

國立交通大學

應用化學研究所

碩士論文

Co/ZnO 與 PbX (X=Se,Te) 奈米材料合成、特性分析
與在太陽能電池上的應用



Synthesis and Characterization of Co/ZnO and
PbX(X=Se, Te) Nanomaterials for Solar Cell Application

指導教授：李積琛 博士

研究生：王韋翔

中華民國九十八年七月

Co/ZnO 與 PbX (X=Se,Te) 奈米材料合成、特性分析
與在太陽能電池上的應用

Synthesis and Characterization of Co/ZnO and PbX(X=Se, Te)
Nanomaterials for Solar Cell Application

研 究 生：王韋翔

Student : Wei-Hsiang Wang

指 導 教 授：李積琛 博士

Advisor : Chi-Shen Lee



Submitted to Institute of Applied Chemistry
National Chiao Tung University
in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
In
Applied Chemistry
June 2009
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年七月

Co/ZnO 與 PbX (X=Se,Te)奈米材料合成、特性分析 與在太陽能電池上的應用

研究生:王韋翔

指導教授:李積琛 博士

國立交通大學應用化學系應用化學研究所碩士班

摘要

本論文嘗試將 Co/ZnO 奈米柱和半導體 PbX(X=Se, Te)奈米粒子應用在太陽能電池上。Co/ZnO 奈米柱是以水熱法合成，並藉由添加不同比例的反應物 cobalt nitrate 來研究 Co^{2+} 摻雜對 Co/ZnO 形貌的影響。在 X 光粉末繞射圖中 Co/ZnO 仍維持 wurtzite 結構，而掃描式電子顯微鏡影像顯示不同 Co 量的摻雜對其形貌有很大的影響。同時觀察高解析穿透式電子顯微鏡影像得知柱狀的生長方向。更進一步，X 光吸收圖譜的測量證明 Co 的確取代了 Zn 的位置，且沒有其他 Co 的衍生物產生。根據上述實驗結果，提出一個合理機制來說明形貌變化的現象。接著測量 UV-Vis 吸收、磁光、光電流轉換效率和磁性，結果顯示本實驗所合成的 Co/ZnO 雖然不適合當作太陽能電池使用，但其擁有室溫鐵磁性質，是一具有潛力的稀磁半導體材料。

利用電化學沉積 PbSe 和 PbTe 奈米粒子在導電玻璃和 TiO_2 薄膜表面。此合成方法簡單、迅速，而且能改善奈米粒子間和與 TiO_2 的連結。使用電壓 2~3 伏特時可以沉積 PbSe 和 PbTe 奈米粒子。PbSe 以奈米粒子或是方塊狀形貌生成，而 PbTe 粒子是以樹葉狀的形貌覆蓋在基板上。將樣品製作成簡易的太陽能電池，並以碘液為電解液做光電流量測，發現 PbSe 和 PbTe 會和碘液反應，只有在奈米粒子少量和短時間量測時能得到較佳的光電轉換效率。而更換 Na_2S 溶液和離子液體當電解液時並沒有得到更好的效率。即使如此，依然顯示出 PbSe 和 PbTe 奈米粒子對於光電流轉換效率是有助益的。

Synthesis and Characterization of Co/ZnO and PbX(X=Se, Te) Nanomaterials for Solar Cell Application

Student : Wei-Hsiang Wang

Adviser : Dr. Chi-Shen Lee

Department of Applied Chemistry, National Chiao-Tung University
Hsinchu(300), Taiwan

Abstract

In this thesis, we synthesized Co doped ZnO (Co/ZnO) nanorods and PbX (X=Se, Te) nanoparticles, which were used to fabricate solar cell. Co/ZnO nanorods was synthesized by hydrothermal method. A series of hydrothermal reactions were carried out to study the effect of Co^{2+} ions to the morphology of Co/ZnO nanocrystals. SEM/TEM images of Co/ZnO nanocrystals revealed the effect of initial concentration of Co^{2+} ion to crystal morphology. X-ray adsorption analysis indicated that the Co^{2+} ions are located in the tetrahedral sites of Co/ZnO host material. A mechanism to describe the crystal shape of as-synthesized Co/ZnO nanocrystals was proposed. UV-Vis and magneto-photoluminescence spectra, photocurrent measurement and SQUID were employed to study the effect of different Co^{2+} ion to physical properties of Co/ZnO nanomaterials.

Electrochemical deposition was used to grow PbX (X = Se, Te) nanoparticles on the substrates of glass and TiO_2 thin film. The particle size of PbX was controlled by the duration of deposition time. The morphology of PbSe exhibits irregular or cubic shape, whereas PbTe formed a unique leaf-shape crystals, depending on the reaction conditions. The as-prepared PbX/ TiO_2 films were used as electrodes for the semiconductor-sensitized solar cell. Three electrolyte solutions (I_3^-/I^- , Na_2S , ionic liquid) were used to evaluate the effect of electrolytes to the power conversion. For I_3^-/I^- electrolyte, the as-fabricated solar cells exhibited low power conversion efficiency due to reaction between PbSe/PbTe nanoparticles and I_3^-/I^- electrolyte. The Na_2S solution and ionic liquid did not react with PbSe/PbTe but the power conversion efficiency were not improved as well.

誌謝

兩年的研究生生涯就這樣過去了。從一開始決定進入李積琛老師的實驗室，到找題目、做實驗，想著趕快有點成果，順利畢業。看著從前的日子，總會覺得時間過很快，要不是這篇論文，真的是快到想不起來這兩年是如何度過的。

而這篇論文和碩士班學業的完成，最感謝的是指導我兩年的李積琛老師。老師帶領我進入研究的領域，培養了我嚴謹的研究態度。同樣的感謝陳登銘老師和孫建文老師擔任口試委員，藉著口試，指導我這篇論文還欠缺的部份，讓此論文能更加完整。在此謝謝各位老師的批評和指教。

當然，也很謝謝實驗室的大家這一、兩年實驗上的討論和各種大小事上的幫忙。師兄和阿伯總是幫忙處理 XRD 上的一些小問題；而身為僅存太陽能組的明誠學長和我，在實驗上的討論是最頻繁的，也常為了實驗傷透腦筋；而呆呆、阿明和郝哥不管在實驗或私底下都給了我許多建議，讓我獲益良多；達達則是用獨特的幽默來讓大家輕鬆一下；一起打球的阿泰哥和香蕉則是運動上的好伙伴；學弟妹家瑜、佳芬和俊明，帶給實驗室許多的歡樂。其中跟達達和香蕉也是一起住一年的好室友，謝謝你們幫我的宿舍生活增添了許多色彩。也很謝謝其他實驗室的學長或同學，如林忠儀、吳稚偉和蕭世明學長，戴文婉和朱雅玲同學等，都在我的實驗上提供了很大的幫助，謝謝你們大家。

最後，謝謝家人們的支持，每個星期回家是讓我能好好休息和充電的最好方法，你們是這篇論文最重要的幕後大功臣，也很高興我沒有讓你們失望！

結束了，是現在的感想，但新的旅程已在前方等著我。

P.S. 飛仔跟 Angel(蜜袋鼯)生小孩要給我一隻喔！

目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
誌謝.....	III
目錄.....	IV
圖目錄.....	VII
表目錄.....	XI
第一章 緒論.....	1
1-1 前言.....	1
1-2 太陽能電池概述.....	1
1-2-1 矽晶型太陽能電池.....	2
1-2-2 薄膜型太陽能電池.....	4
1-2-3 高分子太陽能電池.....	5
1-2-4 染料敏化型太陽能電池.....	6
1-2-5 量子點敏化型太陽能電池.....	7
1-2-6 電極材料選擇.....	8
1-3 稀磁半導體簡介.....	10
1-4 ZnO 及其構形變化介紹.....	14
1-5 Co 摻雜 ZnO 相關研究.....	19
1-6 研究主題.....	22
第二章 實驗.....	24
2-1 藥品.....	24
2-2 Co 摻雜 ZnO 奈米柱的製備.....	24
2-3 奈米粒子合成與薄膜製作.....	26
2-3-1 電化學沉積合成奈米粒子.....	26

2-3-1-1 電化學沉積 PbSe 奈米粒子	27
2-3-1-2 電化學沉積 PbTe 奈米粒子.....	27
2-3-1-3 利用交流阻抗分析儀合成 PbSe 奈米粒子	27
2-3-2 TiO ₂ 奈米粒子膠體溶液製備	28
2-3-3 TiO ₂ 薄膜製作	28
2-3-4 雙官能基試藥當作 PbSe 和 TiO ₂ 連結的測試.....	29
2-3-5 在 PbSe 和 PbTe 上覆蓋 InN.....	29
2-4 儀器及測量方法	29
2-5 低溫高磁光學量測系統	32
2-6 太陽能電池電解液配置	35
2-6-1 碘液製作.....	35
2-6-2 Na ₂ S 電解液製作	35
2-7 簡易夾層太陽能電池製作	35
2-8 光電轉換效率計算法	36
第三章 結果與討論.....	38
3-1 ZnO 和 Co 摻雜 ZnO 合成探討	38
3-1-1 XRD 圖譜	39
3-1-2 SEM、TEM 影像及 ICP-MS 分析	41
3-1-3 X 光吸收光譜分析.....	47
3-1-4 Co/ZnO 奈米柱形貌變化機制	50
3-2 Co 摻雜 ZnO 的物性研究	51
3-2-1 UV-Visible 吸收光譜分析	51
3-2-2 低溫高磁光學量測.....	52
3-2-3 光電流量測.....	54
3-2-4 SQUID 磁性探討	54



3-3 TiO ₂ 奈米粒子鑑定	56
3-4 電化學沉積奈米粒子	57
3-4-1 電化學沉積 PbSe 奈米粒子	57
3-4-2 電化學沉積 PbTe 奈米粒子	59
3-4-3 在 TiO ₂ 薄膜上電化學沉積 PbSe 奈米粒子	60
3-4-4 在 TiO ₂ 薄膜上電化學沉積 PbTe 奈米粒子	63
3-4-5 利用交流阻抗分析儀合成 PbSe 奈米粒子	66
3-5 雙官能基試藥測試結果	69
3-6 在 PbSe 和 PbTe(基板為 TiO ₂ 薄膜)上覆蓋 InN.....	69
3-7 光電流量測	70
3-7-1 使用碘液當做電解液.....	70
3-7-2 使用 Na ₂ S 溶液當作電解液.....	73
3-7-3 使用離子液體當作電解液	74
第四章 結論.....	77
參考文獻.....	79



圖目錄

圖1-1 太陽能電池發展趨勢圖	2
圖1-2 太陽能電池運作原理示意圖	3
圖1-3 不同材質矽晶太陽能電池的矽原子排列情形	4
圖1-4 高分子太陽能電池發電原理	6
圖1-5 染料敏化太陽能電池發電原理	7
圖1-6 量子點多激子生成機制示意圖	8
圖1-7 (a) Co/ZnO 外觀呈現綠色。 (b) Co/ZnO 的 UV-Vis 吸收光譜圖	9
圖1-8 電子在一維結構中傳遞情形	9
圖1-9 霍爾效應示意圖	11
圖1-10 多種材料由 Dietl 理論計算所得的居里溫度	11
圖1-11 Matsumoto 團隊所合成 $Ti_{1-x}Co_xO_2$ 的 M-T 圖	13
圖1-12 磁極化子模型	14
圖1-13 hcp 結構及其中兩種四面體中心位置和六面體中心位置 ...	15
圖1-14 ZnO wurtzite 結構	15
圖1-15 半導體激子束縛能和能帶的分佈	16
圖1-16 Chen 團隊合成的 ZnO (a)奈米柱和 (b)奈米針。 Chang 團隊合成的 ZnO (c)奈米柱和 (d)奈米管	17
圖1-17 Wegner 團隊添加不同高分子所合成的 ZnO 奈米柱 (a)無添加高分子，(b)(c)(d)高分子含量逐漸增加	18
圖1-18 (a)Liang 團隊合成的 ZnO 奈米帶 (b)Wang 團隊合成的 ZnO 奈米帶和(c)單股螺旋	18
圖1-19 文獻中 ZnO 二級結構	19
圖1-20 Yang 團隊合成的 Co 摻雜 ZnO 奈米柱的 M-H 圖	21

圖2-1	Co/ZnO 奈米柱實驗流程	25
圖2-2	PbX (X=Se, Te)奈米粒子實驗流程	26
圖2-3	電化學沉積裝置示意圖	27
圖2-4	低溫高磁光測量時樣品封裝示意圖	34
圖2-5	光電倍增管原理圖	34
圖2-6	簡易夾層太陽能電池製作步驟簡圖	36
圖2-7	TiO ₂ 其 I-V 圖	36
圖3-1	ZnO 和不同比例 Co 摻雜 ZnO 的顏色變化.....	38
圖3-2	使用加熱板合成 Co 摻雜 ZnO SEM 圖	39
圖3-3	利用國家同步輻射光源所測得的 XRD 圖譜.....	40
圖3-4	(a) 將圖 3-3 (010)和(002)兩根譜峰放大的結果 (b) $I_{(002)}/I_{(010)}$ 對 cobalt nitrate 添加量做圖	41
圖3-5	(a) 樣品 A 的 SEM 圖，(b) 樣品 B 的 SEM 圖， (c) 樣品 C 的 SEM 圖，(d) 樣品 D 的 SEM 圖， (e) ZnO 奈米柱的 SEM 圖	42
圖3-6	(a)樣品 A 的 TEM 圖。(b)為其電子繞射圖譜。 (c)為其 HRTEM 圖。(d)為(c)的放大圖	43
圖3-7	(a)樣品 D 的 TEM 圖。(b)為其電子繞射圖譜。 (c)為其 HRTEM 圖	44
圖3-8	Co 離子添加量和實際摻雜量的作圖	46
圖3-9	添加 cobalt nitrate 1:1.6 的 Co 摻雜 ZnO SEM 圖.....	47
圖3-10	樣品 A、B、C 和 D 和 CoO、Co ₃ O ₄ 標準品的 XANES 圖	48
圖3-11	XANES 圖區域 A 放大結果.....	49
圖3-12	XANES 圖區域 B 放大結果.....	50
圖3-13	推測 Co 摻雜 ZnO 形貌改變的機制	51

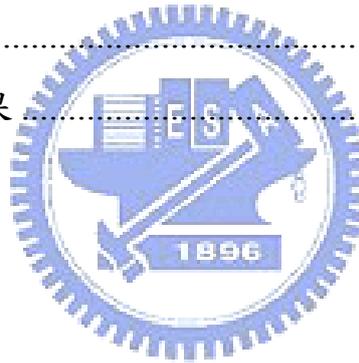
圖3-14 ZnO 和樣品 A、B、C、D 的紫外-可見光吸收光譜圖	52
圖3-15 不同外加磁場下樣品 C 的 MPL 變化	53
圖3-16 (a) ZnO 和樣品 A、B、C、D 的 M-H 圖	
(b) 樣品 A、B、C 和 D 磁滯部分的放大圖。	
(c) 樣品 A、B、C 和 D 摻雜量對飽和磁化率做圖	55
圖3-17 TiO ₂ 奈米粒子的 XRD 圖	56
圖3-18 TiO ₂ 奈米粒子塗佈在 ITO 的 SEM 圖	57
圖3-19 使用 2 和 3 伏特 15 秒電化學沉積 PbSe 的 XRD 圖	58
圖3-20 電化學沉積 PbSe，使用 5 和 7 伏特 15 秒的 XRD 圖	58
圖3-21 (a) 使用電壓 2 伏特，電化學沉積 15 秒的 PbSe SEM 圖	
(b) 使用電壓 3 伏特，電化學沉積 15 秒的 PbSe SEM 圖..	59
圖3-22 使用 2.5 和 3 伏特 15 秒電化學沉積 PbTe 的 XRD 圖	60
圖3-23 (a) 使用電壓 2.5 伏特，電化學沉積 15 秒的 PbTe SEM 圖	
(b) 使用電壓 3 伏特，電化學沉積 15 秒的 PbTe SEM 圖..	60
圖3-24 PbSe-2-15 和 PbSe-3-15 的 XRD 圖	62
圖3-25 (a) PbSe-2-15 的 SEM 圖。(b) PbSe-3-15 的 SEM 圖	62
圖3-26 (a) PbSe-2-60 的 SEM 圖。(b) PbSe-3-60 的 SEM 圖	63
圖3-27 PbTe-2.5-15 和 PbTe-3-15 的 XRD 圖	64
圖3-28 (a) PbTe-2.5-15 的 SEM 圖。(b) PbTe-3-15 的 SEM 圖	64
圖3-29 (a) PbTe-2.5-60 的 SEM 圖。(b) PbTe-3-60 的 SEM 圖	65
圖3-30 使用恆電位法電化學沉積的 PbSe 粒子 15 秒	
和使用動電位法電化學沉積的 PbSe 粒子 12 秒的 XRD 圖	67
圖3-31 (a) 使用恆電位法電化學沉積的 PbSe 粒子 15 秒	
(b) 使用動電位法電化學沉積的 PbSe 粒子 12 秒	67
圖3-32 使用動電位法時將電壓設定從-2 升至-2.5 伏特，	

電化學沉積(a) 3 秒，(b) 10 秒，(c) 15 秒和(d) 30 秒.....	68
圖3-33 在 PbSe-2-15 上成長 InN	69
圖3-34 在 PbTe-2.5-15 上成長 InN	69
圖3-35 TiO ₂ 、PbSe-2-15、PbSe-3-15、PbSe-2-60 和 PbSe-3-60 的 I-V 圖.....	71
圖3-36 (a) PbSe-2-15 XRD 圖， (b) PbSe-2-15 測試完光電流的 XRD 圖	71
圖3-37 TiO ₂ 、PbTe-2.5-15、PbTe-3-15、PbTe-2.5-60 和 PbTe-3-60 的 I-V 圖.....	72
圖3-38 PbSe-2-15、PbSe-2-60、PbTe-2.5-15 和 PbTe-2.5-60 使用 Na ₂ S 溶液當作電解液的 I-V 圖	74
圖3-39 PbSe-2-15 和 PbSe-2-60 使用離子液體 當作電解液的 I-V 圖.....	75
圖3-40 1-methyl-3-propylimidazolium iodide 的兩種共振態	75



表目錄

表1-1 矽、II-VI族半導體(CdTe)和 I-III-VI半導體(CuInSe ₂) 等材質之薄膜型太陽能轉換效率統計表	5
表1-2 第一列過渡元素氧化物的晶場穩定能	20
表2-1 實驗藥品	24
表3-1 Co 離子添加量和實際摻雜量比較	45
表3-2 Spectrum 2 的 EDS 數據	47
表3-3 Spectrum 4 的 EDS 數據	47
表3-4 樣品 A 和 D 光電流量測結果	54
表3-5 Sample A、B、C 和 D 與文獻上矯頑力的比較	56
表3-6 反應列表	66
表3-7 光電流量測結果	76



第一章 緒論

1-1 前言

隨著科技發展，人類對於能源的需求與日俱增，不過地球上的資源是有限的。根據經濟部能源委員會「台灣能源統計年報」資料顯示，預估石油只能再開採 40 年，天然氣可開採 62 年，煤炭可開採 227 年，而核能發電的燃料鈾礦，大約可再開採 77 年¹。由上述資料能夠得知，常用的能源原料如石油和天然氣，在 21 世紀將消耗殆盡。因此尋找替代性的能源是目前相當重要的一個課題。

目前主要的替代性能源有風能、潮汐能、地熱能和太陽能，這些都是無污染且可以再利用的能源，不過除了太陽能外，其他的替代性能源都需要在特定的地形與氣候下才能有效發展，無法普及。然而太陽能只需利用到太陽照射的地區，即可持續利用。而且每年從太陽傳送到地球的能量約 3×10^{24} 焦耳，此能量是全球每年消耗能量的 10000 倍，因此如果能在地球上 0.1% 的表面積覆蓋 10% 轉換效率的太陽能電池，即能供應全球每年用電²。就未來發展的潛力和利用價值來看，太陽能會是最佳的選擇。

1-2 太陽能電池概述

第一個太陽能電池試驗 1954 年由貝爾實驗室開發出來，以 Si 為主要原料，但是其轉換效率不高，僅僅只有 6% 左右³，同時製備過程繁複且成本相當昂貴，並沒有實用價值。不過這第一個太陽能電池為往後的研究開啟了一條研究的道路，接下來科學家們也研究了許多不同材料的太陽能電池，希望能找到一種方便製成且成本便宜，轉換效率高的材料。圖 1-1 為近年來各類型太陽能電池發展的趨勢與走向⁴。

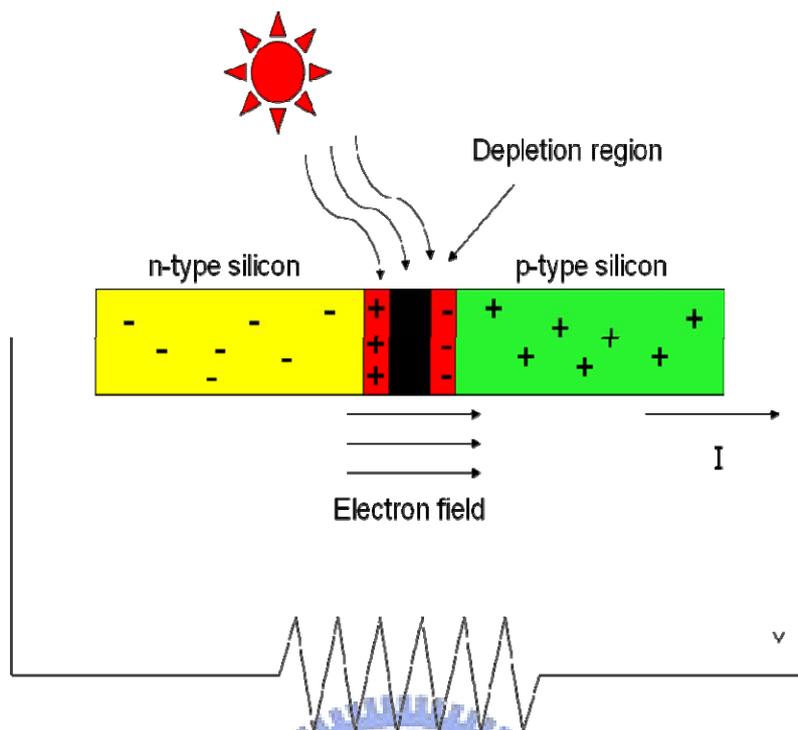


圖 1-2 太陽能電池運作原理示意圖

依照矽的結晶性不同，此類型太陽能電池可以分為單晶矽、多晶矽和非結晶性矽，如圖 1-3⁵。單晶矽的太陽能電池矽原子呈現規律性的成長，轉換效率最高(24~42.8%)且使用年限最長，相對的製作成本也是 3 種電池最高的，比較適合於發電廠來使用。而多晶矽的太陽能電池是由許多小單晶組成，在轉換效率上略遜於於單晶矽，大約只有 17~18%轉換效率，不過在價格和製作成本上比較便宜，在部分低功率的電力應用上，多採用此類太陽能電池。非結晶性矽原子沒有周期性排列，或是只有少部分成規律性排列，其製作成本是三種矽晶太陽能電池最便宜，生產速度也是最快的。所以這類太陽能電池大多使用在消耗性電子產品上，轉換效率約 8~10%。



圖 1-3 不同材質矽晶太陽能電池的矽原子排列情形⁵。

1-2-2 薄膜型太陽能電池

薄膜型太陽能電池顧名思義，僅需使用一層極薄的敏化材料，因此所需成本較低是其優勢。基板的選擇上，不鏽鋼、玻璃甚至是軟性材料皆是可行的，除了大大降低成本，也增加了其應用彈性。表 1-1 為不同類型薄膜型太陽能電池轉換效率統計表⁶。目前常見材料有薄膜矽、II-VI 族半導體(CdTe)及 I-III-VI 族半導體(CuInSe₂， CIS)等三類型。不過這類型的太陽能電池轉換效率較低，商品化後的轉換效率小於 14%。

表 1-1 矽、II-VI族半導體(CdTe)和 I-III-VI半導體(CuInSe₂)等材質之
薄膜型太陽能轉換效率統計表⁶

類型	材料	太陽能電池結構	生產廠商-效率%
矽	非結晶	Si/a-SiGe	Sanyo-9.5%
	(a-Si)	a-Si/a-SiGe/a-SiGe	Fuji-9%
		μ -Si	< 8.2%
	微晶矽	a-Si/ μ -Si	Kaneka-11.2%
	(μ -Si)	a-Si/ μ -Si/ μ -Si	Canon-13.2%
II-VI族半導體	CdTe	CdTe	< 10.7%
I-III-VI半導體	CuInSe ₂	CuInSe ₂	< 13.4%

1-2-3 高分子太陽能電池

有機高分子材料的高分子太陽能電池也是近年來熱門的研究。其發電原理可分為四個步驟:激子的生成、激子的擴散、電子電洞對分離和載子的傳輸。首先照射太陽光,產生激子,接著激子擴散到分解區(dissociation sites)時,電子電洞對便會分離,分離後電子往陰極移動,電洞往陽極移動,提供外部電路所需電荷、電流,簡單的示意圖如圖 1-4⁷。此種太陽能電池利用半導體高分子薄膜當作發電材料,使用高分子具有質量輕、可撓曲和低成本的優點,且薄膜的製備可用浸泡或塗佈的方式,不需經過高溫燒結的步驟,可使用軟性材料當做基板。可惜的是在光電轉換效率上目前還比不上矽材料的太陽能電池,實驗室製程可到約 6%的轉換效率,工業上大約 4~5%⁸。但毫無疑問的,高分子太陽能電池也是新一代太陽能電池頗具發展潛力的研究領域。

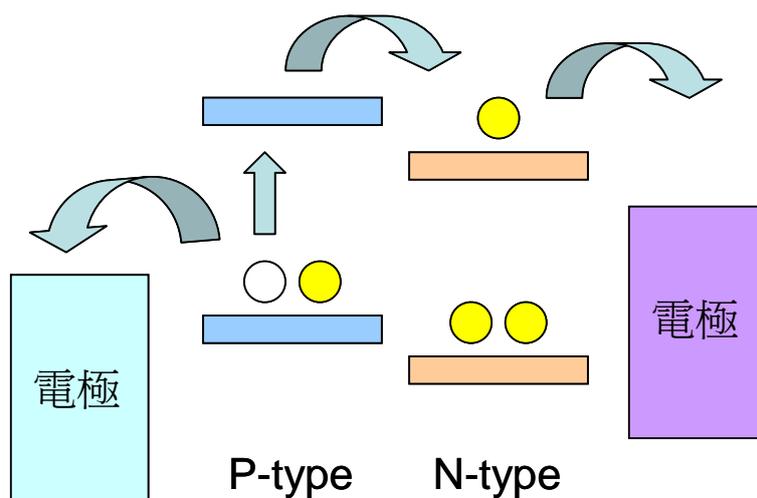


圖 1-4 高分子太陽能電池發電原理

1-2-4 染料敏化型太陽能電池

除了上述太陽能電池，染料敏化型太陽能電池也是近年來廣泛研究的另一種太陽能電池，圖 1-5 為其發電原理²。通常以奈米結構的 TiO_2 做為基板，藉由大的面積使 TiO_2 吸附染料分子，利用染料分子照光吸收能量後產生電子躍遷進而產生光電流。目前較常被使用、具有較佳光電轉換效率的染料是由 Grätzel 實驗組研發的釕多吡啶錯合物，N3、N79 和 black dye 是其中三種常見的染料分子²。研究至今，此類型太陽能電池最高轉換效率為約 11%，雖然無法和矽晶型太陽能電池相比，但成本較低、製備容易和量產快速等優勢，使得此型太陽能電池成為非常熱門的研究方向。然而目前染料價格仍然偏高，穩定性較差和壽命較短，且製作過程 TiO_2 電極部分須經過高溫燒結，基板的選擇上受到限制無法使用軟性材料做為基板，降低了其使用彈性。因此雖然效率超過 10%，但市面上還沒有相關商品出現。因此目前課題除了再增加光電轉換效率外，開發低成本染料或其他能取代染料的敏化劑是科學家努力的目標。

