

第四章 結果與討論

本實驗利用電漿增強式氣相沉積儀(PECVD)製造氮化銦/二氧化鈦太陽能電池，本章將從 FTO 導電玻璃、二氧化鈦和氮化銦之各項性質逐項分析，再來是加入硼酸和亞磷酸修飾二氧化鈦表面後的結果，兩者在光電轉換效率上展現了完全不同的趨勢，隨後將有詳細的分析討論。

4.1 氮化銦/二氧化鈦 太陽能電池

4.1.1 FTO 導電玻璃

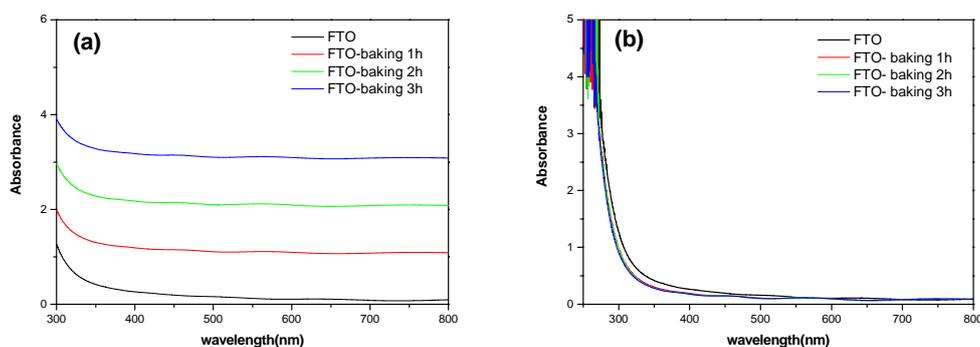


FTO(Tin Oxide :Fluoride)導電玻璃為陽極，將二氧化鈦奈米粒子燒結在玻璃基板上，再以氮化銦敏化二氧化鈦薄膜，結構如圖(3-6)所示；位於底層的導電玻璃擁有決定性的地位，為電子流必經的門戶，若因加熱過程發生質變使電阻上升，將對整體效率造成極大影響。本小節將由 UV-vis 吸收光譜法、X-ray 繞射儀、電子顯微鏡、電阻變化等分析方法觀測 FTO 導電玻璃經過高溫煅燒前後的變化。

(a) UV-Vis 吸收光譜

FTO 導電玻璃在 450 °C 高溫煅燒前和煅燒時間一小時、兩小時、三小時後的吸收光譜圖比較，如圖(4-1a)、(4-1b)所示。未經熱處理的 FTO 導電玻璃吸收度較高，而經過一至三小時煅燒後的試片則差異不

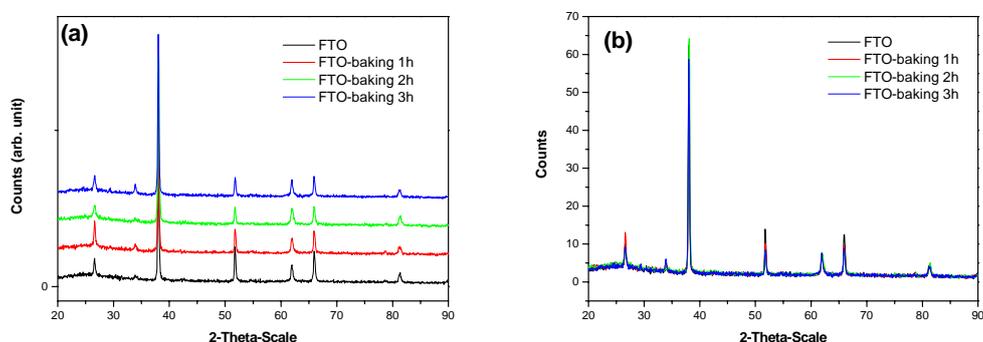
大，對此可做出合理推測：(1)由於導電玻璃表面吸附著一層有機分子或其他雜質，藉由高溫煅燒可提供乾淨的表面；(2)導電玻璃經高溫處理仍維持穩定品質，無明顯變質。



圖(4-1) FTO 不同加熱時間下的吸收光譜

(b) X-ray 繞射圖譜

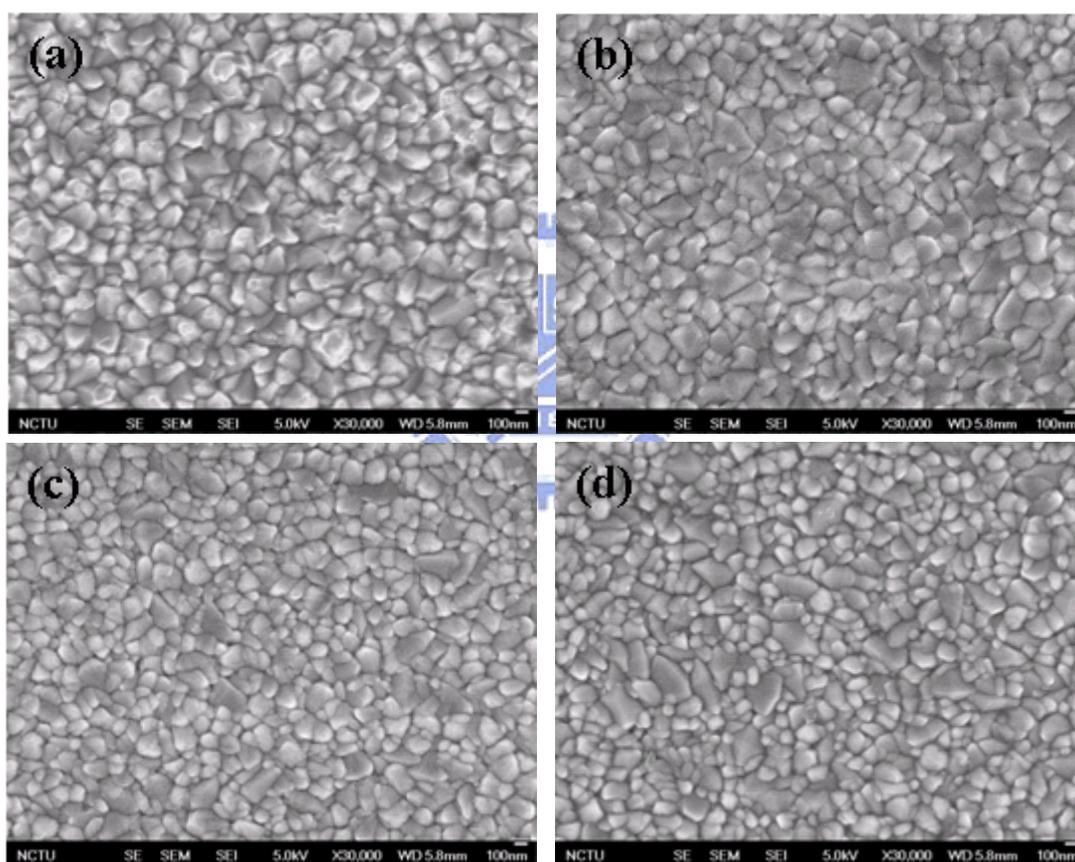
由 XRD 圖譜可知，以 450 °C 加熱三小時之導電玻璃，除了 FTO 外並無其他的訊號峰生成，可推斷無晶形結構上的變化，在高溫下具熱穩定性，如圖(4-2a)、(4-2b)所示。



圖(4-2) FTO 不同加熱時間下的 XRD 圖譜

(c) SEM 圖

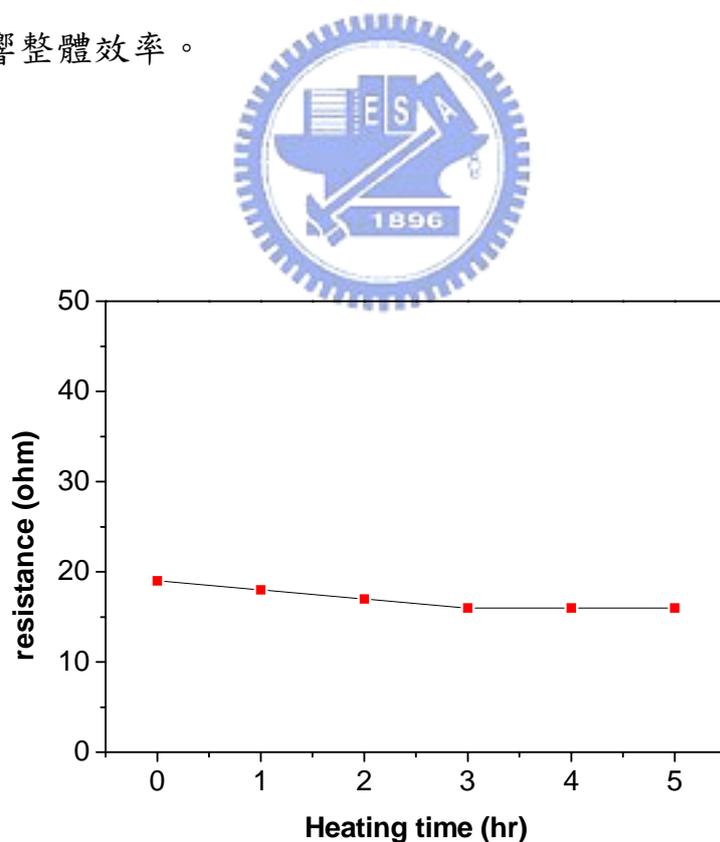
將 FTO 導電玻璃在 450 °C 下分別煅燒一小時、二小時、三小時後，以掃描式電子顯微鏡觀察 FTO 表面的結構變化，由圖(4-3)發現未經熱處理之導電玻璃在表面上黏附許多有機物和雜質，經 450 °C 高溫處理後只剩下乾淨的表面，和 UV-vis 吸收光譜所得到的推論一致。



圖(4-3) FTO 導電玻璃的 SEM 圖(a：未經熱處理之表面、b：450°C 加熱 1 小時、c：450°C 加熱 2 小時、d：450°C 加熱 3 小時)，放大倍率 x30000。

(d) 電阻變化

為了驗證 FTO 的熱穩定性，將 2 cm x 1 cm 的導電玻璃在 450 °C 高溫加熱後，以導電銅膠帶(6.3 mm wide x 16.4 m long 16072, 3M)圍出 1 cm x 1 cm 的面積，測量不同加熱時間下 FTO 電阻值的變化，如圖(4-4)所示，電阻值在前二小時的加熱呈現下降的趨勢，而三小時之後的電阻則維持在 15 歐姆，此意味著玻璃表面附著的有機物或雜質已被高溫去除，而在 450 °C 下仍可維持穩定的低電阻，如此可確保本實驗將二氧化鈦燒結在 FTO 導電玻璃上的過程中，並不會使 FTO 變質而影響整體效率。



