

2023 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號 030029

參展科別 化學

作品名稱 化學液相沉積法製作摻鋁氧化鋅奈米線於染料
敏化太陽能電池之研究

得獎獎項

就讀學校 國立員林崇實高級工業職業學校

指導教師 梁博華

作者姓名 高翊凱、黃紹恩

關鍵詞 氧化鋅、奈米線、染料敏化太陽能電池

作者簡介



我們是來自彰化縣國立員林崇實高工二年級的高翊凱及黃紹恩，從國中開始我們就對科學研究非常有興趣，特別是在綠色能源太陽能的研究方面，升上高中後繼續太陽能電池研究，也開始接觸專業的設備與實驗室，同時也讓我們學到了很多化學相關的知識，最後要感謝一直以來辛苦的指導我們的老師，讓我們的專業知識更進步，精進我們的科學研究之路。

摘要

本研究使用化學液相沉積法製作摻鋁氧化鋅($Zn_{1-x}Al_xO$, $x=0$ 、2%、4%、6%)奈米線於染料敏化太陽能電池上，研究摻鋁氧化鋅奈米線之晶體結構、光學及染料敏化太陽能電池特性。結果顯示摻鋁濃度 4%之氧化鋅奈米線具有最佳(002)結晶相及奈米線直徑及長度，也具有最佳太陽能參數為:開路電壓 0.683V、短路電流 4.56mA、填充因子 52.3 及轉換效率 1.62%。因為鋁離子取代鋅離子時，可改變氧化鋅晶格結構降低缺陷密度，使奈米線的直徑及長度增加，提升染料的吸附量，並降低能隙使電子與電洞復合機率降低，大幅提升光電轉換效率。然而摻雜過量的鋁離子 6%時反而導致晶格產生扭曲，導致晶格內缺陷密度增加。從這研究可了解摻雜鋁元素對於氧化鋅奈米線之染料敏化太陽能電池影響，未來希望能研究其他參數進而改善染料敏化太陽能電池之發電效率。

Abstract

In this study, aluminum-doped zinc oxide ($Zn_{1-x}Al_xO$, $x=0$, 2%, 4%, 6%) nanowires were fabricated by chemical liquid deposition method for dye-sensitized solar cells (DSSC). The crystal structure, optical properties and properties of dye-sensitized solar cells of Al-doped ZnO nanowires were studied. The results show that the ZnO nanowires with 4% Al-doped concentration have the optimal (002) crystal phase and the diameter and length of the nanowires, and the 4% ZnO nanowires also have the optimal solar parameters: open circuit voltage 0.683V, short circuit current 4.56mA, fill factor 52.3 and conversion efficiency 1.62%. When aluminum ions replace zinc ions, the lattice structure can be changed to reduce the defect density of zinc oxide, so that the diameter and length of zinc oxide nanowires can be increased, and the adsorption capacity of dyes can be greatly improved. The aluminum-doped zinc oxide nanowires can reduce the energy gap, reduce the probability of electrons and holes recombination, and greatly improve the photoelectric conversion efficiency. However, when doping too much aluminum ions at 6%, the lattice of ZnO is distorted, resulting in an increase in the defect density in the ZnO lattice, resulting in saturation or even reduction of the growth of nanowires. From this study, we can understand the influence of doping Al on the dye-sensitized solar cells of zinc oxide nanowires. In the future, we hope to study other parameters to improve the power generation efficiency of dye-sensitized solar cells.

壹、前言

一、研究動機

台灣位處亞熱帶地區具有豐富的太陽的強烈光熱能，可以將太陽光的能量轉換成電能的優越潛力，尤其近幾年全球大量使用煤、石油、天然氣等石化燃料，導致二氧化碳氣體增加而產生地球暖化的現象，尋找足夠的乾淨能源才能解決全球暖化嚴重問題。但除非很快開發出可再生能源，否則這種威脅將繼續存在。出於這個原因，太陽能 and 風能等環保替代品在滿足日益增長的能源需求方面變得越來越重要。而太陽能取之不竭是綠色能源中最有發展性的，所以非常適合發展未來的替代性能源。其中太陽能電池種類又分為矽半導體太陽能電池及有機化合物太陽能電池，「染料敏化太陽能電池」為有機化合物太陽能電池之一，染料敏化太陽能電池與矽半導體太陽能電池比較有以下優點：1.有效吸收可見光、2.原料取得容易、3.具有製造富色彩的商業化產品、4.低成本、5.回收性佳。因此我們就以染料敏化太陽能電池做為科展的研究方向。

目前染料敏化太陽能電池工作電極以氧化物例如二氧化鈦、氧化鋅及二以化錫等材料為主，在本研究中選擇氧化鋅作為染料敏化太陽能電池之工作電極，以化學液相沉積方法製作氧化鋅奈米線為染料敏化太陽能電池之應用，另外相關文獻也指出摻雜其他元素對氧化鋅染料敏化太陽能電池元件的發電效率有改善效果，特別是用 III 族(鋁、鋅、鏷)或 IV 族(錫、鉛)元素摻雜氧化鋅也是提高氧化鋅載子濃度、晶體結構及降低缺陷的有效方法。然而摻雜鋁元素對氧化鋅奈米線的影響在以往的研究中比較少，因此我們就以摻雜鋁元素之氧化鋅奈米線染料敏化太陽能電池作為我們的題目。

二、研究原理

染料敏化太陽能電池的發電，就如大自然的綠色植物，其中的葉綠體經光合作用，會產生電子的釋出，進而將太陽光能轉換成化學能，而染料敏化太陽能電池基本結構圖如圖 1-1，基本是氧化鋅奈米線結構表面吸附染料分子，另外在另一片透明導電膜玻璃上成長一層鉑金作為還原催化劑，因為白金對於催化劑跟氧化物還原得效果極佳。其結構由下到上分別為：

透明導電玻璃基板、氧化鋅晶種層、氧化鋅奈米線及染料、電解質、鉑金對電極、透明導電玻璃基板，如下圖 1-1 所示。

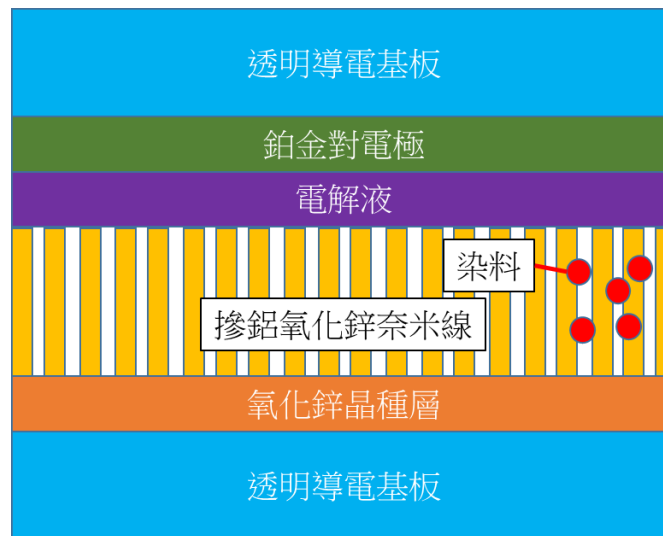
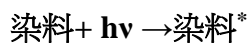


圖 1-1、氧化鋅摻鋁奈米線染料敏化太陽能電池結構圖

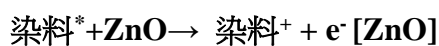
而染料敏化太陽能電池工作原理如下：

以一般的化學反應式來表示染料敏化太陽能的反應原理，如圖 1-2 大致上可分成七個程序：

1. 當吸附奈米線的染料分子受光激發，由基態躍遷到激發態(染料^{*})：

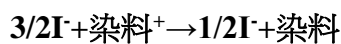


2. 激發態染料分子將電子注入到氧化鋅摻鋁奈米線，得到電子的氧化鋅摻鋁奈米線形成類似 n 型半導體，而失去電子的染料分子則形成氧化型態(染料⁺)：



3. 氧化鋅摻鋁奈米線中電子傳輸到透明導電玻璃基板(負極)，透過外部負載電路傳導到另一邊透明導電玻璃基板上的鉑金對電極當作催化劑(正極)形成電流。

4. 失去電子的染料可以從碘(3/2I⁻)電解質中獲得電子再回到基態：



5. 失去電子的電解質則吸收正極的電子，使 1/2I⁻離子再生成 3/2I⁻：



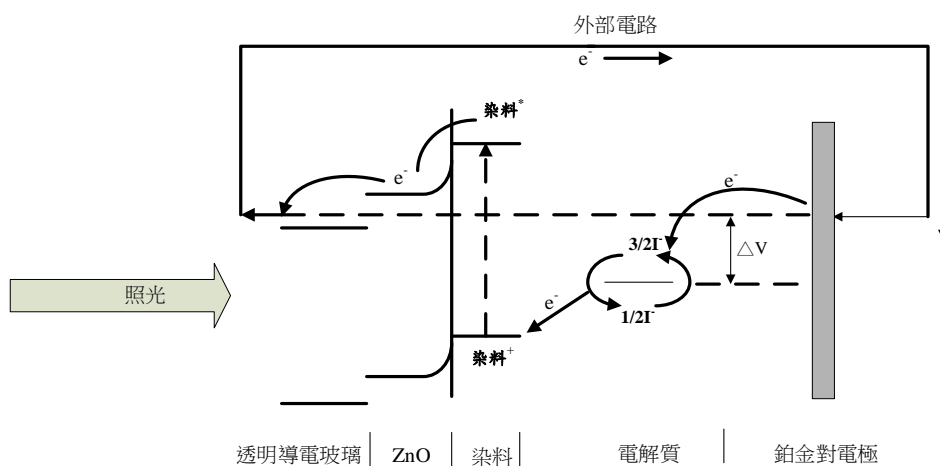


圖 1-2、染料敏化太陽能電池原理之示意圖

三、研究目的

本科展主要研究目的是比較不同鋁摻雜濃度對氧化鋅奈米線之微結構、表面微結構、穿透率、能隙及太陽發電效果影響，並尋找最佳摻鋁濃度氧化鋅奈米線應用太陽發電。共有 4 項主要研究目的：

1. 研究氧化鋅摻鋁奈米線之晶體結構變化
2. 研究氧化鋅摻鋁奈米線之表面微結構變化
3. 探討氧化鋅摻鋁奈米線之穿透率及能隙改變影響
4. 研究氧化鋅摻鋁奈米線之染料敏化太陽能電池變化

貳、研究方法及過程

一、實驗藥品及材料：

藥品及材料名稱	化學式或英文名稱	用途
乙醇胺 Ethanolamine	C_2H_7NO	氧化鋅的溶劑
醋酸鋅 Zinc acetate dehydrate	$Zn(C_2H_3OO)_2 \cdot 2H_2O$	氧化鋅溶劑的主要元素溶質來源
醋酸鋁 Alumni acetate dehydrate	$Al(C_2H_3OO)_2 \cdot 2H_2O$	摻雜鋁溶劑的主要元素溶質來源
乙二醇甲醚 Ethylene glycol monoethyl	$C_3H_8O_2$	作為氧化鋅的溶劑
環六亞甲基四胺 Hexamethylenetetramine	$C_6H_{12}N_4$	作為氧化鋅摻鋁奈米線的溶劑
丙酮 Acetone	$(CH_3)_2CO$	作為清洗玻璃基板的溶劑
異丙醇 Isopropanol	$(CH_3)_2CHOH$	作為清洗玻璃基板的溶劑
染料 N719	$C_{58}H_{86}N_8O_8RuS_2$	作為染料的原料
乙腈	Acetonitrile	作為染料的溶劑
第三丁醇	2-Methyl-2-propanol	作為染料的溶劑
碘基氧化還原電解質	Iodide based Redox Electrolyte	作為電解質的原料
FTO 透明導電玻璃基板	電阻率：6~8 Ω/cm^2 穿透率：約 88%	作為透明導電玻璃基板

