

利用射頻濺鍍法製備 TiO₂ 緻密層於染料敏化太陽電池 性能提升之研究

黃俊杰^{1,*} 黃德菩¹ 何映融²

¹大葉大學電機工程學系

51591 彰化縣大村鄉學府路 168 號

²雲林科技大學工程科技研究所

64002 雲林縣斗六市大學路三段 123 號

* jjhuang@mail.dyu.edu.tw

摘要

本研究以射頻濺鍍法沉積 TiO₂ 薄膜於 ITO 玻璃基板上作為染料敏化太陽電池 (dye-sensitized solar cell, DSSC) 之緻密層, 以避免 ITO 與電解液接觸導致的電荷復合, 在 TiO₂ 緻密層 24 nm 時, ITO 和多孔性 TiO₂ 之間的粘附性得到改善且 EIS 測量中的界面轉移電阻 R₂ 降低。較低的 R₂ 代表 DSSC 中電子的電荷轉移過程獲得改善, 此時有以下光電轉換特性: 短路電流密度 (J_{sc}) 13.10 mA/cm²、開路電壓 (V_{oc}) 0.70V、填充因子 (FF) 54.37% 及光電轉換效率 (η) 5.02%。與沒有緻密層的 DSSC 相比, TiO₂ 緻密層使 DSSC 的光電轉換效率由 4.63% 提高至 5.02%, 進一步證明濺鍍法 TiO₂ 緻密層可有效改善 DSSC 元件之特性。

關鍵詞: 濺鍍, 二氧化鈦, 緻密層, 染料敏化太陽電池

Preparation of a TiO₂ Compact Layer for Improving Performance of Dye-Sensitized Solar Cells by using RF Sputtering

JUNG-JIE HUANG^{1*}, DE-PU HUANG¹ and YING-RONG HO²

¹Department of Electrical Engineering, Da-Yeh University

No. 168, University Rd., Dacun, Changhua 51591, Taiwan, R. O. C.

²Graduate School of Engineering Science and Technology, Yunlin University of Science and Technology

No. 123, University Rd., Section 3, Douliou, Yunlin 64002, Taiwan, R. O. C.

* jjhuang@mail.dyu.edu.tw

ABSTRACT

In this study, RF sputtering was used to deposit a TiO₂ film on an ITO glass substrate as a compact layer on a dye-sensitized solar cell (DSSC) to avoid charge recombination caused by contact between the ITO glass and the electrolyte. When the thickness of the compact layer was 24 nm, the adhesion of

porous TiO₂ on the ITO glass substrate and interface transfer resistance (R_2) obtained through EIS measurement improved. A low R_2 value indicates an improvement in the charge transfer process of electrons in the DSSC with the following photovoltaic characteristics: short circuit current density (J_{sc}) = 13.10 mA/cm², open circuit voltage (V_{oc}) = 0.70 V, fill factor (FF) = 54.37%, and light to electricity conversion efficiency (η) = 5.02%. Compared with the DSSC without the TiO₂ compact layer, adding the TiO₂ compact layer to the DSSC increased the photoelectric conversion efficiency from 4.63% to 5.02%. Thus, the sputtering TiO₂ compact layer can effectively improve the properties of the DSSC device.

Key Words: sputtering, TiO₂, compact layer, dye-sensitized solar cell

一、介紹

由於傳統石化燃料的過度使用，導致石化能源日益枯竭，另一方面石化燃料產生大量溫室氣體，造成全球暖化現象。因此，許多國家開始關注可再生能源的發展，其中，太陽能作為可再生能源為近年來最受關注之議題，太陽能電池能夠透過光伏效應將光能直接轉換為電能，並且太陽能具有相對易於取得且較不受地點限制等優點。太陽能電池分為矽晶體太陽能電池、矽薄膜太陽能電池、染料敏化太陽能電池和有機太陽能電池等。其中染料敏化太陽能電池（DSSC）是第三代太陽能電池，由於其製造成本較低，且具有高室內發電轉換效率而引起了廣泛關注 [5]。儘管在工業上已經製造出電池效率約為 8% 的 DSSC，但仍需要進行提高其效率及可靠度的研究。典型的 DSSC 是由基板（玻璃或薄膜基板）、透明導電膜、工作電極（半導體多孔性材料）、染料、電解質和對電極所構成。在過去的研究文獻中已經探討了各種問題，包括多孔性 TiO₂ 中的光散射、電子產生、半導體中的轉移/傳輸以及電荷復合。其中研究最多的 DSSC 問題是在透明導電層（TCO）表面電子與電解質中 I₃⁻ 的重組，廣泛使用的解決方法是以緻密的 TiO₂ 薄膜抑制 TCO 到電解質的反向電子轉移減少電荷復合，並且改善光電極和 TCO 表面之間的接觸來降低串聯電阻。

