

國立中央大學
化學工程與材料工程
研究所碩士論文

超音波輔助化學水浴法製備 AgInS_2 薄膜之
電化學阻抗頻譜分析

**Electrochemical Impedance Spectroscopic Analysis of
 AgInS_2 Thin Films Prepared by Using Ultrasonic
Assisted Chemical Bath Deposition**

研究生：李芳紘 撰

指導教授：李岱洲 教授

中華民國一零二年六月



國立中央大學圖書館 碩博士論文電子檔授權書

(101 年 9 月最新修正版)

本授權書授權本人撰寫之碩/博士學位論文全文電子檔(不包含紙本、詳備註 1 說明)，在「國立中央大學圖書館博碩士論文系統」。(以下請擇一勾選)

() 同意 (立即開放)

() 同意 (請於西元 2014 年 2 月 1 日開放)

() 不同意，原因是：_____

在國家圖書館「臺灣博碩士論文知識加值系統」

() 同意 (立即開放)

() 同意 (請於西元 2014 年 2 月 1 日開放)

() 不同意，原因是：_____

以非專屬、無償授權國立中央大學、台灣聯合大學系統圖書館與國家圖書館，基於推動「資源共享、互惠合作」之理念，於回饋社會與學術研究之目的，得不限地域、時間與次數，以紙本、微縮、光碟及其它各種方法將上列論文收錄、重製、與利用，並得將數位化之上列論文與論文電子檔以上載網路方式，提供讀者基於個人非營利性質之線上檢索、閱覽、下載或列印。

研究生簽名： 李芳純 學號： 100324017

論文名稱： 超音波輔助化學水浴法製備 AgInS₂ 薄膜之

指導教授姓名： 李岱洲 電化學阻抗頻譜分析

系所： 化學工程與 所 博士班 碩士班

材料工程

備註：

1. 本授權書之授權範圍僅限電子檔，紙本論文部分依著作權法第 15 條第 3 款之規定，採推定原則即預設同意圖書館得公開上架閱覽，如您有申請專利或投稿等考量，不同意紙本上架陳列，須另行加填聲明書，詳細說明與紙本聲明書請至 <http://thesis.lib.ncu.edu.tw/> 下載。
2. 本授權書請填寫並親筆簽名後，裝訂於各紙本論文封面後之次頁（全文電子檔內之授權書簽名，可用電腦打字代替）。
3. 請加印一份單張之授權書，填寫並親筆簽名後，於辦理離校時交圖書館（以統一代轉寄給國家圖書館）。
4. 讀者基於個人非營利性質之線上檢索、閱覽、下載或列印上列論文，應遵守著作權法規定。

國立中央大學碩士班研究生

論文指導教授推薦書

化學工程與材料工程 學系/研究所 李芳紘 研究生

所提之論文

超音波輔助化學水浴法製備 AgInS_2 薄膜之

電化學阻抗頻譜分析 係由本人指導撰述，

同意提付審查。

指導教授 李益州 (簽章)

102 年 07 月 29 日

國立中央大學碩士班研究生
論文口試委員審定書

化學工程與材料工程 學系/研究

所 李芳紘 研究生所提之論文

超音波輔助化學水浴法製備 AgInS_2 薄膜

之電化學阻抗頻譜分析

經本委員會審議，認定符合碩士資格標準。

學位考試委員會召集人

陳炳宏

委

員

徐振強
鄭光輝
吳子茹
李岱洲

中華民國 102 年 6 月 24 日

中文摘要

本研究利用超音波輔助化學水浴法製備不同厚度之 AgInS_2 半導體薄膜，並分析此材料之物性與光電性質，探討載子傳輸機制。從實驗結果可發現 AgInS_2 薄膜為 Orthorhombic phase，使用吸收光譜推測直接能隙值約為 1.93~1.98 eV。光電性質量測的結果顯示，薄膜隨著鍍膜次數增加，可有效降低基材裸露與暗電流上升問題，其中鍍膜兩次之 AgInS_2 光電極具有較佳的光電流值，在偏壓 1 V vs. SCE 下為 1.8 mA/cm^2 。由開環電位法量測薄膜於犧牲試劑 ($\text{Na}_2\text{S}+\text{K}_2\text{SO}_3$) 之費米能階(平帶電位)為 -0.845 V~ -1.020 V v.s. SCE，而 Electrochemistry Impedance Spectroscopy (EIS) 分析得知薄膜於相同犧牲試劑之費米能階為 -0.8 V~ -1.2 V vs. SCE，兩者數值相近。暗反應中，於犧牲試劑量測之 EIS，可發現隨著鍍膜次數增加， R_1 (溶液電阻及薄膜電阻)也隨著增加；隨著偏壓較負，由於空乏區厚度變薄，會使得半導體電容越來越大；於照光情況下使用犧牲試劑為電解質所量測出來之 EIS，可推測照光下，光激發生成之載子在不同偏壓下的傳輸機制，隨著光強增加， R_2 (電荷傳輸阻抗)會變小，使得載子傳輸較為容易。而不同光強下，皆於 -1.0 V (vs. S.C.E.) 電容有最大值且載子存活時間最長。

未來的研究可調整不同銀銦比所製備之薄膜，由 EIS 分析技術得知薄膜於照光下之表面態電容、表面態時間，以了解此三成分硫化物光電極薄膜的光電化學行為。

關鍵字：光觸媒、半導體薄膜、電化學阻抗頻譜分析、載子傳輸

Abstract

In our previous studies, we have prepared photocatalyst thin films using Ultrasonic Chemical Bath Deposition (UCBD). By controlling [Ag]/[In] molar ratios in the precursors, we can obtain a single phase AgIn_5S_8 , mixtures of AgIn_5S_8 and AgInS_2 and a single phase AgInS_2 thin films. Our studies focused on preparing AgInS_2 films with different thickness and studying their electrochemical properties.

All the AgInS_2 films after 400 °C thermal treatment have the orthorhombic structure and the direct energy band gap in the range of 1.93 to 1.98 eV. In order to understand the photoelectrochemical properties, AgInS_2 films with different coatings were prepared. Xe lamp with an intensity of 100 mW/cm² was then used to illuminate our samples. The photocurrent densities as a function of applied potential were measured. It was found that homogeneous AgInS_2 films were obtained with increasing coatings. In addition, these dense films can effectively suppress the the dark current. In particular, the AgInS_2 thin film of deposition two times (485.2 ± 28.2 nm) has the highest photocurrent density of 1.8 mA/cm² under a bias of 1 V vs. SCE.

The fermi level (flat band potential) of films can be estimated from open circuit potential (OCP) measurements, as well as electrochemical impedance spectroscopic (EIS) analysis. The fermi levels of films in the sacrificial reagent consisted of Na_2S and K_2SO_3 measured using OCP and EIS were varied from -0.845 V~ -1.020 V and -0.8 V~ -1.2 V, respectively. More information, such as charge transfer resistance and capacitance, can be retrieved from EIS analysis by fitting the experimental data to the model. In fact, Randle' s model fitted the data better than other complicated models, which suggested that carriers transfer to the electrolyte directly from valence band under illumination. When depositing times increase, the resistance R_1 (solution resistance and film resistance) will increase. When the applied potential decreases, the capacitance of the semiconductor will increase due to the thinner depletion layer. R_2 (charge transfer resistance) will decrease dramatically under illumination, perhaps due to much higher carrier density. At -1.0 V vs. SCE, the AgInS_2 film (D3) has the highest capacitance and the longest lifetime.

In the future, the EIS analysis can be used to investigate Ag-In-S thin film photoelectrode with different [Ag]/[In] molar ratios, to realize the physical original of charge transfer process of such materials.

Keywords : photocatalyst, semiconductor thin films, EIS , carrier transfer.

誌謝

在這碩士兩年間，很感謝我的指導教授 李岱洲老師，於研究方面，提供許多建議，且能提出我所看不到的盲點並分享人生的經驗，使我能夠瞭解解決問題的重要性以及待人處世的道理；感謝口試委員陳炳宏老師、鄭光煒老師、徐振哲老師與吳子嘉老師，給予許多建議與想法，使論文能更加完善。

感謝伯璋學長於實驗上的幫助，且能適時地緩和實驗上失敗的情緒，提出寶貴的意見，能讓我繼續向前的動力；感謝鎧興學長對於剛進入研究所碩一的我，帶領著我做實驗，並一一教導實驗上的小技巧及分享研究所的經歷，讓我進入研究所能比較快進入狀況；感謝明達學長及柏潔常常幫我檢測試片，才能讓我的實驗能順利進行；感謝海格學長不厭其煩地指導；感謝學弟妹不時地陪伴；也感謝同窗好友，能一起度過兩年的生活，經過大家的幫忙，才能順利完成學業；最後感謝我的家人、朋友們，因為有你們，我才能堅持到底，謝謝你們大家。

目錄

中文摘要	i
Abstract	ii
誌謝	iii
目錄	iv
圖目錄	vi
表目錄	ix
第一章 緒論	1
1-1 前言	1
1-2 EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) 簡介	3
1-3 研究動機	4
第二章 文獻回顧	5
2-1 能帶理論	5
2-2 光觸媒	6
2-3 Ag-In-S 半導體薄膜簡介	6
2-4 Ag-In-S 薄膜製備技術	7
2-4-1 噴霧熱裂解法 (Spray Pyrolysis, SP)	8
2-4-2 硫化法 (Sulphurization)	9
2-4-3 連續式離子層吸收和反應 (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction)	9
2-4-4 熱蒸鍍法 (Thermal Evaporation)	10
2-4-5 電沉積法 (Electrodeposition)	11
2-4-6 化學水浴沉積法 (Chemical Bath Deposition, CBD)	12
2-5 電化學交流阻抗頻譜 (Electrochemistry Impedance Spectroscopy, EIS)	13
2-5-1 EIS 基礎理論與分析	13
2-5-2 等效電路模型 (Equivalent Circuit Models)	16
2-5-3 EIS 之數據分析	19
第三章 研究方法	31
3-1 實驗藥品	31
3-2 實驗儀器	32
3-3 實驗流程圖	33
3-4 實驗步驟	33
3-4-1 基材清洗	33
3-4-2 超音波輔助化學水浴法製備 Ag-In-S 光觸媒薄膜	34
3-5 薄膜基本性質檢測	36
3-5-1 二次離子質譜儀 (Secondary ion mass spectrometry, SIMS) 分析	36
3-5-2 拉曼光譜學 (Raman spectroscopy) 分析	37
3-5-3 UV-vis 分析	38

3-6	光電化學量測	39
3-6-1	光電極薄膜製備	39
3-6-2	光電流量測	39
3-6-3	霍爾量測 (Hall Effect Measurement)	40
3-6-4	開環電位法(Open Circuit Potential, OCP)	40
3-6-5	電化學阻抗頻譜 (Electrochemistry Impedance Spectroscopy, EIS)	41
第四章	結果與討論	43
4-1	超音波輔助化學水浴法製備 AgInS ₂	43
4-2	晶型結構與表面型態分析	45
4-2-1	X 光繞射(X-ray Diffraction, XRD)分析	45
4-2-2	掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)分析	46
4-3	元素分析	55
4-3-1	SIMS 分析	55
4-3-2	拉曼光譜學(Raman spectroscopy)分析	58
4-4	光電化學測量與分析	59
4-5	UV-vis 分析及霍爾量測分析	62
4-6	開環電位分析及電化學阻抗分析	65
4-6-1	開環電位分析	65
4-6-2	電化學阻抗分析	66
第五章	結論與未來展望	85
	參考文獻	86
	附錄	90

圖目錄

圖 1-1	太陽能電池板之原理。.....	1
圖 1-2	Honda -Fujishima effect : 1. TiO ₂ 電極 2. Pt 電極 3.隔膜.....	2
圖 1-3	光觸媒分解水之機構。.....	3
圖 2-1	絕緣體、金屬與半導體材料之電子填滿軌域隨能帶而改變的位置圖。.....	5
圖 2-2	為 n 型半導體反應機構圖(a)太陽能電池(b)光電化學反應。.....	6
圖 2-3	(a)與(b)分別為 AgInS ₂ 之四方晶系(tetragonal)和斜方晶系 (orthorhombic)兩種結構，(c)為 AgIn ₅ S ₈ 方尖晶系 (cubic spinel) 結構。.....	7
圖 2-4	噴霧熱裂解法實驗裝置圖。.....	8
圖 2-5	連續式離子層吸收和反應法流程圖(a) cationic precursor (b) ion exchange water (c) anionic precursor (d) ion exchange water。.....	10
圖 2-6	EIS 系統之電壓與電流相應訊號示意圖。.....	14
圖 2-7	Nyquist plot 與等效電路示意圖。.....	15
圖 2-8	Bode plot 示意圖。.....	15
圖 2-9	電阻符號。.....	16
圖 2-10	電容符號。.....	16
圖 2-11	電極/溶液介面示意圖。.....	17
圖 2-12	電感符號。.....	18
圖 2-13	半無限擴散符號。.....	18
圖 2-14	有限擴散符號。.....	18
圖 2-15	恆相位元件符號。.....	19
圖 2-16	串聯之電阻與電容[RC]電路及其 Nyquist plot。.....	20
圖 2-17	並聯之電阻與電容(RC)電路。.....	20
圖 2-18	並聯之電阻與恆相位元件(RQ)電路及(RC)與(RQ)之 Nyquist plot。.....	21
圖 2-19	Randles cell 示意圖及 Nyquist plot。.....	22
圖 2-20	(a)半導體/電解質界面之等效電路 (b) 簡化(a)之等效電路。.....	23
圖 2-21	AlQ ₃ 沉積於 ITO 電極於不同偏壓下(a)實部阻抗對頻率作圖((b)虛部阻抗對頻率作圖(c) 等效電路。.....	24
圖 2-22	半導體電極/電解質界面之等效電路示意圖。.....	25
圖 2-23	照光下，n-type 半導體電極/電解質界面之等效電路示意圖。.....	25
圖 2-24	n-type 半導體於照光下之示意圖。.....	26
圖 2-25	SnO ₂ 薄膜於檸檬酸緩衝液(pH=6)不同偏壓下之 Bode plot : (a) -0.3~ 0.5V Bode modulus(b) -0.3~ 0.5V Bode phase (c) 0.6~ 1.1V Bode modulus 與 Bode phase (d) 1.2~ 2V Bode modulus 與 Bode phase。.....	27
圖 2-26	ITO 薄膜於 0.5 M NaCl(pH=5.25)不同偏壓下之 Nyquist plot 與等效電路圖。.....	28
圖 2-27	EIS 模型(a)照光之等效電路(b)以價帶之電洞傳輸為主之等效電路(c)以表面態之電荷傳輸為主之等效電路。.....	29
圖 2-28	於 pH=6.9 以一個太陽光照射 Fe ₂ O ₃ 電極，光電流、表面態電洞傳輸至溶液之阻抗與表面態電容間之關係，而綠線為光電流圖、橘線為 C _{trap} 、紅線為 R _{ct,trap} 。.....	29
圖 3-1	ITO 基材清洗步驟示意圖。.....	34
圖 3-2	調配反應溶液示意圖。.....	35
圖 3-3	超音波輔助化學水浴法鍍膜裝置圖。.....	35

圖 3-4	薄膜燒結 400 °C 之溫控曲線。	35
圖 3-5	二次離子質譜儀原理示意圖。	37
圖 3-6	拉曼散射示意圖。	37
圖 3-7	能隙示意圖(左)直接能隙；(右)間接能隙。	38
圖 3-8	光電極薄膜之製備。	39
圖 3-9	測量光電流實驗裝置。	40
圖 3-10	使用開環電位測量費米能階裝置圖。	41
圖 3-11	暗反應下，EIS 測量裝置圖。	42
圖 3-12	光反應下，EIS 測量裝置圖。	42
圖 4-1	Ag ₂ S-In ₂ S ₃ 相圖：(1) 液相, (2) α', (3) 液相+α', (4) 液相+高溫相-AgInS ₂ , (5) 液相+ζ, (6) ζ, (7) 液相+ζ, (8) 液相+β'', (9) β'', (10) α'+高溫相-AgInS ₂ , (11) 高溫相-AgInS ₂ +ζ, (12) ζ+β'', (13) α'+低溫相-AgInS ₂ , (14) 低溫相-AgInS ₂ +ζ, (15) ζ+β, (16) β。	44
圖 4-2	ITO 試片及不同鍍膜次數(1~5 次)之 AgInS ₂ 薄膜。	45
圖 4-3	不同鍍膜次數 1~5 次(D1~D5)之 AgInS ₂ 薄膜 XRD 圖譜。	45
圖 4-4	鍍膜一次之 AgInS ₂ 薄膜(實驗參數 D1) 於 400 °C 燒結一小時, 放大倍率 15 K 之 SEM 圖。	46
圖 4-5	鍍膜一次之 AgInS ₂ 薄膜(實驗參數 D1) 於 400 °C 燒結一小時, 放大倍率 45 K 之 SEM 圖。	47
圖 4-6	鍍膜二次之 AgInS ₂ 薄膜(實驗參數 D2) 於 400 °C 燒結一小時, 放大倍率 15 K 之 SEM 圖。	47
圖 4-7	鍍膜二次之 AgInS ₂ 薄膜(實驗參數 D2) 於 400 °C 燒結一小時, 放大倍率 45 K 之 SEM 圖。	48
圖 4-8	鍍膜三次之 AgInS ₂ 薄膜(實驗參數 D3) 於 400 °C 燒結一小時, 放大倍率 15 K 之 SEM 圖。	48
圖 4-9	鍍膜三次之 AgInS ₂ 薄膜(實驗參數 D3) 於 400 °C 燒結一小時, 放大倍率 45 K 之 SEM 圖。	49
圖 4-10	鍍膜四次之 AgInS ₂ 薄膜(實驗參數 D4) 於 400 °C 燒結一小時, 放大倍率 15 K 之 SEM 圖。	49
圖 4-11	鍍膜四次之 AgInS ₂ 薄膜(實驗參數 D4) 於 400 °C 燒結一小時, 放大倍率 45 K 之 SEM 圖。	50
圖 4-12	鍍膜五次之 AgInS ₂ 薄膜(實驗參數 D5) 於 400 °C 燒結一小時, 放大倍率 15 K 之 SEM 圖。	50
圖 4-13	鍍膜五次之 AgInS ₂ 薄膜(實驗參數 D5) 於 400 °C 燒結一小時, 放大倍率 45 K 之 SEM 圖。	51
圖 4-14	鍍膜一次之 AgInS ₂ 薄膜(實驗參數 D1) 膜厚 SEM 圖。	51
圖 4-15	鍍膜二次之 AgInS ₂ 薄膜(實驗參數 D2) 膜厚 SEM 圖。	52
圖 4-16	鍍膜三次之 AgInS ₂ 薄膜(實驗參數 D3) 膜厚 SEM 圖。	52
圖 4-17	鍍膜四次之 AgInS ₂ 薄膜(實驗參數 D4) 膜厚 SEM 圖。	53
圖 4-18	鍍膜五次之 AgInS ₂ 薄膜(實驗參數 D5) 膜厚 SEM 圖。	53
圖 4-19	鍍膜次數一次之縱深分析圖。	55
圖 4-20	鍍膜次數二次之縱深分析圖。	56
圖 4-21	鍍膜次數三次之縱深分析圖。	56
圖 4-22	鍍膜次數四次之縱深分析圖。	57

圖 4-23	鍍膜次數五次之縱深分析圖。.....	57
圖 4-24	為 ITO 玻璃及 AgInS_2 不同鍍膜次數之拉曼圖。.....	58
圖 4-25	為 ITO 玻璃及 AgInS_2 鍍膜五次之拉曼圖。.....	58
圖 4-26	犧牲試劑原理。.....	59
圖 4-27	ITO 試片之光電流圖。.....	60
圖 4-28	AgInS_2 鍍膜一次之光電流圖。.....	61
圖 4-29	AgInS_2 不同鍍膜次數之光電流圖。.....	61
圖 4-30	AgInS_2 鍍膜兩次之不同光強之光電流比較圖。.....	62
圖 4-31	AgInS_2 鍍膜三次之不同光強之光電流比較圖。.....	62
圖 4-32	UCBD 製備不同膜厚 AgInS_2 薄膜之穿透譜圖。.....	63
圖 4-33	UCBD 製備不同膜厚 AgInS_2 薄膜之反射譜圖。.....	63
圖 4-34	UCBD 製備不同膜厚 AgInS_2 薄膜之吸收係數圖。.....	64
圖 4-35	UCBD 製備不同膜厚 AgInS_2 薄膜之直接能隙圖。.....	64
圖 4-36	n-type 半導體與溶液界面之能帶彎曲情形.....	65
圖 4-37	不同鍍膜次數之 AgInS_2 薄膜費米能階圖。.....	66
圖 4-38	AgInS_2 鍍膜二次，於犧牲試劑 $-0.1\sim-0.6\text{ V}$ 之偏壓量測之 Nyquist plot。.....	67
圖 4-39	AgInS_2 鍍膜三次，於犧牲試劑 $-0.1\sim-0.6\text{ V}$ 之偏壓量測之 Nyquist plot。.....	67
圖 4-40	AgInS_2 鍍膜三次，於犧牲試劑 $-0.7\sim-1.0\text{ V}$ 之偏壓量測之 Nyquist plot。.....	68
圖 4-41	AgInS_2 鍍膜四次，於犧牲試劑 $-0.1\sim-0.6\text{ V}$ 之偏壓量測之 Nyquist plot。.....	68
圖 4-42	AgInS_2 鍍膜三次，於犧牲試劑 -0.3 V 量測之 Nyquist plot 及其模擬之 R(RQ) 電路。.....	69
圖 4-43	AgInS_2 鍍膜三次，於犧牲試劑 -0.3 V 量測之 Bode modulus 及其模擬之 R(RQ) 電路。.....	69
圖 4-44	AgInS_2 鍍膜三次，於犧牲試劑 -0.3 V 量測之 Bode phase 及其模擬之 R(RQ) 電路。.....	70
圖 4-45	AgInS_2 薄膜於犧牲試劑下量測出來之頻率與阻抗(Z'/Z'')圖。.....	73
圖 4-46	AgInS_2 不同鍍膜次數(D2~D4) 於犧牲試劑之 Mott-Schottky 圖。.....	74
圖 4-47	於一般電解質與犧牲試劑量測 D3 之暗電流。.....	75
圖 4-48	於一般電解質與犧牲試劑量測 D3 之循環伏安法曲線。.....	75
圖 4-49	使用 9 mW/cm^2 於犧牲試劑且不同偏壓量測 D3 之 Nyquist plot。.....	76
圖 4-50	使用 22 mW/cm^2 於犧牲試劑且不同偏壓量測 D3 之 Nyquist plot。.....	77
圖 4-51	使用 50 mW/cm^2 於犧牲試劑且不同偏壓量測 D3 之 Nyquist plot。.....	77
圖 4-52	使用 75 mW/cm^2 於犧牲試劑且不同偏壓量測 D3 之 Nyquist plot。.....	78
圖 4-53	D3 於犧牲試劑 75 mW/cm^2 條件下， -0.9 V 量測之 Nyquist 及其模擬之 R(RQ)電路。.....	78
圖 4-54	D3 於犧牲試劑 75 mW/cm^2 條件下， -0.9 V 量測之 Nyquist 高頻區段 ($10^3\sim 10^4\text{ Hz}$)及其模擬之 R(RQ)電路。.....	79
圖 4-55	D3 於犧牲試劑 75 mW/cm^2 條件下， -0.9 V 量測之 Bode phase 及其模擬之 R(RQ)電路。.....	79
圖 4-56	D3 於犧牲試劑 75 mW/cm^2 條件下， -0.9 V 量測之 Bode modulus 及其模擬之 R(RQ)電路。.....	80
圖 4-57	D3 於犧牲試劑偏壓 -0.9 V ，不同光強之 R_2 比較圖。.....	83
圖 4-58	D3 於未照光條件下，不同偏壓之光電流及 R_2 、 C_1 比較圖。.....	83
圖 4-59	D3 於照光條件下(75 mW/cm^2)，不同偏壓之光電流及 R_2 、 C_1 比較圖。... ..	84

表目錄

表 2-1	等效元件之示意表。	19
表 4-1	AgInS ₂ 薄膜試片不同鍍膜次數之參數彙整表。	44
表 4-2	AgInS ₂ 薄膜試片不同鍍膜次數之厚度彙整表。	54
表 4-3	AgInS ₂ 鍍膜二次之 EDS 原子比彙整表。	54
表 4-4	AgInS ₂ 鍍膜三次之 EDS 原子比彙整表。	54
表 4-5	AgInS ₂ 鍍膜四次之 EDS 原子比彙整表。	54
表 4-6	ITO 基材及 AgInS ₂ 薄膜結構之電性分析。	64
表 4-7	AgInS ₂ 薄膜試片不同鍍膜次數之費米能階彙整表。	66
表 4-8	AgInS ₂ 鍍膜二次於犧牲試劑之不同偏壓 EIS 之參數彙整表。	70
表 4-9	AgInS ₂ 鍍膜三次於犧牲試劑之不同偏壓(-0.1 V~ -0.6 V) EIS 之參數彙整表。	71
表 4-10	AgInS ₂ 鍍膜三次於犧牲試劑之不同偏壓(-0.7 V~ -1.2 V) EIS 之參數彙整表。	71
表 4-11	AgInS ₂ 鍍膜四次於犧牲試劑之不同偏壓 EIS 之參數彙整表。	72
表 4-12	不同鍍膜次數於犧牲試劑之 Mott-Schottky 彙整表。	74
表 4-13	使用 9 mW/cm ² 於犧牲試劑且不同偏壓 EIS 之 D3 參數彙整表。	80
表 4-14	使用 22 mW/cm ² 於犧牲試劑且不同偏壓 EIS 之 D3 參數彙整表。	81
表 4-15	使用 50 mW/cm ² 於犧牲試劑且不同偏壓 EIS 之 D3 參數彙整表。	81
表 4-16	使用 75 mW/cm ² 於犧牲試劑且不同偏壓 EIS 之 D3 參數彙整表。	81
表 4-17	不同光強於犧牲試劑且不同偏壓之 D3 電容、載子存活時間參數彙整表。	82

第一章 緒論

1-1 前言

對於現代人來說，能源跟空氣一樣重要。其中主要之能源為石油，但其不僅儲量有限，且開採費用昂貴，更隨著需求量與日俱增，導致過度使用之石化燃料，燃燒時會釋放二氧化碳，對生態環境造成破壞，也使得全球暖化，能源與環境之間成為重要議題。況且石油並非取之不盡、用之不竭的能源，為了能維護環境也能永續發展，尋找替代能源成為不可或缺的課題。目前人們所使用的綠色能源技術包括太陽能、水力能、風力能、海洋能、地熱能、氫能和生質能。但是有些能源受到地理位置的限制，只在有利的位置能有效開發利用，像是水力能、風力能、海洋能、地熱能、生質能；氫能雖然具有安靜和乾淨等環保方面的優勢，但其需由特殊程序處理後，方具有應用價值，由此發現最具永續發展之能源非太陽能莫屬。太陽能[1]雖然資源豐富，既可免費使用，且對環境無污染，但在先天上也有缺點，隨日夜、季節、氣候而變化，無法連續不斷地供應，再加上其能量密度低，需要廣闊面積才能收集到足夠人類使用的能量。但我們若能善加利用，可以顯著降低石化能源的污染，因此希望藉由乾淨無污染之太陽能來製備氫能。

現今太陽能應用類型含有太陽能熱水器、太陽能電子計算機、太陽能電池板、太陽能電池...等，其中太陽能電池板是一種在陽光照射下會產生直流電的發電裝置，以N型半導體與P型半導體組合而成，當光照射到太陽能電池板時，會使N型半導體內之正電往P型半導體移動，而P型半導體之負電往N型半導體移動，其原理如圖1-1所示[1]，主要為利用光能轉換為電能的方式，即可產生電力以供使用。

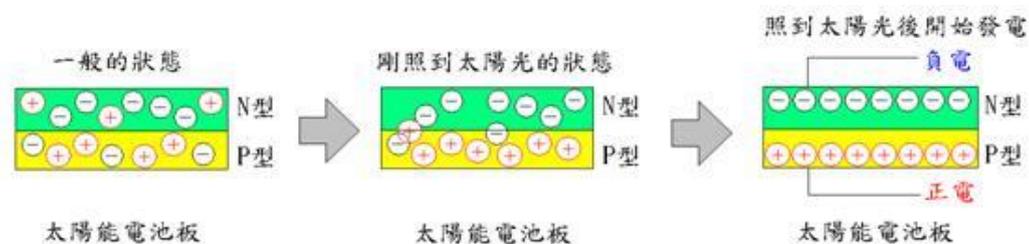


圖 1-1 太陽能電池板之原理[1]。

於西元 1972 年日本兩位學者 Fujishima 和 Honda 提出光催化的文獻[2]，因此奠定了光催化在太陽能轉化及利用的基礎。他們發現以銳鈦礦二氧化鈦 (Anatase TiO_2) 為陽極電極，白金為陰極電極，於波長 415nm 以下之光源照射時，二氧化鈦電極將會吸收光，其價帶電子會受光激發至導電帶，此時產生之電子-電洞對受到內建電場

分離後可直接將電子導出亦或是外加一正偏壓將所產生之電子導出外電路至白金對電極，導致陽極二氧化鈦會與水反應產生氧氣，而陰極白金電極上會還原來產生氫氣，此現象即為著名的本多-藤島效應(Honda-Fujishima effect)，如圖 1- 2 所示，其中本多-藤島效應(Honda-Fujishima effect)反應機制如下：

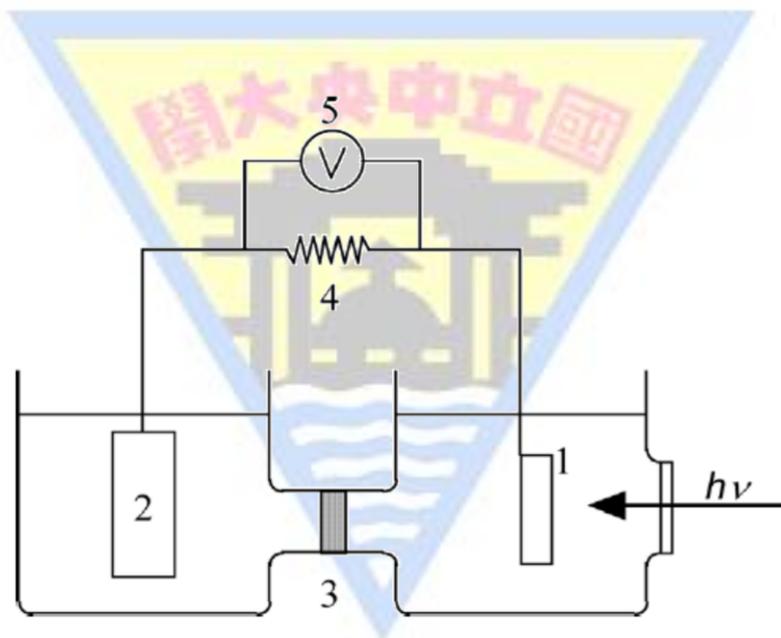
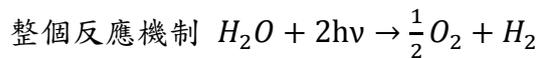
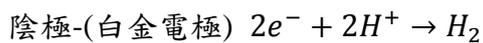
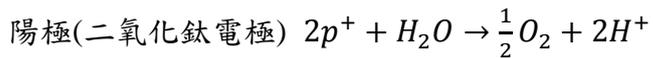
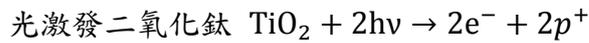


圖 1- 2 Honda -Fujishima effect : 1. TiO₂ 電極 2. Pt 電極 3.隔膜
4. 外部負載 5. 伏特計[2]。

本多-藤島效應(Honda-Fujishima effect) 發現後，便開啟了太陽光分解水之應用領域，其中光觸媒分解水之原理可由圖1- 3得知，當光觸媒吸收之能量超過其能隙時，將會產生電子躍遷，即電子與電洞將分別產生於導帶與價帶後，則水會被電子還原而產生氫氣，電洞會將水氧化而產生氧氣，此即為水分解的機制。

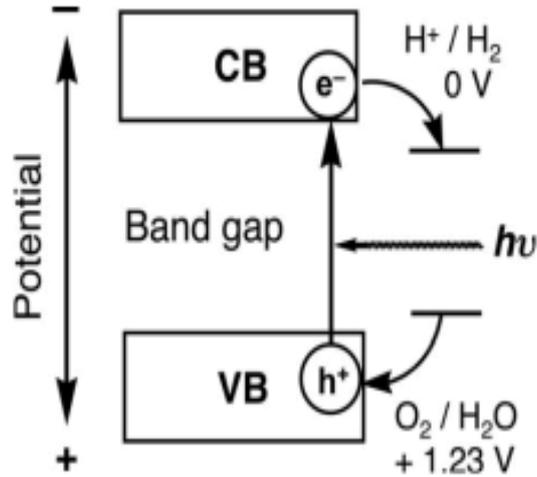


圖 1-3 光觸媒分解水之機構[3]。

現今的光觸媒會依能夠吸收光譜的能力，可分成紫外光光觸媒（UV Light Active Photocatalyst）與可見光光觸媒（Visible Light Active Photocatalyst）。其中紫外光光觸媒常見為氧系列之光觸媒，如 ZrO_2 、 SnO_2 、 ZnO 、 TiO_2 ，能隙值介於 3 ~ 6 eV 之間，因其能隙範圍較大，吸光範圍落於紫外光區，故光觸媒於紫外光照射下，即會產生電子之躍遷；可見光光觸媒如 Ag_2S 、 In_2S_3 、 $AgInS_2$ 、 $AgIn_5S_8$ 硫系列之光觸媒，能隙值介於 1.77 ~ 2.0 eV，吸收光範圍約 400 ~ 700nm。綜觀上述，此兩種光觸媒（氧系列或硫系列）各有其應用之優缺點，其中氧系列較硫系列之光觸媒穩定、對電解液之抗化學腐蝕性較強...等優勢，但氧系列之光觸媒之能隙值太高，以致於吸收太陽光之能力受限，大部分吸收波段為紫外光區；而硫系列相對於氧系列之光觸媒，能隙值介於可見光之能量波段，意即其對太陽光之吸收能力較氧化物好，但它的穩定性與抗化學腐蝕性則較差。

1-2 EIS（Electrochemical Impedance Spectroscopy）簡介

EIS 是使用交流阻抗(AC-Impedance)之分析方法，是一個非常有用之技術，廣泛被用於研究材料傳導性質或其表面電化學反應，具有將系統中的物種遷移、複雜反應或同時發生之多重反應以不同頻率範圍分離，進而得到各種材料之特性，其原理為對樣品施加擾動之電壓(或電流)並測得其相應之電流(或電壓)，得知其阻抗及相位角之關係，分析其數據可以研究界面動力學及反應機構之資訊，例如:電荷轉移(Charge transfer)、擴散(Diffusion)、吸附(Adsorption) ...等資訊。

1-3 研究動機

目前使用光觸媒產氫的材料部分，文獻上發表的文章相當多，但是大部分皆以粉體光觸媒為主，但因粉體光觸媒不利於工業上之應用，主要原因是觸媒失活後的替換問題，故此研究主要將製備光觸媒之薄膜，其可藉由光照射至半導體，產生之電子電洞對，而電洞傳至電解質發生氧化反應而產生氧氣，電子可由施加偏壓傳至對電極而產生氫氣。

由於本實驗室黃銘賢利用化學水浴法 (Chemical Bath Deposition, CBD) 及超音波輔助化學水浴法 (Ultrasonic Chemical Bath Deposition, UCBD) 製備 AgInS_2 之半導體薄膜，從其結果發現超音波輔助化學水浴法相對於化學水浴法可增加薄膜的緻密性，故本研究將延續超音波輔助化學水浴法製備 AgInS_2 之半導體薄膜，其中超音波輔助化學水浴法優點為設備簡單、成本便宜、低溫反應，所產生之廢料較少且易於處理及易於大面積製備半導體薄膜進行實驗，但缺點為薄膜均勻度與反應機制複雜不易控制。

由於文獻[4]指出於未照光下，常由 Randles circuit 得知電解質阻抗、電荷傳輸阻抗、半導體電容值，再藉由 Mott-Schottky 圖來得到半導體載子濃度。有文獻指出 [4,5]，n-type 半導體於照光下載子發生之過程，如光產生之電子與電洞、電洞傳輸至半導體與電解質界面、自由電子傳輸至半導體內部等過程，值得注意的是，於再結合中心捕捉電子與電洞之機制，因此我們想量測未照光及照光條件之 EIS 模型，得到阻抗、相位角、頻率值，利用此數據作奈奎斯特圖(Nyquist plot)、波氏圖(Bode plot)來進行分析，進而得知薄膜各界面之阻抗、電容(Capacitance)、恆相位元件(Constant Phase Element, CPE)...等值，依此來推測等效電路模型，並解釋個元件之物理意義，以及其界面之行為，瞭解於照光與未照光下載子傳輸過程。

第二章 文獻回顧

2-1 能帶理論

所謂能帶理論[6]，是藉由量子力學之方法研究固體內部電子運動。於量子力學中，單原子中電子能階不連續(即量子化)；不過，當許多原子靠在一起時，會無法區別哪個電子屬於哪個原子，因此可視為電子共有化，故電子能譜需要在原子能譜上，再加上電子共有化運動不同而分裂成很多組，使得能階彼此靠得很近，而組成具有一定寬度之帶，此種由能階緊密排列之帶狀即可稱為能帶(energy band)。

當原子構成品體後，依照能帶之分類，可區分為導電帶及價電帶，導電帶與價電帶的差別為：能帶於基態時，電子是否有填滿。當填滿時，為了要滿足泡利不相容原理(其為同一個電子軌域中，不能有兩個電子狀態完全相同，即電子自旋方向會不同)，電子不可能在此能帶中運動，故無法扮演導電之功能，而此能帶稱為價電帶；於未填滿之能帶中，不會受泡利不相容原理之限制，一旦加入電場，電子即可運動而擔任導電之功能，此能帶稱為導電帶，其中導帶和價帶間之空隙即可稱為能隙[6]。

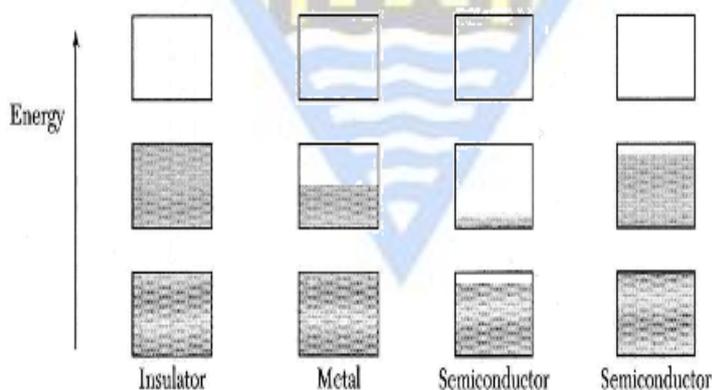


圖 2-1 絕緣體、金屬與半導體材料之電子填滿軌域隨能帶而改變的位置圖[7]。

首先晶體中的電子分布在各個能帶上，由圖2-1指出絕緣體、金屬與半導體材料之電子填滿軌域隨能帶而改變的位置圖。論文指出[7]絕緣體材料其電子空乏軌域完全被填滿，使得內部之電子無法藉由其他額外能量而產生移動；而金屬材料其電子軌域未完全被填滿，內部之電子可以自由移動；對於半導體材料而言，其電子軌域未完全被填滿，且具有少量之自由電子，因使只需給予偏壓或光的能量，即可以產生更多之自由電子。

2-2 光觸媒

光觸媒為一種半導體材料，導電能力介於導體與絕緣體之間的物質則稱為半導體[8]，其具有接受光能後被活化的特性。若依半導體組成可區分成本質半導體(Intrinsic Semiconductor)及異質半導體(Extrinsic Semiconductor)，而異質質半導體又可分為 n 型和 p 型半導體，若電子為主要載體(Major Carrier)，導電要靠傳導帶的電子來進行，此為 n 型半導體，若主要載體為價電帶的電洞，則稱為 p 型半導體。