二、實驗設備及器材：

電子天平	加熱板	超音波震洗機
測溫棒	玻璃棒	攪拌磁子
樣品夾具	燒杯	三用電表
清洗燒杯	旋轉塗佈機	溶液瓶
玻璃烘烤機	標準太陽光源	玻璃切割機
微量吸管	電流電壓表	去離子水製造機
快速升溫爐	XRD 繞射儀	SEM 電子顯微鏡

三、 整體研究方法流程：

整體製作流程如圖 2-1 所示，從步驟一到步驟四為製作氧化鋅摻鋁奈米線之製程步驟，步驟五到步驟八為量測及染料敏化太陽能電池製作步驟：

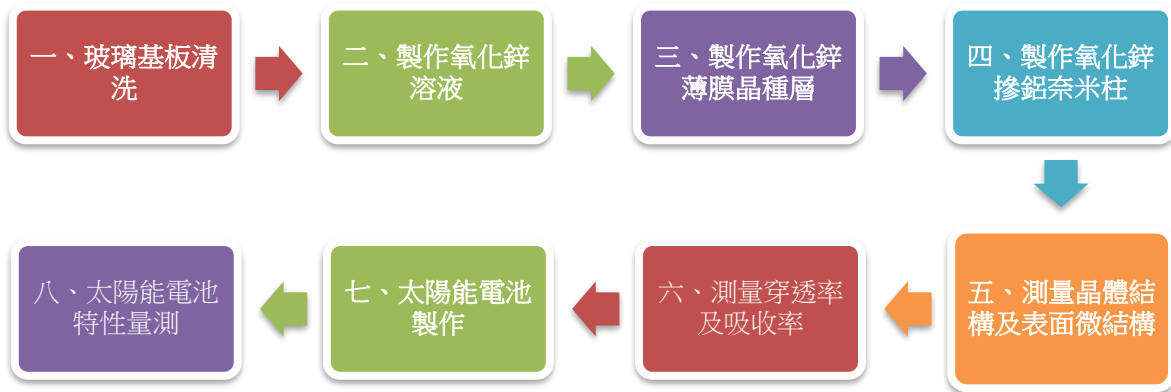


圖 2-1、製作流程圖

氧化鋅摻鋁奈米線製作詳細之流程圖如圖 2-2，圖 2-2(a)先將耐熱膠帶於透明導電基板上貼一區域作為底部下導電電極，接著再將氧化鋅晶種層成長在透明導電基板上如圖 2-2(b)，再將氧化鋅摻鋁奈米線成長在晶種層上如圖 2-2(c)，最後再將耐熱膠帶撕去露出導電電極如圖 2-2(d)。即完成氧化鋅摻鋁奈米線之製作。

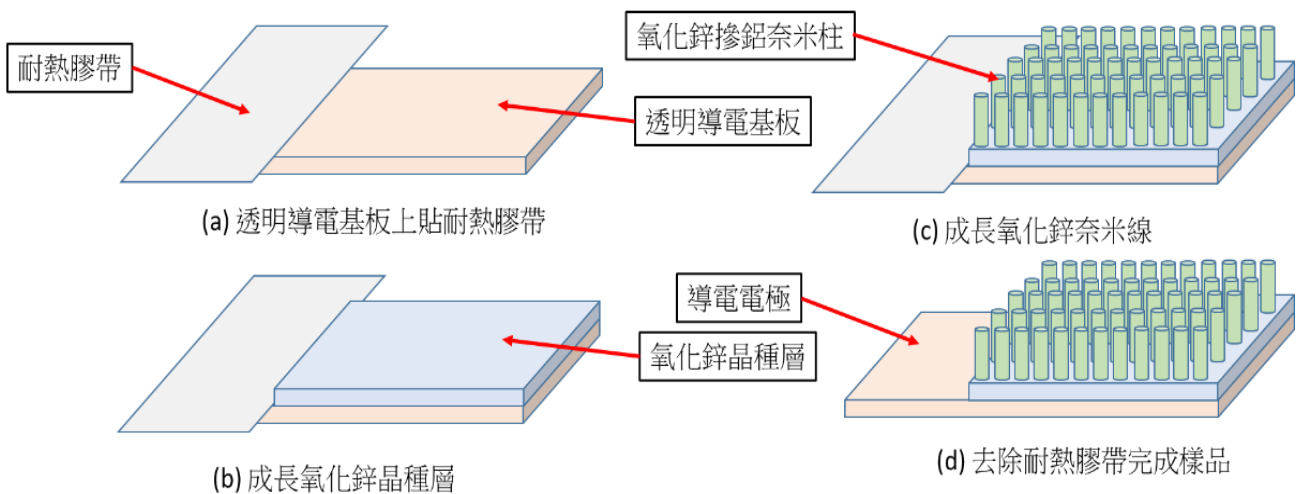


圖 2-2、氧化鋅摻鋁奈米線製作流程圖

整體流程說明如下：

1. 玻璃基板清洗

步驟 1	將基板放入燒杯，將丙酮倒入燒杯，因丙酮容易揮發，丙酮量須超過基板高度，避免清洗過程中揮發，利用超音波震盪器清洗 10 分鐘，將基板油汙雜質清洗乾淨。
步驟 2	完成上述後，將基板換至異丙醇(Iso-propanol)燒杯中，異丙醇溶液也必須超過基板高度，丙酮及異丙醇都為揮發性溶液，此細節必須注意，再利用超音波震盪器(Ultrasonic Cleaner)清洗 10 分鐘，將基板上丙酮及雜質清洗乾淨。
步驟 3	接下來換至去離子水(De-ioniized Water)燒杯中，利用超音波震盪器(Ultrasonic Cleaner)清洗 10 分鐘，步驟需重複兩次，完成後確認基板上是否有多餘雜質。
步驟 4	使用氮氣將基板上多餘的水分吹乾，再一次檢查是否基板上有多餘雜質，檢查完畢確定無雜質殘留，將基板放置培養皿，放入烘箱烘烤，溫度約為 50~55 度烘烤約 10~13 分鐘來去除殘餘水分。

2. 製作氧化鋅溶液

我們將用溶膠-凝膠法製作氧化鋅溶液，並將氧化鋅溶液塗在玻璃基板上形成氧化鋅薄膜作為氧化鋅奈米線的晶種層，以下為氧化鋅溶液的製程方法：

(1)設定要使用醋酸鋅的莫耳數為0.005 mole，因此使用莫耳數的公式計算出醋酸鋅的重量為1.0975g，使用電子天秤取適量的醋酸鋅1.0975g，使用微量吸管吸取乙二醇甲醚9.7mL 作為溶劑，再加入乙醇胺0.3mL 作為溶液的穩定劑，加至總體積為10 mL。表2-1是氧化鋅薄膜溶液濃度計算表:

表2-1、氧化鋅薄膜溶液濃度計算表

原料名稱	化學式	分子量	重量	莫耳數	乙二醇甲醚+乙醇胺 體積	莫耳濃 度
醋酸鋅	Zn(CH ₃ COO) ₂	219.5	1.09755g	0.005	9.7mL+0.3mL=10mL	0.6M

(2)使用電磁加熱攪拌器將轉數調至300轉/分，在攪拌過程中隨時注意粉末是否溶解於乙二醇甲醚和乙醇胺中。完成後放置72小時時間即完成調製溶液，製作實際流程圖如圖2-3。







		
1.秤醋酸鋅 1.09755g	2.吸取乙二醇甲醚 9.7mL	3.加入乙醇胺溶液 0.3mL
		
4.電磁攪拌轉子到溶液	5.加熱攪拌 2 小時	6.放置 72 小時完成調製溶液

圖2-3、製作氧化鋅溶液流程圖

3. 製作氧化鋅薄膜晶種層

薄膜製備使用旋轉塗佈法利用旋轉塗佈機的離心力，將玻璃板上多餘溶液甩掉使溶液分佈於於基板，由加熱板加熱蒸發多餘有機物，後而產生薄膜。以下為製作順序：

- (1) 使用耐熱膠帶貼出面積 $0.6 \times 2 \text{ cm}^2$ 作為電極使用。
- (2) 使用滴管吸取適當溶液量，滴於玻璃基板上，且要均勻擴散。
- (3) 利用旋轉塗佈機進行旋鍍，旋轉塗佈機為兩段式轉數，第一段為1000rpm 持續10秒，第二段為2500rpm 持續30秒，用意在於能讓在溶液均勻的在基板上以及將多餘溶液甩掉。
- (4) 旋鍍完後將基板移至電磁加熱板 300°C 烤2分鐘，去除薄膜內有機物使薄膜表面收縮避免後續退火造成薄膜龜裂，基板靜至2分鐘冷卻
- (5) 重複(2)~(3)步驟，本實驗總共5層。最後再以快速加熱爐以 $400\sim 700^\circ\text{C}$ 加熱2分鐘，形成氧化鋅晶種層。

以上實際操作步驟如圖2-4:

