

東海大學電機工程學系  
碩士論文

氧化銅改質奈米碳紙  
於漸近光下之太陽能發電

**The study on solar power generation of  
CuO doped buckypaper under gradient  
illumination**

研究生：涂韋辰

指導教紹：劉日新 博士

中華民國 102 年 7 月

# 致 謝

首先誠摯的感謝指導教授劉日新博士與苗新元博士，老師悉心的教導使我得以一窺奈米碳管領域的深奧，不時的討論並指點我正確的方向，使我在這些年中獲益匪淺。老師對學問的嚴謹更是我輩學習的典範。

本論文的完成另外亦得感謝沙拉的大力協助。因為有你的體諒及幫忙，使得本論文能夠更完整而嚴謹。

兩年裡的日子，實驗室里共同的生活點滴，學術上的討論、言不及義的閒扯、讓人又愛又怕的宵夜、趕作業的革命情感、因為睡太晚而遮遮掩掩閃進實驗室.....，感謝眾位學長、同學、學弟的共同砥礪，你們的陪伴讓兩年的研究生活變得絢麗多彩。

感謝曹哲緯、姜瑀繁、許智傑學長們不厭其煩的指出我研究中的缺失，且總能在我迷惘時為我解惑，更能在危急時伸出援手，畢業後還不忘時時給學的鼓勵，也感謝林致緯、陳文吉、呂孟嘉、侯政宏同學的幫忙，恭喜我們順利走過這兩年。實驗室的沈丕禹、李其樺、黃耀緯學弟們當然也不能忘記，你們的幫忙及搞笑我銘感在心，由其實沈丕禹學弟，你對學長的大力支持學長感激不盡。

女朋友黃湘婷在背後的默默支持更是我前進的動力，沒有黃湘婷的體諒、包容，相信這兩年的生活將是很不一樣的光景。

最後，祝福各位老師一切順心，學長們工作順利，學弟們可以把我們研究發揚光大，各位同學找到理想工作。



# 摘要

本次研究是利用實驗室自製的奈米碳管紙(Buckypaper, BP)，把奈米碳管的優異光電特性，從微觀放大到巨觀上，再利用改變照光形式與參雜改質，進一步提升 Buckypaper 的光電特性。

本實驗量測分為兩部分，第一部分為針對 Buckypaper 做基本電性量測，包含最佳照光面積、最佳照光模式、RGB 量測 Buckypaper 最佳吸收色光。

第二部分為參雜改質部分，本次實驗使用氧化銅粉體與氧化鋅粉體進行改質，其中氧化鋅粉體為現成品，氧化銅是使用熱蒸鍍法製作。蒸鍍銅時，通入氫氣與氧氣比例為 3 比 0.9 並維持工作氣壓 300mtorr，再以 X 光繞射儀(X-ray Diffractometer, XRD)對粉體進行結構鑑定推算粒徑大小。於 BP 製造的過程中，參雜重量百分比 10% 到 50%，並將其放入太陽光模擬機內，再以全部照光、漸層照光的方式觀測光電特性變化，發現漸層照光模式與摻雜粉體之 BP 有較佳反應，推測為粉體會提升照光後之載子濃度，接著改變摻雜方法，以利於串並聯的進行，最後電漿改質、電泳改質的方式對樣品採區域式漸近改質，使樣品本身因改質強度不同而產生濃度差，達到光漸層之效果，並且配合光漸層法，造成更大濃度梯度，產生更大之電壓電流。

研究結果發現，以本實驗是照光梯度作測試，Buckypaper 最佳照

光單位面積為長 1.6cm、寬 0.4cm，面積為 0.64 平方公分之面積，最佳照光模式為以二分之一開光法之漸層照光，最佳吸收波長為紅光，摻雜氧化銅粉體 20%(6.5nm)之 BP 效果，比未摻雜 BP 之光電流提升 18.5 倍、光電壓提升 6 倍，在加上漸層照光模式後，光電流和光電壓分別可再提升 4.6 倍及 4.92 倍。

本研究成功製程 BP，並利用改質以及改變照光模式等方式提升光電特性，最後找出可串並聯之摻雜法，讓 BP 可更利於應用在太陽能電池研究上。

關鍵字: 奈米碳管紙、奈米碳管、氧化鋅粉體、氧化銅粉體、太陽能電池

# Abstract

In this study, the laboratory-made flexible multi walled carbon nanotube paper, so called buckypaper (BP) with its excellent electrical and optical properties of carbon nanotubes in the network structure from the micro to macro scale, and then by changing it in the form under the solar light illumination, to further enhance the MWCNTs buckypaper for good optoelectronics applications.

The experimental measurement is divided into two parts; the first part is done for the fabrication of buckypaper and its basic electrical measurements, includes finding the best illumination area, the optimal illumination mode and Red-Green-Blue (RGB) best absorption measurements. The second part is modification part, in this experiment copper oxide powder and zinc oxide powder was used for doping into the buckypaper. Zinc oxide powder was purchased and the copper oxide particles are produced using a thermal evaporation method. Annealing the copper oxide was performed in the argon and oxygen atmosphere with the ratio of 3 to 0.9 and maintains pressure of 300mtorr. Then the sample was characterized by X-ray diffraction (XRD) for calculating particle size and also for structural identification. At CuO and ZnO the doping process was followed for the weight percentage of 10% to 50%. The sample was placed under the solar-light simulator, then illuminated in full and then gradient illumination to observe the photo-current and photo-voltage characteristics. It was found that the gradient illumination pattern and doping powders have enhanced the BP's optical response. In order to compare, the BP sample with some dimension was connected in series and parallel, and finally involving plasma modification, so the modified sample were studied for carrier concentration differences which arises from varying plasma power. The effect was observed by illuminating the sample under solar light gradient, which results in increasing the carrier concentration and observing increase in the photo-voltage and photo-current.

The results showed that in this experiment, the photo-gradient for testing the buckypaper was optimum with the sample area 1.6 cm x 0.4 cm, an area of 0.64 cm<sup>2</sup>. The observed best mode of illumination is found to be the wavelength of red light. Compared to the undoped BP the 20% doped copper oxide (6.5nm) powder shows 18.5 times enhancement of photocurrent and 6 times photo-voltage and under the gradient

illumination mode, the photocurrent and photovoltage further improved 4.6 and 4.92 times respectively. This study successfully process the undoped buckypaper and doping and changes in illumination mode and connecting the BP in series and parallel, etc. can enhance the optical properties. So it can conclude that the multi walled CNT buckypaper (BP) can be more advantageous to the application in solar cell research.

**Keywords:** Multi walled carbon nanotubes, Buckypaper, Zinc oxide, Copper oxide, Solar-gradient



# 目錄

第一章 緒論.....	1
1.1 前言 太陽能電池發原理與發展.....	1
1.2 太陽能電池發展趨勢.....	2
1.3 研究動機與目的.....	3
第二章 文獻回顧.....	6
2.1 奈米碳管與巴克紙介紹.....	6
2.2 奈米碳管的光電特性.....	9
2.3 奈米粉體簡介.....	10
2.3.1 氧化鋅簡介.....	11
2.3.2 氧化銅簡介.....	13
2.4 濃度梯度與擴散電流簡介.....	14
第三章 實驗架構與量測儀器介紹.....	16
3.1 實驗架構.....	16
3.1.1 實驗藥品及材料.....	18
3.1.2 實驗儀器.....	18
3.2 實驗樣品製備.....	19
3.2.1 巴克紙製作.....	19

3.2.2 氧化銅奈米粉體製作.....	21
3.2.3 實驗樣品製作.....	23
3.2.4 光電量測系統介紹.....	24
<b>3.3 實驗儀器介紹.....</b>	<b>28</b>
3.3.1 太陽光模擬機.....	28
3.3.2 X 光繞射儀.....	30
3.3.3 場發射掃描式電子顯微鏡 SEM .....	31
3.3.4 四點量測系統.....	32
3.3.5 電泳系統.....	33
3.3.6 電漿清洗機系統.....	34
<b>4.1 X 光繞射分析 .....</b>	<b>35</b>
<b>4.2 光電特性分析 .....</b>	<b>36</b>
4.2.1 巴克紙光電特性分析.....	36
4.2.2 巴克紙與太陽能電池比較分析.....	38
4.2.3 巴克紙最佳照光面積分析.....	41
4.2.4 最佳化漸層分析.....	42
4.2.5 巴克紙各色光吸收分析.....	45
<b>4.3 摻雜改質光電特性分析 .....</b>	<b>50</b>
4.3.1 摻雜氧化鋅粉體之巴克紙光電特性分析.....	50

4.3.2 摻雜氧化銅粉體之巴克紙光電特性分析.....	54
4.3.3 SEM 分析.....	64
4.3.4 EDS 分析.....	67
4.3.5 電泳改質分析.....	72
4.3.6 電漿改質分析.....	73
<b>第五章 結論</b> .....	<b>75</b>
參考文獻.....	78



## 圖目錄

圖 1-1 太陽能電池架構圖 .....	1
圖 1-2 能源需求預測圖 .....	3
圖 1-3 太陽能電池市場規模與價格.....	3
圖 2-1 多壁奈米碳管結構示意圖[6].....	7
圖 2-2 單壁奈米碳管[9] .....	8
圖 2-3 奈米粉體應用領域[26].....	11
圖 2-4 六方纖鋅礦結構[27].....	12
圖 2-5 立方閃鋅礦結構[27].....	12
圖 2-6 八面結構體[27] .....	13
圖 2-7 氧化銅晶體結構 [28].....	14
圖 2-8 擴散電流 [30] .....	15
圖 3-1 護貝式樣品.....	17
圖 3-2 可拆式樣品.....	17
圖 3-3 實驗架構流程圖 .....	17
圖 3-4 奈米碳管懸浮液.....	20
圖 3-5 真空過濾法示意圖 .....	20
圖 3-6 熱蒸鍍系統圖 .....	21
圖 3-7 銅靶材.....	22

圖 3-8 氧化銅粉體.....	22
圖 3-9 氧化鋅.....	22
圖 3-10 黑色鐵箱.....	24
圖 3-11 探針載台.....	25
圖 3-12 RGBFilter.....	25
圖 3-13 太陽光模擬機量測情形.....	26
圖 3-14 RED Filter.....	26
圖 3-15 GREEN Filter.....	27
圖 3-16 BLUE Filter.....	27
圖 3-17 本實驗室之太陽光模擬機.....	29
圖 3-18 太陽光模擬機放射光譜.....	29
圖 3-19 陽光模擬機放射光譜[31].....	30
圖 3-20 X 光繞射儀.....	31
圖 3-21 SEM 場發射掃描式電子顯微鏡.....	31
圖 3-22 四點探針示意圖.....	33
圖 3-23 四點量測系統.....	33
圖 3-24 電泳系統.....	34
圖 3-25 電漿清洗機.....	34
圖 4-1 氧化銅粉體 XRD 繞射圖.....	35

圖 4-2 氧化鋅粉體 XRD 繞射圖 .....	35
圖 4-3 BP 光電流 .....	37
圖 4-4 BP 光電壓 .....	37
圖 4-5 BP 透光度檢測 .....	38
圖 4-6 太陽能電池電流趨勢圖 .....	39
圖 4-7 太陽能電池電流趨勢圖 .....	39
圖 4-8 BP 電流趨勢圖 .....	40
圖 4-9 BP 電流趨勢圖 .....	40
圖 4-10 BP 最佳寬度測試 .....	41
圖 4-11 BP 最佳長度測試之漸層光電流 .....	42
圖 4-12 BP 最佳長度測試之漸層光電壓 .....	42
圖 4-13 三種漸層示意圖 .....	43
圖 4-14 三種照光模式下電流分析 .....	44
圖 4-15 三種照光模式下電壓分析 .....	44
圖 4-16 二分之一法照度分析 .....	44
圖 4-17 BP 各色光光電流分析 .....	45
圖 4-18 各色光光電壓分析 .....	45
圖 4-19 BP 於藍光下的漸層光電壓光電流 .....	47
圖 4-20 BP 於綠光下的漸層光電壓光電流 .....	48

圖 4- 21 BP 於紅光下的漸層光電壓光電流 .....	49
圖 4- 22 BP 於三色光照射下光電流 .....	49
圖 4- 23 BP 於三色光照射下光電壓 .....	50
圖 4- 24 摻雜氧化鋅之 BP 光電流趨勢圖 .....	51
圖 4- 25 摻雜氧化鋅之 BP 光電壓趨勢圖 .....	51
圖 4- 26 摻雜氧化鋅之 BP 漸層光電流趨勢圖 .....	52
圖 4- 27 摻雜氧化鋅之 BP 漸層光電壓趨勢圖 .....	52
圖 4- 28 摻雜氧化鋅之 BP 光電流比較圖 .....	53
圖 4- 29 摻雜氧化鋅之 BP 光電壓比較圖 .....	54
圖 4- 30 摻雜氧化鋅之 BP 電阻率 .....	54
圖 4- 31 BP 摻雜不同粒徑粉體光電壓比較 .....	55
圖 4- 32 BP 摻雜不同粒徑粉體光電壓比較 .....	55
圖 4- 33 BP 摻雜不同比例氧化銅之光電流趨勢圖 .....	56
圖 4- 34 BP 摻雜不同比例氧化銅之光電壓趨勢圖 .....	57
圖 4- 35 BP 摻雜不同比例氧化銅之光電壓趨勢圖 .....	57
圖 4- 36 BP 摻雜不同比例氧化銅之光電壓趨勢圖 .....	58
圖 4- 37 BP 摻雜各比例氧化銅之光電流比較 .....	59
圖 4- 38 BP 摻雜各比例氧化銅之光電壓比較 .....	59
圖 4- 39 BP 摻雜各比例氧化銅之電阻率 .....	60

圖 4- 40 SEM 觀測圖 .....	60
圖 4- 41 摻雜氧化銅粉體 20%之 BP 串聯光電壓 .....	61
圖 4- 42 粉體均勻摻雜以及表面摻雜之光電流比較 .....	62
圖 4- 43 粉體均勻摻雜以及表面摻雜之光電壓比較 .....	62
圖 4- 44 均勻摻雜粉體 BP 之電阻率 .....	63
圖 4- 45 不同摻雜比例與串聯光電壓比較圖 .....	64
圖 4- 46 不同摻雜比例與並聯光電流比較圖 .....	64
圖 4- 47 摻雜氧化銅粉體 10% .....	65
圖 4- 48 摻雜氧化銅粉體 30% .....	65
圖 4- 49 摻雜氧化銅粉體 50% .....	65
圖 4- 50 摻雜氧化銅粉體 10% .....	66
圖 4- 51 摻雜氧化銅粉體 30% .....	66
圖 4- 52 摻雜氧化銅粉體 50% .....	66
圖 4- 53 摻雜氧化銅粉體 30%之 BP EDS 分析 .....	68
圖 4- 54 摻雜氧化銅粉體 20%之 BP EDS 分析 .....	69
圖 4- 55 摻雜氧化鋅粉體 50%之 BP EDS 分析 .....	70
圖 4- 56 摻雜氧化鋅粉體 50%之 BP EDS 分析 .....	71
圖 4- 57 電泳漸層示意圖 .....	72
圖 4- 58BP 電泳光電流圖 .....	73

圖 4- 59 BP 電泳光電壓圖 ..... 73

圖 4- 60 電漿改質後 BP 光電流..... 74

圖 4- 61 電漿改質後 BP 光電壓..... 74



## 表目錄

表 1-1 太陽能發展史[3].....	4
表 3-1 實驗藥品及材料.....	17
表 3-2 實驗儀器.....	18



# 第一章 緒論

## 1.1 前言 太陽能電池發原理與發展

西元 1800 年柏克萊氏發現對某種半導體材料照光後，會引起 I-V 曲線變化，最終發現光電效應，並以此半導體製程太陽能電池，詳見表 1-1 [3]。1954 年美國實驗室的 D. M. chapin、G. L. Pearson、C. S. Fuller 此三名科學家利用矽晶體發明性能良好太陽能電池，轉換效率達 6%。如圖 1-1[1]所示，太陽能電池是根據多電洞的 P 型半導體和多電子的 N 型半導體互相接合產生 P-N 接面的原理而設計，P-N 接面會形成空乏區，當陽光照射到空乏區時，光子激發原子的電子產生電流。

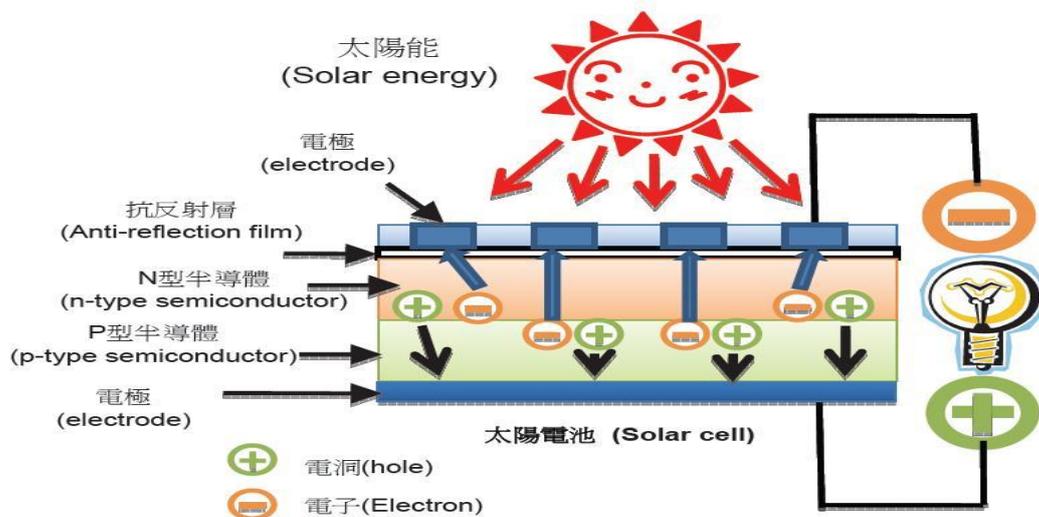


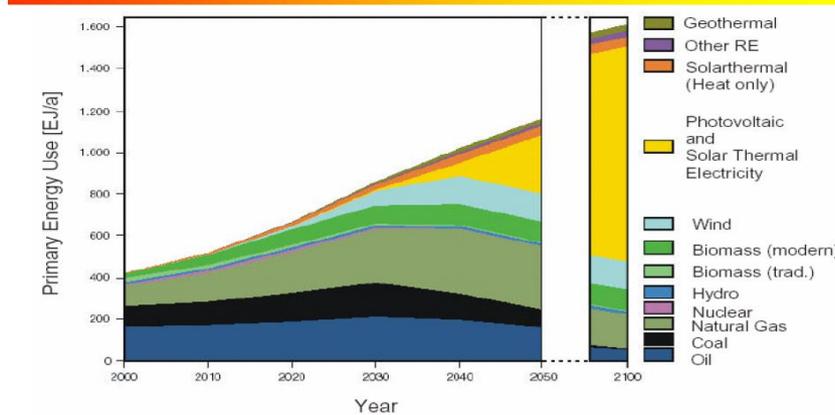
圖 1-1 太陽能電池架構圖

## 1.2 太陽能電池發展趨勢

由於經濟的發展，能源的消耗與日俱增，汙染日甚一日，無汙染的再生能源儼然成為最新的研究方針。而目前，人們所使用的再生能源技術包括太陽能、風能、地熱能、水力能、潮汐能、海洋熱能轉換、生質能等等技術中，又以太陽能最受矚目，也最被需求圖1-2[2]。

太陽能是能源之母，不但是地球上所有能源的源頭，更是乾淨無汙染的永續能源，太陽照射在地表一小時內的能量( $\sim 5 \times 10^{20} \text{J}$ )約可供全人類使用一年，但單純的太陽能無法廣泛利用，透過太陽能電池的轉換系統，才能將太陽能轉變成為能廣泛利用的能源電能，所以自從1954年發明矽基板太陽能電池後，太陽能蓬勃發展，太陽能電池的市場需求逐年提升。圖1-3[2]

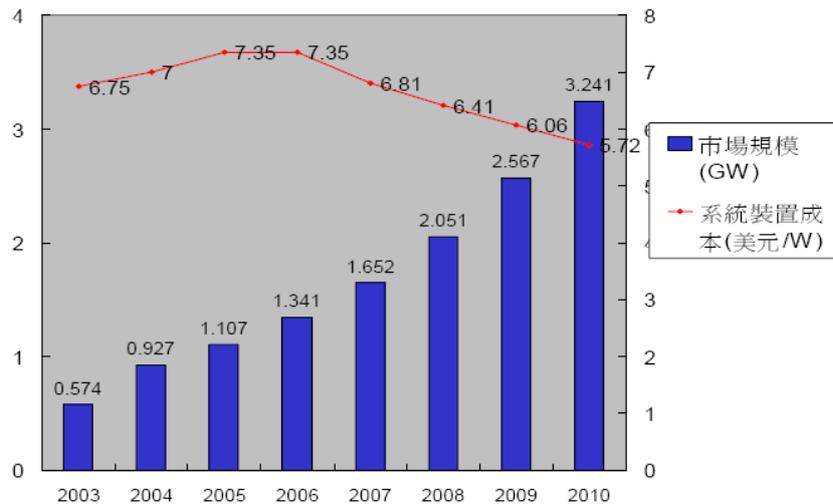
## 2000到2100年全球主要能源需求預測



Source : German Advisory Council on Global Change, 2003

太陽每天照射到地表的能量，超過全人類27~30年的能源需求！

圖 1- 2 能源需求預測圖



資料來源：“MarketBuzz 2005”，Solarbuzz Inc.，March 2005；工研院IEK(2005/10)

圖 1- 3 太陽能電池市場規模與價格

### 1.3 研究動機與目的

自從1991年日本物理學家Iijima[4]發現了多壁奈米碳管 (multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs)之後，由於其特殊的鍵結方式與化學結構，成為熱門的研究領域之一。奈米碳管光電特性被觀察

到，照光後電阻下降的特性，並且有小量的光電流輸出，但是由於尺寸的關係不利於日常生活之應用，本實驗研究目標為利用奈米碳管紙 (Buckypaper, BP)，將奈米碳管優異的光電特性放大到巨觀上，並且因量測到電流正、電壓負符合電池特性，接著以摻雜、濾光的方式提升其輸出，使其能成為新一代質輕可繞式太陽能電池。



表 1-2 太陽能發電發展史

年 代	成 就
1800	發現光電效應
1876	硒的光電效應研究
1904	Cu、Cu <sub>2</sub> O 對光的敏感性研究
1940	PN 接面理論的研究
1954	單晶矽太陽能電池發明 (美國貝爾實驗室)
1955	CdS 太陽能電池發明
1956	GaAs 太陽能電池發明
1958	在先驅者 1 號通信衛星上應用太陽能電池
1972	美國制定新能源開發計劃
1974	日本制定太陽能發電發展的「陽光計劃」
1976	非晶矽太陽能電池的發明
1984	美國 7 MW 太陽能發電站建成
1985	日本 1 MW 太陽能發電站建成
1991	制定再生新能源發電與公共電力網並網法規 (德國)
1992	制定逆潮流供電與公共網並網法規 (日本)
1994	住宅用太陽光發電系統技術規程 (日本)
2003	RPS 法 (新能源法案) (日本)

表1-1 太陽能電池發展史[3]

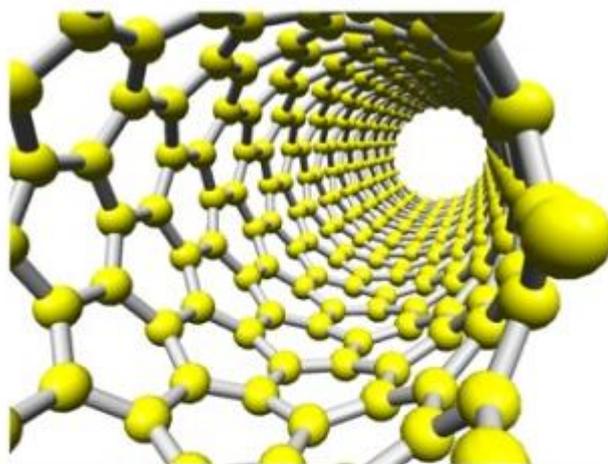
## 第二章 文獻回顧

### 2.1 奈米碳管與巴克紙介紹

奈米碳管與鑽石、石墨、富勒希相同，皆為碳的同素異形體。雖然早在 1985 年克魯托(H.W.Kroto)和(R.E.Smalley)以研究雷射蒸發石墨電極時發現富勒希，1990 年克拉次摩(W.Kratschmer)以直流弧放電(arc discharge)發現大量  $C_{60}$ ，但奈米碳管卻因為儀器與認知的局限而未被認識，直到在 1991 年 1 月由日本筑波 NEC 實驗室的物理學家飯島澄男(S.Iijima)使用高解析度穿透式顯微鏡(High Resolution Transmission Electron Microscope, HRTEM)從電弧法生產的碳纖維中才發現奈米碳管。[\[4\]](#)

