

目錄：

第一章 緒論.....	i
1.2 太陽能電池的簡介.....	1
1.3 染料敏化太陽能電池( DSSC )的結構及原理.....	3
1.4 敏化劑的發展.....	6
1.5 紫質及其衍生物的研究.....	9
1.5.1 紫質分子的自組裝( self-assemble ).....	10
1.5.2 紫質分子的聚集及光譜上的表現.....	10
1.5.3 紫質分子介面電子轉移研究.....	12
1.6 本論文的研究目的及研究內容.....	14
1.7 第一章引用文獻.....	15
第二章 實驗樣品及量測.....	17
2.1 樣品的製備.....	17
2.2 紫外-可見光光譜儀.....	19
2.3 螢光光譜儀.....	19
2.4 I-V量測系統.....	20
2.4.1 I-V原理.....	20
2.4.2 I-V量測系統的架設.....	23
2.5 時間相關單光子計數系統( Time-Correlated Single Photon Counting, TCSPC ; Fluo Time 200 Pico Quant ).....	24
2.5.1 分數式時間鑑別器( constant fractional discriminator, CFD ).....	26
2.5.2 時間－振幅轉換器( time-to-amplitude converter, TAC ).....	27
2.5.3 類比－數位轉換器( analog-to-digital converter, ADC ).....	28
2.5.4 多頻道分析儀( multi-channel-analyzer, MCA ).....	28
2.5.5 可調式延遲器( variable-delay-line ).....	28
2.5.6 雙光柵光譜儀.....	28
2.5.7 雷射光源( Laser source ).....	29
2.6 超快雷射系統( Ultra-Fast Laser System ).....	29
2.6.1 摻鈦藍寶石( Ti : sapphire )雷射.....	30
2.6.2 超快雷射脈衝震盪器( Ultra-Fast Laser Oscillator ).....	30
2.6.3 自相干涉儀( Auto-Correlator ).....	34
2.7 螢光上轉移技術( Up-conversion ).....	34
2.7 數據分析.....	37
2.8 第二章引用文獻.....	39
第三章 紫質分子在有機溶液中的光譜及動力學.....	40
3.1 紫質衍生物在溶液中的吸收及螢光光譜.....	40
3.2 紫質衍生物在溶液中動力學量測.....	43
3.3 ZnP1 及ZnP2 在苯液中的動力學.....	44

3.4 第三章引用文獻.....	50
第四章 紫質衍生物鍵結在奈米薄膜上的靜態光譜及動力學行為.....	51
4.1 染料鍵結在TiO <sub>2</sub> 上的靜態光譜性質 .....	51
4.2 紫質在奈米TiO <sub>2</sub> 薄膜中介面電子轉移及緩解過程 .....	56
4.3 染料鍵結在ZrO <sub>2</sub> 上的靜態光譜性質 .....	70
4.4 紫質在奈米ZrO <sub>2</sub> 薄膜中緩解動力學 .....	75
4.4 第四章引用文獻.....	89
第五章 元件製作及光電轉換效率量測.....	90
5.1 第五章引用文獻.....	91
第六章 結論.....	92
6.1 第六章引用文獻.....	93
第七章 附錄.....	94



圖目錄：

圖 1-1 N3 化學結構圖。.....	2
圖 1-2 染料敏化太陽能電池 (Dye-sensitized Solar Cell, DSSC) 結構示意圖。.....	3
圖 1-3 半導體能帶圖。.....	4
圖 1-4 染料敏化太陽能電池(Dye-sensitized Solar Cell, DSSC)電流產生過程示意圖。.....	4
圖 1-5 TiO <sub>2</sub> 奈米薄膜的吸收光譜圖。.....	6
圖 1-6 染料和TiO <sub>2</sub> 表面鍵和方式[8].....	7
圖 1-7 Ru染料化學結構圖。.....	8
圖 1-8 紫質大環結構示意圖。.....	9
圖 1-9 激子理論示意圖,表示了不同偶極取向二聚體激發態的能級分裂和允許躍遷。.....	10
圖 1-10 ZnTCPP光電轉換效率示意圖[16]。.....	12
圖 1-11 紫質天線結構示意圖以及能量回傳示意圖[17]。.....	13
圖 1-12 紫質分子間能量轉移和電子轉移過程競爭示意圖[17]。.....	13
圖 1-13 本論文實驗所使用的紫質分子化學結構。.....	14
圖 2-1 為二氧化鈦奈米薄膜的製備流程示意圖。.....	18
圖 2-2 左為利用電子顯微鏡所拍攝的二氧化鈦奈米顆粒圖,右為網印在玻璃上的成品圖。.....	18
圖 2-3 為二氧化鈦奈米薄膜處理流程。.....	18
圖 2-4 為螢光裝置配置圖;激發光源是採用雷射作為激發光源。....	19
圖 2-5 表示在大氣層內及大氣層外太陽光放射光譜。[2].....	20
圖 2-6 太陽與地球之間所求的天頂角之示意圖。[4].....	21
圖 2-7 為太陽能電池I-V特性曲線圖。.....	22
圖 2-8 I-V量測系統架設圖。.....	23
圖 2-9 時間相關單光子計數器的工作原理。.....	24
圖 2-10 Fluo Time 200 儀器配置圖。.....	25
圖 2-11 當輸入鑑別器的雜訊低於一特定門檻電壓高度時,被分數式時間鑑別器視為雜訊去除。.....	26
圖 2-12 TAC偵測單一光子的計時機制。.....	27
圖 2-13 摻鈦藍寶石(Ti:sapphire)的吸收及螢光圖譜。.....	30
圖 2-14 摻鈦藍寶石(Ti:sapphire)增益頻寬相當的寬。.....	31
圖 2-15 克爾透鏡鎖模Kerr-lens effect。.....	32
圖 2-16 群速色散示意圖,不同波長的光通過介質時,所對應的折射率n值不同。.....	33

圖 2-17 群速色散的補償。	33
圖 2-18 自相干涉儀裝置圖。	34
圖 2-19 和頻光產生示意圖。	35
圖 2-20 螢光上轉移示意圖，螢光與閘門雷射脈衝聚焦在BBO上產生和頻訊號。	36
圖 2-21 利用光學延遲的方式得到光譜的訊號。	36
圖 2-22 螢光上轉移裝置圖FOG-100 (CDP) 可隨樣品的穿透度好、壞使用穿透或反射。	37
圖 3-1 本實驗所使用的鋅紫質化合物ZnP1 以及ZnP2。	40
圖 3-2 紫質分子溶於苯液中的吸收光譜圖。	41
圖 3-3 紫質分子溶於苯液中的螢光光譜圖。	41
圖 3-4 ZnP1 溶於苯液中的吸收及螢光光譜圖。	42
圖 3-5 ZnP2 溶於苯液中的吸收及螢光光譜圖。	42
圖 3-6 ZnTPP在乙醇中訊號隨波長變化圖。[4]	43
圖 3-7 ZnTPP在苯液中中的緩解機制圖。[5]	44
圖 3-8 為ZnP1 及ZnP2 在苯液中以 430nm雷射激發紫質到S <sub>2</sub> 能態觀測位置在 480nm圓圈代表實驗的原始數據黑色代表擬合之結果綠色表示實驗和擬合誤差值。	45
圖 3-9 為ZnP1 在苯液中以 430 nm雷射激發紫質到S <sub>2</sub> 能態並觀測其 600~680 nm 成果，圓圈代表實驗的原始數據，黑色代表擬合之結果綠色表示實驗和擬合誤差值。	47
圖 3-10 為ZnP2 在苯液中以 430 nm雷射激發紫質到S <sub>2</sub> 能態並觀測其 600~680 nm 成果，圓圈代表實驗的原始數據，黑色代表擬合之結果綠色表示實驗和擬合誤差值。	48
圖 3-11 為ZnP1 及ZnP2 在苯液中以 430nm雷射激發紫質到S <sub>2</sub> 能態的反應機制圖。	49
圖 4-1 為ZnP1 的吸收度對時間圖，圓圈為實驗數據；實線為擬合曲線 TiO <sub>2</sub> 奈米薄膜膜厚 4~6μm室溫下浸泡所得的結果。	52
圖 4-2 為ZnP2 的吸收度對時間圖，方塊為實驗數據；實線為擬合曲線 TiO <sub>2</sub> 奈米薄膜膜厚 4~6μm室溫下浸泡所得的結果。	52
圖 4-3 為ZnP1 分別在溶液中及吸附在TiO <sub>2</sub> 的吸收光譜圖。黑線表示在苯液中的吸收(選用苯液的目的主要避免溶劑效應干擾我們動力學的量測)，紅線表吸附在TiO <sub>2</sub> 的吸收。	53
圖 4-4 為ZnP2 分別在溶液中及吸附在TiO <sub>2</sub> 的吸收光譜圖。黑線表示在苯液中的吸收(選用苯液的目的主要避免溶劑效應干擾我們動力學	

的量測)，紅線表吸附在TiO <sub>2</sub> 的吸收。.....	54
圖 4- 5 為ZnP1 及ZnP2 吸附在TiO <sub>2</sub> 的吸收光譜圖，我們可看出有四丁基修飾下在相同的吸附時間確實有抑制紫質分子堆疊的作用。.....	54
圖 4- 6 為ZnP1 及ZnP2 吸附在TiO <sub>2</sub> 上的吸收光譜及螢光光譜實線部分表示吸收光譜虛線部分表示螢光光譜。.....	55
圖 4- 7 為激發ZnP1/ TiO <sub>2</sub> 時間解析螢光光譜實驗結果(500~540nm)，紅圈表示實驗數據，黑線是擬合數據，綠色表示誤差值。.....	57
圖 4- 8 為激發ZnP1/ TiO <sub>2</sub> 時間解析螢光光譜實驗結果(560~590nm)，紅圈表示實驗數據，黑線是擬合數據，綠色表示誤差值。.....	58
圖 4- 9 為激發ZnP1/ TiO <sub>2</sub> 時間解析螢光光譜實驗結果(600~620 nm)，紅圈表示實驗數據，黑線是擬合數據，綠色表示誤差值。.....	59
圖 4- 10 為激發ZnP1/ TiO <sub>2</sub> 時間解析螢光光譜實驗結果(630~680 nm)，紅圈表示實驗數據，黑線是擬合數據，綠色表示誤差值。.....	60
圖 4- 11 為激發ZnP2/ TiO <sub>2</sub> 時間解析螢光光譜實驗結果(500~590nm)，紅圈表示實驗數據，黑線是擬合數據，綠色表示誤差值。.....	61
圖 4- 12 為激發ZnP2/ TiO <sub>2</sub> 時間解析螢光光譜實驗結果(560~590nm)，紅圈表示實驗數據，黑線是擬合數據，綠色表示誤差值。.....	62
圖 4- 13 為激發ZnP2/ TiO <sub>2</sub> 時間解析螢光光譜實驗結果( 600~620 nm )，紅圈表示實驗數據，黑線是擬合數據，綠色表示誤差值。.....	63
圖 4- 14 為激發ZnP2/ TiO <sub>2</sub> 時間解析螢光光譜實驗結果( 630~680 nm )，紅圈表示實驗數據，黑線是擬合數據，綠色表示誤差值。.....	64
圖 4- 15 為ZnP1/ TiO <sub>2</sub> 及ZnP2/ TiO <sub>2</sub> 的擬合數據整理結果。.....	65
圖 4- 16 為ZnP1/ TiO <sub>2</sub> 隨波長變化其平均生命期變化趨勢。.....	65
圖 4- 17 為ZnP1/ TiO <sub>2</sub> 隨波長變化其平均衰減速率變化趨勢圖。.....	66
圖 4- 18 為ZnP2/ TiO <sub>2</sub> 隨波長變化其平均生命期變化趨勢圖。.....	66
圖 4- 19 為ZnP2/ TiO <sub>2</sub> 隨波長變化其平均衰減速率變化趨勢圖。.....	67
圖 4- 20 為ZnP1/ TiO <sub>2</sub> 及ZnP2/ TiO <sub>2</sub> 生命期的差異比較。.....	69
圖 4- 21 為Porphyrin / TiO <sub>2</sub> 體系被激發之後可能的去激化路徑。.....	70
圖 4- 22 為電子顯微鏡影像ZrO <sub>2</sub> 顆粒大小 20~30 nm。.....	71
圖 4- 23 ZnP1 分別吸附在TiO <sub>2</sub> 及ZrO <sub>2</sub> 的吸收光譜圖。我們將吸收度調整到一樣.....	72
圖 4- 24 ZnP2 分別吸附在TiO <sub>2</sub> 及ZrO <sub>2</sub> 的吸收光譜圖。我們將吸收度調整到一樣.....	72
圖 4- 25 ZnP1 分別吸附在TiO <sub>2</sub> 及ZrO <sub>2</sub> 的螢光光譜圖及積分面積比較，.....	73
圖 4- 26 ZnP2 分別吸附在TiO <sub>2</sub> 及ZrO <sub>2</sub> 的螢光光譜圖及積分面積比較，.....	73
圖 4- 27 為Porphyrin / ZrO <sub>2</sub> 體系被激發之後可能的去激化路徑。.....	74

圖 4- 28 為激發ZnP1/ ZrO <sub>2</sub> 時間解析螢光光譜實驗結果(500~560nm), 紅圈表示實驗數據, 黑線是擬合數據, 綠色表示誤差值。.....	75
圖 4- 29 為激發ZnP1/ ZrO <sub>2</sub> 時間解析螢光光譜實驗結果(580~610nm), 紅圈表示實驗數據, 黑線是擬合數據, 綠色表示誤差值。.....	76
圖 4- 30 為激發ZnP1/ ZrO <sub>2</sub> 時間解析螢光光譜實驗結果(620~680nm), 紅圈表示實驗數據, 黑線是擬合數據, 綠色表示誤差值。.....	77
圖 4- 31 為激發ZnP2/ ZrO <sub>2</sub> 時間解析螢光光譜實驗結果(500~560nm), 紅圈表示實驗數據, 黑線是擬合數據, 綠色表示誤差值。.....	78
圖 4- 32 為激發ZnP2/ ZrO <sub>2</sub> 時間解析螢光光譜實驗結果(580~610nm), 紅圈表示實驗數據, 黑線是擬合數據, 綠色表示誤差值。.....	79
圖 4- 33 為激發ZnP2/ ZrO <sub>2</sub> 時間解析螢光光譜實驗結果(620~680nm), 紅圈表示實驗數據, 黑線是擬合數據, 綠色表示誤差值。.....	80
圖 4- 34 為ZnP1/ ZrO <sub>2</sub> 隨波長變化其平均生命期變化趨勢圖。.....	82
圖 4- 35 為ZnP2/ ZrO <sub>2</sub> 隨波長變化其平均生命期變化趨勢圖。.....	83
圖 4- 36 為ZnP1/ ZrO <sub>2</sub> 隨波長變化其平均衰減速率變化趨勢圖。.....	83
圖 4- 37 為ZnP2/ ZrO <sub>2</sub> 隨波長變化其平均衰減速率變化趨勢圖。.....	84
圖 4- 38 為ZnP1/ ZrO <sub>2</sub> 及ZnP2/ ZrO <sub>2</sub> 的擬合數據整理結果。.....	84
圖 4- 39 ZnP1 隨波長不同電子注入生命期變化圖。.....	86
圖 4- 40 ZnP2 隨波長不同電子注入速率變化圖。.....	86
圖 4- 41 ZnP2 隨波長不同電子注入生命期變化圖。.....	87
圖 4- 42 ZnP2 隨波長不同電子注入速率變化圖。.....	87
圖 4- 43 為Zn-Porphyrin 被激發到S <sub>2</sub> 能態後介面電子轉移及緩解路徑示意圖。.....	88
圖 5- 1 太陽能電池量測示意圖。.....	90
圖 5- 2 ZnP1 及ZnP2 製成元件後光電流及光電壓的比較圖。.....	91
圖 7- 1 不同基材下光電流的比較。.....	94
圖 7- 2 可看見染料吸附在ZrO <sub>2</sub> 利用A.M.1.5 照射確實有光電流生成。.....	95

表目錄：

表 3-1 .....	49
表 3-2 .....	49
表 4-1 為ZnP1/ TiO <sub>2</sub> 隨波長變化生命期擬合結果。 .....	67
表 4-2 為ZnP2/ TiO <sub>2</sub> 隨波長變化生命期擬合結果。 .....	68
表 4-3 為ZnP1/ ZrO <sub>2</sub> 隨波長變化生命期擬合結果。 .....	81
表 4-4 為ZnP2/ ZrO <sub>2</sub> 隨波長變化生命期擬合結果。 .....	81
表 4-5 <b>Zn-P1 electron injection rate:</b> .....	85
表 4-6 <b>Zn-P2 electron injection rate:</b> .....	85
表 5-1 四丁基修飾紫質對染料敏化太陽能電池性能參數的影響 .....	91



# 第一章 緒論

近年來，環境污染嚴重，全球氣候暖化再加上國際原油價格不斷攀升，使得能源議題越來越引起人們的關注。環顧現今我們所使用的能源大多來自於礦物的開採，其中包括了石油、天然氣以及煤礦。這些能源蘊藏量有限又會隨著使用而產生大量有毒氣體及二氧化碳造成全球暖化逐漸嚴重。1997年聯合國為了下降溫室氣體的排放而頒布了京都協議書讓「能源轉型」這句話成為了21世紀重要的課題。這使得人們將未來新能源的目光集中在風力、水力、太陽能身上。而這三者之中又以太陽能最受到大眾矚目。因使用太陽能發電有下列幾個好處：(1) 副產物沒有污染 (2) 不需要佔據太大的空間 (3) 有光就能有電 以上這些特點使得科學家們意識到這種可再生能源將是21世紀的主流。太陽能的變換和儲存將成為重要研究課題。太陽能電池的發展起源於1954年美國貝爾實驗室發表了效率達4.5%之矽晶太陽能電池[1]，這種利用矽晶為主要架構主導了這數十年來太陽能電池的發展。然而，單晶矽製作程式複雜，材料要求嚴苛，因此開發出一種高效率、低成本的太陽能電池更顯的重要。1991年M.Grätzel [2]等人提出了利用聯吡啶釐染料敏化的奈米TiO<sub>2</sub>太陽能電池除了擁有7%的光電轉換效率之外，還具備了良好的熱穩定性和光學穩定性；最重要的這種新型的化學太陽能電池具備了便宜、製成簡單、可大量生產這些特點使的這種染料敏化光電化學電池受到許多科學家關注並相繼投入相關的研究。

## 1.2 太陽能電池的簡介

現今的太陽能電池由主要分成下列三類：

一、矽半導體：根據不同晶矽可分成單晶矽(monocrystalline silicon)、多晶矽(polycrystalline silicon)、非晶矽(amorphous silicon)其中以單晶矽效率最高可達25%以上，但必須使用純度極高的矽半導體，而且製作工藝複雜，成本極高，難以大規模量產。故大多使用在人造衛星、太空站上。而多晶矽由於晶界缺陷使的



效率較低，而製作成本較為低廉，但工藝仍屬複雜。非晶矽製作成本最為低廉，但光電轉換效率遠低於上述兩者，用於低功率電子產品上，如計算機…等。

二、化合物半導體：主要利用Ⅲ族元素(Ga、In)、V族元素(P、As)所構成的半導體，如InP、GaAs這類Ⅲ-V族化合物半導體，這類型的太陽能電池擁有高達35%的光電轉換效率，可是伴隨著極為昂貴的價格，難以實用。而近年來，亦有Ⅱ-VI族化合物半導體太陽能電池問世，如CdS / CdTe而這類擁有較低成本的優勢，但是，化合物半導體太陽能仍難脫離製作過程繁雜、生產成本居高不下的缺點。

三、有機半導體：過去，有機材料由於轉換效率差、純度不佳、光照射下不穩定這些缺點存在而較不受到注目。但有機光電材料相對之下有著低成本、化學結構較易修飾；可隨需求增加官能基、以及容易製作大面積而被繼續研究著80年代末期，瑞士洛桑高等工業學校M.Grätzel首次利用奈米多孔性TiO<sub>2</sub>薄膜，用過渡金屬Ru及Os這類有機金屬作為染料，發現這種架構的化學太陽能電池相當具有潛力[3]，並於1991年取得重大突破，在模擬太陽燈源(A.M 1.5)之下有7%的光電轉換效率[2]。1993年該團隊合成出Ru(H<sub>2</sub>-dcbpy)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>俗稱N3染料如圖1-1，使這種染料敏化結構的太陽能電池達到10%使的人們使用低成本的太陽能電池不再是夢想。

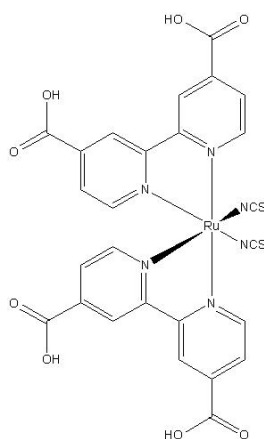


圖 1-1 N3 化學結構圖。

### 1.3 染料敏化太陽能電池( DSSC )的結構及原理

染料敏化太陽能電池( Dye-sensitized Solar Cell ，簡稱DSSC) ，是由吸附染料的半導體電極和鉑電極所組成，中間再灌入 $I^-/I_3^-$ 的電解液形成三明治結構的造型如圖 1-2所示。

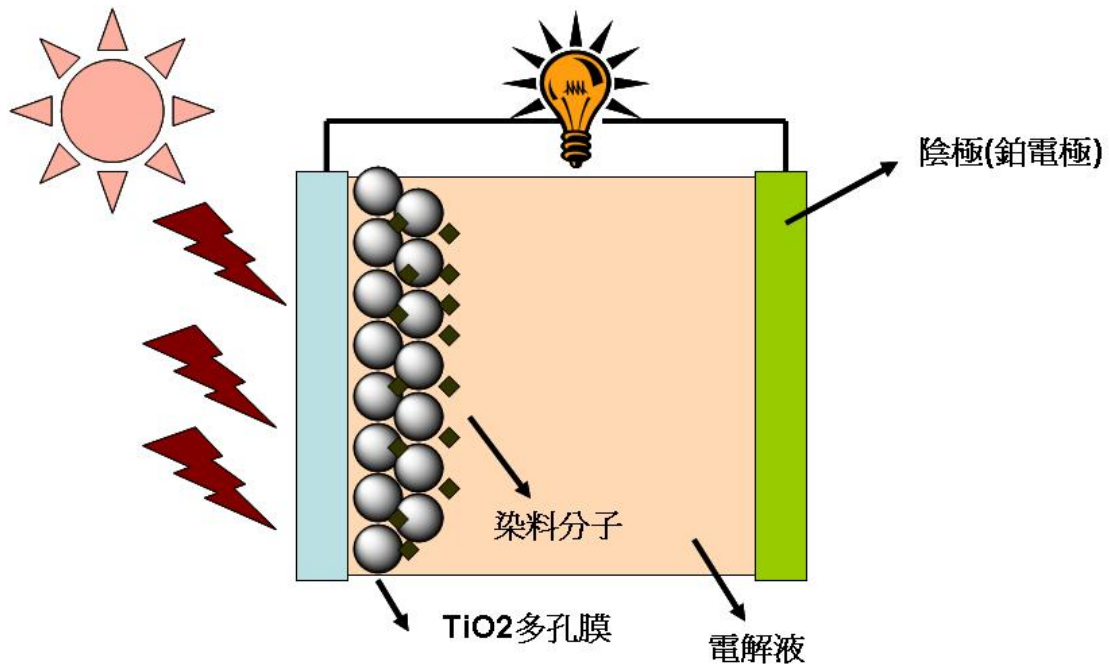


圖 1-2 染料敏化太陽能電池 (Dye-sensitized Solar Cell, DSSC) 結構示意圖。

目前市面上常見的太陽能電池工作原理是基於半導體的光伏打效應 (photovoltaic)，當光照射到光敏材料時，材料內部生成電子-電洞對造成電位差，如圖 1-3。在外電場作用下，電子移向正極，電洞移向負極，如此一來外電路就有電流通過。這種由光激發產生的電流稱為光電流。一般半導體光電池，半導體具有捕獲入射光和傳導光生載流子兩種作用。

但是，在DSSC中，這兩個作用是分開的[4]。光的捕獲由敏化劑完成。受光激發後，染料分子被激發到激發態，接著電荷分離，電子注入 $TiO_2$ 的導帶形成光電流如圖 1-4 所示；近年來，超快化學發展迅速，透過了超快光譜的實驗[5]，我們得到了DSSC各反應步驟速率常數的數量級，如此對於未來新一代染料的開發有決定性的關鍵！

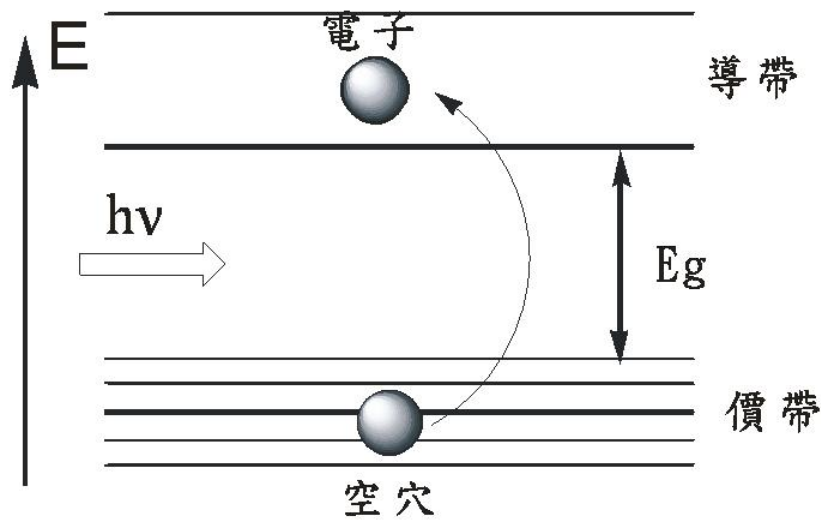


圖 1-3 半導體能帶圖。

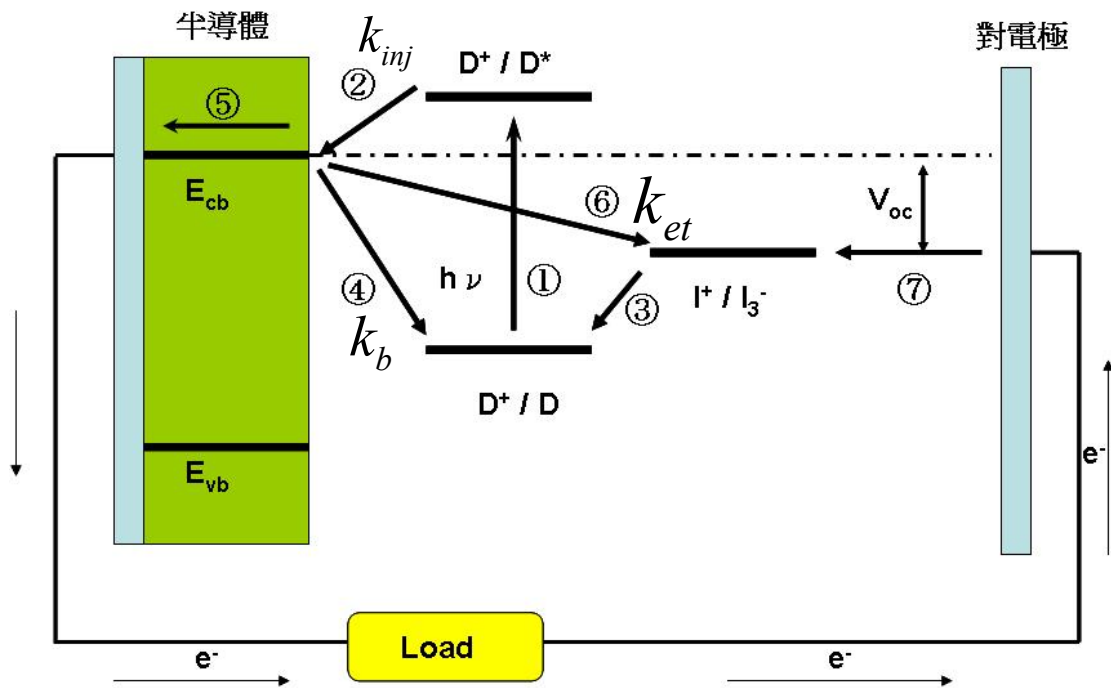
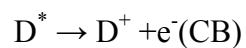


圖 1-4 染料敏化太陽能電池(Dye-sensitized Solar Cell, DSSC)電流產生過程示意圖。

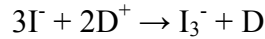
①染料(D)受光激發由基態躍遷到激發態(D<sup>\*</sup>):



②激發態染料分子將電子注入到半導體的導帶中(電子注入速率常數為  $k_{inj}$ ):



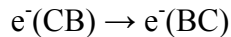
③I<sup>-</sup>離子還原氧化態染料可以使染料再生:



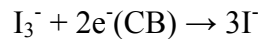
④導帶中的電子與氧化態染料之間的複合(電子回傳速率常數為  $k_b$ ):



⑤導帶(CB)中的電子傳輸到二氧化鈦後接觸面( back contact )到導電玻璃上頭後而流入到外電路中:



⑥二氧化鈦中傳輸的電子與進入二氧化鈦膜孔中的  $\text{I}_3^-$  離子複合(速率常數用  $k_{et}$  表示):



⑦ $\text{I}_3^-$  離子擴散到對電極(CE)上得到電子再生:



染料激發態的生命期( lifetime )越長,越有利於電子的注入,而激發態的生命期越短,激發態分子有可能來不及將電子注入到二氧化鈦的導帶中就已經通過非輻射衰減而回到基態。②、④兩步為決定電子注入效率的關鍵步驟。電子注入速率常數(  $k_{inj}$  )與逆反應速率常數(  $k_b$  )之比越大(一般大於 3 個數量級),電荷複合的機會越小,電子注入的效率就越高。 $\text{I}^-$  離子還原氧化態染料可以使染料再生,從而使染料不斷地將電子注入到二氧化鈦的導帶中。 $\text{I}^-$  離子還原氧化態染料的速率常數越大,電子回傳被抑制的程度越大,這相當於  $\text{I}^-$  離子對電子回傳進行了攔截( interception )。步驟⑥是造成電流損失的一個主要原因,因此電子在二氧化鈦中的傳輸速度(步驟⑤)越大,而且電子與  $\text{I}_3^-$  離子複合的速率常數  $k_{et}$  越小,電流損失就越小,光生電流越大。步驟③生成的  $\text{I}_3^-$  離子擴散到對電極上得到電子變成  $\text{I}^-$  離子(步驟⑦),從而使  $\text{I}^-$  離子再生並完成電流迴圈。

## 1.4 敏化劑的發展

由於染料敏化太陽能電池(DSSC) 使用的二氧化鈦是屬於光催化效果較佳銳鈦礦相(anatase phase)；顆粒的大小是屬於奈米級；它的價帶及導帶的能階差為 3.2 eV 換算成吸收波長主要是在 380 nm 以下的紫外光如圖 1-5，但在地表絕大多數的紫外光會被大氣中的臭氧所吸收，因此能利用的光非常有限，故單純二氧化鈦光電流表現不佳，因此染料(敏化劑)扮演了極重要的角色，在選擇染料上必須具備下列幾種特色：

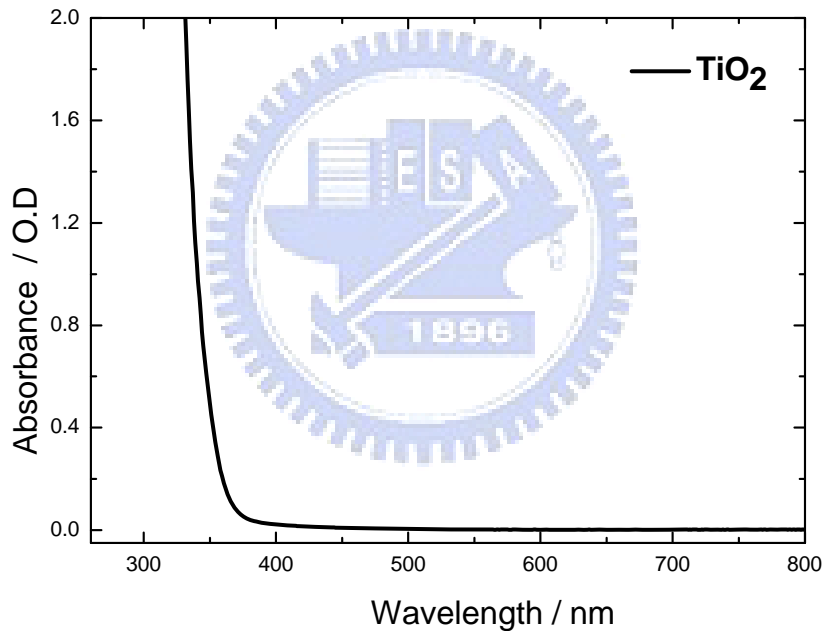
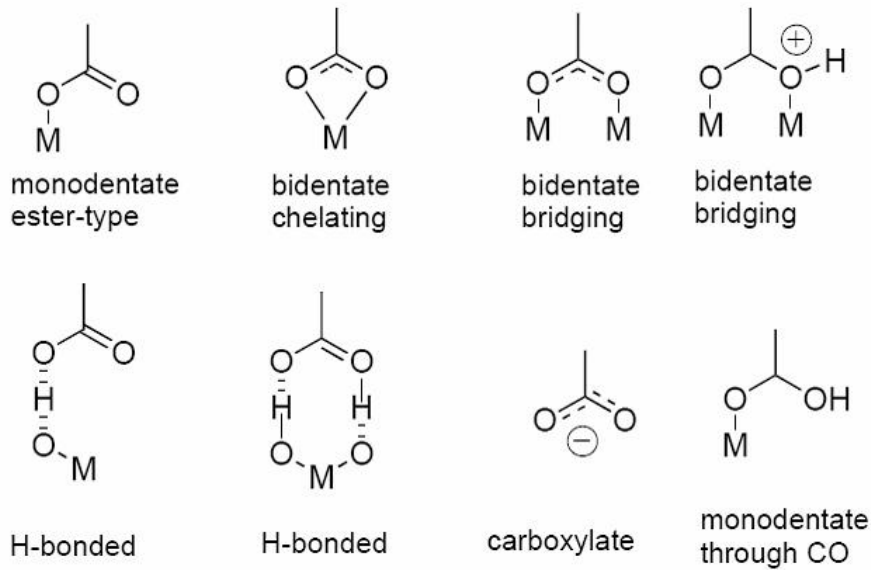


圖 1-5 TiO<sub>2</sub> 奈米薄膜的吸收光譜圖。

(1) 染料能階必須和二氧化鈦的能階能夠匹配，這樣才能有電子注入 TiO<sub>2</sub> 的能力。

(2) 染料本身要和二氧化鈦表面有良好的鍵結能力，近年來研究顯示染料分子結構中若含有 -COOH，-SO<sub>3</sub>H，-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> 這類的官能基就能夠和 TiO<sub>2</sub> 表面做鍵結[6]，其中羧酸基被研究的較為透徹；Meyer 團隊利用紅外光譜及拉曼光譜發現羧酸基可以有效的吸附在二氧化鈦表面，形成羧酸鹽類鍵結在二氧化鈦表面如圖

1-6，如此一來可以使TiO<sub>2</sub>表面Ti<sup>4+</sup>離子與羧基上頭的氧原子形成電子耦合幫助光激發過程的電子轉移。[7-8]



Possible binding modes of a COOH group to a metal oxide (TiO<sub>2</sub>)

圖 1-6 染料和 TiO<sub>2</sub> 表面鍵和方式[8]

(3) 激發態生命期(lifetime)越長，越有利於電子的注入，因為這將延長了電子、電洞分離的時間[7，9]。若太短，激發態分子可能還來不及將電子注入的 TiO<sub>2</sub> 導帶中就已經由非輻射衰減而回到基態，近年來，超快化學發展迅速，已經能夠藉由瞬態吸收(transient absorption)這種方式去觀測激發態的生命期以及電子電洞對再結合的時間[7]。

(4) 對可見光具有很好的吸收特性，即能吸收大部分或者全部的入射光，其吸收光譜能與太陽能光譜有很好的匹配。[10]

而現今研究較透徹的主要有下列三種染料。

一、Ru有機金屬錯合物，其特性具有極強的可見光吸收能力，良好的激發態穩定性、優秀的光電轉換效率；與TiO<sub>2</sub>表面有好的鍵結，因此被廣泛的使用。現今主流的Ru有機金屬錯合物皆為Michael Gratzel所發表。有N3-dye、N-719 以及Black-dye結構如圖 1-7

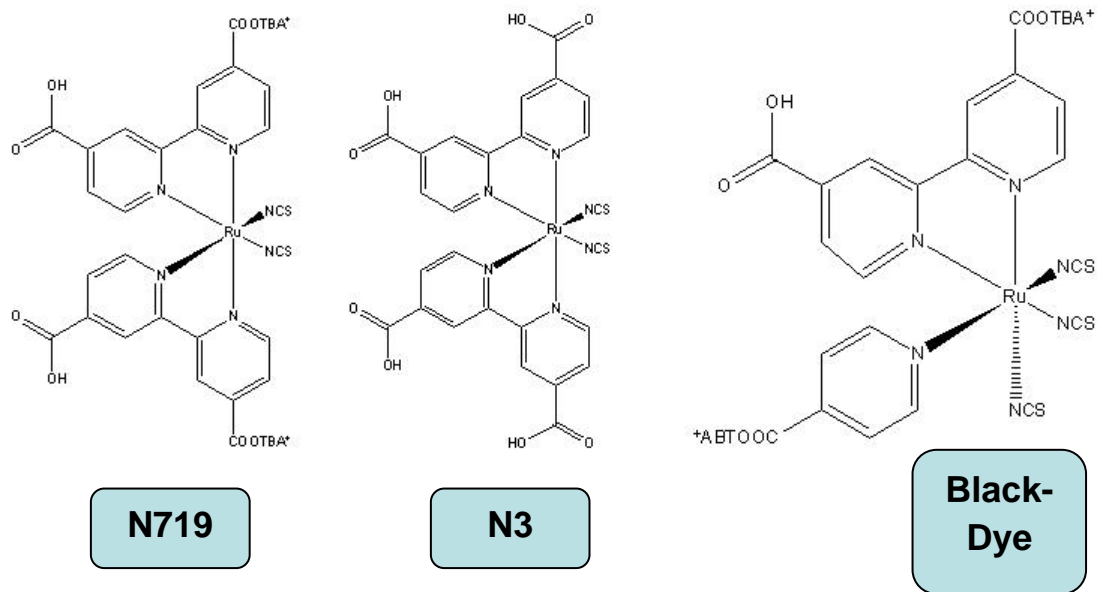


圖 1-7 Ru 染料化學結構圖。

N3-dye：1993年所發表，主要吸收峰在398 nm、538 nm的位置[11]。

N-719：其效率和N3差不多但擁有更加的穩定性。

Black-dye：是2004年該團隊所發表的最新染料比起N3其吸光範圍延伸到900nm近紅外光區使光電轉換效率上有明顯提升。

雖然 Ru 系列目前效率最高但也面臨了一些問題；首先，染料的價格相當昂貴根據 2007 年 solaronix 報價每 1 克 N3 相當於台幣 27000 元比黃金還貴，造成推廣上的阻力。再者，Ru 是貴重金屬，含量亦稀少所以也有不少人投入其他染料的研發。

