

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文



硒化鉛合成與薄膜改質之光伏電池應用研究

PbSe nanocrystal solids treated with simple amine
and applied for polymer heterojunction photovoltaic cell

研 究 生：陳璽夷

指導教授：韋光華 博士

中 華 民 國 九 十 八 年 七 月

硒化鉛合成與薄膜改質之光伏電池應用研究

PbSe nanocrystal solids treated with simple amine
and applied for polymer heterojunction photovoltaic cell

研 究 生：陳璽夷

Student : Hsi-Yi Chen

指導教授：韋光華

Advisor : Kung-Hwa Wei



Submitted to Department of Material Science and Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

In

Material Science and Engineering

July 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年七月

硒化鉛合成與薄膜改質之光伏電池應用研究

學生:陳璽夷

指導教授:韋光華

國立交通大學材料科學與工程學系碩士班

摘要

本篇論文利用溶液相法，成功合成不同第一激發吸收波長的 PbSe 量子點，並利用化學處理法將 PbSe 薄膜浸泡在 butylamine 之 acetonitrile 溶液中去除油酸，再將此薄膜於氮氣下燒結，最後旋轉塗佈上 PCBM:P3HT 薄膜，應用於太陽能電池。實驗中，發現改質液濃度、浸泡時間及燒結溫度和時間，會影響太陽能光電轉換效率。將製備好的 PbSe 薄膜於氮氣下燒結，藉由 FTIR 和 TGA 的析，可得知一定的燒結溫度可去除油酸官能基，並經 XRD 鑑定，發現燒結會使粒子成長並增加結晶性。之後將改質後的 PbSe 薄膜進行 FTIR 測量，發現隨改質液濃度或浸泡時間增加油酸去除量會提高，並經 SEM 觀測發現薄膜改質後會出現裂縫，這些裂縫隨著改質液濃度增加而變大，表示因油酸的去除造成粒子之間距離縮短。再將此薄膜於氮氣下燒結，藉由 FTIR 的鑑定發現在一定溫度下，燒結能夠增加油酸去除量。最後在此薄膜

上旋轉塗佈 PCBM:P3HT 薄膜，藉 Near IR-UV-Visible 吸收光譜儀的測量，發現 PbSe 薄膜能增加 PCBM:P3HT 薄膜可見光至紅外光區的吸收。

根據以上分析可得知，因 PbSe 薄膜在可見光至近紅外光區具有吸收，且改質和燒結可以去除不導電的油酸官能基並增加薄膜結晶性，故 PbSe/PCBM:P3HT 元件的太陽光與紅外光光電轉換效率比 PCBM:P3HT 薄膜元件高。

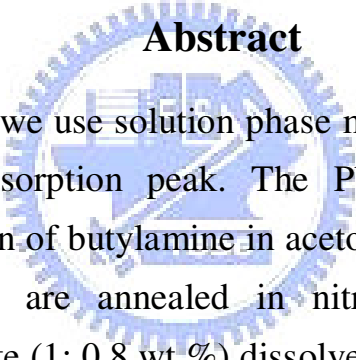


PbSe nanocrystal solids treated with simple amine
and applied for polymer heterojunction photovoltaic cell

Student : Hsi-Yi Chen

Advisor : Kung-Hwa Wei

Department of Materials Science and Engineering
National Chiao Tung University



Abstract

In this research, we use solution phase method to fabricate PbSe that has different first absorption peak. The PbSe thin films are treated chemically in a solution of butylamine in acetonitrile to remove the surface oleate and the films are annealed in nitrogen. Subsequently, blend P3HT:PCBM composite (1: 0.8 wt %) dissolved in chlorobenzene was spin-casted at top of the PbSe thin film to fabricate solar cell device. In the experiment, we discover that change the solution of butylamine concentration, the immersion time and the annealing temperature and time, will affect the power conversion efficiency of solar cell. The thermal treatments of PbSe NC films were analysis by FTIR, TGA, and XRD; the result shows that oleate can be removed at certain annealing temperature, causing NCs growth and increasing the crystallinity. FTIR spectrum of modified PbSe thin films indicate that the amount of removal oleate increase with higher modified solution concentration and the longer soaking time. As shown by SEM image, the resulting modified films exist cracks. These cracks size become larger with increasing modified solution concentration, indicate that removed oleate attribute to decrease the distance of particles. Analysis by FTIR spectrum reveal an increasing amount of removal oleate at certain annealing temperature. The blend

PCBM:P3HT solution was then spin-cast on top of the PbSe thin film. Subsequently, by Near IR-UV-Visible spectroscopy, we obtained a broaden absorption region from UV-Visible to Near IR of PCBM:P3HT spin-cast on top of the PbSe thin film.

According to the analysis above, PbSe/PCBM:P3HT devices shows a better infrared power conversion efficiency and PCE than the devices without PbSe thin films. We attribute this enhancement to increased infrared power conversion efficiency and PCE as a result of the deposition of PbSe; the increasing absorption from UV-Visible to Near IR region and increasing crystallinity result from modification and annealing treatment of removal oleate.



謝誌

在交大的兩年研究生生活一眨眼就過去了，這兩年的求學過程，非常感謝韋光華教授的照顧與指導，讓我能全心全意地投入於學業與研究，並感謝邱文英教授特地從台北趕下來參與我的口試，以及感謝裘性天教授和徐雍瑩教授於百忙之中抽空指點與口試，由於各位教授寶貴的意見與指導，讓此論文能夠更完整與精確。

碩士班的這兩年生活，絕大部分的時間是實驗室中度過的，在此要非常感謝實驗室中大家們的幫忙與鼓勵。首先感謝芝吟學長姊這兩年的指導與幫忙，有時你就像學長般的嚴厲，有時又像學姐般的細心幫忙，你的刺激鼓勵就是我進步的原動力，也因為有你才能讓我順利地度過碩士生涯，讓我能學習到很多的人情事故，不管是待人接物或是研究上，都讓我獲益良多，希望你往後的日子能夠順利快樂地達成你的目標；非常感謝畢業的學長姐耀德、阿茂、阿華、永盛，在我碩士生活中留下了許多深刻的故事；認真的茂源學長和旭生學長在學術上的專精讓人佩服；活潑的冠宇學長，有你風趣的言談，讓我的研究生生活充滿了笑聲與歡樂；神出鬼沒的碩麟學長，讓人充滿的好奇之心；靈活的胖川學長，希望你快點找到歸宿；專業的明鑫學長，有你在元件上的無限支援，讓我能順利地完成實驗；老實可靠的阿閔學長，是個聊天的好對象常常告訴我一些人生真理；新來的舊識隆哥，你的耐

力真是令我印象深刻；實驗室的光明燈建銘，你的閃閃發光讓我的碩士生活充滿了光明；很黑的璨丞，你多彩多姿的生活讓人羨慕；我的夥伴小藍、東瓜和宗諭，感謝這兩年你們的陪伴與幫忙，特別感謝小藍司機的友情贊助；甚麼都不吃的學妹阿妮和神力的學妹瑪莎，感謝你們在實驗上的幫忙，希望你們以後的實驗能夠順順利利；英文很好的小心機，謝謝你的英文支援，希望你順利地完成你的實驗；改邪歸正的曜璿學弟，你的食慾真是令我大開眼見，希望你快點找到女伴以及順利完成實驗；可愛的前任助理克瑜及現任助理靜宜，感謝你們在生活及實驗室行政上的幫忙。

最後我要特別感謝我的家人，治憲以及他的家人還有我的寶貝兜兜和妹妹，在生活上和精神上全力地支持，因為有你們我才能順利地取得碩士學位，還有感謝所有幫助過我的人，在此祝福大家能身體健康、心想事成。

目錄

中文摘要	I
英文摘要	III
謝誌	V
目錄	VII
表目錄	XI
圖目錄	XII
第一章緒論	1
1-1 前言	1
1-2 奈米材料	2
1-3 奈米材料之特性.....	3
1-3-1 表面效應(surface area effect)	4
1-3-2 量子侷限效應(quantum confinement effect)	4
1-3-3 尺寸效應(size tunable effect)	5
1-4 奈米材料應用	6
1-5 有機共軛高分子.....	7
1-6 太陽能電池	8
1-7 紅外光太陽能電池.....	10

第二章 原理與文獻回顧.....	11
2-1 奈米級半導體粒子之製備方法	11
2-1-1 簡介.....	11
2-1-2 鉛鹽化合物(PbSe、PbS)之製備方法	13
2-2 鉛鹽化合物(PbSe、PbS)之特性	14
2-3 PbSe、PbS 官能基交換之方法(ligand exchange).....	18
2-4 PbSe、PbS 之光電元件結構	21
2-4-1 全無機太陽能電池(all-inorganic bulk solar cell)	21
2-4-2 無機-高分子混摻元件	23
2-5 研究動機和目的.....	25
第三章 藥品與儀器	26
3-1 實驗藥品	26
3-2 實驗儀器	28
第四章 實驗.....	34
4-1 實驗架構	34
4-2 實驗方法	35
4-2-1 PbSe 量子點之合成	35
4-2-2 PbSe 薄膜不同溫度的燒結.....	36
4-2-3 PbSe 薄膜化學處理(官能基移除)	37

4-2-4 元件製備	38
第五章 結果與討論	40
5-1 製備 PbSe 量子點之溫度與時間影響	40
5-2 製備 PbSe 薄膜之濃度影響	44
5-3 PbSe 薄膜燒結前後結構鑑定與性質分析	47
5-3-1 PbSe 薄膜燒結前後 FTIR 官能基鑑定	47
5-3-2 PbSe TGA 燒結溫度分析	49
5-3-3 PbSe 薄膜燒結前後 XRD 結晶性質分析	50
5-3-4 PbSe 薄膜燒結前後光學性質分析	52
5-3-5 PbSe 薄膜燒結前後結構鑑定	53
5-4 PbSe 薄膜改質後結構鑑定與性質分析	56
5-4-1 PbSe 薄膜改質後 FTIR 官能基鑑定分析	56
5-4-2 PbSe 薄膜改質後結構鑑定	58
5-4-3 PbSe 薄膜改質後再燒結之結構鑑定與性質分析	64
5-5 太陽能電池元件結構與光學分析	67
5-6 太陽能電池元件轉換效率分析	71
5-6-1 改質液濃度與浸泡時間對轉換效率的影響	71
5-6-2 燒結溫度與時間對轉換效率之影響	74
5-6-3 PbSe 薄膜結構對於太陽光以及 IR 光之轉換效率影響	82

第六章 結論.....	86
参考文献	88



表目錄

表 2-1 常見半導體的波耳半徑	17
表 5-1 改質液濃度與薄膜厚度的關係	62
表 5-2 浸泡時間與薄膜厚度的關係	63
表 5-3 相同改質液濃度(1M)不同浸泡時間(0.5~12hur)之 I-V 曲線數據圖	72
表 5-4 不同改質液濃度(1~4M)相同浸泡時間(1hur) 之 I-V 曲 線數據圖	73
表 5-5 PbSe 薄膜不同溫度燒結 15 分鐘之 I-V 曲線數據圖	76
表 5-6 PbSe 薄膜不同溫度燒結 30 分鐘之 I-V 曲線數據圖	77
表 5-7 PbSe 薄膜不同溫度燒結 45 分鐘之 I-V 曲線數據圖	78
表 5-8 PbSe 薄膜 150°C 燒結不同時間之 I-V 曲線數據圖	79
表 5-9 PbSe 薄膜 200°C 燒結不同時間之 I-V 曲線數據圖	80
表 5-10 PbSe 薄膜 250°C 燒結不同時間之 I-V 曲線數據圖	81
表 5-11 PbSe/PCBM:P3HT 與純 PCBM:P3HT 元件之 I-V 曲線 數據圖	84
表 5-12 PbSe/PCBM:P3HT 與純 PCBM:P3HT 元件之 IR 光 I-V 曲線數據圖	85

圖目錄

圖 1-1 物質尺寸對應圖 ^[2]	2
圖 1-2 奈米粒子幾何結構分類 ^[1]	3
圖 1-3(a)半導體之能量與能階密度關係圖，(b)能量與能階 密度依晶體結構而呈現不同之函數關係 ^[7]	5
圖 1-4 有機高分子混摻無機半導體材料之太陽能電池元件 結構 ^[10]	7
圖 2-1 不同波長的 PbS 近紅外吸收和放射光譜 ^[40]	16
圖 2-2 不同波長的 PbSe 近紅外光吸收和放射光譜 ^[41]	17
圖 2-3(a)衝擊游離過程的示意圖(b)歐傑在結合過程的示意圖 ^[47]	17
圖 2-4 PbSe 薄膜經由不同氨類化學處理後的 SEM 圖 ^[50]	20
圖 2-5(a)CdSe 和 CdTe 奈米棒的能階圖，(b)元件 I-V 圖 ^[27]	22
圖 2-6(a)元件結構圖，(b)元件 I-V 圖 ^[54]	22
圖 2-7 有機高分子 P3HT 摻雜無機材料 PbSe 的總體混摻異質結構太 陽能電池元件結構圖 ^[61]	24
圖 2-8 有機高分子 P3OT 與無機量子點 PbS 的雙層異質結構太陽能 電池元件圖 ^[69]	24
圖 2-9 有機高分子 P3HT 與無機量子點 PbS 的逆結構太陽能電池元 件圖 ^[70]	25

圖 3-1 Grazing incident X-ray diffraction 示意圖	31
圖 4-1 PbSe 薄膜燒結流程示意圖	37
圖 4-2 PbSe 改質並燒結流程圖示意	38
圖 5-1 利用不同反應溫度和反應時間所製備的 PbSe 量子點之 TEM	
圖(a)反應溫度 $T=148\sim150^{\circ}\text{C}$ 反應時間 45~48 秒粒徑為 3.5nm	
，(b)反應溫度 $T=148\sim150^{\circ}\text{C}$ 反應時間 110~120 秒粒徑為 8.5	
nm，(c)反應溫度 $T=153\sim157^{\circ}\text{C}$ 反應時間 130~135 秒粒徑為	
9.5nm	42
圖 5-2 PbSe 量子點溶於四氯乙烯之 Near IR-UV-Visible 吸收光譜圖	
(a)利用相同溫度 $T=148\sim150^{\circ}\text{C}$ 但不同反應時間所製備的	
PbSe 子點(b)利用較高溫度 $T=153\sim157^{\circ}\text{C}$ 反應時間延長到	
130~135 秒所製備的 PbSe 量子點	43
圖 5-3 不同量子點濃度所形成的 PbSe 薄膜之 SEM 圖(a) 50mg/ml	
，(b) 100mg/ml ，(c) 150mg/ml ，(d) 200mg/ml	45
圖 5-4 為不同量子點濃度所形成的 PbSe 薄膜之 SEM 側向剖面圖	
(a)50mg/ml ，(b) 100mg/ml ，(c) 150mg/ml ，(d) 200mg/ml ..	46
圖 5-5 PbSe 薄膜未燒結和在氬氣下燒結不同溫度的 FTIR 圖.....	48
圖 5-6 PbSe 量子點於氬氣下，分別進行 150°C 、 200°C 和 250°C	
持溫 30 分鐘加熱的 TGA 圖	49
圖 5-7 PbSe 薄膜未燒結和在氬氣下燒結不同溫度的 XRD 圖.....	51

圖 5-8 PbSe 薄膜未燒結及氫氣中燒結不同溫度的 Near IR-UV-Visible 吸收光譜圖	52
圖 5-9 PbSe 薄膜未燒結及氫氣中燒結不同溫度的 SEM 圖(a)未燒結，(b)燒結溫度 150°C，(c)燒結溫度 200°C，(d)燒結溫度 250°C	54
圖 5-10 PbSe 薄膜燒結前和氫氣下燒結不同溫度的 SEM 側向剖面圖(a)未燒結，(b)燒結溫度 150°C，(c)燒結溫度 200°C (d)燒結溫度 250°C	55
圖 5-11 不同改質濃度(0.5~4M)相同浸泡時間(1hur)的 FTIR 圖	57
圖 5-12 相同改質濃度(1M)不同浸泡時間(0.5~12hur)的 FTIR 圖	57
圖 5-13 不同改質濃度相同浸泡時間(1hur)的 SEM 圖 (a)未改質，(b)0.5M，(c)1M，(d)2M，(e)3M，(f)4M	59
圖 5-14(a)為圖 5-13(e)浸泡 1hur 濃度 3M 的 1000 倍 SEM 圖，(b)為圖 5-13(f) 浸泡 1hur 濃度 4M 的 1000 倍 SEM 圖	60
圖 5-15 相同改質濃度(1M)不同浸泡時間的 SEM 圖(a)0.5hur，(b)1hur，(c)4 hur，(d)12 hur	60
圖 5-16 不同改質濃度相同浸泡時間(1hur)的 SEM 側向剖面圖(a)未改質，(b)0.5M，(c)1M，(d)2M，(e)3M，(f)4M.....	61
圖 5-17 相同改質濃度(1M)不同浸泡時間的 SEM 側向剖面圖(a)0.5	

hur , (b) 1hur , (c)4 hur , (d)12 hur.....	63
圖 5-18 PbSe 薄膜改質和改質後在氮氣下燒結不同溫度的 FTIR 圖	65
圖 5-19 PbSe 薄膜改質和改質後燒結不同溫度的 Near IR-UV-Visible 圖	65
圖 5-20 PbSe 薄膜改質和改質後燒結不同溫度的 SEM 圖(a)RT , (b) 150°C , (c)200°C , (d)250°C.....	66
圖 5-21 製備元件所使用的 PbSe 吸收波長	68
圖 5-22 元件能階示意圖.....	69
圖 5-23 PbSe/PCBM:P3HT 薄膜與 PCBM:P3HT 單層薄膜之 Near IR -UV-Visible 圖 , 小圖為 PbSe/PCBM:P3HT 薄膜於波長之 1000-2000nm Near IR-UV-Visible 圖	69
圖 5-24 PbSe/PCBM:P3HT 薄膜(a)未蒸鍍鋁電極(b)蒸鍍鋁電極之 SEM 側向剖面圖	70
圖 5-25 相同改質液濃度(1M)不同浸泡時間(0.5~12hur)之 I-V 圖	72
圖 5-26 不同改質液濃度(1~4M)相同浸泡時間(1hur)之 I-V 圖.....	73
圖 5-27 PbSe 薄膜不同溫度燒結 15 分鐘之 I-V 圖	76
圖 5-28 PbSe 薄膜不同溫度燒結 30 分鐘之 I-V 圖	77
圖 5-29 PbSe 薄膜不同溫度燒結 45 分鐘之 I-V 圖	78
圖 5-30 PbSe 薄膜 150°C 燒結不同時間之 I-V 圖	79

圖 5-31 PbSe 薄膜 200°C 燒結不同時間之 I-V 圖	80
圖 5-32 PbSe 薄膜 250°C 燒結不同時間之 I-V 圖	81
圖 5-33 PbSe/PCBM:P3HT 與純 PCBM:P3HT 元件之 I-V 圖	84
圖 5-34 PbSe/PCBM:P3HT 與純 PCBM:P3HT 元件之 IR 光 I-V 圖 ..	85



第一章 緒論

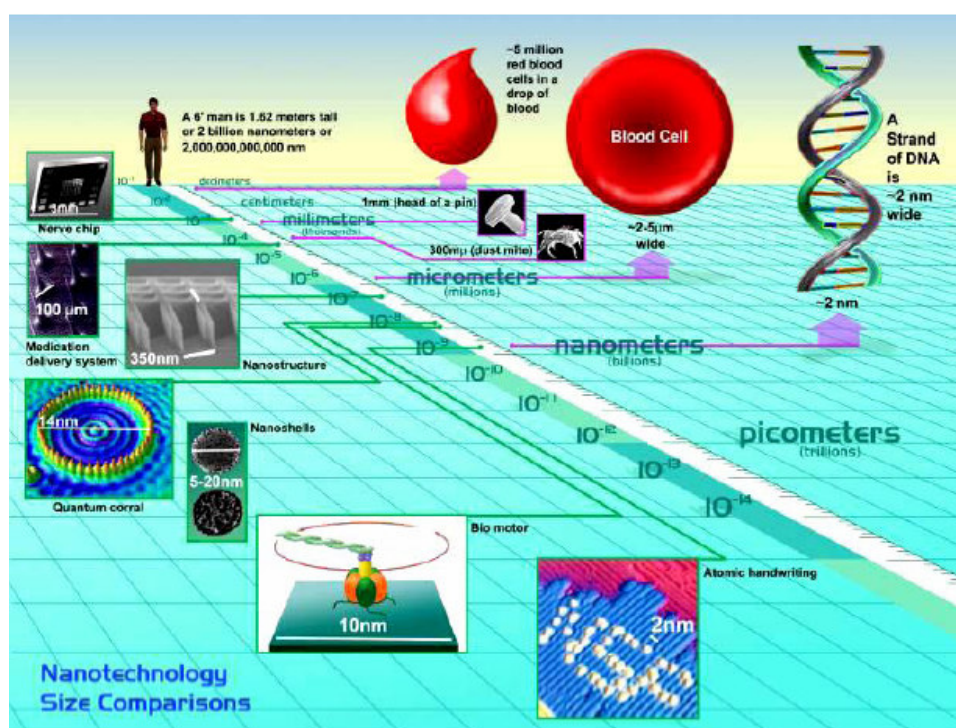
1-1 前言

在半導體發展的帶動下，尺寸微小化是一種備受期待的未來趨勢；而奈米科技就是利用原子或分子由下而上（Bottom-up）的方式，克服傳統製程上所面臨的問題，組裝成所需結構，而如何利用此特有的性質，將製程推向另一個新的里程碑，就是目前眾所矚目的焦點。

說到奈米科技的肇始，通常都會提到諾貝爾物理學獎得主費曼於一九五九年在加州理工學院所做的一場經典演講，講題是〈微小世界有很大的發展空間〉。在演講中，費曼以物理原理為基礎，倡言在原子層級操控物質的可能性，用以肯定回答他自己所提出的問題：「為什麼我們不能把二十四巨冊的大英百科全書寫在一個大頭針的針頭上？」。在 1981 年賓伊(G. Binnig)與勞爾(H. Rohrer)於瑞士 IBM 公司，發明掃描穿隧式顯微鏡(scanning tunneling microscope，縮寫為 STM)，主要是利用一根探針的針尖來探測物體表面形貌，此儀器可輕易觀測物體表面原子排列，而於 1986 年獲頒諾貝爾獎。1990 年伊格(D. Eigler)於美國 IBM 公司利用掃描穿隧式顯微鏡探針，將原子排列成 IBM 三個英文字母，這是人類首次操縱原子，用原子或分子製造機器已不再是夢想。這開啟於微小世界裡的人為技術，而形成今日的奈米技術^[1]。

隨著科技的進步，人們不斷嘗試將材料粒子越做越小，已讓停留

在微米(10^{-6} m)許久的人們能向前去探索奈米(10^{-9} m)的世界。奈米(nanometer)是一種長度單位，米是公尺用 m 表示，奈米則用 nm 表示， $1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$ 即一奈米等於 10 億分之一米，奈米是如此的微小非但肉眼無法看見，連用想像也很困難，一公尺相對於一奈米的比例，就如同拿地球與玻璃彈珠相比，由圖 1-1^[2]就不難了解奈米對一般的生活來說是多麼微小的一個尺度。



http://www.nsf.gov/od/lpa/priority/nano/nano_intro.htm

圖 1- 1 物質尺寸對應圖^[2]。

1-2 奈米材料

奈米材料和一般的材料又有何不同？傳統的材料依性質與功能來分類，約可分為金屬材料、陶瓷材料、高分子材料、複合材料、半導體材料、生醫材料等。然而材料有大有小，傳統材料的大小都在微米

以上，奈米材料是專指奈米大小的材料。任何材料的尺寸，三個維度之中，至少一個維度的長度是奈米級(也就是介於 1-100nm 之間)，就稱之為奈米材料。除了尺寸的限制之外，奈米材料在結構上可以分為以下三種形式：顆粒狀(代表零維奈米材料，0D)、柱狀或線狀(代表一維奈米材料，1D)，以及層狀(代表二維奈米材料，2D)。舉例來說，為何稱「一維」奈米材料？因為該材料在空間的三個維度中，有一個維度的長度並不一定侷限於奈米尺度。同理，零維奈米材料代表其三維都受限於奈米大小。而二維奈米材料代表材料的三維尺度之中，有一維(也就是厚度)必須侷限於奈米大小。因此，奈米材料就是至少一個維度是屬於奈米大小的材料，如圖 1-2^[1]。

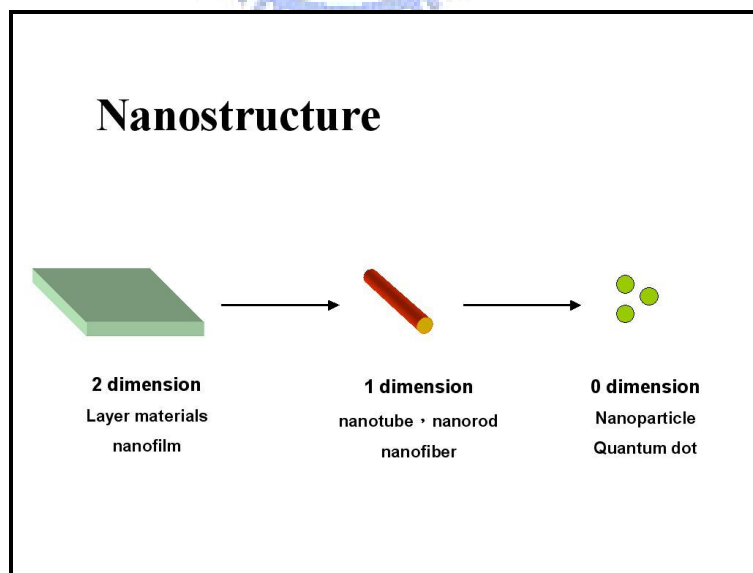


圖 1-2 奈米粒子幾何結構分類^[1]。

1-3 奈米材料之特性

當材料尺寸縮小到奈米維度時，古典理論已不敷使用，量子效應

成為不可忽視的因素，再加上表面積以及電子結構的改變，在磁、光、電的特性上皆會與塊材有所異同^[3,4]，形成的原因包括有：表面效應（surface effect）、量子侷限效應（quantum confinement effect）、尺寸效應（size tunable effect）等。

1-3-1 表面效應(surface area effect)

當尺寸遞減至一定程度時，暴露於表層的原子數相對於粒子總原子數的比例大為增加，相較於內部原子，表面的原子配位數較小，化學鍵屬不飽和狀態，所以能量較大，也使得化學活性遠大於塊狀材料(bulk materials)^[5]，表 1-1 表示隨著尺寸遞減時，表面原子數比率隨之增大的情形。晶體表面缺陷(surface defect)則來自於激發時陷入陷阱(trapped)的電子或電洞，其影響光學性質甚巨，所以提升表面品質，可有效改善材料的量子效率。

1-3-2 量子侷限效應(quantum confinement effect)

當尺寸接近激子波耳半徑（exciton Bohr radius）時，電子能帶逐漸量化成不連續的電子能階，能隙的大小隨材料尺寸的下降而遞增，往高能量的方向移動，產生藍位移(blue shift)現象^[6]。若以分子軌域及能帶的角度而言，塊材內部原子數較多，電子數趨近於無窮大，能階間距小，能階密度(density of states, DOS)大，故可視為連續性能帶，當材料尺寸下降至某一程度時，因為原子數減少能階密度降低，

能隙間距增加呈現非連續式能階狀態^[7]，圖 1-3 說明材料能量與能階密度之間的關係。

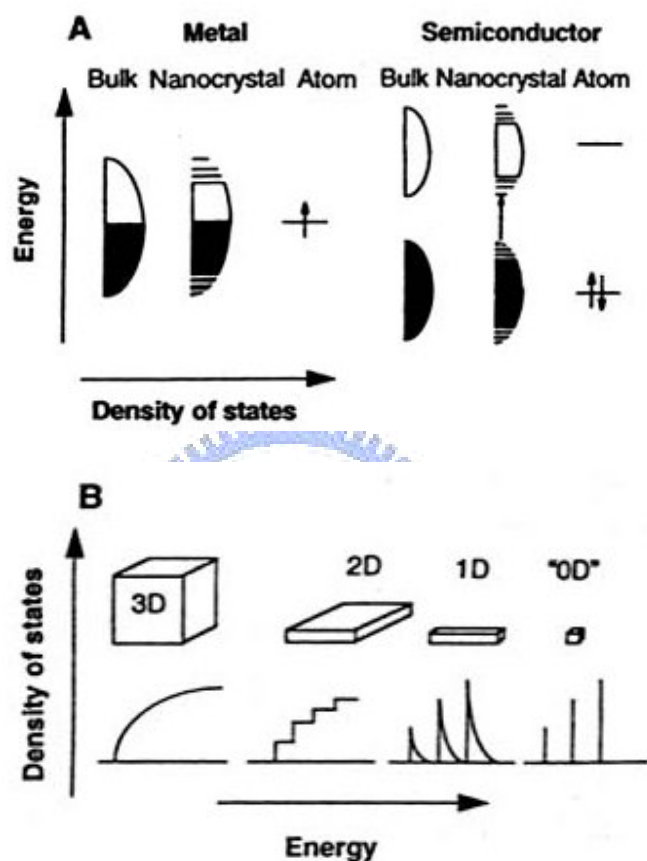


圖 1-3(a)半導體之能量與能階密度關係圖，(b)能量與能階密度依晶體結構而呈現不同之函數關係^[7]。

1-3-3 尺寸效應 (size tunable effect)

透過控制量子點的形狀、大小和結構，就可以輕易地控制能隙寬度、激子的束縛能大小及吸收光譜紅位移等現象。隨著量子點粒徑增大，其吸收光譜中所對應之吸收峰將往長波長之方向移動，而呈現紅位移(red shift)現象。而尺寸越大，紅位移現象也會越顯著，這就是量子點的尺寸效應。

