

國立交通大學

應用化學系應用化學研究所

碩 士 論 文

碲化銦奈米粒子的合成、特性鑑定及在太陽能電池的應用

Synthesis、characterization and application in solar cell of InTe nanoparticle

研 究 生：章譽騰

指導教授：李積琛 博士

中 華 民 國 九 十 六 年 十 月

碲化銦奈米粒子的合成、特性鑑定及在太陽能電池的應用

研究生：章譽騰

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

本論文中探討碲化銦奈米粒子的合成與特性上的鑑定，以及應用於量子點敏化太陽能電池上的影響。在本文中我們使用一方法來製備碲化銦半導體奈米粒子，並且利用浸泡的方式滲入作為太陽能電池陽極的二氧化鈦奈米粒子薄膜裏，配合碘溶液作為氧化還原的電解質，以及由核能研究所提供的鉑電極作為陰極，封裝成一太陽能電池元件並測量其光電流與光電壓。陽極的二氧化鈦奈米粒子薄膜是利用膠體溶液法合成的，並藉由塗佈棒塗佈在 FTO 導電玻璃上。經過鍛燒之後，會形成粒子大小約在 20~50 奈米之間的二氧化鈦薄膜。碲化銦奈米粒子經過許多實驗探討及特性鑑定，在最佳化的實驗參數下參雜於二氧化鈦薄膜裡。在實驗結果中，我們可以看到覆蓋最佳化的碲化銦奈米粒子後其光電壓與效率的增加。

Abstract

In this research, Indium telluride(InTe) nsnoparticles were synthesized by wed chemistry method, The as-synthesized InTe nanoparticles was used to fabricate Quantum Dot Sensitized Solar Cell(QDSSC). TiO_2 thin film covered with InTe nanoparticle was used as the anode, the I_3^-/I^- was used as the electrolyte, and the platinum electrode provided by INER was used as the cathode to assemble a solar cell device for photocurrent and photovoltage measurements. TiO_2 nanoparticle film was synthesized by the Sol-gel method, and printed on FTO glass by doctor blade. After calcinations the average particle size of TiO_2 particle is approximately within 20~50 nm. The effect of InTe particle size to the photocurrent and energy conversion efficiency were studied. According to the experimental result, the InTe covered on TiO_2 thin film exhibits an enhancement in its I-V photocurrent.

致謝

時光飛逝、歲月如梭，兩年的碩士時光也終於告一段落，在這段日子裡我對於化學的認知更為深刻，所以也感謝這一路上指導與陪伴我的所有人，最感謝的當然是我的指導教授李積琛老師，老師在實驗上的指導、訓練學生獨立實驗的想法、以及生活上的照顧，都讓我銘記於心，謝謝老師這一路上的教導。

身為計畫的一員，受到林明璋院士很多的照顧與指導，讓我再實驗上有更靈活的思考，當然還有分子中心可愛善良的秀琴姐，在實驗室裡面，感謝李積琛老師實驗室的大師兄、阿伯、阿泰、明誠四位博士班學長給我在固態化學上的指導，特別是明誠學長，對於在太陽能電池方面讓我受惠良多，可以說沒有學長這篇論文就少了一半了，呆呆、仕燁、阿福、小狐狸四位同窗好友的互相勉勵，還有可愛的學弟妹盈真、阿明、阿乃、阿娥都給了我美好的回憶與偶爾幫我收實驗的重要幫助，計畫裡面偉哥、老王、政凱、金玲還有口試委員王念夏老師都是讓我必須去感謝的人，非常謝謝你們在這段時間的幫忙，在此由衷的感謝。

最後感謝我爸媽和我哥哥及親朋好友的一路支持，至家、仇大、家齊、老師、婉君、大頭、柏宏、葛屁、柏凱等情義相挺，以及啦啦隊小不點、胖廷、凱利、青于、小明、小胚，吉米、小貓、字形，謝

謝你們讓我再大學跟研究所生涯中有一個最棒的社團回憶，在此以最
真誠的心將我所有的成果與你們分享。



總目錄

摘要.....	i
Abstract.....	ii
致謝.....	iii
表目錄.....	vii
圖目錄.....	viii
第一章緒論.....	1
1-1 實驗源起	1
1-2 太陽能電池發展與其原理	2
1-3 二氧化鈦奈米晶體結構簡介	10
第二章奈米尺度分析法及光效率計算法	12
2-1 Sherrer equation.....	12
2-2 光效率計算法 ²²	13
第三章 實驗.....	16
3-1 儀器與測量方法	16
3.2 藥品.....	18
表 3-1 實驗藥品表	18
3.3 基材合成與製程.....	19
3.3.1 二氧化鈦奈米粒子膠體溶液(Sol-gel TiO ₂).....	19
3.3.2 二氧化鈦緩衝層製作.....	20

3.3.3 二氧化鈦薄膜.....	21
3.3.4 電解液的配置.....	22
3.3.5 夾層太陽能電池元件的製作.....	22
3.4 碲化鉬奈米粒子合成.....	23
3.5 碲化鉬附著於二氧化鈦薄膜	24
第四章 結果與討論	25
4.1 二氧化鈦奈米粒子.....	25
4.2 碲化鉬奈米粒子.....	28
第五章 結論.....	44
第六章 參考資料	45



表目錄

表 3-1 實驗藥品表	18
表 4-1 InTe01~07 數值比較表.....	41



圖目錄

圖 1-1 第一代太陽能電池發電原理	04
圖 1-2 染料敏化太陽能電池循環機制	05
圖 1-3 太陽光光譜圖	06
圖 1-4 反歐傑電子效應圖	08
圖 1-5 量子點敏化太陽能電池循環機制	08
圖 1-6 二氧化鈦晶體結構圖 (a)anatase (b)rutile (c)brookite	10
圖 2-1 Scherrer equation.....	12
圖 2-2 空氣質量示意圖	13
圖 2-3 太陽能電池 I-V 圖	14
圖 3-1 二氧化鈦奈米粒子膠體溶液合成裝置圖	19
圖 3-2 二氧化鈦緩衝層製作示意圖	20
圖 3-3 二氧化鈦薄膜製作示意圖	21
圖 3-4 太陽能電池的組裝	22
圖 4-1 二氧化鈦奈米粒子的 XRD 繞射圖譜	25
圖 4-2 二氧化鈦奈米粒子 SEM 圖	26
圖 4-3 直接塗佈的二氧化鈦薄膜的 I-V 圖	27
圖 4-4 加入緩衝層的二氧化鈦薄膜的 I-V 圖	27
圖 4-5 InTe01 之電子顯微鏡圖檔(a)200K (b)100k (c)300k	29

圖 4-6 元素分析圖	30
圖 4-7 InTe01 紫外-可見吸收光譜	30
圖 4-8 (a)InTe02 (b)InTe03 (c)InTe04 電子顯微鏡圖	31
圖 4-9 InTe01~04 紫外-可見吸收光譜	32
圖 4-10 InTe02~04 X 光繞射圖譜.....	32
圖 4-11 InTe01~04 I-V 圖	33
圖 4-12 InTe02 和 InTe05 紫外-可見光譜比較圖	34
圖 4-13 InTe02 和 InTe05 X 光繞射圖譜比較圖	35
圖 4-14 InTe0 電子顯微鏡圖(a)20k (b)50k (c)100k (d)300k (e)500k....	35
圖 4-15 InTe05 I-V 圖	36
圖 4-16 InTe02 和 InTe06 X 光繞射圖譜比較圖	37
圖 4-17 InTe06 I-V 圖	38
圖 4-18 InTe07 電子顯微鏡圖.....	38
圖 4-19 InTe07 X 光繞射圖譜.....	39
圖 4-20 InTe07 紫外-可見光譜	40
圖 4-21 InTe07 I-V 圖	40
圖 4-22 InTe01~07 開路電壓比較圖.....	42
圖 4-23 InTe01~07 短路電流比較圖.....	42
圖 4-24 InTe01~07 效率比較圖.....	43

圖 4-25 InTe01~07 填充因子比較圖.....	43
-------------------------------	----



第一章緒論

1-1 實驗源起

在石油短缺的今天，再生能源的研究已經成為熱門的議題。隨著二氧化碳造成的溫室效應越來越高而引起的地球暖化現象，未來新能源必須能夠符合環保的需求，例如風力、水力、太陽能...等。

風力與水力需要在特定地域才能發展，而生質能¹則是需要大面積栽種才可獲得較大能量，故只需照光即可獲取能量的太陽能電池在便利性上佔有很大的優勢。目前已經有不少研究提及太陽能電池的優勢，根據科學家的研究，從太陽表面所放射出來的能量是來自於核融合反應，每秒鐘約有 6×10^{11} 公斤的氫轉變成氦，其中有 4×10^3 公斤的質量損失，由愛因斯坦的質能互換關係式： $E = MC^2$ ，這 4×10^3 公斤的質量可轉換成 3.6×10^{20} 焦耳的能量，這些能量藉由電磁輻射的方式發射出來，我們再把它換算成電力的單位，則約有 1.7×10^{14} 千瓦，就算太陽光是以放射狀射出並且經過一億五千萬公里的距離，在進入大氣層時約有 30% 的能量會因為遇到微塵和雲層而反射回太空，最後也還會有 1.2×10^{14} 千瓦的能量能夠傳達到地球的表面²。只要太陽在地球的表面照射一小時所得到的能量能有效地轉換成電

力，就足以供應全球一年的電力需求，也可見太陽能在綠色能源上的重要性。

1-2 太陽能電池發展與其原理

第一代的太陽能電池是於 1954 年由 Bell 實驗室發展出來，當時研發的動機是希望能提供偏遠地區供電系統的能源，那時太陽電池的效率只有 6%，而且造價太高(357 美元/瓦)，缺乏商業上以及應用上的價值³。

而第一代太陽能電池就是單晶矽太陽電池。矽(Si)的原子序為 14，其電子組態為 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ ，外層的 4 個價電子($3s^2 3p^2$)如果得到足夠的能量，就可以使其脫離原子核的束縛而成為自由電子，而矽的晶體結構是屬於鑽石晶體的結構(diamond crystal structure)，每個矽原子以 sp^3 混成與鄰近的四個矽原子形成共價鍵，如果我們在純矽(IVA)之中摻入 III A 族的雜質原子，例如硼原子(B)，當 III A 族的雜質原子，取代了矽原子的位置，硼原子的周圍會產生一個空缺，原因則是因為硼原子只有三個價電子可與鄰近的矽原子形成共價鍵，此一空缺即稱為電洞，可供電子填補。電洞在電學中可視為一可移動且帶正電的載子(carrier)，因為電洞可以接受一個電子，所以摻入的三價雜質原子又稱為受體(acceptor)，而一個摻入三價雜質的半導體，即稱為 p 型半導體。

同理，如果我們在純矽之中摻入VA族的雜質原子，例如磷原子(P)，此VA的雜質原子，取代矽原子的位置之後因為磷原子具有五個價電子，因而會多出一個自由電子，該電子為一帶負電的載子，因為五價的雜質原子可提供一個自由電子，故稱此五價的雜質原子為施體(donor)，而摻了施體的半導體稱為n型半導體。而第一代太陽能電池的發電原理就是利用p型半導體跟n型半導體形成的p-n接面來造成電荷的分離。

製備的方法主要是先以參雜少量硼(B)原子的p型半導體為基板(substrate)，再利用高溫擴散的原理將磷(P)滲入p型基板內，如此即可形成一p-n接面，在p-n接面中其正負離子所在的區域內，會存在一個內建電位(built-in potential)，電位的生成即表示有電壓的產生，而電壓產生亦表示會有電荷的流動的，故太陽光照射到此一系統上，光子會激發半導體上的電子因而產生電子-電洞對，電子-電洞對再受到內建電位的影響開始移動，電荷分離(charge separation)現象也就完成，在配合外接導線即可形成迴路，此即為第一代太陽能電池⁴的發電原理(圖 1-1)。

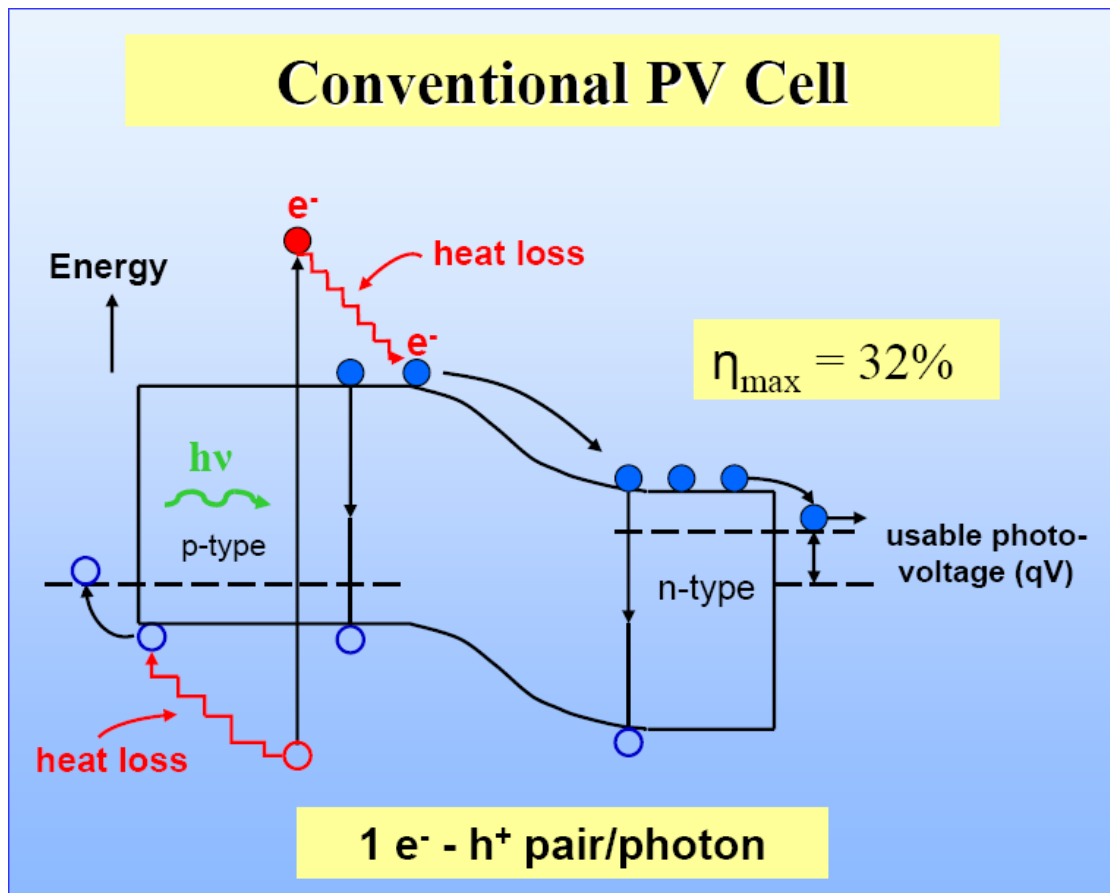


圖 1-1 第一代太陽能電池發電原理⁴

圖 1-2 中顯示的 η 表示為最大效率，此效率乃是 1961 年 Willam Shockley 和 Hans Queisser 根據熱力學建立的 p-n 接面的極限效率⁵。

