

何姿瑩、吳紹齊、徐軒宇、童筠婷、黃品瑀

指導教授：王惠森、陳厚光

義守大學材料科學與工程學系

## 簡介

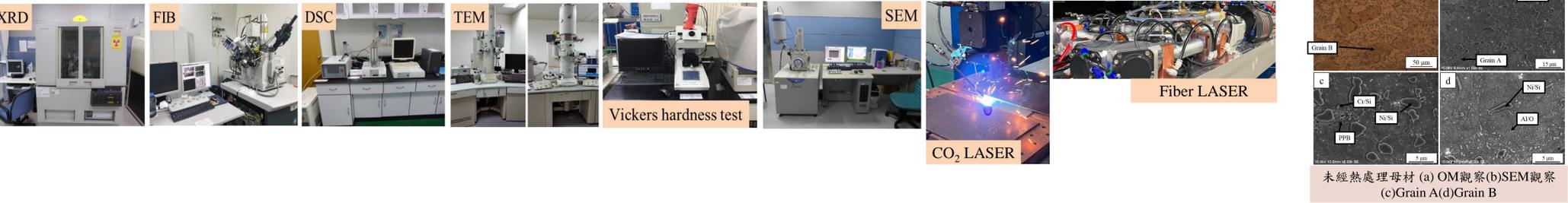
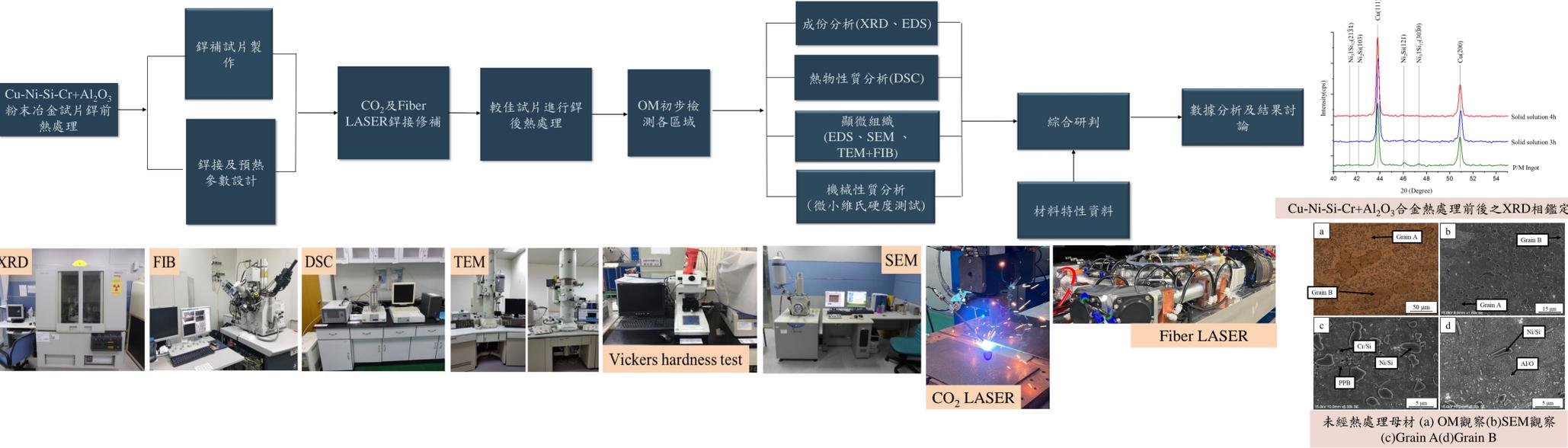
本研究分別選用雷射(LASER, 包含CO<sub>2</sub>及Fiber LASER)銲接技術, 配合銲前、銲後熱處理及不同銲接參數組合, 對粉末冶金Cu-Ni-Si-Cr+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cu-7.04Ni-1.70Si-0.42Cr+1.1Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)合金進行銲接修補

本研究將採用CO<sub>2</sub> LASER及較高能源轉換效率及連續波之Fiber LASER對Cu-Ni-Si-Cr+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>進行銲接修補。為了克服Cu-Ni-Si-Cr+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>合金之不利銲接因素, 分別採用銲前熱處理、採用不同介質雷射與雷射波形及增加功率、控制保護氣體流速, 並在監控設備配合下完成銲接修補之工作。隨後, 較佳狀況的銲接修補件會進行銲後熱處理。上述的所有試片皆會進行各種微組織、機械性質、化學成分及熱物性質等分析, 進而了解銲前、銲後熱處理及銲接參數對Cu-Ni-Si-Cr+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>之銲道及熱影響區之影響。

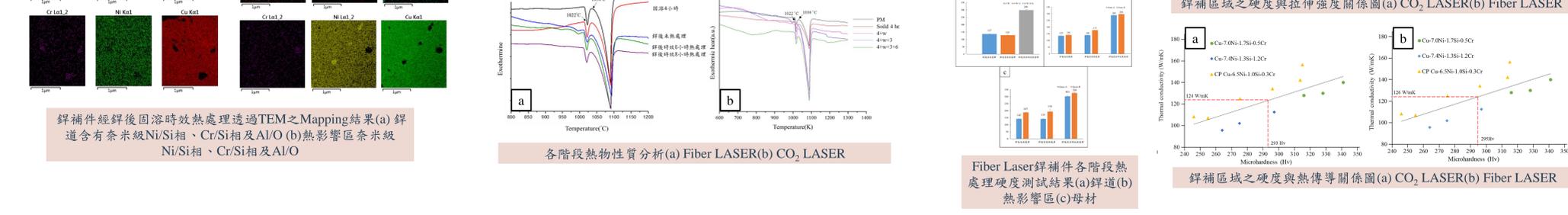
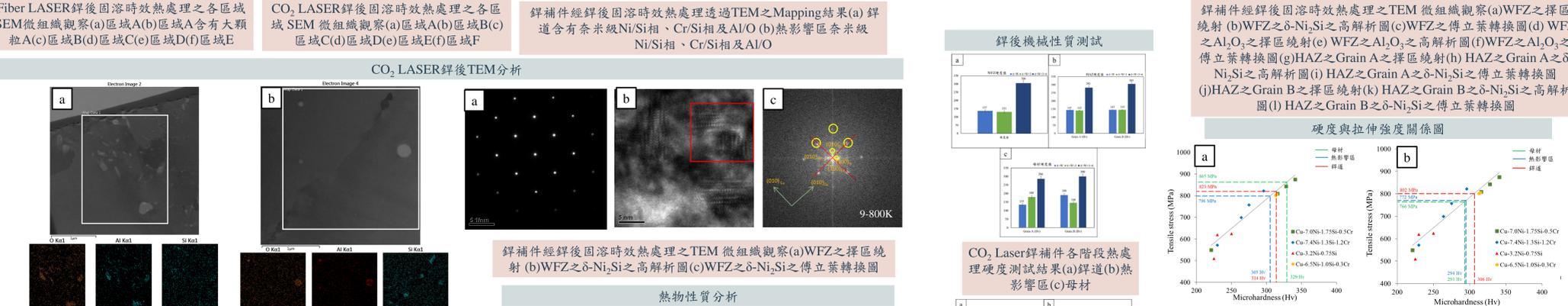
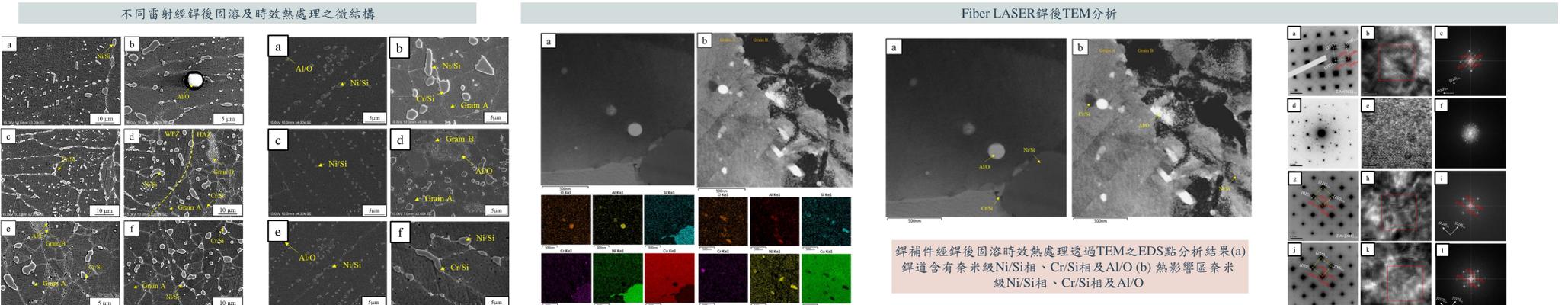
本研究預期將可達成以下之目標:

1. 提供Cu-Ni-Si-Cr+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末冶金件可採用之銲前與銲後熱處理、銲接修補技術及參數等相關資訊。
2. 有別於Cu-Be合金, 本計畫提供一個可修護並不會嚴重影響作業人員健康的方案, 並可大量降低因模具表面細微缺陷而需要捨棄之成本損失。
3. 提供Cu-Ni-Si-Cr+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>合金維持好品質的熱處理程序及銲接修補技術並建立其與微組織、熱物性質及機械性質關聯性。

## 實驗方法



## 結果與討論



## 結論

1. 本研究以探討銲道橫截面之缺陷及穿透深度等觀察, 初步定義Nd:YAG、CO<sub>2</sub>、Fiber LASER及TIG等銲接技術較佳且可用於Cu-Ni-Si-Cr+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>之銲接參數。
2. 參數中挑選中, 銲前固溶熱處理4小時皆有其必要性, Fiber LASER銲接參數以AD作為最佳參數, CO<sub>2</sub> LASER銲接參數以D作為最佳參數。
3. 針對上述銲接件於銲接後仍需進行銲後熱處理以達成WFZ及HAZ有較佳的機械及熱物性質。Fiber LASER選用條件為銲後固溶4小時及時效熱處理6小時, CO<sub>2</sub>選用條件為銲後固溶3小時及時效熱處理6小時。
4. Cu-Ni-Si-Cr+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>為Cu-Ni-Si-Cr(Grain A)與Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Grain B)兩種不同合金經粉末冶金程序所製成, 在後續銲前與銲後熱處理後, Grain A的Ni、Si元素經由擴散方式 Grain B, 並在時效後形成奈米級的Ni<sub>3</sub>Si使得母材及WFZ (包含目前Fiber LASER、CO<sub>2</sub>)的HAZ中的Grain A及Grain B有非常相近的機械及熱物性質。
5. Fiber LASER銲補件進行固溶時效熱處理後, 根據TEM結果發現, 在HAZ中Grain A及Grain B晶界交界處有奈米級Ni/Si、Cr/Si及Al/O的析出, 而在WFZ可以發現奈米級Ni/Si、Cr/Si及Al/O存在。在WFZ析出相為δ-Ni<sub>2</sub>Si相, 並可以觀察到α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>與γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>散佈在WFZ之中, 並且在HAZ中無論是Grain A或Grain B都能觀察到δ-Ni<sub>2</sub>Si相的強化相存在。CO<sub>2</sub>銲補件進行固溶時效熱處理後, 透過TEM高解析圖像搭配傅立葉轉換, 可在WFZ能觀察到δ-Ni<sub>2</sub>Si相的強化相存在。並於熱影響區發現Al/O存在。
6. 根據硬度對拉伸強度關係圖及硬度對熱傳導關係圖, Fiber LASER銲補件進行固溶時效熱處理6小時後, 預估拉伸強度僅約771 MPa, 熱傳導係數則達到126 W/mK, CO<sub>2</sub>經過銲後固溶3小時及時效熱處理6小時後, 預估拉伸強度達802 MPa, 熱傳導係數則達到124 W/mK。
7. Fiber LASER銲補件、CO<sub>2</sub>銲補件其DSC結果推斷Cu-Ni-Si-Cr+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>合金無論是原始母材還是銲後銲道經不同熱處理階段其變化溫度並沒有產生很大的差異。由於Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>熔點溫度(2072 °C)高於DSC所能測試溫度, 因此在DSC結果並無Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的特徵峰。

## 摘要

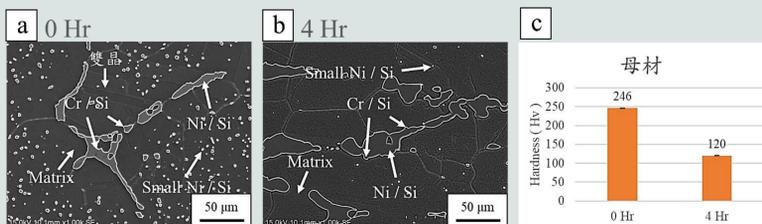
- 利用 GTAW 銲接方式搭配銲前固溶熱處理及不同銲接參數，對高強度、高傳導性之 CP Cu-6.5Ni-1.0Si-0.3Cr 合金進行銲補。
- 銲後進行不同固溶熱處理時間(1、2、3、4 Hr)及固溶時效熱處理(6 Hr)，找出最佳銲補件之機械性質。
- 針對銲後及銲後熱處理試片，進行微組織、機械性質及熱物性質等分析。

## 實驗步驟

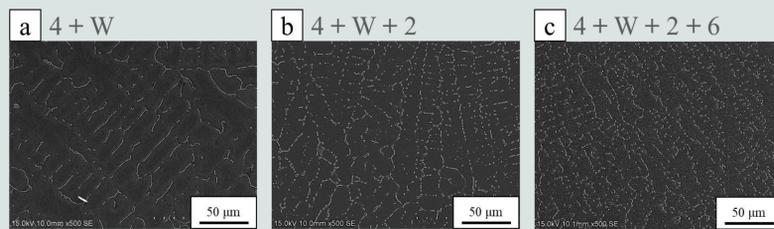


顯微組織  
成分分析  
機械性質  
熱物性質

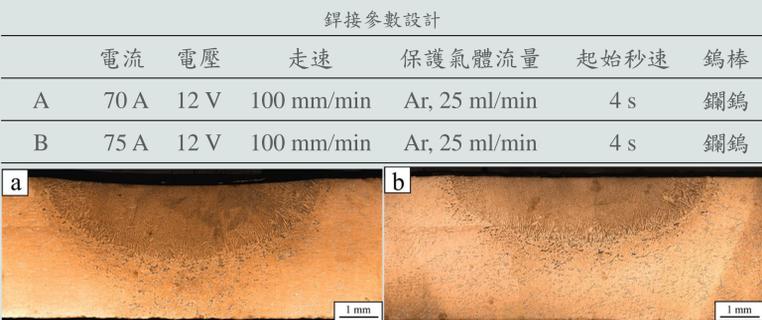
## 實驗結果



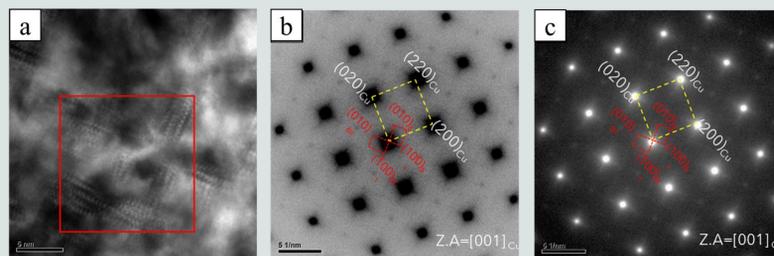
圖一、母材(a)未熱處理 (b)銲前熱處理 (c)硬度值  
在微組織觀察可發現經過 Pre-Heat 4Hr 顆粒型析出物固溶回基地相中



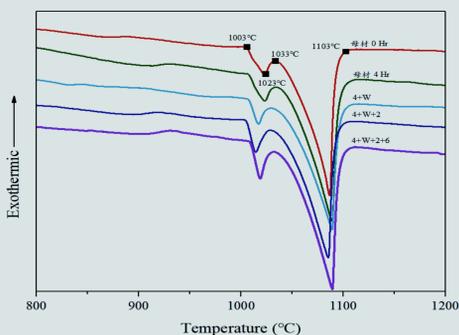
圖三、(a)-(c) 各階段SEM  
在微組織觀察可發現經過固溶及時效連續型析出物斷裂



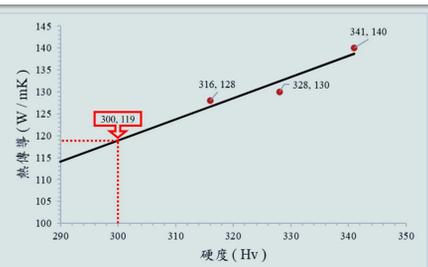
圖二、(a) 70 A (b) 75 A  
70A 具有較小的熱影響區及良好的寬深比



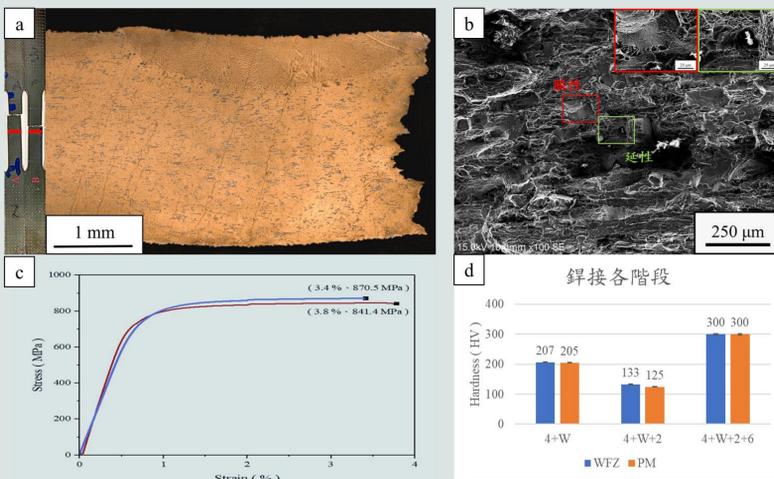
圖四、(a) TEM高解析圖 (b) TEM擇區繞射圖 (c) TEM傅立葉轉換圖  
將高解析圖由傅立葉轉換解析發現鏈狀析出物為 $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si



圖五、DSC熱物性質分析測試  
從曲線發現各階段特徵峰子變化不大代表其具有良好之高溫熱穩定性



圖六、熱傳導係數  
從過往文獻中利用硬度值300 Hv 推測熱傳導係數約為119 W/mK



圖七、(a) 4+W+2+6 OM拉伸斷裂面 (b) 4+W+2+6拉伸SEM  
(c) 4+W+2+6拉伸值 (d) 銲接各階段硬度值  
硬度值可達300 Hv 以上，且拉伸強度可達 800 Mpa 以上，有達到模具材  
料的標準

