

# The Application of ZnO Nanowire for Dye-Sensitized Solar Cell

Yi-Na Kuo<sup>1</sup> and Cheng-Liang Hsu<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup> Institute of physics and chemistry, Min De Junior High School of Tainan, Taiwan

<sup>2</sup> Institute of Microelectronics and Department of Electrical Engineering, National University of Tainan, Taiwan

*Abstract-In this paper, ZnO nanowire (NW) arrays were synthesized on glass substrates by chemical vapor deposition (CVD). Such substrates were used to photo-electrode of the dye sensitized solar cells (DSSCs). The different structures of the ZnO nanowire arrays were discussed how to improve the efficiency of the DSSCs. In this paper, We used three different structures (ITO, AZO and GZO) to growth the ZnO nanowire arrays. The results revealed that the thickness of ZnO nanowire arrays were related to the adsorptive quality of Dye. And the photo-current and efficiency were improved when the adsorptive quality of Dye were increased. To prove that the efficiency were related to the total area of the ZnO nanowire arrays, the thickness and efficiency of the once growth ZnO nanowire arrays were compared with twice growth ZnO nanowire arrays. We find that twice growth ZnO nanowire arrays has better thickness and efficiency than once growth. So We deduction that better thickness of ZnO nanowire arrays has the better efficiency.*

*The photo-current and efficiency were low because of the bad conductivity of the ZnO nanowires. To improve the conductivity of the ZnO nanowires, In has been doped in ZnO nanowires. The results revealed that appropriate In doped for the ZnO nanowires can reduce the resistivity and improve the efficiency of DSSCs. But, the crystal structure of ZnO Will be destroyed if there are much In doped.*

*Index Terms* — chemical vapor deposition, ZnO, In, dye sensitized solar cells



\*Corresponding author: [clhsu@mail.nutn.edu.tw](mailto:clhsu@mail.nutn.edu.tw)

DOI : 10.6159/IJSE.2013.(3-2).06

# 氧化鋅奈米線於染料敏化太陽能電池的應用

郭毅娜

台南市立民德國民中學

許正良

國立台南大學電機工程系

## 摘要

本文利用了化學氣相沈積法於玻璃基板上成長氧化鋅奈米線，作為染化敏料太陽能電池的光電極，並探討光電極的結構對光電轉換效率造成的影響。過程中分別以 ITO、AZO 及 GZO 基板成長氧化鋅奈米線。結果顯示，氧化鋅奈米結構的厚度與染料吸附量有很大的關係。隨著染料吸附量的增加，光電流及光電轉換效率均有上升的趨勢。為驗證氧化鋅奈米結構的總表面積對光電轉換效率的影響，故分別一次與二次成長氧化鋅奈米線。二次成長的氧化鋅奈米線其長度約為一次成長的 2 倍，而其光電轉換效率增加為一次成長的 4 倍左右。證明了氧化鋅奈米結構的總表面積與染料敏化太陽能電池的光電轉換效率有正相關。

因氧化鋅的導電性不佳，以致於光電流過低而造成低轉換效率。為降低氧化鋅奈米結構的電阻率，並提升染料敏化太陽能電池的光電流與光電轉換效率，於 ITO 基板上鍍銦(In)對氧化鋅奈米線進行摻雜。結果顯示，適量的銦摻雜有助於效率的提升，但過多的銦摻雜反而會破壞氧化鋅奈米線的單晶結構，使光電轉換效率下降。

關鍵字：化學氣相沈積法、氧化鋅、銦、染料敏化太陽能電池

## 壹、前言

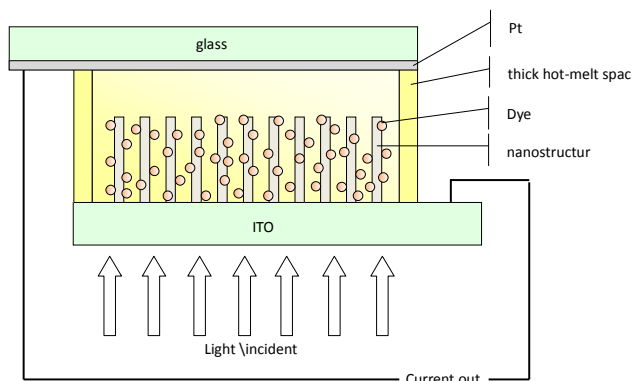
目前全球的電力來源有火力發電、水力發電、核能發電、風力發電及太陽能發電等。多種發電方式當中，仍屬火力發電占大部份。但火力發電也給地球帶來了負擔，大量排放的二氧化碳使溫室效應問題日益嚴重，而火力發電所需的煤礦也日趨短缺。WEC( World Energy Council )估計，煤礦於 200~300 年內將開採耗盡。而石油、天然氣、鈾礦的蘊藏量也將於幾十年內消耗殆盡。面臨非

再生資源的逐漸短缺，發展零污染且用之不竭的再生能源也隨之被重視，並積極的研究與開發。而太陽能是一種乾淨無污染的再生能源之一，為了因應能源危機，近年來太陽能電池技術進展與日俱增。太陽能電池的研發主要以矽晶圓為主，但以矽晶圓為主的太陽能發電技術成本較傳統電力高出許多，因此目前市場均致力於投入太陽能相關技術的研究，企求開發出新的太陽能電池材料，以降低產品成本並大量提升其效能。

## 貳、染料敏化太陽能電池

「染料敏化太陽能電池(Dye-Sensitized Solar Cell,DSSC)」為一種光化學電池，又稱為色素增感系列太陽能電池。係利用染料(Dye)系列光敏化劑之光激發效應進而產生光電流。此系列的光化學電池大致可分為三類型：光異性化型、光氧化還原型及半導體染料光敏化型。光異性化型的光化學太陽能電池是利用染料光敏化劑分子構造之立體對稱的光異性化而產生的一種變化。光氧化還原型的光化學電池則是利用染料光敏化劑的光激發狀態，進而產生電子移動。其反應機制類似大自然中植物的光合成反應。半導體染料光敏化型的光化學電池，為利用光敏化劑之光吸收激發半導體特性的氧化物電極端，進而產生電子。格瑞傑爾電池(Graetzel Cell)為半導體染料光敏化型的光化學電池，因其能量轉換效率可達 10.0% 而倍受注目[1]。染料敏化太陽能電池(Dye Sensitized Solar Cell)為第三代的奈米薄膜太陽能電池，其優勢在於成本低，製程簡單。未來可降低太陽能電池發展的成本，其製程花費僅傳統矽基板太陽能電池的 1/5~1/10。染料敏化太陽能電池的構造大致上分為三部份：(1) 光電極(photoelectrode) (2) 氧化還原對電解液(redox electrolyte) (3) 對電極(counter electrode)。光電極

