

國立交通大學

應用化學研究所

碩士論文

水溶性碲化鎘量子點之製備與其在太陽能電池之應用

Synthesis and Characterizations of Water-Soluble CdTe  
Quantum Dots and Their Application in Solar Cells

研究生：王慧茹

指導教授：陳登銘 博士

中華民國九十七年九月八日

水溶性碲化鎘量子點之製備與其在太陽能電池之應用

Synthesis and Characterizations of Water-Soluble CdTe  
Quantum Dots and Their Application in Solar Cells

研究生：王慧茹

Student : Huei-Ru Wang

指導教授：陳登銘 博士

Advisor : Dr. Teng-Ming Chen

國立交通大學

應用化學研究所

碩士論文

A Thesis

Submitted to Department of Applied Chemistry

College of Science

National Chiao Tung University

In Partial Fulfillment of the Requirements

For the Degree of Master of Science

In

Applied Chemistry

August 2008

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年九月八日

# 水溶性碲化鎘量子點之製備與其在太陽能電池之應用

研究生：王慧茹

指導教授：陳登銘 博士

國立交通大學應用化學研究所

## 摘 要

在化石燃料之過度使用下，地球大氣層二氧化碳濃度逐年增加，造成嚴重的「溫室效應」，促使地球總體溫度異常上升。近年來由於環保意識抬頭，人們警覺這問題的嚴重性，故積極地研發潔淨再生能源以取代傳統的化石燃料發電，減輕傳統發電方式所產生的污染。其中，太陽能可說是取之不盡、用之不竭，如果能有效的運用，將可降低環境負擔及紓解能源需求。

本研究探討水溶性 CdTe 量子點之製備與其在太陽能電池上之應用，水溶性量子點製備，係使用三種不同含鎘前驅物，利用 3-巰基丙酸做為包覆劑。在固定的 Cd/Te 莫耳數比、相同的酸鹼值、相同反應溫度下，控制反應時間的長短，以合成粒徑不同的量子點，並藉由紫外/可見光光譜與螢光光譜對所合成量子點進行分析與發光特性鑑定，可估算粒徑大小與量子效率；再利用 X 光繞射及穿透式電子顯微鏡測定量子點之晶相及晶粒大小，實驗結果顯示綠光至紅光水溶性 CdTe 量子點粒徑大小為 2~4 nm。

另一方面，為了降地成本提高太陽能電池光電轉換效率，本研究將所

合成 CdTe 量子點與漿料混合，並利用網印技術均勻地塗佈在矽晶片上，再進行太陽電池模組效率量測，其主要原理係以 CdTe 量子點為吸光層，將短波長太陽光轉換成長波長的可見光，以提升光電轉換效率。我們亦探討摻雜[6,6]苯基 C61 丁酸甲酯( PCBM )改善載子傳輸，搭配不同的混合濃度與粒徑大小量子點對太陽能電池轉換效率的影響。



# **Synthesis and Characterizations of Water-Soluble CdTe Quantum Dots and Their Application in Solar Cells**

Student : Huei-Ru Wang

Advisor : Dr. Teng-Ming Chen

Institute of Applied Chemistry  
National Chiao Tung University

## **Abstract**

Global warming has been recognized as a consequence due to the tremendous increase in CO<sub>2</sub> concentration in the earth atmosphere, which is caused by overconsumption of fossil fuels. Recently, the researches on renewable green energy to replace traditional fossil fuels have been actively pursued to reduce environmental pollution and “green house effect”. Among all energy resources available, solar energy is undoubtedly one of the most sustainable and clean, which can effectively reduce the environmental loading and ease the energy crisis.

This research is attempted to investigate the preparation of water-soluble CdTe QDs and their application in photovoltaic devices. The CdTe QDs capped with 3-mercaptopropionic acid (MPA) were synthesized from three different precursors containing Cd<sup>2+</sup>. With fixed Cd/Te molar ratio, pH value and reaction temperature, the CdTe QDs with a variety of sizes or emission wavelengths can be synthesized by controlling the reaction duration. The as-synthesized MPA-capped CdTe QDs were found to crystallize in both cubic and hexagonal structure by using X-ray diffraction and the size of nanocrystal sizes was determined to be 2-4 nm (corresponding to green to red emission) based on

TEM microscopy. Furthermore, the determination of quantum yield (QY) of MPA-capped CdTe QDs have been carried out and found to be 37-65% based on the UV-Vis and photoluminescence (PL) spectral data.

On the other hand, to cost down and to improve the conversion efficiency of photovoltaic (PV) devices, a mixture of CdTe QDs and sizing was prepared and daubed on the polycrystalline silicon wafer evenly by using screen-printing technique and the efficiency of photovoltaic devices was then measured with a solar simulator. By using CdTe QDs as the light-absorbing material, the short-wavelength UV can be converted into visible light and reused by the photovoltaic devices. We have also investigate the effect of adding [6,6] phenyl C<sub>61</sub>butyric acid methyl ether (PCBM) as an electron transport material in various contents with CdTe QDs on the improvement of solar conversion efficiency of the PV devices.



## 誌 謝

兩年的時間說長不長，說短亦不短，如今能夠順利的完成論文，要感謝許多人在學生碩士班研究生涯中給予許多的幫助。首先，誠摯地感謝指導教授陳登銘博士給予學生相當足夠的空間進行研究，耐心的給予指導與鼓勵，啟發學生在研究之熱誠，培養學生獨立思考之能力。

學生能順利獲得學位，著實感謝口試委員們在百忙之中抽空參與學生學位口試，給予學生指導與建議，感謝裘性天老師仔細聆聽學生論文報告，耐心的導引學生思考，給予研究方向上精闢之見解；感謝廖奕翰老師細心閱讀學生論文，給予學生很多關於撰寫論文之建議，老師的指導與建議學生會謹記在心，老師所立下的模範亦是學生未來學習之榜樣。

在研究上，感謝陳登銘老師實驗室所有同學們的幫忙，感謝弘偉學長奠定我合成方面的基礎；感謝靜萍學姊給予我在研究上的建議，仔細聆聽我的疑問解決我的問題，有你的加油打氣與建議，讓我安心多了；感謝德茹學姊教我繪圖與排版，有你時常找我看動畫，實驗等待的過程再也不覺得煩悶；感謝彥吉學長在太陽能電池研究上的協助，麻煩你跑公司送樣還得不時的被我追著問問題，真是辛苦你了；感謝正玄學長提供了我很多合成上的方法；感謝德文學長時常給我加油打氣；感謝阿豪學長教我比對 XRD 與轉檔，在奮力做實驗與指導學弟妹的同時，別忘了要吃飯耶，身為實驗室的水電工，儀器維修與環境整潔就靠你了；感謝紫萍、雅婷、怡君與美

雯，雖然我們研究領域不同，但你們的關心與陪伴，讓我覺得不孤獨，希望你們不論上班或實習都能有很好的成就；感謝阿婉時常在晚上陪我做實驗，還得辛苦的維修高溫爐，要過的開心不要太操勞，氮化物螢光粉研究要加油唷！感謝阿 Mo 總是給我欺負，讓我的惡魔角能出來透透氣，你零零落落的台語真的帶給我很多的歡樂，微波轉型白光要加油唷！感謝子蘊貼心為大家張羅吃吃喝喝行程，有你這樣稱職的秘書在實驗室，很幸福唷，實驗也要加油！感謝小拉老是和我鬥嘴，驚人的食量與天兵的趣事，讓我大開眼界，跑同輻時記得也要多多休息唷！量子剪裁研究一樣要加油唷！感謝小 p 幫我濃縮，p 式無厘頭笑話挺冷的，逗你也挺有趣，華映白光計畫加油咧；感謝阿啾這麼對我的調調，沒想到與你哈啦開講或是打打鬧鬧能這樣地開心，還是個超嗨的運動咖，真的顛覆了我對你的第一印象，呵呵~有種相見恨晚的感覺，奈米螢光粉研究加油哩！感謝新來的學弟妹雅容、秀佩、筠琪、思琦與毓傑，你們的活力為實驗室帶來了很多笑聲，跟你們打球聊天讓我覺得自己年輕許多^^，研究正要開始，彼此加油互相幫忙吧！

此外，感謝我可愛的室友欣穎，時常給我加油打氣，貼心地提醒我要好好照顧身體；感謝同學兼室友的敏慈時常聽我訴苦，給予我許多建議；感謝阿昆與云琦在實驗上的協助；感謝洪文彬大方出借水熱罐；感謝吳弘麒時常幫我測 SEM，感謝你們陪我度過這些日子，因為你們我的生活更多采多姿。

最後，感謝父母與家人的默默支持，陪我度過研究生涯中的喜怒哀樂，  
給予我精神上的支持與關懷鼓勵，讓我得以順利的完成碩士學位，願將這  
一切的榮耀獻給我深愛的家人。



# 目錄

中文摘要.....	I
Abstract.....	III
誌謝.....	V
目錄.....	VIII
表目錄.....	XI
圖目錄.....	XII
第一章 緒論.....	1
1-1 奈米材料簡介.....	1
1-2 奈米材料特性.....	2
1-3 奈米材料之製程技術及原理.....	8
1-3-1 物理製備方法.....	10
1-3-2 化學製備方法.....	10
1-4 半導體奈米材料之應用與發展.....	12
1-5 太陽能電池之定義與原理.....	13
1-6 太陽能電池之種類.....	15
第二章 文獻回顧與研究動機.....	18
2-1 II-VI 族量子點之製備方式.....	18
2-2 量子點之表面修飾.....	19

2-2-1 無機表面修飾 .....	19
2-2-2 有機表面修飾 .....	21
2-3 水溶性 CdTe 量子點之製備與應用 .....	21
2-4 太陽能電池的技術現狀及發展史 .....	23
2-5 研究動機.....	25
第三章 研究方法.....	28
3-1 實驗藥品.....	28
3-2 儀器設備與原理.....	30
3-3 實驗步驟與流程圖.....	34
3-3-1 前驅物 $H_2Te$ 與 CdTe 量子點之合成 .....	34
3-3-2 前驅物 NaHTe 溶液與 CdTe 量子點之合成 .....	36
3-3-3 以不同含鎘前驅物合成 CdTe 量子點之製程.....	38
3-3-4 量產不同粒徑大小的 CdTe 量子點應用在太陽能電池 .....	40
第四章 結果與討論.....	42
4-1 水溶性 CdTe 量子點光學特性之研究.....	42
4-2 以不同含鎘前驅物製備 CdTe 量子點之研究.....	47
4-3 CdTe 量子點在太陽能電池應用之研究.....	51
4-3-1 四種粒徑大小 CdTe 量子點之光學特性與結構鑑定 .....	51
4-3-2 CdTe 量子點在太陽能電池應用之研究.....	59

4-3-2-1 CdTe 量子點摻雜 PCBM 對矽太陽能電池效率之影響.....	62
4-3-2-2 量子點濃度對電池效率之影響.....	66
4-3-2-3 量子點粒徑大小對電池效率之影響.....	70
第五章 結論.....	72
第六章 參考文獻.....	74



## 表目錄

表 1 立方體粒子的大小與表面原子比率之關係.....	3
表 2 銅粒子粒徑與表面能量比率之關係.....	3
表 3 金的熔點與粒子尺寸之關係.....	4
表 4 金屬奈米粒子的熔點及燒結溫度.....	4
表 5 矽奈米晶之能隙變化.....	7
表 6 奈米材料的應用領域.....	13
表 7 各種材料的太陽能電池轉換效率.....	15
表 8 光電半導體材料之能隙值與結晶學參數之比較.....	20
表 9 不同合成法與條件所製備 CdTe 量子點吸收峰、粒徑大小、能隙與介電係數之比較.....	44
表 10 四種 CdTe 量子點的能隙、吸收峰、粒徑與介電係數之比較.....	53
表 11 四種 CdTe 發光量子點發光波長、半高寬與量子效率之比較.....	54

## 圖目錄

圖 1 (a)半導體之能量與能階密度關係圖與 (b)塊材與奈米粒子能隙變化之比較.....	6
圖 2 理想化的不同尺寸(a)塊材 (b)量子井 (c)量子線與 (d)量子點之能階狀態密度與能量關圖.....	8
圖 3 物理法及化學法製備奈米粒子示意圖.....	9
圖 4 太陽能電池結構示意圖.....	14
圖 5 (a)CdSe 核結構 (b)CdSe/ZnS 殼核結構之能隙示意圖.....	21
圖 6 在 1985 年發明的微溝槽 PESC 型太陽能電池.....	25
圖 7 調控反應時間,可控制 CdTe 量子點由綠光到紅光發光.....	26
圖 8 以碲化氫氣前驅物製備 CdTe 量子點流程圖.....	35
圖 9 以 NaHTe 溶液製備 CdTe 量子點流程圖.....	37
圖 10 以不同含鎘前驅物製備 CdTe 量子點流程圖.....	39
圖 11 摻 CdTe 量子點太陽能電池製作流程.....	41
圖 12 以 H <sub>2</sub> Te 合成 CdTe 量子點紫外/可見光吸收光譜：反應時間(a) 1 小時 (b) 6 小時 (c) 12 小時與 (d) 24 小時.....	43
圖 13 以 NaHTe 合成 CdTe 量子點紫外/可見光吸收光譜之比較：反應時間 (a) 1 小時 (b) 6 小時 (c) 12 小時與 (d) 24 小時.....	44
圖 14 以 H <sub>2</sub> Te 所合成 CdTe 量子點發光光譜之比較：反應時間(a) 1 小時 (b)	

6 小時 (c) 12 小時與 (d) 24 小時.....	45
圖 15 以 NaHTe 所合成 CdTe 量子點發光光譜之比較：反應時間(a) 1 小時 (b) 6 小時 (c) 12 小時與 (d) 24 小時.....	46
圖 16 三種含鎘前驅物所合成 CdTe 量子點紫外/可見光吸收光譜之比較...	48
圖 17 三種含鎘前驅物所合成 CdTe 量子點激發與螢光光譜之比較.....	48
圖 18 以 Cd(Ac) <sub>2</sub> 為前驅物，於不同反應時間所製得 CdTe 量子點吸收和發 光光譜.....	49
圖 19 以 Cd(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 為前驅物，於不同反應時間所合成 CdTe 量子點吸收和 發光光譜.....	50
圖 20 以 Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 為前驅物，於不同反應時間所合成 CdTe 量子點吸收和發 光光譜.....	50
圖 21 在高濃度下所合成粒徑不同 CdTe 量子點吸收與發光光譜之比較....	51
圖 22 綠、黃、橘與紅等四種 CdTe 量子點紫外/可見光吸收光譜之比較.....	52
圖 23 綠、黃、橘與紅光四種 CdTe 量子點激發與螢光光譜之比較，及在紫 外光輻照下螢光影像.....	53
圖 24 四種(a)綠光 (b)黃光 (c)橘光與 (d)紅光 CdTe 量子點之穿透式電子顯 微鏡影像.....	55
圖 25 綠、黃、橘與紅等四種 CdTe 量子點粉末在(a)日光燈與 (b)紫外光燈 下發光特性之比較.....	56

圖 26 四種顏色 CdTe 量子點粉末激發與螢光光譜之比較，上圖為其在紫外光照射下的螢光影像.....	57
圖 27 四種顏色 CdTe 量子點粉末和水溶液在(a)日光燈與 (b)紫外光燈下發光特性之比較.....	57
圖 28 四種顏色 CdTe 量子點粉末之 X 光繞射圖譜.....	58
圖 29 波長與地球表面太陽輻射通量曲線.....	59
圖 30 CdTe 太陽能電池基本結構.....	60
圖 31 本論文所製作 CdTe 量子點/太陽能電池結構示意圖.....	61
圖 32 不同 PCBM 含量的 CdTe 多晶矽太陽能電池於模擬太陽光譜下反射率之比較.....	63
圖 33 不同 PCBM 含量的 CdTe 量子點多晶矽太陽能電池之電流增益趨勢.....	64
圖 34 (a)無 PCBM 摻雜與 (b) PCBM 摻雜 CdTe 多晶矽太陽能電池在日光燈與紫外光燈照射下之影像，(c)兩者激發與螢光光譜之比較.....	65
圖 35 CdTe 多晶矽太陽電池之 SEM 影像：(a) top view 之影像 (b) top view 局部放大 (c)電池橫切面全貌 (d)與(e)橫切面表面局部放大.....	66
圖 36 綠光 CdTe 濃度對太陽能電池電流增益之趨勢.....	68
圖 37 (a)高濃度與(b)低濃度的綠光 CdTe 多晶矽太陽能電池在日光燈與紫外光燈照射下之影像，(c)兩者激發與螢光光譜之比較.....	69
圖 38 (a)高濃度與(b)低濃度的綠光 CdTe 多晶矽太陽能電池發光光譜之比	

較.....70

圖 39 CdTe 粒徑大小對太陽能電池電流增益之趨勢.....71



# 第一章 緒論

## 1-1 奈米材料之簡介

奈米粒子的尺寸介於 1-100 奈米之間，故當物質之粒徑小於數十奈米或幾奈米，其尺寸小於光的波長或激子(exciton)的平均自由路徑，特性將與該物質於塊材狀態下之表現特性不同。隨著粒徑之縮小，在如此小的尺度下，古典理論已不敷使用，因此量子效應(quantum effect)已成為不可忽視的因素，其所呈現的體積效應、表面效應、及內外交互作用力，使奈米粒子呈現迥異於巨觀尺度下的物理、化學、光電和生物特性。奈米材料與塊材(bulk material)之差異可發生於熔點、沸點、光化學性質、擴散能力、機械性質、導電性、比熱和磁性等物理性質的改變<sup>1</sup>。

以黃金為例，當它被製成金奈米粒子(nanoparticle)時，顏色不再是金黃色而呈紅色，此說明物質之光學性質因尺度的不同而改變；又如石墨因質地柔軟而被用來製作鉛筆筆芯，但同樣由碳元素構成、結構相似的碳奈米管，其機械強度竟遠高於不銹鋼，且具有良好的彈性，因此成為顯微探針及微電極的絕佳材料。

奈米結構除了尺寸小的特性之外，還擁有高表面/體積比、高密度堆積及高結構組合彈性的特徵，所謂的奈米科技便是運用我們對奈米系統的了解，將原子或分子設計組合成新的奈米結構，以其為基本的建築單元(building block)，加以製作和組裝成新的材料、元件或系統。因此，就製程

的觀念而言，奈米科技屬於「由下而上」(bottom up)，與半導體產業透過光罩、微影、蝕刻等「由上而下」(top down)的概念相當不同<sup>2-3</sup>。

## 1-2 奈米材料特性

當材料尺寸由塊材逐漸縮小而成奈米級粒子時，該材料的特性將呈現極大變化，其物理特性的改變分別如下：

### (1) 表面效應

物質內部的原子或分子受到來自周圍原子或分子各方向相等的作用力，保持平衡狀態。但物質表面的原子或分子，受到來自內部原子或分子的淨作用力，因而較內部原子或分子具有較高的能量，即為表面能量。

當材料縮小到奈米等級，原材料的性質發生改變，或是出現原本沒有的性質，此現象稱之為奈米效應。例如：當導電的銅粒子縮小到某一奈米尺度時就不再導電；原本惰性的金，在奈米尺度下可以當作優良催化劑等。

當粒徑縮小至奈米尺度時，暴露於表面原子數相對於粒子的總原子數比例急速增加，比起內部，粒子表面的原子或分子之配位數小，化學鍵處於不飽和狀態，表面能量高於內部，讓奈米粒子具有很高的活性，故奈米粒子之表面活性大於塊材<sup>4</sup>。若以高倍電子顯微鏡觀察金的奈米粒子，會發現表面原子彷彿進入一種沸騰狀態，粒子並沒有固定的形態或結構，性質非常不穩定。表 1 是粒徑尺寸遞減時，表面原子數比率隨之增加的情形；表 2 顯示隨著粒徑減小，其表面積與表面能量隨之增大之趨勢。

表 1 立方體粒子的大小與表面原子比率之關係<sup>4</sup>

一邊的原子數	原子數	表面原子數比率
100	1000000	5.88%
50	125000	11.5%
20	8000	27.0%
10	1000	48.8%

表 2 銅粒子粒徑與表面能量比率之關係

粒徑	一克原子中的 粒子數	一個粒子中的 原子數	表面積/cm <sup>2</sup>	表面能量/erg
5 nm	$5.69 \times 10^{19}$	$1.06 \times 10^4$	$8.54 \times 10^7$	$1.88 \times 10^{11}$
10 nm	$7.12 \times 10^{18}$	$8.46 \times 10^4$	$4.27 \times 10^7$	$9.4 \times 10^{10}$
100 nm	$7.12 \times 10^{19}$	$8.46 \times 10^7$	$4.27 \times 10^6$	$9.4 \times 10^9$
1 $\mu\text{m}$	$7.12 \times 10^{12}$	$8.46 \times 10^{10}$	$4.27 \times 10^4$	$9.4 \times 10^8$
100 $\mu\text{m}$	$7.12 \times 10^9$	$8.46 \times 10^{13}$	$4.27 \times 10^4$	$9.4 \times 10^7$
1000 $\mu\text{m}$	$7.12 \times 10^6$	$8.46 \times 10^{16}$	$4.27 \times 10^3$	$9.4 \times 10^6$

由於上述原因，使得在常態下呈現惰性的金，甚至可以用來當作催化劑使用，與原本的性質截然不同。當材料粒子變小，比表面積（表面積與體積之比定義為比表面積）相對地增加，而比表面積增加會引發物質光學、熱性質、吸附性質、催化與化學性質、熔點與燒結溫度、機械性質等的改變。表面效應影響催化與化學性質之原因在於奈米粒子具有高比率的表面原子，且其表面不完全鍵結比率甚高，表面不安定的原子可充分發揮吸附作用，易與外來原子吸附鍵結，因而加強或改變催化活性與選擇性。其中造成熔點和燒結溫度改變的原因在於奈米粒子的組成原子數比較少，表面

原子處於不安定狀態，使其表面晶格振幅較大，所以具有高的表面能。當固體具異方向性的結晶時，因固態原子不能自由移動，無法像液體以改變形狀來減少表面能，導致表面能因結晶型態不同而差異。因此由於凡得瓦力及大量表層原子強化粒子間的黏合性，結晶結構可能因此而改變。

此外，因為奈米粒子具高表面能，且有極大的表面積，造成晶粒界面擴散係數(grain boundary diffusivity)為塊材的數百倍，因此奈米粒子易於低溫下燒結，且隨粒徑變小，其晶格比熱、熔點與燒結溫度隨之下降，表 3 列出金的熔點隨尺寸變小而降低之趨勢。表 4 為金屬奈米粒子與塊材熔點與燒結溫度之比較。

表 3 金的熔點與粒子尺寸之關係

粒徑	塊材	20 nm	5 nm	4 nm	2 nm
熔點	1064 °C	990 °C	850 °C	750 °C	330 °C

表 4 金屬奈米粒子的熔點及燒結溫度<sup>4</sup>

性質	奈米粒子(粒徑)	金屬塊材
熔點	Au(3nm): 900K	1300K
	In(4nm): 370K	430K
燒結溫度	Ni(20nm): ~200°C	>700°C
	W(22nm): ~1100°C	>2000°C

## (2) 體積效應

當粒子體積很大時，可將之視為由無限多個原子組成，但粒子小至由

數千個原子組成時，其物性會隨之改變，此種由小體積所產生的變化稱為粒子體積效應<sup>5</sup>。粒子體積效應所導致之物性改變可發生於磁性、電學、光學、及化學等方面。其中光學性質之改變是由於奈米粒子之粒徑小於光波長時，光反射率會下降，成為光吸收體。粒徑愈小，其紫外可見光(UV-Vis)光譜中所對應之吸收峰將往短波長方向位移，而呈現藍位移(blue shift)現象。奈米粒子之粒徑遠小於光波長，且表面原子之不安定性與入射光產生複雜的交互作用，而產生螢光、磷光與拉曼散射等現象。

