

3-3、銀奈米結構材料排列機制探討

我們所期待的奈米材料排列最主要目標是能夠具有大面積分布、厚度均勻平整，並且製程簡單，成本低，對環境破壞小的特色。如此對於未來應用在製作感測器元件，能夠提供較好的結構表面形態、較高的表面局域電場強度、以及較低廉的製作成本。

經過嘗試物理的沉積方式[26]，圖 3-3-1，以及官能基改質基材[29]，圖 3-3-2 等方法都沒有很理想的成膜特性。我們將主力放在使用 interfacial entrapment method[31,32,33]來製作薄膜。

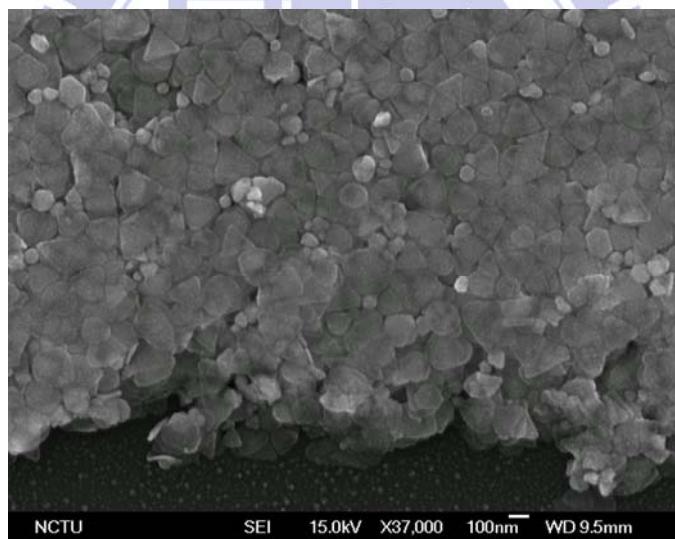


圖 3-3-1 運用物理的沉積方式，欲將銀奈米薄片成膜之 SEM 影像圖。其堆疊緊密不具規則使得表面形態較為零亂，厚度不好掌控。

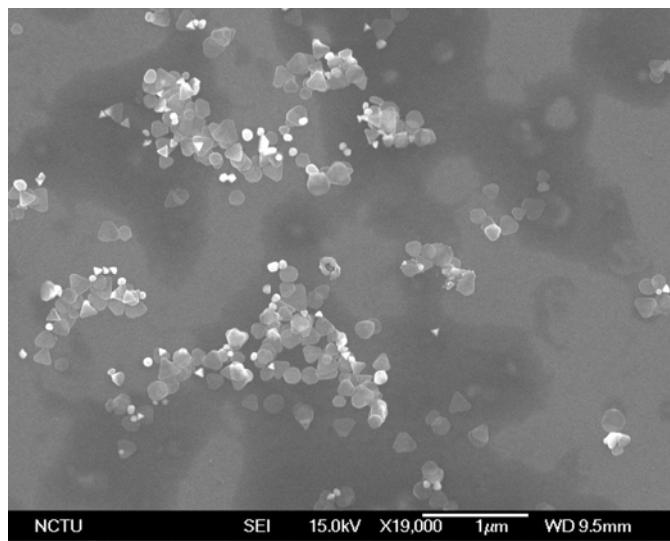


圖 3-3-2 運用官能基改質基材的方式，欲將銀奈米薄片成膜之 SEM 影像圖。奈米薄片主要凌亂的分布在背景色較深的地方，推測此處為有被官能基分子修飾到的位置，而背景顏色較淺處則無奈米薄片分佈；此法無法順利形成薄膜。

interfacial entrapment method[31,32,33]，主要的關鍵是藉由皇冠分子 (crown ethers)具有親水同時親油的性質，帶領奈米粒子在油水介面形成 monolayer 的分布。

首先我們要了解皇冠分子為什麼能具有這樣的特質。在超分子化學的研究範疇中，大部分的皇冠分子可以溶解在許多不同極性的溶劑中，溶液極性從水到烷類 (alkanes)皆可溶解。除此之外，大部分皇冠分子的親水與疏水性，具有很好的淨力平衡。主要的原因是皇冠分子在溶液中具有高度的易曲性 (flexibility)，此特性可以有效的改變皇冠分子結構上的型態，使其氧原子的電子雲分布有所改變。當完全親水的溶劑表面，皇冠分子上氧原子的電子雲會較為擴散的分佈，親向極性端的水分子，如圖 3-3-3 (a)。反之，在完全疏水的溶劑，皇冠分子型

態改變，使得氧原子較為聚集，如圖 3-3-3 (b)。[48]即使皇冠分子中心有包圍金屬離子或金屬結構，溶液中具有高度的易曲性 (flexibility) 仍然存在。

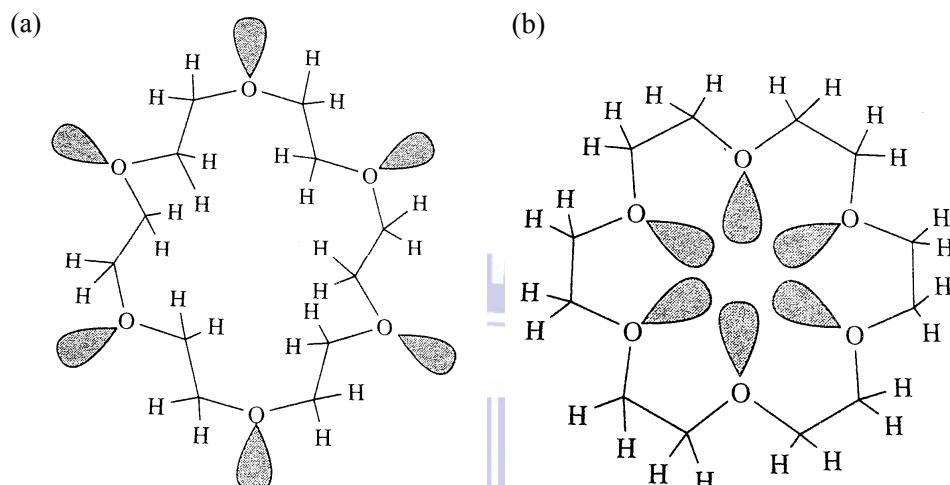


圖 3-3-3 [18]crown-6 分子在不同極性溶液中的結構行為 (a) 為皇冠分子在親水性的溶劑中 (hydrophilic medium)，其分子中之氧原子電子雲向外伸張 (b) 為皇冠分子在疏水性的溶劑中 (hydrophobic medium)，其分子中之氧原子電子雲向內分佈。

而在親水與疏水的溶劑介面，皇冠分子三維結構會促使其分子中的氧原子趨向親水性溶劑，而碳氫端趨向親油性溶劑。因此我們可以運用皇冠分子的上述特性，讓皇冠分子包圍銀奈米材料結構，並將之帶到極性差異極大的溶劑介面，利用自組裝 (self-assemble)的方式形成規則排列的薄層。

圖 3-3-4 是我們用 SEM 觀察運用 interfacial entrapment method 成功形成的薄層結構。此薄層具有大面積、單層且緊密排列的特色。經

由定量分析，我們使用 93%重量百分比濃度的銀奈米薄片懸浮液， $300\mu\text{l}$ 在面積 1cm^2 ，製作出的薄膜運用 image J 軟體計算薄片覆蓋率為 69.4%。

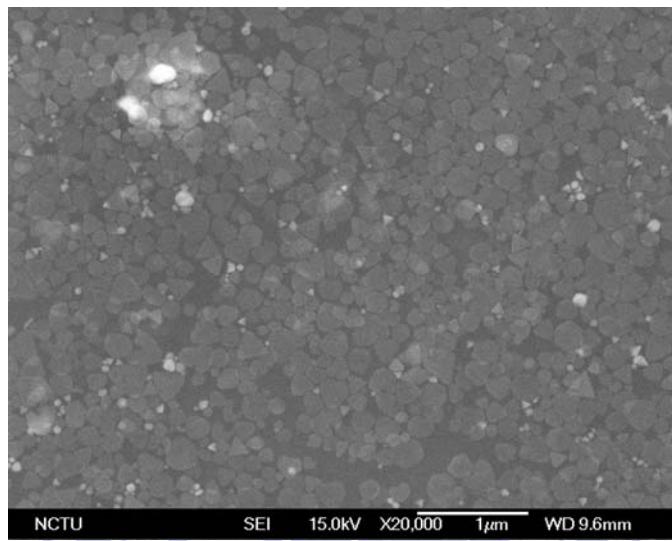


圖 3-3-4 運用 interfacial entrapment method 將銀奈米薄片形成薄層結構之 SEM 影像圖。

銀奈米結構材料排列要用在元件的製作上時，薄層厚度與粗糙度是很重要的考量因素，不好的薄膜形態 (morphology)有可能減低元件的效率，弱化傳遞能量的途徑。因此，在運用 interfacial entrapment method 將銀奈米薄片形成薄層結構的實驗，我們也特別針對其形成之薄層結構，運用接觸式 AFM (contact mode AFM)測量其表面形態。

圖 3-3-5 為運用 interfacial entrapment method 將銀奈米薄片形成薄層結構的接觸式 AFM 測量結果。我們可以從掃描結果得知，平均粗糙度 (mean roughness) 為 8.970nm ，代表我們可以藉由 interfacial entrapment method 製作出高度平整的薄膜，並且其分布面積也可以至少具有 μm 的區域分部大小。