第二代的太陽能電池-薄膜太陽能電池使用為多晶矽或是非晶矽材料如[砷化鎵(GaAs)]，改用非晶矽的原因主要為非晶矽對光的吸收性比矽強約 500 倍，所以對第二代太陽能電池而言便可不使用第一代太陽能電池使用的價格昂貴的結晶矽基板，可以改採用價格較便宜的玻璃、陶瓷或是金屬等基板，如此不僅可以節省大量的材料成本，也使得製作大面積的太陽電池成為可能⁶。當非晶矽太陽電池剛被發明時，由於具有低成本、製作簡易且可大面積製造等優點，但是非晶系

還是有不能解決的缺陷問題即所謂的 Staebler-Wronski 效應⁷(非晶矽經過強光照射後，會產生缺陷進而造成電流的下降)。

1991 年瑞士科學家 Grätzel 在自然期刊上發表第三代太陽能電池染料敏化太陽能電池 (dye-sensitized solar cells, DSSC)⁸，主要以分子等級的光敏性染料和作為基板的奈米結構二氧化鈦之太陽能電池，利用光敏性材料吸收光能造成其電荷分離(charge separation)，激發的電子傳遞至二氧化鈦的傳導帶上再向外傳遞並藉由電解液來維持電荷的流動，進而達到電流迴路的生成。

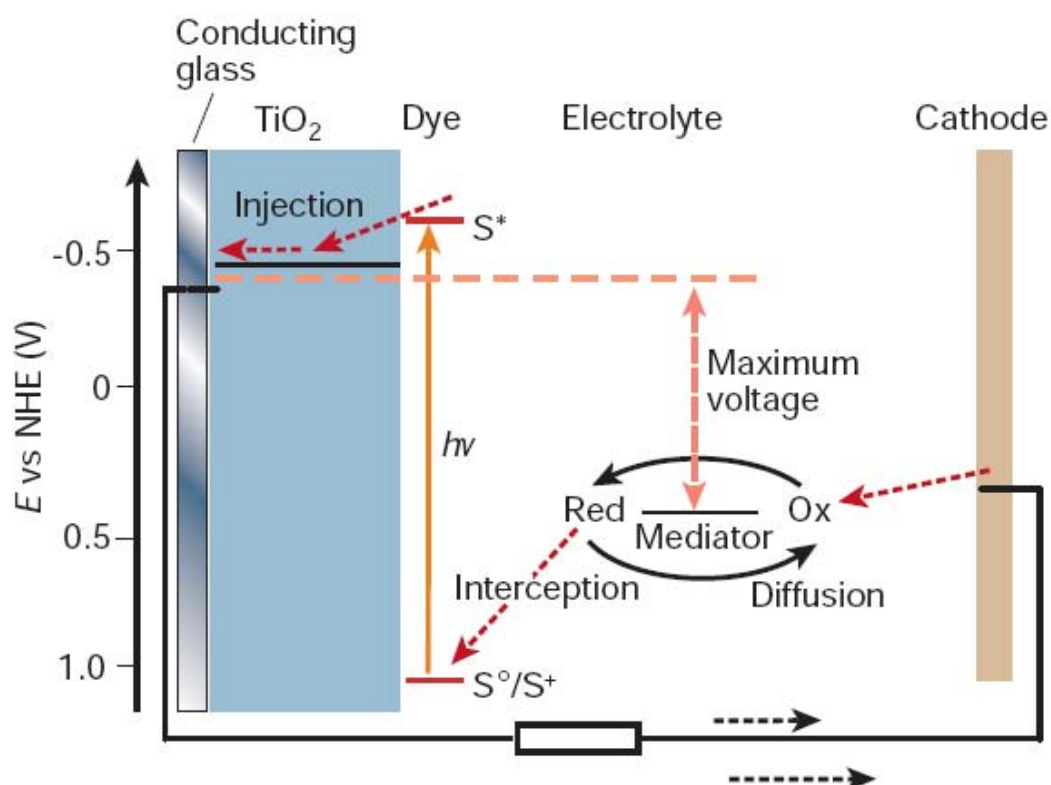


圖 1-2 染料敏化太陽能電池循環機制⁸

光敏性染料主要以鈦(Ru)金屬有機錯合物作為染料，具有最好的

效能，其光電轉換效率可到 11%⁹。此光敏性染料電池主要特點是利用了二氧化鈦膠體溶液，二氧化鈦本身是一個半導體，其能帶(band gap)大約是 3.2 電子伏特(eV)，換算為波長大約為 380 奈米處。太陽輻射的波長範圍，大約在 0.3 微米的紫外光到數微米的紅外光之間，換算為光子能量，則大概在 0.3 到 4 電子伏特之間，下圖即為太陽光譜圖

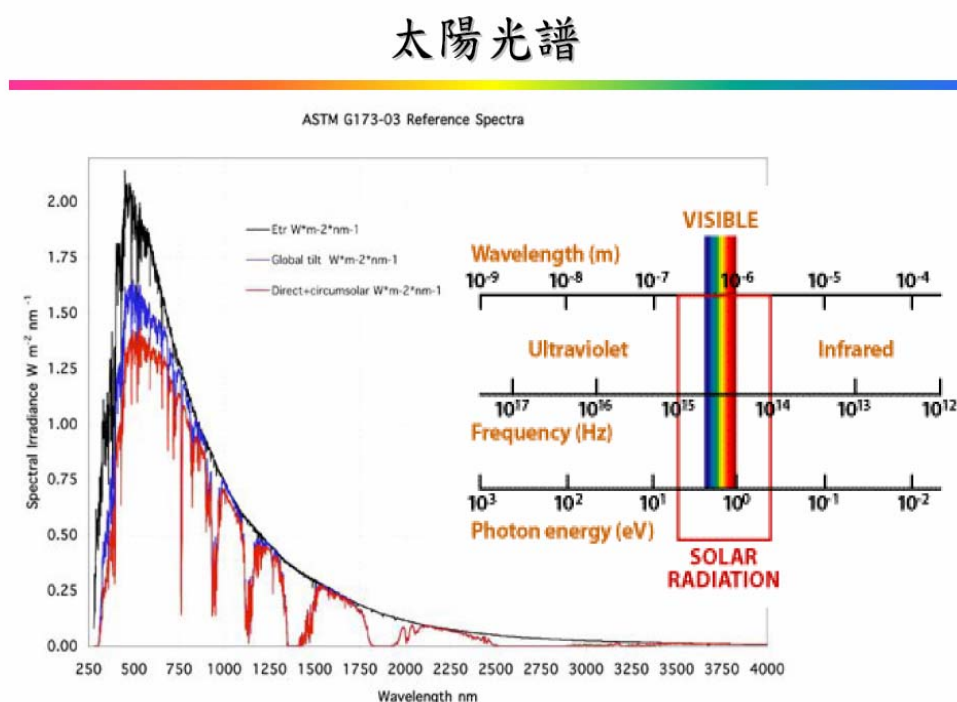


圖 1-3 太陽光光譜圖¹⁰

從上述的太陽光的波長範圍內，可分為三個主要區域，即波長較短的紫外光區、波長較長的紅外光區和介於二者之間的可見光區。太陽輻射的能量主要分佈在可見光區和紅外區，前者佔太陽輻射總量的 50%，後者佔 43%。紫外區只佔能量的 7%。故二氧化鈦對太陽光本

身即有吸收的能力(380nm，紫外光區)，雖然紫外光在太陽光輻射總量中含量較少，但太陽光屬於取之不盡之能源，這也是為何二氧化鈦常作為光觸媒的原因之一。利用 450°C 鍛燒均勻塗佈在導電玻璃上的二氧化鈦膠體溶液，即可產生奈米尺度的二氧化鈦結晶層，這些結晶層的厚度大約為 10 微米(μm)，因為本身的奈米性質而提高了它的表面積，使其具有更強的反應能力，但由於染料本身的造價昂貴，鈦金屬錯合物穩定度低、活性較差，故還是無法在商業上應用。

1998 年 Nozik 發表利用磷化銦(InP)半導體量子點取代染料敏化太陽能電池中的銨(Ru)錯合¹¹，量子點(quantum dot)是準零維(quasi-zero-dimensional)的奈米材料，由少量的原子所構成。粗略地說，量子點三個維度的尺寸都在其相對應的波爾半徑(A_0)以下，外觀恰似一極小的點狀物，造成其能量的不連續性(量子化)，亦即量子限量效應(quantum confinement effect)，基於量子限量效應，我們可以控制半導體的能帶藉由調控量子點的尺寸¹²。量子點增益光電效率的原理乃是基於一反歐傑電子效應(Inverse Auger Effect)造成的多激子生成(Multiple Exciton Generation)¹²，如圖 1-4、1-5。

相較於昂貴的染料，半導體就是一個很好的替代品，經光子激發後電子的確可由量子點注入二氧化鈦上，現今已經有許多不同種半導體時實驗組提出證據，例如：硫化鎘¹³、硫化鉛¹⁴、硒化鎘¹⁵、磷化銦

¹¹、砷化銦¹⁶、碲化鉛¹⁷，而現今最佳效率為砷化銦的 0.3%

¹⁶(100mw/cm²)。

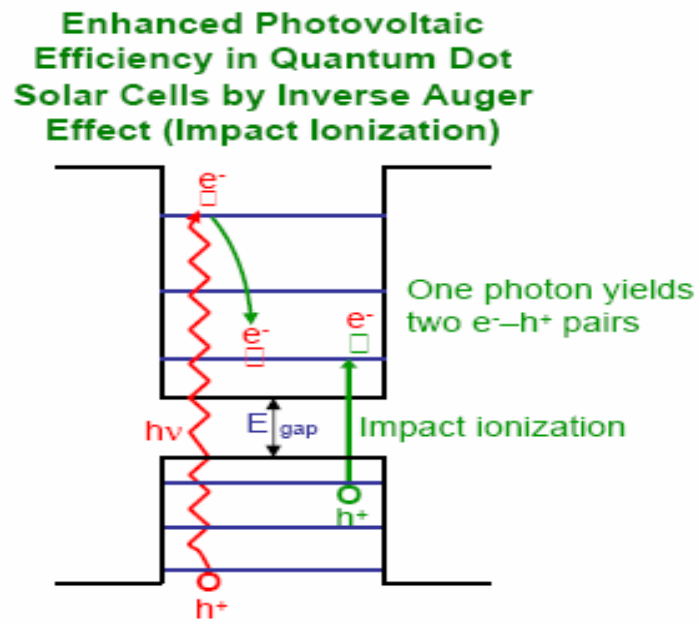


圖 1-4 反歐傑電子效應圖示¹²

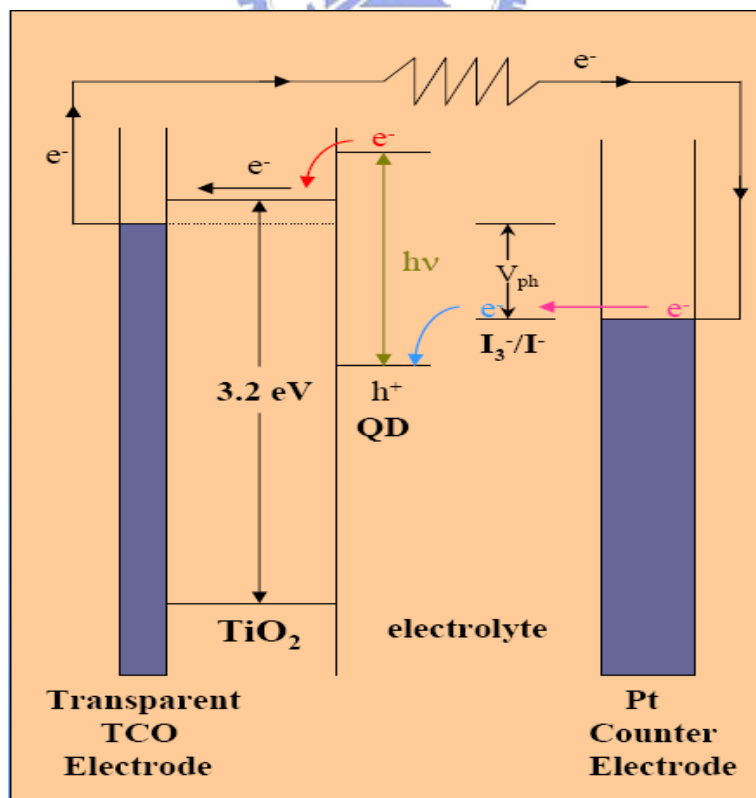
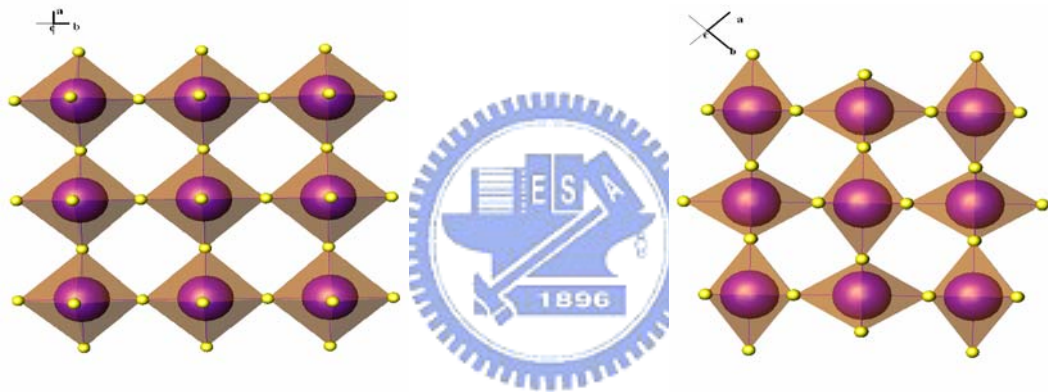


