

2021年12月

# 學生專題研究 論文集

東海大學應用物理學系

## 目錄

以雷射液相剝鍍法製作奈米微粒 .....	1
物理三 S08210007 張淮智   指導老師：王昌仁	
<b>HfO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>奈米複合濺鍍膜之結構與鐵電性研究 .....</b>	<b>7</b>
物理三 S08210020 李瑋瑄   指導老師：王昌仁、張晁暉	
<b>Ag 層效應對 FePd 薄膜磁性之影響 .....</b>	<b>17</b>
物理三 S08210064 魏光佑   指導老師：王昌仁、張晁暉	
<b>以不同方法製備之奈米碳點之螢光特性之比較與探討 .....</b>	<b>30</b>
物理三 S08210018 黃馨瑢   指導老師：林宗欣	
<b>光學 SLM .....</b>	<b>34</b>
物理三 S08210024 范元承   指導老師：林宗欣	
<b>石墨稀量子點螢光特性的探討 .....</b>	<b>38</b>
物理三 S08210030 林芄亘   指導老師：林宗欣	
<b>基於高深寬比光柵的繞射效率與模擬研究 .....</b>	<b>42</b>
物理三 S08210012 魏菴儀   指導老師：黃家逸	
<b>超穎表面之液晶彈性膜 .....</b>	<b>45</b>
物理三 S08210015 陳羿臻   指導老師：黃家逸	
<b>具有蜂巢結構光電極的染敏太陽能電池 .....</b>	<b>49</b>
物理三 S08210016 趙珮伶   指導老師：黃家逸	
<b>具有 L 型高深寬比結構的藍相位模式液晶盒 .....</b>	<b>54</b>
物理三 S08210025 蔡婷伊   指導老師：黃家逸	
<b>基於高深寬比的菲涅爾透鏡之繞射效率與模擬研究 .....</b>	<b>58</b>
物理三 S08210033 蘇柔羽   指導老師：黃家逸	
<b>利用高深寬比電極開發高靈敏度的有機-無機光偵測器 .....</b>	<b>64</b>
物理三 S08210043 陳怡葶   指導老師：黃家逸	
<b>使用 PCA 方法檢測相變 .....</b>	<b>71</b>
物理三 S08210011 陳柏任   指導老師：黃靜瑜	
<b>To Study Topological Invariants by Using Neural Networks .....</b>	<b>75</b>
物理三 S08210039 楊安琪   指導老師：黃靜瑜	
<b>觀察深度神經網路在量子系統使用 .....</b>	<b>79</b>
物理三 S08210041 陳宥融   指導老師：黃靜瑜	

**路徑積分中分割點的選取與規範選擇的關係 .....81**

物理三 S08210601 陳 衍 | 指導老師：詹傳宗

**運用直流磁控濺鍍機製有光催化特性的  $\text{Cu}_2\text{O}$ .....83**

物理三 S08210023 李亭郁 | 指導老師：簡世森

**電化學沉積氧化亞銅通過改善氧缺陷密度優化光催化效果 .....90**

物理三 S08210046 魏慧綺 | 指導老師：簡世森

# 以雷射液相剝鍍法製作奈米微粒

作者:張淮智

指導教師:王昌仁

Email:steve15966@gmail.com

## 摘要

一般製作合金奈米微粒主要於氣相的環境中進行以避免樣品氧化，但樣品從真空腔取出時接觸到空氣仍可能會氧化，氧化物的存在將影響後續的實驗與結果分析。

若將製程改在液體中進行則有機會藉液體隔絕氧氣以避免樣品氧化。目前擬使用雷射剝鍍法漁業相中來製作奈米微粒。再利用能隔絕氧氣的物質來包覆住樣品，使樣品從液體中取出後進行後續研究時量測時能保持不氧化的狀態。此計畫希望能建構出能穩定生產奈米合金微粒樣品的系統。

## 研究計畫內容

### (一) 研究動機與研究問題

在製作奈米微粒時，無論是製程後或續的實驗量測樣品的氧化一直是個重要的問題。金屬的奈米樣品若長期接觸氧氣將使得樣品完全氧化或形成core-shell結構是不完全地氧化狀態。氧化物的產生在存學術研究上容易影我們對樣品物性的定量分析，在實用上則可能早成樣品應用上品質的不穩定。

就全世界的基礎研究領域而言，早期金屬微粒的研究多僅止於純元素之系統，如Al, Pd, Sn, Pb 等[1]。近十年來雖然製造技術不斷的進步，雖然於單元素金屬微粒的研究仍持續進展並有新的發現。如在磁性領域而言可發現許多原本非磁性材料的元素如Au, Ag, Cu, 具有鐵磁性且TC可達至室溫[2]。而此種似乎源於奈米化引出的磁性變化現象也發生在如FeSi<sub>2</sub>奈米微粒[3][4]等等樣品。這些研究綜觀而言有下列重要性：

1. 就學術上而言，奈米的樣品擴展了磁性材料的研究領域並令人重新檢視以往運用在塊材樣品的磁秩序(magnetic order) 與磁矩產生的理論是否需要進一步地修正或需要新的理論
2. 就應用上而言，奈米材料無非開闢了材料的新應用領域，不僅藉奈米化開發新材料甚至能克服傳統材料的超順磁極限(如Au顯現常溫的鐵磁性其行為卻不呈現超順磁的行為)。

我們可發現在合金微粒的基礎研究仍是相對稀少，例如製做Au, Ag, Sn等等微粒的技術其實均已有的數十年，但除了少數不易氧化的金屬與合金外，合金奈米微粒的研究是相對稀少。其原因不外乎合金微粒在空氣中易於氧化:此問題一直是奈米合金物質研究上的困難。所以目前奈米微粒的研究多以金屬的氧化物或其陶瓷惡質居多。而要研究較易氧化的合金微粒,其解決方法不外乎將樣品置於高真空環境(或缺氧的環境)製造與直接於高真空環境中做物性研究或是在其表面包覆不會氧化的材質。前者往注意謂著很高昂的真空設備與複雜的量測技巧，而後者最常見的便是利用核-殼(core-shell)結構，以金屬為核氧化物或碳為外殼來避免氧化過程。但這些方法都意謂更高的花費與複雜的過程。這也是金屬微粒(Au, Pd等等除外)的研究論文數量遠不如氧化物或其它化合物主的原因。

實驗室目前致力於想開發相對簡易的製程與方法來製作各類合金的奈米微粒，主要目標則是讓樣品在製程或後續的物性研究中可以避免被氧化的情況。因此我的目標是要持續發展其技術並以Zr與GdAl<sub>2</sub>合金作為主要的樣品研究目標。

(一) 文獻回顧與探討

目前實驗室主要是利用液相中的製程來製作奈米微粒,而藉由選擇適當地工作液體來隔絕氧氣。之後利用棉膠來包覆樣品,讓樣品可以在後續的各種量測中不被氧化。因此製程適實驗室較獨特的製程,一般文獻很少,因此以之前學長的論輪來做說明

參考文獻:碩士論文-以瞬間蒸發法製備奈米微粒之研究[5]

此論文利用放電法於液相中製做一些易氧化的金屬微粒。圖1為Tb奈米微粒樣品。此實驗利用放電法(EDM)於丙酮中剝鍍Tb,之後利用棉膠在樣品尚未接觸到空氣之前,將樣品包裹,使其在離開丙酮之後也不會與空氣有接觸,避免樣品發生氧化。

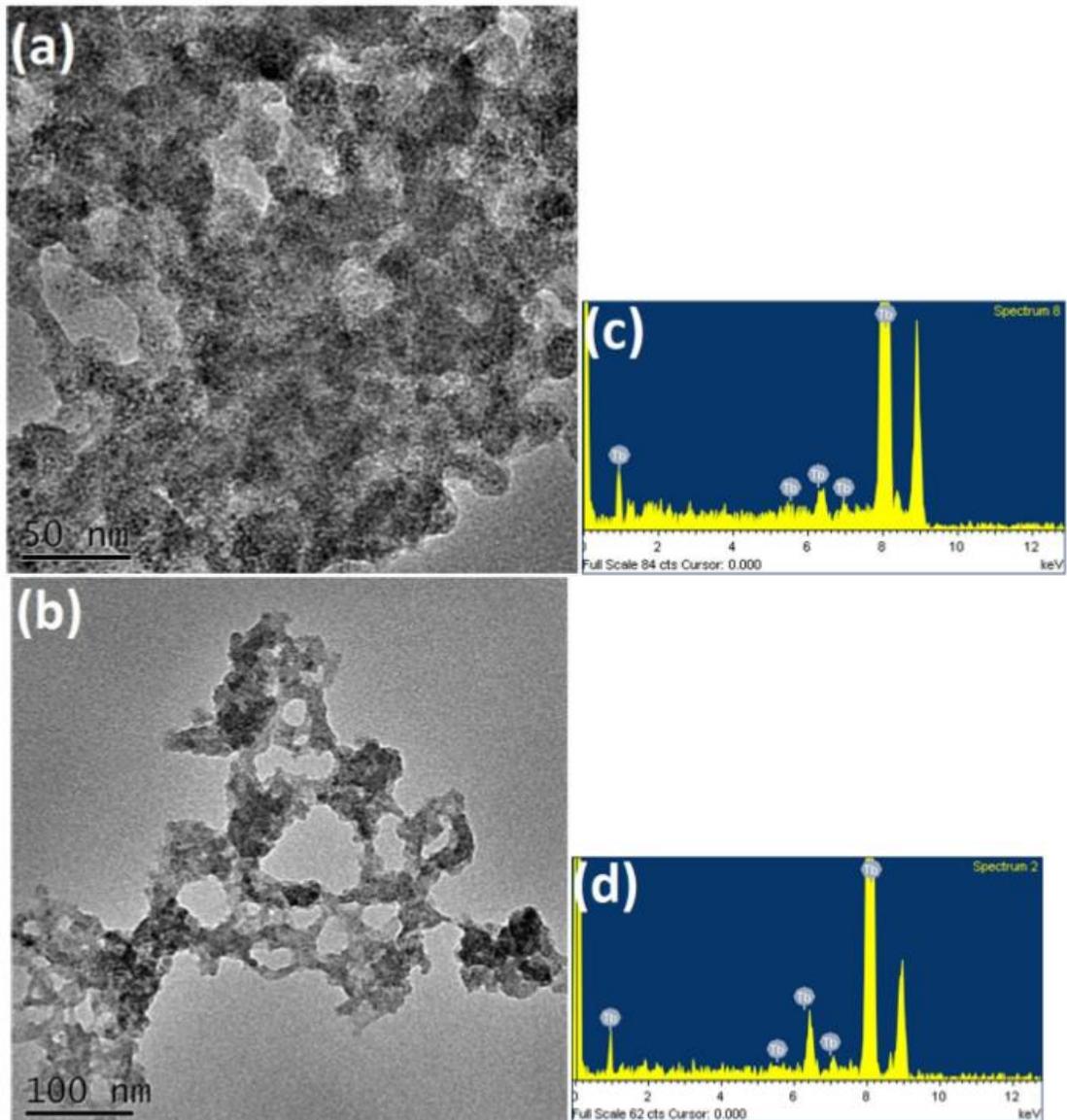


圖1. 有用棉膠包覆LAL製備的Tb樣品,圖(a)、(b)為相同樣品不同部分的TEM影像,圖(c)、(d)分別為圖(a)、(b)區域的EDS圖譜,可以知道以棉膠包覆Tb樣品時,Tb樣品是沒有氧元素的訊號,代表沒有被氧化

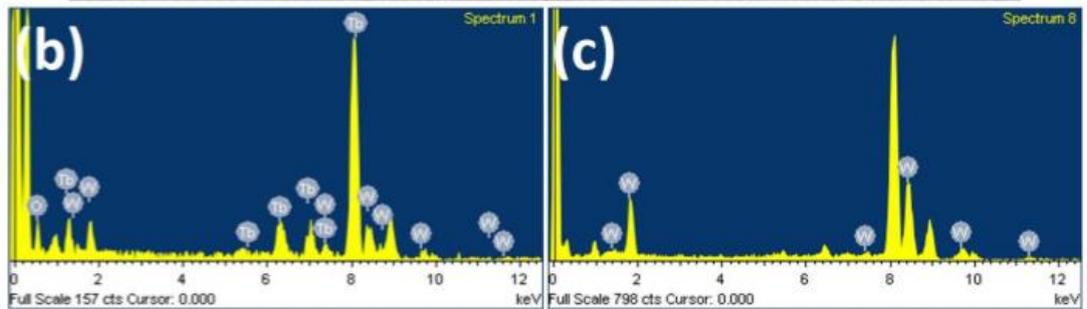
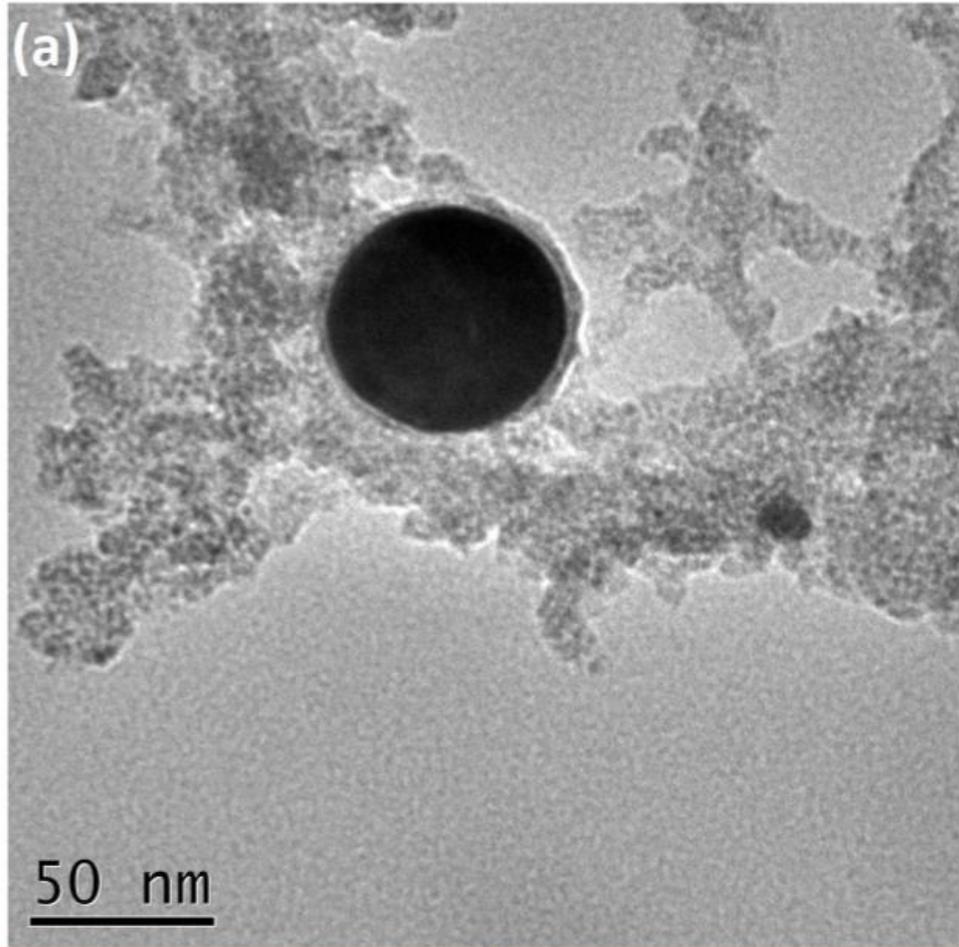


圖2 .沒有用棉膠包覆LAL製備的Tb樣品，圖(a)中的大顆粒為W，圖(b)為樣品的EDS圖譜，可以看到有明顯的氧元素訊號，代表有被氧化，圖(c)為單獨對大顆粒作EDS的圖譜，確定其成分為W。

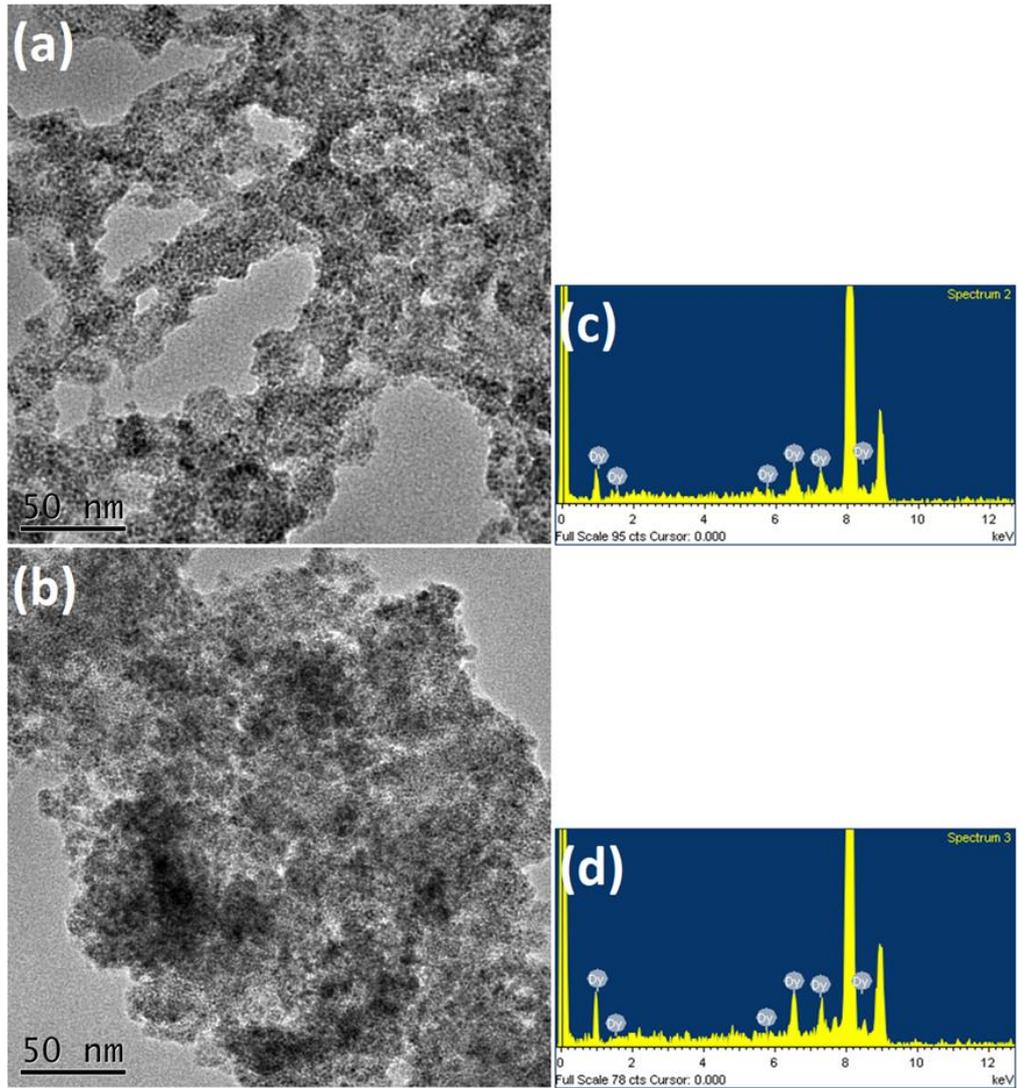


圖3.以棉膠包覆EDM製備Dy樣品之不同區域TEM及EDS圖，圖(a)與(b)為兩個不同區域之影像，從中可看出此樣品形貌為鏈狀聚集在一起。圖(c)與(d)分別為(a)、(b)區域之EDS圖譜，從中可看出從由棉膠包覆之樣品沒有氧元素的訊號。

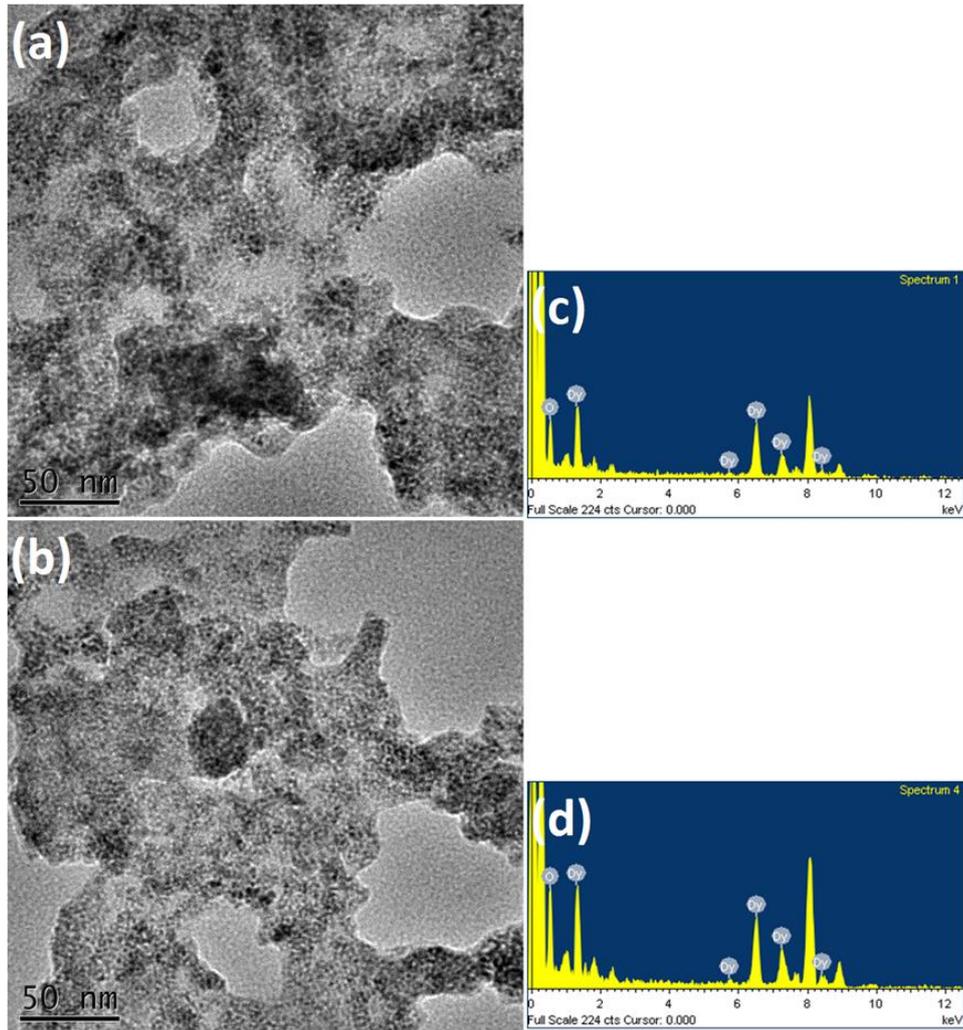


圖4.未包覆棉膠的EDM製備Dy樣品之不同區域TEM及EDS 圖，圖(a)與(b)為兩個不同區域之影像，從中可看出此樣品形貌為鏈狀聚集在一起。圖(c)與(d)分別為(a)、(b)區域之EDS圖譜，從中可看出從未包覆棉膠之樣品有明顯的氧元素訊號。

由論文中可以得到下列結論：

1. 利用液相中的放電過程可以製作出粒徑約為  $9.59 \pm 4.70$  nm的 Tb 微粒與  $6.21 \pm 3.20$  nm Dy 微粒。
2. 有棉膠包覆的微粒由 TEM 與 EDS 分析明顯地無氧化的跡象
3. 利用丙酮等有機液體確能在製程中隔絕氧氣避免樣品氧化

## (二) 研究方法及步驟

本研究計畫延續之前實驗室的工作,先尋找一些容易氧化的物質,確定其塊材的成分為我們所要之物質後,將其放入液體中用脈衝雷射製作出其奈米微粒,針對樣品的特性去改變溶液、包覆樣品顆粒的物質再分別製作出有用棉膠包覆以及沒有用棉膠包覆之樣品,以XRD與TEM進行物質成分分析,了解樣品是否因為不同的製程而有氧化。

其研究重點為

1. 以雷射取代原本的放電製程。其優點除了可以避免放電法所可能造成的汙染(例如W微粒)外,應為不需考慮樣品的導電性等問題(有時放電過程不一定能穩定發生)應有助於製作出各種合金微粒

2. 驗證此製程生產未氧化樣品的能力。
3. 製做不同尺寸的奈米微粒：以往實驗室雖已有成熟的真空雷射蒸鍍系統來製作合金奈米微粒但很難製作出不同尺寸的奈米微粒樣品。使得要詳盡研究尺寸對樣品物性的影響遇到困難。雷射的液相製程因為可以調控雷射功率，液體種類，環境溫度等等條件或許有機會做出不同尺寸的奈米微粒樣品。

目前初步選定Tb, Dy, Gd, GdAl<sub>2</sub>與Zr樣品為主要研究標的。Tb, Dy樣品學長是利用放電法製做，我將利用液相雷射剝鍍來製做以比較其異同。GdAl<sub>2</sub>樣品以往實驗室學長是利用氣相法來製做奈米微粒，GdAl<sub>2</sub>微粒樣品的粒徑約為20~40 nm。利用放電法則未能製得。因此擬用較新的液相雷射剝鍍來製作，希望能製得尺寸不同的奈米微粒樣品。Zr的奈米微粒則著眼於其具很高的熔點一般製程難以製作品質良好的奈米微粒。我們擬利用此材料來驗證我們的系統製作高熔點合金的能力，並後續研究Zr微粒的催化特性(Zr於高溫時可將水分解為氫氣與氧氣)。看是否可以成為一種新的製氫方法。

### (三) (現有)結果及討論

目前正在尋找一些容易氧化的物質，以及更多可以阻隔空氣與樣品的液體，現在有使用過矽油、99.5%的酒精及丙酮。我先試製Fe、Ce和其合金等來驗證自己儀器操作的能力。以目前的結果來說，矽油幾乎可以完全阻隔空氣，且不用任何東西包覆即可保證裡面的樣品不被氧化，但是測量樣品的過程因為矽油會沾附在樣品表面上，因此不易進行測量。而酒精跟丙酮的結果差不多，樣品容易從溶液中取出，但是在用棉膠包覆的過程中，偶爾會有被氧化的現象發生。

### (四) 預期結果

我們應能順利製做出Tb, Dy, Gd, GdAl<sub>2</sub>與Zr等奈米微粒。除了驗證我的製造系統製作未氧化奈米合金微粒的能力外，希望能製作粒徑分布但尺寸不同的樣品作為後續研究尺寸如何影響樣品磁性與化學特性的樣品。

### (五) 結論

研究並尋找同時考量到成本、執行難度以及泛用性的溶液、物質，希望可以解決製作奈米微粒時因為比表面積大而容易氧化的特性，讓之後的人可以用更簡單的製程製作出不被氧化的奈米微粒樣品。

### (六) 參考文獻

- [1] W. Halperin, Rev. Mod. Phys. 58, 533, 1986
- [2] Garitaonandia, José S. ; Insausti, Maite ; Goikolea, Eider ; Suzuki, Motohiro ; Cashion, John D. ; Kawamura, Naomi ; Ohsawa, Hitoshi ; Gil de Muro, Izaskun ; Suzuki, Kiyonori ; Plazaola, Fernando ; Rojo, Teofilo , Nano Letters, 2008. Vol. 8 , 661-667)
- [3] Y. Y. Chen, P. C. Lee, C. B. Tsai, S. Neeleshwar C. R. Wang, J. C. Ho and H. H. Hamdeh, Appl. Phys. Lett. , 91, 251907, 2007)
- [4] H. H. Hamdeha , M. M. Eltabeyal, J. C. Ho, P. C. Leeb, K. Chen, Y. Y. Chen J. Mag. Mag, Mat. , 322, p2227, 2010
- [5]以瞬間蒸發法製備奈米微粒之研究，鍾尹之，pp. 49~50，(2017)

## HfO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>奈米複合濺鍍膜之結構與鐵電性研究

### Structure and ferroelectric properties of sputter-prepared HfO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> nanocomposite films on glass substrates

作者:李瑋瑄 (S08210020)\*

指導教師: 張晃暉、王昌仁 博士

\*Email: [s08210020@thu.edu.tw](mailto:s08210020@thu.edu.tw)

#### 摘要

近年來，因 HfO<sub>2</sub> 和 ZrO<sub>2</sub> 新一代奈米級鐵電材料吸引了很多由於在未來高密度、低功耗和非揮發性儲存元件中的應用前景，而受到相當大的關注。以原子層沉積 (ALD) 製備 (Hf, Zr)O<sub>2</sub> 薄膜已有相當完整發展及大量之相關報導。但以實用度高之濺鍍法製備 (Hf, Zr)O<sub>2</sub> 薄膜相關報導則非常少。本研究在玻璃基板上的 20 nm 厚 Pt 底部電極層上使用磁控濺鍍法製備(HfO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>)<sub>n</sub> 奈米複合膜。隨後以 450-700 °C、通 10 mtorr 氧氣的環境下進行後退火。研究了 (HfO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>)<sub>n</sub> 奈米複合膜的結構形貌和鐵電性能。實驗結果指出 (HfO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>)<sub>n</sub> 奈米複合膜的相位轉變可以通過退火溫度控制晶相結構進而影響其鐵電特性。(HfO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>)<sub>n</sub> 奈米複合膜，在 650 °C 下退火獲得的奈米複合膜，正交相含量較高，而(HfO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>)<sub>n</sub> 的殘餘極化量較高，為 36 μC/cm<sup>2</sup>。本研究以磁控濺鍍法製備(HfO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>)<sub>n</sub> 奈米複合膜，透過改變層序和每層厚度的修改來優化奈米複合膜的鐵電性能並對其結構與鐵電性進行分析與探討。進一步實驗正進行中。

#### (一) 研究動機與研究問題

由於鐵電材料通過施加電場可使其極化，因此被廣泛應用於鐵電隨機存取記憶體(FRAM)。FRAM 在高速寫入、高耐久度、低能耗方面具有優勢，而 FRAM 傳統上常見的鐵電材料為銦鈦酸鉛(PZT)，PZT 具有較大的殘餘極化量和高壓電系數，但是 PZT 的高鉛含量(~60 wt.%)會引起了環境汙染問題。而無鉛的 HfO<sub>2</sub>，為工業應用上之常規材料，且於 2011 年，首次在摻雜之 HfO<sub>2</sub> 薄膜中發現鐵電特性[1]，於此備受高度關注。由於 ZrO<sub>2</sub> 與 HfO<sub>2</sub> 具有許多相似處，如兩者皆為高介電特性之材料，且結構相似。以原子層沉積 (ALD) 製備 (Hf, Zr)O<sub>2</sub> 薄膜已

有相當完整發展及大量之相關報導。但以實用度高之濺鍍法製備 (Hf, Zr)O<sub>2</sub> 薄膜相關報導則非常少。本研究在玻璃基板上的 20 nm 厚 Pt 底部電極層上使用磁控濺鍍法製備(HfO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>奈米複合膜。隨後以450-700 °C 、通10 mtorr 氧氣的環境下進行後退火。研究了 (HfO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>薄膜的結構形貌和鐵電性能。

## 文獻回顧與探討[2-3]

### 2-1 透過改變退火順序及改變退火溫度來優化電性[2]

刊登於2022年之文獻中，Yeriaron Kim 等人[2]通過檢查退火方法、退火溫度、退火時間，用濺鍍法沉積HZO薄膜找出鐵電性的最佳條件。比較不同製程-上頂電極前或後退火，從圖2-1電滯曲線中發現HfO<sub>2</sub>在退火後鍍頂電極(PMA)的電性比先鍍頂電極(PDA)後退火的電性小。而圖2-2 中可以看出PMA 850°C的電性較800°C的電性好，因為當退火溫度於850°C時，被頂電極覆蓋的HZO會有大量正交相的轉變，能夠恆定剩餘極化而不會因喚醒效應和疲勞反應產生波動。

