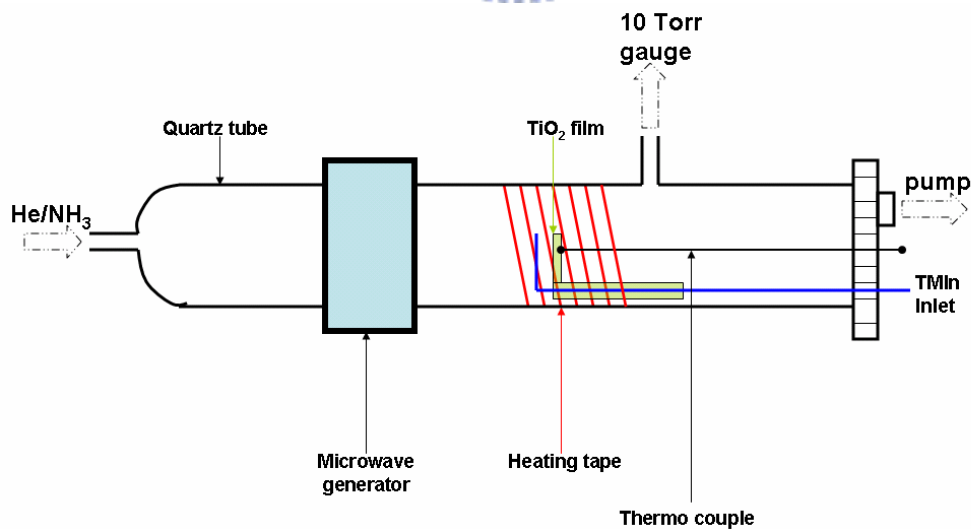


第三章 實驗系統

3.0 前言

本研究所使用的電漿增強式化學氣相沉積儀(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD)是由微波產生器、反應管、流量及溫控系統所組成，如圖(3-1)所示。實驗是在石英反應管中進行，反應物先由載流氣體氦氣帶入反應管內，再利用機械幫浦從反應管末端抽走，使實驗系統能保持在流動狀態；實驗過程中，反應氣體通過微波產生器時，會裂解產生自由基，反應後產物將粘附於二氧化鈦表面。



圖(3-1): 電漿增強式-化學氣相沉積儀配置圖

沉積反應完成後，以掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)觀察樣品的表面型態，和 X-ray 繞射儀確認樣品的成分組成，輔以 UV-vis 吸收光譜和 XPS 能譜鑑定產物的各項性質。將二氧化鈦電極封裝成太陽能電池後，利用太陽光模擬器(solar simulator)AM 1.5 為照射光源，以 Kethly-2440 量測電流和電壓，經計算後可得到光電轉換效率。儀器和實驗的詳細運作方式將在接下來的幾個小節做詳細的介紹。

3.1 材料準備

3.1.1 導電玻璃



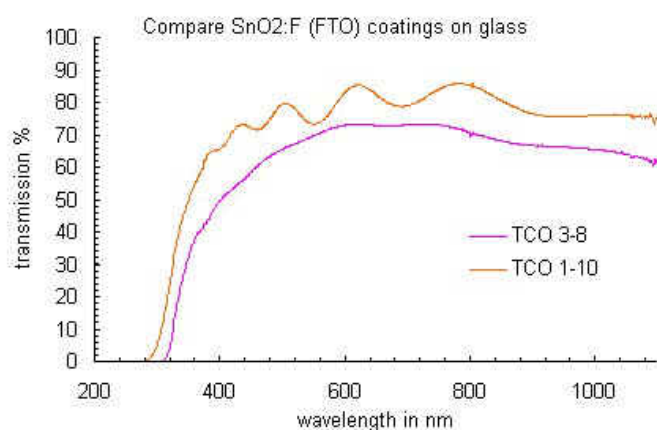
導電玻璃是在原本不導電的母玻璃基板上，鍍上一層透明導電的氧化物(TCO, transparent conducting oxide)通常其成分為 FTO (Fluorine-doped Tin Oxide)或 ITO(Indium Tin Oxide)；FTO 可加熱到 500 °C 高溫，仍可保持穩定的低電阻(約 10 歐姆)是其最大優點，但價格要為 ITO 玻璃貴 4~5 倍。

