

# 台灣二〇〇二年國際科學展覽會

科 別：物理科

作品名稱：太陽電池薄膜的製作－利用溶膠－凝膠及沈積法製  
作太陽電池二極體薄膜

學 校：臺北市立大直高級中學

作 者：莊惠燕 王均銓

## 作者簡介



莊惠燕，大直高中二年級。平時喜歡打球、寫作、看電視、聽音樂，放鬆心情，舒緩平時上課的緊張情緒。個性開朗，但有點害羞喜歡和人在一起，不怎麼能忍受孤獨的感覺；害怕一個人獨處，但有時卻能從中得到一些省思和靈感。感情豐富，很容易被身旁的事物感動。最喜歡生物、化學和地理，喜歡做實驗時和大家一起思考、討論；觀察各種生物，體驗生命的珍貴；看看各地風土民情。而且做事有原則，處理事情也十分有規劃。

## 作者簡介



從小到大我未想到過我會走理工這條路，這次能參加這一次的國際科展，這是一個對我來說極佳的學習機會。上高中之前的我，對科學的東西就具有很大的好奇感，直到上了高中參加專題研究，才使我對科學產生了化學變化，深深地愛上科學，也促使我走上了理工這條路。平常的我除了準備學校的課業以外，我時常參加一些有關科學的活動，來填補科學知識的不足。爲了追求自然的真諦，我會努力的。

## 摘要

能源之獲得為當今半導體科技要突破所必須克服的課題，尤其須顧及到環保之要求。所以太陽能之研究及使用已經越趨重要之地位。本實驗用天然的染色子(葉綠素 A 及亞甲藍)當作觸媒劑加在自行研製的太陽電池薄膜：

**CuI / 光敏物質 / TiO<sub>2</sub> P-N 型結構。**

**光敏物質 / CuI / Cu plate P-型結構。**

**光敏物質 / TiO<sub>2</sub> / SnO<sub>2</sub> / glass N-型結構。**

不同層次薄膜分別是以溶膠凝膠法及化學沉積法將 TiO<sub>2</sub> 及 CuI 長在玻璃基板、銅基板及 TiO<sub>2</sub> 薄膜上。

本實驗的太陽電池薄膜生長速率極其穩定

(CuI : 0.25 $\mu$ m/hr , TiO<sub>2</sub> : 2  $\mu$ m/hr) , 薄膜照光電壓 0.01~0.1V , 照光電流 0.030-0.050 mA/cm<sup>2</sup> 。

## 一. 前言：

能源之獲得為當今半導體科技要突破所必須克服的課題，尤其須顧及到環保之要求。所以太陽能之研究及使用已經越趨重要之地位。目前太陽電池的製作仍存在低轉換效率及成本過高之問題，在製程設備需求上尤其龐大，不是一般高中校內實驗所能做到。是故本校實驗利用目前半導體界正大力發展且成本極為低廉的溶膠-凝膠法(sol-gel technique)及沉積法(deposition)來製作太陽電池二極體薄膜，以期研發出替代單晶、多晶矽及非晶矽的太陽電池板。

$\text{TiO}_2$  為一光敏感 N-型半導體材料，它能利用光的照射產生導電電子而形成光信號訊號。我們利用溶膠-凝膠法在導電玻璃基板上生長  $\text{TiO}_2$  極微粒多晶體膜 (nanosubgrain crystal) 並製作成太陽電池膜(solar cell film)。而  $\text{CuI}$  為一光敏感 P-型半導體材料，它能利用光的照射產生導電電洞(hole)而產生電訊號。我們利用溶膠-凝膠法及沉積法製作我們所設計的  $\text{CuI} / \text{TiO}_2$  太陽

電池二極體薄膜。

在這一套自行設計的二極體薄膜結構中，我們須配合取自天然界的染色子(dye)的加入，染色子扮演著中介的角色，為一種光敏物質，當照光時染色子會促使 CuI / TiO<sub>2</sub> 膜所產生電子—電洞對(electron-hole pair)，經由光敏物質所提供較小能隙(band gap)之躍遷路徑，它因此建立自己的一套導電理論機制。

在這裡我們強調利用溶膠-凝膠法及沉積法製作半導體薄膜是目前成本最低且所需設備最少的一種半導體製作的一種製程，尤其在高中生部份完全是可行的。但不可否認的，用溶膠-凝膠法沉積法製作半導體太陽電池薄膜其最大問題在於純度的限制。但基本上這問題仍是可以解決的，目前國內的大積體電路公司亦積極投入溶膠-凝膠及化學氣相沉積法(CVD)，雖然不是太陽電池的製作，但亦意味著溶膠-凝膠及沉積法熟將是可預見的。

## 二、研究目的：

1. 利用簡易的溶膠-凝膠法(sol-gel tech.)及化學沉積法(deposition)製作  $\text{TiO}_2$  及  $\text{CuI}$  太陽電池膜，以取代半導體製程複雜的單晶(single crystal)、多晶(polycrystal)及非晶(amorphous)矽薄膜或矽晶片。
2. 利用溶膠-凝膠法在導電玻璃上生長 N 型  $\text{TiO}_2$  薄膜，並利用退火技術使薄膜更純化甚而晶粒部份擴大，使製作完成之薄膜品質提高。
3. 利用化學沉積法(chemical deposition tech.)在銅板(Cu plate)生長  $\text{CuI}$  薄膜。
4. 利用沉積法(deposition)在  $\text{TiO}_2$  上生長  $\text{CuI}$  P-型薄膜以製成二極體 P-N 型太陽電池薄膜。
5. 探討沉積法  $\text{CuI} / \text{Cu}$  及  $\text{CuI} / \text{TiO}_2$  的薄膜生長速率及其相關條件之影響，以當  $\text{CuI} / \text{TiO}_2$  二極體薄膜製作的實驗依據。
6. 探討加入光敏物質(天然染色子，dye)；

天然莓類、亞甲藍及葉綠素 A) 在  $\text{TiO}_2$  膜中所扮演的角色，及對產生光電流、電壓之影響，並探討其所提供之較小能隙路徑。

7. 探討加入碘化鹽(KI)電解質水溶液(iodide electrolyte solution)在  $\text{TiO}$  及  $\text{CuI}$  膜中所扮演的角色。

8. 探討加入碘化鹽電解質水溶液(iodide electrolyte solution)在  $\text{TiO}_2$  膜中所扮演的角色。

9. 探討相關性光敏物質材料( $\text{Cu}_2\text{O}$ ， $\text{CuCl}$ ， $\text{Cu}_2\text{S}$ )對太陽電池薄膜之製作特性及性質變化。

10. 探討本實驗  $\text{CuI}$  / 光敏物質 /  $\text{TiO}_2$  太陽電池薄膜導電電極的製作方式對光能轉換效率之影響。

11. 探討製作異質  $\text{CuI}$  / 光敏物質 /  $\text{TiO}$  P—N 型太陽電池薄膜之可行性。

12. 探討比較光敏物質/ $\text{CuI}$ / $\text{Cu}$  P-型薄膜與光敏物質/ $\text{TiO}_2$ / $\text{SnO}_2$ /glassN-薄膜之特性。

### 三、製作原理及文獻探討：

1. 太陽電池一般都製作成 PV 型(P-N 二極體)的元件，利用光照射在電池薄膜上產生電子-電洞對並使電子移至導電帶 (conduction band)，電洞移至共價帶 (valence band)而產生訊號(圖一)，基本上光能轉變成電能之模式。
2. TiO 及 CuI 為一光催化劑(觸媒，light-sensitive catalyzer)，由於本身之空洞缺陷(void defect)會接受因照射光線所產生的電子—電洞對中的電子及電洞，再由導電帶(conduction band)躍遷至共價帶(valence band)而產生光訊號達到太陽電池的功能。其實這種光催化材料有很多，包含了 SnO、Cu<sub>2</sub>O、CuCl。
3. 利用天然的染色子(dye)等光敏物質促使電子在 TiO<sub>2</sub> 及 CuI 膜中產生並加速移動傳至薄膜中附加的電解質 (electrolyte) 中，再利用電解解離的離子與電子循環反

應達到導電產生電訊號的效果(圖二)。

4. TiO 及 CuI 因屬於大能隙材料(Band gap ,  $E_g(\text{TiO}_2)= 3.3\text{ev}$  ,  $E_g(\text{CuI})= 3.0\text{ev}$ ) , 所以照光催化光波長位於紫外光區 , 這是 CuI 及 TiO 太陽電池薄膜在工作時最重要的特性。另外  $\text{TiO}_2$  及 CuI 的晶形結構對其催化過程中的得失電子有極大之影響。以  $\text{TiO}_2$  為例一般用作光催化作用的 TiO 有兩種晶形(圖三):(1)銳鈦礦及(2)金紅石 , 兩種晶形結構可由相互聯接的 TiO 八面體表示 , 兩者差別在於八面體的畸變程度及八面體間互相聯接方式之不同而有差異 ; 金紅石的八面體較不規則 , 而銳鈦礦有斜方的畸變 , 這都是造成它們照射紫外光而被催化產生電子-電洞對容易程度與否之主要原因。而 CuI 晶體產生額外電洞的照光激化理論基本上與  $\text{TiO}_2$  同。