二、無機染料，量子點(Quantum Dot)系列例如 InAs、InN 利用不同大小的量子點有不同的吸收，將這些混合在一起吸附在 TiO<sub>2</sub> 表面上但是這系列效率仍低，尚屬開發研究階段。

三、紫質(Porphyrin)系列，該系列化合物在自然界中扮演著極重要的角色。例如，植物中行光合作用將光能轉換成化學能的葉綠素(chlorophyll)就是鎂紫質的衍生物；動物體中的血紅素(hemoglobin)是鐵紫質的衍生物；隨著中間金屬不同，其氧化還原過程就會有所不同。現在人們對紫質中間金屬研究以鋅(Zn)離子較多，

原因是鋅離子氧化態只有正二價( $Zn^{2+}$ )沒有其他的氧化態存在較為單純。因此，鋅紫質衍生物亦被發現應用在染料敏化太陽能電池中有著不錯的效率。近年來，其在  $TiO_2$  介面的非輻射緩解及介面電子轉移機制被熱烈的探討著。[12-14]

## 1.5 紫質及其衍生物的研究

紫質化學結構主要是四個吡咯(pyrrole)環以及四個未飽和碳鍵所組成如圖1-8所示。

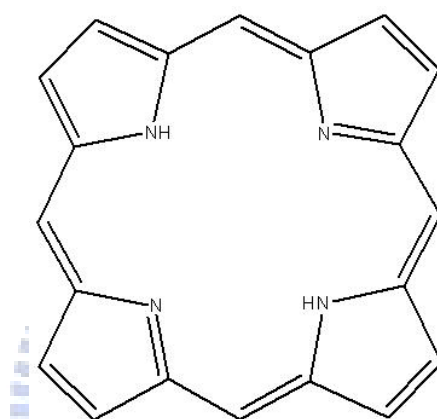


圖 1-8 紫質大環結構示意圖。

環中的氮上頭的孤對電子可用來鉗合金屬，紫質結構可利用合成的方式來做改變；例如，接上不同的官能基或在紫質中心鉗合不同的金屬離子。結構上的改變對於紫質在可見光吸收位置有著不同的影響。紫質典型的紫外光-可見光吸收光譜有兩種類型的吸收，一為B band (Soret band) 約在吸收波長400 nm 左右；另一種為Q band 約在吸收波長500-600 nm 左右。當紫質結構改變官能基結構或鉗合不同金屬皆會影響紫質大環  $\pi$  電子雲分佈，以及整體結構的對稱性，導致紫質在吸收光譜的表現上也會跟著受到影響產生紅移或藍移的現象。



### 1.5.1 紫質分子的自組裝 (self-assemble)

由於紫質大環是高密度  $\pi$  電子雲，而中間是帶正電的中心環，使紫質分子之間有相當強大的  $\pi$ - $\pi$  作用力造成堆疊 (aggregate)，進而產生各種不同的結構，大致上有頭對尾 (head-to-tail) 結構的 J-聚集以及邊對邊 (side-to-side) 結構的 H-聚集，近年來，亦有人利用這些性質在固態基材上製作功能性超薄膜。

### 1.5.2 紫質分子的聚集及光譜上的表現

在固態薄膜上，分子存在的環境與氣態或溶液中有很大的不同。氣態中，分子的性質較為單純不受周遭環境，在溶液中溶劑分子對溶質的性質也會有一定的影響，在固態薄膜中，由於分子密度加大很多，分子間相互作用增強；物質的許多性質都發生了變化。從紫外-可見光光譜中可看出薄膜上分子間相互作用的加強使聚集體得以形成，聚集體的形成使分子在光譜上與單體的表現具有很大的差異如圖圖 1-9 以二聚體為例 (dimer)，用激子理論 [9] 作一簡單的分析。

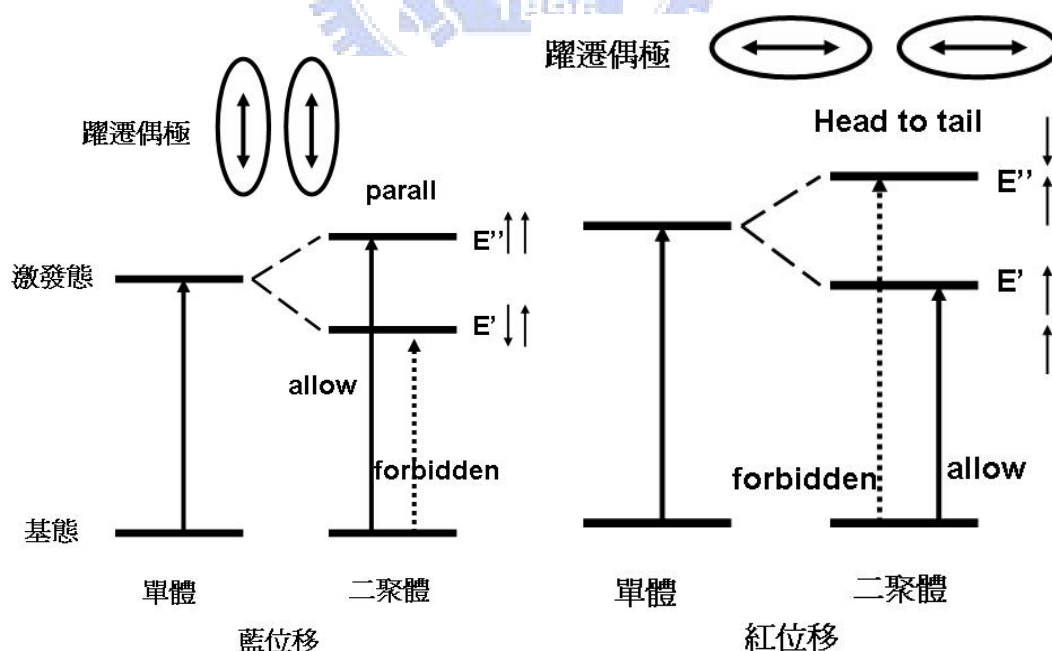


圖 1-9 激子理論示意圖，表示了不同偶極取向二聚體激發態的能級分裂和允許躍遷。

這樣，在二聚體中，激發態能級將一分为二，形成一高一低兩個能級。兩個分子躍遷偶極相對取向的不同也將大大影響其吸收光譜。如果兩個分子躍遷偶極呈現平行排列，則向高激發態能級的躍遷是允許的，在光譜中表現為吸收峰的藍移；若兩個分子躍遷偶極呈現頭對頭或頭對尾這種線性排列，則向低激發態能級的躍遷是允許的，在光譜表現上為吸收峰的紅移；如果是兩個分子躍遷偶極呈現一定角度的排列，則向兩個激發態能級的躍遷都是有可能的，在光譜表現上表現為一個分裂的吸收峰。

以上關於二聚體的討論可擴展到多分子體系，人們將分子平行排列形成的聚合體稱為“H-聚集體”(H-aggregate)；分子若為線型排列形成的聚集體稱為“J-聚集體”(J-aggregate)。在光譜上分別用吸收峰的藍移和紅移來加以區別。從這一點看來，吸收光譜是研究分子聚集狀態的一種直接、有效的方法。[15]



### 1.5.3 紫質分子介面電子轉移研究

在高等植物中的葉綠素吸收太陽光之後造成電荷分離產生一連串複雜的分子間能量傳遞和電子轉移過程。人類效法其概念發展發展以紫質為光敏劑做成太陽能電池，1987年M.Grätzel[16]用ZnTCPP(tetrakis(4-carboxyphenyl)porphinato zinc(II))水溶液為樣品分別加入了少量的TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及MgO粉末，扣除掉膠體溶液所造成的散射的因素，該團隊發現ZnTCPP吸附在TiO<sub>2</sub>時產生了其他的非輻射衰減的過程導致其螢光強度嚴重衰減，分別製成電池元件量測其光電流之後發現只有TiO<sub>2</sub>能產生光電流，證明瞭該非輻射衰減的路徑包含了染料吸光被激發之後電子轉移到的TiO<sub>2</sub>路徑。並藉著光電轉換效率(IPCE)的實驗得到了最高的光電轉換效率可達40%，再次證明瞭電子轉移到的TiO<sub>2</sub>路徑是有效的。如圖1-10

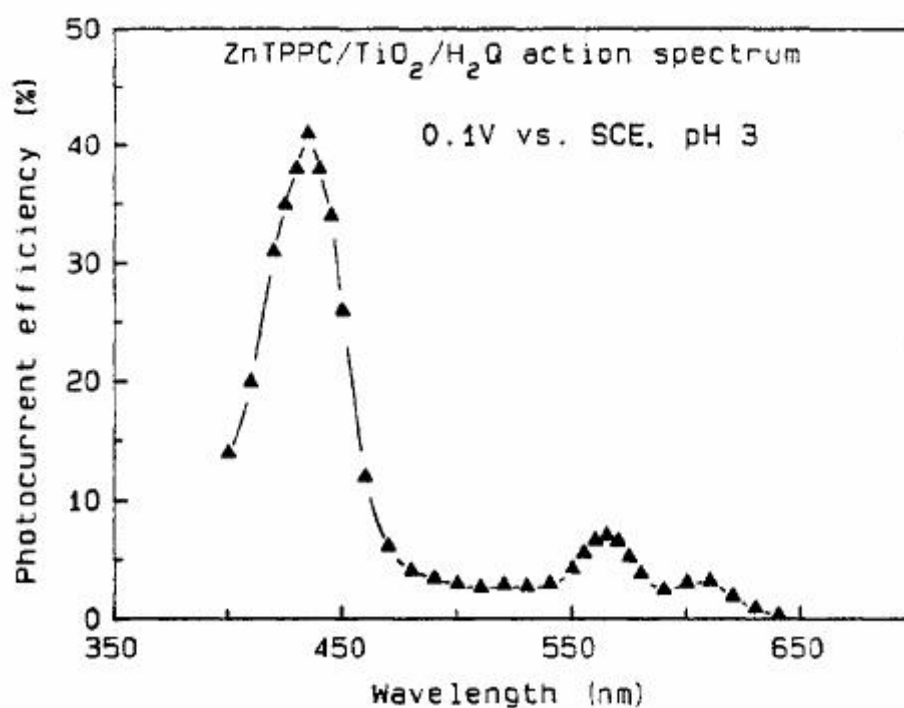


圖 1-10 ZnTCPP 光電轉換效率示意圖[16]。

2003年 Kenneth W. Jolley 團隊合成出紫質雙體(dimer)以及陣列(array)的方式如圖1- 11; 並讓該類型的紫質分子吸附在TiO<sub>2</sub>表面上藉此去探討紫質的分子內能量轉移以及紫質分子和TiO<sub>2</sub>的電子轉移過程。[17]利用的光電流量測及光電轉換效率量測去探討如何利用合成的方法去優化DSSC。結果發現在光電流的表現上, 雙體和陣列形式的紫質光電轉換效率遠低於單體的表現, 和該團隊預期以天線形式幫助吸收太陽光增進轉換效率的想法有很大的落差; 其原因是紫質分子間能量轉移和電子轉移過程競爭導致其效率偏低如圖1- 12。

統整近年來對紫質應用在 DSSC 上的研究, 該種染料設計優化方向和 Ru 系列染料非常接近, 對於紫質分子而言, 由於中心大環結構使分子容易堆疊造成能量轉移使的電子轉移到 TiO<sub>2</sub> 表面變的不利, 下降了紫質的光電轉換效率, 而下降分子的聚集進而提升轉換效率正是紫質敏化太陽能電池一個相當重要的關鍵所在。

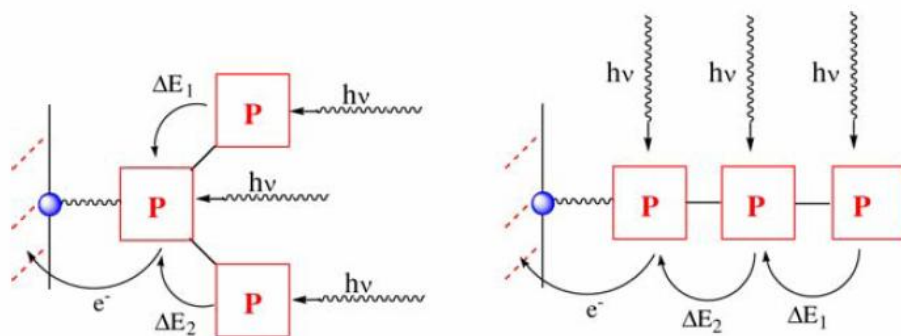


圖 1- 11 紫質天線結構示意圖以及能量回傳示意圖[17]。

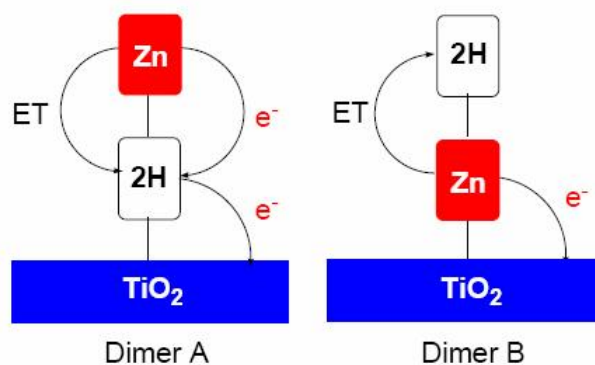


圖 1- 12 紫質分子間能量轉移和電子轉移過程競爭示意圖[17]。

## 1.6 本論文的研究目的及研究內容

由於紫質分子容易在固態薄膜上聚集，一旦產生聚集，將會造成吸收光譜上的位移及頻寬變寬；而在螢光光譜的表現上，由於聚集現象會造成分子間能量轉移導致螢光淬熄( quenching )，生命期縮短( lifetime )，以及譜帶變寬和位移。所以我們若能清楚瞭解紫質聚集效應會對紫質應用在染料敏化太陽能電池上有重大幫助，可促使未來在該染料上的改質，創造下一代的明星染料。

而本論文主軸是比較ZnCAPETPP ( ZnP1 ) 和在其苯環上meta位置上以四丁基( t-Butyl )做修飾的m-butyl-ZnCAPETPP ( ZnP2 ) 的靜態光譜( steady-state )和時間解析光譜上的變化再以光電轉換效率探討四丁基( t-Butyl )修飾對其影響化學結構如圖 1- 13

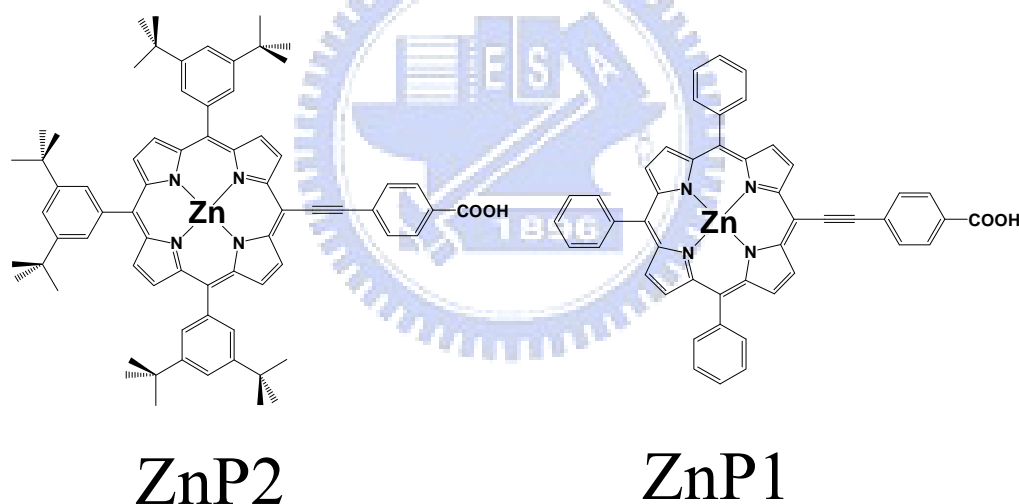


圖 1- 13 本論文實驗所使用的紫質分子化學結構。

## 1.7 第一章引用文獻

- [1] Chapin, D.; Fuller, C.; Pearson, G.; *J. Appl. Phys* **1954**, 25, 676.
- [2] Grätzel, M. *Nature* **2001**, 414, 338.
- [3] Desilvestro, J.; Grätzel, M.; Kavan, L.; Moser, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2988.
- [4] Cherepy, N. J.; Smestad, G. P.; Grätzel, M.; Zhang, J. Z. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 9342.
- [5] Hagfeldt A, Grätzel M. *Chem rev.* **1995**, 95, 49.
- [6] Elena Galoppini. *Coord. Chem. rev.* **2004**, 248, 1283.
- [7] Kalyanasundaram, K.; Vlachopoulos, N.; Krishnan, V.; Monnier, A.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 2342.
- [8] Wang, P.; Wenger, B.; Humphry, B.; Moser, J.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6580.
- [9] Huijser, A.; Savenije, T.; Kroeze, J.; Siebbeles. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 20166.
- [10] Semiconductor Photochemistry and Photophysics.
- [11] Nazeeruddin, M.; Kay, A.; Rodicio, R. Humpbry-Baker, E.; Gratzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6382.
- [12] Luo, L-Y.; Chang, C-W.; Lin, C-Y.; Diao, E. W.-G. *Chemical Physics Letters* **2006**, 432, 452.
- [13] Luo, L-Y.; Lo, C-F.; Lin, C-Y.; Chang, I-J.; Diao, E. W.-G. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 410.
- [14] Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. *Coord. Chem. rev.* **1998**, 77, 374.
- [15] Ishida, A.; Majima, T. *Chem. Commun.*, **1999**, 1299–1300 1299
- [16] Kalyanasundaram, K.; Vlachopoulos, N.; Krishnan, V.; Monnier, A.; Grätzel, M.

*J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 2342-2347.

[17] Campbell, W. M.; Burrell, A. K.; Officer, D. L.; Jolley, K. W. *Coord. Chem. rev.*  
**2004**, *248*, 1363.



## 第二章 實驗樣品及量測

本章節中我們主要介紹實驗中樣品的製備方式以及儀器設施的架設和原理。

### 2.1 樣品的製備

本論文所研究的紫質衍生物 ZnP1 是由國立暨南大學應用化學系林敬堯老師實驗室提供 ZnP2 是由國立中興大學化學系葉振宇老師提供，實驗中所使用的溶劑是使用台灣默克(merck)所販售光譜級的溶劑。

實驗中使用的TiO<sub>2</sub>奈米薄膜的製備過程如下圖 2-1 [1]：

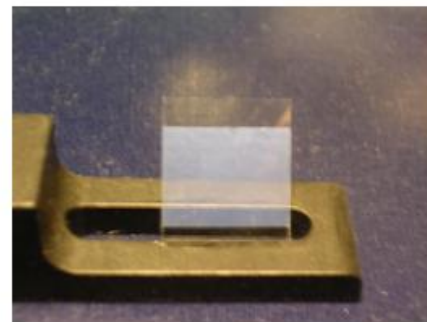
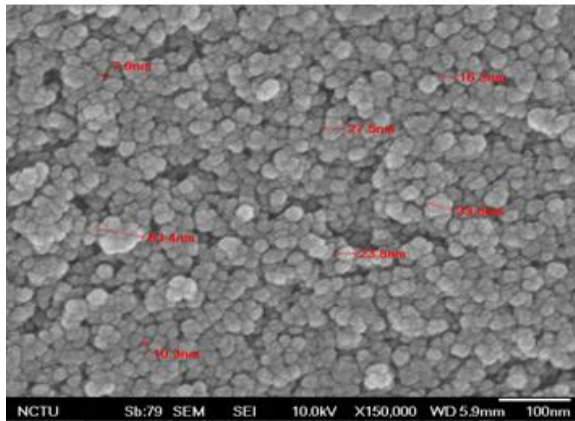
1. 溶膠－凝膠(Sol－Gel)反應：採用金屬氧化物(Metal Alkoxide)作為前驅物，取37mL的四異丙基鈦酸醇鹽( Titanium(IV)isopropoxide，sigma－Aldrich，97%)，分散在10mL的異丙醇中，然後再慢慢滴入由80mL的冰醋酸與250mL的去離子水所混成的溶液中，以磁石攪拌溫度80°C反應8小時；緩緩滴入是為了控制水解反應，在製備的過程裡，酸跟醇產生酯化(esterification)反應，產生酯類(ester)及水；金屬醇氧化物及藉由酯化反應所產生的水來進行水解反應，不過由於酯化反應所產生的水量很少，若想單純藉由酯化反應所產生的水來作反應的話，則需要經過較長的一段時間，因此在反應過程中的去離子水來加速反應的進行。
2. 水熱反應：將上述Sol－Gel反應的溶液放入高壓水熱罐之中，放入烤箱之中200°C反應12小時使顆粒大小成長到我們想要的尺寸(20~30 nm)如圖 2-2。
3. 濃縮：將水熱反應完成的溶液用減壓迴旋濃縮機濃縮至體積至原來的15%即可完成TiO<sub>2</sub>漿料。
4. 利用網印機將漿料塗佈在玻璃上，升溫燒結450°C燒掉漿料中殘留的有機物，以及去除水氣確保的TiO<sub>2</sub>品質。
5. 將TiO<sub>2</sub>浸泡在紫質衍生物酒精溶液中一小時，最後然後再用乙腈(acetonitrile)清洗表面未鍵結的分子，放入乙腈(acetonitrile)溶液中保存，避免和空氣接觸，造成氧化。TiO<sub>2</sub>製作流程及完成樣品過程如圖 2-3





圖 2-1 為二氧化鈦奈米薄膜的製備流程示意圖。

### SEM Morphology



Thickness : 4~6  $\mu\text{m}$   
 Particle size : 20~30 nm

圖 2-2 左為利用電子顯微鏡所拍攝的二氧化鈦奈米顆粒圖，右為網印在玻璃上的成品圖。

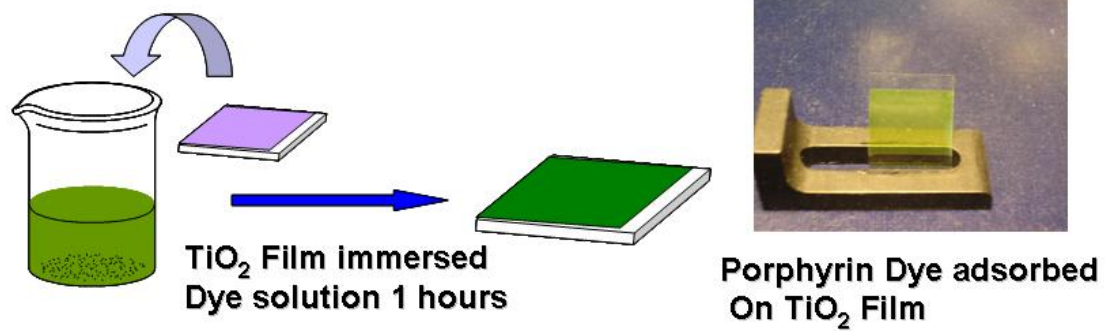


圖 2-3 為二氧化鈦奈米薄膜處理流程。

## 2.2 紫外-可見光光譜儀

光譜儀使用的是Varian公司所生產的紫外-可見光吸收光譜儀型號為Cray50，光源使用的是氘燈，偵測範圍190~1100 nm。相對於液體樣品是採用和溶液相同的溶劑當空白樣品；相對於吸附染料的二氧化鈦薄膜，則以空白二氧化鈦薄膜當作空白樣品。而測溶液吸收均使用管徑為1mm的石英樣品槽。

## 2.3 螢光光譜儀

我們螢光光譜的量測是利用雷射作為激發光源，之後經過凸透鏡聚焦打在樣品上，並在相對於激發光源90度的位置收集螢光最後將收集到的螢光經由光纖傳送到CCD光譜儀得到螢光光譜。其裝置架設方式如圖 2-4所示。

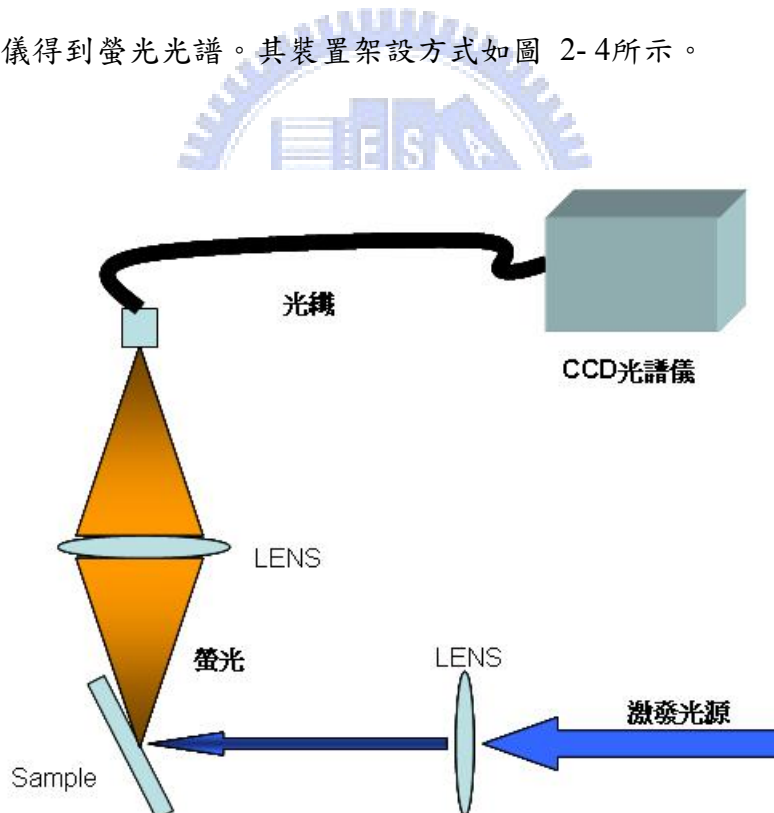


圖 2-4 為螢光裝置配置圖；激發光源是採用雷射作為激發光源。

## 2.4 I-V 量測系統

染料敏化太陽能電池(DSSC)的電流-電位(I-V)特性取決於染料的氧化還原能級、電解質溶液中氧化還原電對的電位以及半導體的導帶能級。光照時，若染料分子的激發態能級與導帶的半導體能級，則生成光電流。理論上講，DSSC的開路光電壓為半導體的導帶電位與電解質溶液中氧化-還原電對的氧化還原電位差。

### 2.4.1 I-V原理

太陽光的頻譜照度和量測的位置與太陽相對於地表的角度的角度有關，這是因為太陽光到達地表前，會經過大氣層中水氣及臭氧的吸收。就用所謂的Air Mass (AM)來表示。如圖 2-5

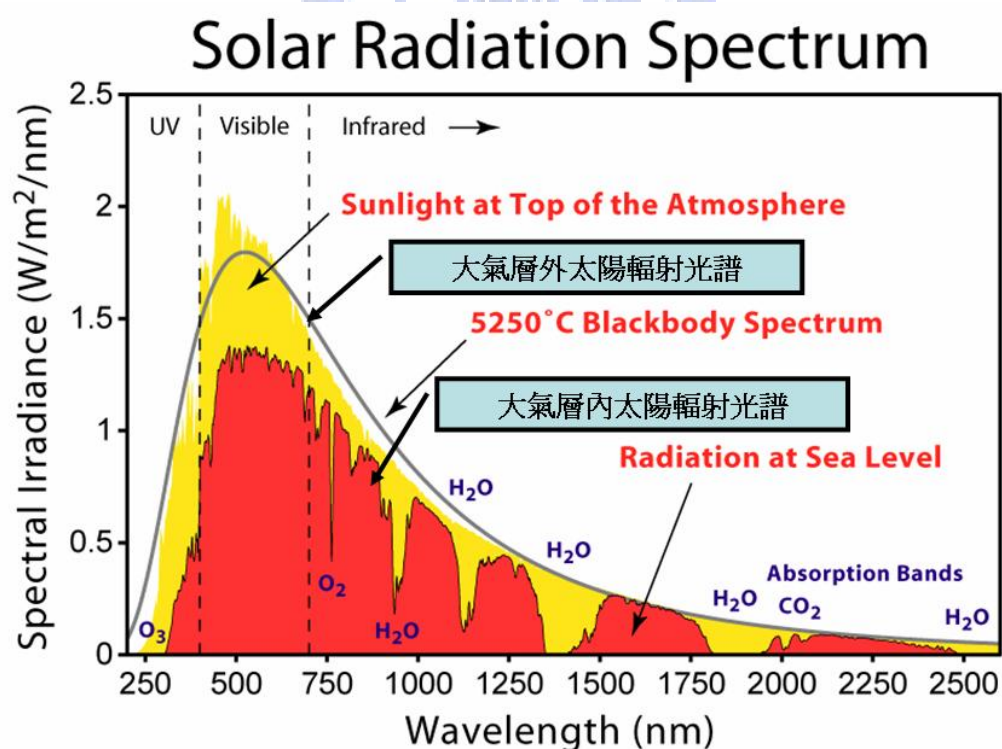


圖 2-5 表示在大氣層內及大氣層外太陽光放射光譜。[2]

對太陽光的照度而言，AM 0 是指在外太空太陽正射的情形，其光強度約為  $1353 \text{ W/m}^2$ 。AM 1 是指在地表上太陽入射角為  $0$  度的情況，其光強度約為  $844 \text{ W/m}^2$ 。AM 1.5 是指在地表上太陽的位置在  $48.19$  度，其光強度約為  $963 \text{ W/m}^2$ 。一般都使用 AM 1.5 來代表太陽光的平均照度如圖 2-6 所示。[3]

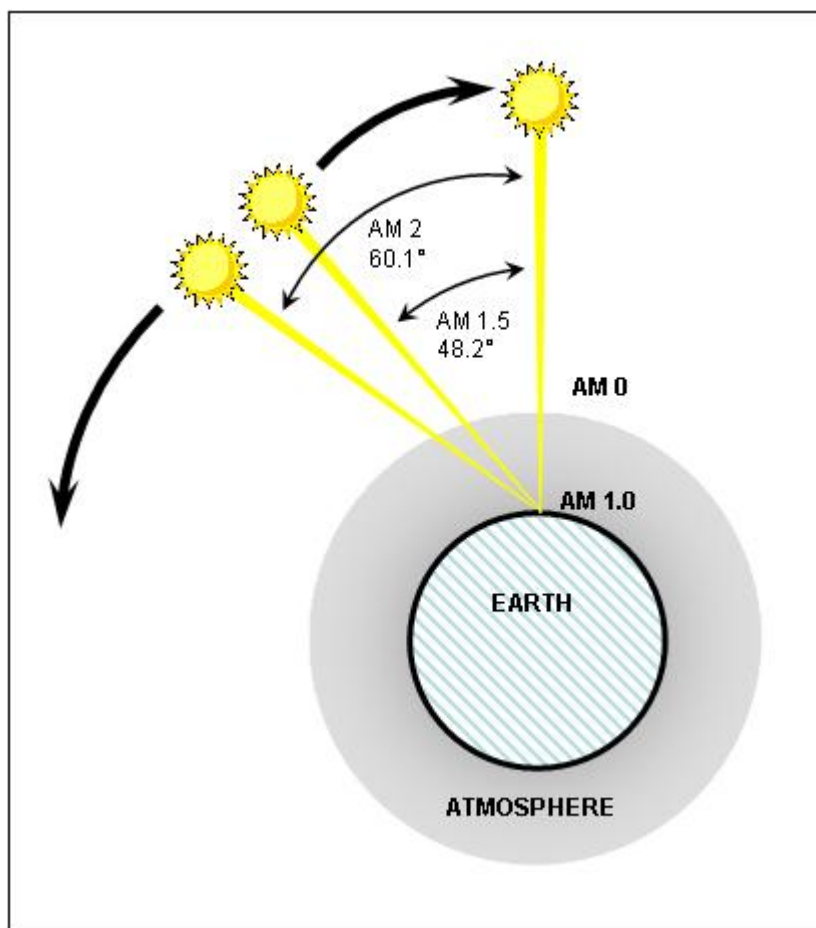


圖 2-6 太陽與地球之間所求的天頂角之示意圖。[4]

我們在量測上利用 Newport 所生產的 AM1.5 模擬太陽光源 (AM1.5 solar simulator) 當作仿太陽光的光源，由模擬太陽光的入射光源 AM 1.5 且其入射光的強度設為  $100 \text{ mW/cm}^2$ 。而入射光功率即為日照強度乘上太陽能電池之面積，而所得 I-V 乘積即為轉換效率，這即為判斷太陽能電池好壞最直接的指標。

一張 I-V 圖上頭的標識主要有：開路電壓 ( $V_{OC}$ )、短路電流 ( $I_{SC}$ )、填充因數 (Fill Factor ; FF)、整體轉換效率 ( $\eta$ ) 如圖 2-7 所示。

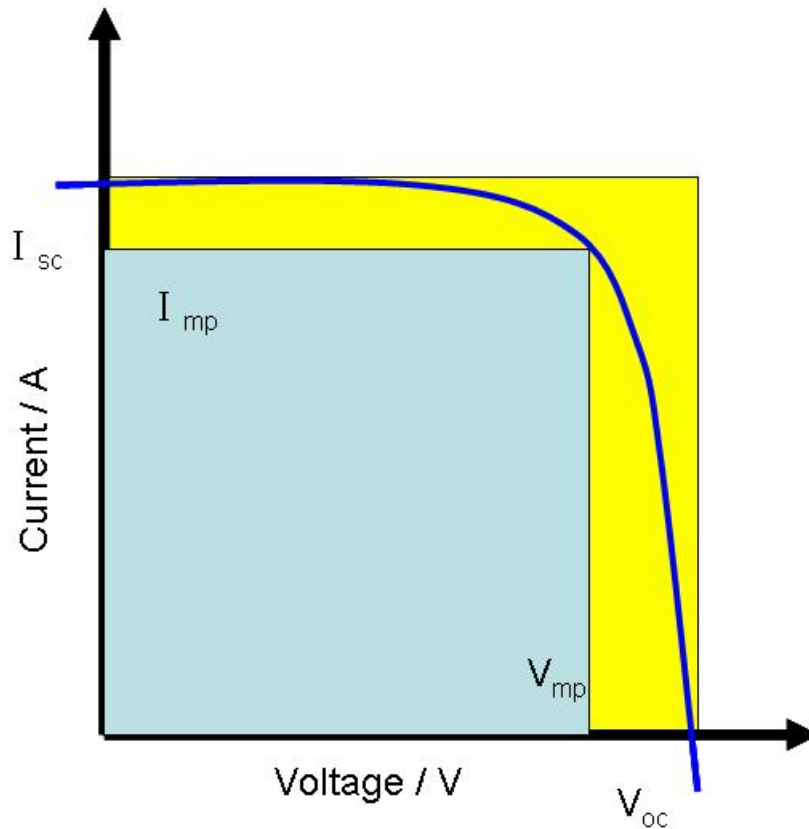


圖 2-7 為太陽能電池 I-V 特性曲線圖。

短路電流( $I_{SC}$ )：電路處於短路(電阻為零)時的電流；亦為電池所能產生的最大光電流。

開路電壓( $V_{OC}$ )：電路處於開路(電阻為無窮大)時的電壓；亦為電池所能產生最大光電壓。

填充因數(Fill Factor；FF)：電池輸出最大功率 $P_{max}$ 時的電流( $I_{mp}$ )和電壓( $V_{mp}$ )的乘積與短路電流和開路電壓成績的比值。如公式(2.1)

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{OC} \times I_{SC}} \quad (2.1)$$

其物理意義是指太陽能電池元件本身存在串聯電阻(series resistance)和分流電阻(shunt resistance)，會使用填充因數FF(Fill Factor)來同時概括串聯電阻與分流電阻兩個所造成的效應；電池內電阻越小則填充因數(Fill Factor；FF)越大。而電池的整體效率 $\eta$ 定義為電池的最大輸出功率與入射光功率的比。

