

國 立 交 通 大 學

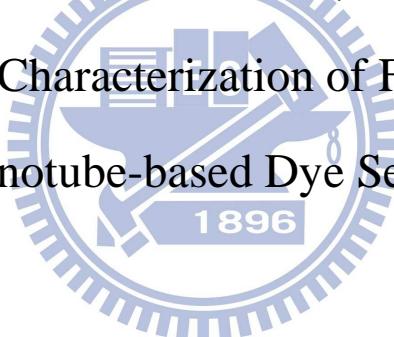
分子科學研究所

碩 士 論 文

正面照光二氧化鈦奈米管

染料敏化太陽能電池之製備與鑑識

Fabrication and Characterization of Front-illuminated
Titanium Oxide Nanotube-based Dye Sensitized Solar Cells



研究生：陳奕如

指導教授：刁維光 博士

王念夏 博士

中華民國九十九年六月

正面照光二氧化鈦奈米管染料敏化太陽能電池之製備與鑑識
Fabrication and Characterization of Front-illuminated Titanium Oxide
Nanotube-based Dye Sensitized Solar Cells (DSSC)

研究生：陳奕如

Student : Yi-Ju Chen

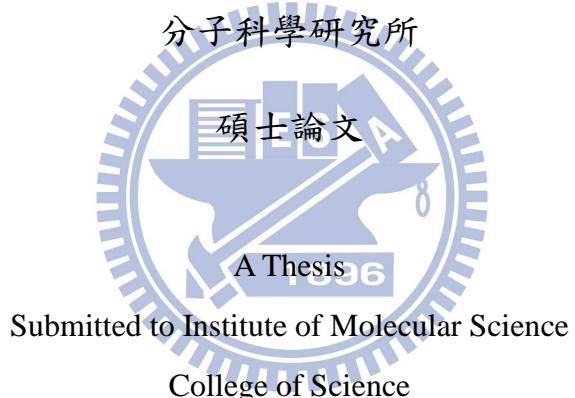
指導教授：刁維光博士

Advisor : Dr. Eric Wei-Guang Diau

王念夏博士

Dr. Niann-Shiah Wang

國立交通大學



National Chiao Tung University
in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Science

In

Molecular Science

June 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年六月

正面照光二氧化鈦奈米管染料敏化太陽能電池之製備與鑑識

研究生：陳奕如

指導教授：刁維光 博士

王念夏 博士

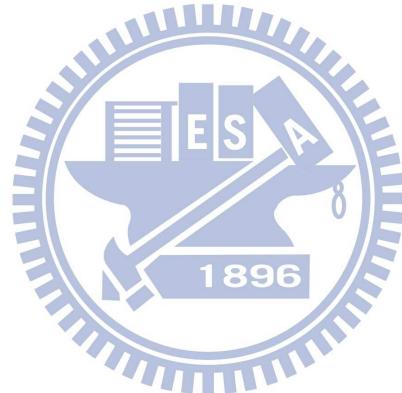
國立交通大學分子科學研究所碩士班

摘要

自組裝二氧化鈦奈米管薄膜可應用在光催化、自我清潔、氣體感測器、鋰電池與染料敏化太陽能電池 (Dye-sensitized solar cells, DSSC)。奈米管薄膜因為其具一維傳導路徑可提升電子傳遞速度，使電荷分離速率較高，電子電洞再結合機率下降。二氧化鈦奈米管薄膜直接在鈦板上進行陽極處理而得，其元件需以背面照光的方式運作，入射光會先經過塗佈觸媒層 Pt 的陰極而造成光線散射，再經過電解液的吸收，才能到達 TiO_2 -Dye 的工作區域。本實驗為了改善傳統背面照光二氧化鈦奈米管元件之缺點，將陽極的 Ti 板置換成 FTO (Fuorine-doped tin oxide) 導電基板，成為正面照光式的二氧化鈦奈米管 DSSC 元件。

首先，我們以薄膜轉移法製備正面照光 DSSC 元件，透過定電壓 60 V 陽極處理 12 h 成長 27 μm 的二氧化鈦奈米管薄膜，經 460 $^{\circ}\text{C}$ 热處理 1 h 後，再以 20 V 低電壓作二次陽極處理 4 h，將剝除下的薄膜黏著於 TCO 導電基板上，奈米管薄膜以底部朝上方式黏著(Bottom-up 式)，並利用 BCl_3/Cl_2 進行高密度離子電漿蝕刻 90 秒開孔後，將薄膜浸泡在 N719 染料中 ($c = 3 \times 10^{-4} \text{ M}$, acetonitrile : *tert*-butanol = 1:1) 18 h，組成 TNT-DSSC 元件 (TiO_2 nanotube, TNT)，其與背面照光元件相比光電流從 9.3 mA/cm^2 提高到 12.9 mA/cm^2 ，效率由 4.5 % 提升到了 6.2 %；而與一般的 Face-up 式元件相比，效率可由 4.7 % 提升到 6.2 %，由此可知薄膜底部之 barrier layer 會阻礙電子在此界面的傳遞。

此外，我們亦以濺鍍後陽極處理法製備正面照光元件，為維持濺鍍鈦薄膜之結晶形貌與高附著力，本實驗採分段式沉積法，使沉積原子有足夠時間進行表面擴散與重組，爾後進行 40 V 定電壓陽極處理， $3.5 \mu\text{m}$ 厚之鈦膜成長為 $4.65 \mu\text{m}$ 透明二氧化鈦奈米管薄膜，與 $3.5 \mu\text{m}$ 背照式元件相比， J_{SC} 由 4.6 mA/cm^2 提升到 9.2 mA/cm^2 ，元件整體效能提升了 73 %。



Fabrication and Characterization of Front-illuminated Titanium Oxide Nanotube-based Dye Sensitized Solar Cells (DSSC)

Student : Yi-Ju Chen

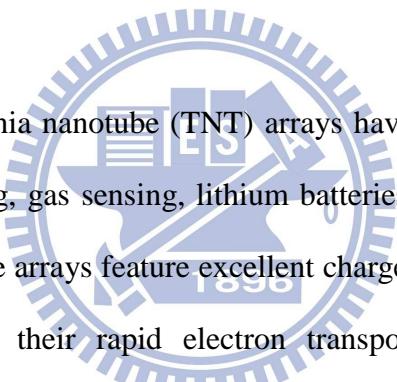
Advisor : Dr. Wei-Guang Diau

Dr. Niann-Shiah Wang

Institute of Molecular Science

National Chiao Tung University

Abstract



Self-organized anodic titania nanotube (TNT) arrays have a great potential as materials for photocatalysis, self-cleaning, gas sensing, lithium batteries and dye-sensitized solar cells (DSSC). Although 1D nanotube arrays feature excellent charge collection efficiency and slow charge recombination due to their rapid electron transport, the TNT-DSSC made by anodization on Ti foil requires back-side illumination which significantly attenuated the incident light through passing the Pt-coated counter electrode and the electrolyte. To improve the cell performance from a traditional back-illuminated structure, we replaced Ti foil by fluorine-doped tin oxide (FTO) conductive glass as a working electrode for TNT-DSSC.

First, the detachment-transfer method was employed to fabricate transparent front-illuminated TNT-DSSC. The ordered TNT arrays with length of 27 μm were produced by first anodization at 60 V for 12 h. After annealed at 460 $^{\circ}\text{C}$ for 1 h, the as-prepared TNT arrays were detached by the second anodization at 20 V for 4 h. The detached TNT arrays were then transferred and attached onto a TCO substrate upside down. The bottom-side closed-end TNT arrays were opened by dry etching in a high-density plasma reactor under

BCl_3/Cl_2 for 90 s. After immersion of the TNT film in a solution of N719 dye ($c = 3 \times 10^{-4} \text{ M}$) in acetonitrile/*tert*-butanol (1:1 v/v) for 18 h, the TNT-DSSC device was fabricated according to a standard procedure. The front-illuminated TNT-DSSC show a significantly improved cell performance compared to that of the back-illuminated counterpart ($\eta = 6.2\%$ vs. 4.5%) owing to the much higher J_{sc} value of the former than the latter (12.9 vs. 9.3 mA cm^{-2}). Furthermore, we found that the devices fabricated based on a normal face-up transfer procedure exhibit much poorer performance ($\eta = 4.7\%$ vs. 6.2%), indicating that the barrier layer of the TNT arrays might hinder the electron transport across the interface.

Second, anodization after sputtering a thin Ti film on FTO was also employed to fabricate transparent TNT-DSSC. To keep the grain shape in transition region (zone T) consisting of densely packed fibrous grains and enough adhesion with FTO. We use stepwise deposition to sputter the Ti layer on FTO substrate, because the deposited atoms on the substrate would have enough time to reorganize and diffuse. Then we used conventional anodization method (constant voltage at 40 V) to transform Ti film ($3.5 \text{ }\mu\text{m}$) into transparent TiO_2 nanotube arrays ($4.65 \text{ }\mu\text{m}$). We found that $J_{SC} / \text{mA cm}^{-2}$ of the device increase from 4.6 mA cm^{-2} to 9.244 mA cm^{-2} , giving the overall performance increasing by 73%.

致謝

YA ~ 我終於完成這本論文了！雖然是薄薄的一小本，但卻包含了碩一基礎訓練以及碩二打拼血淚史，更包含了老師以及實驗室大家的幫忙，才能夠完成。感謝刁維光教授兩年來的指導，並准許我在化學實驗室裡做著材料的研究，還辛苦的幫忙找實驗用的乾蝕刻機台，讓我的研究能夠順利進行，真的非常感謝！另外也要感謝口試委員王念夏教授與陳建仲教授，因為有你們的細心修改，使這本論文變得更加完善！當然，最重要的是我們 TNT 組的媽咪，因為有你陪著我們走過實驗失敗的低潮，有你在身邊督促與指導，不論是大咪還是小咪的報告，到最後的論文以及口試前夕，你都不斷的鼓勵我們、安撫我們，因為有你，才能讓我們更加精進，不論在研究或是待人處事上，你都是我們學習的榜樣，家有一老如有一寶，媽咪是我們最珍愛的實驗室之寶 ~ 媽咪謝謝你！

來到這裡最不讓我後悔的，是能夠遇到心靈契合的朋友，蠢到不行的阿順與笨到不行的阿台，以及在家裡聽我嘮嘮叨叨的室友心安，因為有你們百分之一百二十的加油與相挺，才能讓我渡過一次又一次的低潮，面對一次又一次的瓶頸，因為你們都有一顆單純的心，讓我和你們相處的日子，過得格外輕鬆與開心！引領我進來 TNT 領域的師父——阿文，謝謝你的細心指導讓我學會實驗的技巧與細節；謝謝 TNT 組的阿喬，給我實驗上的各種建議；謝謝大乖與大偉，在我碩二衝刺的時後，幫了好多好多忙讓我沒有後顧之憂，心情沉悶的時後，你們總是打打鬧鬧，就是為了讓我們提起精神來，還有安慰的小紙條，真的讓我非常的感動；謝謝啟銘學長與阿龐，雖然不同組，但你們總給予我最真誠的建議，實驗卡關的時候，你們還要忍受我在身邊打轉，解決我的許多疑惑與請求，真的非常抱歉與感謝；謝謝鄭元暢與小香菇，在我們碩一想要離去的時後，每一次的懇談；謝謝好小子與小眉，總帶我們三個去頭份玩耍，臭豆腐與古早冰的滋味，我們會一直記得；謝謝阿拉威、大叔、海綿哥、巧克力、駱老大、彥先學長，雖然你們是學長可是都好好笑好幼稚；謝謝大寶、二寶、西平、啟泰、小四四、撲克，你們真的好吵遠勝過於我們，但也帶來許多歡笑；謝謝佳蓉、普烏與隔壁的 Kico，一起打拼的同袍！

最後，也要感謝西子灣的白世榮教授，謝謝你對我的肯定與鼓勵，讓我找回失去已久的自信，也奠定了我在材料專業上的基礎；謝謝慈青的春蘭媽與家人們，讓我在新竹也能嚐到懷念的滋味；謝謝在西子灣認識的朋友們，有你們的陪伴才能消除在新竹的苦悶研究生活；最後最重要的——謝謝我最最最摯愛的爸爸、媽媽、大哥、二哥，因為有家人的支持陪伴，才能讓我順利完成學業，才能讓我擁有今天的成就，我好愛好愛你們！

目錄

中文摘要	I
英文摘要	III
致謝	V
目錄	VI
表目錄	IX
圖目錄	X
第一章 緒論	1
1-1 前言	1
1-2 太陽能電池簡介	2
1-2-1 第一代晶圓太陽能電池	3
1-2-2 第二代薄膜太陽能電池	4
1-2-3 第三代有機太陽能電池	5
第二章 文獻回顧	7
2-1 染料敏化太陽能電池	7
2-1-1 結構與工作原理	9
2-1-2 陽極材料與形貌	12
2-1-3 染料光敏化劑	14
2-1-4 電解液	17
2-1-5 對電極	18
2-2 一維奈米管薄膜電極	20
2-2-1 奈米管薄膜電極之合成	21
2-2-2 陽極處理法製備 TiO_2 奈米管薄膜之成長機制	22
2-2-3 背照式與透光式奈米管-染敏太陽能電池元件介紹	23
2-3 轉移法製備奈米管薄膜	24

2-3-1	奈米管薄膜剝除方法	24
2-3-2	奈米管薄膜開孔方法	26
2-3-3	相關文獻彙整	27
2-4	陽極處理法製備透明奈米管薄膜	29
2-4-1	濺鍍原理	29
2-4-2	濺鍍系統	30
2-4-3	薄膜成核成長理論	31
2-4-4	鈦金屬薄膜之製備	32
2-4-5	陽極處理法製備奈米管薄膜	33
2-5	染料敏化太陽能電池元件之特性分析	38
2-5-1	光電轉換特性	38
2-5-2	交流阻抗分析	40
第三章	實驗方法與步驟	43
3-1	實驗儀器設備	43
3-2	實驗藥品與材料	46
3-3	TiO ₂ 奈米管薄膜製備	47
3-3-1	鈦基材前處理	48
3-3-2	陽極處理製備 TiO ₂ 奈米管薄膜	49
3-3-3	TiO ₂ 奈米管後處理	51
3-4	轉移法製備奈米管薄膜	52
3-4-1	奈米管薄膜剝除方法之比較	53
3-4-2	奈米管薄膜黏著漿料之比較	54
3-5	陽極處理法製備透明奈米管薄膜	56
3-5-1	導電玻璃清潔與前處理	56
3-5-2	濺鍍法製備鈦金屬薄膜	57
3-5-3	陽極處理製備透明奈米管薄膜	58

3-5-4	透明奈米管薄膜後處理	59
3-6	TiCl ₄ 後處理提昇表面粗糙度	59
3-7	對電極製作與電解液配置	60
3-8	元件封裝與量測	62
第四章	結果與討論	63
4-1	轉移法製備奈米管薄膜	63
4-1-1	奈米管薄膜剝除方法之比較	63
4-1-2	奈米管薄膜黏著漿料之比較	67
4-1-3	奈米管薄膜底部開孔與元件效能之影響	69
4-1-4	背照式與透光式奈米管電池元件效能之比較	74
4-1-5	TiCl ₄ 後處理與奈米管長對元件效能之影響	82
4-2	陽極處理法製備透明奈米管薄膜	86
4-2-1	濺鍍之基板溫度對鈦薄膜沈積的影響	87
4-2-2	濺鍍之功率對鈦薄膜沈積的影響	93
4-2-3	濺鍍之工作壓力對鈦薄膜沈積的影響	96
4-2-4	濺鍍條件最佳化	98
4-3	透明奈米管薄膜元件	101
4-3-1	背照式與透光式奈米管電池元件效能之比較	102
4-3-2	不同鈦膜厚度製備之元件比較	106
4-3-3	TiCl ₄ 後處理提昇表面粗糙度	110
4-3-4	最佳化透明奈米管薄膜元件	115
第五章	結論	118
第六章	參考文獻	120

表目錄

表 1-1	各類型太陽能電池的最高光電轉換效率	6
表 2-1-1	DSSC 的優勢	7
表 2-1-1	不同材質基板對應之最高效率	18
表 2-2-1	不同製備方法所得到之結構比較	20
表 2-3-1	近年相關文獻列表	28
表 2-4-1	近年相關文獻列表	33
表 3-2-1	實驗藥品與材料	46
表 3-2-1	電解液配方與作用	61
表 4-1-1	奈米管薄膜不同開孔情況之元件比較	72
表 4-1-2	三種元件比較	76
表 4-1-2	頻率 $\omega_1 \sim \omega_4$ 與阻抗 $R_1 \sim R_4$ 代表的意義與範圍	78
表 4-1-3	TiCl ₄ 後處理前後元件比較	82
表 4-1-4	不同管長元件比較	84
表 4-2-1	鍍膜條件與薄膜沉積速度	100
表 4-3-1	三種元件比較	103
表 4-3-2	不同厚度元件比較	107
表 4-3-3	經 TiCl ₄ 後處理之不同厚度元件比較	110
表 4-3-4	不同厚度元件在 TiCl ₄ - treatment 前後之比較	113
表 4-3-5	最佳化元件經 TiCl ₄ 處理後之比較	116

圖目錄

圖 1-1	全球城市燈光與分布	1
圖 1-2	無電人口分布	1
圖 1-3	太陽光照射量與分布	1
圖 1-4	太陽能發電成本預估	1
圖 1-5	太陽能電池發電原理示意圖	2
圖 2-1	單日日出到日落累積發電量比較	8
圖 2-2	欲商品化的成果	8
圖 2-1-1	染料敏化太陽能電池之基本結構	9
圖 2-1-2	DSSC 工作原理示意圖	11
圖 2-1-3	DSSC 陽極半導體材料能階圖	12
圖 2-1-4	不同形貌的電子傳遞路徑	13
圖 2-1-5	不同陽極形貌之 SEM 圖 (a) Nanoparticle (b) Hollow hemispheres (c) Nanowire (d) Nanotube (e) Nanorod (f) Nanofiber	13
圖 2-1-6	能階關係與電子在染料中傳遞路徑示意圖 (a) 染料的 HOMO 須低於電解液的氧化還原電位 (b) 染料的 LUMO 須高於 TiO_2 的 CB (c) 染料中電子的傳遞路徑	14
圖 2-1-7	六個常見的 Ru dye	15
圖 2-1-8	紫質染料分子之化學結構	16
圖 2-1-9	開路電壓 VOC 修正示意圖	17
圖 2-1-10	各種對電極觸媒層材料之比較	19
圖 2-2-1	第一代到第四代電解液成長之 TNT 薄膜 SEM 結構圖 (a) HF electrolyte (b) KF electrolyte (c) NH_4F / EG (d) $HCl + H_2O_2$	21
圖 2-2-2	(a)-(e) TiO_2 奈米管薄膜成長機制示意圖 (f) 奈米管成長方向性	22

圖 2-2-3	(a)背照式與(b)透光式元件示意圖(c)電解液濃度對光穿透度的影響	23
圖 2-3-1	濕式浸泡法剝離 TNT 薄膜(a)浸泡甲醇 (b)浸泡 33 % H ₂ O ₂ 20 s (c)浸泡 0.1 M HCl 1 h	25
圖 2-3-2	剝離 TNT 薄膜之方法 (a)二次陽極處理法 (b)二次陽極處理法 SEM 圖 (Top 、 Cross section 、 Bottom)	25
圖 2-3-3	不同 TNT 薄膜底部開孔之方法(a) HF vapor 30 min (b) 0.5% oxalic acid 16 h (c)浸泡草酸開孔流程示意圖	26
圖 2-3-4	文獻上轉移法製備奈米管元件分析(a)15μm TNP 與 TNT 透光式元件 EIS 分析(b)閉孔與開孔元件 I-V 曲線(c)閉孔與開孔元件 IPCE 比較 ...	28
圖 2-4-1	(a)(b) 滅鍍靶材表面產生的交互作用	29
圖 2-4-2	磁控滅鍍時帶電粒子沿滅鍍靶材表面運動之示意圖	30
圖 2-4-3	薄膜成核成長機制示意圖	32
圖 2-4-4	鍍膜技術常見的粒子動能	32
圖 2-4-5	陽極處理電流變化曲線	34
圖 2-4-6	陽極處理四大時期	34
圖 2-4-7	(a)室溫沉積(b)300 °C 沉積的鈦膜表面(c)不同電壓處理的薄膜穿透度	35
圖 2-4-8	(a)電解液氟化銨濃度與 (b)含水量的影響	35
圖 2-4-9	Aqueous 電解液(a)不同陽極處理溫度與 (b)不同陽極處理電壓之 SEM 圖	36
圖 2-4-10	Non-aqueous 電解液(a)不同陽極處理溫度與 (b)不同陽極處理電壓之 SEM 圖	36
圖 2-4-11	不同管長元件比較 (a)鈦膜反射率 (b) TNT 薄膜表面與側面狀況 (c) Transmittance (d) I-V curve(e) IPCE	37

圖 2-5-1	(a)太陽能電池光源 AM1.5 示意圖 (b)太陽光譜強度 (c)電池的 I-V 曲線與相對應之輸出功率 (d)理想電池的等效電路.....	39
圖 2-5-2	微擾電壓與響應電流的關係.....	40
圖 2-5-3	本實驗所採用之等效電路.....	41
圖 3-3-1	實驗流程圖	47
圖 3-3-2	鈦基材前處理 (a)熱處理 → (b)砂紙研磨 → (c) HF 蝕刻	48
圖 3-3-3	(a) 組裝完成的模具 (b) 陽極處理實驗裝置示意圖.....	50
圖 3-3-4	電壓電流與時間示意圖 (a)定電壓(b)定電流(c)混和陽極處理法	50
圖 3-3-5	(a) 热處理完與(b)除去緻密層後的二氧化鈦奈米管薄膜.....	51
圖 3-4-1	實驗流程圖	52
圖 3-4-2	浸泡式剝除法示意圖	53
圖 3-4-3	二次陽極處理法-實驗流程示意圖	53
圖 3-4-4	水性 NP 漿料黏著方法示意圖	54
圖 3-4-5	(a) Doctor blading (b) Screen printing (c) 黏著方法示意圖	55
圖 3-5-1	實驗流程圖	56
圖 3-5-2	(a) 試片與載台示意圖 (b) 直流濺鍍機示意圖	57
圖 3-5-3	(a) 組裝完成的模具 (b) 陽極處理實驗裝置示意圖.....	58
圖 3-6-1	TiCl ₄ 處理示意圖	59
圖 3-7-1	對電極製作流程	60
圖 3-8-1	簡易封裝方法示意圖	62
圖 4-1-1	(a) 短時間熱處理後基材氧化層顏色 (b) 剝除之 TNT 薄膜 (c) 黏著情況.....	64
圖 4-1-2	「浸泡剝除法」HCl 濃度測試 (a) 0.01 M HCl (b) 0.05 M HCl (c) 0.1 M HCl	65

圖 4-1-3	二次陽極處理法 (a)實驗流程示意圖 (b)二次陽極處理電壓 10 V 4 h (c) 20 V 4 h (d) 25 V 4 h (e) 薄膜表面 SEM 影像	66
圖 4-1-4	不同濃度 TTIP 黏著狀況 (a) 0.01 M (b) 0.1 M TTIP (c) 0.5 M TTIP.....	68
圖 4-1-5	水性漿料黏著狀況 (a)水性漿料黏著狀態(TNT/TNP/FTO) (b)水性漿 料表面 SEM 1000X (c)表面 SEM 100000X (d) 黏著 TNT 薄膜後表面 SEM (e) 水性漿料黏著之元件 I-V 測試	68
圖 4-1-6	(a)TNT 薄膜黏著狀態 (TNT/TNP/FTO) (b)油性漿料表面形貌 (c)黏 著 TNT 後元件側面 SEM 影像圖	69
圖 4-1-7	黏著方式與附著差異性示意圖	70
圖 4-1-8	蝕刻離子氣體與蝕刻速率	70
圖 4-1-9	欲進行蝕刻的樣品	71
圖 4-1-10	不同乾式蝕刻參數對薄膜表面與側面之影響 (a)(c)(e) 未經處理之 薄膜表面 SEM 影像 (b) 250 W RF、1000 W ICP、Cl ₂ / N ₂ 、15 s (c) 120 W RF、750 W ICP、BCl ₃ /Cl ₂ 、60 s (f) 120 W RF、750 W ICP、BCl ₃ / Cl ₂ 、120 s	73
圖 4-1-11	陽極處理法製備之奈米薄膜 (a)奈米管側面結構示意圖 (b)奈米管 薄膜側面 SEM 影像 (c)奈米管不同高度之斷面	74
圖 4-1-12	奈米管薄膜側面與表面 SEM 顯微結構 (a)(b) Front-illuminated TNT - Face up (c)(d) Front-illuminated TNT - Bottom up	75
圖 4-1-13	元件之光陽極與封裝方式 (a) Back-illuminated TNT (b) Front-illuminated TNT	75
圖 4-1-14	(a) AM-1.5G 照射下之 I-V 特性曲線與(b)表面 SEM 觀察管壁間蝕刻 狀況	76
圖 4-1-15	依 TNT 結構特性設計之元件模擬電路	77

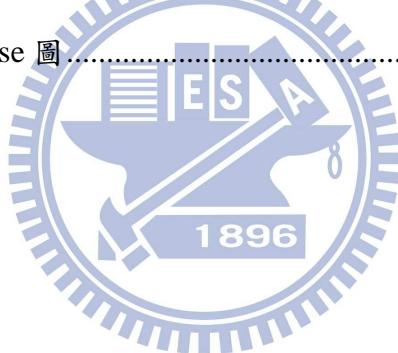
圖 4-1-16	EIS 圖譜分析示意圖 (a) AM1.5G 下之 Phase 圖 (b) Dark-bias 下之 Phase 圖 (c) AM1.5G 下之 Nyquist 圖 (d) Dark-bias 下之 Nyquist 圖 ...	78
圖 4-1-17	(a)模擬元件行為之電路模型 (b)電阻與結構示意圖 (c)(d) AM-1.5G 下的 EIS Phase 圖與高頻區放大圖 (e) AM-1.5G 下的 EIS Nyquist 圖 ..	81
圖 4-1-18	TiCl ₄ treatment 前後之 IV 與 EIS 分析	82
圖 4-1-19	三種陽極處理方法剝除後薄膜底部 SEM 圖 (a)CV 法 (b)CC 法 (c) Hybrid 法	83
圖 4-1-20	不同厚度元件之 SEM 影像 (a)定電壓 60 V 2 h (L = 15 μm) (b)定電壓 60 V 8 h (L = 22 μm) (c)定電壓 60 V 12 h (L = 27 μm)	84
圖 4-1-21	不同奈米管長元件之 IV 與 EIS 分析 (a)AM-1.5G 照射下的 I-V 特性曲線 (b) AM-1.5G 下 EIS 阻抗 Nyquist 圖 (c) Dark-bias 下 EIS 阻抗 Nyquist 圖	85
圖 4-2-1	平面直流二極濺鍍之電漿撞擊示意圖	86
圖 4-2-2	不同基板溫度的表面分析影像(a)基板不加熱(b)基板加熱 150 °C (c) 200 °C(d) 250 °C (e) 300 °C (f)不同基板溫度下粗糙度的變化	88
圖 4-2-3	(a)(b) 鍍層結構區域模型 (c) 側面結構圖	89
圖 4-2-4	不同基板溫度下呈現不同的沉積形貌 (a) T ₁ = 300 K (b) T ₂ = 423 K (c) T ₃ = 473 K (d) T ₄ = 523 K (e)(f) T ₅ = 573 K	91
圖 4-2-5	不同溫度下鈦薄膜之 XRD 繞射圖	92
圖 4-2-6	不同濺鍍功率之 SEM 與 AFM 表面分析影像 (a)(b) Plasma Power = 150 W (c)(d) Plasma Power = 125 W (e)(f) Plasma Power = 100 W (g) 不同濺鍍功率粗糙度的變化	94
圖 4-2-7	不同濺鍍功率下 XRD 繞射圖	95

圖 4-2-8 改變工作壓力對薄膜表面的影響 (AFM) (a) Working pressure = 5 mTorr (b) Working pressure = 4.5 mTorr (c) Working pressure = 5 mTorr 之孔洞情形.....	97
圖 4-2-9 鈦膜之 EDS 分析圖譜	99
圖 4-2-10 (a)(b) 原始鍍膜條件表面與側面 SEM (c)(d)最佳化鍍膜條件表面與側面 SEM	100
圖 4-3-1 (a) 陽極處理前的 Ti 膜/FTO (b) 奈米管薄膜在熱處理前呈現暗灰色 (c) 奈米管薄膜經過 460 °C 热處理後呈透明狀態(FTO/TNT)	101
圖 4-3-2 三種元件光陽極與簡易封裝實照(a) Back-illuminated TNT (b) Front-illuminated (c) Front-illuminated TNP TNT , 與 SEM 形貌 (d)(g) Back-illuminated TNT (e)(h) Front-illuminated TNT (f)(i) Front-illuminated TNT	103
圖 4-3-3 背照式與透光式元件分析 (a)光陽極穿透度比較 (b) AM-1.5G 照射下的 I-V 特性曲線 (c)電阻示意圖 (d) Schottky barrier (e) AM-1.5G 下的 EIS 阻抗 Bode 圖 (f) AM-1.5G 下的 EIS 阻抗 Nyquist 圖	105
圖 4-3-4 不同厚度元件表面與側面的 SEM 形貌 (a)(b) TNT = 1.0 μm (c)(d) TNT = 1.5 μm (e)(f) TNT = 2.5 μm (g)(h) TNT = 3.5 μm	108
圖 4-3-5 不同厚度元件分析 (a)穿透度比較 (b) AM-1.5G 照射下的 I-V 特性曲線 (c) AM-1.5G 下的 EIS 阻抗 Phase 圖 (d) AM-1.5G 下的 EIS 阻抗 Nyquist 圖 (e)電阻示意圖 (f)不同厚度元件的趨勢比較.....	109
圖 4-3-6 經 TiCl_4 後處理之不同厚度元件表面與側面的 SEM 形貌 (a)(b) TNT = 1.0 μm (c)(d) TNT = 1.5 μm (e)(f) TNT = 2.5 μm (g)(h) TNT = 3.5 μm	111

圖 4-3-7 經 $TiCl_4$ 後處理之不同厚度元件分析 (a) 光陽極穿透度比較 (b) AM-1.5G 照射下的 I-V 特性曲線 (c) AM-1.5G 下的 EIS 阻抗 Nyquist 圖 112

圖 4-3-8 $TiCl_4$ treatment 前後之元件分析 ($TNT=3.5\mu m$) (a)(c) 未經處理之元件側面與表面 SEM 影像 (b)(d) $TiCl_4$ treatment 之元件側面與表面 SEM 影像 (e) 光陽極穿透度比較 (f) AM-1.5G 照射下的 I-V 特性曲線 (g) AM-1.5G 下的 EIS 阻抗 Phase 圖 (h) AM-1.5G 下的 EIS 阻抗 Nyquist 圖 114

圖 4-3-9 最佳化元件分析 (a)(b) 陽極表面與側面 SEM 影像 (c) AM-1.5G 照射下的 I-V 特性曲線 (d) 透明奈米管薄膜 XRD 變化 (e)(f) AM-1.5G 下的 EIS 阻抗 Nyquist 圖與 Phase 圖 (g)(h) Dark-bias 下的 EIS 阻抗 Nyquist 圖與 Phase 圖 117



第一章 緒論

1-1 前言

受限於能源的匱乏，我國能源進口比例高達 97% 以上，大量依賴國外石化能源，造成能源供給的脆弱與不確定性，並根據美國能源部預估，目前全球石油存量約 40 年、天然氣存量約 60 年、煤炭存量約 200 年，可預期未來全球能源供需失調的困境。各國積極推動再生能源科技研發，包括太陽能、水力、風力、生物能、地熱，以及來自空氣、水及地面的熱，這些能源可用以生產電力、化學變化熱能與動力燃料。圖 1-1 為城市燈光分布，輝映出地球的夜晚與繁榮區域，圖 1-2 表示全球約有 15-20 億人口活在陰暗的世界，須靠太陽能電力來供給，圖 1-3 為太陽光照射量分布，可以發現光電能源匱乏的區域，通常也是太陽光最豐沛的地區，而如圖 1-4，McKinsey 與其公司預估 2020 年以前，太陽能發電成本將低於住宅用電價，並由於太陽能是無污染的潔淨能源，取之不盡用之不竭，故太陽能電池研發受到全球學界與業界的廣大注目！

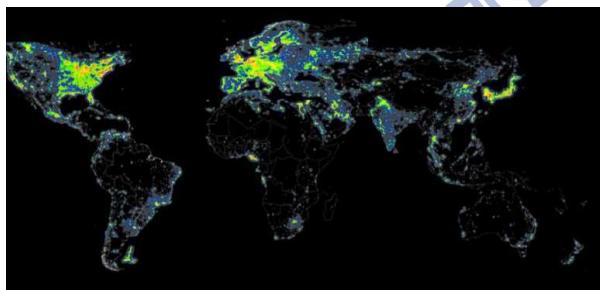


圖 1-1 全球城市燈光與分布¹

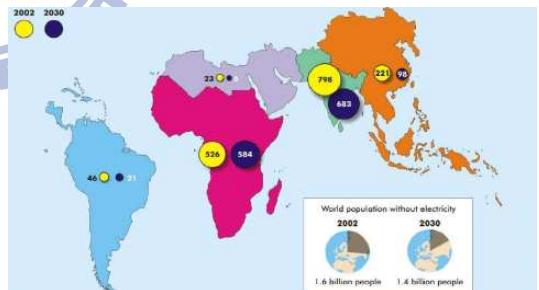


圖 1-2 無電人口分布²

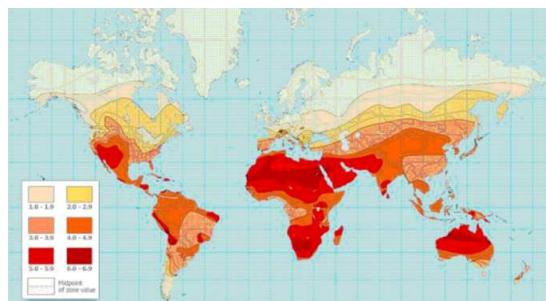


圖 1-3 太陽光照射量與分布¹

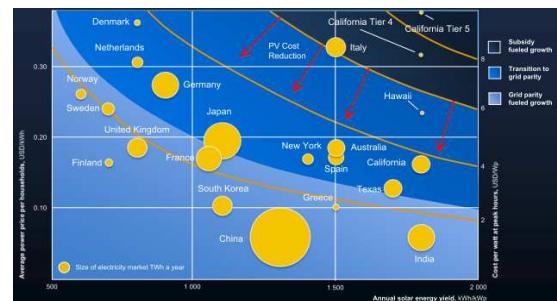


圖 1-4 太陽能發電成本預估³

1-2 太陽能電池簡介

太陽能光電是一種利用太陽光直接發電的光電半導體薄片，將高純度的半導體材料加入一些不純物使其呈現不同的性質，如加入硼可形成 P 型半導體，加入磷可形成 N 型半導體，兩型半導體相結合後形成一 p-n 接面，由帶正電的施體離子與帶負電的受體離子所組成，稱為空乏區，存在一個內建電位可驅動載子。當太陽光入射時，光子所提供的能量可能會把半導體中的電子激發出來，產生電子—電洞對，電子與電洞均會受到內建電位的影響，電洞往電場的方向移動，而電子則往相反的方向移動，接上外接電路形成一個迴路，就會有電流通過，太陽能電池發電原理示意圖如圖 1-5 所示⁴。

太陽能電池可由不同的半導體材料或其複合材料製備，現今全世界超過 95% 的太陽能電池都是由矽半導體材料製備，以矽元素製備的太陽能電池根據晶型可以分為單晶矽、多晶矽、非晶矽，單晶矽太陽能電池的效率最高，然而必須使用純度極高的矽半導體，成本較高；多晶矽太陽能電池較符合經濟效益，晶界缺陷雖導致效率較單晶矽為低，但製作成本方面卻較為低廉；非晶矽太陽能電池製作成本最低，但也因為效率遠低於前面的兩者，一般多用於低功率設備。

由於奈米技術與先進材料的開發，各式各樣的太陽能電池紛紛出籠，以下依發展順序依序介紹晶圓太陽能電池、薄膜太陽能電池以及有機太陽能電池。

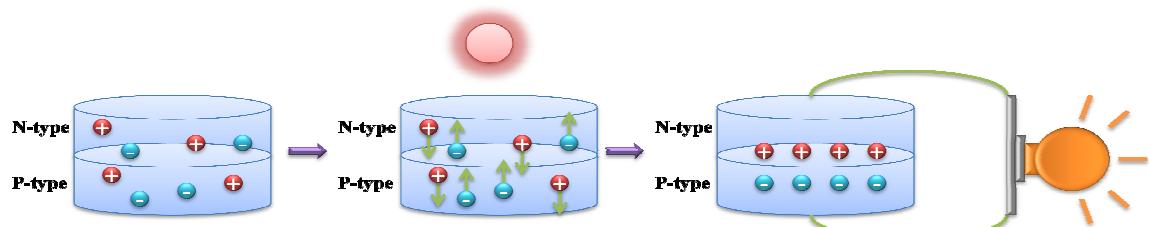


圖 1-5 太陽能電池發電原理示意圖⁴

1-2-1 第一代晶圓太陽能電池

晶圓型太陽電池依基材不同可區分為：單晶矽太陽能電池、多晶矽太陽能電池、非晶矽及三五族(砷化鎵，GaAs)太陽能電池。

單晶矽太陽能電池因具有較高的轉換效率，使用壽命也較長，適合於發電廠或交通照明號誌等場所的使用，市場佔有率約五成，單晶矽電池效率從 11%~24%，蒸鍍式晶片從 16%~24%，目前單晶矽太陽能電池最高光電轉換效率為 24.4 %，由UNSW(Uuniversity of New South Wales)於 1998 年製作⁵。

多晶矽太陽能電池因為晶界缺陷造成效率較低，但簡單的製程和低廉的成本是它的最重要特色且較單晶矽電池便宜 20%，在部分低功率的電力應用系統上，便採用這類型的太陽能電池，2004 年由法蘭克博士(Frank Dimroth)領軍的團隊(FhG-ISE)製作的多晶矽太陽能電池，其光電轉換效率已可達 20.3 %⁶。

非晶矽的太陽能電池來說，由於價格最便宜，生產速度也快，所以非晶矽太陽能電池也比較常應用在消費性電子產品上；1995 年 GaAs 太陽能電池的轉換效率可達 32%，而 2005 年美國再生能源實驗室(NREL)團隊與美國波音光譜實驗室(Spectrolab)聯合研發成功首個超越 40% 效率障礙的太陽能電池⁷，砷化鎵電池雖擁有如此出眾的表現，但材料及製造成本非常昂貴，因此應用途徑較為特殊，如人造衛星之發電系統及軍事用途。

1-2-2 第二代薄膜太陽能電池

薄膜太陽能電池是以薄膜型為主要基材的電池，技術開發較晚，轉換效率較單晶矽太陽能電池低，由於使用材料的節省、製造成本降低、製成簡單、重量輕穎，所以用途寬廣，依所用材料種類及其結晶可分為非晶矽、多晶矽、微晶矽、碲化鎘、銅銦鎵硒等。

非晶矽太陽能電池之基本結構主要是由 p-i-n 或 n-i-p 的三層式結構所構成，p 與 n 代表高濃度 p 型及 n 型半導體薄膜層，為產生內建高電場，i 薄膜層是本質性半導體薄膜層，用於產生電子-電洞對，且因為高電場而能快速分離。非晶矽薄膜一般成長於塑膠或玻璃基板上，其光學吸收係數高，因此元件厚度可控制到很薄。但此晶態因有 Steabler-Wronski Effect，照光時的熱會使部分未飽和狀態的矽晶格毀損而有漏電流的產生，進而影響光電轉換效率(15~30%)，故其穩定度有待改善。目前穩定狀況下之非晶矽薄膜太陽能電池為 2003 年 U. Neuchatel 團隊所研發，其研究結果為 9.5 %⁸。

II-VI 族太陽能電池製程技術中主要以 CdS 及 CdTe 薄膜技術為主，在 n 型的 CdS 以及 p 型的 CdTe 接面處之活性層會發生載子產生及收集作用，因而產生光電流。美國第一太陽能發展之 CdTe 薄膜太陽能電池，目前轉換效率約 9-10 %，最高可達 16 %⁹，是此類電池中最早實現量產和低成本的成果。目前 CdTe 薄膜太陽能電池在實驗室的成果可達 16.5 %，由美國 NREL 完成¹⁰。但目前全球市占率僅約 0.42 %，雖其商業化產品效率已超過 10 %，終究沒辦法成為市場主流，因為模組與基材材料成本過高，且 Te 元素在地球上相當貧乏，總量勢必無法應付大量生產之需，並且 Cd 的毒性讓人無法安心接受這種太陽能電池，這些問題都會成為未來發展的限制因素。

Wagner 博士首先使用銅銦硒(CIS)單晶材料，並於其表面沉積 n 型 CdS 而製作出單晶型 CIS 化合物的太陽能電池，其元件之光電轉換效率為 12.0 %¹¹。p 型的 CIGS 與 n 型的 CdS 緩衝層/窗層為此型電池主要產生電能的部分，元件在不照光的情況下，由於空間中濃度分佈不均，電子會從 CdS 緩衝層擴散至 CIGS 吸收層，導致部分 n 型緩衝層帶正電，另一部分 p 型吸收層帶負電，在界面處形成空乏區及內建電位。目前美國 NREL 所發展的 three-stage process 技術多晶 CIGS 太陽能電池的光電轉換效率已達 19.5 %¹²。

1-2-3 第三代有機太陽能電池

有機太陽能電池具有成本低廉、製程簡便、易於大面積化以及可具撓曲性。但這系列的太陽能電池至今尚未量產之主因是在於其轉換效率太低以及穩定性的問題，大致可分為以下四大類：有機高分子太陽能電池、有機 / 無機奈米複合材料太陽能電池、有機 / C₆₀ 奈米複合材料太陽能電池、染料敏化太陽能電池。

1977 年 MacDiarmid 與 A. J. Heeger et. al.¹³ 利用電化學和化學法摻雜聚乙炔而使其導電度提升 109 倍。因而開啟了各種不同共軛導電高分子的研究如 Poly p-Phenylenene Vinylene、Polythiophene、Polypyrrole 等，若單純只利用有機高分子，含有許多 Electron Trap 而導致電子遷移率太低¹⁴，無法有效貢獻光電流，效率遠低於無機半導體。

奈米二氧化鈦是良好的 n 型半導體，具有良好的電子傳導能力，有學者以 MEH-PPV 做為吸收光子的電洞傳導層，二氧化鈦為吸收光子的電子傳導層，利用此概念提出 MEH-PPV 與二氧化鈦奈米顆粒混合製成有機 / 無機奈米複合材料太陽能電池，但複合材料若要得到均勻的混合效果，需經改質，故 Hide et. al.¹⁵ 提出利用 Silation 將(CH₃)₃SiCl 與二氧化鈦上的 OH 基鍵結，使得二氧化鈦與 MEH-PPV 有較佳的相容性，使其易懸浮於 MEH-PPV 溶液中，而達到改質效果。Savenije et. al.¹⁶ 所製得之二氧化鈦 / MEH-PPV 雙層結構太陽能電池在於 AM1.5 下僅有 0.15 % 的光電轉換效率。

在有機 / C₆₀ 奈米複合材料太陽能電池中，C₆₀ 主要為電子傳輸層的角色，若與 MEH-PPV 及其衍生物或其他 p 型導電高分子混合即可製成 D-A Type 的太陽能電池。Eckert et. al.¹⁷ 利用 1,3-Dipolar Cycloaddition of the Azomethine Ylides 將帶有醛基的 Oligo-PPV 藉由一個 Pyrrolidine 環與 C₆₀ 鍵結上製成新型的太陽能電池，其最大的優點在於能達到 Nano-domain Phase Separation 的結構，而短鏈的 Oligo-PPV 又不會導致包住 C₆₀ 而形成絕緣體，反倒呈現均勻的雙連續網狀結構，但光電轉換效率不如預期，約只有 0.01~0.03%，亦可能在於其元件製程尚未最佳化，因此仍具有相當的改善空間。

染料敏化太陽能電池也是第三代有機太陽能電池的一環，詳細介紹與文獻探討將在下章節中說明，並於表 1-1 中列出以上各類太陽能電池的最高轉換效率¹⁸。

表 1-1 各類型太陽能電池的最高光電轉換效率

	Classification	Effic.	Area	V _{OC}	J _{SC}	FF	Description
		(%)	(cm ²)	(V)	(mA/cm ²)	(%)	
Silicon	Si (crystalline)	25±0.5	4.00(da)	0.705	42.7	82.8	UNSW PER
	Si (multicrystalline)	20.4±0.5	1.002(ap)	0.664	38.0	80.9	FhG-ISE
	Si (thin film nsfer)	16.7±0.4	4.017(ap)	0.645	33.0	78.2	U. Stuttgart
	Si (thin film submodule)	10.5±0.3	94.0(ap)	0.492	29.7	72.1	CSG Solar
III-V cells	GaAs (crystalline)	26.1±0.8	0.998(ap)	1.038	29.7	84.7	Radboud U. Nijmegen
	GaAs (thin film)	26.1±0.8	1.001(ap)	1.045	29.5	84.6	Radboud U. Nijmegen
	GaAs	18.4±0.5	4.011(t)	0.994	23.2	79.7	RTI, Ge substrate
	InP (crystalline)	22.1±0.7	4.02(t)	0.878	29.5	85.4	Spire, epitaxia
Thin film chalcogenide	CIGS (cell)	19.4±0.6	0.994(ap)	0.716	33.7	80.3	NREL, CIGS on glass
	CIGS (submodule)	16.7±0.4	16.0(ap)	0.661	33.6	75.1	U. Uppsala, 4 serial cells
	CdTe (cell)	16.7±0.5	1.032(ap)	0.845	26.1	75.5	NREL, mesa on glass
Amorphous/ nanocrystalline	Si (amorphous)	9.5±0.3	7.070(ap)	0.859	17.5	63.0	U. Neuchatel
	Si (nanocrystalline)	10.1±0.2	1.199(ap)	0.539	24.4	76.6	Kaneka (2mm on glass)
Photochemical	Dye sensitised	10.4±0.3	1.004(ap)	0.729	22.0	65.2	Sharp
	Dye sensitised	8.2±0.3	25.45(ap)	0.705	19.1	61.1	Sharp, 9 serial cells
	Dye sensitised	8.2±0.3	18.50	0.659	19.9	62.9	Sony, 8 serial cells
Organic	Organic polymer	5.15±0.3	1.021(ap)	0.876	9.39	62.5	Konarka
	Organic(submodule)	1.1±0.3	232.8(ap)	29.3	0.072	51.2	Plextronics
Multijunction devices	GaInP/GaAs/Ge	32.0±1.5	3.989(t)	2.622	14.37	85.0	Spectrolab (monolithic)
	GaInP/GaAs	30.3	4.0(t)	2.488	14.22	85.6	Japan Energy
	GaAs/CIS (thin film)	25.8±1.3	4.00(t)	-	-	-	Kopin/Boeing (4 terminal)
	a-Si/uc-Si (thin submodule)	11.7±0.4	14.23(ap)	5.462	2.99	71.3	Kaneka (thin film)

* ap = aperture area ; t = total area ; da = designated illumination area.

* CIGS = CuInGaSe₂ ; a-Si = amorphous silicon / hydrogen alloy.