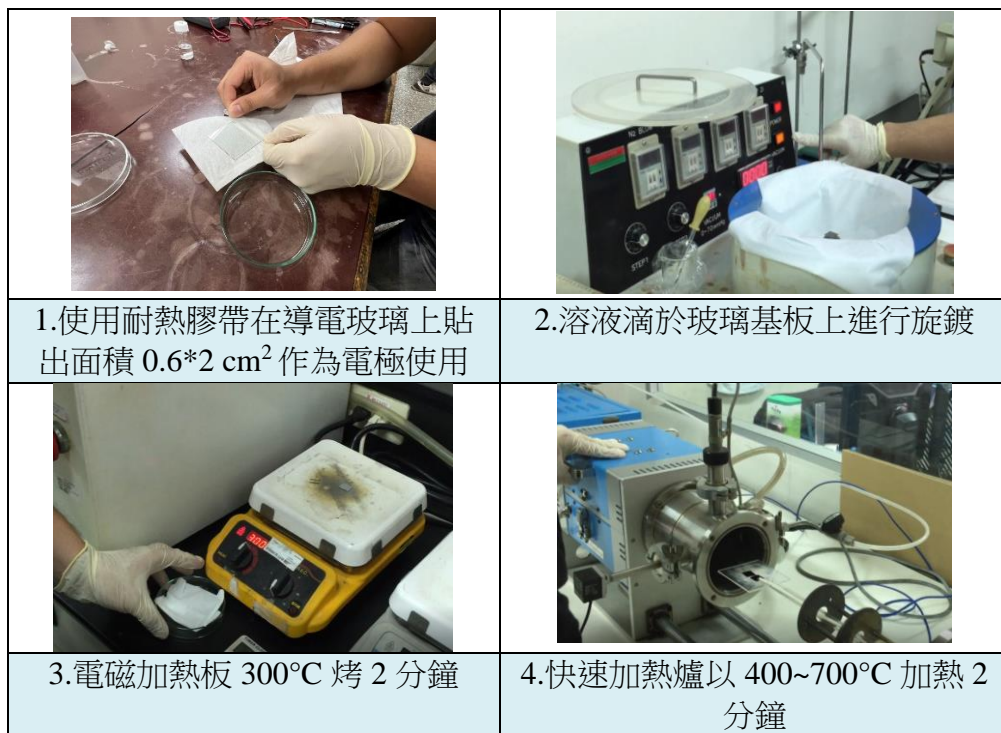


圖2-4、旋轉塗佈法實際操作圖

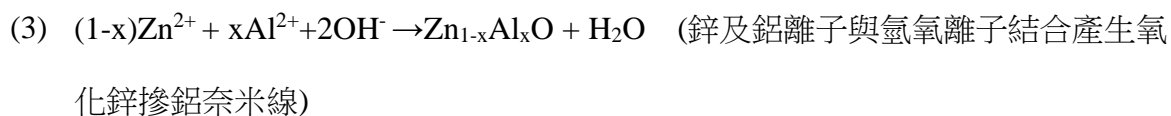
4. 製作氧化鋅摻鋁奈米線

接著使用化學沐浴沉積法製作氧化鋅摻鋁奈米線，所謂化學沐浴沉積法就是先製作氧化鋅摻鋁溶液，再將之前製作之氧化鋅晶種層置於氧化鋅摻鋁溶液中加熱成長奈米線。首先調配醋酸鋅(Zinc acetate dehydrate) 2.1951g、催化劑環六亞甲基四胺(HMTA) 1.4019g、醋酸鋁($\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)(分子量 204.11)，其中醋酸鋁之重量依濃度比例混和($\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$, $X=0$ 、2%、4%、6%)，再加入 200mL 的去離子水(DI Water)，即形成氧化鋅摻鋁溶液，依照固定比例混合，其中鋅莫耳數為 0.01 莫耳，水溶劑體積 200mL，溶液莫耳濃度 0.01M、0.03M、0.05M、0.07M 四種，表 2-2 是摻鋁氧化鋅奈米線之溶液濃度計算表：

表 2-2、摻鋁氧化鋅奈米線之溶液濃度計算表

$\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$	醋酸鋅重量	環六亞甲基四胺重量	醋酸鋁重量
X=0	2.195g	1.4019g	0
X=2%	2.15g	1.4019g	0.042g
X=4%	2.11g	1.4019g	0.085g
X=8%	2.02g	1.4019g	0.13g

再將氧化鋅薄膜晶種層放在載玻片上，放到裝有調配氧化鋅摻鋁奈米線的溶液燒杯內浸泡，放置加熱板上加熱至 90°C 浸泡 2 小時，如圖 2-5。其原理反應式如下：



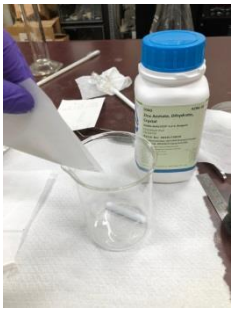
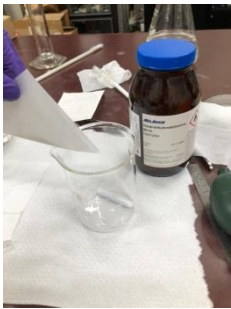

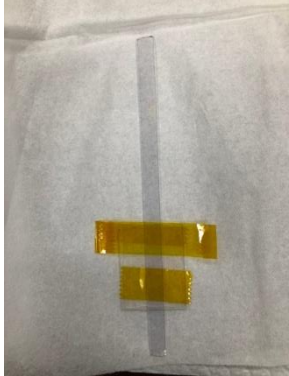


		
1.加入醋酸鋅及醋酸鋁	2.加入催化劑環六亞甲基	3.加入 200mL 的去離子水
		
4.將氧化鋅薄膜晶種層放在載玻片上	5.放到裝有調配氧化鋅奈米線的溶液燒杯內浸泡	6.加熱至 90°C 恆溫電磁攪拌浸泡 2 小時

圖 2-5、化學沐浴沉積法實際操作圖

5. 氧化鋅摻鋁奈米線晶體結構及表面微結構量測

為了分析及比較不同摻鋁濃度對氧化鋅奈米線的表面微結構影響，我們使用 X 光繞射儀(X-ray diffraction, XRD)及場放射型掃描式電子顯微鏡量測奈米線的晶體結構及表面微結構，委託逢甲大學的 X 光繞射儀及場放射型掃描式電子顯微鏡量測，其中 XRD 量測原理是根據

布拉格繞原理，再與 JCPDS 標準片的資料來對照結晶性，因此可得知樣品成分。掃描範圍為 20 ~ 60 度，鑑定氧化鋅奈米線的尺寸與大小，根據 XRD 特徵峰的位置鑑定樣品的結晶相。

6. 氧化鋅摻鋁奈米線穿透率及吸收率量測

使用紫外光/可見光/紅外光光譜儀分析氧化鋅摻鋁太陽能電池的穿透率，光譜儀型號為 Jasoc V-670，其光源則是氙氣燈與鹵素燈，範圍從紫外光(氙氣燈 190 nm ~ 350 nm)至可見光及紅外光(鹵素燈 350~2500nm)，當連續的入射光通過濾光片、稜鏡或是光柵可以選擇單一波長的光(單色片)通過狹縫或是樣品槽，再通過濾片去除不需要的光線，最後經由光線接受器計算出待檢測樣品的穿透率及吸收率。

7. 染料敏化太陽能電池製作及量測

- (1) 氧化鋅摻鋁奈米線的基本結構完成後，接下來製作染料敏化太陽能電池，製作流程圖如圖 2-6 所示。
- (2) 本實驗使用 N719 染料，吸附在氧化鋅摻鋁奈米線表面，產生光電反應產生電子發電。本實驗是以 0.3mM 莫耳濃度的 N719 添加至染料瓶裡，之後再將第三丁醇與乙腈以 1:1 的重量百分比調配使裡頭的容量為 50mL。
- (3) 將染料瓶身以鋁箔紙包覆，避免因為照到光線後產生光電效應，拿到加熱板上進行 20 小時的攪拌。再將氧化鋅摻鋁奈米線的樣品置入裝有 N719 染料溶液之器具完全覆蓋試片浸泡 2 個小時，浸泡完後取出以無水酒精沖洗浸泡時的殘留溶液，沖洗後並用氮氣將樣品吹至乾燥，即可進行封裝。實際操作流程圖如圖 2-7。
- (4) 對電極是使用白金對電極，將浸泡染料後吹乾後的試片與白金對電極兩電極之間預留中間部面積並把其餘的部分用 PET 熱封膜封裝並保留封口。封裝完後再將電解液注入，注入完後再將孔洞給封上完成太陽能電池製作，再進行太陽能電池發電效率量測。

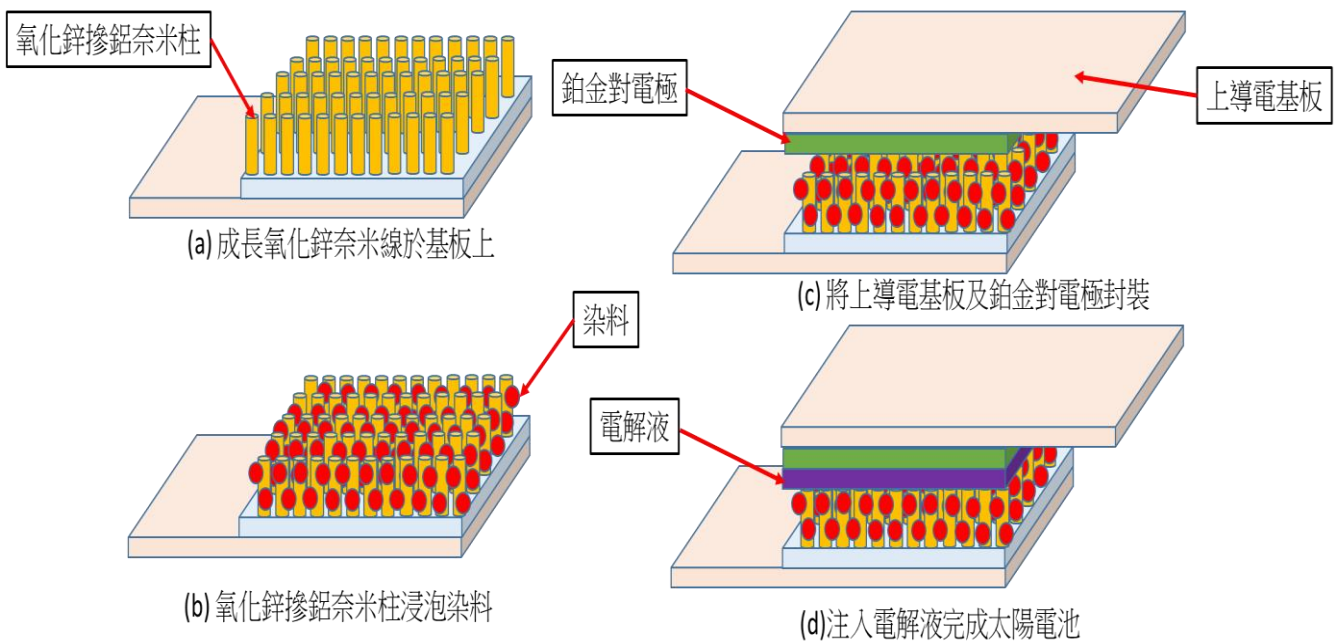


圖 2-6、太陽能電池封裝示意圖

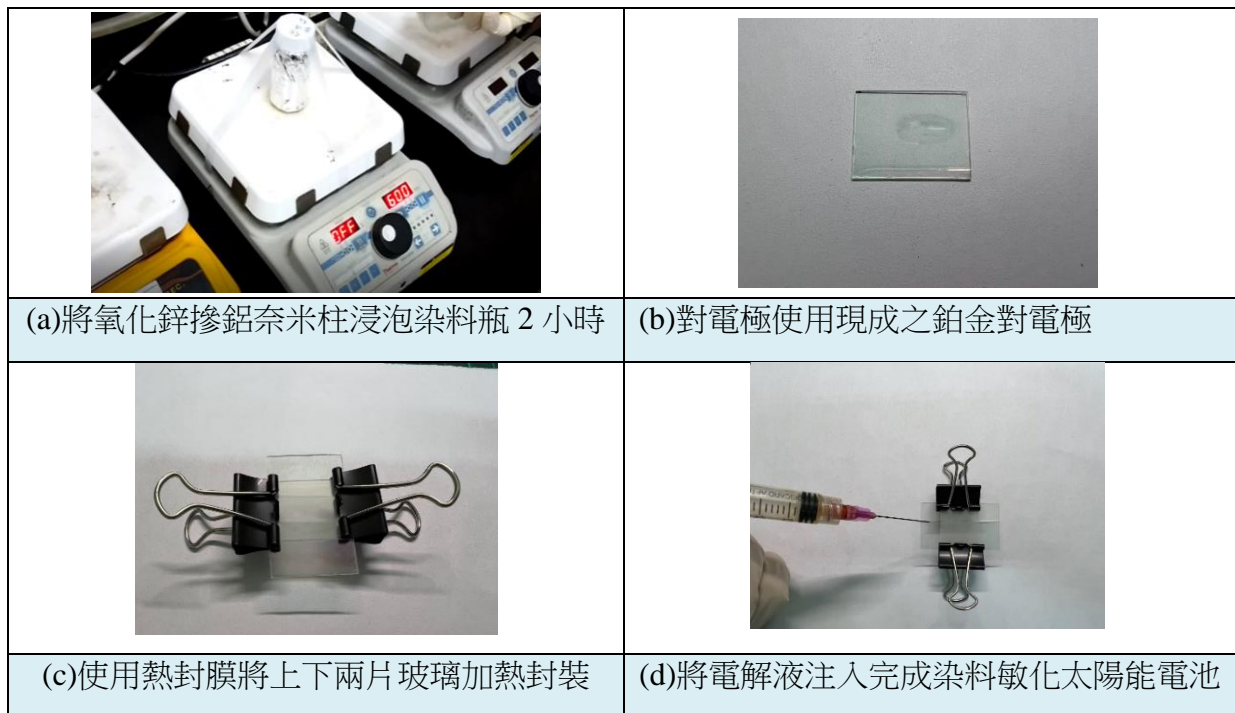


圖 2-7、染料敏化太陽能電池製作實際操作圖

8. 太陽能電池發電特性量測比較

我們為了量測太陽能電池發電效率，利用太陽光源模擬器的標準光源 AM1.5(強度 $1000\text{W}/\text{m}^2$)量測太陽能電池效率，如圖 2-8 為量測系統圖。首先直接在太陽下簡易用三用電表