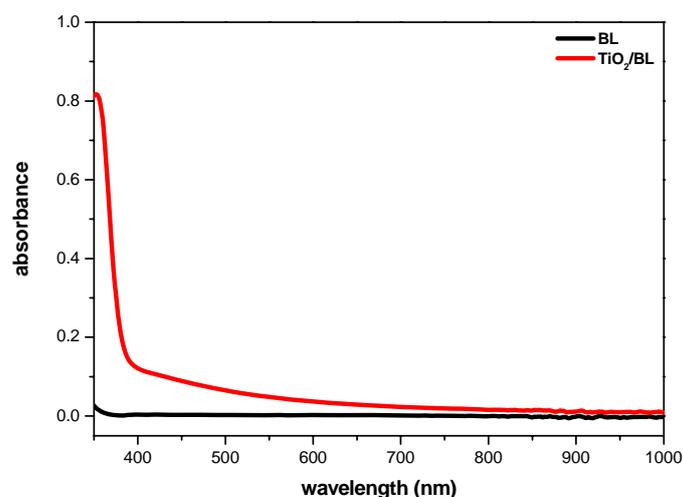
圖(4-4) 加熱時間對電阻值作圖

4.1.2 二氧化鈦/導電玻璃 (TiO₂/FTO)

為了保護 FTO 不被電解液氧化，我們在二氧化鈦塗層 (coating layer) 和導電玻璃間加入一層緻密的阻隔層 (BL, Barrier Layer)，再以前高溫燒結方式使其緊密結合。以下我們將利用 UV-vis 吸光光譜、X-ray 繞射儀、電子顯微鏡、ESCA 電子能譜等方法鑑定二氧化鈦電極的各項性質。

(a) UV-Vis 吸收光譜

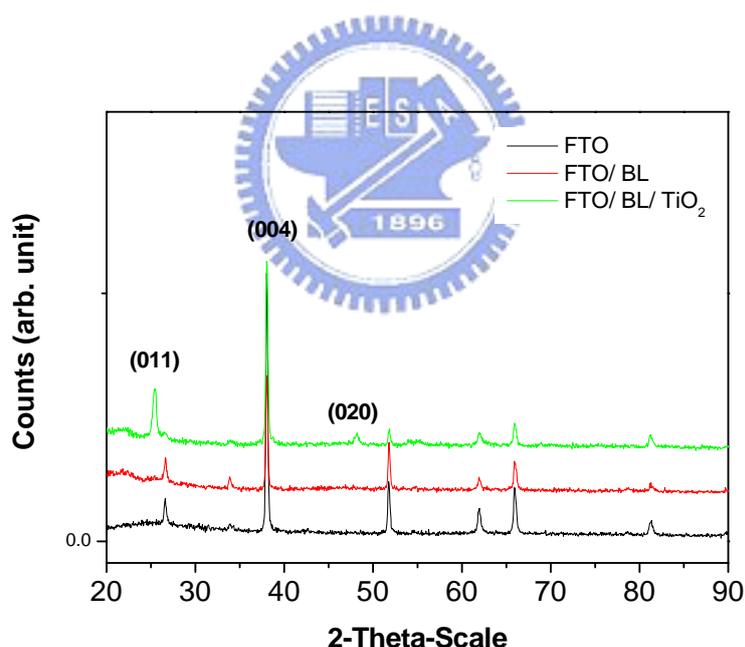
二氧化鈦在 370 nm 有一明顯的吸收峰，但阻隔層 (BL) 在 350 nm 至 1000 nm 間幾乎沒有任何吸收，兩者的差別在於水熱法 (autoclave) 處理與否，阻隔層是直接使用水解後的異丙醇鈦，由 XRD 的結果可知並不具有銳鈦礦 (anatase) 之晶相，所以兩者在吸收光譜上呈現不同特性，如圖 (4-5) 所示。



圖(4-5) 二氧化鈦 uv-vis 吸收光譜。

(b) X-ray 繞射圖譜

在此將比較三種樣品的 XRD 圖譜，分別是 FTO、BL/FTO 和 $\text{TiO}_2/\text{BL}/\text{FTO}$ ，如圖(4-6)所示。鋪上阻隔層(BL)的 FTO 電極，由 X-ray 繞射的結果顯示並無二氧化鈦的訊號峰，只有 FTO 的訊號出現，應該與其厚度薄、結晶性不好有關，以致於偵測不到任何訊號；在蓋上二氧化鈦塗層後，二氧化鈦的銳鈦礦(anatase)訊號峰非常明顯，且 FTO 的訊號強度降低，可推測此層二氧化鈦經 450°C 燒結後，具有相當的厚度和良好的結晶性。

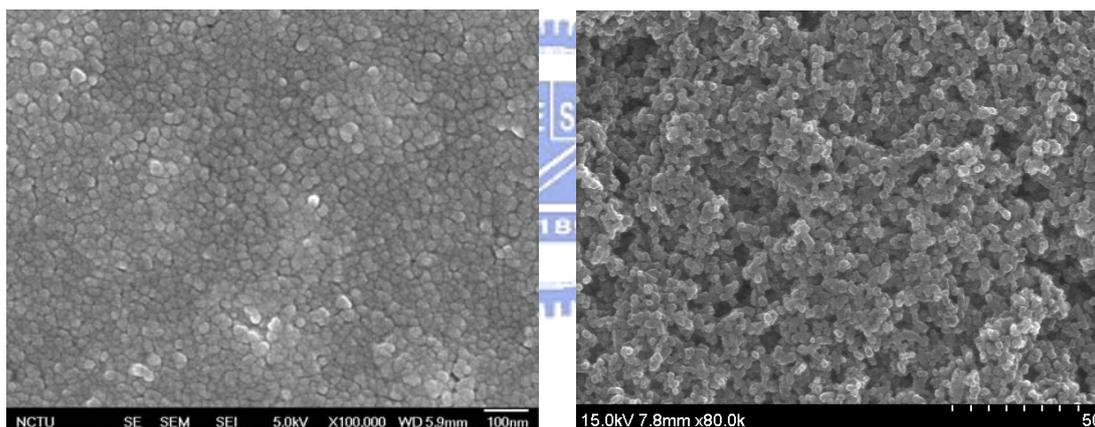


圖(4-6) 二氧化鈦和 FTO 導電玻璃的 XRD 比較圖

(c) SEM 圖

阻隔層的顆粒小且堆積緻密，相較於二氧化鈦塗層的多孔性和結

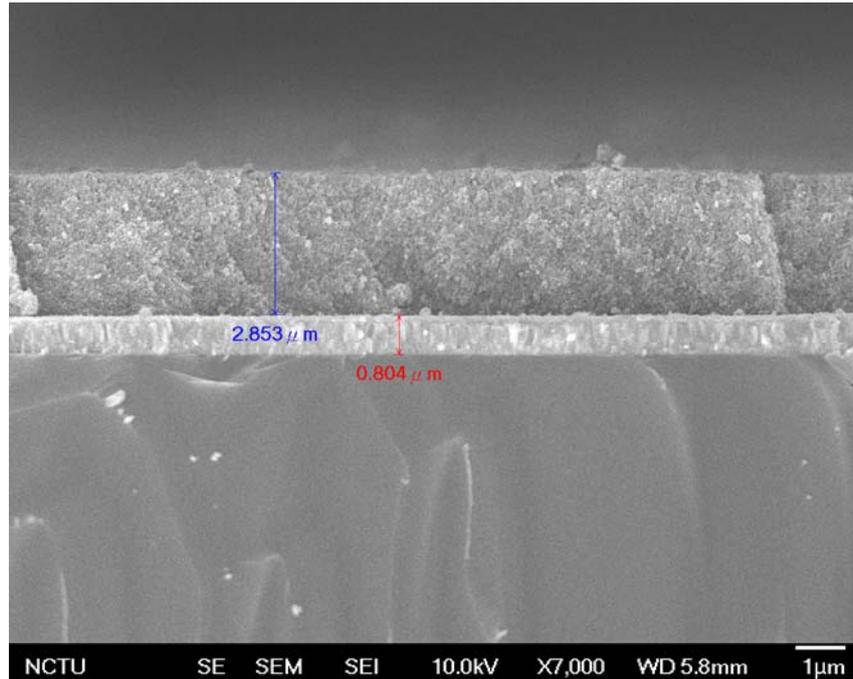
晶性，與其製成方式有關係；異丙醇鈦(Titanium isopropoxide)經水解後形成 TiO_x 分子，由於未經水熱法(autoclave)處理，使其得以保持小顆粒，形成緻密層保護 FTO 表面。二氧化鈦塗層的顆粒大小約在 20~30 奈米間，其製作方式是將水解過後的異丙醇鈦溶液以水熱法處理，並加入適量的聚合物(polymer)增強附著性和孔洞性，最後經高溫燒結後呈現多孔性(mesoporous)的結構，阻隔層和二氧化鈦塗層的表面結構如圖(4-7a)(4-7b)所示。



圖(4-7a) 阻隔層的 SEM 圖

圖(4-7b) 二氧化鈦塗層的 SEM 圖

本實驗利用鑽石刀取出新斷面，藉由電子顯微鏡可粗估各層的厚度，FTO 層厚度約 $0.8\mu m$ ，阻隔層(BL)因過薄無法由斷面估算，而二氧化鈦塗層的厚度和二氧化鈦凝膠的濃稠度、聚合物種類有關，在同樣條件下，本實驗所使用的二氧化鈦層厚度約在 $3\mu m$ 左右，如圖(4-8)所示。