為導電玻璃上成長金屬氧化物的半導體材料，通常使用水熱法或化學氣相沈積法(CVD)來成長二氧化鈦(TiO<sub>2</sub>)或氧化鋅(ZnO)之奈米結構。染料的部份則使用 Graetzel 等人開發的 N719 與黑染料。目前可達到的能量轉換效率約 11.19%。染料敏化太陽能電池結構示意圖如圖一所示。

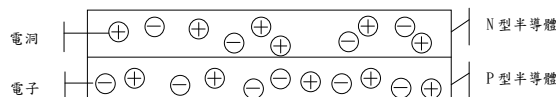


圖一 染料敏化太陽能電池結構示意圖。

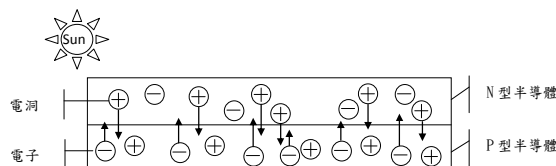
### 一、太陽能電池的基本原理

半導體材料中，兩種不同的電荷載體相結合，產生光的物理現象稱為電激發光效應(Electro-luminescence Effect)，這是一種電能轉換成光能的物理現象。高純度的半導體材料若加入一些其它物質，則此半導體材料將呈現不同的性質。例如加入硼(B)可形成 P 型半導體，加入磷(P)則形成 N 型半導體。P 型半導體與 N 型半導體相結合後，使太陽光入射此 P-N 界面，則產生電子與電洞對，進而產生電力。發電原理如圖二所示。

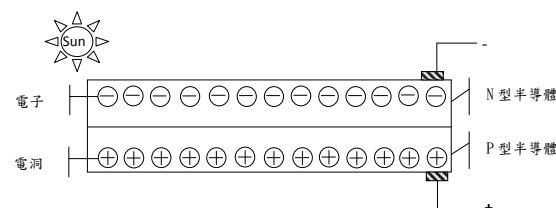
(a) 半導體太陽能電池晶片



(b) 照光後，帶正電的電洞往 P 型區移動，帶負電電子往 N 型區移動。



(c) 電子由 N 型區流出形成電子流，正電荷由 P 型區流出形成電流。



圖二 太陽能電池發電示意圖。

- (a) 半導體太陽能電池晶片 (b) 照光後，帶正電的電洞往 P 型區移動，帶負電電子往 N 型區移動。  
(c) 電子由 N 型區流出形成電子流，正電荷由 P 型區流出形成電流。

### 二、太陽光光譜

由太陽輻射出的輻射能是來自核融合反應。每秒鐘約有  $6 \times 10^{11}$  公斤的氫轉變成氦，其質量淨損耗約為  $4 \times 10^3$  公斤。這些質量損耗依愛因斯坦質能互換的關係式( $E=mc^2$ )，可轉變成  $4 \times 10^{20}$  焦耳的能量。這些能量主要以電磁輻射的方式放射出來，其涵蓋範圍由紫外光區至紅外光區。在地球的大氣層外，太陽輻射(solar radiation)的強度定義為太陽常數(solar constant)，其值為  $1367 \text{ W/m}^2$ 。而陽光通大氣層時，輻射強度因散射或被吸收而減弱。而減弱的程度與通過大氣層的路徑長或空氣質量(air mass)有關，AM (air mass)定義為  $1/\cos \phi$ ，其中  $\phi$  是指入射陽光與地球表面的法線之夾角。而 AM1.5 是指  $\phi = 48^\circ$  時，落在地球表面的陽光，輻射強度為  $963 \text{ W/m}^2$  [2]。

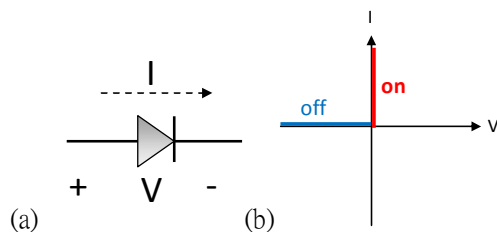
### 三、p-n 界面之太陽能電池

日常所用的太陽能電池，通常以玻璃為基板，



鍍上一層透明的導電膜，再成長半導體薄膜，形成 p-n 界面。p-n 界面二極體主要的應用是它的整流效應(rectifying effect)，由 p 流向 n 方向的電流較易通過，而反向電流則不易通過。圖三(a)為二極體的簡圖，圖三(b)則顯示當理想二極體的電壓(V)值為負值及大於 0 時其電流的變化。電壓(V)為負值時，電流(I)為 0。此時的電壓稱為逆向偏壓(reversed biased)，電路無電流，表示此電路尚未導通。而當電壓(V)略大於 0 時，電路完全導通，電流瞬間增大，稱為順向偏壓(forward biased)。太陽能電池是接面上沒有直接外接電壓的一個 p-n 界面元件，太陽能電池將光子的功率轉換為電功率，並將這個功率傳送給負載。圖四顯示一個具有電阻(R)負載的 p-n 界面理想太陽能電池。如圖所示，即使界面零偏壓，在空間電荷區之中仍會有電場(E)的存在。入射光子可照射在空間電荷區之中產生一電子-電洞對，並被排除而產生在逆向偏壓上的光電流(I<sub>F</sub>)。

光電流 I<sub>L</sub> 會在電阻負載上產生一個電壓降，並使 p-n 界面被順向偏壓。此順向偏壓(V)會產生一順向偏壓電流 I<sub>L</sub>，故在逆向偏壓方向上的 p-n 界面淨電流： $I = I_F - I_L$  (1)



圖三 (a)二極體簡圖；(b)理想二極體的電壓(V)值與電流(I)變化。

四、理想的 p-n 界面電流

式(1)中，若使用理想二極體方程式，可得到

$$I = I_F - I_L = I_s [\exp(\frac{qV}{KT}) - 1] - I_L \quad (2)$$

當二極體變成順向偏壓時，空間電荷區的電場強度會下降，但不會是零或改變方向。光電流的方向永遠是逆向偏壓的方向，而太陽能電池的淨電流也永遠在逆向偏壓的方向上。如圖三所示，當電阻 R 為