如公式(2.2)

$$\eta = \frac{I_{SC} \times V_{OC}}{P_{in}} \times FF \quad (2.2)$$

## 2.4.2 I-V量測系統的架設

A.M1.5模擬太陽光源( AM1.5 solar simulator ) 裝置如下圖 2- 8

# I-V Measurement System Setup

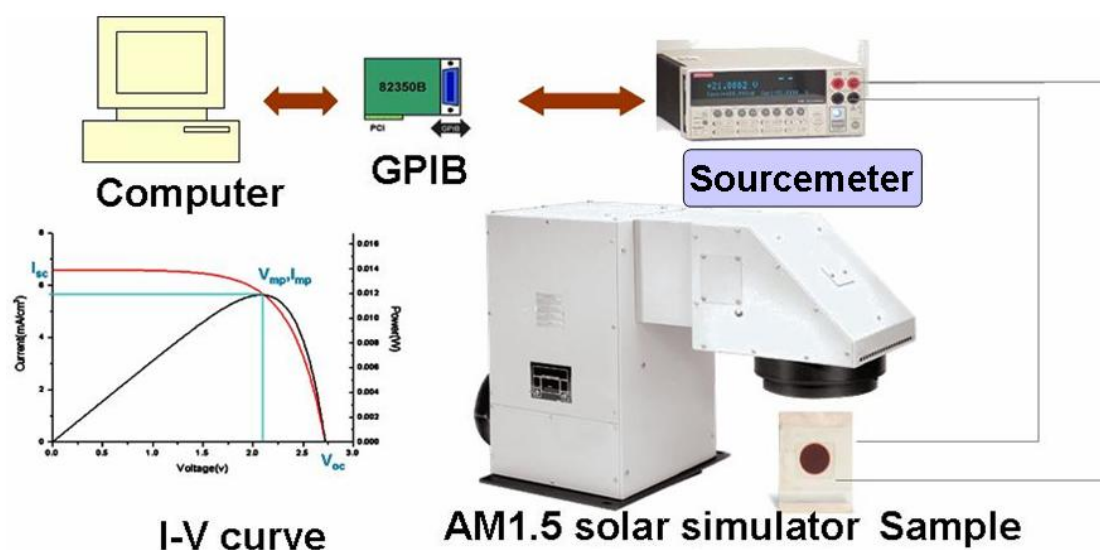


圖 2-8 I-V 量測系統架設圖。

我們利用Newport所生產的A.M1.5模擬太陽光源( AM1.5 solar simulator )當作模擬太陽光的光源並利用 Keithley 2400 電表得到電流-電壓的資料透過GPIB卡傳送至電腦如此一來，我們建立出一套太陽能電池量測系統，所量測到的電流是藉由 Keithley 2400 給外加偏進行量測，並用Lab View 8.2 所編寫的軟體將電腦上所獲得數據加以分析。

## 2.5 時間相關單光子計數系統( Time-Correlated Single

### Photon Counting, TCSPC ; Fluo Time 200 Pico Quant )

本論文中紫質溶液系統穿越的過程的量測是利用Pico Quant公司所生產的時間相關單光子計數系統來進行時間解析光譜( time-resolved fluorescence spectra )的量測，他的工作原理如圖 2-9所示。

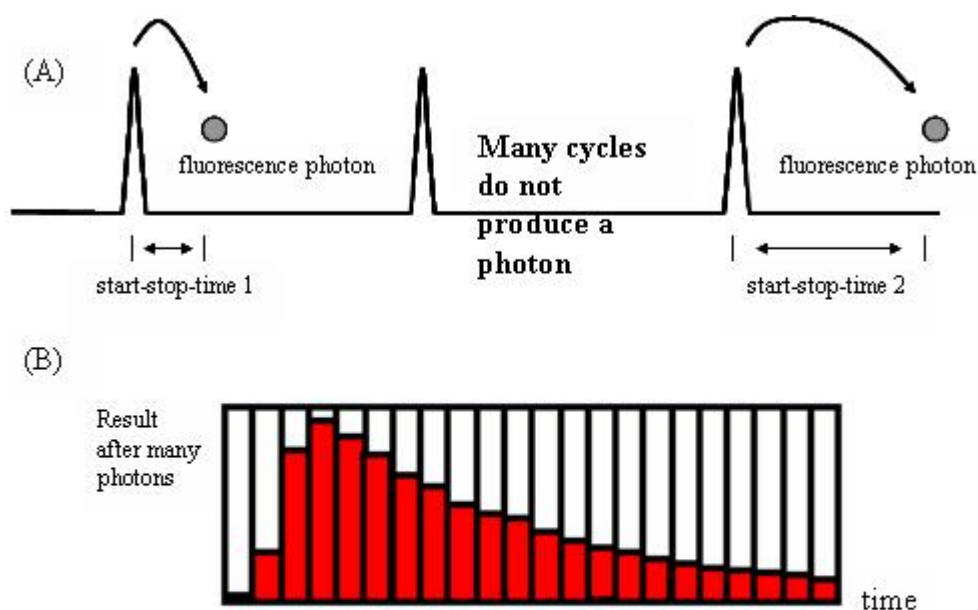


圖 2-9 時間相關單光子計數器的工作原理。

經由脈衝光源週期性激發樣品進行單一光子的偵測，並精確的紀錄所偵測到的光子訊號和雷射同步觸發訊號( Synchronization trigger, SYNC trigg )的相對時間，並對單一光子所測得的相對時間進行累積，重建螢光訊號波形。為了得到較好的螢光衰減曲線，要對每次脈衝激發進行疊加，一般均要求『每個週期所偵測到的光子遠小於一』，在螢光進到光電倍增管之前往往要根據發光的強度進行必要的衰減，這是因為光電倍增管一但接收了一個光子，由於電容充、放電而存在一個「死時間」在這段時間內即使有另外的光子進入也不會有響應；每當一次脈

衝過後，都會產生大量的螢光光子，如果這些光子中有不只一個進到光電倍增管則只有第一個到達的會被響應，其他光子就被忽略掉了。這樣一來導致檢測出的螢光壽命偏短。若達到『每個週期所偵測到的光子遠小於一』才可正確重現實際放光訊號的時間波形( temporal profile ) [5, 6]。

TCSPC儀器配置如圖 2-10所示

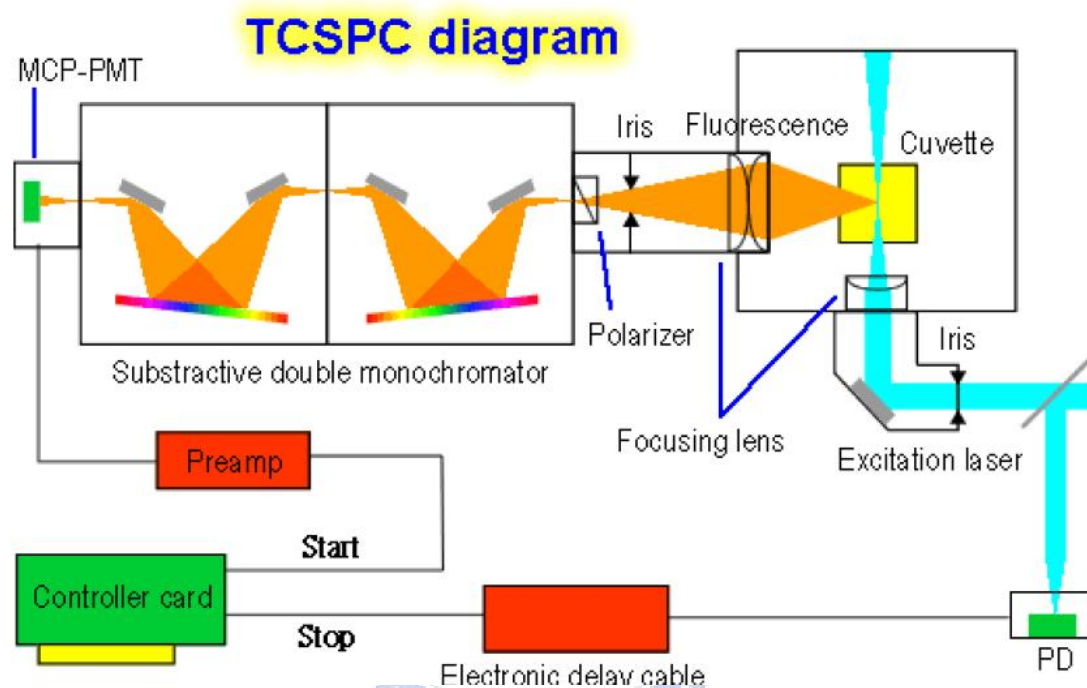


圖 2-10 Fluo Time 200 儀器配置圖。

當雷射輸出時，由光源本身控制器送出送出同步觸發的訊號，經由分數式時間鑑別器( Constant fractional discriminator, CFD )判別訊號有效與否並設定訊號到達時間，再由可調節式延遲器( variable delay line ; 452A ORTEC )調整進入 TCSPC模組( SPC630, Pico Quant )的延遲時間。激發光源導入經聚焦打在樣品上，樣品放光利用兩面透鏡收集，在經由光圈調節光通量及一可選擇垂直( perpendicular )、水平( horizontal )及魔術角( magic angle )偏振方向的偏振鏡( polarizer )，再通過雙光柵光譜儀，而進入最後進入微頻道光電倍增管( mirco-channel plate photon-multiplier tube, MCP-PMT ; R3809U-57 Hamamatu )，其輸出的電流值經由一個前置放大器( Pre-Amplifier )將訊號轉成正電壓值並放大到 TCSPC 模組可以接受的範圍，接著進入 TCSPC 進行訊號計時的工作。



TCSPC計時程式，利用兩個分數式鑑別器( constant fractional discriminator,CFD )分別判別螢光及觸發訊號有效與否並決定其到達的時間，再以標準訊號(NIM)送入時間-振幅轉換器(time-to-amplitude converter,TAC)中。當TAC收到螢光訊號後，內部的電容便開始充電，直到收到下一發觸發訊號時停止充電，並產生電壓輸出，所輸出的電壓振幅正比於兩訊號輸入TAC的相對時間差。最後以類比-數位轉換器( analog-to-digital converter,ADC )將電壓振幅轉換為個別的時間頻道( channel )，再送入多頻道分析儀進行個別時間頻道的累積，完成一次單一光子計時的偵測。針對單一光子持續進行計時並累積，可將螢光隨時間的分佈完整重現。

### 2.5.1 分數式時間鑑別器( constant fractional discriminator,CFD )

時間鑑別器的作用在於辨別訊號為有效，並且判定其到達時間。在一般時間鑑別器中，判別方法如下所述：設一特定門檻(threshold)的電壓高度，當外來訊號超過此特定之電壓高度時，便可被觸發而認知此訊號。如果輸入鑑別器的訊號低於此特定電壓，則視為電路中的雜訊，此訊號將被完全忽略掉，如圖 2-11所示。

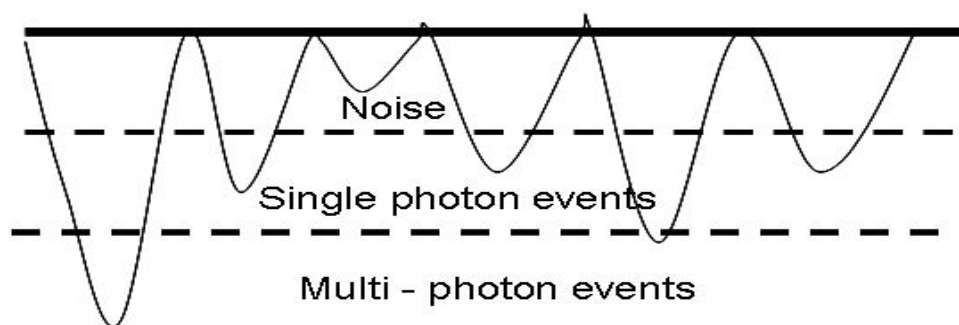


圖 2-11 當輸入鑑別器的雜訊低於一特定門檻電壓高度時，被分數式時間鑑別器視為雜訊去除。

分數式時間鑑別器判讀訊號到達時間的方式如下所示：將輸入的脈衝訊號分成兩部分，其中之一的電壓振幅以一固定比例縮小；另一個電壓則以訊號反轉 (invert) 的方式並且延遲  $T_d$  時間，此時前者的振幅出現在後者前緣相同振幅的位置上，接著再將處理後的訊號加總，將電壓值為零的時間作為原始脈衝到達的時間。

### 2.5.2 時間－振幅轉換器 (time-to-amplitude converter, TAC)

TAC 是一電容裝置，功能似精確碼表，利用 TAC 可精確得知雷射脈衝激發樣品後，產生之單一光子的時間。其作用機制為：接收到「開始的訊號」時開始充電，直到接收到「停止的訊號」時停止，並產生一類比輸出電壓，此電壓振幅正比於兩訊號的輸出時間差，圖 2-12。

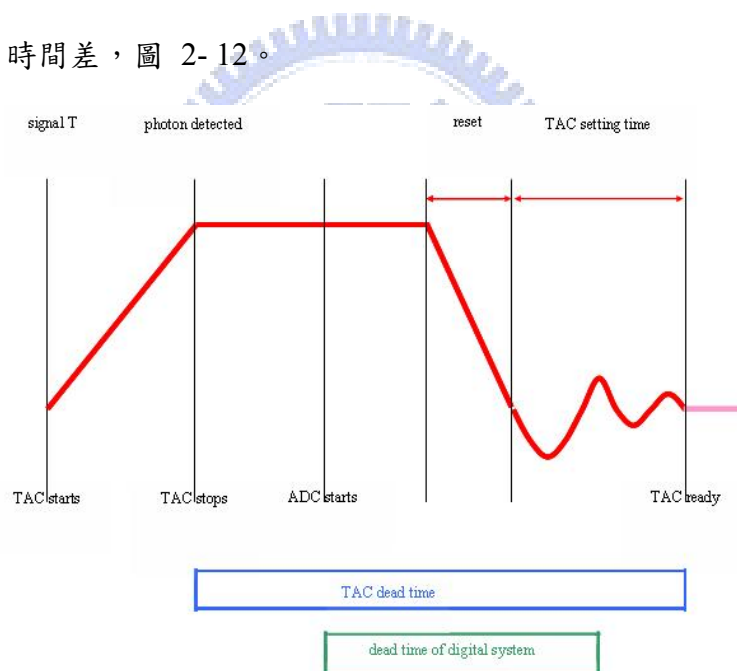


圖 2-12 TAC 偵測單一光子的計時機制。

在單一脈衝週期中，若 TAC 同時接收到兩個螢光光子，此時 TAC 在針對第一顆光子進行充電時，對進來的第二顆光子形同「blind」，因此時間較慢的光子將被忽略使得得到的螢光訊號比真實螢光訊號更快的衰減。所以『每個週期所偵測到的光子遠小於一』是 TCSPC 實驗重要條件。

TAC 有兩種充電模式：一為正常的開始-結束模式 (normal start-stop mode)，以

同步觸發訊號為開始的訊號，螢光訊號為停止的訊號；另一種則為反轉的開始-結束模式(reverse start-stop mode)，此時以螢光訊號為開始的訊號，同步觸發訊號作為結束。為了取得真實的訊號必須降低每週期收到螢光的機率。而TAC若以正常的開始-結束模式運作，則在大部分週期內無法接收到光子，使系統不斷空轉；若採取相反模式，可保證TAC每次充電皆可收到結束的訊號，減少等待系統回到可進行下一回偵測所需的時間提高讀取訊號的速率。

### 2.5.3 類比—數位轉換器( analog-to-digital converter,ADC )

由 TAC 所產生的電壓後，進入類比—數位轉換器，將電壓振幅轉換成相對應的時間頻道。

### 2.5.4 多頻道分析儀( multi-channel-analyzer,MCA )

MCA將每次螢光時間偵測結果記錄在個別的時間頻道中，藉由重複螢光時間偵測取樣，可將其螢光產生的時間分佈完整再現。時間頻道數目包括4096、1024、256、64個頻道，可經由軟體調變選擇適合的頻道。

### 2.5.5 可調式延遲器( variable-delay-line )

TAC 所輸出電壓會經由類比—數位轉換器將電壓振幅轉換成相對應的時間頻道，並進入多頻道分析儀累計，各頻道代表不同電壓值(時間差)但由於頻道數目有限，所以可用延遲器調節觸發訊號送入 TAC 的時間來改變其輸出的電壓值，如此可在螢幕上呈現完整的衰減訊號。

### 2.5.6 雙光柵光譜儀

當系統要求的時間解析度達到數十皮秒時，此時需考慮光路徑所造成的影響其中影響最大的是單光儀，若一束平行光束打在光柵不同位置上時，其產生的繞射光將應行徑不同的光程而造成時間上的差異，為此利用兩個相對的光柵藉由相對

轉動對光行進時間上的偏差進行補償。光柵適用光譜範圍為 350 nm~900 nm，可選擇寬度為 0.5、1.0 以及 2.0 毫米 ( millimeter,mm ) 的狹縫進行實驗，提供光譜頻寬 ( spectral bandwidth ) 為 4、8 及 16nm。

### 2.5.7 雷射光源 ( Laser source )

進行 TCSPC 實驗大多使用 Pico Quant 生產的脈衝式二極體雷射 LDH-P-C 400、LDH-P-C 435，激發波長分別是 405 及 435 nm 可藉由控制器選擇脈衝重複率 (2.5 MHz~40 MHz) 及調整雷射輸出能量，雷射響應時間為 80 ps。

## 2.6 超快雷射系統 ( Ultra-Fast Laser System )

超快雷射具有極高的時間解析度及超高的瞬時功率，而且可以有效率的產生二次或三次諧波 ( second or third harmonic ) 等短波長、短脈衝光源或經由參量放大器 ( parametric amplifier ) 產生長波長短脈衝光源，所以在物理、化學、材料生物研究上的應用潛力很大。例如，分子內原子的振動週期約在  $10^{-13}$  秒或 100 fs 因此若想觀察這種原子運動，我們需要一種超高速的閃光燈，而這種閃光燈必須能在  $10^{-14}$  秒內結束閃光。故選用具有超短脈衝的雷射作為激發光源。而現今主流是用摻鈦藍寶石 (Ti : sapphire) 作為增益介質。此種雷射完全使用固態元件，不需定期更換具毒性的染料也不用擔心之後的校準問題，在使用及保養上都相對容易許多。[7]

## 2.6.1 摻鈦藍寶石(Ti : sapphire)雷射

摻鈦藍寶石(Ti : sapphire)雷射是一典型的固態雷射，以Ti : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>晶體作為增益介質(Gain medium)。由P.M Moulton博士於1982年在美國麻省理工學院首先製造出來。[8, 9]其放光範圍660nm~1200nm如圖 2- 13

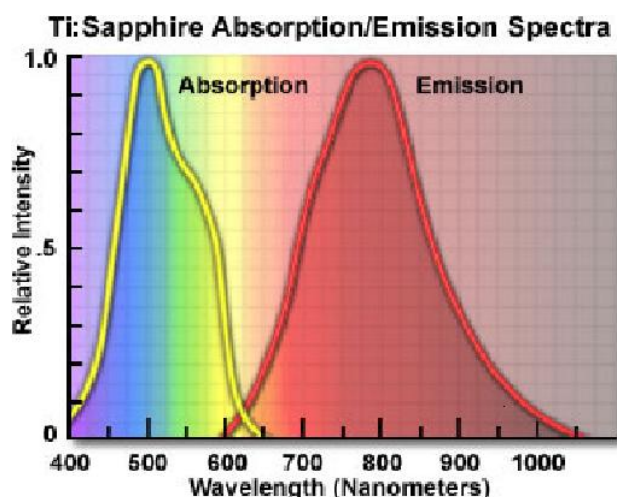


圖 2- 13 摻鈦藍寶石(Ti : sapphire)的吸收及螢光圖譜。

其最大特點是具有調諧範圍寬、可覆蓋九種主流染料雷射的光譜範圍，通過倍頻還可以擴展至可見及紫外光，不存在染料退化問題，而且摻鈦藍寶石(Ti : sapphire)有光損傷閾值高的優點。成為現今固態雷射的明星；而本實驗所使用的光源是Coherent所生產的Mira 900D雷射可調範圍為700nm~980 nm。

## 2.6.2 超快雷射脈衝震盪器( Ultra-Fast Laser Oscillator )

想要得到超短脈衝雷射，基本設計上除了遵照著一般雷射共振腔的設計。另外需考慮下面三個重點[10]

(1) 雷射增益介質材料 ( lasing gain medium )

由傅立葉轉換(Fourier transform)可知，若我們想得到脈衝寬度 $\tau$  想要越小則頻寬 $\Delta\nu$  需要越大，若波型為Gaussian pulse則  $\tau \cdot \Delta\nu = 0.441$  有其極限在不能無限壓小 pulse，所以我們知道想擁有超短脈衝我們需要增益頻寬 ( gain bandwidth ) 越寬越好，故選用摻鈦藍寶石(Ti : sapphire)作為增益介質。如圖 2- 14

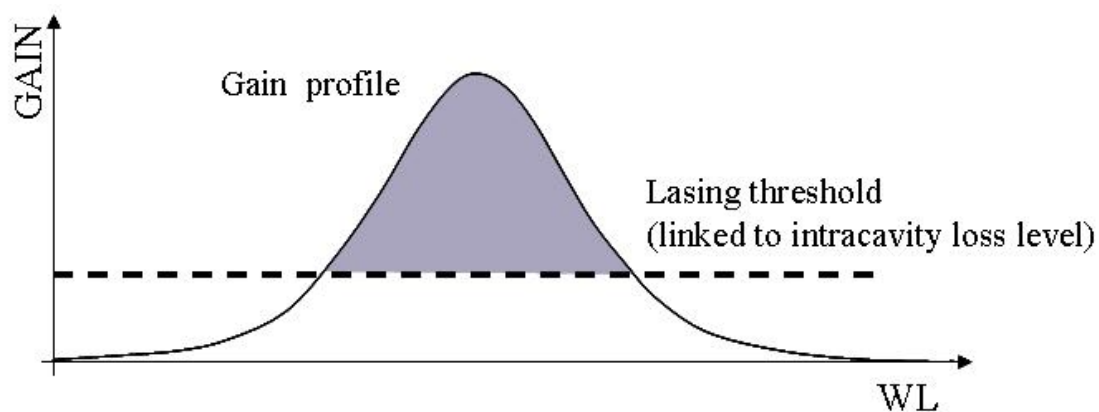


圖 2-14 摻鈦藍寶石(Ti:sapphire)增益頻寬相當的寬。

## (2) 自鎖模 (self mode locking) 的產生

鎖模是產生超快雷射最重要的一個機制。主要作用是在雷射共振腔內將各種波長的雷射光相位『鎖住』，也就是各種波長的雷射光在共振腔內以同樣的速率同步來回傳播。而自鎖模 (self mode locking) 是1991年提出的技術主要是Kerr-lens effect (self-focusing) 所引起也就是介質的折射係數 $n$ 隨著光強度 $I$ 而變化  $n(I) = n_0 + n_2 I$  其中  $n_0$  是介質的正常折射係數， $n_2$  稱為非線性折射係數。低吸收介質的  $n_2$  都很小，所以通常Kerr-lens effect可以忽略，但是對於一高強度的短脈衝而言，此非線性效應則有明顯的影響。表現在時間上會出現自相位調變 (self-phase-modulation)，使得脈衝頻寬增加；表現在空間上，正的  $n_2$  會導致自聚焦 (self-focusing) 效應而改變其空間模態，使得高強度的空間模態具有比較大的增益 (或是比較小的損失)，低強度的空間模態具有比較小的增益 (或是比較大的損失)，如此強者越強、弱者越弱，脈衝時寬因而被壓縮更短。由於這種鎖模機制是利用Kerr-lens effect所引起的自聚焦現象，故稱之為克爾透鏡鎖模。因此整塊材料就像凸透鏡一般有聚焦功能。

由圖 2-15可知，較強的光自聚焦效果較好。較弱的光聚焦效果較差，而後段的 aperture可將較弱的光擋掉使的強者越強，弱者愈弱。

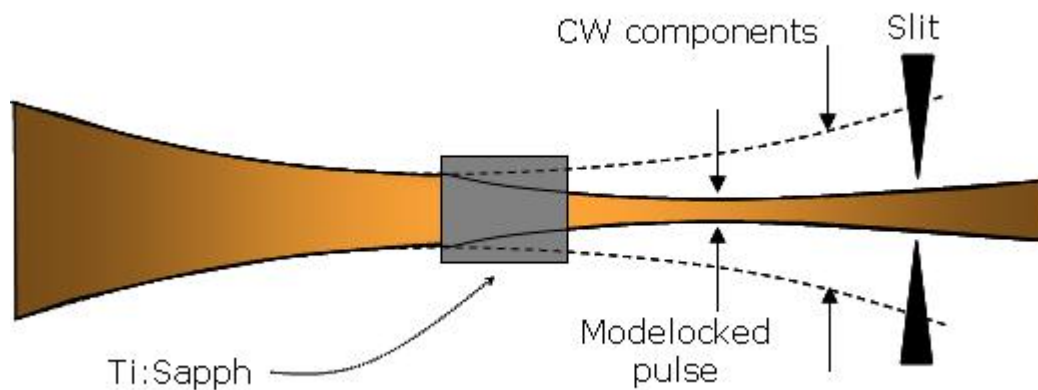


圖 2-15 克爾透鏡鎖模 Kerr-lens effect。

### (3) 色散 ( dispersion ) 的控制

色散控制是光學常遭遇的問題。產生的原因是由於材料的折射係數隨著不同波長的光而改變。在一般光學系統中這說明瞭不同波長的光會走不同的路徑或聚焦在不同的位置。在這種超短脈衝雷射的設計中，較受重視的是『時間』，即不同波長的光通過同樣長度的材料需要不同長短的時間， $V_g(\omega) = \frac{c}{n(\omega)}$  得知通常長波長的

的折射係數較短波長小稱『正色散』，此時紅光會走在藍光前面使pulse拉長

( chirped broadened pulse ) 故使用稜鏡對提供負GVD使得脈衝能夠變小。

由圖 2-16可看出，雷射增益介質(Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 在近紅外光波段的材料色散為正值 (GVD)，當一個轉換極限脈衝 ( transform-limited pulse ) 通過後，其低頻成分會領先而高頻成分會落後，使其變為一個時寬拉長且瞬間頻率隨時間變化的chirped pulse。這表示在共振腔中材料色散若沒有得到精確的補償，超短雷射脈衝不可能穩定存在。目前最簡單的補償方式是利用稜鏡對 ( prism-pair ) 來引入負值的色散。

其原理如圖 2-17所示，由於低頻成分通過稜鏡對的有效光程 ( optical path ) 較高頻成分長，在適當的稜鏡材料與稜鏡間距下，將可補償增益介質所引入的材料色散而將脈衝壓縮回原本時寬。

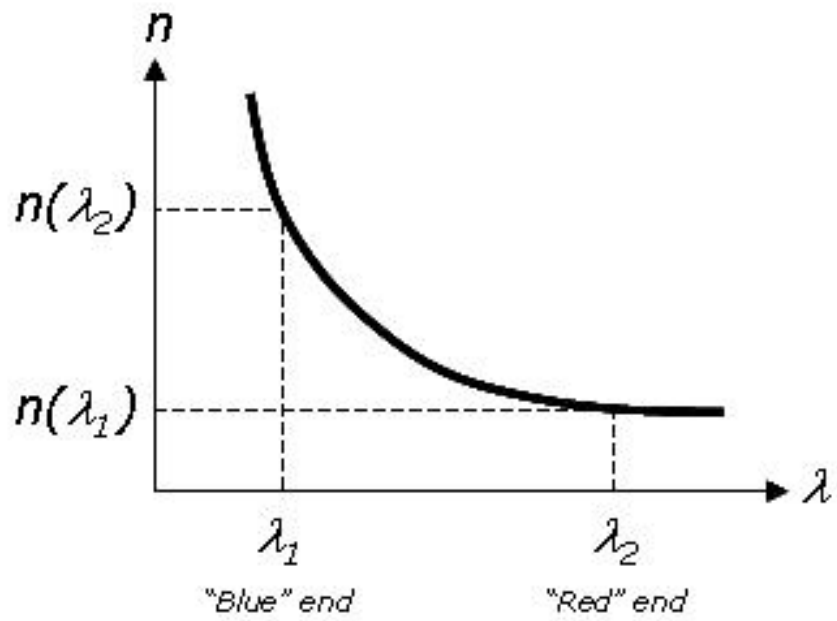


圖 2-16 群速色散示意圖，不同波長的光通過介質時，所對應的折射率  $n$  值不同。

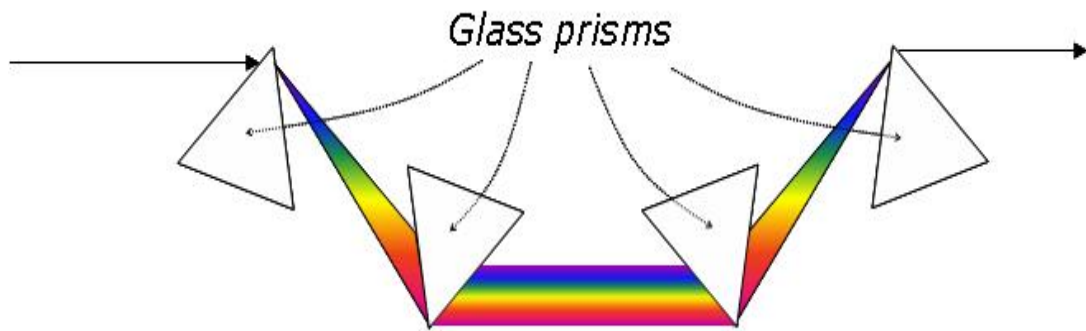


圖 2-17 群速色散的補償。



### 2.6.3 自相干涉儀(Auto-Correlator)

一般電子偵測器響應時間為幾十奈秒(ns)，無法用於測量飛秒雷射的脈衝時間寬度，於是採用光學方法來量測雷射脈衝的時間寬度。工作原理如圖 2-18。首先，用分光鏡(beam splitter,BS)把入射光分成兩束，其中一束當成參考光束，並相對另一道光束延遲時間 $\tau$ ，將兩光束聚焦於BBO這類的非線性光學晶體上，產生倍頻光。由於經過不同的延遲距離，在晶體上的時間分佈不同，產生不同強度的信號。藉由距離差可求得光走的時間差記錄時間和訊號的關係。[11]

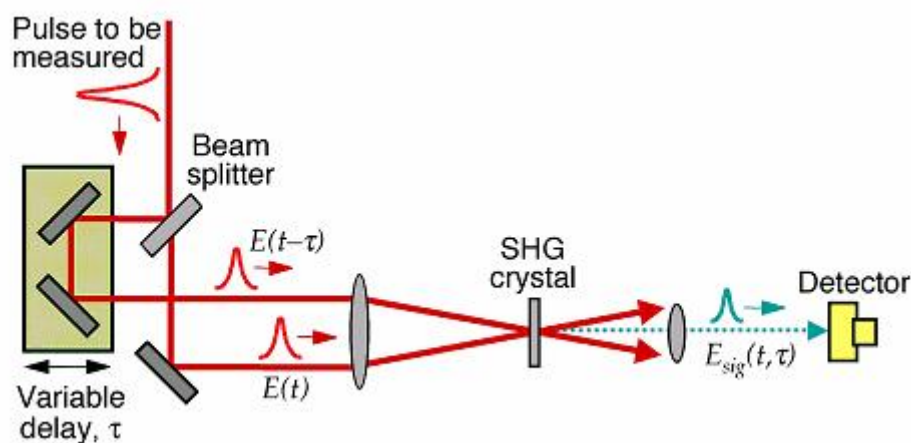


圖 2-18 自相干涉儀裝置圖。

### 2.7 螢光上轉移技術(Up-conversion)

雖然螢光放光的尺度在奈秒(ns)等級，但是從螢光衰減曲線上我們還得到大量激發態緩解過程及位能面的訊息。由於TCSPC時間解析度僅達到皮秒(ps)等級無法偵測更快的螢光訊號衰減或上升過程。若要觀察在飛秒(fs)等級或幾個皮秒(ps)這樣尺度的快過程，須用到螢光上轉移技術(Fluorescence Up-conversion)。[12]

所謂螢光上轉移，就是將螢光和雷射光通過非線性光學晶體經和頻(Sum Frequency)作用產生一束波長更短的和頻光如圖 2-19。

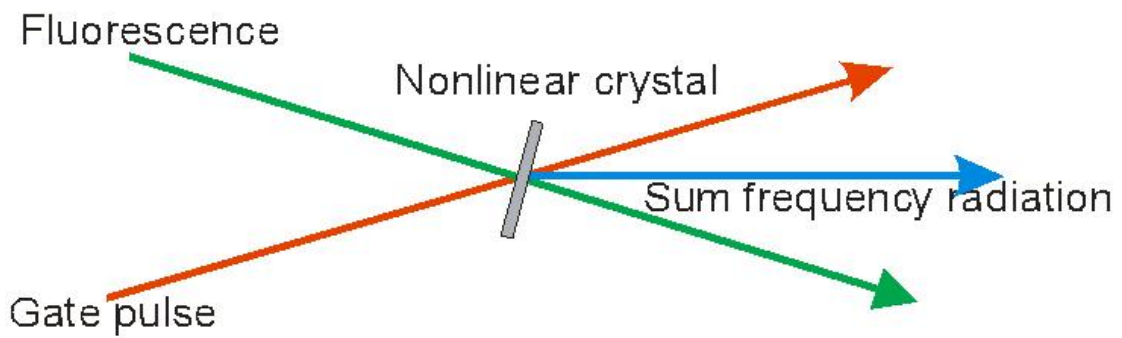


圖 2-19 和頻光產生示意圖。

和頻訊號的頻率可由下列方程式計算

$$\omega_{sum} = \omega_{fl} + \omega_{gate} \quad (2-3)$$

或

$$\frac{1}{\lambda_{sum}} = \frac{1}{\lambda_{fl}} + \frac{1}{\lambda_{gate}} \quad (2-4)$$

和頻強度可以表示成

$$I_{sum}(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} I_{fl}(t) I_{gate}(t - \tau) dt \quad (2.5)$$

其光路最大特點有個U形光路稱為「時間延遲」主要目的利用空間光程的不同來產生時間延遲，而光速大約是 $3 \times 10^8$  m/s所以光程相差 $0.3 \mu\text{m}$ ，則時間間隔約1fs。

由於螢光發射不是瞬時過程而是存在一定的時間分佈，所以由螢光和經過延遲的雷射光所產生的和頻光也將隨時間存在一定的分佈。通過對延遲線的控制，就可得到這種分佈即螢光衰減過程。這樣我們只要對空間位置做控制即可獲得高精度的時間解析度。如圖 2-20

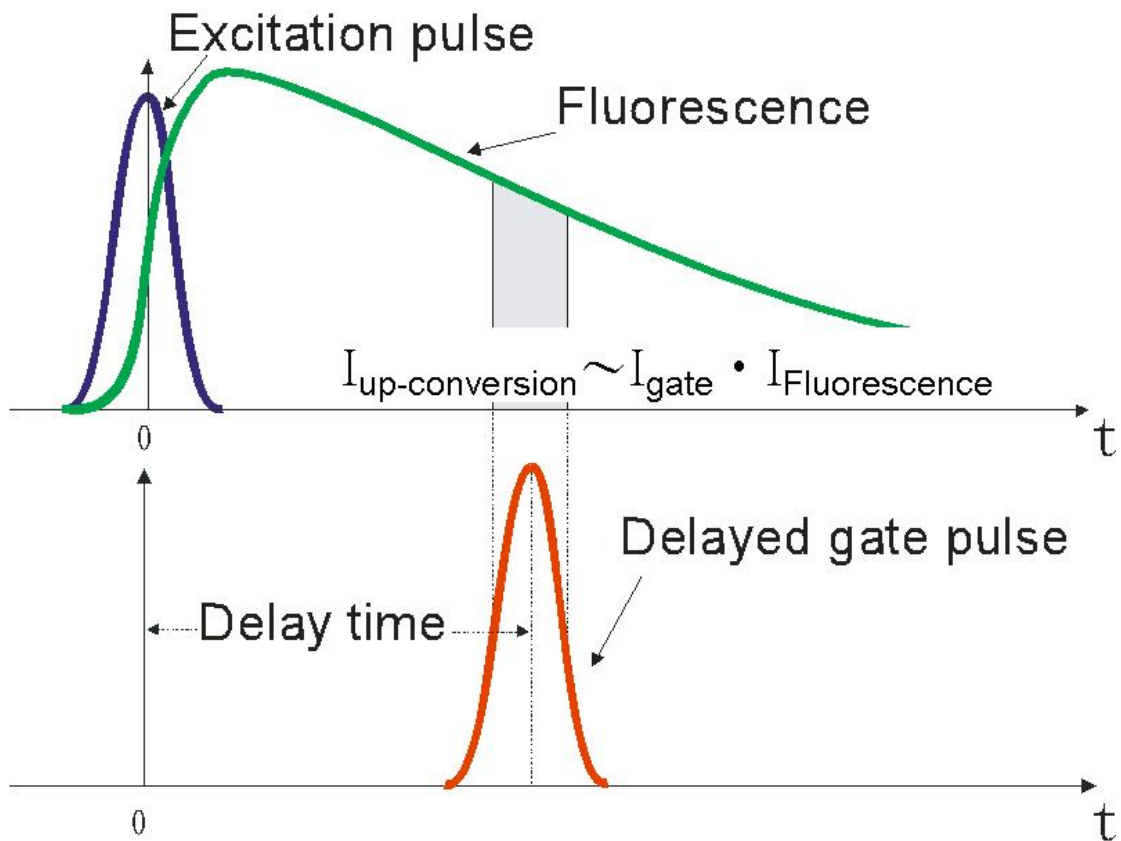


圖 2-20 螢光上轉移示意圖，螢光與閘門雷射脈衝聚焦在 BBO 上產生和頻訊號。

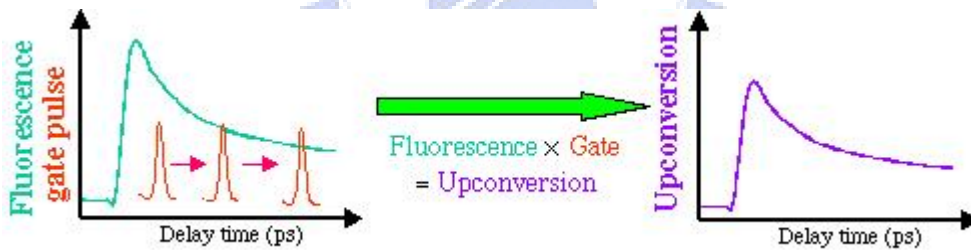
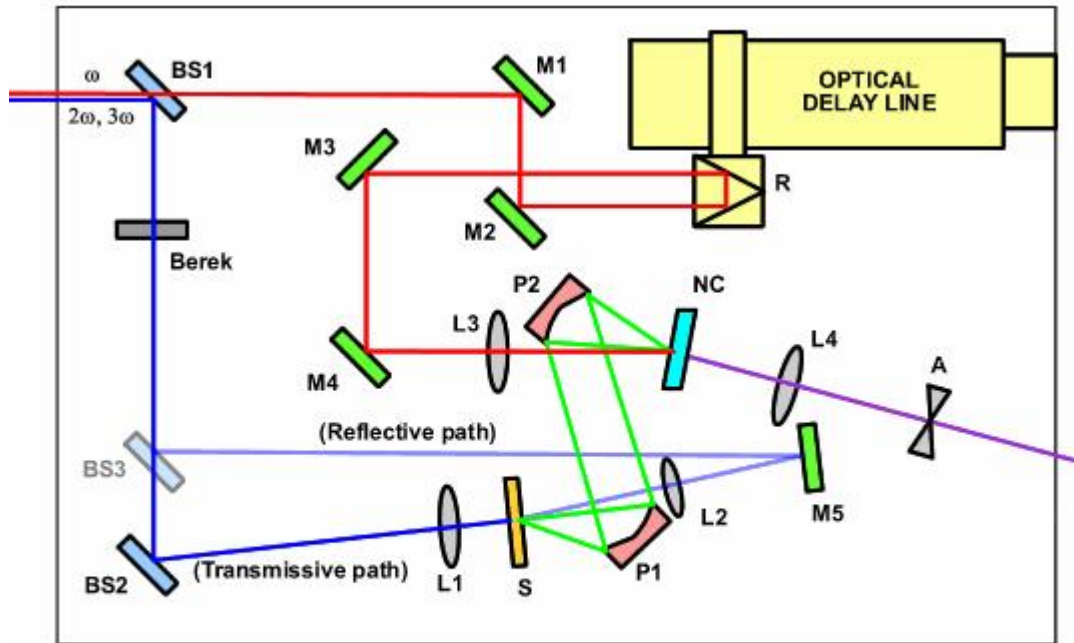


