

國立交通大學

材料科學與工程研究所

碩士論文

量子點應用於聚(3-己烷基噻吩):[6,6]-苯基-碳 61-丁酸

甲脂異質接面太陽能電池之研究

Incorporating quantum dots into poly(3-hexylthiophene) : [6,6]- phenyl-

C61-butyric acid methyl ester bulk heterojunction solar cell

研究生:吳宗諭

指導教授:韋光華 博士

中華民國九十八年八月

量子點應用於聚(3-己烷基噻吩):[6,6]-苯基-碳 61-丁酸甲脂異
質接面太陽能電池之研究

Incorporating quantum dots into poly(3-hexylthiophene) : [6,6]- phenyl-
C61-butyric acid methyl ester bulk heterojunction solar cell

研究生:吳宗諭

Student : **Tsung-Yu Wu**

指導教授:韋光華 博士

Advisor: **Dr. Kung- Hwa Wei**



A Thesis

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

Materials Science & Engineering

August 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 九十八 年 八 月

量子點應用於聚(3-己烷基噻吩):[6,6]-苯基-碳 61-丁酸甲脂

異質接面太陽能電池之研究

研究生：吳宗諭

指導教授：韋光華 博士

國立交通大學材料科學與工程研究所

摘要

本論文之研究目的在於將 CdSe 量子點和 CdSe/ZnSe 核殼結構量子點混入 P3HT:PCBM 混摻有機太陽能電池中的吸光層，觀察其加入後對太陽能電池產生的影響。

在實驗部份，一開始將以化學溶膠法合成 CdSe 量子點和 CdSe/ZnSe 核殼量子點，並使用紫外光-可見光吸收光譜儀與光激發光光譜儀對合成出的量子點進行量測，觀察其光學性質，再以穿透式電子顯微鏡觀看量子點的大小。之後將量子點加入 P3HT:PCBM 異質接面太陽能電池中的吸光層，成為 CdSe(或 CdSe/ZnSe):P3HT:PCBM 三元組成的吸光層，經由測量電流-電壓曲線圖發現當量子點加入時，太陽能電池的短路電流會增加，進而使光電轉換效率提升，且加入 CdSe/ZnSe 核殼量子點時，可比加入 CdSe 量子點的太陽能電池產生較大的短路電流和有較佳的填充因子。因此之後便主要以 CdSe/ZnSe 核殼量子點來製作太陽能電池，藉由改變吸光層中 CdSe/ZnSe 核殼量子點的濃度，觀察元件電性參數變化的趨勢，並找出可達

最佳光電轉換效率時的濃度。最後使用穿透式電子顯微鏡和原子力顯微鏡觀察當 CdSe/ZnSe 核殼量子點加入吸光層後，對吸光層表面形貌造成的影響。



Incorporating quantum dots into poly(3-hexylthiophene) : [6,6]- phenyl-
C61-butyric acid methyl ester bulk heterojunction solar cell

Student : Tsung-Yu Wu

Advisor : Dr. Kung-Hwa Wei

Department of Material Science and Engineering National Chiao Tung
University

Abstract

In this thesis, we incorporated cadmium selenium (CdSe) quantum dots or cadmium selenium/zinc selenium (CdSe/ZnSe) core-shell quantum dots into poly(3-hexylthiophene) (P3HT) : phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM) bulk heterojunction solar cell, and studied the quantum dots effect in the ternary bulk heterojunction solar cell.

First, we used chemical colloidal method to synthesize CdSe quantum dot and CdSe/ZnSe core-shell quantum dot. The optical property of the quantum dots were analyzed by UV-Vis absorption spectrometry and photoluminescence (PL) spectrometry, and the size were determined by transmission electron microscopy (TEM). Second, we incorporated CdSe quantum dots or CdSe/ZnSe core/shell quantum dots into P3HT : PCBM bulk heterojunction solar cell. We found the short circuit current density of the solar cell increased after

incorporating with the quantum dots. We also found the device incorporated with CdSe/ZnSe core/shell quantum dots have better short circuit current density and fill factor then incorporated with CdSe quantum dots. We fabricated solar cells with various blend ratio of CdSe/ZnSe core/shell quantum dots to study the optimum device performance. Finally, we used TEM and atomic force microscopy (AFM) to study the morphology of CdSe/ZnSe : P3HT : PCBM thin film.



謝誌

一轉眼，兩年的碩士班生涯即將結束，而在這兩年的求學與研究中，首先我要感謝指導老師韋光華教授不辭辛勞的指導與關懷，使我的研究論文得以完成；以及口試委員裘性天教授、陳方中教授與徐雍瑩教授對於論文的建議與指導，也使論文能夠更加完備。

接著我要感謝實驗室的各個成員讓我有個豐富的碩士生涯，特別是邱茂源學長，帶領身為初學者的我進入這門研究領域，且給我相當多的指引。還有耀德學長、清茂學長、旭生學長、碩麟學長、冠宇學長、茂川學長、育堂學長、芝吟學姊、家閔學長、明鑫學長、昌隆學長、建民學長、永盛學長、莉華學姊和璨丞學長，感謝你們在課業上、實驗上及生活上的幫助。秉萱、璽夷、上哲和士彬，和你們一起上課、作實驗的日子，也讓我受益良多。以及柏宇學弟、慧妮學妹、毓倩學妹、曜璿學弟，為實驗室帶來新的活力和歡笑。還有助理克瑜、靜宜、子珊，幫助實驗室打點一切。以及實驗室新加入的成員，玗儀學姊、志明學長、奕任學弟、雨馨學妹，祝你們在之後的日子實驗順利。

最後我要感謝家人的支持與鼓勵，讓我可以無後顧之憂的專心完成我的學業；在此祝大家都能夠身體健康，並能朝人生的目標邁進。

總目錄

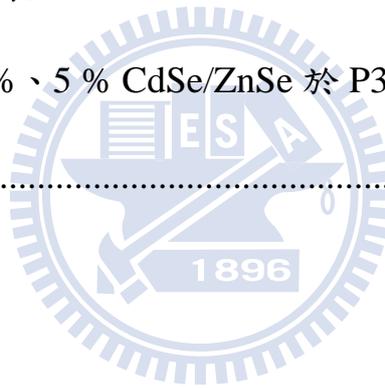
中文摘要	I
英文摘要	III
謝誌	V
總目錄	VI
表目錄	IX
圖目錄	X
第一章 序論	1
1-1 前言	1
1-2 太陽能電池	1
1-3 奈米材料	4
1-4 量子點	5
第二章 原理與文獻回顧	9
2-1 光電轉換原理簡介	9
2-2 有機太陽能電池光電轉換原理	11
2-3 太陽能電池的電路模型	13
2-4 有機太陽能電池結構演進	16
2-4-1 單層有機太陽能電池	17

2-4-2 雙層有機太陽能電池	18
2-4-3 摻混或異質接面有機太陽能電池	19
2-4-4 有序異質接面有機太陽能電池	20
2-5 導電高分子-碳材摻混太陽能電池	21
2-6 導電高分子-碳材摻混太陽能電池中加入第三組成	23
2-7 CdSe 核殼結構量子點	29
2-8 CdSe 量子點及 CdSe/ZnSe 核殼結構量子點之合成	32
2-9 研究動機與目的	33
第三章 實驗	34
3-1 實驗架構	34
3-2 實驗藥品	35
3-3 實驗儀器	39
3-4 實驗步驟	42
3-4-1 CdSe 量子點之合成	42
3-4-2 CdSe 量子點合成流程圖	43
3-4-3 CdSe/ZnSe 核殼量子點之合成	44
3-4-4 CdSe/ZnSe 核殼量子點合成流程圖	45
3-5 元件製作	46
3-5-1 吸光層之溶液配製	46

3-5-2 太陽能電池製作	47
3-5-3 太陽能電池製作流程圖	48
第四章 結果與討論	50
4-1 CdSe 量子點及 CdSe/ZnSe 核殼量子點性質分析	50
4-1-1 紫外光-可見光吸收光譜分析	50
4-1-2 光激發光譜分析	52
4-1-3 穿透式電子顯微鏡分析	54
4-2 CdSe 及 CdSe/ZnSe 加入 P3HT : PCBM 摻混有機太陽能電池元件分 析	56
4-2-1 效率量測分析	56
4-2-2 紫外光-可見光吸收光譜分析	66
4-2-3 光激發光譜分析	68
4-2-4 原子力顯微鏡分析	70
4-2-5 穿透式電子顯微鏡分析	73
第五章 結論	76
參考文獻	78

表目錄

表 1-1 目前各類型的太陽能電池所能達到的效率及各項電性參數列表....	2
表 1-2 量子點種類.....	5
表 1-3 奈米晶粒表面原子佔總原子數之比例與粒徑大小之間的關係.....	8
表 2-1 加入不同量鉑奈米粒子於太陽能電池所測出的電性參數.....	25
表 2-2 Type- I 量子點能隙與晶格差異比較.....	30
表 4-1 各別混入 3 % CdSe 及 3 % CdSe/ZnSe 於 P3HT:PCBM 吸光層之 元件電性參數表	62
表 4-2 混入 1 %、3 %、5 % CdSe/ZnSe 於 P3HT : PCBM 吸光層之元件 電性參數表	63



圖目錄

圖 1-1 不同粒徑之粒子所對應的分子軌域能階圖.....	7
圖 2-1 太陽能電池光電轉換流程圖.....	10
圖 2-2 半導體內建電場示意圖.....	11
圖 2-3 太陽能電池等效電路圖.....	14
圖 2-4 太陽能電池之電流-電壓曲線圖.....	16
圖 2-5 四種不同結構之有機太陽能電池.....	17
圖 2-6 單層 merocyanine 有機太陽能電池元件結構圖與 merocyanine 分子	18
圖 2-7 單層 PPV 有機太陽能電池元件結構圖.....	18
圖 2-8 CuPc 和 PV 製作之有機太陽能電池元件.....	19
圖 2-9 MEH-PPV 和 PCBM 摻混製成單層有機太陽能電池元件結構圖..	20
圖 2-10 於太陽能電池作為電子予體的導電高分子之結構圖.....	22
圖 2-11 加入不同量之金和銀奈米粒子於太陽能電池所測出的電性參數	23
圖 2-12 不同 phthalocyanine 染料分子含量之元件外部量子轉換效率圖..	25
圖 2-13 含 SiPc 染料分子元件之吸收光譜與外部量子轉換效率圖.....	26
圖 2-14 SiPc 在 P3HT : PCBM 組成中助於電子-電洞對分離示意圖.....	27
圖 2-15 加入不同奈米碳管濃度於太陽能電池之電性參數變化趨勢.....	28
圖 2-16 加入的非揮發性添加物之分子結構圖.....	28

圖 2-17 Type- I 核殼量子點之結構與能階結構示意圖.....	30
圖 2-18 Type- II 核殼量子點之結構與能階結構示意圖	31
圖 3-1 實驗所製作的太陽能電池結構示意圖	49
圖 4-1 CdSe 量子點和 CdSe/ZnSe 核殼量子點紫外光-可見光吸收光譜圖	51
圖 4-2 CdSe 量子點和 CdSe/ZnSe 核殼量子點光激發光吸收光譜圖.....	53
圖 4-3 CdSe 量子點 TEM 觀測圖.....	55
圖 4-4 CdSe/ZnSe 核殼量子點 TEM 觀測圖	55
圖 4-5 各別混入 5 %CdSe 及 5 %CdSe/ZnSe 於 P3HT : PCBM 吸光層之 元件電性參數統計圖	59
圖 4-6 各別混入 10 % CdSe 及 10 %CdSe/ZnSe 於 P3HT : PCBM 吸光層 之元件電性參數統計圖	60
圖 4-7 混入 2 %、5 %、8 % CdSe/ZnSe 於 P3HT : PCBM 吸光層之元件 電性參數統計圖	61
圖 4-8 各別混入 3 %CdSe 及 3 %CdSe/ZnSe 於 P3HT : PCBM 吸光層之 元件電流-電壓曲線圖	62
圖 4-9 混入 1 %、3 %、5 % CdSe/ZnSe 於 P3HT : PCBM 吸光層之元件 電流-電壓曲線圖	63
圖 4-10 CdSe/ZnSe : P3HT : PCBM 組成元件之能階結構示意圖.....	64
圖 4-11 CdSe : P3HT : PCBM 組成元件之能階結構示意圖.....	65

圖 4-12 CdSe : P3HT : PCBM 摻混薄膜之紫外光-可見光吸收光譜圖	67
圖 4-13 CdSe/ZnSe : P3HT : PCBM 摻混薄膜之紫外光-可見光吸收光譜 圖	67
圖 4-14 CdSe : P3HT : PCBM 摻混薄膜之光激發光譜圖	69
圖 4-15 CdSe/ZnSe : P3HT : PCBM 摻混薄膜之光激發光譜圖	69
圖 4-16 P3HT : PCBM 薄膜 AFM 掃圖	71
圖 4-17 1% CdSe/ZnSe : P3HT : PCBM 薄膜 AFM 掃圖	71
圖 4-18 3% CdSe/ZnSe : P3HT : PCBM 薄膜 AFM 掃圖	72
圖 4-19 5% CdSe/ZnSe : P3HT : PCBM 薄膜 AFM 掃圖	72
圖 4-20 1% CdSe/ZnSe : P3HT : PCBM 薄膜 TEM 觀測圖	74
圖 4-21 3% CdSe/ZnSe : P3HT : PCBM 薄膜 TEM 觀測圖	74
圖 4-22 5% CdSe/ZnSe : P3HT : PCBM 薄膜 TEM 觀測圖	75

第一章 序論

1-1 前言

雖然石油、天然氣及煤等這類傳統的石化能源在地表上的含量豐富，但隨著人類科技的快速發展，對於能源的需求也越來越大，在大量開採使用下，使得這些傳統的石化能源即將面臨短缺的危機，其中石油也被預估僅能支撐約四十年，而石油的短缺也造成石油的價格不斷上漲。不僅如此，傳統的石化能源也會對環境造成污染，如使用煤來發電會排放出大量的廢氣及二氧化碳，其中二氧化碳的大量排放也導致地球的溫室效率更加嚴重。因此，開發新的替代能源已是目前最要的工作，而太陽能即為替代能源其中一種。太陽能屬於再生性能源中的一種，有著取之不盡、用之不竭的優點，亦對環境不會造成污染，並且在地球絕大多數地方可以適用。因此在眾多替代能源中，太陽能一直是眾所矚目的一種。

1-2 太陽能電池

第一個太陽能電池在 1954 年由美國的貝爾實驗室發表，使用矽晶作為太陽能電池的材料，其光電轉換效率可達 6% ，之後有其他種類的太陽能電池陸續被發表出來，而這些太陽能電池依使用的材料不同可分為下列幾種類型，表 1-1 為目前各類型的太陽能電池所能達到的效率及各項電性參數列表：

表 1-1 目前各類型的太陽能電池所能達到的效率及各項電性參數列表^[1]

Classification ^a	Effic. ^b (%)	Area ^c (cm ²)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF ^d (%)	Test centre ^e (and date)	Description
Silicon							
Si (crystalline)	25.0 ± 0.5	4.00 (da)	0.705	42.7	82.8	Sandia (3/99) ^f	UNSW PERL ¹²
Si (multicrystalline)	20.4 ± 0.5	1.002 (ap)	0.664	38.0	80.9	NREL (5/04) ^f	FhG-ISE ¹³
Si (thin film transfer)	16.7 ± 0.4	4.017 (ap)	0.645	33.0	78.2	FhG-ISE (7/01) ^f	U. Stuttgart (45 μm thick) ¹⁴
Si (thin film submodule)	10.5 ± 0.3	94.0 (ap)	0.492 ^g	29.7^g	72.1	FhG-ISE (8/07) ^f	CSG Solar (1-2 μm on glass; 20 cells) ¹⁵
III-V cells							
GaAs (crystalline)	26.1 ± 0.8	0.998 (ap)	1.038	29.7	84.7	FhG-ISE (12/07) ^f	Radboud U. Nijmegen ⁶
GaAs (thin film)	26.1 ± 0.8	1.001 (ap)	1.045	29.5	84.6	FhG-ISE (07/08)^f	Radboud U. Nijmegen⁶
GaAs (multicrystalline)	18.4 ± 0.5	4.011 (t)	0.994	23.2	79.7	NREL (11/95) ^f	RTI, Ge substrate ¹⁶
InP (crystalline)	22.1 ± 0.7	4.02 (t)	0.878	29.5	85.4	NREL (4/90) ^f	Spire, epitaxial ¹⁷
Thin film chalcogenide							
CIGS (cell)	19.4 ± 0.6^h	0.994 (ap)	0.716	33.7	80.3	NREL (1/08) ^f	NREL, CIGS on glass ¹⁸
CIGS (submodule)	16.7 ± 0.4	16.0 (ap)	0.661 ^g	33.6^g	75.1	FhG-ISE (3/00) ^f	U. Uppsala, 4 serial cells ¹⁹
CdTe (cell)	16.7 ± 0.5^h	1.032 (ap)	0.845	26.1	75.5	NREL (9/01) ^f	NREL, mesa on glass ²⁰
Amorphous/nanocrystalline Si							
Si (amorphous)	9.5 ± 0.3 ⁱ	1.070 (ap)	0.859	17.5	63.0	NREL (4/03) ^f	U. Neuchatel ²¹
Si (nanocrystalline)	10.1 ± 0.2 ^j	1.199 (ap)	0.539	24.4	76.6	JQA (12/97)	Kaneka (2 μm on glass) ²²
Photochemical							
Dye sensitised	10.4 ± 0.3 ^k	1.004 (ap)	0.729	22.0	65.2	AIST (8/05) ^f	Sharp ²³
Dye sensitised (submodule)	8.2 ± 0.3 ^k	25.45 (ap)	0.705^g	19.1^g	61.1	AIST (12/07) ^f	Sharp, 9 serial cells ²⁴
Dye sensitised (submodule)	8.2 ± 0.3 ^k	18.50	0.659 ^g	19.9^g	62.9	AIST (6/08) ^f	Sony, 8 serial cells ²⁵
Organic							
Organic polymer	5.15 ± 0.3 ^k	1.021 (ap)	0.876	9.39	62.5	NREL (12/06) ^f	Konarka ²⁶
Organic (submodule)	1.1 ± 0.3 ^k	232.8 (ap)	29.3	0.072	51.2	NREL (3/08) ^f	Plextronics (P3HT/PCBM) ²⁷
Multijunction devices							
GaInP/GaAs/Ge	32.0 ± 1.5 ^j	3.989 (t)	2.622	14.37	85.0	NREL (1/03)	Spectrolab (monolithic)
GaInP/GaAs	30.3 ^j	4.0 (t)	2.488	14.22	85.6	JQA (4/96)	Japan Energy (monolithic) ²⁸
GaAs/CIS (thin film)	25.8 ± 1.3 ^j	4.00 (t)	—	—	—	NREL (11/89)	Kopin/Boeing (4 terminal) ²⁹
a-Si/μc-Si (thin submodule) ^{j,l}	11.7 ± 0.4 ^l	14.23 (ap)	5.462	2.99	71.3	AIST (9/04)	Kaneka (thin film) ³⁰

1. 矽基太陽能電池

矽基太陽能電池可分為晶片型(wafer)和薄膜型(thin film)兩大類，其中矽晶片型又分可為單晶(single crystal)矽晶片與多晶(poly crystal)矽晶片兩種，而矽晶薄膜則以非結晶矽(amorphous silicon)為主。因矽基太陽能電池發展較早，所以對其他種類太陽能電池而言，技術也相對較為成熟。目前單晶矽太陽能電池的光電轉換效率最高，壽命最長，但相對製程也較困難，成本也最高。多晶矽其製程簡單且成本低廉為優點。而非晶矽太陽能

電池則是效率最低，但可有效降低材料成本，且生產速度也最快。

2. 化合物太陽能電池

化合物太陽能電池皆為薄膜型，使用的材料包括 III-V 族化合物和 II-VI 族化合物，如磷化銦(InP)、砷化鎵(GaAs)、碲化鎘(CdTe)、硫化鎘(CdS)、銅銦硒(CIS)和銅銦鎵硒(CIGS)等。此類化合物因為直接能隙材料，比矽晶有著更好的吸光係數，所以在太陽能電池中的吸光層僅需數個微米的厚度，就可以達到良好的吸收效果。因製程中含一系列的真空濺鍍製程，使得製造成本較高，只應用於特殊領域上。而目前實驗室製造的銅銦鎵硒太陽能電池其電轉換效率可達 19.2%，加上材料成本較低，使得銅銦鎵硒太陽能電池在多種化合物材料中，為主要研究的焦點之一。

3. 染料敏化太陽能電池

染料敏化太陽能電池和前述半導體類型太陽能電池的光電轉換原理有所差異，基本上是運用光電化學(photoelectrochemical)效應，利用彩色染料光敏化劑將吸收的光轉換成電能，其電荷的傳導是經由導電電子和負離子，而非半導體類型太陽能電池中含有電洞。一般元件組成為透明導電基板、二氧化鈦(TiO_2)奈米微粒薄膜、染料(光敏化劑)、電

解質和 ITO 電極。有著材料成本便宜及製造簡易之優點，目前效率已可達到 10%。

4.有機高分子太陽能電池

使用有機導電高分子來作為感光和發電的材料，其研究目前仍處於起步階段。因為一般有機材料對光有高吸收率，所以在太陽能電池中只需約 $0.1 \mu\text{m}$ 的厚度即可有效的吸收高於其能帶隙的光。雖然目前相對於其他類型的太陽能電池而言，其光電轉換效率較低，且穩定性較差，壽命亦不長，但因有著容易製造、成本低廉、質輕、可製作大面積和可撓性等優點，使得在有機高分子太陽能電池方面的相關研究仍是源源不絕。

1-3 奈米材料

奈米材料泛指至少一個維度座標位於奈米數量級範圍內，即介於 1~100 nm 之間。而根據限制的維度不同，奈米材料在結構上可分為下列三種形式：顆粒狀(為零維材料，0D)、柱狀或線狀(為一維材料，1D)與層狀(為二維材料，2D)。當材料縮小至奈米尺度時，許多作用力的相對強度改變，產生其他新的特性，如表面效應、量子侷限效應、尺寸效應、量子干涉效應和量子穿隧效應等，使得傳統的古典理論已不適用來解釋其現象，需使

用量子的觀點來理解。這些新的特性也使奈米材料在光電、生物、醫藥、環境和資訊等方面帶來重大的影響，故雖然奈米材料已發展許久，但至今一直是被廣泛研究的熱門領域之一。

1-4 量子點 (quantum dot)

量子點是屬於零維的奈米材料，也就是三個維度的尺寸都在100 nm以下的奈米晶粒 (nanocrystal)，主要由II-VI族、III-V族或IV-VI族元素所組成。目前可合成出的量子點有CdSe^[2]、CdS^[3]、CdTe^[2]、ZnSe^[4]和ZnS^[5]……等(見表1-2)。與塊材相較，量子點是由少數的原子所構成，其內部電子在各方向上的運動都受到侷限，而導致類似原子的不連續電子能階結構，使量子點展現出相異於塊材時所擁有的特性，也因為量子侷限效應的緣故，量子點又被稱為「人造原子」(artificial atom)，下面將簡介量子點之各項效應。

表 1-2 量子點種類

Grop	Quantum dot
II - VI	MgS、MgSe、MgTe、CaS、CaSe、CaTe、SrS、SrSe、SrTe、BaS、BaSe、BaTe、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、CdTe、HgS、HgSe
III - V	GaAs、InGaAs、InP、InAs
IV - VI	PbS、PbSe、PbTe

1. 量子侷限效應(Quantum confinement effect)

當量子點的半徑小於激子波耳半徑(exciton Bohr radius)時，電子與電洞將會被侷限三度空間中，電子的運動受到限制，平均自由路徑(average free path)也變得很短，引起量子侷限效應，而導致類似原子般的不連續能階結構。隨著粒徑的減小，量子侷限效應增強，能隙(band gap)越來越大，而往高能量方向移動，產生藍位移(blue shift)現象。就軌域能階而言，量子點的能隙與粒徑平方成反比：

$$\Delta E \propto 1/a^2 \quad a : \text{diameter}$$

換言之，若從分子軌域及能帶的角度來看，對塊狀材料而言，由於內含的原子數量相當多，電子數量趨近於無窮，所以能階間隔非常小，能階密度(density of states, DOS)則很大，故可視為連續性的能帶。但是材料的粒徑在奈米等級時，由於原子數目的減少，導致能階密度減小，能階間隔增大，此時便不再是連續性的能帶，而呈現非連續式能階。圖1-1說明不同粒徑之粒子所對應的軌域能階圖。可發現隨著粒徑的減小，能帶間隙增大，而改變其電性及光學性質。

