

第三章 量子點太陽能電池

3-1 二氧化鈦奈米吸附層

為了保護導電玻璃氧化層不與電解液直接反應並增加二氧化鈦吸附層的附著度，我們使用阻隔層溶液（即未處理的二氧化鈦凝膠溶液）在導電玻璃表面先以旋轉塗佈機製造出緻密的阻隔層，接著再以刮刀法塗佈上吸附層漿料，並且為了增加吸附層漿料的黏性，以期在刮刀法塗佈上較易成型，我們在漿料的配置上加入聚合物大分子量的聚合物 PEG3,5000，並以乙醇控制聚合物與二氧化鈦濃縮液的比例；實驗中吸附層燒結時，我們在高溫爐中導入純氧，可以將高分子徹底燃燒掉不留殘存，在 450°C 燒結退火後可以得到晶粒直徑約 20 nm 的銳鈦礦結晶並且吸附層本體留有大量孔隙，將有助於後續氮化鈾沉積，使氮化鈾能更深入二氧化鈦吸附層內層以期增加氮化鈾的沉積量。在浸泡染料之前，我們會將二氧化鈦樣品浸在四氯化鈦水溶液中 12 小時，接著取出烘乾後，非晶相的二氧化鈦會附著在原本奈米銳鈦礦表面，這雖然會減小二氧化鈦吸附層的比表面積(BET)，但可大幅增加電子傳輸效率，使光電轉換效率有所提升，

3-1-1 X-ray 繞射圖譜 (X-ray Diffraction spectroscopy)

我們分別比較 BL/FTO (圖 3-1 (A)) 及 TiO₂/BL/FTO (圖 3-1 (B)) 樣品的 XRD 圖譜，如圖所示；在 TiO₂/BL/FTO 樣品可以看到明顯的銳鈦礦繞射訊號，且並無其他金紅石、板鈦礦的訊號，顯示在吸附層在 450°C 燒結可以得到純粹銳鈦礦的結晶。再依據 Scherrer equation，我們可以由擬和 $2\theta=25.36$ deg. 的銳鈦礦繞射峰計算出二氧化鈦粒徑 (grain size) 約 20.5 nm，這與市售 P25 的 19.5 nm 相近，顯示由水熱法所合成的二氧化鈦有一定的品質。

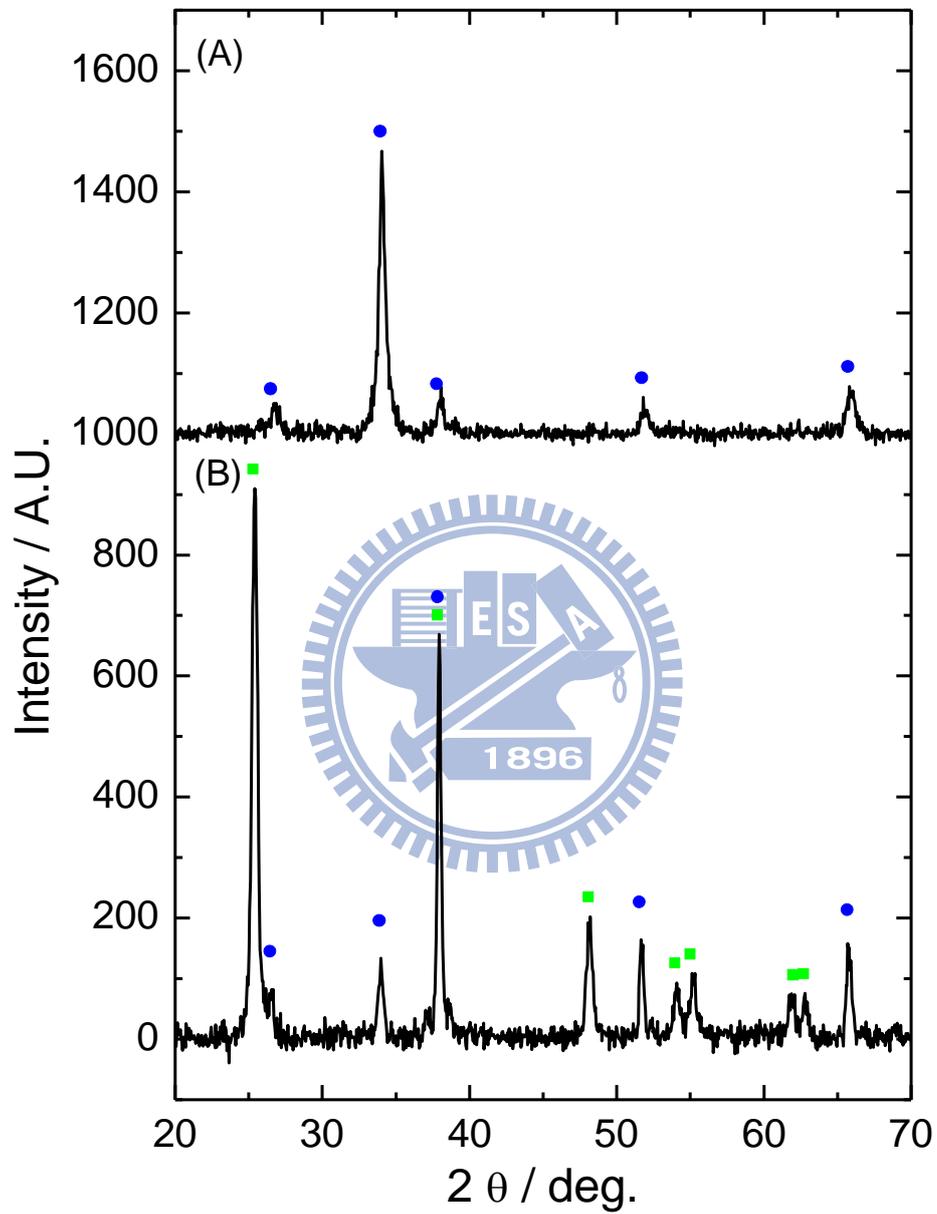


圖 3-1 二氧化鈦在 FTO 導電玻璃樣品的 XRD 圖譜：(A) BL/FTO、(B) $\text{TiO}_2/\text{BL/FTO}$ 。(■) 銳鈦礦 (●) SnO_2 。

3-1-2 電子顯微鏡圖譜 (Scanning Electron Microscope, SEM)

從圖 3-2 可以看到阻隔層由粒徑約 30-40 nm 的二氧化鈦顆粒以非常緻密的方式堆疊而成，在高溫燃燒後，阻隔層表面並無殘留的氧化物，這點可以由 EDS 表面元素分析來得知；吸附層在二氧化鈦漿料混入 PEG3,5000 後，多洞性明顯的提升，並當逐步增加聚合物在漿料的比例，孔洞也逐步擴大，並且二氧化鈦在燒結後會形成粒徑約 20~25 nm 的銳鈦礦結晶；在浸泡過四氯化鈦水溶液後，二氧化鈦表面孔隙會略為縮小。

在估計二氧化鈦膜厚方面，實驗中先以鑽石刀畫出淺刻痕再掰斷玻璃基板得到均勻之斷面，由 SEM 的斷面圖 (圖 3-3) 可以估計出阻隔層厚度約 80 nm，吸附層單層則約 2.5 μm ，實驗中由疊加層數我們可以控制總厚度為 3-8 μm 。



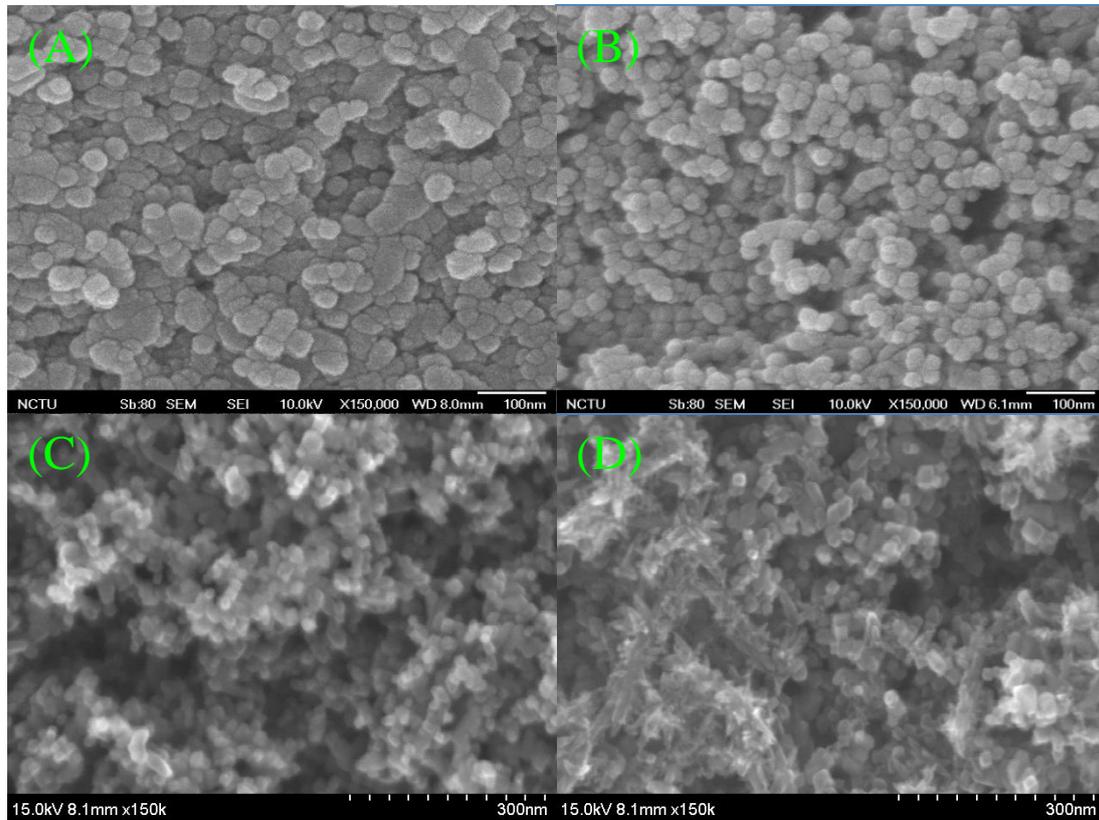


圖 3-2 二氧化鈦的 SEM (A) 阻隔層 (B) 吸附層 (C) 加入 PEG35,000 的吸附層 (D) 浸泡過四氯化鈦水溶液的吸附層。

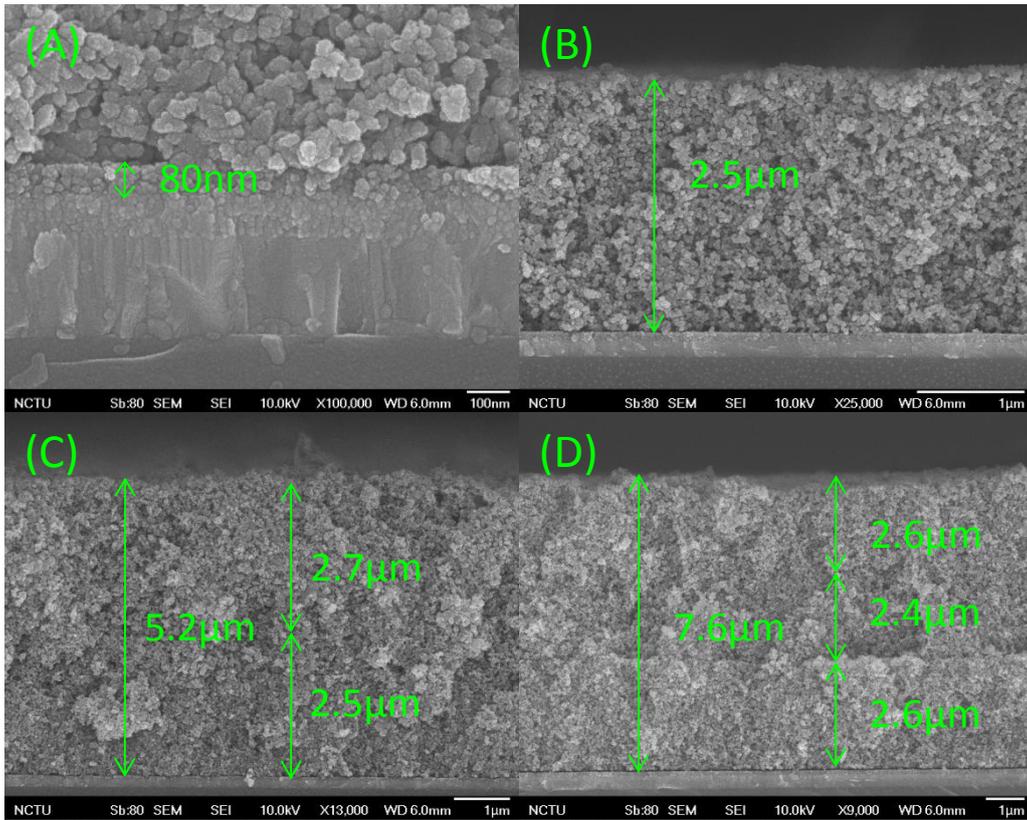


圖 3-3 二氧化鈦的 SEM 截面圖 (A) 阻隔層 (B) 吸附層 X 1 (C) 吸附層 X 2 (D) 吸附層 X 3。

3-2 氮化鈮沉積

由於氮化鈮直接沉積在玻璃基板上的效果很差，我們準備了多孔性的二氧化鈦奈米架構作為吸附層來長成氮化鈮薄膜。我們先在導電玻璃上塗佈一層厚度 2.5 μm ，粒徑為 20-30 nm 的二氧化鈦吸附層來做為氮化鈮的沉積基材，接著在實驗中控制沉積時間與反應溫度來觀察氮化鈮沉積的情形。

3-2-1 SEM 圖譜

在 OMCVD 沉積上我們以 50 K 為一區間控制沉積溫度在 573~723 K (圖 3-4~6) 的範圍來沉積 2 min (圖 3-4 (A))，20 min (圖 3-4 (B))，120 min (圖 3-4 (C)) 的氮化鈮樣品，從 SEM 圖可以看出在短時間 (2 min) 氮化鈮會沿著二氧化鈦顆粒表面成長，拉長沉積時間 (20-120 min) 可以看到在高溫 (673、723 K) 下氮化鈮會迅速長成大顆粒的粒子而與二氧化鈦粒子分離，相對的在低溫 (573、623 K) 沉積的氮化鈮就只會沿著二氧化鈦表面成長，長時間沉積後會把二氧化鈦奈米顆粒完整的包覆，因此我們預期低溫沉積的氮化鈮與二氧化鈦顆粒接觸面積較大，在光電流的測量上可能有較佳的表現，從圖 3-6 可以看出在長時間 (120 min) 沉積下當沉積溫度上升時，氮化鈮顆粒的大小也明顯的增加，再試著降低沉積溫度則無法獲得任何氮化鈮的生成；在樣品斷面分析上，從 SEM 的截面圖 (圖 3-7) 可以看出由於 OMCVD 方法屬於氣相沉積，氮化鈮僅能沉積在二氧化鈦淺層，即使增加 PEG 35,000 的含量來加大吸附層的孔洞，深層沉積的結果不是很理想；在控制沉積溫度上，在高溫沉積下氮化鈮會形成一完整薄膜，低溫沉積氮化鈮則會沿著二氧化鈦表面披附，120 min 長時間的沉積結果，在 723、673、623、573 K 所沉積的氮化鈮的膜厚分別為 220、140、55、30 nm。

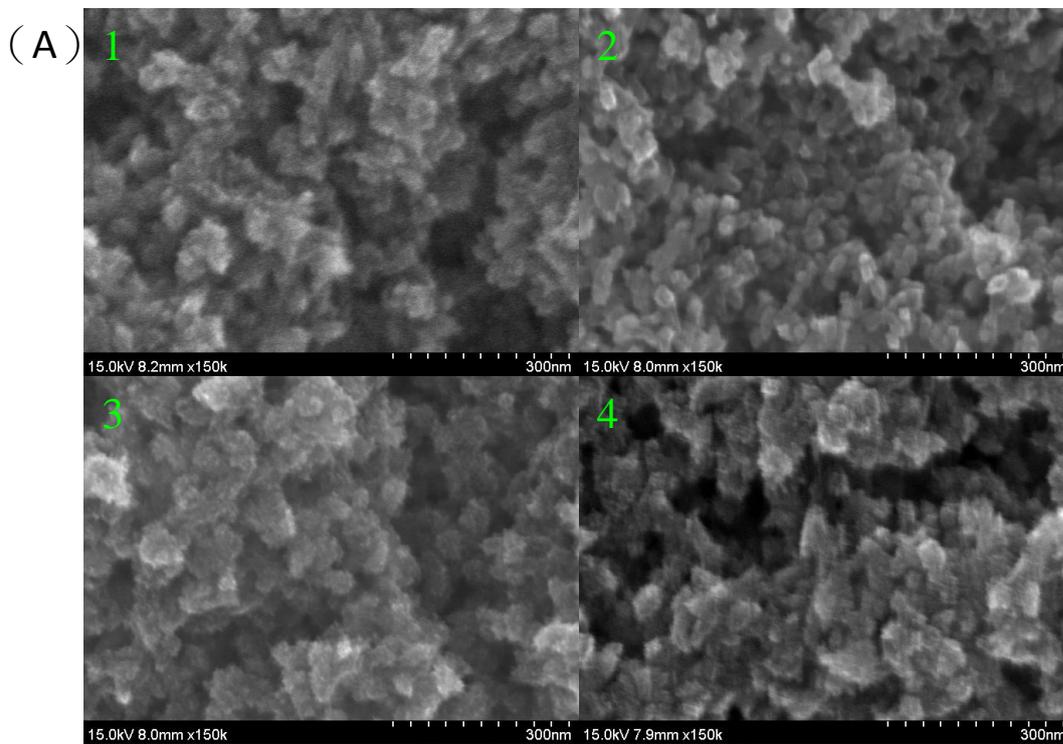


圖 3-4 氮化銻沉積在二氧化鈦奈米基材，沉積的溫度分別為(A1)723 K，(A2) 673 K，(A3) 623 K，(A4) 573 K。沉積時間為 2 min。

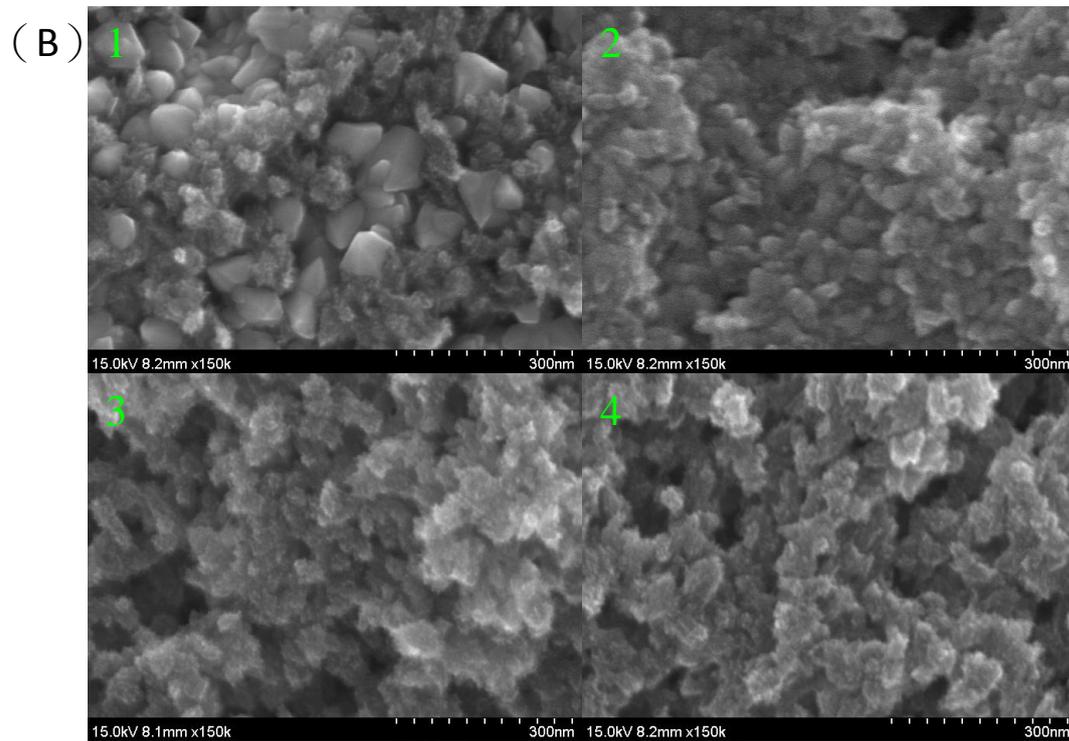


圖 3-5 氮化鋇沉積在二氧化鈦奈米基材，沉積的溫度分別為(B1)723 K，(B2) 673 K，(B3) 623 K，(B4) 573 K。沉積時間為 20 分鐘。