測是否有產生電壓，如圖 2-9(a)，成功量測到電壓後再進行太陽能電池之電流-電壓量測，光源是置於太陽能電池上方大約 15 cm 處，如圖 2-9(b)，當入射光功率即為日照強度乘上太陽能電池之面積，此乘積即為入射光功率，將正負兩電極利用外部線路外接至電流電壓表 (Keithley -2400)，經由儀器自動化量測，即可得到太陽能電池的開路電壓、短路電流、填充因子及轉換效率等數值。

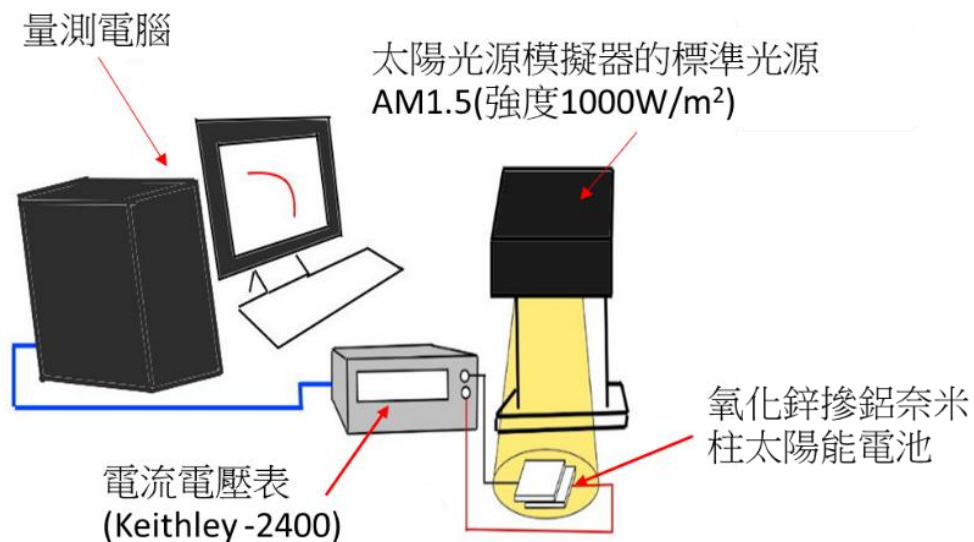


圖 2-8、太陽光源模擬器量測系統圖

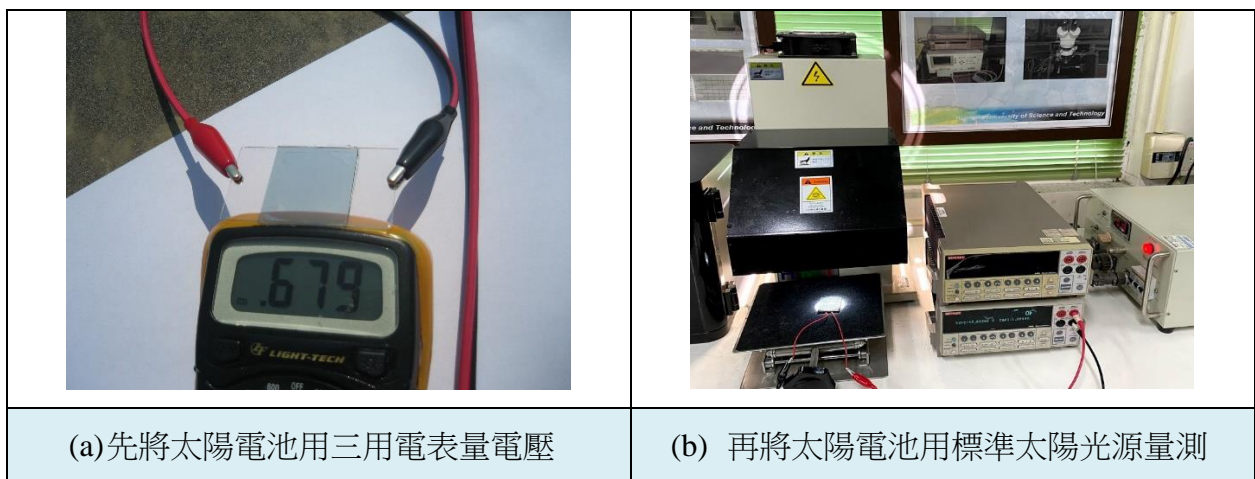


圖 2-9、太陽能電池量測實際操作圖

參、研究結果及討論

一、氧化鋅晶種層的晶體結構

利用 XRD 來探討分析氧化鋅晶種層的晶體特性。圖 3-1 為使用溶膠凝膠製作不同燒結溫度之氧化鋅晶種層之 X 光繞射分析圖，透過標準的氧化鋅 JCPDF 資料庫來比對，本實驗做的樣品繞射峰符合氧化鋅的纖鋅礦結構(wurtzite structure)，由圖可看出當燒結溫度增加時繞射峰強度相對的也變強許多。但是當燒結溫度 600°C 時，氧化鋅晶種層的結晶特性已經改善許多，然而 700°C 時結晶性已經趨近飽和，所以我們選擇 600°C 燒結的樣品作為我們氧化鋅奈米線的晶種層。

另外圖 3-2 為不同燒結溫度之氧化鋅晶種層之 SEM 圖，400°C~700°C 燒結晶種層的晶粒大小分別是 12nm、25nm、40nm、50nm，隨著燒結溫度上升，晶種層的晶粒大小會變大，但是 400°C 及 500°C 時晶種層晶相明顯尚未燒結完成，當燒結溫度 600°C 時晶種層的晶粒呈現完成結晶狀態，可見 600°C 溫度燒結已經足夠晶種層成核。