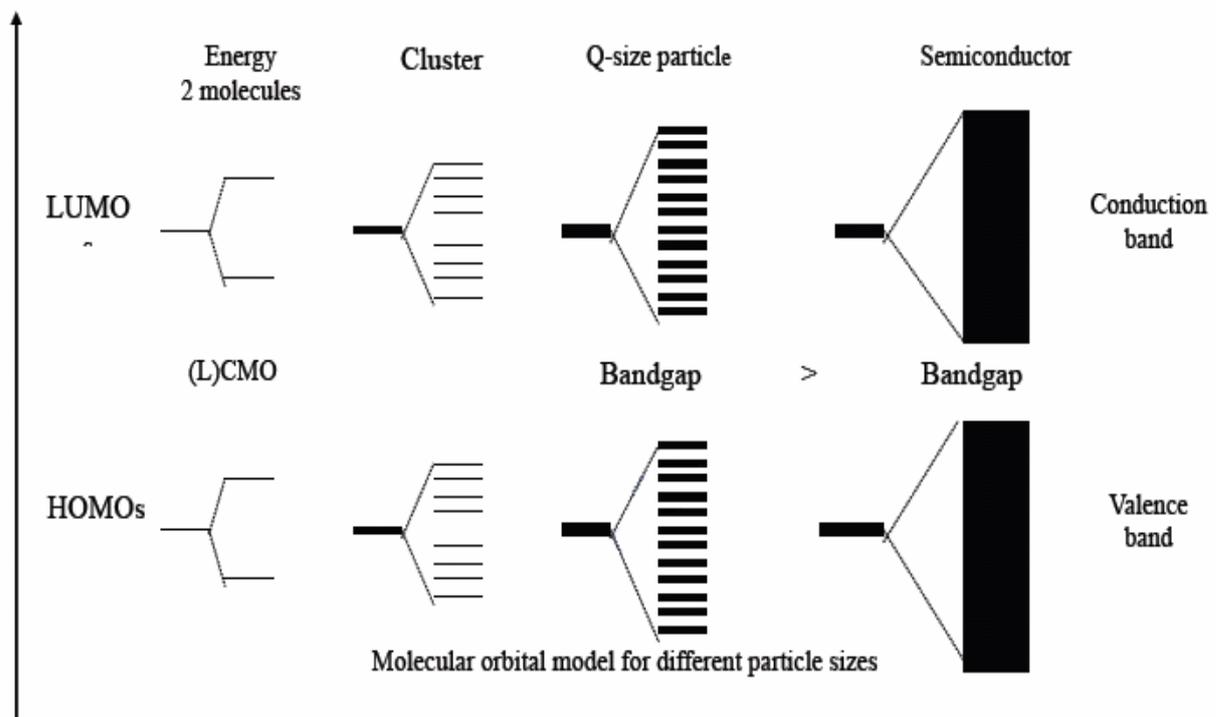


圖 1-1 不同粒徑之粒子所對應的分子軌域能階圖^[6]

2. 表面效應(Surface effect)

隨著量子點粒徑的減小，位於表層的原子數也大幅增加，如表1-3，因此量子點的表面積/體積比會比塊材大相當多，因而具有很高表面能。也因為表層原子數的增多，導致表層原子的配位不足、不飽和鍵和懸鍵(dangling bond)增多，讓表層原子變得不穩定，具有高活性，容易與其他原子產生反應。表面效應所造成的影響包括吸附性質、催化與化學性質、熔點與燒結溫度、成品機械性質的改變。而表面缺陷(surface defect)扮演了很重要的角色，在載子釋放(carrier relaxation)與再結合位置(recombination sites)方面，會直接影響量子點的發光性質，引起非線性光學效應。原因是電子的釋放

是被表面抑制所控制，但電洞的釋放則不受表面所影響^[7]。因此提升表面品質，可有效改善量子點的量子效率。

表 1-3 奈米晶粒表面原子佔總原子數之比例與粒徑大小之間的關係^[7]

粒子大小 (nm)	金 (Au)		鈀 (Pd)	
	原子數	表面原子比例%	原子數	表面原子比例%
1	30	99	70	97
2	250	64	600	48
5	4,000	25	10,00	19
10	30,000	13	70,000	10
20	250,000	6	600,000	5

3. 尺寸效應 (Size quantization 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、電子的束縛能大小及能量藍位移等現象。隨著量子點粒徑減小，其紫外光可見光(UV-visible)光譜中所對應之吸收峰將往短波長之方向移動，而呈現藍位移現象。而尺寸越小，藍位移現象也會越顯著，這就是量子點的尺寸效應。

第二章 原理與文獻回顧

2-1 光電轉換原理簡介^[8]

如圖 2-1，光電轉換原理即是當光照射到半導體 p-n 二極體後，光的能量被吸收且產生電子-電洞對(exciton)，因為半導體 p-n 二極體的 p-n 接面之處會形成一個 n 型半導體指向 p 型半導體內建電場，如圖 2-2，所以當電子-電洞對移動到 p-n 接面時，會因內建電場的作用分離成電子和電洞，並各自往反方向移動至二端電極來輸出而產生光電流(photocurrent)。如果此時將 p-n 二極體兩端的金屬接觸以金屬線連接，那麼就會形成短路(short circuit)，此時金屬線上的電流即為短路電流(short-circuit current, I_{SC} or J_{SC})也等於光電流(photocurrent)。若 p-n 二極體兩端的金屬接觸不以金屬線相連接，那麼就會形成開路(open circuit)，此時光電流會在 p 型半導體端累積電洞，在 n 型半導體端累積電子，使得半導體 p-n 二極體兩端的金屬接觸會產生電位差，也就是開路電壓(open-circuit voltage, V_{OC})，也可稱為光電壓(photovoltage)。

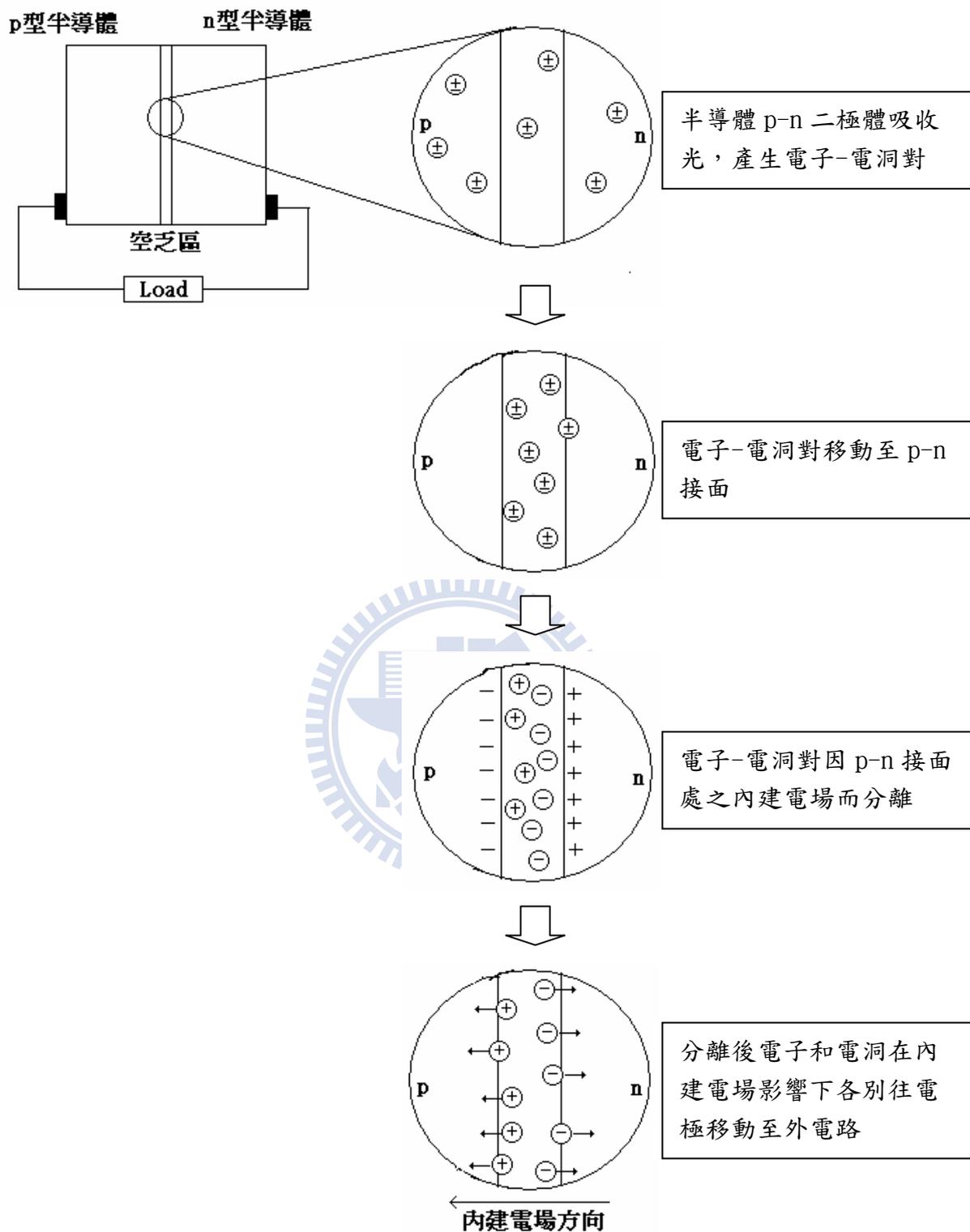


圖 2-1 太陽能電池光電轉換流程圖^[8]

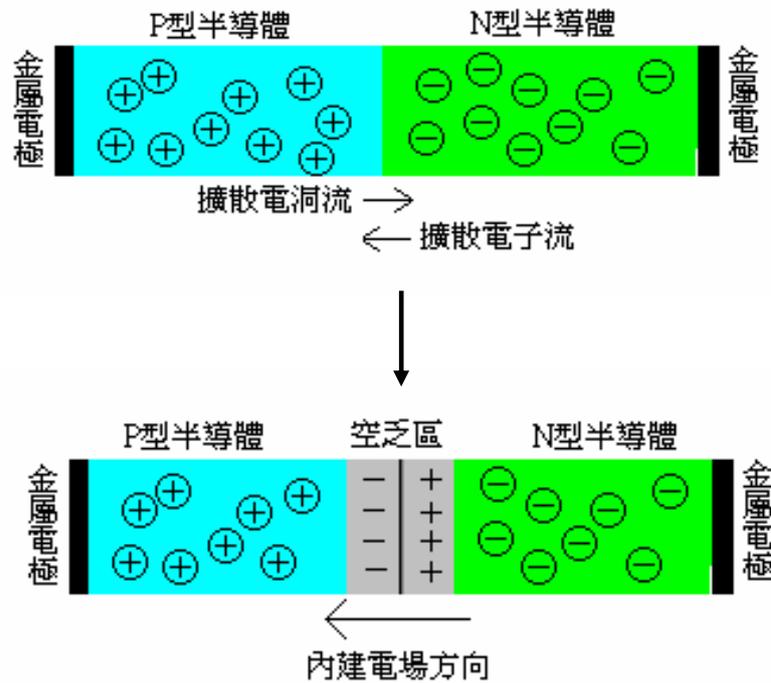


圖 2-2 半導體內建電場示意圖^[8]

2-2 有機太陽能電池光電轉換原理 1896

太陽能電池元件的光電轉換機制相當複雜，且隨著元件的材料和結構不同也會有所差異。而對有機太陽能電池的光電轉換系統來說，主要可分為下列四個步驟：

(1) 入射光被吸收(Light absorption)

當入射光能量大於或等於有機半導體的能隙時，則可以被吸收。當有機半導體吸收入射光後，可將電子從 HOMO 能階激發至 LUMO 能階，產生電子-電洞對。

(2) 電子-電洞對擴散(Exciton diffusion)

電子-電洞對形成後會在同一介質中擴散，而其有效的擴散長度必需要大於或等於吸光層的厚度，電子-電洞對才不會在吸光層中再結合(recombination)。對大部份的有機半導體而言，其擴散長度約為 10~20nm。

(3) 電子-電洞對分離(Charge separation)

電子-電洞對分離成自由的電子和電洞，此步驟主要發生在異質界面處，因材料之間的陰電性差異而造成。若要使電子-電洞對有良好的分離效率，則電子予體(donor)要有較低的游離能，電子受體(acceptor)要有較高之電子親合力，使在異質界面處可產生較大的內部電位差能有效克服電子-電洞對間的束縛能(binding energy)而有效分離成電子和電洞。

(4) 電荷傳遞至電極與被收集(Charge transport and collection)

當電子-電洞對在異質界面處分離成電子和電洞後，其會分別傳遞至相對的電極。透明的 indium tin oxide(ITO)因可配合大部份有機半導體的 HOMO 能階，故常用來作為陽極使用。而 poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : poly(styrenesulfonate) (PEDOT : PSS)此導電高分子因具有比 ITO 高的功函數，也常被用來塗佈於 ITO 層上，來幫助電洞的傳導，也可增進 ITO 表面的平整度。而具有較低功函數鋁金屬則通常作為陰極使用。

2-3 太陽能電池的電路模型^{[8][9]}

當太陽能電池沒有照光時，其所表現出的特性即是一個 p-n 接面的二極體。而理想的二極體其電流-電壓關係可如下表示

$$I = I_s (e^{V/V_T} - 1)$$

其中 I 代表電流， V 代表電壓， I_s 則是飽和電流(saturation)，而 $V_T \equiv k_B T / q_0$ ， k_B 代表 Boltzmann 常數， q_0 是電量單位， T 是溫度，在室溫下， $V_T \approx 0.026V$ 。

一般二極體所定義的正電流方向由 p 型半導體流到 n 型半導體。但為太陽能電池時，因產生的光電流是由 n 型半導體流到 p 型半導體，和二極體所定義的方向相反，故太陽能電池的電流-電壓關係即為理想二極體再加上一個負向的光電流 I_L ，如下式


$$I = I_s (e^{V/V_T} - 1) - I_L$$

在沒有照光的情形下， $I_L = 0$ ，太陽能電池就如同普通的二極體一般。當太陽能電池短路時，即 $V = 0$ ，其短路電流為 $I_{SC} = -I_L$ ，亦即當太陽能電池短路時，短路電流就是入射光產生的光電流。而當太陽能電池開路時，即 $I = 0$ ，其開路電壓則為

$$V_{OC} = V_T \ln \left(\frac{I_L}{I_s} + 1 \right)$$

太陽能電池的輸出功率即為電流和電壓的乘積，如下式

$$P = IV = I_s V (e^{V/V_T} - 1) - I_L V$$

因為太陽能電池的輸出功率並非為固定值，只在某個特定的電流-電壓值才

會達到最大輸出功率 P_{\max} ，可藉由 $dP/dV=0$ 來決定，因此可推導出在最大輸出功率 P_{\max} 時的輸出電壓為以及輸出電流

$$V_{P_{\max}} = V_T \ln\left(\frac{I_L I_S + 1}{V_{P_{\max}}/V_T + 1}\right) \quad I_{P_{\max}} = I_S \frac{V_{P_{\max}}}{V_T} e^{V_{P_{\max}}/V_T}$$

太陽能電池的最大輸出功率即為

$$P_{\max} = I_{P_{\max}} V_{P_{\max}}$$

而太陽能電池的效率(efficiency)就是指太陽能電池將入射光的功率 P_{in} 轉換成最大輸出功率的比例，也就是

$$\eta \equiv \frac{P_{\max}}{P_{in}}$$

在本實驗中測量效率所使用的模擬太陽光光源，其 P_{in} 為 100W/m^2 。

在太陽能電池中還必須考慮串聯電阻(series resistance)和並聯電阻(shunt resistance)的存在，如圖 2-3。

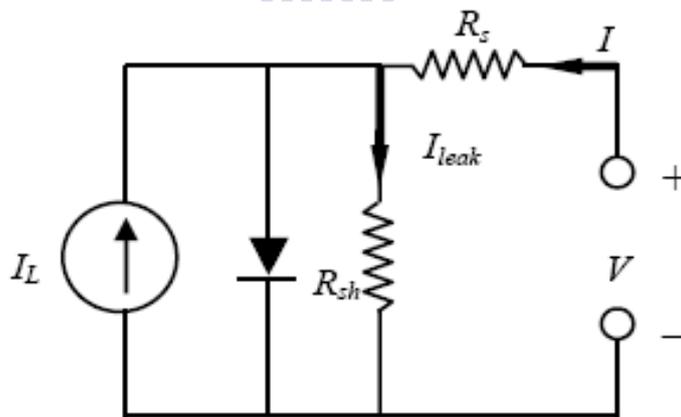


圖 2-3 太陽能電池等效電路圖^[8]

這是因為半導體材料本身，或是半導體與金屬的接觸，都會存在著或多或少或少的電阻，此即為串聯電阻。而在太陽能電池的正負電極間，也都會存在著非理想 p-n 二極體的其他電流的通到，導致漏電流(leakage current)的產生，如元件中的產生-複合電流，表面複合電流和金屬接處穿透 p-n 接面，通常以並聯電阻來定義太陽能電池的漏電流大小，即 $R_{sh} \equiv V / I_{leak}$ ，當並聯電阻越大，則表示漏電流越小。若將串聯電阻 R_s 和並聯電阻 R_{sh} 考慮進去，則太陽能電池的電流-電壓關係可寫成

$$I = I_s \left[e^{(V - IR_s / V_T)} - 1 \right] + \frac{V - IR_s}{R_{sh}} - I_L$$

此時可使用一個參數來概括串聯電阻和並聯電阻二個效應，此參數即為填充因子(fill factor, FF)，定義為

$$FF \equiv \frac{P_{max}}{I_{sc} V_{oc}}$$

當沒有串聯電阻，且並聯電阻無窮大(即沒有漏電流)時，可得最大填充因子。此時，太陽能電池的效率就可由開路電壓、短路電流和填充因子等三個參數來表達，如下式

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{I_{max} \times V_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \cdot I_{sc} \cdot V_{oc}}{P_{in}}$$

由此公式可知，要提升太陽能電池的效率，則需要提升開路電壓、短路電流和填充因子(即降低串聯電阻和提升並聯電阻)。圖 2-4 為太陽能電池之電流-電壓曲線圖。

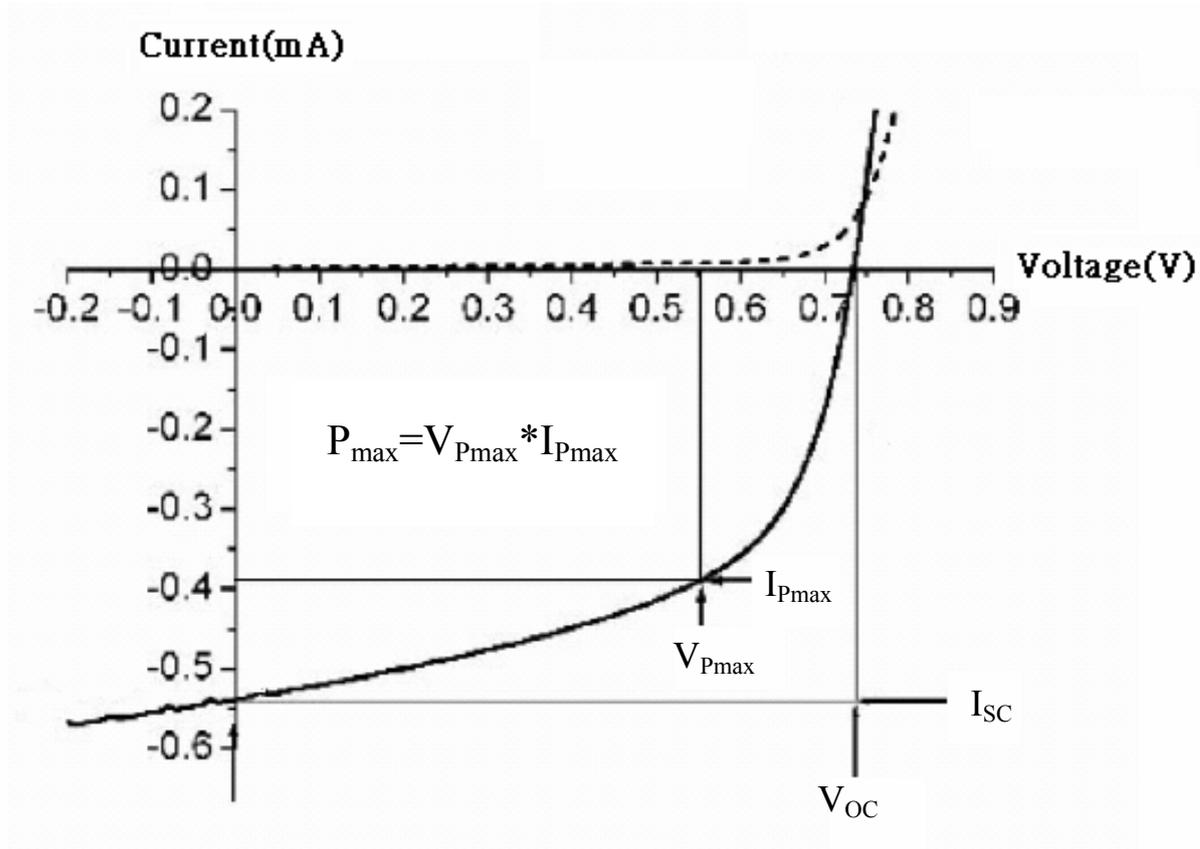


圖 2-4 太陽能電池之電流-電壓曲線圖^[9]

2-4 有機太陽能電池結構演進^{[11][12]}

為使有機高分子太陽能電池的光電轉換效率提升，其結構也從早期的單層結構^[13]發展至其他種不同結構，如圖 2-5，而目前以無序異質界面結構的有機太陽能電池的效率能達最高。

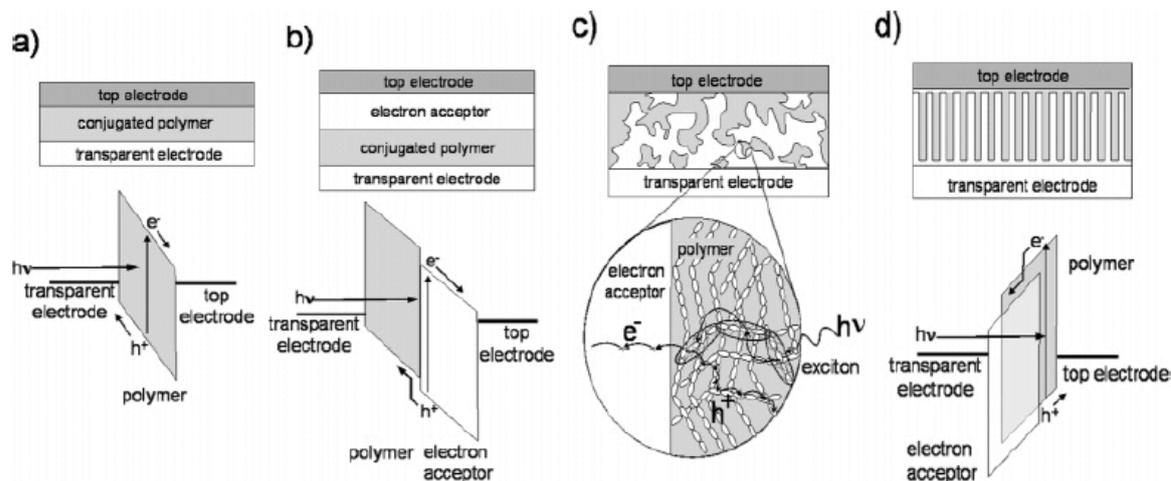


圖 2-5 四種不同結構之有機太陽能電池(a)單層結構(b)雙層結構(c)摻混(d)有

序異質界面^[11]

2-4-1 單層(Single layer)有機太陽能電池

此種單層結構的有機太陽能電池只使用一種有機半導體材料，如圖 2-5(a)，於1970年代末由T. Feng等人提出^[13]，以光敏性染料-merocyanine 為材料，製作出一單層結構之小分子有機太陽能電池，光電轉換效率為 0.62%(A.M. 1.0, 78 m W/cm²)，其元件結構如圖2-6。之後在1994年Marks 等人發表了使用高分子PPV作為單層有機太陽能電池的材料^[14]，並藉由改變金屬電極來改變元件的開路電壓，其元件結構如圖2-7。此結構太陽能電池因只使用單一有機分子，吸收的波長範圍有限；且有機材料束縛能較高 (0.1-1eV)，使得電子-電洞對轉換成自由電荷的校率較差；加上電子和電洞在同一層材料傳輸，易發生再結合情形，所以此結構的有機太陽能電池的光電轉換效率一直難以提升。另外此結構的太陽能電池因電子和電洞的分