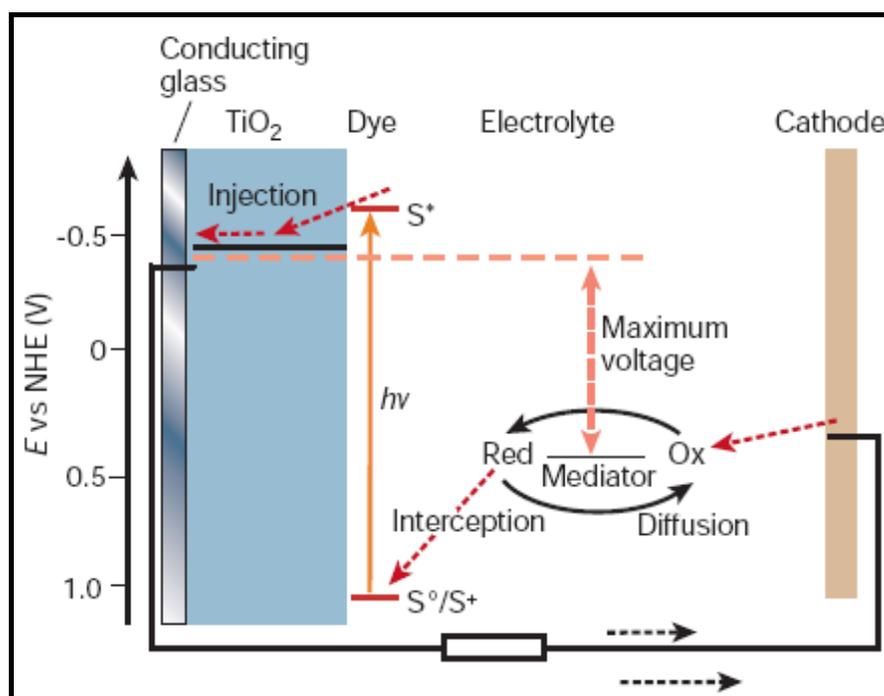


圖 1-5 染料敏化太陽能電池發電原理²

1-2-5 量子點敏化型太陽能電池

1998 年 Nozik 利用磷化銦(InP)半導體量子點取代了染料當作敏化劑來使用⁹。量子點是準零維奈米材料，在三個維度的尺寸都在其相對應的費米波長以下，外觀恰似一極小點狀物，造成其內部電子在各方向的移動上受到限制，即量子侷限效應(quantum confinement effect)，此效應造成類似原子的不連續的電子能階結構，故量子點又有人造原子之稱¹⁰。由於量子效應，因此能夠藉由改變量子點的大小來調控其能隙，如此一來，便能將量子點的能隙控制在可見光區，吸收可見光區的能量後產生躍遷電子產生光電流

相較於造價較貴的染料，半導體量子點是一個很好的替代材料。目前已有許多實驗結果顯示經過光激發後產生的電子能夠有效率的注入 TiO₂ 上，如硫化鎘(CdS)、硫化鉛(PbS)、碲化鉛(PbTe)、硒化鎘

(CdSe)、磷化銦(InP)和砷化銦(InAs)^{11,12,13}。而且如 PbSe 和 PbTe 等低能隙量子點還擁有多激子生成(multiple exciton generation)的特性，簡單來說，只要一個光子就能使半導體量子點產生 2 個或更多的激發電子，如圖 1-6 所示¹⁴。如果能順利將此特性應用在太陽能電池上，照射同樣強度的太陽光，會使得更多電子被激發，得到大的電流表現。如此一來，將會有更高的光電轉換效率，有機會成為超越染料甚至矽晶型太陽能電池。

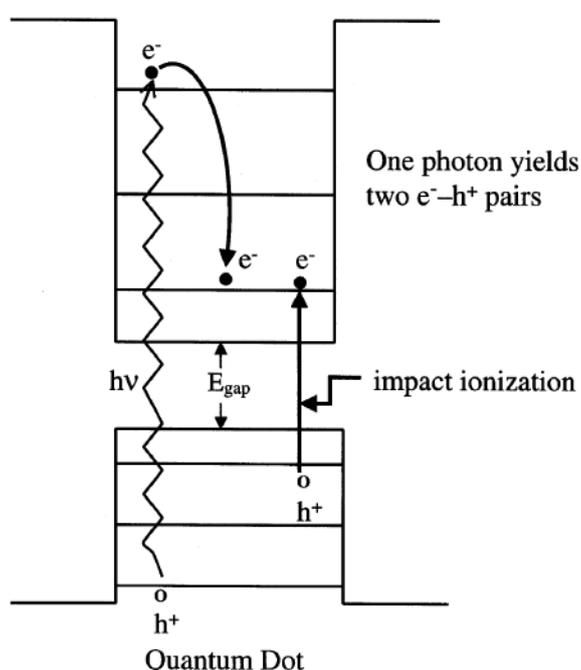


圖 1-6 量子點多激子生成機制示意圖¹⁴

1-2-6 電極材料選擇

無論是染料或量子點敏化太陽能電池，電極的選擇除了 TiO_2 外， ZnO 也是常使用的材料。 ZnO 和 TiO_2 擁有相似的能隙，分別為 3.3 和 3.2 eV，也都具有光催化的特性，是有潛力成為電極來使用的。而且閱讀 ZnO 相關文獻，發現在摻雜 Co 離子後，原先 ZnO 外觀為白色，Co 摻雜後會呈現綠色，在 UV-Vis 吸收光譜發現會多出 550~700nm 這一區域的吸收¹⁵，如圖 1-7。因此想利用在可見光區的吸收，將其

應用在太陽能電池上。另外，由文獻指出，電極的形貌如果設計為奈米線或柱狀，電子可以沿著柱狀做傳遞，而不會有橫向的傳遞造成電子衰退。如圖 1-8 所示¹⁶。奈米柱等一維結構材料在電子傳遞上表現是比零維來的更好的。

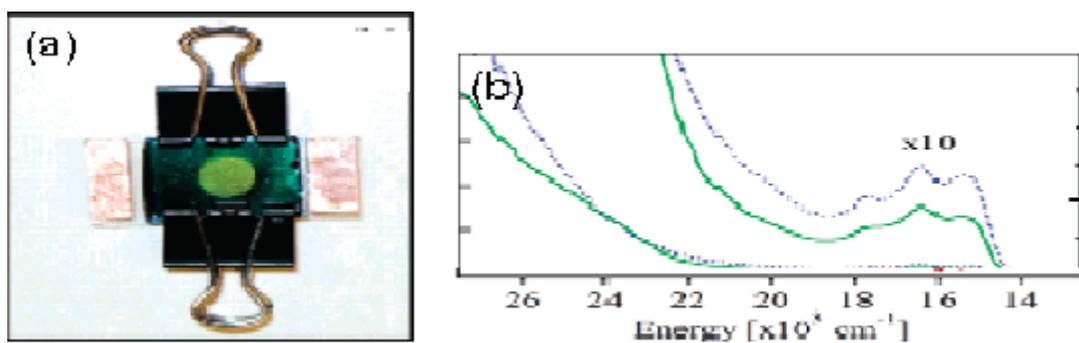


圖 1-7 (a) Co/ZnO 外觀呈現綠色。

(b) Co/ZnO 的 UV-Vis 吸收光譜圖¹⁵

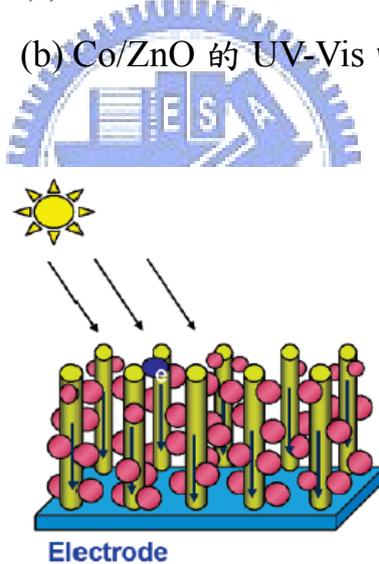


圖 1-8 電子在一維結構中傳遞情形¹⁶

1-3 稀磁半導體¹⁷ 簡介

Co/ZnO 同時也稀磁半導體(diluted magnetic semiconductor, DMS) 材料。稀磁半導體是指具有磁性的過度金屬或稀土族金屬原子，部份取代了原先沒有磁性的半導體化合物當中的陽離子，所形成的化合物。因為有磁性原子進入半導體中，半導體將被賦予磁性，也使得這類稀磁半導體在光性、電性跟磁性具有非常獨特的性質，例如增強磁光效應、反常霍爾效應和巨負磁電阻效應等。磁光效應為磁化狀態的物質和光相互作用所引發的光學現象，反映了光與磁性物質之間的關係。霍爾效應¹⁸ 為在磁場中對導體通過一個垂直於磁場的電流，會使得導體在垂直磁場和電流的方向產生一個電壓，該電壓稱為霍爾電壓，如圖 1-9 所示。半導體也有霍爾效應，且其表現強於導體，而鐵磁材料的霍爾效應強度可分為兩部份討論，一是正比於外部磁場強度的正常部份，二為正比於材料磁化強度的反常部份，稱為反常霍爾效應。負磁電阻效應為當外加磁場增加，破壞了原先被磁場束縛的載流子，使得稀磁半導體的導電度將隨之增加。而巨負磁電阻效應指只需要微小的磁場變化，便有明顯的負磁電阻表現。擁有吸引人的特性，鐵磁性材料一直被科學家們所研究。不過一開始發現的稀磁半導體材料居里溫度(T_c)都不高，大多在 50K 以下。因此研究的方向大多在提高其 T_c 。隨著越來越多科學家們投入這塊領域，許多高 T_c 的稀磁半導體也逐漸被發現。過去到現在所研究的室溫稀磁半導體主要分為這三部份: (Ga,Mn)As, (Ga,Mn)N 以及過度金屬摻雜的氧化物。

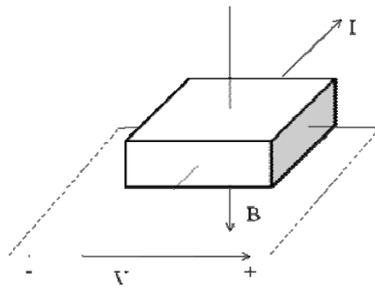


圖 1-9 霍爾效應示意圖。I 為電流，B 為磁場，V 為霍爾電壓

(Ga,Mn)As 如上所述，具有半導體特性以及磁性材料的特點，且 GaAs 為研究廣泛的 III-V 族半導體材料，將使得 (Ga,Mn)As 和 III-V 族半導體具有良好的連結，因此 (Ga,Mn)As 為一受注目的稀磁半導體材料。在 Matsukura 團隊的研究中，根據不同的 Mn 含量，其居里溫度(鐵磁性或亞鐵磁性轉換成順磁性的臨界溫度)在 Mn 含有 5% 時擁有約 110K，距離室溫有些差距，想要做實際運用還有困難需要克服。圖 1-10¹⁹ 為 Dietl 團隊理論計算所得的居里溫度，可以看出摻雜 Mn 的 GaN 是具有潛力成為高居里溫度的稀磁半導體。儘管如此，(Ga,Mn)As 不管在製程技術或研究的完整度上，都顯示出其為科學家們相當有興趣的一種材料。

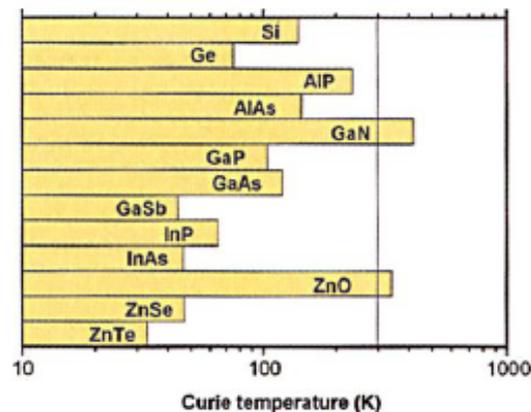


圖 1-10 多種材料由 Dietl 理論計算所得的居里溫度³

Dietl理論計算的結果顯示，摻雜Mn的GaN在居里溫度上有最好的表現，引起了不少科學家們開始研究 (Ga,Mn)N。2001年，Zajac團隊製備出高濃度Mn摻雜的GaN材料²⁰，但可惜的是其為順磁性材料。同一年，Reed團隊以藍寶石為基板²¹，先在上面長出GaN單晶，再用脈衝雷射沉積法沉積Mn在其表面，之後於250~800°C下退火，使Mn摻雜進GaN。根據實驗結果顯示，此方法下製備的 (Ga,Mn)N其居里溫度受到生長和退火條件不同而變化，範圍在220~370K之間。此結果對於室溫稀磁半導體的研究有很大的貢獻。

然而，氧化物半導體藉由摻雜特定的原子也是另一種類型的稀磁半導體，目前氧化物稀磁半導體的研究主要集中在過度金屬摻雜於TiO₂及ZnO這兩大方向。2001年Matsumoto團隊在science上發表了一篇以LaAlO₃和SrTiO₃為基板，在其上成長Co摻雜anatase結構TiO₂的文獻²²，表現出室溫鐵磁性，而且居里溫度大於400K，圖1-11為其M-T圖。在之後有許多不同方式來合成Co摻雜的TiO₂研究，無論是改變基板或製成方式，在發現所得到的此類稀磁半導體都有很高的居里溫度。之後Nguyen Hoa Hong團隊發表了V摻雜進anatase結構TiO₂的系統，且能夠得到比Co摻雜更大的磁矩²³。在ZnO的研究方面，透過理論計算，Sato團隊提出摻雜Mn、Fe、Co和Ni的ZnO可能成為具有鐵磁性的稀磁半導體²⁴，相較於p型，n型的ZnO較容易達成的，Fe、Co和Ni摻雜的ZnO是具有研究潛力的稀磁半導體。2001年，Ueda團隊使用脈衝雷射沉積法長出居里溫度高於室溫的Zn_{1-x}Co_xO²⁵，在這之後也陸續有許多相關的文獻發表，從文獻上可以發現，和TiO₂的摻雜相似，不同的製成的方法對其性質也有很大的影響。

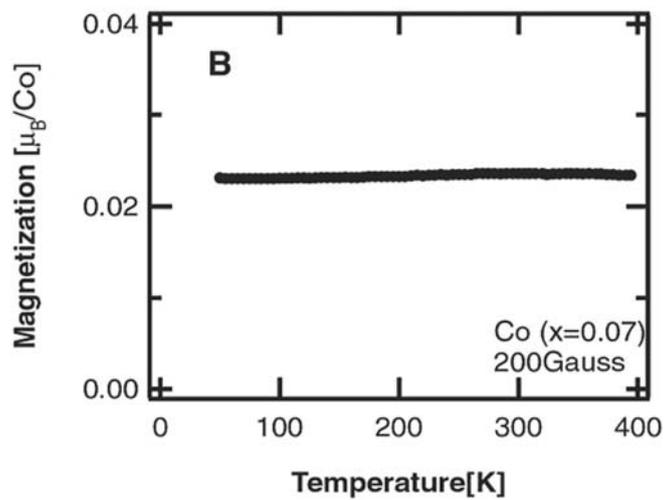
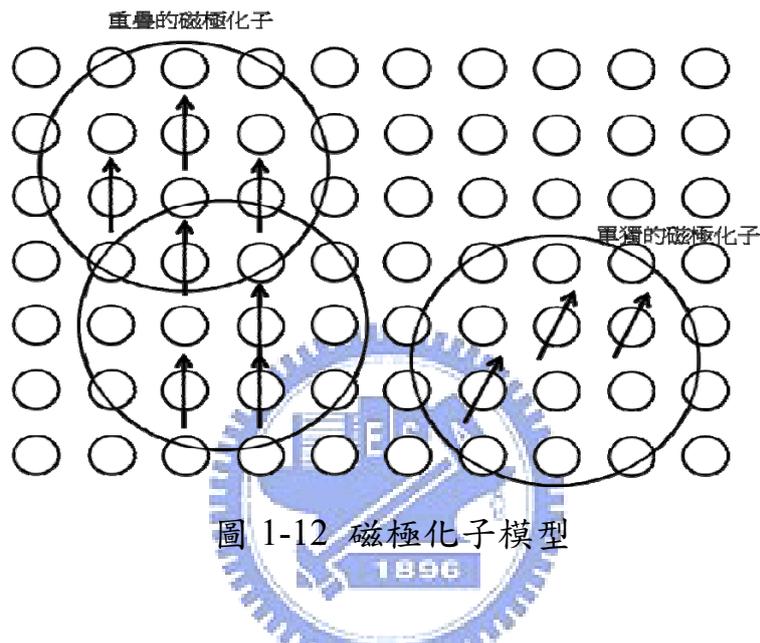


圖 1-11 Matsumoto 團隊所合成 $Ti_{1-x}Co_xO_2$ 的 M-T 圖⁶

過渡金屬摻雜 ZnO 鐵磁性的來源概括來說，可以分為兩大派理論，一是認為其鐵磁性來自載子的交換，代表的有雙交換理論；另一派則認為鐵磁性是透過缺陷來調節，以磁極化子理論(bound magnetic polar-ons, BMPs)為其代表。雙交換理論一般而言，是以 O 為中間媒介，兩個不同價態的過渡金屬離子之間的交換。而載子調節的雙交換理論是由 Sato 團隊提出²⁶，將 O 換成了自由載子(電洞或電子)當做中間媒介，磁性離子和載子做交換，電子可以到達過渡金屬的 d 軌域上，相鄰的磁性離子透過載子的調節，使得軌域上的電子處在相同的自旋狀態而有較低能量，處在穩定的狀態下。這理論的優點在於可以同時解釋 n 型和 p 型稀磁半導體鐵磁性的來源，不過這理論強調較高的載子和摻雜濃度，對於低濃度摻雜的 ZnO 還無法給出一個完善的解釋。而束縛磁極化子便是 Coey 團隊針對低濃度摻雜所提出的理論²⁷。結構上的缺陷，將電子束縛在特定的區域中，並且和此區域的磁性離子產生交互作用而行成束縛磁極化子，這種作用會在極化子周圍產生磁場使得週遭磁性離子的自旋朝同一方向排列，成為一整個磁極

化子團簇，而出現鐵磁性性質，如圖 1-12 所示。這個理論強調缺陷濃度的重要性，需要一定的缺陷濃度才會形成磁極化子，出現鐵磁性。

這兩種理論都只有部份經由實驗證實，仍然有解釋不了的地方，哪一種理論適合解釋 ZnO 稀磁半導體的鐵磁性來源，還有待未來更進一步的實驗和研究來驗證。



稀磁半導體擁有半導體和磁性材料的性質，除了具有身為載子的電子電洞對，同時電子的自旋更為它添加了深入研究與應用價值。如何將半導體和磁性的特性做結合，進而發展出新一代電子元件，自旋電子元件，是未來科學家們研究發展的目標。

1-4 ZnO 及其構形變化介紹

ZnO 是近十年來廣泛被研究的材料之一。ZnO 為 wurtzite 結構，其相堆疊的層狀以 O 原子，ABABA... 重複，為 hexagonal close packed (hcp) 基礎結構。而在當中四面體中心位置 (tetrahedron sites) 可以分為 T_+ ， T_- 和六面體中心位置 (octahedron sites)，O，如圖 1-13。ZnO

的 wurtzite 結構為 T_+ (或 T_-) 填入 Zn 原子，而 T_- (或 T_+) 和 O 保持未填滿狀態，整體結構如圖 1-14 所示。和 ZnO 相同結構的有 ZnS，CdS 和 MnS 等。

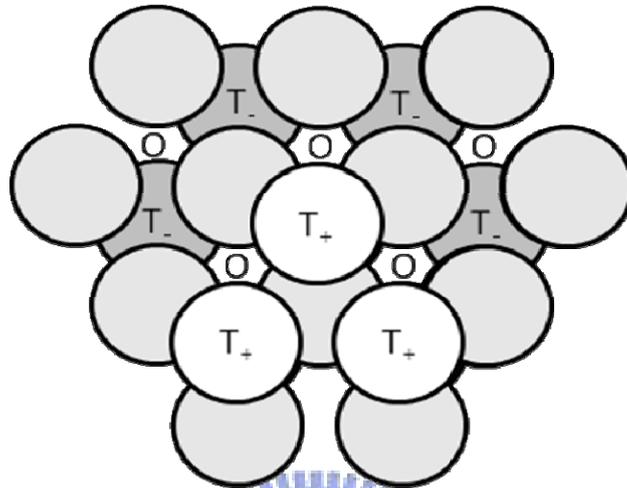


圖 1-13 hcp 結構及其中兩種四面體中心位置和六面體中心位置

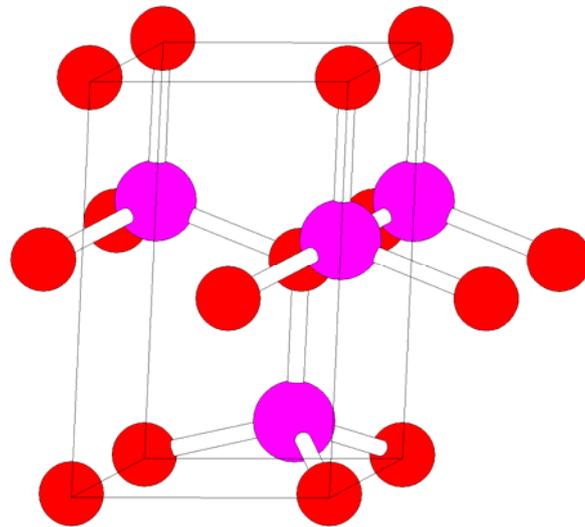


圖 1-14 ZnO wurtzite 結構。紫色原子為 Zn，紅色為 O

ZnO 擁有特別的性質是受矚目的原因。ZnO 為直接寬能帶的 II-VI 族半導體，能帶約為 3.3eV，在藍光到 UV 光的波段。沒有摻雜其他原子時，本身為 n 型半導體，自由載子來自於 O 的缺位及 Zn 原子的空隙造成。寬能帶半導體最大的特色為具有較大的激子束縛能，較大的束縛能，室溫的熱擾動（約 25meV）就不易使激子分開形成電子電洞對，造成激子消失。半導體中的激子影響了其光學性質，如光吸收與發光特性。而且激子可以使發光效率大幅度的增加，對半導體來說是十分重要的存在。窄能帶的半導體如砷化鎵，束縛能只有 4meV，在室溫下激子不易存在於砷化鎵半導體中，如要增加激子，必須想辦法做出量子井來限制激子行為，達到更高的激子束縛能。相較之下，ZnO 擁有 60meV 的激子束縛能，即使在室溫，激子還是存在於 ZnO 中，使得 ZnO 在室溫下就能有不錯的發光強度。圖 1-15 能夠清楚看到半導體材料中，激子束縛能隨能帶增加而變大的趨勢²⁸。

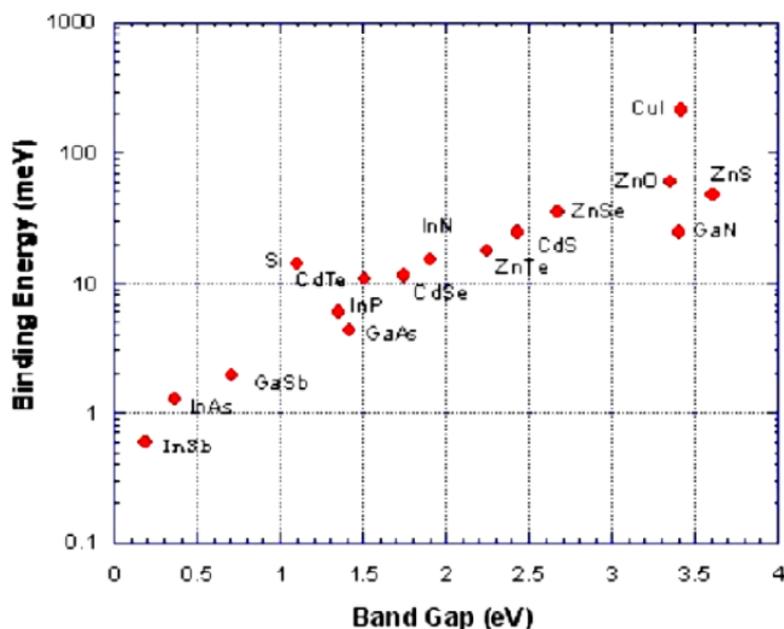


圖 1-15 半導體激子束縛能和能帶的分佈²⁸

ZnO 多樣化的構形也是科學家研究的重點。普遍的形貌有柱狀、管狀和帶狀。Chen 團隊發表了一篇以矽當作基板，在上面長 ZnO 奈米柱²⁹。不同方向的矽基板擺設和變更反應溫度或溶液濃度，可以生成柱狀或針狀。同樣研究 ZnO 奈米柱，使用相同的起始物，Chang 團隊發現在不同溫度和濃度下，反應時間 10 小時形成柱狀，但 20 小時卻能變成管狀³⁰，文獻中亦推測了奈米柱生成的機制，如圖 1-16。而 Wegner 團隊在相同的起始物裡多加入了高分子，不同含量的高分子可以控制 ZnO 奈米柱生長的長度³¹，如圖 1-17。由上述研究 ZnO 奈米柱的文獻可以發現，即使是相同起始物，在不同反應條件或是再加入其他試藥，將能使奈米柱產生更多的變化。帶狀也是常見的形貌，Liang 團隊合成出帶狀的 ZnO，發現帶狀在 500nm 的放光是強過粒子或是柱狀的 ZnO³²。Wang 團隊發表了包含 ZnO 在內多種半導體帶狀的形貌³³，想要分析帶狀和線狀這兩種不同的一維結構在性質上的差異。更進一步，帶狀可再形成單股螺旋，螺旋狀特有的彈性將賦予此 ZnO 更多樣化的應用³⁴，如圖 1-18。

