國立台灣師範大學化學系

碩士論文

利用溶液法合成 FeS_2 奈米晶體並組裝光二極體異質接面作用於可見光到近紅外光的光偵測

Solution-Processable Pyrite FeS_2 Nanocrystals for the Fabrication of Heterojunction Photodiodes with Visible to NIR Photodetection

研究生：江 宥 廷

指導教授：陳 家 俊 博士

中華民國 一百零一 年 六 月

摘要

在本篇論文中，組裝以 ITO / ZnO / FeS_2 NCs / MoO_3 / Au的光二極體異質接面元件並以的二硫化鐵奈米晶體 (FeS_2 NCs) 作為可見光 (Vis) 到近紅外光 (NIR) 的光偵測主動層，並利用氧化鋅 (ZnO) 作為元件電洞阻擋層和三氧化鉬 (MoO_3) 做為電洞提取層之研究。藉由金屬氧化層置入異質接面元件下，可以大幅抑制漏電流且減少元件的串聯電阻，在照射 A.M. 1.5 強度 100 mW/cm^2 下，外電壓施予 -1 V 時可提供電流開關比值達 8000 的高整流比率光二極體。除此之外，此二硫化鐵奈米晶體異質接面元件可以在外加負偏壓下，對於可見光到近紅外光 (450 nm ~ 1150 nm) 皆有光電流反應。在最後，我們呈現出以地球含量多且非毒性的二硫化鐵結合金屬氧化物層，所形成的異質接面光偵測元件，是有潛力能夠應用於近紅外光偵測器上。這個研究成果對於以二硫化鐵奈米晶體薄膜形成之光伏特元件中是相當重要的一環。

關鍵字：二硫化鐵；光二極體

Abstract

In this thesis, this study demonstrates a FeS_2 NCs as Visible to Near Infrared (NIR) active layers based heterojunction photodiode with a device ITO/ZnO/FeS_2 NC/MoO_3 /Au. Also, we used ZnO as the hole blocking layer and MoO_3 as the hole extraction layer for the devices. The formation of FeS_2 NCs heterojunction photodiode with satisfied band alignment by the insertion of metal oxide layers effectively suppresses the leakage current and reduces the serial resistance of the device, providing the photodiode with a high on/off ratio of up to 8000 at -1 V under A.M. 1.5 illumination (100 mW/cm^2). Moreover, the FeS_2 NCs heterojunction photodiode promised photoresponse from visble to near infrared (450 nm ~ 1150 nm) at negative bias voltage. In conclusion, the result of using the earth-abundant and non-toxic pyrite nanocrystals (FeS_2) /metal oxides heterojunction photodiode device indicates its potential applications in infrared photodetector and has provided a crucial step toward the success in producing colloidal pyrite NCs thin films for low-cost and large-area photovoltaic.

Keyword：Iron Pyrite； Photodiode

謝誌

在實驗室的三年內，感謝一路陪我走來的博班學長們、畢業的碩班學長姊們、同屆的同學們及現在碩一的學弟妹跟專題生們沒有你們在實驗上與生活上瑣事的幫忙，我的實驗不會那麼順利的完成它。除此之外，最要感謝的是陳家俊老師以及台大材料工程所陳俊維老師實驗室團隊的各位學長與夥伴們，沒有你們在實驗設備、實驗藥品與技術上的幫忙，我沒有這個能力能做出這樣的論文內容，於此，最想感謝帶我三年的博後的王迪彥學長，在各種時候都能接受我提出的想法也給予我許多實驗上的幫助且能忍受我的個性，我真的很感謝在這間實驗室的所有人以及台大的合作團隊們。在此，本論文的實驗上感謝國科會貴儀中心的台大思亮館 TEM、台科大 SEM 與 TEM 與清大 EPR 等儀器技術員的幫忙，最後感謝師大其他實驗室的同學（李家睿及吳冠瑋等人)以及台大物理所陳永芳實驗室的合作博班學長們，我真的很感謝你們各位。最後，感謝我的爸媽跟家人們，讓我念研究所碩班學位，雖然我很少回家也很少打電話，不管在你們再怎麼辛苦也是無怨無悔的付出與關懷我，謝謝你們，這個碩士學位是屬於你們的。

總目錄

摘要..... I
Abstract..... II
謝誌.....III
總目錄 IV
圖表目錄 VI
第一章 緒論 1

1.1 研究背景.....1

1.2 研究動機與目的.....3

第二章 儀器原理 8

2.1 X-光繞射分析儀 (X-ray Diffraction, XRD) 8

2.2 穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscopy, TEM).....8

2.3 掃瞄式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscopy, SEM) 9

2.4 紫外光-可見光-近紅外光吸收光譜儀.....10

2.5 旋轉塗佈機 (Spin Coater).....10

2.6 真空蒸鍍機 (Vacuum Evaporation).....11

2.7 射頻濺鍍機（RF Sputter） 12

2.8 光電子光譜儀 (Photoelectron Spectrometer, AC-2) 12

2.9 模擬光源及電流-電壓特性量測 (J-V Characteristic.....13

第三章 實驗 16

3.1 奈米晶體合成原理.....16

3.2 實驗藥品與器材.....17

3.3 奈米晶體合成實驗步驟.....18

3.4 元件製程步驟.....19

第四章 結果與討論 21

4.1 材料合成與分析.....21

4.1.1 二硫化鐵奈米晶體之製備.....21

4.2 二硫化鐵 (FeS_2) 奈米晶體於全無機異質接面光二極體元件上的應用

.....24

4.2.1 二硫化鐵奈米晶體 (FeS_2 NCs) 薄膜性質與電性探討 24

4.2.2 以 ITO / ZnO / FeS_2 NCs / Au 異質接面光二極體的結構對於不同厚度 ZnO 當電洞阻擋層的 J-V 特性探討 28

4.2.3 以 ITO / ZnO / FeS_2 NCs / MoO_3 / Au 異質接面光二極體的結構對於不同厚度 MoO_3 當電洞提取層的 J-V 特性探討 33

4.2.4 以 ITO / ZnO / FeS_2 NCs / MoO_3 / Au 異質接面光二極體結構對於給予不同偏壓下對於外部量子效應與不同強度 808 nm 雷射光之分析37

第五章 結論 41

第六章 未來展望 42

第七章 參考文獻 46

圖表目錄

圖目錄

圖 1-1 現今塗佈方法 4
圖 1-2 PbS 量子侷限效應 5
圖 1-3 以不同形式組成之紅外光偵測器在近年來的光轉換效率表現及發表之文獻統計圖 5
圖 1-4 二硫化鐵之能帶間隙與擴散長度 6
圖 1-5 理論計算之二硫化鐵薄膜與單晶矽光伏元件 6
圖 1-6 以奈米材料作為光電元件之電力與成本對照圖 7
圖 1-7 以二硫化鐵奈米材料混參 P3HT 有機高分子有機無機混參光伏元件 7
圖 2-1 XRD 原理 14
圖 2-2 本實驗所使用 X-光繞射儀機台 14
圖 2-3 穿透式電子顯微鏡 14
圖 2-4 旋轉塗佈機 (Spin coater) 14
圖 2-5 真空蒸鍍機示意圖 15
圖 2-6 本實驗用真空蒸鍍機 15
圖 2-7 濺鍍原理示意圖 15
圖 3-1 本實驗合成奈米晶體所使用之真空及加熱系統示意圖 16
圖 3-2 本實驗之元件組成示意圖 20
圖 4-1 球型二硫化鐵奈米晶體溶於氯仿溶劑中所形成之二硫化鐵奈米晶體溶液 22
圖 4-2 球型二硫化鐵奈米晶體之穿透式電子顯微鏡影像 (A) 低解析穿透式電子顯微鏡影像(LR-TEM) (B) 高解析穿透式電子顯微鏡影像(HR-TEM) 23
圖 4- 3 球型二硫化鐵奈米晶體之 XRD 繞射圖譜 23
圖 4- 4 球型二硫化鐵奈米晶體之 UV-Vis-NIR 吸收圖譜 23
圖 4- 5 二硫化鐵奈米薄膜在 EDT 後處理之表面影像 27
圖 4- 6 二硫化鐵奈米薄膜在 EDT 後處理之橫截面影像 27
圖 4- 7 二硫化鐵奈米薄膜在有無 EDT 處理之 FTIR 圖譜 27
圖 4- 8 二硫化鐵奈米薄膜在有無 EDT 處理之 I-V 特性圖與元件示意圖 28
圖 4- 9 二硫化鐵奈米晶體薄膜 (A) Tauc plot 量測之 hυ 對 $(\alpha h\upsilon)^{1/2}$ 作圖 (B) Riken Keiki AC-2 光電子量測之圖譜 28
圖 4-10 ITO / ZnO / FeS_2 NCs / Au 結構之元件示意圖 31
圖 4-11 ITO / ZnO / FeS_2 NCs / Au 結構之能階排列示意圖 31
圖 4-12 A.M. 1.5 照射前後，ITO / ZnO / FeS_2 NCs / Au 結構之 J-V 特性圖 32
圖 4-13 A.M. 1.5 照射前後，ITO / ZnO / FeS_2 NCs / Au 結構之 semi-log J-V 特性圖 32

圖 4-14 ITO / ZnO / FeS_2 NCs / MoO_3 / Au 結構之之能階排列示意圖 35
圖 4-15 不照光下，ITO / ZnO / FeS_2 NCs / MoO_3 / Au 結構之 semi-log J-V 特性圖 35
圖 4-16 A.M. 1.5 照射前後，ITO / ZnO / FeS_2 NCs / MoO_3 / Au 結構之 J-V 特性圖 36
圖 4-17 A.M. 1.5 照射前後，ITO / ZnO / FeS_2 NCs / MoO_3 / Au 結構之 semi-log J-V 特性圖.....36
圖 4-18 ITO / ZnO / FeS_2 NCs / MoO_3 / Au 結構之外部量子效應光譜圖 (450 nm ~ 1150 nm) 39
圖 4-19 不同入射強度的 808 nm 雷射光照射下，ITO / ZnO / FeS_2 NCs / MoO_3 / Au 結構之外部量子效應及電流密度對強度作圖.....39
圖 4-20 ITO / ZnO / FeS_2 NCs / MoO_3 / Au 結構以 532 nm 脈衝雷射光照射下之暫態光電流圖譜.....40
圖 6-1 二硫化鐵奈米晶體有無硫化之 Raman 光譜測量 43
圖 6-2 二硫化鐵奈米晶體有無硫化之 EPR 光譜測量 44
圖 6-3 二硫化鐵奈米晶體有無硫化之 XRD 圖譜.....44
圖 6-4 二硫化鐵奈米晶體薄膜有無硫化之 SEM 圖譜.....45
圖 6-5 未來二硫化鐵奈米晶體薄膜元件設計圖 (Mo 電極玻璃基板).....45

表目錄

表 3-1 本實驗所使用之藥品清單 17
表 4-1 A.M. 1.5 照射前後，ITO / ZnO / FeS_2 NCs / Au 結構對於氧化鋅分別為 80 nm 與 40 nm 之整流比與增益比的整理 32
表 4-2 A.M. 1.5 照射前後，ITO / ZnO / FeS_2 NCs / MoO_3 / Au 結構對於三氧化鉬分別為 15 nm 與 50 nm 之整流比與增益比的整理 37

第一章 緒論

1.1 研究背景

在上個世紀，奈米材料的發展造就了有別於塊材特性的物理及化學現象，也引發無數的科學團隊在奈米領域的研究。近十年來，對於光二極體研究上，各個團隊著重發展以溶液法製成半導體奈米材料應用在光電薄膜元件，這些不同團隊發展出各種塗佈方式，如圖 1-1，減少成本上的花費、製程上的繁雜及可以大面積的生產。[1-5]在使用這些奈米半導體材料上的主要特點著重於當物質奈米化後，藉由量子侷限效應 (Quantum confinement effect)、小尺寸效應、表面效應展現出可調式的吸收範圍和解決光電薄膜元件上半導體材料的電子 (洞) 擴散長度進而增加整體效率等，[6, 7]如圖1-2。近年來由於紅外光、近紅外光等對於光電元件的應用逐漸受到重視，因此具有低能隙、高環境穩定性的材料便成為各國學者主要的研究方向，如三五族的 InN、二六族的 PbSe、PbS、CdTe、PbTe、HgTe 與 FeS 等材料性質在最近幾年間被廣泛的研究，而將這類材料製備成奈米等級的材料時，更具備相當不同及特殊的特性。Alvisatos 在 2005 年時於 Science 發表以 CdSe、CdTe 奈米晶體製備全無機混摻之太陽能元件，[1]而 Sargent 在 2005年於 Nature Materials 發表以 PbS 奈米晶體作為對

近紅外光有吸收的光電元件研究，[8]以及 Nozik 在 2008 年的 Nano Letters 發表 PbSe 奈米晶體應用為太陽能電池之研究[5]和 Oliver Hayden 在 Nature Photonics 將 PbS 量子點實際應用於近紅外光顯像上，[9]類似的研究在過去的幾年間不斷被提出以及改善，[10]如圖1-3。然而，在全無機奈米薄膜光電元件主動層研究上主要著重於硫系的鎘跟鉛 (CdX和PbX) 奈米晶體系統，雖然這些光電薄膜元件系統皆在可見光 (Visible) 到近紅外光 (Near Infrared) 波長下展現出不錯的光電效益，[1, 11-13]然而，以此奈米晶體為主動層材料上存在對環境有害且含量稀少的元素 (ex: Cd、Pb、Te)，各個科學團隊都試著找尋對環境無害且含量多的奈米材料取代它們。

在目前對於光伏能量轉換元件的研究中，無機薄膜光電元件的主動層材料中，二硫化鐵是一個下個世代中非常好的候選者之一，因為擁有合適的能帶間隙 (Eg = 0.95 eV) 、非常高的光吸收係數 ($a > 10^5$ cm^{-1} for $h\nu > 1.3$ eV) 、適合的最小載子擴散長度 (100 nm ~ 1000 nm) 等優點，[14]如圖1-4。除此之外，在 Tributsch 研究團隊利用理論計算比較硫化鐵薄膜及單晶矽光伏元件，他們計算的結果硫化鐵薄膜可比單晶矽的效益增加2倍以上，[14]如圖1-5。Kammen 研究團隊對於23個無機半導體材料取得上與其能產生的能源花費上，二硫化鐵是這23種無機半導體材料最少的花費 (0.000002 ¢/W)，其所需花費遠遠低於

矽，[15]如圖1-6，更重要的是，二硫化鐵也是地球含量多以及無毒性的材料，[16]這些優點對於先前的研究無機光電元件中是非常重要的，因此發展二硫化鐵奈米晶體油墨，這是非常有前瞻性的研究重點。

1.2 研究動機與目的

在 1984 年，Tributsch 團隊以二硫化鐵光電化學電池中得到 2.8 %的效率，[16, 17] 在此二硫化鐵擁有很好的量子侷限效應 (~ 90 %)，在最高效率的表現上存在一個限制在於高光電流密度 (40 mA/cm^2)，但只有很小的開路電壓 (~ 200 mV)，這低開路電壓被歸因於二硫化鐵塊材相的不存物以及存在硫的空缺導致表面擁有較大表面能態密度 (density surface states)，使表面易有 FeS 相的出現。在較大表面能態密度的缺陷態 (defect states) 存在於二硫化鐵能帶間隙的中間，其表面的能帶間隙幾乎被減低至 0，而無法達到最高效率成為現今最需迫切解決的問題。

