

第三屆旺宏科學獎

[成 果 報 告 書]

研究題目：氧化亞銅太陽電池製作及其晶面再成長實驗

The Fabrication of Cu_2O Solar Cell by Grain Regrowth Method

謝文瑜

壹、研究目標：

- 一、 探討氧化亞銅光電池板製作方法及不同製作方法對光電池品質之影響。
- 二、 探討(一)燒結式及(二)氫氧焰熔燒式法對氧化亞銅單晶面積大小變化相關性。
- 三、 探討研製成之氧化亞銅光電池電性(含光電流、光電壓)變化與其燒結時間及氧化亞銅單晶面積大小之相關性。
- 四、 利用 Cu_2O 暗電流-開路電壓特性曲線量測光-電能轉換效率，並探討其與燒結時間長短之關係。
- 五、 探討氧化亞銅光電池在燃料電池上的應用。

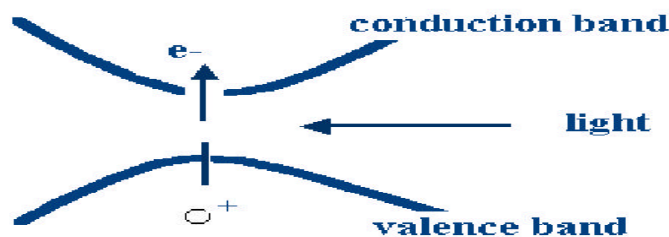
貳、理論及文獻探討：

光電池是一種將光能轉變為電能的元件，它主要利用入射光的光能在能隙間產生電子-電洞對，電子再由共價帶(valence band)躍遷至導電帶(conduction band)而導電產生電能(圖一)。

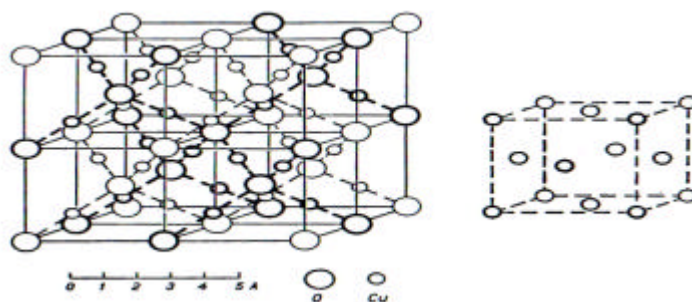
由於氧化亞銅共價帶與導電帶的能差(能隙, bandgap)為 2 e.v. (圖二)，大概相當於可見光波長(黃橙光, 6200 埃)，所以基本上這種光電池的使用效率應該會很高。

本實驗的主軸為(1)氧化亞銅光電池製作(2)製作過程中的現象及研製最佳條件的探討。探討氧化亞銅光電池的製作過程中所出現的現象及中間特性我們可找出最適當的製作方式；如製作過程中的顏色變化與燒結溫度的關係、單晶區面積變化與燒結溫度及燒結時間的關係等等都是我們氧化亞銅光電池製作的重要課題。另外探討當氧化亞銅形成時亦將大量減去原銅片表面的缺陷及刮痕，這都證明了銅漸漸轉變成了氧化亞銅等新物質。

本實驗的氧化亞銅光電池板採用燒結式及氫氧焰熔燒式兩種，在整個加熱過程中可經由表面顯微鏡觀測單晶區面積的變化、表面顏色的變化來探知氧化亞銅的形成度，當然成份測試及 X-ray 的繞射實驗更可告知氧化亞銅材料的形成與否，這些都是不可或缺的實驗驗證。另外電性測試，如照光光電流、光電壓的量測，及太陽光照度、燒結溫度等特性對太陽電池品質的相關性量度亦是本實驗的主要探討方向。



圖一 能隙電子受光躍遷圖



圖二 氧化亞銅結構圖

由於氧化亞銅的熔點趨於 1100°C，其形成溫度頗高，所以一般都用部分燒結法製作(圖三)，但效果及氧化亞銅結晶面極不完全，效率甚低。所以本實驗採

用直接以氫氧火焰直接熔燒(圖四), 主要是因為高溫效果, 較易得到一個完整的氧化亞銅晶面。

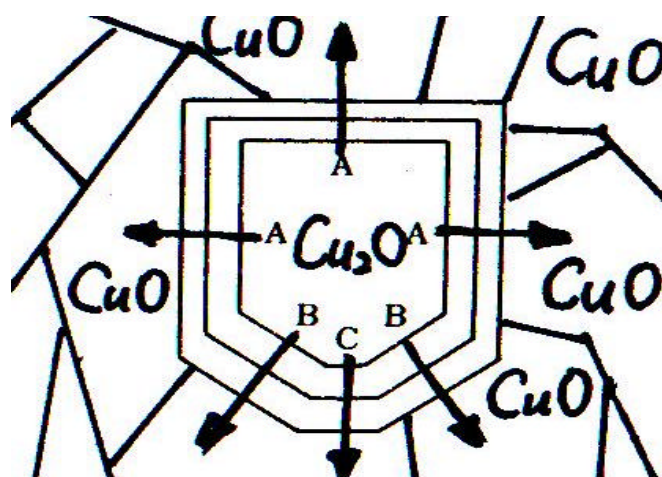
在這裡我們主要探討在燒結法過程中的單晶面積變化與燒結時間、燒結溫度的關係, 因為在不超過熔點的高溫燒結下, 其形成單晶面積會較快且均勻。如果溫度過低則會形成黑色氧化銅(CuO), 它無半導體的特性, 是不會照光產生光電子的。所以燒結溫度及時間對氧化亞銅光電池的製作扮演著很重要的角色。另外對晶體生長的觀點來說, 在熔點下的退火及燒結皆對單晶面的生長擴大有密切關係。由於金屬物質在高溫燒結或退火之下, 它的每一單晶面區 (grain) 將從界面 (boundary) 之處由多數個小單晶面互相結合成較少數個單晶面 (圖五), 意即單晶面區加大了。這種單晶面區的大小及數目將是影響光電池光電性質的主要影響因素。