1-4 奈米材料應用

若依奈米材料之特性做適當的發展，其優異的光電性質，將擁有非常廣泛的應用發展。在此就光伏特電池(photovoltaic cell)做簡單介紹。

光伏特電池又稱太陽能電池(solar cell)，在這石油能源日漸枯竭的時代，太陽能日漸重要，其優勢在於乾淨且取之不盡、用之不竭。傳統有機太陽能電池(organic solar cell)雖然成本低，但其能源轉換效率(power conversion efficiency)不佳^[8]，無機材料藉由其較佳的本質載子遷移率(intrinsic carrier mobility)提升其元件光電轉換效率^[9]。現則於有機高分子中混摻無機材料，其結構如圖 1-4 所示，利用無機半導體極佳的電子親和力(electron affinity)傳遞電子，與有機高分子的低游離能(ionization potential)結合，藉以減少電子電洞再結合(recombination)的機率，提升界面之電荷傳遞效率^[10]。Alivisatos, A. P.等人於 1996 混摻硒化鎘(CdSe)量子點與共軛高分子，並製備為元件裝置，利用光學性質深入探討其電荷分離與傳遞機制及現象^[11]；緊接著，硒化鎘奈米棒(CdSe nanorod)取代量子點，而 P3HT 取代 MEH-PPV 提高其填充因子(fill factor)，以分別增加電子與電洞的傳遞效率，藉此提升其能源轉換效率^[10,12]，相關研究成果也陸續發表。

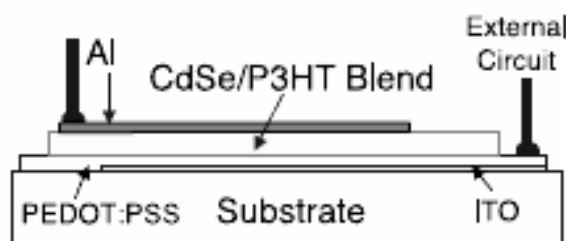


圖 1-4 有機高分子混摻無機半導體材料之太陽能電池元件結構圖^[10]。

1-5 有機共軛高分子

一般的高分子主要是以 σ 單鍵相連的結構，沒有多餘之電子可以供電荷傳遞，所以相對上是屬於絕緣體。例如：聚乙烯(bulk polyethylene)的能隙(band gap, E_g)高達 8.8eV ^[13]，就屬於絕緣材料。但是具有單雙鍵交替連結的本質性共軛導電高分子，其鍵結除了 σ - σ 單鍵鍵結外，還有 p 軌域重疊的 π - π^* 鍵結形成的雙鍵，由於 P 軌域上的電子可以沿著高分子主鏈傳遞或是在高分子鏈間跨越，所以具有導電性質。

共軛高分子最簡單的例子是聚乙炔。它長鏈的碳分子以 sp^2 鍵鏈結成($\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$)。由於 sp^2 鍵結的同時，每一個碳原子會留有一個未配對的電子，且在垂直於 sp^2 面形成未配對鍵，而相鄰原子的未配對鍵的電子雲會互相接觸，使得未配對電子很容易沿著長鏈做移動，所以共軛高分子的導電度會受到官能基、分子量、立體障礙等因素影響。

擁有特定結構的共軛高分子會產生光電半導體性質，電洞在共軛高分子中的移動速度(hole mobility)約為 10^{-1} 到 $10^{-7} \text{ cm}^2/(\text{V s})$ ^[14-17]，電子

移動速率(electron mobility)約為 10^{-4} 到 $10^{-9} \text{ cm}^2/(\text{V s})^{[18]}$ 。Thiophene 系列聚合物為目前能隙較小，且電洞傳輸效率亦最快的共軛高分子^[19]，具有較佳的太陽光吸收範圍，且發光範圍可從可見光到紅外光區域。其分子鏈經適當之熱處理後，可自行堆疊成良好的結晶區域，使此類材料具備極佳之導電特性。因此其在有機薄膜電晶體、發光二極體和有機太陽能電池上都有廣泛的應用^[20,21]。

1-6 太陽能電池

目前由於環保意識抬頭，及國際原油價格持續攀升，且原油即將耗盡，未來新的能源都朝向無污染，且可再生使用。太陽能為地球有生物以前就一直存在的能源，是一個取之不盡，用之不竭又無污染的能源，因此各國積極地發展太陽能源的應用科技，期望藉由增加太陽能源的利用，來減低對石油能源的依賴。臺灣位於亞熱帶地區，太陽平均照度相當穩定，且國內無自產其他能源，所以開發太陽能是相當重要。太陽能電池大致可分為：1.矽基材太陽能電池 2.化合物太陽能電池 3. 有機太陽能電池^[22-26]。

1.矽基材太陽能電池

矽基材太陽能電池分成單晶矽太陽能電池、多晶矽太陽能電池及非晶矽太陽能電池等三種。以單晶矽太陽能電池的光電轉化效率最高，使用年限較長，但其製造成本十分高。多晶系太陽能電池製程較

簡單且成本低廉，但因有晶格缺陷，會阻礙電子移動，故光電轉化效率較差。非晶系太陽能電池結構為 P 型半導體和 N 型半導體之間夾著一層約 0.5 μ m 非晶系矽薄膜，由非晶系矽薄膜吸光產生電子-電洞對後，再利用 P 和 N 型半導體所建立的內建電場來分離電子電洞產生電流，因其價格最便宜且生產速度也最快，故為現今主力發展的薄膜式太陽能電池。

2. 化合物太陽能電池

化合物太陽能電池可大致分為 III-V 族化合物如砷化鎵，和 II-VI 族化合物之硫化鎘、碲化鎘、銅銦鎵硒（簡稱 CIGS）以及 IV-VI 化合物之硒化鉛、硫化鉛等。砷化鎵化合物太陽能電池，其具有較高的光電轉換效率，但製造成本較硫化鎘、碲化鎘化合物太陽能電池高。硒化鉛、硫化鉛化合物太陽能電池相較於其他化合物太陽能電池，其具有可見光至紅外光範圍的吸收，故可利用增加紅外光範圍的吸收而提升整體太陽能光電轉換效率，目前其太陽能光電轉化效率可達到 3.3%。

3. 有機太陽能電池

有機高分子太陽能電池的研究仍處起步階段，雖然光電轉換效率相較於傳統無機矽系太陽電池而言仍然偏低、穩定性亦較差，效率容易衰退。但它具有可撓性、質量輕、低溫製程、成本低廉、簡易大面積製造等優點。因此，近年來此領域在國際間已成為一重要的研發

方向。第一個有機太陽能電池是在 1986 年就發展出來，其光電轉換效率為 1%，而且維持了 15 年之久。近年來各式的製程技術和有機分子結構變化被研究，在 2005 年效率增加到了 5% 左右。

1-7 紅外光太陽能電池

以溶液過程製造的太陽能電池元件，其具備低成本、製造過程簡單、且可大面積製備的優點。溶液過程製備中最好的固態太陽能電池，其能量轉換效率為 1-5%^[27,28]，限制其未來效率的增益是因為缺乏吸收紅外光的能力。這是由於到達地球上的太陽能量，其波長一半是位在 700nm 後，三分之一是位在 1000nm 以後，故太陽能電池最佳化能隙 (band gap) 應位於 750nm 後^[29]。

現今很多材料系統的吸收範圍已可達到在紅外光區域且同時也接近可見光範圍，包含吸收邊界在 700nm 的高效能無機奈米結晶薄膜元件和吸收峰 800nm 之有機高分子 fullerene 衍生物元件^[27、30]。由於鉛鹽量子點可藉由改變尺寸大小來調控其光學性質，且吸收位置可達到可見光範圍和紅外光範圍(400-2400nm)，故鉛鹽量子點可被用來製備紅外光太陽能電池。

第二章 原理與文獻回顧

2-1 奈米級半導體粒子之製備方法

2-1-1 簡介

近年來，大量的人力與物力投注於如何設計出具有特殊光學性質、機械性質及導電性質等特性之奈米級半導體粒子，藉由這些異於塊狀材料之特性，應用於製備感光器、光伏特計、發光二極體、建築材料等商業用品，以期達到商品體積縮小、功能多樣化之目標。奈米級半導體粒子之製備方式於近十年來有急遽的發展，奈米粒子之粒徑由數千埃逐漸減至數百甚至數十埃之大小，其製備方式也不再侷限於以化學法或物理法製備粒子。以下將簡述目前常見之製備方式：

(1) 氣相法(vapor deposition)

氣相法依反應過程中是否發生化學反應可細分為化學氣相沈積法(Chemical Vapor Deposition, CVD)和物理氣相沈積法(Physical Vapor Deposition, PVD)二者，其中化學氣相沈積法是藉由反應物(或前驅物，precursor)加熱後之氣體發生化學反應而得半導體奈米粒子。物理氣相沈積法則是藉由半導體塊狀材料之蒸汽凝結而析出固體。藉由氣體成分的化學反應或是成分蒸汽的凝結，除了可得到半導體奈米粒子，另可依需求而得到半導體薄膜、鬚晶及塊狀結晶等型態半導體^[31]。

(2)化學溶膠法(chemical colloid method)

以化學溶膠法製備而得之半導體粒子多屬化合物半導體粒子，膠體溶液中除反應物外，常另需要加入穩定劑(stabilizing agent)以防止奈米粒子聚集而達到控制粒徑的目的。除了以穩定劑控制粒徑外，改變膠體溶液之酸鹼值、更換反應物中離子之來源或是改變反應時間與溫度均可達控制粒徑之目的。Rogach et al.^[32]的研究指出，以硫醇酸(thioacid)作為穩定劑於膠體溶液中製備 CdSe 奈米粒子時，其粒徑為 2.1-3.2nm，然而以硫醇(thioalcohol)作為穩定劑製備 CdSe 奈米粒子時，粒徑可減至 1.4-2.2nm。除此之外，化學溶膠法也可用於製備核殼型粒子(core-shell particle)，惟以此法製備奈米粒子時，不易將奈米粒子外層包覆的穩定劑去除而單獨將奈米粒子分離，進而摻混入其他基質中形成複合材料。

(3)逆微胞法(reverse micellar method)

選取適當界面活性劑(surfactant)，將含特定離子之水溶液依適當比例加入含有界面活性劑之油相裡，即形成油包水(water-in-oil)之逆微胞系統，在逆微胞內離子進行化學反應而生成奈米粒子；而水溶液在整個逆微胞系統的比例以 W_o ($W_o = [\text{water}]/[\text{surfactant}]$) 來計算，則所生成之粒子粒徑可由 W_o 來控制其大小。惟以此法生成奈米粒子時，同樣會面臨不易將界面活性劑去除之困境。

(4)電化學法(electrochemical deposition)

以電化學方式生成奈米級半導體粒子時，可藉由控制電流密度、反應時間、反應物種類^[33]而控制粒徑；於相同操作條件下，電流密度較大者可得較小之粒徑，主因是電流密度較大時，單位時間內於電極上生成之晶核數較多所致；而粒子之粒徑則隨反應時間增長而變大；在改變反應物種類方面，Hodes et al.^[33]於製備 CdSe 奈米粒子之研究中指出，以 CdCl_2 作為 Cd^{+2} 之來源時，於相同實驗參數下，其粒徑較以 $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 為 Cd^{+2} 之來源所得為小，其主因在於氯離子阻礙粒子之成長，因而可得較小的粒徑。此外製備過程中，另可藉超音波振盪方式輔以電化學反應而生成奈米粒子^[34]，或藉由基質改質而生成半導體粒子^[35]。

2-1-2 鉛鹽化合物(PbSe、PbS)之製備方法

鉛鹽化合物的製備方法主要可分為：玻璃主體製造(glass host fabrication)^[36-38]、溶液相(solution phase)^[39-41]、氣相(gas phase)^[42]和固態合成法(solid-state syntheses)^[43]。玻璃主體製造法為最早產生鉛鹽化合物的方法之一，其不僅可以成功地產生 PbSe 和 PbS，還可調控其粒子粒徑大小，而且粒子大小分佈很窄。其流程為先將玻璃加熱熔化並加入 PbSe，再將玻璃冷卻，此時玻璃顏色轉變為褐色，最後再將玻璃退火，試片顏色從褐色變成黑色，表示 PbSe 已被沉積出來^[37]。但玻璃主

體製造法有一個很致命的缺點，就是無法把產物獨立分離出來，導致無法將鉛鹽化合物與其他材料結合進行不同的應用。溶液相製造法，一般是在溶液媒介中利用沉澱技術產生鉛鹽化合物，或者是利用單一分子前驅物 $\text{Pb}(\text{S}_2\text{CNEtPr}^i)_2$ 在 tri-n-octylphosphine(TOPO)中熱裂解產生 $\text{PbS}^{[39]}$ 。而溶液相和氣相合成法有一個很大缺點，就是無法成功地調控粒子大小，但現今已經可以藉由在溶液相合成法中使用有機金屬當前驅物來克服這個問題^[44]。

2-2 鉛鹽化合物(PbSe、PbS)之特性

如第一章所提及的奈米粒子通常具有一些特別的性質，像是表面效應、量子侷限效應和尺寸效應，而 IV-VI 族半導體量子點 PbSe 和 PbS 同樣也具有這些的性質。PbSe 和 PbS 還具有一些比較獨特的性質，如波耳激發半徑很大和多重載子效應。以下就 1. 尺寸效應 2. 激子波耳半徑以及 3. 多重載子效應做討論。

1. 尺寸效應

一般量子點如硫化鎘、硒化鎘，其吸收波長為可見光範圍，而 PbSe 和 PbS 比較獨特的地方在於他們吸收波長為可見光至紅外光範圍，並可藉由控制粒子大小，將其第一激發吸收峰調控至近紅外光至中紅外光範圍，如圖 2-1^[40]和 2-2^[41]。由於到達地球上的太陽能量有一半以上是位在紅外光範圍，所以具有紅外光吸收的 PbSe 和 PbS 奈米粒

子，可應用於太陽能電池增加紅外光吸收，以提升光電轉換效率。在生醫方面，因為生物組織在近紅外光 700nm-1150nm 具有吸收，故近紅光放射對於生物影像和標示是不可或缺的性質，因此具有近紅外光放射的奈米粒子可以應用於生物影像和生物標示等方面^[41]。

2. 激子波耳半徑

當奈米粒子的半徑小於激子波耳半徑時，此時奈米材料內部會產生很強的量子侷限效應。利用現今的合成法，雖然可以製備出粒子半徑小於激子波耳半徑的 II-VI 族 和 III-V 族半導體量子點，但因為這些量子點的獨立電荷載子之有效質量差異很大，導致獨立電荷載子非常不對稱，例如在大部分 II-VI 族 和 III-V 族半導體量子點材料中，電洞波耳半徑為 1nm，所以電洞很難達到很強的量子侷限效應。IV-VI 族半導體量子點材料 PbSe 和 PbS 相較於一般半導體材料，其激子波耳半徑很大，約為 46nm，如表 2-1^[45]，而其電子和電洞的波耳半徑為 23nm。由於這些很大的波耳半徑，導致比較大的粒子中也能夠有很強的量子侷限效應。同時在 PbSe 和 PbS 塊材中，電子和電洞的質量幾乎是一樣，所以電子和電洞波方程式很相似，因此在很強的侷限中形成一個很理想的量子點^[37]。

3. 多重載子效應^[46-48]

增加太陽能電池轉換效率的方法有很多種，大概包含利用串聯

電池結構、雜質能帶(impurity band)及中間物能帶(intermediateBand)元件、熱電子萃取(hot electron extraction)和多重載子效應(carrier Multiplication)^[49-53]。多重載子效應最早於西元 1950 年，在半導體塊材中被觀察到，其可藉由增加太陽電池的光電流，以提升光電轉換效率。A.J. Nozik 首先提出奈米尺寸的半導體材料，也許可藉由衝擊游離(impact ionization II)增強多重載子效應。衝擊游離發生在當半導體材料吸收一個光子能量 $\geq 2E_g$ 時，電子被激發，之後此電子藉由轉移至少 $1E_g$ 的能量到價帶上電子以鬆弛回到導帶，如圖 2-3(a)，此過程即為衝擊游離^[47]。歐傑再結合(Auger recombination)為衝擊游離的相反過程，其過程為激子藉由將能量傳遞至另一個電子或電洞，以鬆弛回到價帶產生電子電洞再結合，此時獲得能量的電子或電洞會被激發到更高能階，如圖 2-3(b)^[47]。由於歐傑再結合的速度比激子電荷分離還慢，所以多重激子能夠有效地進行電荷分離，以增加太陽能電池轉換效率。

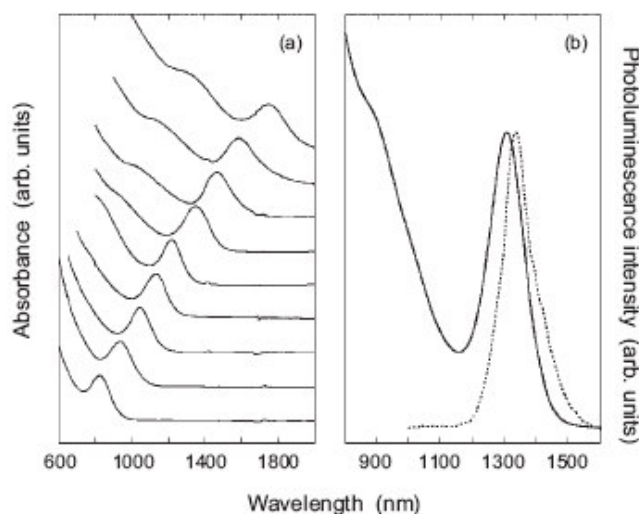


圖 2-1 不同波長的 PbS 近紅外吸收和放射光譜^[40]。

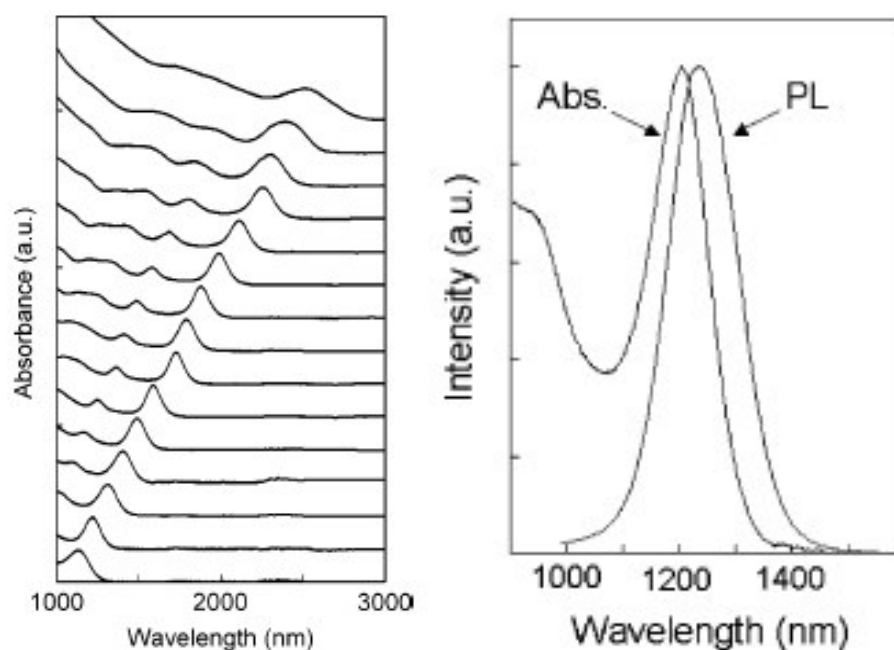


圖 2-2 不同波長的 PbSe 近紅外光吸收和放射光譜^[41]。

表 2-1 常見半導體的波耳半徑。

material	exciton Bohr radius (nm)
CuCl	1
CdSe	6
PbS	20
InAs	34
PbSe	46
InSb	54

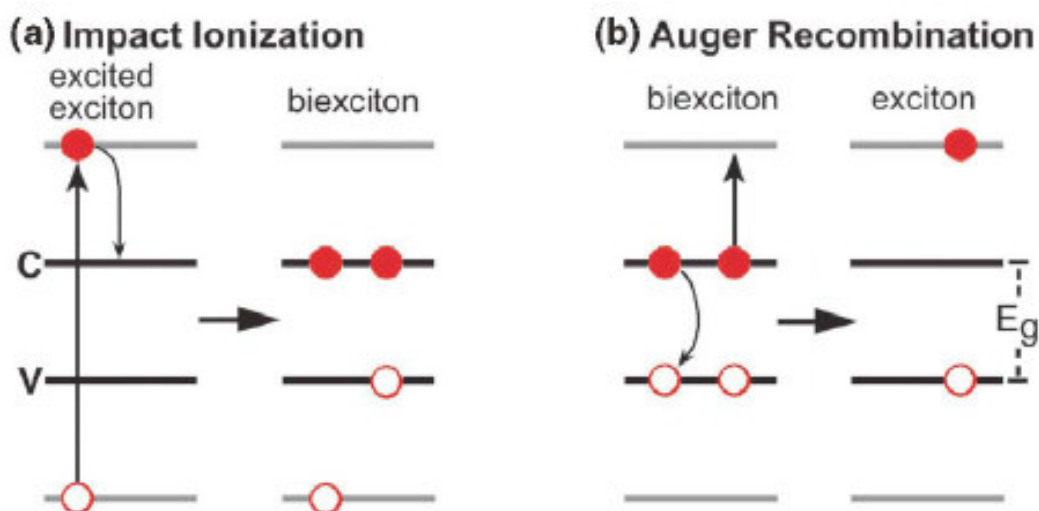


圖 2-3(a)衝擊游離過程的示意圖(b)歐傑在結合過程的示意圖^[47]。

2-3 PbSe、PbS 官能基交換之方法(ligand exchange)

使用 2003 年 V. L. Colvin 團隊^[40]以及 2004 年 G. D. Scholes^[41]所發表的溶液相合成法，製備出來的 PbSe 和 PbS，其表面是接油酸官能基。油酸是由十八個碳所組成的長碳鏈官能基，因為長碳鏈會阻礙電子的傳輸，形成絕緣層，所以必須藉由官能基交換法(ligand-exchange)將油酸官能基置換成短碳鏈官能基，以促進電子的傳遞。一般常用的官能基交換法可分為以下幾種：

1. 薄膜化學處理法(Chemical treatments method)

2005 年 D. V. Talapin^[49]在鈍氣環境下將 PbSe 薄膜浸泡在聯氨(hydrazine)溶液中進行化學處理，發現化學處理後的薄膜導電性增加，但會出現一些裂縫。因此 D. V. Talapin 利用旋轉塗佈第二層甚至第三層較薄的 PbSe 薄膜，去填補這些裂縫。裂縫是因為長碳鏈油酸被去除，造成粒子之間的距離突然變短，導致薄膜體積有明顯改變所引發的。2008 年 A. J. Nozik 團隊，探討使用不同氨類官能基進行化學處理對於 PbSe 薄膜的影響，發現不同的氨類去除油酸的量是不同的，而且化學處理完後薄膜同樣都會出現裂縫，但不同的氨類所造成的裂縫大小不一樣，如圖 2-4^[50]。

2. 一層一層浸泡塗佈法(layer-by-layer dip-coating method)

A. J. Nozik^[51]團隊於 2008 年提出利用一層一層浸泡塗佈法製

備緻密的 PbSe 薄膜，此法簡稱 LbL。LbL 過程是在手套箱中用手拿著基板，慢慢地將基板浸泡入稀薄的 PbSe 溶液，然後慢慢地離開，乾燥後再將此基板浸泡到改質液中數秒，之後快速地將基板移走，乾燥後重複進行浸泡到 PbSe 溶液和改質液的動作數次。同時他們也比較旋轉塗佈和 LbL 製備出來的薄膜差異性，發現雖然 LbL 的步驟很繁雜，但其製備出來的 PbSe 薄膜比較沒有裂縫和缺陷。同年 A. J. Nozik 團隊提出用機械浸泡塗佈機取代人手，在手套箱中進行 LbL 的過程^[54]。

3. 溶液相官能基交換法(solution-phase ligand exchange)

使用薄膜化學處理法和一層一層浸泡塗佈法改質 PbSe 或 PbS，有一個很致命的缺點，就是改質成功的 PbSe 或 PbS 都是薄膜的型態，如此一來這些量子點就無法與其他材料摻雜混合，因此侷限了 PbSe 或 PbS 的應用。溶液相官能基交換法就無此缺點，因為溶液相官能基交換法顧名思義就是在溶液的狀態下進行官能基交換，其步驟為先將 PbSe 或 PbS 分散在有機溶劑中，然後在氫氣下加入改質液攪拌一段時間，最後加入異丙醇沉澱量子點^[55]。E. H. Sargent 於 2005 年利用溶液相官能基交換法將 PbS 的油酸官能基置換成 octylamine，再將改質成功的 PbS-octylamine 與 MEH-PPV 混合，製備成紅外光太陽能電池^[56]。

可藉由將 PbSe 和 PbS 表面的長碳鏈油酸官能基置換成短碳鏈的官能基，減少粒子間的距離，增加電子電洞的傳輸，以提高太陽電池

轉換效率。但若一開始就將油酸官能基置換成非常短的官能基，有可能會造成粒子嚴重的聚集，導致最後形成的薄膜非常不平整，所以 E. H. Sargent 團隊於 2008 年結合溶液相官能基交換法和薄膜化學處理法來解決這個問題。首先利用溶液相官能基交換法先將 PbSe 表面的油酸官能基置換成八個碳的 octylamine，然後藉由旋轉塗佈形成薄膜，再將此薄膜浸泡到 benzenedithiol 溶液中進行化學處理，如此一來不但可把油酸官能基置換成非常短的官能基，增加電子移動率，還可減少薄膜化學處理法所產生的裂縫，形成比較緻密的薄膜^[57]。

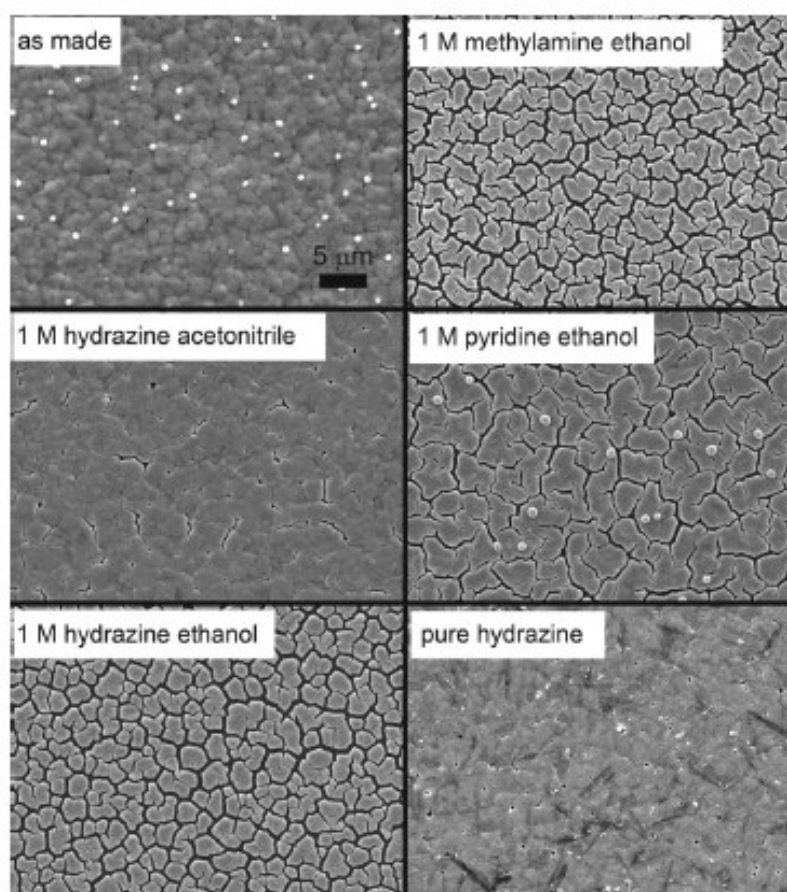


圖 2-4 PbSe 薄膜經由不同氨類化學處理後的 SEM 圖^[50]。

2-4 PbSe、PbS 之光電元件結構

由於太陽光譜有一半以上的吸收是在紅外光範圍，因此為了能夠有效地利用太陽能，可使用具有紅外光範圍吸收的量子點材料 PbSe 或 PbS，增加元件在紅外光範圍的吸收，提升太陽能電池的光電轉換效率。PbSe 和 PbS 同時又具有多重載子的效應，且還可用溶液的過程合成，所以 PbSe、PbS 在光電元件上的應用很廣泛，一般常見的光電元件結構有全無機太陽能電池(all-inorganic bulk solar cell)和無機高分子混摻太陽能電池(nanocrystal-polymer hybrid photovoltaic cells)，而無機高分子混摻太陽能電池可分為總體混摻異質結構太陽能電池(hybrid bulk heterojunctions solar cells)和雙層異質結構太陽能電池(bilayer hybrid solar cell)，以下我們就不同結構的 PbSe 或 PbS 光電元件作簡單介紹。

2-4-1 全無機太陽能電池(all-inorganic bulk solar cell)

有機材料通常具有吸光範圍小和載子傳遞速率低的缺點，因此限制了有機高分子太陽能電池的光電轉換效率，但無機材料不僅可藉由溶液過程合成不同的尺寸，調控其吸光範圍，同時在無機材料中載子傳輸速率很快。因此 2005 年 A. P. Alivisatos 發展了溶液過程製備的全無機太陽電池，使用的無機材料為 CdSe 和 CdTe，其能階可形成典型 II (type II) 的太陽能電池，如圖 2-5(a)，並比較雙層結構和混摻結構對