離發生在有機層和金屬的接面，所以又可稱為蕭特基型元件(schottky type device)。

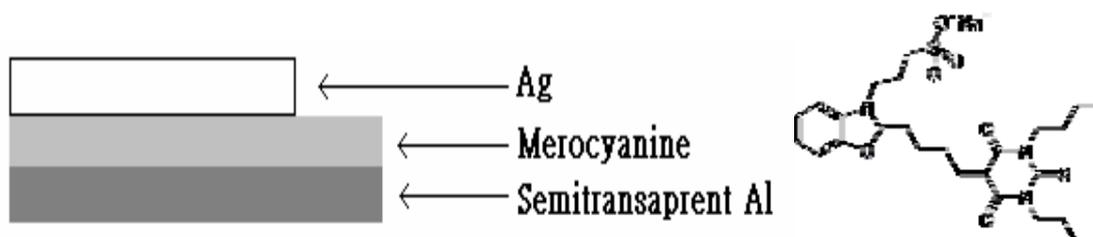


圖 2-6 單層 merocyanine 有機太陽能電池元件結構圖^[13]與 merocyanine 分子結構

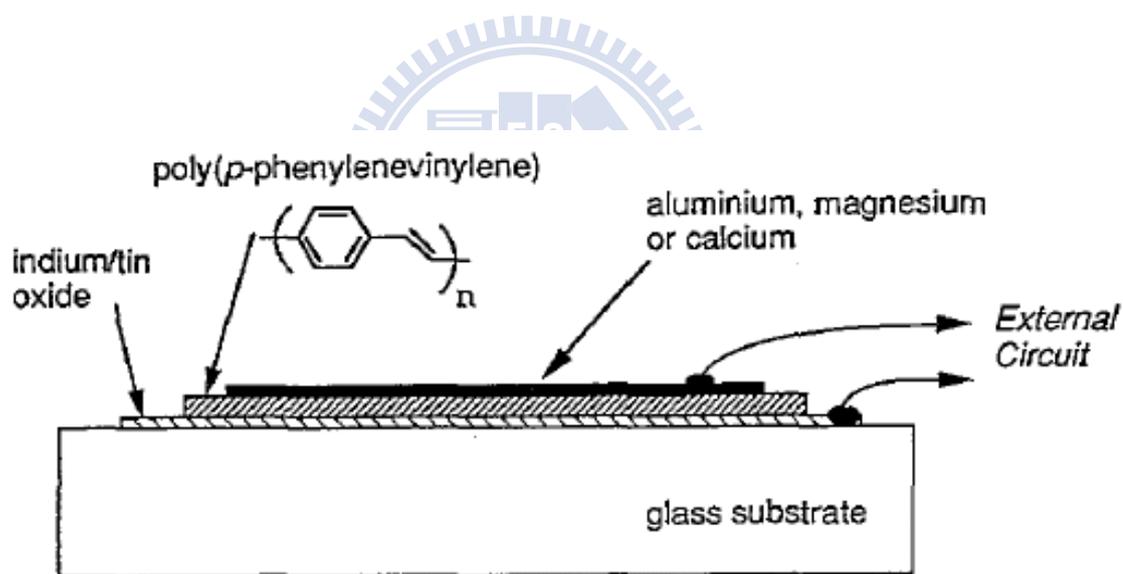


圖 2-7 單層 PPV 有機太陽能電池元件結構圖^[14]

2-4-2 雙層(Bilayer)有機太陽能電池

此種有機太陽能電池將 N 型(電子予體, donor)和 P 型(電子受體, acceptor)有機半導體材料分為兩層的結構,如圖 2-5(b),在 1986 年 C. W. Tang

提出用小分子 CuPc 和 PV 做出光電轉換效率 1% 的雙層太陽能電池^[15]，且有很好的填充因子值 0.65，元件結構如圖 2-8。此種結構改善了單層結構的缺點，使電子-電洞對移動至電子予體和電子受體接面時，因材料間陰電性上的差異，使電子-電洞對可較有效克服其束縛能而做有效的分離，且可讓電子和電洞在兩種不同的材料中傳遞至電極，減少電子和電洞再結合的機率，而得到較好的效率。但此元件結構也存在一個問題，即對有機半導體材料而言，產生之電子-電洞對的擴散長度只有 10-20nm，也就是說只有 p-n 接面附近的電子-電洞對能夠有機會到達 p-n 接面處而分離，但有機層亦受限於吸光效率而不能太薄，致使此結構的有機太陽能電池效率也不高。

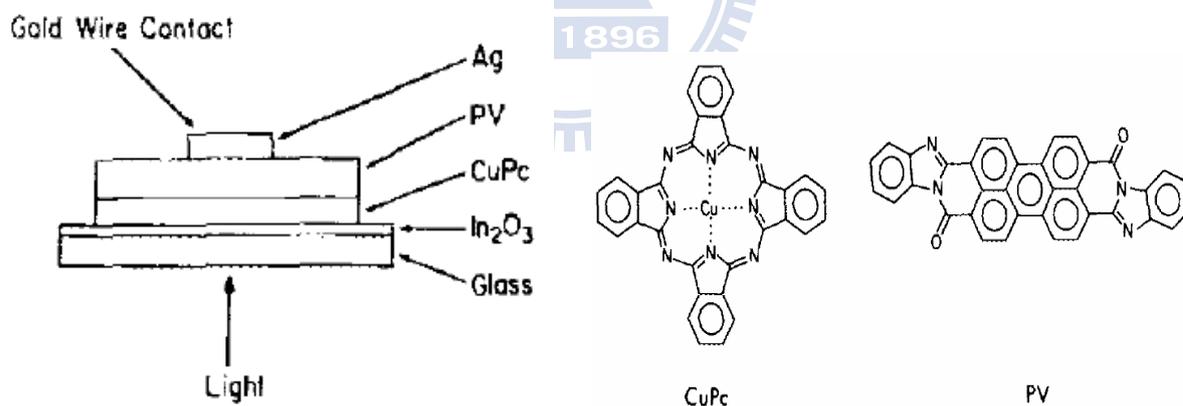


圖 2-8 CuPc 和 PV 製作之有機太陽能電池元件^[15]

2-4-3 摻混或異質接面(Blend or bulk heterojunction)有機太陽能電池

這類結構將 P 型材料和 N 型材料摻混形成單層的有機感光層，如圖 2-5(c)。在 1995 年，由 Heeger 等人發表使用 poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-

hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene] (MEH-PPV)和PCBM摻混製成單層有機太陽能電池^[16]，效率可達到1.5%，其元件結構如圖2-9。此結構針對雙層結構的缺點進行改善，使更多電子-電洞對可在擴散長度內到達p-n接面而分離成；並且大大增加了p-n接面的接觸面積，使得光電流增加，元件之光電轉換效率也跟著提升。在之後，也有各式各樣的無機奈米材料搭配高分子製作成太陽能電池被發表，包括CdSe^[18]、TiO₂^[19]、ZnO^[20]、PbS^[21]、PbSe^[22]、CuInS₂^[23]和CuInSe₂^[24]等。

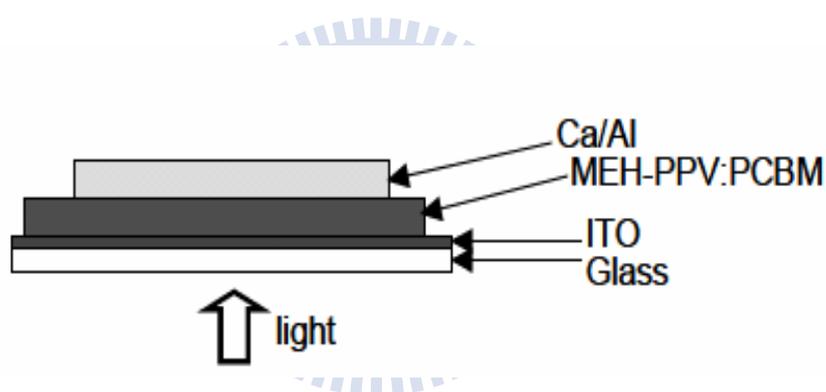


圖 2-9 MEH-PPV 和 PCBM 摻混製成單層有機太陽能電池元件結構圖^[17]

2-4-4 有序異質接面(Order bulk heterojunction)有機太陽能電池

摻混系統中P型和N型有機半導體材料是雜亂無序的排列，因此當電子和電洞在傳送至電極時，仍還是有機會相遇而再結合，而有序異質介接面則可降低此情形，其結構如圖2-5(d)。將P型和N型有機半導體材料以等於或小於電子-電洞對的擴散距離作為間距形成有序的規則排列。使電子和電洞在分離後依獨立的路徑傳輸至電極，將電子和電洞再結合的機率降到最低，

是最理想的異質接面結構，但在製作上較不易。

2-5 導電高分子-碳材摻混太陽能電池^[25]

導電高分子-碳材摻混太陽能電池為利用導電高分子吸光與傳遞電洞，而高導電度的碳材，如 C₆₀、PCBM 和 C₇₀ 等，來傳遞電子，此系統因可得較高的光電轉換效率，故為目前文獻中常見的摻混系統。其中 C₆₀ 在 1985 年被發現，因導電度佳(10^{-4}Scm^{-1})且能階符合需求，很快就被應用於太陽能電池上。1992 年 N. S. Sariciftci 及 A. J. Heeger 團隊發現將 C₆₀ 摻混於 MEH-PPV 中，能有效降低 MEH-PPV 之螢光強度，因此提出 MEH-PPV 和 C₆₀ 之間會發生電子轉移現象^{[26][27]}，並在 1993 年，由 A. J. Heeger 團隊發表使用 MEH-PPV/C₆₀ 雙層異質接面的概念做出第一個高分子碳材太陽能電池^[28]。隔年，由 Yu. G 發表第一個 MEH-PPV/C₆₀ 單層異質接面的太陽能電池^[29]。由於 C₆₀ 溶解度低，且對稱性高而對可見光的吸收沒有貢獻，使其在光電流上的貢獻很小，所以之後科學家將 C₆₀ 改質成 PCBM，而 PCBM 溶解度好且吸收波域較廣，因此被廣為利用。1995 年，A. J. Heeger 團隊發表 MEH-PPV/PCBM 摻混單層異質接面結構^[16]，其光電轉換效率可達到 1.5%。而到 2003 年 Janssen 團隊提出以對稱性較低的 C₇₀ 衍生物取代 PCBM 的研究，利用 C₇₀ 衍生物較好的吸光範圍使光電流得以提升，結果也顯示使用 C₇₀ 衍生物製成之元件光電流密度較使用 PCBM 製成之元件高 50%^[30]。

在導電高分子方面，相對於 PPV 系列高分子，polythiophene 系列的高分子也被發展出來，運用於太陽能電池上，polythiophene 系列的高分子有較高的導電性^[31]，且能隙也較小(1.9eV-2.1eV)，在吸收太陽光上比 PPV 系列高分子來得多。2003 年 N. S. Sariciftci 團隊使用高規則度 P3HT 作為吸光及電洞傳導材料，PCBM 作為電子傳導材料來製作太陽能電池，可達 70% 的外部量子效率^[32]及 5% 的光電轉換效率^[33]，使 polythiophene 系列高分子也成為熱門的研究材料，而 P3HT : PCBM 摻混系統的太陽能電池亦被常用來作為研究。圖 2-10 為一些用來作為太陽能電池中電子予體的導電高分子結構圖。

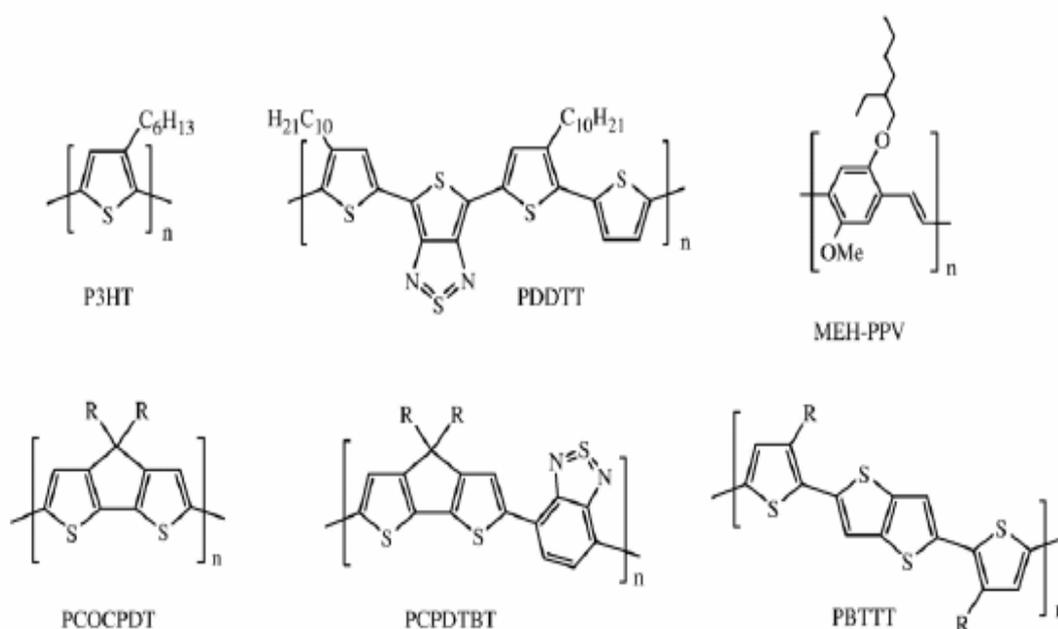


圖 2-10 於太陽能電池作為電子予體的導電高分子之結構圖

2-6 導電高分子-碳材摻混太陽能電池中加入第三組成

目前有機高分子太陽能電池的吸光層結構主要為有機共軛高分子和奈米碳球混摻組成，而近來亦有相關研究在此二元組成中，再加入第三個材料形成三元組成，利用加入的材料來改變吸光層中的性質結構，使太陽能電池的光電轉換效率能夠提升。而加入的材料種類大至上可分為三類。第一類為加入金屬的奈米粒子，於 2005 年，Carroll 等人在 P3OT 和 C_{60} 摻混的吸光層中分別加入少量的金和銀的奈米粒子^[34]，圖 2-11 為其製作出太陽能電池所測出的電性參數

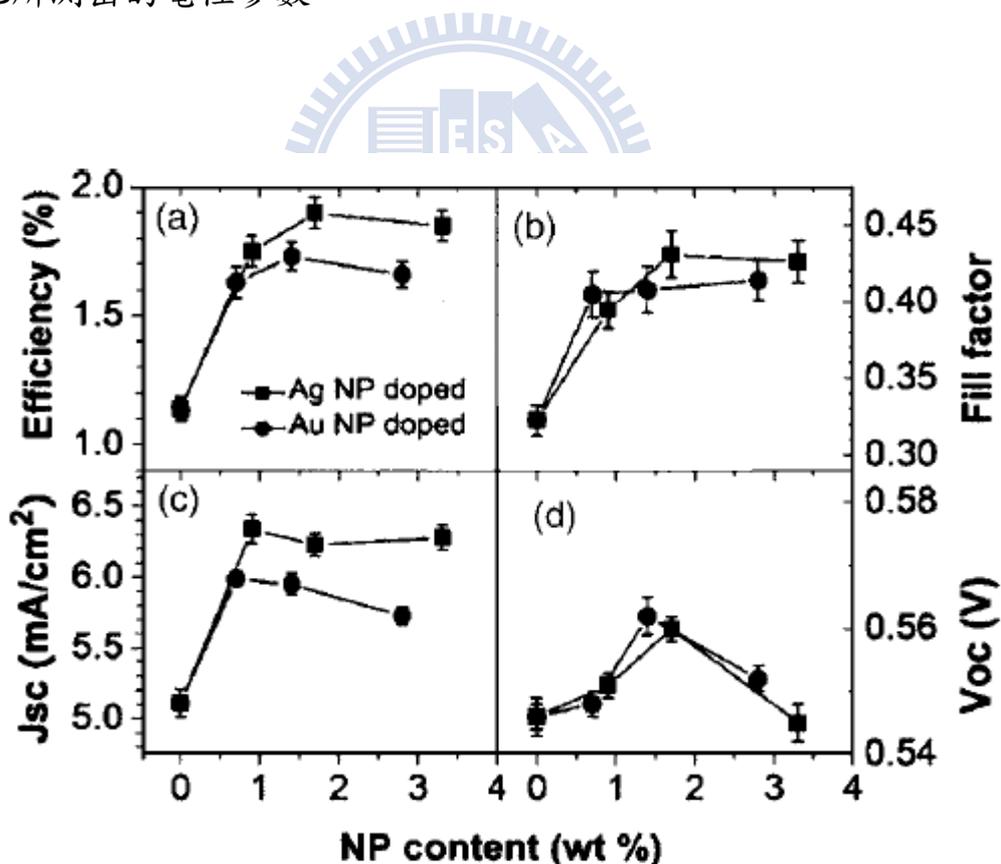


圖 2-11 加入不同量之金和銀奈米粒子於太陽能電池所測出的電性參數(a)

光電轉換效率(b)填充因子(c)短路電流(d)開路電壓^[34]

研究者發現當元件中有加入金和銀的奈米粒子時，元件的效率會得到提升，其認為主要是因為金和銀能夠增加元件中的導電度，幫助載子在元件中傳遞，使元件中的短路電流能夠提升，且當元件中的導電度增加即是使串聯電阻降低，而使填充因子增加。因短路電流和填充因子的提升，所以元件的效率也跟著提升，但研究者也發現當加入金和銀的奈米粒子的量增多時，元件的效率有下降的趨勢，研究者認為是因為加入的量變大時，金和銀的奈米粒子會取代部分原來的鋁電極，使元件中的開路電壓下降，且連帶著使短路電流和填充因子降低，而總體元件的效率也跟著降低。之後於 2008 年，S. H. Jin 團隊在 P3HT:PCBB([6,6]-phenyl-C61-butyric acid butyl ester) 摻混的吸光層中同樣加入銀奈米粒子^[35]，同樣因短路電流和填充因子增加而使效率得到提升。此外，研究中還有對元件中載子的遷移率(mobility)進行量測，發現當元件加入銀奈米粒子時，電洞和電子的遷移率都會提升 ($u_h: 6.2 \times 10^{-6} \rightarrow 1.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}^{-1}$ ， $u_e: 7.5 \times 10^{-6} \rightarrow 2.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}^{-1}$)，確認銀奈米粒子的加入確實可增加元件中的導電率，幫助載子的傳遞，使短路電流和填充因子增加，元件的效率也相對增加。2009 年 M. Y. Chang 等人將鉑的奈米粒子加入 P3HT:PCBM 摻混吸光層中^[36]，同樣藉由元件中的導電率增加使元件的效率提升，表 2-1 為其量測制作出的太陽能電池之電性參數。

表 2-1 加入不同量鉑奈米粒子於太陽能電池所測出的電性參數^[36]

Pt NP content (wt %)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm^{-2})	FF	$\eta_{\text{AMI.5G}}$ (%)
0	0.64	8	0.51	2.63
0.02	0.64	9.67	0.62	3.91
0.04	0.64	10	0.62	4.08
0.06	0.64	9.33	0.55	3.35
0.08	0.62	8.67	0.44	2.5

第二類則為在摻混系統中加入染料分子，2007年，Dastoor等人將染料分子Cu (CN)₄PP加入P3HT:PCBM摻混的吸光層^[37]，其觀察到在元件進行退火處理之前，Cu (CN)₄PP的吸收也會對元件的短路電流有所貢獻，然而當經過退火處理之後，因為Cu (CN)₄PP發生聚集，使其在元件中不會產生短路電流。2009年，Johansson研究團隊則使用phthalocyanine混入P3HT:PCBM摻混的吸光層^[38]，當染料分子加入後，藉由外部量子轉換效率的量測，發現元件可產生光電流的波長範圍延長150nm至近紅外光區，如圖2-12。

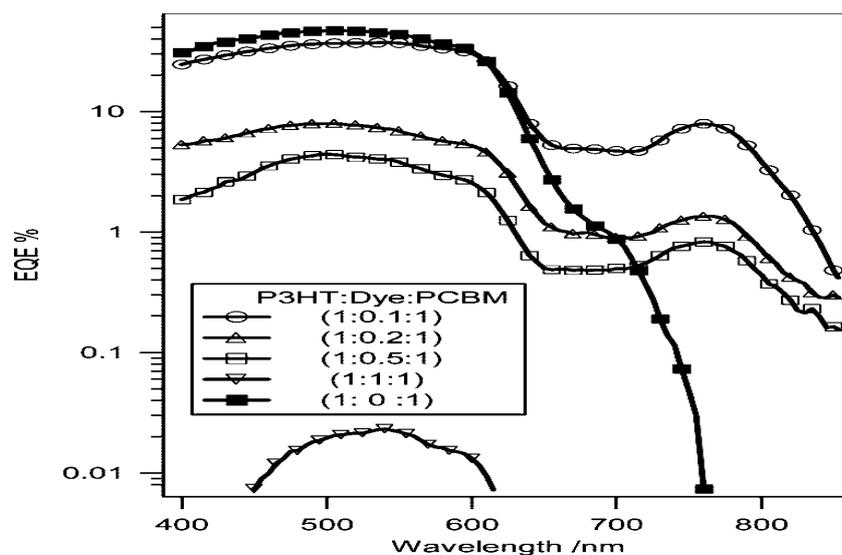


圖 2-12 不同 phthalocyanine 染料分子含量之元件外部量子轉換效率圖^[38]

同年，Ohkita團隊將染料分子SiPc和ZnPc各別加入P3HT:PCBM摻混的吸光層^[39]，其中混入SiPc的元件因短路電流的提升而效率增加。測量其元件吸收光譜，發現在650nm-700nm會多出一微弱的吸收，如圖2-13，且經退火處理後，其吸收峰仍在。之後量測元件的外部量子轉換效率，也確認此吸收範圍的光可轉換成短路電流。不僅如此，當SiPc加入之後，P3HT吸收波長範圍的外部量子轉換效率也有提升，研究者認為這是因為當SiPc位置在P3HT和PCBM的介面時，P3HT可將能量傳遞至SiPc使電子-電洞對能更有效的分離，如圖2-14。而藉由上述的兩個原因，使得元件的短路電流增加。

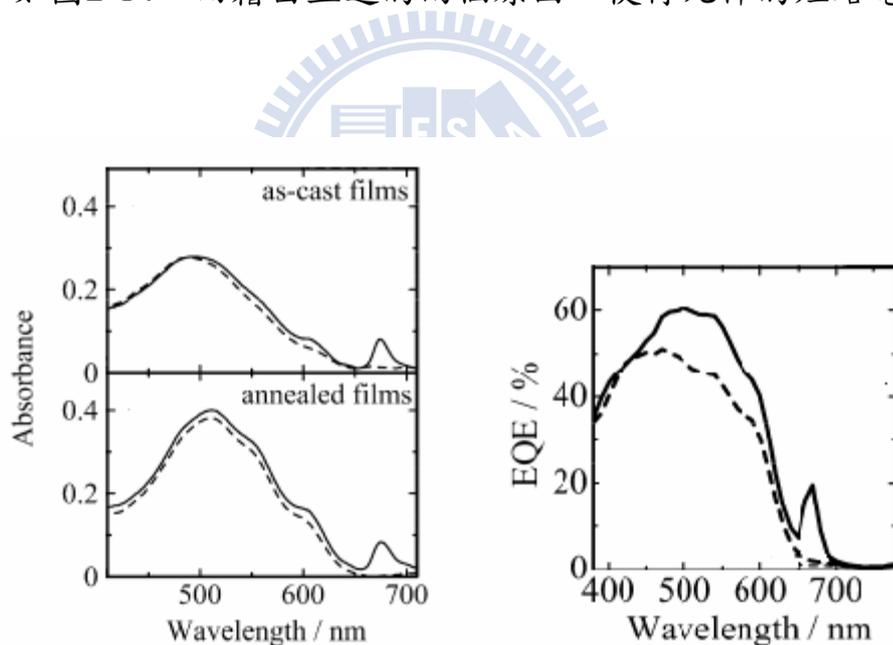


圖 2-13 含 SiPc 染料分子元件之吸收光譜與外部量子轉換效率圖^[39]，虛線

為 P3HT:PCBM 組成元件，實線為 P3HT:PCBM:SiPc 組成元件

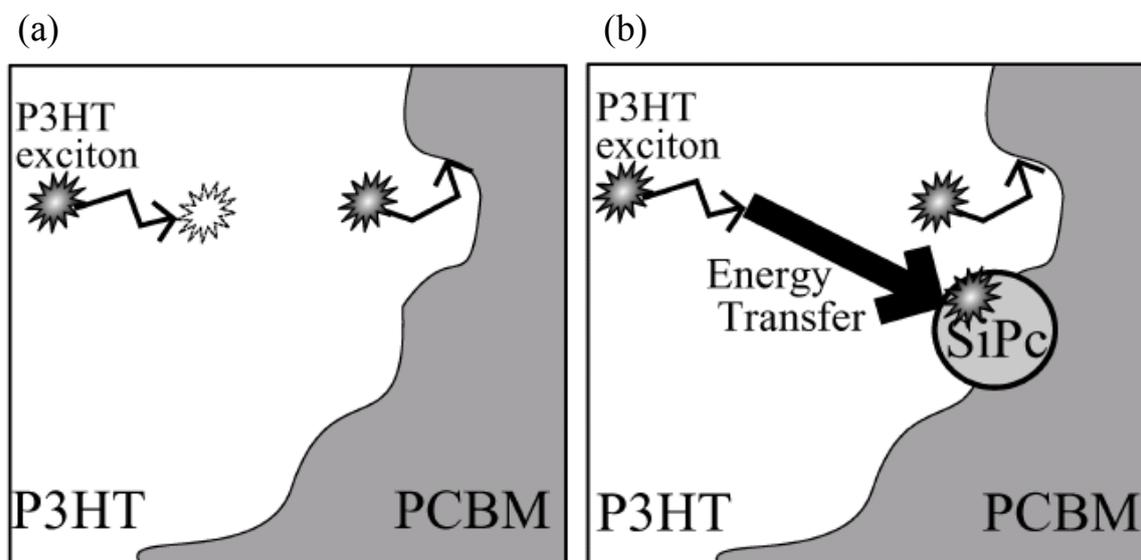


圖 2-14 SiPc 在 P3HT : PCBM 組成中助於電子-電洞對分離示意圖^[39]