近年來為提高 DSSC 光電轉換效率，一些金屬氧化物材料已經被研究用於在緻密層，包含 TiO₂ [1, 2]、ZnO [6, 8, 14]、Nb₂O₅ [11] 和 SnO₂ [12, 13]。在這些緻密層材料中，TiO₂ 在降低 ITO 基板與電解質接觸並增強 DSSC 元件的短路電流效果最佳。許多學者使用 TiO₂ 作為鈍化 TCO 表面的緻密層，使用方法有噴霧熱分解法（spray pyrolysis）[3]、溶膠凝膠法（sol-gel）[7, 15]、液相沉積法（LPD）[9] 和濺鍍法（sputtering）[4]。以噴霧熱解技術沉積 TiO₂ 緻密層之方法存在許多技術難題，其再現性低及在高溫表面上噴塗可燃溶

劑的安全疑慮，並且操作的多步驟耗時間問題使其不適合 DSSC 的大規模製造 [10]；溶膠凝膠法製備的 TiO₂ 緻密層可在低溫下加工且不需要專門的設備或昂貴的化學品，但溶膠凝膠法沉積的 TiO₂ 緻密層在進行旋塗和浸鍍時會導致基板或遮蔽物邊緣附近的膜厚度增加，使緻密層膜厚不均。LPD 能夠在低溫下沉積薄膜，並且有良好階梯覆蓋能力及選擇性成長等優點，但沉積過程易形成雜質，且需將先不沉積的部位遮蓋住以避免沉積薄膜。DSSC 中的緻密層作用為阻隔電解質與 TCO 的接觸，必須要適度的薄膜厚度與高緻密性，而濺鍍法可沉積出連續且緻密的薄膜，在高真空中沉積的薄膜具有附著性佳、均勻度高、沉積速度快等優勢，因此本研究採用射頻濺鍍法沉積 TiO₂ 緻密層薄膜。

二、實驗方法

本研究之實驗工作主要分為 TiO₂ 緻密層薄膜之製備、染料敏化太陽能電池的製備、薄膜與 DSSC 元件之分析等，簡述如下：

（一）TiO₂ 緻密層薄膜之製備

以 13.56 MHz 射頻濺鍍法沉積 TiO₂ 緻密層薄膜於 2 cm × 2 cm 的 ITO 玻璃基板（7 Ω/sq, Rui Long Optical）並定義出其主動區之面積（0.5 cm × 0.5 cm），其製程的背景壓力為 5 × 10⁻⁶ torr，製程期間固定沉積溫度和壓力分別為 200 °C 和 5 mtorr。首先設定濺鍍功率 100 W，改變 Ar 流量（10、20、30、40 sccm）沉積出 200 nm 厚度 TiO₂ 薄膜進行緻密性之分析，並以較為緻密 TiO₂ 薄膜之濺鍍參數為基礎，進一步改變濺鍍功率（50、100、150、200 W），重複上述步驟尋找最佳功率值。最後，將 TiO₂ 薄膜作為緻密層應用於 DSSC 元件，透過改變緻密層厚度（9、15、24、30 nm）進行最佳化 DSSC 元件之製作。

