

國立交通大學

材料科學與工程研究所

碩士論文



氧化鋅奈米棒陣列/高分子太陽能電池研究

Hybrid ZnO nanorods array /polymer nanojunction
photovoltaic solar cells

研究生: 陳紘揚 Hong-Yang Chen

指導教授: 韋光華 博士 Dr. Kung-Hwa Wei

中華民國九十五年七月

氧化鋅奈米棒陣列/高分子太陽能電池

Hybrid ZnO nanorods array /polymer nanojunction photovoltaic solar
cells

研究生:陳紘揚

Hong-Yang Chen

指導教授:韋光華 博士

Dr. kung- Hwa Wei

國立交通大學

材料科學與工程研究所



Submitted to Department of Material Science and Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Materials Science & Engineering

June 2006

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 九十六年七月

摘要

本論文利用垂直成長於基板的氧化鋅奈米棒陣列來製備太陽能電池元件。太陽能電池運作時，產生的光電子能夠在規則垂直氧化鋅棒中做一維方向的傳輸，降低內電阻並減少再結合的機會。

我們使用溶膠-凝膠法在 ITO 基材上製備氧化鋅緩衝層，並使用低溫的水溶液合成法在緩衝層上合成出規則的氧化鋅奈米棒。利用不同的緩衝層膜厚、熱處理溫度、成長時間來得到不同的結構。

將溶液狀態的光電高分子塗佈於氧化鋅棒上，製作成有機太陽能電池元件。使用掃描式電子顯微鏡、吸收光譜來分析元件的表面形態和內部結構。在地表太陽光模擬光源照射下以電性分析儀來分析太陽能電池的效率，並調整氧化鋅棒的長度、整體元件厚度等參數來獲得最佳的效果。在氧化鋅棒/規則性-聚(3-烷基噻吩)元件可以產生 0.909 % 的能量轉換效率。並在 460nm 的波長有 22 % 的外部量子效率。整體效率高過於氧化鋅膜/規則性-聚(3-烷基噻吩)雙層元件 3 倍以上。在聚 3-烷基噻吩中加入均勻分散的 PCBM 可以有效的增加電子電洞分離的機率，並將效率提升至 1.01%。

Abstract

This research focus on the preparation of hybrid polymer/zinc oxide (ZnO) solar cells, in which the ZnO rods grown perpendicularly on ITO substrates, as a means to provide a direct and ordered path for photogenerated electrons to the collecting electrode.

We use sol-gel method to fabricate ZnO backing layer and low-temperature solution-based growth techniques to grow ZnO nanostructures. Different backing layer thickness, heat-treatment condition, growth time were investigated for solar cell application .After deposit polymer, using scanning electron microscopy, absorption spectroscopy and photovoltaic device measurements to study the morphology and device performance of the prepared structures. The dependence of the photovoltaic performance on the ZnO nanorods length and the organic layer thickness was investigated. Under AM1.5(100mWcm⁻²) global solar condition, the best ZnO nanorods/poly(3-hexylthiophene) photovoltaic device yields power conversion efficiency 0.909% and a peak external quantum efficiency 22% at 460nm. The power conversion efficiency of it is tree times as large as that of ZnO film/ regioregular poly(3-hexylthiophene) bilayer system. The ZnO / polythiophene device is limited in photocurrent due to the large spacing between the ZnO fibers. This is overcome by blending PCBM into the polythiophene film and can enhance power conversion efficiency to 1.01%.

謝誌

兩年的時間轉眼就過去了，在交大這兩年不論在學業、生活上都學到了很多。能完成本論文的研究首先必須感謝指導教授韋光華博士的指導，並感謝黃華宗教授、林宏洲教授、國家奈米元件實驗室謝嘉民博士於百忙之中抽空指點和口試。

在研究生活的這兩年在研究室中渡過了大部分的時間。在此要特別感謝實驗室學長姐的幫忙。首先是振嘉學長在元件製作上的幫助，沒有你就沒有這篇論文的產生。清茂學長示範了做研究還有過生活，效率的重要性。善良的耀德學長在困境中依然努力不懈的精神讓我收穫良多，認真的茂源學長和旭生學長在學術研究上的專精讓人佩服不已，對於文獻研究透徹和完整的程度真是非常厲害。冠宇學長在表達和表演方面的長才讓嚴肅的研究室提供了很多的歡樂。碩麟學長做實驗時專注的眼神讓人感受到做實驗的快樂。帥氣的茂川學長在做實驗時的神情真是非常的迷人。芝吟學姐開朗的個性亦在實驗室提供相當多的歡笑。在電子顯微鏡和繞射光譜也提供了很多協助。謝謝美女助理姐妹克瑤克瑜在生活上提供了很多的幫忙。

特別感謝一起奮鬥的夥伴曉文和我分享做實驗的辛苦和快樂。傑元的認真和努力也讓我印象深刻。還要感謝學弟明鑫在數位娛樂和元件量測上的幫助。永盛學弟製造話題也替辛苦的研究生活增加了許多調

味，辛苦你了。燦丞忙碌的生活讓我體會到研究和玩樂並重的重要性。麗華學妹，你真是個有趣的人。實驗室的新夥伴璽夷和秉萱希望你們在未來的日子實驗順利。另外，已經畢業的中斌、孝蔚、錦成、嘉宏學長讓我體會到博士班研究的辛苦，研究學問的扎實讓人欽佩。感謝帥氣慶榮學長在電子顯微鏡方面的幫忙。詠煌學長、智傑學長在製程上提供的幫助。還有一起放鬆的夥伴們。

最後要謝謝我的家人父母的支持，讓我可以沒有後顧之憂的完成我的學業。祝大家都能身體近健康，向自己的目標邁進。



目錄

中文摘要-----	I
英文摘要-----	II
總目錄-----	V
圖目錄-----	VIII
表目錄-----	XI

第一章 前言

1-1 奈米材料-----	1
1-1-1 表面效應-----	2
1-1-2 量子侷限效應-----	2
1-2 氧化鋅奈米材料-----	3
1-3 有機共軛高分子材料-----	4
1-4 太陽能電池-----	5
1-5 研究動機與目的-----	7

第二章 原理與文獻回顧

2-1 太陽能電池原理-----	11
2-2 有機高分子太陽能電池文獻回顧-----	15
2-3 一維奈米氧化鋅文獻回顧-----	18

2-3-1 單軸成長機制-----	19
2-3-2 水溶液法合成氧化鋅之演進與理論架構-----	20
2-3-3 以水溶液法在基材上合成一維氧化鋅奈米陣列-----	21
第三章 儀器與藥品	
3-1 藥品耗材-----	32
3-2 實驗設備-----	35
第四章 實驗	
實驗流程-----	41
4-1 基板準備-----	42
4-2 材料合成-----	43
4-2-1 氧化鋅緩衝膜的合成-----	43
4-2-2 垂直於基板的氧化鋅奈米棒陣列合成-----	43
4-3 元件製作-----	45
4-4 分析量測-----	45
第五章 結果與討論	
5-1 氧化鋅緩衝層薄膜分析	
5-1-1 氧化鋅薄膜表面型態分析-----	47

5-1-2 氧化鋅薄膜電性分析-----	48
5-2 水溶液法製備一維氧化鋅之成長結果與特性分析	
5-2-1 以不同方法合成垂直於基板的氧化鋅奈米棒-----	49
5-2-2 時間參數對一維氧化鋅奈米陣列的影響-----	53
5-2-3 氧化鋅棒 EDS 分析-----	55
5-3 不同方法合成氧化鋅奈米棒對太陽能電池效率的影響探討 -----	56
5-4 氧化鋅緩衝層厚度對氧化鋅奈米棒表面形態的影響-----	57
5-5 氧化鋅緩衝層燒結溫度對一維氧化鋅奈米棒表面形態的影 響-----	58
5-6 氧化鋅/高分子太陽能電池元件原理與測-----	60
5-7 不同高分子材料對太陽能電池效率影響-----	62
5-8 氧化鋅/P3HT 紫外光-可見光吸收光譜分析-----	63
5-9 氧化鋅棒長度對太陽能電池效率的影響-----	64
5-10 外部量子效率量測-----	66
5-11 高分子厚度對太陽能電池效率的影響-----	67
5-12 P3HT 中加入 PCBM 對太陽能電池效率的影響-----	69
第六章 結論-----	84
參考文獻-----	86

圖目錄

圖 1-1 (a)半導體之能量與能階密度關係圖, (b)能量與能階密度依晶體結構而呈現不同之函數關係-----	8
圖 1-2 氧化鋅晶體結構-----	9
圖 1-3 (a)直接型能隙、(b)間接型能隙電子能隙圖-----	9
圖 2-1 高分子太陽能電池元件結構分類圖-----	24
圖 2-2 以單層 PPV 高分子製作高分子太陽能電池元件示意圖-----	24
圖 2-3 利用 PV 和 CuPc 製作雙層太陽能電池元件示意圖-----	25
圖 2-4 利用 MEH-OPV5 和 C60 製作摻混太陽能電池元件示意圖--	25
圖 2-5 利用 ZnO 製備之有機無機摻混太陽能電池示意圖-----	26
圖 2-6 (a) 用規則二氧化鈦孔洞和 P3HT 製備太陽能電池元件示意圖 (b) 規則二氧化鈦孔洞表面圖-----	27
圖 2-7 利用孔洞矽模版製備 CdS 網狀結構-----	27
圖 2-8 利用 CdSe 網狀結構和 P3HT 高分子製備太陽能電池 J-V 圖-	28
圖 2-9 氧化鋅晶體成長機制圖-----	28
圖 2-10 一維氧化鋅奈米結構熔合成長之機制圖-----	29
圖 2-11 一維氧化鋅奈米結構熔合成長之 SEM 表面形態圖-----	29
圖 2-12 為選擇性成長過程 a 為基材表面、b 為利用基材成長之一維	

氧化鋅奈米陣列、c 為選擇性成長之平面、d 為斜面以及 e、
f 的放大 SEM 圖；其中圖 g 為利用光阻達到選擇性成長目的
的機制流程圖-----30

圖 2-13 為利用多次成長得到更具長寬比一維氧化鋅奈米結構的示意
圖，其中 a~d 分別為直接成長、一次加料、二次加料以及三
次加料之 SEM 圖，而 e 為數值統計之長短軸比較圖。----31

圖 3-1 四點探針量測-----39

圖 3-2 SEM 與 EDS 主要構造示意圖-----39

圖 3-3 電子束撞擊試片表面所產生的訊號種類-----40

圖 5-1 以方法一製備氧化鋅緩衝膜 SEM 表面圖-----70

圖 5-2 以方法二製備氧化鋅緩衝膜 SEM 表面圖-----70

圖 5-3 不同的 $\text{NH}_4^+/\text{Zn}^{2+}$ 比例對應不同PH值生成氧化鋅形態對照表
-----71

圖 5-4 不同的 NH_4^+ 來源與不同PH值，生成氧化鋅對照表-----71

圖 5-5 氧化鋅對 PH 值相穩定圖-----72

圖 5-6 以方法一不同時間成長之一維奈米氧化鋅陣列 SEM 截面圖-73

圖 5-7 以方法二不同時間成長之一維奈米氧化鋅陣列 SEM 截面圖-74

圖 5-8 方法二製備氧化鋅陣列時間對長度數值統計圖-----74

圖 5-9 氧化鋅奈米棒陣列表面 EDS 分析圖-----	75
圖 5-10 氧化鋅奈米棒陣列截面 EDS 分析圖-----	75
圖 5-11 以不同方法合成氧化鋅奈米棒陣列對太陽能電池效果-----	76
圖 5-12 以不同厚度的氧化鋅緩衝層製備氧化鋅納米棒陣列 SEM 圖 -----	76
圖 5-13 以不同溫度的氧化鋅緩衝層製備氧化鋅納米棒陣列 SEM 圖 -----	77
圖 5-14 超高溫處理氧化鋅膜對氧化鋅棒的影響-----	77
圖 5-15 高分子和氧化鋅能階相對關係圖-----	78
圖 5-16 太陽能電池量測 J-V 圖-----	78
圖 5-17 不同高分子製作太陽能電池 J-V 圖-----	79
圖 5-18 不同形態氧化鋅與 P3HT 紫外-可見光吸收光譜圖-----	79
圖 5-19 不同成長時間氧化鋅棒製作太陽能電池元件 SEM 截面圖--	80
圖 5-20 氧化鋅棒超過高分子可以覆蓋的高度 SEM 截面圖-----	81
圖 5-21 不同成長時間氧化鋅棒製作太陽能電池元件電性分析圖---	81
圖 5-22 以不同的氧化鋅棒長度製做太陽能電池的外部量子效率---	82
圖 5-23 不同 P3HT 厚度對太陽能電池效率的影響 J-V 圖-----	82
圖 5-24 P3HT 厚度對應吸收光譜圖-----	83
圖 5-25 ZnO/P3HT &PCBM 系統電性分析 J-V 圖-----	83

表目錄

表 1-1 奈米晶粒表面原子佔總原子數之比例與粒徑大小之間的關係	10
表 1-2 氧化鋅物理特性	10
表 2-1 氧化鋅晶種層合成法	31
表 5-1 以方法二合成氧化鋅棒溶液整體反應機制	52
表 5-2 各種鋅氧化衍生物的吉布士自由能	52
表 5-3 EDS 分析元素組成統計表	55
表 5-4 氧化鋅棒長度對太陽能電池效率因子的影響	65
表 5-5 高分子厚度對太陽能電池效率因子的影響	68

第一章前言

1-1 奈米材料

奈米科學是近十年來最熱門的科學之一，雖然早在數百年前就有人使用奈米材料，甚至自然界也有非常多的奈米結構，但由於受限於觀察技術。在近年才有突飛猛進的發展。這都歸功於量子力學理論的產生、高速的電腦和越來越先進的電子儀器。

奈米材料最早的紀錄在 1856 年，Michael faraday 發現相同的金屬粒子會隨著不同的表面電荷而有外觀上顏色不同的產生。他觀察的正是近年來受到眾多注目的奈米金顆粒。而如果有一天人類可以自由的操縱原子，讓每一個一位元的資訊在一百個原子上表示。那麼只要一個針尖的大小就能夠儲存下一部大英百科全書，而這個想法在 1990 年美國加州的 IBM 實驗室使用 35 個原子排出 IBM 三個字之後有了實現的可能。

奈米材料在結構上可以分為以下三種形式：顆粒(零維材料，0D)、柱狀或線狀(一維奈米結構，1D)，層狀或片狀(為二維奈米結構，2D)，以一維奈米材料為例，即表示於三維空間當中有一個維度的長度超過量子侷限範圍。

當材料尺寸縮小到奈米尺度時，古典理論已不敷使用。量子效應成為不可忽視的因素，再加上表面積以及電子結構的改變。在磁、光、

電，催化的特性上皆會與巨觀的材料有所不同^{1,2}，形成的原因包括有：表面效應 (surface effect)、量子侷限效應 (quantum confinement effect)、尺寸效應 (size tunable effect)，量子干涉效應，量子穿隧效應等。

1-1-1 表面效應³

當材料到達奈米級尺寸時，暴露於表層的原子數相對於粒子總原子數的比例大為增加。而相較於內部的原子，表面原子配位數較小屬於一個不飽和的狀態，所以能量較大。表 1-1 表示隨著尺寸遞減時，表面原子數比率隨之增大的情形。

1-1-2 量子侷限效應⁴

當尺寸接近激子波耳半徑 (exciton Bohr radius) 時，電子能帶會逐漸量化成不連續的電子能階，能隙的大小，隨材料尺寸的下降而遞增，往高能量的方向移動，產生藍位移(blue shift)現象。若以分子軌域及能帶的角度而言。塊材內部原子數較多，電子數趨近於無窮大，能階間距小能階密度(density of states, DOS)大，故可視為連續性能帶。當材料尺寸下降到某一程度一下時，因為原子數減少能階密度降低，能隙間距增加呈現非連續式能階狀態⁵。圖 1-1 說明材料能量與能階密度之間的關係。

1-2 氧化鋅奈米材料^{6,7}

氧化鋅屬其晶格常數分別為 $a = 3.2539 \text{ \AA}$ ， $c = 5.2098 \text{ \AA}$ 是六方晶系對稱的纖維鋅礦結構(Wurtzite structure)，長短軸比為1.602，接近完美的1.633，為非對稱式的晶體結構，結構中並同時具有非計量式的晶體缺陷，其晶體的結構如圖1-2所示。

氧化鋅詳細的物理性質如表1-2所示。熔點約為 1975°C 。有很好的熱穩定性，具高激子結合能(exciton binding energy)60meV，為直接(direct bandgap)半導體，能隙為3.37eV，如圖1-3。在光電元件研究上有非常大的潛力，純的氧化鋅材料是寬能帶n型半導體；在功能性上，有高透光性、高折射率、以及高壓電、聲光、電光與非線性光學係數上的特質，並且同時在介電、壓電、焦電、聲光及電光上具有極優異的性能，為一功能性極強的多功能材料，一維氧化鋅在短波長雷射⁸⁻¹³、場發射元件¹⁴⁻¹⁸、蕭特基二極體^{19,20}、電激發光元件^{21,22}、感測器^{23,24}上皆有廣泛的應用。

1-3 共軛高分子材料

高分子材料顧名思義即是有巨大的分子量，結構龐大的材料。而共軛高分子為在主鏈上含有單鍵雙鍵交互的共軛結構，使得電子或電洞可以沿著主鏈快速的移動。使此類材料除了高分子材本身輕薄、高可塑性、高抗拉性的優點外，更多了導電的特性。其不論在工業上或民生活上都有非常多應用。

共軛高分子最簡單的例子是聚乙炔。它長鏈的碳分子以 sp^2 鍵鏈結而成(C-C=C-C=C-)。由於 sp^2 鍵結的同時，每一個碳原子會留有一個未配對的電子，且在垂直於 sp^2 面上形成未配對鍵。所以相鄰原子的未配對鍵的電子雲互相接觸，會使得未配對電子很容易沿著長鏈做移動。共軛高分子的導電度會受到官能基、分子量、立體障礙等因素影響。

而擁有特定結構的共軛高分子會產生光電半導體性質，電洞在共軛高分子中的移動速度(hole mobility)約為 10^{-1} 到 $10^{-7} \text{ cm}^2/(\text{V s})^{25\sim 28}$ ，電子移動速度(electron mobility)約為 10^{-4} 到 $10^{-9} \text{ cm}^2/(\text{V s})^{29}$ ，光電高分子在發光二極體、有機太陽能電池上都有廣泛的應用。

1-4 太陽能電池³⁰

由於地球石油耗竭，空氣污染，氣候暖化嚴重，發展取代傳統石油能源的科技已經是刻不容緩。其中零污染，又取之不盡用之不竭的太陽能已經是現代科學最重要的議題之一。

矽晶圓太陽能電池

自 1954 年貝爾實驗室發表了具備 6% 光電效率的電池後，矽晶圓太陽能電池一直都是太陽能產業最重要的主角。不論是價格，效率，模組化的成熟度。都是各式的太陽能電池中最佳的。

非晶系矽太陽能電池

非晶系矽(Amorphous silicon)光電池是現今主力發展的薄膜式太陽能電池。其結構為在 P 型半導體和 N 型半導體中夾著一層約 0.5 μ m 非晶系矽薄膜 I，由非晶系系薄膜吸光產生電子-電洞對後再利用 P 和 N 型半導體所建立的內建電場來分離產生電流。其吸光頻率範圍約 1.1 ~ 1.7eV，不同於晶圓矽的 1.1eV，非晶性物質結構均一度低，因此電子與電洞在材料內部傳導，如距離太長，兩者重新結合(recombine)機率高，為必免此現象發生，I 層不宜過厚，但如太薄，又易造成吸光不足。因此使用多層堆疊的結構，可以兼顧吸光度和轉換效率。



銅銦鎵二硒太陽能電池

此類太陽能電池由銅銦鎵硒（簡稱 CIGS）四種元素組成，擁有不錯的效率，實驗室製造的電池可以到達 19.5% 的轉換效率。1 μm 厚的 CIGS 薄膜太陽電池可以提供與 200-300 μm 厚的矽基太陽電池相似的轉換效率。不過材料成本卻便宜了許多。但由於製造過程需要一系列的真空鍍膜製程，所以製造的成本還是一直居高不下。近年來各家商業公司不斷開發非真空鍍膜製程。包括 Nanosolar 的印刷製程。ISET 公司的油墨製程，NREL 亦成功開發一種三步驟製程（3-stage process）但是銅銦鎵二硒太陽能電池還是隱藏著很多的問題，例如銦元素在自然界的含量有限。還有緩衝層中鎘元素的毒性。讓科學在追求環保的同時，又有另一些需要顧慮的議題。

有機太陽能電池

有機高分子太陽能電池的研究仍處起步階段，雖然光電轉換效率相較於傳統無機矽系太陽電池而言仍然偏低、穩定性亦較差，效率容易衰退。但它具有可撓性、質量輕、低溫製程、成本低廉、簡易大面積製造等優點。因此，近年來此領域在國際間已成為一重要的研發方向。第一個有機太陽能電池是在 1986 年就發展出來了，其光電轉換效率為 1%，而且維持了 15 年之久。近年來各式的製程技術和有機分子結構變化被研究，在 2005 年效率增加到了 5% 左右。

1-5 研究動機與目的

有機高分子太陽能電池擁有低材料成本，且減少高溫，高真空製。且相較矽材料元件更加的輕薄短小。本論文以有機高分子材料搭配氧化鋅奈米結構。製造混合式的太陽能電池。並且改變傳統的 PN 接面使其達到奈米級的接觸面，希望能對太陽能電池的效率有進一步的提升。



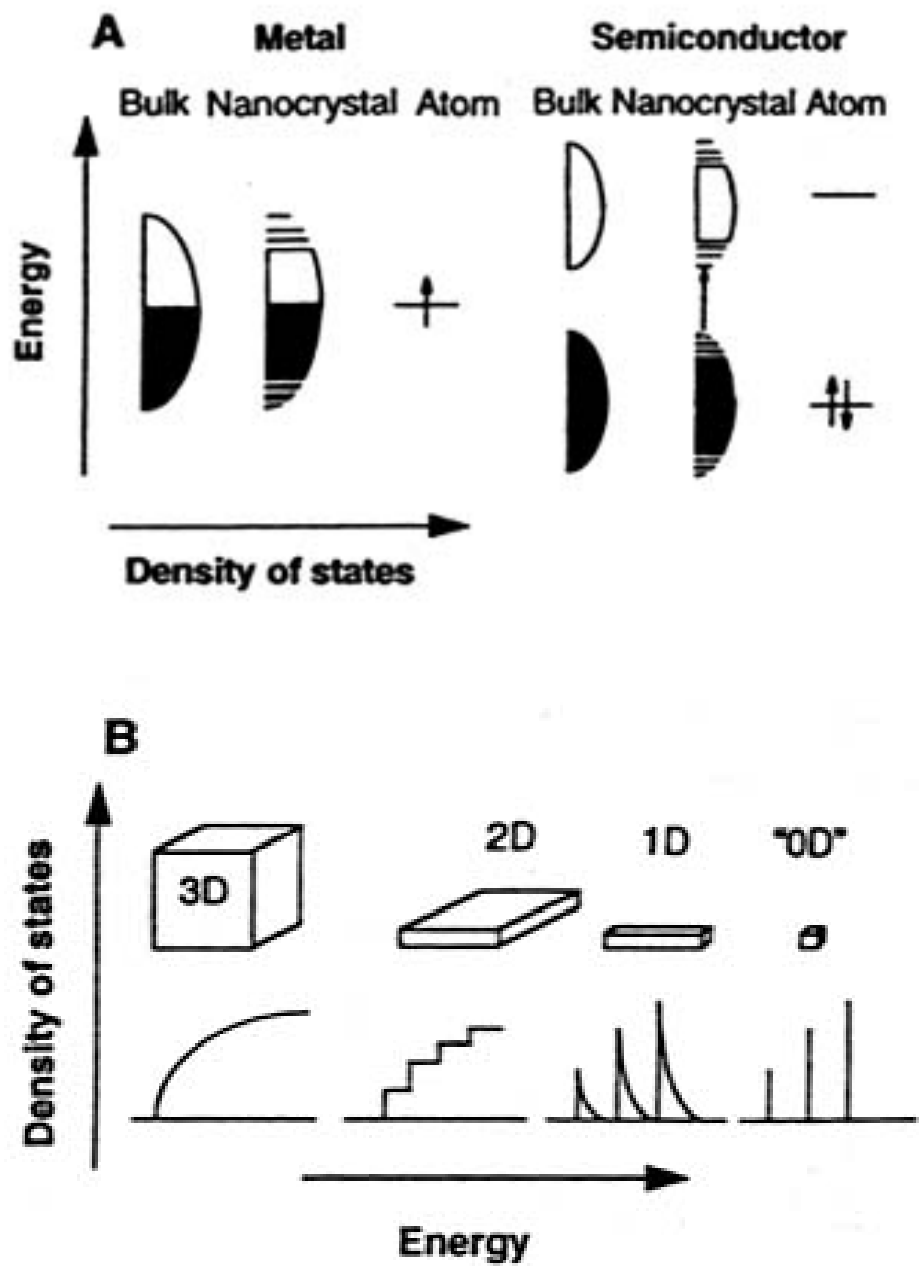


圖 1 - 1 (a)半導體之能量與能階密度關係圖，(b)能量與能階密度依晶體結構而呈現不同之函數關係。

[*Science*, 1995, 271, 933.]

