

行政院原子能委員會  
委託研究計畫研究-期末報告

高效能環保量子點結合光採集器開發之研究

Development of quantum-dot light collectors with environmental  
friendliness and high efficiency

計畫編號：107A020

受委託機關(構)：國立交通大學

計畫主持人：曾院介

聯絡電話：03-5731898

E-mail address：[yctseng21@mail.nctu.edu.tw](mailto:yctseng21@mail.nctu.edu.tw)

研究期程：中華民國 107 年 3 月至 107 年 12 月

研究經費：新臺幣 43 萬元

核研所聯絡人員：陳柏聞

報告日期：107 年 12 月 20 日

# 目錄

中文摘要.....	3
英文摘要.....	4
壹、計畫緣起與目的.....	5
一、計畫緣起.....	5
二、計畫目的.....	8
貳、研究方法與過程.....	9
一、環境光採集器研究方法.....	9
二、環境氣體(一氧化碳及氫氣)偵測器研究方法.....	11
參、    主要發現與結論.....	20
肆、    結論與成果評估.....	27
伍、    參考文獻.....	28

## 中文摘要

本計畫擬開發微結構型(如量子點及異質多層薄膜)應用於環境採集器(如環境光採集器與環境氣體偵測器)開發。本研究計劃工作主軸分成兩部分探討:(1) 致力於對環境友善之無毒性量子點製備,這些環保量子點具有獨特的光物理性質,用來研究環境光採集器(導光薄膜)製作。(2)藉由磁性多層膜 Co/Pd 交錯推疊結構,具有異質界面特殊性,能提高環境氣體偵測器靈敏度。結合(1)和(2)兩點所開發出微結構環境採集器具有高附加應用價值之可行性。可望在未來相關產業大量佈局形成智慧監控網路,提升產業效能。

## 英文摘要

The project plans to develop micro-structures (quantum dots and heterogeneous multilayer films) for applying to environmental energy collectors: such as ambient light collectors and ambient gas detectors.

The research project is divided into two parts: (1) an environmentally friendly non-toxic quantum dot preparation, has unique photo-physical properties for ambient light collectors (light guide film) and (2) a heterogeneous interface of the magnetic multilayer Co/Pd film has specificity property, which can improve the sensitivity of the ambient gas detector. Combining the two points (1) and (2), the micro-structured environment collectors own the feasibility of high added application value. In the future, it is expected that a large number of smart surveillance networks will be deployed in related industries to enhance industrial efficiency.

## 壹、計畫緣起與目的

### 一、計畫緣起

Solar Window 為綠色能源研究熱門主題，也稱之環境光採集器，由於現今高樓大廈的外部幾乎是大面積的落地窗玻璃，若能在玻璃上方結合一層吸光材料形成導光薄膜元件，就能多一道途徑去利用太陽光源，將一部分太陽光轉換成近紅外光，可供玻璃側邊之太陽能電池使用；一部分可見光則會穿透過過去，可當作窗戶的功能，如圖 1 所示。

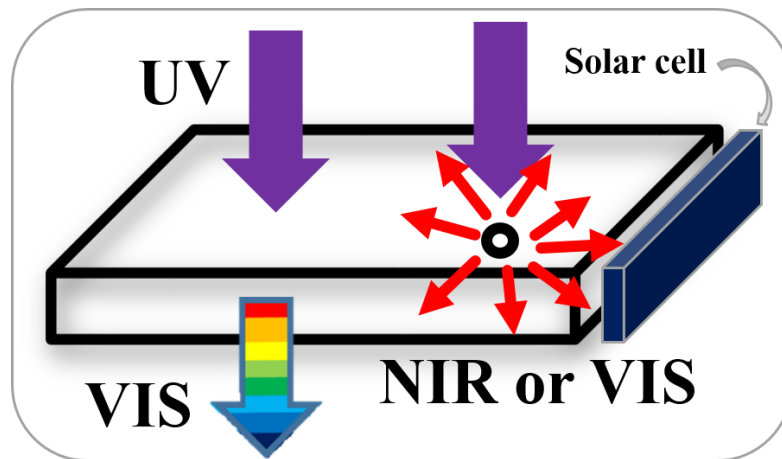


圖 2、Solar Window 示意圖

不過目前高效率之導光薄膜發光元件都是利用 CdSe/CdS 當作吸光材料，而且在製作過程中都是利用有機溶劑（例如：甲苯、氯仿等），這些都是對環境有危害的。對於「綠能」來說，本研究是利用無毒、環保的金奈米糰簇當作量子點，製作過程中也只使用去離子水，相比於 CdSe/CdS 是較環保的。且金奈米糰簇的優異光學特性，例如：低再吸收、高穩定性都有機會取代 CdSe/CdS 製作出高效率的導光薄膜發光元件。

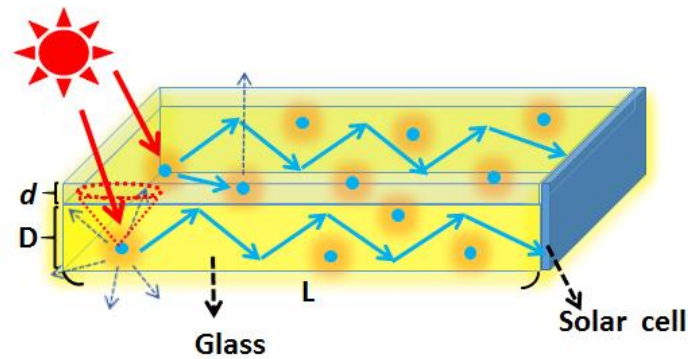


圖 3、導光薄膜發光元件工作原理示意圖

而導光薄膜發光元件之工作原理為圖 3 所示，可將大部分的光源波導到元件側邊，因折射率不同造成光源在元件內全反射現象，形成導光薄膜發光。

另外，環境氣體偵測器主要針對氫氣與一氧化碳氣體介紹。一氧化碳(CO)氣體感測器依感測原理，可分為半導體式、光學式與電化學式等。我們利用中華民國專利檢索系統，查詢「一氧化碳氣體感測器」之相關資料，並整理於表 1。從表中可得知，目前在本國申請的一氧化碳氣體感測器專利以半導體式和電化學式為主。其中又以半導體式氣體感測器為大宗，材料以金屬氧化物為主，如：氧化銦( $\text{In}_2\text{O}_3$ )、