（二）染料敏化太陽能電池的製備

DSSC 工作電極製備的多孔性 TiO₂ 溶膠-凝膠需將 4g 的 Degussa-P25 TiO₂ 粉末加入 14 mL 乙醇 (99.5%, Aldrich) 中攪拌與震盪 10 分鐘各 3 次, 接著分別混合 0.14 mL 乙酰丙酮 (99%, Aldrich) 和 0.2 mL Triton X-100 (99%, Aldrich), 每混合一項需攪拌與震盪 10 分鐘各 3 次, 接著在室溫下再攪拌 24 小時。使用兩步驟旋塗法 (700 rpm - 20s, 1500 rpm - 20s) 將 TiO₂ 漿料塗覆到 TiO₂ 緻密層/ITO 基板上, 並定義得到 0.25 cm² 的活性光電極面積。接著將試片置於高溫爐, 以 14 °C/min 之升溫速率至 450 °C 並將該塗層燒結 60 min, 等待其自然冷卻後再取出。所得到約 10 μm 厚的 TiO₂ 光電極在 0.5 mM/80 °C 的 N719 染料 (Solaronix SA) 中浸泡 18 小時。吸附染料後, 用乙醇沖洗 TiO₂ 光電極除去多餘的染料, 並用氮氣吹乾。使用的電解質是 0.1 M LiI (99%, Aldrich) 的乙腈混合物、0.6 M 1,2-二甲基-3-丙基咪唑碘化物、0.05 M I₂ (99.8%, Aldrich) 和 1.0 M 4-叔丁基吡啶 (96%, Aldrich)。對電極是以射頻濺鍍 60 nm 的 Pt 層於 ITO 玻璃上, 並通過在光電極和對電極之間注入電解質溶液完成電池之製作。

(三) 薄膜與 DSSC 元件之分析

在這項研究中, 以場發射掃描電子顯微鏡 (FE-SEM; JEOL, JSM-7000F) 觀察 TiO₂ 薄膜的表面形貌與截面厚度; 以橢圓偏光儀 (SE; JA Woollam, M-2000DI) 量測 TiO₂ 薄膜在玻璃基板上的折射率並計算孔隙率。在 AAA 太陽模擬器下以光源強度 100 mW/cm² (AM 1.5G) 搭配使用 Keithley 2400 系列 SMU 儀器測量 DSSC 元件之光電轉換特性, 其中包含 Voc、Jsc、FF、η 及 J-V 曲線圖, 並比較光電轉換效率高低; 使用 ZAHNER ENNIUM 電化學及交流阻抗分析儀測量 DSSC 元件之電化學阻抗譜 (EIS), 進行電荷轉移現象的分析, 以進一步改善 TiO₂ 薄膜的緻密層效應和較低的界面電阻。

三、結果與討論

本研究利用射頻濺鍍系統製備 TiO₂ 緻密層, 圖 1 為固定濺鍍功率 100 W、工作壓力 5 mtorr 及溫度 200 °C, 經由改變氬氣流量 10、20、30、40 sccm 之 TiO₂ 薄膜沉積速率。隨著氬氣流量的提高, 產生解離氣體增多, 使電漿密度與沉積速率提高。研究結果顯示, 在氣體流量為 30 sccm 時, 其沉積速率可達 2.19 nm/min, 而在氬氣流量為 40 sccm 時則下降至 1.83 nm/min。原因為氬氣流量到達定量時, 較多的沉積粒子攜帶的能量使排列更為緊密, 使厚度增長較慢, 造

成沉積速率降低。

圖 2 為 TiO₂ 緻密層在不同氬氣流量 10、20、30 及 40 sccm 下的 TiO₂ 表面形貌圖。從圖 (a)、(b)、(c)、(d) 可觀察到薄膜表面晶粒大小變化不大, 晶粒大小約為 3.5 nm, 但當氬氣流量較大時產生更多解離氣體, 使薄膜單位時間沉積量增多, 提高薄膜表面的連續性與均勻性。

圖 3 為固定濺鍍功率 100 W、工作壓力 5 mtorr 及溫度 200 °C 經由改變氬氣流量 10、20、30、40 sccm 之 TiO₂ 薄膜孔隙率與折射率。本實驗以折射率推算孔隙率, 孔隙率公式