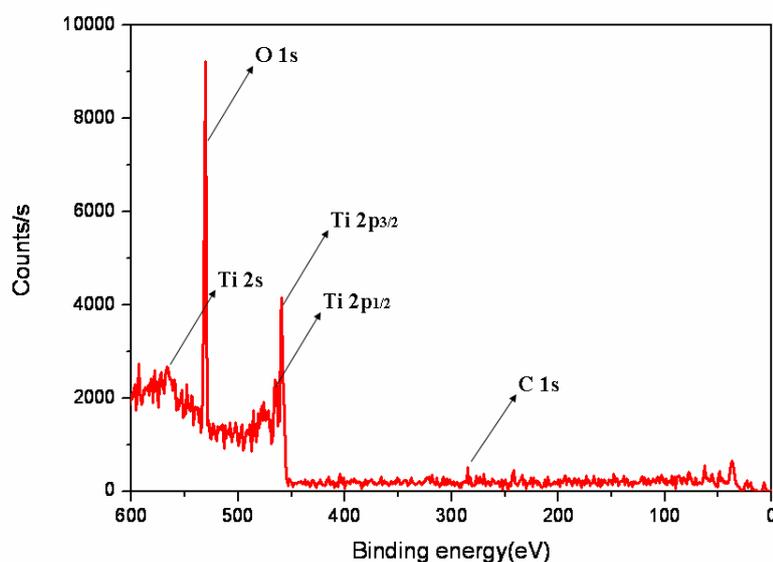
圖(4-8) 二氧化鈦電極截面 SEM 圖，最上層的二氧化鈦約 $3\mu\text{m}$ ，中層的 FTO 約 $0.8\mu\text{m}$ ，而最下層則為玻璃，放大倍率 $\times 7000$ 。

(d) ESCA 樣品表面分析

本研究將製造好的 TiO_2/FTO 電極，以 ESCA 探討樣品表面的元素狀態，二氧化鈦的 ESCA 光譜如圖(4-9)所示，光譜上顯示 C_{1s} 、 O_{1s} 、 Ti_{2s} 、 $\text{Ti } 2p_{1/2}$ 與 $\text{Ti } 2p_{3/2}$ 尖峰，一般會先以碳元素的位置為校正標準，使每次的結果都可在同一標準下比較，各尖峰的束縛能位置如表[4-1]所示。由文獻上¹得知四價鈦離子的 $\text{Ti } 2p_{1/2}$ 與 $\text{Ti } 2p_{3/2}$ 的束縛能分別為 464.2 eV 與 458.5 eV ，可推測二氧化鈦中與氧鍵結的鈦價數為四價。

表[4-1]：二氧化鈦 ESCA 尖峰之束縛能(eV)

樣品名稱	C 1s	O 1s	Ti 2s	Ti 2p _{1/2}	Ti 2p _{3/2}
TiO ₂	284.7	530.7	566	465	459.4



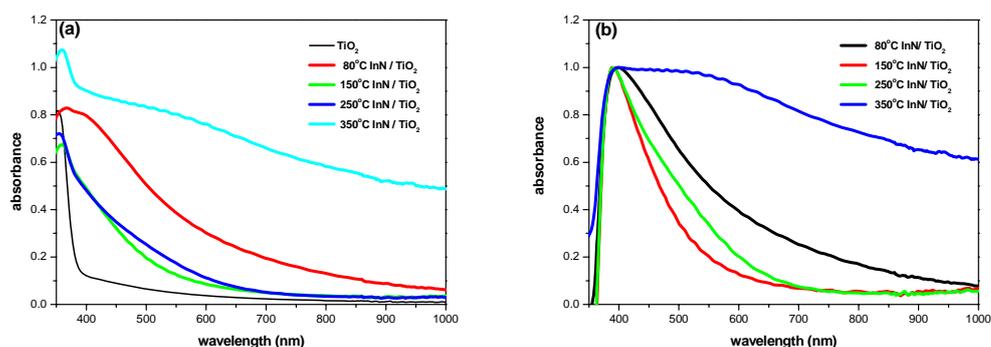
圖(4-9) 二氧化鈦之 ESCA 能譜

4.1.3 氮化銦/二氧化鈦/導電玻璃 (InN/ TiO₂/FTO)

不同製成溫度下，氮化銦擁有不同的粒徑和性質，以下我們將對四種製成溫度(80 °C、150 °C、250 °C、350 °C)的氮化銦薄膜做一系列的分析，包括 uv-vis 吸光光譜、X-ray 繞射儀、電子顯微鏡、XPS 電子能譜。

(a) UV-Vis 吸收光譜

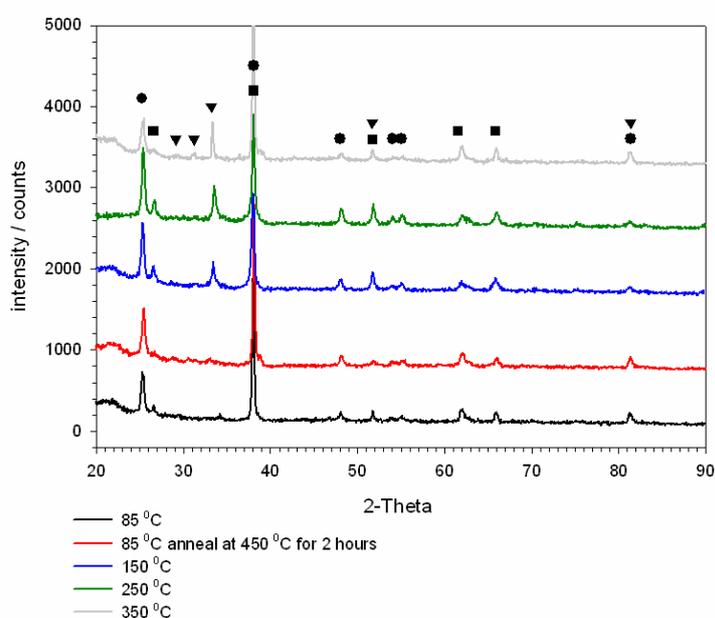
不同製成溫度下，氮化銦在可見光區顯示不同的吸收特性，當溫度逐漸升高(80 °C~250 °C)，吸收峰的位置有藍位移(blue shift)的趨勢，但溫度升至 350 °C 時，氮化銦卻呈現一個寬廣的吸收峰，範圍由 400 nm 延伸至 1000 nm。由 SEM 的結果可得到合理的解釋，當溫度由 80 °C 提升至 250 °C，氮化銦粒徑由大逐漸變小，所以會有藍位移(blue shift)的狀況發生，但 350 °C 下所得的粒徑超過 200nm，沈積完成後外觀呈黑色，所以其吸收區域非常廣，吸收圖譜如圖(4-10)所示，其中(4-10a)以玻璃電極的吸收為背景作圖，而(4-10b)是以二氧化鈦的吸收為背景作圖，並以各曲線的最高點做標準化(normalized)處理，以清楚比較吸收位置的差異。



圖(4-10) 不同製成溫度下的氮化銦/二氧化鈦薄膜吸收光譜圖。(a) 未經標準化處理；(b)以二氧化鈦吸收為基線(baseline)，經標準化(normalized)處理。

(b) X-ray 繞射圖譜

由 XRD 的結果可知高溫環境會使氮化鈮具較好的晶形，如圖 (4-11)所示，350 °C 下可得到明顯的氮化鈮訊號，而低溫下(80 °C、150 °C、250 °C)的結果並不明顯，推測其為非晶結構(amorphous)，而經過高溫退火(anneal)之後，氮化鈮訊號變強，代表高溫處理的過程確實可使結晶性變好。

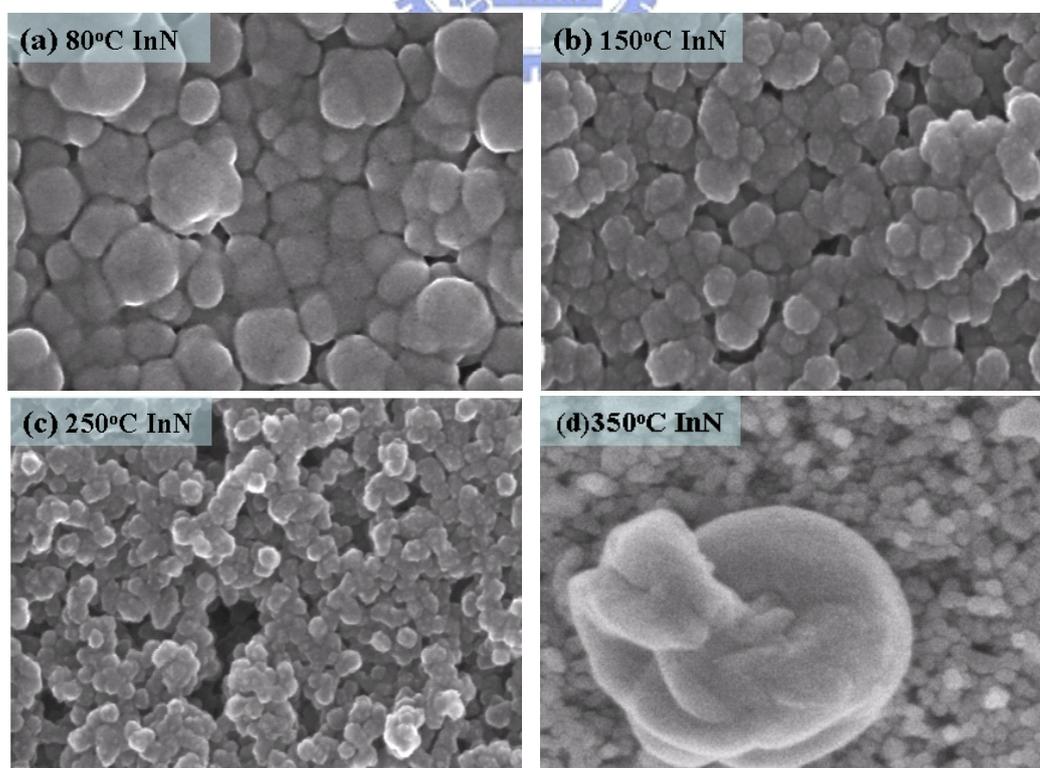


圖(4-11)：氮化鈮/二氧化鈦薄膜的 XRD 圖

(c) SEM 圖

在不同製成溫度下，氮化鈮在構形上呈現不同外貌，如圖 (4-12)所示，80 °C 下氮化鈮呈現大小不一的塊狀結構，尺寸約在 50~70 奈米間，若將製成溫度調升至 150 °C~250 °C，粒徑會逐漸縮小至約 25