(a) P3HT : PCBM 組成，電子-電洞對因無法擴散至界面而複合

(b) SiPc : P3HT : PCBM 組成，電子-電洞對藉能量轉移至 SiPc 而分離

第三類則是加入其他的化合物，如 2008 年，Kymakis 團隊將奈米碳管加入 P3HT : PCBM 摻混的吸光層^[40]，圖 2-15 含不同奈米碳管濃度元件之電性參數變化，研究者認為奈米碳管的加入有助於元件中電子的遷移率，而且也會提供電子另外的傳遞路徑，使電子和電洞再結合的機率低，致使元件的短路電流增加；且部分奈米碳管會接觸到金屬電極，可降低元件的串聯電阻，增加填充因子，使得元件效率提高。然而當加入奈米碳管加入量越多時，其金屬性質會更加顯現，反而成為增加再結合機率的區域，短路電流及效率也明顯下降。2009 年，Y. L. Loo 團隊則是加入各種非揮發性

添加物(見圖 2-16)於 P3HT : PCBM 摻混的吸光層^[41]，研究發現當非揮發性添加物加入時，會增強吸光層中的相分離，使 P3HT 和 PCBM 之間能做有效的相分離，元件的短路電流也得到提升。而研究者也推論出 P3HT 和 PCBM 之間相分離的程度則是受到非揮發性添加物的疏水性強弱所影響。

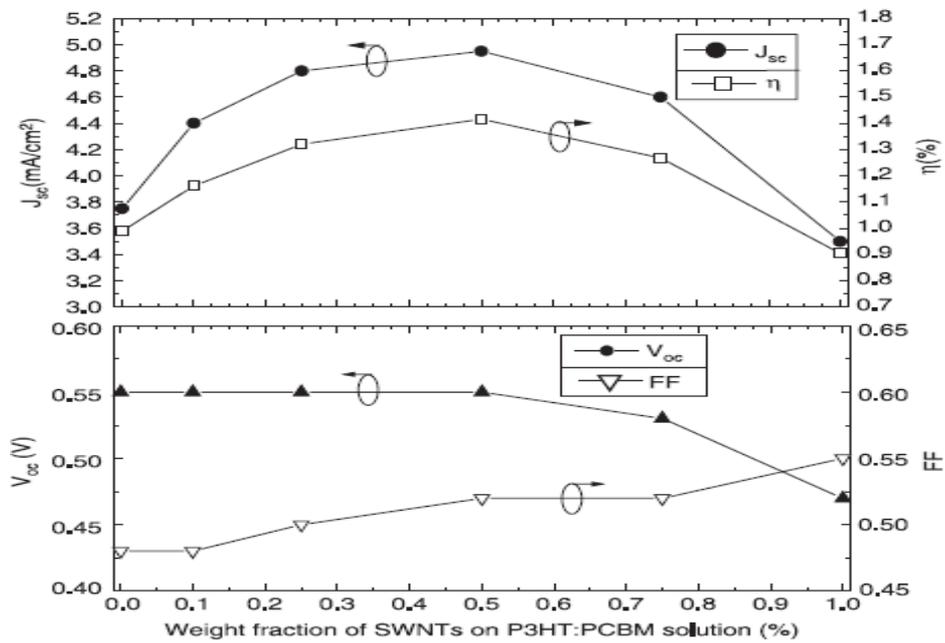


圖 2-15 加入不同奈米碳管濃度於太陽能電池之電性參數變化趨勢^[40]

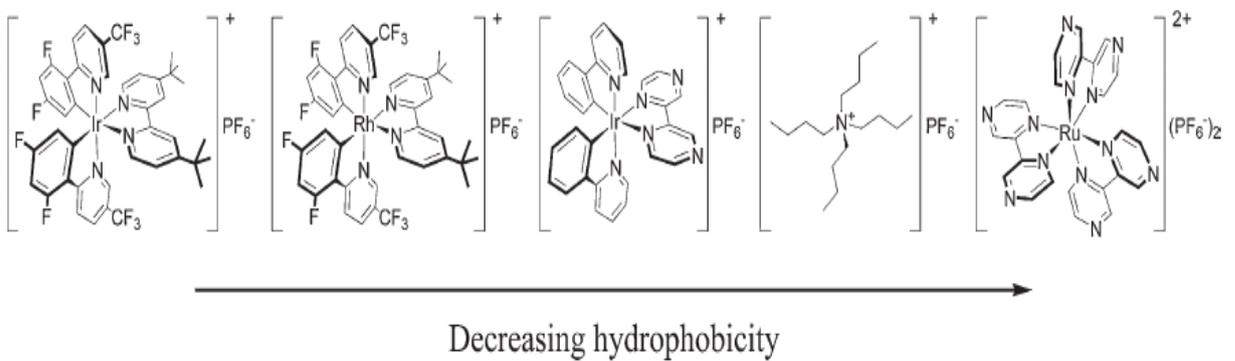


圖 2-16 加入的非揮發性添加物之分子結構圖^[41]

2-7 CdSe 核殼結構(core-shell structure)量子點

1990年代，Mews團隊提出「殼核結構」的量子點^[42]，利用化學溶膠法 (Chemical colloid method) 合成在量子點表面上修飾單層(或複層)的有機(或無機)化合物，如ZnS、CdS等。因量子點具有很高的表面積/體積比，造成表面缺陷(surface defect)強烈影響量子點的光學性質。藉著在量子點表面，用較大能隙的有機材料包覆，或是非有機材料附著生成，以形成核殼結構，可用來提升對抗化學衰減的穩定度，並且因減少表面缺陷所造成的電子-電洞非輻射再結合位置，可使量子效率(quantum yield)增加，也就是所謂的抑制效應(passivation)。目前發表過的量子點核殼結構，以II-VI族為例，有CdSe(core)/CdS^[43]、ZnS^[44]、ZnSe^[45]、CdTe^[46]、ZnTe^[47](shell)，CdS/ZnS^[48]，ZnSe/ZnS^[49]，與三層結構的CdSe/ZnSe/ZnS^[50]及CdSe/CdS/ZnS^[50]等，均對量子效率產生有效的改變。

核殼結構量子點依照能階結構的不同，可分為Type- I 和Type- II 兩種量子點^[47]。Type- I 量子點主要有CdSe/CdS、CdSe/ZnS、CdSe/ZnSe、CdS/ZnS、ZnSe/ZnS 等幾種，其特徵為殼層材料的能隙較核的能隙大，且殼層的傳導帶(conducting band)比核的傳導帶高能量，價帶(valence band)則比核的價帶低能量，呈現出殼層的傳導帶和價帶將核的傳導帶和價帶圍住的限制型結構，如圖2-15所示，因此Type- I 量子點的電子與電洞是被侷限在核的部分，而可增加再結合的機率，減少了螢光生命期(fluorescence

lifetime)，提高發光效率。表2-2列出CdSe/CdS、CdSe/ZnS、CdSe/ZnSe 三者之殼層材料的能隙和核與殼層材料間的晶格差異(lattice mismatch)。本論文中選用ZnSe作為殼層材料，其能隙大於CdSe的能隙1.76eV，且晶格參數與CdSe晶格參數也只相差異6.3%，認為其較適合作為CdSe的殼層材料^[45]。

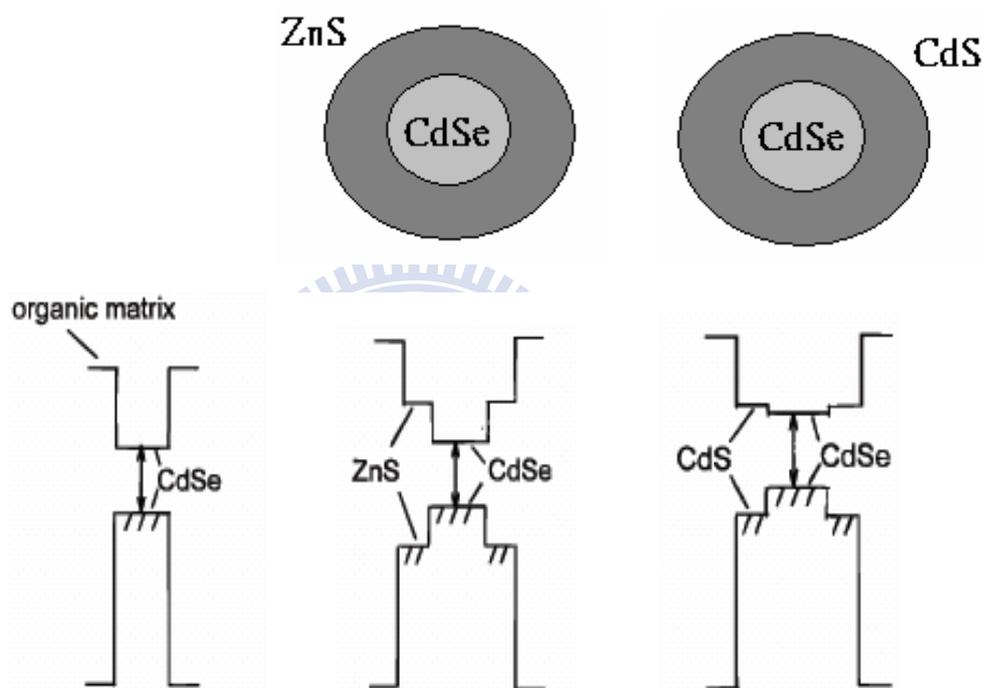


圖2-17 Type- I 核殼量子點之結構與能階結構示意圖

表 2-2 Type- I 量子點能隙與晶格差異比較^[45]

	CdSe/CdS	CdSe/ZnS	CdSe/ZnSe
Band gap	2.5eV	3.7eV	2.72eV
Lattice mismatch	3.9%	10.6%	6.3%

Type-II 量子點則如CdTe/CdSe、CdTe/CdSe、CdSe/ZnTe、ZnTe/CdSe等幾種。與Type-I 量子點不同的是，Type-II 量子點殼層材料的價帶與傳導帶是同時高於或低於核的價帶與傳導帶，如圖2-16。Type-II 量子點而言，電子和電洞是分別轉移到核及殼層的部分，進而使螢光生命期延長，也使發光效率降低。

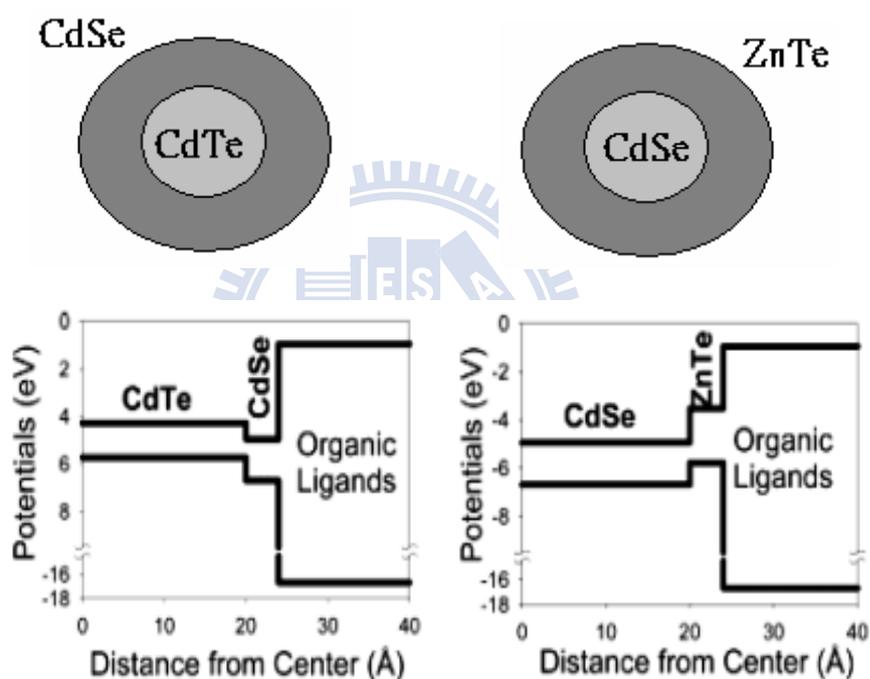


圖2-18 Type-II 核殼量子點之結構與能階結構示意圖^[47]

2-8 CdSe 量子點及 CdSe/ZnSe 核殼結構量子點之合成

在論文中，採用化學溶膠法合成 CdSe 及 CdSe/ZnSe 核殼量子點，此方法有著過程簡易、可大量生產的優點。在 1990 年代初期由 Bawendi^[2] 等人使用此方法以二甲基鎘(dimethylcadmiun, $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$)作為 CdSe 的鎘前驅物，Tri-n-octylphosphine oxide(TOPO)和 trioctylphosphine(TOP)用作反應中的穩定劑，製作出尺寸分佈小和高量子效率的 CdSe 量子點。但因有機金屬化合物昂貴、具有高毒性且不穩定，因此在之後的研究上又發展出使得其他的鎘前驅物，如醋酸鎘(cadmium acetate, $\text{Cd}(\text{Ac})_2$)^[45]、氧化鎘(cadmium oxide, CdO)^[46]來取代二甲基鎘，在大小與形狀的分佈上也都能夠有良好穩定的控制，並且可降低實驗毒性。之後也有研究將 Hexadecylamine(HDA)加入 TOPO-TOP 混合物中來合成 CdSe ^[51]，同樣可合成出高量子效率並有者狹窄的尺寸分佈的 CdSe。在殼層合成方面，因為 CdSe/ZnSe 核殼量子點的量子效率很低(低於 0.4%)，所以不象 CdSe/ZnS 和 CdSe/CdS 核殼量子點被廣泛研究，直到 2002 年 Reiss 等人發表以 CdO 為鎘的前驅物，硬脂酸鋅 (zinc stearate) 為鋅的前驅物，以及 Se-TOP 作為 Se 的前驅物，在溶液中合成出有著高量子效率 CdSe/ZnSe 核殼量子點(60-85%)^[45]，使 CdSe/ZnSe 核殼量子點也漸漸開始被研究。

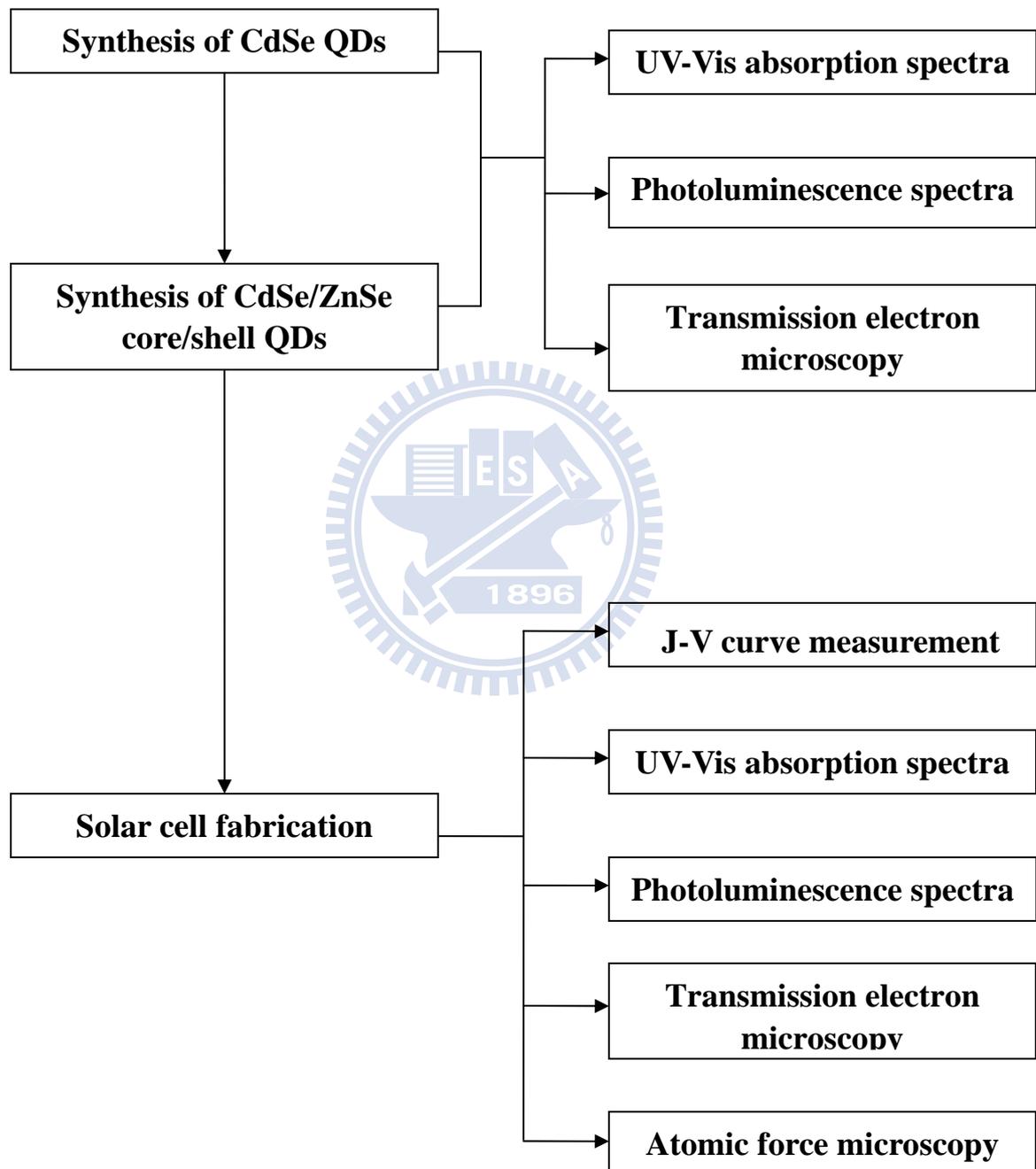
2-9 研究動機與目的

有機太陽能電池中的吸光層一般由導電高分子與碳材摻混組成，為提升元件的光電轉換效率，近來有部份相關研究為在此組成中再加入第三種材料來改變元件的性質結構，進而使光電轉換效率可以改善。而硒化鎘量子點本身有著良好的光電性質，亦也曾被用來作為太陽能電池研究的材料，且在合成技術上已發展至穩定成熟的地步。故本論文選用 CdSe 量子點和 CdSe/ZnSe 核殼量子點作為新加入的第三種組成，將其混入 P3HT:PCBM 異質接面太陽能電池中，觀察其加入後對太陽能電池光電轉換效率的影響及在性質結構上產生的變化。



第三章 實驗

3-1 實驗架構



3-2 實驗藥品

1. Cadmium Acetate

分子式： $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分子量：266.52

製造商：Fisher Scientific

注意事項：鎘為一種具累積性之毒性化學物質，長期曝露下會對人體造成骨骼軟化及變形、肺氣腫、腎危害及蛋白尿，甚至會致癌，因此實驗中使用鎘化物時須十分謹慎，避免吸入或食入。而世界衛生組織建議鎘的暫定每週容許攝取量為每公斤體重七微克，以體重六十公斤來換算，則每人每禮拜可以容許的攝取量上限是四百二十微克。

2. Selenium

元素符號：Se 原子量：78.96 純度：99.999%

密度：4.810 製造商：Aldrich

3. Tri-n-octylphosphine oxide (TOPO)

分子式： $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7]_3\text{P}(\text{O})$ 分子量：386.65 純度：98%

熔點：57°C 沸點：213°C 密度：0.88g/cm³

製造商：Alfa Aesar

4. Trioctylphosphine (TOP)

分子式： $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7]_3\text{P}$ 分子量：370.65 純度：90%
沸點：291°C 密度：0.831g/cm³ 製造商：Aldrich

5. n-Hexadecylamine (HDA)

分子式： $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NH}_2$ 分子量：241.46 純度：90%
熔點：45°C 沸點：300°C 製造商：Aldrich

6. Octylphosphonic acid (OPA)

分子式： $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 分子量：194.21

純度：98% 熔點：102°C

製造商：Alfa Aesar

7. Zinc stearate

分子式： $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2]_2\text{Zn}$ 分子量：632.2

純度：12.5-14.0% ZnO 熔點：120-130°C

密度：1.095 g/cm³ 製造商：J. T. Baker

8. Toluene

分子式： $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ 分子量：92.14 純度：99.9%

沸點：110.6°C 密度：0.865g/cm³ 製造商：J. T. Baker

9. n-Heptane

分子式： $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ 分子量：100.21 純度：99.9%

熔點： -91°C 沸點： 98°C 密度： $0.684\text{g}/\text{cm}^3$

製造商：TEDIA

10. Methyl alcohol

分子式： CH_3OH 分子量：32.04 純度：99.9%

沸點： 64.7°C 密度： $0.791\text{g}/\text{cm}^3$ 製造商：TEDIA

11. Poly(3-hexylthiophene) (P3HT)

分子式： $(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{S})_n$ M_n ：35000 M_w ：50000

熔點： 238°C 製造商：Rieke Metals

12. Phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM)

分子式： $\text{C}_{72}\text{H}_{14}\text{O}_2$ 分子量：910.88 純度：99.5%

製造商：Nano-C

14. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : poly(styrenesulfonate) (PEDOT : PSS)

PEDOT 分子式： $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{S})_n$

PSS 分子式： $(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{S})_n^-$, $(\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{S})_n$

PEDOT : PSS ratio = 1.6(by weight)

沸點： 100°C 製造商：BAYTRON

13. Chlorobenzene

分子式： C_6H_5Cl

分子量：112.56

純度：99.9%

溶點： $-45^{\circ}C$

沸點： $132^{\circ}C$

密度： 1.11 g/cm^3

製造商：TEDIA

14. Chloroform

分子式： $CHCl_3$

分子量：19.38

純度：99.9%

沸點： $61.2^{\circ}C$

密度： 1.4832 g/cm^3

製造商：ECHO

15. Aluminum

元素符號：Al

原子量：26.98

純度：99.99%

溶點： $660.37^{\circ}C$

密度： 2.7 g/cm^3

製造商：Aldrich

16. Acetone

分子式： C_3H_6O

分子量：58.08

純度：99.9%

沸點： $56^{\circ}C$

密度： 0.79 g/cm^3

製造商：TEDIA

17. Iso-propanol (IPA)

分子式： $(CH_3)_2CHOH$

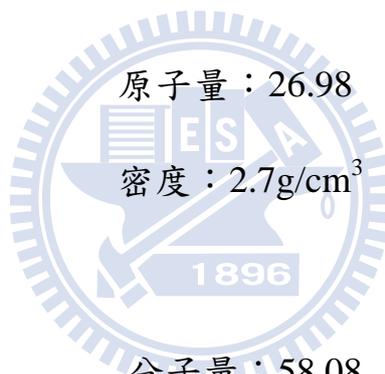
分子量：60.1

純度：99.9%

沸點： $81^{\circ}C$

密度： 0.79 g/cm^3

製造商：TEDIA



3-3 實驗儀器

1. 真空烘箱(Vacuum Oven)

廠牌：CHANNEL

型號：VO30L

2. 旋轉塗佈機(Spin Coater)

廠牌：LAURELL

型號：MODEL WS-400B-6NPP/LITE

3. 超音波震盪器 (Ultrasonic cleaner)