第二章 文獻回顧

雖然目前以矽為基礎的太陽能電池是主流，但成本昂貴加上矽資源的短缺，染料敏化太陽能電池的重要性漸漸提升，不需要以高純度的材料製作而成，多色彩、可透光，對光強不敏感，是這類太陽能電池的三大優點，可使用印刷技術製造，預期成本僅為矽晶類太陽能電池的 5~10 %，預估到 2010 年產能約 70 MW (百萬瓦)，但到 2030 年，將大幅提升到 133 GW (十億瓦)，可與矽太陽能電池抗衡，潛力無窮。

2-1 染料敏化太陽能電池 (Dye-Sensitized Solar Cell, DSSC)

1991 年 Brian O'regan 及瑞士科學家 Michael Grätzel 教授在 *Nature* 上提出了新一代染料敏化太陽能電池，導入了仿葉綠素行光合作用(Photosynthesis) 的概念，以染料分子作為吸收光能的光敏材料 (sensitizer)，結合具奈米結構的多孔性二氧化鈦薄膜為工作電極，再以氧化還原對(I^-/I_3^-)作為電解質，所組成的電池其太陽能量轉換效率可超過 7 %¹⁹，而 Grätzel 團隊更於稍後發表以 ruthenium polypyridyl 釔錯合物作為染料分子所製造的太陽能電池，其能量轉換效率更進一步達到~11 %²⁰。

DSSC 具有許多優勢，列於表 2-1-1。

表 2-1-1 DSSC 的優勢

理論上	擁有較長的 diffusion length。
製成上	製程簡易成本低廉：不需要大型的真空製程設備，且設備及材料來源皆可國產化，降低製造成本，未來產業鏈形成後更具優勢。
	產品對環境較友善：能源回收期(數月)遠小於矽晶太陽電池(數年)，且模組可回收利用，製作材料不含有毒物質。
	產品具可撓式性及可透視性：透明性可直接使用於窗戶，而模板顏色因使用的染料顏色而變化，應用廣泛。
	累積發電量表現佳(如圖 2-1-1)：轉換效率不受日照角度影響，並隨溫度上升而提昇，且模板雙面皆可吸收光線，利於吸收散射光，室內光源也可發電。

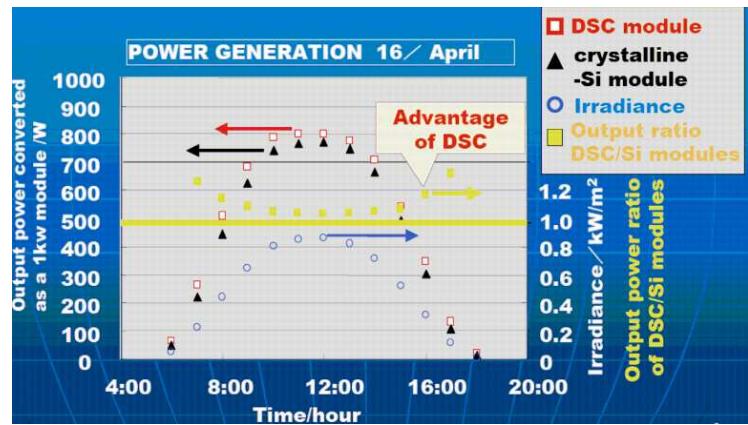


圖 2-1 單日日出到日落累積發電量比較²¹

一般太陽能電池的應用，以商品耗電量做為區分， $100 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ：辦公室用品， $10 \text{mW}/\text{cm}^2$ ：near windows 用品， 1W ：戶外可攜式商品， 1KW ：屋頂太陽能面板等，目前已有許多欲商品化的成果，以低耗電量產品為主，如 M. Kawai 與 Nikkei Microdevices 在 2008 發表的 solar panel，如圖 2-2(a)，可攜式產品如圖(b)，圖(c)為 UK 手機充電器，圖(d)為 TDK 所展示的充電機車，期待未來電池成本能降到 $0.5 \text{ US}/\text{Wp}$ ，使應用更廣泛！

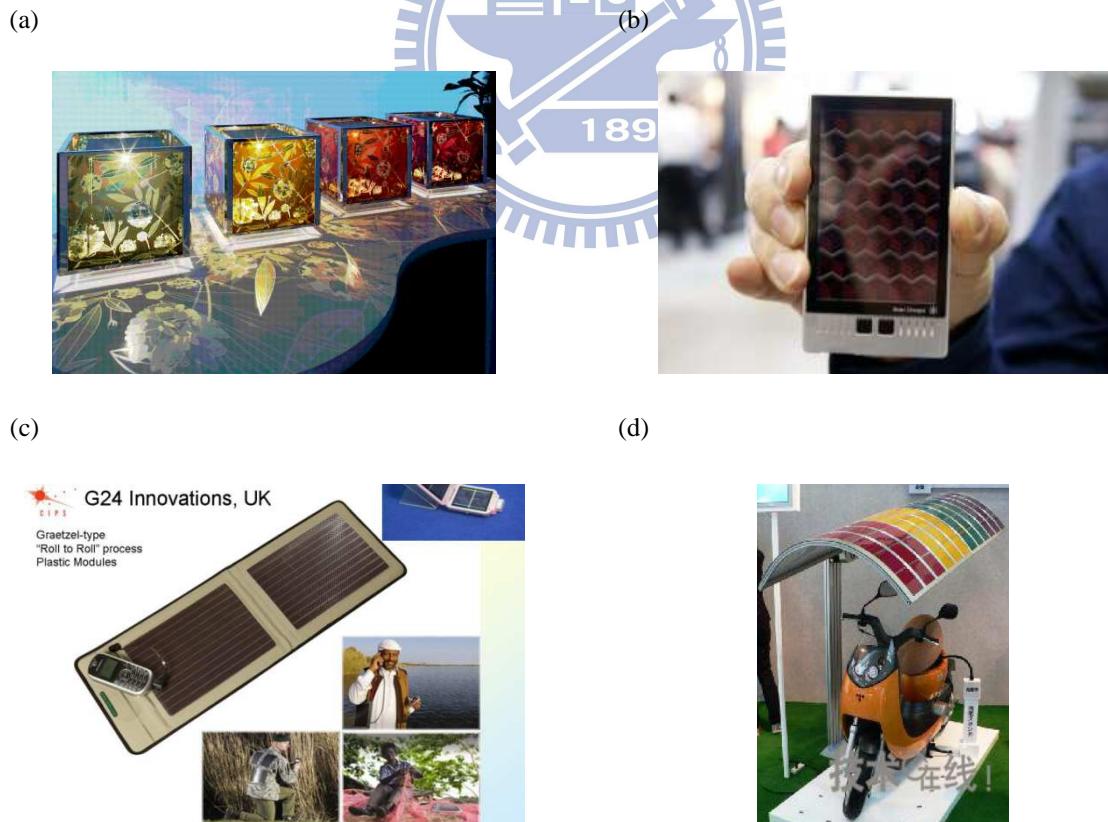


圖 2-2 欲商品化的成果

2-1-1 結構與工作原理

染料敏化太陽能電池的基本結構包含透明導電氧化物(transparent conducting oxide, TCO)、工作電極(working electrode)多孔性奈米 TiO_2 半導體薄膜、光敏染料(photo-sensitizer)、電解質(electrolyte)以及鉑對電極(Pt-counter electrode)等部分，其基本結構如圖 2-1-1 所示。

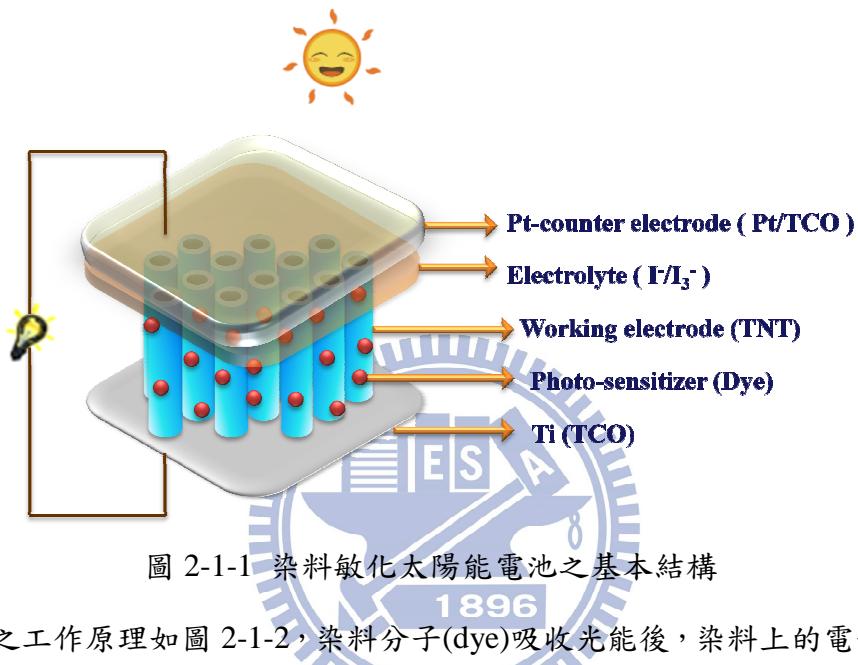


圖 2-1-1 染料敏化太陽能電池之基本結構

DSSC 之工作原理如圖 2-1-2，染料分子(dye)吸收光能後，染料上的電子由基態躍升至激發態(❶)；由於染料分子與無機半導體(TiO_2)以化學鍵結合，在染料激發態的電子將迅速注入緊鄰氧化物半導體層之導帶，而形成氧化態的染料正離子(cation)❷；導帶電子在傳遞至透明導電玻璃(conducting glass)電極之後對外部電路的負載作功❸；失去電子的染料正離子則可從電解液中之氧化反應獲得電子而還原回到基態❹；作為電洞傳媒(hole-transport material, HTM)的電解質在獲得電子的對電極表面藉由鉑的催化進行還原反應❺²²。

以上的五個步驟稱為 DSSC 的工作機制(work mechanism)，在電池材料的設計上應著重在提高此工作機制的效能，然而整個迴路中尚有所謂之損耗機制(loss mechanism)的存在，如圖 2-1-2 中虛線所示的步驟❻-❾，其中以❾過程的存在將大大的降低整體元件的電流及電壓，因此在陽極材料的設計必須考慮其方向性以及擴散長度(diffusion length)等，以有效控制此攔截電子的損耗機制。

① 光激反應(Photoexcitation)： $\text{Dye} + h\nu \rightarrow \text{Dye}^*$

此步驟非常的快速，約小於 10^{-15} s 的時間染料分子便可在吸收光能後被激發至激發態而形成電子-電洞對(electron-hole pairs 或是 excitons)。要作為理想 DSSC 元件的光敏材料其應具有較高的吸收係數(absorption coefficient)，且其吸收光(light harvesting)的範圍應儘可能接近太陽光譜的近紅外光區，以達到最有效的太陽光能利用²⁰。

② 電子注入(Electron injection)： $\text{Dye}^* \rightarrow \text{Dye}^+ + \text{e}^-(\text{TiO}_2)$

被激發的電子必須快速地轉移到多孔性 TiO_2 薄膜所形成的半導體層中。此步驟發生於氧化物半導體與染料的界面(interface)，激發態電子注入 TiO_2 的速度取決於染料與半導體導帶的能階是否匹配、染料與 TiO_2 的鍵結強度以及染料分子間的能量轉移(與染料分子在半導體表面的聚集程度及吸附量有關)，一般而言這個過程發生的時間約為 $10^{-15} \sim 10^{-12}$ s。

③ 電子擴散(Electron diffusion)：

進入半導體層的電子在半導體粒子間擴散至透明導電玻璃基材上，再傳至外電路。一般來說，由於電子在粒子間為散亂無方向性的擴散而拖延了電子的傳遞，此一電荷收集的步驟需要 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ s 才能完成。因此，在半導體層的材料設計上，必須要提供電子一個直接且有效的傳輸途徑，例如，垂直於基材的一維結構 TiO_2 奈米管、奈米棒等奈米結構，即是提供電子一個單一方向性的傳輸路徑。

④ 染料再生(Dye regeneration)： $2\text{Dye}^+ + 3\text{I}^- \rightarrow 2\text{Dye} + \text{I}_3^-$

當染料於①形成電子-電洞對時，一方面電子注入 TiO_2 半導體層，另一方面電洞則從染料分子轉移至電解液中，使電解液產生氧化反應($3\text{I}^- \rightarrow \text{I}_3^- + 2\text{e}^-$)，而使氧化態的染料正離子被此電解液中的氧化還原對(I^-/I_3^-)還原至基態。此為染料分子的再生步驟，其反應時間範圍約 $10^{-9} \sim 10^{-6}$ s。

⑤ 電解液再生(Redox couple regeneration)： $\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{I}^-$

氧化態的電解質(I_3^-)擴散至對電極的表面，接受由對電極傳回的電子後被還原，完成全電路循環，電池得到再生。由於 I_3 在導電玻璃上還原的反應較差，所形成的陰極過

電位大²³，此將會造成電池效能的損失，因此我們必須在導電玻璃上塗佈一層鉑觸媒層進行修飾，以催化 I_3^- 的還原反應，加速此再生步驟的進行。

⑥ 電荷重組(charge recombination)：

其為注入半導體導帶的電子與氧化態的染料離子再結合所造成的損失，時間約為 $10^{-6}\sim 10^{-3}$ s。電荷重組與染料再生(4)為相互競爭的步驟，但因此步驟通常較慢於再生步驟，因此對 DSSC 的整體效率影響不大²⁴。若再生步驟太慢且電子於氧化物半導體導帶上之傳輸速率不佳而使導帶電子無法有效地傳至導電玻璃電極上，則在此情況下會增加電荷重組之機會而降低元件的效率。

⑦ 電子-電洞再結合(non-radiative relaxation)：

激發態染料分子藉由釋放光或熱的過程回到基態，而無法將電子成功注入半導體層中，此步驟的發生時間約為 $10^{-9}\sim10^{-7}$ s，遠慢於電子注入半導體層(2)的速度，因此對元件效能的影響較小。

⑧ 電子攔截(interception): $2e^- (TiO_2) + I_3^- \rightarrow 3I^-$

半導體層導帶中的電子被氧化態的電解質攔截，而無法傳回電極的過程，其發生的時間約為 10^{-3} s，因此與電子在 TiO_2 層中有效的電荷傳遞路徑(❸)相互競爭。在此過程中，因電子反向地跳回電解液而產生反向電流，此稱為暗電流(dark current)。

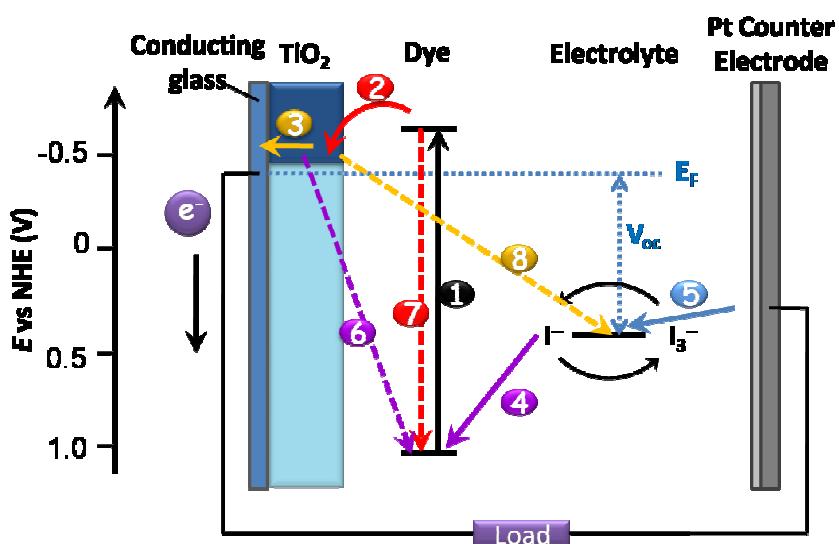


圖 2-1-2 DSSC 工作原理示意圖。步驟①-⑤為工作機制，⑥-⑧為損耗機制。

2-1-2 陽極材料與形貌

DSSC 陽極的半導體層，主要的功能為接收染料激發態電子、將電子傳至外部電路，為了使這個電子的傳遞過程更為順利，陽極材料須考慮到與光敏染料的能階搭配，為了減少電子於半導體層中發生電荷重組的機會，並需有較寬的能隙，圖 2-1-3 為常見的半導體材料，其中 TiO_2 具有較寬能帶約 3.2 eV，且可與 Ru-polypyridyl 染料的能階匹配，因此被廣泛地使用作為 DSSC 陽極的材料， ZnO 同樣具有寬能帶，電子移動率快，製成簡易且形貌多樣化，但其在酸性的染料溶液中穩定性差，故不常使用。

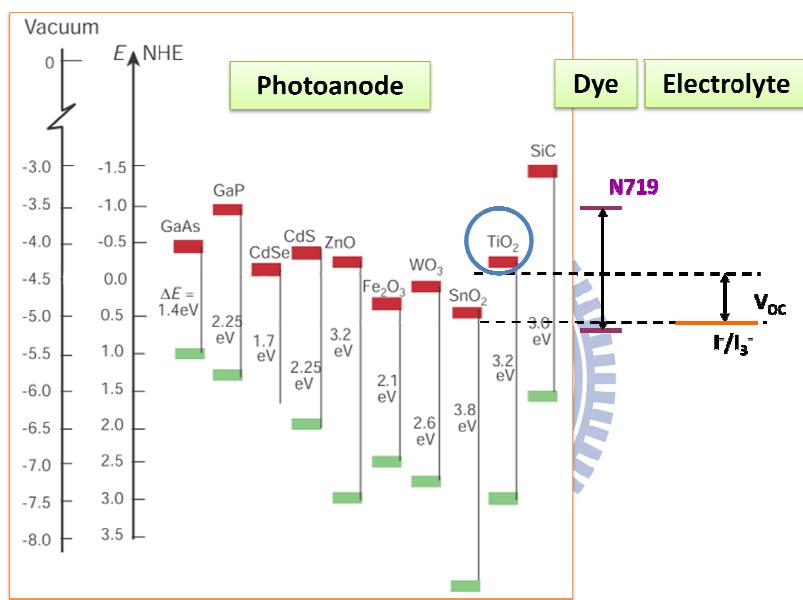


圖 2-1-3 DSSC 陽極半導體材料能階圖²⁵

TiO_2 形貌可以有很多的變化，最早以 nanoparticle 薄膜作為電子傳輸層，具有高孔隙率以及較高的比表面積，增加光敏染料的吸附量，目前 TNP-DSSC (TiO_2 nanoparticle) 元件光電轉換效率(η)最高已達 11 %，但電子在 nanoparticle 間傳遞路徑較隨機，電子傳遞速度較慢，電荷收集步驟需要 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ s 才能完成，為增加工作電極電荷收集效率，提升電子傳遞速度，故開始設計一維奈米結構的陽極，降低電子電洞再結合的機率，如圖 2-1-4 為三種結構的電子傳遞示意圖，nanoparticle 的電子傳遞路徑相當隨機，混入 nanorod 可增加一維傳導路徑，全為整齊陣列之電子傳導速度更為迅速，如 nanowire、nanotube、nanorod、nanofiber，由 SEM 觀察到的實際形貌如圖 2-1-5。

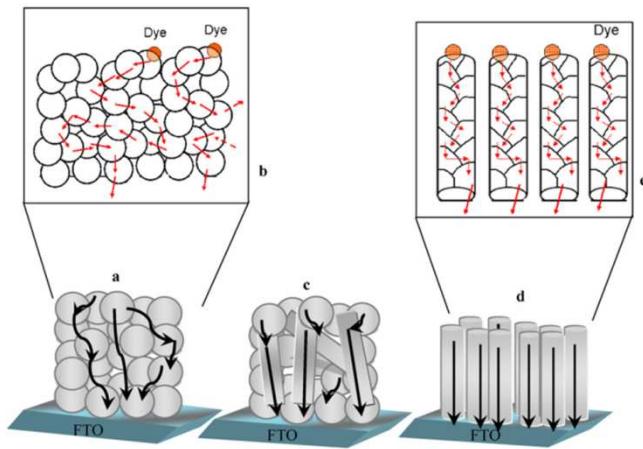


圖 2-1-4 不同形貌的電子傳遞路徑²⁶

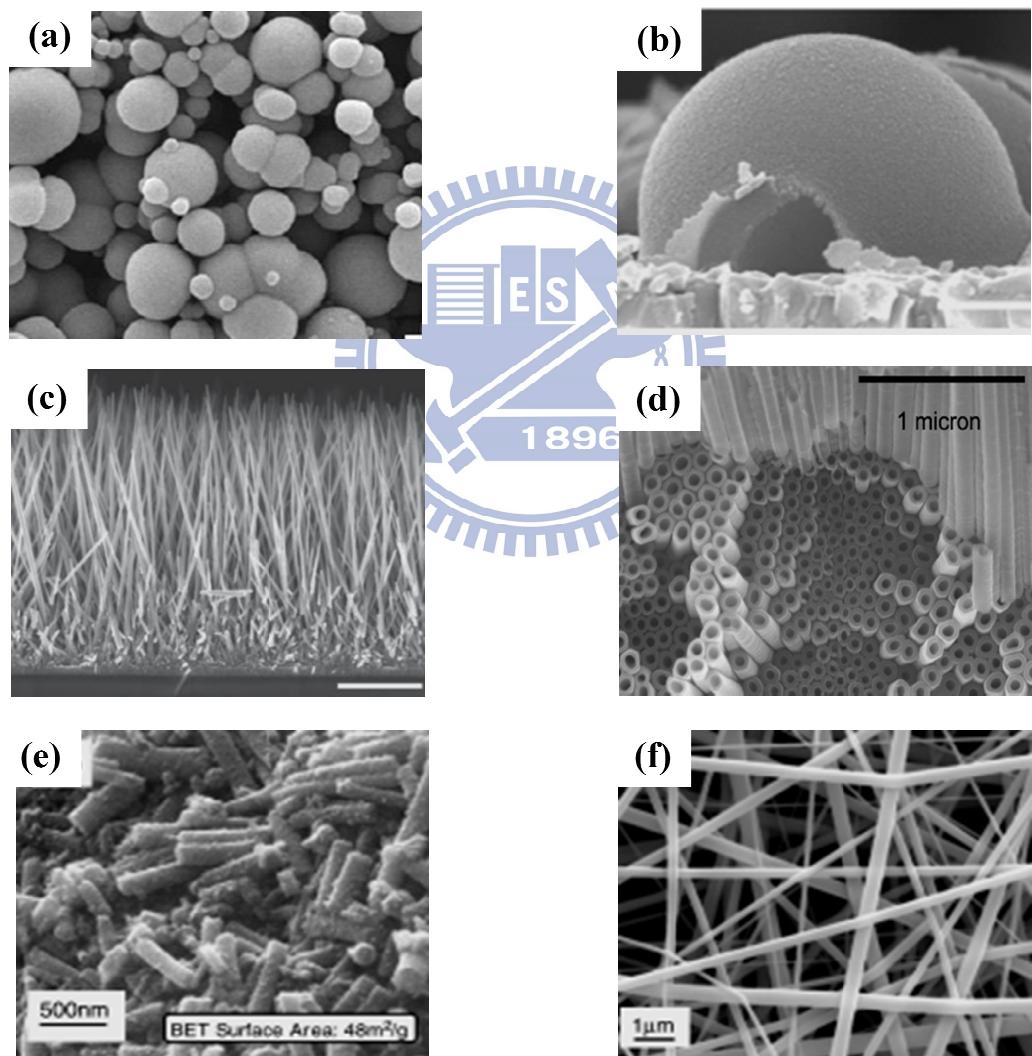


圖 2-1-5 不同陽極形貌之 SEM 圖(a) Nanoparticle (b) Hollow hemispheres²⁷

(c) Nanowire²⁸ (d) Nanotube²⁹ (e) Nanorod³⁰ (f) Nanofiber³⁰

2-1-3 染料光敏化劑

太陽光到達地球表面時的波長範圍為 300-2500 nm, 二氧化鈦的吸光範圍大約在 388 nm 以下的紫外光，但紫外光只佔太陽光中的 6 %，故染料幫助二氧化鈦吸收光波長提高到可見光區及近紅外光波段，將入射光子變為電子再經由二氧化鈦傳到外電路中，染料吸收範圍越寬太陽光源利用率越高；挑選染料時，其基態能階 HOMO 要低於電解液的氧化還原電位，才能使被氧化染料易被還原，如圖 2-1-6(a)，染料激發態能階 LUMO 要高於 TiO_2 的導帶 (conduction band, CB)，才有足夠的驅動力使激發態中的電子快速注入 TiO_2 的 CB 中，如圖 2-1-6(b)，染料的氧化態和激發態要有足夠的穩定性與活性，激發態要有足夠的壽命，並擁有較高的電荷傳輸效率 (charge transporting efficiency)，不具毒性，且對半導體表面要有好的吸附力，快速達到吸附平衡解不易脫落，染料分子中要含有易與奈米半導體表面結合的基團，如 COOH 、 SO_3H 、 PO_3H_2 ²²，以 Ru 系列染料來說，如圖 2-1-6(c)， COOH 官能基接上 TiO_2 半導體，在遠端加上推電子基 (donor) 或近端接上拉電子基 (acceptor)，可加強電子傳遞的速度^{31,32}。

(a)



(b)

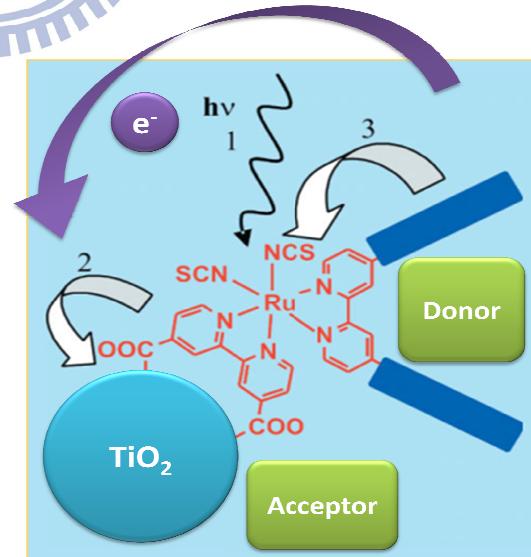


圖 2-1-6 能階關係與電子在染料中傳遞路徑示意圖(a)染料的 HOMO 須低於電解液的氧化還原電位 (b)染料的 LUMO 須高於 TiO_2 的 CB (c)染料中電子的傳遞路徑³¹

1993 年 M. Grätzel 實驗室提出第一支高效率的染料為 polypyridyl ruthenium complex，稱為 N3 [(4,4'-dicarboxylic acid-2,2'-bipyridine) ruthenium(II)]，吸收光的範圍從 400 nm~800 nm，且在 538 nm、398 nm 有最大的吸收峰，效率達 10.0 %；1997 年另一支 ruthenium complex 超越了 N₃，稱為 black dye [(tri(isothiocyanato)-2,2',2''-terpyridyl-4,4',4''-tricarboxylate) ruthenium(II)]，吸收光的範圍可達 850nm，在 610nm、413nm 有最大的吸收峰，由於在電解液中加入 guanidinium thiocyanate 使 N3 的開路電壓(open circuit voltage, V_{OC})提高，和 black dye 的效率相當，圖 2-1-7 為六個常見的 Ru dye。染料的結構可藉由改變 hydrophobic ligand 的 π 共軛長度，以達到改善莫耳吸收度及對光與熱的穩定度之最佳長度，但 Ru dye 的吸收係數不夠高($\epsilon_{max} \sim 104 M^{-1} cm^{-1}$)，其與有機染料比較起來偏低，故無法有效地降低 TiO₂ 電子傳輸層的膜厚；且 Ru 為貴重金屬，成本較高；有機染料具有成本低廉、發展類型多、良好的可修飾性以及高的吸收係數等優點，文獻中已報導過的有機染料包括了 coumarin、squaraine、indoline 及 conjugated donor-acceptor 系統等等²²。

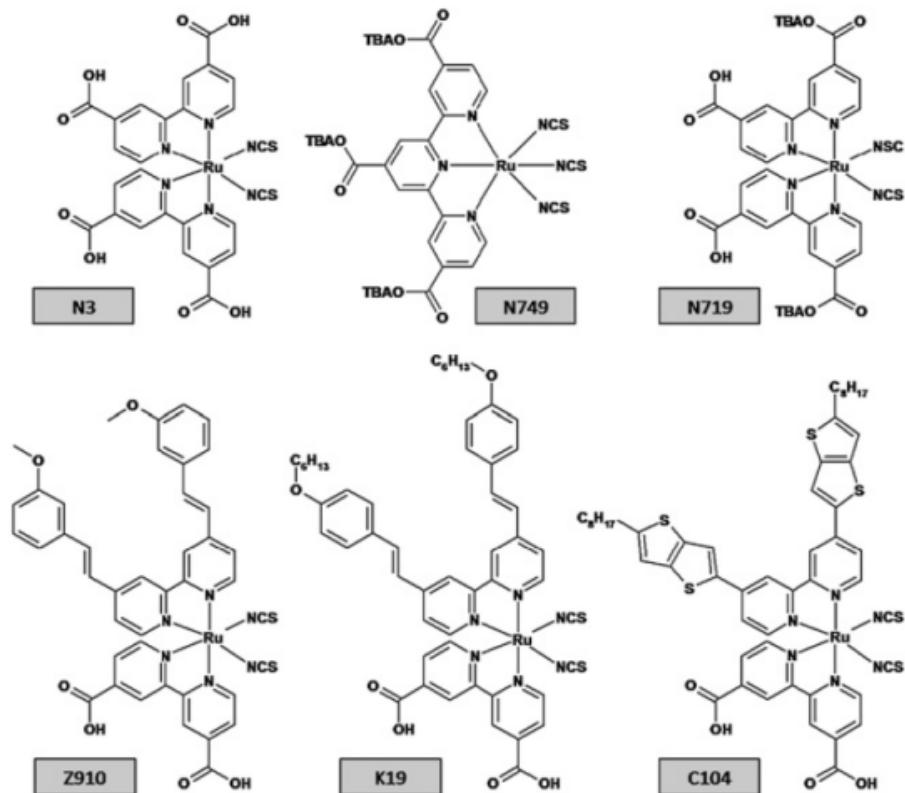


圖 2-1-7 六個常見的 Ru dye

除了 Ru dye 與有機染料外，效法大自然葉綠素人工合成的紫質染料 (porphyrin)，在可見光區有寬廣的吸收帶及高的吸收係數，且具有廣大的 π -共軛大環系統，可有效率地傳遞電子，在分子的修飾上相當多樣化，不但可修飾大環上的取代基，調控所需之官能性或立體障礙，還可於中心螯合多種金屬，形成金屬-有機化合物。中興大學葉教授成功設計並合成出一系列高效能的紫質染料，預防紫質染料常發生的聚集現象而造成阻礙電子注入半導體的缺點，在 meso-的位置上加入具有立體障礙的 3,5-di-*tert*-butylphenyl 官能基；利用苯乙炔 (phenylethynyl) 架橋基將 π -共軛系統延伸，使紫質的吸收帶產生紅移以及變寬的特性，更有效地吸收太陽光能；在另一端 meso-的位置上導入推-拉電子基 (push-pull group)，在分子內形成電子供體與電子受體對的電子傳遞方向；電子激發後的傳遞方向為，由遠離 TiO_2 的 tri-aryl amino 端導向與 TiO_2 鍵結的 carboxyl 端，此提供了一個具有良好方向性的電子注入途徑，而有效地達成電荷分離的目的，因此能有效地提升元件的光電轉換效率，如圖 2-1-8 所示。

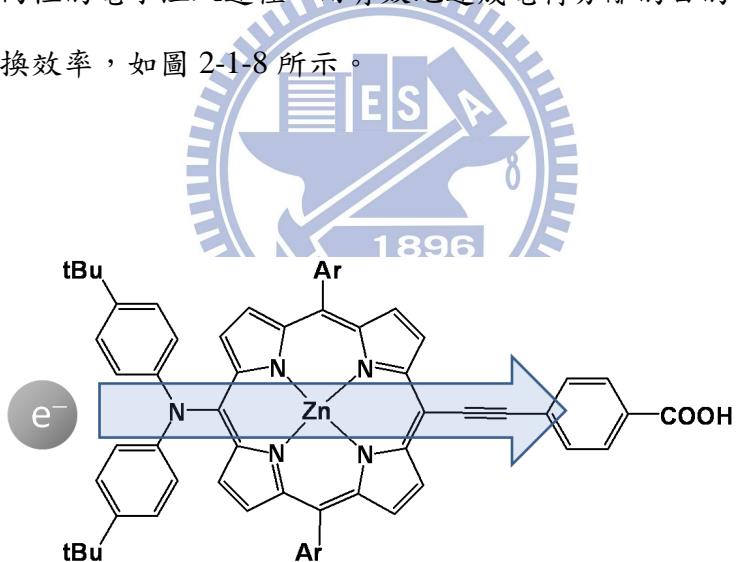


圖 2-1-8 紫質染料分子之化學結構

2-1-4 電解液

電解液的氧化還原反應 (redox couple)，對於整體元件的穩定度有很重要的影響，當染料在吸收光而釋放電子後，電解液必須儘速的提供電子來將處於氧化態的染料還原至中性態，因此電解液的選擇，必須要考慮到其氧化還原的位勢(potential)，且氧化還原反應必須是可逆性的，不能對可見光有明顯的吸收，而與電解質搭配的有機溶劑，必須要能允許電荷在其中快速擴散，且不能使染料從二氧化鈦表面脫附。

在染料敏化太陽能電池中，最常使用的是 Γ / I_3^- ，在元件中具有高效率的染料再生能力，但由於 I_3^- 具有顏色，在可見光區有一定的吸收波段，也可能與激發態的電子發生反應，所以增加 I_3^- 離子濃度會導致暗電流的增加及降低太陽能電池的效率，故必須找到適當的 Γ / I_3^- 濃度比例，才能讓元件達到最佳化的效果。

電解液中氧化還原的 Nernstian potential 到 TiO_2 半導體層的 Fermi level 之間的電位差，定義成元件的開路電壓 V_{OC} ，Hupp 研究團隊指出，Fermi level 尚有 200 mV 的上修空間， Γ / I_3^- 亦有約 550 mV 的下修空間，要提升元件的 V_{OC} ，可將 Fermi level 往負電位方向修正，或是將 Γ / I_3^- 的氧化還原電位往正電位方向修正，如圖 2-1-9³³。

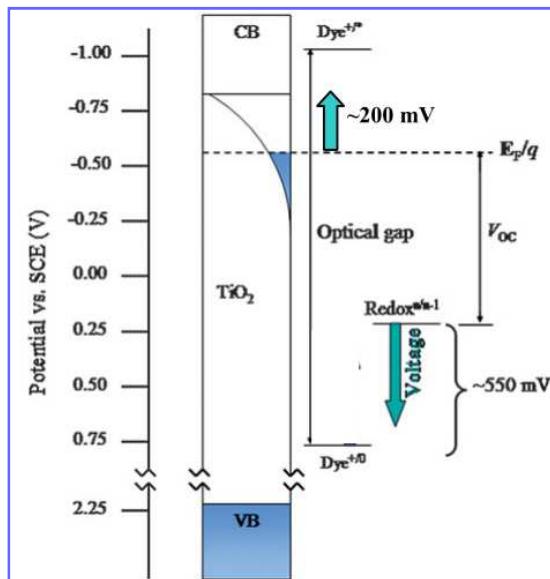


圖 2-1-9 開路電壓 V_{OC} 修正示意圖³³

2-1-5 對電極 (Counter Electrode)

一般 DSSC 所使用的基板，依軟、硬程度可分為剛性(Rigid)及可撓性(Flexible)兩大類，依材質可分為玻璃、金屬基板及塑膠材料三大類。表 2-1-1 為使用不同材質基板的分類及對應之最高效率紀錄，不同基板材質有不同的特性，製程與所能達到的性能效率表現也會有所差異，目前以兩片基板均為透明導電玻璃所製作的最常見，製程技術也較成熟，最佳電池效率可達 12.2 %³⁴。

透明導電基板必須具有高穿透率，以利染料吸收光進行光電轉換，常用市售 FTO 玻璃基板在可見光範圍，平均穿透率約 68~80 %，ITO-PEN 塑膠軟板在 75~80 %左右；面電阻(Sheet Resistance)會損耗電力，當面電阻越低，可降低內部串聯電阻，使 DSSC 之 Fill Factor 及轉換效率相對提高，目前所使用之透明導電基板面電阻多在 8~15 Ω/左右；透明導電膜在製作過程中會接觸到酸性的 TiO₂ 粉料或含有強烈腐蝕性的碘離子電解液，故須具備良好的耐化性(Chemical Resistance)，才能維持元件穩定，而基板耐熱性(Thermal Resistance)也是相當重要的。

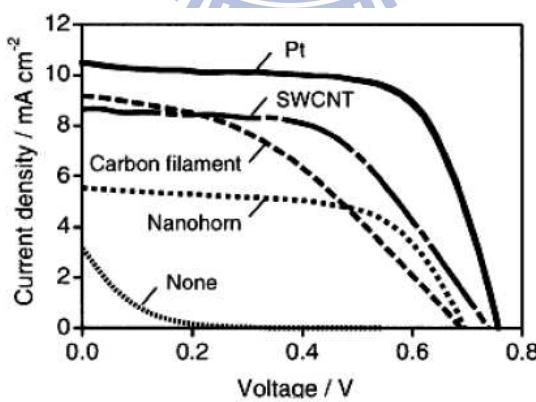
透明導電基板為厚度<15 nm 金屬薄膜或玻璃上鍍金屬氧化物透明導電膜(Transparent Conducting Oxide, TCO)，常見的 TCO 有氧化銅、氧化鋅及氧化錫等氧化物，透過 Doping 提升其導電性及穩定度，金屬薄膜雖導電度高但透光度極差，TCO 膜在可見光的穿透率高，並具良好機械強度及化學安定性，為目前元件主要的透明導電材料。

表 2-1-1 不同材質基板對應之最高效率³⁴

基板	材質	效率	附註
剛性	玻璃	12.2%	TiO ₂ 奈米多孔電極與 CYC-B11 染料。
	塑膠	>5%	ZnO 與有機染料，電鍍製程。
軟性	金屬	7.2%	TiO ₂ 奈米多孔電極/Ti 箔，對向電極：ITO-PEN 基板及抗反射膜。
		7.4%	TiO ₂ 奈米管陣列，對向電極使用玻璃。
	塑膠	7.4%	TiO ₂ 奈米多孔電極，加壓製程。
		7.9%	ZnO 與有機染料，電鍍製程。

氧化銻錫 (indium tin oxide, ITO) 是很常見的 TCO 材料，擁有很低的電阻及高穿透度，但耐化性和耐熱性都不足，摻雜氟的氧化錫(F-doped SnO₂ , FTO)雖導電度和穿透度都略遜於 ITO，但擁有較佳的耐化性和耐熱性，故本實驗正面照光元件陽極基板選用 FTO，可承受較高的熱處理溫度及耐酸性 TiO₂ 漆料，對電極部分選用 ITO，擁有較佳導電度。

一般來說染料的再生由 I⁻完成，I₃⁻游離到對電極表面，被來自外部電路的電子還原，I₃⁻的反應相當緩慢，未減少此反應中的過電位，必須再對電極表面塗佈具有催化作用的材料，Pt 為最常用的催化材料，製作方法通常取決於催化效果及成本考量，Papageorgiou 等人發展利用熱分解法(Thermal Cluster Platinum catalyst, TCP)，將 5 mM 氯鉑酸/無水異丙醇溶液旋轉塗佈於 FTO 玻璃上，置入空氣爐熱處理 385 °C 10 分鐘而完成對電極觸媒層的製作，此方法所塗佈的 Pt 層具有較低的 Pt 量與較高的催化效果及物理穩定性。 Suzuki 等人將奈米碳管取代昂貴的 Pt，Saito 等則使用高分子聚合物(3,4-ethylenedioxythiophene)材料，但需要塗佈更大後度的量才能達到相同的催化效果，降低對電極的光穿透度，不利背照式元件的測試，圖 2-1-10 為各種觸媒層材料的比較，單層奈米管(SWCNT)、碳絲(carbon filament)、奈米角(nanohorn)以及 Pt，可得知無塗佈觸媒層對電極之電池效率最差，而以 Pt 觸媒層的效果最好。



Catalyst	η / %
SWCNT	3.5
Carbon filament	2.5
Nanohorn	2.4
Pt	5.4
None	0.1

圖 2-1-10 各種對電極觸媒層材料之比較

2-2 一維奈米管薄膜電極³⁵

一維奈米結構的電極，比起三維結構的奈米粒來說，散射效應 (Scattering effect) 較強烈，所以擁有較高的光捕獲效率 (Light harvesting efficiency)，而一維的電子傳遞路徑，使電子擴散速度較迅速，而原子晶界造成的缺陷密度 (Trapping density) 較低，使電子電洞再結合機會降低，且可應用在感測、水裂解、染料敏化太陽能電池、固態異質接面太陽能電池、光催化等方面。

2-2-1 奈米管薄膜電極之合成

文獻上製備二氧化鈦奈米管一維陣列薄膜 (TiO₂ Nanotube, TNT) 有許多方式，如最早發展的模板製造法 (Template Replica Process)、水熱合成法 (Hydrothermal Method)、溶膠凝膠法 (Sol-Gel Method)、溶膠凝膠模板法 (Sol-Gel Template Method)、陽極處理法 (Anodization) 等，五種方法之主要差異如表 2-2-1 所示，其中以陽極處理法得到的奈米管結構最具單一方向性，且設備成本低、製成簡易，為現今最常使用的方法，具有極高的發展潛力。

電化學陽極處理法，電解液的種類、pH 值、濃度、溫度、外加偏壓大小、陽極處理時間...等，都對 TNT 薄膜形貌有很大的影響，Grimes 在 2010 年 Physical chemistry chemical physics 期刊中將所有方式分成了四世代，如下³⁵⁻³⁶。

表 2-2-1 不同製備方法所得到之結構比較

Methods	Inner diameter	Outside diameter	TNT length
Template Replica Process	70~100 nm	140~180 nm	8 μm
Hydrothermal Method	5~25 nm	10~30 nm	60~250 nm
Sol-Gel Method	2.5~5 nm	20~40 nm	100 nm
Sol-Gel Template Method	100~150 nm	200~250 nm	8 μm
Anodization	10~130 nm	40~150 nm	50 nm ~1000 μm

- (1) **第一世代 (Aqueous electrolytes)**：1999 年 Zwilling 等人第一次在 Ti 板上製作出奈米孔洞薄膜結構，2001 年 Gong 等人發表了整齊有序的 TNT 薄膜結構，使用 0.5 % 的水性電解液，最長僅能有 500nm，陽極處理電壓不得超越 23 V，電解液溫度越高 (5 °C 至 50 °C)，管長越長但管壁厚度越薄，側面結構與表面 SEM 如圖 2-2-1(a)。
- (2) **第二世代 (Buffered electrolytes)**：Cai 等人使用 Aqueous buffered 電解液，將 TNT 厚度提升到 7 μm ，使用 KF or NaF 調控溶液 pH 值，當 pH 值提升時，水解速度提升，化學溶解速度提升，且電化學蝕刻速度提升時，TNT 長度會下降，將 pH 維持 3~5 間，可保持適當溶解速度，減少表面緻密層，提升 TNT 薄膜品質，如圖(b)。
- (3) **第三世代 (Polar organic electrolytes)**：開始出現各種不同的有極性的有機電解液，Maggie Paulose 等人甚至在 2007 年將 TNT 長度提升到 1000 μm ，電解液的介電常數下降時，電荷容易累積於表面或缺陷處，產生氧化物薄膜，造成電阻極化現象，可以改善多餘 Ti^{4+} ions，成長較均勻的一維奈米結構，如圖(c)，在固定電位時，電位與電流值存在一線性關係，但實際情況下也會發生偏離線性的關係，即所謂的極化現象。使用的電解液包含 Formamide (FA)、Dimethyl sulfoxide (DMSO) 、Ethylene glycol (EG)、Diethylene glycol (DEG) 等，搭配 NH_4F 、 NaF 或 KF 。
- (4) **第四世代 (Non-fluoride based electrolytes)**：使用 HCl 、 H_2O_2 混合 perchloric acid solutions 或 oxalic acid、formic acid、sulfuric acid 混合 NH_4Cl ，Allam 和 Grimes 等人首度使用不含氟的電解液，使用 3 M HCl 成長出 600 nm TNT 薄膜，當 HCl 濃度太高時，化學溶解速度過快導致管長無法提升，加入 H_2O_2 可降低所需 HCl 濃度，增加電化學蝕刻速度使管長增長 850 nm，但此類成長的 TNT 薄膜較紊亂如圖(d)。

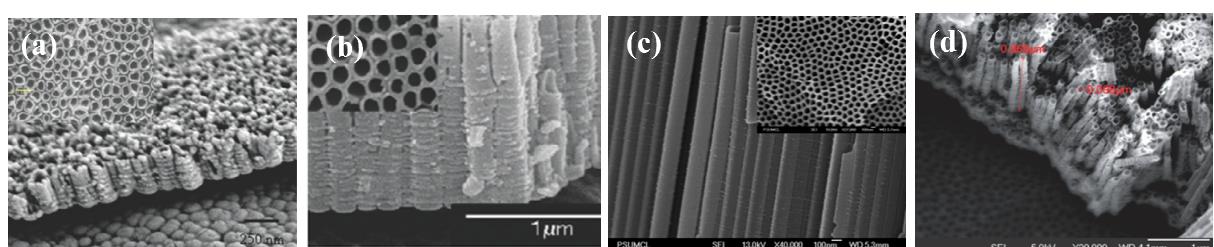


圖 2-2-1 第一代到第四代電解液成長之 TNT 薄膜 SEM 結構圖³⁶

(a) HF electrolyte (b) KF electrolyte (c) NH_4F / EG (d) $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$

2-2-2 陽極處理法製備 TiO_2 奈米管薄膜之成長機制

利用陽極處理法得到 TiO_2 奈米管薄膜的機制，大致上可分成以下幾個階段。

- (1) 形成氧化薄膜(Oxide layer initially formed)：施加一電壓於金屬鈦板上，會發生水的電解，使水分子解離成氧離子(O^{2-})與氫離子(H^+)， $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+$ ，並且同時將鈦離子(Ti^{4+})解離，產生部分化學溶解，此時鈦離子與氧離子結合， $\text{Ti}^{+4} + 2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{TiO}_2$ ，於表面形成二氧化鈦薄膜，造成電阻極化現象，如圖 2-2-2 (a)。
- (2) 孔洞形成(Pore formational occurs)：此時施加的電壓，除將鈦離子解離並產生氧化與 Ti 部分化學溶解， $\text{Ti} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ ，同時氟離子(F^-)將取代氧離子的位置，與 Ti^{4+} 形成 $[\text{TiF}_6]_2^-$ 的離子錯合物， $\text{TiO}_2 + 6\text{F}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow [\text{TiF}_6]_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$ ，對鈦氧化物薄膜產生局部的化學溶解(chemical dissolution)，如圖(b)(c)。
- (3) 奈米管形成(Nanotubes formation)：隨時間增長，電場與氟離子對鈦與氧化鈦薄膜所造成的局部化學溶解程度繼續加重，漸漸由孔洞轉變為奈米管狀結構，如圖(d)(e)。施加的電位為單一方向直流電，defect 處的自由能較低，電荷累積在表面 defect 處，造成電場極化現象，產生部分化學溶解，且電解液中含有氟離子取代鈦氧化物中的氧離子形成 $[\text{TiF}_6]_2^-$ ，也會造成 defect 處產生化學溶解， $[\text{TiF}_6]_2^-$ 向外擴散產生濃度梯度，造成奈米管具有單一方向性，如圖(f)所示³⁷。

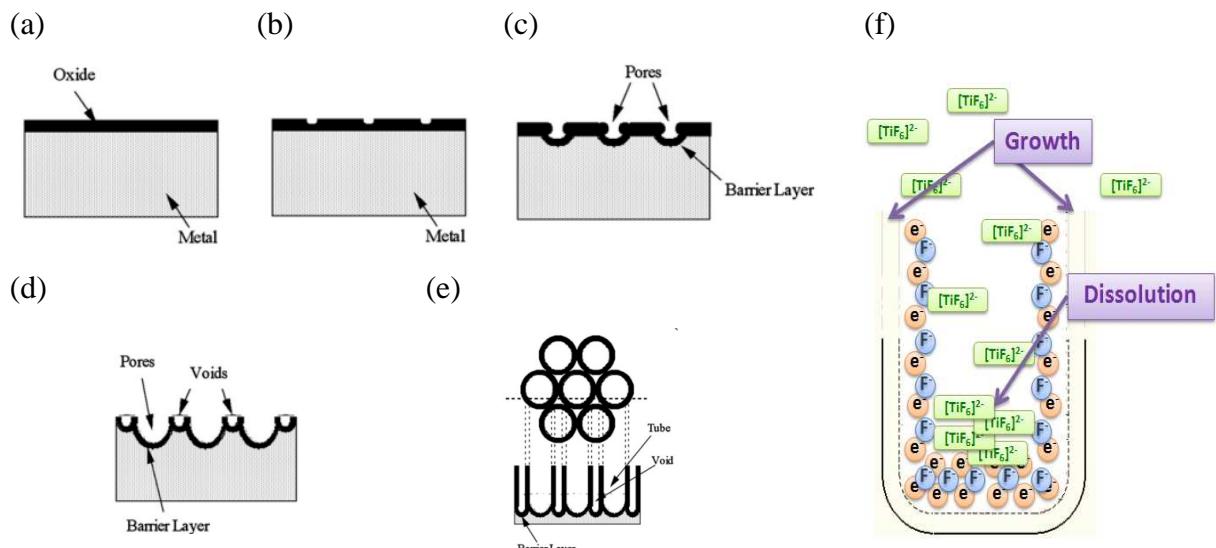


圖 2-2-2 (a)-(e) TiO_2 奈米管薄膜成長機制示意圖³⁷ (f)奈米管成長方向性

2-2-3 背照式與透光式奈米管-染敏太陽能電池元件介紹³⁸

傳統 TiO_2 Nanotube 薄膜是從電化學陽極處理鈦基板而來，所以陽極部分為鈦板不可透光，所以在量測電流-電壓曲線時需由陰極方向照光，也就是背照式元件，如圖 2-2-3(a)，但光線從陰極進入時，光會先被陰極的 Pt 觸媒層反射，短波長的光並會被電解液吸收，造成光線的損失，降低元件的 J_{SC} 值，進而造成元件效率下降，故開始有透光式奈米管元件的產生，如圖(b)，將鈦板部分置換成 FTO 或 ITO，光線即可避免上面提及的兩大損失，直接進入陽極與染料的部分加以利用。

由圖(c)即可發現，以導電玻璃為兩側，中間夾一層電解液，量測在不同光波長下的穿透率，當電解液碘濃度由 0.01 M 提升到 0.02 M、0.03 M，濃度越濃穿透度下降，尤其是短波長部分損耗較多。透光式元件有兩種製作方式，一為轉移法製備奈米管薄膜，將處理好的 TNT 薄膜由鈦板上直接進行剝除，再找尋適當黏著劑將其固定在導電玻璃上；另一為陽極處理法製備透明奈米管薄膜，是在 FTO 上濺鍍一層鈦薄膜，直接進行陽極處理成長 TNT 薄膜，兩者都各有優缺點，將分別在 2-3 與 2-4 章節中進一步介紹之。

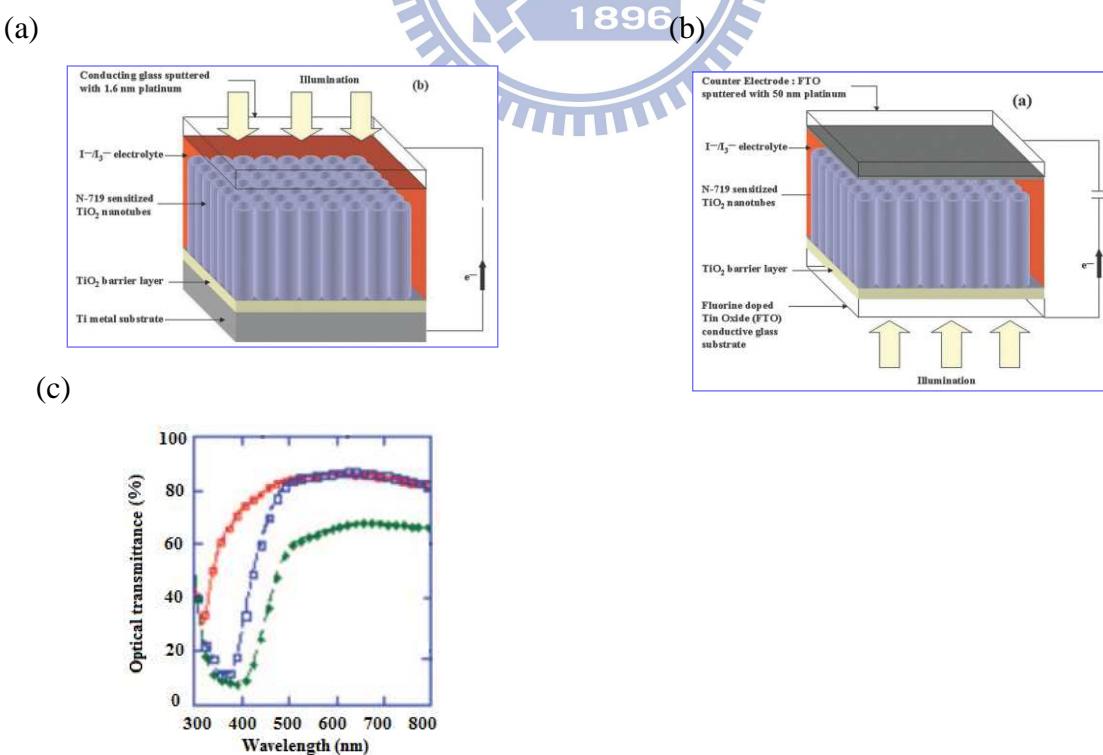


圖 2-2-3 (a) 背照式與 (b) 透光式元件示意圖 (c) 電解液濃度對光穿透度的影響³⁸

2-3 轉移法製備奈米管薄膜

轉移法製備透光式奈米管元件，第一步就是先利用陽極處理法製備奈米管薄膜，再利用方法將 TNT 薄膜與 Ti 基板分離，找到適當黏著劑將其固定在導電玻璃上，即完成透光式薄膜，相較於另一種濺鍍成長方法來說，轉移法可製備長度較長的 TNT 薄膜，增加染料吸附量，提升元件光電流，但較難維持 TNT 薄膜完整性，也難找到適當的接著劑，通常以 TiO_2 nanoparticle 為界面，但 TNP 會讓電子的傳遞變慢，實驗上手工步驟繁複，影響甚大，較難維持元件穩定性。

2-3-1 奈米管薄膜剝除方法

目前文獻上曾經提到的，將 TNT 薄膜與 Ti 基板分離的方法大致上可整理為三種，其中一種為濕式浸泡法，另一為超音波震盪法，最後為二次陽極處理法。2007 年德國 Patrik Schmuki 團隊發表在 *Nano letters*³⁹，將未熱處理薄膜浸泡在 water-free $\text{CH}_3\text{OH} / \text{Br}_2$ 溶液中，置於氮氣環境下，浸泡 12 h，將剝除下來的薄膜應用於光催化實驗上；美國 Zhiqun Lin 團隊 2008 年發現⁴⁰，將薄膜浸泡在甲醇裡，雖可與 Ti 基板分離，但化學溶解作用會讓表面局部形成雜亂的 nanowires，也淹蓋住了 TNT 管口，如圖 2-3-1(a)；2008 年台灣 Shu-Hua Chien 團隊發現⁴¹，將未經熱處理的 TNT 薄膜浸泡在 33 % H_2O_2 中，僅需 20 s 即可將薄膜與 Ti 基板分離，如圖 2-3-1(b)所示，這也是之後最常被使用的方法；2008 年韓國 Man Gu Kang 團隊發表於 *Chem Commun*⁴²，將薄膜浸泡於 0.1 M HCl 1 h，可將薄膜分離出來如圖 2-3-1(c)所示，由照片上可發現，浸泡式分離出來的薄膜，在拿出溶液時會有表面張力，使薄膜難維持一整片，膜易呈彎曲狀，相當脆弱。

第二類為 Grimes 團隊 2007 年發表的方法⁴³，使用 ultrasonically splitting 直接將薄膜震碎下來，不但沒辦法確定剝除面積，也無法確定剝除下來的每片膜的長短，且過度震盪會對薄膜造成損害，較不適用；而 Zhongfan Liu 團隊在 2008 年發表於 *Nanotechnology*⁴⁴，同樣用超音波震盪的方式，不同管長配合不同比例的 H_2O 與乙醇，以及超音波震盪的力道，含水比例過高時薄膜容易碎裂，此方法也較繁複。

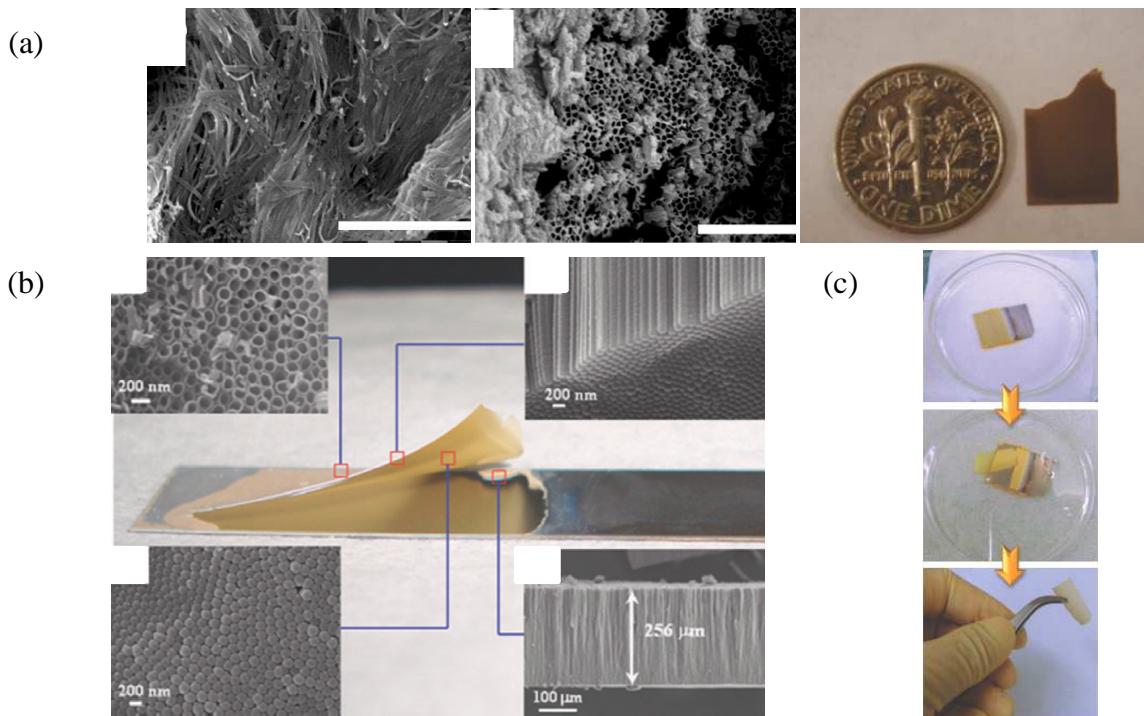


圖 2-3-1 濕式浸泡法剝離 TNT 薄膜

(a) 浸泡 CH_3OH ⁴⁰ (b) 浸泡 $33\% \text{H}_2\text{O}_2$ 20 s⁴¹ (c) 浸泡 0.1M HCl 1 h⁴²

2009 年 Dongsheng Xu 團隊發表於 *J. Phys. Chem. C*⁴⁵，使用二次陽極處理法如圖 2-3-2(a)，先用正常的方法在鈦板上進行陽極處理成長 TNT 薄膜，和浸泡式很不一樣的地方是，此方法薄膜要先經過熱處理，再浸泡在相同溶液中進行二次陽極處理，12 V 維持 3~8 h，再浸泡在 $10\% \text{H}_2\text{O}_2$ 12 h，將二次陽極處理沉積出的二氧化鈦蝕刻掉，即得到與 Ti 板分離的 TNT 薄膜，並容易得到較大面積且平整之薄膜，SEM 圖如圖 2-3-2(b)。

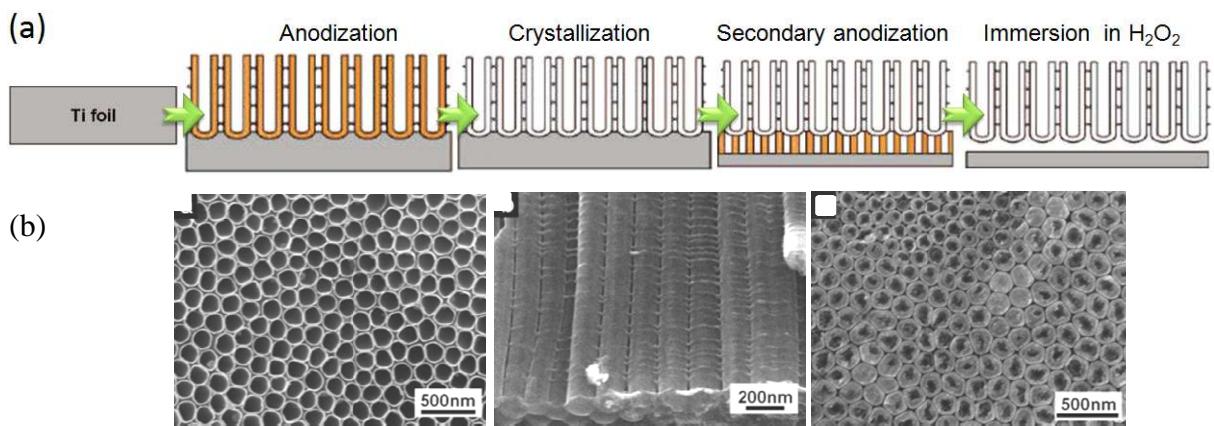


圖 2-3-2 剝離 TNT 薄膜之方法⁴⁵ (a) 二次陽極處理法

(b) 二次陽極處理法 SEM 圖 (Top、Cross section、Bottom)