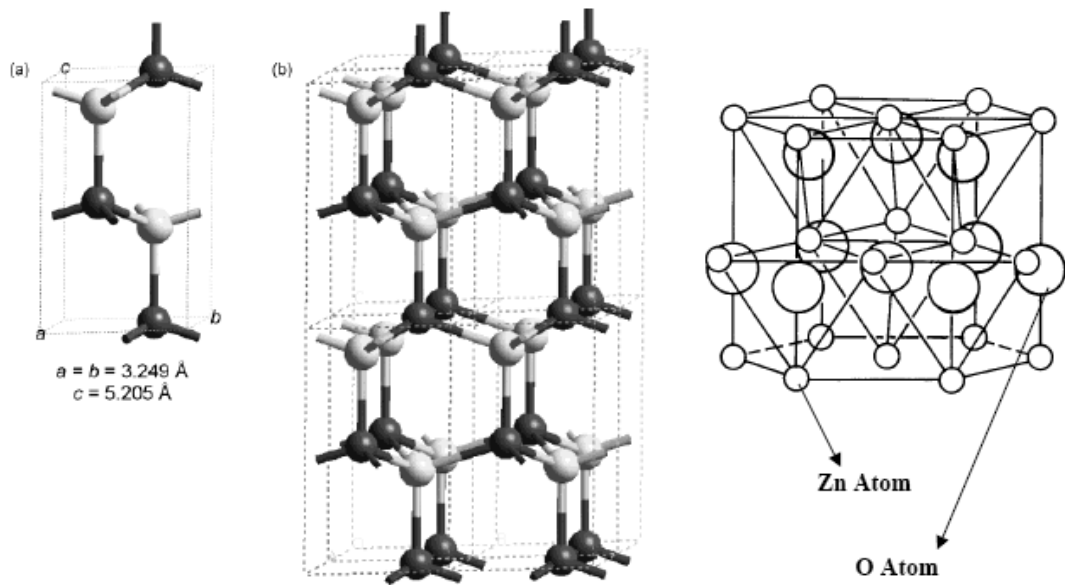


圖 1-2 氧化鋅晶體結構

[Chem. Mater., 2004, 16, 3279.]

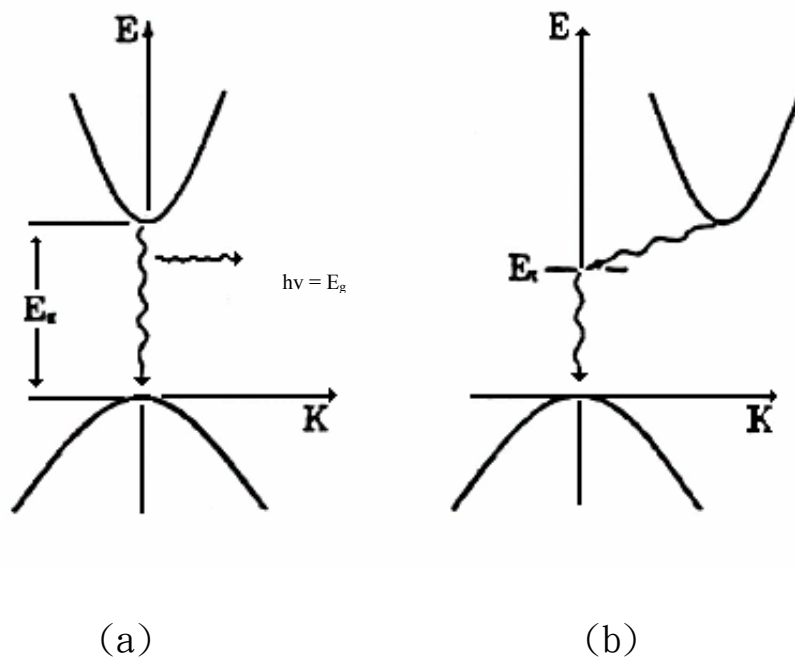


圖 1-3 (a)直接型能隙、(b)間接型能隙電子能隙圖

表 1 - 1 奈米晶粒表面原子佔總原子數之比例與粒徑大小之間的關係

粒子大小 nm	金 (Au)		鈀 (Pd)	
	原子數	表面原子比率 %	原子數	表面原子比率 %
1	30	99	70	97
2	250	64	600	48
5	4,000	25	10,000	19
10	30,000	13	70,000	10
20	250,000	6	600,000	5

[王崇人 科學發展 2002, 6, 354, p48.]

表 1 - 2 氧化鋅物理特性



Properties of wurtzite ZnO

Property	Value
Lattice parameters at 300 K	
a_0	0.32495 nm
c_0	0.52069 nm
a_0/c_0	1.602 (ideal hexagonal structure shows 1.633)
u	0.345
Density	5.606 g/cm ³
Stable phase at 300 K	Wurtzite
Melting point	1975 °C
Thermal conductivity	0.6, 1-1.2
Linear expansion coefficient(/°C)	a_0 : 6.5×10^{-6} c_0 : 3.0×10^{-6}
Static dielectric constant	8.656
Refractive index	2.008, 2.029
Energy gap	3.4 eV, direct
Intrinsic carrier concentration	$< 10^6$ cm ⁻³ (max n-type doping $> 10^{20}$ cm ⁻³ electrons; max p-type doping $< 10^{17}$ cm ⁻³ holes)
Exciton binding energy	60 meV
Electron effective mass	0.24
Electron Hall mobility at 300 K	200 cm ² /V s
for low n-type conductivity	
Hole effective mass	0.59
Hole Hall mobility at 300 K	5-50 cm ² /V s
for low p-type conductivity	

[Prog. Mater. Sci. 2005, 50, 293]

第二章 基礎原理與文獻回顧

2-1 太陽能電池原理^{31, 32}

當 p 型材料跟 n 型材料接觸時，在接面的部份會產生二極體效應。所謂二極體效應即當一個理想的二極體由陰極(p 型材料)加上正電壓。會產生一個順偏的狀態可以通過任何的電流。反之加電壓於陽極(n 型材料)則會產生反偏狀態，這時電流會趨近於零，稱之為被截止(cutoff)，而太陽能電池在沒有照光的情況下即為一個二極體。在沒有照光下的電壓與電流的關係為

$$I = I_s (e^{V/V_T} - 1)$$

其中 I 代表電流， V 代表電壓， I_s 是飽和電流(saturation current)， $V_T = K_B T / q_0$ ，其中 K_B 代表 Boltzmann 常數， q_0 是單位電量， T 是溫度。在室溫下， $V_T = 0.026V$ 。


在接面處受到相對電性電荷吸引而產生一層薄薄的載子空乏區(carrier-depletion region)，在開路的狀態下，在接面處由內建電場產生的漂移電流 I_s ，會和由熱產生的擴散電流 I_d 處於一個平衡的狀態。當材料吸收太陽光後，會產生更多的電子和電洞。在此時電子就會被內建電場掃到 n 型材料中，電洞會被掃入 p 型材料中。以能階的角度來說明，即是半導體材料中電子由低能階(HOMO)吸收了光的能量後，躍遷至高能階(LUMO)成為自由電子。這時電子會往低能階流動，

電洞會往高能階流動來尋求最低的能量和最高的穩定性。因此在界面處即會產生光電流。利用不同的堆疊方式和元件結構，我們可以將電流由材料中導出。

而相較於二極體順向電流為由p型材料流向n型材料，光電流為一個由n到p的反向的電流。將反向電流表示為 I_L ，關係式可修改為

$$I = I_s (e^{V/V_T} - 1) - I_L$$

當 $V=0$ 時太陽電池短路(short circuit)，其短路電流 I_{SC} (short-circuit current)為 $I_{SC}=-I_L$ 。也就是說當太陽電池短路，短路電流就是入射光產生的光電流。若太陽電池開路 (open circuit) 時，也就是 $I=0$ ，其開路電壓(open-circuit voltage)則為


$$V_{oc} = V_T \ln \left(\frac{I_L}{I_s} + 1 \right)$$

而太陽電池輸出的功率就是電流和電壓的乘積

$$P = IV = I_s V (e^{V/V_T} - 1) - I_L V$$

將P對V做微分，並使其等於零，我們可以求得最大的P值，還有在最大的P值 P_{Max} 時的電壓 $V_{P_{Max}}$ ，

$$V_{P_{max}} = V_T \ln \left(\frac{I_L/I_s + 1}{V_{P_{max}}/V_T + 1} \right)$$

和輸出電流，

$$I_{P_{\max}} = I_s \frac{V_{P_{\max}}}{V_T} e^{V_{P_{\max}}/V_T}$$

輸出最大功率為

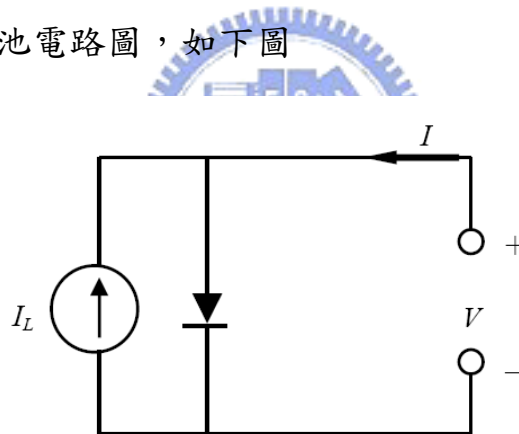
$$P_{\max} = I_{P_{\max}} V_{P_{\max}}$$

而所謂太陽能電池的最大能量轉換效率 η 為

$$\eta \equiv \frac{P_{\max}}{P_{\text{in}}}$$

P_{in} 代表著入射光的功率強度

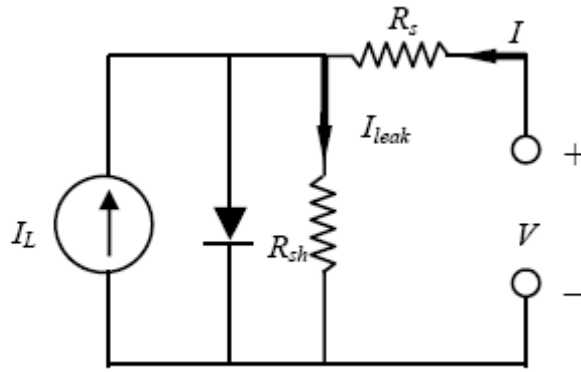
理想的太陽能電池電路圖，如下圖



但是在事實上，一般的太陽能光電元件並不會是一個理想的狀況

因為元件中會有串聯電阻(series resistance) 和分流電阻

(shunt resistance)。電路圖必須要加入這兩個因素而加以修正如下



串聯電阻產生的主要原因為材料本身提供的電阻，和各個接面會產生的接面電阻。而所謂分流電阻產生的原因，主要是來定義元件中產生的漏電流。包括產生-複合電流(generation-recombination)，表面複合電流(surface recombination)，作用區定義不完全而造成邊緣沒有完全絕緣(edge isolation)等。將漏電流 I_{leak} 用分流電阻 R_{sh} 來表示

$$R_{sh} \equiv V / I_{leak}$$

由等效電路圖來看，當分流電阻 R_{sh} 越大時，代表通過它的電流會越小，也代表有越少的漏電流。反之串聯電阻 R_s 則越小越好。將串聯電阻 R_s 和分流電阻 R_{sh} 的因子加入電壓對電流關係式中，太陽能電池的電壓-電流關係式必須修正為

$$I = I_s [e^{(V - IR_s)/V_T} - 1] + \frac{V - IR_s}{R_{sh}} - I_L$$

而為了同時定義這兩個因子，我們使用填充因子(fill factor)

$$FF \equiv \frac{P_{\max}}{I_{sc} V_{oc}}$$

當分流電阻無限大，而串聯電阻最小時，會有最大的FF值。

因此，我們可以用開路電壓 V_{oc} 、短路電流 I_{sc} 、填充因子FF來表達一個太陽能電池元件的效率 η 。

$$\eta = \frac{FF \cdot I_{sc} \cdot V_{oc}}{P_{in}}$$

2-2 有機高分子太陽能電池文獻回顧³³

如圖 2-1，有機高分子太陽能電池由結構上來區分，可以分成四類包括單層，雙層，非規則異質介面，規則排列異質介面



單層(Single layer)高分子太陽能電池

最初的高分子太陽能電池為單層的形式，於 1994 年發表作法為在 ITO 上覆蓋 100nm 的 PPV³⁴，如圖 2-2。接著再鍍上各式低功函數的電極。而隨著不同金屬，會產生不同的開路電壓。(Al 和 Mg~1.2V, Ca 1.7v) 在 458nm 波長光源下 EQE 為 1%，此類的太陽能電池直接利用有機物和金屬的 Schottky 接觸來分離電子和電洞。所以又稱為 Schottky 太陽能電池。

另外 poly(3-hexylthiophene (P3HT)，poly[2-methoxy-5-(2-ethylhex

oxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV), poly[2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-*p*-phenylenevinylene] (OC1C10-PPV)。都是常見的吸光導電高分子材料。

雙層(bilayer)高分子太陽能電池

這類太陽能電池將P型和N型材料分為兩層的結構，在1986年C. W. Tang 用小分子CuPc 和 PV 做出能量轉換效率1%的雙層太陽能電池³⁵如圖2-3。厚度分別為300Å和500Å。並且有很好的FF值0.65。而在1994年加州大學的A.J.heeger 等人發表了，將碳60蒸鍍在MEH-PPV上的雙層結構。在514nm的波長EQE值為1.2%。



非規則異質介面(disordered bulk heterojunction)高分子太陽能電池

這類結構將P型材料和N型材料摻混，當電子和電洞在介面分離後在材料中沿著通道傳輸。甚至必須使用跳躍的方式來到達電極。近年來，各式各樣的無機奈米材料搭配高分子製作太陽能電池被報導，包括CdSe奈米點，奈米柱³⁶，四角柱^{37,38}，各種奈米粒子材料如TiO₂³⁹、ZnO^{40,41}、PbS^{42,43}、PbSe^{44,45}、CuInS₂⁴⁶和CuInSe₂⁴⁷。

1999年hadziioannou等人在PPV衍生物MEH-OPV5中加入碳60做成如圖2-4元件。在波長485nm強度1mW/cm²下量測條件其短路電流為0.1mA/cm²開路電壓為0.64v，eqe值為2%⁴⁸。

2004 年 Janssen 首度將氧化鋅奈米粒子與導電共軛高分子 MDMO-PPV 製作混摻式太陽能電池⁴⁰。2006 年再發表氧化鋅奈米粒子和 P3HT 摻混，並比較在摻混比例為 8%、15%、26%、35%、42% 的效率。在氧化鋅和 P3HT 比例為 26% 時可以獲得最佳的效率 0.92。⁴⁹

規則異質介面(order bulk heterojunction)高分子太陽能電池

2003 年 McGehee 團隊利用共聚高分子本身自組裝特性，製備出垂直基板的 TiO₂ 孔洞結構，並將 P3HT 填入其中，整體的能量轉換效率估計為 0.456。在 33 mW/cm² 的 514 nm 單波長光照射下，效率為 1.5%。⁵⁰

2006 年 Wang D.H. 等人使用網狀結構的 CdSe 來製作太陽能光電元件，利用預先合成的孔洞狀的矽結構，電鍍上 CdSe。以氫氟酸蝕刻孔洞矽模板後得到網狀 CdSe 奈米結構。⁵¹ 旋轉塗佈上 100~150nm 的 P3HT 後，以 200⁰c 的溫度在氫氣中退火三分鐘。整體的能量轉換效率約在 0.16~0.18%。

2-3 一維奈米氧化鋅文獻回顧

水溶液法(aqueous solution)合成金屬氧化物，一般而言都是在低過飽和度的過飽和溶液中，利用異質成核(heterogeneous nucleation)的方式在特定表面上形成奈米晶體，而晶體成長(crystallization)的關鍵因素掌控在金屬離子及其錯合物(complex)的水解與析出，和飽和離子張力(ionic strength)、溶液濃度、溫度、pH質等因素有關。^{52, 53}

水溶液法合成氧化鋅奈米材料，具有低溫、低成本及容易大尺寸化(scale up)的優點。利用緩衝層合成氧化鋅的系統中，原本薄膜材料固有的表面粗糙度(surface roughness)問題，反而可以作為氧化鋅的異質成核點，提供了一個良好的成長環境。



2-3-1 單軸成長機制

氧化鋅奈米線擁有極性與非極性兩種極性結晶面如圖 1-2，極性結晶平面分為末端是氧原子 (O^- -terminated)及末端是鋅原子(Zn^+ -terminated)的(0001)與(000 $\bar{1}$)，而非極性的結晶平面包括(11 $\bar{2}$ 0)和(10 $\bar{1}$ 0)；極性結晶面有較低的穩定性。且由於極性與非極性平面在

熱力學表面能平衡上的差異，使氧化鋅奈米線在長晶的過程中，必須經歷一段降低表面自由能(surface energy)的熱力學重整過程(thermodynamic rearrangement)⁵³，使其表面電子重新分佈，得到一個熱力學較穩定的平面，其中又分為三種平衡，包括表面再造(surface reconstruction)、表面間的電子轉移以及表面的非計量式平衡(surface nonstoichiometry)，藉吸附帶電粒子來中和其表面電荷，其中以表面再有最大的影響力^{53,54}。

在成長的過程中，為了降低極性面的表面能，不斷以不同極性的原子向上堆疊，而出現了單軸成長的現象。

水溶液法合成氧化鋅的成長機制裡，是利用以下三種方法達到單軸成長：



- (1). 溶液中的分子容易吸附在剛開始成長的{0001}平面上，以形成完整晶面的方式，達穩定晶體結構的功效。
- (2). {0001}面的表面能與尺寸大小有關，當微結構厚度夠薄時，將有利於{0001}面的成長，但當尺寸大到某一程度以上後，便以kinetically locked-in的方式限制{0001}成長。
- (3). 在沈積初期，晶體表面的單層原子可逃脫熱力學上限制，自由的轉換到(0001)方向，以利單軸成長機制的進行。

2-3-2 水溶液法合成氧化鋅之演進與理論架構

Anderson研究團隊，1991年於JACS期刊發表利用醋酸鋅(Zinc acetate)與氫氧化鈉(NaOH)，在乙醇中合成出氧化鋅奈米粒子(ZnO nanoparticle)。在該報導中，建立了水熱法法合成氧化鋅晶體奈米材料的理論⁵⁵。根據報導，氧化鋅是由Ostwald growth和Aggregation兩種理論架構成長，如圖 2-9 所示，由Monomer、Dimer、Unit cell、Cluster成長到最後的奈米顆粒；Ostwald growth則是形成單晶氧化鋅奈米顆粒的主要機制，Aggregation機制則會傾向於形成氧化鋅團簇。

2002年，Horst Weller研究團隊在甲醇中利用醋酸鋅合成氧化鋅奈米粒子，在濃縮粒徑大小分佈在3nm左右的氧化鋅奈米顆粒過程中發現到，氧化鋅不單只是以Ostwald growth形成奈米顆粒，取而代之的是以oriented attachment機制由氧化鋅奈米粒子延著單軸聚集成長⁵⁶。此外，Bin Liu等人，使用硝酸鋅(Zinc nitrate)與乙二胺(ethylenediamine, EDA)的酒精溶液，在常溫下與氫氧化鈉反應，成功地製備出具高長寬比的氧化鋅奈米棒⁵⁷。

2-3-3 以水溶液法在基材上合成一維氧化鋅奈米陣列

2001年瑞士的Lionel Vayssieres研究團隊，首先以水溶液的方式，在基材上合成出氧化鋅奈米棒陣列的相關報導⁵⁸，該研究是利用硝酸鋅鹽以及HMT (hexomethylenetetramine)作為反應的前趨物，在ITO導電玻璃上合成出氧化鋅奈米陣列。隨後，在2001年底，利用反應時間的差異，在ITO及FTO玻璃上合成出管狀氧化鋅奈米結構⁵⁹；並且在2003年，以相同的方式直接在矽基材上長出氧化鋅奈米陣列⁶⁰。

由1996年開始利用水溶液法製作高結晶性的氧化鋅晶種層就陸續的被報導^{61~68}包括Izaki等人使用硝酸鋅dimethylamineborane(DMAB)反應。O'Brien等人使用醋酸鋅和ethane-1, 2-diamine(en)，皆能得到品質優良的氧化鋅晶種層。各式的氧化鋅晶種層合成法整理如表2-1。

2002年Zhengrong R. Tian等人，在這一系列相關的報導當中，以晶種(seeds)的方式在基材上合成出氧化鋅奈米結構。Zhengrong R. Tian等人，利用預合成好的棒狀氧化鋅基材做二次成長的反應過程中，加入檸檬酸鈉(sodium citrate)作為改質劑參與反應，分別得到螺旋狀以及碟狀兩種氧化鋅奈米結構⁶⁹。

同年Satoshi Yamabi等人利用在J. Mater. Chem.，期刊發表了利用硫酸鋅和各式氨鹽.在預先製作的晶種層上成長出垂直基板的氧化鋅棒⁷⁰並詳細的討論.各式氨鹽和PH值對成長機制的影響.