圖 1-5 量子點敏化太陽能電池循環機制¹²

雖然在現今的研究中，量子點敏化的太陽能電池效率一直不能達到染料敏化電池(11%)¹⁶或是第二代太陽能電池(GaAs 35%)所能達到的效率，但是在造價方面卻是該電池的十分之一不到³，並且有較高的穩定度和可調控吸光波長的特性，不管在學術應用或是在商業化上的潛力是遠比前兩者更有優勢。本論文題目是根據行政院核能研究所的計畫之一，由林明璋院士主導的再生能源計畫，發展氮化銦(InN)量子點敏化電池(InN/QD/TiO₂)¹⁸，在本文中採用的量子點為碲化銦(InTe)其能帶(energy gap)大約為 1.17 電子伏特(eV)，屬於能帶較小的半導體，更能符合於量子點的多激子生成(Multiple Exciton Generation)的特性(能帶越小，在激發過後能夠產生更多的電子電洞對)，奈米化的碲化銦(InTe)其能帶在文獻中沒有相關研究，故引起我們研發及應用於太陽能方面的興趣，期望能夠合成出碲化銦的量子點並且藉由控制大小來調控其吸收波長，進而應用於量子點敏化太陽能電池上。

1-3 二氧化鈦奈米晶體結構簡介

二氧化鈦晶體主要有三種結構 (1)anatase 結構¹⁹、(2)rutile 結構²⁰、(3)brookite 結構²¹。其中以 anatase 和 rutile 結構的二氧化鈦均為可吸收可見光之半導體，anatase 相的能帶為 3.2 電子伏特、rutile 相則是 3.0 電子伏特，但在粉末態時 rutile 具有較高的介電常數，使其在傳遞電子能力上不及 anatase 結構，故在染料敏化以及量子點敏化的太陽能電池中均是以 anatase 相的二氧化鈦為基板。



(a) Anatase

$$a=3.7867$$

$$b=3.7867$$

$$c=9.5149$$

$$\text{space group}=\mathbf{I4_1}$$

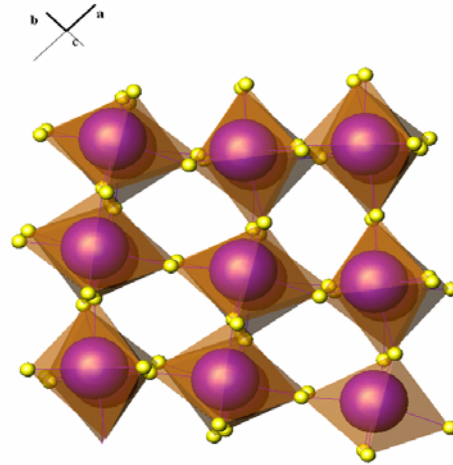
(b) Rutile

$$a=4.6021(4)$$

$$b=4.6021(4)$$

$$c=2.9563(2)$$

$$\text{space group}=\mathbf{P4_2/mnm}$$



(C) Brookite

$a=9.174(2)$, $b=5.449(2)$, $c=5.138(2)$

space group= **Pbca**

圖 1-6 二氧化鈦晶體結構圖 (a)anatase (b)rutile (c)brookite



第二章奈米尺度分析法及光效率計算法

2-1 Scherrer equation

Scherrer equation 是利用 X 光粉末繞射儀所測出的結晶峰寬度，

配合特定常數來計算粒子平均大小，如圖 2-1

Scherrer equation

$$t = \frac{k \lambda}{B \cos \theta}$$

B = 半高寬

λ = X光波長

t = 平均粒子大小

k = 常數(和形狀相關)

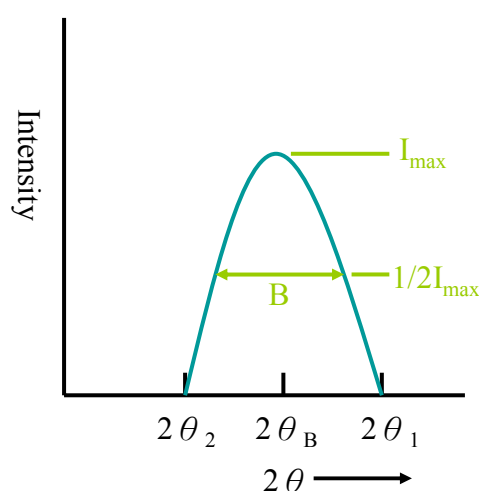


圖 2-1 Scherrer equation

B 代表繞射峰之半高寬， θ 代表繞射角度，而 λ 為使用之 X 光的波長，代入可以得出其平均粒子大小(t)。

2-2 光效率計算法²²

效率計算主要依照由太陽光模擬器 AM 1.5 的數據，首先必須介紹空氣質量(Air Mass)²³的意義，當太陽光入射到地表時，便會受到大氣層中空氣分子和塵埃的散射，以及氣體分子的吸收，所以太陽光會隨著大氣層中行經路徑之長短而有不同的衰減，故空氣質量的(Air Mass)定義為：

$$\text{Air Mass} = 1/\cos\theta$$

其中 θ 為入射太陽光和垂直於地表的法線之夾角。簡單的說，空氣質量可定義為：太陽光入射到海平面在大氣層經過的距離，與垂直入設置海平面在大氣層所經過的距離之比值。

下圖 2-2 為 AM 0、AM 1、AM2 的示意圖，從上述的定義和示意圖中即可推知，當入射太陽光與垂直於地表的法線夾角之 $\cos\theta$ 值為 0.666 之時，即為 AM 1.5 之條件。

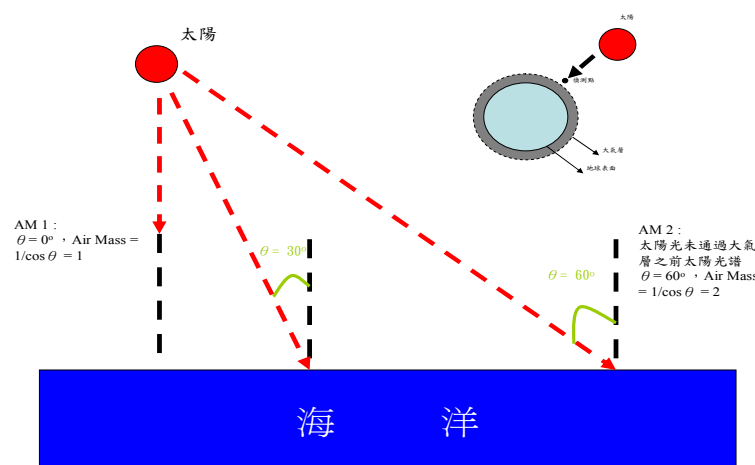


圖 2-2 空氣質量示意圖²⁴

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 2-3 為太陽能電池的 I-V 量測圖，圖中我們將介紹到太陽能電池中不可或缺的參數，以下將逐一介紹：

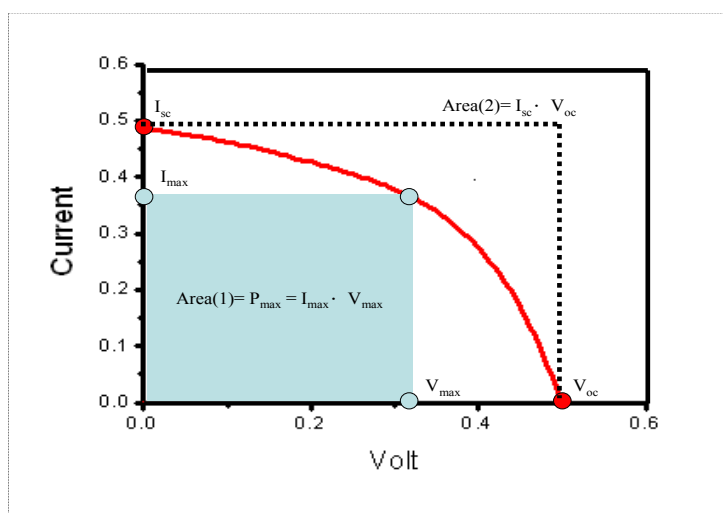


圖 2-3 太陽能電池 I-V 圖

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.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，再 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，曲線上矩形面積最大者，即

為最大輸出功率(最佳效率)，故 $P_{\max} = I_{\max} * V_{\max}$ ，而填充因子則可以表示為

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

填充因子亦為用來評估一個太陽能電池優劣的主要標準之一，在最理想的狀況之下 area(1)會等於 area(2)，紅色曲線剛好完全符合於黑色虛線，但因為外在的缺陷因素之下，電流和電壓必定有所損失，故我們就利用面積的比例-填充因子來評估電池的優劣。

4.轉換效率(conversion efficiency, η)

定義為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

$$\eta = P_{\max} / P_{in}$$

第三章 實驗

3-1 儀器與測量方法

1. 高解析度場發射掃描式電子顯微鏡(High Resolution Scanning Electron Microscope)

日本公司 Hitachi 製造，型號為 S-4700I，其電子槍採用冷陰極電子槍，可放大倍率為五十萬倍，並附有能量散射分析光譜儀可提供全能譜定性分析(E-dex)，範圍是原子序 5-92 的元素。

掃描式及穿透式電子顯微鏡，掃描式電子顯微鏡利用 de Broglie 波動理論： $\lambda_e = h/mv = 12.2/(V)^{1/2}(\text{\AA})$ 或 $(1 \times 10^{-10} \text{ m})$ 。

2. 紫外-可見光吸收光譜(Uv-Vis Spectrophotometer)

日本 Hitachi 公司製造，型號為 U-3010，可掃描波長範圍在 190~1000nm 之間，可用來分析物體對光之穿透度，以及分析物的吸收光譜(藉由 Beer's law)。

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

粉末繞射儀型號為(Bruker AXS D8 Advance, Leipzig Germany)，其繞射光源是以銅靶 $K\alpha(\lambda=1.5406\text{\AA})$ 作為繞射光源的粉末繞射儀，操作電壓為 40KV，電流為 40mA，得到的繞射圖譜以 brucker · EVA 軟體處理在比對 Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) 資料庫來鑑定產物。

4.太陽光模擬器(Solar Simulator AM 1.5)

日本山下電裝公司製造，型號為 YSS-50A，提供模擬太陽光光區之光源，藉以作為測量太陽能電池效率的儀器，另提供以矽太陽能電池作為測量之校正，外接美國 Keithley 公司製造的 source meter 2440 作為電壓與電流的讀取計。

5.旋轉塗佈機(Spin Coater)

台灣詠欣公司製造，型號 TA-01，基材固定以不鏽鋼真空吸盤固定，附兩段式轉速控制，其範圍為 200-8000 rpm，並附加有氮氣噴頭可作氮氣處理。



3.2 藥品

表 3-1 實驗藥品表

藥品名稱	英文藥名	縮寫	純度/濃度	廠商
乙基鈦	Titanium ethoxide	TE	90%	Aldrich
異丙醇	Isopropanol	IPL	99.90%	Aldrich
乙醇	Ethanol	EtOH	99.80%	Aldrich
氯化銦	Indium Chloride	In(Cl) ₃	90%	Aldrich
TX-100	Octyl Phenol Ethoxylate	TX-100	99%	J.T.Baker
f	Indium tin oxide	ITO		Aldrich
摻雜錫氟化銦玻璃	Floride tin oxide	FTO		Acros
碘化鋰	Lithium iodide	LiI	99%	Acos
碘	Iodine	I ₂	99.80%	Riedel-de Haën
4-特-丁基吡啶	4-tert-butylpyridine	TBP	99%	Aldrich
醋酸	Acetic acid	Acetic acid	99.80%	Fluka
辛胺	Oleyamine	OA	90%	Aldrich
三辛基磷	Trioctylphophine	TOP	90%	Aldrich
碲	Tellurium	Te	99.90	Alfa Aesar
碳酸丙烯	Propylene carbonate	C ₄ H ₆ O ₃	99.70%	Aldrich

3.3 基材合成與製程

3.3.1 二氧化鈦奈米粒子膠體溶液(Sol-gel TiO_2 nanoparticles)²⁴

先將 37.5 毫升的乙基鈦(Titanium ethoxide)及 10 毫升的異丙醇(isopropanol)混合，再冰浴至 0°C ，再將 80 毫升的醋酸(Acetic acid)和 250 毫升的去離子水(distill water)混合並置入 500 毫升圓底瓶中，均勻攪拌之後，冰浴至 0°C ，隨後將乙基鈦和異丙醇鈦的混合液置入等壓分液漏斗中，以每秒一滴的速度將混合液逐滴加入 500 毫升圓底瓶中，裝置如下圖 3-3-1。