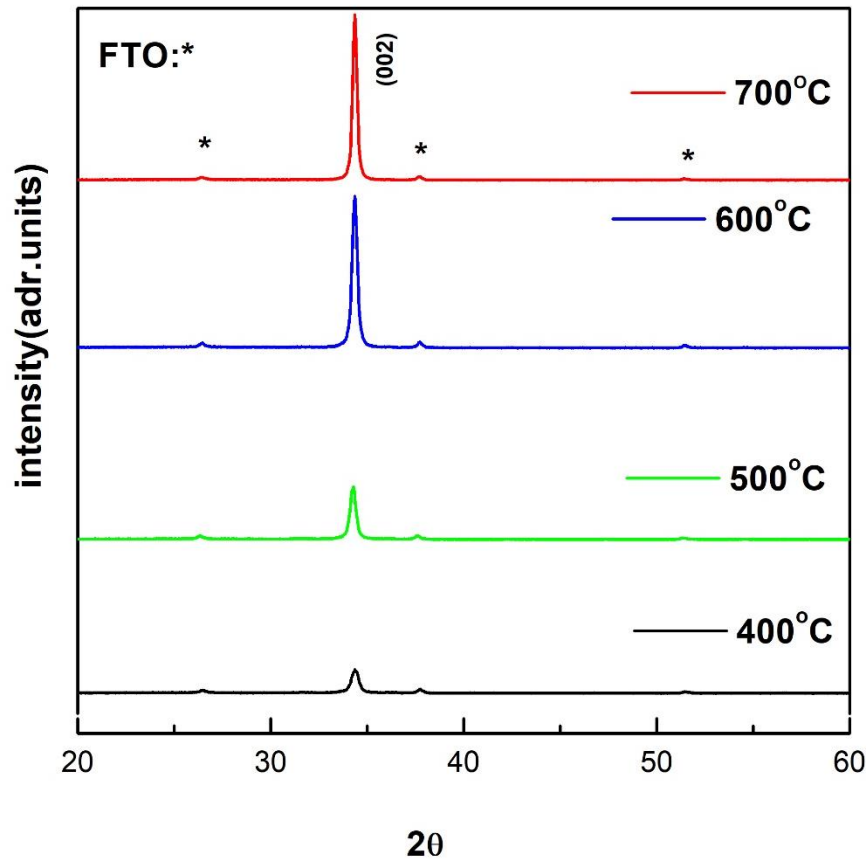


圖 3-1、不同燒結溫度 400~700°C 的氧化鋅晶種層之 XRD 圖

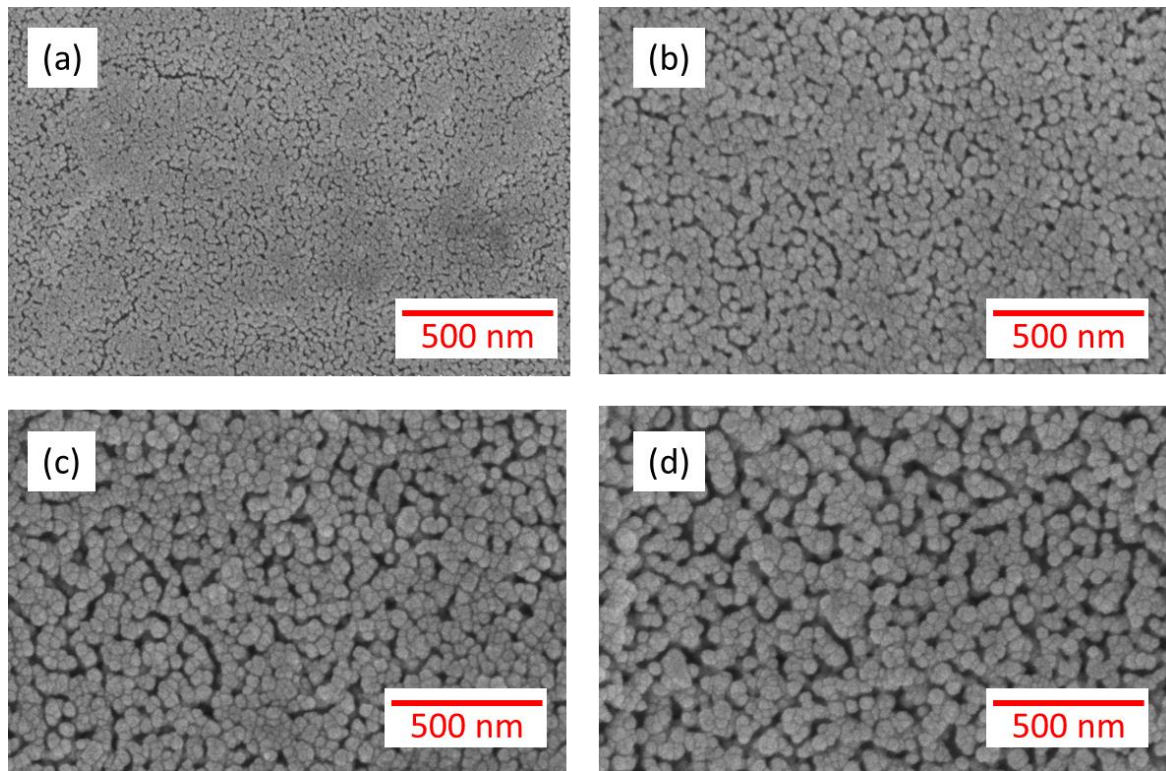


圖 3-2、不同燒結溫度(a)400°C(b)500°C(c)600°C(d)700°C 的氧化鋅晶種層之 XRD 圖

二、摻鋁對氧化鋅奈米線之晶體結構影響

由於不同的摻鋁濃度會影響到氧化鋅奈米線的成長，而氧化鋅摻鋁奈米線的特性會影響光譜的穿透率及後續製造染料敏化太陽能電池的特性，因此必須要分析比較不同的摻鋁濃度氧化鋅奈米線的長度及直徑大小，影響後續太陽能電池的特性。圖 3-3 為不同的摻鋁濃度 (0、2%、4%、6%) 氧化鋅摻鋁奈米線的 XRD 圖，其中氧化鋅摻鋁奈米線的製程條件溶液濃度 0.05M、浸泡時間 2 小時、浸泡溫度 90 °C，XRD 圖案顯示未摻雜和鋁摻雜的 ZnO 奈米線均形成了高度取向的單晶六方纖鋅礦結構(002) 結晶相。此外沒有發現其他雜質或化合物的繞射峰，代表鋁離子進入了 ZnO 晶格並取代鋅離子，且鋁摻雜會使 ZnO 奈米線之(002)晶相上升趨勢，代表鋁摻雜會使 ZnO 奈米線晶體結構變佳，原因可能是因為鋁摻雜取代 Zn^{2+} 離子改變了晶格結構，降低了 ZnO 的缺陷密度。然而隨著 Al 摻雜量的不斷增加到 6% 時，ZnO 奈米線(002)結晶相反而下降，原因可能是大量的 Al^{3+} 離子會導致晶格內 ZnO 的晶格產生扭曲。所以當摻鋁濃度 4% 時有最佳的(002)結晶相。

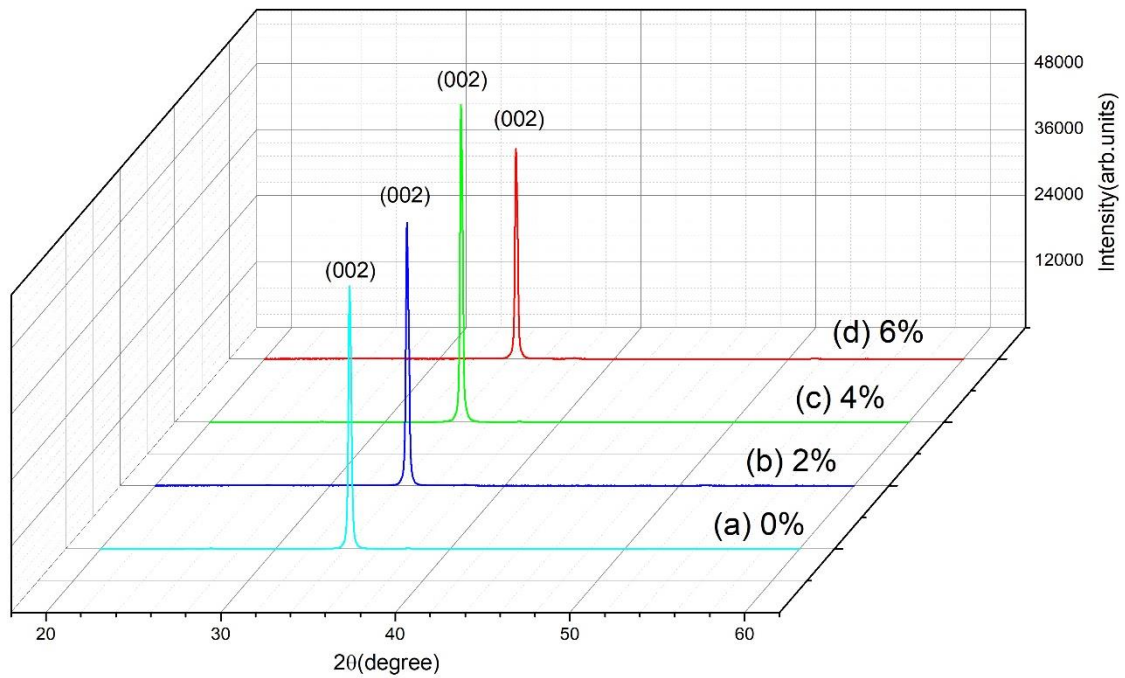


圖 3-3、在不同的摻鋁濃度氧化鋅摻鋁奈米線的 XRD 圖。

圖 3-4 為不同溶液濃度 0.01M、0.03M、0.05M、0.07M 氧化鋅摻鋁 4% 奈米線 SEM 側面比較圖，從圖可以看出當溶液濃度為 0.05M 時有最佳成長奈米線參數，摻鋁 4% 奈米線長度最長為 3.1 μm 。因此我們選擇 0.05M 為後續製作奈米線參數。

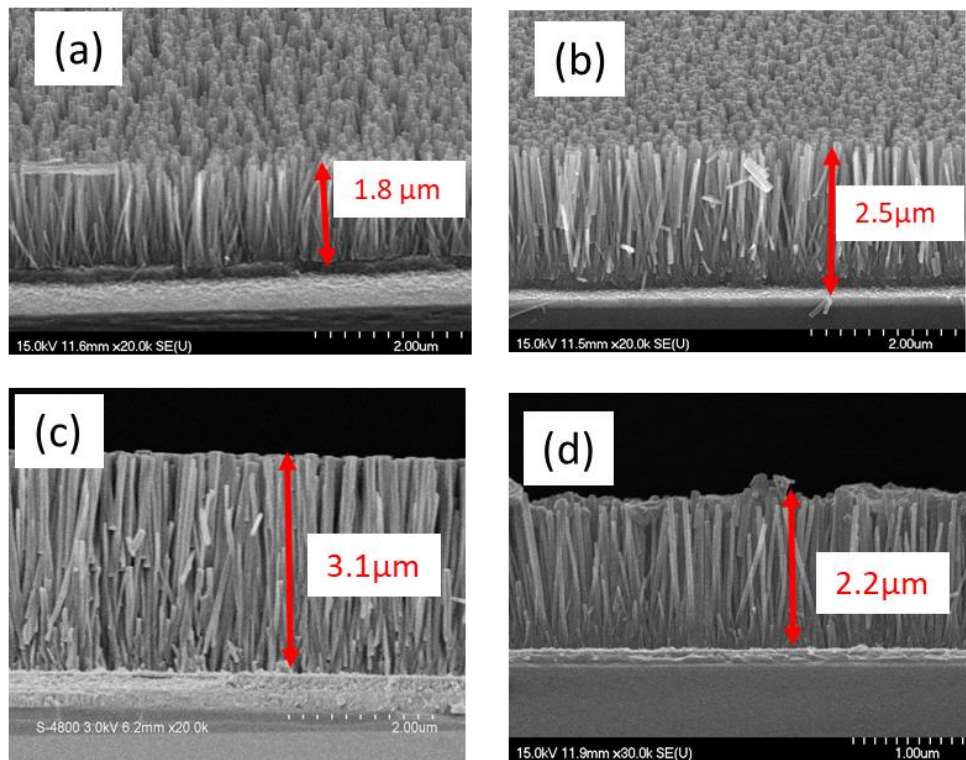


圖 3-4、不同溶液濃度(a)0.01M、(b)0.03M、(c)0.05M、(d)0.07M 氧化鋅摻鋁 4% 奈米線 SEM 比較圖

圖 3-5 為製程條件溶液濃度 0.05M、浸泡時間 2 小時、浸泡溫度 90 °C 的不同的摻鋁濃度 (0、2%、4%、6%) 氧化鋅摻鋁奈米線的實際樣品圖，從外表可看出當摻鋁濃度增加時，奈米線的透明度也會下降，有可能是奈米線的長度及密度有改變。另外圖 3-6 為 SEM 側面比較圖，由結果顯示，0% 的奈米線長度是 2.2 μm ，2% 的奈米線長度是 2.5 μm ，4% 的奈米線長度是 3.1 μm ，4% 的奈米線長度是 3 μm 。隨著摻雜鋁的濃度增加，氧化鋅摻鋁奈米線之長度會增加，但是當 6% 的奈米線長度反而減小。另外圖 3-7 為表面 SEM 比較圖，由圖可知奈米線直徑也是隨著摻雜鋁的濃度增加而增加，這可能是由於純 ZnO 奈米線本身具有大量缺陷。當鋁摻雜並增加其濃度時，一方面鋁離子與表面吸附氧結合以減少表面缺陷，另一方面，鋁離子進入晶體內部，取代鋅離子改變晶格結構，降低缺陷密度，導致奈米線之長度及直徑變大，但是當摻雜鋁濃度為 6% 時，反而過量的鋁離子會引起 ZnO 晶格扭曲，導致晶格內缺陷密度增加，從而導致奈米線成長達到飽和甚至減少，所以 4% 摻鋁濃度之氧化鋅奈米線具有最大的長度及直徑。