2003年，楊培東研究團隊，將氧化鋅奈米粒子以旋轉塗佈的方式灑(spray)在矽基材上，在90°C的硝酸鋅與HMT的水溶液中，在基材上製備出棒狀氧化鋅奈米陣列¹³。

2005年間，楊培東研究團隊又利用經過熱處理過的醋酸鋅，作為水溶液法長晶時的晶種層，用簡單的方式製備出品質較從前更好的一維氧化鋅奈米陣列⁵²。先將醋酸鋅的乙醇溶液均勻地塗佈在矽基材上，在氫氣中乾燥後，再利用爐管350°C高溫氧化的方式；經高溫熱處理後的醋酸鋅離子，會氧化成具(0002)優選方向的氧化鋅晶種層，利用此晶種層再搭配上HMT與硝酸鋅的水溶液，可以以一種簡單的方式，在矽基材上製備出更具規則度的一維氧化鋅奈米陣列。

西北大學Quanchang Li等人，利用水溶液法在氧化鋅摻雜鋁的透明導電膜上製備出氧化鋅奈米棒⁷。以AZO為緩衝層(buffer layer)合成氧化鋅奈米棒，不但仍保有氧化鋅透明與導電的優勢，並且同時解決了其他緩衝層材料晶格不匹配(lattice mismatch)的問題，增添了氧化鋅奈米棒在光電上的應用價值。報導中指出，氧化鋅奈米棒在成長的過程中，當晶體與晶體間相互接觸時，原本獨立的氧化鋅有傾向於熔合(fused bundle) 成長的趨勢，形成較大根的奈米棒，如圖 2-10 與圖 2-11 所示。

Kuveshni Govender等人的研究指出，以HMT合成氧化鋅，同時

具備有「(1)基材選擇性高，可在ITO、FTO、Si wafer、ZnO、GaN...等各式基板上，合成出氧化鋅奈米陣列。(2) 低pH值，接近中性反應，易於結晶平面的成長；並且便於調整反應濃度，改變合成環境之離子張力(ionic strength)，能有效地控制棒狀氧化鋅的表面形態。(3)反應達析出點(precipitation point)之後，再將基材置入溶液中參與反應，可有效的提升基材的透光度。(4)利用HMT做反應物，可製備出具更高規則度的棒狀氧化鋅奈米陣列。(5)較長及較粗的氧化鋅奈米棒，有傾向於熔合(fused bundle)在一起的成長趨勢。」等多項特性⁵³。

Youngjo Tak等人以光阻作阻絕層，利用曝光顯影的方式，在鋅緩衝層上達到選區成長的目的，如圖 2-12 所示，其圖樣尺寸在 50 μ m 左右；並且在報導中提到，如果以多次成長的方式合成氧化鋅，圖 2-13，可避免氧化鋅直徑的成長，在基材上得到具更高長寬比(deep aspect ratio)的氧化鋅奈米棒陣列⁷¹。

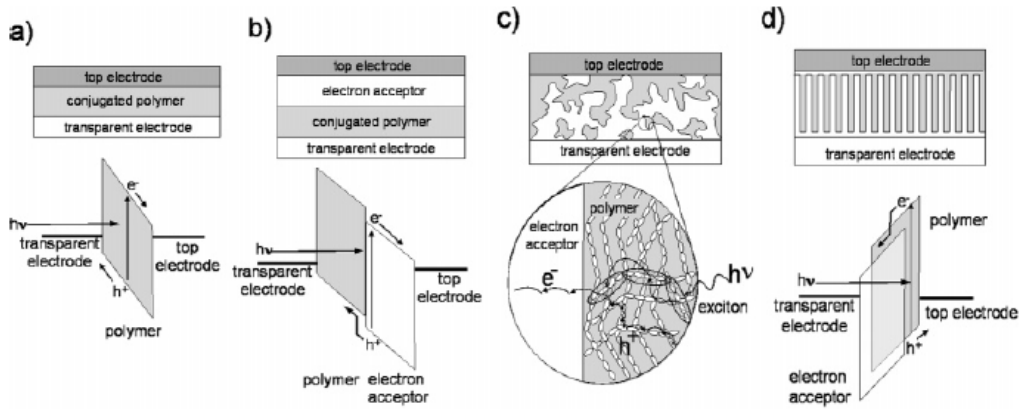


圖 2-1 高分子太陽能電池元件結構分類圖(a)單層結構(b)雙層結構(c)

非規則異質介面(d)規則異質結構

[*Chem.Mater.*, 2004, 16, 4533.]

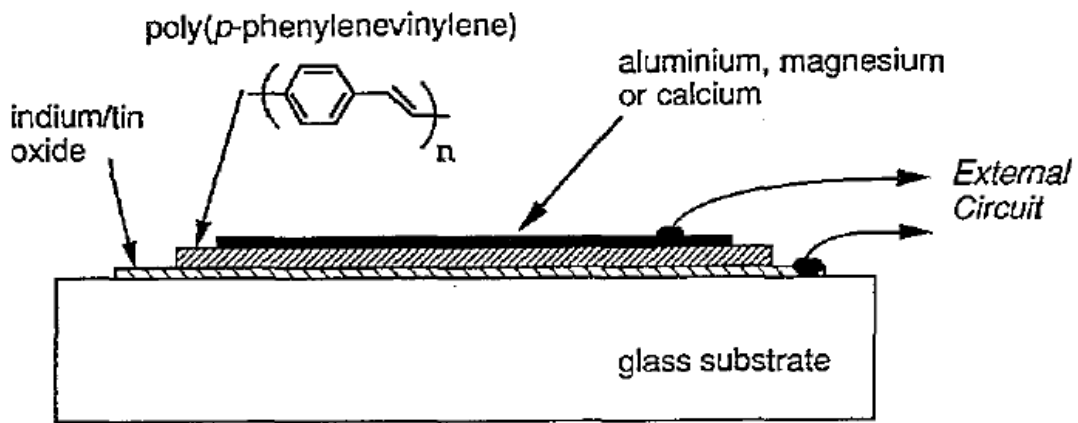


圖 2-2 以單層 PPV 高分子製作高分子太陽能電池元件示意圖

[*J. Phys. Condens. Matter.*, 1994, 6,1379]

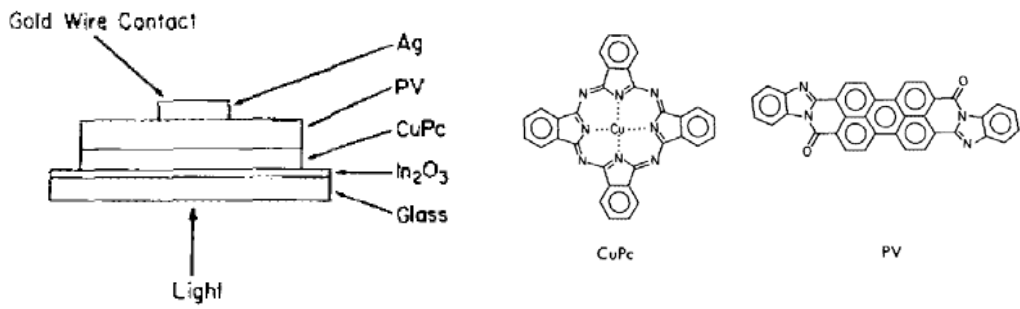


圖 2-3 利用 PV 和 CuPc 製作雙層太陽能電池元件示意圖

[*Appl. Phys. Lett.*, **1986**, 48, 183.]

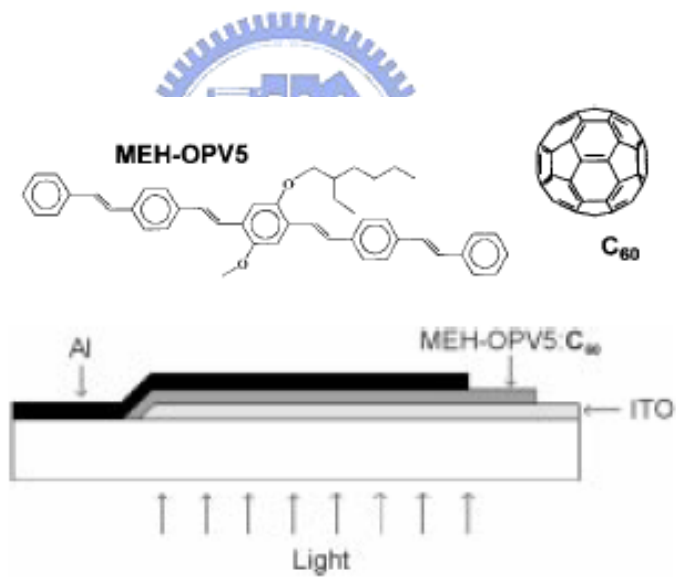


圖 2-4 利用 MEH-OPV5 和 C60 製作摻混太陽能電池元件示意圖

[*Adv. Mater.*, **1999**, 11, 1515.]

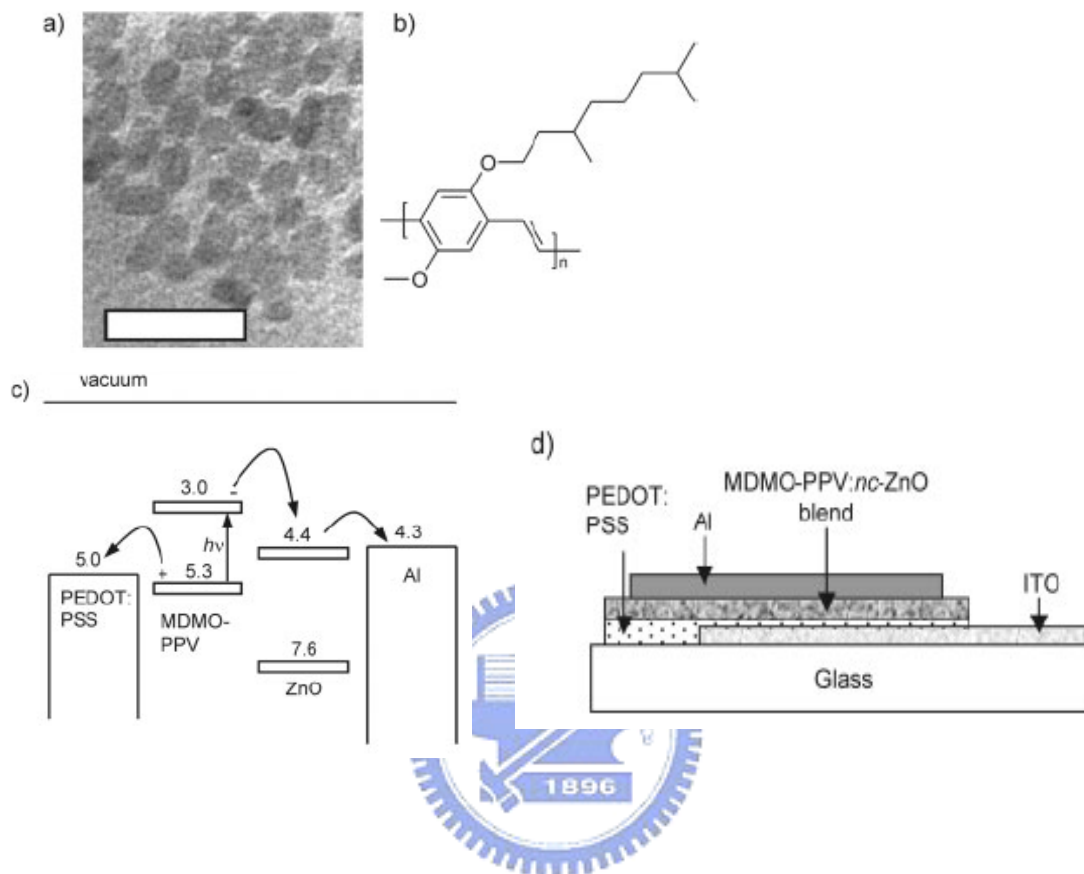


圖 2 - 5 為利用有機無機摻混製備之太陽能電池示意圖，a 為無機氧化鋅量子點，b 為有機 MDMO-PPV，c 為元件之能帶結構，d 為元件之示意圖。

[*Adv. Mater.*, **2004**, *16*, 1009.]

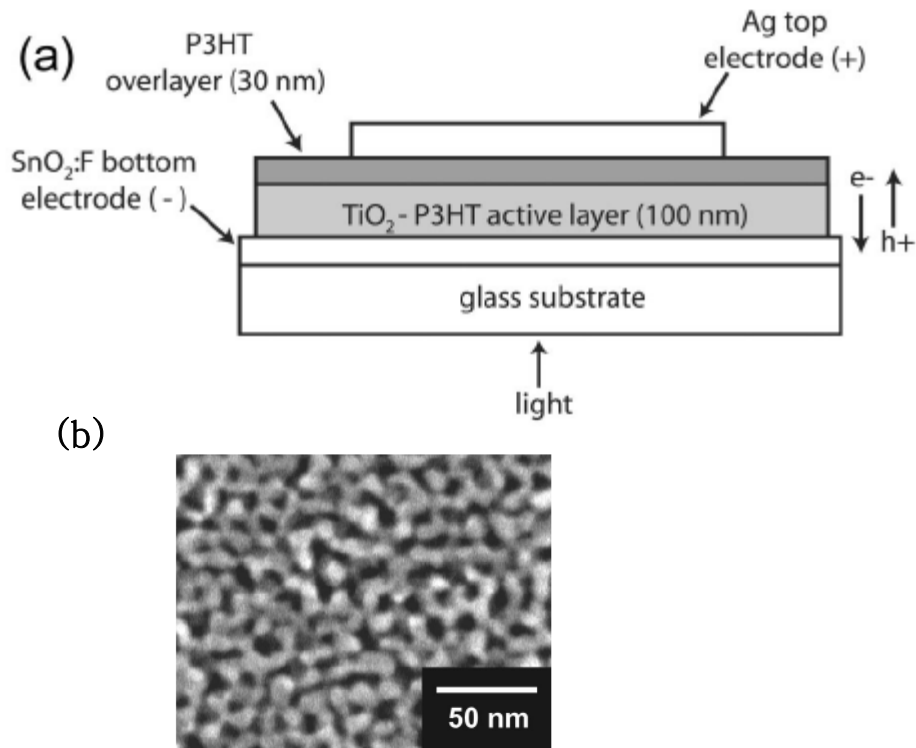


圖 2-6 (a) 用規則二氧化鈦孔洞和 P3HT 製備太陽能電池元件示意圖

(b) 規則二氧化鈦孔洞表面圖

[*Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83, 3380.]

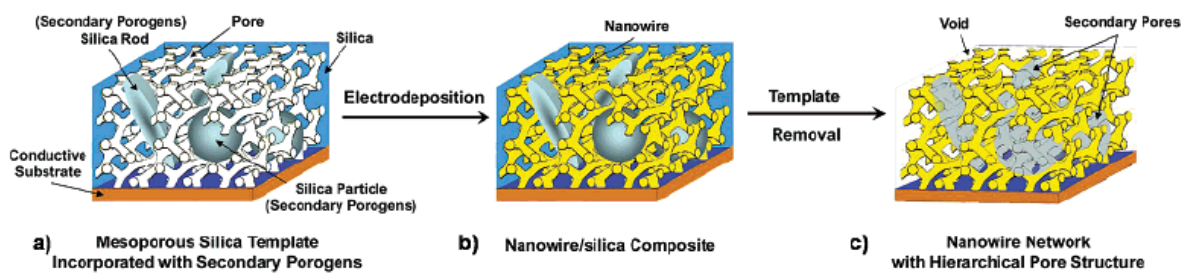


圖 2-7 利用孔洞矽模板製備 CdS 網狀結構

[*Chem. Mater.*, **2006**, 18, 4231.]

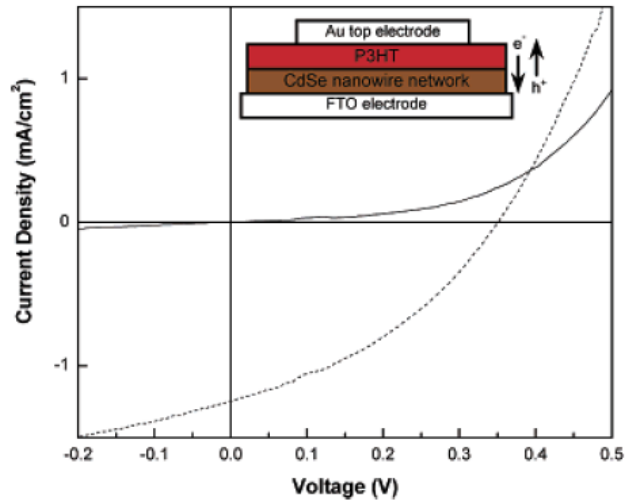


圖 2-8 利用 CdSe 網狀結構和 P3HT 高分子製備太陽能電池 J-V 圖

(內差)元件示意圖

[*Chem. Mater.*, 2006, 18, 4231.]

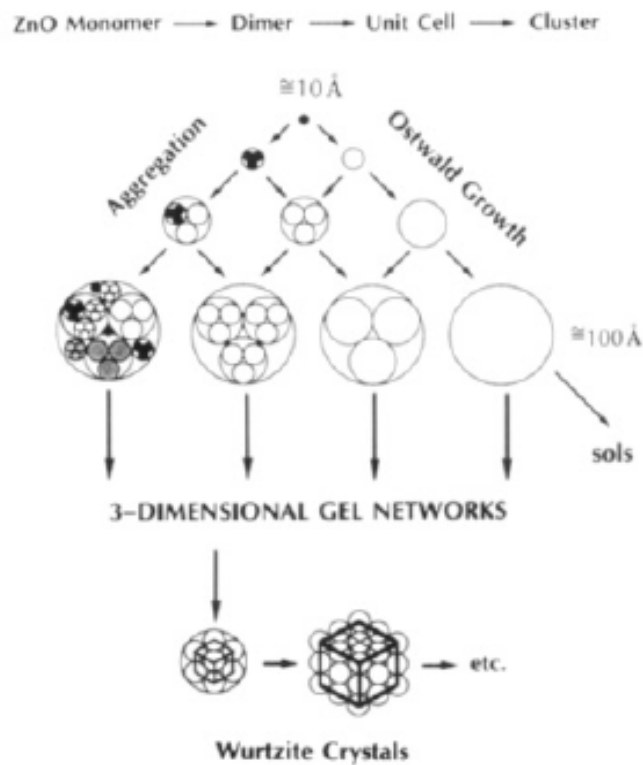


圖 2 - 9 氧化鋅晶體成長機制圖

[*J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 2826.]

Growth Mechanism of ZnO Rods: (a) NRs grow as a bundle but are independent, (b) NRs begin to coalesce, and (c) a single NR results.

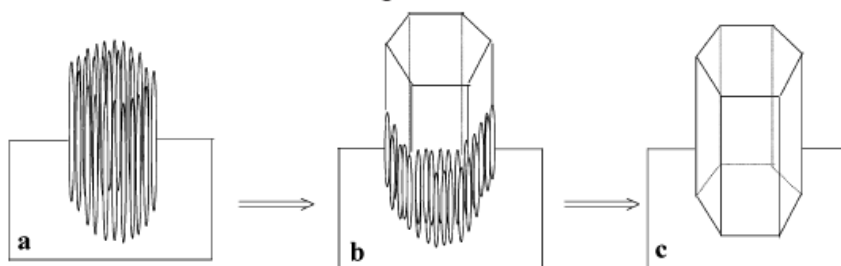


圖 2 - 10 一維氧化鋅奈米結構熔合成長之機制圖

[*J. Mater. Chem.*, 2004, 14, 2575.]

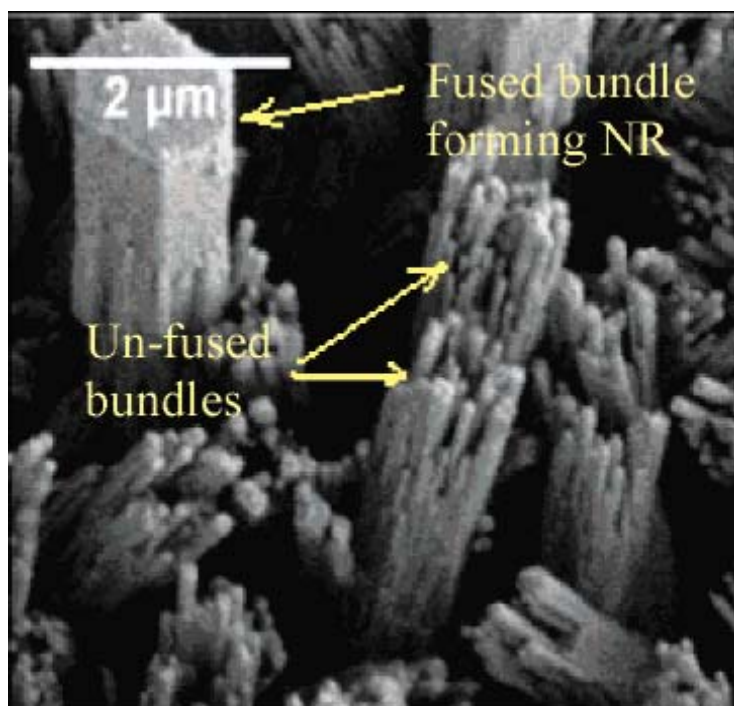
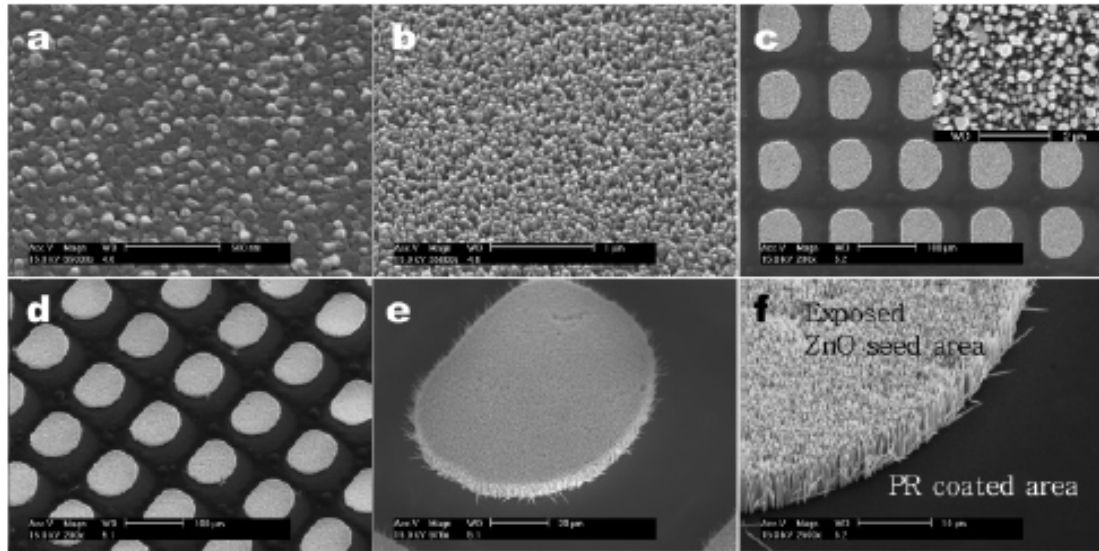


圖 2 - 11 一維氧化鋅奈米結構熔合成長之 SEM 表面形態圖

[*J. Mater. Chem.*, 2004, 14, 2575.]