1992 年由 T. W. Ebbesen 與 P. M. Ajayan[\[5\]](#)發現以氬取代氫可以增加陰極電弧上的奈米碳成長，進一步促成了全世界對奈米碳管的研究發展。在 1991 年由 Iijima 博士發表了奈米碳管至少有兩層所組成，所以稱之為多壁奈米碳管(Multi Wall Carbon Nanotubes, MWCNTs)如圖

[2-1\[6\]](#)所示。



Multi-wall carbon nanotube

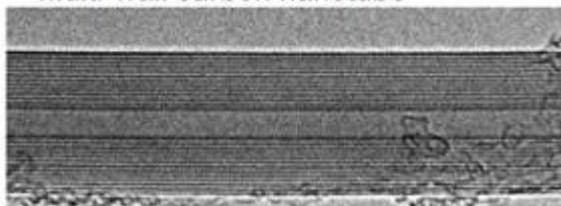
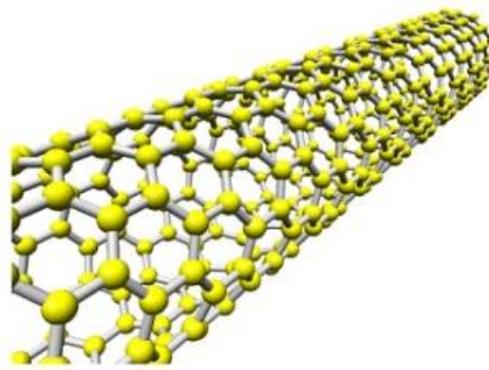


圖 2-1 多壁奈米碳管結構示意圖[6]

接著在 1993 年 Iijima 團隊[7]與 D. S. Bethune 團隊[8]分別用鐵(Fe)和鈷(Co)摻雜在石墨電極中，進一步合成了單壁奈米碳管(Single Wall Carbon Nanotubes, SWCNTs)，如圖 2-2[9]。由於 SWCNTs 是有目的的製得，代表其前所未有，具備更佳的完整性與結構性，性能也更加理想，是材料發展史的一大突破。



Single-wall carbon nanotube



圖 2-2 單壁奈米碳管[9]

然而，雖然奈米碳管有許多優異的物理性質，但卻因為尺度過小的問題，在微觀上的應用使人力不從心。為了把奈米碳管優異的特性放大到巨觀的尺度上並加以應用，1998年時 Smalley[10]以催化劑純化單壁奈米碳管在濾紙上，取下黑色薄片材料，即巴克紙(Buckypaper)。

巴克紙的問世，研究方向也逐漸轉往巨觀，巴克紙是由糾結聚集的 CNTs ropes[11]所組成，不管單壁或多壁 CNTs 皆可製作成巴克紙。

雖然 CNTs 擁有極佳的電、熱、力、波吸收[12]，但應用在巨觀上卻有相當大的挑戰，若能將 CNTs 累積成塊材且不失其優異特性，應用於生活上便指日可待了。

目前有關巴克紙應用之途徑分類為：

- (1) 光導體[13~17]
- (2) 燃料電池 [18~20]
- (3) 有機二極體電極 [21]
- (4) 氣體過濾元件 [22]

## 2.2 奈米碳管的光電特性

2001 年，Fujiwara Akihiko [13] 在 0.7eV 雷射脈衝光下，發現 SWCNTs 有約 30 $\mu$ A 光電流並且光電導亦有變化。

2001 年，Xu [23] 製造出高密度奈米碳管陣列可應用於紅外光感測。

2002 年，Itkis[15] 利用電弧放電法、雷射剝削法與氣相沉積法三種製程來製作奈米碳管，加以純化並比較吸收頻率，發現純化後奈米碳管對遠紅外光波段有較好的吸收。

2004 年 Khairoutdinov [14] 將 SWCNTs 薄膜懸空跨接在一個藍寶石環的開口處。在 50K 時，以功率 0.12 W/mm<sup>2</sup> 的紅外光束照射，CNTs 薄膜的電阻值下降了 0.7%。

2006 年 Allen [16] 將 MWCNTs 成長在壓克力基板上，實驗將樣本置於暗箱在室溫 I 下觀察光對 MWCNTs 薄膜之光導變化，結果以波長 488nm 雷射光照射下，使電阻下降 0.07%。

2006 年，Itkis[24] 發現 SWCNTs 因照光導致導電性改變，並發現真

空下 SWCNTs 對紅外光波段強吸收。

2009 年 Yunqi Liu[17]用物理氣相沉積法，把硫化鋅和多壁奈米碳管合成具有蕭基接面的同軸電纜奈米線，再以 200W 的水銀燈照射，觀察到光電流有明顯增加，給樣品 0.8 伏特的電壓，量測到 55 $\mu$ A 的電流。

2012 年[25]馬省理工學院以石墨烯製造太陽能電池，轉換效率為 4.2%

### 2.3 奈米粉體簡介

奈米粉體(Nanopowders)是指由粒徑皆為奈米尺寸的粉末。即在 1 ~ 200 nm 尺寸的細小結構下，對原子、分子與分子團之探討，期望產生新的材料並且具有新的性質與功能。日本上田良二教授定義：用電子顯微鏡才能看到的顆粒，稱為奈米顆粒。由於奈米尺度材料隨粒徑大小不同，產生表面效應(Surfaceeffect)、量子尺寸效應(quantum scale effect)、量子穿隧效應(quantum tunneling effect)等一系列的新效應影響，奈米粉體目前應用領域圖 2-3[26]。

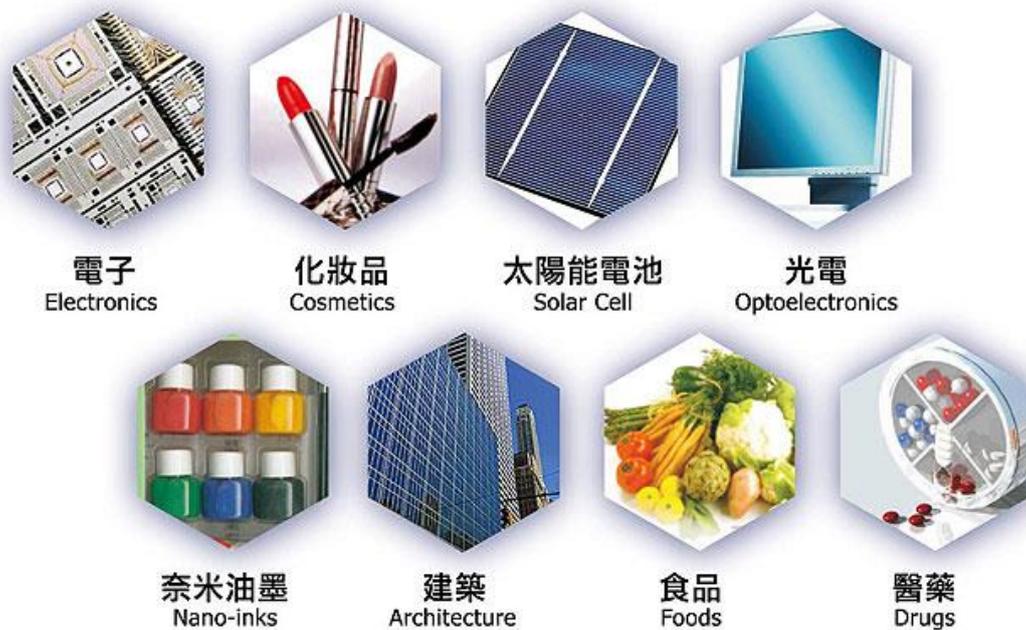


圖 2-3 奈米粉體應用領域[26]

### 2.3.1 氧化鋅簡介

氧化鋅(Zinc Oxide)，化學式為  $ZnO$ ，別名鋅白。難溶於水，可溶於強酸或強鹼。氧化鋅是一種寬頻隙半導體材料，室溫下帶隙約  $3.3eV$ ，激子束縛能高達  $60meV$ ，有望取代 GaN 成為做紫外光 LD 和 LED 的材料。目前應用於敏化染料太陽能電池以及透明導電層，可做光觸媒。

氧化鋅，晶體結構分為六方纖鋅礦結構圖 2-4[27]、立方閃鋅礦結構圖 2-5[27]以及高壓下形成的八面結構體圖 2-6[27]，一般而言，纖鋅礦結構是最常見且穩定的，而立方閃鋅礦結構的氧化鋅則是通過在立方晶格結構的基質上生長氧化鋅的方法來獲得。這兩種情況下，每個鋅原子或氧原子都可以與相鄰的原子組成以其為中心的四面體的

結構，這是二價鋅化合物最典型的幾何結構。

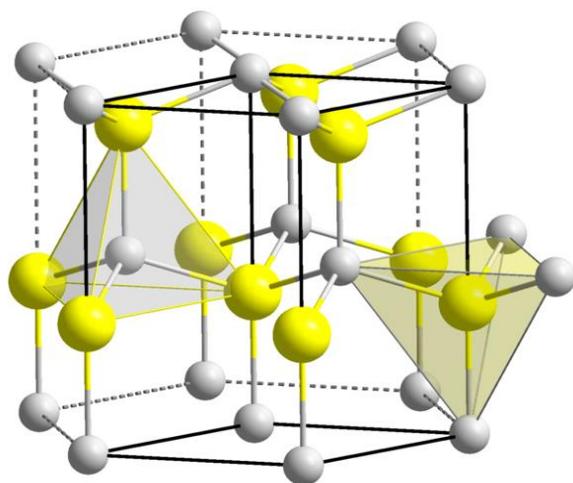


圖 2-4 六方纖鋅礦結構[27]

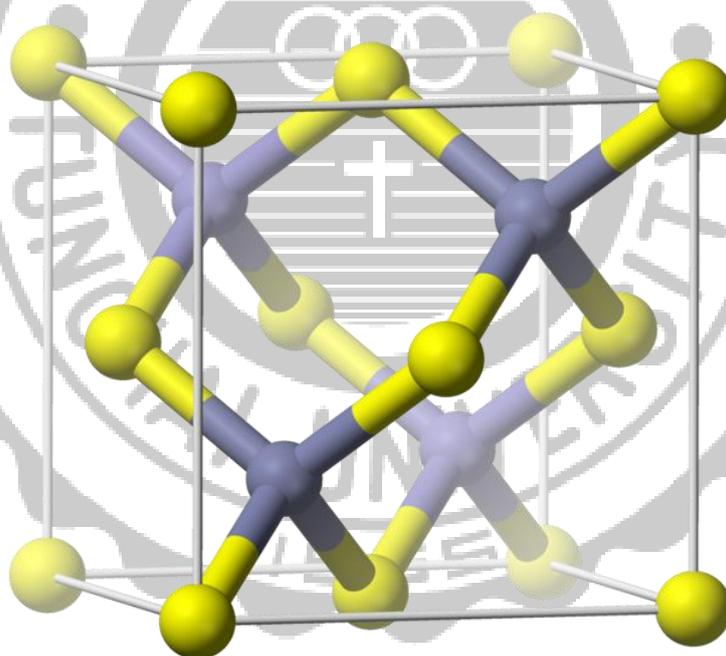


圖 2-5 立方閃鋅礦結構[27]

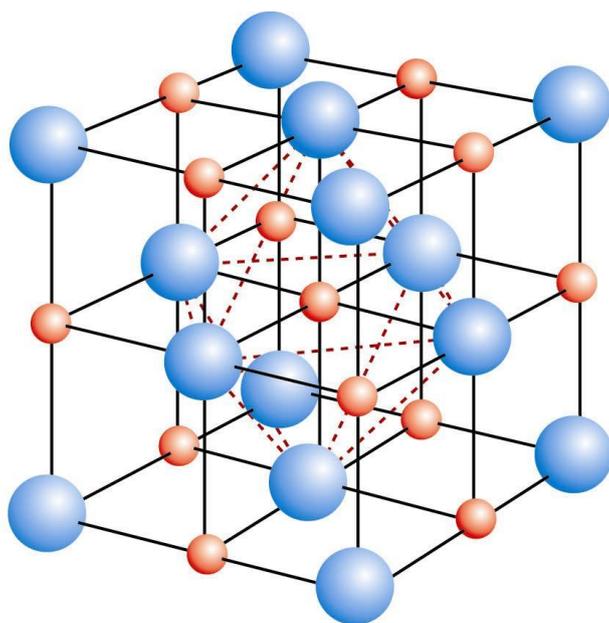


圖 2-6 八面結構體[27]

### 2.3.2 氧化銅簡介

氧化銅(Copper oxide)，化學式為  $\text{CuO}$ ，是一種銅的黑色氧化物，是為 P 型半導體材料，為單斜晶體對稱之結構圖 2-7[28]，奈米氧化銅粉體具有比大尺寸氧化銅粉體更優越的催化活性和選擇性及其他應用性能奈米氧化銅的粒徑介於 1—100nm，與普通氧化銅相比，具有表面效應、量子尺寸效應、體積效應以及宏觀量子隧道效應等優越性能。

銅(Copper)在氧氣不足的環境下會氧化成氧化亞銅( $\text{Cu}_2\text{O}$ )、氧氣足夠環境下氧化成氧化銅，因氧化銅具有在可見光區吸收的特性，可拉長光吸收的範圍，目前廣泛應用於太陽能電池摻雜，其光學能隙為 1.2eV [29]。

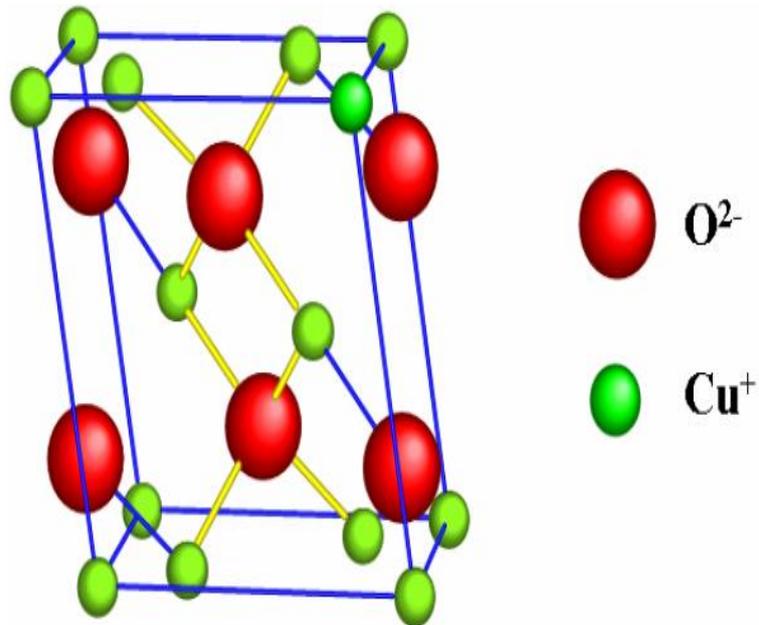


圖 2-7 氧化銅晶體結構 [28]

## 2.4 濃度梯度與擴散電流簡介

系統中相異兩點，若其濃度相異，則稱此兩點間存在有濃度梯度。濃度梯度有使物質往濃度均等化及破壞梯度之方向移動的趨勢，也就是說物質由高濃度處移往低濃度處。

載體在空間中分布不均產生濃度梯度(concentration gradient)，粒子由濃度高處向濃度低處流動而產生擴散電流(diffusion current)。粒子流的大小和粒子濃度對空間的變化量成

正比，變化量愈大，流量愈大。比例常數稱為擴散係數(diffusion constant, diffusivity) $D$  圖 2-8[30]。

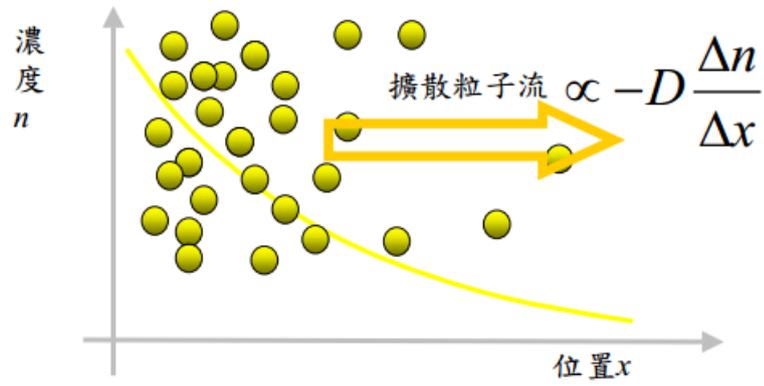


圖 2-8 擴散電流 [30]



## 第三章實驗架構與量測儀器介紹

### 3.1 實驗架構

為了將奈米碳管的優異光電特性放大，本實驗是以真空過濾法將奈米碳管堆疊累積成名為巴克紙的塊材。

接著為了強化巴克紙的光電特性，本實驗採取了三種方法進行改質，分別為 Plasma etching、電泳硝酸銅、以及粉體摻雜。在 2.7、2.8 介紹的奈米粉體氧化鋅以及氧化銅分別為 N 型與 P 行半導體，具有特殊的光電特性，目前正被廣泛應用於太陽能電池與光電元件部分。將現成的氧化鋅粉體與以經由熱蒸鍍法製作的氧化銅奈米粉體經過 X 射線繞射分析儀(X-Ray Diffraction, XRD)做結構鑑定並分析粒徑與成分，接著再依重量百分濃度以真空過濾的方式摻雜製作成不同比例的巴克紙。

經由改質後之巴克紙，先經由低溫四點量測鑑定其電阻率以及性質，接著依照實驗需求分別做成堅固準確的護貝型元件，如圖 3-1，以及方便量測與重複利用的可拆型元件，如圖 3-2。

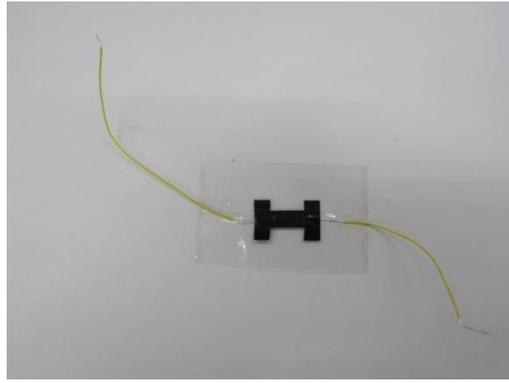


圖 3-1 護貝式樣品

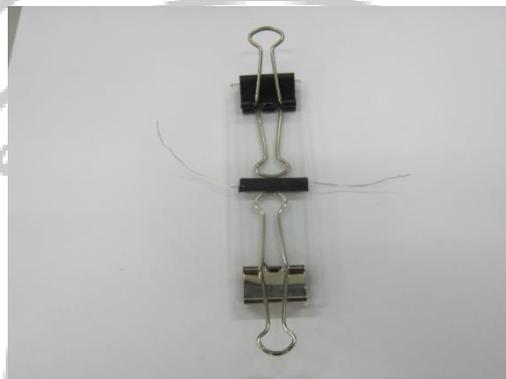


圖 3-2 可拆式樣品

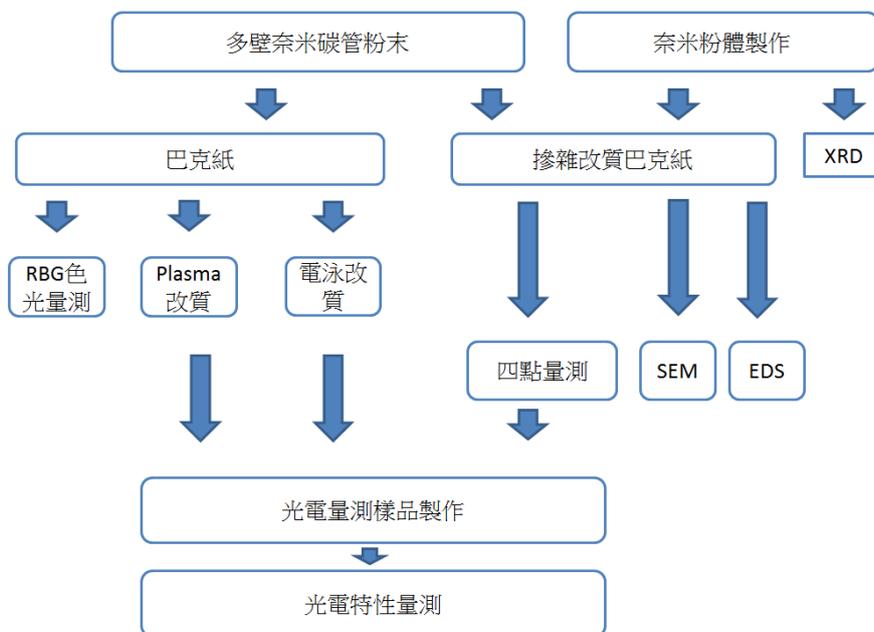


圖 3-3 實驗架構流程圖

### 3.1.1 實驗藥品及材料

表 3-1 實驗藥品及材料

藥材	廠牌
多壁奈米碳管	辛耘
酒精	友和
異丙醇	友和
銅	ADMAT MIDAS INC
氧化鋅	J.T.BAKER
鎢舟	昇美達
氫氣	亞東工業
氧氣	亞東工業

### 3.1.2 實驗儀器

表 3-2 實驗儀器

儀器設備	廠牌
超音波破碎機	MISONIX

---

電子天秤	METTLER TOLEDO
真空烘箱	DENG YNG
流量控制器	Seven Star
MFC 顯示器	俊尚
2410 Source Meter	KEITHLEY
太陽光模擬機	宏明科技
X-Ray Diffractometer	PHILIPS
RO 純水製造機	OTUN
RGB 濾光片	岳華展光電股份有限公司
遠紅外光濾光片	岳華展光電股份有限公司
Solar Power Meter TM-206	宏明科技
SEM 場發射掃描式電子顯微鏡	JEOL
EDS	Tenmars

---

## 3.2 實驗樣品製備

### 3.2.1 巴克紙製作

本實驗製備之巴克紙採用多壁奈米碳管(multiwalled carbon nanotubes, MWCNTs)，巴克紙的製程主要分為懸浮液製程以及過濾製程兩大系統。懸浮液的部分，將 MWCNTs 粉末以及介面活性劑以固

定比例混合，再調以適當的去離子水(DI water)製成奈米碳管懸浮液

如圖 3-4，最後用超音波破碎機將奈米碳管懸浮液打散。

過濾系統則是利用真空過濾法如圖 3-5，製造出隨機(Random)排列的巴克紙，接著以異丙醇去除界面活性劑，再以去離子水去除異丙醇，最後放進烘箱內以 120°C 烘烤半小時去除水分與雜質。



圖 3-4 奈米碳管懸浮液

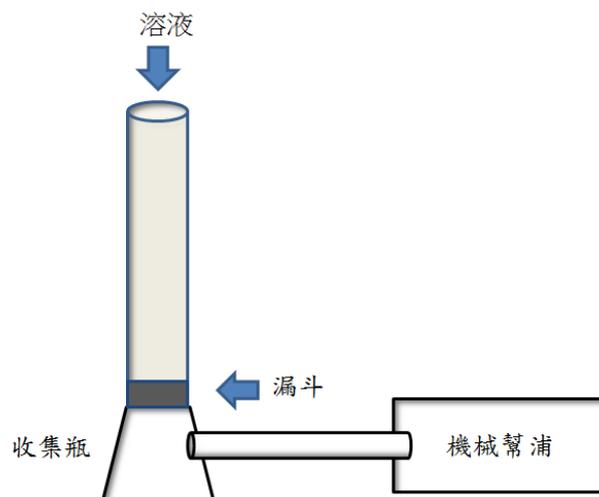


圖 3-5 真空過濾法示意圖

### 3.2.2 氧化銅奈米粉體製作

本實驗以熱蒸鍍法如圖 3-6 製作奈米粉體銅(Copper)，如圖 3-7，將靶材放置於烏舟上，經由機械幫浦(Mechanical Pump)對腔體進行抽真空，等腔體真空度到達  $9 \times 10^{-2}$  torr 之後，再開啟渦輪分子幫浦(Turbo-molecular pump)繼續對腔體抽真空，讓腔體真空度到達  $5 \times 10^{-5}$  torr。接著打開氧氣與氫氣氣瓶通入氫氣 45sccm 與氧氣 13.5sccm，之後將渦輪幫浦降半速以保護葉片。利用控制氣閥大小將真空度調到 300mtorr 並通以 100 安培以上之大電流，使烏舟升溫導致靶材融化蒸發，原子蒸氣與氫原子、氧原子產生碰撞消耗動能。由於收集盤溫度低，所以當原子到達收集器時，因冷卻失去大部分動能，失去與其他原子凝結的機會最後形成奈米粉體如圖 3-8。