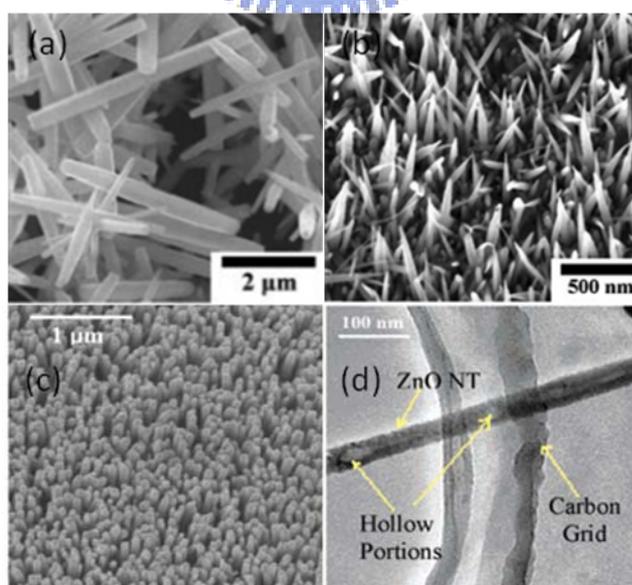


圖 1-16 Chen 團隊合成的 ZnO (a)奈米柱和 (b)奈米針²⁹。
Chang 團隊合成的 ZnO (c)奈米柱和 (d)奈米管³⁰

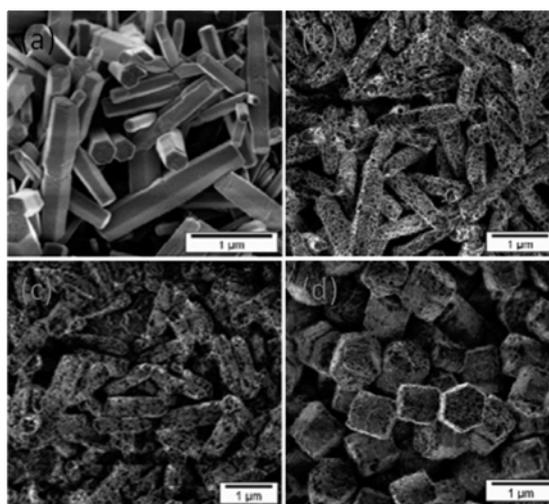


圖 1-17 Wegner 團隊添加不同高分子所合成的 ZnO 奈米柱³¹。

(a)無添加高分子，(b)(c)(d)高分子含量逐漸增加

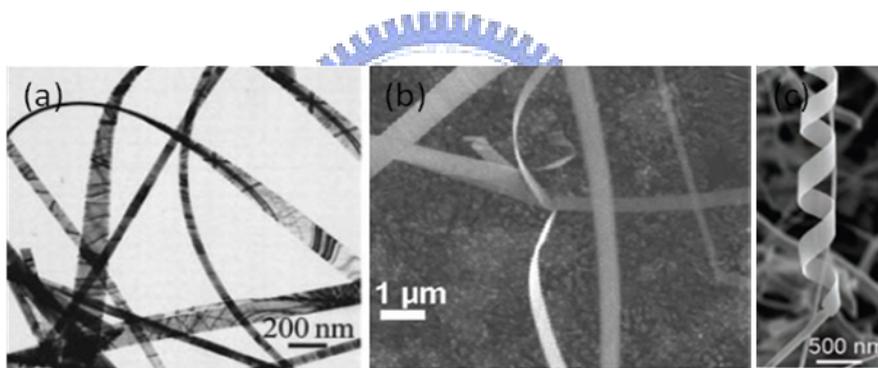


圖 1-18 (a)Liang 團隊合成的 ZnO 奈米帶³²。

(b)Wang 團隊合成的 ZnO 奈米帶³³和

(c)單股螺旋³⁴

而一些比較特殊的構形大多是建立在二級結構上。例如由奈米粒子組成大顆的球狀³⁵;奈米線上再長較短的線狀，可以形成像毛刷³⁶狀。而帶狀也可以長細小的短線，形成扁梳狀³⁷;許多奈米柱圍繞，形成花狀的 ZnO³⁸，如圖 1-19。這些奇特的構形，可以增加光的散射³⁵、表面積³⁷或放光的強度³⁸，造成其中化學或物理性質的改變，能夠有更廣泛的應用價值。

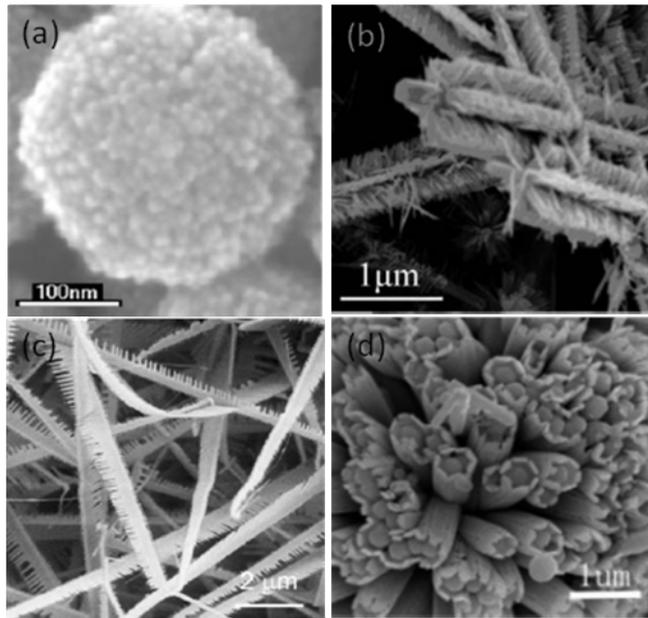


圖 1-19 文獻中 ZnO 二級結構。(a)奈米粒子組成的球狀³⁵。
奈米柱組成的(b)毛刷狀³⁶、(c)扁梳狀³⁷和(d)花狀³⁸

1-5 Co 摻雜 ZnO 相關研究

在 1-1 部分介紹，摻雜過度元素的 ZnO 有希望成為高居里溫度的稀磁半導體⁸。然而 ZnO 中 Zn 的四配位環境並不一定適合於每種正二價的過度元素，一般而言，大部分過度元素比較傾向於處在六配位環境，因其擁有較大的晶場穩定能(Crystal field stabilization energies, CFSE)，表 1-2 為第一列過度元素氧化物的晶場穩定能³⁹。以 Co 為例，六配位的 CFSE 比四配位來的大，CoO 就是在六配位環境。另外，Co₃O₄ 也是常見的 Co 氧化物，當中六配位和四配位環境都存在，六配位上多得到的 CFSE 可以用來穩定四配位環境的 Co。上面兩個例子看來，Co 的確較偏向在六配位環境中。顯示出要讓 Co 摻雜進 ZnO 四配位是件不容易的事情，也有可能使氧化物雜質產生。雖然困難，過度元素摻雜 ZnO 依然吸引許多科學家投入研究的行列。

表 1-2 第一列過渡元素氧化物的晶場穩定能(kJmol⁻¹)³⁹

ion		Octahedral stabilization	tetrahedral stabilization
Ti ³⁺	d ¹	87.4	58.5
V ³⁺	d ²	160.1	106.6
Cr ³⁺	d ³	224.5	66.9
Mn ³⁺	d ⁴	135.4	40.1
Fe ³⁺	d ⁵	0	0
Mn ²⁺	d ⁵	0	0
Fe ²⁺	d ⁶	49.7	33.0
Co ²⁺	d ⁷	92.8	61.9
Ni ²⁺	d ⁸	122.1	35.9
Cu ²⁺	d ⁹	90.3	26.8

即使 Co 並不傾向處於四配位，但仍有許多研究 Co 摻雜 ZnO 的文獻被發表。2004 年 Ryu 團隊合成出 Co 摻雜 ZnO 的薄膜⁴⁰，在摻雜 Co 小於 12% 時，在室溫下為順磁性。如果將 Co 摻雜量提高到大於 12%，測量發現為室溫磁性半導體，但以 X 光吸收光譜鑑定，發現有 Co 的族簇生成。推論小含量的 Co 摻雜沒辦法使其產生鐵磁性，但大量的 Co 雖然能產生鐵磁性，卻也會導致 Co 族簇的生成。而在同年，Yang 團隊發表一篇摻雜 Co 的 ZnO 奈米柱⁴¹，在含鈷量小於 10% 時，已經有鐵磁的性質，如圖 1-20²³ 所示。鈷的含量對磁性的變化，這兩篇論文呈現了不同的結果，或許可以歸因於實驗方式和形貌的不同造成。Ryu 團隊用的是溶膠凝膠塗佈法，形成的是 Co 摻雜 ZnO 的薄膜；Yang 團隊是以化學氣相沉積法製備，也是形成薄膜，但具有奈米柱的形貌。不同的製備方式和形貌，所表現出的性質是不一樣的，即使產物都是摻雜 Co 的 ZnO。

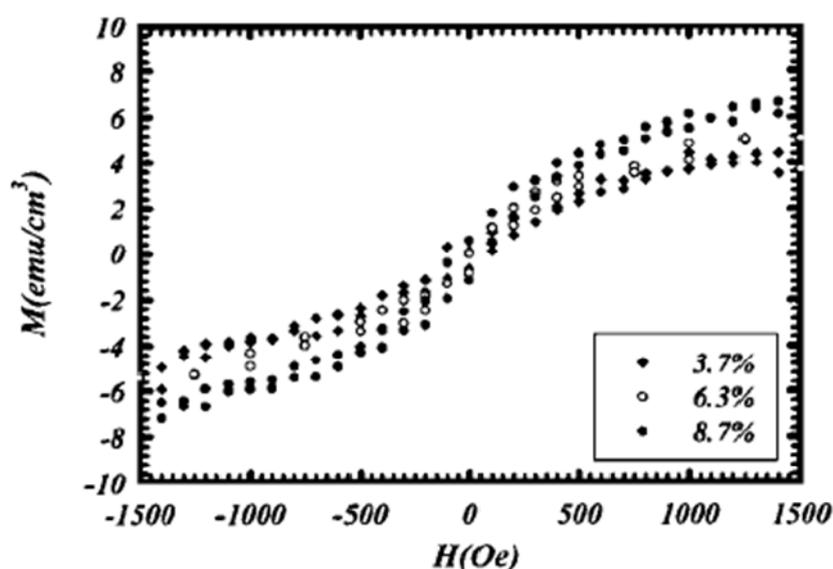
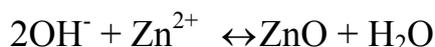


圖 1-20 Yang 團隊合成的 Co 摻雜 ZnO 奈米柱的 M-H 圖⁴¹

合成摻雜 Co 的 ZnO，常見的方法有化學氣相沉積法和脈衝激光雷射法。化學氣相沉積法是 Yang 團隊製備 Co 摻雜 ZnO 奈米柱所使用的方式。而 Goering⁴² 和 Kaspar⁴³ 團隊藉著脈衝激光雷射法合成 Co 摻雜 ZnO。兩種方法都可以有效的製成 Co 摻雜 ZnO，但是需要組裝較複雜的儀器裝置。除了上述常見的兩種方法，Liu 團隊用共沉澱法合成 Co 摻雜 ZnO 的奈米粒子⁴⁴。為提供鹼性環境反應，溶液中要添加約為 Zn 起始物兩倍量的 NaOH，而在反應結束時需用乙酸乙酯清洗產物。雖然製備上儀器較簡易，但實驗步驟和使用的試藥較繁瑣，鹼性環境也說明了 Co 在一般情況下並不容易摻雜進 ZnO。如何尋找一個簡易且有效率的方式來合成 Co 摻雜 ZnO，是此類稀磁半導體商業化前需要克服的一個難題。

1-6 研究主題

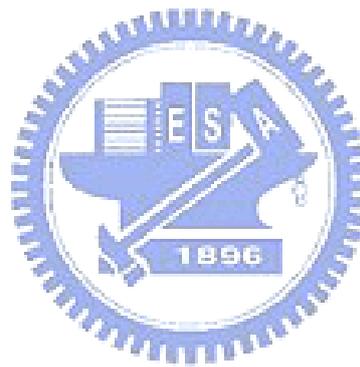
由於 ZnO 擁有類似 TiO₂ 性質及多樣的形貌變化，本實驗使用 zinc nitrate 和 hexamethylenetetramine(HMTA) 試圖合成 ZnO 奈米柱，其反應式如下：



希望能使 ZnO 進一步成為太陽能電極材料及具有室溫鐵磁性，使用 Co 當作摻雜的對象。如上節所述，預製備 Co 摻雜 ZnO 通常需要繁複的實驗步驟或藥品，本實驗希望僅需藉由簡單的儀器設備和藥品，做出 Co 摻雜 ZnO 的材料。因此在起始物中加入 cobalt nitrate 當作 Co 離子的來源，想在反應中讓 Co 能取代 Zn 離子，成為摻雜 Co 的 ZnO。接著觀察其形貌以及測量物性，探討 Co 不同的摻雜量對其性質產生的影響。

而量子點敏化太陽能電池擁有之前所述之優點，但由於量子點製備過程繁雜，而且其外圍的介面活性劑和 TiO₂ 並不能有效的鍵結，造成激發的電子不容易躍遷至 TiO₂ 上。因此本實驗使用電化學沉積的方式成長半導體奈米粒子，利用電化學沉積的奈米粒子不僅能夠和 TiO₂ 有較佳的鍵結，粒子本身鍵結也會比傳統水溶液相合成量子點來的好，希望鍵結的改善，能夠使電子傳遞表現的更佳。此外，電化學沉積時基板浸泡於電解液中，和合成好的量子點相比，電解液中的離子更容易進入 TiO₂ 奈米粒子和奈米柱的孔隙中，在電化學沉積時希望半導體奈米粒子能夠均勻生長在 TiO₂ 的周圍，增加和 TiO₂ 接觸的面積。藉由上述兩點的改善，期望本實驗能夠找到適當的合成方法來

取代染料和以往量子點的合成，提高光電轉換效率。半導體材料則選擇 PbSe 和 PbTe 奈米粒子，因為此兩種半導體為能隙較窄，能隙分別為 0.26 eV 和 0.31eV。雖然並不符合可見光的波長，但希望此兩種窄能隙半導體粒子能夠有多激子生成的性質，進而提高光電轉換效率。



第二章 實驗

2-1 藥品

表 2-1 實驗藥品

藥品名稱	英文藥名	純度/濃度	廠商
硝酸鋅	zinc nitrate hexahydrate	98%	Riedel-de Haën
六亞甲基四胺	hexamethylenetetramine	99+%	Alfa Aesar
硝酸鈷	cobalt nitrate hexahydrate	97.7%	Alfa Aesar
異丙醇鈦	titanium isopropoxide	97%	Aldrich
異丙醇	2-propanol	99.9%	Aldrich
醋酸	acetic acid	99.8%	Fluka
硝酸鉛	lead nitrate	99+%	Aldrich
二氧化硒	selenium dioxide	99+%	Lancaster
亞碲酸鈉	sodium tellurite	97%	Alfa Aesar
氧化錫銻玻璃	indium tin oxide glass	83%	Aldrich
TX-100	octyl phenol ethoxylate	99%	J. T. Baker
碘化鋰	lithium iodide	99%	Acos
碘	iodine	99.8%	Riedel-de Haën
4-特-丁基吡啶	4-tert-butylpyridine	99%	Aldrich
碳酸丙烯	propylene carbonate	99.7%	Aldrich
硫化鈉	sodium sulfide	60%	Riedel-de Haën
PM II	1-methyl-3-propylimidazolium iodide	98%	Aldrich

2-2 Co 摻雜 ZnO 奈米柱的製備

將 zinc nitrate 0.06 克和 hexamethylenetetramine (HMTA) 0.028 克溶於 40 毫升去離子水中，配成 5mM 的澄清水溶液。接著加入不同比例的 cobalt nitrate，在本實驗中，分別加入了相對於 zinc nitrate 重

量 1:0、1:0.1、1:0.6、1:0.8 和 1:1.2 的 cobalt nitrate 於上述溶液中。將配好的溶液放入 20 毫升的水熱罐中，僅裝 8 分滿。然後置入高溫爐，以 1 小時升溫至 95°C，持溫 2 小時後，自然降溫至室溫。反應完成後，將所得固體放入離心管中，加入去離子水清洗，用以洗去未反應之 Co 離子，清洗次數約 5~10 次，依照加入不同 cobalt nitrate 的量來決定。清洗完成後將其烘乾，即得到 Co 摻雜 ZnO 的粉末。添加 cobalt nitrate 1:0、1:0.1、1:0.6、1:0.8 和 1:1.2 的 Co 摻雜 ZnO 其產率分別為 86%、77%、60%、73%和 55%。而之後合成探討與物性測量的實驗流程如圖 2-1。

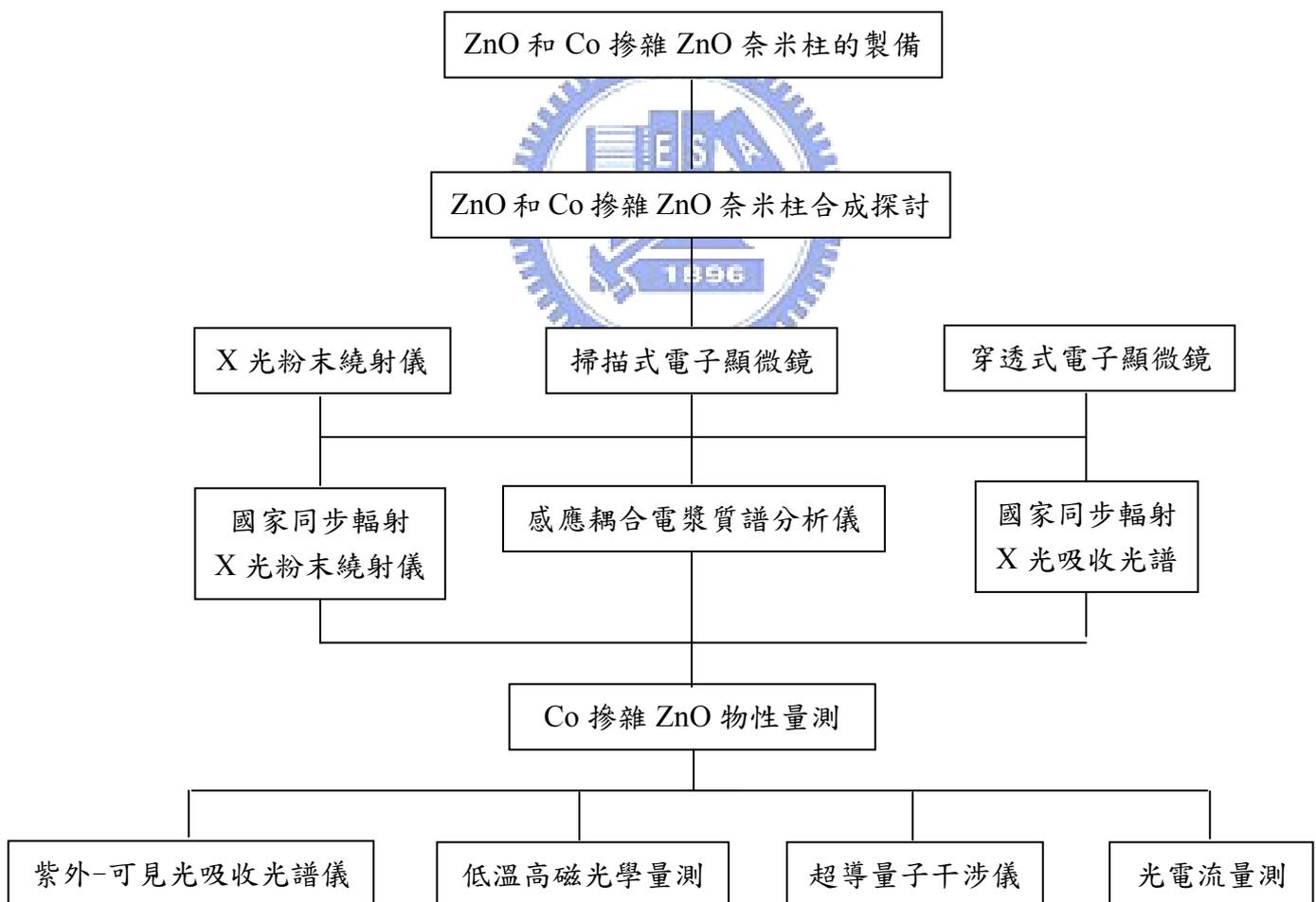


圖 2-1 Co/ZnO 奈米柱實驗流程

2-3 奈米粒子合成與薄膜製作

PbX (X=Se, Te)奈米粒子和 TiO₂ 奈米粒子的製備及之後測量的流程如圖 2-2。接著就其內容做詳盡介紹。

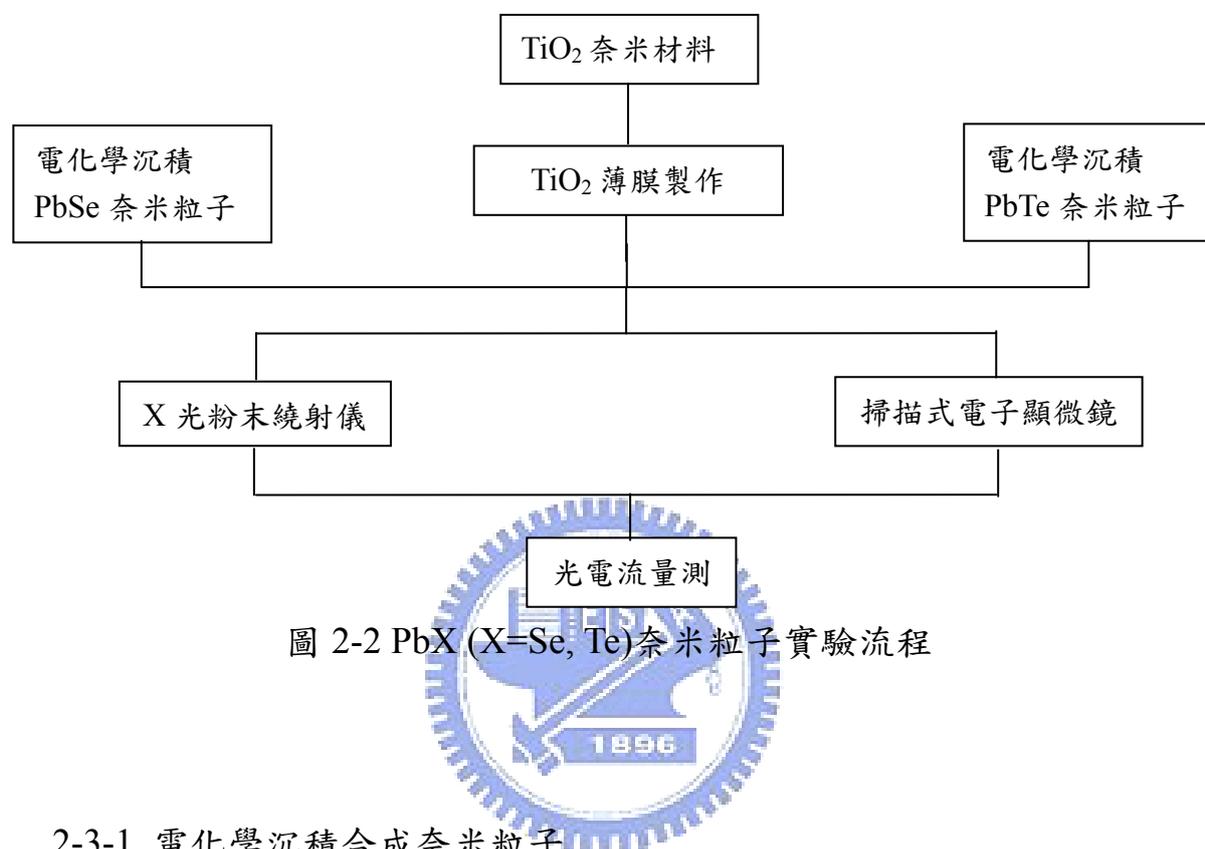


圖 2-2 PbX (X=Se, Te)奈米粒子實驗流程

2-3-1 電化學沉積合成奈米粒子

電化學沉積裝置如圖 2-3。電源供應器可提供的電壓範圍為 0~50V，電流為 0~3A，以控制電壓來進行實驗。電極部份分為工作電極與輔助電極，產物鍍上的電極稱為工作電極，另一端電極為輔助電極。在本實驗中，以 ITO 玻璃和塗上 TiO₂ 薄膜當作工作電極，同時作為陰極;以白金線當作輔助電極，為陽極。電解液依要鍍上的物質可作調配。電化學沉積時，為確保溫度的準確，利用冷卻循環槽控制水溫。控制的溫度可從 -10°C 到 100°C，當要降到 0°C 以下的溫度時，冷卻循環水必須換成酒精才可使用。將兩極浸入事先配好的電解液，距離保持 2cm，升電壓至所需反應電壓，即可開始進行電化學沉積。電化學沉積時間和奈米粒子顆粒大小有關，可視需求做調整。

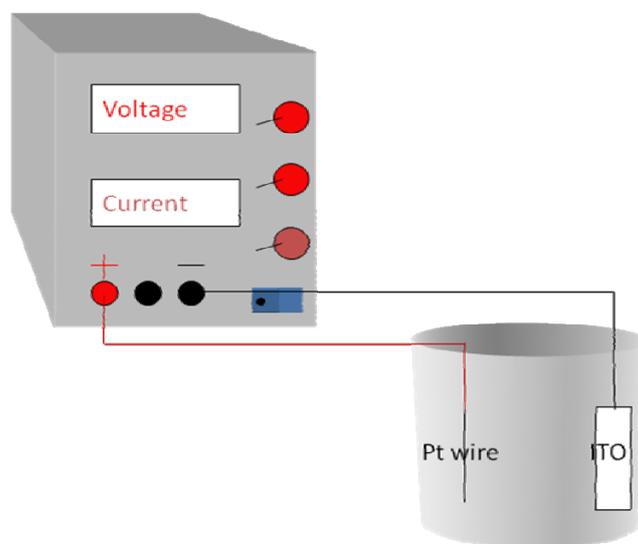


圖 2-3 電化學沉積裝置示意圖

2-3-1-1 電化學沉積 PbSe 奈米粒子⁴⁵

將 0.164 克 lead nitrate 和 0.011 克 selenium dioxide 溶於 0.1M nitric acid 溶液 20ml 中，用超音波震盪 1 分鐘，即為電解液。實驗時先以 ITO 玻璃當作工作電極做初步電化學沉積，電壓設定在 1、2、3、5 和 7V，時間為 15 秒。找出可成功電化學沉積 PbSe 奈米粒子的適當條件後再以製備好的 TiO₂ 薄膜進行電化學沉積。電化學沉積溫度為 25°C。

2-3-1-2 電化學沉積 PbTe 奈米粒子⁴⁶

將 0.033 克 lead nitrate 和 0.044 克 sodium tellurite 溶於 0.1M 硝酸溶液 20ml 中，用超音波震盪 1 分鐘，即為電解液。電壓設定在 2、2.5、3，時間為 15 秒。電化學沉積溫度為 25°C。

2-3-1-3 利用交流阻抗分析儀合成 PbSe 奈米粒子

在實驗室購買交流阻抗分析儀後，曾嘗試使用此儀器電化學沉積

PbSe 在 ITO 玻璃上。利用了交流阻抗分析儀內建的其中兩種模式，恆電位法(potentiostatic)和動電位(potentiodynamic)進行電化學沉積。恆電位法是為了模擬 DC 電源供應器，想和之前的實驗做比較。而動電位法則是希望藉由逐漸升高的梯度電壓，能讓粒子成長較小、較均勻。恆電位法使用電壓為-2.5 伏特，電化學沉積時間為 15 秒。而動電位法則是將電壓從 0 升至 2.5 伏特，時間為 12 秒，均在室溫下進行實驗。

2-3-2 TiO₂ 奈米粒子膠體溶液製備

將 80ml acetic acid 和 250ml 去離子水混合，放入 500ml 圓底瓶中，並冰浴至 0°C。再將 37ml titanium isopropoxide 和 10ml 2-propanol 混和，放入分液漏斗中，以每秒 1~2 滴的速率滴入 0°C 的 acetic acid 和去離子水混合液中，期間不停攪拌以均勻分散生成的粒子。完全滴入後，將圓底瓶放置達室溫後，加熱 80°C 維持 6 小時。之後將溶液移至 40ml 水熱罐中，以每小時 100°C 升溫至 200°C，持溫 12 小時後自然降至室溫。得到的即為 TiO₂ 奈米粒子膠體溶液。