### (3) 量子尺寸效應

由於奈米粒子粒徑很小，每個晶粒內包含的原子數目有限，和擁有大量原子的塊材不同，其能階密度隨粒子尺寸大小不同而改變，即能階量子化。在 60 年代時，日本東京大學久保(Ryogo Kubo)教授提出著名的久保理論<sup>6</sup>，即能階的平均間距( $\delta$ )與顆粒中電子數(N)成反比例， $\delta = 4E_F/3N$ ，其中  $E_F$  為費米能，在塊狀金屬總電子濃度 N 很大，電子能譜可視為連續的，當金屬到達奈米尺寸時，N 值顯著減少，能階間隔  $\delta$  將隨之增大，因此費米能階(Fermi level，絕對零度時電子占據的最高能階)附近的電子能階，會由連續態變為不連續的獨立能階。且推論費米面附近電子能階間的距離，與金屬粒子直徑的三次方成反比。

對單一原子而言，電子填佔最高軌域與最低軌域之間的能量差即為原子能隙；塊材可視為包含無限個原子，也就是電子總數趨近無限大，所以

能量相近的能階將逐漸合併成一連續的能帶。但是在奈米粒子中，電子數有限，就會產生能階間距，能階呈現不連續狀態，且其能階密度將隨尺寸大小不同而改變，此即能階量子化。以混成軌域的觀點來看，當晶體原子數目減少到一定程度時，即粒徑小於激子波爾半徑(exciton Bohr radius)，電子數目將隨之減少而造成電子軌域能階之不連續，導致其能隙變大，如圖 1(a)與(b)所示<sup>7</sup>。由於粒子粒徑小、體積小，所具有原子少而產生的材料性質變化，我們稱作奈米粒子體積效應。這時能階將隨粒徑變化，造成能隙或能帶改變，此稱之為量子侷限效應(quantum size confinement effect)。貝爾實驗室的科學家曾經觀察到，隨著硒化鎘(CdSe)粒徑變小，能隙加寬，所發射螢光顏色由紅轉綠、再轉為藍的發光波長藍位移(blue shift)現象。另外，金屬粒子隨著粒徑減小，能階間隔增大，將由導體轉變為絕緣體，如表 5 所示<sup>8</sup>。

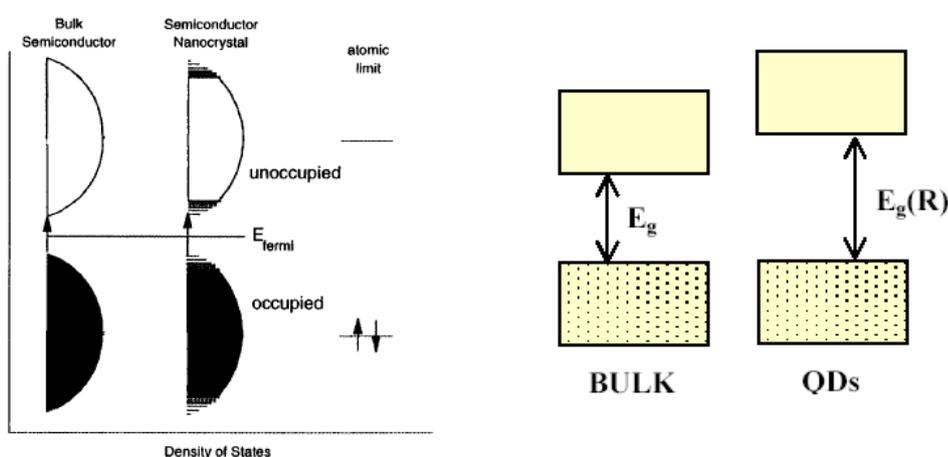


圖 1 (a)半導體之能量與能階密度關係圖與 (b)塊材與奈米粒子能隙變化之比較<sup>7</sup>

表 5 矽奈米晶之能隙變化<sup>8</sup>

粒徑/ nm	塊材	10	7	5	3
能隙/ eV	1.12	~1.20	~1.29	~1.62	~2.60

當奈米材料中能階間距大於熱能、光子能量、靜電能、磁能等之平均間距時，將出現一連串與塊材截然不同的特性，稱之為量子尺寸效應，導致奈米粒子之磁、光、電、聲、熱以及超電導性與塊材有明顯的不同。相同材料但奈米粒子的形狀不同，亦會使量子侷限的性質發生改變，其能量與能階狀態密度(density of state)會依晶體結構而呈現不同的函數關係，如圖 2 所示<sup>7</sup>。(1)三維結構為塊材(bulk materials)。(2)二維層狀結構為量子井(quantum well)，電子在一個空間維度受到限制，在其他兩個維度仍是自由電子。(3)一維線狀或棒狀之奈米粒子為量子線(quantum wires)，電子在兩個維度受到限制，呈現波的性質，在另一個維度仍是自由電子。(4)零維結構之奈米粒子為量子點(quantum dots)。以量子點而言，因電子受到三個維度之限制，故三個維度均呈現波的性質，就軌域能階而言，量子點的能隙與粒徑平方呈反比：

$$\Delta E \propto 1/a^2$$

$\Delta E$ ：能隙值   ；    $a$ ：粒徑大小

即粒徑愈小能隙愈大。

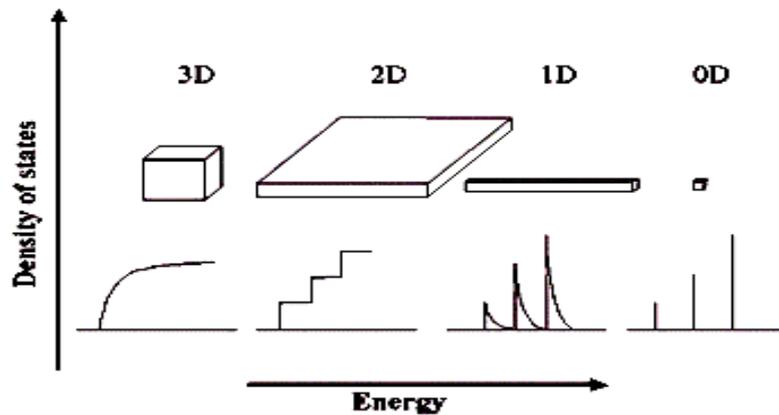


圖 2 理想化的不同尺寸(a)塊材 (b)量子井 (c)量子線與 (d)量子點之能階狀態密度與能量關係圖<sup>7</sup>

#### (4) 交互作用力

奈米粒子所呈現的內外交互作用力，因奈米粒子表面與內部距離極短，除粒子內外層原子相互影響外，粒子間之交互作用不僅發生於表面，更擴及到內部。雖然表面或界面的特有現象會大幅影響粒子的特性，但實際上對於奈米粒子之分析與檢測，乃針對整體奈米粉體，因此仍須注意粒子間相互作用對粒子特性所造成的影響<sup>9,10</sup>。

### 1-3 奈米材料之製程技術及原理

奈米材料的製造，開始於 1984 年德國格萊特(H. Gleiter)教授，利用金屬蒸氣沈積製造出奈米顆粒，再把奈米粒子以高壓壓製成緻密的奈米塊材或奈米薄膜。奈米材料依據材料型態可以分為奈米微粒、奈米纖維、奈米薄膜及奈米塊體四種，其中奈米塊材和奈米薄膜皆來自於奈米微粒，故微粒之製備方法相當重要，連帶著發展較快、技術也較為成熟。製備奈米材

料的方法相當多，大致可分為化學方法及物理方法兩類。圖 3 所示即為物理法及化學法製備奈米粒子之示意圖<sup>9</sup>。

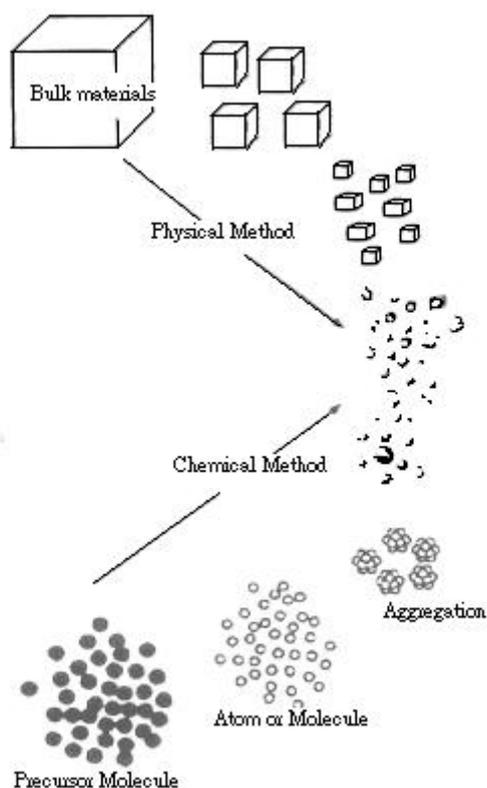


圖 3 物理法及化學法製備奈米粒子示意圖<sup>9</sup>

物理製程前後的化學組成沒有改變，類似以機械力將固體微細化；化學法是從離子、原子、分子，以核生成、成長兩過程作成粒子，此法可經由控制粒子之生成條件而控制粒徑分布與粒子型貌，亦可合成核殼等多層結構之粒子。

### 1-3-1 物理製備方法

#### (1) 機械研磨法

將材料粒子以機械研磨成奈米顆粒，此法具有操作簡單和成本低的優點，但容易有粒徑分布不均的問題，且並非所有奈米材料都能用機械研磨製得。

#### (2) 氣相冷凝法

用真空蒸發、加熱和高頻感應等方法使原料氣化或形成等離子體，然後驟冷將蒸氣凝結而析出固體。其特點為純度高、結晶組織好、粒徑可控，但技術設備要求高。

#### (3) 物理粉碎法

通過機械粉碎、電火花爆炸等方法均可得到奈米粒子。其特點為操作簡單、成本低，但產品純度低且顆粒分佈不均勻。

#### (4) 熱分解法

利用加熱到高溫的方式，將複合物分解以製備奈米複合材料，例如在真空狀態下，以  $300^{\circ}\text{C}$  的高溫熱分解複合物  $\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{H}_6 \cdot (\text{CoCCo}_4)_2$  可得到含有  $\text{Co}_2\text{C}$  奈米微粒的非晶體矽複合材料。

### 1-3-2 化學製備方法

#### (1) 化學氣相沈積法

在真空或惰性氣體環境中，把樣品蒸發後發生化學反應，再讓氣態粒子沈積，以得到奈米粒子，其特點為產品純度高且粒徑分佈窄。

## (2) 沈澱法

把沈澱劑加入金屬鹽溶液中反應後，將沈澱物熱處理得到奈米粒子。其特點為簡單易行，但純度低且顆粒半徑大，較適合製備氧化物。

## (3) 水熱合成法

在高溫高壓下的水溶液或蒸氣等流體中合成，再經分離和熱處理得奈米粒子。其原理在於溶劑因高溫高壓而達到臨界點時，可以提高對固體物質的溶解度，達到加速反應之效果。其特點為純度高、分散性好且粒徑易控制。如果不適合在水溶液中反應，這時可以改用其他有機溶劑當作介質，這就是所謂的溶劑熱合成法。

## (4) 溶膠凝膠法

金屬化合物經溶液、溶膠、凝膠而固化，再經低溫熱處理合成奈米粒子。其特點為反應物種多、產物顆粒均勻、過程易控制，且適用於氧化物和 II-VI 族化合物的製備。

## (5) 微乳液法

兩種互不相溶的溶劑在適當界面活性劑的作用下形成均勻分散的乳液，在微胞中離子進行化學反應，經成核、聚結、團聚、熱處理後得奈米粒子。其特點為粒子之單分散好，II-VI 族半導體奈米粒子多用此法製備。

## (6) 電化學法

藉由控制電流密度、反應時間、反應物種類<sup>1</sup>而控制粒徑。於相同操作條件下，電流密度較大者可得到較小之粒徑，主因是電流密度較大時，單位時間內於電極上生成之晶核數較多所致，而後粒子的粒徑則會隨著反應時間增長而增大。

### 1-4 半導體奈米材料之應用與發展

奈米材料的種類相當多，包含了金屬奈米材料、半導體奈米材料、結構奈米陶瓷、奈米高分子材料等工程奈米材料，因為各種不同的奈米材料都具備各自獨特的特性，故處於外加場(如電場、磁場等)作用力下，會呈現不同的特異性能，而有相當的廣泛的應用，可應用於高性能催化劑、超導材料、隱形材料、特殊塗料，亦可應用在生物體的生物螢光體(biophosphor)等生物奈米材料。奈米儲能及節能上的技術，如：燃料電池，可應用在環境與能源上；還有醫療及藥學上的應用，細微而分散的藥物，可以加速藥效之釋放並降低劑量...等。因奈米材料表現出不同於以往傳統塊材之物理特性，未來不論是傳統產業或是高科技產業，都極需奈米材料加以配合，故奈米技術的開發為所有先進國家科技發展的重點<sup>8</sup>。因為表 6 為奈米粒子在不同領域的主要應用<sup>11</sup>。

表 6 奈米材料的應用領域<sup>11,12</sup>

物理/化學特性	應用範圍
磁性特性	鐵、鈷、鎳磁體、磁性流體、微波吸收材料、垂直紀錄媒體、高密度磁紀錄體
光學特性	顏料、光敏玻璃、耐蝕玻璃、光纖電纜、透明導電膜、紅外線反射膜、螢光材料、電子照相(感光劑、顯像劑等)
電氣特性	電極、電阻體、導電塗料、介電質、超導厚膜電路、超薄基層板
機械特性	切割工具、機械元件、耐磨工具、引擎零件、聚合物填充材料、工程陶瓷
化學特性	觸媒、氣體感測器、吸著劑、微細孔濾材、醫藥、化妝品、農藥、塗料
其它	醫用(藥物載體、細胞染色、細胞分離、醫療診斷、消毒殺菌)、過濾器、能源材料(電池材料和儲氫材料)、環保用材(污水處理和廢物料處理)

### 1-5 太陽能電池之定義與原理<sup>13</sup>

太陽能電池是太陽能光伏 (Photovoltaic) 發電的基礎和核心，是一種利用光產生伏打效應把光能轉變為電能的裝置。以適當波長的光照射到某些物質上時，其吸收光能後兩端產生電動勢，稱為光生伏打效應。這種現象在液體及固體物質中都會發生，但是只有在固體中，尤其是在半導體中，會有較高的能量轉換效率。因此常常將太陽能電池稱為半導體太陽電池。這是一種物理電池，將光能轉換成電能可以分成三個主要過程：(1)吸收一定能量的光子後，產生電子-電洞對(稱為「光生載流子」)；(2)電性相反的光生載流子被半導體中 p-n 結所產生的靜電場分離開；(3)光生載流子被太陽電池的兩極所收集，並在外電路中產生電流，從而獲得電能。如圖 4 所

示<sup>14</sup>。

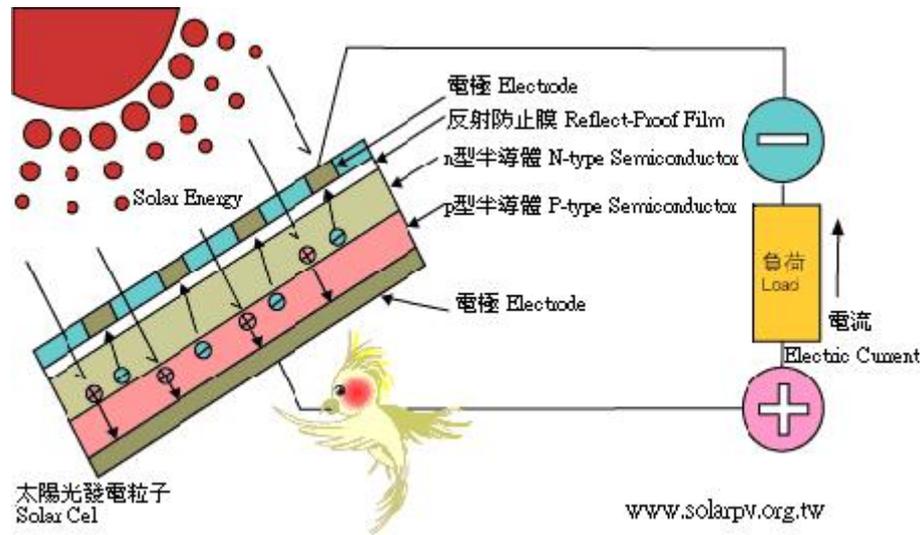


圖 4 太陽能電池結構示意圖<sup>14</sup>

太陽能電池的能量轉換效率，理論上不超過 30%。表 7 為各種材料的太陽能電池轉換效率<sup>13</sup>。其轉換效率主要與電池結構、材料性質、工作溼度、放射性粒子輻射情況和環境變化有關。太陽能電池光電轉換過程中的損失有兩種：一種是理論上不可避免的；另一種是通過提高元件製造技術可以消除的。理論上的損失，是由太陽光的光譜分布和作為元件材料的半導體的光電特性等所產生的。在元件製造引起的損失中，大致上可以歸納成以下幾點：

(1) 投射到電池表面的太陽光，一部分被反射掉，無法進入電池中，其補救辦法為在矽晶片表面增加抗反射模，以降低光反射的損失；此外亦可將矽晶基板表面進行結構粗糙化，使入射光至少經過兩次以上的表面反射。

- (2)天氣潮濕時，太陽光中短波長的光線被雲層中水蒸氣所吸收，同時被其他氣體散射掉；較長波長的光線(如：紅外光線)雖能到達電池表面，但是光線能量不足，不能產生或只能產生很少量的光生載流子。
- (3) 因光線激發所產生的光生載流子，有一部分在電池表面或內部自己復合而消失。
- (4) 由於太陽能電池的開路電壓小而造成電壓損失。
- (5) 太陽能電池的最大輸出功率與它的開路電壓( $V_{oc}$ )和短路電流( $I_{sc}$ )相乘積之比例不理想。

表 7 各種材料的太陽能電池轉換效率<sup>13</sup>

材料	理論效率/%	實際最大效率/%
矽	22	18
砷化鎵	26	≥6
碲化鎘	23	7
磷化鎘	19	1
硫化鎘	18	6~8

### 1-6 太陽能電池之種類<sup>13,14</sup>

太陽能電池的種類繁多，若依材料種類來區分，可分為單晶矽(single crystal silicon)、多晶矽(polycrystalline silicon)、非晶矽(amorphous silicon)、三五族(如：砷化鎵(GaAs)、磷化銦(InP))、二六族(如：碲化鎘(CdTe)、硒化銦銅(CuInSe<sub>2</sub>))等，目前全球所生產的太陽能電池有 90%以上是使用結晶

矽，只有大約 10%是使用薄膜技術。

### (1) 單晶矽太陽能電池

單晶矽是指矽的原子排列延續了一定的大小，其原子排列具有周期性且同方向性，此種單晶結構具有較少的晶格缺陷，用在太陽能電池的效率

高，在市場模組轉換效率可達 12~20%。

### (2) 多晶矽太陽能電池

多晶矽代表著其結構是由許多不同排列方向的單晶粒組成的，在晶粒與晶粒之間便會存在著原子排列不規則的界面，稱為晶界。由於晶界缺陷的影響，使得多晶矽的轉換效率比單晶矽來的小。然而多晶矽的優點則在於製造成本比單晶矽低，使其更廣泛的被應用在太陽能電池上，在市場模組的轉換效率可達 10~18%。

### (3) 非晶矽太陽能電池

原子排列是非常鬆散沒有且規則的，不像結晶矽具有一定的規則性，大部分的矽原子傾向跟其他 4 個矽原子鍵結，但無法維持長距離的規則性，因此含有大量的鍵結缺陷，例如：懸浮鍵。非晶矽通常具有類似玻璃的非平衡態結構，早期非晶矽一直被視為絕緣體，直到 1974 年才有學者發現非晶矽可用在 PV 元件上。非晶矽的優點在於其對可見光譜的吸光能力很強，約比結晶矽高 500 倍，所以只需要薄薄的一層即可有效地吸收光子能量；主要的缺點是材料光劣化現象嚴重，造成轉換效率大幅降低，經過多次改

善後壽命雖獲得提升，但也僅達 6~8%的轉換效率。

#### (4) 半導體化合物太陽能電池

1990 年之前，矽基材料製造與取得比較容易，太陽能電池的材料是以矽基的單晶矽、多晶矽與非晶矽為主，一般僅能達到約 13-16%的能量轉換效率，限制了在太空衛星上的應用。三五族或二六族化合物太陽能電池因為具有直接能隙及高光吸收係數，可藉由不同的薄膜生長技術沉積在基板上，因其最高可以達到 30%左右的轉換效率，特別適用在太空衛星的能源系統上。

#### (5) 染料敏化太陽能電池<sup>15-17</sup>

除了矽及半導體太陽能電池之外，利用多孔性  $\text{TiO}_2$  材料結合有機染料也能成功製作染料敏化太陽能電池，此種光電化學反應所製造的太陽能電池在最近也被廣泛的研究。傳統的半導體太陽能電池，光的吸收與電荷的傳送幾乎是同時進行，而染料敏化太陽能電池卻是分段式，在染料上激發電子的同時，並不會在價帶上產生電洞，因此染料敏化太陽能電池不會有永久性的化學變化。在染料敏化太陽能電池中，電解質扮演很重要的角色，在光電極與輔助電極之間提供電荷，而且藉由不同有機染料敏化劑，呈現不同且約為 10%左右轉換效率。染料敏化太陽能電池最大的優點就是低製造成本、製造技術簡單，缺點就是封裝過程中必須避免電解質滲漏或揮發。

## 第二章 文獻回顧與研究動機

### 2-1 II-VI 族量子點之製備方式

半導體奈米發光材料的光學性質可由四個參數來表示，亮度、放光顏色、顏色純度和放光的穩定性，所以合成奈米材料時，合成的安全性、粒子均勻度以及高螢光量子效率是重要之關鍵技術，因為量子侷限效應，量子點的能隙會隨著尺寸減小而增大，其顯示在螢光光譜中的發光從紅光位移到藍光，在1990年代初期，利用二甲基鎘(dimethylcadmium)，為鎘(cadmium)的前驅物，以三辛基磷氧(trioctylphosphine oxide, TOPO)為包覆試劑，製備單一尺寸分佈和高結晶性的CdX (X=S, Se, Te)奈米晶粒<sup>18-19</sup>，相關製程在過去10年發展迅速，奈米晶粒尺寸<sup>20,21</sup>、形狀<sup>22-24</sup>和尺寸/形狀的分佈已可精確控制。然而二甲基鎘在室溫下相當不穩定、毒性強且價格又貴，且升溫過程中若釋放太多的氣體會有爆炸的危險，故奈米CdSe之合成對實驗設備及儀器要求相當的嚴苛，近年來逐漸發展出以CdO<sup>23</sup>、CdCl<sub>2</sub><sup>25</sup>、CdCO<sub>3</sub>及Cd(Ac)<sub>2</sub>等試劑取代二甲基鎘來合成CdX。

2001年Peng等人<sup>22</sup>利用氧化鎘取代二甲基鎘作為前驅物，與十四碳基磷酸(tetradecylphosphonic acid)在高溫下兩者具有強錯合力，而產生無色錯合物 cadmium chalcogenides NPs來合成CdSe，此合成方法相當的簡單且有再現性。接著Peng<sup>26</sup>成功發展利用多種Cd前驅物與其對應之錯合試劑製備奈米粒子，如 Cd(Ac)<sub>2</sub>-SA(cadmium acetate-steric acid)、CdO-SA(cadmium

oxide-steric acid)、CdO-LA(cadmium oxide-lauric acid)與CdCO<sub>3</sub>-SA(cadmium carbonate-steric acid)等多種有機錯合性反應系統。

1996年Hines等人<sup>27</sup>利用一鍋反應成功在CdSe粒子表面修飾上 $6\pm 3\text{\AA}$ 之無機ZnS層，利用二甲基鎘和Se/TOP混合液做為前驅試劑，在高溫下反應，待CdSe成核後再進一步將溫度降低，注入ZnS反應，即可成功合成出CdSe/ZnS核殼奈米材料。2000年Spanhel等人<sup>25</sup>利用CdCl<sub>2</sub>取代二甲基鎘成功的合成出CdTe/CdS殼核型奈米材料。

