

國立交通大學

分子科學研究所

碩士論文

利用飛秒螢光光譜法研究紫質分子在 TiO_2 與 Al_2O_3
奈米薄膜上的介面電子轉移與分子間能量轉換動力學



**Studies of Interfacial Electron Transfer and Intermolecular Energy
Transfer Dynamics of Porphyrins on Nanocrystalline TiO_2 and Al_2O_3
films Using Femtosecond Fluorescence Spectroscopy**

研究生：蔡鎮遠

指導教授：刁維光 教授

中華民國九十八年七月

利用飛秒螢光光譜法研究紫質分子在TiO₂與Al₂O₃奈米薄膜上的介面

電子轉移與分子間能量轉換動力學

Studies of Interfacial Electron Transfer and Intermolecular Energy Transfer Dynamics
of Porphyrins on Nanocrystalline TiO₂ and Al₂O₃ films Using Femtosecond
Fluorescence Spectroscopy

研究生：蔡鎮遠

Student : Chen-Yuan Tsai

指導教授：刁維光博士

Advisor : Dr. Wei-Guang Diao

國立交通大學

分子科學研究所

碩士論文

A Thesis

Submitted to Institute of Molecular Science

College of Science

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Science

In

Molecular Science

July 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年七月

利用飛秒螢光光譜法研究紫質分子在 TiO₂ 與 Al₂O₃ 奈米薄膜上的介面電子轉移
與分子間能量轉換動力學

學生：蔡鎮遠

指導教授：刁維光 博士

國立交通大學分子科學所碩士班

中文摘要

本論文研究主題為利用飛秒螢光光譜法研究一系列高元件效率紫質分子，在 TiO₂ 與 Al₂O₃ 奈米薄膜上的介面電子轉移與分子間的能量轉換。

紫質分子吸附在薄膜上會因為自身 π - π 作用力堆疊，而造成能量因分子間轉移過程而流失，一直被認為是紫質染料效率無法再提升的主要原因，在本論文中加入了鵝去氧膽酸 (CDCA) 作為與紫質染料的共吸附劑，以減緩其在薄膜上的堆疊程度。結果發現此一系列分子對加入 CDCA 有不同的影響，YD-0 與 YD-1 分子在穩態光譜及螢光瞬態光譜中的證據都顯示出 CDCA 可以減少分子間之能量轉移，因此其電子注入效率會隨 CDCA 濃度變高而提昇；但從螢光瞬態光譜結果表明 CDCA 對減少 YD-2 分子間能量轉移的幫助並不如前兩個分子。而比對此系列染料與 CDCA 共吸附後之元件效率，結果與我們在瞬態光譜上之量測結果一致。YD-0 與 YD-1 分子與 CDCA 共吸附時有最佳的元件效率，但 YD-2 分子在不加入 CDCA 的情況下效率最佳。

Studies of Interfacial Electron Transfer and Intermolecular Energy Transfer Dynamics
of Porphyrins on Nanocrystalline TiO₂ and Al₂O₃ films Using Femtosecond
Fluorescence Spectroscopy

Student : Chen Yuan Tsai

Advisor : Dr. Eric Wei-Guang Diao

Institute of Molecular Science
National Chiao Tung University

Abstract

In this Thesis we study interfacial electron transfer and intermolecular energy transfer dynamics of a series of high cell efficiency porphyrins on nanocrystalline TiO₂ and Al₂O₃ films using femtosecond fluorescence spectroscopy.

Porphyrins will be self aggregate by π - π interaction on nanocrystalline film, and energy will be loss through intermolecular energy transfer process. This is a problem should be solved in porphyrin based DSSC. We add chenodeoxycholic acid (CDCA) as co-absorbent with porphyrin dyes to reduce the degree of porphyrin aggregation. We found there will be different effect in YD-series porphyrin by adding CDCA as co-absorbent. Our steady-state and femtosecond fluorescence measurement both agree that CDCA can reduce intermolecular energy transfer in YD-0 and YD-1 system, but YD-2 could not. I-V measurement shows cell efficiency of YD-0 and YD-1 will improve by adding CDCA as co-absorbent, but YD-2 not. This shows clear agreement with kinetics results .