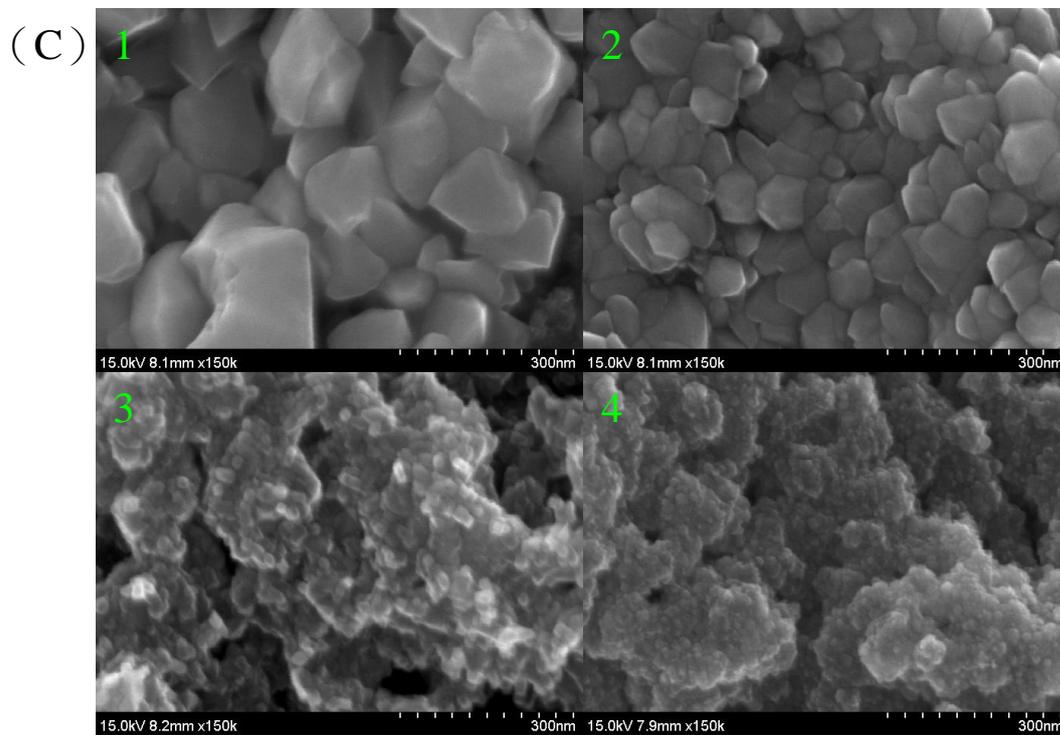


圖 3-6 氟化銇沉積在二氧化鈦奈米基材，沉積的溫度分別為(C1)723 K，(C2) 673 K，(C3) 623 K，(C4) 573 K。沉積時間為 120 min。

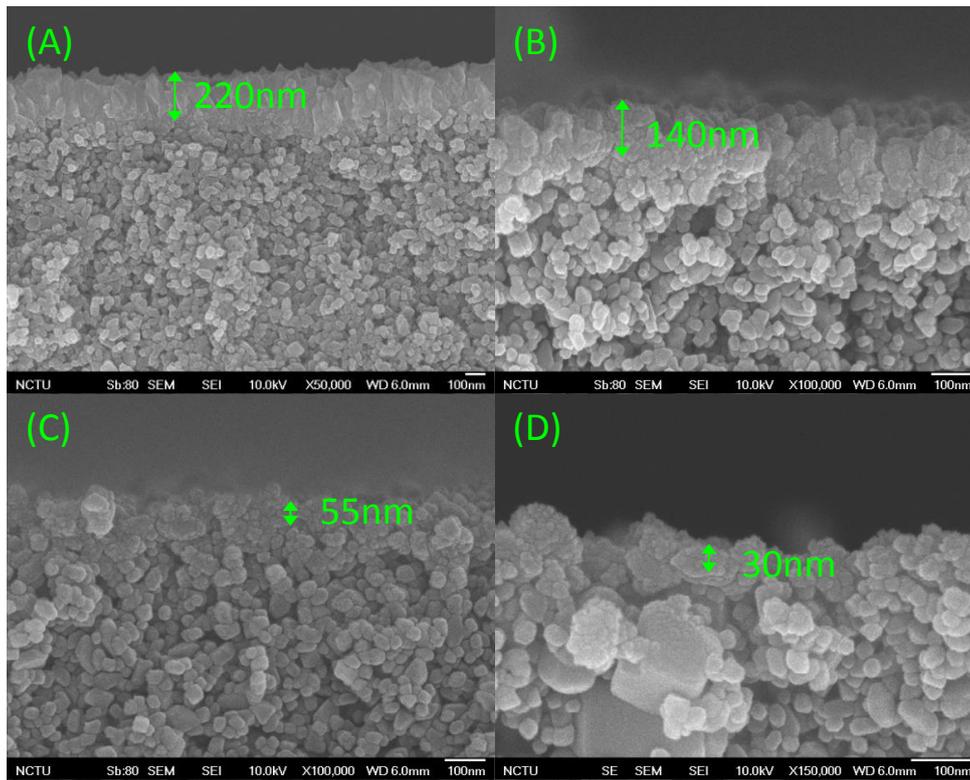


圖 3-7 氮化銻沉積在二氧化鈦表面的 SEM 截面圖，沉積的溫度分別為 (A) 723 K，(B) 673 K，(C) 623 K，(D) 573 K。沉積時間為 120 min。

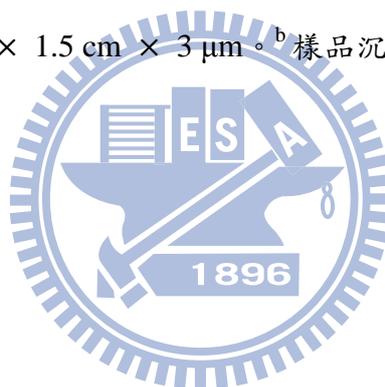
3-2-2 EDS (Energy Dispersive Spectrum) 能量分散光譜

我們以電子顯微鏡所附加的能量分散光譜儀 (energy dispersive spectrometer) 來做樣品的定性元素分析，EDS 的原理是作為背向散射電子 (Backscattered Electrons) 的量測，SEM 的入射電子束與試片上原子發生彈性碰撞，而逃離試片表面的高能量電子，其動能等於或略小於入射電子的能量，背向散射電子產生的數量，會因試片元素種類不同而有差異，試片中平均原子序越高的區域，釋放出來的背向散射電子越多，背向散射電子影像也就越亮，因此背向散射電子帶有元素成分的訊息，背向散射電子影像可以用來做原子序的定性來做樣品的元素分析，惟 EDS 對能量的解析較差，只適合用來做簡單的定性量測；相較於二次電子產生於樣品的淺層 (5~50 nm) 可以用來觀測樣品表面凹凸的型態，背向散射電子則是產生於樣品較深層 (~500 nm)，因此實驗中長時間沉積的樣品在 EDS 分析才有較可靠的結果，過低溫沉積的樣品由於氮化鈮太過淺層使得 N 與 In 訊號太弱無法解析則不適用。從 In/N 的比例來看，在 623-723 K 沉積的樣品其 In/N ratio 接固定在 0.7 左右，顯示沉積實驗中所得到的氮化鈮為 N 過量的，但 573 K 沉積的樣品 In/N ratio 卻高達 3.26，推測原因為 N K_{α} 與 Ti K_{α} 層的能量相當接近，因此對於氮含量較低的低溫沉積樣品，在 EDS 分析上，N 原子的電子訊號強度估計上容易有偏差。

表 3-1 氮化銦沉積在二氧化鈦表面的 EDS 元素分析。^{a,b}

Atomic %	723 K	673 K	623 K	573 K	433 K
N /K	13.03	22.27	12.55	1.48	-
O /K	45.73	25.38	47.86	61.90	70.52
Ti /K	32.03	37.56	30.13	31.79	27.95
In /L	9.21	14.79	9.46	4.83	1.33
In/N ratio	0.71	0.66	0.75	3.26	-

^a 二氧化鈦吸附層 1.5 cm × 1.5 cm × 3 μm。^b 樣品沉積時間為 120 min。



3-2-3 ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)，化學分析電子光譜

我們準備了 2 組長時間 (180 min) 的低溫沉積 (573 K) 與高溫沉積 (723 K) 的樣品到清大貴儀中心以高解析電子能譜儀 High resolution X-ray Photoelectron Spectrometer(HRXPS)藉由氬離子濺射 (Ar^+ ion sputtering) 在不同時間點來量測 InN/TiO₂ 樣品各原子的束縛能以分析組成成分，並藉由 InN 分子比例的改變來估計氮化銦沉積的膜厚， Ar^+ 離子蝕刻 InN/TiO₂ 的速率大約 26 nm/min，這相當於 InN/TiO₂ 剝離的速率，我們可以由此反推未剝離前 InN/TiO₂ 的膜厚，藉著分析不同蝕刻時間樣品的組成成分來對氮化銦的膜厚有一精準分析。

首先我們以樣品表面在空氣中所吸附的碳氫化合物來做分子鍵能的校正，從圖 3-8 可以看出 573 K 與 723 K 沉積樣品 C1s 所擬和出的束縛能分別為約 285.3、285.2 eV，與參考文獻^[65,66,67]相比後，我們將 C1s 的束縛能訂在 285.0 eV。



[65] A. W. C. Lin, N. R. Armstrong, T. Kuwana; *Analy. Chem.* 49 **1977** 1228.

[66] J.-E. Rubensson, N. Wassdahl, G. Bray, J. Rindstedt, R. Nyholm, S. Cramm, N. Martensson; *Phys. Rev. Lett.* 60 **1988** 1759.

[67] P. Stefanov, M. Shipochka, P. Stefchev, Z. Raicheva, V. Lazaarova, L. Spassov; *J. Chem. Phys.* 100 **2008** 1.

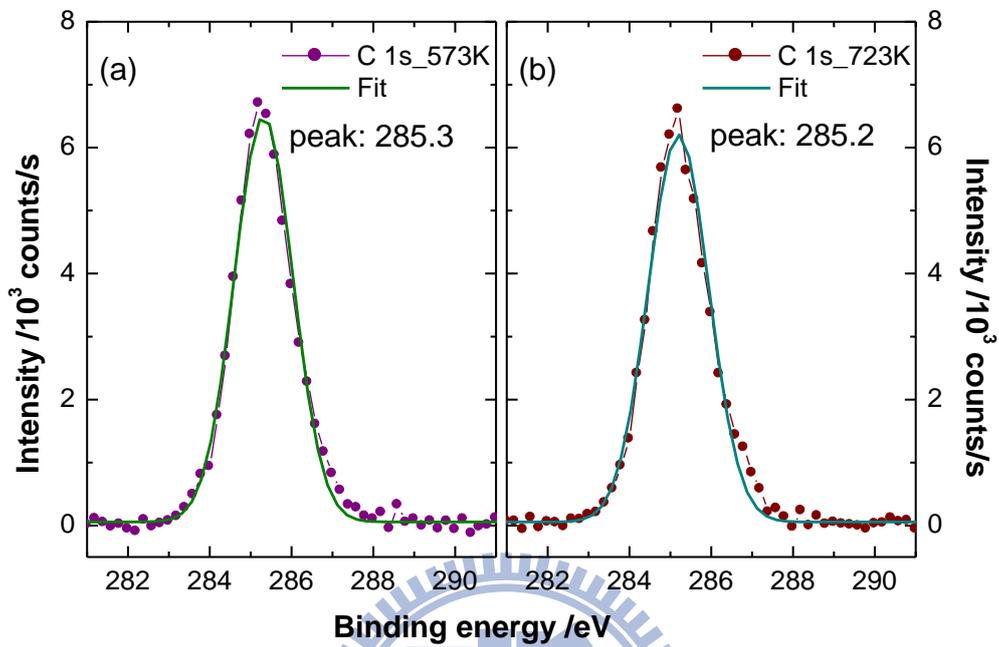


圖 3-8 (a) 573 K (b) 723 K 氮化鈦沉積樣品的高解析度表面 C 1s XPS 能譜。
沉積時間為 3 hr。

接下來在組成成分的分析上：圖 3-9 為樣品氧的 XPS 能譜，在樣品表面的分析上低溫 (a) 及高溫 (c) 的能譜經擬和後有 2 個明顯的 O 1s peak：束縛能 530.4 eV 為 TiO₂ 的鍵結，束縛能 532.0 eV 則顯示出樣品表面有大量的氫氧根^[67]；在濺射時間 0.2 min 的能譜 (b)、(d)，則只明顯看到 TiO₂ 鍵結而氫氧根鍵結則僅有一小 shoulder。這顯示氫氧根鍵結來自樣品表面吸附水氣的污染物，接下來的能譜分析均以濺射時間 0.2 min 為主。圖 3-10 為樣品鈦原子的能譜，可以看到在 459 與 464.6eV 分別為 Ti⁴⁺ 的 Ti 2p_{1/2} 與 Ti 2p_{3/2} 的鍵結^[67]，並無其他鍵結的訊號，配合圖 3-9 氧的能譜我們可以確定由水熱法所合成的二氧化鈦結晶性相當良好。圖 3-11 為銦原子的 XPS 能譜，In 3d_{5/2} 與 In 3d_{3/2} 的束縛能分別為 443.9 與 451.5 eV 顯示為 InN 的鍵結，我們可以看到在低溫下環境可以得到完整的 InN 圖譜，但沉積溫度提高時 445 與 453 eV 處有一微小的凸起顯示在高溫下 In₂O₃ 的鍵結^[65,68]比例略微增加。圖 3-12 為氮原子的束縛能譜，擬合的結果顯示 N 1s 束縛能 397 eV 為 InN 的鍵結，在 398 eV 處有一微小凸起可能是 Ti-N 鍵結的比例相當低^[66]。

[68] L. F. J. Piper, T. D. Veal, M. Walker, I. Mahboob, C. F. McConville; *J. Vac. Sci. Technol.* 23 **2005** 617.

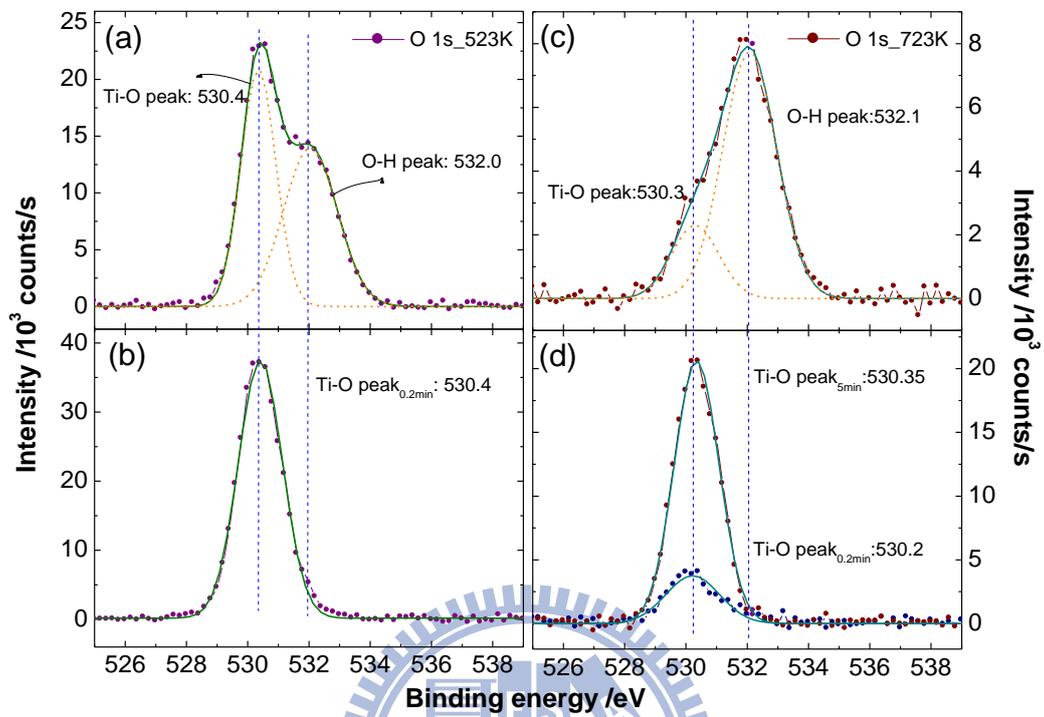


圖 3-9 (a)、(b) 573 K 與 (c)、(d) 723 K 氮化鈦沉積樣品的高解析度 O 1s XPS 能譜。濺射時間 (a) ~ (c) 0.2、(d) 5min。沉積時間為 3 hr。