5. 另外由於 TiO 及 CuI 的能隙極大(Band

gap,  $E_g = 3.3\text{eV} \sim 3.0\text{eV}$ ), 故其只能在照射紫外光的情況下產生電子-電洞對 (electron-hole pair) 而產生光催化作用。但傳統照到地面日光中的紫外光大概只有 7% 能為我們所使用, 這種波段限制對我們 CuI 及 TiO 太陽薄膜片的效率將降低甚多。所以太陽電池薄膜上表面的光敏化過程(擴大光催化波段)是使 CuI / TiO 催化薄膜吸附一些光敏化合物(如葉綠素、亞甲藍)在表面, 進而擴大催化波長範圍至可見光(藍、紫光), 因而增加光催化效率。這整個過程稱為

CuI、TiO 催化劑表面光敏化作用(圖四)。

6. 因在光線(或紫外光)照射下, 染色子更易產生電子-電洞對在 CuI / TiO<sub>2</sub> 膜行進, 本實驗即利用此原理製作太陽電池膜。
7. 利用溶膠-凝膠法(sol-gel tech.)將欲製作的 TiO<sub>2</sub> 粉料研磨並再加入酸類物質凝膠成 TiO<sub>2</sub> 膜, 其製成薄膜微觀之為極微顆

粒的多晶(nanocrystalline)，此即具半導體特性。

8. CuI 薄膜是利用化學沉積法先試長在 Cu 片上，並探討其生長厚度對沉積時間及溶液濃度的關係，其生長溶液如表一。
9. 接著利用同樣方法將 CuI 薄膜生長在溶膠-凝膠法製成的 TiO<sub>2</sub> 薄膜上，同樣的探討其生長厚度對沉積時間及溶液濃度的關係。
10. 光敏物質及電解液(KI)的置放採點滴法及浸泡法，由於其置放位置在 CuI 及 TiO<sub>2</sub> 之間，形成所謂的 **CuI / 光敏物質 / TiO<sub>2</sub> P-N 型結構(圖五-1)**。  
**光敏物質/CuI / Cu plate P-型結構(圖五-2)**。  
**光敏物質/ TiO<sub>2</sub> /SnO<sub>2</sub>/glass N-型結構(圖五-3)**
11. 完整的三種太陽電池薄膜組合

**CuI / 光敏物質 / TiO<sub>2</sub> P-N 型結構。**

**光敏物質/CuI / Cu plate P-型結構。**

**光敏物質/ TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/glass N-型結構。**

是本實驗的最終階段成品(照片一-1，一-2，一-3)，並透過照光實驗能驗證出太陽電池薄膜之品質。

#### 四、研究設備器材：

##### (一)儀器設備：

高溫退火爐( $360^{\circ}\text{C} \sim 550^{\circ}\text{C}$ )、精密稱重設備( $0.0001\text{g}$ )、紫外燈照射室、三用電錶、乾燥儲存盒、超聲波濾淨槽、紫外燈照射燈座、化學通風風櫃、表面掃描式電子顯微鏡(SEM，借用)、X射線分析儀(借用)、薄膜表面平整度及厚度掃描儀(借用)

##### (二)材料：

氧化鈦( $\text{TiO}$ )粉末、碘化亞銅( $\text{CuI}$ )粉末、氧化亞銅( $\text{Cu}_2\text{O}$ )、氯化亞銅( $\text{CuCl}$ )、導電玻璃( $\text{SnO}/\text{glass}$ )、玻璃管、石英片、醋酸、研鉢、滴管、蒸發皿、pH試紙、無塵紙、藍莓淬液、甲基紫溶液、亞甲藍溶液、葉綠素 A 溶液、甲醇、乙醇、丙酮、化學研磨紙

## 五、研究方法及步驟：

### (一) N 型 $\text{TiO}_2$ 太陽電池薄膜製作：

#### 1. N 型 $\text{TiO}_2$ 薄膜製作

a. 溶膠製作

b. 凝膠製作

以滾輪法在導電玻璃( $\text{SnO}/\text{glass}$ )上製成  
 $\text{TiO}$  薄膜

c.  $420 \sim 520^\circ\text{C}$  高溫退火

#### 2. $\text{TiO}_2$ 薄膜染色(表面滲入染色子光敏物質；含葉綠素 A、亞甲藍溶液、藍莓溶液)

a. 泡製天然藍莓、葉綠素 A 及亞甲藍染色  
子溶液

並觀測其液體溶液顏色變化及敘述其平  
常用途。

b. 將退火後  $\text{TiO}$  薄膜置入染液中浸泡或以  
滴管在其上滴入數滴染色子溶液並使其  
均勻擴散。

c. 取出清洗：以甲醇清洗，切勿再沾到水  
液。

3.  $\text{TiO}_2$  薄膜電解質化—膜內產生電解質離子
  - a. 在完成  $\text{TiO}$  薄膜光敏物質滲入之  $\text{TiO}$  薄膜上滴入數滴  $\text{KI}$  水溶液。
4. 上導電玻璃製作
  - a. 在鍍上  $\text{SnO}_2$  的玻璃上塗上石墨層形成導電層
5. 太陽電池膜組裝
  - a. 將導電玻璃石墨層與  $\text{TiO}_2$  膜相對束緊即成
6. 接上導線形成  $\text{TiO}_2$  太陽電池迴路系統。

(二) P-N/ $\text{TiO}_2$  太陽電池二極體薄膜製作：

1. 先完成 N 型  $\text{TiO}_2$  太陽電池薄膜
2. 光敏物質添加滲入
  - a. 將葉綠素 A、亞甲藍泡製成溶液狀態(表一)
  - b. 將不同光敏物質溶液以滴管滴於  $\text{TiO}_2$  薄膜表面，並待其慢慢滲入。
3. 在銅板上試長  $\text{CuI}$  薄膜
  - a. 利用下列步驟清洗銅板

機械磨亮→肥皂清洗→蒸餾水清洗→  
超聲波清洗→丙酮→甲醇→吹乾

b. 泡製 CuI 生長溶液(表二)

c. 將清洗後銅板放入 CuI 生長溶液中化學  
沉積 CuI 薄膜

d. 量出生長速率

4. 在  $\text{TiO}_2$  薄膜上試長 CuI 薄膜

a. 利用光阻液(photoresistor)在  $\text{TiO}_2$  薄膜上  
選定部分區域

b. 將選定之  $\text{TiO}_2$  薄膜區域浸入 CuI 生長溶  
液

c. 量出生長速率

5. 在已滲入光敏物質的 N 型  $\text{TiO}_2$  薄膜上沉積  
生長 CuI 薄膜

a. 在已滲入光敏物質的 N 型  $\text{TiO}_2$  薄膜上以  
光阻液選定沉積區域

b. 將整區浸入 CuI 生長溶液

(三) P-型 CuI / Cu plate 太陽電池薄膜製作：

a. 利用下列步驟清洗銅板：

機械磨亮→肥皂清洗→酸性濕式研磨→  
蒸餾水清洗→酸性濕式腐蝕→蒸餾水漱  
洗→丙酮→甲醇→吹乾

b. 泡製 CuI 生長溶液(表二)

c. 將清洗後銅板放入 CuI 生長溶液中化學  
沉積 CuI 薄膜

d. 量出生長速率

e. 在 CuI / Cu 表面浸入光敏物質及電解質水  
溶液

e. 以導電玻璃層加在 CuI 薄膜上形成太陽  
電池薄膜組合。

(四) 薄膜特性測試：

1. 薄膜厚度測試

a. 利用針型微感薄膜探器在基板及薄膜之  
間移走，量出薄膜厚度。

- b. 利用針型微感薄膜探測器量測不同生長時間的 CuI/Cu 及 CuI/TiO<sub>2</sub> 的薄膜厚度，並製作薄膜厚度—時間關係圖。
- c. 利用掃描式電子顯微鏡作剖面照相，量出薄膜厚度。

## 2. 薄膜成分分析

- a. X-ray 繞射實驗→成分確定
- b. 利用 EDAX 法→成分分析

## 3. 薄膜表面分析

- a. 利用掃描式電子顯微鏡作薄膜表面顆粒分析

## 4. TiO<sub>2</sub> 及 CuI 太陽電池薄膜照光實驗

- a. 自製太陽電池薄膜照光→量測光電壓、電流實驗。
  - b. 自製太陽電池薄膜衰退(decay)實驗
- ## 4. 自製 CuI / 光敏物質 / TiO<sub>2</sub> 太陽電池薄膜與其它材料太陽電池比較

## 六、研究結果：

- 1.經由本實驗溶膠—凝膠法及化學沉積法製成之

**CuI / 光敏物質 / TiO<sub>2</sub> P-N 型薄膜**

**光敏物質 / CuI / Cu plate P-型薄膜**

**光敏物質 / TiO<sub>2</sub> / SnO<sub>2</sub> / glass N-型薄膜**

品質已足夠製成太陽電池薄膜。

- 2.由於本實驗導電玻璃清洗及乾淨度之要求，故 TiO 薄膜與導電玻璃之黏合度極佳不易脫落，另外在 TiO<sub>2</sub> 生長 CuI 薄膜亦需極乾淨之 CuI 生長溶液(表二)。
- 3.泡製 TiO 溶液可加入適當之硝酸或醋酸(其 pH 值介在 3~4)，其黏稠度已可使 TiO 完全凝膠在導電玻璃上。
- 4.加入於 TiO 薄膜表面所使用之光敏物質(葉綠素 A、亞甲藍、藍莓)以能適當溶液(表一)當方法從表面加入 TiO 薄膜，其中最適宜的方法為點滴法(如此可防止 TiO<sub>2</sub> 脫落)。
- 5.不同光敏物質加入 CuI 或 TiO 薄膜中所製