## 結論

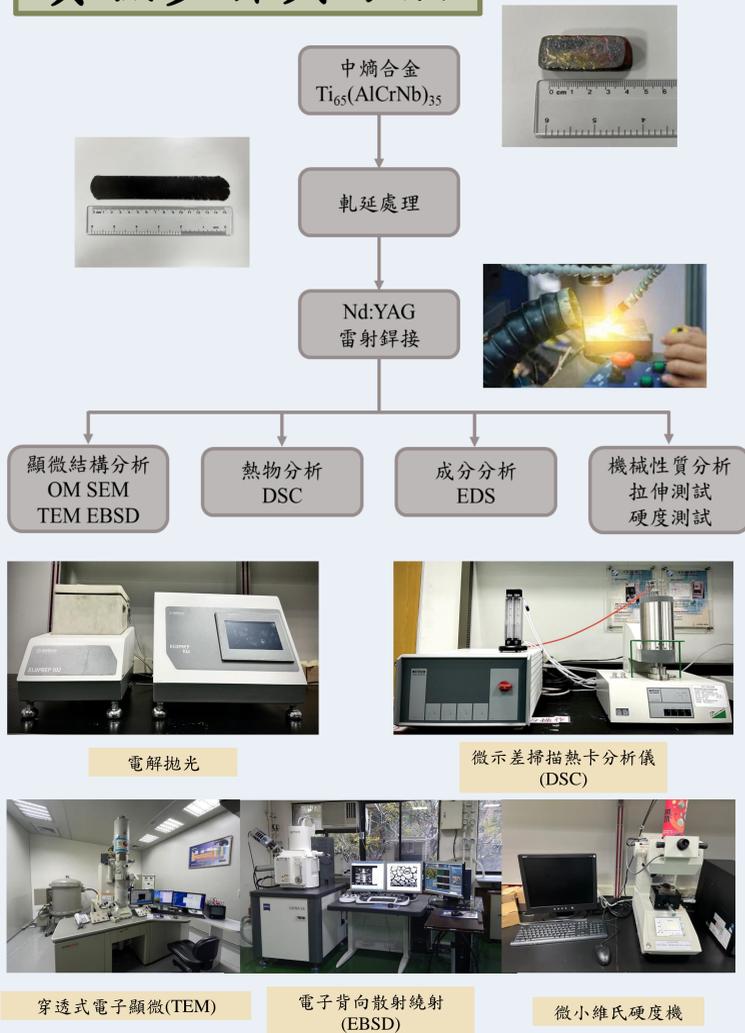
- 本研究透過 GTAW 銲接對預選熱處理參數之 CP Cu-Ni-Si-Cr 合金進行銲接修補，並觀察銲補後各階段微組織變化、機械性質、熱物性質分析，綜合以上結果，可得出以下結論：
- CP Cu-Ni-Si-Cr合金在GTAW銲接電壓70A、走速100mm/min時具有良好的寬深比，且無孔洞、裂紋。
  - CP Cu-Ni-Si-Cr合金經銲補後，WFZ之析出物皆呈現細長狀，且析出物以連續型的形態沿晶界析出，由EDS分析得知，連續型析出物及小尺寸析出物為Ni/Si相，而顏色較深的析出物為Cr/Si相；經TEM觀察結果得知，經銲後固溶、時效熱處理WFZ之主要析出強化相為 $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si，其尺寸約5 nm。
  - CP Cu-Ni-Si-Cr合金經銲後固溶、時效熱處理，WFZ析出物由樹狀柱狀轉變為棒狀及圓形，且均勻散佈在晶界與晶粒內部，其晶粒尺寸小於5  $\mu$ m，硬度值回復至300 Hv以上，而拉伸強度強度約在841.4 MPa-870.5 MPa之間，符合模具材料之條件要求。
  - DSC結果顯示CP Cu-Ni-Si-Cr合金經GTAW銲補前後及熱處理前後個階段特徵峰子變化不大，代表其具有良好之高溫熱穩定性，未來可選用同質銲料進行銲接修補。由硬度值推測熱傳導係數約為119 W/mK

## 摘要

為了了解中熵合金 ( $Ti_{65}(AlCrNb)_{35}$ ) 的銲接修補性，本研究使用Nd:YAG雷射銲接以不同雷射功率進行銲接修補，並觀察MEA之微組織、機械性質及熱物性質之影響。由實驗結果顯示，經由Nd:YAG雷射銲接，微組織顯示在銲道內(Weld fusion zone, WFZ)晶粒往熱流方向成柱狀晶生長，而熱影響區(Heat affect zone, HAZ)有再結晶現象產生。透過TEM分析，在銲接後呈現單相並無析出相產生。但有些情形功率過大而有明顯氣孔產生，從拉伸斷裂面來看可以看到氣孔，而氣孔問題反應在拉伸試驗，Nd:YAG雷射銲接拉伸強度為432MPa，由於氣孔太大導致拉伸強度下降。透過熱物性質分析銲前銲後並無明顯之變化。

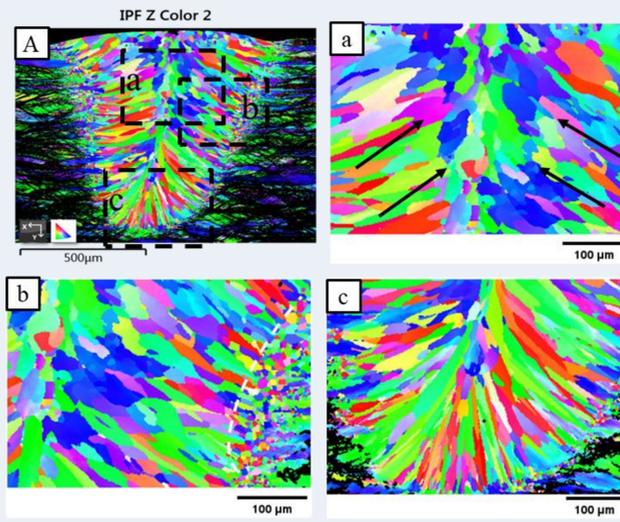
關鍵詞：中熵合金、雷射銲接、機械性質、熱物性質

## 實驗步驟與方法



### 最佳銲接修補參數區域分析(參數B):

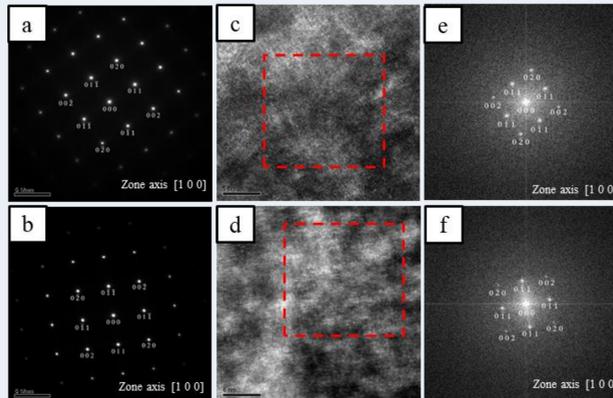
#### 顯微結構分析



參數B EBSD分析 (a)WFZ上半區(b)WFZ與HAZ交界處(c)WFZ底部

透過EBSD可以清楚看到銲道內晶粒是延著熱流方向生長，而黑色部分是因為我們進行冷軋，變形量太大，導致訊號變差。

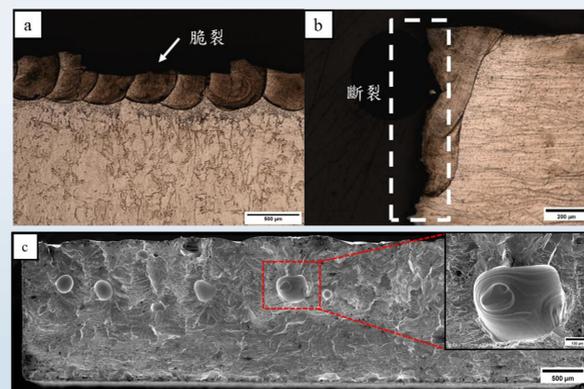
#### 成份分析



參數B TEM分析WFZ(a)沿[100]繞射圖(c)高解析(e)FFT HAZ(b)沿[100]繞射圖(d)高解析(f)FFT

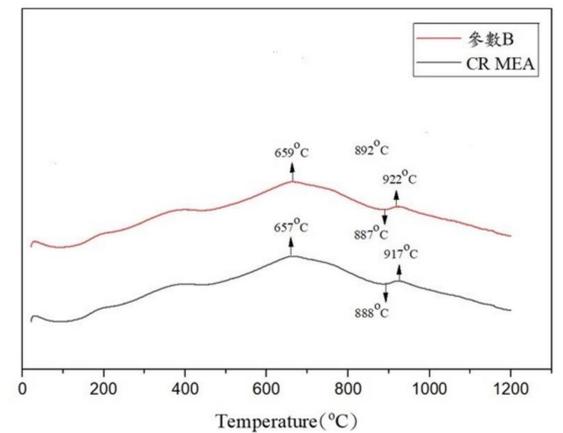
透過TEM分析，我們可以知道銲道及熱影響區並無析出物的產生，且皆為BCC單相。

#### 機械性質分析



參數B拉伸後微組織觀察 (a)斷裂正面(b)斷裂側面(c)橫截面SEM全圖

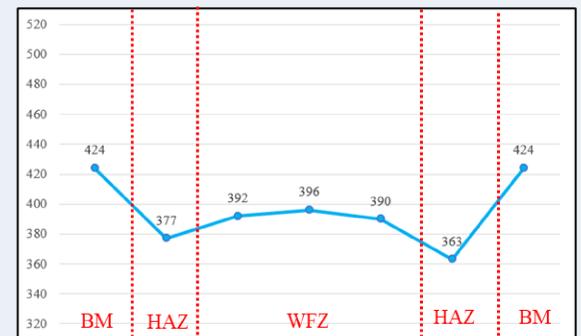
#### 熱物分析



CR MEA與參數B熱物性質分析圖

透過DSC可以發現原來的母材與和參數B的銲道相比，有一致性的特徵溫度，顯示這個材料的熱穩定性。

#### 硬度分析



Hardness(HV)	BM	HAZ	WFZ
Nd:YAG 250	424	370±7	393±3

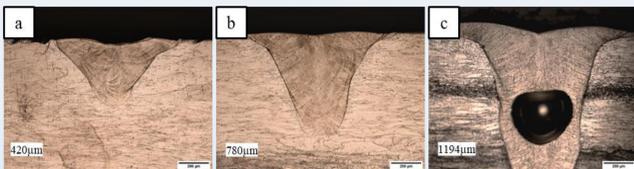
參數B硬度分析

可以發現熱影響區的硬度是最低的是因為再結晶而產生軟化作用。

## 結果與討論

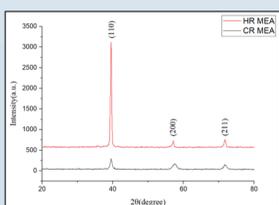
### 銲接修補參數選用:

參數	銲接方式	雷射功率
Nd:YAG	A	1.1kW
	B	1.5kW
	C	2.2kW



各參數顯微組織(a)參數A(b)參數B(c)參數C

Nd:YAG Laser的參數選用如表中所示，他們的參數都分別為功率低、中、高，最後考慮到銲接修補的穿透性與缺陷影響，最終選擇參數B來做主要探討的參數。



HR MEA及CR MEA試片XRD圖

由HR MEA及CR MEA之XRD圖，可以看出在兩個階段的處理，中熵合金維持在BCC單相。

## 結論

- Nd:YAG雷射銲接可以成功進行MEA銲接修補，並發現如果銲接方式採用較高功率來進行銲接，其銲道皆有明顯氣孔產生，但降低功率可以減少氣孔生成。
- 透過TEM分析，可以觀察到MEA在銲接後在銲道及熱影響區中保持單相BCC結構，且無奈米尺度析出物的產生。
- 微組織透過EBSD分析可以更清楚看到晶粒的形狀及生長方向，同時也計算出參數B銲接修補之晶粒大小(銲道:  $25.6 \pm 11.6 \mu m$ ; HAZ:  $7.4 \pm 3.7 \mu m$ )。
- 透過拉伸測試測出經參數B銲接修補強度為432 MPa，但與未銲接之CR MEA(1400MPa)有一段落差，研判與銲道氣孔形成並導致銲道呈現脆性有關，所以未來使用熱機改善其性質是有其必要性的。
- 由DSC顯示看出CR MEA熱物性質在銲前銲後並沒有太大的變化。

# 以層狀結構材及各類纖維製作無銅磨擦材料性質探討

邱欣儀、盧熾晴、陳昱綸、陳宣友、陳珮瑄

指導教授：李國榮 教授 義守大學材料科學與工程學系

## 研究動機及目的

非石棉有機磨擦材料(Non-Asbestos Organic, NAO)，為目前商業用磨擦材料之一，其中的銅原料具有較佳的塑性變形能力、優良的機械性質及良好的熱傳導性，因此銅有穩定磨擦係數、增加磨擦材料強度、減少熱衰退的用途。近年來美國有研究發現，磨耗後的銅磨屑對水生生物有危害，因此美國以制定法案於2025年將磨擦材料中銅原料的含量限制在0.5%以下，所以本研究將取代銅製作無銅磨擦材料。

因此本研究使用層狀結構材(雲母、人造石墨、膨脹石墨)及各類纖維(水鎂石纖維)取代銅原料製作無銅磨擦材料，並進行硬度量測、熱傳導量測、磨耗試驗及顯微結構觀察，並評估其應用在煞車用途上的可行性。



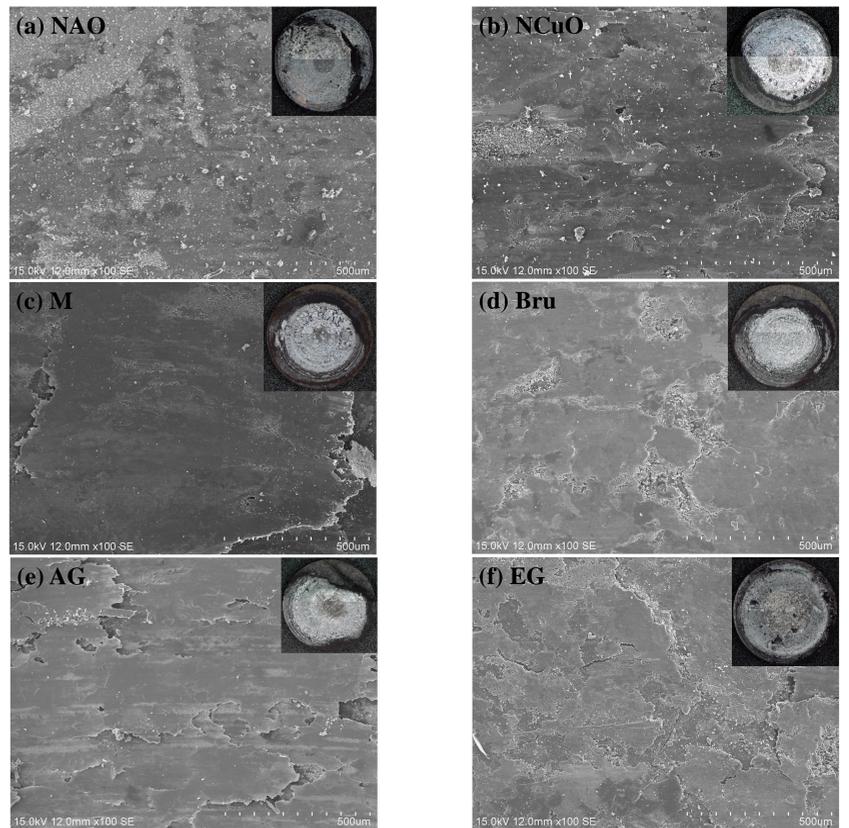
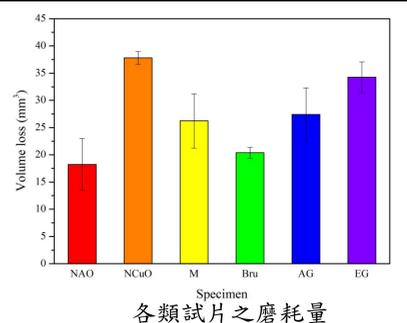
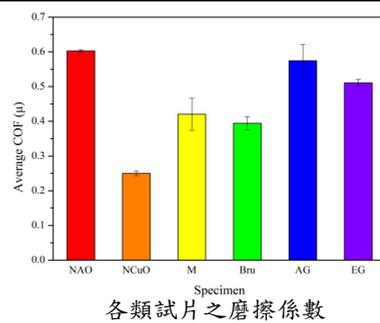
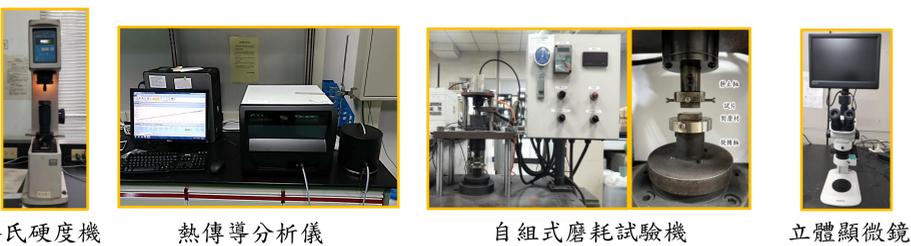
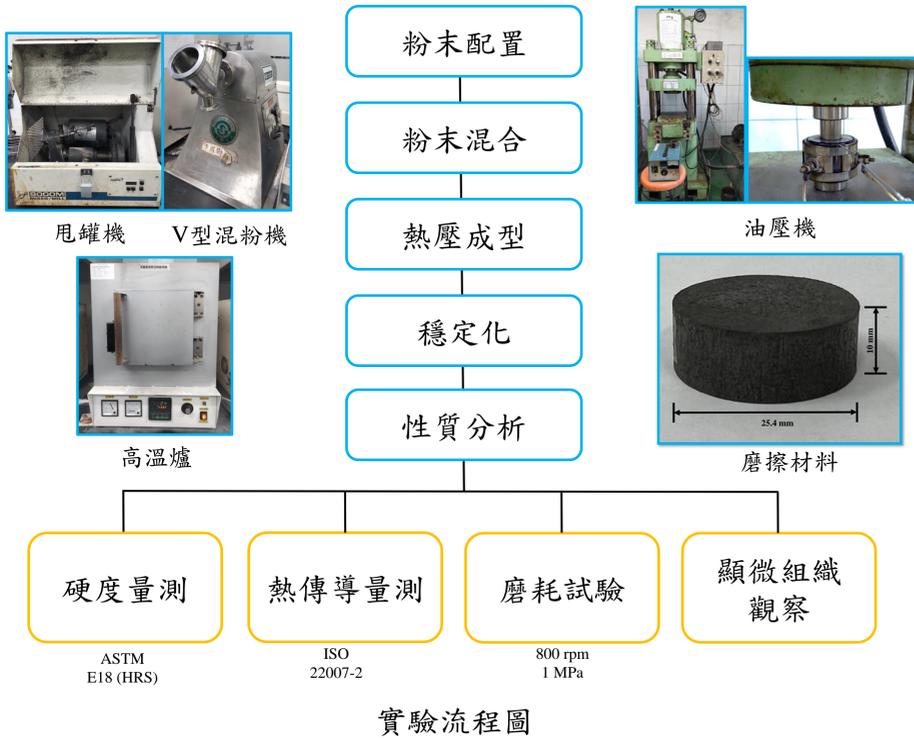
## 實驗方法