圖 2-21 利用光學延遲的方式得到光譜的訊號。

實驗中所使用的光學系統如圖 2-22，先將雷射聚焦到LBO晶體上產生二倍頻的激發光(pump beam)利用分光鏡(beam splitter,BS)將激發光(pump beam)  $2\omega$  及延遲閘道光(gate beam)  $\omega$  分開，而激發光激發樣品前，先經過一個Berek補償器，用來調整激發光的極化方向確保激發光和延遲閘道光有向量和才有和頻光的產生。一般情況之下設在魔術角(magic angle,  $\theta_M$ )  $\theta_M=54.7^\circ$

實驗的樣品分成兩種類型，一種是溶液透光度良好以穿透式來量測；另一種是固相薄膜，視厚度及透光性來決定透光度好用穿透式若不好則用反射式激發樣品。



A: aperture; M: mirror; BS: beamsplitter; L: lens; P: parabolic mirror; R: retroreflector; NC: nonlinear crystal (BBO); S: sample cell

圖 2-22 螢光上轉移裝置圖 FOG-100 (CDP) 可隨樣品的穿透度好、壞使用穿透或反射。

## 2.7 數據分析

得到一條衰減曲線後，我們必須利用數學方程式去擬合 (Fitting) 實驗數據，一般都是利用單指數或是雙指數衰減函數來擬合，但之前需判斷雷射脈衝是否會對螢光衰減圖形造成影響。

一般而言，螢光衰減生命期比儀器響應時間大五倍以上，直接擬合其衰減結果誤差不大；但是如果短時間的情況下，螢光衰減壽命和儀器響應時間 (IRF) 差不多；或小於響應時間，則需要利用去捲積的方式才能得到真正的衰減壽命。

如此一來我們亦能決定其前置因數 (pre-exponential factor)，此時的螢光強度  $I(t)$  並非真正的螢光衰減的函數  $F(t)$ ， $I(t)$  是由  $F(t)$  和  $R(t)$  (Instrument Response Function-IRF) 所捲積而成的。

$$I(t) = \int_0^t R(s)F(t-s)ds \quad (2.6)$$

理想狀況是脈衝為  $\delta$  函數，如此可看成分子被瞬間激發，但實際上雷射脈衝為

Gaussian函數強度隨時間有變化，造成螢光前段有些上昇過程，所以我們需利用去捲積技巧去修正這個現象。

本論文實驗中，數據擬合主要是用Micromath公司所發行的數據分析軟體SCIENTIST V2.01來執行，再使用OriginLab 公司所發行的數據分析繪圖軟體Origin V7.5來繪圖。SCIENTIST是使用Levenberg-Marquardt方法（一種非線性最小平方方法）來獲得生命期和前置因數。

並使用 $\chi^2$ 值來判斷收斂和擬合的好壞，好的收斂值其值趨近於一。



## 2.8 第二章引用文獻

- [1] Barbe, C-J.; Arendse, F.; Comte, P.; Jirousek, M.; Gratzel, M. *J. Am. Ceram. Soc.* **1997**, *80*, 3157
- [2] [http://www.aist.go.jp/index\\_en.html](http://www.aist.go.jp/index_en.html)
- [3] 太陽能工程-太陽電池篇 莊嘉琛 編譯 全華出版社
- [4] <http://zh.wikipedia.org>
- [5] Becker, Gmbh, H. Time-Correlated Single Photon Modules Multi SPC Software
- [6] Valeur, B.; *Molecular Fluorescence : principles and Applications ; Wiley-VCH*
- [7] 雷射工程導論 丁勝懋 編著 中央圖書出版社
- [8] Moulton1 *Optics News* **1982**, 9, 8.
- [9] Moulton1 *Journal of the Optics Society of America B* **1986**, 3, 125.
- [10] Rulliere, C. *Femtosecond laser pulses : principles and experiment*. Springer :  
Berlin **1998**
- [11] Fleming, G. R. *Chemical Applications of Ultrafast Spectroscopy*. Oxford  
University Press **1986**
- [12] Mahr, H.; Hirsch, M.D. *Opt. Commun.* **1975**, 13 ,96

### 第三章 紫質分子在有機溶液中的光譜及動力學

在本章節中，我們主要討論兩種紫質衍生物皆為 ZnTPP 的衍生物，主要探討利用四丁基(tert-butyl)修飾 ZnCAPETPP 上頭的苯環在溶液中動力學表現。我們所使用的代號為 ZnP1 以及 ZnP2

實驗中所使用的紫質其化學結構如圖 3-1 所示。

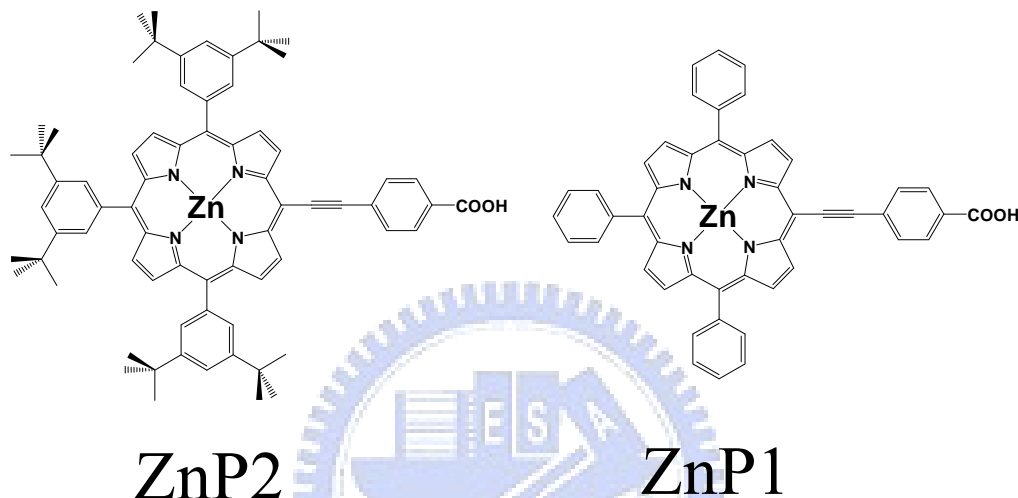


圖 3-1 本實驗所使用的鋅紫質化合物 ZnP1 以及 ZnP2。

#### 3.1 紫質衍生物在溶液中的吸收及螢光光譜

紫質相關文獻[1,2]指出，其主要吸收峰約在 420nm 的強吸收稱為 B 頻帶，是屬於  $S_2 \leftarrow S_0$  的躍遷；另一個吸收特徵為 Q 頻帶，是屬於  $S_1 \leftarrow S_0$  的躍遷，若為鋅紫質(Zn-Porphyrin)則其 Q 頻帶包含兩個吸收峰分別為 Q(1,0)及 Q(0,0)位置約略在 570nm~620nm，圖 3-2 表示紫質在苯溶液中吸收光譜，在相同濃度之下我們可以看出，四丁基(tert-butyl)對其吸收位置影響不大只造成些許的紅移。

在靜態螢光光譜部分，我們可以觀測取代基的不同對於紫質放光波長的影響。我們使用的二極體雷射激發波長在 435 nm，使用濃度為  $5 \times 10^{-5}$  M 並用 1mm 螢光比色槽避免其自吸收現象。激發紫質的  $S_2$  能態觀測其螢光；發現 ZnP1 螢光放射波長在 631 nm 和一強度較弱的放射波長在 684 nm，這是屬於紫質分子  $S_1$  能態的放光而較高能態的  $S_2$  其放光非常微弱我們幾乎觀測不到；另一物種 ZnP2 的螢光放

射波長和ZnP1，而在螢光表現上約略紅移3 nm如圖 3- 3所示。由於紫質分子屬於剛性結構故我們亦可觀測到其 $S_1$ 吸收和螢光成明顯的鏡像關係，而且其 Stokes-shift 不大如圖 3- 4及圖 3- 5所示。

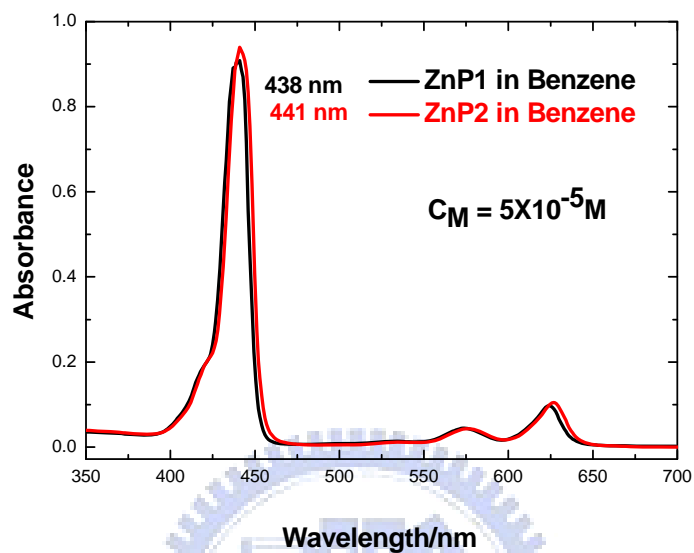


圖 3- 2 紫質分子溶於苯液中的吸收光譜圖。

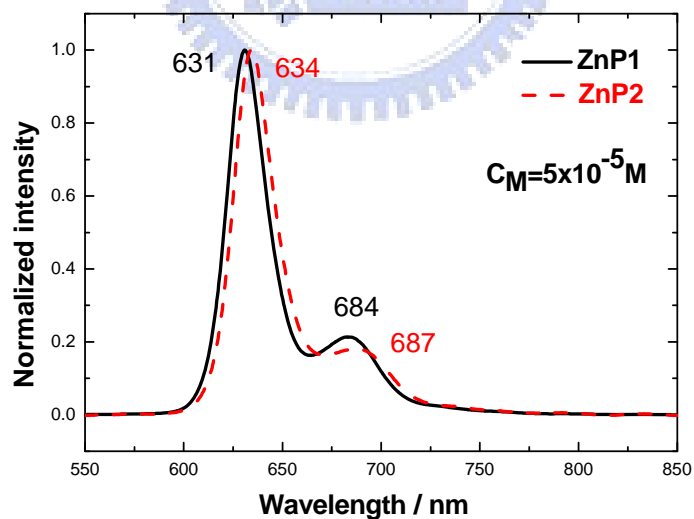


圖 3- 3 紫質分子溶於苯液中的螢光光譜圖。



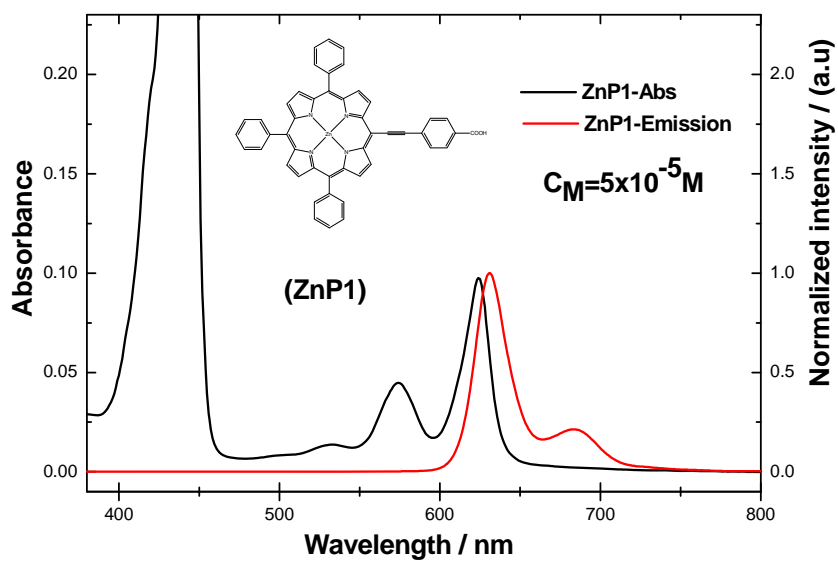


圖 3-4 ZnP1 溶於苯液中的吸收及螢光光譜圖。

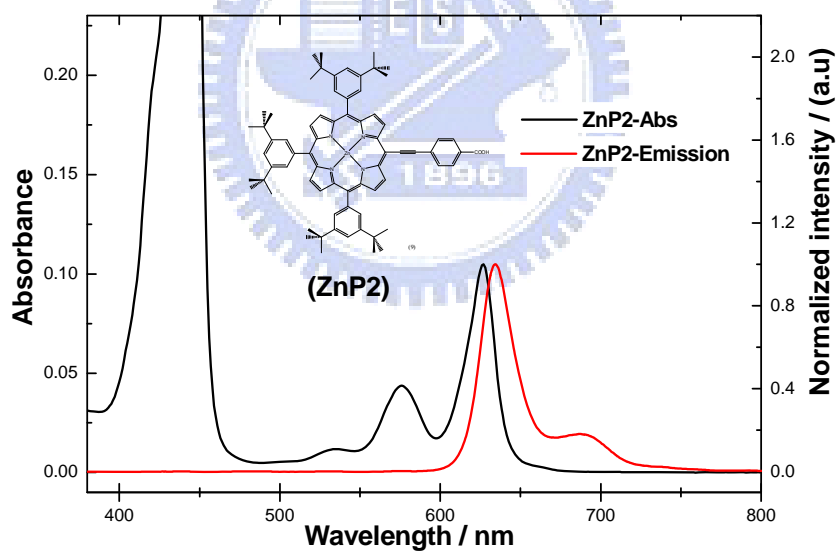


圖 3-5 ZnP2 溶於苯液中的吸收及螢光光譜圖。

### 3.2 紫質衍生物在溶液中動力學量測

1998年T. Gustavsson教授利用螢光上轉移技術量測ZnTPP在乙醇中的 $S_2$ 態的動力學變化過程，他們發現在 $S_2$ 態的螢光衰減常數會和 $S_1$ 態螢光生成常數一致皆為2.35 ps 藉此推論出了ZnTPP在乙醇中的 $S_2$ 態生命期 [3]。翌年Mataga團隊亦利用螢光上轉移技術掃瞄許多波長如圖 3-6提出了更詳盡反應機制，他們觀測到在 $S_2$ 態有2.3ps的衰減，並在530~580 nm 觀測到高振動能之激發態緩解過程，並於600 nm之後看見了2.3ps的上升過程這證明了內轉換過程(IC)的速率，並得到另一個長時間約2ns的過程該團隊推斷出這長時間的過程是紫質分子系統間轉換過程(ISC) [4]。但此時技術尚不能夠提出一個完整的機制去合理解釋紫質分子的緩解過程。

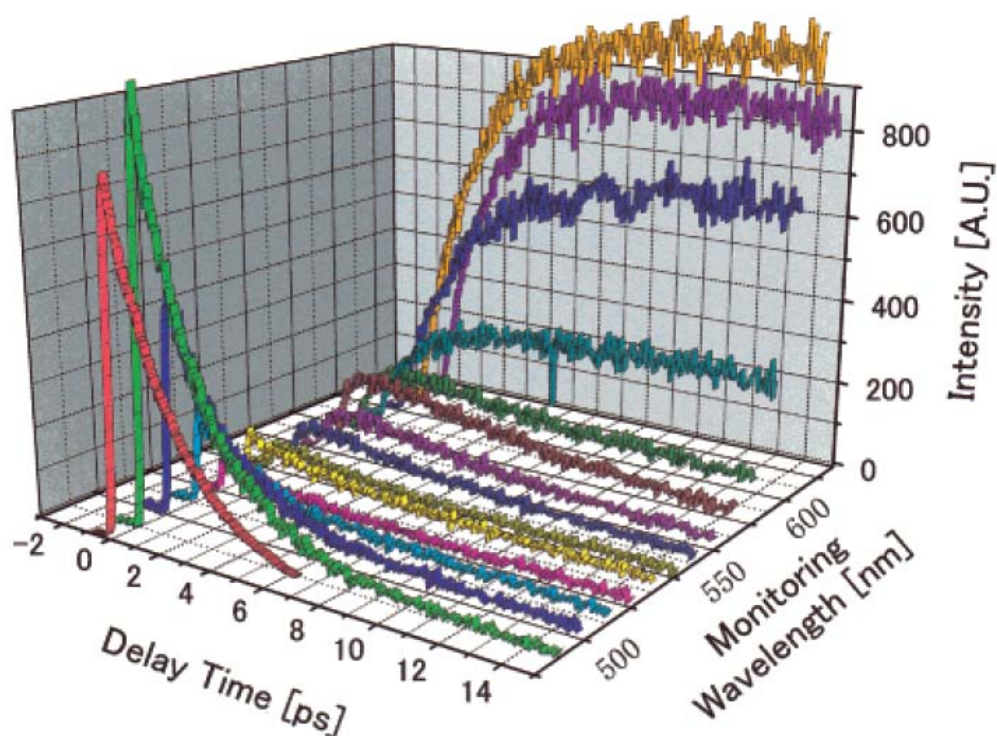


圖 3-6 ZnTPP 在乙醇中訊號隨波長變化圖。[4]

2002年Zewail教授於JPCA發表了ZnTPP在苯液中的研究 [5]，溶劑選用苯主要是為了避免溶劑效應的干擾，該團隊除了使用飛秒螢光上轉移技術外更配合瞬態吸收(pump-probe)光譜的結果相互比較得到完整的結果，更進一步的解析紫

質動力學過程。他們利用 397nm 激發到 ZnTPP 的  $S_2$  能態得到其內轉換過程為 1.45 ps，但若改用 550 nm 的雷射激發其  $S_1$  能態則多了雙光子吸收的路徑 (two-photon absorption) 能夠將其激發到  $S_2'$  的能態，不過  $S_2'$  內轉換有兩種生命期，分別為 200 fs 與 1 ps。

由  $S_2$  或  $S_2'$  能態緩解到  $S_1$  能態的高振動能態，由高振動能階到低振動能階可分成兩種緩解過程。第一種是 560~575nm 的螢光，是由  $S_2'$  能態來的，其振動緩解的過程在 3.7~5.5 ps；若觀測的螢光位置在 600nm 以後其緩解過程在 12 ps。如圖 3-7

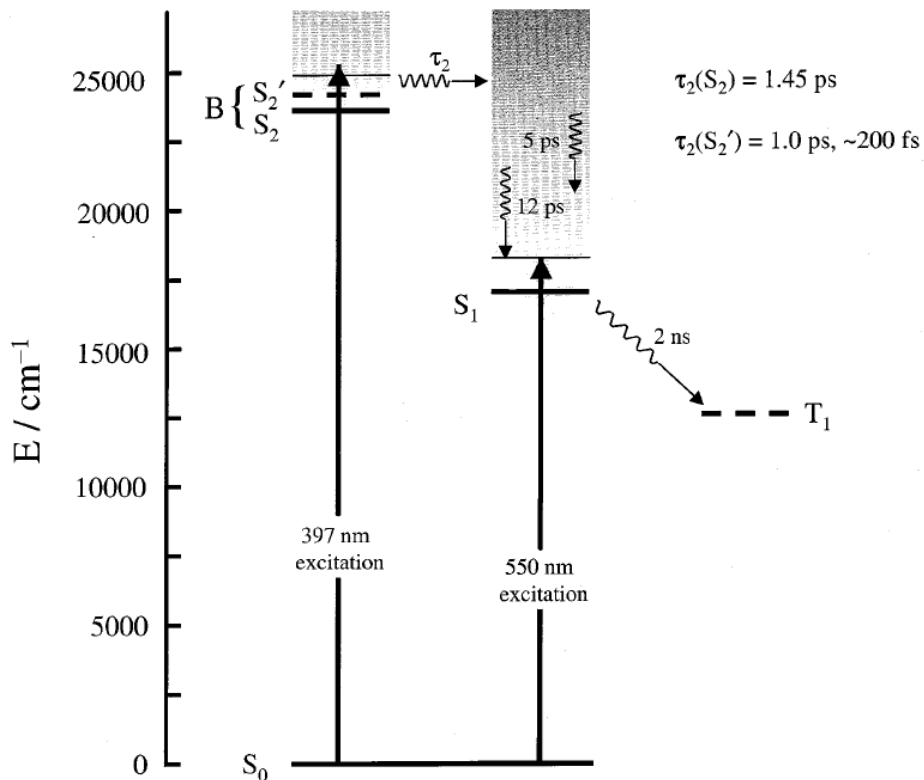


圖 3-7 ZnTPP 在苯液中的緩解機制圖。[5]

### 3.3 ZnP1 及 ZnP2 在苯液中的動力學

首先，紫質衍生物 ZnP1 及 ZnP2 溶於苯中，並用超音波震盪器震盪三十分鐘幫助紫質衍生物完全溶解。選用苯液主要是避免溶劑效應造成干擾。接著我們利用單光子計數器(TCSPC)以 430nm 的雷射當激發光源將紫質化合物激發到  $S_2$  能態，觀測其  $S_1$  能態生命期，我們得到樣品的系統間交叉的速率(ISC)該兩種樣品

的速率皆為 2ns，我們利用該結果用來定住飛秒雷射系統取得的數據長時間的過程，以幫助我們擬合短時間的過程。接著利用飛秒螢光上轉移技術同樣以 430nm 光激發樣品，並將偵測波長設在 480nm 探測其  $S_2$  螢光，結果我們得到了單一指數的約 1 ps 的衰減，而該過程是紫質被激發到  $S_2$  能態後經內轉換（internal conversion）到  $S_1$  能態，而我們亦能在 600nm 之後測到約 1 ps 的昇過程。如圖所示；該結果和之前文獻所得到的結果類似。

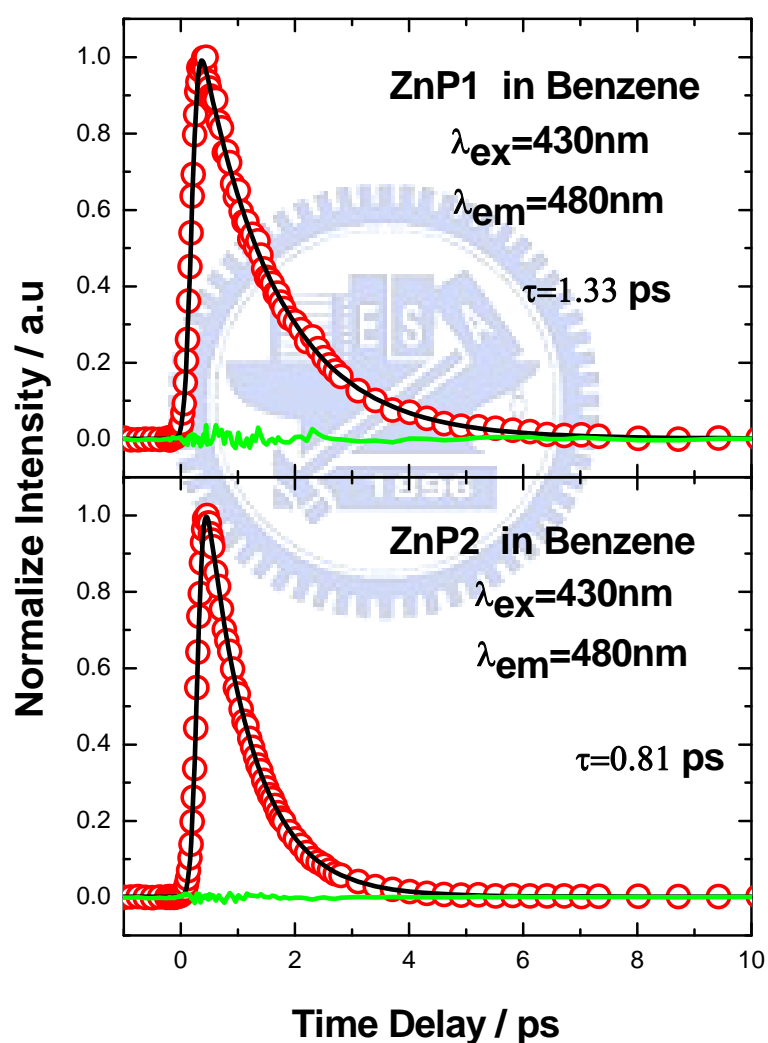


圖 3-8 為 ZnP1 及 ZnP2 在苯液中以 430nm 雷射激發紫質到  $S_2$  能態觀測位置在 480nm 圓圈代表實驗的原始數據黑色代表擬合之結果綠色表示實驗和擬合誤差值。

我們觀測到有四丁基修飾的 ZnP2 在 480 nm 螢光衰減比較快；除了激發態下四丁基振動加速其緩解外，我們認為最主要的原因是 ZnP2 的螢光較 ZnP1 紅移，收集相同波長螢光下 ZnP2 是觀測到較高的能階故看見較快的衰減。

而紫質分子在  $S_1$  能態的緩解過程，Zewail 團隊認為是先經過分子內振動能的重新分配(IVR)，然後才發生其他的緩解過程。我們亦利用 430nm 的雷射分別激發 ZnP1 及 ZnP2 並用飛秒螢光上轉移(femtosecond fluorescence up-conversion) 技術去觀測 600~680nm 之間緩解的變化。

對 ZnP1 而言，我們在 600nm 可觀測到 1.2ps 的上升過程，這個數值和我們觀測到 480nm 的螢光衰減是相似的。故我們使用連續性的動力學模型進行擬合 ( $A \rightarrow B \rightarrow C$ )。該過程解釋為樣品被激發後先由  $S_2$  能態緩解到  $S_1$  的高振動能態 ( $S_1^v$ )；當能量在  $S_1$  的高振動能態 ( $S_1^v$ ) 時，分子內振動能亦會重新分布(IVR) 使其緩解 ( $S_1^v \rightarrow S_1^b$ ) 該振動緩解過程時間常數約 7~13 ps。

對於 ZnP2 我們觀測到一個比較有趣的現象，在 600nm 的位置顯示出有一個上升過程該時間約 0.3 ps，明顯的比 ZnP1 在該波長的上升的時間快，根據 Zewail 團隊指出這是  $S_2$  能態的高振動能階之內轉換過程。我們用 430nm 的雷射激發 ZnP2 到  $S_2$  能態的某一振動能階上，由此振動能階直接內轉換至更高振動能階的  $S_1$  能態 ( $S_1^h$  能態) 是屬於一種高能量的緩解過程。

由上述結果我們得知當紫質分子被激發到  $S_2$  能態上的其中一個振動能態上的振動能階可能會發生兩種的緩解過程，其一是直接內轉換到  $S_1^h$  能態，另一條路徑是經由振動緩解到  $S_2$  能態的最低振動態的能階上，然後才經由 1.2 ps 的內轉換過程到  $S_1^v$  能態。而 ZnP2 螢光較 ZnP1 紅移故在 600nm 看見  $S_1^h$  能態這種較高能態的去激化過程並得到其上升時間約 0.3 ps。但兩種樣品其系統穿越的時間皆為 2ns。該部分實驗結果如下所示。

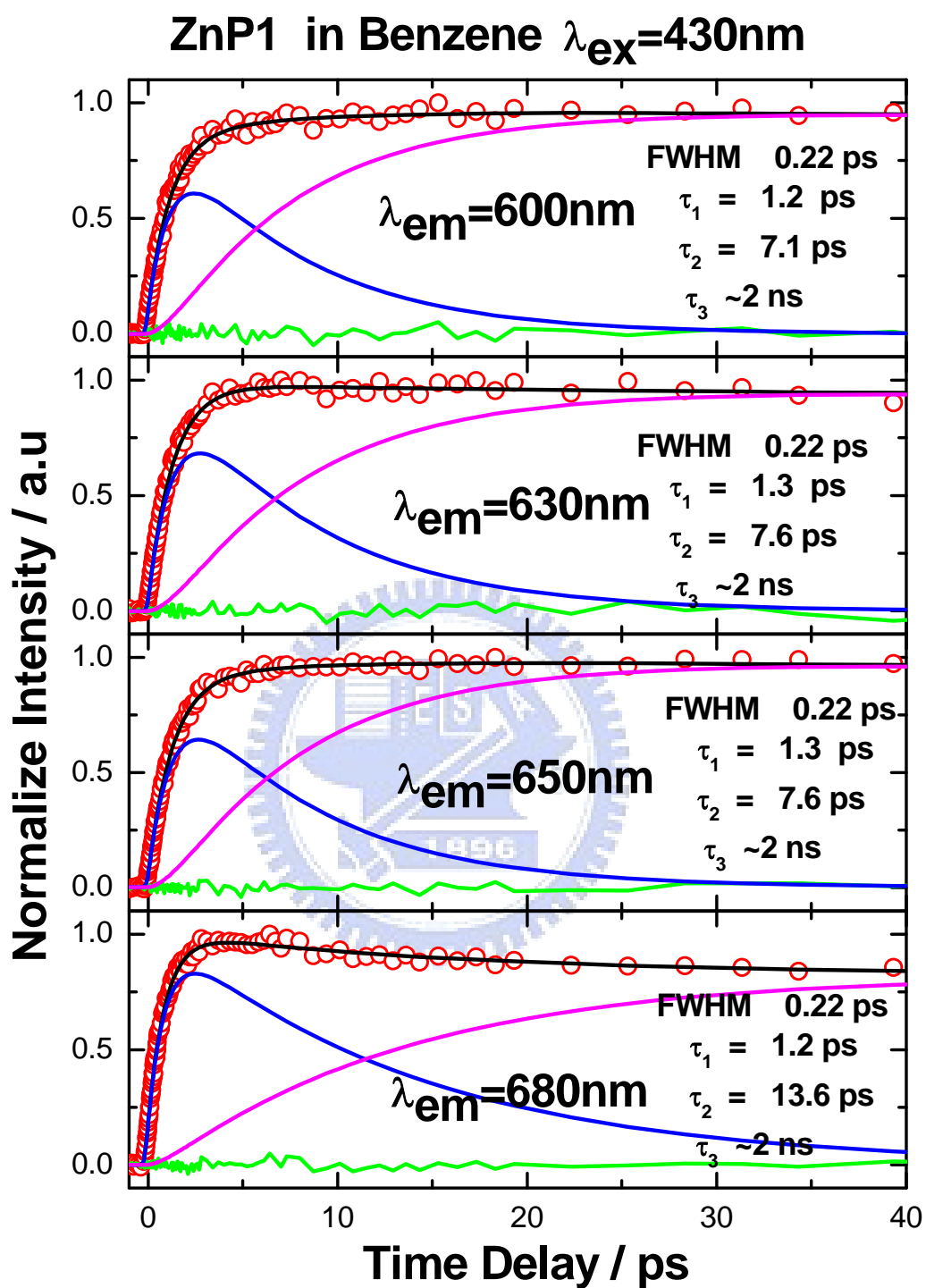


圖 3-9 為 ZnP1 在苯液中以 430 nm 雷射激發紫質到  $S_2$  態並觀測其 600~680 nm 成果，圓圈代表實驗的原始數據，黑色代表擬合之結果綠色表示實驗和擬合誤差值。

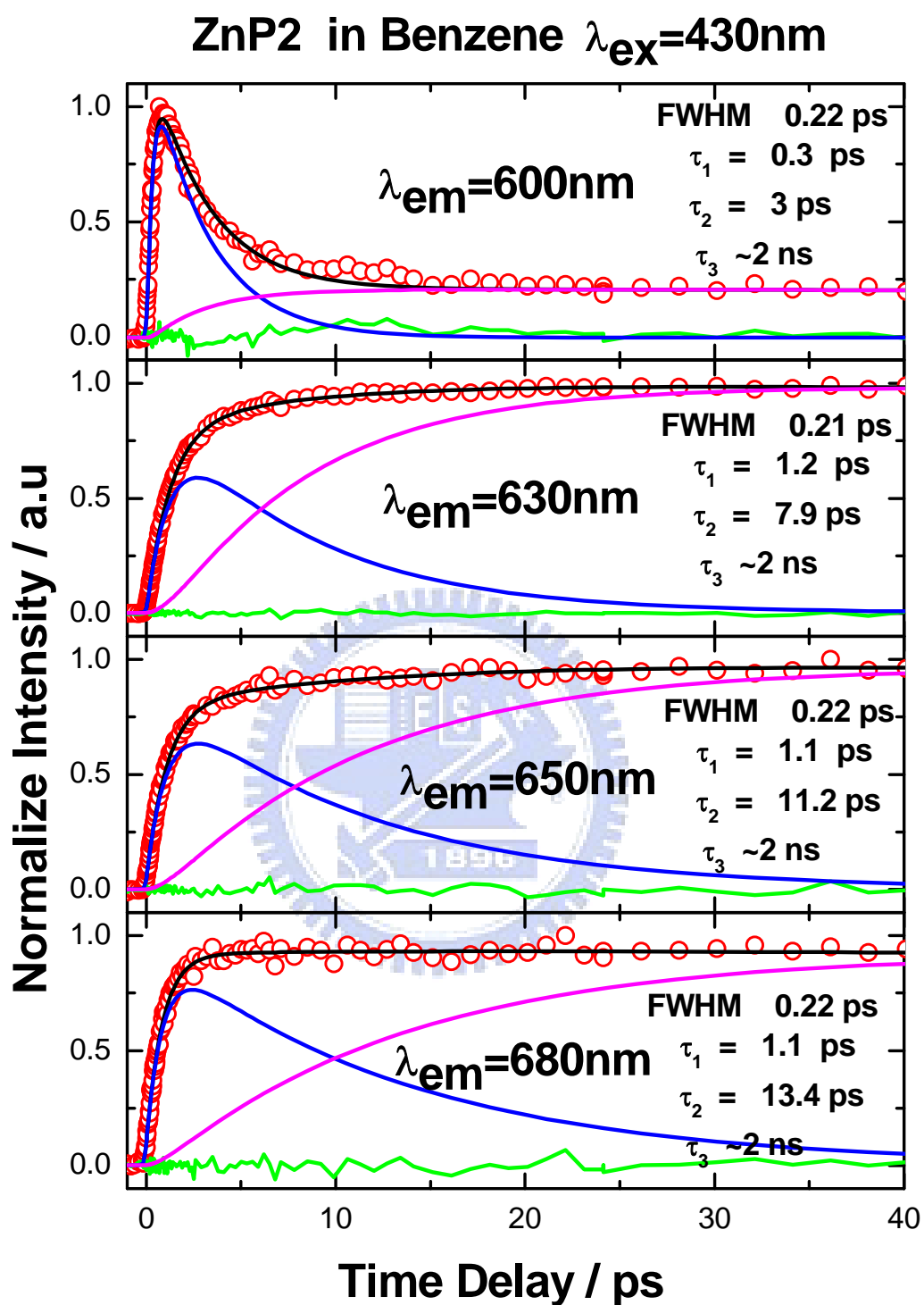


圖 3-10 為 ZnP2 在苯液中以 430 nm 雷射激發紫質到  $S_2$  能態並觀測其 600~680 nm 成果，圓圈代表實驗的原始數據，黑色代表擬合之結果綠色表示實驗和擬合誤差值。

我們將該結果整理成表格其結果如下表所示：

表 3-1

ZnP1	生命期( lifetime )		
	$\tau_1 / \text{ps}$	$\tau_2 / \text{ps}$	$\tau_3 / \text{ps}$
480 nm	1.3 ps		
600 nm	1.2 ps	7.1 ps	2ns
630 nm	1.3 ps	7.6 ps	2ns
650 nm	1.3 ps	7.6 ps	2ns
680 nm	1.2 ps	13.6 ps	2ns

表 3-2

ZnP2	生命期( lifetime )		
	$\tau_1 / \text{ps}$	$\tau_2 / \text{ps}$	$\tau_3 / \text{ps}$
480 nm	0.88 ps		
600 nm	0.3 ps	3 ps	2ns
630 nm	1.2 ps	7.9 ps	2ns
650 nm	1.2 ps	11.2 ps	2ns
680 nm	1.1 ps	13.4 ps	2ns

最後我們利用表 3-1 及表 3-2 給我們的訊息以及之前文獻給我們動力學結果繪製出下面的圖 3-11。

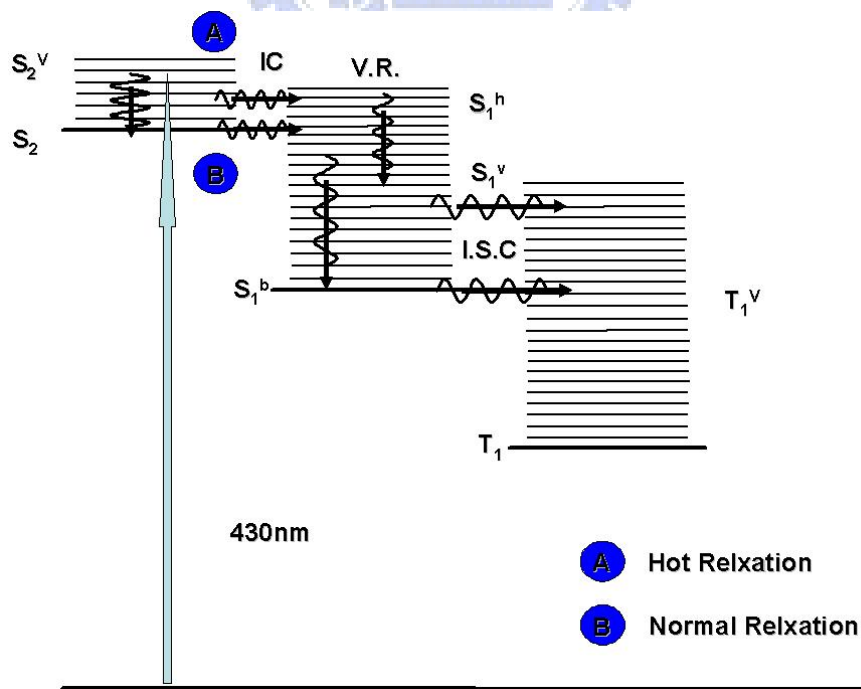


圖 3-11 為 ZnP1 及 ZnP2 在苯液中以 430nm 雷射激發紫質到  $S_2$  能態的反應機制圖。



### 3.4 第三章引用文獻

[1] Arnold, D.P.; Heath, G.A.; James, D.A. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **1999**, 3,5.