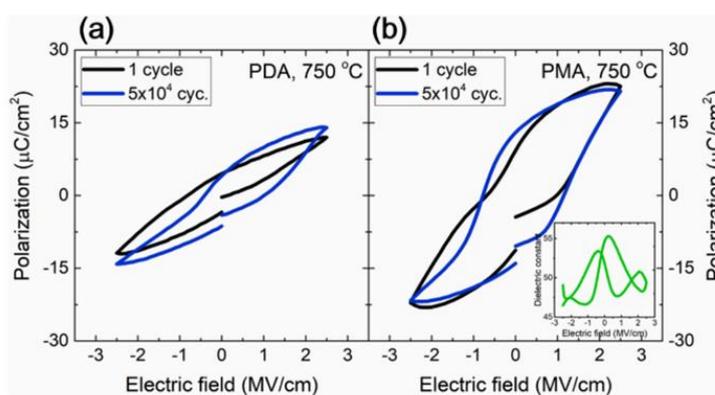


圖2-1 不同步驟鍍頂電極、同溫度下750°電性圖[2]。

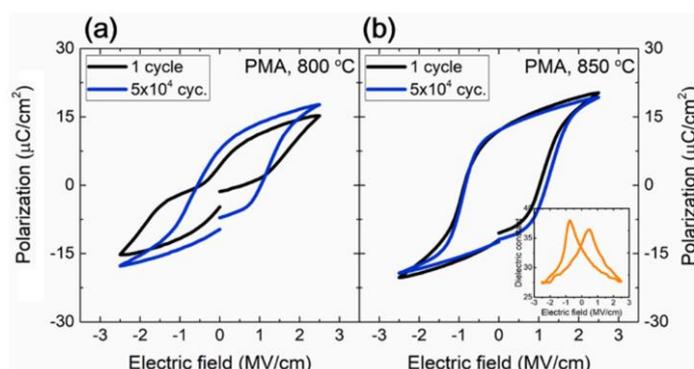


圖2-2 不同溫度下退火電性圖[2]。

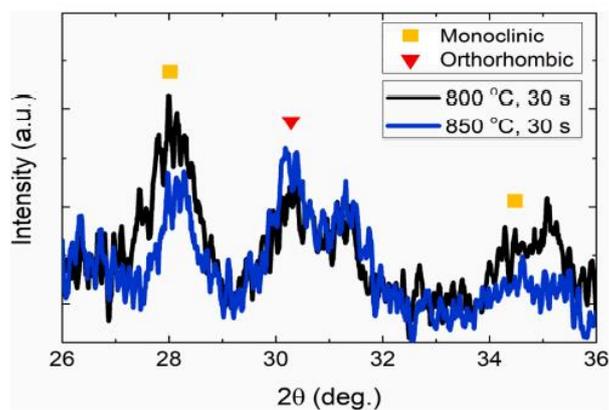


圖2-3 不同溫度下GIXRD分析圖[2]。

## 2-2 使用W電極增強鐵電極化，提高HZO薄膜的耐久性[3]

覆蓋電極於HZO薄膜的介面化學反應式影響HZO基鐵電電容器的電、鐵電和耐久性的重要因素。Dao Wang等人也發現HZO膜的電性、喚醒效應和可靠特性，是受到W和TiN電極的影響。並發現WW電容器比WT和TW之元件具有更好的特性，WW電容元件有較低的TEC和高熱穩定性的電性，可有效地來穩定的o相和更低的氧空缺，電性因而可獲得改善。

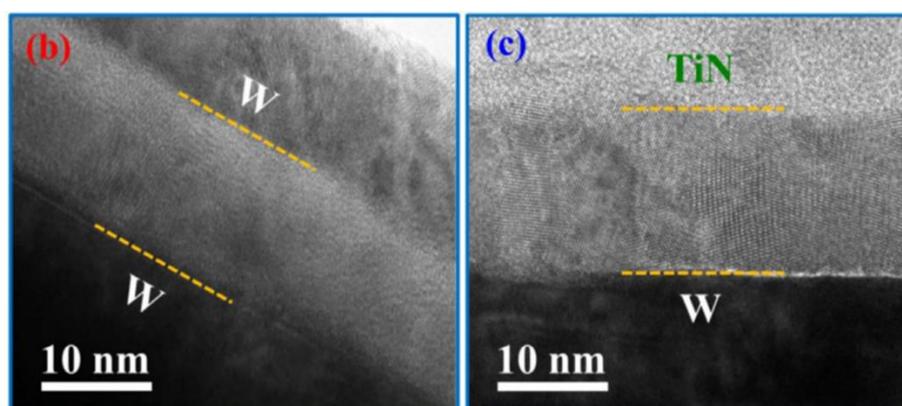


圖2-4 WW 和 WT 電容器元件的橫截面 HRTEM 圖像[3]。

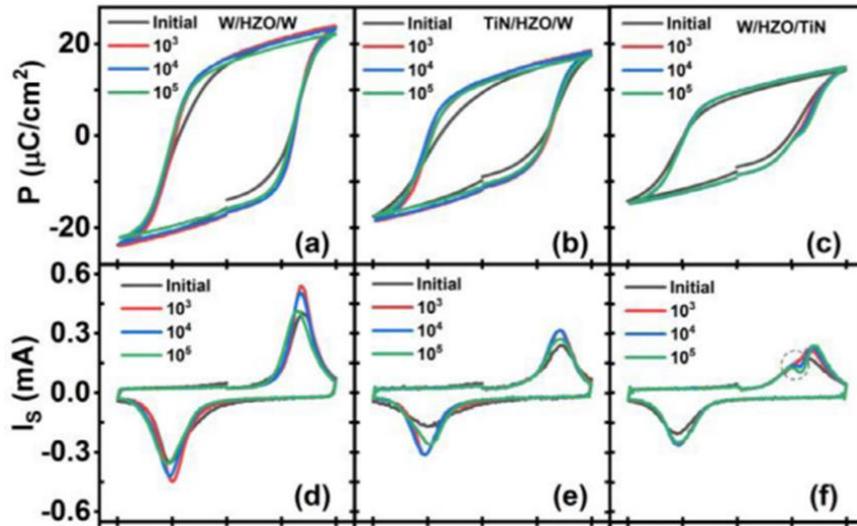


圖2-5 不同頂底層電極的 HZO 薄膜的電滯曲線圖[3]。

## (二) 研究方法及步驟

本研究首先使用射頻磁控濺鍍法沉積 Pt 於玻璃基板上，沉積之 Pt 厚度為 20nm。在室溫、工作氣壓 70 mtorr 下使用磁控濺鍍法製備 HZO、 $(\text{HfO}_2/\text{ZrO}_2)_n$  多層薄膜 12 nm，接著薄膜再經後續熱處理通氧退火，經氧壓為 100 mtorr，退火溫度為 450-700 °C，退火後再以遮罩工藝法沉積 50 nm 的 Pt 頂電極。膜層結構如圖 3-1、圖 3-2 所示。

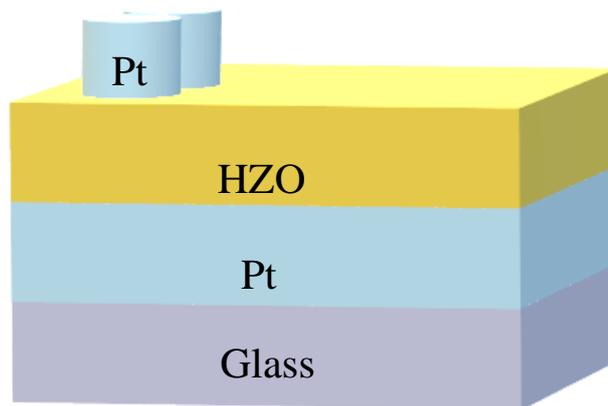


圖3-1 實驗之膜層結構示意圖。

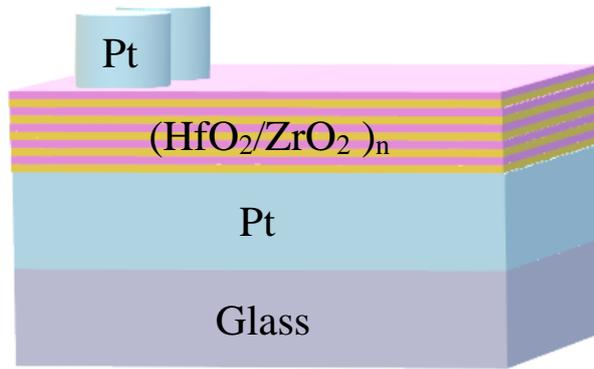


圖3-2 實驗之膜層結構示意圖。

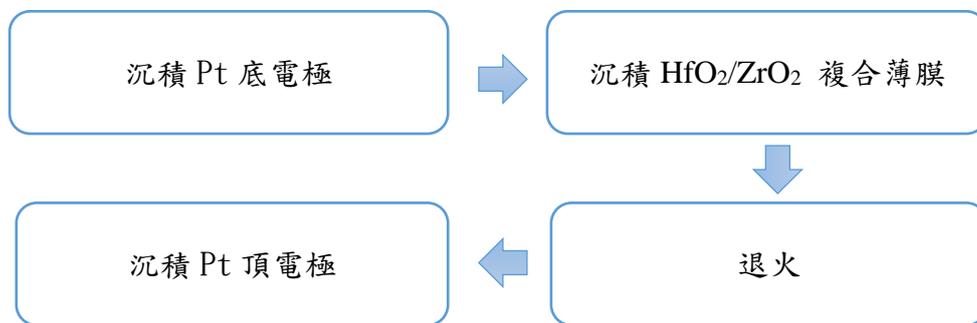


圖3-3 實驗流程示意圖。

### (三) 結果及討論

#### 4-1 以濺鍍法製備HZO多晶薄膜

##### 4-1-1 退火溫度效應對 HZO 薄膜結構及鐵電性之影響

本實驗在室溫下以磁控濺鍍法製備，以相同濺鍍功率(90 W)、工作氣壓(70 mtorr)沉積 5~20 nm 的 HZO 薄膜在 Pt(111)底層(Pt/Glass)上。樣品放入500、600、650°C 下，通氧氣進行熱處理，持溫 10 分鐘，並比較分析不同退火溫度下HZO薄膜之結構與鐵電性。

圖4-1 為 HZO (90 W, 70 mtorr)/ Pt/ Glass 改變膜厚之XRD圖。從圖4-1可知，在濺鍍壓力為 70 mt 下沉積之薄膜，退火溫度(600°C) 時，o-phase 繞射峰強度較強。從圖4-1可以看出在濺鍍氣壓 70 mtorr 下沉積的薄膜，當膜厚為15nm時，o-phase 繞射峰強度較強。

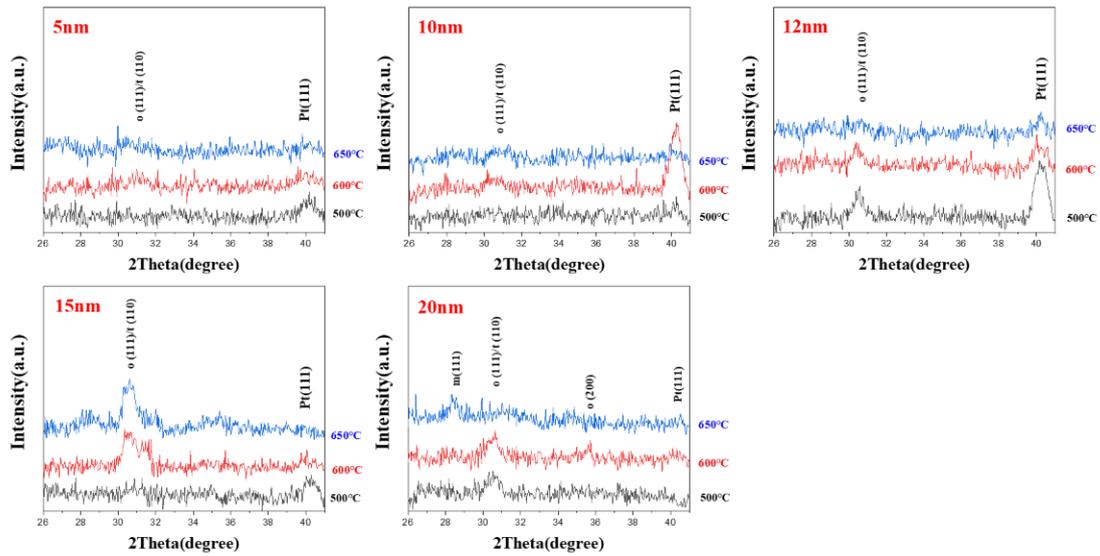


圖4-1 以磁控濺鍍法在工作氣壓為 70 mtorr 下沉積 5~20 nm 的 HZO 薄膜經後續熱處理溫度(500、600、650 °C)的 XRD 圖。

#### 4-1-2 不同膜層厚度HZO 薄膜結構及鐵電性之影響

本實驗在室溫下以磁控濺鍍法製備，以相同濺鍍功率(90 W)、工作氣壓(70 mtorr)沉積 5~20 nm 的 HZO 薄膜在 Pt(111)底層(Pt/Glass)上。樣品放入600°C 下，通氧氣進行熱處理，持溫 10 分鐘，並比較分析不同退火溫度下HZO薄膜之結構與鐵電性。

圖4-2 為 HZO (90 W, 70 mtorr)/ Pt/ Glass 改變模後之 XRD 圖。從圖4-2可知，在濺鍍壓力為 70 mtorr 下沉積之薄膜，退火溫度(600°C) 時，o-phase 繞射峰強度較強。從圖4-2可以看出在濺鍍氣壓 70 mtorr 下沉積的薄膜，當膜厚為15nm時，o-phase 繞射峰強度較強。

圖4-3為 12、15nm HZO在濺鍍功率 90 W 及濺鍍氣壓為 70 mtorr 下沉積於 Pt底層，再經通氧退火 600°C之電滯曲線圖。其  $2P_r$  為  $62.93 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。本研究中 HZO 薄膜之 P-E 曲線圖形也較為圓滑，可能是較大漏電所導致，因此如何改善漏電流是我需要進一步探討的重要項目。

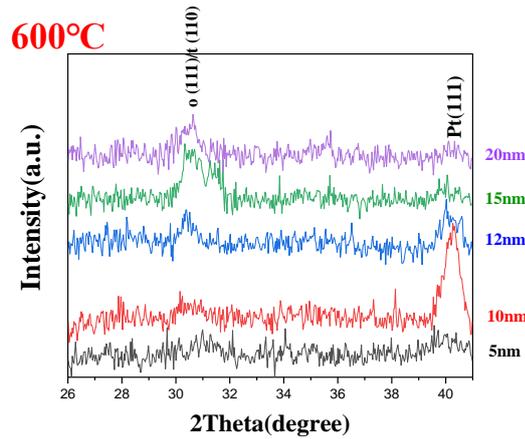


圖4-2 以磁控濺鍍法在工作氣壓為 70 mtorr 下沉積 5~20 nm 的 HZO 薄膜經後續熱處理溫度(600 °C)的 XRD 圖。

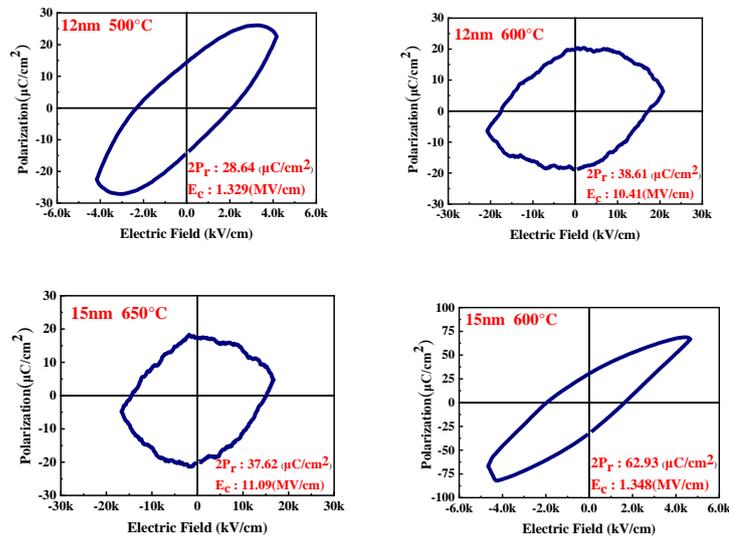


圖4-3以磁控濺鍍法在工作氣壓為 70 mtorr 下沉積 12、15 nm 的 HZO 薄膜經退火溫度(500、600、650 °C)之電滯曲線圖。

#### 4-2 以濺鍍法製備(HfO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>奈米複合薄膜

##### 4-2-1 不同退火時間對 (HfO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>)<sub>n</sub> 複合薄膜結構及鐵電性之影響

本實驗在室溫下以磁控濺鍍法製備，以濺鍍功率(60 W/80W)、工作氣壓(70 mtorr)沉積 12 nm 的 (HfO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>)<sub>n</sub> 薄膜在 Pt(111)底層(Pt/Glass)上。樣品分別於不同退火時間(1min、5min、10min、30min)下，通氧氣進行熱

處理，並比較分析不同退火時間  $(\text{HfO}_2/\text{ZrO}_2)_n$  薄膜之結構與鐵電性。

圖 4-4 為  $(\text{HfO}_2/\text{ZrO}_2)_{24}(60\text{W}/80\text{W})/\text{Pt}/\text{Glass}$  改變後續熱處理時間 (1~30min)、 $650^\circ\text{C}$  的 XRD 圖。此系列皆有明顯 o 相形成。

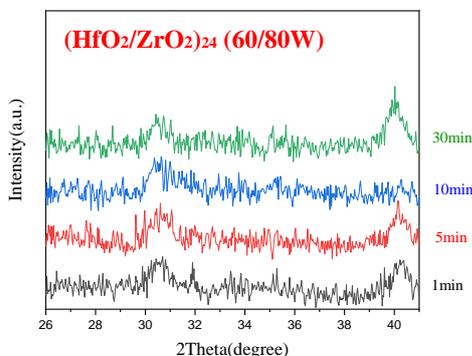


圖4-4 以磁控濺鍍法在工作氣壓為 70 mtorr 下沉積 5~20 nm 的 HZO 薄膜經後續熱處理溫度( $650^\circ\text{C}$ )的 XRD 圖。

#### 4-2-2 改變膜層堆疊順序對 $(\text{HfO}_2/\text{ZrO}_2)_n$ 複合薄膜結構及鐵電性之影響

本實驗在室溫下以磁控濺鍍法製備，以濺鍍功率(60 W/80W)、工作氣壓(70 mtorr)沉積 12 nm 的  $(\text{HfO}_2/\text{ZrO}_2)_{24}$ 、 $(\text{ZrO}_2/\text{HfO}_2)_{24}$  薄膜在 Pt(111)底層(Pt/Glass)上。樣品分別於不同退火溫度( $450\sim 650^\circ\text{C}$ )下，通氧氣進行熱處理，並比較分析不同退火溫度下  $(\text{HfO}_2/\text{ZrO}_2)_{24}$ 、 $(\text{ZrO}_2/\text{HfO}_2)_{24}$  薄膜之結構與鐵電性，並將兩者結果做比較。

圖4-5為 $(\text{HfO}_2/\text{ZrO}_2)_{24}(60\text{W}/80\text{W})/\text{Pt}/\text{Glass}$ 改變膜層度製順序、 $650^\circ\text{C}$  的 XRD 圖。可發現 $\text{ZrO}_2$ 層在下有助 o 相形成。進一步研究則正在進行中。

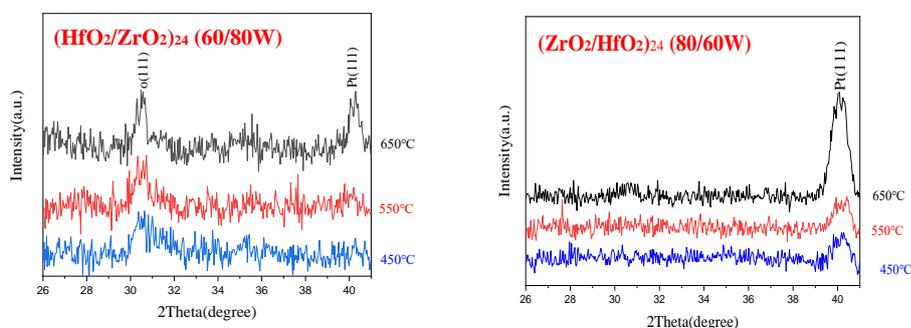


圖 4-5  $(\text{HfO}_2/\text{ZrO}_2)_{24}(60\text{W}/80\text{W})/\text{Pt}/\text{Glass}$  改變膜層度製順序、 $650^\circ\text{C}$  的 XRD 圖。

#### (四) 個人貢獻主要項目及比重

本人經張晁暉、王昌仁老師指導下，與李筑涵學姊一同以Co-sputter製備HfO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 多層薄膜並且以XRD及P-E曲線儀分析。

#### (五) 預期結果

##### 1. 不同退火溫度效應對 HZO 薄膜結構及鐵電性之影響

在同溫同壓下，使用不同退火的時間，找出更穩定之結構而獲較佳的鐵電性。

##### 2. 不同膜層厚度HZO 薄膜結構及鐵電性之影響

使用改變膜的厚度，找出更穩定之結構而獲較佳的鐵電性。

##### 3. 不同退火時間對 (HfO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>)<sub>n</sub> 複合薄膜結構及鐵電性之影響

使用不同的退火時間使(HfO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>)<sub>n</sub> 薄膜改變應力釋放的大小，藉以穩定亞穩態之正交相，獲較佳的鐵電性。

##### 4. 不同鍍製順序對(HfO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>納米多層薄膜鐵電性質的影響

改變(HfO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>的沉積順序，找出最佳化的鐵電性。

#### (六) 結論

本實驗以磁控濺鍍法，於室溫下以相同濺鍍功率 90 W 沉積 5~20 nm 的HZO薄膜於 20 nm Pt 底層上，發現以沉積功率 90 W、工作氣壓為 70 mt 時，在退火溫度為 600°C時，有最強的正交相(111)織構，呈現出較佳鐵電性質  $2P_r$  為  $63.9\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ， $E_c$  為 1.3 MV/cm；於室溫下以相同濺鍍功率 60/80 W 沉積 12 nm 的(HfO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>複合薄膜於 20 nm Pt 底層上，發現以沉積功率 90 W、工作氣壓為 70 mtorr 時，在退火溫度為 650°C時，有最強的正交相織構。未來將更進一步的分析，以深入探討穩定亞穩態正交相的其他原因。

(七) 参考文献

- [1] T. S. Bö scke et al., Appl. Phys. Lett. 99, 102903 (2011).
- [2] Yeriaron Kim et al., “Optimized annealing conditions to enhance stability of polarization in sputtered HfZrOx layers for non-volatile memory applications” Curr Appl Phys. 20 (2020) 1441-1446.
- [3] Dao Wang et al., “Enhanced ferroelectric polarization with less wake-up effect and improved endurance of Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> thin films by implementing W electrode” J Mater Sci Technol. 104 (2022) 1-7.

## Ag層效應對FePd薄膜磁性之影響

### Magnetic properties of FePd thin films with Ag layer

學生：魏光佑 (S08210064)

老師：王昌仁及張晃暉 老師

Email : S08210064@thu.edu.tw

#### 摘要:

本實驗研究 Ag 頂層與底層效應對於 FePd 薄膜磁性之影響。利用磁控濺鍍法製備 FePd 薄膜，經由 RTA 退火使 FePd 序化，研究其 Ag 頂層經不同溫度擴散對其磁性之影響。分別以不同厚度之 FePd 膜及 Ag 頂層進行擴散，研究不同溫度擴散下對其磁性的影響。XRD 分析顯示 FePd(111)膜於 650 °C 時，結晶性最佳，且 fcc 相大部份轉變為 fct 相。非磁性的 Ag 經過升溫後沿著晶界進行擴散，包覆鐵磁性的 FePd 晶粒，這種現象使得 FePd 薄膜矯頑力有效提升，並且不同的厚度對於薄膜矯頑力也有影響。然而擴散溫度繼續提升，會發現到矯頑力開始下降，這是由於 Ag 不僅僅沿著晶界擴散，其開始摻入 FePd 晶粒中所導致。此外，Ag 底層對 FePd 膜序化及擴散之實驗則在進行中。

#### 研究計畫內容

##### (一)研究動機與研究問題

在眾多材料中，FePd 和 FePt 的合金原子百分比接近 1:1 的比例下，會產生「L1<sub>0</sub>」有序的結構。此種結構具有很高的磁晶異向性、居里溫度和異向性能，

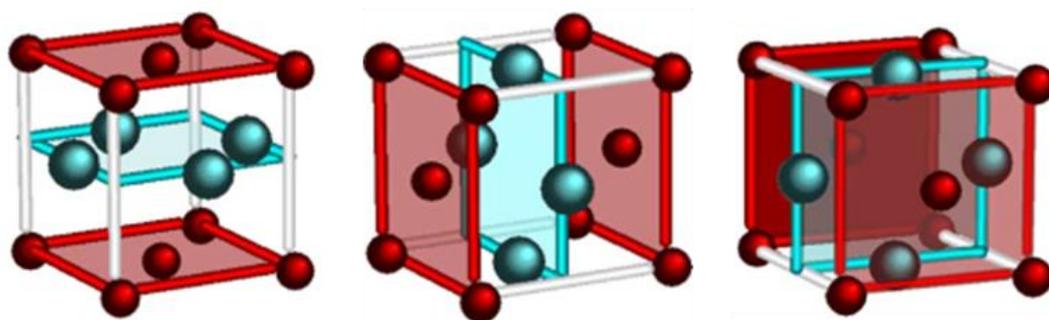
可以延後超順磁效應的發生，同時具有的磁化量也是相當的大，使得  $L_{10}$ -FePd 及  $L_{10}$ -FePt 薄膜這種具有強磁晶異向性的材料成為高密度垂直式磁記錄媒體的候選材料之一。

然而 FePt 的具有過高的矯頑力(20~30 kOe)，相較於 FePd 較難利用，但是 FePd 的矯頑力通常在 1 kOe 左右，很少有超過 6 kOe 的研究結果，因此如何使 FePd 的磁特性上升就顯得相當重要。本次實驗是使用 Ag 作為頂層，透過適當的溫度進行退火，使頂層擴散，結果確定能使 FePd 的矯頑力有明顯提升，之後會改變退火溫度於 300 ~ 500 °C，原因是因為材料尺度為奈米的時候，其熔點會下降；以及將 Ag 做為底層，由於需要通過高溫退火來使 FePd 薄膜進行序化，但是過高的溫度容易讓基板造成損壞，所以加入 Ag 底層以此來降低序化所需的溫度。本實驗於 Corning 1737 玻璃基板上鍍製 FePd 薄膜再鍍上 Ag 頂層，以及在 Corning 1737 玻璃基板上鍍製 Ag 底層再鍍上 FePd 薄膜。並利用 RTA 快速升溫退火，透過改變退火溫度及薄膜厚度，觀察 Ag 頂層與底層對 FePd 薄膜的磁性和結構的影響。

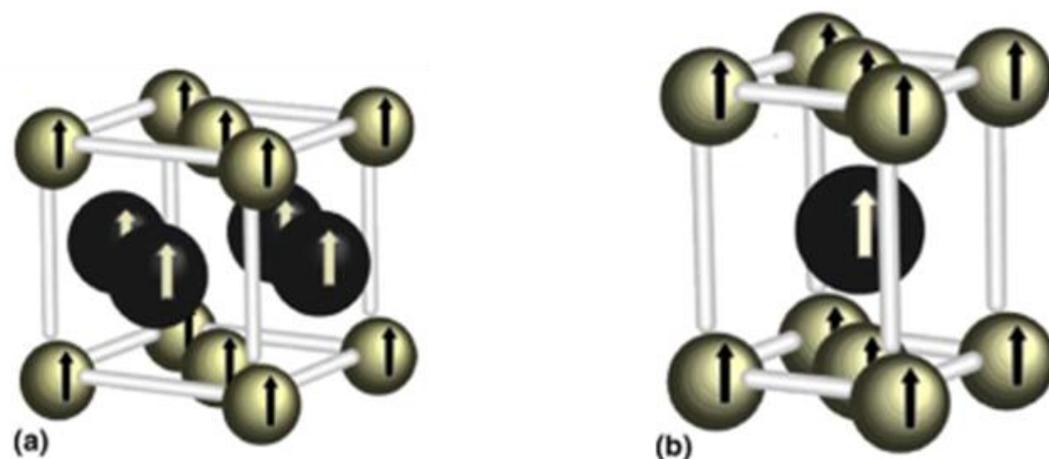
## (二)文獻回顧與探討:

2005 年，Laughlin 等人分析  $L_{10}$  合金結構對磁特性的影響，發現結構出現轉變從非序化相轉為  $L_{10}$  序化相時， $L_{10}$  的磁性材料會有三種不同取相的結晶變體，如圖(一)所示。而正在序化時，磁矩會隨著結構的拉伸變形，導致其往單軸磁化

方向作排列，如圖(二)所示。由此可以得知，所製備出的 FePd 薄膜要擁有垂直磁異向性，首先必須使 FePd 薄膜往 c 軸方向做生長，使得垂直方向形成易磁化軸 [1]。



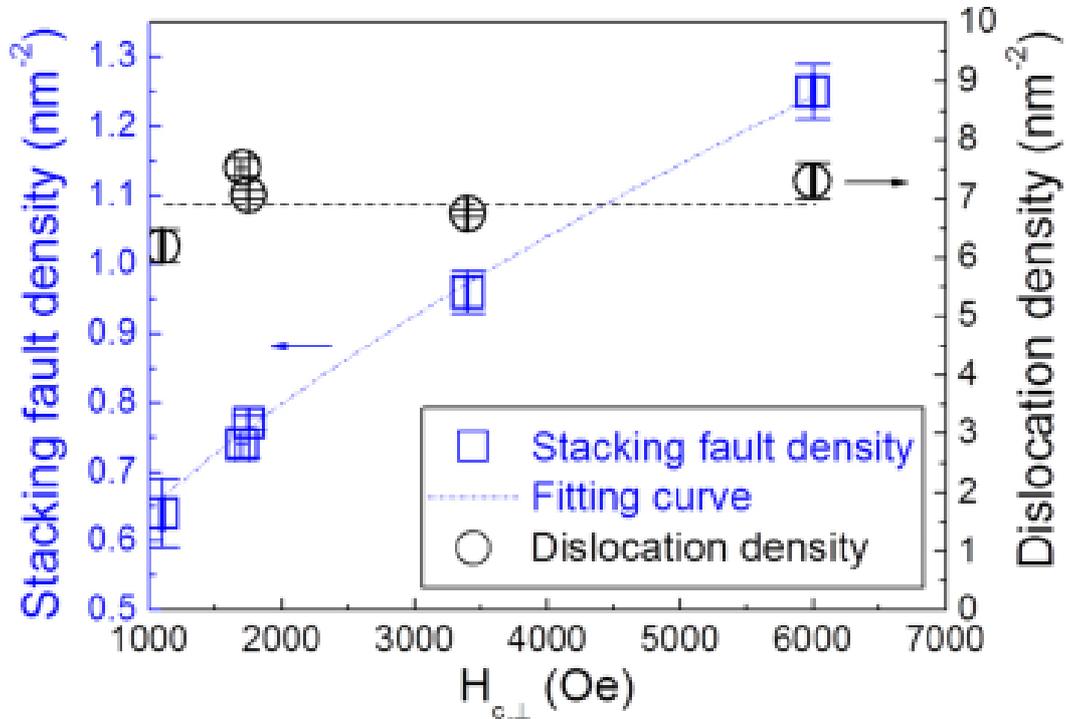
圖(一) 從非序化轉為序化時有三種不同的取向的變體[1]



圖(二) 序化 FePd 的  $\gamma_1$  相其原子磁矩排列方向[1]

2015 年，Hsiao 等人，通過薄膜沉積的方式，將 FePd 薄膜沉積於 MgO 基板上，因此很容易的獲得了具有垂直磁異向性的高有序度  $L1_0$ -FePd(001) 薄膜。為了因應記錄媒體的需求，因此必須有適當的  $H_c$ (5~8 kOe)，而  $H_c$  的改善可以通過選擇基板、改變退火溫度和沉積速率來調整，但有些方式在過去中沒考慮過，但

也的確能改善  $H_c$ ，而本篇所提到的方式是通過缺陷(疊差密度)來改善  $H_c$ ，如圖(三)所示[2]。



圖(三) FePd 退火於不同溫度下，分析缺陷中的疊差密度和差排密度對  $H_c$  的影響[2]

此外，還有使用非晶基板製備加入緩衝層的  $L_{10}$  序化薄膜也被許多團隊研究。2013 年，B. Li 等人以磁控濺鍍法製備  $L_{10}$  序化結構的 FePd 薄膜，並在 Fe/Pd 多層膜結構中插入 Ag 緩衝層作為變因，來研究 Ag 緩衝層在不同退火溫度下對 Fe/Pd 多層膜結構其磁特性與微結構的影響，而實驗後發現加入 Ag 緩衝層可以抑制 FePd 晶粒間的交互耦合，進而使  $H_c$  上升[3]。2015 年，DarjaPecko 等人以電鍍法製備 FePd 奈米線並插入由濺鍍法鍍製的 Au 緩衝層，研究 Au 緩衝層對 FePd 奈米線磁特性的影響，而實驗後發現有加 Au 緩衝層的序化度相較於沒加

Au 緩衝層的序化度有顯著的提升，進而使  $H_c$  上升[4]。

另外於 FePd 序化晶界型態的改良研究中發現，以頂層擴散的方式將第三元素滲透到 FePd 序化晶粒的晶界中，可以有效的影響薄膜的磁特性[5]。根據先前的研究與參考二元合金相圖，最後選擇 Cu、Ag 和 Au 作為頂層擴散的材料。因為 Cu 對 FePd 的序化較為無害，而 Ag 和 Au 則與 FePd 較難形成固溶體，因此期望能有效隔絕 FePd 晶粒且不影響先前生成的序化相。

### **(三)研究方法及步驟:**

本次實驗先將 FePd 薄膜進行優化，靶材成份比例採用 50:50，利用直流濺鍍法將 FePd ( $y$  nm)薄膜濺鍍於康寧(Corning)玻璃基板上，接著進行退火於  $650\text{ }^\circ\text{C}$  下，之後再鍍製 Ag ( $x$  nm)在頂層，並擴散於不同溫度下( $T_d = \text{RT} \sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ )。

另外將 Ag ( $x$  nm)薄膜鍍製於康寧(Corning)玻璃基板上，接著再鍍製 FePd ( $y$  nm)在 Ag 底層上面，並進行不同溫度的退火( $T_d = \text{RT} \sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ )，再量測其磁性及分析之間的效應。