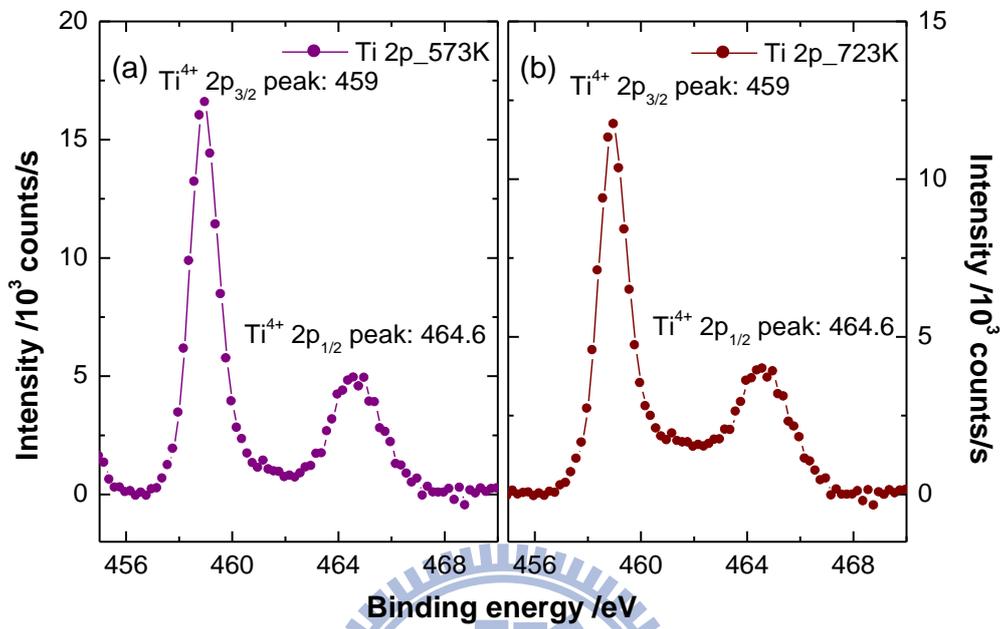


圖 3-10 (a) 573 K (b) 723 K 氮化鈦沉積樣品的高解析度 Ti 2p XPS 能譜。
 濺射時間為 0.2 min。

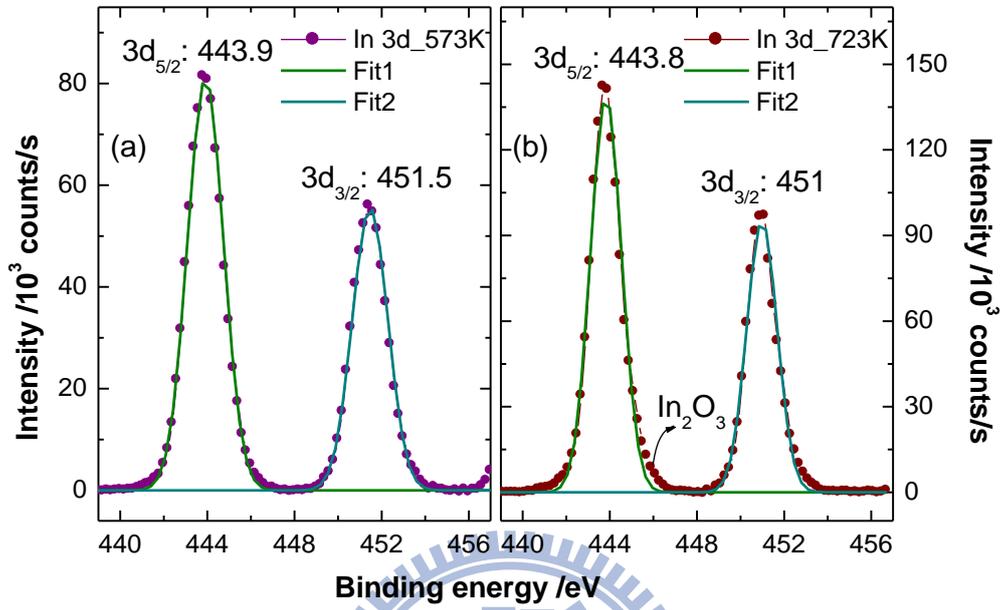


圖 3-11 (a) 573 K (b) 723 K 氮化銦沉積樣品的高解析度 In 3d XPS 能譜。

濺射時間為 0.2 min。

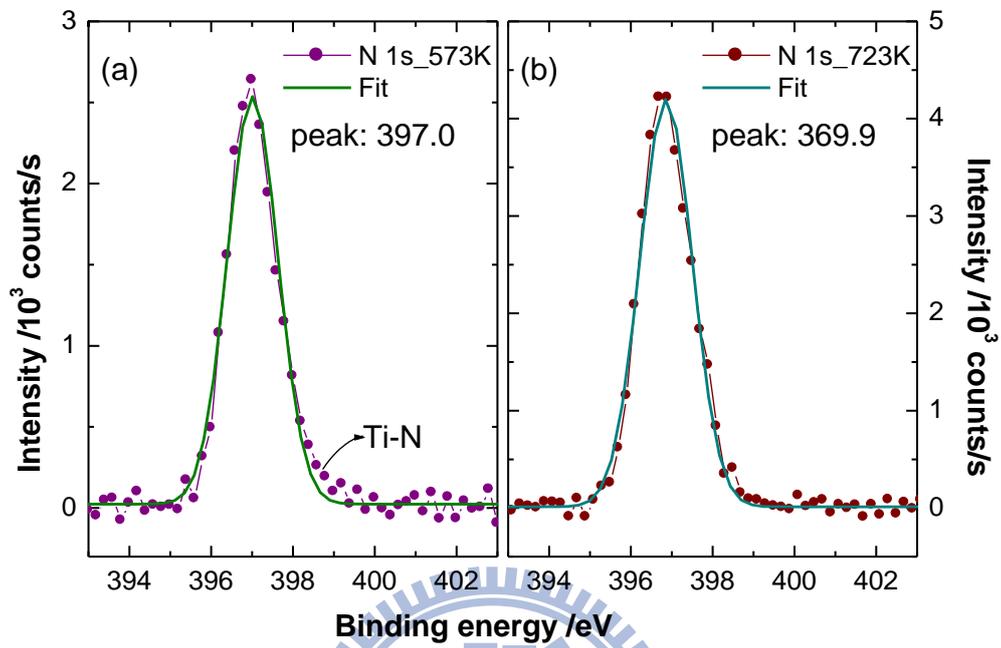


圖 3-12 (a) 573 K (b) 723 K 氮化鈦沉積樣品的高解析度 N 1s XPS 能譜。濺射時間為 0.2 min。

圖 3-13、3-14 是 573 與 723 K 樣品在不同濺射時間的組成原子成分圖，其中氧與鈦的比例大約為 2.3，由於鈦原子的 $2p_{3/2}$ 與鈾原子的 $3d_{1/2}$ 軌域束縛能很接近在數據擬和上不易判斷基準點，會使鈦原子的含量較實際上來的低；鈾與氮的比值大約為 3 比預期的高，這是由於氫離子移除氮原子的速率較快，會使氮的含量較低，顯示沉積過程是在鈾過量的條件下進行的，根據先前在氮化鎳與氮化鈾的研究顯示由於氮與鈾原子大小的差異在鈾過量的情形下可以沉積出品質較佳的氮化鈾樣品；我們發現 573 K 樣品氮與鈾的含量在濺射時間 1 min 後會大幅下降一直到濺射時間 20 min 僅剩 2%，這也顯示氣相沉積的氮化鈾大多披覆在二氧化鈦基材厚度 26 nm 內，氮化鈾能深入二氧化鈦基材的厚度很有限；相對的 723 K 樣品在濺射時間 5 min 內（相對膜厚約 130 nm），氮化鈾的比例均高於二氧化鈦的比例，顯示在高溫反應下可以在二氧化鈦基才表面沉積一層厚度約 130 nm 的氮化鈾薄膜這結果與圖 3-7 (A) SEM 的截面圖接近，惟氮化鈾的比例在濺射時間 20 min 後下降至 2% 這結果與低溫沉積相仿。綜合上述實驗結果，我們可以成功以 OMCVD 技術在二氧化鈦奈米基材上沉積氮化鈾奈米粒子並藉由束縛能的分析可以確定氮化鈾結晶體中少有其他不純物，接下來我們將探討氮化鈾系統在染料敏化太陽能電池上的應用。

表 3-2 氮化銦沉積在二氧化鈦表面的 XPS 元素分析。^{a,b}

Atomic %	723 K	673 K	623 K	573 K	433 K
N /K	13.03	22.27	12.55	1.48	-
O /K	45.73	25.38	47.86	61.90	70.52
Ti /K	32.03	37.56	30.13	31.79	27.95
In /L	9.21	14.79	9.46	4.83	1.33
In/N ratio	0.71	0.66	0.75	3.26	-



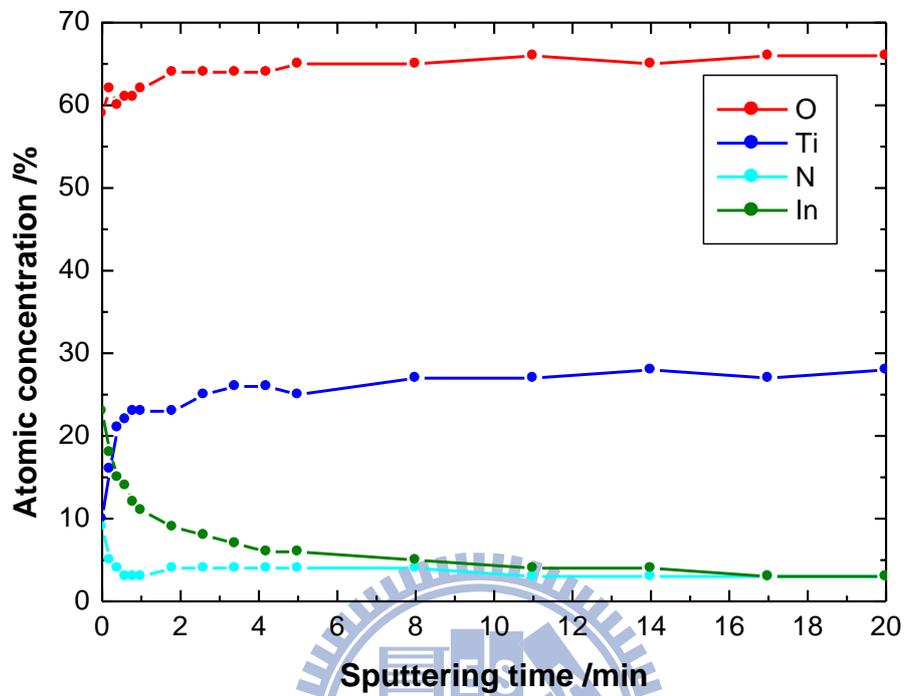


圖 3-13 573 K 氮化鈦沉積樣品的 XPS 組成成分深度分析圖。Ar⁺離子槍濺射速率為 26 nm/min。

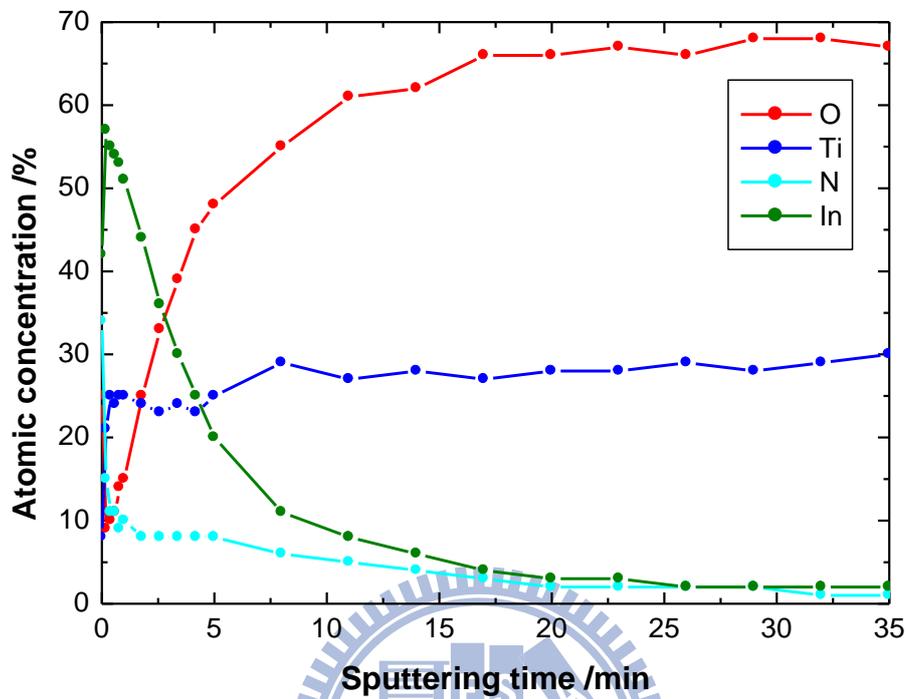


圖 3-14 723 K 氮化銦沉積樣品的 XPS 組成成分深度分析圖。Ar⁺離子槍濺射速率為 26 nm/min。

3-2-4 X-ray 繞射圖譜

從圖 3-15 XRD 光譜可以清楚看到氮化銦沉積樣品所包含的銳鈦礦 (■)，二氧化錫 (●) 以及氮化銦 (▲) 三組繞射峰，在長時間沉積的樣品 ((A)~(C))，沉積時間 2hr) 可以清楚看出 OMCVD 所得的氮化銦有 3 支主要的繞射峰(100)、(002) 與 (101) 並且在高溫沉積下氮化銦有較佳之結晶，這與其他 OMCVD 研究所得到的結果相符合^[69,70,71]，由 Scherrer equation 從估算繞射峰半高寬中，高溫沉積所得的樣品粒徑較大，這代表氮化銦位能相對也較小，也與量子效應的預測相吻合，在低溫沉積下我們比較退火與未退火的差異可以看出退火有助晶相的維持 (圖 3-15 (C))^[63]；由於短時間沉積的樣品 (圖 3-15 (D)、(E))，沉積時間 5 min) 氮化銦非常薄只披覆在二氧化鈦表面，很難由一般繞射來界定氮化銦的沉積與否，因此我們利用零角度量測技術，只測量樣品表層的晶格繞射，這可以減少二氧化錫繞射峰的干擾，在比較氮化銦沉積樣品 (圖 3-15 (E) 上) 與二氧化鈦樣品 (圖 3-15 (E) 下) 中，可以看出在繞射角 (2θ) 28~35 deg. 有明顯氮化銦繞射峰群組的訊號，只是強度非常弱並不能有效地估計晶粒大小。

[69] B.J. Bae, J.E. Park, B. Kim, J.T. Park; *J. Organomet. Chem.* 616 **2000** 128.

[70] F.H. Yang, J.S. Hwang, K.H. Chen, Y.J. Yang, T.H. Lee, L.G. Hwa, L.C. Chen; *Thin Solid Films* 405 **2002** 194.

[71] M. Larsson, in Photoelectrochemical characterisation of indium nitride and tin nitride in aqueous solution, Lund University, Sweden, **2001** p. 34.

表 3-3 氮化鈦奈米粒子在不同沉積溫度的粒徑。

	2θ /deg.	FWHM /deg.	D /nm
723 K	31.36	0.238	34.8
673 K	31.36	0.342	24.1
623 K	31.33	0.515	16.0
573 K	31.34	0.669	12.3



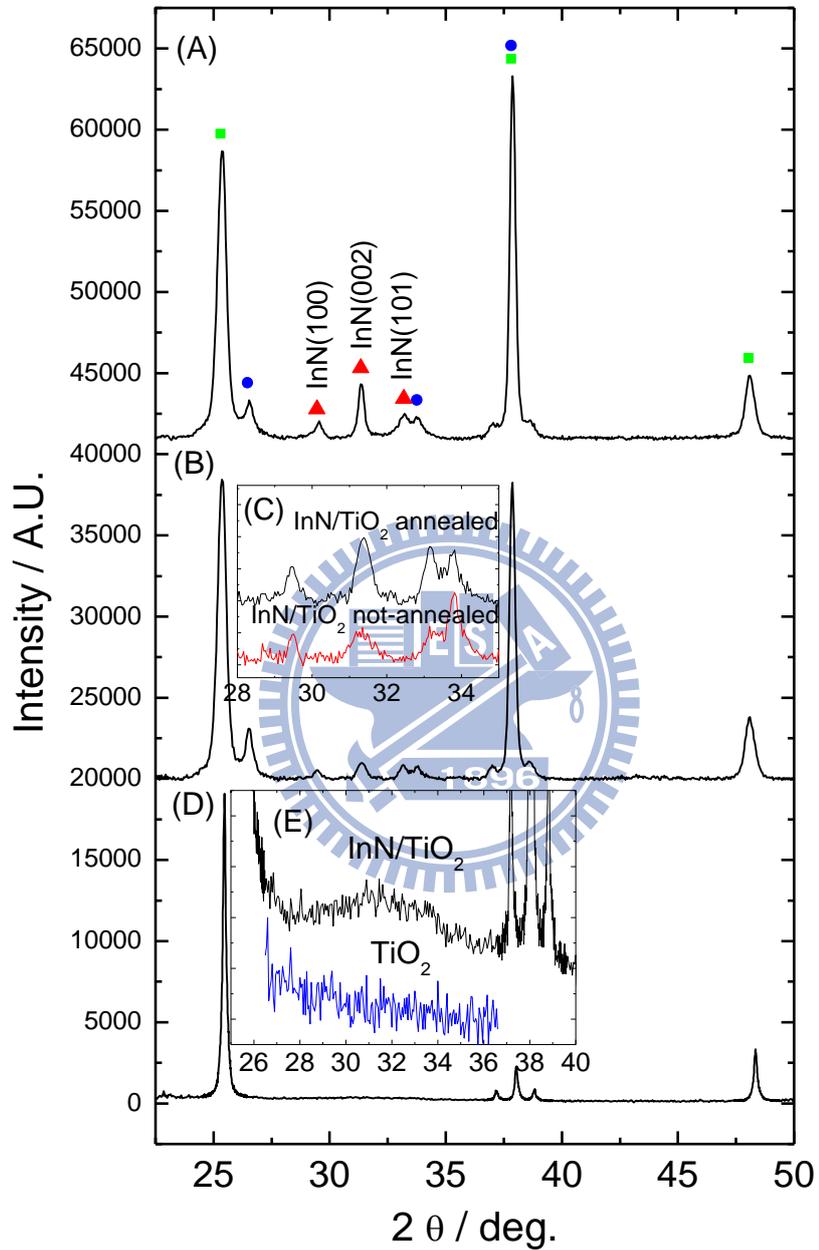


圖 3-15 氮化銦沉積在二氧化鈦吸附層的 XRD 光譜。沉積時間為 2 hr (A) ~ (C) 與 5 min (D)、(E)。沉積溫度為 (A) 723 K，(B) ~ (E) 573 K。

3-2-5 基態吸收光譜

實驗中我們準備長時間（3 hr）氮化銦的沉積樣品，樣品總厚度約 $3\ \mu\text{m}$ ，為減低因樣品不平整使入射光穿透樣品造成的干擾，我們以反射式吸收的方式來取得完整的吸收光譜，從圖 3-16 可以看到隨著沉積溫度越高，氮化銦的吸收峰會由 573 K 的 420 nm 紅位移至 723 K 的 550 nm，顯示高溫沉積的氮化銦顆粒位能較低溫沉積的顆粒來的低，配合 XRD 的研究，氮化銦的粒徑會隨著沉積溫度增加而變大，這與一般量子點的描述相符合。



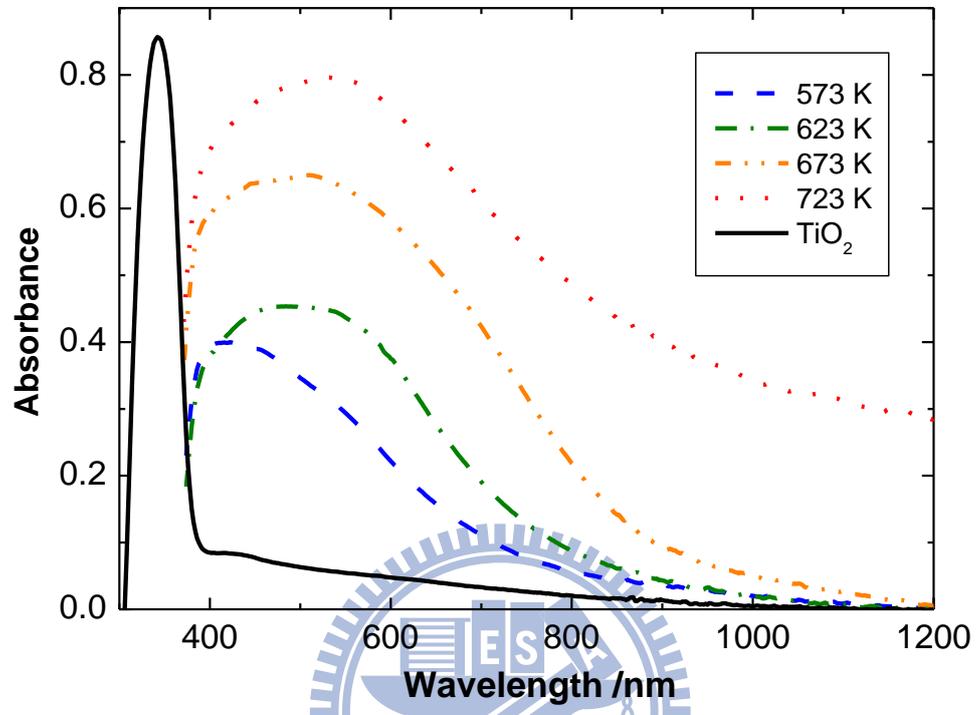


圖 3-16 氮化銦在不同沉積溫度 723 K (···)、673 K (-··)、623 K (-·-)、573 K (---) 與二氧化鈦空白片樣品 (—) 的 UV-VIS 吸收光譜。