[2] 94學年度，黃智偉，國立暨南國際大學應用化學研究所碩士論文

[3] Gurzadyan, G. G.; Tran-Thi, T.-H.; Gustavsson, T. *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 385.

[4] Mataga, N.; Shibata, Y.; Chosrowjan, H. *J. Phys. Chem. B.* **2000**, 14, 104

[5] Zhong, H.;Baskin, S.; Zewail, A.H. *J. Phys. Chem. A.* **2002**, 106, 9845.



## 第四章 紫質衍生物鍵結在奈米薄膜上的靜態光譜及動力學行為

首先，我們利用電子顯微鏡得到的影像確定實驗中我們所使用的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的厚度以及奈米顆粒的大小及堆疊的形貌。由影像判讀我們得到膜厚 4~6 μm 而顆粒大小 20~30 nm 確保光學量測條件和製作元件的一致，樣品製備方式在第二章中已有描述。在本章節中，我們的重點在於討論紫質吸附在奈米薄膜上的靜態光

### 4.1 染料鍵結在 TiO<sub>2</sub> 上的靜態光譜性質

實驗中我們浸泡染料使用無水乙醇 (Ethanol) 作為溶劑，除水的目的是避免水分子干擾我們的染料吸附。我們調配出  $1 \times 10^{-4}$  M 濃度的 ZnP1 及 ZnP2 紫質溶液並將 TiO<sub>2</sub> 奈米薄膜浸泡其中，每隔一段時間使用 UV-Vis 光譜儀進行量測作出吸附量對時間的曲線如圖 4-1 及圖 4-2 所示，並利用 Lagergren's equation 去擬合實驗所得的吸附值得到一吸附速率方程式  $A = A_{\max} (1 - \exp(-K_{\text{ads}})t)$  求得吸附的極大值及吸附速率常數[1]。

由結果我們可得知兩種紫質吸附的速率是一致的，但在四丁基 (t-butyl) 的影響下吸附在 TiO<sub>2</sub> 表面確實較快達到飽和。這是因為我們的 ZnP2 擁有較大的立體阻礙故在相同條件下的奈米薄膜吸附的量較少。另外，我們進行飛秒螢光量測的實驗我們必須將 TiO<sub>2</sub> 奈米薄膜調整至吸收度一致，確保 TiO<sub>2</sub> 上面吸附的分子數目是相近的。

而在靜態螢光部分，由於吸附在 TiO<sub>2</sub> 奈米薄膜上主要路徑是將電子傳遞到 TiO<sub>2</sub> 導帶上使我們螢光非常的弱，不是一般的螢光光譜儀所能量測，故我們選用飛秒雷射做為我們量測的激發光源。

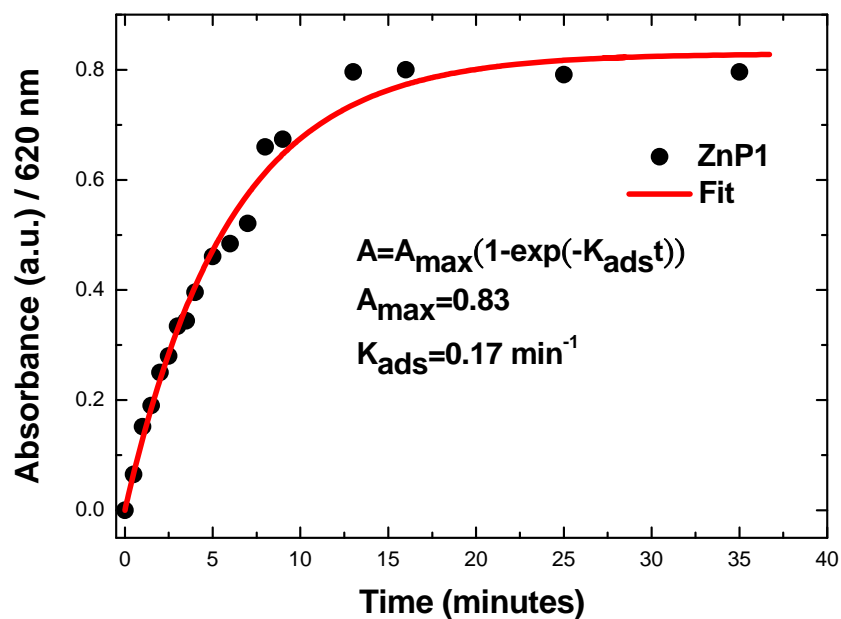


圖 4-1 為 ZnP1 的吸收度對時間圖，圓圈為實驗數據；實線為擬合曲線 TiO<sub>2</sub> 奈米薄膜膜厚 4~6 μm 室溫下浸泡所得的結果。

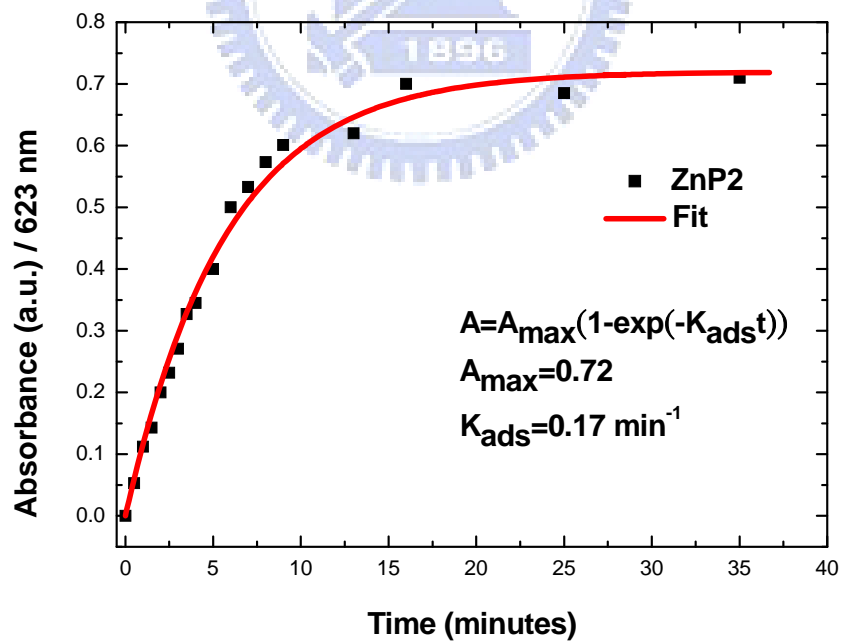


圖 4-2 為 ZnP2 的吸收度對時間圖，方塊為實驗數據；實線為擬合曲線 TiO<sub>2</sub> 奈米薄膜膜厚 4~6 μm 室溫下浸泡所得的結果。

利用紫外-可見光光譜儀的量測結果可看出在紫質染料吸附在TiO<sub>2</sub> 薄膜上其吸收光譜比起在溶液中變的更寬如圖 4-3及圖 4-4 所示，該結果可由第二章我們所提到的激子理論來說明( 吸收光譜藍移為H-Type形式的堆疊，紅移為J-Type形式的堆疊。)，我們認為低濃度紫質分子溶液由於周遭溶劑分子隔開了紫質故其行為近似於單體，所以吸收光譜較窄。紫質分子吸附在TiO<sub>2</sub> 奈米薄膜，由於分子會在TiO<sub>2</sub> 奈米薄膜上形成聚集，導致譜帶拉寬。而光譜間的位移量則取決於分子之間 $\pi$ - $\pi$ 作用力的大小；以及形成何種聚集形式有關。由吸收光譜的位移情形我們可以利用激子理論來判斷ZnP1、ZnP2 這兩種紫質化合物主要是形成H-Type形式的堆疊，但亦存在較少的J-Type形式的堆疊；在四丁基幫助之下我們確實可由吸收光譜上判別出確實有利於抑制分子的堆疊如圖 4-5，加大分子間距離的功用。這結果和 1996 年Michael Gratzel用Merocyanine分子分別吸附在TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及ZrO<sub>2</sub>得到的結論相似。[2]

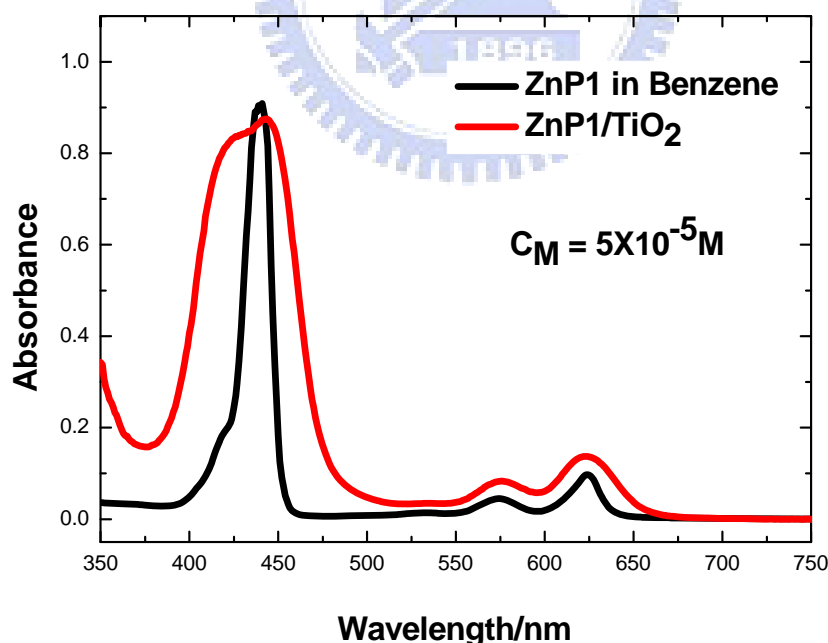


圖 4-3 為 ZnP1 分別在溶液中及吸附在 TiO<sub>2</sub> 的吸收光譜圖。黑線表示在苯液中的吸收(選用苯液的目的主要避免溶劑效應干擾我們動力學的量測)，紅線表吸附在 TiO<sub>2</sub> 的吸收。

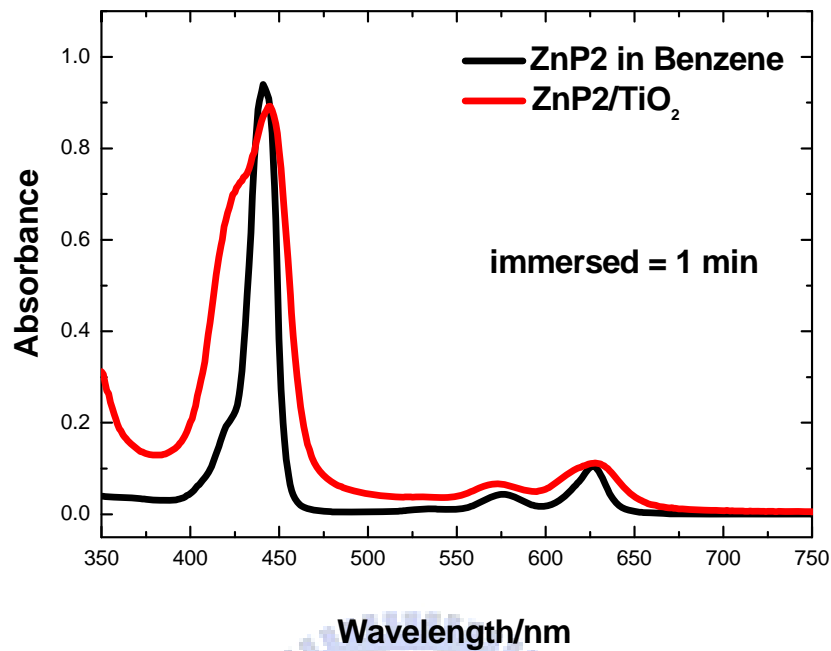


圖 4-4 為 ZnP2 分別在溶液中及吸附在 TiO<sub>2</sub> 的吸收光譜圖。黑線表示在苯液中的吸收(選用苯液的目的主要避免溶劑效應干擾我們動力學的量測)，紅線表吸附在 TiO<sub>2</sub> 的吸收。

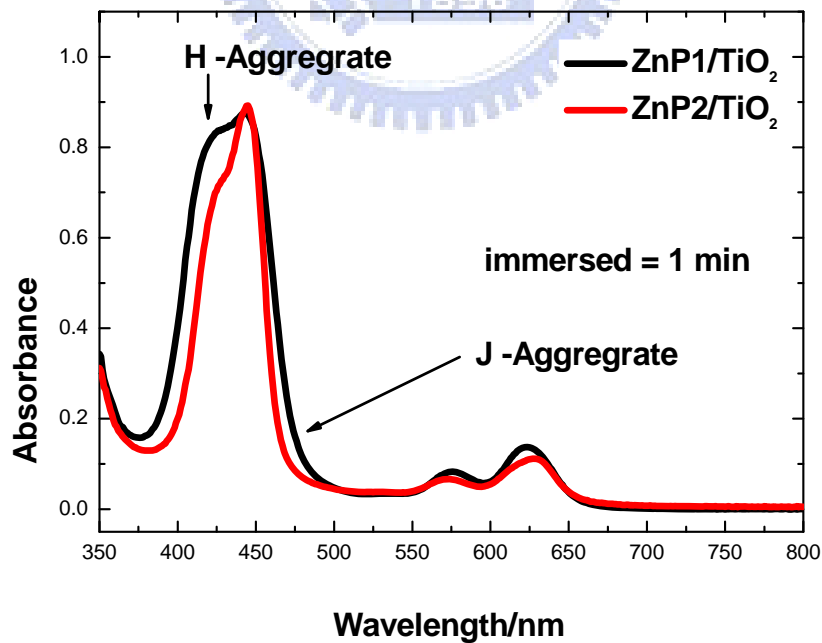


圖 4-5 為 ZnP1 及 ZnP2 吸附在 TiO<sub>2</sub> 的吸收光譜圖，我們可看出有四丁基修飾下在相同的吸附時間確實有抑制紫質分子堆疊的作用。

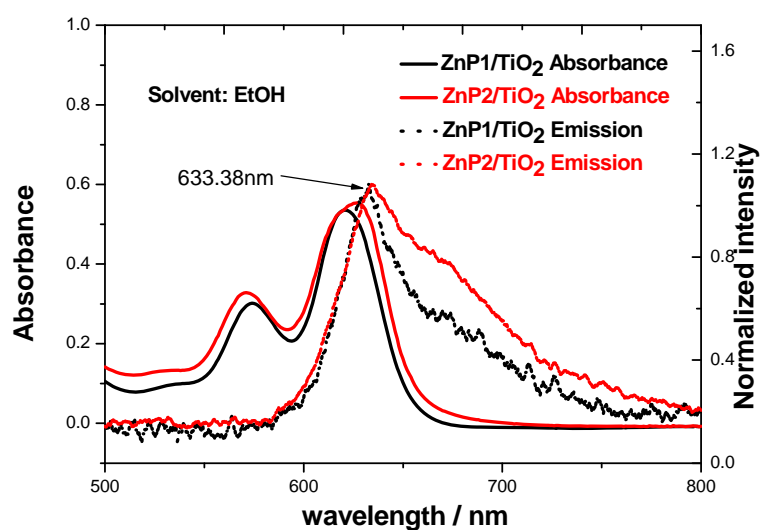


圖 4-6 為 ZnP1 及 ZnP2 吸附在  $\text{TiO}_2$  上的吸收光譜及螢光光譜實線部分表示吸收光譜虛線部分表示螢光光譜。

接著，我們將兩種紫質吸附在  $\text{TiO}_2$  奈米薄膜上調整到吸收度一致，以確保其在  $\text{TiO}_2$  奈米薄膜上分子數目一致，如此一來方便我們探討分子在奈米薄膜上的聚集行為。之前，我們提到吸收光譜變寬是因為分子的聚集所造成的。另一方面，我們亦取得了紫質吸附在  $\text{TiO}_2$  奈米薄膜上非常微弱的螢光訊號。造成訊號微弱的原因除了分子堆疊造成分子-分子距離太近，使分子間能量轉移而造成淬滅外；最主要的淬滅因素是紫質被光激發後將電子傳遞到  $\text{TiO}_2$  上的導帶使的螢光淬滅，以及螢光生命期銳減；在靜態螢光的表現上我們可以看見 ZnP1 及 ZnP2 有非常明顯的不同。在 670 nm 附近 ZnP2 有非常強的螢光但在 ZnP1 卻沒有。我們認為這是紫質單體的放光，因 ZnP1 分子堆疊較為嚴重，能量大多因分子間能量轉移而消耗了故看不見該位置的放光，而 ZnP2 有四丁基拉大分子間距離，導致我們只能檢測 ZnP2 在 670nm 有較明顯的放光如圖 4-6 而該部分亦在後面章節中紫質吸附在  $\text{ZrO}_2$  奈米薄膜上看見相同的現象。

## 4.2 紫質在奈米 TiO<sub>2</sub> 薄膜中介面電子轉移及緩解過程

由於兩種紫質的吸收係數是相近的故我們將吸收度調整至相同；表示在 TiO<sub>2</sub> 薄膜上頭有等量的紫質分子以便探討四丁基對分子聚集影響。我們知道紫質衍生物在固態薄膜中其聚集體扮演著重要的螢光淬滅的角色。在動力學的量測上利用 430 nm 雷射將紫質激發到 S<sub>2</sub> 能態，因電子轉移到 TiO<sub>2</sub> 薄膜的過程非常的快速以致無法用 TCSPC 觀測，故需飛秒等級的量測系統進行量測才能解析該過程。

首先，我們偵測其 S<sub>2</sub> 能態的螢光，我們觀測到其過程是一個超快衰減過程 (Pulse-Limit 小於 150 fs)，如圖而我們認為該現象主要有兩個因素造成：

(1) 分子的聚集 (aggregate) 效應，分子之間距離非常接近，導致被激發的分子容易把能量傳遞給未被激發的分子，加速了內轉換過程而緩解到 S<sub>1</sub> 能態上。

(2) 紫質被激發到 S<sub>2</sub> 能態，電子轉移到奈米 TiO<sub>2</sub> 薄膜的導帶上，使其緩解，我們能夠利用 IPCE (Incident-photon-to-current-efficiency) 去推算每個光子轉換成電子的比率。這樣一來我們亦證實紫質被激發到 S<sub>2</sub> 能態時，也發生了電子由 S<sub>2</sub> 能態注入到的 TiO<sub>2</sub> 導帶上，根據之前文獻[3,4] 高能態電子注入過程屬於是一個超快衰減過程 ( $\tau < 150$  fs)。

實驗所得到的數據主要是因素(1) 和 (2) 兩個彼此競爭的衰減過程合併在一起的結果。受限於儀器的解析能力我們並無法將之解析。

我們取吸收度一致的 ZnP1 / TiO<sub>2</sub> Film 及 ZnP2 / TiO<sub>2</sub> Film 進行量測。並對其做多波長大範圍掃描，其動力學光譜我們以平行的動力學模型來進行擬合，並找出其相對關係。所得結果如下：

$$\text{FittingModel: } F(t) = \sum F_i(0) \exp(-t / \tau_i)$$

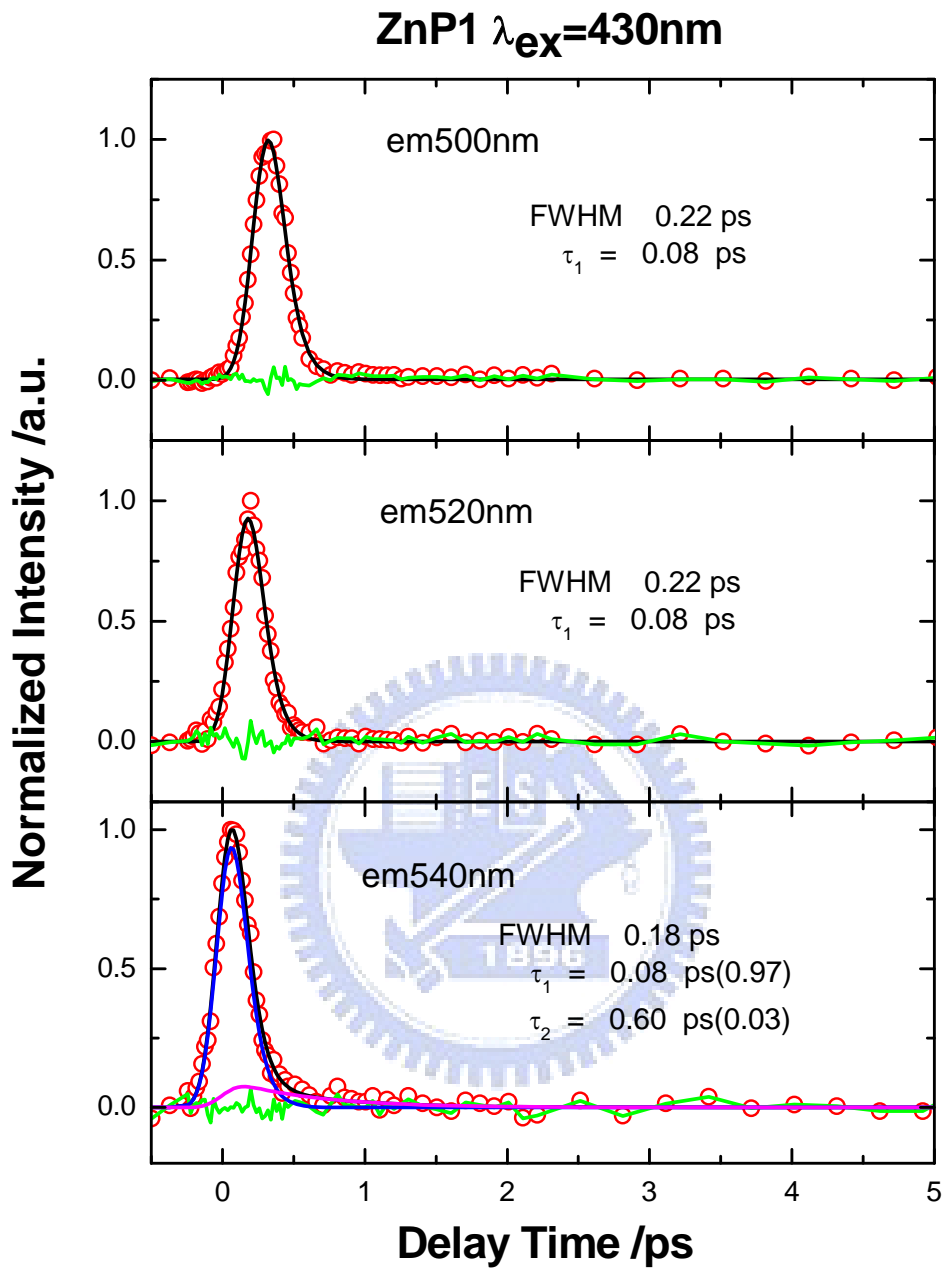


圖 4-7 為激發 ZnP1/ TiO<sub>2</sub> 時間解析螢光光譜實驗結果(500~540nm)，紅圈表示實驗數據，黑線是擬合數據，綠色表示誤差值。

ZnP1/ TiO<sub>2</sub> 在短波長 (500~540 nm) 的區域圖 4-7，除了電子注入TiO<sub>2</sub> 導帶外，尚有其他高能量緩解路徑存在故我們只能得到一個超快衰減過程( Pulse-Limit 小於 150 fs)。無法只藉由螢光上轉移技術去推算出電子注入以及分子間能量轉移的過程。



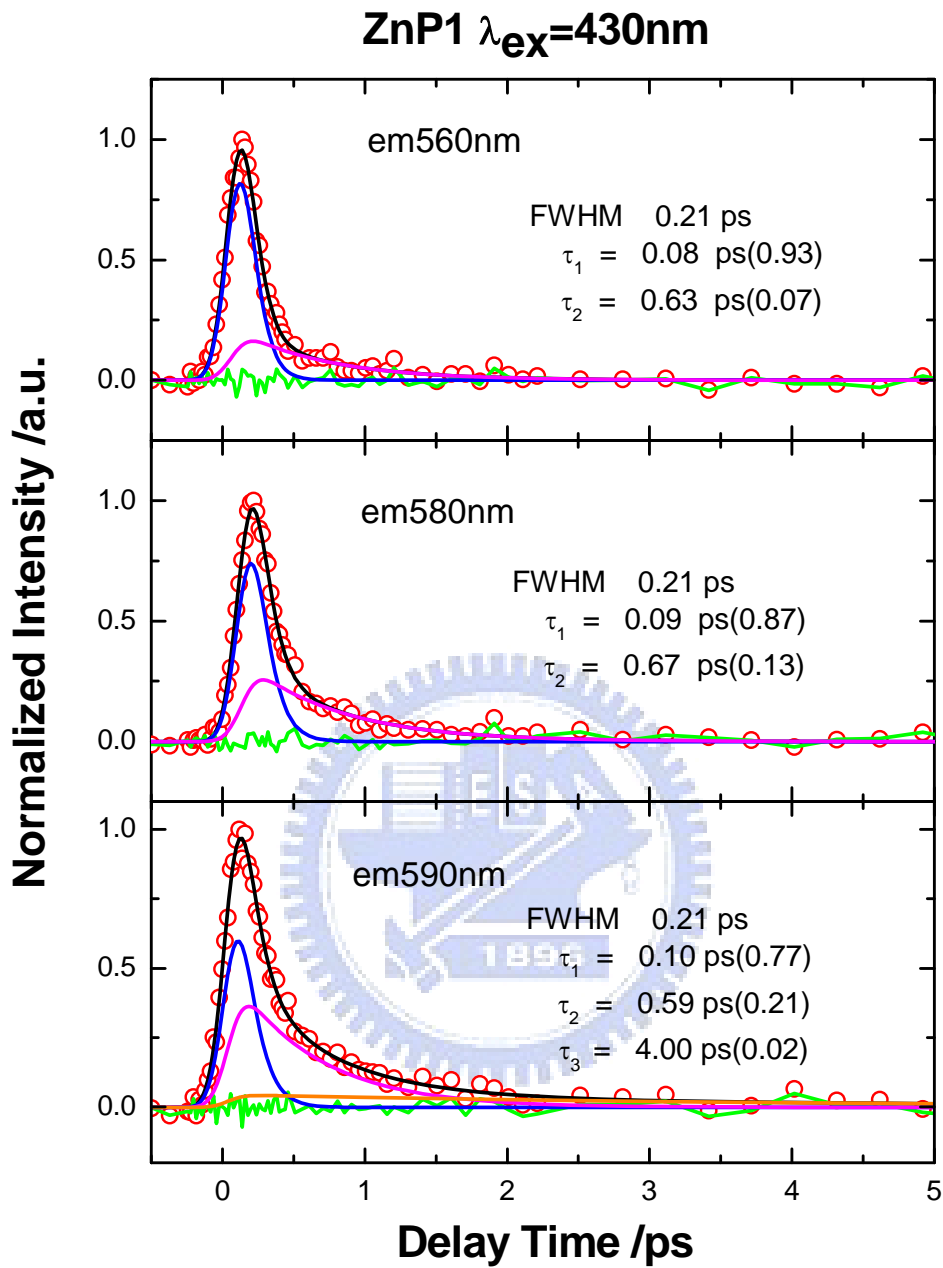


圖 4-8 為激發 ZnP1/ TiO<sub>2</sub> 時間解析螢光光譜實驗結果(560~590nm)，紅圈表示實驗數據，黑線是擬合數據，綠色表示誤差值。

ZnP1/ TiO<sub>2</sub> 在中段波長 (560~590 nm) 的區域，由於處於較低的能態故螢光生命期逐漸的變長，我們利用平行的模型去擬合我們的實驗數據，可得出新的生命期  $\tau_3$  生成。

### ZnP1 $\lambda_{ex}=430\text{nm}$

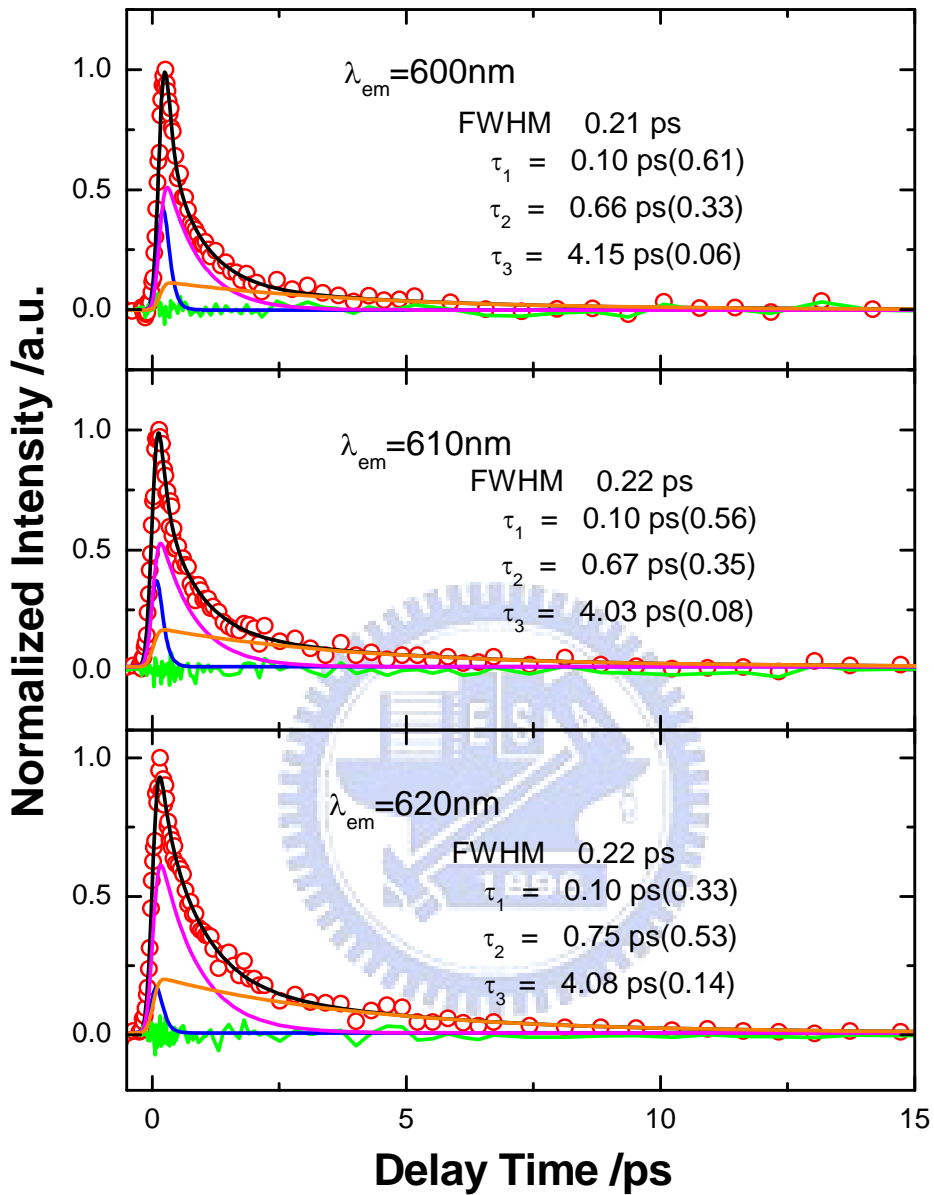


圖 4-9 為激發 ZnP1/ TiO<sub>2</sub> 時間解析螢光光譜實驗結果(600~620 nm)，紅圈表示實驗數據，黑線是擬合數據，綠色表示誤差值。

ZnP1/ TiO<sub>2</sub> 在中段波長 (600~620 nm) 的區域，可得出新的生命期  $\tau_3$  生成。配合靜態光譜量測的結果我們可推知新的生命期  $\tau_3$  和我們靜態光譜有測到訊號的位置相符合。

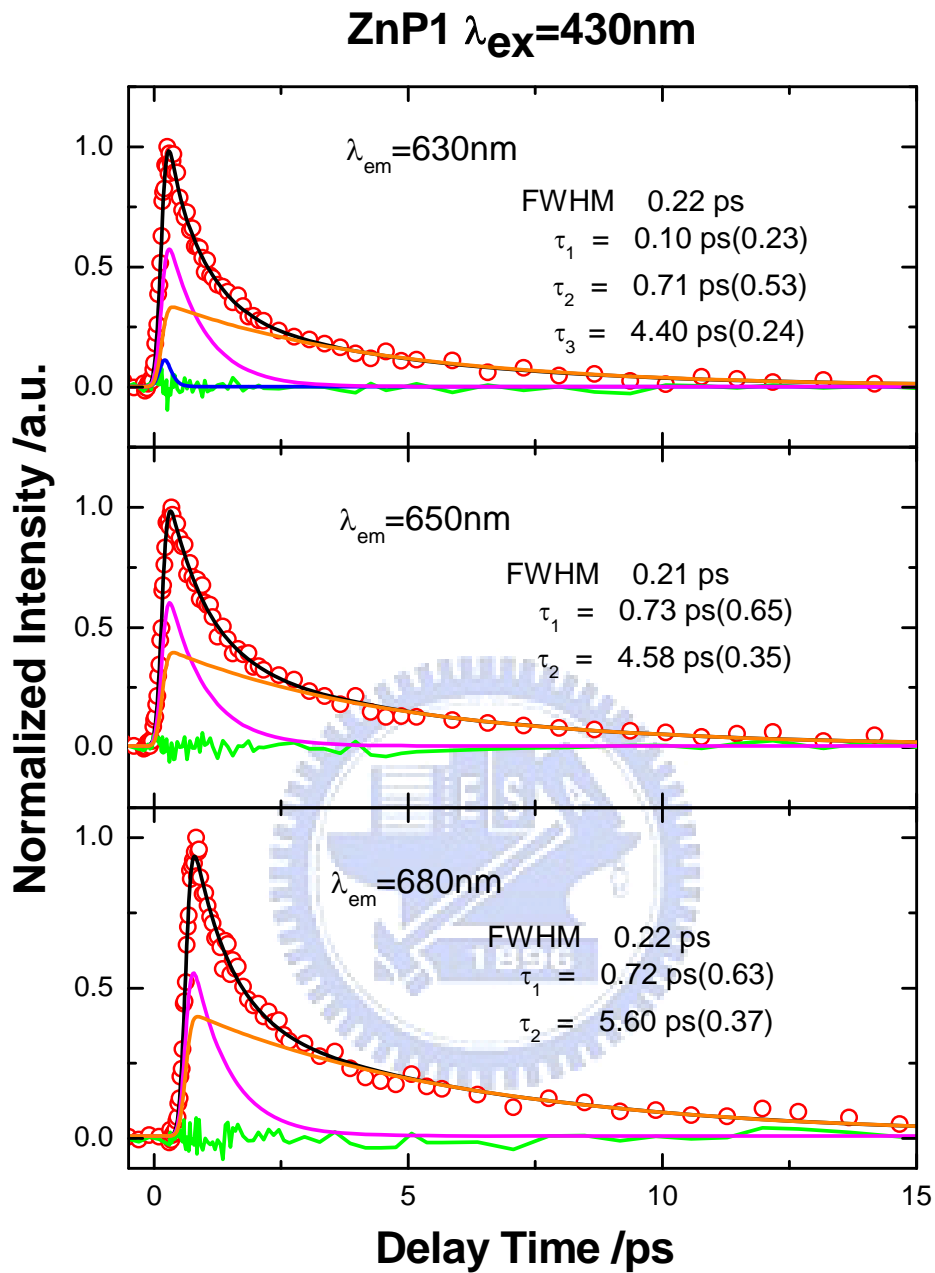


圖 4-10 為激發 ZnP1/ TiO<sub>2</sub> 時間解析螢光光譜實驗結果(630~680 nm)，紅圈表示實驗數據，黑線是擬合數據，綠色表示誤差值。

ZnP1/ TiO<sub>2</sub> 在後段波長 (630~680 nm) 的區域圖 4-10，可得出原本的生命期 $\tau_1$ 消失。所以我們推斷 $\tau_1$  是一個高能量的緩解過程。