※本研究NAO及NCuO試片為對照組

試片代號及成分分配比表(Vol %)

代號	銅粉	銅纖維	鐵粉	雲母	水鎂石纖維	人造石墨	膨脹石墨	其他
NAO	2.55	2.55	-	-	-	-	-	94.9
NCuO	-	-	-	-	-	-	-	100
M	-	-	-	5.1	-	-	-	94.9
Bru	-	-	2.55	-	2.55	-	-	94.9
AG	-	-	-	-	-	5.1	-	94.9
EG	-	-	-	-	-	-	5.1	94.9

其他：酚醛樹脂、芳綸纖維、鈦酸鉀纖維、鋼絲絨、鋁粉、二氧化鋯、二氧化矽、石墨、碳化矽、Cashew、硫酸鋇、硫化錒、NBR。



各類試片之顯微結構圖

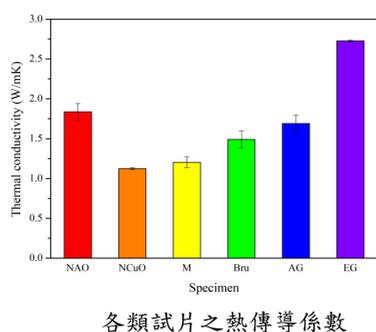
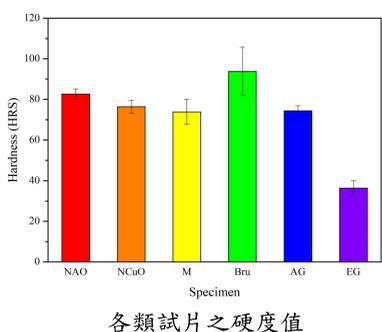
## 結論

- 在硬度方面，Bru試片的硬度值最高，而EG試片的硬度值最低。
- 熱傳導係數越高代表材料的散熱能力越好，以提升材料的抗熱衰退性，本實驗的EG試片具有較高熱傳導係數。
- 在磨擦係數方面，含有人造石墨的AG試片具有較高的磨擦係數，與NAO試片磨擦係數較為相近。
- 在磨耗量方面，Bru試片的硬度值較高，所以其磨耗量較低。
- 綜合以上性質分析，可以得知添加水鎂石纖維及人造石墨的Bru、AG試片具有取代銅原料的潛力。

## 致謝

在此由衷感謝義守大學貴儀中心提供量測設備與儀器及科技部計畫(MOST 110-2221-E-214-003)以及大詠城機械提供原料(鑄鐵)，使本研究順利進行各項實驗，僅此致謝。

## 結果與討論



各類試片之硬度值

各類試片之熱傳導係數

# 羧化改質對奈米碳材紙應用於電化學生物感測器影響之探討

薛安婷、許高維、蕭子柔、張立廷、曾聖淮

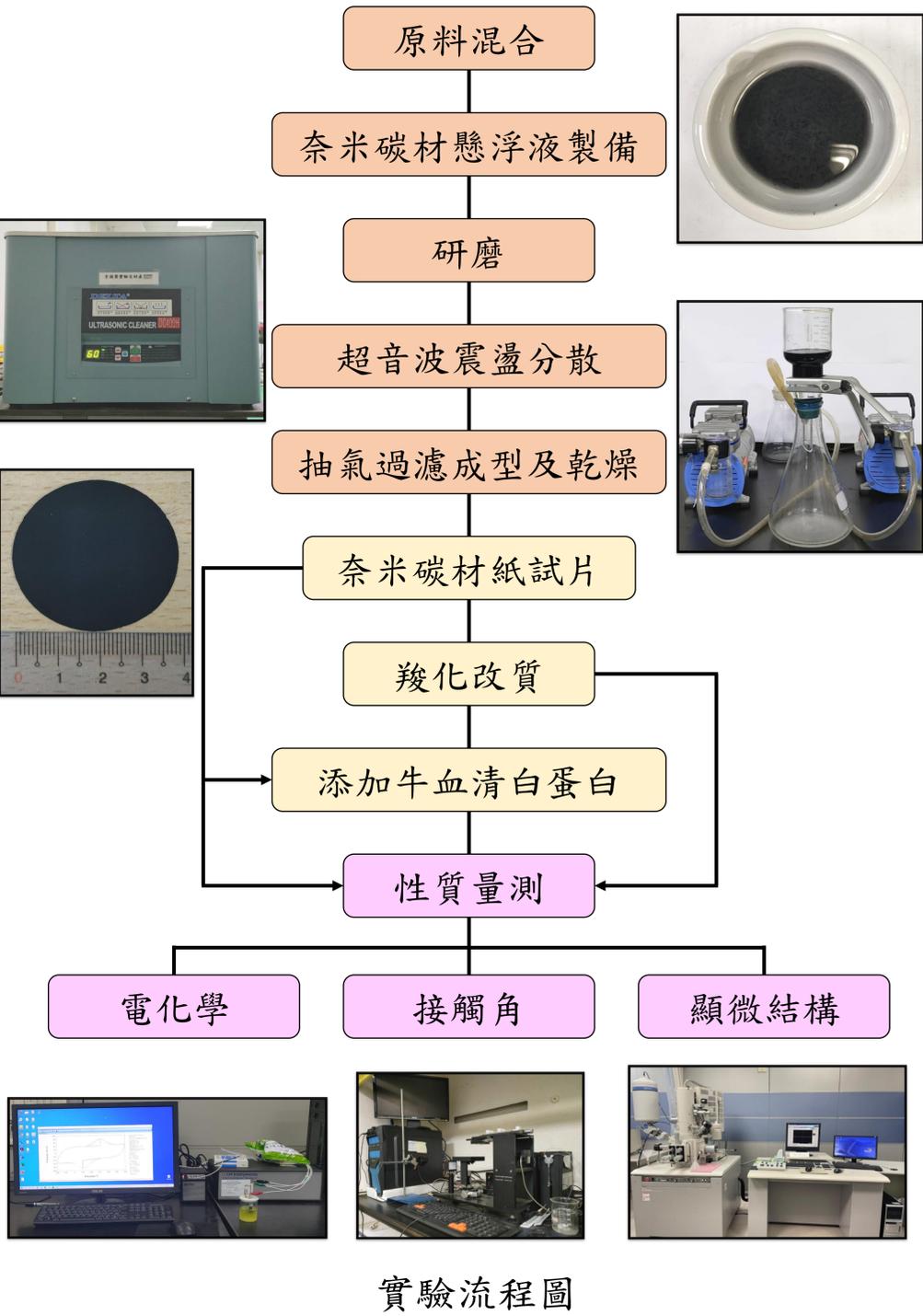
指導教授：李國榮教授 義守大學材料科學與工程學系



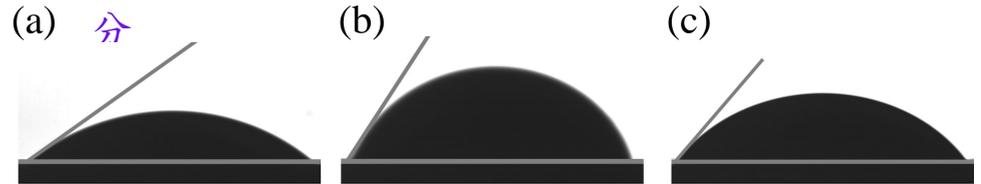
## 摘要

本研究分為三部分，第 I 部分利用不同羧化製程對奈米碳管進行改質，並篩選出電化學性質表現較好的製程參數，第 II 部分利用第 I 部分篩選出的製程參數改質奈米碳管，並添加石墨烯及氧化石墨烯製作成奈米碳材生物感測紙，再添加高濃度牛血清白蛋白(BSA)，並篩選出添加BSA後其電化學性質有較為明顯變化之試片。第 III 部分，則是利用第 II 部分所篩選出之試片添加不同濃度之BSA，藉此探討添加不同濃度之BSA其電化學性質之變化，實驗結果顯示S-BP試片的電化學性質表現較為良好且親水性質最佳，添加不同濃度BSA其氧化電流值隨著所添加的蛋白質濃度增加而下降，且電化學數值呈現良好的線性關係，具有良好的偵測效果。

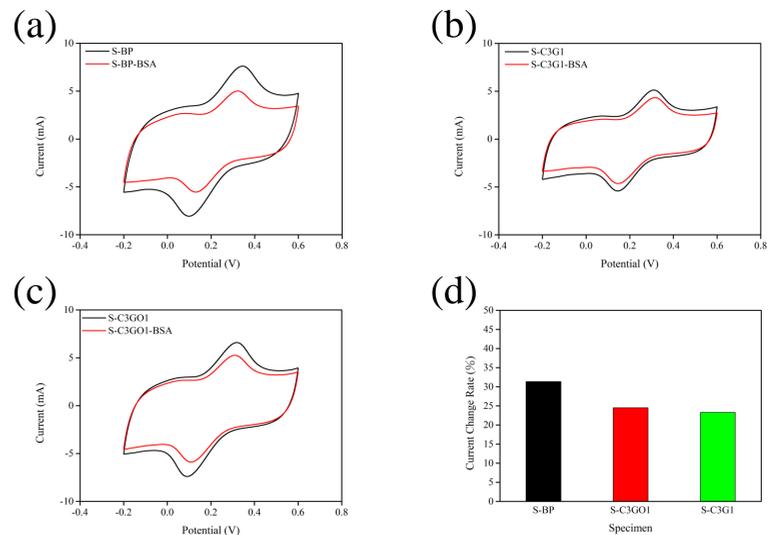
## 實驗方法



## ◆ 第 II 部分

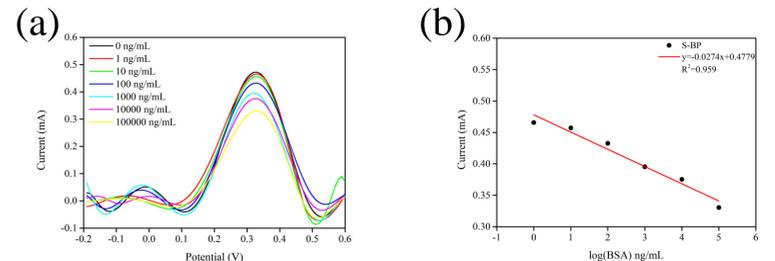


S-BP、S-C3G1、S-C3GO1 接觸角比較圖

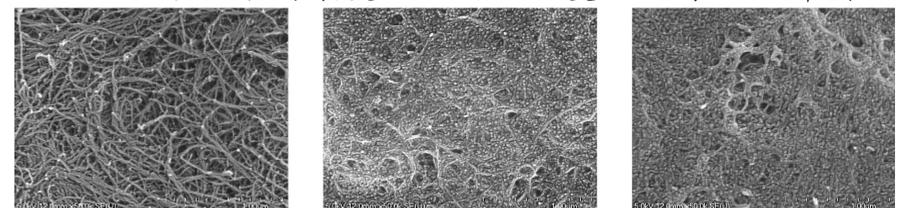


S-BP、S-C3G1、S-C3GO1添加100000 ng/mL BSA之CV變化圖

## ◆ 第 III 部分



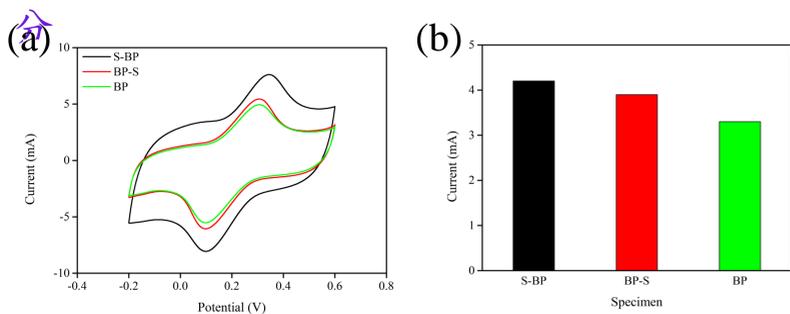
S-BP添加不同濃度BSA之DPV變化及線性回歸圖



S-BP試片添加 0 ng/mL、1 ng/mL、100000 ng/mL BSA之顯微結構圖

## 實驗結果

### ◆ 第 I 部分



BP、S-BP及BP-S之氧化還原電流值比較圖

## 結論

1. 奈米碳管粉末先經過羧化改質所製成的S-BP試片，電化學性質表現較為良好。
2. S-BP、S-C3G1及S-C3GO1試片中，由羧化奈米碳管所製成的S-BP試片親水性質最佳。
3. 各類奈米碳材紙試片添加高濃度BSA後，S-BP試片的電化學性質變化較明顯。
4. S-BP試片添加不同濃度BSA其氧化電流值隨著所添加的蛋白質濃度增加而下降，且呈現良好的線性關係，具有良好的偵測效果。

## 致謝

本研究承蒙科技部經費補助(計畫編號：MOST 110-2221-E-214-003)；也感謝義大醫院心臟內科王朝平博士，使本研究得以順利進行，僅此致謝。

# 以碳/活化改質生質材料製備多孔碳電極粉末研究

廖育婕 張輔元 張晏維 陳宥穎 阮泓竣 楊采芳 薛家鈺 黃宣嘉 徐悠



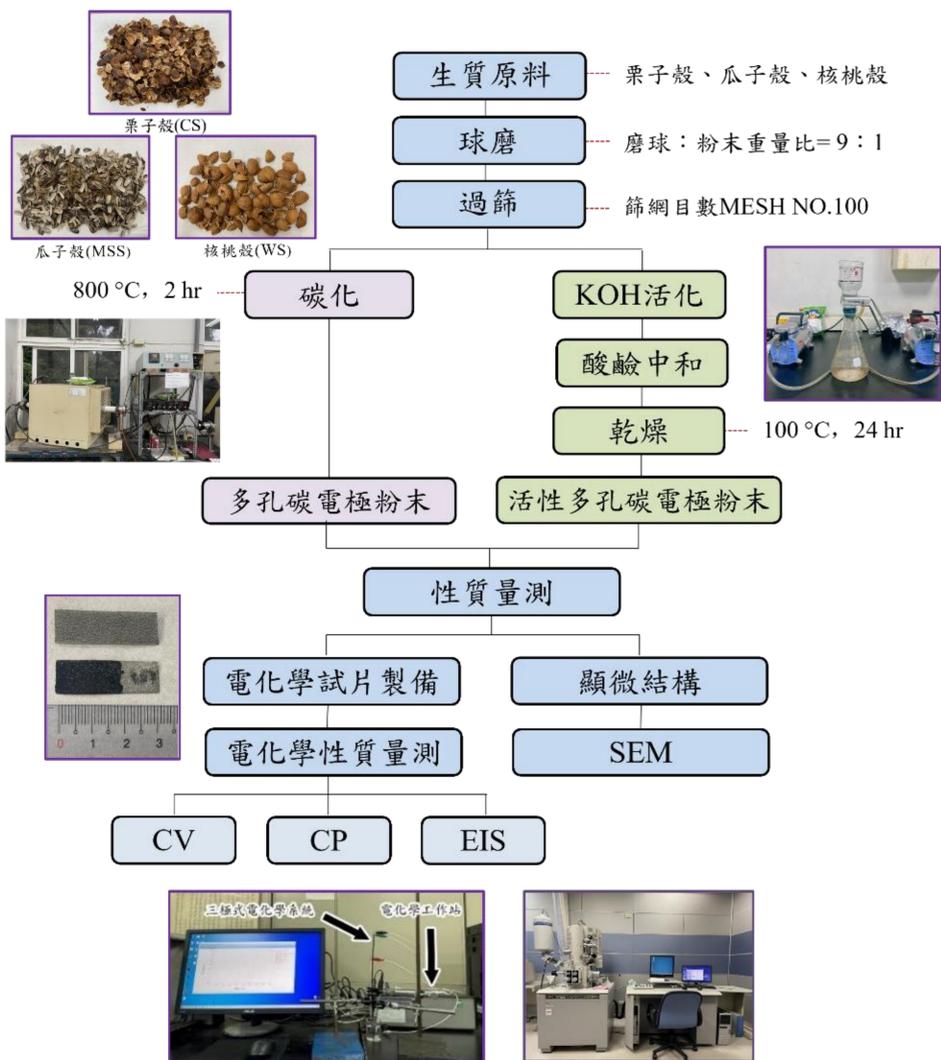
指導教授: 李國榮 教授  
義守大學 材料科學與工程學系

## 摘要

隨著全球工業與科技業的進展，電子產品不斷創新且多元化，使得全球對能源的需求越來越大，因此研發具備環保與綠色概念的良好儲能系統與裝置相當重要。本研究使用栗子殼、瓜子殼、核桃殼作為碳基材料，以不同改質方式(碳化與活化)，製備多孔活性碳粉末，藉此改善碳材料比表面積與孔隙率，並探討對多孔活性碳材料顯微結構及電化學性質之影響。

關鍵字：生質材料、多孔活性碳、電化學、顯微結構、比電容值、Nyquist奈奎斯特圖

## 實驗方法



試片代號表

生質原料	碳化(C)	活化(A)
栗子殼 Chestnut Shell	CS-C	CS-A
瓜子殼 Melon Seed Shell	MSS-C	MSS-A
核桃殼 Walnut Shell	WS-C	WS-A

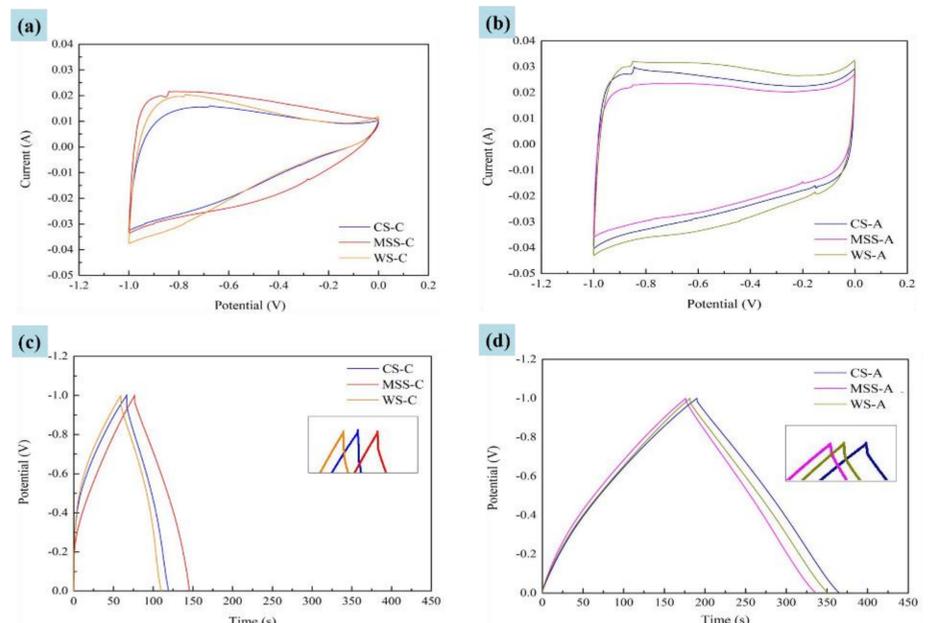
## 結果與討論

CS、MSS、WS之碳/活化製程顯微結構表

原料 製程	栗子殼 CS	瓜子殼 MSS	核桃殼 WS
碳化 (C)			
活化 (A)			