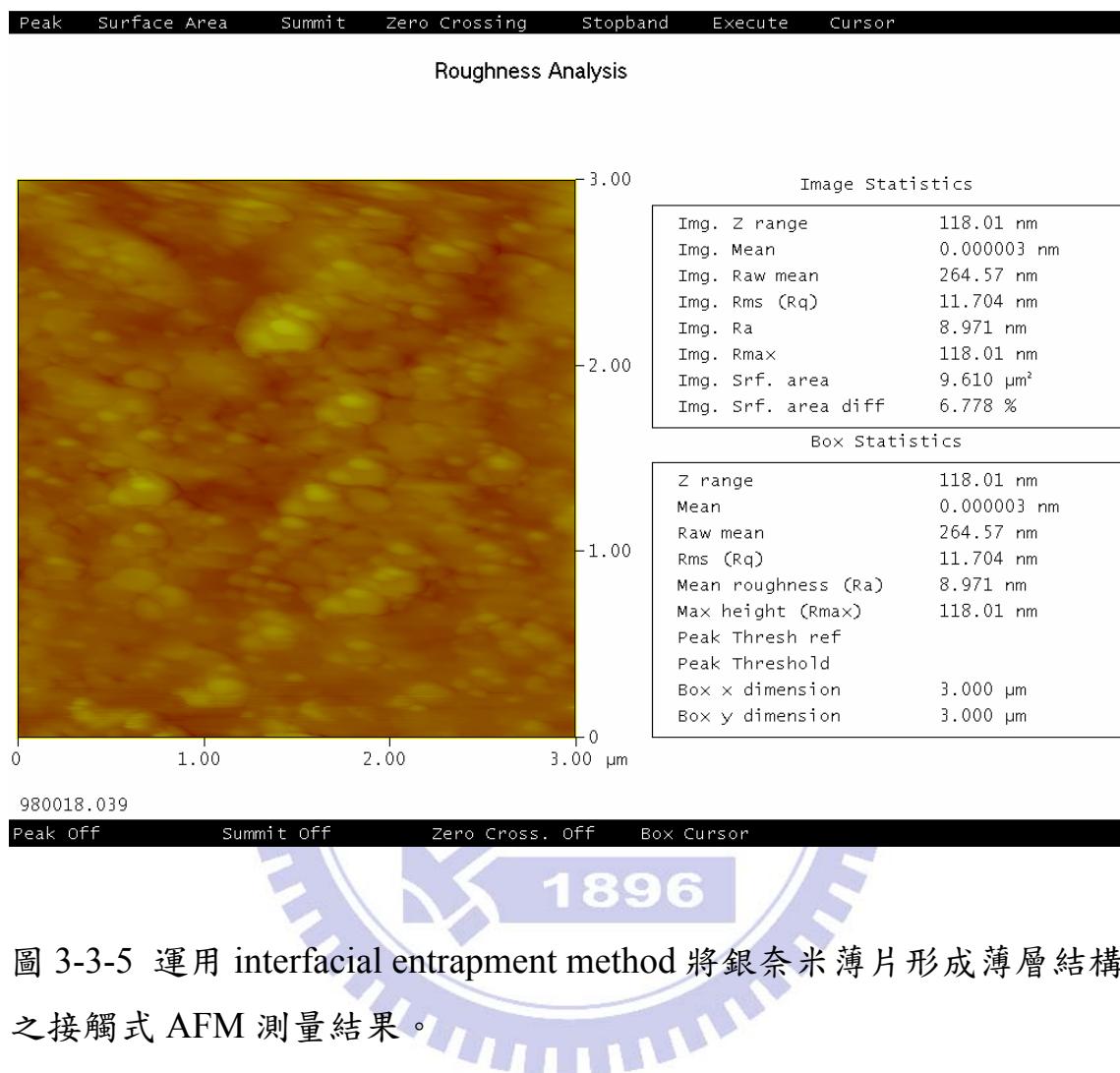
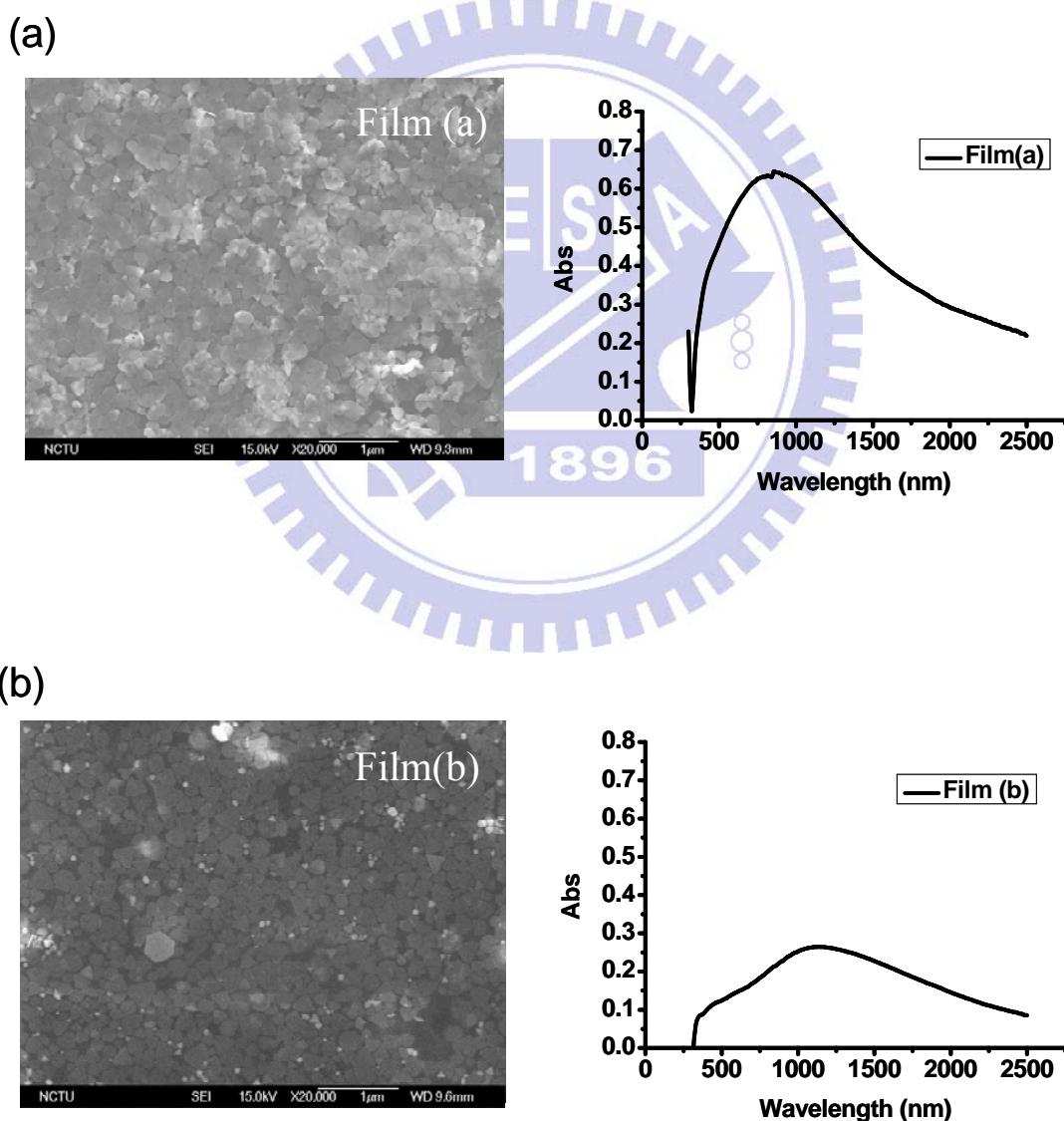


圖 3-3-5 運用 interfacial entrapment method 將銀奈米薄片形成薄層結構之接觸式 AFM 測量結果。

3-4、銀奈米結構材料排列特性鑑定

針對不同濃度銀奈米薄片在形成固態薄膜後的 UV-vis 吸收波長相比較。由圖 3-4-1 可以發現，銀奈米薄片之固態成膜試片之 UV-vis 吸收強度會受到濃度的增加而變強，然而濃度太高會使得薄層的厚度變得不均勻。



(c)

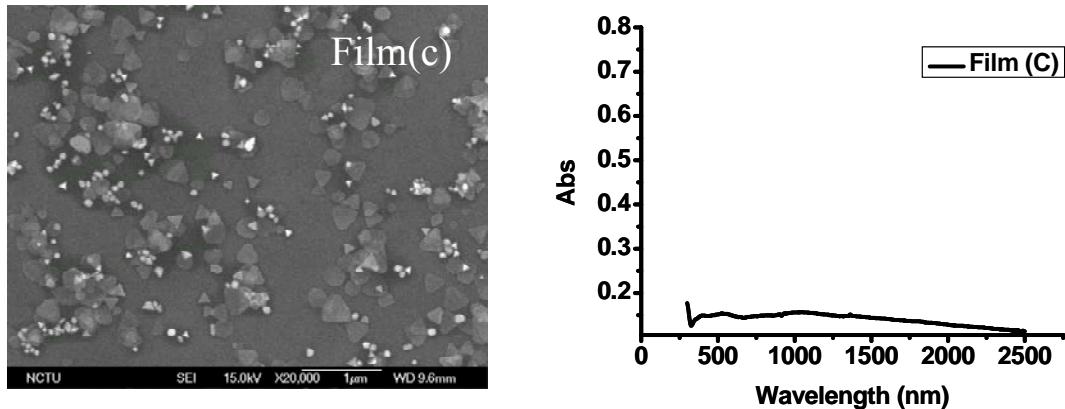
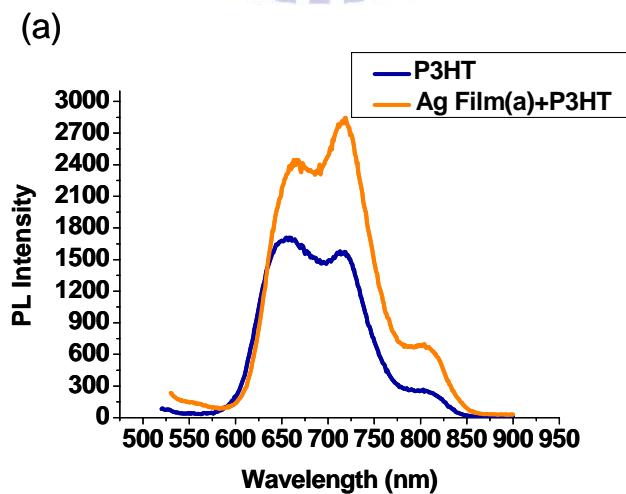