3-3 量子點敏化太陽能電池

以下我們分別比較 InAs 及 InN 量子點敏化太陽能電池的工作效率及反應機制。

3-3-1 砷化銦量子點敏化太陽能電池 (InAs QDSSC)

在 2006 年 A. Nozik 團隊以 III-V 族的砷化銦 InAs 分子為敏化材料所完成的 QDSSC 中^[72]，量子點砷化銦奈米粒子以濕式合成法來合成，首先以 trioctylphosphine (TOP) 作為溶劑，配製 1.1 M InCl₃、0.76 M tris(trimethylsilyl)arsine (As(TMS)₃)、20 % trioctylphosphine oxide (TOPO) 的混合液，再將此溶液在 573 K 注入 TOP，如此可以合成出量子點等級的砷化銦粒子，實驗中以控制反應時間長短來合成不同粒徑 (3.2~6.9 nm，如圖 3-17 所示) 的砷化銦量子點，再將所合成的砷化銦粒子儲存於甲苯溶液中保存；在 QDSSC 封裝上先將 TiO₂/FTO 樣品浸入砷化銦的甲苯溶液中，砷化銦量子點會擴散至多孔性的二氧化鈦表面吸附，在配合 Co^{II}/Co^{III} 系統的氧化還原電解液，來完成電池的封裝。在 A. Nozik 的研究中 QDSSC 的穩定性遠比 DSSC 來的好，device 再現性也高效率不因反覆拆裝下降太多。

在 *I-V* 曲線量測上，Nozik 團隊使用粒徑 3.4 nm 的 InAs 所封裝成的量子點敏化太陽能電池工作效率如圖 3-18 所示，在 1sun (100 mW/cm²) 照射下，工作效率僅 0.3 % 並不十分理想，但降低入射光強度至 5 mW/cm² 時，QDSSC 的光電轉換效率可大幅增加 5 倍至 1.74 %，比較 QDSSC 輸出的電流可以發現當入射光降低 20 倍時 (100→5 mW/cm²)，*J*_{sc} 僅降低 3.5 倍 (1.7→0.5 mW/cm²) 這中間的差異，是 QDSSC 在較低入射光強度有較佳工作效率的主因；以下我們會以氮化銦敏化太陽能電池做一對照實驗。

[72] P.R. Yu, K. Zhu, A.G. Norman, S. Ferrere, A.J. Frank, A.J. Nozik; *J. Phys. Chem. B* 110 2006 25451.

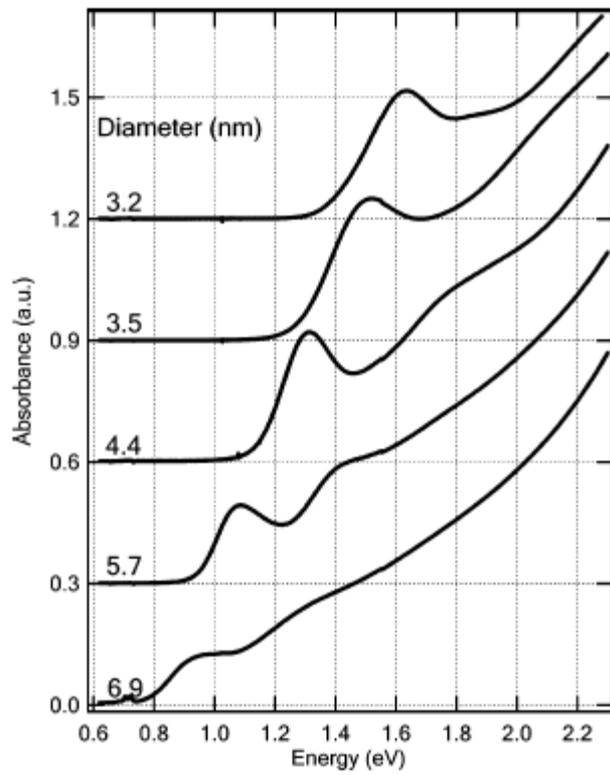


圖 3-17 不同粒徑 InAs 量子點的吸收光譜^[72]。

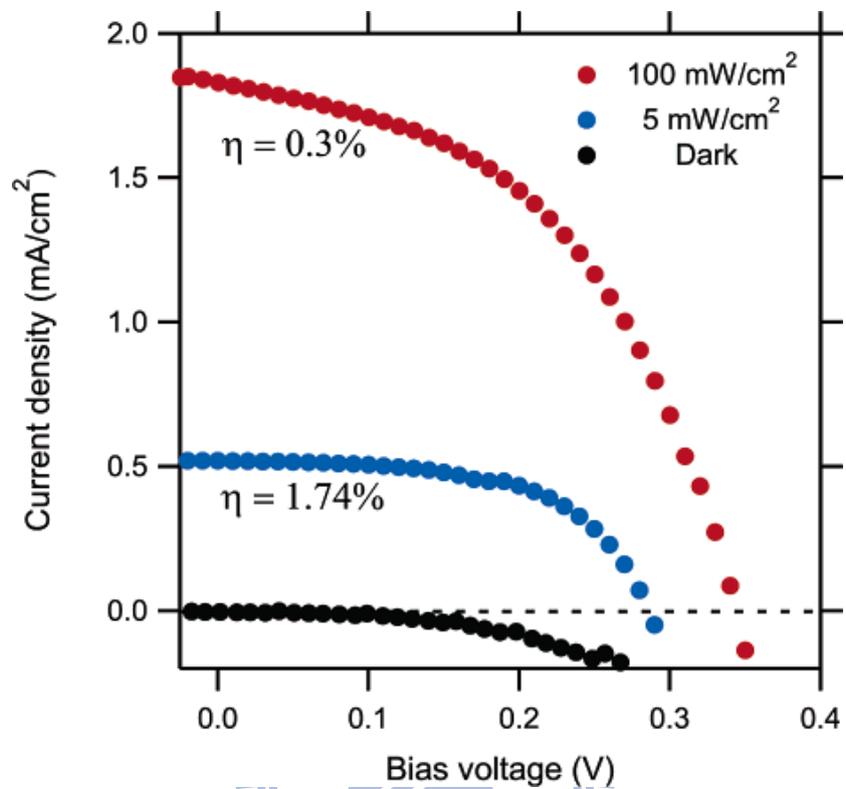


圖 3-18 InAs QDSSC 的 I - V 工作曲線。InAs 粒徑為 3.4 nm ^[72]。

3-3-2 InN/TiO₂ 系統

我們將 InN/TiO₂ 樣品配合鉑電極與碘電解液封裝成太陽能電池，配合太陽光模擬器分成 2 部分來探討氮化銦在二氧化鈦吸附層上的光電效應與光子轉換效率光譜：先是以 InN/TiO₂-I₂ 系統來測試不同沉積溫度以及不同沉積時間的氮化銦樣品的的光電轉換效率；接著改變入射光強度來研究氮化銦粒子的光學性質。

3-3-2-1 氮化銦量子點敏化太陽能電池 (InN QDSSC)

實驗中我們以 3 μm 厚的二氧化鈦吸附層為基材，分別將氮化銦沉積樣品與二氧化鈦樣品封裝成太陽能電池，氮化銦的沉積溫度我們控制在 723、673、623 及 573 K 比較不同沉積時間(2 hr、20 min、2 min)樣品的的光電轉換效率，結果如圖 3-19、表 3-4 所示，可以看到在 573 K 短時間沉積的樣品，光電效率較未沉積的二氧化鈦對照組有大幅提升，其中 V_{oc} 、 $f.f.$ 大致不變， J_{sc} 在氮化銦沉積後增加約 60% (0.29 → 0.50 mA/cm²)，我們可以推測出效率的增加來主要來自於電子自氮化銦注入二氧化鈦傳導帶的速率大幅提升。

長時間沉積下氮化銦樣品比起未沉積的二氧化鈦樣品， J_{sc} 、 V_{oc} 均會大幅下降，其中 J_{sc} 在 20 與 120 min 樣品大約保持定值，可以推測是氮化銦長時間沉積的缺陷使得電子注入速率下降所致， V_{oc} 會隨沉積時間增加而逐漸減少，顯示氮化銦膜厚的增加使得電子電洞分離速率下降導致電子收集效率 (η_c) 減少，如圖 3-20 (A) 所示，與氧化傳導層直接連接的單一奈米粒子可以迅速的將電子傳遞出去，但當膜厚增加時 (圖 3-20 (B))，可以看到外層奈米粒子的電洞與電解液結合的速率不變，但電子必須經由中間體 (intermediate) 才能將電子傳遞至傳導帶，這會減緩電子的注入速率並增加再結合的機會，導致光電轉換效率下降^[73]。而在高溫沉積時填充因子 ($f.f.$) 也會明顯下降，我們認為會是氮化銦與二氧化鈦的吸附變差導致樣品電阻增加所致。

[73] G. Hodes; *J. Phys. Chem. C*, 112 2008 17778.

表 3-4 InN/TiO₂ SC 在不同氮化銦沉積溫度的光電轉換效率。^{a,b}

T /K	Time /min	J_{sc} /mA cm ⁻²	V_{oc} /V	$f.f.$	η / %
573K ^{a,b}	2	0.50	0.60	0.64	0.21
	20	0.42	0.46	0.54	0.11
	120	0.40	0.40	0.50	0.09
623K ^{a,b}	2	0.49	0.45	0.50	0.11
	30	0.38	0.42	0.45	0.08
	120	0.35	0.36	0.42	0.06
673K ^{a,b}	2	0.42	0.43	0.53	0.10
	20	0.33	0.38	0.52	0.07
	120	0.30	0.30	0.43	0.04
723K ^{a,b}	2	0.30	0.32	0.48	0.05
	20	0.17	0.20	0.44	0.02
	120	0.16	0.15	0.37	0.01
TiO ₂ ^b	-	0.29	0.63	0.61	0.11

^a 氮化銦沉積溫度。^b 二氧化鈦吸附層 5 mm × 5 mm × 3 μm。

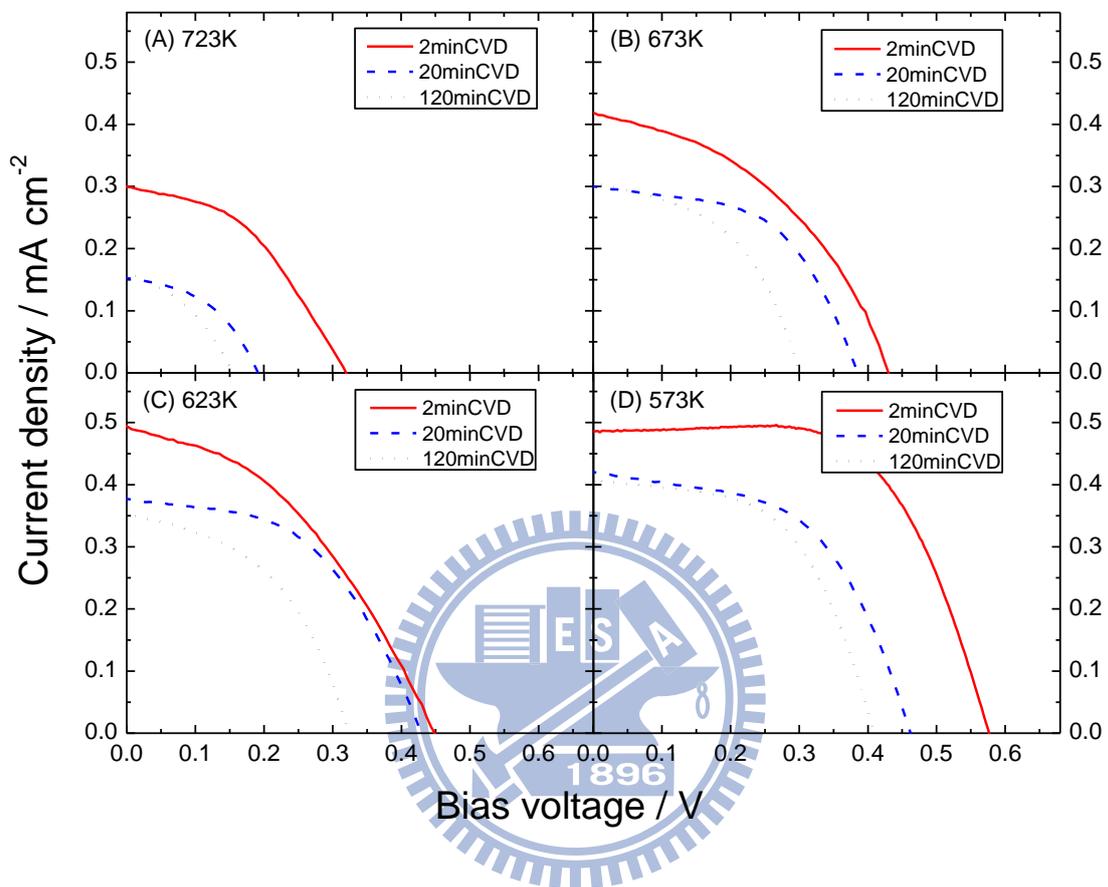


圖 3-19 InN/TiO₂ SC 在不同氮化銦沉積溫度 (A) 723 K、(B) 673 K、(C) 623 K、(D) 573 K 的 *I-V* 曲線圖。沉積時間 2 min (—)、20 min (- - -)、120 min (· · ·)。

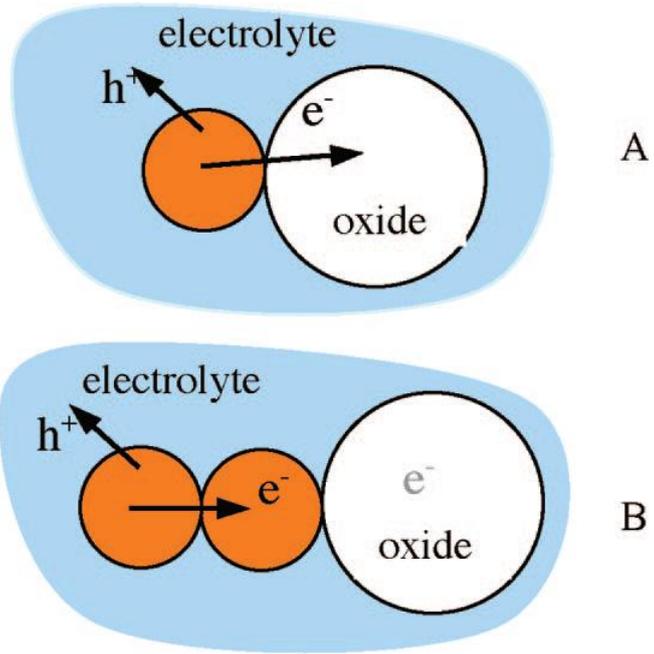


圖 3-20 (A) 單一與 (B) 多重奈米粒子的電子傳輸示意圖^[73]。



3-3-2-2 氮化銦吸光性質的研究

在 1 sun 的光強度照射下，氮化銦 QDSSC 的效率相當有限，接著我們以 573 K 沉積 2 min 的樣品為基礎，改變入射光強度來觀察光電轉換效率的變化，實驗中我們以 neutral density filter (圖 3-21) 在太陽光區內 (250-2000 nm) 均勻地減弱入射光強度至 20、9 mW/cm^2 ，光電轉換效率的量測結果如圖 3-22 所示；氮化銦沉積 2 min 的樣品在入射強度 100(即 1 sun)、20、9 mW/cm^2 的效率分別為 0.2、0.07、0.04%，再除上相對的入射強度則為 0.2、0.35、0.41%，可以看出當入射光減弱時，氮化銦樣品的光電轉換效率反而有長足的增加，當減弱入射光達 11 倍時 (100→9 mW/cm^2)， J_{sc} 減少 6 倍 (0.48→0.07 mW/cm^2)， V_{oc} 則僅微幅下降 (0.58→0.55 V)， $f.f.$ 有著 30% 的提升 (0.60→0.77)，顯示 InN QDSSC 在低照光度 (9 mW/cm^2) 下有較佳的轉換效率 (0.21→0.41%)，我們同樣的比較二氧化鈦樣品的效率則會因入射光減弱而大幅減少 (圖 3-23)，在減弱入射光至 9 mW/cm^2 時， J_{sc} 同樣減少 11 倍 (0.32→0.02 mW/cm^2)， V_{oc} 則減至原值的 7 成，從表 3-5 的比較可以看出在降低入射光強度下 InN/TiO₂ SC 與 TiO₂ SC 光電轉換效率的差異。

這與先前 DSSC (M. Grätzel^[74])，InAs QDSSC (A. Nozik) 以及 CdSe QDSSC (M. Grätzel^[75]、P. V. Kamat^[76]) 的發現類似，綜合上述實驗結果太陽能電池在高入射光強度照射下的工作效率反而下降，這中間可能的原因有 (i) 在強光照射下會延遲電解液氧化還原組的循環 (ii) 在強光照射下會加速電子與電洞對的再結合速率使電池效率下降，實驗中我們在低照光度下去改變電解液的濃度，但光電轉換效率並無太大差異，顯示氧化還原對 Γ/I_3^- 的移動並不是強光下效率減緩的主因。

[74] H. Nusbauer, S.M. Zakeeruddin, J. Moser, M. Grätzel; *Chem. Eur. J.* 9 **2003** 3756.

[75] H. J. Lee, J.-H. Yum, C. Leventis, S. M. Zakeeruddin, S. A. Haque, P. Chen, S. I. Seok, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin; *J. Phys. Chem. C* 112 **2008** 11600.

[76] I. Robel, V. Subramanian, M. Kuni, P.V. Kamat; *J. Am. Chem. Soc.* 128 **2006** 2385.