2-3-3 TiO₂ 薄膜製作

首先製作 TiO₂ 緩衝層。將加熱 80°C 維持 6 小時的 TiO₂ 奈米粒子膠體溶液(未水熱前)與 TX-100 以八比一的比例均勻混合後以超音波震盪 30 分鐘後，再用磁石攪拌 30 分鐘即可使用。將上述膠體溶液藉由旋轉塗佈儀均勻塗佈在 ITO 玻璃上，風乾後放入高溫爐以每小時升溫 100°C 升至 450°C，維持 30 分鐘，自然降溫至室溫即為 TiO₂ 薄膜的緩衝層。

接著將水熱法合成的奈米粒子膠體溶液使用迴旋濃縮儀濃縮至十分之一，使用超音波震盪 30 分鐘後持續攪拌。使用前將此 TiO_2 膠體溶液和乙醇以一比一的比例均勻混合，加入四十分之一的 TX-100 便可使用。將 TiO_2 薄膜的緩衝層以 3M 膠帶間隔出 1×0.2 平方公分的區域，用玻棒將上述 TiO_2 膠體溶液均勻塗佈在緩衝層上，風乾後放入高溫爐以每小時升溫 100°C 升至 450°C ，維持 30 分鐘，自然降溫至室溫即得 TiO_2 薄膜。完成後為一接近透明的薄膜。

2-3-4 雙官能基試藥當作 PbSe 和 TiO_2 連結的測試

在 PbSe 藉由電化學沉積在 ITO 玻璃上後，將 PbSe 咖啡色粒子刮下，加入 0.1M 3-mercapto-benzoic acid 的 ethanol 溶液中，接著把 TiO_2 薄膜浸泡於其中，浸泡時間為 24 小時。

2-3-5 在 PbSe 和 PbTe 上覆蓋 InN

電化學沉積 PbSe、PbTe 在 TiO_2 薄膜上後，試圖沉積 InN 在 PbSe 上。沉積 InN 的實驗是由博士班吳稚偉學長以 MOCVD 為合成方式幫助進行。當時交給學長的樣品是 PbSe-2-15 和 PbTe-2.5-15，起始物使用 NH_3 和 trimethyl indium，流速分別為 20sccm 和 6sccm，反應溫度為 250°C ，1 個小時。反應期間持續用 He 氣體以 45sccm 注入反應室。

2-4 儀器及測量方法

1. 國家同步輻射粉末繞射儀(In-situ X-ray powder Diffraction, In-situ XRD)

實驗利用國家同步輻射中心(NSRRC) BL 01C2 實驗站，調整光源 $\lambda=0.775\text{\AA}$ 作粉末繞射實驗。將粉末填充於毛細管，約 1 公分的

高度，置於載台上量測。實驗在室溫下測量，測量期間毛細管會不停旋轉使待測物均勻被 X 光照射，以消除優選晶向的影響。所得圖譜具有高解析的效果，可以觀測到譜峰位移情形和是否含有少量雜質存在。

1. X 光粉末繞射(X-ray powder diffraction, XRD)

機台為以銅靶的 $K\alpha(\lambda=1.5406\text{\AA})$ 作為繞射光源的粉末繞射儀 (Bruker AXS D8 Advance, Leipzig Germany)。測量時操作電壓為 40KV，電流為 40mA， 2θ 繞射角可掃描範圍為 $5^\circ\sim 90^\circ$ 。

2. 高解析度場發射掃描電子顯微鏡(High Resolution Scanning Electron Microscope, HRSEM)

使用的機台有二。一為 Hitachi 公司製造，型號 S-4700I，電子槍為冷陰極電子槍，放大倍率可到 50 萬倍，附有能量散射分析光譜儀可提供全能譜定性分析原子序 5-92 的元素。二為 JEOL 公司製造，型號 JSM-4701，放大倍率可到 80 萬倍，同樣附有能量散射分析光譜儀，可提供 mapping 功能，得知特定元素分布的情形。

3. 高解析穿透式電子顯微鏡(High Resolution Transmission Electron Microscope, HRTEM)

使用機台有二。一為 JEOL 公司製造，型號 JEM-3000F，加速電壓為 300KV。可觀察材料之高分辨結構以供檢測晶體的原子結構及缺陷，及以繞射圖形測定晶體結構，也可做微區繞射分析(範圍 $<1\text{ nm}$)，化學元素成份分析及定量分析原子序為 5~92 的元素。二為 FEI Technai 公司製造，型號為 G2，加速電壓為 200KV。同樣可觀察材料高解析結構及繞射圖譜，也擁有能量散射分析光譜儀提供分析元素。製備待測樣品時，將少量樣品均勻分散在 ethanol 中，

接著吸取少量滴數滴於銅網上，置入烘箱，等待 ethanol 揮乾，即可送於機台量測。

4. 感應耦合電漿質譜分析儀(Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer, ICP-MS)

機台為 Perkin Elmer，SCIEX ELAN 5000，共可測定 75 個元素，可以快速分析樣品中微量元素的濃度以及同位素的測定。送測時將樣品溶於 10%硝酸中，量測 Zn 和 Co 離子的含量。使用試藥級 nitric acid，Zn 離子含量在 1ppb 以下，Co 離子並未特別標明，此微量離子不會造成測量結果的誤差。

5. 國家同步輻射 X 光吸收光譜

實驗利用國家同步輻射中心(NSRRC) BL 17C1 實驗站，以粉末樣品進行 X 光吸收實驗。將光源調整至待觀測元素的 K-edge 吸收能量，藉由 K-edge 的吸收，可以得到樣品的氧化態、價數及相鄰原子距離的資訊。實驗時 X 光掃描範圍為 7.5 至 8KeV，在室溫下量測。

6. 紫外-可見光吸收光譜儀(UV-Vis absorption Spectrophotometer)

由日本公司 Hitachi 製造，型號為 U-3010。可掃描波長範圍在 190~1000nm。紫外-可見光吸收光譜可用來偵測軌域中電子被激發而產生躍遷的情形，視需求而定可選擇分析樣品之吸收度或穿透度，測量時以 Al_2O_3 作參考品。樣品的吸收度與樣品濃度間的關係可以 Beer's law 表示，如下式： $A=\log(I_0/I)=\epsilon bc$ 。其中，A 為吸收度， I_0 為入射光強度，I 為入射光通過樣品後剩餘強度， ϵ 為吸收係數，單位為 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。B 為光路徑長度，單位為 cm。c 為樣品濃度，單位為 M。

7. 旋轉塗佈儀(Spin coater)

詠欣公司製造，型號 TA-01，以不鏽鋼真空吸盤固定基材，擁有兩段式轉速控制，轉速可從 200~8000rpm 作調整。此外，並附有氮氣噴頭，可以做氮氣處理。

8. 太陽光模擬器(Solar Simulator)

此儀器為山下電裝株式會社(Yamashita-Denso Corporation)製造的太陽光模擬器，型號為 YSS-50A，光源特性為 AM1.5。可以產生與太陽光頻譜相近的光源，有效照射面積為 5x5 平方公分，照射在距離 12cm 的情況下，光源強度為 100mW cm^{-2} 。能視需求改變光源強度。



9. 超導量子干涉儀(Superconducting Quantum Interference Device, SQUID)

廠牌為 MPMS-XL，外加磁場可到 $\pm 7\text{T}$ ，溫度變化可由 1.8K~800K。此機台可測量項目有磁化率 M-T、磁滯曲線 M-H、AC 量測 $\chi_{ac}\text{-T}$ 、異軸向性磁化率測量和超低磁場精密測量(準確可至 0.05 高斯)。實驗在 300K 下測量磁滯曲線 M-H，將樣品填充於膠囊中，確定樣品不會隨意晃動即可進行實驗。

2-5 低溫高磁光學量測系統⁴⁷

低溫高磁光學是請孫建文老師實驗室的林忠儀學長幫忙量測。整體架構包含雷射光源、鎖相放大器、多功能插管系統、大口徑杜耳瓶、儲存槽、光譜儀和光偵測系統。利用上述儀器搭配所需雷射光源，藉由電腦 Labview 軟體的控制，可以在接近絕對零度的情況下得到變化

外加磁場強度的磁光訊號。

實驗中雷射光源的選擇主要有兩種類型，一種為變波長的摻鈦藍寶石雷射(Ti:sapphire CW Laser)，此種雷射光的波長可調整範圍在紅外光區 700nm~1000nm，功率大約為 1W。另一種為固態雷射，波長分別有在綠光的 532nm 和在藍光的 488nm，功率大都約為 50mW。而在實驗中，亦向台大借取趨近紫外光的藍光固態雷射，波長 405nm，功率大約為 20mW。測量時比較此三種雷射的結果，以擁有最大能量的 405nm 固態雷射能得到最好結果，故在低溫磁光量測時選用此雷射當作激發光源。

多功能插管系統的儲存槽是低溫磁光實驗的核心，為 Oxford 公司的低溫高磁系統，儲存槽的內部具有超導磁鐵及低損耗液態氦儲存槽的設備。儲存槽外層放置液態氦，內層放置液態氦，以節省液態氦的損耗。磁鐵線圈在降溫到 4.2K 時會形成超導磁鐵，可提供 0T~14T 的連續磁場。如果將 Lambda Fridge 抽氣，可以把儲存槽的溫度降到 1.4K，磁場則可提高到 16T。實驗條件如下：溫度固定在 1.4K，磁場變化從 0T 到 14T，每 0.2T 為變化量測。

由於使用了低溫高磁光學系統，儲存槽處在幫浦抽氣的低真空狀態，而測量樣品為粉末，容易因為液態氦的氣化而飄散移動，因此需要將樣品封裝，避免粉末污染儲存槽腔體。封裝方式如下：以極薄的 0.2mm 蓋玻片將樣品壓於矽基板上，接著以 Putty、矽利康當作黏合劑使用。Putty 在低溫下對蓋玻片造成的應力較弱，但對矽基板的附著力較弱；而矽利康低溫下對蓋玻片的應力較大，不過和矽基板的附著力較佳。因此將兩者同時使用可達到最佳效果。封裝結果如圖 2-4 所示。

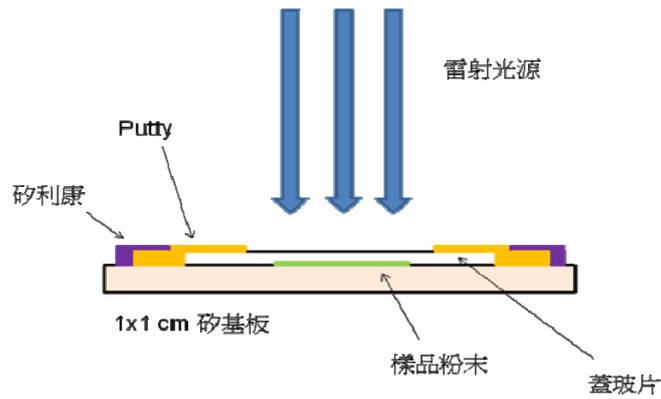


圖 2-4 低溫高磁光測量時樣品封裝示意圖

光偵測器選擇光電倍增管配合鎖相放大器來使用。光電倍增管材質為 In/Ga/As，使用時須要用液態氮冷卻，可以偵測到的範圍在 300nm~1750nm。雖然偵測反應不像 CCD(Charge Couple Device)般快速，也不具有積分功能。然而光電倍增管的優點為可以放大光電子訊號，且其具有高靈敏度為其特色，原理如圖 2-5 所示⁴⁸。此外，可搭配鎖相放大器以過濾雜質增加光解析度。

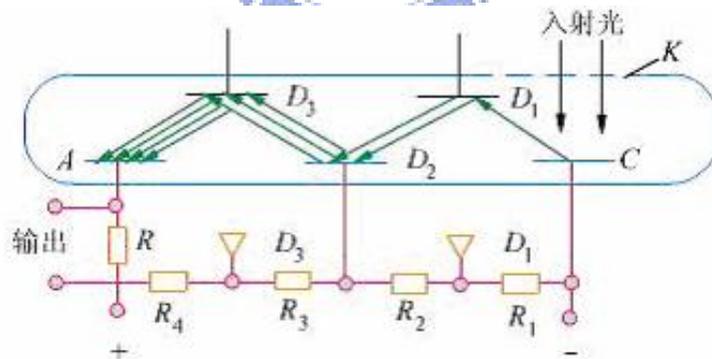


圖 2-5 光電倍增管原理圖⁴⁸

鎖相放大器專門負責主訊號和雜訊的處理。在主訊號強度低於雜訊，甚至被雜訊所掩蓋，即訊雜比極差的狀況下，仍然能找出實驗所得的訊號，和雜訊分開。使用原理如下：先讓訊號帶一個特定的頻率，

再將訊號和雜訊作傅立葉轉換，使橫軸由時間變為頻率。因為訊號帶有之前所給的特定頻率，所以在那個頻率上出現的便是我們要的訊號，而雜訊會帶有多種頻率，可以清楚的跟訊號做區分。將雜訊濾掉，再做一次傅立葉轉換，換為時間軸便是實驗所產生的訊號。當樣品訊號很弱時，使用鎖相放大器可以大量過濾雜質，得到正確的訊號。藉由以上裝置，可以在低溫下量測樣品發光和磁場變化的關聯，即使訊號微弱亦能得到解析度良好的測量結果。

2-6 太陽能電池電解液配置

2-6-1 碘液製作

將 4.11 克 LiI 和 0.78 克 I₂ 先分別溶解於 50 毫升的 propylene carbonate 中，充分溶解並用超音波震盪 10 分鐘後，將兩者混合均勻，再加入 4-tert-butylpyridine，即可當作電解液使用。



2-6-2 Na₂S 電解液製作

將 0.48 克 Na₂S 溶於 20 毫升的去離子水，配製成 0.1M 的 Na₂S 溶液，即為 Na₂S 電解液。

2-7 簡易夾層太陽能電池製作

為了量測薄膜的光電轉換效率，必須將薄膜製成簡易的元件。首先將製備好且電化學沉積上奈米粒子的 TiO₂ 薄膜兩側先用紅色 3M 膠帶間隔出一塊 0.5×1 平方公分的區域，膠帶可以調控光照射的範圍，因此量測時光只會照射到此區域。接著將鉑電極覆蓋在貼上膠帶的那一面，兩側用鐵夾夾住，將電解液滴入中間膠帶間隔出的部分，極為簡易的太陽能電池元件。詳細介紹如圖 2-6。

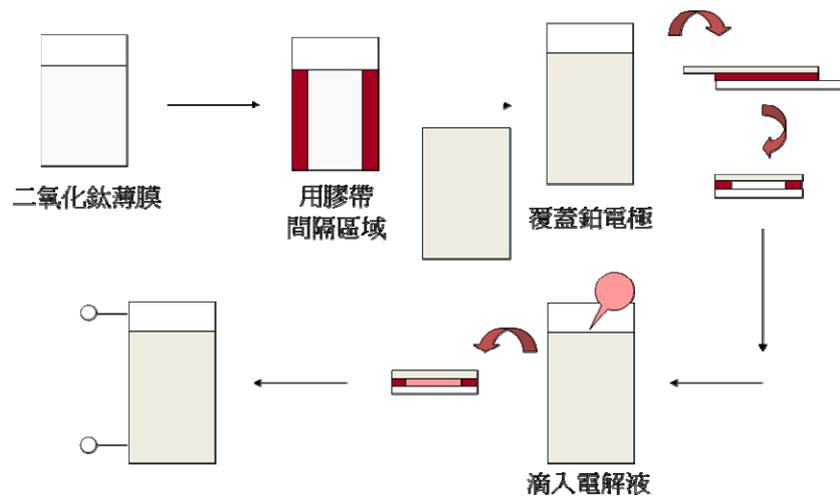


圖 2-6 簡易夾層太陽能電池製作步驟簡圖

2-8 光電轉換效率計算法

太陽能電池的電性量測，是在模擬太陽光的照射條件下，進行電流電壓(I-V)的關係測量，圖2-7為以TiO₂為測量對象的太陽能電池其I-V圖，接下來以這張圖逐一介紹：

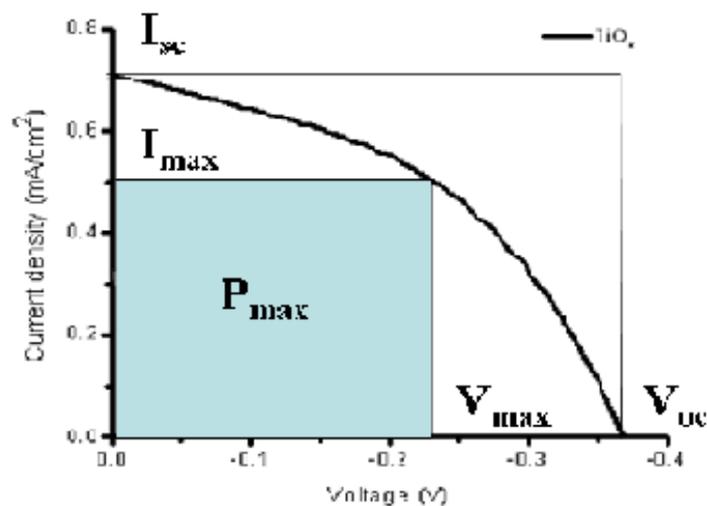


圖2-7 TiO₂其I-V 圖

1.開路電壓(open circuit voltage , V_{oc})

當太陽能電池負載無限大的狀態之下，意即外部電路斷路時(電流為0)的輸出電壓，在上圖中，I-V曲線和X 軸的交點，即為 V_{oc} 。

2.短路電流(short circuit current , I_{sc})

當太陽能電池負載為0 的狀態之下，意即外部電路短路時(電壓為0)的輸出電流，在上圖中，I-V曲線和Y 軸的交點，即為 I_{sc} 。

3.轉換效率(conversion efficiency , η)

在I-V曲線上任意一點皆可和原點及兩軸完成一矩形，此矩形面積即為該點代表之功率，在圖中，矩形面積最大者，即為最大輸出功率， $P_{max}=I_{max}\times V_{max}$ 。太陽能電池最大輸出功率(P_{max})與入射光功率的比值，即為轉換效率， $\eta = P_{max}/P_{in}$ 。

4.填充因子(fill factor , F.F)

填充因子的定義為太陽能電池的最大輸出功率(P_{max})與 I_{sc} 、 V_{oc} 乘積的比值。如下式所述：

$$F.F = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}} \times 100\% = \frac{I_{max} \times V_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}}$$

填充因子亦為用來評估一個太陽能電池優劣的標準之一，在最理想的狀況之下 $I_{sc}\times V_{oc}$ 會等於 $I_{max}\times V_{max}$ ，但因為外在的缺陷因素之下，電流和電壓必定有所損失，故可以利用填充因子來評估電池的優劣。

第三章 結果與討論

3-1 ZnO 和 Co 摻雜 ZnO 合成探討

實驗產物粉末外觀如圖 3-1 所示，最左邊為未摻雜 Co 的 ZnO 是一白色粉末，接著由左至右為添加 cobalt nitrate 1:0、1:0.1、1:0.6、1:0.8 和 1:1.2 的 Co 摻雜 ZnO，可以看到由於添加不同比例 cobalt nitrate，隨著添加量的增加，產物顏色會逐漸變綠。

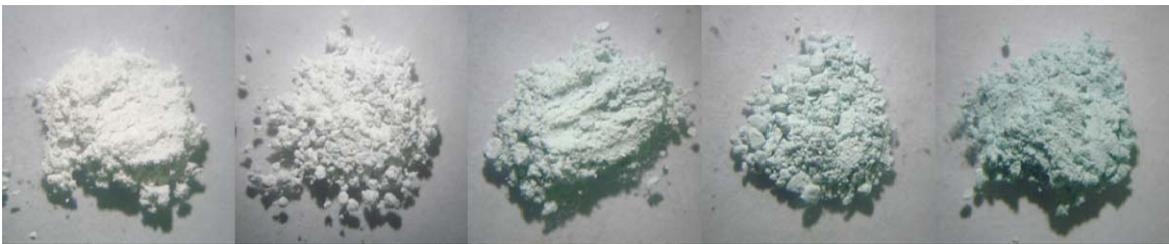


圖 3-1 ZnO 和不同比例 Co 摻雜 ZnO 的顏色變化

實驗中亦曾使用加熱板，使用水浴 95°C 的方式製作摻雜 Co 的 ZnO。以添加 1:1.2 cobalt nitrate 為例，產物同樣為綠色粉末，同樣為 ZnO wurtzite 結構。但 SEM 圖可看出用加熱板水浴製造的 Co 摻雜 ZnO 其柱狀十分不均勻，如圖 3-2，無論在長短或粗細方面皆相異甚大。故實驗選擇使用水熱法製成 Co 摻雜 ZnO 奈米柱，雖然在反應溫度上 95°C 比一般水熱法溫度(通常 130°C 以上)來的低，但在形貌上水熱法是可以得到較均勻的結果。

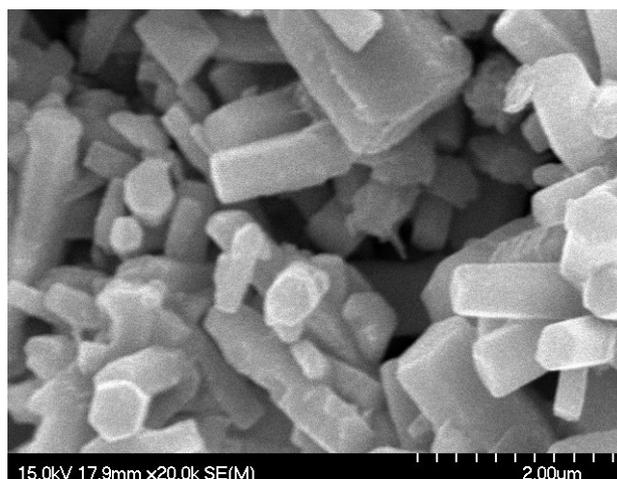


圖 3-2 使用加熱板合成 Co 摻雜 ZnO SEM 圖。
cobalt nitrate 添加量為 1:1.2

3-1-1 XRD 圖譜

利用國家同步輻射中心(National Synchrotron Radiation Research Center, NSRRC)的光源做 XRD 實驗，所有樣品皆在室溫下量測，使用能量為 16KeV。此能量不會被 Co 吸收，可以檢驗是否有 Co 的衍生物存在。得到的圖譜如圖 3-3。為方便表示，往後的數據皆將加入不同 cobalt nitrate 比例，1:0.1、1:0.6、1:0.8 和 1:1.2 的 Co 摻雜 ZnO 樣品，分別標示為樣品 A、B、C 和 D。圖中可以清楚看到樣品 A、B、C 和 D 還是維持在 ZnO wurtzite 的結構，而且並沒有因為 Co 的摻雜，使譜峰有明顯位移的現象。原因在於 Zn 離子和 Co 離子半徑差異相當小，Zn 離子半徑約為 0.74\AA ，Co 離子約為 0.72\AA ⁴⁹，所以即使 Co 取代了 Zn 離子，也不會使得譜峰有明顯位移。由 XRD 圖譜上也可以觀察到，即使在合成中加入多達 1:1.2 的 cobalt nitrate，也沒有其他雜相產生。

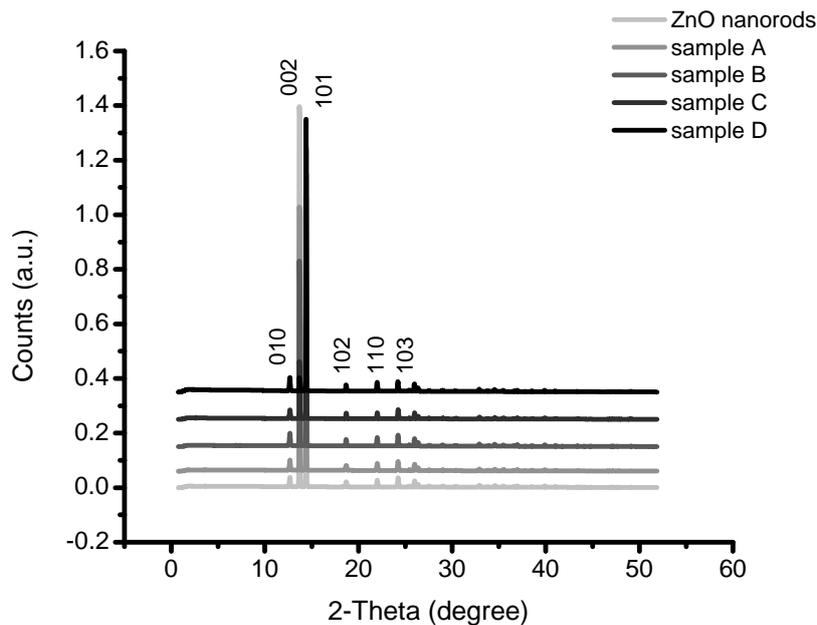


圖 3-3 利用國家同步輻射光源所測得的 XRD 圖譜

此外，在圖譜上可以明顯看到有優選晶向的情形。將 [010] 和 [002] 方向的譜峰放大來比較，如圖 3-4 (a)，[010] 方向的強度並沒有明顯變化，而在 [002] 的方向強度的變化非常大，從 ZnO 奈米柱、樣品 A 到 D 強度逐漸變弱。ZnO 奈米柱中 [002] 和 [010] 的譜峰強度比值為 39.7，而在樣品 D 卻只剩 0.97，如圖 3-4 (b)。由 ATMOS 軟體計算，ZnO 原始的繞射圖 [002] 和 [010] 的譜峰強度比值為 0.78，顯示出在 Co 添加量增大時，[002] 和 [010] 比值越接近一般 ZnO 的成長。而譜峰強度的差異可以推測是因為在奈米柱 [002] 方向生長速率產生變化，即加入越多 cobalt nitrate，在 [002] 方向的生長速度越趨減緩，造成了 [002] 方向的譜峰在樣品 D 中強度表現是最弱的，在 XRD 圖中可以清楚觀察到此結果。

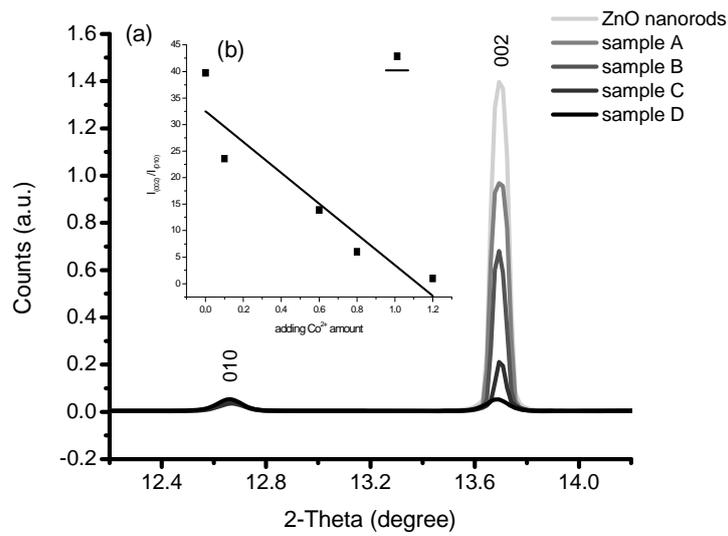


圖 3-4 (a) 將圖 3-3 (010)和(002)兩根譜峰放大的結果。

(b) $I_{(002)}/I_{(010)}$ 對 cobalt nitrate 添加量做圖

3-1-2 SEM、TEM 影像及 ICP-MS 分析

為了探討[002]方向譜峰變化帶來的影響，將樣品 A、B、C 和 D 照 SEM 圖，希望能在 SEM 圖中看到不一樣的構形出現。同時也將未摻雜 Co 的 ZnO 奈米柱照 SEM，比較其中的差異。圖 3-5 (a)、(b)、(c)、(d)和(e)分別代表樣品 A、B、C、D 和 ZnO 奈米柱的 SEM 圖。

