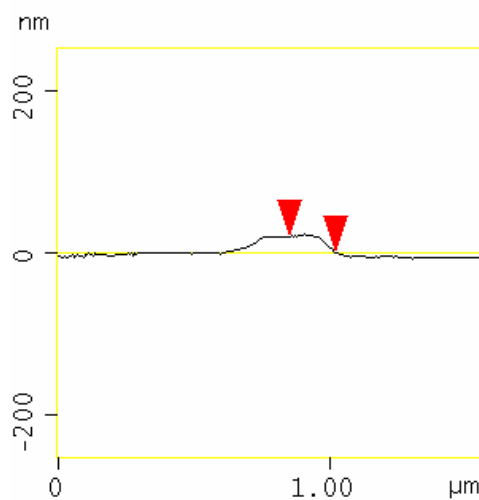
Zone: (110)



Zone: (112)

圖 3-2-12 奈米銀薄片結構之 TEM 繞射結果。入射電子束 Zone 分別為 (111)、(110)、(112)。

我們運用接觸式原子力顯微鏡 (AFM) 的量測，定性分析奈米薄片的厚度。圖 3-2-13 我們觀察到銀奈米薄片的厚度主要分布在 10nm 到 15nm 的範圍，並且具有表面平整的特質。



39

Contact mode AFM image of single Ag plate.



Horiz distance(L) :158.20nm
Vert distance : 13.588nm

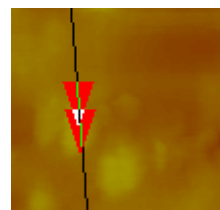


圖 3-2-13 銀奈米薄片原子力顯微鏡 (AFM) 的量測，藉由此量測可以得知奈米薄片的厚度。