成之太陽電池薄膜其光電流、光電壓有所不同，但再現性頗高。

6. 本實驗製成太陽電池薄膜單層厚度介於

CuI/TiO<sub>2</sub> 層：1 ~ 3 μm (SEM 照片)

生長速率： 0.25 μm/hr

TiO<sub>2</sub> 層：15 ~ 25 μm(圖六-1)

CuI/Cu plate 層：14 μm

生長速率： 2 m/hr

(圖六-2)

7.本實驗已可製出再現性頗高的 CuI / 光敏物質 / TiO 太陽電池薄膜，而其結構為 P-N 二極體。

8.本實驗製成之 CuI / 光敏物質 / TiO 太陽電池薄膜全功能(full power)照光電流與暗電流之比值甚高。

9.本實驗所添加之光敏物質以葉綠素 A 及亞甲藍效果最佳。

10.本實驗所建立的退火技術已很純熟，除可加速材料內部雜質驅趕外，亦可使 TiO<sub>2</sub> 薄膜

不易脫落及使  $\text{TiO}_2$  晶粒加大(圖七)

11 本實驗所製成之 N 型—光敏物質  
/ $\text{TiO}_2$ / $\text{SnO}_2$ /glass 太陽電池薄膜其照光光電  
流及光電壓大小如表三。

12 本實驗所製成之 P—N 型  $\text{CuI}$ /光敏物質  
/ $\text{TiO}_2$  二極體薄膜其照光光電流及光電壓。

## 七、討論：

- 1.在加入光敏物質過程中，須先泡製光敏物質溶液(光敏物質+溶劑)，各種不同溶劑對不同光敏物質之溶解度不同，因此亦影響照光光電流、光電壓反應大小。
- 2.碘化鹽電解質主要為 KI，其離子皆可與照光產生的電子循環反應，達到產生  $I_3^-$  的效果。
- 3.在加入光敏物質過程中，無論 P-型(CuI)，N-型( $TiO_2$ )或 P-N 型(CuI/ $TiO_2$ )的太陽電池薄膜對光敏物質溶液之滲入接受度亦影響照光電流、電壓大小。
4.  $TiO_2$  凝膠退火時溫度須均勻，且溫度約在  $420^\circ C \sim 520^\circ C$  之間，時間在 1.5 hr ~ 2 hrs，如此則導電玻璃上的  $TiO_2$  薄膜則不易脫落。
- 5.上導電玻璃製作時，導電石墨層在滾塗時須極均勻，才不致造成照光反應實驗時導電接觸(ohmic contact)不良，造成實驗不便及效果變差。另外可考慮導電層改為蒸鍍金屬層(Au、Ag)以提高導電度。

6.溶膠與凝膠時，導電基板(導電玻璃)需要求極高乾淨度(如下)：

清潔液清洗 → 超聲波振盪 → 甲醇漱洗  
→ 丙酮漱洗 → 氮氣吹乾備用

7.CuI/Cu 薄膜及 CuI/TiO<sub>2</sub> 薄膜之生長溶液不同，前者採化學反應沉積方式，而後者為直接物理方式的 CuI 沉積。

8.我們利用光阻液在 Cu 片及 TiO<sub>2</sub> 薄膜平面上圍出所欲生長 CuI 的面積(照片一)要是因為光阻液較易處理掉，且不會造成污染。

9.生長出的 TiO<sub>2</sub> 及 CuI 薄膜厚度可用針型微感薄膜探器簡易的量測出薄膜厚度。

10.我們亦用掃描式電子顯微鏡(SEM)作剖面照相，量出 TiO<sub>2</sub> 及 CuI 薄膜厚度(圖八)。

11.生長出的 TiO<sub>2</sub> 及 CuI 薄膜表面狀況亦影響製作成太陽電池的吸收光的效率，我們亦利用掃描式電子顯微鏡作表面品質檢測(圖九)

12.至於 CuI 及 TiO<sub>2</sub> 成分的確定我們採用 X

射線繞射方式來作成分的檢測(圖十)

13.本實驗如能在無塵室進行其效果將更好。  
由於本實驗自製之太陽電池薄膜並沒有經過半導體製程中的包裝過程，所以太陽電池膜有部份退化現象，但能在高中實驗室(沒有無塵室環境)製作出太陽電池薄膜已屬不易。

14.該考量的是在第二層(CuI)生長在  $\text{TiO}_2$  上時須在厚度及長膜時間上做個最適當的考量，因為泡在 CuI 生長溶液的  $\text{TiO}_2$  極易由導電玻璃脫離，但為了得到一定厚度的 CuI，較長時間的浸泡生長又是必需的，所以最適當的生長狀況為

$\text{CuI}/\text{TiO}_2$  生長速率 0.25m(圖十一)

15.於欲長在  $\text{TiO}_2$  上的 CuI 薄膜是被局限在一小區域面積中，所以在放入 CuI 浸泡溶液前先用光阻液(photoresistor)在  $\text{TiO}_2$  上劃出(設計)出欲生長 CuI 之區域。所以光阻液及生長區域的畫定極其重要及精細。

16. 關文獻得知在製作 CuI / 光敏物質 / TiO 薄膜的過程中，因屬半導體製程，製程的乾淨度往往影響著實驗的成功與否，所以無論在薄膜的製作或是光敏物質液及電解液的滴加皆需注意到無灰塵境界。
17. 洗光阻液之過程中須注意勤加更換丙酮及甲醇，以得到一乾淨及無外物沉積之太陽電池薄膜材料(照片二)。
18. 本實驗在極其簡陋的環境下(非無塵室)能成長出太陽電池薄膜已屬不易，且與傳統的矽晶太陽電池迥然不同，相信在設備上添購(無塵室及通風化學櫃，氮氣去污系統)及技術上的熟稔，新一代的太陽電池技術將是可期的。
19. 利用化學沉積法在 Cu 基板上生長氯化亞銅(CuCl)，其生長速率極大，接近 1.5  $\mu\text{m/hr}$ ，所以適當的生長 CuCl 薄膜，將也是一種有用的太陽電池薄膜材料。

## 八、結論：

1. 利用溶膠-凝膠法及化學沉積法可製作出  
再現性很高(yield)之

**CuI / 光敏物質 / TiO<sub>2</sub> P-N 型薄膜**

**光敏物質 / CuI / Cu plate P-型薄膜**

**光敏物質 / TiO<sub>2</sub> / SnO<sub>2</sub> / glass N-型薄膜**

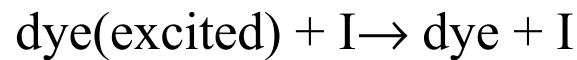
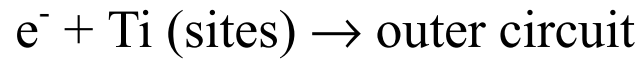
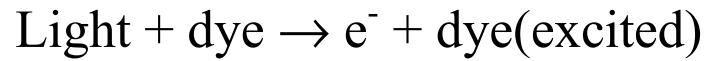
等太陽電池薄膜(照片三), 其中 N-型 TiO<sub>2</sub>  
薄膜照光電流可達 6mA。

2. 如果在半導體實驗室中從事溶膠-凝膠製  
程及化學沉積製程其效率及照光電壓將  
會提升十倍至數百倍, 是一個值得繼續研  
究下去的題目。

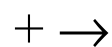
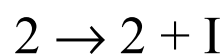
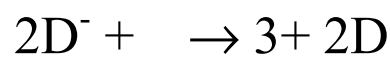
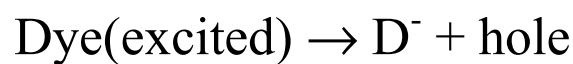
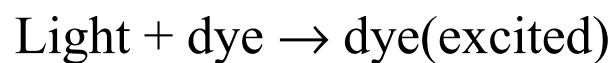
3. 本實驗即具由高中實驗室實驗提升至半  
導體實驗室階段, 對人類能源之發展將會  
有很大幫助