#### **1.磁控濺鍍沉積法(Co- Sputter):**

設定濺鍍參數(工作壓力、射頻、瓦數)，沉積薄膜於玻璃基板上。

#### **2.原子力顯微鏡(AFM):**

測量膜厚來算出鍍率，以及觀察表面形貌。

#### **3.快速熱退火(RTA):**

設定退火參數(升溫、持溫、降溫)，對樣品進行快速升溫退火。

#### 4. X 光繞射分析儀(X-ray Diffraction):

觀察薄膜的晶體結構。

#### 5.交換梯度磁力量測量儀(AGM):

測量薄膜的磁滯曲線，分析磁特性、磁化反轉與矯頑機制等。

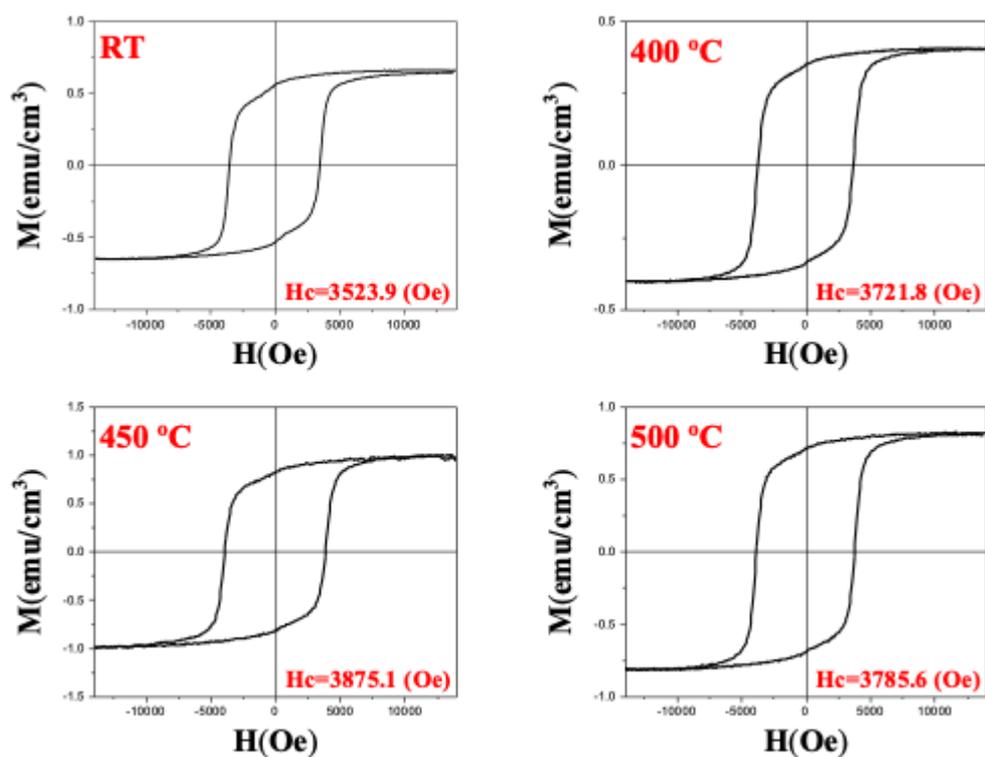
### (四)結果及討論:

#### 4-1 Ag (x nm)/FePd (30 nm)薄膜

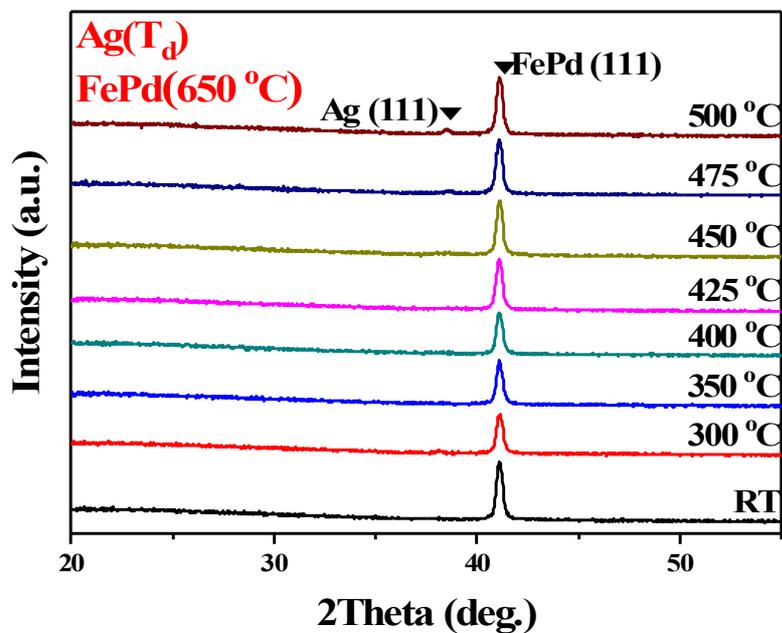
圖(4-1)為 Ag(2.5nm)/FePd(650 °C)薄膜擴散於 RT ~ 500 °C 之磁滯曲線圖。圖(4-2)為 Ag(5nm)/FePd(650 °C)薄膜擴散於 RT ~ 500 °C 之 XRD 圖。採用序化後之 FePd 薄膜進行 Ag 頂層擴散，首先將 FePd 薄膜退火於最佳溫度 650 °C，可以看出(111)繞射峰穩定出現，代表其結構大致已經從 fcc 轉變為 fct 相。

圖(4-3)為 Ag(5nm)/FePd(650 °C)薄膜擴散於 RT ~ 500 °C 之磁滯曲線圖。由圖可知 Ag(5nm)/FePd(650 °C)擴散於不同溫度下之矯頑特性，隨著逐漸增加外加場大小，觀察到矯頑力有著驟升行為，這是由於有效之釘扎(pinning)所主導。

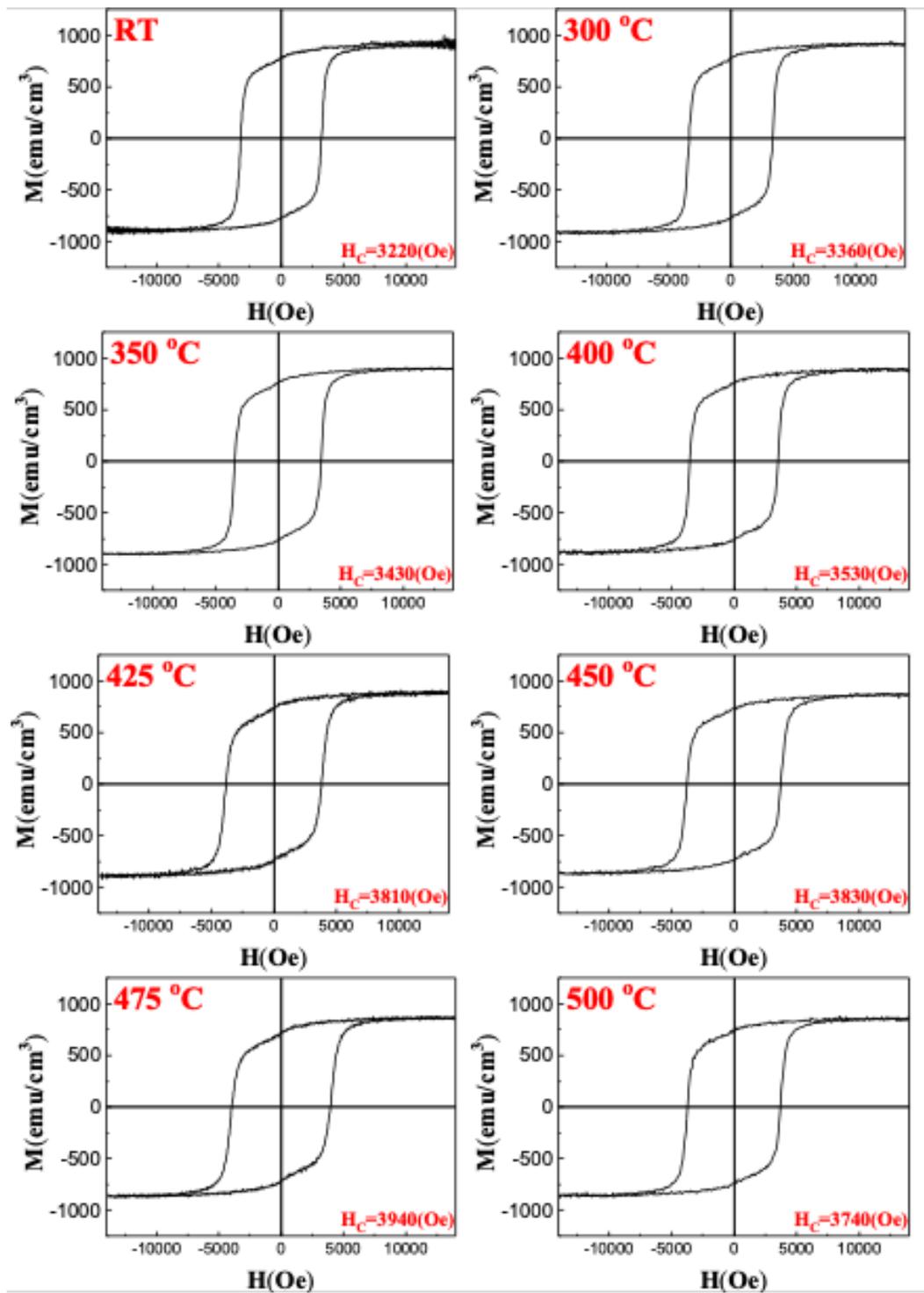
圖(4-4)為 Ag(10nm)/FePd(650 °C)薄膜擴散於 RT ~ 500 °C 之磁滯曲線圖。圖(4-5)為 Ag/FePd(650 °C)薄膜擴散於 RT ~ 500 °C 之矯頑力趨勢圖。由圖(4-5)可觀察到 Ag/FePd(650 °C)由於 Ag 頂層的擴散後，於 450°C 時，矯頑力有明顯的提升。可以看出磁化量(M)隨著  $T_d$  上升，其緩慢下降；矯頑力( $H_c$ )及磁能積( $BH_{(max)}$ )隨著  $T_d$  上升，大致呈現先升後降之趨勢。



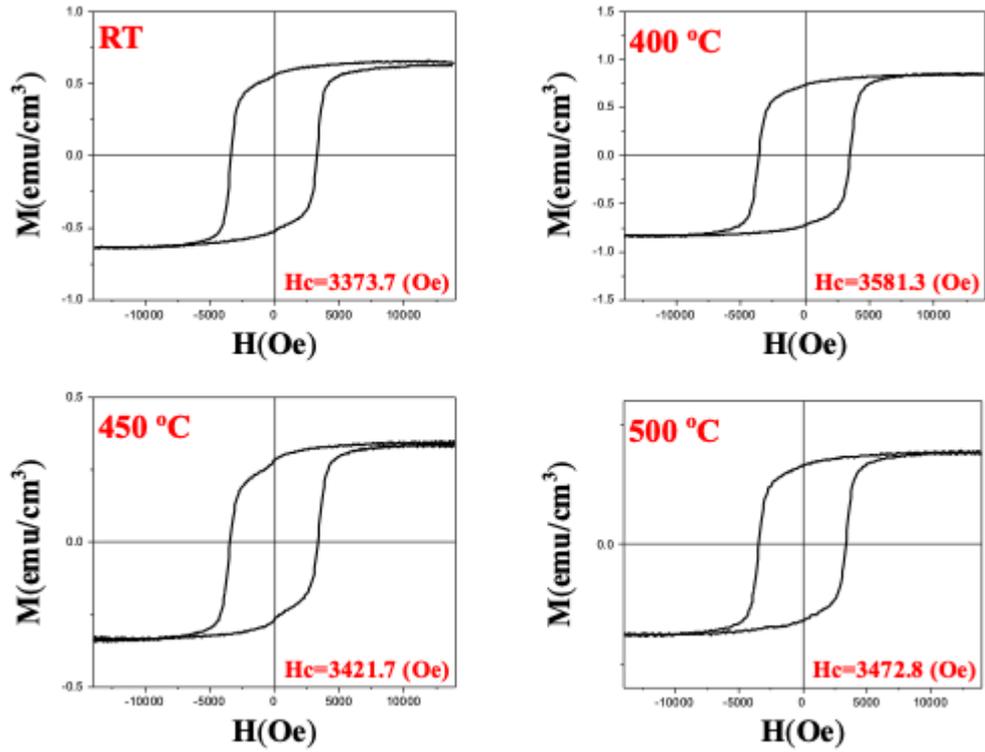
圖(4-1) Ag(2.5nm)/FePd(650 °C)薄膜擴散於 RT ~ 500 °C 之磁滯曲線圖



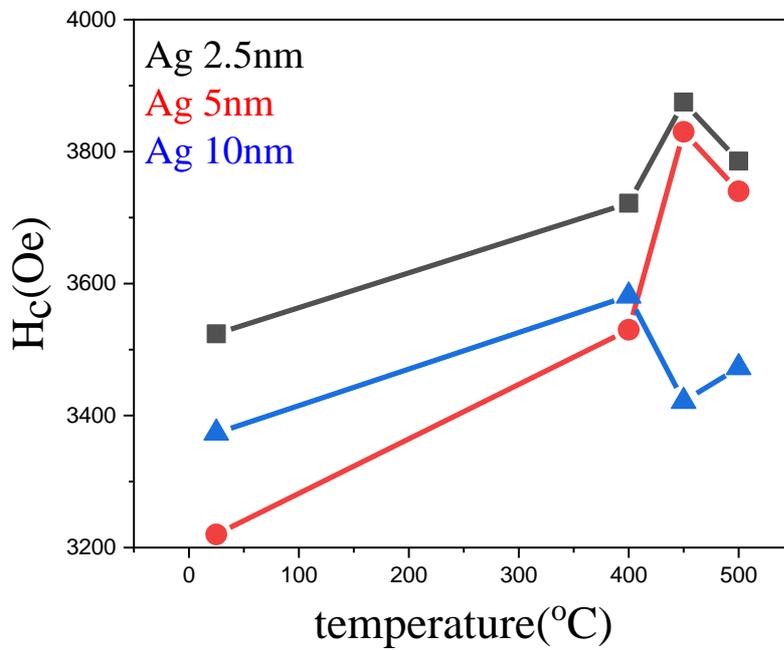
圖(4-2) Ag(5nm)/FePd(650 °C)薄膜擴散於 RT ~ 500 °C 之 XRD 圖



圖(4-3) Ag(5nm)/FePd(650 °C)薄膜擴散於 RT ~ 500 °C 之磁滯曲線圖



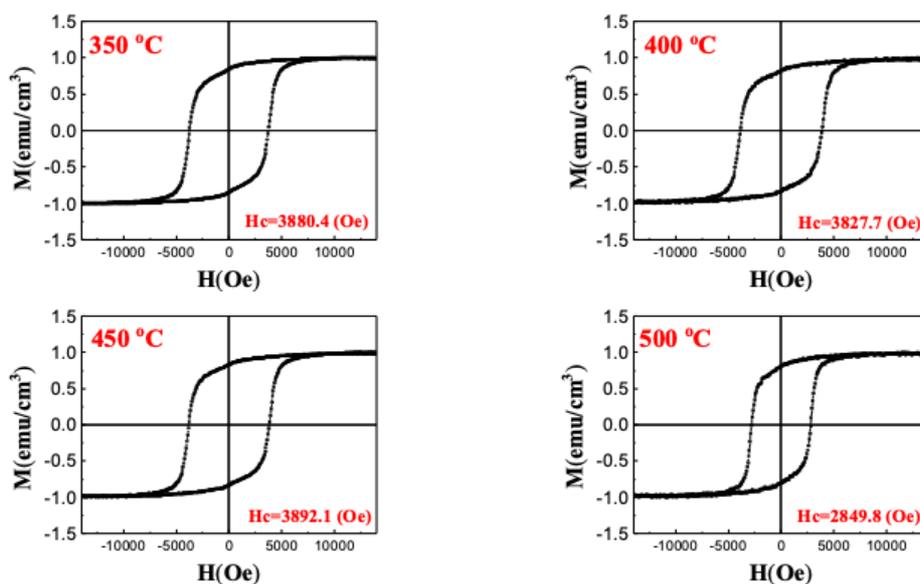
圖(4-4) Ag(10nm)/FePd(650 °C)薄膜擴散於 RT ~ 500 °C 之磁滯曲線圖



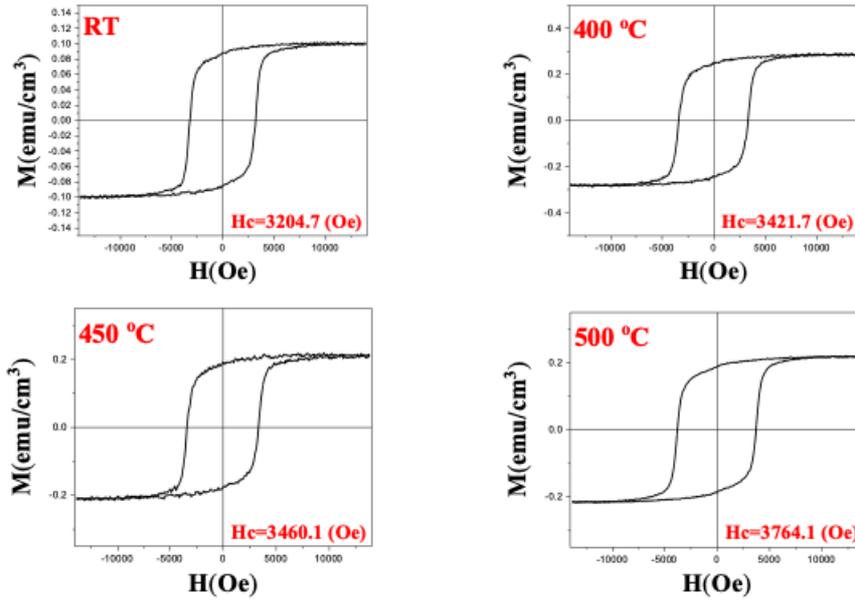
圖(4-5) Ag/FePd(650 °C)薄膜擴散於 RT ~ 500 °C 之矯頑力趨勢圖

## 4-2 Ag (5 nm)/FePd (y nm)薄膜

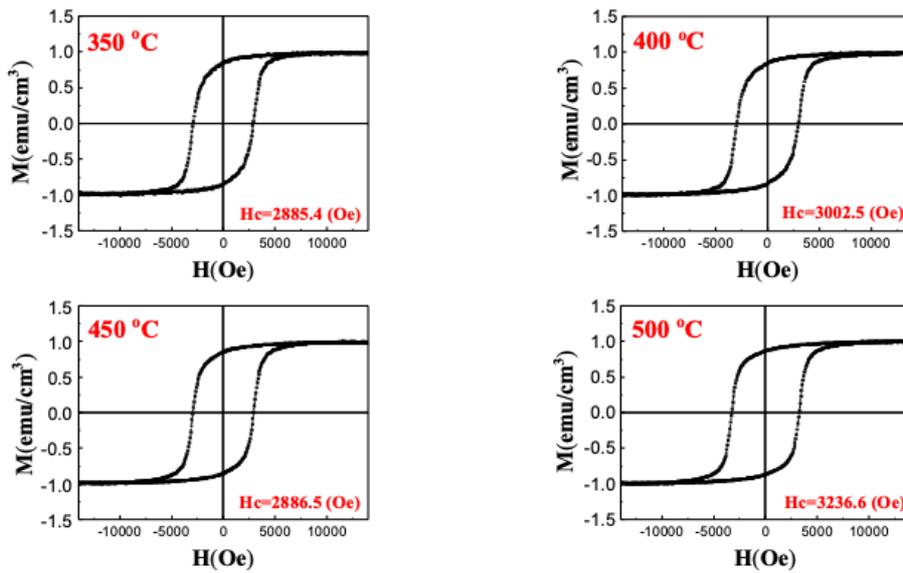
圖(4-6)為 Ag(5nm)/FePd(20nm)薄膜擴散於 350°C ~ 500 °C 之磁滯曲線圖。圖(4-7)為 Ag(5nm)/FePd(30nm)薄膜擴散於 RT ~ 500 °C 之磁滯曲線圖。首先將 FePd 薄膜退火於最佳溫度 650 °C，採用有序化後之 FePd 薄膜進行 Ag 頂層擴散。圖(4-8)為 Ag(5nm)/FePd(50nm)薄膜擴散於 350°C ~ 500 °C 之磁滯曲線圖。由以上三張圖可知 Ag(5nm)/FePd(y nm)擴散於不同溫度下之矯頑特性，隨著逐漸增加外加場大小，觀察到矯頑力有著驟升行為，這是由於有效之釘扎(pinning)所主導，可以看出磁化量(M)隨著  $T_d$  上升，其緩慢上升；矯頑力( $H_c$ )及磁能積( $BH_{(max)}$ )隨著  $T_d$  也一同增加。



圖(4-6) Ag(5nm)/FePd(20nm)薄膜擴散於 350°C ~ 500 °C 之磁滯曲線圖



圖(4-7) Ag(5nm)/FePd(30nm)薄膜擴散於 RT ~ 500 °C 之磁滯曲線圖



圖(4-8) Ag(5nm)/FePd(50nm)薄膜擴散 350°C ~ 500 °C 之磁滯曲線圖

### 4-3 FePd/Ag(z nm)薄膜

本實驗將使用 Ag(z nm)做為底層，再鍍上 FePd 薄膜後進行不同溫度的退火，再量測其磁性，並且觀察磁化量(M)；矯頑力( $H_c$ )及磁能積( $BH_{(max)}$ )的不同

變化，本實驗目前已完成樣品製備，結構與磁性正在進行中。

#### (五)個人貢獻主要項目及比重:

本人於張晃暉及王昌仁老師的指導下，以磁控濺鍍法製備了FePd, Ag/FePd及FePd/Ag薄膜，並將薄膜進行快速升溫退火(RTA)，接著使用X光繞射儀(XRD)進行薄膜晶體結構之分析，並且使用交變梯度磁性測量儀(AGM)幫助我量測薄膜之磁滯曲線並分析其磁性。

#### (六)預期結果:

目前已經使用 Ag 成份作為頂層，再透過退火產生擴散作用，成功將 FePd 的矯頑力提升，未來預期將 Ag 成分做為底層，再鍍製 FePd 薄膜進行退火，並選擇較好的成果一系列做出改進跟微調，例如：改變持溫時間，薄膜厚度等等，最後結合各項最佳參數來進行製備，以期許能使目前成果有更進一步的提升。此外，其擴散機制及矯頑機制亦將進行一系列深入探討。

#### (七)結論:

FePd 薄膜經由退火，能使其結構由 fcc 轉變為 fct，因磁晶異向性之提高導致矯頑力大幅提升。首先將 FePd 薄膜退火於不同溫度( $T_a = RT \sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ )後鍍製 Ag 頂層，再用 RTA 快速升溫退火於不同溫度( $T_d = RT \sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ )，來進行比較。結果顯示，由於非磁性的 Ag 經過升溫後沿著晶界進行擴散，包覆鐵磁性的 FePd 晶粒，抑制 FePd 晶粒間의 交換耦合作用，並能減少晶粒尺寸，這種現象使得 FePd 薄膜矯頑力有效提升並改善其磁性。然而擴散溫度繼續提升，會發現到矯頑力開

始下降，這是由於 Ag 不僅僅沿著晶界擴散，其開始摻入 FePd 晶粒中，因此當擴散溫度大於 450 °C 時，矯頑力普遍開始下降。

而加入 Ag 做為底層，首先將 Ag 薄膜鍍製於康寧(Corning)玻璃基板上，接著再鍍製 FePd 在 Ag 底層上面，並進行不同溫度的退火( $T_d = RT \sim 500\text{ °C}$ )，再量測其磁性及分析之間的效應。這部份之實驗則正在進行中。

#### (八)參考文獻:

- [1] T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak, “Binary Alloy Phase Diagrams”, ASM International, 978-0-87170-403-0, (1990).
- [2] David E. Laughlin, Kumar Srinivasan, Mihaela Tanase, and Lisha Wang, “Crystallographic aspects of  $L1_0$  magnetic materials”, Scripta Mater., 53, 383 (2005).
- [3] C. H. Hsiao, Y. D. Yao, S. C. Lo, H. W. Chang, and Chuenhou (Hao) Ouyang, “Domain wall pinning on strain relaxation defects (stacking faults) in nanoscale FePd (001)/MgO thin films”, Appl. Phys. Lett. 107, 142407 (2015).
- [4] B. Li, W. Liu, X.G. Zhao, S. Ma, W.J. Gong, J.N. Feng, F. Wang, Z.D. Zhang, “Ordering temperature of  $L1_0$ -FePd film reduced by Ag underlayer”, Materials Letters 100 (2013) 58–61.
- [5] Darja Pecko, Saso Sturm, Spomenka Kobe, and Kristina Zuzek Rozman, “Potentiostatically electrodeposited hard-magnetic Fe–Pd-based nanowires”, IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, VOL. 51, NO. 7, JULY 2015.

# 以不同方法製備之奈米碳點之螢光特性之比較與探討

黃馨瑢(S08210018)

指導教師姓名：林宗欣

\*Email:s08210018@thu.edu.tw

## 摘要

利用奈米碳點的螢光特性去比較和探討五種未知樣品的製備方式和 pH 值對樣品的影響程度等。

## 研究計畫內容

### (一) 研究動機與研究問題

此報告研究動機為了解未知樣品的螢光特性，並根據研究成果推測了解樣品可能的製備方式，那何謂螢光？螢光(fluorescence)是一種光致冷發光的現象，光本身也是能量的一種，放螢光也是來自於能量轉換，人類可以看到的光波長約 400~700 奈米左右，每個波長或頻率的光（電磁波）可對應到量子的光能量或光子能量  $E=h\nu$ 。

科學上會以電子在激發態停留的時間，來區分螢光 (fluorescence) 與磷光 (phosphorescence)。一般來說，產生螢光的電子，在激發態停留的時間約為幾個奈秒 ( $10^{-9}$ 秒) 等級，如果電子停留了微秒以上，那麼就會以磷光稱之。科學或學術中所指的螢光，大部分以光讓電子到激發態再放出螢光，稱「光致螢光 (photoluminescence)」。材料吸收較高能量的光，使電子躍遷到激發態後，電子經過能量損耗放出較低能量的光。

本實驗探討五個未知樣品的螢光特性，而五個樣品分別是以不同方式製備之奈米碳點，而實驗方式我們可以從不同樣品展現出不同螢光性質去探討樣品本身可能的製備方式。而現今，許多合成碳奈米粒子的方法已被開發出來，包含：電弧放電法、雷射剝蝕法、電化學、化學氧化法、熱分解、水熱法、超音波和微波法...等。

水熱法合成碳奈米粒子是簡便、快速又有效率的方法。此方法能合出含氧（如羥基、羧基）或胺基官能化碳點，具有良好的穩定性和生物相容性，而且表面修飾使碳點能夠更容易控制大小、形狀、物理和光學性質，有助於量子產率之提升。利用咖啡渣結合水熱法也可合成大量具螢光特性之碳奈米點材料。

### (二) 文獻回顧與探討

文中所引用第一篇文獻 [1] 提出，碳所製造的螢光碳奈米粒子比起傳統以鎘為基礎的量子點有更低的化學毒性和穩定的化學惰性，近幾年也吸引越來越多學者投入。2012 年，國立臺灣大學的研究團隊利用咖啡渣，藉由鍛燒的方式合成出碳奈米點 (Hsu, Shih, Lee, & Chang, 2012)，所合成出的碳奈米點平均粒徑約為 5nm，並成功應用於生物成像上。此團隊改以不同的有機化合物合成碳奈米點 (Hsu & Chang, 2012)，平均粒徑約在 2.6 ~ 7.9 nm 之間，並帶有大量羧基和胺基，證明量子產率隨官能基的

多寡而有所改變。2013 年，Bai Yang 團隊利用檸檬酸加乙二胺合成碳奈米點 (Yin et al., 2013)，量子產率高達 60.2%。

文中所引用第二篇文獻 [2]有提出，通過在低溫下熱解乙二胺-四乙酸 (EDTA) 鹽來製備高螢光CNPs的方法。CNPs具有高藍光螢光，PL量子產率 (QY) 高達40.6%，遠高於CNPs迄今為止的報告 (QYs < 15%)。此外，發現 CNPs表現出有趣的 PL 行為：發射強烈依賴於 pH 值、溶劑、自旋和激發波長。

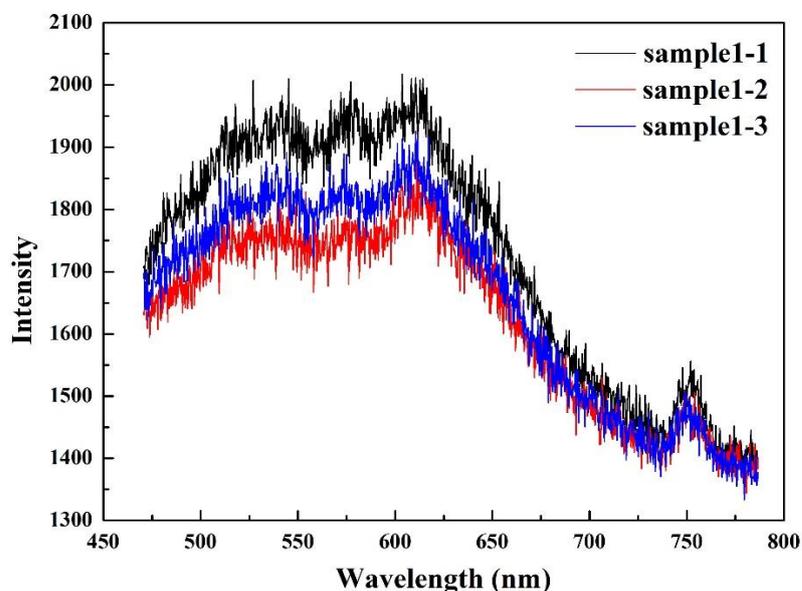
### (三) 研究方法及步驟

本實驗是利用樣品螢光來測量，而依據螢光現象，當光子的能量足夠大時，會將物質中的電子激發到激發態，而電子一般會立刻回到基態，而發出光。螢光物質中的電子被激發而到達激發態後，會被侷限在那個態，時間約為幾個奈秒等級。

本實驗需要測量未知樣品的螢光強度，因此我們使用375nm的雷射光通過共聚焦顯微鏡聚焦雷射光照射在樣品上，並且找到顯微鏡正確焦距，確定樣品在焦距上進行雷射光照射，最後使用感光耦合元件 (CCD) 和光譜儀 (Spectrometer) 進行樣品螢光光譜測量。

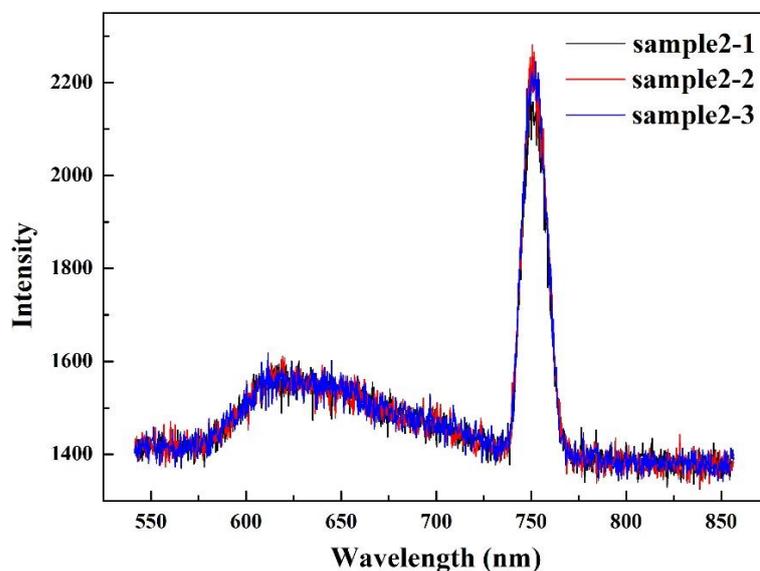
為了提升實驗的精準度我們在同一個樣品會取三個不同位置的樣品點，這是為了確保實驗測量數據是確實樣品本身發出的螢光光譜，同時也可以觀察到樣品本身穩定度和均勻度

### (四) (現有)結果及討論

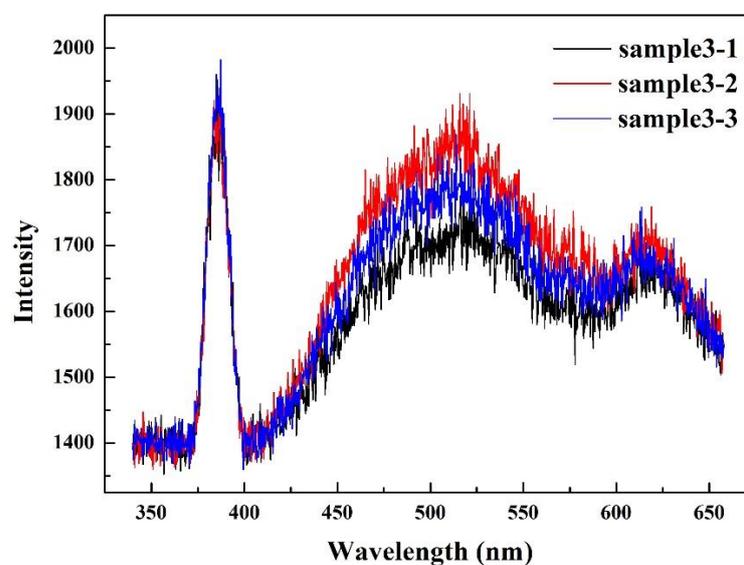


(圖一)樣品一用375nm雷射光去激發螢光光譜

由(圖一)可看出樣品一三個不同位置的點激發光強度不一樣，但是樣品光譜仍維持穩定的趨勢，並沒有太大的變動，我們在545nm、575nm和610nm的三處發現三個peak，這也代表我們之後可以針對這三個peak做波形的分析，而在750nm也有一個相對值比較小的peak，我們推測750nm的峰值是375nm雷射光所造成得第二激發，它的能量值也相對穩定很多。



(圖二)樣品二用375nm雷射光去激發螢光光譜  
樣品二相對在螢光能量上不如樣品一的效率高，在625nm的部分觀察到peak，但同時我們也可以看見750nm的部分有非常明顯的peak，我們也推測750nm的peak也是375nm雷射光所造成得第二激發。



(圖三)樣品三用375nm雷射光去激發螢光光譜

由(圖三)可看出樣品三有兩個不同位置的點激發光強度不一樣，但是樣品光譜仍維持穩定的趨勢，並沒有太大的變動，我們在515nm和610nm發現兩個peak，這也代表我們之後可以針對這兩個peak做波形的分析，而在375nm也有一個peak，我們推測375nm的峰值是375nm雷射光所造成得第一激發，它的能量值也相對穩定很多。

#### (五) 預期結果

藉由奈米粒子的螢光特性推測出未知樣品的製備方式，不同的製備方式和ph值，會影響奈米碳點的螢光特性。

#### (六) 結論

學習並利用共聚焦顯微鏡、感光耦合元件(CCD)和光譜儀(Spectrometer)，對未知樣品進行測量與分析，並且藉由奈米粒子的螢光特性推測出未知樣品的製備方式，也期許未來能對數據有更多的分析，對樣品性質、螢光性質也有更深入的了解。

#### (七) 參考文獻

[1] 袁子鈞、宋碩元、劉志揚、邱泰嘉、胡焯淳(2014)。綠色合成螢光碳點及其應用。臺東大學綠色科學月刊。4(1)，113-129

[2] Dengyu Pan,<sup>\*a</sup> Jingchun Zhang,<sup>b</sup> Zhen Li,<sup>b</sup> Chao Wu,<sup>b</sup> Xiumei Yan and Minghong Wu<sup>\*b</sup>.(2010, April). Observation of pH-, solvent-, spin-, and excitation-dependent blue photoluminescence from carbon nanoparticles.