廠牌：DELTA

型號：D150

4. 熱蒸鍍機(Thermal coater)

廠牌：ULVAC

型號：CRTM-6000



用途：為一電阻加熱式的蒸鍍系統，將欲鍍金屬置於鎢舟之上，並對鎢舟通一高電流，使鎢舟加熱至超過欲鍍金屬的蒸發溫度，使其變為蒸氣，並沉積在元件上成為金屬電極。

5. 紫外光-可見光吸收光譜儀(UV-Vis absorption spectrometry)

廠牌：Hitachi

型號：U4100

用途：測量樣品對可見光的吸收強度，量測的波長範圍 300nm-800nm 之間的光吸收圖譜。

6.光激發光譜儀(Photoluminescence spectrometry)

廠牌：HITACHI 型號：F-4500

用途：給予一特定波長的光照射樣品，將樣品升至激發態，再去量測當樣品從激發態降回至基態時，所放出的光的波長範圍及強度。

7.原子力顯微鏡(Atomic force microscopy)

廠牌：Digital Instrument 型號：D.I. 4000

用途：將一微小探針黏架在彈簧懸臂上，利用微小探針接近樣品表面時，因探針與樣品表面之力場的作用力，造成彈簧懸臂之微小偏曲，若利用彈簧懸臂為雷射光之反射介面，則當彈簧懸臂有偏曲時，可藉由雷射光反射改變，做為儀器取得之訊號，之後經過計算，即可得到樣品表面之高低起伏和硬度。

8.穿透式電子顯微鏡(Transmission electron microscopy)

廠牌：FEI 型號：TECNA112

用途：穿透式電子顯微鏡主要原理是透過鎢絲加熱至特定溫度，使電子跑出，之後給予一個外加偏壓，形成電子束並往正極前進，在經過多個電磁場，使電子束巨焦及放大，最後成像於螢幕上。此儀器使用的燈絲為六硼化鏷，儀器最高加速電壓可 120KV。

可用來觀察物質的大小及內部細微構造。

9. 模擬太陽光源

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

用途：因自然太陽光源會受到個種因素所干擾。所以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 AM1.5G，
100 mW/cm² 均勻且穩定的光源。

10. 電性分析儀

廠牌:Keithley 型號:Model 236

用途：能夠做為一電壓源並偵測電壓和電流。

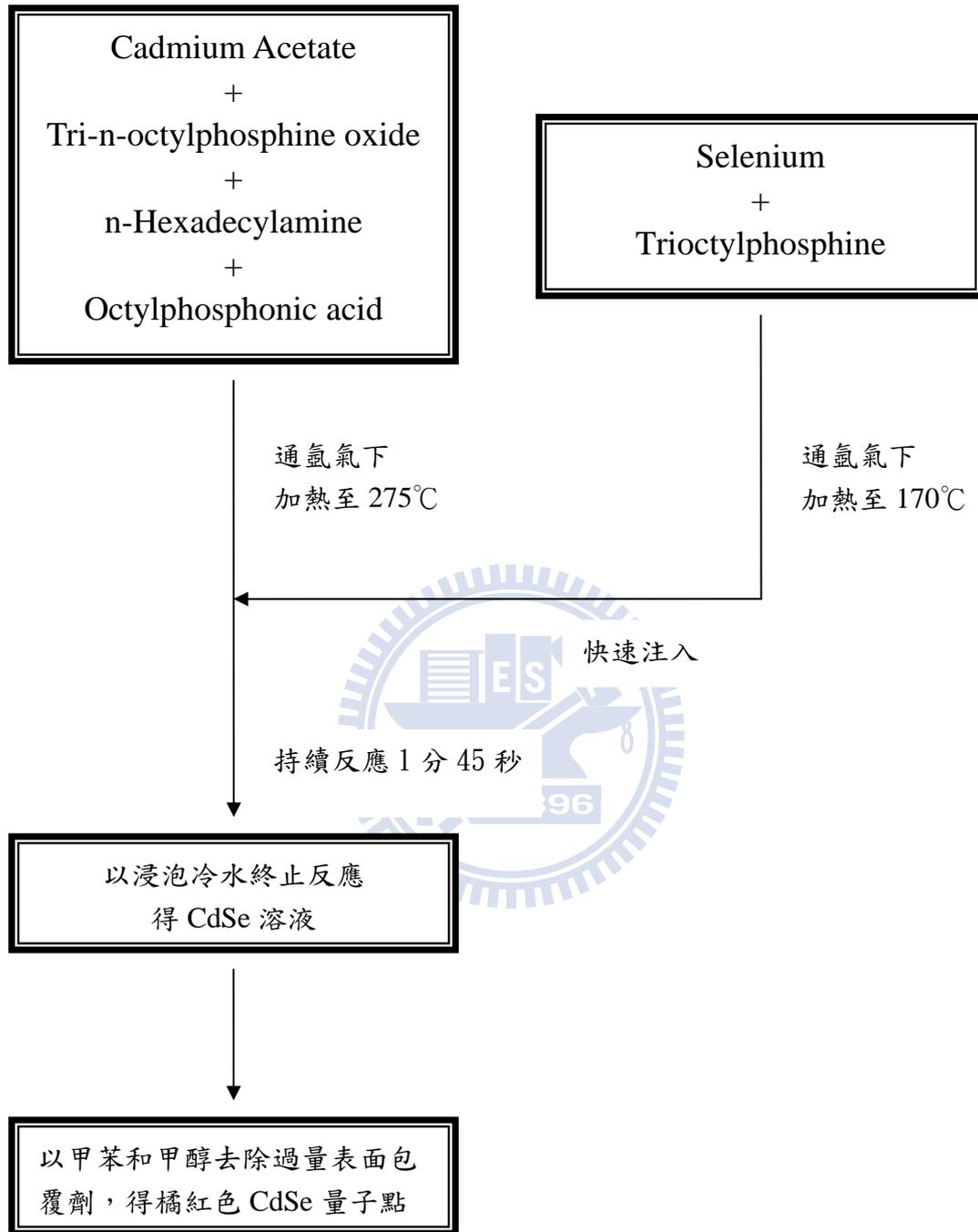


3-4 實驗步驟

3-4-1 CdSe 量子點之合成

- 1 取 0.21 g $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、4.48 g TOPO、2.78 g HDA 和 0.45 g OPA 放入三頸瓶中，維持在持續通入氬氣的環境下，以磁石均勻攪拌，並加熱至 275°C，此時瓶中的溶液會呈澄清透明狀。
- 2 取 0.2 g Se 和 4 g TOP 放入至另一個三頸瓶中，同樣也維持在持續通入氬氣的環境下，以磁石均勻攪拌，並加熱至 170°C，使 Se 溶解在 TOP 中，形成 TOPSe。
- 3 當第一步的 $\text{Cd}(\text{OAc})_2$ 溶液達 275°C 時，即可將溫度已升至 170°C 的 TOPSe 以玻璃針筒快速注入 $\text{Cd}(\text{OAc})_2$ 溶液，並讓其繼續攪拌反應 1 分 45 秒，之後使用浸泡冷水之方式快速降溫，使反應停止。
- 4 取出合成好的 CdSe 溶液，以甲苯和甲醇做溶解/沉澱處理，反覆數次以除去過多的表面包覆劑。即可得到橘紅色的 CdSe 量子點。

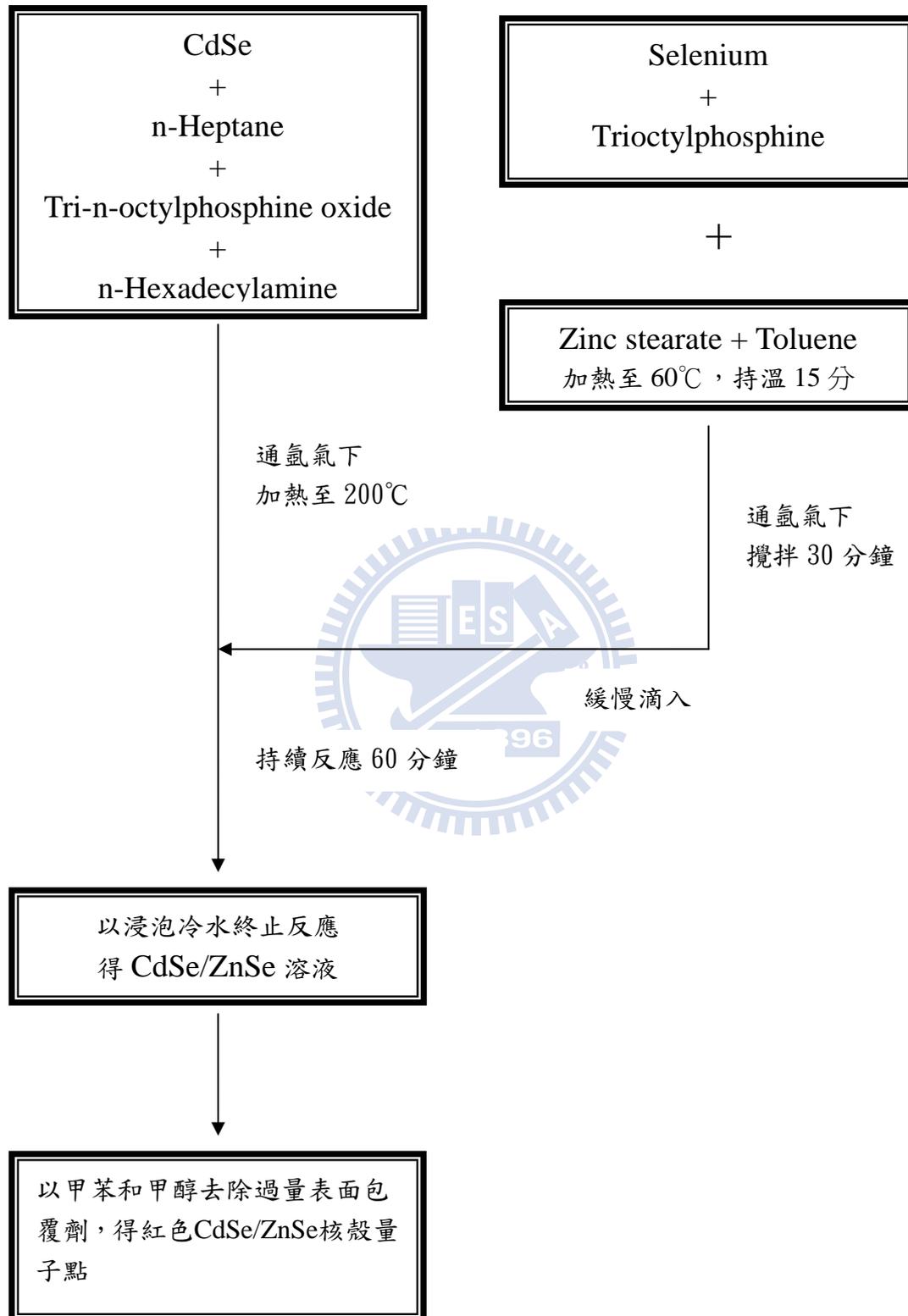
3-4-2 CdSe 量子點合成流程圖



3-4-3 CdSe/ZnSe 核殼量子點之合成

- 1 取 39.48 mg Se 和 2.5 ml TOP 放入樣品瓶中，在室溫下快速攪拌，使 Se 可完全溶於 TOP 中。
- 2 取 316 mg zinc stearate 和 2.5 ml 甲苯放入至三頸瓶中，在通入氫氣的環境下，攪拌加熱至 60°C，維持溫度在 60°C 下 15 分鐘。之後讓其慢慢冷卻至室溫，再將第 1 步中的 TOPSe 溶液加入至同一三頸瓶中，之後在室溫下，繼續攪拌 30 分鐘，使溶液能均勻混合。
- 3 取 20 mg CdSe、4ml 正庚烷、2.2 g TOPO 和 1.3 g HDA 放入至另一三頸中，一樣在通入氫氣的環境下，攪拌加熱至 200°C，將溫度維持在 200°C。
- 4 將步驟 2 的 TOPSe 混合溶液裝入針筒，並使其緩慢滴入 CdSe 溶液中，當 TOPSe 混合溶液滴完，繼續反應 60 分鐘，以浸泡冷水方式降溫，使反應停止。
- 5 取出 CdSe/ZnSe 溶液，以甲苯和甲醇做溶解/沉澱處理，反覆數次以除去過多的表面包覆劑。得到紅色的 CdSe/ZnSe 核殼量子點。

3-4-4 CdSe/ZnSe 核殼量子點合成流程圖



3-5 元件製作

3-5-1 吸光層之溶液配製

1 標準品(standard)溶液配製

- (1) 各別取 5 mg 的 P3HT 和 PCBM，再以 chlorobenzene 分別配製成濃度為 15 mg /1 ml 的 P3HT 及 PCBM 溶液，在溫度 40°C 下攪拌 20 分鐘。
- (2) 以重量比 P3HT : PCBM=1 : 0.8 的比例，將 P3HT 和 PCBM 溶液混合，同樣在溫度 40°C 下攪拌一整夜。

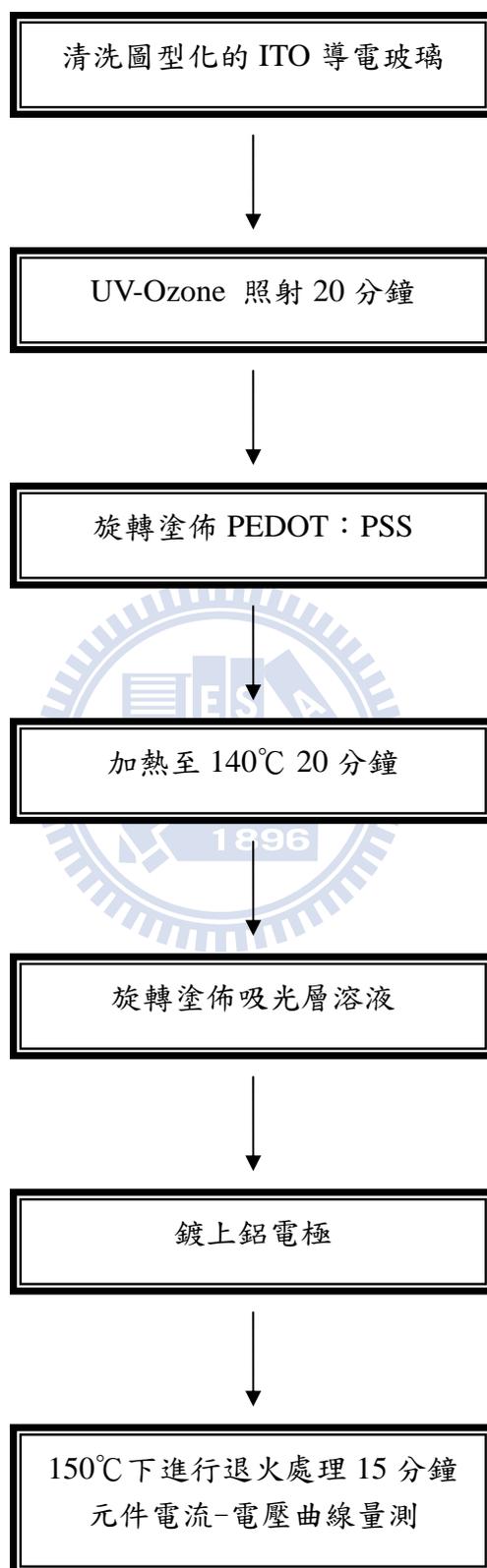
2 含量子點吸光層溶液配製

- (1) 各別取 10 mg 的 CdSe 量子點和 CdSe/ZnSe 核殼量子點，再以 chloroform 分別配製濃度為 10 mg /1 ml 的 CdSe 量子點溶液和 CdSe/ZnSe 核殼量子點溶液，在室溫下攪拌 20 分鐘。
- (2) 將 CdSe 量子點溶液和 CdSe/ZnSe 核殼量子點溶液分別加入 P3HT:PCBM 混合液，依照 P3HT 的重量比計算，加入不同比例的 CdSe 量子點溶液 CdSe/ ZnSe 核殼量子點溶液，並在溫度 40°C 下攪拌一整夜。

3-5-2 太陽能電池製作

- 1 將圖形化的 ITO 導電玻璃先分別在清潔液和去離子水中以超音波震盪機清洗 10 分鐘，之後分別在甲醇、丙酮、異丙醇中以超音波震盪機清洗 40 分鐘。接著使用 UV-Ozone 照射 20 分鐘去除表面殘餘有機物。
- 2 旋轉塗佈 PEDOT:PSS 於 ITO 玻璃上，膜厚約為 40 nm，之後將 ITO 玻璃加熱至 140 °C，持溫 20 分鐘，去除 PEDOT:PSS 中多餘的水分。
- 3 旋轉塗佈吸光層，膜厚約為 80 nm，將元件放入熱蒸渡機裡鍍上鋁電極，厚度為 100 nm。之後將元件取出以溫度 150°C 下進行退火處理 15 分鐘，即完成太陽能電池的製作。圖 3-1 為製作好的太陽能電池結構示意圖。
- 4 將元件的 ITO 電極和金屬電極分別用金屬導線接至量測儀器，在 AM1.5 G 強度 100 mW/cm² 模擬太陽光源照射下，進行元件的電流-電壓曲線量測。元件的紫外光-可見光吸收光譜、光激發光譜、原子力顯微鏡和穿透式電子顯微鏡等測量也都是在與元件相同膜厚製作條件下進行量測。

3-5-3 太陽能電池製作流程圖



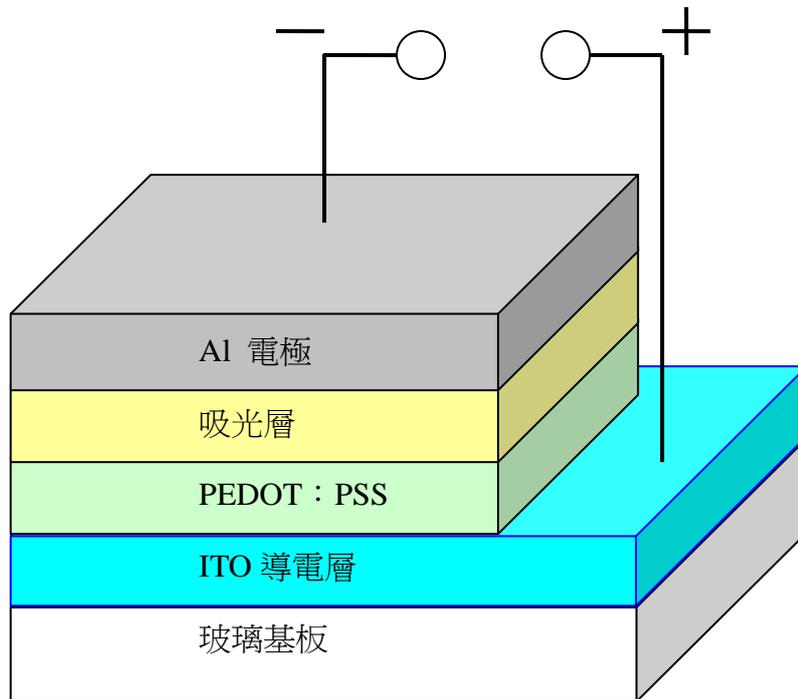


圖 3-1 實驗所製作的太陽能電池結構示意圖，其中吸光層有三種組成

(a)P3HT : PCBM (b)CdSe : P3HT : PCBM (c)CdSe/ZnSe : P3HT : PCBM

第四章 結果與討論

4-1 CdSe 量子點及 CdSe/ZnSe 核殼量子點性質分析

4-1-1 紫外光-可見光吸收光譜分析

圖4-1為CdSe量子點及CdSe/ZnSe核殼量子點進行UV-vis測量所得到的圖譜，由UV-vis的測量可知實驗中所合成出的CdSe量子點其主要吸收波長在546 nm，而CdSe/ZnSe核殼量子點吸收波長在556 nm，比起CdSe的吸收位置有10nm的紅位移，根據文獻^[52]中理論當形成核殼結構的量子點時，其相較於起始的內核來說是粒徑較大的粒子，所以可預期其能階會因此減小，即核殼結構量子點的各項光譜性質，會有較內核紅位移的現象發生。而光譜的偏移程與核、殼間的能階差異有關^[53]，當核、殼間的能階差異較小時，所造成的光譜偏移會較大；而當核、殼間的能階差異較大時，造成的光譜偏移程度會較小。

在估算CdSe量子點大小方面，可藉由文獻^[52]中提出的公式，利用UV-Vis測量得到CdSe量子點吸收波長來計算實驗中所合成出的CdSe量子點大小，其公式如下

$$D = (1.6122 \times 10^{-9})\lambda^4 - (2.6575 \times 10^{-6})\lambda^3 + (1.6242 \times 10^{-3})\lambda^2 - (0.4277)\lambda + 41.57$$

將 CdSe 的吸收的波長 543 nm 代入公式中，可計算出 CdSe 量子點的大小為 2.96 nm。

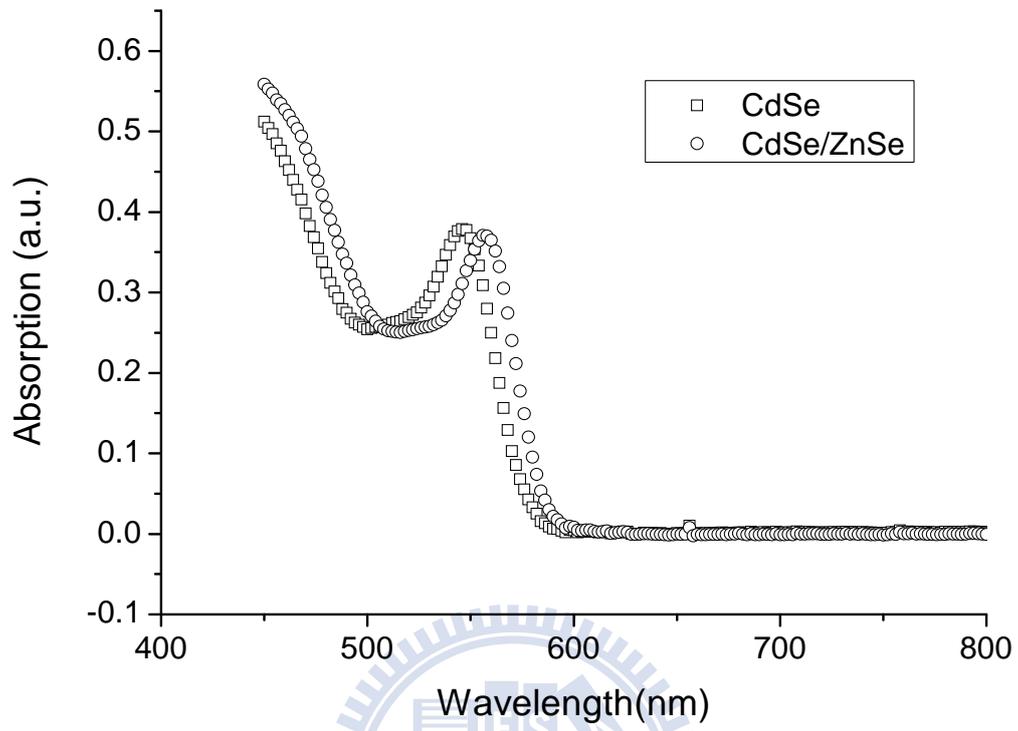


圖 4-1 CdSe 量子點和 CdSe/ZnSe 核殼量子點紫外光-可見光吸收光譜圖

4-1-2 光激發光譜分析

測量光激發光譜前，先透過UV-vis的測量得到吸收強度相近的CdSe及CdSe/ZnSe核殼量子點的溶液，再測量光激發光譜，在測量時使用的激發光的波長為400 nm。圖4-2即為CdSe量子點及CdSe/ZnSe核殼量子點所測得的光激發光圖譜。由光激發光譜的量測可知合成出的CdSe量子點激發光的波長為564.6 nm，而CdSe/ZnSe核殼量子點的激發光波長為568.8 nm，也有發生紅位移的現象。由圖4-2中也可以看出比起CdSe量子點，CdSe/ZnSe核殼量子點的光激發光的強度明顯增強許多，因為在CdSe的表面成長ZnSe，因為此兩種材料的晶格常數不同，使得CdSe的表面缺陷減少，提高量子效率，再加上CdSe/ZnSe核殼量子點在能階結構上為限制型的Type-1結構^[45]，CdSe的能階被能隙較大的ZnSe的能階所圍住，此形式的能階有助於量子效率的增加，也表示ZnSe確實有包覆在CdSe表面形成核殼結構。藉由光激發光譜所得到的結果，可推測實驗中有成功合成出CdSe/ZnSe核殼結構的量子點。