## 2-2 量子點之表面修飾

奈米粒子有很高的表面積對體積的比率，此表示表面特性在奈米粒子的電子和光學性質上扮演了很重要的角色，這是因為量子點表面可提供發生非輻射波再結合的位置，假使利用其他包覆來取代原本表面的包覆，則會改變發光效率，可能抑制或增加缺陷的放光，所以為了提高發光效率，必須在奈米粒子表面包覆無機或有機材料以消除表面位置的中間能隙。

### 2-2-1 無機表面修飾(inorganic surface passivation)

核殼結構即為無機修飾(inorganic surface passivation)之實例，利用殼與核之材料的能隙差異，選擇能隙較高的材料作為殼，而能隙較低的材料作為核，使多數電子可以被侷限在能隙邊緣，降低電子因為穿遂或缺陷所造成的損失，來提升量子產率<sup>28</sup>，表 8 為各種光電半導體材料之能隙值。這種

殼核結構的表面改質方法發展相當多樣化，迄今已經被報導的殼核系統包括 CdS/Cd(OH)<sub>2</sub><sup>30</sup>、CdSe/ZnS<sup>27,29</sup>、CdS/HgS<sup>31</sup>、CdS/PbS<sup>32</sup>、CdSe/ZnSe<sup>33,34</sup>、CdSe/CdS<sup>35,36</sup> 與 CdTe/CdSe<sup>37</sup>，可有效改善放光效率。圖 5 為 CdSe 核結構與 CdSe/ZnS 殼核結構之能隙示意圖<sup>10</sup>，可解釋外層包有 ZnS 的核層可將電子 trap 於核內，遠比單獨只有核結構的效率為高<sup>28-29,38-40</sup>。

表 8 光電半導體材料之能隙值與結晶學參數之比較

Class	Material	Lattice Constant /Å	Bandgap /eV	Absorption edge (10 <sup>-6</sup> m)	Crystal structure
IV	Diamond	3.56683	5.47	0.226508	D
IV	Si	5.43095	1.12	1.10625	D
IV	Ge	5.64613	0.66	1.87273	D
IV	Sn	6.4892	0.082	15.10976	D
III-V	GaAs	5.6533	1.424	0.870084	Z
III-V	AlAs	5.6605	2.17	0.571494	Z
III-V	InAs	6.0584	0.36	3.441667	Z
III-V	InP	5.8686	1.35	0.917778	Z
III-V	GaP	5.4512	2.26	0.54823	Z
III-V	AlSb	6.1355	1.58	0.784177	Z
III-V	AlP	5.451	2.5	0.4956	Z
III-V	GaN	3.189	3.36	0.36875	W
II-VI	ZnS	5.42	3.68	0.336685	Z
II-VI	CdS	5.832	2.42	0.511983	Z
II-VI	ZnSe	5.65	2.7	0.458889	Z
II-VI	CdSe	6.05	1.7	0.728824	Z
II-VI	CdTe	6.48	1.55	0.799355	Z

D : diamond , Z : zinc blende , W : wurtzite

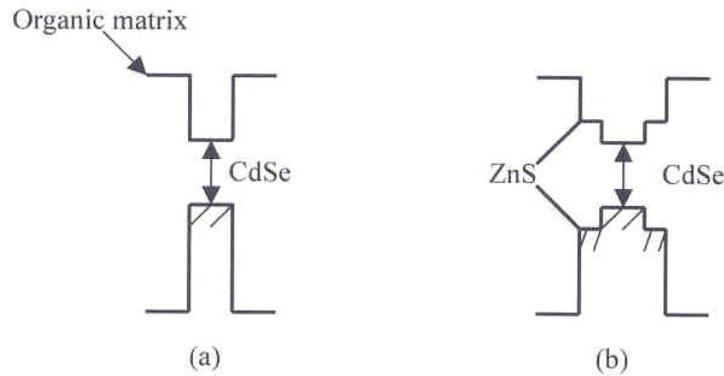


圖 5 (a) CdSe 核結構 (b) CdSe/ZnS 殼核結構之能隙示意圖<sup>10</sup>

### 2-2-2 有機表面修飾(organic surface passivation)

除了無機表面修飾外，也有有機表面鈍化(organic surface passivation)，以液相磊晶(liquid-phase epitaxy)方法合成奈米微粒，需要適當的穩定劑以穩定奈米粒子，此界面活性劑之包覆為有機表面修飾，有機配位基如：thiopyridines<sup>41</sup> 和 thiolates<sup>42</sup>，都能減少表面缺陷而增加放光效率，加上表面有機分子的立體障礙和分子間的斥力影響，使得奈米粒子不會有凝聚的現象發生。如果粒子裸露沒有被完整包覆會造成晶體堆疊錯誤(stacking faults)，並形成缺陷，晶體缺陷放光是因為有額外的能階產生，來自於表面裸露的原子所提供。以 CdSe 為例，是由 Se 提供，因為傳統使用的界面活性劑對 Cd<sup>2+</sup> 有較強的吸附能力，故 Se 常為裸露狀態。

### 2-3 水溶性 CdTe 量子點之製備與應用

水溶性量子點合成之研究已有許多的學者投入，此外因為能源危機意

識抬頭，故逐漸有許多研究都朝半導體奈米粒子應用於太陽電池之方向發展。

1998年Mingyuan Gao等人<sup>43</sup>利用thioglycolic acid (TGA)作為合成奈米粒子的穩定劑，在含有 $\text{Cd}^{2+}$ 離子的水溶液中導入澄清的 $\text{NaHTe}$ 溶液，於pH 11.4下加熱迴流，調整反應時間的長短，可製備出粒徑大小可控制的CdTe奈米粒子，不僅具有相當窄及對稱的放射光譜，螢光量子效率更達18%。此外在1999年A. Eychmüller團隊<sup>44</sup>在反應中使用不同種類的穩定劑，以 $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 提供 $\text{Cd}^{2+}$ 離子來源，在pH 11.2水溶液中導入 $\text{NaHTe}$ 反應，合成出2.4 nm左右以thiol-capped的CdTe奈米粒子。

2002年N. Gaponik與A. L. Rogach等人<sup>45</sup>發展出不同於以往 $\text{NaHTe}$ 溶液導入的合成方式，改以稀硫酸滴在 $\text{Al}_2\text{Te}_3$ 的合金上，將所產生的 $\text{H}_2\text{Te}$ 氣體直接導入含有 $\text{Cd}^{2+}$ 離子與穩定劑的溶液中，在根據不同種類的穩定劑，調整溶液的pH值，可合成出穩定性不錯的CdTe奈米粒子，其螢光量子效率約3-10%不等。近幾年來W. Huang等人<sup>46</sup>更發展出以 $\text{CdCl}_2$ 作為 $\text{Cd}^{2+}$ 離子來源，3-mercaptopropionic acid (MPA)取代以往的穩定劑，在pH 8.4水溶液中導入 $\text{NaHTe}$ 溶液，以兩段式微波快速合成CdTe奈米粒子，不僅粒子成長的品質佳，更縮短了合成的反應時間，放射峰的半高寬大約40 nm，螢光量子效率在，且具有30-70%之間相當高的量子效率。

水溶性量子點除了在生物科技上的應用，此外1998年Marcel等人<sup>47</sup>提出

利用表面包覆Silica之量子點結合生物分子，以生物分子之專一特性作細胞標定之應用。量子點在太陽能電池上的應用也日益蓬勃，在1999年Rose等人<sup>48</sup>在玻璃基板上以化學氣相沉積法(chemical vapor deposited, CVD)成長透明SiO<sub>2</sub>氧化層，作為正面電極，接著以化學浴沉積法(chemical-bath deposited, CBD)沉積出CdS薄膜，再以密閉空間昇華法(close-space sublimation, CSS)在CdS表面沉積出CdTe薄膜作為光吸收層，最後接上背面電極即完成一個簡單的薄膜太陽能電池，在實驗室可達15.4%的轉換效率。

#### 2-4 太陽能電池的技術現狀及發展史<sup>49-51</sup>

回顧整個太陽能電池的發展史，最早的太陽能電池技術源自於1839年，當時法國物理學家 Becquerel 觀察到把光線照到導電溶液內，會產生電流的光伏特效應(photovoltaic effect)。直到1883年，第一個太陽能電池才由美國科學家 Charles Fritts 製造出來，利用在半導體材料「硒」上塗一層微薄的金形成一個簡單的電池，但只得到小於1%的能量轉換效率。接著，在1927年利用金屬銅及半導體氧化銅接合所形成太陽能電池也被提出。1929年固態能帶理論的建立，第一次論證了利用太陽能電池可以把太陽能直接轉換成電能。在1930年，硒製電池及氧化銅電池已被應用在光度計及曝光計上，但是可惜的是這些早期太陽能轉換效率都在1%以下。

而較現代化的矽製太陽能電池，直到1946年才由半導體研究學者

Russell Ohl 開發出來，其 P-N 接合的形成是利用矽熔液在重新凝固的過程中，因不純物的偏析作用而自然形成的生長界面。接著在 1954 年，貝爾實驗室三個科學家意外發現，在矽中摻雜不純物後會在導帶與價帶之間提供一個區域性能階，使的電子的激發變的更容易，更可增加對光的敏感度，再利用擴散方式在矽單晶片上製造出 P-N 接合，使得矽製太陽能電池的轉換效率可以達到 6% 左右，誕生了實用的光伏發電技術，並出現了矽電池的第一代產品。1955 年，建立了太陽能電池的理論，使的太陽能電池的研究發展變的相當的快速。

1956 年，太陽能電池首次被應用於地面的航標燈、閃光燈和通訊機；1958 年開始太空應用，發射了「先鋒號」人造衛星。從 1956 年開始，又陸續製成了硫化鎘(CdS)太陽能電池、硫化銅-硫化鎘(Cu<sub>2</sub>S-CdS)太陽能電池和砷化鎵(GaAs)太陽能電池。1969 年，利用蒸氣方法製成了硫化鎘薄膜。到了 1973 年爆發石油能源危機後，這項能源的使用方式發生了變革，逐漸將太陽能電池應用由太空中轉移到地面民生用途上。1976 年後，產界的重心放在降低製造成本，Carlson 將矽晶片變薄，製作出薄膜太陽能電池。

在科學家的努力下，太陽能電池的轉換效率不斷提升，到了 1985 年，在太陽能電池表面作出微溝槽的 PESC 型太陽能電池(passivated emitter solar cell)，可幫助光線吸收，是首次有人生產轉換效率超過 20% 的矽晶太陽能電池，如圖 6 所示<sup>14</sup>。而在 1989 年甚至利用透鏡將太陽能聚焦，發明

了高達 39% 能量轉換效率的聚光太陽能電池(concentrator solar cell)。1990 年以後，開始將太陽能電池發電與民生用電結合，於是「與市電併聯型太陽能電池發電系統」(grid-connected photovoltaic system)開始推廣，把太陽能電池與建築物設計整合在一起，並與傳統的電力系統相連結。

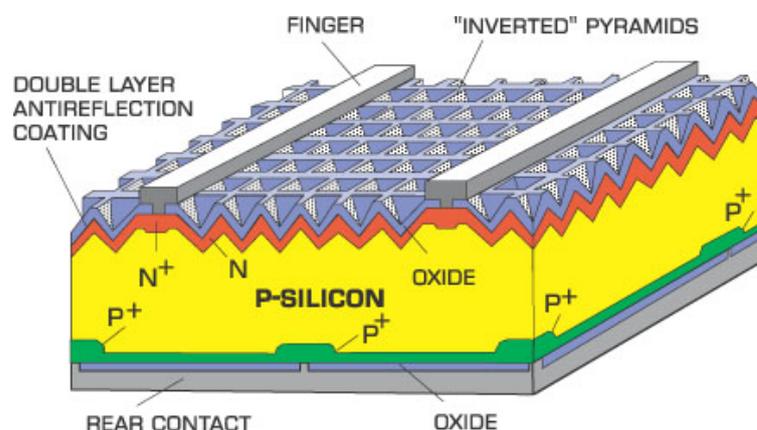


圖 6 在 1985 年發明的微溝槽 PESC 型太陽能電池<sup>14</sup>

## 2-5 研究動機

對半導體材料而言，其能隙將隨粒徑變小而增大，發光特性也隨之改變造成材料光電性質呈現巨大的改變，此種現象相當有趣。若能成功的掌握合成條件，就能將奈米粒子尺寸大小控制得當，隨心所欲調變預期的放光波長。近年來，水溶性 CdTe 量子點之製備技術已經相當的純熟了，其量子效率由早期的 10% 成長至接近 70%，如圖 7 所示<sup>33</sup>。

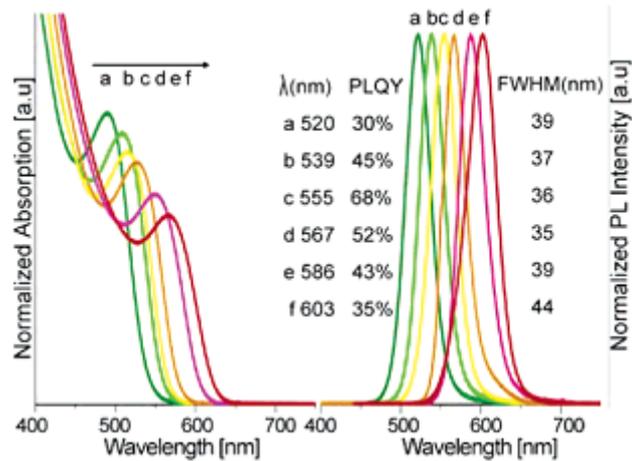


圖 7 調控反應時間，可控制 CdTe 量子點由綠光到紅光發光<sup>33</sup>

本研究所述 CdTe 量子點之製備技術，主要分別使用醋酸鎘、硝酸鎘以及過氯酸鎘等三種不同鎘離子前驅物，在水溶液中以導入 NaHTe 溶液的方式製備水溶性 CdTe 量子點，比較三種不同前驅物用於合成上的優缺點，將最佳的結果做合成條件上的微調，製備高量子效率的水溶性 CdTe 量子點。

全球對能源的需求每年都在增加，早在 70 年代就曾出現過石油危機，在開採量不斷的增加，傳統化石能源逐漸枯竭下，將不可避免面臨能源危機；傳統能源包括石油、瓦斯、煤炭等石化原料所排放的二氧化碳，是造成地球暖化的主因，加上為了符合環保國際公約，傳統燃石油、燃煤等發電方式勢必會受到限制，因此如何開發可永續發展的新能源，成為全世界的科技研發重點。可再生的能源包括風力、水力、地熱、潮汐與太陽能。種類雖多，水力發電卻有水源匱乏的爭議；海洋潮汐的發電成本比太陽光電高；而地處亞熱帶的台灣，風力極盛期與用電尖峰時期成反向趨勢（即

東北季風的風能集中在冬季，在用電量達尖峰的夏季則風能穩定性不足)，反倒是日照充足給予太陽能產業相當有利的發展條件。

近年來原油價格不斷的飆漲，越來越多的產業競相投入太陽能，除了希望提升太陽能電池效率外，也期望降低太陽能電池價格及成本。在太陽能電池的用途上，二六族化合物與矽相比較的話，具有下列優點：

- (1) 高能量轉換效率。最佳的太陽能電池材料能隙為 1.1~1.7eV 之間，很多二六族半導體能隙接近這個範圍，比 1.1eV 的矽更適合用在太陽能電池上。
- (2) 適合薄膜化。因為矽是非直接能矽材料，對光的吸收係數較小，所以要有一定的厚度才能吸收到足夠的太陽光；而二六族化合物多為直接能隙材料，對光的吸收係數較大，數微米的厚度就能吸收到足夠太陽光。
- (3) 更適合聚光技術。利用透鏡聚光增加太陽能電池轉換效率，缺點是聚光會使溫度增加，就二六族化合物而言，太陽能電池的效率隨溫度增加而下降的程度遠比矽來的慢。

基於上述理由，本研究的另一個目的是希望大量合成粒徑不同的 CdTe 量子點，並將其應用於太陽能電池。本研究的內容不同於以往半導體薄膜太陽能電池的沉積方式，而將四種不同粒徑的量子點塗佈在多晶矽晶片上，以模擬太陽光譜之光源照射下量測轉換效率，並探討粒徑大小對轉換效率的影響；此外我們亦探討不同濃度量子點以及摻雜電洞傳輸層後，對電池元件轉換效率的影響。

## 第三章 研究方法

### 3-1 實驗藥品

1. 醋酸鎘(Cadmium acetate dihydrate)

分子式： $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                       分子量：266.53

CAS Number：5743-04-4                      製造商：Aldrich

2. 硝酸鎘(Cadmium nitrate tetrahydrate)

分子式： $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$                       分子量：308.48

CAS Number：10022-68-1                      製造商：Acros

3. 過氯酸鎘水合物(Cadmium perchlorate hydrate)

分子式： $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$                       分子量：311.31

CAS Number：79490-00-9                      製造商：Aldrich

4. 碲(Tellurium, 粉末粒徑 200 mesh)

分子式：Te                      分子量：127.6

CAS Number：13494-80-9                      製造商：Aldrich

5. 3-巰基丙酸(3-Mercaptopropionic acid, MPA)

分子式： $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$                       分子量：106.14

CAS Number：107-96-0                      製造商：Lancaster

6. 硼氫化鈉(Sodium borohydride)

分子式： $\text{NaBH}_4$                       分子量：37.83

- CAS Number : 16940-66-2 製造商 : Lancaster
7. 甲醇(Methyl alcohol)
- 分子式 :  $\text{CH}_3\text{OH}$  分子量 : 32.04
- CAS Number : 67-56-1 製造商 : Tedia
8. 氫氧化鈉(Sodium hydroxide)
- 分子式 :  $\text{NaOH}$  分子量 : 40.00
- CAS Number : 1310-73-2 製造商 : Showa
9. 氫氧化鉀(Potassium hydroxide)
- 分子式 :  $\text{KOH}$  分子量 : 56.11
- CAS Number : 1310-58-3 製造商 : Aldrich
10. [6,6] 苯基 C<sub>61</sub> 丁酸甲酯([6,6]-phenyl C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester, PCBM)
- 分子式 :  $\text{C}_{72}\text{H}_{14}\text{O}_2$  分子量 : 910.88
- CAS Number : 160848-21-5 製造商 : FEM Technology
11. 碲化鋁(Aluminum telluride)
- 分子式 :  $\text{Al}_2\text{Te}_3$  分子量 : 436.76
- CAS Number : 12043-29-7 製造商 : MP biomedical
12. 硫酸(Sulfuric acid)
- 分子式 :  $\text{H}_2\text{SO}_4$  分子量 : 98.08
- CAS Number : 7664-93-9 製造商 : 聯工化學廠

### 13. 漿料

工研院材化所高分子研究組製造，型號為光電塗料 1 號，化學組成為聚醯胺類

### 14. 矽晶圓

由台灣茂矽電子股份有限公司提供，為 156 mm × 156 mm 多晶矽晶圓

## 3-2 儀器設備與原理

### 1. 螢光光譜儀(Photoluminescence Spectrometer, PL)

由美國 Jobin Yvon Instrument S. A. Inc. 公司所製造 Spex Fluorolog-3 螢光光譜儀，配置 450 W 氙燈與 Hamamatsu Photonics 所製造 R928 型光電倍增管為偵測器，掃描波長範圍為 200 nm 到 1000 nm。

光致發光(PL)光譜是以大於材料能隙的激發光能量照射在樣品上，對半導體材料而言，在吸收此激發光能量後，價帶中的電子會被激發至導電帶中，在價帶上則產生一電洞，形成一電子-電洞對，由於庫侖力的吸引，會使電子-電洞對以激子的形式存在。在沒有外來光子的情形下，激子具有一定的生命期，電子會與電洞再結合放出光子。光致發光光譜可以顯示出材料的優劣性，例如：樣品的不均勻度、雜質分佈以及缺陷(defects)等。一個較理想的晶體，其光致發光光譜是呈現半高寬較窄、峰值較尖銳的曲線。

### 2. 紫外-可見光吸收光譜儀(UV-Vis Spectrophotometer)

由日本 Hitachi 所製造，其型號為 U-3010，可掃描波長範圍 190 nm 到 1000 nm，由分析物對光之穿透度，代入 Beer's law 測分析物之吸收光譜。

原理是利用鎢絲燈及氙燈作為光源，分別可發出可見光與紫外光，經濾光鏡調整再聚焦通過單光鏡，得到單一且特定波長的光線，光線通過樣品後射入偵測器，經由光電管將光能轉換為電器訊號，再經傅立葉轉換，即可得知相對於參考樣品，待測樣品的吸收或穿透光譜，由光譜的吸收峰比較便可計算出待測物的濃度高低。

### 3. X 光繞射儀(X-ray Diffractometer)

為德國 Bruker AXS 所製造，型號為 D8Ad 之 X 光繞射儀，靶材為銅靶，功率為 2.2KW。光源產生之原理係利用 40KV 的操作電壓，加速後的電子撞擊銅靶激發銅原子，經單光晶體分光，使之產生波長為 1.5405Å 的 X 射線。量測時，操作電流為 40mA，掃描範圍在  $2\theta$  值為 10 至 80 度，掃描模式為  $2\theta/\theta$ ，掃描速率為每分鐘 20 度。

當高速電子撞擊金屬靶材所產生的 X 射線照射在具有晶體結構的分析物時，X 射線會產生繞射現象，而在特定的角度產生訊號，藉由這些訊號可以得知晶體結構和晶格常數，得到的圖譜可利用 JCPDS 資料庫進行比對，來確定分析物晶格結構，且依繞射角度的差異判斷結構是否有變化。

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

由日本 JEOL 製造，型號為 JEM-2100F，係加高電壓使燈絲放出高能量

電子束，來穿透分析物，對分析物結構進行了解，電子束穿透時受分析物原子影響，而顯示出原子排列影像，可利用此儀器來判斷奈米粒子之粒徑大小、材料形貌、晶體晶向。

穿透式電子顯微鏡的解析能力主要與電子的加速電壓和像差有關。加速電壓愈高，波長愈短，解析度也愈佳，同時因為電子動能增高，電子束對試片的穿透力也隨之增加，因此可觀察的厚度也相對增加，但是過度的提升加速電壓，容易對試片造成損傷。

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

由日本 JEOL 製造，型號為 JSM-7401F 的場發射掃描式電子顯微鏡 (Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM)，主要是利用電子源所發出的電子束，經加速電壓加速電子束後撞擊試片表面，使表面分子與電子束作用產生二次電子、背向散射電子等數種訊號，訊號由偵測器收集再經由放大器放大之後成像，可觀察到清楚的立體圖像，了解樣品結構。

掃描式電子顯微鏡是利用電子束撞擊試片表面來成像，雖然電子束能量不像穿透式電子顯微鏡來的強，但是為避免電荷累積在表面，試片表面必須要鍍上一層金或鉑。高的加速電壓對試片的景深有較明顯的顯像，若過度提高加速電壓容易忽略表面的細微結構，且電荷累積可能性增高；低加速電壓對試片的凹凸起伏較為明顯。高電子束電流，由於電子束密度高、產生的二次電子多，顯像的品質較細緻；反之，低電子束電流，電子束密

度低、產生的二次電子少，顯像品質較粗糙。

## 6. 太陽光譜模擬機

太陽輻射穿過地球大氣層，會受到大氣的吸收、反射與散射影響，使的光譜照度會與量測的位置及太陽相對於地表的角度有關，一般以大氣質量(air mass, AM)表示。大氣質量為零的輻射是指在「日地平均距離處」(大約 1.5 億千米)地球大氣層外，垂直於太陽光的平面上，單位面積、單位時間內所接收到的太陽輻射能；而垂直於海平面的整個大氣層的大氣稱為 1 個大氣質量，通常寫為 AM1。一般 AM1.5 被用來代表地面上太陽的平均照度，即在地表上太陽以 45 度角入射的情況。