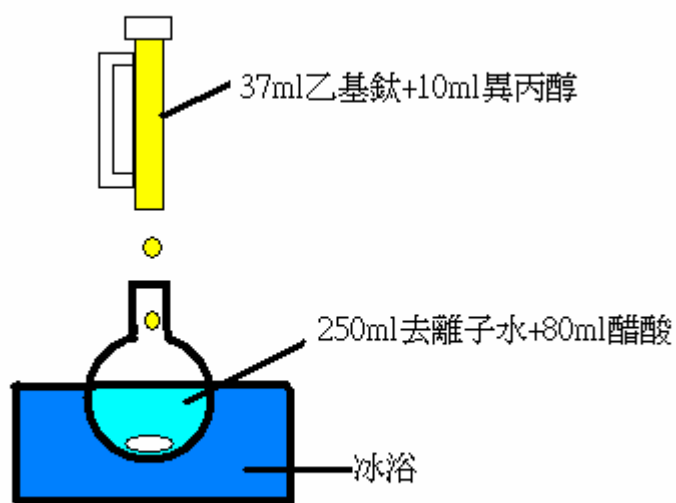


圖 3-1 二氧化鈦奈米粒子膠體溶液合成裝置圖

之後再將圓底瓶放至室溫後，隔水加熱至 80°C 維持 6 小時，此時會漸漸形成白色膠體，加熱完冷卻至室溫後，取 30 毫升溶液放入 49 毫升大小的水熱罐(autoclave)中，再以 230°C 的溫度維持 12 小時，反應

完成後取出白色溶液即為二氧化鈦奈米粒子膠體溶液(Sol-gel TiO_2 NPs)。

3.3.2 二氧化鈦緩衝層製作

緩衝層的製作為 INER 核能研究所提供其主要的用途為避免電解液直接接觸到 FTO 導電玻璃的電極，而製作方法則是將上述經過水熱合成的二氧化鈦奈米粒子(TiO_2 NPs)與 TX-100 以八比一的比例混合，再以超音波震盪機震盪 30 分鐘，隨後用攪拌子攪拌 30 分鐘，即為二氧化鈦薄膜之緩衝層液。

在導電玻璃 FTO 上以 3M 膠帶作出間隙後(如下圖所示)，旋轉塗佈機以 3500rpm 的速度塗佈 40 秒，拆下膠帶放置通風處風乾後，至入高溫爐以 450°C 鍛燒 30 分鐘後即為二氧化鈦緩衝層。

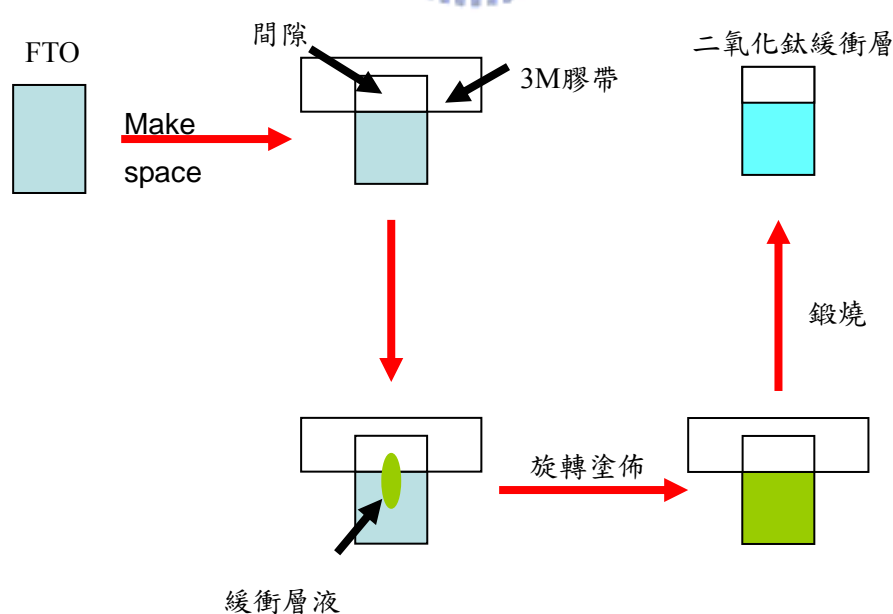


圖 3-2 二氧化鈦緩衝層製作示意圖

3.3.3 二氧化鈦薄膜

將水熱法製成的二氧化鈦奈米粒子(TiO_2 Nps)以超音波震盪機震盪 1 小時後，再以迴旋濃縮儀將體積濃縮為十分之一(30 毫升濃縮至 3 毫升)，濃縮完後再利用超音波震盪 30 分鐘，即可用樣品瓶保存並持續攪拌。

將攪拌過的二氧化鈦與乙醇以一比一(本實驗使用 0.5 毫升的二氧化鈦與乙醇)的比例均勻混合後再加入四十分之一(本實驗使用 0.03 毫升)的 TX-100 後即可進行塗佈，3M 膠帶作為塗膜的間隙將二氧化鈦以塗佈棒塗佈在基材導電玻璃 FTO 上，再將其放置通風處風乾後放入高溫爐中以每分鐘 7°C 升溫至 450°C 持續三十分鐘後自然降溫，即完成二氧化鈦薄膜。

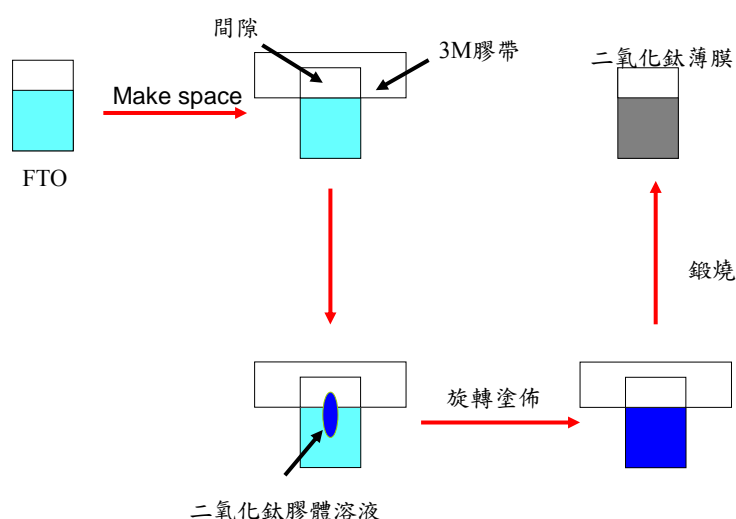


圖 3-3 二氧化鈦薄膜製作示意圖

3.3.4 電解液的配置

將 4.11 克碘化鋰和 0.78 克碘分別溶入 50 毫升的碳酸丙烯中，均勻攪拌並使用超音波震盪機震盪後，將兩者均勻混合，最後在加入 0.405 克的 4-特-丁基吡啶，攪拌均勻後即為電解液。

3.3.5 夾層太陽能電池元件的製作

將上述製成的二氧化鈦薄膜貼在鉑電極上，間隙部分需空出不接觸鉑電極上，並且利用兩側紅色的 3M 膠帶調控受光範圍，使受光面積維持在 0.4 平方公分，如下圖所示：

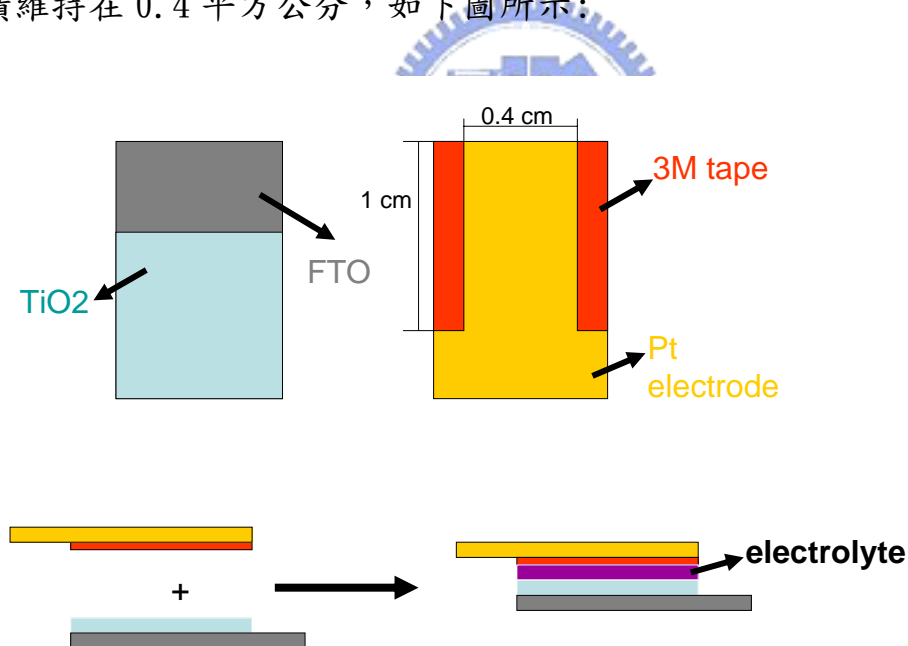


圖 3-4 太陽能電池的組裝

3.4 碲化銦奈米粒子合成

從手套箱中取出碲粉末 12 毫莫耳(1.5312g)置入雙頸瓶中，再以先幫浦抽氣、後灌氮氣的步驟重複去除空氣，以針頭注射 40 毫升的 TOP(Trioctylphosphine)，隨後開始攪拌，直到粉末全部溶解即完成澄清黃色之 TOP:Te 溶液¹³。

以 50 毫升雙頸瓶自手套箱中取出氯化銦(InCl_3)粉末 1 毫莫耳(0.2205g)，先幫浦抽氣、後灌氮氣的步驟重複去除空氣，以針頭注射 10 毫升 OA(oleylamine)，再以真空系統抽真空三分鐘、灌氮氣一分鐘的方式重複三次，去除在 OA 中多餘的水氣及空氣，最後開始升溫至 180°C ，同時開啟迴流和氮氣裝置，並以開始進行攪拌，透明無色的 InCl_3 溶液¹²即完成。

直到上述的 InCl_3 溶液穩定於 180°C 時，此時溶液會變無色之澄清液，將之前配好的 TOP:Te 溶液加熱到 180°C ，取出 10 毫升注入 InCl_3 溶液中，開始時溶液呈現澄清黃色，隨後可開始計時並觀察顏色變化，當溶液有黑色變化時，即為產物碲化銦(InTe_x)生成，實驗完成後馬上將溶液放置於冷水浴中，冷卻至室溫之後即可進行純化。純化的過程主要是利用甲醇溶劑溶解未反應完全的 TOP 和 OA 溶液，將反應完成後的溶液取 5 毫升製入離心管內，並加入甲醇溶液 5 毫升後即可進行離心，離心完成後會發現有固體析出，隨後吸出 6 毫升的上層

液，並再加入 4 毫升的甲醇溶液，再進行離心，不斷重複利用甲醇溶液置換反應溶液的步驟，直到最後溶液全部置換為甲醇溶液，最後將溶液全部丟棄後，所得到的粉末烘乾，即為純化過後的黑色碲化鉬粉末。

3.5 碲化鉬附著於二氧化鈦薄膜

將 3.4 中以 5 毫升反應溶液純化出的碲化鉬粉末置入 20 毫升的樣品瓶中，加入 10 毫升的甲苯溶液後以超音波震盪一小時，即完成碲化鉬溶液(分散在甲苯中)，置入前述所製成的二氧化鈦薄膜浸泡一天，其間每 2 到 3 小時需要搖晃溶液以防止粒子沉澱，24 小時之後即可拿出試片，此時試片應呈現灰黑色，再置於烘箱中烘乾後即完成碲化鉬附著於二氧化鈦薄膜試片。



第四章 結果與討論

4.1 二氧化鈦奈米粒子

在量子點敏化太陽能電池中，二氧化鈦的主要功能為傳遞電子，且將尺度奈米化可大幅增加與量子點接觸的表面積，故在二氧化鈦奈米粒子部分，結晶性與粒子大小就是重要的發展因素，依照先前文獻的推測，水熱時間越長，溫度越高，合成出來的粒子就越大⁸。故在本次實驗中，選擇 230°C 的水熱溫度進行合成，所得到的 XRD 粉末繞射圖譜如圖 4-1。

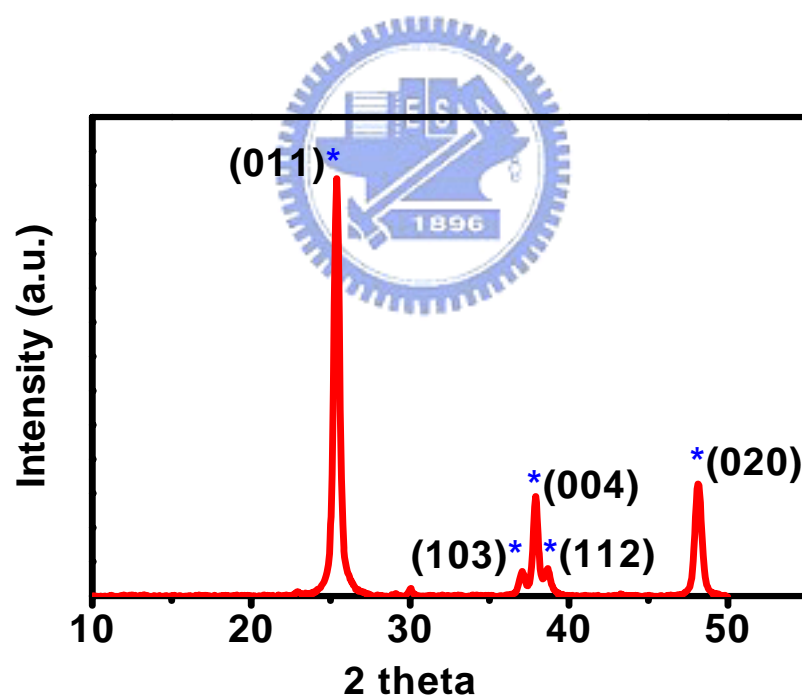


圖 4-1 二氧化鈦奈米粒子的 XRD 繞射圖譜

可以看到主要的繞射峰(011)、(004)、(020)均有對應，並且結晶性強，而在 30 度的地方小有一個稍微明顯的小繞射峰，經過校對之後推測

為載具(holder)所出現的小雜訊。

利用 $2\theta=25.3$ 的繞射峰(011)其半高寬為 0.421，根據 scherrer equation 可推得平均粒子大小為 20nm，而下圖 4-2 為 TiO_2 奈米粒子在 230°C 所得到的掃描式電子顯微鏡(SEM)圖。