本實驗皆使用 FTO 導電玻璃，以鑽石刀切成 2 cm x 1 cm 大小的破片，在塗上二氧化鈦之前，必須徹底清潔導電玻璃，去除表面的油脂、灰塵和有機物；步驟如下：

(1)先將導電玻璃浸泡在乙醇中，置於超音波震盪器中 5 分鐘，接下來次序分別是清潔液(HELLMANEX® II)、去離子水和丙酮逐步更換清洗之，每次震盪時間均維持 5 分鐘，以避免表面的氧化層受傷害。

(2)清洗完畢後，以鐵氟龍夾將泡在丙酮中的玻璃片逐一取出，以氮氣槍噴乾表面的水漬和灰塵，並保存在乾淨容器中；若表面仍有污漬，不要用擦拭紙清潔，因為表面會有受傷的風險，應再重複一次清潔液、去離子水和丙酮的順序，以超音波震盪器清理之。

本實驗使用之 FTO 導電玻璃相關資訊:瑞士 solaronix 公司製造, 1.1 公釐厚(TCO10-10, 10 ohm/sq, 10 x 10 cm²Boroaluminosilicate glass types), 其太陽光的穿透度可參考圖(3-2)。

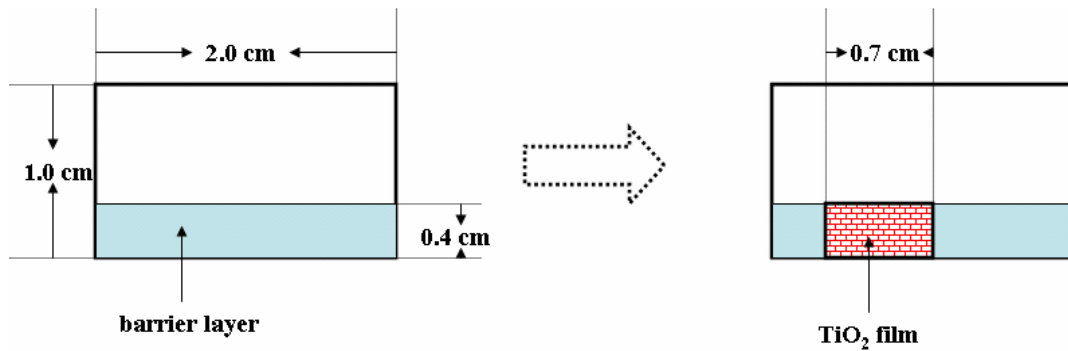


圖(3-2)： FTO 導電玻璃穿透度。橘線為 1mm 的 borosilicate 玻璃，紫線為 3mm 的 sodalime 玻璃。本實驗使用 borosilicate-type FTO。¹

3.1.2 二氧化鈦備製

本實驗所用的二氧化鈦是由溶膠-凝膠(sol-gel)法製成；將異丙醇鈦(titanium isopropoxide)在醋酸水溶液中水解後，再以水熱法(autoclave)在 230 °C 下反應 12 小時，得到二氧化鈦奈米粒子的粒徑約在 20~30 奈米間，關於二氧化鈦的詳細作法，可參考諸多文獻。^{2,3}