圖 3-6 熱蒸鍍系統圖



圖 3-7 銅靶材

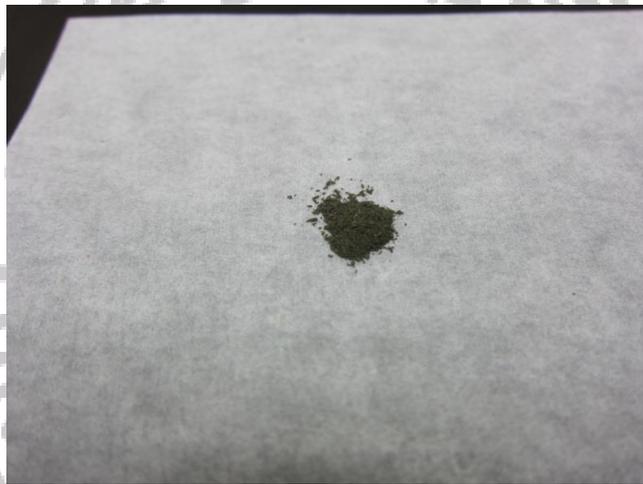


圖 3-8 氧化銅粉體

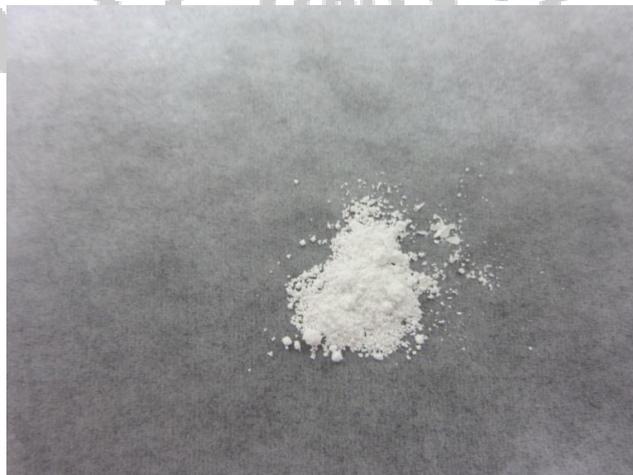


圖 3-9 氧化鋅

### 3.2.3 實驗樣品製作

由於量測的需求與方便，光電量測樣品主要分為護貝型與可拆型。護貝型樣品製作為將烘烤完成的巴克紙裁成長 2.0cm、寬 0.4cm 長方形，兩端以碳膠帶為底，接著點上銀膠使 BP 與鍍銀線緊密接觸，確保量測時導電性良好，最後以透明膠帶護貝，限制照光樣品長 1.6cm、寬 0.4cm，使用黑色不透光膠布遮住導線與其他多餘部分。如圖 3-1

雖然，護貝式樣品堅固、使用壽命高、導電性較佳等優點，但缺點為護貝後樣品無法取出，無法進行 SEM、EDS 等等量測，進而改良出可拆式樣品。

可拆式樣品如圖 3-2 製作方法為直接將 BP 剪裁成長 1.6cm、寬 0.4cm 長方形並置於載玻片上，接著兩端鍍銀線接出，蓋上蓋玻片即完成。

本實驗主要以可拆式樣品主要用於初步量測，如效果佳再以護貝式樣品做精確量測，並將可拆式樣品上的 BP 以 SEM、EDS、XRD、四點量測等等加以分析。

### 3.2.4 光電量測系統介紹

樣品製作完成後，將樣品送入黑色鐵箱之中如圖 3-10 的探針載台上如圖 3-11，探針座連接至 Keithley 2410 Source Meter，接著將樣品連接探針進行量測，黑色鐵箱可防外界光、熱、磁的干擾，增加量測結果準確度。接著，裝上 RGB 濾光片如圖(3-12~3-16)、遠紅外光濾光片，進行 BP 對單色光特性量測。



圖 3-10 黑色鐵箱



圖 3-11 探針載台

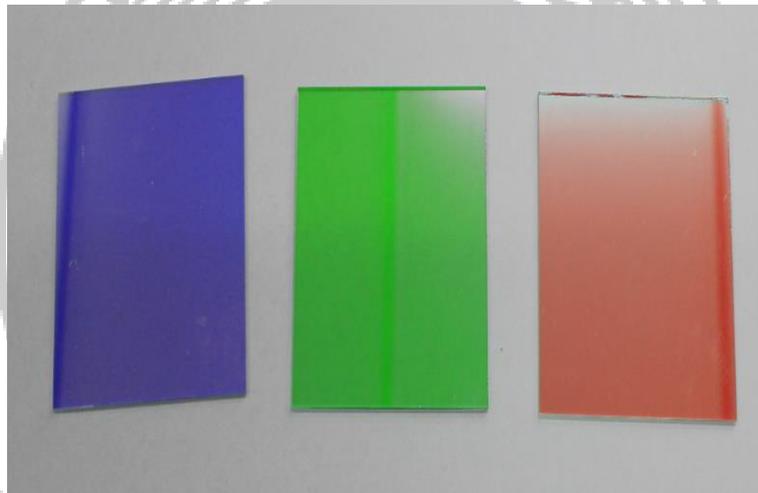


圖 3-12 RGBFilter

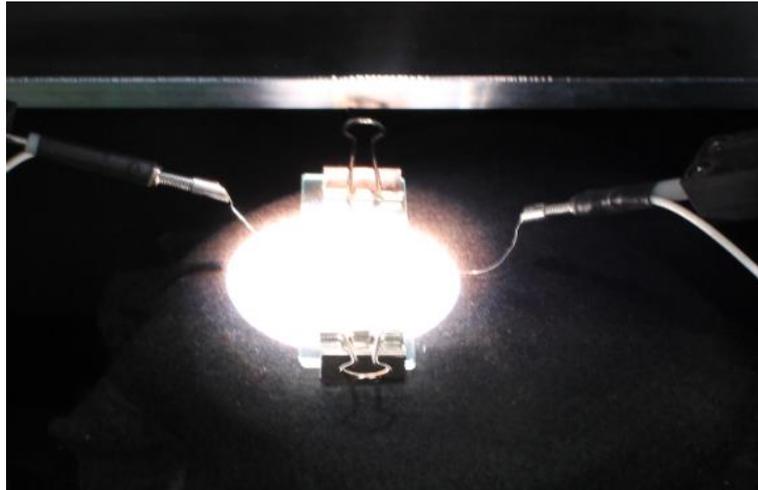


圖 3-13 太陽光模擬機量測情形

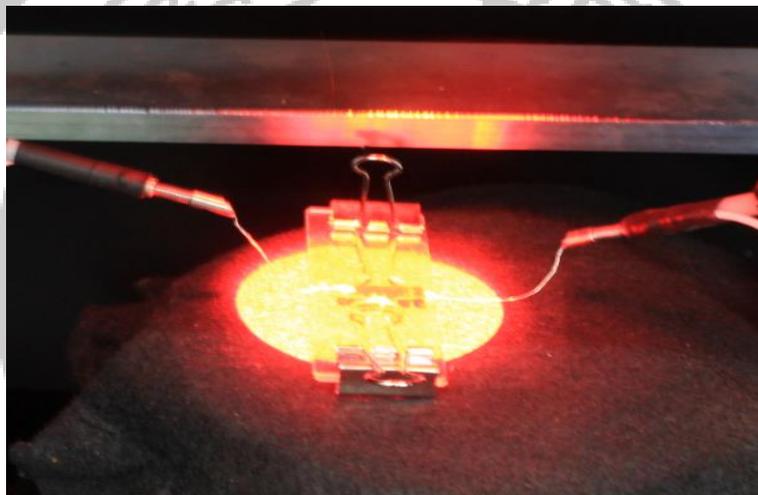


圖 3-14 RED Filter

青板基材 50\*50\*1.1mm 分色片 R6070

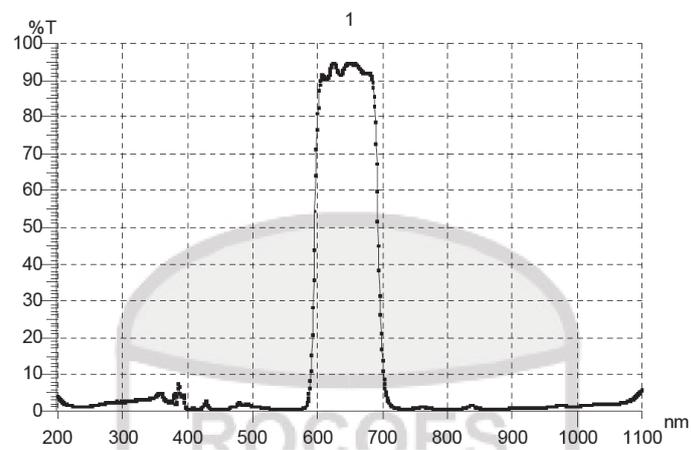




圖 3-15 GREEN Filter

青板基材 50\*50\*1.1mm 分色片 G5060

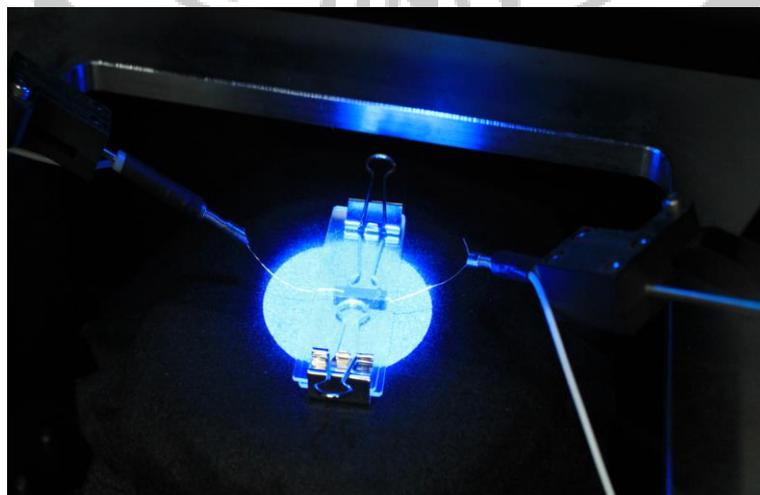
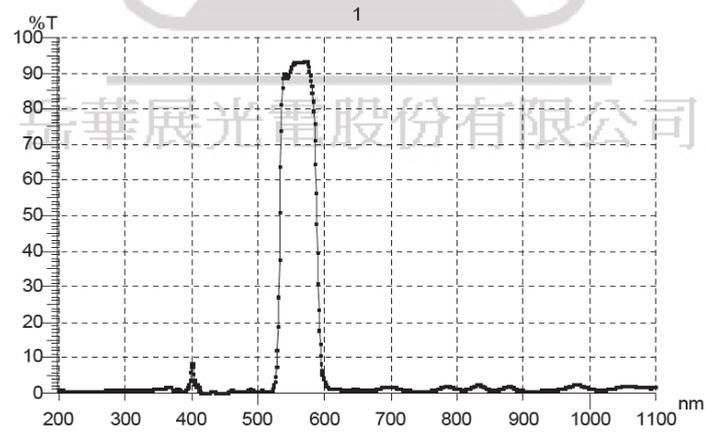
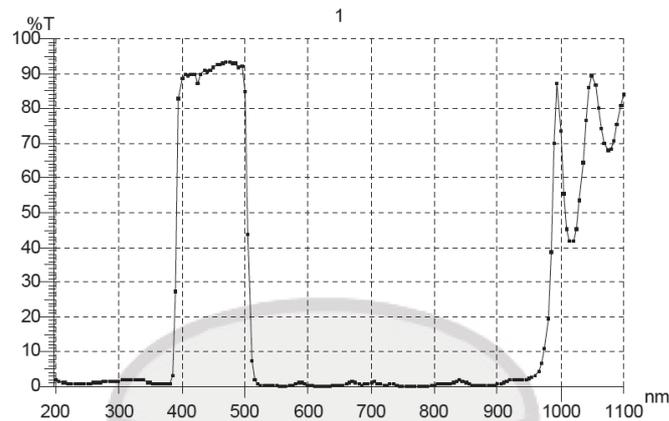


圖 3-16 BLUE Filter

青板基材 50\*50\*1.1mm 分色片 B4050



### 3.3 實驗儀器介紹

#### 3.3.1 太陽光模擬機

太陽光模擬機如圖 3-17，所放射之光譜是唯一趨近於太陽放射之光譜，光源強度： $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 、太陽光譜：AM1.5G 如圖 3-18。

由於太陽光在穿透大氣層時，會因為空氣分子、灰塵影響而散射，再由於地理位置的不同，每個地方太陽光的路徑、入射角度、強度皆不太相同，需要建立一套標準規範。

定義幾種標準太陽光譜如圖 3-19 [31]，分別為 AM0、M1.0、AM1.5、AM2.0，空氣質量 AM (Air Mass) =  $P/P_0 = \sec\theta$ ，太陽光入射到海平面在大氣層經過的距離和垂直入射到海平面在大氣層經過的距離的比值，目前習慣上常使用 AM 1.5 來做為標準光源。如果要定義更精準的標準光源，則需以太陽光直接照射和經由雲層反射這兩部分相加其

單位面積入射功率為  $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 。

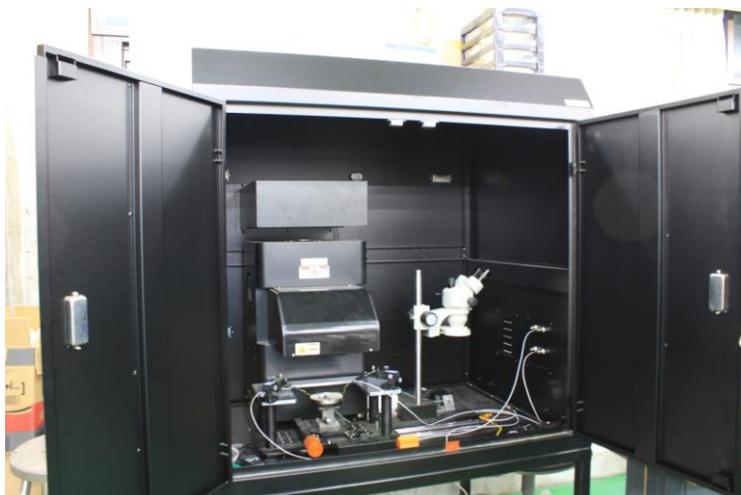


圖 3-17 本實驗室之太陽光模擬機

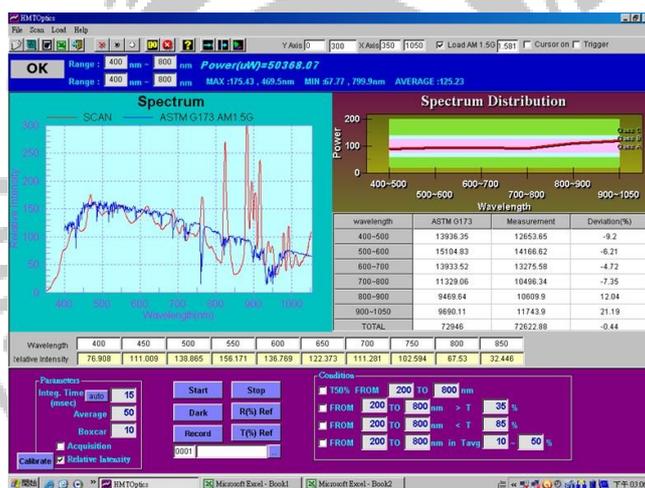


圖 3-18 太陽光模擬機放射光譜

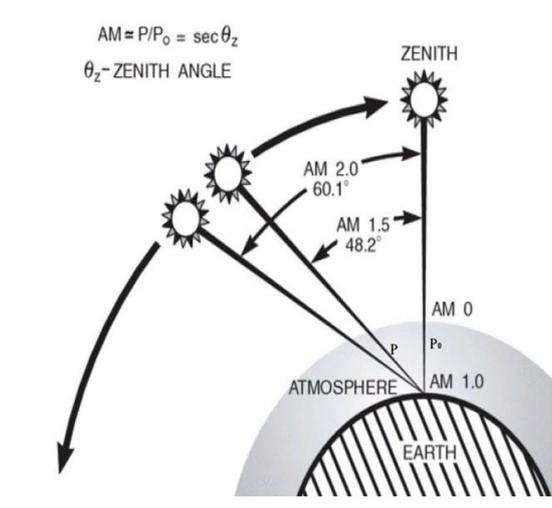


圖 3-19 陽光模擬機放射光譜[31]

### 3.3.2 X 光繞射儀

實驗中所用的 X 光繞射儀(X-ray Diffractometer, XRD), 是 Philips 所製造的, X 光波長是  $1.54058 \text{ \AA}$  如圖 3-20。利用高電流通過高熱燈絲是放出熱電子, 經過高電壓的加速撞及銅靶材, 所損失的能量會以 X 光型式釋放, 利用布拉格定律  $2 d \sin \theta = n \lambda$ [32]即可量測,  $d$  為晶格面間之距離,  $\lambda$  為入射 X 光之波長,  $2\theta$  為散射角(scattering angle)。量測後分析圖上峰值來鑑定元素內容以及計算粒徑大小。



圖 3- 20 X 光繞射儀

### 3.3.3 場發射掃描式電子顯微鏡 SEM

原理為利用高壓電子槍驅動高能量電子束，再經由電磁透鏡匯集成更大支電子束，透過末端透鏡偏折電子束來做掃描，由於電子束轟擊造成樣品彈性與非彈性碰撞產生各種訊號，以電子偵測器接收散射電子來成像圖 3-21。



圖 3- 21 SEM 場發射掃描式電子顯微鏡

### 3.3.4 四點量測系統

本實驗使用之四點量測系統圖 3-22，目的在於量測 BP 的電阻率以及半導體性質。由兩探針加電流再加上另外兩探針來量測電壓，這類型量測較兩點量測來的準確，此方法適用於所有形狀樣品，包含塊材與薄膜。

四點探針的間距是等距的圖 3-23，當試片為厚度遠小於探針間距時  $t \leq s/2$  時，修正係數  $F_1$  可以簡化成

$$F_1 = \frac{t}{2\lambda n^2}$$

然後將總修正係數  $F$  帶入式子

$$\rho = 2\pi s F \left( \frac{v}{i} \right)$$

最後得到式子

$$\rho = \frac{\pi t}{\lambda n^2} \frac{v}{i} = 4.532t \frac{v}{i}$$

只要知道探針距離、電流大小就可以算出電阻率。

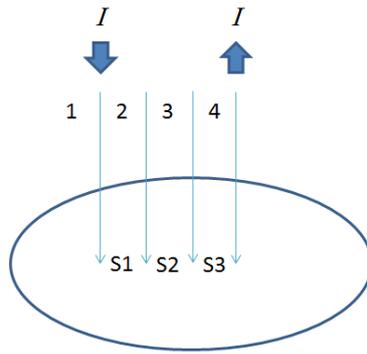


圖 3-22 四點探針示意圖

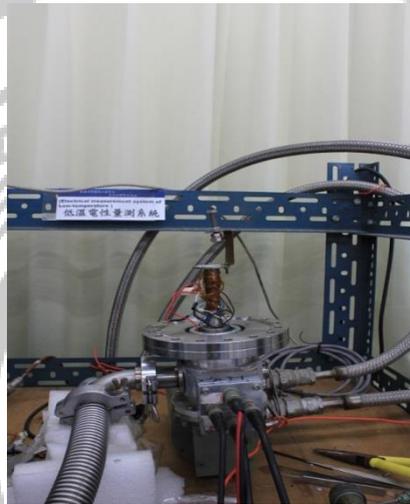


圖 3-23 四點量測系統

### 3.3.5 電泳系統

電泳的原理在於帶電粒子在電場作用下，往與其相反電性的電極移動，可藉由電場強度、溶液濃度、容易溫度來控制。本實驗電泳目的在於使 BP 表面附著不同濃度金屬，使其增加光電特性圖 3-24。

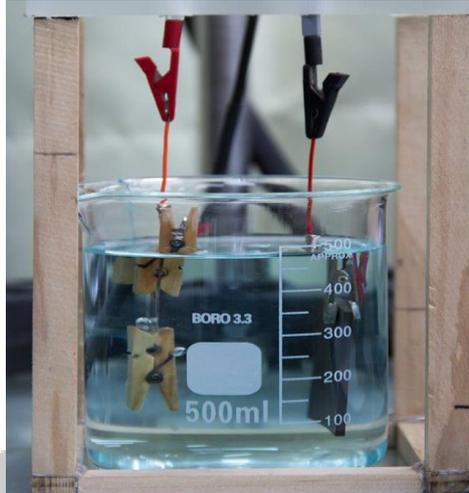


圖 3-24 电泳系統

### 3.3.6 電漿清洗機系統

所謂電漿，是氣體分子因光、電子等具有能量的粒子衝擊後而激發，因放電而激發及離子化的氣體有中性分子、原子、電子，此稱為電漿狀態。目前主要應用在半導體蝕刻上，由於 Plasma 如圖 3-25 亦有改質奈米碳管的功用，本實驗應用於改質奈米碳管並觀察其光電特性變化。



圖 3-25 電漿清洗機

# 第四章實驗結果與討論

## 4.1 X 光繞射分析

藉由 X 光繞射儀進行結構鑑定，量測出繞射圖形為圖 4-1、4-2。

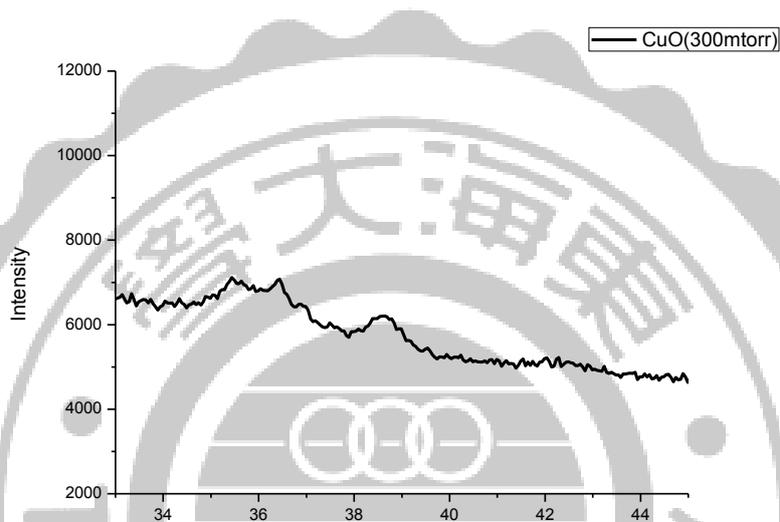


圖 4-1 氧化銅粉體 XRD 繞射圖

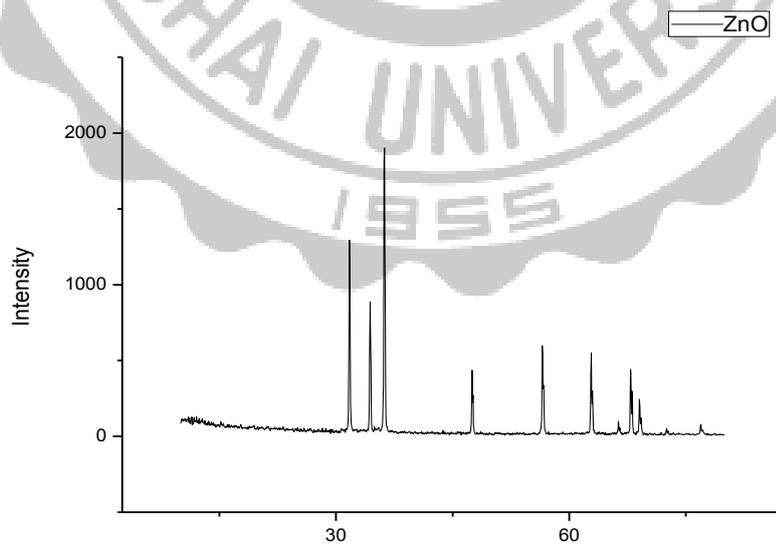


圖 4-2 氧化鋅粉體 XRD 繞射圖

接著將圖形跟 Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) 資料庫進行比對，確認為氧化銅粉體以及氧化鋅粉體，接著以公式

$$t = \frac{0.9 \lambda}{B \cos \theta_B}$$

t 為平均粒徑大小

$\lambda$  為入射 X 光波長

B 為繞射峰之半高寬

$\theta_B$  為繞射波峰的布拉格角

算出平均粒徑大小氧化銅粉體為 6.5nm，氧化鋅粉體為 26.3nm。

## 4.2 光電特性分析

### 4.2.1 巴克紙光電特性分析

將製造完成的 BP 製成樣品，放入太陽光模擬機內部，以標準光源照度照射，其電壓電流結果分別為圖 4-3、圖 4-4。由結果來看，奈米碳管紙被光照射到時，會產生 0.24 $\mu$ A 光電流與 -11.6 $\mu$ V 的光電壓，推測原因為奈米碳管碳原子與碳原子之間由  $\sigma$  鍵構成，而碳原子上有對  $\pi$  鍵，當照光時由於光粒子撞擊到  $\pi$  鍵並令其產生震動導致內部  $\pi$  電子移動，所以產生微弱電壓電流。至於方向性問題由於 BP 不透光圖 4-5，所以當標準光源照射時，只有 BP 上方的部分受光，因此上方