圖 3-4-1 不同濃度銀奈米薄片在形成固態薄膜後的 UV-vis 吸收波長相比較。 (a) 為濃度 93%， $600\text{ul}/1\text{cm}^2$ (b) 為濃度 93%， $300\text{ul}/1\text{cm}^2$ (c) 為濃度 93%， $100\text{ul}/1\text{cm}^2$ 。

接著運用旋轉塗布法將導電高分子 poly(3-hexylthiophene) (P3HT) 覆蓋於銀奈米薄層之上，觀察螢光放光的結果。藉由螢光放光的測量，可以觀察表面電漿共振所產生的能量是否能有效的傳替給導電高分子 P3HT。



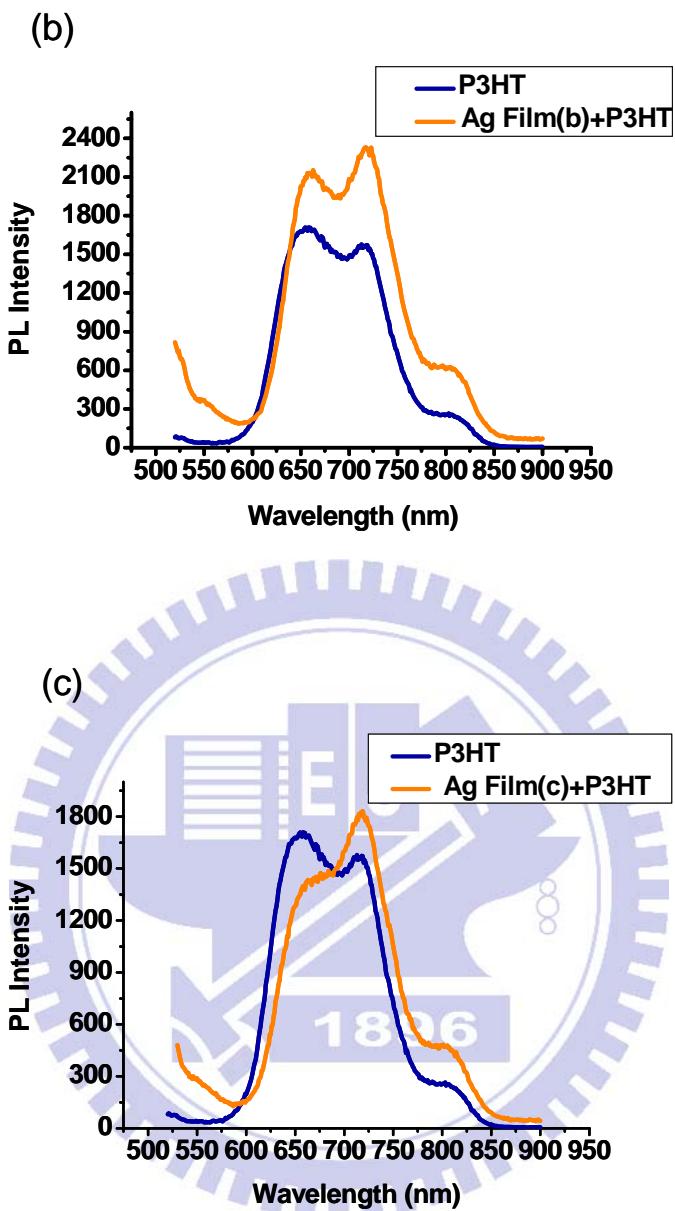


圖 3-4-2 為運用導電高分子 P3HT 之吸收波長 500nm 為激發光，進行銀奈米薄片不同濃度附著上 P3HT 的螢光放光的量測結果。

藉由圖 3-4-2 的螢光放光結果，證實銀奈米薄片之薄層所產生表面電漿共振形成之能量，確實能有效的傳替給導電高分子 P3HT。除此之外，銀奈米薄片使用量越高，薄層可以使導電高分子材料產生越強的

螢光放光結果。表 3-4-1 為積分螢光放光的面積，得到定量的增強結果。

Film	Integral Area (530-900nm)	multiple
P3HT	225595.229	1
Ag film (a)	362232.46	1.605
Ag film (b)	333454.81	1.478
Ag film (c)	246346.93	1.097

表 3-4-1 積分螢光放光的面積，比較不同 Ag film 與單純 P3HT 薄層所產生增強的放光強度結果。

並且，針對薄層觀察其厚度，是否有太大的差異。圖 3-4-3 藉由 SEM cross section 觀察可以發現，P3HT 在附著上銀薄層後之厚度沒有明顯的差異，如此更加確定螢光放光結果增強不是因為 P3HT 厚度改變而影響，主要原因是由於表面電漿共振形成之能量確實能有效的傳替。

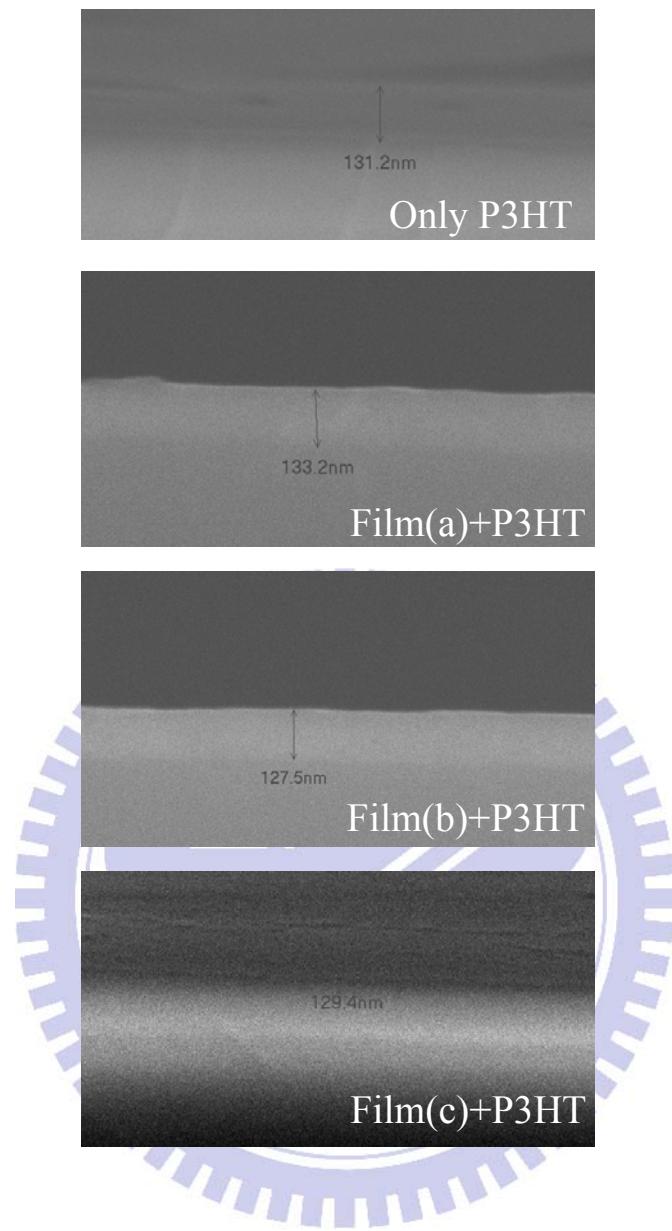
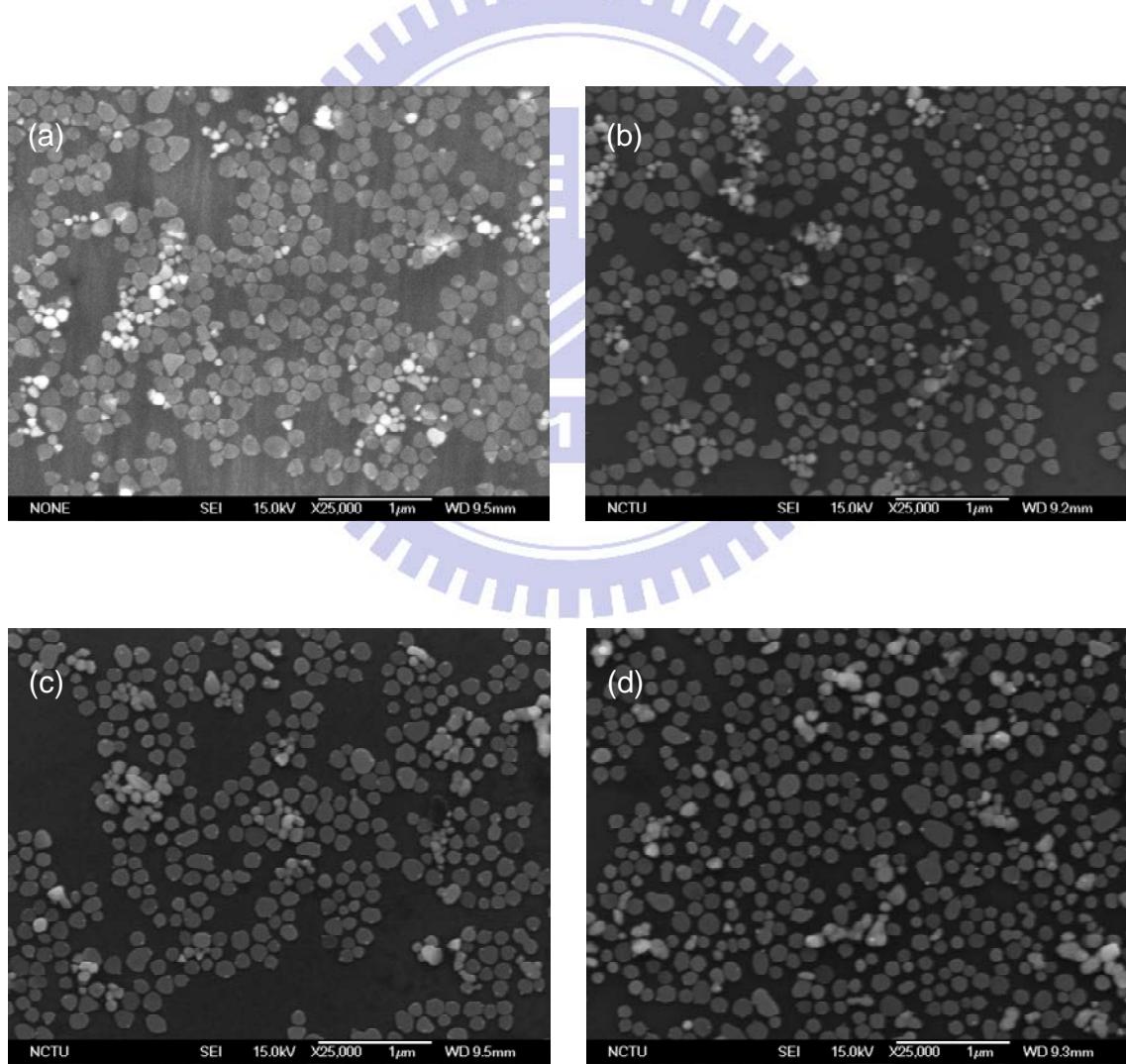