為了有效比較不同太陽電池的輸出功率，太陽光譜模擬機就是以氬燈為光源，經過適當的光學濾光片校正各波長光線的強度，使用  $1000 \text{ W/m}^2$  的日照強度，使用 AM1.5 的太陽輻射光譜大小，在攝氏  $25^\circ\text{C}$  下量測。

### 3-3 實驗步驟與流程

#### 3-3-1 前驅物 $\text{H}_2\text{Te}$ 與 $\text{CdTe}$ 量子點之合成(如圖 8 所示)

1. 在手套箱內，秤 0.5 mmol  $\text{Al}_2\text{Te}_3$  放入三頸瓶中，以血清塞封口取出備用。
2. 取 3 mmol  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$  放入另一個三頸瓶中，加入 50 ml 去離子水，以磁石攪拌均勻至完全溶解後，再加入 0.65 ml MPA，此時溶液由澄清變為白色渾濁。慢慢加入 0.1 M NaOH 調整溶液 pH 值至 9.0，過程中溶液會由渾濁轉變成澄清，通入  $\text{N}_2$ 。
3. 利用針筒取 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，慢慢注入裝有  $\text{Al}_2\text{Te}_3$  且通入  $\text{N}_2$  的反應瓶中，以雙頭針將產生的  $\text{H}_2\text{Te}$  氣體導入上述配製好的溶液中，直到看不見氣泡產生為止。
4. 將上述溶液加熱到  $100^\circ\text{C}$ ，依反應時間長短分別取出，可製得黃至暗紅色不等的溶液，在室溫下緩慢降溫，經旋轉濃縮機濃縮後，注入甲醇使量子點沉降並以離心機離心，最後以甲醇多次清洗沉澱物去除過多的包覆試劑。
5. 將沉澱物以去離子水回溶並於暗處儲存。

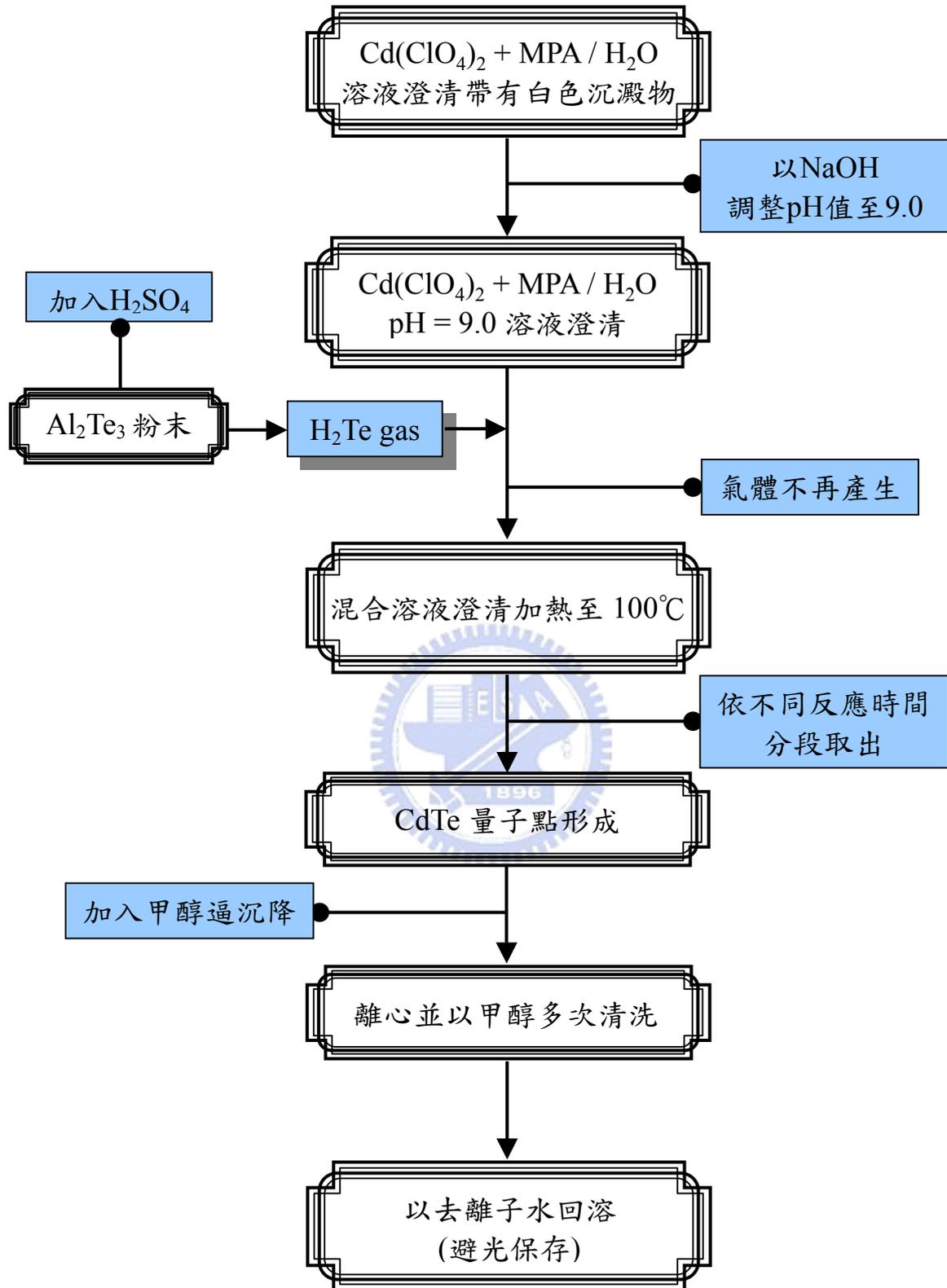


圖 8 以碲化氫氣前驅物製備 CdTe 量子點流程圖

### 3-3-2 前驅物 NaHTe 溶液與 CdTe 量子點之合成(如圖 9 所示)

#### (A) NaHTe 溶液之製備

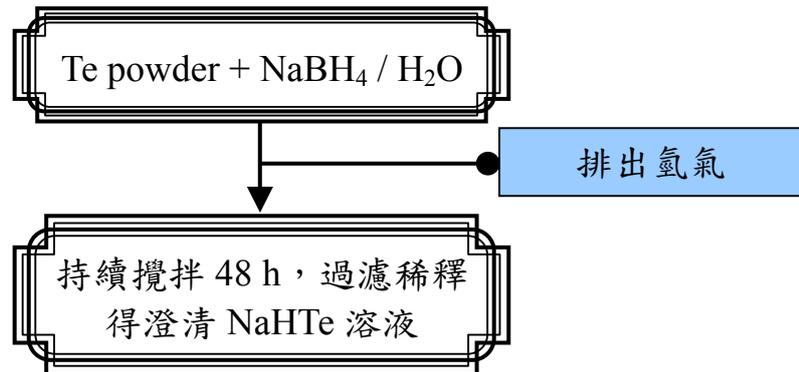


1. 取 0.08 g  $\text{NaBH}_4$  放入小圓底瓶中，加入 5 ml 去離子水後，再加入 0.127 g Te 粉末，於空氣中室溫下以磁石均勻攪拌 48 小時，務必將反應過程中產生的氫氣排出，最後過濾溶液可得澄清 NaHTe 溶液，以去離子水稀釋至 20 ml 備用。

#### (B) CdTe 量子點之合成

1. 取 3 mmol 的  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$  放入三頸瓶中，加入 50 ml 去離子水，以磁石攪拌至完全溶解後，加入 0.65 ml MPA，此時溶液由澄清轉變為白色渾濁。
2. 取 30 ml 上述 NaHTe 溶液加入反應瓶中，溶液由白色渾濁變為淡黃色溶液帶有白色沉澱物。慢慢加入 0.1 M NaOH 並將溶液 pH 值調整至 9.0，過程中溶液會由渾濁轉變成黃色澄清溶液，通入  $\text{N}_2$ 。
3. 將溶液加熱到  $100^\circ\text{C}$ ，升溫過程中溶液會由淡黃色變為澄清。再依反應時間長短分段取出，可得黃至暗紅色不等的溶液，緩慢降至室溫，經旋轉濃縮機濃縮後，注入甲醇使量子點沉降並以離心機離心，最後以甲醇多次清洗沉澱物去除過多的包覆試劑。
4. 將沉澱物以去離子水回溶並於暗處儲存。

## NaHTe 溶液之製備



## CdTe 量子點之合成

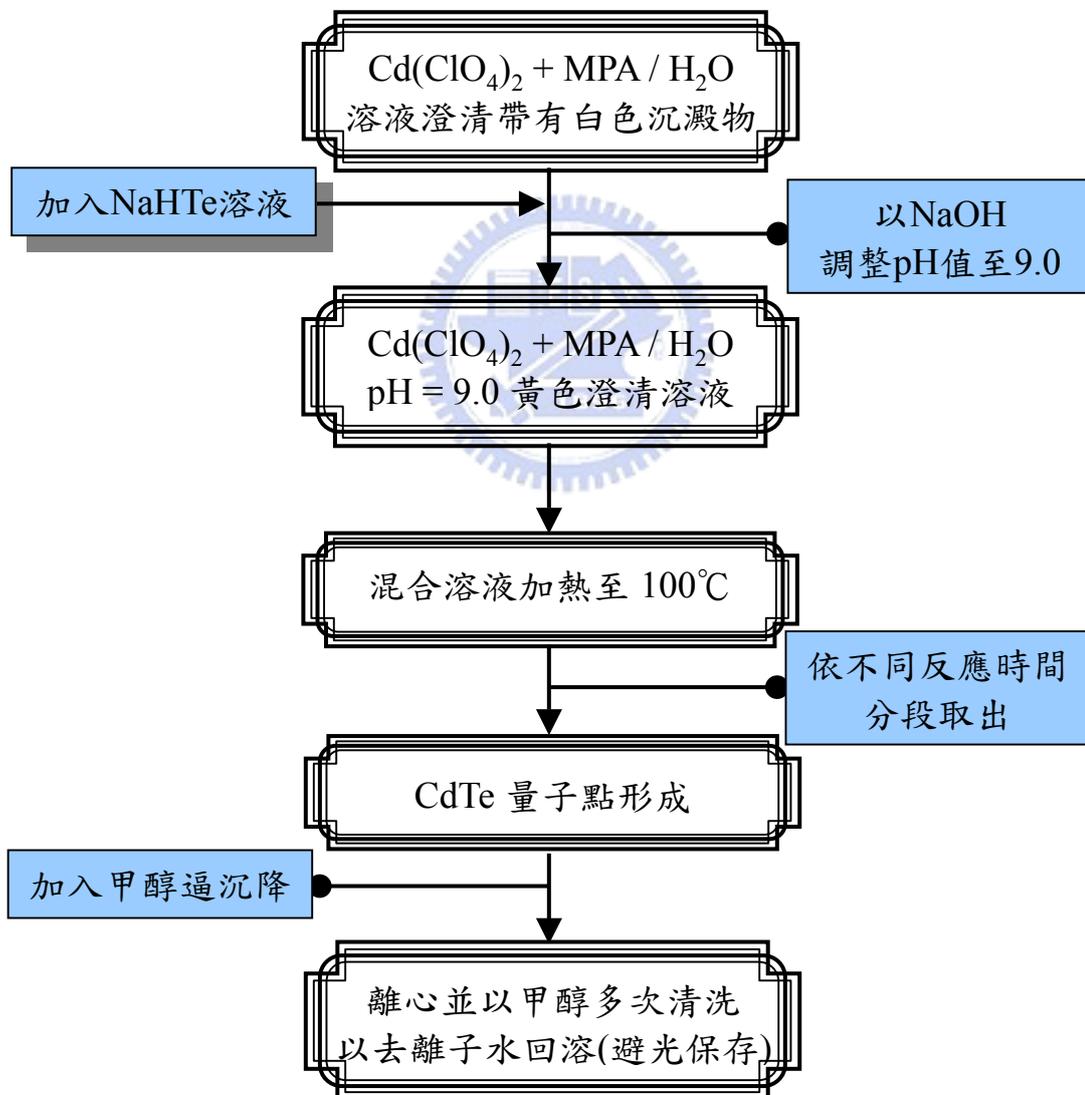


圖 9 以 NaHTe 溶液製備 CdTe 量子點流程圖

### 3-3-3 以不同含鎘前驅物合成 CdTe 量子點之製程(如圖 10 所示)

1. 取 3 mmol  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Cd}(\text{Ac})_2$  與  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  於三個三頸瓶中，分別加入 50 ml 去離子水，以磁石攪拌至完全溶解後，各自加入 0.65 ml MPA，此時溶液由澄清轉變為白色渾濁。
2. 取 30 ml 0.05 M  $\text{NaHTe}$  加入反應瓶中，溶液由白色渾濁變為淡黃色溶液帶有白色沉澱物。慢慢加入 0.1 M  $\text{NaOH}$  調整溶液 pH 值至 9.0 並通入  $\text{N}_2$ ，過程中溶液會由渾濁轉變成黃色澄清。
3. 分別將溶液加熱到  $100^\circ\text{C}$ ，升溫過程中溶液會由淡黃色變為澄清。再依反應時間長短分別取出，可得黃至暗紅色不等的溶液，緩慢降至室溫，經旋轉濃縮機濃縮後，注入甲醇使量子點沉降並以離心機離心，最後以甲醇多次清洗沉澱物去除過多的包覆試劑。
4. 將沉澱物以去離子水回溶並於暗處儲存。

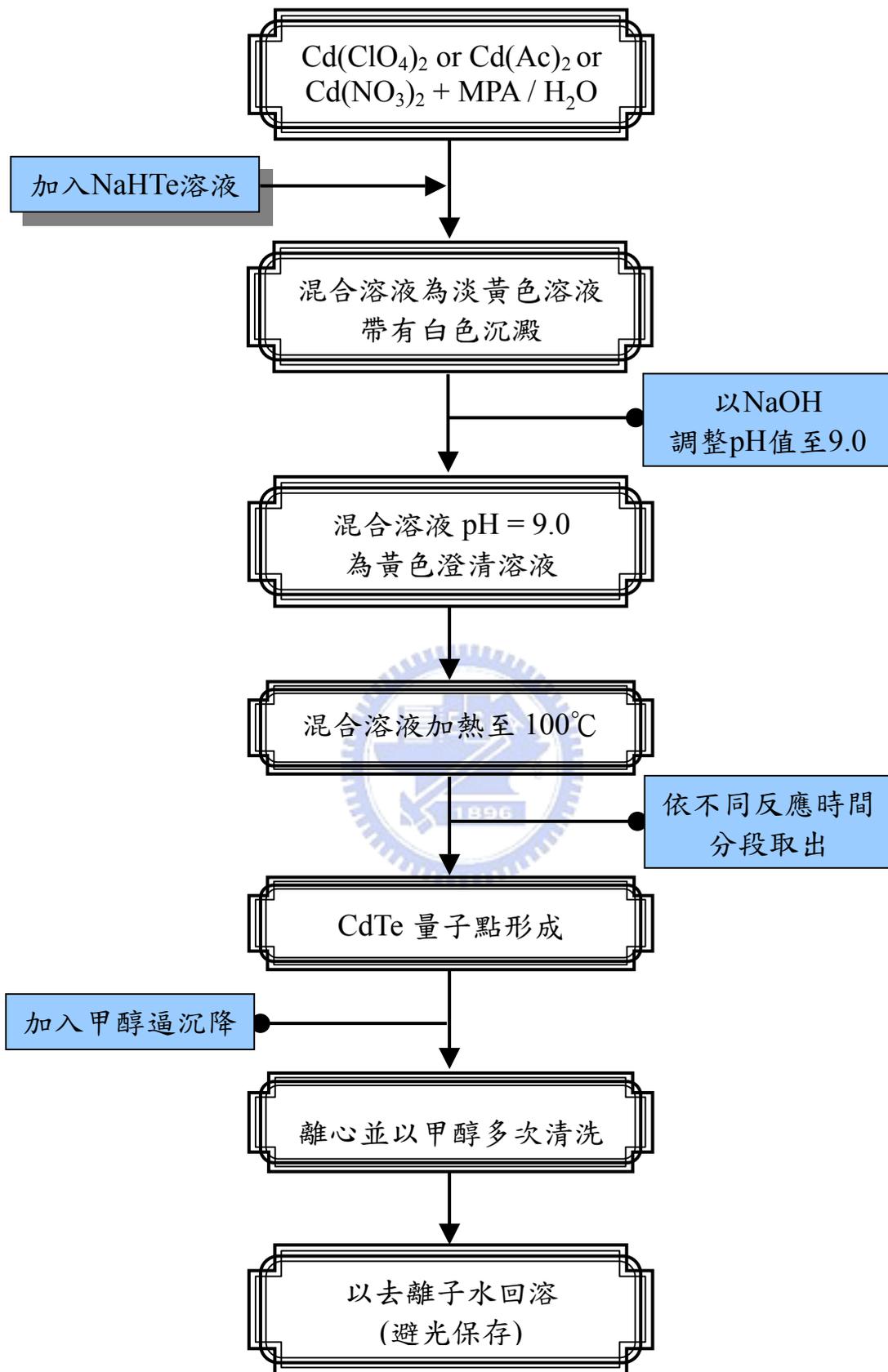


圖 10 以不同含鎘前驅物製備 CdTe 量子點流程圖

### 3-3-4 量產不同粒徑大小的 CdTe 量子點應用在太陽能電池(如圖 11 所示)

1. 以  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、MPA 與  $\text{NaHTe}$  將溶液 pH 值調整至 8.5，於  $100^\circ\text{C}$ ，依反應時間長短，合成四種不同粒徑，分別為綠、黃、橘和紅光放射的 CdTe 量子點，經旋轉濃縮機濃縮後，注入甲醇使量子點沉降並以離心機離心，以甲醇清洗過多的包覆試劑至少五次，將粉末以真空烘乾備用。
2. 以 P-型矽晶作為基板，利用高溫熱擴散處理在上面做 N-型半導體，形成 P-N 二極體。
3. 利用 1 M NaOH 溶液對矽晶表面進行蝕刻，以降低太陽光自表面反射的損失。
4. 取 5 g CdTe 粉體與 25 g 漿料均勻混合，利用網印(screen printing)技術將樣品均勻塗佈在晶片表面之後，於  $150^\circ\text{C}$  將晶片進行乾燥處理。
5. 將製作完成的晶片以網印的方式製作正反面電極，完成網印的晶片再經過火烤，讓電極與晶片表面形成良好的接合。
6. 以太陽光譜模擬器量測上述太陽能電池效能。

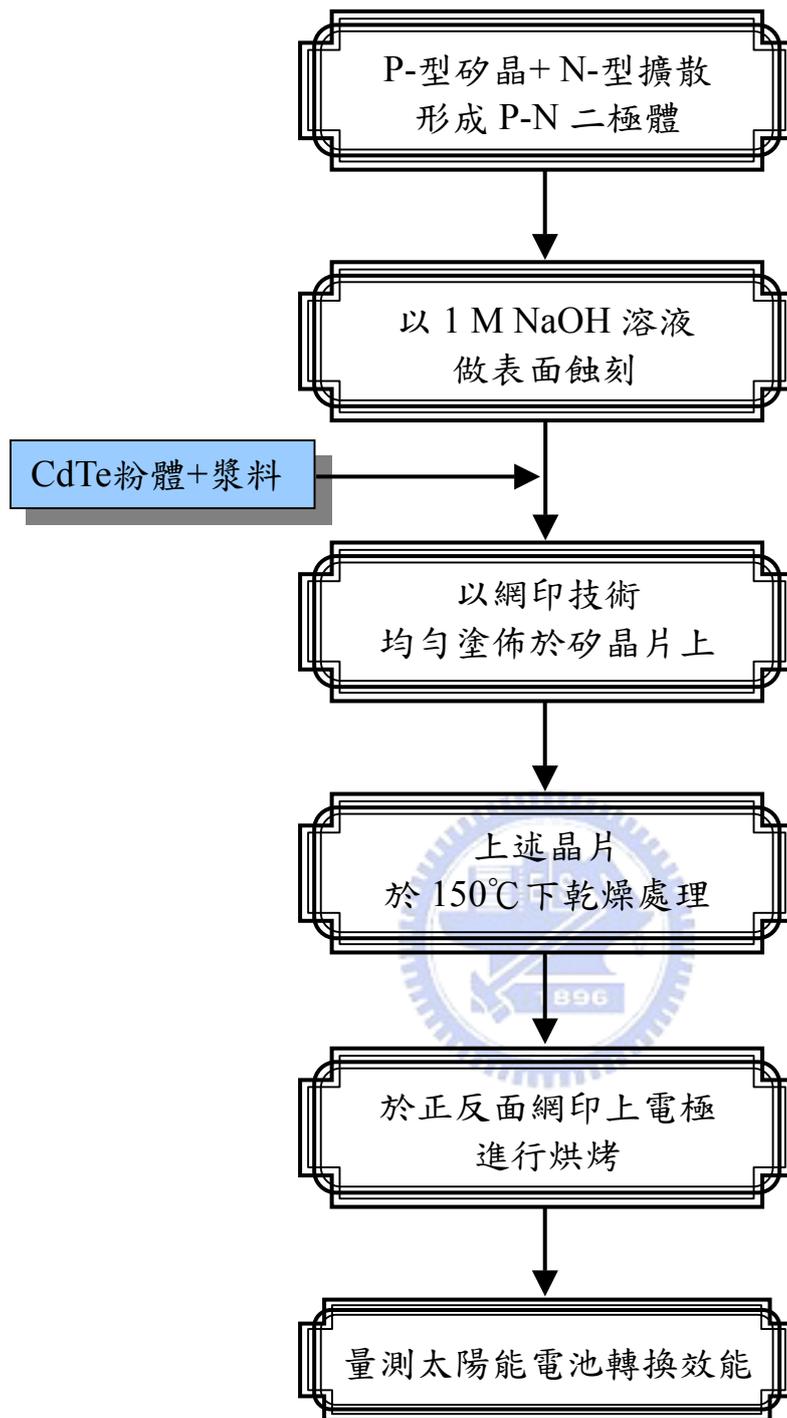


圖 11 摻 CdTe 量子點太陽能電池製作流程

## 第四章 結果與討論

### 4-1 水溶性 CdTe 量子點光學特性之研究

水溶性 CdTe 量子點的合成除了利用 ligand exchange 方法<sup>52</sup>從有機相轉移到水相，還有直接在水相中的合成方式，其大致可以分成兩類：(一)利用 NaHTe 溶液作為前驅物<sup>43.44.46</sup>，與(二)導入 H<sub>2</sub>Te 氣體作為前驅物<sup>45</sup>的方式。以 MPA 作為量子點穩定劑，Cd(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>作為鎘的來源，本研究分別利用上述兩種合成方式，以 Cd：Te：MPA 固定莫耳數比例 = 2：1：5，反應溫度為 100°C，pH 值為 9.0，控制不同的反應時間，以成長不同粒徑 CdTe 量子點，選取的四個反應時間分別為 1 小時、6 小時、12 小時和 24 小時，對四種不同粒徑的 CdTe 進行 UV-Vis 光吸收光譜分析，如圖 12 及 13 所示。

由 Yu 於 2003 年發表之論文<sup>53</sup>中所提及到利用下列公式搭配紫外可見光吸收光譜可推估半導體晶粒之大小：

$$D = (9.8127 \times 10^{-7}) \lambda^3 - (1.7147 \times 10^{-3}) \lambda^2 + (1.0064) \lambda - 194.84$$

$$\varepsilon = 1600 \Delta E(D)^3 \quad (1)$$

D：晶粒大小； $\lambda$ ：第一激子之波峰位置

$\varepsilon$ ：半導體之介電係數； $\Delta E(\text{eV}) = 1240 / \lambda(\text{nm})$

圖 12 為使用 H<sub>2</sub>Te 所合成 CdTe 量子點紫外可見光吸收光譜，光譜分析顯示反應 1 小時所合成的 CdTe 量子點之第一特徵吸收峰波長為 488 nm，代入方程式(1)可估計 CdTe 粒徑大小為 2.11 nm，介電係數為  $4.5572 \times 10^4$  L/mol-cm。