# 光學 SLM

范元承(S08210024)\*

指導教師：林宗欣

\*Email: [s08210024@thu.edu.tw](mailto:s08210024@thu.edu.tw)

## 摘要

光空間調製器的功用為改變液晶相位來改變光的呈現方式，所以我在做的實驗是光的魔術師。液晶空間光調製器其原理為光學相控陣技術：用外加電場控制液晶層的折射率，使各個位置的液晶各為不同的折射率，所以不同位置之液晶會形成相位差，可以形成類似光柵結構的功能。利用不同的調製方式，液晶可以實現不同的相位的形貌，光便可以實現不同角度的偏轉。

## 研究計畫內容

### (一) 研究動機與研究問題

空間光調製器，顧名思義，就是一種可編程、可使光波在時間及空間上動態改變特性的器件。而液晶空間光調製器 LC-SLM (liquid crystal spatial light modulator) 其原理是利用液晶的電光效應實現對光波的強度、相位及偏振態變換。

藉由空間光調製器，改變其中的參數，進行實驗，觀察及思考可應用之處。現有的應用有光計算、模式識別、信息處理、顯示等領域，具有廣闊的應用前景。

### (二) 文獻回顧與探討

【Two-dimensional polarization encoding with a phase-only liquid-crystal spatial light modulator】此篇文獻翻譯成中文為【使用純相位液晶空間光數據機進行二維偏振編碼】，大綱為「我們展示瞭如何使用平行排列的液晶空間光調製器 (LCSLM) 對入射光束的偏振態進行二維編碼。LCSLM 的每個像素都充當壓控波片，並且可以在 514.5 nm 波長的  $2\pi$  相位範圍內進行編程。審查了用於旋轉橢圓偏振光的主軸或將輸入線偏振光束轉換為任意橢圓偏振光束的技術。實驗結果證明了我們生成偏振光的各種二維空間圖案。建議了幾個潛在的應用。我們還報告了可能在圖像處理應用程序中有用的意外邊緣增強效果。」[1]

因此利用 SLM 在實際應用上已被證實，文章中也有實例，在不同的灰階對應不同的相位延遲。「Pattern used for the experiment. Different gray levels correspond to different phase retardations as discussed in the text.」[2](下圖)

文章後半段還有提到，改變偏振片與分析儀的擺放方法，可以得到更多不同的變化。

(三) 研究方法及步驟

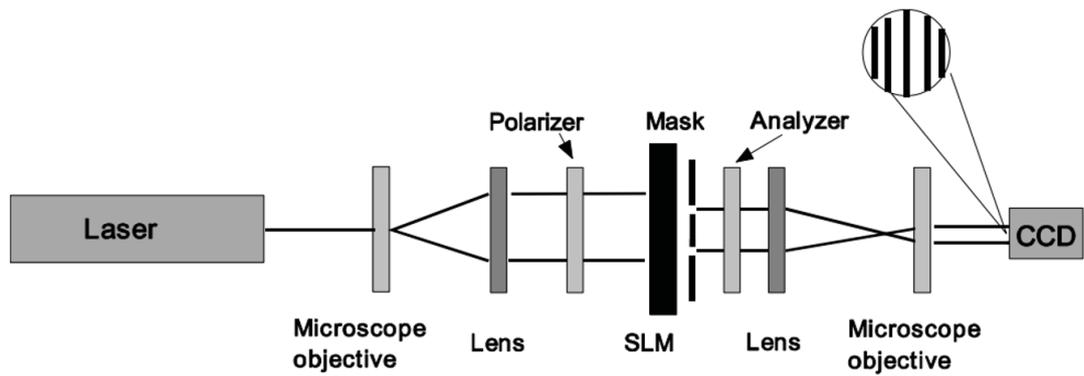
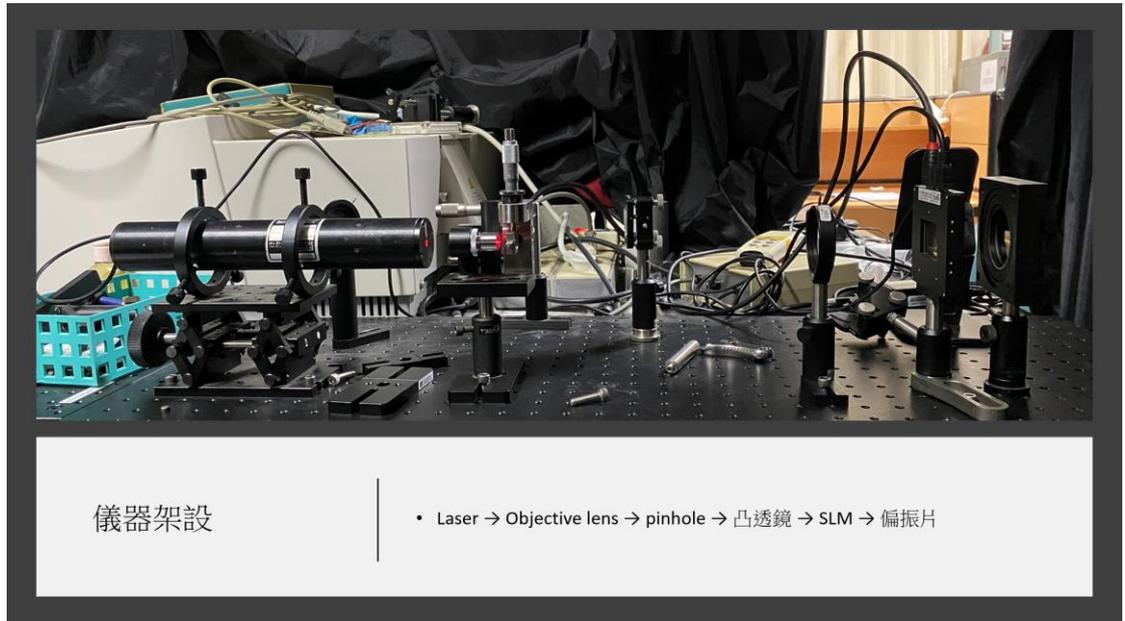


Figure 10: Experimental setup for phase modulation

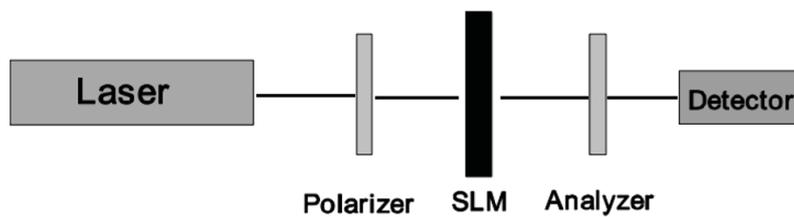
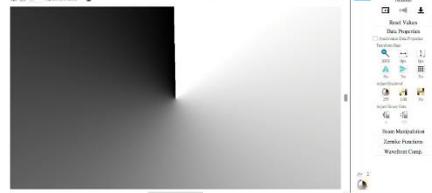


Figure 11: Experimental setup for intensity modulation

#### (四) (現有)結果及討論

目前我已成功能操作儀器的使用，包括架設器材、軟體使用、原理等...  
以下為我使用軟體操作儀器之照片

### HOLOEYE SLM Pattern Generator



### HOLOEYE Slideshow Player



#### (五) 個人貢獻主要項目及比重

我將負責所有的實驗操作及報告撰寫。

#### (六) 預期結果

利用改變相位及偏振的方式來調控光空間調製器SLM，做出一幅圖像，並且能夠做出實際應用。

#### (七) 結論

我將先依照【Obtaining the curve “Phase shift vs gray level” of a spatial light modulator Holoeye LC2012 To cite this article: B Villalobos-Mendoza et al 2015 J. Phys.: Conf. Ser. 605 012016】此篇論文內容進行實驗。等到有成果後，會自己調製不同的光來實驗，目標是做出特別的變化及造型。

也會參考【Two-dimensional polarization encoding with a phase-only liquid-crystal spatial light modulator】，當中的例子讓我很感興趣，

我會朝這方面實驗。

(八) 參考文獻

- [1] **【Two-dimensional polarization encoding with a phase-only liquid-crystal spatial light modulator】** Jeffrey A. Davis, Dylan E. McNamara, Don M. Cottrell, and Tomio Sonehara
- [2]

# 石墨稀量子點螢光特性的探討

林芫亘(S08210030)\*

指導教師 林宗欣

\*Email:ritarita.tg@gmail.com

## 摘要

本研究利用兩種不同的波長並且固定相同的光功率，分別是 375nm 及 430nm 波長的激發光用相同的激發時間去激發兩個石墨稀量子點且分別打在不同的位置上，去觀察其光譜的變化與生命周期的變化，進一步探討其量子點是否會因不同位置或是不同波長的激發光會有變化或是可能有未知官能基組成。

## 研究計畫內容

### (一) 研究動機與研究問題

石墨烯量子點(GQD)在碳家族裡屬零維的奈米材料，而光致發光石墨稀量子點的合成方法可以大致分為兩類分別是由上至下以及由下至上的方法：由上至下是直接切削石墨烯或是與石墨相關的材料，通過一系列物理、化學和電化學過程將其轉化為量子尺寸，而另一種策略在於化學合成，分子前體通過逐步化學反應可控地轉化為GQD，在Muhammad Rizwan Younis, Gang He, Jing Lin\* and Peng Huang\*所提出的[1] Recent Advances on Graphene Quantum Dots for Bioimaging Applications可以了解到對GQD較完整的製成方式。GQD優點分別有多用途的光致發光、水溶性、較大的表面積、高光穩定性、低細胞毒性以及優異的生物相容性，在各個領域都顯示出相當廣闊的應用前景，也因此成為近年來的研究熱點。目前已知在能源相關、人類健康的生物醫學相關以及檢測相關皆分別有對GQD的應用，像是利用其高光穩定性與發光特性，在LED上塗上GQDs並加上電壓可以使其發光效率較於傳統LED燈有更好的發光效率與更好的光轉換穩定性或是將GQD滲入細胞，因其發光特性與低細胞毒性將有助於產生清晰觀察的圖像又或是利用其方便接上陰、陽離子及官能基團的特性，使其可以因不同內在結構的GQDs會具有不同的選擇性淬滅現象而使GQDs能夠檢測各種離子/化學基團等等，所以我們想進一步研究GQD的螢光特性，在不同波長的激發光下會有什麼樣的變化。學校設備無法在學校裡製成GQD樣品，我所拿到的是現成的GQD樣品，因此在這裡只能以推測的角度去描述這兩個樣品的製成或是是否有接上未知的化學基團。

### (二) 研究方法及步驟

將石墨稀量子點的樣品置於homemade microscope的載物臺上，用430nm波長的激發光用60倍物鏡以200  $\mu$ W功率去激發GQD樣品，先利用APD

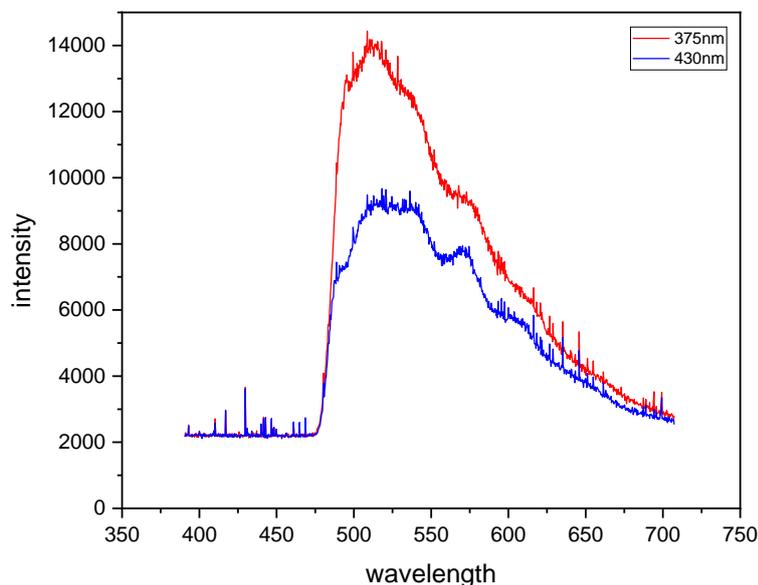
去量測出最高的光強度後再利用減光片將光強度減至約1000，將連接在顯微鏡的APD線換成光譜儀的連接線後再進行光譜的量測，抓出光譜數據後將APD的連接線換回去，去測量GQD的生命週期，對GQD的相同位置做完一次光譜量測及生命週期後再換不一樣的位置，相同樣品各量測三種位置，樣品二依此類推也做三次光譜量測，再量測生命週期，總共測得十二組數據。375nm波長的光也用60倍物鏡以200  $\mu$ W功率的光去激發GQD，利用上述方法測得樣品一與樣品二的光譜後因375nm波長無法量測生命週期所以375nm波長共可測得六組數據，總共為十二組光譜的數據及六組生命週期的數據來做比較。

### (三) (現有)結果及討論

透過文獻[1]確定GQD樣品在任何一點上所量測出之光譜數據形式應該要是相同的，將兩個樣品分別量測出的位置利用origin作圖後可驗證上述的描述，因此在下面不會分析相同樣品不同位置的GQD。

下列將所測得之結果以origin作圖：

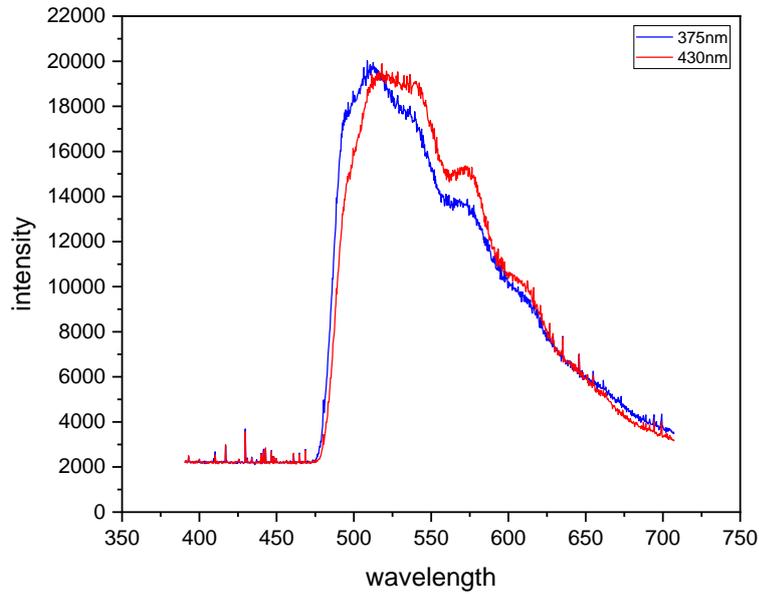
圖一為樣品一分別在375nm及430nm波長的激發光下激發樣品後所得之數據做出的圖，可以發現當激發光的波長越長，所激發出的樣品的波包就會更為明顯，且有紅移的現象發生，比對600nm至700nm波長的pick，可以大致確定兩個樣品應是同一種樣品製程方式。



圖一

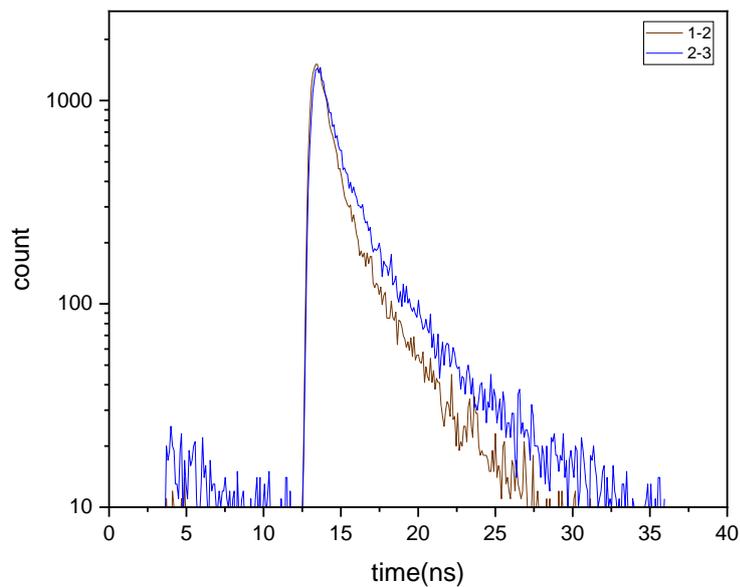
圖二為樣品二在375nm及430nm波長的激發光下激發後所得到之光譜數據做出的光譜圖，與樣品一所得出結論一樣，當激發光的波長越長時，所激發出的樣品的波包也就會越為明顯。375nm波長的激發光使位於510nm波長的波包較於430nm激發光更為明顯，此現象在樣品一也可以觀

察到。



圖二

圖三為激發樣品一的一個位置與樣品二的一個位置以430nm波長的激發光激發GQD樣品後所做出的生命週期圖，可以發現樣品一與樣品二的生命週期起始位置幾乎是相同的，樣品二的生命週期比樣品一較為長一些，進而推測兩個樣品如果是因為量測偏差而造成生命週期的偏差，那兩個樣品就可能是用相同方式製程。



圖三

#### (四) 個人貢獻主要項目及比重

個人主要的項目為量測石墨稀量子點在不同位置上的螢光光譜與生命週期以及利用目前已知的文獻去分析所拿到的石墨稀量子點樣品是用什麼方式製成或是否有接上化學基團還是有摻雜特定的陰陽離子。

#### (五) 預期結果

目前可以預期的結果為樣品一與樣品二有可能為不同的製程方式，雖然從光譜圖上可以看出三個波包間距與位置以及對應的pick應該是類似的，但其生命週期如果沒有量測上的誤差的話是不相同的，所以有可能是用不一樣的製程方式或是有參雜特定的官能基團而造成其生命週期不相同的差異。

#### (六) 結論

綜合上述成果，可以得知還有很多方面可以繼續觀察，未來將利用不同波長的濾鏡將三個波包區開分別量測，分析三個波包是否為相同物質組成，之後將進一步以單粒子量測為目標量測單粒子GQD。

#### (七) 參考文獻

- [1] Graphene quantum dots: versatile photoluminescence for energy, biomedical, and environmental applications
- [2] Recent Advances on Graphene Quantum Dots for Bioimaging Applications
- [3] L. Tang, R. Ji, X. Cao, J. Lin, H. Jiang, X. Li, K. S. Teng, C. M. Luk, S. Zeng and J. Hao, ACS Nano, 2012, 6, 5102–5110.
- [4] C. Luk, L. Tang, W. Zhang, S. Yu, K. Teng and S. Lau, J. Mater. Chem., 2012, 22, 22378–22381.
- [5] Y. Dong, C. Chen, X. Zheng, L. Gao, Z. Cui, H. Yang, C. Guo, Y. Chi and C. M. Li, J. Mater. Chem., 2012, 22, 8764–8766.
- [6] Y. Sun, S. Wang, C. Li, P. Luo, L. Tao, Y. Wei and G. Shi, Phys. Chem. Chem. Phys., 2013, 15, 9907–9913.
- [7] X. T. Zheng, A. Than, A. Ananthanaraya, D.-H. Kim and P. Chen, ACS Nano, 2013, 7, 6278–6286.
- [8] P. Nigam, S. Waghmode, M. Louis, S. Wangnoo, P. Chavan and D. Sarkar, J. Mater. Chem. B, 2014, 2, 3190–3195.

# 基於高深寬比光柵的繞射效率與模擬研究

魏菀儀(s08210012)\*

黃家逸 教授

\*Email: [s08210012@thu.edu.tw](mailto:s08210012@thu.edu.tw)

## 摘要

光柵是一種可以產生衍射的光學儀器，光柵通常應用於分束器、光譜儀和濾波器，在這項工作中，光柵的表面起伏通過使用高深寬比結構進行了修改。利用黃光微影製成、蝕刻技術和濺鍍技術，製作了平面結構和高深寬比結構的光柵，模擬平面結構和高深寬比結構的光柵進行比較。

## 研究計畫內容

### (一) 研究動機與研究問題

我們知道光柵具有高的繞射效率，想知道是否能夠改變繞射效率，藉由此次實驗去嘗試不同的方法，做出不一樣的光柵，並比較不同的光柵的繞射效率。

### (二) 文獻回顧與探討

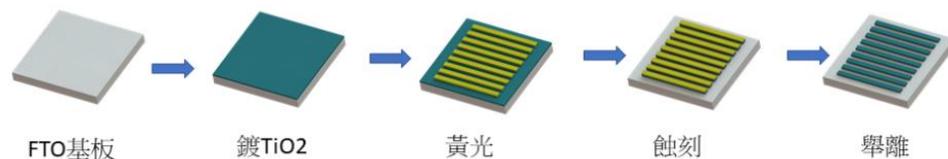
2021 ABHISHEK K. SRIVASTAVA 可快速切換、高衍射效率的鐵電液晶斐波那契光柵實現高分辨率，具有快速響應時間和高衍射效率，電抑制螺旋鐵電液晶斐波那契光柵可以應用於超分辨率成像系統、超結構光纖傳感器等光子應用。

### (三) 研究方法及步驟

本次實驗利用黃光微影製成、蝕刻技術和濺鍍，在基板上分別製作出平面和高深寬比結構的光柵。再模擬平面結構和高深寬比結構的光柵，並進行比較。

#### 1. 平面結構製成光柵

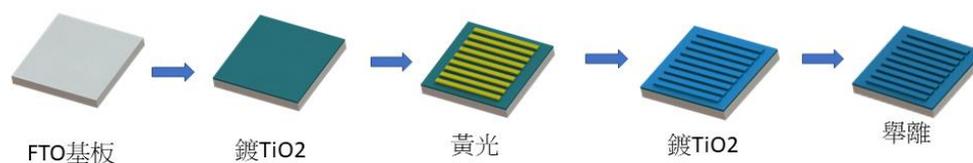
使用 FTO 基板，將基板清洗乾淨，運用濺鍍機在 FTO 基板上鍍上一層 TiO<sub>2</sub>，在基板上塗抹負光阻，並進行塗佈，利用曝光機曝光我們要的圖案，再放入顯影劑顯影，完成了黃光微影製成後，把做好的基板放入蝕刻液裡，蝕刻液會將 TiO<sub>2</sub> 層上沒有負光阻的地方蝕刻掉，只留下我們需要的圖形，最後使用丙酮舉離，將負光阻舉離掉，得到最終的平面結構光柵。



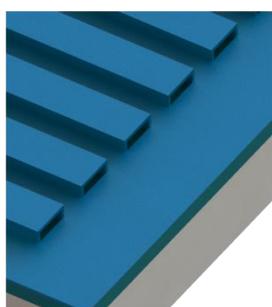
圖(一)平面結構製成圖

## 2. 高深寬比結構製成光柵

使用 FTO 基板，將基板清洗乾淨，運用濺鍍機在 FTO 基板上鍍上一層 TiO<sub>2</sub>，在基板上塗抹正光阻，並進行塗佈，利用曝光機曝光我們要的圖案，再放入顯影劑顯影，完成了黃光微影製成後，把做好的基板放入濺鍍機裡濺鍍，鍍上一層 TiO<sub>2</sub> 層，最後使用丙酮舉離，將正光阻舉離掉，得到最終的高深寬比結構光柵。



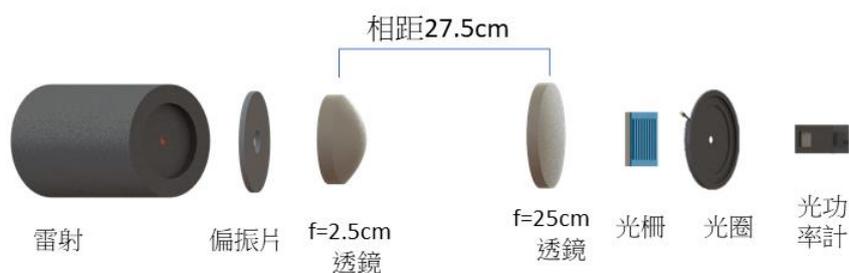
圖(二)高深寬比結構製成圖



圖(三)高深寬比結構光柵，舉離後放大圖

使用雷射量測光強度

$$\text{相對繞射效率} = \frac{\text{焦點處繞射光強度}}{\text{透過樣品繞射光強度}} * 100\%$$



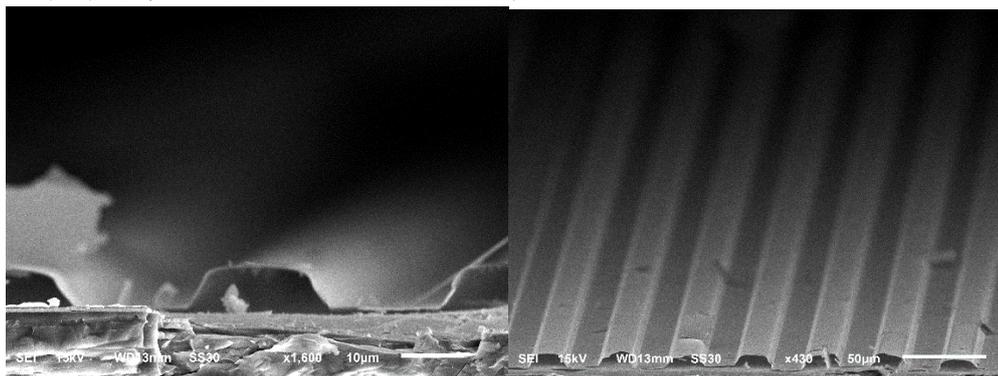
圖(四)量測架設

利用雷射打出光，在經過兩個透鏡，而兩個透鏡的距離是兩個透鏡交距相加  $2.5\text{cm} + 25\text{cm} = 27.5\text{cm}$ ，再放上我們的樣品，用光圈擋住多餘的光，最後使用光功率計做量測並計算繞射效率。

#### (四) (現有)結果及討論



圖(五)光學顯微鏡下的高深寬比結構光柵



圖(六)高深寬比結構 SEM 圖

#### (五) 個人貢獻主要項目及比重

製作平面和高深寬比結構的光柵，使用solidworks做製成圖、量測架設圖。

#### (六) 預期結果

期望高深寬比結構光柵能夠比起平面結構光柵的繞射效率還要來的高。

#### (七) 結論

近期會使用FDTD Solutions(FDTD Solutions, Lumerical Solution Inc., USA)做出模擬圖，之後會嘗試測量平面與高深寬比結構光柵的繞射效率，或改變成不同形狀和結構的光柵，實驗是否能夠提高繞射效率。

#### (八) 參考文獻

[1] Fast-switchable, high diffraction-efficiency ferroelectric liquid crystal Fibonacci grating ZHI-BO SUN, ZHENG-NAN YUAN, AN NIKITA, HOI-SING KWOK, AND ABHISHEK K. SRIVASTAVA .

[2]

# 超穎表面之液晶彈性膜

陳昇臻(s08210015)

指導教師：黃嘉逸

\*Email: [s08210015@thu.edu.tw](mailto:s08210015@thu.edu.tw)

## 摘要

在這項研究中，實驗室製造的金屬遮罩用於在液晶彈性體（LCE）薄膜上沉積裂環諧振器（SRR）的微結構層，以製造具有太赫茲超材料的 LCE。當特定的可見光波長照射到 LCE 薄膜上時，LCE 薄膜會因同構化特性而發生膨脹，從而驅動 LCE 上 SRR 陣列的周期發生變化，從而使超材料的共振頻率發生變化。太赫茲超材料的共振頻率可以通過使用振幅調製器（Amplitude modulator, AM）改變特定可見光波長的強度來調整。特定可見光波長的變化強度對具有太赫茲超材料的 LCE 的影響值得研究。LCE 太赫茲超材料在太赫茲成像、高速通信、醫學影像等方面具有巨大的發展潛力。

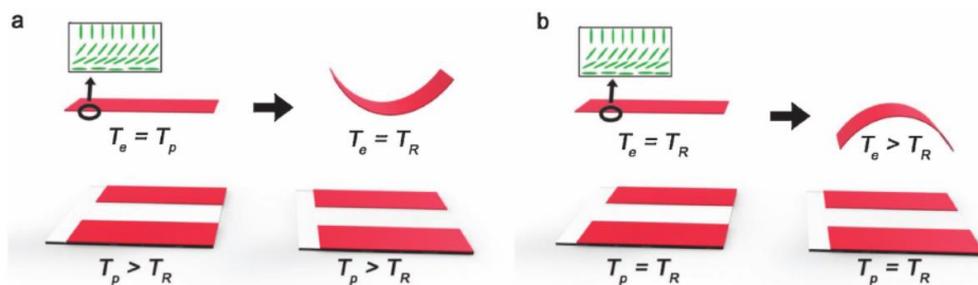
## 研究計畫內容

（至多10頁為限）

### （一）研究動機與研究問題

光能具有環保性、遠程可控性、順時性等優異的特性，因此光響應性高分子材料受到越來越多的關注。光響應高分子材料是指吸收光能後，能夠在分子內或分子間產生化學或物理變化的高分子材料。光響應高分子材料可以產生光型變，以達到彎曲的效果；因此他可以製作成多種柔性智能執行器，在很多領域有著廣泛的應用前景。

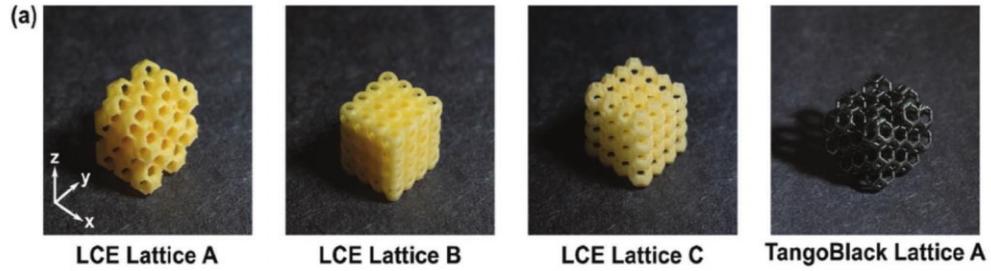
### （二）文獻回顧與探討



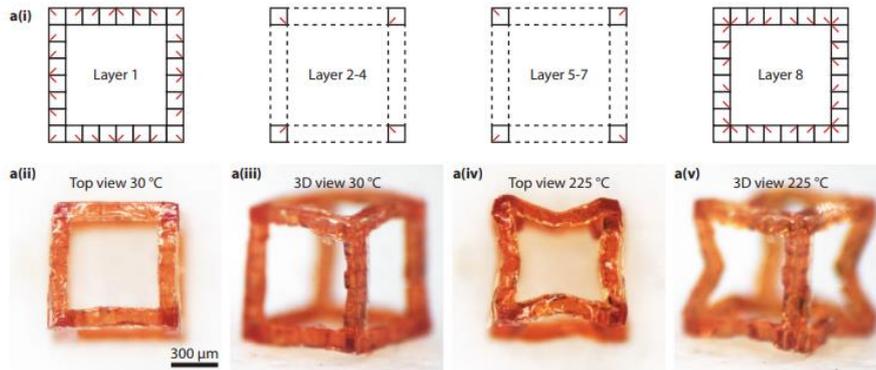
$T_p$ ：高溫下聚合的溫度  $T_R$ ：室內溫度  $T_e$ ：環境溫度

a) 在高溫下聚合的彎曲LCE薄膜 ( $T_p > T_R$ )。當  $T_e = T_p$  時，會保持平坦，當溫度降低到  $T_R$  時，由於各向異性熱膨脹而自發地向同向性方向彎曲。

b) 在室溫聚合的相同條帶保持平坦，在高溫下則會向反方向彎曲 ( $T_e > T_R$ )。



a)顯示了每個數位光固化處理(DLP)列印晶格的圖片

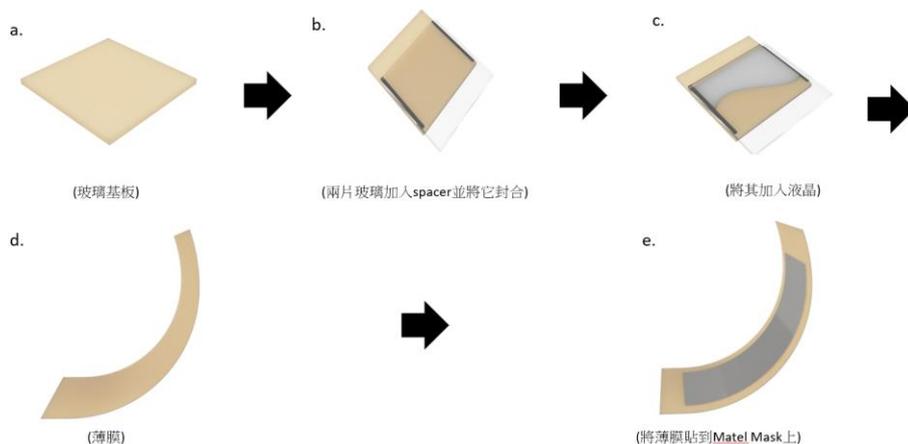


- (i) 長方體框架的程式設計導向器場示意圖
- (ii) 俯視圖
- (iii) 3D圖
- (iv) 在225°C高溫下驅動長方體框架的俯視圖 (v) 在225°C高溫下驅動長方體框架3D圖

### (三) 研究方法及步驟

- a. 玻璃基板
- b. 將兩片玻璃加入spacer並將它封合
- c. 加入液晶
- d. 薄膜
- e. 將薄膜貼到金屬遮罩上

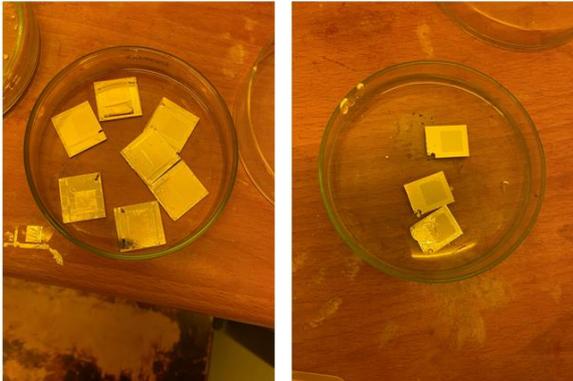
#### 製程



圖f. 為第一次的舉離的金屬遮罩

圖g. 則是將第一次舉離後的金屬遮罩，貼到玻璃基板後，進行濺鍍，再進行第二次的舉離後的圖。

f.