太陽能電池與半導體之光電化學反應機制類似[9]，皆是光照射至半導體後，半導體吸收到足夠能量且大於材料之能隙值，電子會由價電帶激發至導電帶，進而產生電子-電洞對，其中電子會移動至外圍電路中，電洞會移動到電解質溶液中發生氧化反應。於太陽能電池中，外環電路會使用電子之能量，而釋放能量之電子至對電極再至電解質中，將氧化之物質還原，形成一迴路；而光化學反應於外環電路中不使用電子能量，電子傳至對電極以進行還原反應，將水分解來產生氫氣，兩者之機構圖可由圖 2-2 所示：

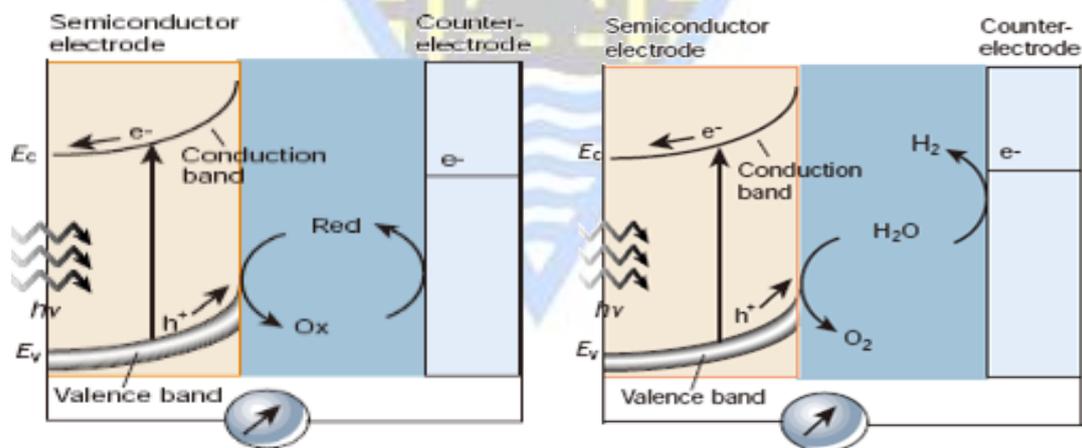


圖 2-2 為 n 型半導體反應機構圖(a)太陽能電池(b)光電化學反應[9]。

2-3 Ag-In-S 半導體薄膜簡介

Ag-In-S 為 I-III-VI 三成份之半導體薄膜，其具有良好的結構、相當大的吸收係數及適當的能隙(1.8-2.0eV) [10]，可藉由調控 Ag_2S 與 In_2S_3 兩成分比例來製備 AgInS_2 或 AgIn_5S_8 半導體薄膜，目前被廣泛應用於光電材料及太陽能電池上。其中 AgInS_2 結構主要可分為四方晶系(tetragonal、chalcopyrite)與斜方晶系(orthorhombic)兩種結構，此

兩種結構可依 620°C 之相轉移溫度為劃分[11]，當 620°C 以下主要以四方晶系結構存在；當 620°C 以上會以斜方晶系結構存在；而 AgIn_5S_8 只有一種方尖晶系(cubic spinel) 結構，如圖2- 3所示[12]。

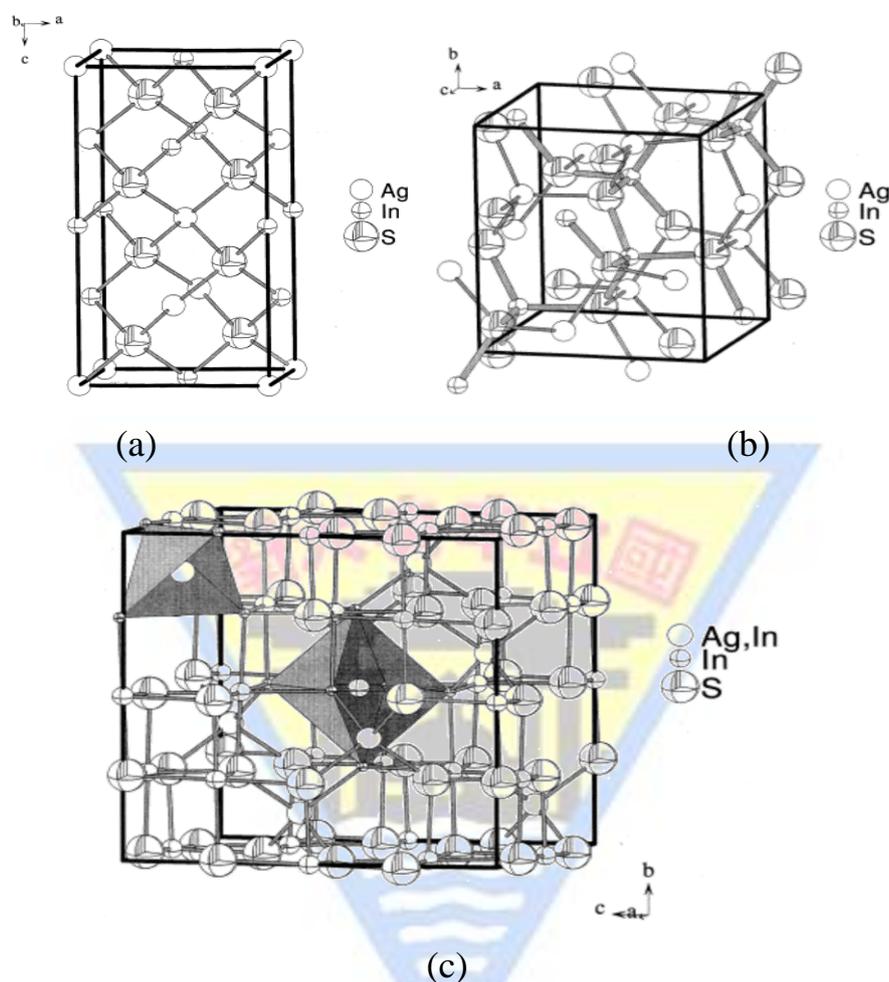


圖 2- 3 (a)與(b)分別為 AgInS_2 之四方晶系(tetragonal)和斜方晶系 (orthorhombic)兩種結構[11]，(c)為 AgIn_5S_8 方尖晶系 (cubic spinel) 結構[12]。

2-4 Ag-In-S 薄膜製備技術

目前文獻上製備 I-III-VI 三成份半導體薄膜，方法有很多種，例如：噴霧熱裂解法(Spray pyrolysis, SP) [13-17]、硫化法(Sulphurization) [18,19]、連續式離子層吸收和反應 (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) [20,21]、熱蒸鍍法(Thermal Evaporation) [22,23]、電沉積法(Electrodeposition) [24-26]與化學水浴法(Chemical Bath Deposition, CBD) [27-33]...等，而本研究主要以超音波輔助化學水浴法為主。

2-4-1 噴霧熱裂解法 (Spray Pyrolysis, SP)

噴霧熱裂解法是將金屬鹽溶液以霧狀噴入高溫氣氛中，此時引起溶液的蒸發或金屬鹽的熱分解或水解的反應，因過飽和現象而析出固體之方法。於 1966 年 Chamberlin 和 Skarman [13] 為第一個發表以噴霧熱裂解法製備 CdS 及其他雙成份硫化物和硒化物薄膜，其製備方法是將金屬液相物質先溶於溶劑中，經由一霧化裝置將液相反應物使用高壓讓氣體噴出小液滴且經由高溫爐管快速燃燒反應沉積於基材上，連續地噴霧沉積而形成薄膜，其裝置如圖2-4。

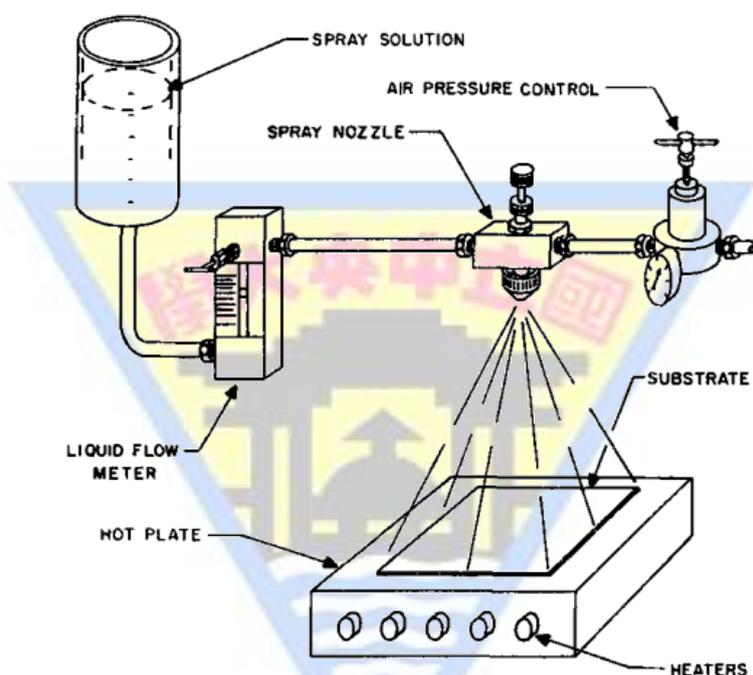


圖 2-4 噴霧熱裂解法實驗裝置圖[13]。

於1979年 Pamplin 與 Feigelson[14]以噴霧裂解法合成出 I 族以 Cu 為主，VI 族為硫和硒，I-III-VI 三成分化合物。於 1980 年 Gorska 與 Beaulieu 等人[15]發表以噴霧裂解法製備 AgInS_2 與 AgIn_5S_8 薄膜，其中 AgInS_2 為 chalcopyrite phase，導電性質為 n-type 半導體，且電子遷移率低於 $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。而近幾年藉由噴霧裂解法製備 AgInS_2 之文獻，像是 2003 年 Aguilera 等人[16]製備出能隙值為 1.88eV、2.03eV 的 chalcopyrite AgInS_2 與能隙值為 1.98 eV 的 orthorhombic AgInS_2 薄膜，導電性質皆為 n-type 且電阻率為 $10^3 \sim 10^6 \Omega \text{ m}$ 。於 2012 年 Sunil 等人[17]製備出 Orthorhombic phase 之 AgInS_2 薄膜且其能隙值約為 1.85~2.03eV。此方法的優點為反應快速製備過程較易控制，其薄膜較均勻且附著力較佳，缺點為製備成本較高且不易大面積製備。

2-4-2 硫化法 (Sulphurization)

以硫化法製備Ag-In-S前，需要先製備一層Ag-In合金為前驅物，製備的方法可用濺鍍法、蒸發法、電化學法等，然後再放置於含硫的環境下，加熱生成Ag-In-S。於2003年，Makhova等人[18]利用連續蒸發法，在鈦/鉬的玻璃基材上沉積二元合金(Cu-In、Ag-In)，並在真空度為 10^{-2} mbar腔體中，使用硫蒸氣在270~500°C下硫化二元合金10分鐘，最後形成 AgIn_5S_8 與 CuIn_5S_8 薄膜，且大部分薄膜導電性質為n-type。於2008年，Nakamura 與Seto [19] 使用真空蒸鍍法(10^{-6} Torr)在玻璃基板上沉積Ag-In合金，接著將合金放置於 H_2S 環境下(10%硫化氫與90%氫氣) 300~500°C下硫化二元合金60分鐘，最後成功製備出 AgInS_2 薄膜。此方法優點為操作簡單，設備成本較低；缺點為產物硫化較不均勻。

2-4-3 連續式離子層吸收和反應 (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction)

此方法可以用於沉積多成份之薄膜。製備前需先配製數個金屬溶液，將基材浸泡前驅物溶液中，使其金屬離子吸附於基材表面上，然後再浸入去離子水中，除去吸附不完全的金屬離子，接著將基材浸泡於陰離子溶液中，此步驟可以使金屬離子和陰離子反應，再浸入去離子水中，使得未反應完全的離子脫離而達到均勻的沉積，循環數十次後，可以逐漸增加其膜厚，其反應流程圖如圖 2-5。於2003年 Pathan 等人[20]，利用此方法在室溫下，以陽離子硫酸銅(CuSO_4)與硫酸銻($\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$)為前驅物，並與陰離子硫化鈉(Na_2S)反應製備出 CuInS_2 ，經循環110次後，薄膜可達到500 nm的厚度。

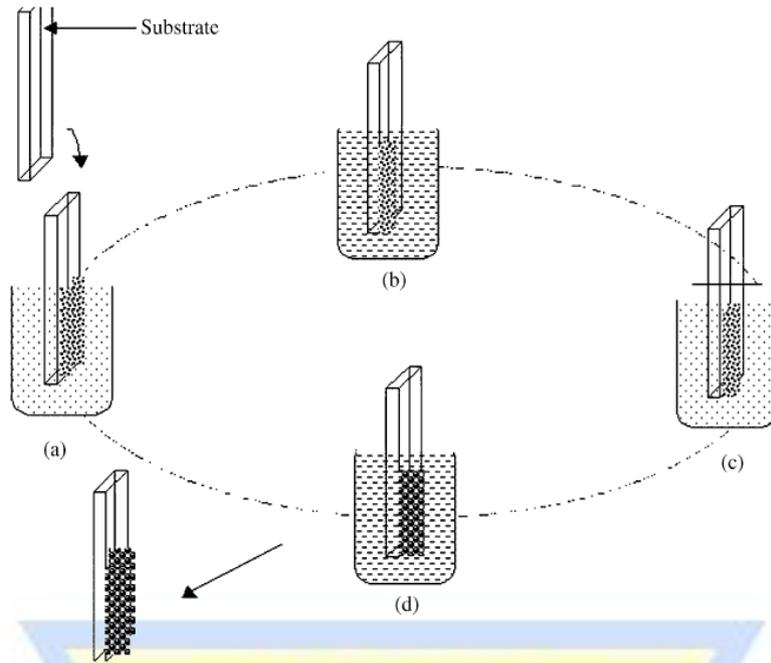


圖 2-5 連續式離子層吸收和反應法流程圖[20] (a) cationic precursor (b) ion exchange water (c) anionic precursor (d) ion exchange water。

於 2006 年 Patil 等人[21]，利用此方法製備出硫化汞薄膜，先將基材浸入陽離子醋酸汞溶液 20 秒吸附汞離子，接著用去離子水沖洗 20 秒，然後與陰離子硫化鈉(Na_2S)反應 20 秒，再經去離子水沖洗 20 秒，此週期反覆進行，以得到所需之硫化汞薄膜厚度。

2-4-4 熱蒸鍍法(Thermal Evaporation)

熱蒸鍍法是將欲蒸鍍物之試片放置於真空內，藉由電阻加熱的原理，將欲蒸鍍材料加熱，使溫度接近熔點，然後原子蒸發而沉積至基材上，也可稱為真空蒸發鍍膜法；然而蒸鍍過程中，基板溫度對薄膜均勻度會有影響，通常基材也要適當加熱，使得蒸鍍原子具有足夠的能量，可以在基材表面自由移動，如此才能形成均勻的薄膜。此方法優點為設備簡單、操作容易、製程較快，但有其限制與缺點，不同材料熔點不同，故沉積化合物或合金時成分控制不理想，且沉積的薄膜覆蓋能力較差，使其薄膜均勻度不易控制。

於 2003 年 Akaki 與 Komaki 等人[22]先將 Cu_2S 和 In_2S_3 粉末藉由熱壓法製備出 CuInS_2 粉末，再使用熱蒸鍍法於真空 10^{-5} Torr 沉積 CuInS_2 粉末於玻璃基板上，成功製備出 CuInS_2 薄膜。而後於 2005 年 Akaki 與 Kurihara 等人[23]也先利用熱壓法製備

出 AgInS_2 粉末，再利用熱蒸鍍法製備出 AgInS_2 薄膜，其導電性質皆為 n-type 且載子濃度約為 $8 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 而電阻率約為 $1 \times 10^{-1} \sim 9 \times 10^{-4} \text{ } \Omega\text{cm}$ 。

2-4-5 電沉積法 (Electrodeposition)

此方法優點為可低溫製備，缺點為儀器設備成本高。通常會使用三極式來製備薄膜，而三極式電極介紹如下：

1. 工作電極(Working Electrode)：

其為進行研究及反應進行之電極，若電極發生氧化反應時，則為陽極；反之，發生還原反應時，則為陰極。

2. 參考電極(Reference Electrode)：

主要為設定工作電極上之電位。而常用的參考電極有兩種分別為飽和甘汞電極 (Saturated Calomel electrode) 和銀/氯化銀電極 (Ag/AgCl electrode)，甘汞電極相對於標準氫電極 (Standard Hydrogen Electrode, SHE) 電位 0.244 V；銀/氯化銀電極相對於標準氫電極 (S. H. E) 電位為 0.199V。

3. 輔助電極(Count Electrode)：

相對於工作電極，故可為陽極或陰極。此電極最大之功用，乃使電化學反應進行時，維持溶液的電中性，該電極的反應以不影響工作電極為原則。一般常用之輔助電極為白金絲。

於 1995 年 Thouin 與 Vedel [24] 使用兩級式電沉積法鍍膜，配置溶液(含硫酸銅、硫酸銻、亞硒酸，並用檸檬酸調整 pH 值至 1.8)，且在溶液中通入過量氫氣泡泡以除去氧氣，以 ITO 玻璃為工作電極、飽和硫酸汞 (Saturated Mercury Sulfate Electrode, M S E。 $E_{\text{MSE}} = +0.65\text{V vs. SHE.}$) 為參考電極，施加 -1V 偏壓後，成功製備出 CuInSe_2 薄膜。於 2010 年 Wang 等人 [25] 使用三級式電沉積法，先配置溶液(含有硝酸銻、硝酸鉀、三乙醇胺、硫代硫酸鈉，並用硫酸調整 pH 值為 1)，溶液維持於 25°C ，然後以 FTO 玻璃為工作電極、銀/氯化銀電極為參考電極及白金為輔助電極，施加一偏壓，成功製備出 AgInS_2 薄膜，其為 n-type 導帶性質，直接能隙與間接能隙分別為 1.82~1.85 eV 與 1.44~1.51 eV 且載子濃度約為 $4.2 \times 10^{19} \sim 9.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ，藉由 Mott-Schottky 與開環電位所得之平帶電位約為 -0.736 ~ -0.946 V (vs. 標準氫電極)；

其中 $[Ag]/[In]=0.8$ 時，於犧牲試劑下，施加偏壓為 1.0 V 相對於 $Ag/AgCl$ 電極，有最大光電流值 9.28 mA/cm^2 ，而於 560 nm 波長下，光電轉換效率可達到 63% 。

2-4-6 化學水浴沉積法 (Chemical Bath Deposition, CBD)

化學水浴法是一種簡單的製程，將所欲沉積之基材，浸於沉積液中，藉由調控反應溶液之比例，不使用外加電場，於常壓、低溫（一般為 $30-90^\circ\text{C}$ ）下，反應物即會於沉積於基材之表面。此方法設備簡單、便宜、所產生之廢料較少而易於處理，且具備大面積製備與成本低之優點，故近年來相當多的研究皆與此製程相結合。

於 1998 年 Lokhande 等人[27]利用化學水浴法製備出 In_2S_3 薄膜，其先將 1 M 硫化銦 ($In_2(SO_4)_3$) 10 mL 、 7.4 M 三乙醇胺 (TEA) 1 mL 及 1.4 M 氯化銨 (NH_4Cl) 10 mL 加在一起攪拌成均勻之溶液，接著加入 80% 聯氨 0.2 mL 混合後，讓溶液保持固定溫度 (25°C 、 50°C 、 70°C)，再加入 1 M 硫乙醯胺(TAA) 10 mL ，此時溶液為清澈透明，然後將基板放入並開始攪拌溶液，即會開始反應沉積薄膜，則溶液會由透明轉為檸檬黃色，再變成亮黃色，表示沉積完成。於 2006 年 Lin 等人[28]利用化學水浴法製備出 $AgIn_5S_8$ 薄膜，其先將 7.4 M 三乙醇胺 (TEA) 0.78 mL 、 0.5 M 檸檬酸鈉 2.88 mL 、 0.4 M 硝酸銀 1 mL 、 0.4 M 硝酸銦 2.5 mL 混在一起，再加入不同量之硝酸銦，然後藉由硫酸調控 pH 值為 $0.6\sim 3.2$ 之間，將此溶液攪拌 30 分鐘後，加入 0.154 M 硫乙醯胺，溶液溫度為 80°C ，成功於 ITO 基板沉積 $AgIn_5S_8$ 薄膜。於 2008 年 Cheng 與 Wang [29] 利用水浴法製備出 Ag-In-S 三成分之薄膜，先將 0.4 M 硝酸銀、 0.4 M 硝酸銦、 0.4 M 硝酸銨與 3.7 M 三乙醇胺及不同濃度的檸檬酸鈉混合為陽離子溶液，藉由硫酸調整 pH 值為 1.3 ，再加入陰離子溶液 0.4 M 硫乙醯胺為硫離子來源，控制反應溶液為 80°C 且反應 2 小時，即可成功於 ITO 玻璃上沉積 Ag-In-S 三成分之薄膜，其於一偏壓 1.5 V (相對於 Pt 電極)時，光電流具有 5.2 mA/cm^2 。

其中，本實驗室博士班畢業學生吳錦貞，於 2010 年發表文獻[31]，藉由化學水浴法，調控 0.4 M 硝酸銀與 0.4 M 硝酸銦之金屬離子比例，接著用硫酸調整 pH 值，再加入 0.4 M 硫乙醯胺為硫離子來源，於 ITO 基材上成功沉積 $AgIn_5S_8$ 與 $AgInS_2$ 薄膜，電阻率約為 3.73×10^{-3} and $4.98 \times 10^4\ \Omega\text{ cm}$ ；平帶電位約為 $-0.67 \sim -0.90\text{ V}$ 相對於標準氫電極；能隙值約為 1.83 and 1.92 eV ，且發現 $AgIn_5S_8/AgInS_2$ 混相具有最大之光電流。接著本實驗室碩士班畢業學生黃銘賢[34]，利用化學水浴法及超音波輔助化學水浴法兩種方法，於 ITO 基材上成功沉積 $AgIn_5S_8$ 與 $AgInS_2$ 薄膜，其藉由

超音波輔助化學水浴法相較於化學水浴法所製備出來之薄膜較緻密，也可有效降低暗電流的產生，因此光電流也較佳，本研究將延續此研究，直接利用超音波輔助化學水浴法製備 AgInS_2 薄膜，然後更進一步分析薄膜之光電化學性質，並藉由 EIS 分析來得知薄膜之阻抗、電容值，以推測其界面之行為。

2-5 電化學交流阻抗頻譜 (Electrochemistry Impedance Spectroscopy, EIS)

EIS 是使用交流阻抗(AC-Impedance)之分析方法，經常被用於研究材料傳導性質或其表面電化學反應，具有將系統中的物種遷移、複雜反應或同時發生的多重反應以不同頻率範圍分離，進而獨立表現的能力，並將所得到之各種材料特性，以電子元件訊號來模擬。

其原理是對樣品施加擾動之電壓(或電流)並測得其相應之電流(或電壓)，得知其阻抗及相位角之關係，分析其數據可以研究界面動力學及反應機構之資訊，例如:電荷轉移(Charge transfer)、擴散(Diffusion)、吸附(Adsorption)等資訊。

2-5-1 EIS 基礎理論與分析

在電磁學中，電阻(R)是一個物體對於電流通過的阻礙能力，它可以藉由 Ohm's law 將導電體兩端之電壓(E)與通過導電體之電流(I)成正比，其定義如下式[35]:

$$R \equiv \frac{E}{I} \quad (2-1)$$

但一個理想電阻擁有三個特點：在任何電壓、電流下符合 Ohm's law；電阻與頻率無關；交流電流、電壓之訊號流經電阻時，互為同相。但是現實之電路元件特性並不符合理想電阻之定義，所以我們用阻抗(Impedance)來描述電路元件對於電流通過之阻礙能力。

EIS 是在電化學系統中，使用微小的交流電壓(或電流)的擾動，量測其相應的電流(或電壓)及阻抗，因為使用為小擾動之關係，其系統之相應訊號可以將之視為線性，且其相應之訊號會具有相同之頻率但會有相角差之存在。EIS 系統之相應訊號示意圖如圖 2-6 所示[35]:

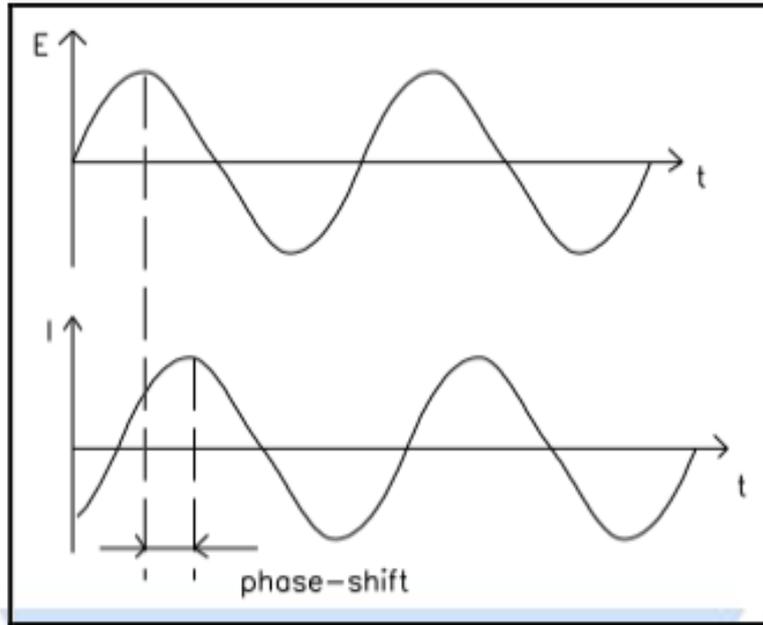


圖 2-6 EIS 系統之電壓與電流相應訊號示意圖[35]。

我們可以將在某時間下其電流、電壓、阻抗以下式表示:

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t) \quad (2-2)$$

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (2-3)$$

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (2-4)$$

其中 $E(t)$ 、 $I(t)$ 、 Z 為某時間 t 之電壓、電流、阻抗； E_0 、 I_0 、 Z_0 為最大振幅之電壓、電流、阻抗； ω 為角頻率； ψ 為相角差；而角速度 ω 與頻率 f 關係： $\omega = 2\pi f$ 。

其中尤拉公式(Eulers relationship)： $\exp(ix) = \cos(x) + i\sin(x)$ 。

藉由尤拉公式，阻抗可以用複數方程表達，則電壓與電流訊號響應即可簡化成：

$$E(t) = E_0 \exp(i\omega t) \quad (2-5)$$

$$I(t) = I_0 \exp(i\omega t - \phi) \quad (2-6)$$

阻抗也可以用複數呈現，阻抗之關係如下：

$$Z(\omega) = \frac{E(t)}{I(t)} = Z_0 \exp(i\phi) = Z_0 [\cos(\phi) + i\sin(\phi)] \quad (2-7)$$

我們可獲得阻抗於複數平面下之數據(阻抗、相位角、頻率)進行分析，藉由奈奎斯特圖(Nyquist plot)、波氏圖(Bode plot)來得知阻抗頻譜之結果，實部通常代表電阻之阻抗；虛部代表電容、電感...等阻抗，依此可以推測其界面之行為。

1. 奈奎斯特圖(Nyquist plot)

Nyquist plot 使用 ReZ 與 ImZ 來表示其實部與虛部，其關係如下：

$$|Z|^2 = (ReZ)^2 + (ImZ)^2 \quad (2-8)$$

$$Re = |Z| \cos x \quad (2-9)$$

$$Im = |Z| \sin x \quad (2-10)$$

我們可以將 Nyquist plot 與等效電路元件進行擬合，進而得知樣品阻抗、電容等值，其示意圖可以由圖 2-7 表示[35]：

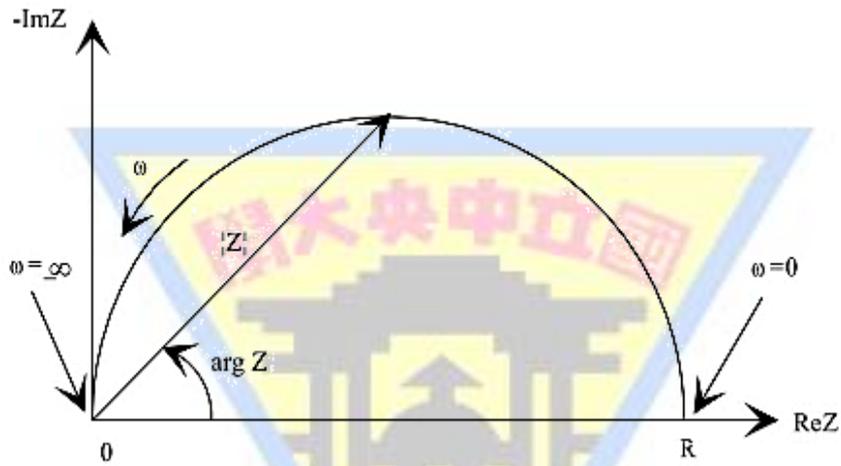


圖 2-7 Nyquist plot 與等效電路示意圖[35]。

2. 波氏圖(Bode plot)

Bode plot 是將 $\log Z$ 及相位差對頻率作圖，它可以提供阻抗對於頻率明顯之資訊。在 Bode plot 中，在直線斜率為 -1 及相位角為 -90 度時有最佳電容。我們也可以從 Bode plot 中觀察樣品有幾個時間常數(Time constant)，來得知樣品之界面層數。其示意圖可以由圖 2-8 表示：

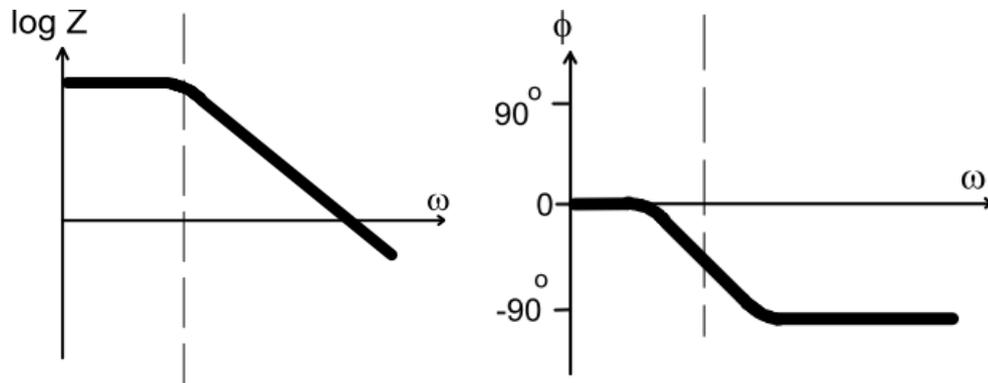


圖 2-8 Bode plot 示意圖[35]。

2-5-2 等效電路模型(Equivalent Circuit Models)

等效電路模型通常被用來解釋阻抗頻譜數據[36]，此模型是藉由電阻(R)、電容(C)、電感(L)、恆相位元件(CPE)、Warburg(W)之等效元件並聯或串聯來組成一複數平面之等效電路。其中各項之物理意義如下：

1. 電阻(Resistance, R)

代表物體對電流通過的阻礙能力；其阻抗為 $Z_R = R$ ，在複數平面中其阻抗與頻率無關，只有實部，沒有虛部，而電流通過電阻器(resistor)皆與電壓同相(in phase)，其符號如圖 2-9 所示[36]：



圖 2-9 電阻符號[36]。

R 在一些電化學現象中，使用之例子如下：

(a) 歐姆電阻(Ohmic resistance, R_Ω)

於三級式電化學系統中，歐姆電阻存在於工作電極與參考電極間電位差，可稱為溶液電阻(solution resistance, R_s)，其與溶液之導電性、離子種類、濃度、溫度、電極之間距、幾何形狀有關。

(b) 極化電阻(Polarization resistance, R_p)

一開始電極上無電流通過，電極處於平衡狀態，一旦電流通過電極表面時，而此電位被迫超過其平衡電位時，此現象可稱為極化，於腐蝕電化學中，可利用此電阻，算出腐蝕效率。

(c) 電荷轉移電阻(Charge-Transfer Resistance, R_{ct})

於電雙層中，阻止電雙層電容放電之電子元件稱之為電荷轉移電阻，通常與電雙層電容並聯，其值之大小取決於反應機構、溫度、電位、濃度等。

2. 電容(Capacitance, C)

於電路中扮演儲存電荷的角色，在複數平面中電容只含虛部，為頻率的函數；頻率增加時，電容器阻抗會下降；其阻抗為 $Z_c = \frac{1}{j\omega C}$ ，流過電容器之電流會與電壓呈 90 度異相，其符號如圖 2-10 所示[36]：



圖 2-10 電容符號[36]。

C 在一些電化學現象中，使用之例子如下：

(a) 電雙層電容(double layer, C_{dl})

溶液與電極之界面有電雙層的存在，因為溶液之離子與電極之電荷相互吸引造成電荷於電極表面累積，使之形成電荷與離子之排列，使這區域產生電容器之性質，其界面電容與電位之示意圖可由圖 2-11 表示：

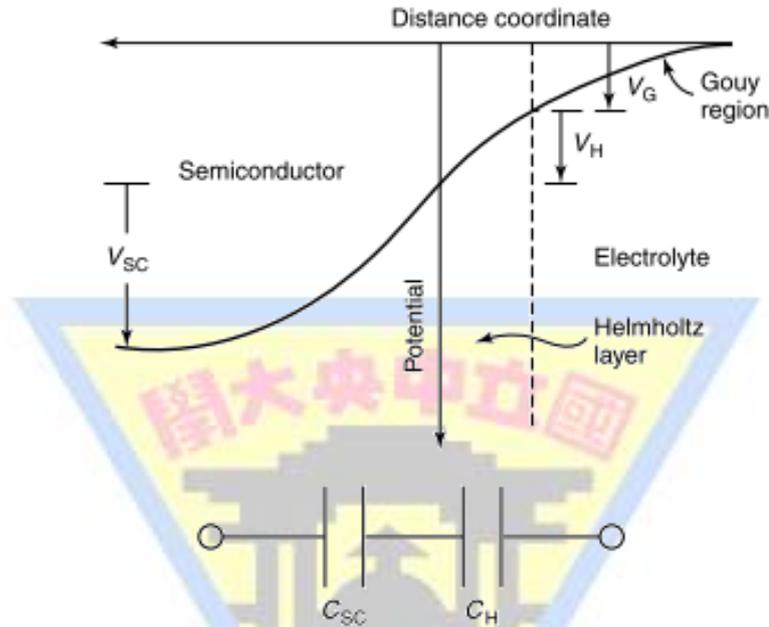


圖 2-11 電極/溶液介面示意圖 [37]。

於電雙層中，內層為 Helmholtz layer 亦稱為 Stern layer，外層為 Gouy-Chapman layer 也可稱為 diffusion layer，兩者與半導體之空乏區(depletion layer) 相互串聯，因 V_G 會被忽略，經由簡化過後，可得電雙層電容由兩者電容(C_{sc} 、 C_H)串聯所決定，其中 C_{sc} 為空間電荷電容(Space charge capacitance)； C_H 為 Helmholtz capacitance，而電雙層電容大小會受到電極之電位、表面形態、溶液種類、濃度、溫度等等所決定。

(b) Coating capacitance(C_C)

高分子覆蓋在基板上，於表面形成一電容之特性。其電容值與膜之面積、厚度及介電常數有關。關係如下式：

$$C_C = \frac{\epsilon\epsilon_0 A}{d} \quad (2-11)$$

其中 ϵ 為膜之介電常數、 ϵ_0 為真空之介電常數、 A 為膜之面積、 d 為膜之厚度。

3. 電感(Inductance, L)

電感器(Inductor)通過之電流改變而產生電動勢，以抵抗電流之改變，即可稱為電感；像電容器一樣，於電路中扮演儲存電荷的角色。在複數平面中只含虛部，為頻率

的函數；頻率增加時，電感器阻抗會增加；其阻抗為 $Z_L = j\omega L$ ，流過電感器之電流會與電壓呈 90 度之相位差(電流落後電壓)。電感之行為會於不均勻的電流分佈、電池電纜中，其符號如圖 2- 12 所示[36]：



圖 2- 12 電感符號[36]。

4. 擴散阻抗(Warburg resistance, W)

於電化學中其反應速率會受到電抗朝電極表面擴散或生成物遠離電極表面所影響，當擴散效應決定整個電化學反應機構時，其阻抗稱之為 Warburg 阻抗。有幾種情況，可用來解釋擴散阻抗。

於電化學反應中，當其反應受到反應物靠近或生成物離開表面之擴散速率所決定時，其擴散阻抗可以稱之 Warburg 阻抗，其頻率響應通常於低頻處。於半無限的擴散層(semi-infinite diffusion layer) Warburg(Z_w)阻抗為 $Z_w = \frac{1}{Y_o\sqrt{j\omega}}$ ，其中 Y_o 為擴散之導納、 ω 為角頻率。

Warburg 阻抗通常與電荷轉移阻抗串聯，且其特性為實部與虛部有相同的貢獻，使得於 Nyquist plot 中為一條 45° 的直線，其符號如圖 2- 13 所示[36]，且符號代號為 W。



圖 2- 13 半無限擴散符號[36]。

若於有限的擴散層厚度(finite diffusion layer thickness)下，擴散阻抗可修正為 $Z_o = \frac{1}{Y_o\sqrt{j\omega}} \tanh(B\sqrt{j\omega})$ ，其中 $B = \frac{\delta}{\sqrt{D}}$ ， δ 為擴散層厚度、 D 為擴散係數，其符號如圖 2- 14 所示[36]，且符號代號為 O。



圖 2- 14 有限擴散符號[36]。

可由上式發現當 B 非常大時， Z_o 會被簡化為 Z_w 。

5. 恆相位元件(Constant phase element, CPE)

理想電容之模型會假設其表面為均勻的，但量測過程中，通常是非均勻之表面，故提出恆相位元件(Constant Phase Element, CPE) 用來以補償電容非均質之系統中以修正材料，如多孔性材料或顆粒分布不均所造成；通常有 CPE 之元件會造成 EIS 圖

譜之半圓有被壓扁之情形。CPE 其阻抗為 $Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^\alpha}$ ，模擬出來之參數有 R、C、 Y_0 及 α ，而 Y_0 代表導納(admittance)、 α 為經驗常數($0 \leq \alpha \leq 1$)、當 $\alpha \neq 1$ 可得到一壓扁之半圓；若當 $\alpha=1$ 時，CPE 之行為趨向於理想電容 C；當 $\alpha=0$ 時，CPE 行為之趨向於純的電阻器；若當 $\alpha=0.5$ 時，CPE 元件可當作 Warburg 元件，主要由 α 決定其電容大小，其符號如圖 2-15 所示[36]，且符號代號為 Q。



圖 2-15 恆相位元件符號[36]。

下表來表示常見之等效元件，並表示其導納與阻抗之公式：

表 2-1 等效元件之示意表。

Equivalent Element	Admittance	Impedance
R	1/R	R
C	j ω C	1/j ω C
L	1/j ω L	j ω L
W(infinite Warburg)	$Y_0(j\omega)^{0.5}$	1/ $Y_0(j\omega)^{0.5}$
O(finite Warburg)	$\coth(B(j\omega)^{0.5}) Y_0(j\omega)^{0.5}$	$\tanh(B(j\omega)^{0.5})/Y_0(j\omega)^{0.5}$
Q(CPE)	$Y_0(j\omega)^\alpha$	1/ $Y_0(j\omega)^\alpha$

於 Nyquist plot 之擬合中，常用之電路元件有下列幾項：溶液阻抗(Solution resistance, R_s)、電雙層電容(Double-Layer Capacitance, C_{dl})、電荷轉移阻抗(Charge-Transfer Resistance, R_{ct})、擴散阻抗(Warburg 阻抗)、CPE(Constant Phase Element, Q)。