製作[二氧化鈦/FTO]電極的步驟如下：(1)以旋轉塗佈機(spin coater)將未經水熱法處理的二氧化鈦溶液鋪上 FTO 電極，以做為阻隔層(barrier layer)，置入烤箱以 450 °C 烘烤 1 小時；(2)用 3M 膠帶貼出 0.4 cm*0.7 cm 的面積，再以玻璃棒將二氧化鈦膠體(colloids)均勻抹上，靜置陰乾後再以高溫爐加熱到 450 °C 持溫 2 小時，使二氧化鈦奈米粒子間緊密連結並燒結在 FTO 電極上，製作流程如圖(3-3)所示。(3)由於缺陷(defects)可能出現在：[a] 二氧化鈦顆粒間、[b] FTO 和二氧化鈦粒子接面，必須做進一步處理以減少電子和電洞重合(recombination)的機會。作法為：將電極浸入 0.2M 的 TiCl_4 (titanium chloride)水溶液 12 小時，⁴ 取出後以去離子水將電極沖乾淨後，以氮氣槍吹乾並放入微波爐(170W)中加熱 3 分鐘即可。



圖(3-3): [二氧化鈦/FTO] 電極製作圖

3.1.3 介面材料

為了加強氮化銦(InN)和二氧化鈦(TiO₂)之間的鍵結，在開始沈積氮化銦之前，必須做前處理，讓修飾分子(modifier)吸附在二氧化鈦表面。將二氧化鈦的玻璃電極浸泡在下列溶液中 12 小時，取出後放入烤爐 90 °C 烘乾即可取用。種類如下：