2009 年，我們實驗室團隊與台大材料所陳俊維老師團隊合作，成功呈現出第一個以溶液法合成二硫化鐵奈米晶體並且與 P3HT 聚合物製作出有機/無機混參光伏電池，[18] 更重要的是，在外部量子效益上於 650 nm 以後波長貢獻主要歸因於二硫化鐵奈米晶體，因而此有機/無機混參光伏電池中能夠吸收 650 nm ~ 900 nm 紅外光，如圖 1-7。除此之外，近年來也有許多團隊在二硫化鐵奈米晶體的合成上及薄膜

上的物理性質做大幅度的研究。

在本篇論文中，我們試組裝以 ITO / ZnO / FeS_2 NCs / MoO_3 / Au 的全無機光二極體異質接面元件並以的二硫化鐵奈米晶體 (FeS_2 NCs) 作為主動層，並利用氧化锌 (ZnO) 作為元件電洞阻擋層和三氧化鉬 (MoO_3) 做為電洞傳遞層之研究。我們以地球含量多且非毒性的二硫化鐵奈米晶體作為主動層並且也想嘗試做出能對於可見光到近紅外光有光反應偵測的全無機異質接面光二極體元件。此外，藉由金屬氧化層置入異質接面元件下，嘗試去解決以二硫化鐵為主動層光二極體元件中大量漏電流的產生，進而減少元件的串聯電阻有效增加整流效應。

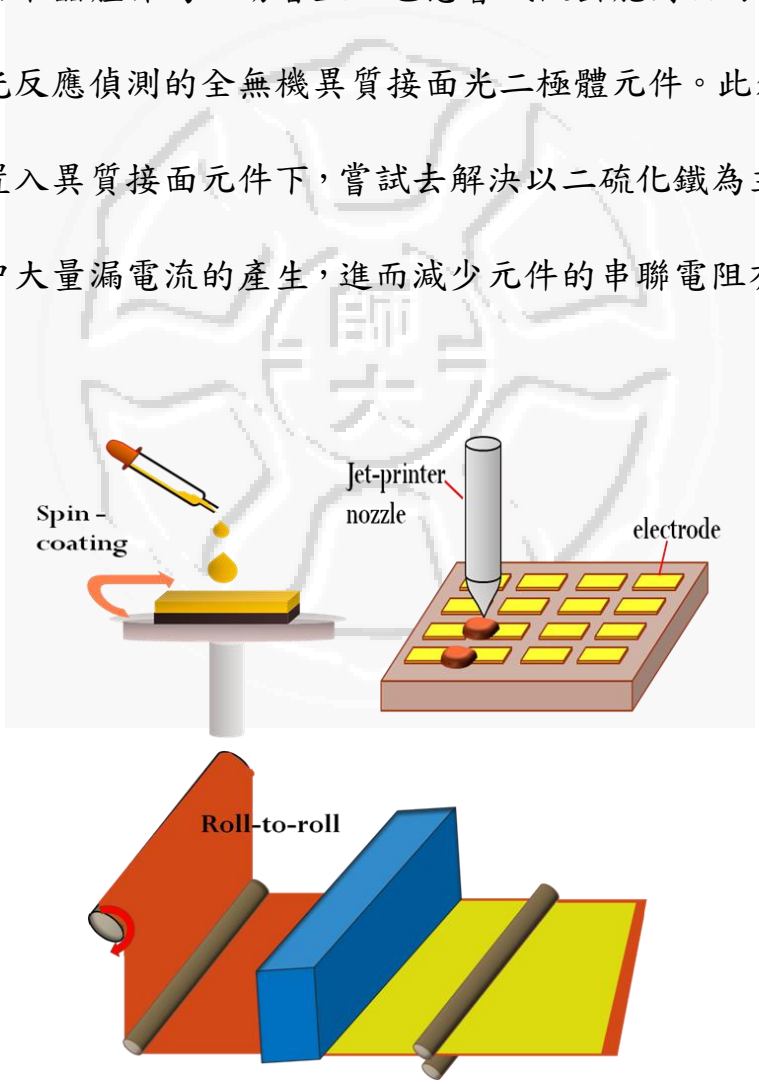

圖 1-1 現今塗佈方法

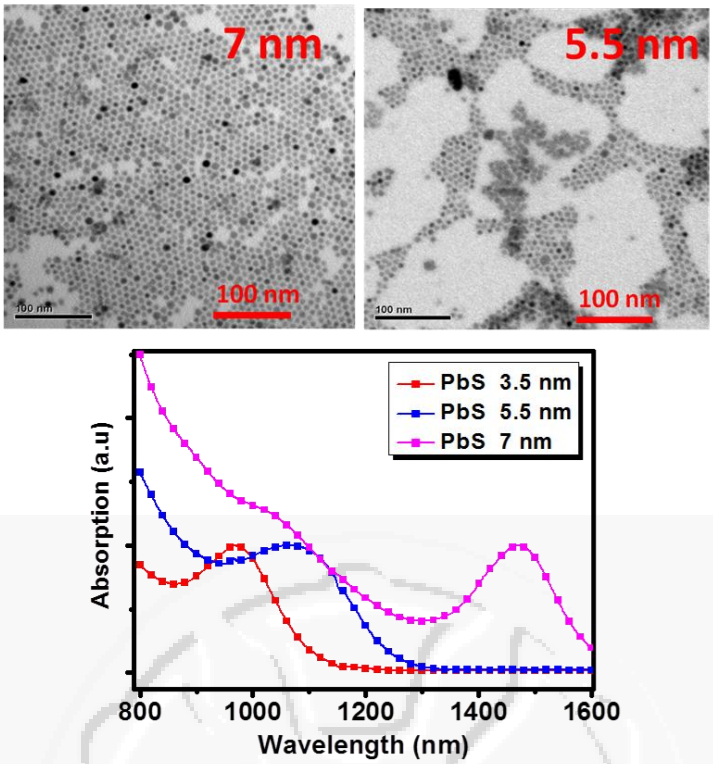

圖 1-2 PbS 量子侷限效應

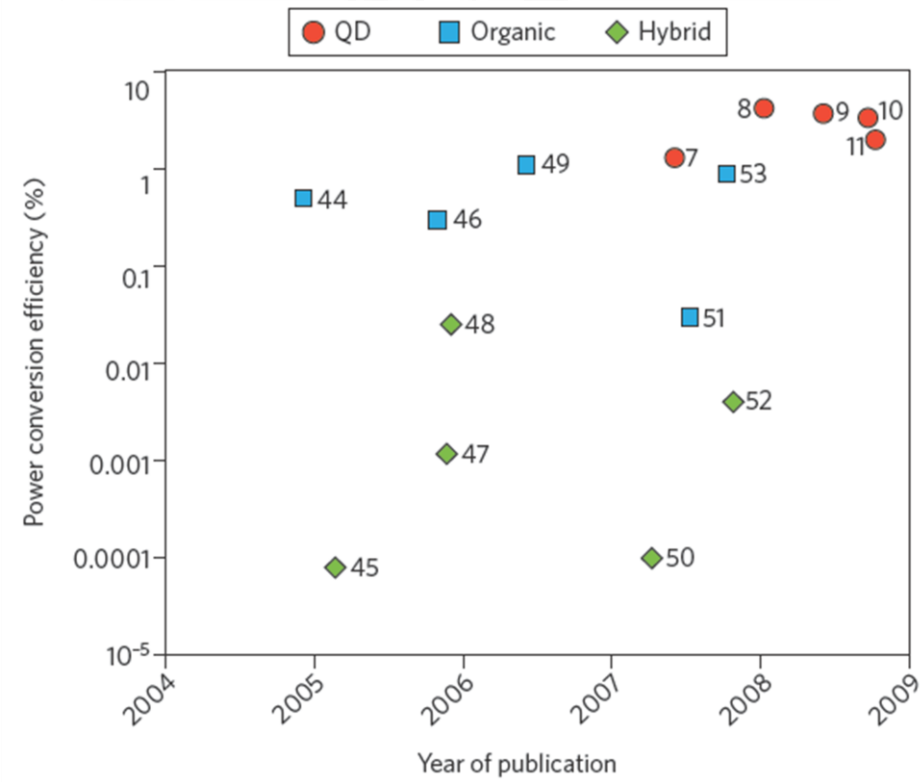

圖 1-3 以不同形式組成之紅外光偵測器在近年來的光轉換效率表現及發表之文獻統計圖 橫軸:發表之年份，縱軸:光轉換效率，數字代表發文獻數量

The reported properties of some of the screened materials.

Material	Indirect energy gap (in eV)	Direct energy gap (in eV)	L_{diff} (in μm)	f_{max}
CuS	1.53 [34]			
Cu_2S	1.21 [2,35]	1.7 [2,35]	2.5 [2]	0.74
FeS_2	0.95 [36,37]	1.3[37]	1.0 [37,38]	0.87
SnS	1.09 [39]	1.3 [39]		
WS_2	1.20 [41]	1.35 [41]	200 [41,42]	0.69
MoS_2	1.23 [40]	1.70 [40]		
CuO	1.345 [43]	1.6 [44]		0.68
β-$FeSi_2$	0.76 [45,46]	0.87 [45,46]	30 [47,48]	0.92
β-$BaSi_2$	1.13 [49]	1.23 [49]		0.80
Ca_2Si	0.9 [50]			0.88
α-Ca_3N_2		1.55 [51]		
CuP_2	1.4 [18,52]	1.5 [18,52]		0.65
Zn_3P_2	1.38 [52]	1.5 [52]	13 [53,54]	0.66
β-ZnP_2	1.45 [55]	1.57 [55]	3 [56]	
SiP	1.45 [57]	1.97 [57]		0.62
Si	1.12 [9]	3.1 [9]	244 [58]	0.79
CdTe		1.475 [59]	8.5 [59]	0.61