2-5-3 EIS 之數據分析

在一般的電化學系統中常用之電路元件如上節所介紹，我們可以將 EIS 之數據作成 Nyquist plot，藉由以上元件來進行擬合。我們以一些簡單之等效電路來介紹，如串聯之 RC 電路[RC]、一簡單並聯之 RC 電路(RC)、並聯之 RQ 電路(RQ)及最常見之等效電路 Randles cell [R(RC)]。其中串聯之 RC 電路如圖 2-16 所示，其為一簡單電阻與電容相互串聯之電路，於 Nyquist plot 中，其與原點相差為 R 且平行 y 軸之直線。

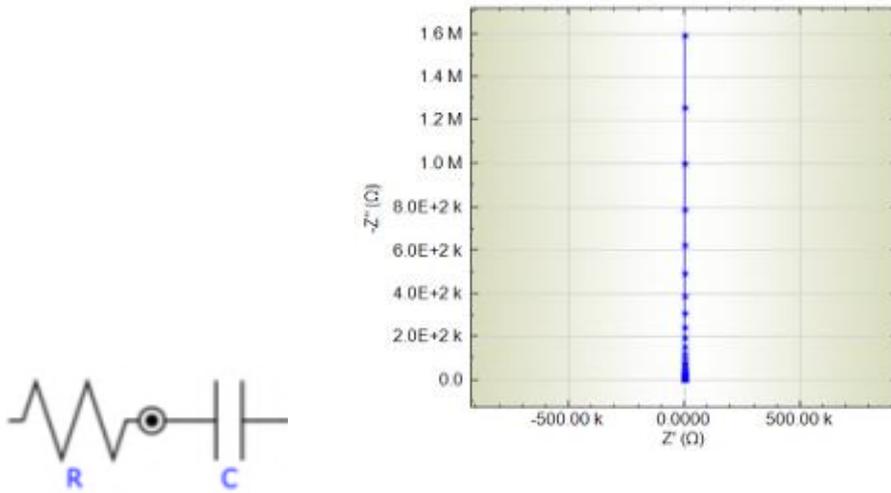


圖 2-16 串聯之電阻與電容[RC]電路及其 Nyquist plot[36,38]。

其中 RC 電路如圖 2-17 所示，其為一簡單電阻與電容互相並聯之電路，於 EIS 相對之數據為一簡單完美之半圓，如圖 2-18 所示。

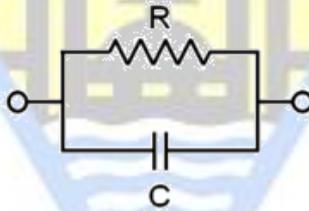


圖 2-17 並聯之電阻與電容(RC)電路 [39]。

RC 等效電路 (RC Equivalent circuit model) :

阻抗(Z)之定義為電壓相量與電流相量之比值，則電阻、電容之阻抗(Z_R 、 Z_C)之表達如下[39]：

$$Z_R = R \quad (2-12)$$

$$Z_C = \frac{1}{j\omega C} \quad (2-13)$$

其中 R 為電阻、C 為電容、j 為虛數單位、 ω 為角速度。

則完整之 RC 電路之阻抗(Z_{RC})可簡化成：

$$Z_{RC} = \frac{1}{(1/Z_R) + (1/Z_C)} = \frac{R}{1 + j\omega RC} \quad (2-14)$$

則實部與虛部之阻抗可以用下式表示：

$$\text{實部： } R_e(Z_{RC}) = \frac{R}{1 + \omega^2 R^2 C^2} \quad (2-15)$$

$$\text{虛部： } I_m(Z_{RC}) = -\frac{\omega R^2 C}{1+\omega^2 R^2 C^2} \quad (2-16)$$

從實部與虛部在複數平面上作圖，可得到一半圓，可發現虛部有一最小值，表示有一個特徵頻率(ω_{RC} 或者 f_{RC})，可藉由數學式得到：

$$\left. \frac{dI_m(Z_{RC})}{d\omega} \right|_{\omega=\omega_{RC}} = 0 \quad (2-17)$$

其中 $\omega_{RC} = 2\pi f_{RC} = \frac{1}{RC}$ ，而電子壽命時間為 $\tau = RC$ 。

但於實驗擬合數據中，所得到之圖形並不是非常完美之半圓，通常會是壓扁之半圓，故利用恆相位元件(constant-phase element, CPE、Q)來取代電容(capacitor, C)，將會從 RC 電路變為 RQ 電路，使得擬合更為準確，而 RQ 電路如圖 2- 18 所示，其為電阻與恆相位元件互相並聯之電路。

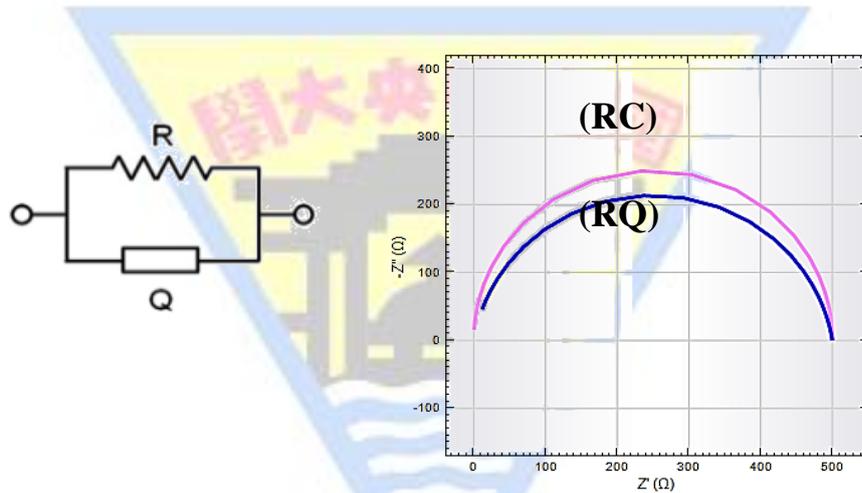


圖 2- 18 並聯之電阻與恆相位元件(RQ)電路及(RC)與(RQ)之 Nyquist plot [38,39]。

則恆相位元件之阻抗(Z_{CPE})之表達如下[39]：

$$Z_Q = \frac{1}{(j\omega)^\alpha Q} \quad (2-18)$$

其中 α 為特徵指數($0 < \alpha \leq 1$)，表示其與理想電容偏差之程度；Q 之單位為 $F \cdot s^{\alpha-1}$ ，與 α 相關；j 為虛數單位； ω 為角速度。

則完整之 RQ 電路之阻抗(Z_{RQ})可簡化成：

$$Z_{RQ} = \frac{1}{(1/Z_R) + (1/Z_Q)} = \frac{R}{1+(j\omega)^\alpha RQ} \quad (2-19)$$

則實部與虛部之阻抗可以用下式表示：

$$\text{實部： } R_e(Z_{RQ}) = \frac{R[1+\omega^\alpha RQ \cos(\alpha\pi/2)]}{1+2\omega^\alpha RQ \cos(\alpha\pi/2)+\omega^{2\alpha} R^2 Q^2} \quad (2-20)$$

$$\text{虛部： } I_m(Z_{RQ}) = -\frac{\omega^\alpha R^2 Q \sin(\alpha\pi/2)}{1+2\omega^\alpha RQ \cos(\alpha\pi/2)+\omega^{2\alpha} R^2 Q^2} \quad (2-21)$$

從實部與虛部在複數平面上作圖，當 $\alpha \neq 1$ 可得到一壓扁之半圓；若當 $\alpha=1$ 時，CPE 趨向於理想電容 C，則 Z_Q 會與 Z_C 一致，也就是 C 可以取代 Q；然而在 RQ 電路也會發現虛部有一最小值，也可獲得一個特徵頻率(ω_{RQ} 或者 f_{RQ})，其定義與 RC 電路類似，可藉由數學式得到：

$$\left. \frac{dI_m(Z_{RQ})}{d\omega} \right|_{\omega=\omega_{RQ}} = 0 \quad (2-22)$$

其中 $\omega_{RQ} = 2\pi f_{RQ} = \frac{1}{(RQ)^{1/\alpha}}$ ，則電子壽命時間為 $\tau = (RQ)^{1/\alpha}$ 。

於 EIS 數據中，其圖形為兩個或超過兩個混合之半圓，需要再多添加 RC 元件；若為非理想之半圓，可用 RQ 電路來取代 RC 電路。由於 RQ 電路之參數 Q，其單位會隨著 α 而改變，故定義一有效電容(C_{eff})使得單位與電容單位一致，如下所示：

$$\omega_{RQ} = \frac{1}{(RQ)^{1/\alpha}} = \frac{1}{RC_{eff}} \quad (2-23)$$

則 C_{eff} 之表達式如下：

$$C_{eff} = R^{1/\alpha-1} Q^{1/\alpha} \quad (2-24)$$

於 RQ 電路中，可藉由 C_{eff} 來獲得電容之資訊。

Randles cell 示意如圖 2-19 [35]:

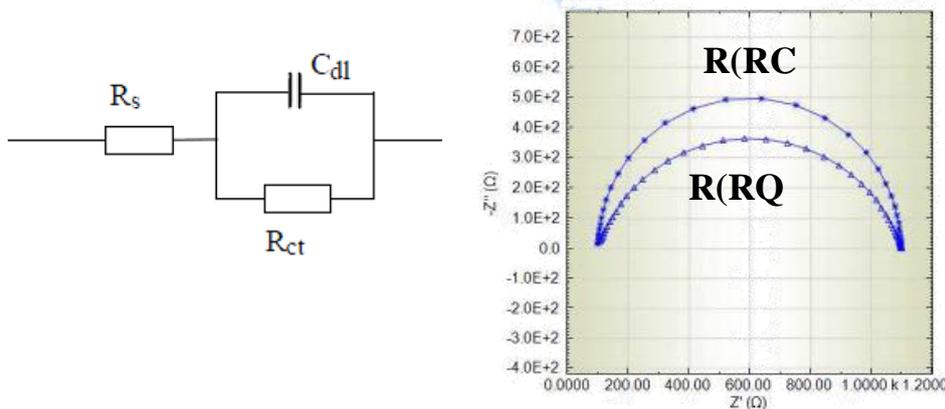


圖 2-19 Randles cell 示意圖及 Nyquist plot[35]。

其中包含溶液阻抗、電雙層電容與電荷轉移阻抗，其代表阻抗可以由圖 2-19 得知，總阻抗用 Z 代表。

$$Z = R_s + \left(\frac{1}{R_{ct}} + i\omega C_{dl} \right)^{-1} = R_s + \frac{R_{ct} - i(\omega R_{ct}^2 C_{dl})}{1 + (\omega R_{ct} C_{dl})^2} \quad (2-25)$$

則實部與虛部之阻抗可以用下式表示：

$$\text{實部：} R_e(Z) = R_s + \frac{R_{ct}}{1 + (\omega R_{ct} C_{dl})^2} \quad (2-26)$$

$$\text{虛部：} I_m(Z) = \frac{-i(\omega R_{ct}^2 C_{dl})}{1 + (\omega R_{ct} C_{dl})^2} \quad (2-27)$$

藉此可以去擬合 EIS 圖譜來得知樣品跟溶液所包含之電容、阻抗等值。

於 1979 年 Tomkiewicz [40]，使用 EIS 來探討 TiO_2 薄膜及電解質界面行為，以白金為對電極，飽和甘汞電極為參考電極， TiO_2 為工作電極於蒸餾水中量測 EIS，其中半導體/電解質界面之等效電路如圖 2-20 所示， R_p 為法拉第電流流過之阻抗； R_{s0} 、 R_{sc} 、 R_s' 分別為溶液、半導體、空間電荷層阻抗； C_H 與 C'_{sc} 分別為 Helmholtz layer capacitance、空間電荷層電容； Z_1 為電荷累積之阻抗，通常 $C_H \gg C'_{sc}$ ，因此 C_H 可忽略，而變成 $C_{sc} = C'_{sc}$ ，且 $R_s' \ll R_{sc}$ ，而變成 $R_s = R_{s0} + R_{sc}$ ，故簡化成如圖 2-20(b)。

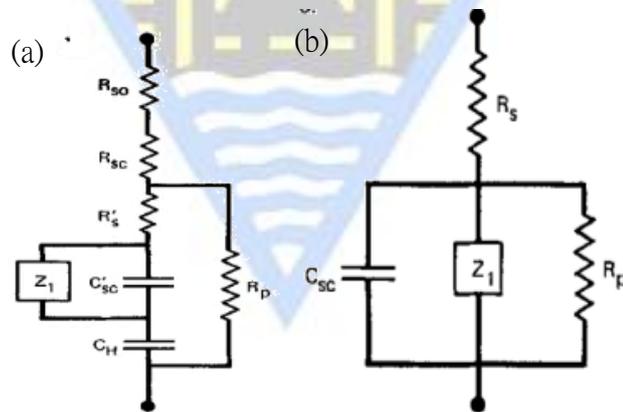


圖 2-20 (a) 半導體/電解質界面之等效電路 (b) 簡化(a)之等效電路[40]。

於 1996 年 Gassa 等人[41]，使用 EIS 來得知 MnO_2 薄膜沉積於 Pt 金屬片的導電性質，以白金為對電極，飽和甘汞電極為參考電極， MnO_2/Pt 為工作電極於硼酸鹽緩衝液(pH=9.2)於不同偏壓下量測 EIS，其等效電路元件有 R_Ω 表示溶液電阻； C_{dl} 為電雙層電容； R_t 為電荷傳輸阻抗； C_L 為薄膜有限厚度之電容； Z_w 為擴散阻抗，然後作 Mott-Schottky 圖形，可得知 MnO_2 薄膜為 n-type 半導體且載子濃度約 10^{20} cm^{-3} 。

於 2005 年 Hyun Kim 等人 [42]，藉由 EIS 來研究有機半導體 tris-(8-hydroxyquinolate)-aluminum(AlQ_3)沉積於 ITO 電極上之導電機制，EIS 圖及等效電路如圖 2- 21 所示，其中 R_s 表示接觸電阻，涵蓋了半導體、ITO 及鋁電極之電阻； C_p 表示 AlQ_3 /ITO 間之電容； R_p 為流經 AlQ_3 /ITO 間之漏電流電阻。此等效電路沒有 AlQ_3 與電解質界面之電容，其推測為存在 Al_2O_3 或空氣間隙之絕緣層於高分子頂部及底部電極，導致界面電容小到忽略不計。

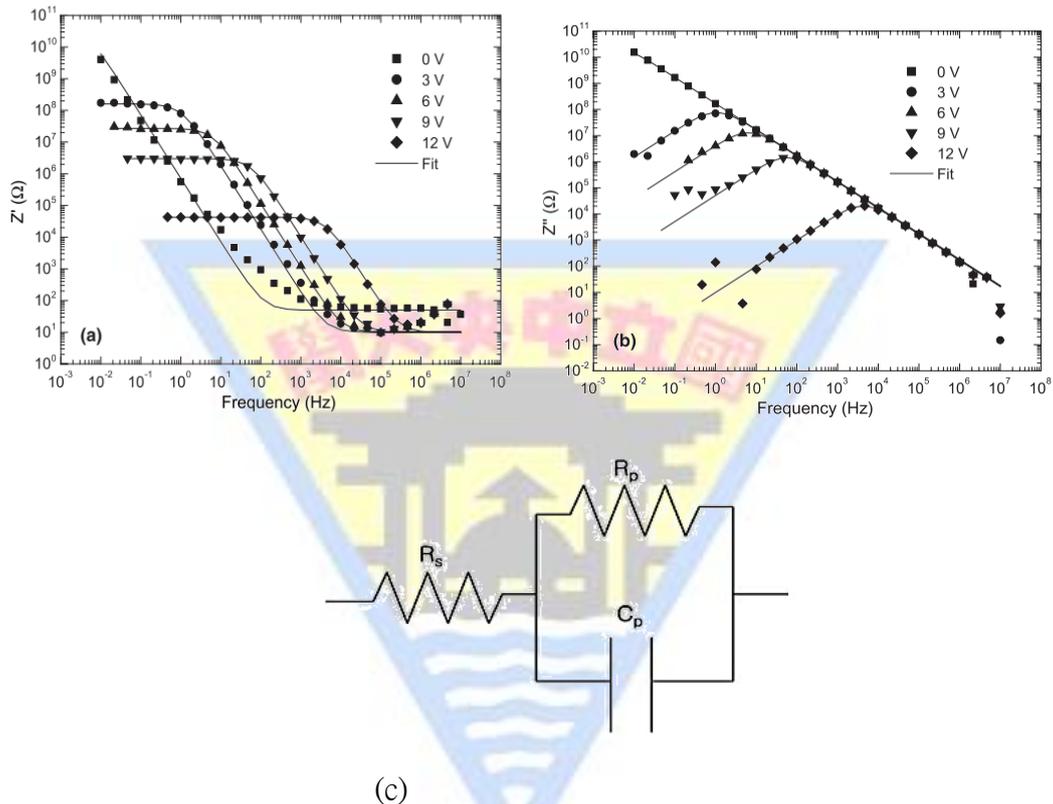


圖 2- 21 AlQ_3 沉積於 ITO 電極於不同偏壓下(a)實部阻抗對頻率作圖((b)虛部阻抗對頻率作圖(c) 等效電路[42]。

於 1986 年 Vanmaeckelbergh 等人[43]，藉由照光條件下量測之 EIS 圖形，提出了半導體/電解質界面之等效電路示意圖，如圖 2- 22 所示，於照光下，光產生之電洞到達表面，可假設有半導體氧化反應、與自由電子表面再結合過程，其中 R_b 為溶液、半導體、對電極之阻抗總和； C_{sc} 為空間電荷層之電容； C_H 為 Helmholtz layer 電容； Z_{ss} 為電子電洞再結合表面態之阻抗； Z_{ss}' 為表面態與電解質間之電荷傳輸阻抗； R_F 為法拉第阻抗 (Faradaic resistance)，於導帶與價帶間電荷傳輸及半導體與電解質間電荷傳輸阻抗。

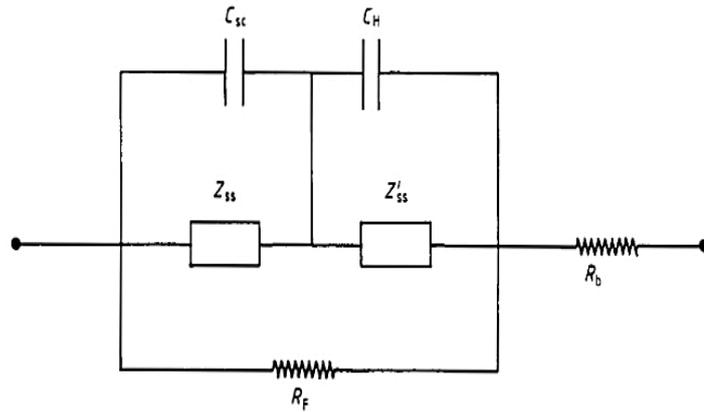


圖 2-22 半導體電極/電解質界面之等效電路示意圖[43]。

於 1988 年 Vanmaekelbergh 等人[5]藉由照光條件下量測 EIS，提出了半導體/電解質界面之等效電路示意圖，如圖 2-23 所示，其中 R_b 為溶液、半導體、對電極之阻抗總和； C_{sc} 為空間電荷層之電容； C_H 為 Helmholtz layer 電容； $Z_{sc,r}$ 為電子電洞再結合於空間電荷層之阻抗； $Z_{H,p}$ 為電洞傳輸至 Helmholtz layer 之阻抗； R_F 為法拉第阻抗 (Faradaic resistance)，為半導體與電解質間電荷傳輸阻抗。

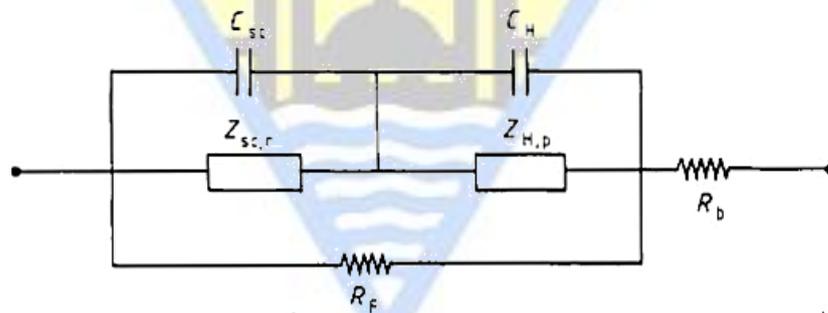


圖 2-23 照光下，n-type 半導體電極/電解質界面之等效電路示意圖[5]。

n-type 半導體於照光條件下，所發生之過程如圖 2-24 所示， ϕ_d 為能帶彎曲； d 為空間電荷層； H 為 Helmholtz layer； A 為光產生之電子與電洞； B 為光產生之電洞傳輸至表面； C 為自由電子傳輸至半導體； D 為於再結合中心(R^+/R^0)捕捉之電子； E 為於再結合中心(R^+/R^0)捕捉電洞； F 為光產生之電洞從半導體傳輸至電解質。

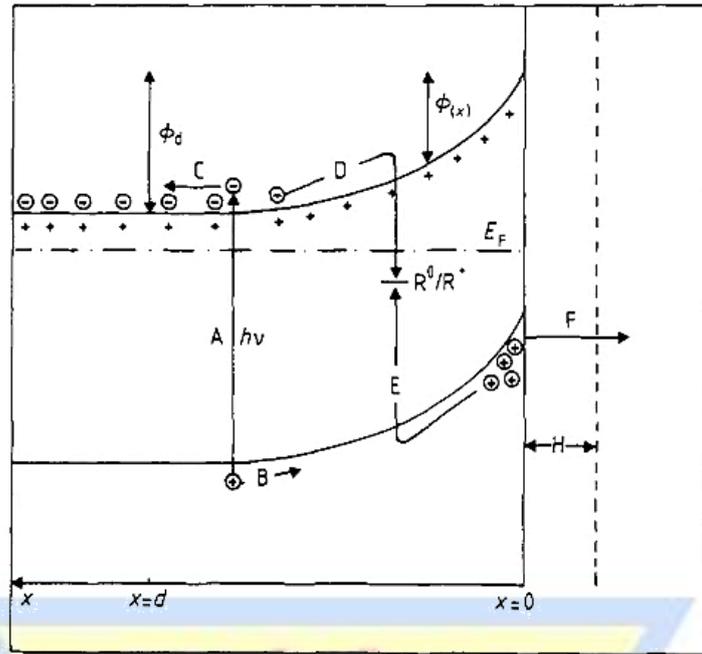


圖 2-24 n-type 半導體於照光下之示意圖[5]。

於 1999 年 Metikos-Hukovic 等人[44]，以白金為對電極，飽和甘汞電極為參考電極，二氧化錫薄膜(SnO_2)/Sn 為工作電極，於照光且不同偏壓下量測 EIS，其 EIS 圖形及等效電路如圖 2-25 所示， R_{el} 為溶液及探針阻抗； R_1 為法拉第阻抗(Faradaic resistance)，表示有法拉第反應(Faradaic reaction)發生，如氧氣生成或薄膜還原； C_1 為半導體電容； R_2 為表面態阻抗； C_2 為氧化物之表面態電容，將不同偏壓所得到之 CPE 換成電容值，作 Mott-Schottky 圖形，可得到 SnO_2 薄膜平帶電位為 -0.19 V ，載子濃度為 $1.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。

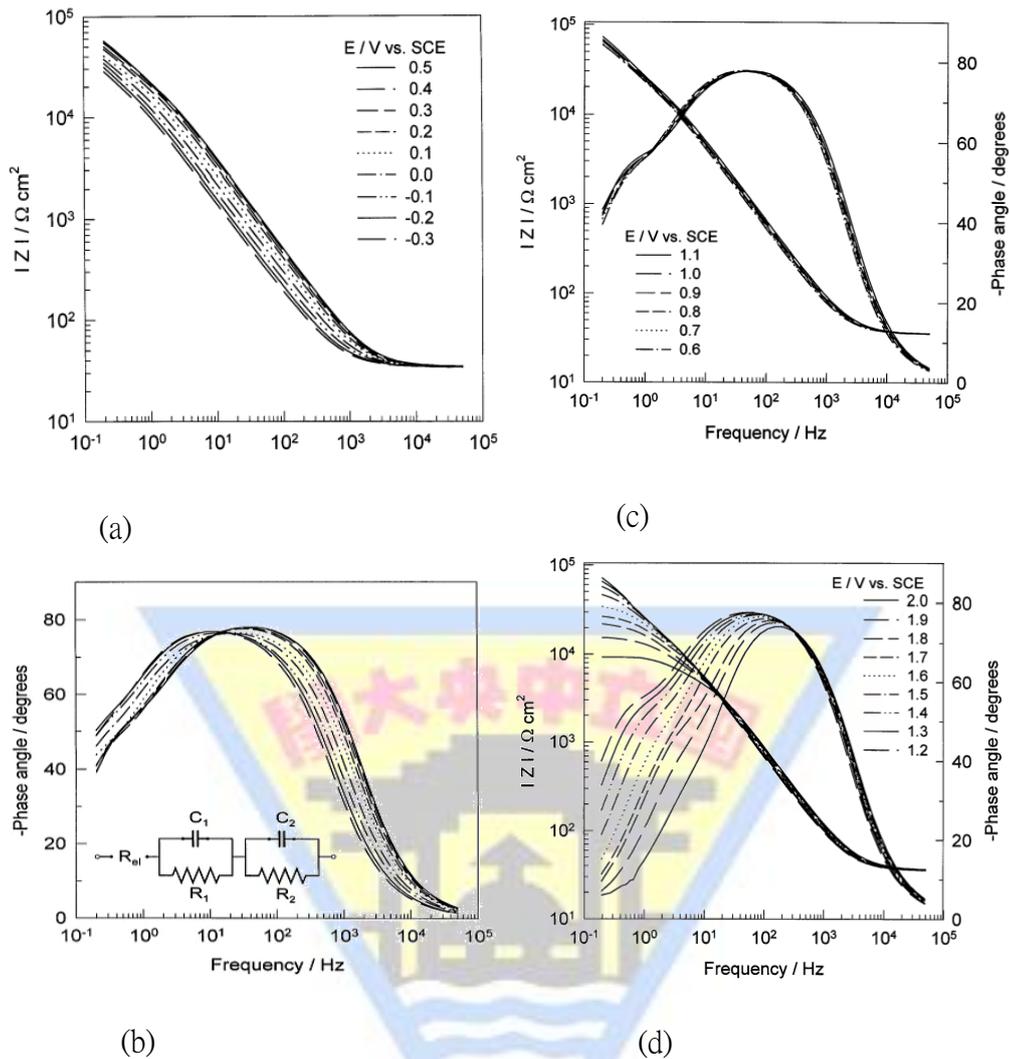


圖 2- 25 SnO_2 薄膜於檸檬酸緩衝液(pH=6)不同偏壓下之 Bode plot：(a) -0.3~ 0.5V Bode modulus(b) -0.3~ 0.5V Bode phase (c) 0.6~ 1.1V Bode modulus 與 Bode phase (d) 1.2~ 2V Bode modulus 與 Bode phase [44]。

於 2006 年 Habibi 等人[45]，藉由 450 W 高壓汞燈源來作為 UV 光源，以白金為對電極，飽和甘汞電極為參考電極，氧化銦錫薄膜(ITO)為工作電極，於不同偏壓下量測 EIS，其等效電路如圖 2- 26 所示， R_s 為溶液電阻及探針電阻； R_1 為 ITO 薄膜之電阻； W_0 為空乏區之擴散傳輸電阻； CPE_1 為恆相位元件，將不同偏壓所得到之 CPE 換成電容值，作 Mott-Schottky 圖形，可得到 ITO 薄膜平帶電位為 -0.065 V，載子濃度為 $1.91 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。

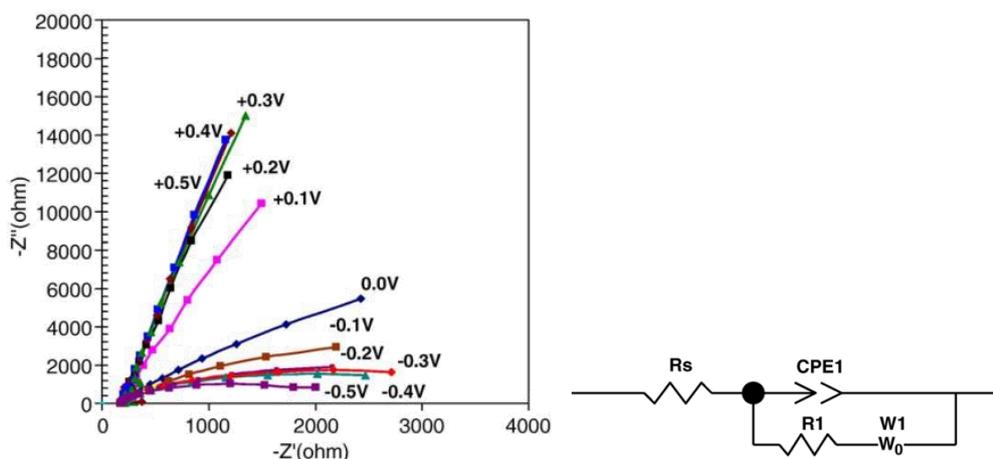


圖 2- 26 ITO 薄膜於 0.5 M NaCl(pH=5.25)不同偏壓下之 Nyquist plot 與等效電路圖 [45]。

近期 Klahr 等人[4]於照光的條件下，不同光強於磷酸緩衝液(pH=6.9)及氫氧化鉀溶液(pH=13.3)，以白金為對電極，Ag/AgCl 為參考電極，Fe₂O₃ 薄膜為工作電極量測 EIS，可藉由兩種模型模擬如圖 2- 27 所示。R_s 為溶液電阻；C_{bulk} 或 C_{SC} 為半導體電容；R_{ct,bulk} 為半導體電荷傳輸阻抗；C_{trap} 為表面態電容；R_{trapping} 為表面態再結合阻抗，其捕獲導帶電子及價帶電洞；R_{ct,trap} 為表面態電洞傳輸至溶液之阻抗。圖 2- 27(a) 因 R_{ct,bulk} 與 R_{ct,trap} 於等效電路中無法區別，其模擬結果並不好，故將(a) R_{ct,trap} 省略而簡化成(b)及 R_{ct,bulk} 省略而簡化成(c)，分別代表著水氧化反應是以價帶之電洞傳輸為主之等效電路(b)與水氧化反應是以表面態之電荷傳輸為主之等效電路(c)。於文獻提出於半導體與電解質界面間電洞累積而有表面態的存在，此表面態與電荷傳輸阻抗及光電流發生時間有著很大的關聯性，如圖 2- 28 所示，光電流發生時，C_{trap} 會有最大電容值且 R_{ct,trap} 有最小之阻抗，且於照光下，會隨著光強增加而半導體平帶電位變得較正。

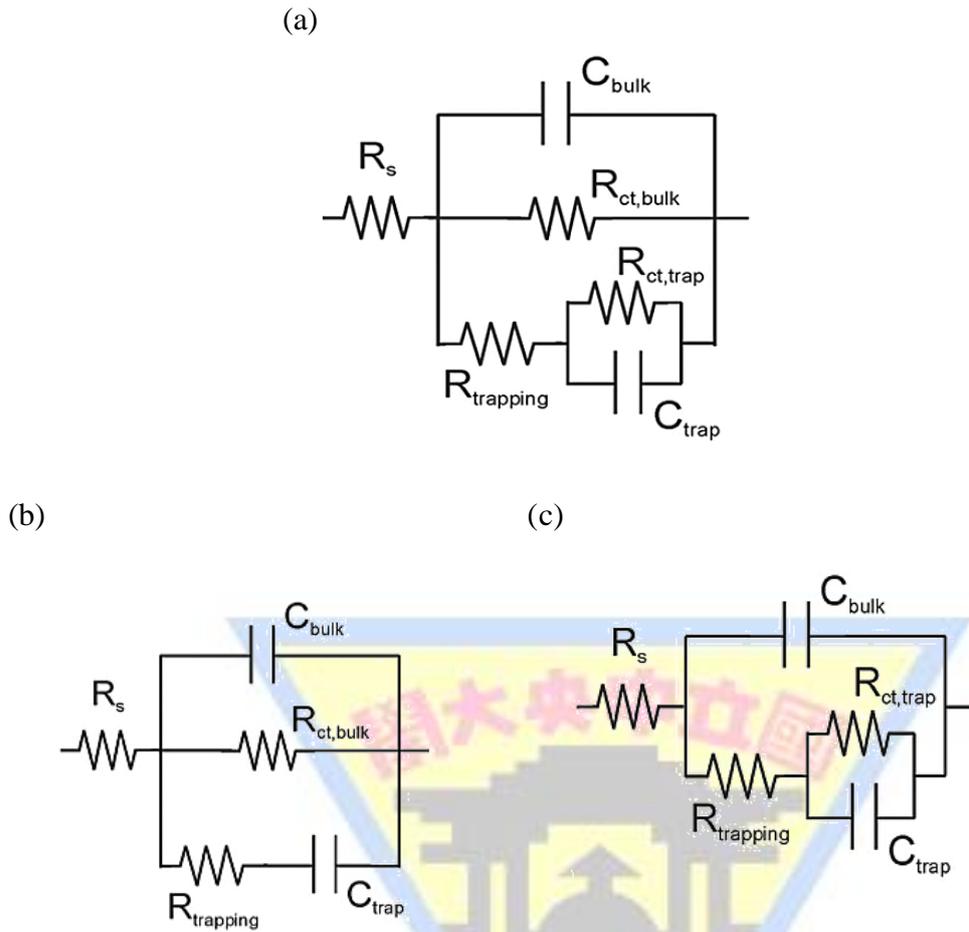


圖 2-27 EIS 模型(a)照光之等效電路(b)以價帶之電洞傳輸為主之等效電路(c)以表面態之電荷傳輸為主之等效電路[4]。

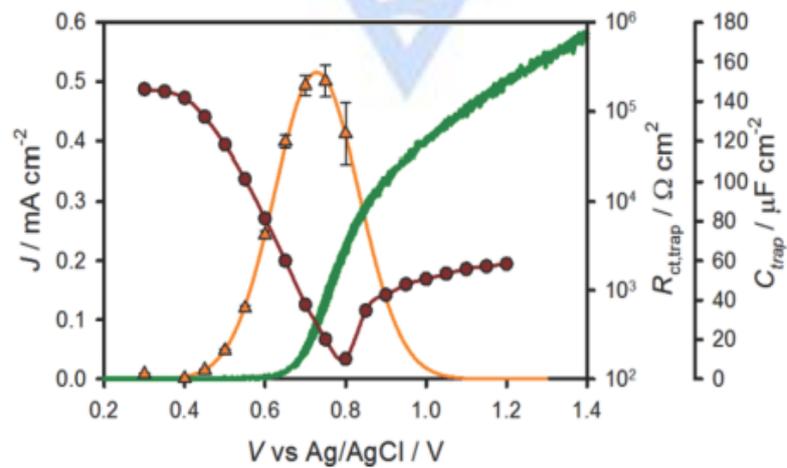


圖 2-28 於 pH=6.9 以一個太陽光照射 Fe_2O_3 電極，光電流、表面態電洞傳輸至溶液之阻抗與表面態電容間之關係，而綠線為光電流圖、橘線為 C_{trap} 、紅線為 $R_{\text{ct,trap}}$ [4]。

上述未照光及照光之 EIS 模型，不同半導體、電解質所量測出來的圖形不盡相同，其中於未照光條件較照光條件下，等效電路較為單純，常用 Randles cell 去模擬未照光之 EIS，再由 Mott-Schottky 圖，得知半導體導電性值為 n-type 或 p-type、載子濃度與平帶電位。而照光下之 EIS，可藉由圖 2- 24 去推測於半導體薄膜所發生之情形，如表面態之電子電洞捕獲，電洞傳輸..等，但並非所有量測過程中皆會出現表面態電容，有些可能只出現半導體電容，可能表面態電容小到可忽略不計，因此還是要依據所量測出來之 Nyquist plot 及 Bode plot，去推測其等效電路，並解釋出各個元件之物理意義，並去推測於照光與未照光下分別發生什麼機制。



第三章 研究方法

3-1 實驗藥品

1. 硝酸銨 (Ammonium nitrate, NH_4NO_3): 98 % , Riedel-de Haën[®] , LD_{50} : 5300 mg/kg(大鼠, 吞食)。
2. 硝酸銀 (Silver nitrate, AgNO_3): 99% , Mallinckrodt , LD_{50} : 1173mg/kg (大鼠, 吞食) 。
3. 硝酸銦 (Indium (III) nitrate hydrate, $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$): 99.99% , Alfa Aesar[®] , LD_{50} : 3350 mg/kg(小鼠, 吞食)。
4. 三乙醇胺 (Triethanolamin, $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$, 簡稱 TEA): 99% , Sigma Aldrich[®] , LD_{50} : 8000mg/kg (大鼠, 吞食) , LD_{50} : 5846 mg/kg(小鼠, 吞食)。
5. 硫乙醯胺 (Thioacetamide, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$, 簡稱 TAA): 99% , Merck , LD_{50} :301mg/kg (大鼠, 吞食)。
6. 亞硫酸鉀 (Potassium sulfite, K_2SO_3) : 90 % , Sigma Aldrich[®] 。
7. 硫化鈉 (Sodium sulfide, Na_2S) : ≥ 60 % , Sigma Aldrich[®] , LD_{50} : 208mg/kg (大鼠, 吞食) , LD_{50} : 205mg/kg (小鼠, 吞食)。
8. 硫酸 (Sulfuric acid, H_2SO_4) : 95-97% , Merck , LD_{50} : 2140 mg/kg(大鼠, 吞食) , LC_{50} : 510 $\text{mg}/\text{m}^3/2\text{H}$ (大鼠, 吸入)。
9. 氫氧化鈉(Sodium hydroxide, NaOH) : 98.2% , J.T. Baker[®] , LD_{50} : 1350 mg/kg(兔子, 皮膚) , 500mg/24H(兔子, 皮膚) 、 50 μg /24H(兔子, 眼睛) : 造成嚴重刺激。
10. 氫氧化鉀(Potassium hydroxide, KOH) : ≥ 85 % , Riedel-de Haën[®] 。
11. 氯化鉀(Potassium Chloride, KCl) : 99% , J.T. Baker[®] , LD_{50} :2600 mg/kg (大鼠, 吞食)。
12. 鹽酸(Hydrochloric acid, HCl) : 30-37% , Merck , LD_{50} : 900 mg/kg(兔子, 吞食) 、 LC_{50} : 8300 $\text{mg}/\text{m}^3/30\text{min}$ (大鼠, 吸入)。
13. 乙醇 (Alcohol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) : 95% , 友和貿易股份有限公司 , LD_{50} : 7060 mg/kg(大鼠, 吞食) , LC_{50} : 20000 ppm/10H(大鼠, 吞食)。
14. 丙酮 (Acetone, CH_3COCH_3) : 99.8% , Merck , LD_{50} : 5800mg/kg(大鼠, 吞食) , LC_{50} : 50100 ppm/6H(大鼠, 吞食)
15. ITO 導電玻璃:7ohm/sheet、0.7mm 厚, 友和貿易股份有限公司。

3-2 實驗儀器

1. 場發射掃描式電子顯微鏡 (Field-Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM) :

廠牌型號Hitachi S4800-I，國立中正大學貴儀中心。

2. 超高解析可變真空場發射掃描式電子顯微鏡 (FEI Ultra-High Resolution FE-SEM with low vacuum, UHR FE-SEM) :

廠牌型號：FEI Nova Nano SEM 230，配備能量色散 X 射線光譜儀Energy Dispersive X-ray Spectrometer 其廠牌為Bruker，國立中央大學。

3. X 光繞射分析儀 (X-Ray Diffraction, XRD) :

廠牌型號：Bruker, D2 Phaser- X-ray Powder Diffraction, X 光源Cu K α , $\lambda=1.54056$ Å，量測條件：2 θ 角度20~70度，掃描速率2°/min，工業技術研究院。