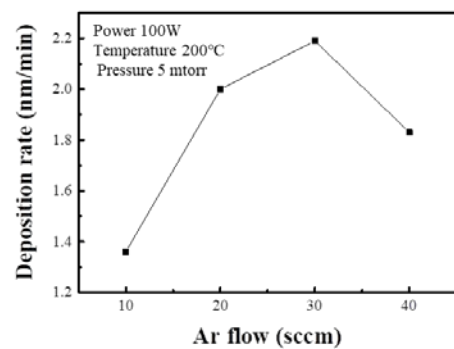


圖 1. TiO₂ 緻密層在不同氬氣流量的沉積速率

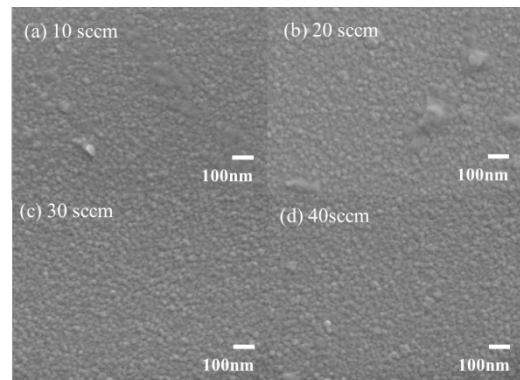


圖 2. 不同氬氣流量製備 TiO₂ 緻密層之表面形貌圖

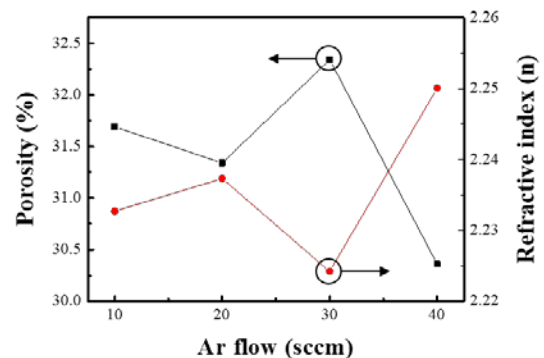


圖 3. 不同氬氣流量製備 TiO₂ 緻密層之孔隙率與折射率

為:

$$\text{porosity} = 1 - \frac{n^2 - 1}{n_d^2 - 1} \quad (1)$$

其中 n 是所得薄膜的折射率, n_d 是塊狀 TiO_2 的折射率為 2.61。透過公式 (1) 計算出 TiO_2 薄膜折射率介於 2.22 至 2.25 之間, 孔隙率介於 30.36% 與 32.34% 之間。氬氣流量 10~30 sccm 時因氬氣流量較少無明顯變化, 孔隙率介於 31.69% 與 32.34% 之間, 在 40 sccm 時較大的氬氣流量產生更多解離氣體, 使薄膜更為均勻與緻密, 有較小孔隙率 30.36%, 由結果得知, 隨著氬氣流量的增加, 孔隙率會出現下降的趨勢, 因此緻密度隨之提高。

圖 4 為固定溫度 200°C 、氬氣流量 40 sccm 及工作壓力 5 mtorr 經由改變濺鍍功率 50、100、150、200 W 之 TiO_2 薄膜沉積速率。由結果可知 TiO_2 薄膜隨著濺鍍功率的提升, 沉積速率由 0.91 nm/min 提高至 4.63 nm/min , 原因為在高濺鍍功率時, 離子能量更大, 氬離子轟擊靶材導致逸出的分子更多, 因此濺鍍功率越大 TiO_2 薄膜的沉積速率越高。

圖 5 為固定溫度 200°C 、氬氣流量 40 sccm 及工作壓力 5 mtorr 經由改變濺鍍功率 50、100、150、200 W 之 TiO_2 薄膜表面形貌圖。由結果可觀察到晶粒大小隨著功率提升而變大, 晶粒大小由 3.5 nm 增加至 4.5 nm, 且大小均勻一致, 原因為濺射粒子的能量隨著濺鍍功率的提升而增加, 造成粒子具有高表面遷移率形成較大晶粒。

圖 6 為固定溫度 200°C 、氬氣流量 40 sccm 及工作壓力 5 mtorr 經由改變濺鍍功率 50、100、150、200 W 之 TiO_2 薄膜孔隙率與折射率。在濺鍍功率由 50 W 提升至 150 W 時, 折射率由 2.19 提升至 2.29, 孔隙率由 34.73% 下降至 27.59%, 在濺鍍功率 200W 時, 折射率下降至 2.28, 孔隙率上升至 28.25%。由結果可知, 在功率較大時因沉積時間較少導致薄膜沒有足夠的時間排列, 較不緻密, 薄膜孔隙較大。