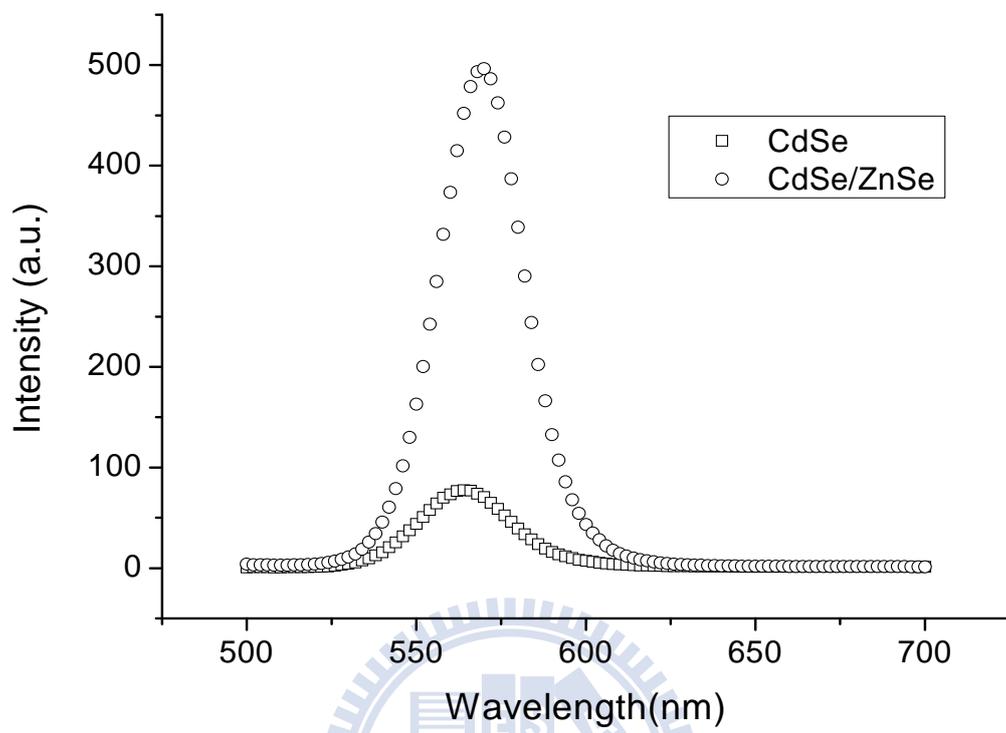


圖 4-2 CdSe 量子點和 CdSe/ZnSe 核殼量子點光激發光吸收光譜圖

4-1-3 穿透式電子顯微鏡分析

圖4-3和圖4-4分別為CdSe量子點和CdSe/ZnSe核殼量子點由穿透式電子顯微鏡所拍攝的影像。從圖中可估計合成出來的CdSe量子點的大小約略為2.9 nm左右，和使用的公式所計算出來的值2.96 nm相近。而CdSe/ZnSe核殼量子點的大小則約略為4.4 nm左右，可推測出ZnSe殼層的厚度約為0.75 nm，此厚度略大於CdSe/ZnSe核殼系統中電子和電洞的穿透長度(0.5 nm和0.55 nm)^[55]，即實驗中合成的出CdSe/ZnSe核殼量子點可對電子和電洞有侷限的作用。



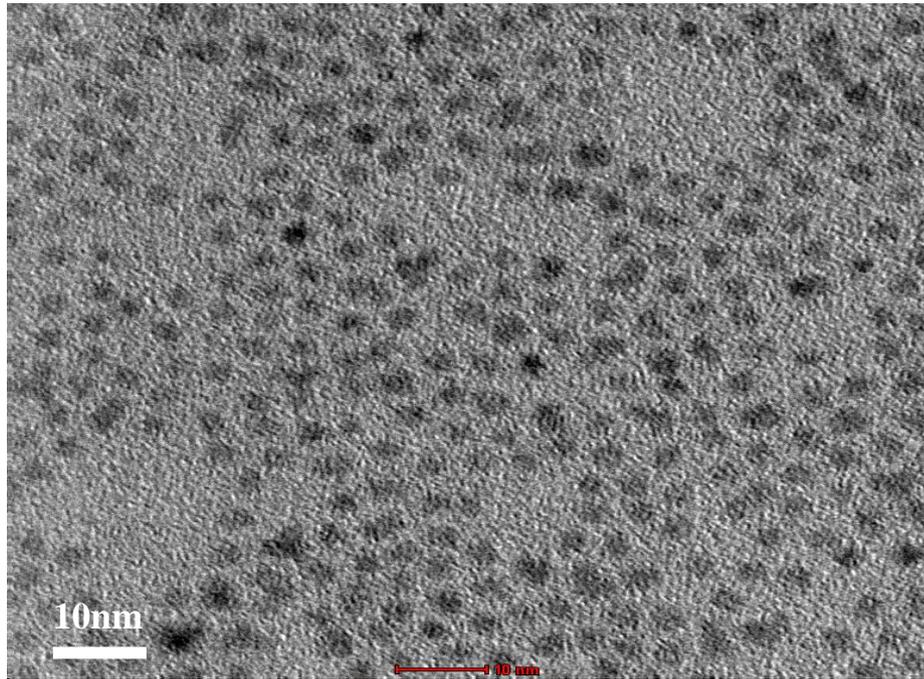


圖 4-3 CdSe 量子點 TEM 觀測圖

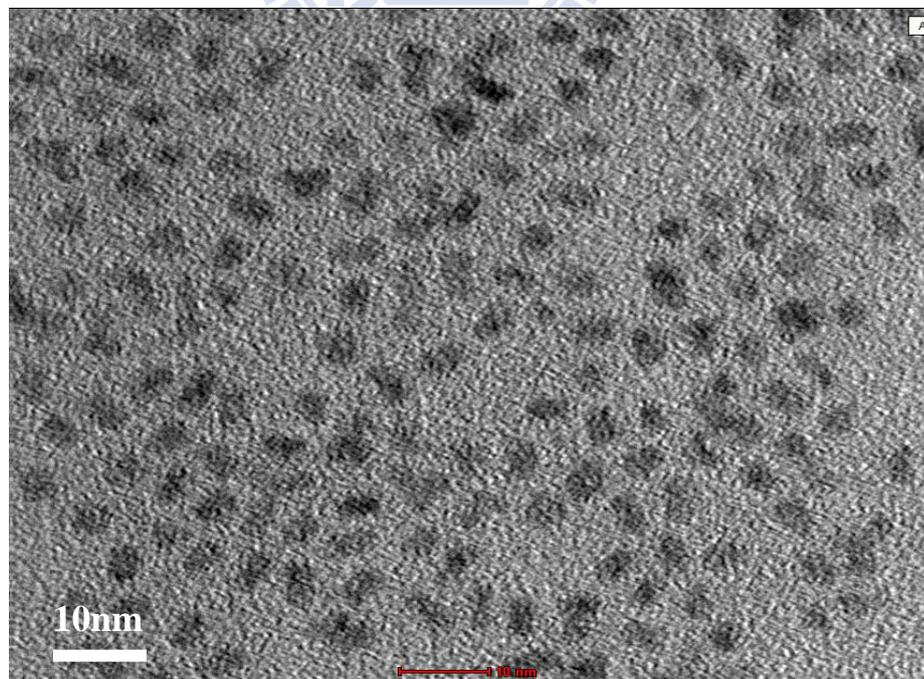


圖 4-4 CdSe/ZnSe 核殼量子點 TEM 觀測圖

4-2 CdSe 及 CdSe/ZnSe 加入 P3HT : PCBM 摻混有機太陽能電池元件分析

4-2-1 效率量測分析

元件的測量方式為將元件的兩端電極分別用金屬導線接至量測儀器，在此選用Keithley 236 電性分析儀。在AM 1.5 G 強度 100 mW/cm^2 模擬太陽光源照射。給予-2 到2 伏特的電壓，而量測出其開路電壓、短路電流、填充因子與光電轉換效率。

一開始元件的製作是在大氣下進行，藉由製作加入不同量子點和不同濃度的元件，觀察元件電性變化的情形並找出效率較佳的濃度參數，之後再以找到的濃度參數在手套箱內進行元件的製作。圖4-5到圖4-7為大氣下所製作的元件，將同一次製作的元件其電性參數做一統計圖來比較各元件電性參數之差異。圖4-8和圖4-9則為手套箱內製作的元件所測量出的電流-電壓曲線圖，表4-1和表4-2則為元件所測出之電性參數。圖表中的標準品(standard)為P3HT : PCBM組成所製作的元件，未加入CdSe量子點和CdSe/ZnSe核殼量子點。

圖 4-5 和圖 4-6 為加入相同濃度的 CdSe 量子點和 CdSe/ZnSe 核殼量子點所製作出的元件之電性參數比較，由圖可觀察出當元件多加入 CdSe 量子點和 CdSe/ZnSe 核殼量子點時，元件的短路電流和填充因子都會有增加的情形，開路電壓則沒有明顯的差異，元件的光電轉換效率也因此有所提升；而當加入量子點濃度為 10 %時，短路電流的增加變不明顯，且填充因子會

大幅下降，使元件的光電轉換效率消相對變差，可能是因為量子點過多時，會破壞 P3HT 的分子堆疊使吸光層內的電子、電洞的傳導不平衡，再加上量子點外的表面包覆劑對電荷的傳導能力較差，因此大量的量子點造成填充因子的下降。由圖 4-5 和圖 4-6 的比較也可觀察出加入 CdSe/ZnSe 核殼量子點的元件其短路電流會比加入 CdSe 量子點的元件增加較多，有較佳的光電轉換效率，因此之後在各濃度參數元件的製作就以加入 CdSe/ZnSe 核殼量子點為主來研究。圖 4-7 即為加入不同 CdSe/ZnSe 核殼量子點濃度於 P3HT:PCBM 摻混元件之電性參數比較，由圖可以觀察到當加入各濃度的 CdSe/ZnSe 核殼量子點時，其元件的短路電流都會增加，且當加入 CdSe/ZnSe 核殼量子點濃度為 5 % 時，元件的短路電流增加較多，光電轉換效率也較高，而當加入 CdSe/ZnSe 核殼量子點濃度提高為 8 % 時，元件的填充因子也是會有下降的情形，而使元件的光電轉換效率也相對變低。經由圖 4-7 加入不同 CdSe/ZnSe 核殼量子點濃度所製作的元件之電性參數比較，決定使用加入濃度 1 %、3 % 和 5 % 的 CdSe/ZnSe 核殼量子點的參數，在手套箱裡製作太陽能電池元件。此外，在大氣下製作的元件中，也曾製作全程只使用 Chlorobenzene 來配製元件所使用的吸光層溶液，而製作出的元件同樣也有短路電流增加的情形，因此推測元件的短路電流的增加並非因為使用 co-solvent 所配製的吸光層溶液使 morphology 改變而造成。

圖 4-8 和圖 4-9 即為手套箱內製作的元件所測量出的電流-電壓曲線

圖，表 4-1 和表 4-2 則是元件所量測出的各項電性參數，在手套箱製作的標準 P3HT:PCBM 摻混太陽能電池的光電轉換效率為 2.65%，而一般文獻報導常見 P3HT:PCBM 摻混太陽能電池之光電轉換效率約落在 3~4% 間，最高則可達 4~5%^[55]，因在元件製作時的參數、環境以及製作技術上的差異(如膜厚、溶劑、持溫條件和電極等因素)，所以製作出的 P3HT:PCBM 摻混太陽能電池會有不同的光電轉換效率。由圖 4-8 和表 4-1，將加入 CdSe/ZnSe 核殼量子點和加入 CdSe 量子點的元件之電性參數相比，加入 CdSe/ZnSe 核殼量子點所製作的元件同樣因有較高的短路電流和填充因子，所以有較好的光電轉換效率；由圖 4-9 和表 4-2 可觀察出加入各種量子點濃度時，元件之短路電流也是都會有增加的情形，其中加入濃度 3% CdSe/ZnSe 核殼量子點有最大的短路電流 8.98 mA/cm²，開路電壓則都很固定，不受量子點濃度改變所影響，而填充因子則在少量濃度時有增加的情形，但隨加入量子點濃度的增加會產生下降的趨勢。綜合各項電性參數，最後可得加入濃度 3% CdSe/ZnSe 核殼量子點所製作的元件，可得 3.31% 的光電轉換效率，和未加入量子點的元件之光電轉換效率 2.65% 相比，其效率約提升了 25%。

圖 4-10 和圖 4-11 分別為 CdSe/ZnSe:P3HT:PCBM 組成和 CdSe:P3HT:PCBM 組成元件的能階結構示意圖^{[47][56][57][58]}。

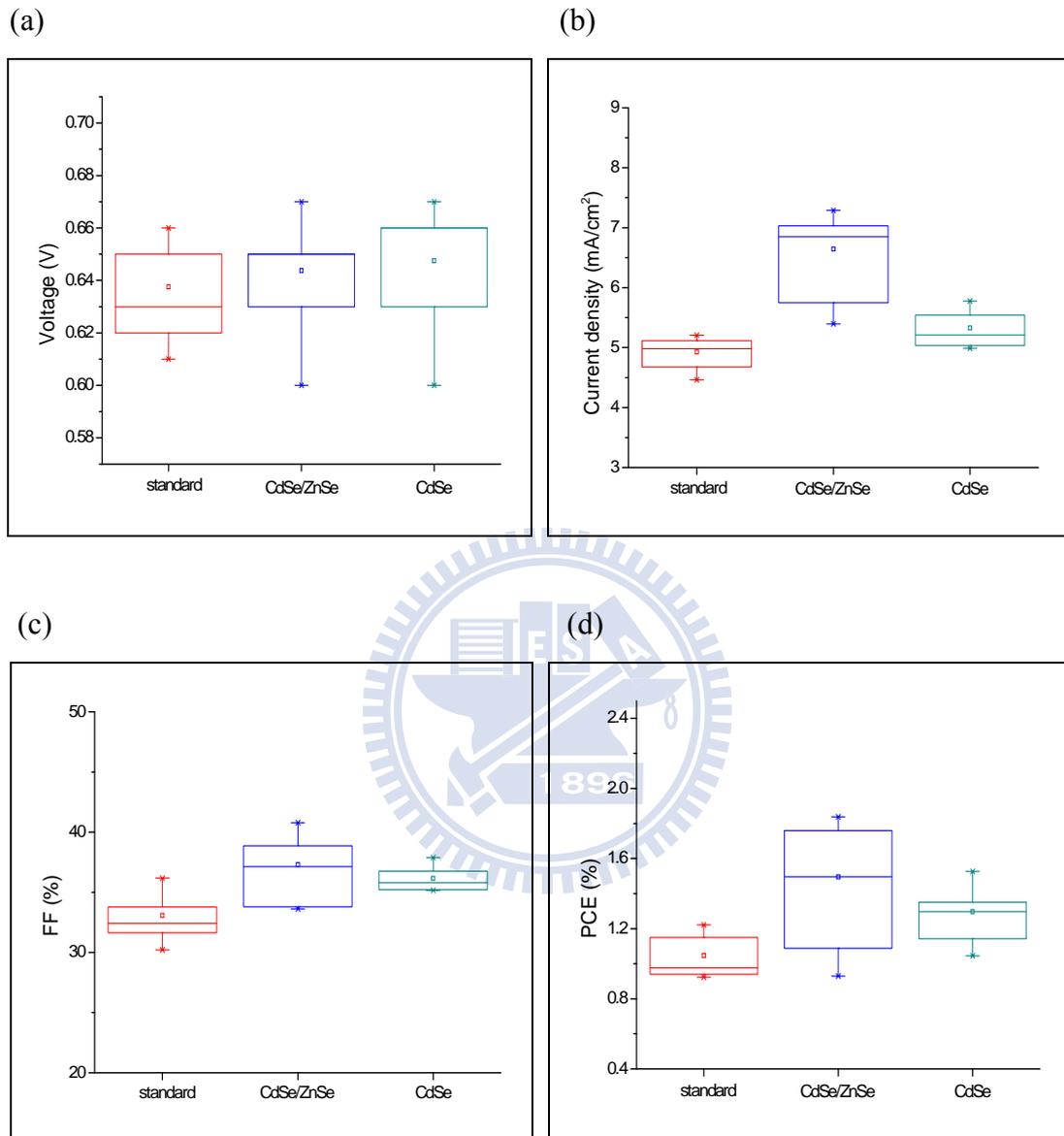


圖 4-5 各別混入 5 %CdSe 及 5 %CdSe/ZnSe 於 P3HT : PCBM 吸光層之元件

電性參數統計圖(a) Voltage (b) Current density (c) FF (d) PCE

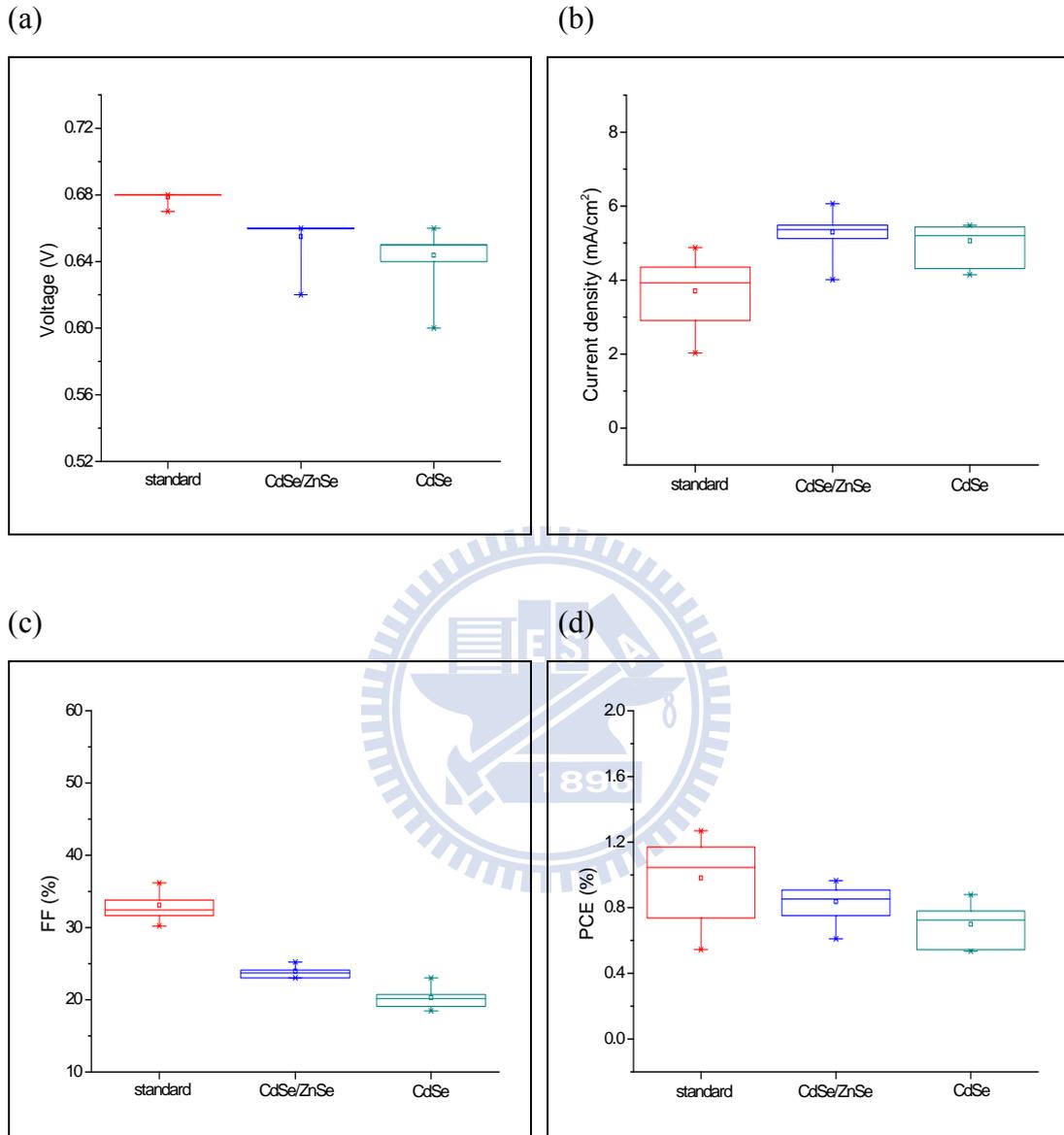


圖 4-6 各別混入 10 % CdSe 及 10 %CdSe/ZnSe 於 P3HT:PCBM 吸光層之元

件電性參數統計圖(a) Voltage (b) Current density (c) FF (d) PCE

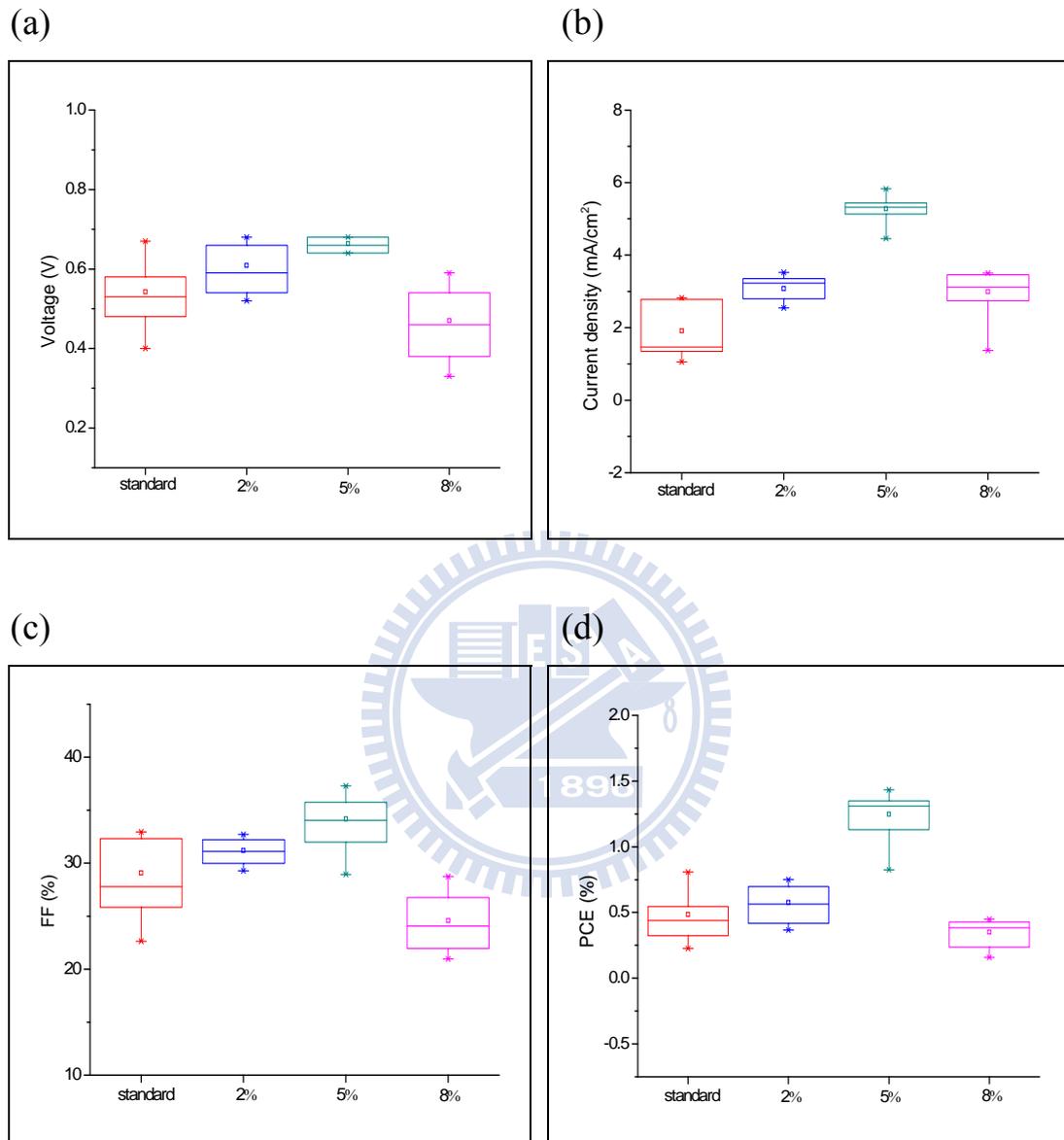


圖 4-7 混入 2 %、5 %、8 % CdSe/ZnSe 於 P3HT : PCBM 吸光層之元件

電性參數統計圖(a) Voltage (b) Current density (c) FF (d) PCE

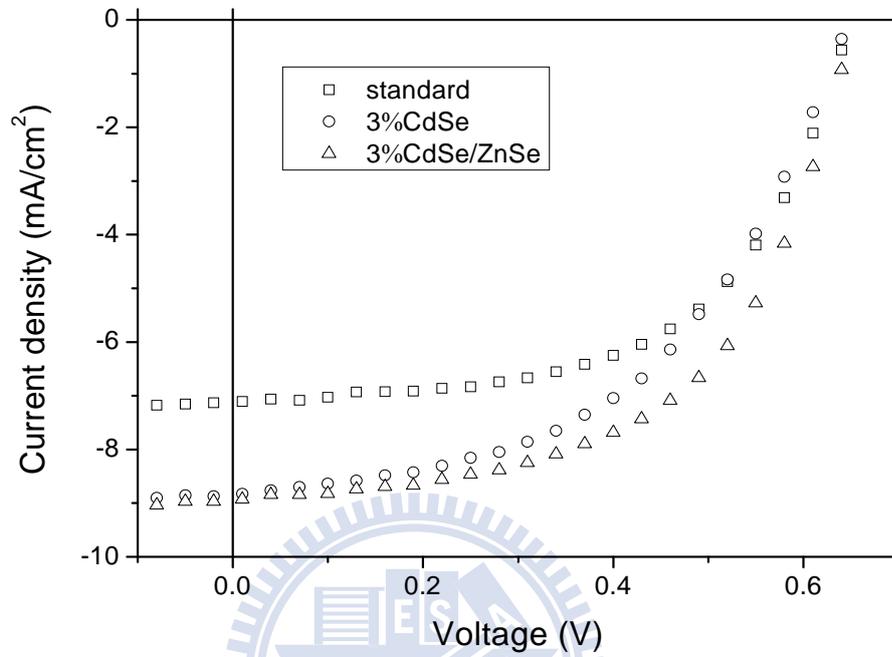


圖 4-8 各別混入 3 %CdSe 及 3 %CdSe/ZnSe 於 P3HT : PCBM 吸光層之元件

電流-電壓曲線圖

表 4-1 各別混入 3 % CdSe 及 3 % CdSe/ZnSe 於 P3HT : PCBM 吸光層之元

件電性參數表

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
Standard	-7.20	0.65	56.53	2.65
3% CdSe	-8.74	0.65	50.52	2.87
3% CdSe/ZnSe	-8.98	0.65	56.75	3.31