4. 拉曼光譜儀器(Raman spectroscopy) :

廠牌型號：Thermo Fisher, DXR Raman Microscope，量測條件：50cm⁻¹~800cm⁻¹，激發光波長532nm，工業技術研究院。

5. 恆電位儀(量測LSV, OCP, EIS)

廠牌型號：Autolab PGSTAT302，國立中央大學化材系。

6. 飛行時間二次離子質譜儀 (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometer, TOF-SIMS)

廠牌型號：ION-TOF / TOF.SIMS IV，O₂⁺來源，蝕刻面積250*250 μ m²，清華大學貴儀中心。

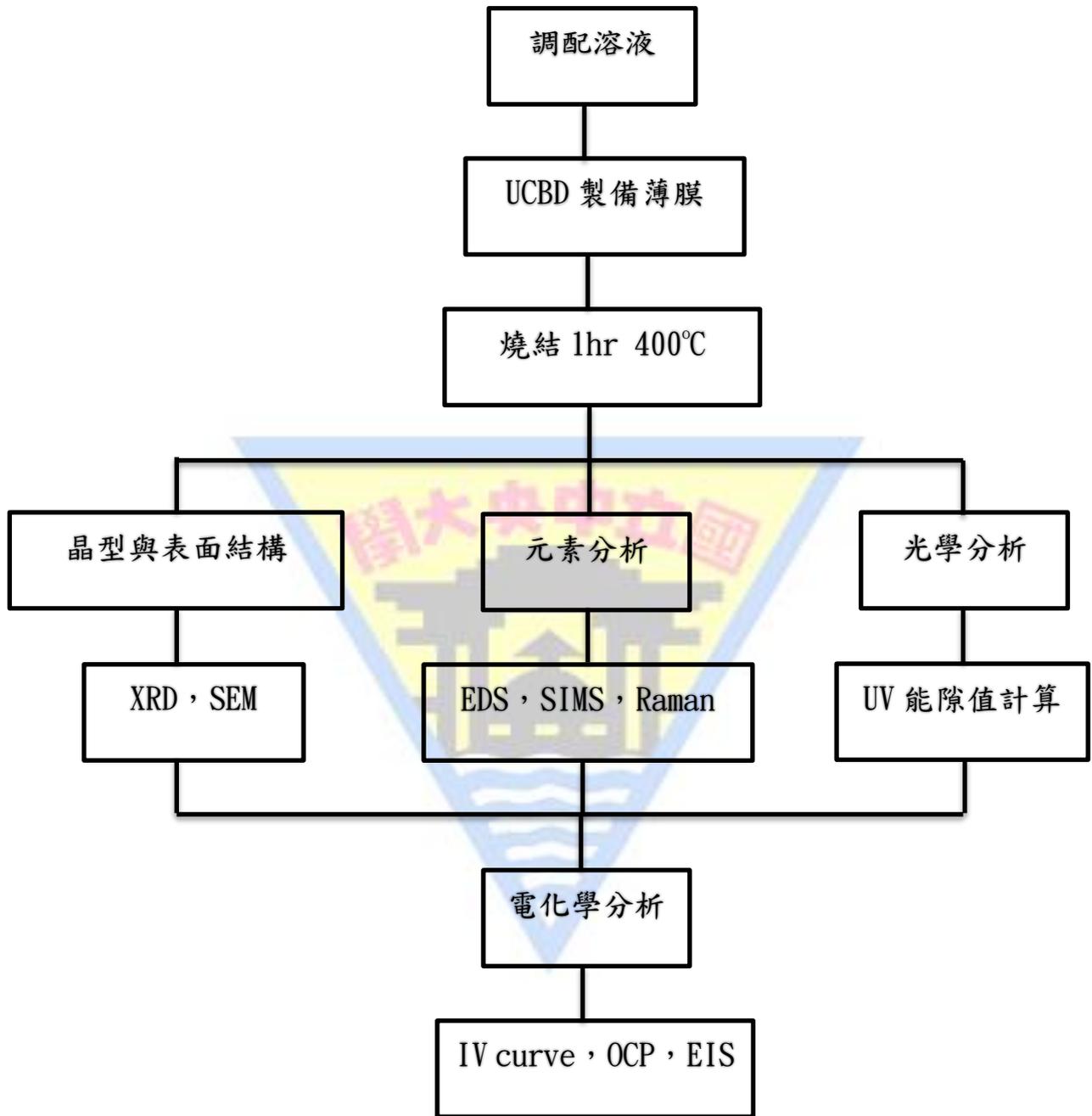
7. 紫外光與可見光吸收光譜儀(UV-Vis Spectrophotometer)

廠牌型號：Cary 100，掃描速率400^{nm}/min，掃描範圍800-400nm，國立中央大學。

8. 霍爾效應量測分析儀

廠牌型號：Ecopia HMS-3000，磁場強度 0.57T，長庚大學。

3-3 實驗流程圖



3-4 實驗步驟

3-4-1 基材清洗

將 ITO 基材裁切成兩種長度，一種為長 5cm、寬 1cm 及另一種為長 4cm、寬 1cm，將基材之導電面朝上，放置於去離子水中，以超音波震盪器震盪 20 分鐘，接著此基材放入乙醇溶液中以超音波震盪器震盪 30 分鐘，接著以去離子水沖洗基材表面，再

將基材放置於去離子水中，以超音波震盪器震盪 10 分鐘，使得第一階段清洗手續完成。然後將基材放置於丙酮溶液中，以超音波震盪器震盪 30 分鐘，接著以去離子水沖洗基材表面，再將基材放置於去離子水中，以超音波震盪器震盪 10 分鐘，使得第二階段清洗手續完成。最後以氮氣吹乾基材表面上之水滴並放入 100 °C 烘箱中 10 分鐘，使得表面之水分完全揮發，而基材清洗步驟示意圖如圖 3-1 所示。

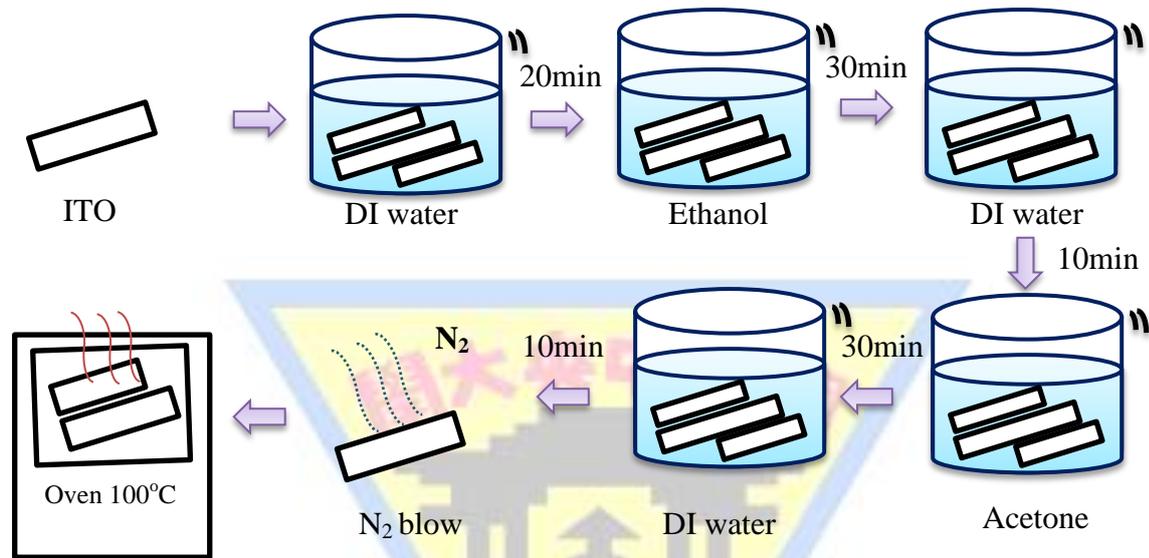


圖 3-1 ITO 基材清洗步驟示意圖。

3-4-2 超音波輔助化學水浴法製備 Ag-In-S 光觸媒薄膜

一開始先調配 0.4 M 硝酸銨、0.4 M 硝酸銀、0.08 M 硝酸銻、7.4 M 三乙醇胺 (Triethanolamine, TEA)、0.4 M 硫乙醯胺(Thioamide, TAA)水溶液。分別取硝酸銨 2.5mL、硝酸銀 5 mL 與硝酸銻 5 mL 之水溶液並混合攪拌 30 分鐘後，緩慢加入錯合劑 TEA 2.5 mL 攪拌 60 分鐘後，以硫酸調整金屬離子水溶液，使得 pH 值大約為 0.5，再加入硫離子來源 TAA 水溶液，使得反應溶液為 20mL，將此溶液置於樣品瓶內，然後ITO基材放入樣品瓶，最後藉由超音波輔助化學水浴鍍膜法製備薄膜，其中鍍膜溫度控制為 80 °C、反應時間為 1 小時，以完成鍍膜之試片，再藉由超音波震盪薄膜 5 分鐘，將表面附著較差之粒子震盪掉，然後置於 100 °C 之烘箱於大氣下烘乾 1 小時，以去除薄膜表面及內部水分之殘留，然後將此試片置於真空管狀爐，固定燒結溫度為 400 °C，燒結時間為一小時，以完成試片薄膜。其中調配反應溶液示意圖、實驗裝置、實驗流程圖與溫控曲線，請參考圖3-2、圖3-3、圖3-4所示。

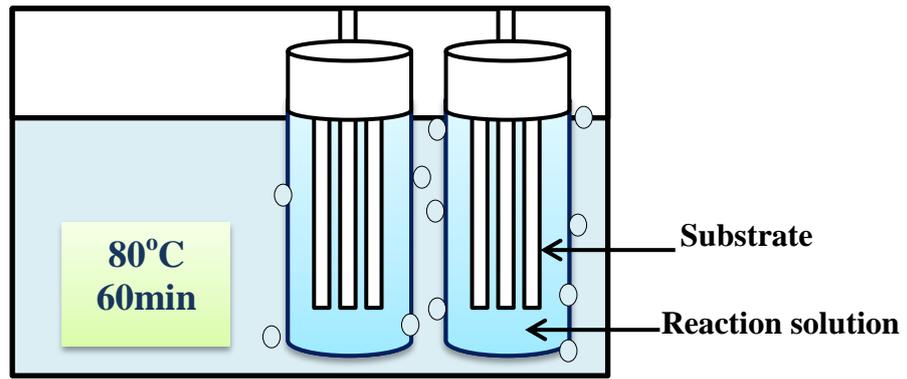


圖 3-2 調配反應溶液示意圖。

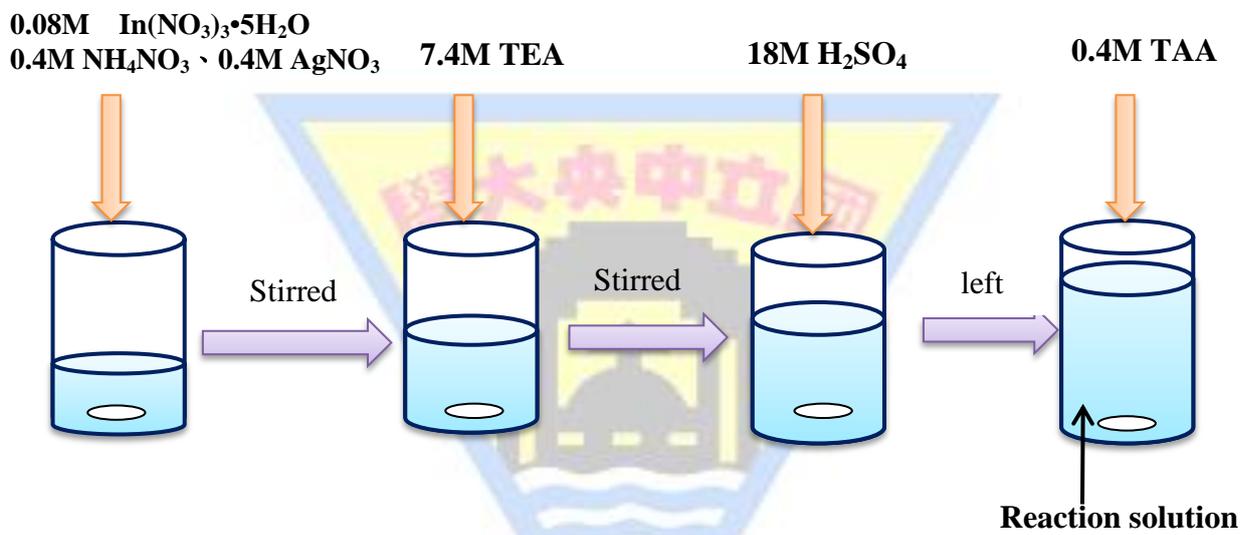


圖 3-3 超音波輔助化學水浴法鍍膜裝置圖。

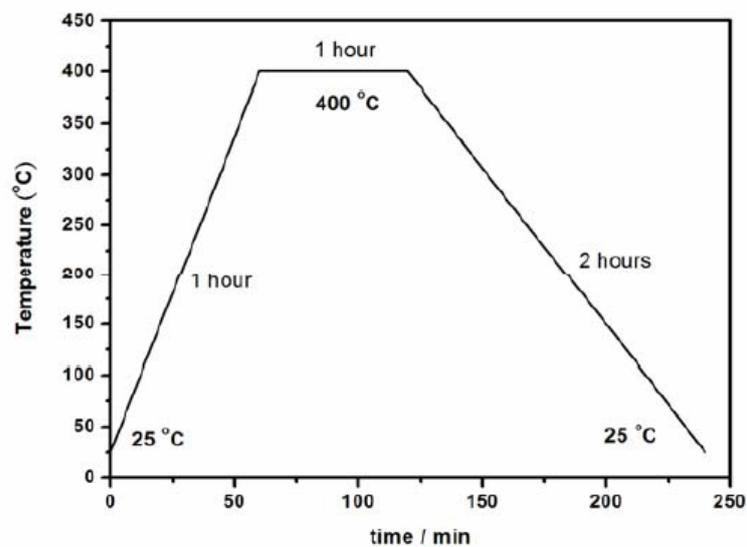


圖 3-4 薄膜燒結 400 °C 之溫控曲線。

3-5 薄膜基本性質檢測

3-5-1 二次離子質譜儀(Secondary ion mass spectrometry, SIMS)分析

二次離子質譜儀分析常應用於半導體及薄膜，其優點如下[46]：

1. 偵測極限可達 ppma(百萬分之一原子密度)，甚至可達 ppba；偵測濃度範圍廣，可達 10^6 ；
2. 可偵測週期表上所有元素(H 至 U)，可區分同位素；
3. 縱深解析度一般為 10~20nm；
4. 側向解析度為 20nm~1 μ m；
5. 可用標準品及相對感度因子(relative sensitivity factor, RSF)做定量分析；
6. 可分析導電性不良之樣品；
7. 由分子離子相對含量可得到化學狀態的訊息。

二次離子質譜儀之原理[46]，如圖 3- 5 所示，其利用 1~100keV 能量之正(負)一次離子(primary ions)撞擊固態樣品之表面，此能量被固態樣品接收且能量足夠後，原子會轉成動能，可自由移動，因為原來的晶格位置移動到其他位置，使得晶格被破壞、離子植入、原子混合等效果。於入射之一次離子與樣品內部之原子會發生一連串之碰撞，直到一次離子能量消失殆盡，而停留在樣品內部深處，此即為植入離子。其中樣品中之內部原子被撞而離開原始位置，若此內部原子具有足夠之能量，也會有類似之一連串碰撞，這些原子即可稱為反跳原子。

從入射離子與反跳原子所造成碰撞之結果，樣品內之物質藉由能量傳遞得到足夠大之能量，以克服表面束縛能，使得碎裂而撞濺出脫離樣品表面之粒子，即可稱為撞濺粒子。而撞濺粒子中大多數是不帶任何電荷之中性粒子，少部分為帶正(負)電荷之離子，即稱為二次離子(secondary ions)。

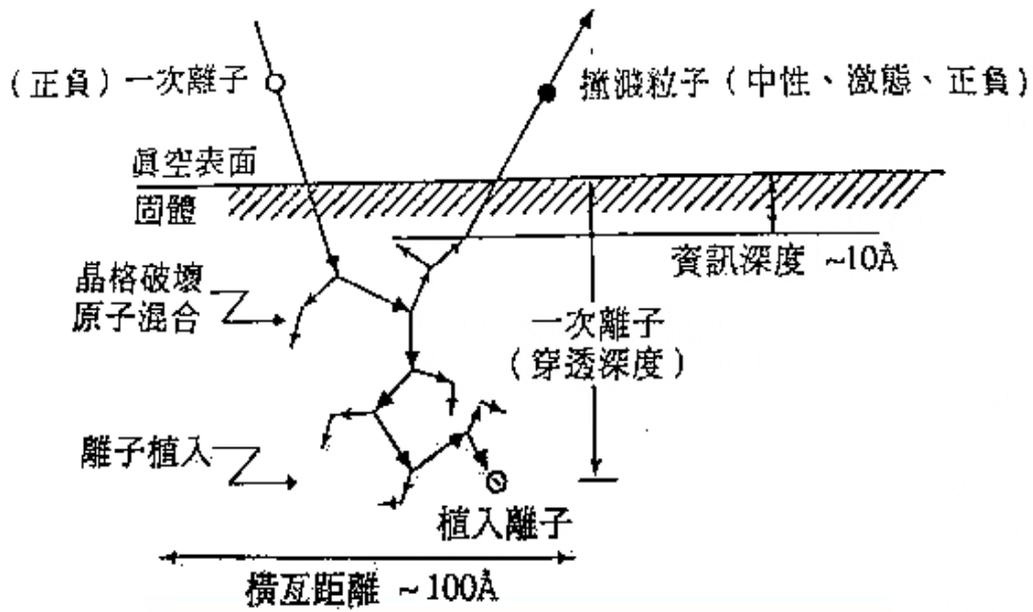


圖 3-5 二次離子質譜儀原理示意圖[46]。

3-5-2 拉曼光譜學(Raman spectroscopy)分析

拉曼光譜儀是利用光散射現象來測定分子振動的光譜學。其原理[47]如圖 3-6 所示，當光照射到一個樣品，若有部分之光不受樣品表面反射，而入射至樣品內部，且此入射至內部之光與樣品內之粒子發生碰撞時，就會發生散射(scattering)現象，其除了動量改變，也可能有能量之交換。若只有動量改變，而沒有能量之交換，也就是散射光與入射光具有相同之頻率，為一彈性碰撞，即可稱為瑞立散射(Rayleigh scattering)；若動量改變且有能量之交換，也就是散射光與入射光具有不同之頻率，為一非彈性碰撞，則稱為拉曼散射(Raman scattering)。

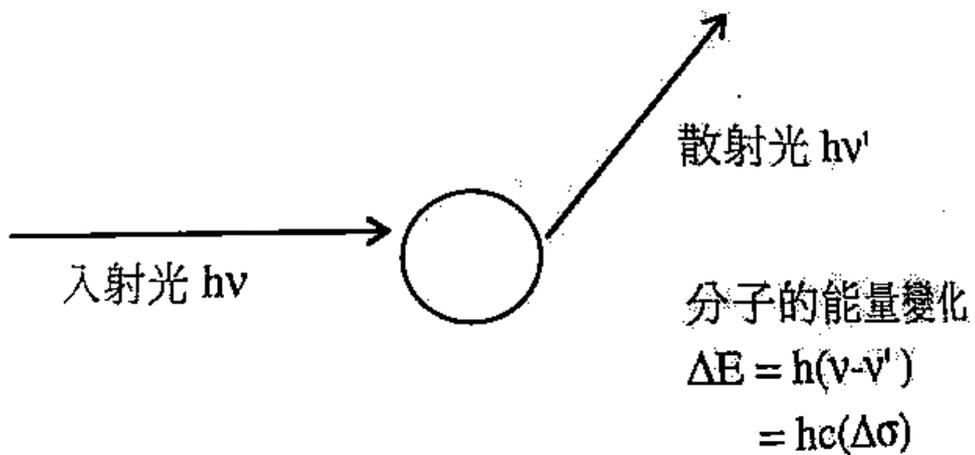


圖 3-6 拉曼散射示意圖[47]。

3-5-3 UV-vis分析

當紫外光-可見光照射在半導體材料時，若照射之光能量高於材料本身能隙值時，價帶電子會被光激發，會從價帶躍遷至導電帶，此時紫外光與可見光吸收光譜儀會偵測到一特定波長，而得到紫外光-可見光吸收光譜。量測薄膜試片之穿透譜圖(%T)、反射譜圖(%R)，然後藉由薄膜之吸收係數(Absorption Coefficient, α)與穿透率及反射率之關係式計算得到，此關係式如下所示[48,49]：

$$T = (1 - R)^2 \exp(-\alpha d) \quad (3-1)$$

則 $\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R)^2}{T} \right]$ ，其中d為薄膜之厚度、T為穿透率、R為反射率，再利用半導體光學吸收之關係式[50-52]：

$$\alpha h\nu = k(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (3-2)$$

其中h為Planck's constant、k為常數、n為係數，當n=1時，材料之能隙值為直接能隙(direct band gap)；當n=4時，材料之能隙值為間接能隙(indirect band gap)。其中直接能隙與間接能隙之示意圖如圖3-7所示。

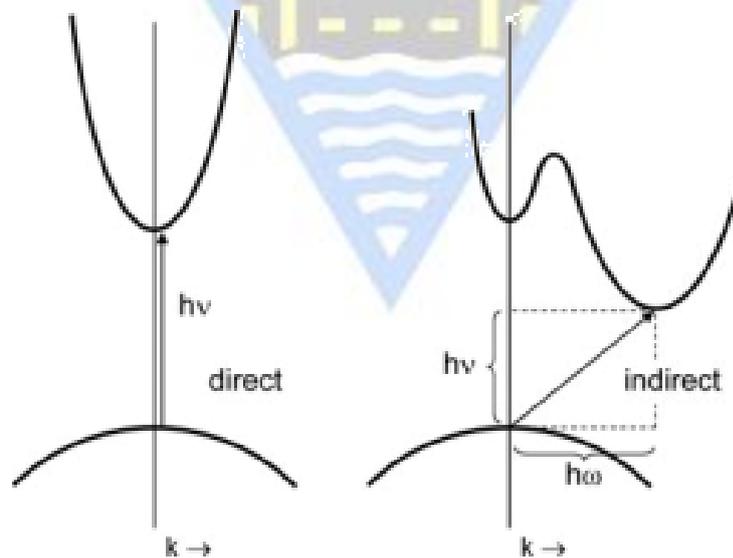


圖3-7 能隙示意圖(左)直接能隙；(右)間接能隙[53]。

直接能隙為導帶最低點與價帶最高點出現之波向量位置相同，所以當電子從導帶躍遷至價帶時，產生能量之變化且躍遷過程中電子波向量不會改變，此過程可稱為直接遷移(direct transition)，且導帶底與價帶頂之能量差即為直接能隙。

間接能隙，其導帶最低點與價帶最高點出現之波向量位置不同，所以當電子從導帶躍遷至價帶時，為了要遵守動量和能量守恆，除了產生能量變化還有晶體動量之改變，此過程涉及到與聲子交互作用且躍遷過程中波向量會改變，即可稱為間接遷移(indirect transition)。

3-6 光電化學量測

3-6-1 光電極薄膜製備

以三用電錶測定 ITO 基材欲沾黏銀膠之部分是否具有導電性，確認有導電性後，以銀膠將導線固定於 ITO 基材表面，送進烘箱，等待銀膠烘乾後，將 ITO 基材之四周使用環氧樹脂包覆為絕緣層，可避免漏電流情況發生。其中固定光觸媒薄膜之面積約為 1 cm^2 ，此薄膜電極即為工作電極，其光電極圖如圖3-8。

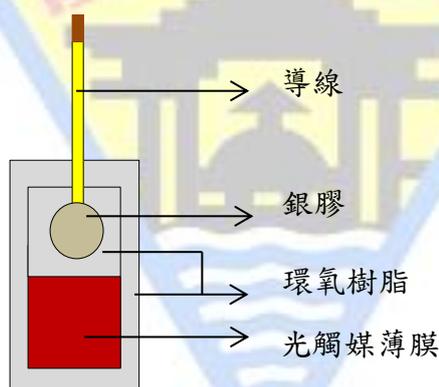


圖 3-8 光電極薄膜之製備。

3-6-2 光電流量測

使用三極式量測系統，以半導體薄膜為工作電極(working electrode)，輔助電極(counter electrode)為白金板，而參考電極(reference electrode)為飽和甘汞電極(saturated calomel electrode, SCE)，溶液為犧牲試劑($0.35\text{M Na}_2\text{S} + 0.25\text{M K}_2\text{SO}_3$)。使用之光源為 300 W 氙燈，藉由光強度計量測並固定光強為 100 mW/cm^2 ，再使用恆電位儀量測光電流，量測時以 chopper 方式，量測偏壓範圍為 $-1.5\text{ V}\sim 1\text{ V}$ ，掃描速率為 2.5 mV/sec 的條件下，量測半導體薄膜的光電流與暗電流。

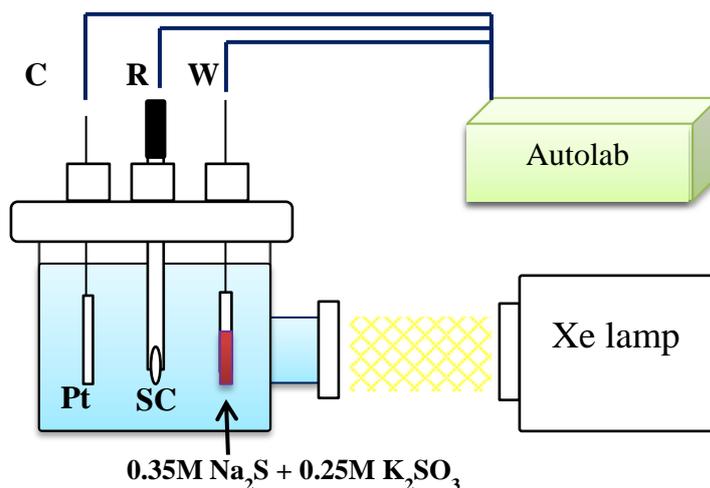


圖 3-9 測量光電流實驗裝置。

3-6-3 霍爾量測 (Hall Effect Measurement)

1879 年，霍爾 (Edwin H.Hall) 用於導體中導入電流，並同時在垂直電流方向施加一磁場(magnetic)，則試片中之載子會受到羅倫茲力 (Lorentzforce) 的影響，運動方向將會產生偏移，此時垂直於電流與磁場方向上會有一電壓差，此為霍爾電壓 (Hall Voltage)，由於帶相反電荷之載子將會有相反的霍爾電壓，因此可以判別載子是屬於電子亦或是電洞，來判斷傳導載子的極性與濃度，稱為霍爾效應(Hall effect)，此方式廣泛的被利用於半導體中摻雜載子性質與濃度的量測上，量測半導體中多數載子濃度與遷移率 μ (mobility)，研究所製備的試片以利用 Van Der Pauw 四點探針法和霍爾效應進行量測。

3-6-4 開環電位法(Open Circuit Potential, OCP)

使用二極式量測系統，以半導體薄膜為工作電極(working electrode)，參考電極(reference electrode)為飽和甘汞電極(saturated calomel electrode, SCE)，溶液為犧牲試劑(0.35M Na₂S + 0.25M K₂SO₃)量測。一開始測量時不用開燈，等待電壓穩定之後，開啟燈源系統後，將燈源開至最大，測量偏壓 (V) 與時間 (t) 之關係圖，當開燈所測得之電壓持平穩定時，即為薄膜之平帶電位 (Flat band potential)。

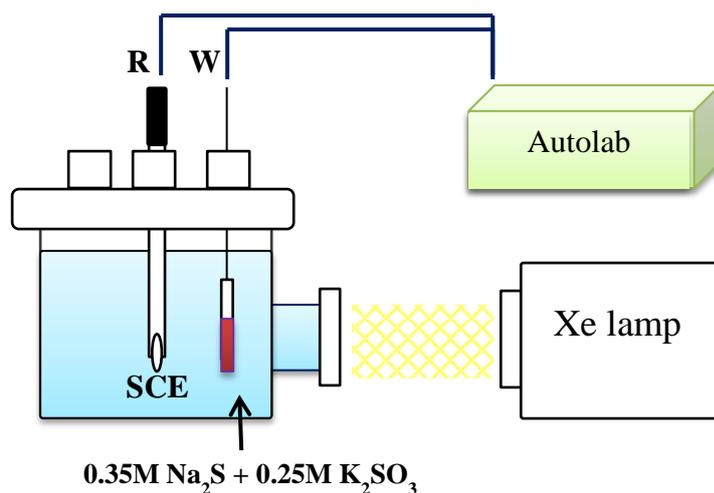


圖 3-10 使用開環電位測量費米能階裝置圖。

3-6-5 電化學阻抗頻譜 (Electrochemistry Impedance Spectroscopy, EIS)

使用三極式量測系統，以半導體薄膜為工作電極(working electrode)，輔助電極(counter electrode)為白金板，而參考電極(reference electrode)為飽和甘汞電極(saturated calomel electrode, SCE)，溶液為一般電解質(0.4 M KCl + 0.1 M KOH)及犧牲試劑(0.35 M Na₂S + 0.25 M K₂SO₃)，可分為兩部分進行，其一為暗反應下量測 EIS，其二為光反應下量測 EIS。

使用恆電位儀量測 EIS，此量測不開啟任何光源，以 10¹Hz~10⁴Hz 之頻率，並設定交流電振幅為 10mV 之電位擾動，分別在 -0.1~-0.6V 之偏壓下量測半導體薄膜之阻抗，如圖 3-11 所示。所得到之數據可畫成 Nyquist plot、Bode plot，再搭配 Nova 1.8 軟體分析，以獲得薄膜之阻抗、電容值等資訊。

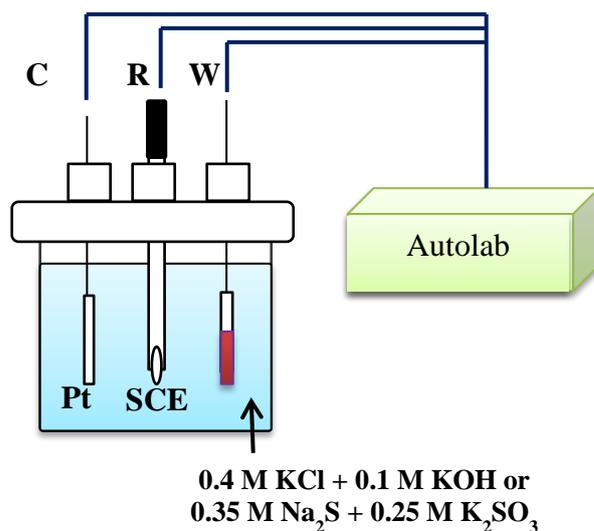


圖 3-11 暗反應下，EIS 測量裝置圖。

使用恆電位儀量測 EIS，此量測使用不同光強(9、22、50、75 mW/cm²)，以 10¹Hz~10⁴Hz 之頻率，並設定交流電振幅為 10mV 之電位擾動，分別在 -1.1、-0.9、-0.7、-0.4、0V 之偏壓下量測半導體薄膜之阻抗，如圖 3-12 所示。所得到之數據可畫成 Nyquist plot、Bode plot，再搭配 Nova 1.8 軟體分析，以獲得薄膜之阻抗、電容值等資訊。

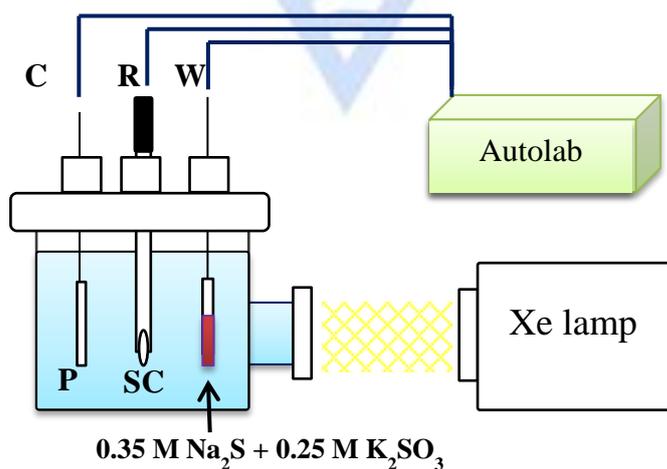
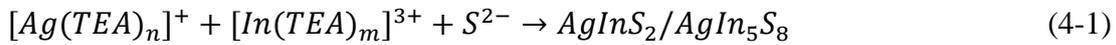


圖 3-12 光反應下，EIS 測量裝置圖。

第四章 結果與討論

製備半導體薄膜是藉由調控 $[Ag]/[In]=5$ 時，再加入硫離子來源硫乙醯胺，其中硫離子會與錯合的金屬離子發生反應，而於基材表面形成 Ag-In-S 薄膜，反應式如(4-1)所示[29,54]



其中化學水浴法系統中，可觀察反應瓶中鍍液之顏色變化，來判斷成膜之資訊。反應溶液一開始為澄清透明無色，接著置於 80 °C 超音波震盪器反應後，鍍液會由灰慢慢轉至深黑色約為 15 分鐘，後續則會呈現深黑色 45 分鐘，最後才呈現澄清狀，此時表示反應結束。本研究方法所製備的各種實驗參數之試片會先以 XRD 和 SEM 做初步分析，再使用三極式系統(工作電極為半導體薄膜，參考電極為飽和甘汞電極(SCE，內含飽和 KCl 溶液)，輔助電極為白金板，並選用適當的電解質溶液)量測實驗試片之光電流結果。

4-1 超音波輔助化學水浴法製備 $AgInS_2$

本研究以超音波輔助化學水浴法來製備 $AgInS_2$ 薄膜，藉由超音波輔助水浴法之目的為超音波高速震盪使反應速率變慢，又因其震動使得附著性不佳之顆粒而震盪掉，留下附著性較好之顆粒而形成之薄膜以增加其薄膜的緻密度，藉由增加鍍膜次數以增加 $AgInS_2$ 薄膜之厚度來避免基材裸露，希望提高其光電流與穩定性並減緩光侵蝕的現象，並探討其厚度與光電流之相關性。

由文獻得知 $AgInS_2$ 主要有 tetragonal 與 orthorhombic 兩種結構，而為 $Ag_2S-In_2S_3$ 相圖[55]如圖 4-1 所示， $AgInS_2$ 相轉移從高溫相轉為低溫相發生於 913 K。

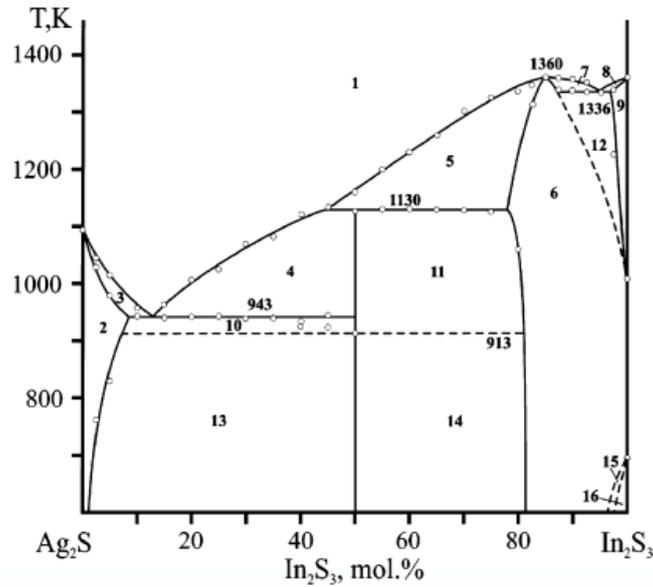


圖 4-1 $\text{Ag}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$ 相圖：(1) 液相, (2) α' , (3) 液相+ α' , (4) 液相+高溫相- AgInS_2 , (5) 液相+ ζ , (6) ζ , (7) 液相+ ζ , (8) 液相+ β'' , (9) β'' , (10) α' +高溫相- AgInS_2 , (11) 高溫相- AgInS_2 + ζ , (12) ζ + β'' , (13) α' +低溫相- AgInS_2 , (14) 低溫相- AgInS_2 + ζ , (15) ζ + β , (16) β [55]。

其中下表 4- 1 為使用超音波輔助化學水浴法製備 AgInS_2 薄膜試片不同鍍膜次數之參數彙整表。

表 4- 1 AgInS_2 薄膜試片不同鍍膜次數之參數彙整表。

Dipping Number	實驗參數	燒結溫度	燒結時間
1	D1	400 °C	1hr
2	D2	400 °C	1hr
3	D3	400 °C	1hr
4	D4	400 °C	1hr
5	D5	400 °C	1hr

而圖 4- 2 為 ITO 試片及改變不同鍍膜次數(1~5)之 AgInS_2 薄膜，從此可發現隨著鍍膜次數增加，薄膜顏色也隨著變暗沉。



圖 4-2 ITO 試片及不同鍍膜次數(1~5 次)之 AgInS_2 薄膜。

4-2 晶型結構與表面型態分析

4-2-1 X光繞射(X-ray Diffraction, XRD)分析

由圖 4-3 來比對 JCPDS 25-1328 圖譜，可得知薄膜試片於鍍膜次數一次時，其薄膜厚度較薄且 ITO 特徵峰蓋過 AgInS_2 特徵峰，其晶型較不易看出；當鍍膜次數增加， AgInS_2 特徵峰強度也越來越明顯，結果顯示此薄膜主要晶型結構為 AgInS_2 (Orthorhombic)。

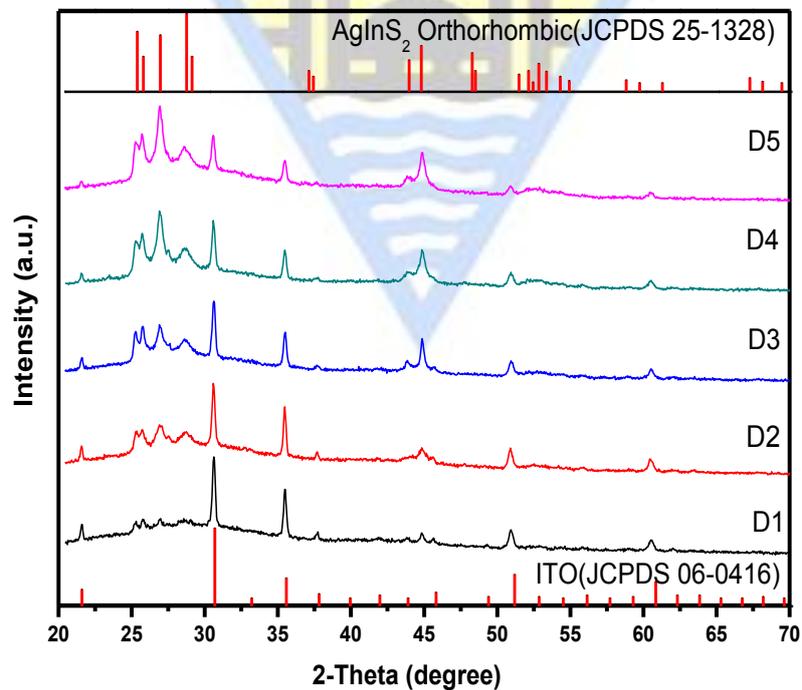


圖 4-3 不同鍍膜次數 1~5 次(D1~D5)之 AgInS_2 薄膜 XRD 圖譜。

4-2-2 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)分析

藉由表面型態分析,圖 4-4~圖 4-13 為 AgInS_2 薄膜改變不同鍍膜次數之 SEM 圖,於鍍膜次數一次時,由圖 4-5 可以發現仍有基材裸露之情形發生,在量測光電流時會造成犧牲試劑與基材直接接觸,而造成暗電流上升,為避免此現象,故我們增加其鍍膜次數(二次至五次),由圖 4-6~圖 4-13 可以發現增加鍍膜次數可以改善基材裸露的情形發生,其表面有許多針狀與長條狀交織成膜,與林立皓等人於 2008 年發表文獻成長[54] AgInS_2 表面型態類似,由圖 4-14~圖 4-18 可以發現增加鍍膜次數也增加了薄膜之厚度,而 Ag、In、S 之 EDS 組成比例如表 4-3~表 4-5,化學計量數 Ag:In:S 約為 1:1:2。