氧化錫( $\text{SnO}_2$ )、氧化鋅( $\text{ZnO}$ )、氧化鐵( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )或氧化鎢( $\text{WO}_3$ )等。然而，這些材料多半選擇性和穩定性較差，且需要較高的操作溫度，不利於低溫之工作環境。此外，一般半導體式感測器的材料製備，大多需要高溫製程。以  $\text{SnO}_2$  為例，其製程溫度高達  $1400^\circ\text{C}$ ，且 CO 感測器亦需要高溫  $200\sim 400^\circ\text{C}$  之工作溫度，使感測器的製作成本大幅提高。另一方面，電化學式的感測器，其感測材料為液態。為避免電解液洩漏造成短路的情形，對於封裝的密閉性要求較高。同時，作為氣體感測器又需確保氣體能流通，因此相對又增加了電解液洩漏的機會，使得封裝難度提升。此外，為了減緩電解液的流失，大多在電解液槽與電極之間做了多重防護措施，相對地使其機構複雜化。而光學式感測器，受限於光學元件尺寸，因此通常體積較大，不利於行動裝置之應用；現行商用感測器元件與本實驗室開發之氣體感測器(IF40)比較列於表 2。

表 1、中華民國專利檢索之一氧化碳感測器。

專利公開號	原理	感應層	案例概況		
			工作溫度( $^\circ\text{C}$ )	吸附(min)	脫附(min)
1   201021912	觸媒式	二氧化鈦	60~120	10	N/A
2   I264533	電化學	氫氧化鈷	80	10	10
3   565691	半導體式	氧化鈷	50~300	3	1
4   I324678	半導體式	氧化錫	感測器製備法		
5   533305	電化學	$\text{H}_2\text{SO}_4$	感測器製備法		
6   200706496	半導體式	氧化錫	感測器製備法		

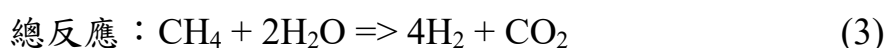
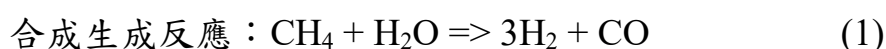
表 2、氣體感測元件比較表

型號	IF40	MQ-8	PTCD10	EC4-1000-H2
				
感測器種類	阻值式 (合金)	阻值式 (氧化物)	熱傳導式	電化學式

量測原理	異常霍爾磁阻	阻值測量法	熱分析法	電流分析法
偵測範圍(ppm)	100-10000	100-10000	0-30000	0-1000
解析度(ppm)	100	100	170	10
能耗	< 1mW	≤ 900mW	未提及	未提及
限制條件	無	預熱 24 小時	加熱電流 20mA	無

## 二、計畫目的

由於氫能源對環境友善，長久以來被認為是有潛力的替代能源<sup>[1-2]</sup>。它在相關產業中有著廣泛的應用性，如燃料電池汽車，航太產業，氫燃料發電和金屬精煉等。而目前生產氫氣的方式主要是通過甲烷蒸汽轉化。



當甲烷和水煤氣轉換反應未完全時，會在轉換氣體中留下少量的一氧化碳(CO)<sup>[3-4]</sup>。由於幾個 ppm 的一氧化碳可能導致燃料電池性能的顯著降低，因此它被認為是 Pt 基催化劑的有效毒物<sup>[5]</sup>。因此，在這些應用需求，迫切需要具有檢測高濃度 H<sub>2</sub> 和低濃度 CO 的感測器。此外，氫氣氣體具有高度易燃性，所以在氫氣的生產、儲存和使用過程中的安全問題也越來越重要。為了因應相關產業應用，設計感測器能同時對 H<sub>2</sub> 和 CO 進行監測是氫能源科技所急需的技術。

今年也在 APL 期刊發表氫氣/一氧化碳 (H<sub>2</sub>/CO) 雙氣體感測器，利用磁性薄膜的異常霍爾效應 (Anomalous Hall Effect, AHE)，開發低功耗並具有聯網功能的雙氣體感測器。感測元件是以奈米薄膜製程，



不需額外加熱源，在感測器的原型 (prototype) 測試中，相較市售氣體感測器，具有低功耗並可同時檢測兩種氣體之優勢而具有商業化的潛力。此外，先前研究已申請專利並通過，其它專利也在陸續申請中。雙氣體感測相關展示影片請參考以下連結。

(<https://youtu.be/BrHkqgPTYH8>)

## 貳、研究方法與過程

### 一、環境光採集器研究方法

本研究使用的無毒、環保之量子點金奈米糰簇，但是它本身的量子產率在溶液中大概只有 0.4%，為了使它在導光薄膜發光元件中的發光效率提高，因此在實驗中嘗試加入鋅離子以及製作成導光薄膜發光元件，發展高量子產率的導光薄膜發光元件。

#### (一) 金奈米糰簇製備<sup>[6]</sup>

利用  $\text{HAuCl}_4$  和 GSH 為前驅物製備水溶性金奈米團簇，首先將 0.115g 的 GSH 與 5ml 的 DI water 攪拌均勻後，再加入 5ml 濃度為 50mM 的  $\text{HAuCl}_4$ ，混合後的溶液呈現黃褐色，攪拌至透明顏色即可放入微波，以  $90^\circ\text{C}$  微波三小時，微波後等待冷卻，即可得到水溶性金奈米團簇。

#### (二) 鋅-金奈米糰簇製備

首先，取 0.014g 的  $\text{ZnCl}_2$  與 2ml 的 DI water 均勻攪拌後，再加入 0.2g 的 GSH 及 2ml 的水溶性金奈米團簇，攪拌均勻後即可得到 pH=2 的水溶性鋅-金奈米團簇。

再加入濃度為 1N 的 NaOH 調控至 pH=4，這時溶液中會有少許的

粉末沉澱，取出上清液後就能得到最終的 pH=4 的水溶性鋅-金奈米團簇，pH=4 的溶液在 365nm 的 UV 燈下觀察比 pH=2 的溶液螢光發光強度較強。

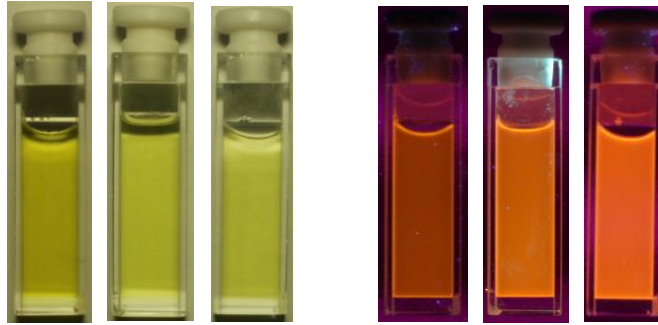


圖 4、金奈米團簇、鋅-金奈米團簇 pH2、鋅-金奈米團簇 pH4(由左至右)；日光燈(左)、365nm UV 燈(右)

### (三) 導光薄膜發光元件製備

本元件選用 Polyvinylpyrrolidone (PVP)當作高分子聚合物。首先，取 0.1g 的 PVP 與 1ml 的 DI water 利用超音波震盪機約 20 分鐘均勻混合後，再加入 1ml 的水溶性鋅-金奈米團簇 pH4，一樣再次放入超音波震盪機 20 分鐘均勻混合後，把模式調成 DEGAS 模式約 10 分鐘，去除氣泡，完成後即可把樣品塗佈在已用臭氧(O<sub>3</sub>)處理過變成親水性的玻璃基板(3×3cm<sup>2</sup>)上，再將樣品放入烘箱用 60 度烘烤約 3 小時，即可完成導光薄膜發光元件。