CS、MSS、WS之電化學性質量測數據表

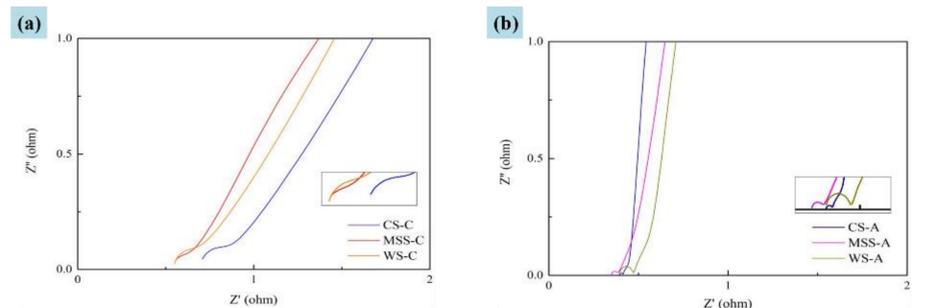
電化學性質 試片代號	CV比電容值 (F/g)	CP比電容值 (F/g)	IR Drop (V)
CS-C	49.97	55.88	0.066
MSS-C	71.87	71.33	0.043
WS-C	50.63	53.42	0.057
CS-A	175.68	177.78	0.018
MSS-A	161.49	162.24	0.016
WS-A	167.34	174.22	0.024



各類生質材料經碳/活化製程試片之電化學性質量測  
(a)碳化CV圖、(b)活化CV圖、(c)碳化CP圖、(d)活化CP圖

CS、MSS、WS之電化學性質量測數據表

電化學性質 試片代號	歐姆電阻 (ohm)	電荷轉移電阻 (ohm)	擴散參數 (σ)
CS-C	0.695	0.14	0.16
MSS-C	0.537	0.08	0.16
WS-C	0.544	0.12	0.2
CS-A	0.394	0.02	10.54
MSS-A	0.349	0.03	3.26
WS-A	0.393	0.07	5.93



各類生質材料經碳/活化製程試片之電化學性質量測  
(a)碳化EIS圖、(b)活化EIS圖

## 結論

- 由SEM圖觀察到經KOH活化製程處理後，表面出現經KOH腐蝕所產生的孔洞數量明顯提升，比表面積變大，比電容值上升。
- 經活化製程之試片，孔洞數量增加有利於電解質離子的運輸及儲存，使電化學性質表現較優異。其中以栗子殼活化試片擁有最高CV及CP比電容值(175.68、177.78 F/g)，且電荷轉移電阻最低(0.02 ohm)、擴散係數最高(10.54)。

## 致謝

本研究承蒙義守大學貴儀中心的支持，研究得以順利進行，謹此致謝。

# 研究不同表面處理方式對水熱法成長氧化鋅薄膜之光電特性

學生：蔡旻莖, 許程睿, 林泳齊, 陳銓瑋

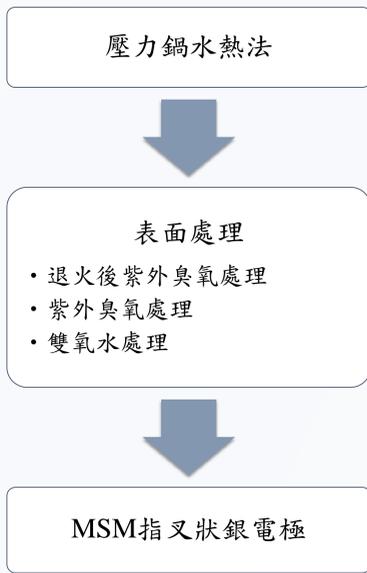
指導教授：陳厚光教授

義守大學材料科學與工程學系

## 摘要：

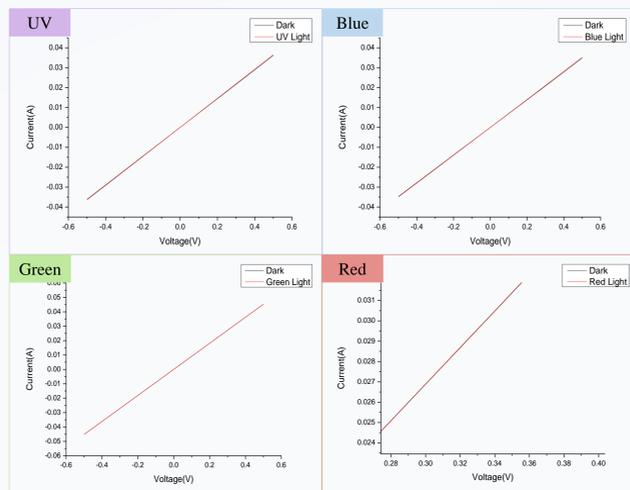
本實驗主要使用傳統壓力鍋水熱法在藍寶石基板上進行氧化鋅磊晶的成長，再將試片經過紫外臭氧處理、退火及雙氧水等三種不同的表面處理後，在氧化鋅膜層表面放上MSM指叉狀銀電極，利用蒸鍍沉積的方式鍍上銀電極，進行光偵測元件電性及光響應的量測。氧化鋅薄膜在經過紫外線臭氧處理後，光響應最好，為36.49 A/W。在經過雙氧水處理後，其響應時間為三種表面處理中最短的。

## 實驗步驟：

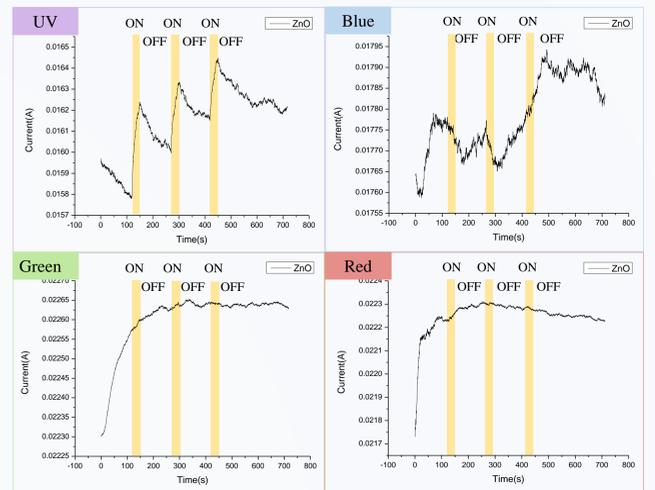


## 結果與討論：

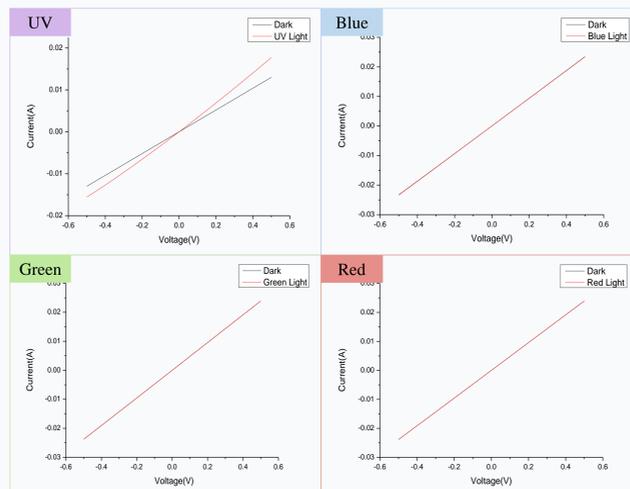
退火後紫外臭氧處理I-V曲線



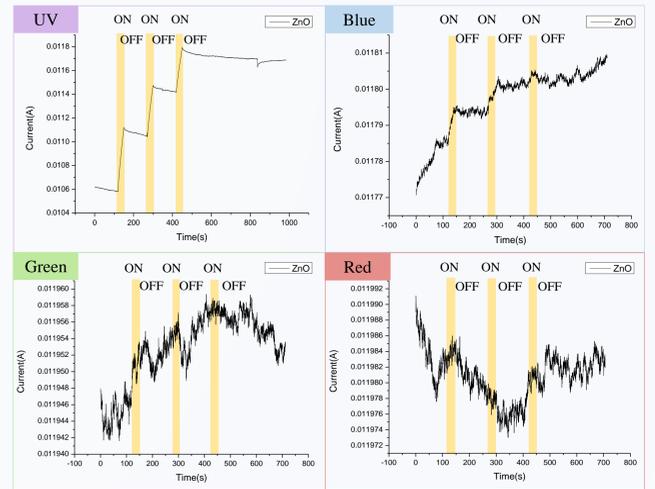
退火後紫外臭氧處理I-t曲線



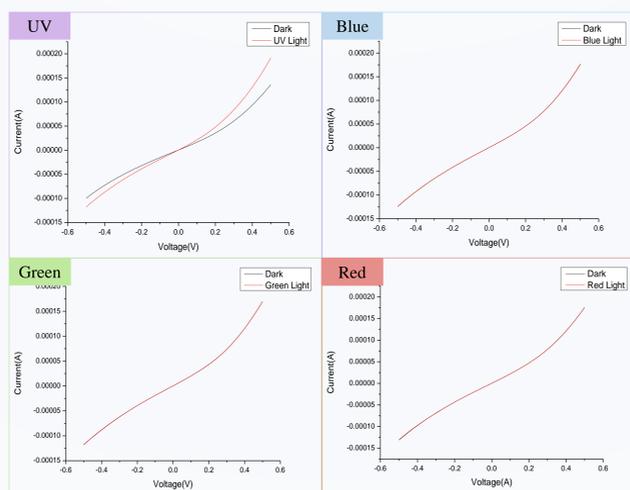
紫外臭氧處理I-V曲線



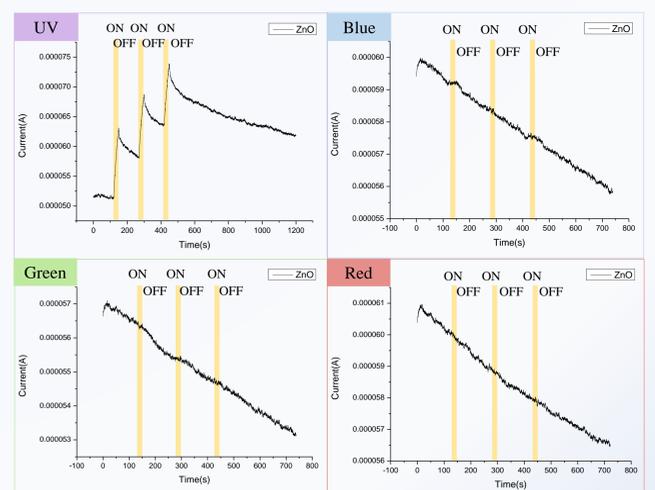
紫外臭氧處理I-t曲線



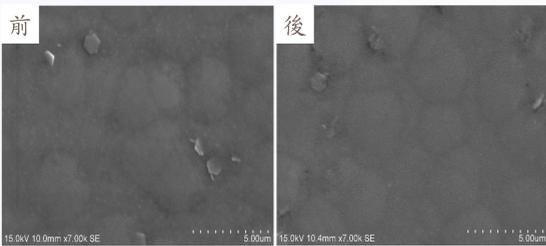
雙氧水處理I-V曲線



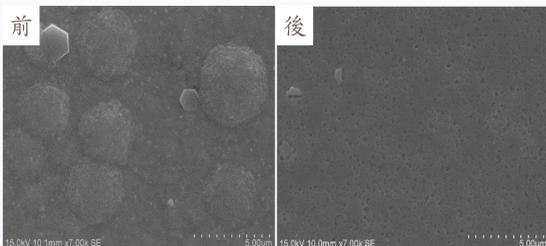
雙氧水處理I-t曲線



## SEM影像



紫外臭氧處理前、後的形貌變化



雙氧水處理前、後的形貌變化

## 結論：

- 經過紫外臭氧處理的I-V曲線呈現歐姆接觸
- 經過雙氧水處理的I-V曲線呈現蕭特基接觸
- 紫外臭氧處理有最好的光響應值為36.49A/W，但衰退速度最慢
- 雙氧水處理的光響應值最低為0.374A/W，但衰退速度最快



# 利用常壓Mist-CVD製程進行p型尖晶石礦氧化鋅鈷晶薄膜及其異質結構晶成長及光電性質研究

張文彥(Wen-Yen Chang)、張文威(Wen-Wei Chang)、黃政維(Cheng-Wei Huang)、

陳厚光(Hou-Guang Chen)\*

義守大學材料科學與工程學系

\*Corresponding Author: houguang@isu.edu.tw

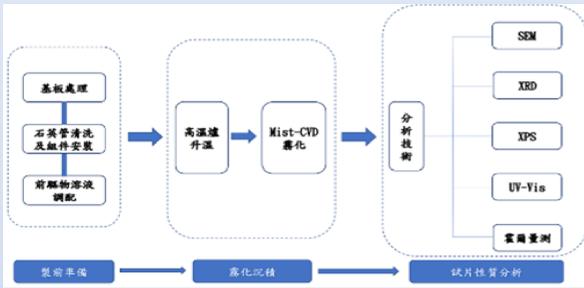


## 摘要

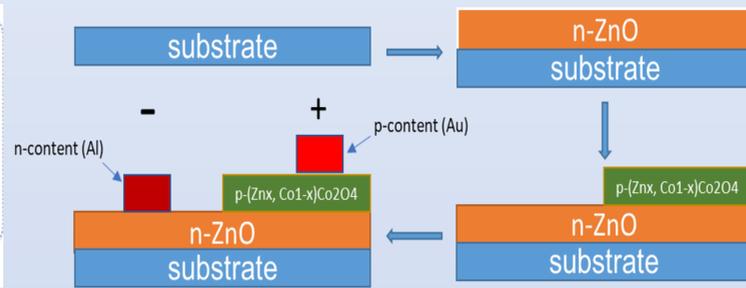
本實驗採用超音波輔助霧化化學氣相沉積法(Mist-CVD)製程，在藍寶石基板上進行p型氧化鋅鈷( $Zn_x, Co_{1-x}$ ) $Co_2O_4$ 薄膜晶成長。Mist-CVD為一種低成本、高安全性、對環境友善、可在常壓下進行晶薄膜之簡單綠色製程技術。透過結合各種薄膜分析技術，利用掃描式電子顯微鏡(SEM)、X光繞射儀(XRD)、可見光穿透光譜儀(UV-Vis)及霍爾效應分析儀，探討Mist-CVD製程因素，在相同基板(a面藍寶石基板)及相同霧化時間(60分鐘)的情況下，進行不同鋅/鈷比(x)的前驅物溶液對於生長氧化鋅鈷薄膜的晶體結構、顯微組織及光電性質的影響。透過系統性研究(如:顯微結構、電性量測)，能夠掌握獲得穩定p型導電特性之最佳的鋅/鈷比成分及Mist-CVD製程條件，嘗試進行p-( $Zn_x, Co_{1-x}$ ) $Co_2O_4$ 薄膜之金屬-半導體-金屬(Metal-semiconductor-metal, MSM)型光偵測器製作與光電特性量測分析。此外，也進一步結合n型導電ZnO膜層，進行n-ZnO/p-( $Zn_x, Co_{1-x}$ ) $Co_2O_4$ 的p-n接面異質結構光偵測元件製作及其基本電學特性研究。

經過實驗量測我們發現p型氧化鋅鈷( $Zn_x, Co_{1-x}$ ) $Co_2O_4$ 薄膜試片在依不同鋅/鈷比例去進行氧化鋅鈷晶薄膜成長，其光學主要穿透範圍在橘紅光及近紅外光譜，其光能隙範圍為2.14 eV~2.44 eV。電學性質量測載子濃度約為 $10^{16}$  ( $cm^{-3}$ )，且絕大部分具有p型特性。研究發現鋅/鈷比1:3之氧化鋅鈷薄膜試片其電性最為理想，於是挑選其進行MSM光偵測器製作，發現在不同波長的光照射下皆有響應。最後，進一步嘗試將氧化鋅鈷薄膜試片結合ZnO進行p-n接面二極體元件製作，元件之I-V曲線顯示呈現典型p-n接面整流特性。實驗結果發現元件在不同波長光照射也具有光響應，並發現元件在自供電模式下，此具有極高速響應速度。

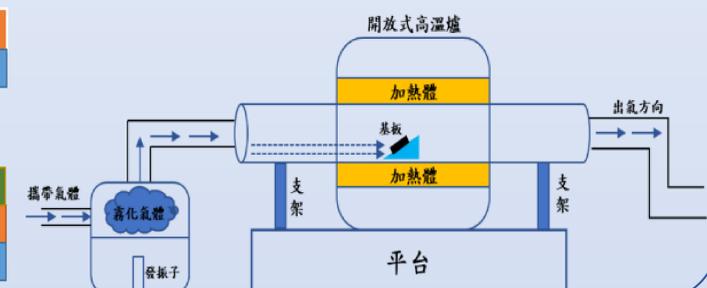
## 實驗流程



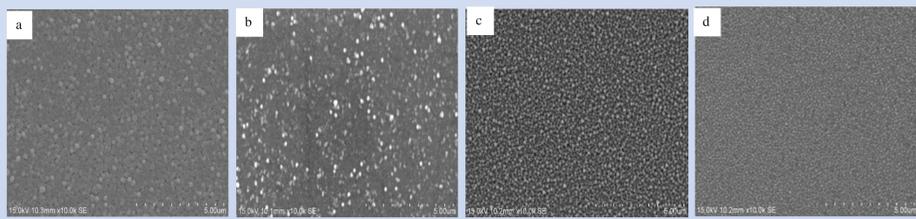
## p-n接面異質結構及元件製作流程示意圖



## Mist-CVD系統配置示意圖

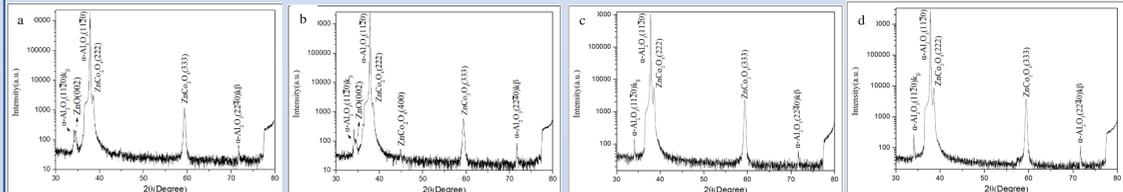


## SEM顯微組織之比較



圖為不同鋅/鈷比( $Zn_x, Co_{1-x}$ ) $Co_2O_4$ 薄膜的SEM表面觀測(10k倍): (a) 1:2、(b) 1:3、(c) 1:4、(d) 1:5。