隨著反應時間的增長，CdTe 量子點第一吸收峰位置由488 nm 漸漸紅位移至 590 nm，計算後可知其粒徑隨著合成時間增長而增大，並分別為2.64 nm、3.04 nm 與3.58 nm。圖13為使用 NaHTe 溶液所合成 CdTe 量子點之紫外可見光吸收光譜，同樣反應1小時所合成的 CdTe 量子點第一特徵吸收峰波長為 494 nm，計算結果顯示 CdTe 粒徑大小為2.16 nm，介電係數為 $4.823 \times 10^4$  L/mol-cm。隨著反應時間增長，其第一吸收峰的波長同樣也由494 nm 紅位移至593 nm，計算結果顯示粒徑大小分別為2.80 nm、3.34 nm 與3.60 nm，呈現避增趨勢。表9為兩種合成方法在四種不同反應條件下，所製備 CdTe 量子點能隙、吸收峰、粒徑與介電係數之比較。

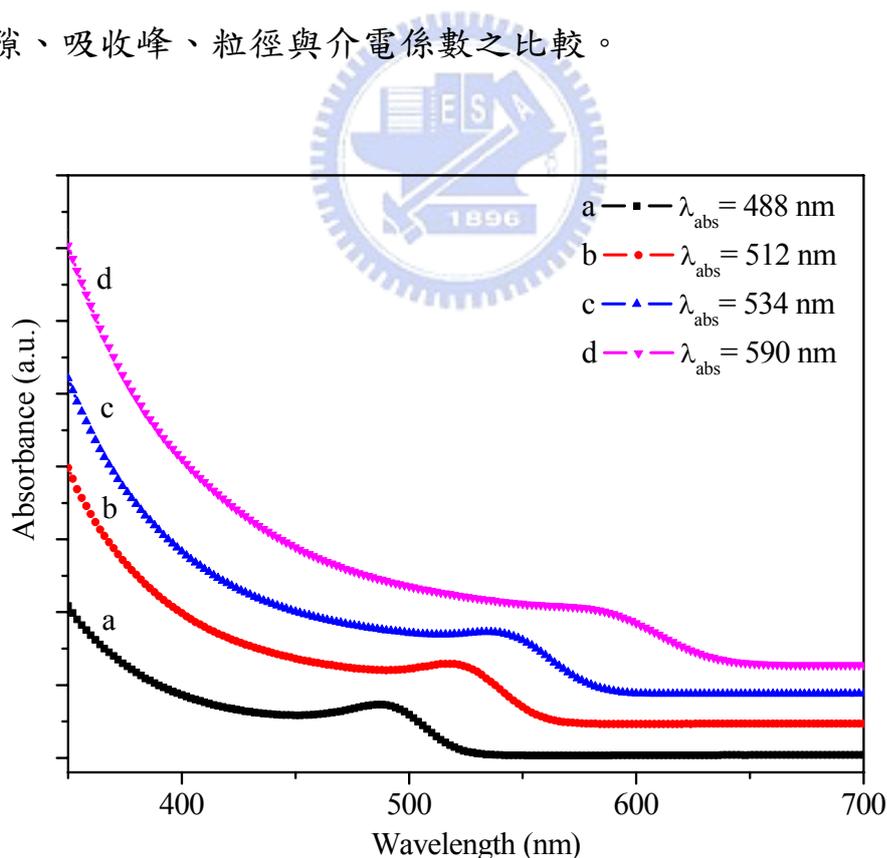


圖12 以  $H_2Te$  所合成 CdTe 量子點之紫外/可見光吸收光譜：反應時間 (a)1小時 (b)6小時 (c) 12小時與 (d) 24小時

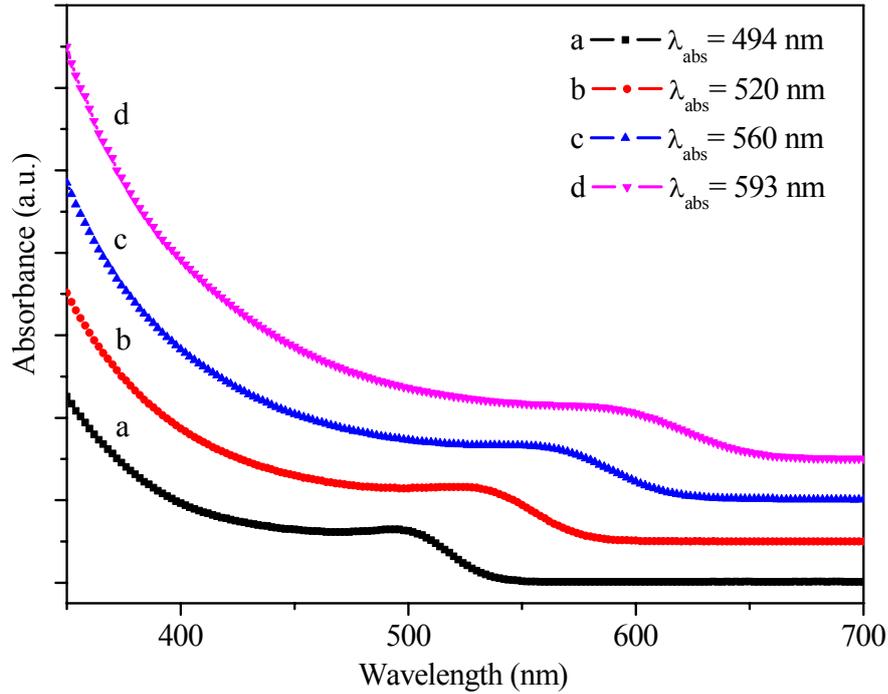


圖13 以 NaHTe 合成 CdTe 量子點紫外/可見光吸收光譜之比較：反應時間 (a)1小時 (b) 6小時 (c) 12小時與 (d) 24小時

表9 不同合成法與條件所製備 CdTe 量子點吸收峰、粒徑大小、能隙與介電係數之比較

含碲前驅物	時間/h	吸收峰/nm	粒徑大小/nm	能隙/ev	介電係數/ 10 <sup>4</sup> L/mol-cm
H <sub>2</sub> Te (g)	1	488	2.11	2.54	4.557
	6	512	2.64	2.42	5.818
	12	534	3.04	2.32	7.783
	24	590	3.58	2.10	24.42
NaHTe	1	494	2.16	2.51	4.823
	6	520	2.80	2.38	6.415
	12	560	3.34	2.21	12.16
	24	593	3.60	2.09	26.40

上述四種不同反應時間所合成的 CdTe 之發光波長均不相同，其中粒徑小的量子點，能隙大，光吸收後所放出的光能量大，對應的波長短，所以粒徑小的粒子放射短波長的光；而粒徑大者放射長波長的光。圖14與15分別為兩種不同合成法所製備量子點的光激發光光譜，其激發波長為365 nm，放光波長分別從516 nm 到617 nm 與從528 nm 到626 nm，均為綠光至紅光發光。

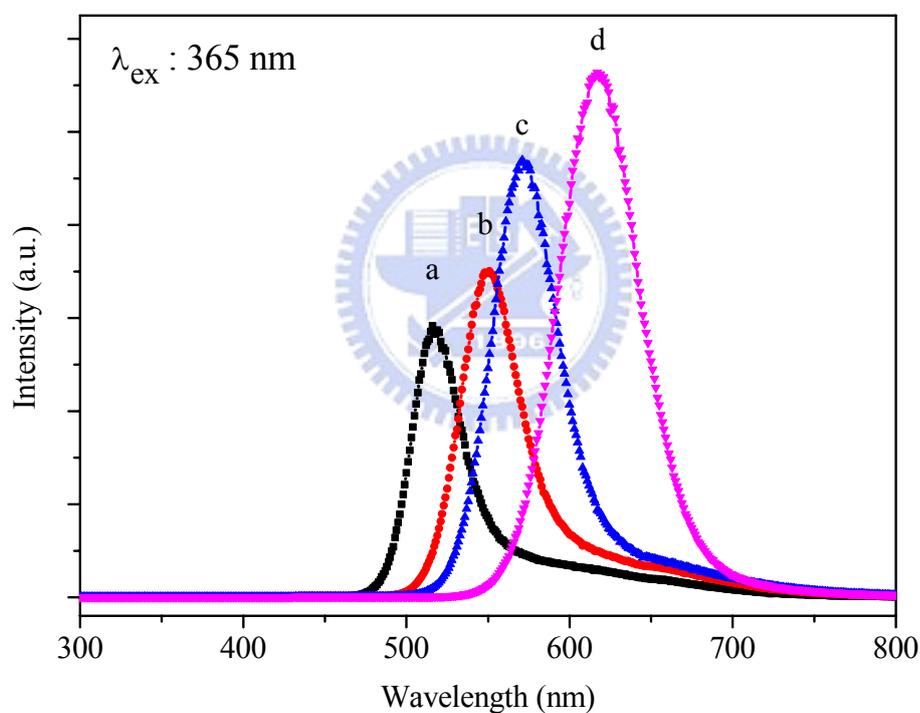


圖14 以 H<sub>2</sub>Te 所合成 CdTe 量子點之發光光譜：反應時間(a)1小時 (b)6小時 (c) 12小時與 (d) 24小時

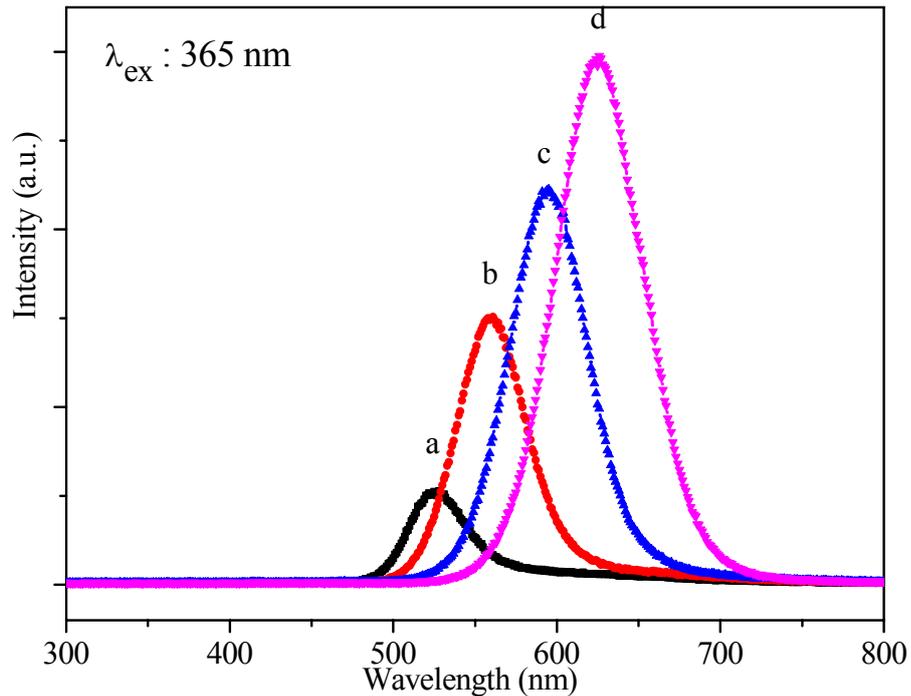


圖15 以 NaHTe 所合成 CdTe 量子點發光光譜之比較：反應時間為(a)1小時 (b) 6小時 (c) 12小時與 (d) 24小時

圖14與15螢光光譜顯示其半高寬約為40~60 nm 不等，且隨著反應時間愈長其半高寬值愈大，此表示粒徑大的量子點粒徑分布不均勻，導致放光的純度減低。圖14中三種反應時間所得量子點的發光光譜均有拖尾的現象，即是粒徑分佈不均勻的最佳證明。

從吸收與發光光譜來看，上述兩種合成法都能合成出粒徑不同的 CdTe 量子點，不論是吸光或放光均呈現量子尺寸效應，隨著粒徑的增大，波峰均往長波長方向移動，呈現紅位移現象。

以合成方法而言，使用 NaHTe 作為  $\text{Te}^{2-}$  前驅物來合成要比使用  $\text{H}_2\text{Te}$  來的好，其主要原因為：(1) 操作的便利性。NaHTe 溶液的添加遠較  $\text{H}_2\text{Te}$  氣

體的導引方便。(2) NaHTe 可預先大量合成，不僅容易掌控劑量多寡亦可保存，反應再現性佳；而 H<sub>2</sub>Te 必須導引至反應溶液中，氣體溶入量無法確定，反應再現性差。(3) 使用 H<sub>2</sub>Te 所合成的 CdTe 粒徑大小分佈不均，造成光譜有拖尾現象，其放光的色純度低，對後續量子點的應用易造成影響。綜合上述的理由，本研究後續的實驗均使用 NaHTe 作為 Te<sup>2-</sup> 來源進行合成。

#### 4-2 以不同含鎘前驅物製備 CdTe 量子點之研究

分別以 Cd(Ac)<sub>2</sub>、Cd(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 與 Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 作為 Cd<sup>2+</sup> 離子來源，MPA 作為穩定劑，將 Cd : Te : MPA 莫耳數比固定為 2 : 1 : 5，反應溫度為 100°C，pH 值為 9.0，並控制不同的反應時間，以成長不同粒徑的 CdTe 量子點。圖 16 比較三種不同含鎘前驅物在相同反應時間，所合成的 CdTe 量子點之紫外可見光吸收光譜，由光譜可得知三者之第一特徵吸收峰波長分別為 510 nm、512 nm 與 532 nm。

圖 17 為三種不同含鎘前驅物所合成的 CdTe 量子點激發與螢光光譜之比較，由圖可知其發光分別為 540 nm、543 nm 與 570 nm，顯示綠光與黃光特性，而其半高寬約為 40~50 nm，此表示量子點尺寸分佈是相當的均勻，其發射光譜並沒有嚴重拖尾現象。

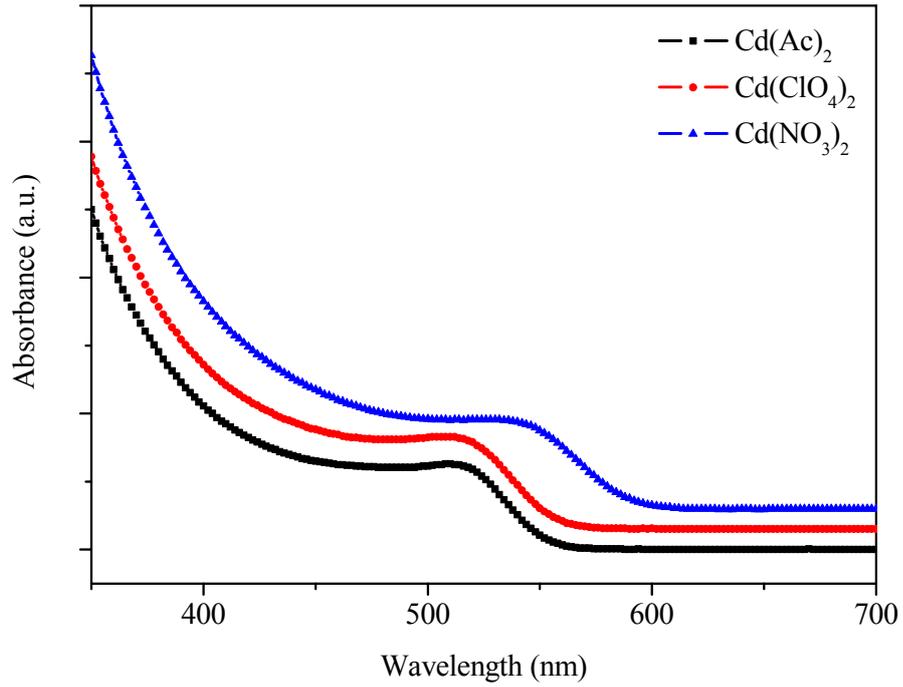


圖16 三種含鎘前驅物所合成 CdTe 量子點紫外/可見光吸收光譜之比較

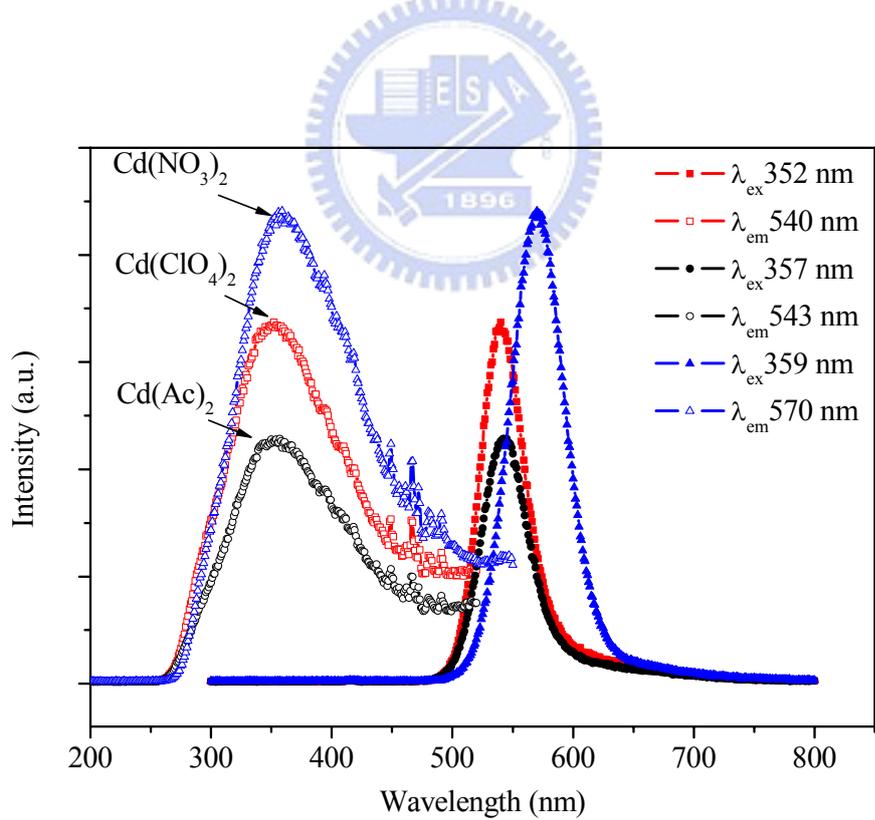


圖17 三種含鎘前驅物所合成 CdTe 量子點激發與螢光光譜之比較

由吸收與發光光譜可知在相同的反應時間下，使用  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  作為起始反應物，該合成反應中  $\text{CdTe}$  量子點成長的速率較其他兩者快速，傾向形成較大顆粒的量子點。

圖18、19與20分別是以  $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ 、 $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$  與  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  作為  $\text{Cd}^{2+}$  離子來源，在不同反應時間下所合成  $\text{CdTe}$  量子點吸收與發光光譜。當激發波長為  $365 \text{ nm}$  時，可測得發光波長分別為  $520\sim 690 \text{ nm}$ 、 $520\sim 650 \text{ nm}$  與  $540\sim 650 \text{ nm}$ ，呈現由綠至紅光之放光，且隨反應時間增長，其量子點吸收與放光均有紅位移的現象，三者的吸收與放光波長之間都存在  $30 \text{ nm}$  至  $40 \text{ nm}$  的史脫克位移(Stoke's shift)。

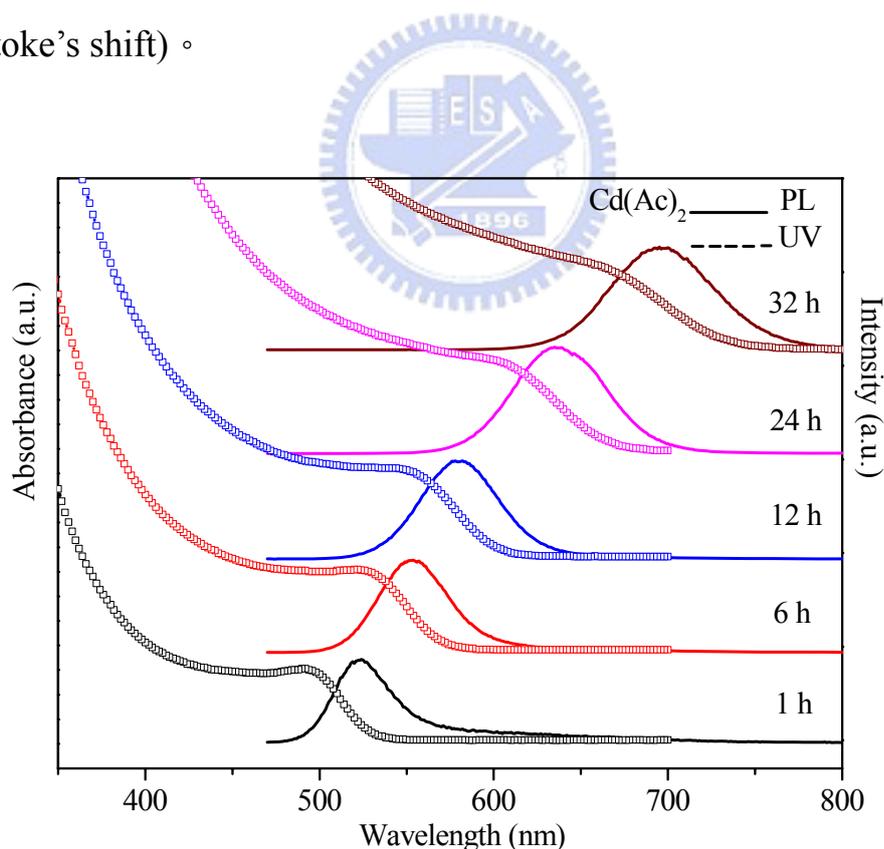


圖18 以  $\text{Cd}(\text{Ac})_2$  為前驅物，於不同反應時間所製得  $\text{CdTe}$  量子點之吸收和發光光譜

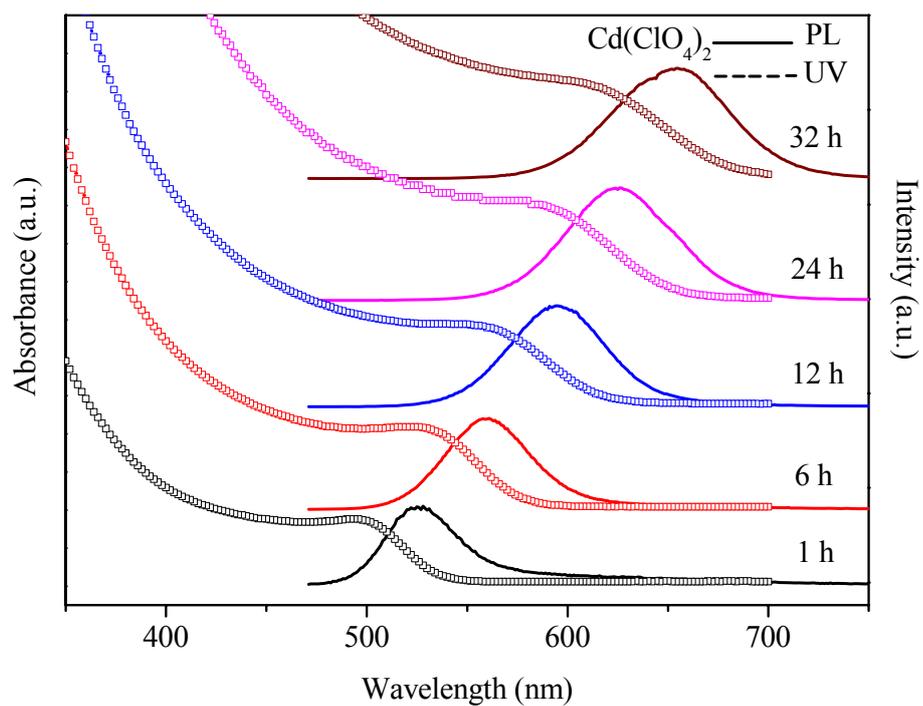


圖19 以  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$  為前驅物，於不同反應時間所合成 CdTe 量子點吸收和發光光譜