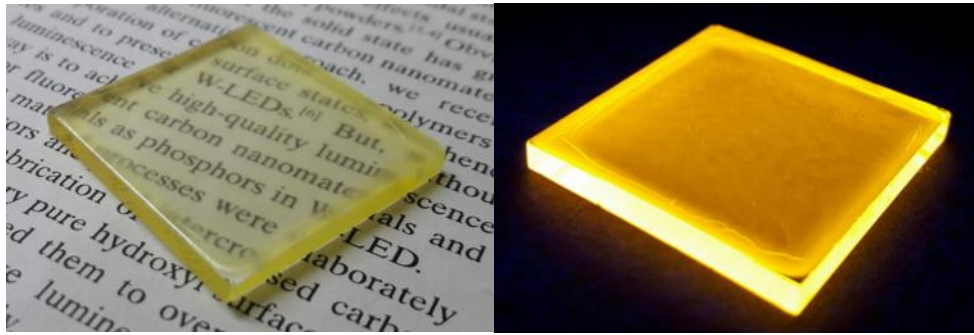


圖 5、導光薄膜發光元件日光燈(左)、365nm UV 燈(右)

## 二、環境氣體(一氧化碳及氫氣)偵測器研究方法

本研究針對 CoPd 磁性薄膜探討其對於一氧化碳及氫氣反應的反應，首先設計相同厚度三種不同比例的鈷鈦合金結構，利用磁控濺鍍於 p-type 矽基板上沉積 20nm 厚的  $\text{Co}_{20}\text{Pd}_{80}$ 、 $\text{Co}_{30}\text{Pd}_{70}$  以及  $\text{Co}_{40}\text{Pd}_{60}$  合金單層膜；其二為選出對一氧化碳反應較好的試片( $\text{Co}_{20}\text{Pd}_{80}$ )，藉由改變厚度，利用異向性觀察磁性質變化，最後再利用多層膜結構增強垂直異向性，提升氫氣反應性與訊號輸出。

研究後期我們製備圖案化的感測器薄膜透過異常霍爾效應量測其磁阻對氣體濃度的變化，並利用 Arduino 開發平台驗證氣體感測元件模組化的可行性，最後透過 WiFi 傳送檢測訊號達到遠端監控系統開發之應用。感測器的驗證，我們採用 Arduino 單晶片機作為初始平台的模組化，其中垂直方向電阻值變化率( $\Delta R_{xy}$ )透過感測平台由類比轉為數位訊號以便透過處理器運算後即時顯示在外接 OLED 螢幕上並透過 WiFi 模組傳送無線訊號達成遠端設備進行即時監控。

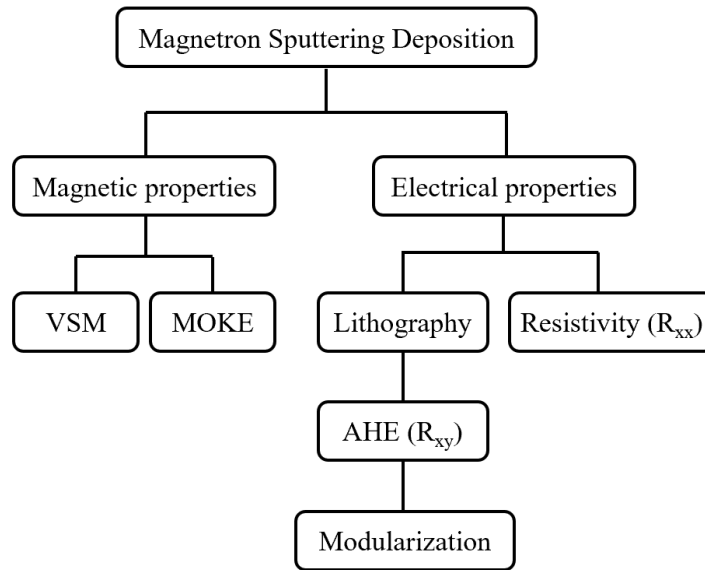


圖 6、實驗流程圖

### (一) 濺鍍系統

本實驗濺鍍系統背壓為  $1 \times 10^{-7}$  Torr，濺鍍距離為 20 cm，試片可經由 Loadlock 進入腔體，故主腔體不需要破大氣。使用質流控制器與蝴蝶閥控制工作之壓力。Co 鍍膜使用 DC 電源供應器，工作功率為 25W；而 Pd 鍍膜使用 RF 電源供應器，工作功率為 20W，工作壓力皆為  $5 \times 10^{-3}$  Torr，工作溫度為常溫。濺鍍後之試片一部分使用 VSM 量測其磁性質，另一部分 Lift off 出 Hall-bar 之圖型以進行電性量測。量測環境在一密閉之腔體，背壓為  $1 \times 10^{-3}$  Torr，可外加磁場最高到 4000 Oe，電訊號經由 Feedthrough 連出腔體。

本實驗使用真空磁控濺鍍系統製備試片。其為物理氣相沉積(PVD)之一種，原理為在靶材施以負電壓，而試片載台施以正電壓電場，再通以微量氣體 (如 Ar)，氣體的價電子會因此電場而游離，形成正電

氣體離子與負電子。正電氣體離子因電場加速撞擊靶材，靶材原子受到撞擊獲得能量使得脫離靶材附著於欲鍍試片上，如圖 7 (a)。

在靶材下方置入兩組磁極相反之同心圓磁鐵，故靶材之表面會有向心方向之磁力線(圖 7 (b))。而當正電氣體離子撞擊靶材同時會擊出二次電子，此電子的行徑方向受到表面磁場作用，而部分電子會受羅倫茲力 (Lorentz force) 而往靶材撞擊，藉此又產生更多二次電子。此連鎖反應會發生在磁控濺鍍靶材上的一特定半徑的圓上，如圖 7 (c)，使撞擊效率提升，進而使濺鍍速率提升。之羅倫茲力而進行特定半徑之圓周運動。