## ZnP2 $\lambda_{ex}=430\text{nm}$

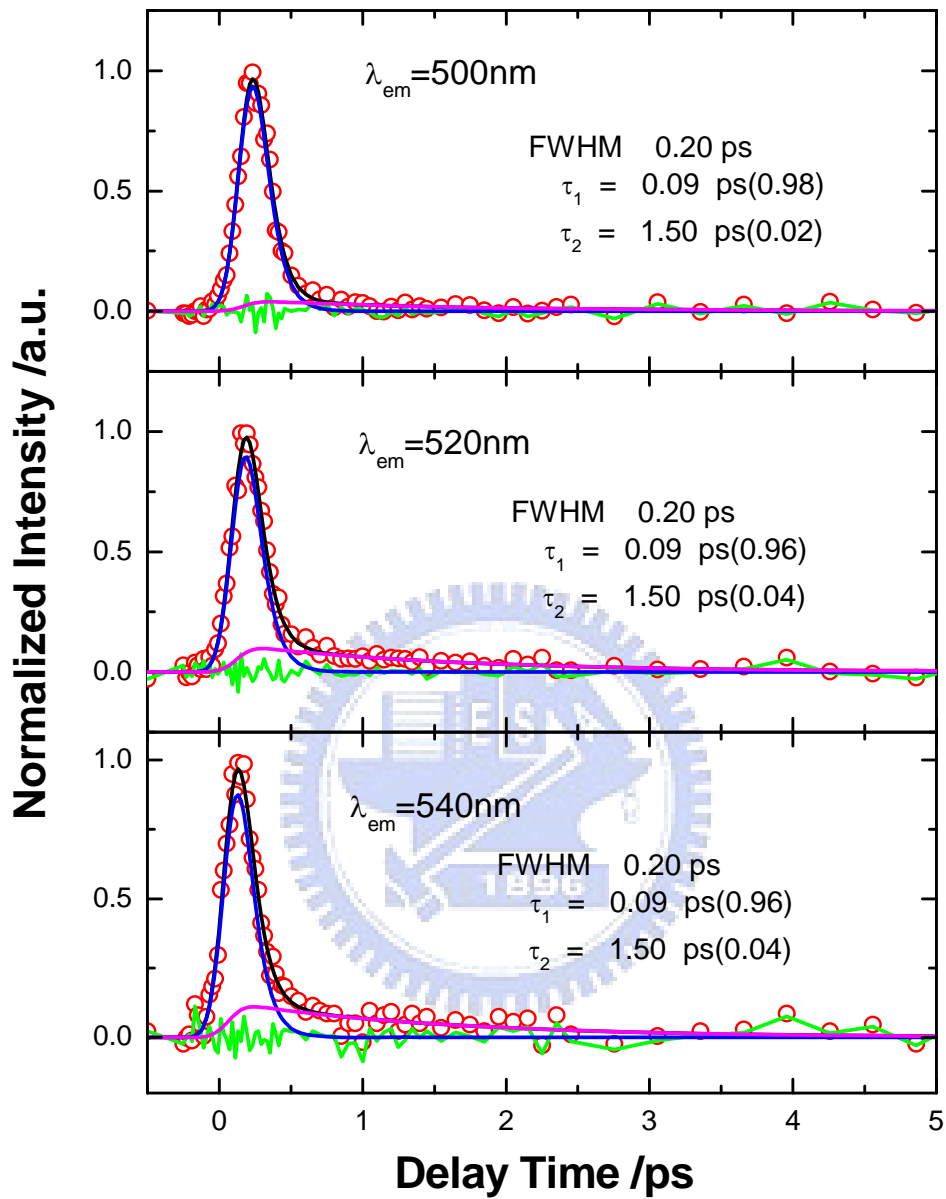


圖 4-11 為激發 ZnP2/TiO<sub>2</sub> 時間解析螢光光譜實驗結果(500~590nm)，紅圈表示實驗數據，黑線是擬合數據，綠色表示誤差值。

ZnP2/TiO<sub>2</sub> 在短波長 (500~540 nm) 的區域

圖 4-11，除了電子注入TiO<sub>2</sub> 導帶外，尚有其他高能量緩解路徑存在故我們只能得到一個超快衰減過程(Pulse-Limit 小於 150 fs)。但是和ZnP1 比起來 $\tau_2$  明顯較大，我們認為這是四丁基下降了分子間能量轉移使的 $\tau_2$  明顯較大。

## ZnP2 $\lambda_{ex}=430\text{nm}$

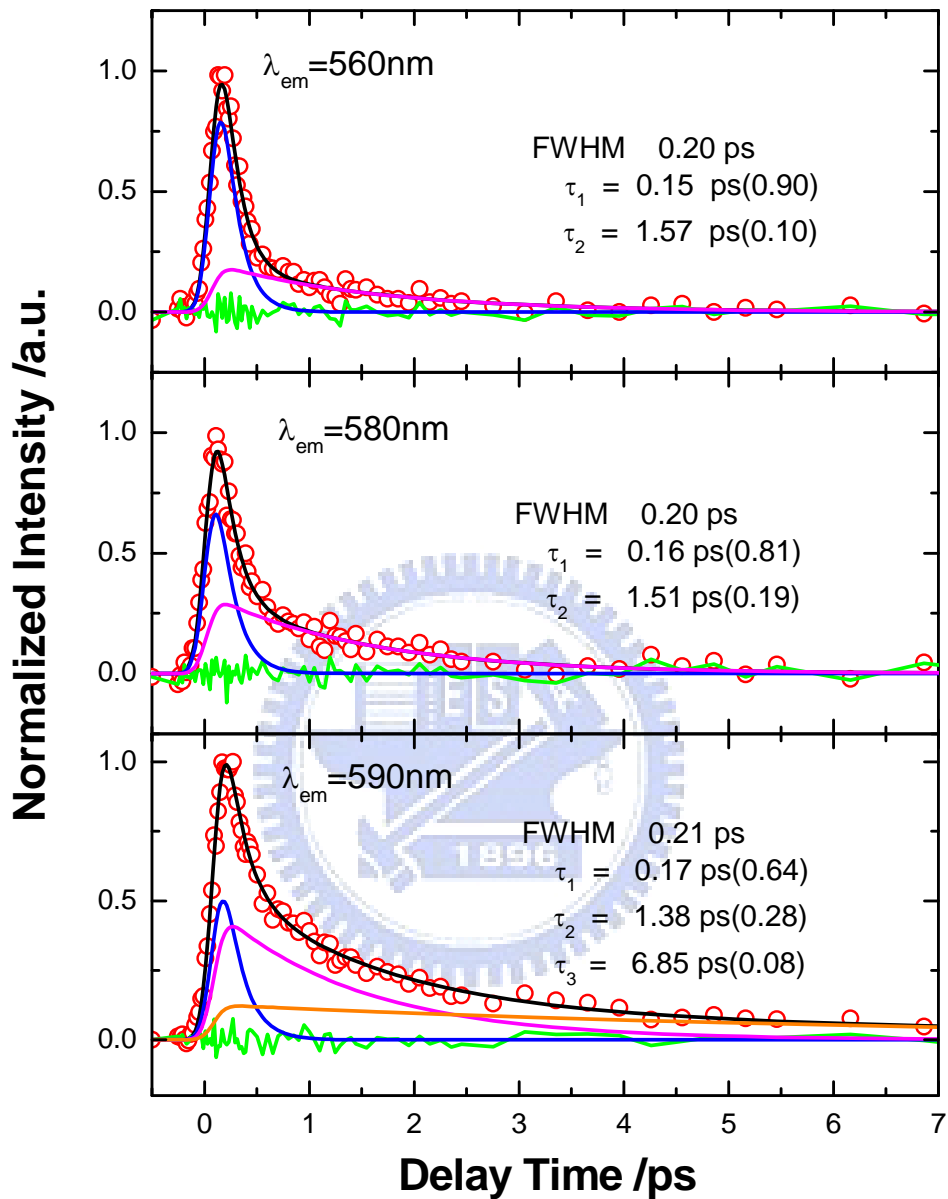


圖 4-12 為激發 ZnP2/ TiO<sub>2</sub> 時間解析螢光光譜實驗結果(560~590nm)，紅圈表示實驗數據，黑線是擬合數據，綠色表示誤差值。

ZnP2/ TiO<sub>2</sub> 在中段波長 (560~590 nm) 的區域，由於處於較低的能態故螢光生命期逐漸的變長，我們利用平行的模型去擬合我們的實驗數據，可得出新的生命期  $\tau_3$  生成。

### ZnP2 $\lambda_{ex}=430\text{nm}$

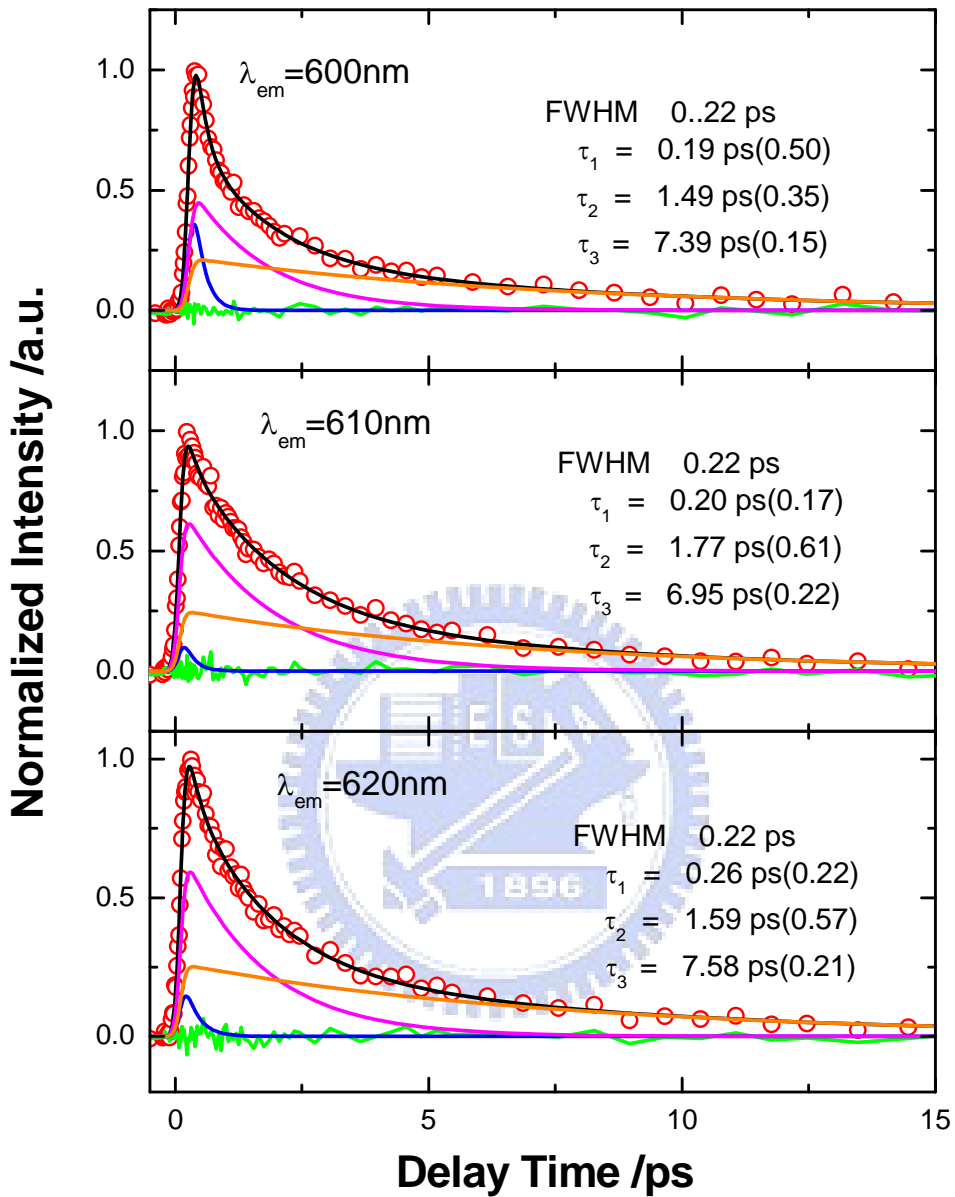


圖 4-13 為激發 ZnP2/ TiO<sub>2</sub> 時間解析螢光光譜實驗結果( 600~620 nm )，紅圈表示實驗數據，黑線是擬合數據，綠色表示誤差值。

ZnP2/ TiO<sub>2</sub> 在中段波長 ( 600~620 nm ) 的區域，由於處於較低的能態故螢光生命期逐漸的變長，我們利用平行的模型去擬合我們的實驗數據，可得出新的生命期  $\tau_3$  生成。

### ZnP2 $\lambda_{ex}=430nm$

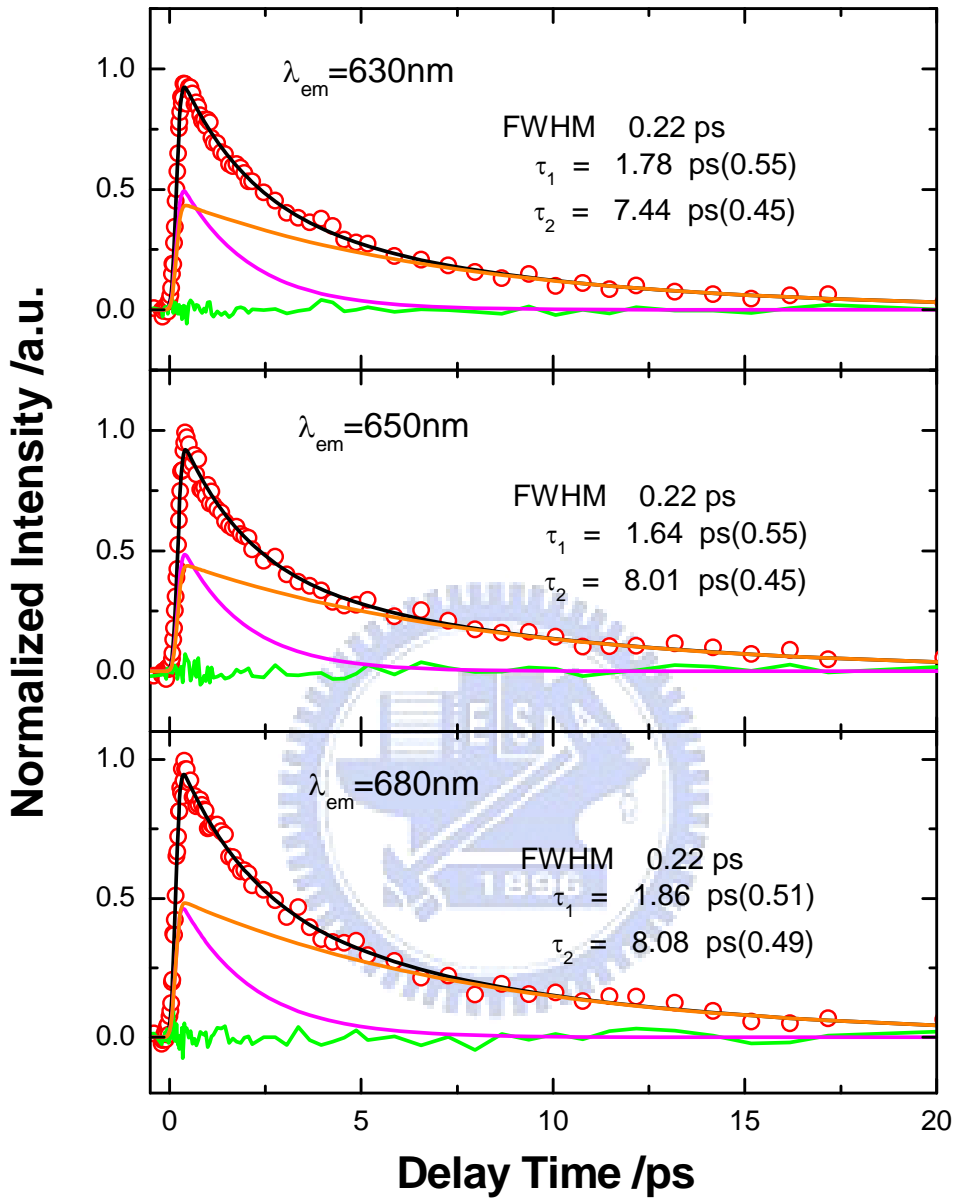


圖 4-14 為激發 ZnP2/ TiO<sub>2</sub> 時間解析螢光光譜實驗結果( 630~680 nm)，紅圈表示實驗數據，黑線是擬合數據，綠色表示誤差值。

ZnP1/ TiO<sub>2</sub> 在後段波長 ( 630~680 nm ) 的區域是屬於低能階的位置，可藉由擬合得出原本的生命期  $\tau_1$  消失。所以我們推斷  $\tau_1$  是一個高能量的緩解過程。

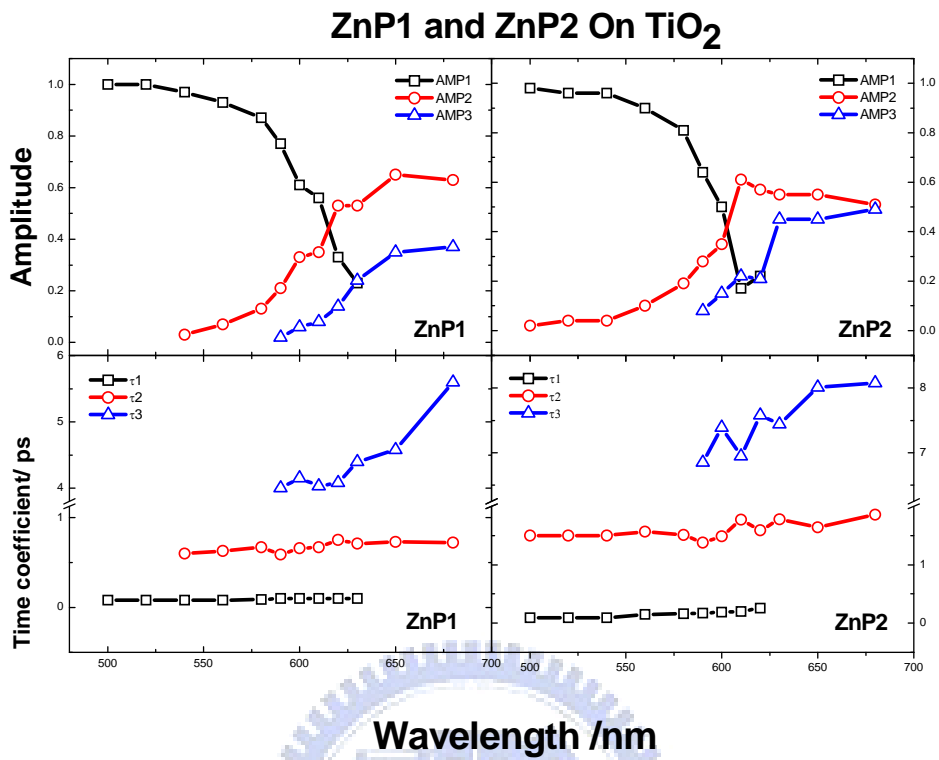


圖 4- 15 為 ZnP1/ TiO<sub>2</sub> 及 ZnP2/ TiO<sub>2</sub> 的擬合數據整理結果。

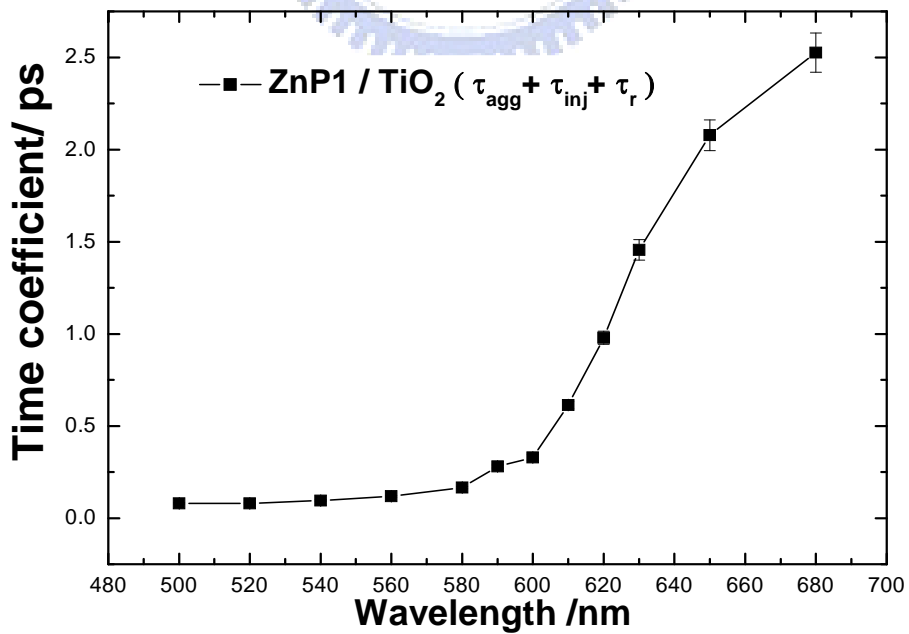


圖 4- 16 為 ZnP1/ TiO<sub>2</sub> 隨波長變化其平均生命期變化趨勢。



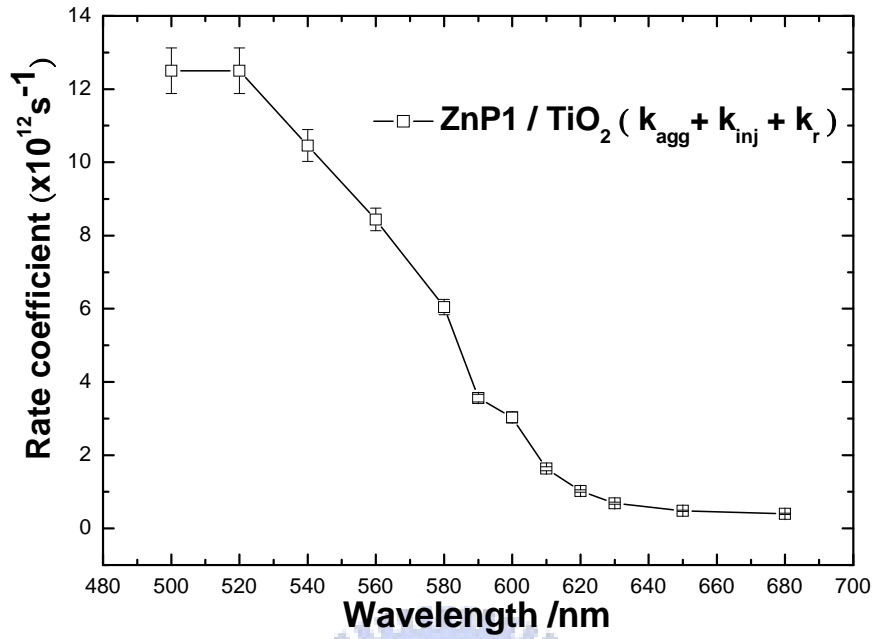


圖 4-17 為 ZnP1/ TiO<sub>2</sub> 隨波長變化其平均衰減速率變化趨勢圖。

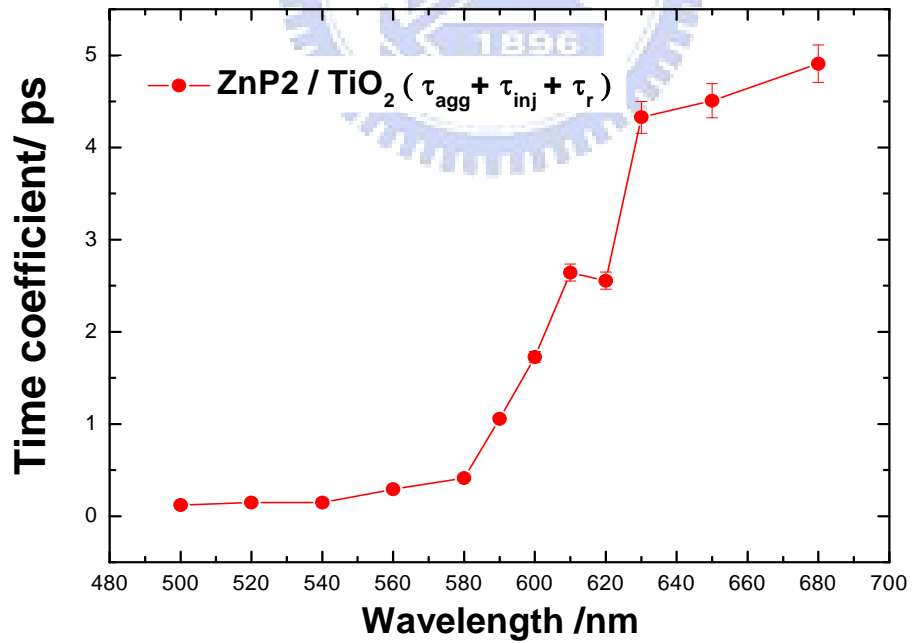


圖 4-18 為 ZnP2/ TiO<sub>2</sub> 隨波長變化其平均生命期變化趨勢圖。

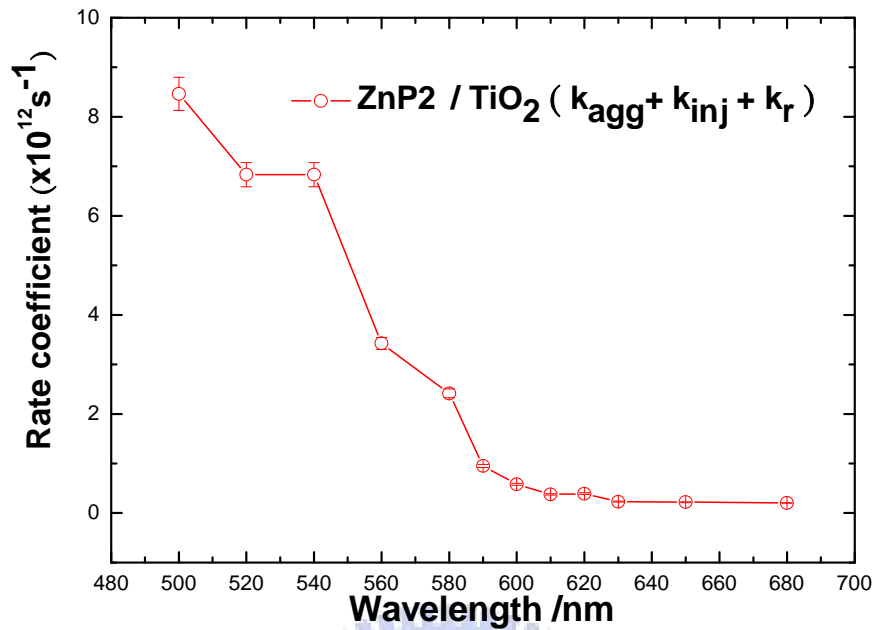


圖 4-19 為 ZnP2/ TiO<sub>2</sub> 隨波長變化其平均衰減速率變化趨勢圖。

我們亦將利用飛秒雷射螢光上轉移技術所取得的數據利用平行動力學模型擬合的結果整理成表格如下。

表 4-1 為 ZnP1/ TiO<sub>2</sub> 隨波長變化生命期擬合結果。

### ZnP1 On TiO<sub>2</sub> Fitting

$\lambda_{\text{obs}}$ (nm)	500	520	540	560	580	590	600	610	620	630	650	680
AMP1	1.00	1.00	0.97	0.93	0.87	0.77	0.61	0.56	0.33	0.23		
AMP2			0.03	0.07	0.13	0.21	0.33	0.35	0.53	0.53	0.65	0.63
AMP3						0.02	0.06	0.08	0.14	0.24	0.35	0.37
$\tau_1$ (ps)	0.08	0.08	0.08	0.08	0.09	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10		
$\tau_2$ (ps)			0.60	0.63	0.67	0.59	0.66	0.67	0.75	0.71	0.73	0.72
$\tau_3$ (ps)						4.00	4.15	4.03	4.08	4.40	4.58	5.60

表 4-2 為 ZnP2/ TiO<sub>2</sub> 隨波長變化生命期擬合結果。

### ZnP2 On TiO<sub>2</sub> Fitting

$\lambda_{\text{obs}}$ (nm)	500	520	540	560	580	590	600	610	620	630	650	680
AMP1	0.98	0.96	0.96	0.90	0.81	0.64	0.50	0.17	0.22			
AMP2	0.02	0.04	0.04	0.10	0.19	0.28	0.35	0.61	0.57	0.55	0.55	0.51
AMP3						0.08	0.15	0.22	0.21	0.45	0.45	0.49
$\tau_1$ (ps)	0.09	0.09	0.09	0.15	0.16	0.17	0.19	0.20	0.26			
$\tau_2$ (ps)	1.50	1.50	1.50	1.57	1.51	1.38	1.49	1.77	1.59	1.78	1.64	1.86
$\tau_3$ (ps)						7.00	7.39	6.95	7.58	7.44	8.01	8.08

首先，我們探討 680nm 的瞬態光譜，這是因為該位置吸收光譜和螢光光譜並無重合，其發生能量轉移的情況較不嚴重；我們可發現，ZnP1 / TiO<sub>2</sub> Film 衰減較快，這是因為該分子少了四丁基幫助導致分子間的距離太近，使其聚集效應較為嚴重，分子間能量轉移明顯；進而表現在螢光衰減較為嚴重，以致生命期較短。而 ZnP2 / TiO<sub>2</sub> Film 由於四丁基造成立體阻礙使分子間距離拉大可以下降聚集所造成能量轉移的淬滅，使的我們看見的螢光生命期較長，由圖 4- 20 可看出 ZnP1/ TiO<sub>2</sub> 及 ZnP2/ TiO<sub>2</sub> 生命期上的差異。

我們擬合實驗結果顯示，ZnP1/ TiO<sub>2</sub> 及 ZnP2/ TiO<sub>2</sub> 在短波長(500~580 nm)的位置。兩種化合物  $\tau_1$  皆呈現一個超快過程，我們認為該過程除了電子注入 TiO<sub>2</sub> 導帶外亦包含了紫質分子的高能量緩解，以及分子間能量轉移。因為位處較高的能階之外，螢光亦與吸收光譜重合，亦造成部分能量轉移使其生命期縮短。而我們亦發現短波長的條件下  $\tau_2$  雖然其比重不大，但有四丁基修飾的 ZnP2 會有比較長的生命期，而這亦說明了分子距離拉大使的分子之間的能量轉移(Inter-Molecule Energy-Transfer)較輕微，當我們把位置拉到長波長的地方(590~680 nm)，這個區域我們對照靜態光譜中可以看見放光的區域此時可以看見明顯的  $\tau_3$  生成。我們認為  $\tau_3$  是屬於  $S_0 \rightarrow S_1$  放光的位置而該過程亦會受到分子堆疊所產生能量轉移的影響，堆疊較嚴重的 ZnP1 其  $\tau_3$  所表現的生命期亦較短。

統合以上的結果我們能藉由  $\tau_2$  及  $\tau_3$  知道四丁基能夠有效下降分子堆疊使其分

子間能量轉移行為下降但是並無法斷定電子注入  $\text{TiO}_2$  Film 的速率為何，以及我們所擬合的數據和所得的生命期與電子注入  $\text{TiO}_2$  Film 的關聯。故我們亦合成了  $\text{ZrO}_2$  的奈米顆粒這種高能階差的半導體去和  $\text{TiO}_2$  做比較觀測其結果差異。

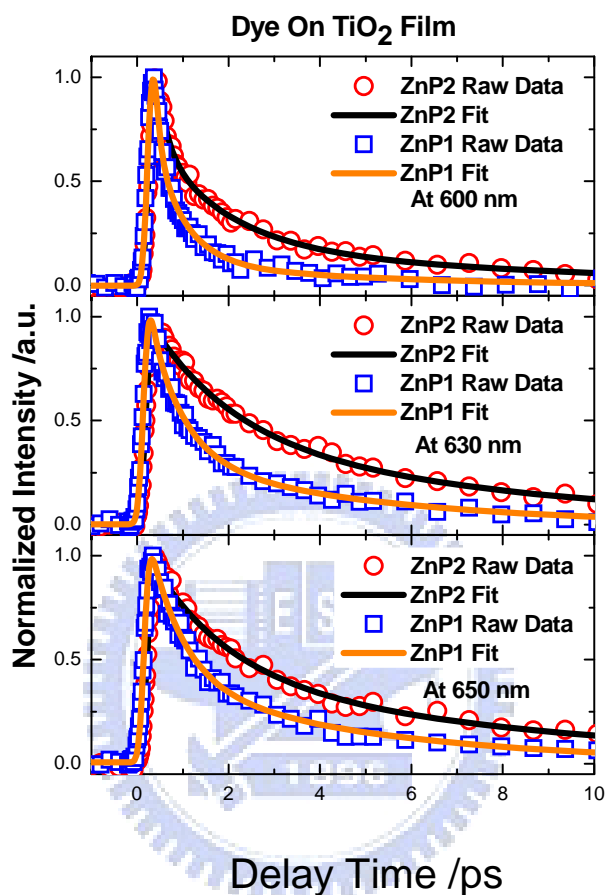


圖 4-20 為 ZnP1/  $\text{TiO}_2$  及 ZnP2/  $\text{TiO}_2$  生命期的差異比較。

我們總結紫質吸附在  $\text{TiO}_2$  Film 的結果，我們知道去激化過程主要有

- (1) 電子注入到  $\text{TiO}_2$  導帶上。
- (2) 紫質分子之間能量轉移。
- (3) 放光。

但是利用螢光上轉移技術只能得知激發態的狀況。不過去激化過程包含了太多路徑能說明的實在很有限，故我們需要一種高能階差的半導體，並使紫質分子吸附在上面，光激發也不會有電子注入半導體導帶。如此一來可以扣掉電子注入的路徑幫助我們解析其他路徑對能量緩解的貢獻。

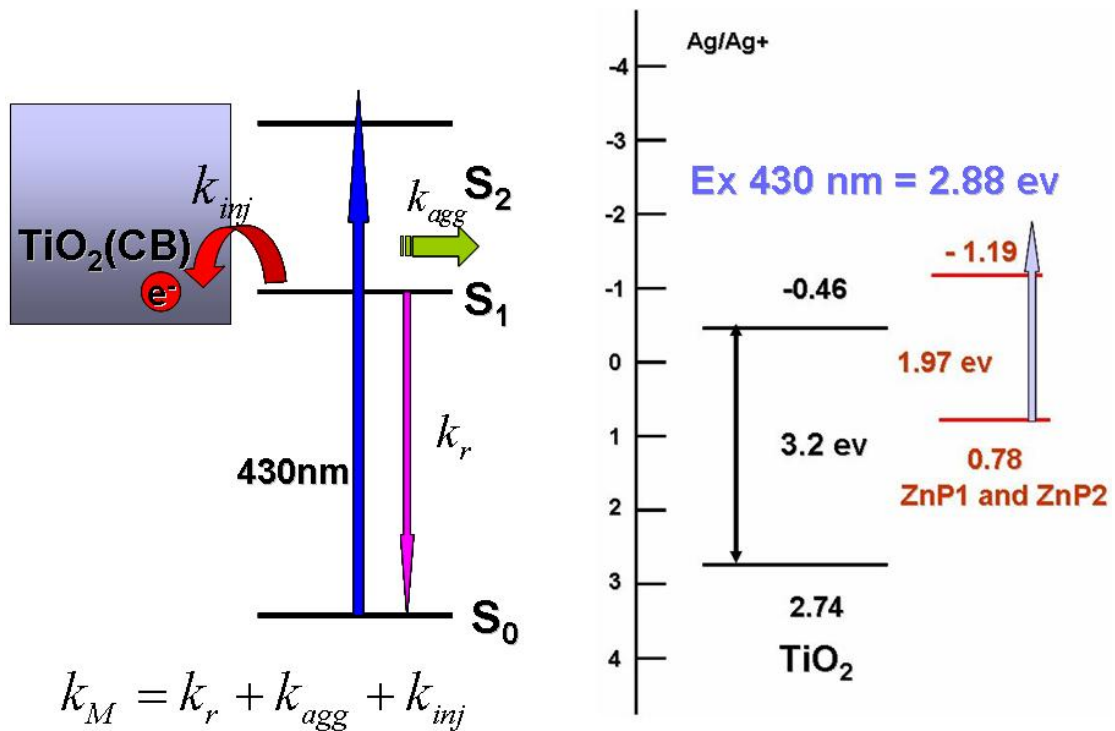


圖 4-21 為 Porphyrin / TiO<sub>2</sub> 體系被激發之後可能的去激化路徑。

### 4.3 染料鍵結在 ZrO<sub>2</sub> 上的靜態光譜性質

為了扣除電子注入半導體導帶這個因素我們選用的ZrO<sub>2</sub>原因是因為Zr和Ti同族，且光學性質相近再加上染料吸附ZrO<sub>2</sub>在上其電子雲能夠相互匹配，而且ZrO<sub>2</sub>能階高達 5ev比TiO<sub>2</sub>能階 3.2ev還要高，理論上可以防止染料被激發後電子注入半導體的導帶，故選其做為我們實驗的對照組用以得到單純分子能量轉移的速率及推算電子注入TiO<sub>2</sub>的速率有多快。我們使用和第二章中製作TiO<sub>2</sub>相同的步驟去製造ZrO<sub>2</sub>奈米薄膜，並利用電子顯微鏡( SEM )得到的影像確定的ZrO<sub>2</sub>顆粒大小如圖 4-22。

所得結果如其奈米顆粒大小亦為 20~30 nm；這種奈米顆粒尺寸和 TiO<sub>2</sub>一致，如此一來我們可以和 TiO<sub>2</sub>做比較。我們使其吸附紫質染料並調整吸收度到和 TiO<sub>2</sub>一致確保單位面積中吸附的分子數目是相同的，用以扣除吸附量不同分子堆疊程度不一分子間能量轉移程度不同的因素。