(第一次Lift off)

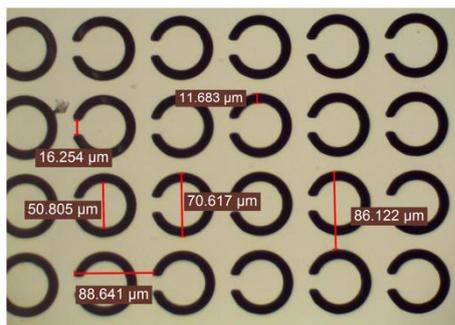
g.



(第二次Lift off)

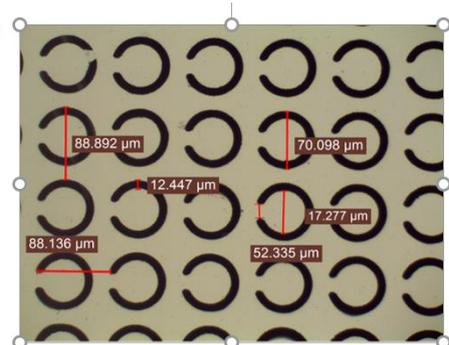
由圖h. 及圖i. 可觀察第一次濺鍍後顯微鏡圖及第二次濺鍍後的顯微鏡圖數據相差不大。

h.



(第一次鍍SRR環)

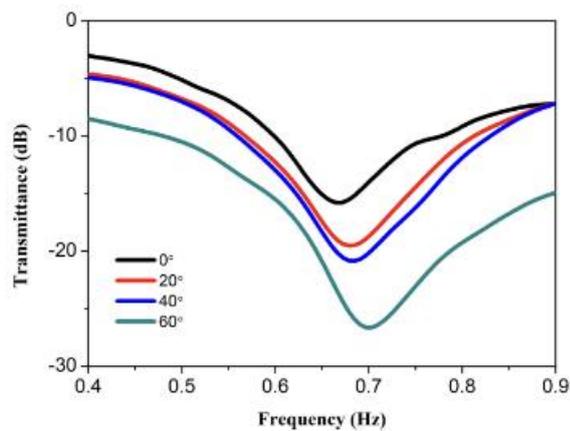
i.



(第二次鍍SRR環)

#### (四) (現有)結果及討論

調整SRR環，以達到吸收外加電場與磁場的共振強度，由此控制振幅調變。



#### (五) 預期結果

藉由薄膜型變使共振吸收最大化

(六) 結論

SRR共振環調整幾何形狀或與電磁波共振方向即可達到共振震幅調製或頻率調制的效果

(七) 參考文獻

- [1] Self-Regulating Iris Based on Light-Actuated Liquid Crystal Elastome Hao Zeng,\* Owies M. Wani, Piotr Wasylczyk, Radosław Kaczmarek, and Arri Priimag
- [2] Shape-programmable liquid crystal elastomer structures with arbitrary three-dimensional director fields and geometries Yubing Guo, Jiachen Zhang, Wenqi Hu, Muhammad Turab Ali Khan1 & Metin Sitti
- [3] Light-Crystal-Elastomer-Based Dissipative Structures by Digital Light Processing 3D Printing Nicholas A. Traugutt, Devesh Mistry,Chaoqian Luo,Kai Yu,Qi Ge,and Christopher M.Yakacki

# 具有蜂巢結構光電極的染敏太陽能電池

趙珮伶(S08210016)\*

黃家逸教授

\*Email: [S08210016@thu.edu.tw](mailto:S08210016@thu.edu.tw)

## 摘要

在現今能源將要枯竭的世代，對於發展綠色能源成為至關重要的課題。因此，太陽能在綠能的發展歷程中，扮演了及其重要的角色，但截至目前為止，太陽能電池的光電轉換效率一直無法有更進一步的突破，比起厚重的矽晶太陽能電池，染料敏化太陽能電池較其相對便宜，結構也相對簡單，因此本研究中將會針對染化敏料太陽能電池載子傳輸層的結構進行優化，藉由提高太陽能電池光電極的表面積，因提供更多表面積吸附染料，預期在改善結構之後，使得染料中因受光後所產生的激子數量增加，更因載子傳輸層的誘導下使載子傳遞具有單向性的特點，以提高染敏電池的光電轉換效率。

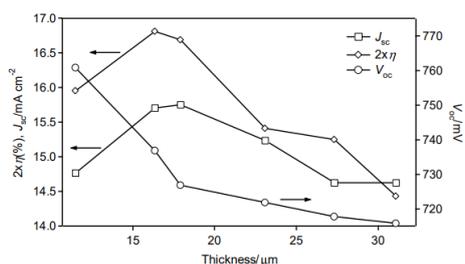
## 研究計畫內容

### (一) 研究動機與研究問題

在現今能源將要枯竭的世代，對於發展綠色能源成為至關重要的課題。因此，太陽能在綠能的發展歷程中，扮演了及其重要的角色，但截至目前為止，太陽能電池的光電轉換效率一直無法有更進一步的突破，比起厚重的矽晶太陽能電池，染料敏化太陽能電池較其相對便宜，結構也相對簡單，因此本研究中將會針對染化敏料太陽能電池載子傳輸層的結構進行優化，藉由提高太陽能電池光電極的表面積，因提供更多表面積吸附染料，預期在改善結構之後，使得染料中因受光後所產生的激子數量增加，更因載子傳輸層的誘導下使載子傳遞具有單向性的特點，以提高染敏電池的光電轉換效率。

### (二) 文獻回顧與探討

DSSC 性能很大程度上取決於薄膜厚度。(圖一)描述了厚度之間的相關性和從結構 M 獲得的性能參數。Jsc 從 11m 增加到 18m 但隨著進一步下降增加厚度 r。薄膜中的染料會隨著厚度的增加而增加，並且預 Jsc 會增加。注入的電子之間的電荷複合激發染料到 TiO<sub>2</sub> 和 I<sub>3</sub> 的導帶，然而，電解質中的離子會變得更加嚴重，在較厚的薄膜中，這不利於電子收集在背面接觸上，因此產生光電流。從 Jsc 的趨勢可以看出，在 18 m 以下，染料堆積主導了光電流的產生，導致 Jsc 增加到 18 m。反之，充重組在性能中起著關鍵作用，當厚度大於 18 m。與趨勢相反 Jsc, Voc 隨著薄膜厚度的增加而線性下降。電荷重組和傳輸限制較厚的薄膜導致 Voc 降低。此外，該系列較厚薄膜的電阻快速增長，因為氧化還原物質和電子以長路徑遷移來完成電路。從 Jsc 和 Voc 平衡， $\eta$  隨著厚度增加，直到 16 m，然後減少。由(圖一)得出，最佳厚度下降在 15-18 m 的範圍內。TiO<sub>2</sub> 薄膜存在於製品的厚度在最佳範圍內。

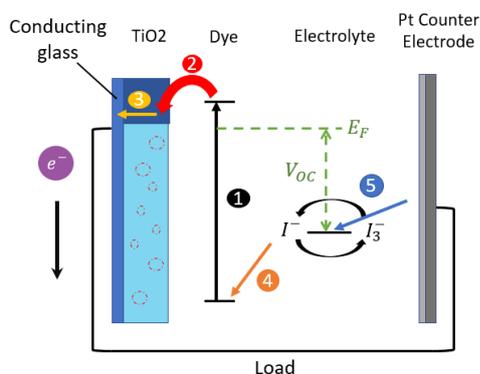
(圖一:  $J_{sc}$ 、 $V_{oc}$  和  $\eta$  對薄膜厚度的依賴性)

電池性能取決於薄膜給定 DSSC 的形態，納米粒子必不可少，增加表面積，從而增加染料的量，同時，需要大顆粒來增強對紅色的吸收光通過光散射，不可能同時增加表面積和光散射，因為它們互相反對。因此，它們之間必須有一個平衡。這種平衡通過調音得到了很好的控層狀結構，能量轉換效率為 10.2% 是使用多層結構獲得的，多層結構也適用於其他染料提高光收集效率，從而提高光電流。為了更有效地散射紅光，更多複雜的多層結構逐漸增加最內層的顆粒大小值得構建和測試。易於控制薄膜結構絲網印刷。因此，這種簡單而有效的策略可能提供一種提高整體能量的方法轉換效率更進一步。

### (三) 研究方法及步驟

染料敏化太陽能電池為三明治的結構，其基本組成結構包含了：TiO<sub>2</sub> 電極、光敏染料、電解質、Pt 對電極。

染料分子以化學鍵的方式吸附於多孔性無機 TiO<sub>2</sub> 半導體薄膜，當其吸收光能後，染料上的電子會從基態躍升至激發態；染料激發態的電子迅速注入 TiO<sub>2</sub> 之導帶，而形成染料正離子(S<sup>+</sup>)；TiO<sub>2</sub> 導帶上的電子傳至 TCO 後經由外部電路傳遞至鉑對電極；失去電子的染料正離子可從電解液的氧化反應獲得電子而還原至基態；電解質在此扮演電洞傳媒的角色，獲得由外部電路傳至鉑對電極的電子藉由對電極上鉑的催化而進行電解質的還原反應。



(圖二: 染敏太陽能電池工作原理圖)

#### ① 光激發反應(Photoexcitation): $S + h\nu \rightarrow S^*$

吸附在 TiO<sub>2</sub> 上的染料，吸收太陽光後，電子即可自染料分子的基態激

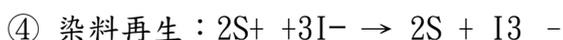
發至激發態而形成電子 - 電洞對。



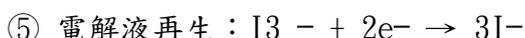
染料激發態中的電子會快速的注入到TiO<sub>2</sub>的導帶(CB)中。



注入 TiO<sub>2</sub> (CB) 中的電子會在半導體層之間擴散至透明導電玻璃基材，再經由外電路傳回電池的鉑對電極。



氧化態的染料離子可藉由電解液中的氧化還原對(I<sup>-</sup> / I<sub>3</sub><sup>-</sup>)還原至基態，完成染料分子的再生步驟。



氧化態的電解質(I<sub>3</sub><sup>-</sup>)擴散至對電極的表面，接受由對電極傳回的電子後被還原，即完成全電路循環，電池得到再生。

先將 FTO 導電玻璃依序以清潔液、去離子水、丙酮和異丙醇利用超音波震盪清洗機各震洗五分鐘，再將其吹乾。TiO<sub>2</sub>電極的部分是先在洗淨的FTO導電玻璃鍍上一層TiO<sub>2</sub>緻密層，使用黃光微影的方式做出結構：先塗佈正光阻，利用光罩曝光和顯影，在鍍上TiO<sub>2</sub> 薄膜，泡入丙酮將正光阻舉離掉，做出具有立體結構的 TiO<sub>2</sub> 電極；先在TiO<sub>2</sub> 電極塗上一層TiO<sub>2</sub> 顆粒漿料(以利染料分子的吸附)，放入烘箱慢慢加熱至500度，待降溫後，浸泡於光敏染料中24小時；對電極的部分是在洗淨的FTO導電玻璃鍍上Pt電極；最後是進行封裝，將沙林至於TiO<sub>2</sub> 電極周圍一段距離，用滴管滴入兩滴電解液後，將對電極蓋上(不可以有氣泡的產生)，再將鱷魚夾夾住兩側，放入200度的烘箱中，加熱2分鐘後取出；最後進行量測。

#### (四) (現有)結果及討論

公式：

1. 填充因子  $F.F = P_{max} / (V_{oc} \times I_{sc})$

2. 光電轉換效率  $\eta(\%) = P_{Max} / P_{in} \times 100\% = FF \times V_{OC} \times J_{SC} / (P_{in} / Area)$

量測數據 將料厚度	Voc(mV)	Isc(mA)	FF	η(%)
6um	768.75	1.10	0.7318	3.866
8um	793.75	1.88	0.7406	4.420
10um	793	2.21	0.7299	5.124

(表一：平面(無結構)光電轉換效率數據)

漿料厚度	量測數據	Voc(mV)	Isc(mA)	FF	$\eta$ (%)
	結構高度				
6 $\mu$ m	6 $\mu$ m	587.5	0.46	0.7078	4.761
	7 $\mu$ m	656.25	0.86	0.6443	9.137
8 $\mu$ m	6 $\mu$ m	650.00	0.6	0.6780	6.578
	7 $\mu$ m	656.25	0.85	0.6509	9.085
10 $\mu$ m	6 $\mu$ m	556.25	0.64	0.7185	6.376
	7 $\mu$ m	612.50	0.87	0.7199	9.569

(表二:蜂巢結構光電轉換效率數據)

由(表一)之數據可看出，當漿料厚度越厚時，光電轉換效率越高；由(表二)可看出，加了TiO<sub>2</sub>蜂巢結構的光電轉換效率會比平面（無結構）的光電轉換效率高，可以證明加了TiO<sub>2</sub>蜂巢結構可以提升光電轉換效率，也可觀察出當結構高度較高時，也有助於光電轉換效率的提升，又可看出漿料厚度高於結構高度時，光電轉換效率較高，但也不能高出太多，這是因為當太陽光照射染敏太陽能電池時，染料層會激發出電子，形成電子電洞對，此時，如果漿料厚度遠高於或低於結構高度時，前者可能會使電子激發受到阻礙，後者則可能會使電子激發未能過小，而導致供電轉換效率無法提升。

#### (五) 預期結果.

目前只作了6 $\mu$ m和7 $\mu$ m的結構高度，最高光電轉換效率為9.596%，希望未來能將結構高度提升，使得光電轉換效率能突破目前的最高紀錄(13%)。

#### (六) 結論

綜合以上結果，當平面(無結構)漿料厚度越厚時，光電轉換效率越高；在加了TiO<sub>2</sub>蜂巢結構的光電轉換效率會比平面（無結構）的光電轉換效率高，可以證明加了TiO<sub>2</sub>蜂巢結構可以提升光電轉換效率，也可觀察出當結構高度較高時，也有助於光電轉換效率的提升，又可看出漿料厚度高於結構高度時，光電轉換效率較高，但也不能高出太多，這是因為當太陽光照射染敏太陽能電池時，染料層會激發出電子，形成電子電洞對，此時，如果漿料厚度遠高於或低於結構高度時，前者可能會使電子激發受到阻礙，後者則可能會使電子激發未能過小，而導致供電轉換效率無法提升，目前只作了6 $\mu$ m和7 $\mu$ m的結構高度，最高光電轉換效率為9.596%，希望未來能將結構高度提升，使得光電轉換效率能朝10%、11%和12%慢慢邁進，也希望能突破目前的最高紀錄(13%)。

#### (七) 參考文獻

- [1] Significant influence of TiO<sub>2</sub> photoelectrode morphology on the energy conversion efficiency of N719 dye-sensitized solar cell。
- [2] 染料敏化太陽能電池簡介
- [3] <http://ir.hust.edu.tw/bitstream/310993100/4003/1/13%E4%B8%8D>

%E5%90%8C%E6%9F%93%E6%96%99. pdf °

[4] Enhancement of Photovoltaic Performance in Dye-Sensitized Solar Cells with the Spin-Coated TiO<sub>2</sub> Blocking Layer

## 報告題目:具有 L 型高深寬比結構的藍相位模式液晶盒

作者 1 姓名:蔡婷伊(學號:S08210025)\*

指導教師姓名:黃家逸

\*Email: [s08210025@thu.edu.tw](mailto:s08210025@thu.edu.tw)

### 摘要

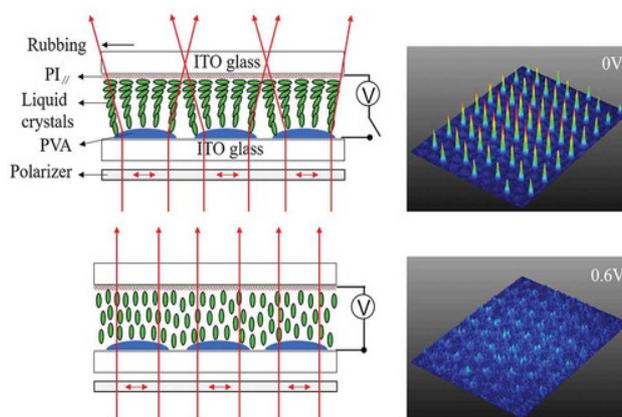
本實驗主題是具有 L 型(對位)高深寬比(高深為濺鍍舉離蝕刻後所得，寬為光罩上圖形線寬  $10 \times 10 \mu\text{m}$ )結構的藍相位模式液晶盒。透過黃光微影，以物理氣相沉積氧化銦錫薄膜作為橫向電場效應(IPS:In-plane switching liquid crystal)的開關電極，並於液晶盒中控制藍相液晶。在這項工作中，將會對樣品做藍相液晶盒的暗態表現做改善(對具 ITO 基板表層進行配向，目的是引導液晶盒中的藍相液晶如何排列)，以及對於驅動電壓和藍相液晶反應時間進行研究。這種顯示技術由於其切換時間快且無需配向層(無配向時暗態狀況較嚴重，因此本專題加上配向層這個步驟)，因此具有效率更高、成本更低的優勢。然而，藍相液晶在不同溫度下的穩定性以及驅動電壓和透射率之間的問題需加以討論和改善。

### 研究計畫內容

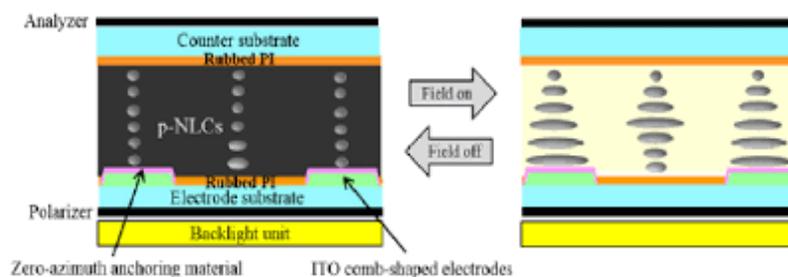
#### (一) 研究動機與研究問題

L型結構的藍相位液晶盒的研究動機在於延續學長姐的研究主題，由於此專題主要為製作新結構增強水平橫向電場，使其能夠降低藍相位液晶的驅動電壓。研究問題主要為解決無配向時的暗態問題與藍相液晶的溫度敏感度及其穿透率低與驅動/操作電壓高的平衡問題。

#### (二) 文獻回顧與探討



圖一 LCMLA based on PVA



圖二 PZ-IPS LCD

### (三) 研究方法及步驟

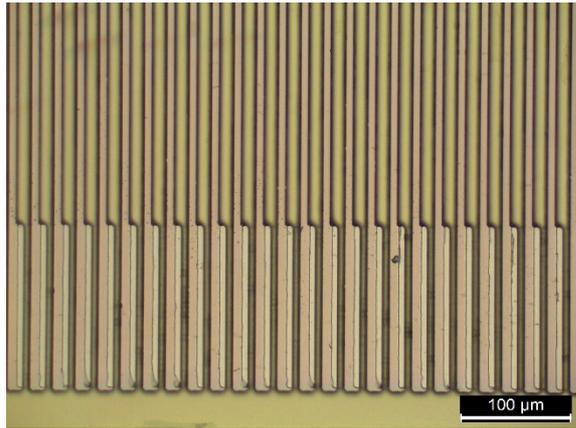
本實驗研究根據的物理理論為製作立體(高深寬)L型像素電極結構，增加水平橫向電場效應，且驅動藍相液晶較均勻。

其中，實驗步驟以2\*2cm,0.55mm玻璃基板，透過黃光微影，進行正光阻旋轉塗佈(轉速約2000rpm)，曝光顯影得光罩上圖形。接著，以物理氣相沉積氧化銻錫薄膜(ITO)作為可控制藍相液晶之橫向電場效應電極。而後，將樣品泡至丙酮中使電極結構上蓋去除，留下斜向濺鍍後所得的高度(此為立體之高深寬比結構)。完成上述步驟後，需先將圖案兩側的電極以膠帶輕輕去除(方便黃光微影步驟曝光前的對位L型)，再塗佈一層光阻及進行對位，將濺鍍的ITO保護起來，曝光顯影後得到左右L型電極。對位準確後，利用氯化鐵蝕刻液對樣品進行濕式蝕刻(目的為移除未被光阻保護的地方)。蝕刻完成後，可以得到如圖二的L型結構的像素電極，而後以摩擦方式對基板表層進行配向膜，以上下均配向後的基板封盒，灌藍相液晶至液晶盒中，並放置於溫控室(目的為使藍相液晶溫度先上升後下降，由於藍相液晶對溫度的敏感性)。藍相液晶維持一定溫度後，在光學桌上，雷射先經起偏板而後配置為施加一電壓至液晶盒兩側，驅動液晶盒中的藍相液晶，再經過樣品旁的偏振片，量測其反應時間及穿透率-驅動/操作電壓圖。

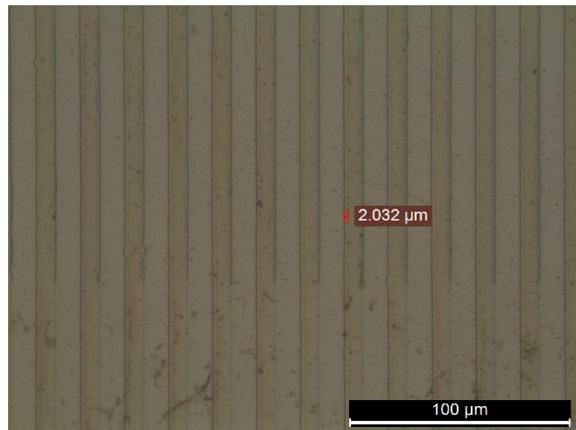
實驗方法的必要性在於第一步驟：黃光微影中的顯影步驟需顯影乾淨無雜質(線寬需直線無破損)，因為有無做好這一步驟影響到後面的鍍膜均勻度及樣品良率。接著，對位步驟是使原圖形呈現L型結構的像素電極，其中小缺點在於對位時的反射式電子顯微鏡的解析度不太清晰，因此，透過在黃光微影的第二次轉速改為高轉速(光阻厚度較薄)，可以使對位時清晰度提高。

### (四) (現有)結果及討論

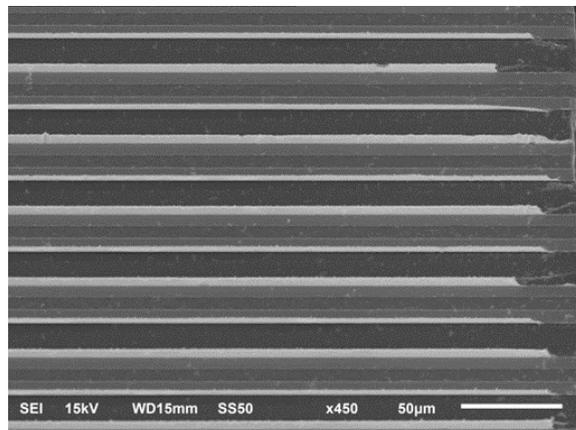
現有的結果已做到對位後的L型像素電極結構和蝕刻後的成果。但是，尚未進到配向及封盒量測步驟，遇到的困難在於黃光微影的顯影穩定程度及對位左右整齊度影響蝕刻是否能成功的因素。



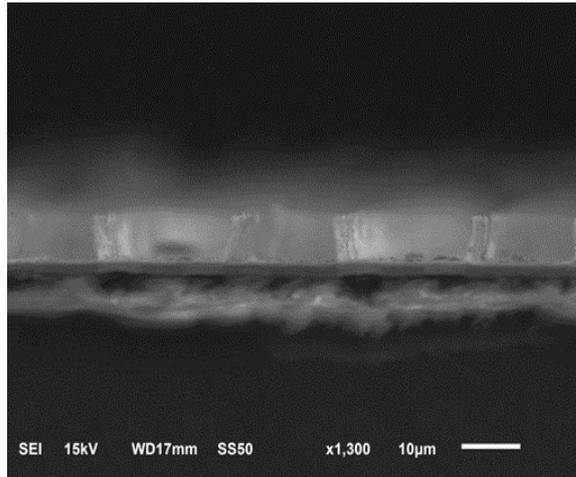
圖三 L型IPS像素電極結構



圖四 濕式蝕刻後的L型IPS像素電極



圖五 L型結構SEM圖像



圖六 L型高深寬比結構之SEM圖像

**(五) 個人貢獻主要項目及比重**

製作線寬 $10 \times 10 \mu\text{m}$ 的L型像素電極結構，透過摩擦方式製成配向膜，引導藍相液晶排列並進而解決無配向時的較嚴重暗態現象。

**(六) 預期結果**

1. 小線寬製作使藍相液晶驅動電壓降低
2. 蝕刻後以摩擦方式製作配向層，解決暗態漏光問題

**(七) 結論**

1. L型電極結構的水平橫向電場的增強及均勻度
2. 橫向電場顯示技術的暗態漏光現象透過配向解決
3. 穿透率-電壓關係平衡

**(八) 參考文獻**

[1]<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6463/ab6d96/pdf>

[2]<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/02678292.2020.1773554?scroll=top&needAccess=true>

[3]<https://zh.wikipedia.org/wiki/橫向電場效應顯示技術>

[4]<https://zh.wikipedia.org/wiki/偏振片>

[5]<https://www.merckgroup.com/en/expertise/displays/solutions/liquid-crystals/lcd-technologies/blue-phase0.html>

# 基於高深寬比的菲涅爾透鏡之繞射效率與模擬研究

作者 1, 蘇柔羽 (s)\*, 作者 2, 黃家逸

\*Email: [S08210033@thu.edu.tw](mailto:S08210033@thu.edu.tw)

## 摘要

菲涅耳透鏡(Fresnel lenses) 已成為虛擬實境裝置的核心技術，並於這幾年大規模運用於商業應用中。本研究將設計具有高深寬比 U 型環狀排列結構的菲涅耳透鏡，並探討不同高深寬比下透鏡的繞射效率，並利用時域有限差分法 (Finite-Difference Time-Domain) 進行模擬比對實驗成果。實驗結果顯示，高深寬比 U 型環狀排列結構能夠提高了菲涅耳透鏡的繞射效率以及成像品質，使得光的利用率提高，進而改善虛擬實境裝置性能。

## 研究計畫內容

### (一) 研究動機與研究問題

光學繞射元件，可做到光束引致，其常見的應用全息影像、光通訊、光速整形器等，但回顧繞射光柵或菲涅爾透鏡都有因鋸齒造成的球差以及色差問題，本研究就將會利用高深寬比結構的菲涅爾透鏡，排除這項缺點。以下分介紹(a)繞射、(b)菲涅爾透鏡的原理並帶入研究動機 [1—5]: (a) 當入射電磁波，行經有孔洞的介面時，會因光波疊加產生新的波面，產生繞射分布；其中，波疊加可從惠更斯-菲涅耳原理(Huygens-Fresnel principle)的得到解釋，光入射物體表面時，可將電磁波波前的每一個點假想成點播源，每個點波源都會產生新的球面波，而所有球面波疊加後就可以形成新的波面，而繞射即為這些波面的總和，其中包含建設性干涉及破壞性干涉，即為電磁波震幅的最大值及最小值，因此可觀察到亮暗條紋分布。[2,3] (b) 早期應用於光線的照明上，與傳統幾何透鏡相比，菲涅爾透鏡更輕薄短小，擁有相對較小的體積及厚度，結構上菲涅爾透鏡主要是由許多微小的片狀結構所組成，每組片狀結構相當於凸透鏡連續曲面的一部份[1,3—5]，如圖1。

但傳統的菲涅耳透鏡也因扁平的片狀結構使繞射(聚焦)效率調整有限，這項研究我們提供了一種具有高深寬比的片狀結構，且利用半導體製程調整深寬比的比例，達到提高繞射效率可調整的範圍。

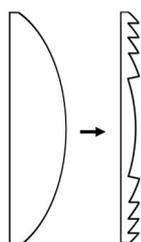


圖1 傳統菲涅爾透鏡

## (二) 文獻回顧與探討

2013 年 7 月 由美國 aBeam Technologies 的 Alexander Koshelev, Giuseppe Calafiore 等分享了在光纖的末端利用光固化式奈米壓印技術製作了菲涅耳透鏡，此研究與傳統的相比，光纖透鏡是它的高折射率 ( $n=1.68$ )，即使在其他大部分介質中也能實現高效的光聚焦介質，例如水或粘合劑等。如圖2中，有利用 FDTD simulation 模擬光纖型菲涅耳透鏡製的電磁波分布及繞射後焦點的半高寬，此外也有使用 SEM 做表面輪廓分析。[6]

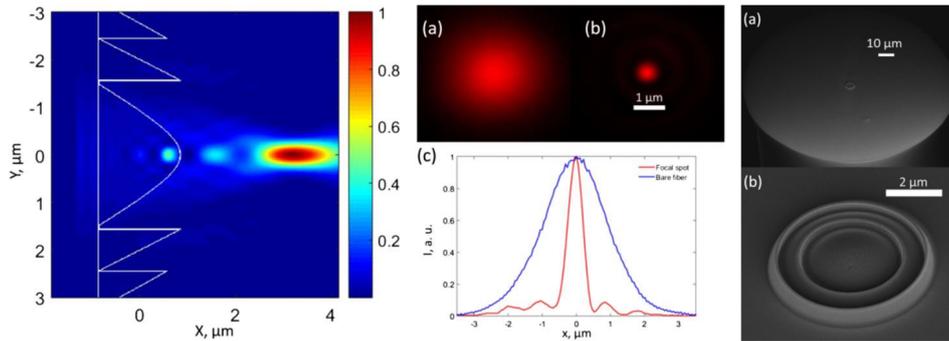


圖2 光纖型菲涅耳透鏡的繞射效率與表面輪廓分析

從文獻回顧中，我們留意到涅耳透鏡的繞射效率，可由改變透鏡中連續環形結構的高度以及傾角來調整折射率變化借此該變焦距，我們延續此特性大幅度改變透鏡設計，來達到實驗目的。

## (三) 研究方法及步驟

如(a)小節，做出菲涅耳透鏡需要四大步驟，第一步驟就是塗佈把東西滴定在乾淨的玻璃基板上，然後設定參數並旋轉，醬料會均勻塗抹在玻璃基板上，接著再去軟烤、曝光。第二步驟就是顯影，顯影劑是用EPG510，它和水的比例是1:2，這是很重要的一環；此外為了以便與前者透鏡做比較，(b)小節將製作傳統的菲涅耳透鏡(c)小節將針對量測系統做介紹。