載子濃度增加，並且 BP 下方載子濃度高，所以產生一個濃度差，因而決定電流方向。

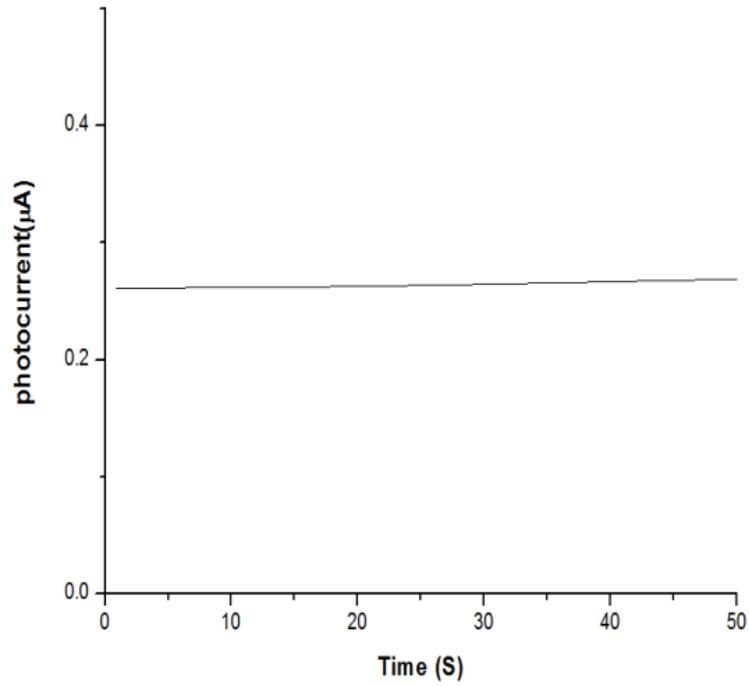


圖 4- 3BP 光電流

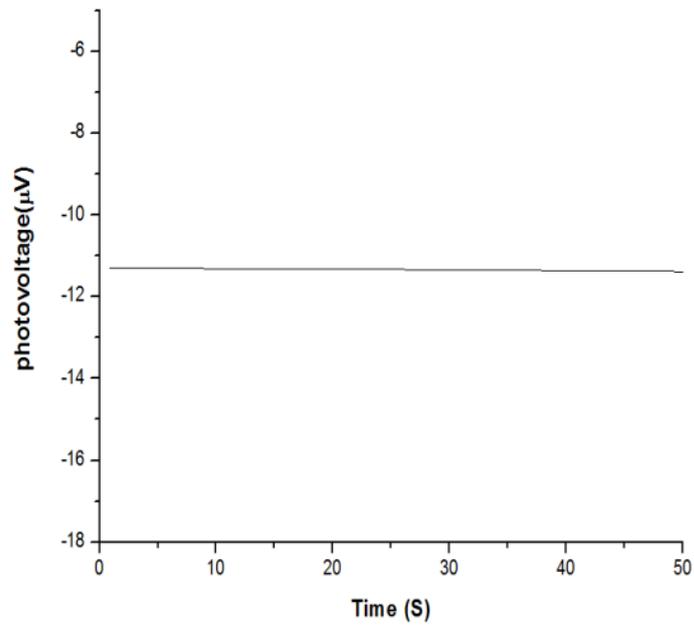


圖 4- 4 BP 光電壓



圖 4-5 BP 透光度檢測

#### 4.2.2 巴克紙與太陽能電池比較分析

雖然 BP 與太陽能電池皆是照光後有電壓電流輸出，但是發電機制卻是截然不同，太陽能電池是以 P-N 接面為主，透過照光打出電子電洞對，再因內建電場而有方向性；而 BP 是以  $\pi$  鍵震動，產生載子濃度差而有電流。也因為這個原因，太陽能電池在漸進光下，輸出會急遽下降，其電壓電流趨勢為圖 4-6、圖 4-7，但是 BP 由於是載子濃度影響，在漸進光下因為濃度接面變多，載子有明確流向產生擴散電流，反而電壓電流有大幅度提升，其電壓電流趨勢為圖 4-8、圖 4-9。由此可知，太陽能電池需在完全不受遮蔽的地方才能發揮最大效果，但是 BP 卻不怕被陰影影響，反而可以增加輸出。

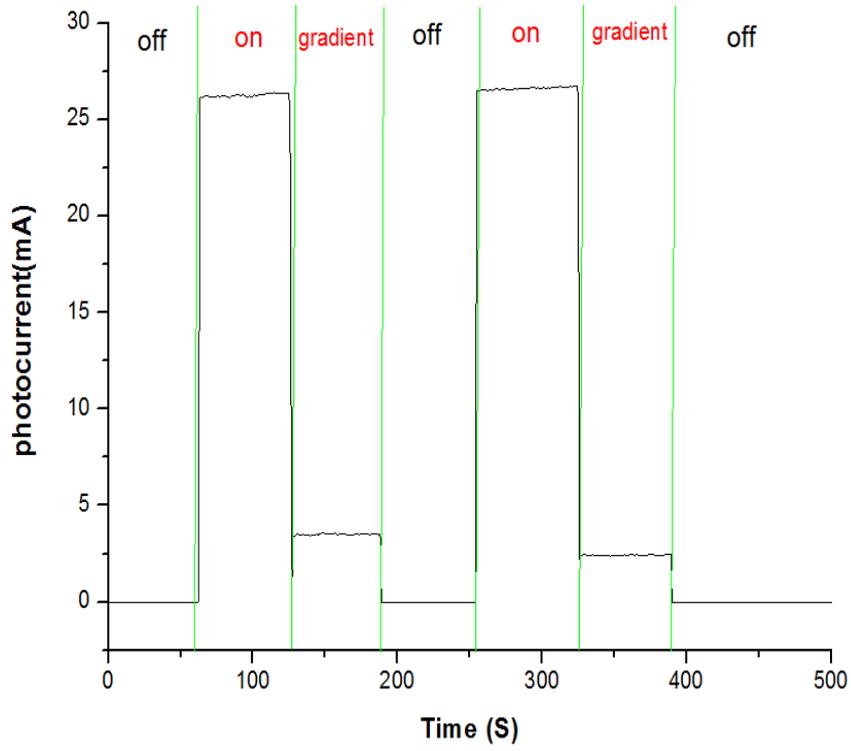


圖 4-6 太陽能電池電流趨勢圖

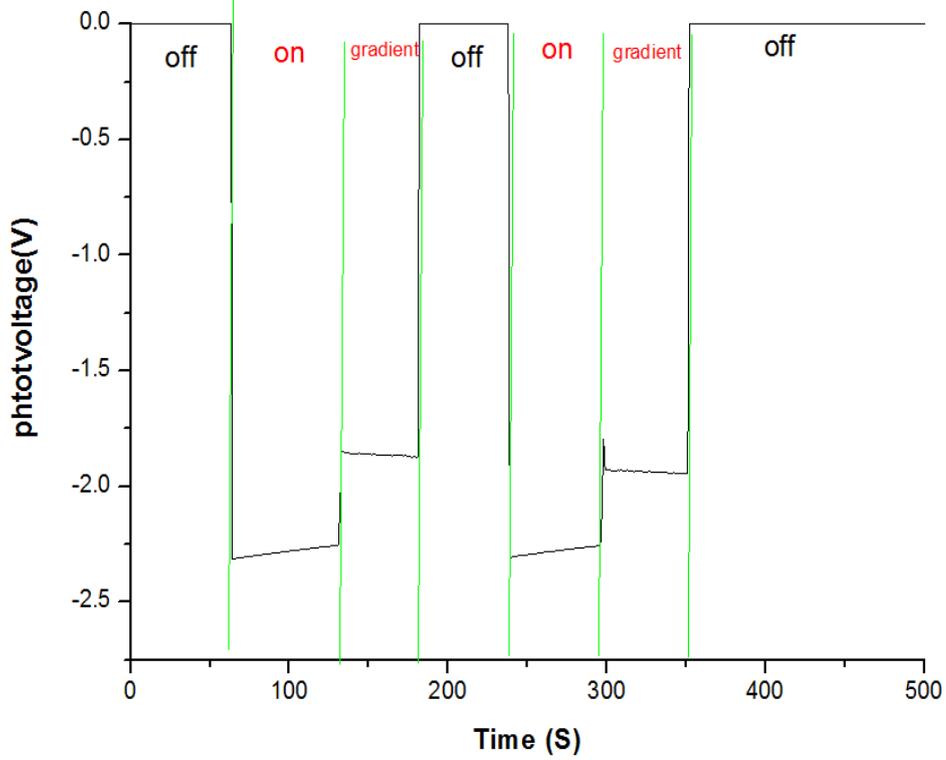


圖 4-7 太陽能電池電流趨勢圖

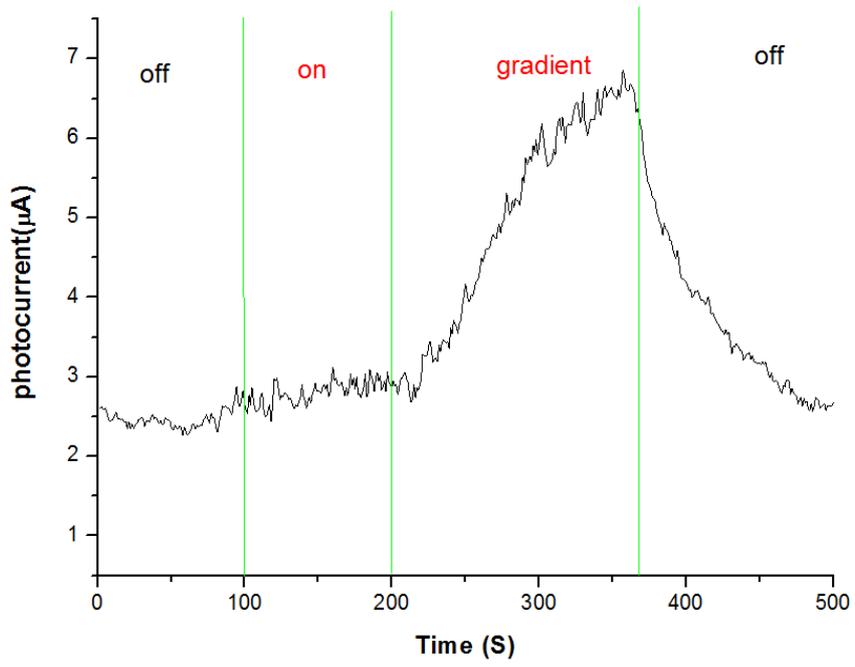


圖 4-8 BP 電流趨勢圖

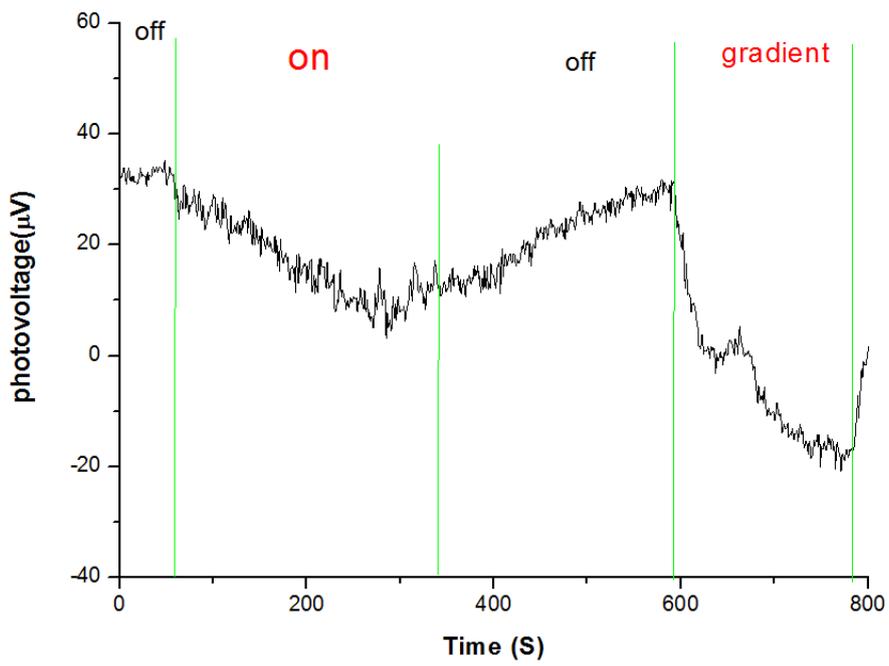


圖 4-9 BP 電流趨勢圖

### 4.2.3 巴克紙最佳照光面積分析

由於巴克紙產生電流來自於載子濃度差而產生之擴散電流，而在光源之照度梯度固定下，樣品上因照光產生的有效載子濃度梯度有效面積有限，如果長的樣品超過了照光梯度範圍，反而會因額外電阻造成多餘之歐姆損耗，故將奈米碳管紙分為數種長度寬度進行測試，找出其最佳之照光面積，首先固定長度為 2cm，改變寬度來進行測試，其結果圖 4-10，由上圖可看出最佳照光寬度為 0.4cm，接著固定寬度 0.4cm 再以各種長度測試其電壓電流圖 4-11、圖 4-12 漸層光電流  $3.6\mu\text{A}$  而漸層光電壓為  $-54\mu\text{V}$ ，因此得知 BP 最佳照光面積為長 1.6cm、寬 0.4cm，因此後面的實驗皆以此為基準量測。

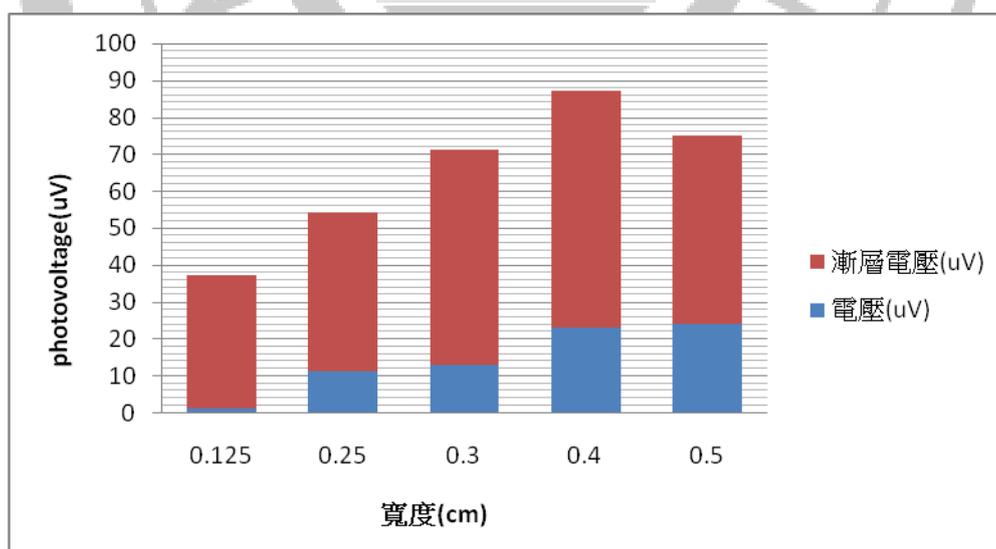


圖 4- 10 BP 最佳寬度測試

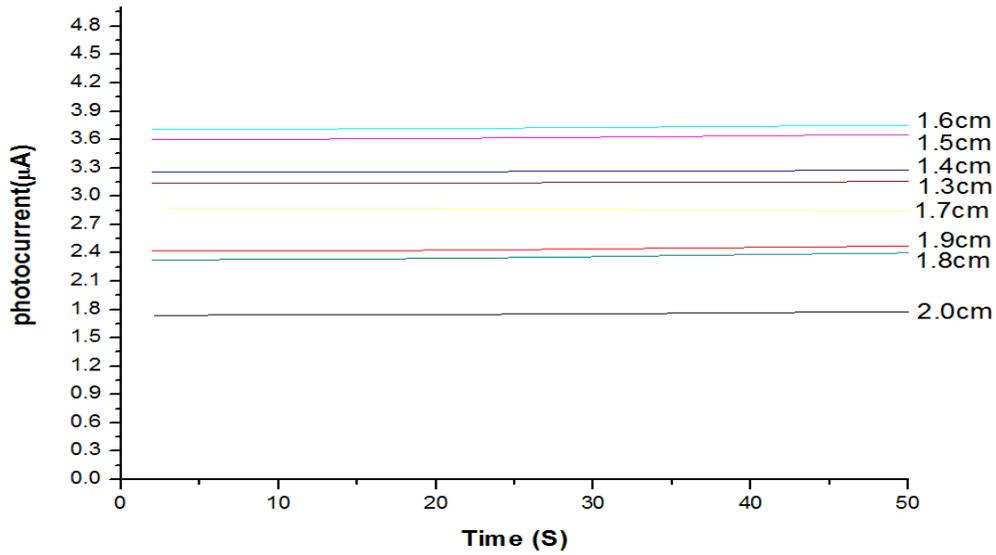


圖 4-11 BP 最佳長度測試之漸層光電流

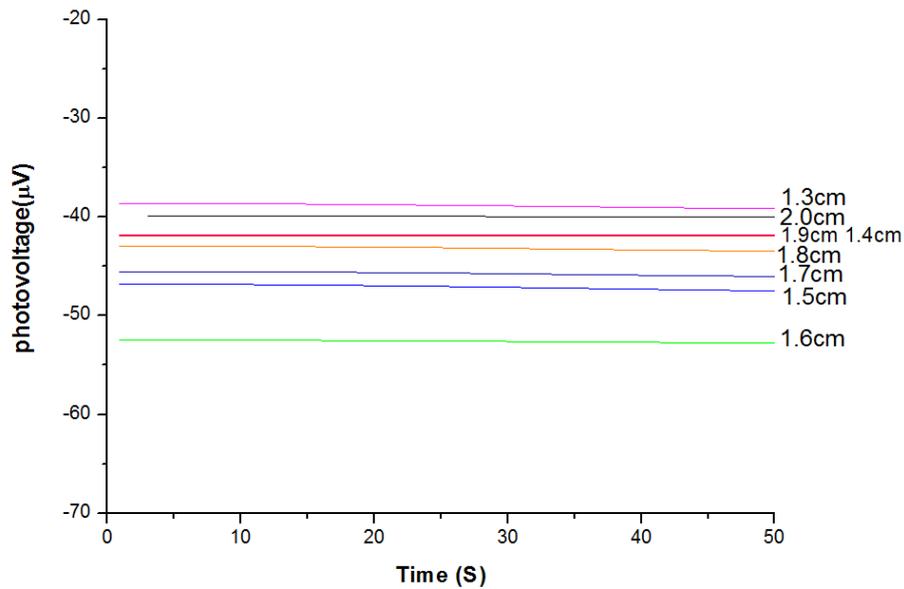


圖 4-12 BP 最佳長度測試之漸層光電壓

#### 4.2.4 最佳化漸層分析

在前面實驗提到奈米碳管紙因擴散電流，在光漸層時有濃度梯度差，為了量化漸層，本實驗做了三種漸層方式，分別為開四分之一、二分之一、以及四分之三來測試，到底哪一種漸層對奈米碳管紙效果

最好，並且量化。

圖 4-13 為 BP 在三種漸層照光下的圖，從圖上可以看出照光模式明顯不同，其光電流光電壓分析為圖 4-14、圖 4-15，可以看出以二分之一漸層法效果為最佳，其原因為四分之三照光，暗端與亮端照度差距不大造成濃度差異不明顯，導致濃度梯度不夠大進而影響擴散電流，而四分之一照光是因為照度過於薄弱，亮面到樣品中央時已趨近於沒有照度了，剩餘的部分皆為內耗，故往後實驗皆以二分之一漸層法進行量測，接著以 solar power meter 來進行量化，得圖 4-16。



四分之一照光

二分之一照光

四分之三照光

圖 4-13 三種漸層示意圖

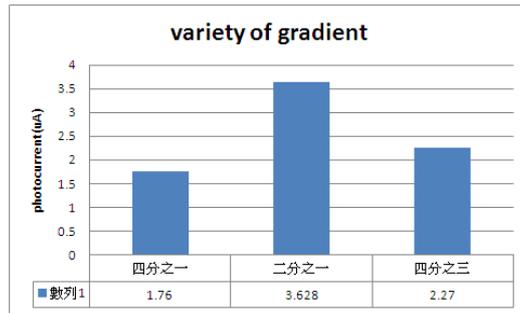


圖 4- 14 三種照光模式下電流分析

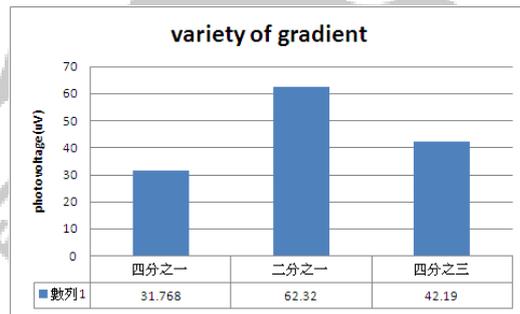


圖 4- 15 三種照光模式下電壓分析

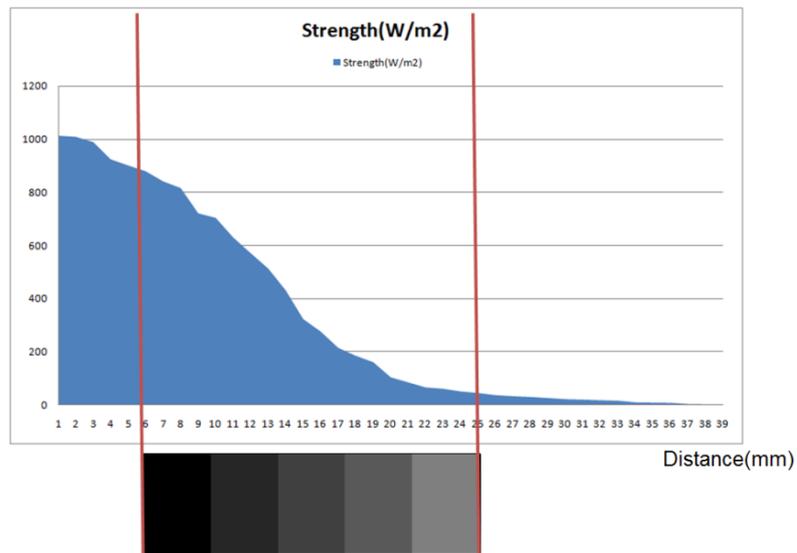


圖 4- 16 二分之一法照度分析

#### 4.2.5 巴克紙各色光吸收分析

在分析完最佳光面積後，接著需要分析各種色光對奈米碳管紙的影響，為此本實驗準備五種濾光片，分別為紅、黃、綠、藍、紫來做基礎測試，裝上各色濾光片後將照度全部維持在標準光源，每平方公尺一千瓦的照度，得光電壓以及光電流圖 4-17、圖 4-18，由圖趨勢分析，推測奈米碳管紙對波長較長的光源有較佳的吸收，而無論各種色光，光電流光電壓在漸層後量測，效果皆比全照來的優異。