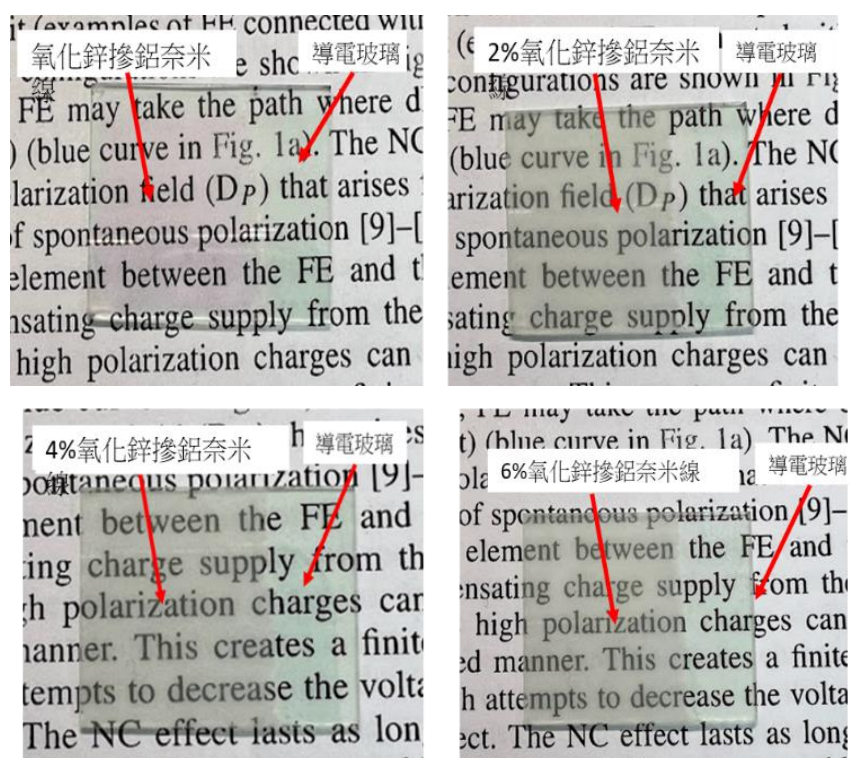


圖 3-5、為不同的摻鋁濃度 (0、2%、4%、6%) 氧化鋅摻鋁奈米線的實際樣品比較圖

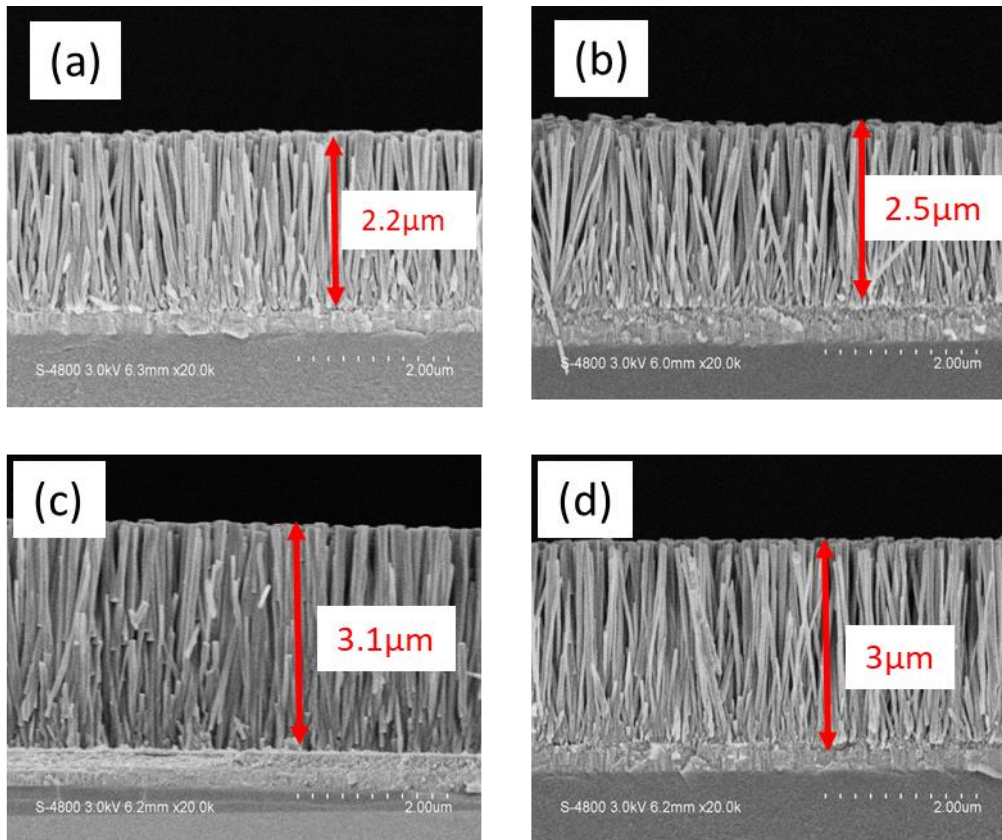


圖 3-6 為不同摻鋁濃度(a)0、(b)2%、(c)4%、(d)6%氧化鋅摻鋁奈米線側面 SEM 比較圖

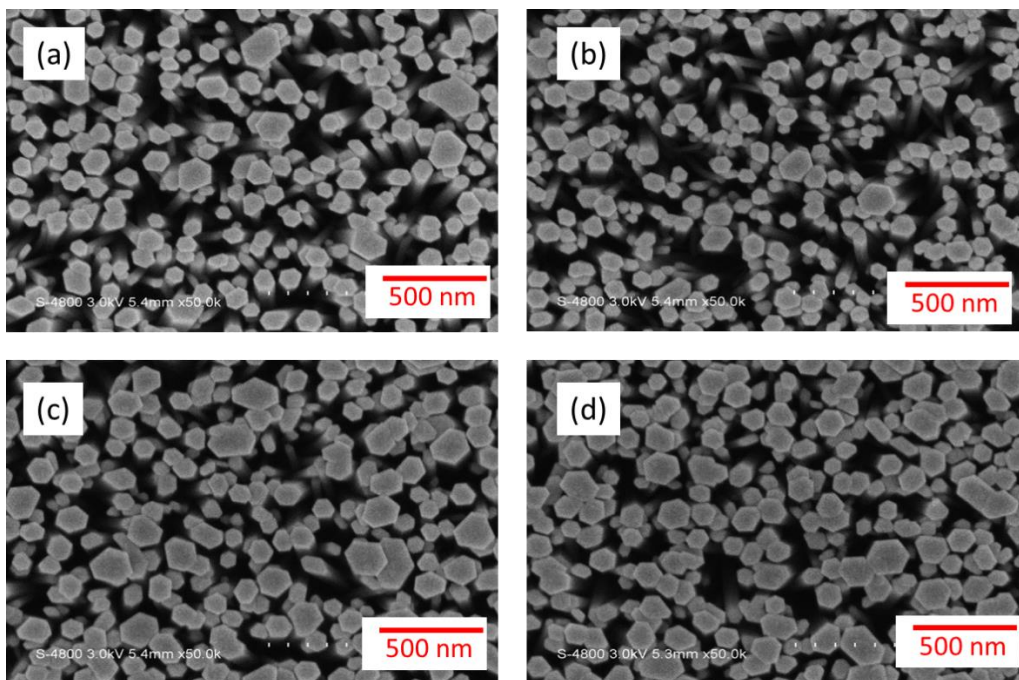


圖 3-7 為不同摻鋁濃度(a)0、(b)2%、(c)4%、(d)6%氧化鋅摻鋁奈米線表面 SEM 比較圖

三、 氧化鋅摻鋁奈米線之穿透率之分析

為了比較不同鋁摻雜濃度對氧化鋅摻鋁奈米線之可見光、紫外線及紅外線穿透率影響，我們使用紫外光/可見光/紅外光光譜儀分析各種光譜的穿透率，比較 4 種不同濃度的氧化鋅摻鋁奈米線製作之染料敏化太陽能電池之可見光、紫外線及紅外線穿透率結果，使用光譜儀型號為 Jasoc V-670，當光源經過樣品後經由光感測器接收濾過光源，即可算出待檢測樣品的穿透率。圖 3-8 顯示氧化鋅摻鋁奈米線的穿透率與光波長比較圖。當入射光的波長逐漸接近紫外光範圍時，因入射光子的能量已接近氧化鋅之能隙範圍，因此光子易被吸收，造成穿透率在波長 380 nm 左右時下降。另外由圖也可得知隨著鋁含量從 0% 增加到 6%，氧化鋅摻鋁奈米線的透射率從 92% 下降到 60%。這可能是因為當鋁離子進入晶體內部，取代鋅離子改變晶格結構，造成氧化鋅摻鋁奈米線之穿透率下降。

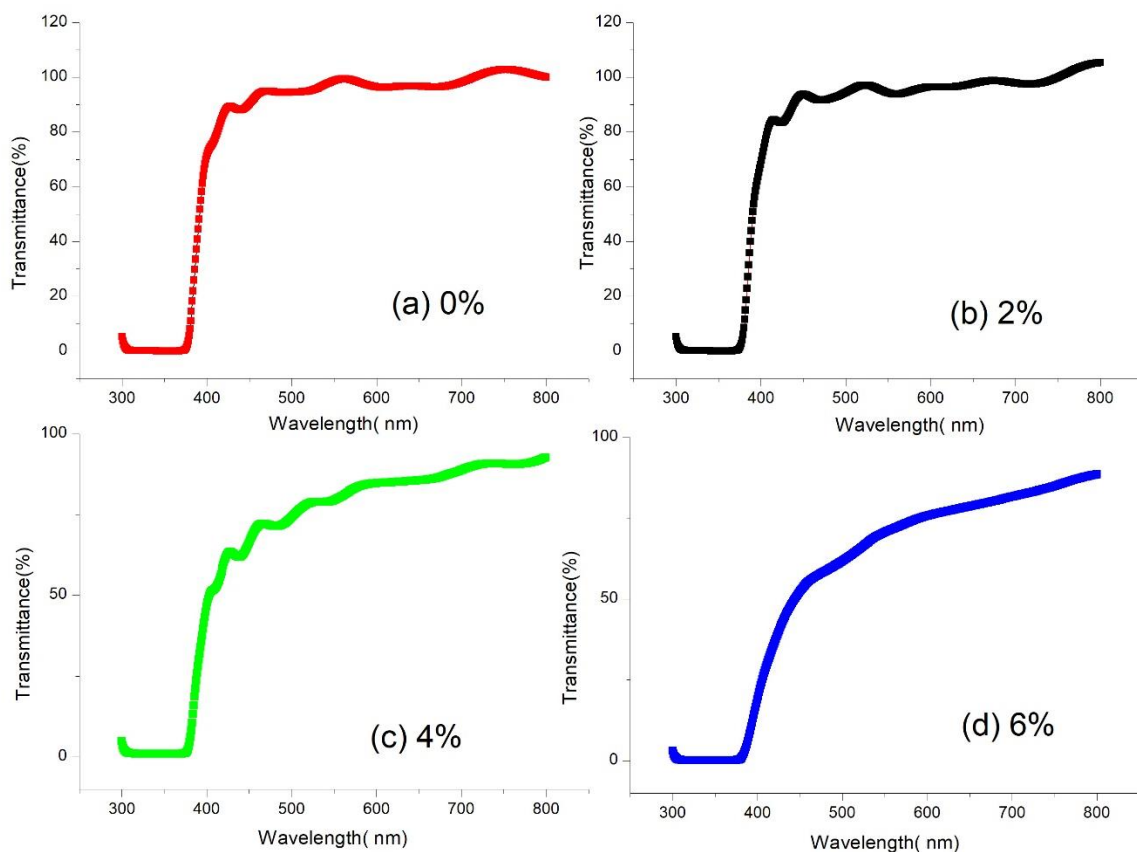


圖 3-8、不同鋁摻雜濃度之各種光譜穿透率比較圖

氧化鋅摻鋁奈米線的能隙可以使用圖解法從穿透率推導出來。透射率 T 的 α 值可以使用以下方程式獲得。

$$\alpha = -(1/D)\ln T \quad \text{公式(1)}$$

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad \text{公式(2)}$$

其中 A 是折射率和電洞/電子有效質量的函數， h 是普朗克常數， ν 是光子頻率，而 E_g 是能隙， $n = 1/2$ 是直接能隙半導體。從以上方程式推導出來的圖形如圖 3-9 所示，通過圖 3-9 切線曲線 $(\alpha h\nu)^2 = 0$ 的直線部分來評估所有薄膜的能隙。隨著鋁含量從 $x=0$ 增加到 $x=6\%$ ，奈米線的能隙也從 3.27 eV 減小到 3.21 eV 。此現象的原因是因為摻雜鋁進入氧化鋅時，因為離子半徑的不同而造成了晶體結構改變，隨著摻雜濃度增加，氧化鋅奈米線的光學能隙也減小，能隙改變也會影響後續染料敏化太陽能電池的特性，因為能隙變小可以減少電子快速從氧化鋅奈傳遞到下電極，減少與電洞復合的機率，使得光電效率增加。