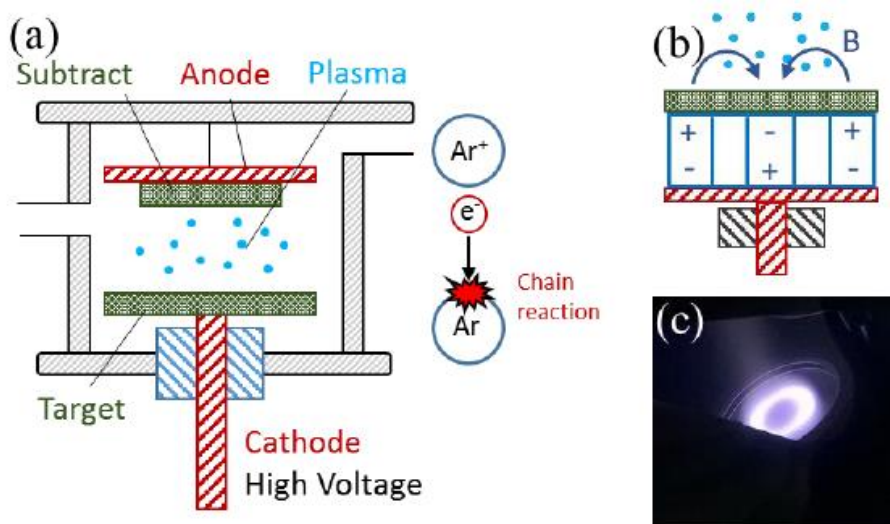


圖 7、濺鍍系統示意圖 (a)濺鍍腔體與原理示意圖，(b)磁控濺鍍槍內部之磁鐵構造示意圖，(c)濺鍍時之電漿輝光，可見電子移動受表面磁場之羅倫茲力而進行特定半徑之圓周運動。

## (二) 黃光微影製程

元件製備採用半導體製程黃光微影技術 (圖 8) 將欲鍍製之基板以旋轉塗布法上光阻，光阻型號為 FH6400；後以 90°C 進行 90 秒之軟烤。隨後進行曝光，光源為 1000W 之 NUV (Near Ultraviolet, 300-400nm)，曝光時間為 3 秒，對位間距 60 $\mu$ m。曝光後進行顯影，顯影劑為 FHD5，顯影時間 20 秒，接著浸水定影。定影後以光學顯微鏡確認顯影品質，確認後以 120°C 進行 3 分鐘之硬烤。此時試片上即有光阻形成之圖形，接著置入磁控濺鍍腔體進行濺鍍製程。

鍍膜製程後，使用丙酮 (Acetone) 與異丙醇 (IPA) 清洗去除試片表面之光阻，同時去除光阻上之鍍膜，留下欲鍍之圖案即完成。

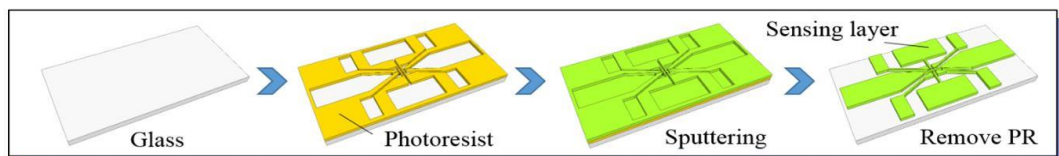


圖 8、掀離 (Lift-off) 製程示意圖。

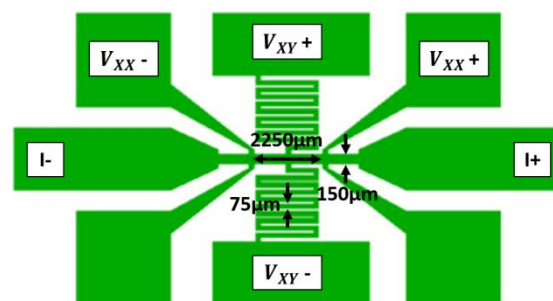


圖 9、感測元件 Hall-bar 設計。

### (三) 真空電性量測

本實驗電性量測使用實驗室自製腔體系統，圖 10。真空腔體背壓為  $1 \times 10^{-3}$  torr，電磁鐵極限磁場大小為 4000Oe，氣體經由分流管，可經過質量控制器或是直接通入腔體，分別對應不同氣壓做調整。電訊號施加與量測使用 keithley 2400 經由 feedthrough 進入腔體，腔體內使用通用型 3.5 mm AUX 4 極轉接頭連接快拆型試片載台，在其焊上導線以量測有圖型之試片的電訊號，之後放入腔體磁鐵中央。導線連接前後端為施加電流，電流大小為 5mA。量測系統由自製之 Labview 軟體操作介面控制，可設定施加試片電流與電磁鐵磁場大小、等待時間與量測間距。

對於試片與導線連接的細節，試片放置於載台上後，導線經由銀膠 (TED PELLA, Leitsilber 200 Silver Paint) 連接於試片上，垂直立於磁鐵之間使磁場垂直於膜面。導線連接垂直電流方向以量測霍爾電阻 ( $R_{Hall}$ ,  $R_{xy}$ )；連接平行電流方向則量測電阻率 ( $R_{xx}$ )。如此即可在腔體內通入氣體，同時能夠量測  $R_{xy}$  與  $R_{xx}$  對氣體濃度的變化。實際感測元件接線如圖 11 所示。