g

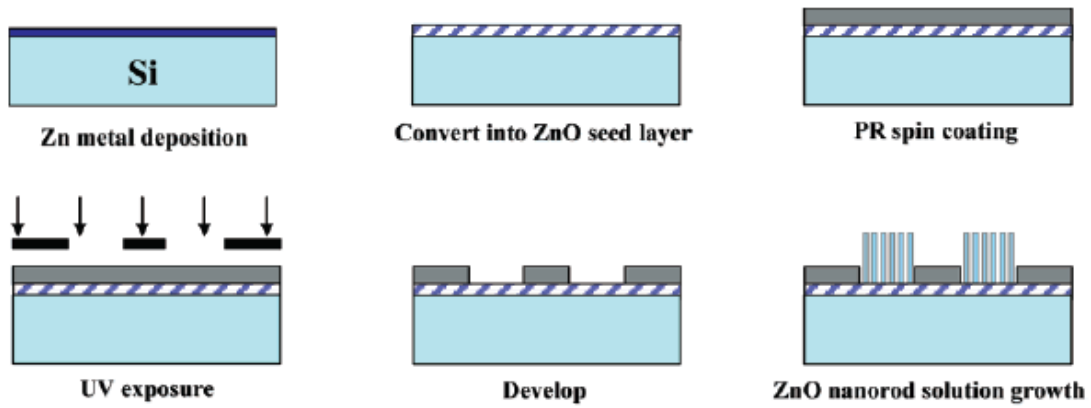


圖 2-12 為選擇性成長過程 a 為基材表面、b 為利用基材成長之一維氧化鋅奈米陣列、c 為選擇性成長之平面、d 為斜面以及 e、f 的放大 SEM 圖；其中圖 g 為利用光阻達到選擇性成長目的的機制流程圖

[*J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 19263]

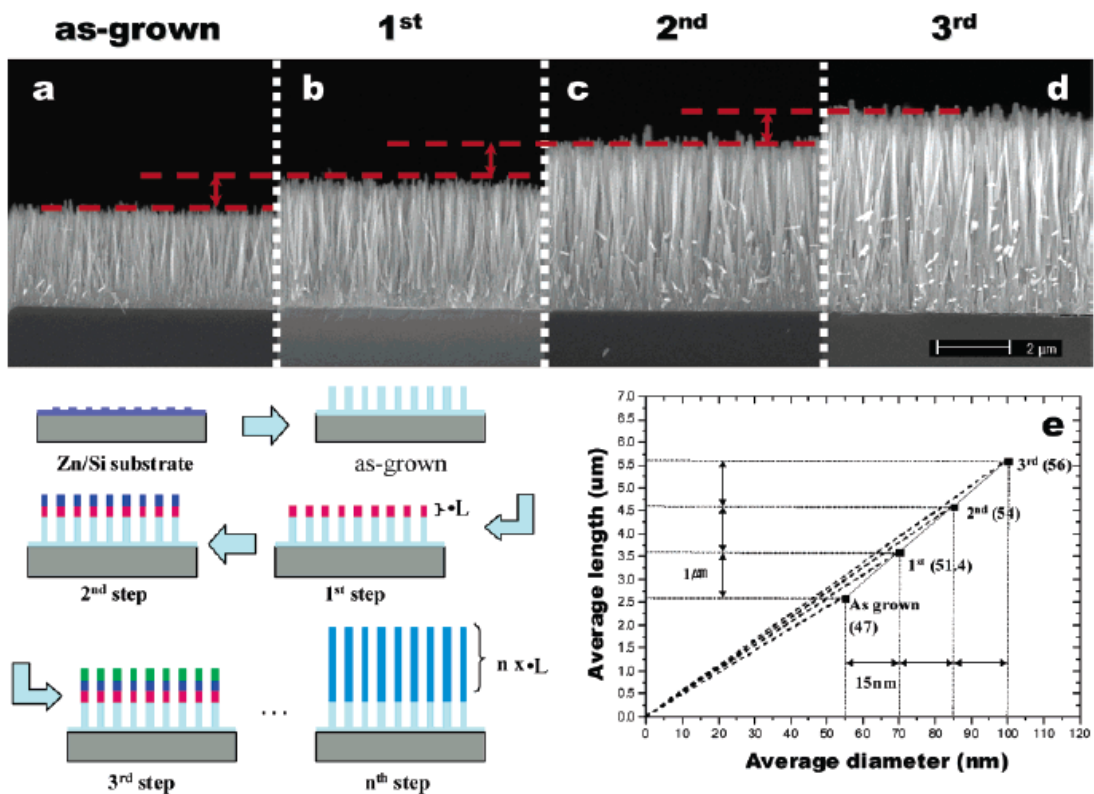


圖 2-13 為利用多次成長得到更具長寬比一維氧化鋅奈米結構的示意圖，其中 a~d 分別為直接成長、一次加料、二次加料以及三次加料之 SEM 圖，而 e 為數值統計之長短軸比較圖。

[*J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 19263.]

表 2-1 氧化鋅晶種層合成法

As-deposited	Zinc source	Additive	pH	$T/^\circ\text{C}$	Annealing/ $^\circ\text{C}$
ZnO	Zn(NO ₃) ₂	DMAB	6.2	50	None
ZnO	ZnCl ₂	Urea	8.0	70	None
ZnO	Zn(CH ₃ COO) ₂	En	9-12	50	None
ZnO	Zn(NO ₃) ₂	Methenamine	—	90-95	None
Zn(OH) ₂	ZnCl ₂	NH ₄ F	7.5-8.5	25	200
ZnF(OH)	ZnCl ₂	NH ₄ F	7.0-8.5	25	300

第三章 實驗藥品與設備

3-1 藥品與耗材

1. Zinc Nitrate Hexahydrate

分子式： $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分子量：297.48

熔點：36°C 純度：98%

製造商：Riedel-de-Haën

2. Methenamine Granular (Hexamethylenetetramine, HMT)

分子式： $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ 分子量：140.19

閃點：250°C 純度：99%

製造商：Mallinckrodt Chemicals



3. Zinc sulfate heptahydrate

分子式： $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 分子量：287.56

純度：99.5% 製造商：Riedel-de-Haën

4. Ammonium chloride

分子式： NH_4Cl 分子量：53.49

純度：99.0% 製造商：SHOWA

5. Zinc acetate dihydrate

分子式： $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分子量：219.51

純度：99.0% 製造商：SHOWA

6. Monoethanolamine

分子式： $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 分子量：61.08

閃點：85°C 純度：99.9%

製造商：J.T.Baker

7. Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)

分子式： $(\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{S})_n$

Mp: 238°C

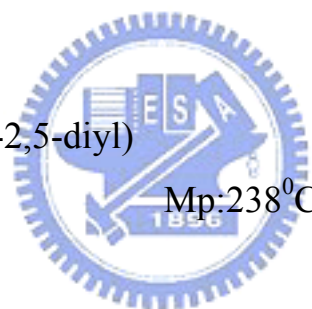
製造商：Adrich

8. 2-Methoxyethanol

分子式： $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 分子量：76.1

閃點：46°C 純度：99.9%

製造商：TEDIA



9. Methyl alcohol

分子式：CH₃OH

分子量：32.04

沸點：64.7°C

密度：0.791 g/cm³

純度：99.9%

製造商：TEDIA

10. IPA (Iso-propanol)

分子式：(CH₃)₂CHOH

分子量：60.1

沸點：81°C

密度：0.79 g/cm³

純度：99.9%

製造商：TEDIA



11. Si wafer

直徑：4 inch

厚度：500μm~550μm

Type：p-type

Dopant：Boron

電阻率：1~100Ω-cm

廠商：WAFER WORKS CORP.

3-2 實驗設備

旋轉塗佈機(Spin Coater)

廠牌：LAURELL

型號：MODEL WS-400B-6NPP/LITE

超音波震盪器 (Ultrasonic Cleaner)

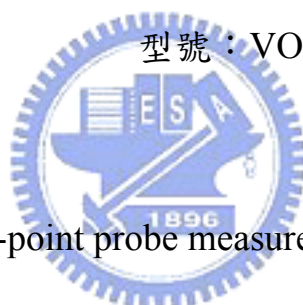
廠牌：DELTA

型號：D150

真空烘箱 (Vacuum Oven)

廠牌：CHANNEL

型號：VO30L



四點探針電性量測儀 (4-point probe measurement)

用途：主要是利用四點探針法量測薄膜的片電阻值，進而推算出氧化鋅透明導電膜的電阻率；其基本原理是以四根平行探針，外側兩根探針對試片通以固定電流，再由內部的兩根探針測其相對電壓，依(3-1)式計算得到試片之電阻係數，如圖 3-1 所示。

$$\rho = (V / I) \times T \times CF \quad (3-1 \text{ 式})$$

T：薄膜厚度

CF：校正因子

紫外光-可見光分光光譜儀 (UV-Visible Spectroscope)

廠牌：HP

型號：Agilent-8453

用途：量測樣品對紫外光及可見光的穿透及吸收，用以測量樣品在200nm至800nm之間的光穿透圖譜；而本研究利用紫外光-可見光分光光譜儀，在去鹼玻璃上執行一維氧化鋅奈米陣列可見光穿透率(VIS Transmittance)的量測。

掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscopy, SEM)

廠牌：JOEL

型號：JSM-6500F & JSM-6700F

工作距離：10mm & 8mm

加速電壓：15kV

電子束電流：86 μ A & 10 μ A



X光能量分散光譜儀 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS)

廠牌：OXFORD

用途：SEM用以觀察材料表面型態及電子分布狀況，而X光能量分散光譜儀則是藉由偵測試片表面激發之特性X光，來做材料的成分組成分析。圖3-2為SEM與EDS主要構造示意圖，以外加電場以及加速電壓，讓電子槍產生電子束後，利用電磁透鏡將電子束聚焦，並用以控制電子束使之激發出試片之二次電子、背向散射電子、穿透電子、繞

射電子、歐傑電子、非彈性碰撞電子以及特性X光、螢光等訊號，如圖3-3所示。一般掃描式電子顯微鏡所偵測的訊號為二次電子與背向散射電子，由於二次電子微弱鍵結電子，因此只有在距離試片表面50~500Å的範圍內的二次電子才有機會逃出表面而被偵測到，所以二次電子的數量會受到材料表面起伏影響，這些電子經偵測器偵測後會將訊號放大處理，然後由螢幕輸出影像，因此透過二次電子影像（Secondary Electron Image, SEI）可觀察到試片表面的表面型態。

原子力顯微鏡 (AFM)

廠牌：Digital Instrument

型號：D.I. 4000

用途：分析表面高低起伏，硬度



模擬太陽光源

廠牌:New port 型號:66902 Oriel 150W Xenon lamp solar simulator

自然太陽光源會受到個種因素所干擾。使用模擬太陽光源可以將實驗參數固定於相同的條件之下，且不受天氣因素影響。利用氙氣燈搭配透鏡可以模擬出光源頻譜強度為 AM1.5 均勻且穩定的光源。

光強度偵測計

廠牌:OPHIR thermalpie

利用熱感應的方式，來定量光的強度。用來搭配模擬太陽光源，可以調整校正光源的強度來達到所要求的強度和頻譜。

電性分析儀

廠牌:keithley 型號:Model 236

能夠做為一電壓源並偵測電壓和電流。靈敏度 10f A,10 μ V



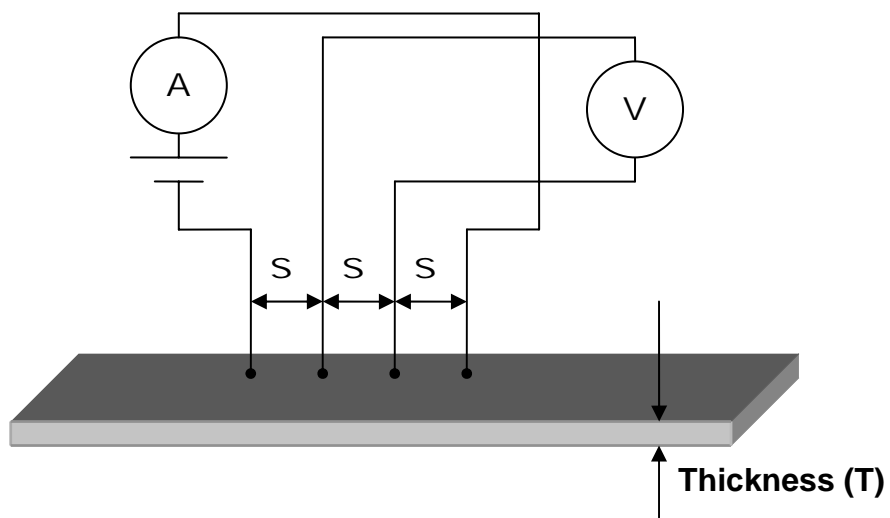


圖 3 - 1 四點探針量測

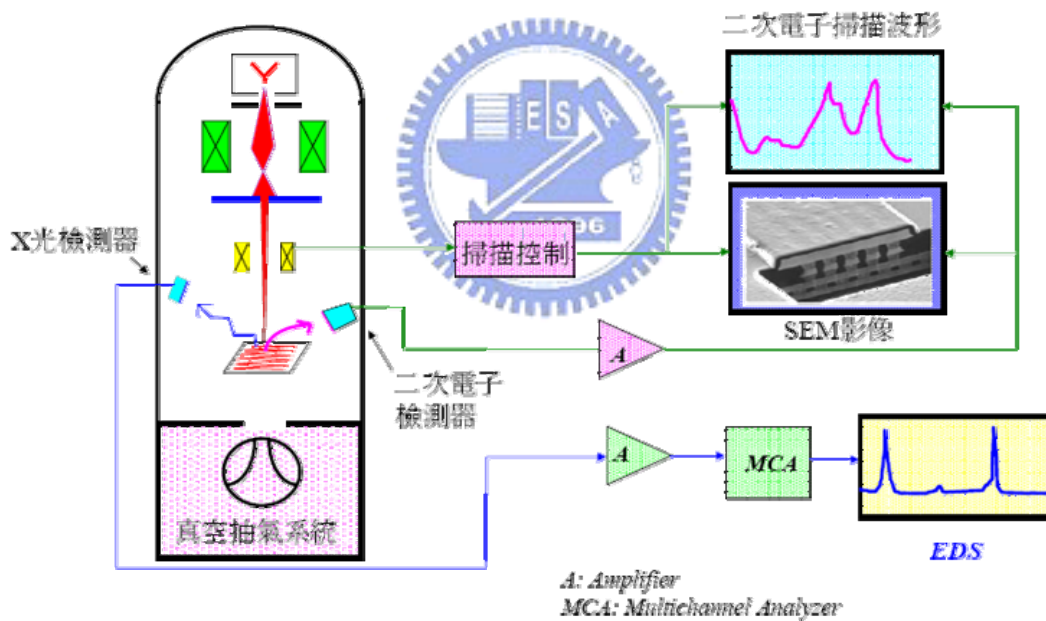


圖 3 - 2 SEM 與 EDS 主要構造示意圖

[潘扶民老師表面分析授課講義]

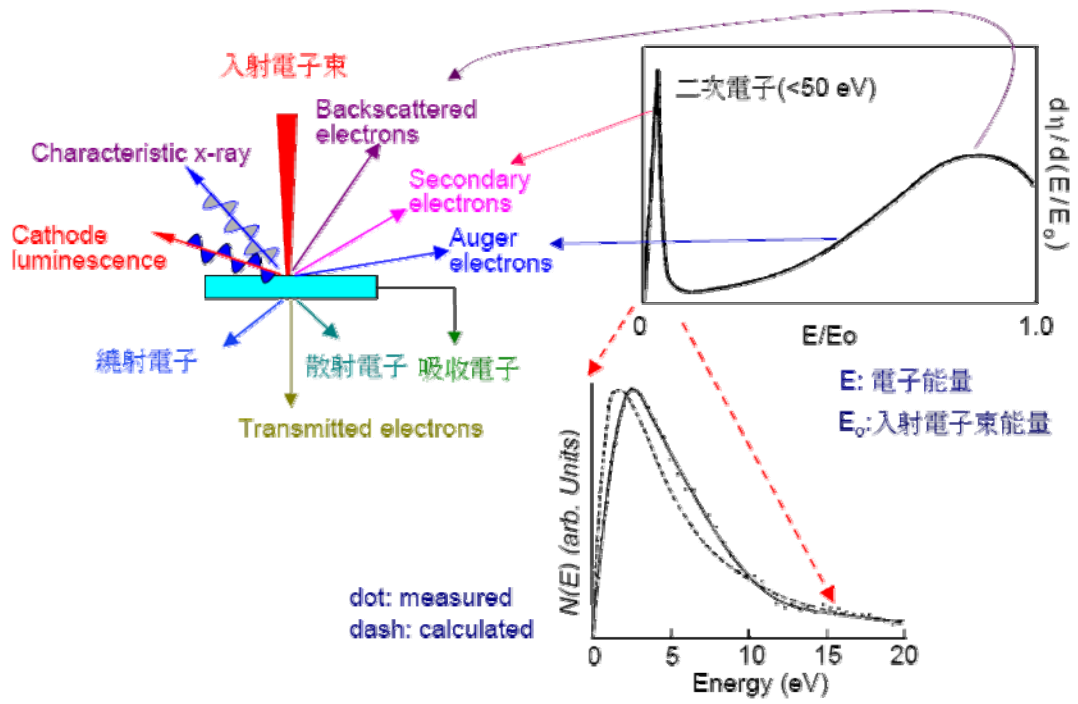
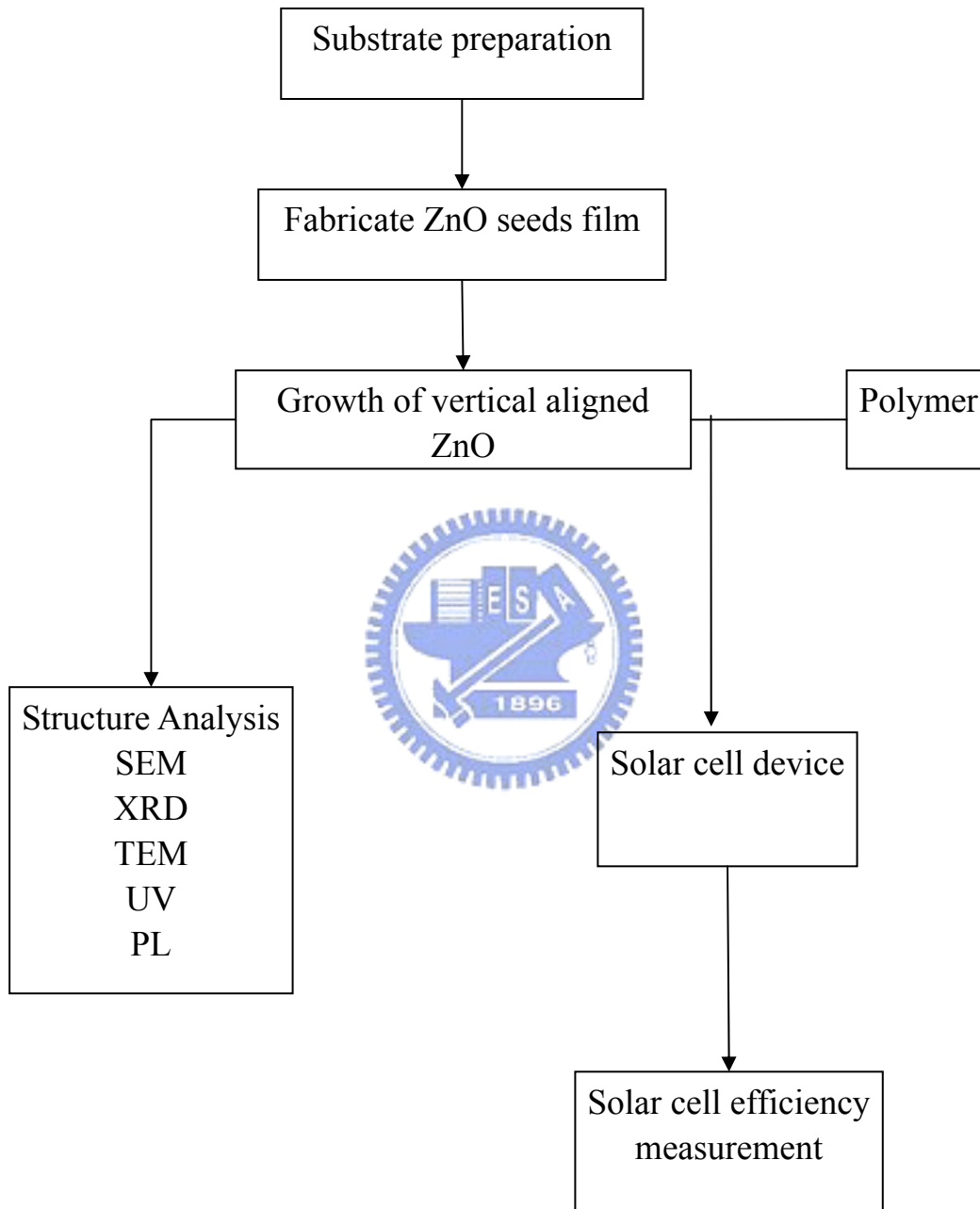


圖 3 - 3 電子束撞擊試片表面所產生的訊號種類



第四章實驗

實驗流程



4-1 基板準備

實驗用的基板為 Merck Display Technology 公司之電阻值為 5Ω 的 ITO(indium-tin oxide)玻璃，ITO 層約為 300nm，使用時先切成 3x3cm 的正方形.並以以下之步驟做圖形化(pattern)的動作。

- 1 上光阻:以兩段式的旋轉塗佈上 FH6400 光阻，分別為 500rpm 10 秒，4000rpm 30 秒。
- 2 軟烤: 90°C 的溫度烘烤 90 秒。
- 3 曝光:以 300W 的汞燈下曝光 90 秒。
- 4 顯影:以 FHD5 顯影液浸泡 30 秒。
- 5 定影:在 DI water 浸泡 30 秒。
- 6 蝕刻:在 HCl 中浸泡 2 分鐘。
- 7 去光阻：以丙酮和水清洗。



將 ITO 基板分別在去離子水、丙酮、甲醇、異丙醇中，用超音波震盪機清洗 10 分鐘。接著使用 UV-Ozone 照射 10 分鐘去除表面殘餘有機物。

4-2 材料合成

4-2-1 氧化鋅膜的合成

方法一

將 32.8mg 的醋酸鋅溶於 30ml 的乙醇中，配製成 0.005M 的醋酸鋅溶

液。取出 100 μ l，將其滴於清洗過的 ITO 基板上。使其均勻的散開。

經過 10 秒之後用清潔的乙醇潤濕。再用氮氣吹乾。接著使用高溫爐

管燒結。在空氣環境加熱 400⁰C，20 分鐘。

方法二

將 4.9g 的醋酸鋅和 1.37g 的 Monoethanolamine 溶於 30ml 的

2-methoxyethanol 中，接著取出 100 μ l 分別以 300~3000rpm 不等的

速度旋轉塗佈在清洗過的基板上面，再以 300 度 10 分鐘烘乾。接著以

300~450 的溫度做一小時的燒結。

4-2-2 垂直於基板的氧化鋅奈米棒合成

方法一

1. 預先取 1.487g 的硝酸鋅與 0.7g 的 HMT，分別溶於 50ml 的去離子

水中，配製成 0.1M 的硝酸鋅與 0.1M 的 HMT 水溶液。

2. 依其濃度所需，配製成 0.05M~0.002M 不等的硝酸鋅與 HMT

水溶液。

- 3.將已預先用丙酮/異丙醇清洗好的基材，黏在載台上，以懸空的方式將基材置入反應樣品瓶中，防止析出物的污染。
- 4.利用烘箱控制 90°C 的反應環境，將樣品瓶置入烘箱分別反應 30~90 分鐘不等的時間；反應完成後以去離子水將樣品洗淨，並在室溫下將樣品晾乾。