零時，使得 V 值也為零，故發生短路的狀況。此情況下的電流，稱之為短路電流 I<sub>sc</sub>(short-circuit current)。此時順向偏壓(V)產生的順向偏壓電流 I<sub>F</sub> 為零，故逆向偏壓方向上的 p-n 界面淨電流 I 可寫成

$$I = -I_L = I_{sc} \quad (3)$$

而當電阻 R 趨近於無限大時，p-n 界面的淨電流 I 為零。此時所產生的電壓為開路電壓 V<sub>oc</sub>(open-circuit Voltage)。此時因光電流會剛好被順向偏壓界面的電流所平衡，因此可得

$$I = I_s [\exp(\frac{qV_{oc}}{KT}) - 1] - I_L = 0 \quad (4)$$

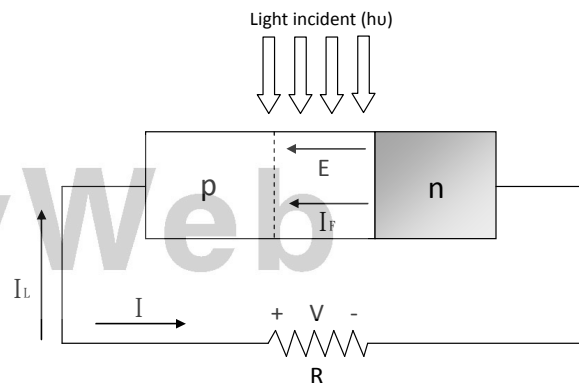
由式(4)可求得開路電壓 V<sub>oc</sub>

$$V_{oc} = \frac{KT}{q} \ln(\frac{I_L}{I_s} + 1) \quad (5)$$

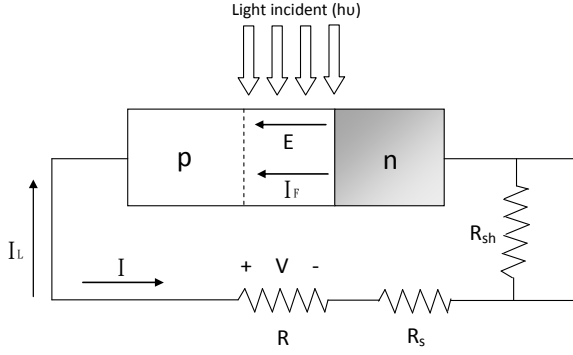
五、實際的 p-n 界面電流

理想的太陽能電池並沒有考慮到電子於電池內傳輸的串聯電阻 R<sub>S</sub>(series resistances)，材料或製程上的缺陷也會造成其它並聯電阻 R<sub>sh</sub>(shunt resistances)，使電流流經並聯電阻而產生漏電的現象。實際太陽能電池應考慮上述兩項寄生電阻(parasitic resistances)，則具有電阻負載的 p-n 界面實際太陽能電池應加入串聯電阻 R<sub>S</sub> 及並聯電阻 R<sub>sh</sub>，如圖五所示。考慮串聯電阻 R<sub>S</sub>(series resistances)與並聯電阻 R<sub>sh</sub>(shunt resistances)後，式(4)可寫成

$$I = I_s [\exp(\frac{q(V_{oc} + IR_s)}{KT}) - 1] - \frac{V + IR_s}{R_{sh}} \quad (6)$$



圖四 一個具有電阻負載的 p-n 界面理想太陽能電池。



圖五 一個具有電阻負載的 p-n 接面實際太陽能電池。

## 六、太陽能電池之電流電壓特性曲線

由式(6)可得[2]

$$V_{oc} = \frac{KT}{q} \ln\left(\frac{I_L}{I_s} + 1\right) \cong \frac{KT}{q} \ln\left(\frac{I_L}{I_s}\right) \quad (7)$$

因此，若固定了逆向偏壓上的光電流( $I_L$ )，則開路電壓( $V_{oc}$ )會隨著飽和電流  $I_s$  的減少，而呈現對數的增加。輸出的功率為

$$P = IV = I_s V \left( \exp\left(\frac{qV}{KT}\right) - 1 \right) - I_L V \quad (8)$$

而當  $dP/dV=0$  時，輸出功率為最大功率，亦即：

$$V_m = \frac{KT}{q} \ln\left[\frac{1 + \left(\frac{I_L}{I_s}\right)}{1 + \left(\frac{qV_m}{KT}\right)}\right] \cong V_{oc} - \frac{KT}{q} \ln\left(1 + \frac{qV_m}{KT}\right) \quad (9)$$

$$I_m = I_s \left(\frac{qV_m}{KT}\right) \exp\left(\frac{qV_m}{KT}\right) \cong I_L \left(1 - \frac{1}{\frac{qV_m}{KT}}\right) \quad (10)$$

此時，最大輸出功率  $P_m$  為：

$$P_m = I_m V_m \cong I_L \left[ V_{oc} - \frac{KT}{q} \ln\left(1 + \frac{qV_m}{KT}\right) - \frac{KT}{q} \right] \quad (11)$$

## 七、太陽能電池之光電轉換效率

理想太陽能電池的轉換效率為[2]：

$$\eta = \frac{I_m V_m}{P_{in}} = \frac{I_L \left[ V_{oc} - \frac{KT}{q} \ln\left(1 + \frac{qV_m}{KT}\right) - \frac{KT}{q} \right]}{P_{in}} \quad (12)$$

也可寫成

$$\eta = \frac{FF \cdot I_L V_{oc}}{P_{in}} \quad (13)$$

式中的  $P_{in}$  是指光入射之功率，FF 為填充因子 (fill factor)，填充因子的定義為：

$$FF \equiv \frac{I_m V_m}{I_L V_{oc}} = 1 - \frac{KT}{qV_{oc}} \ln\left(1 + \frac{qV_m}{KT}\right) - \frac{KT}{qV_{oc}} \quad (14)$$

填充因子為最大輸出功率  $I_m \times V_m$  與  $I_{sc} \times V_{oc}$  的比值。若要使效率最大，則必須使式(13)的分子部份乘積最大，故  $FF$ 、 $I_L$ 、 $V_{oc}$  均要是最大值。理想的效率(ideal efficiency)可藉由式(2)定義的理想電流電壓特性曲線求得。半導體的飽和電流密度可寫為：

$$I_s \equiv \frac{I_s}{A} = qN_c N_v \left( \frac{1}{N_A} \sqrt{\frac{D_n}{\tau_n}} + \frac{1}{N_D} \sqrt{\frac{D_p}{\tau_p}} \right) \cdot \exp\left(\frac{-E_g}{KT}\right) \quad (15)$$