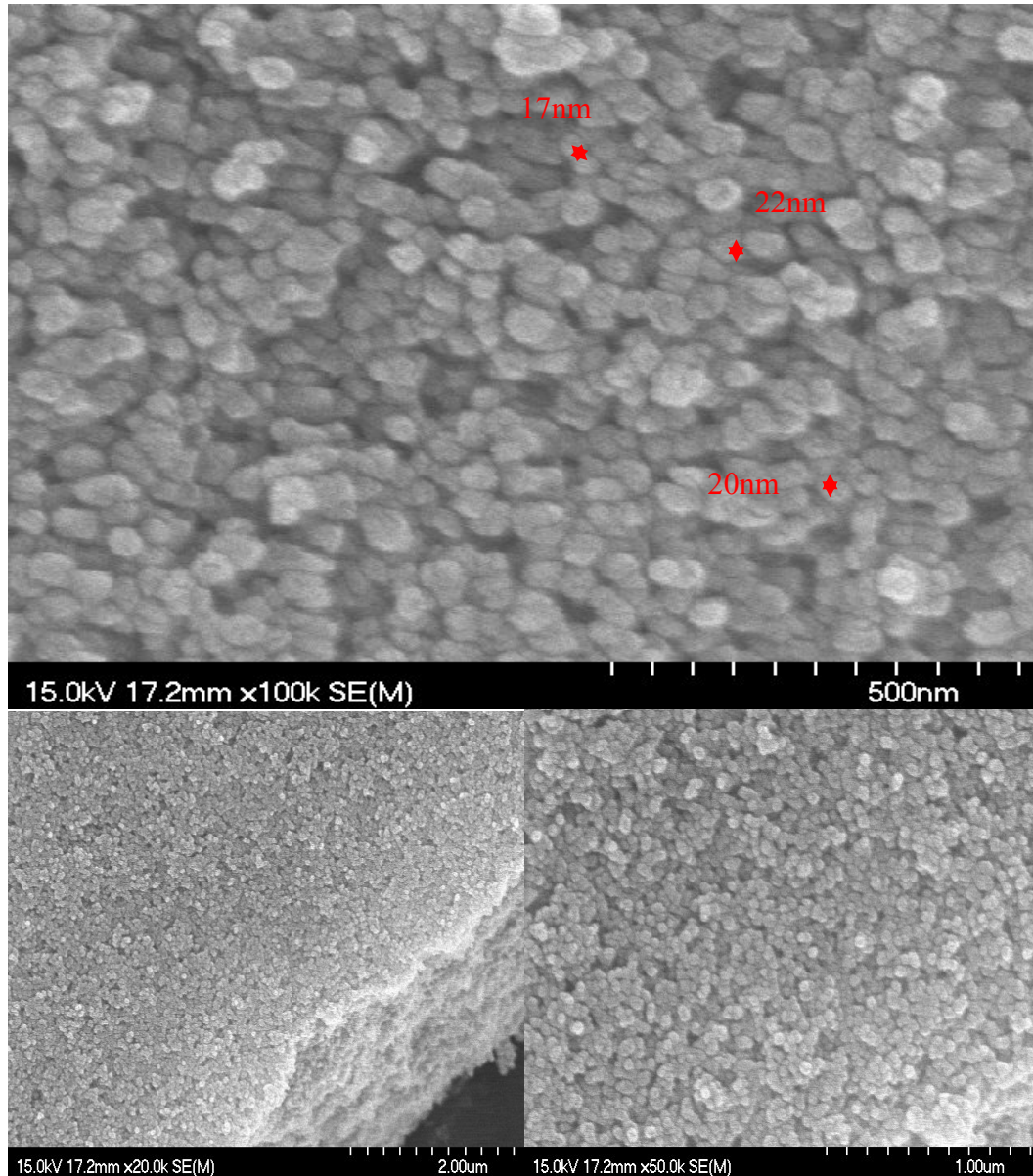


圖 4-2 二氧化鈦奈米粒子 SEM 圖

將二氧化鈦奈米粒子經塗佈在 FTO 玻璃上，可得到二氧化鈦薄膜，

將作為太陽能電池的元件。

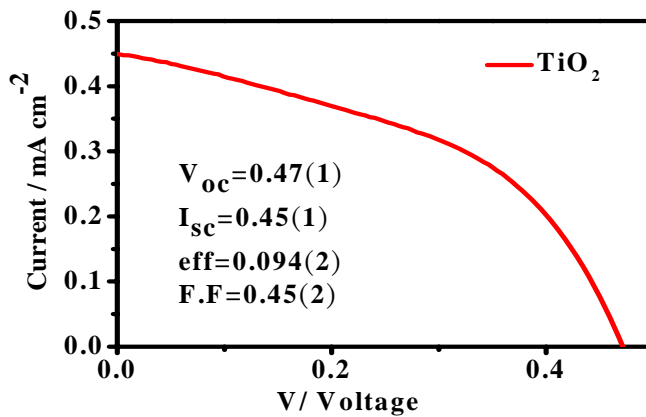


圖 4-3 直接塗佈的二氧化鈦薄膜的 I-V 圖

此一太陽能電池元件經過效率測量之後，可得到效率 0.094(2)%，其他如開路電壓為 0.47(1)、短路電流為 0.45(1)、填充因子為 0.45(2)。其後在二氧化鈦薄膜和 FTO 導電玻璃之間，加入一層緩衝層(Buffer Layer)，測量此具有緩衝層與二氧化鈦薄膜層的太陽能電池元件，得到的結果如下圖 4-4。

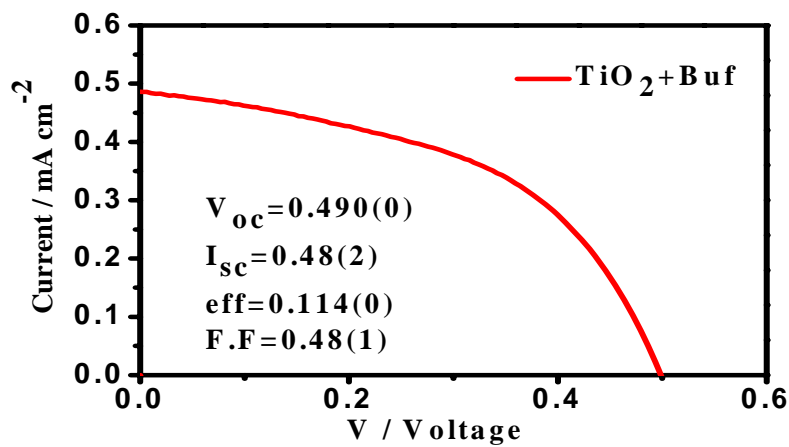


圖 4-4 加入緩衝層的二氧化鈦薄膜的 I-V 圖

增加了緩衝層的元件，其效率可達到 0.11(0)%，而填充因子也上升到 0.48(1)，由此可看出加入一層緩衝層後，使得整體效率和填充因子均增加，而緩衝層的用途為避免電解液直接接觸到 FTO 導電玻璃的電極，且多加一層緩衝層後，開路電壓亦增加了 0.024 伏特，填充因子也增加了 0.033，相較於原本的填充因子增加了 7.3%，因此加入緩衝層對於元件效率有正面的影響。

4.2 碲化銦奈米粒子

碲化銦奈米粒子為一種新物質，本實驗室曾經合成過大約微米等級的碲化銦粒子，故此部分實驗著重在於控制實驗變因進而微小化製奈米等級，先將時間定為實驗變因，藉由改變時間看能否將碲化銦粒子微小化，分別將時間變因定為兩分鐘(01)、四分鐘(02)、六分鐘(03)、八分鐘(04)這四種產物，得到 InTe-01、InTe-02、InTe-03、InTe-04，下圖為 InTe01 之電子顯微鏡圖。

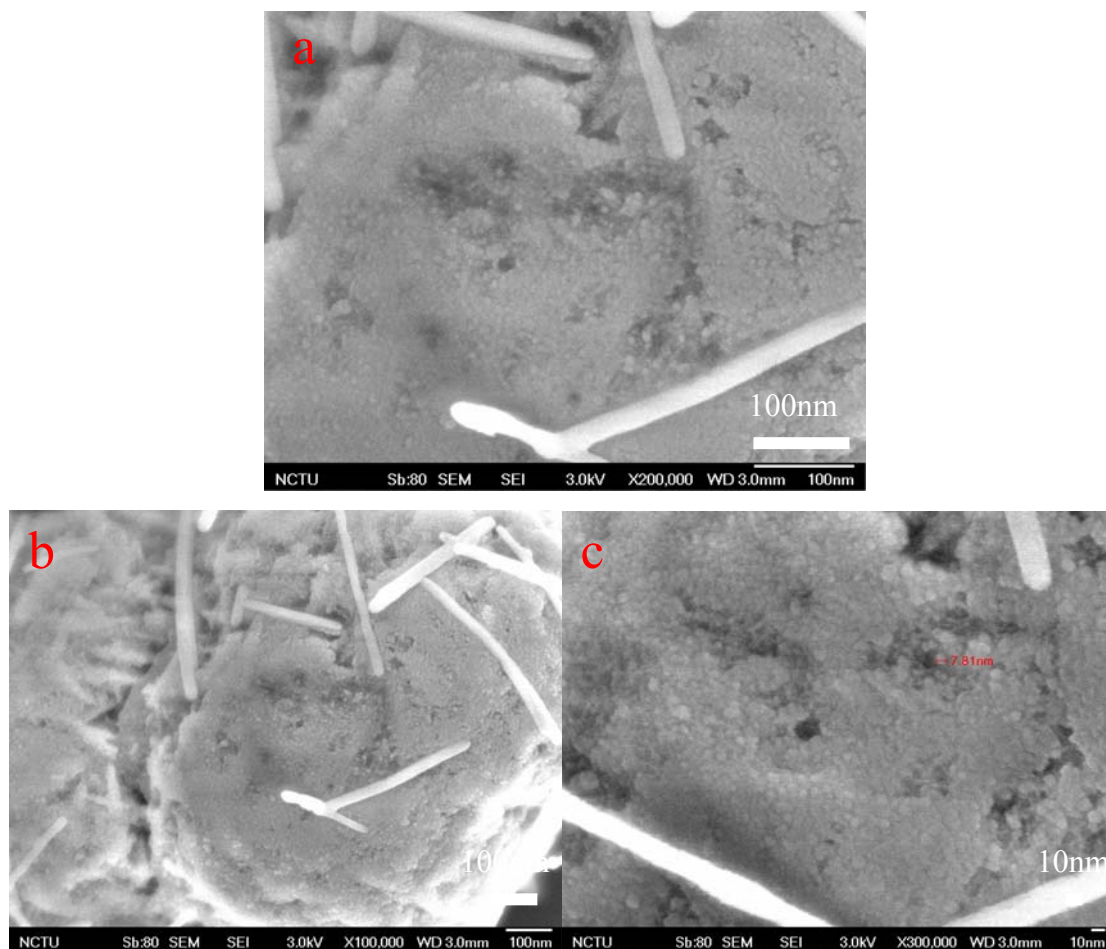


圖 4-5 InTe01 之電子顯微鏡圖(a)200K (b)100k (c)300k

由上圖(c)可以看出 InTe01 粒子大約為 10 奈米，沒有特定之構形，其中棍狀的物質為碲的晶體，在 TEM 的 EDX 分析中可以看到明顯的碲的訊號，下頁圖 4-6 為棍狀物之元素分析圖。

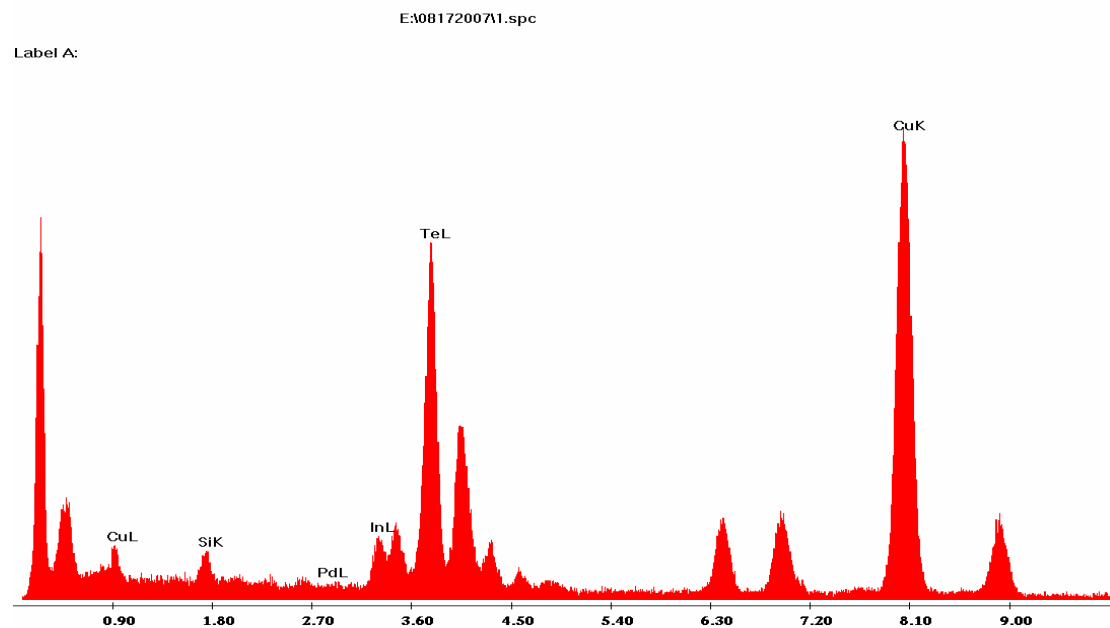


圖 4-6 元素分析圖

合成出的 InTe01 其產率相當低，且顏色方面呈現灰色並非完全黑色，推測應為合成時間太短所致，在光學性質方面我們測了紫外-可見穿透式吸收光譜，如下圖 4-7。

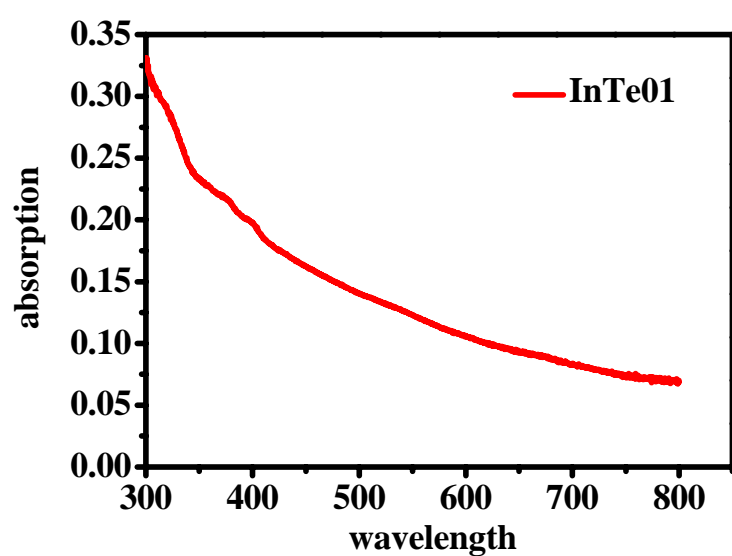


圖 4-7 InTe01 紫外-可見吸收光譜

從圖 4-7 中可知 InTe01 為一 300~800 奈米波長均有吸收的化合物，但因為產量極少導致無法作 X 光繞射鑑定，故在此尚且無法證明 InTe01 是否為碲化銦奈米粒子。