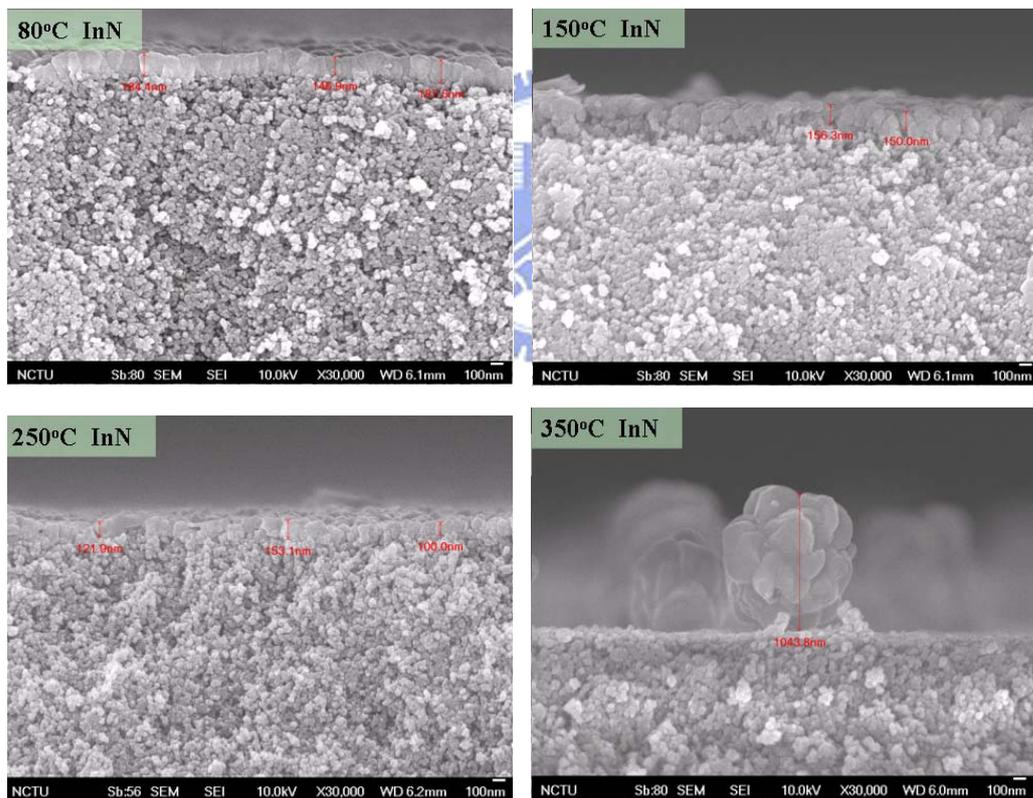
奈米左右，且顆粒分佈較均勻；但當反應溫度提升至 350°C 時，氮化銦粒子並不如預期越來越小，反而增大至約 500 奈米，所以在此溫度下應該有不同的反應機制。由於三甲基銦的熱穩定性低²，在高溫下極易和 $\text{NH}_{x(x=1,2)}$ 自由基的反應，所以在到達二氧化鈦表面之前，碰撞反應劇烈發生使粒子尺徑迅速累積，和前三者(80 °C、150 °C 和 250 °C)相比，其反應的平均自由徑(Mean Free Path)必定短許多。由此可知，反應溫度在沈積氮化銦中扮演重要的角色，低溫下電漿增強式氣相沈積(PECVD)反應速度快，反應物分子(或自由基)容易吸附在表面但產物結晶性差，隨著反應溫度提升，氮化銦的粒徑會逐漸縮小且均勻分佈，但當反應溫度升高至 350 °C，會呈現完全不同的趨勢。



圖(4-12) 不同製成溫度之氮化銦 SEM 圖(a:80°C 氮化銦，b:150°C

氮化銦，c:250°C 氮化銦，d:350°C 氮化銦)，放大倍率
150000 X。

以下是利用鑽石刀切出的新斷面，藉由電子顯微鏡可推估氮化銦在二氧化鈦上的沈積狀況，如圖(4-13)所示，低溫下(80 °C、150 °C、250 °C)的氮化銦厚度約 150~200 nm 左右，而在 350 °C 下製成的氮化銦粒徑達 1 μm ，對照圖(4-12)可知，氮化銦在高溫下會有聚集的現象，且成長密度低如穀粒般散佈在二氧化鈦表面。



圖(4-13) 氮化銦縱面 SEM 圖，放大倍率 x30000。

藉由截面分析圖可知，由於電漿增強式氣相沈積儀的沈積速度

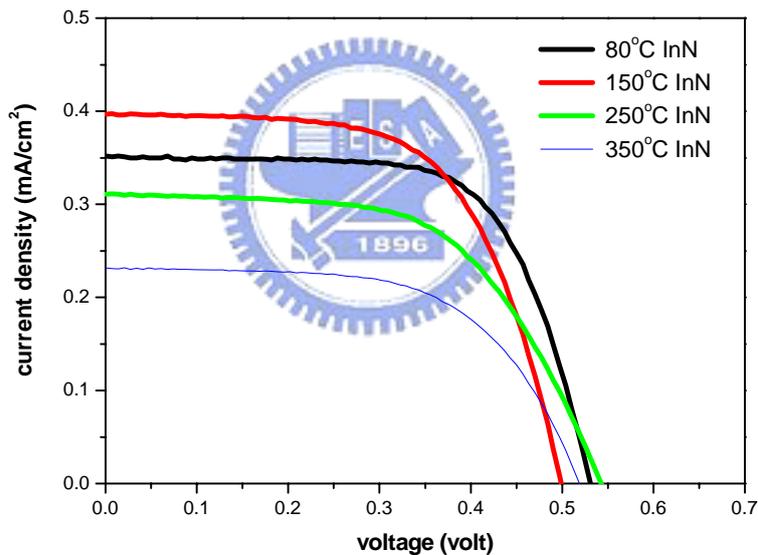
快，氮化鈮粒子在二氧化鈦表面吸附後即開始向上堆積，無法深入二氧化鈦間的空隙以充分利用其大表面積的優點，並且和二氧化鈦形成明顯的分層現象。

(d) 光電轉換效率

四種製成溫度(80 °C、150 °C、250 °C、350 °C)下的氮化鈮薄膜，在電流電壓特性(I-V characteristic)上展現不同的性質，如圖(4-14)所示。在 80 °C 和 150 °C 下有最好的光電轉換效率，當溫度愈高效率則有逐步降低的趨勢，氮化鈮/二氧化鈦太陽能電池在不同製成溫度下的光伏參數可參照表[4-2]。由於氮化鈮無法深入二氧化鈦的孔隙，充分利用其大表面積的優點，所以整體效率受到限制，而本實驗組共提出兩種方法提昇效率：其一是將鈦片(titanium foil)氧化成大間隙的二氧化鈦奈米柱，提高氮化鈮粒子和二氧化鈦的接觸面積，其二是找出有效的連接分子(linking molecule)，加強氮化鈮和二氧化鈦的鍵結強度，以改善電子傳輸的效率。本論文是以界面分子，硼酸和亞磷酸，作為研究主題，以改善氮化鈮太陽能電池的效率，在此僅挑選 80 °C、150 °C 和 250 °C 三種製成溫度作測試，由於 350 °C 下的轉換效率最差，且高溫對表面的吸附分子可能造成分解(decompose)或脫附(desorption)的情況，所以不列入考慮。

表[4-2] 氮化銦光伏參數

製成溫度	短路電流 (mA/cm ²)	開路電壓 (volt)	填充因子	光電轉換效率 (%)
80°C	0.35	0.53	0.66	0.125
150°C	0.39	0.50	0.60	0.122
250°C	0.31	0.54	0.59	0.097
350°C	0.23	0.52	0.60	0.072



圖(4-14) 不同製成溫度之氮化銦 I-V 曲線

4.2 硼酸為接面分子之測試

本實驗組共準備 0.001 M、0.01 M、0.1 M、0.4 M 和 0.8 M 五種濃度的硼酸溶液，將浸泡 12 小時的二氧化鈦電極以 ESCA 分析硼酸

吸附前後的差異，並覆蓋上氮化鈦製成太陽能電池，進行光電轉換效率的測量，鑑定此連接分子(linking molecule)的效應。

4.2.1 硼酸測試組之 ESCA 電子能譜

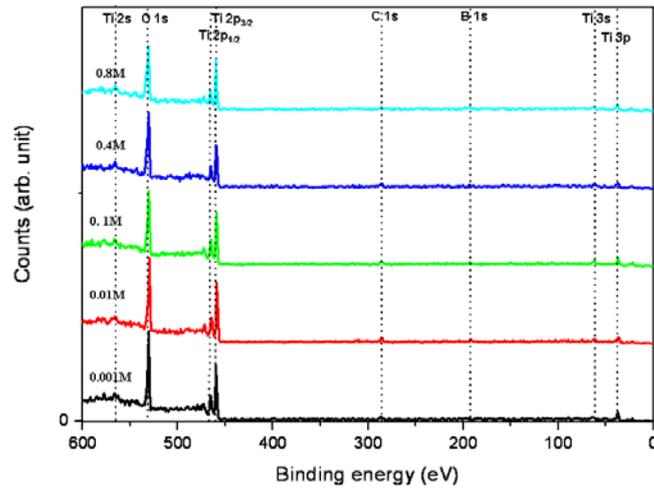
本部分的測量分兩部分：(i)將浸泡過硼酸之二氧化鈦電極做 ESCA 分析，確認在不同濃度下，硼酸分子的吸附量呈現一梯度現象；(ii)將氮化鈦覆蓋後的試片做 ESCA 分析，確認其鍵結狀況。

(i)硼酸吸附後之 ESCA 分析：

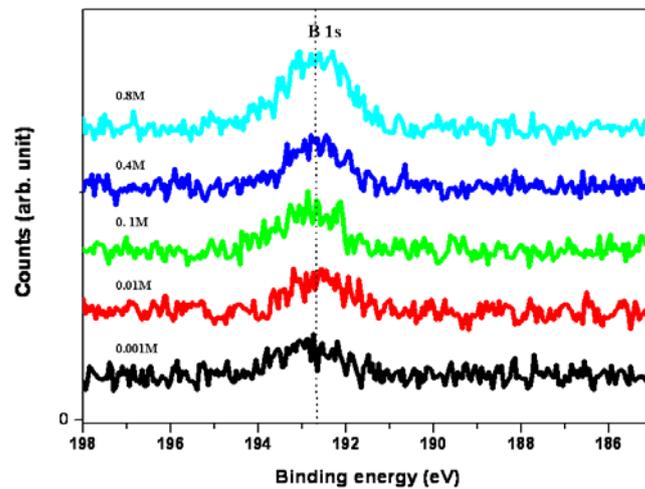
硼酸吸附在二氧化鈦的 ESCA 光譜如圖(4-15)所示，光譜上顯示 B $1s$ 、C $1s$ 、O $1s$ 、Ti $2s$ 、Ti $2p_{1/2}$ 與 Ti $2p_{3/2}$ 等尖峰，各尖峰的束縛能位置如表[4-3]所示。浸泡在不同濃度的硼酸下，B $1s$ 在 192.6eV 有不同的訊號強度，由 0.1M 至 0.8M 呈現漸大的強度，如圖(4-16)所示，而 O $1s$ 的訊號在 533eV 和 530.7eV 呈現兩個尖峰，530.7eV 訊號峰在不同濃度下皆呈現相同的強度，根據上一小節對二氧化鈦試片的 ESCA 測試，可推測其為二氧化鈦的氧訊號位置；而 533eV 在低濃度時非常微弱，直到濃度超過 0.4M 才有明顯的增強，可推測其為硼酸的氧訊號位置，可參照圖(4-17)所示。根據 B $1s$ 和 O $1s$ 的訊號可知浸泡的硼酸溶液愈濃，二氧化鈦表面的硼酸分子吸附量愈多。