2-3-2 奈米管薄膜開孔方法

分離下來的 TNT 薄膜，可以直接黏著在 FTO 上進行元件製作，但底部的 barrier layer 也會吸收反射光子，降低被染料吸收利用率，並且底部這層的張力頗大，使薄膜容易捲曲，也會影響黏著情況，並使空氣被侷限在管內，使可吸附染料的面積減少，若能開孔，則可提高光電流以及開路電壓，提升元件效率。

文獻上提及的開孔方法有三種，不外乎都是濕式蝕刻法，對薄膜整體皆會進行蝕刻作用，造成缺陷較多。2007 年 Grimes 團隊⁴⁶以浸泡在稀釋的 HF 與 H_2SO_4 溶液中進行開孔，如圖 2-3-2(a)，上方左右兩張 SEM 為不同開孔時期的表面狀況，當開孔且孔徑較大且完整時，容易有過度蝕刻的狀況如小倍率的 SEM 所示；2007 年德國 Patrik Schmuki 團隊³⁹，使用 48 % HF 利用其蒸氣冷凝在 TNT 底部閉孔處，慢慢進行蝕刻 30 min，此方法較難控制各個地方的蝕刻速度，也難掌控開孔程度；2008 年 Shu-Hua Chien 團隊⁴¹，先將剝除下來的 TNT 薄膜，如圖 2-3-2(c)，以熱塑膜 (hot-melt adhesive) 保護 TNT 表面管口，浸泡在 0.5 % 草酸 40 °C 16 h，之後再將其浸泡在丙酮中 2 h，將頂部保護層溶解分離掉，即得到開孔的薄膜，如圖 2-3-2(b)為不同浸泡時間的狀況。

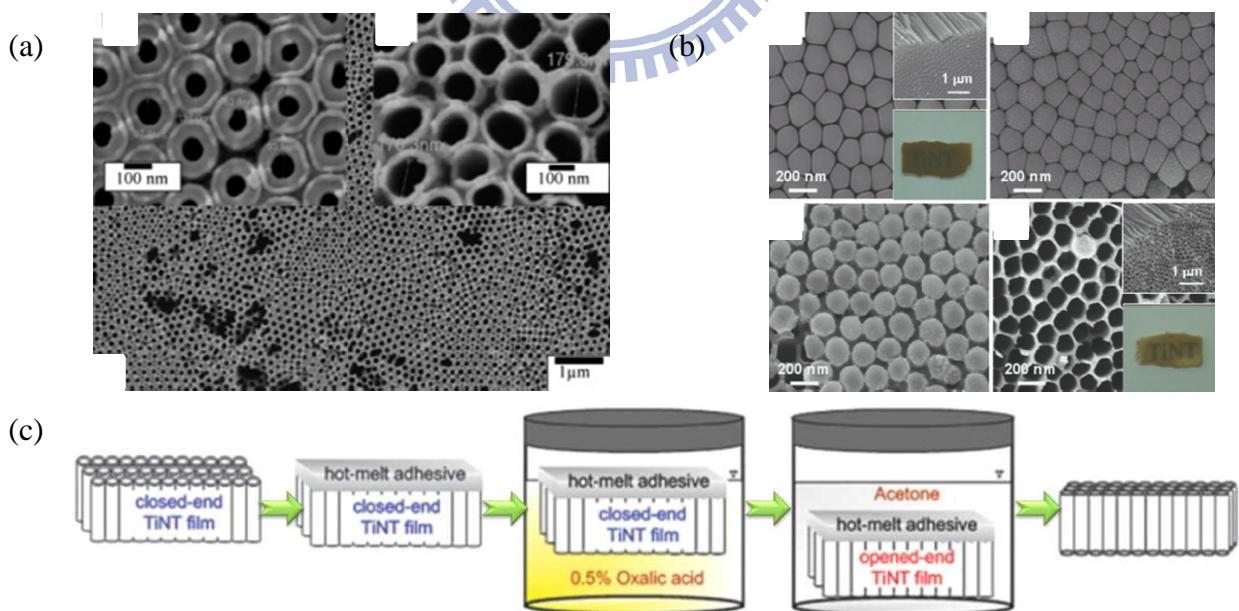


圖 2-3-3 不同 TNT 薄膜底部開孔之方法

(a) HF vapor 30 min⁴⁶ (b) 0.5 % oxalic acid 16 h⁴¹ (c) 浸泡草酸開孔流程示意圖⁴¹

2-3-3 相關文獻彙整

表 2-3-1 整理了目前轉移法製備奈米管元件的相關文獻，用此方法製作的薄膜多應用於光催化的相關研究，可將其製作成元件量測的研究則相對較少，最早也僅從 2008 年開始，韓國 Kang, M. G. 團隊首先在 *Chemi Commun* 上發表⁴²，使用 0.1 M HCl 浸泡 1 h 剝除後，直接將 100 mM Ti-isopropoxide (TTIP) 滴在 FTO 上，使用 35 μm 的 TNT 薄膜進行黏著熱處理的動作，再經 TiCl_4 後處理，最高效率可達 7.6%。

2009 年 Dongsheng Xu 團隊也製備了不同管長的元件⁴⁵，利用二次陽極處理與 H_2O_2 浸泡法剝離，再利用 7.5 ml TTIP / 45 ml 0.1 M HNO_3 在 81 °C 下攪拌 8 h，再進行 241 °C 热處理 12 h，製造成約 20 nm 的 TNP 當作黏著接面，TNT 越長吸附的染料越多，光電流也就越高，但 TNT 太長時，造成的 defect 太多，電子電洞再結合機率上升，造成光電流與電壓皆下降。

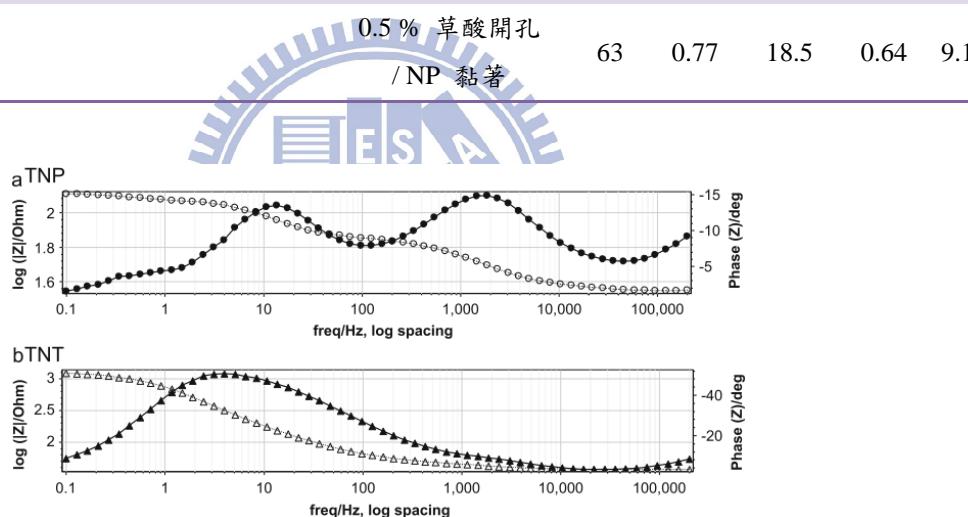
2010 年韓國 Won-Youl Choi 團隊用 0.1 M TTIP 先做一層 blocking layer⁴⁷，再用 0.5 M TTIP 當作黏著界面，使用交流阻抗分析儀 EIS 去分析，如圖 2-3-3 (a)，上圖為 15 μm 的 TNP 元件，下圖為 15 μm TNT 透光式元件，由第二波峰所在的頻率值倒數，可求出 electron lifetime (τ)， $\tau_{\text{TNP}} = 0.071 \text{ s}$ 、 $\tau_{\text{TNT}} = 0.25 \text{ s}$ ，可發現透光式 TNT 元件的 τ 較長。

目前效率最高的是 2010 年簡淑華老師團隊⁴⁸，使用 33 wt% 的 H_2O_2 浸泡 20 s 分離出 TNT 薄膜，再利用 0.5% 草酸浸泡 16 h 進行開孔，最後利用 TNP 漆料黏著，黏著 65 μm 的 TNT， V_{OC} 達 0.77 V， J_{SC} 提升到 18.5 mA/cm^2 ， FF 有 0.64，效率可達到 9.1%，如圖 2-3-3 (b)，比較了三種元件，依序為開孔透光式 TNT 元件、閉孔透光式 TNT 元件、TNP 元件，極高的光電流值並有 IPCE (Incident Photon-to-current Conversion Efficiency) 佐證，如圖 2-3-3(c)，開孔後的 IPCE 值可由 60% 提升到 80% 左右。

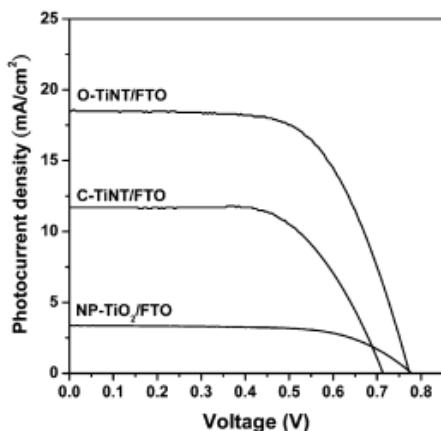
表 2-3-1 近年相關文獻列表

	Journal	Author	Detachment	adhesion layer	TNT	V_{oc}	J_{sc}	FF	η
					(μm)	(V)	(mA/cm^2)		(%)
2008 韓國	<i>Chem Commun</i> ⁴²	Kang, M. G.	0.1M HCl 1h	/ 0.1 M TTIP	35	0.73	16.8	0.62	7.6
2008 台灣	<i>Chem Commun</i> ⁴¹	Chien, S. H.	33 wt% H_2O_2 20 s	0.5 % 草酸開孔 / NP 黏著	256				
2009 大陸	<i>J Phys Chem C</i> ⁴⁵	Xu, D. S	Secondary anodization + 10 % H_2O_2 12 h	/ 20 nm NP 黏著	25	0.70	12.4	0.63	5.5
2010 韓國	<i>Sol Energ Mat Sol C</i> ⁴⁷	Choi, W. Y.	X	(0.1 M TTIP Blocking layer) / 0.5 M TTIP 黏著	18	0.71	12.17	0.62	5.3
2010 台灣	<i>J Mater Chem</i> ⁴⁸	Chien, S. H.	33 wt% H_2O_2 20 s	/ NP 黏著	70	0.71	11.7	0.63	5.3
				0.5 % 草酸開孔 / NP 黏著	63	0.77	18.5	0.64	9.1

(a)



(b)



(c)

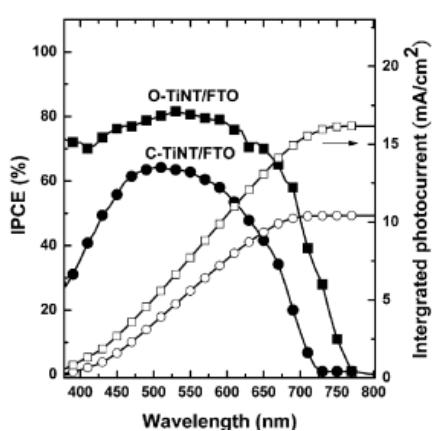


圖 2-3-4 文獻上轉移法製備奈米管元件分析 (a) 15 μm TNP 與 TNT 透光式元件 EIS 分析
(b) 閉孔與開孔元件 I-V 曲線 (c) 閉孔與開孔元件 IPCE 比較

2-4 陽極處理法製備透明奈米管薄膜

製備正面照光元件的另一種方法，是利用直流濺鍍法將鈦金屬濺鍍到導電玻璃 FTO 表面，再進行陽極處理反應，此種濺鍍陽極處理法，除了注意鈦膜與 FTO 間的附著能力外，沉積鈦膜的緻密性、表面粗糙度、結晶性等，都對後來的陽極處理反應有很大的影響，但缺點為鈦膜沉積的厚度限制了後來陽極處理 TNT 薄膜的管長，無法提升表面積降低薄膜吸附染料的能力，進而影響元件效率，以下將介紹鈦膜濺鍍方式及影響因子、濺鍍原理與系統、薄膜沉積的過程等，再對近年利用濺鍍後陽極處理法之文獻結果做一個整理與討論。

2-4-1 濣鍍原理 (Sputter)

在真空腔中，以靶材為陰極、基板為陽極，通入惰性氣體，通常為氮氣，接上直流(DC)或射頻(RF)電源供應器以施加一高壓電場於兩極之間，兩電極間的氣體原子或分子中的少數游離電子受到高壓電場的加速而碰撞氣體原子或分子，使得受到碰撞的氣體分子發生激發或離子化的現象，因而形成電漿(Plasma)；電漿指的是一團含有中性氣體分子、帶正電荷氣體離子與電子的準中性氣體。因為高壓電場加速，而使電漿中具高能量的帶正電荷氣體離子撞擊帶負偏壓的靶材表面，再利用動量轉移(momentum transfer) 將表面原子濺射出靶材表面，使其往基板表面沉積而形成膜，如圖 2-4-1 所示為濣鍍靶材表面產生的交互作用⁴⁹。濣鍍沉積速度慢、濣鍍金屬受限於靶材種類、不易大型化等缺點，限制了在工業上的應用範圍。

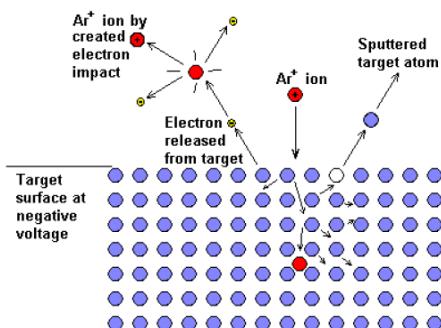


圖 2-4-1 濣鍍靶材表面產生的交互作用⁴⁹

2-4-2 滅鍍系統

滅鍍系統依所使用的電源供應器而區分成 DC 或 RF 滅鍍，在功能上大同小異，但直流滅鍍系統僅能使用導體靶材進行滅鍍，而射頻滅鍍則不論絕緣或導體靶材均可使用，其原因在於直流滅鍍若用於絕緣靶材上，正電荷的氣體離子會累積在靶材上，造成氣體離子排斥，離子撞擊停止，滅鍍因此無法進行，而射頻滅鍍系統雖然滅鍍速度較慢，使用 13.56 MHz 交流電源，當正負電壓切換使靶材為正偏壓時，電子會受其吸引往靶材方向移動而中和帶正電荷的氣體離子，解決正電荷累積在絕緣靶材上的問題。

但此兩種滅鍍薄膜之沉積速率較低，且滅鍍時所需之氣體工作壓力較高，在氣體壓力較高的情形下，氣體之平均自由徑較小，濺射原子在離開靶材表面後在到達基板前與氣體分子碰撞的機率提高，使得沉積原子的能量減小，故緊接著發展出磁控滅鍍 (Magnetron Sputtering)來改善傳統滅鍍系統的缺點。磁控滅鍍在靶材的下方添加一組磁鐵，而在部分靶材上方產生磁場，電子運動會有不同的軌跡⁵⁰，如圖 2-4-2(a)，當磁場與電場的方向相垂直，電子同時受到電場與磁場的作用之下，會沿著滅鍍靶材表面呈現跳躍式的方式前進，如圖 2-4-2(b)，並將電子的運動軌跡限制在靶材表面，提高電子碰撞與氣體離子化的程度，當氣體游離程度提高，相對的便有更多的離子撞擊靶材，因而提高薄膜沉積速率，且另一方面來說，因為氣體離子化的程度提高，故在滅鍍過程中可使用較低的氣體工作壓力，使得被濺射粒子與氣體分子發生碰撞散射的機率降低，因而提高被濺射粒子入射至基板之能量，故可改善薄膜之品質。

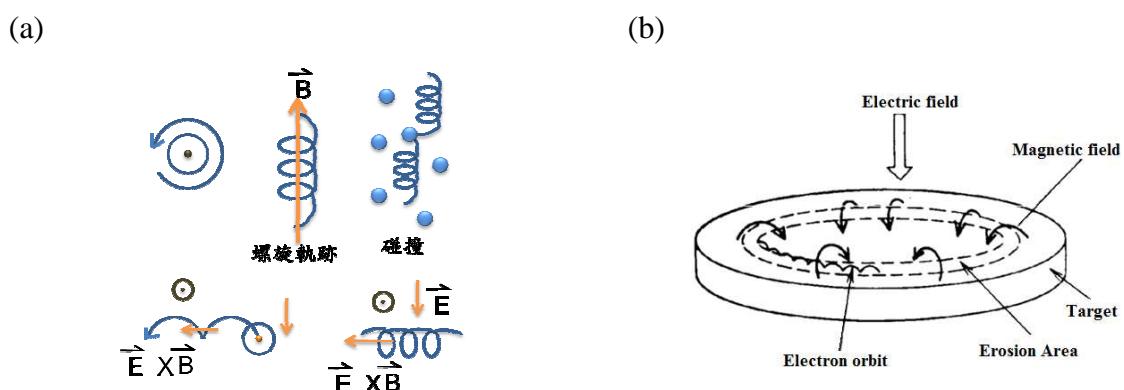


圖 2-4-2 磁控滅鍍時帶電粒子沿滅鍍靶材表面運動之示意圖⁵⁰

2-4-3 薄膜成核成長理論

薄膜的成長是一連串複雜的過程所構成的，如圖 2-4-3 所示。

- (1) 到達基板的原子必須損失足夠的縱向能量，原子才能以物理方式吸附在基板上。
- (2) 這些原子會在基板表面發生形成薄膜所須要的化學反應，所並藉由釋放動能及基板所提供的熱能，在克服表面擴散能及脫附能後，吸附於具有較高的脫附能障的位置，如基板上的梯階(Steps)、扭結(Kinks)及空位(Vacancies)等缺陷處，這些位置便成為吸附原子的優選位置(Preferential Sites)，且在基板經由表面擴散過程，使吸附原子相互結合形成更大的原子團(Embyro)。
- (3) 核團並非處於熱力學之平衡狀態，而是隨著沉積參數的改變，隨時可能從表面脫附。但若沉積的參數能夠在核團脫附之前，使核團與吸附之粒子相互撞擊，則其尺寸將逐漸增加，一直成長到臨界大小後，此叢聚即可達到熱力學的平衡狀態。即當原子團的尺寸超過一臨界大小後，即可克服形成臨界核(Critical Nucleus)的能障，達到熱力學的平衡階段，此過程稱為成核(Nucleation)，成核的能障由以下式子表示：

$$\text{整體自由能} : \Delta G = 4\pi r^2 \cdot \gamma + \left(\frac{4}{3}\pi r^3\right) G_v \quad (2.1)$$

r ：原子團半徑， γ ：原子團的表面自由能， G_v ：核團的單位體積自由能

- (4) 到達臨界尺寸之晶核，數量上及尺寸上會不斷增加，核密度及晶核之大小取決於撞擊粒子的能量、撞擊速率、吸附脫附之活化能、熱擴散、溫度、基板之表面形態及化學性質等，晶核可平行或垂直於基板表面而成長，平行生長藉由吸附之粒子經由擴散達成，垂直生長靠入射粒子之直接撞擊而達成，通常在此階段平行於基板的成長速率會高於垂直方向的成長。
- (5) 為降低表面能，小原子團會傾向彼此聚集形成一較大的原子團，當原子團的不斷成長後將形成島狀(Island)結構，此後的薄膜成長模式有三種可能，第一種為 Frank-Van Der Merwe 模式，第二種為 Volmer-Weber 模式，第三種為 Stranski-Krastanov 模式；此三種不同模式乃由於原子與基板間的結合力不同，導致不同的成長方式。在此階段島狀結構會持續成長，最後並因接觸合併(Coalescence)形成連續的薄膜。

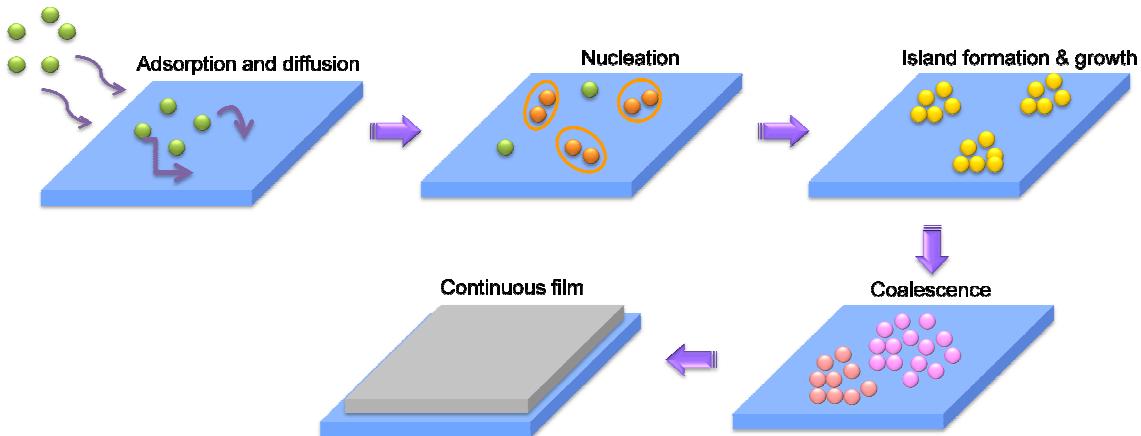


圖 2-4-3 薄膜成核成長機制示意圖

2-4-4 鈦金屬薄膜之製備

從靶材濺射出來的原子，動能遠比熱蒸發的原子動能來的高 50~100 倍左右，適當的原子動能(ex. 濺鍍)有助於鍍膜的品質，圖 2-4-4 是真空鍍膜技術常見的氣體原子動能。

以直流濺鍍鈦薄膜，有許多可調控的參數，base pressure、working pressure、plasma power、substrate temperature、substrate rotation speed、annealing temperature and time，將基本壓力抽到越低，可以確保鍍膜時的純淨性；當基板旋轉速度越快，呈現連續鍍膜狀態，沉積上去的原子無足夠時間擴散到能量最低的位置，會造成 re-sputtering 的效應；工作壓力越大，在腔體內的氣體越多，電子的平均自由路徑 (mean free path) 下降，能量容易損失，造成鈦膜厚度、密度、結晶性皆下降，也會造成沉積原子表面擴散能力下降，表面粗糙度上升⁵¹；plasma power 越大，能量越大，濺度速率越快，沉積原子無足夠時間進行擴散，表面粗糙度上升，re-sputtering 效應越容易發生，鈦膜表面容易產生缺陷⁵²；基板溫度是最大的影響因子，對於鍍膜結晶形狀與基板附著力，調變溫度與工作壓力的交互作用，可以 Structure zone model 大略推估結晶的形貌，但濺鍍的種類、方式與其他條件皆會影響鍍層結構，之後章節會再對 Structure zone model 做進一步的介紹。

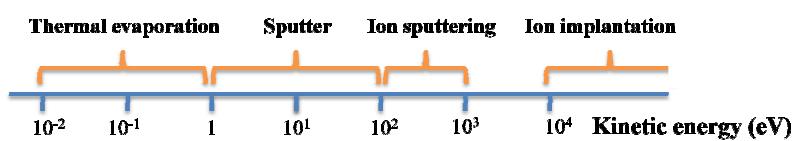


圖 2-4-4 鍍膜技術常見的粒子動能

2-4-5 陽極處理法製備奈米管薄膜

表 2-4-1 列出了目前幾篇利用鍍膜成長方式的文獻，從 2005 年，Grimes 團隊第一次用 RF 滅鍍鈦薄膜到導電玻璃上，再進行陽極處理，成功用 HF 當作電解液做出了透光的二氧化鈦奈米管薄膜，2006 年將 360 nm 透光的奈米管薄膜做成元件，經過 TiCl_4 處理電流值達 7.87 mA/cm^2 ，效率可達 2.9%。除了 Grimes 團隊，僅有韓國的 Won-You Choi 團隊與希臘的 P Falaras 團隊做出元件後，並進行量測，其餘文獻皆將焦點擺在如何鍍出均勻、表面粗糙度小、缺陷少、緻密性高、附著性高、適當晶粒大小的鈦薄膜，以及陽極處理電解液的選擇、電解液濃度、成長電壓、溫度等變因的探討上。

表 2-4-1 近年相關文獻列表

Journal	Author	Sputter	Anodization	TNT	V_{oc} (V)	J_s (mA/cm^2)	FF	η (%)
Adv. Funct. Mater., 2005 ⁵³	Grimes	RF Sputtering	HF 10~18V					
Nano Lett., 2006 ⁵⁴	Grimes	RF Sputtering	HF (TiCl_4)	360 nm	0.75	7.87	0.49	2.9
J. Phs. Chem. Solids, 2008 ⁵⁵	Won-Youl Choi, Korea	DC magnetron sputtering	$\text{NH}_4\text{F}/$ glycerol $/\text{TiCl}_4$	680 nm (Original)	0.65 / 0.64	0.57 / 0.9	0.53 / 0.53	0.2 /0.3
Langmuir, 2009 ⁵⁶	Kalantar-Zadeh, K. , Australia	RF Sputtering 1.2 μm	0.5% $\text{NH}_4\text{F}/$ EG 20V					
Nanotechnology, 2009 ⁵⁷	P Falaras, Greece	DC sputtering 650 nm	0.2 M $\text{NH}_4\text{F}/$ Glycerol 20V	830 nm	0.714	0.68	0.62	0.3
T Nonferr Metal Soc, 2009 ⁵²	Y. R. Zhu	RF magnetron sputtering 900nm	0.5%HF 10V					
Langmuir , 2009 ⁵⁸	Schmuki, P.	DC sputtering 1 μm	0.7M $\text{NH}_4\text{F}/$ Glycerol	1.1 μm				
Nature Nanotech., 2009 ⁵⁹	Grimes	RF magnetron sputtering	HF/ DMSO	20 μm (TiCl_4)			0.64	6.64

欲在濺鍍之鈦膜上成長二氧化鈦奈米管薄膜，須挑選化學溶解速度慢的電解液，以避免造成鈦膜脫落，陽極處理的電解液種類大致上可分成兩類，aqueous 與 non-aqueous electrolyte，aqueous 電解液成長電流對時間曲線，如圖 2-4-5 所示，可以發現電流值很快的就維持穩定，但到最後接觸到導電玻璃後電流值瞬間上升，這也表示了水溶性電解液很容易使鈦膜剝落，且其成長電流值常有跳動不穩定現象，是因為電解液中的 HF 也會對鈦膜表面有蝕刻的現象造成；而 non-aqueous 電解液的化學溶解和成長速度都較緩和，對鈦膜消耗也不會太過迅速，如圖 2-4-5(a)曲線⁶⁰。

2009 年 S. Berger 等人將成長區段分成了四時期，如圖 2-4-6 利用 0.7 M NH₄F/glycerol 進行陽極處理，(I)時期電流下降較快，因為隨著氧化層越厚電阻越大電流下降，(II)是穩定成長 TNT 薄膜時期，(III)是即將碰觸到 Ti/ITO 界面，最低點是鈦膜剛好轉換近乎百分百，最佳收片時間點，(IV)時期已經碰觸到導電層，電阻急遽下降，電流上升，TNT 薄膜開始剝落產生缺陷，如圖 2-4-6 的 SEM 圖(b)⁵⁸。

2009 年 Abu Z. Sadek 等人，對濺鍍鈦薄膜的溫度做調整，藉由提升濺鍍基板溫度，使沉積原子遷移率上升，增加表面擴散能力，使晶粒變大，適合進行接下來的陽極處理反應，如圖 2-4-7(a)為室溫下沉積的粗糙表面，(b)圖為 300 °C下沉積的晶形；此文也對陽極處理的電壓與薄膜穿透度做比較，發現電壓越大時管狀結構較明顯，薄膜穿透度越佳，如圖 2-4-7(c)所示⁵⁶。

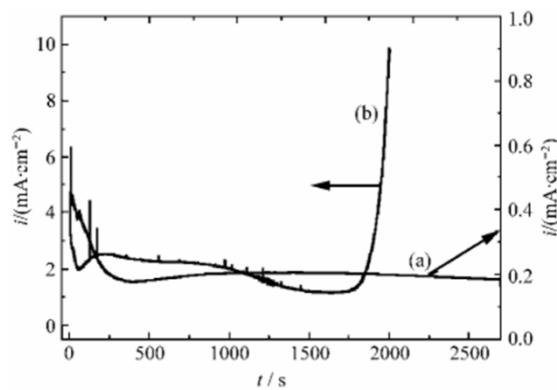


圖 2-4-5 陽極處理電流變化曲線⁶⁰

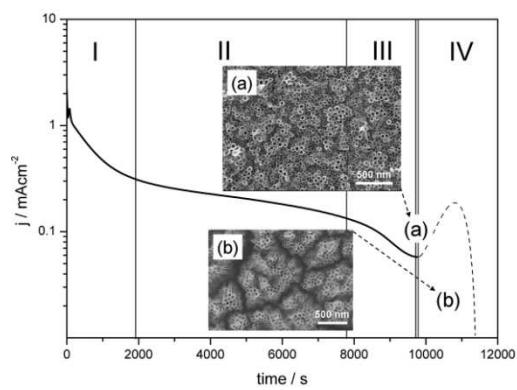


圖 2-4-6 陽極處理四大時期⁵⁸

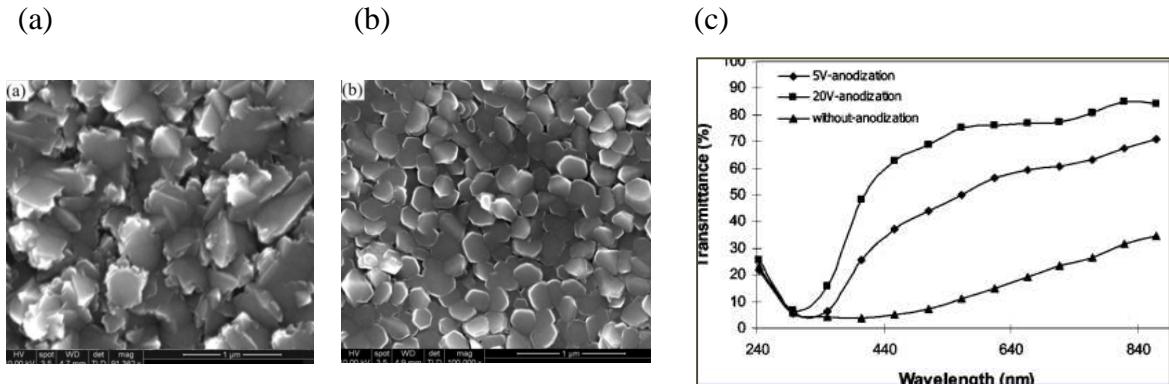


圖 2-4-7 (a)室溫沉積 (b) 300 °C 沉積的鈦膜表面 (c) 不同電壓處理的薄膜穿透度⁵⁶

陽極處理電解液濃度與含水量對 TNT 薄膜成長有很大的關係，適當調整其濃度可以得到管狀結構鮮明且上方緻密層較少的乾淨狀態，2008 年 Steffen Berger 等人⁶¹ 固定 20 V 以 0.5 wt%、1.0 wt%、2.0 wt% NH₄F/glycerol 進行陽極處理反應，氟化銨濃度越大成長速度越快，管狀結構越鮮明，如圖 2-4-8(a)所示，固定電解液濃度 2.0 wt% 與電壓 20 V 的情況下，加入不同含量的去離子水，水含量越高，蝕刻速度越快，含 2.5 wt% H₂O 時，可以成長出管面乾淨無緻密層的高品質 TNT 薄膜，如圖 2-4-8(b)。

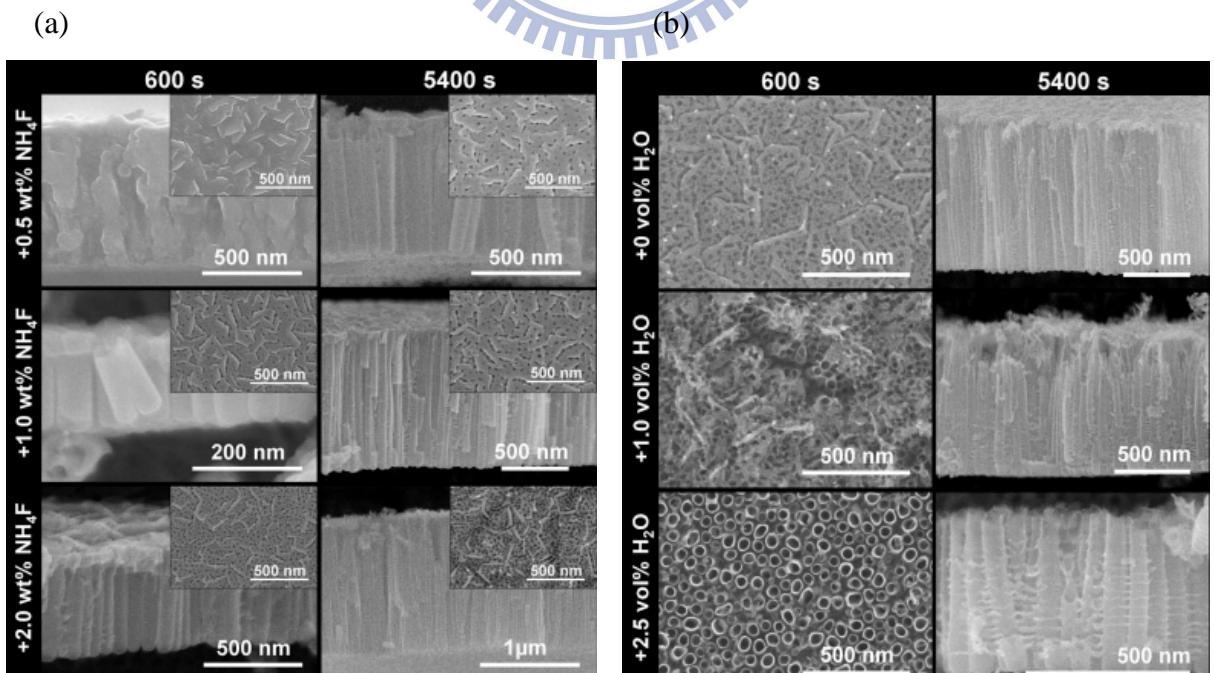


圖 2-4-8 (a)電解液氟化銨濃度與 (b)含水量的影響⁶¹

如同前頁所說，電解液分成 aqueous 與 non-aqueous electrolyte 兩種，以水溶性的電解液(0.5% HF)來說，當 $L = \text{TNT length}$ ， $T = \text{Ti thickness}$ ，則 $L / T < 1$ ；在室溫中與冰浴中進行陽極處理，對薄膜生長並無太大影響，如圖 2-4-9(a)，但固定在冰浴中陽極處理時，施加電壓從 20 V 提升到 60 V、80 V、100 V，電壓越大蝕刻速度大增，導致管狀結構消失，呈現混亂的柱狀，如圖 2-4-9(b)。若為非水溶性電解液(0.25 wt% NH₄F / Glycerol)， $L / T > 1$ ，在室溫中成長薄膜較均勻，在冰浴中成長因為電解液黏滯性較高，反應熱無法適時傳遞出來，局部龜裂情形較嚴重，如圖 2-4-10 (a)，但相對而言固定在冰浴中成長，不同陽極處理電壓並不會對蝕刻速度造成太大影響，隨著電壓加大，管半徑不斷增大，但仍維持完整管狀薄膜而非柱狀形貌，如圖 2-4-10 (b)。⁶²

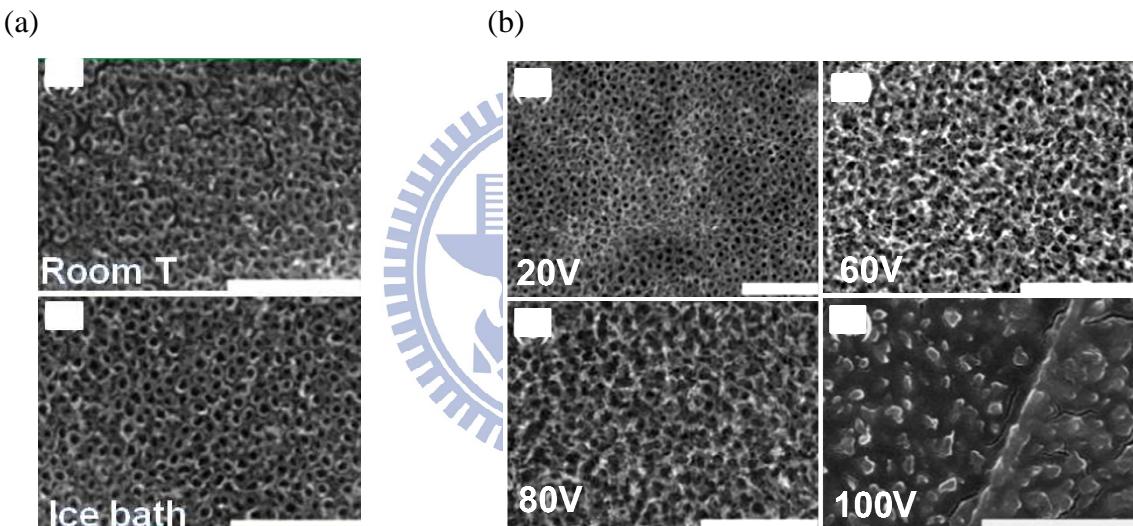


圖 2-4-9 Aqueous 電解液(a)不同陽極處理溫度與 (b)不同陽極處理電壓之 SEM 圖 ⁶²

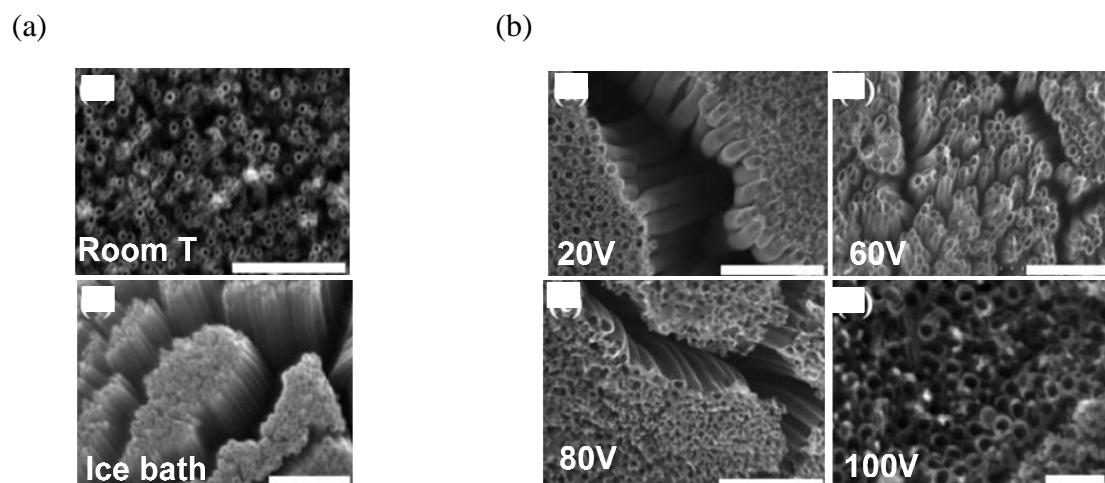


圖 2-4-10 Non-aqueous 電解液(a)不同陽極處理溫度與(b)不同陽極處理電壓之 SEM ⁶²

2009 年 Grimes 團隊成功以 RF magnetron sputtering 沉積出 20 μm 的鈦膜，如圖 2-4-11(a)，沉積的鈦膜不論是 1 μm 還是 20 μm ，皆有良好的光學反射性 (反射率 > 55 %)，在 DMSO 裡加入 2-4% HF 進行陽極處理，以六種薄膜厚度 1.2 μm 、4.7 μm 、7 μm 、15 μm 、17.6 μm 、20 μm 的元件來做比較，圖(b)為 20 μm 薄膜的表面與側面狀況，在文獻裡也提到，將電解液的導電性調整到 100~1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 間，可以成長出表面乾淨無緻密層的 TNT 薄膜，透光度隨著管長而下降，如圖(c)；由 IV 曲線之到最佳厚度約為 17.6 μm ，如圖(d)，此光電元件的 *FF* 會比一般元件還來的差，因為 FTO 導電膜須經過陽極處理的偏壓，以及熱處理等傷害，造成導電膜缺陷產生，並與 TNT 接著界面不佳，造成 *FF* 下降；由圖(e)發現隨著薄膜管長越長，IPCE 越高，20 μm 薄膜 IPCE 值可達到 80%，除了將元件厚度增厚，並提升奈米管本身品質，增加染料吸附量，提高電流密度外，未來也可嘗試串聯的模組，串聯吸收波長介於 650~900 nm 的染料，藉此提升長波長的 IPCE，增加元件效率，是未來的一大挑戰⁵⁹。

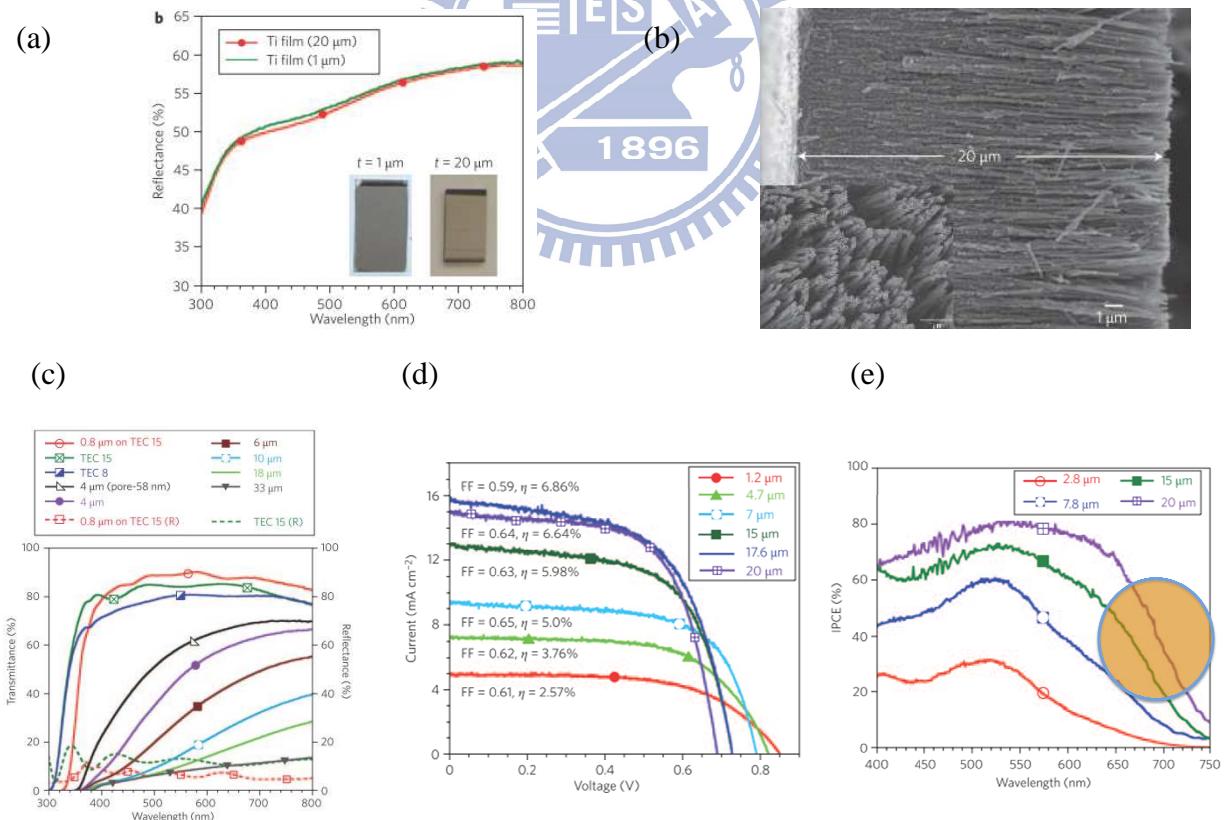


圖 2-4-11 不同管長元件比較 (a)鈦膜反射率 (b)TNT 薄膜表面與側面狀況

(c) Transmittance (d) I-V curve (e) IPCE⁵⁹

2-5 染料敏化太陽能電池元件之特性分析

DSSC 元件的量測有幾個重要參數，本論文分別利用光電轉換特性之電流-電壓特性曲線量測 (I-V curve) 與交流阻抗分析 (EIS) 進行元件的分析、量測，以下小節將各別介紹。

2-5-1 光電轉換特性

太陽能電池輸出電量可由 I-V 曲線計算出來，為了使各個地方做出來的電池可以互相比較，光電轉換效率必須在一個標準狀態下量測，基本上需在電池溫度 25 °C 下，量測光源總強度為 1000 W/m²，光譜強度分布為 AM 1.5，因為各地大氣成分有所差異，故太陽光強度通常以空氣質量(air mass , AM)來定義，AM 定義為 $1/\cos\theta$ ，其 θ 為入射太陽光與地表法線的夾角，如圖 2-5-1(a)，AM 1.5 的太陽光譜強度如圖 2-5-1(b)所示，在此所測得的參數有開路電壓(open-circuit voltage, V_{OC})、短路電流(short-circuit current density, J_{SC})、填充因子(fill factor, FF)及光電轉換效率(efficiency, η)⁶³。

理想電池的等效電路，可以一個電流源，即所產生的光電流，並聯一個二極體來表示，如圖 2-5-1 (d)，back electron transfer 與 charge recombination 會造成較低的 FF ，一個理想的電池會俱備高的內部電阻來防止這些路徑發生。而光電轉換效率可由公式 2-2 來計算。

$$\eta = \frac{I_{mp} \times V_{mp}}{P_{in}} = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \quad (2-2)$$

V_{OC} 為外電路處於電阻無窮大(電流= 0)時偵測到的電壓，定義為二氧化鈦的 Fermi level 與電解液氧化還原電位間的電位差，如圖 2-1-9， V_{OC} 的值與電荷再結合速度、染料與其吸收模式相關，且電解液中的離子成分也會影響二氧化鈦的 CB 進而影響到 V_{OC} 高低，故降低暗電流，尋找具較正電位的氧化還原對，以求突破目前限制有效提升 V_{OC} 。

J_{SC} 為電路處於短路時所偵測到單位面積下的電流， J_{SC} 取決於染料吸附量的多寡、二氧化鈦形貌、染料分子結構等因素，故增加染料的消光係數與吸附量，尋找可將吸收光譜範圍延伸至近紅外光區的染料分子，提升電荷收集率，可有效增加 J_{SC} 。

FF 是測量元件的理想度，即照光下所產生的電子是否能有效地被傳導至外電路中，定義為電池的最大輸出功率與 I_{SC} 及 V_{OC} 乘積的比值，公式如 2-1， P_{max} 為輸出的最大功率， P_{in} 為入射光功率， I_{mp} 和 V_{mp} 表示 I-V 曲線中，最大功率點處的電流及電壓，如圖 2-5-1 (c) 所示。

$$FF = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{I_{mp} \times V_{mp}}{I_{SC} \times V_{OC}} \quad (2-1)$$

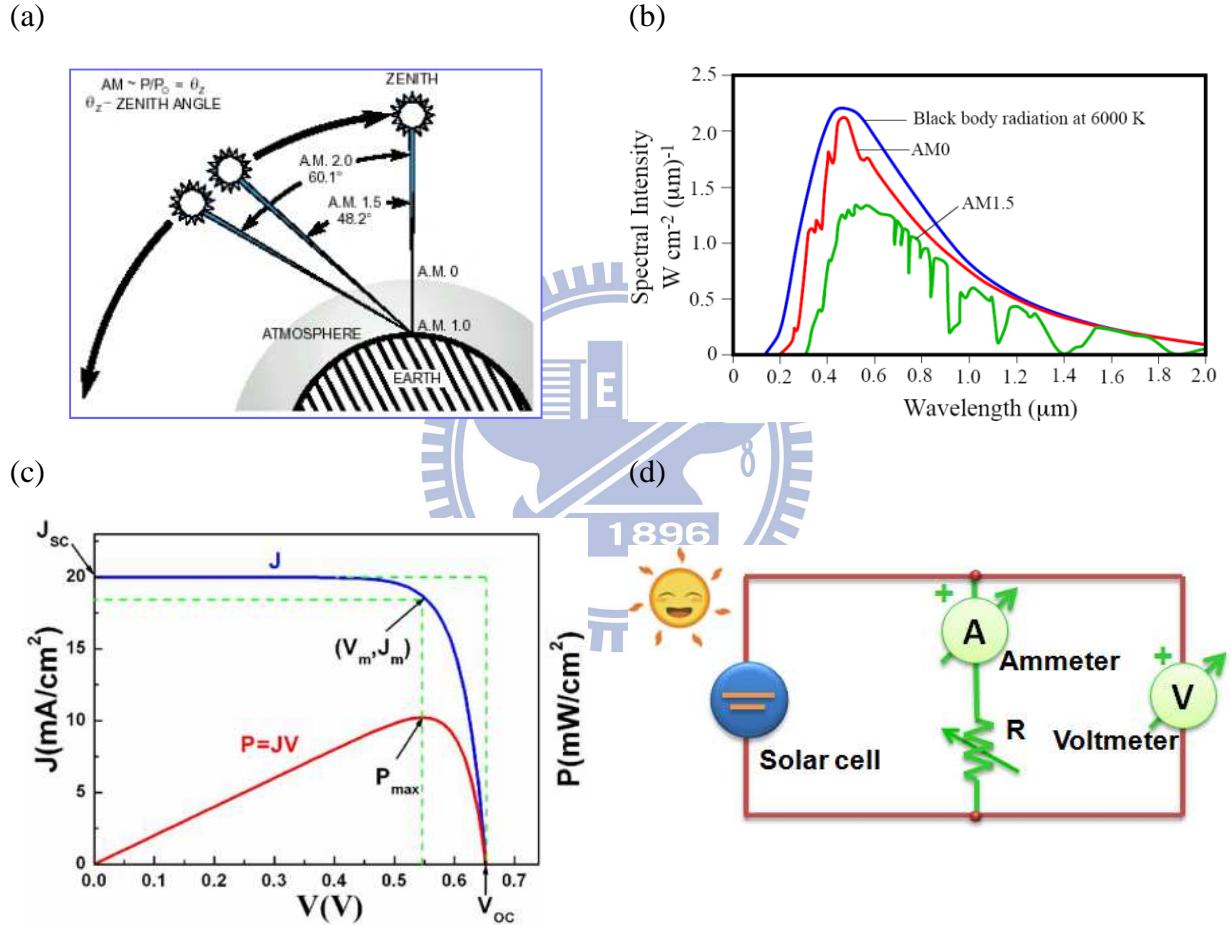


圖 2-5-1 (a)太陽能電池光源 AM1.5 示意圖 (b)太陽光譜強度
(c)電池的 I-V 曲線與相對應之輸出功率 (d)理想電池的等效電路 ⁶³

2-5-2 交流阻抗分析

交流阻抗 (AC-impedance) 又稱電化學阻抗頻譜法 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)，給予一交流電壓微擾動來干擾電化學平衡態，而系統會產生一個交流電流響應，藉由兩者關係，套用元件等效電路與計算分析後可得電化學系統阻抗值。

(1) 微擾電壓與響應電流的關係

由外界給予一微擾電壓 (Sinusoidal voltage perturbation)，系統產生的響應電流 (Phase shafted current response) 具有相同頻率，但振幅不同且有時間的延遲，故產生一相角 φ 的差異，如圖 2-5-2，一般正弦波電壓電流可以式 2-3 ~ 2-5 表示。

$$\text{微擾電壓: } V(t) = V_0 \sin(\omega t) \quad (2-3)$$

$$\text{響應電流: } I(t) = I_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (2-4)$$

$$\text{系統阻抗響應: } Z(t) = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \varphi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)} \quad (2-5)$$

若以複數函數表示，並套用尤拉關係式 $e^{(j\omega t)} = \cos(\omega t) + j\sin(\omega t)$ ，則如下。

$$\text{微擾電壓: } V(t) = V_0 e^{(j\omega t)} \quad (2-6)$$

$$\text{響應電流: } I(t) = I_0 e^{j(\omega t + \varphi)} \quad (2-7)$$

$$\text{系統阻抗響應: } Z = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 e^{(j\omega t)}}{I_0 e^{j(\omega t + \varphi)}} = Z_0 e^{(-j\varphi)} = Z_0 (\cos \varphi - j \sin \varphi) \quad (2-8)$$

$$\varphi = \begin{cases} 0 & : \text{電阻, } Z_R = Z_0 \\ +\frac{\pi}{2} & : \text{電容, } Z_C = \frac{1}{j\omega C} \\ -\frac{\pi}{2} & : \text{電感, } Z_L = j\omega L \end{cases} \quad (2-9)$$