圖 3-4-3 藉由 SEM cross section 觀察，P3HT 附著上銀薄層之厚度。

3-5、退火對於銀奈米結構材料影響探討

在元件的製作過程中，常常會使用到退火處理 (annealing)的方式，使結構更加完美。因此在嘗試不同退火處理的條件，觀察銀奈米薄片形成的薄膜有什麼變化，以便未來在製作元件時參考，見圖 3-5-1；藉由改變退火溫度，固定退火時間的實驗，可以發現銀奈米薄片在退火溫度 150°C 以上時，會受到溫度的影響，產生類似原子位移以達到減低表面能的狀況，造成銀奈米薄片之形狀改變。



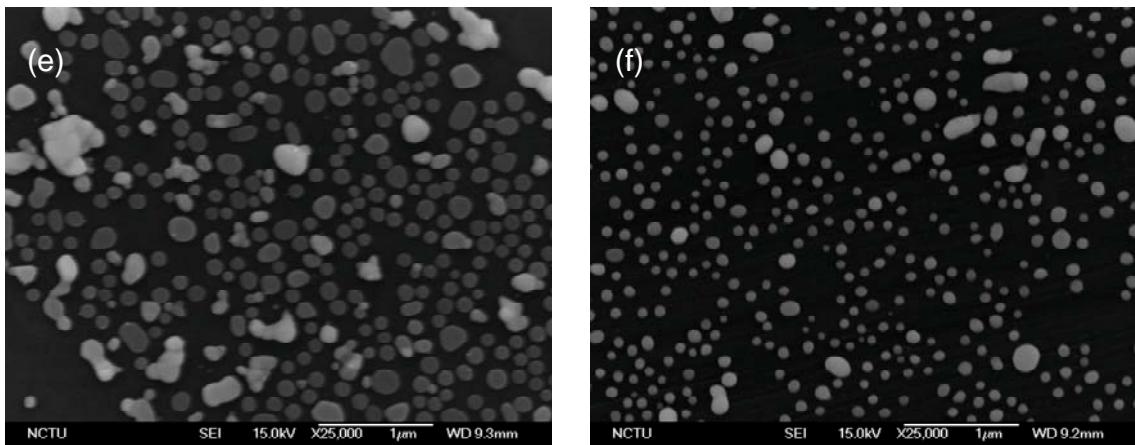


圖 3-5-1 銀奈米薄片形成的薄膜藉由改變退火溫度，固定退火時間觀察其 SEM 結果。(a) 無經過退火之試片 (b) 100°C ，15 分鐘 (c) 150°C ，15 分鐘 (d) 200°C ，15 分鐘 (e) 250°C ，15 分鐘 (f) 300°C ，15 分鐘。

觀察經過退火處理後的薄層其 UV-vis 吸收，圖 3-5-2 觀察發現，在退火條件 100°C ，15 分鐘的條件下，吸收波長已產生些微紅移，而提高退火溫度的情況下，吸收波長有更明顯的紅移產生。推測是奈米材料彼此間之距離受退火的影響而增長，而造成奈米材料間產生的表面電漿共振波長受到其影響而紅移。

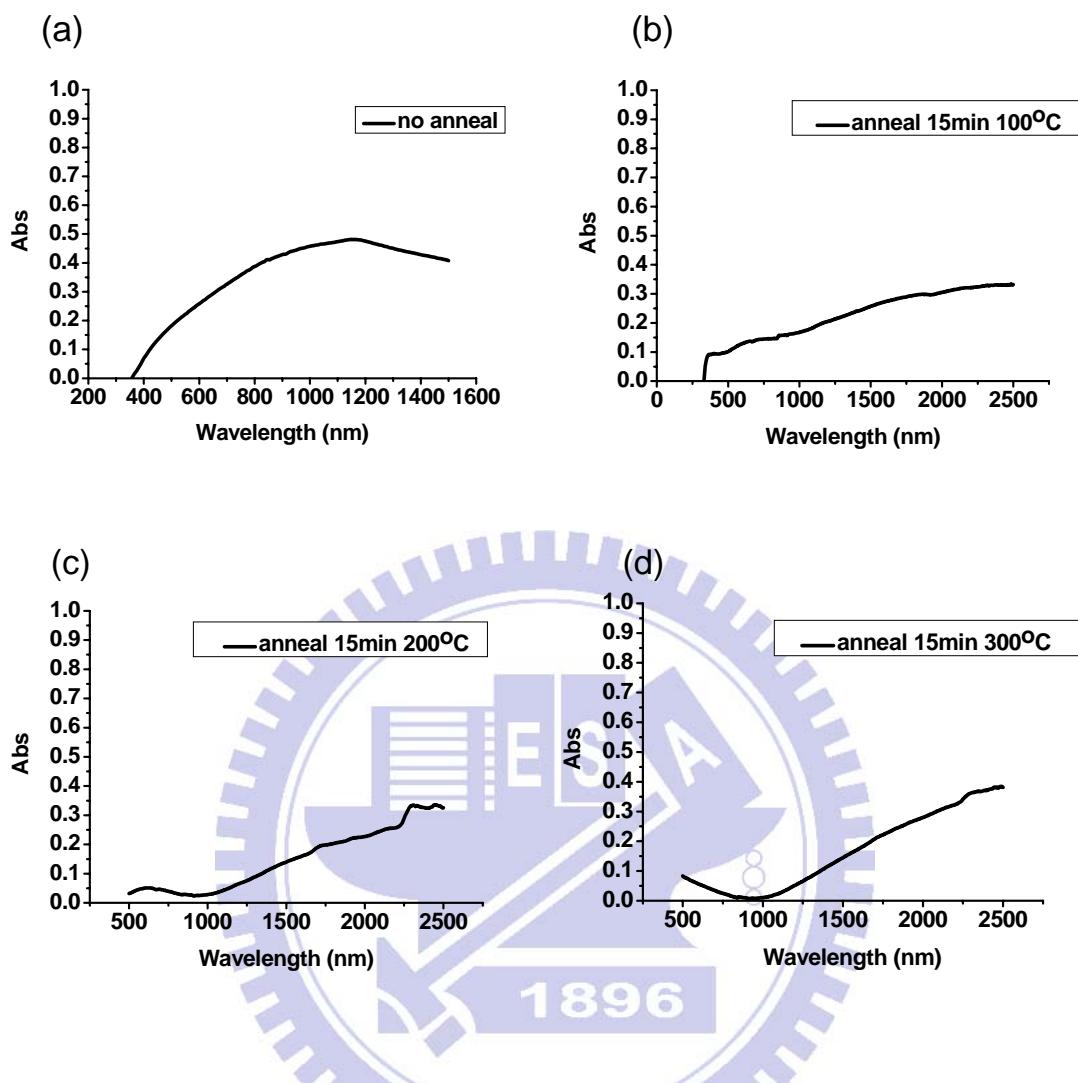


圖 3-5-2 銀奈米薄片形成的薄膜藉由改變退火溫度，固定退火時間觀察其 UV-vis 結果。(a) 無經過退火之試片 (b) 100°C ，15 分鐘 (c) 200°C ，15 分鐘 (d) 300°C ，15 分鐘。