$D_p$  為電洞擴散係數(hole diffusion coefficient)， $D_n$  為電子擴散係數(electron diffusion coefficient)； $\tau_n$  與  $\tau_p$  分別表示電洞與電子的平均自由時間(mean free time)； $N_c$  是指導電帶中的有效態位密度， $N_v$  是指價電帶中的有效態位密度。 $N_D$  為施體濃度， $N_A$  為受體濃度。導電帶的底部稱為  $E_c$ ，價電帶的頂部稱為  $E_v$ 。導電帶底部與價電帶頂部間的禁止能隙(forbidden energy gap)的能帶寬( $E_c - E_v$ )稱為能隙  $E_g$  (energy gap)。在一已知空氣質量的條件下(例 AM1.5)，短路電流  $I_L$  為  $q$  與太陽光譜中能量  $h\nu \geq E_g$  的光子數目之乘積。若  $I_L$  與  $I_s$  為已知，輸出功率  $P$  及最大輸出功率  $P_m$  可由式(8)與式(11)求得。輸入功率  $P_{in}$  為太陽光譜中所有光子之積分。於空氣質量 1.5(AM1.5)的條件下，最大輸出功率  $P_m$  與輸入功率  $P_{in}$  的比值( $P_m/P_{in}$ )大約有 29% 的寬廣最大值，並且與能隙  $E_g$  無密切相關。因此，能隙在 1~2eV 之間的半導體皆可以考慮作為太陽能電池的材料。

## 參、染料敏化太陽能電池研究

### 一、以不同基板成長氧化鋅奈米線

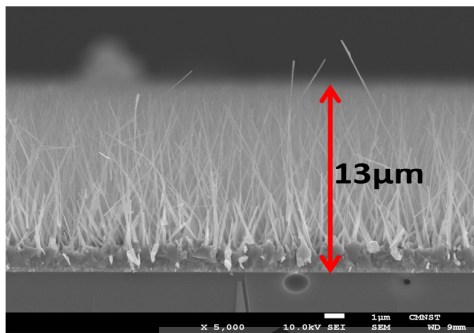
因氧化鋅半導體的導電性不佳，故電子在傳輸過程中，容易因電阻太大而導致短路電流太小，故無法獲得較高的效率。本實驗藉由改變基板使基板上的部份金屬可以在高溫成長時摻雜進入氧化鋅奈米線之中，提升氧化鋅奈米線的電子遷移率及電子濃度，增加導電性。實驗過程中所使用的基板如表一所示。利用改變不同基板，達成

摻雜不同金屬或金屬氧化物的效果。

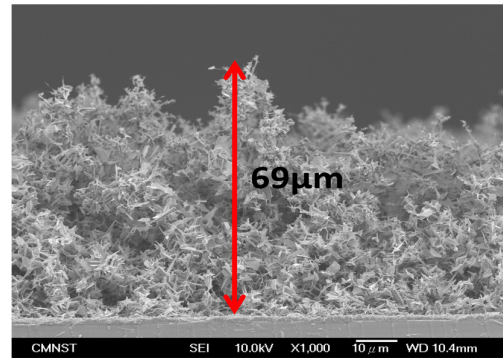
表一 以不同基板成長氧化鋅奈米線。

ITO	ITO/glass
AZO	AZO/glass
GZO	GZO/glass

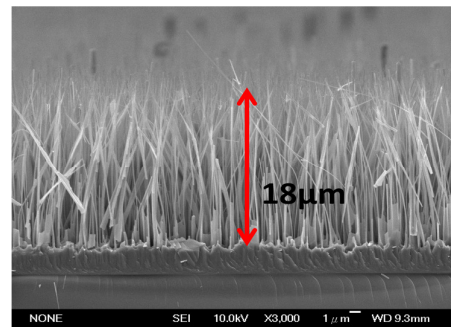
以 ITO、AZO、GZO 三種基板成長的氧化鋅奈米線，其 SEM 圖分別為圖六、圖七、圖八。藉由 SEM 圖可比較此三種不同基板成長的氧化鋅奈米線之厚度、直徑、長度和分佈密度的變化。成長於 ITO 基板上的氧化鋅奈米線長約為 13 微米，且奈米線幾乎垂直於基板[3][4]。成長於 AZO 基板上的氧化鋅奈米結構較成長於 ITO、GZO 上的氧化鋅奈米結構厚了許多，但其沈積的氧化鋅奈米結構較雜亂，奈米線也無垂直基板往上成長，可能是氧化鋅大量且迅速的沈積所導致。雖其結構較成長於 ITO、GZO 上的氧化鋅奈米線雜亂，但厚度分別為 ITO 和 GZO 的 3~5 倍。故成長於 AZO 基板上的氧化鋅奈米結構提供染料可吸附的總面積較大，對於提高光電轉換效率有很大的助益，由此奈米結構組成的染料敏化太陽能電池效率可達 0.5851%。圖九、圖十、圖十一為對應的染料敏化太陽能電池其電流電壓特性曲線。表二為光電轉換效率的量測數據。



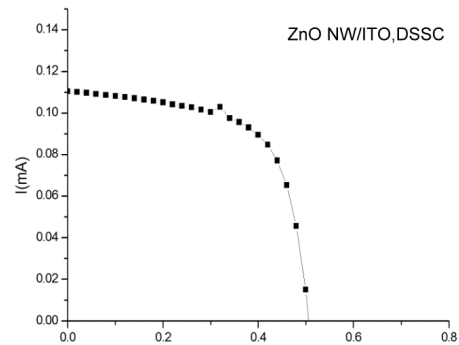
圖六 ITO 上的氧化鋅奈米線 SEM 圖。(13  $\mu\text{m}$ )



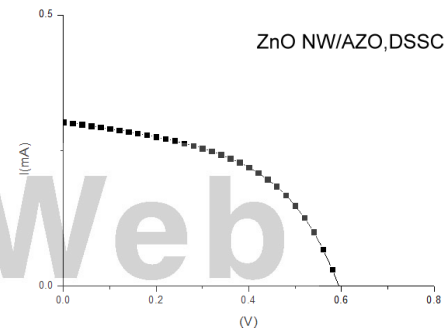
圖七 AZO 上的氧化鋅奈米線 SEM 圖。(69  $\mu\text{m}$ )