圖 1-4 二硫化鐵之能帶間隙與擴散長度

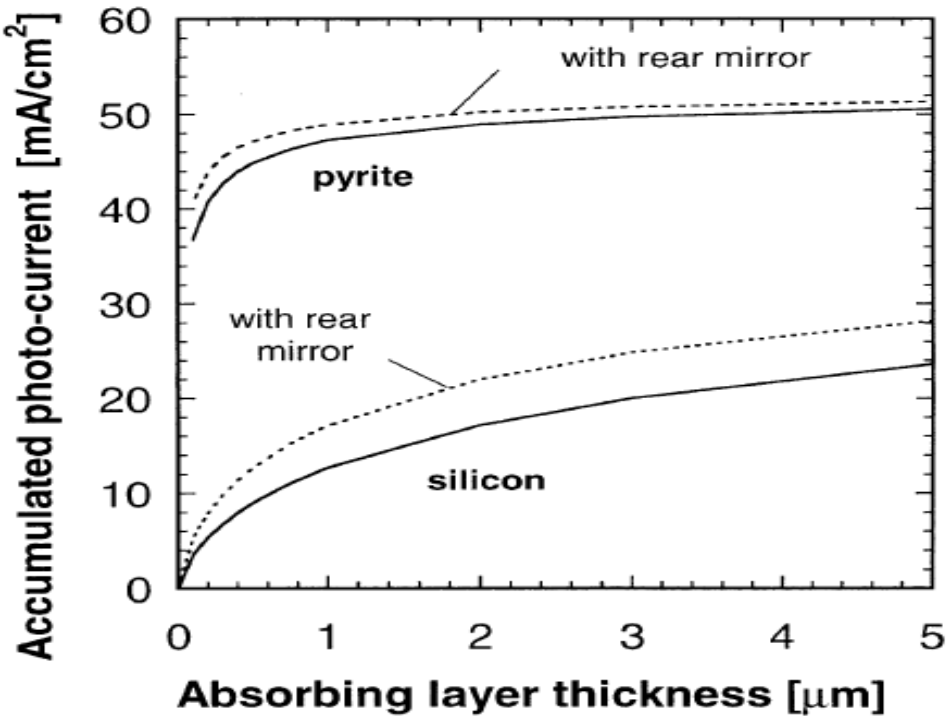

圖 1-5 理論計算之二硫化鐵薄膜與單晶矽光伏元件

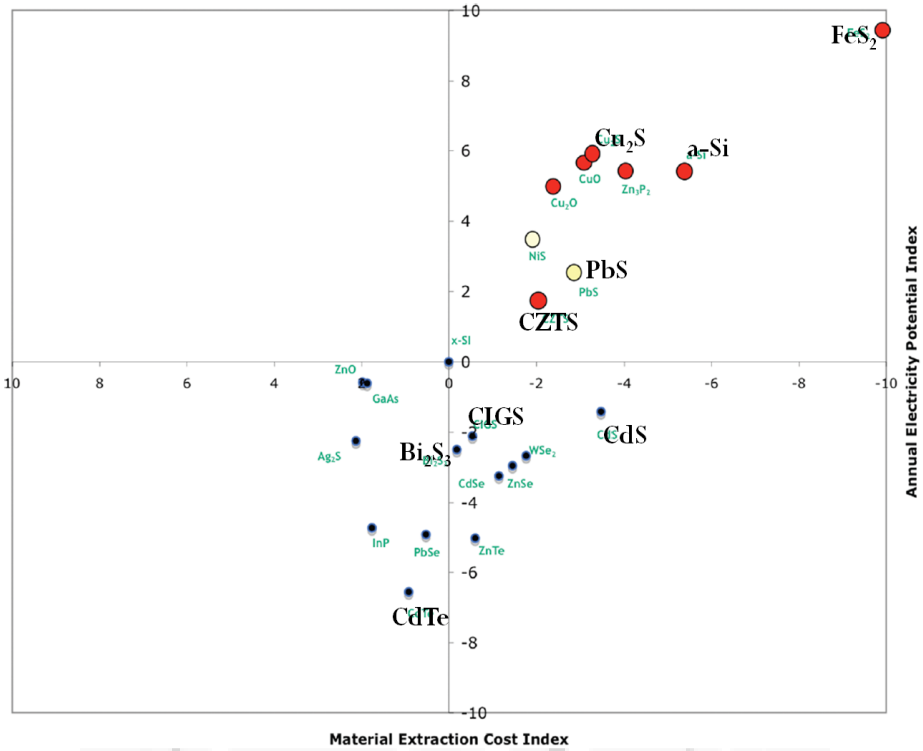

圖 1-6 以奈米材料作為光電元件之電力與成本對照圖

橫軸:使用之材料成本指數，縱軸:每年可產生之電力指數

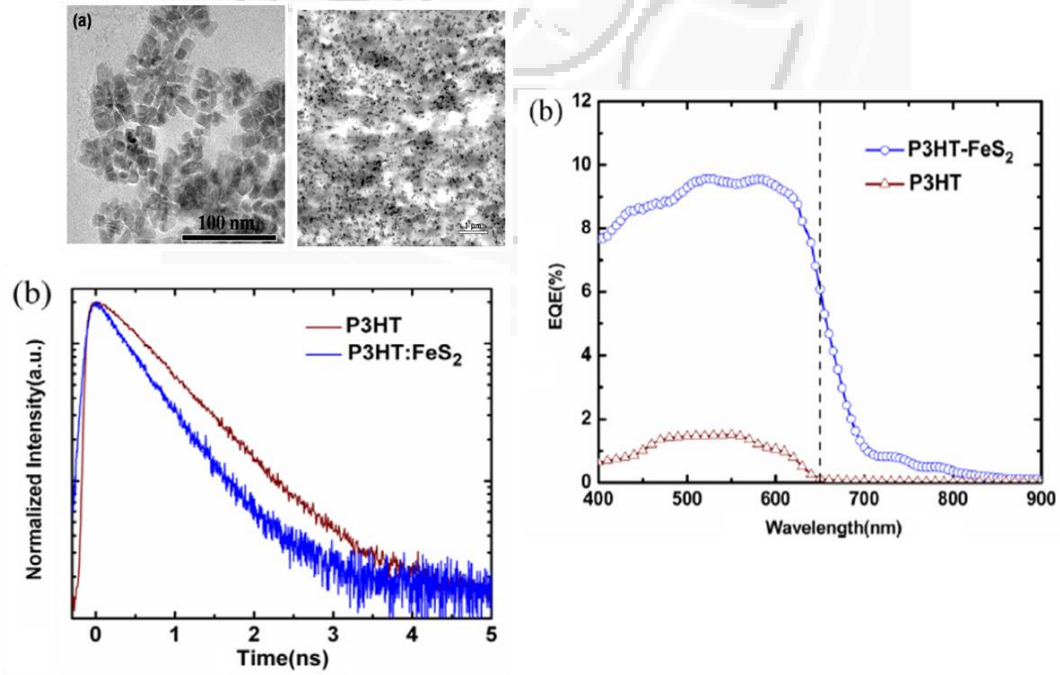

圖 1-7 以二硫化鐵奈米材料混參 P3HT 有機高分子有機無機混參光伏元件

第二章 儀器原理

2.1 X-光繞射分析儀 (X-ray Diffraction, XRD)

粉末 X 光繞射分析儀是利用單色 x 光(即固定波長)照射試片，對試片進行組成與結構上的定性定量分析。於 1915 年 Bragg 父子倆提出了 x 光與晶體結構關係之論文，當其 x 光照射一三度空間排列整齊的晶體結構時，可以當成一種相位相同光柵，因為一般 x 光的波長約在 1 埃附近，該波長長度正好接近固體內原子之間的距離，進而產生干射，各層原子所反射出 x 光的路徑不一樣，產生了距離為 d 的光程差，假設入射光的入射角為 θ 且光程差為波長的整數倍時，則光程差距離為2d sin θ，此種建設性干涉條件下稱之布拉格原理，n λ = 2d sin θ，如圖2–1。XRD 一般可用來鑑定奈米晶體的粒徑大小，計算公式為 $\boldsymbol{d = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta}}$ (d：粒徑大小、 λ = 1.54Å、 B：波峰半高寬) 圖 2- 2 本實驗所使用 X-光繞射儀機台。

2.2 穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscopy, TEM)

穿透式電子顯微鏡是利用高能電子束（一般約在 100 keV ~ 1 MeV）穿透厚度低於 100 nm以下之薄樣品，和薄樣品內的各種組織產生不同程度之散射。散射後的電子以不同的行徑通過後續的透鏡組合和透鏡光圈，形成明暗對比之影像，而這些明暗對比之微結構影像

是藉由螢光板來呈現。為了作深入的結構分析、針對特殊的材料結構或缺陷，通常試片座會配備傾斜 (tilting stage) 的功能，可以作成多重電子束繞射狀態 (multi-beam WB, diffraction condition)，或微弱電子束繞射狀態 (weak beam, WB, diffraction condition) 來改善成像的品質或加強對比。本實驗量測所用的穿透式電子顯微鏡是由日本 JEOL 公司所生產的 JEM - 2000FX，如圖2-3。

樣品處理:

取少量樣品以溶劑稀釋之，放置超音波震盪氣中震盪10分鐘，使其均勻分佈後，將其滴在鍍有碳膜的銅網上，待其乾燥後，放置真空皿乾燥一天，以儀器觀察晶體的粒徑與型態。

2.3 掃瞄式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscopy, SEM)

掃瞄式電子顯微鏡 (SEM) 的主要工作原理為電子鎗透過熱游離或是場發射原理產生高能電子束，經過電磁透鏡組後將電子束聚焦至試片上，再利用掃瞄線圈偏折電子束並偵測二次電子及背向散射電子成像且可以在試片表面上做二度空間的掃瞄，來觀察物體的表面型態。利用掃瞄式電子顯微鏡的優點在於試片製作較簡單，解析度可達奈米尺度且景深長，在觀察材料表面形貌上非常清楚而容易，如圖

樣品製備：

將粉末及薄膜樣品取極少量於具有導電功能的碳或銅膠帶上，並固定黏貼在特製的鋁盤上，置入儀器。當解析度不佳時，於待測樣品表面濺鍍上薄薄一層金屬 (Ex： Pt、Au)，再進行其樣品的表面型態測定。

2.4 紫外光-可見光-近紅外光吸收光譜儀 (UV / Visible / NIR Absorption Spectrometer)

紫外光-可見光-近紅外光吸收光譜可用來偵測軌域中之電子被激發而產生躍遷的情況，所以吸收峰的波長就和物質內的電子結構有關連。一般利用紫外光-可見光-近紅外光吸收光譜，可以測量並分析樣品的吸收度 (Absorbance) 與穿透度 (Transmittance)，通常樣品的濃度會與吸收度呈線性關係，可以由 Beer's Law表示：

$$A = \log P_0 / P$$

A ： 樣品溶液的吸收度、 P_0: 入射光的強度 、 P: 穿透光的強度

樣品製備：

將樣品稀釋至一定濃度後，放入石英 cell 中，待機器量測，波長掃描範圍可從 200 nm 至 1600 nm。

2.5 旋轉塗佈機 (Spin Coater)

旋轉塗佈機 (Spin coater) 的原理為高速旋轉基板，利用離心力將滴在晶片上的溶液均勻塗佈在表面形成薄膜。工作時，其軸心提供

適當的真空度以吸住置於上方的基板，旋轉之後在基板表面的樣品因為離心力向外圍移動，最後形成一層厚度均勻的薄膜。此薄膜的厚度除了與材料本身的黏性 (Viscosity) 有關之外，亦受旋轉塗佈機的轉動速度影響，如圖2-4。

2.6 真空蒸鍍機 (Vacuum Evaporation)

圖2-5和圖2-6，真空蒸鍍機 (Vacuum Evaporation) 主要由一個蒸鍍室 (Evaporator Chamber) 及一組提供真空蒸鍍所需環境之真空抽氣系統組成。真空度對於薄膜蒸鍍有重要影響，真空度高時，被蒸發之金屬分子可自由離開金屬表面，增快薄膜沉積速率，且不易與氣體分子反應，其薄膜品質亦較高。

當真空幫浦抽至近乎真空 ($5x10^{-6}$ torr) 時，蒸鍍室內直流電源，將適當電流流向高溫材料製成之電阻器 (鎢舟)，因電阻效應產生之溫度上升至蒸鍍源 (Source) 熔點附近時，位在鎢舟上之固態蒸鍍源蒸發能力會變非常強，被蒸發之金屬分子上升至待鍍物時，便會沉積在上面形成薄膜。而遮板可以開啟，阻擋蒸鍍之初較不純之金屬分子混合物，一段時間後收起遮板，便可得純度品質較高之蒸鍍薄膜。這種設計的電阻器，通常是以耐高溫材料之鎢、鉬、或鉭所製成的。而蒸鍍源，則大都局限在熔點較低的材料，如鋁、金等。

2.7 射頻濺鍍機（RF Sputter）

射頻濺鍍機（RF sputter），是一種薄膜製程的儀器，主要是根據離子濺射原理，當高能粒子（通常是由電場加速的正離子）衝擊到固體表面，固體表面的原子和分子在與這些高能粒子交換動能後，就從固體表面飛出來，此現象稱之為「濺射」。其原理如圖2-7，是以離子加速 (通常是用Ar^+)，經過一電位梯度，以離子去轟擊靶材或陰極，將靶材表面的原子揮發，並使電漿的氣相（Vapor Phase）內具有被鍍物的粒子，然後來產生薄膜沈積。而其中間需要介電質(如 Al_2O_3 或 SiO_2) 會需要使用射頻電源，所以才會被稱為射頻濺鍍機。射頻濺鍍法不僅可以濺鍍金屬，也可以濺鍍絕緣體材料，其鍍膜速率較快、成膜均勻、緻密度高、成分與靶材差異小且與基板附著性佳。

2.8 光電子光譜儀 (Photoelectron Spectrometer, AC-2)

本實驗使用之光電子光譜儀 (Photoelectron spectrometer, AC-2) 是使用氘燈 (Deuterium lamp) 當作光源，利用光柵單光器以連續的波長變化將光子撞擊在待測物上，若剛好達到或是超過試片中則到真空能階 (Vacuum level) 的能量，則光電子就會被激發出來，使化合物釋放出電子，再經由偵測器偵測並將所得訊號轉換後輸出至電腦，

會得到橫坐標為激發光子能量，而縱座標為光電子強度的數據，兩切線的交點，則為半導體的價帶能階位置。

2.9 模擬光源及電流-電壓特性量測 (J-V Characteristic

本實驗使用的光源為 AM 1.5 的模擬太陽光源，所謂“AM”是指 Air Mass，即針對太陽光照射至地表的不同角度定義了三種標準太陽光光譜，分別為 AM 0、AM 1 與 AM 1.5。AM 0 是指大氣層外之太陽光譜; AM 1 則為地球表面太陽光譜; 而 AM 1.5是指 45 度傾角之太陽光光譜。光電流密度-電壓特性 (J-V Characteristic) 的量測則是透過恆電位儀在 AM 1.5、照度 100mW/cm^2 的光照下，以不同偏壓施加於樣品上並量測其電流值變化。

整流比(Rectification rate，RR) 之定義與量測

所謂的整流比係指光電元件在正向偏壓下流過二極體之電流與逆向偏壓下流過二極體之電流的比值。如下式。

$$R = \frac{I_{ForwardBias}}{I_{ReverseBias}}$$

其量測的方法同上，將其所獲得的單項電流數據依照上述的公式換算，即可得該項元件之整流比，並可作出元件之整流比之曲線圖。

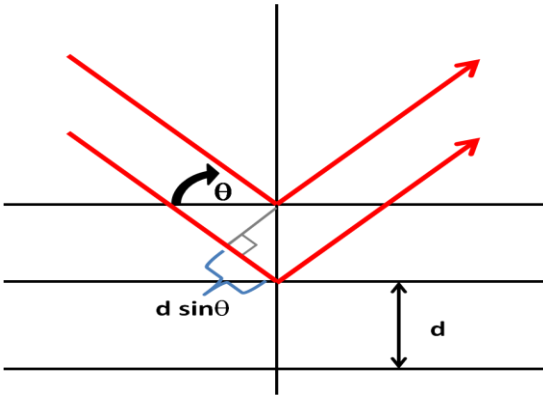

圖 2-1 XRD 原理

圖 2-2 本實驗所使用 X-光繞射儀機台

圖 2-3 穿透式電子顯微鏡

圖 2-4 旋轉塗佈機 (Spin coater)

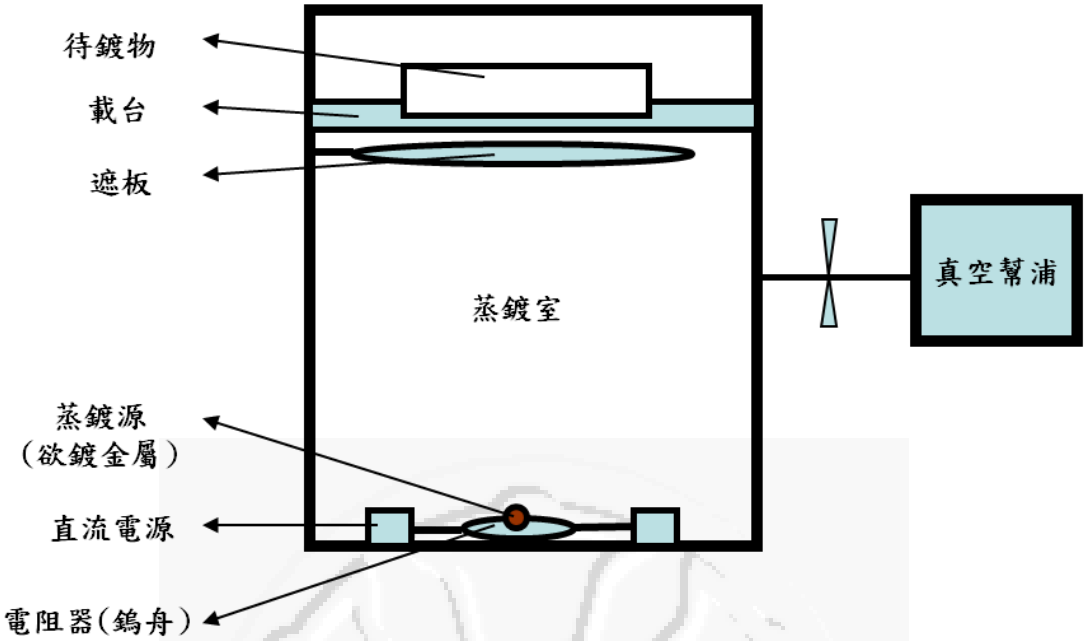

圖 2-5 真空蒸鍍機示意圖

圖 2-6 本實驗用真空蒸鍍機

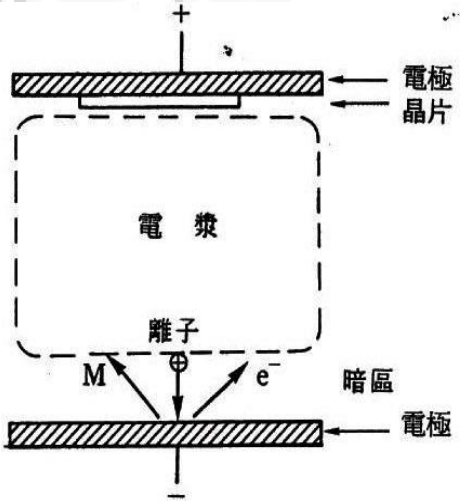

圖 2-7 濺鍍原理示意圖

第三章 實驗

3.1 奈米晶體合成原理

二硫化鐵 FeS_2 的合成方法有許多種類，如：水熱法(hydrothermal) 、化學氣相沉積法(CVD)、電沉積法 (electrodeposition)、模板法 (template)等 [19-21]。本實驗合成二硫化鐵奈米晶體 (FeS_2 NCs)的主要方法參考 2003 年由 Taeguwan Hyeon 團隊所發表的，利用金屬氯化物和 Oleylamine (OLA) 反應形成 metal—OLA 錯合物，在高溫下與硫反應形成 [22]，而在形狀的控制方面則參考 Xiaogang Peng 團隊的非配位溶劑 (noncoordinating solvent) 概念，利用 1-Octadecene (ODE) 與界面活性劑 Oleylamine (OLA) 不同比例的混合搭配來進行反應 [23]。本實驗合成二硫化鐵奈米晶體所使用之真空及加熱系統示意圖，如圖 3-1。