運用 XRD 繞射結果顯示，經過退火處理銀奈米薄片形成的薄膜其仍然只出現(111)面的繞射，見圖 3-5-3 。

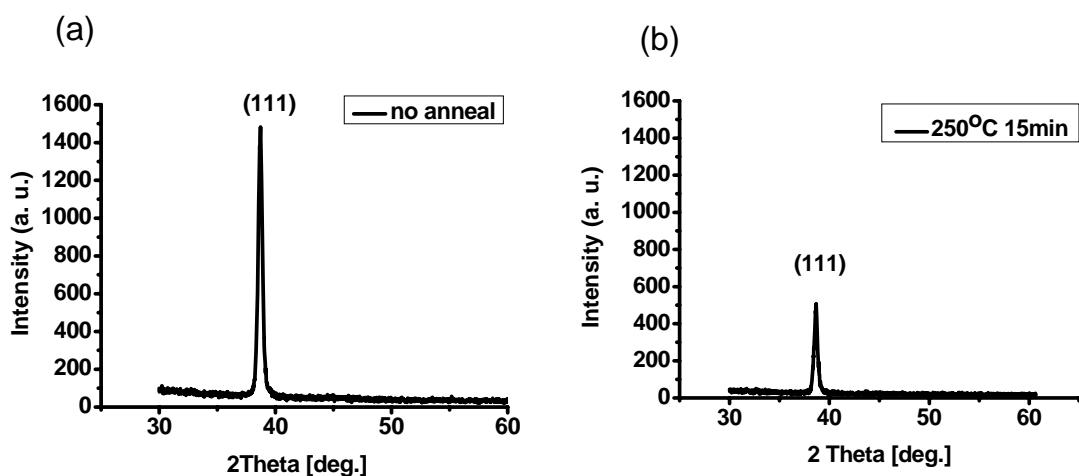
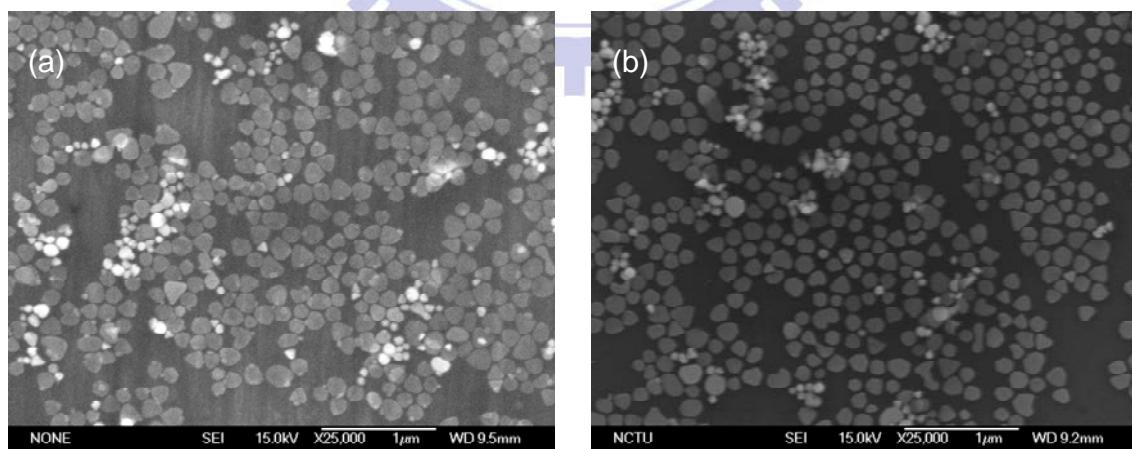


圖 3-5-3 銀奈米薄片形成的薄膜藉由改變退火溫度，固定退火時間觀察其 XRD 結果。(a) 無經過退火之試片 (b) 250°C ，15 分鐘。

接著，藉由固定退火溫度，改變退火時間觀察銀奈米薄片形成之薄膜有什麼改變，圖 3-5-4。藉由改變退火時間，固定退火溫度的實驗，發現銀奈米薄片在退火時間至 45 分鐘時，會產生類似金屬再成核成長的結構，改變薄膜排列的形貌。



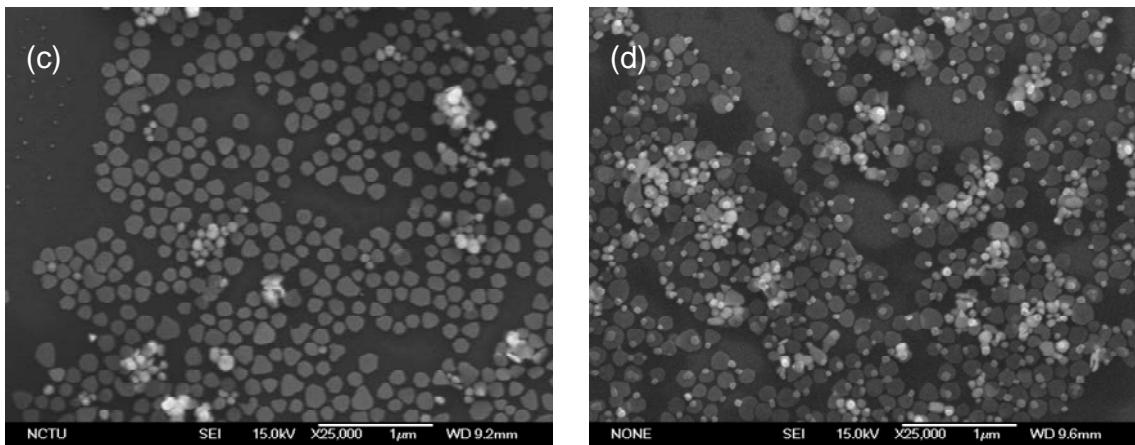


圖 3-5-4 銀奈米薄片形成的薄膜藉由改變退火時間，固定退火溫度觀察其結果。(a) 無經過退火之試片 (b) 100°C ，15 分鐘 (c) 100°C ，30 分鐘 (d) 100°C ，45 分鐘。

觀察經過退火處理後的薄層其 UV-vis 吸收，圖 3-5-5 測量結果發現，在退火溫度固定，時間拉長的情況下，吸收波長也會有漸漸紅移的現象產生。

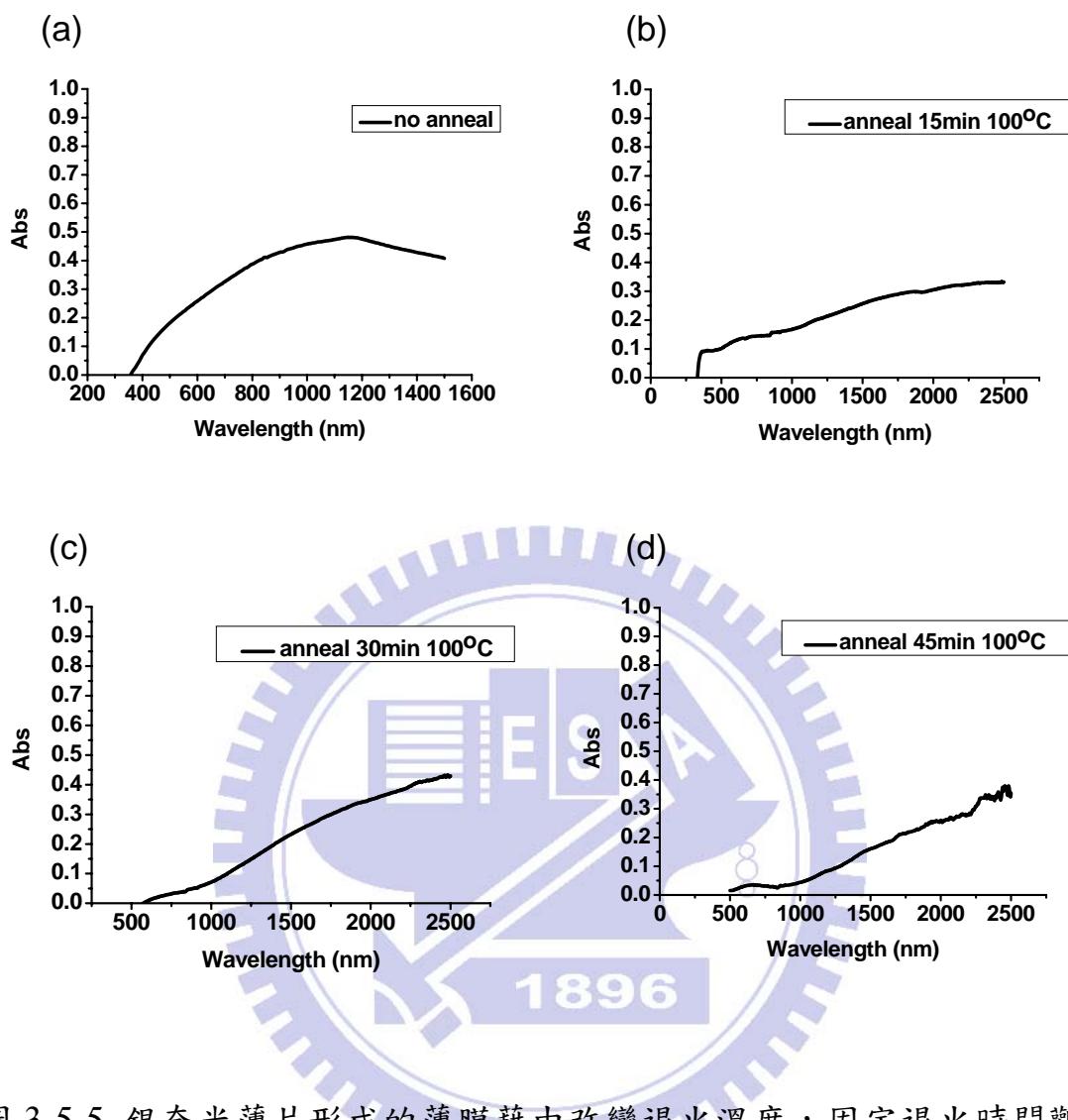


圖 3-5-5 銀奈米薄片形成的薄膜藉由改變退火溫度，固定退火時間觀察其 UV-vis 結果。(a) 無經過退火之試片 (b) 100°C ，15 分鐘 (c) 100°C ，30 分鐘 (d) 100°C ，45 分鐘。