方法二

- 1.預先取 1.43g 的硫酸鋅與 8g 的 NH_4Cl ，分別溶於 50ml 的去離子水中，配製成 0.1M 的硝酸鋅與 3M 的 NH_4Cl 水溶液。
- 2.各取出 10ml 加入 80 ml 的水中，配製成 0.01M 的硫酸鋅與 0.3M 的 NH_4Cl 。使 Zn^{2+} 和 NH_4^+ 的比例 $R(\text{NH}_4^+/\text{Zn}^{2+})$ 維持在 30。
- 3.配製 5M 的氫氧化鈉(10g/50ml 水)。
- 4.將配製好的氫氧化鈉溶液緩慢的滴入硫酸鋅和 NH_4Cl 的混合溶液中，直到 pH 值到達 11。
- 5.將清洗過的氧化鋅膜基板浸入並用烘箱將溶液保持在 60°C ，分別反應 20~90 分鐘不等的時間；反應完成後以去離子水將樣品洗淨，並在室溫下將樣品晾乾。

4-3 元件製作

預先製備含有氧化鋅膜和垂直於基板的氧化鋅奈米棒的基板
將不同的P型導電高分子，利用旋轉塗佈的方式，使其均勻的分散在
垂直於基板的一維奈米氧化鋅上方。最後利用熱蒸鍍或濺鍍上一層
150nm~200nm的純金上電極。整體元件面積為 0.04cm^2 。

4-4 分析量測

將元件的陰極(ITO)和陽極(Au)分別用金屬導線接至量測儀器，在
此我們選用 keithley 236 電性分析儀。在 AM1.5 global 模擬太陽光源
照射下。由陰極給與-2 到 2 伏特的電壓。並量測其 V_{oc} (開路電壓) 、
 J_{sc} (短路電流密度) 、 I_{max} 、 V_{max} ,並分析其 FF 值與能量轉換效率
 η 。

第五章 結果討論

本章分為兩個部份，5-1~5-5 以兩種水溶液法合成一維奈米氧化鋅棒，利用不同的緩衝層膜厚、熱處理溫度、成長時間等參數來得到不同長短粗細的氧化鋅棒。並利用掃描電子顯微鏡，四點探針來分析表面型態、電阻等條件。並比較何者較適合應用於太陽能電池上。

5-6~5-12 部份是將其應用於有機-無機混合式太陽能電池中。將溶液狀態的光電高分子以旋轉塗佈的方式旋佈於氧化鋅棒上，製作成太陽能電池元件。在模擬光源(AM1.5)照射下，利用 Keithley 236 電性分析儀來分析太陽能電池的效率。包括開路電壓，短路電流，填充因子等。調整元件製作上的各個細節，包括氧化鋅棒長度，整體元件厚度，高分子的選擇等...做調整和比較的最佳化動作，來得到最高的太陽能電池效率。

5-1 氧化鋅緩衝層薄膜分析

5-1-1 氧化鋅薄膜表面型態分析

利用水熱法在 ITO 基板上長出垂直的氧化鋅奈米棒。一個擁有高度(002)結晶的 ZnO 緩衝層是必需的。製作緩衝層的方法包括磊晶、濺鍍、化學氣相層積法、溶膠-凝膠法...等。其中溶膠凝膠法為最低成本、低溫且簡易的製程。以下分別比較兩種溶膠-凝膠法製備的氧化鋅膜。

製作方法一和方法二如第四章所敘述。將兩種不同方法製作的氧化鋅薄膜用掃描式電子顯微鏡做表面的觀察。可以發現如圖 5-1 由方法一: 0.005M 醋酸鋅噴灑法製備的氧化鋅膜有較細的晶粒，且為一平整且連續的膜表面，膜厚約為 40nm。如圖 5-2 用方法二: 旋轉塗佈醋酸鋅、2-methoxyethanol、monoethanolamine 的混合物後經過 400⁰c 的加熱後，會產生堆疊在基板上的氧化鋅奈米粒子。由數層奈米粒子堆疊構成氧化鋅緩衝膜。此方法合成出的膜有較大的晶粒和不錯的平整度。另外在大面積上化上有非常好的均勻性。膜的厚度也可以用利用旋轉塗佈轉速作有效的控制。

5-1-2 氧化鋅薄膜電性分析

用四點探針(4 point probe)來分析氧化鋅膜的片電阻，可以發現由方法一的氧化鋅薄膜的片電阻為 $15.81 \Omega\text{-cm}^2$ 。方法二合成出的氧化鋅膜片電阻約為 $18.86\Omega\text{-cm}^2$ 。而沒有任何氧化鋅薄膜的ITO基板在經過 400°C 加熱 20 分鐘後片電阻為 $16.66\Omega\text{-cm}^2$ 。亦和兩種方法合成出在ITO上的氧化鋅膜的片電阻相去不遠。而方法一竟造成比只有ITO基板更低的電阻。推測的原因是覆蓋了一層氧化鋅膜反而減少了In 離子在加熱時揮發流失。

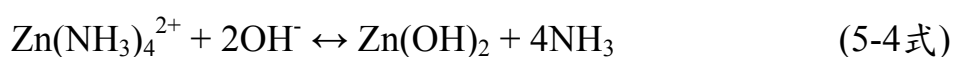
由上述的表面型態和電性的比較，我們選擇方法二來製作合成一維氧化鋅奈米柱時的氧化鋅晶種層。取其有大範圍的均勻性和再現性，以及有優秀的導電度和低電阻的優點。

5-2 水溶液法製備一維氧化鋅之成長結果與特性分析

5-2-1 以不同方法合成垂直於基板的氧化鋅奈米棒

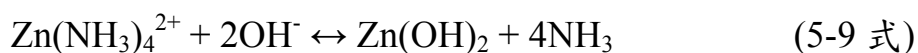
方法一 用硝酸鋅搭配 HMT 合成一維奈米氧化鋅棒

水溶液法主要是利用異質成核的方式合成氧化鋅，而實驗中所用的 HMT 會以水解的方式產生 amine，然後再利用 amine 在水中所產生的 OH 與鋅離子反應形成氧化鋅，5-1 式~5-2 式。而反應中 HMT 會與鋅離子形成錯和物(Complex)，吸附在成長中的氧化鋅奈米晶體周圍產生游移，有幫助一維氧化鋅奈米陣列單軸成長的功能。如 5-3 式~5-5 式；反應的整體 pH 值控制在 7。



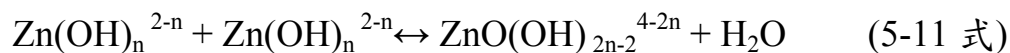
方法二 用硫酸鋅搭配NH₄Cl合成一維奈米氧化鋅棒

方法二的合成機制相似於方法一，但相較於方法一此種方法較為複雜，必須將PH值控制在強鹼的環境。除此之外，NH₄⁺離子和鋅離子的比例NH₄⁺/Zn²⁺必需要在 30~50 之間如圖 5-3。由文獻報導可知，不同的NH₄⁺離子來源在比例上有不同的限制如圖 5-4。在這個部份選擇使用 0.01M的鋅離子濃度和 0.3M的NH₄⁺濃度，NH₄⁺/Zn²⁺比例為 30。當硫酸鋅水溶液和NH₄Cl溶液混合後，PH值約為 4.4~4.1。由相穩定圖圖 5-5 來分析。相穩定圖的意義為在實線的上方，代表著固體的存在。下方即表示溶液的狀態。在PH6 以下，沒有任何固體沉澱或析出。將 5M氫氧化鈉滴入直到PH6~9 的範圍時開始會有白色混濁產生。此為Zn(OH)₂和ZnCl(OH)的生成,反應如 5-6~5-10 式



當 PH 上升到 10.5 以上。 5-11 式會向右進行平衡。

此時在基板的表面就會有白色 Wurtzite 氧化鋅的產生



而溶液中的詳細平衡式如表 5-1，溶液中各種析出物的自由能如表

5-2。氫氧化鈉滴入硫酸鋅和 NH_4Cl 混合溶液速度對反應的結果有極大的影響。當氫氧化鈉緩慢的滴入，在 PH 6 到 7 之間會產生大量的白色析出物。當提高到 PH 9 左右白色析出物又會消失。直到 PH 10 再度產生懸浮。到達 PH 11 會發現在溶液中的白色懸浮物在沒有攪拌的情況下就會快速的沉澱，溶液在靜止後會呈現透明的狀態。當氫氧化鈉快速的滴入。會快速的躍過 PH 7 時產生析出物的步驟。會在 PH 值在 10 左右才有白色析出物。而在 PH 11 溶液在靜止後依舊停留在白色懸浮不透明混濁的狀態。並持續數個小時。而由後續的 SEM 分析可以發現，呈現混濁狀的成長液才能在短時間內成長出氧化鋅奈米棒。

表 5-1 以方法二合成氧化鋅棒溶液反應機制

ZnO(s)-H ₂ O	Zn(OH) ₂ (s)-H ₂ O
Zn ²⁺ + H ₂ O ↔ ZnO(s) + 2H ⁺	Zn ²⁺ + 2H ₂ O ↔ Zn(OH) ₂ (s) + 2H ⁺
ZnOH ⁺ ↔ ZnO(s) + H ⁺	ZnOH ⁺ + H ₂ O ↔ Zn(OH) ₂ (s) + H ⁺
Zn(OH) ₂ (aq) ↔ ZnO(s) + H ₂ O	Zn(OH) ₂ (aq) ↔ Zn(OH) ₂ (s)
Zn(OH) ₃ ⁻ + H ⁺ ↔ ZnO(s) + 2H ₂ O	Zn(OH) ₃ ⁻ + H ⁺ ↔ Zn(OH) ₂ (s) + H ₂ O
Zn(OH) ₄ ²⁻ + 2H ⁺ ↔ ZnO(s) + 3H ₂ O	Zn(OH) ₄ ²⁻ + 2H ⁺ ↔ Zn(OH) ₂ (s) + 2H ₂ O

表 5-2 各種鋅氧化衍生物的吉布士自由能

Species	$\Delta_f G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	Species	$\Delta_f G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
ZnO(s)	-318.3	Zn ²⁺ (aq)	-147.0
Zn(OH) ₂ (s)	-553.6	ZnOH ⁺ (aq)	-330.1
		Zn(OH) ₂ (aq)	-522.3
H ⁺ (aq)	0	Zn(OH) ₃ ⁻ (aq)	-694.3
H ₂ O(l)	-237.2	Zn(OH) ₄ ²⁻ (aq)	-858.7

[*J. Mater. Chem.*, **2002**, 3773.]

5-2-2 時間參數對一維氧化鋅奈米陣列的影響

在水溶液法合成一維氧化鋅奈米陣列的過程中，有溫度、濃度、時間、pH 值與基材等多種造成表面形態改變的反應參數；本實驗就以反應時間的長短對表面形態的影響來做探討。

方法一

將濃度與溫度控制為 10^{-2}M 以及 90°C ，在 ZnO 緩衝層上依序做時間 30~160 分鐘不等的反應；圖 5-6(a)~(e) 分別為反應時間 40, 55, 70, 90, 180 之 SEM 截面圖，利用數值統計的方式將 SEM 所觀察到的長度與直徑的統計於圖 5-6(f) 中。由一系列了 SEM 圖中可發現，反應 30min 的 ZnO 緩衝層上，並未有氧化鋅奈米結構出現；但當反應達 40min 之後，ZnO 緩衝層上便生成島狀的奈米氧化鋅結構，由此斷定反應時間必須在 30min 以上，方能合成出一維氧化鋅奈米陣列。並且所製備出的氧化鋅是以一根接著一根的方式，在 ZnO 緩衝層上由內而外向上生長。

方法二

使用 0.01M 的鋅離子濃度和 0.3M 的 NH_4^+ 濃度，將溫度控制在 60°C ，分別反應 15，20，30，50 分鐘，圖 5-7(a)~(d) 分別為反應 15，20，30，50 分鐘的 SEM 截面圖。經過 SEM 統計分析，我們可以發現以方法二製備順向性氧化鋅棒必須在 15 分鐘左右才會有氧化鋅島狀物的產生，將長度與時間做圖 5-8，會發現成長速度在 50~500nm 的範圍方法二較方法一稍快，而長到 500nm 以後成長速度會大幅下降。經數據整理分析出，反應時間的長能有效控制氧化鋅的長寬比，反應時間越長，長寬比也越大。在圖 5-7 時間對長短軸的比較圖中發現，反應時間對短軸的影響並不明顯，但反應時間拉長有驅使氧化鋅沿單軸成長的趨勢。



5-2-3 氧化鋅棒 EDS 分析

將含有一維奈米氧化鋅的基板做表面 EDS 元素分析可以發現圖 5-9 表面的元素有 Zn 和 O 的成分。元素組成比例紀錄於表 5-3 中，分別為 15.59%和 60.5%。氧元素訊號除了氧化鋅所提供之外。玻璃基板為二氧化矽。ITO 亦為氧化物。皆會出現氧訊號，另外還會出現 In 離子和 Si 的訊號的存在。那是由底部的 ITO 玻璃所提供的。對其截面做線掃描分析，如圖 5-10。可清楚的得知鋅元素的分部狀況，是由基板往上逐漸增加的。

表 5-3 EDS 分析元素組成統計表

Element	Weight%	Atomic%
O	23.57	60.50
Si	4.94	7.23
Zn	24.83	15.59
In	46.66	16.68
Totals	100.00	


5-3 不同方法合成氧化鋅奈米棒對太陽能電池效率的影響探討

將由方法一和方法二兩種不同的方法得到的氧化鋅奈米棒做太陽能電池的測試實驗，首先用兩種方法合成出長度為 100nm 垂直於基板的氧化鋅奈米棒，接著旋轉塗佈 50nm 厚度的 P3HT 高分子 (30mg/1ml, 800rpm)，並以 $100\text{mw}/\text{cm}^2$ 模擬太陽光照射下，量測其電壓和電流密度的關係，詳細的測量理論將於下一節作介紹，如圖 5-11 可知，由方法二合成的氧化鋅奈米棒會有較高的光電流產生，也有較高的開路電壓和短路電流。造成此種現象的原因，根據文獻報導，由方法一合成的氧化鋅棒可能會產生較小的並聯電阻，而較不適合應用於太陽能電池上。

綜合以上的分析，選擇方法二的氧化鋅棒合成法來搭配由方法一製備的氧化鋅膜，可以得到最佳的效果。

5-4 氧化鋅緩衝層厚度對氧化鋅奈米棒表面形態的影響

在以旋轉塗佈法製造氧化鋅緩衝層時分別以 300，500，1000，3000rpm 的速度來製備。並以 SEM 來分析表面型態如圖 5-12(a)~(d) 分別得到 163nm，88nm，47nm，40nm 的膜厚，而越薄的膜在(0002) 面的結晶性越好。較容易長出垂直且根根分離的氧化鋅棒。反之較厚的膜在表面擁有不同面向的結晶。在水熱法成長時會有融合的效應。使得氧化鋅棒的根部相互的連在一起。使用越薄的氧化鋅緩衝層，有助於氧化鋅棒的長寬比。163nm，88nm，47nm，40nm 的膜厚在相同條件的情況下長寬比分別為，2:1，2.5:1，3.4:1，5.4:1 由此可知使用越薄的緩衝膜會得到越高的長寬比例，但當轉速升高到 4000rpm 以上。膜的表面會產生龜裂的現象。



於是我們在接下來的太陽能電池元件製作上，選擇 3000 轉的轉速氧化鋅膜厚約為 40nm。

5-5 氧化鋅膜緩衝層燒結溫度對一維氧化鋅奈米棒的影響

將醋酸鋅，2-methoxyethanol，monoethanolamine的混合溶液旋轉塗佈在基板上。2-methoxyethanol在125⁰C 便會揮發，而monoethanolamine 的沸點在175⁰C所以必須在200⁰C 以上溶劑才會完全的揮發另外醋酸鋅熱穩定溫度約為240⁰C^{73,74}。將氧化鋅膜緩衝層分別使用300，350，400，450⁰C 同的溫度燒結20分鐘。再利用SEM來分析在成長垂直氧化鋅柱的表面型態來比較其差異。另外，加熱的速率對膜的表面有非常大的影響。當在200~240⁰C之間若加熱過於快速。醋酸鋅的熱沉積(thermal decomposition)，結晶，和溶劑的揮發會同時的進行。這不利於(002)結晶的生成。因此在這個部份的升溫速率設定為25⁰C/min 到達200⁰C時持溫10分鐘候再升溫。

由圖 5-13 可知當使用越高的溫度來燒結緩衝層。會長出越細的氧化鋅奈米棒。當溫度由 300⁰C提高到 400⁰C時長寬比會由 4:1 提升到 7:1 而在六角柱wurtzite結晶性上，也會有增進的趨勢。

我們用同樣的方法將氧化鋅膜製備於矽基板上並在高溫爐管中加熱至 800⁰C，由圖 5-14 就可以更明顯的看出氧化鋅棒變細和六角柱狀結晶性增加的趨勢。在接下來太陽能電池元件的製作上，選擇 400⁰c 作為緩衝層膜的燒結溫度，這也是玻璃基板能承受的最高溫度。

由以上各節的分析可以得到，最佳的氧化鋅棒成長條件為，使用方法

一來製備氧化鋅緩衝層，旋轉塗佈的速度約為 3000rpm，燒結溫度為 400⁰c。接著搭配方法二的水溶液法成長氧化鋅棒。可以得到長寬比約為 7:1，品質最好的氧化鋅奈米棒。



5-6 氧化鋅/高分子太陽能電池元件原理與量測

將含有氧化鋅棒的 ITO 基板覆蓋上高分子後，利用蒸鍍的方法鍍上純金上電極(陽極)。ITO，氧化鋅，高分子材料，金電極的相對能階如圖 5-15，當太陽光照射到光電高分子材料時，價帶中的電子會被激發到達傳導帶。這時即會在傳導帶出現自由電子 e^- ，而價帶就會出現電洞 h^+ ，而因為正負電荷相互吸引。所以會以電子電洞對的型態存在。電子電洞對如果能夠擴散到達高分子材料和氧化鋅的界面，此時為了追尋更低的能量。電子會跳至氧化鋅的傳導帶(4.4eV)在順勢往 ITO 電極移動(4.8eV)。而電洞會往金陽極的方向流動而形成光電流。

量測時，由陽極提供電壓，並在變動電壓的狀態測量輸出的電流。

在我們的系統中由-2V 以每 0.1V 測量一次直到 2V。以施加的電壓為橫軸、輸出的電流密度為縱軸做圖，可以得到如圖 5-16 中一通過第四象限的曲線。

根據這條曲線,我們可估計太陽能電池的開路電壓、短路電流、填充因子，並推得其效率。當施加的電壓為零，元件就如同將陽極和陰極連接，處於一個短路的狀態。這時所輸出的電流為短路電流 I_{SC} ，除以元件面積後即得到短路電流密度 J_{SC} 。也就是J-V曲線和縱軸的交點。當施加的電壓逐漸增加到達一定值後，會和元件本身輸出的電壓相消。這時元件內部沒有光電流通過，呈現開路的狀態。此時電壓即

所謂開路電壓。在J-V圖上的表現為J=0時的電壓，也就曲線和橫軸交點處的電壓。而填充因子FF的大小則由曲線的曲率來表現。

若元件面積為 1cm^2 ，將開路電壓，短路電流，填充因子相乘，在除以光源功率即可得到能量轉換效率 η 值。

$$\eta = \frac{FF \cdot I_{sc} \cdot V_{oc}}{P_{in}}$$



5-7 不同高分子材料對太陽能電池效率影響

在 高 分 子 材 料 的 選 擇 上 ， 使 用 三 種 不 同 的 高 分 子 材 料 來 比 較 太 陽 能 電 池 的 能 量 轉 換 效 率 。 分 別 是 PPV 系 列 的 MEH-PPV 和 DEN-PPV ， 還 有 由 thiophene 為 主 體 的 P3HT 。 PPV 是 第 一 個 被 應 用 在 光 電 元 件 上 的 高 分 子 材 料 ， 但 沒 有 取 代 基 的 PPV 溶 解 度 差 ， 造 成 製 程 上 的 困 難 。 因 此 利 用 不 同 的 側 鏈 導 入 會 使 溶 解 度 大 幅 的 提 升 。 而 導 入 的 基 團 也 可 有 效 的 來 改 變 共 軛 長 度 ， 進 而 得 到 不 同 的 吸 光 範 圍 。 而 MEH-PPV 和 DEN-PPV 即 為 擁 有 不 同 側 鏈 的 PPV 衍 生 物 。 DEN-PPV 的 HOMO 和 LUMO 分 別 為 5.43 eV 和 5.77 eV 能 隙 為 2.66 eV 。 MEH-PPV 的 HOMO 和 LUMO 分 別 為 3.05 eV 和 5.11 eV 能 隙 為 2.06 eV 。 P3HT 則 為 3.2, 5.2 將 相 同 濃 度 (30 mg/1 ml) 的 MEH-PPV ， DEN-PPV ， P3HT 溶 於 氯 苯 中 ， 以 相 同 的 轉 速 1000 rpm ， 旋 轉 塗 佈 於 垂 直 基 板 100 nm 高 氧 化 鋅 棒 上 。 以 100 mW/cm^2 模 擬 太 陽 光 照 射 下 ， 量 測 其 電 壓 和 電 流 密 度 的 關 係 。 由 圖 5-17 可 以 發 現 ， 以 P3HT 高 分 子 製 備 的 元 件 會 有 最 高 的 效 率 ， 其 次 為 MEH-PPV ， 再 來 為 DEN-PPV 。

5-8 氧化鋅/P3HT 紫外光-可見光吸收光譜分析

由 SEM 截面分析可知將 P3HT 旋轉塗佈在垂直的 150nm 氧化鋅上時 P3HT 會自動的填入氧化鋅的間隙之間。在以 1000rpm 的轉速來製備時會產生約 180nm 左右的總膜厚，以不同的轉速將高分子旋佈在同樣長度氧化鋅棒基材上時，會產生相似的總膜厚。

接著，將氧化鋅和高分子材料 P3HT 混合，使用紫外光-可見光吸收光譜儀來分析不同的表面型態，對光源的吸收。如圖 5-18 曲線由 a~c 分別為，(a)-180nm 的 P3HT 薄膜在玻璃基板上，(b)-180nm 的 P3HT 薄膜在氧化鋅緩衝膜上，(c)-將 P3HT 旋轉塗佈在的垂直基板 150nm 氧化鋅棒上。



由 uv-visible 吸收曲線圖來分析，純 P3HT 薄膜(a)在 400~650 有寬廣的吸收峰值約為 520 左右，而氧化鋅材料會在 370 附近產生吸收，隨著樣品中氧化鋅的量增加而增加。由圖可知在含有 ZnO 的樣品中 P3HT 會有小幅的藍位移。發生的原因，根據文獻報導為氧化鋅會些許的影響高分子的堆疊(Polymer-chain stacking)和排列。

5-9 氧化鋅棒長度對太陽能電池效率的影響

元件的整體厚度對太陽能電池效率有極大的影響，本實驗利用不同的氧化鋅棒長度，並固定高分子的厚度。來探討在甚麼樣的長度之下會有最高的開路電壓，短路電流密度，填充因子和能量轉換效率。

元件a到e分別將覆蓋有一層氧化鋅緩衝層的ITO基板浸入成長液中成長 0, 20, 30, 40, 50 分鐘。可以分別得到 0, 100nm, 150nm, 200nm, 300nm 垂直基板的氧化鋅棒。將P3HT溶於氯苯中，濃度為

(30mg/ml) 。以兩段式的旋轉塗佈於包含氧化鋅棒的基板上。第一段為 500rpm旋轉 10 秒。第二段以 800rpm旋轉 30 秒。利用熱蒸鍍法

鍍上純金上電極，完成的元件以掃描式電子顯微鏡分析其截面如圖

5-19，由下往上各層分別為玻璃基板，300nm的ITO陰極。氧化鋅緩衝層，氧化鋅棒，P3HT高分子，300nm純金陽極。以 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 模