效率的影響，發現雙層結構元件的光電轉換效率較佳，而且當此元件經燒結後太陽能光電效率最高可以達到 2.9%，如圖 2-5(b)所示^[27]。

2008 年 E. H. Sargent 團隊利用 PbSe 或 PbS 製備全無機太陽能電池^[58-59]，其中 PbSe 太陽能電池最高轉換效率可以達到 1.1%，當入射光為紅外光 750nm 時，轉換效率可以達到 3.6%，為第一個 PbSe 量子點光伏特計紅外光效率超過 1%^[57]。同年 A. J. Nozik^[54]團隊藉由 LbL 的方法將 PbSe 製備成全無機太陽能電池，其結構如圖 2-6(a)所示，其太陽能光電轉換效率可以達到 2.1%，如圖 2-6(b)。

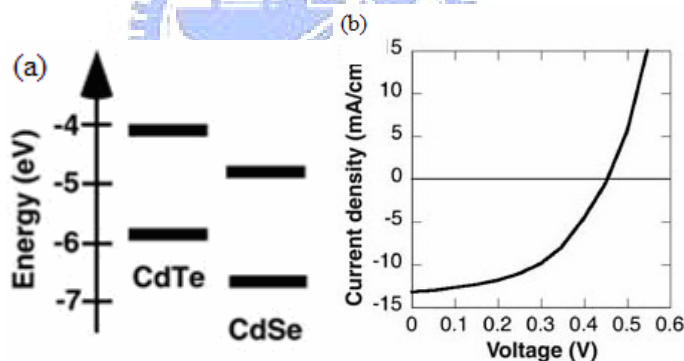


圖 2-5(a)CdSe 和 CdTe 奈米棒的能階圖，(b)元件 I-V 圖^[27]。

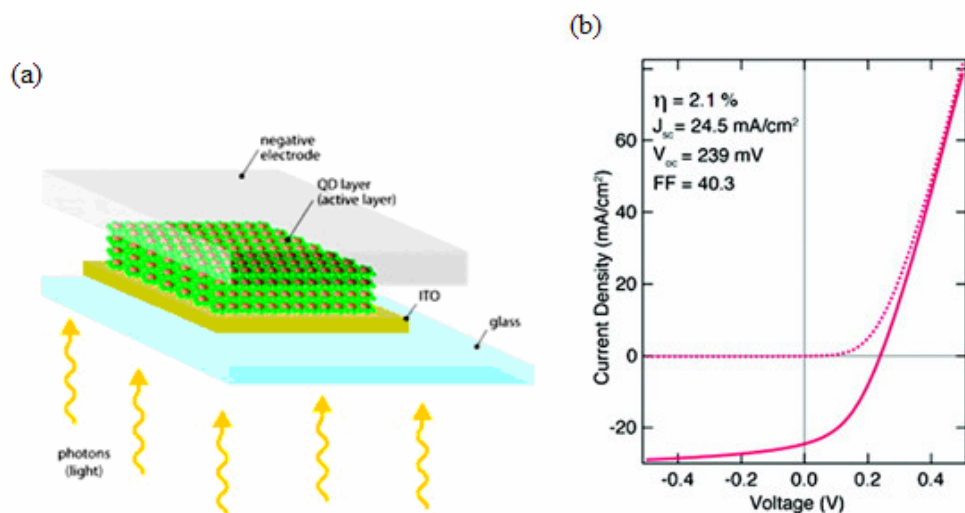


圖 2-6(a)元件結構圖，(b)元件 I-V 圖^[54]。

2-4-2 無機-高分子混摻元件

由於前面所提到的，有機材料的缺點為吸光範圍小和電子傳遞速率低，而一般共軛高分子的電子傳遞速率都是低於 $10^{-4}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，所以為了提高有機高分子太陽能電池的光電轉換效率，現今通常把無機材料與共軛高分子結合，製備成摻雜結構或雙層結構的有機太陽能電池。

1. 總體混摻異質結構太陽能電池

2005 年 E. H. Sargent 團隊將改質成功的 PbS-octylamine 與 MEH-PPV 混合，製備成總體混摻異質結構的紅外光光伏特計，當入射光波長為 975nm 時，光電轉換效率為 0.006%^[56]。同年 E. H. Sargent 團隊利用燒結以及改變元件結構，可將元件紅外光轉換效率提升到 0.15%^[60]，之後幾年其他研究團隊也陸續將 PbSe 或 PbS 與有機高分子混合，製備成總體混摻異質結構太陽能電池^[61-67]，元件結構大致如圖 2-7 所示^[61]。

2. 雙層異質結構太陽能電池

E. H. Sargent 團隊於 2005 年，將有機高分子 P3OT 旋轉塗佈在有 PEDOT:PSS 的 ITO 上，之後旋轉塗佈上改質成功的 PbS-butylamine，最後蒸鍍上鋁電極，製備成雙層異質結構太陽能電池，如圖 2-8^[68]。之後 G. D. Scholes 團隊使用 PbSe 或 PbS 與 P3HT 做結合，製備成雙層異質結構太陽能電池^[69,70]。其元件結構是先將 PbSe 或 PbS 溶在乙酸乙酯

去除油酸，之後旋轉塗佈在 ITO，並燒結 200~260°C 一小時，然後旋轉塗佈上 P3HT 並燒結 100°C 一小時，最後蒸鍍上金電極，形成逆結構的太陽能電池，如圖 2-9，光電轉換效率最高可達到 0.0198%^[70]。

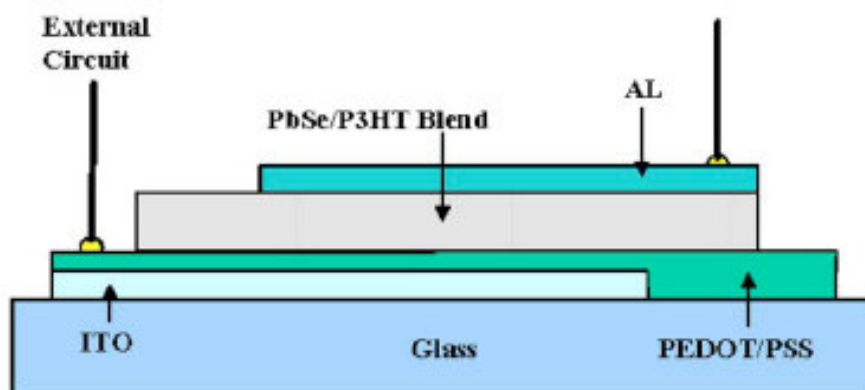


圖 2-7 有機高分子 P3HT 摻雜無機材料 PbSe 的總體混摻異質結構太陽能電池元件結構圖^[61]。

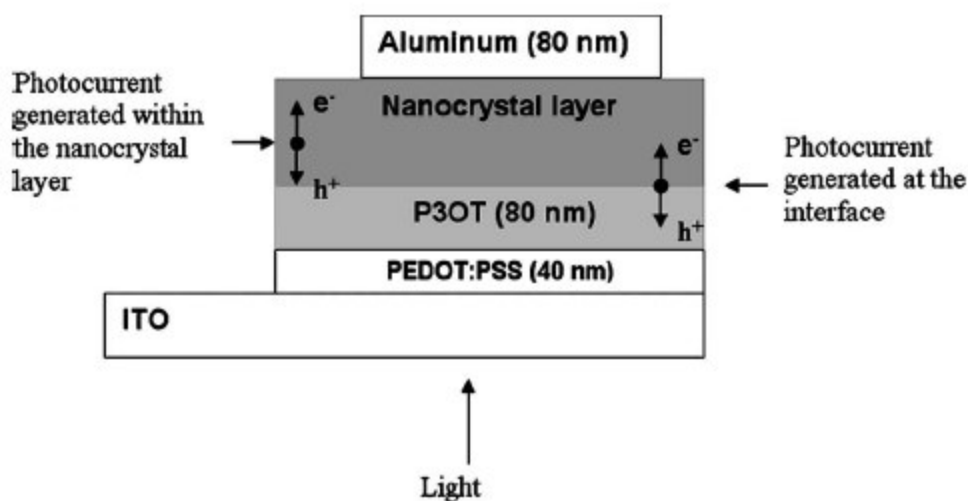


圖 2-8 有機高分子 P3OT 與無機量子點 PbS 的雙層異質結構太陽能電池元件圖^[69]。

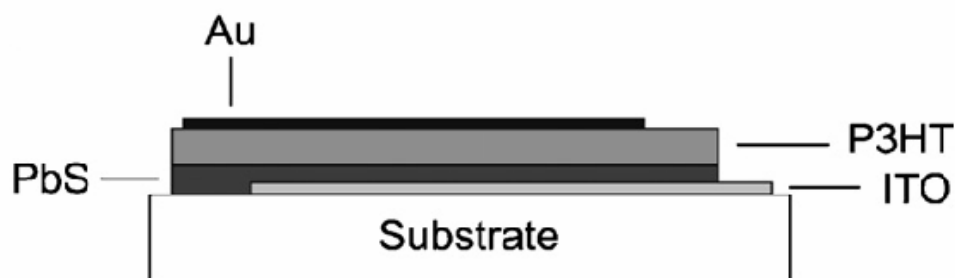


圖 2-9 有機高分子 P3HT 與無機量子點 PbS 的逆結構太陽能電池元件

圖^[70]。

2-5 研究動機和目的

現今大部分使用於高分子太陽能電池的材料，其吸收光範圍大都位於可見光，但是超過一半的太陽光譜位在紅外光範圍，所以此篇研究希望製備一個可充分利用太陽光譜中可見光到紅外光範圍的高分子太陽能電池。

由於 PbSe 量子點本身具有可見光到紅外光範圍的吸收，還可藉由改變粒子尺寸大小，調控其吸光範圍，加上具有多重載子效應，因此選做此實驗的主要材料，再搭配 P3HT/PCBM 活化層，製備出混摻型太陽能電池，並希望藉由將 PbSe 量子點改質並燒結，以提高元件光電轉換效率。

第三章 藥品與儀器

3-1 實驗藥品

1. Lead oxide

分子式: PbO

沸點: 1477°C

分子量: 223.20

純度: 99.99%

製造商: Aldrich

劇毒，使用時要小心

2. Oleic acid

分子式: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

分子量: 282.46

沸點: 195°C

製造商: Aldrich

純度: 90 %

3. 1-octadecene

分子式: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}=\text{CH}_2$

分子量: 252.48

沸點: 179°C

製造商: Lancaster

純度: 90%

4. Selenium

分子式: Se

沸點: 684.9°C

分子量: 78.96

純度: 99.999%

製造商: Aldrich

劇毒，使用時要小心

5. Trioctylphosphine

分子式: $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7]_3\text{P}$

沸點: 287°C

分子量: 370.64

純度: 90%

製造商: Aldrich

6. Toluene

分子式: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$

沸點: $110\text{-}111^\circ\text{C}$

分子量: 92.14

純度: 99.99%

製造商: TEDIA

7. Acetone

分子式: CH_3COCH_3

沸點: 56°C

分子量: 58.08

純度: 99.99%

製造商: TEDIA

8. Methanol

分子式: CH_3OH

沸點: 64.7°C

分子量: 32.04

純度: 99.99%

製造商: TEDIA

9. Acetonitrile

分子式: CH_3CN

沸點: $81\text{-}82^\circ\text{C}$

分子量: 41.05

純度: 99.99%

製造商: Sigma-Aldrich

劇毒，使用時要小心



10. Butylamine

分子式: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$

沸點: $78\text{ }^\circ\text{C}$

分子量: 73.14

純度: 98.0%

製造商: Fluka

11. ITO 導電玻璃

電阻: 10 歐姆

製造商: 默克儀器

3-2 實驗儀器

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

廠牌型號: FEI, TECNAI12

簡介功能: 穿透式電子顯微鏡的構造原理主要是鎢絲加熱到一定溫度後，電子流跑出來，加上電壓後，電子束往正極前進，經過很多個電磁場，使電子聚焦及放大，最後成像於螢幕上。此儀器以六硼化鎢為燈絲，最高加速電壓為 120KV，可用以鑑定物質的型態大小及內部細微結構外，還可以做電子繞射，而電子繞射圖可用以測樣品的結晶度好壞及計算晶格數。

樣品製備：將欲觀測的量子點溶於適當的溶液中，用滴管吸取適量滴在鍍有多孔性碳膜的銅網上，然後快速的用拭鏡紙將多餘的溶液吸收掉，確保薄膜為單層的結構，烘乾之後，再將銅網放置至儀器的樣品槽中，調整好儀器即可觀測。

2.掃描式電子顯微鏡

(Scanning Electron Microscopy, SEM)

廠牌型號:JEOL, JSM-6500F

簡介功能: 電子源發射出電子束後, 在真空電子槍下, 經由掃描線圈, 使電子束於試片室內對試片表面作掃描, 當電子束作用於試片表面時會激發出二次電子的訊號, 由試片室內之偵測器, 偵測其訊號後經數位放大後在螢幕上顯像。此儀器工作距離 10mm 加速電壓為 15KV, 電子束電流 $86\mu\text{A}$, 可用來研究固體試片表面形貌的有力工具。

樣品製備: 將薄膜裁成適當的大小黏在具有導電功能的碳膠上, 並固定黏貼在特定的鋁盤上, 將待測樣品鍍上白金後, 進行 SEM 觀察樣品的表面形貌。

3.紫外光-可見光-近紅外光光譜儀(Near IR-UV-Visible Spectroscope)

廠牌型號:HITACHI, U4100

簡介功能: 量測樣品對近紅外光的吸收, 用以測量樣品在 1000nm 至 2200nm 之間的光吸收圖譜, 參考物質為四氯乙烯, 掃描速度設定為快速。

樣品製備: 將欲觀測的量子點溶於適當的四氯乙烯溶劑中, 再將溶液用滴管吸取適量放置至儀器的樣品槽中, 調整好儀器參數即可觀測。

4. 傅利葉紅外光譜儀

(FTIR Spectroscope)

廠牌型號: PERKING, Spectrum

簡介功能: 量測樣品對近紅外光~紅外光的穿透及吸收, 用以測量樣品在 1250nm 至 3500nm 之間的光穿透圖譜; 而本研究利用全反射傅利葉紅外光譜儀(ATR-FTIR), 量測油酸官能基 $3250\sim 2750\text{ cm}^{-1}$ 和 $1750\sim 1250\text{ cm}^{-1}$ 的穿透及吸收度, 用以判斷油酸官能基的去除程度。

樣品製備: 將薄膜裁成適當的大小, 直接把薄膜正面接觸 ATR 的晶體偵測器。

5 高解析度 X 光繞射儀(High Resolution X-ray Diffractometer, XRD)

廠牌型號: BEDE, D1

簡介功能: 此儀器的工作電壓為 40 kv、電流為 2 mA、繞射角度 $20\sim 55$ 度、掃描速率 4 度/min、靶材為銅靶 ($\text{Cu}-K\alpha\ \lambda=1.54056\text{\AA}$)。可藉低掠角 X 光繞射(Grazing incident X-ray diffraction, GIXRD) 的方式, 觀察材料之結晶結構, 利用低掠角 X 光入射可明顯增強薄膜材料之繞射訊號, 因此被廣泛用於薄膜分析。圖 3-1 為低掠角 X 光繞射法的幾何關係示意圖, 由於入射光束與試片表面的夾角很小, 所以 X 光進入試片後主要行進路線在薄膜內, 量測時可得到較明顯的薄膜繞射訊號。而本實驗主要是選用全功率 80W 機

台之 Microsource Tube 入射源，作為 X 光分析之入射源。

樣品製備：在 ITO 上，製備 PbSe 薄膜，並將薄膜試片裁成適當的大小。

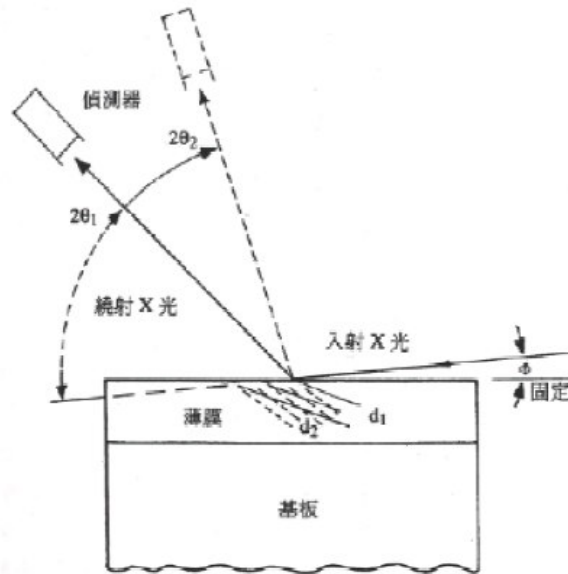


圖 3-1 Grazing incident X-ray diffraction 示意圖

資料來源:汪建民材料分析中國材料科學協會 p78

6. 熱蒸鍍機 (Thermal Coater)

廠牌: ULVAC , CRTM-6000

簡介功能: 一個電阻加熱式的蒸鍍系統，高電流通過鎢舟，使鎢舟加熱至超過欲蒸鍍金屬的蒸發溫度，使其蒸發。金屬蒸發而後冷卻，凝結於晶圓上面。從蒸鍍物的質量，鎢舟與晶圓的距離，大致可推算出最後的沈積厚度，也可用質量偵測追蹤器來監督。

樣品製備：將欲蒸鍍電極的元件，放入蒸鍍機的腔體中，放入金

屬在鎢舟上，設定鍍率以及蒸鍍電極的厚度，等到腔體氣壓小於 2×10^{-6} torr 後，開始鍍膜，加熱鎢舟並使金屬蒸發，而達成金屬薄膜沈積的目的。

7. 熱重分析儀 (Thermal Gravimetric Analyzer, TGA)

簡介功能:使用 Du Pont TGA-2950 熱重分析儀，樣品之加熱速率為 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，並在氮氣流量 $100 \text{ ml}/\text{min}$ 下測量其熱裂解情況，熱裂解溫度 Td 點以 onset 方式取之

樣品製備：實驗時秤取粉體樣品 2~10 mg，放置 TGA 鋁盤

8. 旋轉塗佈機 (Spin Coater)

廠牌: Laurell, WS-400B-6NPP/LITE

9. 真空烘箱 (Vacuum Drying Oven)

廠牌: Channel, VO-30L

10. 元件測量設備

◇ 模擬太陽光源

廠牌: New port, 66902 Oriel 150W Xenon lamp solar simulator

自然太陽光源會受到各種因素所干擾。使用模擬太陽光源可以將實驗參數固定於相同的條件之下，且不受天氣因素影響。利用氙氣燈搭配透鏡可以模擬出光源頻譜強度為 AM1.5 均勻且穩定的光源。

◇ 光強度偵測計

廠牌:OPHIR thermalpie

利用熱感應的方式，定量光的強度，用來搭配模擬太陽光源，可以調整校正光源的強度以達到所要求的強度和頻譜。

◇ 電性分析儀

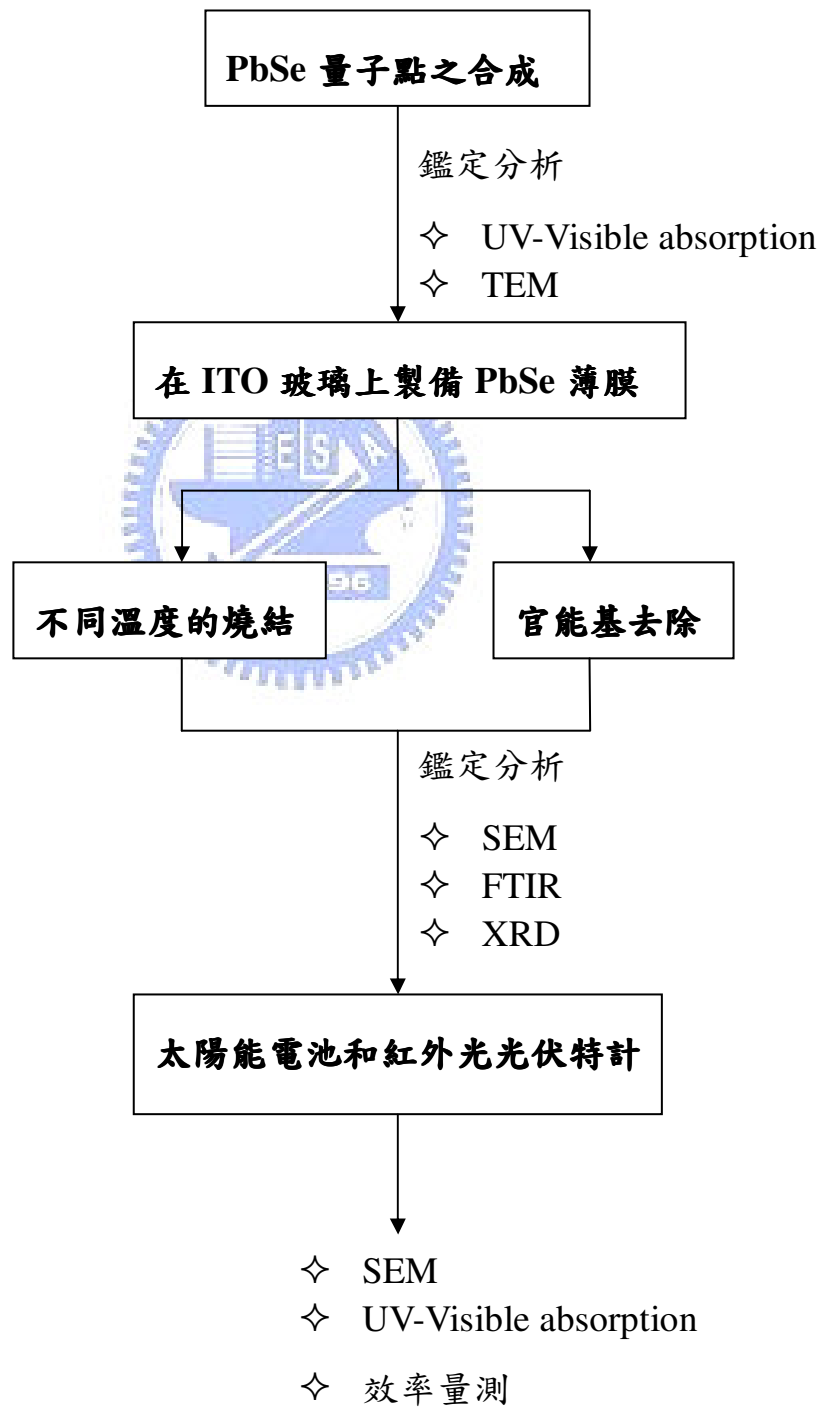
廠牌:keithley ，Model 236

能夠做為一電壓源並偵測電壓和電流，靈敏度 10f A,10 μ V。



第四章 實驗

4-1 實驗架構



4-2 實驗方法

4-2-1 PbSe 量子點之合成

(1) 實驗步驟

①取 6.4g (8mmol) Se 放入雙頸圓底燒瓶，在 Ar 下加入 7.2ml

TOP，加熱到 130°C 讓 Se 完全溶解(溶液 A)。

②取 0.892g (4mmol) PbO 放入三頸圓底燒瓶，在 Ar 下加入

2.825g(10mmol)OA 和 12.283g ODE，加熱到 180°C，讓 PbO 完

全溶解，溶液變無色(溶液 B)。

③將全部的溶液 A 快速注入溶液 B，將溫度下降至 150°C，讓 PbSe

成長一定時間(反應時間可以控制量子點大小)，再將三頸圓底

燒瓶浸入丙酮液氮低溫系統急速冷卻。

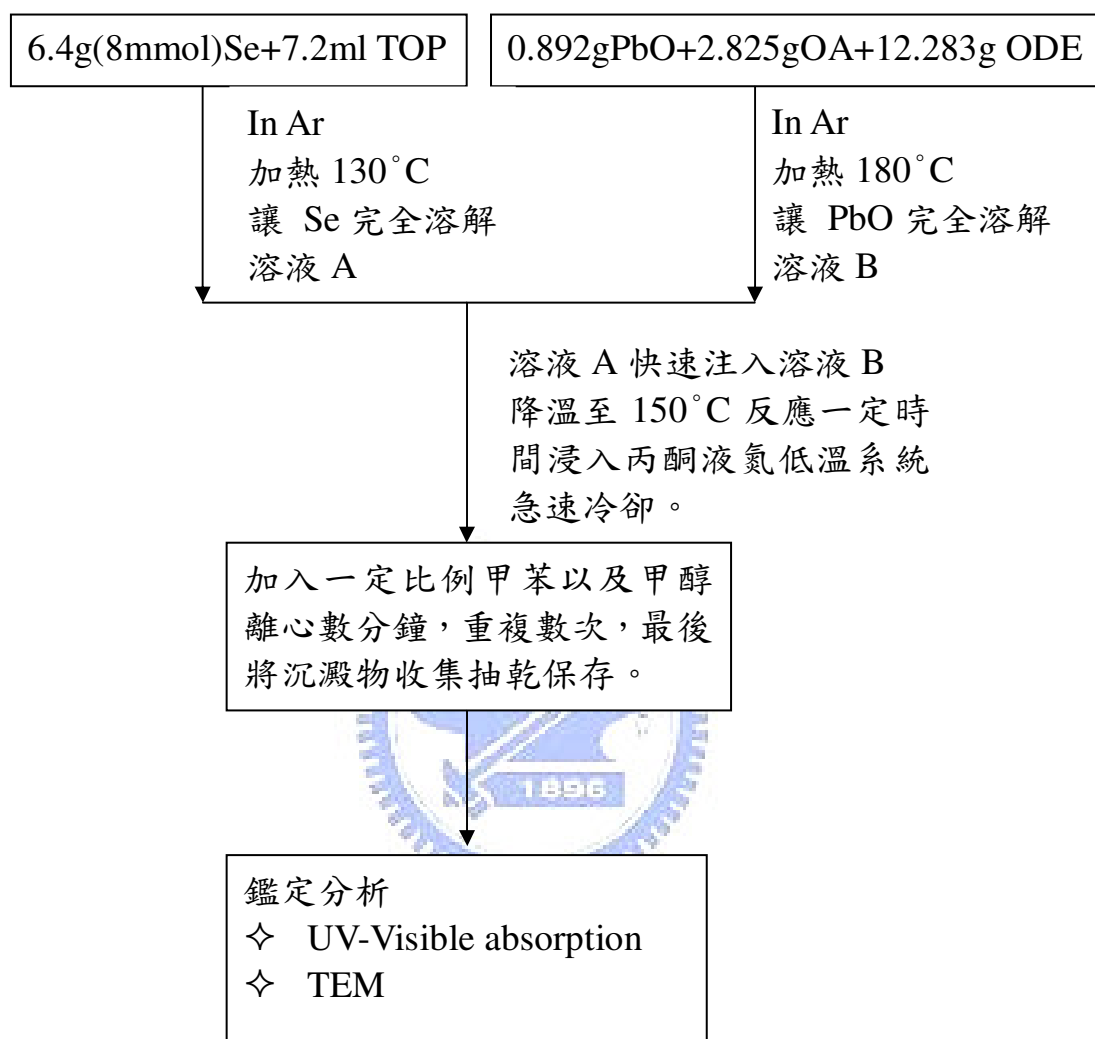
④在混合溶液中，加入一定比例甲苯以及甲醇離心數分鐘，將

未反應的反應物移走，重複數次，最後收集沉澱物以真空烘

箱抽乾保存。

⑤儀器鑑定分析

(2) 實驗流程圖



4-2-2 PbSe 薄膜不同溫度的燒結

(1) 實驗步驟

- ①利用旋轉塗佈機在 ITO 玻璃上製備 PbSe 薄膜
- ②在 Ar 下將 PbSe 薄膜以 150°C、200°C 和 250°C 燒結 30 分鐘
- ③儀器鑑定分析

(2) 實驗流程圖

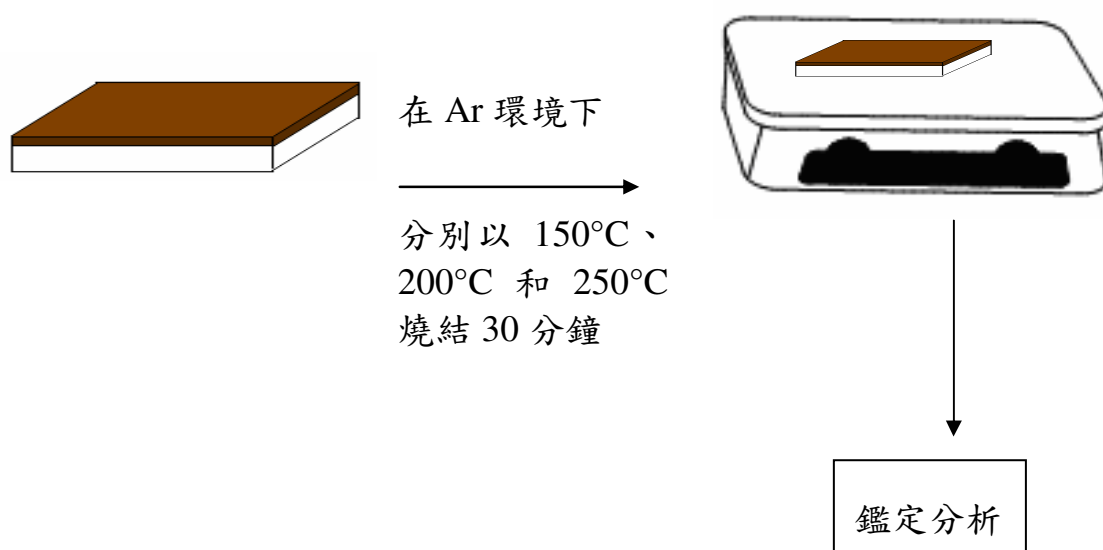


圖 4-1 PbSe 薄膜燒結流程示意圖。

4-2-3 PbSe 薄膜化學處理(官能基移除)