表 3-5 InN/TiO₂ SC 在不同入射光強度的光電轉換效率。^{a,b}

	$P_{in} / \text{mW cm}^{-2}$	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{oc} / V	$f.f.$	$\eta / \%$
573K ^{a,b}	9	0.075	0.57	0.77	0.41
	20	0.15	0.58	0.72	0.35
	100	0.50	0.60	0.64	0.21
TiO ₂ ^b	9	0.024	0.54	0.49	0.06
	100	0.319	0.69	0.55	0.12

^a 氮化銦沉積溫度。^b 二氧化鈦吸附層 5 mm × 5 mm × 3 μm。



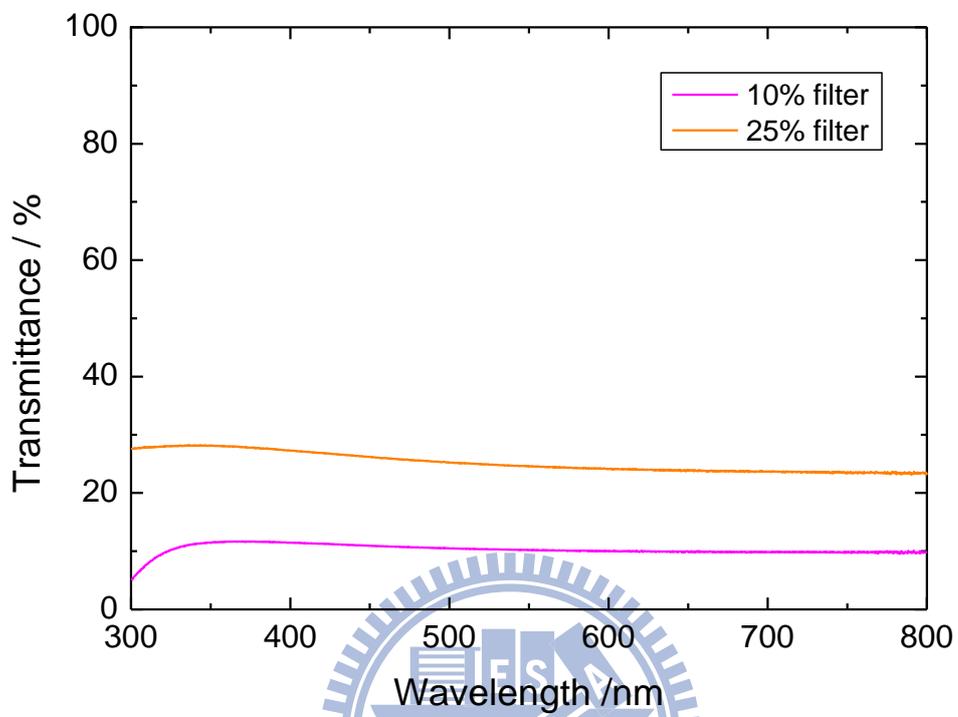


圖 3-21 ND-filter 的穿透光譜。

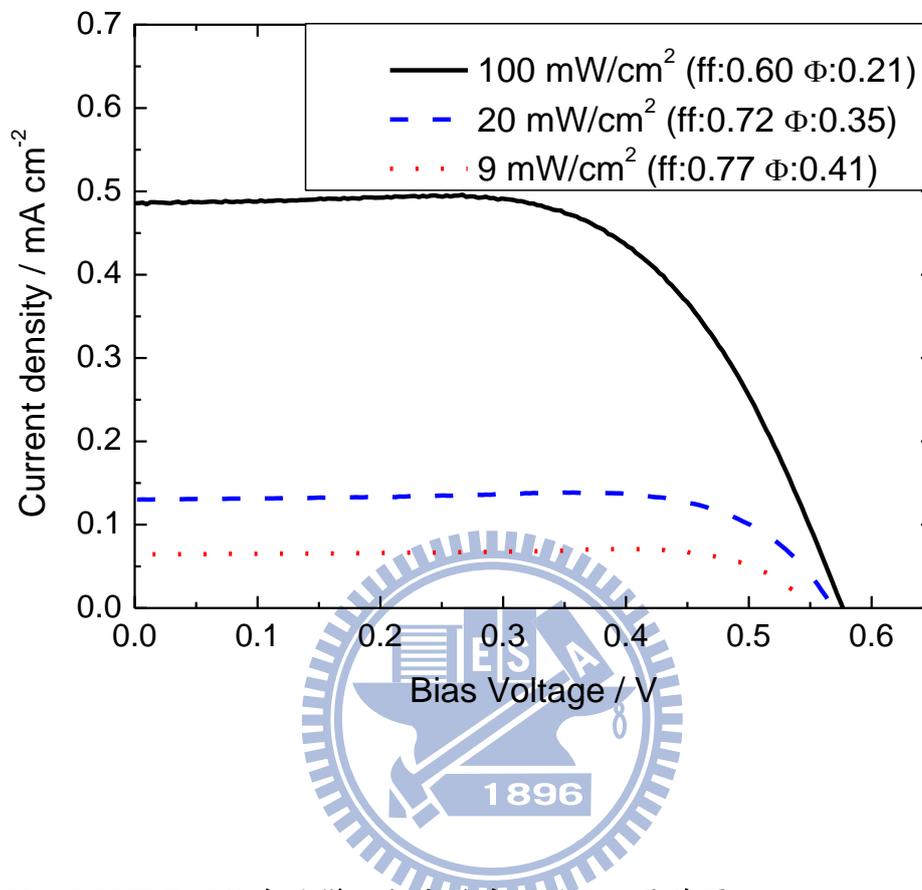


圖 3-22 InN/TiO₂ SC 在改變入射光強度下的 *I-V* 曲線圖。

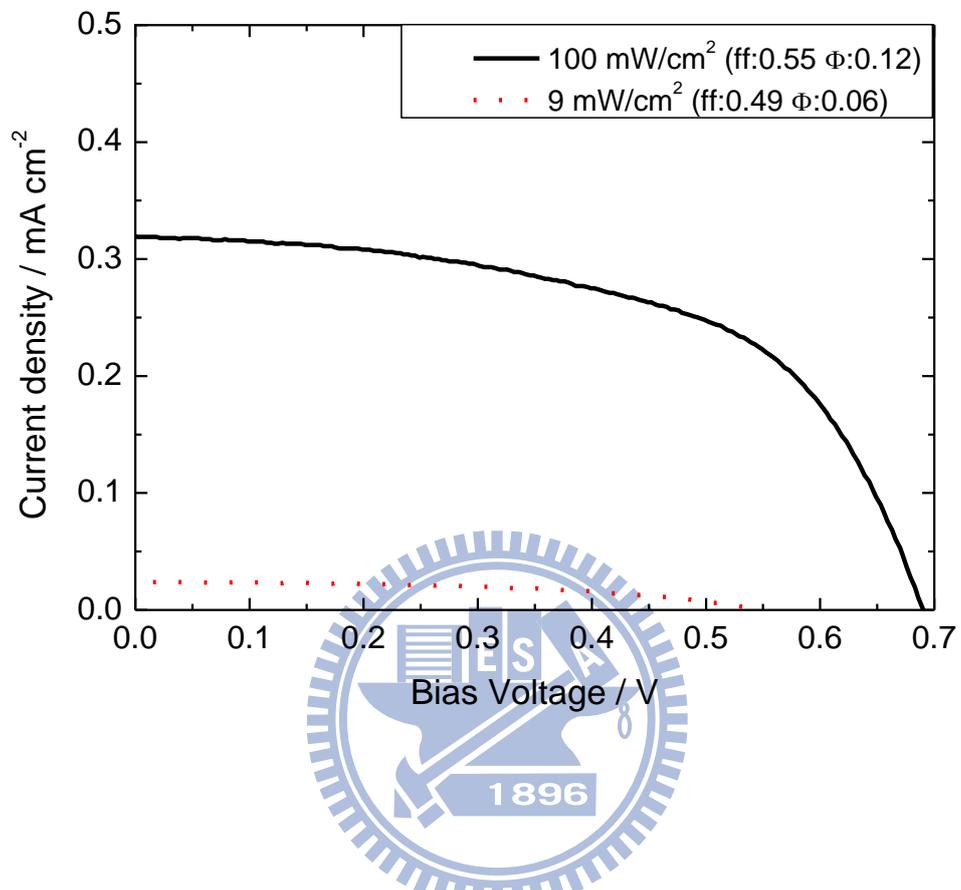


圖 3-23 TiO₂ SC 在改變入射光強度下的 *I-V* 曲線圖。

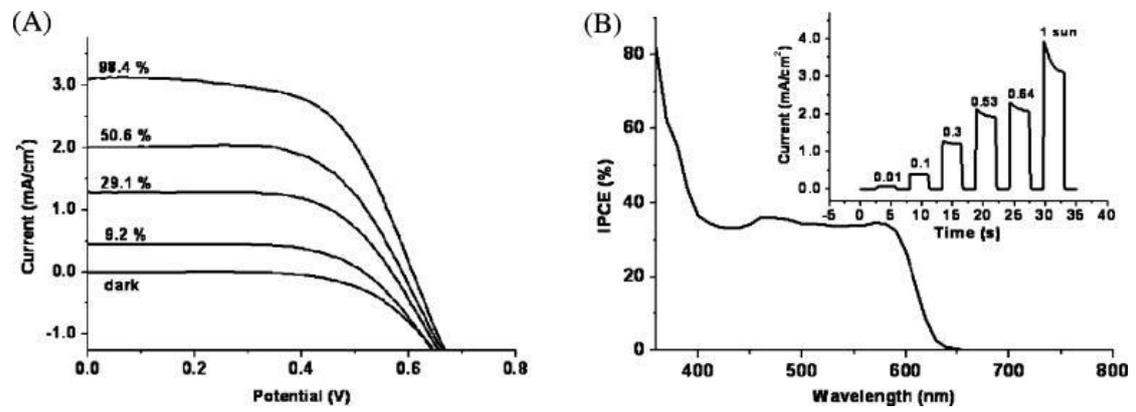
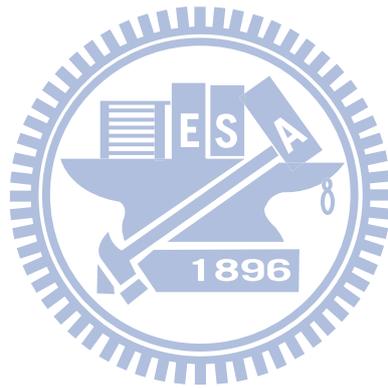


圖 3-24 CdSe QDSSC 在改變入射光強度下的 I - V 曲線圖^[75]。



3-4 結果與討論

在這實驗中我們討論在真空腔體裡經由三甲基銦與疊氮酸的氣態反應以 OMCVD 的方式在銳鈦礦二氧化鈦奈米薄膜上沉積得到非晶相的氮化銦奈米顆粒，在經由高溫退火後可以得到晶相良好的氮化銦晶粒。氮化銦顆粒的粒徑會隨沉積溫度提高而增加，在沉積溫度 573~723 K 我們分別可以得到粒徑 12~35 nm 的奈米顆粒，但受限於氣相沉積的限制，氮化銦奈米顆粒僅能沉積在二氧化鈦基材的淺層並不能有效伸入奈米架構內。氮化銦的基態吸收峰會隨著粒徑增加而由 573 K 樣品的 420 nm 紅位移到 723 K 樣品的 550 nm，顯示氮化銦奈米粒子能階的控制也暗示著氮化銦顆粒做為光吸收粒子的應用。

接著我們在以 3 μm 厚的二氧化鈦基材上來改變氮化銦沉積的溫度與時間，並將 InN/TiO₂ 樣品封裝成太陽能電池，在 AM1.5 的量測中，InN/TiO₂ 系統在光電轉換效率上並不突出，但我們可以看到 InN/TiO₂ 樣品在減低入射光強度至 9 mw/cm^2 下光電轉換效率能從 0.21 % 倍增到 0.41%，這是由於在 1 sun 照射下同時也會加速電子電洞的再結合使得 InN/TiO₂ 在低照光度下有較高的相對轉換效率。

接下來我們把 InN/TiO₂ 應用在染料敏化太陽能電池上來觀測氮化銦的加速作用。

第四章 染料敏化太陽能電池

4-1 N3 染料分子 (N3 dye)

在本論文中所使用的染料分子為M. Grätzel團隊在1993年所提出的 Ruthenium 535^[77,78] (cis-bis(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine) dithiocyanatoruthenium II, RuL₂(NCS)₂ complex, 又稱為N3染料) 結構式如下圖4-1所示, 吸收範圍為400~800 nm, 在溶液中全質子化的N3染料在530、389 nm有最大吸收峰, 激發態生命期為60 ns, N3分子屬於釷-雙吡啶 (Ru(bipy)) 系列的染料分子之一, 在可見光的吸收主要來自於Metal-to-Ligand Charge transfer (MLCT), 由圖4-2可以看出正向 (forward) 與反向 (back) 電子傳輸的差異, 正向電子由Ru金屬的電子傳遞到位於外圍的吡啶配位鍵的 π^* 軌域, 再經由羧酸基 (RCOOH) 傳導至二氧化鈦傳導層, 由於羧酸基與二氧化鈦表面的耦合程度相當高, 正向電子可被視為分子內 (intramolecular) 傳輸相當的有效, 反之由於二氧化鈦傳導帶與Ru金屬的耦合程度低使得反向電子的傳輸不易, 這正向與反向不對稱的電子傳輸使得有良好的量子效率^[73]。

如圖4-3所示, N3吸附在二氧化鈦表面的模式主要有三種: 單牙配位基 (unidentate)、雙牙配位基 (bidentate chelate)、雙牙架橋基 (bidentate bridging), 先前Woolfrey等人在從吸附在二氧化鈦表面與自由分子的紅外光譜與拉曼振動光譜的檢測中, 從C=O的振動模式證實N3分子是經由羧酸基以雙牙架橋基的形式和二氧化鈦形成配位鍵結^[78,79]。

[77] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Mueller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel; *J. Am. Chem. Soc.*, 115 **1993** 6382.

[78] V. Shklover, Y. E. Ovchinnikov, L. S. Braninsky, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel; *Chem. Mater.* 10 **1998** 2533.

[79] K. S. Finnie, J. R. Bartlett, J. L. Woolfrey; *Langmuir*, 14 **1998** 2744.

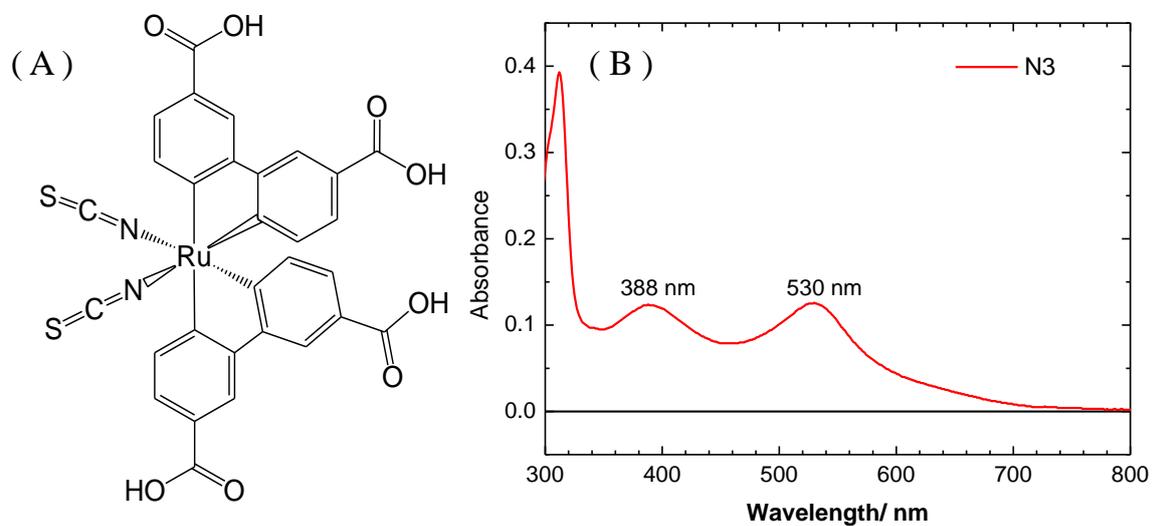


圖 4-1 N3 染料分子的 (A) 結構式、(B) 溶於乙醇的 UV-VIS 基態吸收光譜。
 CM : 1×10^{-6} M。



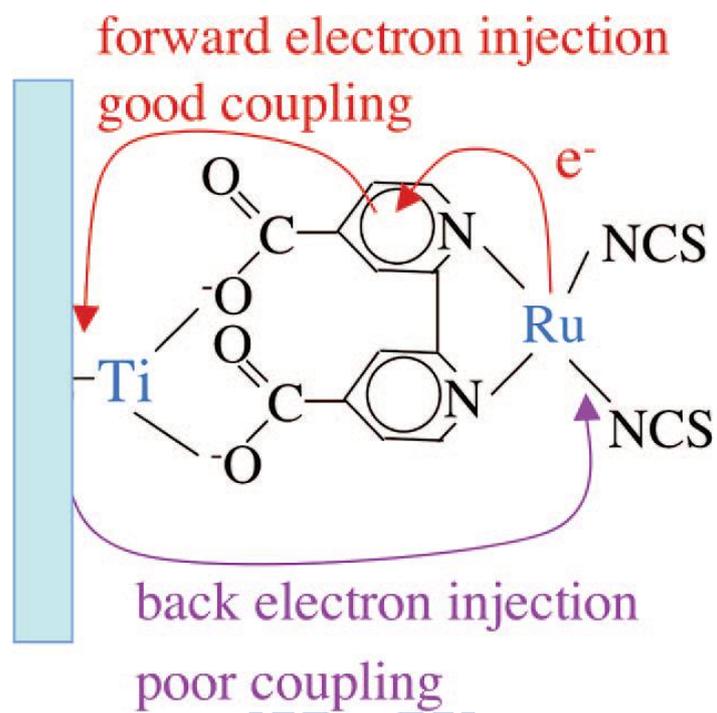


圖 4-2 Ru(bipy)₃分子的電子傳輸示意圖^[73]。



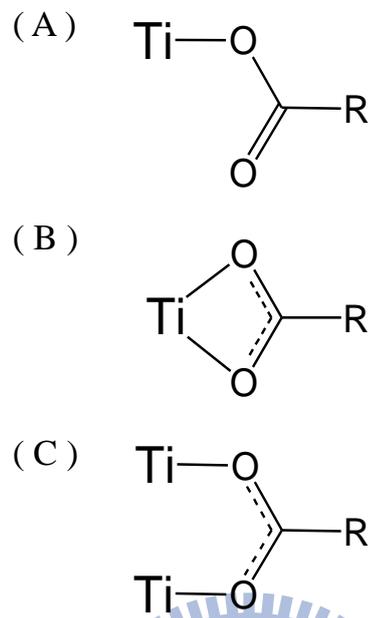


圖 4-3 N₃ 分子吸附在二氧化鈦表面的可能結構(A)單牙配位、(B)雙牙配位、
(C) 雙牙架橋配位。

4-1-1 散射層的應用

從 Kim 等人的研究指出散射層可以折射入射太陽光，使入射光通過 DSSC 的光徑拉長，增加二氧化鈦吸附之光吸收子吸收的機會^[80]，來提升光電轉換效率，而由於太薄的奈米架構入射光依舊容易穿透且在染料吸附上相當受限，我們使用總厚度 5 μm 的二氧化鈦樣品來做染料吸附及氮化鈮沉積的比較；二氧化鈦結構則是在阻隔層、吸附層上再以刮刀法塗佈上散射層漿料，接著再次在 723 K 燒結 30 min，退火後即形成一層厚度約 1 μm 的堅固散射層，一般散射層的組成為大顆粒的二氧化鈦粒子（粒徑約 200-400 nm），來增加入射光的折射，然而從前面氮化鈮樣品的 XPS 深度分析結果可知，氣態沉積反應不若液態表面吸附，氮化鈮顆粒僅能沉積在二氧化鈦表面淺層，並不能夠深入二氧化鈦奈米結構內，大顆粒的散射層會大量減少二氧化鈦表面積反而不利於氮化鈮的沉積，實驗中我們並不單純的使用大顆粒二氧化鈦來做為散射層漿料，而是將粒徑約 100 nm 的市售二氧化鈦粒子（ST41）與水熱法合成的二氧化鈦奈米漿料混合，在散射效果與氮化鈮沉積間達到一平衡，以期使光電轉換效率最大化；我們同樣的以鑽石刀取散射層的 SEM 表面及截面圖如圖 4-4 所示。

[80] J. K. Lee, B. H. Jeong, S. I. Jang, Y.S. Yeo, S.H. Park, J. U. Kim, Y. G. Kim, Y. W. Yang, M. R. Kim; *J. Mater. Sci.*; 20, **2007** 446.