圖 7 之 TiO_2 緻密層濺鍍參數為固定濺鍍功率 150 W、溫度 200°C 、氬氣流量 40 sccm 及工作壓力 5 mtorr 調變厚度為 9、15、24 及 30 nm。圖 7 (a) 為調變 TiO_2 緻密層厚度之 DSSC 元件 J-V 曲線圖; 圖 7 (b) 為調變 TiO_2 緻密層厚度之短路電流密度與光電轉換效率。從表 1 可知, 開路電壓 (V_{oc}) 隨著 TiO_2 緻密層厚度增加有上升的趨勢, 由 0.71 V 上升至 0.74 V, 因為緻密層厚度的增加使得 TiO_2/ITO 介面得到較佳的保護與改善。短路電流 (J_{sc})、填充因子 (FF)

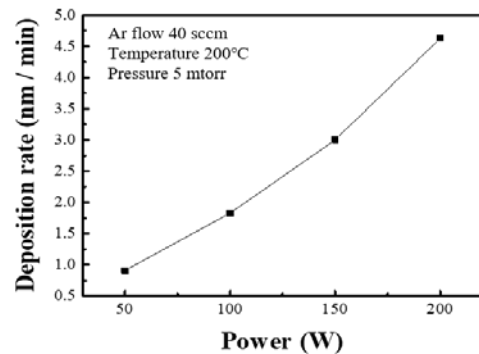


圖 4. TiO_2 緻密層在不同濺鍍功率的沉積速率。

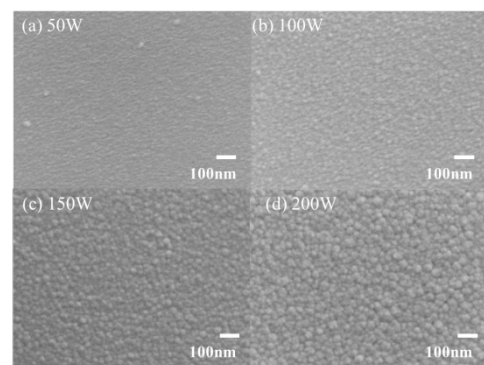


圖 5. 不同濺鍍功率製備 TiO_2 緻密層之表面形貌圖

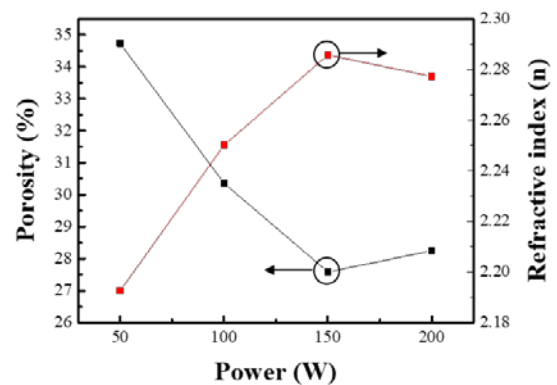


圖 6. 不同濺鍍功率製備 TiO_2 緻密層之孔隙率與折射率

及光電轉換效率 (η) 於 TiO_2 緻密層在 24 nm 有最佳值分別為 13.10 mA/cm^2 、54.37% 及 5.02%, 其原因為 TiO_2 緻密層可防止電解液接觸 ITO 減少電荷复合進而提高短路電流 (J_{sc}), 因此 J_{sc} 、FF 及 η 隨著緻密層厚度增加而有上升的趨勢, 但當 TiO_2 緻密層較厚時, 導致串聯阻抗上升, 使得整體性能下降。