誌 謝

喔耶！終於輪到我寫謝誌了，兩年的碩士生涯也要隨著這篇謝誌寫下一個完美的句點。回憶起這兩年熱血的碩士生活，真的是有苦有淚，在這段時間裡曾經懷疑自己究竟能不能完成論文，但是我努力撐過來了。

一篇謝誌免不了要八股的東謝西謝，但是我真心對伴我走過這兩年歲月的人們充滿感激。首先感謝我的指導教授刁維光老師，老師無論是在課業或者是生活方面都給我很大的幫助。真的很慶幸能夠進入這間實驗室，才能在老師的指導之下讓我自己成長，不僅僅是向老師學習到作學問的方式，更重要的是讓我學習到對工作的認真負責的態度。

而充滿歡樂氣氛的實驗室，也讓我這兩年過得很開心，我真的很愛這間實驗室，也愛所有一起努力打拼的夥伴們。在實驗空檔之餘，跟大家聊聊天，一起嘴炮是我每天最大的樂趣。而我論文的完成也得感謝實驗室夥伴們的幫忙，學沛學長在實驗過程給我的許多幫助，與你合作非常愉快。還有要感謝啟銘學長、威凱學長、陸玲學姐、德茹學姐、立揚學長你們的鼓勵以及意見，這些都是支持我走下去的動力。

還有要與我一起畢業的俐靜以及喬盈，最後寫論文的期間也受到你們的幫助及鼓勵，祝你們畢業後也能夠事事順心。實驗室中的學弟妹們，光譜組的子榮、tube 組的羊小妹，particle 組的尚恩，還有笨蛋三人組的阿台、奕如、阿順，感謝你們的努力，我愛你們：)

最後我要感謝我的家人，給予我在精神上和生活上的支持。爸爸、媽媽辛苦的養育我、栽培我，今天終於拿到了碩士的畢業證書，雖然這只是薄薄的一張紙，但是我卻感覺到它的沈重。我想將這份感動與喜悅，獻給我最愛的家人。

雖然很捨不得離開你們大家，但是天下沒有不散的筵席。最後祝福實驗室的各位，實驗一切順利唷！

鎮遠 謹識

目 錄

中文摘要	i
英文摘要	ii
誌謝	iii
目錄	iv
圖目錄	vii
表目錄	ix

第一章 緒論	1
1.1 太陽能電池的發展	1
1.2 染料敏化太陽能電池的發展回顧	3
1.3 染料敏化電池工作原理	5
1.4 染料敏化電池的最佳化	7
1.5 紫質衍生物在染料敏化電池上的應用	11
1.5.1 紫質簡介	11
1.5.2 紫質的四軌域混成理論	13
1.5.3 紫質分子的聚集 (aggregation)	15
1.5.4 紫質作為染料敏化電池上的光敏染料	17
1.5.5 紫質的共吸附劑鵝去氧膽酸(CDCA)	18
1.6 本論文的研究目的及研究內容	19
第二章 實驗原理及裝置	20
2.1 紫外光-可見光吸收光譜簡介	20
2.2 螢光光譜簡介	21
2.3 飛秒雷射系統 (femtosecond laser system)	22