表[4-3]：硼酸/二氧化鈦 ESCA 尖峰之束縛能(eV)

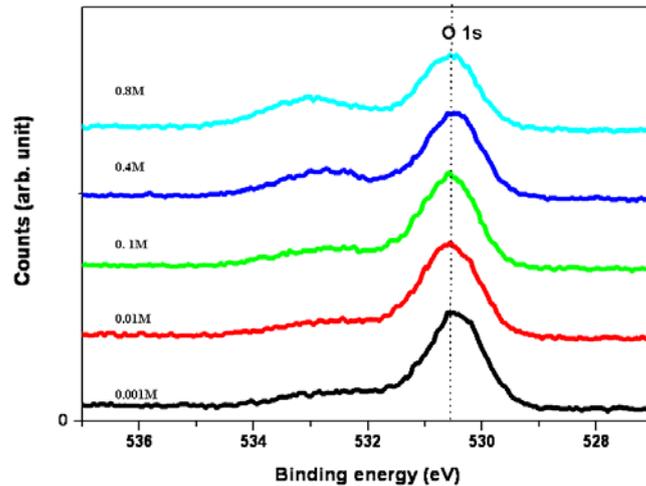
樣品名稱	B 1s	C 1s	O 1s	Ti 2s	Ti 2p _{1/2}	Ti 2p _{3/2}
H ₃ BO ₃ /TiO ₂	192.6	285.3	530.7	566	465	459.4



圖(4-15) 不同硼酸濃度之 ESCA 全圖譜 [H₃BO₃/TiO₂ 電極]



圖(4-16) 不同硼酸濃度之 B 1s ESCA 圖譜 [H₃BO₃/TiO₂ 電極]



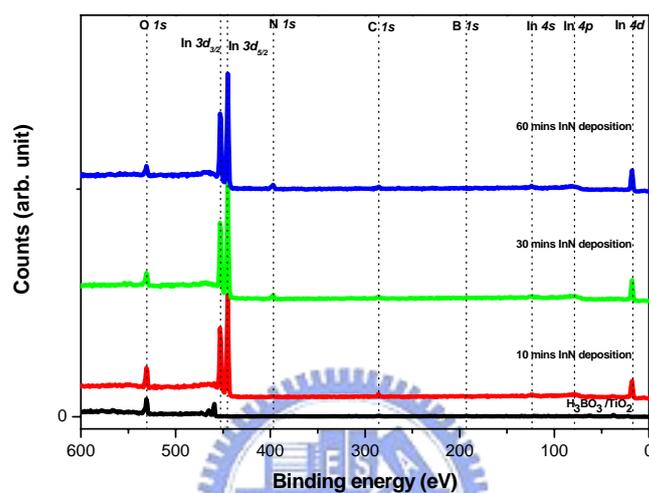
圖(4-17) 不同硼酸濃度之 O 1s ESCA 圖譜 [$\text{H}_3\text{BO}_3/\text{TiO}_2$ 電極]

(ii) 氮化鈦沈積後之 ESCA 分析：

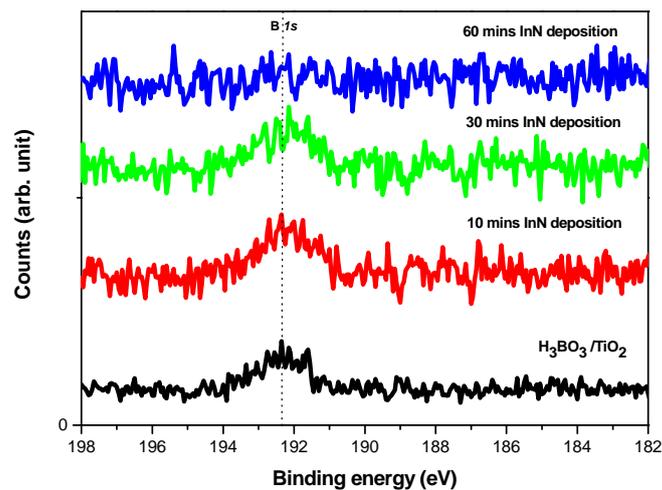
在五種濃度中選擇 0.1M 為測試對象，因為光電效率在此濃度下有最佳增強效果，本實驗將比較不同氮化鈦沈積時間下的 ESCA 圖譜，以判斷樣品表面的狀況，如圖(4-18)所示，B 1s、N 1s、O 1s、In 4d 和 Ti 2p 等訊號峰強度，隨沈積時間增長而有不同的趨勢。

當氮化鈦的沈積厚度增加，預期上二氧化鈦的訊號會減弱，氮化鈦的訊號會增強，由 ESCA 的細部掃描圖譜顯示：(1) Ti 2p_{1/2} 和 Ti 2p_{3/2} 訊號和二氧化鈦表面有關，在 30 分鐘沈積後其訊號完全消失，可知氮化鈦粒子可已長滿二氧化鈦表面，如圖(4-20)所示，(2) B 1s 訊號經 30 分鐘沈積後仍存在於表面，直至 60 分鐘後才消失，可推測硼酸和氮化鈦的反應除了發生在界面，也可能因硼酸脫附而發生在非

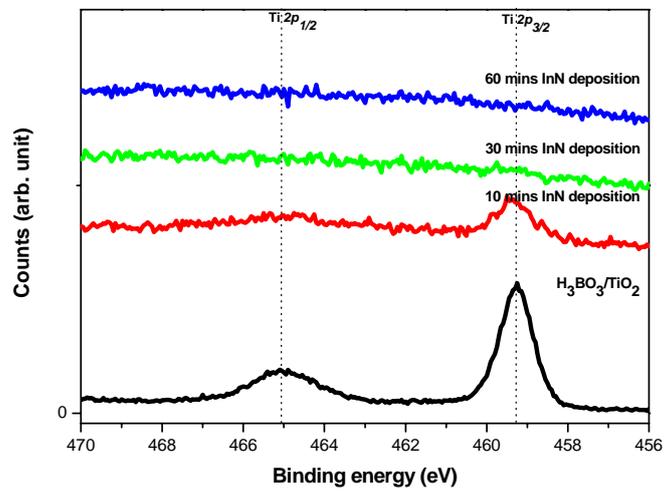
界面處，如圖(4-19)所示，(3) $\text{In } 3d_{5/2}$ 、 $\text{In } 3d_{3/2}$ 和 $\text{N } 1s$ 之訊號和氮化銦的厚度有關，沈積時間愈長而訊號強度也就愈強，如圖(4-21)和圖(4-22)所示，和預期中的趨勢相符合。



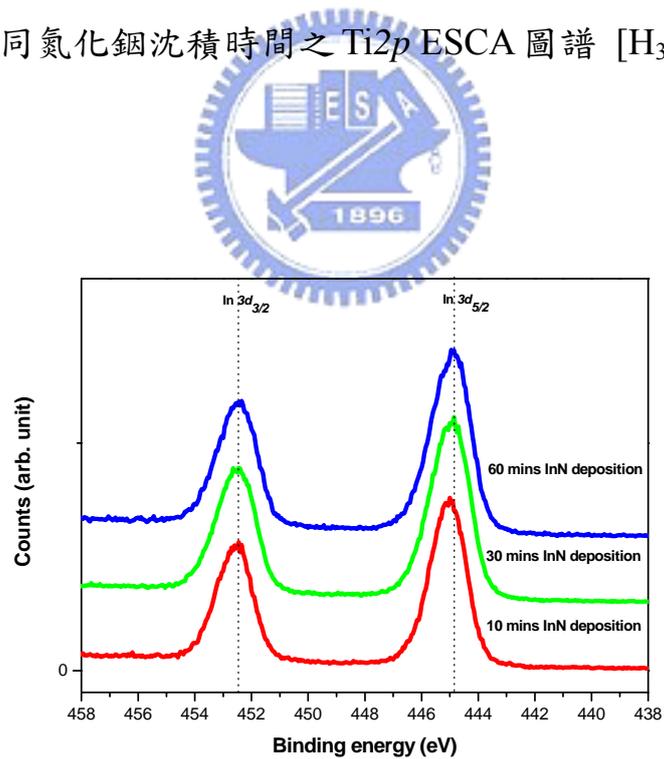
圖(4-18) 不同氮化銦沈積時間之 ESCA 全圖譜 [$\text{H}_3\text{BO}_3/\text{TiO}_2$ 電極]



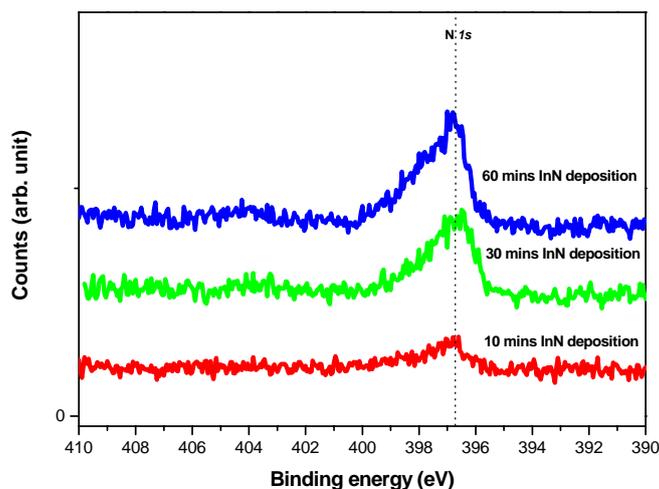
圖(4-19) 不同氮化銦沈積時間之 $\text{B } 1s$ ESCA 圖譜 [$\text{H}_3\text{BO}_3/\text{TiO}_2$ 電極]