圖三燒結法氧化亞銅製作



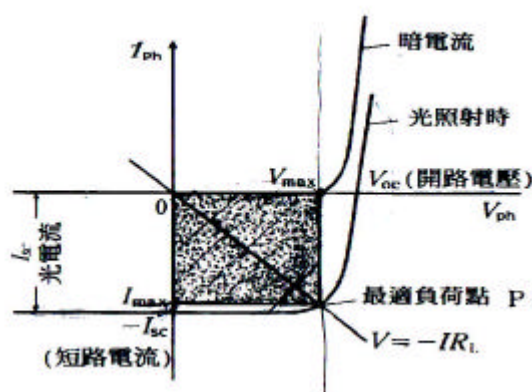
圖四 氫氧焰熔燒法製作氧化亞銅



圖五 隨著高溫區溫度增加，氧化亞銅單晶面積增大

光電池的照光反應電壓、電流的大小與光電池受光面積、材料單晶面區大小、電解質種類皆有深入的關係，這也是很多這方面領域研究常探討的項目。由於大部份光電池一般與電解質水溶液混合配置使用，使用方便性極差，所以改用一種配合光電池使用的糊狀電解質溶液將是光電池發展的主流。糊狀電解質材料及溶液濃度對光電池光電性質的影響及反應狀況是一項即重要的電池製作指標。

太陽光電池品質的一大指標是為光-電能的轉換效率，制式的測試檢驗法為暗電流-開路電壓測試法。在背景無照光及照光的情況下做比較，並利用其電流-電壓(I-V curve)特性曲線算出轉換效率(式 1，圖六)。目前做得最好轉換效率最高成本最低的太陽電池材料為單晶矽(single crystal Si, 23%)及多晶矽(poly-crystal Si, 17~19%)，最便宜的為非晶矽(amorphous Si, 8~12%)，矽族以外材料做成的太陽光電池因為製作技術極為困難所以研究的人較少，但其轉換效率出奇的高(37%)，此類材料如 II-VI 族元素的碲化鎘(CdTe)、硫化鎘(CdS)等等。



圖六 光電池暗電流-開路電壓曲線

$$h(\text{轉換效率}) = \frac{V_{\max} I_{\max}}{P_{in} S} 100\% \text{ -----(式一)}$$

V_{\max} 、 I_{\max} 為圖六上之值

P_{in} 為入射光照度

S 光電池單晶區面積

由於暗電流-開路電壓曲線之效果取決於太陽電池本身特性(單晶面大小、漏電流大小及氧化亞銅太陽電池缺陷多寡)，所以暗電流-開路電壓曲線可說是太陽電池品質的指標。

一般來講單晶矽太陽電池轉換效率 27%、多晶矽太陽電池轉換效率 20%、非晶矽太陽電池轉換效率 12%、碲化鎘及硫化鎘太陽電池轉換效率 30% (較難製作)、而非主流的奈米太陽電池(TiO_2)及 Cu_2O 太陽電池轉換效率仍小於 1。

參、研究方法及過程：

一、 氧化亞銅光電池板製作：

(一)燒結式氧化亞銅光電池板製作(圖七)

- 1.銅片清洗：含磨去鏽蝕、去油漬清洗、超聲波振盪、丙銅甲醇漱洗、通風櫃吹乾。
- 2.銅片燒結：清洗過銅片放置電熱爐上、銅片加熱、顏色連續變化觀測、加熱時間量測。
- 3.氧化亞銅片冷卻：加熱終了顏色連續變化觀測、自然冷卻。
- 4.氧化亞銅後續處理：表面殘留氧化銅刷除、適當保存。



圖七 燒結式氧化亞銅光電池板製作成形

(二)氫氧燄熔燒式氧化亞銅光電池板製作(圖八)

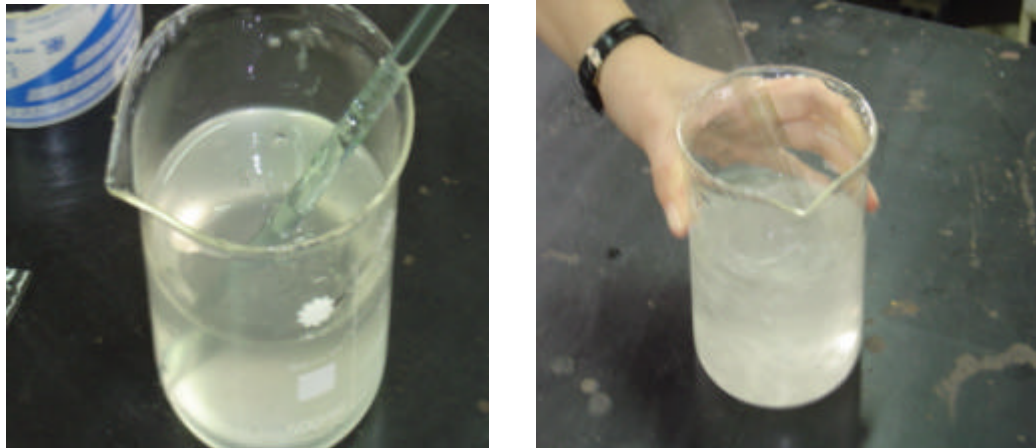
- 1.銅片清洗：含磨去鏽蝕、去油漬清洗、超聲波振盪、丙銅甲醇漱洗、通風櫃晾乾
- 2.銅片熔燒：快速熔燒、表面觀測找出一電池表面最佳狀況。
- 3.氧化亞銅片冷卻：蒸餾水準備、熔燒完成氧化亞銅板快速淬火、隨後放置通風櫃內吹乾。