(1) 實驗步驟

- ①利用旋轉塗佈機在 ITO 玻璃上製備 PbSe 薄膜
- ②在 Ar 下，將 PbSe 薄膜浸泡於不同濃度(1~4M)butylamine in acetonitrile 相同時間(1hur)，之後用 acetonitrile 沖洗此薄膜，再以真空烘箱抽乾此薄膜
- ③在 Ar 下，將 PbSe 薄膜浸泡於相同濃度(1M)butylamine in acetonitrile 不同時間(0.5~24hur)，之後用 acetonitrile 沖洗此薄膜，再以真空烘箱抽乾此薄膜
- ④在 Ar 下，將改質後的 PbSe 薄膜分別以 150°C、200°C 和 250°C 燒結 30 分鐘
- ⑤儀器鑑定分析

(2) 實驗流程圖

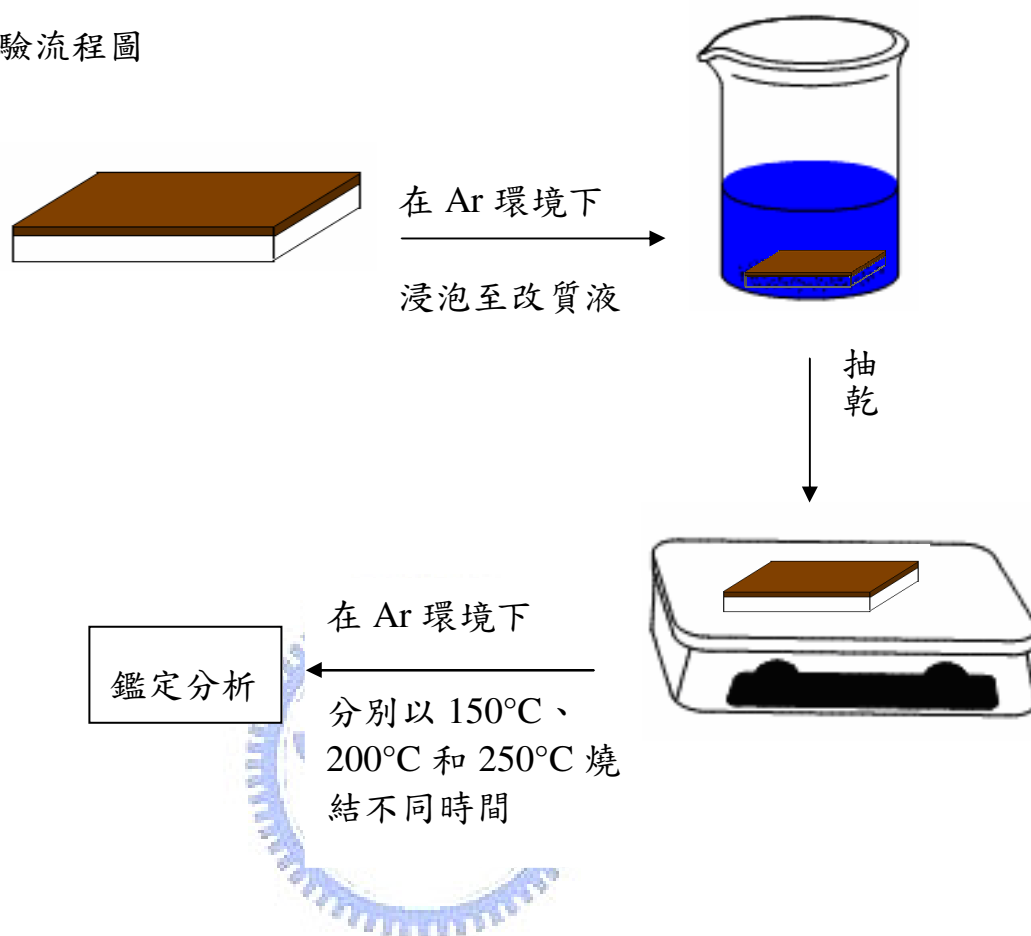


圖 4-2 PbSe 改質並燒結流程圖示意圖。

4-2-4 元件製備

1. ITO 基板的清洗與表面處理

(1) 首先將蝕刻圖形化的 ITO 基板，分別用 ITO 清潔劑、甲醇、丙酮、異丙醇，依序用超音波震盪器清洗 30 分鐘，最後用高純氮氣吹乾。

(2) 使用紫外光-臭氧產生機進行 ITO 表面處理，可以將 ITO 表面有機污染物去除。

2. 將 PbSe 溶在辛烷(octane)以旋轉塗佈的方式在 ITO 上製備薄膜。

3. 在 Ar 下，將 PbSe 薄膜分別浸泡於不同濃度(1~4M) butylamine in acetonitrile 相同時間(1hur)以及相同濃度(1M)butylamine in acetonitrile 不同時間(0.5~24hur)，之後用 acetonitrile 沖洗此薄膜，再以真空烘箱抽乾此薄膜。
- 4.將化學處理後的 PbSe 薄膜加熱 150°C 15 分鐘，以去除薄膜內殘留的溶劑。
- 5.將 0.8:1 的 PCBM:P3HT 旋轉塗佈於 PbSe 薄膜上，再蒸鍍上 100nm 厚的金屬鋁電極。
- 6.熱蒸鍍完成後，加熱 150°C10 分鐘，最後為了避免反應層直接與大氣中的水氧接觸，必須進行元件封裝。
- 7.量測元件在太陽光以及紅外光下的光電轉換效率。

第五章 結果與討論

5-1 製備 PbSe 量子點之溫度與時間影響

本實驗利用溶液相(solution phase)法^[41]可以成功製備出不同粒徑大小相對於不同第一激發吸收波長的 PbSe 量子點，其中利用不同反應溫度或反應時間來控制粒徑大小以及其相對第一激發吸收波長，實驗中固定反應溫度 $T=148\sim150^{\circ}\text{C}$ ，分別操作不同反應時間 45~120 秒。當反應時間為 45~48 秒，可製備出粒徑為 3.5nm 的 PbSe 量子點，如圖 5-1(a)，可以看出粒子形狀為圓形。當反應時間為 110~120 秒，粒徑為 8.5nm 的 PbSe 量子點，如圖 5-1(b)，此時發現當粒子成長到一定大小時，粒子形狀會從圓形轉變成類方形的形狀。而且在這個反應溫度 $148\sim150^{\circ}\text{C}$ ，PbSe 量子點會有成長極限，其極限為粒徑 8.5nm，當 PbSe 量子點成長到 8.5nm 時，即使把反應時間延長 30 秒，PbSe 量子點也不會再繼續成長。因此要製備粒徑更大的 PbSe 量子點，必須把反應溫度提高，當反應溫度提高至 $T=153\sim157^{\circ}\text{C}$ ，反應時間為 130~135 秒，可以得到粒徑為 9.5nm 的 PbSe 量子點，如圖 5-1(c)，可以發現粒子成長到更大的尺寸後，形狀會變成不規則狀，這主要是因為長波段的粒子我們是用比較高的反應溫度去合成，所以才會造成粒子形狀不規則。

將所合成的 PbSe 量子點進行 Near IR-UV-Visible 測量，如圖 5-2(a)、(b)，可看出我們已經成功合成出第一吸收波長 1430~2350nm

的 PbSe 量子點。同時利用 Near IR-UV-Visible 檢測上述三種不同尺寸的 PbSe 量子點，可看出粒徑為 3.5nm 的 PbSe 量子點，其吸收波長為 1430nm；當粒徑為 8.5nm，吸收波長為 1900nm；當粒徑成長至 9.5nm，其吸收波長為 2350nm。而且可以發現粒徑從 3.5nm 成長至 8.5nm(共增加 5nm)時，波長是從 1430nm 增加至 1900nm(共位移 470nm)，但是當粒徑從 8.5nm 成長至 9.5nm(共增加 1nm)時，波長卻是從 1900nm 增加至 2350nm(共位移 450nm)，這主要是因為波長 2350nm 的粒子，其粒子形狀不規則，有些粒子的長軸會到達 12-13nm，所以波長才會位移至 2350nm。



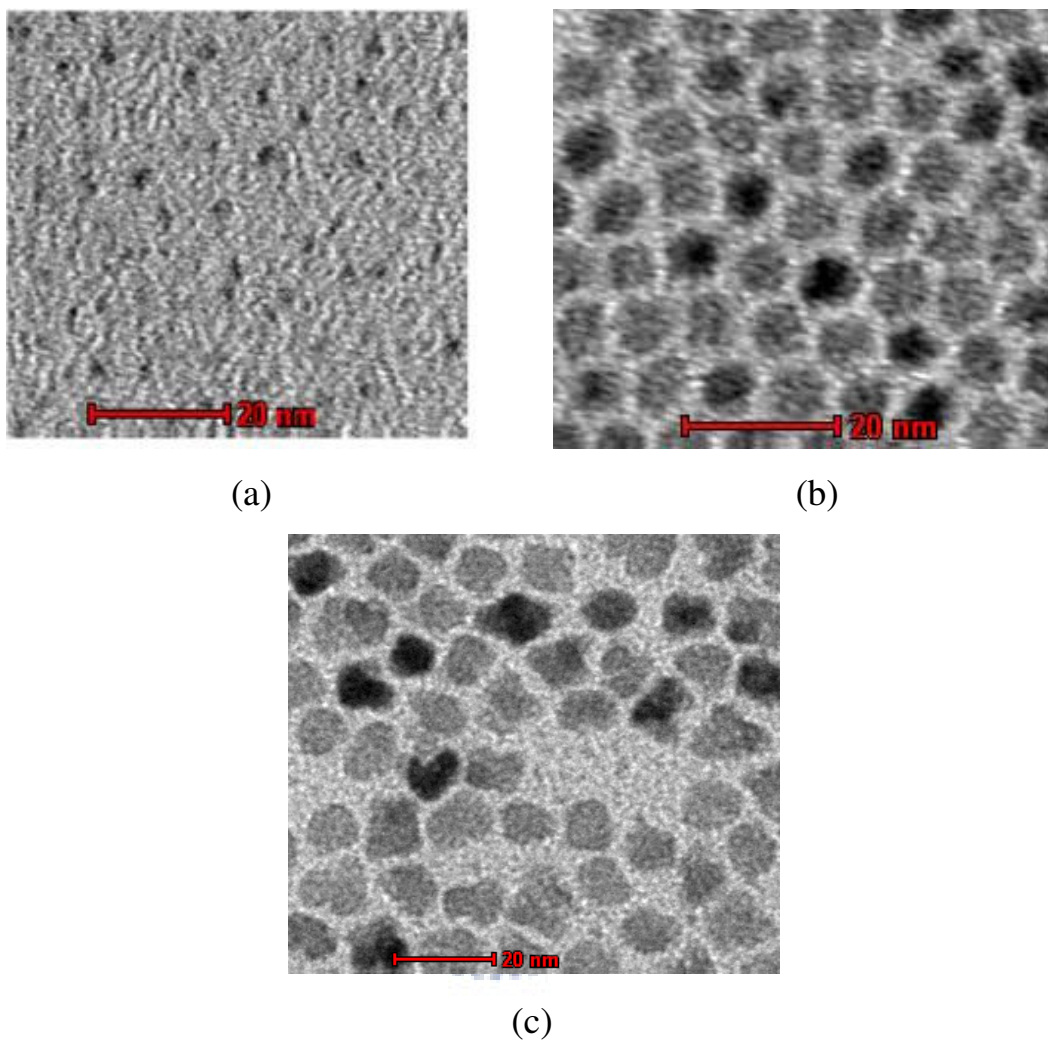
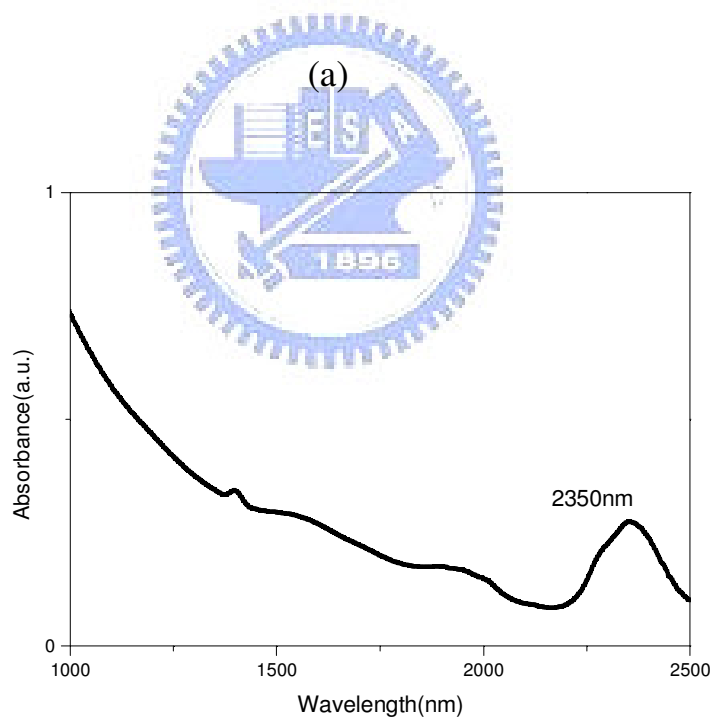
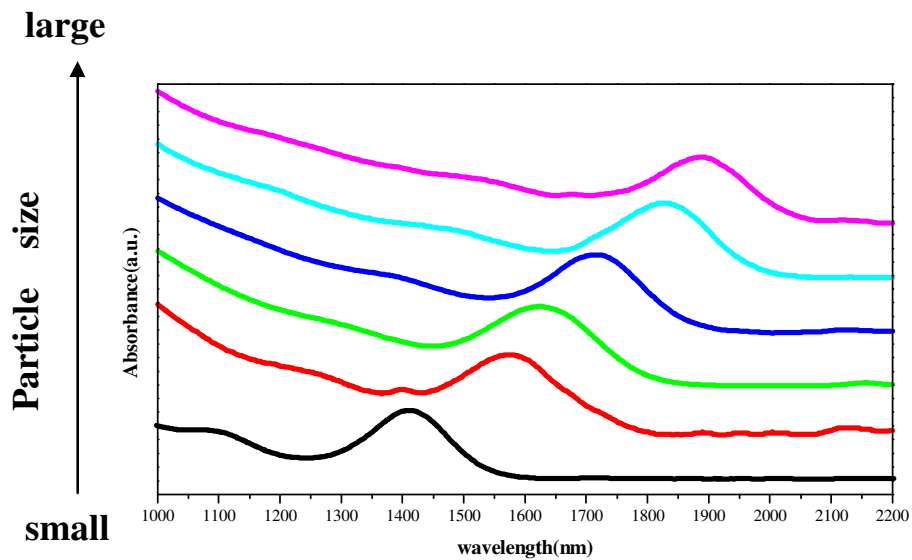


圖 5-1 利用不同反應溫度和反應時間所製備的 PbSe 量子點之 TEM 圖

- (a)反應溫度 $T=148\sim150^{\circ}\text{C}$ 、反應時間 45~48 秒粒徑為 3.5nm，
- (b)反應溫度 $T=148\sim150^{\circ}\text{C}$ 、反應時間 110~120 秒粒徑為 8.5nm，
- (c)反應溫度 $T=153\sim157^{\circ}\text{C}$ 、反應時間 130~135 秒粒徑為 9.5nm。



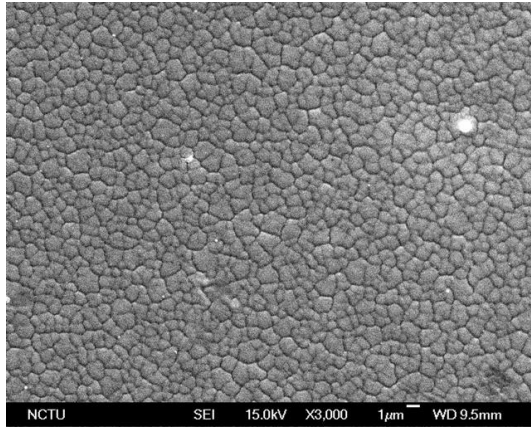
(b)

圖 5-2 PbSe 量子點溶於四氯乙烯之 Near IR-UV-Visible 吸收光譜圖

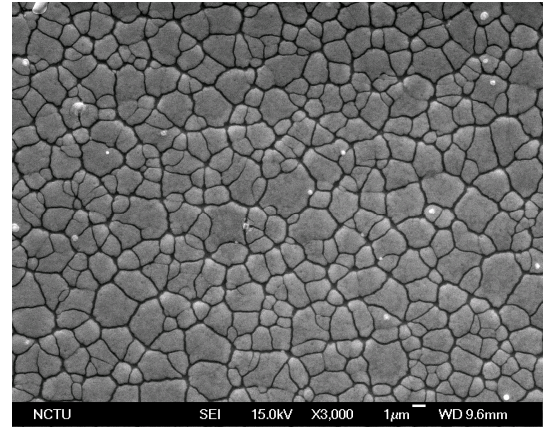
(a)利用相同溫度 $T=148\sim150^{\circ}\text{C}$ 但不同反應時間所製備的 PbSe 量子點
 (b)利用較高溫度 $T=153\sim157^{\circ}\text{C}$ 且反應時間延長到 130~135 秒所製備的 PbSe 量子點。

5-2 製備 PbSe 薄膜之濃度影響

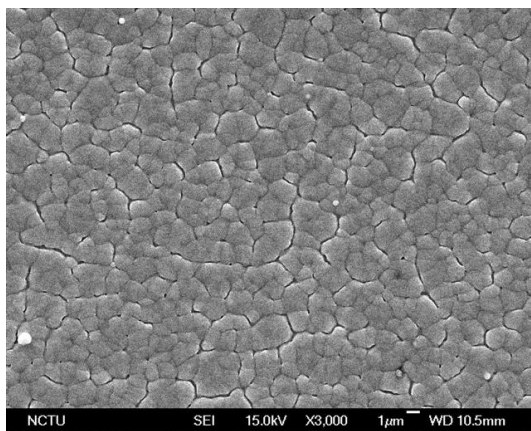
將合成好的 PbSe 量子點溶於辛烷中，塗佈在 ITO 上形成 PbSe 薄膜，薄膜的厚度可藉改變 PbSe 量子點濃度做調控，而且不同 PbSe 濃度形成的薄膜表面型態也不一樣。圖 5-3 為不同量子點濃度形成的 PbSe 薄膜之 SEM，從此圖可看出 PbSe 薄膜是由 PbSe 量子點聚集形成塊狀，再由這些 PbSe 塊聚集形成 PbSe 薄膜，因此薄膜上會出現裂縫。由圖 5-3(a)、(b)、(c)和(d)的比較下，可發現當濃度從低到高時，形成 PbSe 薄膜的 PbSe 塊會越來越大，而且 PbSe 塊之間的裂縫也會越來越大。圖 5-4 為不同量子點濃度所形成的 PbSe 薄膜之 SEM 側向剖面圖，此圖顯示當 PbSe 濃度為 50mg/ml、100mg/ml、150mg/ml 和 200mg/ml 時，形成的薄膜厚度分別為 $70\pm 20\text{nm}$ 、 $160\pm 30\text{nm}$ 、 $260\pm 10\text{nm}$ 和 $300\pm 20\text{nm}$ ，因此可知當 PbSe 濃度愈高，所產生的 PbSe 薄膜厚度愈厚。



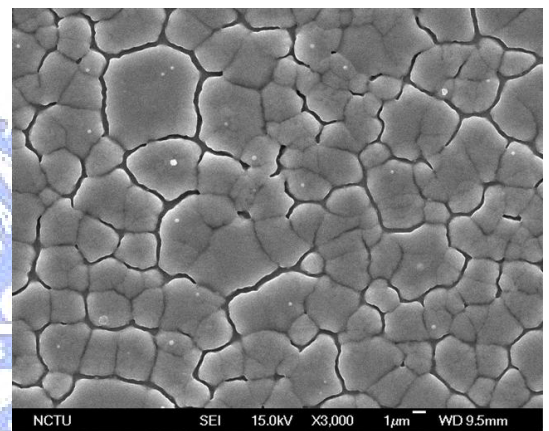
(a)



(b)

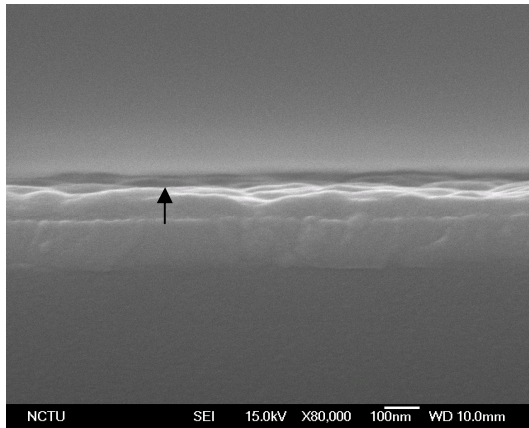


(c)

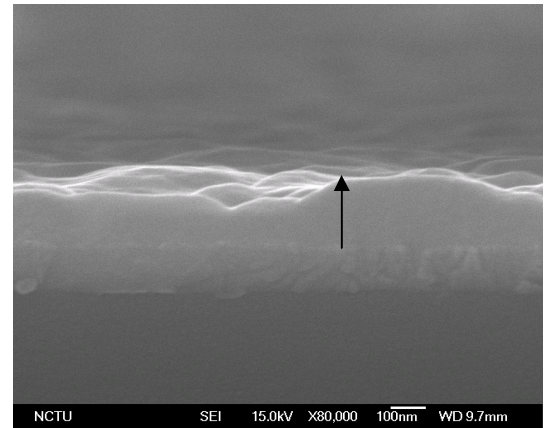


(d)

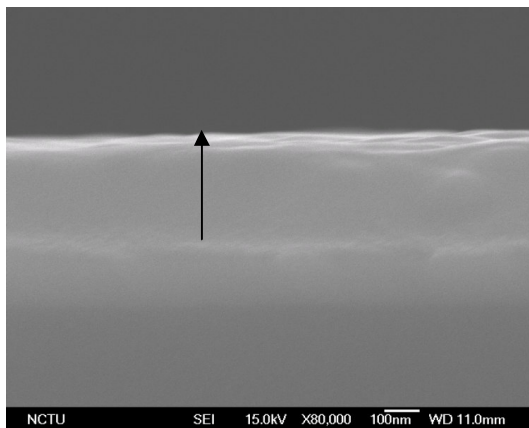
圖 5-3 不同量子點濃度所形成的 PbSe 薄膜之 SEM 圖(a) 50mg/ml ， (b) 100mg/ml ， (c) 150mg/ml ， (d) 200mg/ml 。



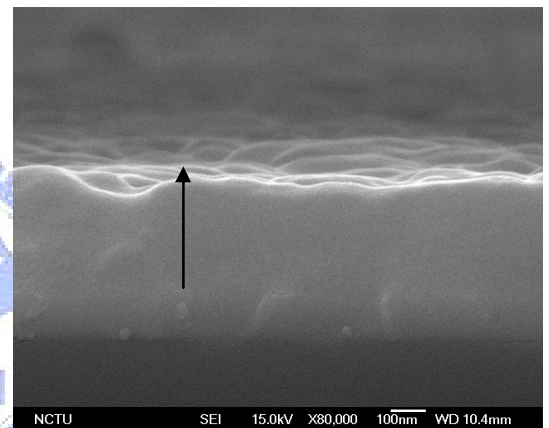
(a) Thickness = 70 ± 20 nm



(b) Thickness = 160 ± 30 nm



(c) Thickness = 260 ± 10 nm



(d) Thickness = 300 ± 20 nm

圖 5-4 為不同量子點濃度所形成的 PbSe 薄膜之 SEM 側向剖面圖

(a) 50mg/ml , (b) 100mg/ml , (c) 150mg/ml , (d) 200mg/ml 。

5-3 PbSe 薄膜燒結前後結構鑑定與性質分析

在實驗中，我們合成出來的 PbSe 量子點表面是接油酸官能基，油酸是由十八個碳所組成的長碳鏈官能基，因為長碳鏈會阻礙電子的傳輸，所以我們必須移去油酸官能基，或是利用官能基交換法 (ligand-exchange) 將油酸官能基置換成短碳鏈官能基。在文獻中，Arthur J. Nozik 與其團隊探討 PbSe 薄膜燒結對去除油酸官能基的影響，證明燒結確實能去除油酸，但效果有限^[50]。Edward H. Sargent 與其團隊證明在空氣下對 PbS 薄膜進行燒結，能夠增加薄膜的導電率以及載子的遷移率^[29,71]。因此我針對 PbSe 薄膜分別在氬氣下進行 150°C、200°C 和 250°C 燒結 30 分鐘，探討燒結前後的結構鑑定與性質分析。

5-3-1 PbSe 薄膜燒結前後 FTIR 官能基鑑定

利用傅利葉紅外光光譜儀 (FTIR)，觀測 PbSe 薄膜在氬氣下燒結 150°C、200°C 和 250°C 30 分鐘後官能基的變化。油酸的結構主要是由 C-H 和 COOH 這兩個紅外光特徵官能基組成，C-H 官能基在 2750cm⁻¹~2950 cm⁻¹ 會有兩個特徵峰，而 COOH 官能基在 1350cm⁻¹~1500cm⁻¹ 也有兩個特徵峰^[50,51,55,58]。由圖 5-5，可看出燒結溫度為 150°時，C-H 和 COOH 官能基的特徵峰強度與未燒結的差不多，並沒有明顯地減少，因此可推斷此溫度的燒結對油酸去除之貢獻較少。當燒結溫度到達 200°C 和 250°C 時，C-H 和 COOH 官能基的特徵峰強度明顯地減

弱，由此可知當燒結溫度超過 200°C 時，可以去除較多油酸，而且比較燒結 150°C 、 200°C 和 250°C 的 C-H 和 COOH 官能基的特徵峰，可以看出當燒結溫度越高，油酸相對去除量越多。

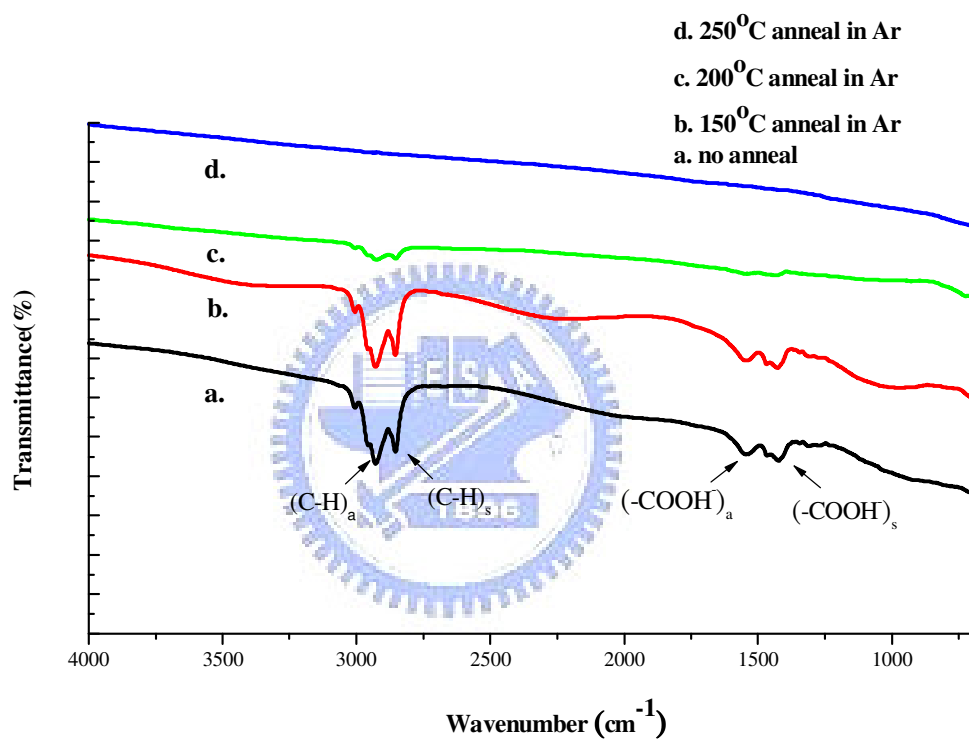


圖 5-5 PbSe 薄膜未燒結及在氬氣下燒結不同溫度的 FTIR 圖。

5-3-2 PbSe TGA 燒結溫度分析

使用 PbSe 量子點於氫氣下進行 TGA 測量，分別在 150°C、200°C 和 250°C 持溫 30 分鐘。圖 5-6 清楚地表示，溫度 150°C 時，重量只有減少 0.78%，當溫度升高至 200°C 時，重量減少 2%，而當溫度繼續上升至 250°C，重量減少 6.4%。由此可知在持溫 30 分鐘時，當加熱溫度越高重量減少越多，與圖 5-5 相對應可知道這些減少的重量為移除的油酸所造成。因此可證明 PbSe 薄膜的燒結確實能夠去除油酸官能基，但成效不大。