由此可知阻抗在複數平面下探討，實數軸代表元件阻抗，虛數軸包含電容與電感。

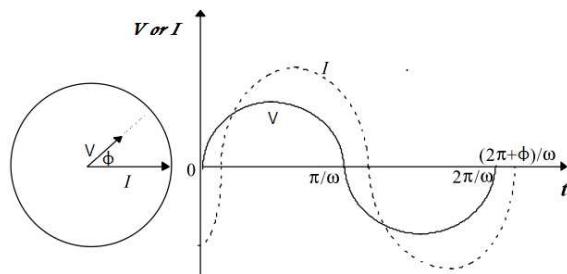


圖 2-5-2 微擾電壓與響應電流的關係

(2) 模型總阻抗值計算

EIS 分析很重要的部分是模擬元件行為的等效電路，而本實驗採用的是實驗室自行設計的 S-CPE model : $(L_s + R_s) + C_{ct} // [R_{ct} + (R_{ct,TiO_2} // C_{ct,TiO_2})] + R_{sol} // C_{sol} + R_{pt} // C_{pt}$ ，如圖 2-5-4，Ohmic impedance R_s 為元件外阻抗， L_s 表示串聯電感， $R_{ct} // C_{ct}$ 代表 FTO or Ti / TiO₂ 界面， $R_{ct,TiO_2} // C_{ct,TiO_2}$ 代表 TiO₂ / 電解液界面，其中 C_{ct,TiO_2} 為 CPE 不完美電容， $R_{sol} // C_{sol}$ 模擬電解液的行為，而對電極為 R_{pt}/C_{pt} ，計算等效電路之總阻抗值呈現於複數平面上，再進行各界面阻抗值與電容值的分析，此電路之總阻抗配合式 2-9 計算如下：

$$L_s + R_s : Z_1 = Z_{L_s} + Z_{R_s} = j\omega L + R_s$$

$$R_{sol} // C_{sol} : \frac{1}{Z_2} = \frac{1}{Z_{R_{sol}}} + \frac{1}{Z_{C_{sol}}} = \frac{1}{R_{sol}} + j\omega C_{sol}$$

$$\Rightarrow Z_2 = \frac{R_{sol}}{1 + j\omega C_{sol}} = \frac{R_{sol}}{1 + (\omega R_{sol} C_{sol})^2} - j \frac{\omega R_{sol}^2 C_{sol}}{1 + (\omega R_{sol} C_{sol})^2}$$

$$R_{pt} // C_{pt} : \frac{1}{Z_3} = \frac{1}{Z_{R_{pt}}} + \frac{1}{Z_{C_{pt}}} = \frac{1}{R_{pt}} + j\omega C_{pt}$$

$$\Rightarrow Z_3 = \frac{R_{pt}}{1 + j\omega C_{pt}} = \frac{R_{pt}}{1 + (\omega R_{pt} C_{pt})^2} - j \frac{\omega R_{pt}^2 C_{pt}}{1 + (\omega R_{pt} C_{pt})^2}$$

$$R_{ct,TiO_2} // C_{ct,TiO_2} : \frac{1}{Z_4} = \frac{1}{Z_{R_{ct,TiO_2}}} + \frac{1}{Z_{C_{ct,TiO_2}}} = \frac{1}{R_{ct,TiO_2}} + j\omega C_{ct,TiO_2}$$

$$\Rightarrow Z_4 = \frac{R_{ct,TiO_2}}{1 + j\omega C_{ct,TiO_2}} = \frac{R_{ct,TiO_2}}{1 + (\omega R_{ct,TiO_2} C_{ct,TiO_2})^2} - j \frac{\omega R_{ct,TiO_2}^2 C_{ct,TiO_2}}{1 + (\omega R_{ct,TiO_2} C_{ct,TiO_2})^2}$$

$$R_{ct} + (R_{ct,TiO_2} // C_{ct,TiO_2}) : Z_5 = Z_{R_{ct}} + Z_4$$

$$\Rightarrow Z_5 = R_{ct} + \frac{R_{ct,TiO_2}}{1 + (\omega R_{ct,TiO_2} C_{ct,TiO_2})^2} - j \frac{\omega R_{ct,TiO_2}^2 C_{ct,TiO_2}}{1 + (\omega R_{ct,TiO_2} C_{ct,TiO_2})^2}$$

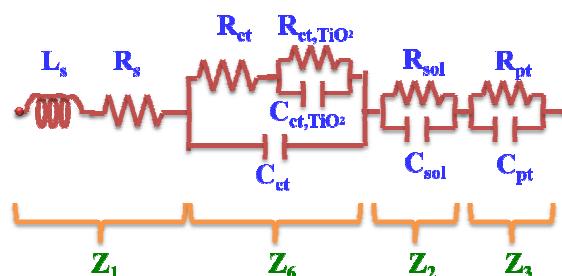


圖 2-5-3 本實驗所採用之等效電路

$$\begin{aligned}
C_{ct} \parallel [R_{ct} + (R_{ct,TiO_2} \parallel C_{ct,TiO_2})] : \frac{1}{Z_6} &= \frac{1}{Z_{C_{ct}}} + \frac{1}{Z_5} = j\omega C_{ct} + \frac{1}{Z_5} \\
\Rightarrow Z_6 &= \frac{Z_5}{1+j\omega C_{ct}} = \frac{Z_5}{1+(\omega Z_5 C_{ct})^2} - j \frac{\omega Z_5^2 C_{ct}}{1+(\omega Z_5 C_{ct})^2} \\
&= \left\{ \frac{(R_{ct} + R_{ct,TiO_2})X(1 - \omega^2 C_{ct} C_{ct,TiO_2} R_{ct} R_{ct,TiO_2})}{((1 - \omega^2 C_{ct} C_{ct,TiO_2} R_{ct} R_{ct,TiO_2})^2 + (\omega C_{ct} C_{ct,TiO_2} R_{ct} R_{ct,TiO_2} + \omega C_{ct} R_{ct,TiO_2} + \omega C_{ct} R_{ct})^2)} \right. \\
&\quad + \frac{(\omega C_{ct} C_{ct,TiO_2} R_{ct} R_{ct,TiO_2})X(\omega C_{ct} C_{ct,TiO_2} R_{ct} R_{ct,TiO_2} + \omega C_{ct} R_{ct} R_{ct,TiO_2} + \omega C_{ct} R_{ct})}{((1 - \omega^2 C_{ct} C_{ct,TiO_2} R_{ct} R_{ct,TiO_2})^2 + (\omega C_{ct} C_{ct,TiO_2} R_{ct} R_{ct,TiO_2} + \omega C_{ct} R_{ct} R_{ct,TiO_2} + \omega C_{ct} R_{ct})^2)} \\
&\quad \left. + j \left\{ \frac{(\omega C_{ct} C_{ct,TiO_2} R_{ct} R_{ct,TiO_2})X(1 - \omega^2 C_{ct} C_{ct,TiO_2} R_{ct} R_{ct,TiO_2})}{((1 - \omega^2 C_{ct} C_{ct,TiO_2} R_{ct} R_{ct,TiO_2})^2 + (\omega C_{ct} C_{ct,TiO_2} R_{ct} R_{ct,TiO_2} + \omega C_{ct} R_{ct} R_{ct,TiO_2} + \omega C_{ct} R_{ct})^2)} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \frac{(R_{ct} + R_{ct,TiO_2})X(\omega C_{ct} C_{ct,TiO_2} R_{ct} R_{ct,TiO_2} + \omega C_{ct} R_{ct} R_{ct,TiO_2} + \omega C_{ct} R_{ct})^2}{((1 - \omega^2 C_{ct} C_{ct,TiO_2} R_{ct} R_{ct,TiO_2})^2 + (\omega C_{ct} C_{ct,TiO_2} R_{ct} R_{ct,TiO_2} + \omega C_{ct} R_{ct} R_{ct,TiO_2} + \omega C_{ct} R_{ct})^2)} \right\} \right\}
\end{aligned}$$

$$\text{總電阻 } Z = Z_1 + Z_2 + Z_3 + Z_6$$

Z 為 S-CPE model 之等效電路總阻抗，再利用其數學式模擬實驗所得之交流阻抗圖譜，即可對各界面阻抗值與電容值進行分析。



第三章 實驗方法與步驟

3-1 實驗儀器設備

(1) 電源供應器 (Power Supply)

使用必穎科技設計之電源供應器，以程式控制電壓電流進行陽極處理反應，BPW-20006/3002，輸出最大電壓為 200V DC，最大電流為 2A，並有脈衝功能 $\pm 30V$ DC；以及同為必穎科技設計之 BPW-10002，輸出最大電壓為 100V DC，最大電流為 1A，擁有較佳的解析度。

(2) 恒溫水槽 (Temperature Controlled Container)

健升儀器有限公司 JS-210H，溫度可調控範圍從 -10°C ~ 50°C 。

(3) 烘箱 (Drying Oven)

由 DENG YNG 出廠的 D045 烘箱，內容積 72 L，可調整溫度範圍 40°C ~ 200°C ，浸泡染料與 TiCl_4 處理時可由此控制溫度。

(4) 高溫爐 (Muffle Furnaces)

三杰電機組裝之高溫爐 MF-20，溫度最高可達 1200°C ，加熱空間 $20\times 20\times 20\text{cm}^3$ ；小型高溫爐為詠欣科技公司 YSC，最高溫度可達 1200°C ，加熱空間 $10\times 10\times 25\text{cm}^3$ 。

(5) 超音波震盪器 (Ultrasonic Cleaner)

三角洲新儀器有限公司，震盪頻率 40 KHz，洗淨功率 200 W，定時器設定可由 0~99 min，震盪力道也可隨所需調變。

(6) 精密分析天平

Sartorius 設計之精密分析天平，公司型號 BL60S，可稱重範圍需 $< 60\text{ g}$ ，精度可達 0.1 mg。

(7) 直流高真空濺鍍機 (DC Sputter)

巾騰有限公司所組裝之直流濺鍍機，型號 V-250-6536N，腔體真空值可達 10^{-7} torr 左右，基板溫度可加熱到 300°C ，配合四吋鈦靶材進行鈦的沉積。

(8) 網印機 (Screen printer)

網印機由 Weger 公司製作，型號為 WE-250F，可均勻塗佈 NP 漿料於 FTO 基板上，厚度可由網印力道控制，面積可由網板圖形定義之。

(9) 真空手套箱 (Glovebox)

Mbraun glove box system，惰性氣體純化系統，水氧值<1 ppm。

(10) 旋轉塗佈機 (Spin Coater)

乙揚精研有限公司 SPC-101，旋轉速度 300~8000 rpm，操作腔體內徑 26 cm，旋轉時間設定為 0~999 s 之間，可兩段式塗佈設定。

(11) 探針式膜厚測量儀 (α -step)

Veeco Metrology Dektak 150，掃描長度範圍 50 μm ~5 mm，下針力道為 1~15 mg，量測深度範圍可選擇 6.5 μm 、65 μm 或 524 μm 。

(12) X 光繞射儀 (X-ray Diffraction)

為交大共儀設備，德國 BRUKER AXS，D8 Advance X-ray Diffractometer，可測量粉末與薄膜材料之 X 光繞射。

(13) 紫外光-可見光吸收光譜儀 (UV-visible spectrometer)

Varian 公司所製型號 Cary-50 紫外-可見光光譜儀，掃描波長範圍 190~1100 nm。

(14) 高解析度場射掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM)

為交大貴儀中心提供的高解析度場射掃描式電子顯微鏡，Hitachi 公司之 S-4700I，操作電壓介於 0.5 kV~30 kV，放大倍率最大可達 50 萬倍。

(15) 表面能階分析 (Energy Dispersive Spectrometer , EDS)

同為交大貴儀提供的儀器，先用高解析度場發射掃描電子顯微鏡確認欲分析位置，對特定位置進行表面材料成分電子能階光譜分析，用以判斷表面材料或污染的組成，提供定性分析、定量分析及元素分佈圖。

(16) 太陽光模擬器 (Solar Simulator)

太陽能電池在測試轉換效率等所使用的 AM-1.5G 太陽光模擬器，SAN-EI 公司之 XES-502S，並利用矽標準參考電池 (VLSI standards, Oriel PN 91150V) 將光源校正為一個太陽光強度 (100 mW cm^{-2})。

(17) 光電轉換效率光譜儀 (Incident Photon-to-current Conversion Efficiency, IPCE)

本實驗中 IPCE 量測系統為實驗室自行架設之量測系統，配合 PTi 公司所製 A-1010 的氙燈 (Xe lamp, 150 W) 燈源以及 Dongwoo 公司的 DM150i 單光儀 (Monochromator, 1200 gr mm^{-1} blazed at 500 nm)。

(18) 數位電源電錶 (Digital source meter)

太陽能電池在電壓-電流曲線與光電轉換效率量測上，皆搭配程式控制之 Keithley 2400 數位電源電錶，最大功率為 20 W。

(19) 交流阻抗儀 (AC-Impedance)

採用德國 Zahner 公司之 Zennium 型號之交流阻抗儀，頻譜範圍約 $10 \text{ } \mu\text{Hz} - 4 \text{ MHz}$ ，最大電流 2.5 A ，偏壓可 $\pm 10 \text{ V}$ ，除了交流阻抗量測以外，搭配其他元件可進行 CV、IMVS、IMPS... 等之量測。

(20) 掃描探針顯微鏡 (AFM)

採用 Digital instrument D3100，Scan size 為 $90 \text{ } \mu\text{m} \times 90 \text{ } \mu\text{m}$ ，Z scale 為 $6 \text{ } \mu\text{m}$ 。

(21) 金相光學顯微鏡 (Optical Microscope)

使用 Olympus 金相顯微鏡其型號為 BX51M，搭配使用 Olympus TV1X-2 相機記錄觀察到的影像。

(22) 高密度活性離子蝕刻系統(HDP-RIE)

慶康科技公司，可使用 BCl_3 、 Cl_2 、 CF_4 、 CHF_3 、 Ar 、 SF_6 等氣體，ICP RF power 最大為 900W，Bias RF power 最大 300W，以 He gas 系統冷卻，4" wafer 為主。

3-2 實驗藥品與材料

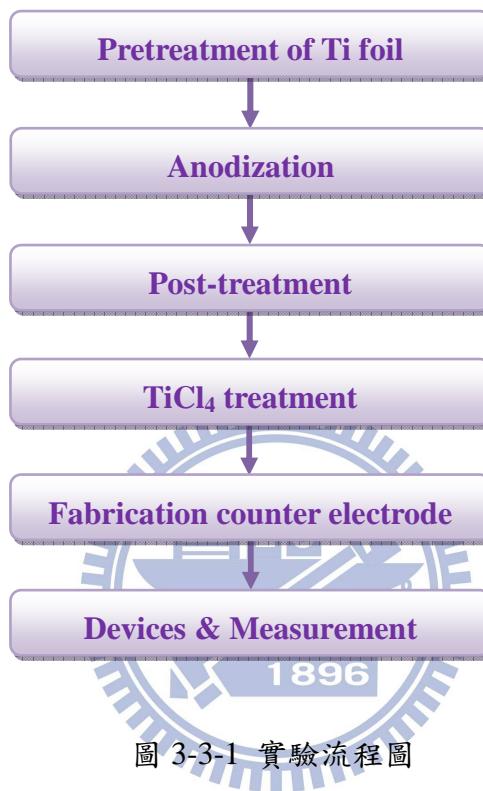
本研究所使用到的實驗藥品與材料，如表 3-2-1 所示。

表 3-2-1 實驗藥品與材料

名稱	純度/規格	廠牌
Acetone, $\text{CO}(\text{CH}_3)_2$	95 %	景明化工
Hydrofluoric acid, HF	50 %	聯工化工
Ammonium fluoride, NH_4F	97 %	SHOWA
Ethylene glycol, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$	99.9 %	CMFC
Ethanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	95 %	景明化工
Denatured alcohol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	99.5 %	景明化工
Titanium(IV) chloride, TiCl_4	99.9 %	SHOWA
Ruthenium 535 bis-TBA, N719		Solaronix
Acetonitrile, CH_3CN	99.9 %	TEDIA
tert-Butanol, synthesis grade, $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$		Scharlan
Sodium hydroxide, NaOH	99 %	Mallinckrodt
Dihydroger hexachloroplatinate(IV) hexahydrate, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		Alfa Aesar
2-Propanol, $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$		J.T.Baker
Lithium iodide, LiI		Merck
Iodine, I_2		Riedel-deHaën
4-tert-butylpyridine, $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}$	99 %	Fluka
1-Butyl-3- methyl imidazolium iodide, BMII	99 %	Merck
Guanidine thiocyanate, GuNCS	99 %	Sigma-Aldrich
Valeronitrile, n- $\text{C}_4\text{H}_9\text{CN}$	99.9 %	Aldrich
FTO	30Ω	Sinonar
ITO	10Ω	激光科技
Ti 片	99.9%	Kobe steel

3-3 TiO_2 奈米管薄膜製備

本實驗利用電化學陽極處理方式製作 TiO_2 Nanotube 薄膜，再組合上對電極與灌入電解液形成背面照光式的元件，實驗的流程如圖 3-3-1 所示，步驟與細節詳列如下。



3-3-1 鈦基材前處理

本實驗選用厚度 $150\text{ }\mu\text{m}$ 、純度 99.9% (Kobe steel) 的鈦片，進行前處理。

- (1) 欲陽極處理面積為 $6\text{ cm} \times 6\text{ cm}$ ，故將鈦片裁剪成大小約 $7\text{ cm} \times 7.5\text{ cm}$ ，用清潔劑搓洗後，再用去離子水、丙酮沖洗吹乾，除去鈦片表面的汙垢與油脂。
- (2) 一次將 4~6 片鈦片以鋁箔紙緊緊包覆，降低鈦片與空氣接觸的機會，夾在兩平整的不鏽鋼板間，上方用約 5 kg 的鐵塊重壓，於高溫爐中進行熱處理， $580\text{ }^{\circ}\text{C}$ 持溫 3 小時，不僅能使鈦片表面變得更平整，也藉此消除鈦基材上的內應力。熱處理完的鈦片，內圈氧化層顏色呈較深的金黃藍色漸層，外圈顏色呈銀灰色為較厚的部分，如圖 3-3-2 (a)。
- (3) 以#240 砂紙研磨鈦片去除氧化層，避免再次造成應力與太大的刮痕，如圖 3-3-2 (b)。
- (4) 用 12.5 vol.% 的氫氟酸蝕刻，沿 Ti 的晶界處開始有蝕刻作用，使 Ti 片擁有一定粗糙度，反光的情形不再像蝕刻前一樣劇烈，表面如圖 3-3-2 (c)，螺旋測微儀量測蝕刻完厚度約 $120\text{ }\mu\text{m}$ 。
- (5) 蝕刻完的鈦片放在去離子水中，超音波震盪除去表面殘留的氫氟酸，再以丙酮沖洗並吹乾，即完成鈦基材的前處理。

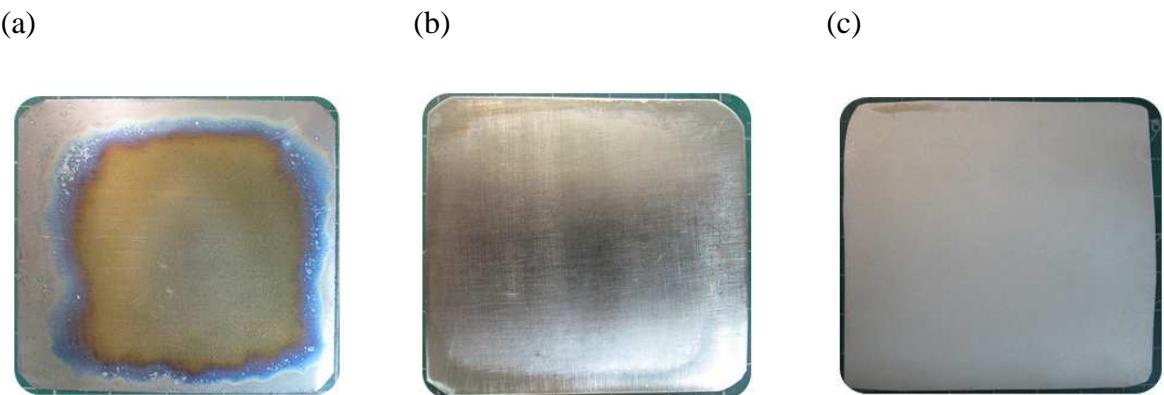


圖 3-3-2 鈦基材前處理 (a)熱處理 → (b)砂紙研磨 → (c) HF 蝕刻

3-3-2 陽極處理製備 TiO_2 奈米管薄膜

- (1) 配置 0.4 % NH_4F / Ethylene glycol 當作陽極處理時的電解液，並加入 2 % 的去離子水增加溶液流動性，在超音波震盪槽中一邊攪拌使其溶解均勻。
- (2) 將蝕刻完的鈦片以助劑清洗吹乾，實驗室自行設計的模具，主體以工程塑膠為主材料，陽極鈦片上蓋以矽膠墊片，防止電解液滲漏與定易面積 6 cm x 6 cm，對電極置入有穿孔洞之鈦片，大小同為 6 cm x 6 cm，陰陽極距離以柱體螺絲調控到約 2.7 cm，清潔乾淨後，組裝起來如圖 3-3-3 (a)，置入配好的電解液中，底部加上曝氣管增加電解液中含氧量，放入恆溫水槽等待溶液冷卻到約 20 °C，如圖 3-3-3 (b)。
- (3) 將鈦片接上正電壓，陰極接上負電壓，以恆溫水槽控制電化學反應時的溫度，陽極處理的方法有三種，定電壓(Potentiostatic)、定電流(Galvanostatic)、定電壓-定電流混合陽極處理法(Hybrid Anodic Method)，改變電解液濃度、含水量、陽極處理時的溫度、電壓電流值、時間等都會影響二氧化鈦奈米管的成長情形，各方法電壓電流與時間的關係如圖 3-3-4。本實驗以定電壓方式為主，通常電壓定在 60 V，以 4 V/min 的速度升到 60 V，欲反應時間結束後以 60 V/min 的速度降電壓。
- (4) 成長完的薄膜以酒精沖洗去除殘留的電解液，稍微吹乾避免溶液回滲。

(a)



(b)

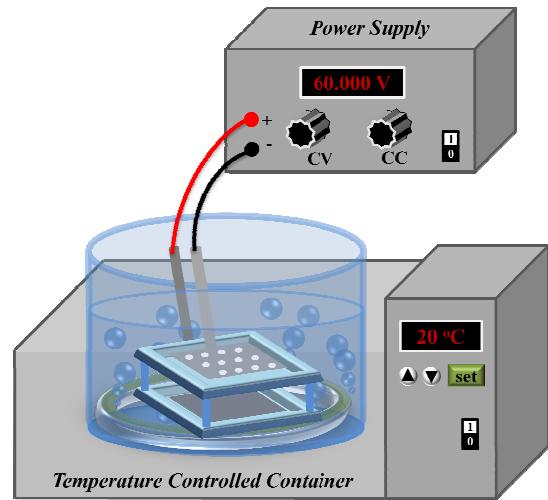
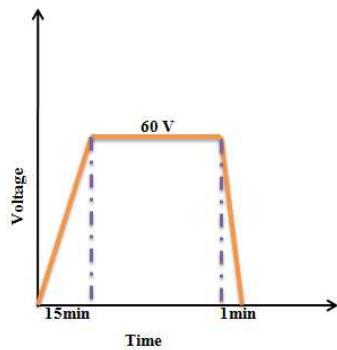
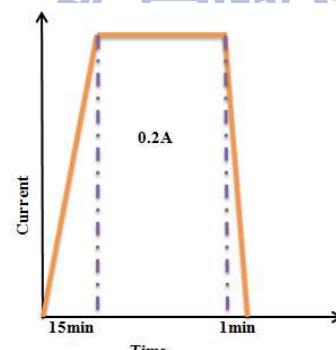


圖 3-3-3 (a) 組裝完成的模具 (b) 陽極處理實驗裝置示意圖

(a)



(b)



(c)

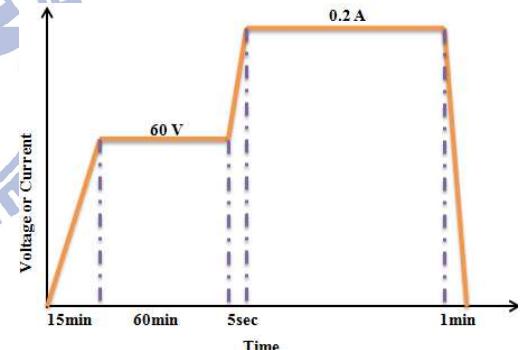


圖 3-3-4 電壓電流與時間示意圖 (a)定電壓(b)定電流(c)混和陽極處理法

3-3-3 TiO_2 奈米管後處理

(1) 電化學成長出來的二氧化鈦奈米管薄膜，未經過熱處理前呈非晶相，將其攤平在耐火磚上，四角以樣品瓶壓平，放到高溫爐裡 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 持溫 30 min ，除去殘留的溶劑，再以 30 min 升溫到 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 持溫 30 min ， 30 min 升溫到 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 持溫 30 min ， 1 h 升溫到 $460\text{ }^{\circ}\text{C}$ 持溫 1 h ，升降溫的過程必須相當緩慢，避免溶劑揮發速度太快而造成奈米管的缺陷，經過 $460\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的熱處理後，使二氧化鈦轉變為 anatase 晶相，伴隨些微 rutile 晶相，anatase 晶相的二氧化鈦擁有較大的 bandgap = 3.2 eV ，rutile 僅有 3.0 eV ，當照光後產生電子電洞對，rutile 之 bandgap 較小容易產生再結合現象，催化效果較差，且 anatase 擁有較佳的穩定性與光電性質，(101)晶面亦有利於染料的吸附。

(2) 热處理完的二氧化鈦奈米管薄膜，表面缺陷造成傾倒的奈米管稱為緻密層，堵住了管口上方，故必須加以清除，將其浸入助劑中利用超音波震盪器，微微震盪使其自然脫落，必須注意震盪力道不可太大，以免將完整的奈米管都剝落下來，也不可用去離子水震盪，其表面張力過大易損壞奈米管。圖 3-3-5 分別為熱處理完的二氧化鈦奈米管薄膜與震掉緻密層後的二氧化鈦奈米管薄膜。

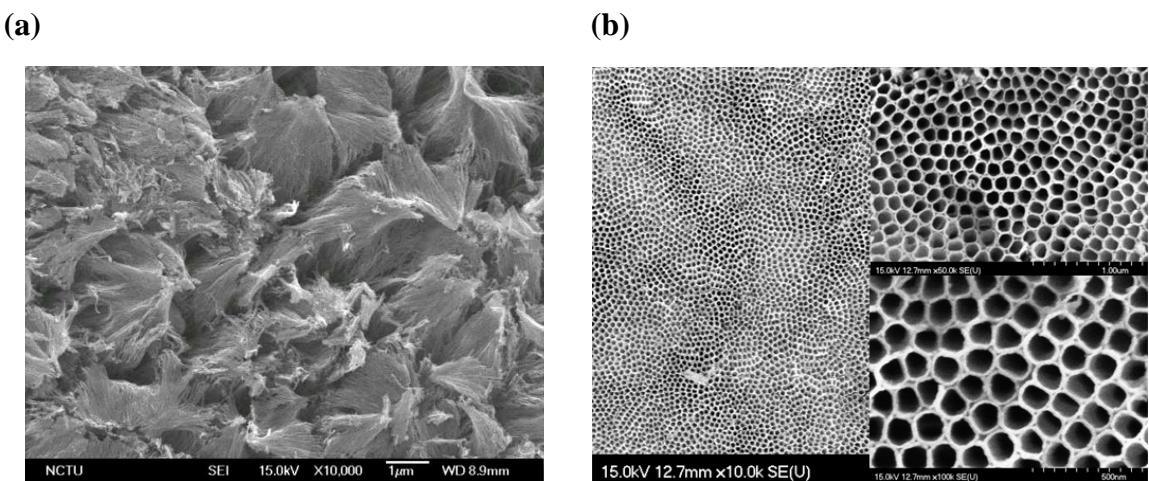


圖 3-3-5 (a) 热處理完與(b)除去緻密層後的二氧化鈦奈米管薄膜

3-4 轉移法製備奈米管薄膜

本實驗正面照光元件有兩種製作方式，一種是鍍鈦在導電玻璃上，再進行陽極處理，將在 3-5 節介紹，另一種是轉移法，將在本節中介紹。轉移法主要有兩步驟：① 剝除 TNT 薄膜 ② 貼合薄膜，依薄膜剝除的方法於 3-4-1 比較，依黏著漿料不同於 3-4-2 比較，實驗的流程如圖 3-4-1 所示。

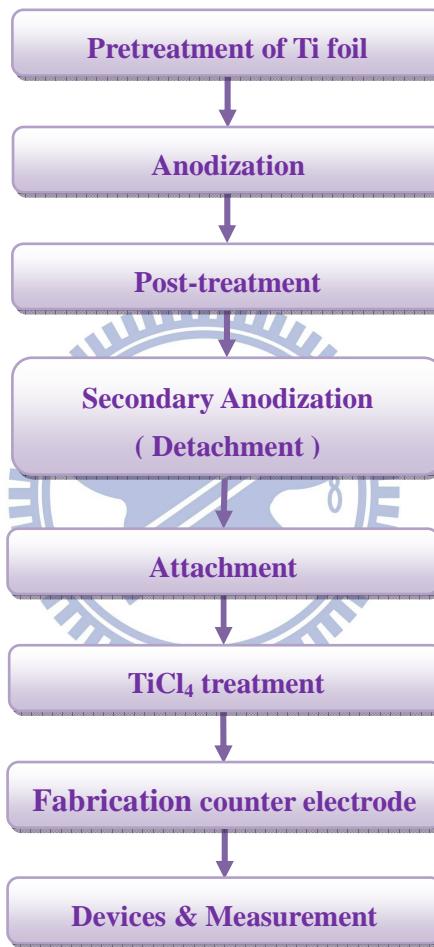
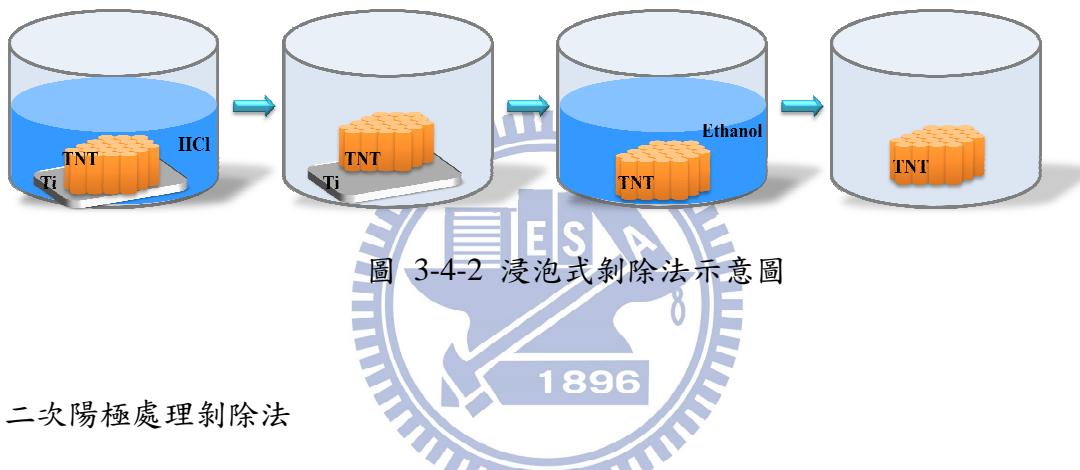


圖 3-4-1 實驗流程圖

3-4-1 奈米管薄膜剝除方法之比較

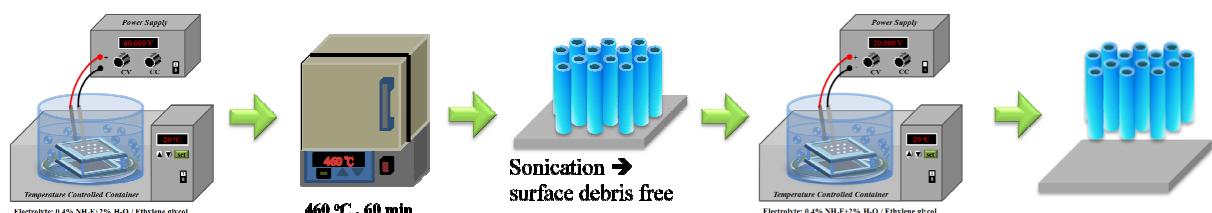
(1) 浸泡式剝除法

若用浸泡式的剝除法，陽極處理完的二氧化鈦奈米管薄膜，再熱處理前須先浸泡溶液剝除，一旦熱處理過後，不易脫落。將試片裁剪成想剝落的大小，配置 0.05 M 的鹽酸水溶液，將其浸入其中等待反應，酸會蝕刻二氧化鈦奈米管與鈦間的界面，剝落之後將玻璃皿內的酸液置換成酒精，避免酸過度蝕刻造成奈米管缺陷，清洗試片後再將酒精抽乾使剝落下來的奈米管陰乾，流程示意圖如圖 3-4-2。



(2) 二次陽極處理剝除法

二次陽極處理剝除法，是本研究最終使用的方法，經過第一次陽極處理完的二氧化鈦奈米管薄膜，經過 460 °C 热處理後，超音波震盪除去上方緻密層，剪下要剝除的面積後夾入模具中，放入第一次陽極處理所使用的 NH₄F 電解液，利用低電壓與適當時長，進行剝除，本實驗測試 5 V、10 V、15 V、20 V、25 V，時間從 1 h ~ 4 h，處理完後用酒精清洗，斜放置陰乾之。



3-4-2 奈米管薄膜黏著漿料之比較

(1) 水性 TiO_2 漿料黏著

- ① 首先取 61.5 mL 的四異丙基鈦酸鹽 (Titanium(IV) isopropoxide, TTIP) 與 11 mL 的醋酸混合，在室溫下攪拌 15 分鐘。
- ② 接著將此透明混合物慢慢加到 290 mL 的去離子水中，攪拌 1 小時使之分散。
- ③ 待均勻分散後，加入 4 mL 硝酸，並將溶液升溫至 80 °C，攪拌 30 分鐘，便可得到半透明的水性漿料溶液，將其當作 FTO 與 TNT 薄膜之黏著劑。
- ④ 可用旋轉塗佈方式或直接滴落在欲黏著的導電玻璃上，再將剝除下來的 TNT 陣列黏附上去。
- ⑤ 然後進行熱處理 50 °C 持溫半小時，再以 60 min 升溫到 150 °C 持溫 30 min，60 min 升溫到 280°C 持溫 30 min，120 min 升溫到 460 °C 持溫 60 min，實驗流程示意圖如圖 3-4-4。

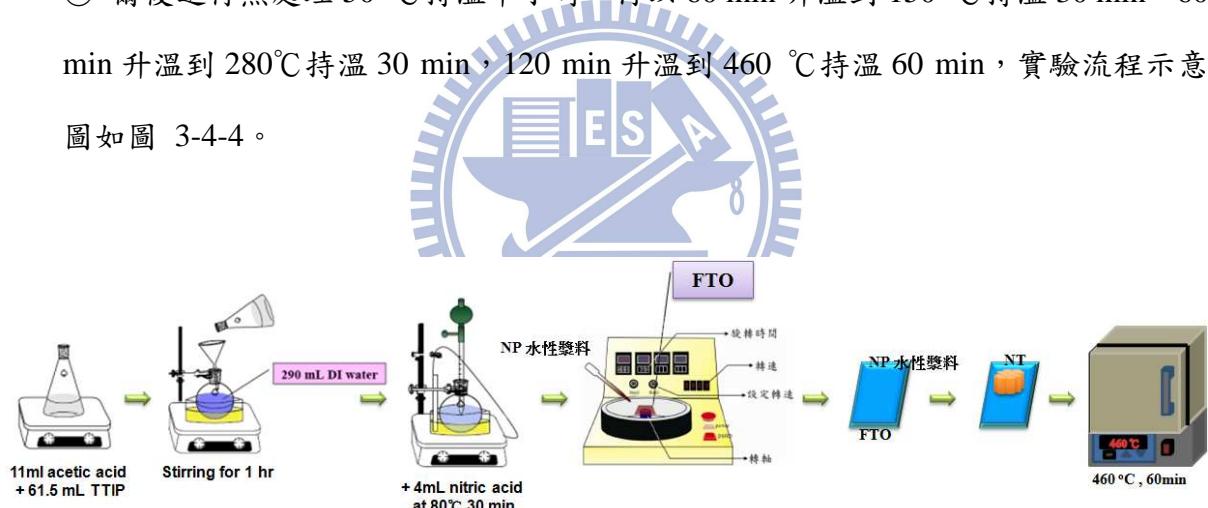


圖 3-4-4 水性 NP 漿料黏著方法示意圖

(2) 油性 TiO_2 漆料黏著

由上所得之半透明水性漆料溶液，進行水熱反應 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 12 h ，之後再加入乙醇攪拌、離心，將多餘酸去除乾淨，再加入乙醇(ethanol)、乙基纖維素(ethyl cellulose)、松油醇(terpineol)攪拌之，再將乙醇抽乾即得到較濃稠的油性漆料，常使用 Doctor blading 或 Screen printing 的方式塗佈。

- ① Doctor blading 的方式厚度較難以掌控，塗佈時的力道與膠帶的厚度皆會影響，將導電玻璃用 3M 膠帶黏著於桌面，將挖取適量漆料於前端，用玻棒均勻力道往前推進，即完成塗佈動作，如示意圖 3-4-5 (a)。
- ② 而 Screen printing 的方式厚度可以控制的較薄，依導電玻璃厚度與網印機調控，網印的圖形也可由網板固定，較容易定義面，如示意圖 3-4-5 (b)。
- ③ 塗佈後以培養皿蓋住靜置在桌上約 20 min ，時間視漆料黏稠性而定，等漆料表面整平氣泡減少後，反扣的方式對準 TNT 薄膜黏著之，如示意圖 3-4-5 (c)。
- ④ 黏著後進行熱處理 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 持溫半小時，再以 60 min 升溫到 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 持溫 30 min ， 60 min 升溫到 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 持溫 30 min ， 120 min 升溫到 $460\text{ }^{\circ}\text{C}$ 持溫 60 min 。

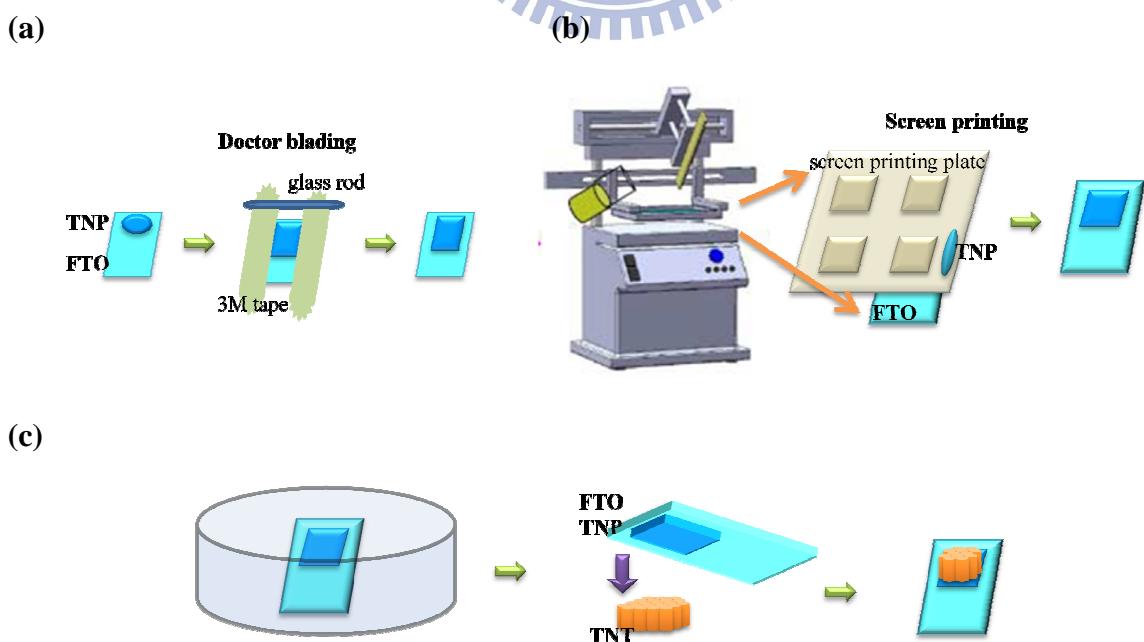
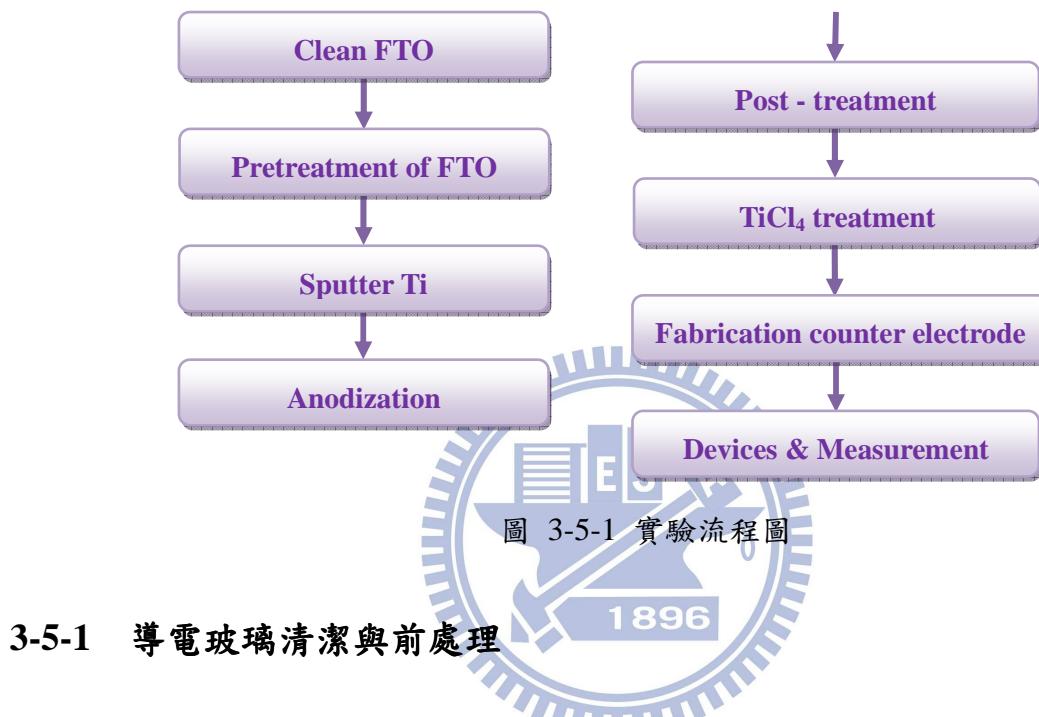


圖 3-4-5 (a) Doctor blading (b) Screen printing (c) 黏著方法示意圖

3-5 陽極處理法製備透明奈米管薄膜

在清潔乾淨的導電玻璃上，先沉積上一層薄薄的二氧化鈦奈米粒，緊接著用直流濺鍍機濺鍍上一層鈦原子，再進行陽極處理，如此可做出管長較短但與基板接觸較好的正面照光元件，實驗的流程如圖 3-5-1 所示。



本實驗所使用的導電玻璃為 FTO (TEC15)，線電阻為 30Ω ，玻璃清潔與前處理對實驗來說相當的重要，若灰塵數目太多或鈦基材附著界面不佳，接下來進行陽極處理的時候鈦就容易脫落，而無法順利形成二氧化鈦奈米管薄膜。

- (1) 將 FTO 裁切成 $1.8 \times 1.8 \text{ cm}^2$ ，用清潔劑、去離子水、丙酮、酒精在超音波震盪器中分別清洗 15 min，將表面污垢與灰塵清洗乾淨，使用 UV-ozone 照射 10 min。
- (2) 浸泡在 0.04 M 的 TiCl_4 溶劑中，置入 70°C 的烘箱中靜置 30 min，之後夾出用去離子水、酒精沖洗，氮氣槍吹乾。
- (3) 在 450°C 下熱處理 20 min，讓二氧化鈦奈米粒子連接於 FTO 表面，修補基材表面，並增加鈦與 FTO 表面的附著能力。

3-5-2 滅鍍法製備鈦金屬薄膜

將做過前處理的 FTO 試片，以耐熱膠帶將其固定在約六吋的厚圓鈦片上，同樣使用耐熱膠帶將玻璃一端留下導電端如圖 3-5-2 (a)，避免滅鍍鈦材上去，試片表面用氮氣槍噴乾淨且 UV-ozone 處理過後，放入直流滅鍍機的腔體內，直流滅鍍機為巾騰有限公司自組裝，簡易圖如圖 3-5-2(b)所示。

- (1) 開啟靶材冷卻水降溫至 18 °C 左右，開啟機台總電源。
- (2) 以機械幫浦(RP)粗抽到約 7×10^{-2} torr，再以渦輪幫浦抽(TMP)到 5×10^{-6} torr 以下。
- (3) 通入氮氣(Gas)開啟電漿源，以氮氣量調整工作氣壓到約 4.5×10^{-3} torr。
- (4) 電漿源調整到 100 ~ 150 W，基板溫度 300 °C，基板旋轉速度約 200 轉。
- (5) 滅鍍結束後，維持低壓狀態對試片進行 300 °C 热處理 20 min。
- (6) 等試片降到 80 °C 後再進行破真空取出試片。

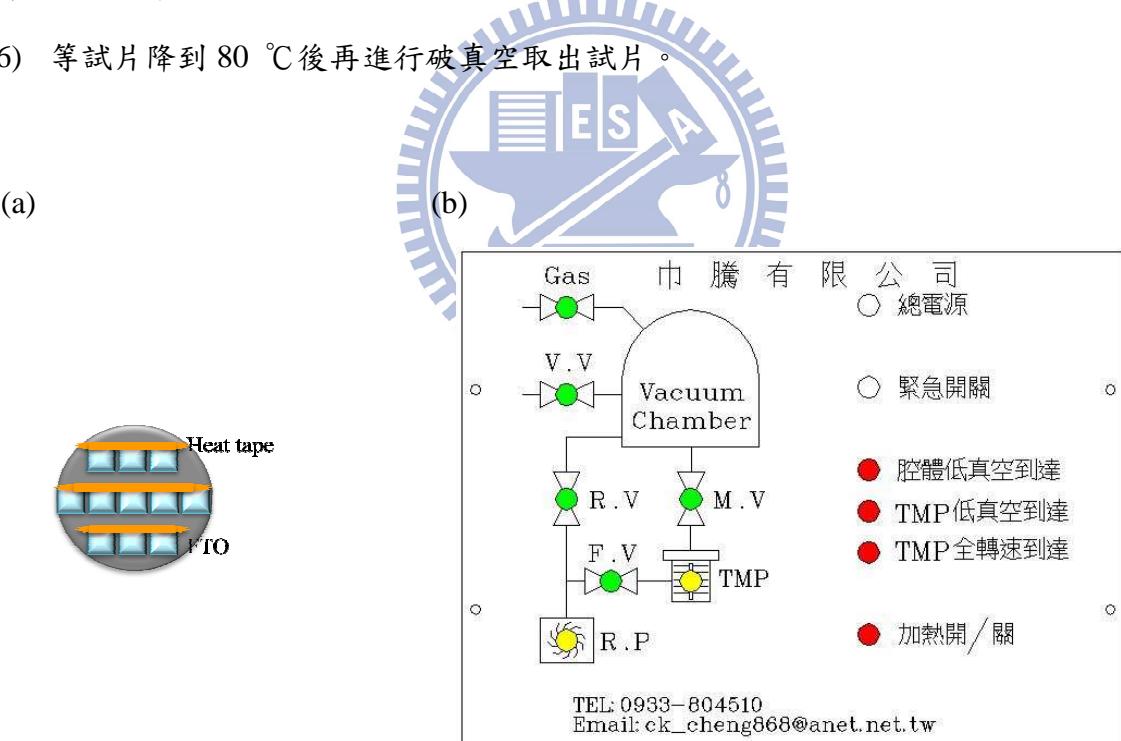


圖 3-5-2 (a)試片與載台示意圖 (b)直流滅鍍機示意圖

3-5-3 陽極處理製備透明奈米管薄膜

- (1) 本實驗嘗試了 0.4 wt% NH₄F / Ethylene glycol 與 2 % H₂O、0.2 M NH₄F / Diethylene glycol 與 0.05 M H₂SO₄、0.4 wt% NH₄F / Glycerol 等三種電解液，其中除 Glycerol 較難溶解 NH₄F，Glycerol 要慢慢加入攪拌之，並利用超音波震盪使其溶解外，其餘配製方式皆相同。
- (2) 將濺鍍好鈦薄膜的 FTO 以助劑清洗吹乾，實驗室自行設計以鐵氟龍材質製作之模具，表面開孔定義面積 1 cm x 1 cm，上蓋與基座中間夾入 FTO/Ti 陽極，以螺旋方式鎖緊，陰極鈦片捲曲成環型圍繞於陽極週圍，分別清潔乾淨後，組裝起來如圖 3-5-3 (a)，置入配好的電解液中，底部加上曝氣管增加電解液中含氧量，須注意曝氣量不可太大，否則陽極處理時容易使剛形成的二氧化鈦奈米管薄膜剝落，放入恆溫水槽等待溶液冷卻到約 20 °C，如圖 3-5-3 (b)。
- (3) 鈦片接上正極，環型鈦陰極接上負極，以恆溫水槽控制電化學反應時的溫度 20 °C，陽極處理方式以定電壓為主，電壓太小 TNT 陣列形成不易，電壓太大易使鈦膜從 FTO 基板上剝落，起始升電壓的速度放慢到 20 min 升到 40 V，成長時間依鍍膜厚度與當次二氧化鈦奈米管薄膜形成速度而定，用手電筒照光於 FTO 表面，若背面導電銅板顏色若隱若現，即可準備收片。

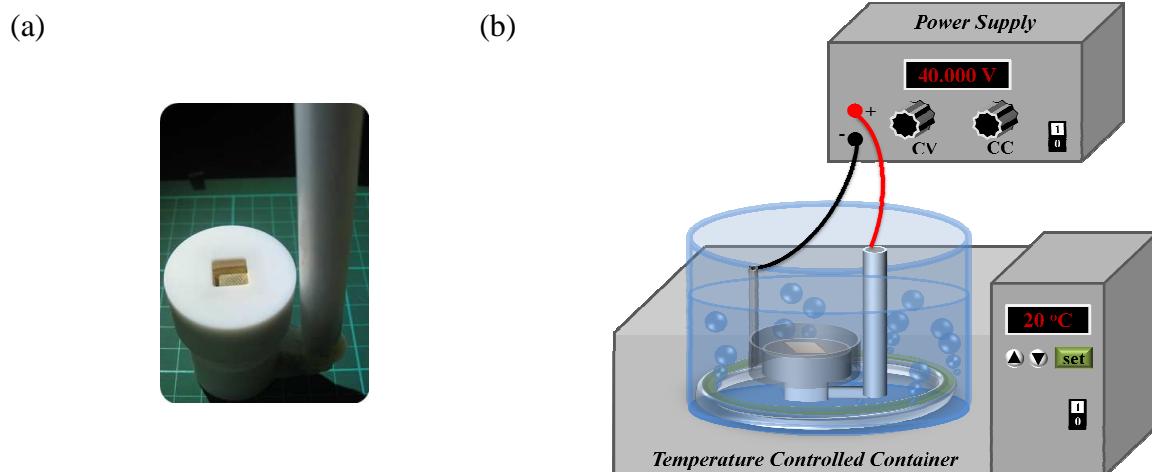


圖 3-5-3 (a) 組裝完成的模具 (b) 陽極處理實驗裝置示意圖

3-5-4 透明奈米管薄膜後處理

TNT/FTO 試片一樣需要經過高溫熱處理，才能使二氧化鈦由非晶相轉變為我們所需的 anatase 晶相，放到高溫爐裡 50 °C 持溫 30 min，除去殘留的溶劑，再以 30 min 升溫到 150 °C 持溫 30 min, 30 min 升溫到 280 °C 持溫 30 min, 1 h 升溫到 460 °C 持溫 1 h。

3-6 TiCl₄ 後處理提昇表面粗糙度

利用 TiCl₄ 水溶液沉積二氧化鈦奈米粒於管壁上，增加 TNT 薄膜的粗糙度，提高染料的吸附量，採二次沉積的方式進行，第一次以成核反應為主，第二次成核成長，並經過熱處理增強結構與表面附著狀況，實驗步驟如示意圖 3-6-1。

- (1) 配置 0.09 M 的 TiCl₄ 水溶液，並以冰箱冷藏保存。
- (2) 將試片裁成 1 cm x 2 cm，酒精清洗吹乾，UV-ozone 處理 10 min。
- (3) 玻璃培養皿盛裝 TiCl₄ 水溶液，將試片放入，置入 50 °C 烘箱中靜置 30 min，夾出用去離子水與酒精清洗乾淨陰乾之。
- (4) 再次放入新的 TiCl₄ 水溶液中，一樣持溫 50 °C 110 min。
- (5) 去離子水與酒精清洗後，放入高溫爐進行熱處理，先持溫 50 °C 5 min，再以 15 min 升溫到 350 °C 持溫 30 min。

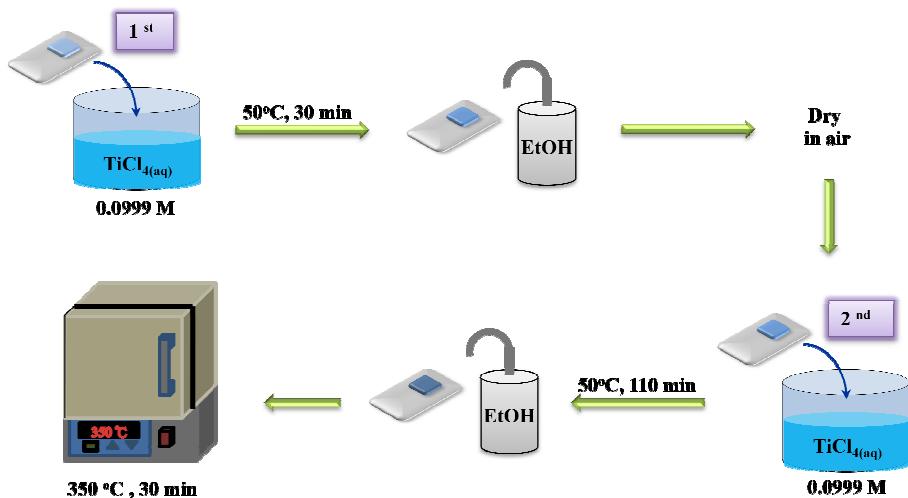


圖 3-6-1 TiCl₄ 處理示意圖

3-7 對電極製作與電解液配置

對電極之製作，流程如圖 3-7-1 所示：

- (1) 將 ITO (線電阻為 $6\ \Omega$) 裁切成 $2 \times 1\ cm^2$ ，用清潔劑、去離子水、酒精於超音波震盪器中各清洗 15 min，用氮氣槍吹乾後 UV-ozone 處理 10 min。
- (2) 配製氯鉑酸溶液，將 2 mg $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 加入 1 ml 異丙醇 (isopropanol, iPA) 中。
- (3) 以旋轉塗佈法製備對電極，取氯鉑酸溶液 55 μl 均勻塗佈於 ITO 表面，並避免氣泡產生再以轉速為 2000 轉 (rpm) 10 s 進行塗佈。
- (4) 將高溫爐設定 $360\ ^\circ C$ 恆溫，再將塗佈完成的 ITO 置入熱處理 15 min，使氯鉑酸溶液還原成 Pt 並附著於 ITO 上。
- (5) 重複(3)(4)的步驟，增加觸媒層附著的量，製作完成的對電極電阻約 $15\ \Omega$ 左右。