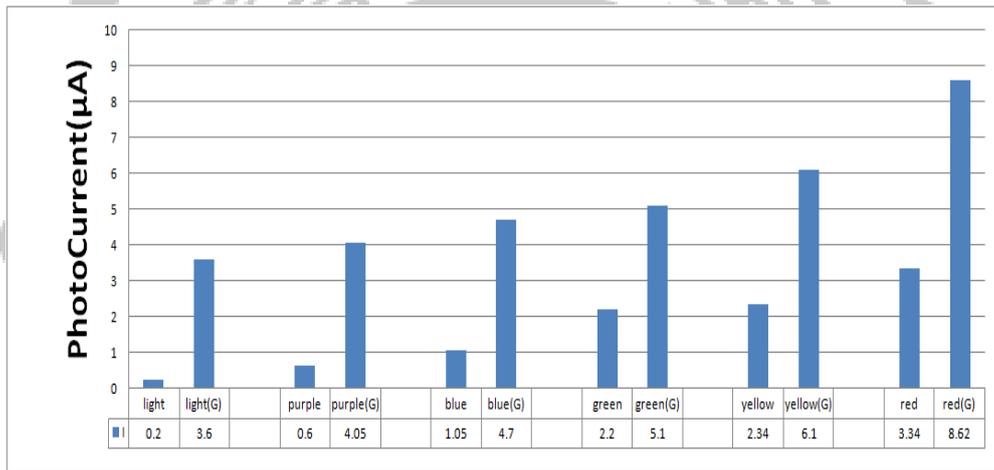


圖 4-17 BP 各色光光電流分析

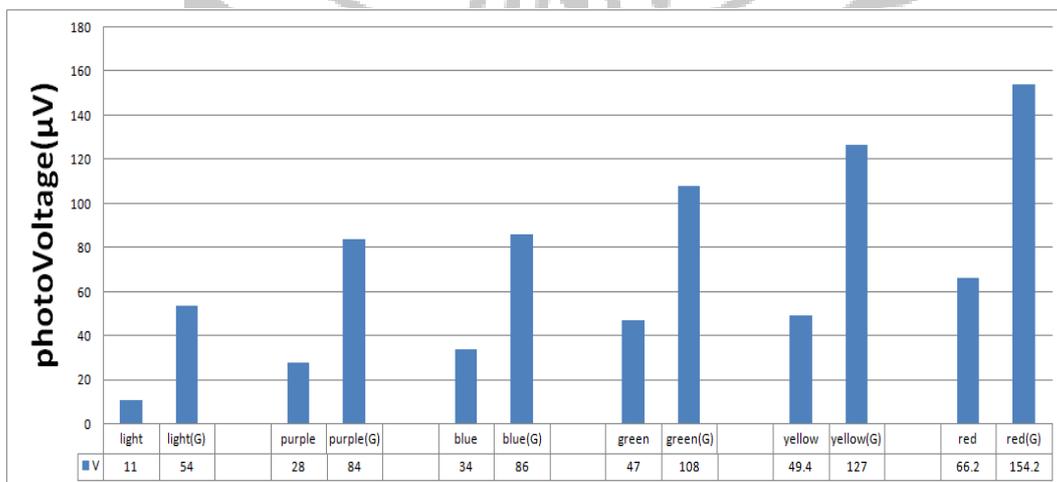
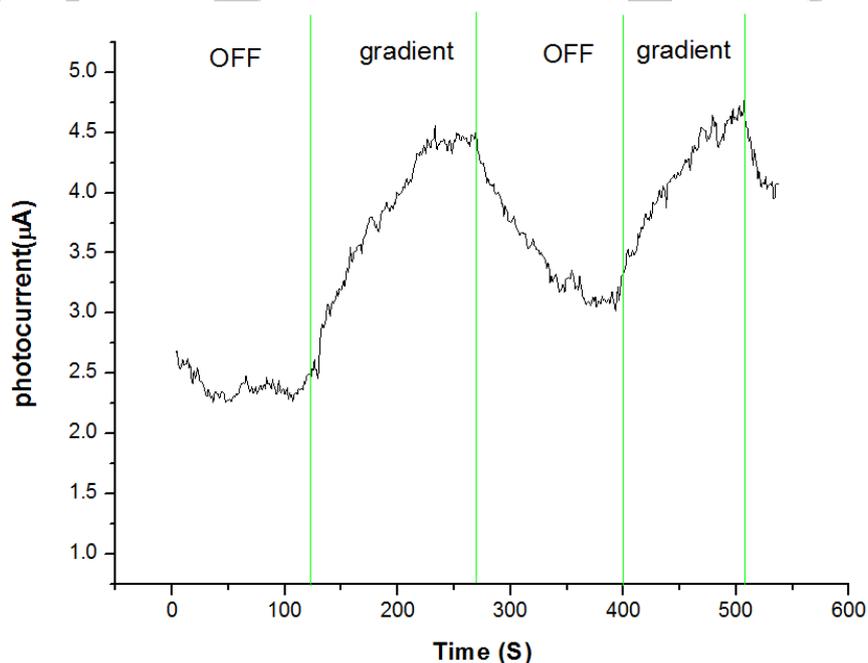


圖 4-18 各色光光電壓分析

為了準確測試奈米碳管紙的最佳吸收光，再以 RGB 三色光濾光片來進行第二次測試，得光電壓以及光電流趨勢圖如圖 4-19、圖 4-20、圖 4-21 由上圖分析的得知奈米碳管只在紅光下電壓電流上升較穩定增幅也較大，而其他色光反應較不明顯，接著將光電流與光電壓分析如圖 4-22、圖 4-23 由上圖分析可以看出奈米碳管只對紅色光源有較大反應，推測原因為奈米碳管能接與紅光波長接近，故吸收較佳；但是由於此濾光片濾光能力極高，導致照度無法維持，故效果無法更加提升，也較難應用於未來的發展。



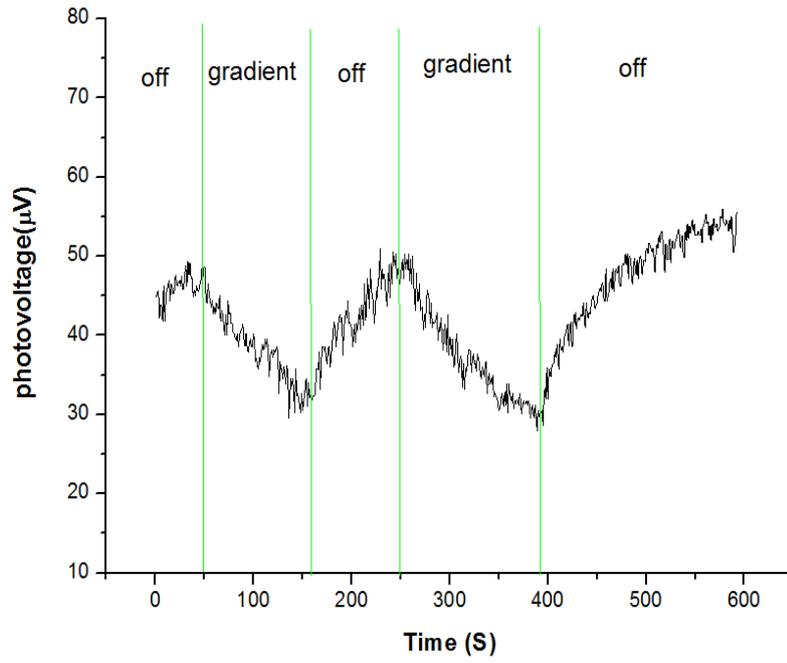
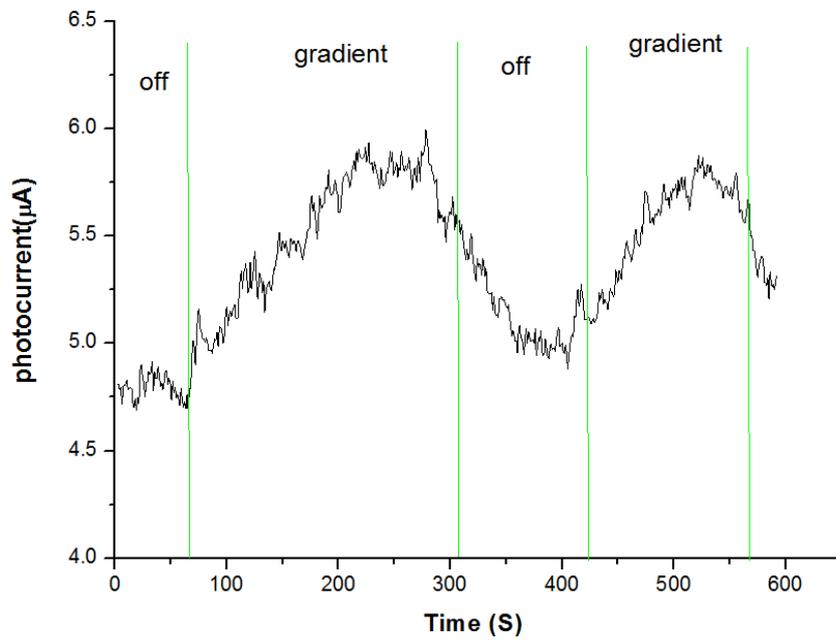


圖 4-19 BP 於藍光下的漸層光電壓光電流



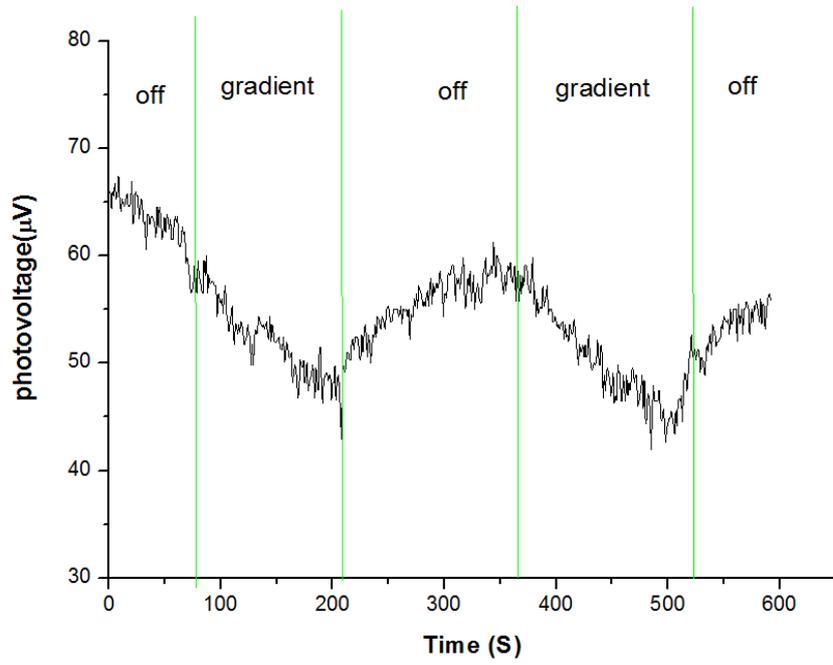
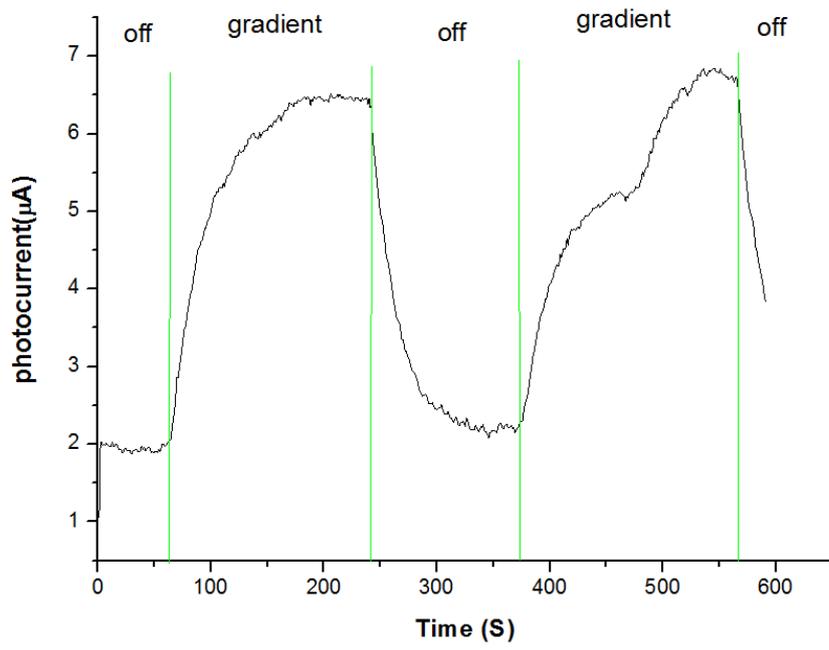


圖 4-20 BP 於綠光下的漸層光電壓光電流



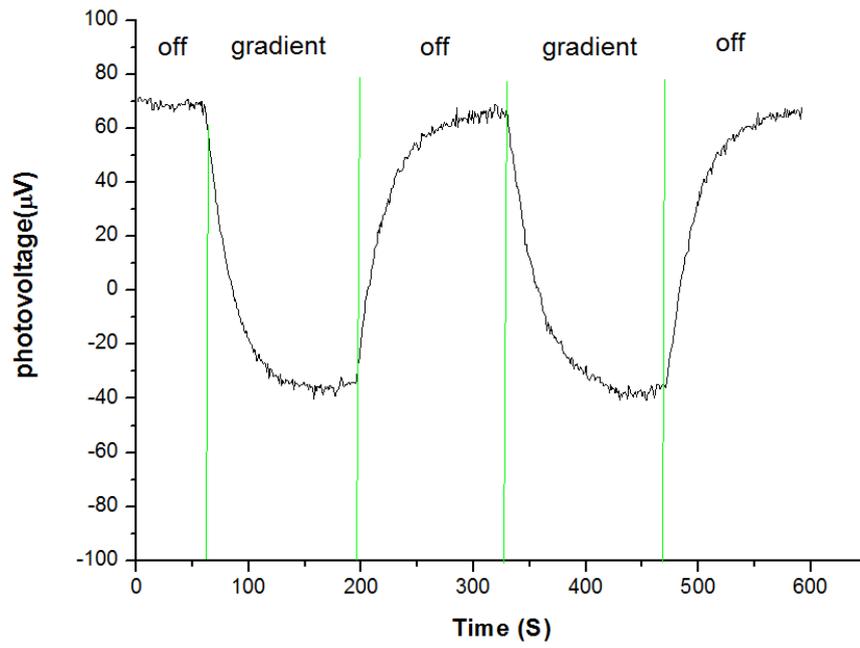


圖 4-21 BP 於紅光下的漸層光電壓光電流

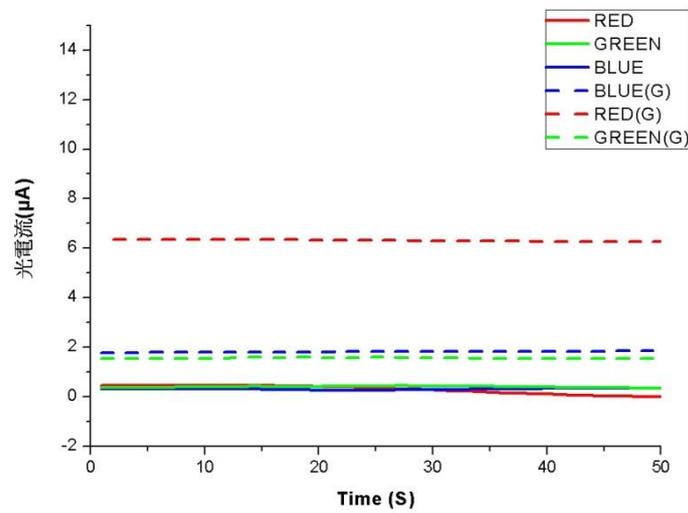


圖 4-22 BP 於三色光照射下光電流

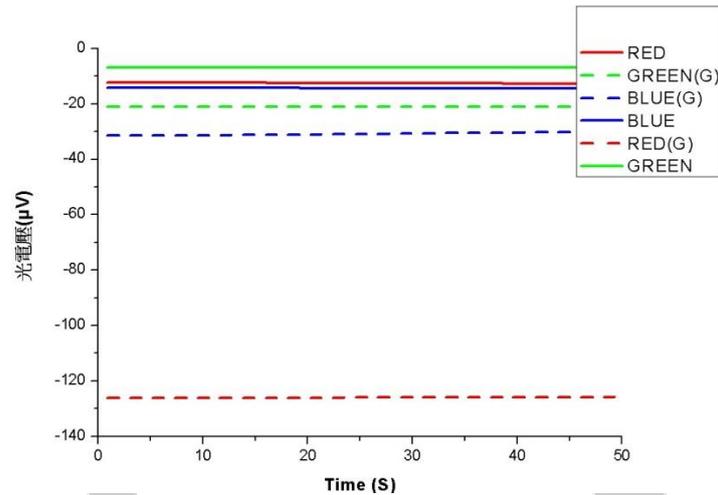


圖 4-23 BP 於三色光照射下光電壓

### 4.3 摻雜改質光電特性分析

#### 4.3.1 摻雜氧化鋅粉體之巴克紙光電特性分析

氧化鋅為目前寬能隙的 N 型半導體，目前應用在敏化染料太陽能電池上，是一種光觸媒，將購買的氧化鋅粉體，在製作的過程中以不同比例摻雜其中，由於表面積效應的影響，粉體與照光有直接關係，為了使摻雜之粉體有越多的受光面積，故摻雜之方法，是在過濾的過程中最後再加入粉體，因此摻雜之粉體大多數都摻雜於表面，而本次參雜比例分別為 10%、30%、50% 共三個樣品，如圖 4-24、圖 4-25、圖 4-26、圖 4-27 分別為漸層光電壓光電流趨勢圖。

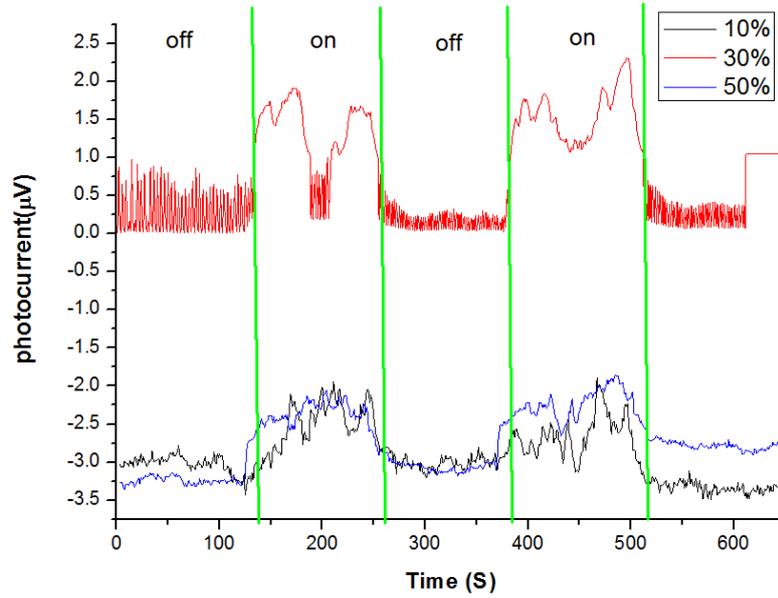


圖 4-24 摻雜氧化鋅之 BP 光電流趨勢圖

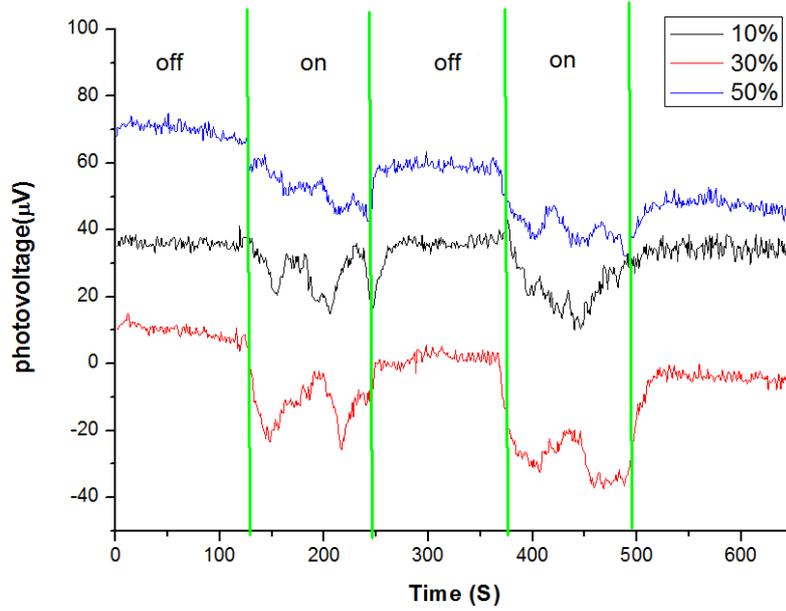


圖 4-25 摻雜氧化鋅之 BP 光電壓趨勢圖

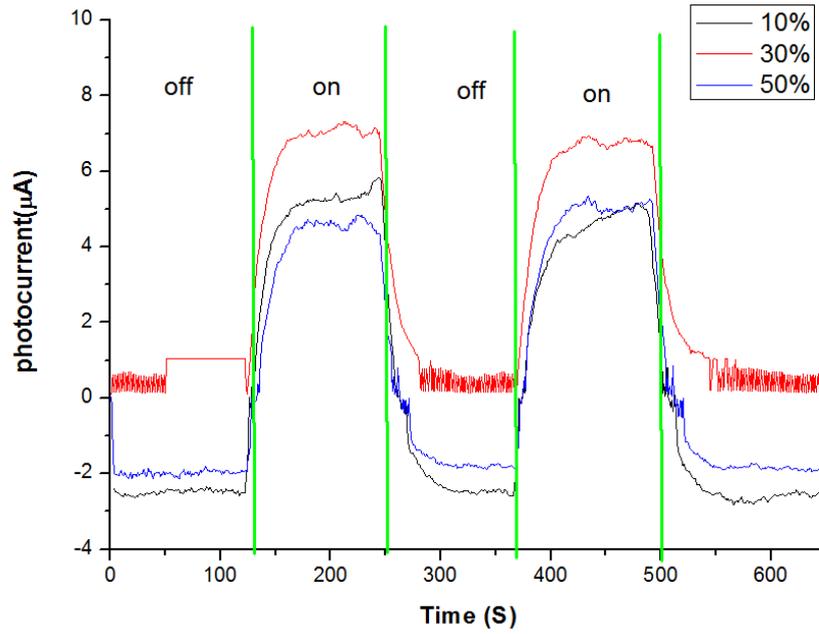


圖 4-26 摻雜氧化鋅之 BP 漸層光電流趨勢圖

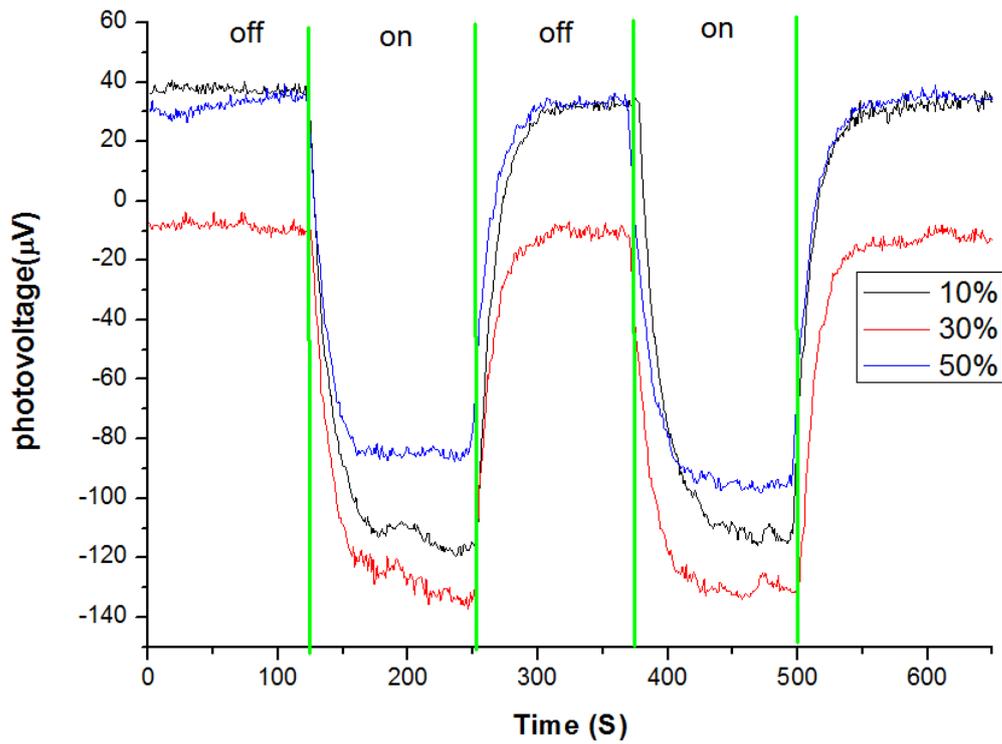


圖 4-27 摻雜氧化鋅之 BP 漸層光電壓趨勢圖

由上圖可以得知，摻雜氧化鋅粉體後之奈米碳管，效果並沒有很顯著，光電流方面雜訊影響也很嚴重，但漸層後光電壓光電流曲線有較

穩定，效果亦比全照光來的優秀。接著分析光電壓以及光電流數值如圖 4-28、圖 4-29，可以看出摻雜氧化鋅粉體之奈米碳管，少量參雜效果較佳，推測原因為當光線照射到氧化鋅粉體時，粉體內部電子被激發形成電子電動，再由奈米碳管導出，但隨著摻雜比例提高，效果卻是逐漸下降，造成原因為電阻率如圖 4-30 的提升導致內耗變高，由於氧化鋅粉體導電性並未很好，所以摻雜比例越高效果反而越差。