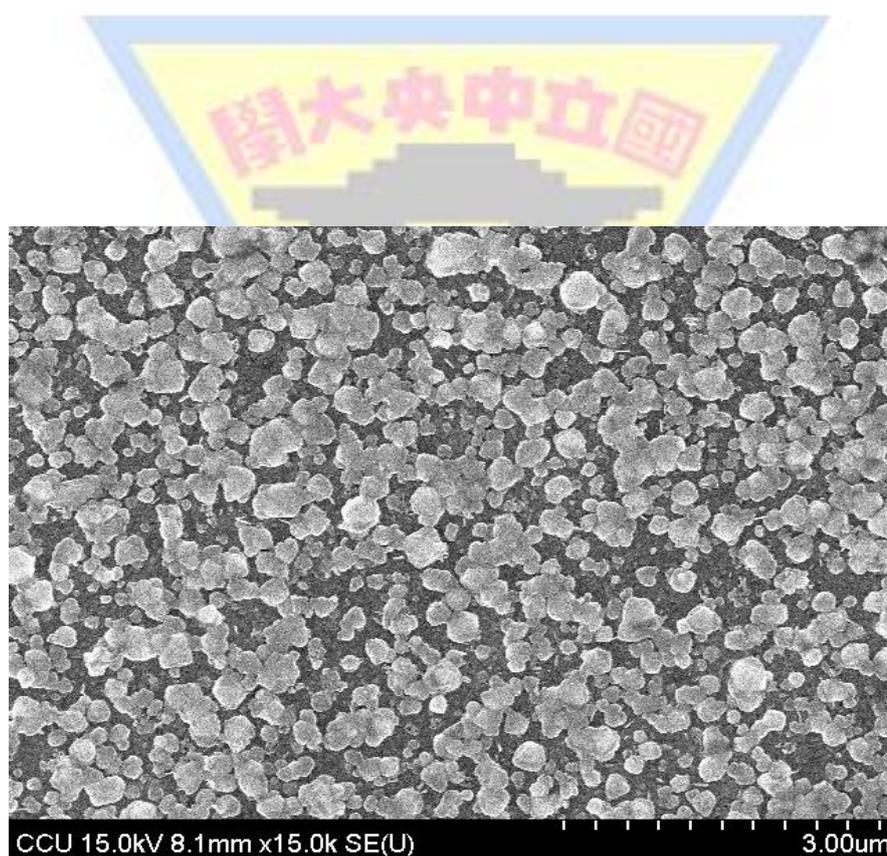


圖 4-4 鍍膜一次之 AgInS_2 薄膜(實驗參數 D1) 於 400 °C 燒結一小時,放大倍率 15 K 之 SEM 圖。

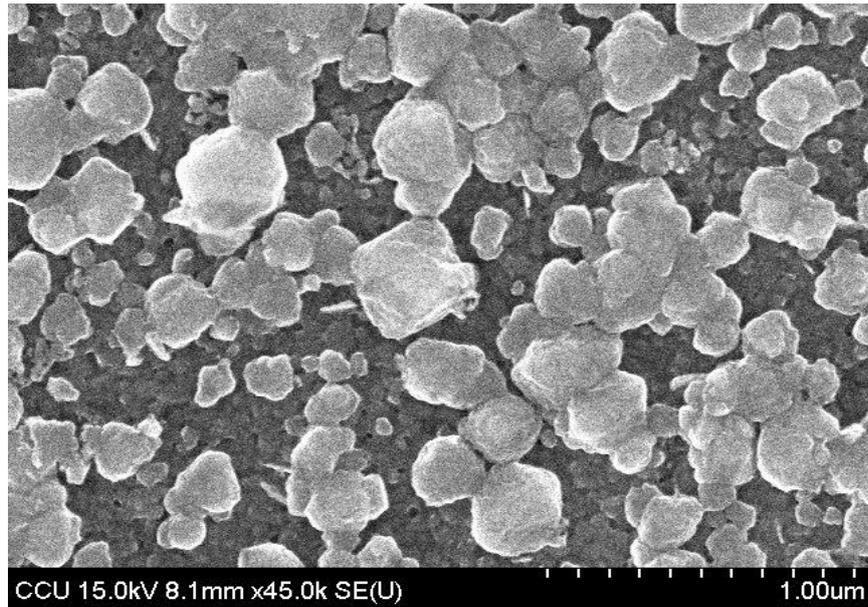


圖 4-5 鍍膜一次之 AgInS_2 薄膜(實驗參數 D1) 於 400°C 燒結一小時,放大倍率 45 K 之 SEM 圖。

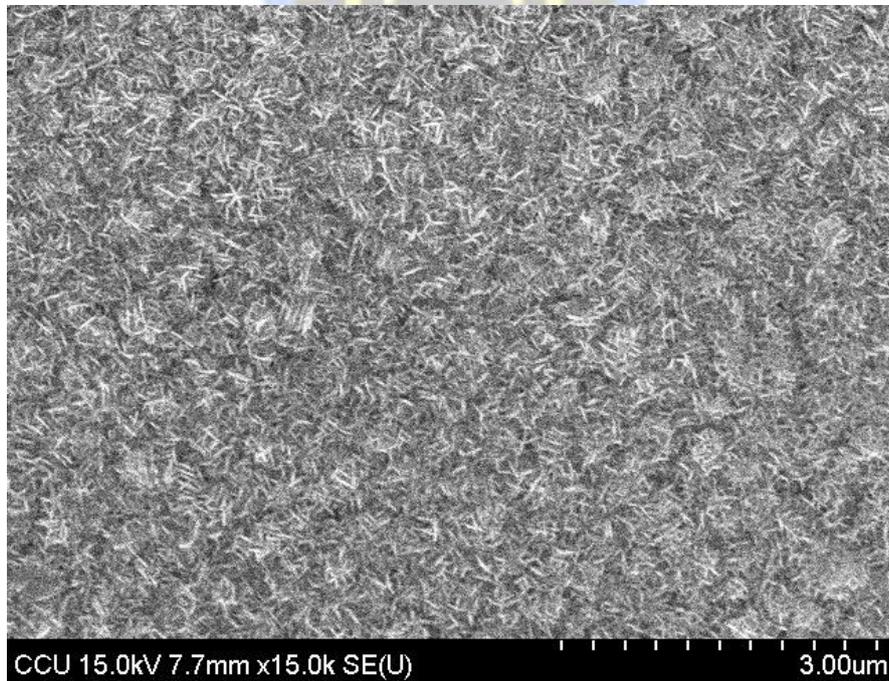


圖 4-6 鍍膜二次之 AgInS_2 薄膜(實驗參數 D2) 於 400°C 燒結一小時,放大倍率 15 K 之 SEM 圖。

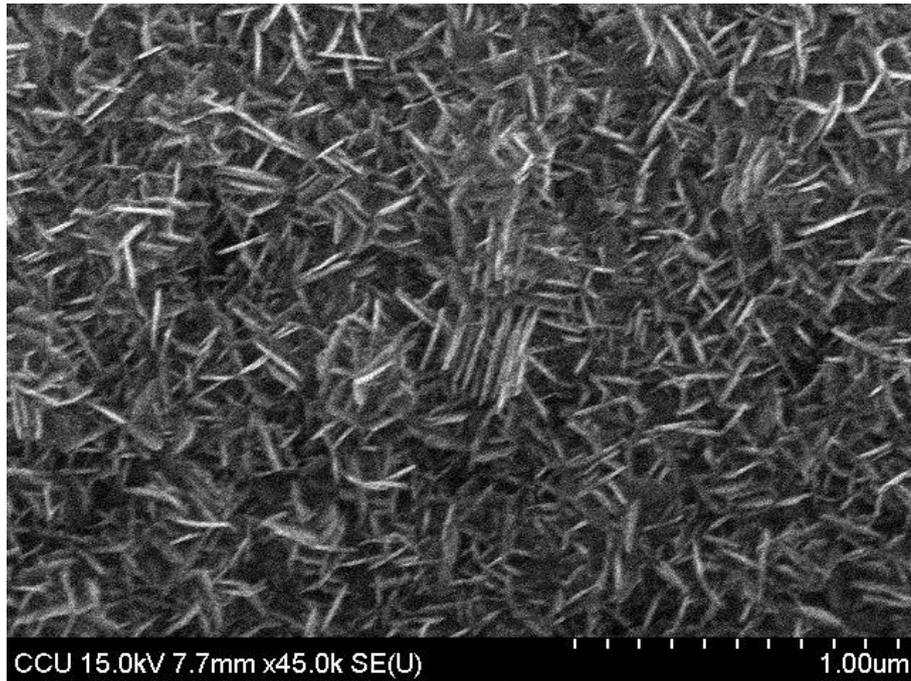


圖 4-7 鍍膜二次之 AgInS_2 薄膜(實驗參數 D2) 於 400°C 燒結一小時,放大倍率 45 K 之 SEM 圖。

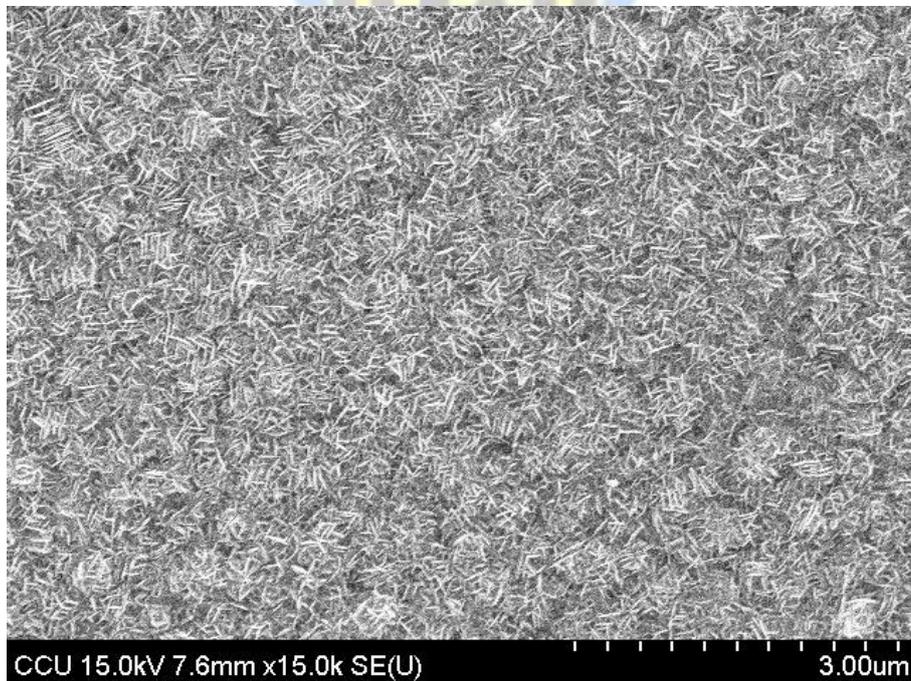


圖 4-8 鍍膜三次之 AgInS_2 薄膜(實驗參數 D3) 於 400°C 燒結一小時,放大倍率 15 K 之 SEM 圖。

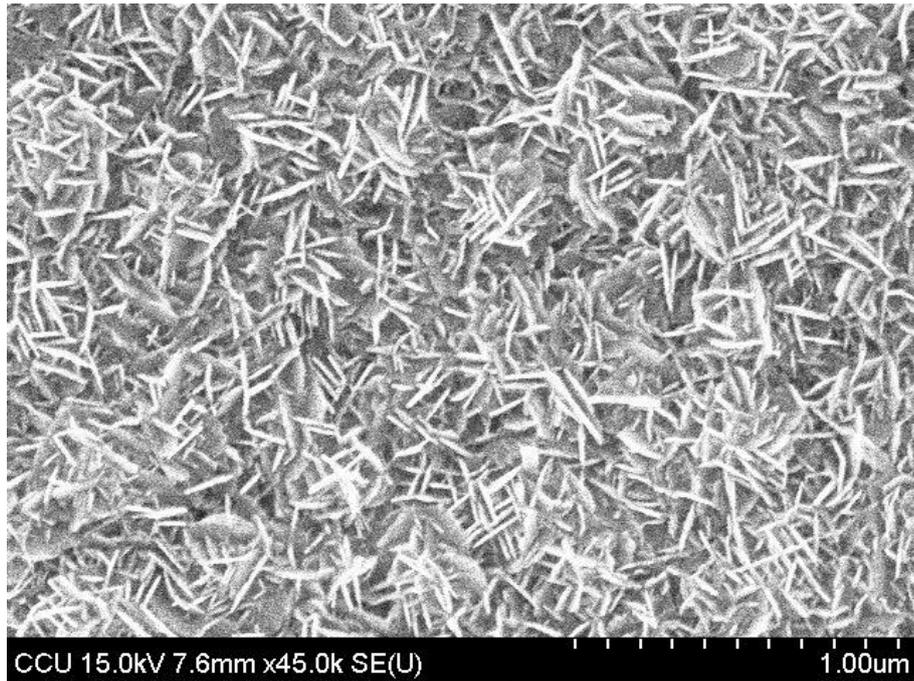


圖 4-9 鍍膜三次之 AgInS_2 薄膜(實驗參數 D3) 於 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 燒結一小時, 放大倍率 45 K 之 SEM 圖。

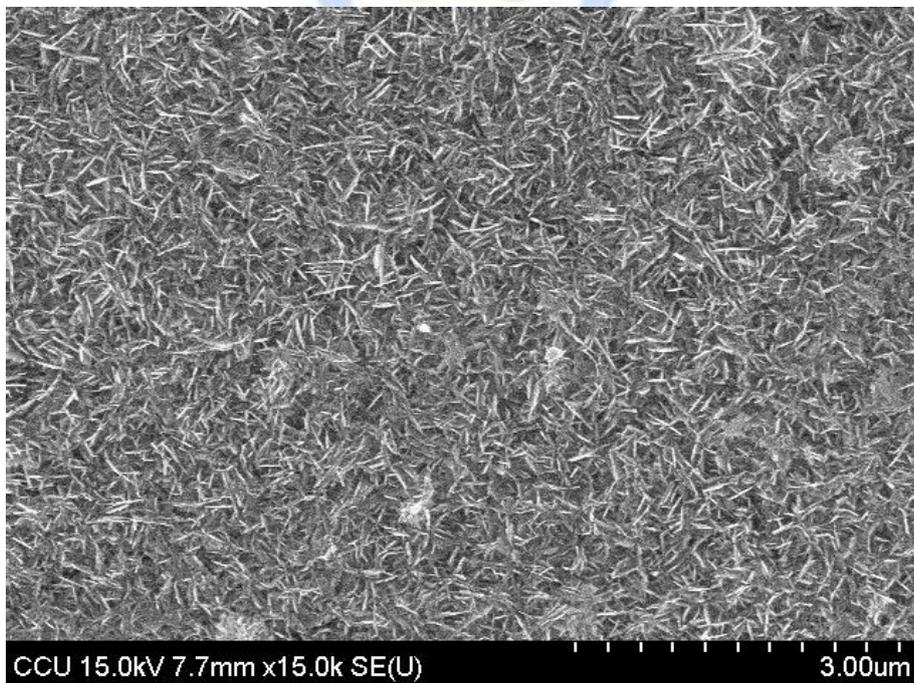


圖 4-10 鍍膜四次之 AgInS_2 薄膜(實驗參數 D4) 於 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 燒結一小時, 放大倍率 15 K 之 SEM 圖。

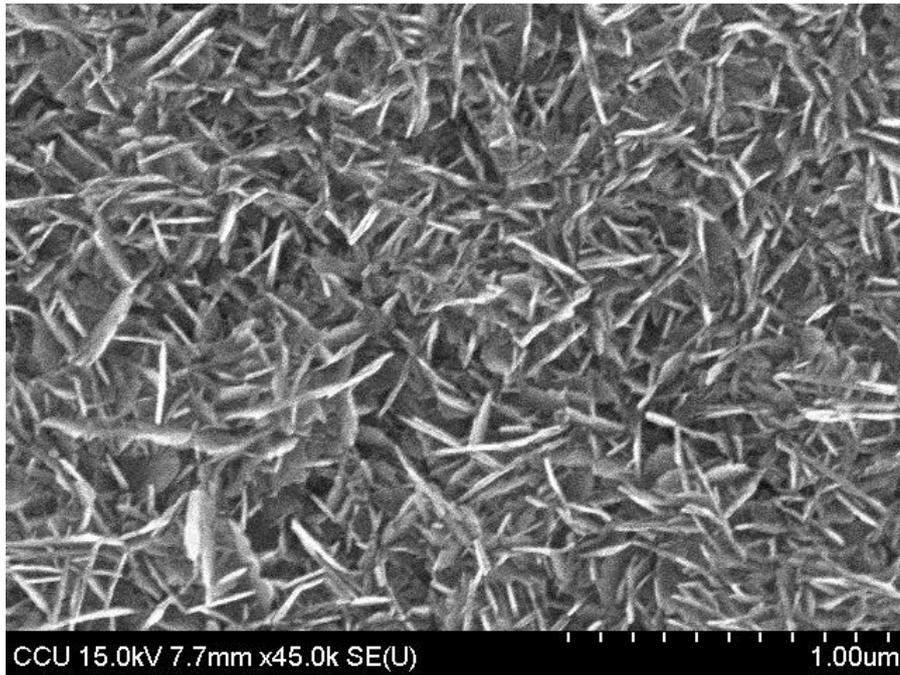


圖 4-11 鍍膜四次之 AgInS_2 薄膜(實驗參數 D4) 於 400°C 燒結一小時，放大倍率 45 K 之 SEM 圖。

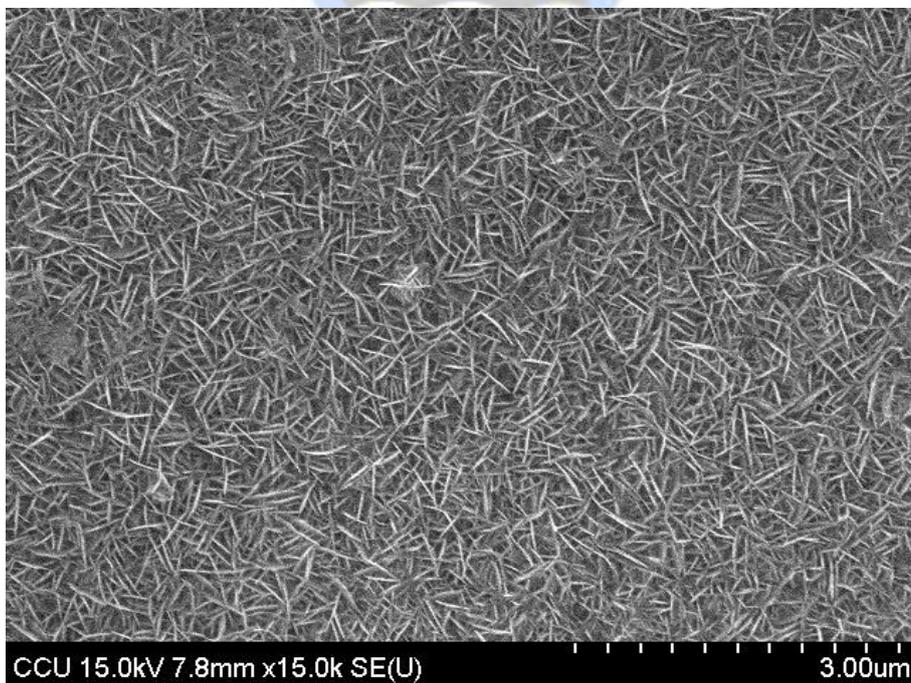


圖 4-12 鍍膜五次之 AgInS_2 薄膜(實驗參數 D5) 於 400°C 燒結一小時，放大倍率 15 K 之 SEM 圖。

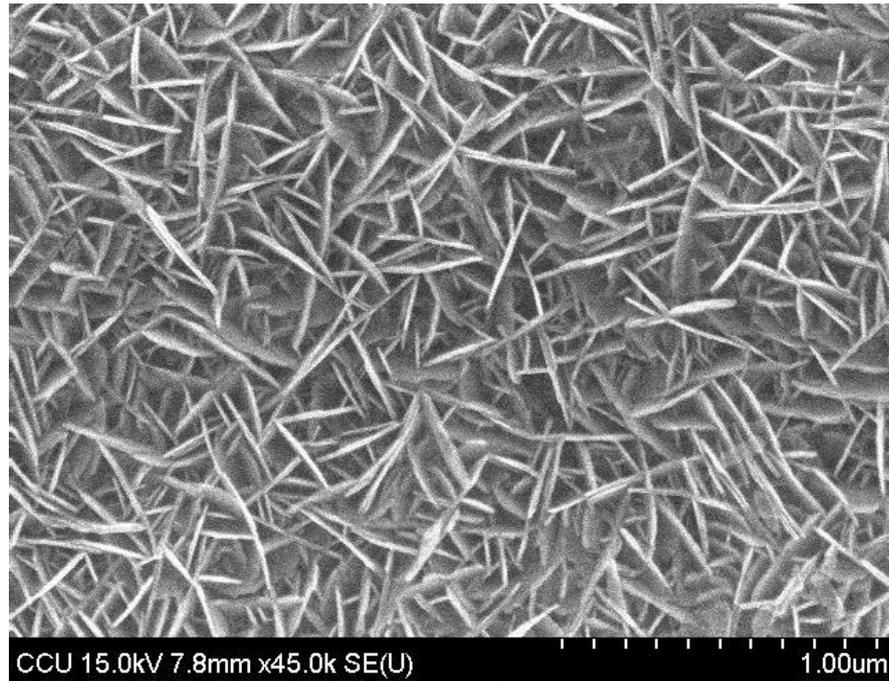


圖 4-13 鍍膜五次之 AgInS_2 薄膜(實驗參數 D5) 於 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 燒結一小時，放大倍率 45 K 之 SEM 圖。

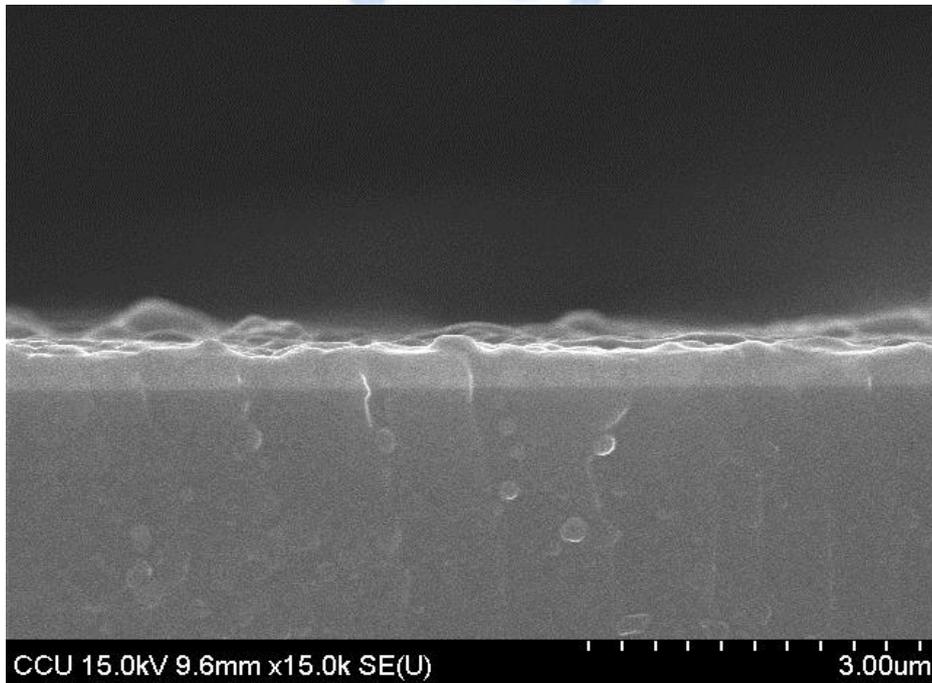


圖 4-14 鍍膜一次之 AgInS_2 薄膜(實驗參數 D1) 膜厚 SEM 圖。

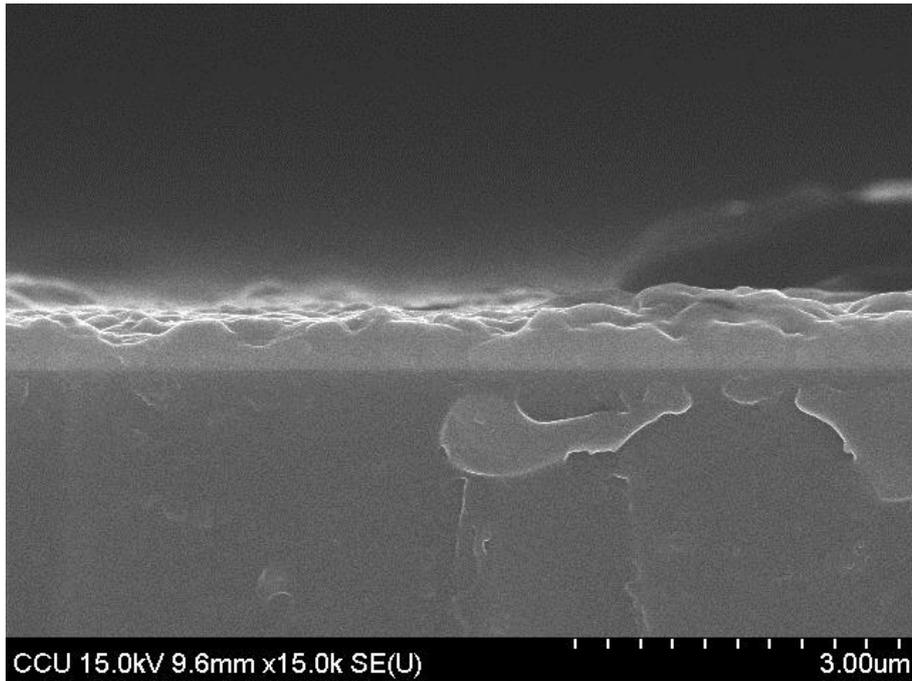


圖 4-15 鍍膜二次之 AgInS_2 薄膜(實驗參數 D2) 膜厚 SEM 圖。

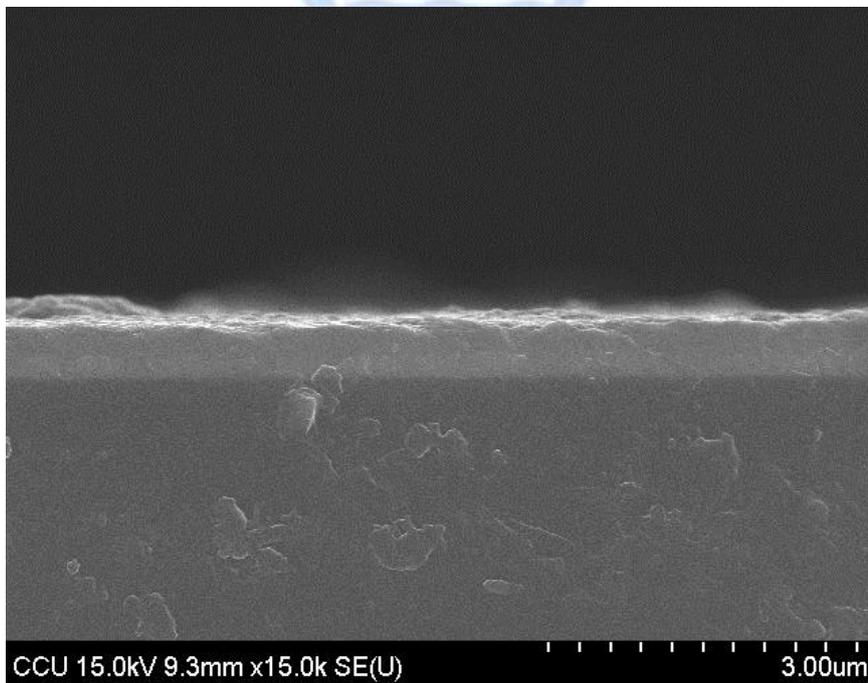


圖 4-16 鍍膜三次之 AgInS_2 薄膜(實驗參數 D3) 膜厚 SEM 圖。

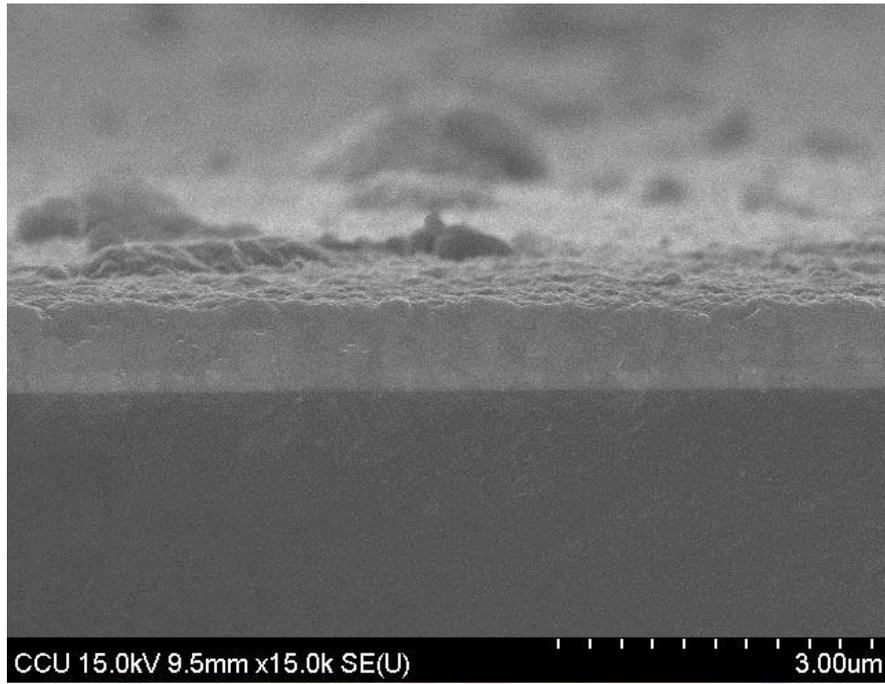


圖 4-17 鍍膜四次之 AgInS_2 薄膜(實驗參數 D4) 膜厚 SEM 圖。

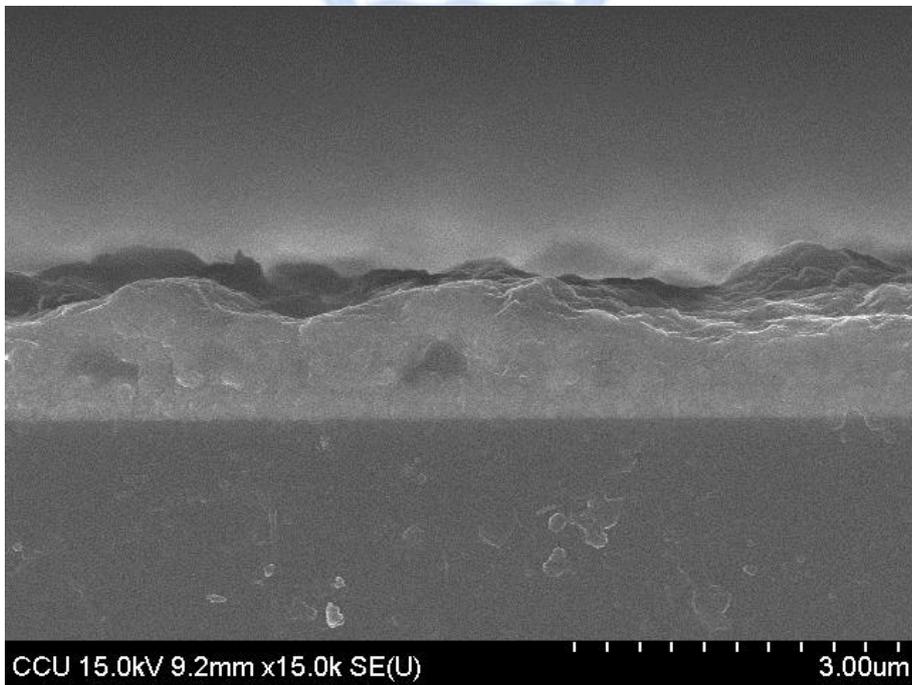


圖 4-18 鍍膜五次之 AgInS_2 薄膜(實驗參數 D5) 膜厚 SEM 圖。

表 4-2 AgInS₂ 薄膜試片不同鍍膜次數之厚度彙整表。

鍍膜次數	實驗參數	燒結溫度	燒結時間	厚度
1	D1	400 °C	1hr	361.1 ± 28.2 nm
2	D2	400 °C	1hr	485.2 ± 28.2 nm
3	D3	400 °C	1hr	758.9 ± 40.9 nm
4	D4	400 °C	1hr	835.4 ± 33.2 nm
5	D5	400 °C	1hr	1011.2 ± 98.3 nm

表 4-3 AgInS₂ 鍍膜二次之 EDS 原子比彙整表。

D2	Atom. %		Ratio
Sulfur	45.56	S	1.93
Silver	23.56	Ag	1
Indium	30.88	In	1.31

表 4-4 AgInS₂ 鍍膜三次之 EDS 原子比彙整表。

D3	Atom. %		Ratio
Sulfur	47.56	S	1.94
Silver	24.52	Ag	1
Indium	27.92	In	1.14

表 4-5 AgInS₂ 鍍膜四次之 EDS 原子比彙整表。

D4	Atom. %		Ratio
Sulfur	48.72	S	1.89
Silver	25.83	Ag	1
Indium	25.45	In	0.99

4-3 元素分析

4-3-1 SIMS分析

從圖 4- 19~圖 4- 23 可發現不同鍍膜次數，其縱深分析結果顯示皆含有 Ag、In、S、Sn、O 之元素，其中 AgInS₂ 薄膜與 ITO 基材皆含有 In，導致 In 之強度幾乎水平；當 Ag、S 之強度下降，Sn、O 強度上升，藉此可看出薄膜之厚度，其中 Sn、O、In 之成分來自於 ITO 基材(In₂O₃+SnO₂)，此薄膜沒有其他元素之雜質，又因 Ag、In、S 強度幾乎為水平，並沒有隨著蝕刻時間增加，而使得含量減少，可說明其為一均勻之薄膜。因為需要與待測樣品相類似之已知標準濃度的樣品，才可定量出待測樣品之元素，故無法推算 AgInS₂ 薄膜元素之比例。

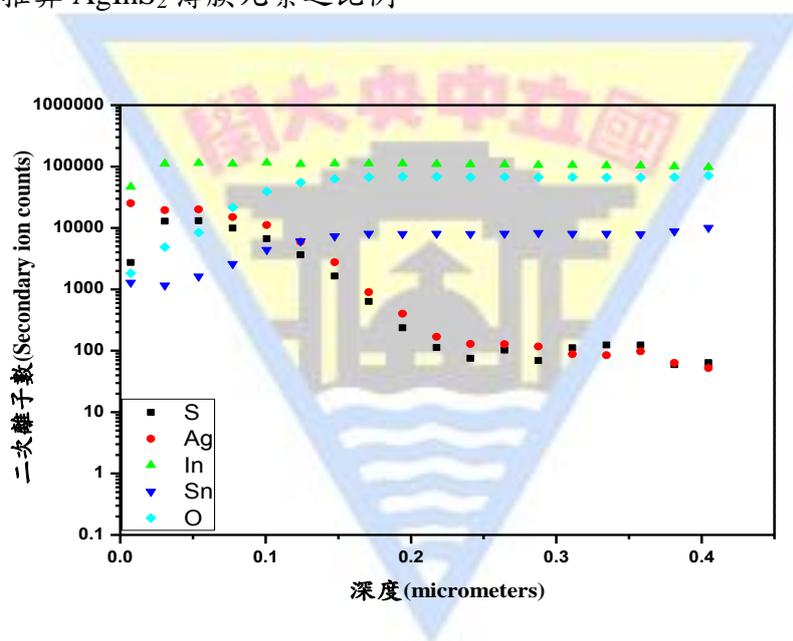


圖 4- 19 鍍膜次數一次之縱深分析圖。

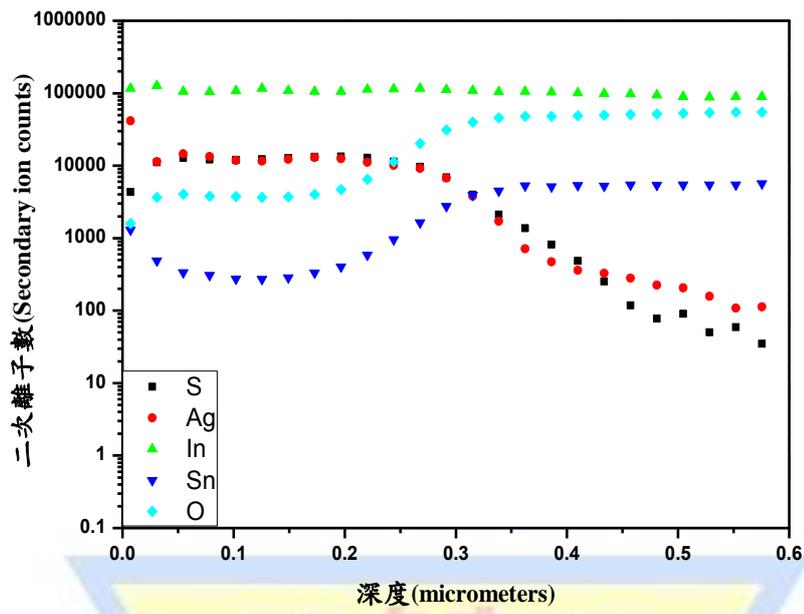


圖 4-20 鍍膜次數二次之縱深分析圖。

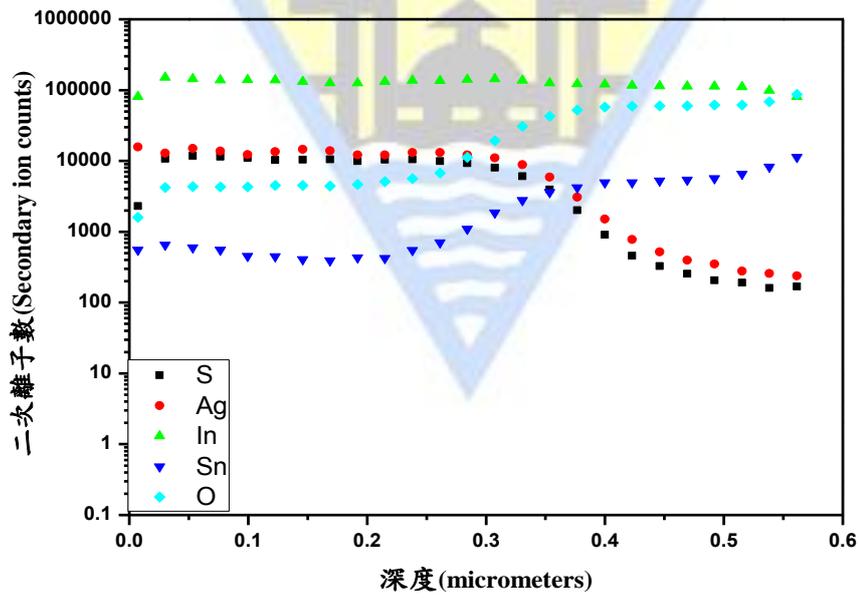


圖 4-21 鍍膜次數三次之縱深分析圖。

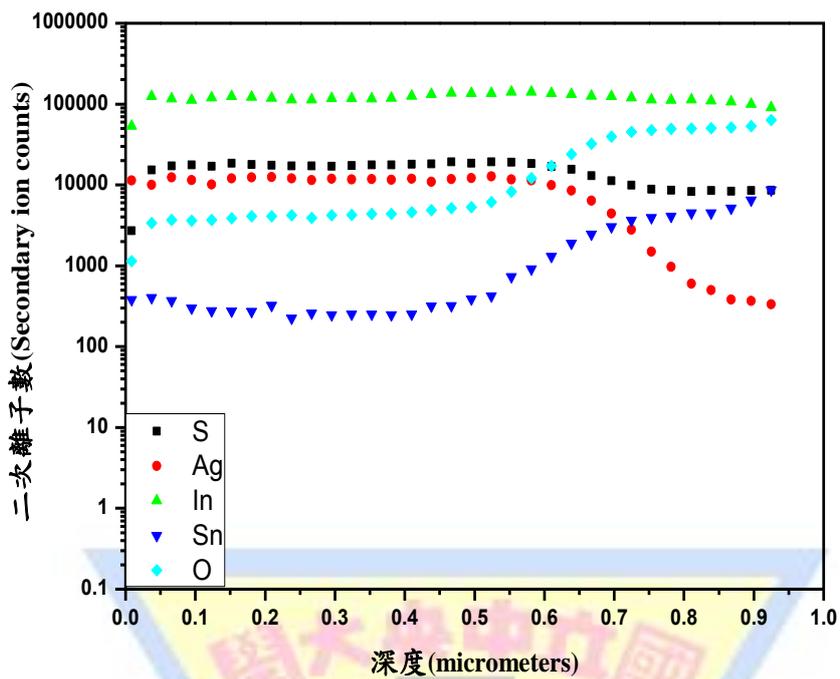


圖 4-22 鍍膜次數四次之縱深分析圖。

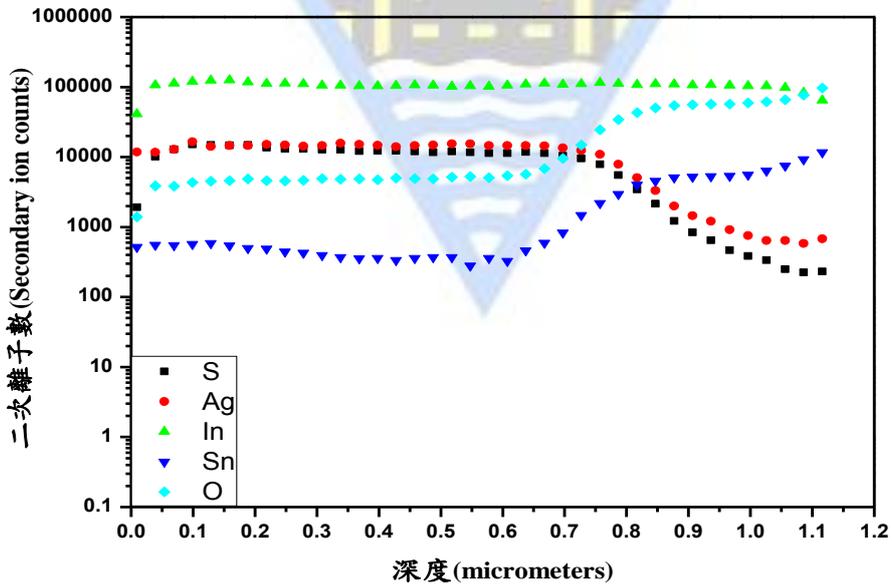


圖 4-23 鍍膜次數五次之縱深分析圖。

4-3-2 拉曼光譜學(Raman spectroscopy)分析

圖 4-24 為 ITO 玻璃及 AgInS_2 不同鍍膜次數之拉曼圖。由於 ITO 玻璃及 AgInS_2 鍍膜次數五次時, peak 較其他鍍膜次數不明顯, 故將它們另外作圖來對照, 從圖 4-25 可發現 ITO 之拉曼圖形與文獻一致, 於 130cm^{-1} 有個峰且 $400\sim 700\text{cm}^{-1}$ 較為寬廣[56], 而文獻指出[57] AgIn_5S_8 (cubic phase)有個尖銳之峰位於 130cm^{-1} 及較弱之寬闊之峰於 290cm^{-1} , 與我們的圖形不符合, 因此推斷其為 AgInS_2 之拉曼圖形。