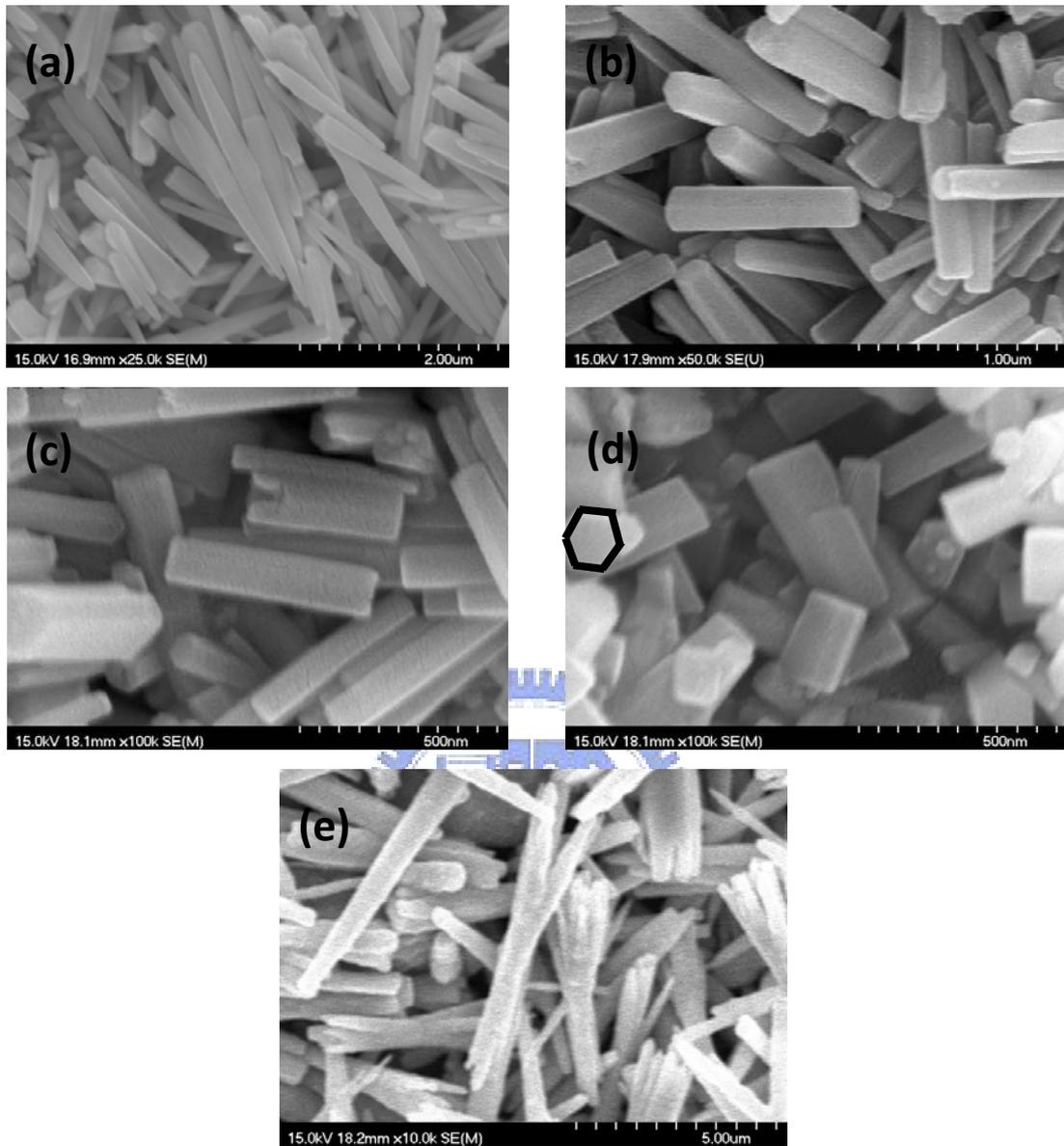


圖 3-5 (a)樣品 A 的 SEM 圖，(b)樣品 B 的 SEM 圖，
 (c)樣品 C 的 SEM 圖，(d)樣品 D 的 SEM 圖，
 圖中標示柱狀截面為六角形，(e) ZnO 奈米柱
 的 SEM 圖

由 SEM 圖中可以清楚看到形貌的改變。在不加 cobalt nitrate 的情況下，ZnO 奈米柱呈現柱狀，長度約為 $5\mu\text{m}$ ，寬為 $200\sim 250\text{nm}$ 。而樣品 A，形貌由原先 ZnO 的柱狀，轉變為針狀。樣品 A 針狀的長

度約 $2\sim 3\mu\text{m}$ ，寬為 $100\sim 200\text{nm}$ 。樣品 B，在形貌或長度上和樣品 A 的差異非常清楚，樣品 B 形貌上為柱狀，和樣品 A 的針狀明顯不同，且長度縮短為約 $1\mu\text{m}$ ，寬度和樣品 A 並沒有太大差異。接下來的樣品 C 和 D 僅在長度上和樣品 B 不同，樣品 C 的長度縮短為約 400nm ，樣品 D 為 200nm 。在樣品 A、B、C 和 D 中，長寬比值分別約為 $13.3(4)$ 、 $5.5(2)$ 、 $4.3(4)$ 和 $1.5(3)$ 。其中樣品 D 已經形成長寬比接近的柱狀，其柱狀的截面為一六角形，如圖 3-5 (d) 中所標示。

圖 3-6(a) 為單一根樣品 A 的 TEM 圖，看到的是針狀的形貌，長度約 $1.2\mu\text{m}$ ，寬約 100nm 。從圖 3-6(b) 的電子繞射圖譜中，證明樣品 A 為一單晶結構。而在 HRTEM 圖中，圖 3-6(c)、(d)，可以清楚的看到其晶格排列，經過計算，可以得到其原子間距離為 0.52nm ，對應到的是 ZnO 結構中 (002) 的面，表示樣品 A 的柱狀是朝 [001] 的方向生長，和一般合成 ZnO 奈米柱的文獻吻合^{25,50,51}。

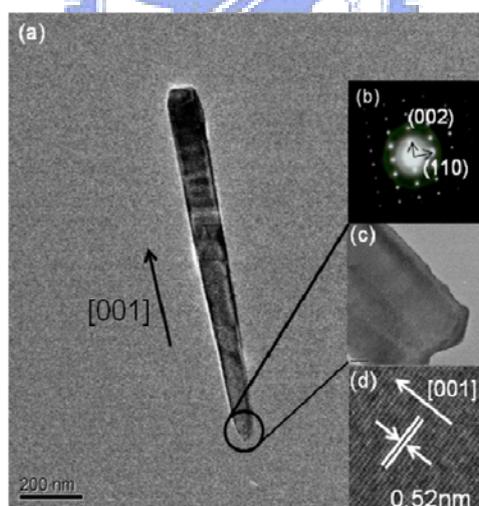


圖 3-6 (a) 樣品 A 的 TEM 圖。(b) 為其電子繞射圖譜。
(c) 為其 HRTEM 圖。(d) 為 (c) 的放大圖

圖 3-7 為樣品 D 單一個柱體的 TEM 圖，可以看到其為一非常短的六角柱，長、寬皆約 150~200nm，長寬的比例已經是非常接近於 1，在上述的 SEM 圖中，圖 3-5 (d)可清楚看到，TEM 圖同時也可以看到其上下兩端比較薄的，中間較厚，因此在中間部分顏色較深。而樣品 D 的電子繞射和 HRTEM 圖並不明顯，在電子繞射圖中，圖 3-7(b)，僅能看出微弱的繞射點，確定是單晶結構，但無法進一步分析。圖 3-7(c) HRTEM 中，只有在周圍的部分可以觀測到些微的晶格排列，大部分是看不到的。而在些微能看到晶格排列的地方，經過計算，其原子間隔距離為 0.52nm，和樣品 A 相同，樣品 D 也是朝著[001]的方向生長。

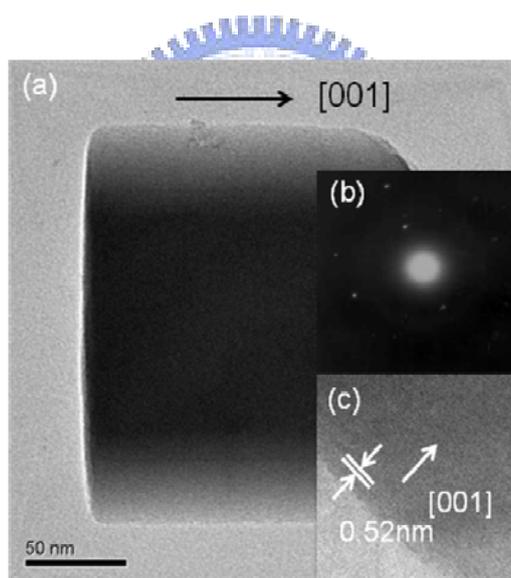


圖 3-7 (a)樣品 D 的 TEM 圖。(b)為其電子繞射圖譜。
(c)為其 HRTEM 圖

由 HRTEM 結果，看到柱狀是沿著(002)的面生長，而 XRD 中(002) 譜峰強度的差異可以由其構形不同來做合理的解釋。首先，由 TEM 的結果可以知道 Co 摻雜 ZnO 奈米柱是沿著[001]方向生長，和譜峰中的(002)為同一方向，也就是沿 C 軸方向。接著，樣品 A 針狀長度

在四個樣品中是最長的，表示沿著 C 軸方向生長速率較為快速。隨著 cobalt nitrate 添加量的增加，樣品 B、C 和 D 的長度逐漸縮短，顯示出因為 Co 的摻雜，使得在 C 軸方向生長速率有降低的趨勢，因此 XRD 圖譜上(002)峰值的強度也隨之遞減。

表 3-1 為送測清大貴重儀器中心感應耦合電漿質譜分析儀 (ICP-MS) 的結果。送測的樣品分析 Zn 和 Co 的含量，藉此得知 Co 摻雜比例的多寡。如表所示，樣品 A 加了 10% 的 cobalt nitrate，摻雜的量只有 0.02%。樣品 B、C、D 中 Co 摻雜的量分別為 0.08、0.11 和 0.18%，四個樣品的含 Co 量都不是非常多，和 cobalt nitrate 添加量有一段差距。雖然如此，少量的 Co 依然對 Co 摻雜 ZnO 奈米柱樣品的顏色表現和形貌變化有很大的影響，如圖 2-1 和 3-3。將反應中加入 cobalt nitrate 的量，和摻雜進 ZnO 中 Co 的比例作圖，如圖 3-8，可以得到一線性結果。在所添加的比例，隨著我們添加 cobalt nitrate 濃度的增加，摻雜的量亦隨之增加。

表 3-1 Co 離子添加量和實際摻雜量比較。

sample label	adding Co ²⁺ ratio	Co ²⁺ doped ratio(%)
A	1:0.1	0.02
B	1:0.6	0.08
C	1:0.8	0.11
D	1:1.2	0.18

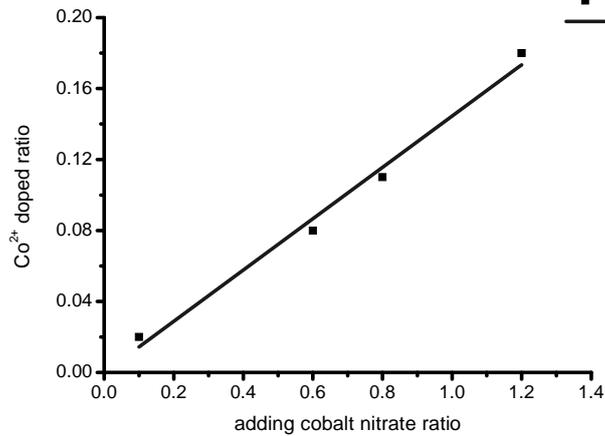


圖 3-8 Co 離子添加量和實際摻雜量的作圖。

儀器在元素的偵測極限可低達 0.01ppb

本實驗中，如果反應中 cobalt nitrate 的量添加多於 1:1.2，以 1:1.6 為例，XRD 中仍然維持 ZnO wurtzite 的結構。但在 SEM 的圖中整體形貌仍維持柱體，但會看到一部分出現整塊、聚集情形嚴重的區域產生，如圖 3-9。使用 EDS 元素分析，spectrum 2 的部份，發現其區域的 Co 含量特別高，數值如表 3-2。而一般分散的柱狀區域，spectrum 4，可以看到含 Co 的量依然是很少的，數值如表 3-3。因此推測在加太多 cobalt nitrate 可能導致 Co 的非結晶性雜質產生，或是少量 Co 的衍生物，如 CoO，才會使得 Co 在某些區域的濃度會特別的高。

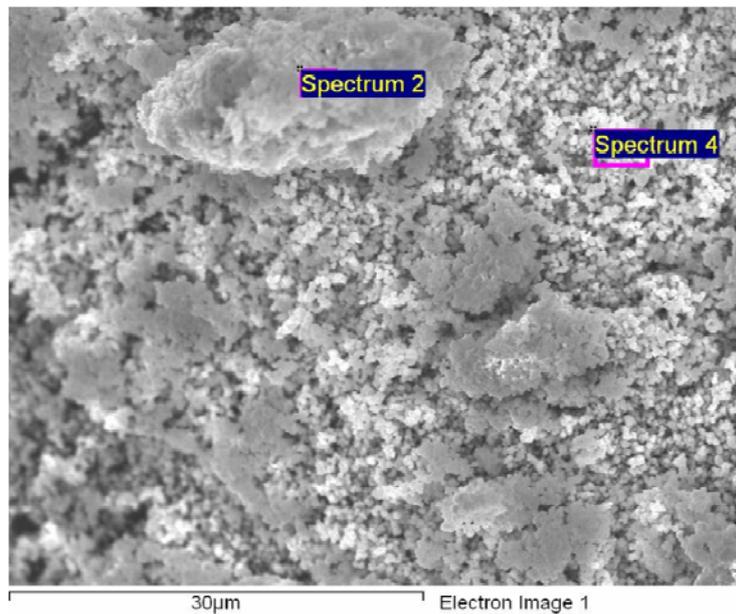


圖 3-9 添加 cobalt nitrate 1:1.6 的 Co 摻雜 ZnO SEM 圖

表 3-2 Spectrum 2 的 EDS 數據

Element	Weight(%)	Atomic(%)
O K	28.61	61.97
Co K	3.24	1.91
Zn L	68.15	36.12

表 3-3 Spectrum 4 的 EDS 數據

Element	Weight(%)	Atomic(%)
O K	23.45	55.56
Co K	0.62	0.40
Zn L	75.93	44.04

3-1-3 X 光吸收光譜分析

藉由 X 光吸收光譜，可以確認樣品中 Co 的配位環境和價數，用來證明 Co 的確摻雜進 ZnO 中，和判斷是否存在其他 Co 的衍生物有很大的幫助。圖 3-10 為測 X 光吸收的圖譜，將圖譜區分為 A、B 部分，分別代表 pre-edge 和 edge。測量時 X 光能量測量範圍為 7.509 至 8.009KeV，Co 的 K-edge 吸收在 7.709KeV。圖中包含兩個標準品，CoO 和 Co₃O₄。由圖中可知，樣品 A、B、C 和 D 在 7.724 KeV 的吸收峰能量是相近的，圖譜大致上也都相同，僅在強度上有些微不同。和 CoO、Co₃O₄ 相比，樣品 A、B、C 和 D 的最強吸收峰明顯在較低

能量，圖譜的形狀也有很大的差異。可以得知在合成的樣品裡並沒有 CoO 和 Co_3O_4 這兩種常見的 Co 的化合物生成。將區域 A 放大來看，圖 3-11，pre-edge 的吸收峰能量在 7.709KeV，此處的吸收峰代表著 Co 處在較低對稱的配位環境²⁸。檢視標準品 CoO 和 Co_3O_4 ，CoO 屬於 NaCl 結構，Co 處在 octahedral sites，屬於高對稱的環境，所以在 pre-edge 並沒有此特徵峰出現。而 Co_3O_4 是尖晶石結構，其中的 Co 有二種，分別處在 tetrahedral sites (T_d)和 octahedral sites (O_h)，在 pre-edge 依然會有因為 T_d 上的 Co 所造成的吸收峰。在本實驗中合成的四個樣品皆有 pre-edge 的吸收，由晶場穩定能可以得知，一般而言，Co 的氧化物偏向於存在 O_h ，因其晶場穩定能較大，在 O_h 上會較為穩定。 Co_3O_4 較特殊則是 T_d 和 O_h 都有， Co^{3+} 在 O_h 上多得到的晶場穩定能可以用來穩定 Co^{2+} 在 T_d 所損失的能量。但樣品 A、B、C、D 和 Co_3O_4 的圖譜差異甚大，因此圖譜中 pre-edge 的吸收是由樣品所造成，不是因為存在雜質。而 ZnO 中 Zn 處在 T_d ，便是一個低對稱性的環境，合理推測 Co 確實摻雜進 ZnO 結構，取代了 Zn 的位置，所以出現 pre-edge 的吸收。

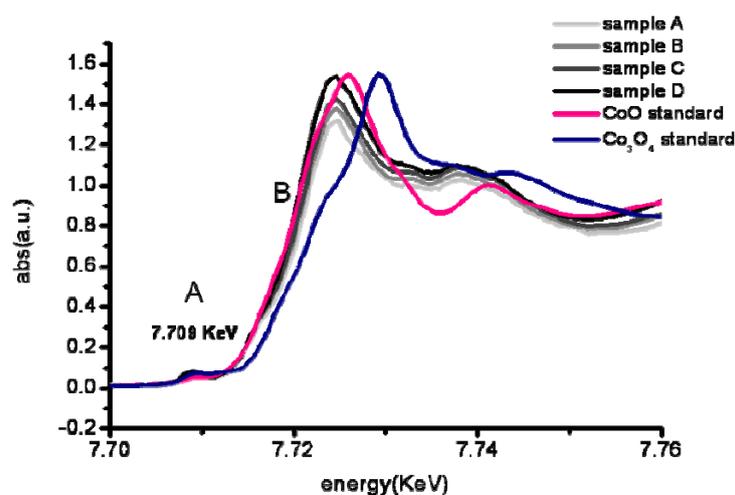


圖 3-10 樣品 A、B、C 和 D 和 CoO、 Co_3O_4 標準品的 XANES 圖

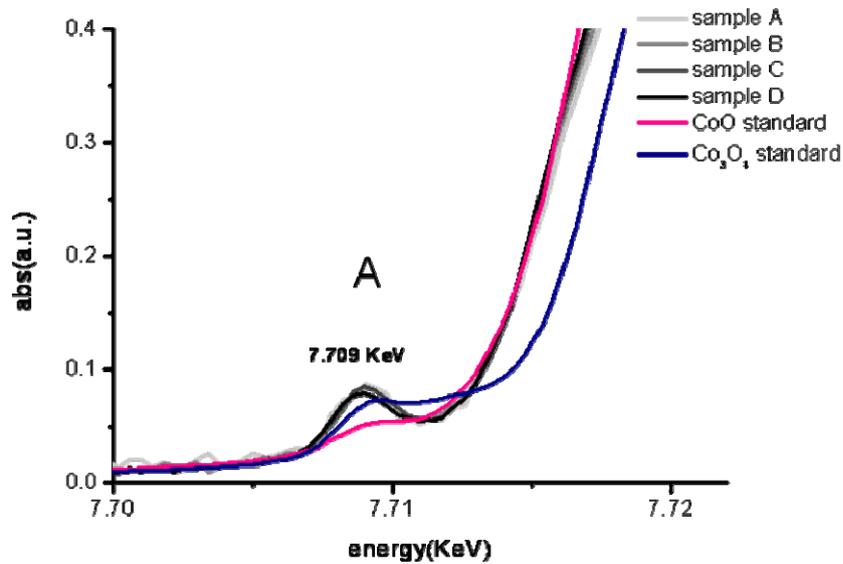


圖 3-11 XANES 圖區域 A 放大結果

圖 3-12 為放大區域 B 的部分，edge 的吸收，可以得到樣品裡 Co 價數的資訊。所合成的樣品其 edge 和 CoO 相近，而和 Co₃O₄ 相差較大，因 Co₃O₄ 裡 Co 存在正二和正三價兩種價數。可以確認樣品 A、B、C 和 D 中的 Co 皆為正二價，若 Co 摻雜進 ZnO 中，也的確是以正二價存在。此外，在 edge 的部分有隨著 Co 摻雜量的增加，而漸漸往 CoO 的 edge 靠近。原因是實驗的四個樣品 Co 為摻雜元素，其含量和氧相比是少了許多，而當樣品中 Co 的量增加，代表價數的 edge 所顯現出的性質會越接近同是正二價但含 Co 量高的 CoO，造成 edge 逐漸往 CoO 位移。

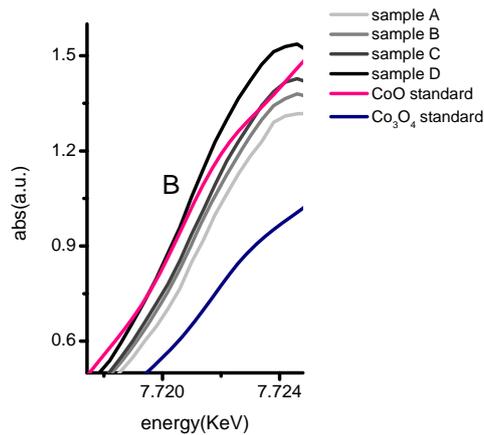


圖 3-12 XANES 圖區域 B 放大結果

3-1-4 Co/ZnO 奈米柱形貌變化機制

而 Co 摻雜 ZnO 奈米柱形貌的變化，藉由上述數個實驗分析後，推測原因是由於 Co 離子的摻雜。圖 3-13 是我們推測的機制。原先無摻雜時，ZnO 是 $5\mu\text{m}$ 柱狀，長寬比值約為 36.0(3)。樣品 A 添加 1:0.1 cobalt nitrate 後變為針狀，長寬比值降低為 13.3(4)。再加更多 cobalt nitrate 會變為柱狀但長度縮短，到最後樣品 D 形成長寬比值變為 1.5(3) 的六角柱體。由 HRTEM 結果來看，可以知道 Co 摻雜 ZnO 奈米柱是由中間沿著 [001] 的方向，即 c 軸方向生長。長度上的縮短則為 Co 離子摻雜的結果。因為 Co^{2+} 外層的電子軌域是 d^7 ，由晶場穩定能可以得知，Co 氧化物傾向處在 O_h 的環境。相對於 Zn 離子的電子軌域是 d^{10} ，且在 ZnO 中 Zn 的配位為 T_d ，並不適合 Co 離子的取代。但在本實驗中，由 X 光吸收光譜證明 Co 確實取代了 Zn 離子，對 Co 而言較不穩定的 T_d 環境，提高了 [001] 方向的面能。原本 ZnO 柱狀的生長傾向於往最低表面能的晶面作優先生長方向，由 Fujimura 團隊理論計算結果，對 ZnO 來說，為 [001] 方向。而當 Co 離子取代了 Zn 離子，較不穩定的 T_d 環境提高了此晶面的表面能，造成 [001] 方向生長速率的降低，使得 SEM 圖上 Co 摻雜 ZnO 奈米柱的長度縮短，這個

現象隨著 Co 添加量的增加愈趨明顯。而其他晶面最初表面能比較高,Co 離子的摻雜所造成的影響較小,在其他方向的變化並不如[001]方向顯著,所以柱狀的寬度沒有太大的改變。

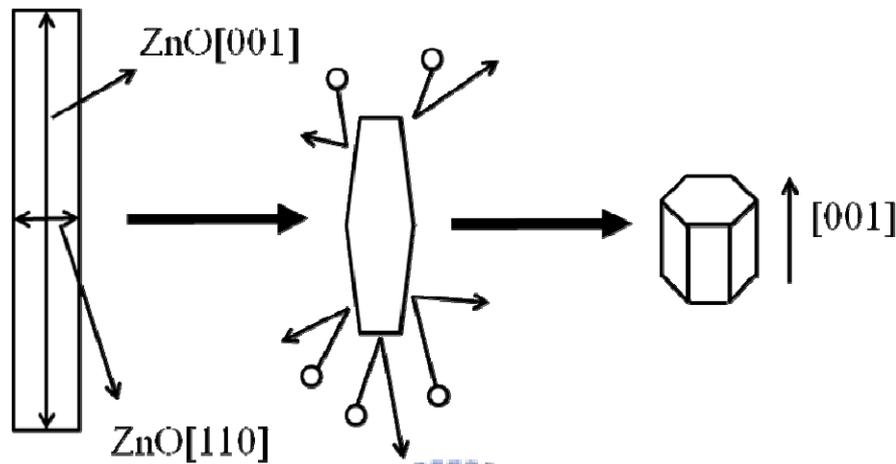


圖 3-13 推測 Co 摻雜 ZnO 形貌改變的機制

3-2 Co 摻雜 ZnO 的物性研究

3-2-1 UV-Visible 吸收光譜分析

圖3-14為在室溫下ZnO奈米柱和4個摻雜不同比例Co的ZnO其紫外-可見光吸收光譜圖。測量時樣品為固體粉末，以反射式吸收光譜方式量測，所得結果為反射率，經由程式轉換後可得到如圖之吸收光譜。光譜圖中可以看到除了未摻雜Co的ZnO奈米柱外，樣品A、B、C和D在550-700nm皆有吸收，且依照Co摻雜量的增加，吸收程度也隨之提昇。樣品A在500nm-700nm區域只有微弱的吸收;在樣品D擁有最強吸收，而這一區域之吸收是來自於Co的摻雜。其中可區分出3個吸收峰，561、611和652nm，在樣品C和D的圖譜較為明顯，分別代表了Co離子在T_d的環境下造成Co摻雜ZnO能階分裂，而產生由⁴A₂(F)到

$^2A_1(G)$ 、 $^4T_1(P)$ 和 $^2T_1(G)$ 的能階轉換⁵²。若是在 O_h 環境的Co離子，在可見光區的吸收其可能的能階轉換會是 $^4T_{1g}(F)$ 到 $^4T_{1g}(P)$ 。 T_d 環境的Co對照之前的實驗結果，可以知道是來自於Co離子摻雜進入ZnO wurtzite結構中，取代了原本Zn的位置所形成的。因此隨著Co摻雜量變多，550-700nm的吸收亦隨之增加，未摻雜的ZnO在此段波長則不會有吸收。