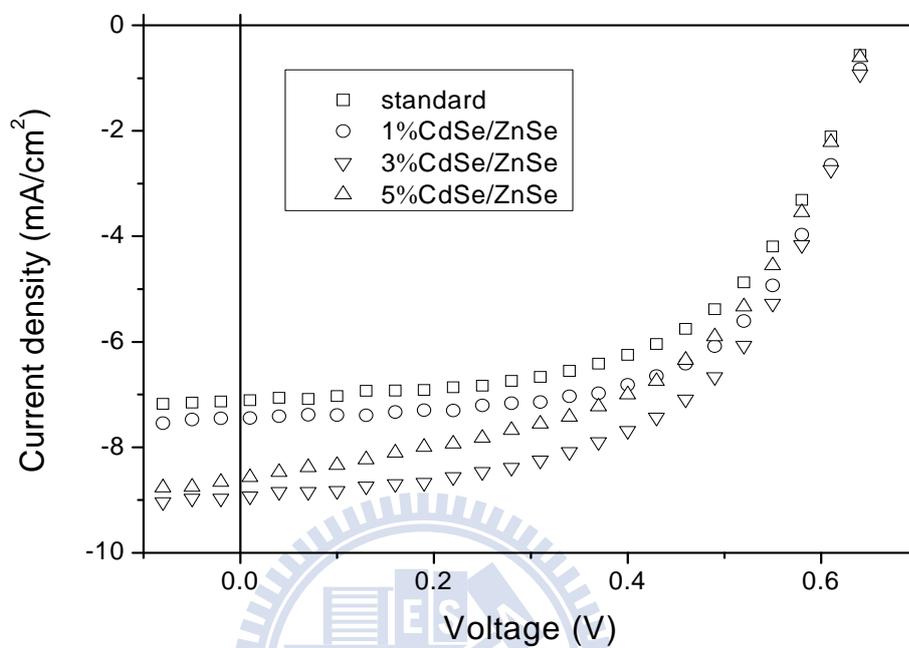


圖 4-9 混入 1 %、3 %、5 % CdSe/ZnSe 於 P3HT : PCBM 吸光層之元件電
流-電壓曲線圖

表 4-2 混入 1 %、3 %、5 % CdSe/ZnSe 於 P3HT : PCBM 吸光層之元件電性

參數表

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
Standard	-7.20	0.65	56.53	2.65
1% CdSe/ZnSe	-7.54	0.65	60.99	2.98
3% CdSe/ZnSe	-8.98	0.65	56.75	3.31
5% CdSe/ZnSe	-8.58	0.65	52.34	2.92

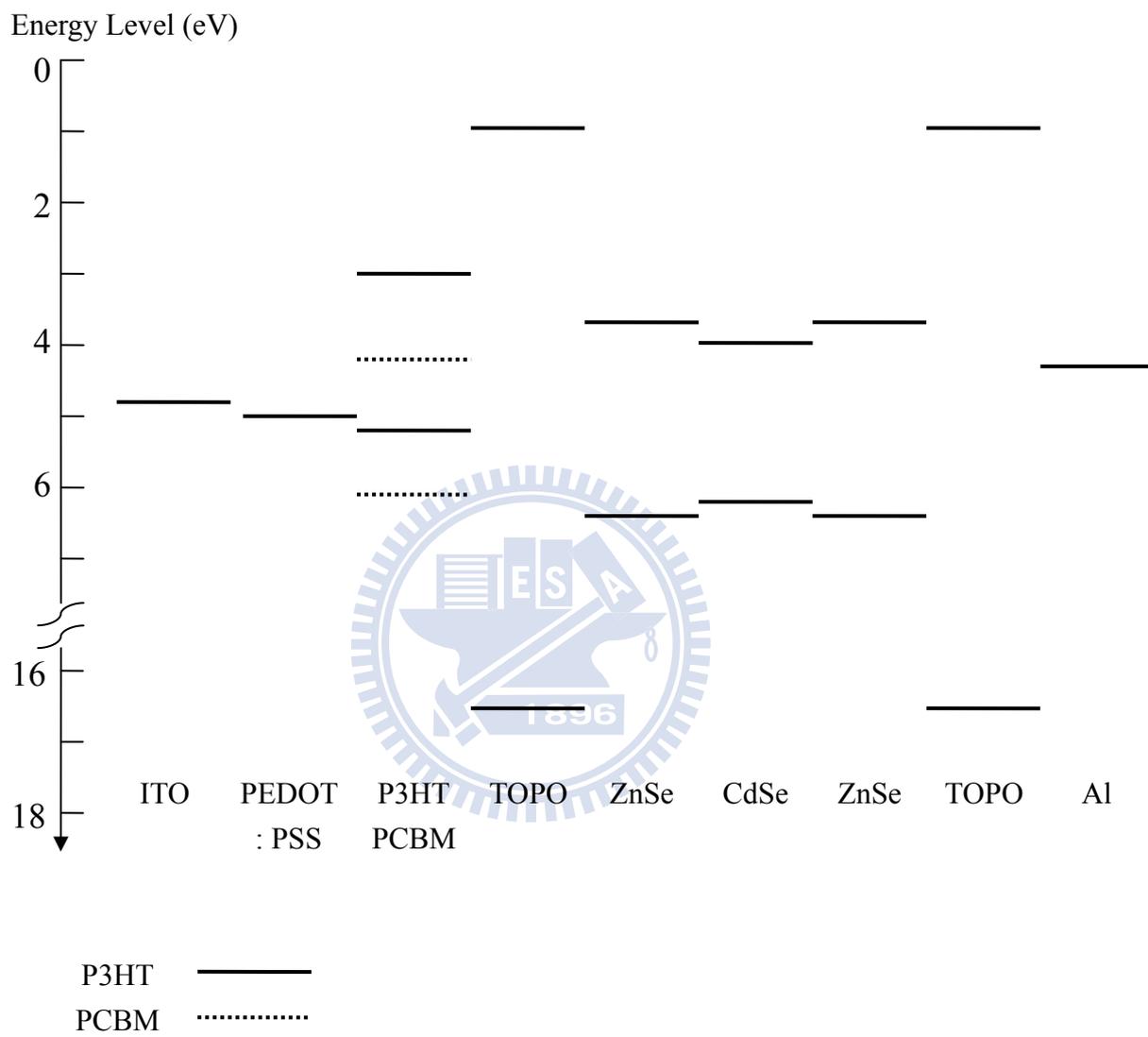


圖 4-10 CdSe/ZnSe : P3HT : PCBM 組成元件之能階結構示意圖

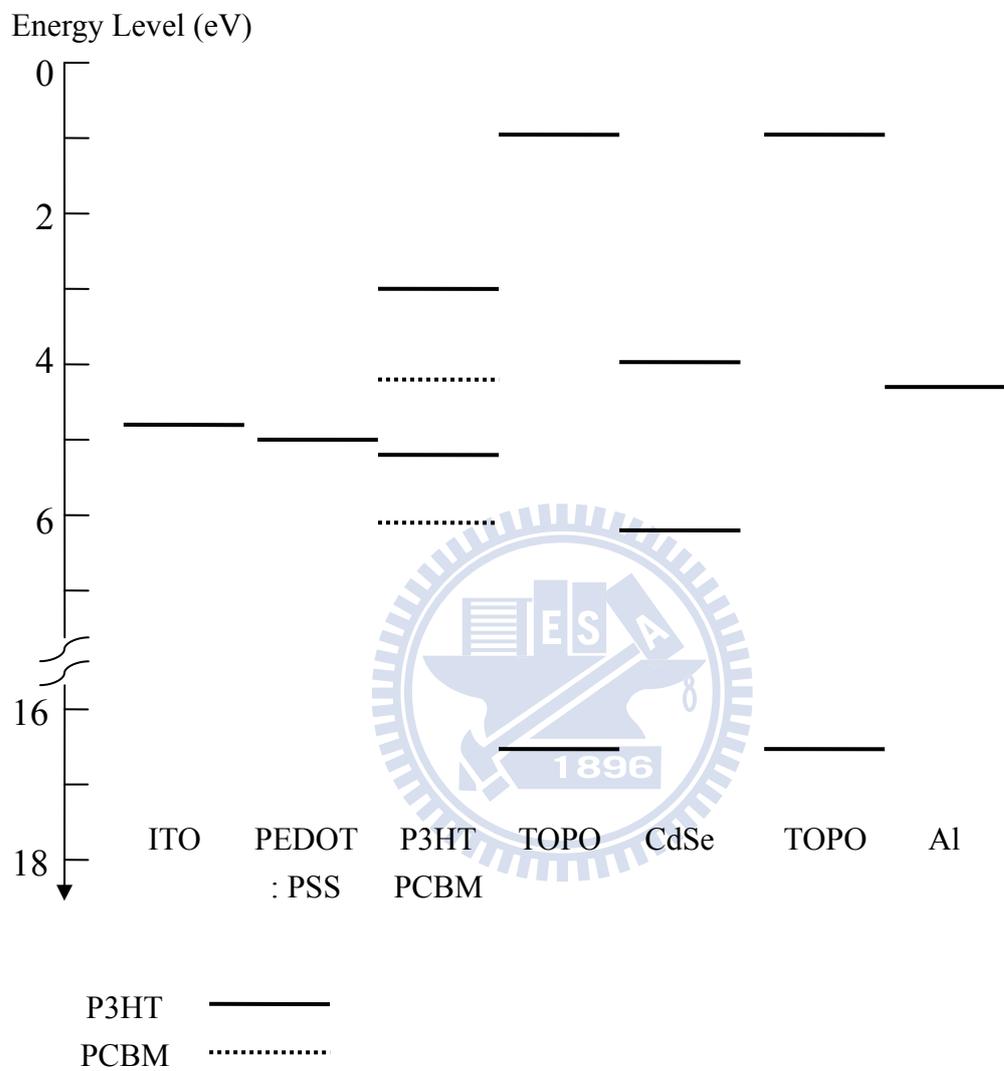


圖 4-11 CdSe : P3HT : PCBM 組成元件之能階結構示意圖

4-2-2 紫外光-可見光吸收光譜分析

圖 4-12 和圖 4-13 分別為在吸光層溶液中加入不同濃度 CdSe 量子點和 CdSe/ZnSe 核殼量子點，並將其旋轉塗佈成薄膜後所測量的 UV-vis 吸收光譜。在圖 4-12 和圖 4-13 中，在波長 330 nm 附近的吸收是 PCBM 的吸收，波長 520 nm 附近的吸收則 P3HT 的吸收，而 CdSe 量子點和 CdSe/ZnSe 核殼量子點的吸收波長位置為 546 nm 和 556 nm，因為和 P3HT 吸收波長範圍重疊，且在吸光層中量子點的濃度也不高，所以看不到 CdSe 量子點和 CdSe/ZnSe 核殼量子點的吸收峰。由圖 4-12 和圖 4-13 中可觀察出當吸光層中加入量子點的濃度偏低時，如 1% 和 3%，對 P3HT 吸收範圍的吸收強度沒有太大的變化，而當吸光層中量子點濃度提高時，如 7% 和 9%，則在 P3HT 吸收範圍的吸收強度會有較明顯的增強，此吸收的增強可能是因為量子點的濃度提高，吸收也變強，所有使整體的吸收也跟著增強。然而當製成元件時，吸光層中的 CdSe/ZnSe 核殼量子點濃度只需加入 1% 即有增強短路電流的現象，且隨著吸光層中量子點濃度的增加，元件的短路電流也沒有一直提升的情形。因此推測加入量子點後使 P3HT 吸收波長範圍的吸收增加對於元件的短路電流會有影響，但造成元件加入量子點後短路電流增強的情形，應該是由其他因素所導致的。

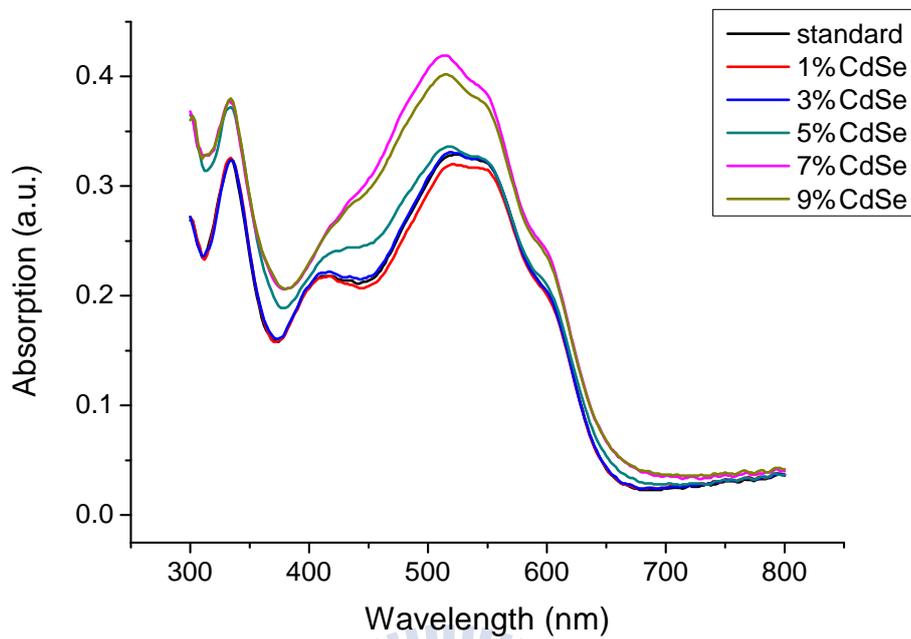


圖 4-12 CdSe : P3HT : PCBM 摻混薄膜之紫外光-可見光吸收光譜圖

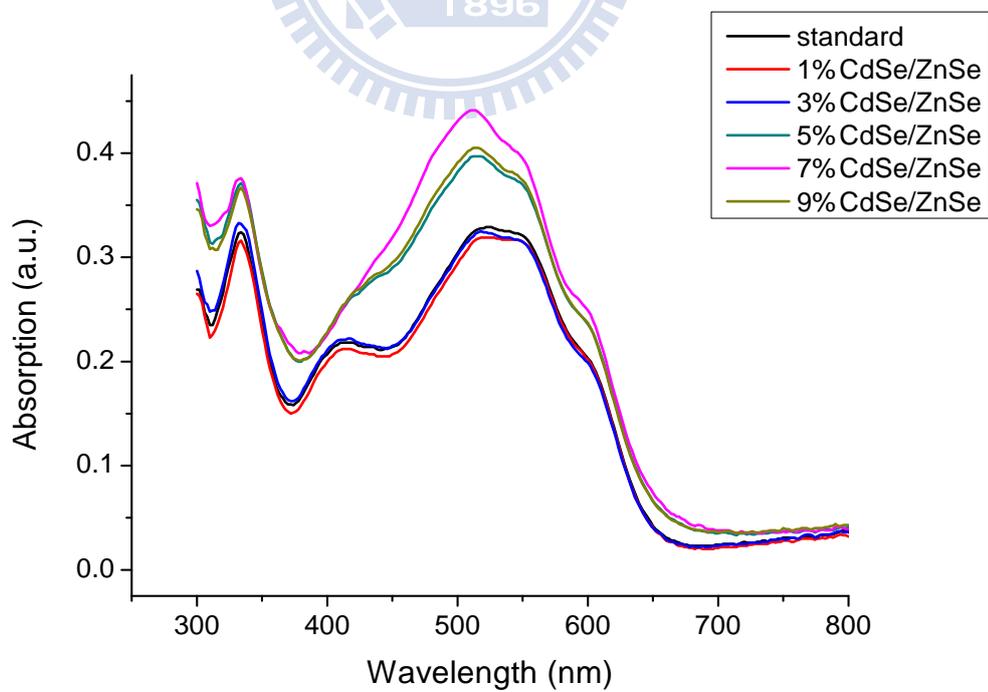


圖 4-13 CdSe/ZnSe : P3HT : PCBM 摻混薄膜之紫外光-可見光吸收光譜圖

4-2-3 光激發光譜分析

圖 4-14 和圖 4-15 分別為在吸光層溶液中加入不同濃度 CdSe 量子點和 CdSe/ZnSe 核殼量子點，並將其旋轉塗佈成薄膜後以 500 nm 波長的光激發所測量的光激發光譜。由圖 4-14 和圖 4-15 可觀察出當加入 CdSe 量子點或 CdSe/ZnSe 核殼量子點時，所得到的光激發光都會有增強的情形，而沒有發生減弱的情形。而雖然光激發光都會有增強，但其增強的程度卻和加入量子點的濃度沒有一定的趨勢，並非加入濃度越高，所得到的光激發光強度會越強。推測可能和添加 CdSe 量子點或 CdSe/ZnSe 核殼量子點後會影響 P3HT 分子鏈堆疊的規則度有關。因 P3HT 的螢光光譜對其分子鏈堆疊的規則度相當敏感，當 P3HT 分子鏈排列規則性被破壞時，其螢光光譜強度會上升^[59]。此外，因實驗中合成出的量子點其表面仍會有 TOPO 包覆著，而 TOPO 對電荷的傳導能力較差，所以當量子點位於 P3HT 和 PCBM 之間時，成為 P3HT 和 PCBM 之間電荷傳遞的障礙，使 P3HT 上的電荷不能有效的傳遞至 PCBM，也會造成 P3HT 光激發光的增強。所以當 CdSe 量子點或 CdSe/ZnSe 核殼量子點加入時除了可能會造成高分子、量子點間的能量轉移使光激發光下降，也會破壞原本 P3HT 的堆疊規則度及阻礙 P3HT 和 PCBM 間電荷傳遞使光激發光上升，而經由這些因素，影響著整體光激發光的強度。

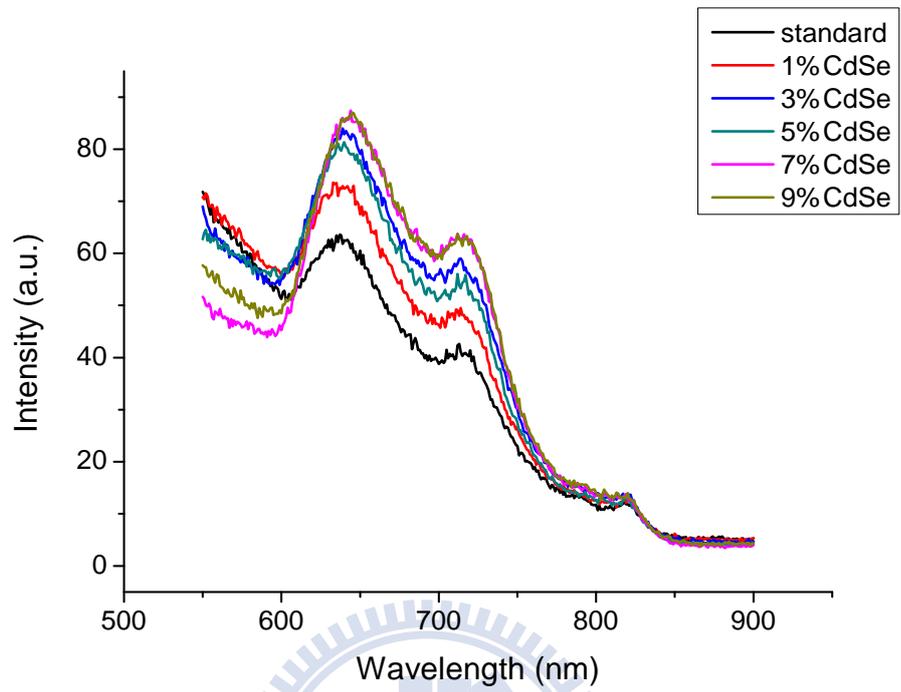


圖 4-14 CdSe : P3HT : PCBM 摻混薄膜之光激發光譜圖

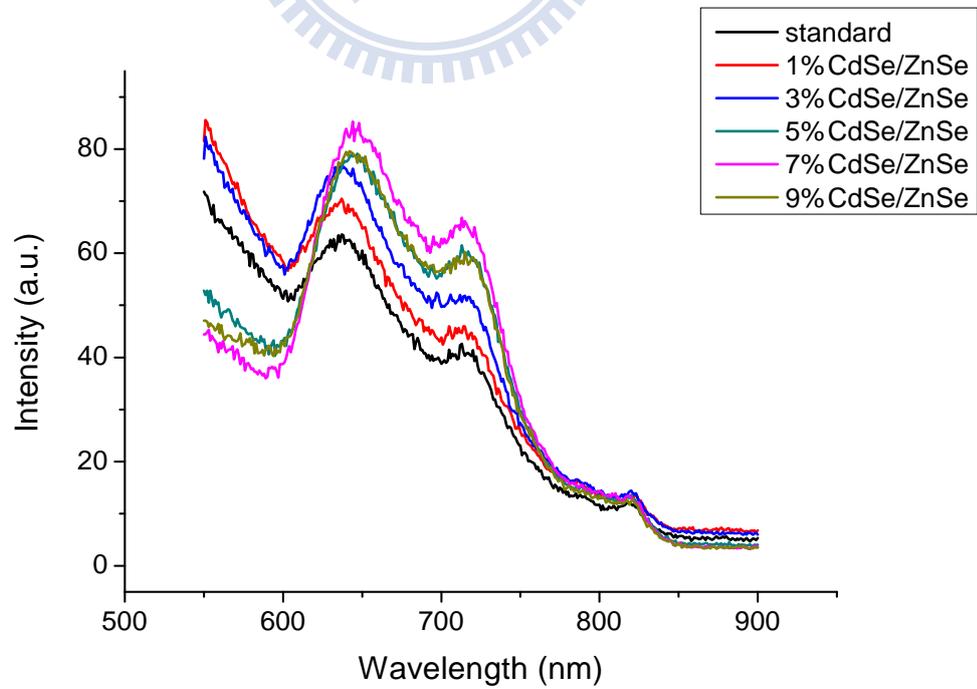
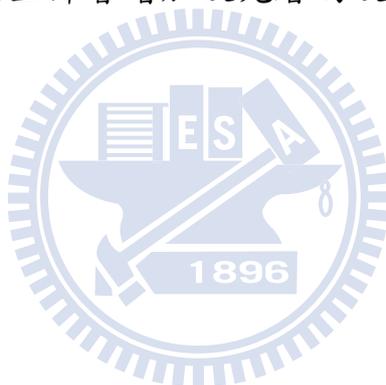