## XRD繞射分析



圖為不同鋅/鈷比( $Zn_x, Co_{1-x}$ ) $Co_2O_4$ 薄膜之 $2\theta$ - $\omega$  XRD圖譜: (a) 鋅/鈷比1:2、(b) 鋅/鈷比1:3、(c) 鋅/鈷比1:4、(d) 鋅/鈷比1:5。

## EDS成份分析、XPS定量分析

Zn : Co	1:2		1:3		1:5	
Element	Co	Zn	Co	Zn	Co	Zn
EDS Atomic(%)	56.49	43.51	57.26	42.74	73.38	26.62
XPS Atomic(%)	52.4	47.6	54.7	45.3	76.7	23.3

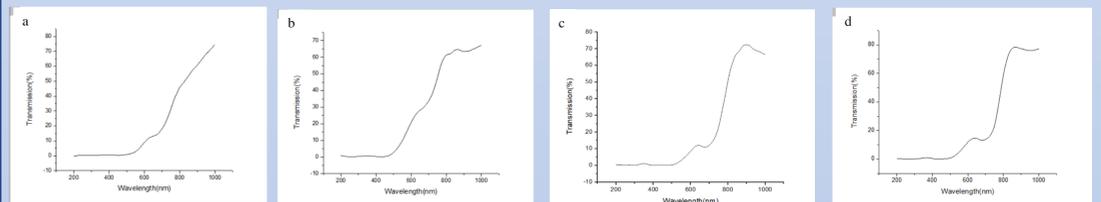
表為不同鋅/鈷比( $Zn_x, Co_{1-x}$ ) $Co_2O_4$ 薄膜試片之XPS結果

## 霍爾量測(Hall Effect Measurement)

鋅/鈷比	膜厚( $\mu m$ )	遷移率( $m^2/Vs$ )	載子濃度( $cm^{-3}$ )	電阻率( $\Omega \cdot cm$ )	特性
1:2	0.2	11.81	$2.24E+16$	$1.06E+01$	P
1:3	0.2	5.77	$1.65E+17$	$9.11E+00$	P
1:4	0.2	10.23	$4.94E+16$	$3.90E+01$	P
1:5	0.2	1.94	$6.05E+16$	$4.15E+01$	P

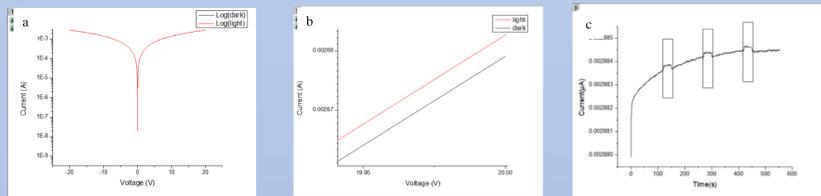
表為不同鋅/鈷比進行霍爾量測

## 紫外光/可見光吸收光譜儀分析(UV-Vis)



圖為在500°C於藍寶石a面基板不同鋅/鈷比之( $Zn_x, Co_{1-x}$ ) $Co_2O_4$ 薄膜條件下之UV-Vis穿透光譜: (a) 1:2、(b) 1:3、(c) 1:4、(d) 1:5。

## 氧化鋅鈷薄膜MSM型光偵測器

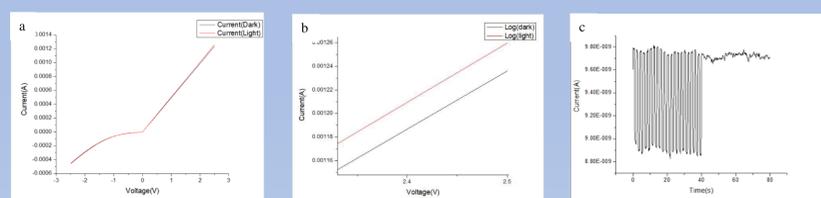


圖為鋅/鈷比1:3的氧化鋅鈷之MSM結構元件，經過UV光LED光源照射之I-V曲線實驗結果: (a)實驗數據取對數及絕對值後整理之I-V曲線圖; (b)I-V曲線局部放大示意圖; (c)固定元件電壓20V，經過UV光LED光源照射之I-t曲線實驗結果。

	I light (A)	I dark (A)	光響應(A/W)	偵測率(%)
UV	0.00288135	0.00287955	0.015	$1.91 \times 10^8$
Blue	0.00288983	0.00288906	0.005672	$7.22 \times 10^7$
Green	0.00288804	0.00288721	0.005567	$7.09 \times 10^7$
Red	0.00288577	0.00288459	0.008127	$1.04 \times 10^8$

表為固定20V電壓下接受不同波長LED光照射MSM元件光響應及偵測率

## p-(Znx, Co1-x)Co2O4/n-ZnO 異質結構光偵測器



圖為鋅/鈷比1:3氧化鋅鈷及氧化鋅鈷結合製作p-n接面異質結構二極體，經過UV光LED光源照射之I-V曲線實驗結果 (a)實驗數據整理後之I-V曲線圖; (b)I-V曲線局部放大示意圖; (c)外加偏壓0V條件，經過UV光LED光源照射之I-t曲線實驗結果。

	I light (A)	I dark (A)	光響應(A/W)	偵測率(%)
UV	0.00125982	0.00123612	0.150955	$3.36 \times 10^9$
Blue	0.00125318	0.00125019	0.016385	$3.63 \times 10^8$
Green	0.00124989	0.00124735	0.013021	$2.89 \times 10^8$
Red	0.00124778	0.00124628	0.007896	$1.75 \times 10^8$

表為固定2.5V電壓下接受不同波長LED光照射元件光響應及偵測率

## 結論

- 從SEM分析，可得知隨著鋅/鈷比例增加，表面由顆粒狀晶粒結構形成連續膜；當鋅/鈷比到達1:4及1:5時，其出現連續膜，並且表面呈現規則排料三角型結晶型貌，且整體膜層結構較為緊密。EDS與XPS分析可以得到兩數據的成分比差異不大，從成分結果顯示在Mist-CVD製程中，醋酸鋅有比醋酸鈷較快反應速率。另外也從SEM分析發現，鋅/鈷比1:2及1:3的薄膜試片雜質明顯且較多，我們推斷雜晶部份原因可能是因為高溫CVD製程，實驗使用前驅物醋酸為含碳有機化合物殘留於膜層及管壁所影響及夾雜氧化鋅顆粒。
- 在晶體品質鑑定方面，XRD實驗結果分析後得知鋅/鈷比1:4、1:5只會產生出單相的 $ZnCo_2O_4$ ，而在鋅/鈷比例低於1:4的情況下，會有一些ZnO的析出物，由實驗結果得知，鋅/鈷比1:2及比1:3的情況下，試片會有 $ZnCo_2O_4$ 及ZnO的混合相產生。
- 在光穿透分析方面，實驗結果得知( $Zn_x, Co_{1-x}$ ) $Co_2O_4$ 薄膜在各鋅/鈷比試片皆只對橘紅光及近紅外線光譜有穿透。其光能隙分析顯示，各式片光能隙範圍約在2.2~2.4 (eV)左右，與文獻報導 $ZnCo_2O_4$ 之光能隙數值接近。
- 在霍爾量測顯示，在各鋅/鈷比例條件之氧化鋅鈷薄膜皆呈現p型半導體性質。其中又以鋅/鈷比1:3試片載子濃度為各條件中表現最高為 $1.65 \times 10^{17}$  ( $cm^{-3}$ )，且其電阻率9.11( $\Omega \cdot cm$ )為最小，顯示鋅/鈷比1:3試片有最好電性表現。
- 將取電性表現最好的氧化鋅鈷薄膜(前驅物鋅/鈷比1:3)製作MSM光偵測器，顯示對紫外光、藍光、綠光及紅光等波段光源皆有響應，響應值在0.0055-0.015 A/W。由於亮/暗電流比差異相當小，所以導致氧化鋅鈷薄膜之MSM元件偵測率較低呈現約 $\sim 10^8$  Jones。
- 將鋅/鈷比1:3條件之氧化鋅鈷薄膜與n型氧化鋅進行p-n接面異質結構製作，並鍍上鋁及金兩種不同電極後，形成p-n異質結構二極體。經由I-V曲線結果分析後，顯示元件呈現整流特性，整流比為7.7-8.1；當元件受外部光源照射，可以發現對紫外光、藍光、綠光及紅光等光源皆有響應。並且證實，元件中有p-n接面之光伏效應所引發自供電特性，自供電響應速度相當快，約數毫秒(ms)。

## 致謝

感謝中華民國-國科會計畫(MOST 111-2813-C-214-012-E)經費支持使本研究能夠順利進行

Study on the preparation and properties of copper(II) sulfide films by thermal evaporation

\*簡至弘 侯秉辰 王盛鴻 侯旻萱 高國庭 李冠熹 蔡育柏 黃紹淳 陳國駒 施永輝

Department of Materials Science and Engineering, I-Shou University, Kaohsiung, Taiwan, R.O.C

一、摘要

本實驗利用熱蒸鍍系統(Thermal Evaporation System)沉積鋇-銅(Ba-Cu)薄膜，蒸鍍金屬錠為銅金屬錠與鋇金屬錠，使用石英玻璃基板。固定以下實驗參數：基板溫度為300°C、工作壓力控制在 $3 \times 10^{-5}$  Torr、膜厚為50nm、鍍率為 $2 \text{ \AA}/\text{sec}$ ，鋇(Ba)含量分別為5%，探討不同鋇參雜量之初鍍膜對後續硫化之硫化溫度(200°C、300°C、400°C、500°C、600°C)薄膜的結晶構造、表面形貌、光學性質以及電學性質之影響。

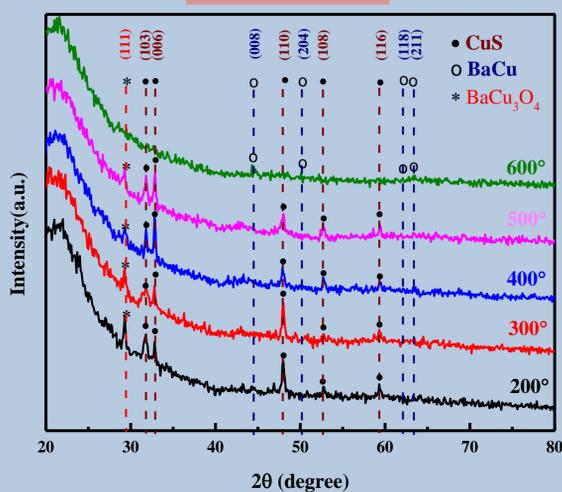
二、實驗方法

本實驗主要以兩步驟硫化工藝製備鋇-銅(Ba-Cu)薄膜，首先計算出50nm之銅-鋇-銅(Cu-Ba-Cu)薄膜所需要之膜厚、而後利用蒸鍍機鍍膜，第一次先讓銅金屬錠氣化附著於石英基板上，接續讓鋇金屬錠氣化，再讓銅金屬錠氣化，形成多層金屬複合膜[銅-鋇-銅(Cu-Ba-Cu)薄膜]。

再將銅-鋇-銅(Cu-Ba-Cu)薄膜與硫粉放入高溫石英管爐並通入1大氣壓氬氣做為保護氣體進行後續硫化製程，藉由固定硫粉劑量2克，並改變硫化溫度為(200°C、300°C、400°C、500°C、600°C)。

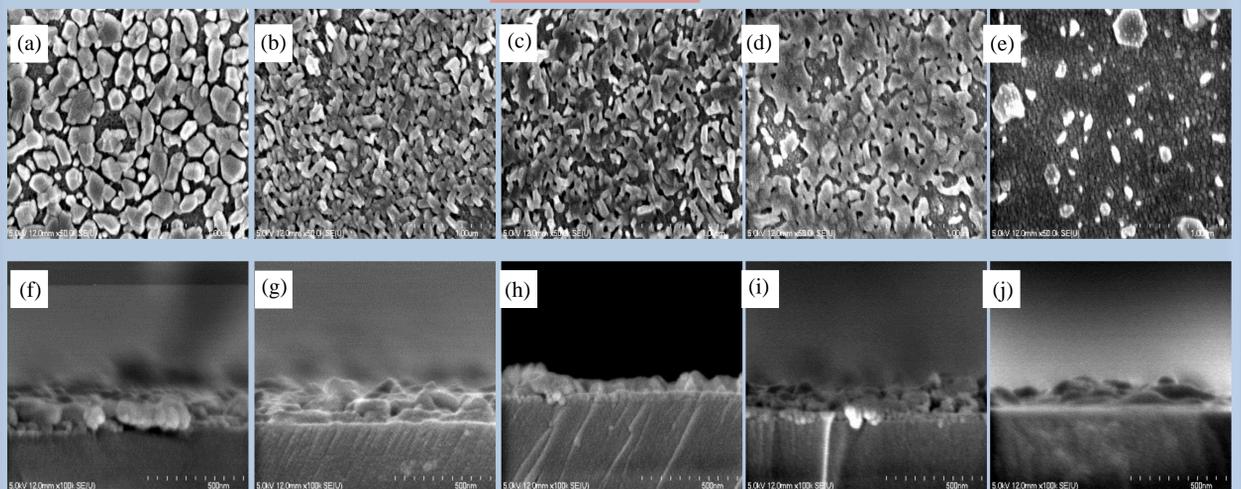
三、實驗結果

XRD



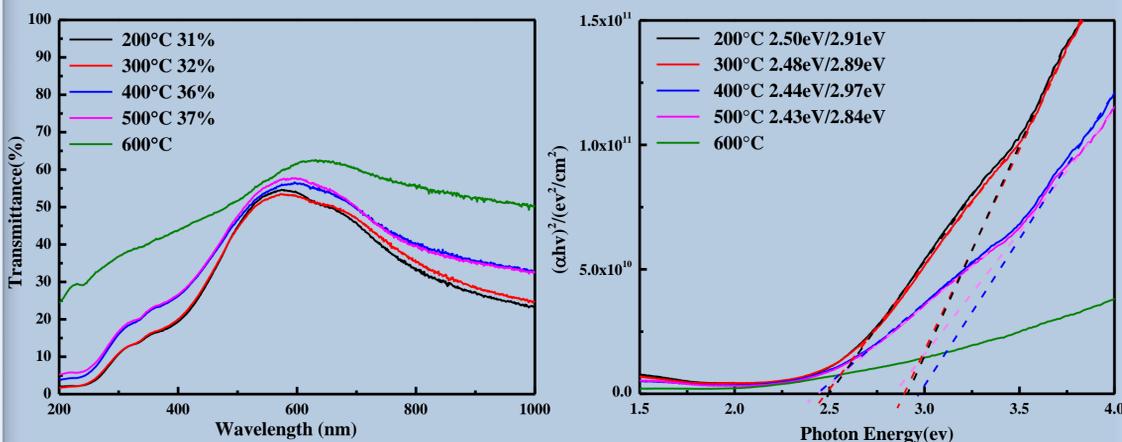
不同硫化溫度(200°C、300°C、400°C、500°C、600°C)對5%Ba摻雜之Ba-Cu-S薄膜之XRD圖

SEM



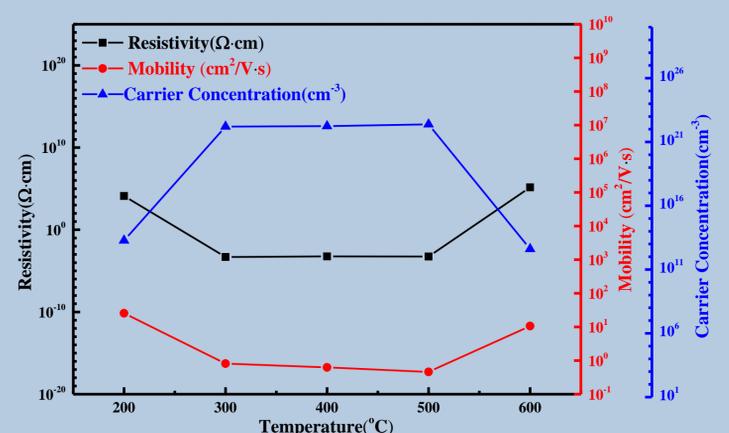
不同硫化溫度(a)200°C、(b)300°C、(c)400°C、(d)500°C、(e)600°C對Ba-Cu-S薄膜之表面圖，(f)200°C、(g)300°C、(h)400°C、(i)500°C、(j)600°C為Cu-S橫截面圖

Optical Properties



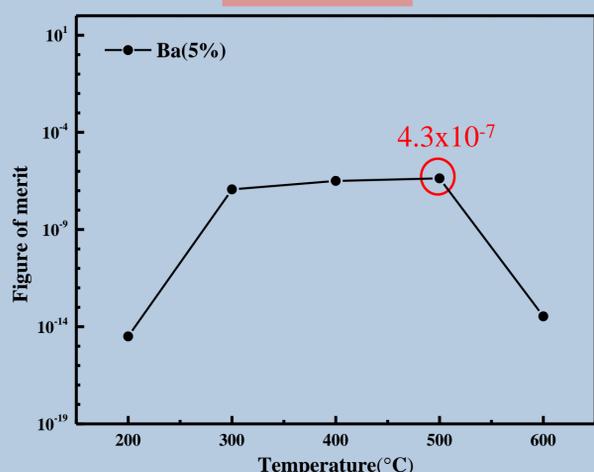
以不同硫化溫度(200°C、300°C、400°C、500°C、600°C)對5%Ba摻雜之Ba-Cu-S薄膜之UV-Visible光譜圖與能隙圖

Hall Measurement



以不同硫化溫度(200°C、300°C、400°C、500°C、600°C)對5%Ba摻雜之Ba-Cu-S薄膜之霍爾效應量測圖

FOM



以不同硫化溫度(200°C、300°C、400°C、500°C、600°C)對5%Ba摻雜之Ba-Cu-S薄膜之FOM圖

四、結論

1. 經由 XRD 分析顯示薄膜主相為 CuS。隨著硫化溫度提高有助於使晶粒成長為較為平整且均勻地平面。
2. BaCuS 薄膜的穿透率會隨著溫度上升而提高，在 500°C 時有最高的平均穿透率為 37%，在波長 600nm 時具有最高穿透率為 58%。
3. 提高溫度後，會使電阻率下降，並提高載子濃度，其中在硫化溫度為 300°C 時的電阻率為  $8. \times 10^{-4} (\Omega\text{-cm})$ ，載子濃度為  $1.59 \times 10^{22} (\text{cm}^{-3})$ 、遷移率為  $0.5 (\text{cm}^2/\text{Vs})$ ，而 FOM 以 500°C 為最佳  $4.3 \times 10^{-7}$ 。