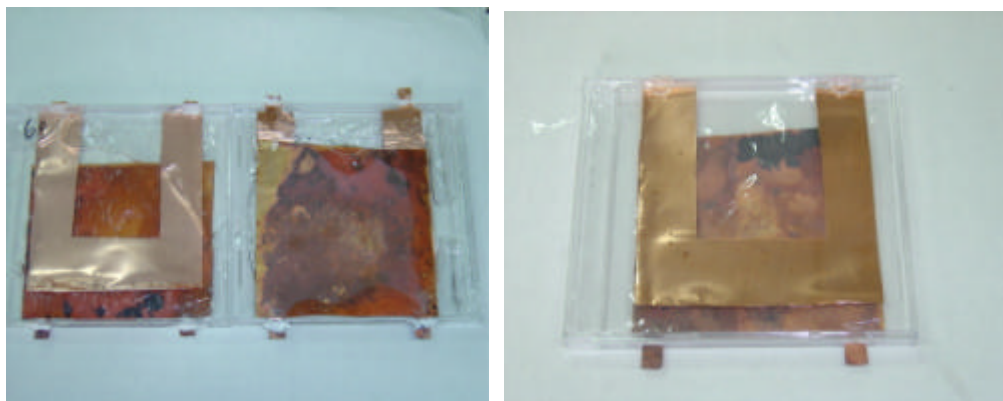
圖八 氫氧燄熔燒式光電池板製作成形

(三) 氧化亞銅光電池板包裝

1. 取熔燒式及燒結式氧化亞銅電池 → 放置入透明 CD 盒 → 放入正極板銅片配製 → CMC 電解質糊狀溶液 (圖九) → 配合 CMC 糊狀電解質溶液包裝成光電池板 (圖十)



圖九 自行配製之 CMC 電解質糊狀溶液

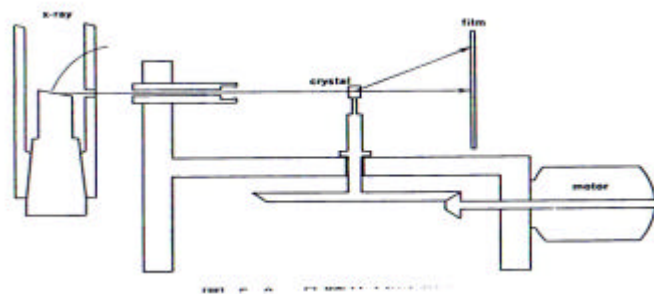


圖十 燒結式氧化亞銅光電池板包裝流程

二、 氧化亞銅光電池片測試：

(一) X-ray 繞射 (圖十一) — 成份驗證：

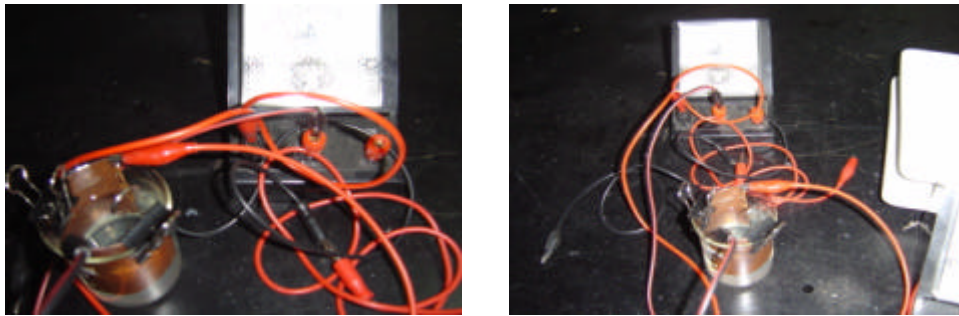
利用氧化亞銅 X-ray 繞射曲線確認氧化亞銅材料真確性



圖十一 X-ray 繞射儀

(二) 氧化亞銅光電池片電性測試：

配製適當電解質溶液在適當照度陽光照射下量製燒結式及熔燒式氧化亞銅光電流並做比較(圖十二)



圖十二 氧化亞銅光電池片光電流量製

三、 探討燒結時間對氧化亞銅光電池片表面單晶面積變化

- (一) 燒結時間對表面單晶面積變化之影響
- (二) 燒結時間對表面單晶面狀況變化之影響

四、 燒結式及氫氧焰熔燒式氧化亞銅光電池板電性質及狀況比較

五、 觀察熔燒過程中氫氧焰熔燒式光電池板之表面狀況變化並與光電池板形成性質做比較。

六、 氧化亞銅光電池板光能-電能轉換效率測試

- (一) 規畫設置一間背景(background)無照光實驗室，利用外加電壓、電流量測畫出外加電壓-電流關係曲線。
- (二) 利用可調式光電源照射氧化亞銅光電池從事外加電壓、電流量測畫出外加電壓-電流關係曲線。
- (三) 利用步驟(一)(二)所得之電流-電壓曲線計算氧化亞銅光電池光能-電能轉換效率(式一)。
- (四) 探討不同燒結時間之無照光電流-電壓曲線及照光電流-電壓曲線，並研究其曲線探性。
- (五) 計算不同燒結時間之氧化亞銅光電池板其光能-電能轉換效率並加以比較。

肆、討論及應用

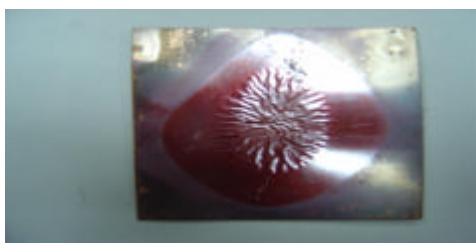
- 一、製作出之氧化亞銅光電池板其照光電流變化最高可達 $140\mu\text{A}$ (燒結電池)，而氫氧焰熔燒式電池可達 $165\mu\text{A}$ ，以上實驗照度皆為 26000 Lux ，所以熔燒式的光電池板電性質優於燒結式的光電池板(表一)
- 二、燒結式光電池板可以在舊式的電熱爐製作出(圖十四)。
- 三、氫氧焰熔燒方式可得較大單晶面積的氧化亞銅光電池板，其面積可達 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ (圖十五)，而燒結式光電池單晶面積皆很小，平均約 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ (圖十六)。
- 四、隨著光電池板面積增大，可得較大的光電流變化。
- 五、燒結式光電池燒結時間越久，可得越大的單晶面積，最大單晶面積可達 $1.5\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$ ，且其照光電流隨燒結時間越久而增大(表二)。
- 六、熔燒方式氧化亞銅光電池板表面光滑(顯微鏡照相，圖十七 A、B)，將有助於提高光電流。
- 七、糊狀電解質的使用並不會降低光電壓及光電流，且其攜帶方便。