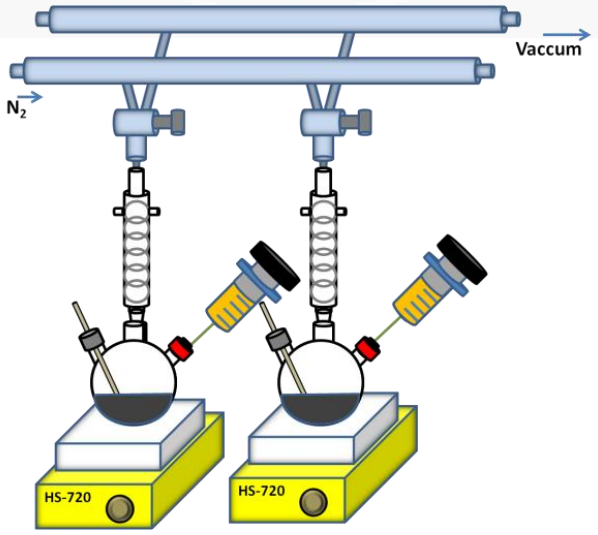

圖 3-1 本實驗合成奈米晶體所使用之真空及加熱系統示意圖

3.2 實驗藥品與器材

Iron(Ⅱ) chloride	$FeCl_2$	Alfa Aesar
Sulfur	S	Acros
Oleylamine	$CH_3(CH_2)_{14}CHCHCH_2NH_4$	ACROS
Oleic acid	$CH_3(CH_2)_7CHCH(CH_2)_7COOH$	Aldrich
Chloroform	$CHCl_3$	Mallinckrodt
Ethanol	CH_3CH_2OH	島久藥品
1-Octadecene	$CH_2CH(CH_2)_{15}CH_3$	ACROS
Acetonitrile	CH_3CN	Alfa Aesar
1,2-Ethanedithiol	$C_2H_4(SH)_2$	ACROS
ITO 玻璃基板	火材棒形狀、5Ω、0.03 cm^2	機光科技
金錠	2 cm x 3 cm	偉斯
Molybdenum trioxide	MoO_3	Alfa Aesar

表 3-1 本實驗所使用之藥品清單

3.3 奈米晶體合成實驗步驟

$FeCl_2$ (Iron chloride) - 94.5 mg
+ OA (Oleic acid) - 6 mL
+ ODE (1-Octadecene) - 15 mL
將其置入三頸瓶中並抽真空除氧除水，當液面無氣泡冒出時通入 N_2 且重複上述此步驟三次。

↓

將其混合液升溫至 100 ºC 並持溫 30 分鐘。

↓

注入硫的前驅物溶液其為 Sulfur - 288 mg 和 OLA (Oleylamine) - 7.5 mL，於注入後，溶液變為黑綠色且將其溫度升至240 ºC並持溫一小時。

↓

於一小時後，將三頸瓶移開加熱包並降至室溫，於溶液降至室溫後，以離心管裝其二硫化鐵反應溶液 2 mL、酒精 12 mL 於 4000 r.p.m. 離心機下離心，再以 Chloroform 回溶並再加入大量酒精離心，最後以 Chloroform 收集最後產物。

3.4 元件製程步驟

ITO基板：

清洗基板 (Aceton, MeOH, H_2O_2:NH_3, IPA)。

↓

氧化鋅薄膜：

以濺鍍方是沉積氧化鋅 (40 nm、80 nm)。

↓

二硫化鐵奈米晶體薄膜：

以 30 mg/1 mL 的二硫化鐵奈米晶體溶液取 100 μL 滴置基板並以 2500 r.p.m. 旋鍍30秒。

↓

二硫化鐵奈米晶體薄膜表面處理：

100 μL 的 0.1M EDT/ACN溶液滴在二硫化鐵薄層上並靜置 20秒，接著 以 8000 r.p.m. 旋乾，再用 ACN 滴置薄膜 10秒，再次用 8000 r.p.m. 旋乾。

↓

電極：

以熱蒸鍍 方式蒸鍍 (Au or MoO_3/Au) 。

本研究之元件製程，主要以 layer by layer 的方式組成，製作元件簡圖，如圖 3-2。

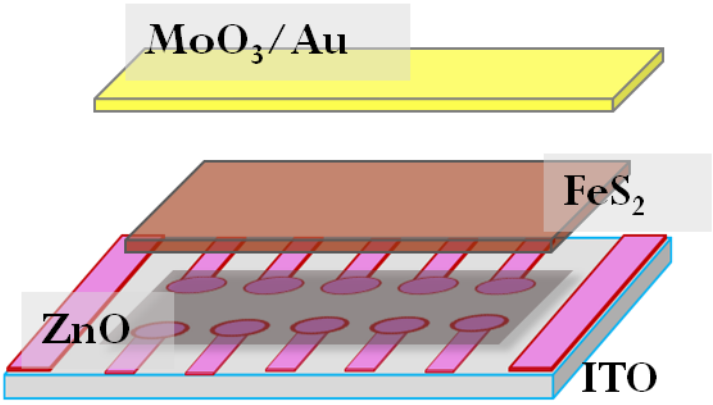

圖 3-2 本實驗之元件組成示意圖

第四章 結果與討論

4.1 材料合成與分析

此部分係對我們所使用的奈米晶體材料合成方式做進一步的介紹，並利用 X-光繞射儀 (XRD) ，UV-Vis-NIR 吸收光譜儀，穿透式電子顯微鏡 (TEM) ，高解析穿透式電子顯微鏡 (HR-TEM) ，光電子光譜儀 (Photoelectron Spectrometer, AC-2) 等儀器來量測材料的物理性質

4.1.1 二硫化鐵奈米晶體之製備

從之前我們實驗室學長姐有關於二硫化鐵奈米晶體相關的論文上，在本篇研究中所合成出的球型二硫化鐵 (FeS_2) 奈米晶體做了些許的修改，在鐵的前驅物溶液中採用以界面活性劑 OA (Oleic acid) 的置入取代界面活性劑 OLA (Oleylamine) 並且不使用 HDD (1, 2-Hexadecandiol) 這種昂貴的還原劑下，在這樣的改變下可以大幅減少實驗上的花費，在其餘的合成步驟上的條件與之前實驗室學長王耀霆論文中所論述的皆為一致。在這樣的些微改變下，我們所合成出的二硫化鐵奈米晶體在其三氯甲烷溶液中的分散性及大小均勻度依然很好，更重要的是二硫化鐵奈米晶體溶液可以在室溫大氣下存放一個星期以上較以前只能存放兩三天來的穩定許多且其溶液呈現紫黑色狀，如圖 4-1。我們使用穿透式電子顯微鏡 (TEM) 做二硫化鐵奈米

晶體在形貌及大小上的鑑定，在圖 4-2 (a) 為低倍穿透式電子顯微鏡之影像，我們可以觀察到二硫化鐵奈米晶體在這樣合成條件下擁有很好的分散性且平均粒子直徑大小為 15 ± 3 nm ，在圖 4-2 (b) 為高解析穿透式電子顯微鏡之影像，我們很清楚看到二硫化鐵奈米晶體的晶格條紋且其晶格距離為 0.27 nm，此符合二硫化鐵 (200) 的晶格面。我們也將二硫化鐵奈米晶體溶液滴置 0.5 cm x 0.5 cm 的矽基板上進行 X 光繞射分析，在二硫化鐵奈米晶體 X 光繞射晶格結構分析與標準二硫化鐵 JCPDS no. 42-1340 的六根主繞射峰的 2θ 角度一樣，其各為 (111)、 (200)、 (210)、 (211)、 (220) 和 (311)，如圖 4-3。將溶於氯仿的二硫化鐵奈米晶體於紫外-可見光到近紅外光的光學吸收量測上，可以從圖 4-4 吸收圖譜中看到二硫化鐵奈米晶體在波長為 1400 nm 的近紅外光長波長位置仍有吸收且有部份有拖尾現象的發生符合非直遷能隙半導體的特性，[16, 24, 25]

圖 4-1 球型二硫化鐵奈米晶體溶於氯仿溶劑中所形成之二硫化鐵奈米晶體溶液

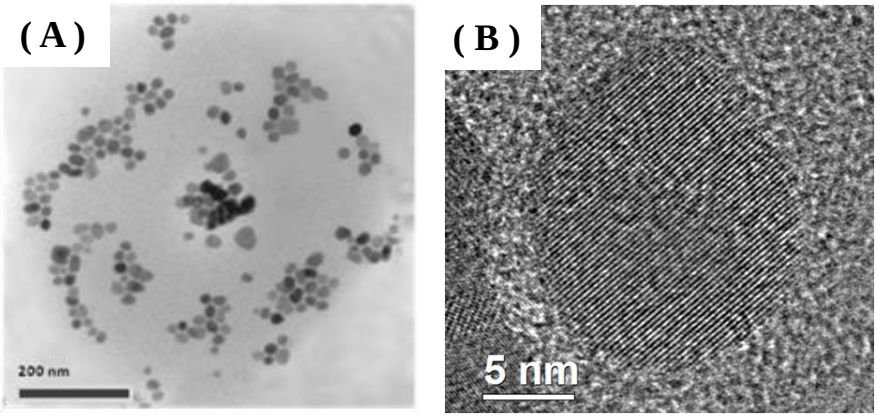

圖 4-2 球型二硫化鐵奈米晶體之穿透式電子顯微鏡影像 (A) 低解析穿透式電子顯微鏡影像(LR-TEM) (B) 高解析穿透式電子顯微鏡影像(HR-TEM)

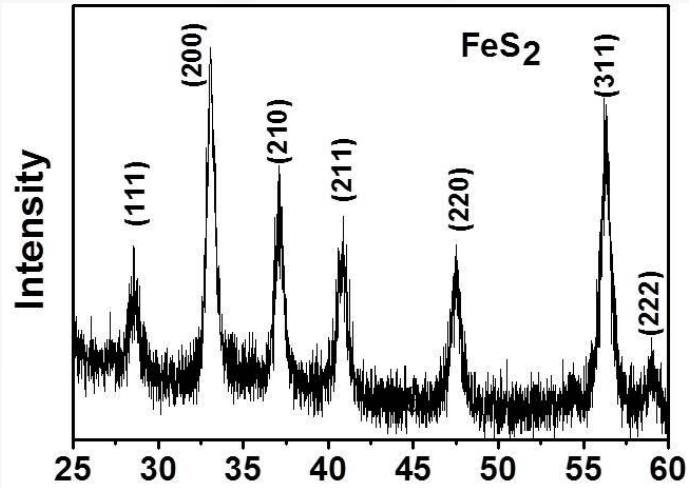

圖 4- 3 球型二硫化鐵奈米晶體之 XRD 繞射圖譜

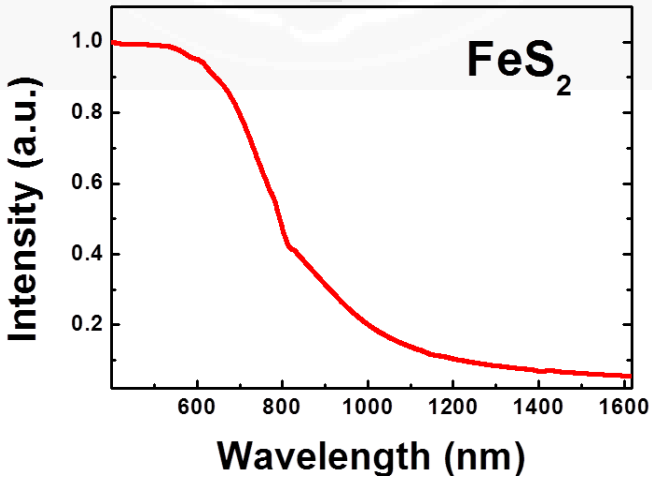

圖 4- 4 球型二硫化鐵奈米晶體之 UV-Vis-NIR 吸收圖譜

4.2 二硫化鐵 (FeS_2) 奈米晶體於全無機異質接面光二極體元件上的應用

由於二硫化鐵 (FeS_2) 具備低能隙以及高環境穩定性的優點，被視為未來發展光電材料中的重要材料之一，且因二硫化鐵材料的製備成本極低，比較其他材料如三五族半導體所製備的成本，在未來光電元件的發展上極具優勢。因此在本研究中嘗試以二硫化鐵 (FeS_2) 奈米晶體當全無機異質接面光二極體元件的主動層，希望能對近紅外光波長部分能有所表現，並探討此類材料的基礎光電性質，下列為以 FeS_2 NCs 為主動層之各種不同元件結構的特性探討。

4.2.1 二硫化鐵奈米晶體 (FeS_2 NCs) 薄膜性質與電性探討

我們裁切利用 2 cm x 1.5 cm 載玻片玻璃基板放置於展開槽中並依序以 Acetone、Methol、H_2O_2 / NH_3 / DDI (1：1：5) 和 Isopropanol 於震盪池清洗 30 分鐘，最後用 N_2 氣槍吹乾並於加熱板上以 120 ^oC 烘乾除水。將清洗後的玻璃基板放置於旋鍍機轉子上，將事先配置好的每 30 mg/1 mL 的二硫化鐵奈米晶體溶液以 100 μL 微量吸助器 (Pipet) 吸取並以快速小力滴在玻璃基板上，隨即啟動旋鍍機並以 3000 r.p.m. 旋轉 30 秒形成二硫化鐵薄膜。在現今許多團對採用了 EDT (1,2-Ethanedithiol) 這種含有 thiol 的短碳鏈配位基做奈米晶體薄膜處理其能有效的以 EDT 置換 OA 和 OLA 兩個長碳鏈的配位基能

使粒子緊密的堆積且有增的增加導電度。[26] 由於我們所合成的二硫化鐵奈米晶體是使用 OA (Oleic acid) 及 OLA (Oleylamine) 的兩個長度大約是 2.5 nm 的烷基長碳鏈做為配位基 (ligand)，在長碳鏈配位基的存在下往往使的奈米晶體薄膜的奈米晶體無法有效的緊密堆積造成奈米晶體間電荷傳遞的難度而使其導電度不好，也因此我們採用這些團隊的經驗配置 0.1M 的 1,2-Ethanedithiol 溶於 Acetonitrile 溶液中做我們二硫化鐵奈米晶體薄膜的後處理。在二硫化鐵奈米晶體薄膜後處理，我們依然將薄膜基板置於旋鍍機轉子上，將所配置 0.1M EDT / ACN 溶液以 500 μL 微量吸助器 (Pipet)吸取並以快速小力滴在薄膜基板上再以 8000 r.p.m. 旋轉 20 秒完成我們的後處理，我們利用掃描式電子顯微鏡 (SEM) 分別去看表面影像及橫截面影像，如圖 4-5 和圖 4-6。在此，我們利用 FTIR 來比較二硫化鐵奈米晶體薄膜在 EDT 處理前跟處理後的情況，在 FTIR 圖譜上我們清楚的發現二硫化鐵奈米晶體薄膜在 EDT 未處理前在 3400 cm^{-1} 處呈現一根非常強的 N-H 震動峰 (vibration peak) 且也擁有長碳鏈配位基 C-H 伸展峰 stretching peak) 在 2849 和 2918 cm^{-1} 位置及 –C=C 伸展峰在 1640 cm^{-1} 處；然而在 EDT 處理後，上述這些特徵峰消失取而代之的是位在 675 及 680 cm^{-1} 的 C-S 的伸展峰，如圖 4-7。[27] 除了 FTIR 的比較外也嘗試著量測二硫化鐵奈米晶體薄膜橫向的導電性，我們分