(a) 高深寬比的菲涅耳透鏡製作:

### i. 基板製備:

首先為了保持基板乾淨，先後將 PET 膜裁減為  $1.5 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$  的矩形，再用耐熱膠帶先黏附在預先清洗過的載玻片上，以便光阻塗佈於 PET 柔性基板上，其中載玻片的清洗步驟如下:

先將玻璃基板置於清潔劑中(TFD4 Detergent) 震洗 10 分鐘，再移至離子水中 (Deionized Water) 震洗 5 分鐘，接著改用丙酮 (Acetone) 震洗 10 分鐘，最終用異丙醇 (Isopropanol, IPA) 震洗 10 分鐘吃掉殘留的丙酮，完成以上流程後用氮氣將玻璃基板吹乾，存放於  $100^\circ\text{C}$  的烘箱中靜待使用。

ii. 微影製作

如圖3，利用旋轉塗佈方式將正光阻 (EPG510，初轉速 3000 rpm 持續 3 秒，末轉 8000 rpm 持續90秒) 塗佈於製備好的玻璃基板上，完成後放置加熱板以 100 °C 持續 50秒進行軟烤；將曝光機調整好參數 (輸出功率200 mW曝光時間40s)，並將設計後的光罩覆蓋於軟烤後的PET基板上曝照，最終將顯影液 (AZ400K) 以去離子水稀釋 (1:2)，將完成曝光後塗有正光阻的PET塑膠基板，做顯影使用。利用磁控漸鍍系統，沉積氧化金屬(ITO，氧化銦錫)薄膜，厚度為200 nm，最後泡入丙酮進行舉離(lift-off)，即完成深寬比的菲涅耳透鏡。

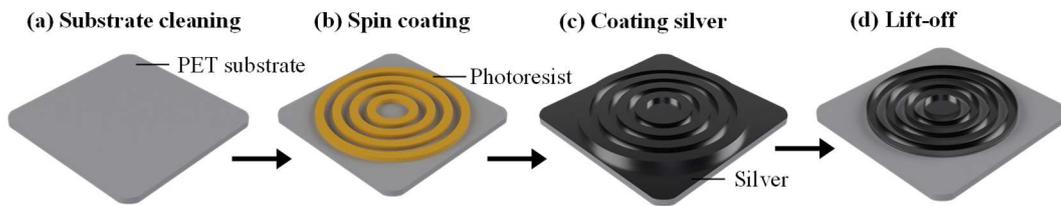


圖3 高深寬比的菲涅耳透鏡製作流程

(a) 傳統菲涅耳透鏡製作:

i. 基板製備:

首先為了保持基板乾淨，先後將 PET 膜裁減為1.5 cm × 1.5 cm的行矩形，再用耐熱膠帶先黏附在預先清洗過的載玻片上，以便光阻塗佈於PET柔性基板上，其中載玻片的清洗步驟如下:

ii. 微影製作

如圖4，利用磁控漸鍍系統，沉積ITO薄膜，厚度為200 nm，利用旋轉塗佈方式將正光阻 (EPG516，初轉速 1000 rpm 持續 10 秒，末轉 6000 rpm 持續90秒) 塗佈於製備好的玻璃基板上，完成後放置加熱板以 100 °C 持續 50秒進行軟烤；將曝光機調整好參數 (汞氙燈輸出功率300 mW，曝光時間50s)，並將設計後的光罩覆蓋於軟烤後的PET基板上曝照，最終將顯影液 (AZ400K) 以去離子水稀釋 (1:2)，將完成曝光後塗有正光阻的PET塑膠基板，做顯影使用；完成後，利用氯化鐵將未被光阻覆蓋的ITO薄膜進行濕蝕刻，最後浸入丙酮將殘餘光阻移除，並用異丙醇去除殘餘丙酮，即完成傳統的菲涅耳透鏡。

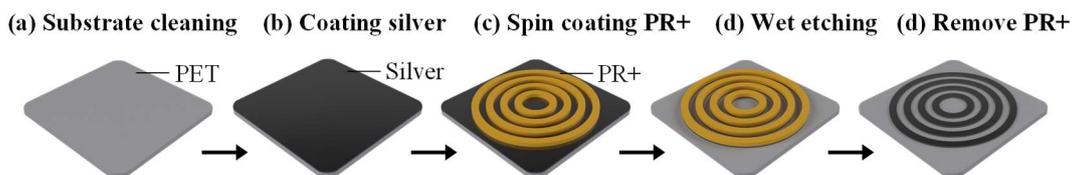


圖4 傳統的菲涅耳透鏡製作流程

(a) 元件量測系統介紹:

量測架設如圖5，我們需量測一階繞射效率(diffraction ratio)來確定繞射元件聚焦效果，量測系統架設上利用波長633nm的雷射(LASER, Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) 做為測量繞射效率的光源，並利用一偏光片(Polarizer, 400nm—700nm)作為起偏片定義入射光偏正方向，因為需要將入射雷射光斑擴束至整片菲涅耳透鏡，將一凸透鏡(convex,  $f=25\text{ mm}$ )及雙凸透鏡(Biconvex,  $f=250\text{ mm}$ )放置於起偏片後並於樣品前，最後利用光圈(iris)限制繞射後光斑測量總面積，且用光二極體(Photodiode)量測其光強度，最終可從焦點強度/經過樣品的強度計算出繞射效率。

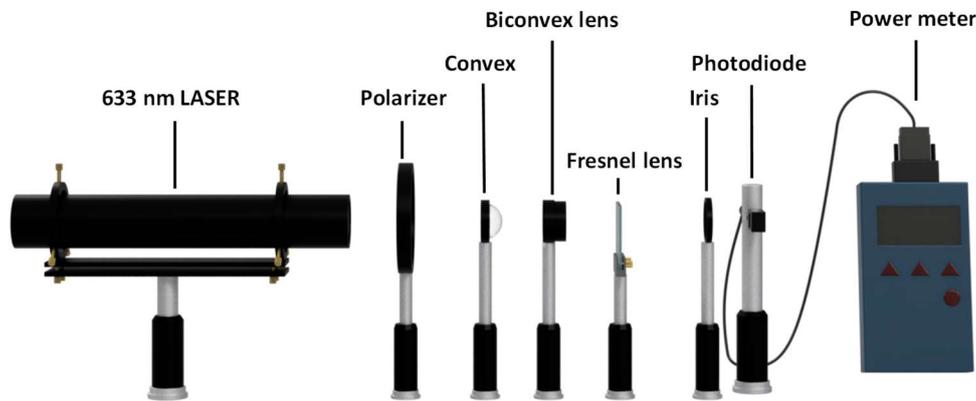


圖5 菲涅耳透鏡一階繞射效率的量測系統架構

#### (四) (現有)結果及討論

從圖6的SEM圖，可以觀察出我們利用半導體製程製作高深寬比的菲涅耳透鏡，基於傳統菲涅耳透鏡連續環形結構的邊界處往垂直方向長出高度約 $7\mu\text{m}$ — $10\mu\text{m}$ 、厚度約為 $250\text{nm}$ 的薄壁(wall)，其中薄壁的高度及厚度可利用由製成參數調變直接影響，從表1中可觀察出旋轉塗佈參數與繞射效率的相依性，其中發現二轉參數為 $3000\text{rpm}$  有最佳的繞射效率(Diffraction Efficiency)可達 $57\%$ ，並從SEM初步確認，此時薄壁高度為 $7\mu\text{m}$ ，與傳統菲涅耳透鏡 $35\%$ 相比有近一倍的成長。

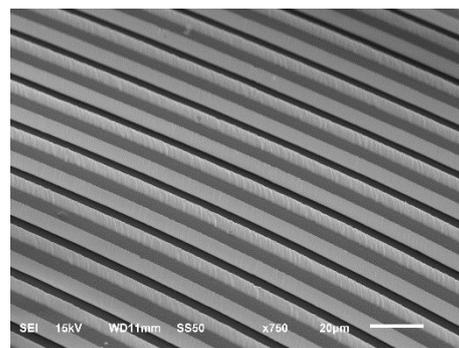
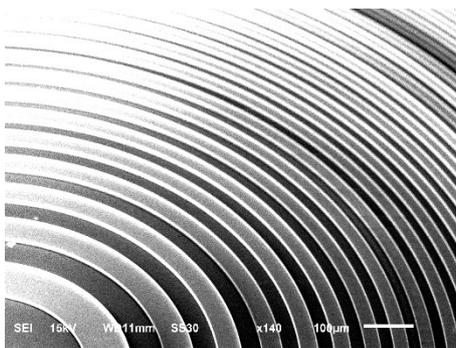


圖6 高深寬比的菲涅耳透鏡

表1 旋轉塗佈參數與繞射效率的相依性

旋轉塗佈機參數 (薄壁高度)	Diffraction Efficiency
600 rpm/1000 rpm	43%
600 rpm/2000 rpm	45%
600 rpm/3000 rpm (9 $\mu$ m)	57%
600 rpm/4000 rpm (7 $\mu$ m)	45%
600 rpm/5000 rpm (6 $\mu$ m)	33%
Plan-type	35%

(五) 個人貢獻主要項目及比重

元件製作、模擬分析以及實驗結果及討論。

(六) 預期結果

藉由改變製程參數以及光罩設計，調整菲涅耳透鏡的薄壁高度，使繞射效率達到變化。

(七) 結論

我們利用半導體製程成功製作高深寬比的，並測量元件繞射效率，發現比起傳統菲涅耳透鏡，我們改善後的元件有更佳的繞射效率，未來會利用FDTD Solutions(FDTD Solutions, Lumerical Solution Inc., USA)將繞射效率的結果做二次確認，此外會增加多種薄不同薄壁高度的測試，找出繞射效率與薄壁高度的相依性，增加研究結果與元件的可靠度。

(八) 參考文獻

- [1] Kumar, V.; Shrivastava, R.L.; Untawale, S.P.Fresnel lens: A promising alternative of reflectors in concentrated solar power. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2015, 44, 376–390.
- [2] Xie, W.T.; Dai, Y.J.; Wang, R.Z.; Sumathy, K.Concentrated solar energy applications using Fresnel lenses: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2011, 15, 2588–2606.
- [3] Tan, N.Y.J.; Zhang, X.; Neo, D.W.K.; Huang, R.; Liu, K.; Senthil Kumar, A.A review of recent advances in fabrication of optical Fresnel lenses. *J. Manuf. Process.* 2021, 71, 113–133.
- [4] Li, X.; Wei, L.; Poelma, R.H.; Vollebregt, S.; Wei, J.; Urbach, H.P.; Sarro, P.M.; Zhang, G.Q.Stretchable Binary Fresnel Lens for Focus Tuning. *Sci.*

Rep. 2016, 6, 1–8.

- [5] Kasaeian, A.; Tabasi, S.; Ghaderian, J.; Yousefi, H. A review on parabolic trough/Fresnel based photovoltaic thermal systems. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *91*, 193–204.
- [6] Koshelev, A.; Calafiore, G.; Piña-Hernandez, C.; Allen, F.I.; Dhuey, S.; Sassolini, S.; Wong, E.; Lum, P.; Munechika, K.; Cabrini, S. High refractive index Fresnel lens on a fiber fabricated by nanoimprint lithography for immersion applications. *Opt. Lett.* **2016**, *41*, 3423.

# 利用高深寬比電極開發高靈敏度的有機-無機光偵測器

陳怡葶(S08210043)

指導教師:黃家逸

\*Email: [S08210043@thu.edu.tw](mailto:S08210043@thu.edu.tw)

## 摘要

本研究利用黃光微影以及薄膜沉積製做高深寬比的電極結構。將此結構作為電洞傳輸層(hole transparent layer, HTL)，製作出有機-無機光感測器(organic photodetector, OPD)。在波長為 410 nm 的藍光照射之下，量測 OPD 的 ON/OFF ratio、long term cycling performance 及 I-V curve。實驗結果發現，高深寬比的電極結構增加載子傳輸層與主動層的接觸面積，進而提升載子傳輸效率，達到更佳的光暗電流表現。因此，高深寬比的電極結構能夠提升 OPD 的光伏效應。高深寬比電極結構的 OPD 比起於平面電極結構的 OPD 擁有較優異的光伏效應。此元件的研究成果有利於光通訊、自動駕駛、安全隱私及產線規劃等等相關的終端應用。

## 研究計畫內容

(至多10頁為限)

### 1. 研究動機與研究問題

在有機光感測的研究中，許多學者透過改變電洞傳輸層的結構以及改變傳輸層的聚合物以改善光的亮暗電流的比值[1] 而我們的研究是利用有機感光層受光產生光電流的機制，光電流的產生是以光電效應為基礎。探討的有機高分子光電材料中，它的光電轉換原理與無機半導體材料的運作過程十分雷同，差別主要在於電洞-電子(electric—hole pair) 產生及躍遷的方式以及內建電場的產生，無機半導體的內建電場是由 P-N 接面附近處產生，而有機半導體是由兩端電極負載的功函數差所造成的。當有機光電材料吸收光子以後而產生激子，此時電子躍遷至導電帶(conduction band,CB)並經由載子傳輸層將電子電洞經由兩端電極的傳輸

產生了電流訊號，便可以測得光的功率或是能量。只有當這些激子被分離成可自由移動的載流子，並被相應的電極收集以後才能產生光伏效應。否則，由於激子所具有的高度可逆性，它們可通過發光等方式重新回到基態，不產生光伏效應的電能。在沒有外加電場的情況下，如何使光導層產生的激子分離成自由載流子便成為正常工作的前提條件。

有機高分子材料介紹與具導電共軛高分子材料受光元件材料中，有機材料的使用乃目前研究的趨勢，有機材料主要乃為碳、氫、氧所組成的分子結構，其中包含有機小分子與有機高分子，小分子的原子數通常在100個之內，而高分子的原子數則有數千個以上，故亦稱聚合物。有機小分子材料可藉由熱蒸鍍方式成膜，小分子材料的合成與純化較高分子簡易，純度比較容易控制，所以小分子的材料電性較高分子穩定，但熱穩定度與機械性質卻以高分子較佳，而且有機高分子材料大都以溶液製程為主，以製程來說比無機材料或有機小分子成膜條件更為簡易。要製作一個有效率的有機高分子元件，所使用材料的特性非常重要，包括吸光性質、載子在材料內的移動率、純度及穩定性皆大幅影響元件之特性，目前使用摻混方式將電子施體及受體以適當比例摻混，而為了有效分離電子及電洞並防止其再結合，通常電子施體及受體皆須分別對電洞及電子有高移動率，除此之外，電子及電洞之移動率又必須保持平衡，以防止空間電荷效應產生，因此必須適當搭配所使用之電子施體及受體材料，並同時兼顧吸光性質以及兩者間能階搭配，才能做出高效率之元件

## 2. 文獻回顧與探討

這篇文獻有機光感主要是結構是Ag/F8BT/TiO<sub>2</sub> nanorod/ITO，他利用水熱法於ITO基板上長出TiO<sub>2</sub>奈米柱增加與主動層的接觸面積，增加電動傳輸率，圖中可看出元件於100秒的耐久測試結果穩定，且從on/off ratio可以看出他他開關時間分別為0.16秒及0.12秒，從文獻得知載子傳輸層的特性以及幾何形狀影響元件光電表現[3]。

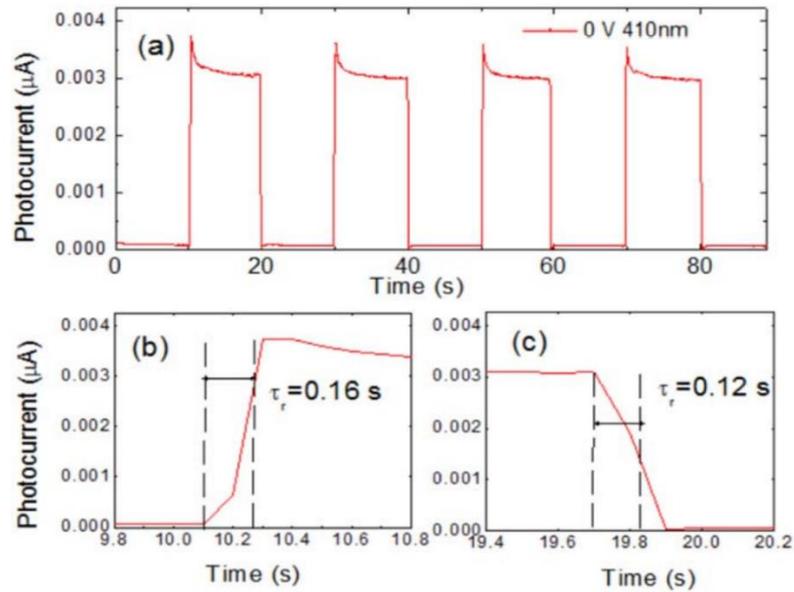


圖1-1 [3](上圖為current-time curve，下圖為response time)

上圖描繪了TiO<sub>2</sub>/PFO混合異質結器件的光開關行為。隨著藍光的開啟和關閉，器件的光電流呈現出兩種明顯的狀態，光照射下的“高”狀態和黑暗條件下的“低”狀態。如上圖所示，一旦器件暴露在輻照下，電流立即躍升至高值。兩種狀態之間的響應/恢復速度可重複且快速。暗電流低至  $1 \times 10^{-10}$  A、光電流與暗電流之比（開/關比）達到30，光電探測器表現出良好的光響應特性。這篇文獻，構建了一個基於TiO<sub>2</sub>/PFO混合異質結結構的自供電藍光探測器。而我們透過有機聚合物電子躍遷的特性，運用了TiO<sub>2</sub>/P3HT/PCBM混合異質結結構作為電洞傳輸層以及傳輸層結構。透過研究的結果，可以發現無機/有機異質結的優異光電特性，該器件表現出高光敏性和對藍光的快速響應。在非常低的藍光斬波照明下，異質結的光電流可以快速響應並表現出良好的穩定性和高光譜選擇性

### 3. 研究方法及步驟

本次實驗首先需要製作尺寸為2\*2的玻璃基板，以黃光微影的方式製作蜂巢形狀在玻璃機上，以旋轉塗布將光阻(Photoresist)塗布在玻璃基板上，600rpm15s/2000rpm30s接著經過曝光(Exposure)20秒與顯影(Development)，以上製程結束後要以黃光膠帶遮住沒有蜂巢狀圖形的上下兩側，以限制

鍍膜的範圍，接著以ITO薄膜濺鍍沉積在玻璃基板上3個小時，控制流量為50sccm，接著使用舉離法(Lift-off process)去除ITO，舉離完成後再濺鍍沉積ITO與玻璃基板上1個小時，最後濺鍍沉積TiO<sub>2</sub>與玻璃基板上1.5小時，微電洞傳輸層，配置高分子樣品P3HT:/PCBM有機高分子聚合物，配置完成後，至於常溫下溶解一天後，以旋轉塗佈法將高分子聚合物均勻塗佈於玻璃基板上，最後蒸鍍LiF跟Al以隔絕電子跑出傳輸層，以至於量測效率不佳

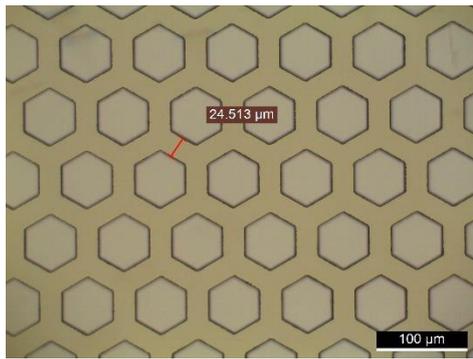


圖2-1 從看黃光微影結構

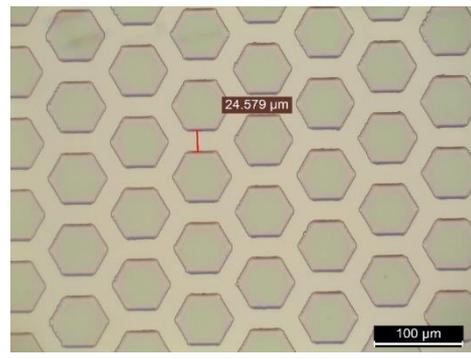


圖2-2 光學顯微鏡下看舉離法結果

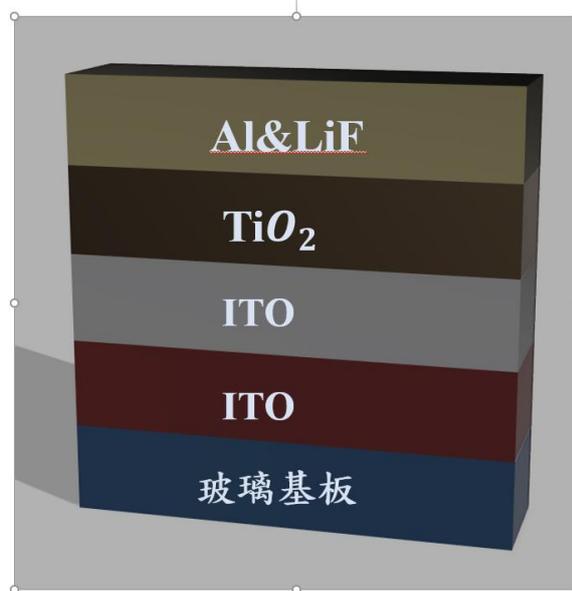
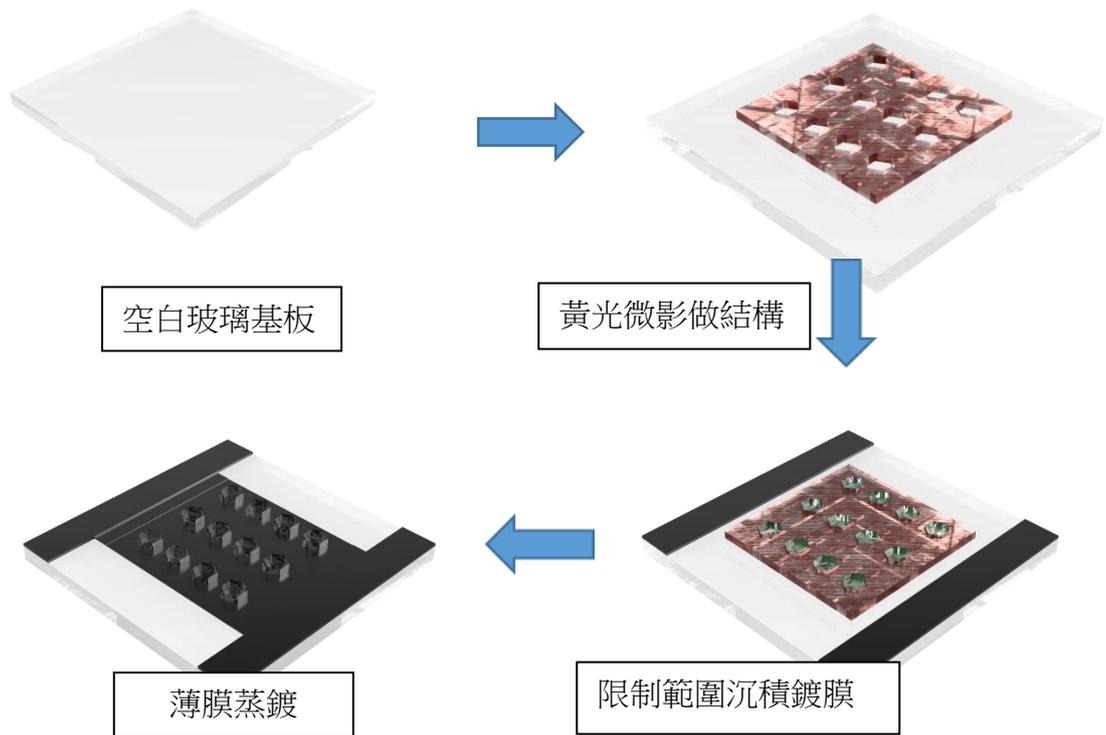


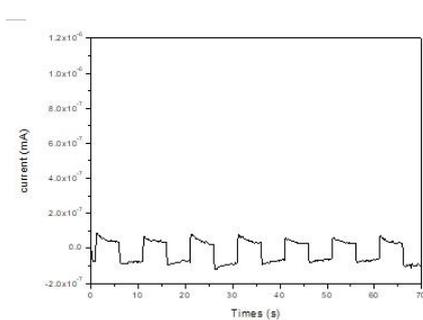
圖2-3 元件結構圖

## 製程



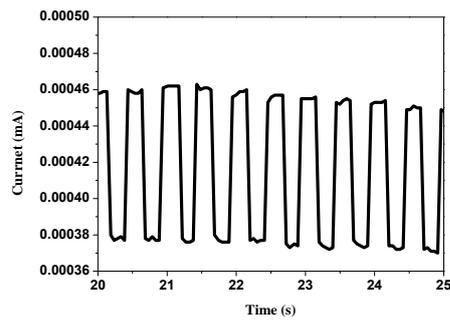
## 4. (現有)結果及討論

我們目前測試到的亮暗電流比已經超越[3]論文中所顯示的數據了，並且對於光的反應時間也已經比文獻中顯示的快



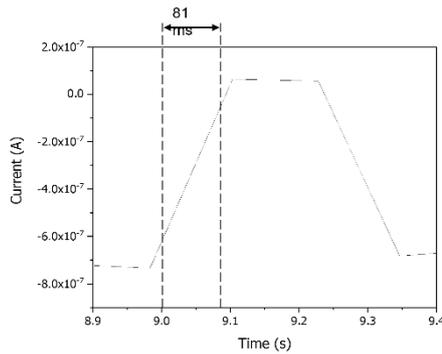
圖(一)

平面的on/off ratio

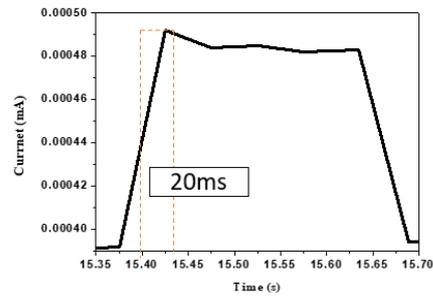


圖(二)

蜂巢型結構的on/off ratio



圖(三) 響應時間



圖(四) 響應時間

圖(一)是平面無結構有機-無機光感測器，所測量到的亮暗電流(on-off ratio)的比值，我們可以圖中看到圖(二)有結構的有機-無機光感測器，明顯比圖(一)中的亮暗電流比值大了四倍，因此由此我們可以判斷當一個玻璃基板在陰極用黃光微影的方式製作蜂巢狀形在陰極上面，可以增加電子-電洞的接觸面積，進而增加亮暗電流的比值大小，而圖(一)跟圖(二)可以看出兩者的靈敏度都很穩定。圖(三)是第一次測試元件的反應速度的快慢，我們可以從圖中看出當元件照射光到反應的時間是81毫秒，圖(四)為近期的測試結果我們可以看出，元件的反應時間已經增快到20毫秒了。



圖3-1未蒸鍍鋁

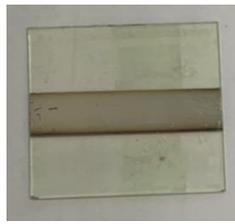


圖3-2蒸鍍鋁(無結構)

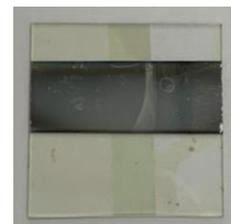


圖3-3蒸鍍鋁(蜂巢型結構)

## 5. 結論

半導體異質結構的二極體特性非常接近理想二極體。另外，通過調節半導體各材料層的厚度和能帶隙，可以改變二極體電流與電壓的響應參數。半導體異質結構對半導體技術具有重大影響，是高頻電晶體和光電子元件的關鍵成分，因為異質界面可以讓電子有更多的接觸面積，因為感測器需要有更多的接觸面積，因此我採用的是異質界面，而不是選擇PN 界面跟單質界面。在傳輸層方面，因為我們想要改善有機感光元件低

壽命、容易水氧的缺點，因此我們選擇有機參雜無機高分子聚合物當作我們的傳導層，這樣一來，能夠延長感光元件的壽命

### 參考文獻

- [1] Büchele, Patric, et al. "Space charge region effects in bidirectional illuminated P3HT:PCBM bulk heterojunction photodetectors." *Organic Electronics* 22 (2015): 29-34.
- [2] Li, Shumu, et al. "Improving the photo current of the [60] PCBM/P3HT photodetector device by using wavelength-matched photonic crystals." *Journal of Materials Chemistry C* 2.8 (2014): 1500-1504.
- [3] Xie, Yanru, et al. "TiO<sub>2</sub>/PFO inorganic-organic hybrid heterojunction for self-powered blue light photodetector." *Materials Research Express* 8.7 (2021): 076201.