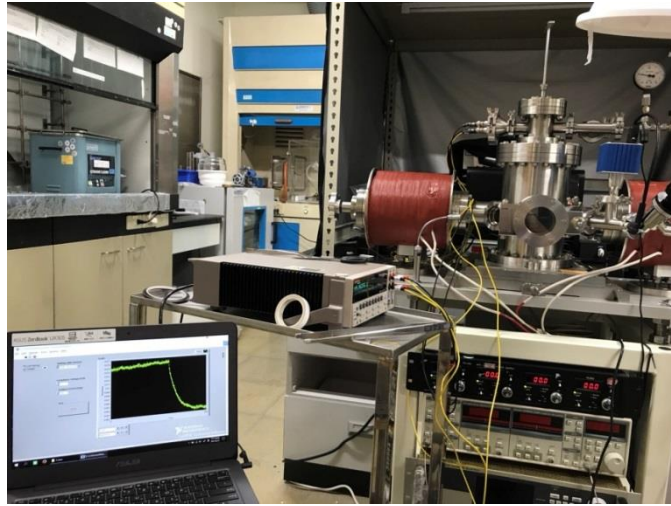


圖 10、真空電性量測設備。

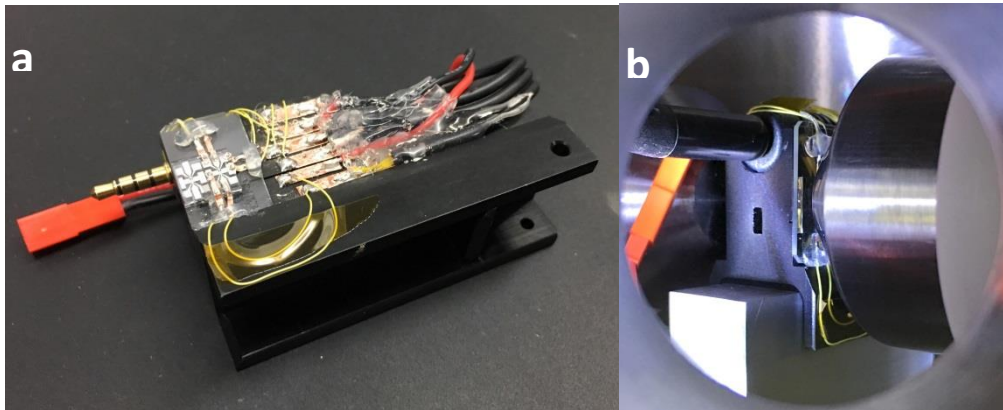


圖 11、(a)氣體感測元件實際接線，(b)腔體內實際量測圖。

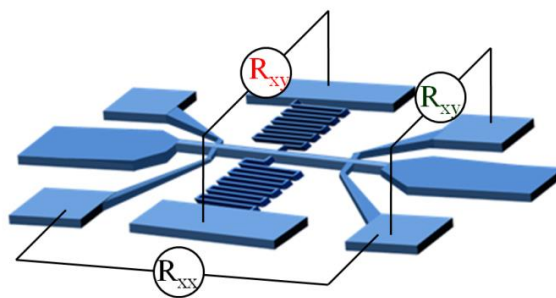


圖 12、氣體感測元件接線示意圖。



#### (四) 磁性量測

##### 1. 震動樣品磁力計 (Vibrating sample magnetometer, VSM)

我們由 VSM 獲得試片室溫之水平、垂直磁性質 (圖 13)。其原理為放置試片於一磁場中，試片周圍擁有感應線圈，並使試片做 Z 方向之正弦波運動。試片受磁場磁化而運動使磁力線變化，感應線圈因此產生感應電壓，且此電壓與材料磁矩 (Magnetic moment) 成正比。因此施加隨時間變化之不同磁場，即可獲得材料之遲滯曲線。

##### 2. 磁光柯爾效應儀 (Magneto-Optical Kerr Effect, MOKE)

將線偏振光 (由左旋圓偏振光和右旋圓偏振光所組成) 入射於磁性材料反射後，由於左旋圓偏振光與右旋圓偏振光在樣品中傳播速率不同而產生相位差，再加上左旋圓偏振光與右旋圓偏振光的吸收程度不同而造成振幅不相同，經過樣品反射後，轉為橢圓偏振光的現象；我們利用磁光柯爾效應量測合金薄膜樣品磁特性的變化，當折射率、入射角、入射光波等影響磁光訊號的因素皆相同時，所測量的柯爾訊號 (Kerr intensity)，可正比於材料的磁化強度 (圖 14)。



圖 13、震動樣品磁力計。

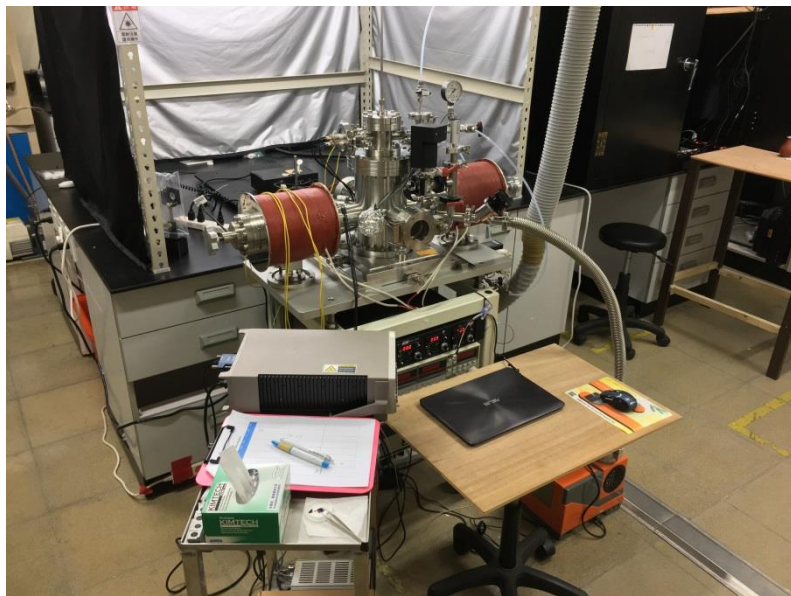


圖 14、磁光柯爾效應儀。

### (五) 元件模組化設計

我們利用 Arduino 開發平台驗證氣體感測器元件的模組化可行性，元件訊號經由異常霍爾效應產生並以電壓輸出類比訊號，訊號經由一級放大器(AD8495)放大後以 24 位元之類比數位轉換器(LTC2400)轉換為數位訊號並以串行外設埠 (Serial Peripheral Interface Bus, SPI) 將訊號傳送至 Arduino Uno Rev3 進行運算處理，處理後訊號以 I<sup>2</sup>C 協定即時傳送並顯示於外接 0.96 吋 OLED 螢幕，或搭配 WiFi 模組 (ESP8266)與智慧型設備連線傳送監控資料。

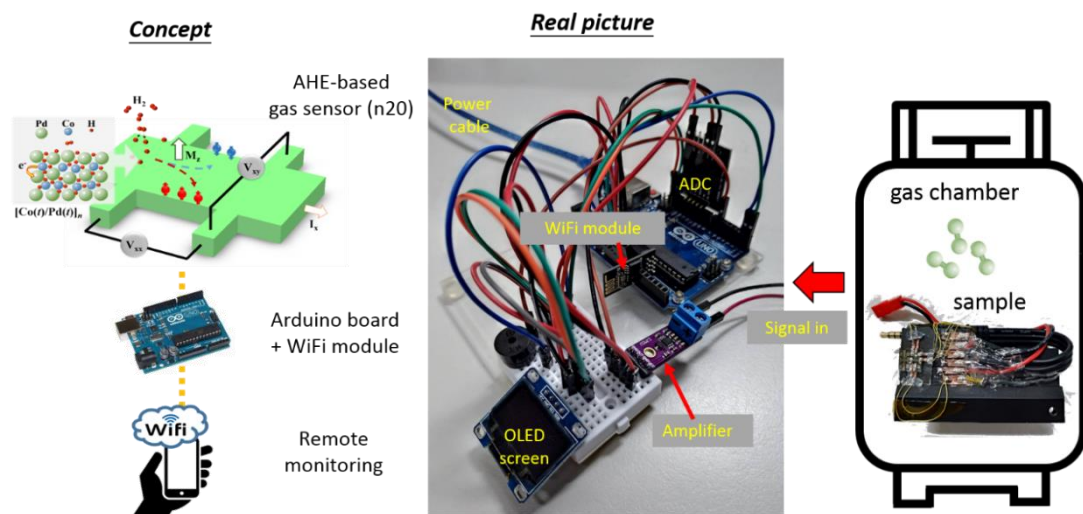


圖 15、磁阻式氣體感測器元件模組化概念以及與 Arduino 單晶片結合之驗證平台。

## 參、 主要發現與結論

本研究製備了可用於氫檢測的磁性多層膜結構 $[\text{Co}(t)/\text{Pd}(t)]_n$  ( $t = 1, 2$  nm,  $n = 10, 20$ )，並利用異常霍爾效應 (AHE) 檢視樣品的氣體感測能力。選擇 Co/Pd 是因為最近的研究表明，這種材料組合或類似材料在暴露於  $\text{H}_2$  時具有顯著的性質變化。通過改變 Co/Pd 界面向異性，我們能夠改變 AHE 信號，從而微調設備的  $\text{H}_2$  檢測靈敏度。同時，我們也利用表面局部結構 (Local structure) 的調變，開發出具有  $\text{H}_2/\text{CO}$  雙氣體感測能力的磁性氣體感測器。相關研究中<sup>12</sup>，我們使用臨場磁光克爾顯微鏡 (MOKE) 和同步輻射 X 光吸收光譜 (XAS) 分析  $\text{H}_2$  誘導磁性的基本機制。並利用一個 Arduino 原型平台來驗證氣體感測器的模組化 (Modularization) 可行性。