2.3.1 摻鈦藍寶石雷射	23
2.3.2 超短脈衝雷射震盪器 (Ultra-Fast Laser Oscillator)	24
2.3.3 脈衝選擇系統(pulse picker system).....	29
2.3.4 自動校正儀 (Auto-correlator).....	30
2.4 螢光上轉移技術.....	31
2.4.1 數據分析.....	34
2.5 光電轉換效率量測套件.....	36
2.5.1 I-V curve 量測系統.....	36
2.5.2 光電轉換效率 (IPCE) 光譜量測系統.....	38
2.6 樣品製備.....	39
第三章 鋅紫質衍生物在溶液中與固相薄膜中穩態光譜與光電轉換效率量測	40
3.1 YD 系列紫質分子的效率表現以及光電轉換光譜 (IPCE)	40
3.1.1 YD 系列紫質分子簡介.....	40
3.1.2 YD 系列紫質分子光電轉換效能.....	41
3.2 YD 系列的吸收係數.....	44
3.3 YD 系列在不同濃度溶液中的紫外光-可見光吸收光譜.....	46
3.4 YD 系列分子在二氧化鈦奈米薄膜上的吸收光譜.....	48
3.5 YD 系列分子的電荷分離態.....	50
3.6 YD 系列分子在氧化鋁薄膜上的吸收及螢光光譜.....	52
第四章 鵝去氧膽酸作為紫質分子共吸附劑的光譜學研究.....	56
4.1 鋅紫質分子動力學研究回顧.....	56
4.2 YD 系列分子以 CDCA 作為共吸附劑的吸收與螢光光譜.....	59
4.3 YD 系列分子在半導體薄膜上的螢光瞬態光譜.....	64
4.3.1 YD 系列分子在氧化鋁奈米晶薄膜上的緩解動力學.....	66
4.3.2 YD 系列分子二氧化鈦奈米晶薄膜上的緩解動力學.....	73
4.3.3 電子注入速率與電子注入量子效率.....	82
4.4 CDCA 與 YD 系列分子共吸附之效率量測及光電轉換光譜.....	86

第五章 結論	87
參考文獻	89



圖目錄

圖 1-1	染料敏化電池工作原理示意圖.....	5
圖 1-2	二氧化鈦之銳鈦礦晶體 (anatase) SEM 圖.....	7
圖 1-3	具代表性的鈦金屬錯合物染料, N3、N719、Black dye 及 Z907.....	9
圖 1-4	N3 和 Black dye 在溶液及薄膜上的吸收光譜.....	10
圖 1-5	Z907 染料 (a) 在 80°C 下 (b) 在 55°C 下 元件老化測試.....	10
圖 1-6	目前具發展性的有機染料結構, coumarin、indole 和 porphyrin	11
圖 1-7	紫質的命名編號系統.....	12
圖 1-8	(a)原血紅素 (b)葉綠素的分子結構.....	12
圖 1-9	四軌域模型中紫質的 LUMOs(上列)及 HOMOs(下列).....	13
圖 1-10	聚集體偶極矩與分子中心連線間的夾角 θ	15
圖 1-11	激子模型中各種排列方式的雙分子聚集體能階圖	16
圖 1-12	選擇以 (a) meso (b) β 位置導入結合基團的紫質分子	17
圖 1-13	本論文的研究主題, 高效率的鋅紫質衍生物 YD series	19
圖 2-1	螢光之 Jablonski diagram	21
圖 2-2	摻鈦藍寶石晶體的 UV-Vis 吸收光譜與螢光光譜.....	24
圖 2-3	超快雷射脈衝震盪器 Mira-900D 裝置圖.....	25
圖 2-4	克爾透鏡鎖模示意圖.....	26
圖 2-5	群速分散補償裝置示意圖.....	28
圖 2-6	脈衝選擇器結構示意圖.....	29
圖 2-7	自動校正儀裝置圖.....	31
圖 2-8	本實驗中所使用的螢光上轉換系統裝置圖.....	32
圖 2-9	非線性光學晶體上的混頻現象.....	33
圖 2-10	螢光上轉移的原理示意圖.....	34
圖 2-11	大氣質量定義示意圖.....	37
圖 2-12	I-V 量測系統架設圖	38
圖 2-13	IPCE 光譜量測系統架設圖	38
圖 2-14	二氧化鈦及氧化鋁薄膜 SEM 圖.....	39
圖 3-1	本實驗中所使用的 YD 系列染料之分子結構.....	41
圖 3-2	YD 系列紫質分子之 I-V curve	42
圖 3-3	YD 系列的光電轉化效率光譜圖.....	43
圖 3-4	YD 系列的吸收係數.....	45
圖 3-5	YD 系列在不同濃度下之吸收光譜及螢光光譜.....	47
圖 3-6	紫質染料吸附在二氧化鈦奈米薄膜上的三種型式示意圖.....	48
圖 3-7	YD 系列在二氧化鈦薄膜上的紫外光-可見光吸收光譜.....	49
圖 3-8	YD 系列分子經 Ferrocene 浸泡處理前後的二氧化鈦薄膜吸收光譜.....	51