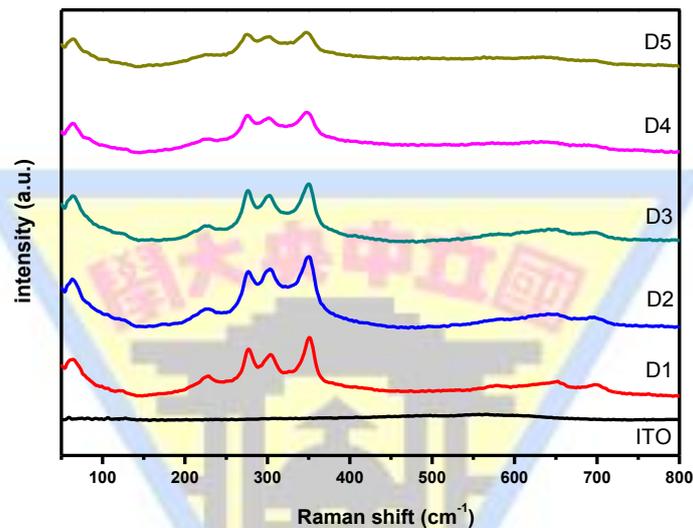


圖 4-24 為 ITO 玻璃及 AgInS_2 不同鍍膜次數之拉曼圖。

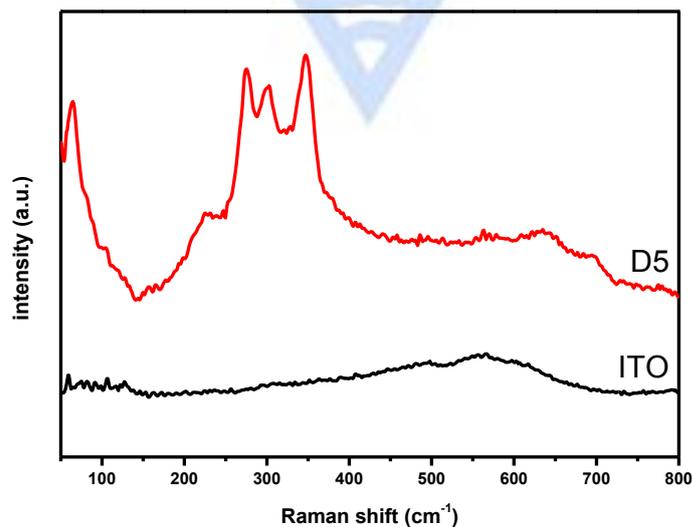


圖 4-25 為 ITO 玻璃及 AgInS_2 鍍膜五次之拉曼圖。

4-4 光電化學測量與分析

光電極之製備方法如 3-6-1 節，使用犧牲試劑(Sacrificial reagents, 0.25 M Na₂S + 0.35 M K₂SO₃)作為電解質溶液，偏壓範圍為 -1.5 ~ +1 V vs. SCE 電極，掃描速率為 0.025V/s，以 Chopper 之方式量測光暗電流差，來獲得光電流之值。

當光觸媒照光時，光觸媒會與犧牲試劑之水溶液產生反應，其原理[58]如圖 4-26 所示：

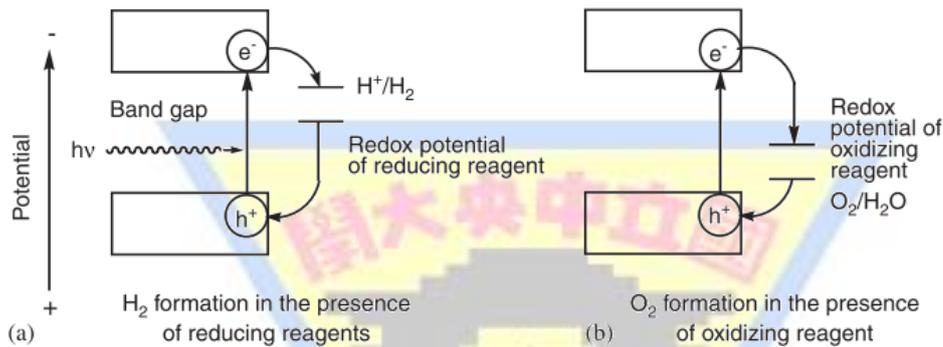
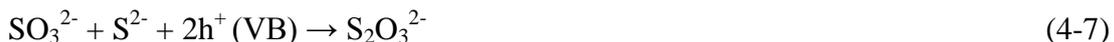


圖 4-26 犧牲試劑原理圖[58]。

犧牲試劑之水溶液其含有容易氧化之還原試劑(SO₃²⁻、S²⁻)，因此光觸媒照光後，所產生之電洞會與還原試劑進行氧化反應來取代水的氧化反應，使得光生成之電子與電洞再結合率降低，以增加電子傳遞至光觸媒表面之機率，進而提高產氫反應，總反應式如下 [59,60]：



由以上反應得知，當光觸媒照光後，其會產生電子與電洞對，其中光觸媒薄膜表面產生之電洞會將犧牲試劑中的 SO₃²⁻ 離子氧化成 SO₄²⁻；而照光產生之電子會與水產生還原反應，以產生氫氣。

圖 4-28~圖 4-29 為使用三極式系統量測鍍膜次數不同之 AgInS_2 薄膜試片，隨著鍍膜次數之增加，於 100 mW/cm^2 偏壓 1 V vs. SCE 電極下，其光電流結果為分別為 0.9 、 1.8 、 1.1 、 0.95 、 0.55 mA/cm^2 ，鍍膜一次時，由圖 4-28 我們可以發現在 0.15 V vs. SCE 時，暗電流有上升的趨勢，與圖 4-27 ITO 試片於犧牲試劑之暗電流比較相同，其原因可能為薄膜不夠緻密而有 ITO 基材裸露，而造成暗電流上升，為了避免基材裸露而造成暗電流上升，故我們增加其鍍膜次數並且希望能改善其暗電流上升之情形，其中鍍膜兩次有最大之光電流值，因為鍍膜次數增加，薄膜厚度也隨著增加，薄膜會有較佳的吸光能力，而當薄膜厚度太厚造成內電阻過大，進而影響照光後產生電子的傳輸能力並使得光電流下降。

其中鍍膜兩次與三次不同光強之光電流如圖 4-31，因光能可以激發電子電洞對，可發現隨著光強增加，使得電流因此提升。

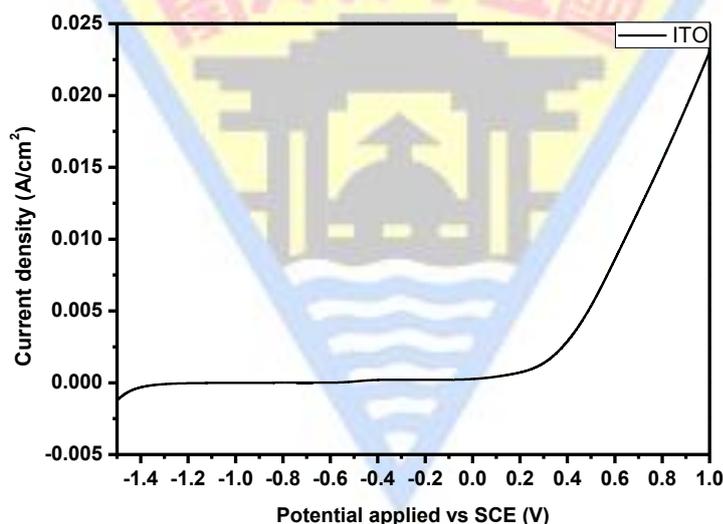


圖 4-27 ITO 試片之光電流圖。

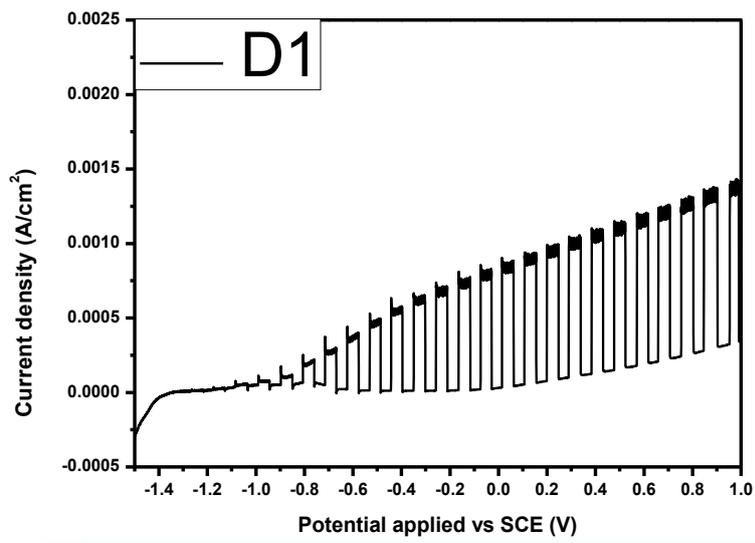


圖 4-28 AgInS₂ 鍍膜一次之光電流圖。

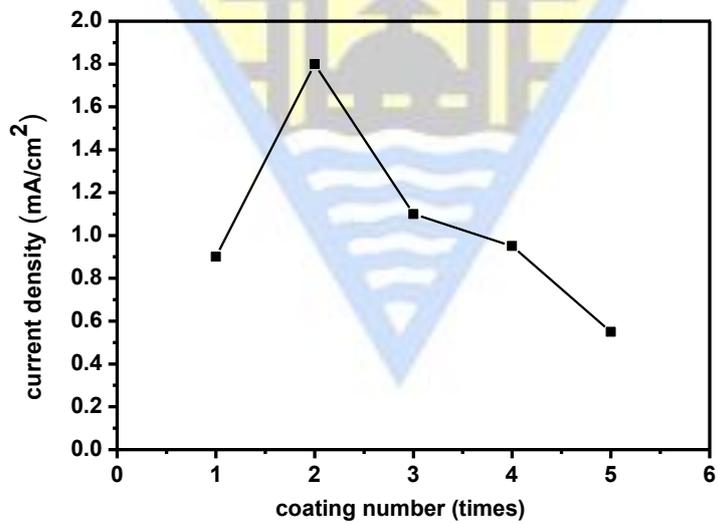


圖 4-29 AgInS₂ 不同鍍膜次數之光電流圖。

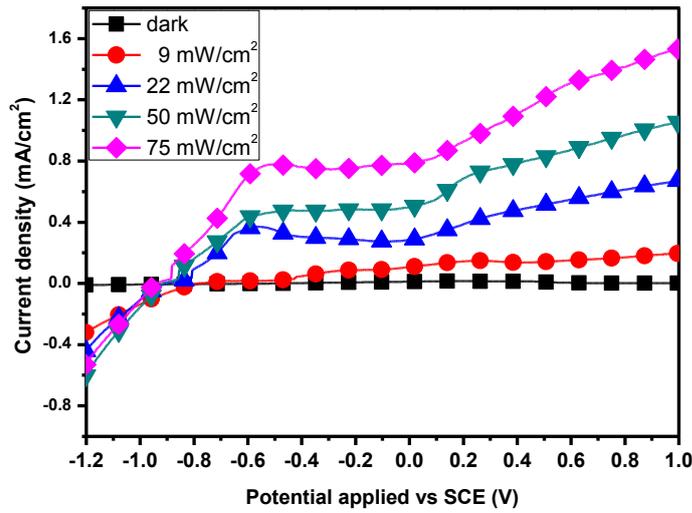


圖 4-30 AgInS₂ 鍍膜兩次之不同光強之光電流比較圖。

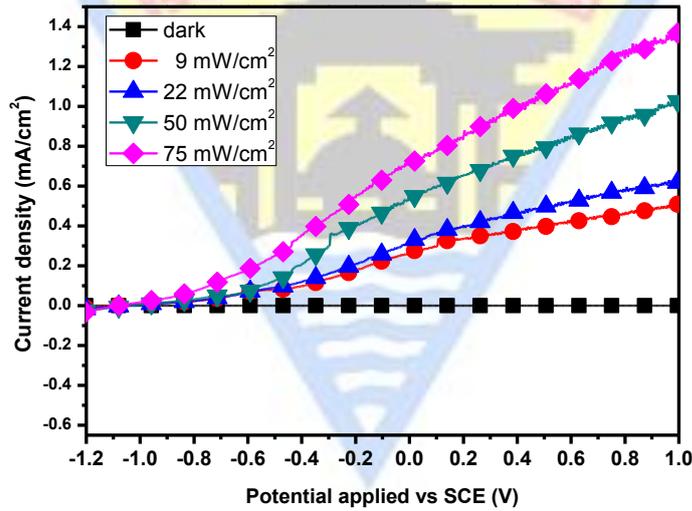


圖 4-31 AgInS₂ 鍍膜三次之不同光強之光電流比較圖。

4-5 UV-vis 分析及霍爾量測分析

其中於1973年 Shay 等人[10]及2003年Aguilera 等人[16]指出Orthorhombic 之 AgInS₂ 其能隙值分別為1.96eV、1.98 eV，而我們所量測AgInS₂試片在不同膜厚下之穿透譜圖(%T)、反射譜圖(%R)如圖4- 32、圖4- 33所示，可看出不同膜厚之穿透率為60%~80%之間，而反射率皆小於11%，且吸收峰約在 580 nm~650 nm，然後薄膜之吸收係數(Absorption Coefficient, α)，可藉由式(3-1)計算，而不同膜厚之吸收係數於圖4- 34呈現，可看出吸收係數皆大於 10^4 ，然後再利用式(3-2)，代入 $n=1$ 時，得到材料

直接能隙(direct band gap) 如圖4- 35，約為 1.93eV~1.98 eV 左右，與文獻報導之 1.96eV、1.98 eV接近。

ITO基材及薄膜的電性分析使用霍爾量測儀，固定試片面積為 1 cm^2 ，其數據彙整如表4- 6所示，薄膜測量電阻範圍介於 $1.09 \times 10^{-3} \sim 8.20 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ ，載子濃度介於 $-3.50 \times 10^{20} \sim -6.74 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ，可發現其電阻值很小，載子濃度約 10^{20} 次方，其大於半導體的 10^{17} 範圍外，推測應該是探針接觸到 ITO 基材導致測量部分為 ITO 之載子濃度。

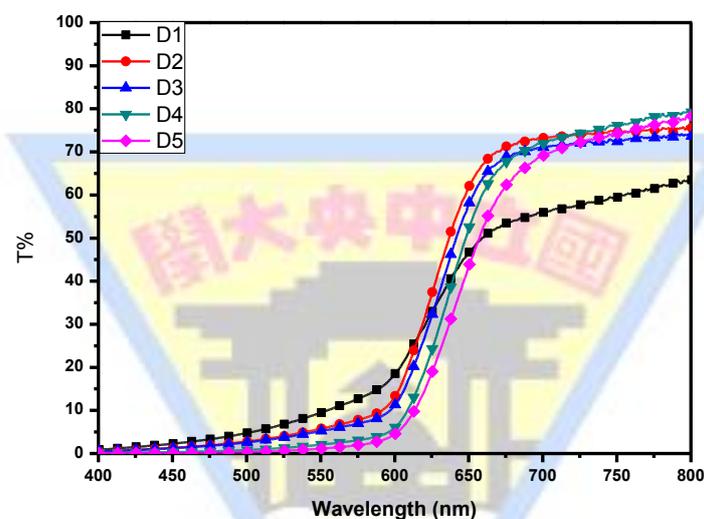


圖 4- 32 UCBD 製備不同膜厚 AgInS_2 薄膜之穿透譜圖。

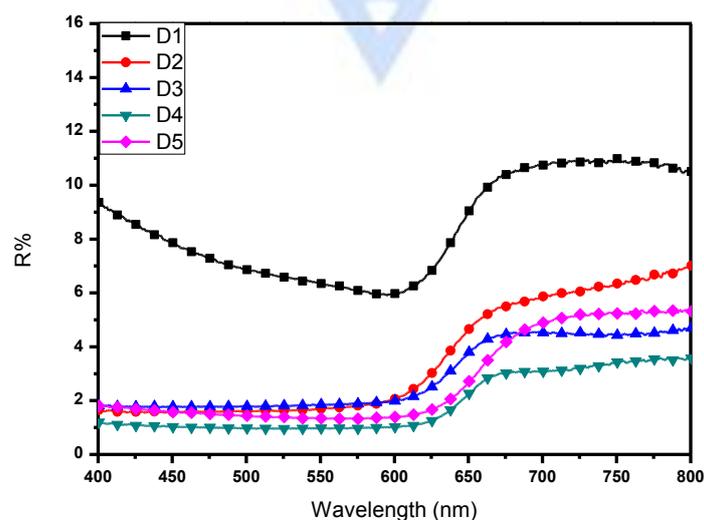


圖 4- 33 UCBD 製備不同膜厚 AgInS_2 薄膜之反射譜圖。

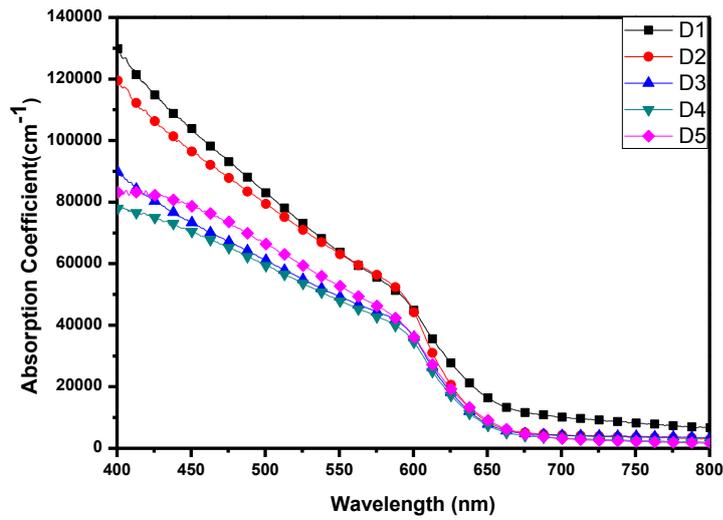


圖 4-34 UCBD 製備不同膜厚 AgInS₂ 薄膜之吸收係數圖。

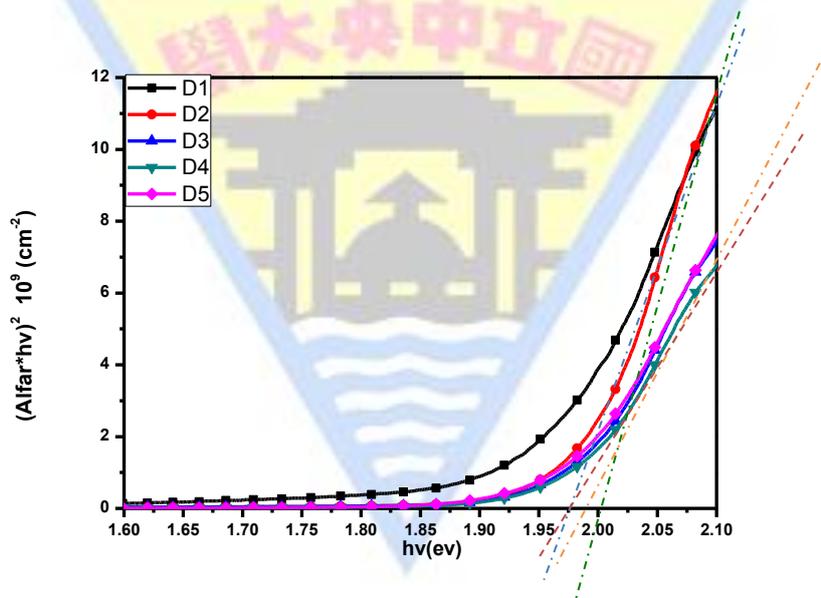


圖 4-35 UCBD 製備不同膜厚 AgInS₂ 薄膜之直接能隙圖。

表 4-6 ITO 基材及 AgInS₂ 薄膜結構之電性分析。

	concentration(1/cm ³)	Mobility(cm ² /Vs)	Resistivity(Ωcm)	Type
ITO	-1.05E+22	1.44E+01	4.16E-05	
D1	-6.74E+20	4.46E+00	2.14E-03	N
D2	-4.06E+20	2.45E+01	6.43E-04	N
D3	-3.50E+20	2.21E+01	8.20E-04	N
D4	-5.83E+20	1.65E+01	6.66E-04	N
D5	-6.42E+20	8.91E+00	1.09E-03	N

4-6 開環電位分析及電化學阻抗分析

此分析來得知半導體之平帶電位。當半導體與溶液接觸時，為了要讓界面間電荷保持平衡，故多數載子會從電極傳輸至溶液，而導致能帶彎曲[61]。以 n-type 半導體來舉例，其費米能階(Fermi Level)高於溶液之氧化還原電位，當施加之偏壓較正於平帶電位($E > E_{fb}$)時，電子會從半導體往溶液方向傳輸，因電荷之累積使得半導體能帶往上彎曲，此電荷分佈區域即可稱為空間電荷層(space charge layer)或空乏區(Depletion Region)；當施加某偏壓於半導體時，其半導體之費米能階與溶液之氧化還原相等，此時沒有電荷之轉移，且能帶不彎曲，此施加之偏壓(E)可稱為平帶電位(Flat band potential, E_{fb})，即 $E = E_{fb}$ ；當施加之偏壓較負於平帶電位($E < E_{fb}$)時，電子會往半導體/溶液界面之移動，於半導體會有過多之電子聚集，即可稱為累積層 (Accumulation layer)，如圖 4-36 所示[61]。

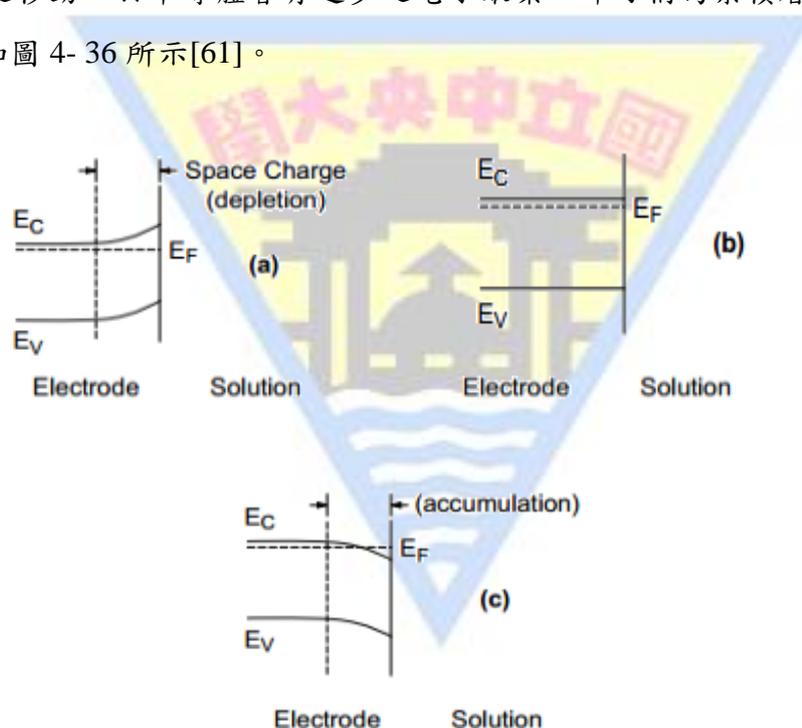


圖 4-36 n-type 半導體與溶液界面之能帶彎曲情形

(a) $E > E_{fb}$ ；(b) $E = E_{fb}$ ；(c) $E < E_{fb}$ [61]。

4-6-1 開環電位分析

實驗方法如 3-6-4 節於沒有外加電流通過電極時，所測得之電位，即為開環電位。一開始測量時不用開燈，等待電壓穩定之後，將燈源開至最大，重覆測量偏壓 (V) 與時間 (t) 之關係圖，當開燈所測得之電壓持平穩定時，即為平帶電位 (Flat band

potential), 如圖 4-37, 不同鍍膜次數之 AgInS_2 薄膜之費米能階(相對於 SCE)為 -0.845 V~ -1.020 V。

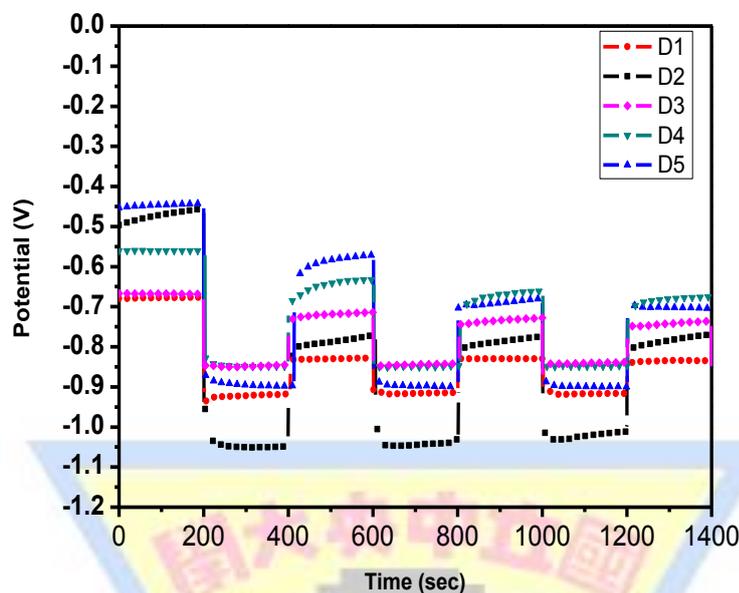


圖 4-37 不同鍍膜次數之 AgInS_2 薄膜費米能階圖。

表 4-7 AgInS_2 薄膜試片不同鍍膜次數之費米能階彙整表。

鍍膜次數	實驗參數	費米能階(vs SCE)	費米能階(vs SHE)
1	D1	-0.912 V	-0.668 V
2	D2	-1.020 V	-0.776 V
3	D3	-0.845 V	-0.601 V
4	D4	-0.849 V	-0.605 V
5	D5	-0.891 V	-0.647 V

4-6-2 電化學阻抗分析

圖 4-38~圖 4-41 為 10^1 Hz~ 10^4 Hz 之頻率, AgInS_2 薄膜不同鍍膜次數分別於不同偏壓於犧牲試劑量測之 Nyquist plot, 再搭配 Nova 1.8 軟體分析, 因 Nyquist plot 所出現之半圓為非理想半圓, 因此可由 Q 來取代 C, Q_1 表示半導體之恆相位元件, 藉由 $R_1(R_2Q_1)$ 之等效電路模擬來之 Nyquist plot、Bode modulus 及 Bode phase, 如圖 4-42~圖 4-44 所示, 以獲得薄膜之阻抗、電容值等資訊, 其中 R_1 為溶液電阻及薄膜電阻;

R_2 為電荷傳輸阻抗； Q_1 為半導體恆相位元件，可算出半導體電容值 C_1 。於犧牲試劑下， R_1 仍然隨著鍍膜次數而增加；而 R_2 隨著偏壓較負(e.g. -0.6 vs. SCE)，越靠近於平帶電位，雖然空乏區變薄，可能於犧牲試劑下發生某種反應，使得電荷傳輸阻抗變大；隨著偏壓較負而越來越接近平帶電位，由於空乏區變薄，使得電容值(C_{sc})會變大。

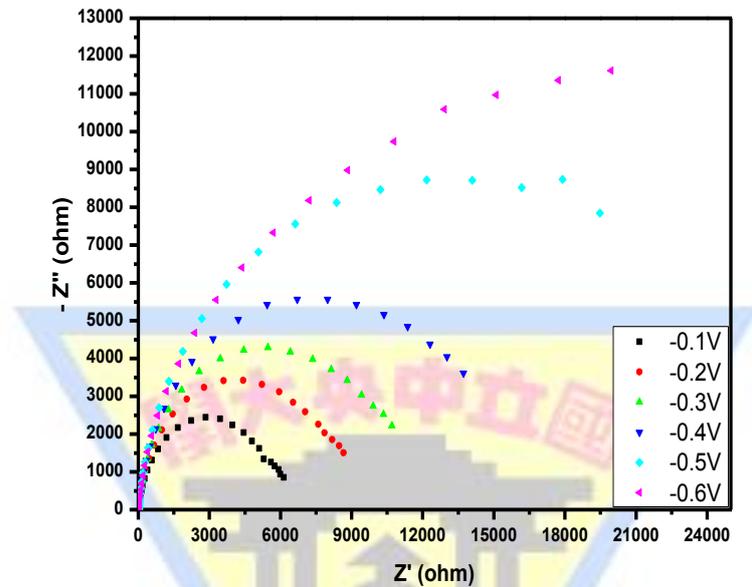


圖 4- 38 AgInS₂ 鍍膜二次，於犧牲試劑 -0.1~ -0.6 V 之偏壓量測之 Nyquist plot。

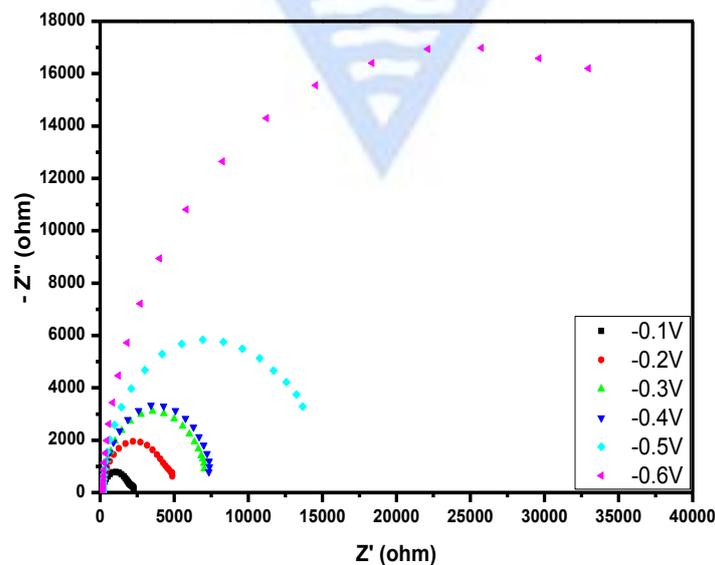


圖 4- 39 AgInS₂ 鍍膜三次，於犧牲試劑 -0.1~-0.6 V 之偏壓量測之 Nyquist plot。

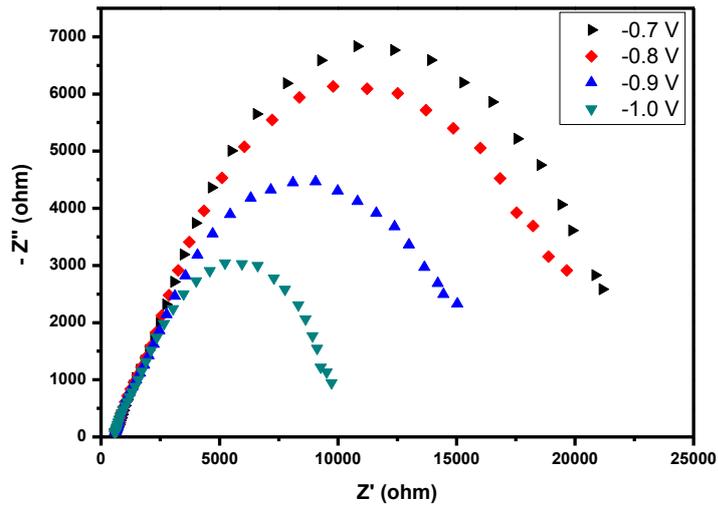


圖 4- 40 AgInS₂ 鍍膜三次，於犧牲試劑 -0.7~-1.0 V 之偏壓量測之 Nyquist plot。

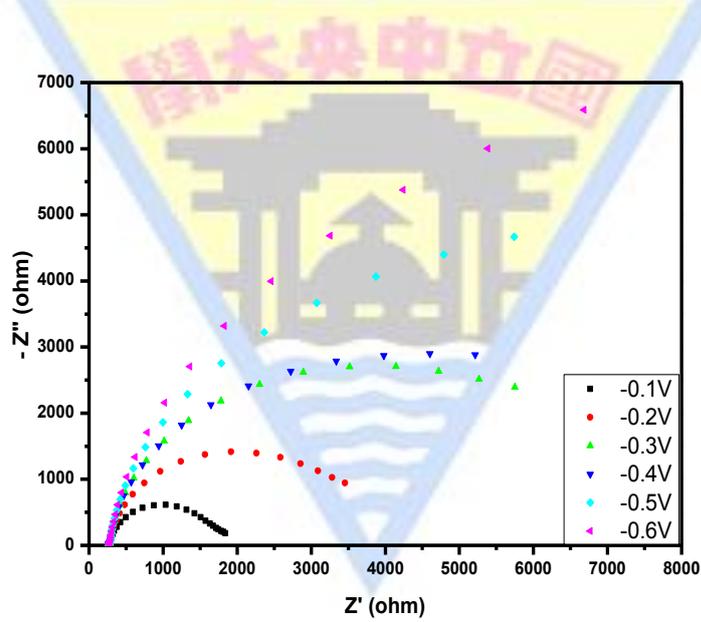


圖 4- 41 AgInS₂ 鍍膜四次，於犧牲試劑 -0.1~-0.6 V 之偏壓量測之 Nyquist plot。

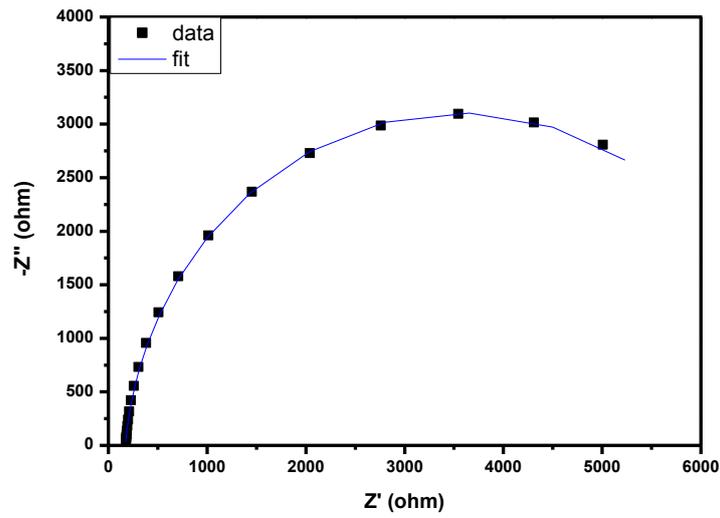


圖 4- 42 AgInS₂ 鍍膜三次，於犧牲試劑 -0.3 V 量測之 Nyquist plot 及其模擬之 R(RQ) 電路。

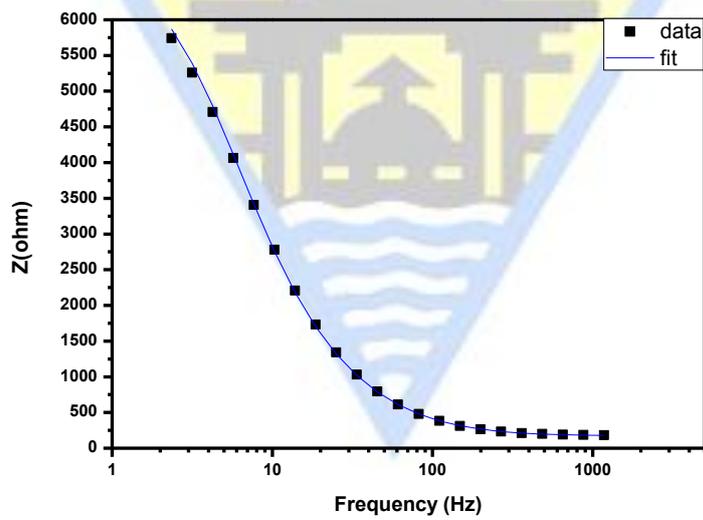


圖 4- 43 AgInS₂ 鍍膜三次，於犧牲試劑 -0.3 V 量測之 Bode modulus 及其模擬之 R(RQ) 電路。

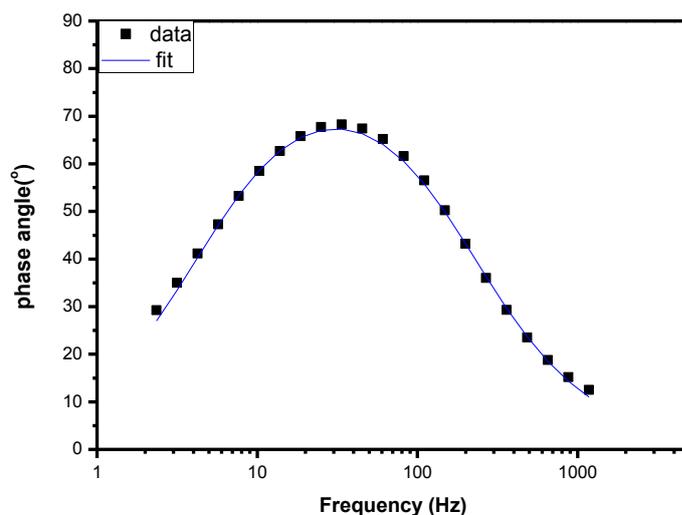


圖 4-44 AgInS₂ 鍍膜三次，於犧牲試劑 -0.3 V 量測之 Bode phase 及其模擬之 R(RQ) 電路。

表 4-8 AgInS₂ 鍍膜二次於犧牲試劑之不同偏壓 EIS 之參數彙整表。

Element	Parameter	-0.1 V	-0.2 V	-0.3 V	-0.4 V	-0.5 V	-0.6 V
R ₁	R (ohm)	31.017	31.067	31.269	31.279	31.214	31.25
R ₂	R (ohm)	5511.8	7524.7	9001.4	10879	14880	16508
Q ₁	Y ₀ (F•s ^{N-1})	1.62E-06	1.58E-06	1.58E-06	1.64E-06	1.75E-06	1.91E-06
	N	0.92012	0.928	0.93277	0.93359	0.93226	0.92903
	χ ²	0.008867	0.006834	0.004835	0.004819	0.006168	0.0070155
	C (F)	1.07E-06	1.12E-06	1.16E-06	1.23E-06	1.34E-06	1.46E-06