4. 本實驗 CuI/光敏物質/TiO<sub>2</sub> 太陽電池薄膜  
及光敏物質(藍莓、亞甲藍、葉綠素 A)系  
統其理論機制如下：

N-型 :  $\text{TiO}_2$



P-型  $\text{CuI}$



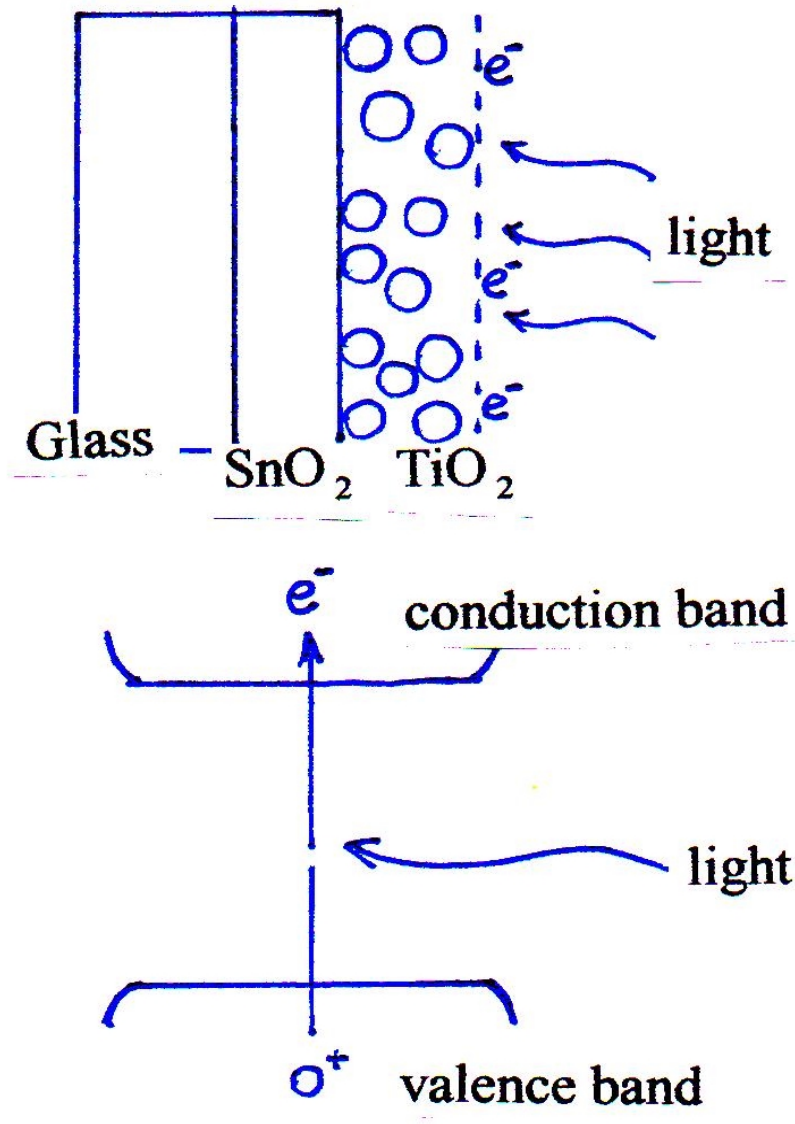
5. 本實驗已突破，可由普通實驗室的溶膠—凝膠及沉積步驟製出不錯的太陽電池薄膜。
6. 由於在非無塵室中無法做太陽電池包裝工作，故完成之薄膜有退化現象(decay，表

五)

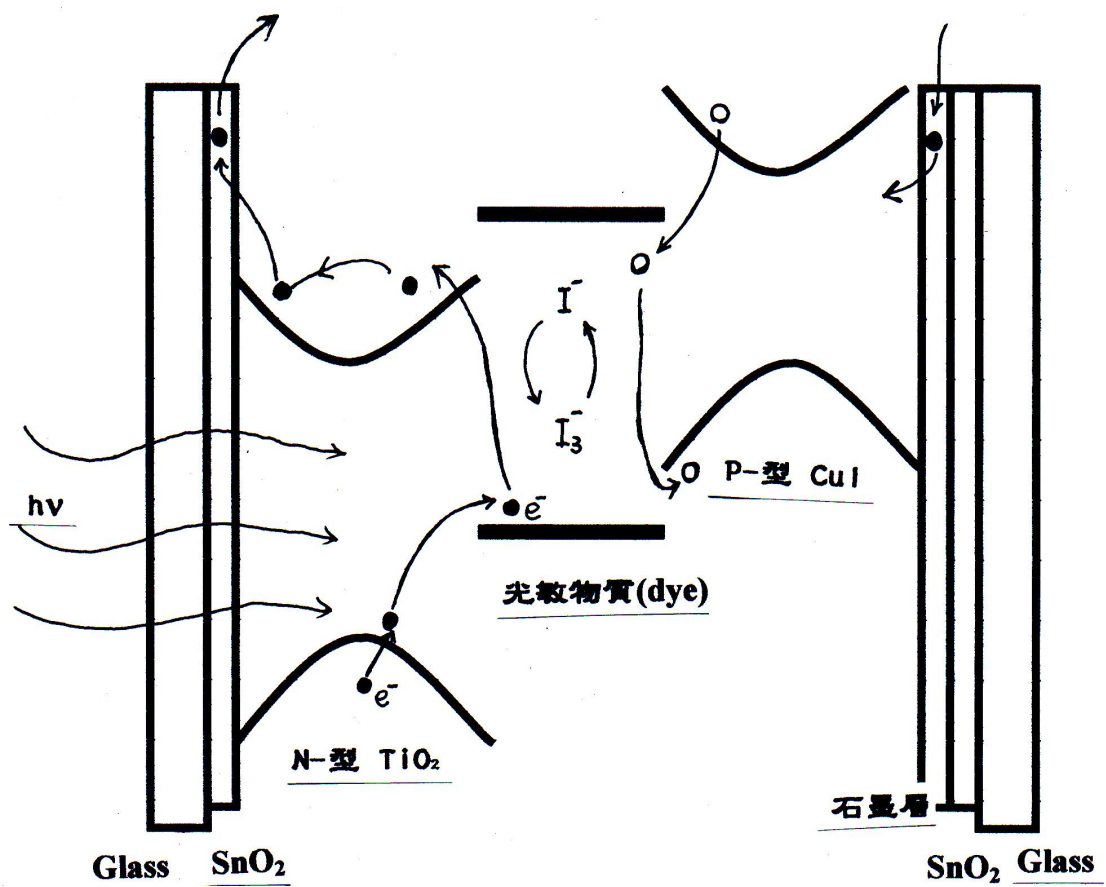
7. 我們可藉由 CuI 生長在 Cu 板上的厚度與時間關係，做為將來深入研究 CuI 薄膜的生長依據。
8. 我們可藉由 CuI 生長在 TiO<sub>2</sub> 板上的厚度與時間關係，做為將來深入研究 CuI/光敏物質/TiO<sub>2</sub> 薄膜的生長依據。
9. 本實驗強調除測試外，可經由一次整體實驗完成太陽電池 P-N 薄膜之製作(照片四、五)。

九、參考資料：

1. M.Gratzel 科學與我 228 ~ 239 1993
2. BO'Regan Nature 737 ~ 739 1991
- 3.施 敏 半導體元件之物理與技術 1985
- 4.趙文寬 化學進展學報 1998,第 4 期,No4.p1-13
- 5.霍愛群 化學學報 1998,第 11 期, p1-3
- 6.Kamat PV Chem.Phys.Lett.,1983,102(4),379-384
- 7.K.Tennakone Semicond. Sci. Tech. 10(1995)1689
- 8.K.Tennakone Semicond. Sci. Tech. 3(1988) 382
- 9.K.Tennakone Jpn.J.Appl. 20(1981)299
- 10.K.Tennakone Jpn.J.Appl. 26(1987)561