$$\text{比表面積} = \frac{\text{表面積}}{\text{體積}} = \frac{3}{r} \text{ 為粉體半徑}$$

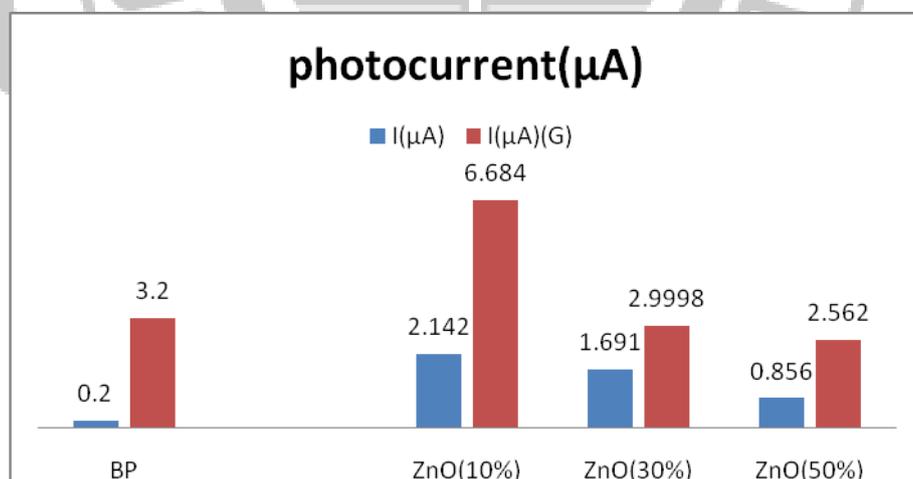


圖 4-28 摻雜氧化鋅之 BP 光電流比較圖

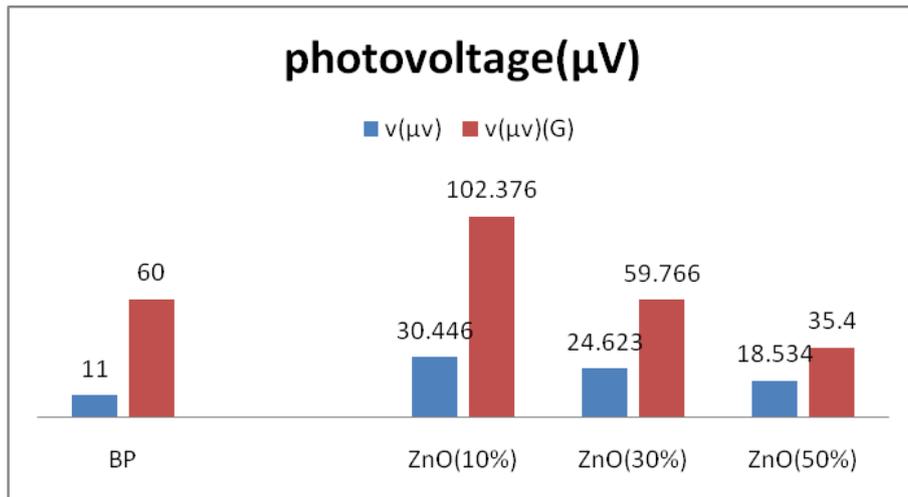


圖 4-29 摻雜氧化鋅之 BP 光電壓比較圖

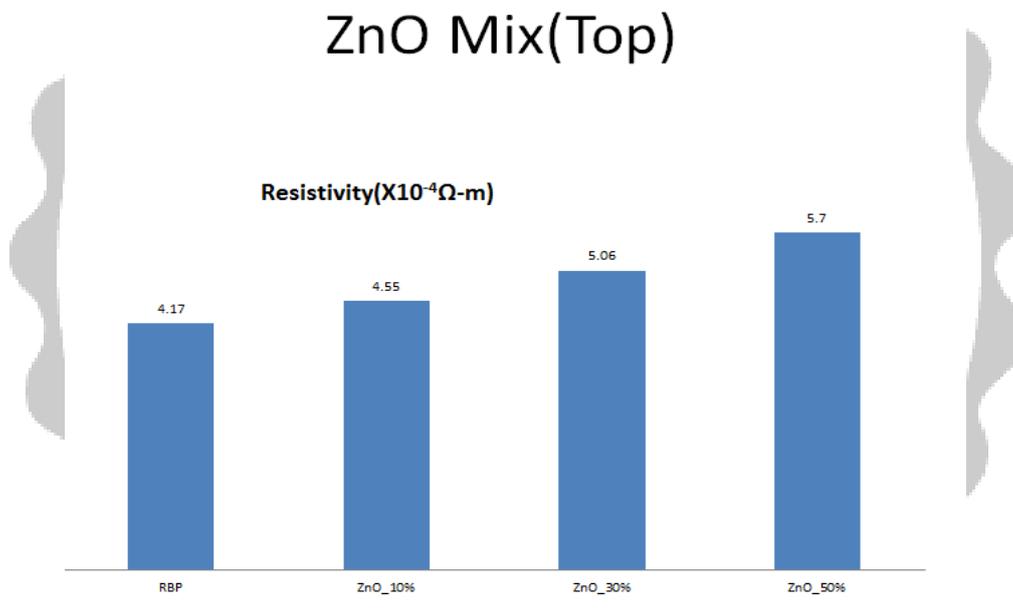


圖 4-30 摻雜氧化鋅之 BP 電阻率

#### 4.3.2 摻雜氧化銅粉體之巴克紙光電特性分析

本實驗室使用自製之奈米粉體，由於氧化銅能隙小，具有較佳的光譜吸收範圍，粒徑約 6.5nm，在過濾時為了讓粉體受光面積增加，所以在過濾製程中最後才加入，確保粉體摻雜於表面，有更多的照光面積。

為了確定粒徑大小對漸層有無影響，圖 4-31、圖 4-32 以兩種不同氣壓下製成之氧化銅奈米粉體摻雜後製成 BP，接著進行光電壓光電流分析，由圖中可以發現，兩種粒徑粉體對漸層效果影響不大。

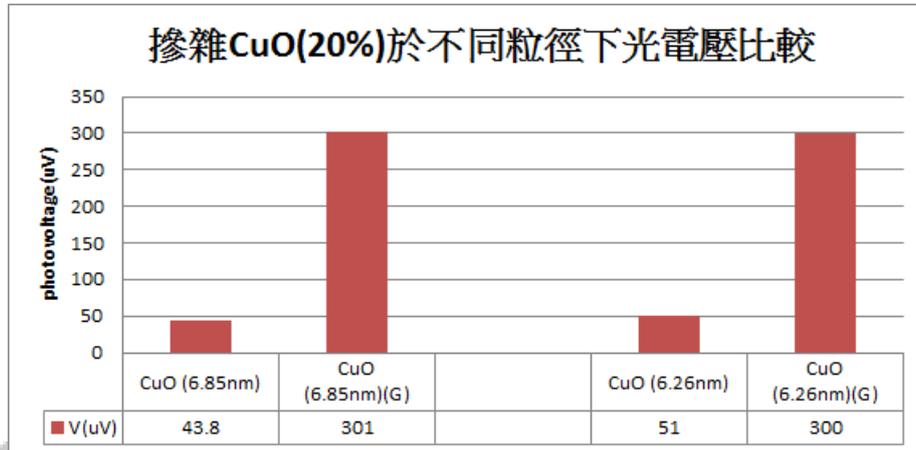


圖 4- 31 BP 摻雜不同粒徑粉體光電壓比較

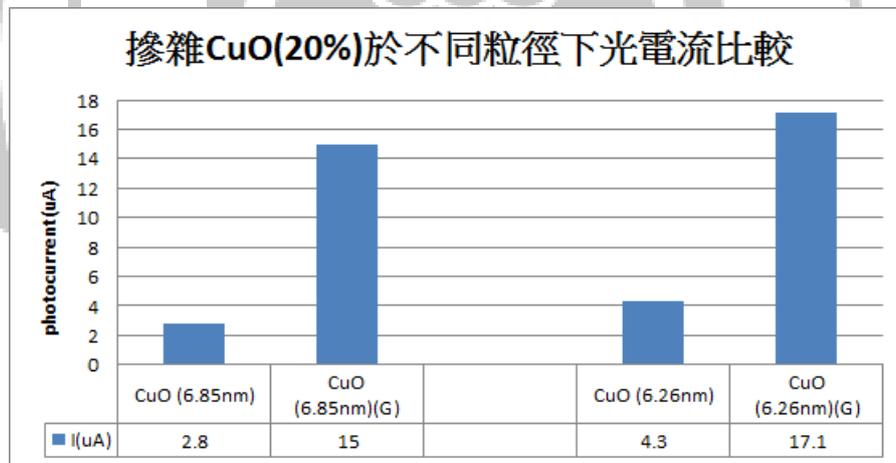


圖 4- 32 BP 摻雜不同粒徑粉體光電壓比較

由於粒徑影響不大，本實驗選用在 300mtorr 下製成之氧化銅奈米粉體，粒徑為 6.5nm，接著在過濾的過程中，摻雜入分別為 10%、20%、30%、40%、50%的粉體，來進行光電特性研究。

圖 4-33、圖 4-34、圖 4-35、圖 4-36 為 BP 摻雜不同比例氧化銅，在

不同照光模式下量測的趨勢圖，由趨勢圖中可以看出隨著摻雜比例升高，光電流與光電壓也持續升高，並且皆比未摻雜之BP來的大，曲線也較為穩定。

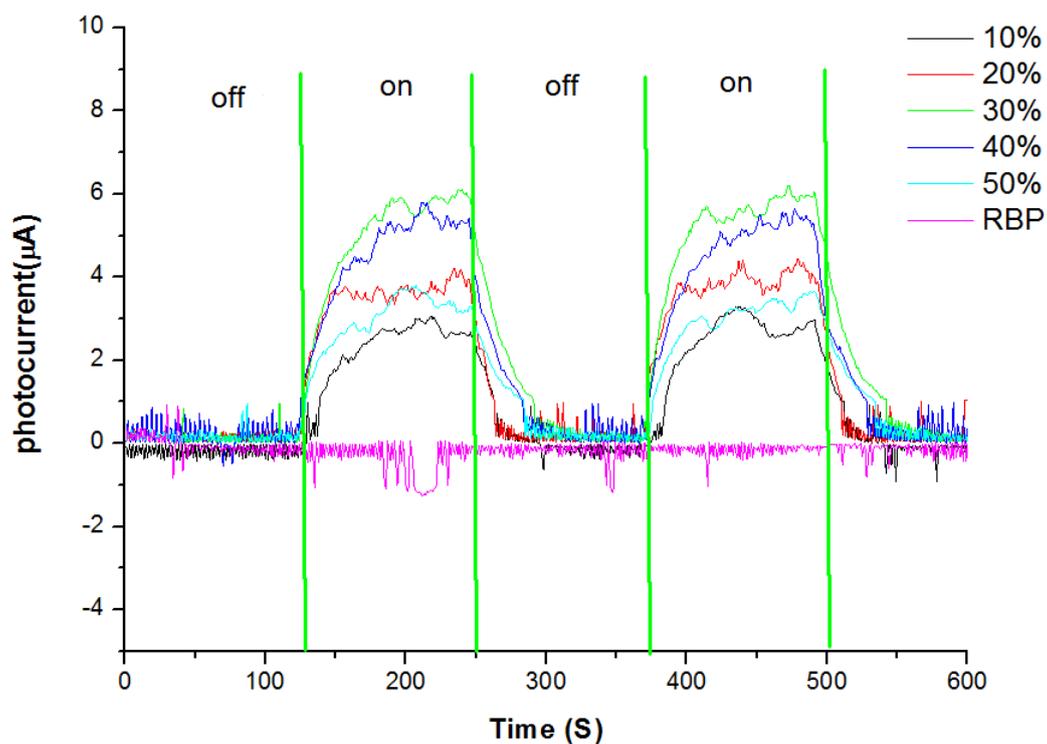


圖 4-33 BP 摻雜不同比例氧化銅之光電流趨勢圖

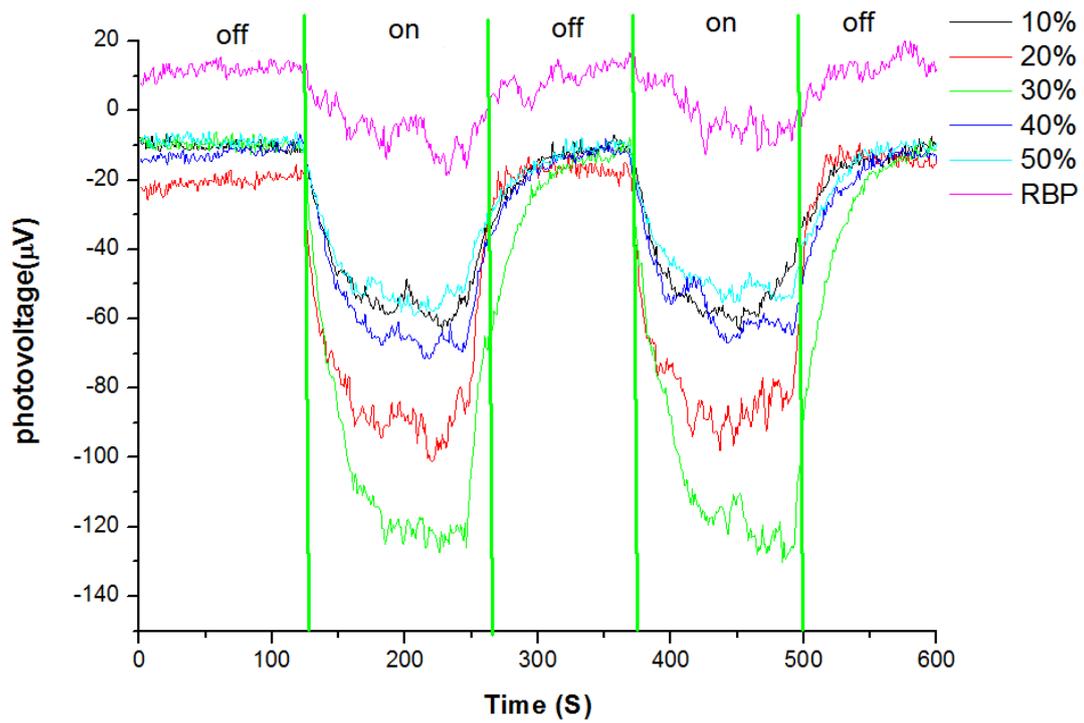


圖 4-34 BP 摻雜不同比例氧化銅之光電壓趨勢圖

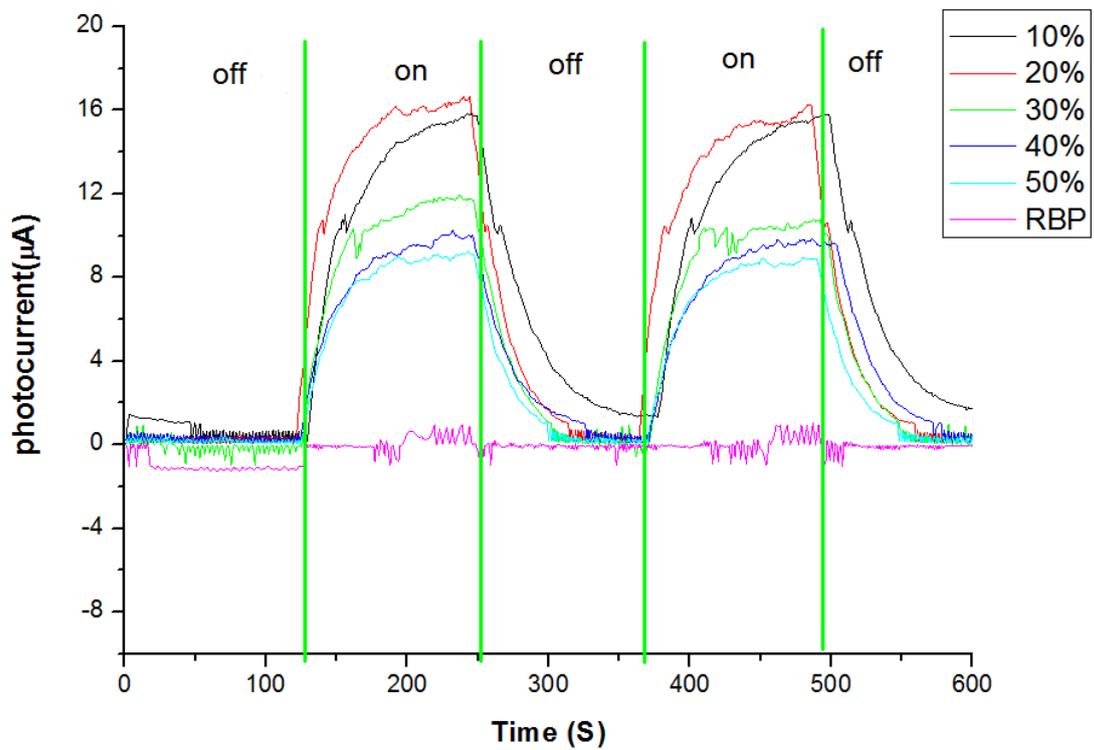


圖 4-35 BP 摻雜不同比例氧化銅之光電壓趨勢圖

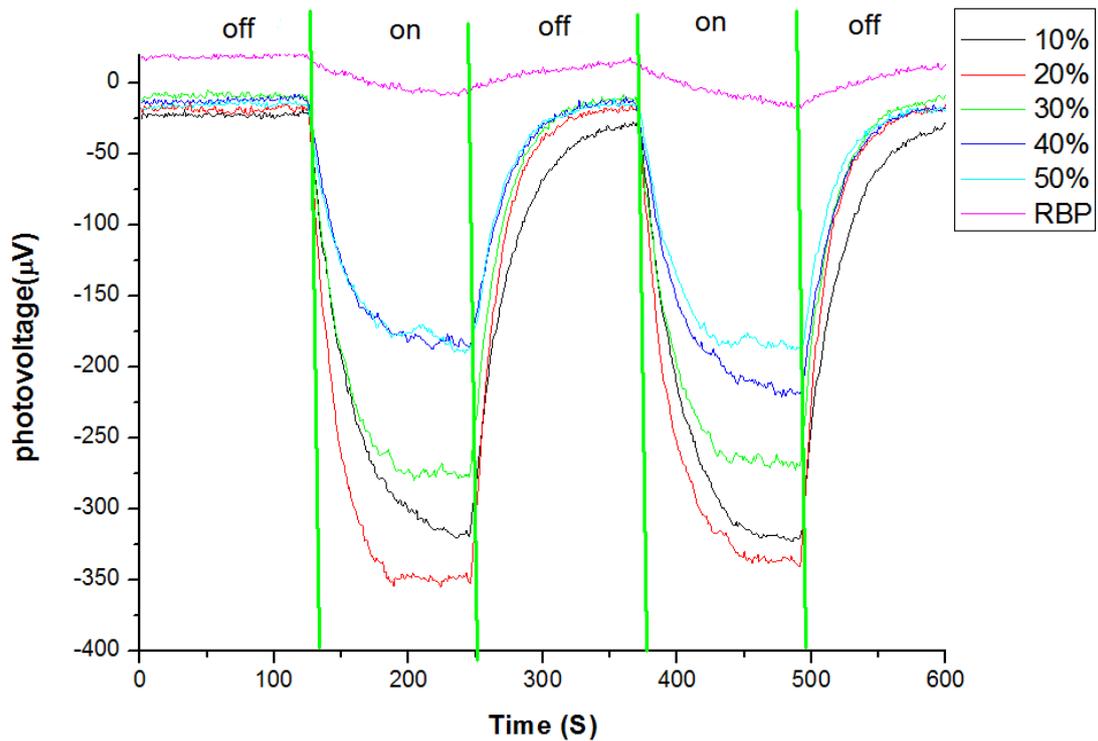


圖 4-36 BP 摻雜不同比例氧化銅之光電壓趨勢圖

圖 4-37、圖 4-38 為不同比例氧化銅粉體摻雜後光電流光電壓比較圖，圖中可以發現，在全照光時以摻雜 30% 氧化銅之 BP 效果為最佳，推測原因為當時表面摻雜粉體量已達到飽和，表面孔隙度以填充完整，有最大的粉體表面積以及粉體提供之載子，故在全照光時有較佳的光電表現。

而電阻率如圖 4-39 的部分，少量比例摻雜會稍微降低電阻率，推測原因為摻雜氧化銅粉體會與碳管產生糾結如圖 4-40，將碳管之間孔隙填滿，降低其孔隙度，進而使碳管之間接觸變好，故電阻率下降。當摻雜到 20% 時，表面糾結已達到飽和，而繼續的摻雜只能持續堆積於表面上，奈米粉體本身導電性不佳，故電阻率上升。

而在漸層照光模式下，以摻雜 20%氧化銅奈米粉體之 BP 效果最為優異，推測結果為摻雜氧化銅粉體能階小，故電子易被光子打出，當使用漸層照光時，由於摻雜 30%氧化銅奈米粉體之 BP 在暗端部分有較多奈米粉體，電阻率也較高，不但導致亮端與暗端載子濃度差異變小，濃度梯度下降，傳輸過程消耗也較大，故效果較弱。