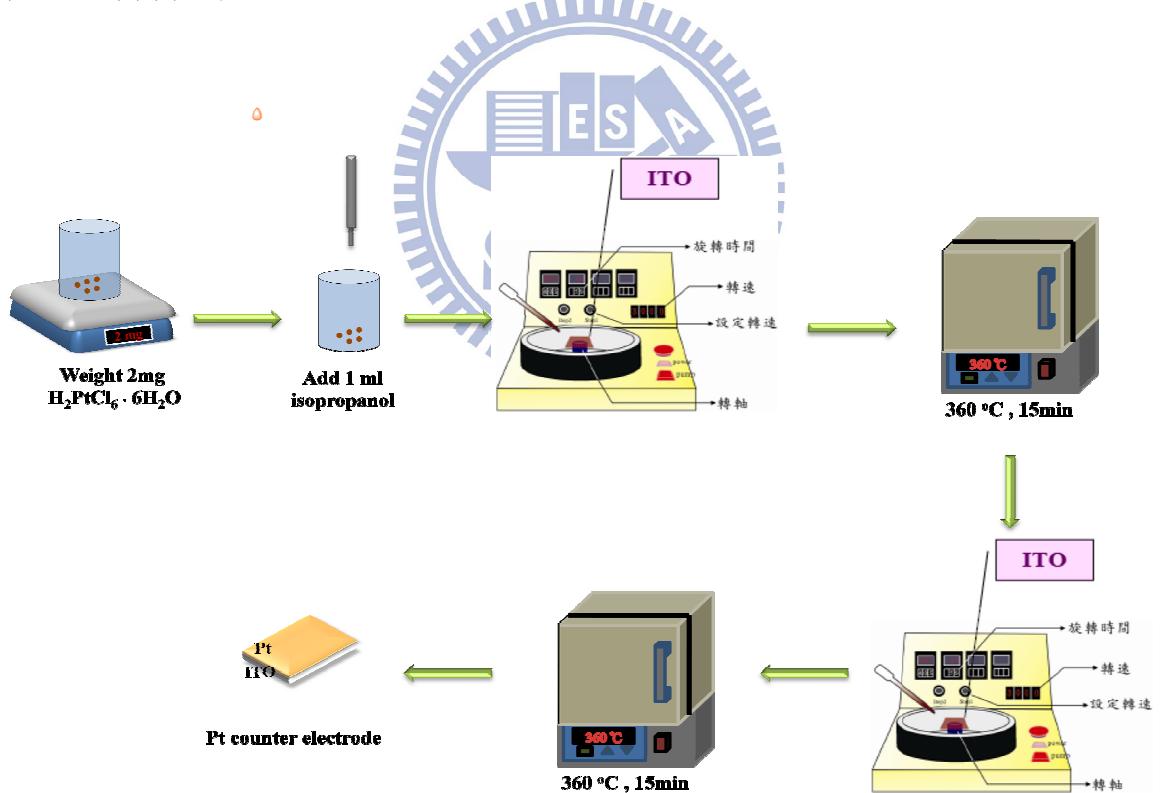


圖 3-7-1 對電極製作流程

電解液的配置上，皆在手套箱內進行，避免空氣、水氣的干擾，本實驗所用的電解液有兩種，F'用於背面照光式元件，M'用於正面照光式元件，碘離子濃度較濃，若用於背面照光元件，會降低進入元件的光強度，造成 J_{SC} 下降，詳細配方與作用如表 3-7-1：

表 3-7-1 電解液配方與作用

	F'	M'	功能
I₂	0.01M	0.03M	提供 I ₃ ⁻ 離子，I ₂ 量 < LiI 量。
LiI	0.1 M	0.05 M	提供 I ⁻ 離子，使染料再生，即氧化態的染料離子，被電解液中的氧化還原對 I/I ₃ ⁻ 還原至基態 (2Dye ⁺ + 3I ⁻ → 2Dye + I ₃ ⁻)。
GuNCS	0.1 M	0.1 M	具 NCS，增加電子傳遞速度。
BMII	(BMII) 0.6 M	(PMII) 1.0 M	離子液體 (Ionic liquid)，增加離子飽和度，防止電解液揮發，BMII 黏度 > PMII。
TBP	0.5 M	0.5 M	可填補 Dye 分子與 TiO ₂ 分子間的縫隙，增加染料吸附量，使 J_{SC} 上升；也可防止電解液與 TiO ₂ 接觸，防止 interception。
CH₃CN	85%	85%	Solvent。
n-C₄H₉CN	15%	15%	Solvent，沸點高，使電解液更不易揮發。

3-8 元件封裝與量測

簡易封裝的方法示意圖如圖 3-8-1，細節說明如下。

- (1) TNT/Ti 背面照光的試片，將其裁剪成 $1 \times 2 \text{ cm}^2$ ，而多餘的 TNT 薄膜以研磨刀刮除，留下作用面積 $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$ ，並在 450°C 下熱處理 4 h，讓外圍鈦裸露的部分形成氧化層，避免漏電。
- (2) TNT/FTO 正面照光的試片，可直接浸泡於 $3 \times 10^{-4} \text{ M}$ 之 N719 染料中(acetonitrile : tert-butanol = 1:1 體積比之溶劑)，浸泡 18 h，浸泡期間避免照光干擾。
- (3) 試片取出後以酒精將多餘的染料洗去並吹乾。
- (4) 元件電解液位置與厚度由熱縮膜(SX1170, Solaronix)來固定，依 TNT 管長決定熱縮膜厚度為 $20 \mu\text{m}$ 、 $25 \mu\text{m}$ 或 $60 \mu\text{m}$ ，將其裁剪成外圍 $1.2 \times 1.2 \text{ cm}^2$ 、內圈 $0.43 \times 0.43 \text{ cm}^2$ 。
- (5) 將 TNT 薄膜當作陽極，依序疊上熱縮膜與對電極，藉毛細作用灌入電解液，簡易封裝使用長尾夾將兩邊夾緊，避免電解液漏液也固定三明治結構，方便進行量測。
- (6) 封裝好的元件，平放置在 AM-1.5G 模擬太陽光下，將兩電極利用外部線路連接到 Keithley 2400，背面照光式元件光線從陰極方向進入，正面照光元件光線從陽極方向進入，利用實驗室自行設計的量測系統，可得到 DSSC 元件的特性表現，諸如開路電壓 (V_{OC})、短路電流 (J_{SC})、填充因子 (Fill Factor)、光電轉換效率 (η) 等等。
- (7) 若元件兩電極接到交流阻抗儀上，以一微小的正弦波干擾平衡態，偵測系統輸出的電壓電流變化，分析複數阻抗圖，即可得到各個界面的阻抗資訊，如 FTO/TiO₂、TiO₂/Electrolyte、Cathode、Electrolyte 等界面，量測照光下與不照光外加一偏壓時的界面阻抗值。

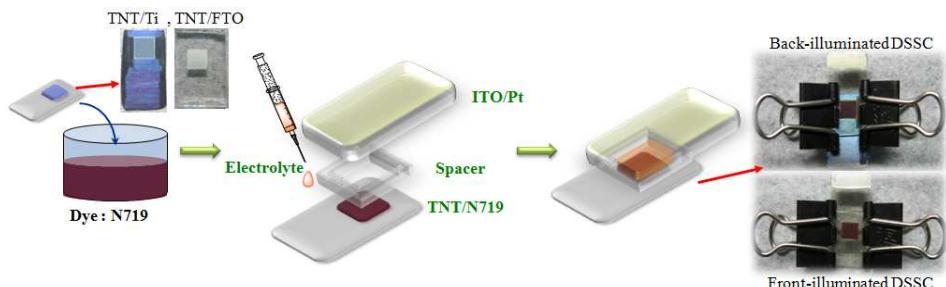


圖 3-8-1 簡易封裝方法示意圖

第四章 結果與討論

本論文的主要目標為製作正面照光的元件，期望能有效地改善背面照光的缺點，包含陰極 Pt 觸媒層將光散射掉，電解液中 I^-/I_3^- 吸收近 UV 區的光造成損失，因此，根據前言中所述之製備方法，可分為兩部分探討，首先測試轉移法製備奈米管薄膜，比較藉由各種方法將 TNT 薄膜與 Ti 板剝離，再藉由 TiO_2 NP 黏接 FTO 導電玻璃與 TNT 接面，薄膜特性與元件效能在 4-1 章節會討論相關結果，第二部分為陽極處理法製備透明奈米管薄膜，4-2 章節將在 FTO 上沉積 Ti 薄膜，並對濺鍍之薄膜進行分析，4-3 章節則將討論陽極處理後製成元件的性質與效率分析。

4-1 轉移法製備奈米管薄膜

轉移法製備奈米管薄膜，為目前文獻中用以製備透明奈米管元件常使用的方法之一，過程分為兩部分，首先需將成長好的奈米管由鈦基材上剝除，再轉移貼合至導電玻璃上。其優點為不需使用昂貴的鍍膜設備，但根據其製備過程亦會產生二項缺點：需耗費較多的時間在剝離奈米薄膜上，較難維持膜的完整性，以及必須尋找將 TNT 薄膜與 FTO 適當接合的黏著劑，通常使用 TiO_2 NP 漿料做為黏著接面，實驗上手工部分造成的誤差，使再現性下降，若界面接合的缺陷出現，會嚴重的影響元件的效能，所以需非常注意細節才能維持元件穩定性。

4-1-1 奈米管薄膜剝除方法之比較

本實驗依剝除法不同，分為二部分作探討，一為濕式浸泡法，包含浸泡 HCl 溶液、 H_2O_2 溶液，改變不同濃度與浸泡時間，觀察剝落的情形，因為無法確實掌控剝落的面積與完整性，浸泡方式也會增加薄膜缺陷，本實驗在第二部分進一步利用二次陽極處理，調控不同低電壓與二次處理時間，使薄膜自動脫落，可以保持所要面積完整脫附，以下進行比較。

(1) 直接剝除法：

從改變鈦基材前處理的部分著手，希望藉由減低奈米管與鈦基材的附著力，來剝除 TNT 薄膜，此部分的鈦片只進行短時間 20 min 的熱處理，表面產生較薄的淡黃色氧化層，如圖 4-1-1(a)，不進行砂紙研磨與 HF 蝕刻，降低鈦片表面粗糙度，直接進行陽極處理，之後浸泡在助劑內除去殘留的乙二醇電解液，陰乾後直接輕輕凹折鈦片即可分離出 TNT 奈米薄膜，如圖 4-1-1(b)，但此剝除方法之奈米管薄膜底部 barrier 過厚，黏著時張力過大，熱處理後薄膜容易捲曲起來如圖 4-1-1(c)。



圖 4-1-1 (a) 短時間熱處理後基材氧化層顏色 (b) 剝除之 TNT 薄膜 (c) 黏著情況

(2) 浸泡剝除法：

將陽極處理後未經熱處理的 TNT 薄膜，浸泡在稀釋的酸性溶液中，使其蝕刻 TNT 薄膜與 Ti 板間的 barrier layer，本實驗測試過浸泡稀釋的 HCl 溶液與 H₂O₂ 溶液，HCl 溶液濃度太高或 HCl 溶液中加入 H₂O₂ 時，溶解速度過快，造成剝離的薄膜過於脆弱或直接將 TNT 薄膜完全溶解，圖 4-1-2 測試了三種濃度的 HCl 溶液，圖 (a)浸泡在 0.01 M HCl 中即使經過一天的浸泡，也無產生任何明顯反應，圖(c)浸泡在 0.1M HCl 中，濃度太高使反應過快，將 TNT 薄膜直接溶解光，可知蝕刻液對奈米管整體皆有侵蝕性，而浸泡在 0.05M HCl 中約 5 min 可適當的將 TNT 薄膜與 Ti 基板分離，但從溶液中取出時，需注意表面張力的影響避免薄膜毀損，由上可知，由於未經熱處理的 TNT 薄膜結構穩定性較差，且濕式蝕刻法對 TNT 的整體皆有反應性，所以在濃度與浸泡時間的掌控上相當重要。

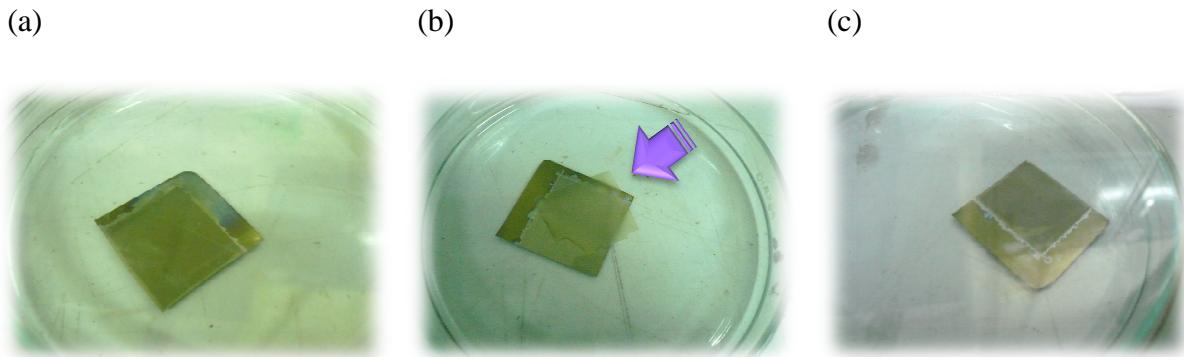


圖 4-1-2 「浸泡剝除法」 HCl 濃度測試

(a) 0.01 M HCl (b) 0.05 M HCl (c) 0.1 M HCl

(3) 二次陽極處理法：

將進行一次陽極處理後的 TNT 薄膜，460 °C 热處理過後，利用超音波震盪去除緻密層，置電解液中，以低電壓進行二次陽極處理，使 TNT 薄膜和 Ti 基板中間產生一層薄薄的脆弱的二氧化鈦孔洞結構。助劑沖洗去除殘留的電解液並陰乾後，完整的 TNT 薄膜即可自動分離，如圖 4-1-3 (a)，照片上剝離的面積約為 4 cm^2 。

二次陽極處理法優點是可將奈米管頂部緻密層去除後再進行剝離，且二次處理並不會造成新的緻密層，且是利用熱處理過後的奈米管薄膜再處理，所以結構與化學穩定性高，不易造成缺陷，此方法剝除 TNT 薄膜較簡易，剝除薄膜面積與完整性皆較容易控制。當二次陽極處理時間不夠久，TNT 薄膜與 Ti 板間的孔洞結構生成不夠明顯就不易剝離，本實驗測試最佳時間為四小時，在此固定處理時間為四小時下，改變不同二次陽極處理電壓，用 SEM 觀察管底部微結構在剝離後的差異，如圖 4-1-3 (b) ~ (d)。電壓 10V 時剝離的開孔處較多但薄膜不夠平整，如圖(b)，電壓 20V 時較容易自動剝離，如圖(c)，電壓 25V 時 TNT 薄膜雖容易剝離，但底部二氧化鈦顆粒結構附著在底部過多，如圖(d)，而圖(e)為分離之薄膜表面 SEM，即使經過二次陽極處理但表面仍然維持乾淨平整無緻密層狀態。本研究接下來的實驗，剝除方式皆採二次陽極處理法，電壓維持 20 V 時間 4 h，並由 SEM 可發現此剝離法可降低薄膜底層 barrier layer 的厚度，降低薄膜內部張力，可避免薄膜在貼合後的熱處理過程中因捲曲而碎裂，也可減少貼合面間因平整性差而產生的空隙缺陷。

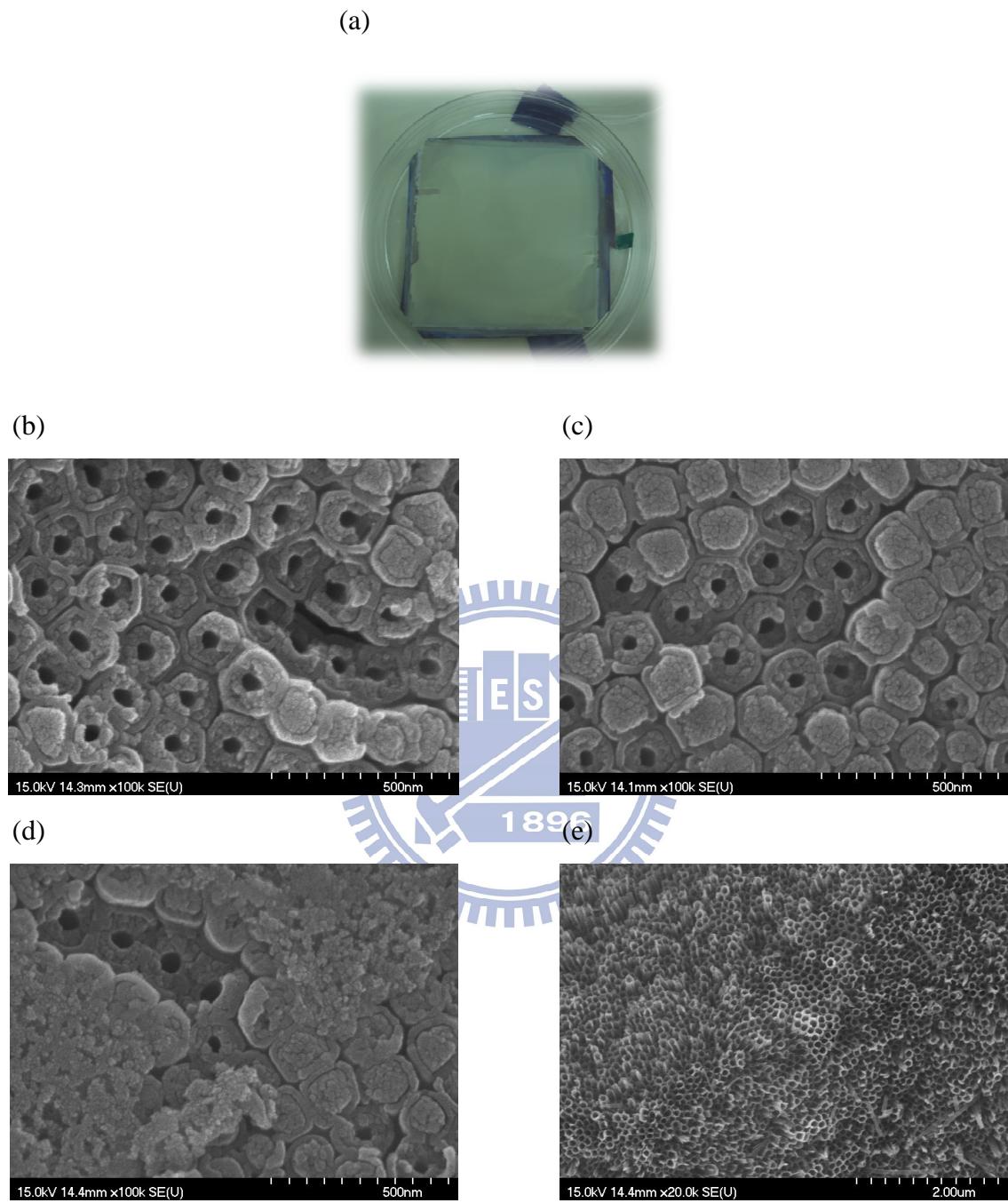


圖 4-1-3 二次陽極處理法 (a)剝離之 TNT 薄膜 (b) 二次陽極處理電壓 10 V 4 h
 (c) 20 V 4 h (d) 25 V 4 h (e) 薄膜表面 SEM 影像

4-1-2 奈米管薄膜黏著漿料之比較

漿料的選擇條件需注意兩方面，一是與 FTO 與 TNT 間有好的附著力，二為透光性。在黏著方法上，嘗試使用 TTIP (Titanium isopropoxide) / iPA 溶液做黏著，當濃度太低並無黏著作用，熱處理後 TNT 薄膜全部剝落，如圖 4-1-3(a)(b)，濃度太高即使黏著成功，但表面呈現乳白色影響元件透光度，且非常不均勻有顆粒狀態，如圖 4-1-3 (c)。接著也嘗試使用水性 TiO_2 nanoparticle 進行黏著，為流動性透光度極佳的溶液，黏著後熱處理之升溫過程必須相當緩慢，避免造成黏著界面的缺陷，熱處理後元件表面狀況如圖 4-1-4 (a)，肉眼觀察其附著力較 TTIP 來的好，由高倍率 SEM 可發現水性 sol-gel 是一層非常緻密的 particle，如圖(c)，可以隨著 TNT 薄膜的表面粗糙度做變化，但以低倍率來看，可發現表面會有相當多的裂縫，如圖(b)，而圖(d)是以水性 sol-gel 黏著 TNT 薄膜後的表面狀況，可發現當 sol-gel 量無法固定時，容易將奈米管口幾乎掩蓋住，不利 Dye 的吸附。將黏著較佳的元件進行 IV 曲線的量測，如圖(e)為未經 TiCl_4 後處理、電解液為 M' 、 $\text{TNT} = 25 \mu\text{m}$ 的量測結果， $J_{SC} = 11.579 \text{ mA/cm}^2$ ， $V_{OC} = 0.726$ ， $FF = 0.6$ ， $\eta = 5\%$ ，雖然結果不錯，但穩定性不佳。

水性漿料加入乙醇、乙基纖維素、松油醇使黏滯性提高成為油性漿料，可利用網印的方式製備元件。圖 4-1-5 (a)為黏著 TNT 热處理後狀況，即使 particle 大小較大，無法非常緊密的隨著 TNT 薄膜粗糙度變化，但改變黏著的方式，將 TNT 薄膜倒著黏合可改善這個缺點，並利用網印機進行塗佈，使漿料上去的厚度一致，particle 均勻性大增，圖 (b)為 SEM 表面狀況，可發現 particle 大小大約為 20 nm ，圖(c)為黏著 TNT 薄膜後的 SEM 剖面圖，TNP 部分大約 $2 \mu\text{m}$ ，TNT 部分大約 $23 \mu\text{m}$ 左右。油性漿料比起其他黏著劑來說相對穩定，並配合自行設計的黏著與底部開孔方式可改善界面接合問題，此部分 IV 量測與 EIS 分析，將在 4-1-3 節開始進行討論。



圖 4-1-3 不同濃度 TTIP 黏著狀況 (a) 0.01M (b) 0.1M TTIP (c) 0.5M TTIP

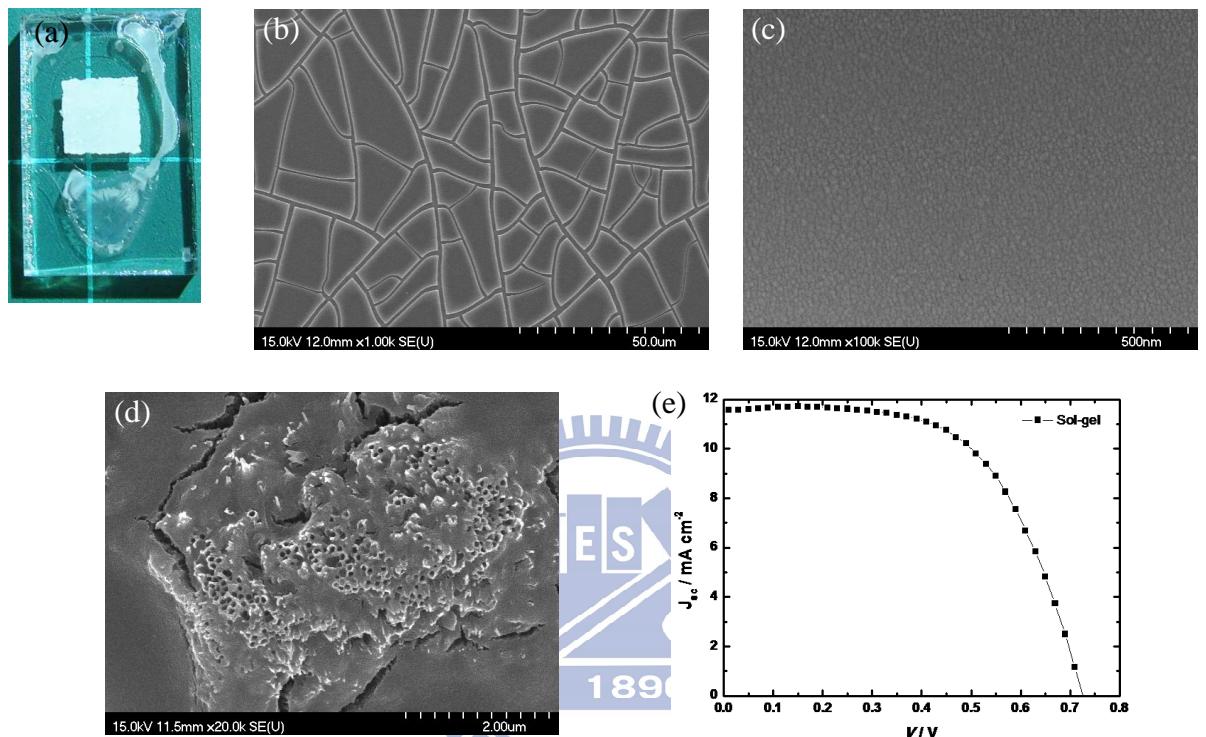


圖 4-1-4 水性漿料黏著狀況 (a)水性漿料黏著狀態(TNT/TNP/FTO)

(b)水性漿料表面 SEM 1000X (c)表面 SEM 100000X

(d) 黏著 TNT 薄膜後表面 SEM (e) 水性漿料黏著之元件 I-V 測試

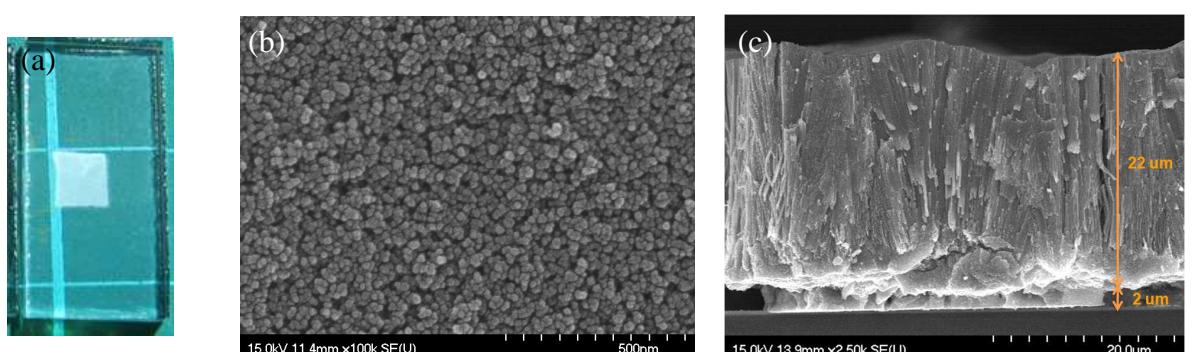


圖 4-1-5 (a)TNT 薄膜黏著狀態(TNT/TNP/FTO) (b)油性漿料表面形貌

(c)黏著 TNT 後元件側面 SEM 影像圖

4-1-3 奈米管薄膜底部開孔與元件效能之影響

本實驗在確立剝除方法（二次陽極處理）與黏著醬料（油性 TNP 漿料）後，將剝除下來的 TNT 薄膜，切成 $0.4 \times 0.4 \text{ cm}^2$ ，用網印的方式將 TNP 漿料塗佈在以修飾層 (underlayer)修補過的 FTO 上，待其陰乾整平約 20 min，倒扣對準薄膜位置輕輕壓印，使薄膜適當附著在 FTO 表面，本實驗有兩種黏著方式，超音波振盪除去緻密層的薄膜正面朝上 (face up)，熱處理 460°C 後可直接浸泡染料進行量測，另一方式將背面閉孔的薄膜朝上 (bottom up)，熱處理 460°C 後進行離子乾式蝕刻(dry etching)，利用物理與化學蝕刻並行將其背部開孔，再浸泡染料進行效率量測，示意圖如圖 4-1-6。

當正面朝上黏著時，奈米管孔洞非常乾淨的裸露出來，染料相當容易擴散進入管內與 TiO_2 附著，但背部因為 barrier layer 的存在，加上底部較彎曲的閉孔狀態，使黏著時 TNP 無法完整填補底部縫隙，造成附著面相當脆弱；當背面朝上黏著時，使除去緻密層乾淨的薄膜表面，與 TNP 漿料接觸，TNT 管徑約 100nm ，而 TNP 粒徑大約 20nm ，黏著時輕輕按壓，particle 可隨表面起伏，並可進入奈米管內，使薄膜底部附著面更加緊密。

本小節想要探討的，是不同的蝕刻氣體與電漿功率，對薄膜 barrier layer 的蝕刻狀況，與不同的開孔情況對元件效率的影響。一般開孔的方法，通常採用濕式蝕刻，利用草酸等容易進行等向性蝕刻，但本實驗採用乾式蝕刻，利用非等向性蝕刻方式，垂直方向的蝕刻速率遠大於橫向蝕刻速率，盡量避免傷害 TNT 薄膜、TNT 與 FTO 的接著面。

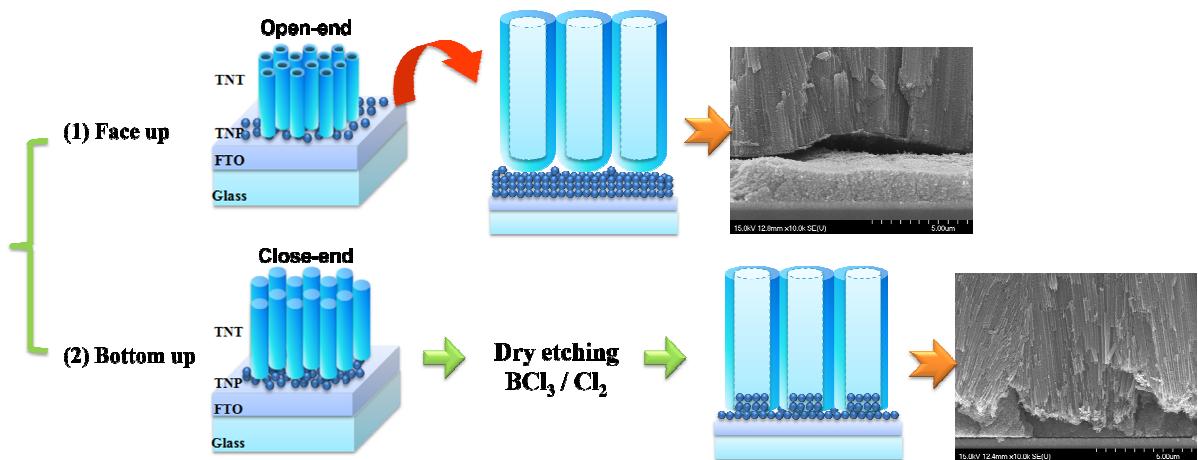


圖 4-1-6 黏著方式與附著差異性示意圖

乾式蝕刻基本上分成三種機制，基板位置加上負電壓，而電漿產生帶正電荷的離子被負電吸引並加速前進，以垂直的角度撞擊到樣品上，純為物理性碰撞造成的蝕刻，因為離子含有高能量，離子轟擊造成較大的缺陷；而利用反應性氣體，含鹵素原子的氣體，外加電壓作用形成反應性電漿離子，和樣品表面原子產生化學反應，使樣品原子變成揮發性的反應生成物，再藉由真空幫補抽除之，化學蝕刻擁有高蝕刻速率及較低的離子轟擊傷害，但卻較容易產生等向性蝕刻現象；本實驗採用的乾式蝕刻方式，是混合了物理性與化學性蝕刻，用物理性蝕刻方式使其發生非等向性蝕刻，並用化學性蝕刻加快蝕刻速度，降低物理撞擊對樣品表面造成的傷害。

文獻上以蝕刻 TiO_2 為主⁶⁴，測試四種不同的蝕刻氣體，在 RF power = 250 W、ICP power = 500 W 下，3 sccm CH_4 / 10 sccm H_2 / 3 sccm Ar 對薄膜幾乎沒有蝕刻作用，sccm 為 Standard Cubic Centimeter per Minute 的簡寫，表示每分鐘標準的氣體流量，而 15 sccm Ar 在同條件下，每分鐘蝕刻速度大約僅有 100 \AA ，10 sccm Cl_2 / 5 sccm Ar 下每分鐘蝕刻速度約為 600 \AA ，10 sccm SF_6 / 5 sccm Ar 每分鐘蝕刻速度可達 1600 \AA ，如圖 4-1-7。

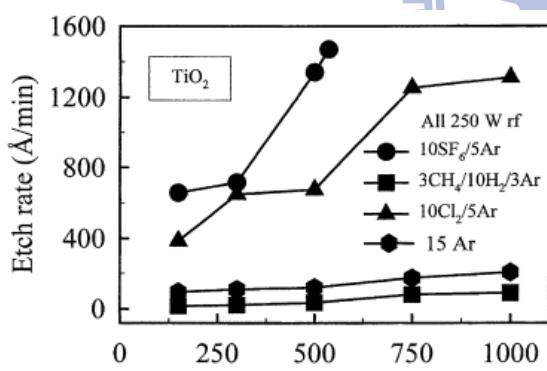


圖 4-1-7 蝕刻離子氣體與蝕刻速率⁶⁴

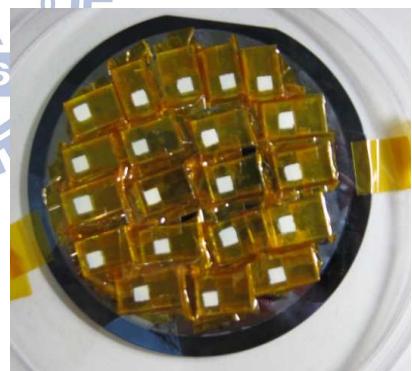


圖 4-1-8 欲進行蝕刻的樣品

本實驗先將試片用耐熱膠帶固定在矽晶圓上，保護 FTO 表面，盡量避免導電面被蝕刻電漿攻擊，如圖 4-1-8。金屬乾式蝕刻機在 10 sccm Cl_2 / 5 sccm N_2 、RF power = 250 W、ICP power = 1000 W，取正面之 TNT 薄膜表面如圖 4-1-9(a)，試蝕刻 15 s 後 SEM 呈現如圖 4-1-9 (b)，可看到底部仍有管狀結構，但表層幾乎被電漿打成 nanowire 形狀，對奈米管造成的傷害太大，不適合本實驗使用。若使用高密度活性離子蝕刻系統 (HDP-RIE)，搭配 35sccm BCl_3 / 35 sccm Cl_2 ，120W RF power 與 750W ICP power，對表

面進行 60 s 的嘗試性蝕刻，圖 4-1-9 (c)(e)是未經蝕刻的表面與側面 SEM，對照圖 4-1-9 (d)(f)經過蝕刻後的情形，從表面可發現管壁經蝕刻後變薄了，但管狀結構依然存在，並沒有被毀損成 nanowire 的形貌，但側面可看到底部被蝕刻的痕跡相當明顯，因為奈米管的散射效應造成電漿一旦進入管內，就會不斷的散射、蝕刻，調整蝕刻的時間，這部分可以有所改善，避免過度蝕刻的情況發生。

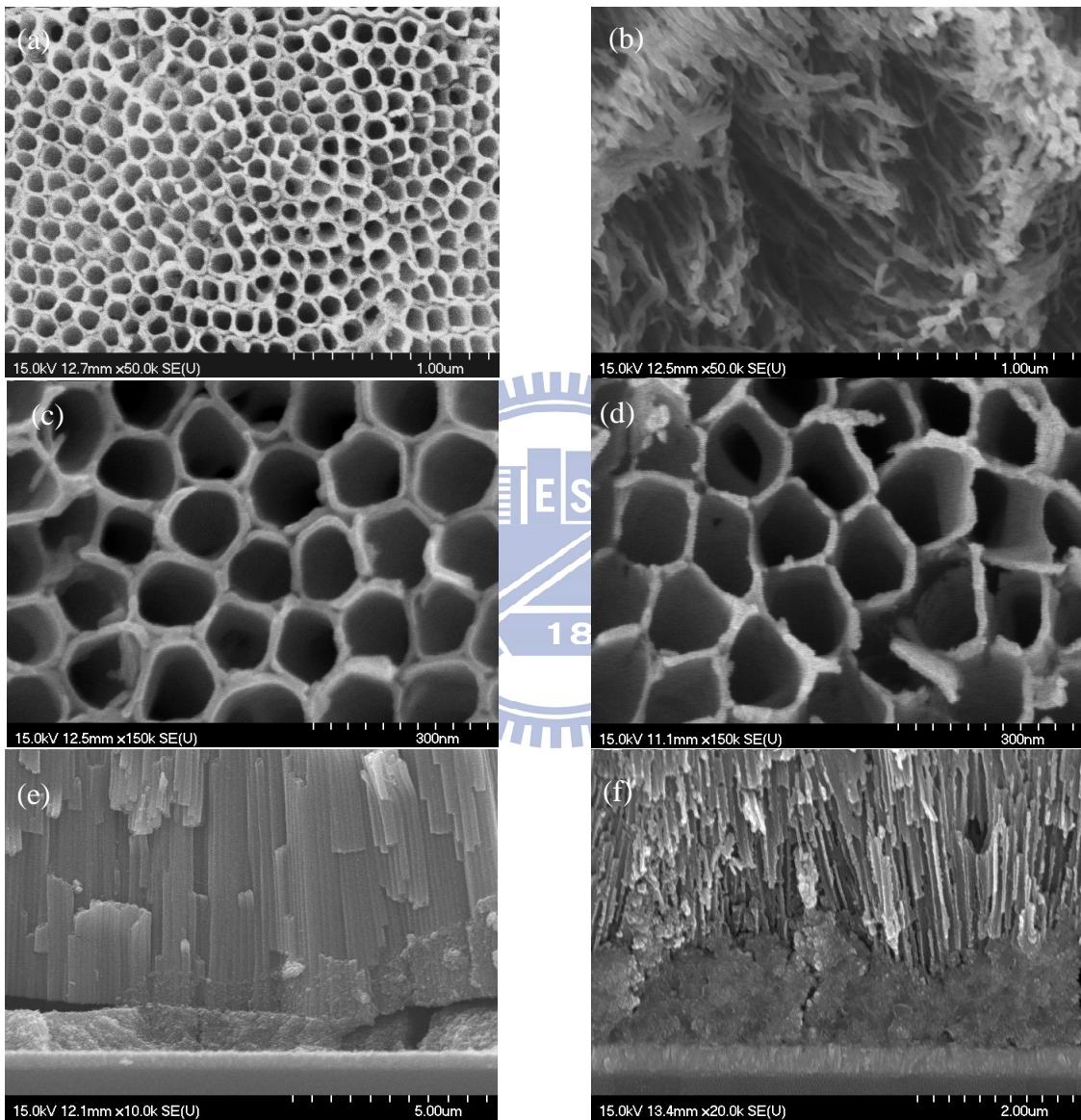


圖 4-1-9 不同乾式蝕刻參數對薄膜表面與側面之影響

(a)(c)(e) 未經處理之薄膜表面 SEM 影像 (b) 250W RF、1000W ICP、 Cl_2 / N_2 、15s

(c) 120W RF、750W ICP、 BCl_3/Cl_2 、60s (f) 120W RF、750W ICP、 BCl_3/Cl_2 、120 s

取 bottom up 的試片利用 HDP-RIE 系統，搭配 35 sccm BCl_3 / 35 sccm Cl_2 ，120W RF power 與 750W ICP power 進行蝕刻，改變蝕刻的時間從 0 s、5 s、30 s、60 s、90 s、120

s、300 s，可由 SEM 發現表面狀況如圖 4-1-10(a)~(g)，圖(a)為奈米管剝除下來的原始樣貌，經過 5 s 並無太大的改變，30 s 後奈米管尾端圓弧閉管狀被蝕刻平坦了，60 s 後漸漸發現有孔洞的產生，但表面並不平整，90 s 時凹凸不平的表面漸漸平緩下來，120 s 時表面平整，但仔細觀察表面管壁結構，開始有過度蝕刻的現象產生，300 s 時就可以很清楚的看到，管壁中間被蝕刻出一個同心環狀。

取蝕刻時間 0 s、90 s、120 s、300 s 的試片，先經過 TiCl_4 後處理，除了可增加表面積提升染料吸附量外，對正面照光元件修補其漏電現象有很大的幫助，之後再浸泡 N719 染料，進行 I-V 特性曲線的量測，如圖 4-1-10 (h) 與表 4-1-2。

黏著界面的 TNP 大約 $2 \mu\text{m}$ 厚，使用定電壓 60 V 成長的 TNT 薄膜大約 $22 \mu\text{m}$ ，未開孔時由於只有管壁外可以吸附染料，所以表面積小造成 J_{SC} 僅有 8.96 mA/cm^2 ， V_{OC} 僅有 0.71 V ，經過 90 s、120 s 蝕刻開孔後， V_{OC} 提升到 0.75 V 、 0.74 V ，90 s 時 J_{SC} 提升到 12.60 mA/cm^2 ，但 120 s 時 J_{SC} 即開始下降到 9.77 mA/cm^2 ，是由於管狀結構過度蝕刻造成的缺陷效應，此現象在 300 s 時更加明顯，除 TNT 管狀結構受損，底層黏著界面 TNP 部分也受到相當的傷害，以及裸露出來的 FTO 導電面受損的部分，接造成了 J_{SC} 與 V_{OC} 大幅下降到 9.52 mA/cm^2 、 0.71 V ，黏著方式的 FF 大約介於 $0.62\text{--}0.65$ 之間，主要還是因為黏著界面的搭配性，較 Ti 基材上直接成長出二氧化鈦奈米管來的差，造成較低的 FF ，而由實驗數據與表面 SEM 可推知，乾式蝕刻的開孔方式，最佳蝕刻時間為 90 s 左右，開孔造成 J_{SC} 與 V_{OC} 上升的效應，大於蝕刻對薄膜造成的缺陷影響，對 $22 \mu\text{m}$ TNT 薄膜來說，其元件效率可達到 5.79 %。

表 4-1-1 奈米管薄膜不同開孔情況之元件比較

Front - illuminated TNT	Thickness (TNP+TNT)	$J_{SC}(\text{mA/cm}^2)$	V_{OC} (V)	FF	η (%)
Bottom up - etching 0 s	$2+22 \mu\text{m}$	8.96	0.71	0.64	4.07
Bottom up - etching 90 s	$2+22 \mu\text{m}$	12.60	0.75	0.62	5.79
Bottom up - etching 120 s	$2+22 \mu\text{m}$	9.77	0.74	0.65	4.75
Bottom up - etching 300 s	$2+22 \mu\text{m}$	9.52	0.71	0.64	4.33

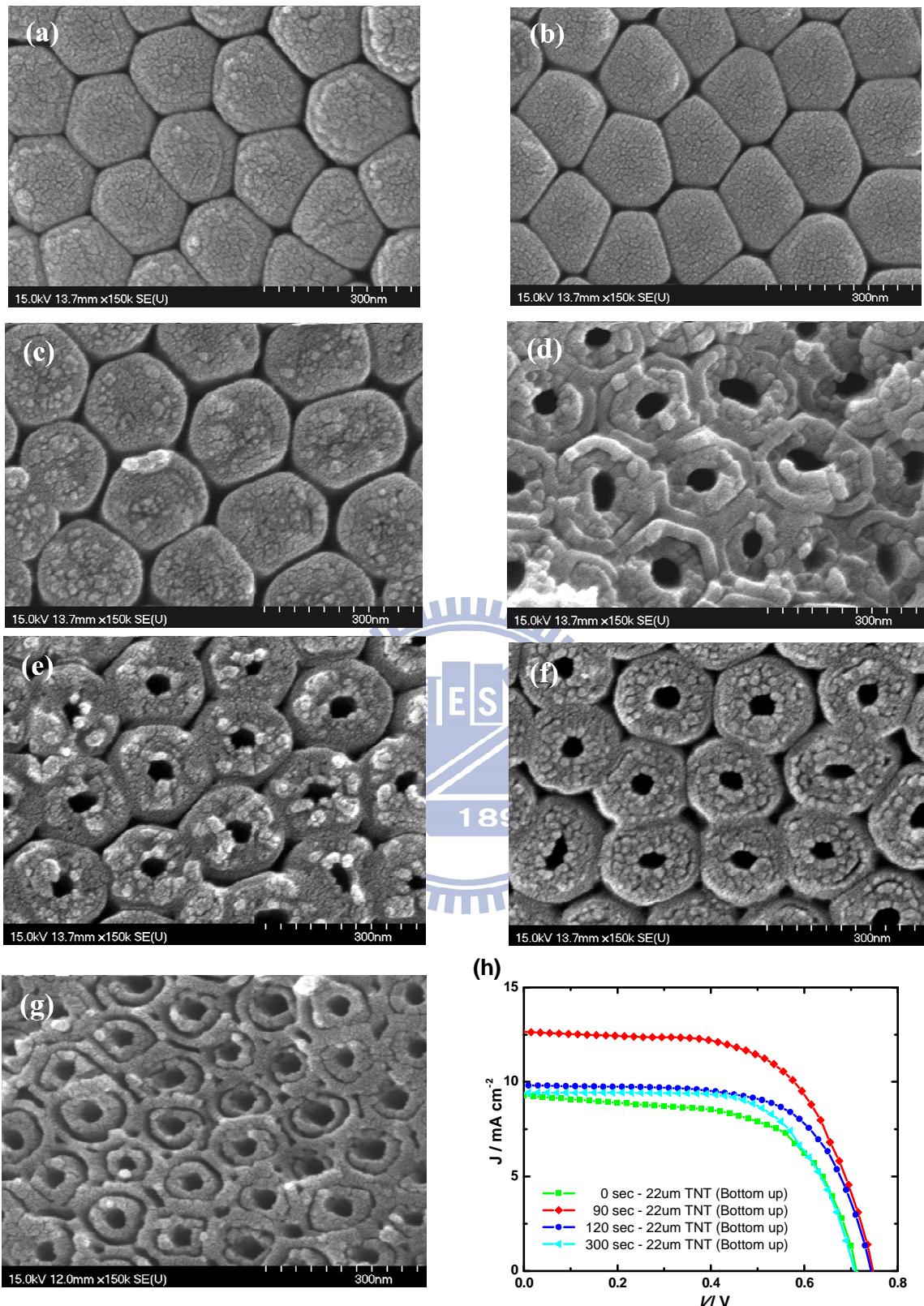


圖 4-1-10 在 120W RF、750W ICP、 BCl_3/Cl_2 下蝕刻時間與表面開孔變化

(a) 0 s (b) 5 s (c) 30 s (d) 60 s (e) 90 s (f) 120 s (g) 300 s – over etching

(h) 不同蝕刻時間之 I-V 量測

4-1-4 背照式與透光式奈米管電池元件效能之比較

利用 4-1-1~4-1-3 小節，從 TNT 奈米管的剝除、黏著、開孔，到最後製作成透光式的奈米管電池元件，本小節將比較原始背照式奈米管元件與透光式奈米管元件的差異性。背照式元件經陽極處理法製作出來的奈米管，本身外貌似圓柱體，而管內呈現圓錐體狀態，薄膜側面 SEM 影像如圖 4-1-11(b)，而圖(c)為奈米管不同高度之斷面，可證實奈米管管內呈現圓錐體狀，越接近薄膜底部 (1)~(4)，孔徑越小，結構示意圖如圖(a)所示，背照式奈米管薄膜厚度約為 $22\text{ }\mu\text{m}$ ，管徑約 105 nm 。

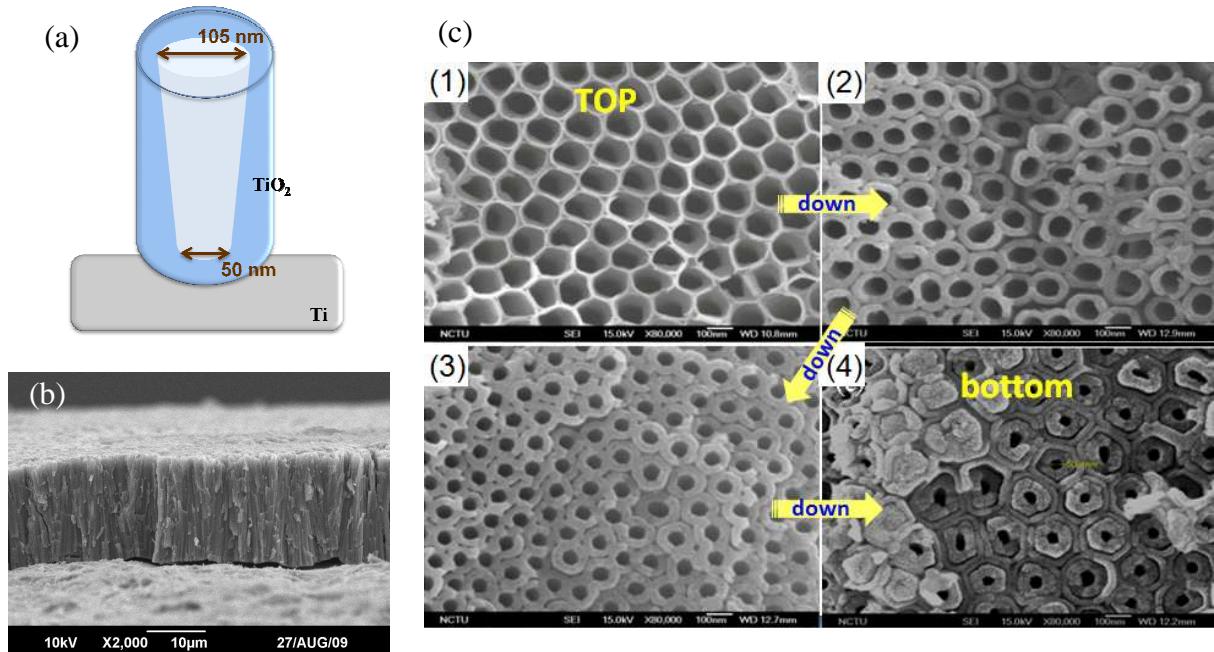


圖 4-1-11 陽極處理法製備之奈米薄膜 (a) 奈米管側面結構示意圖

(b) 奈米管薄膜側面 SEM 影像 (c) 奈米管不同高度之斷面

透光式奈米管元件並分為 face up 式元件與 bottom up 式元件，bottom up 式元件並經過 90 s 的開孔處理，其差異性可由 SEM 來觀察奈米管結構，圖 4-1-12 (a)(c)為 face up 式元件，取同樣參數在鈦板上成長之 TNT 薄膜進行處理，故厚度管徑不變，但由放大的 SEM 側面圖可發現，黏著接面較容易發現黏著不緊密的孔洞，圖(b)(d)為 bottom up 式元件，黏著界面大致上完整，薄膜底部朝上黏著，開孔完孔徑較小僅有 50 nm ，這是因為陽極處理之奈米管結構呈現圓錐體狀的關係。

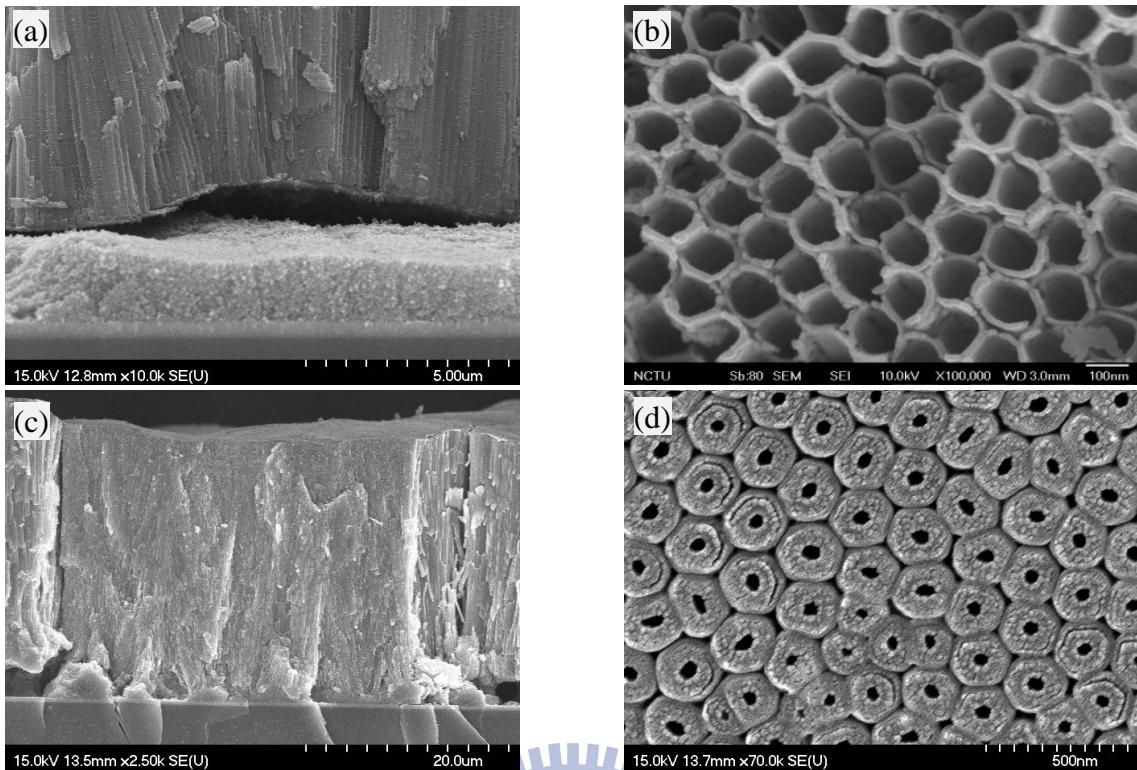


圖 4-1-12 奈米管薄膜側面與表面 SEM 顯微結構

(a)(b) Front-illuminated TNT - Face up (c)(d) Front-illuminated TNT - Bottom up

由實際元件製作結果，如圖 4-1-13(a)為傳統背照式元件，光陽極吸附 N719 染料其作用面積從淺藍變深紅色，與簡易封裝情形，陽極部分為不透光的鈦片，故光線僅能由陰極進入，圖(b)為透光式元件，呈乳白色的 TNT 薄膜吸附染料後一樣呈現深紅色，與簡易封裝實際情形，光線可由正面直接進入光陽極區域。



圖 4-1-13 元件之光陽極與封裝方式 (a) Back-illuminated TNT (b) Front-illuminated TNT

取此三種元件與單獨只有 TiO_2 nanoparticle 貼合層所製作之元件做比較，進行 I-V 特性曲線量測，結果如表 4-1-1 與圖 4-1-14 (a)，三種元件之 TNT 薄膜厚度約 $27 \mu\text{m}$ ，傳統背面照光式元件染料吸附量有 227.63 nmol/cm^2 ，但因為光線從陰極進入損耗過多， J_{SC} 僅 9.29 mA/cm^2 ，正面照光 face up 式元件染料吸附量僅 243.21 nmol/cm^2 ，可將 J_{SC} 提升

到 10.34 mA/cm^2 ，而正面照光 bottom up 式元件染料吸附量更少，僅有 178.12 nmol/cm^2 ，但 J_{SC} 可達 12.89 mA/cm^2 ，這是因為 TNT 與 TNP 黏著界面較緊密，染料不易進入 TNP 層造成染料吸附量較低，但因為黏著界面緊密加上奈米管開孔的影響，造成其光電流大增；背照式元件 V_{OC} 為 0.75 V ，正面照光 face up 式元件 V_{OC} 降低到 0.739 V ，正面照光 bottom up 開孔後 V_{OC} 些微提升到 0.744 V ，推測應該是正面照光元件漏電太大，造成元件 V_{OC} 下降，從圖 4-1-14(b)之 SEM 圖奈米管間縫可發現，乾式蝕刻的電漿若散射到管壁間，會造成管壁有波浪型的蝕刻條紋；背照式元件 FF 可維持在 0.65 ，一旦製作成透光式元件，因為與 FTO 接觸界面不盡理想， FF 會降到 $0.61\sim0.64$ ；最終元件效率部分，傳統背照式元件為 4.51% ，正面照光 face up 式元件 J_{SC} 上升 1.1 mA/cm^2 左右，但 V_{OC} 及 FF 下降太多導致最終效率僅提升 0.15% ，而 bottom up 式元件開孔後 J_{SC} 上升 3.6 mA/cm^2 ，效率提升到 6.18% 。