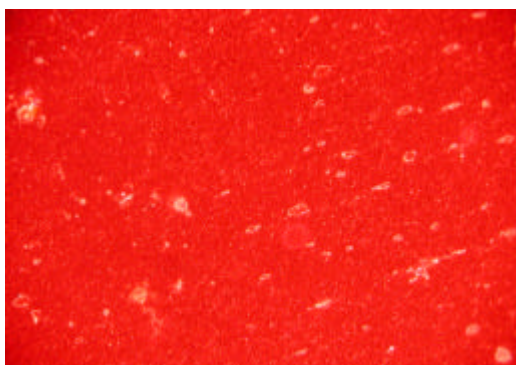
圖十四 舊式電熱爐圖



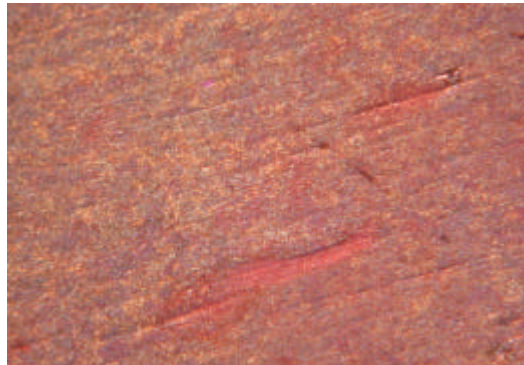
圖十六 燒結式光電池單晶面積(粉紅色部分)平均可達 $1 \times 1\text{ cm}^2$



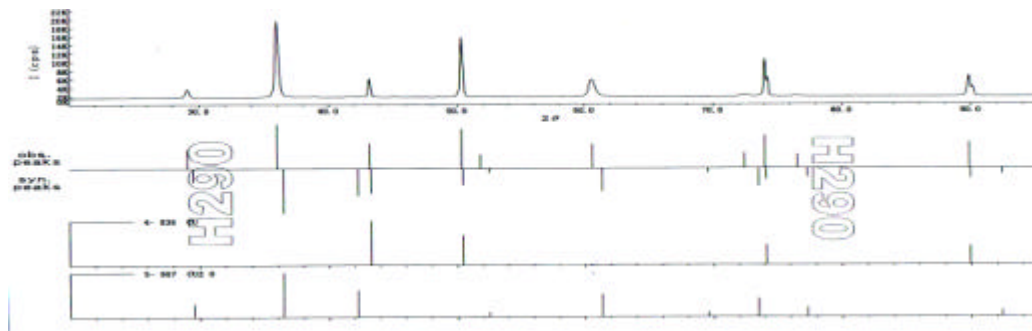
圖十五 熔燒式光電池板最大面積可達 $2 \times 2\text{ cm}$