五、致謝

感謝義守大學貴儀器中心提供儀器與量測設備以及電子系提供電性量測設備，同時也感謝中山大學材光系提供 X 光繞射儀量測，使得實驗能順利進行，再次感謝。

# 銀摻雜銅氧硫化化合物薄膜之性質研究

## The influences of Ba doping on the properties of LaCuOS films

\*張宥維 羅濟言 張鈞聖 李齊 沈根廷 吳芷寧 陳國駒 施永輝

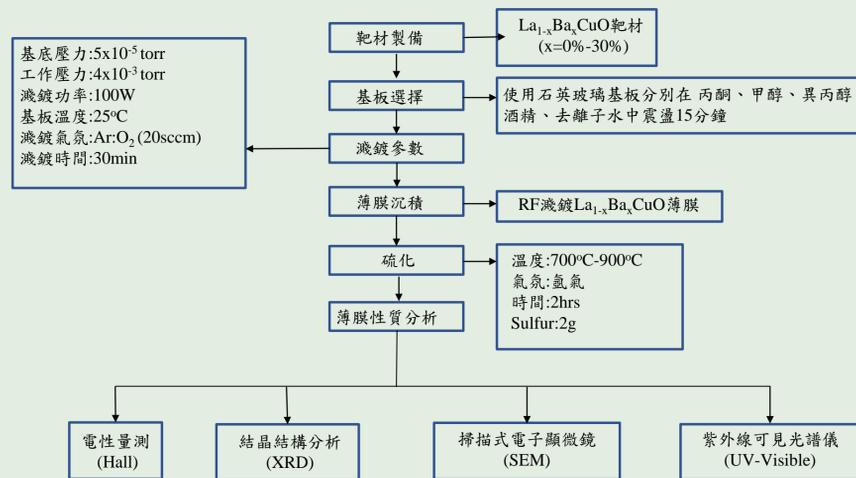
Department of Materials Science and Engineering, I-Shou University, Kaohsiung, Taiwan, R.O.C

### 一、摘要

本實驗利用射頻磁控濺鍍系統在石英玻璃基板上沉積銅氧薄膜，濺鍍之氬氧比例 1:1。使用 LaCuO 摻雜 10~30 at%Ba、及硫化溫度(900°C)，探討不同硫化處理溫度對薄膜性質的影響，以 XRD、UV-Vis 以及 Hall 來研究不同參數對銅氧化物薄膜之性質影響。實驗結果顯示，使用室溫沉積，氬氣比為 1:1 條件下進行濺鍍，硫化溫度在超過 700°C 後，薄膜皆以 LaCuOS 為主相，因此藉由改變硫化溫度及摻雜量能獲得最佳的光電品質因子。

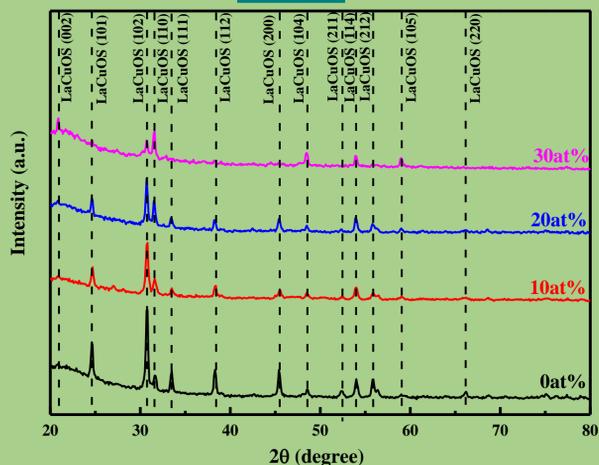
### 二、實驗方法

本實驗主要以氧化鋁 (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、氧化亞銅(Cu<sub>2</sub>O)和預摻雜取代之粉末，製備Ba 摻雜銅氧(LaMCuO<sub>2</sub>, M=Ba)靶材後，利用射頻磁控濺鍍系統固定基板溫度以不同比例之摻雜時石英基板上沉積薄膜，後續再對薄膜進行硫化之熱處理，再針對薄膜性質做多項研究分析。固定以下實驗參數:基板溫度為室溫、工作壓力控制在4x10<sup>-3</sup>Torr、濺鍍功率為100W、濺鍍時間為30分鐘、氣體總量為20sccm，濺鍍時氬氣與氧氣之氣氛比例(Ar/O<sub>2</sub>)為50%。



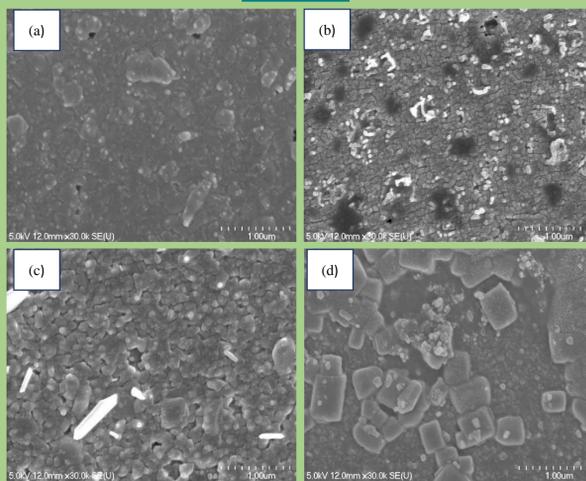
### 三、實驗結果

#### XRD



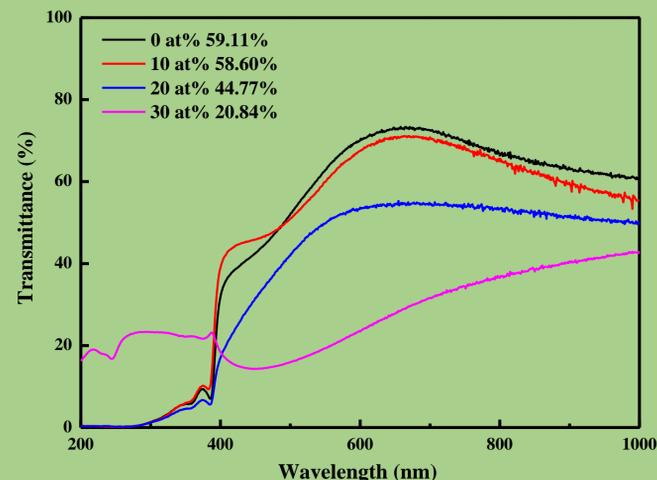
不同 Ba 摻雜量(0at%、10at%、20at%、30at%) 對銅氧硫化物薄膜之 XRD 圖

#### SEM



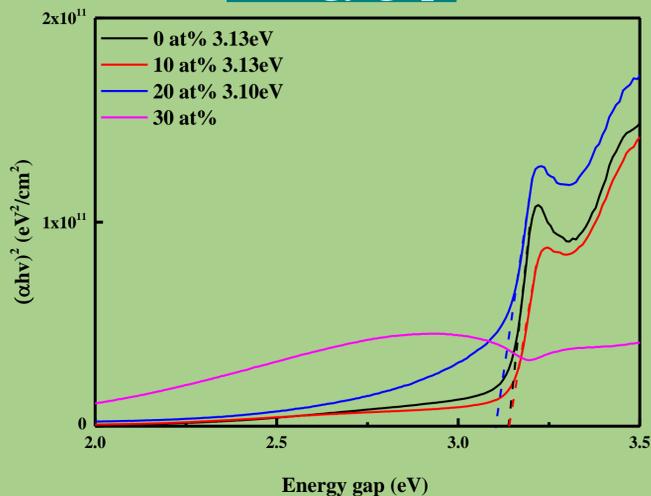
不同Ba摻雜量對銅氧硫化物薄膜之SEM圖  
0at%(a)、10at%(b)、20at%(c)、30at%(d)

#### UV-Vis



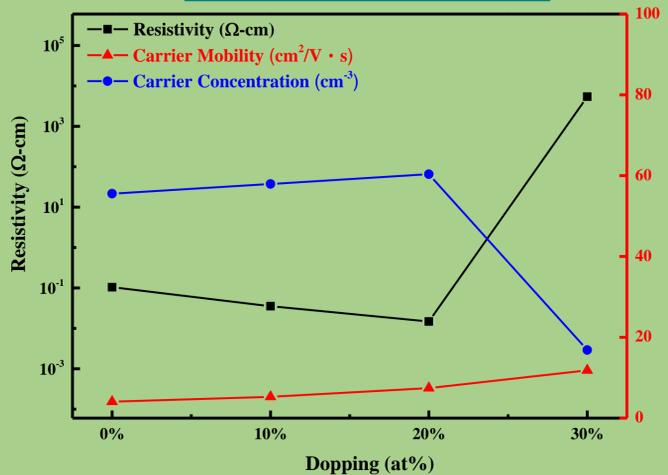
不同 Ba 摻雜量(0at%、10at%、20at%、30at%) 對銅氧硫化物薄膜之 UV-Visible 光譜圖

#### Energy gap



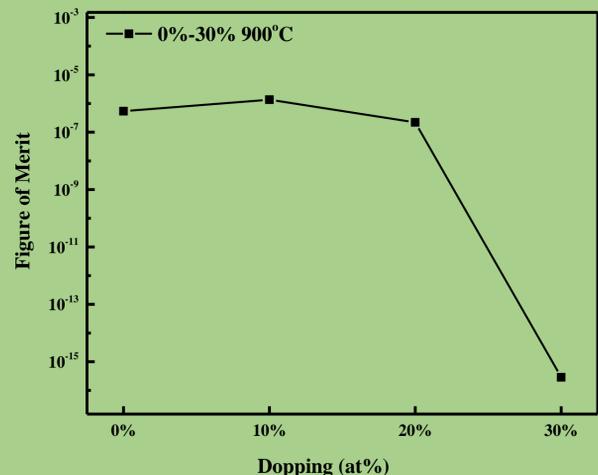
不同 Ba 摻雜量(0at%、10at%、20at%、30at%) 對銅氧硫化物薄膜之能隙圖

#### Hall Measurement



不同 Ba 摻雜量(0at%、10at%、20at%、30at%) 對銅氧硫化物薄膜之霍爾效應量測圖

#### FOM



不同 Ba 摻雜量(0at%、10at%、20at%、30at%) 對銅氧硫化物薄膜之 Figure of Merit 圖

### 四、結論

在硫化溫度 900°C LaCuOS 摻雜不同 Ba 含量(0at%~30at%)，由 XRD 分析皆為 LaCuOS 純相，晶粒尺寸隨著摻雜量變高，有逐漸變大的趨勢。摻雜過量的 Ba 時，會改變繞射峰的優選取向；穿透率與能隙會隨著 Ba 的摻雜量增加，產生下降的趨勢，而在 Ba 摻雜量為 0at% 時，有最佳的穿透率為 59%，能隙為 3.13eV；電性會隨著 Ba 摻雜量的增加而下降，而在 Ba 摻雜量為 20at% 時，有最佳電性，其片電阻為 1.47x10<sup>-2</sup>，載子遷移率為 7.43，載子濃度為 8.94x10<sup>19</sup>；Ba 摻雜量為 10at% 時，經由 Figure of Merit 公式計算，有最好的光電品質因子為 1.36x10<sup>-6</sup>。

### 摘要

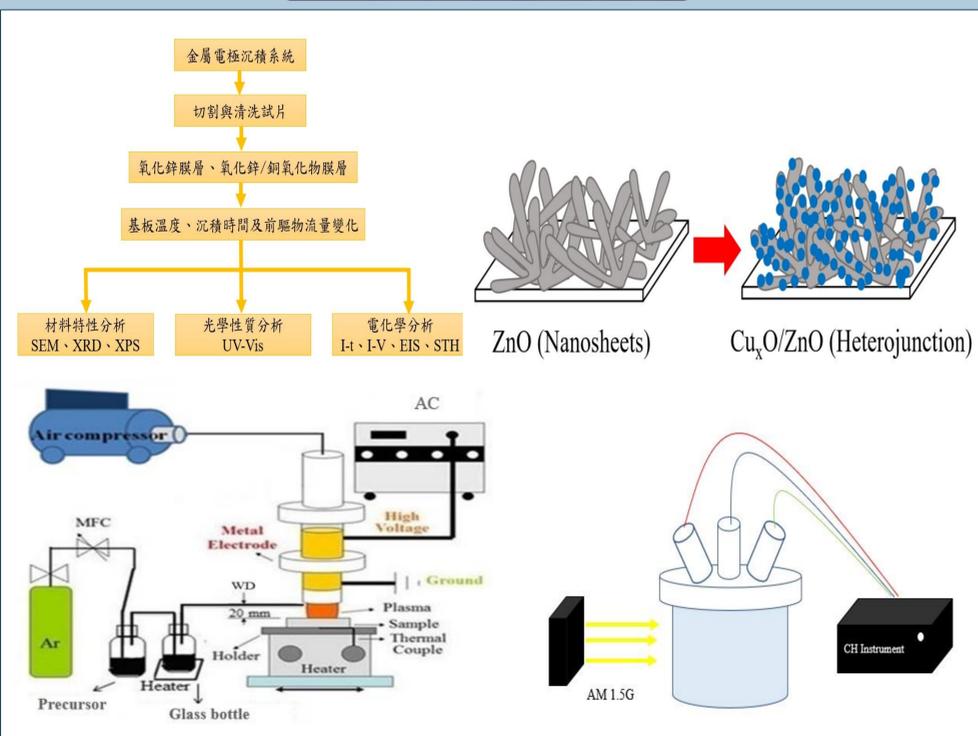
本研究採用低成本、低毒性、和易合成的實驗製程，使用自行開發之常壓電漿噴流(Atmospheric Pressure Plasma Jet)金屬電極系統之化學氣相沉積法(APPCVD)製備高密度、高比表面積的氧化鋅奈米片狀結構及氧化鋅/銅氧化物異質接面於光電化學產氫(Photoelectrochemical Hydrogen Generation, PEC)之應用。實驗過程中，透過調整基板溫度、前驅物流量及沉積時間製程參數，尋求最佳高密度、高比表面積之膜層，提升其光電化學產氫性能。本研究氧化鋅/銅氧化物異質接面於0.6V(vs RHE)最佳太陽能轉換氫氣效率為0.21%，為單層氧化鋅奈米片狀結構之21倍，因此，鍍覆銅氧化物顆粒於氧化鋅奈米片狀結構形成異質接面能大幅提升太陽能轉換氫氣效率。

關鍵字:常壓電漿、氧化鋅、銅氧化物、光電化學產氫、綠氫

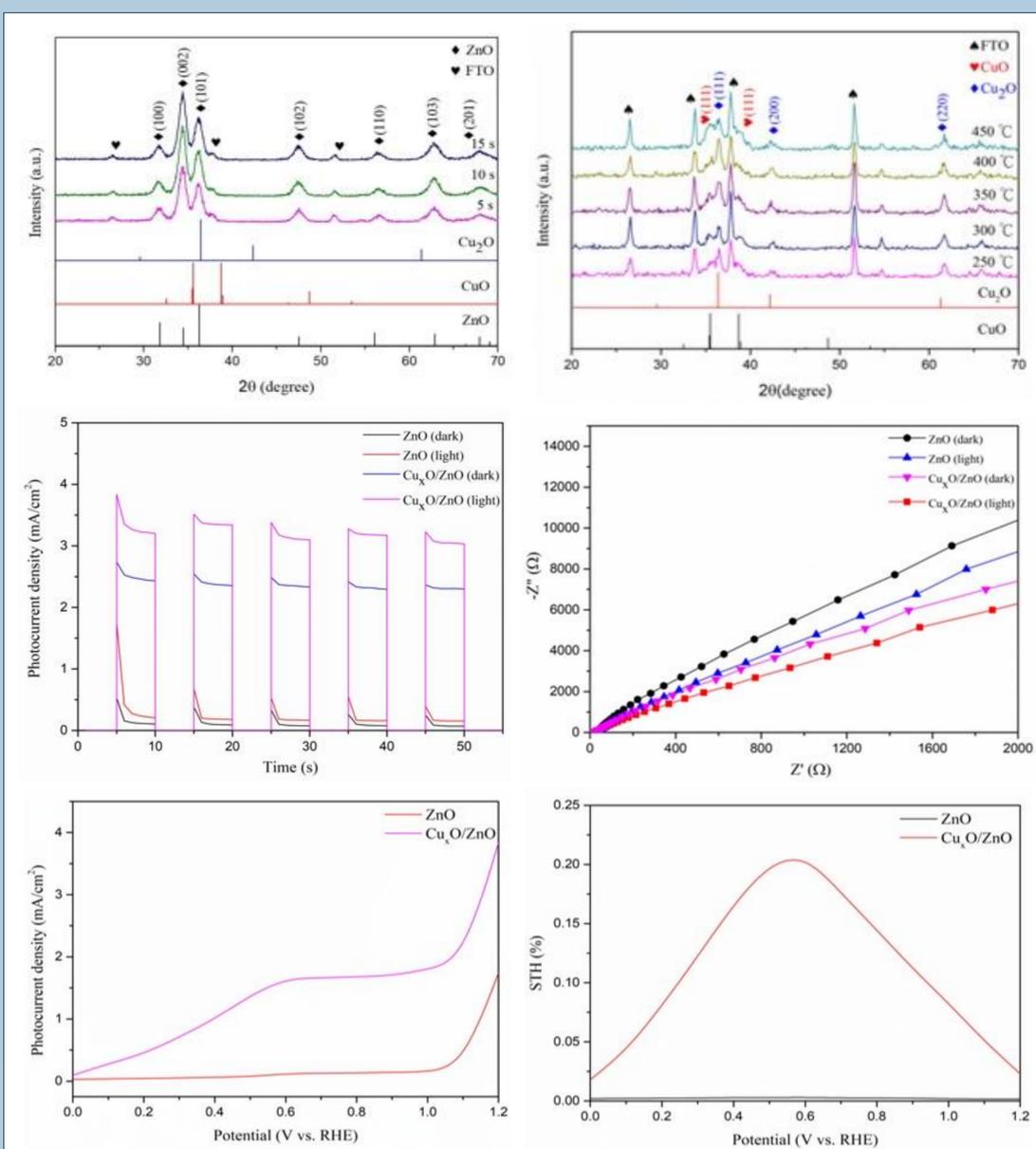
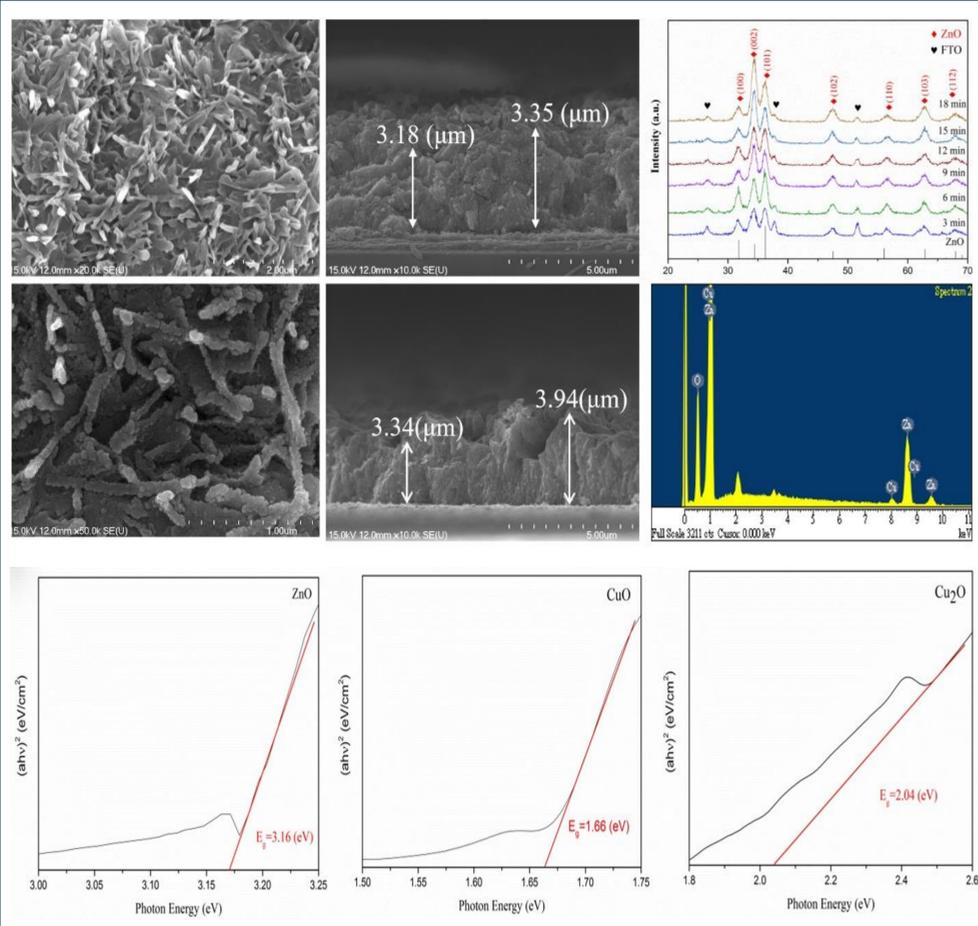
### 前言