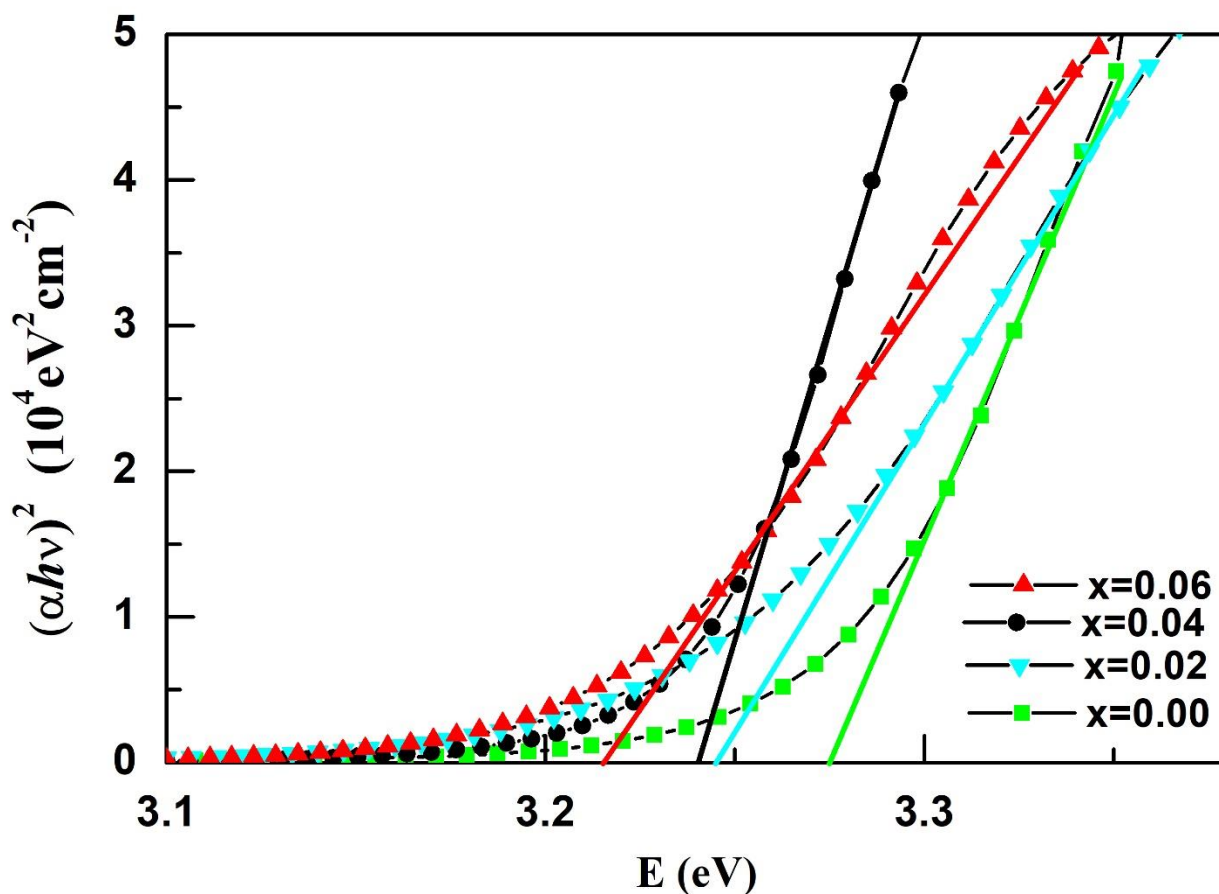


圖 3-9、不同氧化鋅摻鋁奈米線之各種光譜穿透率比較圖

四、 氧化鋅摻鋁奈米線太陽能電池之光電效率量測

接下來將氧化鋅摻鋁奈米線製作成染料敏化太陽能電池量測發電效率，我們量測開路電壓、短路電流、填充因子及轉換效率等重要數據，本實驗就是要比較 4 種不同濃度的氧化鋅摻鋁奈米線製作之染料敏化太陽能電池之結果，當開路電壓、短路電流、填充因子及轉換效率數值越高代表太陽能電池性能最佳。

量測太陽能之電池效率，使用太陽光源模擬器的入射光源，此為標準光源，且入射光的日照強度為 $1000\text{W}/\text{m}^2$ 。並將正負兩電極利用外部線路外接至電流電壓表(Keithley -2400)，即可得到太陽能電池的電壓及電流數值，並使用公式計算填充因子及轉換效率。

圖 3-10 為氧化鋅摻鋁奈米線製作之太陽電池成品圖，並且用標準太陽能光源及電流電壓錶(Keithley -2400)去測量太陽能電池之參數：開路電壓、短路電流、填充因子及轉換效率。

圖 3-11 為使用 Keithley -2400 量測到之氧化鋅摻鋁奈米線製作之染料敏化太陽電池之電流電壓曲線。

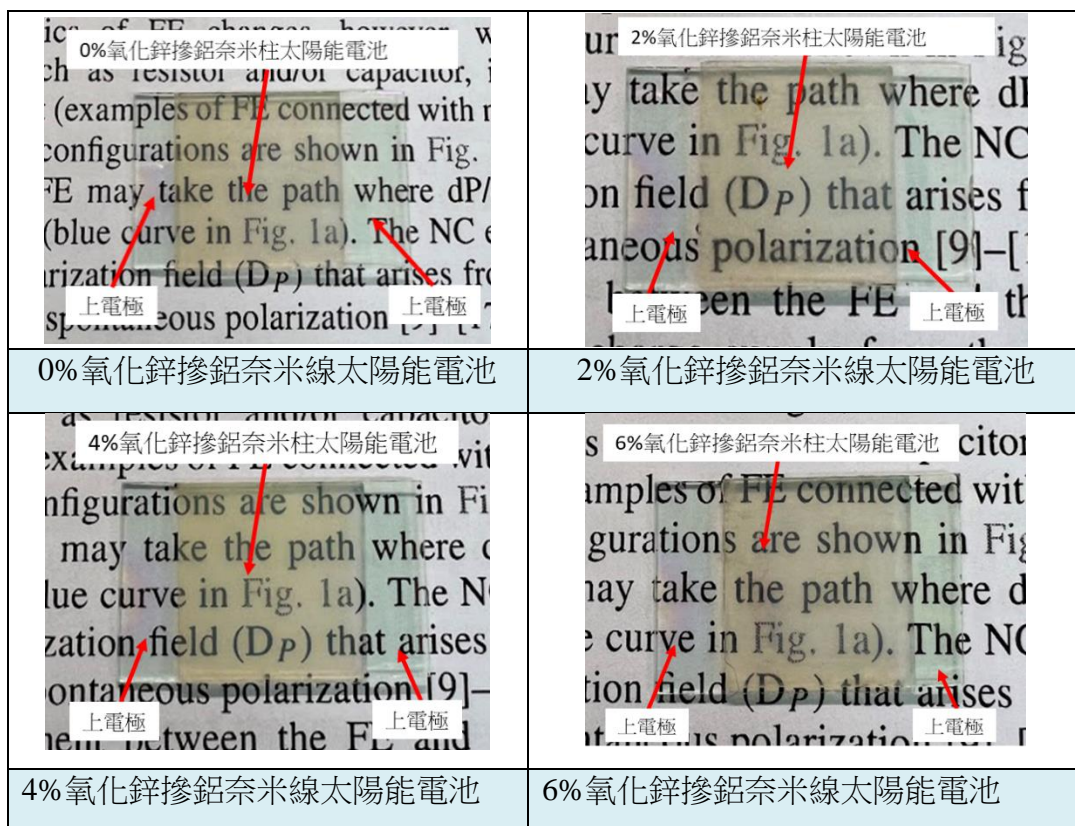


圖 3-10、不同鋁濃度之氧化鋅摻鋁奈米線太陽能電池實際成品比較圖

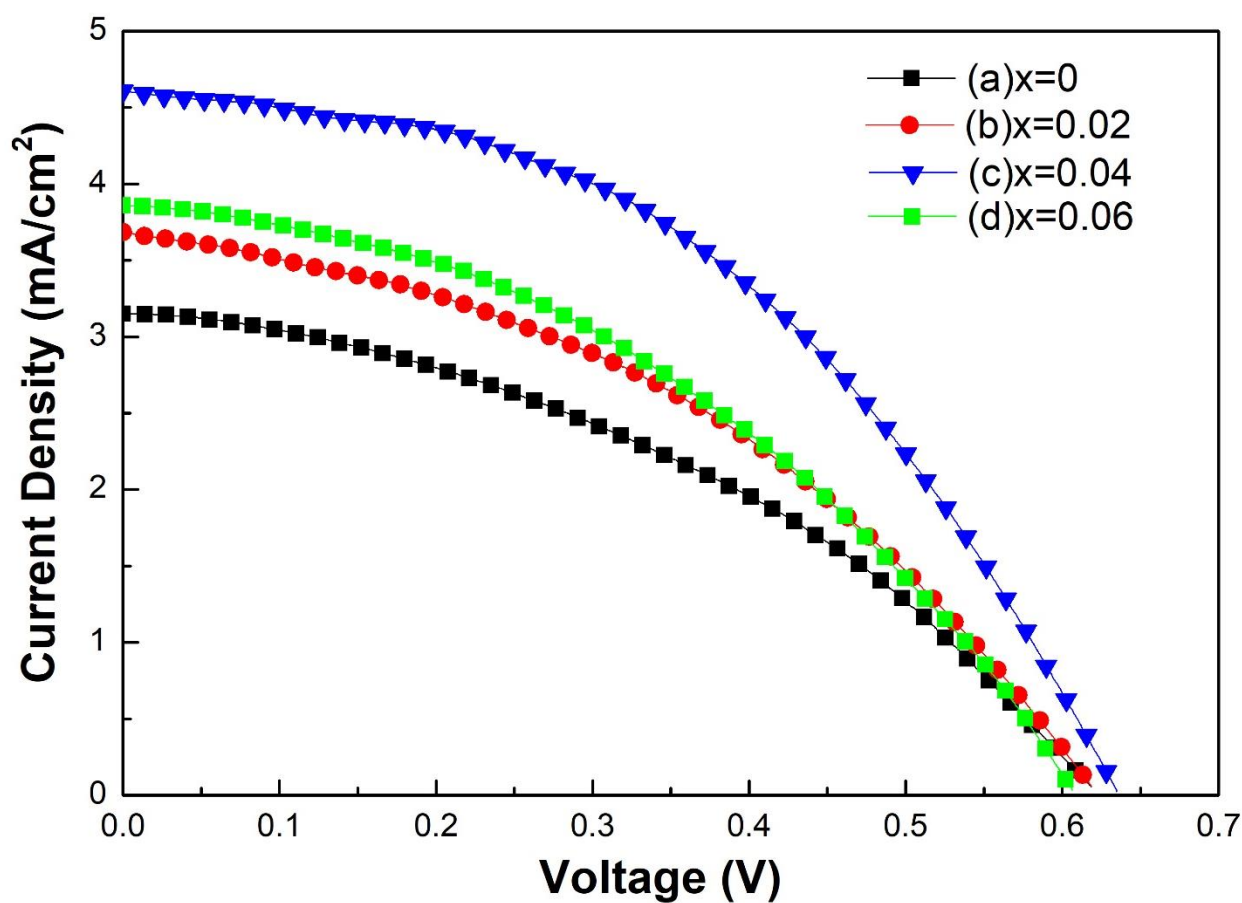


圖 3-11、不同鋁濃度之氧化鋅摻鋁奈米線太陽電池 IV 曲線

表 3-1 為將圖 3-11 所量到的太陽能 IV 曲線，換算得到的數據做成數值比較表。

表 3-1 氧化鋅摻鋁奈米線太陽電池之開路電壓、短路電流、填充因子及轉換效率比較

參數 \ 樣品	鋁濃度 0%	鋁濃度 2%	鋁濃度 4%	鋁濃度 6%
開路電壓(伏特)	0.677	0.678	0.683	0.68
短路電流(毫安培)	3.25	3.85	4.56	3.9
填充因子(%)	43.2	47.3	52.3	48.3
轉換效率(%)	0.95%	1.23%	1.63%	1.28%