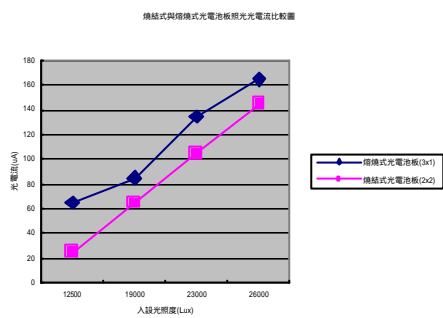
圖十七 A 熔燒式光電池板表面較為平坦



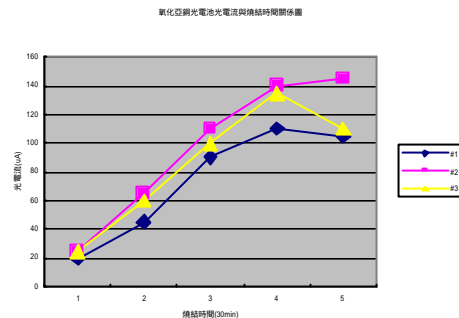
圖十七 B 燒結式光電池板表面粗糙



如圖十八 本實驗室利用成分分析儀驗證本實驗物質為氧化亞銅

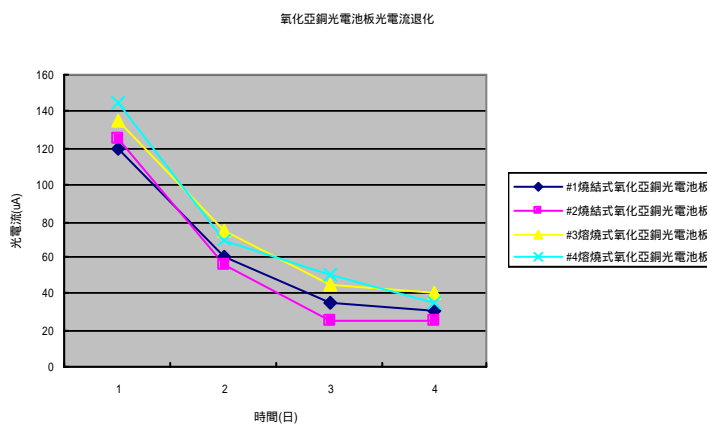


表一 熔燒式光電池光電性質優於同條件下之燒結式光電池



表二 熔燒式與燒結式氧化亞銅光電池光電流比較

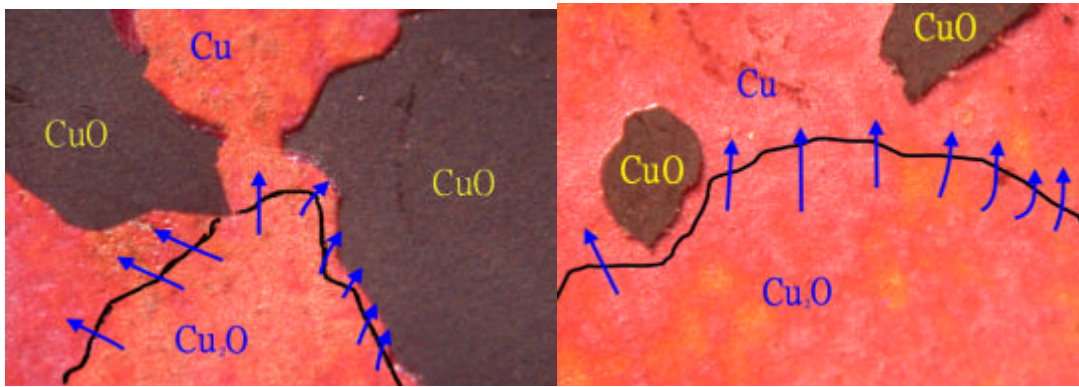
(表三)氧化亞銅光電池光電流衰退圖



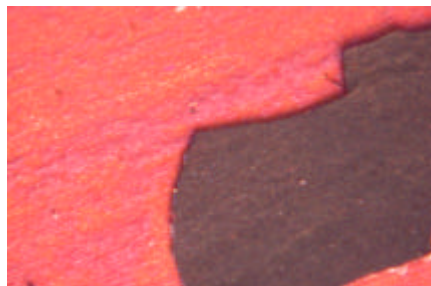
(表三)氧化亞銅光電池光電流衰退圖



圖十八 A



圖十八 B(燒結時間 200 min)



燒結時間 30min



燒結時間 60min



燒結時間 90min



燒結時間 120min

圖十八 C 燒結式電池長時間燒結使氧化亞銅光單晶面擴



銅片



(燒結)

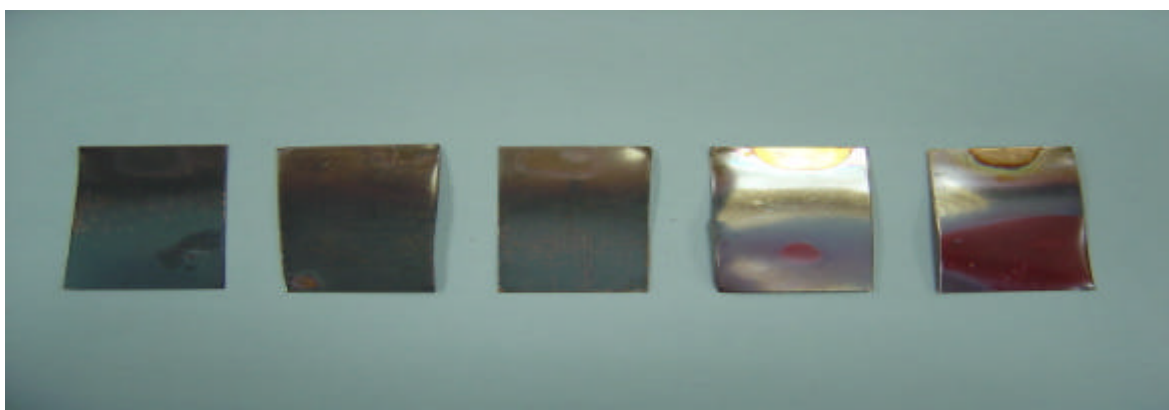


氧化亞銅

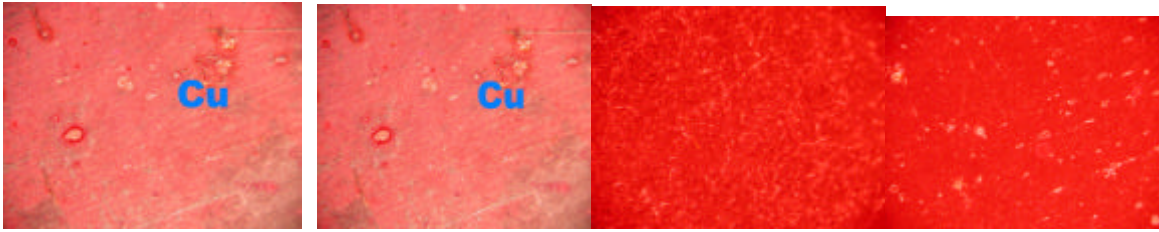
(明顯看出銅片上的一到刮痕消失中)

圖十九

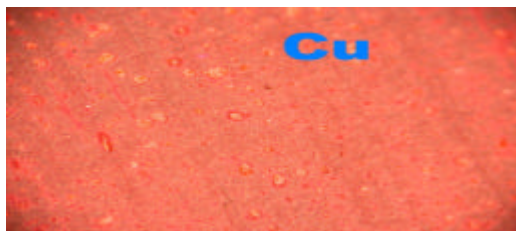
- 十一、燒結式光電池隨著燒結時間越長其光電流反應越大，由於其單晶面積越大，這會使照光反應效率大增，使光電流增加，這主要是因銅片加熱到接近氧化亞銅熔點(1100°C)時，金屬銅有先反應成氧化銅的趨勢，再接著反應成氧化亞銅形成光電池薄膜。所以長時間的高溫燒結會促成氧化亞銅單晶面的成長，這就是晶體成長的理論。
- 十二、使光電池光電流顯著變化的因素為光電池片表面狀況(平坦或粗造，圖十七 A、B)，隨著燒結時間的增加，其表面狀況變化出現兩種狀況：
- (一)、宏觀的單晶面積的變大。
 - (二)、微觀的電池片表面狀況趨於和緩，且氧化銅(無光電池效應，為黑色)區域趨小。
- 和緩的表面狀況將造營成一個有效率的電流傳遞機制，使光電流變化加大。
- 十三、燒結式氧化亞銅光電池板在燒結時，由黃紅色的銅片變成黑色的氧化銅，接著再變成氧化亞銅的過程中，連帶著原先銅片中的刮痕或缺陷最後都因粉紅色氧化亞銅的形成而減少或甚而完全消失不見(圖十九 A)，這或許是我們在製作氧化亞銅光電池板時所需特別注意的。
- 十四、氫氧焰熔燒式光電池板雖其單晶面積較大、且較易製作，但由於其使用溫度極高，且時間極快很難拿捏加熱完成時間(圖二十 A 宏觀變化、圖二十 B 圖二十 C 微觀變化)，如氫氧焰溫度燒低則將生成黑色且無光電效應的氧化銅(CuO)，如溫度燒高則又將在生成的氧化亞銅形成皺摺缺陷(圖二十一)，這將會是光電轉換效率減少甚多。
- 十五、在整個氧化亞銅光電池製作過程中糊狀電解液扮演著一重要的導電角色，這個因素亦會影響著光電池光電流的變化(表四)



