

第一章 緒論

1.0 前言

科技日新月異，人類對於能量的需求與日俱增，全球社會正面臨著空前的「能源危機」與化石能源所導致的「溫室災難」兩大難題。根據經濟部能源委員會九十一年五月「臺灣能源統計年報（九十年）」資料顯示，在技術與成本的限制下，預估世界石油蘊藏量只可再開採四十年，天然氣可開採六十二年，煤炭可開採二百二十七年，而核能發電的燃料源自鈾礦，預估尚可開採七十七年，惟考慮用過之核燃料回收再處理後重複運用，則其使用年數可增加五十倍，約可達三千八百多年。可看出現在全世界依賴最深的主要能源—石油及天然氣，在二十一世紀的前半，就將日趨枯竭。

因應之道除了節約能源、使電器運轉更有效率外，更積極的做法就是尋找可替代的新能源，減少對化石燃料的依賴，目前主要的替代能源有：潮汐能、風力、地熱發電等，都是無污染可再利用；但由於轉換效率有限，加上氣候與地形結構的限制，無法有效普及，且能利用區域有限；而太陽能發電乾淨無污染，只要有陽光照射處，即可獲取能量，所以未來性極佳，值得深入研究。

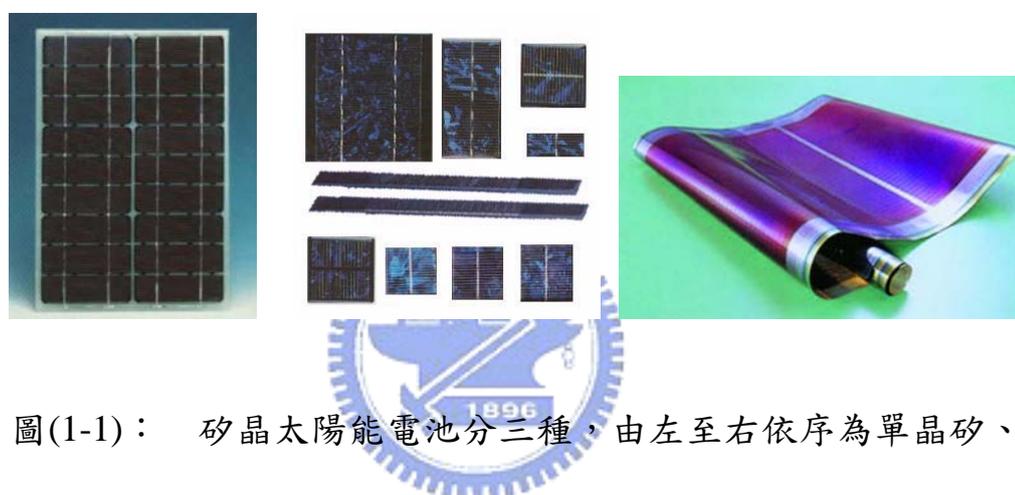
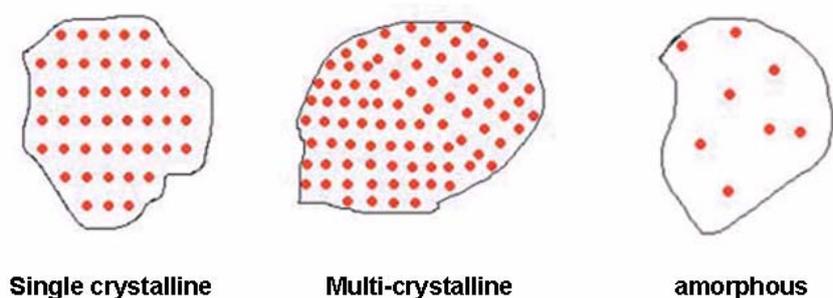
太陽能傳送到地球大氣層以後，一部分被大氣層吸收，一部分反射回太空中，另外一部分則會被地表接收，照射在地球的能量可以達

到平均每平方公尺地面約有 180 瓦特。¹ 如果能夠充分地轉換、應用地表所吸收的龐大能量，對於那些遠離輸送電網的偏遠地區，可以成為最佳的能量來源。所以近年來諸多國家投入大筆資金，對於太陽能電池的研究逐漸重視，希望可以提升太陽能電池的效率，使它普及化進而取代石化燃料。尤其臺灣地處亞熱帶，陽光充足，日照量大，非常適合利用太陽能做為新能源。