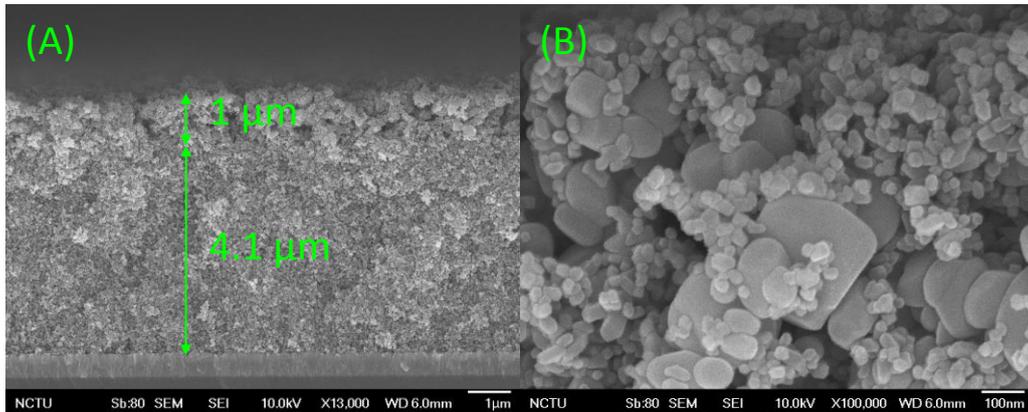


圖 4-4 散射層的 (A) 截面與 (B) 表面 SEM 圖。



4-1-2 N3 染料分子吸附反應的分析

我們首先準備厚度 5 μm 的二氧化鈦試片來做 N3 染料的測試，N3 染料溶於第三丁醇與乙晴以 1:1 比例混和的溶液，在實驗前先以超音波震盪來增加 N3 染料的溶解度減少在高濃度下的沉澱，再將二氧化鈦試片在烤箱加熱至 120 $^{\circ}\text{C}$ 恆溫 30 min 取出後立即浸泡至 N3 溶液來增加染料分子的吸附效率，樣品在暗室中靜置 12 hr 後取出分別以乙醇與乙晴溶劑清洗減少染料分子的堆疊。

圖 4-5 為 N3 染料分子吸附在 5 μm 二氧化鈦基材的吸收光譜，在溶液濃度 0.5、0.1 與 0.025 mM 下 N3 吸收峰的位置分別為 524、494 與 492 nm，在吸收光譜分析上，我們可以看出 N3 吸收位置在低濃度時會明顯的藍位移~20 nm，在染料濃度較低下這不太可能是 N3 分子堆疊所造成的，在 Katoh 等人的研究指出 N3 的架橋基 ($\text{R}'\text{COOH}$) 會在低染料濃度溶液 pH 較高而逐漸去離子化

(deprotonation)，會而這質子數量 (number of protons, n_p) 的變化直接就反應在低濃度時的光譜藍位移^[78,81]；吸收度在高濃度 (0.5 mM) 並未如預期的增加，這可能與我們使用較薄吸附面積相對較小的二氧化鈦樣品有關，接著在封裝成太陽能電池的測試上，我們同樣可以看到光電轉換效率在 0.1 mM 以上並無太大改變，在先前的研究指出，使用高濃度的 N3 溶液會造成 N3 分子過量堆疊 (aggregate) 在二氧化鈦表面會導致光電轉換效率的下降^[82,83]，因此接下來測試 N3 染料的濃度皆固定在 0.1 mM。

[81] R. Katoh, K. Yaguchi, M. Murai, S. Watanabe, A. Furube; *Chem. Phys. Lett.* 497 **2010** 48.

[82] S. Kambe, K. Murakoshi, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, K. Kominami, Y. Kera; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 61 **2000** 427.

[83] N. Hirata, Ph.D. Thesis, Imperial Colledge, London, UK, **2005**.

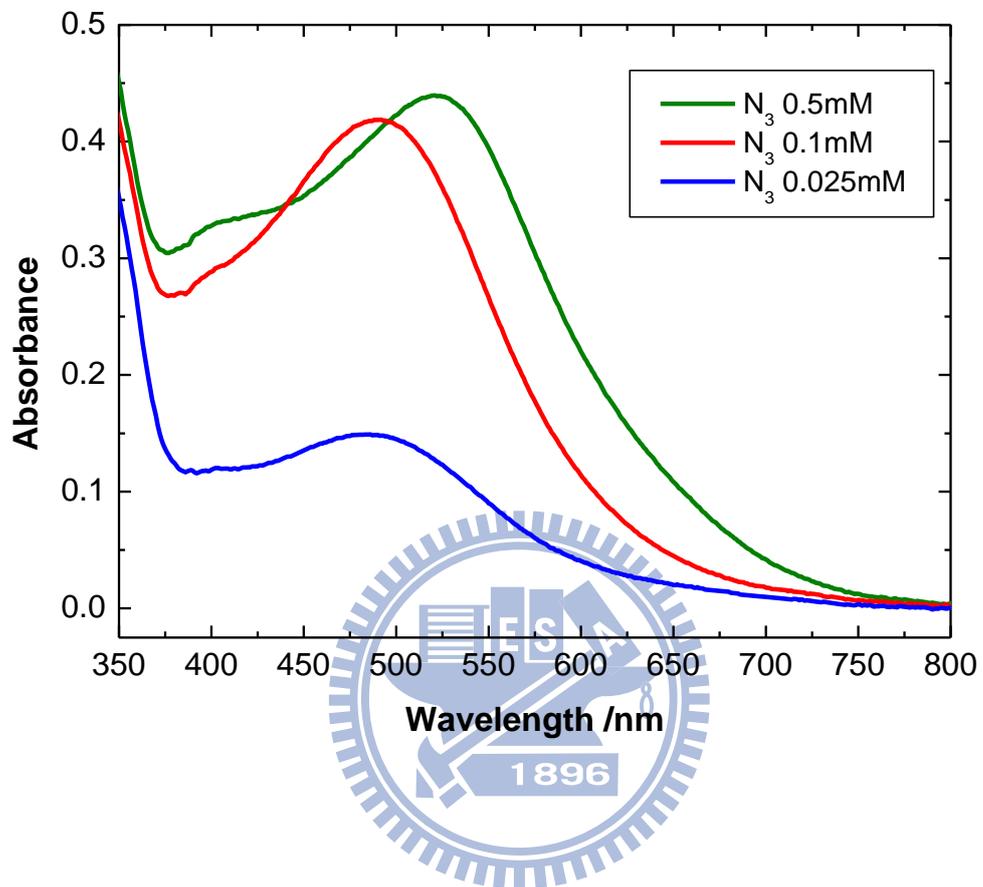


圖 4-5 N₃ 染料分子吸附在 5 μm TiO₂ 樣品的 UV-VIS 基態吸收光譜。

接著我們同樣準備 5 μm 厚的二氧化鈦試片在不同溫度 (723、673、573 K) 經長時間 (3 hr) OMCVD 沉積的 InN/TiO₂ 樣品，經 12 hr 浸泡 0.1 mM N3 染料溶液的吸收光譜如圖 4-6 所示，我們可以看到 N3 分子的吸收峰有明顯的紅位移，這顯示染料分子與氮化銦之間有著強大的作用^[84]，要再進一步釐清 N3 分子與氮化銦之間的鍵結這部分的研究我們由 P. Raghunath 博士以來做相關的計算 (見章節 4-3 理論計算)。



[84] T.-T. Wang, P. Raghunath, Y.-F. Lu, Y.-C. Liu, C.-H. Chiou M. C. Lin; *Chem. Phys. Lett.* 510 **2011** 126.

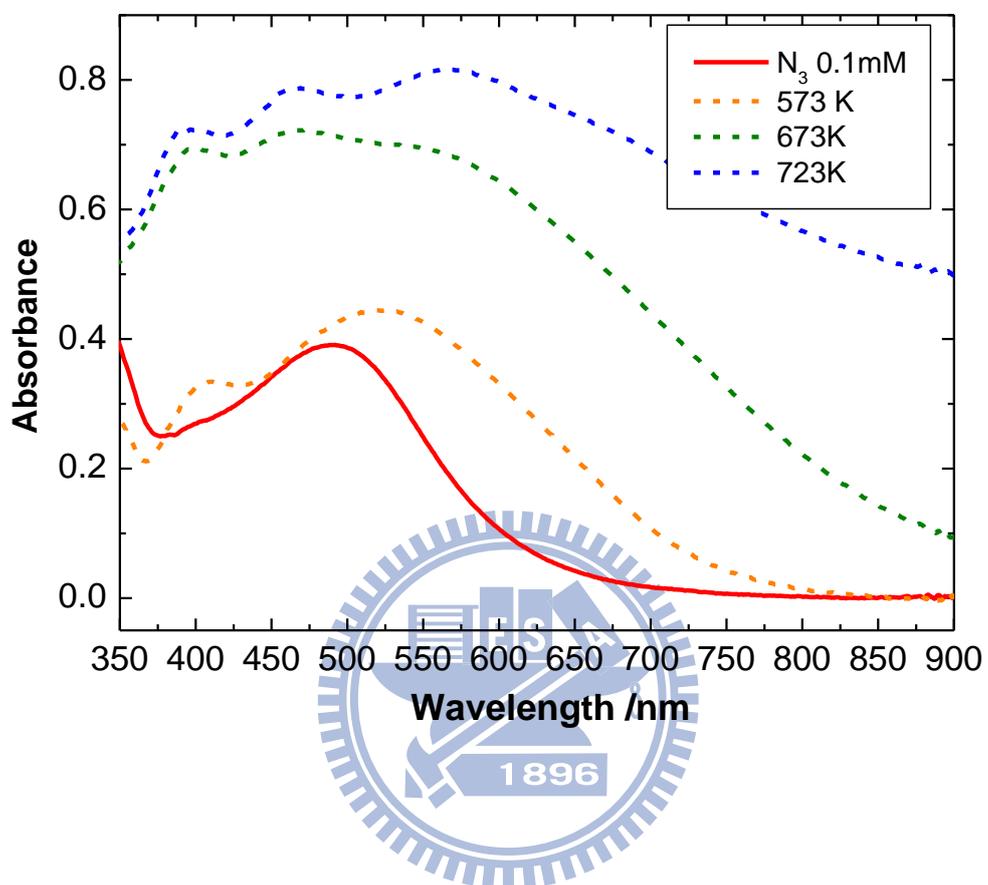


圖 4-6 N₃ 染料分子吸附在 5 μm InN/TiO₂ 的 UV-VIS 吸收光譜。

4-2 氮化銦的沉積 (InN/TiO₂ DSSC)

我們準備總厚度 5 μm 的二氧化鈦試片來做為氮化銦沉積的基材(見圖 4-3)，參考先前 InN/TiO₂-I₂ 系統氮化銦沉積的實驗結果，我們固定沉積溫度在 573 K 並且改變氮化銦的沉積時為 5、8、10、20 min 來觀察氮化銦厚度對 DSSC 光電轉換效率的影響；樣品在 OMCVD 沉積結束後先是經由 Ti(OH)₄ 的處理，再來浸入 0.1 mM 的 N3 溶液，由於在 DSSC 樣品中染料分子皆為單層吸附以確保最大的光電轉換效率，InN/TiO₂-N3 樣品在暗室中靜置 12 hr 後取出後以無水酒精清洗去除疊層 (aggregate) 的 N3 分子，以確保 N3 分子在 InN/TiO₂ 樣品上保持單層的吸附，再來重複圖 2-8 的太陽能電池封裝流程封裝成太陽能電池，來做光電轉換效率的測量，結果如圖 4-7 表所示；相較對照組的未沉積二氧化鈦樣品，短時間沉積樣品在反應後 V_{oc} 及填充因子 (ff) 略為下降 (圖 4-7 附圖)，但輸出電流 J_{sc} 則是很明顯的提升 20-25%，這與前面在章節 3-3-1 的 InN/TiO₂-I₂ 系統結果相吻合，顯示氮化銦是一良好的光吸收子，總和效率以 10 min 沉積樣品最佳，有著 21% 的增加，惟長時間氮化銦的沉積和前述氮化銦敏化太陽能電池相同，會使 V_{oc} 及填充因子大幅下降，使整體效率低於未沉積之 TiO₂ DSSC 樣品，這是多層氮化銦在電子傳輸上的缺陷所致 (圖 3-20)。InN/TiO₂ DSSC 光電轉換效率的明顯提升這結果證實了氮化銦薄膜在 DSSC 上應用的潛力，接下來我們改變二氧化鈦膜厚來更進一步測試氮化銦沉積在 DSSC 的效應。

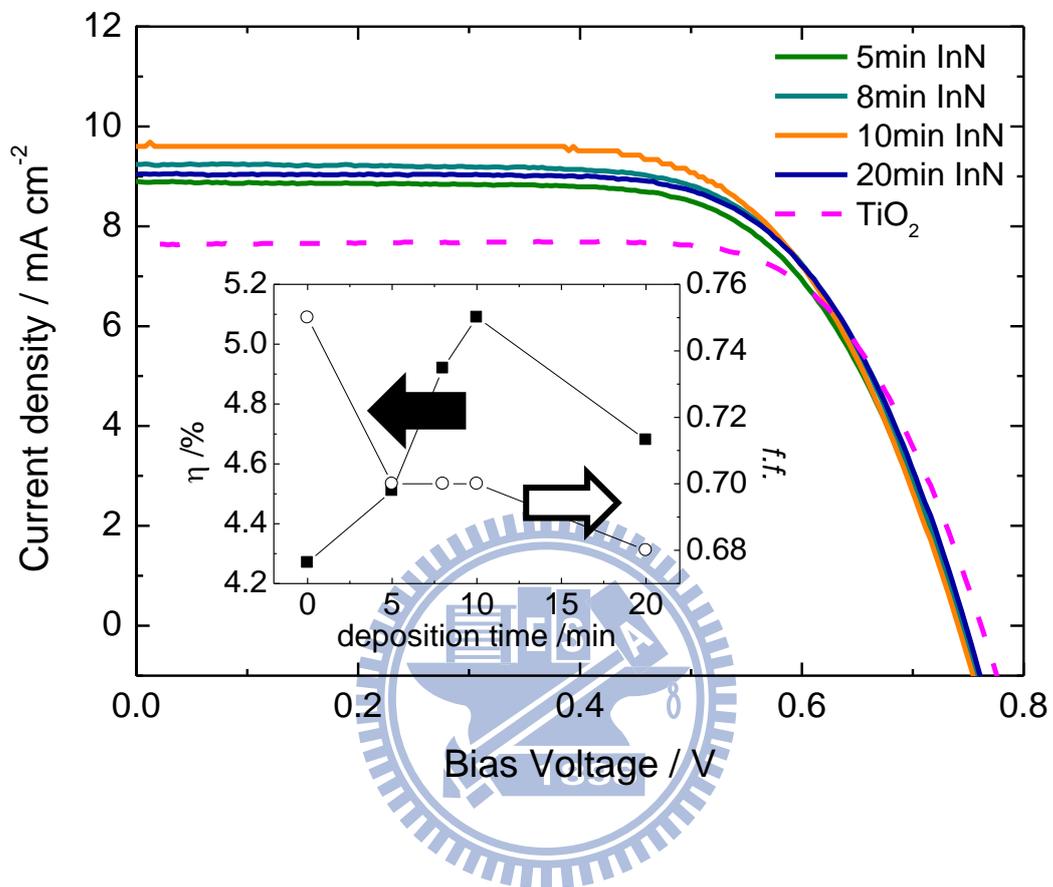


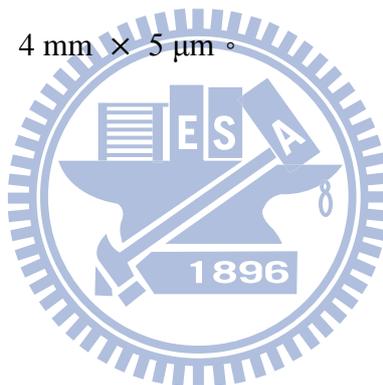
圖 4-7 InN/TiO₂ DSSC 在不同氮化銦沉積時間的光電轉換效率。沉積溫度為 573 K。

表 4-1 InN/TiO₂ DSSC 在不同氮化銦沉積時間的光電轉換效率。^{a,b,c}

Deposition time	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{oc} / V	$f:f$	$\eta / \%$
5min ^{a,c}	8.9	0.73	0.70	4.51 ^b
8min ^{a,c}	9.3	0.76	0.70	4.92 ^b
10min ^{a,c}	9.5	0.76	0.70	5.09 ^b
20min ^{a,c}	9.0	0.76	0.68	4.68 ^b
TiO ₂ DSSC ^c	7.4	0.79	0.73	4.27 ^b

^a 氮化銦沉積溫度 573 K。^b N₃ 染料浸泡時間 12 hr。

^c 二氧化鈦吸附層 4 mm × 4 mm × 5 μm。



4-2-1 二氧化鈦膜厚的研究

實驗中我們準備厚度為 6.5 及 8.5 μm 的二氧化鈦樣品，來探討二氧化鈦膜厚的影響:和 5 μm 樣品相同，二氧化鈦架構中的散射層及阻隔層分別限制在 1 μm 與 0.1 μm ，主要改變吸附層的厚度(見圖 3-3)來達到控制染料分子吸附的數量，氮化銦反應同樣的固定在 300 $^{\circ}\text{C}$ 沉積 10 min，6.5 及 8.5 μm 的未沉積樣品，封裝後整體光電轉換效率為 5.0、6.2%，氮化銦沉積樣品同樣在封裝後則可以增加至 5.8、7.1% (表 4-2)，比較 3 種厚度的染料敏化太陽能電池，可以看到在氮化銦沉積後， J_{sc} 可以平均增加 2.5~3 mA/cm^2 ，顯示氮化銦在加快二氧化鈦層電子傳輸速率確有不錯的功效，但 V_{oc} 會隨著膜厚增加而明顯下降，這是使用 doctor blade 塗佈法來準備的二氧化鈦樣品的限制之故，二氧化鈦樣品電阻會隨著膜厚增加而增加使的 V_{oc} 下降減低效率。

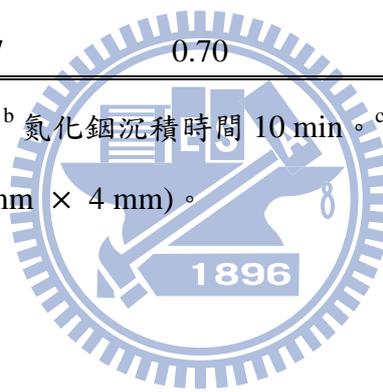


表 4-2 InN/TiO₂ DSSC 在不同二氧化鈦吸收層膜厚的量子轉換效率。^{a,b,c,d}

thickness / μm	J_{sc} / mA cm^{-2}	V_{oc} / V	$f:f$	η / %
TiO ₂ DSSC				
5 ^d	7.4	0.79	0.73	4.27 ^c
6.5 ^d	10.1	0.71	0.69	4.97 ^c
8.5 ^d	12.8	0.72	0.68	6.24 ^c
InN/TiO ₂ DSSC				
5 ^{a,b,d}	9.5	0.76	0.72	5.19 ^c
6.5 ^{a,b,d}	12.5	0.70	0.66	5.77 ^c
8.5 ^{a,b,d}	15.7	0.70	0.64	7.07 ^c

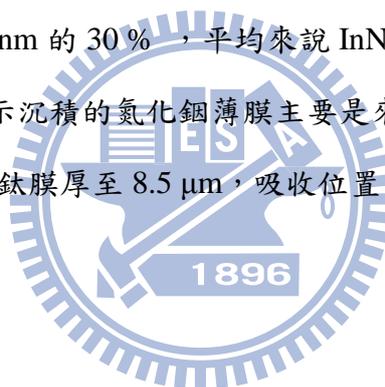
^a 氮化銦沉積溫度 573 K。^b 氮化銦沉積時間 10 min。^c N₃ 染料浸泡時間 12 hr。

^d 二氧化鈦吸附層面積(4 mm × 4 mm)。



4-2-2 光電轉換效率(Incident Photon to Current Conversion Efficiency, IPCE)

在 IPCE 光譜的量測上我們準備 3 種樣品:二氧化鈦太陽能電池 (TiO_2 SC)、二氧化鈦染料敏化太陽能電池 (TiO_2 DSSC)、氮化銦/二氧化鈦染料敏化太陽能電池 (InN/TiO_2 DSSC), 來探討氮化銦沉積在光譜上的影響; 如圖 4-8 所示, 在 $5 \mu\text{m}$ 樣品的比較上 TiO_2 SC 並無吸附額外的光吸收子, 輸出電流限制在二氧化鈦本體的吸收範圍 ($<400 \text{ nm}$), 在吸附染料分子後, TiO_2 DSSC 電流輸出可以延伸至可見光末端約 700 nm , 這和一般 N_3 染料敏化電池的結果相同^[85,86], 在追加沉積氮化銦後, InN/TiO_2 DSSC 的吸收位置與 TiO_2 DSSC 相仿, 但電流強度明顯提升, 在圖 4-9 中我們比較 TiO_2 DSSC 與 InN/TiO_2 DSSC 的效率, 可以看到從光譜範圍在 $400\sim 600 \text{ nm}$ InN/TiO_2 DSSC 比起 TiO_2 DSSC 皆增加了至少 $10\sim 15\%$, 增加比例最多上升到 700 nm 的 30% , 平均來說 InN/TiO_2 DSSC 效率幾乎全光譜的增加 $10\sim 15\%$, 這顯示沉積的氮化銦薄膜主要是來加速二氧化鈦架構傳輸電子的速率, 在增加二氧化鈦膜厚至 $8.5 \mu\text{m}$, 吸收位置同樣不變而 IPCE 的最大值可以超過 70% 。



[85] K.S. Chen, W.-H. Liu, Y.-H. Wang, C.-H. Lai, P.-T. Chou, G.-H. Lee, K. Chen, H.-Y. Chen, Y. Chi and F.-C. Tung; *Adv. Funct. Mater.* 17 **2007** 2964.