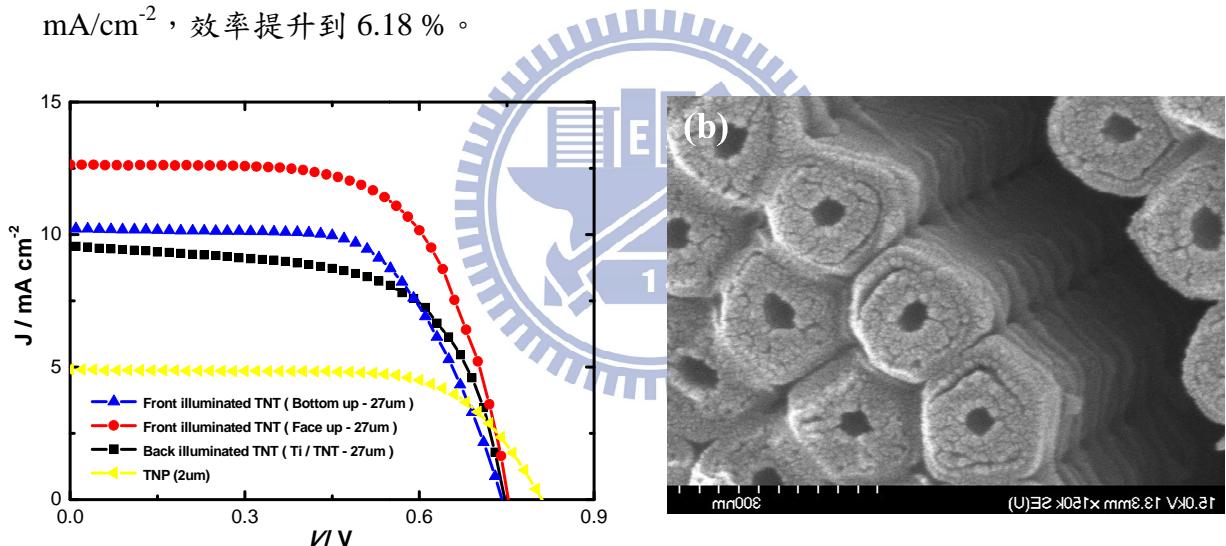


圖 4-1-14 (a) AM-1.5G 照射下之 I-V 特性曲線與(b)表面 SEM 觀察管壁間蝕刻狀況

表 4-1-2 三種元件比較

	Thickness	J_{SC} (mA/cm^2)	V_{OC} (V)	FF	η (%)	Dye loading (nmol/cm^2)
Front-illuminated TNP	$2 \mu\text{m}$	4.91	0.80	0.68	2.70	78.73
Back-illuminated TNT	$27 \mu\text{m}$	9.285	0.75	0.65	4.51	227.63
Front-illuminated TNT (face up)	$2+27 \mu\text{m}$	10.347	0.739	0.61	4.66	243.21
Front-illuminated TNT (bottom up)	$2+27 \mu\text{m}$	12.889	0.744	0.64	6.18	178.12

本實驗針對不同類型的元件，除了 I-V 特性曲線的量測外，搭配進行 EIS 分析，隨著頻率給予一小振幅的正弦曲線波去探測物體，即給予一交流電壓微擾動，而干擾與應答隨時間記錄下來，再使用 Fourier 或 Laplace 轉換將時間相關參數轉換回頻率相關參數，可以 Phase 圖(Phase-frequency)表示，再利用等效電路去模擬元件界面，計算等效電路之總阻抗值，將實數軸與虛數軸做為 X 與 Y 軸作圖，在複數平面上呈現半圓圖形，即所謂的 Nyquist 圖，而阻抗與頻率作圖可得 Bode 圖(Z'-frequency)。

EIS 中所使用的模擬電路為實驗室自行設計之模型，如圖 4-1-15 所示，電路模型依據奈米管染料敏化太陽能電池結構做設計，以電路圖搭配背景 DSSC 結構來看，元件左端 R_s 為外部線路阻抗（歐姆阻抗），阻抗大小與界面材料種類、組成、環境溫度、電極面積與形狀、兩電極距離等相關，也包含電極 FTO 或 Ti 基板阻抗；串連電感 L_s ，電感的作用是阻礙電流變化，但並不會消耗電能（阻抗會消耗電能），暫時將能量以磁場形式儲存，等到電流減小時再將能量釋放出，為金屬本身的特性；至於界面電荷轉移所需之活化能以阻抗來表示，界面電雙層效應造成電子傳遞時間延遲的部分以電容表示，故一個界面可以一個並聯的 RC 電路來模擬之，FTO 或 Ti 基板上接著 TiO_2 nanotube 的部分以 $R_{ct} // C_{ct}$ 來模擬， R_{ct} 為電子轉移阻抗，會影響界面電子的流動，電荷轉移所需之活化能同樣受到界面材料種類、組成、環境溫度、電極形狀與面積影響； TiO_2 nanotube 與電解液接觸的界面以 $R_{ct,TiO_2} // C_{ct,TiO_2}$ 模擬， C_{ct,TiO_2} 為 CPE (Constant phase element) 電容，當界面為非均相、有缺陷、不平整時，界面電容並非理想電容，以 CPE 描述之；而 R_{sol} // C_{sol} 可模擬電解液行為，最後加上對電極 FTO/Pt 觸媒層/電解液界面以 $R_{pt} // C_{pt}$ 來模擬，其中「//」表示並聯、「+」表示串聯，模擬之總電路可表示成：

$$(L_s + R_s) + C_{ct} // [R_{ct} + (R_{ct,TiO_2} // C_{ct,TiO_2})] + R_{sol} // C_{sol} + R_{pt} // C_{pt}$$

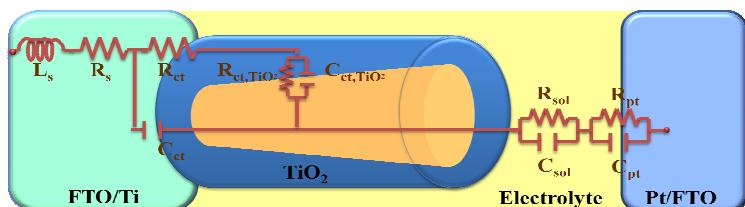


圖 4-1-15 依 TNT 結構特性設計之元件模擬電路

本實驗使用 EIS 分析的圖譜，分別在 AM 1.5G 與 dark-bias 下量測，結果可以 Phase 與 Nyquist 來分析，如圖 4-1-16，首先左半部(a)(c)圖是在 AM-1.5G 光源下測得，右半部為 dark 中加上照光時測得的 V_{OC} 當作 bias 所測得，頻率 $\omega_1 \sim \omega_4$ 與阻抗 $R_1 \sim R_4$ 代表的意義與範圍列於表 4-1-2。

表 4-1-2 頻率 $\omega_1 \sim \omega_4$ 與阻抗 $R_1 \sim R_4$ 代表的意義與範圍

Frequency	Interface
ω_1 / R_1	$10^4 \sim 10^3$ Hz Pt (TCO) / Electrolyte interface
ω_2 / R_2	$10^3 \sim 10^2$ Hz FTO or Ti / TiO_2 interface
ω_3 / R_3	10^1 Hz TiO_2 / dye / electrolyte interface
ω_4 / R_4	10^0 Hz Electrolyte

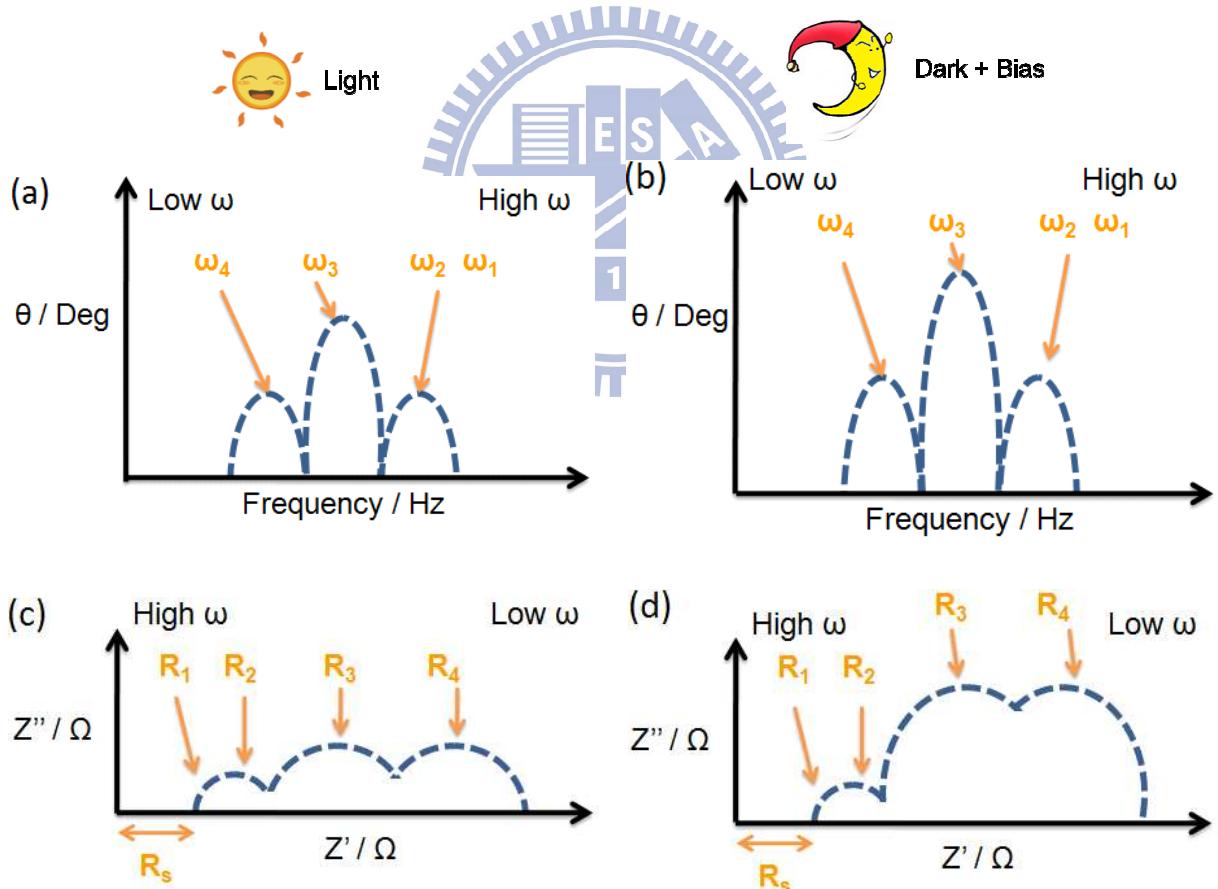


圖 4-1-16 EIS 圖譜分析示意圖 (a) AM1.5G 下之 Phase 圖 (b) Dark-bias 下之 Phase 圖
(c) AM1.5G 下之 Nyquist 圖 (d) Dark-bias 下之 Nyquist 圖

由圖 4-1-16 (a)(b)示意圖中可知，不論在 AM-1.5G 下或是在 Dark-bias 下測得的 Phase 圖，三個波峰頻率位置不會差異太大，由 $\omega = 2\pi f = \frac{1}{\tau}$ ，可知波峰位置頻率的倒數為 electron lifetime，波形高低受到電容值的影響，高頻區代表 TCO 上電荷轉移，而中間頻率區代表了電荷在 TiO_2 上以及 TiO_2 到電解液間的傳遞，低頻區代表了電解液中電荷的擴散行為，中間波峰之頻率 ω_3 的倒數即為 τ_n ，用以了解 $\text{TiO}_2 / \text{electrolyte}$ 介面發生的 interception 作用，並由實驗室自行設計的模型分析所得之各介面阻抗，可以進一步了解材料界面之問題。

而圖 4-1-13 (c)(d)所得的 Nyquist 圖，電容大小會影響縱軸虛部阻抗(Z'')，高低變化，界面電阻大小會影響橫軸實部阻抗(Z')大小變化，因此本論文實驗提及之 EIS 圖形表式上，點為實際測得之數值，線為利用等效電路 fitting 之結果，若點與線相當吻合，則可由 fitting 結果得知各個介面電阻與電容的精確數值，若差異過大，則僅能由圖形上點的趨勢去判斷結果。

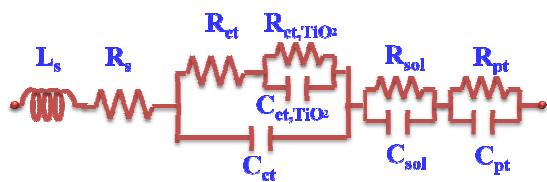
圖 4-1-13(c)表示照光下的 Nyquist 圖，在照光、無偏壓的條件下，元件為短路狀態，電子流出外電路，所以可用高頻區的半圓大小來判斷 FTO 或 Ti / TiO_2 界面電阻的高低，本實驗也由此判斷正面照光元件陽極處與 FTO 導電玻璃接著界面的好壞，太大會造成元件整體電流值無法表現；而中頻與高頻區的半圓，代表與 TiO_2 相關的兩個界面，因為電容與電阻的影響，時常合併成一個大的半圓，由等效電路分析此半圓，觀察 TiO_2 與電解液的界面，通常與 TiO_2 薄膜厚度相關，此半圓之半徑越大，界面電阻越大，造成元件 J_{SC} 下降。

圖 4-1-13(d)為 Dark-bias 下測得的 Nyquist 圖，元件在未照光的情況下，染料上的電子不會被激發，施加 V_{OC} 當作 bias，使 TiO_2 維持與照光下相同的 quasi-fermi level，量測到的結果可將 $\text{TiO}_2 / \text{染料} / \text{電解液}$ 界面複雜之電子傳遞忽略，由 $\text{TiO}_2 / \text{電解液}$ 界面則可觀察到電子的 interception，中低頻半圓半徑越大時，界面電阻越大，暗電流越不易產生，即元件 interception 越不易發生，使元件 V_{OC} 上升。

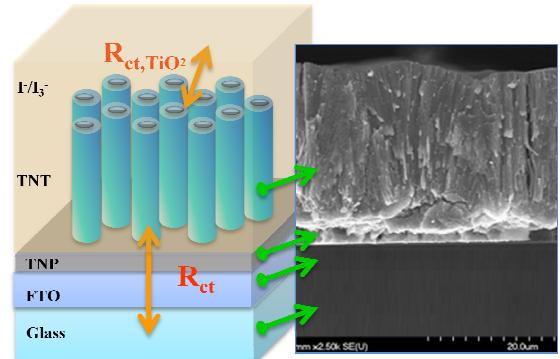
用以上的分析方法，套用到本實驗做出來的圖譜上，圖 4-1-17 (a)，為所使用的模擬電路，圖(b)為電路中 R_{ct} 與 R_{ct,TiO_2} 對應到結構上的位置，並以透光式元件陽極結構側面 SEM 圖做為比擬，分別為電子在 FTO 與 TiO_2 間以及 TiO_2 與電解液界面的電阻。首先圖(c)為照光短路下所測得的 phase 圖，圖(d)為高頻區放大圖，此波代表元件中 Ti 或 FTO 與 TiO_2 的界面，放大後可發波峰頻率位置 $\omega_{Bottom\ up} > \omega_{TNP} \doteq \omega_{Ti} > \omega_{Face\ up}$ ，頻率倒數為 electron lifetime，即 $\tau_{Bottom\ up} < \tau_{TNP} \doteq \tau_{Ti} < \tau_{Face\ up}$ ，可發現 TNT-DSSC 之電子在陽極基板傳遞到 TiO_2 的速度和 TNP-DSSC 差異不大，且 TNT-DSSC 製作成正面照光 face up 式元件後，因為黏著界面緊密度不夠，使電子傳遞速度變慢，但可發現正面照光 bottom up 式元件，因為黏著界面較緊密，且去除 barrier layer 對電子的損耗，使 FTO 到 TiO_2 的電子傳遞速度變快。

觀察到圖 4-1-17 (e)，AM-1.5G 下 EIS 分析的 Nyquist 圖，從高頻的半圓觀察接著的界面，FTO or Ti 與 TiO_2 的界面，四種元件之 R_{ct} 電阻分別為 TNP： $2.52\ \Omega$ 、back-side： $5.96\ \Omega$ 、face up： $6.59\ \Omega$ 、bottom up： $3.15\ \Omega$ ，由界面電阻即可發現，本實驗將正面照光 face up 式元件改良成 bottom up 式元件，界面電阻可由 $6.59\ \Omega$ 下降到 $3.15\ \Omega$ ，這是因為奈米管開孔面與 NP 黏著，NP 容易隨著管面凹凸起伏，降低界面孔隙問題，也提升了正面照光元件的穩定性。對應表 4-1-1 元件效率表，則可發現背照式 TNT 元件效率最低，因為當光必須經過陰極與電解液的損耗後，才能傳遞到 TiO_2 與染料的工作區域，而正照式元件又以有開孔的 bottom up 式元件電流值較高，去除了 barrier layer 的阻礙，提升了電子傳出的機率。

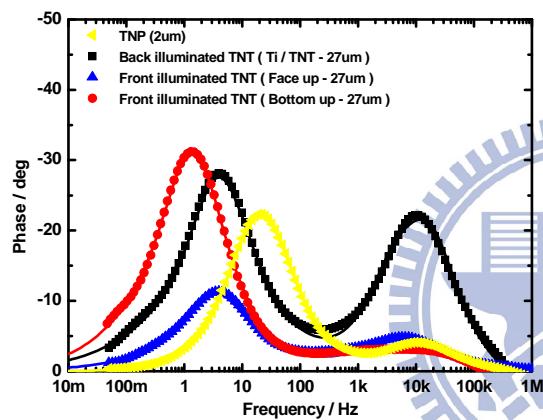
(a)



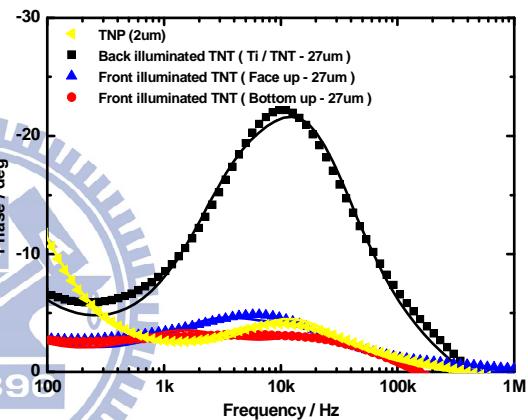
(b)



(c)



(d)



(e)

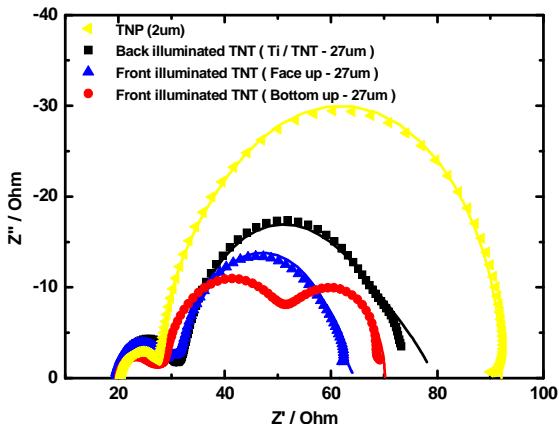


圖 4-1-17 (a)模擬元件行為之電路模型 (b)電阻與結構示意圖

(c)(d) AM-1.5G 下的 EIS Phase 圖與高頻區放大圖 (e) AM-1.5G 下的 EIS Nyquist 圖

4-1-5 TiCl_4 後處理與奈米管長對元件效能之影響

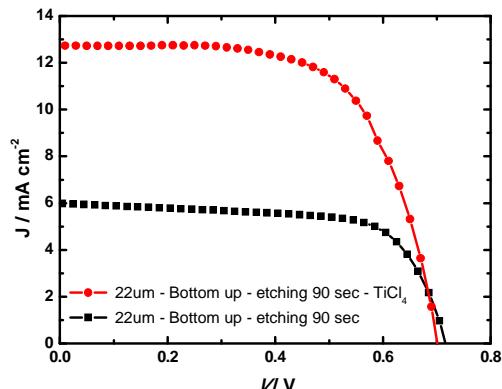
(1) TiCl_4 後處理對元件效能的影響

一般背面照光元件，通常以 TiCl_4 後處理來增加表面粗糙度，提升吸附染料的面積，進而提升光電流值，而正面照光的元件因為黏著界面接合的問題，造成漏電極大，例如 TiO_2 上的電子和電解液再結合，或 FTO 中的電子和電解液再結合所造成的漏電流，故需對元件作 TiCl_4 後處理，除增加表面粗糙度增加染料吸附面積外，最重要的是用來修補薄膜上缺陷與界面間問題所造成的漏電流，對光電流的提升程度遠大於傳統背面照光式元件，以奈米管薄膜厚度 $22\ \mu\text{m}$ 之元件，製作成正面照光 bottom up 式元件，乾式蝕刻 90 s 開孔後，對 TiCl_4 後處理前後之元件進行 IV 與 EIS 分析，如表 4-1-2 與圖 4-1-18 (a)(b)，處理過後可將 J_{SC} 由 $5.77\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 提升到 $12.60\ \text{mA}/\text{cm}^2$ ，提升了兩倍之多，由 AM-1.5G 下 EIS 阻抗的 Nyquist 圖也可發現， TiCl_4 後處理降低了 FTO/TNT 間的界面阻抗 R_{ct} ，由 $9.34\ \Omega$ 降低到 $4.07\ \Omega$ ，同時也降低了 TNT 與電解液間的阻抗 R_{ct,TiO_2} ，這些阻抗的降低反應在 J_{SC} 的大幅提升上。

表 4-1-3 TiCl_4 後處理前後元件比較

Front-illuminated TNT (Bottom up)	Thickness	$J_{SC}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$V_{oc}(\text{V})$	FF	$\eta(\%)$
Original	$2 + 22\ \mu\text{m}$	5.77	0.72	0.71	2.91
After TiCl_4 treatment	$2 + 22\ \mu\text{m}$	12.60	0.77	0.62	5.79

(a) AM-1.5G 照射下的 I-V 特性曲線



(b) AM-1.5G 下的 EIS 阻抗 Nyquist 圖

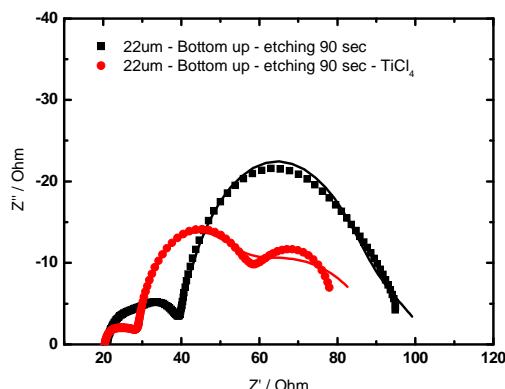


圖 4-1-18 TiCl_4 後處理前後之 IV 與 EIS 分析

(2) TNT 奈米管長對元件效能的影響

當奈米管長越長，染料吸附量越多，使光電流越高，本階段目標是以陽極處理方法成長不同長度的奈米管，觀察其對元件效能的影響。陽極處理成長奈米管薄膜的方法下，分成了定電壓法(CV)、定電流法(CC)、定電壓-定電流法(Hybrid)，拿來進行剝除黏著製作正面照光元件的奈米管薄膜，由三種方法成長出的薄膜，進行陽極處理剝除後底部樣貌如圖 4-1-19，圖(b)可發現 CC 法底部結構較鬆散，圖(c) Hybrid 法底部有些紊亂與鬆散，剝除下來的薄膜越穩固，才能接受之後黏著蝕刻開孔等正照式元件製作過程，故本實驗選擇了 CV 法。

本實驗採用傳統定電壓法，製作了三種不同管長的 TNT 薄膜，如圖 4-1-20，定電壓 60V 2 h 成長出如圖(a)(b)之奈米管，管長約 $15\text{ }\mu\text{m}$ ，管徑約 77 nm ，定電壓 60 V 8 h 之奈米管管長約 $22\text{ }\mu\text{m}$ ，管徑 140 nm ，如圖(c)(d)，而定電壓 60 V 12 h 之奈米管管長約 $27\text{ }\mu\text{m}$ ，管徑同樣為 140 nm 左右，如圖(e)(f)，將其製成正照 Bottom up 式元件進行 I-V 與 EIS 分析比較，如表 4-1-4 與圖 4-1-21(a)所示。

隨著奈米管長增加，從 $15\text{ }\mu\text{m}$ 、 $22\text{ }\mu\text{m}$ 到 $27\text{ }\mu\text{m}$ ，可吸附染料的面積增加， J_{SC} 由 11.24 mA/cm^2 提升到 12.89 mA/cm^2 ，因為厚度變厚造成 V_{OC} 由 0.76 V 下降到 0.74 V ，效率由 5.23% 提升到 6.18% ，取 $15\text{ }\mu\text{m}$ 與 $27\text{ }\mu\text{m}$ 元件進行 EIS 量測分析，圖 4-1-21 (b) 為 AM-1.5G 下 EIS 阻抗的 Nyquist 圖， R_{ct,TiO_2} 隨管長增加由 $32.05\text{ }\Omega$ 降到 $24.09\text{ }\Omega$ ，反應在元件 J_{SC} 的提升，圖 4-1-21 (c) 為 Dark-bias 下 EIS 阻抗的 Nyquist 圖， R_{ct,TiO_2} 隨管長增加由 $91.39\text{ }\Omega$ 降到 $74.32\text{ }\Omega$ ，電阻降低使元件 interception 機率上升，導致元件 V_{OC} 下降。

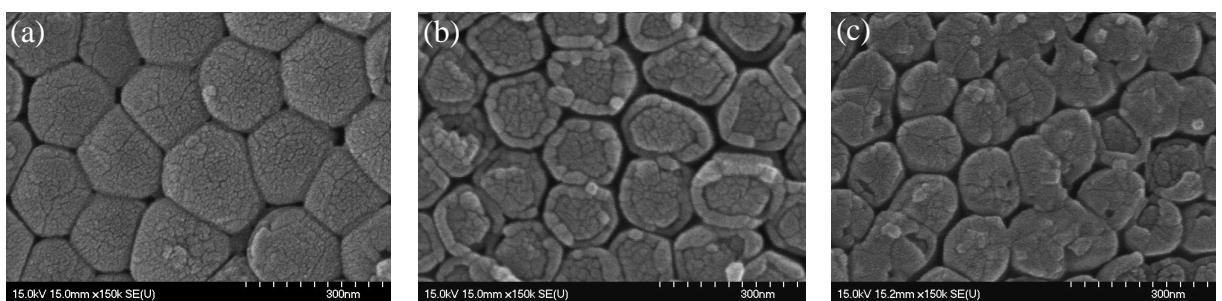


圖 4-1-19 三種陽極處理方法剝除後薄膜底部 SEM 圖 (a)CV 法 (b)CC 法 (c) Hybrid 法

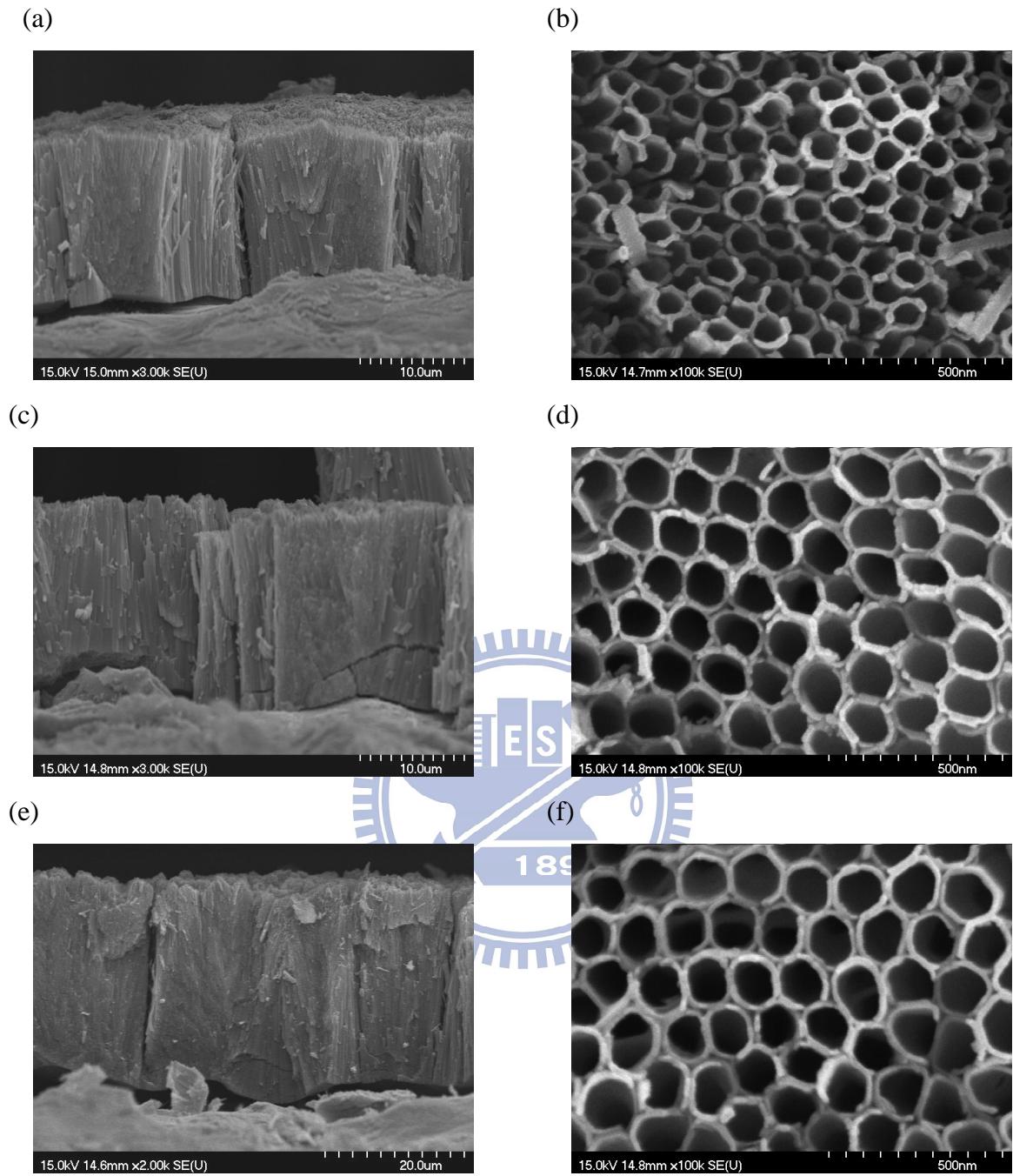


圖 4-1-20 不同厚度元件之 SEM 影像 (a)定電壓 60 V 2 h (L = 15 μ m)

(b)定電壓 60 V 8 h (L = 22 μ m) (c)定電壓 60 V 12 h (L = 27 μ m)

表 4-1-4 不同管長元件比較

Front-illuminated TNT (TiCl ₄ treatment)	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
Bottom up - 2 + 15 μm	11.24	0.76	0.61	5.23
Bottom up - 2 + 22 μm	12.11	0.75	0.63	5.68
Bottom up - 2 + 27 μm	12.89	0.74	0.64	6.18

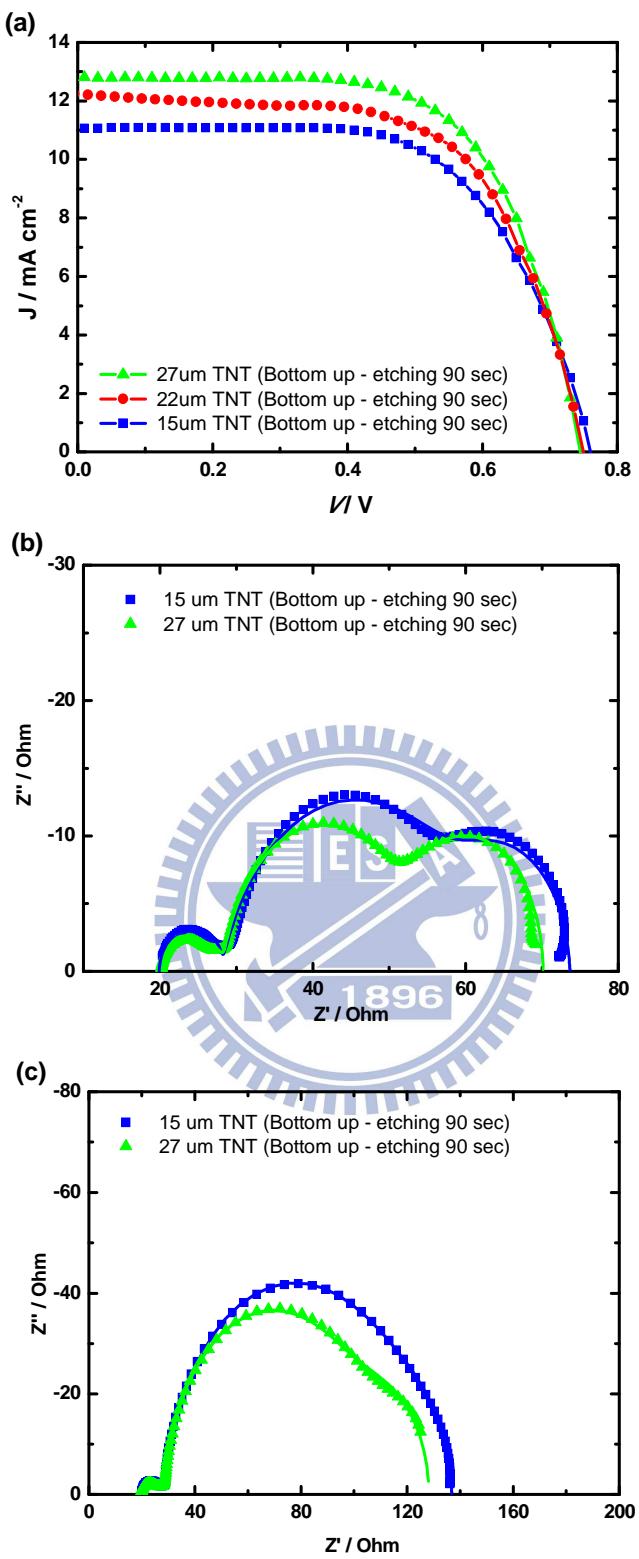


圖 4-1-21 不同奈米管長元件之 IV 與 EIS 分析 (a) AM-1.5G 照射下的 I-V 特性曲線
 (b) AM-1.5G 下 EIS 阻抗 Nyquist 圖 (c) Dark-bias 下 EIS 阻抗 Nyquist 圖

4-2 陽極處理法製備透明奈米管薄膜

本實驗製作透明奈米管薄膜的另一種方法，是先將鈦膜使用直流濺鍍的方式沉積於導電玻璃 FTO 上，再進行陽極處理成長為透明的二氧化鈦奈米管薄膜。

本實驗採用的直流平板二極式濺鍍法，是最簡單的濺射裝置，二極間的濺鍍如圖 4-2-1 所示，氬離子由電子撞擊產生，帶正電的離子質量大，活動能力遠比電子低，因此在陰極附近形成一個黑暗區及較強的電場，氬離子在此區獲得強烈的加速並撞擊陰極靶材，進而產生濺射及二次電子，濺射出來的分子奔向基材並鍍成薄膜，二次電子則碰撞氬原子並產生離子化，使電漿得以維持不滅，部分電子和離子會撞擊腔壁而消失，或因中和而恢復成原子，兩極距離必須數倍於電子的平均自由徑，約 5~10 公分左右，否則電子將無機會碰撞氬原子，難以使氬原子離子化成為電漿。

直流二極式濺鍍雖然裝置很簡單，但隨著鍍膜的沉積，放電相當不穩定，有關濺鍍的方式以及影響參數，將於以下小節討論之。

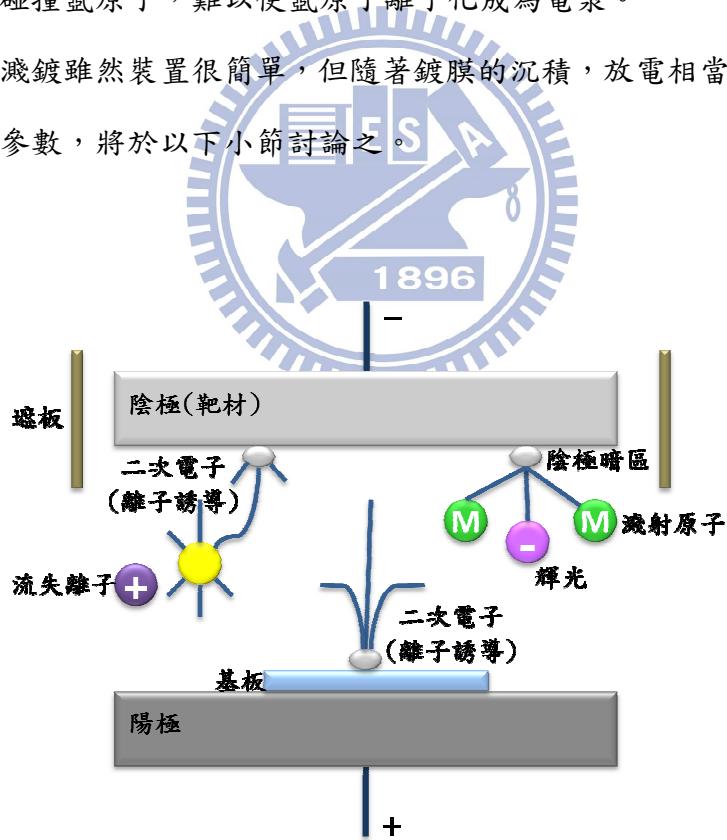


圖 4-2-1 平面直流二極濺鍍之電漿撞擊示意圖

4-2-1 滅鍍之基板溫度對鈦薄膜沈積的影響

薄膜滅鍍過程，基板溫度會影響原子附著力，影響沉積粒子的遷移率(mobility)，而粒子的遷移率會影響成核成長的過程，進而改變薄膜的特性、沉積的晶形，本實驗先固定 base pressure = 5×10^{-6} torr，由氮氣流量來調控 working pressure = 5×10^{-3} torr，plasma power = 150 W，滅鍍在 ITO 上，探討基板溫度變化對沉積 Ti 薄膜的影響。

(1) 膜厚與表面粗糙度分析

以滅鍍速度來說，基板不加熱、基板加熱 150 °C、200 °C、250 °C、300 °C，在一個小時內 Ti 膜的沉積厚度差異不大，約介於 15 ~ 23 nm/min。

基板及鍍膜的粗糙度對於薄膜品質有相當的關係，故本實驗利用 AFM 原子力顯微鏡，掃瞄鍍膜表面約 20 μm x 20 μm 之區域，來觀察鍍膜表面形態與粗糙度。粗糙度的以表示 R_{rms} (root mean square roughness) 表示：

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{\sum_i (Z_i - \bar{Z})^2}{N}} \quad (4-1)$$

其中， \bar{Z} 為掃瞄區域整體之平均高度， Z_i 為掃瞄區域中各點之高度⁶⁵。

當薄膜表面過於粗糙，突出的部分會造成局部介電層，使有效厚度減少，且容易產生尖端放電的現象，造成薄膜缺陷^{66 67}，且當沉積的薄膜粗糙度過大的時候，對於後續的陽極處理相當不利，容易在外加偏壓下，或試片累積過多反應的熱能後，產生鈦膜脫落的現象。圖 4-2-2(a) ~ (e)分別為基板不加熱、加熱 150 °C、200 °C、250 °C、300 °C 滅鍍 1 h 之試片的掃描式探針顯微鏡表面分析影像，由 AFM-3D 影像可發現溫度提升原子粒徑上升，側面粗糙度曲線可發現，當溫度升到 250 °C 後，曲線粗糙變化明顯下降，更由程式分析 20 μm x 20 μm 的掃描面積下，表面粗糙度由 13.8 nm 降低到 8.3 nm，不同基板溫度下粗糙度變化如圖(f)，當溫度提升，沉積粒子的動能增加，遷移率提升，表面擴散機率增加，使粗糙度下降。

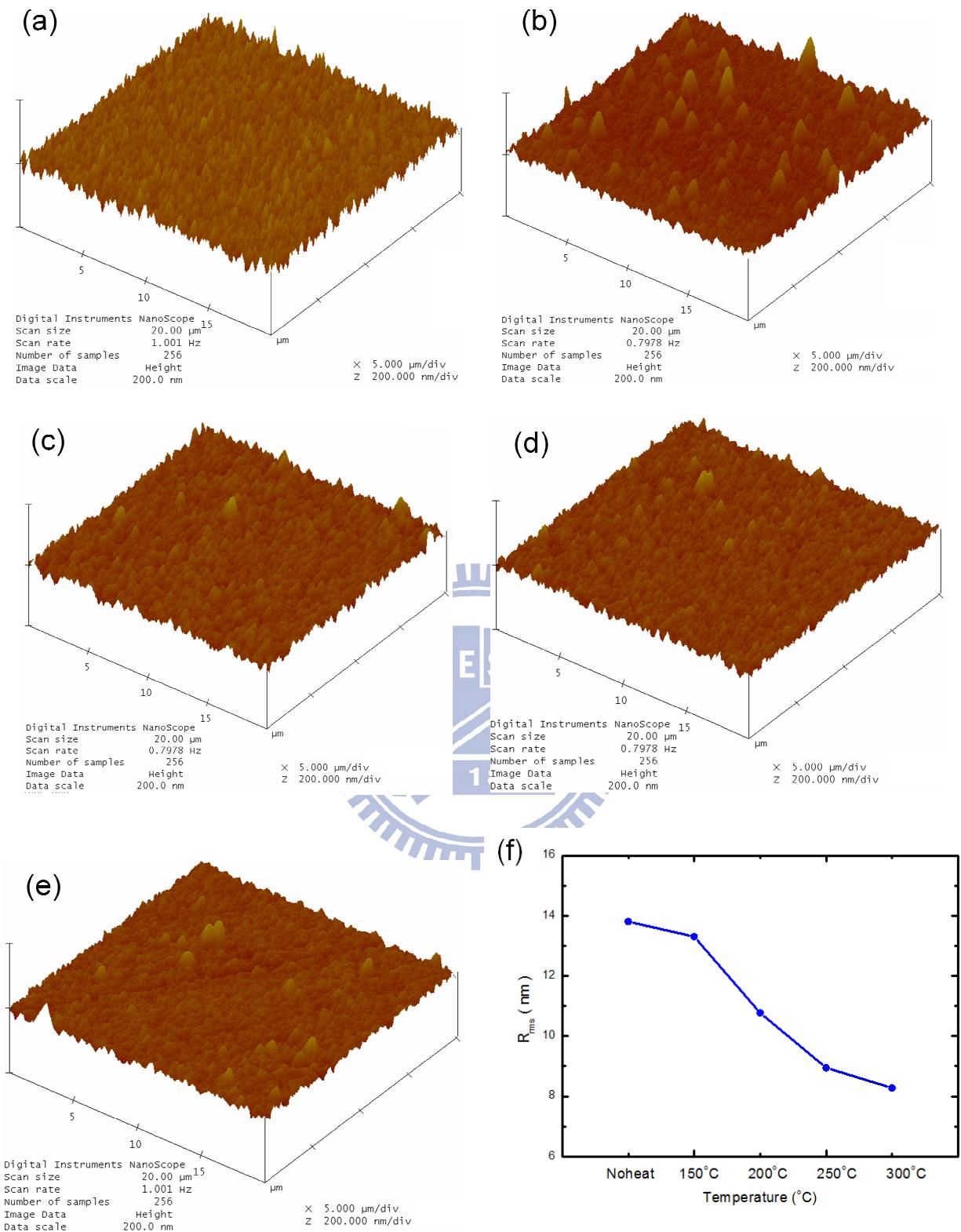
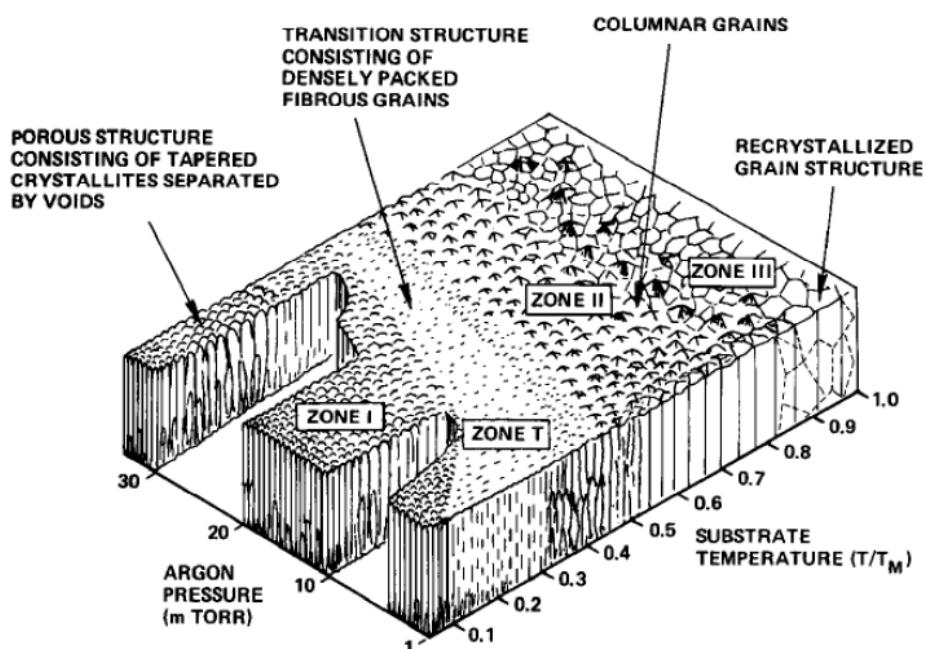


圖 4-2-2 不同基板溫度的表面分析影像 (a) 基板不加熱 (b) 基板加熱 150 °C
 (c) 200 °C (d) 250 °C (e) 300 °C (f)不同基板溫度下粗糙度的變化

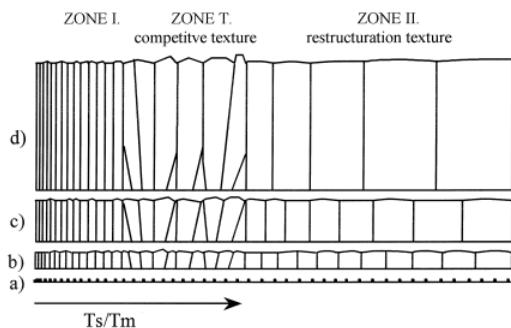
(2) 沉積形貌分析

鍍膜的工作壓力與基板溫度，造成不同的晶粒成長與晶界移動的現象，使薄膜微結構與附著力有明顯變化。Thornton 曾以濺鍍時的工作壓力與基板溫度做為變數，研究不同金屬薄膜的微結構變化，歸類成一鍍層結構區域模型(Structure zone model)，如圖 4-2-3(a)⁶⁸，Barna 等人提出了修正，當出現了其他反應性氣體或在不同的製層參數下，都會影響晶界形成，使工作壓力與基板溫度對應微結構有所變化⁶⁹，側面結構如圖(b)。

(a)



(b)



(c)

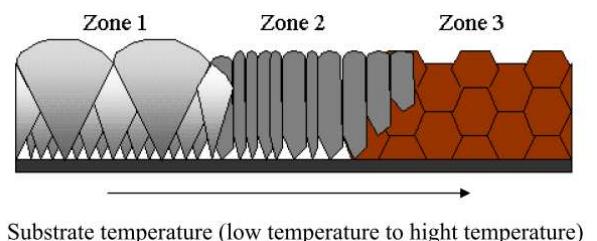


圖 4-2-3 (a)(b) 鍍層結構區域模型⁶⁸ (c) 側面結構圖⁷⁰

- ① Zone 1 ($T/T_m < 0.2$)：此區薄膜是細小的纖維狀結構，纖維直徑取決於成核密度，成核後隨著膜厚均質成長到最後，結晶方向隨各核種而定，因此各纖維狀結晶之結晶方向呈不規則狀態。在纖維晶粒間有明顯的孔洞存在，故晶粒間的結合力不佳。在低溫及高

壓的情況下濺鍍所得到鍍層具有 Zone 1 的微結構，這主要和沉積原子的活動力有關；在低溫時原子的活動力顯然比較低，而在高壓時，由於濺射出來的原子在到達基板前與腔體中之氣體碰撞的機會增加而損失更多的能量，故沒有足夠的活動力，亦即其動能太低，而無足夠的能量到達較緊密堆積的位置，造成鍍層微結構鬆散的現象，晶粒間彼此分離，沒有真正的晶界存在。此區的薄膜沒有自表面擴散和體擴散現象。

② Zone T ($0.2 < T/T_m < 0.5$)：此區是介於 zone1 及 zone2 之間的過渡組織，結晶方向需考慮不同取向之晶體，垂直於基板表面成長速率快的平面會成為後期成長存留之平面，而成長速率慢的平面會終止於成長快速之晶體壁上，此現象稱為競爭成長模式⁶⁹。微結構隨膜厚而呈現非均質狀態，細晶粒在接近基材處，因競爭成長而 V 形晶粒隨後出現，最後隨膜厚增加成為柱狀結構。此區的薄膜有自表面擴散能力，但晶界移動仍受限制。

③ Zone 2 ($0.5 < T/T_m < 0.7$)：當基板溫度較高時，由於沉積在基板之吸附原子的擴散能力漸增，而生成緊密堆積的柱狀組織。此區的薄膜之晶界移動能力顯著並隨著溫度增加而增加。為了減少表面能，初期成長散亂的晶粒會在接觸合併及晶粒成長的過程中被消除而成為結晶方向相近之柱狀晶組織，且柱狀晶尺寸隨溫度上升而增加。

④ Zone 3 ($T/T_m \leq 0.2$)：當基板溫度接近於鍍層熔點時，由於體擴散及再結晶的因素而形成 zone3 之等軸晶(Equi-axed grains)組織。因為溫度與時間的限制，此情形一般不會發生在薄膜濺鍍過程中。

本研究希望鍍層緊密並提高其與 FTO 基材的附著力，能夠承受較高的電壓與反應熱，且當原子堆積越緊密與結晶性越好的時候，導電能力會提升，在進行陽極處理時表面成長狀況會較均勻。因此，將濺鍍 Ti 時的 working pressure 大約固定在 4~5 mTorr 左右，觀察隨基板溫度提升對鈦膜形貌的變化，由模型圖來看，濺鍍時基板不加熱，即 $T_1=300\text{ K}$ ， $T_{m,Ti}=1941\text{ K}$ ，則 $T_1/T_{m,Ti}=0.155$ ，落在模型圖的 Zone 1 區域，當基板逐漸加熱 $T_2=423\text{ K}$ 、 $T_3=473\text{ K}$ 、 $T_4=523\text{ K}$ 、 $T_5=573\text{ K}$ 時，其 $T_2/T_{m,Ti}=0.218$ 、 $T_3/T_{m,Ti}=0.244$ 、 $T_4/T_{m,Ti}=0.269$ 、 $T_5/T_{m,Ti}=0.295$ ，沉積形貌從 Zone1 漸漸移到了 ZoneT，與基板附著力較佳的柱狀結晶，從表面 SEM 圖，如圖 4-2-4 隨基板溫度提高分別為圖(a)~(e)，也可觀察到 Ti 原子的晶界漸漸融合在一起，而從圖(f) 可觀察鍍膜側面呈現柱狀的結構。

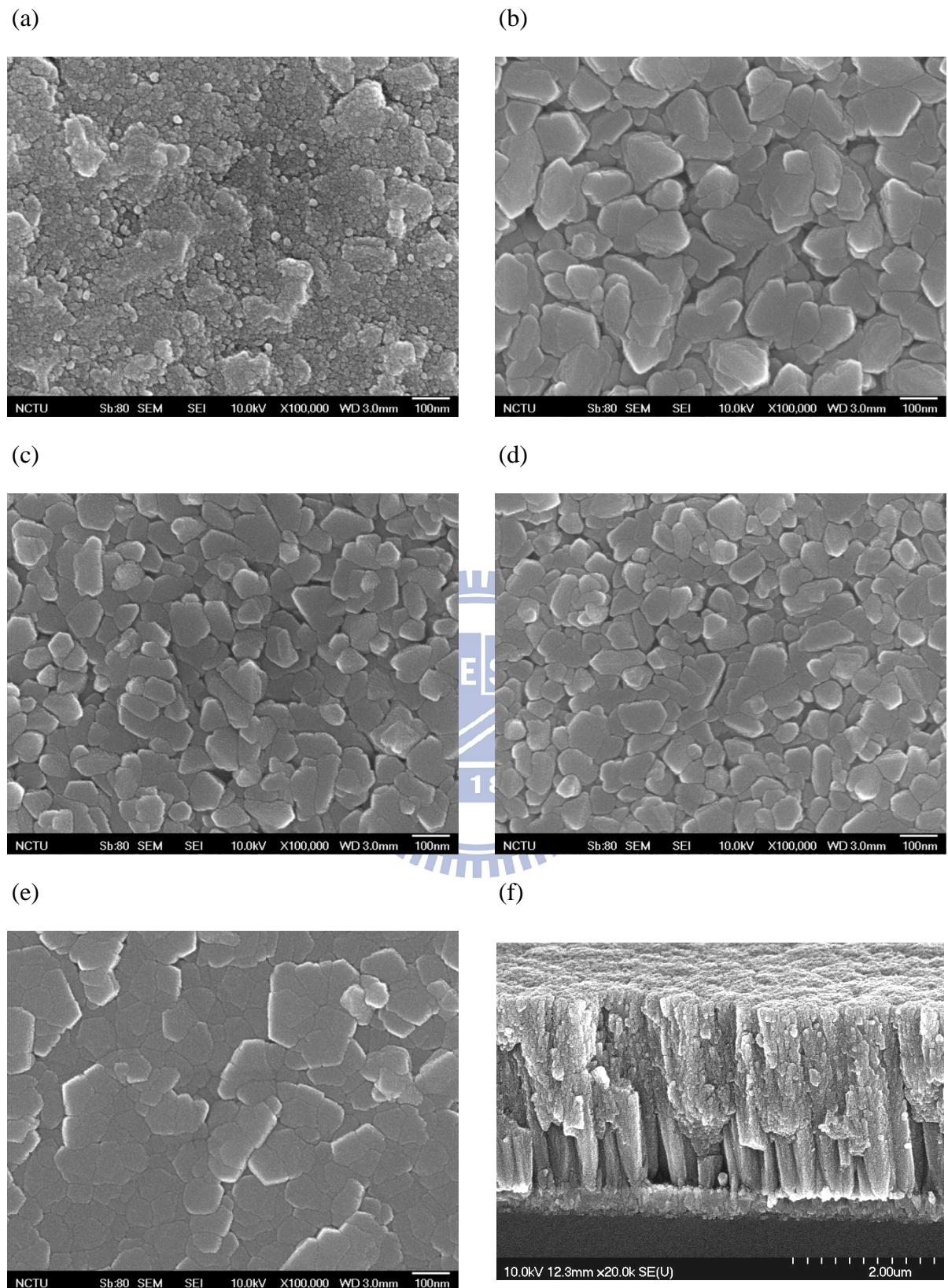


圖 4-2-4 不同基板溫度下呈現不同的沉積形貌

(a) $T_1=300\text{ K}$ (b) $T_2=423\text{ K}$ (c) $T_3=473\text{ K}$ (d) $T_4=523\text{ K}$ (e)(f) $T_5=573\text{ K}$