圖(4-20) 不同氮化銦沈積時間之 Ti2p ESCA 圖譜 [H₃BO₃/TiO₂ 電極]



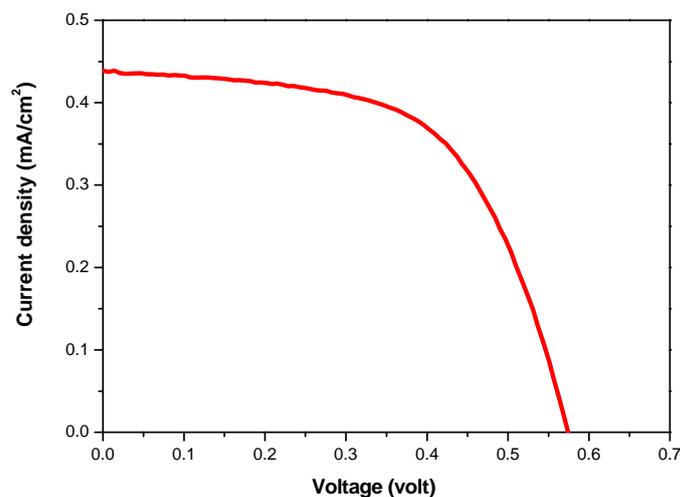
圖(4-21) 不同氮化銦沈積時間之 In3d ESCA 圖譜 [H₃BO₃/TiO₂ 電極]



圖(4-22) 不同氮化銦沈積時間之 N 1s ESCA 圖譜 [H₃BO₃/TiO₂ 電極]

4.2.2 硼酸測試組之光電轉換效率

本實驗組利用硼酸分子作為連接團(linking group)聯繫氮化銦和二氧化鈦，以增強其機械強度和電子傳輸效果。在不同濃度的硼酸溶液環境下，二氧化鈦表面的硼酸吸附量也不盡相同，本實驗利用三組氮化銦沈積溫度(80°C、150°C、250°C)做比較，皆在浸泡濃度為 0.1M 時有最大增強效果，且填充因子約分佈在 0.6 左右，而當硼酸濃度超過 0.1M 時，增強幅度有逐步下降的趨勢，如表[4-5]和圖(4-23)所示。所以加入硼酸分子有利於氮化銦將電子注入二氧化鈦，在轉換效率呈現增強的效應，圖(4-24)顯示硼酸修飾下的最佳 I-V 曲線，電池的效率達 0.148%，開路電壓和短路電流分別為 0.57 volt 和 0.43 mA/cm²。



圖(4-24)：0.1M 硼酸修飾下的 I-V 曲線(氮化鈦製成溫度：150°C)

，其轉換效率達 0.15 %、短路電流和開路電壓分別為 0.43 mA/cm² 和 0.57 volt。

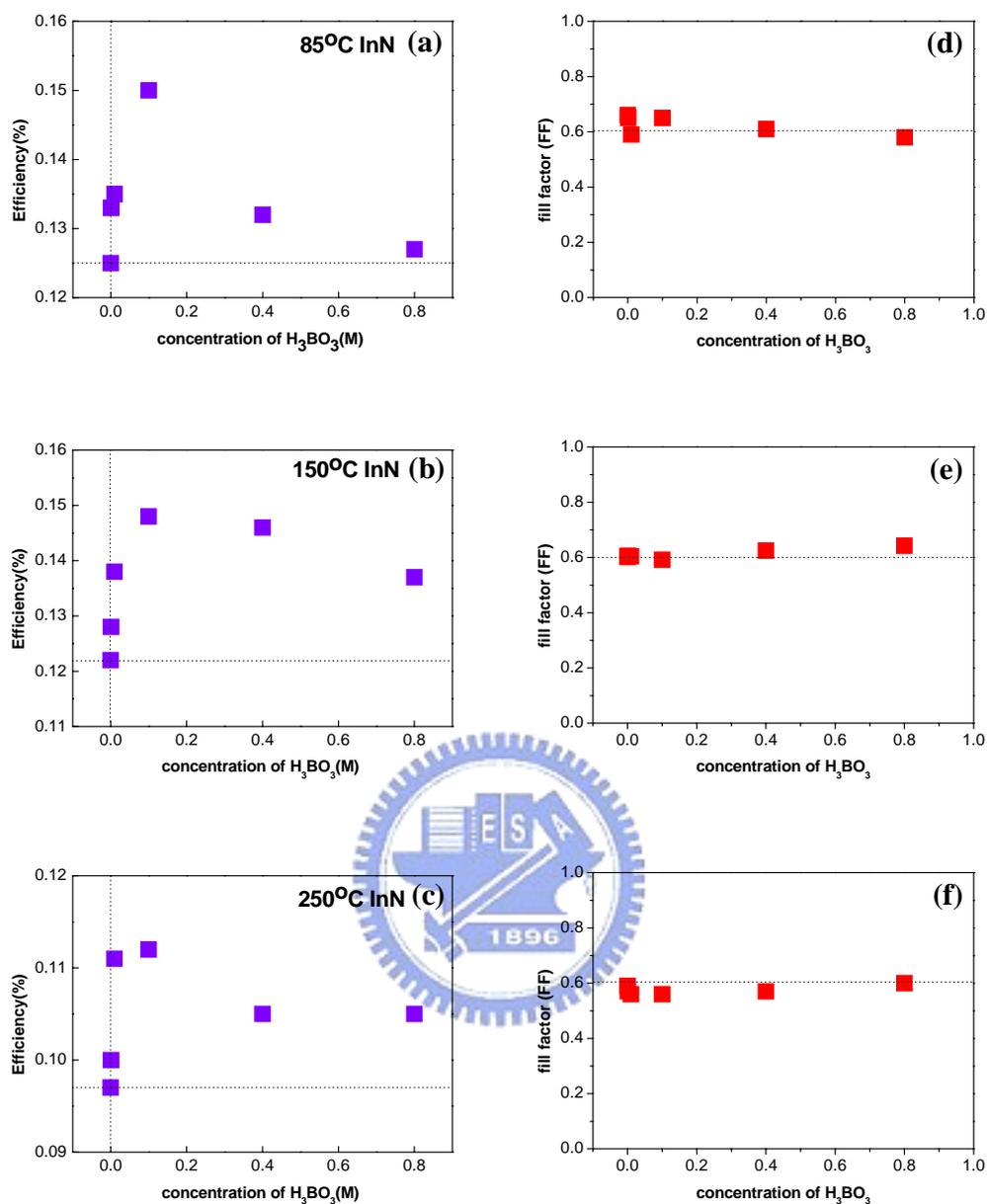
本實驗組先讓三甲基鈦氣體進入反應管，和吸附在二氧化鈦表面的硼酸分子形成鍵結後，再開啟微波產生器製造 NH_{x(x=1,2)} 自由基進行氮化鈦沈積，在效率上展現增強的效果，詳細數據如前一段所描述；為了預測硼酸和氮化鈦間的鍵結方式，吾人在實驗操作程序上作調整，相較於前者讓三甲基鈦先進入反應管，此測試則先讓 NH_{x(x=1,2)} 自由基和硼酸分子反應，隨後再導入三甲基鈦氣體進行氮化鈦沈積，

但是在轉換效率上並無增強的效應。根據上述結果可作出合理推測：硼酸分子上的-OH基和三甲基銦反應後形成In-O的鍵結，因為硼和銦同為III族元素不可能形成鍵結，而隨後加入的 $\text{NH}_{x(x=1,2)}$ 自由基則和銦形成In-N鍵結並且迅速堆積成氮化銦團簇(cluster)，透過硼酸分子形成-OBO(O)<Ti₂鍵結，可視作連接氮化銦和二氧化鈦間的橋樑，有助於電子的傳輸進而使電池效率提升；而先以 NH_3 電漿前處理對於硼酸分子和氮化銦間的鍵結並無幫助，對於二氧化鈦表面的硼酸可能會造成脫附或分解的情況，所以在電池效率上看不到增強的效果。本實驗團隊已投入理論計算，以清楚解釋連接分子在氮化銦和二氧化鈦間的鍵結方式。



表[4-5] 硼酸濃度 vs.效率、填充因子列表

氮化銦 製成溫度	硼酸濃度(M)	光電轉換效率(%)	填充因子
85°C	0 M	0.125	0.66
	0.001 M	0.133	0.65
	0.01 M	0.135	0.59
	0.1 M	0.15	0.65
	0.4 M	0.132	0.61
	0.8 M	0.127	0.58
150°C	0 M	0.122	0.60
	0.001 M	0.128	0.61
	0.01 M	0.138	0.60
	0.1 M	0.148	0.59
	0.4 M	0.146	0.62
	0.8 M	0.137	0.64
250°C	0 M	0.097	0.59
	0.001 M	0.1	0.57
	0.01 M	0.111	0.56
	0.1 M	0.112	0.56
	0.4 M	0.105	0.57
	0.8 M	0.105	0.6



圖(4-23) 不同硼酸濃度下之轉換效率(a: 85°C 氮化銦, b: 150°C 氮化銦, c: 250°C 氮化銦)和填充因子做圖(d: 85°C 氮化銦, e: 150°C 氮化銦, f: 250°C 氮化銦)

4.3 亞磷酸為接面分子之測試

本實驗組共準備 0.001 M、0.01 M、0.1 M、0.4 M 和 0.8 M 五種濃度的亞磷酸溶液，將浸泡 12 小時的二氧化鈦電極以 ESCA 和 SEM 分析亞磷酸吸附前後的差異，並覆蓋上氮化鈦製成太陽能電池，進行光電轉換效率的測量，鑑定此連接分子(linking molecule)的效應。

4.3.1 亞磷酸測試組之 ESCA 電子能譜

本部分的測量分兩部分：(i) 將浸泡過亞磷酸之二氧化鈦電極做 ESCA 分析，確認在不同濃度下，亞磷酸分子的吸附量呈現一梯度現象；(ii) 將氮化鈦覆蓋後的試片做 ESCA 分析，確認其鍵結狀況。