別將上述有無 EDT 處理的薄膜基板以閘閥 (gate) 相隔距離 50 μm 且寬為 1.3 mm 的遮罩用熱蒸鍍方式沉積 80 nm 厚的金。我們利用簡單公式去計算其導電性 Conductance = (I / V) x (閘閥距離 / 閘閥寬) / (薄膜厚度) 發現以 EDT 做處理的薄膜基板而言，其導電性約為 5.4×10^{-3} S cm^{-1}，然而沒有 EDT 處理的薄膜基板導電性卻只有 2.6×10^{-4} S cm^{-1}，在這樣的 EDT 後處理下薄膜橫向導電性可以得到約 20 倍的增益相對於沒有 EDT 處理的薄膜基板，如圖 4-8。在 EDT 後處理的二硫化鐵奈米晶體薄膜導倒性的增益在於移除了長碳鏈的配位基後，短碳鏈的配位基使奈米晶體粒子之間的距離縮短導致彼此電荷傳遞的增加，這樣的結果與文獻上所推論是一致的。[4, 26, 27] 我們更利用 Tauc plot 對於間接能隙表示 hυ對 $(\alpha h\upsilon)^{1/2}$ 為正比關係，因而以 hυ 對 $(\alpha h\upsilon)^{1/2}$ 作圖得到二硫化鐵能隙為 1.0 ± 0.1 eV，[28] 如圖 4-9 (A) 。我們也利用 Riken Keiki AC-2 光電子測量來估算二硫化鐵的價帶能階最大位置，由圖 4-9 (B) 中兩切線的交點得知二硫化鐵的價帶能階最大位置約為 -4.91 ± 0.1 eV，由於 AC-2 是在大氣下所測量，所以價帶能階位置會存在些許的誤差。此外，在這樣的二硫化鐵奈米晶體薄膜在霍爾測試 (Hall measurement)中，我們可以知道我們合成出來的二硫化鐵奈米晶體是 P 型半導體材料。

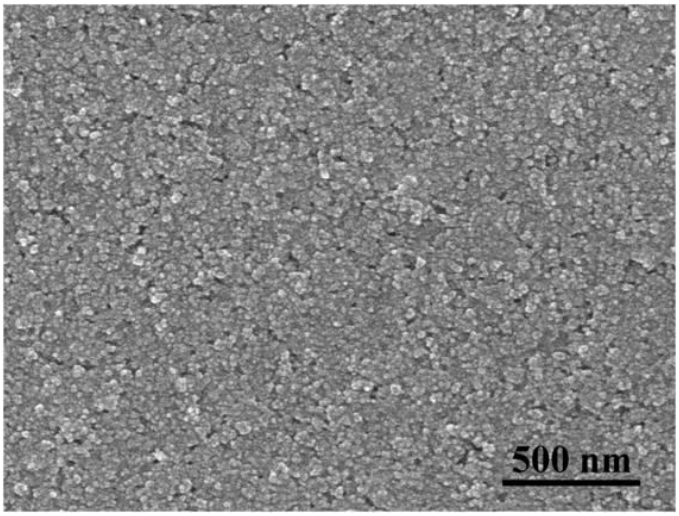

圖 4- 5 二硫化鐵奈米薄膜在 EDT 後處理之表面影像

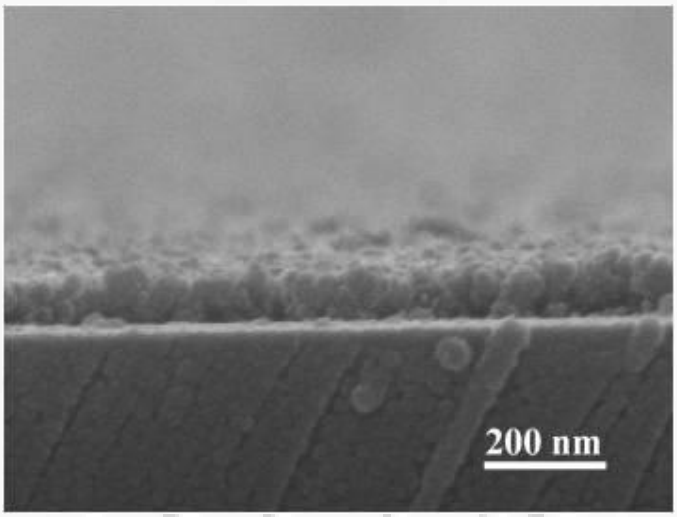

圖 4- 6 二硫化鐵奈米薄膜在 EDT 後處理之橫截面影像

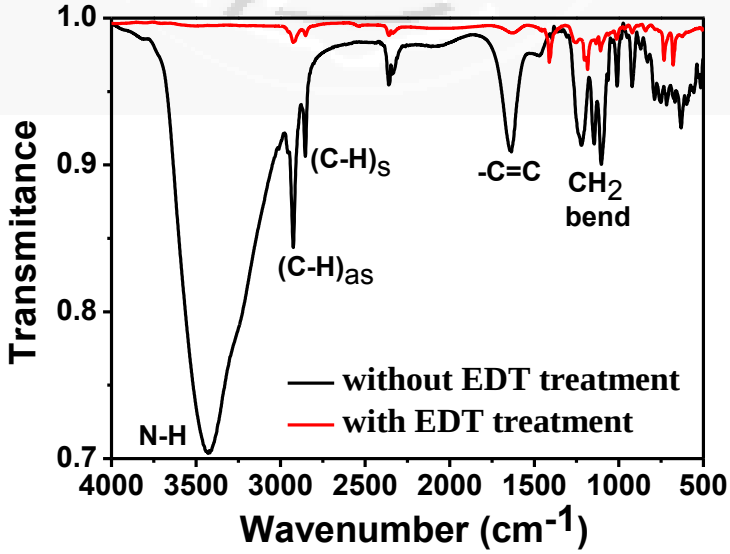

圖 4- 7 二硫化鐵奈米薄膜在有無 EDT 處理之 FTIR 圖譜

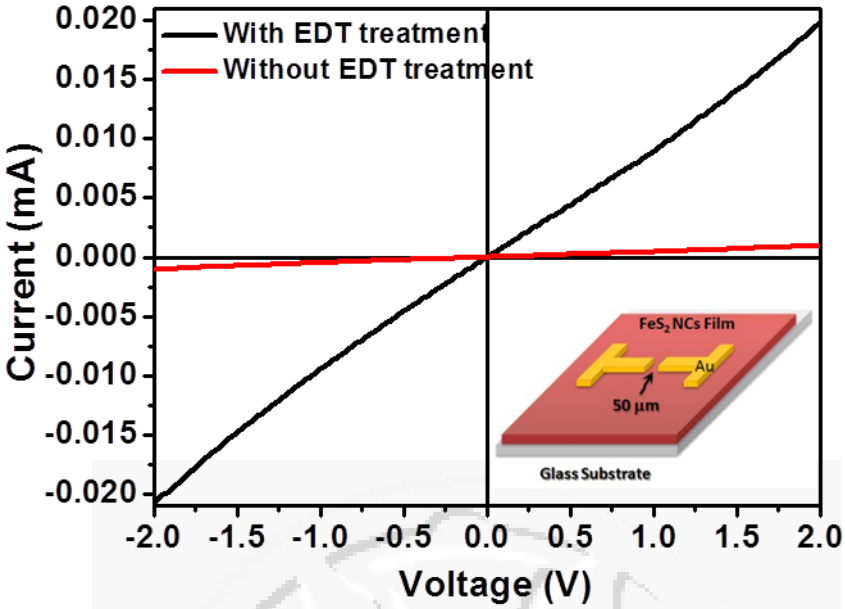

圖 4- 8 二硫化鐵奈米薄膜在有無 EDT 處理之 I-V 特性圖與元件示意圖

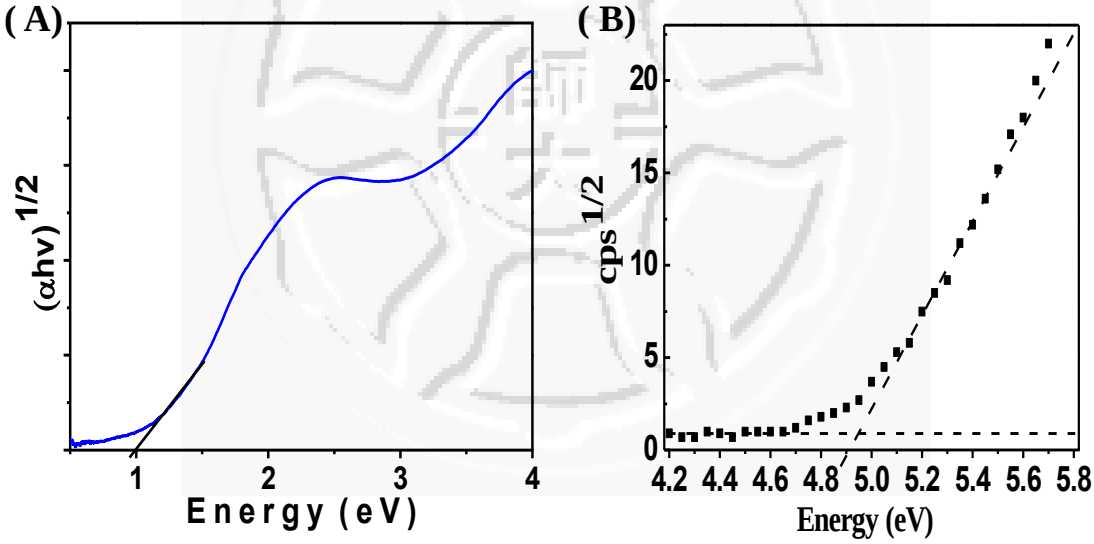

圖 4- 9 二硫化鐵奈米晶體薄膜 (A) Tauc plot 量測之 hυ 對 $(\alpha h\upsilon)^{1/2}$ 作圖 (B) Riken Keiki AC-2 光電子量測之圖譜

4.2.2 以 ITO / ZnO / FeS_2 NCs / Au 異質接面光二極體的結構對於不同厚度 ZnO 當電洞阻擋層的 J-V 特性探討

我們試著去組裝以二硫化鐵奈米晶體為主動層的無機異質接面

光二極體元件，我們採用 ITO / ZnO NCs / FeS_2 NCs / Au 的結構，如圖 4-10，因為二硫化鐵奈米晶體 (FeS_2 NCs) 在先前霍爾測試中為 P 型的材料，在大多數的異質接面二極體中主要利用能隙大的氧化鋅 (ZnO) 做為 N 型半導體材料來形成 P-N 二極體。將氧化鋅置入此異質階面二極體中有三個優點存在：第一個優點在當光照產光生載子 (Photogenerated carriers) 時，因其異質 P-N 接面上有著合適的能階排列能有效幫助光生載子的分離並有效阻止電洞往氧化鋅材料進行，而能當 N 型電洞阻擋層的功用，[29, 30] 如圖 4-11；第二個優點在於使用氧化鋅材料可以利用 RF 濺鍍機濺鍍在 ITO 基板上能大幅度修釋 ITO 表面且相對於使用 ZnO NCs 相比下來的緻密許多，因而有效減少漏電流的產生，這方面的論點在我們實驗室王耀霆學長的論文有深入的討論；第三個優點在於氧化鋅為能隙大的半導體，主要吸收紫外光波段的光源，對於以二硫化鐵奈米晶體做近紅外光偵測的光二極體來說，可以減少此層材料的干擾而且完全呈現二硫化鐵奈米晶體為主洞層時對於可見光、紅外光及近紅外光的光偵測現象，也因此 N 型材料選用上氧化鋅在此異質 P-N 接面上是非常不錯的。

在異質接面元件的製作如 **3.4 節元件製程步驟**中所論述的流程，我們利用 RF 濺鍍機分別濺鍍 40 nm 和 80 nm 厚的氧化鋅薄膜於 ITO 基板上，再將主動層二硫化鐵奈米晶體在各別厚度的薄膜基板以每 30

mg / 1 mL 的溶液取 100 μL 滴置其上並以 2500 r.p.m. 旋鍍 30 秒，再以 EDT 做後處理得到約 100 nm 厚的二硫化鐵奈米晶體薄膜，最後熱蒸鍍上金電極製成我們的異質接面元件。我們將在不同氧化鋅厚度的液直接面元件透過恆電位儀量測 A.M. 1.5 太陽光模擬器有無照射下的電流密度對電壓特性圖 (J-V Characteristic) 來對此異質階面二極體元件做探討，如圖 4-12 與圖 4-13。在 J-V 圖的表現上，從圖 4-12 中我們清楚看到在不同厚度氧化鋅照射 A.M. 1.5 前後，雖然沒有開路電壓與光電流在光照下產生而無法使此異質接面元件成為光伏電池，但可以發現此結構元件依然具有整流效應且我們能夠在給予負偏壓下時，讓異質結面元件有明顯的光電流產生。在電流密度-電壓特性的量測方面，我們將圖 4-12 與圖 4-13 做了一系列的整理在表 4-1 中，我們相較於氧化鋅厚度為 80 nm 與 40 nm 各別在 +2 V 及 -2 V 的整流比 (Rectification Ratio, RR)表現上，發現在氧化鋅厚度為 80 nm 的整流比 13 且明顯大於厚度為 40 nm 的 3 倍左右。在施加偏壓下且 A.M. 1.5 光照與沒照光下，我們進行氧化鋅厚度對於的增益值比較，在氧化鋅厚度為 80 nm 在偏壓為 -1.2 V 時，其增益比值為 206 (-0.09 → -18.77 mA/ cm^2)；然而氧化鋅厚度為 40 nm 在偏壓為 -0.9 V 時，其增益比值為 10 (-0.22 →-2.34 mA / cm^2)。因此，我們同樣得到氧化鋅厚度為 80 nm 有著 20 倍大的增益比值差異於厚度 40 nm 的情

況下。在以 ITO / ZnO / FeS_2 NCs / Au 異質接面光二極體結構中，雖然氧化鋅厚度為 80 nm 時擁有最好的整流比與增益比，但整流比卻沒有差至 2 個數量級因而此異質接面元件結構並沒有展現極佳的二極體特性。