(1) 硼酸(H₃BO₃): 將硼酸(J.T.Baker 生產)溶解在乙醇中，分別配成

0.001 M、0.01 M、0.1 M、0.4 M 和 0.8 M 溶液。

(2) 亞磷酸(H₃PO₃): 將亞磷酸(Aldrich 生產)溶解在乙醇中，分別配成

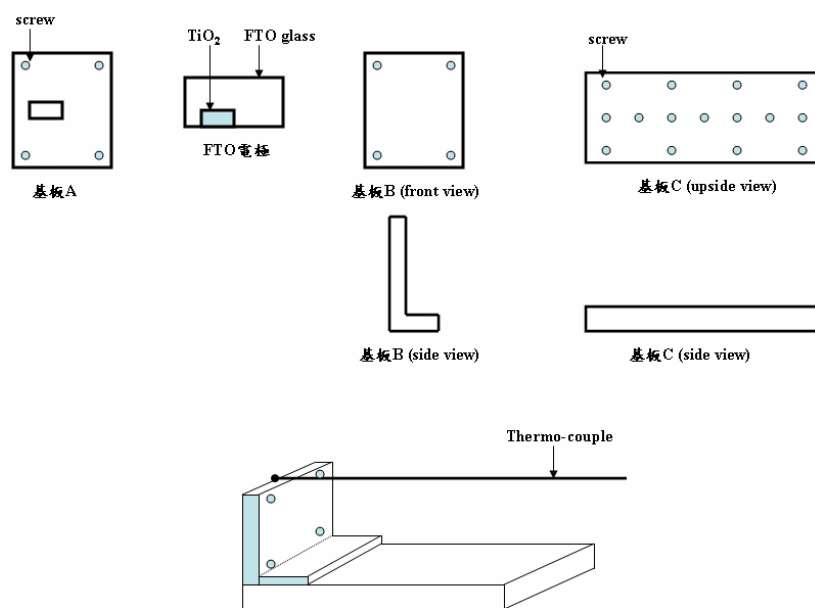
0.001 M、0.01 M、0.1 M、0.4 M 和 0.8 M 溶液。

3.1.4 電解液配製

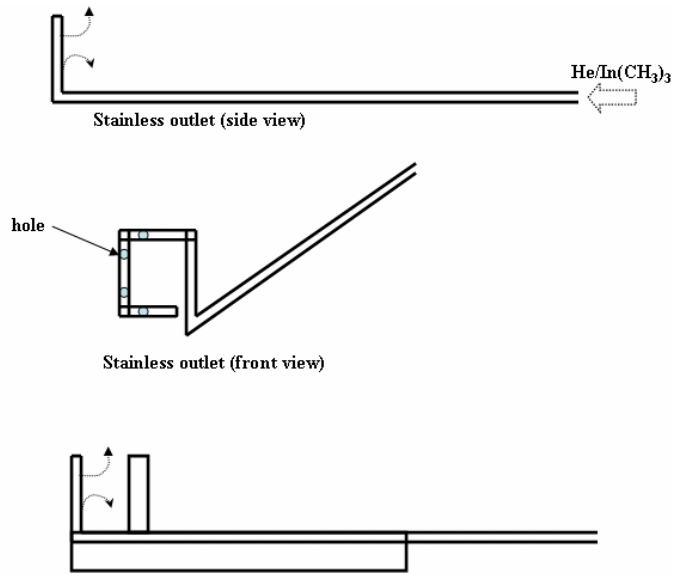
以碳酸丙烯(propylene carbonate)為溶劑，混合 0.3M 碘(I₂，Riedel-deHaën®)和 0.03M 碘化鋰(LiI，99%，ACRôS)，以磁石均勻攪拌後，置入超音波震盪器使溶液均勻溶解並保存在室溫下。

3.1.5 基板固定座

此裝置可固定二氧化鈦電極，使二氧化鈦表面垂直於氣體流動方向，以達到最高的沉積效率，基板固定座裝置如圖(3-4a)所示，分成三部份 A、B、C；熱偶(thermo-couple)則夾附在電極上，隨時監控基板溫度。三甲基錫的噴氣管可在基座上自由調整，改變噴氣口和二氧化鈦電極的反應間距，裝置如圖(3-4b)。



圖(3-4a)： 基板固定座。以基板 A、B 夾住 FTO 電極，塞入熱偶(thermo-couple)後鎖上螺絲，最後固定於基板 C。



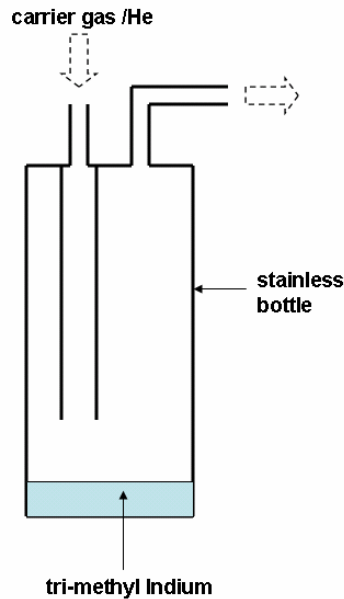
圖(3-4b)：噴氣管(outlet)。噴管末端有小洞，可使三甲基銦

均勻噴灑在整面基板。



3.1.6 製程氣體

本實驗所使用的高純度氣體如下：He：99.9995%，O₂：99.99%，NH₃：99.995%。三甲基銦(In(CH₃)₃)在室溫下蒸氣壓僅 1.6 Torr，極可能因壓力不足，而使系統氣體逆流回鋼瓶，導致三甲基銦受污染；利用高壓載流氣體 He 帶出三甲基銦，即可順利解決此問題，除此之外，也讓三甲基銦噴出時散佈較均勻，對於氮化銦的平整度影響極大，此稀釋裝置如圖(3-5)所示。



圖(3-5)：三甲基銦(tri-methyl indium)稀釋鋼瓶裝置圖



3.2 實驗系統

本實驗的電漿增強式-化學氣相沈積系統(PECVD)為自行組裝(homemade)，圖(3-1)為整個系統的構造圖。構造分別詳述如下：

- (a) 微波產生器：功率為 800 W，最大可容納 6 cm 寬反應管通過；
需外接三用電錶(multi-meter)觀察回饋(feedback)，以便及時調整。
- (b) 石英反應管：石英管全長 50 cm、直徑 5 cm，進氣處和管身 15 cm 處為 1/4 inch 縮管；當石英管內壁附著大量沈積物，可使用 5%的稀釋氫氟酸(Hydrogen fluoride)浸泡清潔之，浸泡時間視沈積物的黏附強度而定，一般而言十分鐘即可達到效果。
- (c) 流量控制器：可預設流量和監控即時流量，其單位為 sccm