1.1 歷史回顧與研究動機

目前市場的主流是矽晶太陽能電池(silicon solar cell)，就材質可分為單晶矽(single crystalline，效率15~20%)、多晶矽(multi-crystalline，效率12~17%)和非晶矽(amorphous，效率8~13%)三大類，如圖(1-1)所示。在單晶矽的材料中，矽原子具有高度的週期性排列。目前，成長單晶矽最重要的技術是利用柴氏長晶法，把高純度的多晶矽熔融在坩鍋中，再把晶種插入矽熔融液，用適當的速率旋轉並緩慢地往上拉引做成矽晶柱，然後再把晶柱加以切割，就可以得到單晶矽晶圓。至於多晶矽是指材料由許多不同的小單晶所構成，它的製作方法是把熔融的矽鑄造固化而形成。而非晶矽則是指整個材料中，只在幾個原子或分子的範圍內，原子的排列具有週期性，甚至在有些材料中，根本沒有周期性的原子排列結構。它的製作方法通常是用電漿式化學氣相

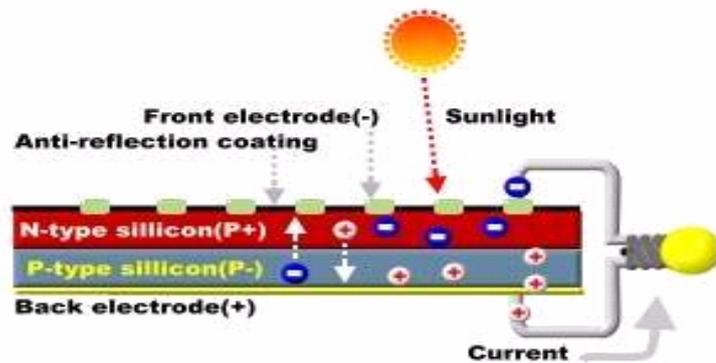
沈積法，在基板上長成非晶矽的薄膜。



圖(1-1)： 矽晶太陽能電池分三種，由左至右依序為單晶矽、多晶矽和非晶矽。

其運作原理如圖(1-2)所示，當p-型及n-型半導體互相接觸時，n-型半導體內的電子會湧入p-型半導體中，以填補其內的電洞。在p-n 接面(p-n junction)附近，因電子-電洞的結合形成一個載子空乏區，而p-型及n-型半導體中也因而分別帶有負、正電荷，因此形成一個內建電場。當太陽光照射到這p-n結構時，p-型和n-型半導體因吸收太陽光而產生電子-電洞對。由於空乏區所提供的內建電場，可以讓半導體內所產生的電子在電池內流動，因此若經由電極把電流引出，就可以形

成一個完整的太陽能電池。²



圖(1-2)：矽晶太陽能電池運作原理。

第一代矽晶太陽能電池(silicon solar cell)有效率佳、設備成本低、量產速度快、良率高的優勢，但製程耗能、價格昂貴，仍無法有效普及一般住家。所以科學家們持續開發新型太陽能電池，希望發展出便宜效率高的新世代電池，而第二代薄膜型太陽能電池(thin-films solar cell)頗受世人注目，由於只需使用一層極薄光電材料，相較於矽晶圓必須維持一定厚度而言，材料使用非常少(成本較低)，而且由於薄膜是可使用軟性基材，應用彈性大，如果技術能發展成熟，相信市場將會比矽晶電池寬廣許多。

近年來染料敏化型太陽能電池(Dye-sensitized solar cell, DSSC)³，⁴逐漸崛起，最大的光電轉換效率可達11%，效率雖不及矽晶太陽能電池，但擁有價格便宜、不必在高度真空下製程、可利用軟質基板(flexible substrate)和製作容易等強大優勢，使傳統無機固態介面太陽

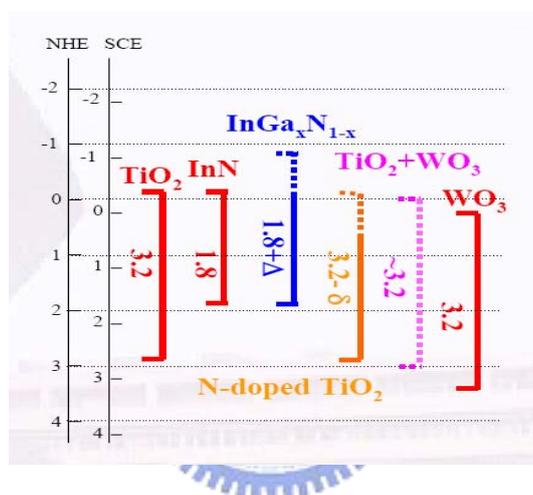
能電池(inorganic solid-state junction devices)面臨極大挑戰。