[86] K.M. Lee, V. Suryanarayanan, J.H. Huang, K.R. Justin Thomas, J.T. Lin, K.C. Ho; *Electrochim. Acta* 54 **2009** 4123.

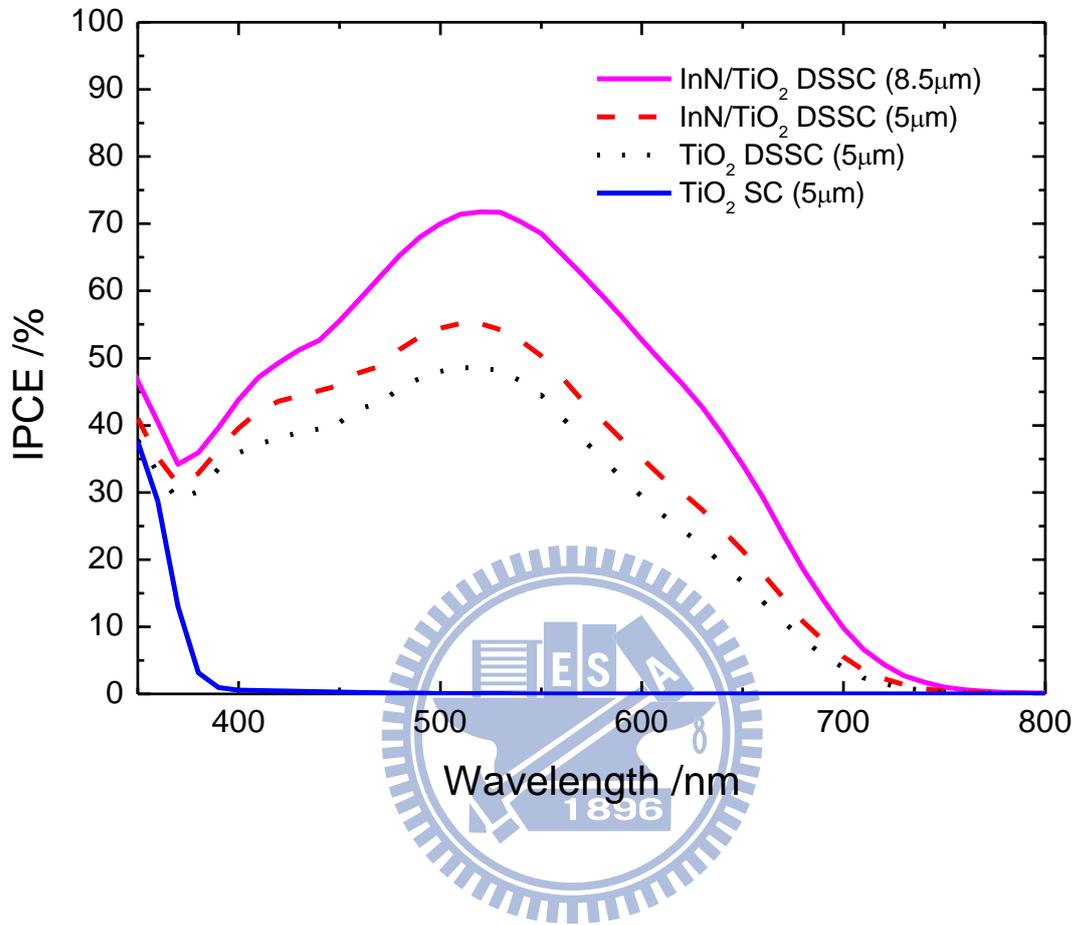


圖 4-8 InN/TiO₂ DSSC 的 IPCE 光譜。

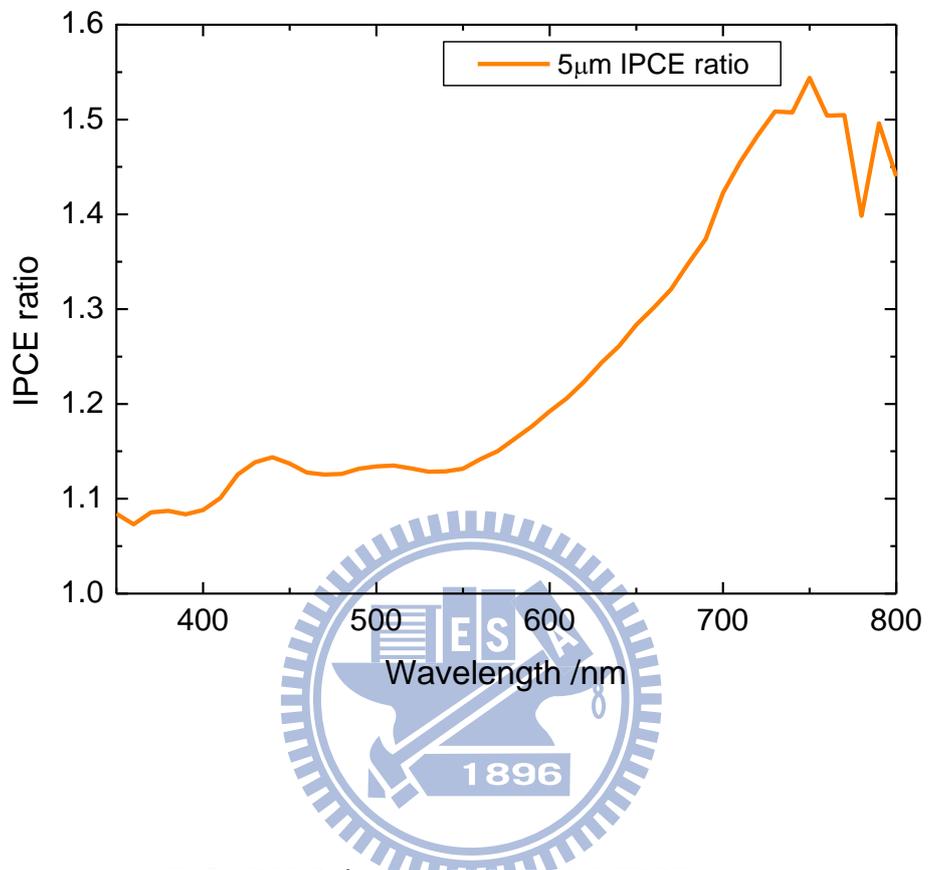


圖 4-9 5 μm InN/TiO₂ DSSC 與 5 μm TiO₂ DSSC IPCE 的比值。

4-3 吸附能理論計算

要更進一步確定 N3 分子與 InN/TiO₂ 之間吸附的情形，我們建構一個模組來模擬 N3 分子的架橋基吸附在多層次的 InN 與潔淨 TiO₂ 表面，並經由吸附能的計算來研究之間的鍵結情形，我們分別研究甲酸 (HCOOH)、苯甲酸 (C₆H₅COOH) 與中性的甲酸自由基 (HC(O)O·)、苯甲酸自由基 (C₆H₅C(O)O·) 做一系列的比較來探討 N3 分子的架橋基 (R'COOH 與 R'C(O)O·) 吸附情形；我們使用以一般化梯度近似 (Generalized Gradient Approximation, GGA) 的密度泛函理論 (Density Functional Theory, DFT) 為基礎的第一原則計算方式 (first-principle calculation) 來計算分子在潔淨二氧化鈦銳鈦礦結構 (TiO₂-anatase) (101) 表面上的吸附及反應，其擬位勢法 (pseudopotential method) 以 500 電子伏特的平面波展開，並使用 VASP (Vienna ab initio Simulation Package) code^[87,88,89,90]。在 TiO₂ 模組的建構上，如圖 4-7(A) 所示銳鈦礦 (101) 中含了 48 個 TiO₂ unit cell，表面積為 11.088×15.287 Å²。在先前的研究中顯示甲酸與甲酸自由基吸附在銳鈦礦表面最穩定的結構分別是單牙配位 (monodentate mode) 與雙牙架橋配位 (bidentate bridging mode)^[91,92]，其吸附能分別是 21.5 與 29.6 kcal/mol (表 4-3)，苯甲酸與苯甲酸自由基的吸附能則為 20.6 與 26.9 kcal/mol (表 4-4)，苯甲酸自由基的雙牙架橋配位很明顯的在與二氧化鈦的鍵結上有優勢。

InN 模組的建構上則是根據理論計算的結果，InN 是 2 個分子一組 ((InN)₂) 以 side-on 模式吸附在 TiO₂ 表面最為穩定 (圖 4-10 (B)~(D))^[93]，我們先分別在銳鈦礦 (101) 表面建構部分掩蓋 (partially covered，佔第一層表面積約四分之一) 的 1、2、3 層氮化銦結構再以同樣方法比較甲酸與甲酸自由基吸附在最上層

[87] G. Kresse, Furthmuller, *J. Phys. Rev. B* 54 **1996** 11169.

[88] G. Kresse, Hafner; *J. Phys. Rev. B* 47 **1993** 558.

[89] P. Blochl; *Phys. Rev. Lett.* 17 **1994** 953.

[90] J.P. Perdew, Y. Yang; *Phys. Rev. B* 45 **1992** 13244.

[91] A. Vittadini, A. Selloni, F.P. Rotzinger, M. Grätzel *J. Phys. Chem. B* 104 **2000** 1300.

[92] P. Raghunath, M.C. Lin; *J. Phys. Chem. C* 112 **2008** 8276.

[93] J.S. Lin, W.-C. Chou, S.-Y. Lu, G.-J. Jang, B.-R. Tseng, Y.-T. Li; *J. Phys. Chem. B* 110 **2006** 23460.

氮化銦的吸附能。

圖 4-11、4-12 分別顯示的是甲酸/甲酸自由基與苯甲酸/苯甲酸自由基吸附在 3 層氮化銦的理論計算模組。從表 4-3 的吸附能比較中可以看到在針對空白 TiO_2 與多層 InN/TiO_2 的吸附上，甲酸分子在 anatase (101) TiO_2 表面的吸附能大致維持不變，但對 InN 的吸附能卻減少 50%，並且吸附能還會隨氮化銦層數增加而減少，顯示甲酸分子與氮化銦的鍵結並不穩固，相反的甲酸自由基對 InN 的吸附能確比對 TiO_2 增加 1.5 倍 (29 → 72 kcal/mol)，顯示甲酸自由基與氮化銦的鍵結非常穩定，在苯甲酸系統的吸附上也有相同的結果，苯甲酸自由基對氮化銦的吸附能較銳鈦礦表面的吸附能同樣增加 1.5 倍 (27 → 67 kcal/mol)，顯示在對二氧化鈦或氮化銦的吸附上，雙牙架橋配位的吸附能均優於單牙配位的吸附 [91]。

這結果和前述 N3 分子的 C=O 紅外振動光譜研究相比^[79]，代表著 N3 分子同樣可以經由羧酸根以雙牙架橋配位的模式與氮化銦形成穩定的鍵結。



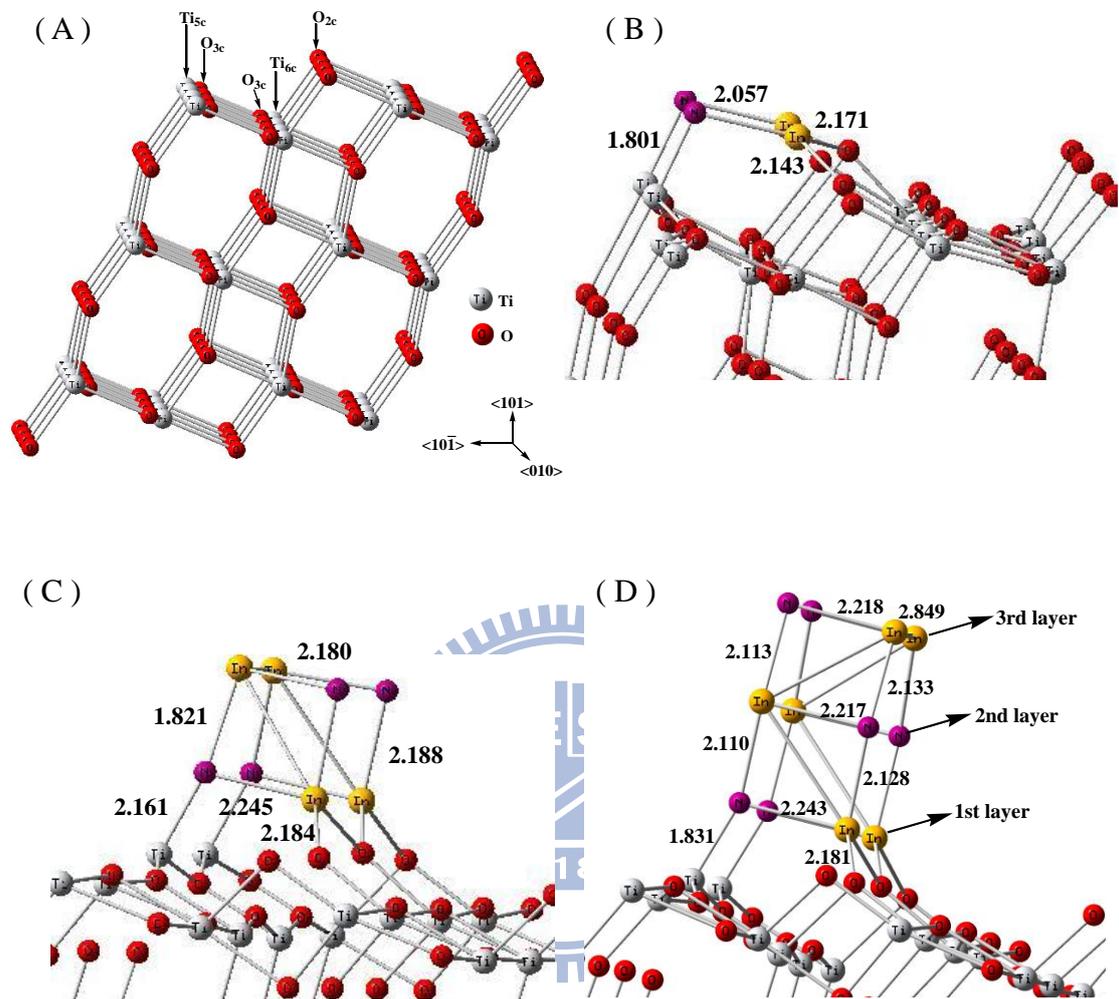


圖 4-10 (A) anatase (101) TiO_2 與 (B) 1 層、(C) 2 層、(D) 3 層氮化鈦
 吸附在二氧化鈦表面的理論計算模組。

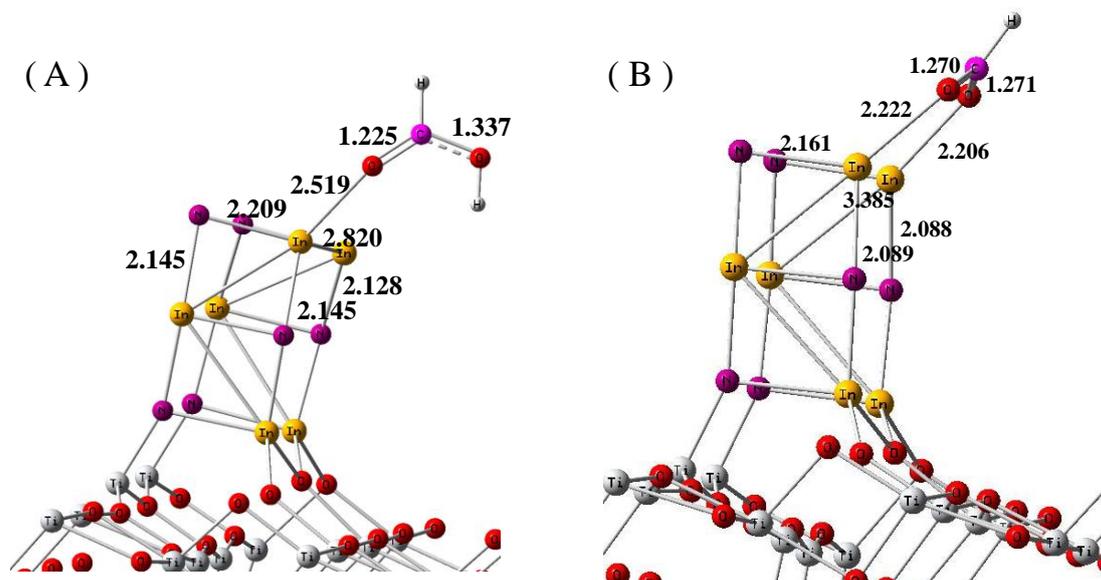


圖 4-11 (A) 甲酸、(B) 甲酸自由基吸附在 3 層 InN/TiO₂ 表面的理論計算模
組。



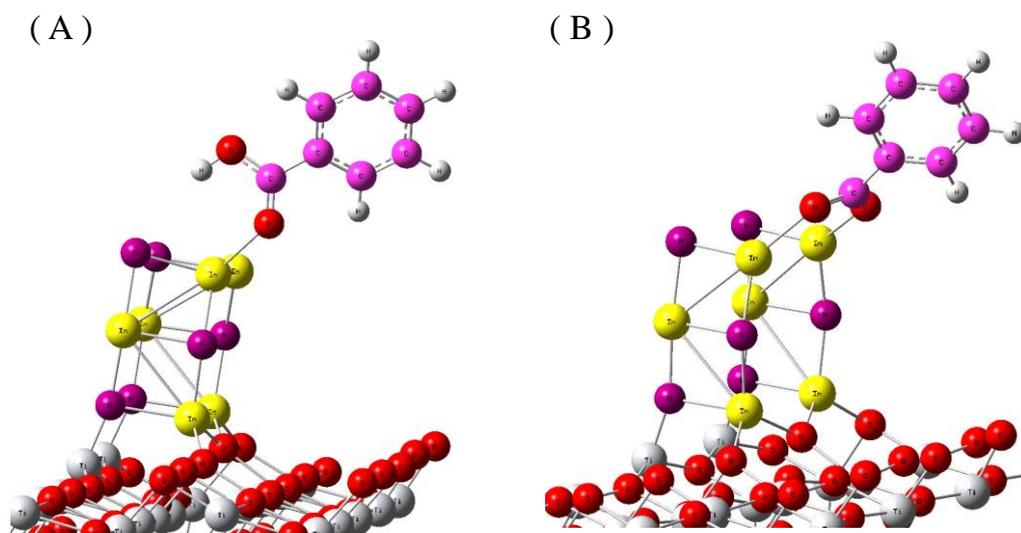


圖 4-12 (A) 苯甲酸、(B) 苯甲酸自由基吸附在 3 層 InN/TiO₂ 表面的理論計算模組。



表 4-3 甲酸與甲酸自由基吸附在多層 InN/TiO₂^a 的吸附能理論計算。

單位：kcal/mol。

Adsorption Site structure	HCOOH	HC(O)O·
TiO ₂ anatase -Ti _{5c}	21.5	29.6
<i>Adsorption on top layer of InN</i>		
Ti _{5c} -NIn(O _{2c}) ₂ (a)- 1-layered InN	11.9	72.7
Ti _{5c} -NIn(O _{2c}) ₂ (a)- 2-layered InN	10.6	72.0
Ti _{5c} -NIn(O _{2c}) ₂ (a)- 3-layered InN	10.2	71.4
<i>Adsorption on TiO₂ beside InN</i>		
Ti _{5c} -NIn(O _{2c}) ₂ (a)- 1-layered InN	21.0	
Ti _{5c} -NIn(O _{2c}) ₂ (a)- 2-layered InN	21.1	51.5
Ti _{5c} -NIn(O _{2c}) ₂ (a)- 3-layered InN	21.6	53.5