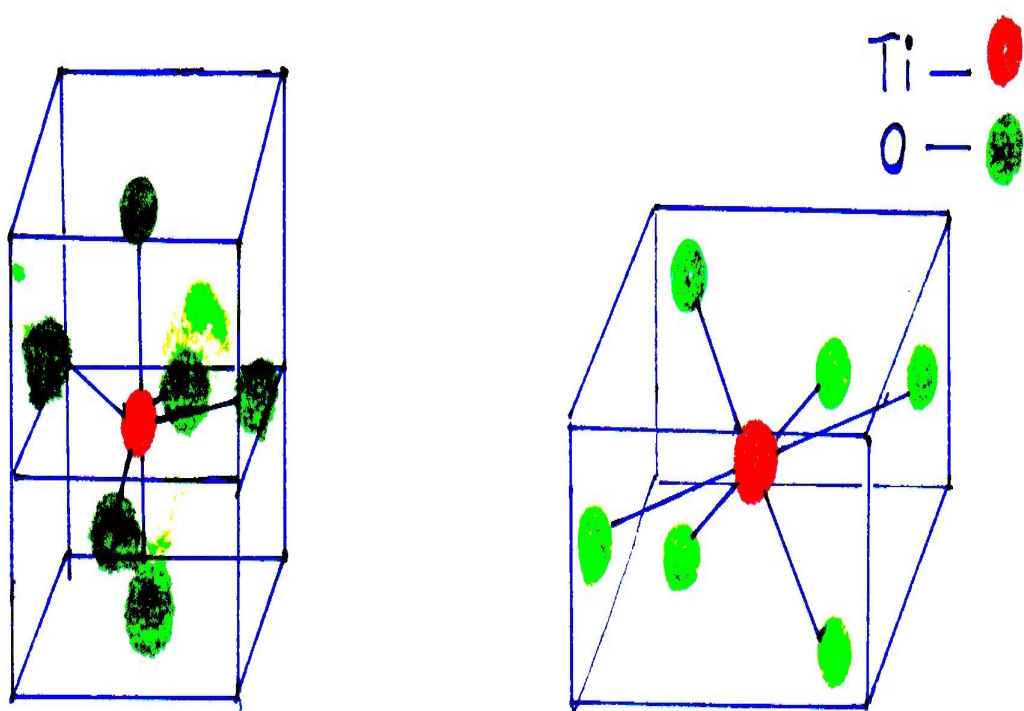


圖一 N 型  $\text{TiO}_2$  照光釋放導電子



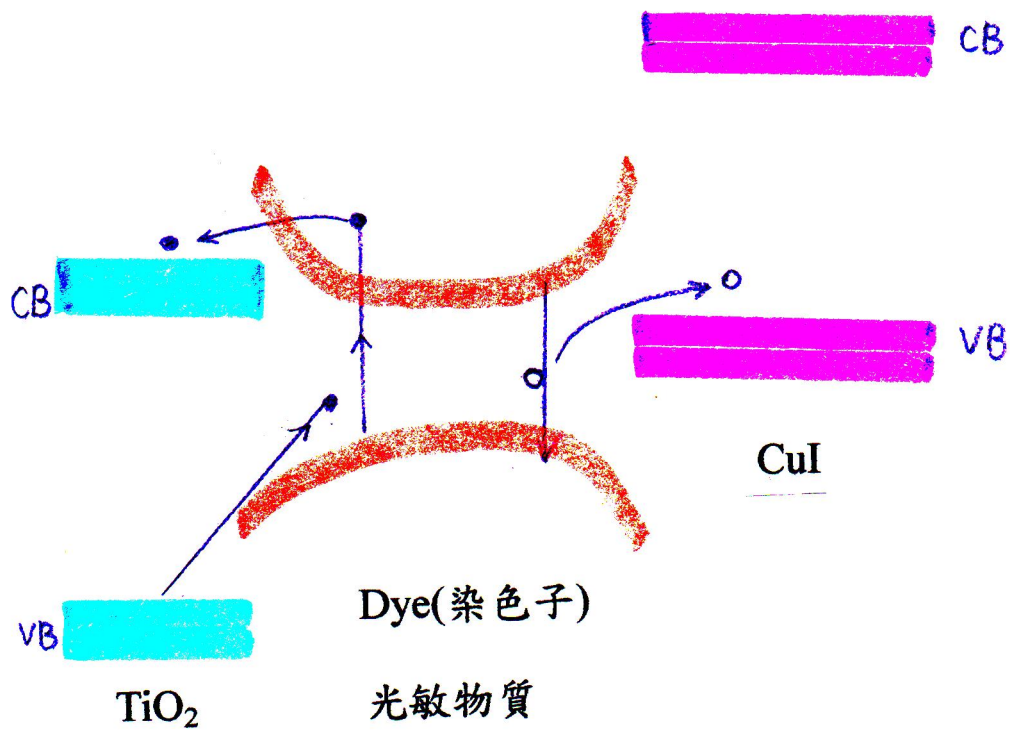
圖二 加進光敏物質(葉綠素 A)

CuI/光敏物質/TiO<sub>2</sub> 太陽電池薄膜理論機制圖

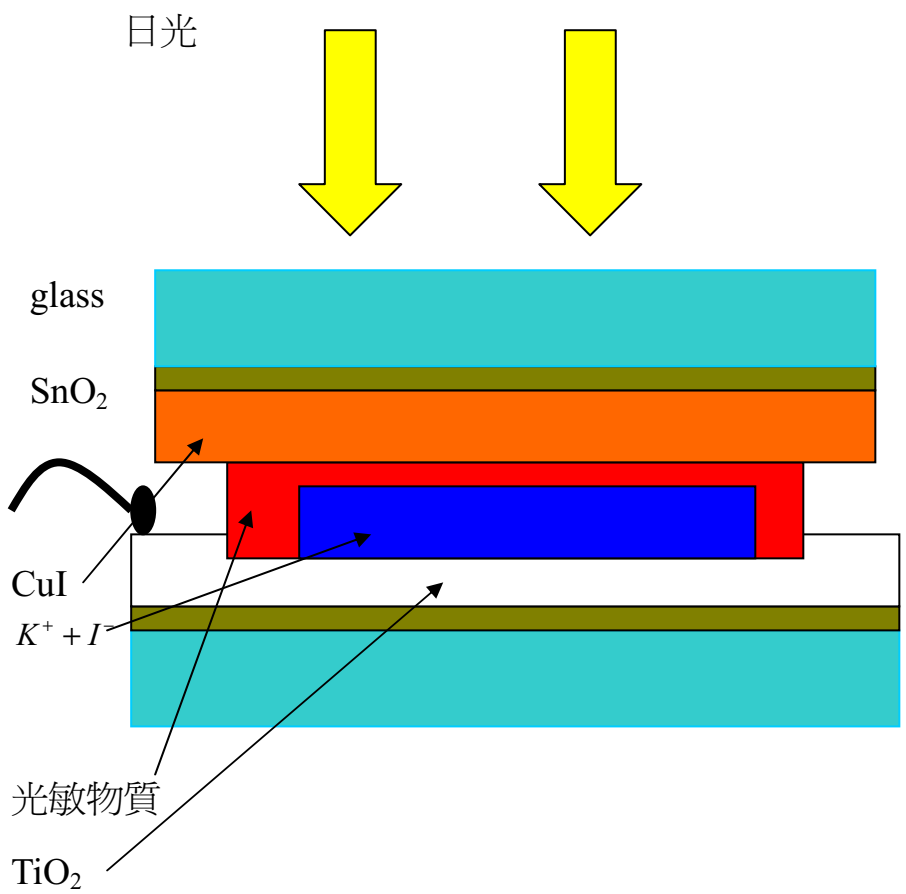


銳鈦礦晶形(Anatase)    金紅石晶形(Rutile)