(standard cubic centimeter per minute)，此流量控制器(MKS，1179A12CS1CN；Mass-flow Controller)必須透過讀數控制器(PROTEC，PC-540；readout)由面板操作；依照實際需求可更換不同範圍的流量控制器，諸如 10、100、1000 sccm。

(d) 壓力控制：本實驗反應管的壓力範圍在 5~10 Torr 間，故選用 10 Torr 壓力計(MKS，626A13TEE)，另備有一顆 10,000 Torr 壓力計(MKS，722A14TCD2FK)負責量測量三甲基銻進氣前端的壓力，以上之壓力計和壓力讀表(MKS，PDR2000；Dual Capacitance Manometer)組合使用，搭配上抗腐蝕機械幫浦(EDWARDS，RV12)，系統最低壓力可達 10^{-3} Torr。

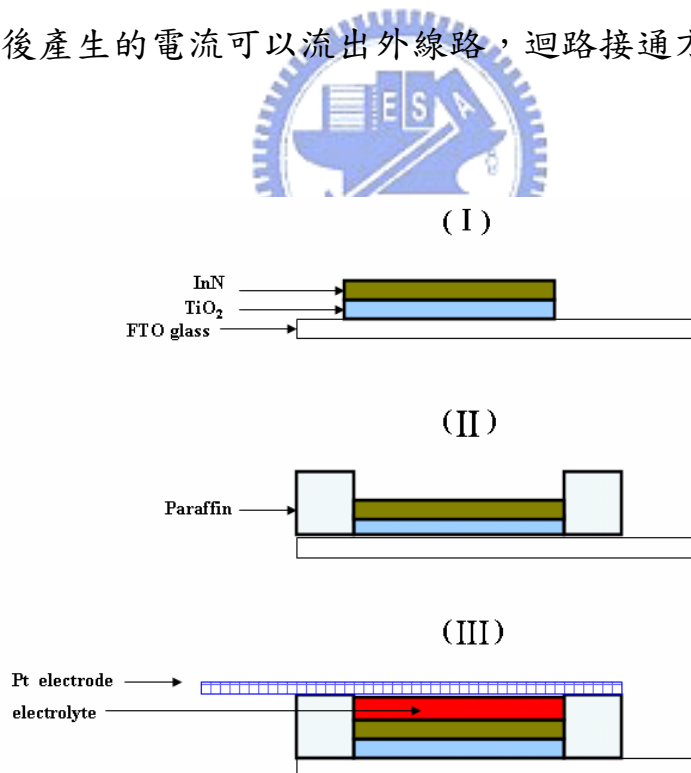
(e) 溫度控制：透過變壓器(transformer)控制輸出電壓，而控溫器(OMEGA，CN9000)設定預設溫度和即時溫度，兩者配合控制系統溫度。本系統將加熱帶(heating tape)纏繞在石英管中段處(距前端 25 cm)並以玻璃棉包覆，石英管中的基板連接一熱偶(thermo-couple)負責監控溫度，可由溫度顯示器(OMEGA，DP460)讀出即時溫度。

3.3 元件封裝

(1) 使用厚度為 0.7 mm 之導電玻璃為基材，將沈積好氮化銻之二氧化鈦電極和利用離子濺鍍(sputter)而成的白金(platinum)電極組

成電池元件。

- (2) 首先裁好 0.5 cm x 0.5 cm 的石蠟膜(parafilm)兩片，分別放置在氮化銦薄膜的左右兩側作為墊片(spacer)，再蓋上鉑電極，目的是避免讓鉑電極和氮化銦薄膜相接觸，以免短路情況發生。
- (3) 最後再以燕尾夾固定之，由於電極間的夾縫非常狹小，約 120 μ m 左右，可利用虹吸現象以電解液填滿空隙後即算完成，步驟可參考圖(3-6)。
- (4) 進行光電效率量測時，將電池的正負極和電流偵測器連接，使照光後產生的電流可以流出外線路，迴路接通方可開始測量。