隨著時間的增加，溶液顏色會越來越變成深黑色，而在 InTe02 之後所得到的碲化銦粉末均為黑色。

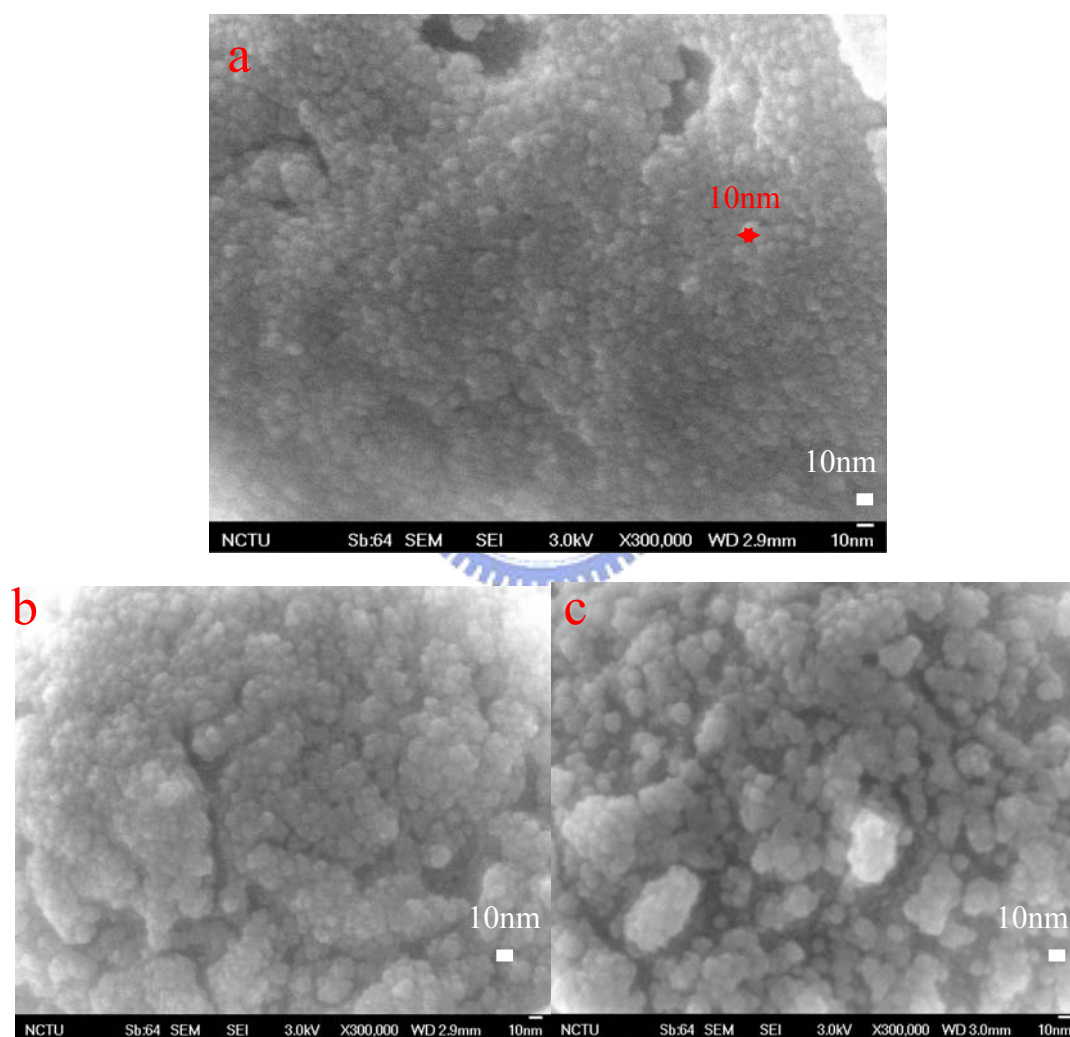


圖 4-8 (a)InTe02 (b)InTe03 (c)InTe04 電子顯微鏡圖

可以看到在上圖 InTe02、03、04 的電子顯微鏡圖檔中，粒子大小並沒有隨著時間增加或是減少，其平均粒子大小依然為 10 奈米，而在

光譜方面如下圖所示，除了 InTe01 之外，02、03、04 在紫外可見光譜上的趨勢是相同的，表示 InTe02，InTe03、InTe04 為相同之化合物但由於產物濃度無法固定，所以在此只能做定性分析，無法利用 Beer's Law 作定量分析。

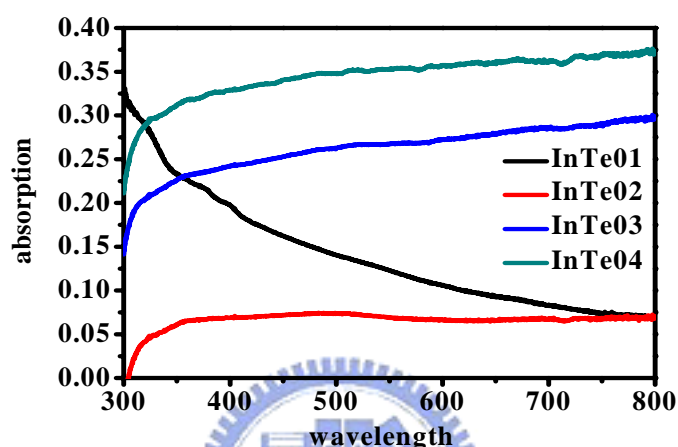


圖 4-9 InTe01~04 紫外-可見吸收光譜

隨後檢視其 X 光繞射圖譜，如下圖 4-10 所示。

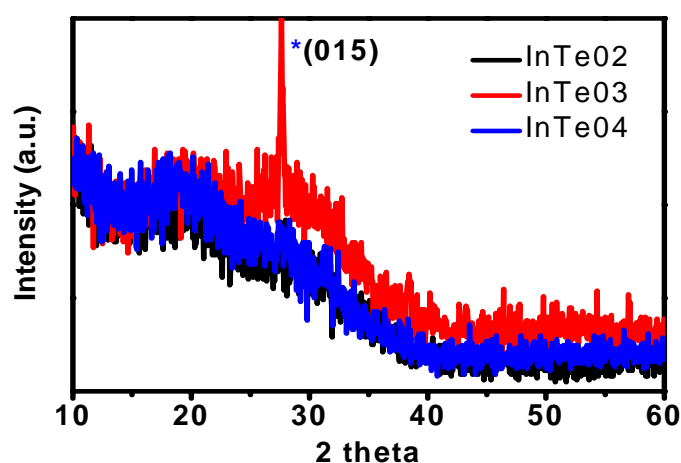


圖 4-10 InTe02~04 X 光繞射圖譜

在 10~60 度中，可以看到其繞射峰普遍微弱，但其中 InTe03 在

28 度處有一明顯的繞射峰，此繞射峰為樣品槽(holder)的吸收峰，雖然化合物 In_2Te_3 在此處亦有相對應的繞射峰，但不可能只出現一明顯的繞射。而對照其他繞射峰我們可以推知化合物中應該還包含許多未確定的化合物，如 InTe 、 In_2Te_3 、 In_2Te_5 等等，故先統稱為 InTe_x ，而且近乎是沒有結晶性，在下圖 4-11 之 I-V 圖中比較其光電流效率，利用太陽能模擬器(AM 1.5)以及第二章提到的效率計算方法，計算出各裝置的開路電壓(V_{oc})、短路電流(I_{sc})、效率(efficiency)、填充因子(Fill factor)，以及標準差附於表 4-1。

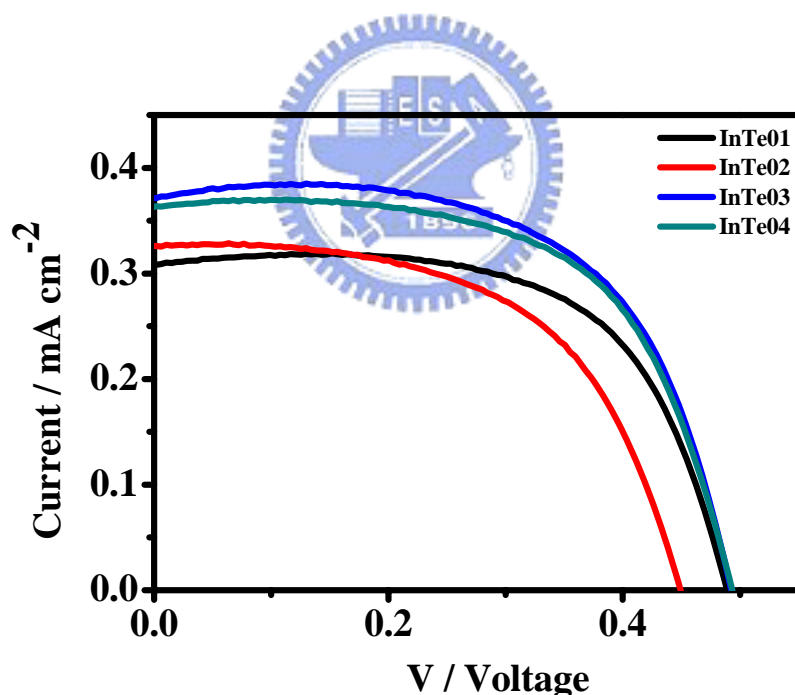


圖 4-11 InTe01~04 I-V 圖

從光電流圖比較我們可以看到，隨著時間越長，開路電壓(V_{oc})和填充因子(F.F)分別維持在 0.5 左右和 0.6 不變，而短路電流(I_{sc})和

效率(Efficiency)均有增加，但是比較於基板的數值，在短路電流(I_{sc})方面下降了~0.12 毫安培，而填充因子(F.F)卻是上升了 0.14 左右。

再來我們將實驗變因改為溫度，採用 InTe02 的實驗條件但溫度改用 200°C，將所得到的產物為 InTe05，並將 InTe05 的結果和 InTe02 比較，如下圖 4-12。

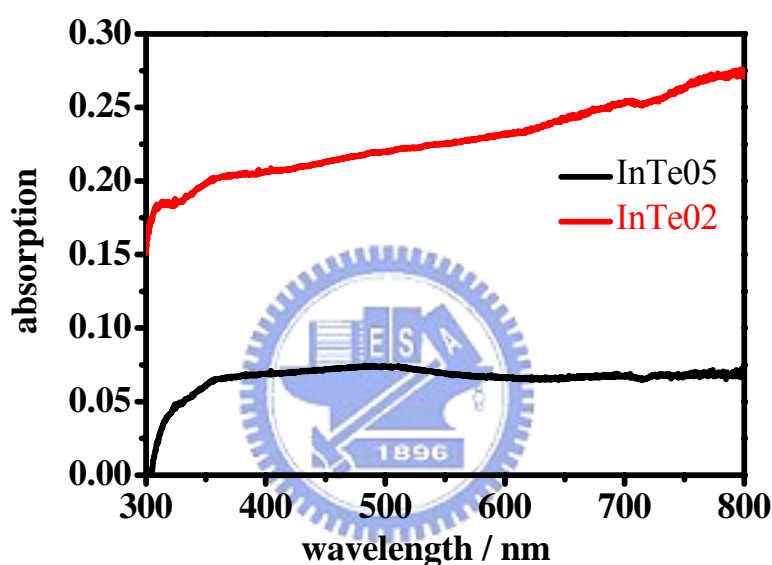


圖 4-12 InTe02 和 InTe05 紫外-可見光譜比較圖

從上圖 4-12 可以看到，紫外-可見光譜中 InTe05 的吸收波長範圍還是在 300~800 奈米之間均有吸收，和 InTe02 吸收的波長範圍相同，趨勢亦相同，故在紫外-可見吸收光譜中可以得知溫度這變因是沒有造成改變的，再檢視電子顯微鏡圖(SEM)和 X 光繞射圖譜(XRD)。