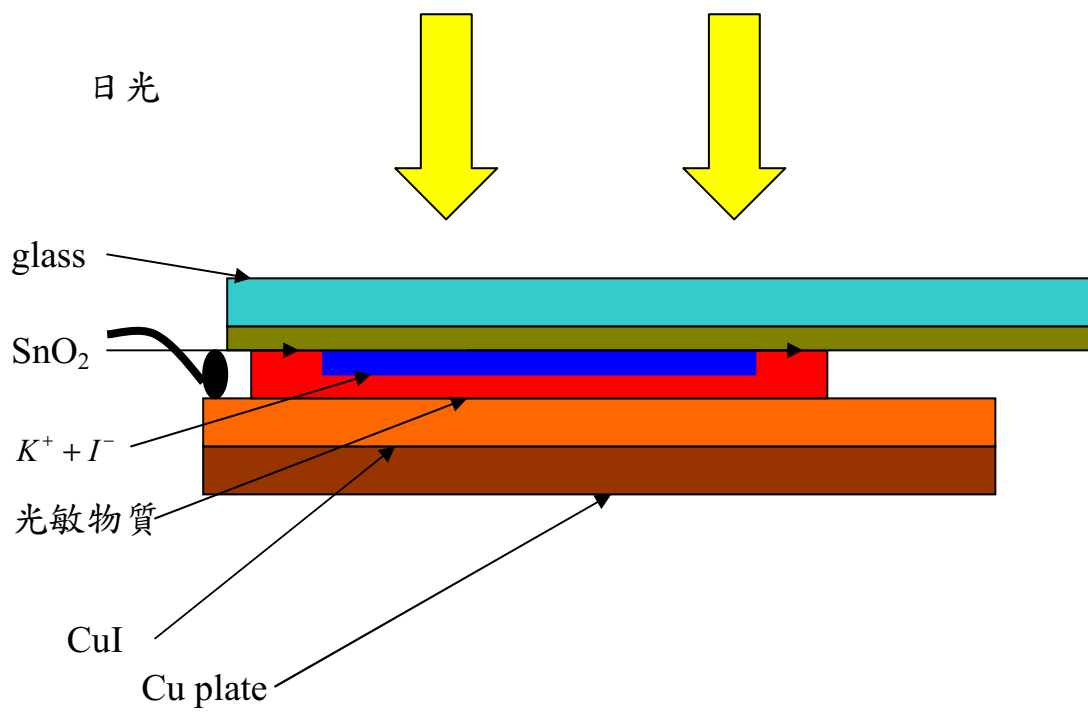
圖三 TiO<sub>2</sub> 因晶格缺陷造成電子及空位產生



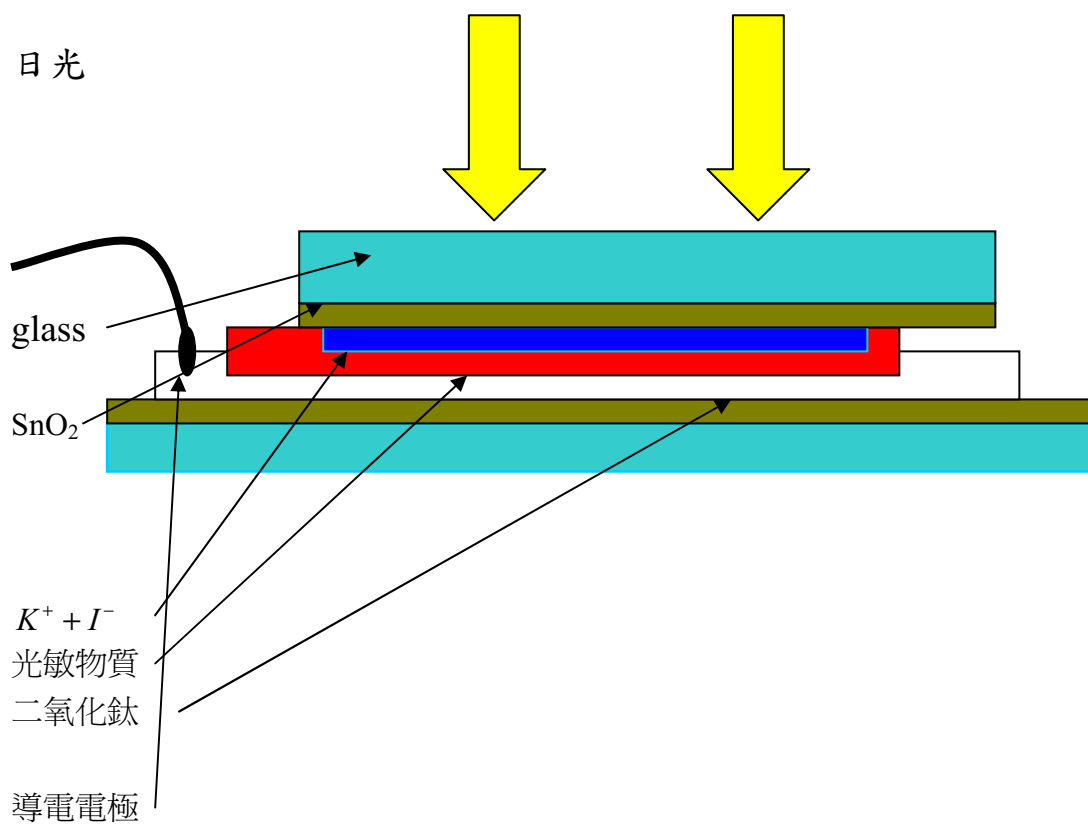
圖四 CuI/光敏物質/TiO<sub>2</sub> 光催化劑光敏化過程能隙示意圖[由於光敏物質之加入提供大能隙之半導體材料(如 CuI 及 TiO<sub>2</sub>)有一條較小能隙之電子、電洞躍遷路徑]



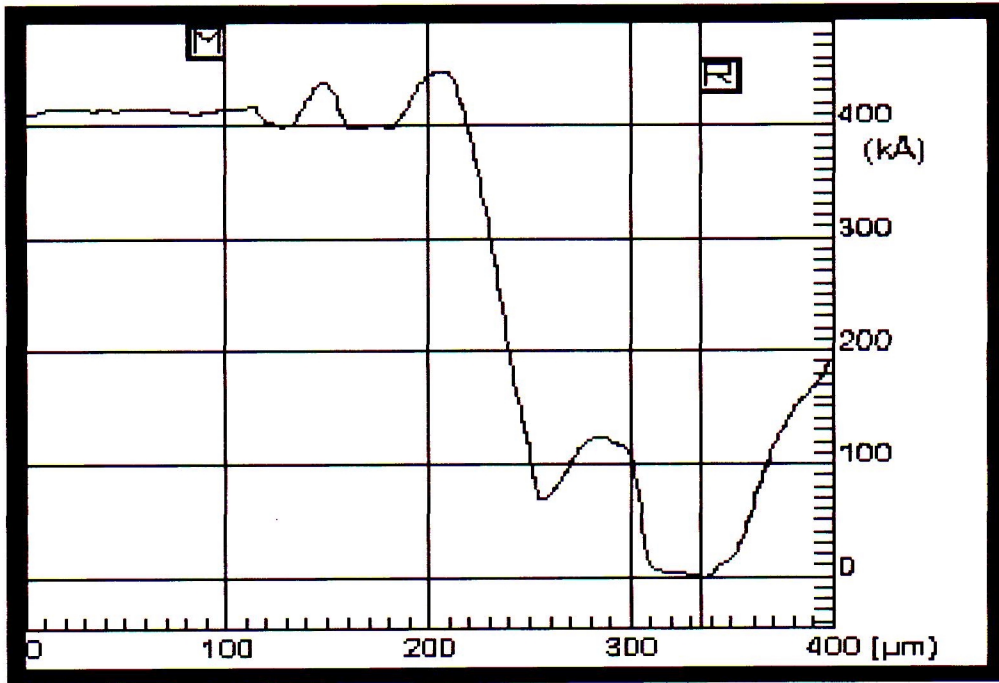
圖五-1 CuI/光敏物質/TiO<sub>2</sub> P-N 型薄膜結構



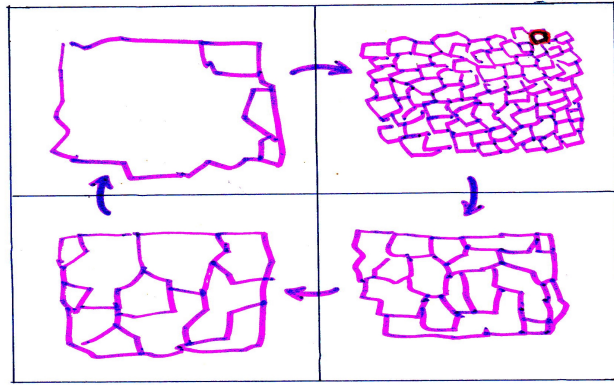
圖五-2 光敏物質/CuI/Cu P型薄膜結構



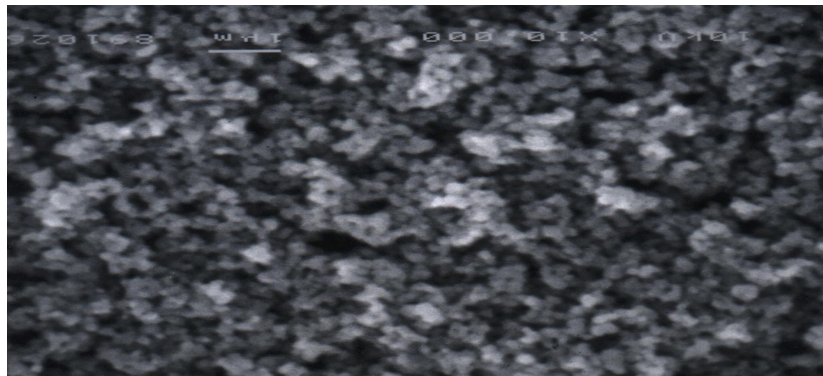
圖五-3 光敏物質/TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> N型薄膜結構



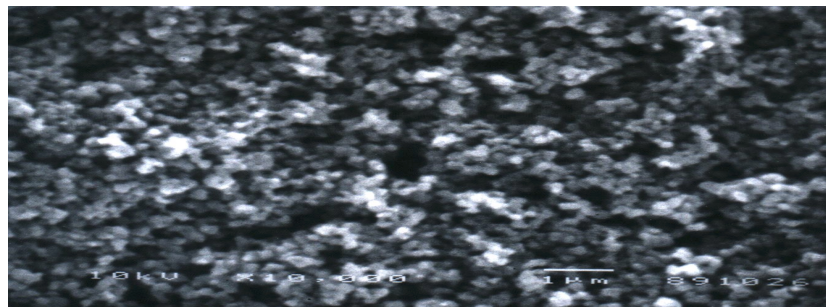
圖六 自行研製之光敏物質/ $\text{TiO}_2$  太陽電池膜  
厚度示意圖



TiO<sub>2</sub> 薄膜經退火後晶粒(grain)擴大示意圖

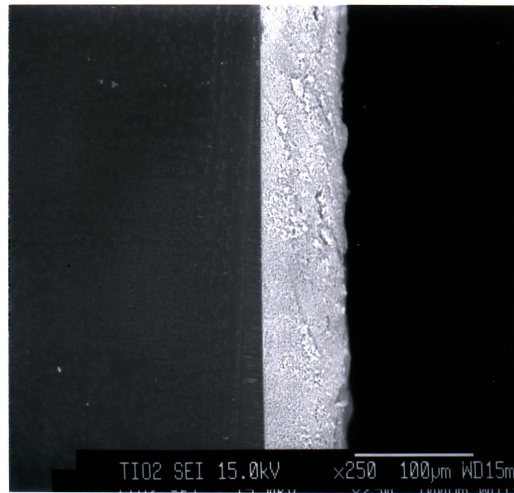


退火前

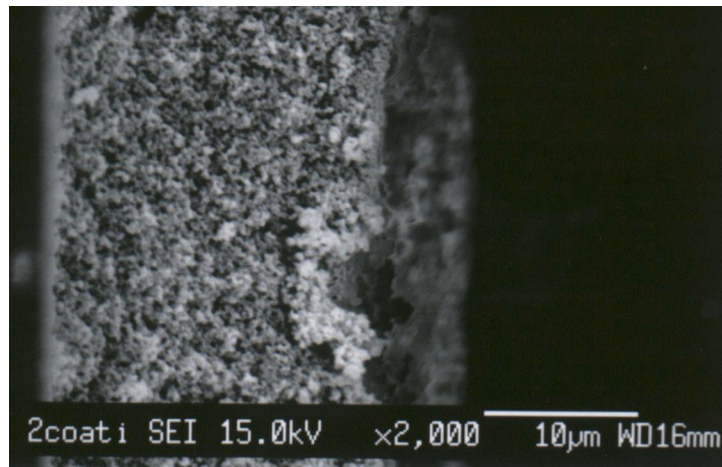


退火後

圖七 退火前後 TiO 表面之晶粒變化  
(400°C ~ 480°C)