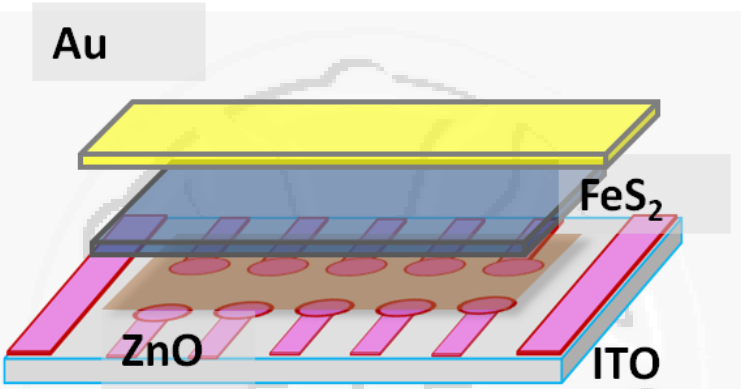

圖 4-10 ITO / ZnO / FeS_2 NCs / Au 結構之元件示意圖

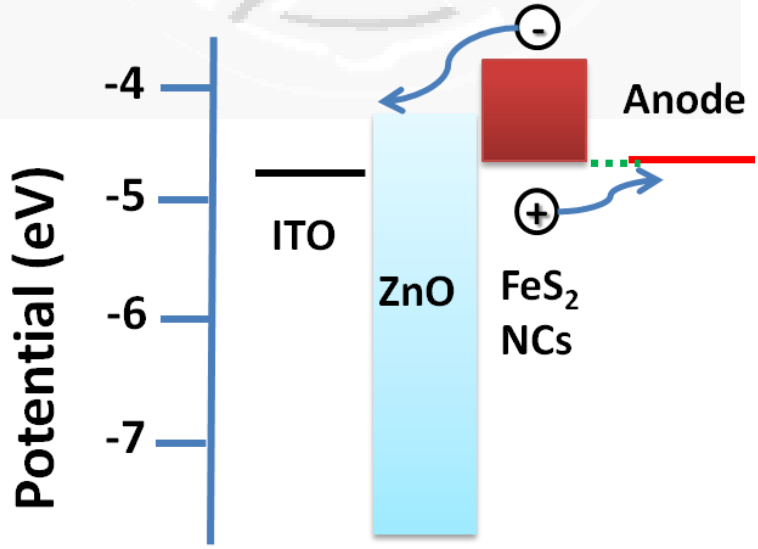

圖 4-11 ITO / ZnO / FeS_2 NCs / Au 結構之能階排列示意圖

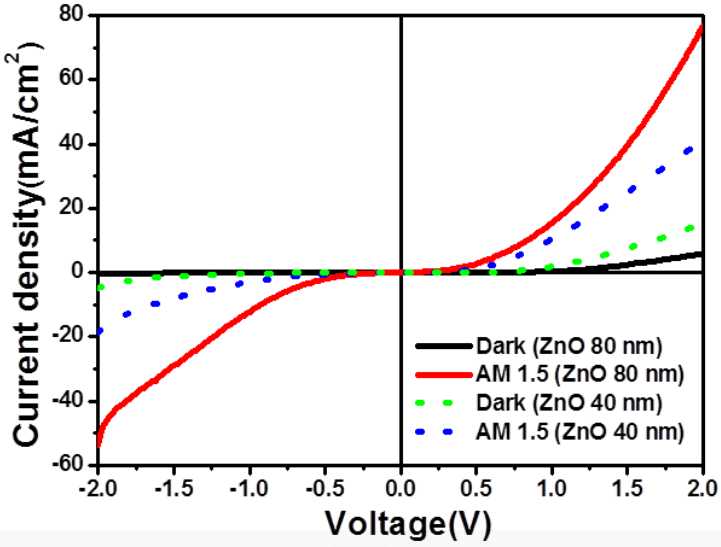

圖 4-12 A.M. 1.5 照射前後，ITO / ZnO / FeS_2 NCs / Au 結構之 J-V 特性圖

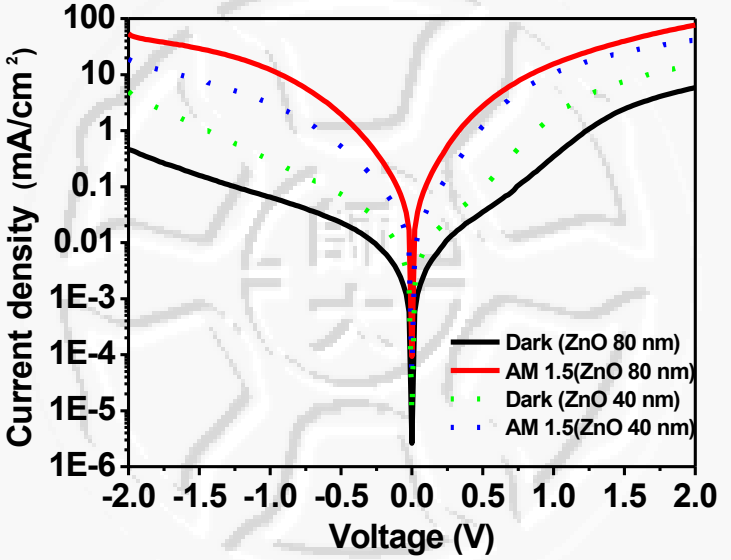

圖 4-13 A.M. 1.5 照射前後，ITO / ZnO / FeS_2 NCs / Au 結構之 semi-log J-V 特性圖

	Rectification Ratio, RR (±2V)	Ratio of photo to dark current (AM 1.5)
ZnO 80 nm	13	206 at -1.2 V (-0.09 → -18.77 mA/cm^2)
ZnO 40 nm	3	10 at -0.90 V (-0.22 →-2.34 mA/cm^2)

表 4-1 A.M. 1.5 照射前後，ITO / ZnO / FeS_2 NCs / Au 結構對於氧化鋅分別為 80 nm 與 40 nm 之整流比與增益比的整理

4.2.3 以 ITO / ZnO / FeS_2 NCs / MoO_3 / Au 異質接面光二極體的結構對於不同厚度 MoO_3 當電洞提取層的 J-V 特性探討

在前一小節 ITO / ZnO / FeS_2 NCs / Au 異質接面光二極體元件的結構中，我們經由實驗的結果得到以氧化鋅厚度為 80 nm 的元件可以表現出最好的整流比與增益值，但其整流值並沒有達到兩個數量級來呈現一個就好的二極體效應。現今數個團隊對於無機 P-N 異質接面光二極體的研究中，提出了熱蒸鍍 N 型電洞提取層三氧化鉬 (MoO_3)，三氧化鉬在此結構能階的排列上並無法傳遞電洞，但因為本身存在 oxide state 的作用下而能有效的提取電洞進而驅使電洞往金屬電極走，使得整體元件效率大幅提升也解決了 P 型半導體材料與金屬接觸面的接面上的蕭基特接面影響電子與電洞傳遞的問題。[31, 32] 有鑑於此，在原本 ITO / ZnO / FeS_2 NCs / Au 異質接面光二極體元件的結構中電洞往金屬電極方向走，我們想藉由 MoO_3 置入光活化層與金屬電極間，能因為 MoO_3 提取電洞的作用下使得我們異質接面光二極體元件的整流比能夠大幅的提升，因此我們設想的新的元件結構為 ITO / ZnO / FeS_2 NCs / MoO_3 / Au 且元件結構能階排列，如圖 4-14。在先前的實驗經驗下，我們採用氧化鋅厚度為 80 nm 並對不同厚度的三氧化鉬做元件電性的探討。圖 4-15 中，不在 A.M. 1.5 光照下時，我們從 semi-log J-V 圖看到三氧化鉬電洞提取層的置入下隨著厚度從 0 nm

增加至 15 nm 時能夠有效的增加整流比且在 15 nm 時其達到最好的整流比，接著我們也將三氧化鉬厚度從 15 nm 增加至 50 nm 時其整流比卻又大幅下降，這樣的現象符合我們的預期且跟文獻上的現象是相似的。[31, 32] 為了更清楚了解三氧化鉬厚度對元件電性的影響，在 A.M. 1.5 光照下前後，圖 4-16 和圖 4-17 為我們將三氧化鉬厚度分別為 15 nm 與 50 nm 做 J-V 特性圖與 semi-log J-V 特性圖的測量且做出一系列的整理在表 4-2。我們相較於三氧化鉬厚度為 15 nm 與 50 nm 各別在 +2 V 及 -2 V 的整流比(Rectification Ratio, RR)表現上，發現在三氧化鉬厚度為 15 nm 的整流比 588 且明顯大於厚度為 50 nm 的 77 倍左右。在施加偏壓下且 A.M. 1.5 光照與沒照光下，我們進行三氧化鉬厚度對於的增益值比較，在三氧化鉬厚度為 15 nm 在偏壓為 -1 V 時，其增益比值為 8000 (-0.023 → -184 mA / cm^2)；然而三氧化鉬厚度為 50 nm 在偏壓為 -0.5 V 時，其增益比值為 10 (-0.24 → -0.44 mA / cm^2)。我們可以發現當 MoO_3 大於 15 nm 厚會大幅減低整流比及增益值，可能是隨著厚度的增加使主動層與三氧化鉬形成 N-P 接面在這結構中使得整個結構變成 N-P-N 兩個接面出現導致整體效果大幅下降，也因此以最佳整流比為三氧化鉬 15 nm 並當成 ITO / ZnO / FeS_2 NCs / MoO_3 / Au 異質接面光二極體的結構，最後我們也藉由聚焦離子束 (Focused ion beam) 的幫助下做元件結構的剖面高解析穿透式顯微

鏡的影像拍攝來證實我們各別材料厚度，圖 4-14 的 TEM 影像中可以清楚看到氧化鋅、二硫化鐵奈米晶體薄膜及三氧化鉬厚度各別為 80 nm、100 nm 與 15 nm。

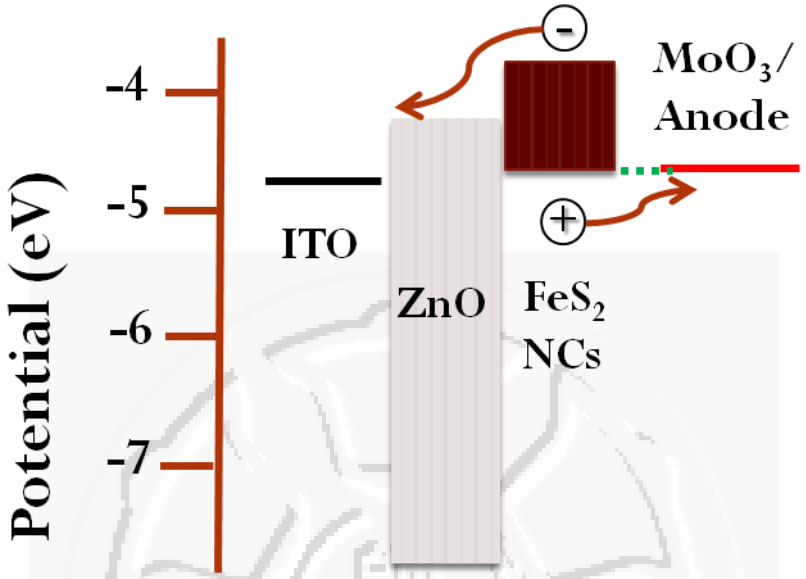

圖 4-14 ITO / ZnO / FeS_2 NCs / MoO_3 / Au 結構之之能階排列示意圖

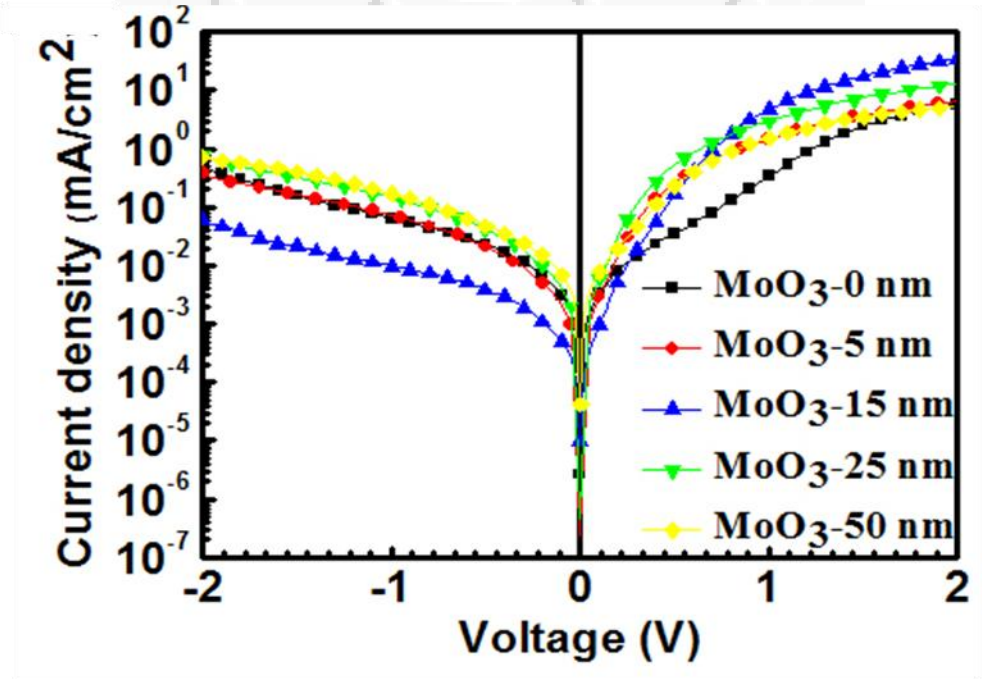

圖 4-15 不照光下，ITO / ZnO / FeS_2 NCs / MoO_3 / Au 結構之 semi-log J-V 特性圖

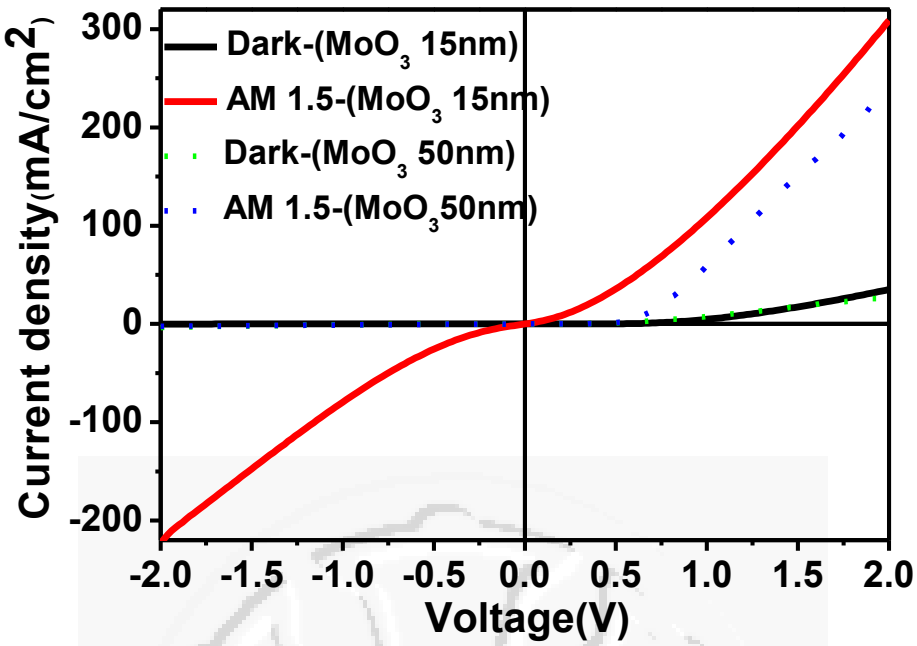

圖 4-16 A.M. 1.5 照射前後，ITO / ZnO / FeS_2 NCs / MoO_3 / Au 結構之 J-V 特性圖

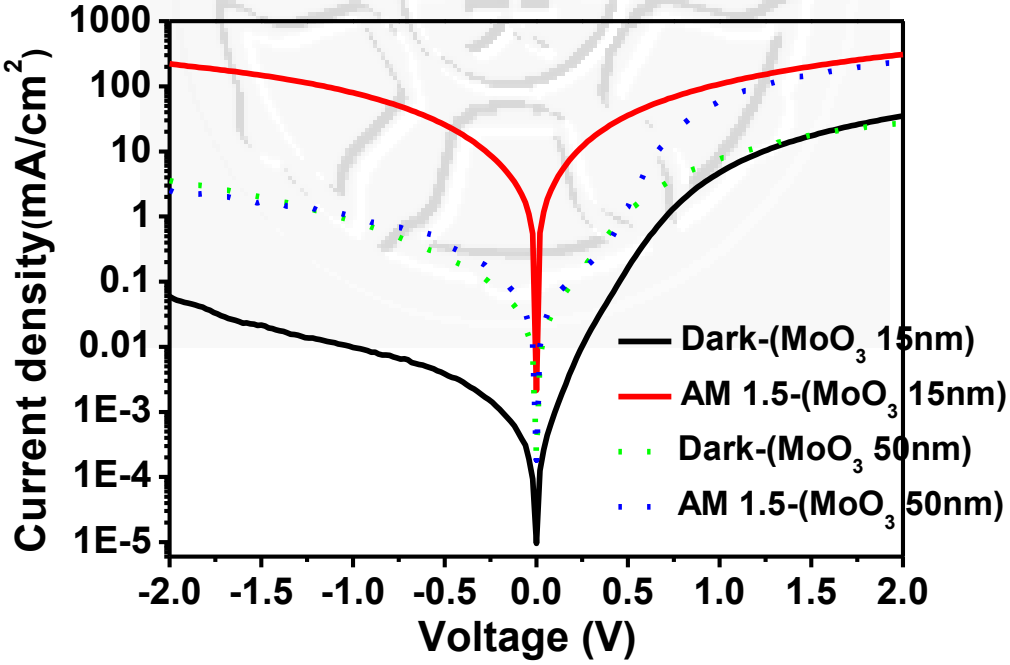

圖 4-17 A.M. 1.5 照射前後，ITO / ZnO / FeS_2 NCs / MoO_3 / Au 結構之 semi-log J-V 特性圖

	Rectification Ratio, RR (±2V)	Ratio of photo to dark current (AM 1.5)
MoO_3 15nm	588	8000 at -1 V (-0.023 → -184 mA/cm^2)
MoO_3 50nm	8	10 at -0.5 V (-0.24 →-0.44 mA/cm^2)