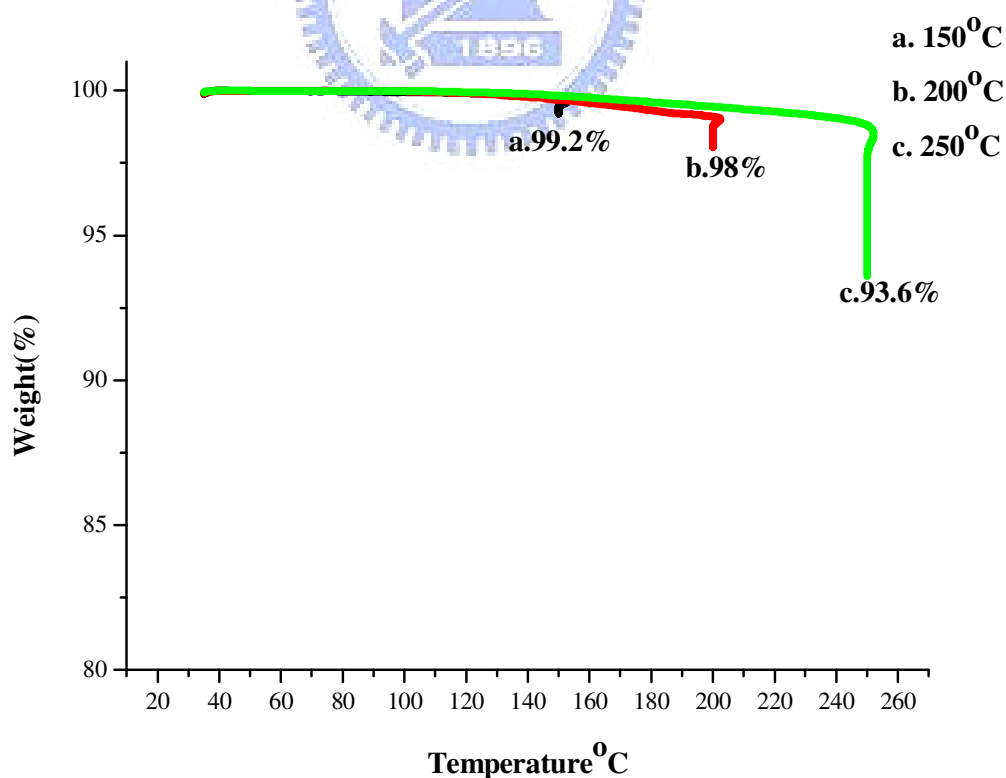


圖 5-6 PbSe 量子點於氫氣下，分別進行 150°C、200°C 和 250°C 持溫 30 分鐘加熱的 TGA 圖。

5-3-3 PbSe 薄膜燒結前後 XRD 結晶性質分析

將在氬氣下分別燒結 250°C 和 350°C 30 分鐘的 PbSe 薄膜，拿去進行 XRD 的測量。利用 Scherrer equation 如下式(5-1)，可以計算出 PbSe 的粒徑^[50]：

$$d = (K_S \lambda) / (\beta_{2\theta} \cos \theta) \quad (5-1)$$

d 為粒子的直徑， λ 為入射電子束波長， $K_S = (4/3)(\pi/6)^{1/3}$ 為形狀因子， β 為半高寬， θ 為布拉格角。

經由此公式可針對所偵測到的 200 反射面計算出 PbSe 粒子的直徑大小，如圖 5-7，未燒結的 PbSe 其粒子直徑為 6.0nm，燒結溫度 250°C 的 PbSe 粒子直徑為 6.4nm，當燒結溫度上升至 350°C 時，PbSe 粒子直徑為成長至 18.3nm。因此可知 PbSe 薄膜經過燒結後，會造成 PbSe 量子點成長，而且燒結溫度越高粒子的成長越明顯。另外由此圖也可看出 PbSe 薄膜燒結後，其結晶性變好，燒結溫度越高結晶性越好。

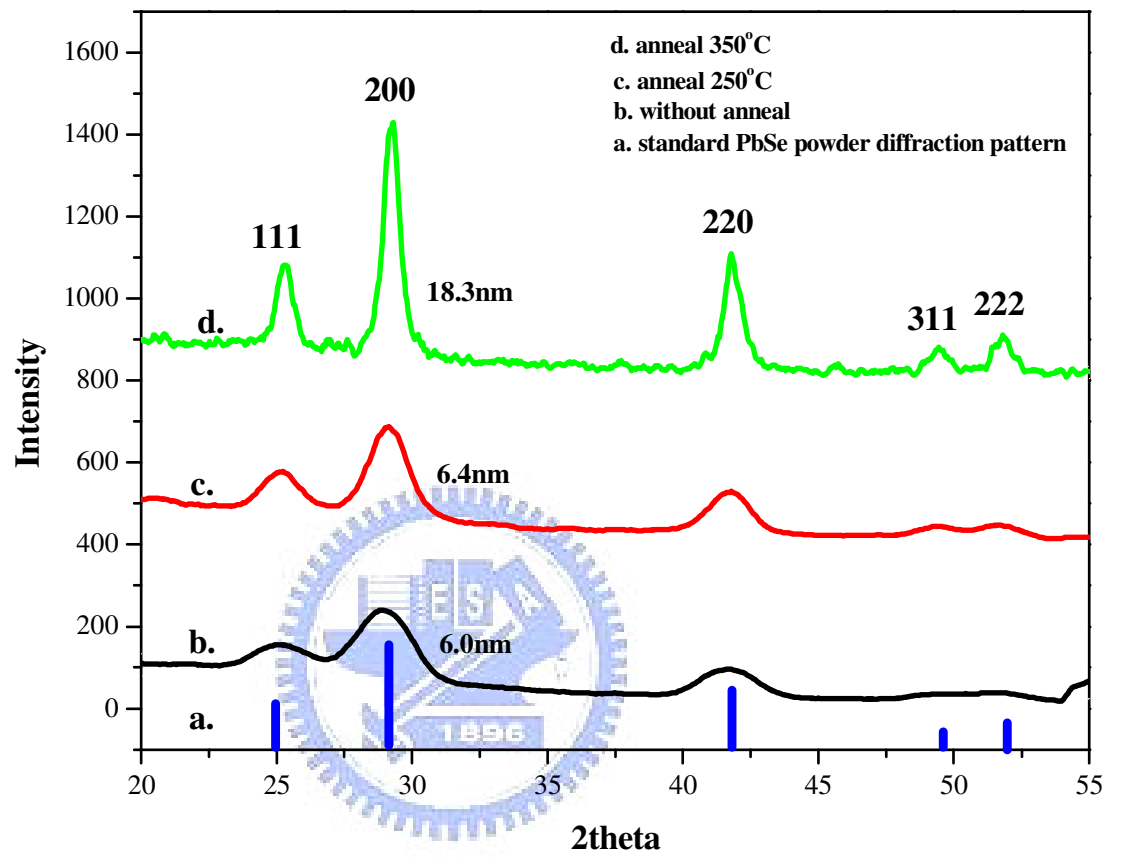


圖 5-7 PbSe 薄膜未燒結和在氬氣下燒結不同溫度的 XRD 圖。

5-3-4 PbSe 薄膜燒結前後光學性質分析

製備濃度為 150mg/ml 的 PbSe 薄膜於石英上，將此薄膜於氬氣下分別燒結 150°C、200°C 和 250°C 30 分鐘，探討 PbSe 薄膜燒結前後以及不同燒結溫度對其光學性質的影響。圖 5-8 顯示當 PbSe 薄膜燒結後，其第一激發吸收峰會紅位移，隨燒結溫度越高，紅位移現象越明顯，而且第一吸收峰也會變的寬大。與圖 5-7 相對應，可知道燒結後第一激發吸收峰會紅位移且變寬是因為燒結造成 PbSe 量子點成長，燒結溫度越高粒子成長地越大，所以紅外移更明顯^[50]。

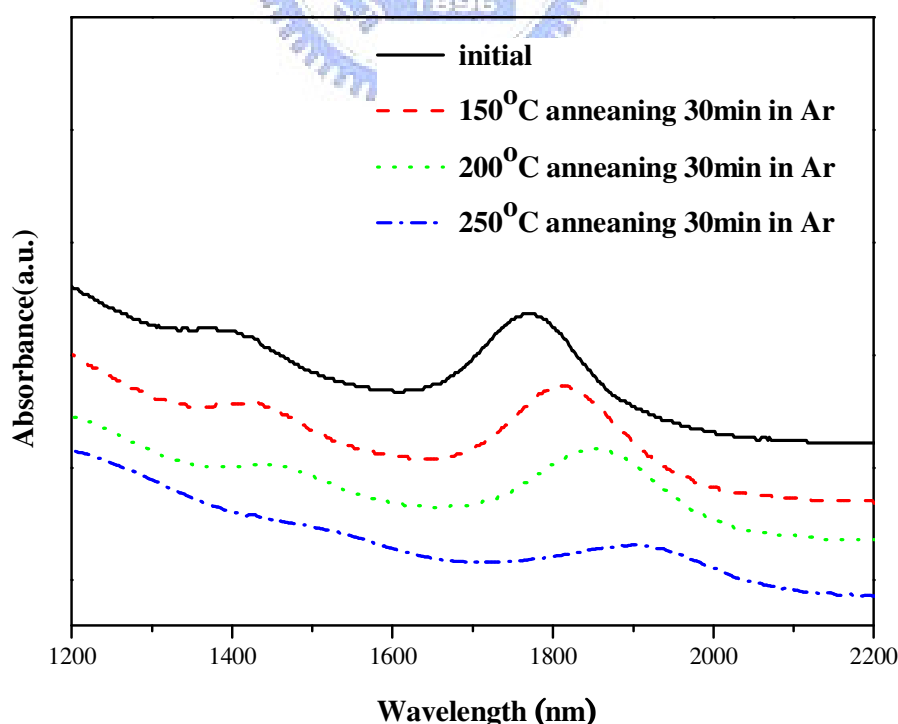
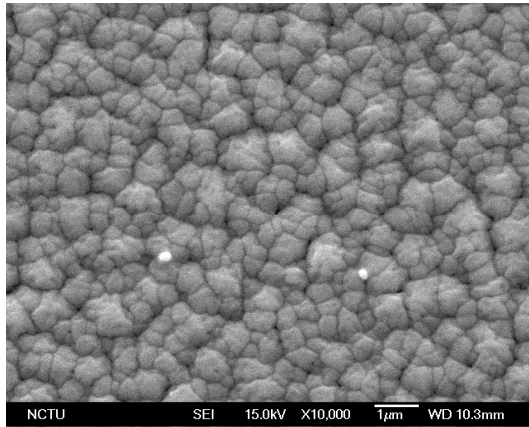


圖 5-8 PbSe 薄膜未燒結及氬氣中燒結不同溫度的 Near IR-UV-Visible 吸收光譜圖。

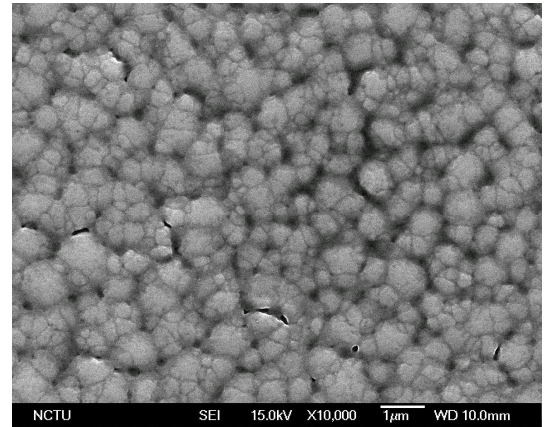
5-3-5 PbSe 薄膜燒結前後結構鑑定

由 FTIR 可證實燒結能夠去除 PbSe 薄膜上的油酸官能基，因為油酸官能基的去除會造成 PbSe 量子點之間的距離減少，而導致聚集，因此可能會改變 PbSe 薄膜的表面型態及厚度，故利用 SEM 觀測濃度 100mg/ml PbSe 薄膜燒結前及不同燒結溫度之表面型態與厚度的變化。在圖 5-9(a)和(b)的比較下，發現當燒結溫度為 150°C 時，其表面型態與未燒結的 PbSe 薄膜差異性不大，這是因為 5-3-1 節所說明的此溫度的燒結對於去除油酸的貢獻較小。比較圖 5-9(a)、(c)和(d)，可觀察到當燒結溫度提升至 200°C 時，PbSe 薄膜開始出一些比較明顯的裂縫，這是因為燒結造成油酸的去除，減少 PbSe 量子點之間的距離，導致 PbSe 聚集而產生裂縫。若燒結溫度繼續提升至 250°C，此時 PbSe 薄膜會出現更大的裂縫，這是因為燒結溫度提高會增加油酸的去除量，因此產生更嚴重的聚集，而導致更大的裂縫。

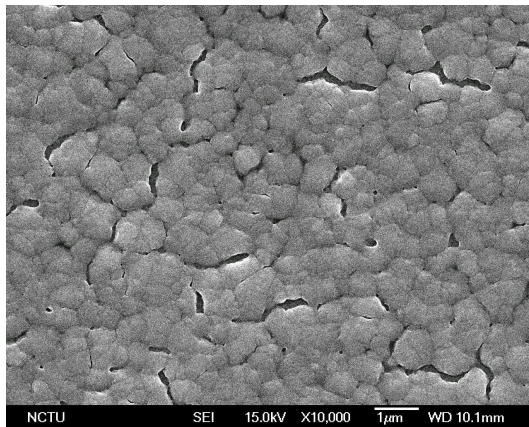
圖 5-10 為 PbSe 薄膜燒結前及不同燒結溫度的 SEM 側向剖面圖，此圖可以與圖 5-9 相互佐證，同樣發現當燒結溫度到達 200°C 以上時，會出現裂縫，而且溫度越高裂縫越明顯。比較圖 5-10 可以看出燒結對 PbSe 薄膜厚度的影響很小，直到燒結溫度上升至 250°C 厚度才會稍微減少，而且由圖 5-9 和 5-10 可發現燒結過後，PbSe 薄膜表面變的比較平滑。



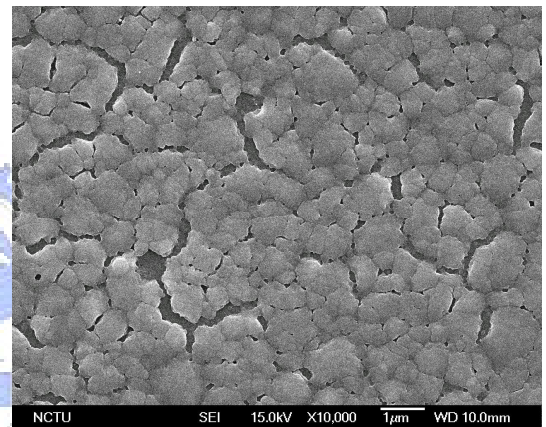
(a)



(b)

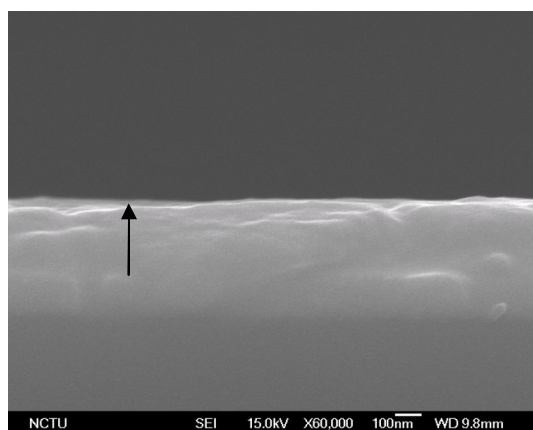


(c)

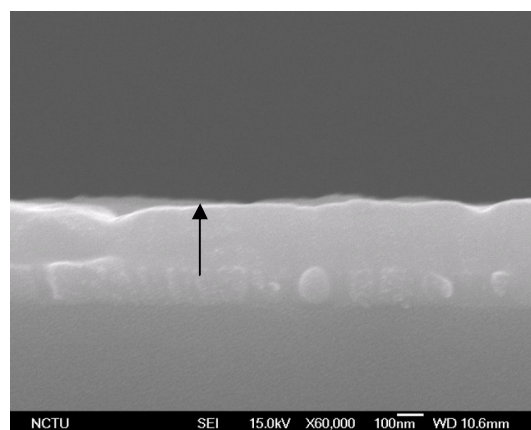


(d)

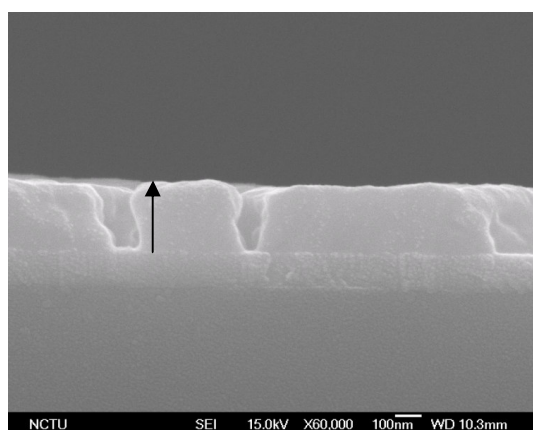
圖 5-9 PbSe 薄膜未燒結及氫氣中燒結不同溫度的 SEM 圖(a)未燒結，(b) 燒結溫度 150°C ，(c) 燒結溫度 200°C ，(d) 燒結溫度 250°C 。



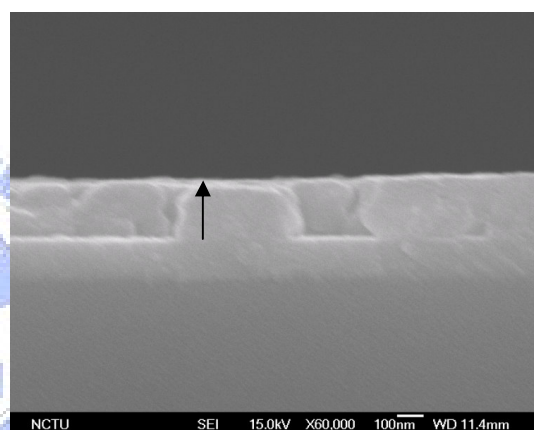
(a) Thickness=220±20nm



(b) Thickness=220±20nm



(c) Thickness=220±10nm



(d) Thickness=190±10nm

圖 5-10 PbSe 薄膜燒結前與氫氣下燒結不同溫度的 SEM 側向剖面圖

(a)未燒結，(b)燒結溫度 150°C，(c) 燒結溫度 200°C，(d) 燒結溫度 250°C。

5-4 PbSe 薄膜改質後結構鑑定與性質分析

因為前面所提到的 PbSe 量子點表面是接油酸官能基，油酸會阻礙電子的傳輸，因此必須除去油酸官能基，而燒結只能去除少部分的油酸，所以我選擇利用官能基交換法(ligand-exchange)中的化學處理法，將 PbSe 薄膜浸泡在改質溶液 butylamine in acetonitrile 中去除油酸，並進行改質後的結構鑑定與性質分析。最後再針對改質成功的 PbSe 薄膜進行不同溫度的燒結，並進行相關的結構鑑定與性質分析，以下進行分析的 PbSe 薄膜濃度都為 100mg/ml。

5-4-1 PbSe 薄膜改質後 FTIR 官能基鑑定分析

在氬氣環境下，將 PbSe 薄膜浸泡在改質溶液 butylamine in acetonitrile 中去除油酸，為了知道改質液濃度和浸泡時間對油酸去除的影響，我們針對相同濃度(1M)不同時間(0.5~24hr)和不同濃度(0.5~4M)相同時間(1hr)的條件，進行 FTIR 測量。圖 5-11 不同改質濃度相同浸泡時間的 FTIR 圖，觀察油酸官能基的強度變化，可發現改質液濃度提高時，C-H 和 COOH 官能基特徵峰的強度明顯地減弱，這告訴我們油酸去除量隨改質液濃度提高而增加。圖 5-12 相同改質液濃度不同浸泡時間的 FTIR 圖，由此圖可發現浸泡時間增加時，C-H 和 COOH 官能基特徵峰的強度明顯減弱，表示浸泡時間越長油酸去除量越多。經由以上的實驗可得知，改質液濃度和改質時間確實會影響油酸去除量。

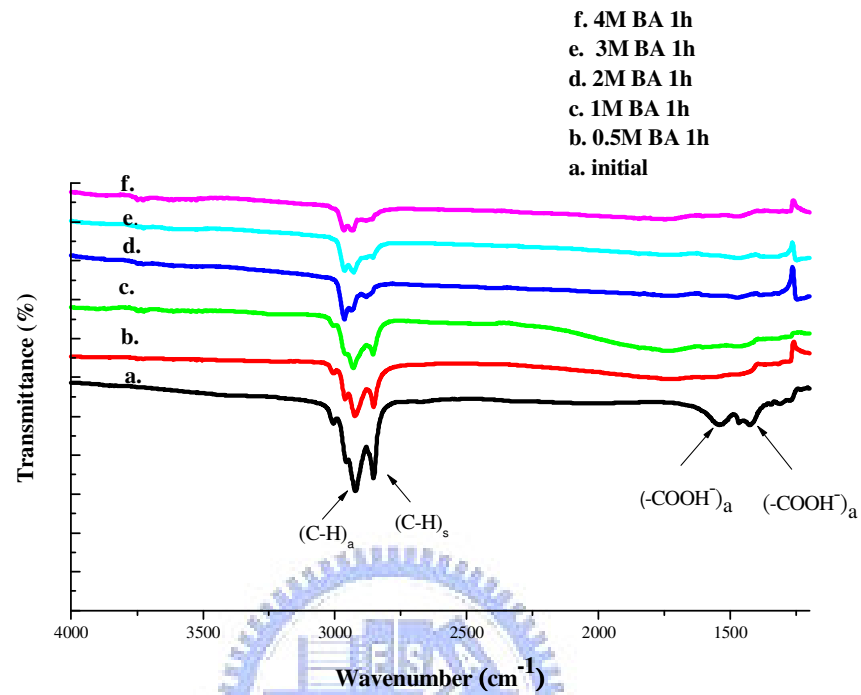


圖 5-11 不同改質濃度(0.5~4M)相同浸泡時間(1hur)的 FTIR 圖。

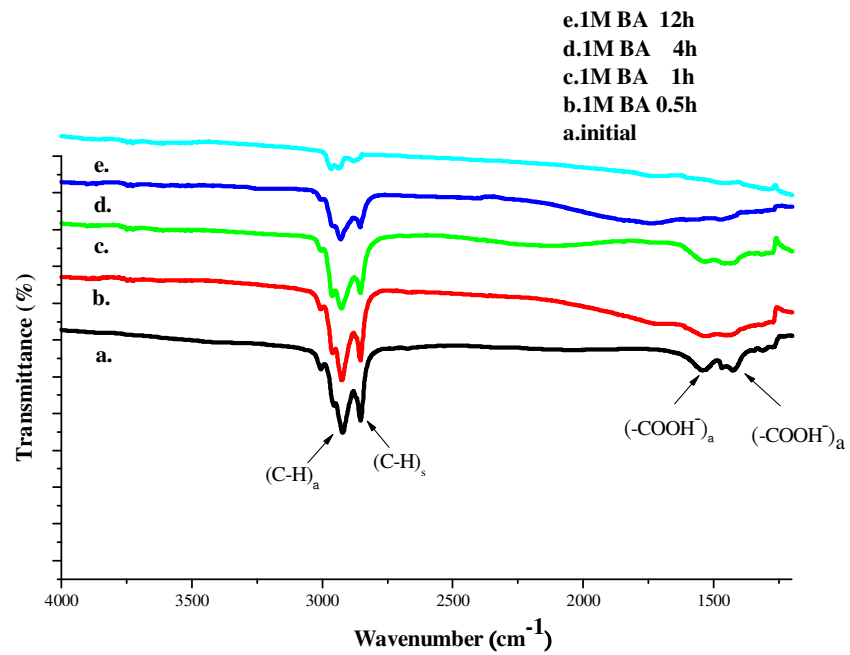
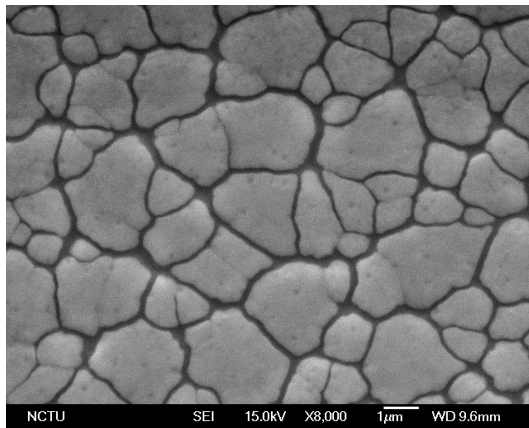


圖 5-12 相同改質濃度(1M)不同浸泡時間(0.5~12hur)的 FTIR 圖。

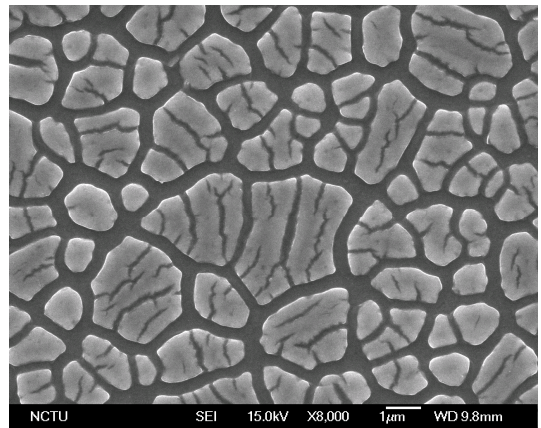
5-4-2 PbSe 薄膜改質後結構鑑定

改質後，因為油酸官能基的去除，可能會改變 PbSe 薄膜的表面型態及厚度，故利用 SEM 觀測 PbSe 改質後表面型態與厚度的變化。圖 5-13 為不同改質濃度相同浸泡時間的 SEM，比較未改質和改質後的 SEM 圖，發現改質後薄膜出現明顯的裂縫，而且濃度越高裂縫越大。當改質液濃度超過 3M 後，在倍率 8000 下如圖 5-13，看到的裂縫很大，但若觀察倍率 1000 的圖 5-14，可發現大部份的 ITO 上還是覆蓋著 PbSe。若拿圖 5-13 與 5-9 做比較，可發現改質造成的裂縫比燒結所產生的裂縫大很多，這可能是改質造成去除油酸的速度相對於燒結去除的速度快很多，因此導致 PbSe 量子點之間的距離急速縮短，產生更嚴重的聚集，所以才出現比較大的裂縫。比較圖 5-15 相同改質濃度不同浸泡時間的 SEM 圖，可以發現浸泡時間延長到一小時後，會讓裂縫變大一點點，但總體而言浸泡時間對裂縫的影響很小。

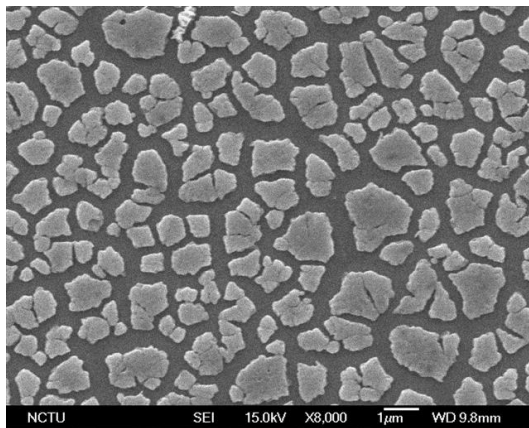
圖 5-16 和圖 5-17 為 SEM 側向剖面圖，由這兩張圖可看出改質濃度和浸泡時間對 PbSe 薄膜的厚度影響很小，如表 5-1、5-2 顯示厚度變化量在 20nm 內，但可發現當改質液濃度越高或浸泡時間越長，PbSe 薄膜表面會變的更平滑。



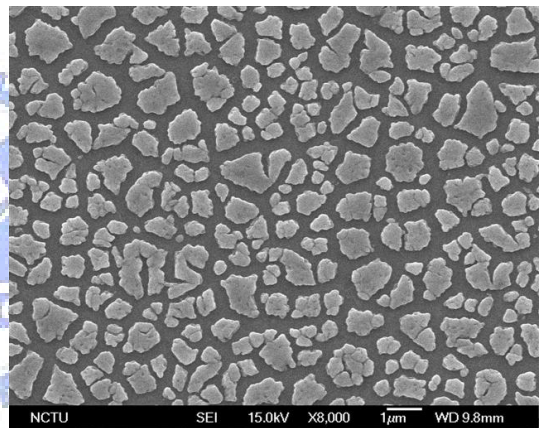
(a)



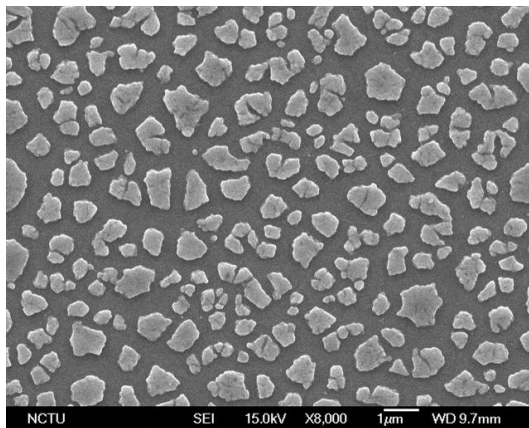
(b)



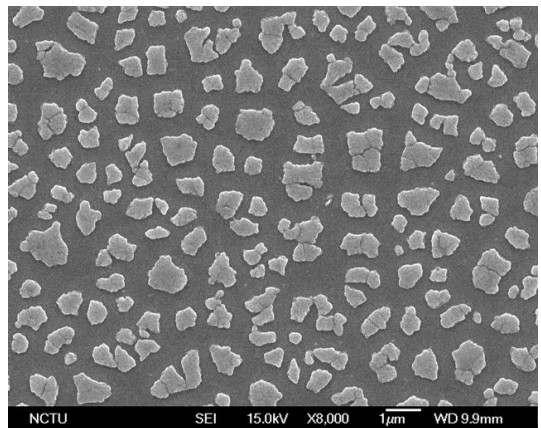
(c)



(d)

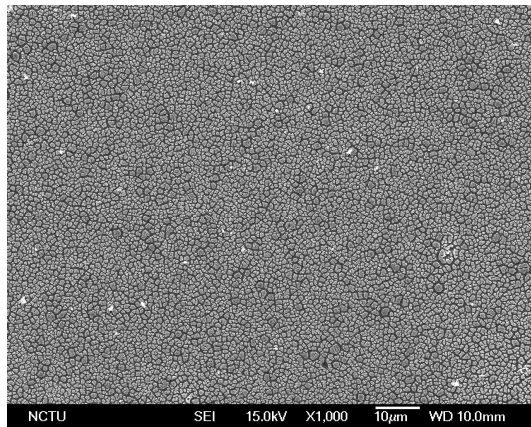


(e)