表 4-9 AgInS₂ 鍍膜三次於犧牲試劑之不同偏壓(-0.1 V~ -0.6 V) EIS 之參數彙整表。

Element	Parameter	-0.1 V	-0.2 V	-0.3 V	-0.4 V	-0.5 V	-0.6 V
R ₁	R (ohm)	173.11	174.04	173.14	172.71	172.98	172.73
R ₂	R (ohm)	1778.2	4291.5	6777	7323.4	12263	30971
Q ₁	Y ₀ (F•s ^{N-1})	6.66E-06	6.17E-06	6.45E-06	6.75E-06	6.81E-06	7.25E-06
	N	0.92775	0.94486	0.94411	0.94475	0.95014	0.94939
	χ ²	0.004754	0.004084	0.008963	0.009119	0.007319	0.008247
	C (F)	4.71E-06	4.99E-06	5.36E-06	5.66E-06	5.98E-06	6.69E-06

表 4-10 AgInS₂ 鍍膜三次於犧牲試劑之不同偏壓(-0.7 V~ -1.2 V) EIS 之參數彙整表。

Element	Parameter	-0.7 V	-0.8 V	-0.9 V	-1.0 V
R ₁	R (ohm)	173.11	174.04	173.14	172.71
R ₂	R (ohm)	21417	20174	15998	10537
Q ₁	Y ₀ (F•s ^{N-1})	2.99E-06	3.67E-06	5.51E-06	6.85E-06
	N	0.72001	0.69712	0.6377	0.66305
	χ ²	0.008712	0.008281	0.007785	0.005748
	C (F)	1.03E-06	1.19E-06	1.39E-06	1.80E-06

表 4-11 AgInS₂ 鍍膜四次於犧牲試劑之不同偏壓 EIS 之參數彙整表。

Element	Parameter	-0.1 V	-0.2 V	-0.3 V	-0.4 V	-0.5 V	-0.6 V
R ₁	R (ohm)	271.69	272.13	271.94	271.54	273.1	273.51
R ₂	R (ohm)	1466.1	3366.1	6136.7	6284.3	9152.9	13316
Q ₁	Y ₀ (F•s ^{N-1})	1.22E-05	1.20E-05	1.23E-05	1.32E-05	1.43E-05	1.69E-05
	N	0.89097	0.89976	0.90394	0.90419	0.90665	0.90081
	χ ²	0.006502	0.009062	0.009548	0.009051	0.006429	0.00558
	C (F)	7.47E-06	8.40E-06	9.38E-06	1.01E-05	1.16E-05	1.43E-05

於 1997 年 Krol 等人[62]、2002 年 Radecka 等人[63]與 2008 年 Loef 等人[64] 研究中指出，當交流阻抗頻率於高頻率下，交流阻抗頻率與實部阻抗(Z')無關，即於高頻下作實部阻抗對頻率作圖會呈現一水平線，此時可假設為 R-C 串聯電路，其中 R 為工作電極與電解質間之電阻；C 為半導體之電容，藉由 Mott-Schottky 方程式 [61-63,65-67]：

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 eNA^2} \left(V - V_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad (4-17)$$

其中 C_{SC} 為空間電荷電容、ε₀ 為真空介電常數(8.85 × 10⁻¹⁴F/cm)、ε 為半導體之介電常數、e 為電子電量(1.602 × 10⁻¹⁹C)、N 為載子濃度、A 為試片之表面積、V 為施加之偏壓、V_{FB} 為平帶電位、k 為波茲曼常數(1.38 × 10⁻²³J/K)、T 為絕對溫度。可由 Mott-Schottky 方程式作圖 (1/C_{SC}² vs. V)，藉由式(4-17)，切線斜率可得知薄膜之導電型態，若斜率為正時，其導電型態為 n-type；反之，則為 p-type。還可由斜率換算成載子濃度，當 1/C_{SC}² 切線至 X 軸之截距即為平帶電位。

還可藉由 Schottky 方程式[62,63,66] 來獲得半導體之空乏區厚度，方程式如下所示：

$$d_{sc} = \frac{2\epsilon\epsilon_0}{eN}^{1/2} \left(V - V_{FB} - \frac{kT}{e} \right)^{1/2} \quad (4-28)$$

其中 d_{sc} 為空乏區厚度、ε₀ 為真空介電常數(8.85 × 10⁻¹⁴F/cm)、ε 為半導體之介電常數、e 為電子電量(1.602 × 10⁻¹⁹C)、N 為載子濃度、V 為施加之偏壓、V_{FB} 為平帶電位、k 為波茲曼常數(1.38 × 10⁻²³J/K)、T 為絕對溫度。

由 3-6-5 節電化學阻抗量測法，可看出當頻率高於 1k Hz 時，於犧牲試劑下，其實部阻抗對頻率作圖會呈現一水平線，如圖 4-45 所示但由於此模型為 $R_1(R_2Q_1)$ ，因 R_1 非單純溶液電阻，其還有薄膜與基材之電阻且 R_2 電阻值大，導致無法忽略而簡化成 $[R_1Q_1]$ ，故直接將模擬出來之半導體電容平方導數與電壓作圖 ($1/C_{sc}^2$ vs. V)，如圖 4-46 所示，可發現其切線斜率為正值，可得知薄膜之導電型態為 n-type，載子濃度約為 $10^{19} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ，於犧牲試劑之費米能階(相對於 SCE)為 $-0.8 \text{ V} \sim -1.2 \text{ V}$ ；其中表 4-12 為犧牲試劑下 Mott-Schottky 彙整表。於相同電解質(犧牲試劑)，但藉由不同方法(開環電位分析、Mott-Schottky)所測得之費米能階，可發現使用 Mott-Schottky 方法會較開環電位法之費米能階還要負，其與文獻一致[68]。不管在任何鍍膜次數下於犧牲試劑中，也可發現隨著偏壓越來越靠近平帶電位，即偏壓較負(e.g. -0.6 vs. SCE)，空乏區厚度也會越來越薄，載子存活時間也會隨著增加。

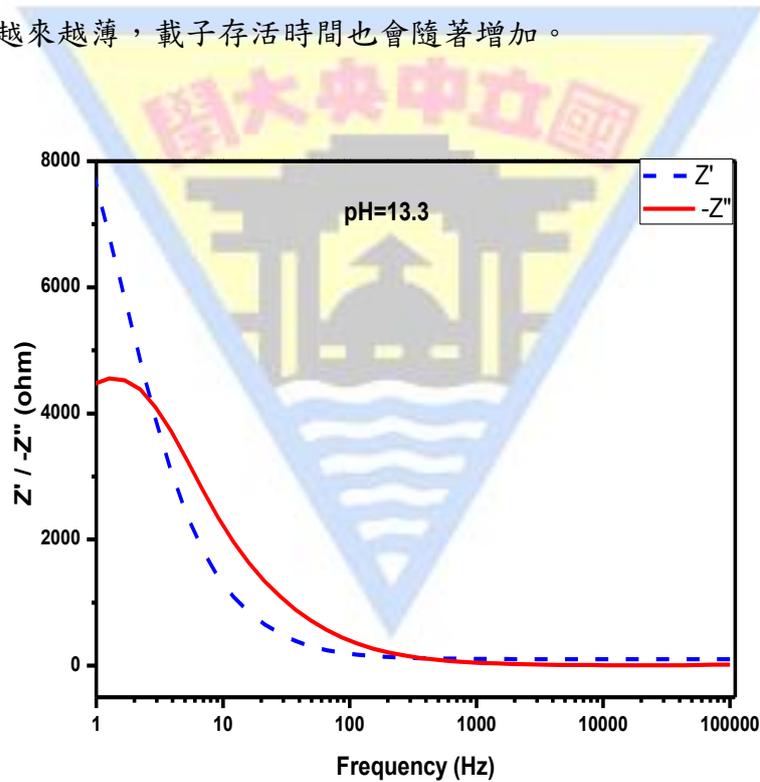


圖 4-45 AgInS₂ 薄膜於犧牲試劑下量測出來之頻率與阻抗(Z'/Z'')圖。

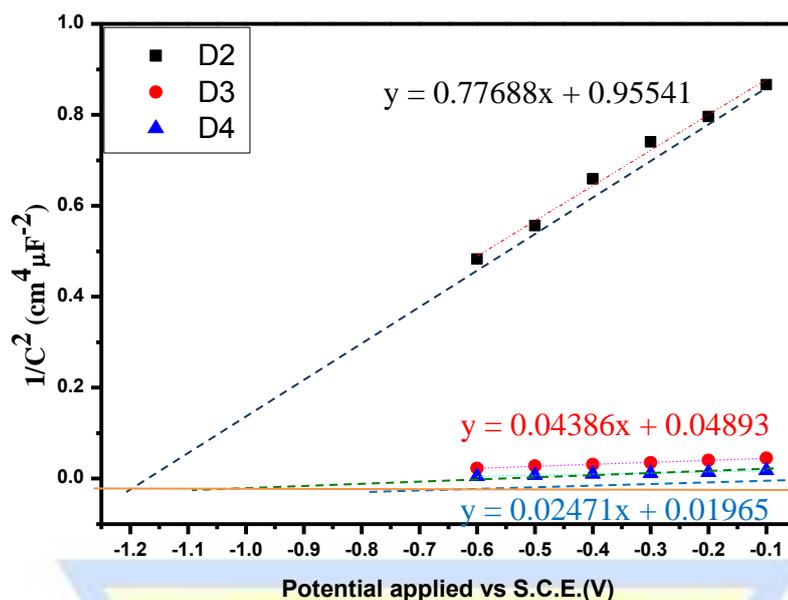


圖 4-46 AgInS₂ 不同鍍膜次數(D2~D4) 於犧牲試劑之 Mott-Schottky 圖。

表 4-12 不同鍍膜次數於犧牲試劑之 Mott-Schottky 彙整表。

實驗參數	費米能階(vs SCE)	費米能階(vs SHE)	載子濃度(cm ⁻³)
D2	-1.23 V	-0.986 V	2.42E+19
D3	-1.11 V	-0.886 V	4.49E+20
D4	-0.80 V	-0.556 V	8.05E+20

上述皆為未照光之 EIS 分析，我們想知道於照光下，半導體發生之過程，如光產生之電洞傳輸至半導體與電解質界面、自由電子傳輸至半導體內部、光產生之電洞從半導體傳輸至電解質、再結合中心捕捉電子與電洞之機制，故我們改變不同光強於犧牲試劑下，使用 10¹~10⁴ Hz 且不同偏壓量測，將所得阻抗、相位角、頻率值，利用此數據作奈奎斯特圖(Nyquist plot)、波氏圖(Bode plot)來進行分析，依此來推測等效電路模型，並解釋個元件之物理意義，其界面之行為，進而瞭解於照光下，載子傳輸之過程。選用電解質之依據，如圖 4-47 與圖 4-48，可看出於未照光下，半導體與一般電解質有暗電流且產生某種反應，故於照光下會不單純，故選用犧牲試劑當作照光之電解質。

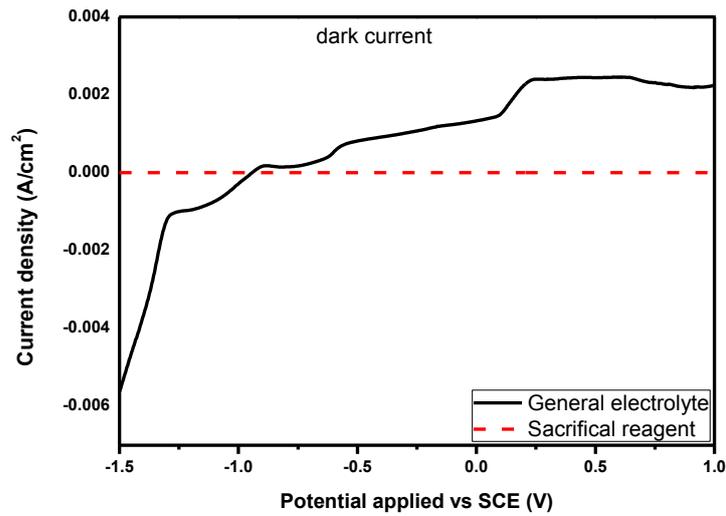


圖 4-47 於一般電解質與犧牲試劑量測 D3 之暗電流。

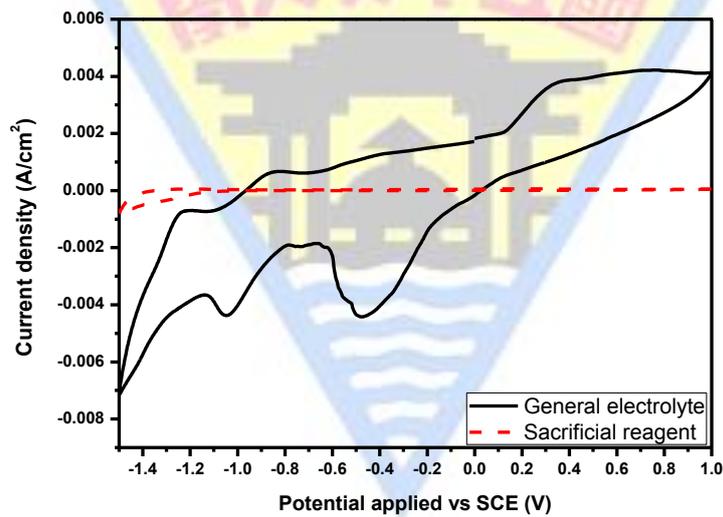


圖 4-48 於一般電解質與犧牲試劑量測 D3 之循環伏安法曲線。

圖 4-49~圖 4-52 為 $10^1\text{Hz}\sim 10^4\text{Hz}$ 之頻率， AgInS_2 鍍膜三次於犧牲試劑量測不同光強(9、22、50、75 mW/cm^2)分別於不同偏壓(-1.1、-1.0、-0.9、-0.8、-0.7、-0.4、0 V vs. S.C.E.)之 Nyquist plot，再搭配 Nova 1.8 軟體分析，但是由 2-5-3 節介紹之照光 EIS 模型，模擬出來皆不太好，若使用圖 2-27(a)的模型來模擬，則電荷傳輸阻抗(R_{ct})與再結合阻抗($R_{trapping}$)為負值且沒有表面態電容(C_{trap})；若用圖 2-27(b)模型來模擬，則再結合阻抗($R_{trapping}$)為負值且沒有表面態電容(C_{trap})；若用圖 2-27(c)模型來模擬，則電荷傳輸阻抗(R_{ct})為負值。由於阻抗為負值，導致其電路斷路，因此綜合以上之模

型，將斷路之阻抗拿掉，可簡化成 Randles cell 模擬，以 Q 取代 C，模擬非常擬合，以 R(RQ)之等效電路模擬之 Nyquist plot、Bode modulus 及 Bode phase 如圖 4- 53~圖 4- 56 所示。可看出隨著光強增加， R_2 (電荷傳輸阻抗)會變小，推測為光強增加，使得載子傳輸較為容易，相對來說阻抗就會變小，如圖 4- 57 所示；而鍍膜三次於未照光條件下之 EIS，如圖 4- 58 所示，可發現其暗電流很低，約為 10^{-7} mA/cm²，而隨著施加之偏壓較負，靠近於平帶電位，累積電荷較多，其電容值也會越大；其中半導體與犧牲試劑平衡電位為 -0.63 V (vs. S.C.E.)，因此施加之偏壓較正於 -0.63 V 時，其偏壓越正(e.g. -0.1 V vs. S.C.E.)，表示電荷較容易傳至電解質，使得半導體與電解質表面陰離子吸附變少，電荷傳輸阻抗變小。

不同光強下，皆於 -0.9 V (vs. S.C.E.) 電容有最大值且載子存活時間最長，由光電化學測量分析(LSV)，約於 -1 V (vs. S.C.E.)光電流開始發生，因此推測比 -1 V 較負之偏壓 (vs. S.C.E.) 其電荷累積，直到 -1 V (vs. S.C.E.)電荷開始傳輸，故比 -1 V 較正之偏壓 (vs. S.C.E.)，如 -0.9 V (vs. S.C.E.) 其光電流增加較多，使得載子存活時間最長，如圖 4- 59 所示；隨著偏壓較正，載子存活時間慢慢變短，可能電流增加幅度不高。其中，於照光下，使用 R(RQ)之等效電路，並沒有表面態之元件，故推測為一照光， $R_{trapping}$ (表面態再結合阻抗)與 $R_{ct,trap}$ (表面態電洞傳輸至溶液之阻抗)很小，表示於照光下，電子與電洞再結合率並不高以及電洞很容易傳輸至電解質而產生氧氣。表 4-13~表 4-16 為 D3 不同光強於犧牲試劑之 EIS 分析參數彙整表。

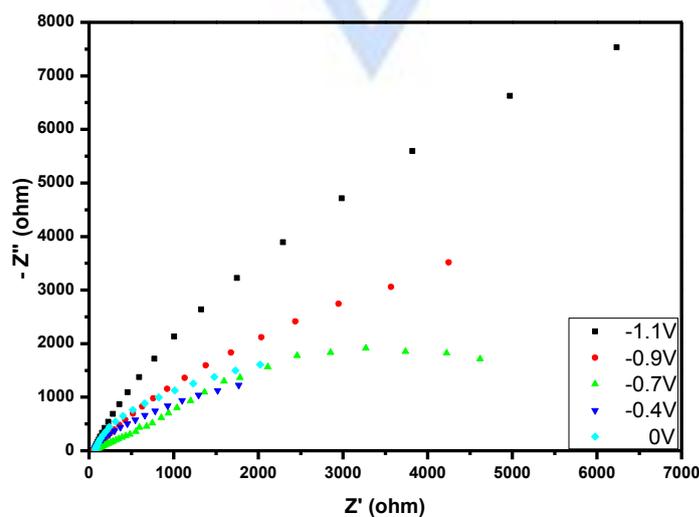


圖 4- 49 使用 9 mW/cm² 於犧牲試劑且不同偏壓量測 D3 之 Nyquist plot。

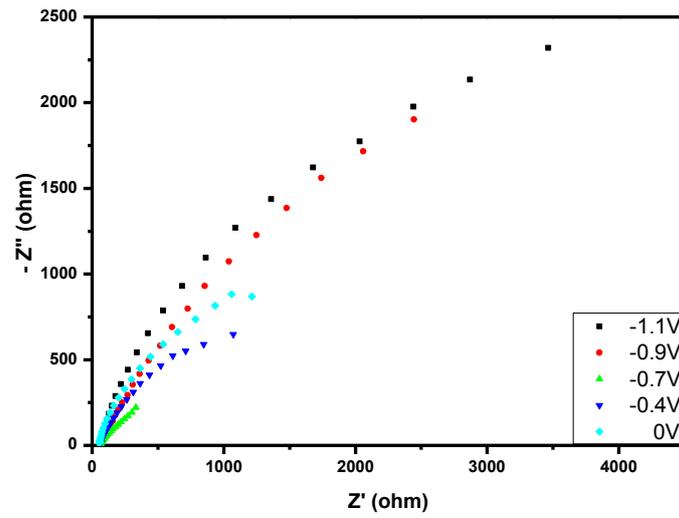


圖 4- 50 使用 22 mW/cm^2 於犧牲試劑且不同偏壓量測 D3 之 Nyquist plot。

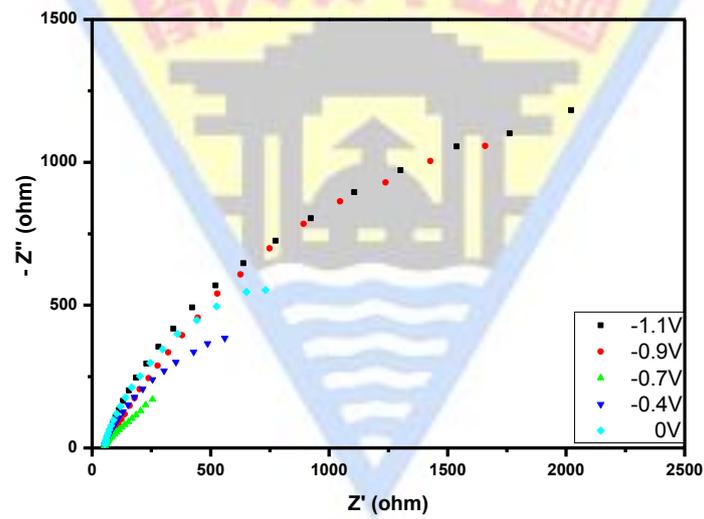


圖 4- 51 使用 50 mW/cm^2 於犧牲試劑且不同偏壓量測 D3 之 Nyquist plot。

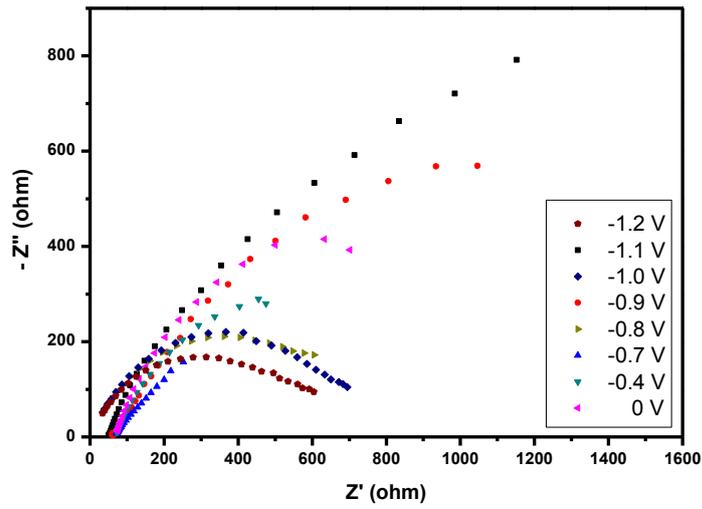


圖 4-52 使用 75 mW/cm^2 於犧牲試劑且不同偏壓量測 D3 之 Nyquist plot。

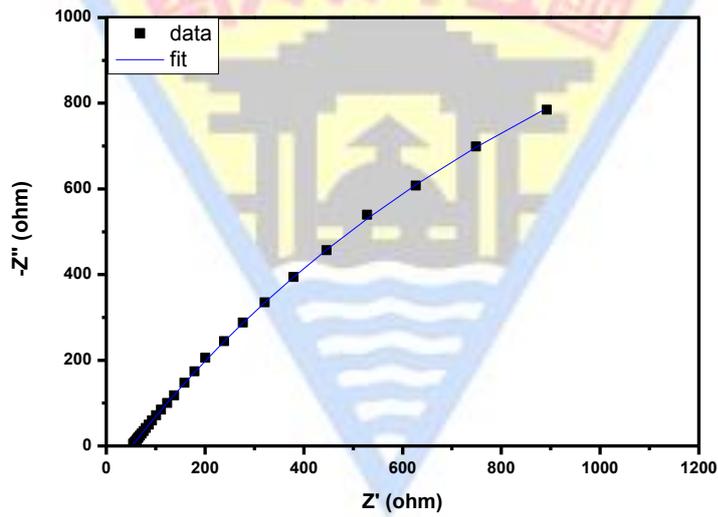


圖 4-53 D3 於犧牲試劑 75 mW/cm^2 條件下， -0.9 V 量測之 Nyquist 及其模擬之 R(RQ) 電路。

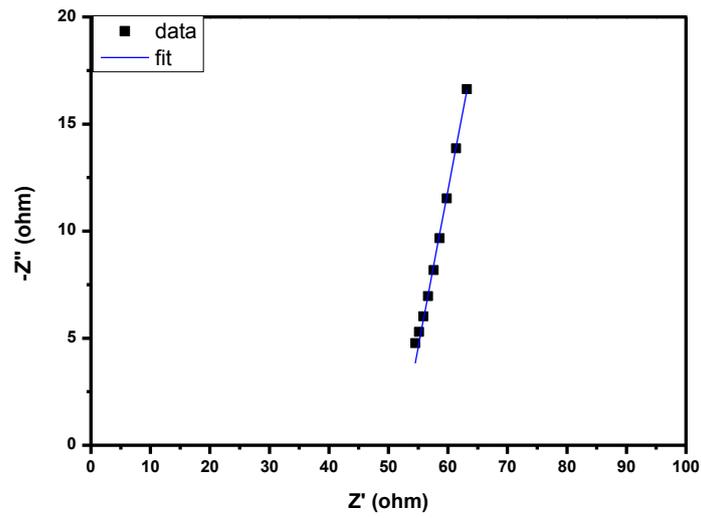


圖 4-54 D3 於犧牲試劑 $75\text{mW}/\text{cm}^2$ 條件下， -0.9 V 量測之 Nyquist 高頻區段 ($10^3\sim 10^4\text{Hz}$) 及其模擬之 R(RQ) 電路。

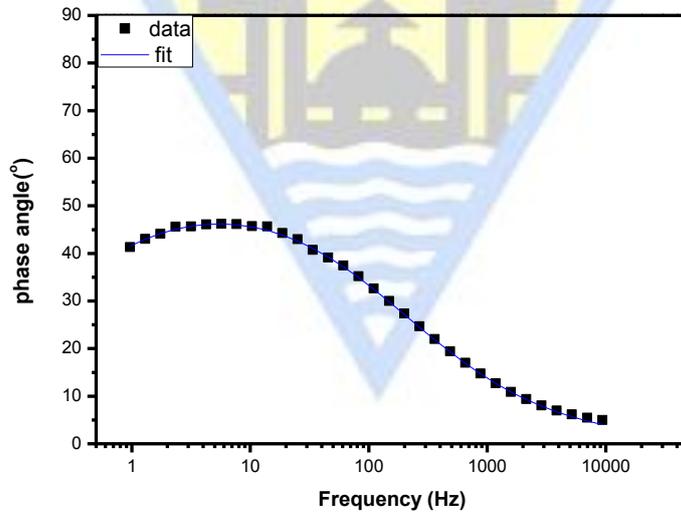


圖 4-55 D3 於犧牲試劑 $75\text{mW}/\text{cm}^2$ 條件下， -0.9 V 量測之 Bode phase 及其模擬之 R(RQ) 電路。

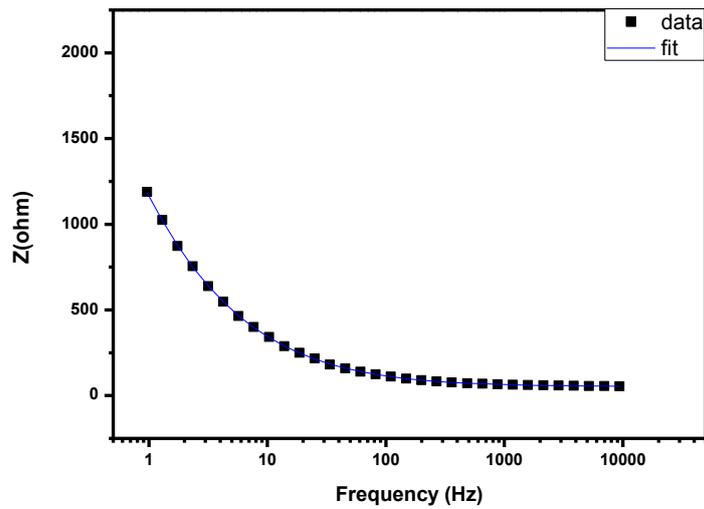


圖 4-56 D3 於犧牲試劑 $75\text{mW}/\text{cm}^2$ 條件下， -0.9 V 量測之 Bode modulus 及其模擬之 R(RQ) 電路。

表 4-13 使用 $9\text{ mW}/\text{cm}^2$ 於犧牲試劑且不同偏壓 EIS 之 D3 參數彙整表。

Element	Parameter	-1.1 V	-0.9 V	-0.7 V	-0.4 V	0 V
R_1	R (ohm)	59.4	61.896	59.286	60.388	67.224
R_2	R (ohm)	14494	8721.5	2478.4	1640.8	3049.3
Q_1	$Y_0 (\text{F}\cdot\text{s}^{N-1})$	8.88E-05	0.00014783	9.17E-05	1.13E-06	7.07E-07
	N	0.83521	0.6881	0.48142	0.81153	0.84652
	χ^2	0.007235	0.0039003	0.007699	0.004555	0.008838
	C (F)	9.33E-05	1.66 E-04	1.86E-05	2.63E-07	2.32E-07

表 4-14 使用 22 mW/cm² 於犧牲試劑且不同偏壓 EIS 之 D3 參數彙整表。

Element	Parameter	-1.1 V	-0.9 V	-0.7 V	-0.4 V	0 V
R ₁	R (ohm)	58.498	58.636	54.907	54.514	48.256
R ₂	R (ohm)	4355.6	8154	1002.1	2032.1	1724.3
Q ₁	Y ₀ (F•s ^{N-1})	9.33E-05	0.000197	7.58E-05	9.51E-06	1.97E-06
	N	0.78896	0.62908	0.55342	0.68032	0.8024
	χ ²	0.008143	0.004249	0.005424	0.00878	0.009756
	C (F)	7.34E-05	2.61 E-04	9.47E-06	1.49E-06	4.86E-07

表 4-15 使用 50 mW/cm² 於犧牲試劑且不同偏壓 EIS 之 D3 參數彙整表。

Element	Parameter	-1.1 V	-0.9 V	-0.7 V	-0.4 V	0 V
R ₁	R (ohm)	52.41	51.891	45.783	47.621	47.879
R ₂	R (ohm)	2218.7	4327.4	746.67	1207.1	1554.6
Q ₁	Y ₀ (F•s ^{N-1})	0.000114	0.000236	0.000104	1.17E-05	4.27E-06
	N	0.76244	0.62111	0.5498	0.70559	0.77113
	χ ²	0.006762	0.003787	0.004942	0.00809	0.006031
	C (F)	7.44E-05	2.39E-04	1.28E-05	1.99E-06	9.64E-07

表 4-16 使用 75 mW/cm² 於犧牲試劑且不同偏壓 EIS 之 D3 參數彙整表。

Element	Parameter	-1.1 V	-1 V	-0.9 V	-0.8 V	-0.7 V	-0.4 V	0 V
R ₁	R (ohm)	50.366	626.27	63.183	737.71	64.911	67.533	69.298
R ₂	R (ohm)	1592	2368.7	2267.5	1955.2	1172	949.98	1173.6
Q ₁	Y ₀ (F•s ^{N-1})	0.000161	0.00033782	0.000258	0.00021147	0.000144	1.64E-05	6.29E-06
	N	0.72876	0.55224	0.61745	0.58937	0.53905	0.70395	0.7679
	χ ²	0.00828	0.019928	0.009153	0.002906	0.002656	0.003953	0.009497
	C (F)	9.66E-05	2.82E-04	1.85 E-04	1.14E-04	3.13E-05	2.84E-06	1.43E-06

表 4-17 不同光強於犧牲試劑且不同偏壓之 D3 電容、載子存活時間參數彙整表。

實驗參數	偏壓(V)	電容(F/cm ²)	載子存活時間(s)
9mW/cm ²	-1.1	9.33E-05	1.541062
	-0.9	1.66 E-04	1.873709
	-0.7	1.86E-05	0.471973
	-0.4	2.63E-07	0.002294
	0	2.32E-07	0.002547
22 mW/cm ²	-1.1	7.34E-05	0.515218
	-0.9	2.61 E-04	2.555286
	-0.7	9.47E-06	0.137289
	-0.4	1.49E-06	0.028392
	0	4.86E-07	0.004238
50 mW/cm ²	-1.1	7.44E-05	0.332002
	-0.9	2.39 E-04	1.643633
	-0.7	1.28E-05	0.140792
	-0.4	1.99E-06	0.020093
	0	9.64E-07	0.008611
75 mW/cm ²	-1.1	9.66E-05	0.350748559
	-1.0	2.82E-04	1.448997
	-0.9	1.85 E-04	0.946734958
	-0.8	1.14 E-04	0.701539
	-0.7	3.13E-05	0.312410129
	-0.4	2.84E-06	0.022065662
	0	1.43E-06	0.00961056

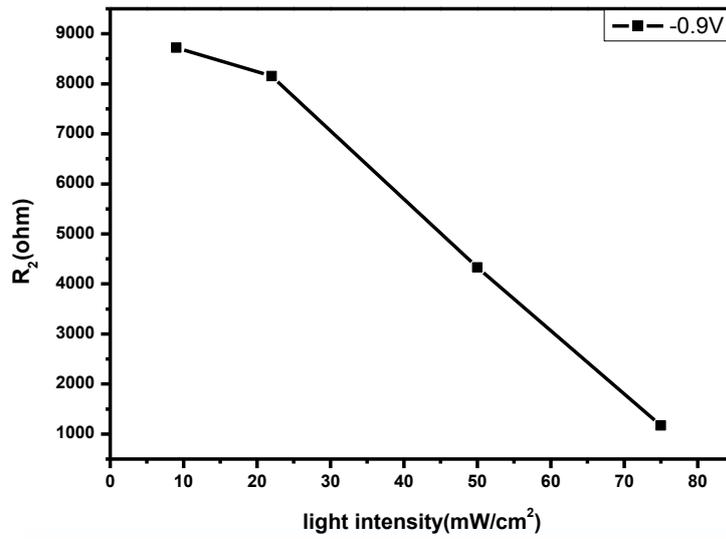


圖 4- 57 D3 於犧牲試劑偏壓-0.9V，不同光強之 R₂ 比較圖。

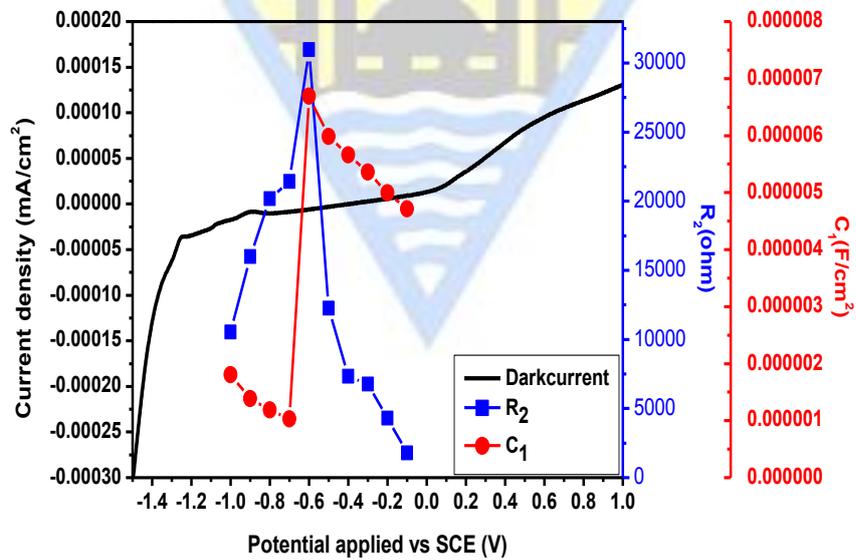


圖 4- 58 D3 於未照光條件下，不同偏壓之光電流及 R₂、C₁ 比較圖。

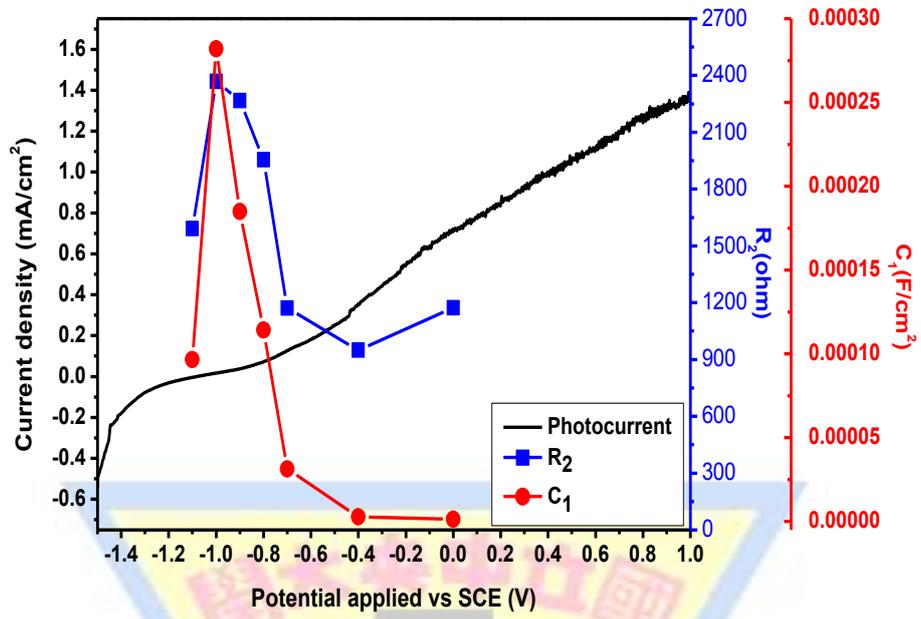


圖 4- 59 D3 於照光條件下(75mW/cm²)，不同偏壓之光電流及 R₂、C₁ 比較圖。

第五章 結論與未來展望

本研究利用超音波輔助化學水浴法製備不同厚度之 AgInS_2 半導體薄膜，並分析此材料之物性與光電性質，探討載子傳輸機制。從實驗結果可發現 AgInS_2 薄膜為 Orthorhombic phase，使用吸收光譜推測直接能隙值約為 1.93~1.98 eV。光電性質量測的結果顯示，薄膜隨著鍍膜次數增加，可有效降低基材裸露與暗電流上升問題，其中鍍膜兩次之 AgInS_2 光電極具有較佳的光電流值，在偏壓 1 V vs. SCE 下為 1.8 mA/cm^2 。由開環電位法量測薄膜於犧牲試劑 ($\text{Na}_2\text{S}+\text{K}_2\text{SO}_3$) 之費米能階(平帶電位)為 -0.845 V~ -1.020 V v.s. SCE，而 Electrochemistry Impedance Spectroscopy (EIS) 分析得知薄膜於相同犧牲試劑之費米能階為 -0.8 V~-1.2 V vs. SCE，兩者數值相近。暗反應中，於犧牲試劑量測之 EIS，可發現隨著鍍膜次數增加， R_1 (溶液電阻及薄膜電阻)也隨著增加；隨著偏壓較負，由於空乏區厚度變薄，會使得半導體電容越來越大；於照光情況下使用犧牲試劑為電解質所量測出來之 EIS，可推測照光下，光激發生成之載子在不同偏壓下的傳輸機制，隨著光強增加， R_2 (電荷傳輸阻抗)會變小，使得載子傳輸較為容易。而不同光強下，皆於 -1.0 V (vs. S.C.E.) 電容有最大值且載子存活時間最長。

未來的研究可調整不同銀銻比所製備之薄膜，由 EIS 分析技術得知薄膜於照光下之表面態電容、表面態時間，以了解此三成分硫化物光電極薄膜的光電化學行為。

參考文獻

- [1] 陳麗貞: 取之不盡、用之不竭的太陽能。2010年, 取自 <https://record.niet.gov.tw/Epaper/09933/3-3.html>。
- [2] Fujishima, A. and Honda K., “Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode”, Nature, Vol 238, pp. 37-38, 1972.
- [3] Kudo, A. and Miseki Y., “Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting”, Chemical Society Reviews, Vol 38, pp. 253-278, 2009.
- [4] Klahr, B., Gimenez S., Fabregat-Santiago F., Hamann T. and Bisquert J., “Water Oxidation at Hematite Photoelectrodes: The Role of Surface States”, Journal of the American Chemical Society, Vol 134, pp. 4294-4302, 2012.
- [5] Vanmaekelbergh, D. and Cardon F., “On the impedance associate with electron-hole recombination in the space charge layer of an illuminated semiconductor/electrolyte interface”, Semiconductor Science and Technology, Vol 3, pp. 124, 1988.
- [6] 蔡淑慧, 半導體工程精選 = Semiconductor engineering, 24-25 頁, 五南, 臺北市, 2007 年。
- [7] 吳錦貞, 「I-III-VI/II-VI 族可見光應答光觸媒材料之光電化學分析與水分解產氫應用」, 國立中正大學, 博士論文, 2009。
- [8] 蔡淑慧, 半導體工程精選 = Semiconductor engineering, 2 頁, 五南, 臺北市, 2007 年。
- [9] Gratzel, M., “Photoelectrochemical cells”, Nature, Vol 414, pp. 338-344, 2001.
- [10] Shay, J. L., Tell B., Schiavone L. M., Kasper H. M. and Thiel F., “Energy bands of AgInS_2 in the chalcopyrite and orthorhombic structures”, Physical Review B, Vol 9, pp. 1719-1723, 1974.
- [11] Delgado, G., Mora A. J., Pineda C. and Tinoco T., “Simultaneous Rietveld refinement of three phases in the Ag-In-S semiconducting system from X-ray powder diffraction”, Materials Research Bulletin, Vol 36, pp. 2507-2517, 2001.
- [12] Ortega-Lopez, M., Morales-Acevedo A. and Solorza-Feria O., “Physical properties of AgInS_2 films prepared by chemical spray pyrolysis”, Thin Solid Films, Vol 385, pp. 120-125, 2001.
- [13] Chamberlin, R. R. and Skarman J. S., “Chemical Spray Deposition Process for Inorganic Films”, Journal of The Electrochemical Society, Vol 113, pp. 86-89, 1966.
- [14] Pamplin, B. and Feigelson R. S., “Spray pyrolysis of CuInSe_2 and related ternary semiconducting compounds”, Thin Solid Films, Vol 60, pp. 141-146, 1979.
- [15] Gorska, M., Beaulieu R., Loferski J. J. and Roessler B., “Spray pyrolysis of silver indium sulfides”, Thin Solid Films, Vol 67, pp. 341-345, 1980.
- [16] Aguilera, M. L. A., Ortega-Lopez M., Resendiz V. M. S., Hernandez J. A. and Trujillo M. A. G., “Some physical properties of chalcopyrite and orthorhombic AgInS_2 thin films prepared by spray pyrolysis”, Materials Science and Engineering: B, Vol 102, pp. 380-384, 2003.
- [17] Sunil, M. A., Deepa K. G. and Nagaraju J., “Effect of sulphur variation in AgInS_2 thin films prepared by chemical spray pyrolysis”, Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2012 38th IEEE, 000174-000176, 2012.
- [18] Makhova, L., Szargan R. and Konovalov I., “Investigation of the growth process and properties of CuIn_5S_8 and AgIn_5S_8 spinel thin films”, Thin Solid Films, Vol 472, pp. 157-163, 2005.