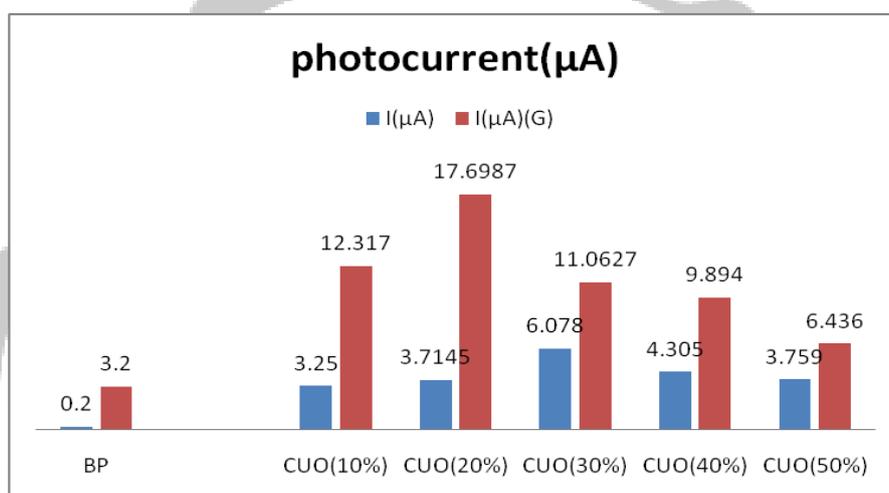


圖 4-37 BP 摻雜各比例氧化銅之光電流比較

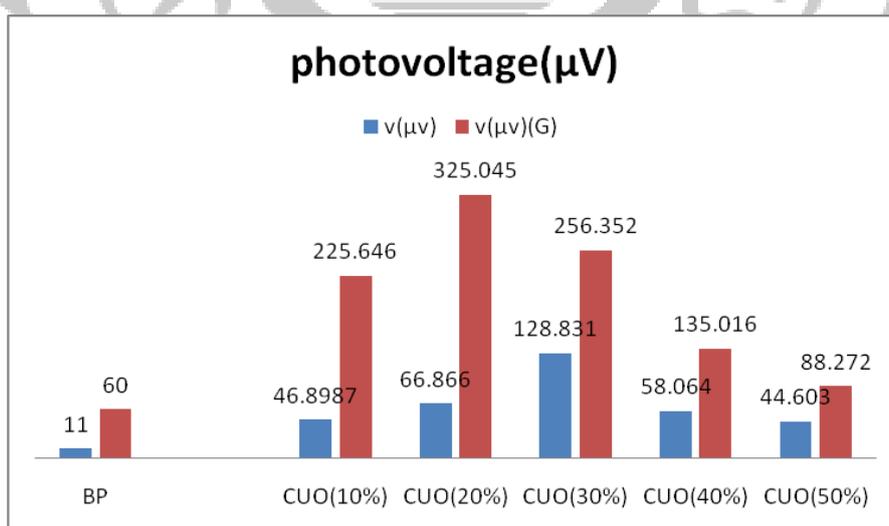


圖 4-38 BP 摻雜各比例氧化銅之光電壓比較

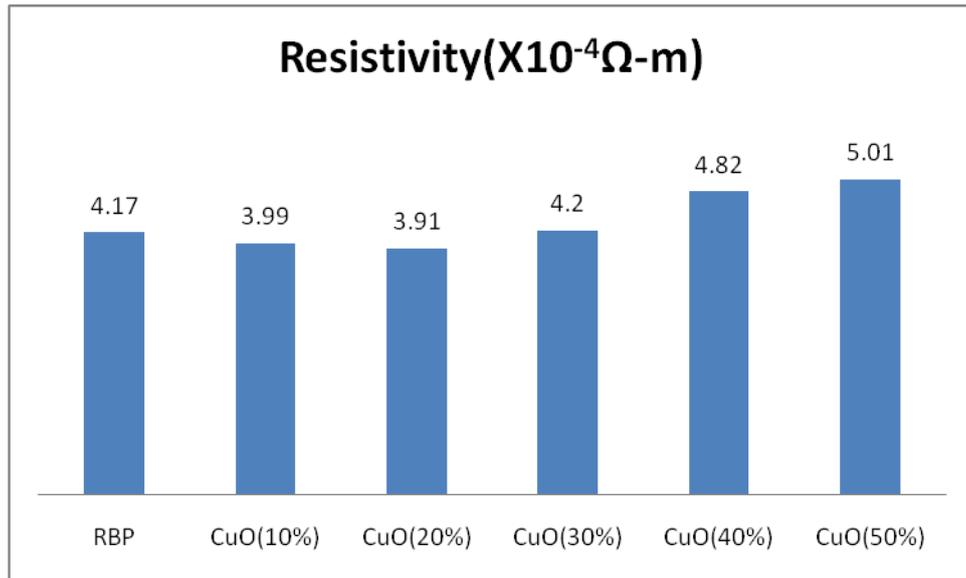


圖 4-39 BP 摻雜各比例氧化銅之電阻率

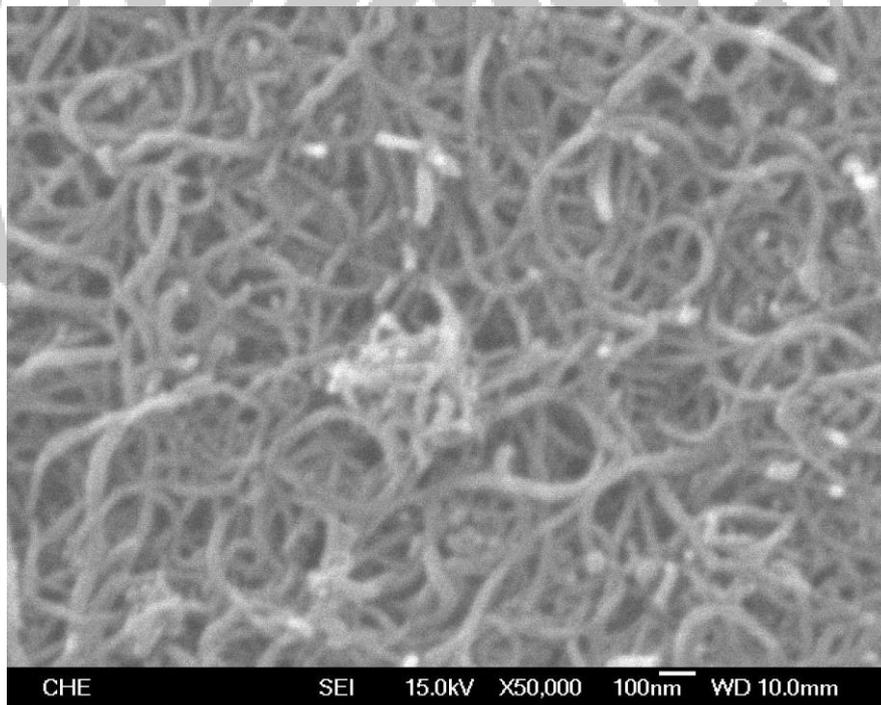


圖 4-40 SEM 觀測圖

由於太陽能電池，是由許多 cell 串並聯而成，由於摻雜氧化銅粉體製成之 BP 再漸層照光模式下效果提升約 5 倍多，故接下來就是以

串並聯方式來繼續提升其光電壓光電流。

圖 4-41 為以摻雜氧化銅粉體 20% 製成之奈米碳管，串聯後量測光電壓情形，卻發現漸層效果反而變弱了。推測原因為，粉體之摻雜皆為表面，亦即是表面糾結導致導電性提升，但 BP 下方卻毫無改變，串聯後，電流要從低電阻處流向高電阻處，形成一道能障，內耗而影響效果。

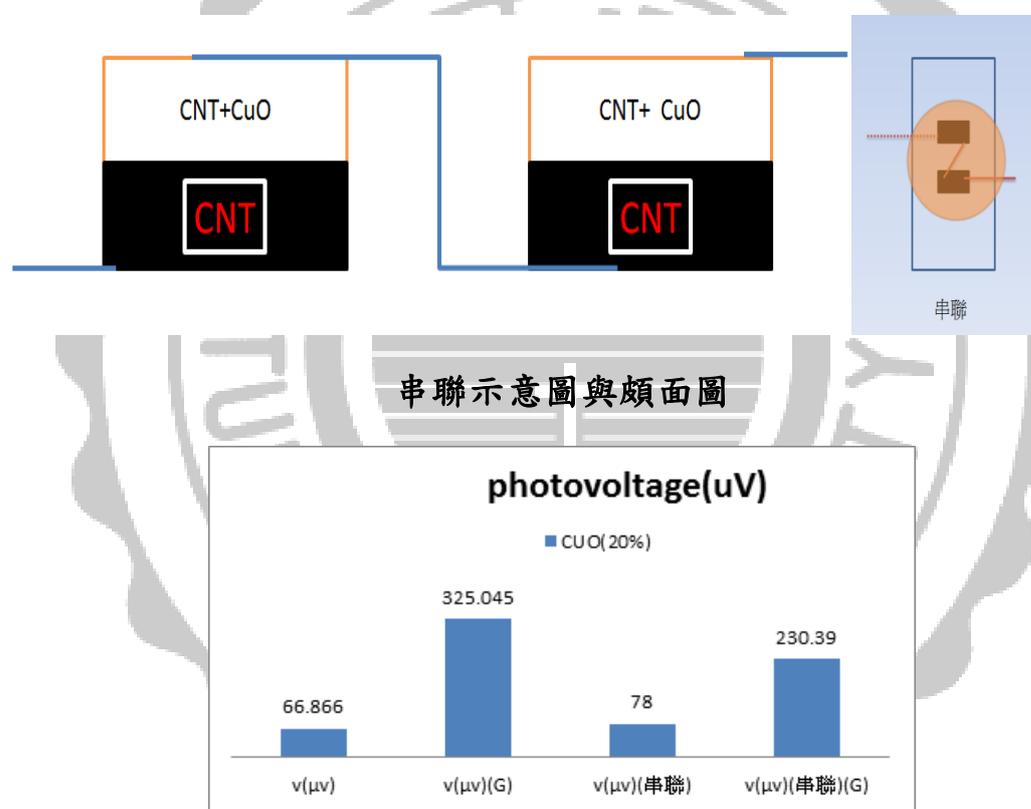


圖 4-41 摻雜氧化銅粉體 20% 之 BP 串聯光電壓

為了改善這問題，將摻雜氧化銅粉體之 BP 重新製作，在摻雜時改為均勻摻雜，使氧化銅粉體均勻分布於奈米碳管紙內部，以削弱內部之內耗。

圖 4-42、圖 4-43 為均勻摻雜氧化銅之 BP 光電壓光電流，可以看

出均勻摻雜後，由於表面粉體量下降，導致均於摻雜之樣品效果皆弱於摻雜表面之樣品，推測原因為表面粉體數量下降，導致照光面積下降，接著失去粉體照光後提供載子，故效果顯著下降。

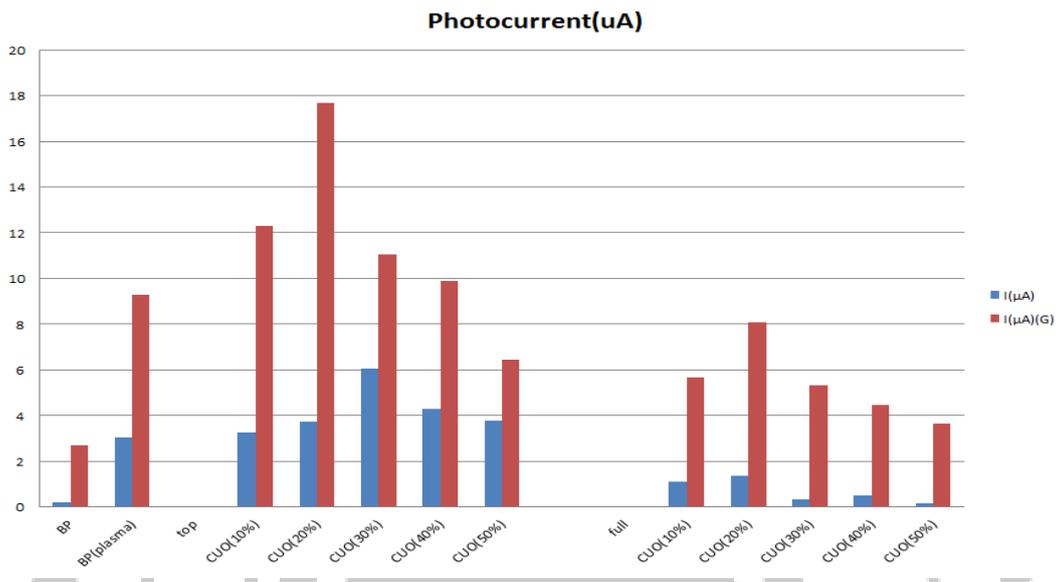


圖 4-42 粉體均勻摻雜以及表面摻雜之光電流比較

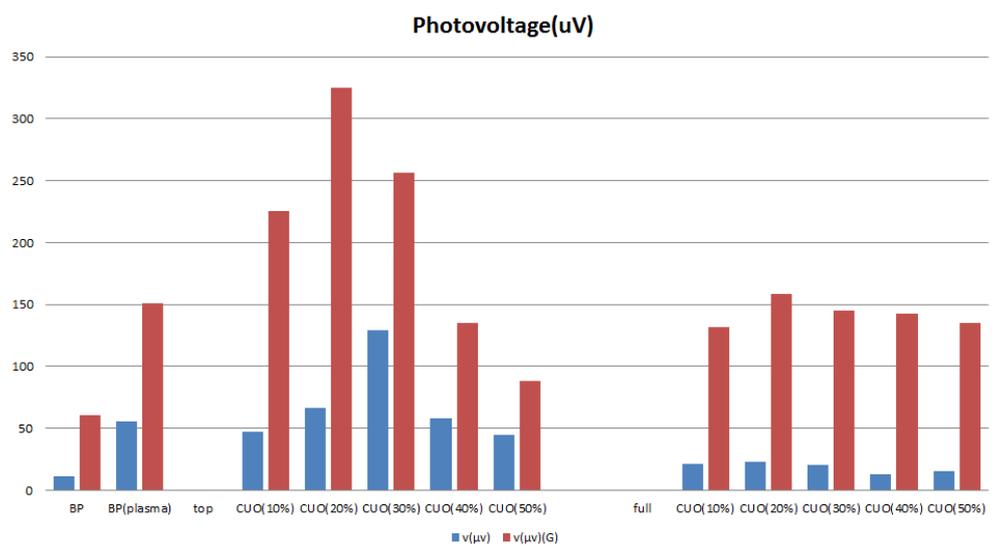


圖 4-43 粉體均勻摻雜以及表面摻雜之光電壓比較

上圖中可看出不只粉體摻雜於表面大於均勻摻雜，光電壓的部分摻雜濃度與效果並沒有太大差別，推測原因為本實驗摻雜為隨機摻雜，由於是均勻隨機，故表面粉體數量差異不大，所以效果影響也就不明顯。圖 4-44 為均勻摻雜之電阻率，可以看出均勻摻雜後不易糾結，而奈米粉體導電性又不佳，故隨著摻雜比例電阻率逐漸提升。

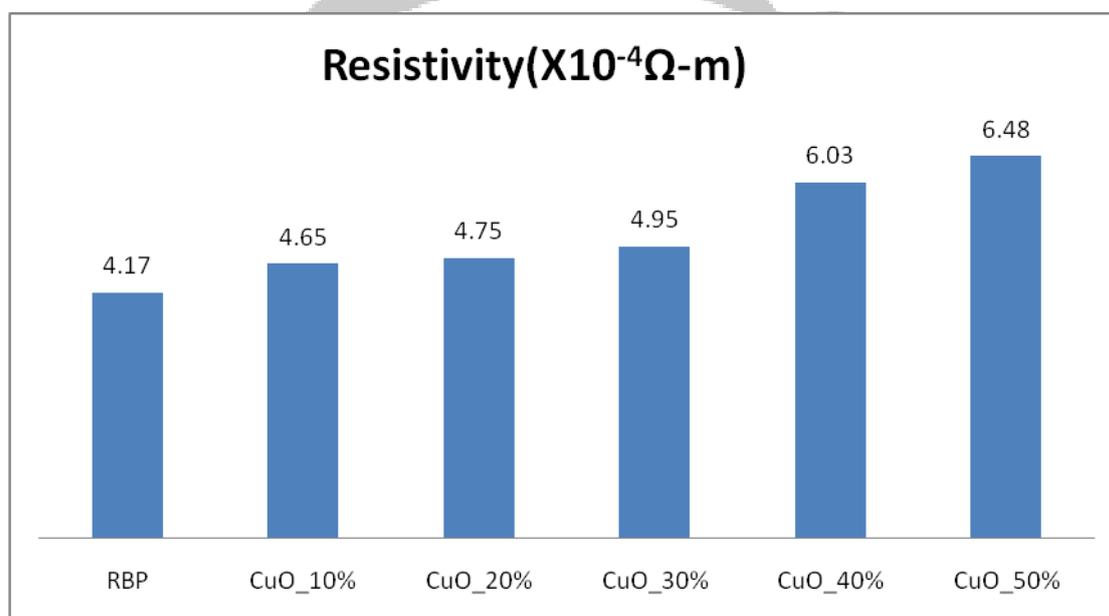


圖 4-44 均勻摻雜粉體 BP 之電阻率

將均勻摻雜氧化銅粉體之奈米碳管做串聯量測其光電壓如圖 4-45，可以看出解決了之前的問題，隨著串聯變多，光電壓確實會上升，但無論串連的多寡，與摻雜比例並無太大關聯，效果皆差異不大。接著圖 4-46 將均勻摻雜氧化銅粉體之 BP 並聯，可以看出電流也有因並聯組數增加而變大之趨勢。

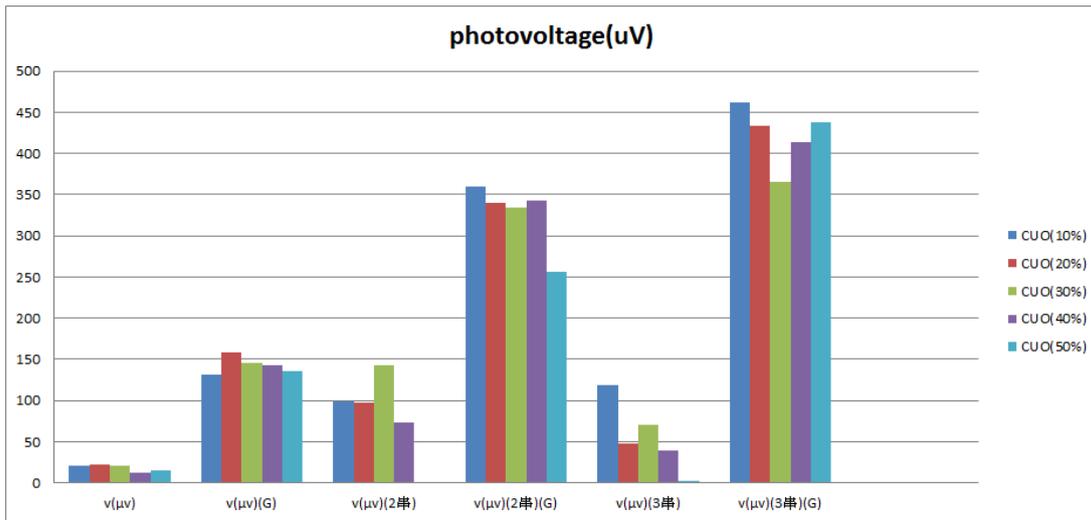


圖 4-45 不同摻雜比例與串聯光電壓比較圖

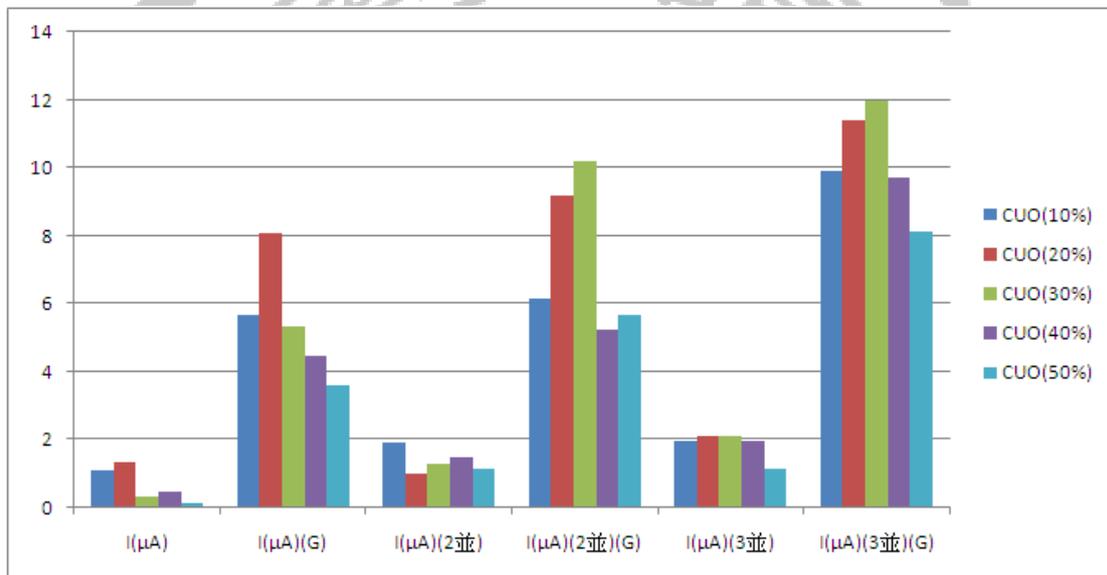


圖 4-46 不同摻雜比例與並聯光電流比較圖

### 4.3.3 SEM 分析

圖 4-47、圖 4-48、圖 4-49 可以看出摻雜氧化銅粉體之 BP 確實有因比例不同而改變，而因為粉體顆粒太小，導致摻雜過程中會與碳管糾結可以從上圖中的到証實。

圖 4-50、圖 4-51、圖 4-52 為摻雜不同比例氧化鋅之 BP，由 SEM 分析

可以看出由於氧化鋅粉體顆粒較大，故在低倍率的情況下表面幾乎為粉體佔滿，影響光電特性，故摻雜氧化銅粉體效果會好過摻雜氧化鋅粉體。

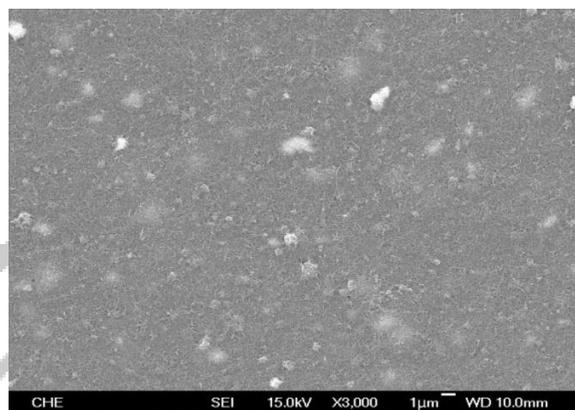


圖 4- 47 摻雜氧化銅粉體 10%

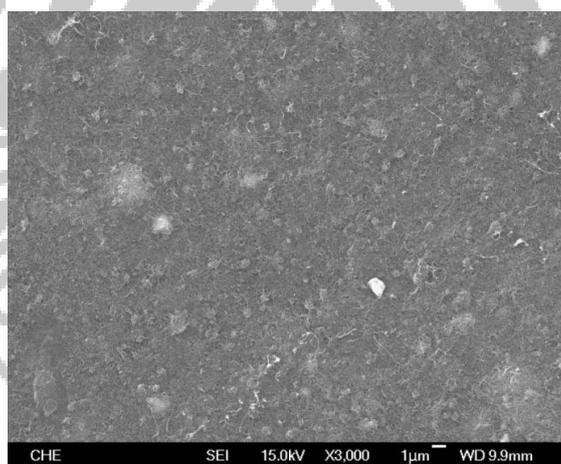


圖 4- 48 摻雜氧化銅粉體 30%

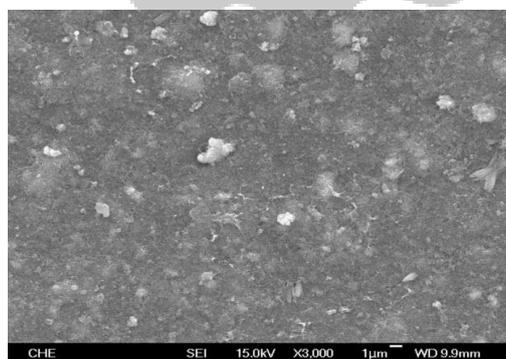


圖 4- 49 摻雜氧化銅粉體 50%

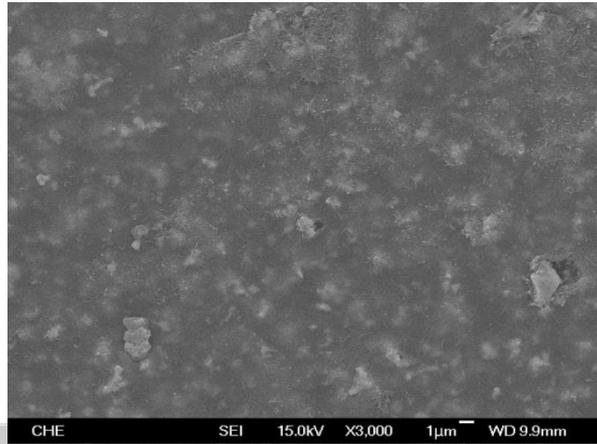


圖 4-50 摻雜氧化銅粉體 10%

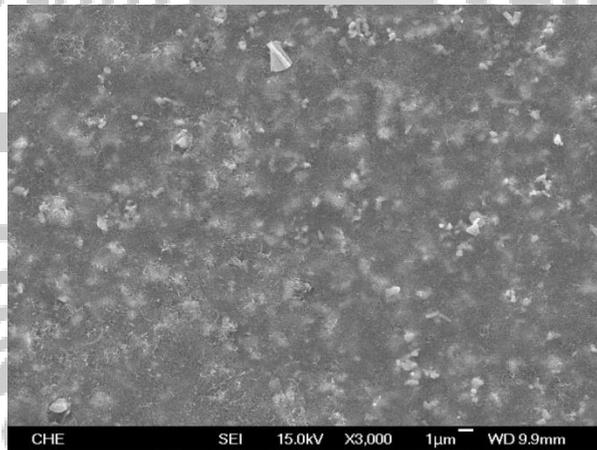


圖 4-51 摻雜氧化銅粉體 30%

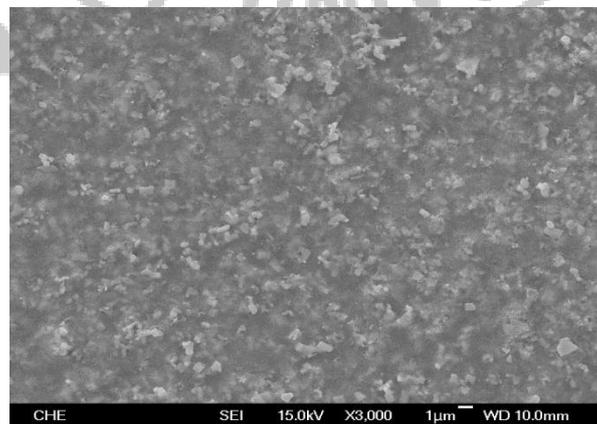
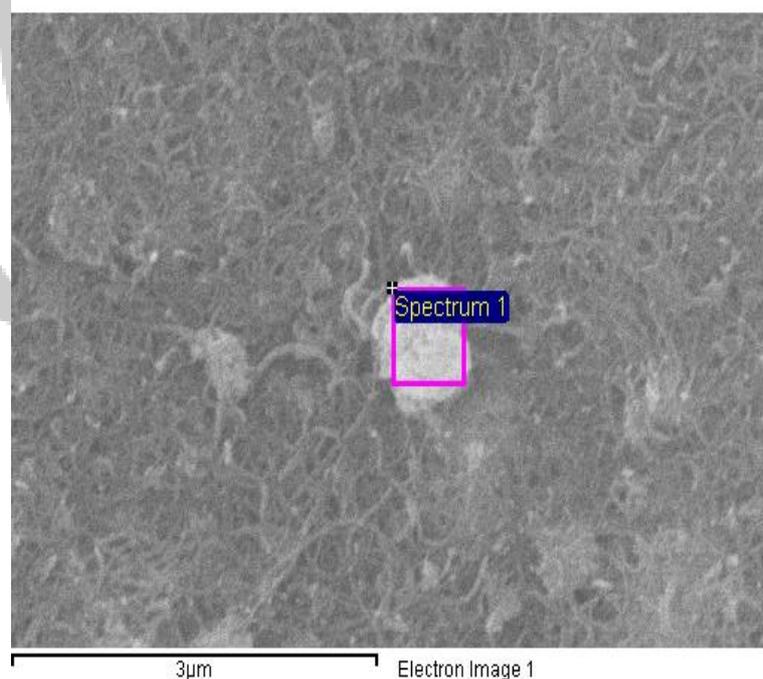