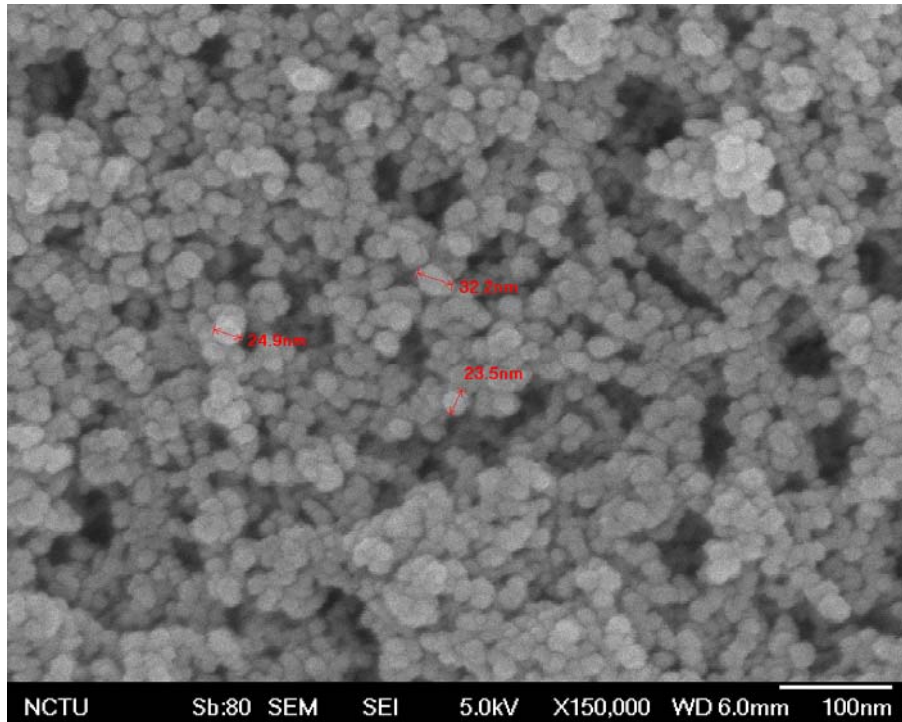


圖 4-22 為電子顯微鏡影像  $ZrO_2$  顆粒大小 20~30 nm。

從吸收光譜圖 4-23 及圖 4-24 我們可以看出吸附在  $TiO_2$  上  $ZrO_2$  上並沒有明顯的位移這代表我們的紫質染料吸附在兩種奈米結構薄膜堆疊形式並沒有變化。接著我們量測其靜態螢光，並對其作定量分析發現到在染料吸附在  $ZrO_2$  時螢光確實比吸附於  $TiO_2$  強，但其螢光強度差距並不如預期的大。我們對照染料能階與半導體能階之間的絕對位置發現用 430nm 雷射激發紫質染料仍有機會讓電子注入到的  $ZrO_2$  導帶之中，若觀測較短波長的位置還是存在電子注入 (electron-injection) 的可能，故我們觀測波長選在較長波長的位置可避免觀測到電子注入  $ZrO_2$  導帶造成實驗上的的干擾。

我們從相對螢光強度比較的實驗發現相同吸收度情況下  $ZnP1$  吸附在奈米薄膜其螢光強度皆比  $ZnP2$  來的弱，我們可以得知在相同分子數目的情況下  $ZnP1$  分子聚集情況比較嚴重導致螢光淬滅確實比  $ZnP2$  來的嚴重。而該結果亦和之前我們的預期符合。而從螢光的位置來看，其波峰位置並無位移故其堆疊的情況和在  $TiO_2$  是相似的。

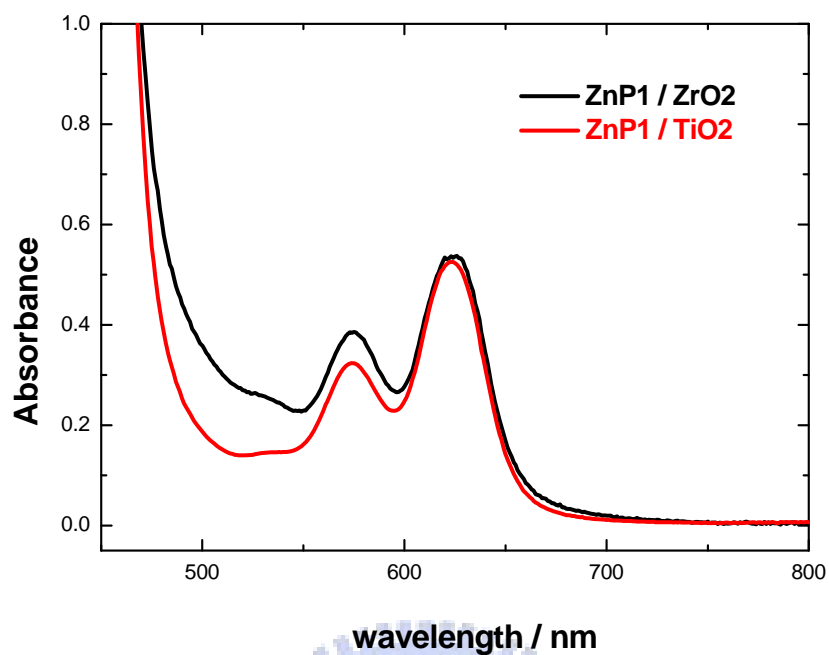


圖 4-23 ZnP1 分別吸附在  $\text{TiO}_2$  及  $\text{ZrO}_2$  的吸收光譜圖。我們將吸收度調整到一樣以確保在奈米薄膜上頭的分子數量是一致的。

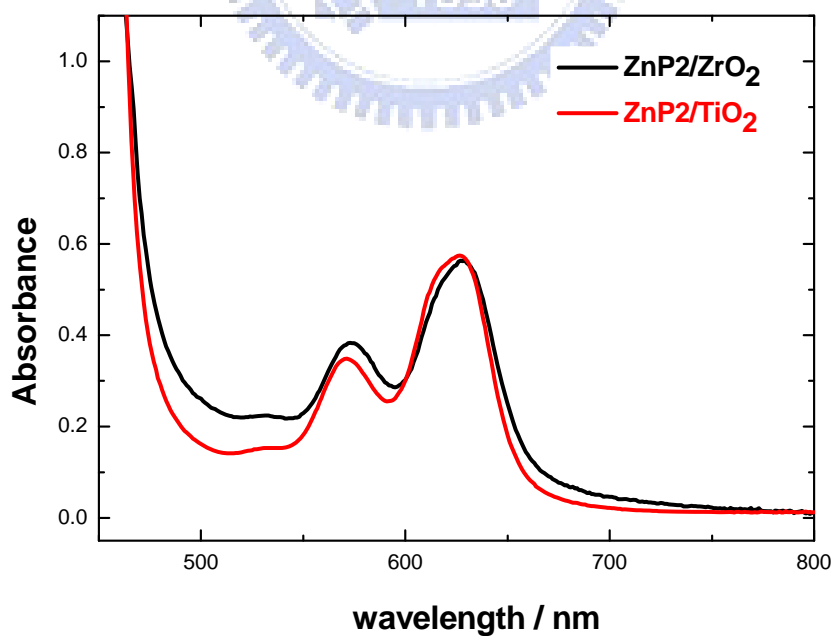


圖 4-24 ZnP2 分別吸附在  $\text{TiO}_2$  及  $\text{ZrO}_2$  的吸收光譜圖。我們將吸收度調整到一樣以確保在奈米薄膜上頭的分子數量是一致的。

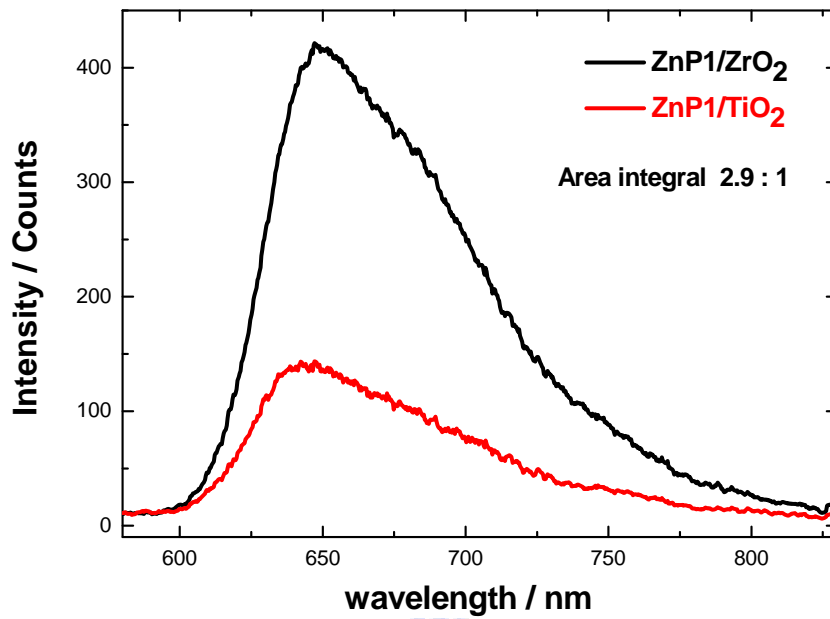


圖 4-25 ZnP1 分別吸附在 TiO<sub>2</sub> 及 ZrO<sub>2</sub> 的螢光光譜圖及積分面積比較，可看出電子注入半導體導帶對螢光強度的影響。

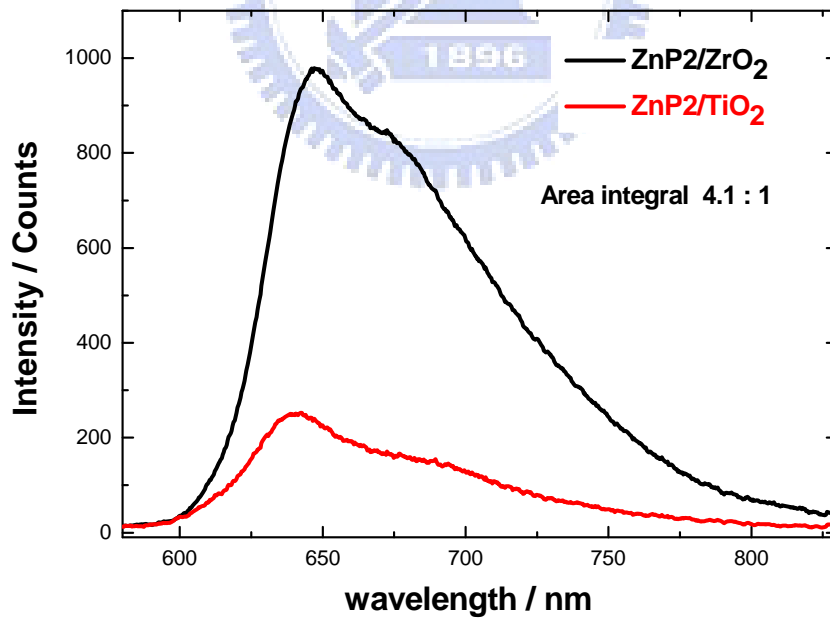


圖 4-26 ZnP2 分別吸附在 TiO<sub>2</sub> 及 ZrO<sub>2</sub> 的螢光光譜圖及積分面積比較，可看出電子注入半導體導帶對螢光強度的影響。



ZrO<sub>2</sub>(CB)

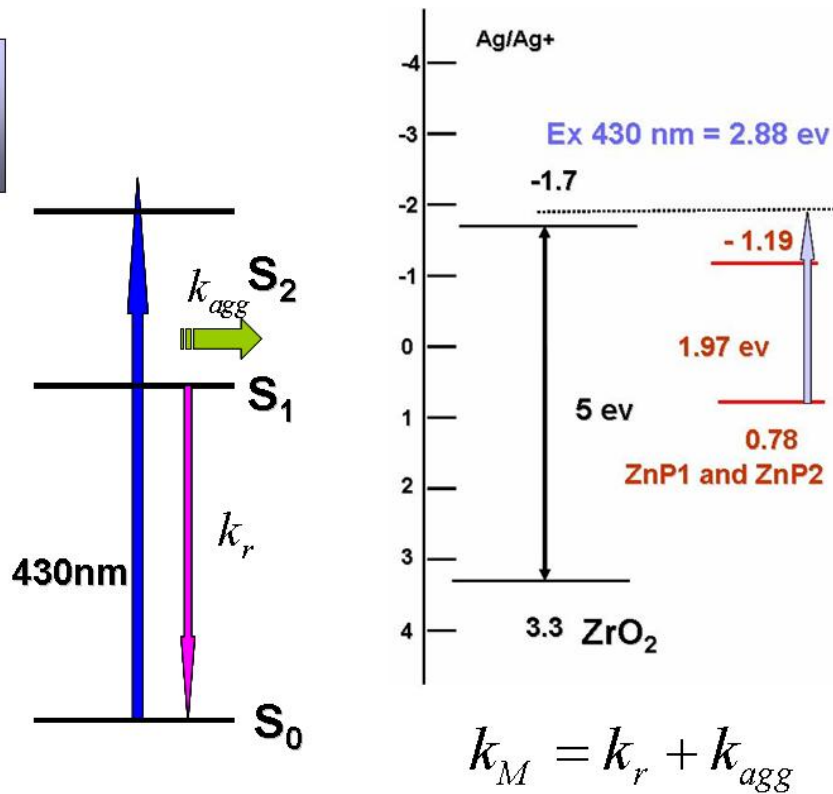


圖 4-27 為 Porphyrin / ZrO<sub>2</sub> 體系被激發之後可能的去激化路徑。

總結Porphyrin /ZrO<sub>2</sub> 靜態光譜的結果，我們利用ZrO<sub>2</sub> 這種能階高達 5eV的半導體當實驗對照組圖 4-27，讓紫質染料吸附並用雷射作為激發光源觀測其螢光。我們發現到相近分子數目的情況之下ZnP1 無四丁基拉大分子間的距離導致分子聚集情況較為嚴重使的螢光淬滅確實比ZnP2 來的嚴重。

## 4.4 紫質在奈米 $ZrO_2$ 薄膜中緩解動力學

我們利用螢光上轉移技術量測紫質分子在  $ZrO_2$  奈米薄膜上的動力學，結果我們發現紫質分子吸附在  $ZrO_2$  奈米薄膜上其螢光生命期明顯的增加了許多，其結果整理如下：

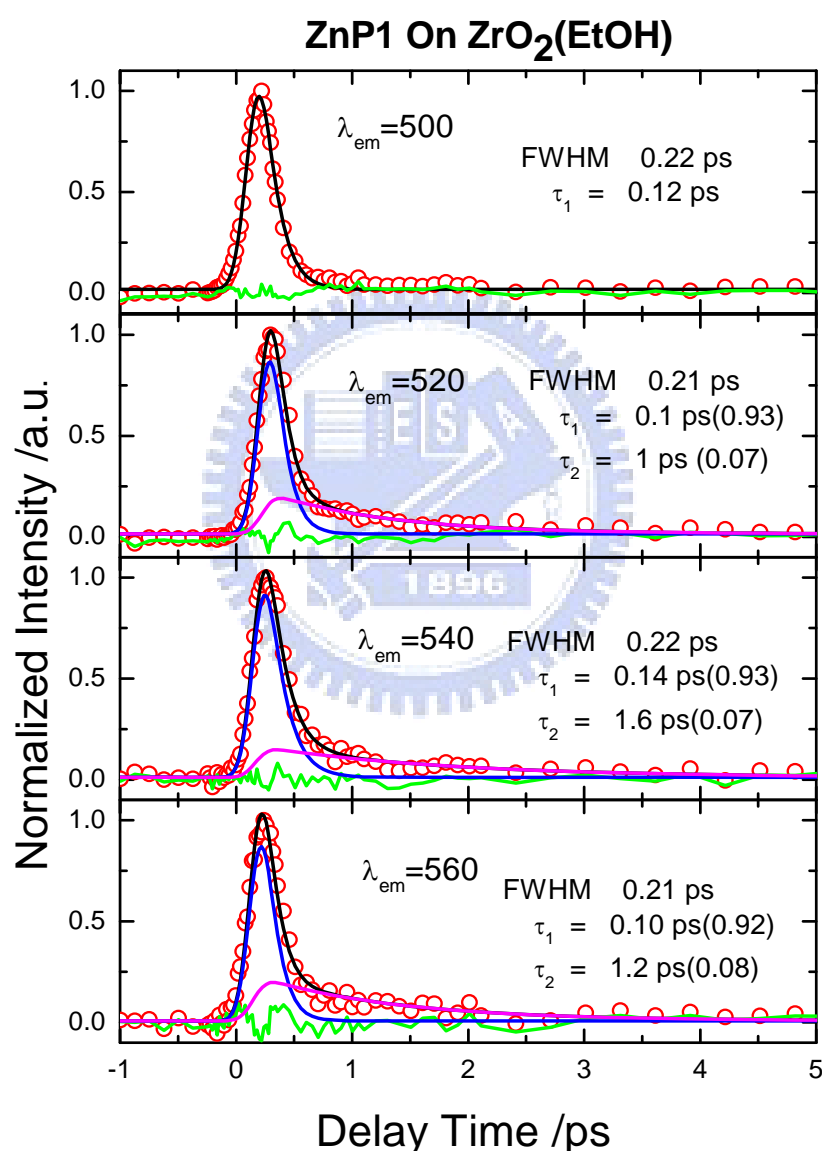


圖 4-28 為激發 ZnP1/ $ZrO_2$  時間解析螢光光譜實驗結果(500~560nm)，紅圈表示實驗數據，黑線是擬合數據，綠色表示誤差值。

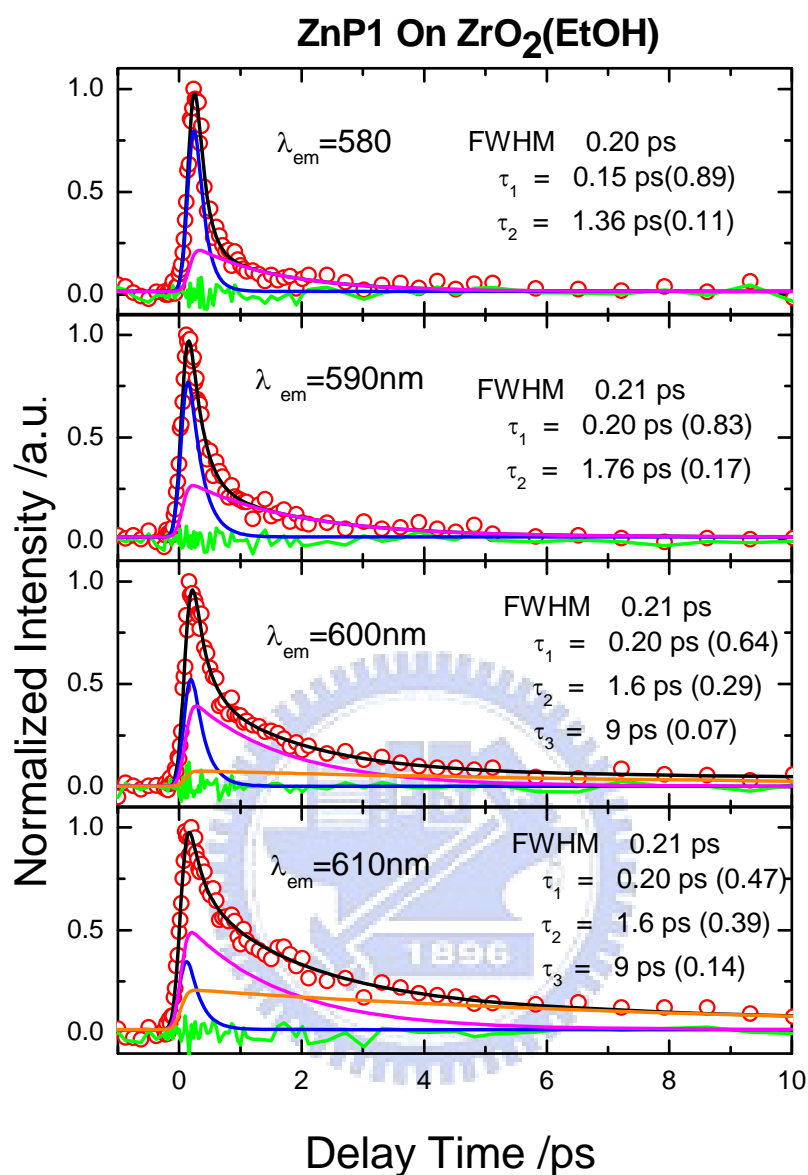


圖 4-29 為激發 ZnP1/ ZrO<sub>2</sub> 時間解析螢光光譜實驗結果(580~610nm)，紅圈表示實驗數據，黑線是擬合數據，綠色表示誤差值。

由於 ZrO<sub>2</sub> 是高能階差的半導體，染料被激發後電子注入半導體導帶的機會不大。使的主要緩解路徑為分子間能量轉移及放光所以我們觀測到紫質分子吸附在 ZrO<sub>2</sub> 奈米薄膜上其螢光生命期明顯的增加了許多。

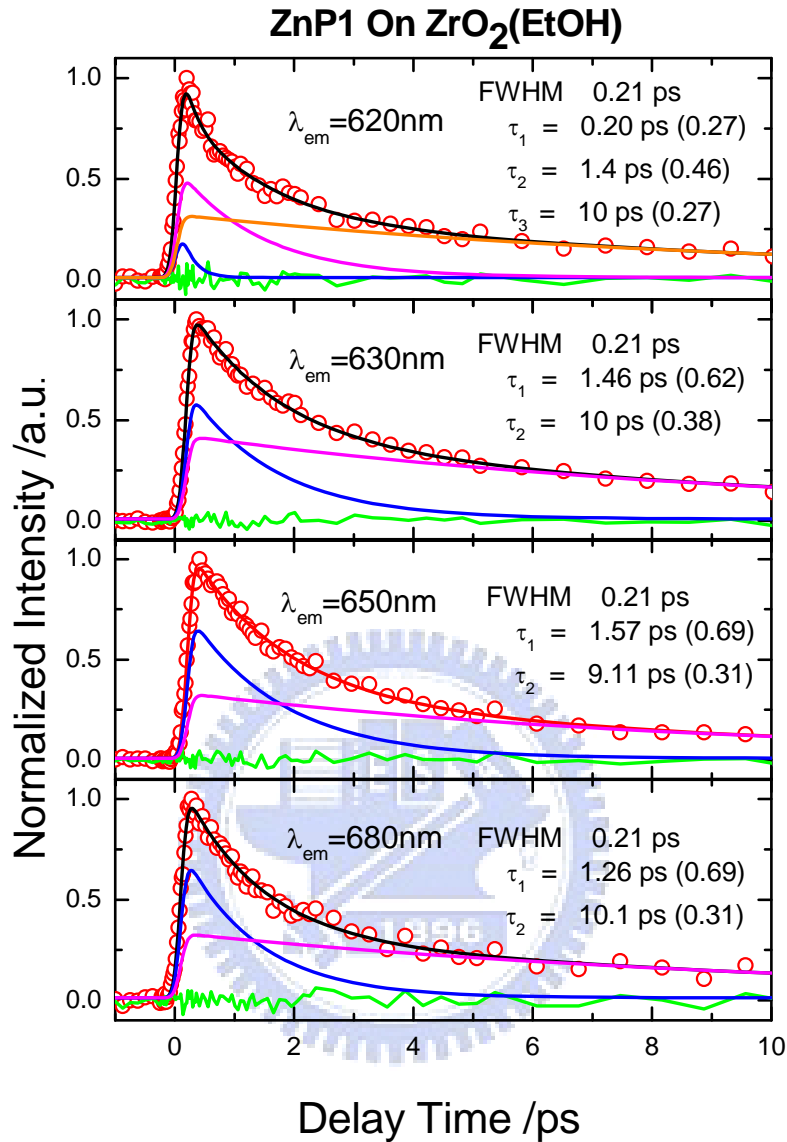


圖 4-30 為激發 ZnP1/ ZrO<sub>2</sub> 時間解析螢光光譜實驗結果(620~680nm)，紅圈表示實驗數據，黑線是擬合數據，綠色表示誤差值。

激發 ZnP1/ ZrO<sub>2</sub> 我們亦可擬合出 3 個生命期而且都比 ZnP1/ TiO<sub>2</sub> 來的慢。這意味著，我們電子注入半導體導帶的過程並非是一個定值，而是會隨著我們波長的變化而改變，高能態之下電子注入 TiO<sub>2</sub> 導帶是有利的。

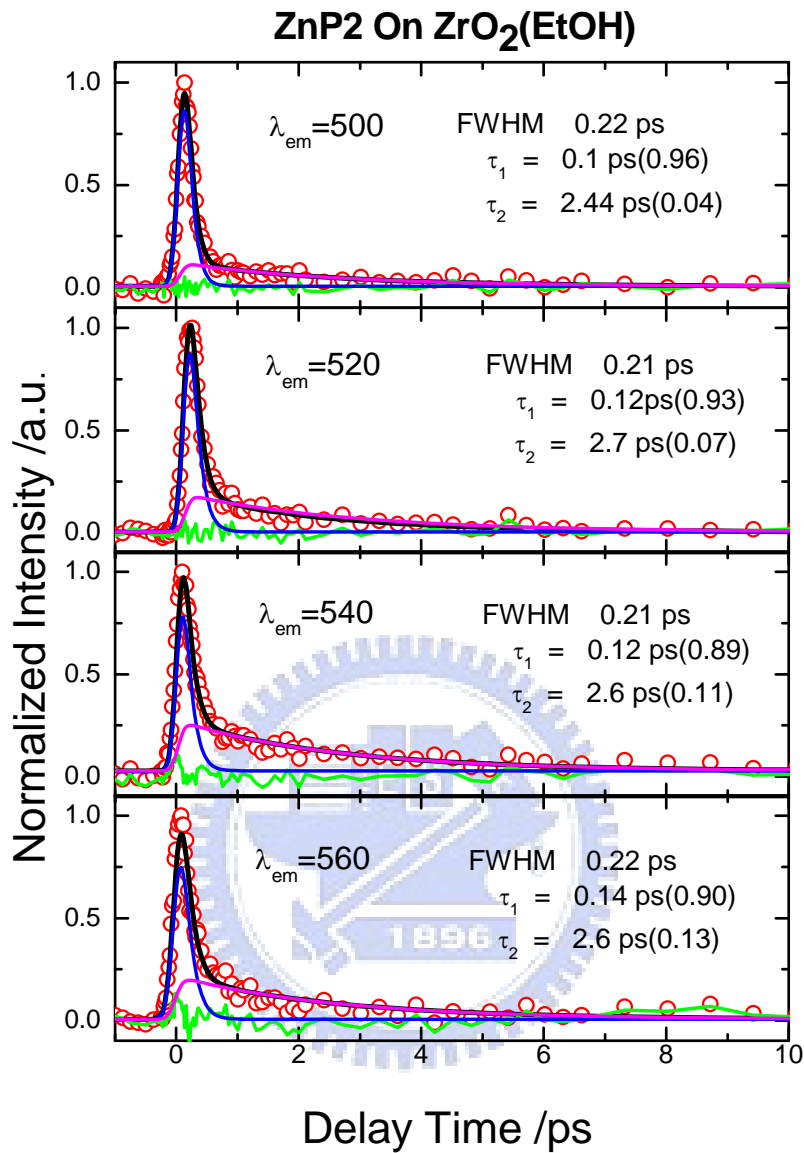


圖 4-31 為激發 ZnP2/ ZrO<sub>2</sub> 時間解析螢光光譜實驗結果(500~560nm)，紅圈表示實驗數據，黑線是擬合數據，綠色表示誤差值。

激發 ZnP2/ ZrO<sub>2</sub> 我們能和 ZnP1/ ZrO<sub>2</sub> 做比較，由擬合出來的結果顯示，有四丁基幫助確實和緩了分子間能量轉移的情況。

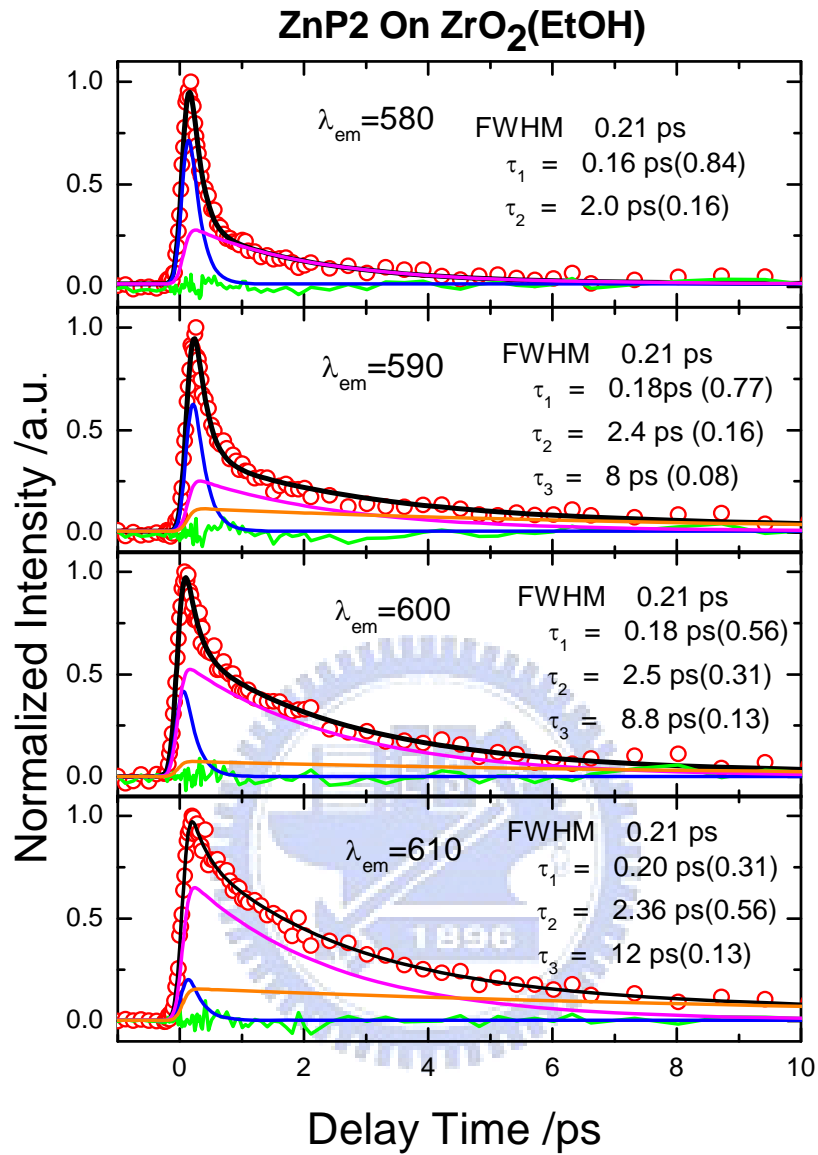


圖 4-32 為激發 ZnP2/ ZrO<sub>2</sub> 時間解析螢光光譜實驗結果(580~610nm)，紅圈表示實驗數據，黑線是擬合數據，綠色表示誤差值。

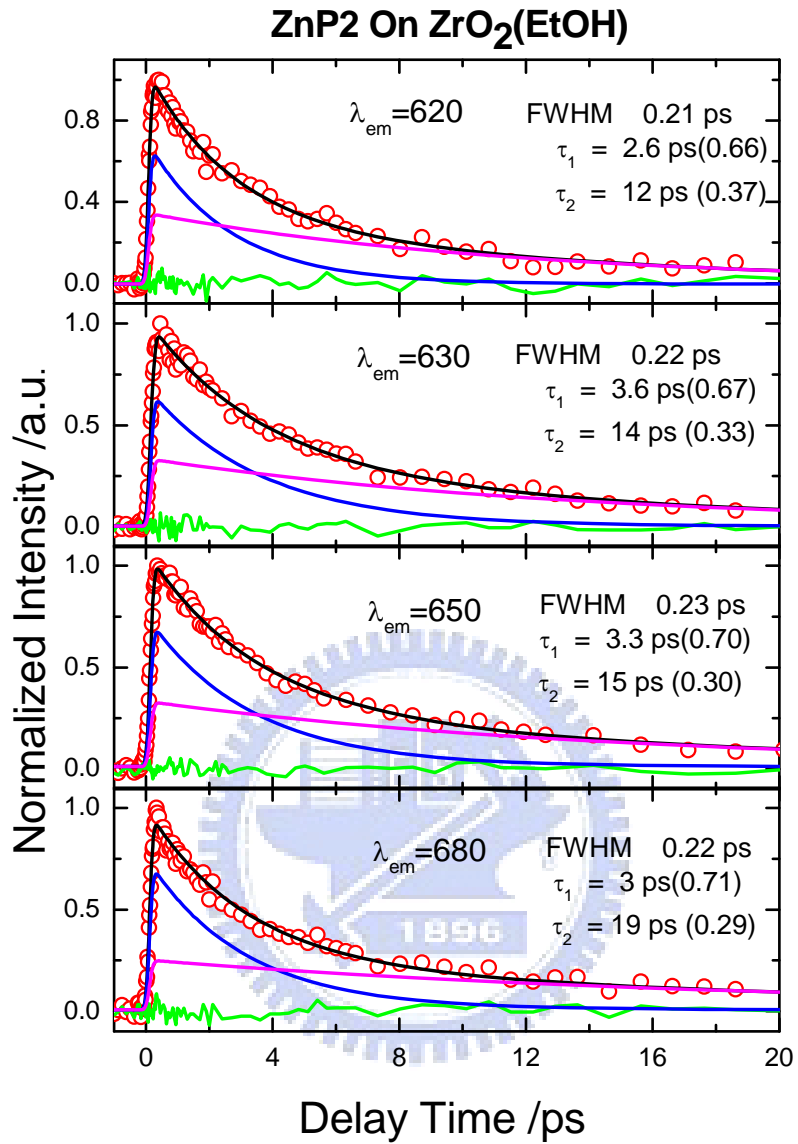


圖 4-33 為激發 ZnP2/ ZrO<sub>2</sub> 時間解析螢光光譜實驗結果(620~680nm)，紅圈表示實驗數據，黑線是擬合數據，綠色表示誤差值。

表 4-3 為 ZnP1/ ZrO<sub>2</sub> 隨波長變化生命期擬合結果。

<b>ZnP1 On ZrO2 Fitting</b>												
$\lambda_{\text{obs}}$ (nm)	500	520	540	560	580	590	600	610	620	630	650	680
AMP1	1.00	0.93	0.92	0.93	0.89	0.83	0.64	0.47	0.27			
AMP2		0.07	0.08	0.07	0.11	0.17	0.29	0.39	0.46	0.62	0.69	0.69
AMP3							0.07	0.14	0.27	0.38	0.31	0.31
$\tau_1$ (ps)	0.12	0.1	0.1	0.14	0.15	0.2	0.2	0.2	0.2			
$\tau_2$ (ps)		1	1.2	1.6	1.36	1.76	1.6	1.6	1.4	1.46	1.57	1.26
$\tau_3$ (ps)							9	9	10	10	9.11	10

表 4-4 為 ZnP2/ ZrO<sub>2</sub> 隨波長變化生命期擬合結果。

<b>ZnP2 On ZrO2 Fitting</b>												
$\lambda_{\text{obs}}$ (nm)	500	520	540	560	580	590	600	610	620	630	650	680
AMP1	0.96	0.93	0.89	0.9	0.84	0.77	0.56	0.31				
AMP2	0.04	0.07	0.11	0.1	0.16	0.16	0.31	0.56	0.66	0.67	0.7	0.7
AMP3						0.07	0.13	0.13	0.37	0.33	0.3	0.3
$\tau_1$ (ps)	0.1	0.12	0.12	0.14	0.16	0.18	0.18	0.2				
$\tau_2$ (ps)	2.44	2.7	2.6	2.6	2	2.4	2.5	2.36	2.66	3.6	3.3	3
$\tau_3$ (ps)						8	8.8	12	12	14	15	19

首先，我們探討 680nm 的瞬態光譜，這是因為該位置吸收光譜和螢光光譜並無重合，其發生能量轉移的情況較不嚴重；我們可發現，ZnP1 / ZrO<sub>2</sub> Film 衰減較快，這是因為該分子少了四丁基幫助導致分子間的距離太近，使其聚集效應較為嚴重，分子間能量轉移強烈；進而表現在螢光衰減較為嚴重，以致生命期較短。而 ZnP2 / ZrO<sub>2</sub> Film 由於四丁基造成立體阻礙使分子間距離拉大可以下降聚集所造成能量轉移的淬滅，使的我們看見的螢光生命期較長。

我們擬合實驗結果顯示，ZnP1/ TiO<sub>2</sub> 及 ZnP2/ TiO<sub>2</sub> 在短波長(500~580 nm)的位置。兩種化合物  $\tau_1$  皆呈現一個超快過程，我們認為該過程除了少量電子注入 ZrO<sub>2</sub>



導帶外亦包含了紫質分子的高能量緩解，以及分子間能量轉移。因為位處較高的能階之外，螢光亦與吸收光譜重合，亦造成部分能量轉移使其生命期縮短。而我們亦發現短波長的條件下  $\tau_2$  雖然其比重不大，但有四丁基修飾的 ZnP2 會有比較長的生命期，而這亦說明了分子距離拉大使的分子之間的能量轉移

(Inter-Molecule Energy-Transfer)較輕微，當我們把位置拉到長波長的地方

(590~680 nm)，這個區域我們對照靜態光譜中可以看見放光的區域此時可以看見明顯的  $\tau_3$  生成。

我們認為  $\tau_3$  是屬於  $S_0 \rightarrow S_1$  放光的位置而該過程亦會受到分子堆疊所產生能量轉移的影響，堆疊較嚴重的 ZnP1 其  $\tau_3$  所表現的生命期亦較短。