# 使用 PCA 方法檢測相變

作者:陳柏任(S08210011)\*

指導老師:黃靜瑜

Email:S08210011@thu.edu.tw

## 摘要

我此次研究的論文是要利用 PCA (一種統計分析、簡化數據集的方法)方法去檢測相變(又稱物態變化),PCA 的基本原理為他利用正交轉換來對一系列可能相關的變數的觀測值進行線性轉換,從而投影為一系列線性不相關變數的值,這些不相關變數稱為主成分。具體地,主成分可以看做一個線性方程式,其包含一系列線性係數來指示投影方向。PCA 對原始數據的正則化或預處理敏感(相對縮放)。而 PCA 也在機器學習與統計學領域中被廣泛用來分析資料、降低數據維度以及去關聯的線性降維方法。在這項工作中,我們使用了不受監督的機器學習技術,如 PCA 和自動編碼器,來研究 Ising、Blume-Capel、BSI 和 XY 模型中的相變。我們的關鍵目標之一是批判性地審查這些方法從蒙特卡羅資料中捕獲了什麼,以及它們在哪裡成功,在哪裡失敗。

## (一) 研究動機與研究問題

一開始會加入這個實驗室是因為覺得未來的趨勢會朝全自動化的方向,所以我就希望我研究的方向是朝量子電腦或是大數據這個目標前進,所以才會加入此實驗室,希望可以在這裡學到有關自動化的知識或者是有關量子電腦的應用還有大數據的處理之類的知識。而我此次實驗是要研究有關使用 PCA 方法檢測相變。PCA 在理解特徵提取與處理時,涉及高維特徵向量的問題往往容易陷入維度災難。隨著數據集維度的增加,算法學習需要的樣本數量呈指數級增加。有些應用中,遇到這樣的大數據是非常不利的,而且從大數據集中學習需要更多的內存和處理能力。另外,隨著維度的增加,數據的稀疏性會越來越高。在高維向量空間中探索同樣的數據集比在同樣稀疏的數據集中探索更加困難。PCA 通常用于高維數據集的探索與可視化;還可以用於數據壓縮,數據預處理等。PCA 可以把可能具有相關性的高維變量合成線性無關的低維變量,稱為主成分。新的低維數據集會盡可能的保留原始數據的變量。PC 將數據投射到一個低維子空間實現降維。例如,二維數據集降維就是把點投射成一條線,數據集的每個樣本都可以用一個值表示,不需要兩個值。三維數據集可以降成二維,就是把變量映射成一個平面。一般情況下, $n$  維數據集可以通過映射降成  $k$  維子空間,其中  $k \leq n$ 。

## (二) 文獻回顧與探論

我們應用無監督機器學習技術，主要是主成分分析 (PCA)，來比較對比幾種經典自旋模型中的相行為和相變——方形和三角形晶格 Ising 模型、Blume-Capel 模型、高度退化的雙二次交換自旋 1 Ising (BSI)模型和二維 XY 模型——我們批判性地研究機器學習正在教我們什麼。我們發現來自 PCA 的量化主成分不僅允許探索不同的階段，而且對稱性破缺，但它們可以區分相變類型並定位臨界點。我們證明相應的權重向量有明確的物理解釋，這在受挫模型，例如三角形反鐵磁體，它們可以指向初始階次。不像與其他經過充分研究的模型相比，BSI 模型的特性鮮為人知。同時使用 PCA 和傳統 Monte Carlo 分析，我們證明 BSI 模型顯示沒有相變和宏觀基態退化。未能在 BSI 模型 (XY 模型) 從原始自旋配置指向 PCA 的一些局限性。最後，我們採用非線性無監督機器學習程序，即“自動編碼器方法”，我們證明它也可以訓練捕捉相變和關鍵點。引用第一篇文獻 [1] 在本文中，我們研究了幾種經典模型相變。最簡單的是二維方格 Ising 模型：其中“自旋”  $S_i = \pm 1$ 。正  $J$  對應於鐵磁性，其中能量有利於對齊的自旋，而對於負  $J$  反鐵磁構型具有較低的能量。在具有最近鄰相互作用的二分格上， $J > 0$  和  $J < 0$  的熱力學是相同的，並且，對於方形晶格，向磁性有序的相變當溫度  $T$  降低到臨界值以下時發生狀態值  $T_c/J = 2/\ln(1 + \sqrt{2}) \approx 2.269$  [46]。我們還研究了反鐵磁三角晶格 Ising 模型 (TLIM) 沒有有限溫度的完全受挫模型的示例相變和宏觀基態簡併。Blume-Capel 模型 (BCM) 是等式(1)，它允許三個值  $S_i = \pm 1, 0$  以及相關聯的活力同樣，我們在具有周期性邊界的方形晶格上選擇最近鄰自旋之間的耦合  $J = +1$  條件。定性地說，BCM 允許“站點除了非零磁矩之外，空位” ( $S_i = 0$ ) ( $S_i = \pm 1$ )。方程的參數。(2) 控制空缺密度。對於  $\mu \rightarrow -\infty$ ， $S_i = 0$  在能量上是不利的，BCM 簡化為 Ising 模型。隨著增加，從鐵磁體到二階 Ising 的躍遷順磁體成為三臨界點以上的一階 ( $T_c/J, T_c/J$ )  $= [0.609(4), 1.965(5)]$  [47] 並且出現磁化強度和空位密度的不連續跳躍。BCM 提供了系統的描述，範圍從超磁體和三元合金到多組分自旋和粗糙表面的動力學 [41,48-52]。它也被研究非均勻  $\mu_i$  [53] 以了解自旋密度在整個晶格中變化。BCM 被 Blume、Emery 和格里菲斯加入額外的雙二次相互作用  $\mu_{ij} S_i S_j$ ，它被用來研究  $^3\text{He}-^4\text{He}$  混合物 [41]。等式的變體。(3)，我們稱之為雙二次交換 spin-1 Ising (BSI) 模型，將在這裡學習。與 BCM 和 BEG 模型一樣， $S_i$  取值  $+1$ 、 $0$  或  $-1$ 。我們的主要興趣是純粹的  $J = 0$  的雙二次極限。因為它不太好學習了，我們在本節討論了一些基本的物理學 之前傳統蒙特卡洛揭示的 BSI 模型 轉向機器

學習方法的結果。由於  $K > 0$ ，在能量上是不利的 BSI 模型的相鄰站點都“佔據”了  $S_i = \pm 1$ 。因此，隨著  $T$  降低，人們期望所有被佔用的站點被空缺包圍。只要  $J = 0$ ，就有不偏愛一個  $S_i = \pm 1$  方向而不是另一個。如果一個子晶格被  $S_i = 0$  佔據，另一個子晶格可以自由取任何自旋值。因此  $J = 0$  BSI 模型具有宏觀基態熵。出現一個問題：是有一個階段過渡到棋盤“電荷排序”  $S_i = \pm 1$  變量優先佔據一個的階段亞格？因此，連同三角形反鐵磁體，該模型為機器學習提供了挑戰處理高度退化和決定相變的存在和不存在。這種  $J = 0$  情況的模擬。引用第一篇文獻 [2]。機器學習的方法從廣義上講，機器學習可以分為“無監督”和“監督”方法。在後者例如，神經網絡可以通過以下方式“訓練”提供一組模式以及所需的“答案”（例如，在統計力學的情況下，模式是否是否訂購）。因此，受過訓練的（監督）網絡是能夠“概括”並區分有序與無序之前沒有接觸過的圖案。在裡面前一種情況，模式被賦予分析程序，但沒有提供“答案”。在本文中，我們利用兩個無監督機器學習的方法，即“主要組件分析”和“自動編碼器”方法。這些中描述了兩種方法。我們提供一個此處簡要回顧，附錄中提供了更多詳細信息。引用第一篇文獻 [3]。主成分分析 (PCA) [54 - 56] 是一個引人注目的簡單的方法。在我們的統計模型的實現中，一個構造一個矩陣  $S$ ，其中的每一行是一個快照自由度的瞬時值蒙特卡羅模擬，例如，每個格子上的自旋列表地點。我們用  $M$  表示總數。

### (三) 研究方法及步驟

第一步對所有特徵進行去中心化:去均值。第二步求協方差矩陣。第三步求協方差矩陣的特徵值與相對應的特徵相量。第四步將原始特徵投影到選取的特徵相量上，得到降維後的新維特徵。優點以方差衡量信息的無監督學習，不受樣本標籤限制。由於協方差矩陣對稱，因此  $k$  個特徵相量之間倆倆正交，也就是各主成分之間正交，正交就肯定線性不相關，可消除原始數據成分間的互相影響。可減少指標選擇的工作量。用少數指標代替多數指標，利用 PCA 降維是最常用的算法。計算方法簡單，易於在計算機上實現。缺點為主成分解釋其含義往往具有一定的模糊性，不如原始樣本完整。貢獻率小的主成分往往可能含有對樣本差異的重要信息，也就是可能對於區分樣本的類別更有用。特徵值矩陣的正交向量空間是否唯一有待討論。無監督學習。

### (四) (現有)結果與討論

研究尚無具體結果，目前就是利用自己所選擇的論文去閱讀和探討操作方向，必須先完全了解 PCA 的全部功能以及它的用途之後，再去探討相變是如何利用 PCA 去加以檢測，然後從這之中，我必須先去了解一個名為

ANACONDA 的程式，利用它來做實務上的操作，要利用這個程式去寫出一個可以用來檢測我此次研究的專題，會得出一些我所需要的數據來以此驗證我所做的實驗的正確與完整性。

(五) 個人貢獻主要項目及比重

此實驗為一人進行。

(六) 預期結果

預期的結果會和我所閱讀的文獻有一定的相關性。目前尚未有具體的實驗數據，所以還不知道最後的成果到底是怎樣。

(七) 在這項工作中，我們使用了不受監督的機器學習技術，如 PCA 和自動編碼器，來研究 Ising、Blume-Capel、BSI 和 XY 模型中的相變。我們的關鍵目標之一是批判性地審查這些方法從蒙特卡羅資料中捕獲了什麼，以及它們在哪裡成功，在哪裡失敗。在我們在這裡研究的各種模型中，一些模型有一個清晰可識別的順序引數。在其他方面，這是一個更微妙的。有些沒有有限溫相轉換，只是從不相關的高溫行為到強相關的低溫行為的漸變過渡，一些有功率律有序相，另一些有遠端有序相。有些是一階相變，另一些是二階相變。有些具有連續對稱性，另一些具有離散對稱性。不同型號的有序相位數量各不相同。從我們的研究中可以清楚地看出，即使是簡單的 PCA 或自動編碼器網路機器學習方法也可以是研究相變的有用工具，並可以區分許多不同的場景。未來方向也會朝著上述研究來達到一個不受監督的機器學習技術，來驗證此實驗的可行性。

(八) 參考文獻

[https://blog.csdn.net/HLBoy\\_happy/article/details/77146012](https://blog.csdn.net/HLBoy_happy/article/details/77146012)

<https://www.csdn.net/tags/MtTaYg5sODg1NzktYmxvZwO0O0O0O0O0.html>

[https://blog.csdn.net/lanyuelvyun/article/details/82384179?utm\\_term=pca%E7%9A%84%E4%BC%98%E7%BC%BA%E7%82%B9&utm\\_medium=distribute.pc\\_agg\\_page\\_search\\_result.none-task-blog-2~all~sobaiduweb~default-3-82384179&spm=3001.4430](https://blog.csdn.net/lanyuelvyun/article/details/82384179?utm_term=pca%E7%9A%84%E4%BC%98%E7%BC%BA%E7%82%B9&utm_medium=distribute.pc_agg_page_search_result.none-task-blog-2~all~sobaiduweb~default-3-82384179&spm=3001.4430)

[2017 Discovering phases, phase transitions, and crossovers through unsupervised machine learning.pdf](#)

<https://zh.wikipedia.org/wiki/%E4%B8%BB%E6%88%90%E5%88%86%E5%88%86%E6%9E%90>

# To Study Topological Invariants by Using Neural Networks

作者 1 楊安琪(S08210039)\*

指導教師黃靜瑜

\*Email: [s08210039@thu.edu.tw](mailto:s08210039@thu.edu.tw)

## 摘要

利用監督式學習與最簡單的 SSH 拓樸模型訓練出有一定準確度的神經網路模型，將訓練後網路的預測纏繞數與正確數值進行比對，判斷訓練及預測結果，希望能藉此訓練出能精準預測拓樸不變量的神經網路模型，以研究拓樸相中的拓樸不變量。

## 研究計畫內容

### (一) 研究動機與研究問題

現在機器學習對於研究與學習各種物理系統已經成為了一個很好的工具，它能處理許多與量子有關的問題，然而，在拓樸相的研究中，還是會因為拓樸不變量的特性而面臨到許多困難。

神經網路是種模仿了生物神經系統結構和功能的數學與計算模型，有著強大的擴展與多功能性，能用於對函數進行估計或近似，在學習拓樸相上是個很有潛力的工具。

想要從較簡單的 SSH 拓樸模型開始，用監督式學習的方式設計並逐步訓練出能夠精確預測拓樸不變量的神經網路模型，藉以學習跟研究與拓樸相有關的拓樸不變量。

### (二) 文獻回顧與探討

考慮在 AIII 對稱類別的一維拓樸帶絕緣體中，其一般式的哈密頓量 (Hamiltonian) 為

$$\mathbf{H}(k) = \mathbf{h}(k) \cdot \boldsymbol{\sigma}$$

其中的  $\boldsymbol{\sigma}$  是包利矩陣 (Pauli matrices) 的向量 ( $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ )，且在 AIII 手徵對稱的要求下會滿足

$$S\mathbf{H}(k)S^{-1} = -\mathbf{H}(k)$$

若選擇  $S$  為包利矩陣中的  $\sigma_z$ ，則  $\mathbf{H}(k)$  可以再表示成

$$\mathbf{H}(k) = h_x(k)\sigma_x + h_y(k)\sigma_y$$

的形式，而  $k$  的範圍在  $0 \sim 2\pi$  之間。當將此哈密頓量以矩陣

$$\begin{pmatrix} h_x(0) & h_x(2\pi/L) & h_x(4\pi/L) & \dots & h_x(2\pi) \\ h_y(0) & h_y(2\pi/L) & h_y(4\pi/L) & \dots & h_y(2\pi) \end{pmatrix}$$

的轉置矩陣放入神經網路輸入層對應的  $(L+1) \times 2$  個神經元時，神經網路輸出層結果會為實數  $w$ ， $w$  指的是纏繞數 (winding number)，也就是 AIII 類別的拓樸不變量。

AIII 對稱類別中最簡單及最廣泛被用來研究的拓樸模型為 Su-Schrieffer-Heeger (SSH) model，其哈密頓量為

$$\mathbf{H}_{SSH}(k) = (t + t' \cos k)\sigma_x + (t' \sin k)\sigma_y$$

且已知此模型在  $t > t'$  與  $t < t'$  時會分別有各自的纏繞數值 0 與 1。利用  $(t-t')/t$

平均分布在-10~10 範圍內的  $10^5$  個 SSH 模型的哈密頓量與 2 個已知的纏繞數訓練神經網路，並以  $10^4$  個不在訓練數據中的 SSH 模型的哈密頓量進行測試後，無論在神經網路隱藏層中放入多少個神經元，都可以得到接近 100% 的準確預測數值。[1]

### (三) 研究方法及步驟

使用 Jupyter Notebook，建立起需要的數據資料集與神經網路模型後，將資料放入模型進行訓練，接著進行模型準確度評估，再利用另一組數據資料使模型進行預測。

利用監督式學習的神經網路從較簡單的 SSH 模型開始，以 SSH 模型的哈密頓量

$$H_{SSH}(k) = (t + t' \cos k) \sigma_x + (t' \sin k) \sigma_y$$

作為網路的輸入層數據，並以其兩種纏繞數(w)值 0、1 作為輸出層結果，將一定數量的輸入層數據與各數據對應的正確纏繞數值作為訓練用的數據資料集，放入建立的神經網路模型訓練之，在評估出模型訓練後的準確度後，再使用同樣為 SSH 模型的哈密頓量但值不相同於訓練時用的輸入層數據，使訓練後的模型預測出數據的對應結果。

第一步先建立訓練用的數據資料集，設定輸入層數據  $H_{SSH}(k)$  的  $t=2$ ， $k=\pi$ ， $t'=4/N*i$  (其中  $N=400$ ， $i=0,1,2,\dots,N-1$ )，共 400 個值，並將已知在  $t>t'$  與  $t<t'$  時纏繞數分別會有的正確結果 0 與 1 放入資料集中。

第二步建立出一個輸入層有 4 個神經元，隱藏層有 40 個神經元，輸出層有 2 個神經元的神經網路模型。其中輸入層的 4 個神經元對應的為矩陣形式的  $H_{SSH}(k)$  裡 4 個元素的值，輸出層的 2 個神經元對應的則為  $w=0$  與  $w=1$  時的結果。

第三步將第一步驟中所建立的資料集放入模型中訓練，並設定訓練時資料集中會有  $0.2 \times 400$  筆資料用來驗證， $0.8 \times 400$  筆資料用來訓練，且每個訓練批次有 100 筆資料，共訓練 20 次。

第四步進行模型訓練後的準確度評估。

第五步建立測試、實際預測用的數據資料。為了使拿來實際測試的資料與訓練時用的不同，固定第一步中在輸入層數據  $H_{SSH}(k)$  裡設定的  $t'$  與  $k$  值，只改變其  $t$  使  $t=3$ ，數據資料數量與訓練時一樣也共 400 個值，且其對應的正確  $w$  值在  $t>t'$  與  $t<t'$  的狀況下一樣為 0 與 1

### (四) (現有) 結果及討論

```
Testing ...  
13/13 [=====] - 0s 2ms/step - loss: 0.3409 - accuracy: 0.9650  
訓練資料集的準確度 = 0.96
```

圖 1 訓練模型後評估模型得到的模型準確度結果為 0.96

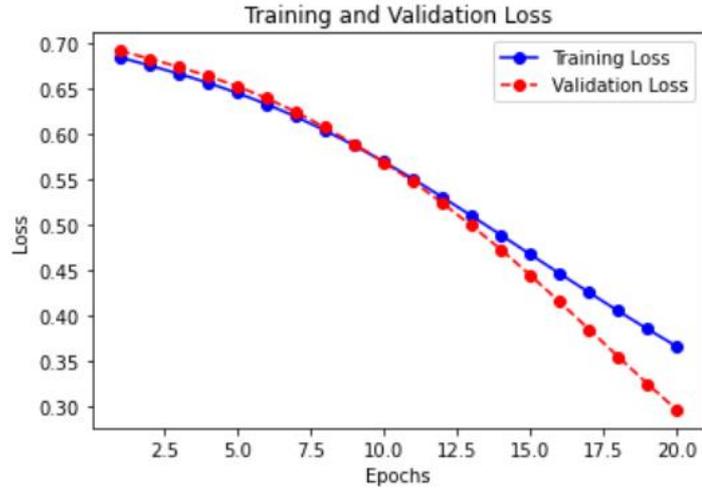


圖 2 訓練過程中每次訓練裡使用訓練資料得到的損失函數誤差值(藍色)與使用驗證資料得到的損失函數誤差值(紅色)

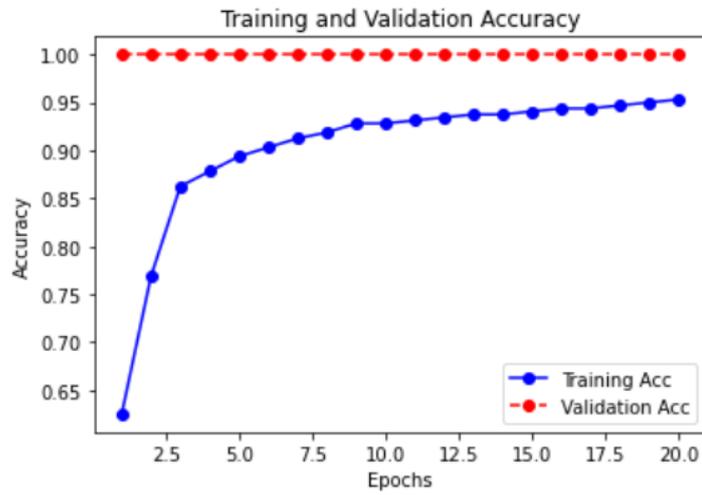


圖 3 訓練過程中每次訓練裡使用訓練資料得到的評估準確率(藍色)與使用驗證資料得到的評估準確率(紅色)

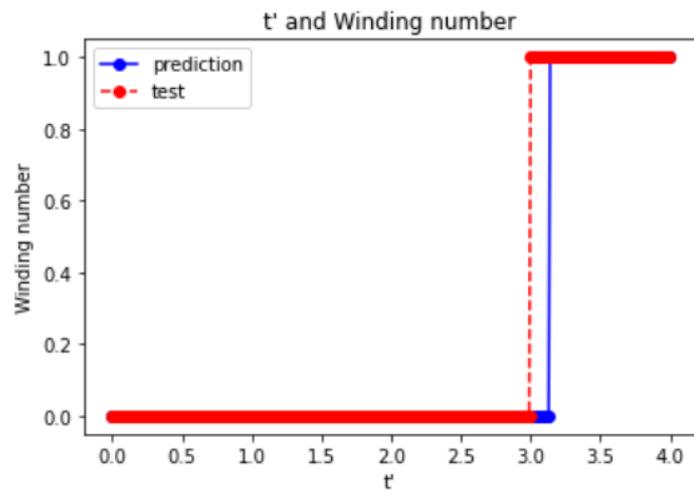


圖 4 使用測試數據得到的預測纏繞數(藍色)與測試數據實際正確的纏繞數(紅色)

(五) 預期結果

期望未來可以將目前使用的網路模型再進一步地複雜化，並訓練得到準確度更高的網路模型，使模型能透過輸入資料更準確地預測出纏繞數值。

#### **(六) 結論**

從訓練結果來看，在目前訓練數據是使用 400 個數據數量，且隱藏層的神經元數量是設定在 40 個的狀況下，可以得到準確度為 96% 的神經網路模型，但從預測結果來看，此模型用在實際預測上對於要能完全正確地預測出纏繞數的目標仍有一段差距，希望之後能試著將目前的模型再複雜化，並成功訓練出準確度更接近 100% 的網路模型，以透過任何輸入的哈密頓量預測出正確的拓撲不變量。

#### **(七) 參考文獻**

[1] Pengfei Zhang, Huitao Shen and Hui Zhai. Machine Learning Topological Invariants with Neural Networks(2018)

## 報告題目:觀察深度神經網路在量子系統使用

作者:陳宥融(S08210041)\*

指導教師:黃靜瑜

\*Email: [S08210041@thu.edu.tw](mailto:S08210041@thu.edu.tw)

### 摘要

此篇研究報告主要是利用易辛模型、Python、基礎的手寫辨識來學習後，藉由參考文獻的研究論文來去重現該研究者的理論，並且利用數學原理去驗證其中的物理意義。

### 研究計畫內容

#### (一) 研究動機與研究問題

觀察神經網路在量子系統上的使用。以及檢測量子系統的相變，以日本物理學會所發表關於深度學習的研究報告中的一篇Deep Neural Network Detects Quantum Phase Transition 為本研究報告的主要參考依據，利用數學微積分的應用去推導出該研究中的物理意義及主要探討之運算式，以及在基礎面上使用MNIST手寫辨識系統進而更精深去使用python來重現及探討深度學習神經網路在量子系統上的使用及檢測其相變意義。另外在目前的研究領域中，說明到DNN(深度神經網路)應用在物理上的實例，以及利用卷積神經網路證明理論，其目的在於驗證到神經網路並不限於在易辛模型上，更有適用於各種數據的能力。

#### (二) 文獻回顧與探討

引用文獻回顧2017 Deep Neural Network Detects Quantum Phase Transition

#### (三) 研究方法及步驟

研究中，先進行MNIST手寫辨識的使用後以便銜接python之應用，使用一維易辛模型顯示出一個量子相位過渡，測試神經網路在量子多體系統中的使用，進行探討神經網路結構的重要性，提供強大的神經網路，CNN捲積神經網路會捕捉圖像上的複雜特徵。經過分析，因此便需要MNIST手寫辨識系統的協助，以及python撰寫的能力。

#### (四) (現有)結果及討論

本研究目前尚無具體結果，藉由MLP神經網路的最簡單形式，提供強大神經網路，利用捲積神經網路捕捉圖像上複雜特徵在經過分析後，卷積過程

●

並不一定會影響關鍵行為得提取，以及參考文獻中的運算式利用數學及物理原理來進行推導、驗證。

**(五) 個人貢獻主要項目及比重**

全部研究皆獨立進行

**(六) 預期結果**

預期結果將會與參考文獻中的研究方向進行比對，以及以參考文獻為基礎再進行更深層的探討，以及文中談論到的深度學習的結果進行應用。

**(七) 結論**

綜合目前結果，即了解到深度神經網路以及手寫辨識系統的應用下去分析未來及後續研究方向朝著以此基礎更精深的探討深度學習在量子系統中的使用。

**參考文獻**

2017 Deep Neural Network Detects Quantum Phase Transition

# 路徑積分中分割點的選取與規範選擇的關係

作者 陳 衍 (s08210601)

指導教師 詹傳宗

Email: [s08210601@thu.edu.tw](mailto:s08210601@thu.edu.tw)

## 摘要

本專題的目標是研究量子理論中路徑積分分割點的選取與規範選擇的關係。在量子力學中，路徑積分表述是由經典力學裏延申出的方法，通過對兩點間所有路徑進行積分以取代經典力學裏的唯一路徑進行表述。其中分割點的選取會對積分的格林函數有所影響。對於求解出的格林函數，會做基於對稱性和邊界條件等因素的選擇。在本專題中，我們將通過對不同具體實例的推算，瞭解分割點的選取對路徑積分的格林函數的影響，以及該影響對格林函數的選擇與規範選擇之間的關聯。

## 研究計畫內容

### (一) 研究動機與研究問題

為了更進一步的學習前沿的理論物理，整理和更深入的理解至今所學的的物理、數學知識，為後續的學習研究建立基礎。我選擇從學習和瞭解規範場論以及相關的前沿量子理論入手，以路徑積分中分割點的選取與規範選擇的關係作為專題研究的主題。此主題需要我在大學期間所學的量子物理、微積分、應用數學等課程知識作為基礎，可以幫助我更深入的理解和應用這些知識。

### (二) 文獻回顧與探討

我將仔細研讀有關基礎內容[1]中的關於路徑積分的引入與規範變換的部分以及有關基礎內容[2]中關於量子力學中的某些具體實例，如自由粒子、簡諧振盪子……之後我將綜合其內容，與指導老師探討各個具體實例與路徑積分的關係，再延申向分割點與格林函數的部分。期間會查閱相關的論文、書籍，並對各個實例進行推導計算。基於當下的時間分配，該主題的歷史回顧將于總結報告中詳述。

### (三) 研究方法及步驟

#### 1. 路徑積分與量子力學的關係

#### 2. 古典作用量的具體實例

##### 2-1 自由粒子

$$S_d = \frac{m}{2T}(x - y)^2$$

##### 2-2 常場下的粒子運動

##### 2-3 簡諧振盪子

$$S_d = \frac{m\omega}{2\sin\omega T}[(x^2 + y^2)\cos\omega T - 2x_a x_b]$$

### 3. 不同的分割點計算出格林函數的結果

#### 3-1 自由粒子

$$K(x, t; y, 0) = \sqrt{\frac{-im}{2\pi\hbar t}} e^{\frac{im}{2\hbar t}(x-y)^2}$$

#### 3-2 常場下的粒子運動

#### 3-3 簡諧振盪子

$$K(x, t_b; y, t_a) = \sqrt{\frac{-im\omega}{2\pi\hbar\sin\omega T}} \times e^{\frac{im\omega}{2\hbar\sin\omega T}[(x^2+y^2)\cos\omega T - 2x_a x_b]}$$

### 4. 摘要和總結

## 預期結果

#### (四) 參考文獻

- [1] “Techniques and Applications of Path Integration (Dover Books on Physics) Illustrated Edition,” L. S. Schulman
- [2] “Quantum Mechanics and Path Integrals: Emended Edition ,” Feynman, Richard Phillips, Hibbs, Albert R., Styer, Daniel F.

# 運用直流磁控濺鍍機製作具有光催化特性的 Cu<sub>2</sub>O

作者 1 李亭郁(S08210023)\*

指導教師: 簡世森老師

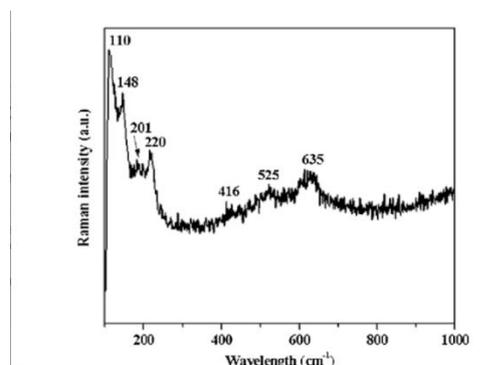
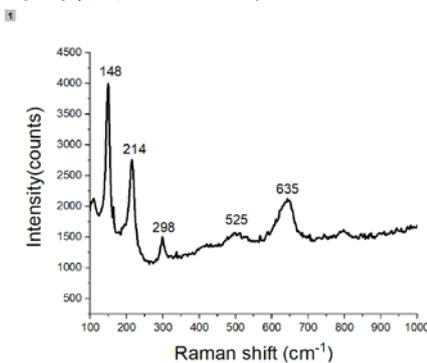
\*Email: [S08210023@thu.edu.tw](mailto:S08210023@thu.edu.tw)

## 摘要

我的專題研究主要是利用 TiO<sub>2</sub> 以及 Cu<sub>2</sub>O 的光催化特性來進行研究，通過形成 Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 作為異質介面，當前目標主要將聚焦在探討研究出以直流磁控反應式濺鍍機製出最完美的 Cu<sub>2</sub>O，由於 TiO<sub>2</sub>(N 型)以及 Cu<sub>2</sub>O(P 型)，所以兩種半導體材料結合形成 PN 接面，能讓光催化效率有所提升。我將分別描述兩種製作 Cu<sub>2</sub>O 方法的優缺點，過往的方法是以濺鍍機先鍍好 Cu，再使用烘箱通氧高溫製成 Cu<sub>2</sub>O；而現今這方法則是直接在濺鍍機裡通氧加熱製成 Cu<sub>2</sub>O。

### (一) 研究動機與研究問題

由於近年來，全球的環保意識逐漸上升，以及再需要能源的需求下不該依賴燃煤發電，綠能成為很重要並且具有很多開發潛力的一種能源。為了達成以太陽能結合水來生產無污染的燃料-氫氣的目的，我們需要合適的半導體，而其中 Cu<sub>2</sub>O 便是具有很強大的潛能的材料，並利用 TiO<sub>2</sub>(N 型)以及 Cu<sub>2</sub>O(P 型)兩種半導體材料做結合形成 P-N 異質接面，進而提升紫外線的吸收強度以及電子電洞對的分離效率。在半導體材料中，TiO<sub>2</sub> 具有高穩定性、耐酸鹼、價格宜適等優點，為目前最常用的光觸媒材料。而 Cu<sub>2</sub>O 的優點在於，他的能隙為 1.9~2.2eV，也就是可以吸收 652nm 以下的太陽光(經由  $E=hc/(\lambda e)$  得知)，而 TiO<sub>2</sub> 的能隙為 3.2~3.35eV，也就是只能吸收紫外線以下的光，所以無法充分利用太陽光頻譜之能量。而 Cu<sub>2</sub>O 雖然是可以充分利用太陽光頻譜之能量，但是由於 Cu<sub>2</sub>O 在進行光催化實驗是個相對不穩定的材料，所以才使用 TiO<sub>2</sub> 作為與他結合的載子分離層，使他能相對穩定。這裡將著重於尋找出最合適的參數製造出 Cu<sub>2</sub>O，我總共試過兩種方法，以下我將介紹先前我使用過的方法，先以濺鍍機鍍出 Cu，接著讓他退火，以達成製作 Cu<sub>2</sub>O 的薄膜。



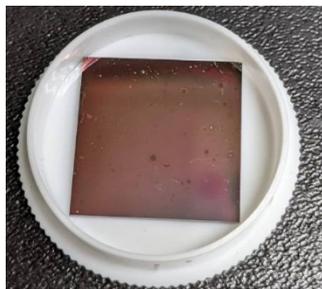
圖一 樣品濺鍍退火後的拉曼圖

圖二 Cu<sub>2</sub>O 拉曼 peak 對照

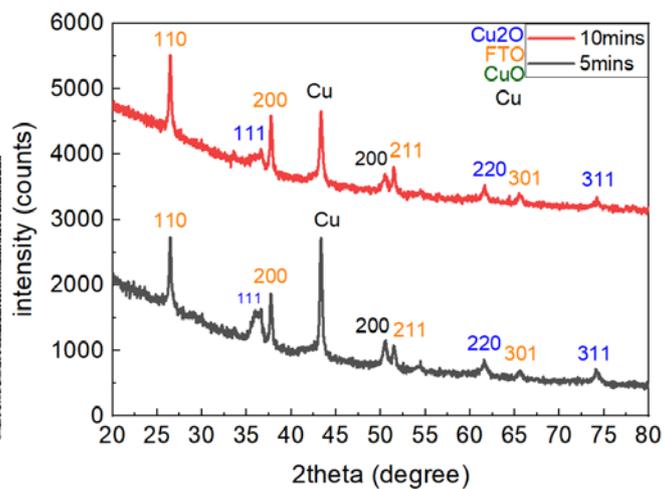
(如圖二為Cu<sub>2</sub>O Raman peak對照圖，引用自[6])

這個方法的製作原理是，利用高溫使氧原子具有更大的動能去撞擊表面的銅原子，產生鍵結。

但是我們發現，先鍍好銅再經由CVD去退火存在著缺點以及發展限制，由於氧原子只能撞擊到表面，如果先鍍好的Cu厚度過厚，會導致雖然表面看起來是Cu<sub>2</sub>O，但最底層仍然會是銅，因為氧原子無法到達底層而無法撞擊到底層的銅，而導致Cu<sub>2</sub>O不均勻。如圖三為鍍好銅再經由CVD去退火製成的Cu<sub>2</sub>O樣品圖以及其XRD圖



圖三 退火後的樣品圖



圖四 樣品 XRD 圖

由此可見，雖然有一些Cu<sub>2</sub>O的峰出現，但其中主要是Cu以及我的基板(FTO)，由此可得知先鍍好再拿去退火的方法並不會獲得完整的Cu<sub>2</sub>O。而若是厚度過於薄，會導致在加熱Cu的過程中造成薄膜破裂，因此得出運用濺鍍機先鍍出銅再去退火的方法無法獲得均勻且品質良好的Cu<sub>2</sub>O。所以我將使用另一種方法，就是在反應式濺鍍機裡濺鍍時直接加熱通氧，使得Cu靶材在濺鍍過程中的銅原子有機率可以和氧原子結合形成Cu<sub>2</sub>O，預期此方法即可解決前一種方法只能在表面形成Cu<sub>2</sub>O的問題。

## (二) 文獻回顧與探討

在本實驗室當中正在尋找使用第二種方法—運用反應式直流磁控濺鍍機製造出Cu<sub>2</sub>O的條件參數，我參考了不少有紀錄運用濺鍍機的文獻，有許多文獻記載著濺鍍機製造Cu<sub>2</sub>O的各個參數[1]，但是取決於不同實驗室擁有的濺鍍機規格以及腔體大小的不同，氧氣與氬氣流量比也會有所不同，所以較保險的方法為以其他文獻作為參考，去找出自己的濺鍍機所最適合的參數，而做出來的成品再去利用Raman.測量吸收.XRD等儀器去確認產生

出的樣品中是否有我們所希望得到的Cu<sub>2</sub>O。

而TiO<sub>2</sub>當中，又以P25型態(80%的銳鈦礦，20%的金紅石)表現出最高的光催化活性。[2] 而連接Cu<sub>2</sub>O的TiO<sub>2</sub>，目的是讓P型的Cu<sub>2</sub>O和N型的TiO<sub>2</sub>形成P-N異質介面[2]，由於其電子電洞對的分離效率，由於是PN介面只要照光，就可以不必再施加偏壓，就擁有一定大小的開路電壓。而關於TiO<sub>2</sub>的製程，經由參考過往實驗室反覆實驗，已經得出的TiO<sub>2</sub>參數，在此就不多論述TiO<sub>2</sub>的製作過程(用濺鍍機)。

### (三) 研究方法及步驟

利用反應式濺鍍機來製作Cu<sub>2</sub>O，能調整的變因有：

濺鍍機工作時的真空壓力、氧氣、氬氣流量、濺鍍時的瓦數大小及加熱的溫度。並利用各種測量方法測量Cu<sub>2</sub>O以及其品質。



步驟一：製作P型半導體Cu<sub>2</sub>O，並經由各種測量方法測量其品質。

步驟二：製作N型半導體TiO<sub>2</sub>，

步驟三：把TiO<sub>2</sub>以及Cu<sub>2</sub>O做結合形成P-N異質介面。

圖五 sputter 濺鍍機

測量方法有：拉曼光譜儀、吸收光譜、XRD、光電流、光激螢光光譜，來了解樣品特性與好壞。

拉曼光譜儀的原理是，透過散射光來了解分子震動、進而了解分子結構並得知物種種類。本實驗室使用綠雷射光作為光源，並使用矽基板來校正。

吸收光譜的原理是模擬太陽光(AM1.5G)讓樣品被光照射，接著利用公式：吸收=100%-(反射+穿透)，可以得出樣品薄膜在太陽光下的吸收率。

XRD的原理是，利用X光繞射原理研究物質內部結構的一種大型分析儀器。一束X射線照射到物體上時，受到物體中原子的散射，每個原子都產生散射波，這些波互相干涉，結果就產生繞射，用生成的繞射圖譜來分析