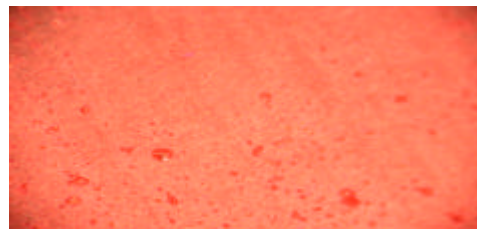
圖二十 A 利用氫氧焰熔燒法因不同燒製溫度所形成的物質變化
 銅 (較低溫) —————> 氧化亞銅(紅色部分)° (接近 2100°C)



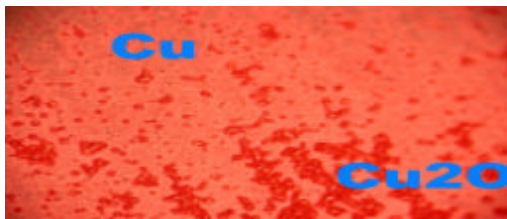
圖二十 B 利用氫氧焰熔燒法因不同燒製溫度所形成的物質變化
 隨著熔燒溫度的提高，氧化亞銅單晶面積的擴大，但因這些變化都是在極短時間內完成，所以很難掌握



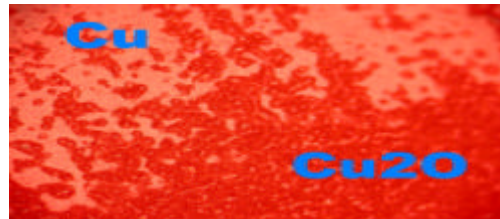
(轉化率 0%)



(轉化率 3%)



(轉化率 20%)



(轉化率 55%)



(轉化率 70%)

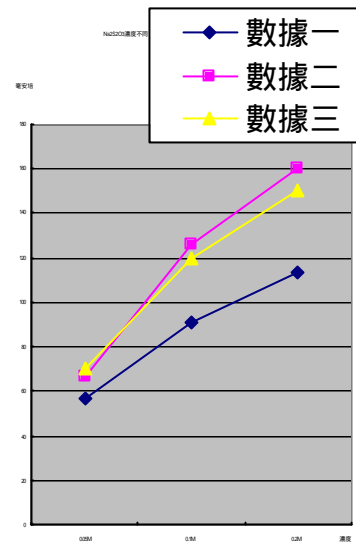


(轉化率 95%)

圖二十 C 利用氫氧焰熔燒法因不同燒製溫度所形成的物質變化



圖二十一 氧化亞銅熔燒過程中易產生之綳褶

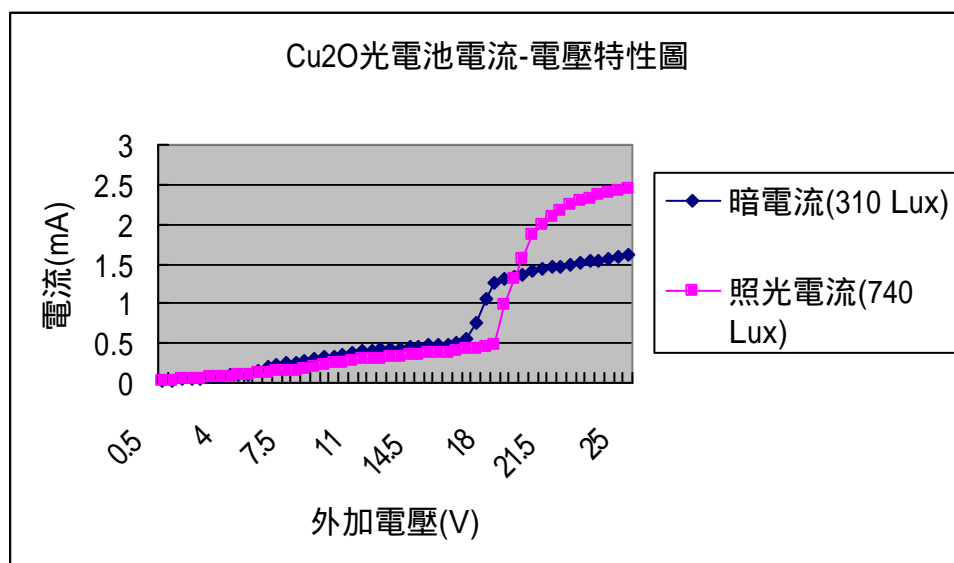
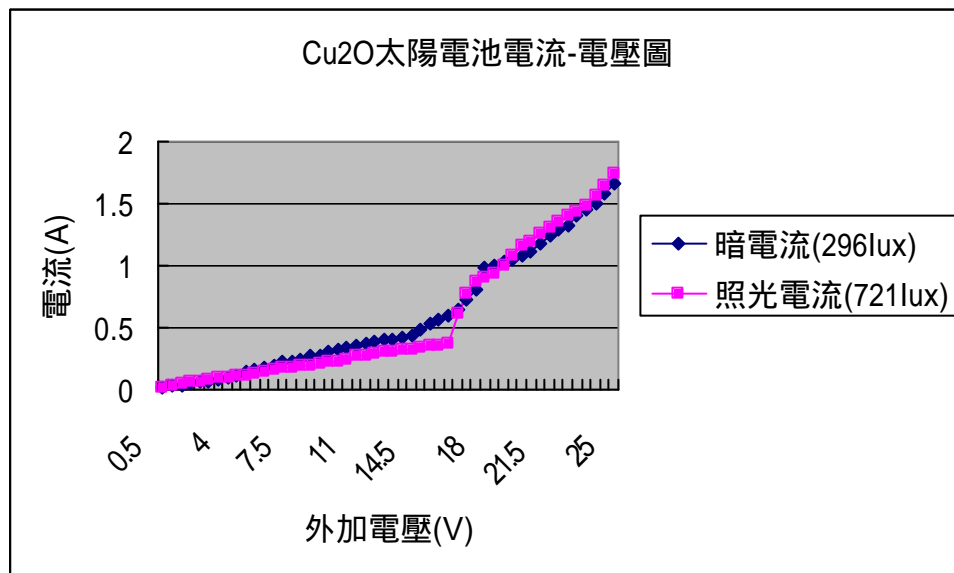
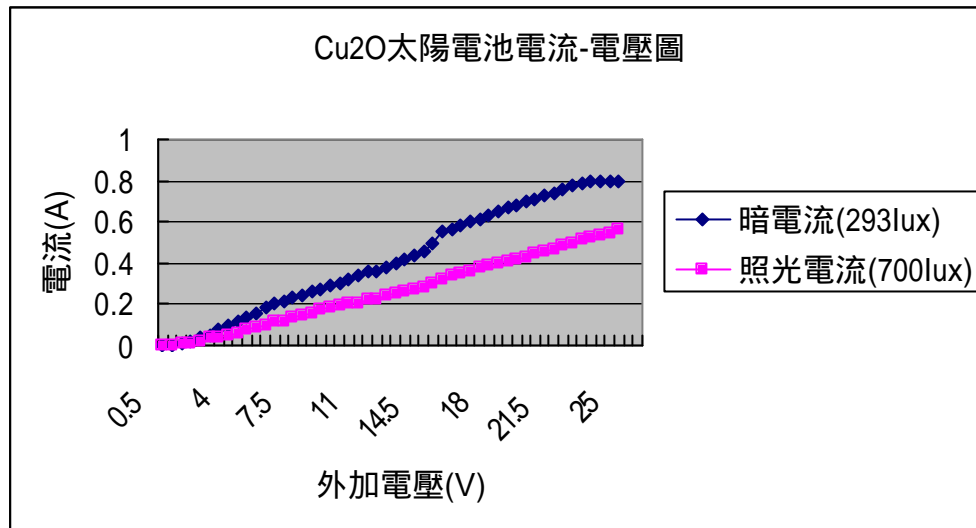