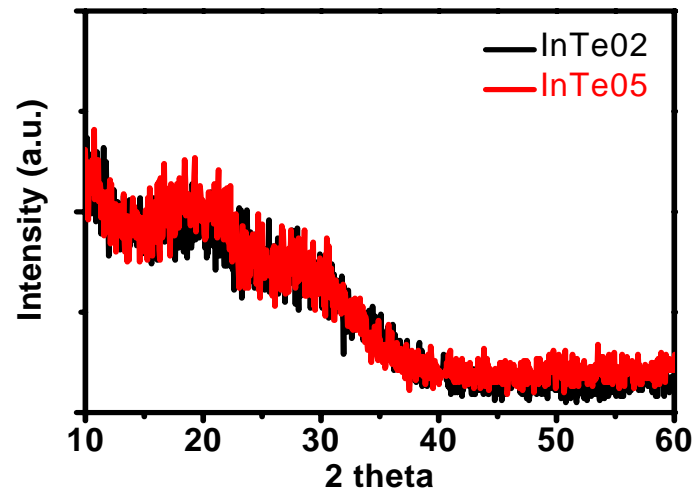


圖 4-13 InTe02 和 InTe05 X 光繞射圖譜比較圖

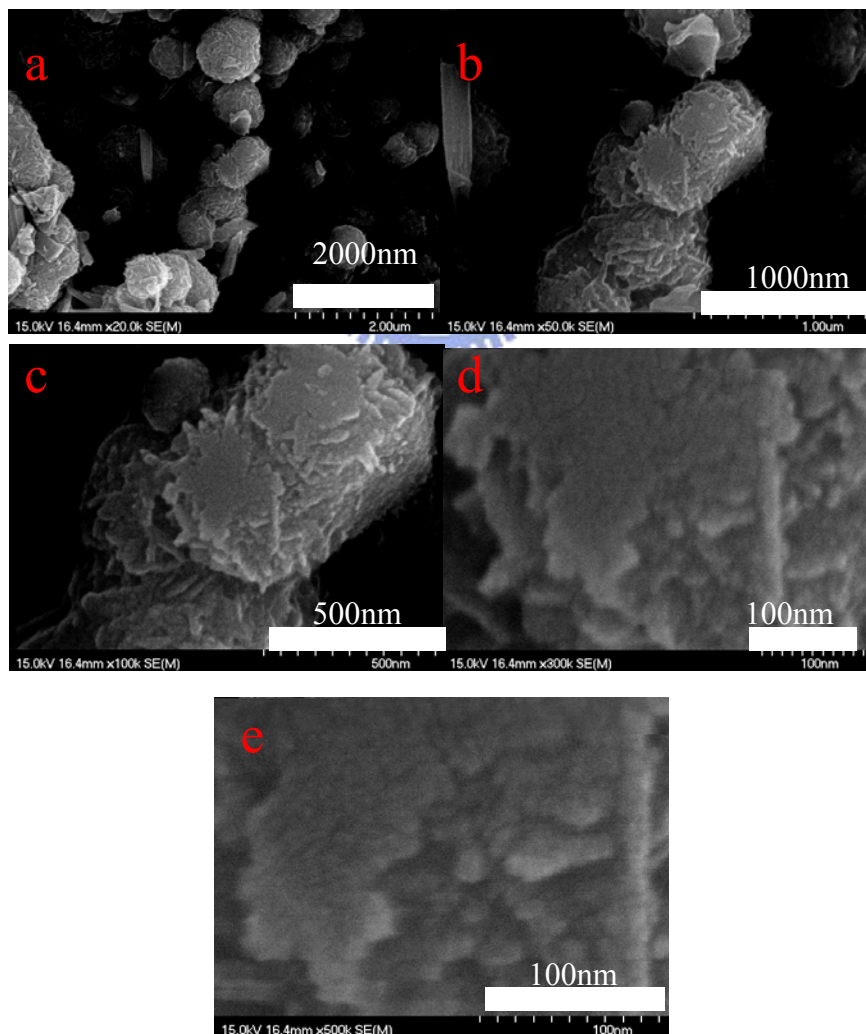


圖 4-14 InTe05 電子顯微鏡圖 (a)20k (b)50k (c)100k (d)300k (e)500k

可以從上圖(e)可以在估計出平均碲化銦粒子為 10nm，和 InTe02 粒子差異性不大，而結晶性與晶體純度上也沒有特別的改變，最後為光電流效率圖。

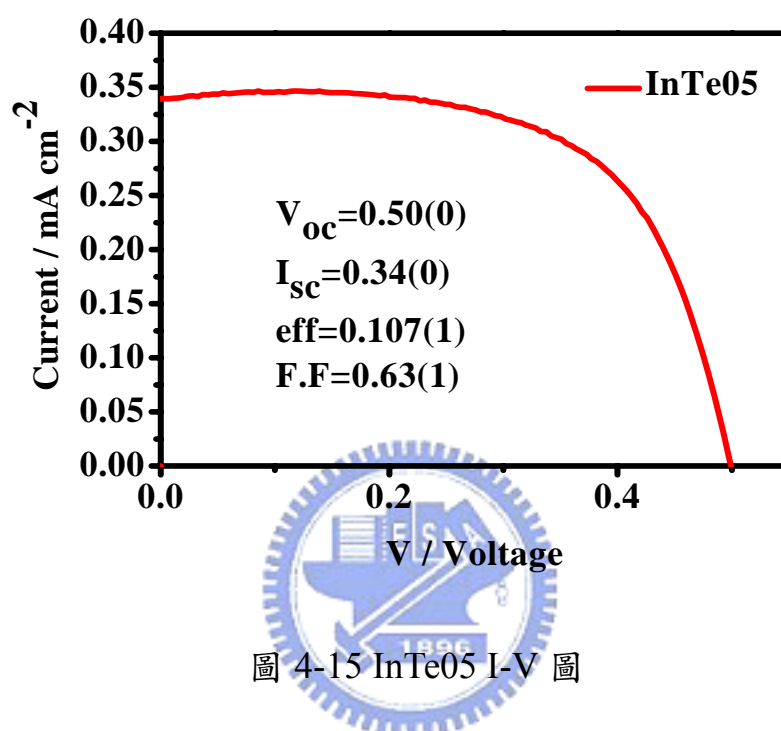


圖 4-15 InTe05 I-V 圖

在 InTe05 的光電流效率圖中可以發現，其開路電壓(V_{oc})幾乎是不變的，但是短路電流(I_{sc})、效率(Efficiency)、填充因子(F.F)也沒有特別大的下降，整體上可以算是無異於 InTe02。

從上述的數據我們可以得知，時間和溫度並非影響碲化銦奈米粒子大小的變因，隨著時間越長，碲化銦產物的產量會因為反應越完全而增加，但是碲化銦亦會群聚成大顆粒粒子，但是本質上還是由平均為 10 奈米大小的碲化銦所構成，在實驗中使用超音波震盪，希冀使碲化銦粒子能夠盡量分散於二氧化鈦薄膜的粒子間隙，在此我們在探

討的方面先轉移到碲化銦的晶體結晶性與純度，而這是因為好的晶體結晶性可以使得電子傳遞更為順暢，故如何提高碲化銦的結晶性和晶體純度為接下來的課題。

將下來為提高晶體結晶性，通常一般晶體在成長時，退火(anneal)的過程會影響晶體的結晶性，在實驗步驟中我們使用了冷水浴來退火合成出的碲化銦粒子，故此我們改變此變因，不使用退火的过程來檢視是否可以增進碲化銦粒子的結晶性，故再合成 InTe06 時，不使用退火僅需關掉加熱器並持續攪拌，在空氣中冷卻至室溫。

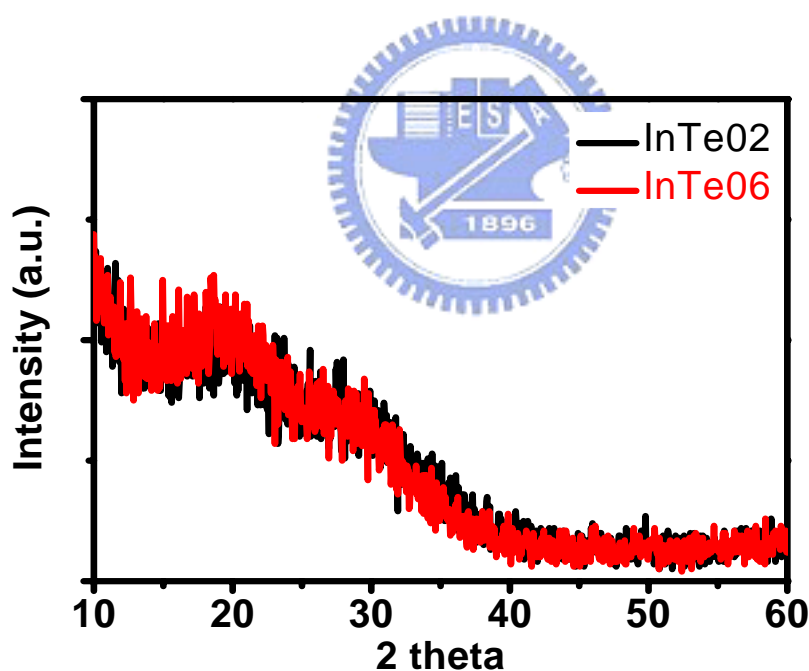


圖 4-16 InTe02 和 InTe06 X 光繞射圖譜比較圖

從上圖的 X 光繞射圖譜可以得知，不使用退火的过程對於結晶性沒有正面的增進效益，在光電流方面如下圖所示，除了效率(Efficiency)有稍微下降 0.01 之外，其餘數值並無太大變化。

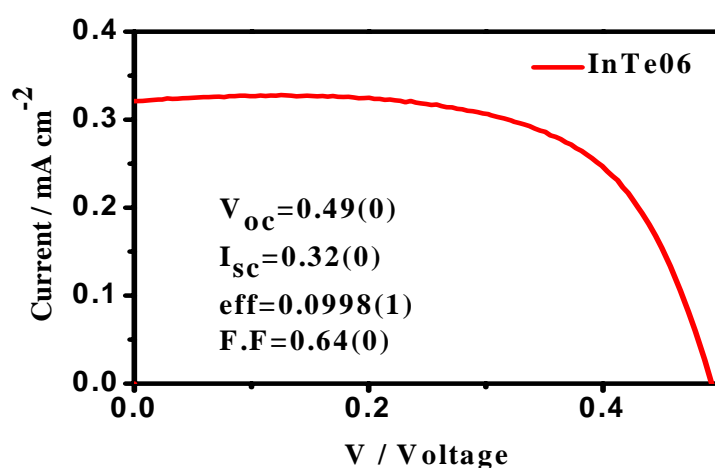


圖 4-17 InTe06 I-V 圖

在時間、溫度、退火三項變因之後，可以得知此三變因不會影響到碲化銦奈米粒子的大小，因為我們將反應時間拉長為 30 分鐘以及 1 小時，在粒子大小不改變的情況，藉由時間的延長來使得反應物的產量和純度提升，使反應完成度更高。

InTe07 即是將 InTe02 時間條件改為 1 小時的產物，先來檢視其電子顯微鏡圖，下圖 4-18(a)、(b)兩張圖的放大倍率均為 300k

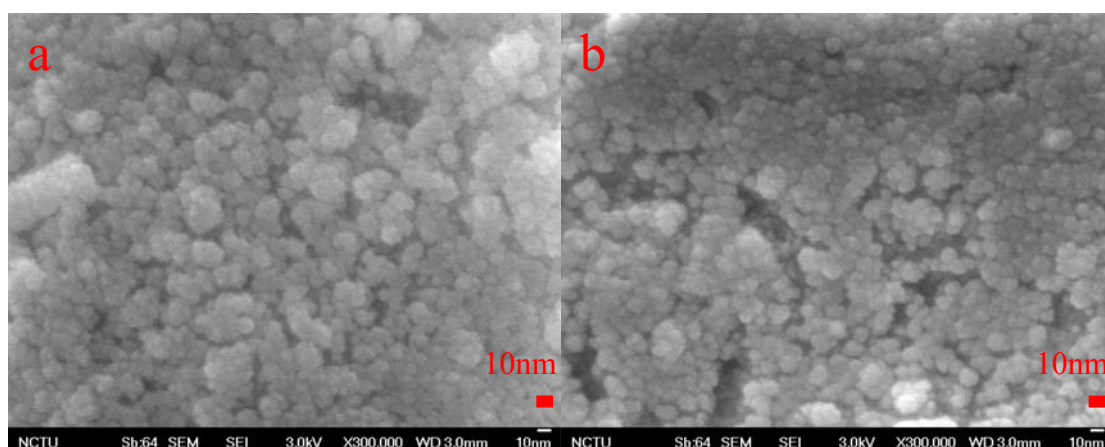


圖 4-18 InTe07 電子顯微鏡圖

從上圖 4-18 中 300k 的電子顯微鏡圖可以看到的平均粒子大小還是在 10 奈米左右，但在結晶性和純度方面，從下方的 X 光繞射圖譜可以看出有明顯的增加。

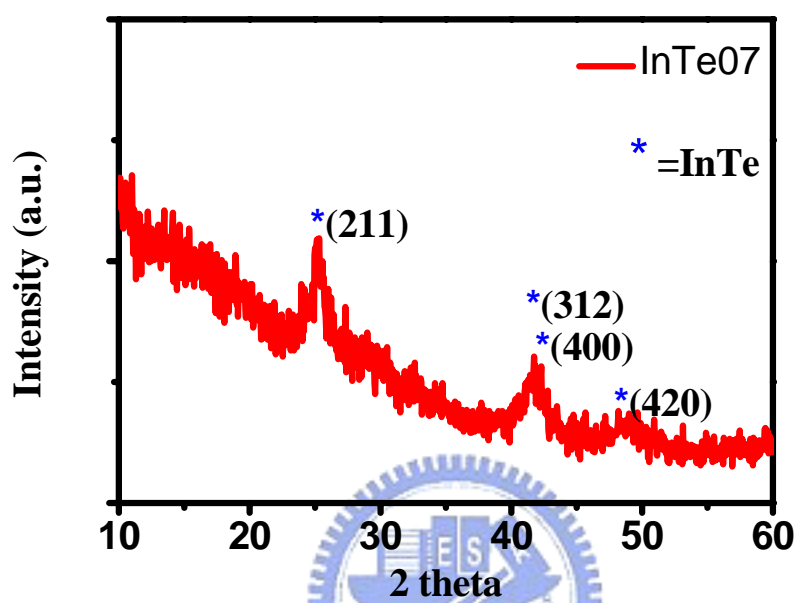


圖 4-19 InTe07 X 光繞射圖譜

圖中藍色記號處為碲化銦 InTe 的特性吸收峰，但無法確定只含有 InTe，可能還有包含其他如 In_2Te_3 、 In_2Te_5 等，但在 InTe 的結晶性上已經有明顯的增加。藉由 scherrer equation 可以估計出粒子大小為 13.57nm($2\theta=25.311$ ，半高寬為 0.6)，而 InTe07 本身也還是一個黑色產物，故在紫外-可見光譜中還是跟之前的相同，在 300 到 800 奈米均有吸收。