表 3-1 的數據是從太陽能電池的效率計算公式所得到，公式如下：

$$\text{太陽電池光電轉換效率 } \eta(\%) = \frac{P_{\max}}{P_{\text{in}}} \times 100\% \quad \text{公式(3)}$$

其中 P_{\max} 為太陽能電池最大輸出功率、 P_{in} 為輸入光源功率 $P_{\text{in}}=1000 \text{ W/m}^2=100 \text{ mW/cm}^2$

$$P_{\max}=V_{\max} \times I_{\max} \quad \text{公式(4)}$$

其中 V_{\max} 為最大輸出功率時的電壓， I_{\max} 為最大輸出功率時的電流

$$\text{另外填充因子(FF)公式為 } FF = \frac{V_{\max} \times I_{\max}}{V_{\text{oc}} \times I_{\text{sc}}} \quad \text{公式(5)}$$

其中 V_{oc} =開路電壓， I_{sc} =短路電流

$$\text{由公式(5)可得到 } V_{\max} \times I_{\max}=FF \times V_{\text{oc}} \times I_{\text{sc}} \quad \text{公式(6)}$$

$$\text{由公式(3)、公式(4)及公式(5)可得到 } \eta(\%) = \frac{P_{\max}}{P_{\text{in}}} \times 100\% = \frac{FF \times V_{\text{oc}} \times I_{\text{sc}}}{P_{\text{in}}} \quad \text{公式(7)}$$

以 4% 鋁濃度為例，4% 鋁濃度太陽能電池的 $FF=0.523$, $V_{\text{oc}}=0.683$, $I_{\text{sc}}=4.56$ ，可計算 4% 鋁濃度

$$\text{轉換效率: } \eta(\%) = \frac{P_{\max}}{P_{\text{in}}} \times 100\% = \frac{FF \times V_{\text{oc}} \times I_{\text{sc}}}{P_{\text{in}}} \times 100\% = \frac{0.523 \times 0.683 \times 4.56}{100} \times 100\% = 1.63\%$$

從表 3-1 可得知隨著鋁濃度增加從 0%~4%時，太陽能電池之開路電壓、短路電流、填充因子及轉換效率也會增加，原因可能是由於奈米線長度增加及氧化鋅能隙減少所造成，因為能隙變小可以使電子快速從氧化鋅奈傳遞到下電極，減少與電洞復合的機率，使得光電效率增加。但是當摻雜鋁濃度為 6%時，由於奈米線成長達到飽和甚至減少，使得奈米線之長度及直徑均下降，導致奈米線染料的吸附量下降導致開路電壓、短路電流、填充因子及轉換效率值變小。

圖 3-12 為將所有數值以長條圖比較，其中可看出當摻雜鋁濃度 4%時為最佳製作氧化鋅摻鋁奈米線染敏太陽能電池之參數。其摻雜鋁濃度 4%時的太陽能電池參數為最佳：開路電壓：0.683V、短路電流為：4.56mA、填充因子為 52.3 及轉換效率為 1.62%。

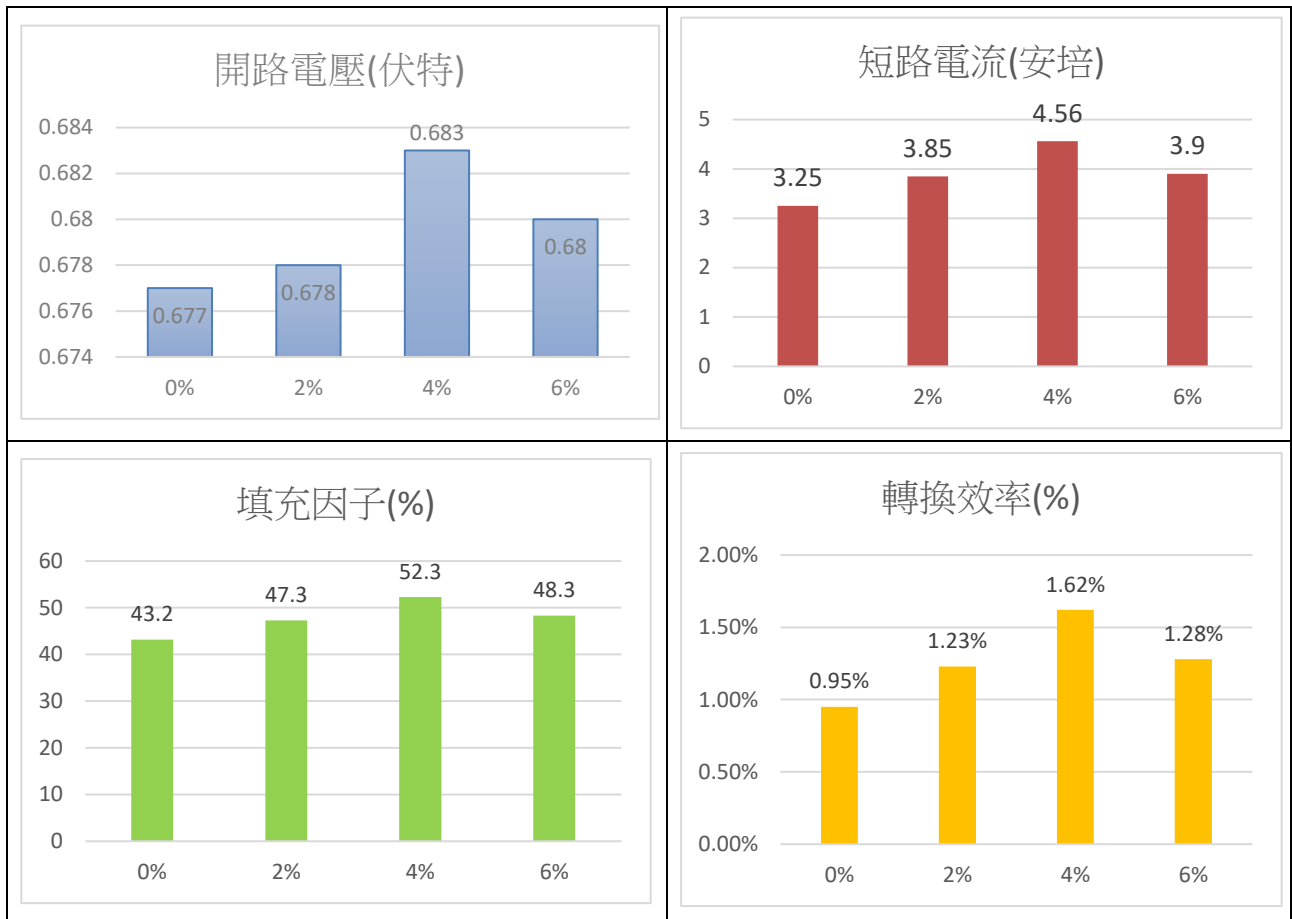


圖 3-12、不同鋁摻雜濃度氧化鋅摻鋁奈米線太陽電池參數比較圖

肆、結論

本研究成功製作氧化鋅摻鋁奈米線並應用於染料敏化太陽能電池，實驗結果顯示摻雜鋁濃度明顯影響氧化鋅奈米線之微結構特性，隨著摻雜鋁濃度增加導致奈米線之長度及直徑變大，但是摻雜鋁濃度 6%時由於摻雜鋁濃度太多導致奈米線成長達到飽和甚至減少，另外隨著鋁含量從 $x=0$ 增加到 $x=0.06$ ，奈米線的能隙也從 3.27 eV 減小到 3.21 eV。此現象的原因是因為摻雜鋁進入氧化鋅時，因為離子半徑的不同而造成了晶體結構改變，使光學能隙變小。在太陽能電池特性方面，太陽能電池之開路電壓、短路電流、填充因子及轉換效率也會隨著鋁含量增加而上升，這是因為奈米線變長吸附染料增加及能隙變小。但是 6%時相關數據反而下降，可能因為 6%時奈米線之長度及直徑均下降，導致奈米線染料的吸附量下降同時太陽能效率變差，最後結果顯示 4%為最摻雜濃度時具有最佳太陽能發電特性:開路電壓 0.683V、短路電流 4.56mA、填充因子 52.3 及轉換效率 1.62%。

本研究之奈米線染料敏化太陽能電池不但有別於傳統薄膜的染料敏化太陽能電池，且我們使用簡單成本低的化學液相沉積方法，並以摻雜鋁元素改善氧化鋅奈米線的長度、直徑及能隙，如此可大幅提升染料的吸附量，也使電子快速從氧化鋅奈傳遞到下電極，減少與電洞復合的機率，使得光電效率增加。從這實驗可探討得知摻雜元素可改善氧化鋅奈米線之染料敏化太陽能電池，顯示此類電池染料敏化太陽能電池富有極大的發展空間，未來更可以從其他面向去研究染料敏化太陽能電池，以達到實用之目的。

伍、參考文獻

1. Basudev Pradhan, Sudip K. Batabyal, Amlan J. Pal, “Vertically aligned ZnO nanowire arrays in Rose Bengal-based dye-sensitized solar cells”, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91 (2007) 769–773.
2. Lin Li, Zhang Zhang, Jianpei Wang, Ping Yang, “Improving photoelectric performance with hydrogen on Al-doped ZnO”, *Materials Chemistry and Physics* Vol. 291 (2022) pp. 126680
3. Yuanyuan Lv, Zhiyong Zhang, Junfeng Yan, Wu Zhao, Chunxue Zhai, “Al doping influences on fabricating ZnO nanowire arrays: Enhanced field emission property”, *Ceramics International*, Vol. 44 (2018) pp. 7454-7460.
4. Halil Esgin, Yasemin Caglar, Mujdat Caglar, “Photovoltaic performance and physical characterization of Cu doped ZnO nanopowders as photoanode for DSSC”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 890 (2022) pp. 161848.
5. M.H. Lai, M.W. Lee, G.J. Wang and M.F. Tai, "Photovoltaic Performance of New-Structure ZnO-nano rod Dye-Sensitized Solar Cells", *Int. J. Electrochem. Sci*, vol. 6, pp. 2122-2130, 2011.
6. A. Fraleni-Morgera, I. Cesini, P. Kumar, C. M. Oddo, Hydrothermally grown ZnO nanorods as promising materials for low cost electronic skin, 6 (2020) 15-31.
7. 太陽電池技術入門(第五版) (林明獻)。全華圖書 (2019 年)
8. 薄膜技術與薄膜材料(田民波)。五南書局 (2007 年)

【評語】 030029

本作品是使用化學液相沉積法製作摻鋁氧化鋅奈米線，應用於染料敏化太陽能電池的研究，發現摻雜 4%Al 的電池具有最佳太陽能發電特性。

有以下問題須進一步說明：

1. 由 XRD 顯示製作的氧化鋅奈米線是單晶結構，如何解釋。
2. 氧化鋅染料敏化太陽能電池的轉換率不高，為何有開發的價值。
3. 報告中缺少與其他染料敏化太陽能電池的比較。