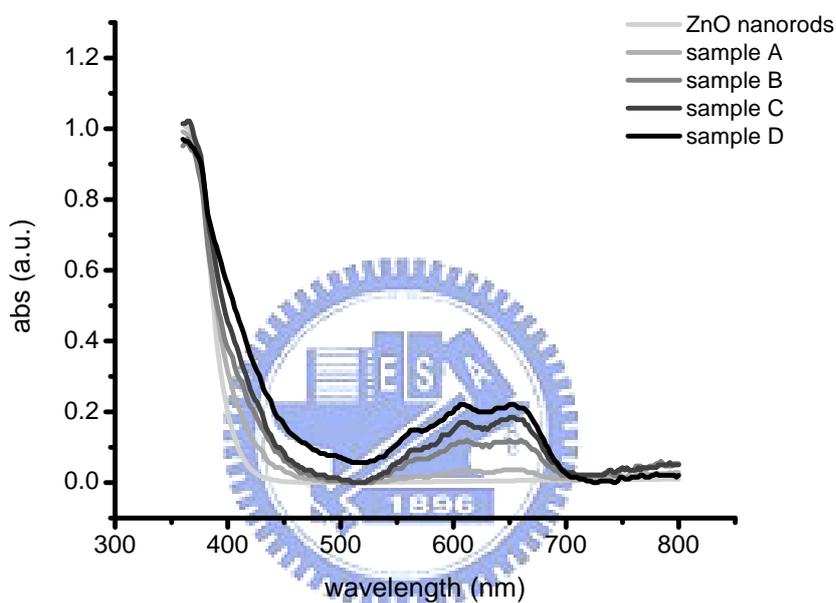


圖3-14 ZnO和樣品A、B、C、D的紫外-可見光吸收光譜圖

3-2-2 低溫高磁光學量測

低溫磁光光譜為孫建文老師實驗室林忠儀學長幫忙量測。利用低溫高磁光學量測系統，配合鎖相放大器，能夠消除雜訊，量測樣品微弱的磁光現象。選擇樣品C當作這次激發樣品。實驗時激發光源為405nm雷射光，在1.5K溫度下以每0.2Tesla變化，從磁場0Tesla逐漸增強至14Tesla。為了方便分析，僅以2Tesla為間距作圖，結果如圖3-15。圖中可看出有6根光激螢光，位置分別在658.5、664、670、678、684和692nm。由文獻中指出，此6個螢光來源屬於配位場中

的d-d電子躍遷。658.5nm的螢光來自於Co摻雜進ZnO ${}^2E(G) \rightarrow {}^4A_2(F)$ 能量轉移所產生。隨後5根波長較長的螢光，螢光的能量間隔符合 E_2^{high} (55meV)和 E_2^{low} (12meV) 的能量差距^{53,54}，可以得知是由於ZnO聲子能量造成664-692nm的譜峰生成。

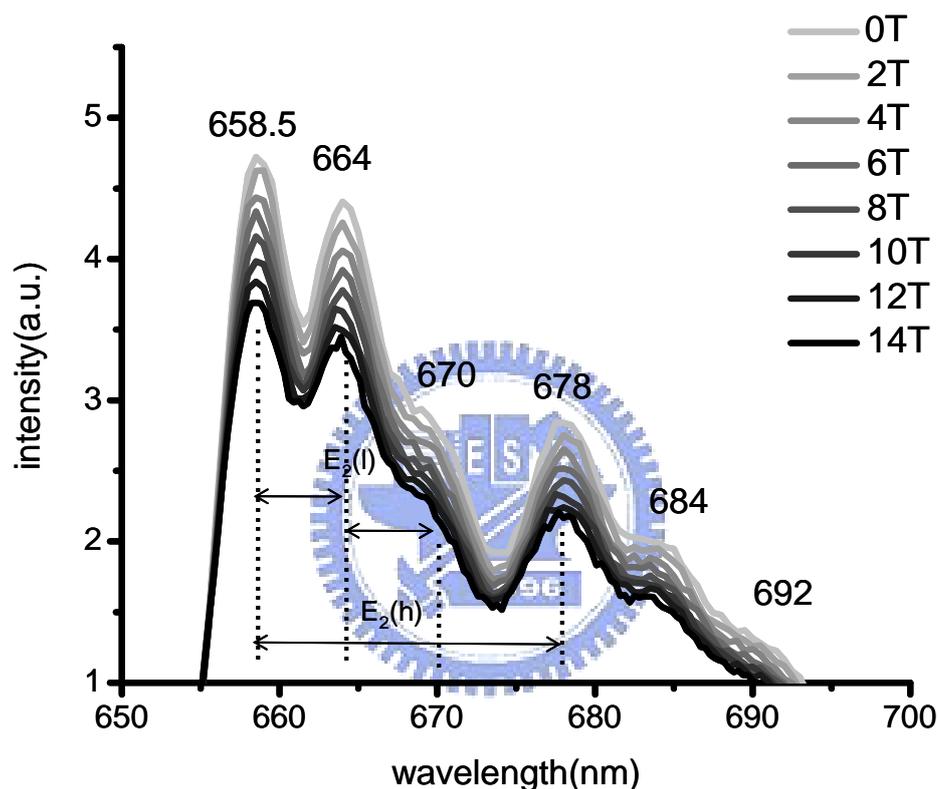


圖 3-15 不同外加磁場下樣品 C 的 MPL 變化

而實驗中隨著外加磁場的增加，譜峰並沒有位移，但螢光的強度明顯逐漸減弱。將其中3個明顯的峰值，658.5、664和678nm這3根，最強和最弱的相除，平均減少了約25%的強度。目前推測是由於磁場增加，激子裡的電子波函數與電洞波函數逐漸被拉開，波函數重疊的面積減少，造成電子電洞對複合機率降低，因此所得到的螢光強度逐漸減小⁴⁵。不過波函數被拉開的機制未來仍需要作再進一步的探

討才能證明上述推測。

3-2-3 光電流量測

將合成的 Co/ZnO 分散在 ethanol 中，再以塗佈法均勻塗佈在 ITO 玻璃上，組裝成簡單的太陽能電池，以碘液當作電解液便可進行光電流量測。選擇長度相差最多的樣品 A 和 D 進行測量。所得的結果如表 3-4 所示。發現雖然在 UV-Vis 吸收光譜上在可見光區域有吸收，但是所得到的光電流卻是很差的，效率皆只有 0.001%。因此認為雖然 Co/ZnO 在可見光區有吸收產生，但是躍遷的電子可能經由熱或放光的形式釋放，無法提供外部電路來使用，因此所得到的光電轉換效率很差。

表 3-4 樣品 A 和 D 光電流量測結果

Sample No. (electrolyte)	Isc (mA)	Voc (V)	Efficiency (%)
sample A (I ⁻ /I ₃ ⁻)	0.011	0.26	0.001
sample D (I ⁻ /I ₃ ⁻)	0.013	0.24	0.001

3-2-4 SQUID 磁性探討

Co 擁有未成對電子，由文獻指出⁸，Co 摻雜 ZnO 具有室溫鐵磁的特性。圖 3-16(a)為 ZnO 和樣品 A、B、C、D 送測 SQUID 的結果，測量溫度在 300K。此 M-H 圖可以明顯看出有磁滯現象，證明所合成的 Co 摻雜 ZnO 為一室溫鐵磁性材料，如圖 3-16(b)。而隨著 Co 摻雜進 ZnO 的量增加，飽和磁化強度也隨之增加，如圖 3-16(c)。樣品 A、B、C、D 的飽和磁化強度分別為 5.0×10^{-4} 、 2.0×10^{-3} 、 2.9×10^{-3} 和 4.5×10^{-3}

emu/g，矯頑力分別約為 50、125、125 和 125Oe，樣品 B、C、D 的矯頑力幾乎相同。和其他合成 Co 摻雜 ZnO 的文獻相比，本實驗所合成的四個樣品中 Co 的摻雜量並不多，但矯頑力並沒有太大的差別，如表 3-4⁵⁵。不過在飽和磁化強度上比其他文獻來的小，主要原因是 Co 摻雜的量並不多，而 Co 摻雜 ZnO 的磁性主要是因為 Co 的摻雜，Co 所擁有的未成對電子產生，因此會和 Co 在樣品中的含量有關。由 X 光吸收光譜可以得知在合成的樣品中，並沒有其他 Co 的衍生物產生，所以磁性的來源確定是 Co 離子摻雜進 ZnO 結構中所造成。隨著 Co 離子摻雜量的提高，可以清楚看到飽和磁化強度增加的趨勢。

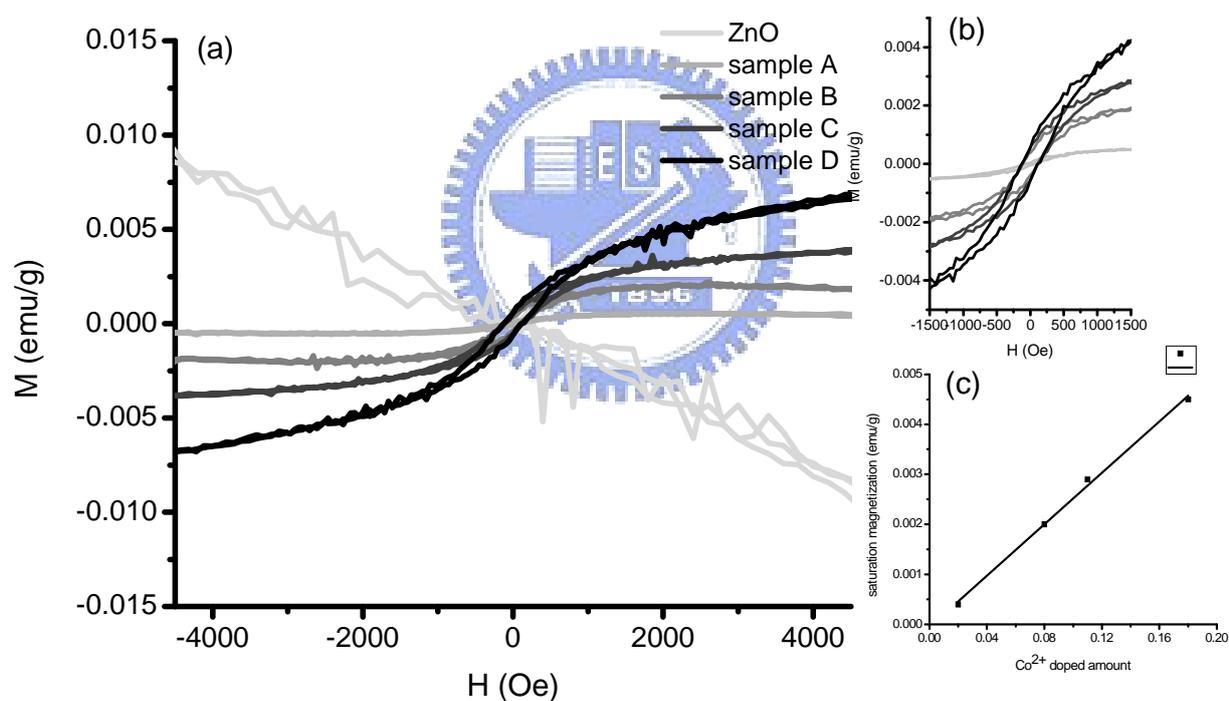


圖 3-16 (a)ZnO 和樣品 A、B、C、D 的 M-H 圖。

(b)樣品 A、B、C 和 D 磁滯部分的放大圖。

(c)樣品 A、B、C 和 D 摻雜量對飽和磁化率做圖

表 3-5 Sample A、B、C 和 D 與文獻上矯頑力的比較。C1、C2、C3 和 C4 為 Aharon G. 發表在 J. Phys. Chem. C 資料⁵⁵。

	Co 摻雜量(%)	矯頑力
Sample A	0.02	~50
Sample B	0.08	~125
Sample C	0.11	~125
Sample D	0.18	~125
C1	1.1	85
C2	3.7	103
C3	8.2	22
C4	18.3	79

3-3 TiO₂ 奈米粒子鑑定

在太陽能電池中，TiO₂ 扮演著傳遞電子的角色。如果 TiO₂ 奈米粒子越小，比表面積越大，有越多的面積可以和電化學沉積的奈米粒子接觸。圖 3-17 為實驗合成出的 TiO₂ 奈米粒子的 XRD 圖，圖中的譜峰顯示其為 anatase 結構。anatase 結構的 TiO₂ 比 rutile 結構在傳導電子方面有較好的表現。圖 3-18 為 TiO₂ 奈米粒子塗佈在 ITO 玻璃上的 SEM 圖，可以看到 TiO₂ 奈米粒子的大小為 20~30nm，粒子大小十分均勻。

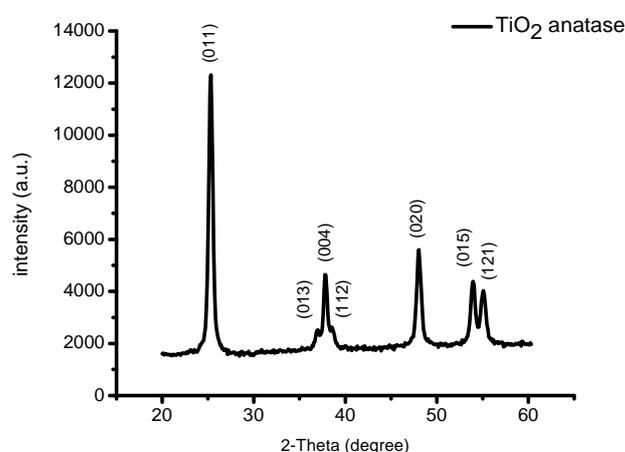


圖 3-17 TiO₂ 奈米粒子的 XRD 圖

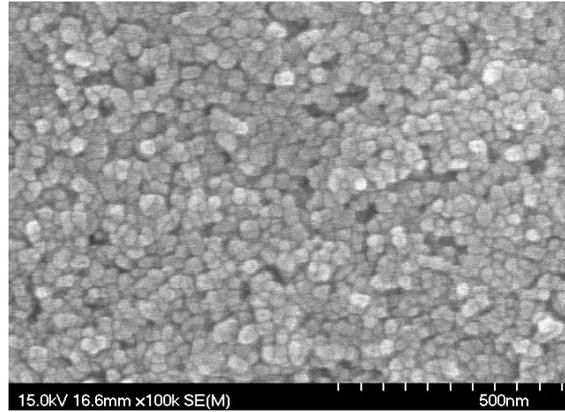


圖 3-18 TiO₂ 奈米粒子塗佈在 ITO 的 SEM 圖

3-4 電化學沉積奈米粒子

3-4-1 電化學沉積 PbSe 奈米粒子

為找尋適當電化學沉積條件，先使用 ITO 玻璃當工作電極，避免 TiO₂ 與 PbSe 奈米粒子的 XRD 繞射譜峰重疊，以利我們判斷是否合成出所需的奈米粒子。使用的電壓為 1、2、3、5、7 伏特，在 25°C 下電化學沉積 15 秒。圖 3-19、3-20 為電化學沉積 PbSe 的 XRD 圖，未標示的譜峰為 ITO 玻璃訊號，實驗時使用電壓 1 伏特，ITO 玻璃上並沒有 PbSe 的粒子生成。在電壓設定為 2 和 3 伏特時可以順利鍍上 PbSe 奈米粒子，在 2 伏特時粒徑大小約 20~50nm，3 伏特時粒子較不均勻，20~100nm 大小的粒子都有。5 和 7 伏特時則會同時生成 PbO 和 Pb，且鍍上的薄膜容易脫落，推測原因是電壓太高，粒子生成太快造成附著度不佳。而在電壓 3 伏特時，粒子生成速度已經很快，因此不再將電化學沉積的電壓往上增加。圖 3-21 為使用 2 和 3 伏特合成 PbSe 的 SEM 圖。

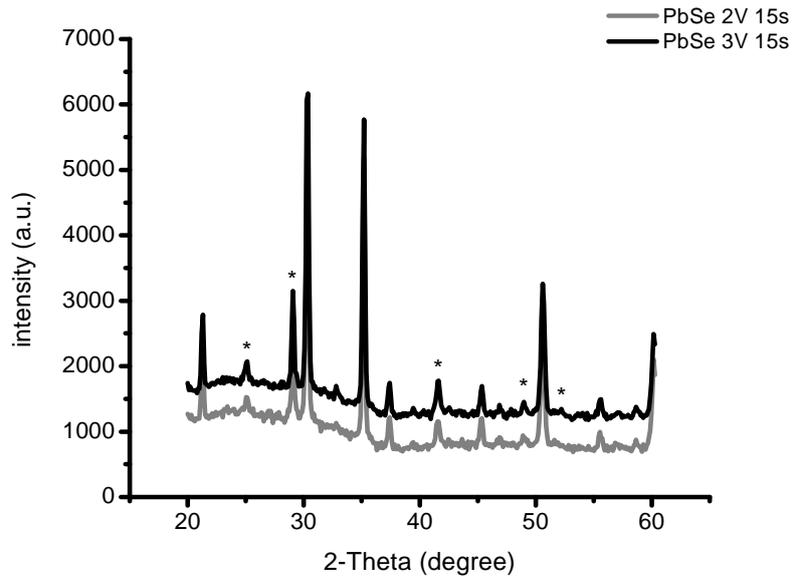


圖 3-19 使用 2 和 3 伏特 15 秒電化學沉積 PbSe 的 XRD 圖。

*為 PbSe 的譜峰，未標示的譜峰為 ITO 玻璃訊號

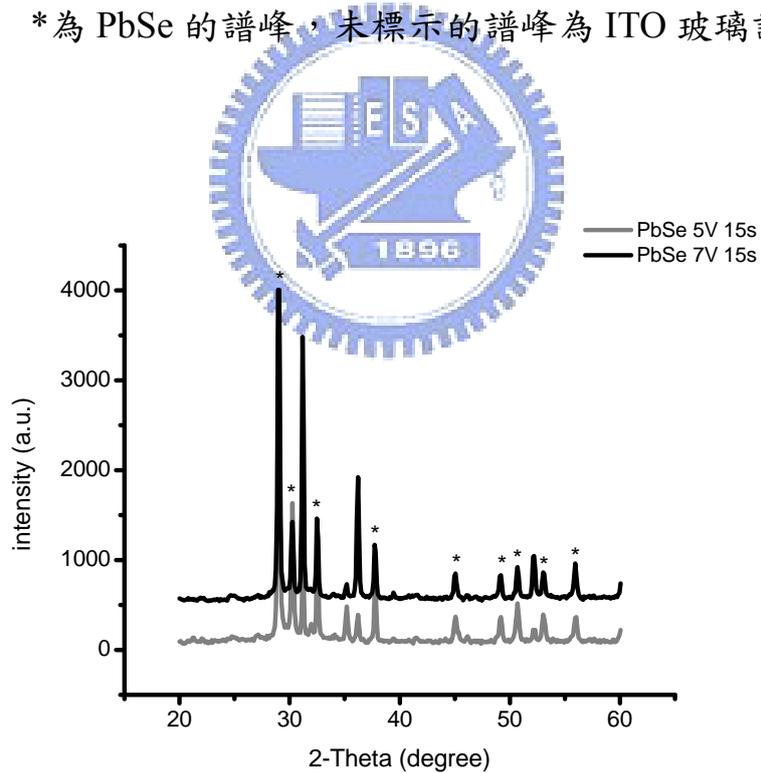


圖 3-20 電化學沉積 PbSe，使用 5 和 7 伏特 15 秒的 XRD 圖，

*為 PbO 譜峰，• 為 Pb 譜峰

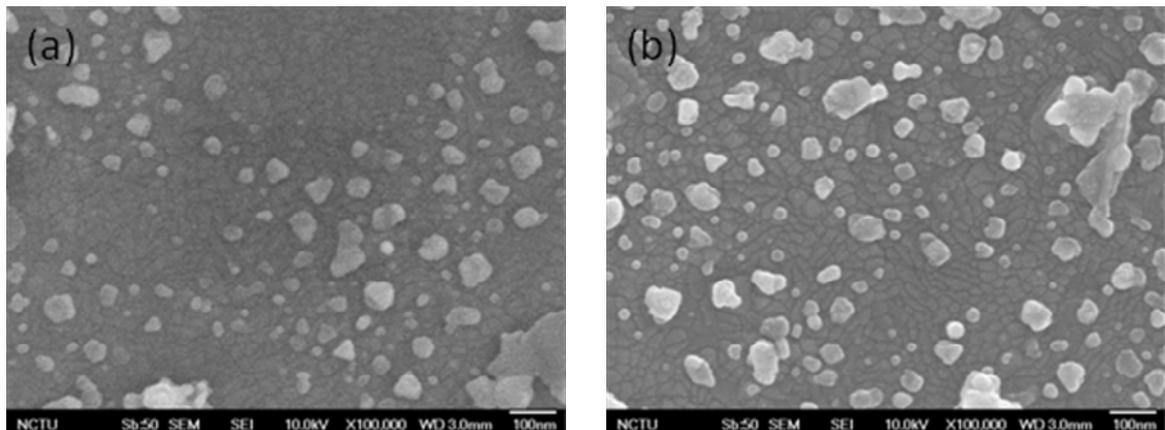


圖 3-21 (a) 使用電壓 2 伏特，電化學沉積 15 秒的 PbSe SEM 圖。
(b) 使用電壓 3 伏特，電化學沉積 15 秒的 PbSe SEM 圖

3-4-2 電化學沉積 PbTe 奈米粒子

根據電化學沉積 PbSe 的結果，太高電壓會使奈米粒子附著度不佳，因此電化學沉積 PbTe 時僅使用 2 和 3 伏特，同樣在 25°C 下電化學沉積 15 秒。和電化學沉積 PbSe 不同，在 2 伏特時 ITO 玻璃上並沒有粒子生成，需要加電壓到 2.5 伏特才有咖啡色粒子出現。圖 3-22 為使用 2.5 和 3 伏特的 XRD 圖，同樣的，未標示的譜峰為 ITO 玻璃訊號，可以看到 PbTe 的譜峰，證明此條件可以成功在 ITO 玻璃上電化學沉積 PbTe 粒子。圖 3-23 為使用 2.5 和 3 伏特電化學沉積 PbTe 奈米粒子的 SEM 圖。

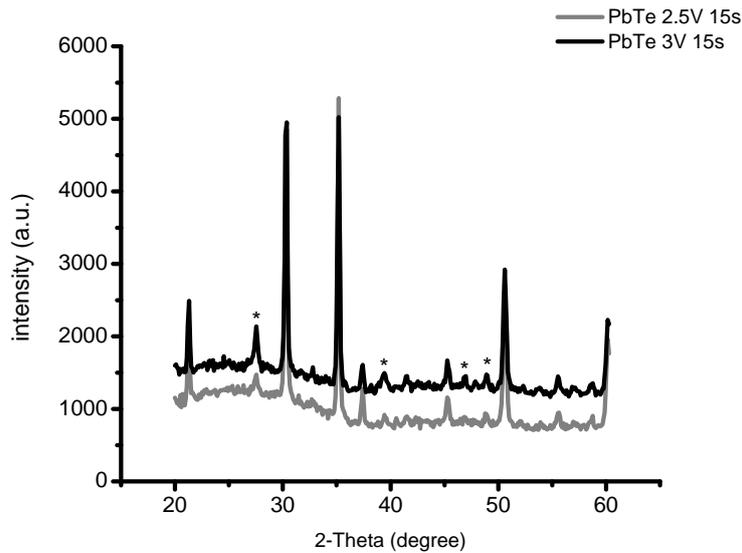


圖 3-22 使用 2.5 和 3 伏特 15 秒電化學沉積 PbTe 的 XRD 圖，
未標示的譜峰為 ITO 玻璃訊號

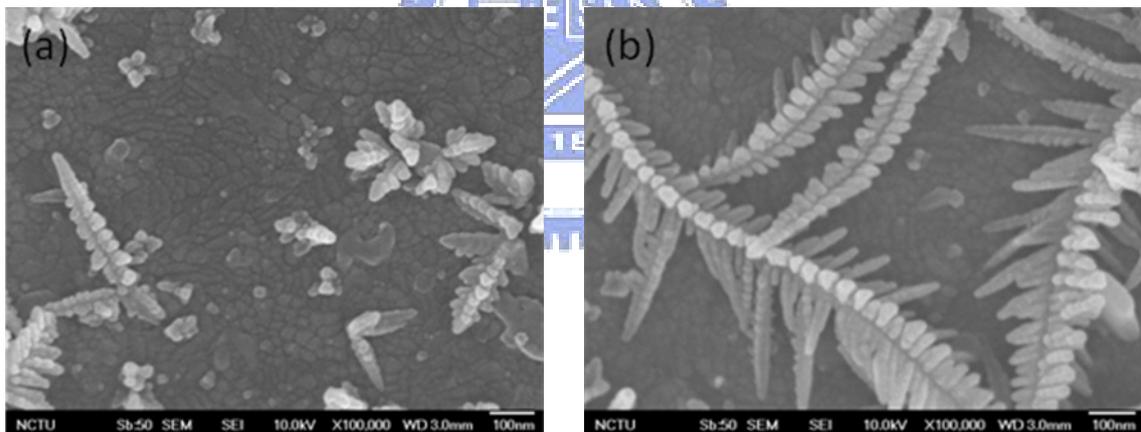


圖 3-23 (a) 使用電壓 2.5 伏特，電化學沉積 15 秒的 PbTe SEM 圖。
(b) 使用電壓 3 伏特，電化學沉積 15 秒的 PbTe SEM 圖

3-4-3 在 TiO_2 薄膜上電化學沉積 PbSe 奈米粒子

在之前的實驗裡，找出可成功電化學沉積上 PbSe 奈米粒子的條件後，以 TiO_2 薄膜當作工作電極，參照先前條件，分別使用電壓 2 和 3 伏特，反應時間 15 秒，進行電化學沉積 PbSe。為方便表示，將

沉積在 TiO_2 薄膜上的樣品編號為 PbSe-2-15 和 PbSe-3-15，第 1 組數字代表電化學沉積時使用電壓，第 2 組代表電化學沉積時間，單位為秒，往後皆以此規則編號。原先 TiO_2 薄膜是接近透明的狀態，電化學沉積完成後，薄膜上會出現咖啡色。圖 3-24 為實驗所得的 XRD 圖，圖中可以看到 ITO 玻璃本身的譜峰，還有 TiO_2 跟 PbSe 的譜峰。證明在此條件下可以在 TiO_2 薄膜上電化學沉積 PbSe。而圖 3-25 為其 SEM 圖，在 PbSe-2-15 樣品發現雖然薄膜上有咖啡色，但在 SEM 圖上並沒有看到明顯的奈米粒子，推測因電化學沉積時間較短所以粒子較小，無法跟 TiO_2 粒子加以分辨。然而，PbSe-3-15 的樣品已經可以看到有較大的甚至是方塊狀的粒子，粒徑大小約 50~100nm，如圖 3-25 (b)。因 TiO_2 粒子十分均勻，合理推測其為 PbSe 粒子。為了增加 PbSe 在 TiO_2 上的覆蓋程度，嘗試增加電化學沉積時間期望能有更多粒子覆蓋於 TiO_2 薄膜上。因此將電化學沉積時間改為 60 秒，增長電化學沉積時間。PbSe- 2-60 的樣品 SEM 圖已經可以看到有方塊狀的 PbSe 出現，約 200nm，從圖中可以發現 PbSe 有些是從 TiO_2 薄膜裡向外生長，如圖 3-26 (a)。PbSe- 3-60 的粒子比 2 伏特時來的大，長到了約 150nm，如圖 3-26 (b)。實驗結果顯示，不論是 2 或 3 伏特，增加電化學沉積時間於覆蓋率上是有提升的，但同時使 PbSe 粒子變的較大。