運用 XRD 繞射量測可以發現，經過退火處理銀奈米薄片形成的薄膜其仍然只出現(111)面的繞射，見圖 3-5-6。

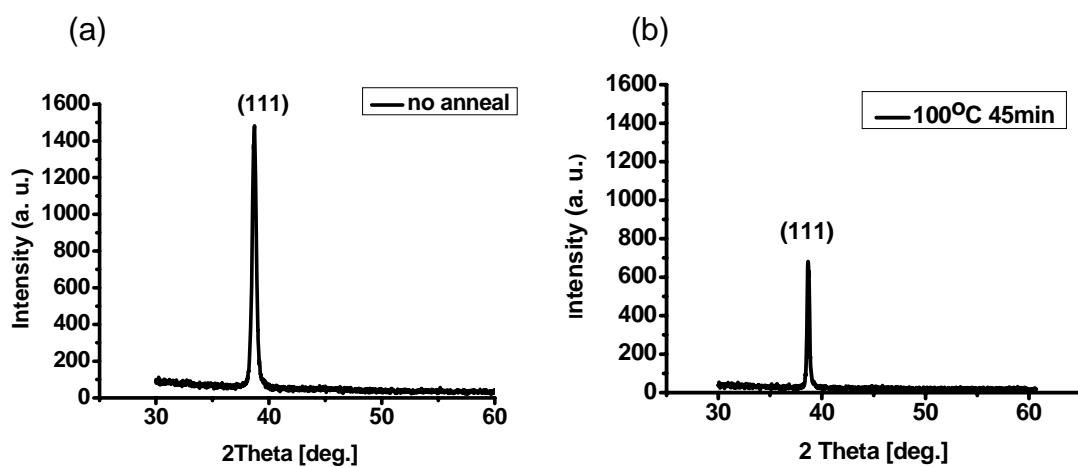


圖 3-5-6 銀奈米薄片形成的薄膜藉由改變退火溫度，固定退火時間觀察其 XRD 結果。(a) 無經過退火之試片 (b) 100°C ，45 分鐘。

3-6、光伏特偵測器原件設計

本實驗光伏特偵測器元件設計的概念，主要是運用有機高分子為半導體層，結合銀奈米薄片形成的薄層，使元件在照射到特定波長時，能夠運用表面電漿共振所產生出來的電磁場，達到增加半導體層的電子電洞分離，使光伏特元件的效能提高。圖 3-6-1 為元件設計結構與能帶圖。

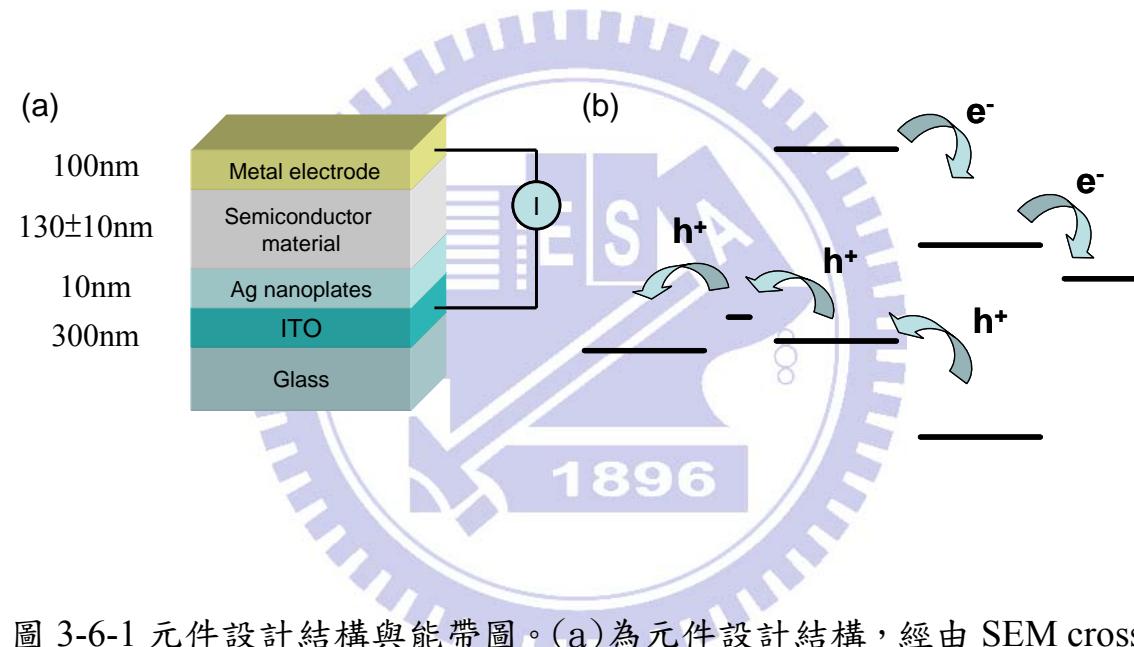


圖 3-6-1 元件設計結構與能帶圖。(a)為元件設計結構，經由 SEM cross section 得知各層材料之厚度 (b)各層材料之能帶及照光後電子電洞流動示意圖。

而應用表面電漿共振效應提高元件效率的研究，目前也正被許多研究團隊嘗試中 [49,50,51,52]。在本實驗中我們使用 P3HT 混合 [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PCBM)作為半導體有機層，配合運用 Interfacial Entrapment Method 將銀奈米薄片形成薄層結構，測量應用在光偵測器以及太陽能電池之性質。

首先，在沒有經過退火的處理的條件下製備元件，得以下結果，見圖3-6-2。觀察元件在逆向偏壓下的結果，計算其Responsivity得圖3-6-3。我們發現在銀薄片用量較多的元件，出現Responsivity提高的現象。

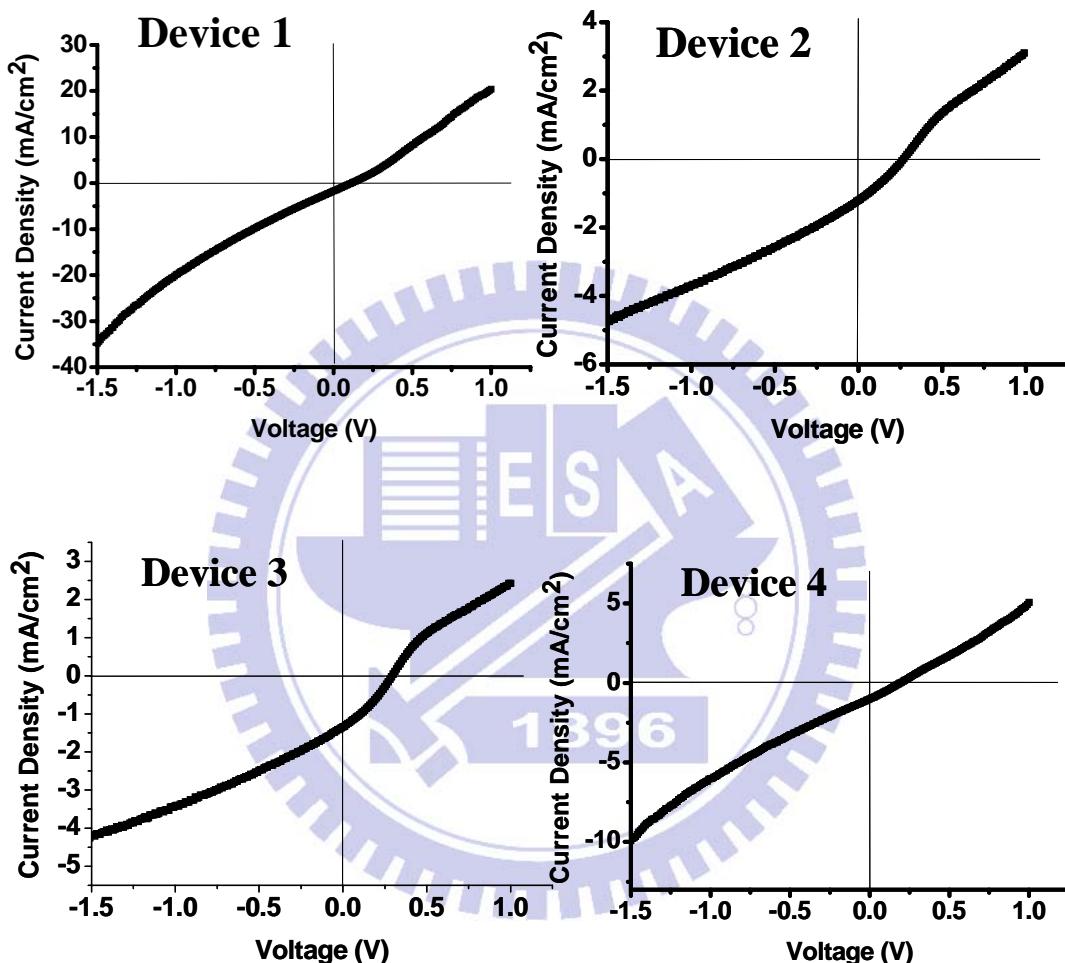


圖 3-6-2 未經過退火元件的電壓電流圖。Device1: Ag plate 濃度 93% 300ul/1cm²。Device2: Ag plate 濃度 93% 200ul/1cm²。Device3: Ag plate 濃度 93% 100ul/1cm²。Device4: no Ag plate。