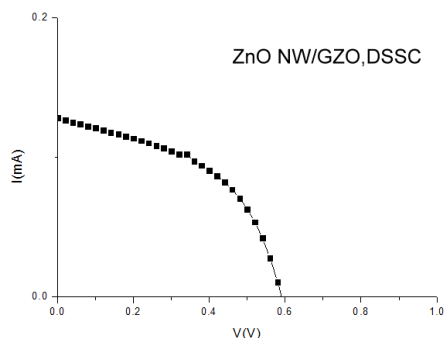
圖八 GZO 上的氧化鋅奈米線 SEM 圖。(18  $\mu\text{m}$ )



圖九 以 ITO 上的氧化鋅奈米線為光電極之 DSSC 電流電壓特性曲線(I-V curve)。



圖十 以 AZO 上的氧化鋅奈米線為光電極之 DSSC 電流電壓特性曲線(I-V curve)。



圖十一 以 GZO 上的氧化鋅奈米線為光電極之 DSSC 電流電壓特性曲線(I-V curve)。

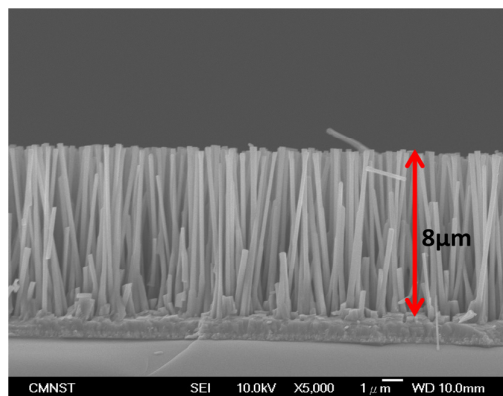
表二 分別以 ITO、AZO、GZO 三種基板成長的氧化鋅奈米線為光電極，組成染料敏化太陽能電池之量測數據。

substrates	thickness ( $\mu\text{m}$ )	$V_{OC}$ (V)	$I_{SC}$ (mA)	FF (%)	Efficiency (%)
ITO	13	0.499923	0.111	64.86	0.143
AZO	69	0.599946	0.302	48.36	0.585
GZO	18	0.599962	0.128	47.40	0.365

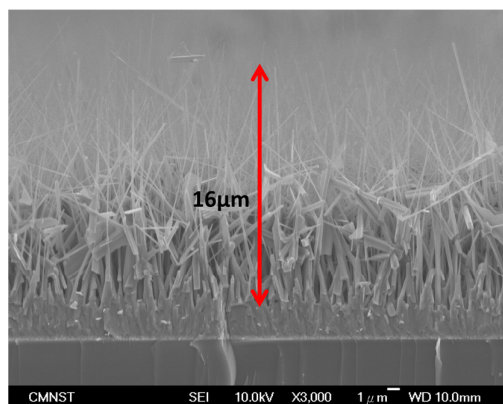
二、以 ITO 為基板二次成長氧化鋅奈米線

為了增加氧化鋅奈米線的總表面積，以利於染料分子的吸附量提升，故於本實驗中嘗試二次成長氧化鋅奈米線。第一次成長之氧化鋅奈米線 SEM 圖如圖十二所示，奈米線之徑長約為 0.2~0.5 微米。第二次成長之氧化鋅奈米線 SEM 圖如圖十三所示，發現第二次成長後，下層之奈米線徑長有增加的趨勢，而第二次成長的上層氧化鋅奈米線徑長約為下層的 0.2~0.4 倍，顯示出調整氧氣流量下所成長的氧化鋅奈米線之差別。由圖十二及圖十三可看出於第一次成長時，氧化鋅奈米線的長度為 8 微米，而第二次成長後氧化鋅奈米線總長度約可達到 16 微米，其長度為一次成長的兩倍。因氧化鋅奈米線長度的增加，其染料可吸附的總表面積也隨之增加。分別為以一次成長與二次成長之氧化鋅奈米線為光電極組成染料敏化太陽能電池並量測，圖十四及圖十五為所量測的電流電壓特性曲線，表三為其量測結果。以一次成長的化鋅奈米線為光電極，其短路電流為 0.032mA，效率為 0.073%。若以二次成長的化鋅奈米線為光

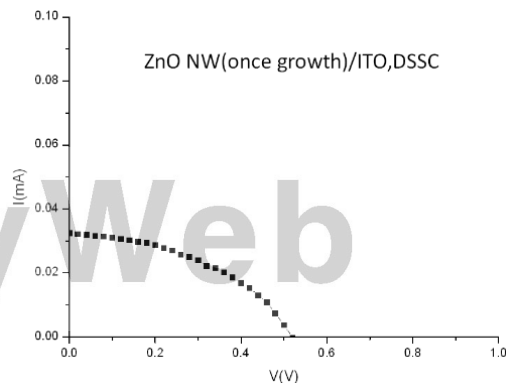
電極，其短路電流可達 0.149mA，約為前者的 4.7 倍，而其效率可提升至 0.297%，約為前者的 4 倍。可見兩次成長氧化鋅奈米線增加其總面積可提升染料吸附量，對光電流的提升也有很明顯的效果，因此可提升染料敏化太陽能電池的光電轉換效率。



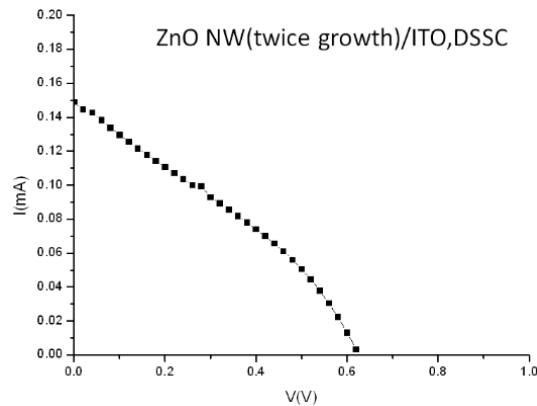
圖十二 以 ITO 為基板一次成長氧化鋅奈米線之 SEM 圖。(8  $\mu\text{m}$ )



圖十三 以 ITO 為基板二次成長氧化鋅奈米線之 SEM 圖。(16  $\mu\text{m}$ )