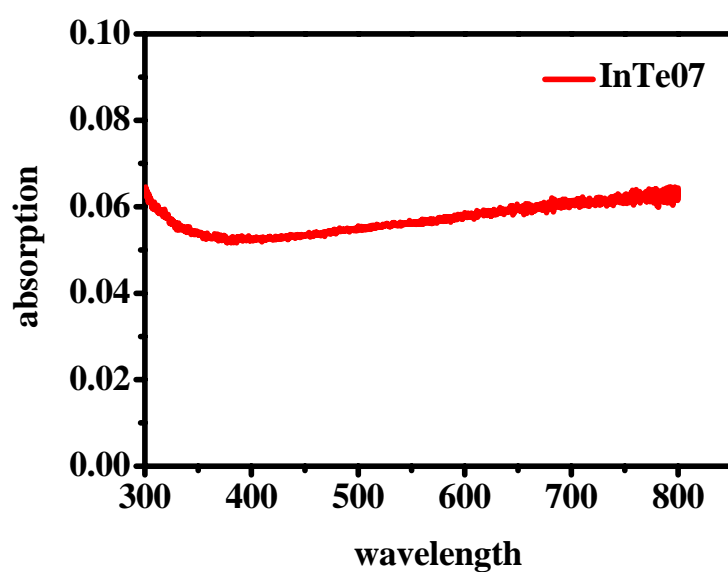


圖 4-20 InTe07 紫外-可見光譜

在 300 奈米波長的地方，其趨勢不同於 InTe02~04 的共同趨勢、推測主要原因應該為受到碲化銦晶體的純度和結晶性上升的影響，造成其在 300 奈米處就有吸收。

最後我們在測量 InTe07 之光電流，結果如下圖 4-21。

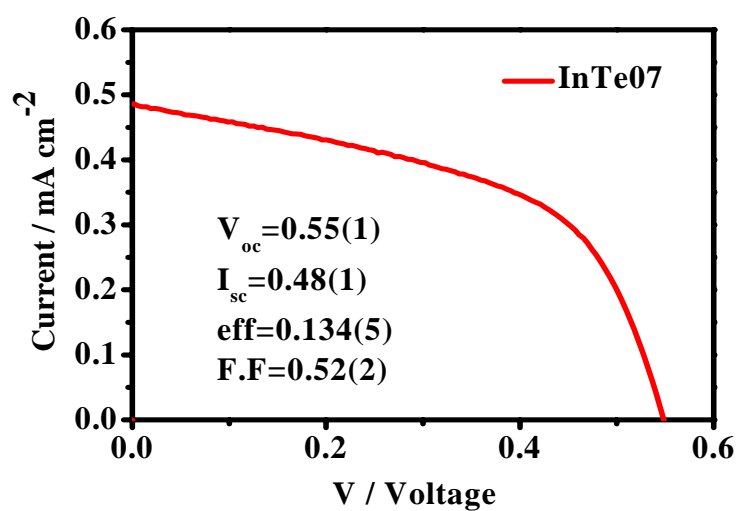


圖 4-21 InTe07 I-V 圖

得出 InTe07 的光電效率數值後，我們將 InTe01~07 的所有數值列表

	V_{oc}	I_{sc}	Efficiency	Fill Factor
InTe01	0.48(0)	0.31(0)	0.096(0)	0.64(0)
InTe02	0.49(1)	0.32(0)	0.095(1)	0.60(1)
InTe03	0.50(1)	0.37(0)	0.112(1)	0.61(1)
InTe04	0.49(1)	0.35(1)	0.104(6)	0.60(4)
InTe05	0.50(0)	0.34(0)	0.106(1)	0.63(1)
InTe06	0.49(0)	0.32(0)	0.0998(1)	0.64(0)
InTe07	0.55(1)	0.48(1)	0.134(5)	0.52(2)

表 4-1 InTe01~07 數值比較表

從數據資料圖可以得出在 2~8 分鐘內合成的碲化銦其效率 (efficiency) 和短路電流 (I_{sc}) 有些增加，但從之前的 SEM 圖可以得知，在粒子大小上並無改變，故此處的增益應為隨著時間增加，產量與結晶性的增加而導致，而藉由 InTe05 和 InTe06 的實驗也指出溫度和退火此兩項變因亦不會影響到粒子大小，也從各項數值上並無明顯改變可以證明此論點，最後我們利用了延長反應時間來改善產物的結晶性，希冀能夠有更好的電子傳遞，在 InTe07 的 X 光繞射圖譜中可以發現，結晶性確實有明顯的提升，並且可以利用 scherrer equation 計算出粒子大為 13 奈米，在光電流方面，除了填充因子之外均有增益，填充因子減低的原因應該是再短時間合成的過程中，結晶性相對較差

導致電子傳遞不順暢，隨著結晶性的上升，電子傳遞不會遲滯，故在電流-電壓圖中也沒有出現電流先上升再下降的現象了，故雖然填充因子雖然下降了但是整體效益都是增益，下方再增列開路電壓、短路電流、效率和填充因子的比較圖。

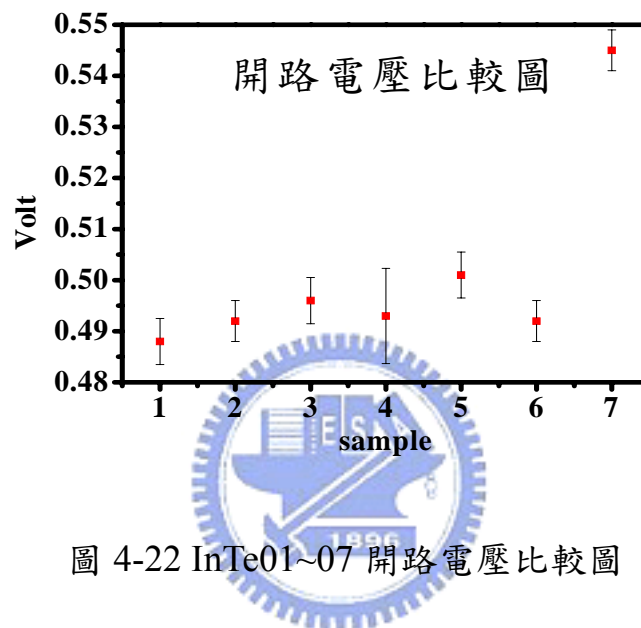


圖 4-22 InTe01~07 開路電壓比較圖

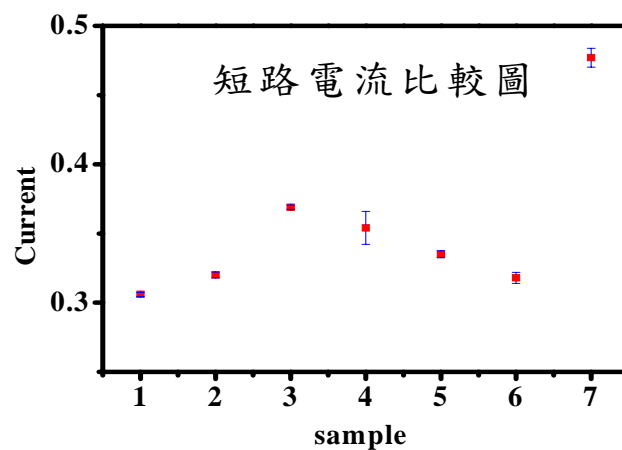


圖 4-23 InTe01~07 短路電流比較圖

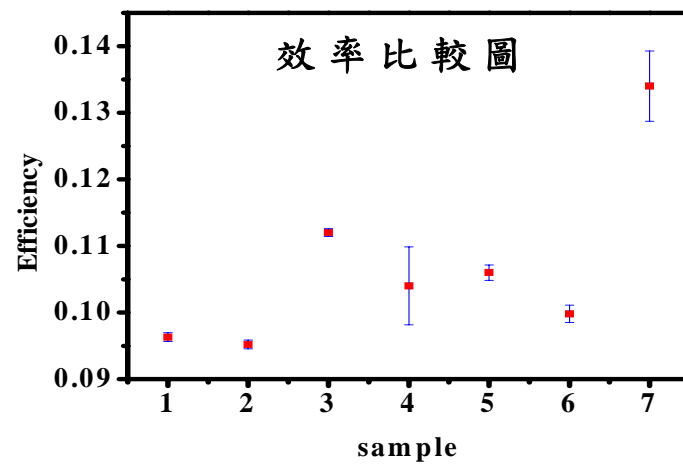


圖 4-24 InTe01~07 效率比較圖

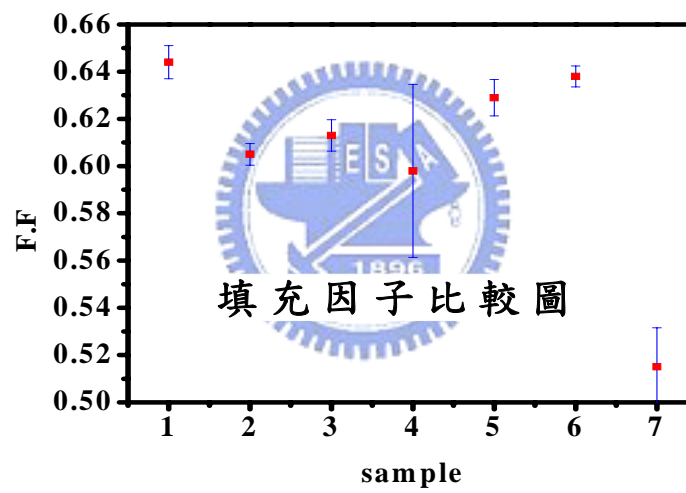


圖 4-25 InTe01~07 填充因子比較圖

第五章 結論

在本論文中，我們合成出碲化銦奈米粒子，並期望藉由改變實驗變因來控制碲化銦奈米粒子的大小、結晶性、以及樣品的純度，從實驗結果我們可以發現隨著時間的減縮，粒子本身大小沒有改變，並且造成晶體結晶性的降低，而優勢在於本身粒子的團聚程度就變小，使得在浸泡二氧化鈦薄膜時粒子較容易分散進入二氧化鈦薄膜之間，在溫度變因方面也是等同於時間的趨勢，溫度越高只是縮短了反應時間，粒子大小不變而團聚程度變大，但結晶性無法增進，最後藉由反應時間的控制來合成出結晶性較佳的碲化銦奈米粒子，並希望藉由物理性超音波震盪來改善團聚程度，使碲化銦奈米粒子更容易分散於二氧化鈦之間隙，最後在結晶性、粒子大小、與團聚程度上作一個最佳化的選擇，使得光電流與光電壓均有明顯的成長，其效率可達到 0.134%。

碲化銦其能帶為 1.17 電子伏特，未來若能夠找出控制大小的變因並且使之更均勻的分散來改善團聚現象，則碲化銦有優越的潛力在量子點敏化太陽能電池上。

第六章 參考資料

1. 化工資訊與商情月刊第 33 期 第 63 頁 (95 年 3 月號)
2. <http://140.128.171.6/resource/science/resource/power/total/total4.htm>
3. <http://www.jsdpc.gov.cn/jsdpc/kzsny/tyn/userobject1ai21353.html>
4. Crabtree, G. W.; Lewis, N. S. *Phys. Today*. **2007**, 3, 37.
5. Shockley, W.; Queisser, H. J. *J. Appl. Phys.* **1962**, 32, 510
6. <http://bbs.easybizchina.com/showtopic-1709.aspx>
7. 物理雙月刊(二十七卷五期) 第 711 頁, 2005 年 10 月
8. O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature*. **1991**, 353, 737.
9. Campbell, W. M.; Jolley, K. W.; Wagner, P.; Wagner, K.; Walsh, P. J.; Gordon, K. C.; Schmidt-Mende, L.; Nazeeruddin, M. K.; Wang, Q.; Gratzel, M.; Officer, D. L. *J. Phys. Chem. C*. **2007**, 111, **32**, 11760-11762.
10. <http://www.nrel.gov/pv/>
11. Zaban, A.; Micic, O. I.; Gregg, B. A.; Nozik, A. J. *Langmuir* **1998**, 14, 3153.
12. Nozik, A. J. *Physica E*. **2002**, 14, 115.
13. Vogel, R.; Pohl, K.; Weller, H. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 174, 241~246.
14. Vogel, R.; Hoyer, P.; Weller, H. *J. Phys. Chem.* **1984**, 98, 3183~3188.
15. Liu, D.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 10769~10773.
16. Yu, P.; Zhu, K.; Norman, A.G.; Ferrere, S.; Frank, A.J., and Nozik, A.J. *J. Phys. Chem. B*. 2006, 110, 25451.
17. Urban, J. J.; Talapin, D. V.; Shevchenko, E. V.; Murray, C. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3248.

- 18.Wang, J. H.; Lin, M. C. *Chem. Phys.* **2004**, 5, 1615.
- 19.Wagemaker, M.; Kearley, G. J.; Well, A. V.; Mutka, H.; Mulder, F. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 840-848.
- 20.Bokhimi, X.; Morales, A.; Pedraza, F. *J. Solid State Chem.* **2002**, 169, 176-181.
- 21.Gait, R. I., Sturman, B. D., Dunn, P. J. *Can. Mineral.* **1979**, 17, 77-85
- 22.Lodenquai, L. *Appl. Phys.* **1986**, 19, 1587-1596.
- 23.<http://www.omdl.org/english/new/TheIntroductionofSolarCells.pdf>
- 24.www.ritii.com/ch/product.php
- 25.Zaban, A. Ferrere, S. Sprague, J. Gregg, B. A. *J. Phys. Chem. B.* **1997**, 101, 55.