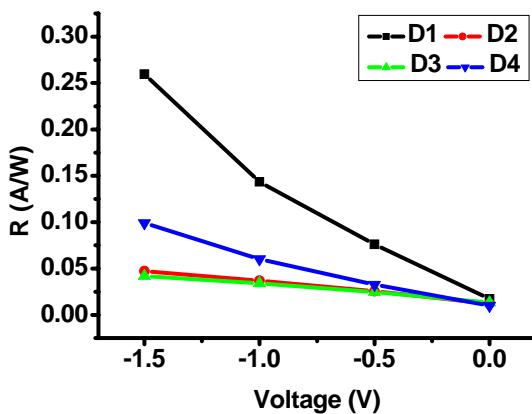


圖 3-6-3 針對光偵測器之 responsivity 做圖探討。

我們觀察元件的太陽能電池特性，見圖 3-6-4 以及表 3-6-1。我們可以發現，當元件的 responsivity 提高的情況下，太陽能電池的轉換效率有相對較小的數值，我們推測是元件的電子電洞傳替性質，受到逆向偏壓的加入而有提升的現象。

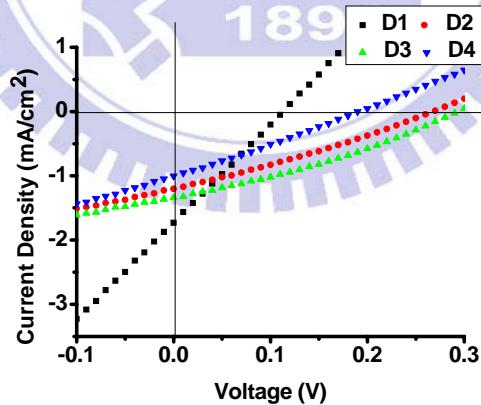


圖 3-6-4 未經退火元件的電壓電流圖。Device1: Ag plate 濃度 93% 300ul/1cm²。Device2: Ag plate 濃度 93% 200ul/1cm²。Device3: Ag plate 濃度 93% 100ul/1cm²。Device4: no Ag plate。

	Voc	Jsc	FF	PCE
Device 1	0.11	1.73	26.05	0.050
Device 2	0.27	1.20	28.44	0.092
Device 3	0.29	1.34	31.89	0.124
Device 4	0.19	1.00	27.06	0.052

表 3-6-1 未經退火元件的太陽能電池特性。

接著，經過退火100°C 15min的處理下製備元件，見圖3-6-5，觀察元件在逆向偏壓下的結果。計算其responsivity，得圖3-6-6。我們發現在退火後元件平均的responsivity皆有提高的現象，然而銀薄片用量最多的元件其responsivity有下降的現象。

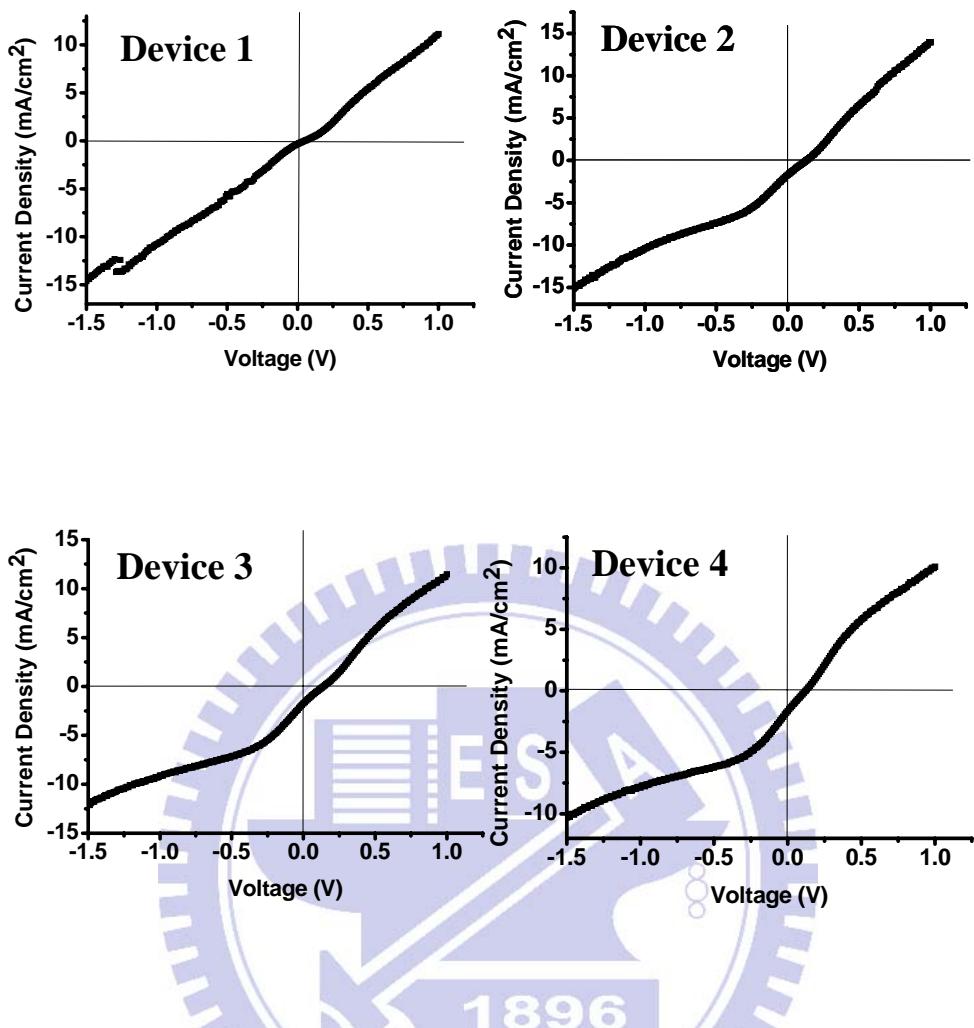


圖 3-6-5 退火條件 100°C 15min 下之元件的電壓電流圖。Device1: Ag plate 濃度 93% $300\text{ul}/1\text{cm}^2$ 。Device2: Ag plate 濃度 93% $200\text{ul}/1\text{cm}^2$ 。Device3: Ag plate 濃度 93% $100\text{ul}/1\text{cm}^2$ 。Device4: no Ag plate。

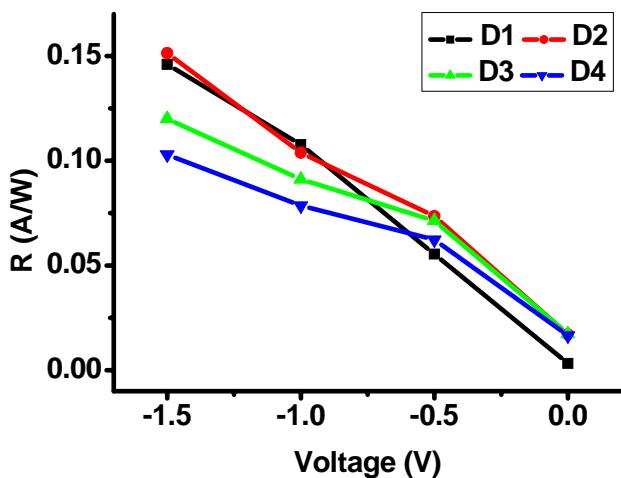


圖 3-6-6 針對光偵測器之 responsivity 做圖探討。

觀察元件的太陽能電池特性，見圖 3-6-7 以及表 3-6-2。可以發現當元件的 responsivity 提高的情況下，太陽能電池的轉換效率仍然有相對較小的數值，我們推測是元件的電子電洞傳替性質，受到逆向偏壓的加入而有提升的現象。除此之外，經由本實驗發現退火對於元件的太陽能電池的轉換效率沒有特別明顯的提升，可能是退火會造成銀奈米薄片的結構些微破壞有關。