圖十四 以 ITO 為基板一次成長氧化鋅奈米線為光電極之 DSSC 電流電壓特性曲線(I-V curve)。



圖十五 以 ITO 為基板二次成長氧化鋅奈米線為光電極之 DSSC 電流電壓特性曲線(I-V curve)。

表三 以 ITO 基板分別成長一次及兩次的氧化鋅奈米線為光電極，組成染料敏化太陽能電池之量測數據。

nanowire	thickness ( $\mu\text{m}$ )	$V_{oc}$ (V)	$I_{sc}$ (mA)	FF (%)	Efficiency (%)
Once growth	8	0.519949	0.032	43.36	0.073
Twice growth	16	0.619924	0.149	32.12	0.297

### 三、氧化鋅奈米線摻雜銮

於 ITO 基板上濺鍍一層銮(In)。分別濺鍍 100nm、200nm、500nm 的銮於 ITO 基板上，再以化學氣相沈積法成長氧化鋅奈米線。觀察以不同厚度的 In/ITO/glass 基板成長的氧化鋅奈米線結構，並比較組成染料敏化太陽能電池後的量測結果[5][6]。

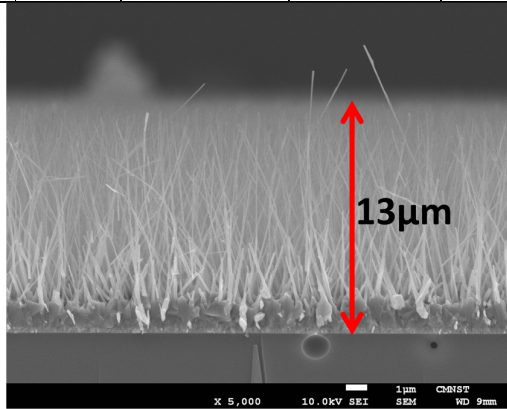
表四為於室溫下量測未摻雜及已摻雜銮之氧化鋅奈米結構的 Hall 量測結果[7]。由此數據可推測出隨著銮摻雜量的提升，氧化鋅之載子濃度升高，且電阻率下降。銮於氧化鋅單晶結構中為淺施主雜質，其電離能約為 63meV，銮摻雜後激活為施主，使氧化鋅單晶結構中的自由電子濃度提高。此結果表示，銮為獲得 n 型氧化鋅半導體的理想摻雜雜質。於本實驗中，為改善氧化鋅奈米材料的導電性，故於成長過程中，以銮(Indium)作為 n 型摻雜物來提升載子濃度[3][8]。比較已摻

雜銮及未摻雜銮之氧化鋅奈米線，發現摻雜銮後的氧化鋅奈米結構顏色偏黑，此現象與文獻相似 [7]，表示於成長氧化鋅奈米線的過程中，大量的銮原子摻雜入了氧化鋅奈米結構。圖十六、圖十七、圖十八分別為以 ITO、100nmIn/ITO 及 500nmIn/ITO 為基板成長的氧化鋅奈米線 SEM 圖。比較其氧化鋅奈米線長度分別為 13 微米、2 微米、5 微米。以此三種不同基板成長的氧化鋅奈米線使用於染料敏化太陽能電池的光電極，量測的電流電壓特性曲線如圖十九、圖二十及圖二十一所示。表五為組成染料敏化太陽能電池後之量測數據。以 ZnO NW/ITO 為光電極所組成的染料敏化太陽能電池，其光電轉換效率為 0.143%。而以 In doped ZnO NW/100nmIn/ITO 為光電極，其光電轉換效率為 0.261%，相較之下，後者效率約為前者的兩倍，表示以銮摻雜的氧化鋅奈米線為光電極之半導體，其電阻率較低，故可提升染敏化太陽能電池的光電轉換效率。因此雖然 ITO 上的奈米線有 15 微米，但效率仍不及線長僅 2 微米的銮摻雜氧化鋅奈米線。增加 ITO 基板上銮的厚度至 500nm，發現其效率僅 0.152%，並沒有因銮厚度的增加而上升。根據文獻，圖二十二為摻雜銮的氧化鋅奈米線 XRD 圖，比較未摻雜的氧化鋅奈米線 XRD 圖，可以看出摻雜銮的氧化鋅奈米線 XRD 圖曲線的半高寬約為 300 $^{\circ}$ ，而未摻雜的氧化鋅奈米線半高寬約為 120 $^{\circ}$ ，這表示摻雜銮的氧化鋅奈米線其晶格特性較弱，其原因可從銮原子與鋅原子尺寸差異較大來解釋。銮原子半徑約為 162.6pm，其離子為 3 價，離子半徑 0.081nm；鋅原子之半徑約為 135pm，其離子為 2 價，離子半徑約為 0.074nm。從電荷補償和體積補償效應來看，銮較難摻雜入氧化鋅的結構中。而摻雜入氧化鋅中的銮可能是由於 Zn-O 鍵所具有的強極性特徵故可進入晶格並對晶體的電學性質產生影響。故過多的銮摻雜不利於氧化鋅單晶結構的完整性。文獻中描述銮的摻雜濃度不宜超過 1018cm $^{-3}$ [7]。將成長於 500nmIn/ITO 的氧化鋅奈米線以 EDX 分析，其分析結果如圖二十三所示。氧原子、鋅原子及銮原子於奈米線中的重量百分比分別為 22.01%、69.26%、8.73%。利用此三種

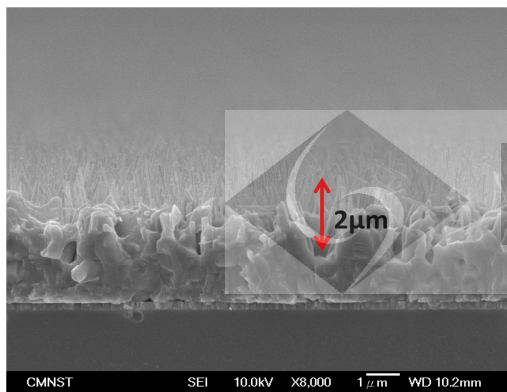
原子的密度算出奈米線的體積並計算銅於單位奈米線體積中所占有的粒子數。其計算資料如表六所示。計算成長於 500nmIn/ITO 的氧化鋅奈米線中銅的含量為  $2.96 \times 10^{-3}$ ，將近  $1018 \text{cm}^{-3}$  的 3 倍，故推測 500nmIn/ITO 上的奈米線長為 5 微米，但效率卻不及 100nmIn/ITO 線長 2 微米的原因，是因為過多的銅摻雜，破壞了奈米線單晶的結構。