表四 糊狀電解液濃度與光電流之關係

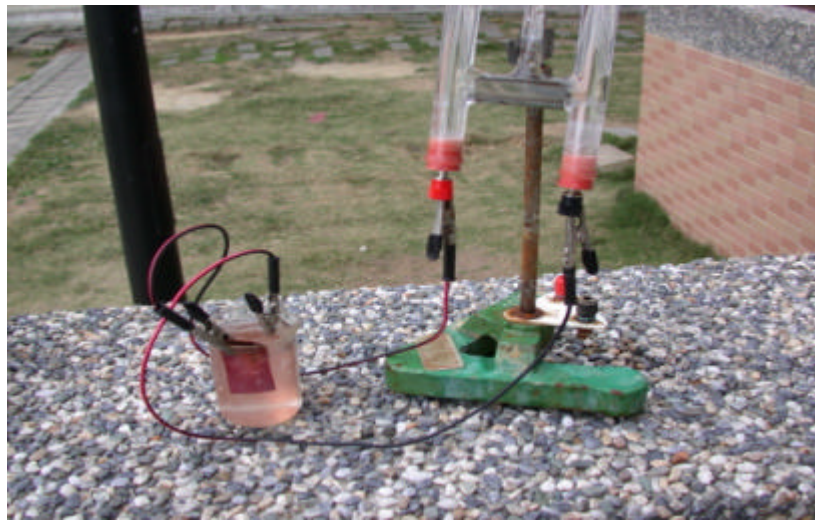
- 十六、利用暗電流-開路電壓測試法測量本實驗氧化亞銅光電池光-電能轉換效率，其測量值僅在 0.01~0.03% 之間，此數值屬於極低值。
- 十七、由於利用燒結法製作氧化亞銅光電池，氧化亞銅單晶面區均很小 (grain , 0.01~2 mm²)，當製作形成光電池時，光電流易循著單晶界面 (grain boundary) 形成漏電流而損失掉(圖二十二)
- 十八、轉換效率主要為所產生電功率與入光射日光能之比值，若因小單晶面區而造成漏電流，致能量的損失，所以轉換效率極低。

伍、結論

- 一、氧化亞銅光電池片的製作極其簡單，可在高中實驗室製造出。
- 二、製作方法有燒結法及氫氧焰熔燒法兩種，其中以氫氧焰熔燒法較易得到大單晶顆粒電池片，相對的其光電流較大。但再現性不是很高。
- 三、燒結法須極注意其表面狀況，燒結越久其表面起伏越小，較易得到大的反應光電流。另外燒結時間越久，除了使氧化亞銅單晶面積越大提高光電流外，亦可使銅片內部原有的缺陷及刮痕大部消失，間接地提高了光電流的產生。
- 四、氫氧焰熔燒式的光電池板由表面狀況觀察得知其銅相變成氧化亞銅單晶面的時間極為短暫，所以熔燒過程需很快的判斷出是否已生成氧化亞銅(圖二十 A、B、C)
- 五、氫氧焰熔燒式的光電池板其銅-氧化亞銅轉化越完全其光電流越大(表五)。
- 六、糊狀電解質的使用，將有益於提高光電流。
- 七、由於燒結式法製作氧化亞銅光電池其所得的單晶面區極小，邊界所造成的漏電流(leakage current)將隨著單晶面區的加多而增大。我們可由燒結時間長短探討其單晶面區面積的變化與光電流趨勢變化(圖二十二)
- 八、氧化亞銅光電池板的製作是可行的，惟相關密封過程將是關鍵所在。
- 九、氧化亞銅光電池片將可應用乾式電池的製作(圖二十三 A、B)及電解水實驗(圖二十四)，因為如此便可捨去較會污染的化學電池，再加上光電池是取之不盡用之不竭的能源且是最乾淨的，所以用在很多電解實驗將是很恰當的。另外可規畫當產生的氧、氫氣導入燃料電池(圖二十五)的能源儲存筒將是開發燃料電池車的最好燃料來源方向(圖二十六)。