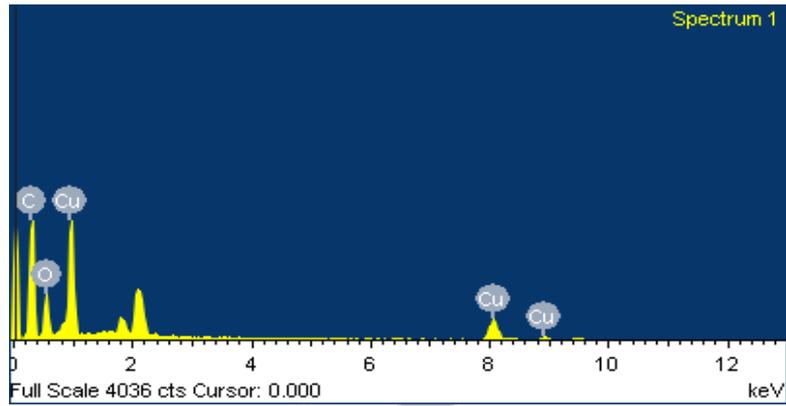
圖 4-52 摻雜氧化銅粉體 50%

#### 4.3.4 EDS 分析

圖 4-53、圖 4-54 為摻雜氧化銅粉體之 BP 的 EDS 分析圖，由於 EDS 無法分析聚合物之元素比例，只能分析單一元素所占百分比，但是圖中可以看出確實有銅元素與氧元素，在配上 XRD 分析確認氧化銅確實有摻入其中，即使不打在粉體上依然有氧與銅成份，也確認氧化銅有摻入其中。

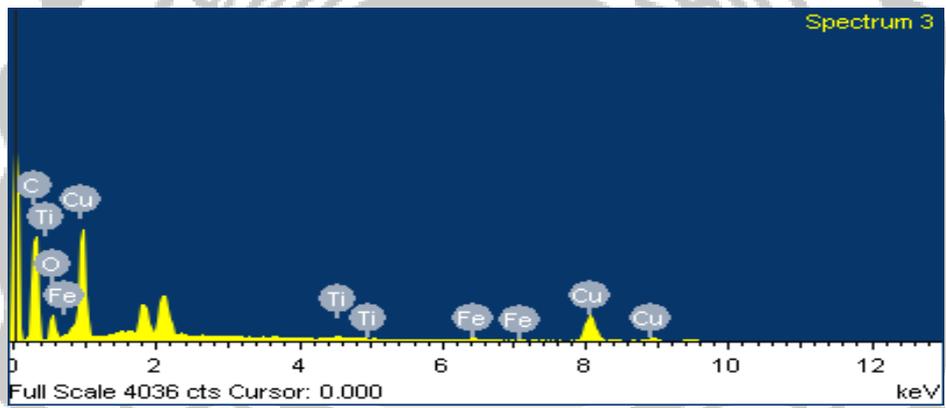
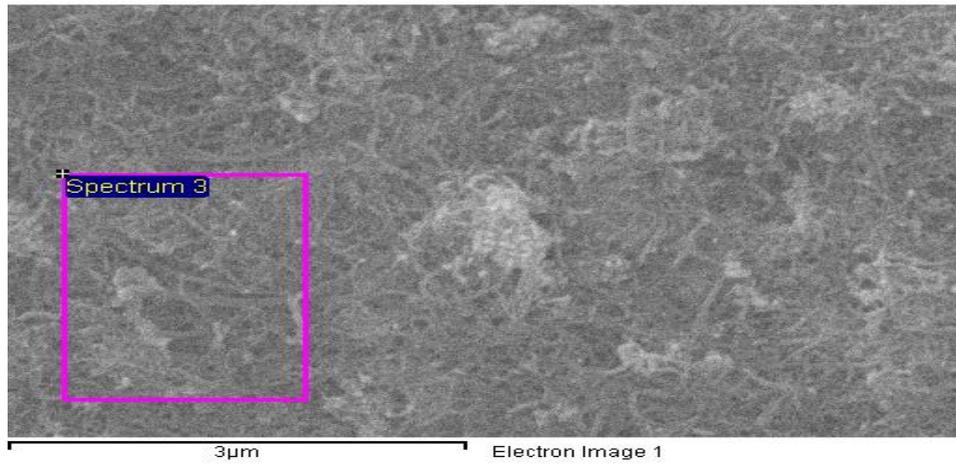
圖 4-55、圖 4-56 為摻雜氧化鋅之 BP 的 EDS 分析圖，圖中可以看出鋅與氧成分不少，故確認氧化鋅確實摻入其中。





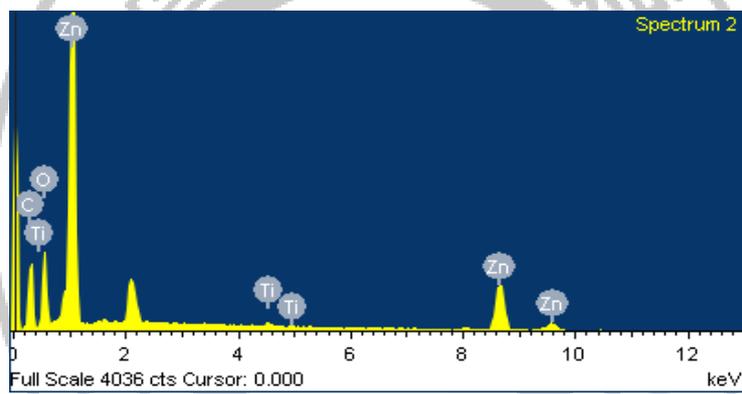
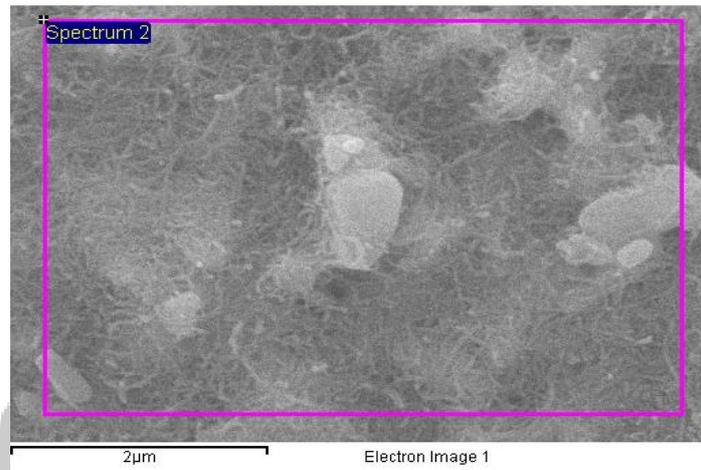
Element	Weight%	Atomic%
CK	48.70	71.49
OK	17.31	19.08
CuL	33.99	9.43
Totals	100.00	

圖 4-53 摻雜氧化銅粉體 30% 之 BP EDS 分析



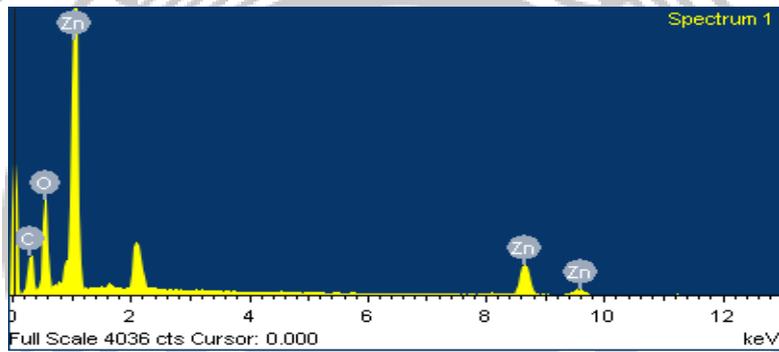
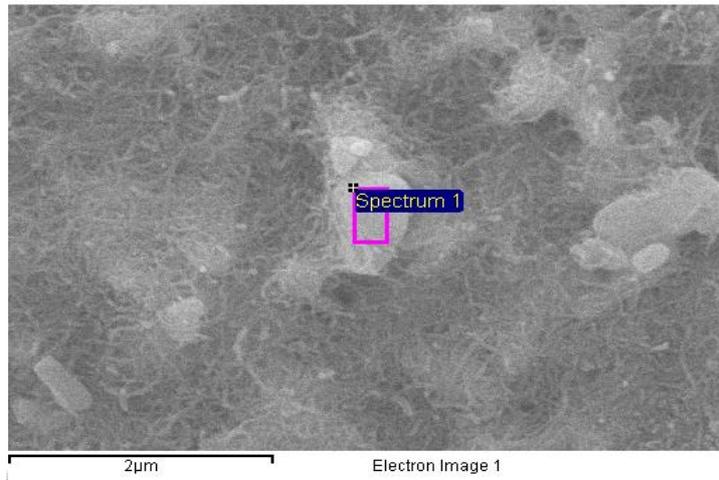
Element	Weight%	Atomic%
CK	50.47	76.16
OK	11.27	12.77
TiK	1.07	0.40
FeK	1.64	0.53
CuL	35.55	10.14
Totals	100.00	

圖 4-54 摻雜氧化銅粉體 20%之 BP EDS 分析



Element	Weight%	Atomic%
CK	25.98	54.36
OK	14.40	22.61
TiK	0.76	0.40
ZnL	58.86	22.62
Totals	100.00	

圖 4-55 摻雜氧化鋅粉體 50%之 BP EDS 分析



Element	Weight%	Atomic%
CK	19.09	42.02
OK	20.23	33.44
ZnL	60.68	24.54
Totals	100.00	

圖 4- 56 摻雜氧化鋅粉體 50%之 BP EDS 分析

### 4.3.5 電泳改質分析

由於照光漸層模式，是因為濃度差產生擴散電流，假設樣品摻雜濃度也使用漸層，是否也有加強的作用?圖 4-57 為電泳漸層示意圖，本實驗將利用不同時間，讓樣品上有著不同濃度的銅。電泳硝酸銅濃度為 1M，電流 1A，間隔時間為 10 秒，樣品分區為四區，首先將最前面第一區電泳 10 秒，接著第二區往下再電泳 10 秒，這樣一來第一區就電泳了 20 秒依此類推，重複四次。

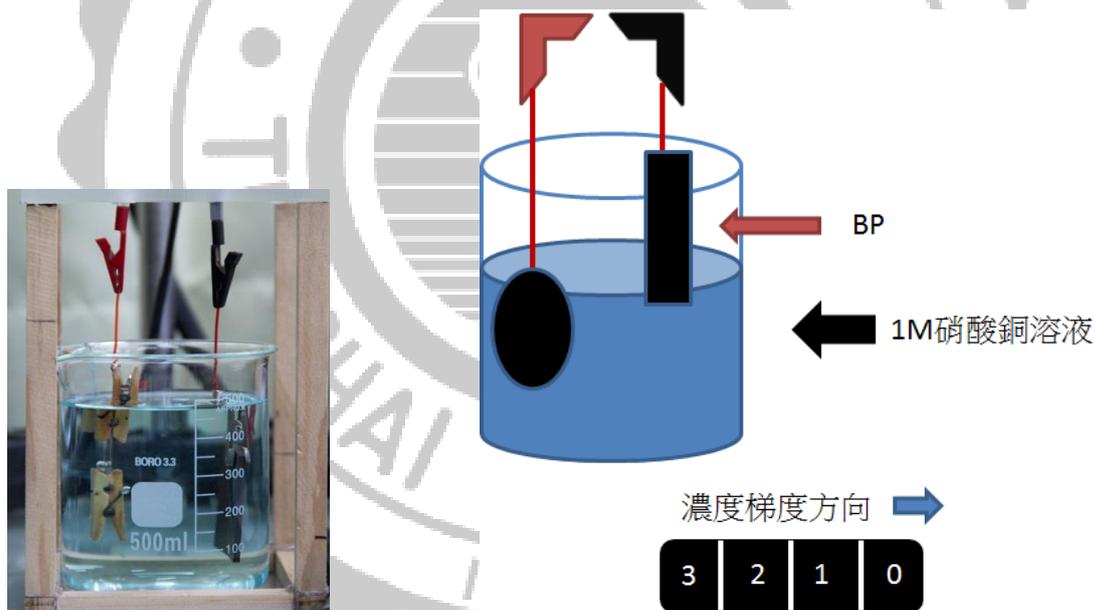


圖 4-57 電泳漸層示意圖

圖 4-58、圖 4-59 為電泳後 BP 光電流電壓圖，分析數據可以看出確實電泳漸層可以提升光電特性，但是效果並不明顯，推測原因電流太大導致鍍上太多銅，影響照光。

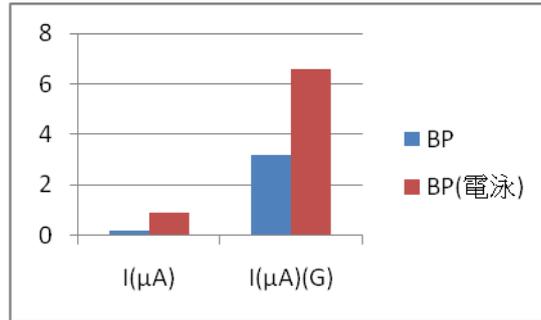


圖 4-58BP 電泳光電流圖

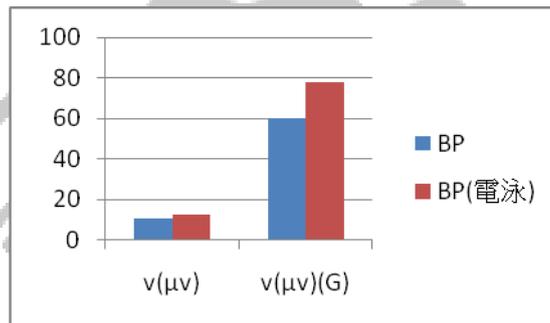


圖 4-59 BP 電泳光電壓圖

#### 4.3.6 電漿改質分析

由於在 BP 外層鍍金屬效果並非特別出色，故使用電漿對 BP 進行改質，條件為 10W，時間間隔 60S，工作氣壓  $1.0 \times 10^{-1}$  mtorr，作法與電泳相同，先打第一區，其他遮住，接著打第二區，此時第一區即是打兩次，以此類推。

圖 4-60、圖 4-61 為電漿改質後 BP 光電壓、光電流圖，由圖可以看出 BP 電漿改質後電流從  $0.24 \mu\text{A}$  提升到  $3 \mu\text{A}$ ，電壓也從  $11 \mu\text{V}$  提升到  $60 \mu\text{V}$ ，漸層照光後電流更提升到  $9 \mu\text{A}$ ，電壓也提升至  $151 \mu\text{V}$ ，與摻雜氧化銅之效果差不多，推測原因為氬氣打電漿有清理表面功能，提升

導電性，並且打完電漿後會有載子濃度改變，故效果比電泳來的出色。也證實在 BP 表面座濃度差漸層確實可以與光漸層相輔相成，造成更大的濃度差來提升擴散電流。

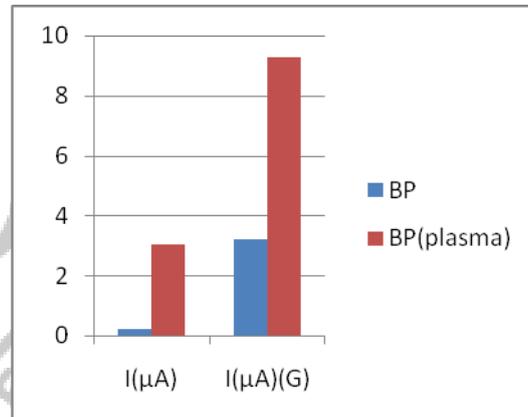


圖 4-60 電漿改質後 BP 光電流

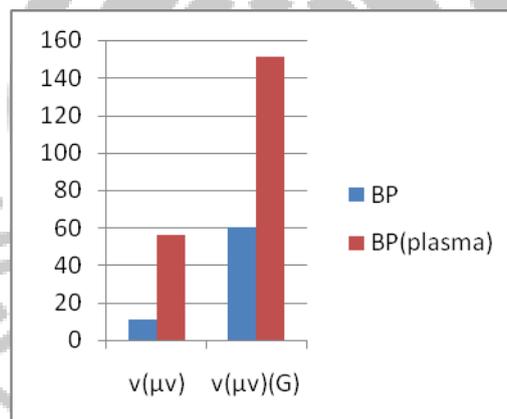


圖 4-61 電漿改質後 BP 光電壓

## 第五章 結論

- 一. Buckypaper 雖然擁有 78% 的孔隙度，但是由於碳管之糾結纏繞，故 Buckypaper 不透光。
- 二. Buckypaper 照光因為  $\pi$  鍵震動，可以量到微弱光電壓光電流，接著因為 Buckypaper 不透光，所以造成上下有濃度差異，形成負電流正電壓的輸出，與太陽能電池相同，可應用於太陽能電池上。
- 三. 使用漸層照光模式，因為光的照度差異，導致載子濃度不同而有更大的擴散電流，而漸層的模式太大會失去濃度差，太小會照度不足，二分之一漸層為最佳漸層形式。
- 四. 奈米碳管紙最佳照光面積為長 1.6cm、寬 0.4cm，在電壓不會崩潰的前提下測出最小寬度，接著維持寬度測量出最佳長度，樣品太長則會增加損耗，太短則照光面積不夠而效果衰弱。

五. 在 RGB 三色濾光片量測後，Buckypaper 對紅光有較佳的吸收，但是由於使用濾光片後，照度因濾光片過濾波長影響，導致只剩單一色光通過，故照度不足影響效果，難以應用。

六. 普通市售太陽能電池在漸層照光下，因照度下降而電壓、電流下降，但是 Buckypaper 應用於太陽能電池因濃度梯度的影響效果提升，故 Buckypaper 未來可應用於不怕陰影處之太陽能電池。

七. 摻雜粉體因照光面積增加，加上粉體釋放電子電洞，因此效果比未摻雜 BP 來的優秀，但是摻雜太多導致電阻率上升，內耗增加反而會使光電壓、光電流下降。

八. 摻雜氧化銅粉體，比摻雜氧化鋅粉體光電效果優秀，是因為太陽大部分能量集中在可見光，而摻雜氧化銅可拉長奈米碳管吸收光譜範圍，但氧化鋅的強吸收在藍紫光，故效果並未發揮。

九. 氧化銅粉體摻雜方式，集中於上方的表面摻雜，可擁有最大化電壓電流效果，但卻因為電阻率的不同導致位能障，而無法進行串並聯；而均勻摻雜之樣品，雖然光電壓、光電流下降許多，但卻因為是

均勻摻雜而沒有能障，故可用於串並聯。

十. 以摻雜均勻之氧化銅 BP 進行串並聯，光電流、光電壓會提升，但不同摻雜比例之樣品，因為均勻隨機摻雜導致表面粉體數量差異不大，故效果沒有太大差別，不會隨摻雜比例而有太大變化。

十一. 將樣品表面做濃度漸層處理，光電壓、光電流會有些許提升，再配合照光漸層模式，可以有更佳的效果。



## 參考文獻

- [1] 中山物理演化實驗 <http://www2.nsysu.edu.tw/physdemo/E4/E4.htm>
- [2] 太陽光電產業之發展趨勢與應用趙貴祥  
<http://pese.ee.yuntech.edu.tw/download/File>
- [3] 太陽能發電概述 <http://www2.wunan.com.tw/download/preview/5DB2.PDF>
- [4] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", Nature, vol. 354, pp. 56-58, 1991。
- [5] T.W. Ebbesen and P.M. Ajayan, "Large-scale synthesis of carbon nanotubes", Nature, vol.358, pp.220-222, 1992。
- [6] <http://www.google.com.tw/search.JPG>
- [7] Iijima S., Ichihashi T., "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter", Nature, 1993, vol. 363, pp.603-605。
- [8] D.S. Bethune, C.H. Klang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez and R. Beyers, "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls", Nature, vol. 363, pp.605-607, 1993。
- [9] <http://www.google.com.tw/search>
- [10] A. G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C. B. Huffman, F. J. R. Macias, P. J. Boul1, A. H. Lu1, D. Heymann1, D. T. Colbert, R. S. Lee, J. E. Fischer, A. M. Rao, P. C. Eklund and R. E. Smalley, "Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization", Applied Physics A: Materials Science & Processing, vol. 67, pp. 29-37, 1998
- [11] J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul, . Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. R. Macias, Y. S. Shon, T. R. Lee, D. T. Colbert and R. E. Smalley, "Fullerene pipes", Science, vol. 280, pp. 1253-1256, 1998.
- [12] M. Endo, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Terrones†, M. S. Dresselhaus, "Buckypaper from coaxial nanotubes", Nature, vol. 433 2005
- [13] Fujiwara, Akihiko (2001) "Photoconductivity in Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes"
- [14] Rafail F. Khairoutdinov, Larissa V. Doubova, Robert C. Haddon, and 1 Laxmikant Saraf, "Persistent Photoconductivity in Chemically 1 Modified Single-Wall Carbon Nanotubes", J. Phys Chem B, Vol. 108, 1 pp. 19976–19981, 2004
- [15] Mikhail E. Itkis, Ferenc Borondics, Aiping Yu, Robert C. Haddon ,

- “Bolometric Infrared Photoresponse of Suspended Single-Walled Carbon Nanotube Films”, Science, vol. 312, pp 413-416, 2006
- [16] Author Ashant Allen, Andrew Cannon, Jungchul Lee, William P King and Samuel Graham, “Flexible microdevices based on carbon nanotubes”, J. Micromech. Microeng. , vol. 16, pp.2722,2006
- [17] Dacheng Wei, Yunqi Liu,\* Lingchao Cao, Hongliang Zhang, Liping Huang, and Gui Yu “Synthesis and Photoelectric Properties of Coaxial Schottky Junctions of ZnS and Carbon Nanotubes” ,2009
- [18] 奈米科技網 <http://nanotechweb.org/cws/article/tech/20149>
- [19] 物理世界網 <http://physicsworld.com/cws/article/news/31812>
- [20] Ku C.L., 2007, “Nanotube buckypaper electrodes for pem fuel cell applications”, A Thesis submitted to the Department of Industrial Engineering in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science
- [21] Aguirre C. M., Auvray S., Pigeon S., et al., 2006, “Carbon nanotube sheets as electrodes in organic light-emitting diodes”, App. Phys Lett , Vol. 88, pp. 183104.
- [22] R. Smajda, k. Kukovecz, Z. Konya and I. Kiricsi, "Structure and gas permeability of multi-wall carbon nanotube Buckypapers", Carbon, vol. 45, pp. 1176-1184, 2007
- [23] Xu, J. M. ”Highly ordered carbon nanotube arrays and IR detection ”Infrared Physics & Technology, 42 , 485-491, (2001).
- [24] Itkis, M. E., Niyogi, S., Meng, M. E., Hamon, M. A., Hu, H. and Haddon, R. C.”Spectroscopic Study of the Fermi Level Electronic Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes”, Nano Lett, Vol. 2, No. 2, (2002).
- [25] 麻省理工 [http://www.coema.org.cn/bbs/disppbbs\\_17\\_70783.html](http://www.coema.org.cn/bbs/disppbbs_17_70783.html)
- [26] 富鑫奈米科技 <http://www.justnano.com.tw/advantage4.htm>
- [27] <http://zh.wikipedia.org/zh-tw/%E6%B0%A7%E5%8C%96%E9%8B%85>
- [28] <http://zh.wikipedia.org/wiki/%E6%B0%A7%E5%8C%96%E9%8A%85>
- [29] 銅氧化物結構對其催化和光電化學反應性之影響成功大學粘駿南
- [30] 半導體物理與元件1-1 中興物理孫允武
- [31] The Study of Organic Solar Cell Doped with Metallic Nanoparticle , 吳奉修 , 國立中山大學。
- [32] Kittel , Introduction to Solid State Physics , Chapter 2 , 31 , (1988)