表 4-2 A.M. 1.5 照射前後，ITO / ZnO / FeS_2 NCs / MoO_3 / Au 結構對於三氧化鉬分別為 15 nm 與 50 nm 之整流比與增益比的整理

4.2.4 以 ITO / ZnO / FeS_2 NCs / MoO_3 / Au 異質接面光二極體結構對於給予不同偏壓下對於外部量子效應與不同強度 808 nm 雷射光之分析

我們以氧化鋅、二硫化鐵奈米晶體薄膜及三氧化鉬厚度各別為 80 nm、100 nm 與 15 nm 的 ITO / ZnO / FeS_2 NCs / MoO_3 / Au 異質接面光二極體結構進行外部量子效應 (External Quantum Efficiencies , EQEs) 在不同波段貢獻的分析，在先前 J-V 特性圖中，我們知道此結構並無光電流產生而必須外部給予偏壓下才能測得其增益值，也因此在外部量子效應的測量上，我們給予 4 個不同的偏壓且分別為 -0.5 V、-1 V、-1.5 V 和 -2 V ，圖 4-18 為在 4 個不同偏壓下對於可見光到近紅外光波長 (450 nm 到 1150 nm) 各別波長下的外部量子效應圖譜且我們發現與二硫化鐵奈米晶體溶液的吸收圖是相符合的，這是一個非常強力的證據證明在此光二極體結構中二硫化鐵奈米晶體作為其

主動層並且也貢獻近紅外光的光生載子，也因此利用二硫化鐵奈米晶體作為紅外光的光電元件是非常有潛力的一個主動層材料。除此之外，我們更利用可調強度 808 nm 雷射光源來了解在不同入射強度光照下對於元件外部量子效應的反應。除此之外，將此異質接面光二極體元件外部給予偏壓 -1 V 時，在圖 4-19 中我們觀察到隨著入射光強度 12.5 mW 增加至 125 mW 其外部量子效應從 4.5 % 下降至 1 %，在此元件結構的光電流並沒有隨著入射光強度增加而呈現線性的增加。此現象我們推估是因為在強入射光照射下將發生更多的光子吸收影響自由的電子及電洞去進行雙分子 (Bimolecular recombination) 再結合情形發生，或者我們可以說是二硫化鐵奈米晶體薄膜中有捕陷態位 (Trap states) 導致不有效的載子傳遞發生在此元件中。[33, 34] 我們試著透過暫態光電流 (Transient photocurrent) 來了解以二硫化鐵奈米晶體異質接面光二極體元件中載子傳遞問題，在此利用波長 532 nm 的脈衝雷射光 (Pulsed laser) 照下並給予偏壓 -1 V 來量測，在圖 4-20 中清楚看到此元件呈現一緩慢衰退的光電流情形且擁有 550 μs 較長的 lifetime 並推估光生電子或電洞被陷在更深的捕陷態位，這捕陷態位存在於二硫化鐵能帶間隙的中間，致使二硫化鐵為主動層的元件中通常都存在較大的漏電流且很小的開路電壓 (~ 200 mV)。[16, 17, 33]

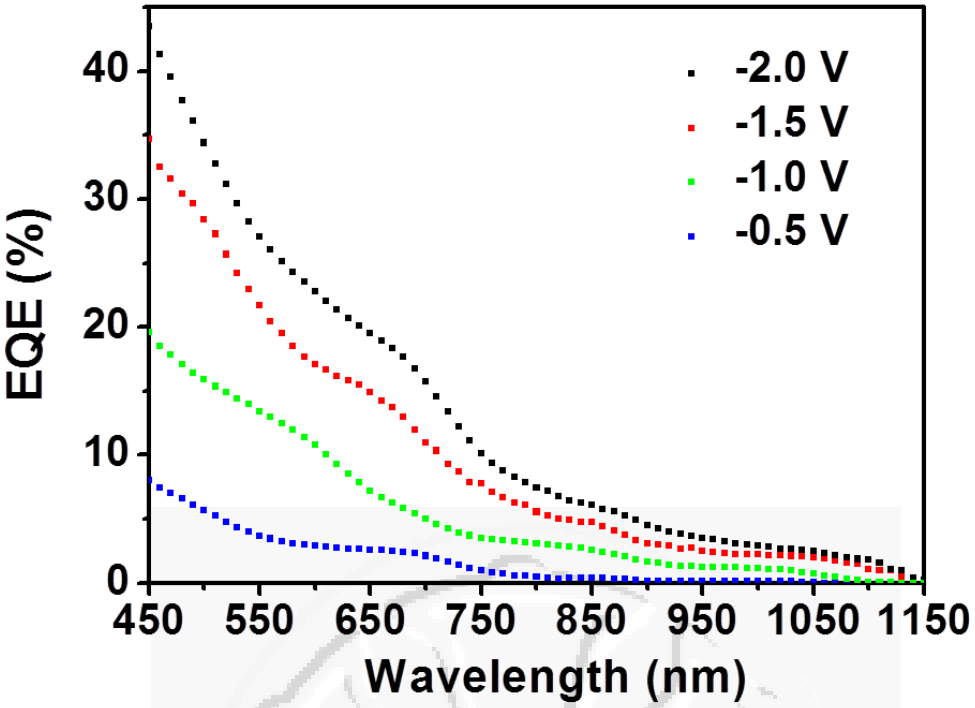

圖 4-18 ITO / ZnO / FeS_2 NCs / MoO_3 / Au 結構之外部量子效應光譜圖（450 nm ~ 1150 nm）

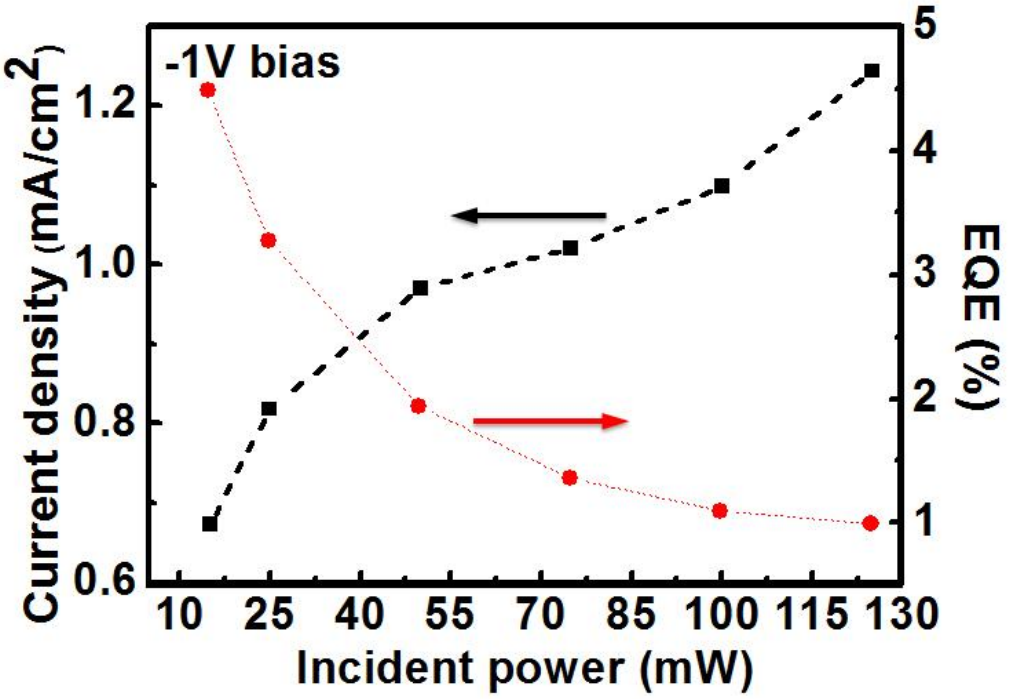

圖 4-19 不同入射強度的 808 nm 雷射光照射下，ITO / ZnO / FeS_2 NCs / MoO_3 / Au 結構之外部量子效應及電流密度對強度作圖

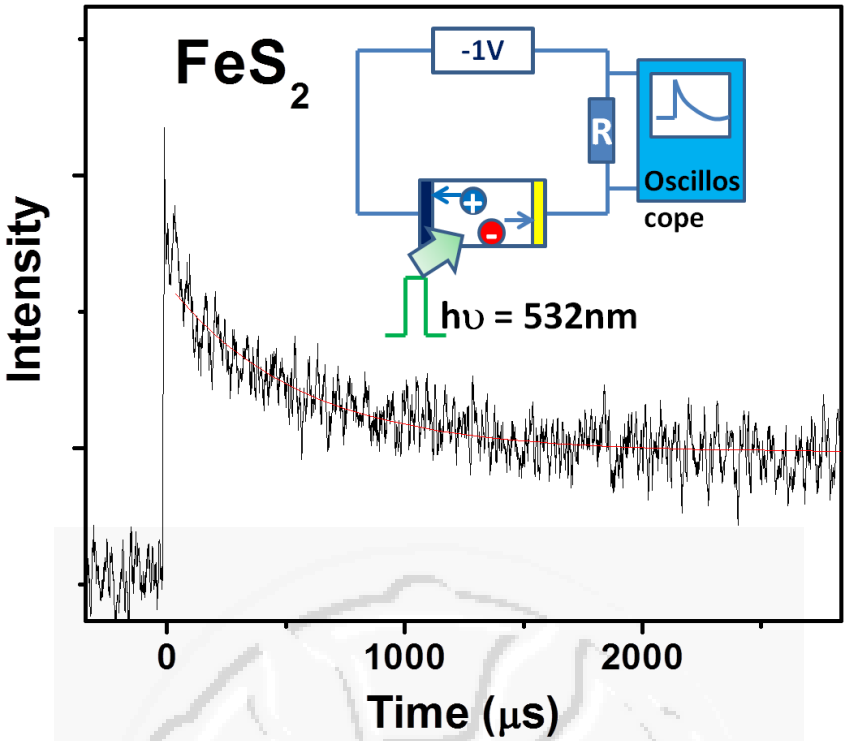

圖 4-20 ITO / ZnO / FeS_2 NCs / MoO_3 / Au 結構以 532 nm 脈衝雷射光照射下之暫態光電流圖譜

第五章 結論

我們組裝以 ITO / ZnO / FeS_2 NCs / MoO_3 / Au 的光二極體異質接面元件成功置入三氧化鉬作為電洞提取層有效的增加此異質接面光二極體的整流比高達 587 及增益比值達 8000，除此之外，此二硫化鐵奈米晶體異質接面元件可以在外加負偏壓下，對於可見光到近紅外光 (450 nm ~ 1150 nm) 皆有外部量子效應，因此此元件對於可見光到近紅外光區間的波長作光偵測的行為。最後，我們呈現出以地球含量多且非毒性的溶液法置備的二硫化鐵奈米晶體溶液來製作大面積的光偵測器及太陽能光電元件是有潛力且能夠應用於其上。

第六章 未來展望

以二硫化鐵奈米晶體做光電元件的主動層，還有許多的挑戰須要去解決，在目前我們團隊認為做重要的是要解決是在實驗中所發現的二硫化鐵奈米晶體的捕陷態位 (Trap states) 導致不有效的載子傳遞發生在元件中，在許多文獻上也提到用高溫硫化可以改變二硫化鐵薄膜表面的捕陷態位，[35, 36]也因此我們嘗試用許多種分析方法去了解二硫化鐵奈米晶體及其薄膜，但許多的研究方是我們研究團隊仍在深入研究。首先，我們藉由電子順磁共振 (Electron paramagnetic resonance, EPR) 在二硫化鐵奈米晶體粉末分別以硫化 400 ^{o}C 及未硫化下的條件下作 EPR 分析，在圖 6-1 中我們可以看見未硫化的二硫化鐵奈米晶體在 g 值 2.03 ~ 2.3 中間有許多的小波峰，主要因為我們在合成二硫化鐵奈米晶體時，鐵的前驅物採用 $FeCl_2$ 中所含的氯離子進而造成是 SCl^{2-} 形成取代了 S_2^{2-} ，因此這數根 SCl^{2-} 的特徵峰呈現在此圖譜上其結果也與文獻在所提到的是相似的圖譜。[37]然而在硫化過後的二硫化鐵奈米晶體 EPR 圖譜中，並沒有被這些 SCl^{2-} 的特徵峰的出現僅僅只有 g 值 2.003 附近的有機短碳鏈自由電子出現。[38]然而在現今，許多團隊對於二硫化鐵微米或奈米晶體藉由 Raman 測量來判斷其二硫化鐵不同之相(FeS, $Fe_{1-x}S$, FeS_2)組成，[24, 35]因此，我們分別將不同硫化溫度下二硫化鐵奈米晶體做 Raman 量測。在圖 6-2 中所呈現的是當二硫

化鐵奈米晶體在 550 °C 高溫下才能夠得到純的二硫化鐵相，沒有 FeS 及 $Fe_{1-x}S$ 等雜相出現，僅僅只有 343、379 和 430 cm^{-1} 三根 FeS_2 特徵峰，這三根特徵峰分別代表著 S_2 vibration (Eg)、S−S in-phase stretch (Ag)，以及 coupled vibration and stretch (Tg) modes，也因此將二硫化鐵奈米晶體作在元件主動層薄膜時，高溫硫化及元件上材料的選擇是非常重要的。除此之外，我們也可以分別從 XRD 圖譜上以及 SEM 圖譜可以清楚知道硫化燒結後，二硫化鐵奈米晶體有明顯的增大許多，如圖 6-3 及圖 6-4。最後，如果要讓二硫化鐵奈米晶體薄膜當光伏電池的主動層，我們在不同基板上的嘗試下，主要著重於基板能忍受高溫鍛燒後，保有原本的導電性且結構不會毀壞，在現階段的實驗研究以 Mo 玻璃基板為主來作不同的元件裝置設計進而呈現以二硫化鐵光伏電池的元件，如圖 6-5。