^aTiO₂ 為 anatase (101) 結構。

^b 吸附能的計算： $E_{\text{ads}} = E_{\text{slab}} + E_{\text{molecule}} - E_{(\text{slab}+\text{molecule})}$

其中 E_{slab} 為 TiO₂ 或 InN/TiO₂ 模組的總能量。

E_{molecule} 為吸附分子在氣態的能量。

$E_{(\text{slab}+\text{molecule})}$ 為吸附分子吸附在 TiO₂ 或 InN/TiO₂ 模組上的總能量。

表 4-4 苯甲酸與苯甲酸自由基吸附在多層 InN/TiO₂^a 的吸附能理論計算。

單位：kcal/mol。

Adsorption Site structure	C ₆ H ₅ COOH	C ₆ H ₅ C(O)O·
TiO ₂ anatase -Ti _{5c}	20.6	26.9
<i>Adsorption on top layer of InN</i>		
Ti _{5c} -NIn(O _{2c}) ₂ (a)- 3-layered InN	13.8	67.2
<i>Adsorption on TiO₂ beside InN</i>		
Ti _{5c} -NIn(O _{2c}) ₂ (a)- 3-layered InN	20.1	45.9

^aTiO₂ 為 anatase (101) 結構。

^b 吸附能的計算： $E_{\text{ads}} = E_{\text{slab}} + E_{\text{molecule}} - E_{(\text{slab}+\text{molecule})}$

其中 E_{slab} 為 TiO₂ 或 InN/TiO₂ 模組的總能量。

E_{molecule} 為吸附分子在氣態的能量。

$E_{(\text{slab}+\text{molecule})}$ 為吸附分子吸附在 TiO₂ 或 InN/TiO₂ 模組上的總能量。

4-4 結論

實驗中我們把 InN/TiO₂ 樣品浸泡在染料溶液中來探討氮化銦粒子與 N3 分子的作用，從基態光譜中我們可以清楚看到低濃度的 N3 溶液的 MLCT 吸收峰會因去離子化而有明顯的藍位移，但相對在氮化銦粒子的影響下會明顯的紅位移，這顯示氮化銦沉積會與 N3 分子有強烈的鍵結；在太陽能電池效率的量測中，我們將 InN/TiO₂-N3 樣品封裝成染料敏化太陽能電池，從光電轉換效率的測試中可以比較出在氮化銦吸附粒子的幫助下，太陽能電池的整體效率可以再增加 13~20%，從 IPCE 的比較中可以看到 InN/TiO₂ DSSC 在 600~700 nm 處有大幅的提升；在使用 8.5 μm 厚的二氧化鈦基材下，太陽能電池的工作效率最高可達到 7.1%，顯現氮化銦在的應用性。

為了要再進一步了解 N3 分子對 InN/TiO₂ 的反應機制，我們接著在 48 個 TiO₂ unit cell 的銳鈦礦 (101) 上建構部分掩蓋的 3 層氮化銦計算模組作為基礎，配合以 VASP code 來做吸附能的理論計算，結果顯示在甲酸與苯甲酸系統的印證下我們可以確定 N3 分子會經由架橋基（以自由基 R'C(O)O· 的形式）與氮化銦粒子以雙牙架橋配位形成強烈的鍵結。

期刊發表

1. Photoisomerization Dynamics of Azobenzene in Solution with S_1 Excitation: A Femtosecond Fluorescence Anisotropy Study

Chih-Wei Chang, Ying-Chih Lu, Tsai-Te Wang and Eric Wei-Guang Diao
J. Am. Chem. Soc., 126 **2004** 10109.

2. Relaxation Dynamics of 2,7- and 3,6-Distyrylcarbazoles in Solutions and in Solid Films: Mechanism for Efficient Nonradiative Deactivation in the 3,6-Linked Carbazole

Tsai-Te Wang, Szu-Min Chung, Fang-Iy Wu, Ching-Fong Shu and Eric Wei-Guang Diao
J. Phys. Chem. B, 109 **2005** 23827.

3. Bis(2,2-diphenylvinyl)spirobifluorene: An efficient and stable blue emitter for electroluminescence applications

Fang-Iy Wu, Ching-Fong Shu, Tsai-Te Wang, Eric Wei-Guang Diao, Chin-Hsiung Chien, Chang-Hao Chuen and Yu-Tai Tao
Synth. Met. 151 **2005** 285.

4. Observation of Significant enhancement in the efficiency of a DSSC by InN nanoparticles over TiO_2 -nanoparticle films

Tsai-Te Wang, P. Raghunath, Yun-Fang Lu, Yu-Chang Liu, Chwei-Huawn Chiou and M. C. Lin
Chem. Phys. Lett., 510 **2011** 126.

參考文獻

- [1] 台灣能源統計年報，經濟部能源委員會。
- [2] 已於 1994 年 3 月 21 日生效。
- [3] 已於 2005 年 2 月 26 日生效；規範訂定溫室效應氣體為二氧化碳(CO₂)、甲烷(CH₄)、氧化亞氮(N₂O)、氫氟碳化物(HFCs)、全氟化碳(PFCs)、六氟化硫(SF₆)。
- [4] N.S. Lewis, G.W. Crabtree, A.J. Nozik, M.R. Wasielewski, A.P. Alivisatos, Basic Energy Sciences Report on Basic Research Needs for Solar Energy Utilization; Office of Science, US Department of Energy **2005** April 18–21.
- [5] M.S. Dresselhaus, I.L. Thomas; *Nature* 414, **2001** 332.
- [6] G.W. Crabtree, M.S. Dresselhaus, M.V. Buchanan; *Phys. Today* 57 **2004** 39.
- [7] M. Grätzel; *Nature* 414 **2001** 338.
- [8] http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Solar_spectrum_ita.svg author: Nick84
- [9] <http://www.newport.com/Introduction-to-Solar-Radiation/411919/1033/content.aspx>
- [10] A. Fujishima, K. Honda; *Nature* 238 **1972** 37.
- [11] S. Chaberek, R. J. Allen; *J. Phys. Chem.* 69 **1965** 641.
- [12] S. Chaberek, R. J. Allen; *J. Phys. Chem.* 69 **1965** 647.
- [13] B. O'Regan, M. Grätzel; *Nature* 353 **1991** 737.
- [14] M. Grätzel; *Inorg. Chem* 44 **2005** 6841.
- [15] G. Boschloo, A. Hagfeldt; *Acc Chem. Res.* 42 **2009** 1819.
- [16] M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, M. Grätzel; *J. Phys. Chem. B*

107 **2003** 8981.

[17] D. Cahen, G. Hodes, J. F. Guiloemoles, I. Riess, M Grätzel, *J. Phys. Chem. B* 104 **2000** 2053.

[18] M. K. Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru, M. Grätzel; *J. Am. Chem. Soc.* 127 **2005** 16835.

[19] Y. Chiba, A. Islam, Y. Watnabe, R. Komiya, N. Koide, L. Han; *Jpn. J. Appl. Phys.* 45, **2006** L638.

[20] T. N. Murakami , Y. Kijitori, N. Kawashima T. Miyasaka; *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* 164, **2003** 187.

[21]M. Zikalová, A. Zikal, L. Kavan, M. K. Nazeeruddin, P. Liska, M. Grätzel; *Nano Lett.* 5 **2005** 1789.

[22]H. Han, X. Zhao and J. Liu, *J. Electrochem. Soc.* 152, **2005** 164.

[23] B. O'Regan, M. Grätzel; *Nature*, 353, **1991** 737.

[24]C. Bauer, G. Boschloo, E. Mukhtar, A. Hagfeldt; *J. Phys. Chem. B* 106 **2002** 12693.

[25] B. O'Regan, D. T. Schwartz; *J. Appl. Phys.* 80 **1996** 4749.

[26] B. O'Regan, D. T. Schwartz; *Chem. Mater.* 10 **1998** 1501.

[27] B. O'Regan, D. T. Schwartz, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel; *Adv. Mater.* 12, **2000** 1263.

[28] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, M. Grätzel; *Nature* 395 **1998** 583.

[29] H. Usui, H. Matsui, N. Tanabe, S. Yanagida; *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* 164, **2004** 97.

[30] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, I. Exnar, M. Grätzel; *Chem. Commun.* 24, **2002** 2972.

- [31] E. Stathatos, P. Lianos, S. M. Zakeeruddin, P. Liska, M. Grätzel; *Chem. Mater.* 15, **2003** 1825.
- [32] R. Komiya, L. Han, R. Yamanaka, A. Islam, T. Mitate; *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* 164, **2004** 123.
- [33] N. Mohmeyer, P. Wang, H. W. Schmidt, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel; *J. Mater. Chem.* 79, **2004** 1905.
- [34] A. L. Efros; *Sov. Phys.-Semiconductors* 16 **1982** 772.
- [35] L. Brus; *J. Phys. Chem.* 90 **1986** 2555.
- [36] A. P. Alivisatos; *J. Phys. Chem.* 100 **1996** 13226.
- [37] O. I. Micic, H. M. Cheong, H. Fu, A. Zunger, J. R. Sprague, A. Mascarenhas, A. J. Nozik; *J. Phys. Chem. B* 101 **1997** 4904.
- [38] M. C. Beard, K. P. Knutsen, P. Yu, J. M. Luther, Q. Song, W. K. Metzger, R. J. Ellingson, A. J. Nozik; *Nano Lett.* 7 **2007** 2506.
- [39] P. V. Kamat; *J. Phys. Chem. C* 112 **2008** 18737.
- [40] http://www.nrel.gov/research_review/2007/innovation_quantum.html
- [41] A.G. Bhuiyan, A. Hashimoto, A. Yamamoto; *J. Appl. Phys.* 94 **2003** 2779.
- [42] K. Xu, A. Yoshikawa; *Appl. Phys. Lett.* 83 **2003** 251.
- [43] A. Wakahara, T. Tsuchiya, A. Yoshida; *J. Cryst. Growth.* 99 **1990** 385.
- [44] T. Matsuoka, H. Okamoto, M. Nakao, H. Harima, E. Kurimoto; *Appl. Phys. Lett.* 81 **2002** 1246.
- [45] T. Yodo, H. Yona, H. Ando, D. Nosei, Y. Harada; *Appl. Phys. Lett.* 80 **2002** 968.
- [46] J.T. Chen, C. L. Hsiao, H. C. Hsu, C. T. Wu, C. L. Yeh, P. C. Wei, L. C. Chen, K. H. Chen; *J. Phys. Chem. A* 111 **2007** 6755.
- [47] H. Morkoc, S.N. Mohammad; *Science* 267 **1995** 51.
- [48] S. Strite, H. Morkoc; *J. Vac. Sci. Technol. B* 10 **1992** 1237.

- [49] C. W. Wu, C. W. Lu, Y. P. Lee, Y. J. Wu, B. M. Cheng, M. C. Lin; *J. Mater. Chem.* 21 **2011** 8540.
- [50] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P. E. Schmid, F. Lévy; *J. Appl. Phys.* 75 **1994** 2042.
- [51] J.H. Wang, M.C. Lin, *ChemPhysChem* 5 **2004** 1615.
- [52] A. Zaban, S. Ferrere, J. Sprague, B.A. Gregg; *J. Phys. Chem. B* 101 **1997** 55.
- [53] H.K. Par, D.K. Kim, C.H. Kim; *J. Am. Ceram. Soc.* 80 **1997** 743.
- [54] C.J. Barbe, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover, M. Grätzel; *J. Am. Ceram. Soc.* 80 **1997** 3157.
- [55] S. Ito, T.N. Murakami, P. Comte, P. Liska, C. Grätzel, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel; *Thin Solid Films* 516 **2008** 4613.
- [56] V.R. Koch, C. Nanjundiah, G.B. Appetecchi, B. Scrosati; *J. Electrochem. Soc.* 142 **1995** L116.
- [57] P. Bonhote, A.P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel; *Inorg. Chem.* 35 **1996** 1168.
- [58] A. Wakahara, T. Tsuchiya, A. Yoshida; *J. Cryst. Growth* 99 **1990** 385.
- [59] Y. Bu, L. Ma, M.C. Lin; *J. Vac. Tech. A: Vac. Surf. Films* 11 **1993** 2931.
- [60] Y. Bu, M.C. Lin; *J. Chin. Chem. Soc.* 42 **1995** 423.
- [61] Y. Bu, J.C.S. Chu, M.C. Lin; *Mater. Lett.* 14 **1992** 207.
- [62] J.C.S. Chu, Y. Bu, M.C. Lin; *Surf. Sci.* 284 **1993** 281.
- [63] Y. Saito, N. Teraguchi, A. Suzuki, T. Araki, Y. Nanishi; *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 **2001** L91.
- [64] 蔡進譯 物理雙月刊 (27 卷 5 期) **2005** 701.
- [65] A. W. C. Lin, N. R. Armstrong, T. Kuwana; *Analy. Chem.* 49 **1977** 1228.
- [66] J.-E. Rubensson, N. Wassdahl, G. Bray, J. Rindstedt, R. Nyholm, S. Cramm, N.

- Martensson; *Phys. Rev. Lett.* 60 **1988** 1759.
- [67] P. Stefanov, M. Shipochka, P. Stefchev, Z. Raicheva, V. Lazaarova, L. Spassov; *J. Chem. Phys.* 100 **2008** 1.
- [68] L. F. J. Piper, T. D. Veal, M. Walker, I. Mahboob, C. F. McConville; *J. Vac. Sci. Technol.* 23 **2005** 617.
- [69] B.J. Bae, J.E. Park, B. Kim, J.T. Park; *J. Organomet. Chem.* 616 **2000** 128.
- [70] F.H. Yang, J.S. Hwang, K.H. Chen, Y.J. Yang, T.H. Lee, L.G. Hwa, L.C. Chen; *Thin Solid Films* 405 **2002** 194.
- [71] M. Larsson, in Photoelectrochemical characterisation of indium nitride and tin nitride in aqueous solution, Lund University, Sweden, **2001** p. 34.
- [72] P.R. Yu, K. Zhu, A.G. Norman, S. Ferrere, A.J. Frank, A.J. Nozik; *J. Phys. Chem. B* 110 **2006** 25451.
- [73] G. Hodes; *J. Phys. Chem. C*, 112 **2008** 17778.
- [74] H. Nusbaumer, S.M. Zakeeruddin, J. Moser, M. Grätzel; *Chem. Eur. J.* 9 **2003** 3756.
- [75] H. J. Lee, J.-H. Yum, C. Leventis, S. M. Zakeeruddin, S. A. Haque, P. Chen, S. I. Seok, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin; *J. Phys. Chem. C* 112 **2008** 11600.
- [76] I. Robel, V. Subramanian, M. Kuni, P.V. Kamat; *J. Am. Chem. Soc.* 128 **2006** 2385.
- [77] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Mueller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel; *J. Am. Chem. Soc.*, 115 **1993** 6382.
- [78] V. Shklover, Y. E. Ovchinnikov, L. S. Braninsky, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel; *Chem. Mater.* 10 **1998** 2533.
- [79] K. S. Finnie, J. R. Bartlett, J. L. Woolfrey; *Langmuir*, 14 **1998** 2744.
- [80] J. K. Lee, B. H. Jeong, S. I. Jang, Y.S. Yeo, S.H. Park, J. U. Kim, Y. G. Kim, Y. W.

- Yang, M. R. Kim; *J. Mater. Sci.*; 20, **2007** 446.
- [81] R. Katoh, K. Yaguchi, M. Murai, S. Watanabe, A. Furube; *Chem. Phys. Lett.* 497 **2010** 48.
- [82] S. Kambe, K. Murakoshi, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, K. Kominami, Y. Kera; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 61 **2000** 427.
- [83] N. Hirata, Ph.D. Thesis, Imperial Colledge, London, UK, **2005**.
- [84] T.-T. Wang, P. Raghunath, Y.-F. Lu, Y.-C. Liu, C.-H. Chiou M. C. Lin; *Chem. Phys. Lett.* 510 **2011** 126.
- [85] K.S. Chen, W.-H. Liu, Y.-H. Wang, C.-H. Lai, P.-T. Chou, G.-H. Lee, K. Chen, H.-Y. Chen, Y. Chi and F.-C. Tung; *Adv. Funct. Mater.* 17 **2007** 2964.
- [86] K.M. Lee, V. Suryanarayanan, J.H. Huang, K.R. Justin Thomas, J.T. Lin, K.C. Ho; *Electrochim. Acta* 54 **2009** 4123.
- [87] G. Kresse, Furthmuller, *J. Phys. Rev. B* 54 **1996** 11169.
- [88] G. Kresse, Hafner; *J. Phys. Rev. B* 47 **1993** 558.
- [89] P. Blochl; *Phys. Rev. Lett.* 17 **1994** 953.
- [90] J.P. Perdew, Y. Yang; *Phys. Rev. B* 45 **1992** 13244.
- [91] A. Vittadini, A. Selloni, F.P. Rotzinger, M. Grätzel *J. Phys. Chem. B* 104 **2000** 1300.
- [92] P. Raghunath, M.C. Lin; *J. Phys. Chem. C* 112 **2008** 8276.
- [93] J.S. Lin, W.-C. Chou, S.-Y. Lu, G.-J. Jang, B.-R. Tseng, Y.-T. Li; *J. Phys. Chem. B.* 110 **2006** 23460.