圖 8 為以溫度 200°C 、功率 150 W、氬氣 40 sccm、壓力 5 mtorr 為基礎調變 TiO_2 緻密層厚度之 Nyquist 圖, 顯示

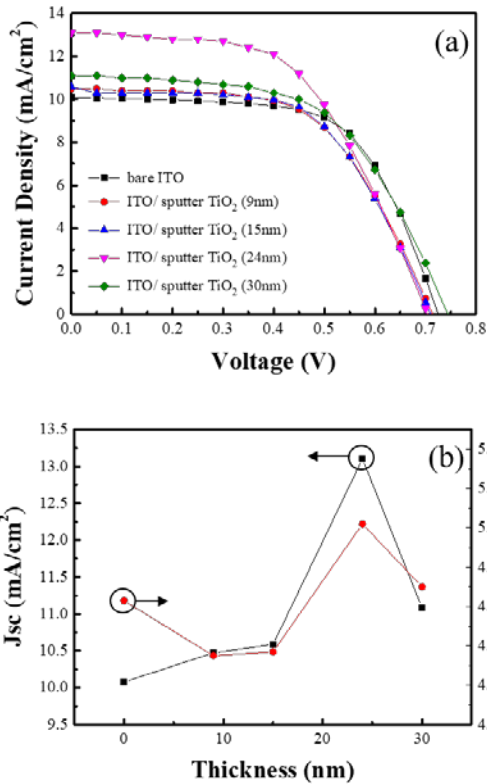


圖 7. (a) 調變 TiO₂ 緻密層厚度之 DSSC 元件 J-V 曲線圖、
(b) 調變 TiO₂ 緻密層厚度之短路電流密度與光電轉換效率

表 1. 調變 TiO₂ 緻密層厚度之 DSSC 元件特性比較表

厚度 (nm)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
0	0.73	10.08	63.40	4.63
9	0.71	10.47	58.20	4.35
15	0.71	10.59	58.14	4.37
24	0.70	13.10	54.37	5.02
30	0.74	11.08	56.97	4.70

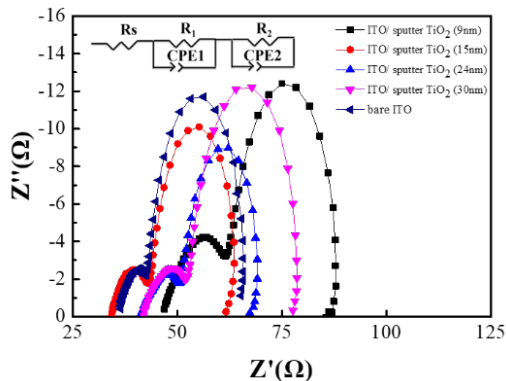


圖 8. 調變 TiO₂ 緻密層厚度之 DSSC 元件 Nyquist 圖

表 2. 調變 TiO₂ 緻密層厚度之 DSSC 元件阻抗分析

厚度 (nm)	R _s (Ω)	R ₁ (Ω)	R ₂ (Ω)
0	36.65	7.74	23.50
9	45.53	19.40	24.02
15	40.05	12.78	17.60
24	33.19	11.38	20.01
30	40.76	18.35	24.69

了以不同厚度的 TiO₂ 緻密層沉積製造的 DSSC 元件的阻抗分析。在 Nyquist 圖中，我們可以觀察到兩個半圓以比較阻抗大小。根據 DSSC 元件的 Nyquist 模型，串聯電阻 (R_s) 表示通過整個 DSSC 元件的電荷傳輸；R₁ 為白金對電極與電解液之間的界面電荷轉移電阻；R₂ 為 TiO₂ 工作電極/染料/電解液之間的界面電荷轉移電阻。因此，我們可以將具有 TiO₂ 緻密層的 DSSC 降低的串聯電阻歸結於多孔 TiO₂ 和 ITO 基板之間的電阻降低。表 2 為調變 TiO₂ 緻密層厚度之阻抗，當 TiO₂ 緻密層厚度 24 nm 時，R_s 值由 36.65 降低至 33.19 Ω，R₂ 值由 23.50 將低至 20.01 Ω。該結果表明，TiO₂ 緻密層可以防止電解質和 ITO 基板之間的物理接觸，有效地抑制了從 ITO 基板到電解質的電子轉移過程，從而減少了電解質中氧化還原對的電子再結合的數量，這改善了 DSSC 元件的光電轉換效率。

四、結論

本研究以射頻濺鍍法沉積 TiO₂ 緻密層於 DSSC 元件。實驗結果表明，通過改變氬氣流量及濺鍍功率可沉積出不同孔隙率之 TiO₂ 緻密層，其中在濺鍍功率 150 W 時通入氬氣流量 40 sccm 沉積出最小孔隙率 27.59% 之 TiO₂ 緻密層。接下來將不同膜厚 TiO₂ 緻密層應用於 DSSC 元件，探討膜厚對 DSSC 光電轉換效率的影響，當 TiO₂ 緻密層過薄時，無法有效阻隔 ITO 與電解質之間的接觸，並抑制電荷復合；當 TiO₂ 緻密層過厚時，元件介面阻抗上升會導致串聯電阻變大。實驗結果為 TiO₂ 緻密層在 24 nm 時為最佳厚度，有光電轉換效率 5.02%、J_{sc} 值 13.103 mA/cm² 與最小 R_s 阻抗值 33.19 Ω。