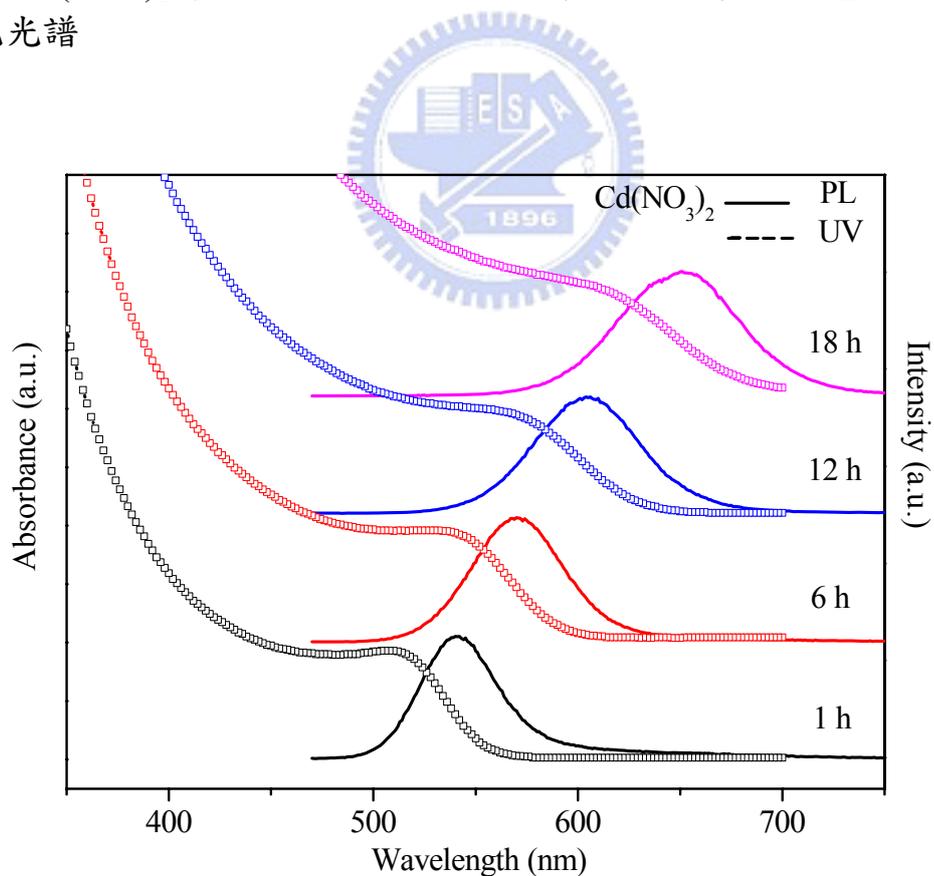


圖20 以  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  為前驅物，於不同反應時間所合成 CdTe 量子點吸收和發光光譜

## 4-3 CdTe 量子點在太陽能電池應用之研究

### 4-3-1 四種粒徑 CdTe 量子點之光學特性與結構鑑定

圖18、19與20顯示，以三種鎘前驅物所合成的 CdTe 量子點在吸收與發光光譜特徵都很顯著，若想要在短時間內合成不同粒徑大小的粒子，則以  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  作為起始物，其反應所需的時間較短，故本研究後續量產製程都以  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  為反應起始物。

圖21為在高濃度條件下，以  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  與  $\text{NaH}_2\text{Te}$  為反應起始物，MPA 為穩定劑， $\text{Cd}:\text{Te}:\text{MPA}$  莫耳比固定為2:1:5，反應溫度為 $100^\circ\text{C}$ ，pH 值為8.5，於不同的反應時間，所量產不同粒徑 CdTe 量子點，其發光波長可由519 nm(綠光)至650 nm(紅光)。

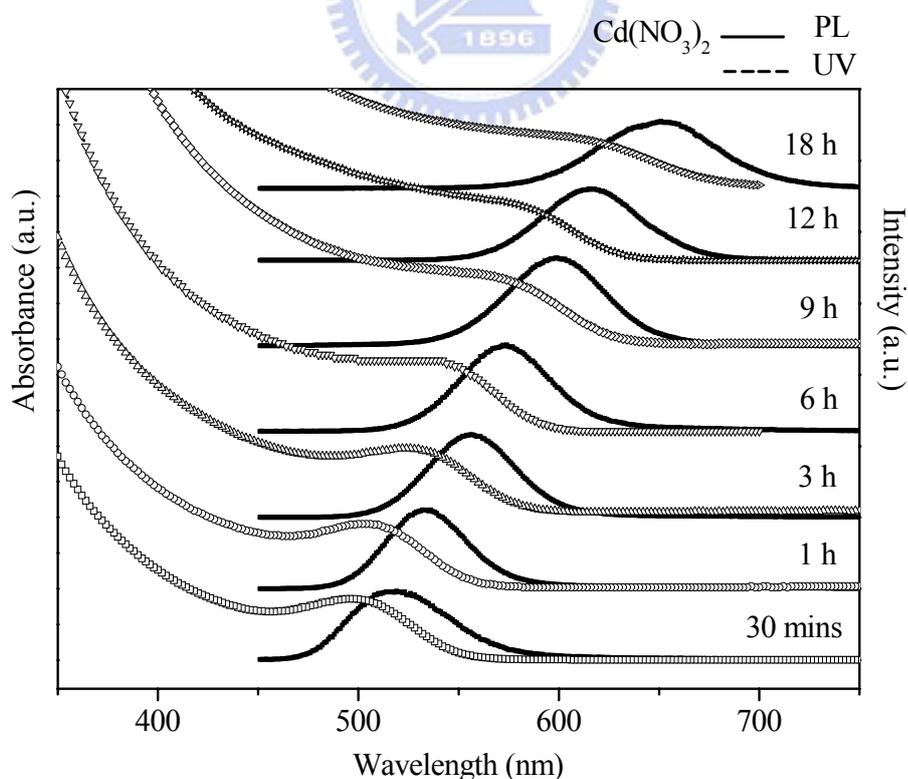


圖21 在高濃度下所合成粒徑不同 CdTe 量子點吸收與發光光譜之比較

為探討不同粒徑大小(或不同放光波長) CdTe 量子點對後續製成太陽能電池轉換效率的影響，合成的重心主要放在四種(分別是綠光、黃光、橘光與紅光)發光波長上。圖22為四種顏色 CdTe 量子點吸收光譜之比較，其第一特徵吸收峰波長分別為504 nm、512 nm、550 nm 與574 nm，經計算後可知其所對應粒徑大小分別為2.45 nm、2.64 nm、3.24 nm 與3.46 nm。而表10為四種顏色的 CdTe 量子點能隙、吸收峰、粒徑與介電係數之比較。

圖23為四種發光波長量子點激發與螢光光譜圖之比較，及其在紫外光照射下之螢光影像，由圖可知其發光波長分別為540 nm、552 nm、591 nm 與630 nm，且無拖尾現象，其半高寬約50-60 nm，此表示粒徑分佈範圍較大。

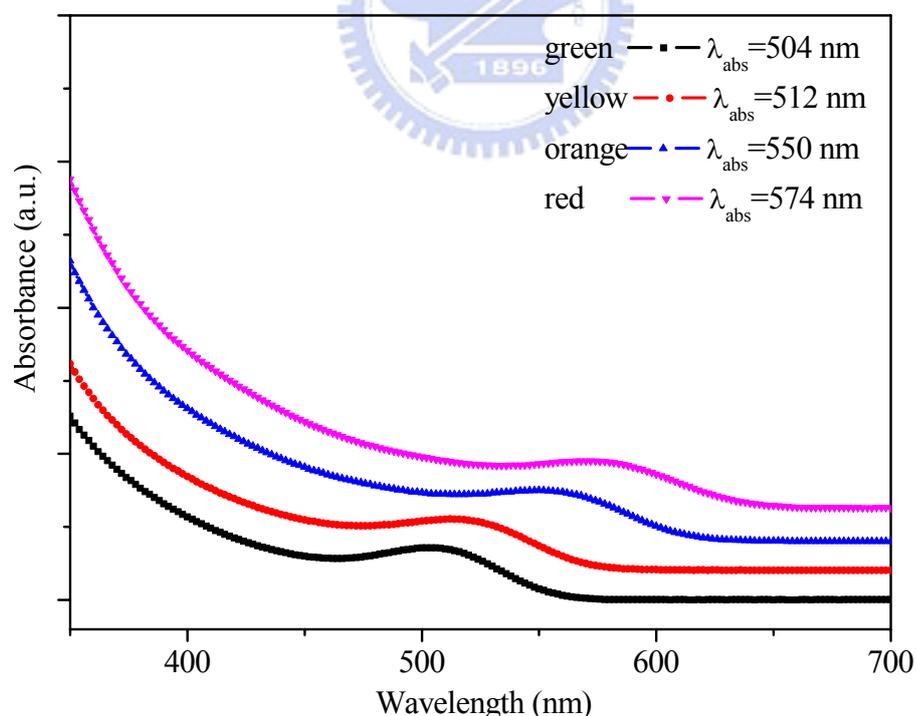


圖22 綠、黃、橘與紅等四種 CdTe 量子點紫外/可見光吸收光譜之比較

表10 四種 CdTe 量子點的能隙、吸收峰、粒徑與介電係數之比較

	吸收峰/nm	粒徑大小/nm	能隙/eV	介電係數/ L/mol-cm
綠色	504	2.45	2.46	$5.332 \times 10^4$
黃色	512	2.64	2.42	$5.818 \times 10^4$
橘色	550	3.24	2.25	$1.013 \times 10^5$
紅色	574	3.46	2.16	$1.656 \times 10^5$

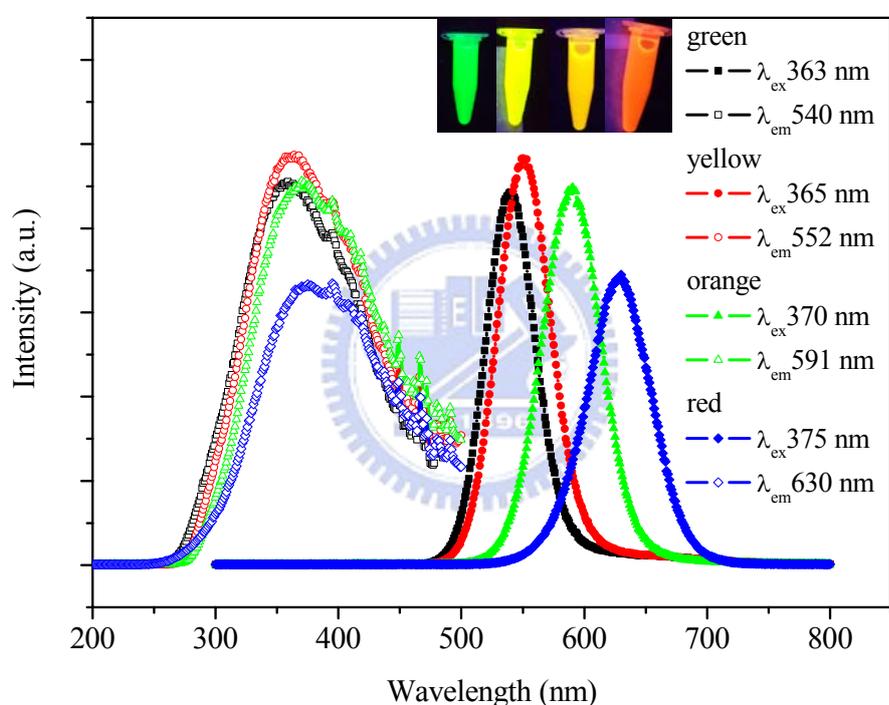


圖23 綠、黃、橘與紅光四種 CdTe 量子點激發與螢光光譜之比較，及在紫外光輻照下螢光影像

以量子效率(QY)為79%的 Fluorescein<sup>54</sup>與100%的 Rhodamine 101<sup>55</sup>作為標準品，為了避免量子點在高濃度下的自消光效應，在激發波長下，必須調整吸收波長的光學密度值(optical density, OD)，使其吸收值小於0.1。再利用下列公式(2)計算<sup>56</sup>：

$$\Phi_X = \Phi_{ST} [\text{Grad}_X / \text{Grad}_{ST}] [\eta_X]^2 / [\eta_{ST}]^2 \quad (2)$$

$\Phi_X$  與  $\Phi_{ST}$ ：樣品與標準品的量子效率

$\text{Grad}_X$  與  $\text{Grad}_{ST}$ ：樣品與標準品的螢光光譜積分面積對吸收圖的斜率

$\eta_X$  與  $\eta_{ST}$ ：樣品與標準品溶液折射率

經計算可得綠、黃、橘與紅光四種 CdTe 量子點相對於標準品的量子效率分別是 60%、65%、57% 與 37%，表 11 歸納四種 CdTe 量子點發光波長、半高寬與量子效率之比較。

表 11 四種 CdTe 發光量子點發光波長、半高寬與量子效率之比較

顏色	UV 特徵峰/nm	發光波長/nm	半高寬/nm	量子效率/%
綠	504	540	59	60
黃	512	552	49	65
橘	550	591	55	57
紅	574	630	60	37

四種顏色的 CdTe 量子點溶液經旋轉濃縮機濃縮後，可利於其沉降，再經甲醇反覆的潤洗、超音波震盪以及離心步驟後，即可去除過量的界面活性劑。之後將乾燥過的粉末重新分散於去離子水中，發現粉末分散性良好，並未呈現懸浮現象，以鍍碳膜銅網於重新分散的溶液中打撈，並將銅網在真空中抽氣乾燥，就可以進行穿透式電子顯微鏡的分析，以確實了解所合成量子點晶粒貌，並由影像得知粒徑大小並與計算值相比較。圖 24 即為四

種顏色 CdTe 量子點的穿透式電子掃描顯微鏡影像，影像分析結果顯示，粒徑大小約為2.5-3.5 nm 左右，此與由紫外可見光吸收光譜所計算結果差異不大。因為沉降潤洗過後量子點表面界面活性劑減少，在高濃度溶液下，粒子容易聚集在一起(如圖24(a)(c)所示)；而溶液濃度低時 TEM 影像顯示有較好的分散(如圖24(b)(d)所示)。

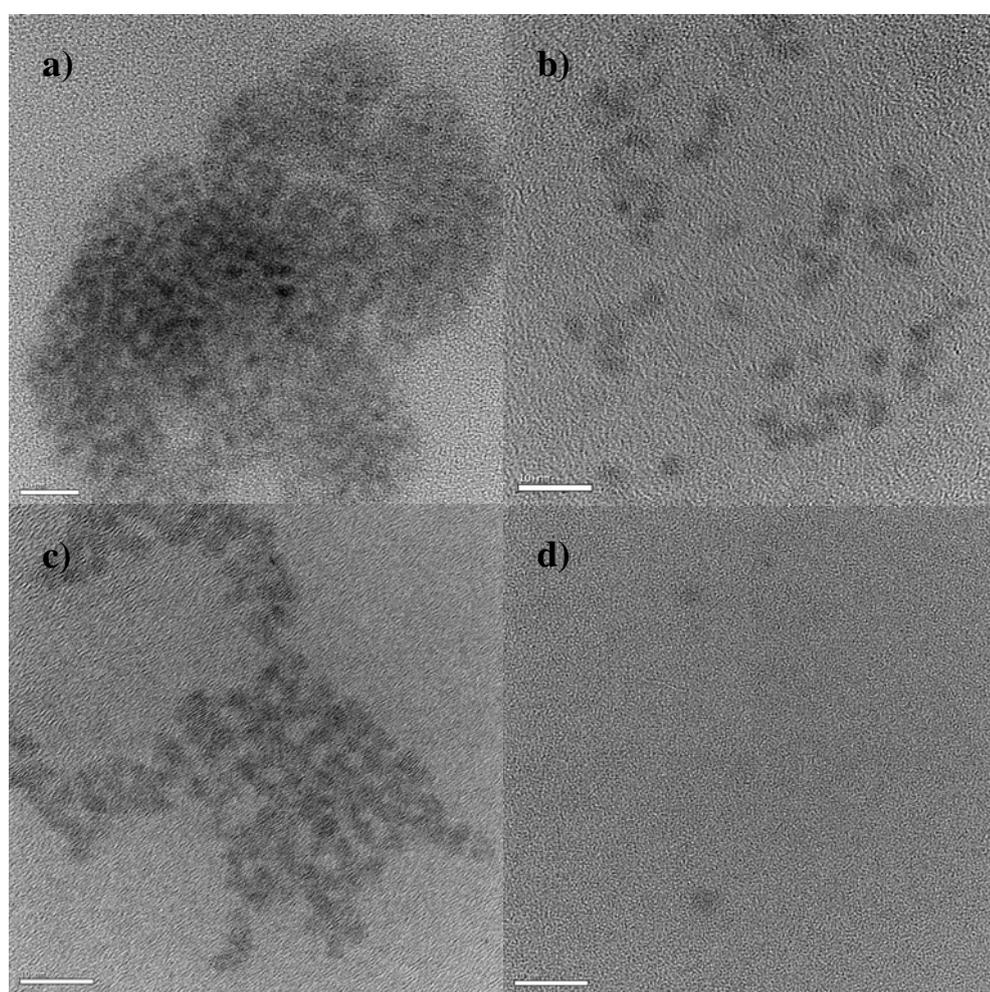


圖24 四種(a)綠光 (b)黃光 (c)橘光與 (d)紅光 CdTe 量子點之穿透式電子顯微鏡影像

四種顏色 CdTe 發光量子點經沉降再經乾燥後的粉末在日光燈下與紫外光燈照射下之發光特性如圖25所示。圖25(a)以 Z 字型的順序分別為綠、黃、橘與紅四種顏色 CdTe 量子點粉末外觀及顏色，而圖25(b)則為在 UV 燈照射下對應的發光顏色，經沉降後所合成的 CdTe 量子點粉末會因聚集而造成光波長有些許紅位移，故看起來為黃綠、黃橘、橘紅與紅光。圖26即為四種粉末的激發與螢光光譜圖，與在溶液狀態下的光譜(圖23)相比較，粉末態量子點的光激發光波長確實因為粒子聚集而約有30至40 nm 紅位移的現象。圖27為四種顏色量子點粉末與分散回溶於去離子水中，在日光燈下與紫外光燈照射下發光特性之比較。

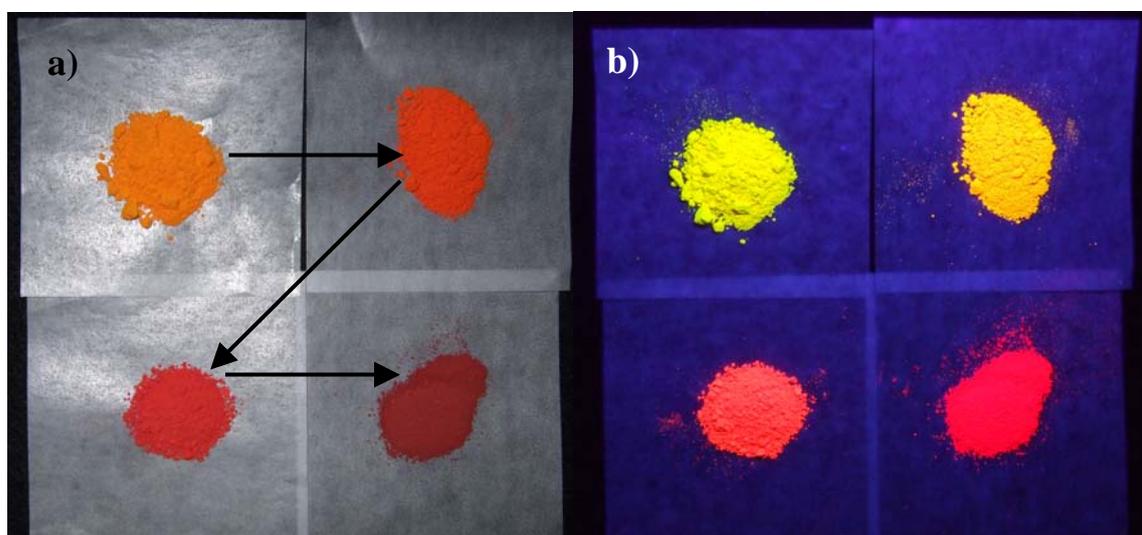


圖25 綠、黃、橘與紅四種 CdTe 量子點粉末在 a)日光燈與 b)紫外光燈下發光特性之比較

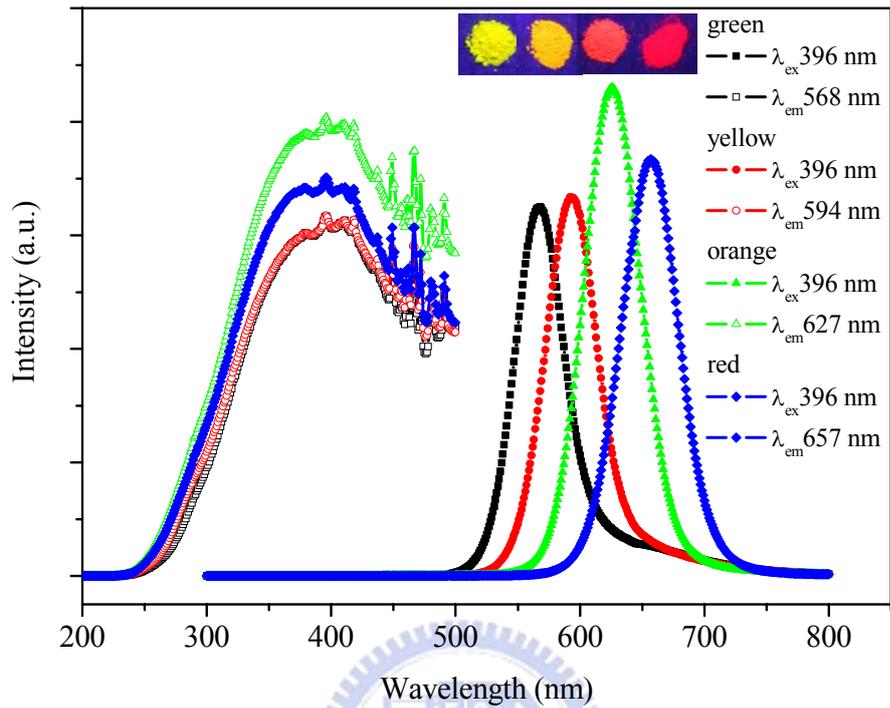


圖26 四種顏色 CdTe 量子點粉末激發與螢光光譜之比較，上圖為其在紫外光照射下的螢光影像

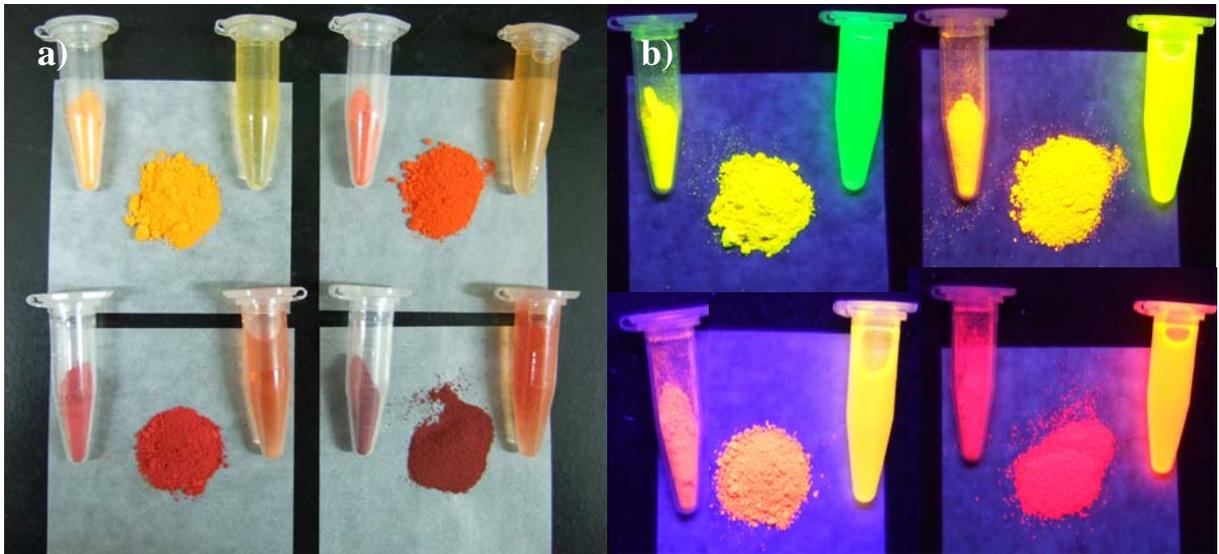


圖27 四種顏色 CdTe 量子點粉末和水溶液在 a)日光燈與 b)紫外光燈下發光特性之比較

將徹底乾燥的四種 CdTe 量子點粉末以 X 光繞射儀進行分析，並與資料庫比對後，可得知 CdTe 量子點的晶相，如圖28的 X 光繞射圖譜所示。XRD 分析顯示三個明顯的主要繞射峰，對照資料庫標準繞射圖譜，發現所合成的 CdTe 具有面心立方(Face-centered cubic)與六方堆積(Hexagonal)等兩種晶相，由於沒有固定晶形結構，可能為混合晶相。