擬太陽光照射下，量測其電壓和電流密度的關係。如圖 5-21，詳細的

數值記錄於表 5-4，由圖 5-21 和表 5-4 可知。在開路電壓的部份，元

件a到e分別為 0.43V, 0.53V, 0.62V, 0.51V, 0.31V, 150nm的

高度有最高的開路電壓。在短路電流的部分，元件(a)有最小的短路電

流，在元件(b)~(e)的部份，呈現和開路電壓反比的趨勢。越小的開路

電壓會有越高的短路電流。在元件(d)，200nm的高度，會有最高的短

路電流密度 4.19。填充因子FF值則落在 40%~50%之間，最高的為元

件(b)，100nm高度，FF值為 49%。

由整體效率來看，效率會隨著氧化鋅棒長度增加而增加。最高的效率為元件 d (200nm)有 0.909%。而當高度超過 400nm (60 分鐘)即會失去二極體特性。而出現線性的電壓-電流關係，造成此種現象的原因為，當超過 400nm 的高度後氧化鋅棒會高出高分子所能覆蓋的高度導製氧化鋅棒直接接觸到陽極，如圖 5-20，所施加的偏壓會使電流直接通過氧化鋅棒。最後電壓-電流圖會依據歐姆定律呈現線性的特徵。

表 5-4 氧化鋅棒長度對太陽能電池效率的影響

	a-film	b-100nm	c-150nm	d-200nm	e-300nm
PCE%	0.3	0.80	0.80	0.909	0.53
Voc (V)	0.43	0.53	0.62	0.51	0.31
Jsc(mA/cm ²)	1.75	3.12	2.34	4.19	4.09
FF%	41	49	44	42	41
Rs(ohm-cm ²)	6.99339	4.658397	49.676773	3.450891	1.699623
Rsh(ohm-cm ²)	327.531	173.673132	1240.654065	92.391980	66.177046

5-10 外部量子效率(External Quantum Efficiency)EQE量測

EQE定義為電子產生的數目除以入射於電池光子的數目，即一個光子可以有效產生電子的比例，

$$\text{EQE (\%)} = 1240 J_{\text{SC}} / \lambda W$$

其中 J_{SC} 短路電流密度($\mu\text{A cm}^{-2}$)， λ 為激發波長(nm)與 W 為光子通過量(Wm^{-2})

在這個部份，使用單光儀來將全波段的光調整成單一波長的光。由300nm的波長開始，每20nm的間距掃描一次。依序為300nm，320nm，340nm...。並在不施加電壓的情況下量測元件所提供的電流密度。帶入上式即可得到外部量子效率(External Quantum Efficiency)EQE值和IPCE值。對不同長度氧化鋅奈米棒太陽能電池分析EQE，結果如圖5-22，系統在三個波長會出現吸收的高峰值。分別是400，460，540。隨著氧化鋅棒增長，對高分子結晶造成影響而會產生些許的平移。200nm高的氧化鋅納米棒在460nm的波長會有最好的轉換效率22%而。由量子效率亦可分析出氧化鋅和高分子對光電流的相對貢獻程度。在400nm以下為氧化鋅的貢獻。400nm以上大部分為高分子提供。由圖5-22可知高分子提供了大部份的效率貢獻。

5-11 高分子厚度對太陽能電池效率的影響

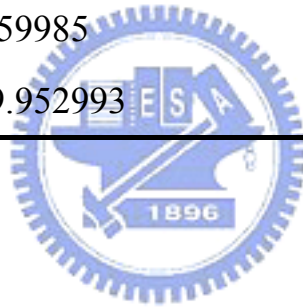
本實驗固定氧化鋅棒的長度，並利用不同的旋轉塗佈轉速來得到最佳的效率，元件(a)~(c)分別將基板浸入成長液中 30 分鐘。可以得到 200nm 的垂直基板氧化鋅棒。將 P3HT 溶於氯苯中，濃度 (30mg/ml)。以兩段式的旋轉塗佈於包含氧化鋅棒的基板上。第一段固定為 500rpm 旋轉 10 秒。第二段分別以 800rpm，1000rpm，1200rpm 旋轉 30 秒。而 800rpm 約產生高於氧化鋅棒 50nm 的高分子厚度，1000rpm 會使高分子略高於氧化鋅棒 30nm，1200rpm 則會使高分子接近齊平氧化鋅棒。利用熱蒸鍍法鍍上純金上電極後以 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 模擬太陽光照射下，量測其電壓和電流密度的關係。其元件的各個數據分析如圖 5-23 和表 5-5。在能量轉換效率 PCE 的部份。元件(a)的效率為 0.897291% 元件(b)為 0.84% 兩者相差不遠。而元件(c)則呈現線性的電阻特徵，表示 1200rpm 的轉速會使鋅棒跟金陽極產生接觸。降低高分子的膜厚使開路電壓由 0.52 小幅的提升到 0.56。短路電流密度由 2.99 降到 2.81。FF 值分別為 46% 和 43%。由不同厚度純 P3HT 紫外-可見光吸收光譜圖圖 5-24 來分析，純 P3HT 需要 240nm 的厚度才能將 450nm~600nm 波長的光吸收 95% 以上。

因此在 200nm 的氧化鋅棒上方，50nm 的 P3HT 高分子會是一個理想的厚度。由以上分析，在垂直基板的氧化鋅棒高度為 200nm 時，

高分子填充厚高於氧化鋅棒 50nm。會有最佳的效率。

表 5-5 高分子厚度對太陽能電池效率的影響

	(a)50nm 800rpm	(b)30nm 1000rpm
PCE%	0.897291	0.84
Voc (V)	0.520000	0.560000
Jsc (mA/cm ²)	2.993500	2.8125
FF%	46.114819	43.123841%
Rs(ohm-cm ²)	7.859985	20.596605
Rsh(ohm-cm ²)	559.952993	530.354877



5-12 P3HT 中加入 PCBM 對太陽能電池效率的影響

當 P3HT 位於最高填滿軌域(HOMO)的電子接收光子的能量被激發時，產生的電子電洞對必須要擴散到達材料界面處才能進行分離。在分子中電子電洞對再結合前，能夠擴散的距離(diffusion length)約為 5~10nm。而這個值小於氧化鋅棒之間的距離。在分子中再加入另外一均勻分散材料，有機會增加電子電洞對有效的分離的機率。將(6,6)-phenyl C61 butyric acid methyl ester (PCBM)以 1:1 重量百分比的比例混入 P3HT 高分子中，在旋佈於氧化鋅棒上。PCBM 的 HOMO 和 LUMO 能階約為 6.1 eV 和 3.8 eV。能隙能夠和氧化鋅材料和 P3HT 的傳導帶有良好的匹配。而 PCBM 為數個奈米的微粒。如果能均勻的分散在分子材料之中。可以解決氧化鋅棒不夠緻密的問題。如圖 5-27,當混入 PCBM 後在 400nm 高氧化鋅效率能夠提昇至 1.03 %。

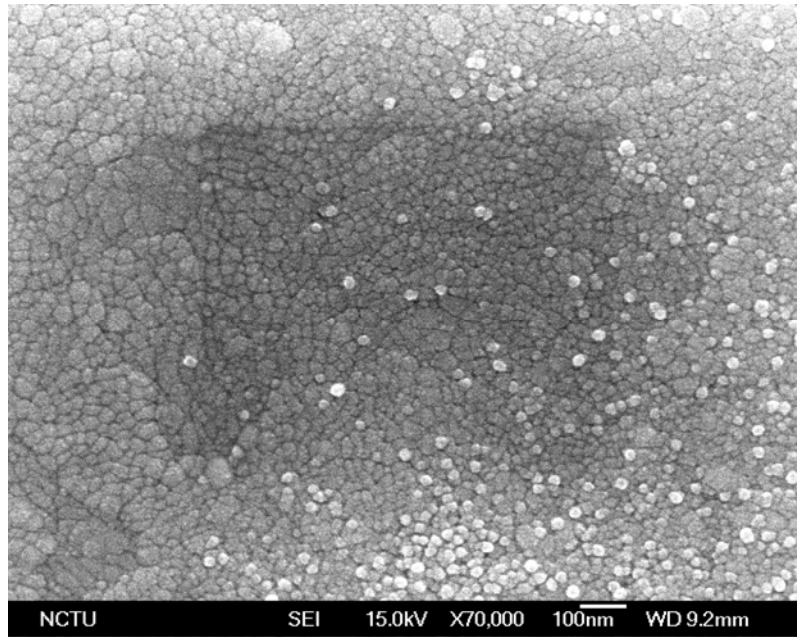


圖 5-1 以方法一製備氧化鋅緩衝膜 SEM 表面圖

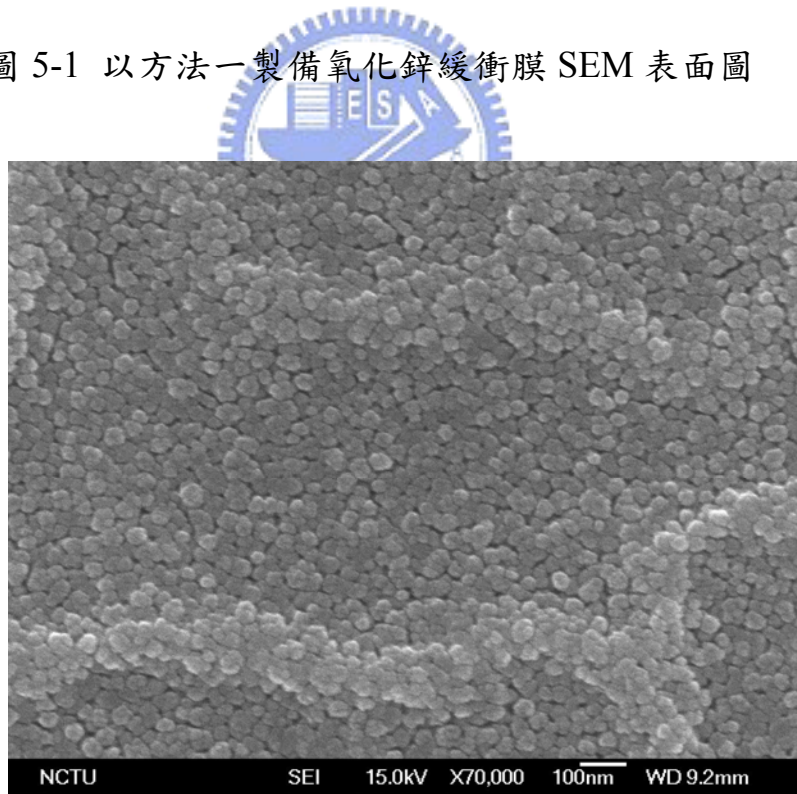


圖 5-2 以方法二製備氧化鋅緩衝膜 SEM 表面圖

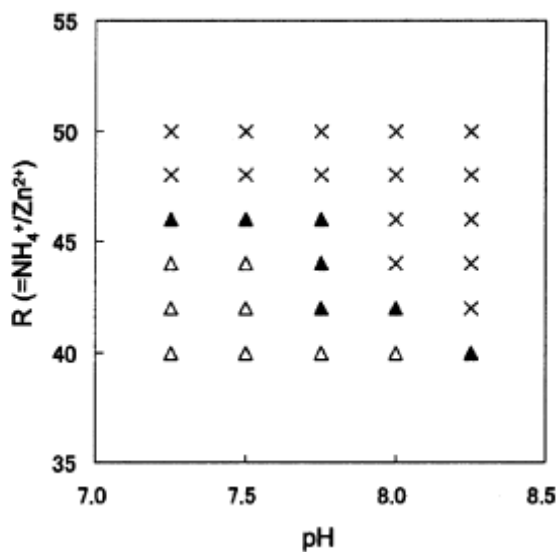


圖 5-3 不同的 $\text{NH}_4^+/\text{Zn}^{2+}$ 比例與不同PH值生成氧化鋅型態對照表

×沒有任何沉澱和沉積，▲氧化鋅沉澱，△氧化鋅沉積在表面

[*J. Mater. Chem.*, 2002, 3773.]

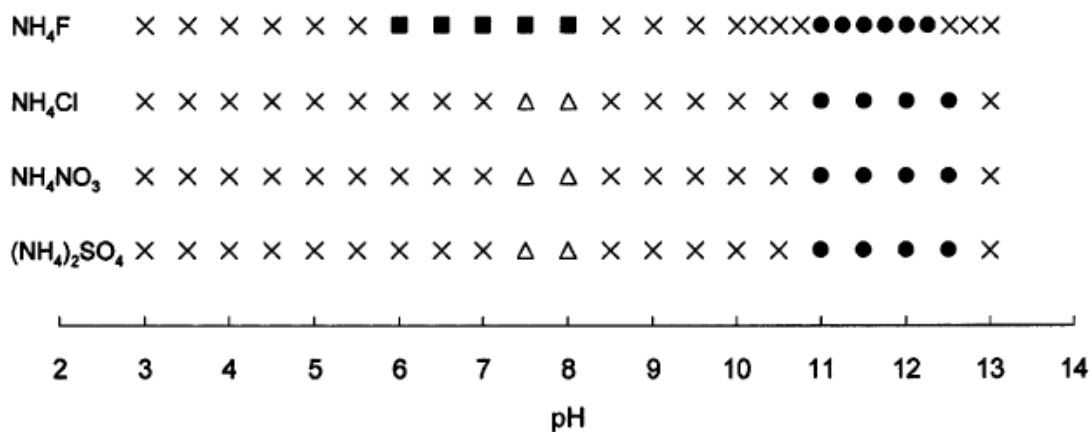


圖 5-4 不同的 NH_4^+ 來源與不同PH值，生成氧化鋅對照表

×沒有任何沉澱和沉積，■沉積 $\text{ZnF}(\text{OH})$ ，●沉積 ZnO ，△產生沉澱

[*J. Mater. Chem.*, 2002, 3773.]

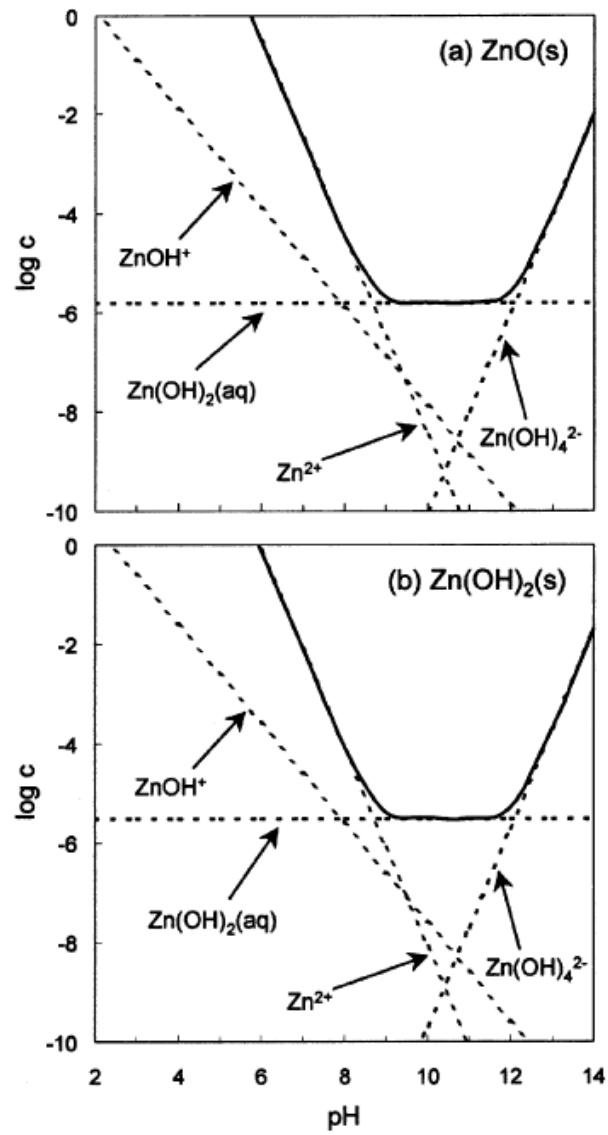


圖 5-5 氧化鋅對 PH 值相穩定圖

[*J. Mater. Chem.*, **2002**, 3773.]