表四 未摻雜及已摻雜銅之氧化鋅奈米結構於室溫下的 Hall 量測結果[7]。

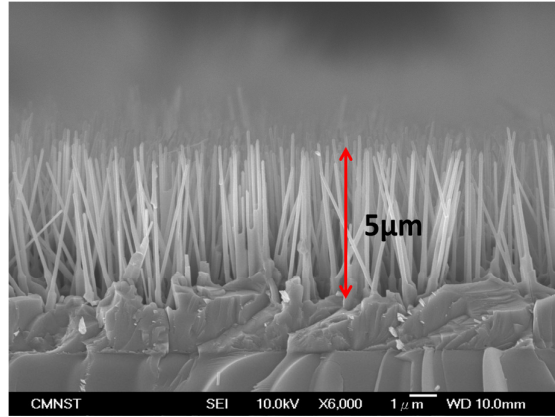
樣品編號	摻雜量	電阻率	遷移率	載流電子濃度
		$\Omega \cdot \text{cm}$	$\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$	$\text{cm}^{-3}$
1	無摻雜	$2.67 \times 10^{-1}$	175	$1.34 \times 10^{17}$
2	無摻雜	$6.50 \times 10^{-1}$	215	$4.45 \times 10^{16}$
3	3mg	$2.51 \times 10^{-3}$	50	$4.48 \times 10^{19}$
4	3mg	$2.55 \times 10^{-3}$	48	$5.20 \times 10^{19}$
5	0.5mg	$4.20 \times 10^{-2}$	80	$1.87 \times 10^{18}$
6	1mg	$2.20 \times 10^{-2}$	21	$1.40 \times 10^{19}$



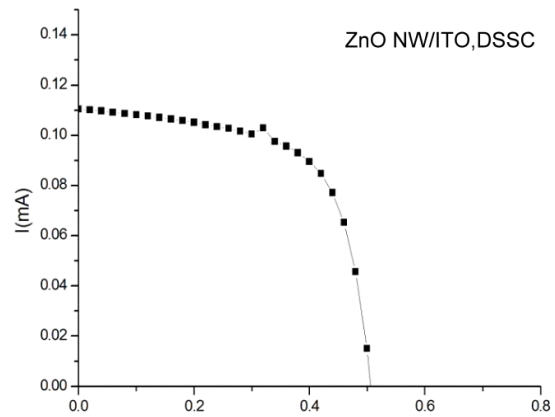
圖十六 ITO 上的氧化鋅奈米線 SEM 圖。(13  $\mu\text{m}$ )



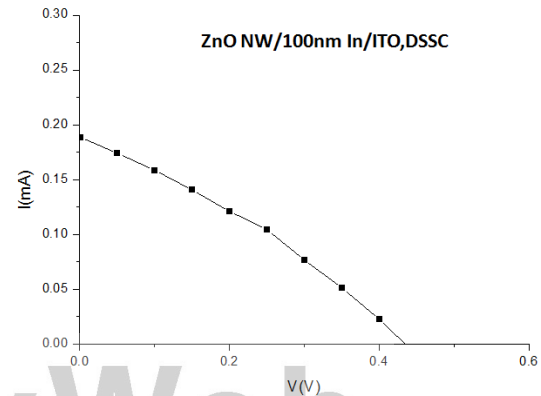
圖十七 100nmIn/ITO 上的氧化鋅奈米線 SEM 圖。(2  $\mu\text{m}$ )



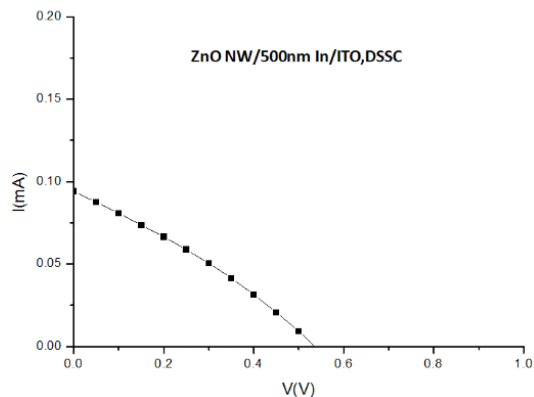
圖十八 500nm In/ITO 上的氧化鋅奈米線 SEM 圖。(5  $\mu\text{m}$ )



圖十九 以 ITO 上的氧化鋅奈米線為光電極之 DSSC 電流電壓特性曲線。



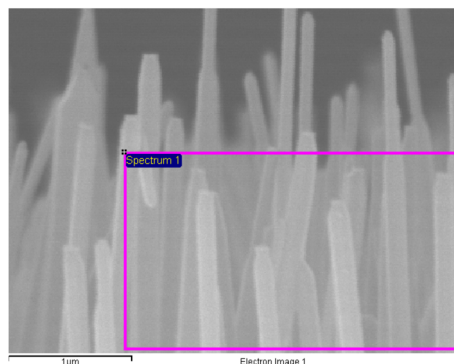
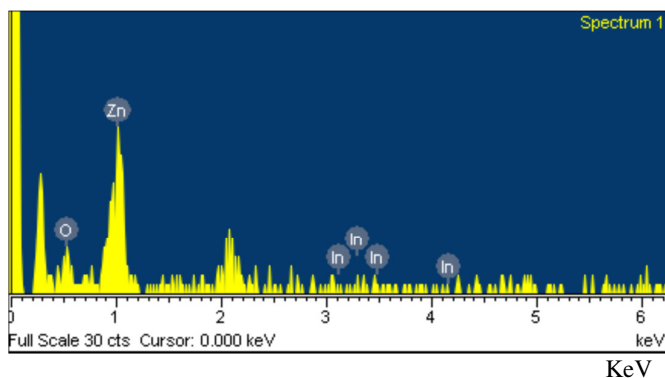
圖二十 以 100nm In/ITO 上的氧化鋅奈米線為光電極之 DSSC 電流電壓特性曲線。