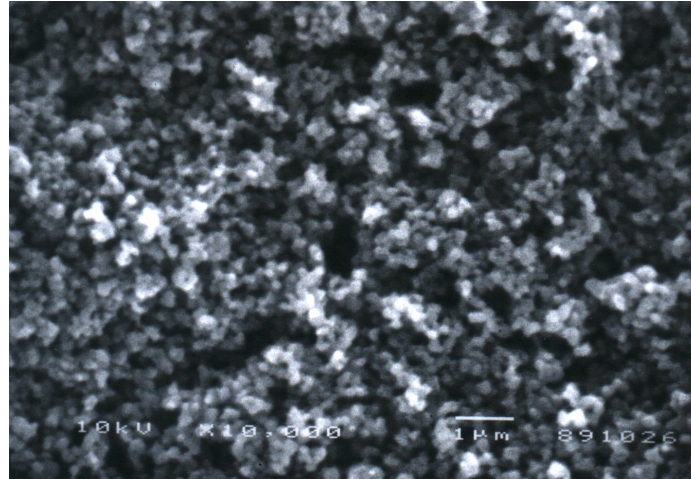
以 SEM 量測 TiO<sub>2</sub> 薄膜厚度(約 20~25µm)



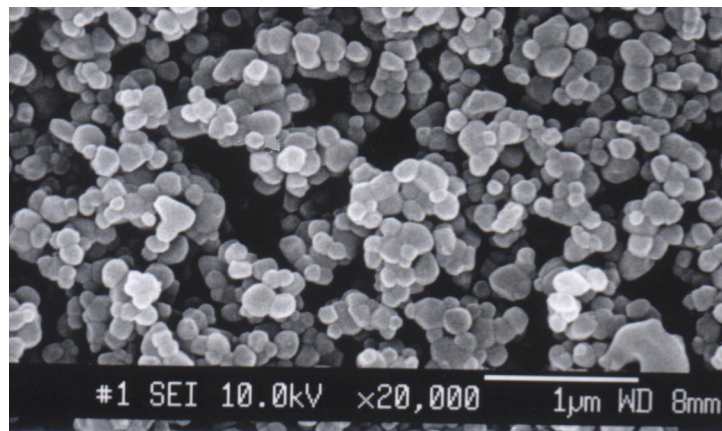
以 SEM 量測 CuI 薄膜厚度(約 4~9µm)

**TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-glass 剖面 SEM 圖**  
**(TiO<sub>2</sub> 約 20µm , CuI 約 7µm)**

圖八 SEM 量測薄膜厚度

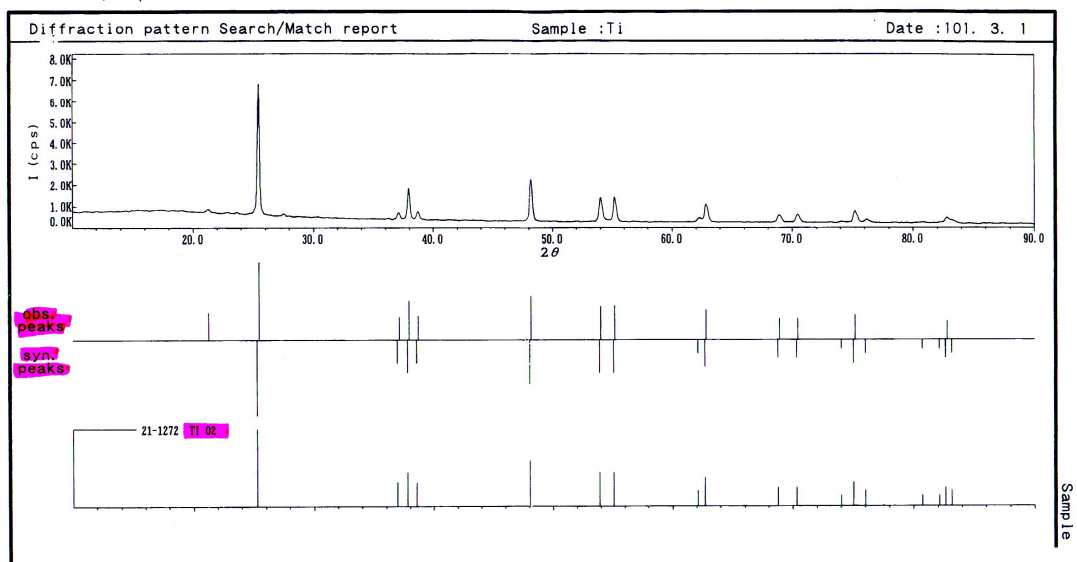


**TiO<sub>2</sub> 表面 SEM 放大**

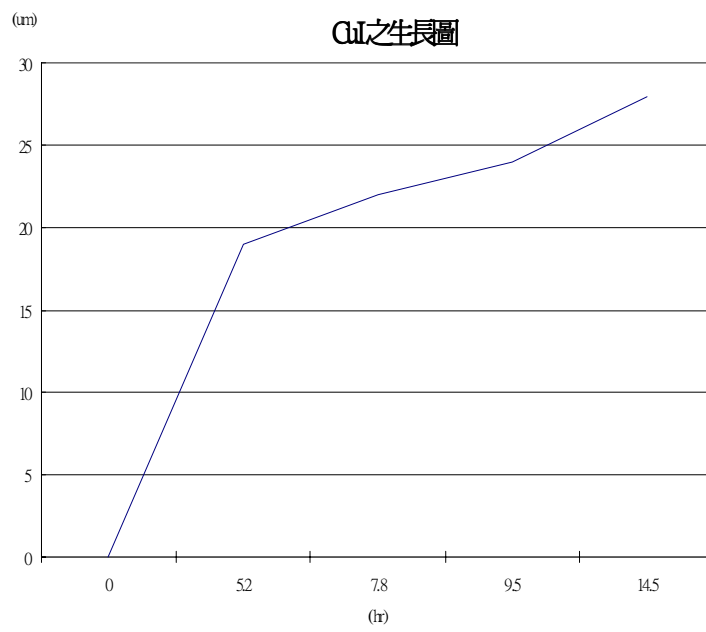
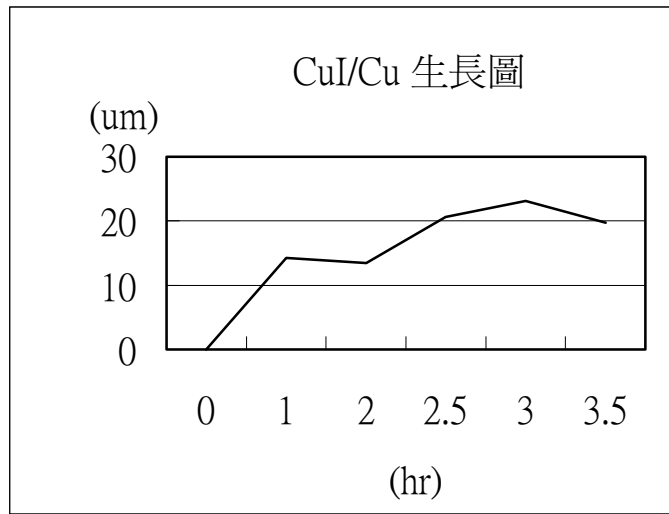


**CuI/TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-glass 表面 SEM 圖**

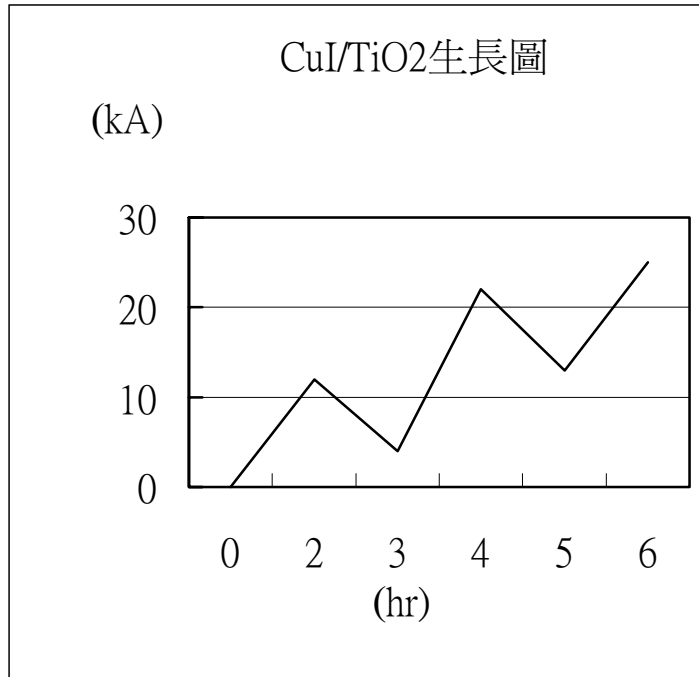
**圖九 利用 SEM 檢驗太陽電池薄膜表面**



圖十 利用 X-ray 繞射檢驗 TiO<sub>2</sub>



不同濃度 CuI 溶液在 Cu 基板上之生長速率



**CuI 在 TiO 上生長速率圖**

TiO <sub>2</sub> 太陽電池薄膜光敏化實驗 <u>光敏物質</u> 研究					
	藍莓 blue berry	亞甲藍 methylene blue	葉綠素-a chlorophyll A	孔雀綠 malachite green	甲基紫 methyl violet
溶劑	甲醇+ 醋酸+ 水→ 25:4:21	甲醇	乙醇	甲醇	水
溶液顏色	淡紫色	深藍色	墨綠色	藍綠色	紫
一般用途	食品	染色,指示 劑	食品色料	鹼性染料	染色,指 示劑