誌謝

本研究感謝科技部計畫 MOST 108-3116-F-212-001-CC2 及 MOST 108-2221-E-212-005 提供研究經費支持。

參考文獻

1. Abdullah, M. H and M. Rusop (2014) Improved performance of dye-sensitized solar cell with a specially tailored TiO₂ compact layer prepared by RF magnetron sputtering, *Journal of Alloys and Compounds*, 600, 60-66.
2. Abdullah, M. H and M. Rusop (2014) RF sputtered tri-functional antireflective TiO₂ (arc-TiO₂) compact layer for performance enhancement in dye-sensitized solar cell, *Ceramics International*, 40(1), Part A, 967-974.
3. Cameron, P. J and L. M. Peter (2003) Characterization of titanium dioxide blocking layers in dye-sensitized nanocrystalline solar cells, *Journal of Physical Chemistry B*, 107, 14394-14400.
4. Charbonneau, C., P. J. Cameron, A. Pockett, A. Lewis, J. R. Troughton, E. Jewell, D. A. Worsley and T. M. Watsona (2016) Solution processing of TiO₂ compact layers for 3rd generation photovoltaics, *Ceramics International*, 42(10), 11989-11997.
5. Huang, C. H., K. S. Chang and C. Y. Hsu (2015) TiO₂ compact layers prepared for high performance dye-sensitized solar cells, *Electrochimica Acta*, 170, 256-262.
6. Huang, N., Y. Liu, T. Peng, X. Sun, B. Sebo, Q. Tai, H. Hu, B. Chen, S. S. Guo and X. Z. Zhao (2012) Synergistic effects of ZnO compact layer and TiCl₄ post-treatment for dye-sensitized solar cells, *Journal of Power Sources*, 204, 257-264.
7. Hart, J. N., D. Menzies, Y. B. Cheng, G. P. Simon and L. Spiccia (2006) TiO₂ sol-gel blocking layers for dye-sensitized solar cells, *Comptes Rendus Chimie*, 9(5-6), 622-626.
8. Kouhestanian, E., S. A. Mozaffari, M. Ranjbar, H. SalarAmoli and M. H. Armanmeh (2016) Electrodeposited ZnO thin film as an efficient alternative blocking layer for TiCl₄ pre-treatment in TiO₂-based dye sensitized solar cells, *Superlattices and Microstructures*, 96, 82-94.
9. Meng, L and C. Li (2011) Blocking layer effect on dye-sensitized solar cells assembled with TiO₂ nanorods prepared by dc reactive magnetron sputtering, *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 3, 181-185.
10. Meng, L., T. Ren and C. Lia (2010) The control of the diameter of the nanorods prepared by dc reactive magnetron sputtering and the applications for DSSC, *Applied Surface Science*, 256(11), 3676-3682.
11. Suresh, S., G. E. Unni, C. Ni, R. S. Sreedharan, R. RKrishnan, M. Satyanarayana, M. Shanmugam and V. P. MahadevanPillai (2017) Phase modification and morphological evolution in Nb₂O₅ thin films and its influence in dye-sensitized solar cells, *Applied Surface Science*, 419, 720-732.
12. Yue, J., Y. Xiao, Y. Li, G. Han, Y. Zhang and W. Hou (2017) Enhanced photovoltaic performances of the dye-sensitized solar cell by utilizing rare-earth modified tin oxide compact layer, *Organic Electronics*, 43, 121-129.
13. Yong, S. M., N. Tsvetkov, L. Larina, B. T. Ahn and D. K. Kim (2014) Ultrathin SnO₂ layer for efficient carrier collection in dye-sensitized solar cells, *Thin Solid Films*, 556, 503-508.
14. Yang, Y., X. Penga, S. Chena, L. Lin, B. Zhanga and Y. Feng (2014) Performance improvement of dye-sensitized solar cells by introducing a hierarchical compact layer involving ZnO and TiO₂ blocking films, *Ceramics International*, 40(9), Part B, 15199-15206.
15. Yu, H., S. Zhang, H. Zhao, G. Will and P. Liu (2009) An efficient and low-cost TiO₂ compact layer for performance improvement of dye-sensitized solar cells, *Electrochimica Acta*, 54(4), 1319-1324.

收件：108.08.07 修正：108.11.11 接受：108.12.02