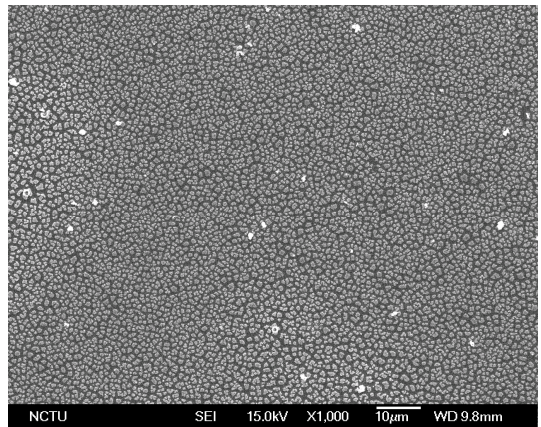


(f)

圖 5-13 不同改質濃度相同浸泡時間(1hur)的 SEM 圖(a)未改質，
(b)0.5M，(c)1M，(d)2M，(e)3M，(f)4M。

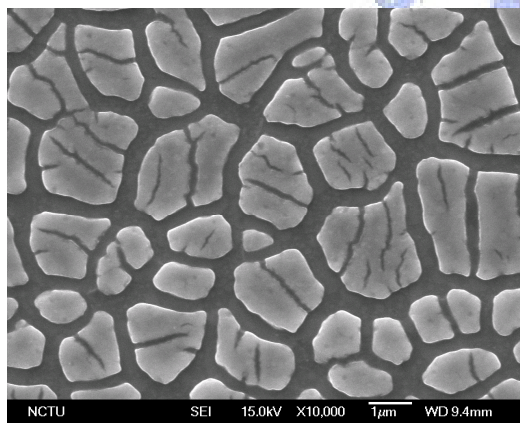


(a)

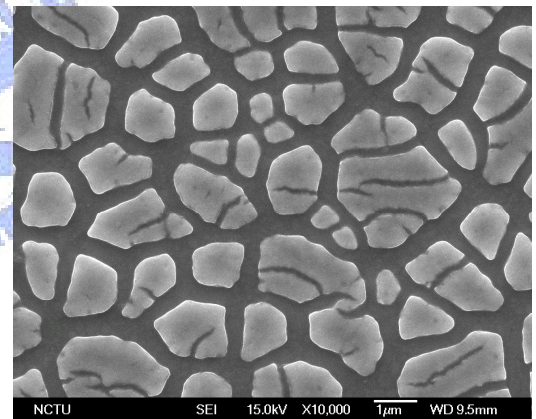


(b)

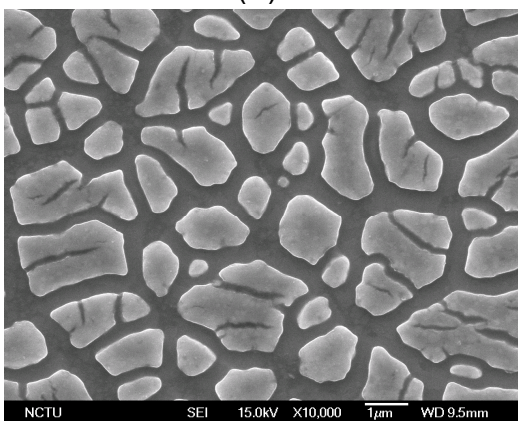
圖 5-14(a)為圖 5-13(e)浸泡 1hur 濃度 3M 的 1000 倍 SEM 圖，(b)為圖 5-13(f) 浸泡 1hur 濃度 4M 的 1000 倍 SEM 圖。



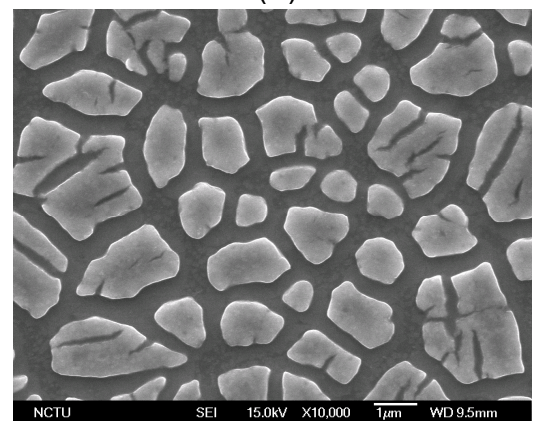
(a)



(b)

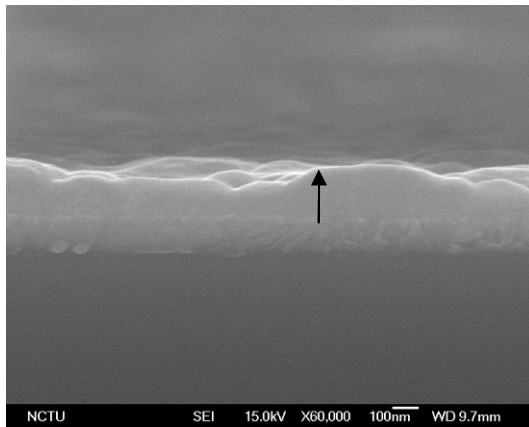


(c)

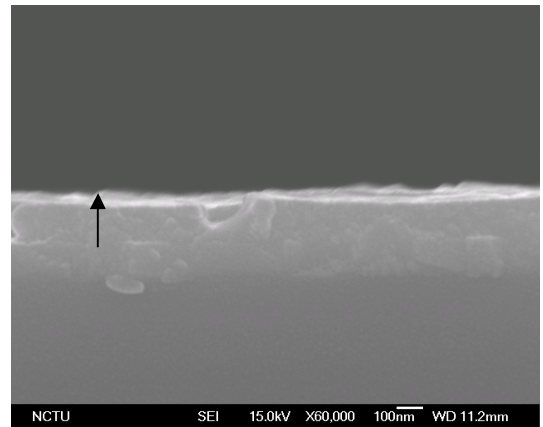


(d)

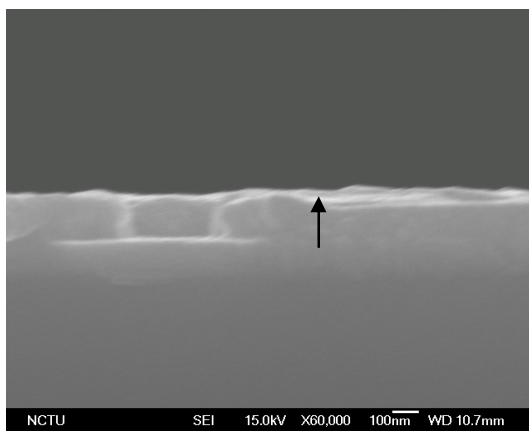
圖 5-15 相同改質濃度(1M)不同浸泡時間的 SEM 圖(a)0.5hur，(b)1hur，(c)4 hur，(d)12 hur。



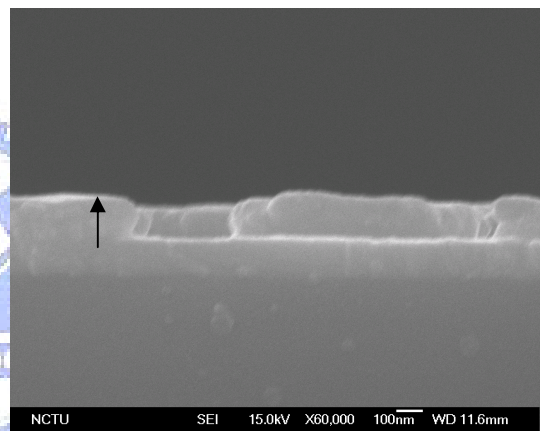
(a) Thickness= 160 ± 30 nm



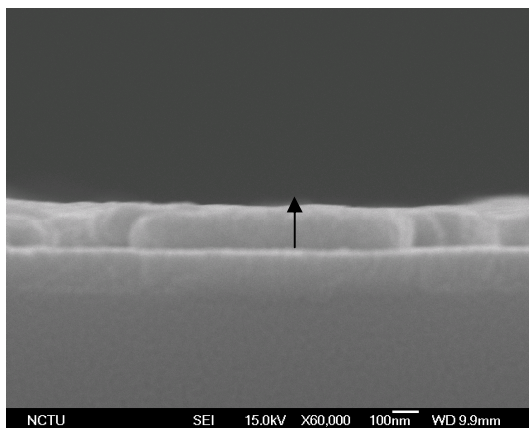
(b) Thickness= 160 ± 20 nm



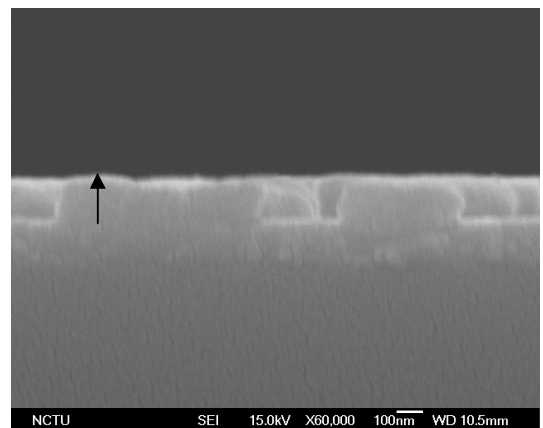
(c) Thickness= 150 ± 20 nm



(d) Thickness= 150 ± 20 nm



(e) Thickness= 150 ± 10 nm



(f) Thickness= 150 ± 10 nm

圖 5-16 不同改質濃度相同浸泡時間(1hur)的 SEM 側向剖面圖(a)未改質，(b)0.5M，(c)1M，(d)2M，(e)3M，(f)4M。

表 5-1 改質液濃度與薄膜厚度的關係

改質液濃度	薄膜厚度
Initial(0M)	160±30nm
0.5M	160±20nm
1M	150±20nm
2M	150±20nm
3M	150±10nm
4M	150±10nm

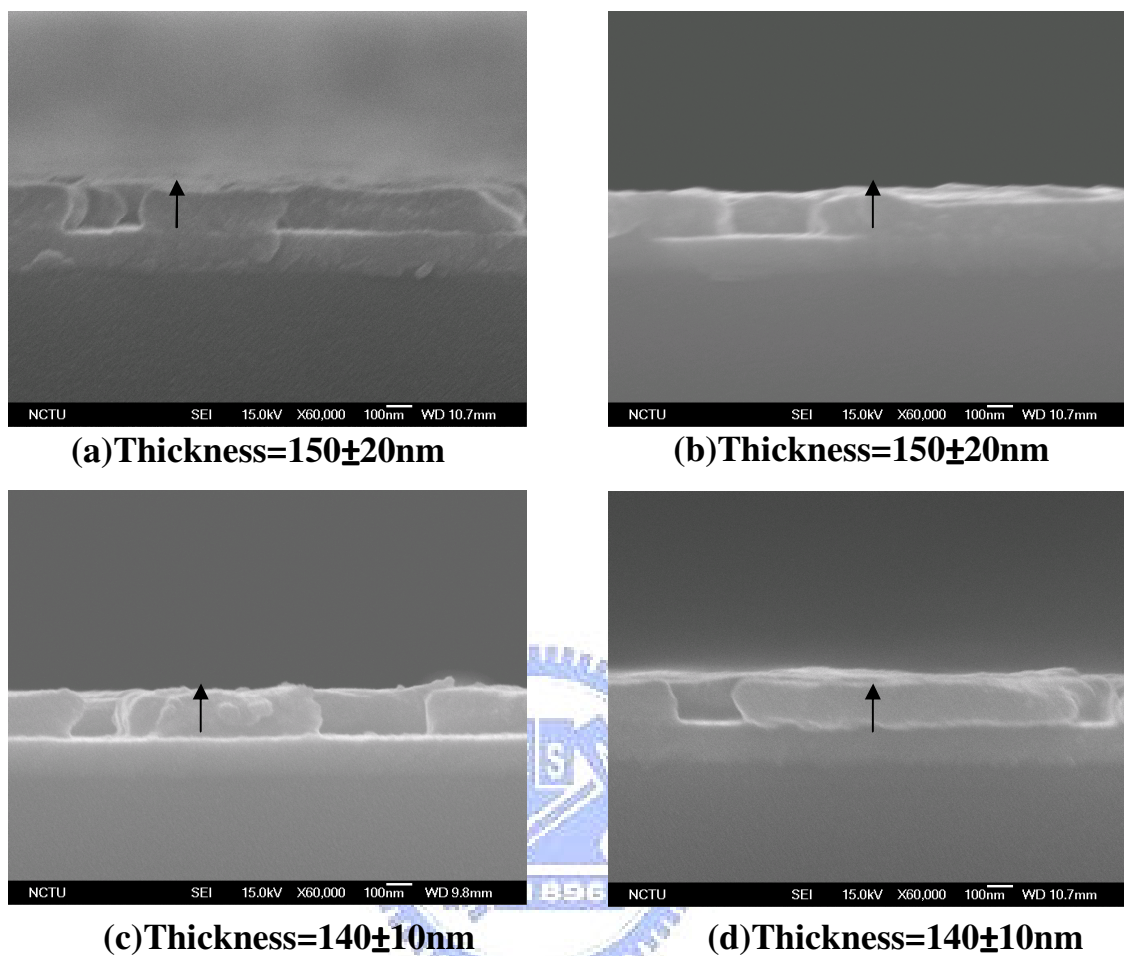


圖 5-17 相同改質濃度(1M)不同浸泡時間的 SEM 側向剖面圖(a)0.5hur，
(b) 1hur，(c)4 hur，(d)12 hur。

表 5-2 浸泡時間與薄膜厚度的關係

浸泡時間	薄膜厚度
0.5hur	$150 \pm 20 \text{ nm}$
1hur	$150 \pm 20 \text{ nm}$
4hur	$140 \pm 10 \text{ nm}$
12hur	$140 \pm 10 \text{ nm}$

5-4-3 PbSe 薄膜改質後再燒結之結構鑑定與性質分析

由於改質與燒結都只能去除部分的油酸^[50]，所以我先將 PbSe 薄膜浸泡在改質溶液 1M butylamine in acetonitrile 十二小時除去部份油酸，最後再進行不同溫度的燒結三十分鐘，希望能夠去除更多的油酸。圖 5-18 利用 FTIR 比較改質以及改質後燒結的 PbSe 薄膜，發現當燒結溫度為 150°C 時，C-H 和 COOH 官能基的特徵峰與改質未燒結的強度差不多，並沒有明顯地減少。當燒結至 200°C 以上，C-H 和 COOH 官能基的特徵峰強度明顯地減弱，証實燒結溫度超過 200°C 時，確實比只有改質未燒結的 PbSe 薄膜能夠去除更多的油酸。

為了探討改質之後再進行燒結的薄膜光學性質，實驗中使用 Near IR-UV-Visible 進行檢測。圖 5-19 顯示改質後再燒結會造成第一激發吸收峰紅位移且變寬，隨燒結溫度越高，紅位移現象越明顯，這與 5-3-4 節討論的結果一樣，會造成吸收峰紅外移和變寬是因為燒結造成 PbSe 量子點成長，燒結溫度越高粒子成長地越大，所以紅移更明顯^[50]。

利用 SEM 觀察 PbSe 薄膜改質後燒結不同溫度的表面型態，如圖 5-20，發現與 5-3-5 節所討論的結果一樣，當燒結溫度為 150°C 時，其表面型態與改質未燒結的 PbSe 薄膜差異性不大，直到燒結溫度超過 250°C 時，裂縫才會稍微變大一點點。

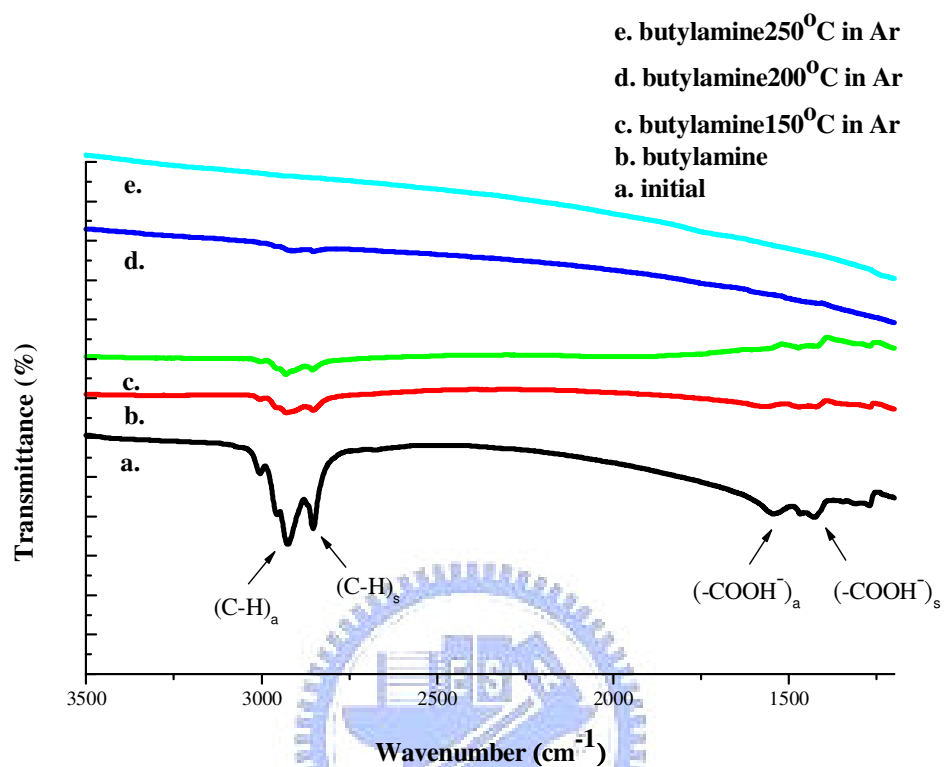


圖 5-18 PbSe 薄膜改質和改質後在氬氣下燒結不同溫度的 FTIR 圖。

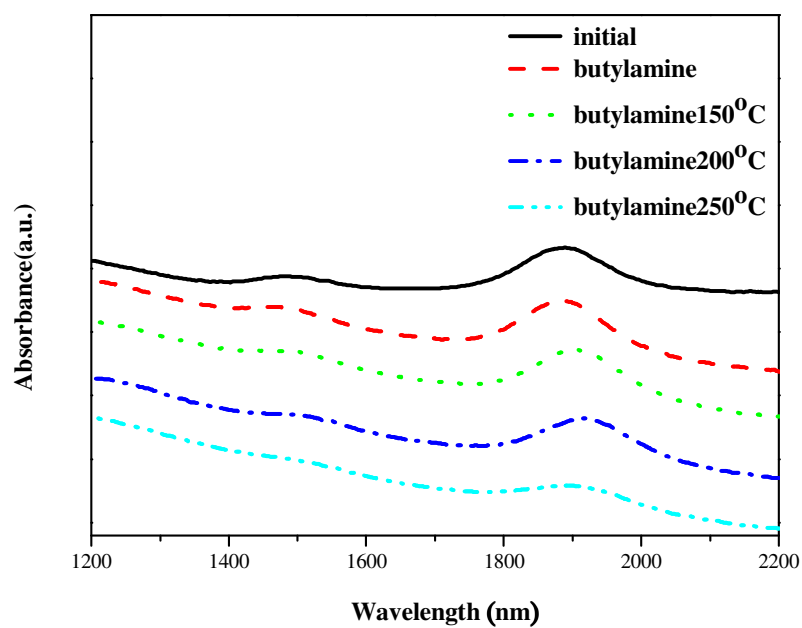
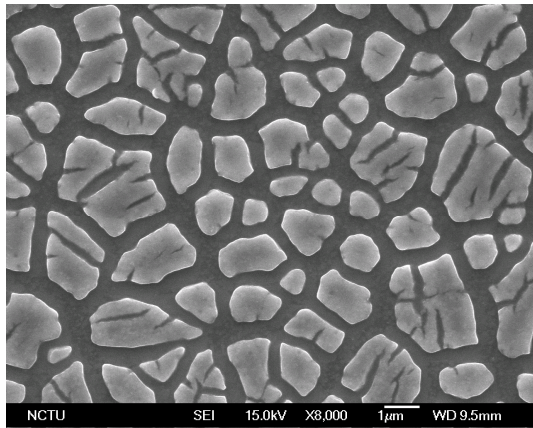
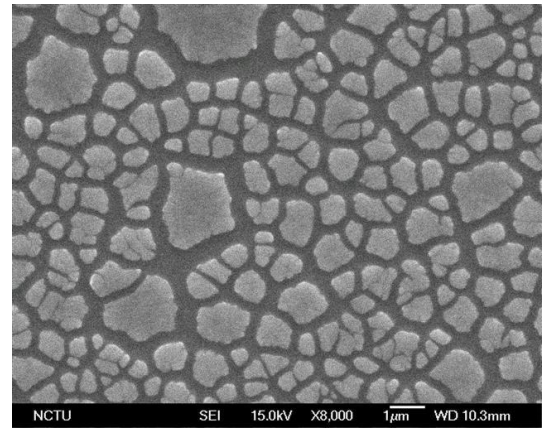


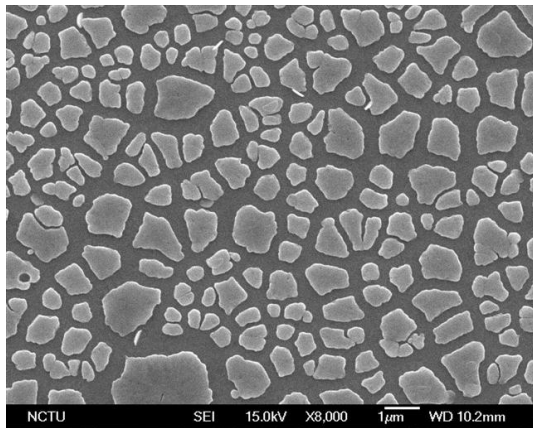
圖 5-19 PbSe 薄膜改質和改質後燒結不同溫度的 Near IR-UV-Visible 圖。



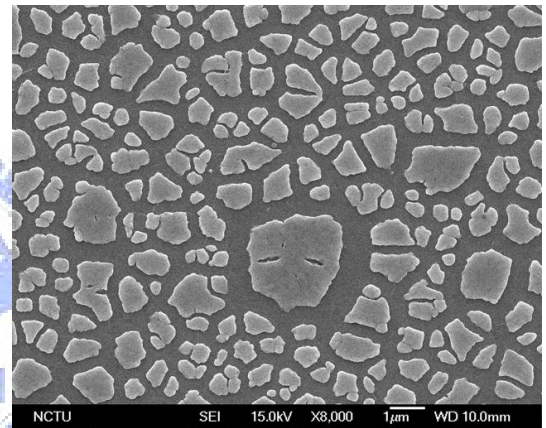
(a)



(b)



(c)



(d)

圖 5-20 PbSe 薄膜改質和改質後燒結不同溫度的 SEM 圖(a)RT，(b)150 °C，(c)200 °C，(d)250 °C。

5-5 太陽能電池元件結構與光學分析

本實驗製備太陽能電池元件所使用的 PbSe 第一激發波長為 1658nm，如圖 5-21，元件為雙層結構由上而下為鋁電極、PCBM:P3HT 薄膜、PbSe 薄膜和 ITO 電極。換算吸收波段 1658nm 的 PbSe 能階^[61]，推斷元件的能階如圖 5-22 所示，電子從 PbSe 薄膜傳至 PCBM:P3HT 薄膜，最後傳至鋁電極，而電洞由 PCBM:P3HT 薄膜傳至 PbSe 薄膜，最後傳至 ITO 電極。

元件製備方法首先將 PbSe 薄膜，浸泡在 4M butylamine in acetonitrile 一小時，再於氮氣下加熱 150°C 30 分鐘，最後旋轉塗佈上比例為 0.8 比 1 的 PCBM:P3HT 薄膜。使用 Near IR-UV-Visible 測量未鍍上鋁電極的 PbSe/PCBM:P3HT 薄膜與 PCBM:P3HT 單層薄膜之光學性質，如圖 5-23，發現加入 PbSe 薄膜後可增強 PCBM:P3HT 薄膜在可見光至紅外光區的吸收強度，但由於我們所使用的 PbSe 薄膜太薄，導致 PbSe 薄膜的第一激發吸收峰太弱，所以在吸收光譜中無法看見。

之後利用 SEM 觀察未鍍上鋁電極的 PCBM:P3HT 和 PbSe 雙層薄膜之側向剖面結構，如圖 5-24(a)。由此圖無法分辨出 PbSe 和 PCBM:P3HT 的界線，只能看到兩層結構，上層為 PbSe/PCBM:P3HT，而下層為 ITO，這可能是因為我們所使用的 PbSe 濃度為 50mg/ml 導致厚度太薄，所以無法觀測到分層。將上述條件的 PbSe/PCBM:P3HT 薄

膜蒸鍍上鋁電極，並使用 SEM 觀察其側向剖面結構，如圖 5-24(b)，由此圖可看到三層結構，由下而上分別為 ITO、PbSe/PCBM:P3HT 薄膜和鋁電極，厚度依序為 131.3nm、121.9nm 和 134.4 nm，但是因為試片處理的問題造成鋁電極側面出現凹凸不平的狀況。

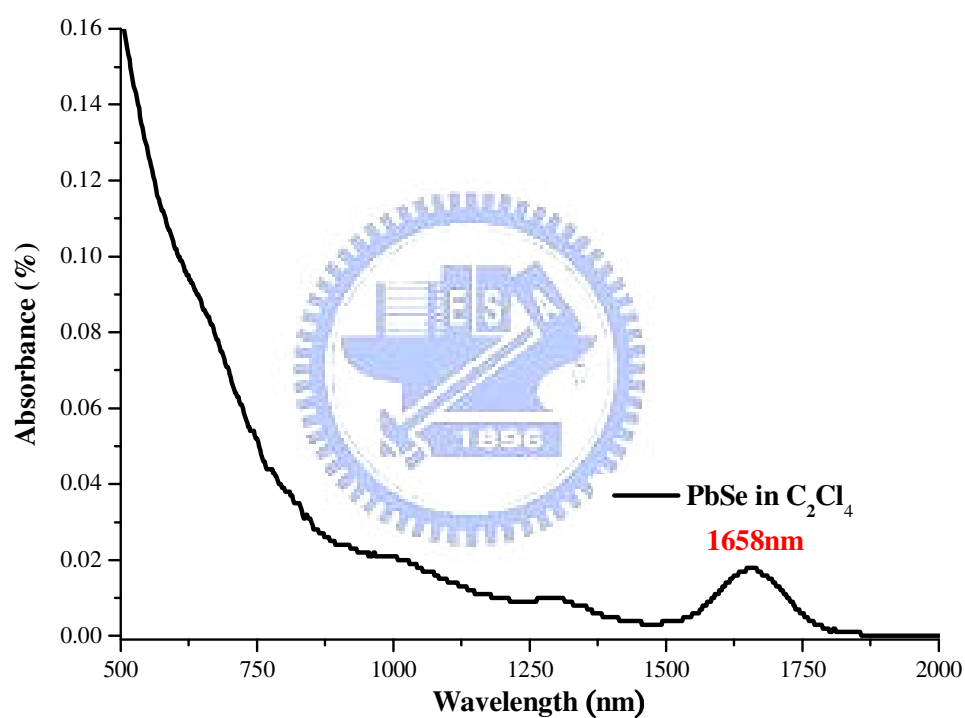


圖 5-21 製備元件所使用的 PbSe 之 Near IR-UV-Visible 圖。

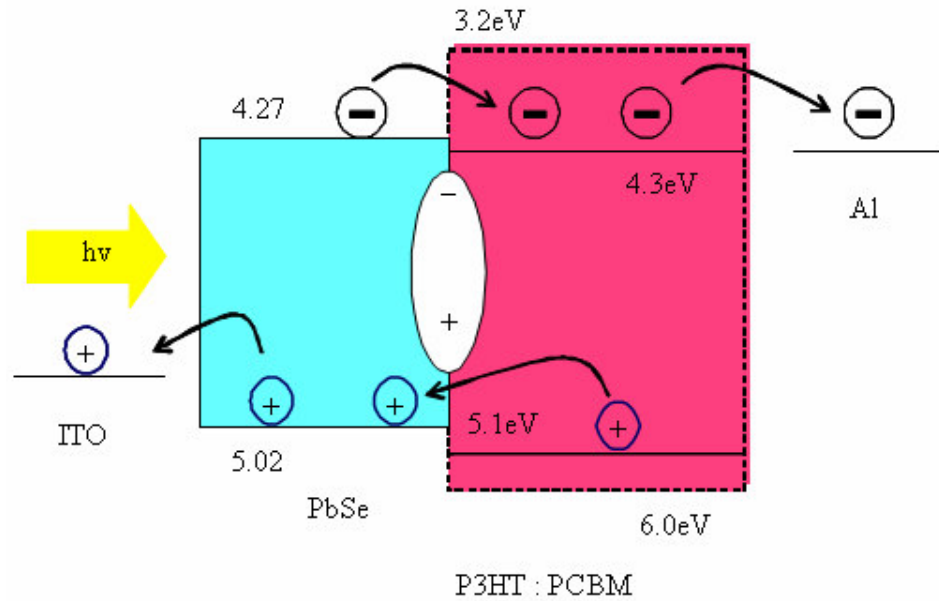


圖 5-22 元件能階示意圖。

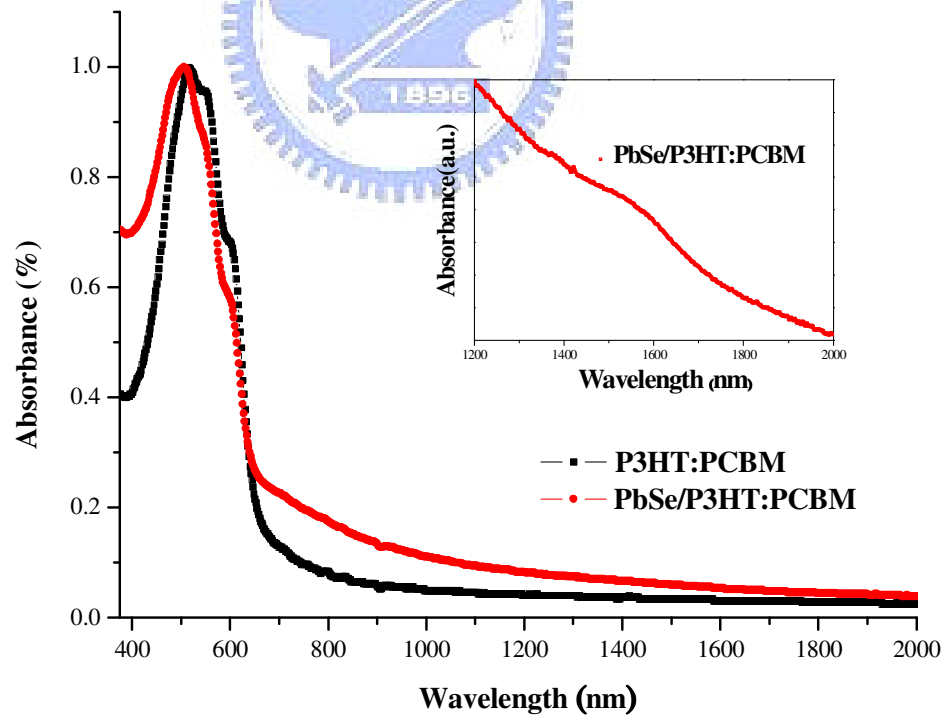
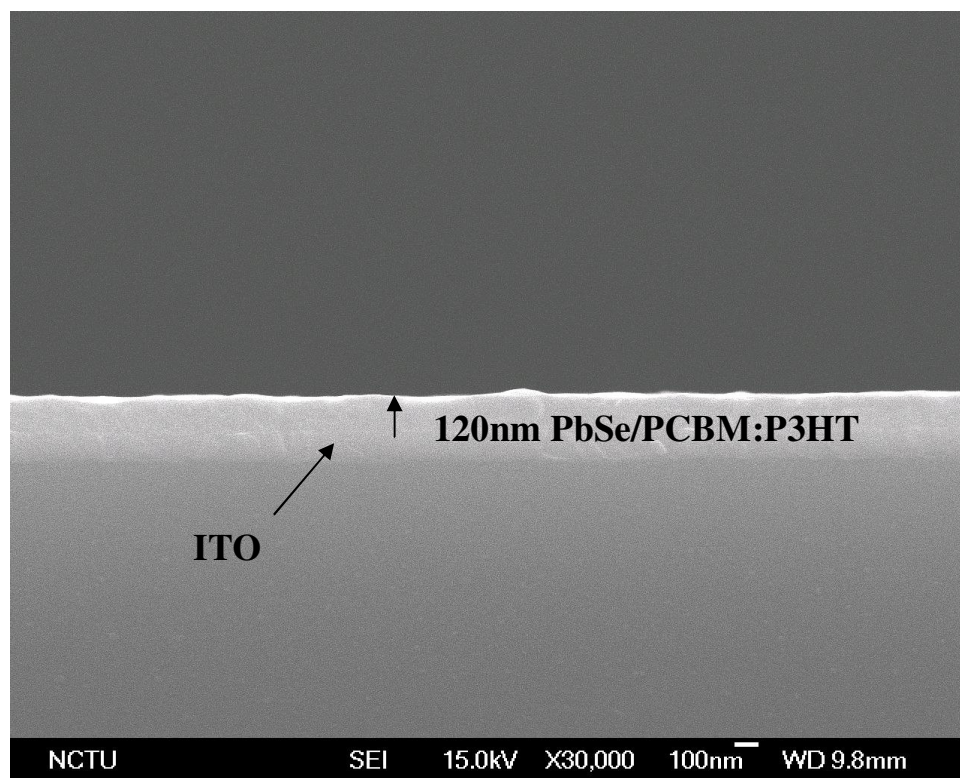