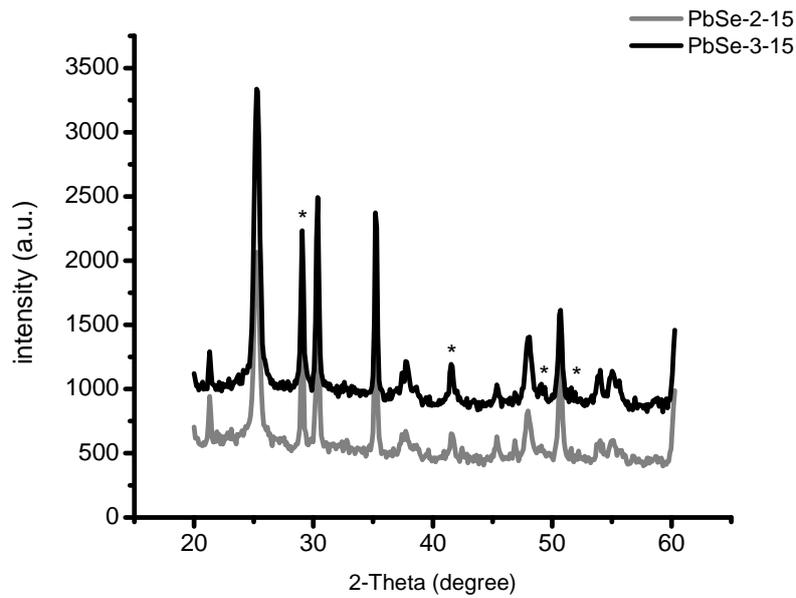


圖 3-24 PbSe-2-15 和 PbSe-3-15 的 XRD 圖。*為 PbSe 譜峰，
• 為 TiO_2 譜峰，未標示的譜峰為 ITO 玻璃訊號

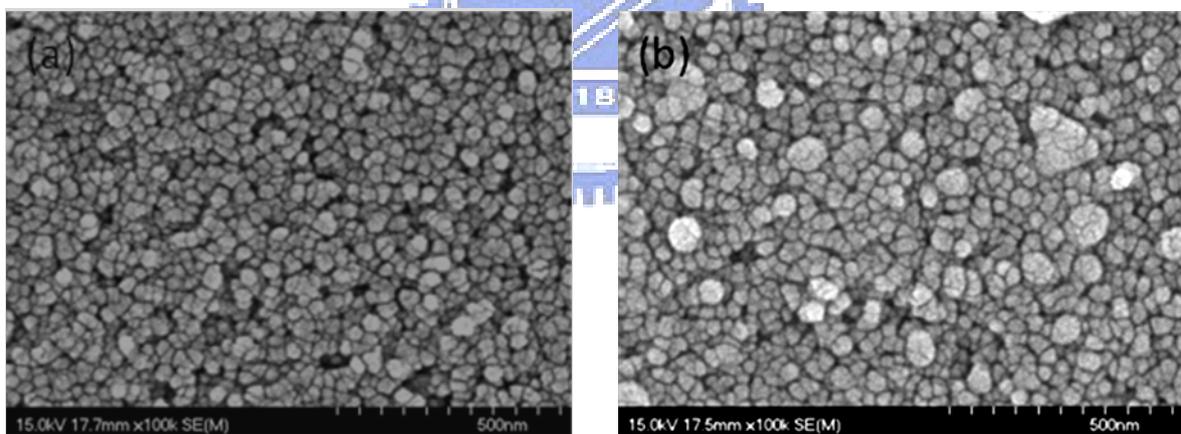


圖 3-25 (a) PbSe-2-15 的 SEM 圖。(b) PbSe-3-15 的 SEM 圖

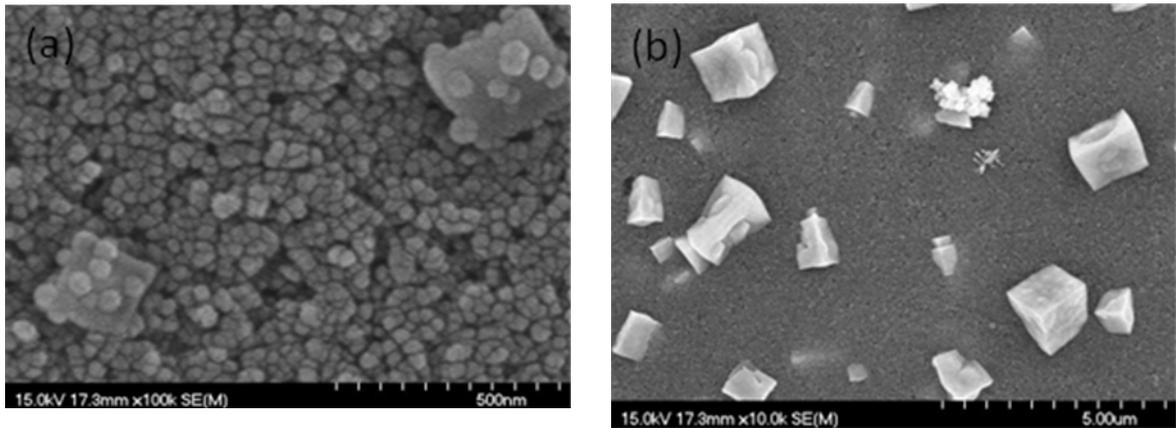


圖 3-26 (a) PbSe-2-60 的 SEM 圖。(b) PbSe-3-60 的 SEM 圖

3-4-4 在 TiO₂ 薄膜上電化學沉積 PbTe 奈米粒子

在 2.5 和 3 伏特可以成功長出 PbTe 奈米粒子，且不會因粒子生長太快造成附著度不佳，因此使用這 2 個電壓電化學沉積 PbTe 在 TiO₂ 薄膜上，電化學沉積時間為 15 秒。XRD 如圖 3-27，可以明顯看到 PbTe 的譜峰。在 SEM 圖上可以觀察到，PbTe-2.5-15 樣品已經有 PbTe 粒子在薄膜上，大小約 50nm，且其粒子會排列成樹葉的形貌，如圖 3-28 (a)。這形貌和參考的文獻相同，只是文獻中使用酒石酸。圖 3-28 (b) 為電化學沉積 PbTe-3-15 的 SEM 圖，同樣看到樹葉形貌的出現。和電化學沉積 PbSe 的情況類似，電化學沉積 15 秒 PbTe 對薄膜的覆蓋率並不是很好，因此也做了電化學沉積 60 秒的實驗。圖 3-29 (a) 和 (b) 分別為 PbTe-2.5-60 和 PbTe-3-60 樣品的 SEM 圖，粒子組成的樹葉狀有增大的趨勢，在使用 3 伏特時能明顯的看出。不過組成的粒子並沒有變大，大約還是 50nm。此情形和 PbSe 不同，增長電化學沉積時間並不會讓 PbTe 粒子增大，而能有效的增加覆蓋率。

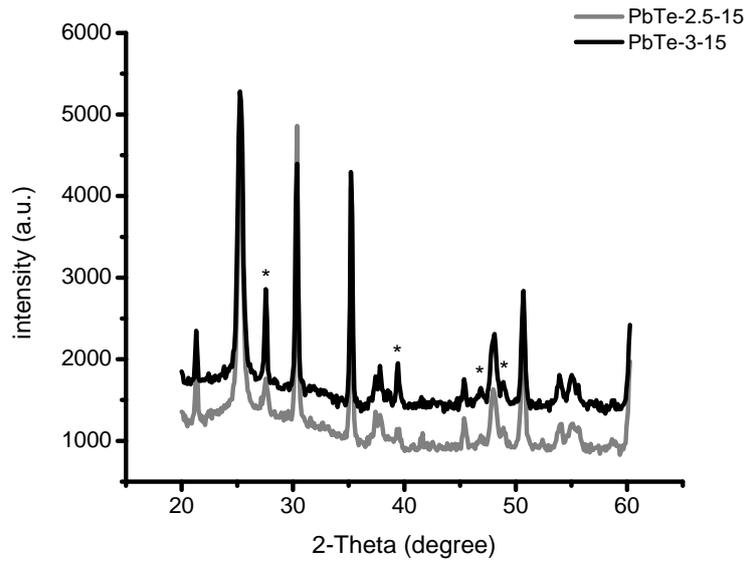


圖 3-27 PbTe-2.5-15 和 PbTe-3-15 的 XRD 圖。*為 PbTe 譜峰，
• 為 TiO_2 譜峰，未標示的譜峰為 ITO 玻璃訊號

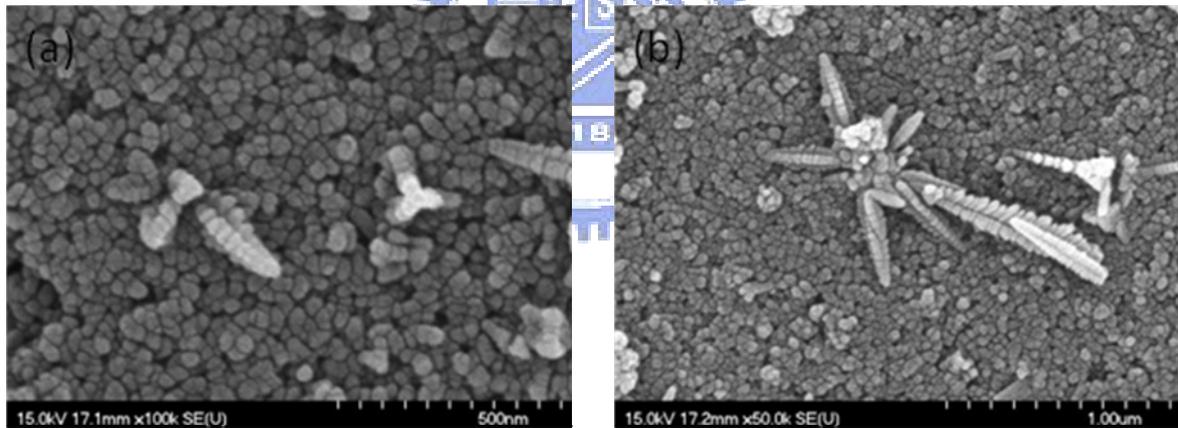


圖 3-28 (a) PbTe-2.5-15 的 SEM 圖。(b) PbTe-3-15 的 SEM 圖

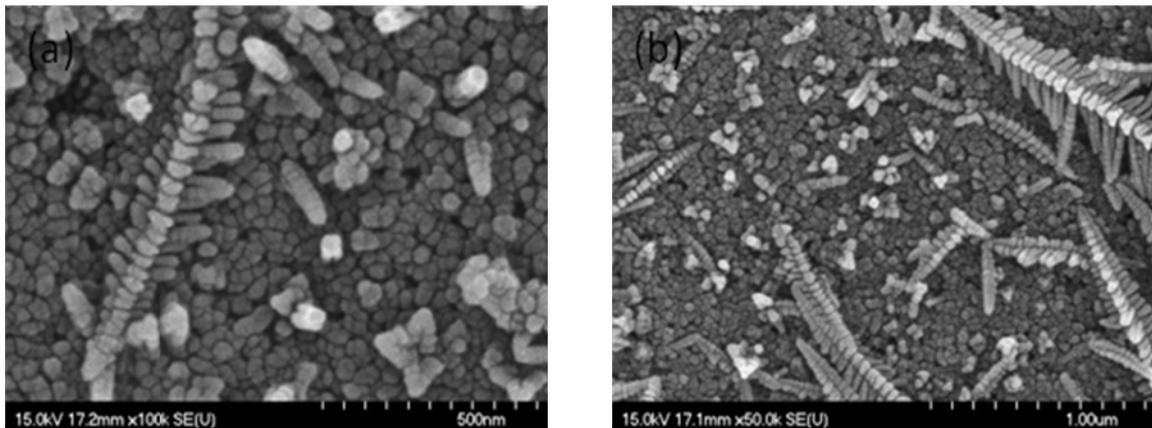


圖 3-29 (a) PbTe-2.5-60 的 SEM 圖。(b) PbTe-3-60 的 SEM 圖

實驗期間，也曾嘗試電化學沉積合成其他半導體奈米粒子，但無法成功合成，推測為儀器的因素所造成。因一般文獻上電化學沉積合成使用的方法為循環伏安法，可以小幅度改變電壓，使奈米粒子能夠緩慢的成長。而本實驗中使用的電源供應器只能固定電壓，無法做到上述精密的改變，因此並不是所有半導體粒子皆能以目前所擁有的儀器合成。有些奈米粒子，例如 CuInSe_2 和 Bi_2Te_3 ，在光電流轉換效率方面沒有得到較佳的數據，因此沒有特別列出。詳細的列表見表 3-6。

表 3-6 反應列表

半導體粒子	反應條件	成功合成與否	光電流轉換效率*
PbSe	25°C, 2~7V	2~3V 成功	較佳
PbTe	25°C, 2~7V	2~3V 成功	較佳
CuInSe ₂ ⁵⁶	25°C, 2~7V	2.5~3V 成功	差
Bi ₂ Te ₃ ⁵⁷	25°C, 2~7V	2V 成功	差
FeSe ₂ ⁵⁸	25°C, 2~7V	失敗	-
ZnSe ⁵⁹	25°C, 2~7V	失敗	-
ZnS ⁶⁰	25°C, 2~7V	失敗	-
PbS ⁶¹	25°C, 2~7V	失敗	-
Ag ₂ O ⁶²	25°C, 2~7V	失敗	-
Cu ₂ O ⁶³	25°C, 2~7V	失敗	-

*光電流轉換效率比較為相對於只有 TiO₂ 薄膜的測試結果

3-4-5 利用交流阻抗分析儀合成 PbSe 奈米粒子

其 XRD 如圖 3-30，可以清楚看到有 PbSe 的譜峰，說明此兩種方法皆可以在 ITO 上電化學沉積出 PbSe 粒子。SEM 圖如圖 3-31。圖 3-31(a)、圖 3-31(b)分別為使用恆電位法和動恆電位法電化學沉積的 PbSe 粒子，兩者粒徑大小約為 20~50nm，在一些區域粒子有相連的情形發生。就相連的情形來比較，動電位法相連的程度較低，結果是比恆電位法來的好。和用 DC 電源供應器相比，使用動電位法的 PbSe 粒子粒徑大小較均勻，且不會有特別大的粒子出現，也能夠較均勻電化學沉積在 ITO 上。雖然仍有粒子相連的情形，但相信是能夠改善的。

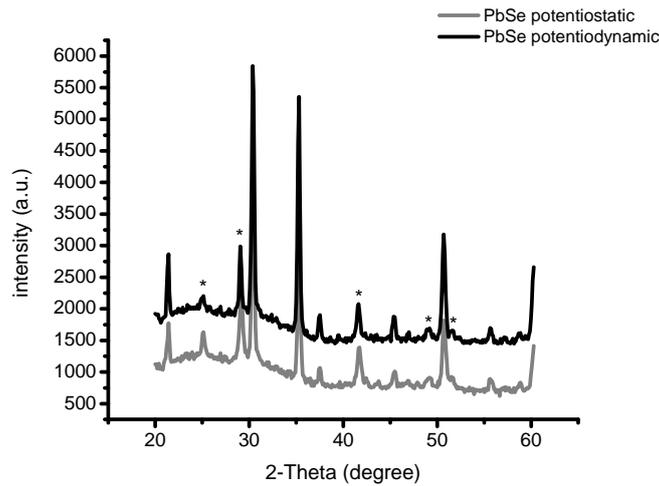


圖 3-30 使用恆電位法電化學沉積的 PbSe 粒子 15 秒和使用動電位法電化學沉積的 PbSe 粒子 12 秒的 XRD 圖

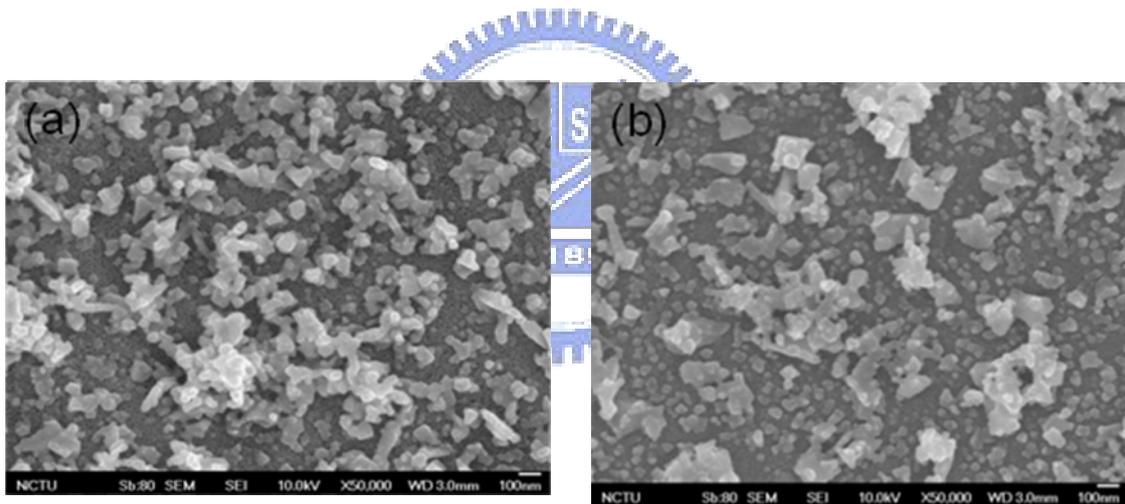


圖 3-31 (a) 使用恆電位法電化學沉積的 PbSe 粒子 15 秒。
(b) 使用動電位法電化學沉積的 PbSe 粒子 12 秒

然而，其實在-2 到 0 伏特的電壓時，其能量並不夠使 PbSe 生成，因此在動電位法時將電壓設定從-2 升至-2.5 伏特，時間為 3、10、15、30 秒。SEM 結果如圖 3-32。電化學沉積 3、10、15 秒時粒徑幾乎維持相同，約 20~50nm，如圖 3-32(a)、(b)、(c)。但在粒子間仍有些部份會有相連在一起的情形產生，不過就粒徑和均勻性來看，這是一個

生成 PbSe 很好的方法。仔細觀察發現，直接從-2 升至-2.5 伏特，PbSe 的粒子輪廓有逐漸清晰，表示粒子相連的程度有降低。而 30 秒的情形則是因為電化學沉積時間太長，所以會有一些長且大塊的 PbSe 生成，並不如上述結果來的好，如圖 3-32(d)。此方法的改良對於解決粒子相連是有幫助的，或許仍不夠完美，不過和使用 DC 電源供應器相比，是較佳的一個實驗結果。

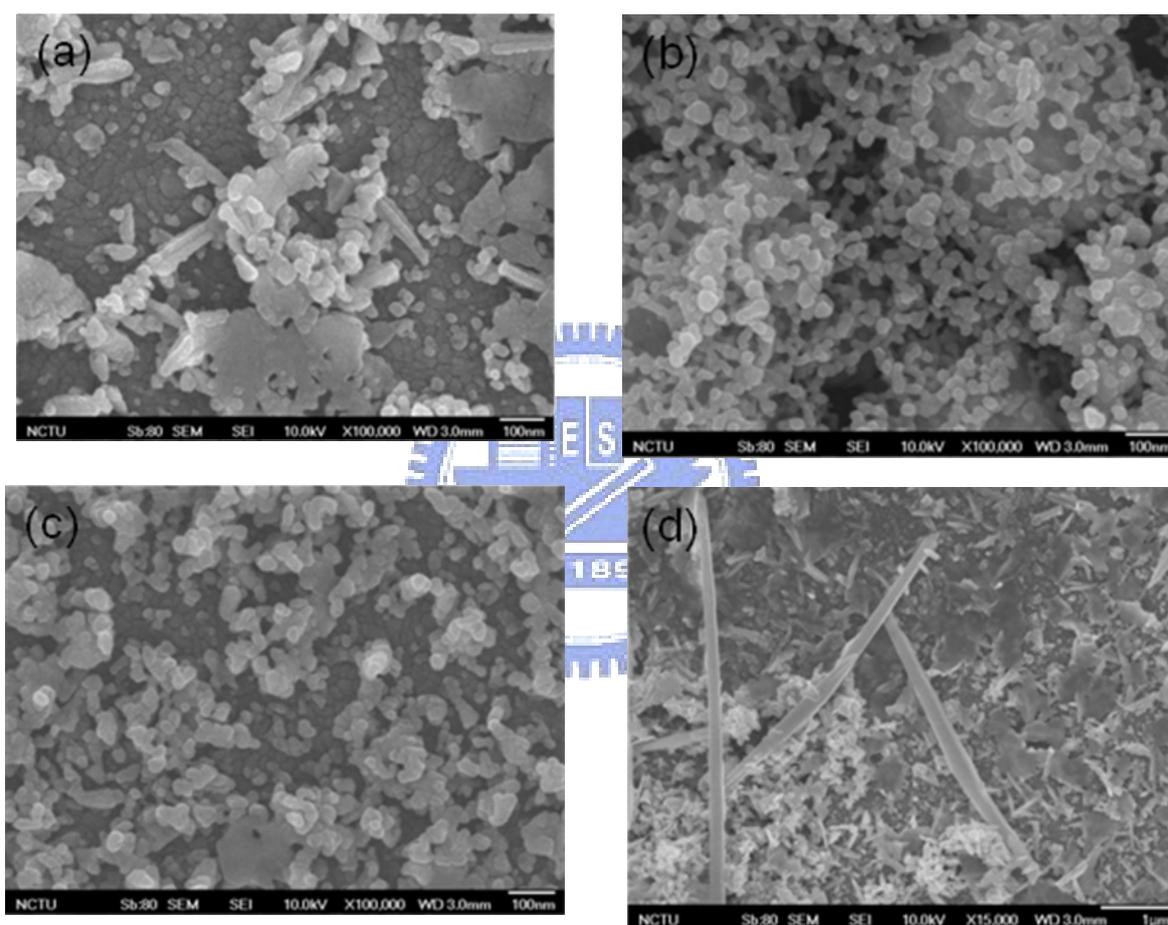


圖 3-32 使用動電位法時將電壓設定從-2 升至-2.5 伏特，
電化學沉積(a) 3 秒，(b) 10 秒，(c) 15 秒和(d) 30 秒

3-5 雙官能基試藥測試結果

先原是期望藉由 3-mercaptopbenzoic acid 擁有的雙官能基，能在 S 端和 PbSe 鍵結，梭基端和 TiO₂ 鍵結。在浸泡了 24 小時後，觀察到 TiO₂ 薄膜上並沒有太多咖啡色粒子吸附，和用電化學沉積的方式比是差很多的。而光電流量測結果和 TiO₂ 類似，結果顯示使用雙官能基的試藥當作 PbSe 的連結是沒有太大幫助的。

3-6 在 PbSe 和 PbTe(基板為 TiO₂ 薄膜)上覆蓋 InN

根據先前吳稚偉學長的實驗結果，此方法是可以成功在 TiO₂ 薄膜上覆蓋 InN 的，但卻無法長在已電化學沉積的 PbSe、PbTe 樣品上，而是只有 In 生成，如圖 3-33、圖 3-34。總共各嘗試了 4 次，仍然沒有 InN 出現。用 MOCVD 在此條件下，想要在 PbSe、PbTe 覆蓋 InN 看來是不可行的，還需要多嘗試新的條件或許才有機會成功。

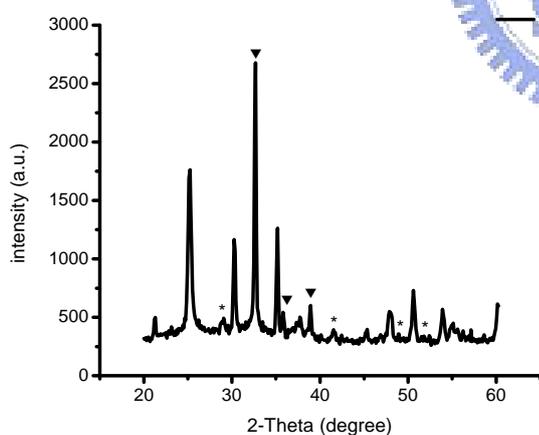


圖 3-33 在 PbSe-2-15 上成長 InN。

*為 PbSe 譜峰，•為 TiO₂ 譜峰，▼為 In 譜峰

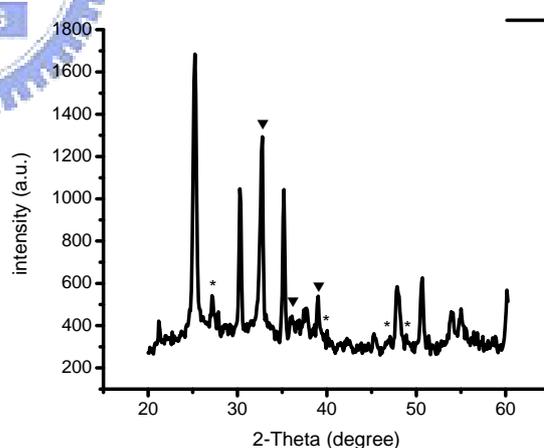


圖 3-34 在 PbTe-2.5-15 上成長 InN。

*為 PbTe 譜峰，•為 TiO₂ 譜峰，▼為 In 譜峰

3-7 光電流量測

3-7-1 使用碘液當做電解液

將電化學沉積好的 4 片樣品 PbSe-2-15、PbSe-3-15、PbSe-2-60 和 PbSe-3-60 做光電流的測試。結果如圖 3-35。PbSe-2-15 樣品的短路電流(I_{sc})為 0.85(14)毫安培，開路電壓(V_{oc})為 0.41(3)伏特，填充因子(fill factor)為 36(2)%，轉換效率為 0.132(3)%。PbSe-3-15 樣品的短路電流為 0.90 (12)毫安培，開路電壓為 0.42(4)伏特，填充因子為 45(2)%，轉換效率為 0.175 (12)%。和未電化學沉積的 TiO_2 相比，其短路電流為 0.71(8)毫安培，開路電壓為 0.37(6)伏特，填充因子為 43(1)%，轉換效率為 0.116(2)%。測量結果顯示，PbSe 對光電效率轉換是有提升的效果，雖然並沒有大幅度的提升。推測是因為電化學沉積時間太短，太少 PbSe 粒子覆蓋於 TiO_2 上，造成只有些微的提升。但在 60 秒的情形下，光電轉換的測量結果發現其短路電流、開路電壓都變得十分小，填充因子也很差，然而重新實驗多次，所得結果都是相同。而檢查一下測量後的薄膜情況，發現上面的 PbSe 已經消失，ITO 玻璃上只剩下 TiO_2 。光電流量測結束後，再測量一次 XRD，發現只剩下 TiO_2 和 ITO 玻璃的訊號，如圖 3-36。將只有 PbSe 的薄膜浸泡於碘液中，發現咖啡色 PbSe 粒子的確會消失，但消失速率並不如光電流量測時般快速。而如果在薄膜上滴上碘液，至於光電流量測的燈光下，發現約 30 秒，PbSe 粒子都幾乎消失，只剩下 TiO_2 薄膜。藉由上述推測，PbSe 和碘液進行氧化還原反應，而 PbSe 的消失導致 TiO_2 不再緻密，碘液滲透接觸到 ITO 玻璃，造成電子有大量機會和碘液結合，而在電化學沉積 15 秒的條件下沒有這情形，因為 PbSe 粒子較少，減緩了氧化還原反應。將 PbSe-3-15 樣品重複測量後，電流和電壓大幅下降，和 60 秒的結果相似。