- [19] Nakamura, S. and Seto S., "Optical properties of AgInS_2 thin films prepared by sulfurization of evaporated metal precursors", Physica Status Solidi (C), Vol 6, pp. 1137-1140, 2009.
- [20] Pathan, H. M. and Lokhande C. D., "Chemical deposition and characterization of copper indium disulphide thin films", Applied Surface Science, Vol 239, pp. 11-18, 2004.
- [21] Patil, R. S., Lokhande C. D., Mane R. S., Pathan H. M., Joo O. S. and Han S. H., "Successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) trend for nanocrystalline mercury sulfide thin films growth", Materials Science and Engineering: B, Vol 129, pp. 59-63, 2006.
- [22] Akaki, Y., Komaki H., Yokoyama H., Yoshino K., Maeda K. and Ikari T., "Structural and optical characterization of Sb-doped CuInS_2 thin films grown by vacuum evaporation method", Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol 64, pp. 1863-1867, 2003.
- [23] Akaki, Y., Kurihara S., Shirahama M., Tsurugida K., Seto S., Kakeno T. and Yoshino K., "Structural, electrical and optical properties of AgInS_2 thin films grown by thermal evaporation method", Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol 66, pp. 1858-1861, 2005.
- [24] Thouin, L. and Vedel J., "Electrodeposition and Characterization of CuInSe_2 Thin Films", Journal of The Electrochemical Society, Vol 142, pp. 2996-3001, 1995.
- [25] Wang, C. H., Cheng K. W. and Tseng C. J., "Photoelectrochemical properties of AgInS_2 thin films prepared using electrodeposition", Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol 95, pp. 453-461, 2011.
- [26] Tseng, C. J., Wang C. H. and Cheng K. W., "Photoelectrochemical performance of gallium-doped AgInS_2 photoelectrodes prepared by electrodeposition process", Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol 96, pp. 33-42, 2012.
- [27] Lokhande, C. D., Ennaoui A., Patil P. S., Giersig M., Diesner K., Muller M. and Tributsch H., "Chemical bath deposition of indium sulphide thin films: preparation and characterization", Thin Solid Films, Vol 340, pp. 18-23, 1999.
- [28] Lin, L. H., Wu C. C. and Lee T. C., "Growth of Crystalline AgIn_5S_8 Thin Films on Glass Substrates from Aqueous Solutions", Crystal Growth & Design, Vol 7, pp. 2725-2732, 2007.
- [29] Cheng, K. W. and Wang S. C., "Effects of complex agents on the physical properties of Ag-In-S ternary semiconductor films using chemical bath deposition", Materials Chemistry and Physics, Vol 115, pp. 14-20, 2009.
- [30] Cheng, K. W. and Wang S. C., "Influence of chelating agents on the growth and photoelectrochemical responses of chemical bath-synthesized AgIn_5S_8 film electrodes", Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol 93, pp. 307-314, 2009.
- [31] Chang, W. S., Wu C. C., Jeng M. S., Cheng K. W., Huang C. M. and Lee T. C., "Ternary Ag-In-S polycrystalline films deposited using chemical bath deposition for photoelectrochemical applications", Materials Chemistry and Physics, Vol 120, pp. 307-312, 2010.
- [32] Cheng, K. W., Huang C. M., Huang Y. L., Chuang H. J. and Wu Y. C., "Photoelectrochemical performance of aluminum-doped AgIn_5S_8 electrodes created using chemical bath deposition", Thin Solid Films, Vol 520, pp. 469-474, 2011.
- [33] Cheng, K. W., Jhuang C. H. and Yeh L. Y., "Influence of gallium on the growth and photoelectrochemical performances of AgIn_5S_8 photoelectrodes", Thin Solid Films, Vol 524, pp. 238-244, 2012.
- [34] 黃銘賢,「超音波輔助化學水浴法製備 Ag-In-S 薄膜」, 國立中正大學, 2012。

- [35] Application, G.: Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy。2010年，取自 <http://www.gamry.com/assets/Application-Notes/Basics-of-EIS.pdf>。
- [36] Metrohm: Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Part 3 –Data Analysis。2011年，取自 http://www.ecochemie.nl/download/Applicationnotes/Autolab_Application_Note_EIS03.pdf。
- [37] Krishnan, R., “Fundamentals of Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemistry”, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
- [38] Metrohm, 「Electrochemical Impedance Spectroscopy(EIS) Part 4 – Equivalent Circuit Models」, 2011。
- [39] Kim, C. H., Kisiel K., Jung J., Ulanski J., Tondelier D., Geffroy B., Bonnassieux Y. and Horowitz G., “Persistent photoexcitation effect on the poly(3-hexylthiophene) film: Impedance measurement and modeling”, Synthetic Metals, Vol 162, pp. 460-465, 2012.
- [40] Tomkiewicz, M., “Relaxation Spectrum Analysis of Semiconductor-Electrolyte Interface - TiO₂”, Journal of The Electrochemical Society, Vol 126, pp. 2220-2225, 1979.
- [41] Gassa, L. M., Mishima H. T., Lopez de Mishima B. A. and Vilche J. R., “An electrochemical impedance spectroscopy study of electrodeposited manganese oxide films in borate buffers”, Electrochimica Acta, Vol 42, pp. 1717-1723, 1997.
- [42] Kim, S. H., Lim S. C., Lee J. H. and Zyung T., “Conduction mechanism of organic semiconductor AlQ₃: Impedance spectroscopy analysis”, Current Applied Physics, Vol 5, pp. 35-37, 2005.
- [43] Vanmaekelbergh, D. and Cardon F., “Calculation of the electrical impedance associated with the surface recombination of free carriers at an illuminated semiconductor/electrolyte interface”, Journal of Physics D: Applied Physics, Vol 19, pp. 643, 1986.
- [44] Metikoš-Huković, M., Omanović S. and Jukić A., “Impedance spectroscopy of semiconducting films on tin electrodes”, Electrochimica Acta, Vol 45, pp. 977-986, 1999.
- [45] Habibi, M. H., Talebian N. and Choi J.-H., “Characterization and photocatalytic activity of nanostructured indium tin oxide thin-film electrode for azo-dye degradation”, Thin Solid Films, Vol 515, pp. 1461-1469, 2006.
- [46] 汪建民主編和凌永健著，材料分析 = Materials analysis，383-385頁，民全書局總經銷，臺北市，2005年。
- [47] 汪建民主編和張華著，材料分析 = Materials analysis，659-660頁，民全書局總經銷，臺北市，2005年。
- [48] Benno, G. and Joachim K., “Optical Properties of Thin Semiconductor Films”, 2003.
- [49] Yu, Q., Yang H., Fu W., Chang L., Xu J., Yu C., Wei R., Du K., Zhu H., Li M. and Zou G., “Transparent conducting yttrium-doped ZnO thin films deposited by sol-gel method”, Thin Solid Films, Vol 515, pp. 3840-3843, 2007.
- [50] Göde, F., Gümüş C. and Zor M., “Investigations on the physical properties of the polycrystalline ZnS thin films deposited by the chemical bath deposition method”, Journal of Crystal Growth, Vol 299, pp. 136-141, 2007.
- [51] Goudarzi, A., Aval G. M., Sahraei R. and Ahmadpoor H., “Ammonia-free chemical bath deposition of nanocrystalline ZnS thin film buffer layer for solar cells”, Thin Solid Films, Vol 516, pp. 4953-4957, 2008.

- [52] Zhong, Z. Y., Cho E. S. and Kwon S. J., "Characterization of the ZnS thin film buffer layer for Cu(In, Ga)Se₂ solar cells deposited by chemical bath deposition process with different solution concentrations", Materials Chemistry and Physics, Vol 135, pp. 287-292, 2012.
- [53] Krol, R., "Principles of Photoelectrochemical Cells", Springer US, 2012.
- [54] Lin, L. H., Wu C. C., Lai C. H. and Lee T. C., "Controlled Deposition of Silver Indium Sulfide Ternary Semiconductor Thin Films by Chemical Bath Deposition", Chemistry of Materials, Vol 20, pp. 4475-4483, 2008.
- [55] Sachanyuk, V. P., Gorgut G. P., Atuchin V. V., Olekseyuk I. D. and Parasyuk O. V., "The Ag₂S–In₂S₃–Si(Ge)S₂ systems and crystal structure of quaternary sulfides Ag₂In₂Si(Ge)S₆", Journal of Alloys and Compounds, Vol 452, pp. 348-358, 2008.
- [56] Pradhan, D., Kumar M., Ando Y. and Leung K. T., "Fabrication of ZnO Nanospikes and Nanopillars on ITO Glass by Templateless Seed-Layer-Free Electrodeposition and Their Field-Emission Properties", ACS applied materials & interfaces, Vol 1, pp. 789-796, 2009.
- [57] Hu, J. Q., Deng B., Tang K. B., Wang C. R. and Qian Y. T., "Preparation and phase control of nanocrystalline silver indium sulfides via a hydrothermal route", Journal of Materials Research, Vol 16, pp. 3411-3415, 2001.
- [58] Kudo, A., "Development of photocatalyst materials for water splitting", International Journal of Hydrogen Energy, Vol 31, pp. 197-202, 2006.
- [59] Kudo, A., Tsuji I. and Kato H., "AgInZn₇S₉ solid solution photocatalyst for H₂ evolution from aqueous solutions under visible light irradiation", Chemical Communications, Vol 0, pp. 1958-1959, 2002.
- [60] Tsuji, I., Kato H., Kobayashi H. and Kudo A., "Photocatalytic H₂ Evolution Reaction from Aqueous Solutions over Band Structure-Controlled (AgIn)_xZn_{2(1-x)}S₂ Solid Solution Photocatalysts with Visible-Light Response and Their Surface Nanostructures", Journal of the American Chemical Society, Vol 126, pp. 13406-13413, 2004.
- [61] Bott, A. W., "Electrochemistry of semiconductors", Current Separations, Vol 17, pp. 87-92, 1998.
- [62] Van de Krol, R., Goossens A. and Schoonman J., "Mott-Schottky Analysis of Nanometer-Scale Thin-Film Anatase TiO₂", Journal of The Electrochemical Society, Vol 144, pp. 1723-1727, 1997.
- [63] Radecka, M., Zakrzewska K., Wierzbicka M., Gorzkowska A. and Komornicki S., "Study of the TiO₂–Cr₂O₃ system for photoelectrolytic decomposition of water", Solid State Ionics, Vol 157, pp. 379-386, 2003.
- [64] Loeff, R., Houtepen A. J., Talgorn E., Schoonman J. and Goossens A., "Study of Electronic Defects in CdSe Quantum Dots and Their Involvement in Quantum Dot Solar Cells", Nano Letters, Vol 9, pp. 856-859, 2009.
- [65] Harrington, S. P. and Devine T. M., "Analysis of Electrodes Displaying Frequency Dispersion in Mott-Schottky Tests", Journal of The Electrochemical Society, Vol 155, pp. C381-C386, 2008.
- [66] Azumi, K., Ohtsuka T. and Sato N., "Mott-Schottky Plot of the Passive Film Formed on Iron in Neutral Borate and Phosphate Solutions", Journal of The Electrochemical Society, Vol 134, pp. 1352-1357, 1987.
- [67] Harrington, S. P. and Devine T. M., "Relation Between the Semiconducting Properties of a Passive Film and Reduction Reaction Rates", Journal of The Electrochemical Society, Vol 156, pp. C154-C159, 2009.
- [68] Beach, J. D., "In_xGa_{1-x}N For Photoelectrochemical Water Splitting", Colorado School of Mines, 2001.

附錄

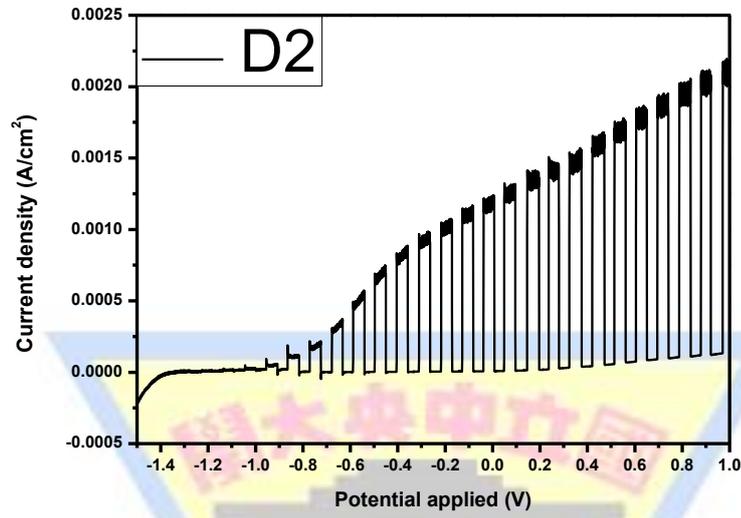


圖 A-1 AgInS₂ 鍍膜二次之光電流圖。

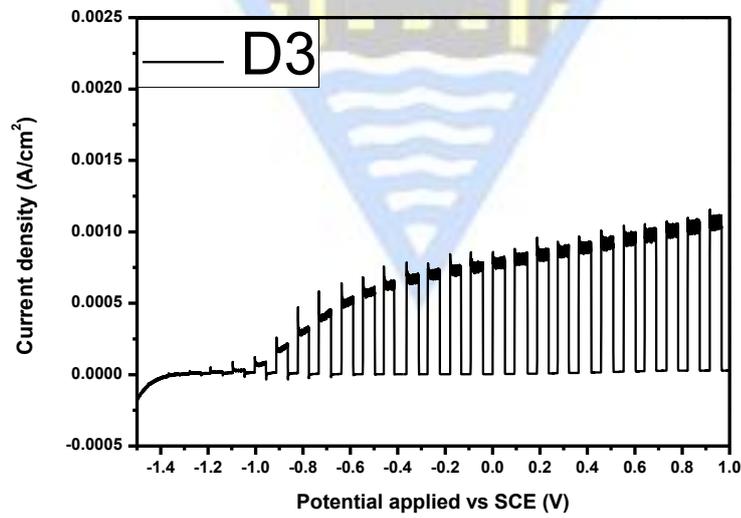


圖 A-2 AgInS₂ 鍍膜三次之光電流圖。

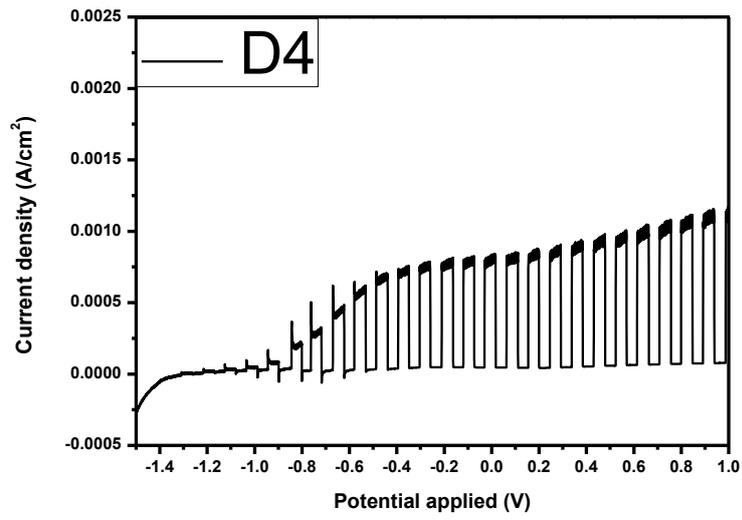


圖 A-3 AgInS₂ 鍍膜四次之光電流圖。

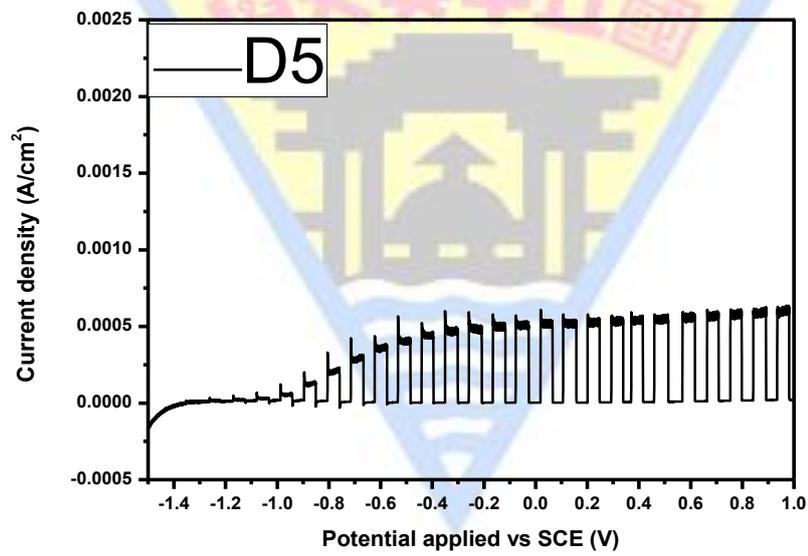


圖 A-4 AgInS₂ 鍍膜五次之光電流圖。

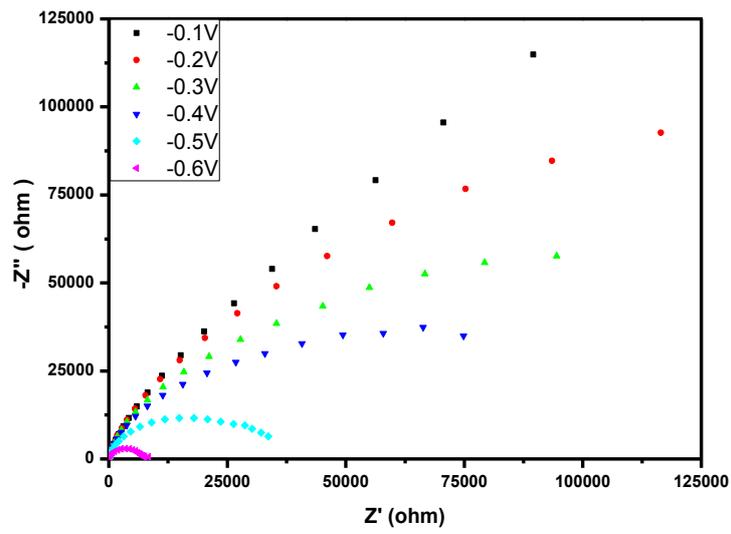


圖 A-5 ITO，於一般電解質 $-0.1\sim-0.6\text{V}$ 之偏壓量測之 Nyquist plot。

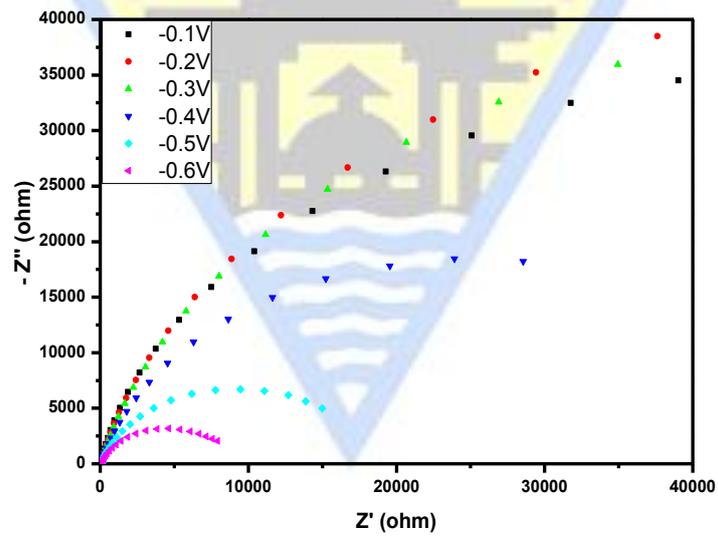


圖 A-6 AgInS_2 鍍膜一次，於一般電解質 $-0.1\sim-0.6\text{V}$ 之偏壓量測之 Nyquist plot。

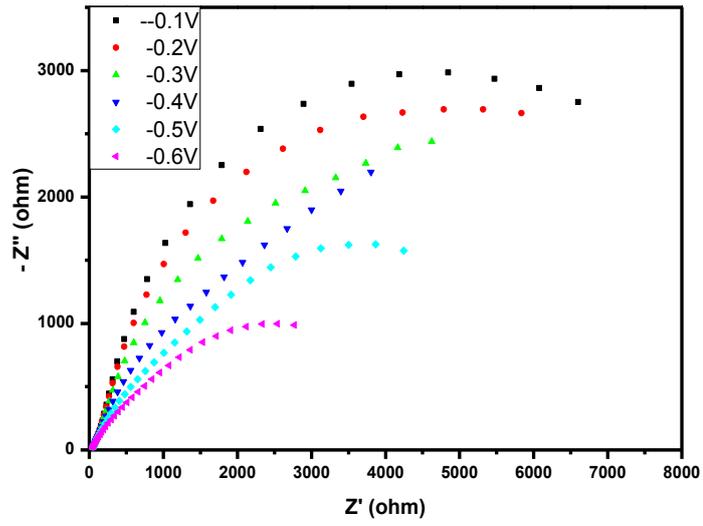


圖 A-7 AgInS₂ 鍍膜二次，於一般電解質 -0.1~-0.6 V 之偏壓量測之 Nyquist plot。

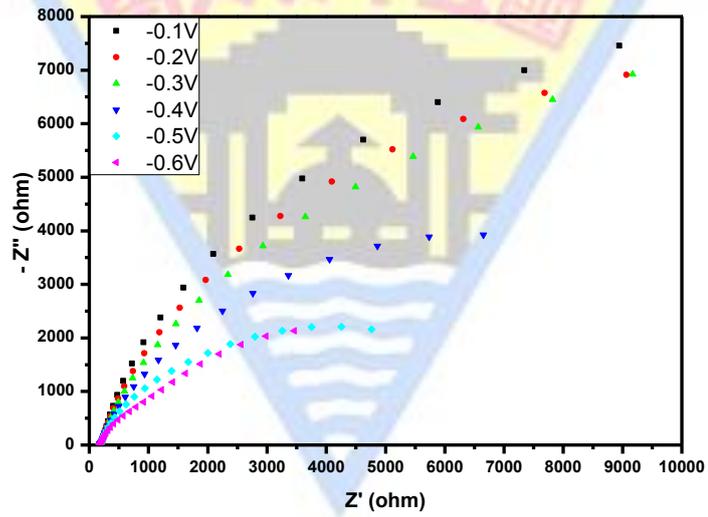


圖 A-8 AgInS₂ 鍍膜三次，於一般電解質 -0.1~-0.6 V 之偏壓量測之 Nyquist plot。

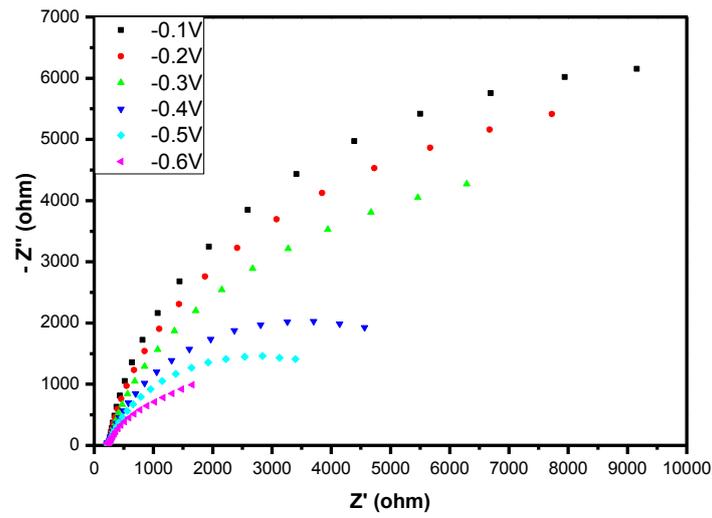


圖 A-9 AgInS_2 鍍膜四次，於一般電解質 $-0.1\sim-0.6\text{ V}$ 之偏壓量測之 Nyquist plot。

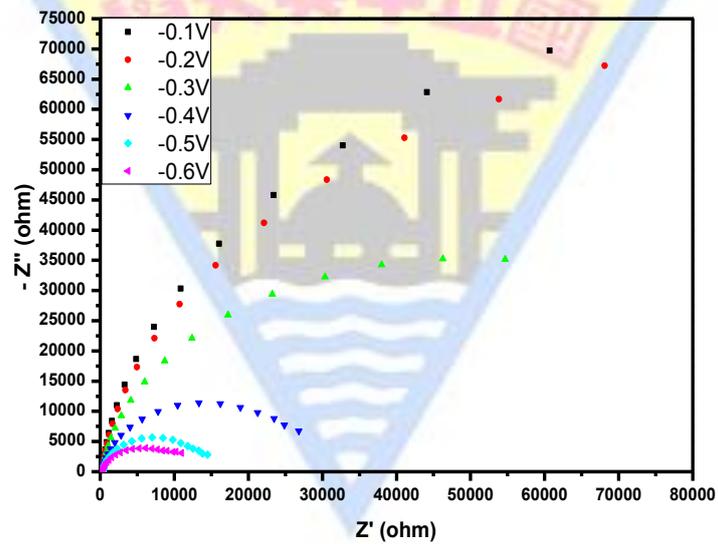


圖 A-10 AgInS_2 鍍膜五次，於一般電解質 $-0.1\sim-0.6\text{ V}$ 之偏壓量測之 Nyquist plot。

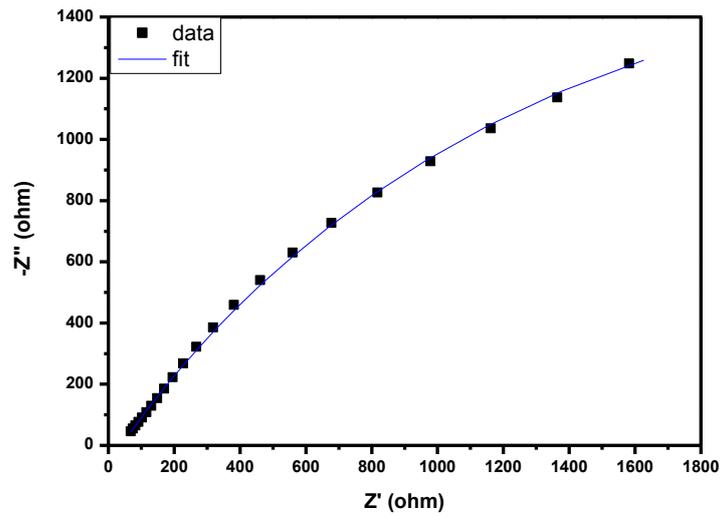


圖 A-11 AgInS_2 鍍膜二次，於一般電解質 -0.4 V 量測之 Nyquist plot 及其模擬之 R(RQ) 電路。

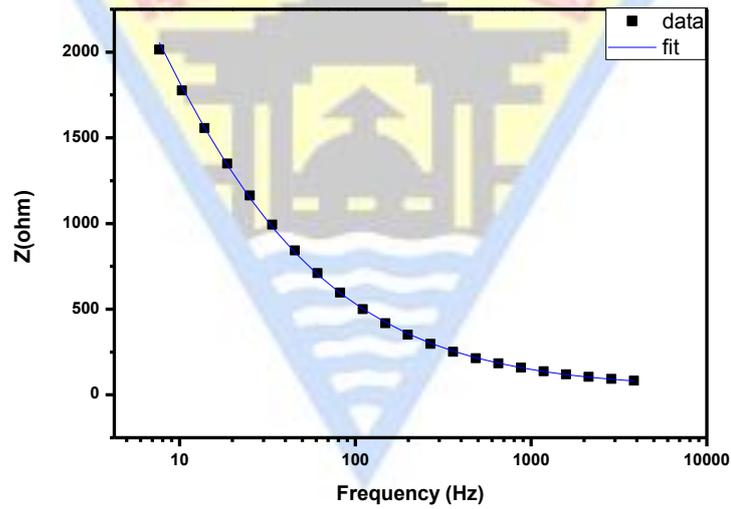


圖 A-12 AgInS_2 鍍膜二次，於一般電解質 -0.4 V 量測之 Bode modulus 及其模擬之 R(RQ) 電路。

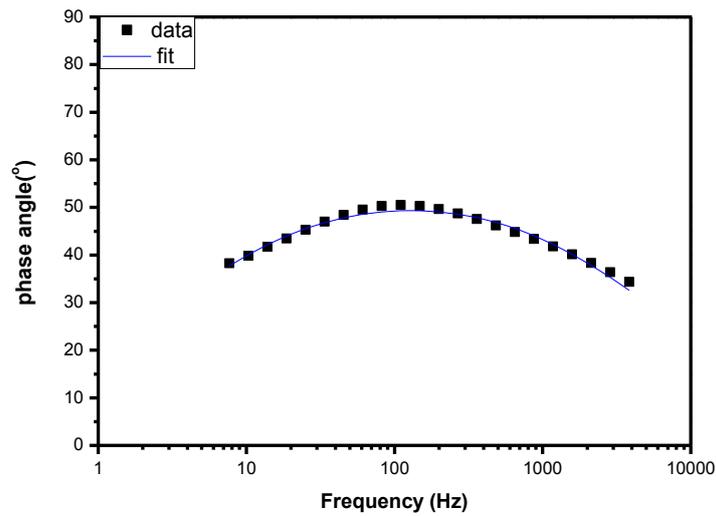


圖 A-13 AgInS₂ 鍍膜二次，於一般電解質 -0.4 V 量測之 Bode phase 及其模擬之 R(RQ) 電路。

表 A-1 ITO 試片於一般電解質不同偏壓之 EIS 參數彙整表。

Element	Parameter	-0.1 V	-0.2 V	-0.3 V	-0.4 V	-0.5 V	-0.6 V
R ₁	R (ohm)	11.66	11.798	11.853	11.924	11.913	12.05
R ₂	R (ohm)	19207	15949	13494	12828	15944	6461.9
Q ₁	Y ₀ (F•s ^{N-1})	1.05E-05	1.11E-05	1.24E-05	1.35E-05	1.54E-05	1.85E-05
	N	0.95731	0.95469	0.94647	0.94223	0.93417	0.93182
	χ ²	0.009932	0.009079	0.008479	0.008577	0.009588	0.006342
	C (F)	9.73E-06	1.02E-05	1.12E-05	1.21E-05	1.39E-05	1.58E-05

表 A-2 AgInS₂ 鍍膜一次於一般電解質之不同偏壓之 EIS 參數彙整表。

Element	Parameter	-0.1 V	-0.2 V	-0.3 V	-0.4 V	-0.5 V	-0.6 V
R ₁	R (ohm)	100.07	99.964	99.823	99.553	99.392	98.571
R ₂	R (ohm)	52078	54405	52826	30486	13380	7360.1
Q ₁	Y ₀ (F•s ^{N-1})	1.62E-05	1.80E-05	2.01E-05	2.23E-05	2.66E-05	3.56E-05
	N	0.91641	0.90623	0.8968	0.88929	0.87408	0.8487
	χ ²	0.00571	0.009192	0.009888	0.00768	0.008836	0.005658
	C (F)	1.59E-05	1.79E-05	2.02E-05	2.13E-05	2.29E-05	2.81E-05

表 A-3 AgInS₂ 鍍膜二次於一般電解質之不同偏壓之 EIS 參數彙整表。

Element	Parameter	-0.1 V	-0.2 V	-0.3 V	-0.4 V	-0.5 V	-0.6 V
R ₁	R (ohm)	96.417	90	90.121	75.21	80.231	80.711
R ₂	R (ohm)	8122.8	7408	5482.4	4019.2	2900.5	2314
Q ₁	Y ₀ (F•s ^{N-1})	8.35E-06	1.03E-05	1.30E-05	2.22E-05	3.85E-05	6.40E-05
	N	0.80324	0.77747	0.75772	0.69598	0.64625	0.60765
	χ ²	0.006286	0.007772	0.004222	0.006514	0.005144	0.007881
	C (F)	4.32E-06	4.92E-06	5.57E-06	7.72E-06	1.16E-05	1.87E-05

表 A-4 AgInS₂ 鍍膜三次於一般電解質之不同偏壓之 EIS 參數彙整表。

Element	Parameter	-0.1 V	-0.2 V	-0.3 V	-0.4 V	-0.5 V	-0.6 V
R ₁	R (ohm)	196.15	187.91	185.55	182.98	179.79	175.69
R ₂	R (ohm)	17328	15025	12525	8314.8	4973.4	2748.4
Q ₁	Y ₀ (F•s ^{N-1})	1.45E-05	1.73E-05	1.98E-05	2.27E-05	2.72E-05	3.72E-05
	N	0.83797	0.81689	0.80318	0.7899	0.7728	0.74717
	χ ²	0.007752	0.008128	0.004583	0.004657	0.007108	0.003613
	C (F)	1.11E-05	1.28E-05	1.41E-05	1.46E-05	1.51E-05	1.72E-05

表 A-5 AgInS₂ 鍍膜四次於一般電解質之不同偏壓 EIS 之參數彙整表。

Element	Parameter	-0.1 V	-0.2 V	-0.3 V	-0.4 V	-0.5 V	-0.6 V
R ₁	R (ohm)	244.48	239.46	238.63	235.96	232.85	230.12
R ₂	R (ohm)	11986	10582	8195.4	5311.3	4128.8	2662.1
Q ₁	Y ₀ (F•s ^{N-1})	1.30E-05	1.65E-05	2.12E-05	2.82E-05	4.01E-05	6.96E-05
	N	0.891	0.85634	0.82664	0.79343	0.75461	0.69821
	χ ²	0.005078	0.007552	0.005065	0.005305	0.007705	0.004276
	C (F)	1.04E-05	1.23E-05	1.47E-05	1.72E-05	2.24E-05	3.36E-05

表 A-6 AgInS₂ 鍍膜五次於一般電解質之不同偏壓 EIS 之參數彙整表。

Element	Parameter	-0.1 V	-0.2 V	-0.3 V	-0.4 V	-0.5 V	-0.6 V
R ₁	R (ohm)	337.49	336.58	336.48	336.71	336.37	336.97
R ₂	R (ohm)	1.22E+05	1.01E+05	57641	22529	11789	7792.8
Q ₁	Y ₀ (F•s ^{N-1})	9.04E-06	9.60E-06	1.05E-05	1.12E-05	1.27E-05	1.62E-05
	N	0.95477	0.95075	0.94319	0.94092	0.9346	0.92178
	χ ²	0.007226	0.00684	0.007037	0.003825	0.003384	0.003889
	C (F)	9.08E-06	9.59E-06	1.02E-05	1.03E-05	1.11E-05	1.36E-05

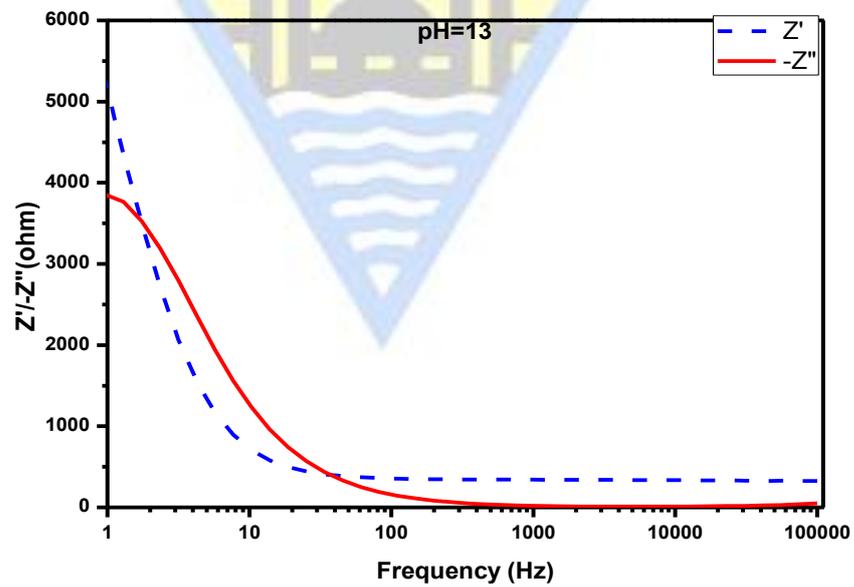


圖 A-14 AgInS₂ 薄膜於一般電解質下量測出來之頻率與阻抗(Z'/Z'')圖。