圖二十一 以 500nmIn/ITO 上的氧化鋅奈米線為光電極之 DSSC 電流電壓特性曲線。

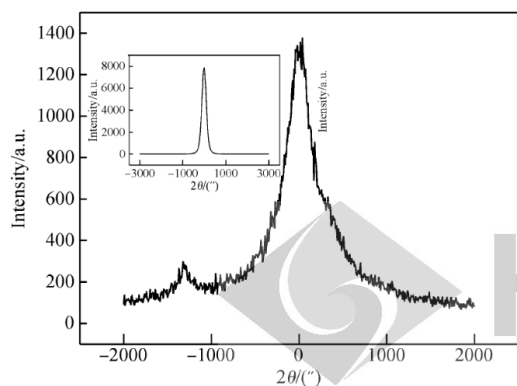
表五 分別以 ITO、100nmIn/ITO、500nmIn/ITO 三種基板成長的氧化鋅奈米線為光電極，組成染料敏化太陽能電池之量測數據。

substrates	thickness ( $\mu\text{m}$ )	$V_{OC}$ (V)	$I_{SC}$ (mA)	FF (%)	Efficiency (%)
ITO	13	0.499923	0.111	64.86	0.143
100nmIn /ITO	2	0.449930	0.189	30.72	0.261
500nmIn /ITO	5	0.549922	0.094	29.33	0.152



Element	Weight%	Atomic%
O K	22.01	54.78
Zn L	69.26	42.19
In L	8.73	3.03
Totals	100.00	

圖二十三 500nmIn/ITO 上的氧化鋅奈米線 EDX 分析。



圖二十二 摻雜銮的氧化鋅奈米線 XRD 圖，插圖為未摻雜銮的氧化鋅奈米線 XRD 圖。

表六 設 100g 摻雜銻之氧化鋅奈米結構中銻含量計算表。

所含原子	原子量	質量 (g)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	體積 (cm <sup>3</sup> )	粒子數 (個)	粒子數 /cm <sup>3</sup>
氧	16.0	22.01	0.001429	15395.38		
鋅	65.4	69.26	7.14	9.7		
銻	114.8	8.73	7.31	1.194	4.563×10 <sup>22</sup>	2.96×10 <sup>18</sup>

肆、結論

分別以 ITO、AZO 及 GZO 為基板成長氧化鋅奈米線，其奈米結構厚度分別為 13 μm、69 μm、18 μm，其效率分別為 0.143%、0.585% 及 0.365%。故可推測提升氧化鋅奈米結構提供染料吸附的總面積，相對的能提高光電轉換效率。為證實相同基板成長的氧化鋅奈米線長度越長，總表面積越大，光電轉換效率能相對提升，故以 ITO 為基板分別一次與二次成長氧化鋅奈米線，發現二次成長氧化鋅奈米線的長度為一次成長的兩倍，其光電流和光電轉換效率也幾近一次成長的四倍，表示兩次成長氧化鋅奈米線可增加其總面積並提升染料吸附量，對光電流的提升也有很明顯的效果，因此可提升染料敏化太陽能電池的光電轉換效率。因氧化鋅本身的導電性很差，為有效的提升氧化鋅的導電性，進行了銻摻雜的實驗。量測出未摻雜銻的氧化鋅奈米線所組合成的染料敏化太陽能電池效率僅 0.143%，而適量摻雜銻的氧化鋅奈米線其效率可達 0.261%，過度摻雜銻的氧化鋅奈米線之效率則降為 0.152%。結果顯示，適量的銻摻雜可有效降低奈米線構的電阻率，並提升載流電子濃度，增強光電流。但過多的銻摻雜可能會導致氧化鋅的單晶結構被嚴重破壞，反而降低了光電轉換效率[9][10][11]。

參考文獻

- [1] Introduction to Solar Cell Devices 太陽能電池元件導論顧鴻濤著
- [2] 半導體物理元件與製作技術-施敏(2008)
- [3] M.Mekhnache,A.Drici,L.S.Hamideche,H.Benzarouk,A.Amara,L.Catin,J.C.Bernede,M. Guerioune,Superlattices and Microstructures 49,510-518,(2011)
- [4] J.J.Kim,K.S.Kim,G.Y.Jung, Journal of Materials Chemistry,7730-7735, Chem. (2011)
- [5] Preparation of ZnO:Ga transparent conducting oxide thin films at room temperature. 廖同堅(2009)
- [6] Investigation of optical properties of ZnO:In nanostructures grown using vapor cooling condensation technology at low temperature. Ming-Kai Wang(2007). Doi: 10.1109/TENCON.2007.4428822
- [7] 銻摻雜 ZnO 體單晶的生長及性質 ,JOURNAL OF SEMICONDUCTORS,1540-1543, Aug.(2008)
- [8] <http://en.wikipedia.org/wiki>
- [9] N.Karst,G.Rey,B.Doisneau,H.Roussel,R.Deshayea,V.Consonni,C.Ternonc,D.Bellet, Materials Science and Engineering B 176,653-659, (2011)
- [10] J.Mou,W.Zhang,J.Fan,H.Deng,W.Chen,Journal of Alloys and Compounds 509,961-965, (2011)
- [11] J.Zhang,W.Que,Q.Jia,P.Zhong,Y.Liao,X.Ye,Y.Ding, Journal of Alloys and Compounds 509,7421-7426,(2011)

BIOGRAPHIES

**郭毅娜(Yi-Na Kuo)** received the B.S. degree in Physical from National Taiwan Normal University, Taipei, Taiwan, in 2006. She received the M.S. degree in Department of Electrical Engineering from National University of Tainan, Tainan, Taiwan, in 2011. Her current research interests nanoscale 1D semiconductors and solar cells.

**許正良(Cheng-Liang Hsu)** was born in Taipei, Taiwan, in 1973. He received the B.S. degree in electronic engineering from Chung Yuan Christian University, Chung-Li, Taiwan, in 1996, the M.S. degree in electronic engineering from the National Taiwan University of Science and Technology, Taipei, Taiwan, in 1998, and the Ph.D. degree in electrical engineering from the National Cheng Kung University, Tainan, Taiwan, in 2005. From 2000 to 2003, he was an Engineer at the Taiwan Semiconductor Manufacturing Company, specializing in CMOS low-voltage, low-K devices and 0.13-μm copper processes. From 2003 to 2005, he was with the Material Research Laboratories, Industrial Technology Research Institute, where he contributed to develop the synthesis of nanoscale materials. In 2005, he joined the Department of Electrical and Electronic Engineering, Ming-Chi University of Technology, Taipei as an Assistant Professor. Currently, he is a Professor in the Department of Electrical Engineering, National University of Tainan, Tainan. He has published more than 70 contributions in journals. His research interests include nanoscale 1-D semiconductor.