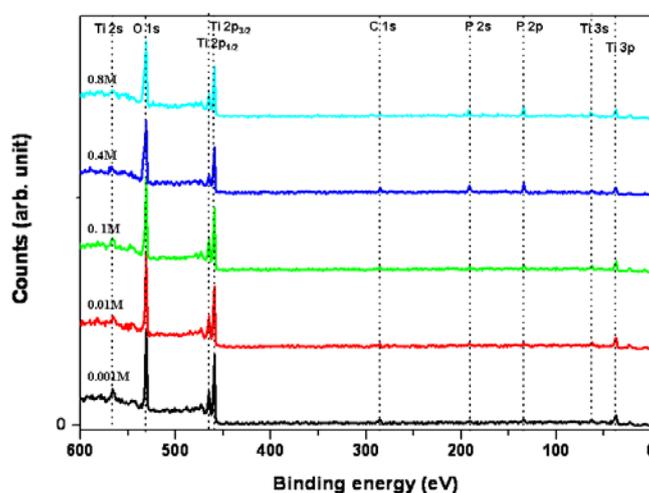
(i) 亞磷酸吸附後之 ESCA 分析：

亞磷酸吸附在二氧化鈦的 ESCA 光譜如圖(4-25)所示，光譜上顯示 P 2s、P 2p、C 1s、O 1s、Ti 2s、Ti 2p_{1/2} 與 Ti 2p_{3/2} 等尖峰，各尖峰的束縛能位置如表[4-4]所示。浸泡在不同濃度的亞磷酸下，P 2p 的訊號呈現不同的強度，由 0.1M 至 0.8M 呈現漸大的強度，如圖(4-26)所示，而 O 1s 的訊號在 533eV 和 530.6eV 呈現兩個尖峰，530.6eV 訊號峰在不同濃度下皆呈現相同的強度，根據上一小節對二氧化鈦試片的 ESCA 測試，可知其為二氧化鈦的氧訊號位置；而 533eV 在低濃度時非常微弱，直到濃度超過 0.4M 才有明顯的增強，可推測其為亞磷酸上的氧訊號位置，可參照圖(4-27)。根據 P 2p 和 O 1s 的訊號可知浸

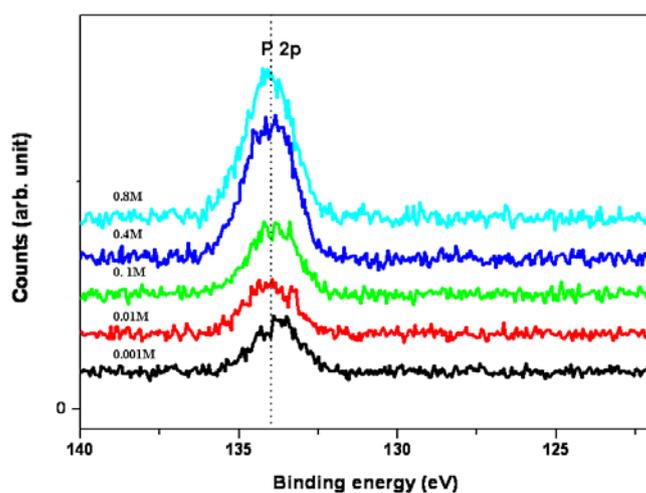
泡的亞磷酸溶液愈濃，二氧化鈦表面的磷酸分子吸附量愈多。

表[4-4]：亞磷酸/二氧化鈦 ESCA 尖峰之束縛能(eV)

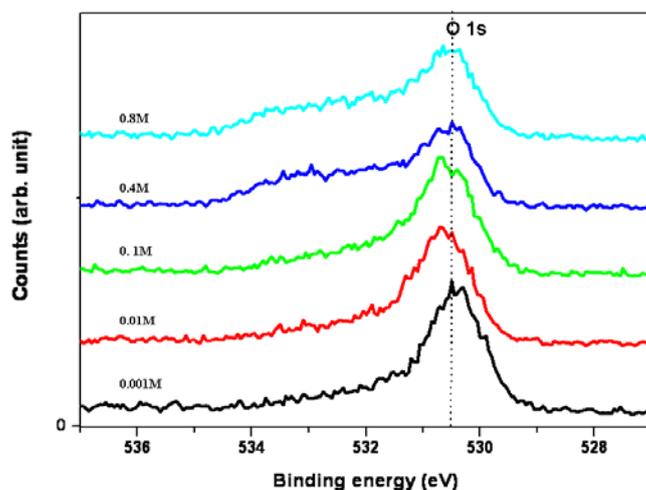
樣品名稱	P 2s	P 2p	C 1s	O 1s	Ti 2s	Ti 2p _{1/2}	Ti 2p _{3/2}
H₃PO₃/TiO₂	190.6	133.5	284.7	530.7	566	465	459.4



圖(4-25) 不同亞磷酸濃度之 ESCA 全圖譜 [H₃PO₃/TiO₂]



圖(4-26) 不同亞磷酸濃度之 P 2p ESCA 圖譜 [H₃PO₃/TiO₂]



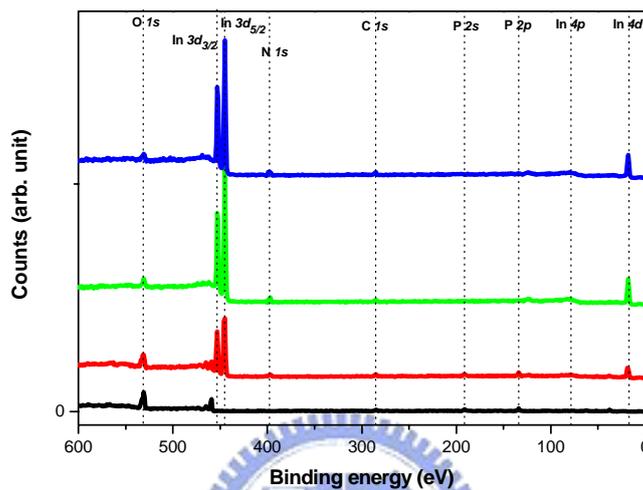
圖(4-27) 不同亞磷酸濃度之 O 1s ESCA 圖譜 [$\text{H}_3\text{PO}_3/\text{TiO}_2$]

(ii) 氮化鈦沈積後之 ESCA 分析：

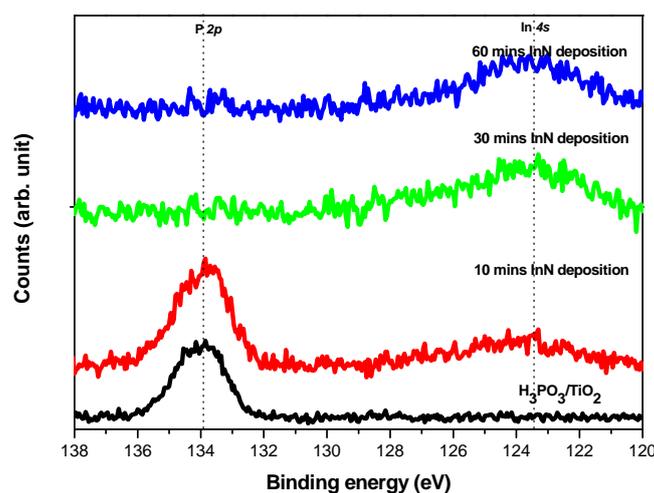
對照硼酸實驗組，以 0.1M 為測試濃度，比較不同氮化鈦沈積時間下的 ESCA 圖譜，判斷樣品表面的狀況，如圖(4-28)所示，P 2p、N 1s、O 1s、In 4d 和 Ti 2p 等訊號峰強度，隨沈積時間增長而有不同的趨勢。

當氮化鈦的沈積厚度增加，預期上二氧化鈦的訊號會減弱，氮化鈦的訊號會增強，由 ESCA 的細部掃描圖譜可歸納：(1) Ti 2p_{1/2} 和 Ti 2p_{3/2} 訊號和二氧化鈦表面有關，在 30 分鐘沈積後其訊號完全消失，可知氮化鈦粒子可已長滿二氧化鈦表面，和硼酸試驗組得到相同的現象，如圖(4-30)所示，(2) P 2p 訊號在 30 分鐘沈積後及完全消失，取而代之的是 123.4eV 有另一 In 4s 的尖峰出現，可知亞磷酸和氮化

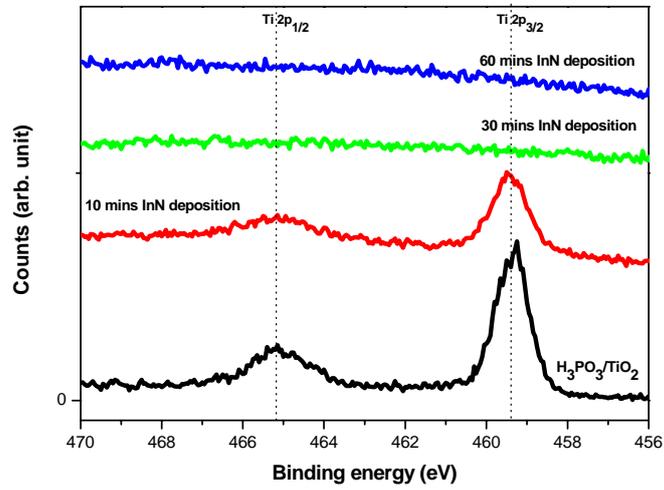
銦的反應發生在界面，且亞磷酸和硼酸相比具有較佳的吸附性，如圖(4-29)所示，(3) $In\ 3d_{5/2}$ 、 $In\ 3d_{3/2}$ 和 $N\ 1s$ 之訊號和氮化銦的厚度有關，沈積時間愈長而訊號強度也就愈強，如圖(4-31)和圖(4-32)所示。



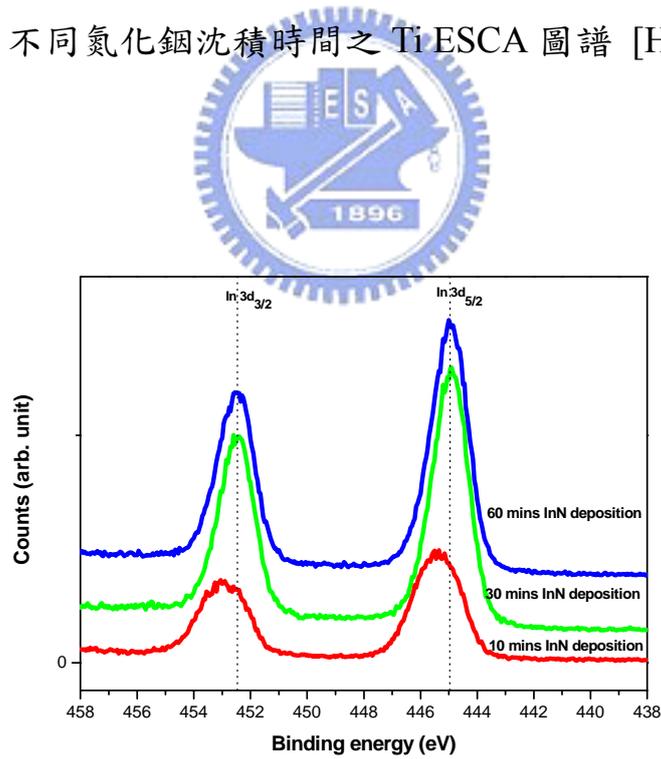
圖(4-28) 不同氮化銦沈積時間之 ESCA 全圖譜 [H_3PO_3/TiO_2]