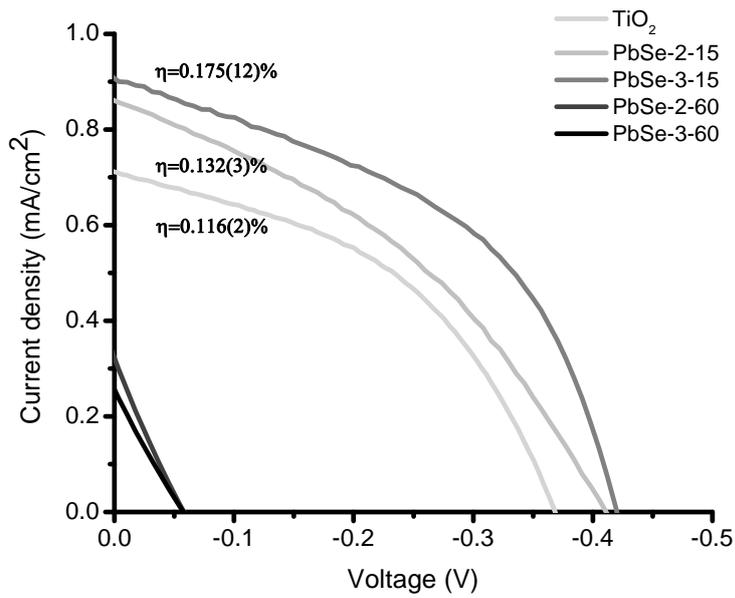


圖 3-35 TiO_2 、PbSe-2-15、PbSe-3-15、PbSe-2-60 和 PbSe-3-60 的 I-V 圖

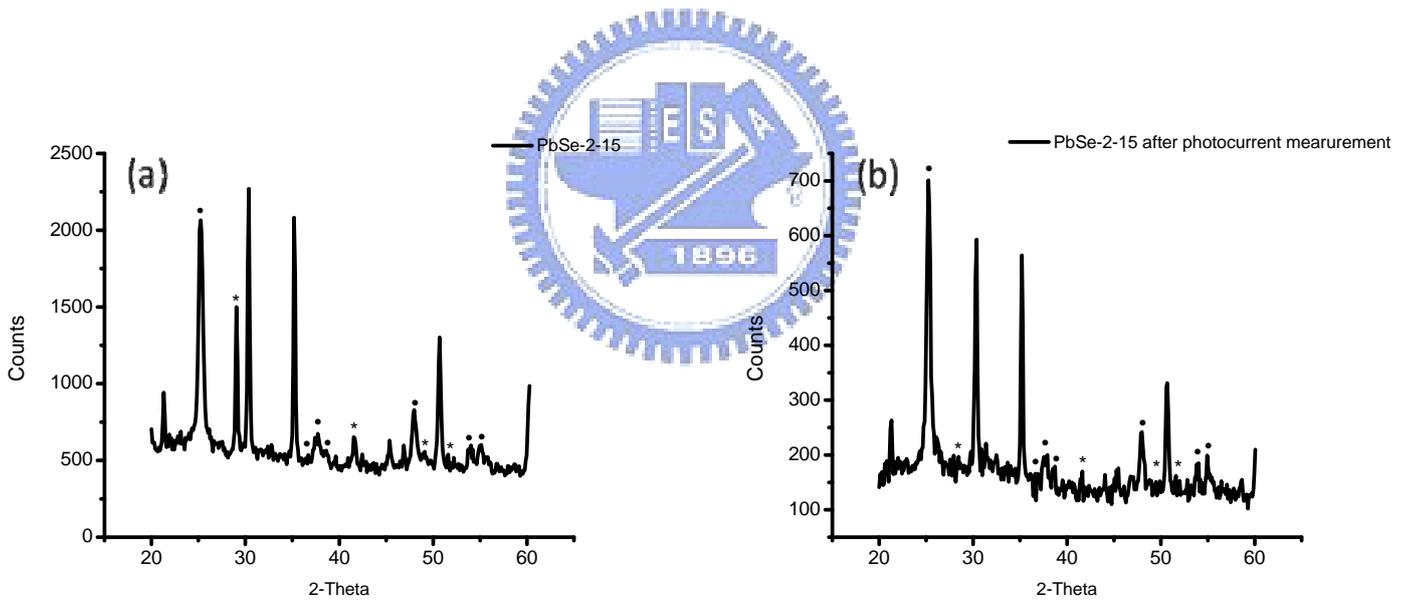


圖 3-36 (a) PbSe-2-15 XRD 圖。 $*$ 為 PbSe 譜峰， \bullet 為 TiO_2 譜峰，未標示的譜峰為 ITO 玻璃訊號。(b) PbSe-2-15 測試完光電流的 XRD 圖

同樣將電化學沉積好的 4 片樣品，PbTe-2.5-15、PbTe-3-15、PbTe-2.5-60 和 PbTe-3-60 做光電流的測試。結果如圖 3-37。在 15 秒的情形下，PbTe-2.5-15 樣品的短路電流為 0.74(4)毫安培，開路電壓為 0.42(1)伏特，填充因子為 43(1)%，轉換效率為 0.136(2)%。PbTe-3-15 樣品的短路電流為 0.78(6)毫安培，開路電壓為 0.38(2)伏特，填充因子為 50(4)%，轉換效率為 0.153(10)%。和未電化學沉積的 TiO₂ 相比也是有小幅度的增加，但並不如 PbSe-3-15 來的好。而 60 秒的情形就和 PbSe 一樣，是表現很差的 I-V 圖，ITO 上也只剩下 TiO₂，同樣重複 PbTe 和碘液的實驗，發現結果和 PbSe 相同，照光後將導致 PbTe 快速氧化還原。

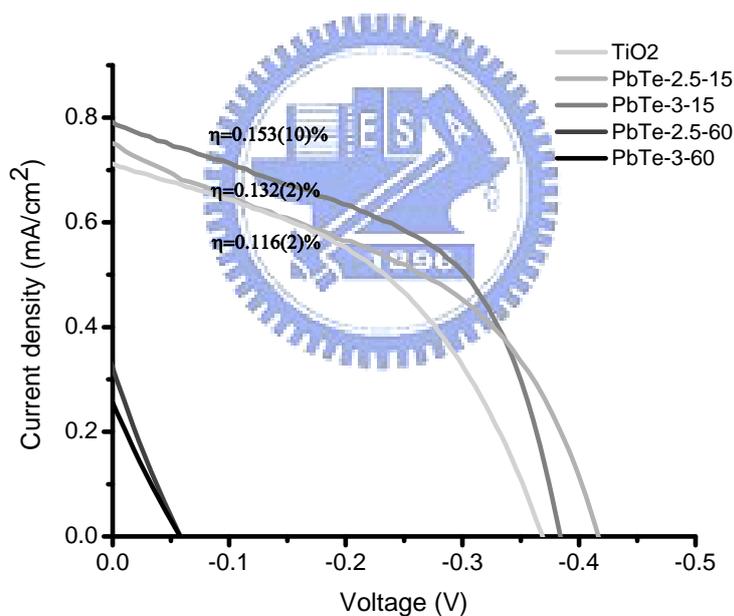


圖 3-37 TiO₂、PbTe-2.5-15、PbTe-3-15、PbTe-2.5-60 和 PbTe-3-60 的 I-V 圖

3-7-2 使用 Na₂S 溶液當作電解液

因為碘液和合成的 PbSe、PbTe 奈米粒子會溶於碘液中，想使用別種電解液取代碘液。在搜尋相關文獻後，發現硫化鈉溶液也是半導體量子點敏化太陽能電池常用的電解液。依照 Kamat 團隊以硒化鎘為敏化劑的太陽能電池文獻，使用 0.1M Na₂S 溶液當作電解液⁶⁴。而樣品方面先以 PbSe-2-15、PbSe-2-60、PbTe-2.5-15 和 PbTe-2.5-60 當作測試。結果如圖 3-38。可以發現使用 Na₂S 當作電解液的效果並不佳，就算只有 TiO₂ 效率也不是很好，比使用碘液來的差。電化學沉積上奈米粒子後的效率反而下降。由圖形來看，此電池並沒有辦法維持住電流和電壓，造成電流、電壓快速衰減。推測是因為使用 Na₂S 當電解液使得電池內部電阻提升，消耗大部分電壓。而可能的原因為 Na₂S 和 PbSe、PbTe 的能階無法搭配，位能相差過大提高了內電阻。不過以 Na₂S 當電解液在測量完光電流後薄膜上依然有咖啡色粒子存在，和未測試前外觀相同，顯示 Na₂S 不會和這兩種奈米粒子反應。可惜的是，Na₂S 溶液並不適合用在以 PbSe 和 PbTe 當做敏化劑的太陽能電池上。

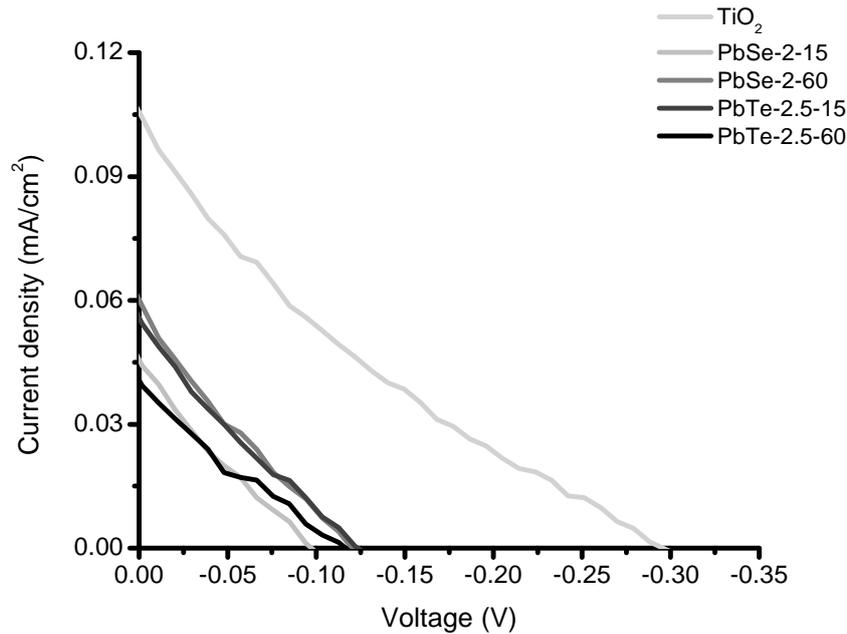


圖 3-38 PbSe-2-15、PbSe-2-60、PbTe-2.5-15 和 PbTe-2.5-60 使用 Na₂S 溶液當作電解液的 I-V 圖

3-7-3 使用離子液體當作電解液

在碘液和 Na₂S 溶液當電解液都無法有效提升換效率，進一步搜尋以 TiO₂ 為電極的陽能電池文獻⁶⁵，發現近年來有許多以離子液體當作電解液，且效率表現並不比碘液來的差。閱讀了相關文獻⁶⁶，參考其電解液配方，發現還是有加 I₂，如此一來便無法避免之前遇到的問題。因此決定直接使用離子液體當作電解液。我們選用 1-methyl-3-propylimidazolium iodide 當作電解液，是 Grätzel 團隊發表的文獻中表現很好的一種離子液體⁶⁷。實驗結果如圖 3-39。樣品選擇 PbSe-2-15 和 PbSe-2-60 作為測試。在圖中可以分為區域 1 和 2。在 1 的部份，電壓和電流較為快速下降，而在區域 2 時又能維持住電流和電壓。推測因為此離子液體中，有 2 種可能共振結構，如圖 3-40。這兩種共振態在接收電子和傳遞電子能力上不同。不過若要進一步分析何種共振結構對應到哪一區域，需要更進一步的電化學分析才能得知。

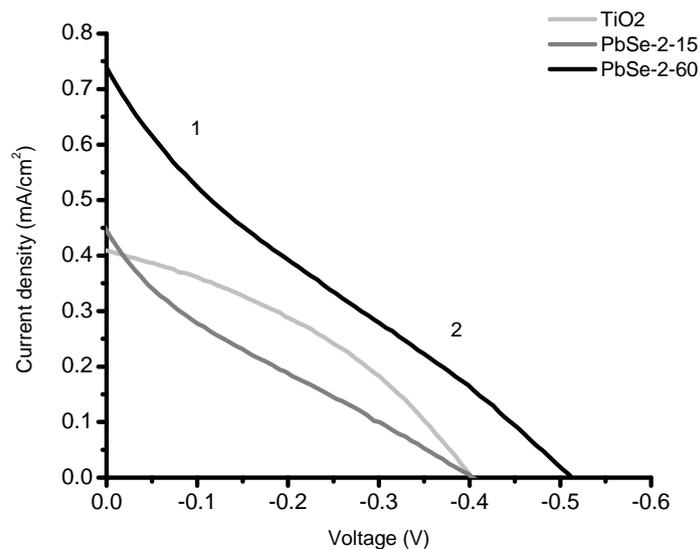


圖 3-39 PbSe-2-15 和 PbSe-2-60 使用離子液體
當作電解液的 I-V 圖

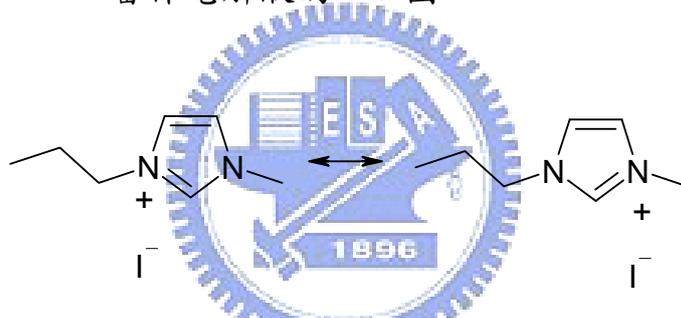


圖 3-40 1-methyl- 3-propylimidazolium iodide 的兩種共振態

使用了三種不同的電解液，發現各自有其優缺點。實驗中得到比 TiO₂ 佳的轉換效率整理於表 3-7。碘液為最常使用之電解液，在本實驗中，能夠得到最佳效率，但卻會和 PbSe 和 PbTe 粒子反應，電池無法做長時間應用。而 Na₂S 溶液雖然不會和 PbSe、PbTe 反應，但所得到的效率卻很差。離子液體當電解液時有不錯的電流表現，但其填充因子不佳，使得效率無法進一步提升。如何選擇適當的電解液，將是提升以 PbSe 和 PbTe 為敏化層的太陽能電池的未來挑戰。

表 3-7 光電流量測結果 (僅列出比 TiO₂ 薄膜佳的數據)

Sample No. (electrolyte)	Isc (mA)	Voc (V)	Fill factor	Efficiency (%)
TiO ₂ (I ⁻ /I ₃ ⁻)	0.71(8)	0.37(6)	0.43(1)	0.116(2)
PbSe-2-15 (I ⁻ /I ₃ ⁻)	0.85(14)	0.41(3)	0.36(2)	0.132(3)
PbSe-3-15 (I ⁻ /I ₃ ⁻)	0.90(12)	0.42(4)	0.45(2)	0.175(12)
PbTe-2.5-15 (I ⁻ /I ₃ ⁻)	0.74(4)	0.42(1)	0.43(1)	0.136(2)
PbTe-3-15 (I ⁻ /I ₃ ⁻)	0.78(6)	0.38(2)	0.50(4)	0.153(10)



第四章 結論

本論文成功以水熱法合成出 Co 摻雜 ZnO 的奈米柱。使用國家同步輻射中心 X 光粉末繞射，在圖譜上可以看到有明顯的優選晶向，強度逐漸減弱的(002)譜峰對應到了奈米柱生長方向，和從 HRTEM、TEM 和 SEM 觀察到奈米柱逐漸縮短相吻合。X 光吸收光譜證明了產物中沒有其他常見的 Co 氧化物(CoO 和 Co₃O₄)生成，且證明 Co 確實摻雜進 ZnO 中。藉由上述結果，從晶場穩定能和表面能的觀點，認為是 Co 離子在較不穩定的 Td 環境，提高了[001]方向的表面能，使得奈米柱在此方向生長速率降低，藉此說明 Co 摻雜對 ZnO 形貌改變的機制。

Co 摻雜 ZnO 奈米柱在 UV-Vis 吸收光譜上多了在 550-700nm 區域的吸收。外加磁場的增加會對螢光強度有減弱的影響。然而由實驗結果顯示，此材料光電流的表現不如預期來的好。室溫下量測 SQUID 證實 Co 摻雜 ZnO 為室溫鐵磁性材料，隨著 Co 摻雜量的增加，飽和磁化強度也隨之提升。

藉由簡單的方式控制 ZnO 奈米柱的形貌和 Co 摻雜量，雖然無法應用在太陽能電池上，但獨特的光學性質和室溫鐵磁性十分適合在新一代自旋電子元件材料上應用，顯示了 Co 摻雜 ZnO 是未來擁有廣大應用價值的材料。

利用電化學沉積方式合成出 PbSe 和 PbTe 奈米粒子，藉由改變電壓和電化學沉積時間，能夠控制粒子大小和覆蓋程度。對於 PbSe 而言，增加電壓和電化學沉積時間雖然能提升覆蓋程度，但也同時使粒子變大。而 PbTe 則是粒子會排列成樹葉狀，增長電化學沉積時間能有效提高覆蓋程度，且組成樹葉狀的粒子並沒有變大的現象。將其電化學沉積在 TiO₂ 薄膜上做光電流量測，發現 PbSe 和 PbTe 光電流表

現最好的條件是在使用 3 伏特，電化學沉積 15 秒的時候，轉換效率分別為 0.175%和 0.153%。由於 PbSe 和 PbTe 會溶於碘液，因此將碘液換成 Na₂S 溶液和離子液體。雖然 Na₂S 不會和 PbSe 和 PbTe 反應，但量測光電流時發現所得到的轉換效率很差，推測或許 Na₂S 並不適合用在以 PbSe 和 PbTe 做敏化層的太陽能電池上。而用離子液體會使得 I-V 圖的填充因子表現不佳，不過短路電流能達到不錯的數值，是一種有發展潛力的電解質。

和一般先合成好量子點再吸附相比，電化學沉積合成出的 PbSe 和 PbTe 奈米粒子能夠穩固的吸附在 TiO₂ 薄膜上，且合成方法和試藥使用上來說也相對簡單不少。如果能找到適當的電解液，搭配增加奈米粒子的覆蓋程度，相信對太陽能光電轉換效率將會有很大的提升。



參考文獻

- (1) 經濟部能源局網站資料<http://www.moeaec.gov.tw>.
- (2) Grätzel, M. *Nature* **2001**, *414*, 338-344.
- (3) 太陽能發展http://www.kws.edu.hk/energy/solar_future.htm.
- (4) Surek, T. In *12th International Summer School of Crystal Growth held in Conjunction with the 14th International Conference on Crystal Growth*; Elsevier Science Bv: Grenoble, France, **2004**, 292-304.
- (5) 楊素華, 蔡泰成, *科學發展* **2005**, *390*, 50.
- (6) 尤如瑾, *薄膜型太陽能電池發展技術概述* **2007**, 308.
- (7) 高分子有機太陽能技術發展概述
<http://www.materialsnet.com.tw/DocView.aspx?id=7271>.
- (8) 半導體科技介紹 <http://csot.acesuppliers.com>.
- (9) Zaban, A.; Micic, O. I.; Gregg, B. A.; Nozik, A. J. *Langmuir* **1998**, *14*, 3153-3156.
- (10) 量子點介紹http://nano.nchc.org.tw/dictionary/quantum_dots.html.
- (11) Kiyonaga, T.; Akita, T.; Tada, H. *Chem. Commu.* **2009**, 2011-2013.
- (12) Lee, W.; Lee, J.; Min, S. K.; Park, T.; Yi, W.; Han, S. H. *Mater. Sci. Eng. B* **2009**, *156*, 48-51.
- (13) Lee, H. J.; Yum, J. H.; Leventis, H. C.; Zakeeruddin, S. M.; Haque, S. A.; Chen, P.; Seok, S. I.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11600-11608.
- (14) Nozik, A. J. *Physica E* **2002**, *14*, 115-120.
- (15) Liu, W. K.; Salley, G. M.; Gamelin, D. R. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14486-14495.
- (16) Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2834-2860.
- (17) 李東, 王耘波, 于軍, 王寶義, 魏龍, *功能材料* **2004**, 第 35 卷, 1110-1115
- (18) Zeng, C. G.; Yao, Y. G.; Niu, Q.; Weitering, H. H. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 4.
- (19) Dietl, T.; Ohno, H.; Matsukura, F.; Cibert, J.; Ferrand, D. *Science* **2000**, *287*, 1019-1022.
- (20) Zajaac, M.; Gosk, J.; Kaminska, M.; Twardowski, A.; Szyszko, T.; Podsiadlo, S. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 2432-2434.
- (21) Reed, M. L.; Ritums, M. K.; Stadelmaier, H. H.; Reed, M. J.; Parker, C. A.; Bedair, S. M.; El-Masry, N. A. *Mater. Lett.* **2001**, *51*, 500-503.
- (22) Matsumoto, Y.; Murakami, M.; Shono, T.; Hasegawa, T.; Fukumura, T.; Kawasaki, M.; Ahmet, P.; Chikyow, T.; Koshihara, S.; Koinuma, H. *Science* **2001**, *291*, 854-856.

- (23) Hong, N. Y. H.; Sakai, J.; Hassini, A. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 2602-2604.
- (24) Sato, K.; Katayama-Yoshida, H. *Japanese J. Appl. Phys.* **2001**, *40*, L334-L336.
- (25) Ueda, K.; Tabata, H.; Kawai, T. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 988-990.
- (26) Sato, K.; Katayama-Yoshida, H. *Japanese J. Appl. Phys.* **2000**, *39*, L555-L558.
- (27) Coey, J. M. D.; Venkatesan, M.; Fitzgerald, C. B. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 173-179.
- (28) Zhang, X. A planar violet electroabsorption modulator and modeling of electric effects on zinc oxide excitons. **2008**, North Carolina State University.
- (29) Chang, Y. C.; Chen, L. J. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1268-1272.
- (30) Li, Q. C.; Kumar, V.; Li, Y.; Zhang, H. T.; Marks, T. J.; Chang, R. P. H. *Chem.Mater.* **2005**, *17*, 1001-1006.
- (31) Munoz-Espi, R.; Jeschke, G.; Lieberwirth, I.; Gomez, C. M.; Wegner, G. J. *Phys.Chem. B* **2007**, *111*, 697-707.
- (32) Sun, T. J.; Qiu, J. S.; Liang, C. H. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 715-721.
- (33) Pan, Z. W.; Dai, Z. R.; Wang, Z. L. *Science* **2001**, *291*, 1947-1949.
- (34) Gao, P. X.; Ding, Y.; Mai, W. J.; Hughes, W. L.; Lao, C. S.; Wang, Z. L. *Science* **2005**, *309*, 1700-1704.
- (35) Chou, T. P.; Zhang, Q. F.; Fryxell, G. E.; Cao, G. Z. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2588-2592.
- (36) Zhang, Y.; Xu, J. Q.; Xiang, Q.; Li, H.; Pan, Q. Y.; Xu, P. C. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 3430-3435.
- (37) Wang, Z. L.; Kong, X. Y.; Zuo, J. M. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 4.
- (38) Jiang, C. L.; Zhang, W. Q.; Zou, G. F.; Yu, W. C.; Qian, Y. T. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 1361-1363.
- (39) West, A. R. *Basic Solid State Chemistry (2nd)*, John Wiley & Sons, **2000**, p108.
- (40) Park, J. H.; Kim, M. G.; Jang, H. M.; Ryu, S.; Kim, Y. M. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 1338-1340.
- (41) Wu, J. J.; Liu, S. C.; Yang, M. H. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 1027-1029.
- (42) Tietze, T.; Gacic, M.; Schutz, G.; Jakob, G.; Bruck, S.; Goering, E. *New J. Phys.* **2008**, *10*, 18.
- (43) Kaspar, T. C.; Droubay, T.; Heald, S. M.; Engelhard, M. H.; Nachimuthu, P.; Chambers, S. A. *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 4.
- (44) Liu, T.; Xu, H. R.; Chin, W. S.; Yong, Z. H.; Wee, A. T. S. *J. Phys.Chem. C* **2008**, *112*, 3489-3495.
- (45) Ivanova, Y. A.; Ivanou, D. K.; Streltsov, E. A. *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 5051-5057.

- (46) Li, G. R.; Yao, C. Z.; Lu, X. H.; Zheng, F. L.; Feng, Z. P.; Yu, X. L.; Su, C. Y.; Tong, Y. X. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3306-3314.
- (47) 林忠儀, 摻鈷氧化鋅奈米線之光學特性研究, 國立交通大學分子科學研究所碩士論文, 24-29
- (48) 光譜量測 <http://www.phylab.sdu.edu.cn/html/jiaoxue/jd/20080623/45.html>.
- (49) 元素週期表 <http://www.webelements.com/>.
- (50) Lu, C. H.; Qi, L. M.; Yang, J. H.; Tang, L.; Zhang, D. Y.; Ma, J. M. *Chem. Commun.* **2006**, 3551-3553.
- (51) Wu, Z. Y.; Chen, I. J.; Lin, Y. F.; Chiu, S. P.; Chen, F. R.; Kai, J. J.; Lin, J. J.; Jian, W. B. *New J. Phys.* **2008**, *10*, 9.
- (52) Lommens, P.; Loncke, F.; Smet, P. F.; Callens, F.; Poelman, D.; Vrielinck, H.; Hens, Z. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5576-5583.
- (53) Xiao, Z. Y.; Matsui, H.; Hasuike, N.; Harima, H.; Tabata, H. *J. Appl. Phys.* **2008**, *103*, 5.
- (54) Zhang, Y. B.; Li, S.; Tan, T. T.; Park, H. S. *Solid State Commun.* **2006**, *137*, 142-145.
- (55) Bhattacharyya, S.; Gedanken, A. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 4517-4523.
- (56) Valdes, M.; Frontini, M. A.; Vazquez, M.; Goossens, A. In *13th International Conference on Solid Films and Surfaces (ICSFS 13)*; Elsevier Science Bv: San Carlos de Bariloche, Argentina, **2006**, p 303-307.
- (57) Yoo, B. Y.; Huang, C. K.; Lim, J. R.; Herman, J.; Ryan, M. A.; Fleurial, J. P.; Myung, N. V. *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 4371-4377.
- (58) Kwon, H. J.; Thanikaikarasan, S.; Mahalingam, T.; Park, K. H.; Sanjeeviraja, C.; Kim, Y. D. *J. Mater. Sci.-Mater. El.* **2008**, *19*, 1086-1091.
- (59) Kowalik, R.; Zabinski, P.; Fitzner, K. In *11th International Conference on Electrified Interfaces*; Pergamon-Elsevier Science Ltd: Sahoro, Japan, **2007**, p 6184-6190.
- (60) Xu, X. J.; Fei, G. T.; Yu, W. H.; Wang, X. W.; Chen, L.; Zhang, L. D. *Nanotech.* **2006**, *17*, 426-429.
- (61) Saloniemi, H.; Kemell, M.; Ritala, M.; Leskela, M. *Thin Solid Films* **2001**, *386*, 32-40.
- (62) Ida, Y.; Watase, S.; Shinagawa, T.; Watanabe, M.; Chigane, M.; Inaba, M.; Tasaka, A.; Izaki, M. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1254-1256.
- (63) Jeong, S. S.; Mittiga, A.; Salza, E.; Masci, A.; Passerini, S. *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 2226-2231.
- (64) Kongkanand, A.; Tvrđy, K.; Takechi, K.; Kuno, M.; Kamat, P. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4007-4015.
- (65) Cao, Y. M.; Zhang, J.; Bai, Y.; Li, R. Z.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Wang,

P. J. Phys. Chem. C **2008**, *112*, 13775-13781.

(66) Shi, D.; Cao, Y. M.; Pootrakulchote, N.; Yi, Z. H.; Xu, M. F.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Wang, P. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17478-17485.

(67) Fabregat-Santiago, F.; Bisquert, J.; Palomares, E.; Otero, L.; Kuang, D. B.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6550-6560.