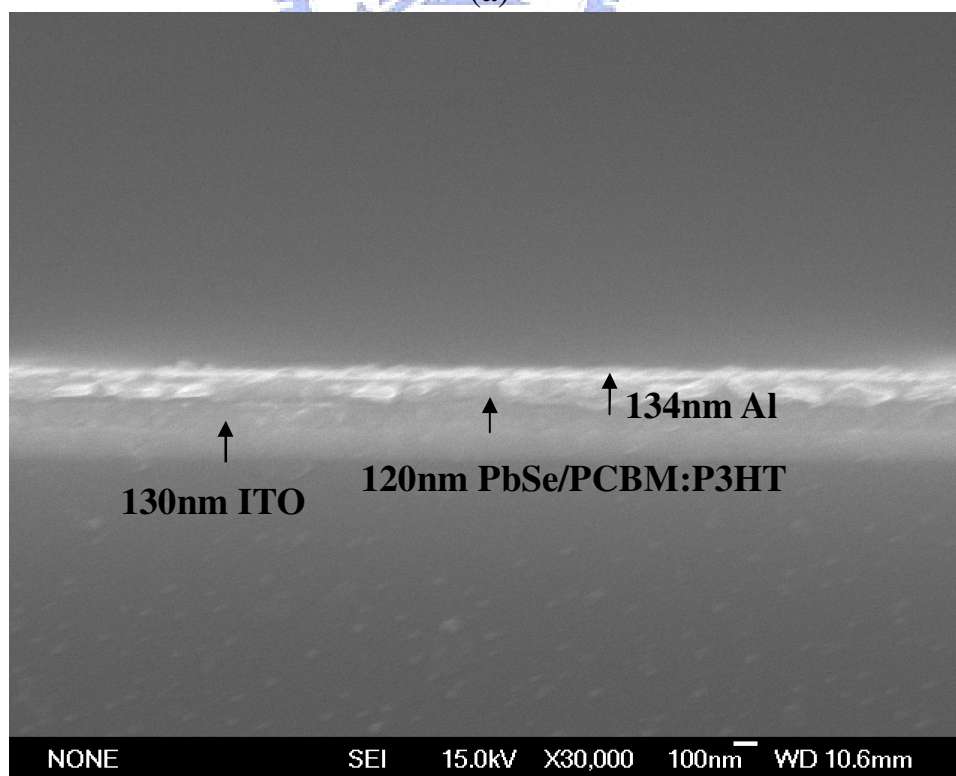
圖 5-23 PbSe/PCBM:P3HT 薄膜與 PCBM:P3HT 單層薄膜之

Near IR-UV-Visible 圖，小圖為 PbSe/PCBM:P3HT 薄膜

於波長之 1000 -2000nm Near IR-UV-Visible 圖。



(a)



(b)

圖 5-24 PbSe/PCBM:P3HT 薄膜(a)未蒸鍍鋁電極(b)蒸鍍鋁電極之 SEM 側向剖面圖。

5-6 太陽能電池元件轉換效率分析

在此章節中，主要是針對改質液濃度、浸泡時間和改質後燒結不同的溫度和時間對於光伏特電池光電轉換效率之影響加以討論，以下所使用的 PbSe 濃度為 50mg/ml，第一激發吸收波長為 1658nm。由於旋轉塗佈 PCBM:P3HT 薄膜於未改質的 PbSe 薄膜上，會溶掉 PbSe 薄膜，所以無法製備未改質的元件。

5-6-1 改質液濃度與浸泡時間對轉換效率的影響

首先我們製備相同改質液濃度(1M)不同浸泡時間(0.5~24hur)和不同改質液濃度(1~4M)相同浸泡時間(1hur)的 PbSe 薄膜，將這些薄膜做成元件，測量光電轉換效率。圖 5-25 為相同改質液濃度不同浸泡時間的 I-V 圖，由此圖及表 5-3 可以看出浸泡時間對效率的影響很小，除非浸泡時間延長至 12 小時，短路電流才会有比較明顯增加，同時與開放電壓會些微增加，使光電轉換效率從 0.019%提高至 0.037%。若為不同改質液濃度相同浸泡時間的 PbSe 薄膜元件，可由圖 5-26 及表 5-4 發現濃度對效率的影響較大，隨改質液濃度增加，短路電流明顯增加且開放電壓也會些微上升。當改質濃度從 1M 到 4M 時，短路電流與開放電壓分別增加 1.60 mA/cm^2 和 0.11V，故效率從 0.02%提高至 0.169%。可由 FTIR 得知當改質液濃度越高或是浸泡時間越長油酸去除越多，導電率增加，導致短路電流上升，所以光電轉換效率才會提升。

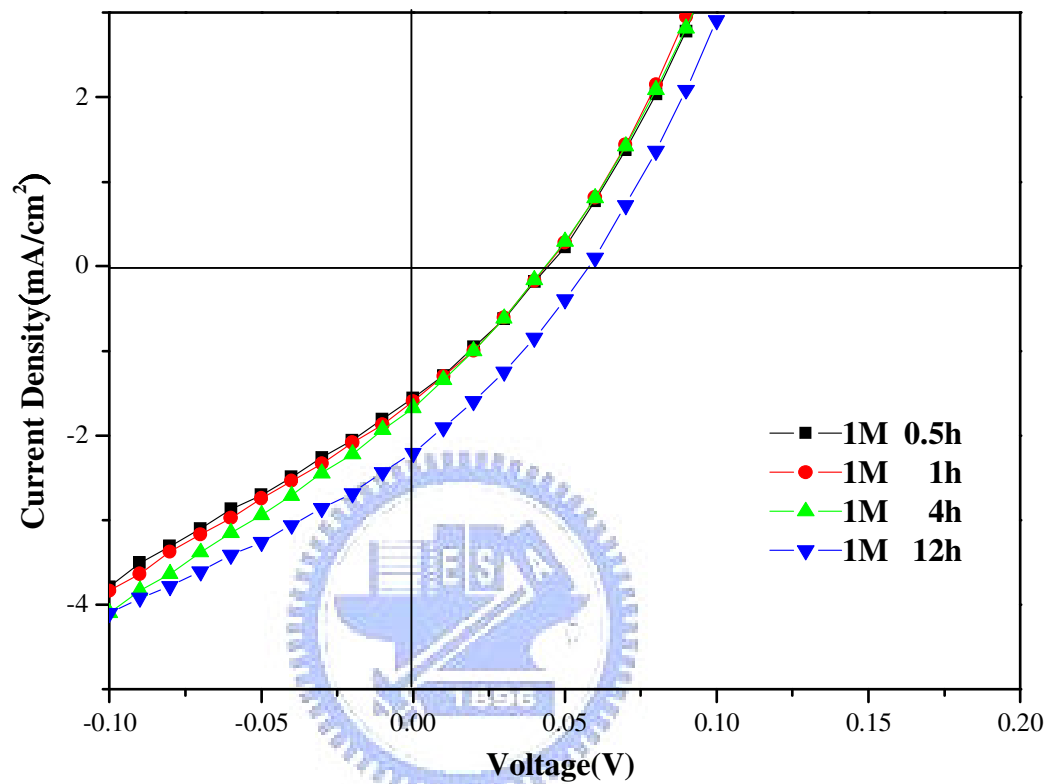


圖 5-25 相同改質液濃度(1M)不同浸泡時間(0.5~12hur)之 I-V 圖。

表 5-3 相同改質液濃度(1M)不同浸泡時間(0.5~12hur)之 I-V 曲線數據圖

浸泡時間	Voc[V]	Jsc[mA/cm ²]	FF[%]	η [%]
0.5 h	0.04	1.56	30.66	0.019
1 h	0.04	1.60	31.31	0.020
4 h	0.04	1.68	29.78	0.020
12 h	0.06	2.21	28.91	0.037

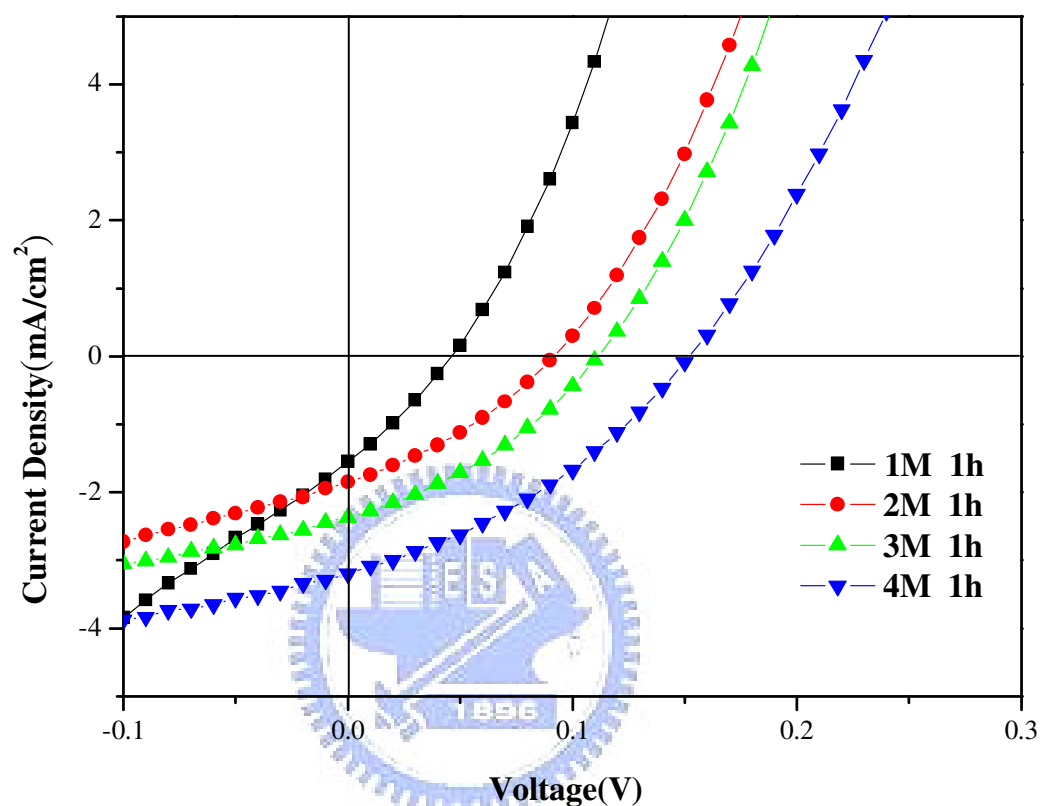


圖 5-26 不同改質液濃度(1~4M)相同浸泡時間(1hur) 之 I-V 圖。

表 5-4 不同改質液濃度(1~4M)相同浸泡時間(1hur) 之 I-V 曲線數據圖。

改質液濃度	Voc[V]	Jsc[mA/cm ²]	FF[%]	η [%]
1M	0.04	1.60	31.31	0.020
2M	0.09	1.85	33.64	0.054
3M	0.11	2.37	35.26	0.092
4M	0.15	3.20	35.27	0.169

5-6-2 燒結溫度與時間對轉換效率之影響

比較表 5-3 與 5-4，可發現當改質液為 4M 浸泡一小時的元件，其光電轉換效率最高，因此我們將此條件的 PbSe 薄膜在氮氣下做不同溫度或不同時間的燒結。圖 5-27 及表 5-5 顯示燒結溫度為 150°C、200°C 和 250°C 持溫 15 分鐘，發現隨溫度上升，短路電流和開放電壓都會下降，且短路電流下降量是比較明顯的，故光電轉換效率從 0.169% 下降至 0.020%。接下來將燒結時間拉長至 30 分鐘和 45 分鐘，同樣發現隨溫度增高，短路電流、開放電壓及光電轉換效率都會下降，如圖 5-28 和 5-29 及表 5-6 和 5-7。

若在相同溫度燒結不同時間，可發現當燒結溫度為 150°C，加熱時間從 15 分鐘延長到 30 分鐘時，開放電壓與短路電流都會增加，故光電轉換效率從 0.169% 提高至 0.248%，但若將燒結時間持續增加至 45 分鐘，發現開放電壓與短路電流都會下降，且短路電流下降量是比較明顯的，所以效率衰減至 0.188%，如圖 5-30 及表 5-8。當燒結溫度為 200°C，隨著加熱時間增加到 30 分鐘，短路電流會下降且開放電壓也會些微減少，效率會從 0.048% 衰減至 0.039%，持續將加熱時間延長至 45 分鐘時，開放電壓不會再下降但是短路電流會繼續減少，故最後效率下降至 0.031%，如圖 5-31 及表 5-9。將燒結溫度提升至 250°C，如圖 5-32 及表 5-10 所示，可發現加熱時間從 15 分鐘延長到 30 分鐘時，

開放電壓不會改變但是短路電流會下降，故效率從 0.020% 下降至 0.016%，當加熱時間繼續拉長至 45 分鐘時，開放電壓與短路電流都會稍微下降，最後效率會衰減至 0.015%。

由以上結果可發現燒結不同溫度持溫 15 至 45 分鐘時，所有元件隨溫度增高，短路電流、開放電壓都會下降，其中短路電流的下降量比較多，因此光電轉換效率會衰減。當固定溫度燒結不同時間，可發現除了 150°C 加熱時間從 15 至 30 分鐘的元件，短路電流、開放電壓及光電轉換效率都會上升，其他元件效率都是衰減。因為燒結減少 PbSe 薄膜上的油酸同時讓粒子成長，且增加薄膜結晶性，減少粒子之間的障礙與距離，增加載子漂移速率和導電率，故短路電流上升，因此 150°C 持溫 30 分鐘的元件效率會提高。但當燒結溫度或是時間持續增加，此時會造成電阻上升，效率減少^[29,71-77]。

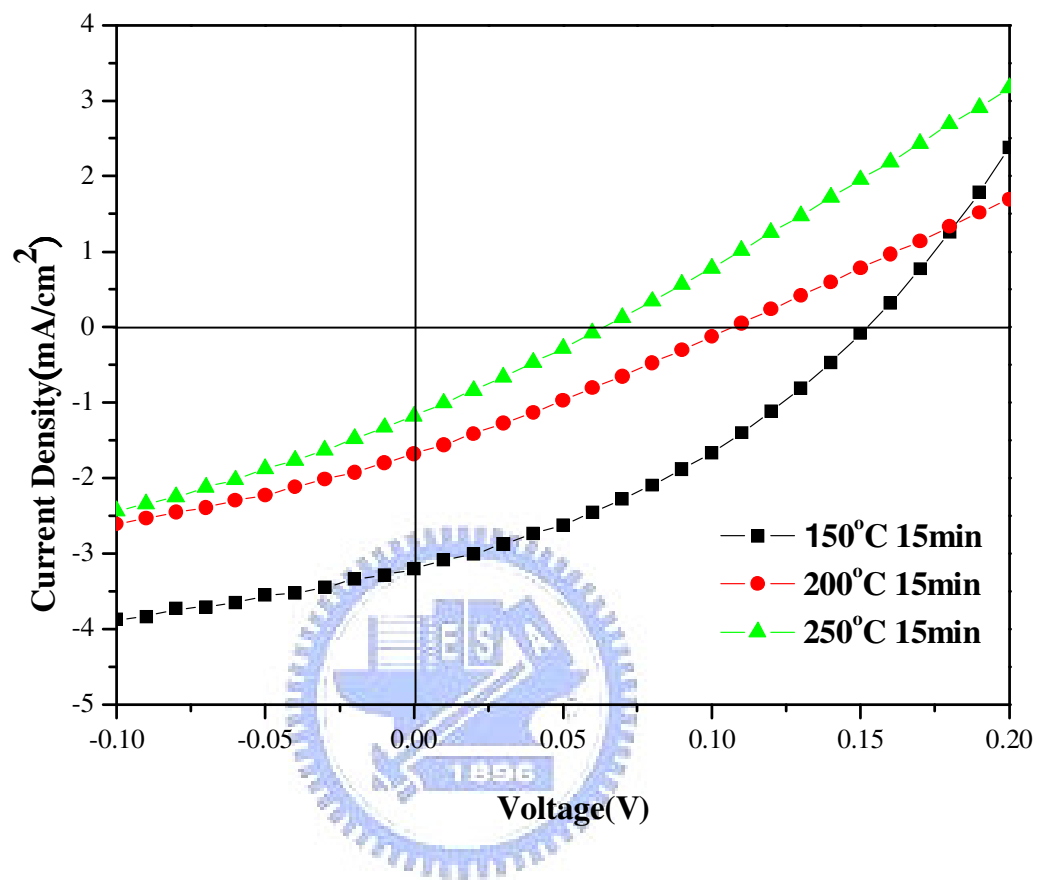


圖 5-27 PbSe 薄膜不同溫度燒結 15 分鐘之 I-V 圖。

表 5-5 PbSe 薄膜不同溫度燒結 15 分鐘之 I-V 曲線數據圖。

溫度	Voc[V]	Jsc[mA/cm^2]	FF[%]	η [%]
150 °C	0.15	3.20	35.27	0.169
200 °C	0.11	1.68	26.23	0.048
250 °C	0.06	1.18	28.14	0.020

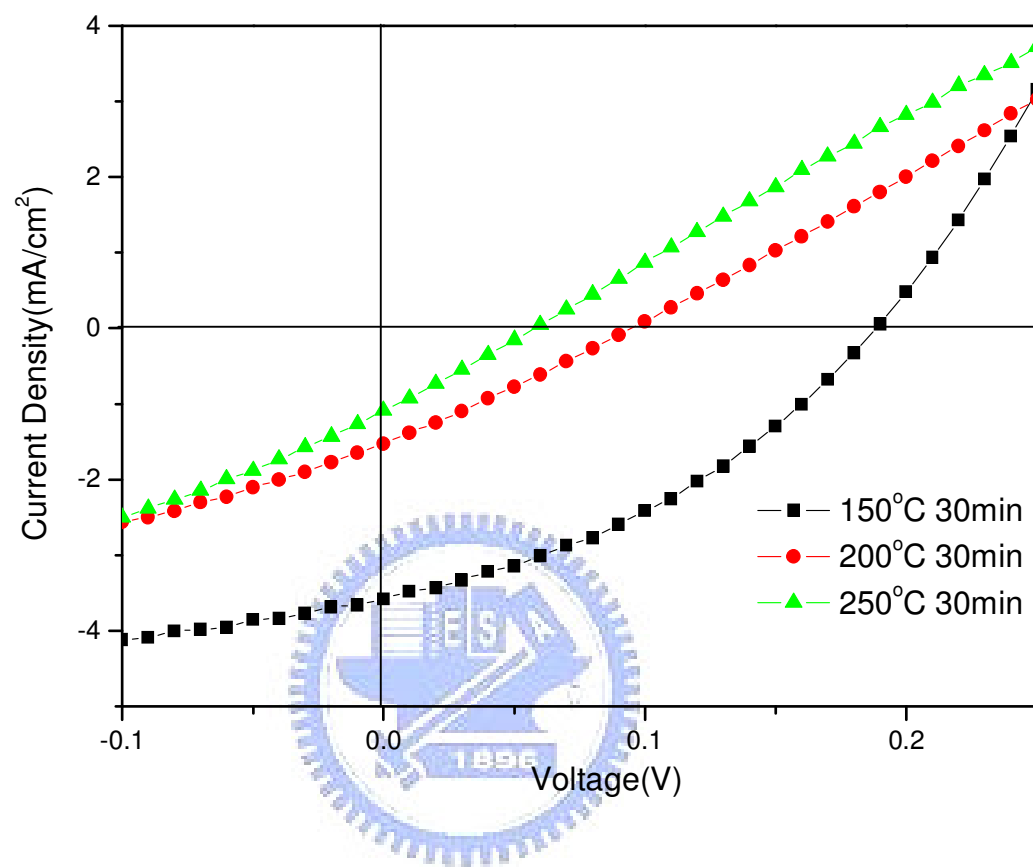


圖 5-28 PbSe 薄膜不同溫度燒結 30 分鐘之 I-V 圖。

表 5-6 PbSe 薄膜不同溫度燒結 30 分鐘之 I-V 曲線數據圖。

溫度	Voc[V]	Jsc[mA/cm ²]	FF[%]	η [%]
150 °C	0.19	3.57	36.52	0.248
200 °C	0.09	1.53	28.15	0.039
250 °C	0.06	1.09	25.08	0.016

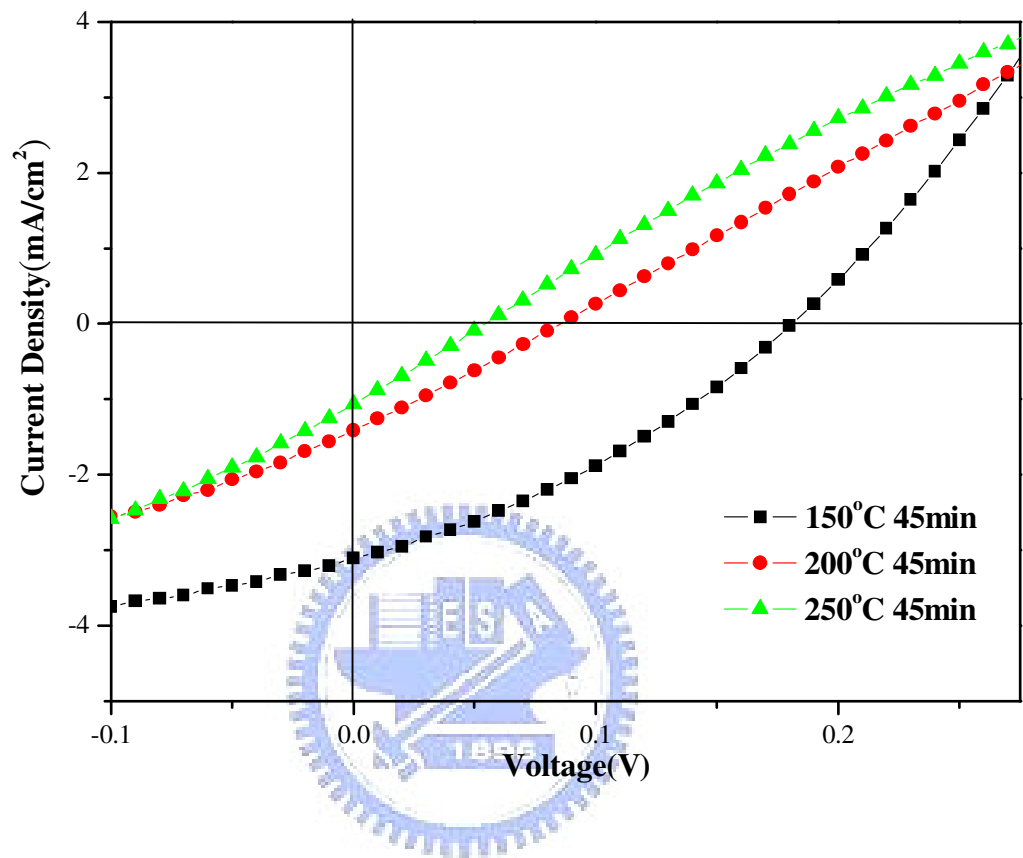


圖 5-29 PbSe 薄膜不同溫度燒結 45 分鐘之 I-V 圖。

表 5-7 PbSe 薄膜不同溫度燒結 45 分鐘之 I-V 曲線數據圖。

溫度	Voc[V]	Jsc[mA/cm ²]	FF[%]	η [%]
150 °C	0.18	3.11	33.65	0.188
200 °C	0.09	1.41	24.64	0.031
250 °C	0.05	1.06	27.72	0.015

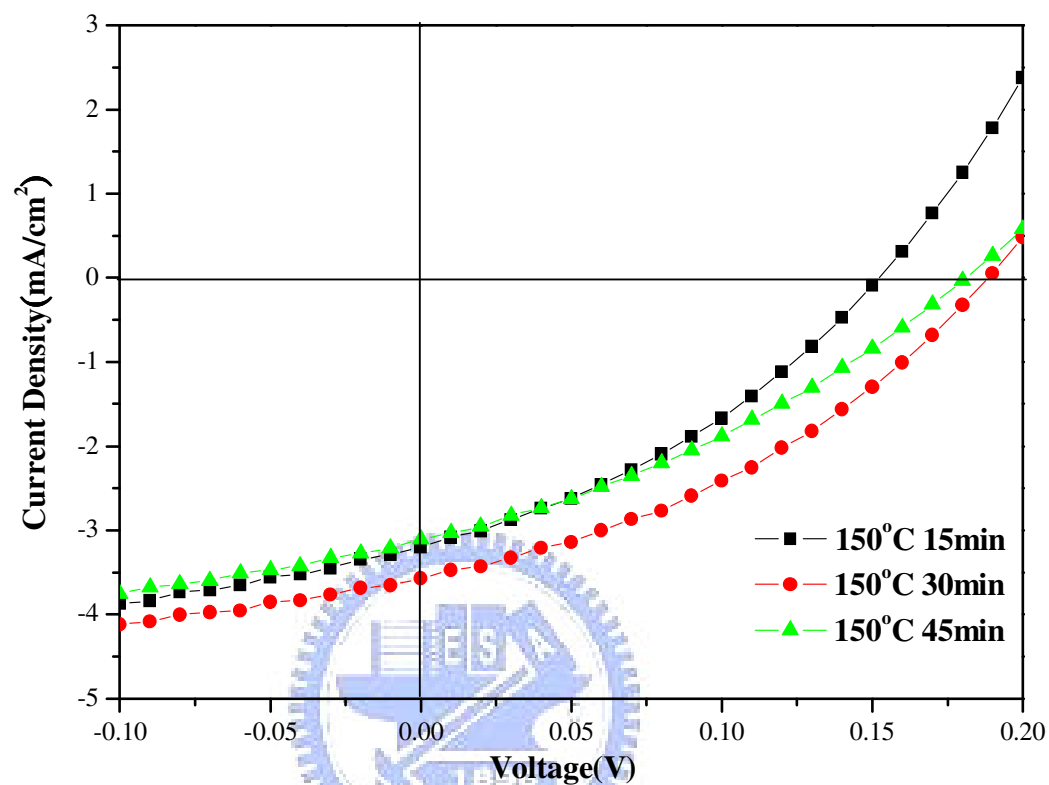


圖 5-30 PbSe 薄膜 150°C 燒結不同時間之 I-V 圖。

表 5-8 PbSe 薄膜 150°C 燒結不同時間之 I-V 曲線數據圖。

加熱時間	Voc[V]	Jsc[mA/cm ²]	FF[%]	η [%]
15min	0.15	3.20	35.27	0.169
30min	0.19	3.57	36.52	0.248
45min	0.18	3.11	33.65	0.188