染料敏化型太陽能電池(DSSC)工作原理和傳統固態型電池完全不同，利用有機染料分子和奈米結構二氧化鈦結合後，在陽光照射下使染料分子產生電子電洞分離現象，透過多孔隙(mesoporous)的二氧化鈦結構，使得染料分子吸附量大大提升，對於提升轉換效率有莫大的影響。然而染料的價格非常昂貴(以N3 dye為例，每100毫克售價約10,000元)使製造成本無法降低，更重要的是染料分子壽命有限，和無機材料相較下其穩定性較低，而半導體就是一個很好的替代品。利用半導體量子點(quantum dot, QD)敏化二氧化鈦，經光子激發後電子的確可由量子點注入二氧化鈦，已有許多實驗組提出證據，例如：硫化鎘(cadmium sulfide, CdS)、⁵硫化鉛(lead sulfide, PbS)、^{6, 7}硒化鎘(cadmium selenide, CdSe)⁸和磷化銦(Indium phosphide, InP)。⁹

量子點太陽能電池(QD solar cell)有兩個優點，¹⁰第一點：將半導體粒徑縮小至奈米尺度時，藉由改變量子點粒徑 (QD size)控制能隙大小，以達到光子的最大吸收量；第二點：吸收單一入射光子(photon)可引發兩組或兩組以上的電子-電洞對(electron-hole pair)，理論上光電轉換效率可超過30%。¹¹在實驗成果上，目前量子點太陽能電池的轉換效率仍不及染料敏化型太陽能電池(DSSC)，但未來性十足。

III-V族半導體氮化銦(Indium nitride, InN)非常有潛力應用在量子

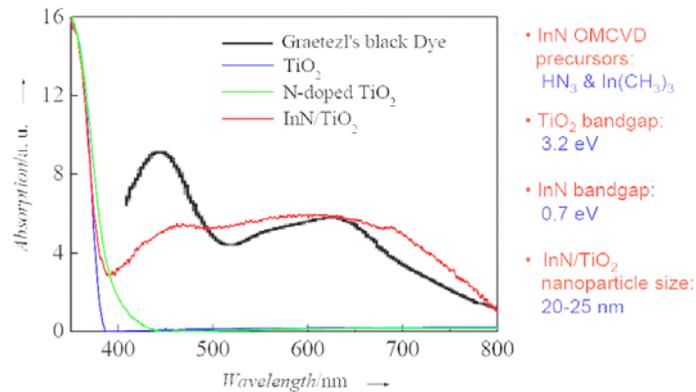
點太陽能電池上，根據理論計算，氮化銦/矽薄膜(InN/Si tandem films)的光電轉換效率可達32%，¹²而且氮化銦的導電帶(conduction band)和摻雜(dope)了氮或其他半導體的二氧化鈦匹配^{13, 14}，如圖(1-3)所示，電子有能力流入二氧化鈦。所以利用奈米結構二氧化鈦(nanocrystalline TiO₂)的高表面積特性，與氮化銦組成光學元件，在太陽能應用上是值得期待的。



圖(1-3) 半導體能帶相對位置圖

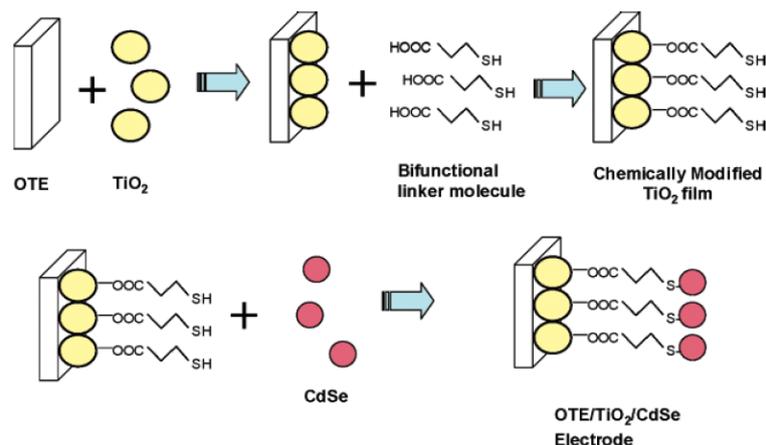
J. H. Wang 實驗組利用有機金屬氣相沈積儀(Metal organic chemical vapor deposition, MOCVD)製造氮化銦/二氧化鈦薄膜(InN/TiO₂ tandem films)，發現其可見光區的吸收頻譜(UV/Vis spectra)很寬¹⁵，和Grätzel的黑染料(black dye)吸收範圍相比毫不遜色，如圖(1-4)所示，非常有潛力應用在太陽能電池上。所以本實驗室以氮化銦為研究重點，以此材料進行一系列光電性質的測試。