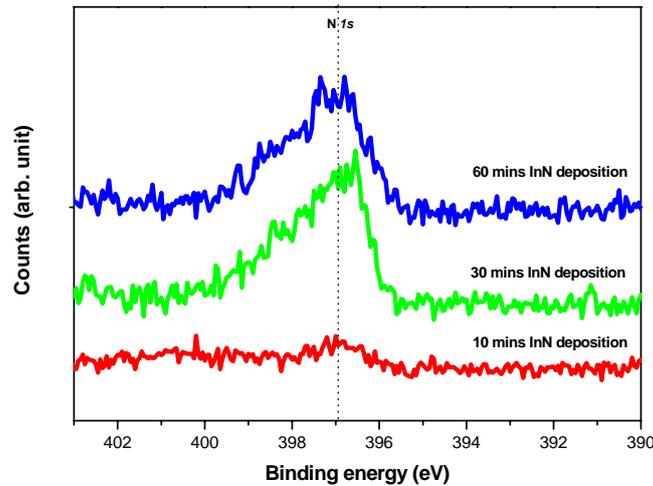
圖(4-29) 不同氮化銦沈積時間之 P 2p ESCA 圖譜 [H_3PO_3/TiO_2]



圖(4-30) 不同氮化銦沈積時間之 Ti ESCA 圖譜 [$\text{H}_3\text{PO}_3/\text{TiO}_2$]



圖(4-31) 不同氮化銦沈積時間之 In ESCA 圖譜 [$\text{H}_3\text{PO}_3/\text{TiO}_2$]



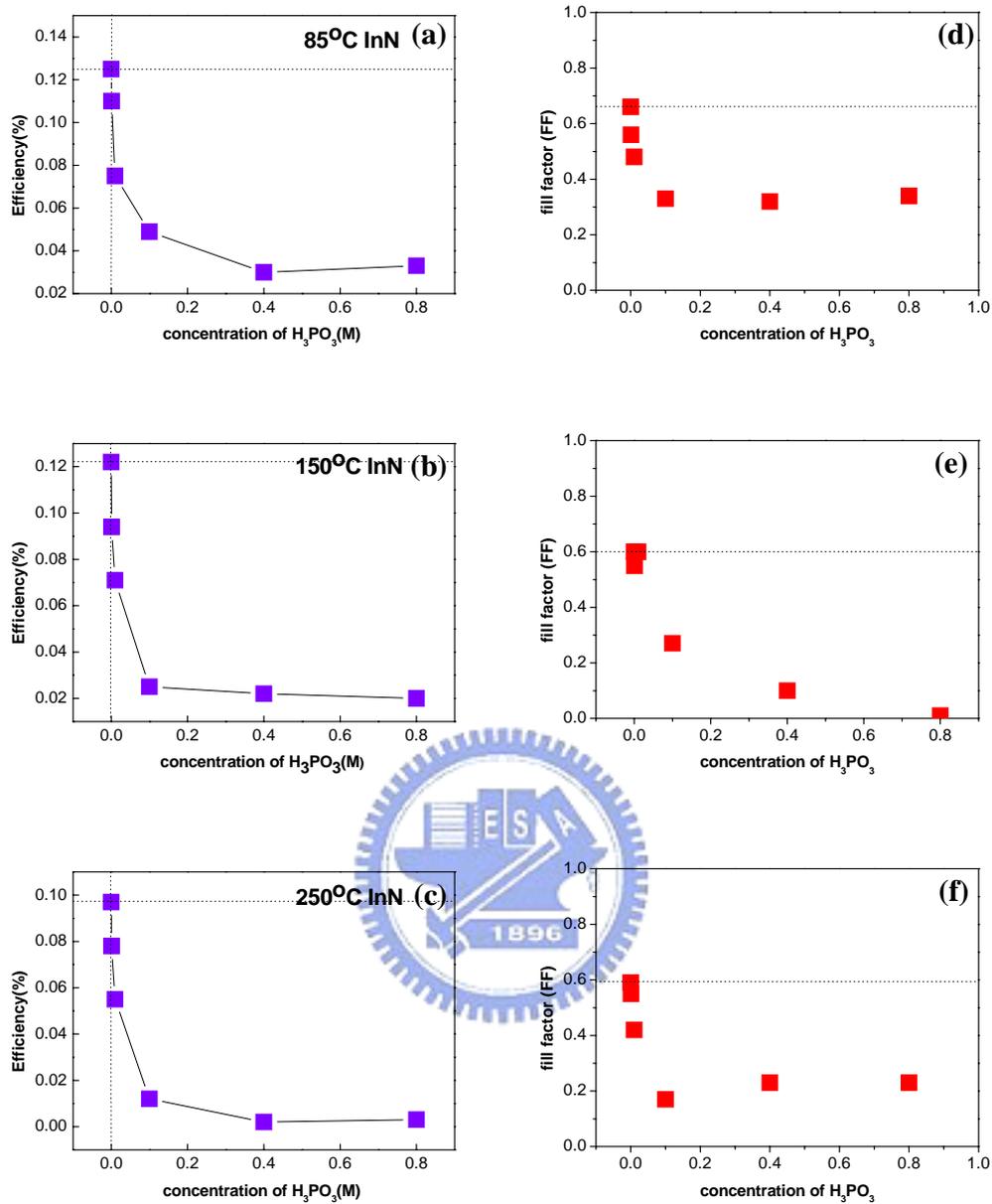
圖(4-32) 不同氮化銦沈積時間之 N 1s ESCA 圖譜 [H₃PO₃/TiO₂]

4.3.2 亞磷酸測試組之光電轉換效率

利用亞磷酸和硼酸分子做比較，兩者結構相同但磷(P)為 IV 族而硼(B)為 III 族，以亞磷酸作為連接團(linking group)聯繫氮化銦和二氧化鈦，比較兩者的差異。本實驗利用三組氮化銦沈積溫度(80°C、150°C、250°C)做光電轉換效率的比較，但不論何種製成溫度下，皆顯示亞磷酸不利於電子注入氮化銦，且隨著濃度升高，光電轉換效率和填充因子則有逐步下降的趨勢，詳細的效率和填充因子列表請參考表[4-6]和圖(4-33)。

表[4-6] 亞磷酸濃度 vs.效率、填充因子列表

氮化鈦 製成溫度	亞磷酸濃度(M)	光電轉換效率(%)	填充因子
85°C	0 M	0.114	0.66
	0.001 M	0.11	0.56
	0.01 M	0.075	0.48
	0.1 M	0.049	0.33
	0.4 M	0.03	0.32
	0.8 M	0.033	0.34
150°C	0 M	0.112	0.6
	0.001 M	0.094	0.55
	0.01 M	0.071	0.6
	0.1 M	0.025	0.27
	0.4 M	0.022	0.1
	0.8 M	0.02	0.01
250°C	0 M	0.089	0.59
	0.001 M	0.078	0.55
	0.01 M	0.055	0.42
	0.1 M	0.012	0.17
	0.4 M	0.002	0.23
	0.8 M	0.003	0.23



圖(4-33) 不同亞磷酸濃度下之轉換效率(a: 85°C 氮化銦, b: 150°C 氮化銦, c: 250°C 氮化銦)和填充因子做圖(d: 85°C 氮化銦, e: 150°C 氮化銦, f: 250°C 氮化銦)

4.4 結論

本實驗利用硼酸和亞磷酸修飾氮化銦/二氧化鈦界面，藉由 ESCA 和太陽光模擬器，分析表面元素狀態和光電轉換效率，作出了以下幾點結論：

(1) ESCA 的結果顯示，硼($B 1s$ 的束縛能 192.6 eV)和磷($P 2p$ 的束縛能 133.5 eV)的訊號強度隨浸泡濃度增加而變強，表示二氧化鈦表面的硼酸和亞磷酸吸附量，確實隨浸泡濃度呈現一梯度的現象。

(2) 隨著氮化銦沈積時間增長，硼($B 1s$ 的束縛能 192.6 eV)和磷($P 2p$ 的束縛能 133.5 eV)的訊號逐漸消失，取而代之的是氮化銦($N 1s$ 束縛能 396.8 eV 和 $In 3d_{5/2}$ 的束縛能 192.6 eV)的訊號逐漸增強，可推測連接分子(硼酸和亞磷酸)和氮化銦反應主要發生在界面處，符合本實驗所預估的機制。

(3) 0.1M 硼酸濃度下，氮化銦太陽能電池在效率上有最大的增強幅度，當濃度超過 0.1M，二氧化鈦表面的硼酸吸附量過厚，反而不利於氮化銦和二氧化鈦間的電子傳導。

(4) 氮化銦吸收光子後，會將電子注入二氧化鈦(陽極)，電子流經外線路回到鉑電極(陰極)形成完整迴路；以亞磷酸修飾二氧化鈦表面，會降低電池的轉換效率，也就是說對於電子注入二氧化鈦造成反效果，且亞磷酸吸附量愈大效率會愈低。

(5) 硼酸和亞磷酸具有相似的結構，差別僅在中心原子為 III 價的硼和 V 價的磷，在電池轉換效率上兩者卻展現不同的趨勢，這個結果非常有趣，可能的推斷是由於電性上差異造成推電子或拉電子效應，影響電子傳導的過程，本實驗團隊準備投入理論計算和研究電子注入二氧化鈦的動態學，以作進一步的探討。

4.5 參考文獻

¹ Nicola J. Price , John B. Reitz , Robert J. Madix¹ , E.I. Solomon ,
Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena ,
257–266(1999)

² 三甲基銻Material Safety of Data Sheet, EPICHEM INCORPORATED