(3) XRD 結晶結構分析

圖 4-2-5 是不同溫度下 XRD 繞射圖，這是一種測定晶體結構與結晶度的基本方法，主要的繞射峰為 Ti (002) 與 Ti (100)，繞射強度主要受基板溫度、電漿功率、及鍍層沉積速率所影響，但不同的鍍層製程、沉積條件，均會使主要的結晶面改變。改變不同溫度下可發現，Ti (100) 晶面與 Ti (002) 晶面的繞射強度比也跟著改變，基板溫度從 150 °C 提升到 300 °C 時，可發現繞射強度比由 0.05 提升到 0.83，並由實驗證實 300 °C 時薄膜附著力較佳，可推測 Ti (100) 晶面是本實驗較需要的結晶面，可承受陽極處理反應時的外加電壓，鈦薄膜不易脫落。

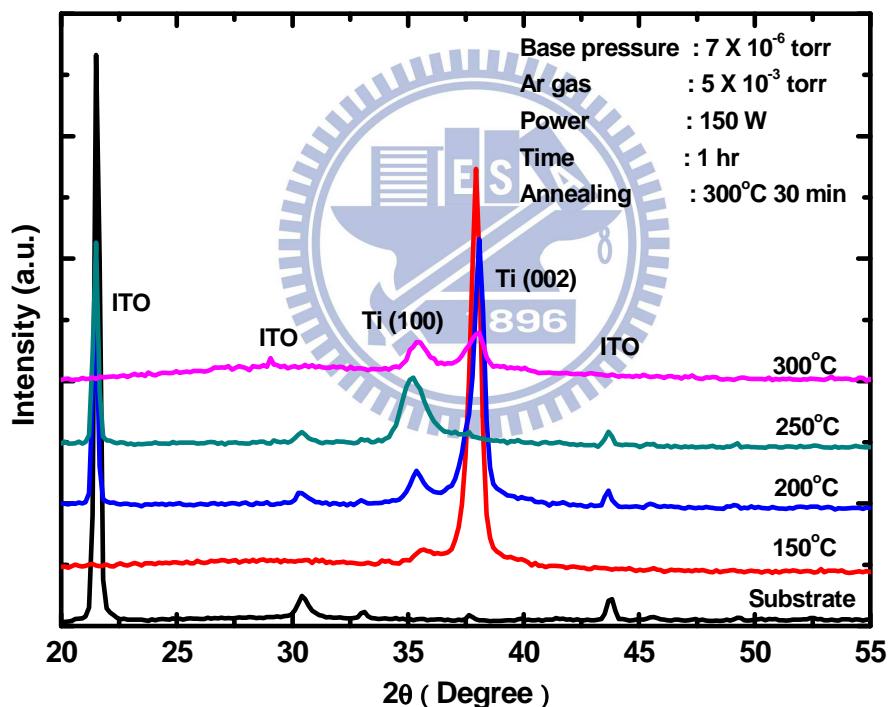


圖 4-2-5 不同溫度下鈦薄膜之 XRD 繞射圖

4-2-2 滅鍍之功率對鈦薄膜沈積的影響

薄膜滅鍍過程，附著粒子的 mobility 會影響成核成長的過程，並進一步改變薄膜的特性，在直流滅鍍過程中，滅鍍功率會影響靶材粒子的動能，進而影響附著粒子的 mobility，由於 4-2-1 探討的基板溫度變化，在 300 °C 時擁有較佳的結晶形貌（柱狀結構）與較低的粗糙度，本節固定 substrate temperature = 300 °C，base pressure = 5×10^{-6} torr，working pressure = 5×10^{-3} torr，滅鍍在 FTO 上，探討 plasma power 變化對沉積 Ti 薄膜的影響。

（1）膜厚與表面粗糙度分析

以滅鍍速度來說，當 plasma power = 150 W、125 W、100 W 時，Ti 膜沉積速率由 16.67 nm/min 降低到 11.67 nm/min，隨著電漿功率下降而變慢。

圖 4-2-6(a)~(f)分別是不同電漿功率所沉積薄膜的 SEM 表面狀況與 AFM 表面分析影像，圖(g)為不同滅鍍功率粗糙度的變化趨勢，可以發現當滅鍍功率下降， R_{rms} 會跟著下降，分別為 13.8 nm、13.4 nm、11.9 nm，可以沉積出較平整的薄膜。隨著滅鍍電漿功率增加，高能量轟擊靶材，使滅鍍速率增加，附著在 FTO 上的粒子無足夠的時間進行擴散，無法堆疊到能量最低的位置上，且當滅鍍功率增加時，滅鍍粒子的動能也會增加，使已沉積的薄膜 re-sputtering 的機率增加，使粗糙度上升；re-sputtering 也就是再滅蝕效應，較高能量的粒子尚未在基板上穩定緊密排列，無足夠時間成核成長，無法形成較緻密的結構，當 re-sputtering 效應發生時，鍍層厚度也不容易因為滅鍍時間拉長而增厚，且在高能量滅鍍粒子撞擊下，可能伴隨著薄膜表面的損傷，使粗糙度增加，薄膜更容易發生氧化的現象。

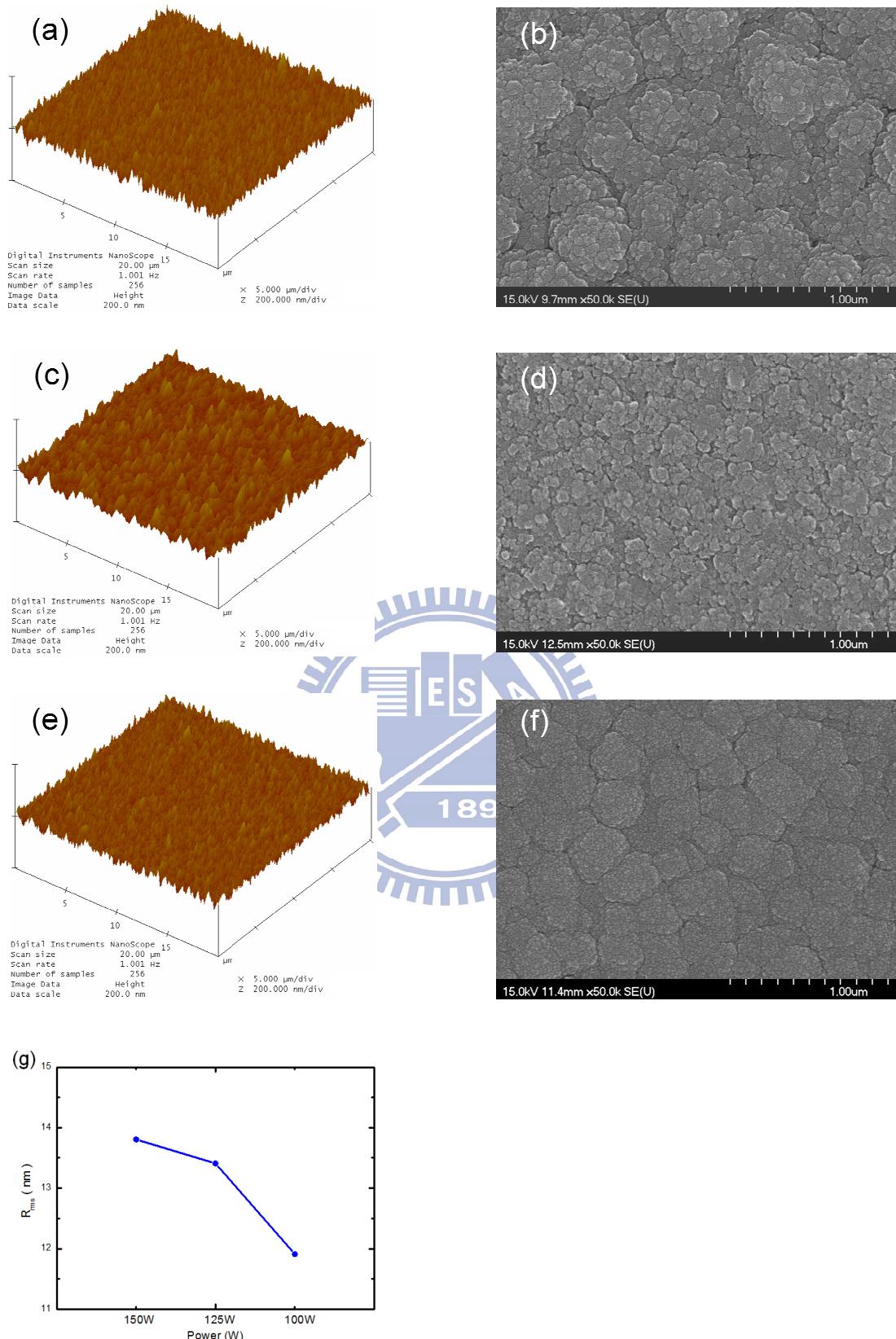


圖 4-2-6 不同濺鍍功率之 SEM 與 AFM 表面分析影像 (a)(b) plasma power = 150 W (c)(d) plasma power = 125 W (e)(f) plasma power = 100 W (g)不同濺鍍功率粗糙度的變化

(2) XRD 結晶結構分析

圖 4-2-7 是不同濺鍍功率下鈦薄膜的 XRD 繞射圖，主要的繞射峰為 Ti (002)與 Ti (100)。可以發現當濺鍍功率越大，125 W、150 W 時，其繞射峰相當明顯，代表結晶性較 power 低時佳。同樣濺鍍 1 h，100 W 時沉積厚度較低，造成 Ti 的訊號較弱，相對而言 FTO 訊號會較明顯。在改變不同 power 下，Ti (100)晶面與 Ti (002)晶面的繞射強度比也跟著改變，power 從 150 W 降到 100 W 可發現強度比從 0.83 提升到 1.4，並由實驗證實 power = 100 W 時薄膜附著力較佳，可推測 Ti (100)晶面是本實驗較需要的結晶面，可承受陽極處理反應時的外加電壓，鈦薄膜不易脫落。而根據文獻也知道⁵²，濺鍍功率太高除了表面粗糙度會提升以外，鍍層密度會下降，並且在薄膜表面產生缺陷。

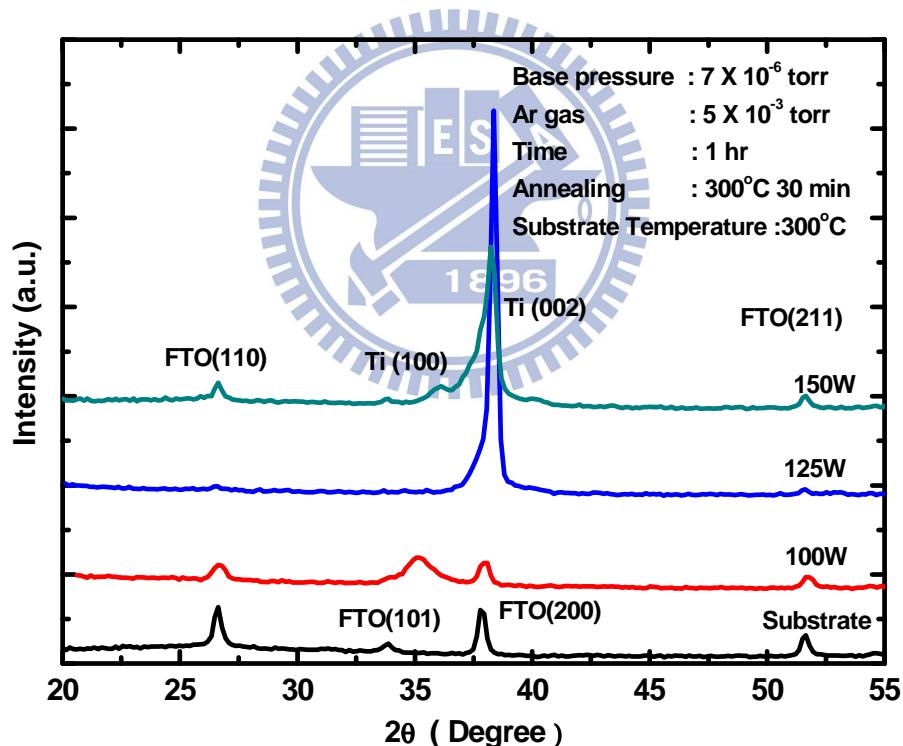


圖 4-2-7 不同濺鍍功率下 XRD 繞射圖

4-2-3 滅鍍之工作壓力對鈦薄膜沈積的影響

薄膜滅鍍過程，基板溫度與滅鍍功率會對沉積薄膜的結晶形貌與表面粗糙度有較大的影響，相對而言，工作壓力變化影響程度較小，且通常壓力 < 2 mTorr 時，腔體壓力極小，氣體間平均自由徑增長，但腔內氣體量太少，無法正常引弧而導致電漿熄滅。本節固定 substrate temperature = 300 °C, base pressure = 5×10^{-6} torr, plasma power = 100 W，改變 working pressure = 5 mTorr、4.5 mTorr，探討 working pressure 對沉積 Ti 薄膜的影響。

文獻上說，當 Working pressure 上升，薄膜密度會下降⁶⁰，腔體內存在較多氣體分子，氣體與氣體間的平均自由徑降低，帶有動能的氣體離子，易因周遭氣體分子碰撞使能量散逸，造成離子轟擊效率降低，薄膜沉積厚度降低，結晶性也跟著降低⁷¹。

在 working pressure = 5 mTorr 時，粒子易受到碰撞導致動能降低，表面擴散能力降低，易在沉積表面造成很細微但深度極深的孔洞，當 working pressure 降低到 4.5 mTorr 時，電漿粒子碰撞機會減少，傾向以直線方式沉積在 FTO 上，粒子所帶的動能較大，表面擴散能力佳，故表面粗糙度下降，孔洞產生的機率也跟著大幅下降。

利用 AFM 掃描表面影像，更進一步觀察孔洞的現象而圖 4-2-8 (a)(c)，可以很明顯的看到孔洞的狀況，以及將工作壓力些許下降，改善後的薄膜表面形貌如圖(b)，並利用 AFM 軟體呈現出孔洞剖面圖如圖(c)，可發現此孔洞寬度約 6.1 μm ，深度約 1.7 μm 。

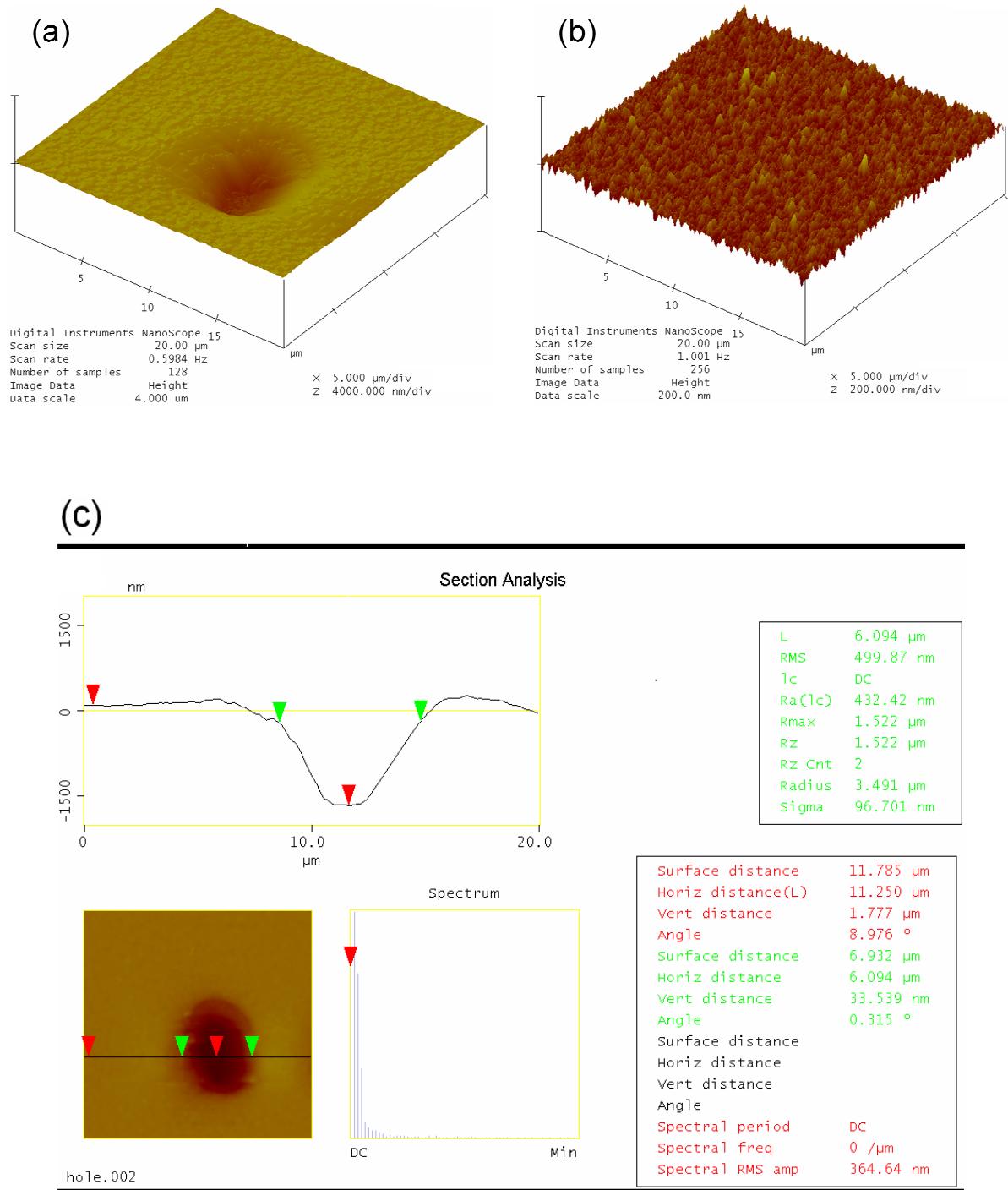


圖 4-2-8 改變工作壓力對薄膜表面的影響 (AFM) (a) Working pressure = 5 mTorr

(b) Working pressure = 4.5 mTorr (c) Working pressure = 5 mTorr 之孔洞情形

4-2-4 滅鍍條件最佳化

在滅鍍過程中，會影響鍍膜結果的條件為：base pressure、working pressure、substrate temperature、plasma power、substrate rotation speed、annealing temperature、annealing time，前面三小節介紹了 substrate temperature、plasma power、working pressure 的影響，基板溫度提高使沉積薄膜形貌趨近於柱狀形，增加與基板附著力，提高基板溫度、降低滅鍍功率、降低工作壓力，皆能使表面粗糙度下降，使鈦膜在進行陽極處理時不易脫落。

另外在 base pressure 的部分，若能將滅鍍腔體抽到越低壓力，鍍出來的薄膜會越純淨，不易有雜質產生。在 substrate rotation speed 的部分，若基板不旋轉，連續性成長時鍍膜容易發生 re-sputtering 效應，若基板快速旋轉時，沉積的粒子尚未形成緊密結構，馬上又有新能量的粒子沉積上來，亦會提高 re-sputtering 的發生機率。

在薄膜沉積完成後，會進行十到二十分鐘的熱退火處理(annealing)，利用熱能，將薄膜內產生的內應力與缺陷加以消除，施加的能量，增加晶格原子及缺陷在物體內的震動與擴散，使原子重新排列。一般常使用於薄膜的退火處理方法有熱退火（在常溫、真空、氬氣、氬氣+氬氣、氧氣+氬氣等環境）、電漿退火、紫外光退火，而本實驗採用熱退火的方式，讓 FTO 表面粒子有額外的時間，擴散到能量最低的位置，使原子重新排列，鍍層緻密化。施作方法可將試片從滅鍍腔體取出置於高溫爐中，進行 400°C 15min 的熱處理，但空氣中有許多物質會擴散進純淨的 Ti 膜表面，也會在表面形成一層 TiO_2 氧化物，因此較佳的方法為直接停留在真空滅鍍腔體內進行 300°C 20 min 的熱處理，隔絕大氣中雜質對 Ti 膜的影響。

表 4-2-1 為原先鍍 Ti 膜的參數，以及調整後的最佳鍍膜條件，濺鍍速率由 15.3 nm/min 降低到 12.3 nm/min，表面粗糙度約為 10.1 nm，並由圖 4-2-10 (a)(b)為原始鍍膜條件的表面及側面 SEM 圖，圖(c)(d)為調整後最佳鍍膜條件，從側面 SEM 圖也能觀察到薄膜的沉積型態從 Zone1 細小的纖維狀結構，改變成 ZoneT 柱狀結構，增加與基板的附著力；並利用能量散射光譜儀(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)針對沉積上 FTO 之 Ti 膜進行成份分析，如圖 4-2-9，Ti 純度相當高，除了 Ti 基材外，並無雜質存在。

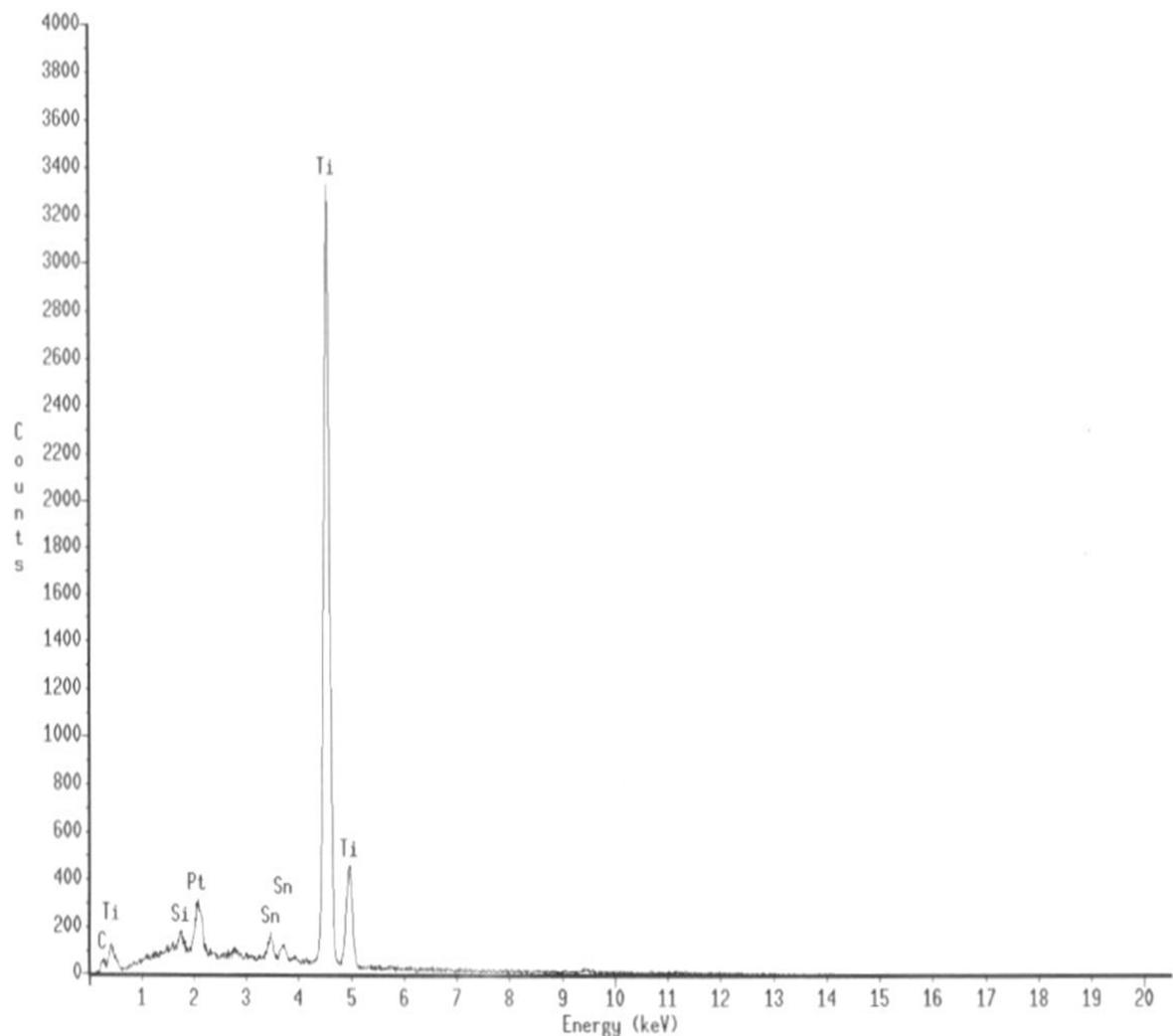


圖 4-2-9 鈦膜之 EDS 分析圖譜

表 4-2-1 鍍膜條件與薄膜沉積速度

	原始鍍膜條件	最佳化鍍膜條件
Base pressure	7×10^{-6} torr	5×10^{-6} torr
Working pressure	5×10^{-3} torr	4.5×10^{-3} torr
Substrate temperature	No heat	300 °C
Plasma power	150 W	100 W
Substrate rotation speed	280 rpm	200 rpm
Annealing	400 °C 15min	300 °C 30min
Deposition rate	15.27 nm/min	12.33 nm/min

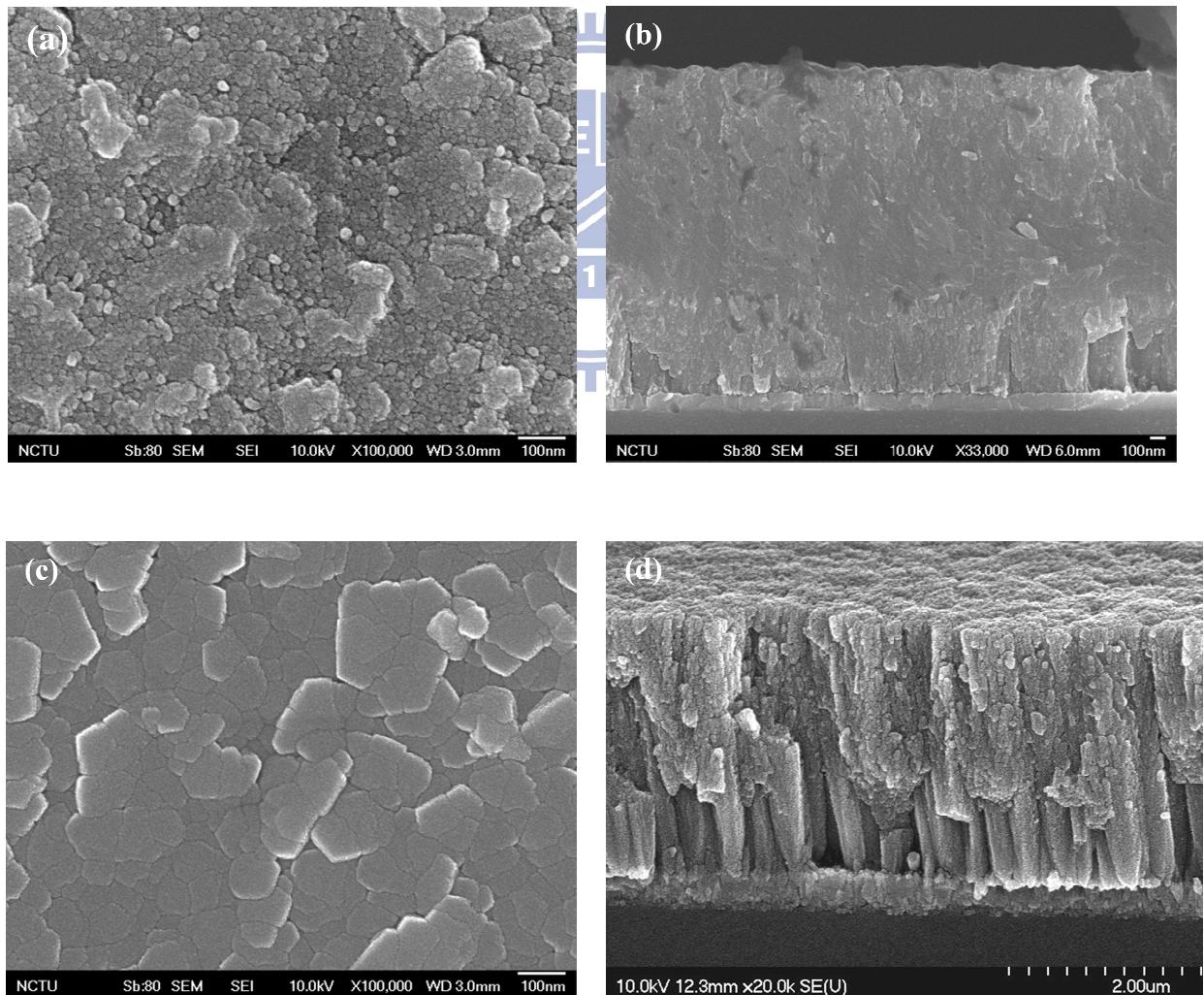


圖 4-2-10 (a)(b) 原始鍍膜條件表面與側面 SEM (c)(d)最佳化鍍膜條件表面與側面 SEM

4-3 透明奈米管薄膜元件

FTO 導電玻璃上沉積不同厚度的鈦膜，直接置入 $\text{NH}_4\text{F}/\text{EG}$ 電解液中進行陽極處理，形成透明 TNT 奈米管薄膜，圖 4-3-1(a)為 FTO 上沉積的鈦膜進行陽極處理前，鈦膜需和鏡面一樣光亮，圖(b)為進行陽極處理後未熱處理前，有區域開始透光的現象，其餘部分為淡淡灰色，在進行 $460\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热處理之後，薄膜會呈現透光的狀態，如圖(c)的照片所示，邊緣較深色的部分代表 FTO 和 TiO_2 nanotube 間還有殘留的 Ti 薄膜，並未完全成長為 TiO_2 nanotube，而中間透光部分表示已轉換成 anatase 晶相的 TiO_2 nanotube 薄膜，當薄膜厚度越薄透光度越佳，薄膜管狀結構越直越完整，透光度也會增加。本章節將比較傳統背照式與透光式元件的差異、不同厚度鈦膜製備的元件、使用 TiCl_4 後處理提升表面粗糙度後的影響。

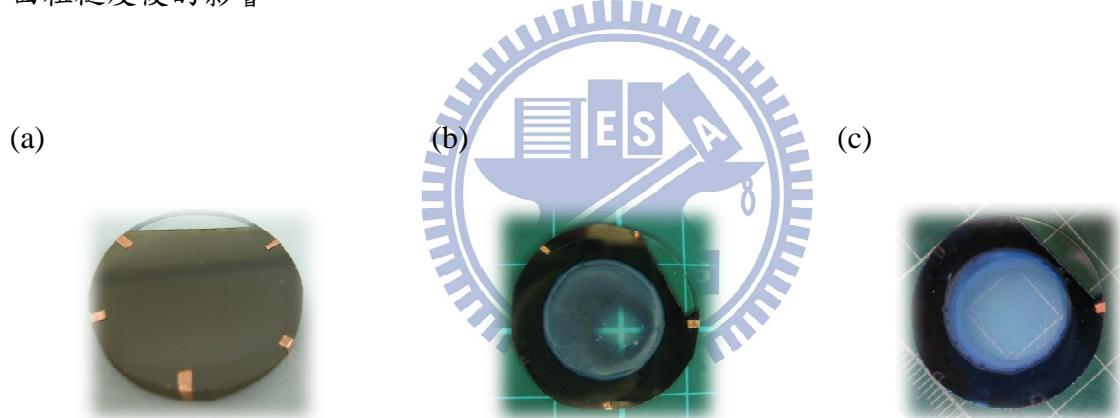


圖 4-3-1 (a) 陽極處理前的 Ti 膜/FTO (b) 奈米管薄膜在熱處理前呈現暗灰色
(c) 奈米管薄膜經過 $460\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热處理後呈透明狀態(FTO/TNT)

4-3-1 背照式與透光式奈米管電池元件效能之比較

本實驗先取背照式 TNT 元件(4 μm)、正照式 TNT 元件(3.5 μm)、單層 TNP 元件(2 μm)進行分析比較，圖 4-3-2(a)為背照式元件光陽極吸附染料前後與簡易封裝的元件，圖(b)正面照光式元件，由照片就可發現 Sputter 鈦膜在 FTO 上再進行陽極處理之元件，維持奈米管的品質可達到相當好的透明程度，簡易封裝後的元件在光陽極的背面使用黑色 Mask 定易作用面積，圖(c)為正面照光 TNP 元件。

由 SEM 可更清楚的觀察薄膜側面與表面形貌，圖 4-3-2 (d)(g)為背照式 TNT 薄膜，厚度約為 4 μm ，其陽極處理時間約為 60 V 30 min，因成長時間過短且厚度也過薄，表面管狀結構尚未完整出現，圖(e)(h)為鈦膜厚 2.8 μm 經 40 V 陽極處理成 3.5 μm 之透明奈米管薄膜，從側面 SEM 可觀察到 FTO 導電膜與 TNT 管狀結構中間仍有一深色的部分，界線並不明顯，此為未成長完全殘留的 Ti 膜，若殘留太多會造成元件透光度不佳，吸附染料面積不足造成光電流下降，而由表面 SEM 可發現，此奈米管管徑僅約 45 nm，因陽極處理電壓維持 40 V 左右，若成長電壓太大，雖可擴大管徑，但相對造成的熱能累積及過度的蝕刻速度，容易造成 Ti 膜從 FTO 上剝落，TNT 薄膜無法順利成形，圖(f)(i)為 TNP 元件 SEM 圖，厚度約為 2 μm ，particle 大小約為 20~30 nm。

取此三種元件進行 I-V 量測，結果如表 4-3-1 與圖 4-3-3，未經 TiCl_4 後處理之薄型元件，透明奈米管薄膜元件不敵 TNP 元件，但與背照式 TNT 元件不相上下，TNP 薄膜 2 μm 時在波長為 530 nm 時穿透度約為 65.0 %，且由 SEM 觀察到薄膜表面積大，染料吸附量較高， J_{SC} 達到 4.91 mA/cm^2 ；傳統背照式元件入射光損失太多，且短管時表面結構呈現顆粒薄膜狀，表面積較小造成染料吸附量較低，使 J_{SC} 僅有 2.42 mA/cm^2 ；而透明奈米管元件在波長為 530 nm 時穿透度為 38.0 %，奈米管結構較背照式元件明顯，電子一維傳導路徑明顯，故 J_{SC} 為 2.64 mA/cm^2 較背照式元件來的高，效率約 1.22%。

表 4-3-1 三種元件比較

	Thickness	$J_{SC}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$V_{oc}(\text{V})$	FF	$\eta(\%)$
Back-illuminated TNT	4.0 μm	2.42	0.59	0.62	0.88
Front-illuminated TNT	3.5 μm	2.64	0.72	0.64	1.22
Front-illuminated TNP	2.0 μm	4.91	0.81	0.68	2.7

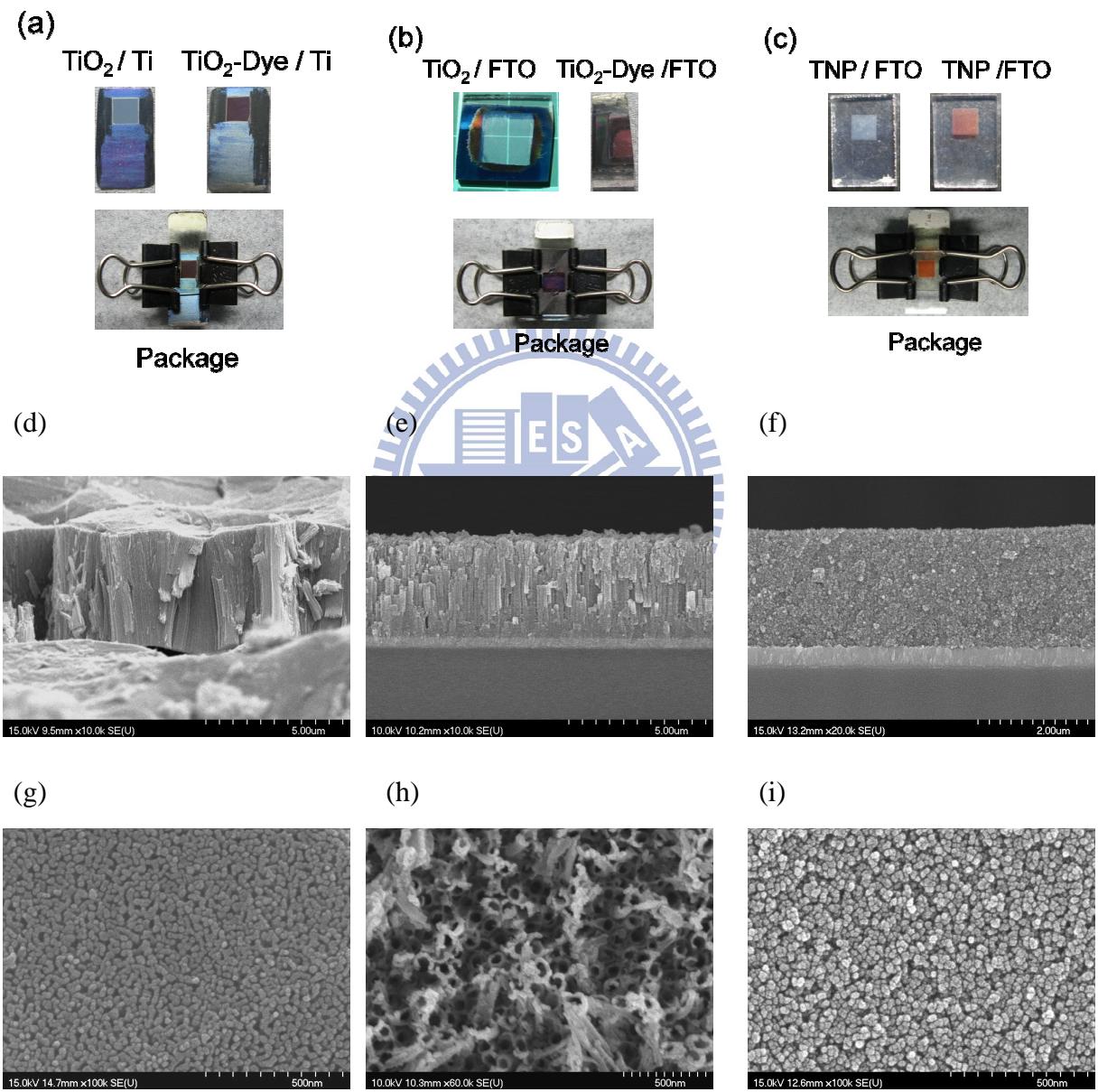


圖 4-3-2 三種元件光陽極與簡易封裝實照 (a) Back-illuminated TNT (b) Front-illuminated TNT (c) Front-illuminated TNP TNT，與 SEM 形貌 (d)(g) Back-illuminated TNT (e)(h) Front-illuminated TNT (f)(i) Front-illuminated TNT

同時對三種元件進行 EIS 量測分析，等效電路同樣採用前章節描述之模型，如圖(c)所示 R_{ct} 表示了 FTO 與 TiO_2 間的電阻， R_{ct,TiO_2} 表示 TiO_2 與電解液間的電阻，對照元件側面 SEM 圖可發現，FTO 與 TiO_2 間含有一層薄薄的 Ti 金屬薄膜，使此界面呈現 Schottky contact 如圖(d)，當 N-type 半導體與金屬端接觸時，會產生兩種接觸方式，如 Schottky contact 與 Ohmic contact，以 N-type 半導體(TiO_2)來說，其主要載子為電子，當金屬功函數比半導體高時，為了達到相等的 Fermi-level，半導體的電子會往金屬注入，而造成 band bending，產生 barrier 阻礙電子繼續往金屬流動，故當電子從 TiO_2 欲傳遞到 FTO 上時，須先克服此界面的 Schottky 能障，才能順利傳遞。

由圖 4-3-3 (e)，在 AM-1.5G 的光源下測得 EIS 的 Phase 圖，高頻區波峰頻率由低到高依序為背照式奈米管元件、透明奈米管薄膜元件、TNP 元件，由此可知，其 electron lifetime 由小到大依序為 TNP 元件、透明奈米管薄膜元件、背照式奈米管元件，可發現製作成透明奈米管薄膜元件後，electron lifetime 較背照式奈米管元件佳，但因為 FTO 與 TiO_2 界面上的缺陷與附著問題，electron lifetime 較 TNP 元件來的差。而由圖 4-3-3 (f)，在 AM-1.5G 的光源下測得 EIS 的 Nyquist 圖，TNP 之 $R_{ct} = 3.018 \Omega$ ，背照式 TNT 之 $R_{ct} = 8.593 \Omega$ ，並以透明奈米管薄膜元件之 $R_{ct} = 13.8 \Omega$ 為最大，這是因為電子在傳遞時必須先克服剛剛所提之 Schottky barrier 與界面缺陷，造成界面電阻較一般元件大了許多；而 TNP 之 $R_{ct,TiO_2} = 8.24 \Omega$ ，背照式元件 $R_{ct,TiO_2} = 120.2 \Omega$ ，透明奈米管薄膜元件之 $R_{ct,TiO_2} = 126 \Omega$ ，對應其電流值如表 4-3-1，也明顯觀察到當此界面電阻越大，電子越不易傳遞， J_{SC} 隨之下降的趨勢。

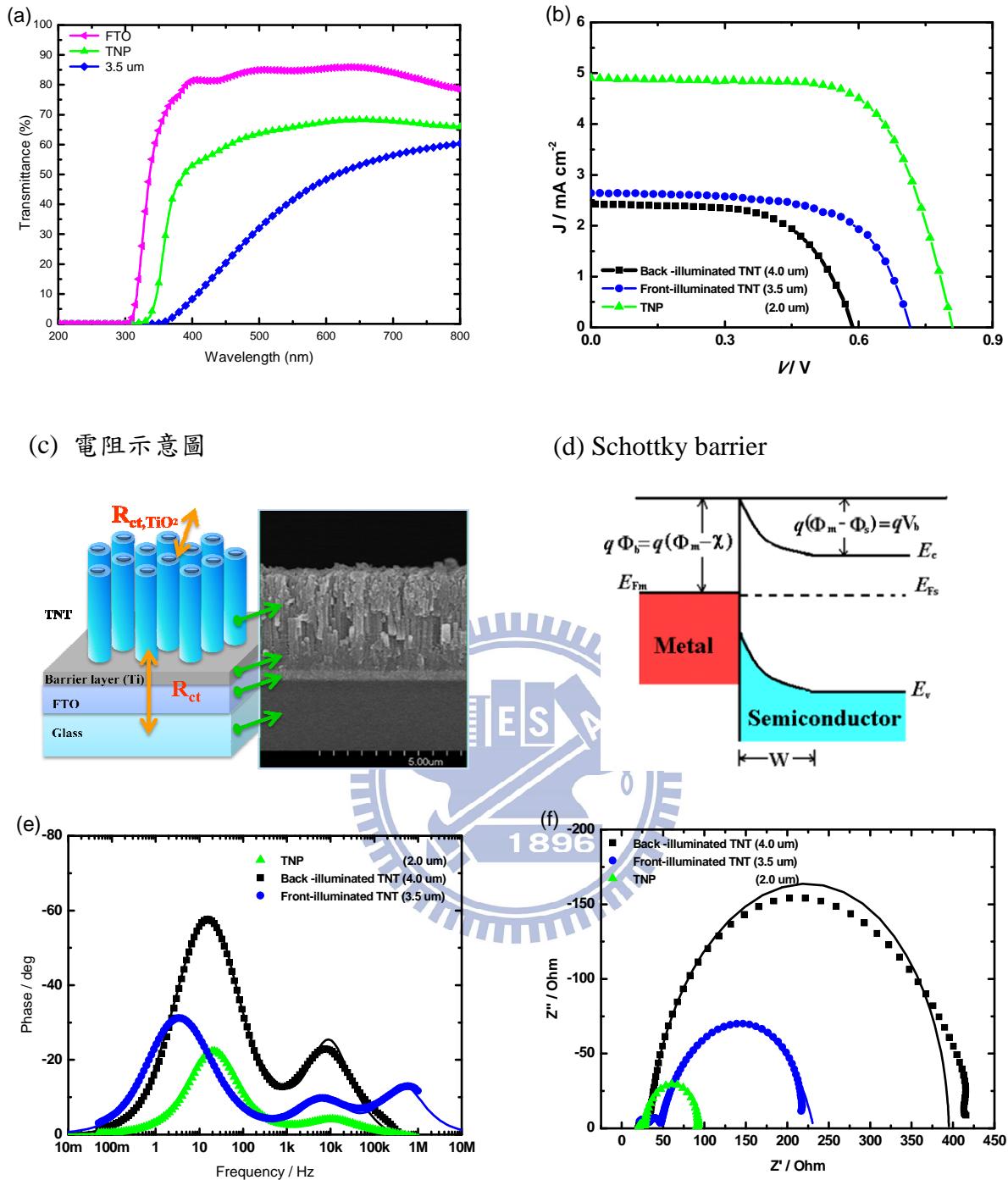


圖 4-3-3 背照式與透光式元件分析 (a)光陽極穿透過度比較

(b) AM-1.5G 照射下的 I-V 特性曲線 (c)電阻示意圖 (d) Schottky barrier

(e) AM-1.5G 下的 EIS 阻抗 Bode 圖 (f) AM-1.5G 下的 EIS 阻抗 Nyquist 圖

4-3-2 不同鈦膜厚度製備之元件比較

本實驗沉積不同厚度的 Ti 膜於 FTO 上，浸入 0.4% NH₄F 電解液加上 40 V 定電壓進行陽極處理，鈦膜厚度分別為 0.8 μm、1.2 μm、2.3 μm、2.8 μm，成長出 TNT 奈米管約為 1 μm、1.5 μm、2.5 μm、3.5 μm，成長比例 TNT / Ti = 1.1 ~ 1.25，表面與側面 SEM 如圖 4-3-4 (a) ~ (h)，奈米管長度小於 2 μm 時，側面雖然隱約可以觀察到奈米管的形貌但其結構鬆散，從正面來看在管長為 1.5 μm 之後奈米管的形貌才漸漸出現，因為陽極處理電壓為 40 V，故其管徑約為 45 nm 不隨管長而改變，而由大倍率的表面 SEM 可發現，雖然奈米管薄膜頂端出現了緻密層，但卻不會完全遮蓋住奈米管管口，並不影響染料在奈米管內的吸附量，文獻上也曾提過，奈米管管長 < 5 μm 時緻密層不需去除，因為此時奈米管仍十分脆弱，不論是用超音波震盪或是浸泡酸液蝕刻，都會對奈米管產生過大的傷害，超越了去除緻密層的優點。

將四種長度之元件進行 I-V 與 EIS 量測分析，如表 4-3-2 與圖 4-3-5，圖(a)可發現隨元件厚度變大，波長為 530 nm 時穿透率由 73.2 % 降到了 38 %，厚度大於 1.5 μm 後，光波長遞減穿透度大幅下降，圖(b) I-V 曲線可發現厚度變厚，可吸附染料面積變大，故 J_{SC} 明顯上升，但 V_{OC} 亦有明顯降低，因為隨著奈米管變長，recombination 機率大增。而圖 4-3-5 (c)為 AM1.5G 下量測的 Phase 圖，由高頻區波峰位置並無固定可發現，奈米管薄膜進行陽極處理時，會對 FTO 導電膜造成不同的傷害，FTO 與 TiO₂ 間界面的缺陷，同時也會造成此波峰頻率位置跳動，進而影響 electron lifetime。

表 4-3-2 不同厚度元件比較

Ti	TNT	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (V)	FF	η (%)	R_{ct} (Ω)	R_{ct,TiO_2} (Ω)
0.8 μm	1.0 μm	0.91	0.796	0.54	0.39	20.51	737.6
1.2 μm	1.5 μm	1.15	0.733	0.60	0.51	9.59	601.2
2.3 μm	2.5 μm	2.36	0.720	0.61	1.04	18.19	420.8
2.8 μm	3.5 μm	2.64	0.716	0.64	1.22	13.80	126

圖 4-3-5(d)為 AM1.5G 下量測的 Nyquist 圖， R_{ct} 、 R_{ct,TiO_2} 對應到結構的 FTO or Ti / TiO₂ 界面、TiO₂ / 電解液界面，如圖(e)所示，右上角為此種透明奈米管薄膜的封裝量測方式，不僅在陰極處塗上銀膠，因為光陽極 FTO 玻璃大小為 1.8 cm x 1.8 cm 過大，故也在其邊緣塗上銀膠，給予元件一固定的電子傳遞方向以加強傳遞速度，可以改善元件 J_{SC} 與 FF，但此上銀膠的動作，在每個元件上若無固定寬度固定厚度，會造成 FF 與 R_{ct} 有過大的跳動變化，增加元件的變因，圖(d) 可發現隨著管長越長， R_{ct,TiO_2} 越小， J_{SC} 上升的趨勢。圖 4-3-5 (f) 整理出奈米管管長對元件的影響，當管長越長， J_{SC} 上升， V_{OC} 下降， R_{ct,TiO_2} 下降，綜合這些因子，奈米管管長越長可以提升元件整體效率。

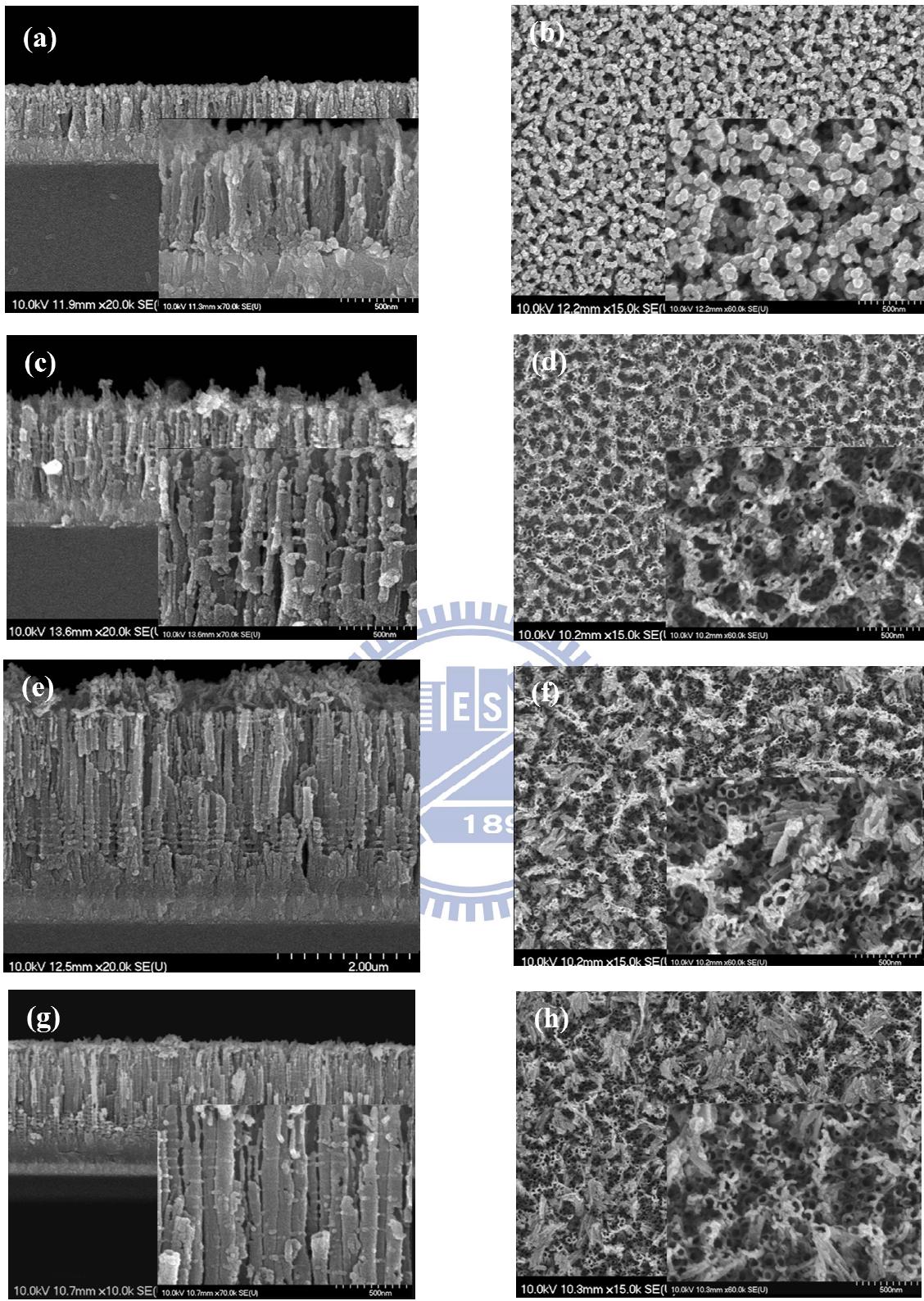


圖 4-3-4 不同厚度元件表面與側面的 SEM 形貌 (a)(b) TNT = 1.0 µm
 (c)(d) TNT = 1.5 µm (e)(f) TNT = 2.5 µm (g)(h) TNT = 3.5 µm