物質結構。

測量光電流的原理是，當光被半導體的材料吸收時，電子受到足夠能量，將從價帶躍遷至導帶，進而導致電導增加。再以不同波長色光照射  $\text{Cu}_2\text{O}$  表面，使電子動能增加，提供足夠的能量使電子躍遷(其能量大於能隙的能量)，( $\text{Cu}_2\text{O}$  的電子稱為光電子)而光電子所形成的電流就稱作光電流，並利用光電流來作出光譜響應圖。

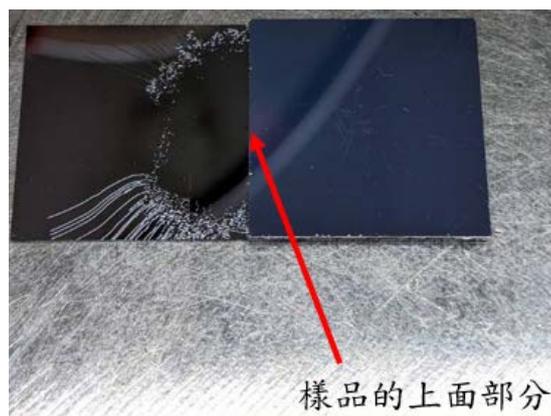
光激螢光光譜的原理是，利用入射光子能量，使電子從價帶躍遷至導帶。但電子傾向與電洞結合，所以回到價帶，並放出能量，此能量以螢光形式被我們所捕捉並記錄。我們可以通過量測  $\text{Cu}_2\text{O}$  和  $\text{TiO}_2$  的光激螢光光譜以此來確定他的能隙，以此來間接證明能隙和理論上的能隙相同。

#### (四):(現有)結果及討論

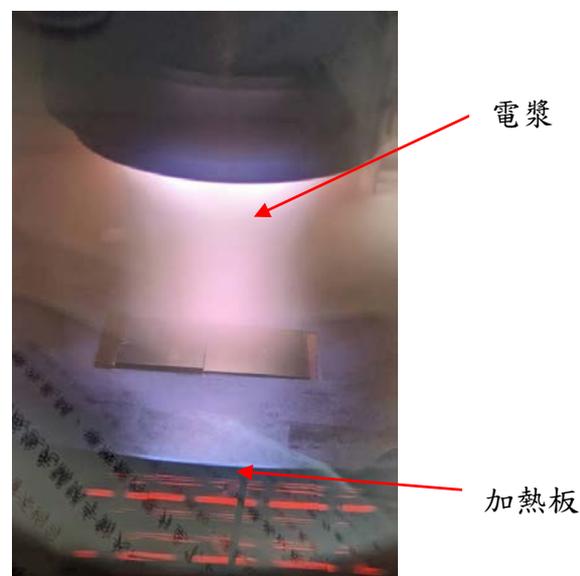
在此我將舉例以往的數據與現階段的數據比較:

Target	Cu
Pressure(Torr)	$4.5 \times 10^{-3}$ torr
DC Power	90 W
Substrate Temperature	250°C
Sputtering time	10 mins
Ar flow	110 sccm
O <sub>2</sub> flow	10 sccm
Substrate	FTO/glass

圖六

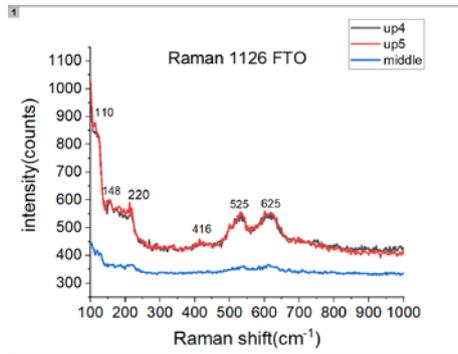


圖七 樣品圖，左邊為玻璃.右邊為FTO

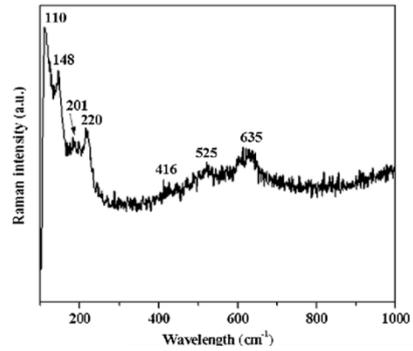


圖八 濺鍍機濺鍍時的圖

用如圖六參數得出的產品去做拉曼測試的數據圖如圖九，middle是指樣品中間的部分，up4、up5是指樣品上面的部分。



圖九 樣品拉曼數據圖



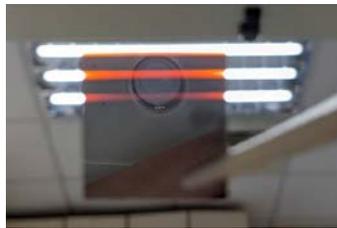
圖十 Cu<sub>2</sub>O 拉曼對照圖

(如圖十為Cu<sub>2</sub>O Raman peak對照圖，引用自[6])

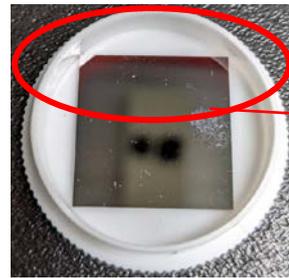
可以看到，如圖九中上面的部分(up4.5)是Cu<sub>2</sub>O，但是中間的部分是銅(銅沒有Raman peak)，推斷可能是由於電漿集中在中間處，放置兩片可能會導致濺鍍不均勻，而造成只有中間處形成了Cu<sub>2</sub>O。

改善方法:調整溫度或是提高瓦數。調整溫度是為了讓濺鍍時的加熱板溫度上升，而提高瓦數就能使中間部分的電漿強度增強，彌補周圍強度不均勻的問題。

由於目前只有上面部分已經確認為Cu<sub>2</sub>O，所以還再找合適的參數。在找參數的階段當中，目前製造出佔整塊比例最多的Cu<sub>2</sub>O參數是在 $4.5 \times 10^{-3}$  torr下，以設定250度的溫度，氬氣:氧氣流量=110:15去濺鍍10分鐘所得出的成果。



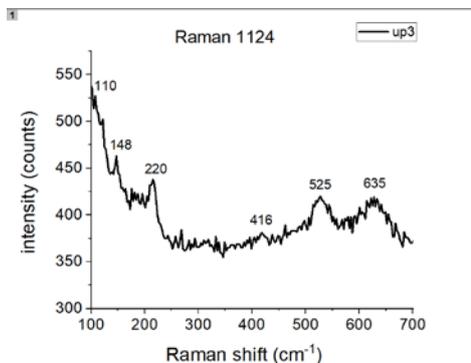
圖十一 樣品透光圖



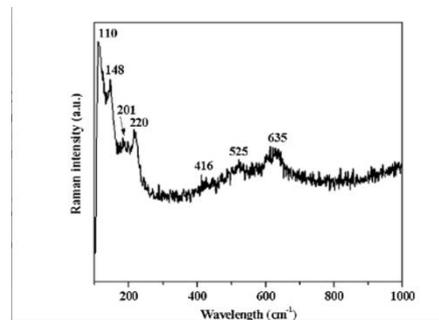
紅點部分

圖十二

如圖十一所示可以看出此樣品上半部的部分是可以透光的，改善了第一項方法無法使原底部金屬(不透光)成為Cu<sub>2</sub>O的缺點。



圖十三 樣品紅點部分拉曼圖



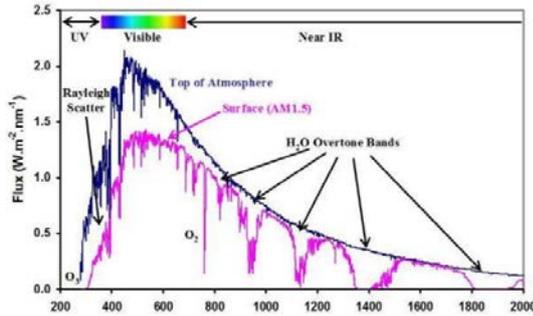
圖十四 Cu<sub>2</sub>O 拉曼對照圖

如圖十三是我通過反應式濺鍍通氧所製成的紅點部分薄膜拉曼圖，通過比較參考資料(如圖十四為Cu<sub>2</sub>O Raman peak對照圖，引用自[6])，可以明顯的看出Cu<sub>2</sub>O的拉

曼峰；往後會繼續以不同參數去找出最適合FTO所生長Cu<sub>2</sub>O的結果，從各種論文可以得知，設定的溫度以及氧氣流量是主要影響Cu<sub>2</sub>O製成的原因[3]。

### (五)預期結果

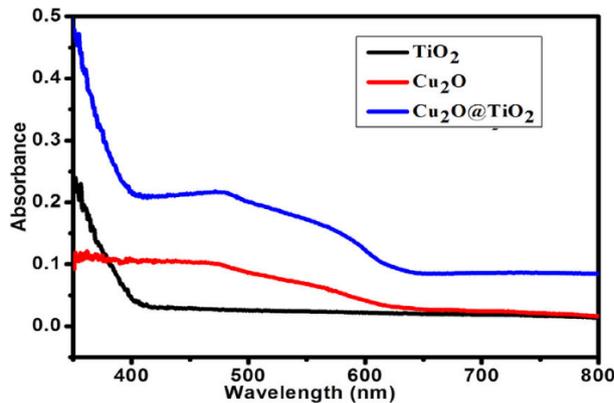
若成功製出了Cu<sub>2</sub>O，並與TiO<sub>2</sub>結合，將會大幅提升利用太陽光的光譜能量。



圖十五 太陽光輻射光譜

(如圖十五為太陽光輻射光譜，粉紅色的線段是在大氣層下，實際輻射強度波段。引用自[4])

由圖十五可以看出太陽光的主要頻譜在400~700之間，而Cu<sub>2</sub>O的能隙為2.2eV，經由 $E=hc/(\lambda e)$ 算出Cu<sub>2</sub>O可以吸收652nm以下的太陽光，顯示能有效運用太陽光的能量



圖十六-TiO<sub>2</sub>和TiO<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>O的吸收圖

如圖十六所示，單純只用TiO<sub>2</sub>工作只能吸收紫外光以下的範圍，而單純只用Cu<sub>2</sub>O工作則可以吸收到可見光的部分；由圖中可以得知，TiO<sub>2</sub>加上Cu<sub>2</sub>O後，大幅提升了其吸收可見光的範圍。

## (六)結論

通過比較兩種製成的方法，CVD的方法(先鍍好Cu之後再使他退火)，在加熱通氧時氧原子只能撞擊到表面的銅原子，無法撞擊到底層的銅，因而無法得出均勻的Cu<sub>2</sub>O。然而直接在濺鍍機真空加熱通氧的方法是通過由氫原子撞擊Cu靶材，使得銅原子掉到基板的途中，有機會和氧原子結合來製作Cu<sub>2</sub>O。根據以上的結果，可以預期第二個方法確實優於CVD方法。運用濺鍍機製造Cu<sub>2</sub>O會大幅受到氧氣及氫氣的流量比例以及溫度的影響，以及排放樣品的位置也會因為電漿的強度而受到不均勻的影響。往後將會製作更多控制不同變因的實驗數據，以取得更多變因之間的關聯，找出最適合用濺鍍機製造出Cu<sub>2</sub>O的參數，並結合TiO<sub>2</sub>，提高光催化產氫的效率。

## (七)參考文獻

- [1] Deposition and Characterization of Cuprous Oxide Thin Films by Direct Current Magnetron Sputtering V. Vignesh1, R. Niveditha, R. Nirmala, R. T. Rajendrakumar, and R. Navamathavan
- [2] Fabrication of Cu<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub> Nano-composite with High Photocatalytic Performance under Simulated Solar Light Wentao YI, Chunyan YAN Jie MA, Jie XIONG and Han ZHANG
- [3] Photo-catalytic Activity of Cu<sub>2</sub>O Films with Various Crystal Structures Prepared by DC Reactive Magnetron Sputtering Hailing ZHU, Junying ZHANG, Xiang LAN, Chunzhi LI, Tianmin WANG Baibiao HUANG
- [4] 以高溫熱氧法於銅箔基板上成長Cu<sub>2</sub>O薄膜於太陽能電池之應用  
國立中山大學光電工程學系 研究生 張睿彬 指導教授 朱安國 博士
- [5] Fabrication of Cu<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub> Nano-composite with High Photocatalytic Performance under Simulated Solar Light Wentao YI1, Chunyan, Jie MA, Jie XIONG and Han ZHANG
- [6] Band gap varied cuprous oxide (Cu<sub>2</sub>O) thin films as a tool for glucose sensing Pavan K. Pagare & A. P. Torane

# 電化學沉積氧化亞銅通過改善氧缺陷密度優化光催化效果

作者 1 魏慧綺(s08210046)\* 指導教師:簡世森老師

[S08210046@thu.edu.tw](mailto:S08210046@thu.edu.tw)

## 摘要

利用電化學方法製作 n 型氧化亞銅。並利用改變水溶液 pH 值方法來改善氧缺陷太高的問題，進而提升氧化亞銅光催化性能。

## 研究計畫內容

### (一) 研究動機與研究問題

近年來環保能源越來越被大眾所重視，本次實驗想利用氧化亞銅之光觸媒特性進行水分解。氧化亞銅利用可見光來分解水產生氫氣。氧化亞銅是很好的光觸媒材料，具有無毒且便宜的等優點。且能隙約為 $2\text{eV}$ 為窄能隙，可作為光電化學材料研究。在電化學製作氧化亞銅的過程中，我們可以得知在水溶液若是在 $\text{pH}$ 值 $>7$ 時，氫氧根離子足夠可以提供氧，就不會有氧缺陷。但在我們的實驗中，水溶液未調整 $\text{pH}$ 濃度時約為 $6.5$ 左右，氫離子濃度大於氫氧根離子濃度，氧氣供應不足便會形成氧缺陷。

### (二) 文獻回顧與探討

氧化亞銅在自然環境的形成之下是為P型半導體，且自然無毒是很好的半導體材料，且能隙約 $2\text{eV}$ 。Rohana Garutharaa, Withana Siripalab[4] 在薄膜太陽能電池中轉換太陽能到電能和在光催化分解水裝置將太陽能轉化為氫能屬於主要利益。氫氣是環保且大量的 $\text{Cu}_2\text{O}$  理論上可以導致太陽能到氫轉化效率為 18%，水分解和電能，光電轉換效率 20% F. S. B. Kafi, K. M. D. C. Jayathileka, R. P. Wijesundera,\* and W. Siripala[5]在自然環境下會形成p型半導體且具有銅缺陷，而在研究中可以依據配置水溶液環境製造出n型的氧化亞銅，但會出現氧缺陷，可以利用調整 $\text{pH}$ 值解決氫氧根較少的問題。F. S. B. Kafi, K. M. D. C. Jayathileka, R. P. Wijesundera,\* and W. Siripala、Liangbin Xiong,a,b, Sheng Huang,a, Xi Yanga, Mingqiang Qiuc, Zhenghua Chena,\*, Ying Yua,d,[5][6]但為何 $\text{pH}$ 會影響缺陷類型仍是未知。關於這個部分我有在研究動機和研究問題中有說明，和氫氧根離子有關。

### (三) 研究方法及步驟

在我們先前的研究中，氧缺陷偏高會影響光催化效果，兩者有一定的相關性。首先要解決氧缺陷的問題，可以利用改變水溶液 $\text{pH}$ 值，降低氧化亞銅的氧缺陷濃度，以及樣品退火可以改變晶格結構和改變乙酸銅濃度等方法來改善。

樣品製備:

本實驗利用電化學三電極系統製作氧化亞銅。

水溶液使用:  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2$  (0.005M) +  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (0.1M) + DI water

工作電極(WE):FTO、輔助電極(CE): Pt plate、參考電極(RE): Ag/AgCl  
調整酸鹼值溶液: NaOH & CH<sub>3</sub>COOH  
電位: -0.3V vs Ag/AgCl、溫度:60 度、電化學沉積時間: 35mins、基板:FTO

本實驗利用電化學方法製作n型氧化亞銅薄膜，並使用吸收光譜、拉曼(Raman)、光電流、光譜響應(Spectral response)和光激螢光光譜(photoluminescence spectroscopy)簡稱PL等來了解樣品特性與好壞。

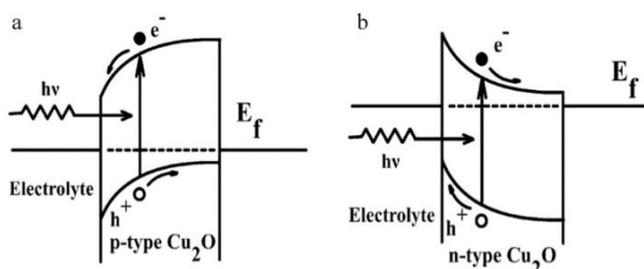
吸收光譜:我們模擬太陽光(AM1.5G)讓樣品直接被光照射，利用公式: 100%-(反射+穿透)=吸收，所以我們得知樣品薄膜在太陽光下的工作特徵。

拉曼光譜(Raman)透過散射光來了解分子震動、進而了解分子結構、對稱性並分別分子種類。本實驗室使用綠雷射光作為光源，用矽基板來校正。

我們的樣品利用光電流效益來評斷樣品好壞(圖七到圖十是光電流圖)，氧化亞銅薄膜產生光電流是根據內光電效應。主要由於光量子作用，引發物質電化學性質變化。當入射光子射入到半導體表面時，半導體吸收入射光子能量產生電子電洞對。

當光被諸如半導體的材料吸收時，電子受到足夠能量時將越過能隙被激發至導帶。由於半導體內的電子跑到導帶，進而導致電導增加。各不同波長色光照射氧化亞銅表面，使電子動能增加，當提供足夠的能量電子躍遷(至少大於能隙的能量)，氧化亞銅的電子稱為光電子。而光電子所形成的電流就稱作光電流。我們可以利用光電流來作出光譜響應圖。光譜響應圖是用來檢測光電流在各樣品上的效率。

光激螢光光譜(PL)經過分析判斷出氧化亞銅的直接能隙峰與n型氧化亞銅的氧缺陷兩個峰。因為光激螢光光譜利用入射光子能量，使電子從價帶躍遷至導帶。但電子傾向與電洞結合，所以回到價帶，故放出能量，此能量以螢光形式被我們所捕捉。氧缺陷的形成是因為我們的樣品製造中水溶液中氫氧根離子(OH<sup>-</sup>)相對較少，而氧缺陷的位置在氧化亞銅的能隙之間，電子掉至氧缺陷的位置後再掉向價帶與電洞再結合。所以我們可以利用光激螢光光譜(PL)來得知氧缺陷的位置。



(圖一)n型氧化亞銅和p型氧化亞銅能階圖

#### (四) (現有)結果及討論

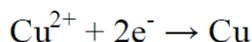
現階段實驗通過 NaOH & CH<sub>3</sub>COOH 來改變pH值來改善氧缺陷。以下是實驗數據。



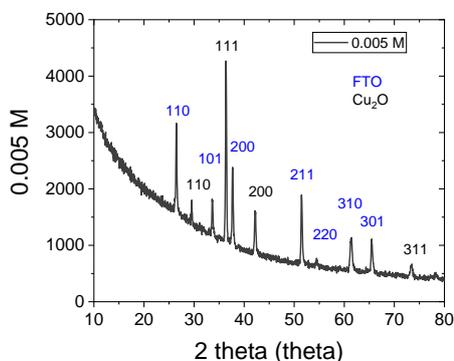
(圖二)自然環境下赤銅礦粉末

(圖三)各pH值樣品照片

從顏色上來看，pH6.56和pH6.8的顏色較相近紅棕色。pH7.45顏色偏黃，pH5.51樣品表面明顯變質，顏色變綠。可由化學式看出：[1]

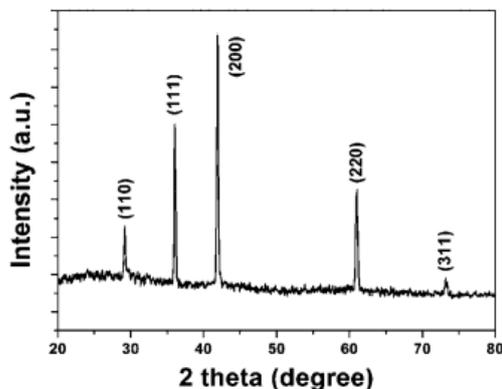


可看出在較酸性環境下生長的氧化亞銅容易還原成銅。



(圖四)0.005M下的氧化亞銅

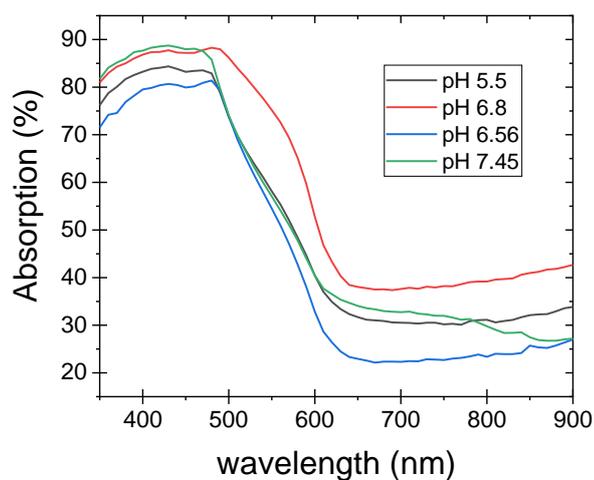
XRD



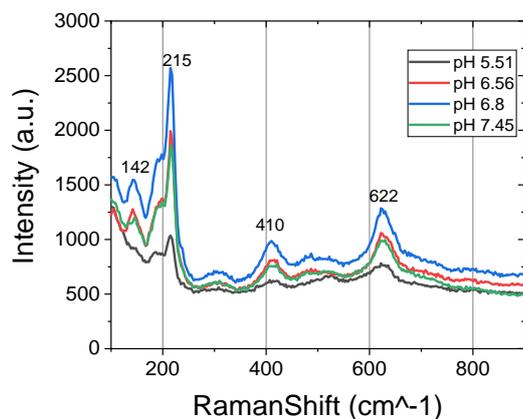
(圖五)論文資料中的氧化亞銅

XRD[2]

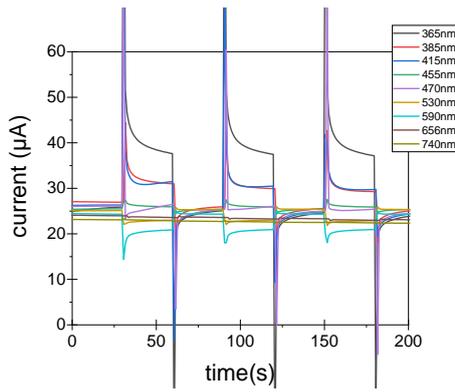
從圖中可以再次證明除去FTO基板之外的峰其他XRD的峰比對論文資料後皆為氧化亞銅，更加證明樣品為氧化亞銅。



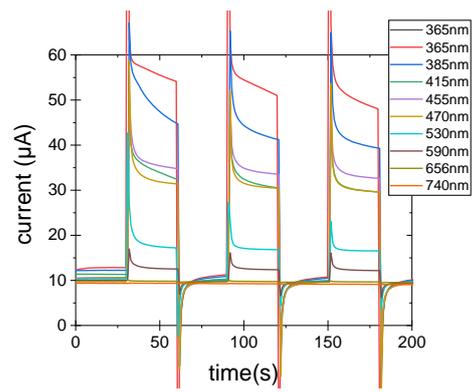
(圖六)不同pH值下氧化亞銅對模擬太陽光的吸收率  
 從圖可看出，氧化亞銅的吸收限約在625nm左右，在位於低波長有高達85%的高吸收率。由光能量公式( $E_g = hc/(e \lambda)$ )，再帶入吸收限。可算出能隙約為1.98eV，和參考資料的2.0eV差異不大。



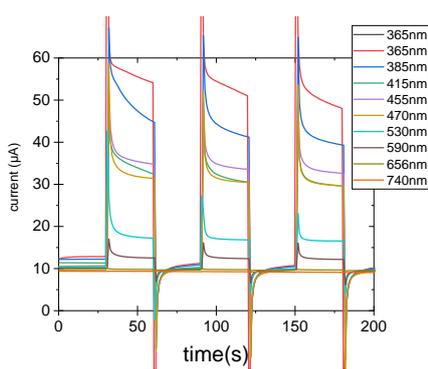
(圖七)氧化亞銅拉曼光譜  
 以上拉曼光譜的峰經過比對後都是氧化亞銅的峰。  
 pH5.51的樣品在前面的論述中說明有銅金屬的存在，推測因此拉曼訊號較小。  
 而調整成pH6.8的拉曼訊號最強，故我預測此樣品的穩定性最好。



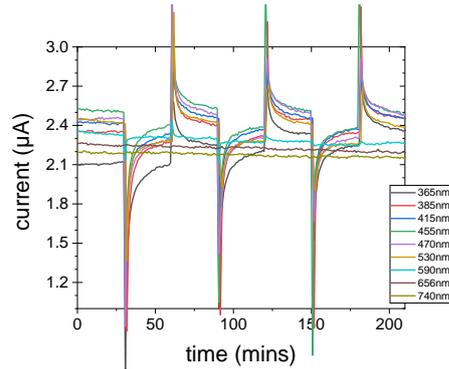
(圖八)pH5.51的光電流圖



(圖九)pH6.56的光電流圖



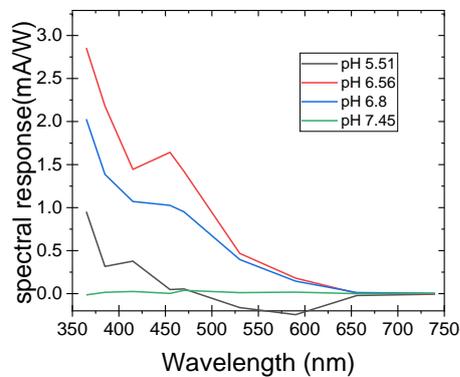
(圖十)pH6.8的光電流圖



(圖十一)pH7.45的光電流圖

從各pH值光電流值可以看出光電流大小排序為pH6.56> pH6.8> pH5.51> pH7.45

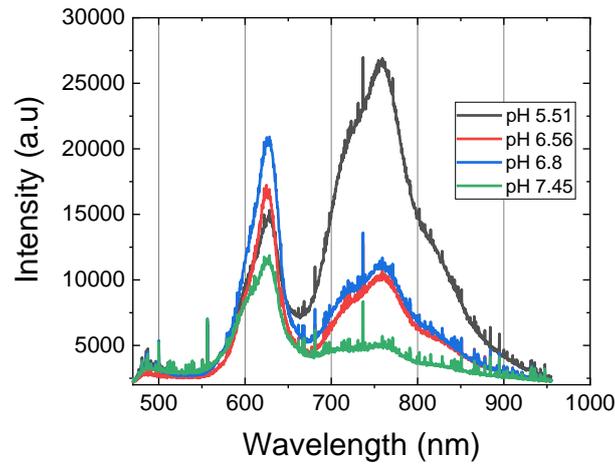
但這與我預測的pH6.8樣品光催化效能最後不相符，pH6.56比 pH6.8樣品。光電流高約10 $\mu$ A約高了16%。由此可得知，鹼性環境較不適合n型氧化亞銅生成。而pH5.51的樣品在製作完成後經過一段時間樣品表面顏色可看出已經變質，顏色變成偏綠而不是紅棕色。除去pH7.45的樣品，pH5.51相較於其他的樣品光電流都小於20 $\mu$ A左右，所以符合拉曼訊號極小。pH7.45的樣品相較於其他樣品顏色較淺，推測鹼性環境較不易讓氧化亞銅生長到基板上。且光電流大小極小，是不佳的樣品。



(圖十二)不同pH值樣品光譜響應圖

光譜響應圖反映出光電流的效率，可看出pH7.45效率最差，pH6.56的效率

最佳。

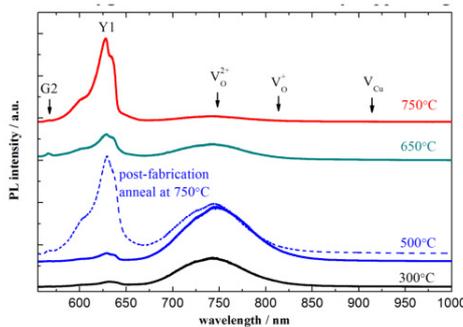


(圖十三)各樣品的光激螢光光譜(PL)

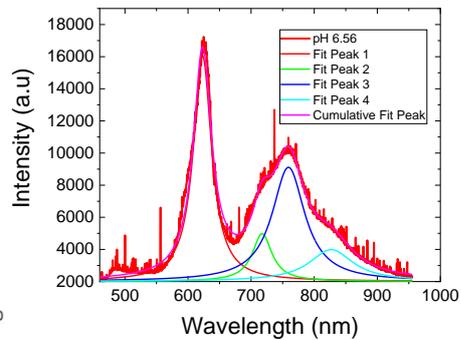
由PL光譜我們也可以看出氧化亞銅的能隙，約在625nm左右，經過計算和吸收光譜所算出來的能隙相符皆為1.98eV。

由圖可知在酸性環境下氧缺陷最大，鹼性環境下氧缺陷最小，雖然pH6.8和pH6.56的樣品氧缺陷相近，由圖仍可看出樣品pH5.51和pH7.45氧缺陷相差甚多，仍可得知氧缺陷和pH有關聯性。

圖中的第一個峰為氧化亞銅能隙峰，第二個峰為氧缺陷的峰。通過軟體分析可發現氧缺陷的峰由三個峰組成，第二個峰為二價氧，第三個為一價氧的氧缺陷峰，而第一個峰我們還不得知。

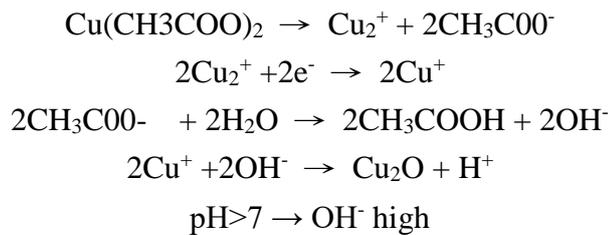


(圖十四)氧缺陷峰論文參考資料[3]



(圖十五)本實驗氧缺陷峰

附上化學式:



由此可看出，pH值偏鹼氧缺陷變小。

綜合以上來看，pH6.8和6.56的樣品為佳。在吸收光譜和拉曼訊號中pH6.8

表現較佳。在光電流以及光譜響應中，6.56的樣品表現較佳。

#### (五) 預期結果

在我們學長姐過往的實驗中，未調整pH值的樣品(乙酸銅濃度0.005M)的pH值約在6.66左右，且光電流最大會有100 $\mu$ A。而我的樣品最大光電流為60 $\mu$ A，且光譜響應小果也不佳，用IPCE來算只有0.9%，過往的實驗IPCE可到達2%，在吸收光譜的表現中可以看到在低波長波段有高吸收率，相比較於光譜響應圖被氧化亞銅吸收的光子有很大一部分沒有被利用，故我認為這並不是我能最好的氧化亞銅光催化效果。所以我想利用改變製作樣品時的水溶液溫度會讓水溶液離子活躍性變大更容易沉積在基板上、退火來改善晶格結構來改善光譜響應效果。

#### (六) 結論

由數據來看，可得知在我們的實驗中，改變水溶液的pH值是可以改善氧化亞銅的氧缺陷，但不是氧缺陷越低氧化亞銅的光催化效率越好。可以知道中性偏酸的環境是最適合製造出n型氧化亞銅，而同時光電流和光譜響應的效率也最好。但我們的數據量還不夠多，也還不能確切推測氧缺陷與光催化效能之間的直接關係。

#### (七) 參考文獻

- [1]用電化學沉積法治被氧化亞銅同質性p-n太陽能電池之研究 國立屏東大學光電工程學系 作者吳展榮 指導教授:徐裕奎博士
- [2] Electrodeposition of Cu<sub>2</sub>O films and their photoelectrochemical properties† Wenyan Zhao,a Wuyou Fu,a Haibin Yang,\*a Chuanjin Tian,b Minghui Li,a Yixing Li,a Lina Zhang,a Yongming Sui,a Xiaoming Zhou,a Hui Chena and Guangtian Zou
- [3] Engineering of optically defect free Cu<sub>2</sub>O enabling exciton luminescence at room temperature  
Junqiang Li, Zenxia Mei, Daqian Ye, Huili Liang, Lishu Liu, Yaoping Liu, Augustinas Galeckas, Andrej Yu Kuznetsov, and Xiaolong Du
- [4] Photoluminescence characterization of polycrystalline-type Cu<sub>2</sub>O films  
Rohana Garutharaa,, Withana Siripalab  
aPhysics Department, Hofstra University, Hempstead, CHPHB 102, NY 11550, USA  
bPhysics Department, University of Kelaniya, Sri Lanka
- [5] Effect of Bath pH on Interfacial Properties of Electrodeposited n-Cu<sub>2</sub>O Films  
F. S. B. Kafi, K. M. D. C. Jayathileka, R. P. Wijesundera,\* and W. Siripala
- [6] p-Type and n-type Cu<sub>2</sub>O semiconductor thin films: Controllable preparation by simple solvothermal method and photoelectrochemical properties  
Liangbin Xiong,a,b, Sheng Huang,a, Xi Yanga, Mingqiang Qiuc, Zhenghua Chena,\* , Ying Yua,d,\*\*