圖二十二銅板燒結時間與暗電流-開路電壓關係圖
燒結時間長 → 單晶面區變大 → 漏電流小
→ 較完美的暗電流-開路電壓曲線
→ 較高的光- 電能轉換效率



圖二十三 A 氧化亞銅光電池板可應用在化學電解上
及燃料電池的設計

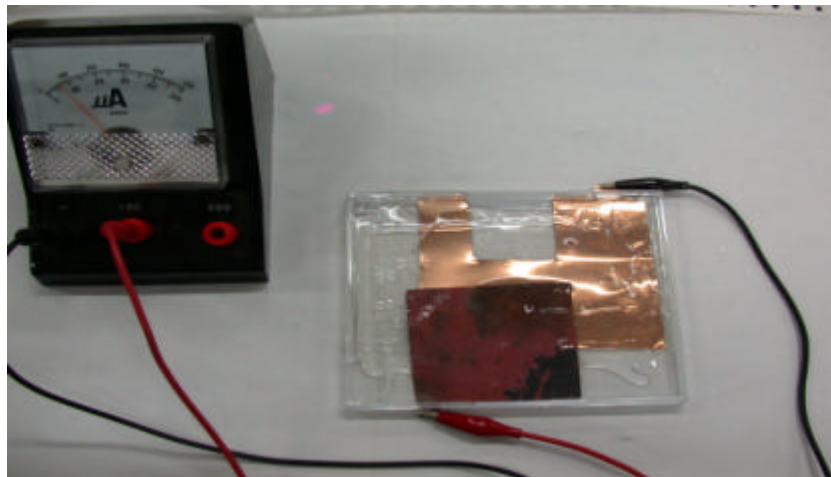


圖二十三 B 利用氧化亞銅光電池分解水

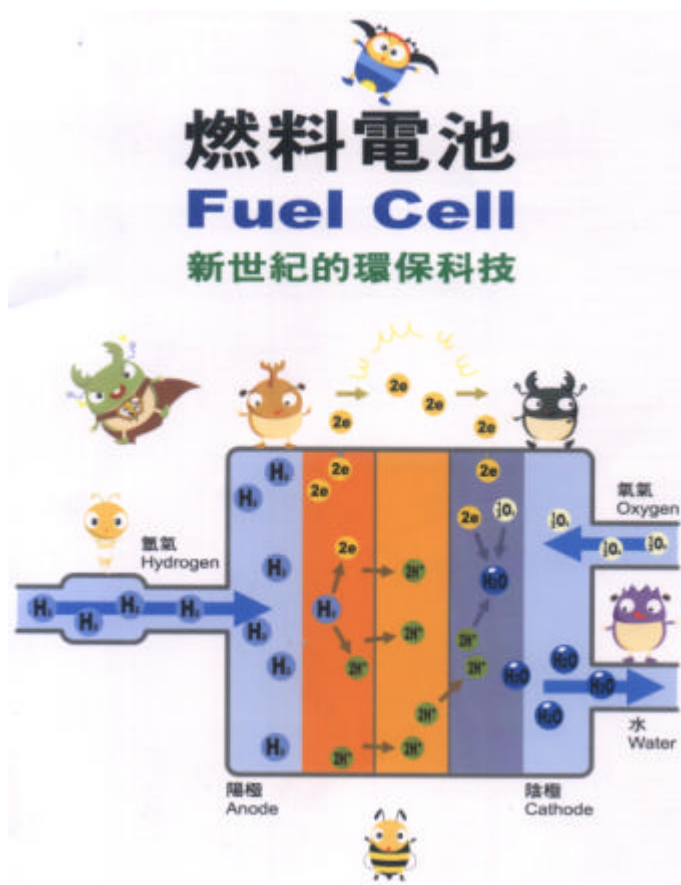
水電解(氧化亞銅太陽電池) \longrightarrow 產生 氫氣 + 氧氣 \longrightarrow

組成燃料電池(氫氣 + 氧氣 \longrightarrow 水 + 電能) \longrightarrow

通入燃料電池槽 \longrightarrow 驅動車子前進



圖二十四 簡易的乾式電池



圖二十五 燃料電池原理



圖二十六 利用氧化亞銅太陽電池產生之電能電解水產生氫氣及氧氣推動燃料電池車
(此圖片由台電研究所提供)

六、文獻及參考資料

- | | | | |
|------------------|------|-------------------------|-----------------|
| 1. M.Gratzel | 1993 | 科學與我 | 228 ~ 239 |
| 2. B0'Regan | 1991 | Nature | 737 ~ 739 |
| 3. 施 敏 | 1985 | 半導體元件之物理與技術 | |
| 4. 趙文寬 | 1998 | 化學進展學報 第 4 期, No4. | p1-13 |
| 5. 霍愛群 | 1998 | 化學學報 第 11 期, | p1-3 |
| 6. Kamat P V | 1983 | Chem. Phys. Lett., | 102(4), 379-384 |
| 7. K. Tennakone | 1995 | Semicond. Sci. Tech. 10 | 1689 |
| 8. K. Tennakone | 1988 | Semicond. Sci. Tech. 3 | 382 |
| 9. K. Tennakone | 1981 | Jpn. J. Appl. 20 | 299 |
| 10. K. Tennakone | 1987 | Jpn. J. Appl. 26 | 561 |
| 11. 郝士明 | 1997 | 漫談晶體結構學 | |
| 12. 中井資 | 1999 | 最新晶析理論操作 | |