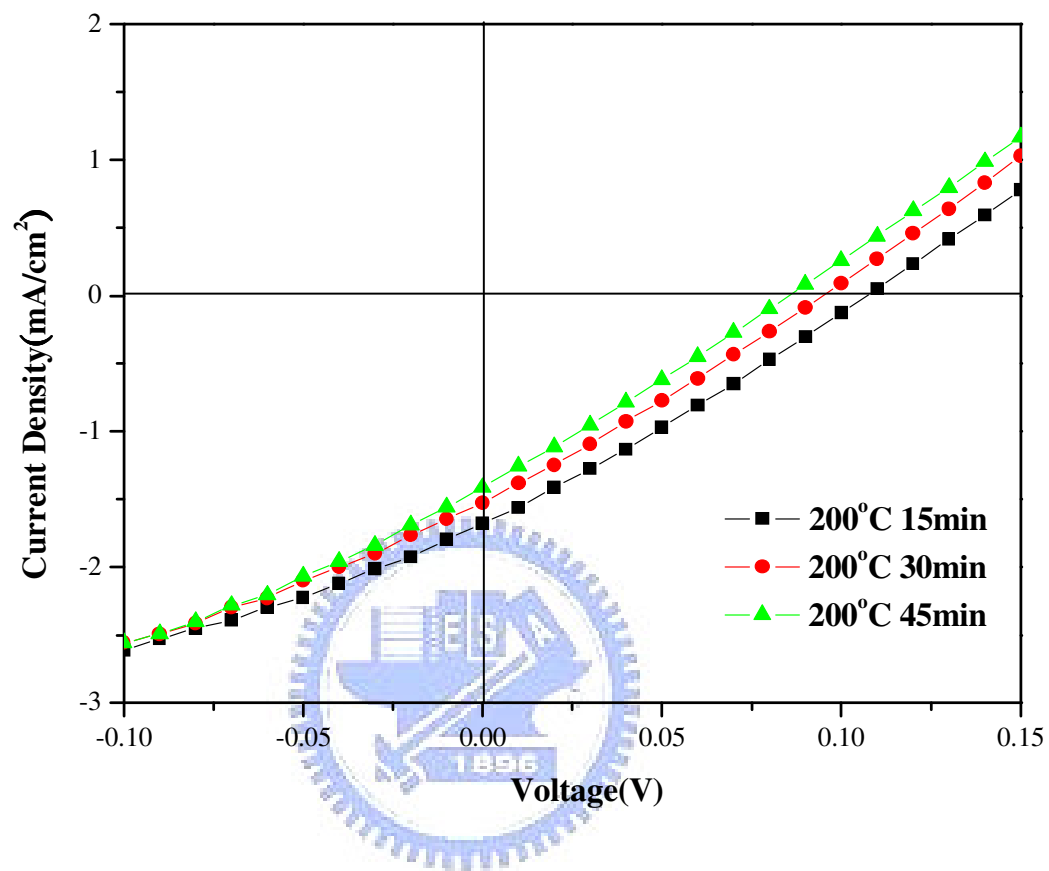


圖 5-31 PbSe 薄膜 200°C 燒結不同時間之 I-V 圖。

表 5-9 PbSe 薄膜 200°C 燒結不同時間之 I-V 曲線數據圖。

加熱時間	Voc[V]	Jsc[mA/cm ²]	FF[%]	η [%]
15min	0.11	1.68	26.23	0.048
30min	0.09	1.53	28.15	0.039
45min	0.09	1.41	24.64	0.031

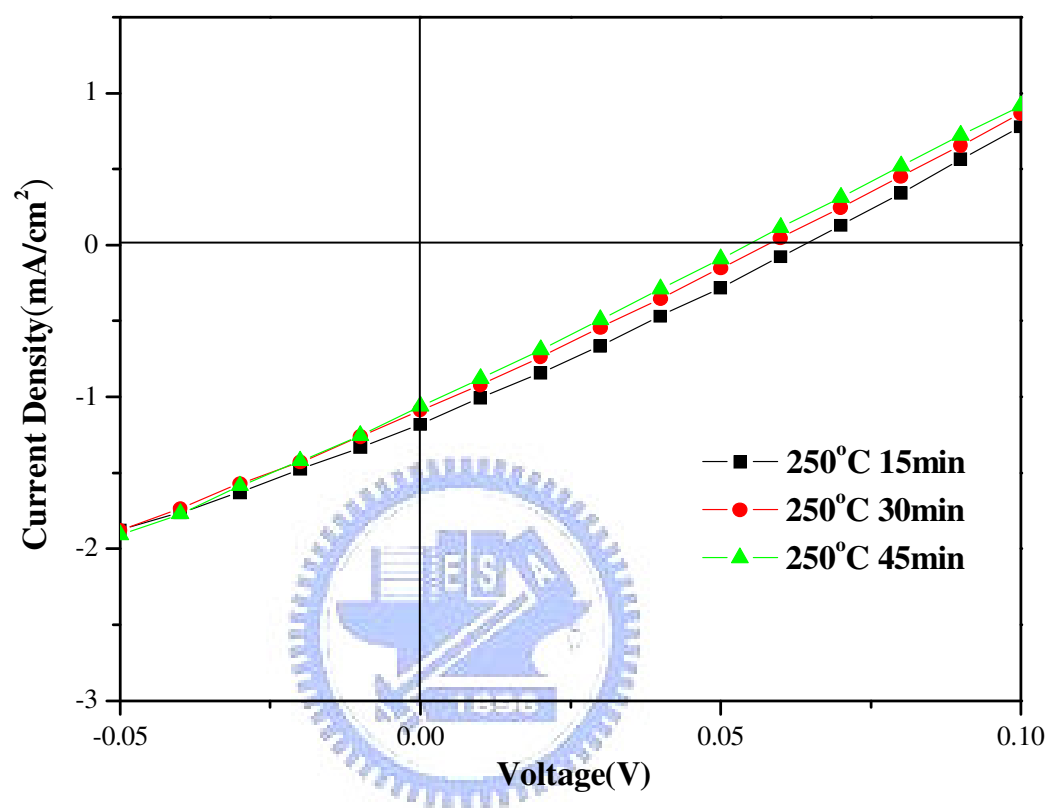


圖 5-32 PbSe 薄膜 250°C 燒結不同時間之 I-V 圖。

表 5-10 PbSe 薄膜 250°C 燒結不同時間之 I-V 曲線數據圖。

加熱時間	Voc[V]	Jsc[mA/cm ²]	FF[%]	η [%]
15min	0.06	1.18	28.15	0.020
30min	0.06	1.09	25.08	0.016
45min	0.05	1.06	27.72	0.015

5-6-3 PbSe 薄膜結構對於太陽光以及 IR 光之轉換效率影響

由以上實驗數據可得知，當改質液為 4M 浸泡一小時並燒結 150 °C 持溫 30 分鐘時，光電轉換效率為最佳。於是比較在相同實驗條件下，使用 PCBM:P3HT 製備的單層薄膜與 PbSe/PCBM:P3HT 雙層薄膜之太陽能電池，在光電換效率上的差異。

首先製備相同混摻比例之 PCBM:P3HT 單層薄膜及最佳效率的 PbSe/PCBM:P3HT 雙層薄膜，最後分別做成元件。測量元件對於太陽光的轉換效率，如圖 5-33 及表 5-11，可以發現 PbSe/PCBM:P3HT 雙層薄膜元件的開放電壓、短路電流和填充因子都會上升，故光電轉換效率從 0.248% 增加至 0.100%，。最後將此元件與純 PCBM:P3HT 元件拿去測量 IR 光轉換效率，如圖 5-34 及表 5-12，可發現改質且燒結後的 PbSe/PCBM:P3HT 雙層薄膜元件，其開放電壓、短路電流和填充因子都比 PCBM:P3HT 單層薄膜元件高，故其 IR 光電轉換效率從 0.0002% 上升至 0.0035%。

由表 5-11 和 5-12 可以得知 PbSe/PCBM:P3HT 雙層薄膜相較於 PCBM:P3HT 單層薄膜元件，其太陽光轉換效率增加了 2.4 倍，IR 光轉換效率增加了 17 倍，然而 PbSe 薄膜之所以能夠有效增進整體光電轉換效率，綜合所有性質與結構分析，可以歸類出以下原因：

- 1.藉由 Near IR-UV-Visible 光譜可以得知，PbSe 量子點的光吸收波長從

可見光橫跨至紅外光範圍，而 PCBM:P3HT 的吸收範圍主要是位在可見光，其在紅外光只有很微弱的吸收，結合 PbSe 薄膜與 PCBM:P3HT 薄膜可發現可見光至紅外區的吸收增強了。表 5-12 針對紅外光的光電轉換效率，可以看出多了 PbSe 薄膜，可以使 IR 光轉換效率增加 17 倍。所以 PbSe 量子點增加了 PbSe/PCBM:P3HT 元件在紅外光範圍的吸收，因而提升元件光電轉換效率。

2 經 FTIR 和 SEM 的分析可以得知，藉由改質可將 PbSe 表面的油酸官能基去除，減少粒子之間的距離。因為油酸官能基會阻礙電子的傳輸，在 PbSe 表面形成絕緣層，因此藉由油酸官能的去除，可以增加導電度，提高光電流。

3. 從 XRD 和 SEM 的鑑定，發現 PbSe 薄膜燒結後會造成粒子成長，減少粒子之間障礙和距離，結晶性會變好。

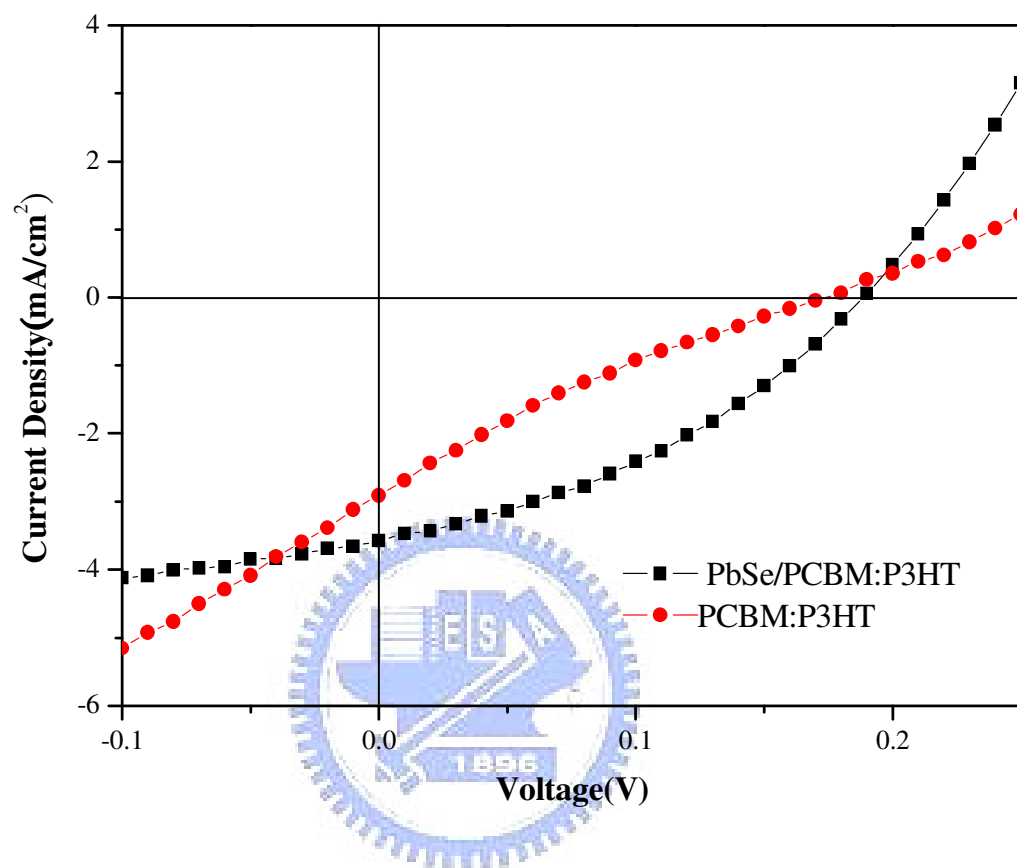


圖 5-33 PbSe/PCBM:P3HT 與純 PCBM:P3HT 元件之 I-V 圖。

表 5-11 PbSe/PCBM:P3HT 與純 PCBM:P3HT 元件之 I-V 曲線數據圖。

PCBM:P3HT (0.8:1)	Voc[V]	Jsc[mA/cm ²]	FF[%]	η [%]
PbSe/PCBM:P3HT	0.19	3.57	36.52	0.248
PCBM:P3HT	0.017	2.91	20.18	0.100

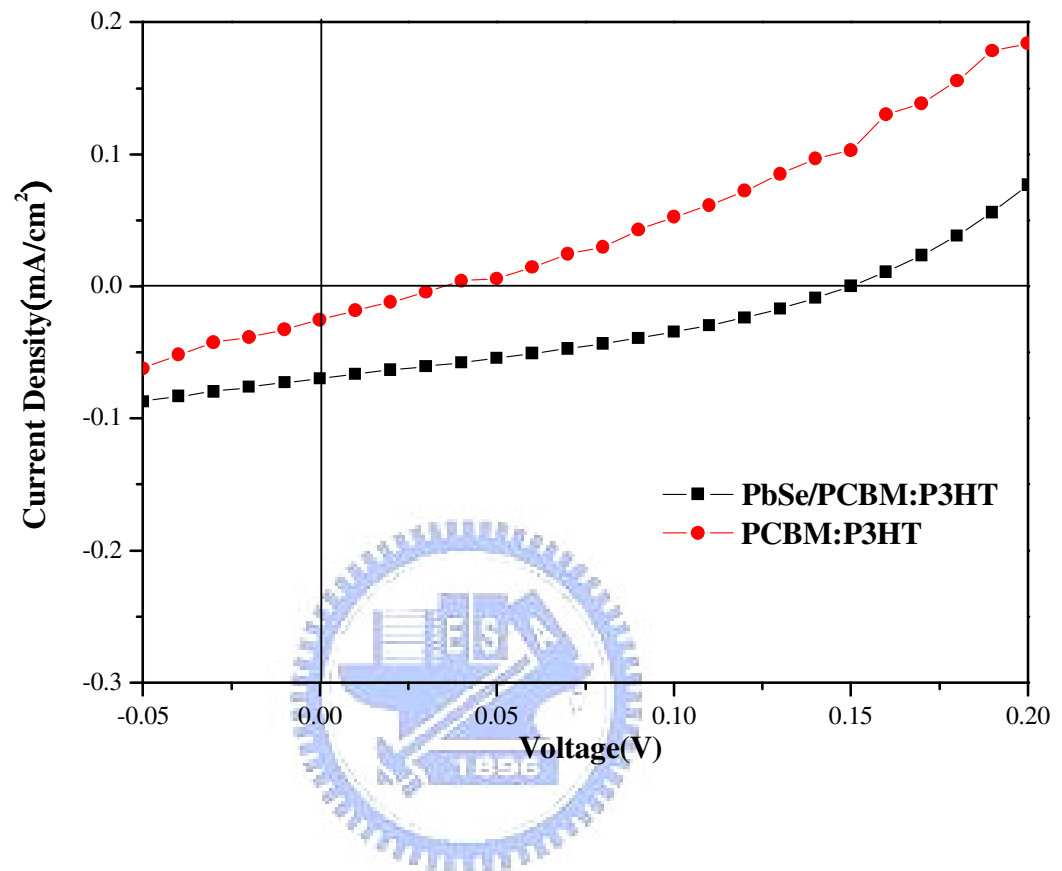


圖 5-34 PbSe/PCBM:P3HT 與純 PCBM:P3HT 元件之 IR 光 I-V 圖。

表 5-12 PbSe/PCBM:P3HT 與純 PCBM:P3HT 元件之 IR 光 I-V 曲線數據圖。

PCBM:P3HT (0.8:1)	Voc[V]	Jsc[mA/cm ²]	FF[%]	η [%]
PbSe/PCBM:P3HT	0.15	0.07	33.66	0.0035
PCBM:P3HT	0.04	0.03	23.24	0.0002

第六章 結論

本實驗可以使用溶液相(solution phase)法^[41]，成功合成出不同第一激發吸收波長的 PbSe 量子點，並利用化學處理法將 PbSe 薄膜浸泡在改質溶液 butylamine in acetonitrile 中去除油酸，再將此薄膜在氮氣下進行燒結，最後旋轉塗佈上 PCBM:P3HT 薄膜，製備成太陽能電池。根據本實驗的各項分析結果，可得到以下幾點結論：

☆ PbSe 薄膜結構鑑定與性質分析

1. PbSe 薄膜在氮氣下進行不同溫度的燒結，可以去除油酸並導致粒子成長，減少粒子之間的距離，造成第一激發吸收波長紅位移，而且也會增加結晶性。
2. 用化學處理法將 PbSe 薄膜浸泡在改質溶液 butylamine in acetonitrile 中去除油酸，可以成功去除油酸官能基，減少粒子之間的距離，並因為改質液濃度或浸泡時間不同，造成油酸去除量和薄膜表面型態不同。
3. 改質完的 PbSe 薄膜經由 FTIR 鑑定，發現油酸特徵峰強度減弱，但偵測不到氨基的特徵峰，而且由 SEM 可發現改質後薄膜會出現很大的裂縫，這主要是油酸被去除所造成的，由文獻上可知是由於氨基吸附在 PbSe 的濃度太少，因此 FTIR 無法偵測到，且化學處理法主要是去除油酸並不是置換油酸^[50]。

4.將改質後 PbSe 薄膜在氬氣下進行不同溫度的燒結，可以增加油酸的去除量，同樣也會造成第一激發吸收波長紅位移。

✧ 太陽能電池元件轉換效率分析

1.當改質液濃度越高或是浸泡時間越長，可增加油酸去除量，因此可提高 PbSe 薄膜的導電率，促進光電轉換效率，其中以改質液濃度 4M 浸泡一小時的元件效率最高，故選擇此條件做為最佳化改質參數。

2. 將改質後 PbSe 薄膜在氬氣下進行不同溫度的燒結，其中以 150 °C 持溫 30 分鐘為最佳燒結條件，若燒結時間或溫度持續增加，此時電阻會上升造成導電率下降^[29,71-77]。

3.具有 PbSe 薄膜的太陽能電池，因 PbSe 薄膜在可見光至近紅外光區有吸收，加上改質和燒結可以去除不導電的油酸官能基並增加薄膜結晶性，使 PbSe/PCBM:P3HT 元件的光電轉換效率比 PCBM:P3HT 薄膜元件高，從 0.100%提升至 0.248%，增加 2.4 倍，同時 IR 光轉換率從 0.0002%上升至 0.0035%，增加 17.5 倍。

4.此研究中的元件光電轉換效率仍然偏低，是因為 PbSe 薄膜的吸光強度比 PCBM:P3HT 薄膜弱，可從圖 5-23 的吸收光譜圖看出加入 PbSe 薄膜主要是增加紅外光範圍的吸收強度，可見光範圍的吸收仍然主要是由 PCBM:P3HT 貢獻的，所以若要提升光電轉換效率，則必須增加 PbSe 薄膜的吸光強度，以提升 PCBM:P3HT 可見光至紅外光的吸收。

參考文獻

1. 葉瑞銘，「奈米科技導論」，高立出版社(2004)
2. http://www.nsf.gov/od/lpa/priority/nano/nano_intro.htm
3. C. F. Landes, S. Link, M. B. Mohamed, B. Nikoobakht, M. A. El-Sayed, *Pure Appl. Chem.* **2002**, 74, 1675.
4. M. B. Mohamed, C. Burda, M. A. El-Sayed, *Nano Lett.* **2001**, 1, 589.
5. 莊萬發編撰，超微粒子理論應用，復漢出版社，台灣，1995。
6. R. Rosseti, S. Nakahara, L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **1983**, 79, 1086.
7. A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 13226.
8. S. E. Shaheen et al, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 841.
9. M.A. Green, K. Emery, D. L. King, S. Igari, W. Warta, *Prog. Photovoltaics* **2001**, 9, 287.
10. U. W. Huynh, J. J. Dittmer, A. P. Alivisatos, *Science* **2002**, 295, 2425.
11. N. C. Greenham, P. Xiaogang, A. P. Alivisatos, *Phys. Rev. B* **1996**, 54, 17628.
12. U. W. Huynh, P. Xiaogang, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 923.
13. K. J. Less, E. G. Wilson, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **1973**, 6, 3110.
14. Z. Bao, A. Dodabalapur, Lovinger, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 69, 4108
15. L. Bozano, S. A. Carter, J. C. Scott, G. G. Malliaras, P. J. Brock, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 74, 1132.
16. R. J. Kline, M. D. McGehee, E. N. Kadnikova, J. Liu, J. M. J. Frechet, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1519.
17. H. Sirringhaus, N. Tessler, R. Friend, *Science* **1998**, 280, 1741.
18. A. Babel, S. Jenekhe, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 371.
19. T. Rueckes, K. Kim, E. Joselevich, G. Y. Tseng, C. L. Cheung, C. M. Lieber, *Science* **2000**, 289, 94.

- 20.X. Zhan, Z. Tan, B. Domercq, S. R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 7247.
- 21.S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1324.
- 22.H. Weller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32, 41.
- 23.G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science* **1995**, 270, 1789.
- 24.C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen. *Adv. Fun. Mat.* **2001**, 11, 15.
- 25.C.D. Dimitrakopoulos, P.R.L. Malenfant, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 99.
- 26.J. Y. Kim, S. H. Kim, H.-H. Lee, K. Lee, W. Ma, X. Gong, A. J. Heeger, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 572.
- 27.I. Gur, N. A. Fromer, M. L. Geier, A. P. Alivisatos, *Science* **2005**, 310, 462.
28. W. L. Ma, C. Y. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 1617.
- 29.E. J. D. Klem, D. D. MacNeil, L. Levina, E. H. Sargent, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 1.
- 30.X. J. Wang, E. Perzon, F. Oswald, F. Langa, S. Admassie, M. R. Andersson, O. Inganäs, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 1665.
31. J. Cheon, J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3838.
32. A. L. Rogach, A. Kornowski, A. Eychmüller, H. Weller, M. Gao, S. Kirstein, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 3065.
33. G. Hodes, B. Alpers, H. Demange, I. Rubinstein, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 4943.
34. J. L. Delpanche, J. Dille, J. Reisse, G. J. Long, A. Mohan, F. Grandjean, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 946.
35. L. Rajeshwar, N. Myung, N. R. de Tacconi, *Electrochem. Commun.* **1999**, 42.
36. N. F. Borrelli, D. W. Smith, *J. Non-cryst. Solids* **1994**, 180, 25.
37. A. Lipovskii, E. Kolobkova, V. Petrikov, I. Kang, A. Olkhovets, T. Krauss, M. Thomas, J. Silcox, F. Wise, Q. Shen, S. Kycia, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 71, 3406.
38. A. A. Lipovskii, E. V. Kolobkova, A. Olkhovets, V. D. Petrikov, F. Wise, *Phys. E*

2000,5,157.

39. T. Trindade, P. O. O'Brien, X. Zhang, M. J. Motevalli, *Mater. Chem.* **1997**, 7,1011.
40. M. A. Hines, G. D. Scholes , *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1844.
41. W. W. Yu, J. C. Falkner, B. S. Shih, V. L. Colvin, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 3318.
42. C. Kaito, Y. Saito, K. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1987**, 26, 1973.
43. W. Wang, Y. Liu, Y. Zhan, C. Zheng, G. Wang, *Mater. Res. Bull.* **2001**, 36,1977.
44. C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8706.
45. F. W. WISE, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 773.
46. A. J. Nozik, *Physica E* **2002**, 14, 115.
47. R. D. Schaller, V. Klimov, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92, 186601.
48. R. J. Ellingson, M. C. Beard, J. C. Johnson, P. Yu, O. I. Micic, A. J. Nozik, A. Shabaev, A. L. Efros, *Nano Lett.* **2005**, 5, 865.
49. D. V. Talapin, C. B. Murray, *SCIENCE* **2005**, 310, 86.
50. M. Law, J. M. Luther, Q. Song, B. K. Hughes, C. L. Perkins, A. J. Nozik, *J. AM. CHEM. SOC.* **2008**, 130, 5974.
51. J. M. Luther, M. Law, Q. Song, C. L. Perkins, M. C. Beard, A. J. Nozik, *ACS Nano* **2008**, 2, 271.
52. M. C. Hanna, A. J. Nozik, *J. Appl. Phys.* **2006**, 100, 074510/1.
53. M. C. Beard, R. J. Ellingson, *Laser Photonics Rev.* **2008**, 2, 377.
54. M. Law, M. C. Beard, S. Choi, J. M. Luther, M. C. Hanna, A. J. Nozik, *Nano Lett.* **2008**, 8, 3904.
55. G. Konstantatos, I. Howard, A. Fischer, S. Hoogland, J. Clifford, E. Klem, L. Levina, E. H. Sargent, *NATURE* **2006**, 442, 180.
56. S. A. McDonald, G. Konstantatos, S. Zhang,; P. W. Cyr, E. J. D. Klem, L. Levina, E. H. Sargent, *Nat. Mater.* **2005**, 4, 138.

57. G. I. Koleilat, L. Levina, H. Shukla, S. H. Myrskog, S. Hinds, A. G. Pattantyus-Abraham, E. H. Sargent, *ACS Nano* **2008** , 2 , 833.
58. D. A. R. Barkhouse, A. G. Pattantyus-Abraham, L. Levina, E. H. Sargent, *ACSNANO*, **2008**, 2, 2356.
59. K. W. Johnston, A. G. Pattantyus-Abraham, J. P. Clifford, S. H. Myrskog, D. D. MacNeil, L. Levina, E. H. Sargent, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 151115.
60. S. Zhang, P. W. Cyr, S. A. McDonald, G. Konstantatos, E. H. Sargent, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 233101..
61. D. Cui, J. Xu, T. Zhu, G. Paradee, S. Ashok, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 183111.
62. K. R. Choudhury, W. J. Kim, Y. Sahoo, K. S. Lee, P. N. Prasad, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89, 051109.
63. R. Thapa, K. R. Choudhury, W. J. Kim, Y. Sahoo, A. N. Cartwright, P. N. Prasad, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 252112 .
64. X. Jiang, R. D. Schaller, S. B. Lee, J. M. Pietryga, V. I. Klimov, A. A. Zakhidov, *J. Mater. Res.* **2007**, 22, 2204.
65. J. Seo, S. J. Kim ,W. J. Kim, R. Singh, M. Samoc, A. N. Cartwright, P. N. Prasad, *Nanotechnology* **2009**, 20, 095202.
66. D.H. Cui, J. Xu, S.Y. Xu, G. Paradee, B.A. Lewis, M.D. Gerhold, , *IEEE Trans. Nanotechnol.* **2006**, 5 , 362.
67. A. A. R. Watt, D. Blake, J. H. Warner, E. A. Thomsen, E. L. Tavenner, H. Rubinsztein-Dunlop, P. Meredith, , *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2005**, 38, 2006.
68. A. Maria, P. W. Cyr, E. J. D. Klem, L. Levina, E. H. Sargent, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 213112.
69. S. Güenes, K.P. Fritz, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, S. Kumar, G. D. Scholes, *Solar Energy Mater. Solar Cells* **2007**, 91, 420.
70. K. P. Fritz, S. Güenes, J. Luther, S. Kumar, N. S. Sariciftci, G. D. Scholes,

- J. Photochem. Photobio. A: Chem.* **2008**, 195, 39.
71. Ethan J. D. Klem, Harnik Shukla, Sean Hinds, Dean D. MacNeil, Larissa Levina, Edward H. Sargent, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92 , 212105.
72. P.K. Nair, M.T.S. Nair, V.M. Garcia, O.L. Arenas, Y. Pena, A. Castillo, I.T. Ayala, O. Gomezdaza, A. Sanchez, J. Campos, H. Hu, R. Suarez, M.E. Rincon ,*Solar Energy Mater. Solar Cells* **1998**, 52, 313.
73. O. Gomez-Daza, V. M. Garcí'a, M. T. S. Nair, P. K. Nair, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 68, 1968.
74. M. T. S. Nair, P. K. Nair, R. A. Zingaro, E. A. Meyers, *J. Appl. Phys.* **1993**, 74, 1879.
75. E. Lifshitz, M. Brumer, A. Kigel, A. Sashchiuk, M. Bashouti, M. Sirota, E. Galun, Z. Burshtein, A. Q. Le Quang, I. Ledoux-Rak, J. Zyss, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 25356.
76. H. E. Romero, M. Drndic, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 95, 156801.
77. M. Drndic, M. V. Jarosz, N. Y. Morgan, M. A. Kastner, M. G. Bawendi, *J. Appl. Phys.* **2002**, 92, 7498.