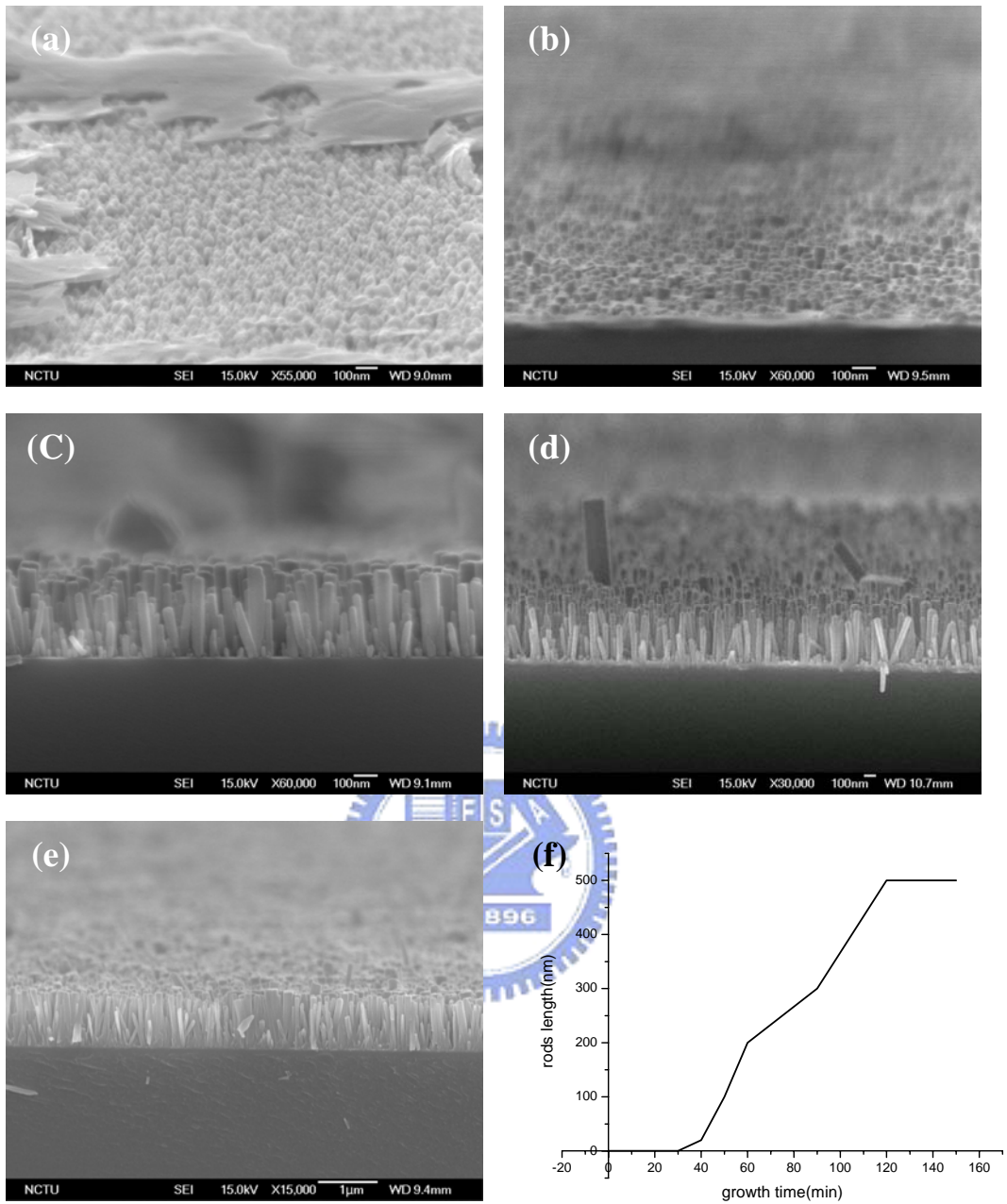


圖 5-6 以方法一,不同時間成長之一維奈米氧化鋅陣列 SEM 截面

圖

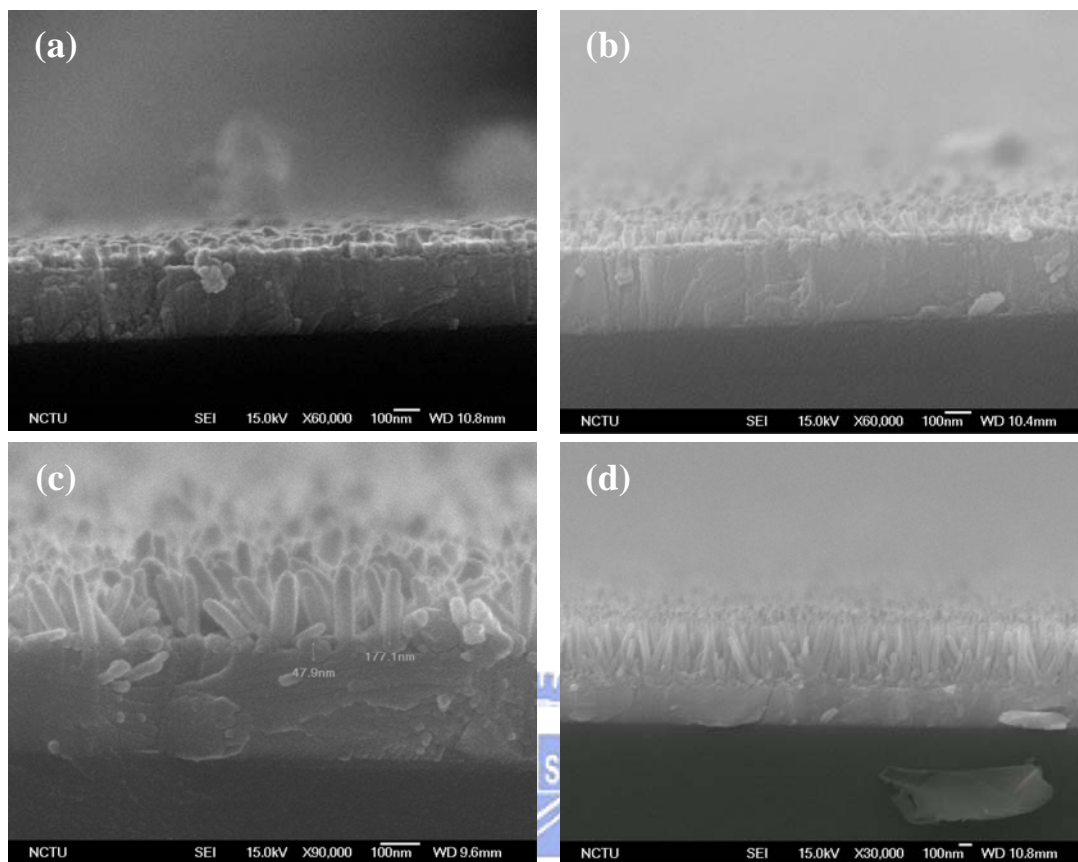


圖 5-7 以方法二不同時間成長之一維奈米氧化鋅陣列 SEM 截面圖

(a)45nm , (b)85nm(c)150nm(d)410nm

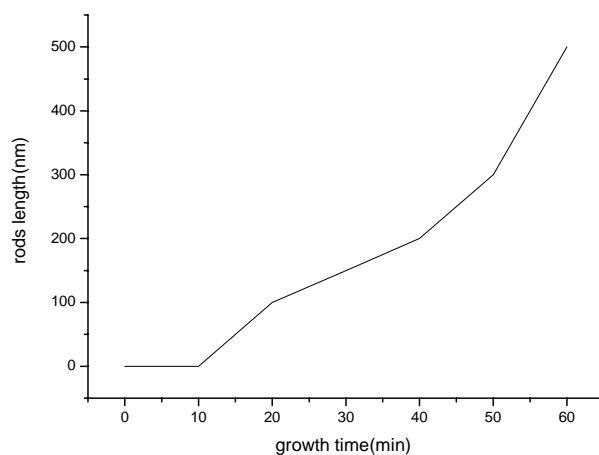


圖 5-8 方法二製備氧化鋅陣列時間對長度數值統計圖

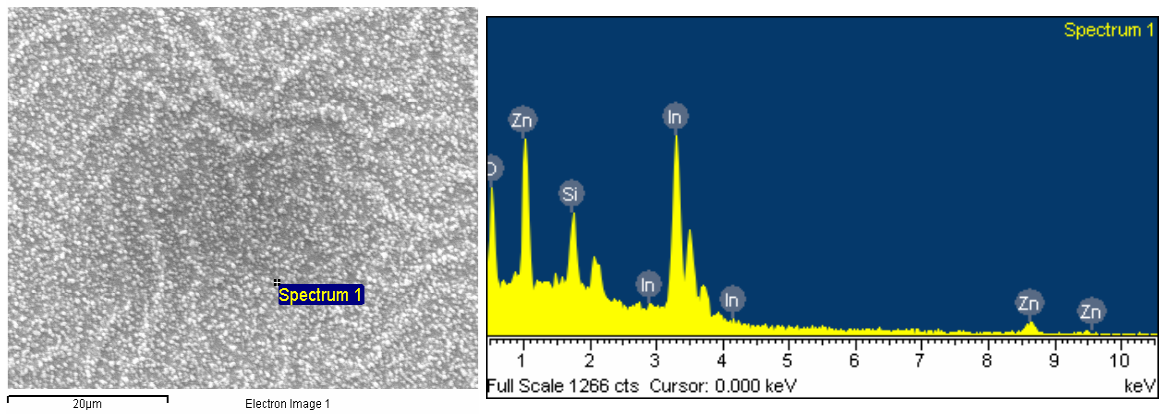


圖 5-9 氧化鋅奈米棒陣列表面 EDS 分析圖

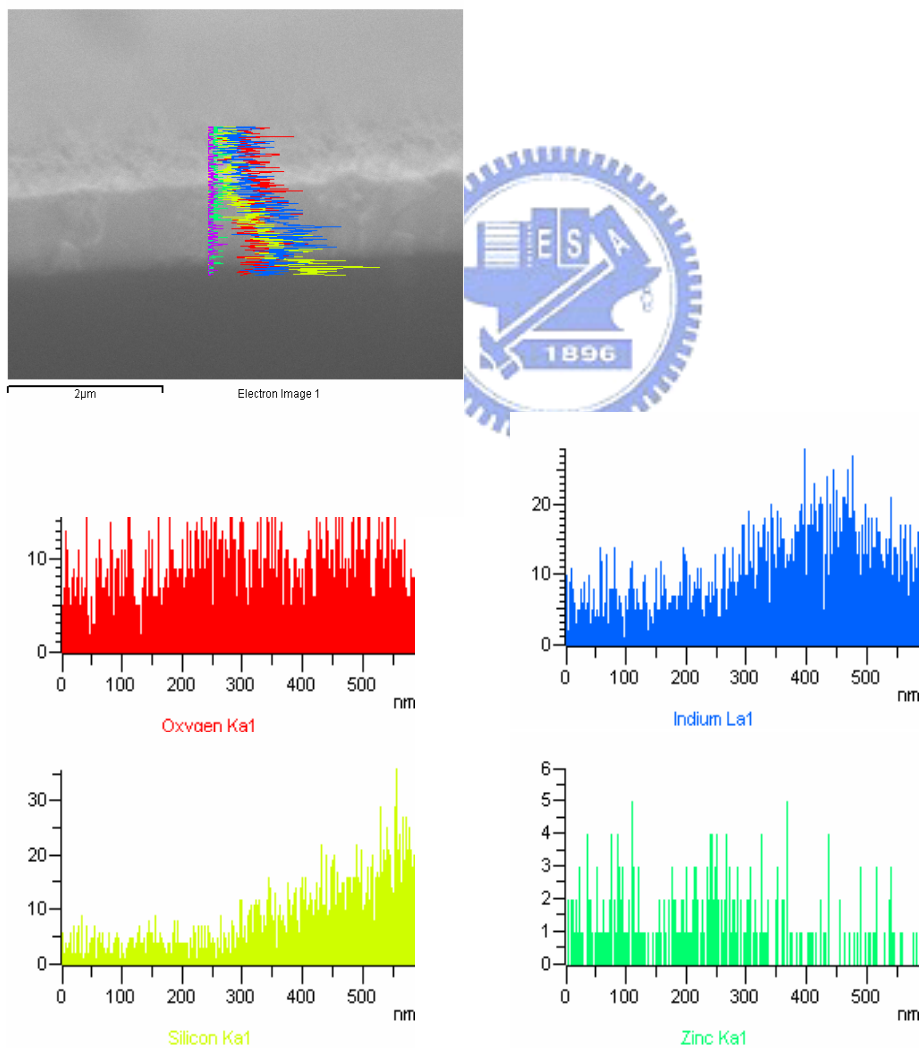


圖 5-10 氧化鋅陣列截面 EDS 分析圖

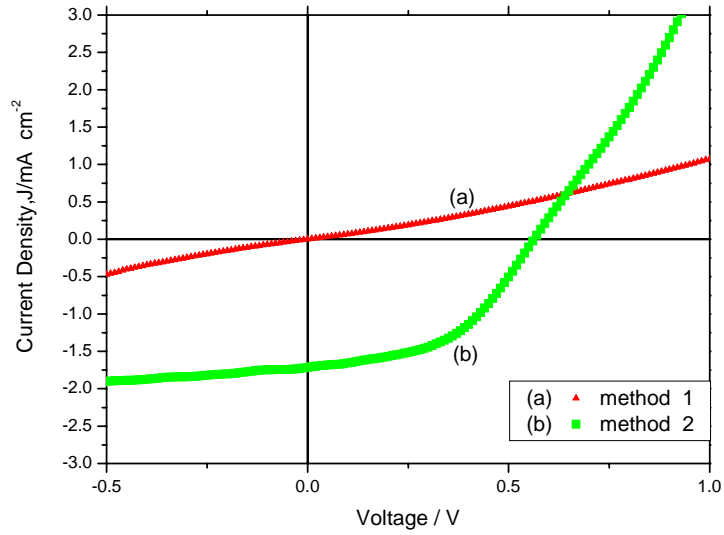


圖 5-11 以不同方法合成氧化鋅奈米棒陣列對太陽能電池效果

紅(a)-方法一，綠(b)-方法二

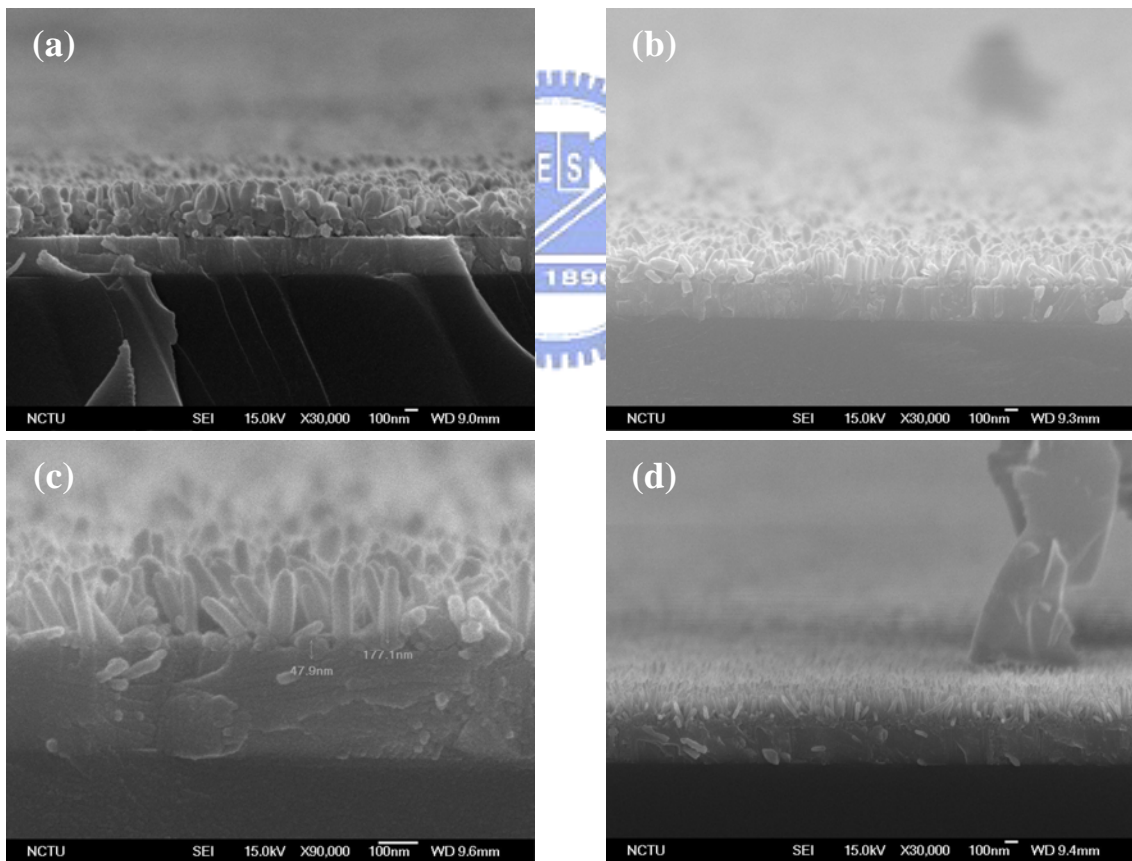


圖 5-12 以不同厚度的氧化鋅緩衝層製備氧化鋅納米棒陣列

(a)163nm(b)88nm(c)47nm(d)40nm

分別得到長寬 2:1，2.5:1，3.4:1，5.4:1

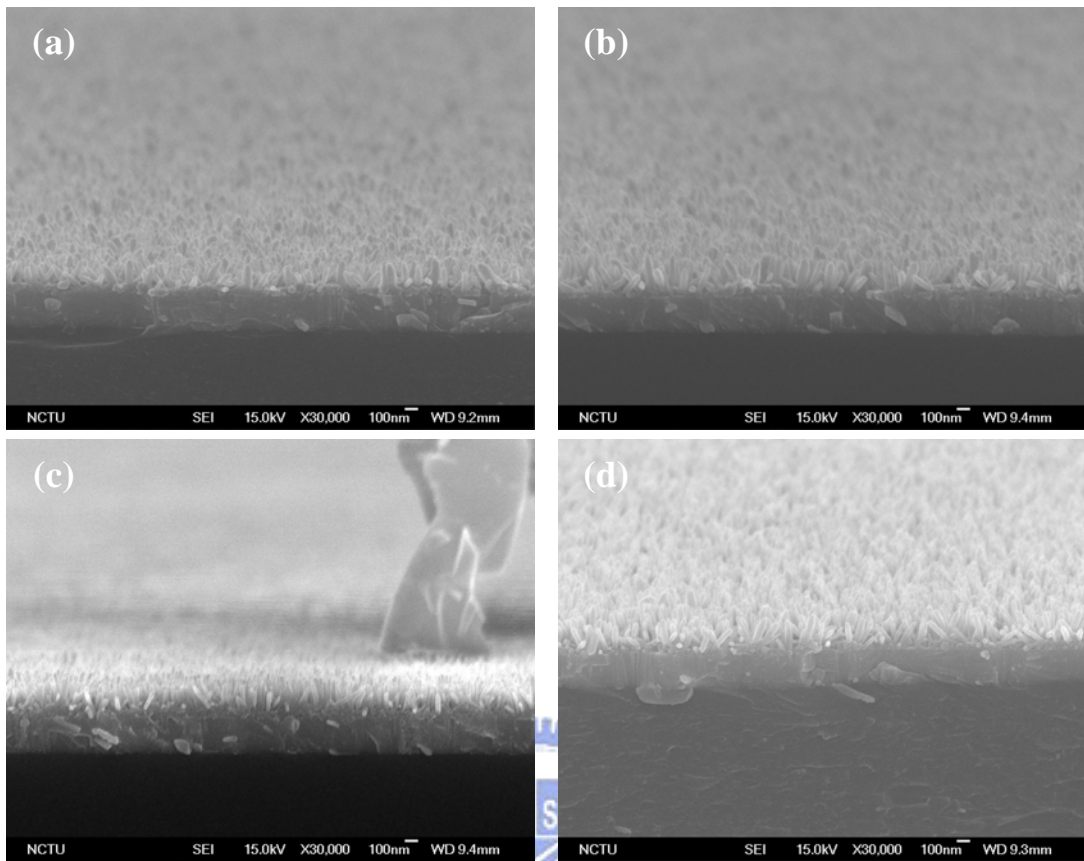


圖 5-13 以不同溫度的氧化鋅緩衝層製備氧化鋅納米棒陣列

(a) 300⁰C (b) 350⁰C (c) 400⁰C (d) 450⁰C

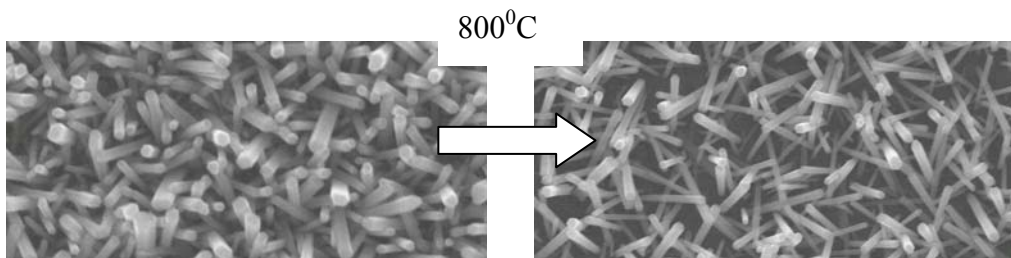


圖 5-14 超高溫處理氧化鋅膜對氧化鋅棒的影響

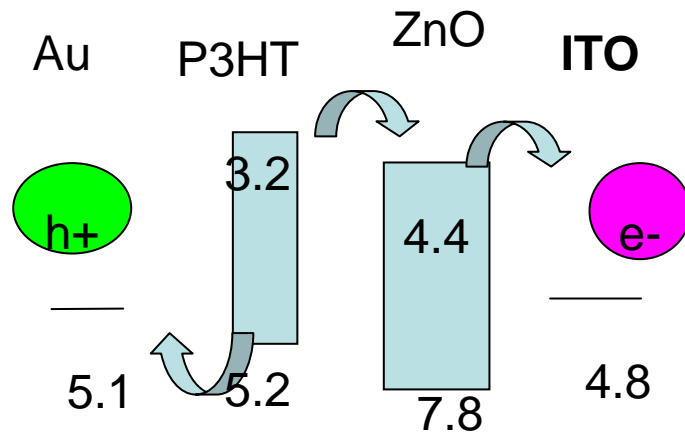


圖 5-15 高分子和氧化鋅能階相對關係圖

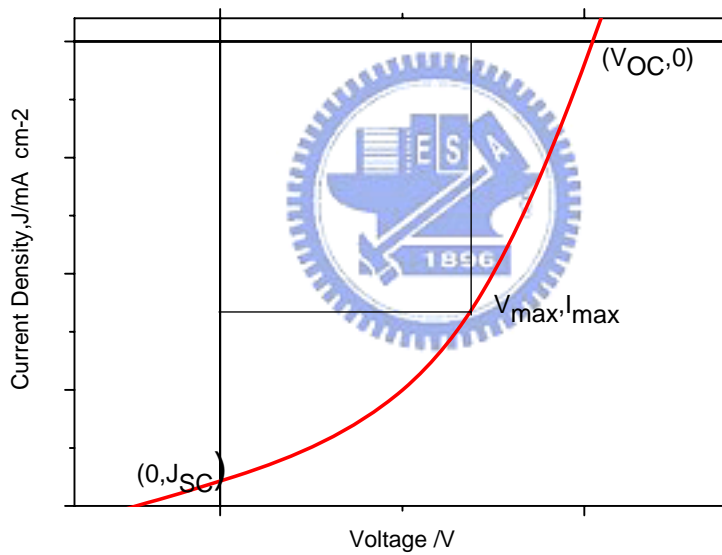


圖 5-16 太陽能電池量測 J-V 圖

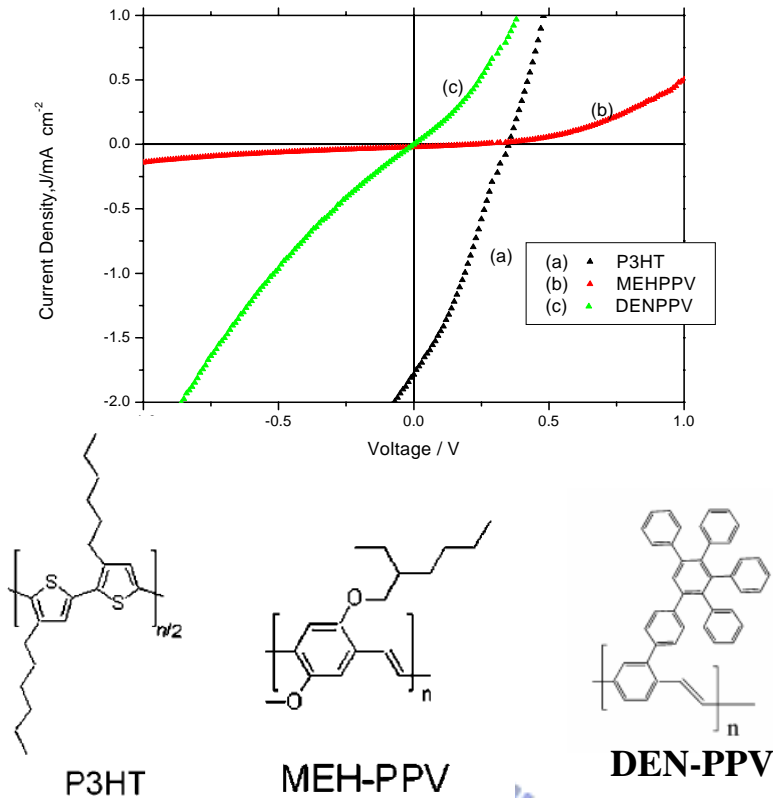


圖 5-17 不同高分子製做太陽能電池 J-V 圖

(a)-P3HT , (b)-MEHPPV , (c)-DENPPV

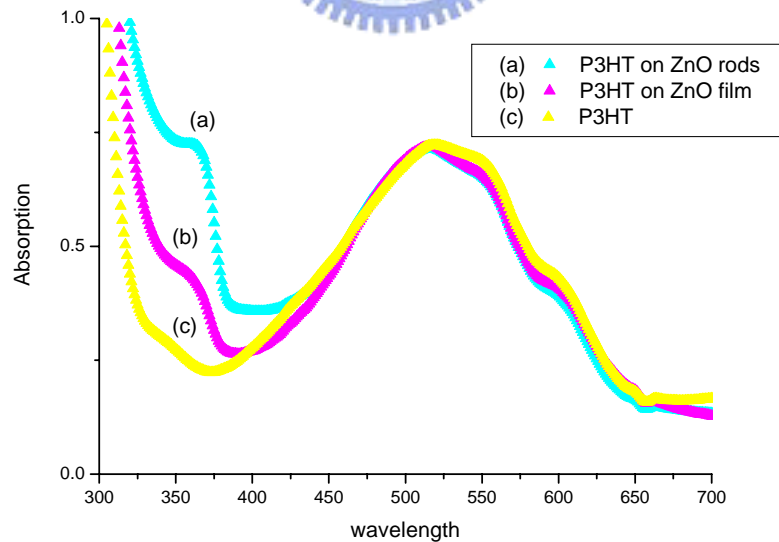


圖 5-18 不同形態氧化鋅與 P3HT 紫外-可見光吸收光譜圖

(a)P3HT 覆蓋於氧化鋅棒(b) P3HT 覆蓋於氧化鋅膜(c)P3HT

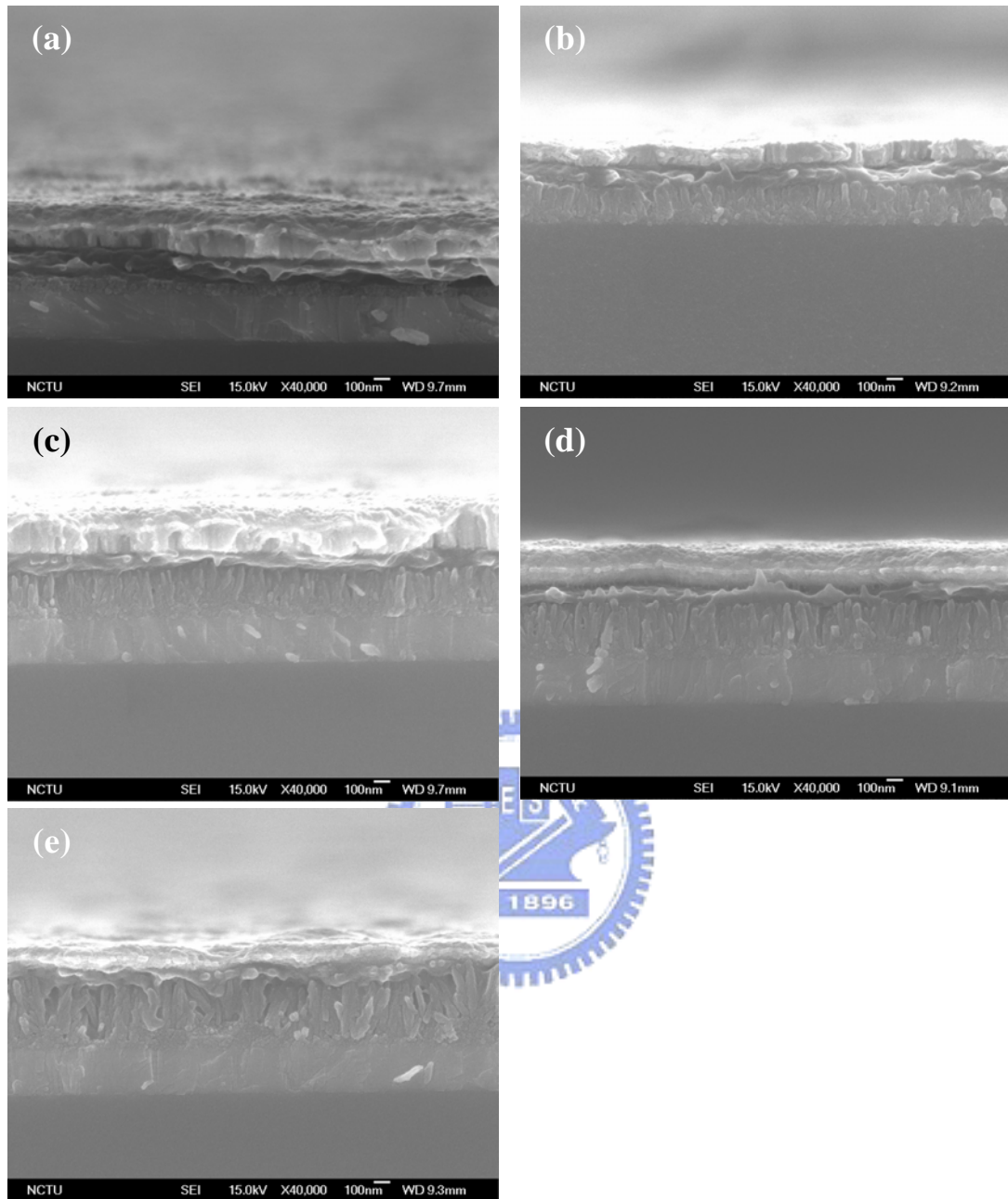


圖 5-19 不同成長時間氧化鋅棒製作太陽能電池元件 SEM 截面
圖.(a)-0 分鐘(b)-20 分鐘(100nm) , (c)-30 分鐘(150nm) , (d)-40 分鐘
(200nm) , (e)-50 分鐘(300nm)