表一 本實驗所採用光敏物質溶液

CuI/Cu 生長溶液配製				
	使用基板	溶液(一)	溶液(二)	備註
配方	Cu 板	I <sub>2</sub> + KI	乙二醇	速率： 2 μm/hr

表二 CuI/Cu 生長溶液配製

CuI/TiO <sub>2</sub> 生長溶液配製				
	使用基板	溶液(一)	溶液(二)	備註
配方一	TiO <sub>2</sub> /glass	CuI (powder)	氨水	速率： 0.25μm
配方二	TiO <sub>2</sub> /glass	CuI (powder)	KI (aq)	速率： 無
配方三	TiO <sub>2</sub> /glass	CuI (powder)	CuSO <sub>4</sub> (aq)	速率： 無

表二 CuI/TiO<sub>2</sub> 生長溶液配製

## TiO<sub>2</sub> 太陽電池薄膜染色光敏化後特性研究

種類	藍莓苺	亞甲藍	葉綠素-a
點入薄膜	淡紫	深藍	深綠
擴散	中	快	慢
薄膜脫落	嚴重	中	良好
加入 KI 後	些微脫落	尚好	尚好
照光反應	0.5 $\mu$ A ~ 0.2 $\mu$ A	20 $\mu$ A ~ 2 $\mu$ A	60 $\mu$ A ~ 12 $\mu$ A
退化速度	快	中	慢

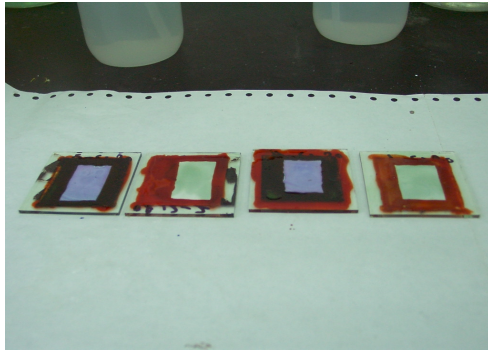
表三 TiO<sub>2</sub> 加入各種光敏物質染色製成之太陽電池  
薄膜照光光電流變化及其它特性表

表四

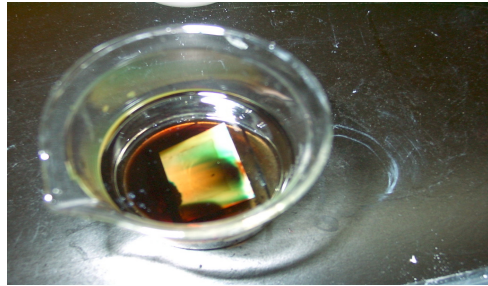
種類	再加 KI	立刻	30 分	一小時
90011901	有	30 $\mu$ A	20 $\mu$ A	12 $\mu$ A
90011902		60 $\mu$ A	20 $\mu$ A	20 $\mu$ A
90011904	有	40 $\mu$ A	16 $\mu$ A	12 $\mu$ A
90011905		0.2 $\mu$ A	0.1 $\mu$ A	0.1 $\mu$ A

表四 自製太陽電池薄膜的 decay 現象

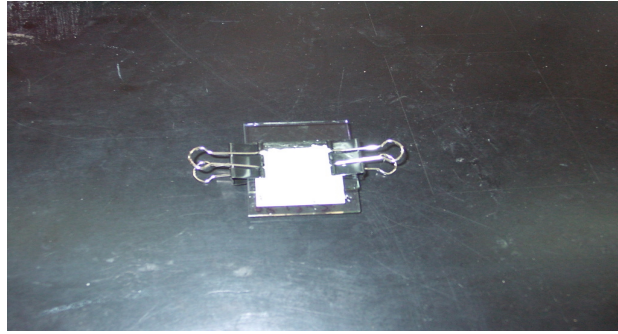
(由於無法作高真空封裝，故皆有半導體晶片之退化現象)



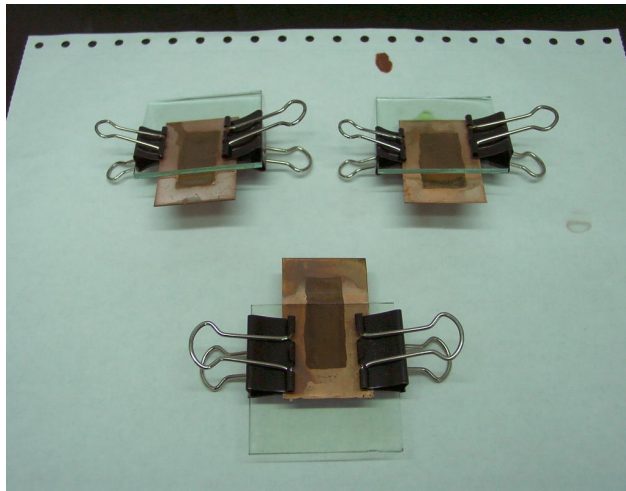
照片一 利用光阻液在  $\text{TiO}_2$  薄膜圈定  
CuI 生長區域



照片二 利用光阻液圈定薄膜生長  
完成後之去光阻過程



CuI / 光敏物質 / TiO<sub>2</sub> 太陽電池膜組合



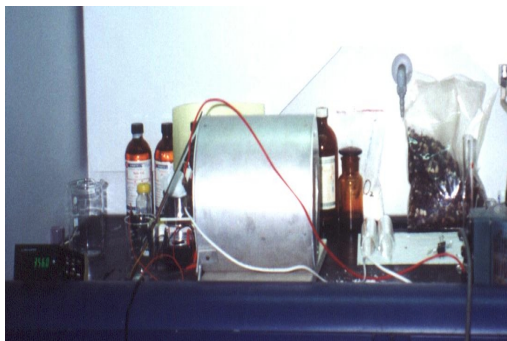
照片三 光敏物質 / CuI 太陽電池膜組合



TiO<sub>2</sub> 溶膠



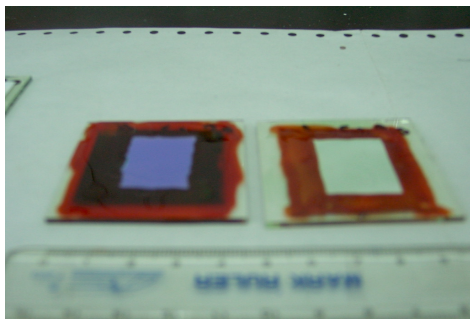
TiO<sub>2</sub> 薄膜凝膠



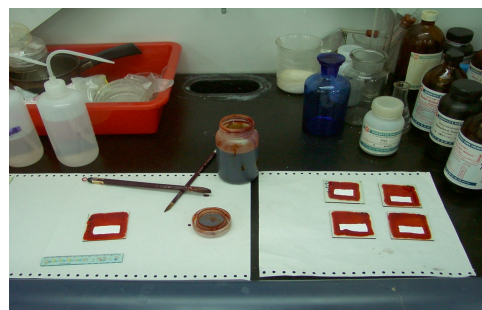
TiO<sub>2</sub> 薄膜退火



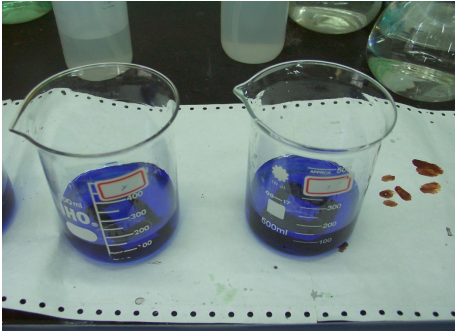
光敏物質滴加(一)



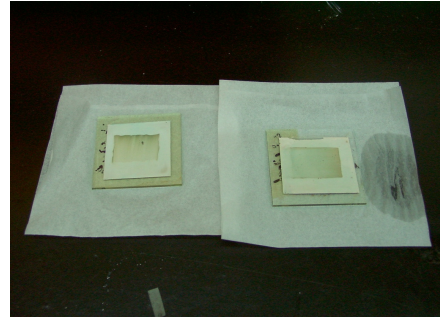
光敏物質滴加完成



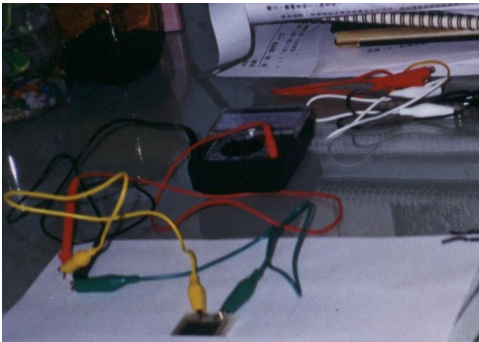
利用光阻液設定  
CuI 化學沉積區域



CuI 化學沉積



CuI/TiO<sub>2</sub> 薄膜



測試

照片四 一次製程的 TiO<sub>2</sub> 太陽電池薄膜程序