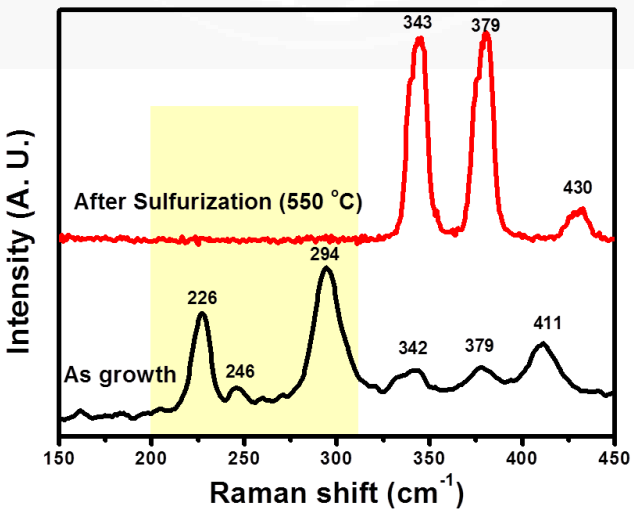

圖 6-1 二硫化鐵奈米晶體有無硫化之 Raman 光譜測量

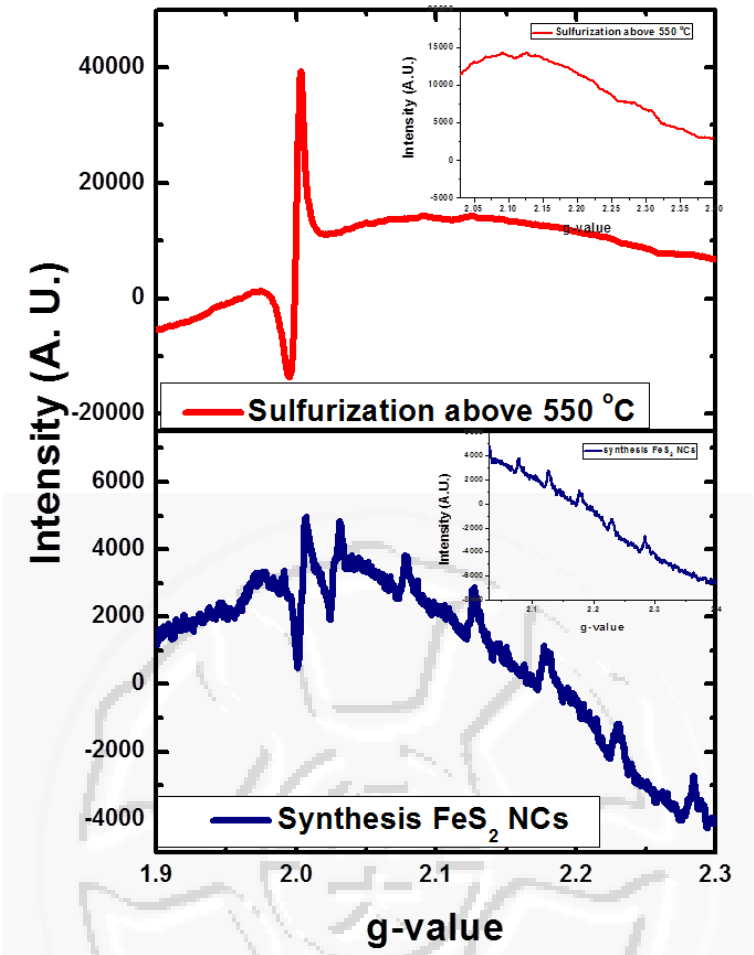

圖 6-2 二硫化鐵奈米晶體有無硫化之 EPR 光譜測量

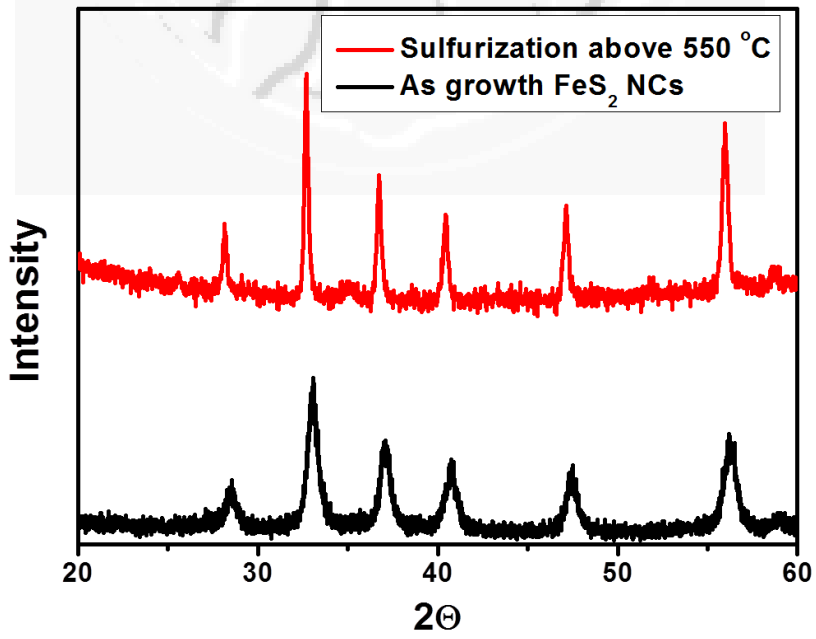

圖 6-3 二硫化鐵奈米晶體有無硫化之 XRD 圖譜

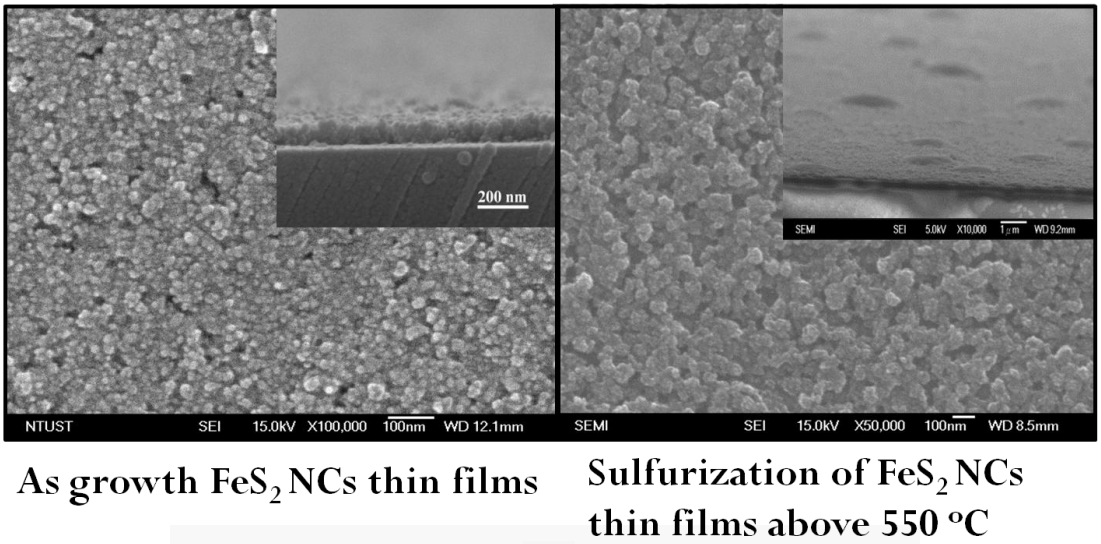

圖 6-4 二硫化鐵奈米晶體薄膜有無硫化之 SEM 圖譜

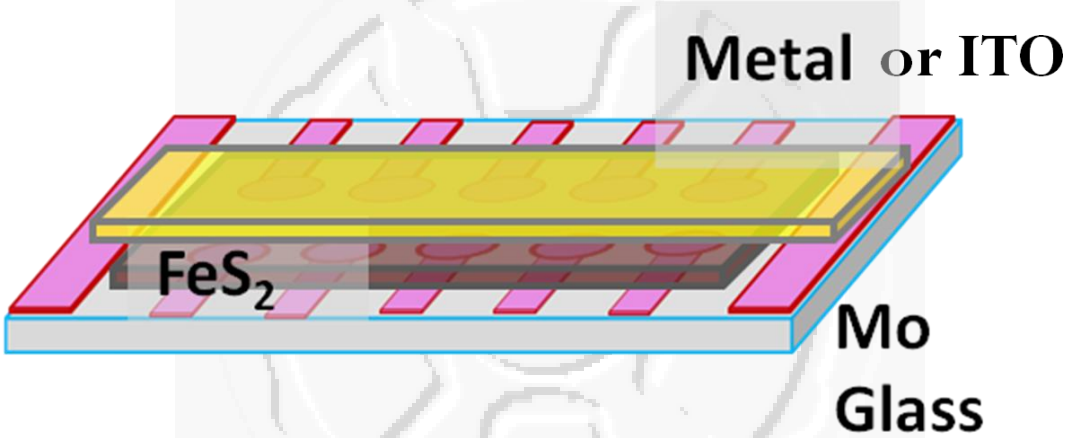

圖 6-5 未來二硫化鐵奈米晶體薄膜元件設計圖 (Mo 電極玻璃基板)

第七章 參考文獻

1. Gur, I.; Fromer, N. A.; Geier, M. L.; Alivisatos, A. P. *Science* **2005,** 310, (5747), 462-465.

2. Weiss, E. A.; Porter, V. J.; Chiechi, R. C.; Geyer, S. M.; Bell, D. C.; Bawendi, M. G.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007,** 130, (1), 83-92.

3. Schreuder, M. A.; Xiao, K.; Ivanov, I. N.; Weiss, S. M.; Rosenthal, S. J. *Nano Lett.* **2010,** 10, (2), 573-576.

4. Koleilat, G. I.; Levina, L.; Shukla, H.; Myrskog, S. H.; Hinds, S.; Pattantyus-Abraham, A. G.; Sargent, E. H. *ACS Nano* **2008,** 2, (5), 833-840.

5. Luther, J. M.; Law, M.; Beard, M. C.; Song, Q.; Reese, M. O.; Ellingson, R. J.; Nozik, A. J. *Nano Lett.* **2008,** 8, (10), 3488-3492.

6. Ma, W.; Luther, J. M.; Zheng, H.; Wu, Y.; Alivisatos, A. P. *Nano Lett.* **2009,** 9, (4), 1699-1703.

7. Nozik, A. J. *Nano Lett.* **2010,** 10, (8), 2735-2741.

8. McDonald, S. A.; Konstantatos, G.; Zhang, S.; Cyr, P. W.; Klem, E. J. D.; Levina, L.; Sargent, E. H. *Nat Mater* **2005,** 4, (2), 138-142.

9. Rauch, T.; Boberl, M.; Tedde, S. F.; Furst, J.; Kovalenko, M. V.; Hesser, G.; Lemmer, U.; Heiss, W.; Hayden, O. *Nat Photon* **2009,** 3, (6), 332-336.

10. Sargent, E. H. *Nat Photon* **2009,** 3, (6), 325-331.

11. Choi, J. J.; Lim, Y.-F.; Santiago-Berrios, M. E. B.; Oh, M.; Hyun, B.-R.; Sun, L.; Bartnik, A. C.; Goedhart, A.; Malliaras, G. G.; Abruña, H. c. D.; Wise, F. W.; Hanrath, T. *Nano Lett.* **2009,** 9, (11), 3749-3755.

12. Wang, G.; Yang, X.; Qian, F.; Zhang, J. Z.; Li, Y. *Nano Lett.* **2010,** 10, (3), 1088-1092.

13. Clifford, J. P.; Konstantatos, G.; Johnston, K. W.; Hoogland, S.; Levina, L.; Sargent, E. H. *Nat Nano* **2009,** 4, (1), 40-44.

14. Altermatt, P. P.; Kiesewetter, T.; Ellmer, K.; Tributsch, H. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2002,** 71, (2), 181-195.

15. Wadia, C.; Alivisatos, A. P.; Kammen, D. M. *Environmental Science & Technology* **2009,** 43, (6), 2072-2077.

16. Ennaoui, A.; Fiechter, S.; Pettenkofer, C.; Alonso-Vante, N.; Büker, K.; Bronold, M.; Höpfner, C.; Tributsch, H. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1993,** 29, (4), 289-370.

17. Ennaoui, A.; Fiechter, S.; Goslowsky, H.; Tributsch, H. *J. Electrochem. Soc.* **1985,** 132, (7), 1579-1582.

18. Yun-Yue, L.; Di-Yan, W.; Hung-Chi, Y.; Hsuen-Li, C.; Chia-Chun, C.; Chun-Ming, C.; Chih-Yuan, T.; Chun-Wei, C. *Nanotechnology* **2009,** 20, (40),

405207.

19. Wilcoxon, J. P.; Newcomer, P. P.; Samara, G. A. *Solid State Commun.* **1996,** 98, (6), 581-585.

20. Wadia, C.; Wu, Y.; Gul, S.; Volkman, S. K.; Guo, J.; Alivisatos, A. P. *Chem. Mater.* **2009,** 21, (13), 2568-2570.

21. Bausch, S.; Sailer, B.; Keppner, H.; Willeke, G.; Bucher, E.; Frommeyer, G. *Appl. Phys. Lett.* **1990,** 57, (1), 25-27.

22. Joo, J.; Na, H. B.; Yu, T.; Yu, J. H.; Kim, Y. W.; Wu, F.; Zhang, J. Z.; Hyeon, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003,** 125, (36), 11100-11105.

23. Yu, W. W.; Peng, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002,** 41, (13), 2368-2371.

24. Chen, X.; Wang, Z.; Wang, X.; Wan, J.; Liu, J.; Qian, Y. *Inorg. Chem.* **2005,** 44, (4), 951-954.

25. Duan, H.; Zheng, Y. F.; Dong, Y. Z.; Zhang, X. G.; Sun, Y. F. *Mater. Res. Bull.* **2004,** 39, (12), 1861-1868.

26. Klem, E. J. D.; Shukla, H.; Hinds, S.; MacNeil, D. D.; Levina, L.; Sargent, E. H. *Appl. Phys. Lett.* **2008,** 92, (21), 212105.

27. Klem, E. J. D.; MacNeil, D. D.; Levina, L.; Sargent, E. H. *Adv. Mater.* **2008,** 20, (18), 3433-3439.

28. Tauc, J. *Mater. Res. Bull.* **1968,** 3, (1), 37-46.

29. Willis, S. M.; Cheng, C.; Assender, H. E.; Watt, A. A. R. *Nano Lett.* **2012,** 12, (3), 1522-1526.

30. Gao, J.; Luther, J. M.; Semonin, O. E.; Ellingson, R. J.; Nozik, A. J.; Beard, M. C. *Nano Lett.* **2011,** 11, (3), 1002-1008.

31. Brown, P. R.; Lunt, R. R.; Zhao, N.; Osedach, T. P.; Wanger, D. D.; Chang, L.-Y.; Bawendi, M. G.; Bulović, V. *Nano Lett.* **2011,** 11, (7), 2955-2961.

32. Gao, J.; Perkins, C. L.; Luther, J. M.; Hanna, M. C.; Chen, H.-Y.; Semonin, O. E.; Nozik, A. J.; Ellingson, R. J.; Beard, M. C. *Nano Lett.* **2011,** 11, (8), 3263-3266.

33. Buker, K.; Alonso; x; Vante, N.; Tributsch, H. *J. Appl. Phys.* **1992,** 72, (12), 5721-5728.

34. Birkholz, M.; Fiechter, S.; Hartmann, A.; Tributsch, H. *Physical Review B* **1991,** 43, (14), 11926-11936.

35. Puthussery, J.; Seefeld, S.; Berry, N.; Gibbs, M.; Law, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010,** 133, (4), 716-719.

36. Bi, Y.; Yuan, Y.; Exstrom, C. L.; Darveau, S. A.; Huang, J. *Nano Lett.* **2011,** 11, (11), 4953-4957.

37. Yu, J.-T.; Wu, C.-J.; Huang, Y.-S.; Lin, S.-S. *J. Appl. Phys.* **1992,** 71, (1), 370-375.

38. Engström, M.; Vahtras, O.; Ågren, H. *Chem. Phys. Lett.* **2000,** 328, (4–6),

483-491.