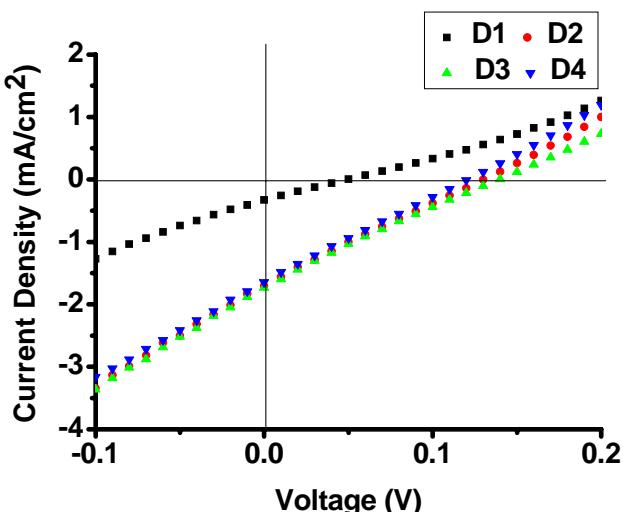


圖 3-6-7 退火條件 100°C 15min 下之元件的電壓電流圖。Device1: Ag plate 濃度 93% $300\text{ul}/1\text{cm}^2$ 。Device2: Ag plate 濃度 93% $200\text{ul}/1\text{cm}^2$ 。Device3: Ag plate 濃度 93% $100\text{ul}/1\text{cm}^2$ 。Device4: no Ag plate。

	Voc	Jsc	FF	PCE
Device 1	0.05	0.33	23.13	0.004
Device 2	0.13	1.71	23.81	0.053
Device 3	0.14	1.73	23.03	0.056
Device 4	0.12	1.64	24.60	0.049

表 3-6-2 退火條件 100°C 15min 下之元件的太陽能電池特性。

第四章

結論

本實驗為考慮對大自然友善的實驗方式，不需使用精密的製程設備，運用水相溶液合成方式，在室溫下製備出具有表面電漿共振特性的銀奈米薄片。

並且，經由 UV-vis 與 SEM 觀察歸納以下結果，NaAOT 的量過多會阻礙銀薄片的成長。NaAOT 的反應時間過短或過長都會造成銀薄片結構的改變，使共振波長藍移。citrate acid 除了扮演弱還原劑外，同時也是一個 capping agent，會增加材料(111)面的保護，提高非等項性成長的影響力。而反應 age time 延伸會使非等向性成長的效應降低。藉由以上的調控變因，可以成功調控銀奈米材料之結構形狀與大小，進而改變材料表面電漿共振波長特性。突破過往文獻之發現。本實驗之銀奈米材料在室溫之水溶液下進行反應，表面電漿共振波長可從 690nm 條控至 1400nm 近紅外光範圍。藉由改變反應調件，形狀可由圓盤狀、三角薄片至六角薄片。經由 XRD 與 TEM 繞射的結果得知，每片六角形薄片為面心立方的單晶結構，薄片朝上的面為(111)晶面。

接著，在排列非等項性奈米結構於固態基材這方面的研究，我們探討了不同的製備方式，並選用了其中 interfacial entrapment method 製備出較為規則排列的薄層，取代物理方式 top down 的方式製備奈米薄層結構，減少材料的浪費與製備的步驟簡化。運用 PL 觀察到銀薄層對於導電高分子 P3HT 的能量轉移特性，我們發現螢光放光的強度因為銀奈米薄層成功的將表面電漿共振所產生出的能量傳遞給導電高分子

P3HT 而有強度的增強，證明奈米薄層可以有效提升材料對於光能的運用。

我們使用 UV-vis 及 XRD 觀察不同退火條件對於材料的影響。發現提高退火溫度會讓原子產生移動，減低材料表面能。而延長退火時間材料會出現再成核成長的現象，整體薄層的表面電漿共振波長也會受到改變。將上述薄層結合導電高分子 (P3HT) 以及碳六十衍生物 (PCBM)，製備光伏特偵測器元件，提升材料對於光能的運用，達到增加元件的 Responsivity 特性。



參考文獻

- [1] W. L. Barnes, A. Dereux, T. W. Ebbesen, *Nature* **2003**, 424, 824.
- [2] D. A. Schultz, *Current Opinion in Biotechnology* **2003**, 14, 13.
- [3] A. J. Morfa, K. L. Rowlen, T. H. Reilly, M. J. Romero, J. Lagemaat, *App. Phy. Lett.* **2008**, 92, 013504.
- [4] M. Moskovits, *Rev. Mod. Phys.* **1985**, 57, 783.
- [5] R. H. Ritchie, *Phys. Rev.* **1957**, 106, 874.
- [6] H. Raether, *Surface Plasmons* **1988**; Springer: New York.
- [7] A. V. Zayats, I. I. Smolyaninov, A. A. Maradudin, *Phys. Reports* **2005**, 408, 131.
- [8] M. Moskovits, *Rev. Mod. Phys.* **1985**, 57, 783.
- [9] M. Ohtsu, K. Kobayashi, T. Kawazoe, S. Sangu, T. Yatsui, *IEEE J. Selected Topics Quantum Electron.* **2002**, 8, 839.
- [10] P. N. Prasad, *Nanophotonics* **2004**; John Wiley& Sons, Inc.: New Jersey.
- [11] 何符漢、蔡定平、劉威志, *物理雙月刊* **2002**, 24 期4卷, 558.
- [12] J. P. Kottmann, *Phys. Rev. B* **2001**, 64, 235402
- [13] P. V. Duyne, *Nature Mater.* **2008**, 7, 442.
- [14] L. M. Falicov, G. A. Somorjai, *Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1985**, 82, 2207.
- [15] C. J. Murphy, N. R. Jana, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 80.
- [16] M. A. Elsayed, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 435.
- [17] J. Homola, *Sensors and Actuators B* **1999**, 54, 3.
- [18] R. Jin, C. A. Mirkin, G. C. Schatz, *Science* **2001**, 294, 1901.
- [19] Y. Sun, Y. Xia, *Nano Lett.* **2003**, 3, 675

- [20] X. Jiang, Q. Zeng, A. Yu, *Nanotechnology* **2006**, 19, 4929.
- [21] D. M. Ledwith, A. M. Whelan, J. M. Kelly, *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 2459.
- [22] E. -S. Kwak, *Nano Lett.* **2005**, 5, 1963.
- [23] U. C. Fischer, H. P. Zingsheim, *J. Vac. Sci. Technol.* **1981**, 19, 881.
- [24] Y. Xia, G. M. Whitesides, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1998**, 28, 153.
- [25] V. N. Manoharan, M. T. Elsesser, D. J. Dense, *Science* **2003**, 301, 483.
- [26] J. A. Lee, L. Meng, D. J. Norris, L. E. Scriven, M. Tsapatsis, *Langmuir* **2006**, 22, 5217.
- [27] A. S. Dimitrov, K. Nagayama, *Langmuir* **1996**, 12, 1303.
- [28] Y. Yang, S. Liu, K. Kimura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5662.
- [29] Y. Jin, J. Y. Shen, S. Dong, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 8142.
- [30] A. Tao, P. Sinsermsuksakul, P. Yang, *Nature* **2007**, 2, 435.
- [31] Y. Bae, N. H. Kim, M. Kim, K. Y. Lee, S. W. Han, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5432.
- [32] K. Y. Lee, M. Kim, S. S. Kwon, S. W. Han, *Mater. Lett.* **2006**, 60, 1622.
- [33] C. Xue, Z. Li, C. A. Mirkin, *Small* **2005**, 1, 513.
- [34] Q. Ji, S. Acharya, J. P. Hill, G. J. Richards, K. Ariga, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 4027.
- [35] G. Schmid, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1909.
- [36] T. Qiu, X. L. Wu, Y. C. Cheng, *Appl. Phy. Lett.* **2006**, 88, 143111.
- [37] A. Kumar, S. Mandal, S. P. Mathew, P. R. Selvakannan, A. B. Mandale, R. V. Chaudhari, M Sastry, *Langmuir* **2002**, 18, 6478.
- [38] H. Duan, D. Wang, D. G. Kurth, H. Möhwald, *Angew. Chem.* **2004**, 43, 5639.

- [39] 劉博文，光電元件導論 2007，11-1，全威圖書有限公司。
- [40] B. G. Streetman與 S. Banerjee 原著，吳孟奇、洪勝富、連振忻、
龔正翻譯，半導體元件 2001，東華書局出版。
- [41] E. Perzon, F. Zhang, M. Andersson, W. Mammo, O. Inganäs, M. R.
Andersson, *Adv. Mater.* 2007, 19, 3308.
- [42] F. Zhang, E. Perzon, X. Wang, W. Mammo, M. R. Andersson, O.
Inganäs, *Adv. Fun. Mater.* 2005, 15, 745.
- [43] X. Wang, E. Perzon, J. L. Delgado, P. de la Cruz, F. Zhang, F. Langa,
M. Andersson, O. Inganäs, *Appl. Phy. Lett.* 2004, 85, 5081.
- [44] S.S. Shankar, A. Rai, B. Ankamwar, A. Singh, A. Ahmad, M. Sastry,
Nat. Mater. 2004, 3, 482.
- [45] B. Nikoobakht, M. A. El-Sayed, *Chem. Mater.* 2003, 15, 1957.
- [46] Q. H. Zeng, A. B. Yu, G. Q. Lu, R. K. Standish, *Chem. Mater.* 2003,
15, 4732.
- [47] S. Chen, D. L. Carroll, *Nano letters* 2002, 2, 1003.
- [48] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry* 2000; John
Wiley & Sons Ltd: New York.
- [49] Y. Jin, D. Cahen, N. Friedman, M. Sheves, *Angew. Chem. Int. Ed.*
2006, 45, 6325.
- [50] S. Pillai, K. R. Catchpole, T. Trupke, M. A. Green, *J. Appl. Phy.* 2007,
101, 093105.
- [51] K. Nakayama, K. Tanabe, H. A. Atwater, *Appl. Phy. Lett.* 2008, 93,
121904.
- [52] V. K. S. Hsiao, Y. B. Zheng, B. K. Juluri, T. J. Huang, *Adv. Mater.*
2008, 20, 3528.