UV/Vis spectra of InN/TiO₂ nanoparticle film



圖(1-4)：半導體和染料吸收光譜圖¹⁴

本實驗團隊利用電漿增強式化學氣相沉積(Plasma-enhanced chemical vapor deposition, PECVD)在二氧化鈦上沉積氮化銦，製造氮化銦/二氧化鈦薄膜，觀測其物理性質和光電轉換效率，至今已完成第一階段的研究。為了進一步提升電池效能，後續的研究重點在於如何改善界面，以加強電子注入二氧化鈦的效率，在染料敏化太陽能電池上，已有許多團隊^{16, 17, 18}投入研究，對於染料的-COOH和-PO₃H₂等聯繫團(anchoring group)效應提出適當解釋，同樣的概念運用在量子點太陽能電池上，硒化鎘(CdSe)利用聯繫分子(linking molecule)增強與二氧化鈦間的鍵結¹⁹，機制如圖(1-5)所示，所以本實驗欲利用硼酸(B(OH)₃)和亞磷酸(P(OH)₃)作連接分子，修飾氮化銦/二氧化鈦的界面，研究兩聯繫分子在[氮化銦/二氧化鈦]太陽能電池上的效應。



圖(1-5) 硒化鎘(CdSe)奈米粒子連接二氧化鈦機制¹⁷

硼酸和亞磷酸皆具有三個-OH基，但在立體結構上硼酸為平面三角形而亞磷酸則為金字塔型，前者因具空軌域為路易士酸而亞磷酸具有孤對電子則為路易士鹼，在氮化鈦/二氧化鈦界面上會否具有推電子或拉電子能力，進而對電池整體效率造成的影響將是本實驗研究的重點。

1.2 參考文獻

- ¹ 楊素華、蔡泰成, 科學發展, 2005 年 6 月, 390 期
- ² 物理雙月刊(二十七卷五期), 2005 年 10 月
- ³ M. Grätzel, Nature **2001**, 414, 338.
- ⁴ M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. MRller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc. **1993**, 115, 6382.
- ⁵ Vogel, R.; Pohl, K.; Weller, H. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 174, 241-6.

-
- ⁶ Vogel, R.; Hoyer, P.; Weller, H. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 3183-3188.
- ⁷ Plass, R.; Pelet, S.; Krueger, J.; Grätzel, M.; Bach, U. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7578-7580.
- ⁸ Liu, D.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 10769-73.
- ⁹ Zaban, A.; Micic, O. I.; Gregg, B. A.; Nozik, A. J. *Langmuir* **1998**, *14*, 3153-3156.
- ¹⁰ Nozik, A. J. *Physica E* **2002**, *14*, 115-120.
- ¹¹ Shockley, W.; Queisser, H. J. *J. Appl. Phys.* **1962**, *32*, 510.
- ¹² A. Yamamoto, M. Tsujino, M. Ohkubo, A. Hashimoto, *Sol. Energy Mater.Sol. Cells* **1994**, *35* 53.
- ¹³ C. Burda, Y. Lou, X. Chen, A. C. S. Samia, J. Stout, J. L. Gole, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1049.
- ¹⁴ R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science* **2001**, *293*, 269.
- ¹⁵ J. H. Wang and M. C. Lin, *ChemPhysChem*, **2004**, *5*, 1615-18.
- ¹⁶ Bernard Wenger, Christophe Bauer, Mohammad K. Nazeeruddin, Michael Grätzel, and Jacques-E. Moser, *Proc. Of SPIE* Vol. 6325, 63250V-1.
- ¹⁷ Craig R. Rice, Michael D. Ward, Mohammed K. Nazeeruddin, Michael Grätzel, *New J. Chem.*, **2000**, *24*, 651-652.
- ¹⁸ Cjunxing She, Jianchang Guo, Stephan Irle, Keiji Morokuma, Debra L. Mohler, Herve Zabri, Fabrice Odobel, Kyoung-Tae Youm, Fang Liu, Joseph T. Hupp, Tianquan Lian, *J. Phys. Chem. A* ,**2007**, *111*, 6832-6842.
- ¹⁹ Istva´n Robel, Vaidyanathan Subramanian, Masaru Kuno, and Prashant V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128* ,7.