以氫氣檢測為例，圖 15 顯示了(a) n(10)、(b) n(20)在平行膜面(in-plane, IP) 與垂直膜面 (out-of-plane, OP) 的磁滯曲線。 $[\text{Co}(t)/\text{Pd}(t)]_n$  多層膜的堆疊順序則顯示於插圖中。由於 Co(Pd)厚度的變化，在樣品 n(10)和 n(20) 分別展現出平行膜面與垂直膜面的磁異向性。

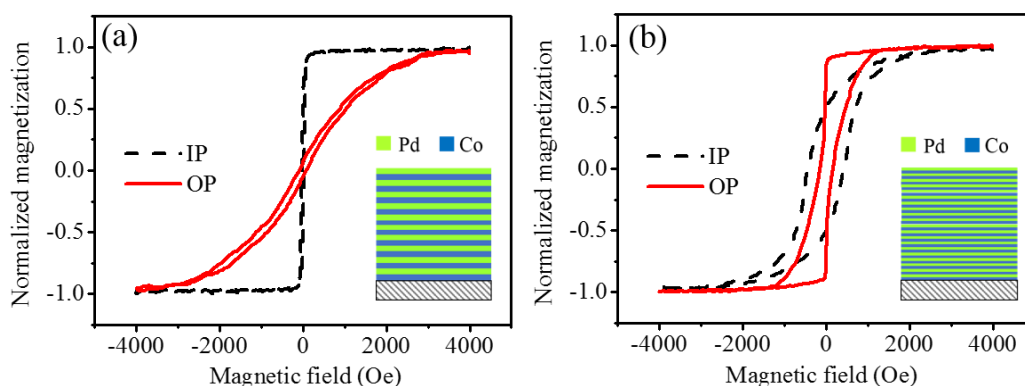


圖 16、水平磁場(IP)和垂直磁場(OP)方向的(a)n(10)和(b)n(20)的磁滯迴線。右下插圖顯示相應的[Co / Pd] n 多層結構。

圖 16 為本團隊所設計之霍爾感測元件圖樣 (Pattern) 與量測結果，顯示在曝露氫氣後，兩種樣品的  $R_{xx}$  和  $R_{xy}$  均發生變化，這表明電阻的變化( $\Delta R$ )可以當作此種多層膜元件的信號輸出。因為其與磁場存在關聯性，我們認為  $\Delta R_{xy}$  比起  $\Delta R_{xx}$  提供了更有潛力的信號。同時，我們注意到 n(20)樣品在  $R_{xy}$  對磁場的作圖中，具有明顯的磁滯曲線。這是由於 n(20)的垂直磁矩異向性 (PMA) 對 AHE 造成的貢獻，即較強的 PMA 將提升霍爾電阻率中 AHE 貢獻項的  $M_z$ 。並且由於強的電磁耦合作用於垂直方向導致  $R_{xy}$  表現出與磁性材料相似的磁滯曲線。此外，n(20)樣品的磁滯曲線在零磁場下亦保有較大的殘留磁化量( $M_r$ )，表示此樣品可在沒有外加磁場條件下作用。

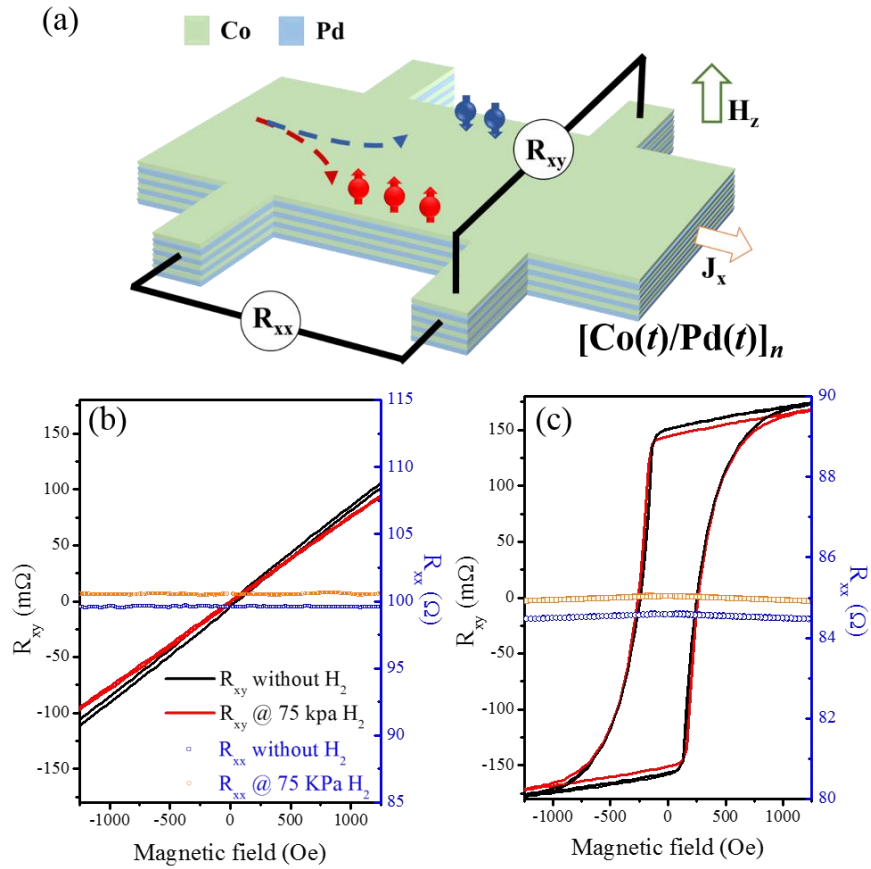


圖 17、(a)量測霍爾效應的[Co/Pd] $n$  霍爾元件示意圖[尺寸:  $L_{xx}$  (橫向) $=3240\mu\text{m}$ ;  $L_{xy}$  (垂直) $=20\mu\text{m}$ ]，在使電流沿著橫向流過並施加一垂直膜面磁場後量測其  $R_{xx}$  (橫向)  $R_{xy}$  (垂直)。(b)  $n(10)$ 、(c)  $n(20)$ 在 75KPa 氫氣壓力下反應的  $R_{xx}$  (單位於右側 Y 軸)與  $R_{xy}$  (單位於左側 Y 軸)。