圖(3-6)：電池封裝示意圖；將鉑電極蓋上後，再灌入電解液。

3.4 儀器與設備

儀器與設備	出廠公司/型號
高溫爐	LINDBERG/BLUEM
旋轉塗佈機	詠欣有限公司/TA-01
超音波震盪器	DELTA®/DC400
離心式攪拌機	THINKY/ARE-250
X 光繞射儀	Bruker AXS D8 Advance/ Leipzig Germany
掃描式電子顯微鏡(SEM)	JEOL JSM-7401F FE-SEM
反射式紫外線-可見光吸收光譜儀	Jasco, model V-570
X 光光電子能譜分析儀(ESCA)	台灣科技大學貴儀中心 VG ESCA Scientific Theta Probe (2002 年機型)。
太陽能電池 I-V 量測器	Keithley-2440
太陽光模擬器(包含電源供應器和光源)	日本山下電裝/YSS-50A
800 瓦微波電漿產生器	津弘有限公司

3.5 分析儀器運用原理

3.5.1 太陽光模擬器 (solar simulator)

此儀器是為了模擬太陽光頻譜，一般都是利用氙燈(Xenon lamp)為燈源，光經凹面鏡聚焦後，透過一連串的透鏡組以模擬出和真實太陽光頻譜相仿的光源。

3.5.2 紫外光/可見光吸收光譜儀 (UV/Visible Absorption Spectrometer)⁵

偵測光波長在 190~1100 nm 範圍內化合物分子外層軌道電子躍遷的能量，一般可做定性、定量分析，光的吸收量與偵測物濃度之間的關係，可用藍伯特-比爾定律(Lambert-Beer Law)表示，如下式：

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc \quad (3.1)$$

其中 A 為吸收度， I_0 為入射光強度，I 為透射光(transmitted light)強度， ϵ 為吸光係數(extinction coefficient)，或稱莫耳吸收度(molar absorptivity)，b 為光路徑長度(light path)，通常以 cm 為單位，c 為待測物的莫耳濃度(molar concentration)。待測物的吸光係數 ϵ 為定值，因此根據藍伯特-比爾定律，可由吸收強度 A 推測待測物的濃度。

3.5.3 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM)⁶

利用電子槍產生電子束後，以約 0.2~40 kV 電壓予以加速，經過柵極聚焦及電磁透鏡，匯聚成電子束，接著聚焦於試片表面。在末

端電磁透鏡上裝有掃描線圈，可偏折電子束，使其在試片表面作二度空間掃描。當電子束撞擊試片表面時，會產生向後散射的電子及自材料中被激發射出的二次電子(secondary electron)。這些電子產生的狀態與材料表面的凹凸、物質種類及電位有關。將這些電子訊號利用檢測器(secondary electron detector)接收並經放大器放大，再送到顯示螢幕上予以成像。由於掃描線圈上的電流與螢幕上的電流同步變化，所以試片表面之任意點所產生的訊號與顯示螢幕的亮點會逐一對應，因此亮點組合的成像可呈現該試樣的特徵與形貌。

3.5.4 光電子能譜 (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA)

基本原理即是光電效應應用，利用 X-ray 照射固態表面而游離出光電子，測量光電子動能，並推算出光電子束縛能，可用以研判發射光電子之原子的元素種類及其化學態，因此可用來分析物質表面的元素組成及化學組成，如表面原子的鍵結狀態、氧化狀態等等，並可了解各元素成分在表面的分佈情形。可參考下式：

$$E_k = h\nu - E_b - \omega \quad (3.2)$$

其中 h 和 ν 分別是 Planck 常數和 X 射線的頻率， ω 是功函數(work function)， E_k 是光電子動能，而 E_b 代表不同元素和氧化態下的束縛能。