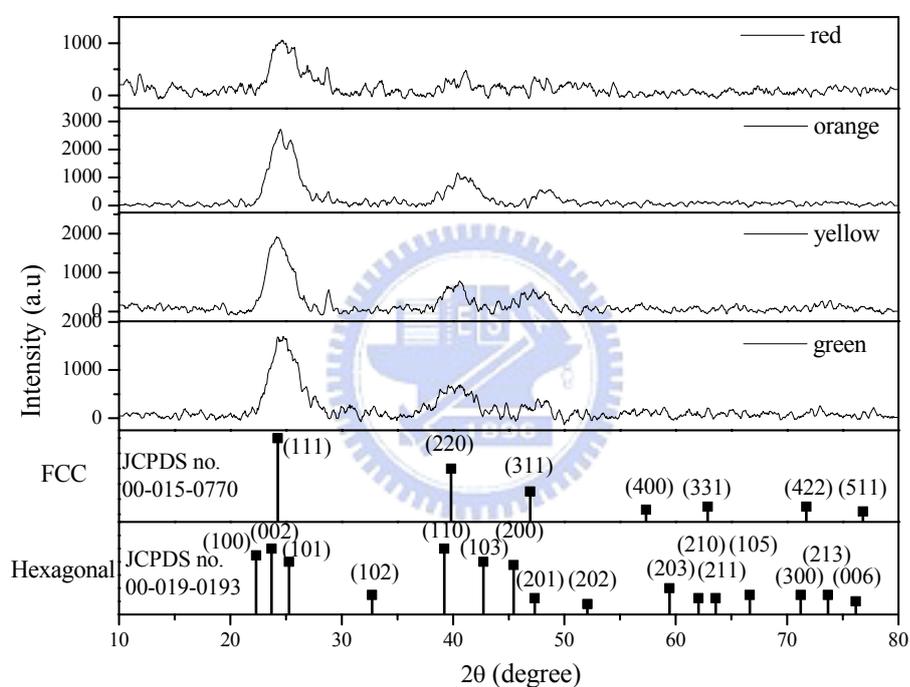


圖28 四種顏色 CdTe 量子點粉末之 X 光繞射圖譜

### 4-3-2 CdTe 量子點在太陽能電池應用之研究

太陽能電池的能量來自於太陽光源，因此太陽光的強度與波長分佈決定了太陽能電池的輸出功率。為測量太陽能電池光轉電的效能，必須要有穩定的光源，但因天氣容易變化不穩定的限制，不能直接將電池放在戶外照射陽光做實驗，所以要有穩定光源以取代太陽光，而且光源的波長與強度的關係最好能與太陽光相仿(如圖29所示)，如此才能模擬真正的效能。太陽光模擬器就是以氬燈為光源，經過適當的光學濾光片校正各波長光線的強度，在 AM1.5條件下光強度為 $1000 \text{ W/m}^2$ 的太陽光。由圖29可知不同波長的光線具有不同的能量，在大氣層外表面具有最大能量光線，當太陽輻射穿過大氣層時，紫外光與紅外光波段易被大氣層吸收，而可見光波段多被雲霧散射，輻射通量明顯下降。

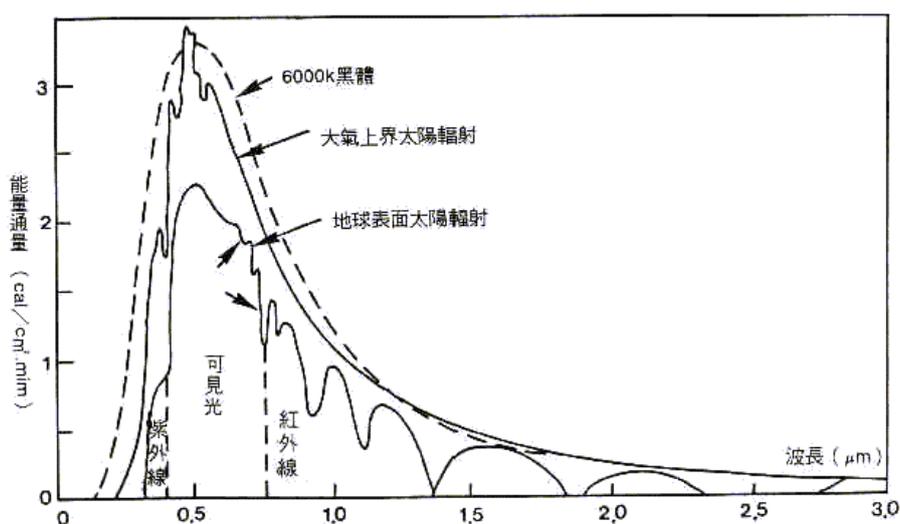


圖29 波長與地球表面太陽輻射通量曲線<sup>13</sup>

以矽為太陽能電池材料，通常需要100微米以上的厚度，才能吸收足夠的太陽光，但二六族的半導體化合物具有直接能隙，且 CdTe 的能隙值正好位於理想太陽能電池的能隙範圍之間，加上具有很高的光吸收係數，僅僅幾微米厚的 CdTe 薄膜就足夠吸收在 AM1.5條件下99%的太陽光，為可獲得高效率的太陽能電池材料之一。

一般太陽能電池的製造流程不需要在等級百分之百的無塵室中進行，其簡單製程將矽晶片經清洗蝕刻→擴散形成 P-N 二極體→鍍抗反射膜(減少太陽光的反射程度)→網印正反面電極→燒結完成金屬接觸→經模擬器做電流電壓(I-V)測試，就可製作太陽電池。

以往 CdTe 太陽能電池的結構<sup>14</sup>(如圖30所示)，是以玻璃基板→鍍上抗反射層增加對光線的吸收→成長透明導電氧化層作為正面電極接觸→沉積 CdS 層→沉積 CdTe 層→背面電極接觸，。

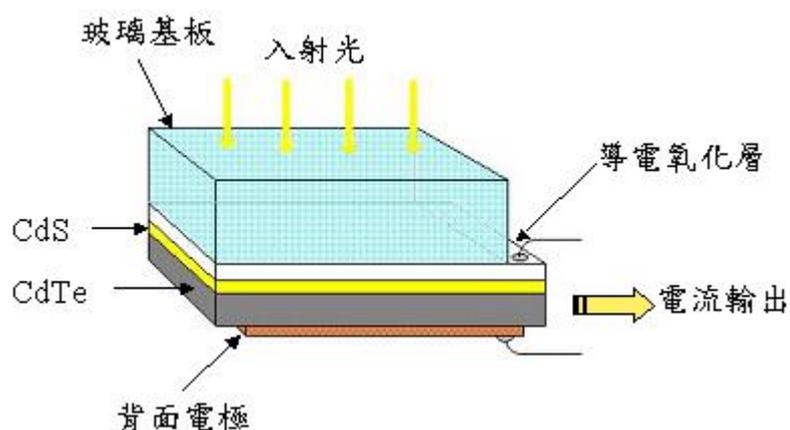


圖30 CdTe 太陽能電池基本結構<sup>14</sup>

本論文採異於文獻所報導的沉積方法製作 CdTe 太陽能電池，簡言之，係將多晶矽晶片表面蝕刻成鋸齒狀，經擴散形成 P-N 二極體，再網印 CdTe/漿料，網印正反面電極，經燒結完成電極接觸，再進行 I-V 測試(如圖31所示)，本論文所述整體的太陽能電池結構有下列特點：

1. 使用多晶矽做為基板，降低生產成本。
2. 沒有抗反射層，將多晶片表面的凹槽蝕刻，使入射光至少經過兩次以上的表面反射，可有效降低因反射造成的損失。
3. 利用網印方式將薄層 CdTe/漿料均勻塗佈於矽晶片上，能彌補一般矽太陽能電池在短波長波段無法有效轉換利用的損失，藉由 CdTe 先吸收短波長的紫外光在轉換為可見光，將可增加多晶矽在可見光範圍的吸收。

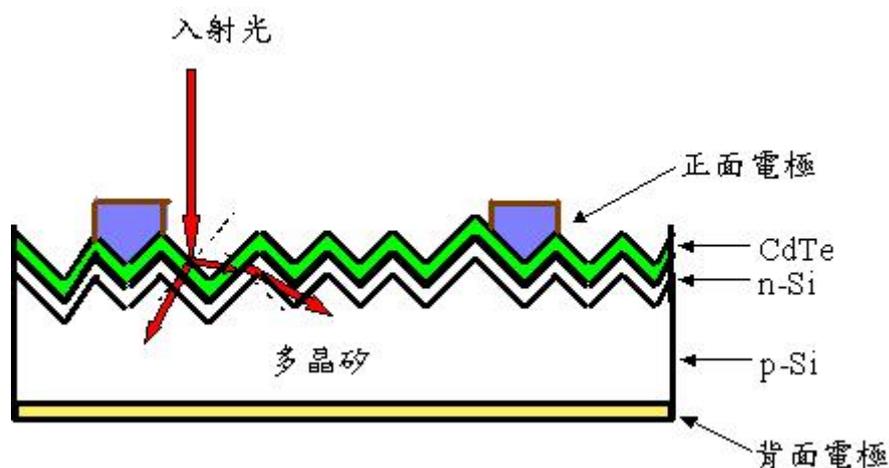


圖31 本論文所製作 CdTe 量子點/太陽能電池結構示意圖

#### 4-3-2-1 CdTe 量子點摻雜 PCBM 對矽太陽能電池效率之影響

有機高分子電池有著先天上激子束縛能的缺點，為使電子電洞能更有效的分離，1992年 A. J. Heeger 與 F. Wudl 團隊<sup>57</sup>發現混合 P-型共軛高分子與 N-型 C<sub>60</sub>的有機高分子半導體，能使電子電洞有效的分離。

本論文希望利用具有類似結構的 C<sub>60</sub>衍生物 PCBM 混摻 CdTe 量子點，以 CdTe 量子點做為吸光窗口，吸收一般矽晶片無法有效轉換的短波長太陽光，在產生激子後，能快速的將電子轉移到鄰近的 PCBM，形成陰離子 PCBM 與陽離子 CdTe 量子點，有效的將電子電洞分離，即是所謂的光致電荷轉移過程，讓電子電洞經由正反面電極收集，再結合外電路，即可產生電流。還有單純以光致光轉電荷的方式，希望藉由 CdTe 量子點吸收短波長太陽光，以產生可見光，使矽晶片在可見光範圍吸收的光通量增加，進而達到電流增益的功效。

選取發光波長為綠光的 CdTe 量子點粉末和漿料以重量比為1:5進行攪拌混合，接著摻雜不同含量的 PCBM，均勻塗佈於多晶矽晶片上，以太陽光模擬器進行效率量測，樣品以太陽光模擬器所測得的反射率如圖32所示，圖33則顯示不同 PCBM 添加量對電池電流增益趨勢之影響。

由於沒有抗反射層的 Bifacial Solar Cell，在太陽模擬光譜下整體反射率偏高，單純塗佈 CdTe 量子點雖可降低反射率，但還是比不上添加 PCBM 後下降的多。由圖33得知，在沒有添加 PCBM 的 CdTe 量子點多晶矽太陽能

電池能有最大的電流增益，為0.33A，推測可能是因為塗佈 CdTe 量子點可增加在短波長太陽光的吸收，且有效的轉換成可見光，增加整體可見光範圍的光通量，致使電流大幅增加；添加 PCBM 雖能大幅降低電池表面在短波長的反射率，更能增加 CdTe 量子點在短波長太陽光吸收量，但被激發的電子部份藉由 CdTe 內部的電子電洞再結合放光，產生可見光而增加  $I_{sc}$ ，另一部份被激發的電子在快速轉移到 PCBM 後，因為無法使電子順利傳輸至外電路，造成損失，而使整體電流增益反而沒有預期來的高，只有0.22-0.28A的增加量。

此外，因為 PCBM 價格昂貴，不但增加了太陽能電池製作成本，還達不到預期的功效，故後續的實驗，在不摻雜 PCBM 情形下，改變量子點濃度、粒徑大小對 CdTe 量子點/多晶矽太陽能電池效率之影響進行研究。

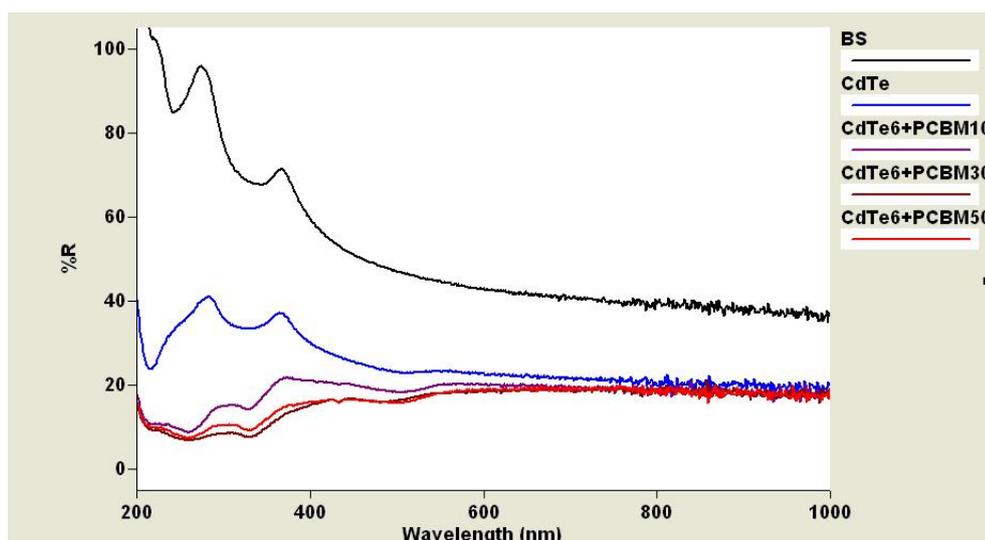


圖32 不同 PCBM 含量的 CdTe 多晶矽太陽能電池於模擬太陽光照射下反射率之比較

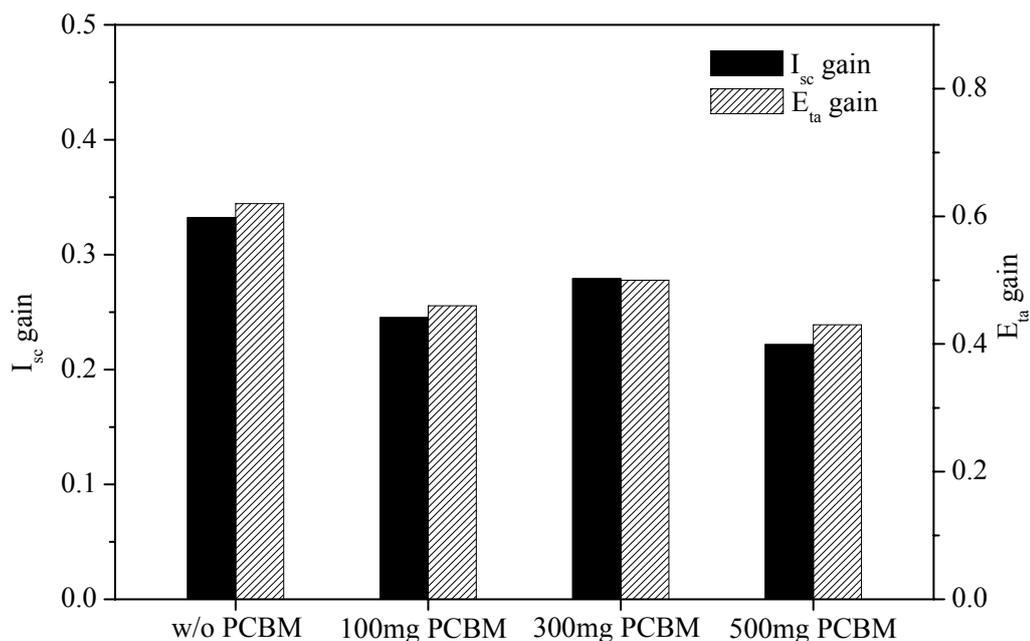


圖33 不同 PCBM 含量的 CdTe 量子點多晶矽太陽能電池之電流增益趨勢

在日光燈與紫外光燈照射下，觀察有無 PCBM 摻雜所製成太陽能電池表面影像，如圖34所示。圖34(a)與(b)為分別將 CdTe/漿料與 CdTe/300 mg PCBM/漿料所製成 CdTe 多晶矽太陽能電池，由上至下分別是在日光燈、波長365 nm 與波長254 nm 紫外光燈照射下所顯示之影像。不論有無 PCBM 摻雜，以波長365 nm 激發所觀察到的電池表面螢光強度均較波長254 nm 激發為強。與圖34(c)兩者之激發與螢光光譜相對照，顯示摻雜 PCBM 對螢光發光的波長與強度無太大的影響，但最佳激發波長卻由365 nm 紅位移至396 nm。

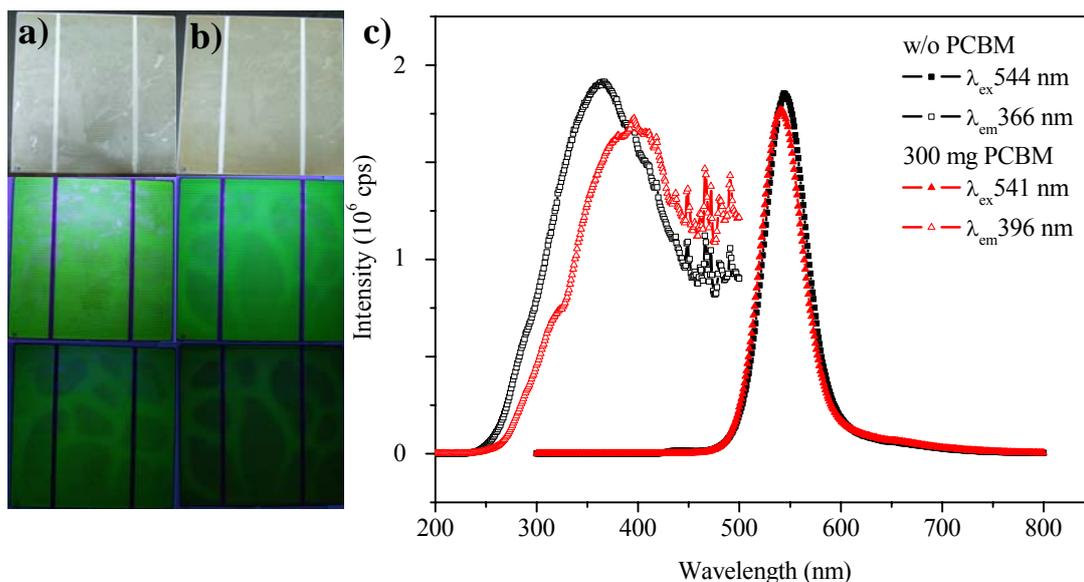


圖34 (a)無 PCBM 摻雜與 (b)摻雜 PCBM 的 CdTe 多晶矽太陽能電池在日光燈與紫外光燈下之顯影，(c)兩者激發與螢光光譜之比較

在本研究實驗中曾利用 NaOH 做為蝕刻液，藉由濃度與蝕刻時間之控制可以對矽晶片表面進行方向性蝕刻，以降低太陽光反射造成的損失。由於多晶矽是由許多不同方向性晶粒組成，故多晶矽的蝕刻會造成蝕刻速度快慢不一，形成大小不均勻的凹槽，尺寸過小的凹槽無法將自表面反射的光經二次折射再進入，整體上，不如單晶矽蝕刻均勻而有較佳光封存效果。圖35為 CdTe 多晶矽太陽電池的掃描式電子顯微鏡影像，圖35(a)(b)為 top view 所呈現之 SEM 影像，可觀察到 CdTe/漿料塗佈在矽晶片表面的微結構，圖35(c)-(e)為電池橫截面所呈現之 SEM 影像，由圖35(c)可得知矽晶片的厚度約是150微米左右，且因表面有網印金屬電極，在橫切面放大圖35(d)可觀察到表層突起的電極，此外，亦可觀察到多晶矽表面被蝕刻的情形，如圖35(e)所示。

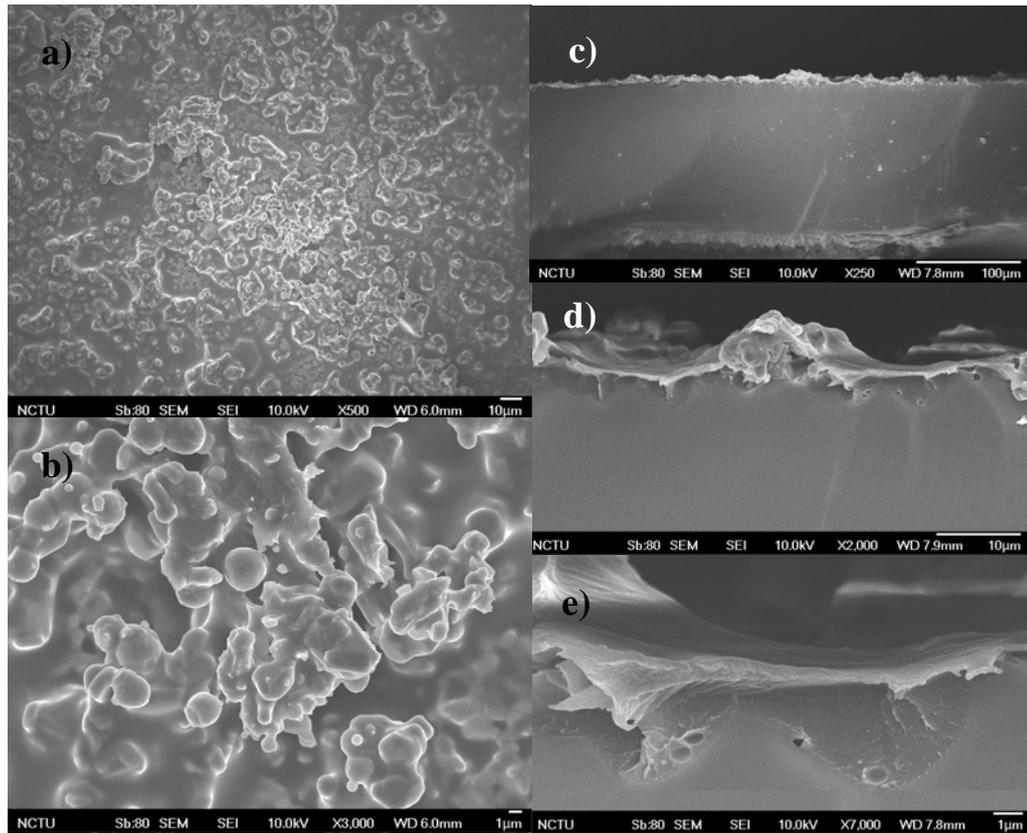


圖35 CdTe 多晶矽太陽電池之 SEM 影像：(a) top view 之影像 (b) top view 局部放大 (c)電池橫切面全觀 (d)與(e)橫切面表面局部放大