圖 17 (a)和(b)分別為 n(10)和 n(20)樣品在不同氫氣濃度( $0.7 \times 10^5$ 、 $2.1 \times 10^5$ 、 $4.7 \times 10^5$ 、 $7.3 \times 10^5$  ppm)與變化磁場下(0、400 以及 2500 Oe)的  $\Delta R_{xy}$  對時間之作圖，此數據展現出由氫氣引導的  $\Delta R_{xy}$  是具有重現性且反應快速的。在 n(10)樣品中，若無外加磁場  $\Delta R_{xy}$  將較小，但也隨著外加場強的增加而提升，此一現象可以理解為外加場在垂直膜面方向所貢獻的磁矩(即  $M_z$ )增加所導致。然而在 n(10)樣品中，只有在高磁場的情況下(2500 Oe)， $\Delta R_{xy}$  才對氫氣壓力的變化有較明顯的反應；相反的在 n(20)中儘管移除了外加磁場， $\Delta R_{xy}$  依舊對氫氣壓力的變化敏感，這是因為 n(20)的本質  $M_z$ (即其 PMA 特性)在沒有外加場的狀況下增強了 AHE 效應，且此種物理現象將直接由  $\Delta R_{xy}$  反應得知。圖 17 (c)表示外加場(H)在 0 和 2500 Oe 時  $\Delta R_{xy}$  與氫氣壓力的關係。在此研究中偵測最低的氫氣濃度約為 100 ppm。n(10)樣品在  $H = 2500$  Oe 時線性  $\Delta R_{xy}$  的反應能力高達氫氣濃度約等於  $7 \times 10^2$  ppm，而在移除外加場後對氫氣壓力變得不敏感。而 n(20)樣品能在無外加場的狀況下檢測出同樣的濃度範圍，這說明了 n(20)比起 n(10)更適合作為感測器。此外考慮到我們氣體感測系統的體積(約為 5 公升)，而基於理想氣體方程，氫氣的檢測範圍估計為  $0 \sim 10^5$  ppm。

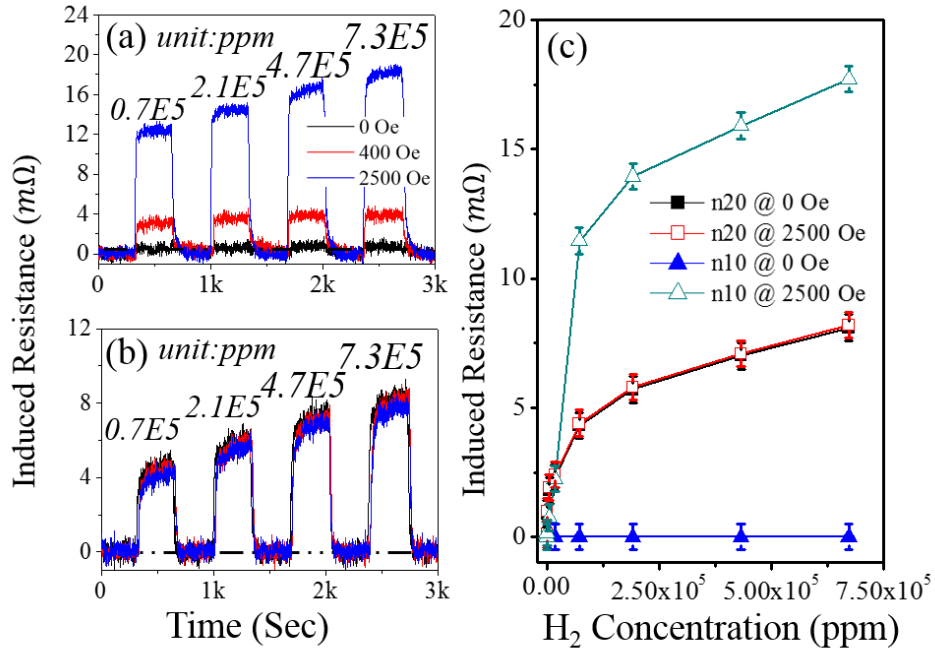


圖 18、(a)和(b)分別為 n(10)和 n(20)樣品在不同氫氣濃度(0.7x10<sup>5</sup>、2.1x10<sup>5</sup>、4.7x10<sup>5</sup>、7.3x10<sup>5</sup> ppm)與變化磁場下(0、400 以及 2500 Oe)的  $\Delta R_{xy}$  對時間之作圖；(c)表示外加場(H)在 0 和 2500 Oe 時  $\Delta R_{xy}$  與氫氣壓力的關係。

為了使感測器具有不同的氣體感測能力，我們採用 n(20)作為基底進行表面改質。圖 18 (a) (b)和(c) (d)分別為 n(20)樣品，在表面改質前後，與不同氣體反應時的  $R_{xy}$  作圖。此數據清楚顯示改質前的 n(20)只對氫氣有反應，在一氧化碳下沒有任何變化。作為對比，改質後的 n(20)不僅對氫氣有反應，也會因為一氧化碳的吸附而產生變化。由於一氧化碳的吸附作用僅會發生在薄膜表面，顯示此多層膜的材料結構，可藉由材料表面吸附形為影響其本身的磁交換耦合特性。也說明藉由材料表面的處理，可以改變感測器的氣體選擇性。表示此感測器的反應不侷限於單一氣體偵測，也可藉由薄膜表面處理，能持續發展出其他氣體感測之應用，提升感測器的產品應用性。



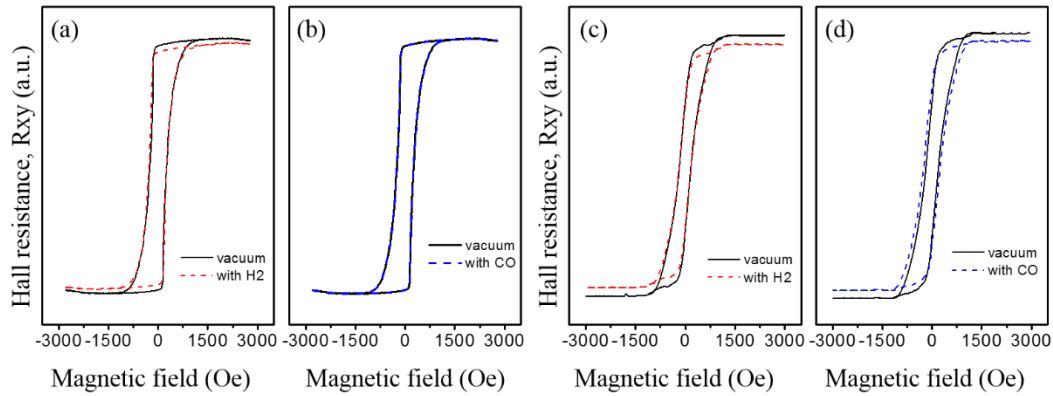


圖 18、以 n(20) 樣品為基礎，表面改質前(a) (b)與表面改質後(c) (d)，分別對於 H<sub>2</sub>/CO 氣體的各別反應。

圖 19 (a)和(b)分別為 n(20) 樣品表面改質前和 n(20)改質後，在不同氫氣/一氧化碳濃度的  $\Delta R_{xy}$  對時間之作圖。圖(a)再次顯示出 n(20)對氫氣反應的單一性與氣體濃度相依性。而圖(b)顯示表面處理後，樣品具有雙氣體感測之能力。此外，改質後的樣品對於低濃度的氣體偵測也較為靈敏，適合作為高危險性(低劑量)的環境監測應用。圖(c)(d)顯示兩種樣品對應不同的氣體感測範圍。n(20)的感測能力廣，範圍涵蓋 0~10<sup>5</sup> ppm。而 n(20)改質後的感測能力雖然在 800 ppm 後便開始趨於飽和，但是能提供較佳的濃度解析能力(resolution)。恰好符合氫能源產業，檢測高濃度 H<sub>2</sub> 和低濃度 CO 感測器的需求。