氧化鋅光催化性能只能在紫外線照射下才能達到而且它的高能隙限制了其應用。故提高氧化鋅光催化性能的方法為與其他低能隙半導體材料(如氧化亞銅)複合應用。氧化亞銅與氧化鋅形成複合結構，可以提高光響應範圍和太陽能利用率，並與氧化鋅形成異質接面(NP)，其內部電場能促進有效的電荷轉移和分離，抑制電荷重組率，故能提高其光電化學(PEC)性能。常壓電漿除了具有沉積速率高、操作簡易、容易製作大面積膜層等優勢外，捨棄了昂貴的真空系統，大幅降低製程成本。

### 實驗方法



### 結果與討論



ZnO Nano-Sheets (NSs)	Solar-to-hydrogen (STH)
ZnO (NSs)	0.10%
ZnO (NSs)	0.15%
ZnO (NSs)	0.01%
<b>異質結構</b>	<b>Solar-to-hydrogen (STH)</b>
CuO/ZnO (NRs)	0.15%
Cu <sub>2</sub> O/ZnO (NRs)	0.63%
Cu <sub>x</sub> O/ZnO (NSs)	0.21%

### 結論

本實驗成功利用常壓電漿噴流沉積系統輔助化學氣相沉積於FTO玻璃基板上製備出氧化鋅及氧化鋅/銅氧化物之膜層。電化學量測分析顯示鍍覆銅氧化物顆粒於氧化鋅奈米片狀結構上後，表現出良好的PEC性能。由於形成NP異質接面導致內部電場能促進有效的電荷轉移和分離，抑制電荷重組率。氧化鋅/銅氧化物之異質接面由電化學量測所計算出太陽能轉換效率提升至0.21%，高過氧化鋅21倍。

### 誌謝

非常感謝科技部計畫(MOST 111-NU-E-214-001-NU)在經費上的支持。

# 銅片成長銅氧化物與常壓電漿沉積氧化鋅異質奈米結構於光電化學產氫之應用研究



(畢業專題：第13組)

林正淳、林巧頻、吳昇晃、\*劉文仁

\*義守大學材料科學與工程學系；email：jurgen@isu.edu.tw, Tel：+886-918-606861



## 摘要

近年來，氫能被認為是理想燃料，而光電化學產氫則是利用豐富的太陽能和水資源進行製氫的理想模式。本研究目的採用低成本、低毒性和易合成的方式，在銅箔上利用不同製程製備出一維方向成長之高表面積的氧化亞銅(Cu<sub>2</sub>O)奈米線，根據實驗結果在300°C (1 h)電漿與熱氧的混合製程的光電流密度在0 V (vs. RHE)量測出單層最大值为 **-2.92 mA/cm<sup>2</sup>**。後續為了進一步提升整體光電化學產氫效率，透過常壓電漿系統搭配化學氣相沉積法製備氧化鋅奈米顆粒附著於氧化亞銅奈米線上，形成**PN異質結構**，在電極表面有效快速分離電子電洞對及增進對水的氧化還原反應，實驗結果在200°C (20 sccm) 10 s下光電流密度在0 V (vs. RHE)量測出雙層可達到 **-7.72 mA/cm<sup>2</sup>**，並且在ZnO/Cu<sub>2</sub>O的太陽能產氫效率最大可到1.73%。

關鍵字：光電化學產氫、異質結構、氧化亞銅、氧化鋅、奈米線

## 實驗方法

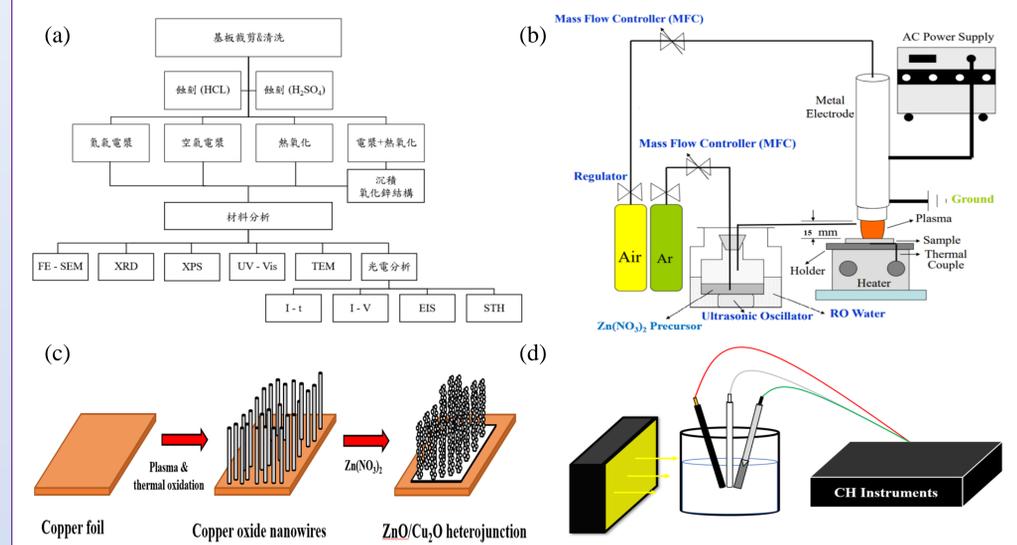


圖 1. (a)實驗流程圖；(b)電漿鍍膜系統示意圖；(c) ZnO/Cu<sub>2</sub>O異質結構製備示意圖；(d)三極式電化學系統

## 結果與討論

表 1. 製備Cu<sub>2</sub>O NWs與 ZnO/Cu<sub>2</sub>O NWs之參數表(黃色為最佳參數)

Cu <sub>2</sub> O Nano-Wires (NWs)	P300 (10 min)	TH300 (60 min)	PT300 (60 min)	ZnO/Cu <sub>2</sub> O NWs	5 s	10 s	20 s
Average density (x 10 <sup>8</sup> /cm <sup>2</sup> )	52.0	14.4	36.2	Average density (x10 <sup>8</sup> /cm <sup>2</sup> )	26.4	27.8	18.4
Average length (μm)	0.40	0.44	1.23	Average length (μm)	0.65	0.61	0.55
Average diameter (nm)	30	38	50	Average diameter (nm)	56.0	73.5	80.3

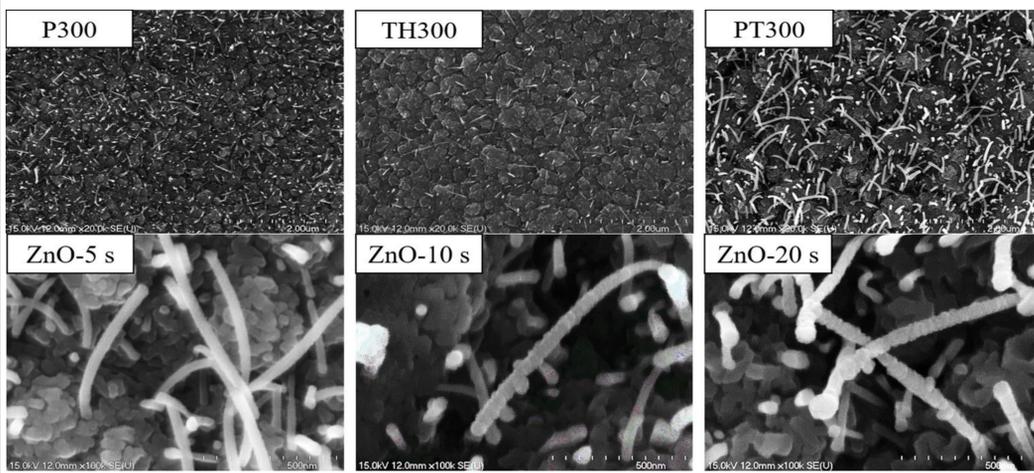


圖 2. 不同製程在300°C生長Cu<sub>2</sub>O NWs與在200°C (20 sccm)沉積ZnO/Cu<sub>2</sub>O NWs之FE-SEM上視圖

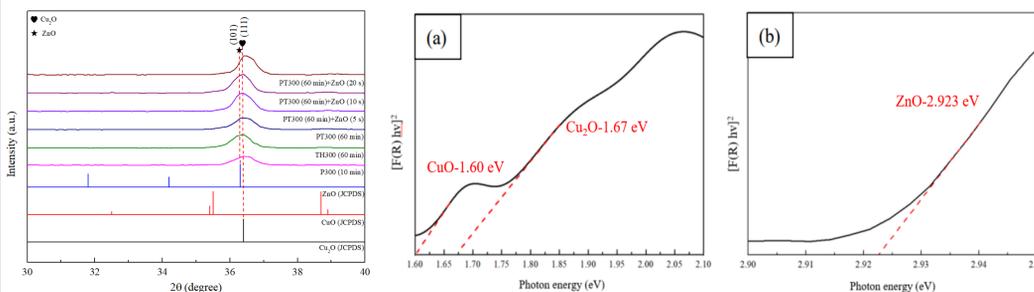


圖 3. 不同製程在300°C生長Cu<sub>2</sub>O NWs與在200°C (20 sccm)不同沉積時間 ZnO/Cu<sub>2</sub>O NWs之XRD分析  
圖 4. 顯示最佳製程條件下ZnO/Cu<sub>2</sub>O NW (a) Copper oxide；(b) ZnO之UV-Vis分析

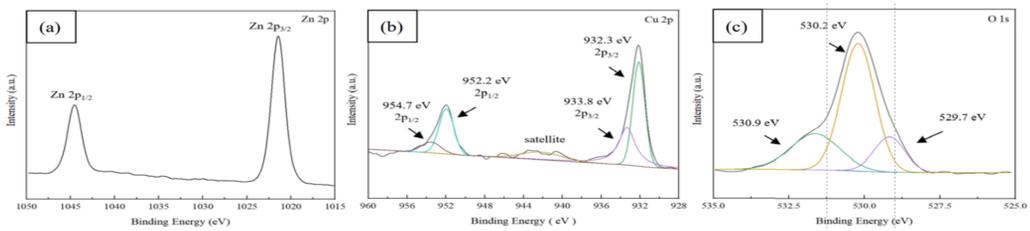


圖 5. 顯示最佳製程條件下ZnO/Cu<sub>2</sub>O NW(10 s)：(a)Zn 2p；(b) Cu 2p；(c) O 1s之XPS分析

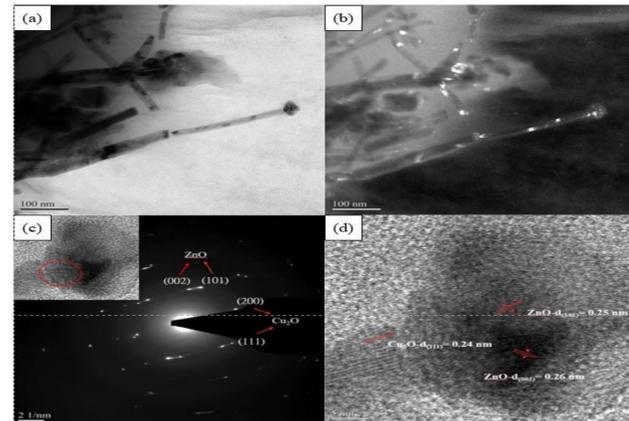


圖 6. 顯示最佳製程條件下 ZnO/Cu<sub>2</sub>O NW之 (a)明視野圖；(b)暗視野圖；(c)繞射圖；(d)高解析圖 (HRTEM)

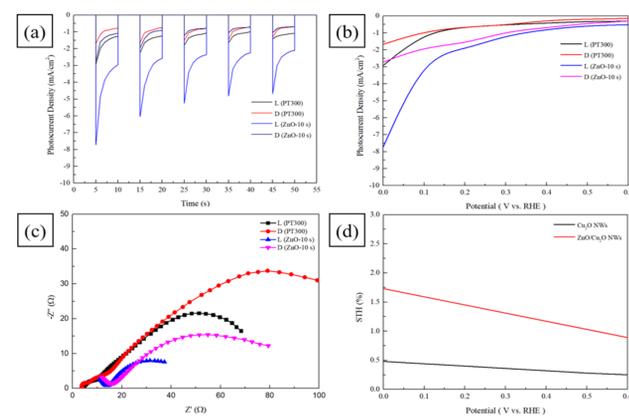


圖 7. 顯示最佳製程條件下 Cu<sub>2</sub>O NWs與ZnO/Cu<sub>2</sub>O NWs (a) I-t；(b) I-V；(c) EIS；(d) STH

表 2. 在0 (V vs. RHE)位置的光電流密度比較(黃色為本實驗製程最佳參數)

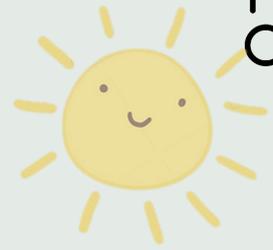
Material	Current Density (mA/cm <sup>2</sup> )
Copper oxide	-
Cu <sub>2</sub> O NWs	-2.21
Cu <sub>2</sub> O NWs	-2.92
Heterostructure	-
CuS/CuO/Cu <sub>2</sub> O	-5.70
ZnO/Cu <sub>2</sub> O	-7.72

## 結論

本實驗利用常壓電漿噴流系統和先前對銅箔的蝕刻處理成功在低溫300°C短時間內生長出奈米線，並進一步的結合長時間的熱氧化處理達到高比表面積的氧化亞銅奈米線結構。同時，在200°C (ZnO-10 s)沉積氧化鋅奈米顆粒於氧化亞銅奈米線上來達到PN異質結構，增強整體電荷分離的效率，在太陽能產氫(STH)效率最大可到1.73%。

## 誌謝

非常感謝科技部計畫(MOST 111-NU-E-214-001-NU)的經費支持，並感謝中山大學TEM操作員王良珠小姐的協助。



劉泰翔<sup>1</sup> 徐孝祺<sup>1</sup> 王怡雯<sup>2</sup> 陳品吟<sup>2</sup>

指導教授：鄭慧如 教授

<sup>1</sup>義守大學材料科學與工程學系 <sup>2</sup>義守大學化學工程學系

## 摘要

本實驗要製備鈣鈦礦太陽能電池膜層 (Perovskite Solar Cell, PSC)，分別以旋轉塗佈法 (Spin-coating) 在 ITO 基板鍍上緻密層 (Compact TiO<sub>2</sub>, cp-TiO<sub>2</sub>) 以及介孔層 (Mesoporous TiO<sub>2</sub>, mp-TiO<sub>2</sub>) 作為電子傳輸層；以旋轉塗佈法在 ITO 基板鍍上鈣鈦礦作為光敏層，以及化學氣相沉積法 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 在銅網上生長石墨烯作電極。並透過掃描式電子顯微鏡、偏光顯微鏡、UV-Vis，進行表面形貌觀察性質量測。

## 實驗流程

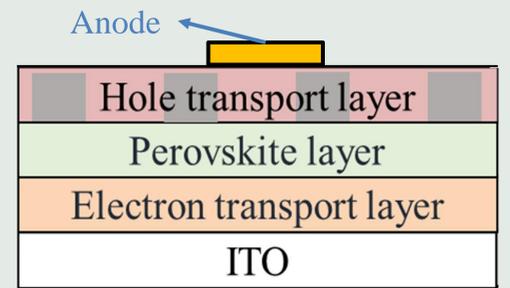
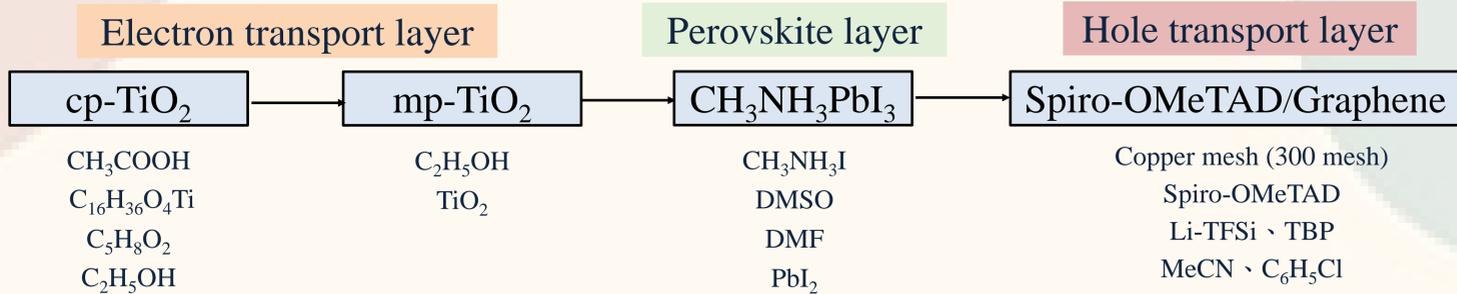