圖 4-15 CdSe/ZnSe : P3HT : PCBM 摻混薄膜之光激發光譜圖

4-2-4 原子力顯微鏡分析

圖 4-16 到圖 4-19 為使用原子力顯微鏡掃 CdSe/ZnSe : P3HT : PCBM 摻混吸光層的表面起伏影像，其加入 CdSe/ZnSe 核殼量子點的濃度分別為 0、1 %、3 % 和 5 %，而對應不同量子點濃度其測得表面粗糙度之值分別為 0.851 nm、0.863 nm、0.965 nm 和 0.995 nm。由掃描表面得到的粗糙度分析，可觀察出當 CdSe/ZnSe 核殼量子點加入的量越多時，其吸光層表面的粗糙度也會上升，可能因為吸光層中會又少量的量子點聚集造成表面粗糙度的上升，而表面粗糙度的上升會增加吸光層的吸光能力，對元件短路電流的增加有所幫助^[60]。



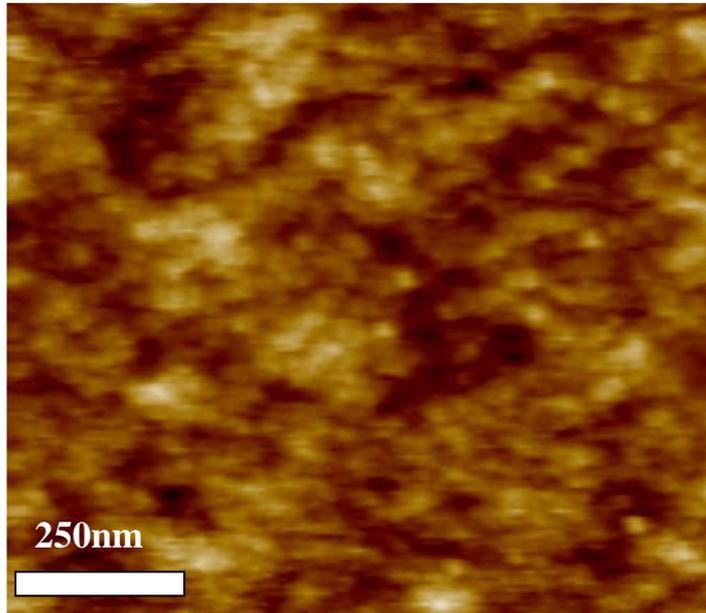


圖 4-16 P3HT : PCBM 薄膜 AFM 掃圖 RMS=0.851nm

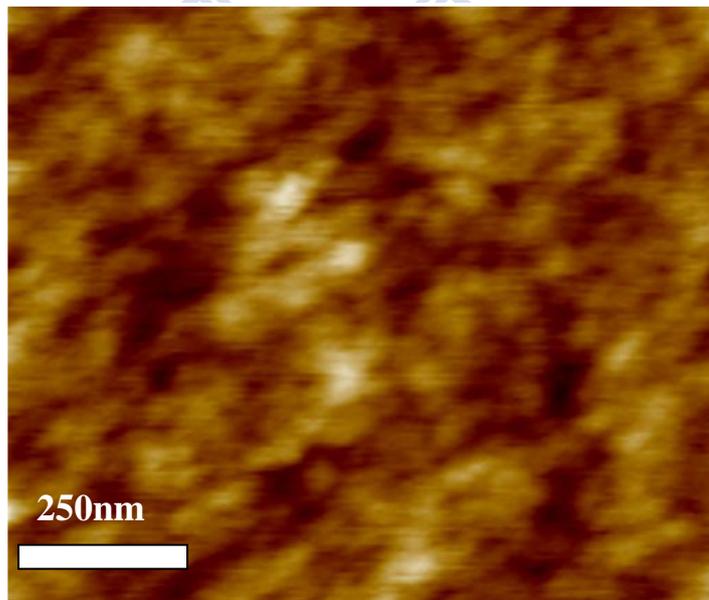


圖 4-17 1% CdSe/ZnSe : P3HT : PCBM 薄膜 AFM 掃圖 RMS=0.863 nm

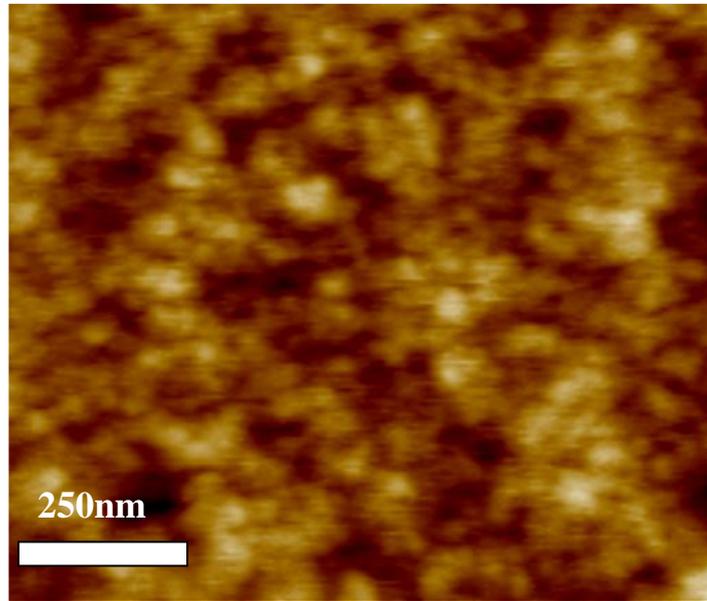


圖 4-18 3% CdSe/ZnSe : P3HT : PCBM 薄膜 AFM 掃圖 RMS=0.965 nm

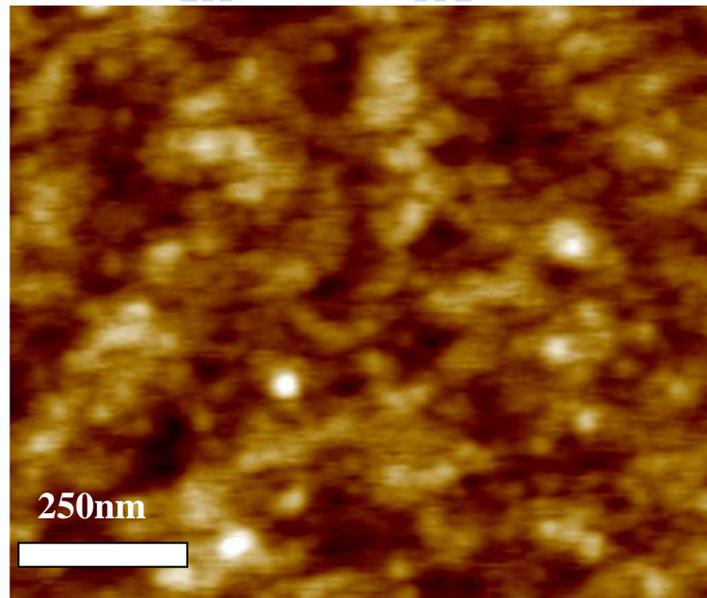


圖 4-19 5% CdSe/ZnSe : P3HT : PCBM 薄膜 AFM 掃圖 RMS=0.995 nm

4-2-5 穿透式電子顯微鏡分析

圖 4-20 到圖 4-22 為 CdSe/ZnSe : P3HT : PCBM 摻混的吸光層經由穿透式電子顯微鏡所拍攝的影像，其加入 CdSe/ZnSe 核殼量子點的濃度分別為 1 %、3 % 和 5 %。由於樣品於穿透式電子顯微鏡的成像會與樣品的質量、材料密度及電子密度有關，通常材料密度高會造成電子的散射比較強，因此該材料的投影會較黑，而 PCBM 的密度(1.5 g/cm^3)比 P3HT(1.1 g/cm^3)高^[61]，因此可確認圖中較偏黑色的區域為 PCBM 含量較高的區域，偏白色的區域為 P3HT 含量較高的區域，而黑色一粒一粒的黑點則是加入的 CdSe/ZnSe 核殼量子點。隨著吸光層中 CdSe/ZnSe 核殼量子點濃度的增加，圖中可看到的 CdSe/ZnSe 核殼量子點也有變多的趨勢。且在圖 4-21 和圖 4-22 中，CdSe/ZnSe 核殼量子點在吸光層中有良好的分佈，沒有產生嚴重聚集的情形。顯示當吸光層中 CdSe/ZnSe 核殼量子點的濃度在 5%之內時，其在吸光層中不會有明顯聚集的現象。

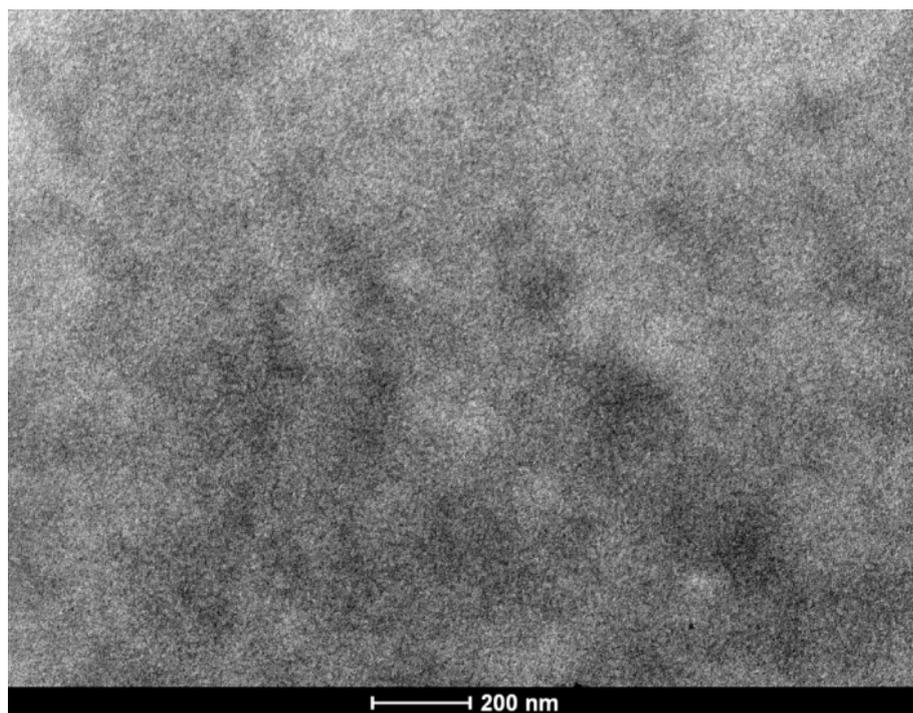


圖 4-20 1% CdSe/ZnSe : P3HT : PCBM 薄膜 TEM 觀測圖

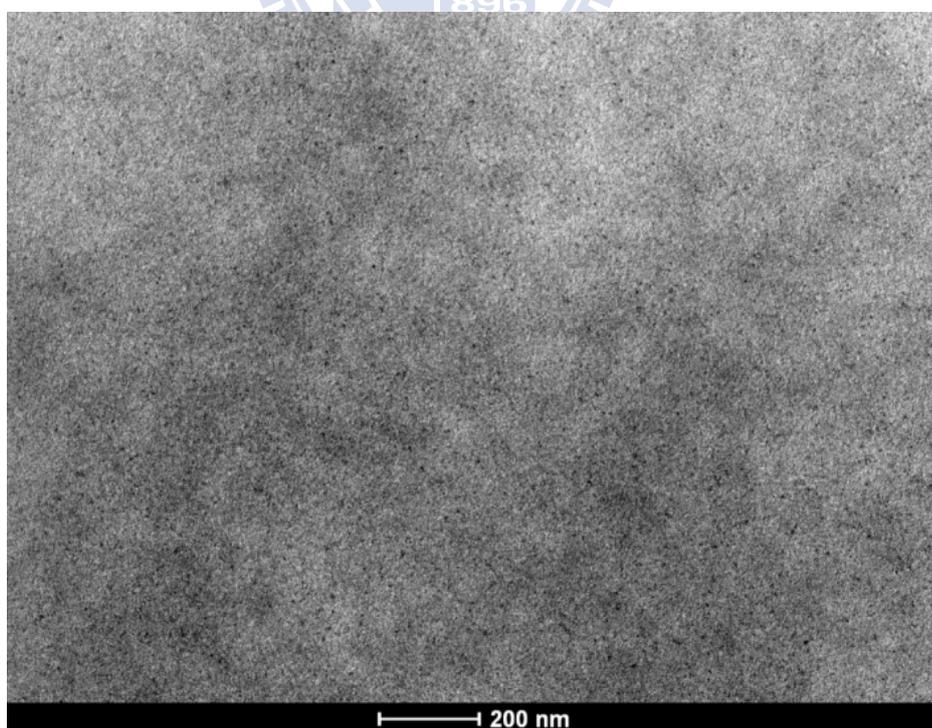


圖 4-21 3% CdSe/ZnSe : P3HT : PCBM 薄膜 TEM 觀測圖

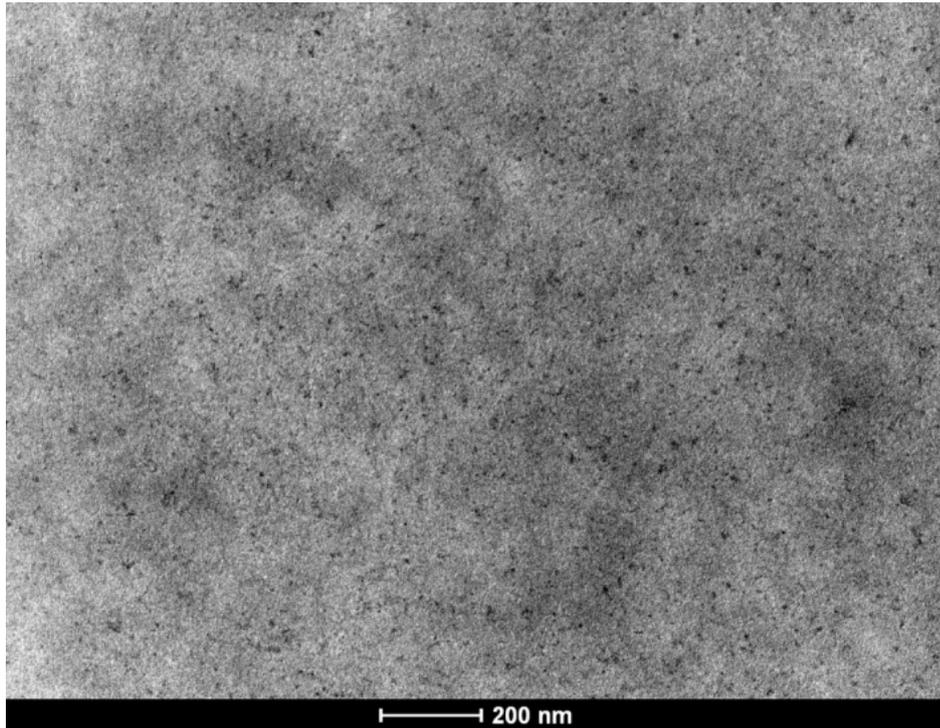
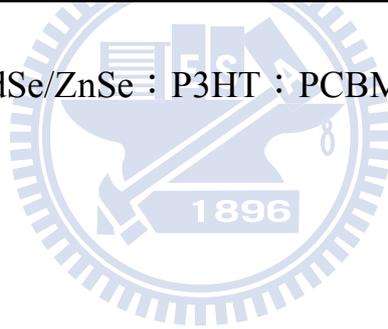


圖 4-22 5% CdSe/ZnSe : P3HT : PCBM 薄膜 TEM 觀測圖



第五章 結論

本論文經由化學溶膠法合成出 CdSe 量子點及 CdSe/ZnSe 核殼量子點，再以紫外光-可見光吸收光譜光與激發光光譜分析依鑑定其光學性質，並確認實驗中有合成出 CdSe/ZnSe 核殼量子點。之後將合成出 CdSe 量子點及 CdSe/ZnSe 核殼量子點依不同比例的濃度加入 P3HT:PCBM 異質接面太陽能電池中，經由製作一系列的元件及分析，可得下列幾項結論：

- 1.經由元件電流-電壓曲線的測量，可確認將少量 CdSe 量子點及 CdSe/ZnSe 核殼量子點加入 P3HT:PCBM 摻混的吸光層中所製作的元件，仍保有太陽能電池的特性，可成功製作出太陽能電池。
- 2.當 CdSe 量子點及 CdSe/ZnSe 核殼量子點加入 P3HT:PCBM 摻混太陽能電池時，都會使元件的短路電流增加，開路電壓則不受影響，沒有明顯的變化，而填充因子則在量子點濃度低時有增加的現象，但隨加入量子點濃度的增加時會產生下降的趨勢。且加入 CdSe/ZnSe 核殼量子點所製作的元件比起加入 CdSe 量子點的元件能有較好的短路電流和填充因子，也因此有較佳的光電轉換效率。
- 3.經過一系列元件製作，當將 3% 的 CdSe/ZnSe 核殼量子點和 P3HT 及 PCBM 摻混所製作的太陽能電池其開路電壓為 0.65 V，短路電流為 8.98 mA/cm² 和填充因子為 56.75%，可以得最好的光電轉換效率 3.31%，和未加入量子點的 P3HT:PCBM 摻混太陽能電池之光電轉換效率 2.65% 相比，其

效率約提升了 25 %，而光電轉換效率之提升主要是因元件加入 CdSe/ZnSe 核殼量子點後，元件的短路電流的提升($7.2 \text{ mA/cm}^2 \rightarrow 8.98 \text{ mA/cm}^2$)所造成。

而在之後的研究可以進行其他的性質量測，如外部量子轉換效率、內部量子轉換效率、電子和電洞的遷移率等，可以更加了解量子點在元件中所產生的影響；也可以嘗試對量子點做表面改質或改變量子點的形狀，觀察其加入 P3HT : PCBM 異質接面太陽能電池後是否會有更佳的表现。



參考文獻

- [1] M. A. Green¹, K. Emery, Y. Hishikawa, and W. Warta, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2009**, 17, 85
- [2] C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8706
- [3] W. W. Yu and X. Peng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 13, 2368
- [4] M. A. Hines and P. Guyot-Sionnest, *J. Phys. Chem. B.* **1998**, 102, 19, 3655
- [5] Y. Zhao, Y. Zhang, H. Zhu, G. C. Hadjipanayis, and J. Q. Xiao, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 6874
- [6] Memming, R., *Semiconductor Electrochemistry*, 1sted, Wiley-Veh, New Youk, **2001**, p264
- [7] 王崇人, *科學發展* **2002**, 6, 354, p48
- [8] 蔡進譯, *物理雙月刊* **2005**, 5, 27, p701
- [9] W. U. Huynh, J. J. Dittmer, N. Teclemariam, D. J. Milliron, and A. P. Alivisatos, *Phys. Rev. B* **2003**, 67, 115326
- [10] X. Wang, L. Qu, J. Zhang, X. Peng, and M. Xiao, *Nano Lett.* **2003**, 3, 1103
- [11] K. M. Coakley and M. D. McGehee, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4533
- [12] S. Guñes, H. Neugebauer, and N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1324
- [13] A. K. Ghosh and T. Feng, *J. Appl. Phys.* **1978**, 49, 5982
- [14] R. N. Marks, J. J. M. Halls, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, A. B. Homes, J. Phys. Condens. Matter. **1994**, 6, 1379.
- [15] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48, 183
- [16] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, *Science* **1995**, 270, 1789

- [17] 陳文豪, 潘俊宏, 周玉璽, *化學* **2009**, 1, 67, P61
- [18] W. U. Huynh, J. J. Dittmer, and A. P. Alivisatos, *Science* **2002**, 295, 2425
- [19] C. Y. Kwong, A. B. Djurišić, P. C. Chui, K. W. Cheng, and W. K. Chan, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 384, 372
- [20] W. J. E. Beek, M. M. Wienk, M. Kemerink, X. Yang, and R. A. J. Janssen, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 9505
- [21] A. A. R. Watt, D. Blake, J. H. Warner, E. A. Thomsen, E. L. Tavenner, H. R. Dunlop, and P. Meredith, *J. Phys. D.* **2005**, 38, 2006
- [22] K. R. Choudhury, Y. Sahoo, T. Y. Ohulchanskyy, and P. N. Prasad, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 87, 073110.
- [23] E. Arici, N. S. Sariciftci, and D. Meissner, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13, 165
- [24] E. Arici, H. Hoppe, F. Schäffler, D. Meissner, M. A. Malik, and N. S. Sariciftci, *Appl. Phys. A* **2004**, 79, 59
- [25] B. C. Thompson and J. M. J. Frechet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 58
- [26] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, and F. Wudl, *Science* **1992**, 258, 1474
- [27] N. S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V. I. Srdanov, A. J. Heeger, G. Stucky, and F. Wudl, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, 62, 585
- [28] N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, A.J. Heeger, and F. Wudl, *Synt. Met.* **1993**, 59, 333
- [29] G. Yu, K. Pakbaz, and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, 64, 3422
- [30] M. M. Wienk, J. M. Kroon, W. J. H. Verhees, J. Knol, J. C. Hummelen, P. A. van Hal, and R. A. J. Janssen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3371
- [31] C. D. Dimitrakopoulos and P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 99
- [32] F. Padinger, R. Rittberger, and N. S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13,

- [33] J. Y. Kim, S. H. Kim, H. H. Lee, K. Lee, W. Ma, X. G., and A. J. Heeger ,
Adv. Mater. **2006**, 18, 572
- [34] K. Kim and D. L. Carrolla, *App. Phys. Lett.* **2005**, 87, 203113
- [35] B. V. K. Naidua, J. S. Parka, S. C. Kima, S..M. Parka, E. J. Leea, K. J.
Yoona, S. J. Leea, J. W. Leeb, Y. S. Galc, and S. H. Jina, *Sol. Energ.*
Mat. Sol. C. **2008**, 92, 397
- [36] M. Y. Chang, Y. F. Chen, Y.-S. Tsai, and K. M. Chib, *J. Electrochem. Soc.*
2009, 156, 234
- [37] W.J. Belcher, K.I. Wagner, P.C. Dastoor, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **2007**,
91, 447
- [38] E. M. J. Johansson, A. Yartsev, H. Rensmo, and V Sundström, *J. Phys.*
Chem. C **2009**, 113, 3014
- [39] S. Honda, T. Nogami, H. Ohkita, H. Bente, and S. Ito, *ACS Appl. Mater.*
Interfaces **2009**, 1, 804
- [40] E. Kymakis¹, N. Kornilios and E. Koudoumas, *J. Phys. D: Appl. Phys.*
2008, 41, 165110
- [41] C. S. Kim, L. L. Tinker, B. F. DiSalle, E. D. Gomez, S. Lee, S. Bernhard,
and Y. L. Loo, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 1
- [42] A. Mews, A. Eychmiiller, M. Giersig, D. Schooss, and H. Weller, *J. Phys.*
Chem. **1994**, 98, 934
- [43] J. J. Li, Y. A. Wang, W. Guo, J. C. Keay, T. D. Mishima, M. B. Johnson, and
X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12567
- [44] H. Weller, D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, and M. Haase, *Nano*
Lett. **2001**, 1, 207
- [45] Reiss, J. Bleuse, and A. Pron, *Nano Lett.* **2002**, 2, 781
- [46] R. E. Bailey and S. Nie, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7100

- [47] S. Kim, B. Fisher, H. J. Eisler and M. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11466
- [48] J. S. Steckel, J. P. Zimmer, S. C. Sullivan, N. E. Stott, V. Bulovi , and M. G. Bawendi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2154
- [49] M. Lomascolo, A. Creti, G. Leo, and L. Vasanelli, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 418
- [50] D. V. Talapin, I. Mekis, S. Go1tzinger, A. Kornowski, O. Benson, and H. Weller, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 18826
- [51] D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, and H. Weller, *Nano Lett.* **2001**, 1, 207
- [52] A. Eychmüller, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 6514
- [53] B. O. Dabbousi, J. R. Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, and M. G. Bawendi, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 9463
- [54] G. Zlateva, Z. Zhelev, R. Bakalova, and I. Kanno, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 6212
- [55] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, and A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 1617
- [56] J. Bleusea, S. Carayona, and P. Reiss, *Physica E* **2004**, 21 , 331
- [57] S. Cho, J. Yuen, J. Y. Kim, K. Lee, and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 063511
- [58] C. Querner, P. Reiss, S. Sadki, M. Zagorskab, and A. Pron, *Phys . Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3204
- [59] W. J. E. Beek, M. M. Wienk, and R. A. J. Janssen, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 1112

- [60] Y. T. Chang, S. L. Hsu, G. Y. Chen, M. H. Su, T. A. Singh, E. W. G. Diau, and K. H. Wei, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, 2356
- [61] X. Yang, J. Loos, S. C. Veenstra, W. J. H. Verhees, M. M. Wienk, J. M. Kroon, M. A. J. Michels, and R. A. J. Janssen, *Nano Lett.* **2005**, 5, 579