統合以上的結果我們能藉由  $\tau_2$  及  $\tau_3$  知道四丁基能夠有效下降分子堆疊使其分子間能量轉移行為下降。

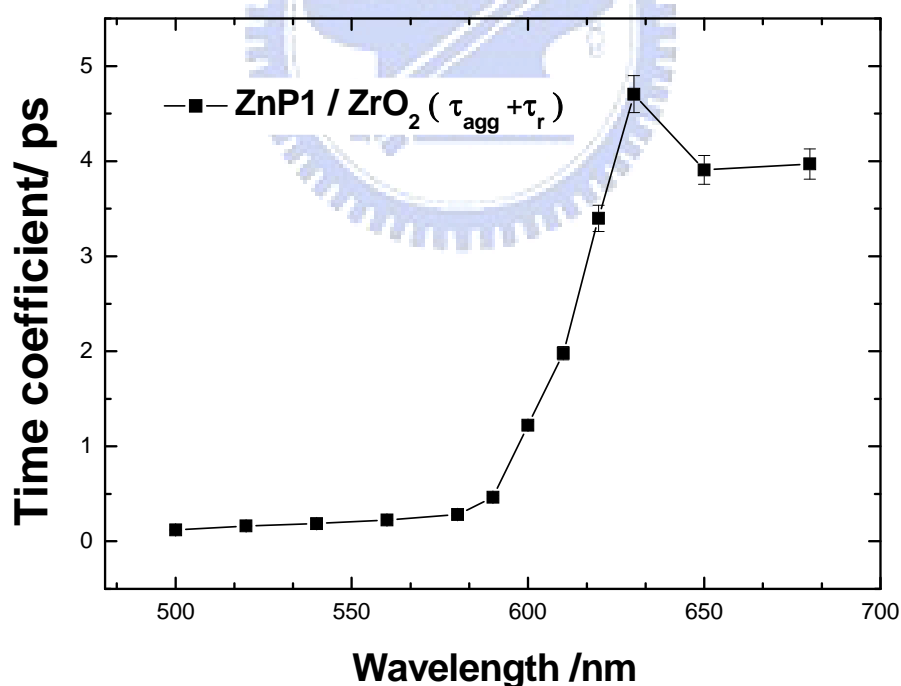


圖 4-34 為 ZnP1/ ZrO<sub>2</sub> 隨波長變化其平均生命期變化趨勢圖。

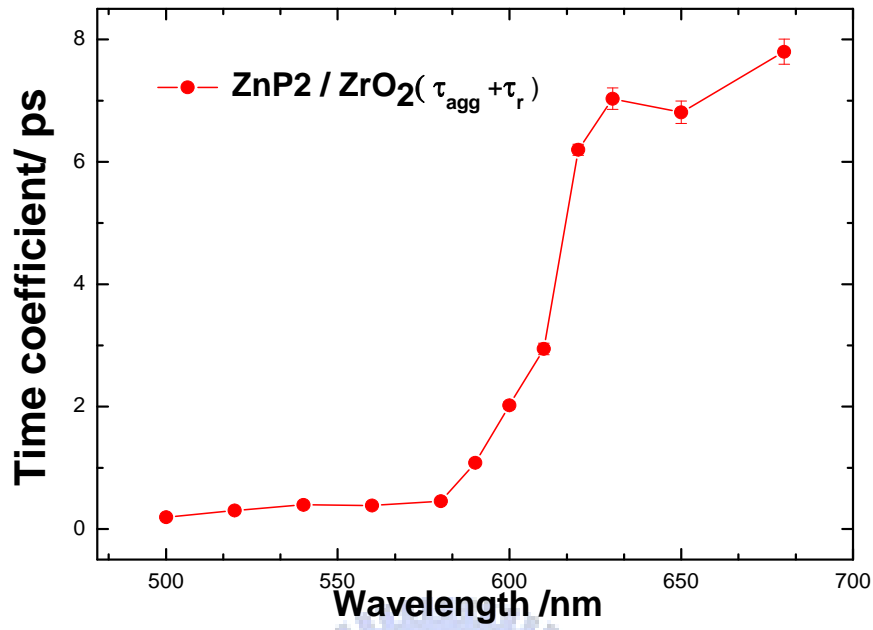


圖 4-35 為 ZnP2/ ZrO<sub>2</sub> 隨波長變化其平均生命期變化趨勢圖。

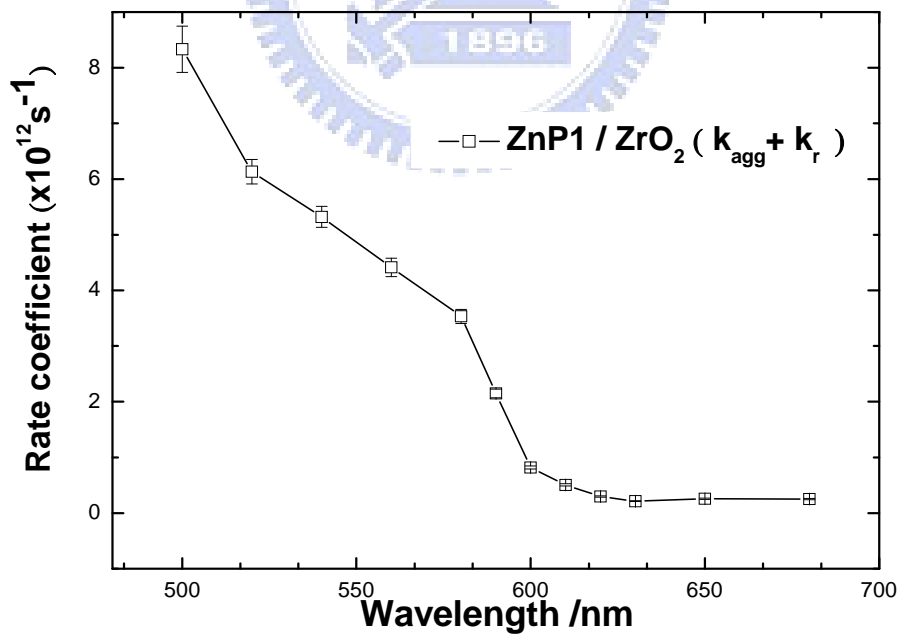


圖 4-36 為 ZnP1/ ZrO<sub>2</sub> 隨波長變化其平均衰減速率變化趨勢圖。

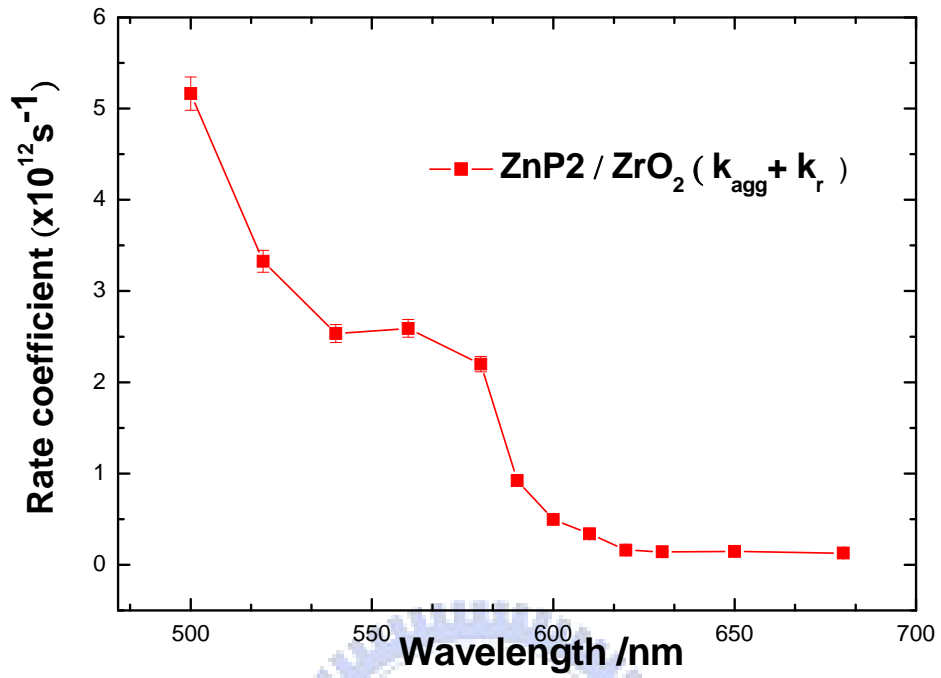


圖 4-37 為 ZnP2/ ZrO<sub>2</sub> 隨波長變化其平均衰減速率變化趨勢圖。

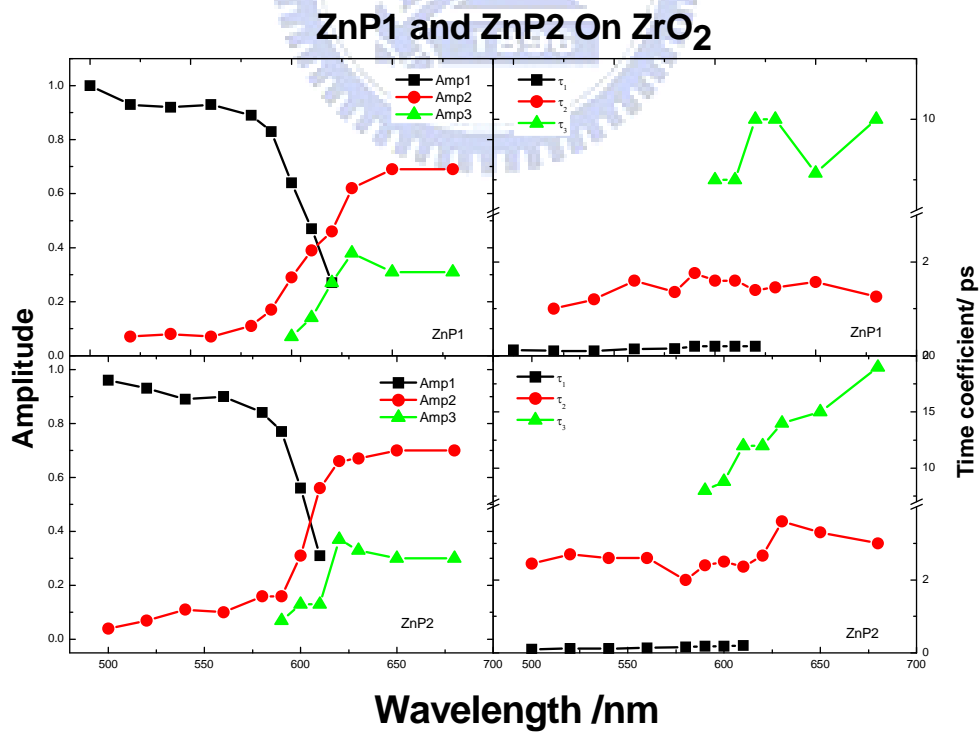


圖 4-38 為 ZnP1/ ZrO<sub>2</sub> 及 ZnP2/ ZrO<sub>2</sub> 的擬合數據整理結果。

由結果我們可得知其螢光生命期變化趨勢和在 TiO<sub>2</sub> 奈米薄膜上一致，我們擬合出的  $\tau_2$  以及  $\tau_3$  明顯變慢這是因為 ZrO<sub>2</sub> 奈米薄膜不易發生電子注入，所以我們忽略掉電子注入這個因素的干擾，故能觀測到單純的分子堆疊在奈米薄膜上的動力學行為。如此一來能將 TiO<sub>2</sub> 奈米薄膜所得的生命期和 ZrO<sub>2</sub> 奈米薄膜所得的生命期相扣我們發現不同波長之下其電子注入速率亦不一樣；我們得到電子注入 TiO<sub>2</sub> 奈米薄膜導帶並非定值；在短波長的位置由於處於較高能態電子注入到 TiO<sub>2</sub> 奈米薄膜導帶的速率較快；而在長波長的位置由於位於較低的能態，電子注入到 TiO<sub>2</sub> 奈米薄膜導帶的速率較慢。由 ZrO<sub>2</sub> 奈米薄膜我們得到單純分子堆疊造成分子間能量轉移所造成的螢光淬滅。

#### Zn-Porphyrin electron injection rate:

$$k_{e_{inj}} = k_{TiO_2} - k_{ZrO_2}$$

$$k_{e_{inj}} = \frac{1}{\sum Amplitude_{(TiO_2)} \times \tau_{(TiO_2)}} - \frac{1}{\sum Amplitude_{(ZrO_2)} \times \tau_{(ZrO_2)}}$$

$$\tau_{e_{inj}} = \frac{1}{k_{e_{inj}}}$$

表 4-5 Zn-P1 electron injection rate:

$\lambda_{obs}$ (nm)	500	520	540	560	580	590	600	610	620	630	650	680
$k_{inj}$ ( $\times 10^{13} S^{-1}$ )	2.5	1.2	1.08	0.813	0.847	0.543	0.144	0.073	0.042	0.031	0.055	0.069
$\tau_{inj}$ (ps)	0.04 ps	0.083 ps	0.093 ps	0.123 ps	0.118 ps	0.184 ps	0.694 ps	1.374 ps	2.396 ps	3.244 ps	1.830 ps	1.444 ps

表 4-6 Zn-P2 electron injection rate:

$\lambda_{obs}$ (nm)	500	520	540	560	580	590	600	610	620	630	650	680
$k_{inj}$ ( $\times 10^{13} S^{-1}$ )	1.32	0.65	0.41	1.06	2.44	3.7	0.34	0.33	0.028	0.037	0.044	0.035
$\tau_{inj}$ (ps)	0.076 ps	0.155 ps	0.248 ps	0.094 ps	0.041 ps	0.027 ps	0.295 ps	0.3 ps	3.64 ps	2.71 ps	2.3 ps	2.89 ps

我們由表 4-5 及表 4-6 可以知道電子注入速率隨波長變化的情形。

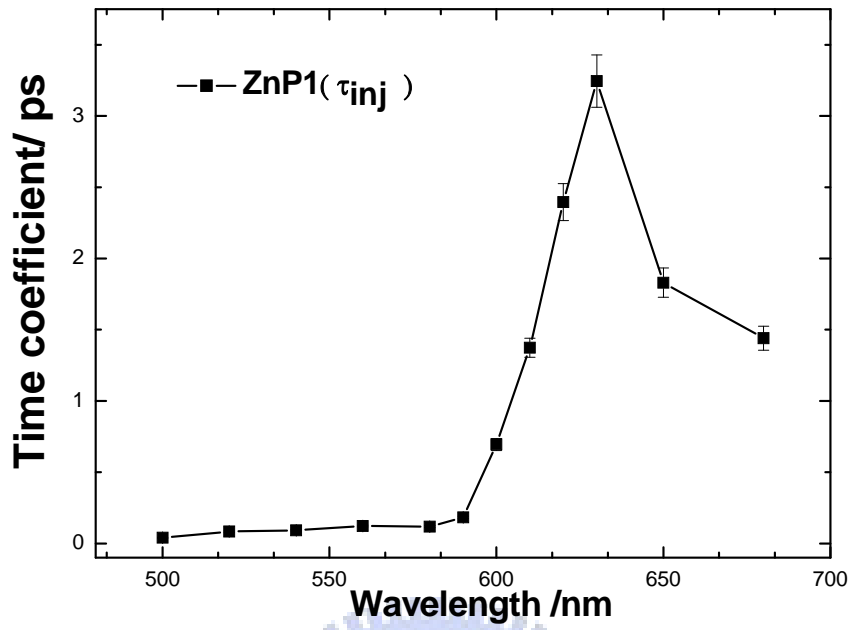


圖 4-39 ZnP1 隨波長不同電子注入生命期變化圖。

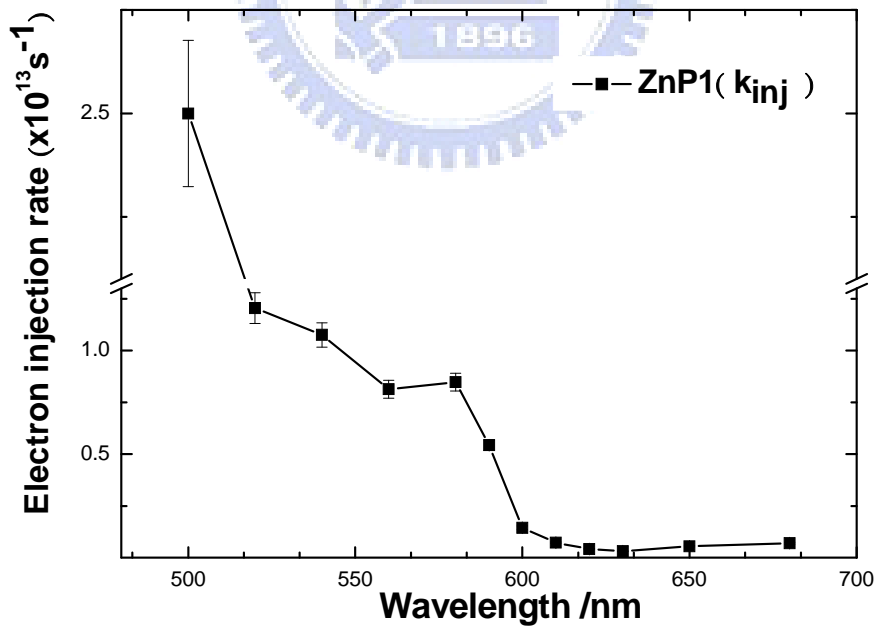


圖 4-40 ZnP2 隨波長不同電子注入速率變化圖。

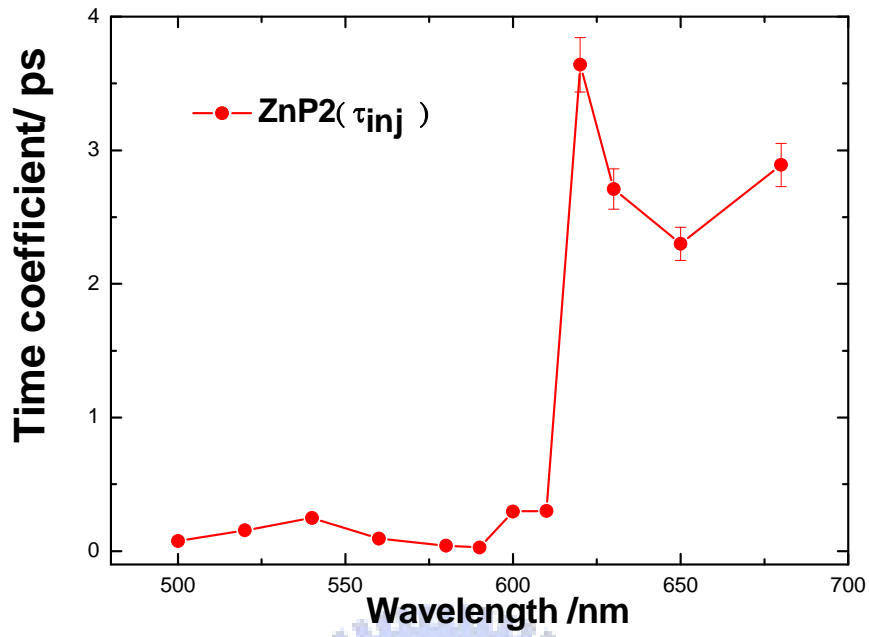


圖 4- 41 ZnP2 隨波長不同電子注入生命期變化圖。

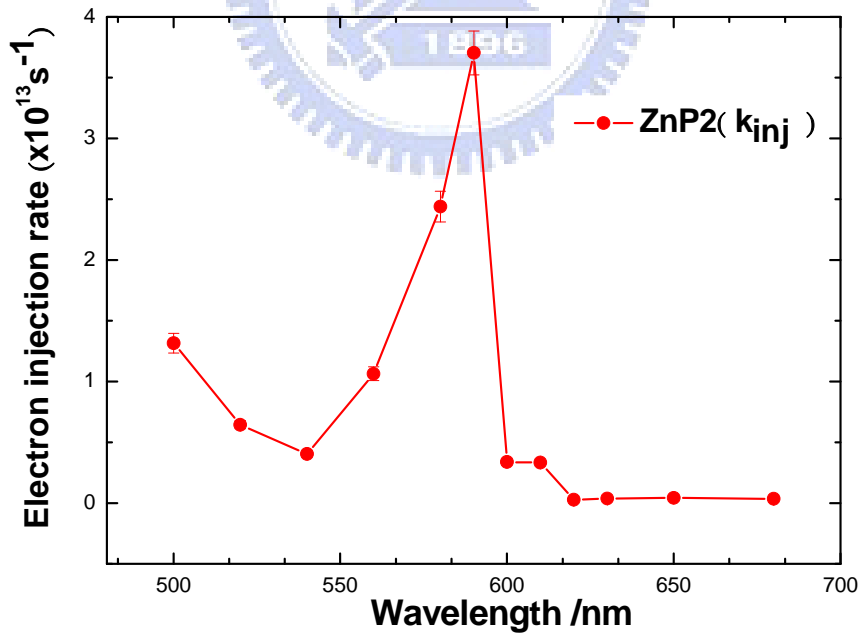


圖 4- 42 ZnP2 隨波長不同電子注入速率變化圖。

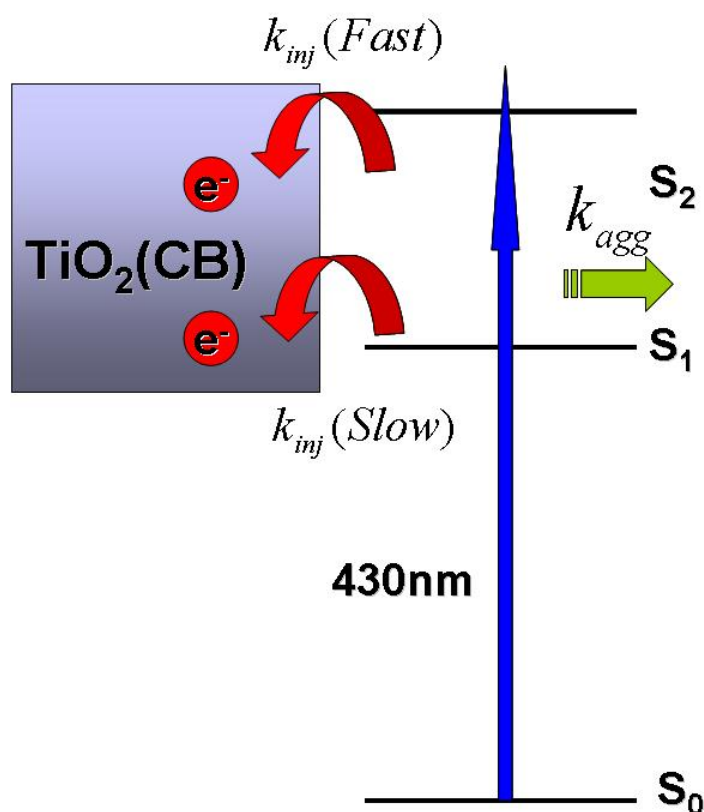


圖 4-43 為 Zn-Porphyrin 被激發到  $S_2$  態後界面電子轉移及緩解路徑示意圖。

本章節中，我們的重點集中在比較 ZnP1 及 ZnP2 分別吸附在  $TiO_2$  奈米薄膜和  $ZrO_2$  奈米薄膜上的動力學行為，我們由  $ZrO_2$  奈米薄膜實驗結果得到了 ZnP1 及 ZnP2 分子間能量轉移的速率確實不同，擁有四丁基拉大分子間的距離確實讓分子間能量轉移減緩。我們並藉由和  $TiO_2$  奈米薄膜的實驗比較推算出電子注入半導體導帶的速率為數百飛秒到數皮秒。除了飛秒時間解析螢光實驗外我們更將其製成元件得到其光電轉換效率亦有較佳的表現，來證明本實驗的結果該部分於下個章節中說明。

#### 4.4 第四章引用文獻

[1] Forneli, A.; Planells, M.; Sarmentero, M.A.; Ferrero, E.M.; O'Regan.

*J. Mater. Chem.*, **2008**, 18, 1652.

[2] Nulesch, F.; Moser, J.E.; Shklover, V.; M. Gratzel. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5420.

[3] Pelet, S.; Gratzel, M.; Moser J.E. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 3215.

[4 ] Hubera, R.; Moserb, J.E.; Gratzel, M.; Wachtveit.J. *Chemical Physics*. **2002** ,285

39





## 第五章元件製作及光電轉換效率量測

最後，我們需以電池元件的 I-V 量測來直接比較紫質外緣取代基的改變對其光電轉換效率的影響，在這個實驗中我們所選用的  $\text{TiO}_2$  奈米薄膜為  $4\sim 6\mu\text{m}$  和我們進行光譜量測的條件一致並將其網印在 FTO 導電玻璃上；使用的電解質為文獻中常見的碘液，配方為  $0.05\text{M LiI}$  及  $0.5\text{M I}_2$  的 Acetonitrile 溶液並加入少量的四丁基吡啶(TBP)用以修飾  $\text{TiO}_2$  表面抑制電子-電洞對再結合[1-4]。

把  $\text{TiO}_2$  奈米薄膜電極分別浸泡在  $1\times 10^{-4}\text{M}$  的紫質乙醇溶液之中，浸泡一段時間，使  $\text{TiO}_2$  奈米薄膜能充分吸附染料，並調整兩種染料吸附量一致；完成正電極。接著，使用鍍上鉑的 FTO 導電玻璃作為對電極注入電解液之後完成元件，接著利用模擬太陽燈源 (AM 1.5) 進行量測。

### 元件封裝流程圖：

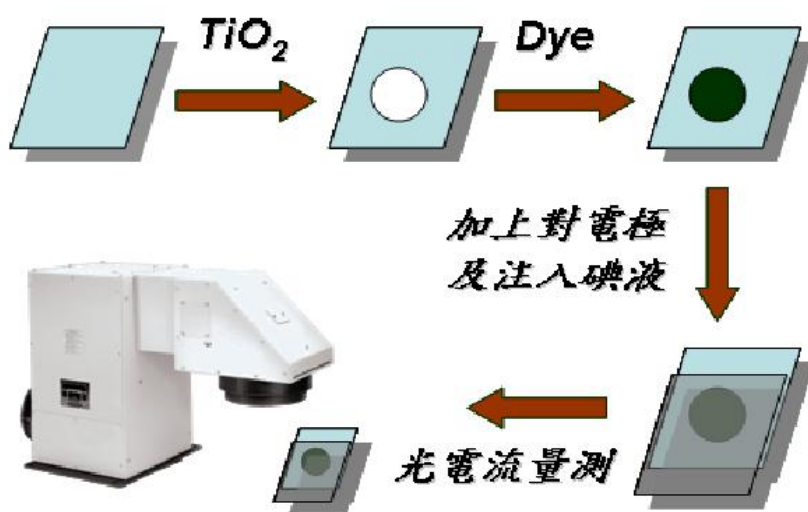


圖 5-1 太陽能電池量測示意圖。

結果我們發現，在乙醇浸泡下具有四丁基(t-butyl)的紫質其在光電轉換效率的表現上均比沒有四丁基(t-butyl)大；證實了分子的聚集導致光電轉換效率不佳；而這也佐證了上一章節中時間解析螢光給我們的訊息。

表 5-1 四丁基修飾紫質對染料敏化太陽能電池性能參數的影響

	$V_{oc}$ (V)	$I_{sc}$ (m A / cm <sup>2</sup> )	F.F	$\eta$ (%)
ZnP1	0.62	3.86	0.56	1.34
ZnP2	0.59	5.01	0.55	1.62

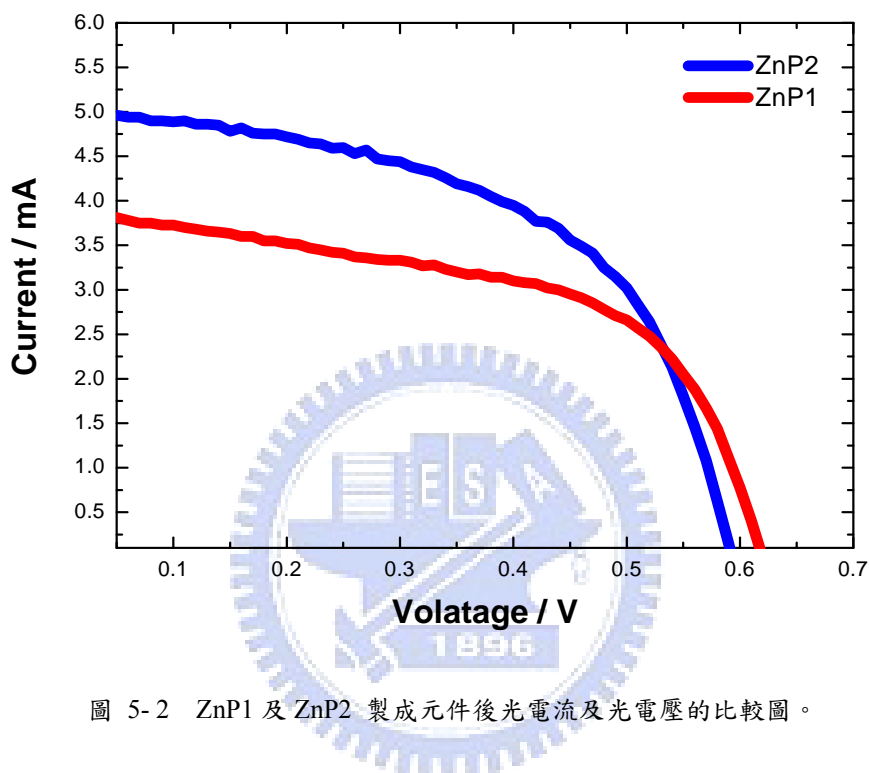


圖 5-2 ZnP1 及 ZnP2 製成元件後光電流及光電壓的比較圖。

## 5.1 第五章引用文獻

- [1] Nazeeruddin, M.K.; Baker, R.H.; Officer, D.L.; Campbell, W.M.; Burrell, Gratzel, M. *Langmuir* **2004**, 20, 6514.
- [2] Bauser, C. G.; Boschloo, E.M.; Hagfeldt, A. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 12693-.
- [3] Cherian, S.; Wamser, C.C. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 10, 3629.
- [4] Wang, Q, Campbell, M.W.; Bonfantani, E. E.; Officer, K. L.; Walsh, P. J.; Gratzel, M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 15397.

## 第六章 結論

總結第五章的光電流實驗及第四章中的超快光譜量測的結果我們可以得出的結論如下：

一、以乙醇浸泡則ZnP1與TiO<sub>2</sub>鍵結後並ZnP1可能會因為紫質分子間作用力影響導致大量聚集於TiO<sub>2</sub>奈米薄膜上，造成分子之間能量轉移變的容易，造成電子注入TiO<sub>2</sub>變少；而ZnP2加上四丁基( t-butyl )形成立體障礙可有效拉開分子間距離，使聚集的情況較輕微，分子之間聚集較不嚴重能量轉移情況較為輕微，使該染料效率較佳。

近年來有越來越多的研究指出[1-4]，在染料與TiO<sub>2</sub>鍵結的另一面，即-COOH的另一面為疏水性基團修飾染料的話，則該染料在染料敏化太陽能電池中的穩定性會較未做該種修飾的染料高，除了預防聚集外因為電解質溶液裡面含有水的存在，羧酸基這類的親水性基團與TiO<sub>2</sub>的鍵結將會被水解，導致染料敏化太陽能電池穩定性降低，而疏水性基團除了防止基團與TiO<sub>2</sub>的鍵結被水解之外亦能幫助降低電子-電洞對再結合的速率，有利於增加染料敏化太陽能電池的穩定性；我們認為本實驗中四丁基( t-butyl )除了提供立體障礙下降分子堆疊外亦扮演著疏水性基團的角色這也可能是該染料以乙醇浸泡的結果而效率較佳的可能原因之一。

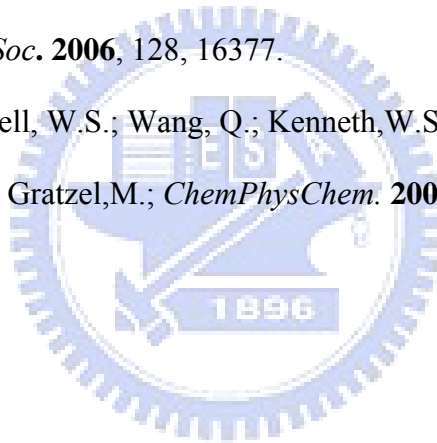
二、我們藉由飛秒螢光上轉移技術探討電子注入行為發現在不同波長下電子注入效率是不同的；隨著波長越長其能態越低電子注入的效率越慢。

染料敏化太陽能電池(DSSC)能作為一種高效能低價格的太陽能電池而受到世界各地科學家注目；而其理論發展與最佳化技術近年來亦不斷的被研究和探討著。本文中我們利用了飛秒雷射螢光上轉移技術以及光電流-光電壓量測來探討四丁基修飾紫質形成無共軛性立體阻礙用以拉大分子間距離用以消除分子之間堆疊所造成的能量轉移對光電轉換效率的影響。結果我們發現浸泡在乙醇的條件之下，紫質染料吸附於TiO<sub>2</sub>薄膜上四丁基確實發揮了預期的功用，不論在紫外-可見光吸收光譜或者是瞬態光譜中皆能看出顯著的差異，藉由我們實驗的結果可

以知道拉大紫質分子間的距離能下降分子間的能量傳遞，進而改善光電轉換效率。為未來染料設計提供了一個新方向。

## 6.1 第六章引用文獻

- [1] Planells, M.; Forneli, A.; Ferrero, E.M.; Díaz, A.S.; Sarmentero, M.A.; Ballester, P.; Palomares, E.; O'Regan . *APPLIED PHYSICS LETTERS* .**2008**, 92, 153506 \_
- [2] Campbell, W.M.; Kenneth W. Jolley, Klaudia P.W.; Walsh, P.J.; Keith, C. G. Nazeeruddin, M.K.; Wang, Q ; Gratzel, M.; Officer, D.L. *J. Phys. Chem* .**2007**, 111, 32
- [3] Kroeze, J.E.; Koops, H.S.; Nazeeruddin, M.K.; Mende, L.S.; Gratzel, M.; Durrant, J.R.; *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16377.
- [4] Mende, L.S.; Campbell, W.S.; Wang, Q.; Kenneth, W.S.; Officer, D.L.; Nazeeruddin, M.K.; Gratzel, M.; *ChemPhysChem*. **2005**, 6, 1253.



## 第七章 附錄

我們並嘗試著用  $ZrO_2$  奈米薄膜製成元件量測光電流結果我們發現模擬太陽燈源 (AM 1.5) 進行量測下仍有著非常微弱的光電流，我們懷疑 430 nm 甚至更短波長的地方激發造成電子注入的情形發生。

接著，我們利用 Xe 燈當激發光源並用單光儀分光去激發我們的  $TiO_2$  奈米薄膜製成的元件及  $ZrO_2$  奈米薄膜製成的元件，激發光強為  $10 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 。 $TiO_2$  奈米薄膜製成的元件量得光電流為  $1.7 \mu\text{A}$ 。但在  $ZrO_2$  奈米薄膜製成的元件並未量測到真實的電流值。我們分析原因如下：

- (1) 光強度不足，導致被激發出的電子數目太少，無法被我們的儀器所偵測。
- (2) 染料吸附在  $ZrO_2$  奈米薄膜效果不佳，經過電解液浸潤之後水解、脫附導致量測上的困難。

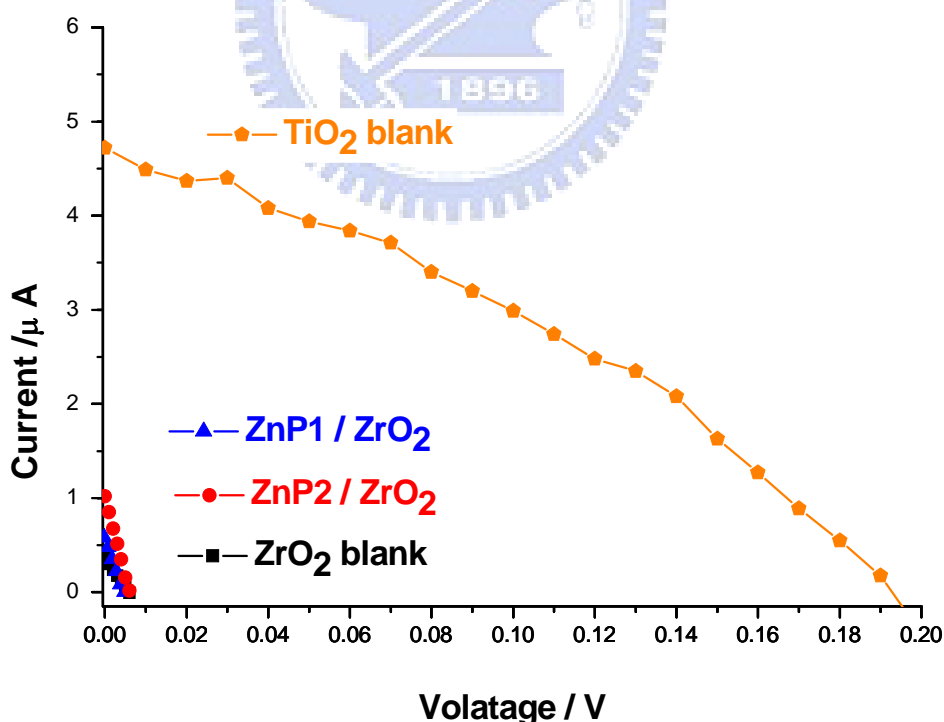


圖 7-1 不同基材下光電流的比較。

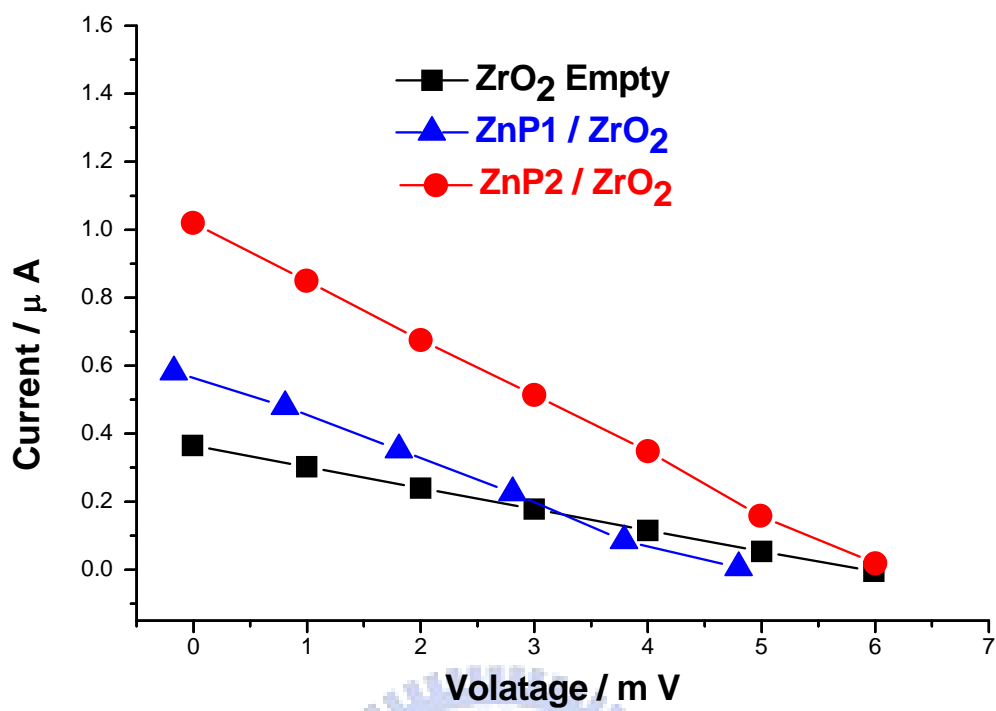


圖 7-2 可看見染料吸附在 ZrO<sub>2</sub> 利用 A.M.1.5 照射確實有光電流生成。