Fig1. 鈣鈦礦太陽能電池概念圖

## 實驗結果

### Electron transport layer

由Fig2和Fig3之UV-Vis 穿透圖譜可知，轉速對穿透度影響不大，且 cp-TiO<sub>2</sub> 與 mp-TiO<sub>2</sub> 的平均穿透度約 75 ~ 80 %。從SEM 圖觀察到，當轉速越低，膜厚越厚；觀察Fig 5可知，1000 rpm時，穿透度較差，其膜厚為350 nm。

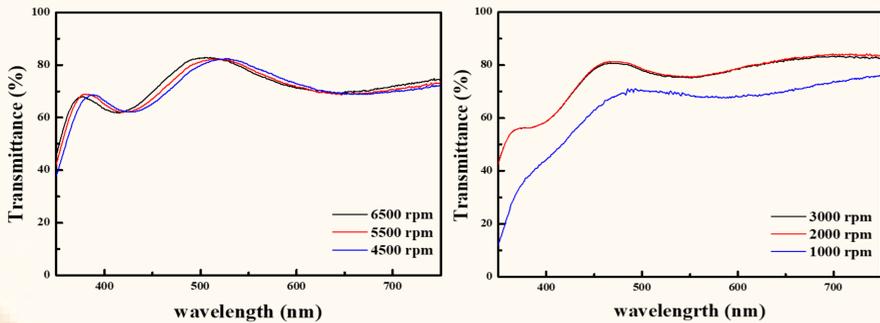


Fig2. cp-TiO<sub>2</sub> 之UV-Vis 穿透圖譜

Fig3. mp-TiO<sub>2</sub> 之UV-Vis 穿透圖譜

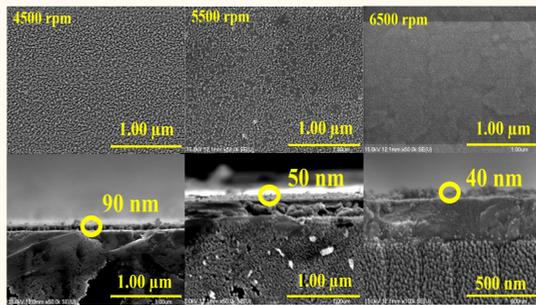


Fig4. cp-TiO<sub>2</sub> 之SEM 成像

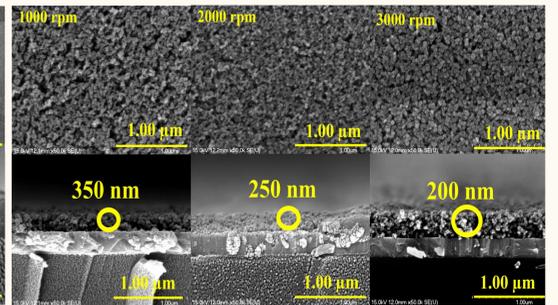


Fig5. mp-TiO<sub>2</sub> 之SEM 成像

### Perovskite layer

鈣鈦礦在光學顯微鏡下觀察為針狀結構，且在偏光顯微鏡下有偏光反應，再於SEM 下確認鈣鈦礦之形貌，可見除了有針狀結構外，也有顆粒狀結構。將鈣鈦礦鍍於TiO<sub>2</sub>層後，於光學顯微鏡與偏光顯微鏡下觀察，皆顯示大部分的鈣鈦礦會被TiO<sub>2</sub>吸附，而導致在偏光顯微鏡下無顯著的偏光反應。經 Fig9之UV-Vis 吸收圖譜分析後，鈣鈦礦在可見光波長下為透明，但鈣鈦礦鍍於 TiO<sub>2</sub>層後，在可見光波長及紫外光波長下吸收度皆增加。

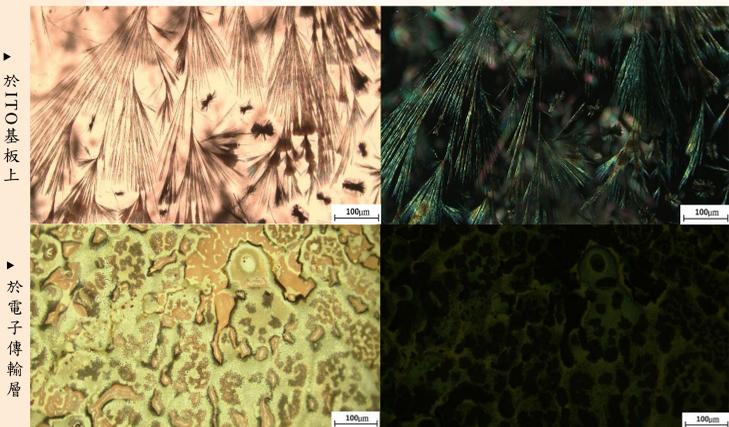


Fig6. 鈣鈦礦於光學顯微鏡下的成像

Fig7. 鈣鈦礦於偏光顯微鏡下的成像

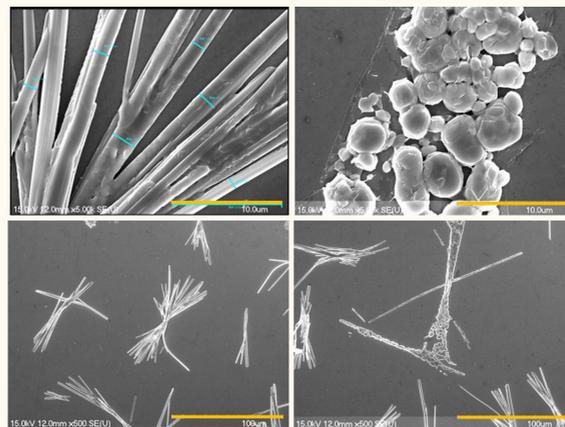


Fig8. 鈣鈦礦層之SEM 成像

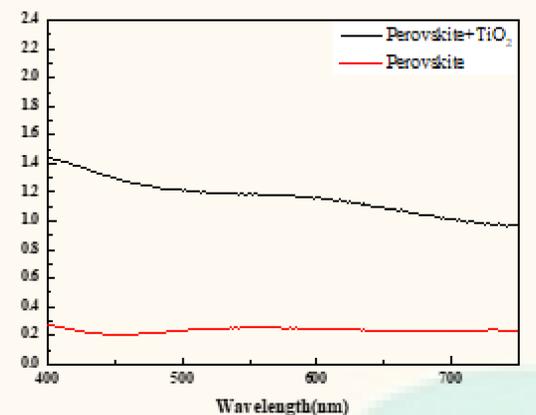


Fig9. 鈣鈦礦吸收光譜

### Graphene

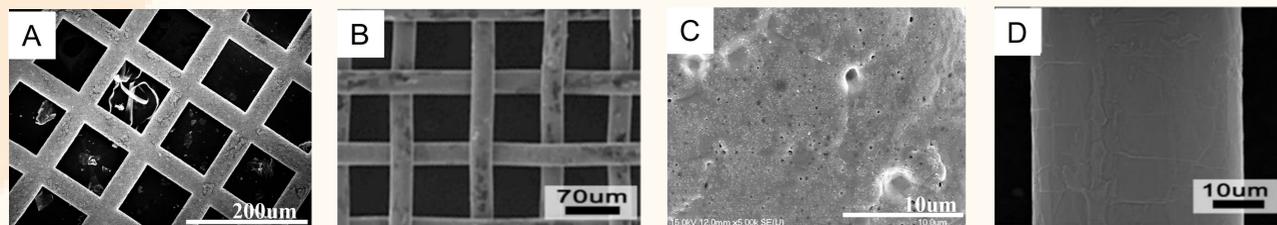


Fig10. A、C圖為本次實驗石墨烯之SEM圖，B、D圖為文獻之SEM圖

從Fig10之A圖和B圖進行比較，我們可以看出A圖龜裂較為嚴重，而放大倍率後的C圖和D圖中，D圖的表面較為平坦，可以推測是因為本次實驗沉積石墨烯的溫度為 750 °C，在溫度的差異下可能會產生缺陷。

## 結論

- 1) cp-TiO<sub>2</sub> 在6500 rpm 時薄膜平整度較佳，其穿透率為71.1 %。
- 2) mp-TiO<sub>2</sub> 在2000 rpm 時薄膜平整度較佳，其穿透率為75.9 %。
- 3) Perovskite 在低濃度3000 rpm 時，薄膜的均勻度較佳，且Perovskite 皆有偏光反應。
- 4) UV-Vis 圖譜分析結果得知鈣鈦礦鍍於 TiO<sub>2</sub> 層上，其吸收率在可見光波長下增加。
- 5) 論文中管型爐的溫度達到了1000 °C 後進行退火再沉積石墨烯，對比本次實驗和論文中的SEM圖可推測，溫度的差異會影響沉積物表面的完整性。

## 致謝

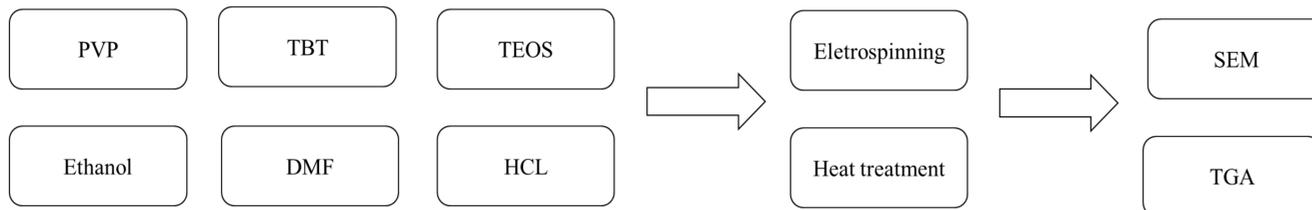
本研究經費由科技部計畫支持 (MOST 110-2221-E-214-016)，以及感謝國科會能源學門、義守大學精密實驗室及學長姐們提供各項實驗設備以及經驗分享，謹此致謝。

曾緯綸、朱有傑、吳哲毅  
 指導教授:鍾卓良 老師  
 材料工程與科學學系

## 摘要

本篇研究以矽鈦基結構進行分析，添加PVP與乙醇、DMF、TEOS、鈦酸四丁脂、鹽酸進行靜電紡絲，放置於高溫爐進行熱處理以400°C、500°C、600°C、700°C及800°C不同溫度來製備奈米纖維與薄膜。探討不同熱處理溫度、時間對奈米纖維產生的形貌影響並使用SEM、TGA進行觀察分析。

## 實驗步驟



將PVP和酒精、TBT、DMF、TEOS、HCL，混和完成後放入磁石攪拌6~8小時。再將配製好的溶液進行靜電紡絲，電訪參數:15kV、工作距離12cm、餵料器流速每分鐘0.01ml。完成靜電紡絲後，將纖維放入管狀爐中加熱，且將升溫速率設定為每分鐘3攝氏度。

## 結果與討論

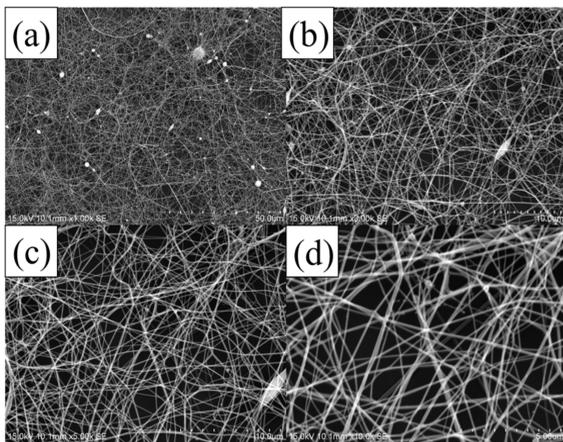


圖1 矽鈦基系統奈米纖維初紡的SEM圖  
 (a)1000x (b)3000x(c)5000x(d)10000x

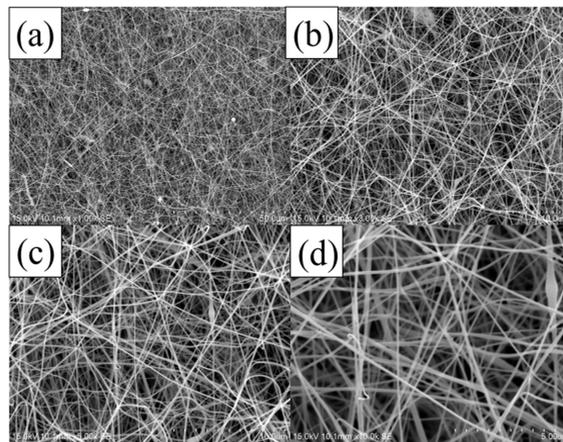


圖2 矽鈦基系統奈米纖維 400°C熱處理後的SEM圖  
 (a)1000x (b)3000x(c)5000x(d)10000x

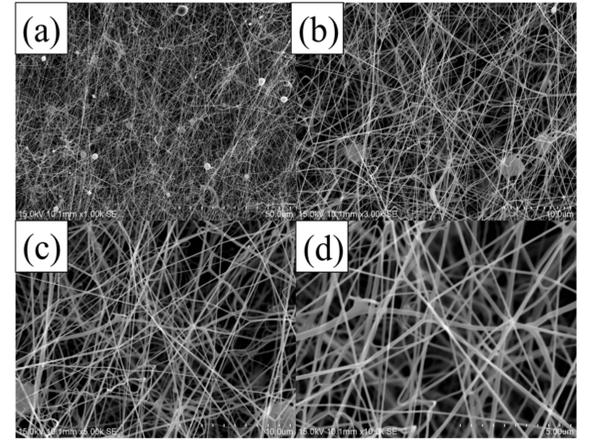


圖3 矽鈦基系統奈米纖維 500°C熱處理後的SEM圖  
 (a)1000x (b)3000x(c)5000x(d)10000x

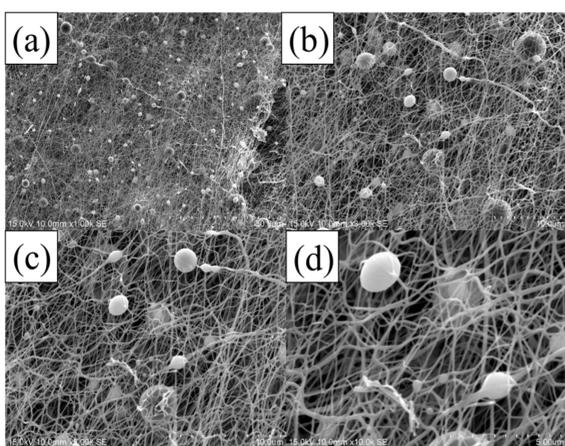


圖4 矽鈦基系統奈米纖維 600°C熱處理後的SEM圖  
 (a)1000x (b)3000x(c)5000x(d)10000x

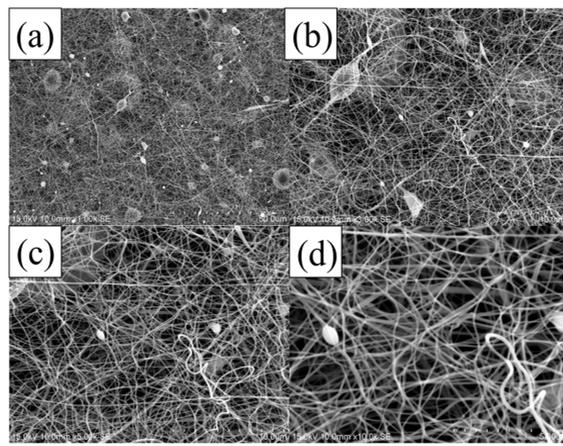


圖5 矽鈦基系統奈米纖維 700°C熱處理後的SEM圖  
 (a)1000x (b)3000x(c)5000x(d)10000x

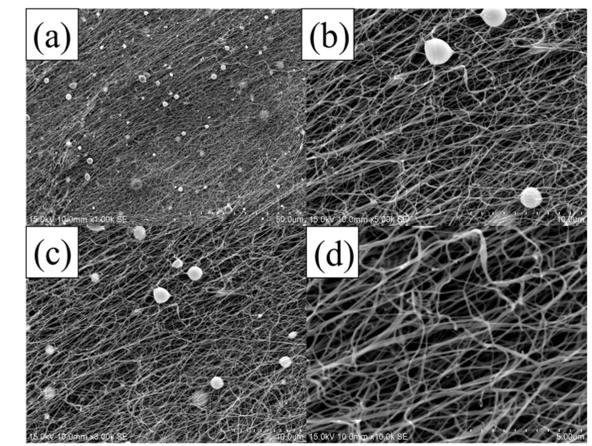
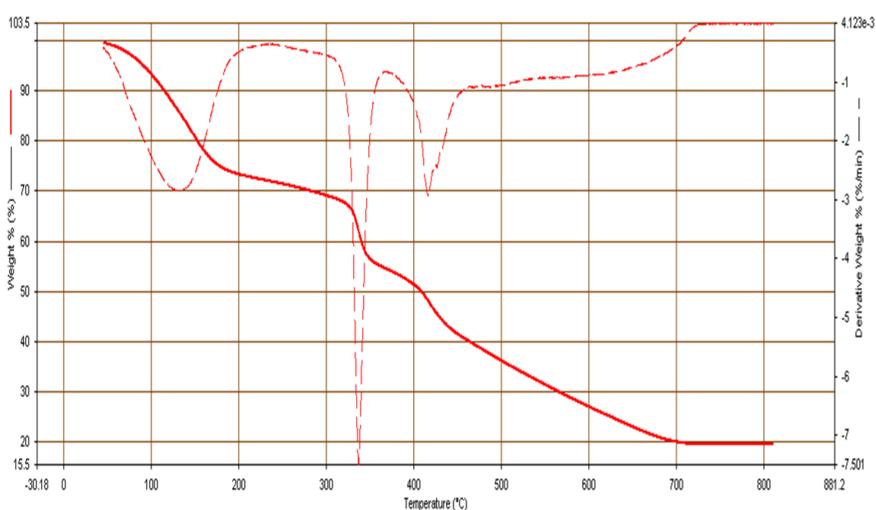


圖6 矽鈦基系統奈米纖維 800°C熱處理後的SEM圖  
 (a)1000x (b)3000x(c)5000x(d)10000x



矽鈦基系統TGA圖

## 結論

1. 在顯微結構中，以TEOS為矽源添加的矽鈦基樣品於熱處理後整體能維持其纖維狀，反應後這種鏈會使其向玻璃基板的外表面移動，進而與鈦結合維持住纖維特性。
2. 矽到表面後遇到空氣容易與氧結合SiO<sub>2</sub>，SiO<sub>2</sub>本身亦抓取空氣中水份產生OH基，OH為極性，進而使矽具有親水性。
3. 當煅燒溫度越高，因為高分子融化裂解導致纖維體積減少造成纖維不規則狀。這情形我們可以在600°C以上觀察到。
4. TGA結果中可在300°C後觀察到矽鈦基樣品曲線的先移情形，最後結果中，Si-Ti基樣品於700.0°C留下約20%二氧化鈦及二氧化矽殘留含量。