3.5.5 X 光繞射儀 (X-ray Diffractoin, XRD)

X射線是一種波長很短的電磁輻射，範圍介於0.1~100 Å之間。當X射線被晶體內有規則的環境散射時，散射的光線間會發生干涉現象(同時發生建設干涉與破壞性干涉)，因此產生了繞射。我們可以利用布拉格方程式(Bragg's law)，計算其晶格間的距離，同時也可以由繞射峰的半高寬計算出結晶區塊的大小。

布拉格方程式(Bragg's law)：

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

其中，n：為整數值

θ ：繞射波峰的布拉格角(Bragg Angle)

λ ：X 光的波長(1.5405 Å)

d：結晶面間的距離



此外，XRD亦可用來量測樣品結晶顆粒的大小，依據Debye-

Scherrer's Equation 求出平均之二氧化鈦的結晶粒子大小，其計算公

式如下：

$$D = 0.9\lambda / B \cos\theta$$

其中，D：平均晶粒大小

λ ：X 光的波長(1.5405 Å)

B：繞射峰的半高寬

θ ：繞射波峰的布拉格角(Bragg angle)

3.6 實驗流程

將二氧化鈦電極浸入亞磷酸和硼酸溶液 12 小時，取出後靜置陰乾，以酒精擦拭電極上的殘留物，隨後用 90 °C 持續加熱 1 小時以去除乙醇，隨後以基座固定二氧化鈦電極並放進化學氣相沉積系統 (CVD) 中成長氮化鈦；本系統的氣體管路配置如圖(3-7)所示，實驗條件條列如下：

氮氣流量：20 sccm

氮氣(1)流量：2 sccm

氮氣(2)流量：39 sccm

三甲基鈦流量：6 sccm

稀釋三甲基鈦的氮氣(3)壓力：3060 Torr(約 4 大氣壓)

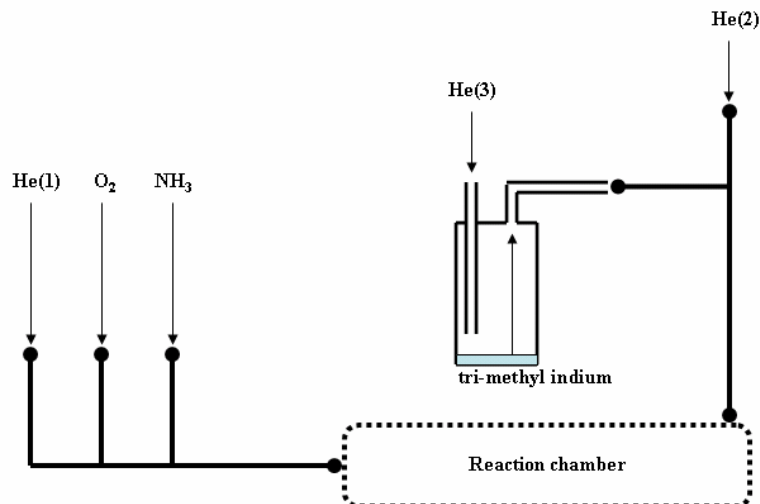
實驗系統總壓力：約 5 Torr

實驗溫度：85 °C、150 °C、250 °C

沈積時間：60 分鐘

氮化鈦沉積完成之後，封裝成太陽能電池進行光電轉換效率的測量。





圖(3-7)：氣體管路圖；氮氣和三甲基銦為製造氮化銦的主要氣體。

3.7 參考文獻

- ¹ <http://www.solaronix.com/TCOprices.htm>
- ² O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature (London)* **1991**, 353, 737.
- ³ Subramanian, V.; Wolf, E. E.; Kamat, P. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4943-4950.
- ⁴ Song, MY, Kim, DK, Jo, SM, et al. *SYNTHETIC MET* 155 (3): 635-638 DEC 15 2005
- ⁵ 陳顯榮, 材料分析; 汪建民主編; 中國材料科學學會: 新竹市, 1998; Vol. 6, 29.
- ⁶ 伍秀菁, 儀器總覽; 汪建民主編; 中國材料科學學會: 新竹市, 1998; Vol. 5, 22.