#### 4-3-2-2 量子點濃度對電池效率之影響

當螢光分子濃度很低，即螢光分子間無交互作用時，螢光強度會隨著發光中心濃度增加而升高，也就是螢光強度與濃度成正比，但隨著濃度持續增高，螢光強度增加逐漸趨緩。在發光中心濃度累積到一定的程度之後，可以發現螢光強度不再隨著濃度變高而增強，反而隨濃度增加有減弱趨勢，這就是濃度消光(concentration-quenching)現象。濃度過高會使的螢光分子間距離過近，所以在螢光分子被激發時，容易因為碰撞而產生能量轉移，造成螢光訊號減弱。

為了避免量子點摻雜量過高產生消光的現象，本論文希望尋求一量子點與漿料混合的最佳比例，既不因濃度過低造成發光強度太弱而無法有效增加長波長可見光光通量；另一方面亦不會因濃度過高，而產生濃度消光，甚至阻礙太陽光的穿透。因此實驗上以固定重量的 CdTe 量子點粉末混合不同重量比的漿料，其比值分別是 1：2、1：5、1：10 與 1：25，藉此以探討濃度對 CdTe 量子點多晶矽太陽能電池效率的影響，量測結果如圖 36 所示。

漿料本身即具有一定粘稠度，在 1：2 的高濃度比例下，CdTe 粉末與漿料的混合性不好，整體的濃稠度更大，在利用網印技術印刷於多晶矽晶片上時，首先遇到的困難就是無法均勻的延展塗佈，造成表面凹凸不平，電子在量子點/漿料層之傳遞不佳，導致  $I_{sc}$  增益只有 0.16A。當 CdTe 粉末含量過高時在網印後，用肉眼就可以清楚看見一層黃澄色 CdTe 在晶片上形成，上述 CdTe 量子點晶粒過量將會降低模擬器太陽光源在可見光長波長範圍穿透度，以致光源無法到達矽晶片上，而降低了晶片本身的光電轉換效率。相較於過高濃度的比例(即 CdTe 量子點粉末/漿料為 1：2)，其他三種不同濃度的多晶矽太陽能電池效率都在 0.27A 左右，在此比例範圍，濃度對轉換效率影響並不如預期敏感，既能均勻的塗佈於多晶矽晶片上，CdTe 量子點也不會過度密集而妨礙矽晶片對太陽光的吸收。

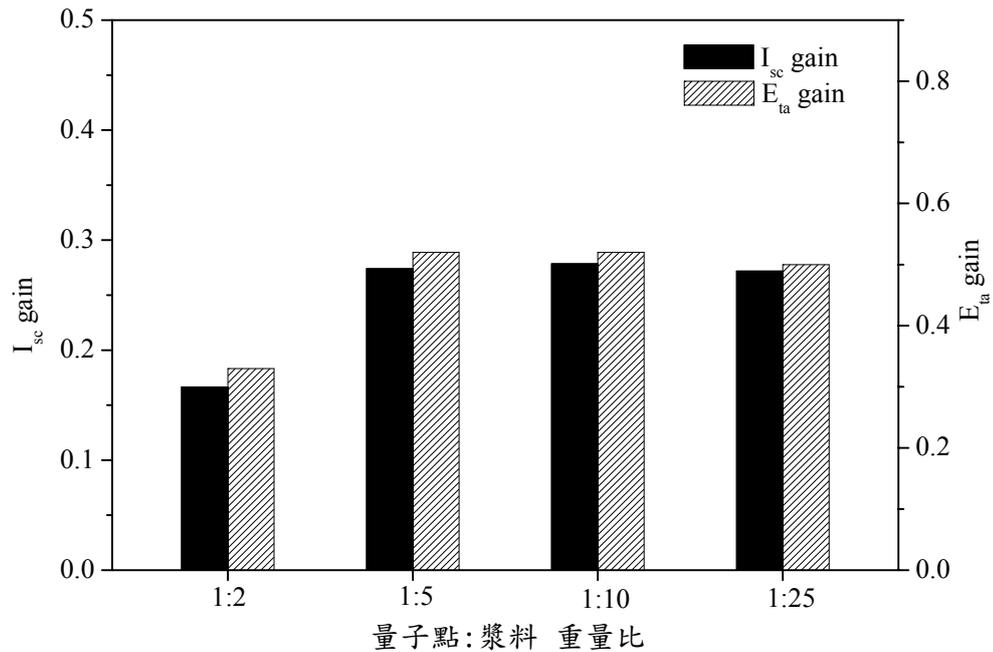


圖36 綠光 CdTe 濃度對太陽能電池電流增益之趨勢

圖37顯示日光燈與紫外光燈照射下，在兩種高低 CdTe 量子點濃度所製成的太陽能電池發光影像與光譜。圖37(a)為1:2的高濃度，而圖37(b)為1:10的低濃度所分別製成 CdTe 多晶矽太陽能電池，由上至下分別是在日光燈下、波長365 nm 與波長254 nm 的紫外光燈照射之影像。以波長365 nm 激發所觀察到的螢光亮度均較波長254 nm 來的強，其主要因為其最佳的吸收波長接近400 nm 的近紫外範圍，而非紫外波段。高濃度的 CdTe 多晶矽太陽能電池，在紫外燈照射下乍看有很強的螢光強度，可大幅增加紫外轉換成可見光的光通量，但是可惜過量的量子點阻擋大部份光的傳遞與穿透，造成效率不如預期高。

分析兩種高低 CdTe 量子點濃度的多晶矽太陽能電池之激發與螢光光譜圖，如圖37(c)所示，由螢光光譜可發現：高濃度 CdTe 太陽能電池確實發強光，約為含低濃度 CdTe 太陽能電池3倍，可惜粒子對光線阻擋在效能上的影響遠多過放光強度增加對效率的影響，提高了可見光通量卻不利於光穿透度，權兩者之間的輕重拿捏嚴重影響了轉換效率，值得深思。

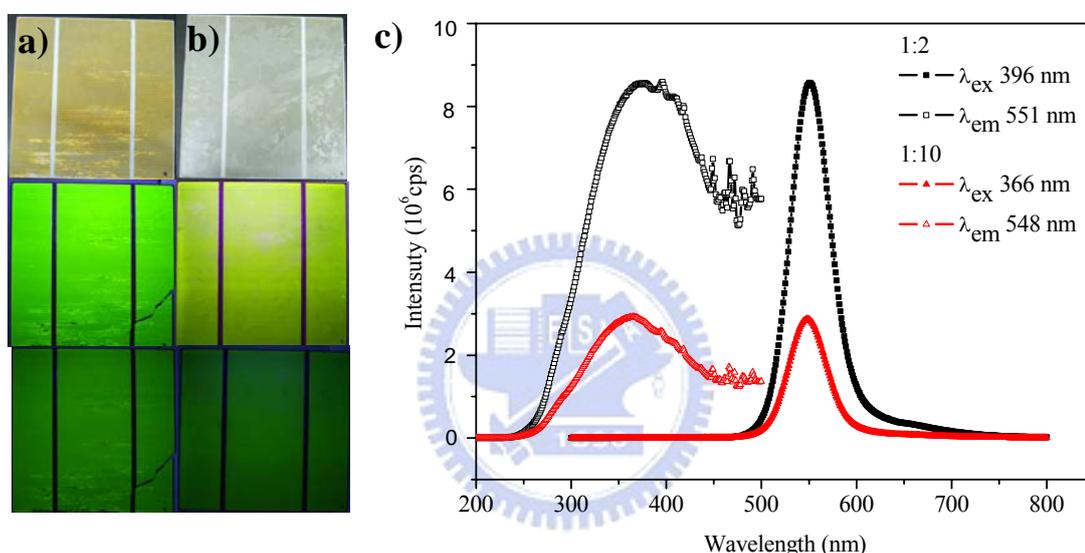


圖37 (a)高濃度與 (b)低濃度的綠光 CdTe 多晶矽太陽能電池在日光燈與紫外燈照射下之影像，(c)兩者激發與螢光光譜之比較

高濃度量子點有難以均勻塗佈的缺點，對製作完成的太陽能電池螢光光譜造成影響，其螢光強度會因量測位置不同而呈強弱不等變化。低濃度製程同樣也利用網印，在均勻的塗佈技術下，螢光強度並不因偵測位置而產生變化，如圖38(a)與(b)所示。

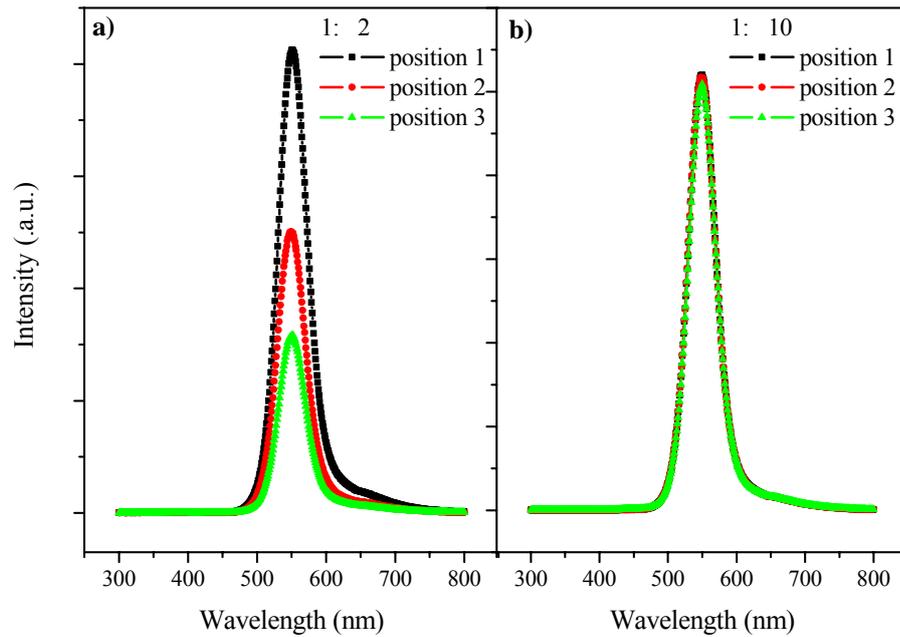


圖38 (a)高濃度與(b)低濃度的綠光 CdTe 多晶矽太陽能電池發光光譜之比較

#### 4-3-2-3 量子點粒徑大小對電池效率之影響

太陽能電池對於不同波長或顏色的光會有不同的反應，例如矽晶太陽能電池可以在可見光及部份紅外光下運作，而對於波長較長的紅外光，其對映能量小於半導體的能隙，所以不足以讓太陽能電池產生電流。較高能量的紫外光，雖然也可以使太陽能電池產生電流，但大部份的能量無法被利用，通常會以熱的形式消耗掉。

本研究為探討不同粒徑 CdTe 量子點對 CdTe 多晶矽太陽能電池效率的影響，將 CdTe 量子點粉末和漿料重量比固定為1：5，進行攪拌混合，量測結果如圖39所示，我們觀察到粒徑對太陽能電池效率呈現一定的規律性，隨著粒徑增大，太陽能電池的電流增益有減小的趨勢。本研究推測造成此現象的原因為反射產生損失，當太陽光照射到電池材料表面時，部份的太

陽光會自材料表面反射，造成效率降低。而隨著 CdTe 量子點晶粒愈來愈大，太陽光自材料表面反射散射的情形也會更加嚴重，進而阻擋光線的進入，亦即反射率隨著 CdTe 量子點粒徑增加而變大，以致造成可見光部份光通量降低，而太陽能電池的效率隨著粒徑增加而下降。

另一個可能原因為電子/電洞表面再結合多寡所造成的損失，因為量子點粒徑大小造成能階的差異，當粒徑愈大，其對應半導體能隙愈小。當粒子吸收太陽光使電子躍遷價帶產生電子電洞對時，較大粒徑的量子點能隙小，造成被激發的電子比較容易又回填到電洞的位置，在電池表面產生再結合(recombination)之現象，因此造成電流變小，而整體的效率也隨之降低。

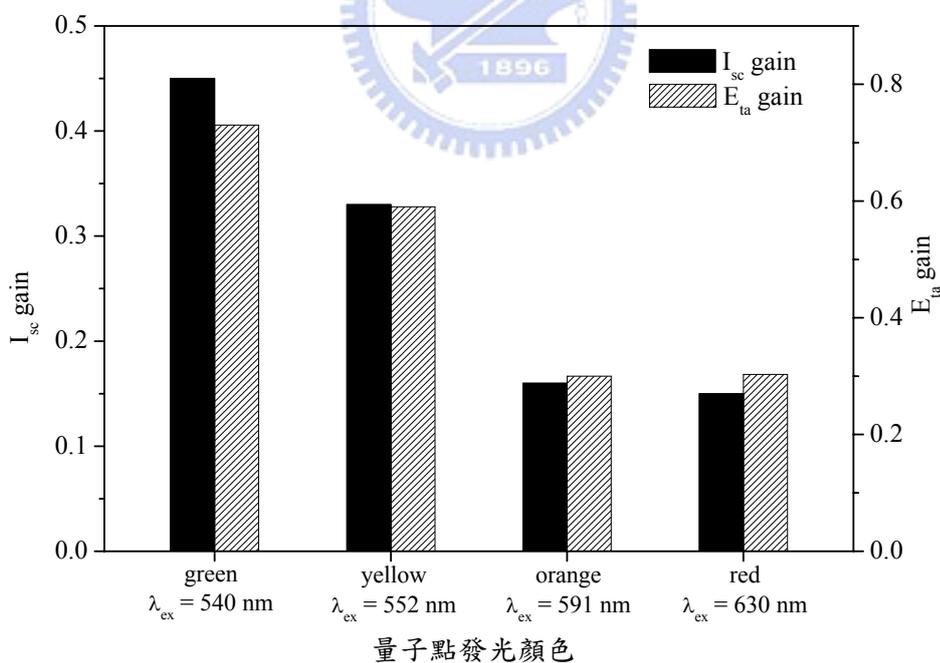


圖39 CdTe 粒徑大小對太陽能電池電流增益之趨勢

## 第五章 結論

本研究以三種鎘的前驅物取代傳統二甲基鎘，在水溶液中加入 NaHTe 溶液以合成水溶性 CdTe 量子點。在固定的 Cd/Te 莫耳數比、反應的 pH 值與相同反應溫度下，藉由控制合成反應時間的長短，可生成粒徑分佈不同的 CdTe 量子點。以紫外/可見光吸收和光激發光光譜對其進行光學分析，證明量子侷限效應的存在；同時，隨著量子點粒徑增加，能隙減小，其螢光光譜呈現紅位移(red-shift)現象。

根據紫外/可見光吸收光譜的第一特徵吸收峰波長，利用公式(1)計算可得粒徑、能隙與相對應的介電係數值(如表 10)；再經由光激發得知光致發光波長，其發光顏色會隨粒徑不同，可由綠光調變至紅光。其發光效率的測量則以 Fluorescein 與 Rhodamine 101 為標準品，以吸收值對螢光光譜積分面積做圖，帶入公式，可測得其 QY 值分別為 60%、65%、57%與 37%。進一步經由 TEM 影像分析，量子點晶粒分佈與粒徑大小，約為 2.5-3.5 nm 左右，此結果大致與由吸收光譜估算符合；而 XRD 圖譜數據其為面心立方與六方堆積 CdTe 晶相。

本研究採異於半導體薄膜太陽能電池直接沉積的製作方式，將混摻有 CdTe 量子點漿料以網印技術直接塗佈於矽晶片上，並以太陽光模擬器進行效率量測。以多晶矽基板降低生產成本，CdTe 量子點為吸收層，將所吸收短波長太陽光轉換為長波長可見光，再由多晶矽加以吸收，以增加可見光

部份的光通量，同時可將紫外波段太陽光做更有效的利用，進而提升整體太陽能電池的光電轉換效率。

此外經由 PCBM 摻雜發現無法如預期提升 CdTe 量子點太陽能電池效率，而所摻雜 CdTe 量子點濃度與粒徑尺寸對太陽能電池轉換效率影響之研究顯示：除 CdTe 量子點濃度太高導致顆粒過多塗佈太厚，而無法有效轉換太陽光造成效率過低之外，在其他適當的濃度下，太陽能電池的效率差異不大，甚至只要少量 CdTe 也能有相同的轉換效率，此可大幅減少 CdTe 量子點使用量。而在粒徑尺寸效應方面，以粒徑最小且發綠光的 CdTe 量子點呈現最高的電流增益，隨後隨著粒徑愈來愈大，得到太陽能電池電流增益效果愈來愈差。



未來工作可探討：

- (1) 不同形狀 morphology CdTe 量子點對電池光轉換效率之影響。
- (2) CdTe 量子點粒徑效應(Blue-Green-Red)對光轉換效率之影響。
- (3) 除 PCBM 外，其他電子傳導材料所提升效率。

## 第六章 參考文獻

1. 葉昭佩, 硒化鎘半導體奈米晶體的合成及其在薄膜製備上的應用, 國立中正大學碩士論文, 台灣 (1999)
2. S. Wang, D. G. Choi, S. M. Yang, *Adv. Mater.*, **14**, 1311 (2002)
3. D. G. Choi, S. G. Jang, H. K. Yu, S. M. Yang, *Chem. Mater.*, **16**, 3410 (2004)
4. 莊萬發, 超微粒子理論應用, 復漢出版社, 台灣 (1990)
5. 蘇品書, 超微粒子材料技術, 復漢出版社, 台灣 (1989)
6. 賴炤銘, 李錫隆, 奈米材料的特殊效應與應用, *Chemistry*, **61**, 585 (2003)
7. A. P. Alivisatos, *Science*, **271**, 933 (1996)
8. T. Takagahara, K. Takeda, *Phys. Rev. B*, **46**, 15578 (1992)
9. 吳立明, 微乳化系統製備雙金屬奈米粒子之研究, 國立成功大學博士論文, 台灣 (2001)
10. 周靜怡, II-VI族半導體奈米晶粒(量子點)之合成與光學性質分析, 國立交通大學碩士論文, 台灣 (2003)
11. 張力德, 牟季美, 納米材料和納米結構, 科學出版社, 北京 (2001)
12. 馬遠榮, 奈米科技, 商周出版, 台灣 (2002)
13. 張正華等, 有機與塑膠太陽能電池, 五南圖書, 台灣 (2007)
14. 林明獻, 太陽電池技術入門, 全華圖書, 台灣 (2007)
15. B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, **353**, 737 (1991)
16. A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.*, **33**, 269 (2000)
17. G. K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Vaeghese, C. A. Grimes, *Nano*

- Lett.*, **6**, 215 (2006)
18. J. G. Breman, T. Siegrist, P. J. Carroll, S. M. Stuczynski, P. Reynders, L. E. Brus, M. L. Steigerwald, *Chem. Mater.*, **2**, 403 (1990)
  19. C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 8706 (1993)
  20. X. G. Peng, J. Wickham, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 5343 (1998)
  21. M. Haase, D. V. Talapin, A. L. Rogach, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 2260 (2001)
  22. X. G. Peng, L. Manna, W. D. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, A. Alivisatos, *Nature*, **404**, 59 (2000)
  23. Z. A. Peng, X. G. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 183 (2001)
  24. L. Manna, E. C. Scher, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12700 (2000)
  25. L. Spanhel, W. Kiefer, B. Schreder, T. Schmidt, V. Ptatschek, U. Winkler, A. Materny, E. Umbach, M. Lerch, G. Müller, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 1677 (2000)
  26. L. Qu, Z. A. Peng, and X. G. Peng, *Nano. Lett.*, **1**, 333 (2001)
  27. M. A. Hines, P. Guyot-Sionnest, *J. Phys. Chem.*, **100**, 468 (1996)
  28. P. Reiss, J. Bleuse, A. Pron, *Nano Letter*, **2**, 781 (2002)
  29. L. Spanhel, M. Haase, H. Weller, A. Henglein, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 5649 (1987)
  30. A. R. Kortan, R. Hull, R. L. Opila, M. G. Bawendi, M. L. Steigerwald, P. J. Carroll, L. E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1327 (1990)
  31. A. Hiisselbart, A. EychmiiUer, R. Eicbberger, M. Giersig, A. Mews, H. Weller, *J. Phys. Chem.*, **97**, 5333 (1993)
  32. H. S. Zhou, H. Sasahara, I. Honma, and H. Komiyama, *Chem. Mater.*, **6**,

- 1534 (1994)
33. A. R. Kortan, R. Hull, R. L. Opila, M. G. Bawendi, M. L. Steigerwald, P. J. Carroll, L. E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1327 (1990)
34. M. Danek, K. F. Jensen, C. B. Murray, M. G. Bawendi, *Chem. Mater.*, **8**, 173 (1996)
35. X. Peng, M. C. Schlamp, A. V. Kadavanich, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 7019 (1997)
36. Y. Tian, T. Newton, N. A. Kotov, D. M. Guldi, J. H. Fendler, *J. Phys. Chem.*, **100**, 8927 (1996)
37. S. W. Kim, H. Seo, *Chem. Mater.*, **19**, 2715 (2007)
38. C. F. Hoener, K. A. Allan, A. J. Bard, A. Campion, M. A. Fox, T. E. Mallouk, S. E. Webber, and J. M. White, *J. Phys. Chem.*, **96**, 3812 (1992)
39. D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *Nano Lett.*, **1**, 207 (2001)
40. H. Zhang, Z. Zhou, B. Yang, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 8 (2003)
41. J. E. Katari, V. L. Colvin, A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.*, **98**, 4109 (1994)
42. H. Noglik, W. Pietro, *J. Chem. Mater.*, **6**, 1593 (1994)
43. M. Y. Gao, S. Kirstein, H. Möhwald, A. L. Rogach, A. Kornowski, H. Weller, A. Eychmüller, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 8360 (1998)
44. A. Eychmüller, A. M. Kapitonov, A. P. Stupak, S. V. Gaponenko, E. P. Petrov, A. L. Rogach, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 10109 (1999)
45. A. L. Rogach, N. Gaponik, D. V. Talapin, K. Hoppe, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, A. Eychmüller, H. Weller, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 7177 (2002)
46. Y. He, H. T. Lu, L. M. Sai, W. Y. Lai, W. Huang, Q. L. Fan, L. H. Wang, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 13352 (2006)
47. M. Bruchez, Jr. M. Moronne, P. Gin, *Science*, **281**, 2013 (1998)

48. D. H. Rose, F. S. Hasoon, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **7**, 331 (1999)
49. 趙玉文, 太陽電池新進展, *物理*, **33**, 99 (2004)
50. A. Goetzberger, C. Hebling, H. W. Schock, *Mater. Scien. Engine. R*, **40**, 1 (2003)
51. 劉顯杰, 王世敏, 有機染料敏化 TiO<sub>2</sub> 奈米晶多孔膜液體太陽能電池研究進展, *材料報導*, **18**, 18 (2004)
52. S. F. Wuister, Celso de Mello Donegá, Andries Meijerink, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 10397 (2004)
53. W. W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng, *Chem. Mater.* **15**, 2854 (2003)
54. J. Q. Umberger, V. K. Lamer, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1099 (1945)
55. T. Karstens, K. Kobs, *J. Phys. Chem.*, **84**, 1871 (1980)
56. A. T. R. Williams, S. A. Winfield, J. N. Miller, *Analyst*, **108**, 1067 (1983)
57. N. S. Sariciftci, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science*, **258**, 1474 (1992)