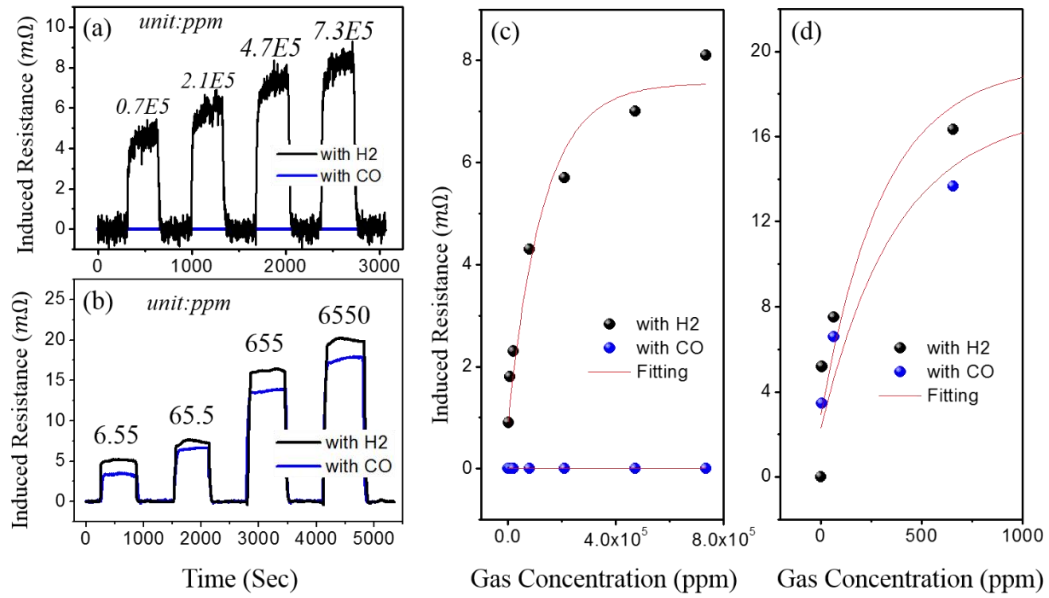


圖 19、(a)和(b)分別為 n(20) 樣品表面改質前和 n(20)改質後，在不同氫氣/一氧化碳濃度的  $\Delta R_{xy}$  對時間之作圖。

#### 肆、 結論與成果評估

本委託合作計畫受核研所電漿鍍膜實驗室之託。研究具微結構環境能源感測器製備應用於環境光採集器與環境氣體(一氧化碳及氫氣)感測器薄膜模組化。整合獵能器儲能模組自組供電開發，提供未來智慧城市所需多功能感測器整合開發。以 Arduino 開發平台作為驗證氣體感測器模組化可行性的測試結果顯示於圖 20，顯示感測元件能實際應用於監測系統的開發，有機會與半導體製程結合開發嵌入式系統裝置，廣泛布局建構智能監測網路。(實際拍攝影片：<https://youtu.be/BrHkqgPTYH8>)

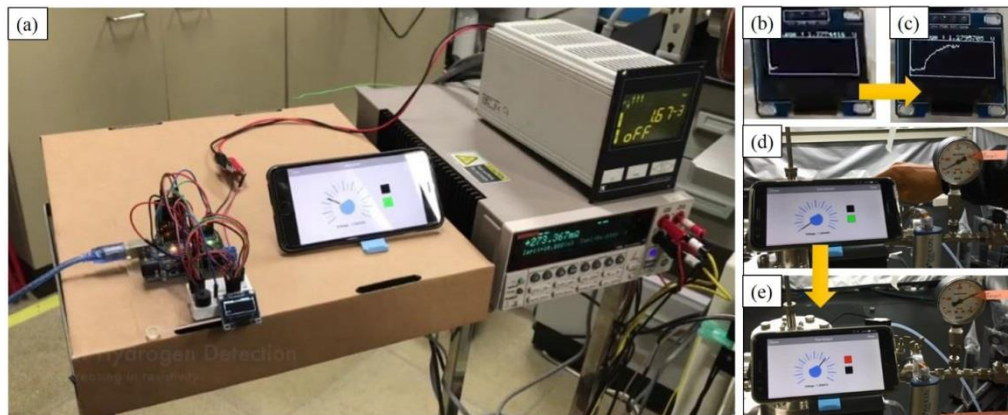


圖 20、磁阻式氣體感測器實際檢測結果(a)模組化感測平台與手機遠端監控。(b)、(c)為通氣前後 OLED 螢幕的即時數值變化結果。(d)、(e)為通氣前後手機螢幕的遠端監控結果。



圖 21、開發出微結構環境採集器具有高附加應用價值之可行性智能監測網路示意圖。

#### 伍、 參考文獻

1. C. J. Winter, *Int. J. Hydrogen Energy* 34, S1 (2009).
2. D. Cecere, E. Giacomazzi, and A. Ingenito, *Int. J. Hydrogen Energy* 39, 10731 (2014).
3. D. Ipsakis, P. Kechagiopoulos, C. Martavaltzi, S. Voutetakis, P. Seferlis, P. Daoutidis, and F. Stergiopoulos, *Comput. Aided Chem. Eng.* 24, 913 (2007).
4. F. Marino, C. Descorme, and D. Duprez, *Appl. Catal. B: Environ.* 54, 59 (2004).
5. D. Y. Chung, H. Kim, Y. H. Chung, M. J. Lee, S. J. Yoo, A. D. Bokare, W. Choi, and Y. E. Sung, *Sci. Rep.* 4, 7450 (2015).
6. J. Zhang, Y. Yuan, Y. Wang, F. Sun, G. Liang, Z. Jiang, S.-H. Yu, Microwave-assisted synthesis of photoluminescent glutathione-capped Au/Ag nanoclusters: A unique sensor-on-a-nanoparticle for metal ions, anions, and small molecules, *Nano Research*, 8 (2015)2329-2339.