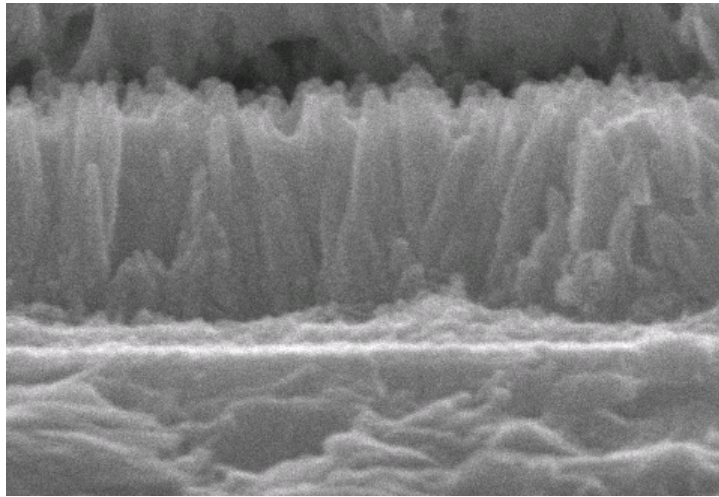


圖 5-20 SEM 截面圖，氧化鋅棒超過高分子可以覆蓋的高度

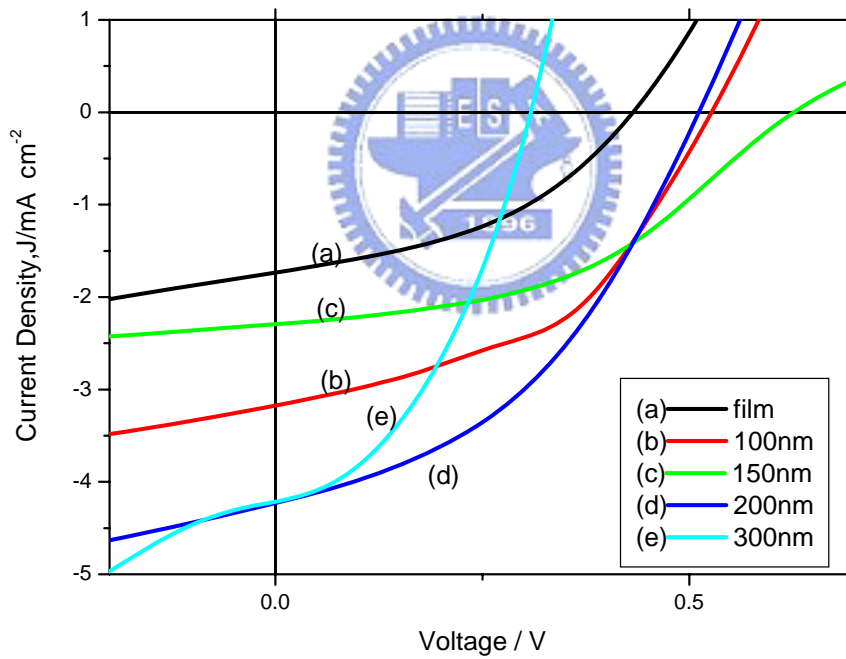


圖 5-21 不同成長時間氧化鋅棒製作太陽能電池元件電性分析圖。(a)
-0 分鐘，(b)-20 分鐘(100nm)，(c)-30 分鐘(150nm)，(d)-40 分鐘(200nm)，
(e)-50 分鐘.(300nm)

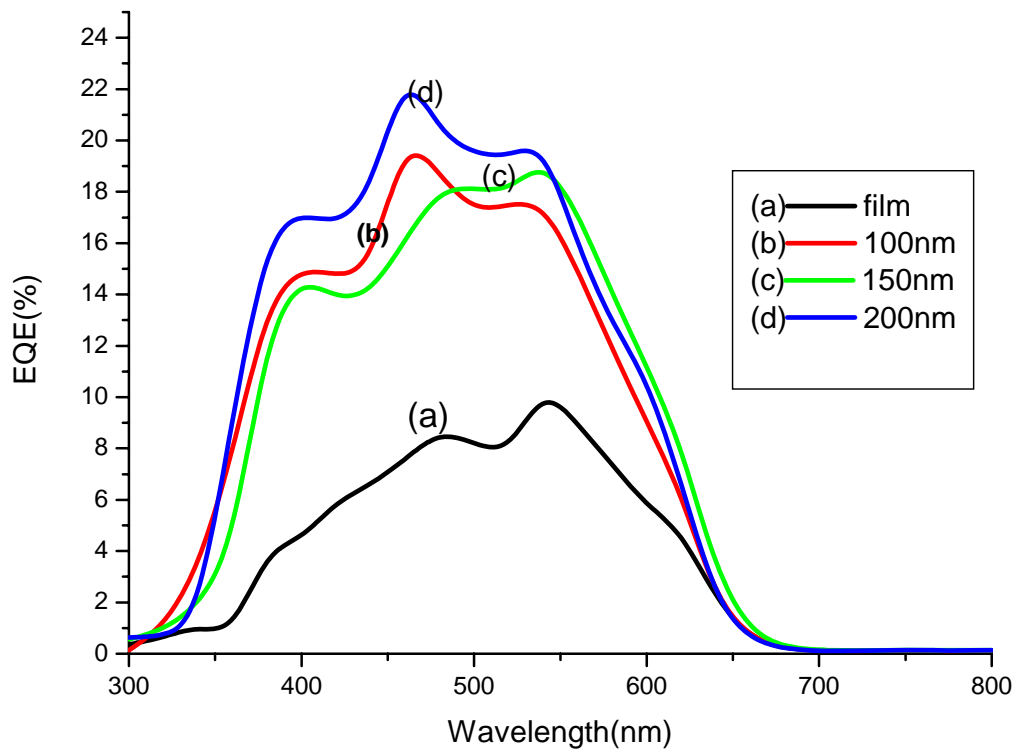


圖 5-22 以不同的氧化鋅棒長度致做太陽能電池的外部量子效率

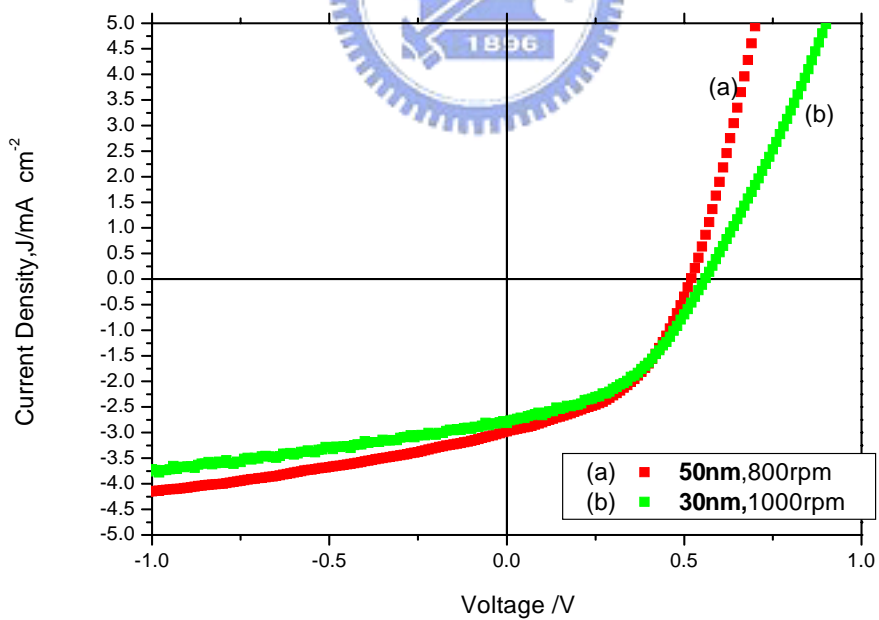


圖 5-23 不同 P3HT 厚度對太陽能電池效率的影響 J-V 圖.(a)-50nm，
(b)-30nm

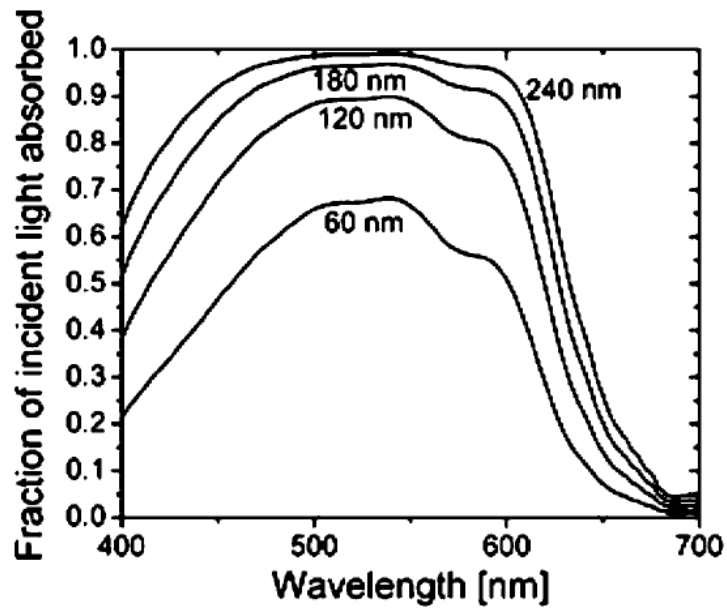


圖 5-24 P3HT 厚度對應吸收光譜圖

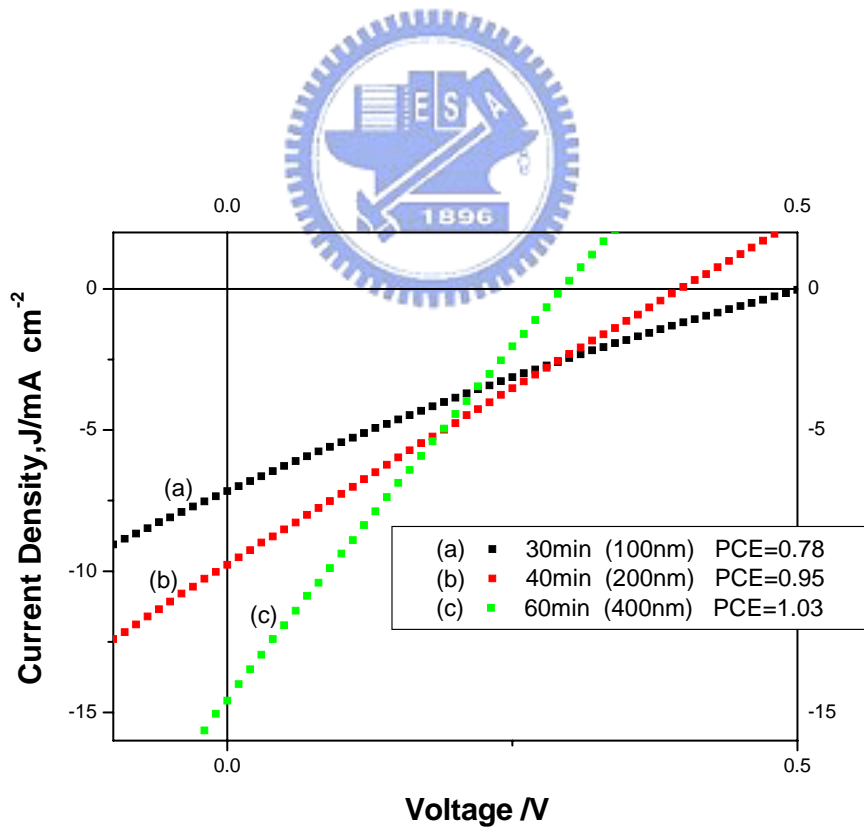


圖 5-25 不同長度度 ZnO/P3HT & PCBM J-V 圖

(a)100nm,(b)200m,(c)400nm

第六章結論

本實驗以水熱法合成出垂直基板的氧化鋅奈米棒陣列，並應用於太陽能電池上。

使用水熱法為一低溫、低成本的製程。避免複雜的微影蝕刻製程和需要高溫，高真空設備的氣相沉積製程。並且能夠容易的達到 50nm 以下的尺寸。這也是目前的微影技術無法輕易完成的。針對本實驗的各項結果，可以做出以下幾點結論。

1 經由旋轉塗佈 Zinc acetate 和 2-methoxyethanol，可以製作出具有(002)

優選方向的氧化鋅薄膜，此薄膜具有高透光性且大範圍均勻性的優點。

2 不須使用精密的製程設備，利用簡單的水溶液法，以低溫(60~90°C)合成的方式，便可成功地在ZnO緩衝層上成功地製備出氧化鋅奈米結構。

將硫酸鋅濃度控制在0.01M，氯氨濃度控制在0.3M，反應溫度60°C，可得到品質優良的垂直基板氧化鋅奈米棒。並且適合應用於太陽能電池上。

3 利用改變氧化鋅緩衝層的厚度和燒結溫度可以控制氧化鋅棒的長寬比，厚度為44nm，以400度加熱20分鐘的氧化鋅緩衝層可以長出最佳長寬比7:1的氧化鋅奈米棒陣列。

- 4.控制垂直於基板氧化鋅的高度和整體元件厚度來得到最佳的太陽能電池效率。200nm的氧化鋅棒高度，上面覆蓋約50nm的P3HT高分子，能夠達到0.9的能量轉換效率，開路電壓0.51V，短路電流4.19mA，填充因子42%。
- 5.將 PCBM 以 1:1 混入 P3HT 中能夠增加電子電洞對分離的機率並減少複合機會。400nm 的氧化鋅棒，覆蓋 50nm P3HT/PCBM 混合物能夠將效率提升至 1.03%。



參考文獻

- (1) C. F. Landes, S. Link, M. B. Mohamed, B. Nikoobakht, M. A. El-Sayed, *Pure Appl. Chem.*, **2002**, *74*, 1675.
- (2) M. B. Mohamed, C. Burda, M. A. El-Sayed, *Nano Lett.*, **2001**, *1*, 589.
- (3) 莊萬發編撰, 超微粒子理論應用, 復漢出版社, 台灣, **1995**。
- (4) R. Rosseti, S. Nakahara, L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, **1983**, *79*, 1086.
- (5) A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 13226.
- (6) T. J. Boyle, S. D. Bunge, N. L. Andrews, L. E. Matzen, K. Sieg, M. A. Rodriguez, T. J. Headley, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 3279.
- (7) Q. Li, V. Kumar, Y. Li, H. Zhang, T. J. Marks, R. P. H. Chang, *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 1001.
- (8) M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. Yang, *Science*, **2001**, *292*, 1897.
- (9) P. Yang, H. Yan, S. Mao, R. Russo, J. Johnson, R. Saykally, N. Morris, J. Pham, R. He, H. J. Choi, *Adv. Funct. Mater.*, **2002**, *12*, 323.
- (10) A. L. Pan, R. B. Liu, S. Q. Wang, Z. Y. Wu, L. Cao, S. S. Xie, B. S. Zou, *J. Cryst. Growth.*, **2005**, *282*, 125.
- (11) J. H. Choy, E. S. Jang, J. H. Won, J. H. Chung, D. J. Jang, Y. W. Kim, *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 1911.
- (12) K. Govender, D. S. Boyle, P. O'Brien, D. Brinks, D. West, D. Coleman, *Adv. Mater.*, **2002**, *14*, 1221.
- (13) L. E. Greene, M. Law, J. Goldberger, F. Kim, J. C. Johnson, Y. Zhang, R. J. Saykally, P. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 3031.
- (14) Y. W. Zhu, H. Z. Zhang, X. C. Sun, S. Q. Feng, J. Xu, Q. Zhao, B. Xiang, R. M. Wang, D. P. Yu, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, *83*, 144.
- (15) C. H. Hung, W. T. Whang, *J. Cryst. Growth*, **2004**, *268*, 242.
- (16) H. Z. Zhang, R. M. Wang, Y. W. Zhu, *J. Appl. Phys.*, **2004**, *96*, 624.
- (17) Y. -K. Tseng, C. -J. Huang, H. -M. Cheng, I. -N. Lin, K. -S. Liu, I. -C. Chen, *Adv. Funct. Mater.*, **2003**, *13*, 811.
- (18) C. J. Lee, T. J. Lee, S. C. Lyu, Y. Zhang, H. Ruh, H. J. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, *81*, 3648.
- (19) W. I. Park, G. C. Yi, M. Kim, S. J. Pennycook, *Adv. Mater.*,

- 2002**, *14*, 1841.
- (20) W. I. Park, G.-C. Yi, J.-W. Kim, S.-M. Park, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, *82*, 4358.
- (21) W. I. Park, G. C. Yi, *Adv. Mater.*, **2004**, *16*, 87.
- (22) S. W. Kim, T. Kotani, M. Ueda, S. Fujita, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, *83*, 3593.
- (23) M.-C. Jeong, B.-Y. Oh, W. Lee, J.-M. Myoung, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, *86*, 103105.
- (24) G. S. Trivikrama Rao, D. Tarakarama Rao, *Sens. Actuators B: Chem.*, **1999**, *55*, 166
- (25) Z. Bao, A. Dodabalapur, Lovinger, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, *69*, 4108
- (26) L. Bozano, S. A. Carter, J. C. Scott, G. G. Malliaras, P. J. Brock, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 1132.
- (27) R. J. Kline, M. D. McGehee, E. N. Kadnikova, J. Liu, J. M. J. Frechet, *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 1519.
- (28) H. Sirringhaus, N. Tessler, R. Friend, *Science*, **1998**, *280*, 1741.
- (29) A. Babel, S. Jenekhe, *Adv. Mater.*, **2002**, *14*, 371.
- (30) 楊素華, 蔡泰成, 科學發展2005年6月, 390期, 51
- (31) 蔡進譯, 物理雙月刊 (廿七卷五期) 2005 年10 月
- (32) Microelectronic circuits chap3 sedra/smith
- (33) M. C. Kevin, M. D. McGehee, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 4533.
- (34) R. N. Marks, J. J. M. Halls, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, A. B. Homes, *J. Phys. Condens. Matter.*, **1994**, *6*, 1379.
- (35) C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **1986**, *48*, 183.
- (36) W. U. Huynh, J. J. Dittmer, A. P. Alivisatos, *Science*, **2002**, *295*, 2425.
- (37) B. Sun, E. Marx, N. C. Greenham, *Nano Lett.*, **2003**, *3*, 961.
- (38) B. Sun, H. J. Snaith, A. S. Dhoot, S. Westenhoff, N. C. Greenham, *J. Appl. Phys.*, **2005**, *97*, 014 941.
- (39) C. Y. Kwong, A. B. Djurišić, P. C. Chui, K. W. Cheng, W. K. Chan, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, *384*, 372.
- (40) W. J. E. Beek, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *Adv. Mater.*, **2004**, *16*, 1009.
- (41) W. J. E. Beek, M. M. Wienk, M. Kemerink, X. Yang, R. A. J. Janssen, *J. Phys. Chem. B.*, **2005**, *109*, 9505.

- (42) S. A. McDonald, G. Konstantatos, S. Zhang, P. W. Cyr, E. J. D. Klem, L. Levina, E. H. Sargent, *Nat. Mater.*, **2005**, *4*, 138.
- (43) A. A. R. Watt, D. Blake, J. H. Warner, E. A. Thomsen, E. L. Tavenner, H. Rubinsztein-Dunlop, P. Meredith, *J. Phys. D.*, **2005**, *38*, 2006.
- (44) D. Qi, M. Fischbein, M. Drndic, S. Šelmic, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, *86*, 093103.
- (45) K. R. Choudhury, Y. Sahoo, T. Y. Ohulchansky, P. N. Prasad, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, *87*, 073110.
- (46) E. Arici, N. S. Sariciftci, D. Meissner, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 165.
- (47) E. Arici, H. Hoppe, F. Schäffler, D. Meissner, M. A. Malik, N. S. Sariciftci, *Appl. Phys. A* **2004**, *79*, 59.
- (48) L. Ouali, V. V. Krasnikov, U. Stalmach, G. Hadziioannou *Adv. Mater.*, **1999**, *11*, 1515.
- (49) Waldo J. E. Beek, Martijn M. Wienk, Rene A. J. Janssen *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, *16*, 1112.
- (50) K. M. Coakley, M. D. McGehee, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 3380.
- (51) Wang DH, Jakobson HP, Kou R, *Chem. Mater.*, 2006, *18*, 4231.
- (52) L. E. Greene, M. Law, D. H. Tan, M. Montano, J. Goldberger, G. Somorjai, P. Yang, *Nano Lett.*, **2005**, *5*, 1231.
- (53) K. Govender, D. S. Boyle, P. B. Kenway, P. O'Brien, *J. Mater. Chem.*, **2004**, *14*, 2575.
- (54) R. W. Nosker, P. Mark, J. D. Levine, *Surf. Sci.*, **1970**, *19*, 291.
- (55) L. Spanhel, M. A. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 2826.
- (56) C. Pacholski, A. Kornowski, H. Weller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 1188.
- (57) B. Liu, H. C. Zeng, *Langmuir*, **2004**, *20*, 4196.
- (58) L. Vayssieres, K. Keis, S. E. Lindquist, A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. B.*, **2001**, *105*, 3350.
- (59) L. Vayssieres, K. Keis, A. Hagfeldt, S. E. Lindquist, *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 4395.
- (60) L. Vayssieres, *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 464.
- (61) M. Izaki, T. Ohmi, *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, *144*, L3.
- (62) M. Izaki, J. Katayama, *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, *147*, 210.
- (63) K. Ito, K. Nakamura, *Thin Solid Films*, **1996**, *286*, 35.
- (64) P. O'Brien, T. Saeed, J. Knowles, *J. Mater. Chem.*, **1996**, *6*, 1135.

- (65) L. Vayssieres, K. Keis, S. T. Lindquist, A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. B.*, **2001**, *105*, 3350.
- (66) L. Vayssieres, K. Keis, A. Hagfeldt, S. T. Lindquist, *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 4395.
- (67) D. Raviendra, J. K. Sharma, *J. Appl. Phys.*, **1985**, *58*, 838.
- (68) N. Saito, H. Haneda, W. S. Seo, K. Koumoto, *Langmuir*, **2001**, *17*, 1461
- (69) Z. R. Tian, J. A. Voigt, J. Liu, B. Mckenzie, M. J. Mcdermott, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 12954.
- (70) S. Yamabi, H Imai, *J. Mater. Chem.*, **2002**, *12*, 3773–3778
- (71) Y, Tak, K. Yong, *J. Phys. Chem. B.*, **2005**, *109*, 19263
- (72) T.-Q. Liu, O. Sakurai, N. Mizutani, M. Kato, *J. Mater. Sci.* , **1986** ,*21*, 3698.
- (73) M. Ohyama, H. Kozuka, T. Yoko, S. Sakka, *J. Ceram. Soc.*, **1996** , *Jpn. i04*, 296.