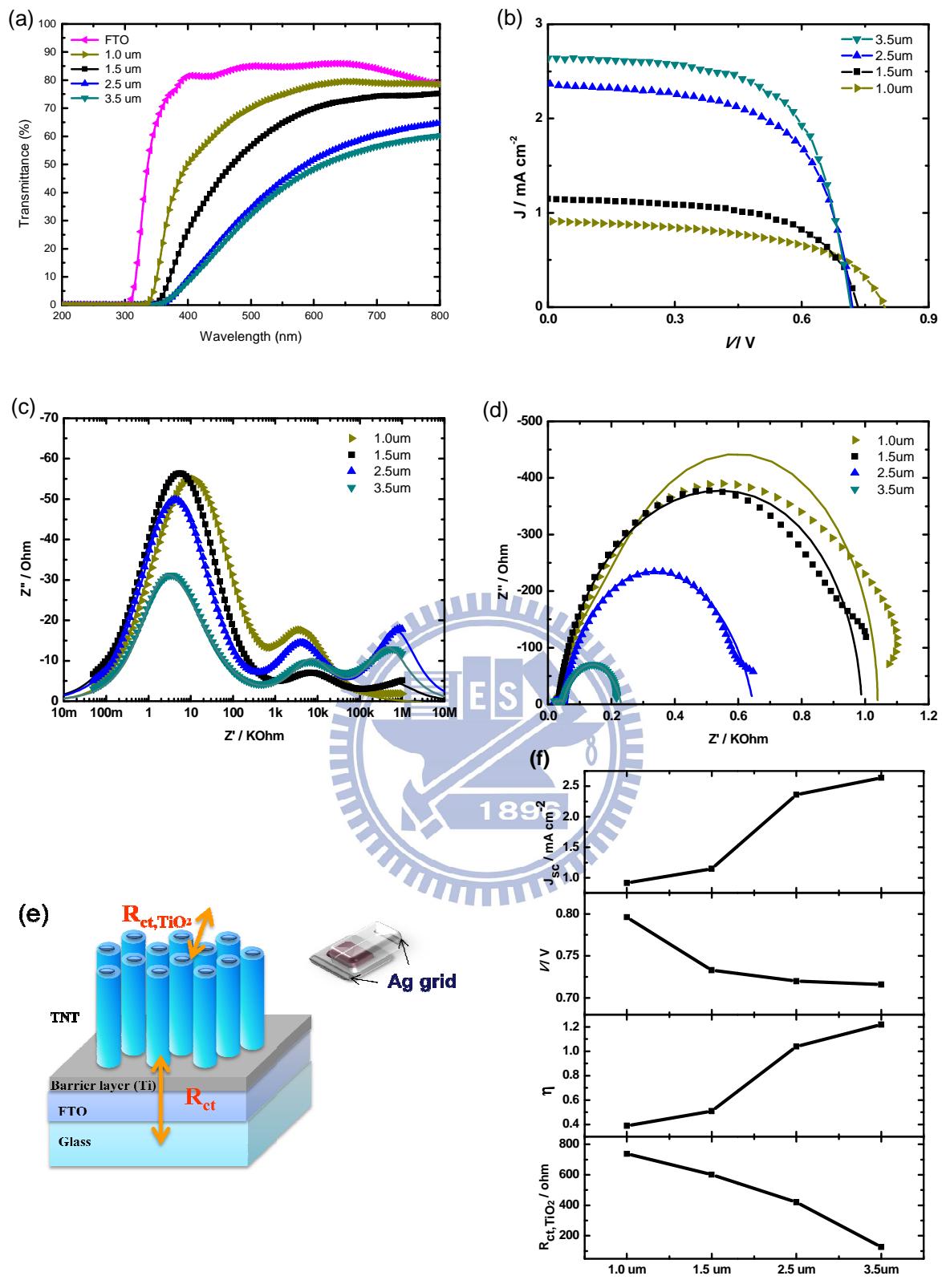


圖 4-3-5 不同厚度元件分析 (a)穿透過度比較 (b)AM-1.5G 照射下的 I-V 特性曲線

(c) AM-1.5G 下的 EIS 阻抗 Phase 圖 (d) AM-1.5G 下的 EIS 阻抗 Nyquist 圖

(e)電阻示意圖 (f)不同厚度元件的趨勢比較

4-3-3 TiCl_4 後處理提昇表面粗糙度

正面照光元件經 TiCl_4 處理，不僅能提升表面粗糙度，增加染料吸附面積，更重要的是利用沉積上去的 TNP 粒子，對奈米管以及 FTO 上的修補，降低漏電流的產生，以大幅提升元件 J_{SC} 與 V_{OC} 。先比較上完 TiCl_4 處理後不同管長的元件，其奈米薄膜 SEM 圖如圖 4-3-6，觀察側面結構同樣可發現 $1\ \mu\text{m}$ 、 $1.5\ \mu\text{m}$ 時管狀結構鬆散如圖(a)(c)，從正面 SEM 可發現 $1\ \mu\text{m}$ 時管狀結構尚不明顯，由管壁結構都可以很明顯觀察到，上完 TiCl_4 處理後的 TNT 薄膜，原先平滑管壁上緊緊附蓋了一層 TNP，使可吸附染料的面積大增。

I-V 量測與 EIS 分析如表 4-3-3 與圖 4-3-7，可發現管長由 $1\ \mu\text{m}$ 提升到 $3.5\ \mu\text{m}$ ，穿透度由 70.4% 降低到 6.6% ， J_{SC} 可由 $2.57\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 提升到 $7.87\ \text{mA}/\text{cm}^2$ ， V_{OC} 從 $0.766\ \text{V}$ 降低到 $0.739\ \text{V}$ ， FF 的部分介於 $0.55\sim0.64$ ，這是因為在陽極 FTO 上塗佈的銀膠量與寬度並無固定，並且在進行陽極處理時，電流變化過小無法觀測，導致無法在最確切的時間點收片，若太早收片會造成底部未成長的 Ti 過厚，太晚收片則造成 TNT 與 FTO 接著面開始有剝落的現象，導致 FF 下降，而元件總效率由 1.11% 提升到了 3.7% 。

圖 4-3-7 (c)為 AM1.5G 下測得的 EIS 阻抗 Nyquist 圖，可以觀察到隨著奈米管變後， R_{ct,TiO_2} 由 $140.7\ \Omega$ 下降到 $22.43\ \Omega$ ，使元件 J_{SC} 大幅上升了三倍之多。而圖 4-3-7 (d) 總結了有經 TiCl_4 處理過後的元件，在不同管長效應下的影響，和未經 TiCl_4 處理過後相同，當奈米管管長越長， J_{SC} 上升， V_{OC} 下降， R_{ct,TiO_2} 下降，而綜合這些因子，奈米管管長越長可以提升元件整體效率。

表 4-3-3 經 TiCl_4 後處理之不同厚度元件比較

	TNT	$J_{SC}\ (\text{mA}/\text{cm}^2)$	$V_{OC}\ (\text{V})$	FF	$\eta\ (\%)$	$R_{ct}\ (\Omega)$	$R_{ct,\text{TiO}_2}\ (\Omega)$
TiCl_4 treatment	$1.0\ \mu\text{m}$	2.57	0.766	0.57	1.11	15.63	140.7
	$1.5\ \mu\text{m}$	2.90	0.739	0.64	1.38	7.71	84.48
	$2.5\ \mu\text{m}$	7.44	0.744	0.55	3.06	6.0	26.95
	$3.5\ \mu\text{m}$	7.87	0.739	0.64	3.70	9.0	22.43

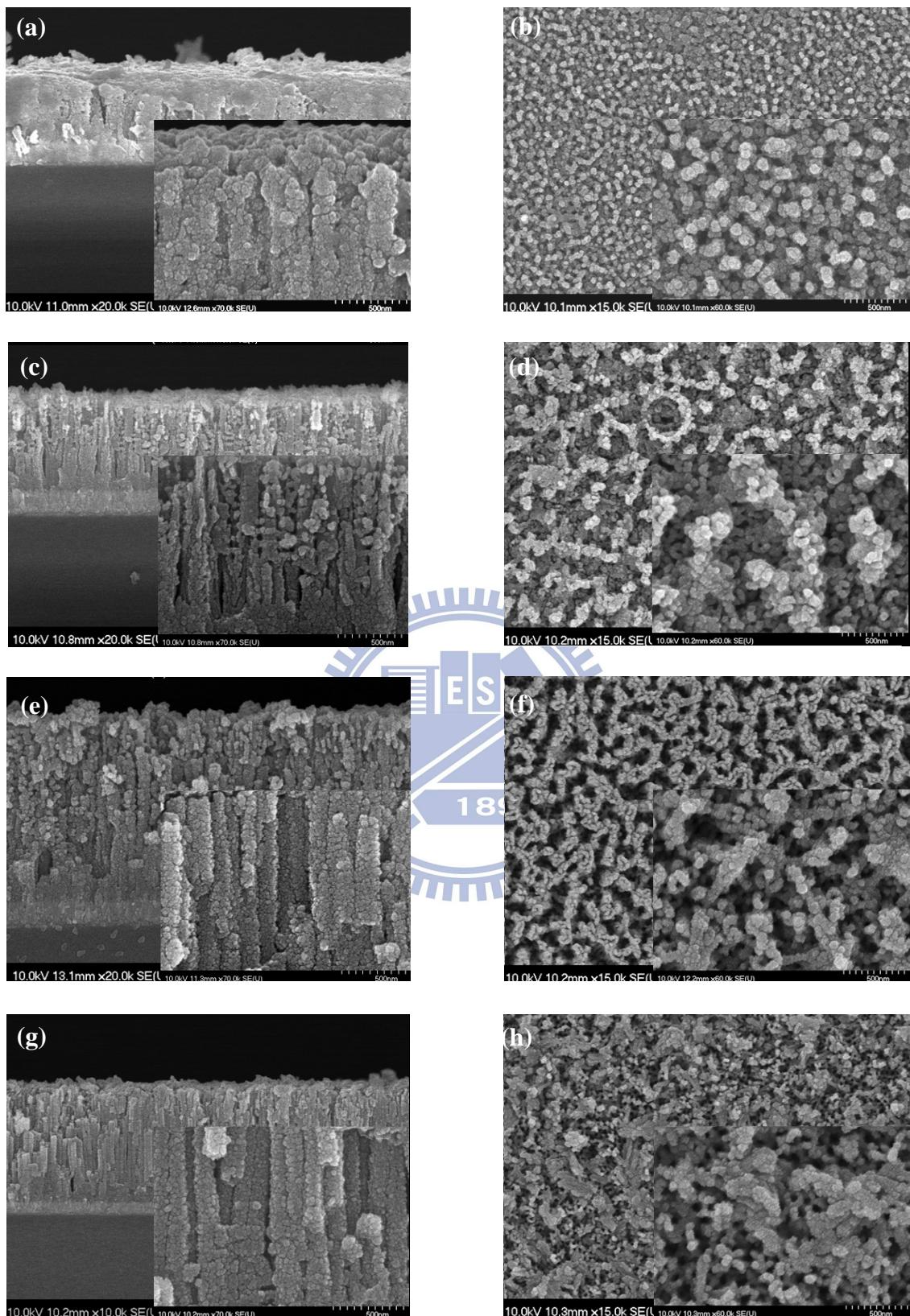


圖 4-3-6 經 TiCl_4 後處理之不同厚度元件表面與側面的 SEM 形貌

(a)(b) TNT = 1.0 μm (c)(d) TNT = 1.5 μm (e)(f) TNT = 2.5 μm (g)(h) TNT = 3.5 μm

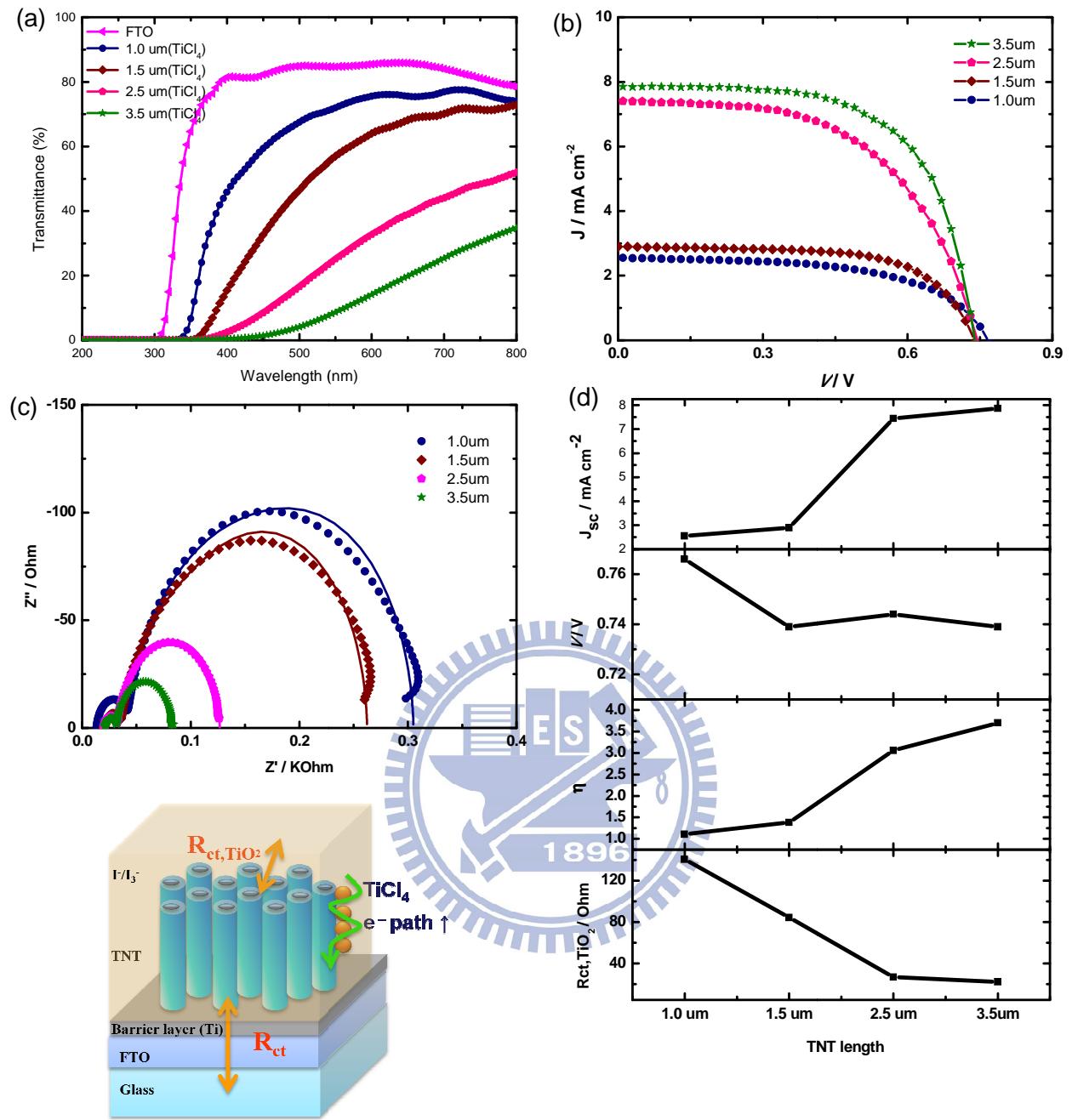


圖 4-3-7 經 TiCl_4 後處理之不同厚度元件分析 (a) 光陽極穿透度比較

(b) AM-1.5G 照射下的 I-V 特性曲線 (c) AM-1.5G 下的 EIS 阻抗 Nyquist 圖

(d) 不同厚度元件的趨勢比較 (e) TiCl_4 處理後之電阻示意圖

綜合以上兩組數據，不同奈米管管長在經過 TiCl_4 後處理前後的改變，將 I-V 數據彙整於表 4-3-5，取出管長為 3.5 μm 的元件作穿透度、I-V 曲線、EIS 分析比較如圖 4-3-8，從表 4-3-5 觀察其變化，可發現經過 TiCl_4 後處理，提升表面粗糙度以及修補漏電流損耗之效果相當顯著，反應在 J_{SC} 大幅提升了 2.5~3.2 倍之多，因為 TiCl_4 處理修補了薄膜上

的缺陷以及 FTO 表面，降低漏電流的產生，對元件 V_{OC} 大致上都有提升的作用，也因為修補了 FTO 表面，從其界面電阻 R_{ct} 也可觀察到電阻下降的現象，因為元件 V_{OC} 是由 TiO_2 的 Fermi level 和電解液之氧化還原電位差所決定，若元件中再結合反應變少，使 quasi-fermi level 會往負電壓方向移動，使 V_{OC} 上升。

取出處理前後 $3.5\ \mu m$ 之薄膜做分析，由 SEM 圖如圖 4-3-8 (a)~(d)，從管側面結構光滑到做完處理後，沉積上一層緻密的 TiO_2 nanoparticle，增加吸附染料的面積，同時進行修補缺陷的動作，從表面 SEM 也可看到緻密層上以及管口上，沉積滿粒子的狀態；以 $3.5\ \mu m$ 薄膜來說，做完處理後波長為 $530\ nm$ 時，穿透度由 38% 降到 6.6% ，如圖(e)，雖然穿透度下降也會造成電流下降，但其增加的染料吸附量與缺陷修補作用，彌補了光穿透這部分的損失；如圖(f) I-V 曲線可發現，處理過後的元件 J_{SC} 與 V_{OC} 值明顯提升。

如圖 4-3-7 (e)， $TiCl_4$ 處理後會在 TNT 表面沉積上 TiO_2 奈米粒子，雖可使表面積大幅提升，但在電子傳遞路徑問題上，則加入了 0 維的 NP 結構，使電子傳遞路徑增加，導致 recombination 機率增高，使 electron lifetime 下降，由圖 4-3-8 (g) 可證明此現象，處理過後的元件中頻區波峰會往高頻移動，即 τ 下降，而圖(h)，經處理修補過後，不僅 R_{ct} 界面電阻從 $13.8\ \Omega$ 下降到 $9.004\ \Omega$ ， R_{ct,TiO_2} 也會有極大幅的下降，如 $3.5\ \mu m$ 元件從 $126\ \Omega$ 下降到 $22.43\ \Omega$ ，反應在元件 J_{SC} 大幅提升上。

表 4-3-4 不同厚度元件在 $TiCl_4$ – treatment 前後之比較

	TNT	J_{SC} (mA/cm^2)	V_{OC} (V)	FF	η (%)	R_{ct} (Ω)	R_{ct,TiO_2} (Ω)
Original	1.0 μm	0.91	0.796	0.54	0.39	20.51	737.6
	1.5 μm	1.15	0.733	0.60	0.51	9.591	601.2
	2.5 μm	2.36	0.720	0.61	1.04	18.19	420.8
	3.5 μm	2.64	0.716	0.64	1.22	13.80	126
$TiCl_4$ treatment	1.0 μm	2.57	0.766	0.57	1.11	15.63	140.7
	1.5 μm	2.90	0.739	0.64	1.38	7.71	84.48
	2.5 μm	7.44	0.744	0.55	3.06	6.0	26.95
	3.5 μm	7.87	0.739	0.64	3.70	9.0	22.43

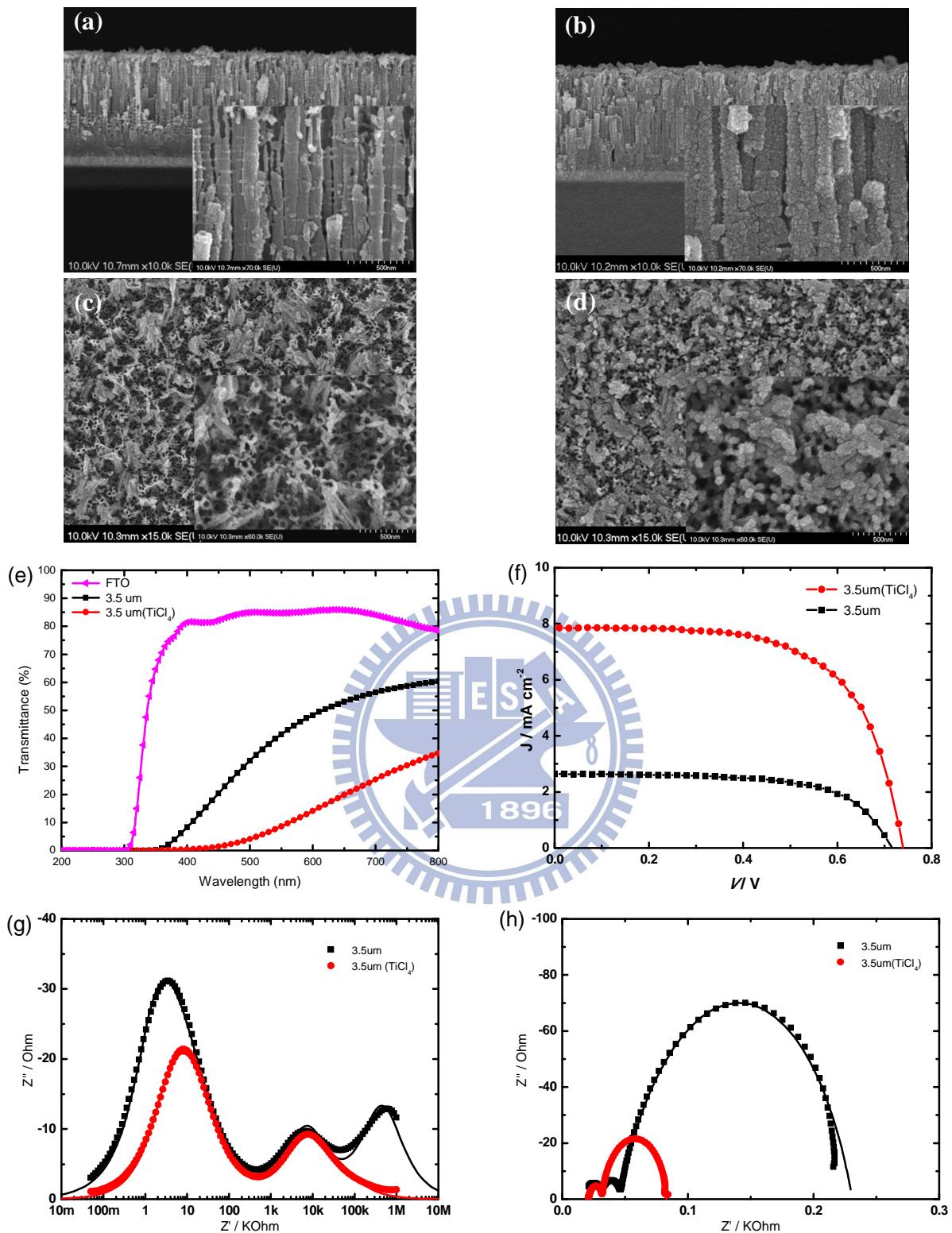


圖 4-3-8 TiCl_4 treatment 前後之元件分析 (TNT=3.5 μm) (a)(c) 未經處理之元件側面與表面 SEM 影像 (b)(d) TiCl_4 treatment 之元件側面與表面 SEM 影像
 (e) 光陽極穿透過度比較 (f) AM-1.5G 照射下的 I-V 特性曲線
 (g) AM-1.5G 下的 EIS 阻抗 Phase 圖 (h) AM-1.5G 下的 EIS 阻抗 Nyquist 圖

4-3-4 最佳化透明奈米管薄膜元件

FTO 上使用低濃度 $TiCl_4$ 進行前處理，維持潔淨的狀態下送入真空腔體進行濺鍍，濺鍍鈦薄膜在一定附著力下，有一最大厚度，超過此厚度，薄膜附著力下降，進行陽極處理時很容易在前半段時間即脫落，來不及成為透明奈米管薄膜，若厚到一定程度，甚至在濺鍍完畢從腔體取出後， Ti 薄膜即從 FTO 上掀起。 Ti 薄膜厚度直接影響到後來製作的奈米管薄膜厚度，一般來說成長比例 $TNT / Ti = 1.1 \sim 1.25$ ，欲濺鍍較厚的薄膜時，本實驗採分段式沉積法，每沉積一小時，停止濺鍍 15 min，讓薄膜上的 Ti 原子有時間進行表面擴散，擴散至能量最低的位置，如此可以降低 Ti 膜表面粗糙度與內應力，並提升薄膜緻密性，爾後再進行下一小時的沉積，如此反覆濺鍍約 6 h， Ti 膜厚度可達到 $3.5 \mu m$ ，並擁有一定的附著性，足以承受接下來將進行的陽極處理反應。

$3.5 \mu m$ Ti 膜經陽極處理後，SEM 影像如圖 4-3-9 (a)(b)，形成約 $4.65 \mu m$ 的透明奈米管薄膜，管徑約 $45 nm$ ，由側面影像可發現，管壁結構不再鬆散，但頂端緻密層有增厚的現象。圖(d)為 FTO 基材、FTO 基材上濺鍍 Ti 薄膜、進行陽極處理、 $460 ^\circ C$ 热處理過後的 XRD 分析圖，因為薄膜較薄，其繞射訊號並不明顯，但觀察熱處理前後的透明奈米管薄膜，在 $2\theta = 25^\circ$ 附近有 anatase (101)的晶相出現，一般來說 TiO_2 擁有三種同質異形體，分別為 brookite ($Eg = 3.26 eV$)、rutile ($Eg = 3.05 eV$)、anatase ($Eg = 3.23 eV$)，brookite 最難合成因此不適用於 DSSC 上，雖然 rutile 具有散射作用及化學穩定性佳的優點，但其比表面積較 anatase 少，染料吸附量少，造成其元件 J_{SC} 少了 30 %，故最常使用的晶相為 anatase 相⁷²。

將此 $4.5\ \mu\text{m}$ 透明奈米管薄膜元件與背面照光式元件 ($3.6\ \mu\text{m}$) 做比較，進行 I-V 量測與 EIS 分析，結果如表 4-3-6 與圖 4-3-9，兩元件皆有進行 TiCl_4 後處理，提升表面粗糙度與修補元件漏電行為。如圖 4-3-9 (f)(h)，由中頻區波峰可發現，元件從背照式改為正照式後，波峰頻率往低頻移動，透明奈米管元件之 electron lifetime (τ) 較大，證明透明奈米管薄膜可以提升電子傳遞速率，增進元件整體效能。

差異不大的厚度下，透明奈米管薄膜元件 J_{SC} 可達 $9.24\ \text{mA/cm}^2$ ，遠大於傳統背照式元件的 $4.61\ \text{mA/cm}^2$ ，這是因為背照式元件光會先被陰極 Pt 散射掉一些，緊接著再被電解液部分吸收，才能進入 TiO_2 -Dye 的利用範圍，這些光的損耗造成元件 J_{SC} 遠不如透明奈米管薄膜元件；對應圖 4-3-9 (e) AM1.5G 下的 Nyquist 圖，透明奈米管薄膜之 $R_{ct,\text{TiO}_2} = 24.44\ \Omega$ ，而背面照光元件 $R_{ct,\text{TiO}_2} = 98.78\ \Omega$ ，透明元件界面電阻較小故 J_{SC} 較高。

V_{OC} 方面，正面照光薄膜缺陷較多，造成的 recombination 較多，並 FTO 與電解液間並沒有完美的阻絕，造成的漏電流較多，使 quasi-fermi level 往正電位方向移動，導致 V_{OC} 值下降，背照式元件 $V_{OC} = 0.84\ \text{V}$ ，透明奈米管薄膜元件 $V_{OC} = 0.80\ \text{V}$ ；對應圖 4-3-9 (g) Dark-bias 下的 Nyquist 圖，透明奈米管薄膜之 $R_{ct,\text{TiO}_2} = 25.5\ \Omega$ ，而背面照光元件 $R_{ct,\text{TiO}_2} = 99.88\ \Omega$ ，透明元件界面電阻較小，元件中 recombination 機率升高，暗電流容易產生，故 V_{OC} 值較低。

透明奈米管薄膜元件，因為界面接著問題，陽極處理時收片過慢也會造成奈米管薄膜從 FTO 上的剝離現象，故 FF 較低，不論對應 AM1.5G or Dark-bias 下的 Nyquist 圖均可發現，背照式元件 $R_{ct,\text{AM1.5G}} = 5.82\ \Omega$ 、 $R_{ct,\text{Dark-bias}} = 6.38\ \Omega$ ，透明奈米管薄膜元件 $R_{ct,\text{AM1.5G}} = 15.88\ \Omega$ 、 $R_{ct,\text{Dark-bias}} = 15.97\ \Omega$ ，電阻越大代表界面剝離越嚴重，造成 FF 從 0.68 下降到 0.61。

表 4-3-5 最佳化元件經 TiCl_4 處理後之比較

TiCl_4	TNT	$J_{SC}\ (\text{mA/cm}^2)$	$V_{oc}\ (\text{V})$	FF	(%)
Front-illuminated TNT	$4.5\ \mu\text{m}$	9.24	0.80	0.61	4.50
Back-illuminated TNT	$3.6\ \mu\text{m}$	4.61	0.84	0.68	2.62

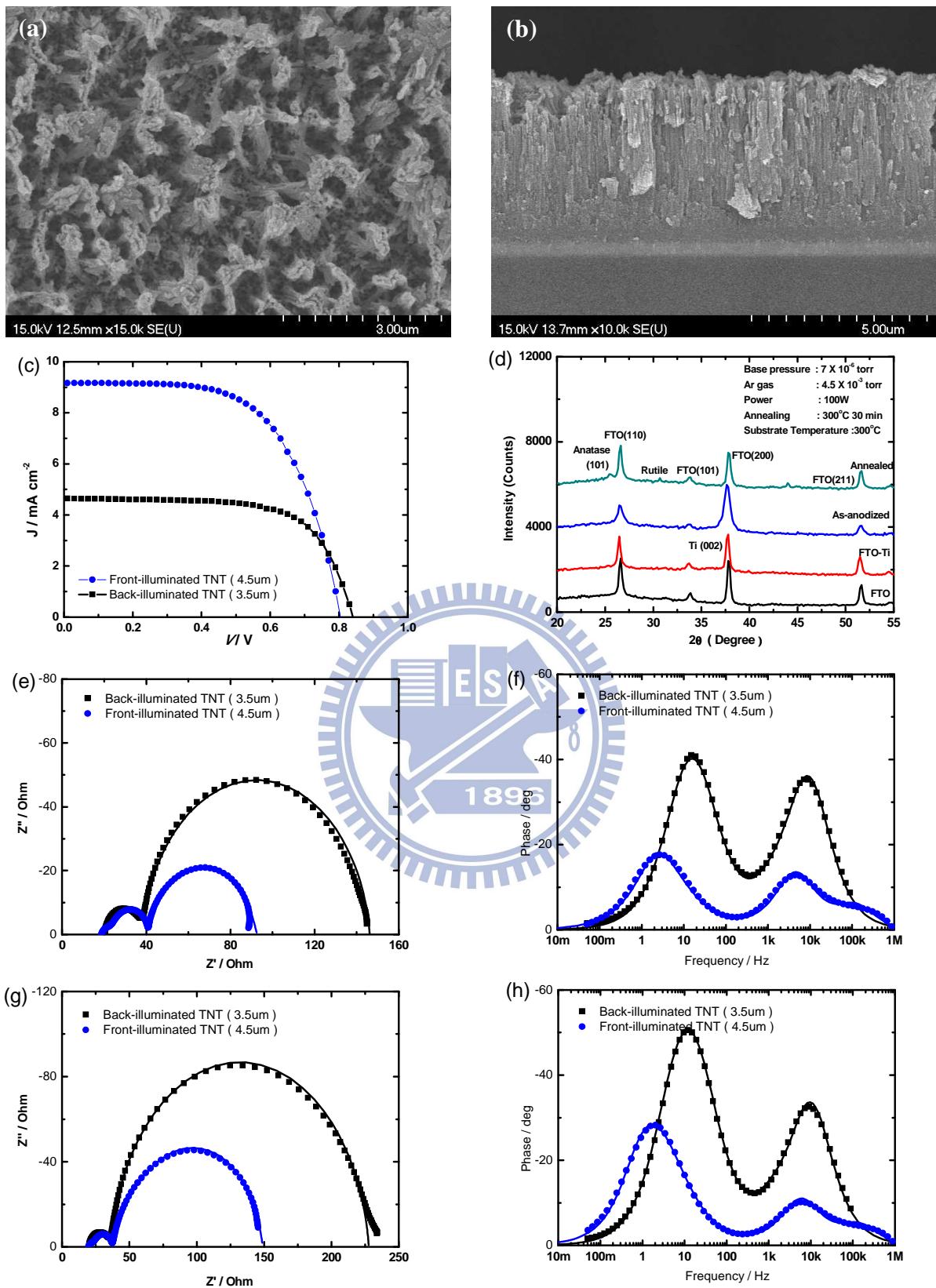


圖 4-3-9 最佳化元件分析 (a)(b) 陽極表面與側面 SEM 影像 (c) AM-1.5G 照射下的 I-V 特性曲線 (d) 透明奈米管薄膜 XRD 變化 (e)(f) AM-1.5G 下的 EIS 阻抗 Nyquist 圖與 Phase 圖 (g)(h) Dark-bias 下的 EIS 阻抗 Nyquist 圖與 Phase 圖

第五章 結論

本實驗主要針對傳統背面照光元件進行改善，新型元件將不透光的 Ti 基板置換成導電玻璃 FTO，使光源能夠從正面進入，不會有陰極 Pt 與電解液造成的光損失，製作正面照光元件有兩個主要方向，第一部分利用已成形的 TNT 奈米薄膜進行剝除，再將其利用 TNP 黏著於 FTO 上，稱為奈米管薄膜轉移法，材料製作與元件量測分析的結果整理如下：

- (1) 奈米管薄有三種與方法，包含「直接剝除法」，屬於物理性剝除法，而「浸泡剝除法」為濕式蝕刻法，等方向性蝕刻的特性會對奈米管薄膜造成較大缺陷，而本實驗最後所採用的方法為「二次陽極處理法」，先進行 460°C 热處理後再進行二次處理，奈米管之結構與化學穩定性較高，為較不易造成缺陷且可一次完整剝除大面積的方法。
- (2) 利用油性 TNP 漿料當作黏著劑，黏著方法在此又區分成正面照光 face up 式元件與 bottom up 式元件，bottom up 式是將閉孔的薄膜底部朝上黏著，再利用 HDP-RIE 系統搭配 $35 \text{ sccm } \text{BCl}_3$ 、 $35 \text{ sccm } \text{Cl}_2$ 離子蝕刻氣體，與 120 W RF power 、 750 W ICP power ，對表面進行乾式蝕刻開孔作用。
- (3) 傳統背照式元件奈米管薄膜為 $22 \mu\text{m}$ 時，元件 $J_{SC} = 8.21 \text{ mA/cm}^2$ ；製作成正面照光 face up 式元件在同管長下，減少入射光的損失可提升電流值，其 $J_{SC} = 10.01 \text{ mA/cm}^2$ ；而將其製作成正面照光 bottom up 式元件，經過乾式蝕刻開孔避免 barrier layer 造成電子的損失，使元件 J_{SC} 提升到 12.60 mA/cm^2 ，其光電流與背照式元件相比提升了 4.39 mA/cm^2 ，效率提升了 32.5% 。
- (4) 最佳化正面照光 bottom up 式元件，利用定電壓 60 V 12 h 陽極處理成長 $27 \mu\text{m}$ 之 TNT 薄膜，黏著後進行乾式蝕刻開孔處理，再浸泡 TiCl_4 提升表面粗糙度並修補元件漏電現象，可得 $J_{SC} = 12.89 \text{ mA/cm}^2$ ， $V_{OC} = 0.74 \text{ V}$ ， $FF = 0.64$ ， $\eta = 6.18\%$ 。

第二部分另外利用濺鍍 Ti 薄膜於 FTO 上，再進行陽極處理，直接於 FTO 表面成長 TNT 奈米薄膜，稱為濺鍍後陽極處理法，材料製作與元件量測分析的結果整理如下：

- (1) 鍍膜條件的掌握，對於濺鍍後陽極處理法相當重要，若 Ti 膜沒有適當晶形與足夠附著力，就無法進行接下來的陽極處理使其成為透明奈米管薄膜，substrate temperature = 300 °C 時，濺鍍的鈦膜呈現纖維狀並擁有足夠的附著力；working pressure = 4.5×10^{-3} torr，若其太高容易造成薄膜表面有孔洞的現象；power = 100 W，可降低濺鍍速度避免 re-sputtering 效應產生，並給予沉積原子有足夠時間進行表面擴散重組，降低表面粗糙度，其 deposition rate = 12.3 nm/min。
- (2) 濺鍍後陽極處理法製備之元件，鈦膜厚度直接影響奈米管薄膜厚度，定電壓 40V 進行陽極處理，其成長比例 TNT/Ti = 1.1 ~ 1.25，奈米管徑約 45 nm，在 AM1.5G 下量測 EIS 之 Nyquist 分析，TNP 2 μm 元件 $R_{ct} = 3.02 \Omega$ ，背面照光 4 μm 元件 $R_{ct} = 8.60 \Omega$ ，正面照光 3 μm 元件 $R_{ct} = 13.8 \Omega$ ，其 FTO / TiO₂ 界面電阻較大，因殘留之 Ti 膜與 TiO₂ 接觸面形成了 Schottky contact，須越過此 barrier 電子才能順利傳遞。
- (3) 濟鍍後陽極處理法製備之不同厚度元件，當 TNT 越厚，對應到 AM1.5G 下 EIS 之 R_{ct,TiO_2} 越小， J_{SC} 越高， V_{OC} 下降，並在同樣 3.5 μm 厚度下，經過 TiCl₄ 處理， J_{SC} 由 2.64 mA/cm² 提升到 7.87 mA/cm²， V_{OC} 由 0.72 V 提升到 0.74 V，並將 R_{ct} 由 13.8 Ω 降低到 9.0 Ω， R_{ct,TiO_2} 由 126 Ω 降低到 22.43 Ω，元件 η 由 1.22 % 提升到 3.7 %。
- (4) 使用分段式沉積法濺鍍 6 h，可沉積約 3.5 μm 厚之 Ti 膜，陽極處理後得 4.65 μm 透明 TNT 薄膜，浸泡 TiCl₄ 提升表面粗糙度並修補元件漏電現象，可得最佳化元件 $J_{SC} = 9.24 \text{ mA/cm}^2$ ， $V_{OC} = 0.80 \text{ V}$ ， $FF = 0.61$ ， $\eta = 4.5 \%$ 。

第六章 參考文獻

1. *DSC-IC 09 2009*.
2. Vigotti, R., *IEA Renewable Working Party 2005*, 21.
3. McKinsey&Company, Eurostat; PV Policy group; PG&E; CIA country files; Public policy Institute New York.
4. <http://www.icembed.com/info-17526.htm>.
5. (a) Zhao, J.; Wang, A.; Green, M. A., 19.8 % efficient honeycomb textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cells. *Applied Physics Letters* **1998**, 73, 1991; (b) 黃建昇, 結晶矽太陽電池發展近況. *工業材料雜誌* **2003**, 203, 150.
6. (a) 郭明村, 薄膜太陽電池發展近況. *工業材料雜誌* **2003**, 203, 138; (b) Shultz, O.; Glunz, S. W.; Goldschmidt, J. C.; Lautenschlager, H.; Leimenstoll, A.; Schneiderlöchner, E.; Willeke, G. P., Thermal oxidation processes for high-efficiency multicrystalline silicon solar cells. *Proceedings of the 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference 2004*, 604.
7. King, R. R.; Sherif, R. A.; Kinsey, G. S.; Kurtz, S.; Fetzer, C. M.; Edmondson, K. M.; Law, D. C.; Cotal, H. L.; Krut, D. D.; Ermer, J. H.; Karam, N. H., Bandgap engineering in high-efficiency multijunction concentrator cells. *International Conference on Solar Concentrators for the Generation of Electricity or Hydrogen 2005*.
8. Meier, J.; Spitznagel, J.; Kroll, U.; Bucher, C.; Faÿ, S.; Moriarty, T.; Shah, A., Potential of amorphous and microcrystalline silicon solar cells. *Thin Solid Films* **2004**, 451, 518.
9. Britt, J.; Ferekides, C., Thin-film CdS/CdTe solar cell with 15.8% efficiency. *Appl. Phys. Lett.* **1993**, 62 (22), 2851.
10. Wu, X., High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells *Solar Energy* **2004**, 77 (6), 803.
11. Shay, J. L.; Wagner, S.; Bettini, M.; Bachmann, K. J.; Buehler, E., InP-CdS solar cells. *IEEE Transactions on Electron Devices* **1977**, 24, 483.
12. Contreras, M. A.; Ramanathan, K.; AbuShama, J.; Hasoon, F.; Young, D. L.; Egaas, B.; Noufi, R., Diode characteristics in state-of-the-art ZnO/ CdS/ Cu (In_{1-x}Ga_x)Se₂ solar cells. *Prog Photovoltaics* **2005**, 13, 209.
13. Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Jr.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G., Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.* **1977**, 39, 1098.
14. Bozano, L.; Carter, S. A.; Scott, J. C.; Malliaras, G. G.; Brock, P. J., Temperature- and field-dependent electron and hole mobilities in polymer light-emitting diodes. *Appl Phys Lett* **1999**, 74 (8), 1132-1134.

15. Hide, F.; Schwartz, B. J.; DiazGarcia, M. A.; Heeger, A. J., Laser emission from solutions and films containing semiconducting polymer and titanium dioxide nanocrystals. *Chem Phys Lett* **1996**, 256 (4-5), 424-430.
16. Savenije, T. J.; Warman, J. M.; Goossens, A., Visible light sensitisation of titanium dioxide using a phenylene vinylene polymer. *Chem Phys Lett* **1998**, 287 (1-2), 148-153.
17. Eckert, J. F.; Nicoud, J. F.; Nierengarten, J. F.; Liu, S. G.; Echegoyen, L.; Barigelli, F.; Armaroli, N.; Ouali, L.; Krasnikov, V.; Hadzioannou, G., Fullerene-oligophenylenevinylene hybrids: Synthesis, electronic properties, and incorporation in photovoltaic devices. *J Am Chem Soc* **2000**, 122 (31), 7467-7479.
18. Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W., Solar Cell Efficiency Tables (Version 33). *Prog Photovoltaics* **2009**, 17 (1), 85-94.
19. Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphrybaker, R.; Muller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Gratzel, M., Conversion of Light to Electricity by Cis-X2bis(2,2'-Bipyridyl-4,4'-Dicarboxylate)Ruthenium(Ii) Charge-Transfer Sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, Cn-, and Scn-) on Nanocrystalline TiO₂ Electrodes. *J Am Chem Soc* **1993**, 115 (14), 6382-6390.
20. Gratzel, M., Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. *Inorg Chem* **2005**, 44 (20), 6841-6851.
21. 童永樑博士, 染料敏化太陽能電池的應用與商品化挑戰. *押寶染料敏化太陽能電池研討會 2010*.
22. 李陸玲; 陳建仲; 刁維光, 染料敏化太陽能電池的基本原理與元件最佳化策略研究. *化工期刊* **2009**, 56, 3-15.
23. Papageorgiou, N., Counter-electrode function in nanocrystalline photoelectrochemical cell configurations. *Coordin Chem Rev* **2004**, 248 (13-14), 1421-1446.
24. Martinson, A. B. F.; Hamann, T. W.; Pellin, M. J.; Hupp, J. T., New architectures for dye-sensitized solar cells. *Chem-Eur J* **2008**, 14 (15), 4458-4467.
25. Chou, T. P.; Zhang, Q. F.; Russo, B.; Fryxell, G. E.; Cao, G. Z., Titania particle size effect on the overall performance of dye-sensitized solar cells. *J Phys Chem C* **2007**, 111 (17), 6296-6302.
26. Thavasi, V.; Renugopalakrishnan, V.; Jose, R.; Ramakrishna, S., Controlled electron injection and transport at materials interfaces in dye sensitized solar cells. *Mat Sci Eng R* **2009**, 63 (3), 81-99.
27. Yang, S. C.; Yang, D. J.; Kim, J.; Hong, J. M.; Kim, H. G.; Kim, I. D.; Lee, H., Hollow TiO₂ hemispheres obtained by colloidal templating for application in dye-sensitized solar cells. *Adv Mater* **2008**, 20 (5), 1059-+.
28. Law, M.; Greene, L. E.; Johnson, J. C.; Saykally, R.; Yang, P. D., Nanowire dye-sensitized solar cells. *Nat Mater* **2005**, 4 (6), 455-459.

29. Jennings, J. R.; Ghicov, A.; Peter, L. M.; Schmuki, P.; Walker, A. B., Dye-sensitized solar cells based on oriented TiO₂ nanotube arrays: Transport, trapping, and transfer of electrons. *J Am Chem Soc* **2008**, *130* (40), 13364-13372.
30. Fujihara, K.; Kumar, A.; Jose, R.; Ramakrishna, S.; Uchida, S., Spray deposition of electrospun TiO₂ nanorods for dye-sensitized solar cell. *Nanotechnology* **2007**, *18* (36), -.
31. Karthikeyan, C. S.; Wietasch, H.; Thelakkat, M., Highly efficient solid-state dye-sensitized TiO₂ solar cells using donor-antenna dyes capable of multistep charge-transfer cascades. *Adv Mater* **2007**, *19* (8), 1091-1095.
32. Robertson, N., Optimizing dyes for dye-sensitized solar cells. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2338.
33. Hamann, T. W.; Jensen, R. A.; Martinson, A. B. F.; Ryswyk, H. V.; Hupp, J. T., Advancing beyond current generation dye-sensitized solar cells. *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 66-78.
34. (a) 王麗萍；蔡松雨，染料敏化太陽電池之基板與透明導電膜介紹. *工業材料雜誌* **2010**, *280*, 143; (b) Suzuki, K.; Yamaguchi, M.; Kumagai, M.; Yanagida, S., Application of carbon nanotubes to counter electrodes of dye-sensitized solar cells. *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 28.
35. Mor, G. K.; Varghese, O. K.; Paulose, M.; Shankar, K.; Grimes, C. A., A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications. *Sol Energ Mat Sol C* **2006**, *90* (14), 2011-2075.
36. Rani, S.; Roy, S. C.; Paulose, M.; Varghese, O. K.; Mor, G. K.; Kim, S.; Yoriya, S.; LaTempa, T. J.; Grimes, C. A., Synthesis and applications of electrochemically self-assembled titania nanotube arrays. *Phys Chem Chem Phys* **2010**, *12* (12), 2780-2800.
37. Tao, J. L.; Zhao, J. L.; Tang, C. C.; Kang, Y. R.; Li, Y. X., Mechanism study of self-organized TiO₂ nanotube arrays by anodization. *New J Chem* **2008**, *32* (12), 2164-2168.
38. (a) Snaith, H. J.; Schmidt-Mende, L., Advances in liquid-electrolyte and solid-state dye-sensitized solar cells. *Adv Mater* **2007**, *19* (20), 3187-3200; (b) Shankar, K.; Bandara, J.; Paulose, M.; Wietasch, H.; Varghese, O. K.; Mor, G. K.; LaTempa, T. J.; Thelakkat, M.; Grimes, C. A., Highly efficient solar cells using TiO₂ nanotube arrays sensitized with a donor-antenna dye. *Nano Lett* **2008**, *8* (6), 1654-1659.
39. Albu, S. P.; Ghicov, A.; Macak, J. M.; Hahn, R.; Schmuki, P., Self-organized, free-standing TiO₂ nanotube membrane for flow-through photocatalytic applications. *Nano Lett* **2007**, *7* (5), 1286-1289.
40. Wang, J.; Lin, L., Freestanding TiO₂ Nanotube Arrays with Ultrahigh Aspect Ratio via Electrochemical Anodization. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1257.

41. Lin, C. J.; Yu, W. Y.; Lua, Y. T.; Chien, S. H., Fabrication of open-ended high aspect-ratio anodic TiO₂ nanotube films for photocatalytic and photoelectrocatalytic applications. *Chem Commun* **2008**, (45), 6031-6033.
42. Park, J. H.; Lee, T. W.; Kang, M. G., Growth, detachment and transfer of highly-ordered TiO₂ nanotube arrays: use in dye-sensitized solar cells. *Chem Commun* **2008**, (25), 2867-2869.
43. Prakasam, H. E.; Shankar, K.; Paulose, M.; Varghese, O. K.; Grimes, C. A., A new benchmark for TiO₂ nanotube array growth by anodization. *J Phys Chem C* **2007**, *111* (20), 7235-7241.
44. Chen, Q. Q.; Xu, D. S.; Wu, Z. Y.; Liu, Z. F., Free-standing TiO₂ nanotube arrays made by anodic oxidation and ultrasonic splitting. *Nanotechnology* **2008**, *19* (36), -.
45. Chen, Q. W.; Xu, D. S., Large-Scale, Noncurling, and Free-Standing Crystallized TiO₂ Nanotube Arrays for Dye-Sensitized Solar Cells. *J Phys Chem C* **2009**, *113* (15), 6310-6314.
46. Paulose, M.; Prakasam, H. E.; Varghese, O. K.; Peng, L.; Popat, K. C.; Mor, G. K.; Desai, T. A.; Grimes, C. A., TiO₂ nanotube arrays of 1000 μ m length by anodization of titanium foil: Phenol red diffusion. *J Phys Chem C* **2007**, *111* (41), 14992-14997.
47. Park, H.; Kim, W. R.; Jeong, H. T.; Lee, J. J.; Kim, H. G.; Choi, W. Y., Fabrication of dye-sensitized solar cells by transplanting highly ordered TiO₂ nanotube arrays. *Sol Energ Mat Sol C* **2010**.
48. Lin, C. J.; Yu, W. Y.; Chien, S. H., Transparent electrodes of ordered opened-end TiO₂-nanotube arrays for highly efficient dye-sensitized solar cells. *J Mater Chem* **2010**, *20* (6), 1073-1077.
49. 江政忠, 真空技術與應用. 精密儀器發展中心 **2001**, 369.
50. Ohring, M., Materials Science of Thin Films. *Academic Press* **2002**.
51. Tang, Y. X.; Tao, J.; Tao, H. J.; Wu, T.; Wang, L.; Zhang, Y. Y.; Li, Z. L.; Tian, X. L., Fabrication and characterization for transparent electrodes of TiO₂ nanotube arrays on fluorine-doped tin oxide-coated glass. *Acta Phys-Chim Sin* **2008**, *24* (6), 1120-1126.
52. Tang, Y. X.; Tao, J.; Zhang, Y. Y.; Wu, T.; Tao, H. J.; Zhu, Y. R., Preparation of TiO₂ nanotube on glass by anodization of Ti films at room temperature. *T Nonferr Metal Soc* **2009**, *19* (1), 192-198.
53. Mor, G. K.; Varghese, O. K.; Paulose, M.; Grimes, C. A., Transparent highly ordered TiO₂ nanotube arrays via anodization of titanium thin films. *Adv Funct Mater* **2005**, *15* (8), 1291-1296.
54. Mor, G. K.; Shankar, K.; Paulose, M.; Varghese, O. K.; Grimes, C. A., Use of highly-ordered TiO₂ nanotube arrays in dye-sensitized solar cells. *Nano Lett* **2006**, *6* (2), 215-218.

55. Yang, D. J.; Park, H.; Cho, S. J.; Kim, H. G.; Choi, W. Y., TiO₂-nanotube-based dye-sensitized solar cells fabricated by an efficient anodic oxidation for high surface area. *J Phys Chem Solids* **2008**, *69* (5-6), 1272-1275.
56. Sadek, A. Z.; Zheng, H. D.; Latham, K.; Wlodarski, W.; Kalantar-Zadeh, K., Anodization of Ti Thin Film Deposited on ITO. *Langmuir* **2009**, *25* (1), 509-514.
57. Stergiopoulos, T.; Valota, A.; Likodimos, V.; Speliotis, T.; Niarchos, D.; Skeldon, P.; Thompson, G. E.; Falaras, P., Dye-sensitization of self-assembled titania nanotubes prepared by galvanostatic anodization of Ti sputtered on conductive glass. *Nanotechnology* **2009**, *20* (36), -.
58. Berger, S.; Ghicov, A.; Nah, Y. C.; Schmuki, P., Transparent TiO₂ Nanotube Electrodes via Thin Layer Anodization: Fabrication and Use in Electrochromic Devices. *Langmuir* **2009**, *25* (9), 4841-4844.
59. Varghese, O. K.; Paulose, M.; Grimes, C. A., Long vertically aligned titania nanotubes on transparent conducting oxide for highly efficient solar cells. *Nat Nanotechnol* **2009**, *4* (9), 592-597.
60. Tang, Y. X.; Tao, J.; Zhang, Y. Y.; Wu, T.; Tao, H. J.; Bao, Z. G., Preparation and Characterization of TiO₂ Nanotube Arrays via Anodization of Titanium Films Deposited on FTO Conducting Glass at Room Temperature. *Acta Phys-Chim Sin* **2008**, *24* (12), 2191-2197.
61. Berger, S.; Macak, J. M.; Kunze, J.; Schmuki, P., High-efficiency conversion of sputtered Ti thin films into TiO₂ nanotubular layers. *Electrochim Solid St* **2008**, *11* (7), C37-C40.
62. Wang, J.; Lin, Z. Q., Anodic Formation of Ordered TiO₂ Nanotube Arrays: Effects of Electrolyte Temperature and Anodization Potential. *J Phys Chem C* **2009**, *113* (10), 4026-4030.
63. (a) <http://www.newport.com>;
(b) <http://www.materialsnet.com.tw/DocView.aspx?id=7004>.
64. Norasetthekul, S.; Park, P. Y.; Baik, K. H.; Lee, K. P.; Shin, J. H.; Jeong, B. S.; Shishodia, V.; Lambers, E. S.; Norton, D. P.; Pearton, S. J., Dry etch chemistries for TiO₂ thin films. *Appl Surf Sci* **2001**, *185* (1-2), 27-33.
65. Amaral, A.; Brogueira, P.; de Carvalho, C. N.; Lavareda, G., Early stage growth structure of indium tin oxide thin films deposited by reactive thermal evaporation. *Surf Coat Tech* **2000**, *125* (1-3), 151-156.
66. Lai, C. H.; Wu, Y. C.; Ma, S., Effects of high working pressure on dielectric properties of sputtered (Ba,Sr)TiO₃ films on Ir electrodes. *J Vac Sci Technol A* **2003**, *21* (4), 1464-1468.
67. Wang, C.; Fang, L.; Zhang, G.; Zhuang, D. M.; Wu, M. S., I-V characteristics of tantalum oxide film and the effect of defects on its electrical properties. *Thin Solid Films* **2004**, *458* (1-2), 246-250.

68. Thornton, J. A., Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. *J. Vac. Sci. Technol.* **1974**, *11*, 666.
69. Barna, P. B.; Adamik, M., Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models. *Thin Solid Films* **1998**, *317* (1-2), 27-33.
70. Movchan, B. A.; Demchishin, A. V., Study of the structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminum oxide and zirconium dioxide. *Phys. Met. Metallogr* **1969**, *28*, 83-90.
71. (a) Kim, K. H.; Park, K. C.; Ma, D. Y., Structural, electrical and optical properties of aluminum doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering. *J Appl Phys* **1997**, *81* (12), 7764-7772; (b) Song, D.; Widenborg, P.; Chin, W.; Aberle, A. G., Investigation of lateral parameter variations of Al-doped zinc oxide films prepared on glass substrates by rf magnetron sputtering. *Sol Energ Mat Sol C* **2002**, *73* (1), 1-20.
72. Barnard, A. S.; Curtiss, L. A., Prediction of TiO₂ nanoparticle phase and shape transitions controlled by surface chemistry. *Nano Lett* **2005**, *5* (7), 1261-1266.