圖 3-9	二氧化鈦和氧化鋁薄膜能階示意圖.....	53
圖 3-10	YD 系列在氧化鋁和二氧化鈦薄膜上的紫外光-可見光吸收光譜比較.....	54
圖 4-1	H2TPP 及 ZnTPP 的結構圖.....	57
圖 4-2	(a) H2TPP 與(b) ZnTPP 在苯液中的去激化機制圖.....	58
圖 4-3	共吸附劑鵝去氧膽酸 (CDCA) 的分子結構.....	60
圖 4-4	YD 系列以不同比例 CDCA 共吸附的薄膜吸收光譜.....	61
圖 4-5	YD 系列以不同比例 CDCA 共吸附的薄膜螢光放射光譜.....	62
圖 4-6	YD 系列分子以不同比例 CDCA 共吸附的螢光強度光譜.....	63
圖 4-7	YD-0 分子在第二激發態的螢光瞬態光譜.....	65
圖 4-8	在氧化鋁薄膜上以不同比例 CDCA 共吸附的螢光瞬態光譜疊圖.....	67
圖 4-9	YD-0 與 CDCA 不同比例共吸附在氧化鋁薄膜上的螢光瞬態光譜.....	68
圖 4-10	YD-1 與 CDCA 不同比例共吸附在氧化鋁薄膜上的螢光瞬態光譜.....	69
圖 4-11	YD-2 與 CDCA 不同比例共吸附在氧化鋁薄膜上的螢光瞬態光譜.....	70
圖 4-12	在二氧化鈦薄膜上以不同比例 CDCA 共吸附的螢光瞬態光譜疊圖.....	74
圖 4-13	YD-0 與 CDCA 不同比例共吸附在二氧化鈦薄膜上的螢光瞬態光譜.....	75
圖 4-14	YD-1 與 CDCA 不同比例共吸附在二氧化鈦薄膜上的螢光瞬態光譜.....	76
圖 4-15	YD-2 與 CDCA 不同比例共吸附在二氧化鈦薄膜上的螢光瞬態光譜.....	77
圖 4-16	YD-2 分子在氧化鋁薄膜上不同分子濃度的吸收光譜.....	80
圖 4-17	YD-2 分子在氧化鋁薄膜上不同分子濃度的螢光光譜.....	80
圖 4-18	YD-2 分子在氧化鋁薄膜上不同分子濃度的螢光瞬態光譜.....	81
圖 4-19	CDCA 影響 YD-0 及 YD-1 電子注入和聚集體能量轉移之示意圖.....	85
圖 4-20	CDCA 影響 YD-2 電子注入和聚集體能量轉移之示意圖.....	85

表目錄

表 2-1	標準偏差值計算表.....	35
表 3-1	YD 系列分子之效率表現.....	42
表 3-2	YD 系列分子在溶液和薄膜的 Q(0,0)吸收峰位置.....	50
表 3-3	YD 系列分子在二氧化鈦及氧化鋁薄膜上之螢光光譜特徵峰位置.....	55
表 4-1	YD 系列分子在氧化鋁薄膜上的平均生命期與衰減速率常數.....	71
表 4-2	YD 系列分子在二氧化鈦薄膜上的平均生命期與衰減速率常數.....	79
表 4-3	YD 系列分子與不同比例 CDCA 共吸附之電子注入速率及量子效率.....	83
表 4-4	YD 系列分子與不同比例 CDCA 共吸附之元件效率.....	86



第一章 緒論

1.1 太陽能電池的發展

自從工業革命以後，人類在各類科技技術的進展改善了人類的生活品質。而在背後支持著工業基礎的就是化石能源的開採，但是這些資源並非取之不盡，而近年來屢次發生的能源危機，所造成的全世界金融大衰退，讓人們體認到尋求新替代能源的重要性。新替代能源的研究和商業化正如火如荼的展開，並且有一些實例已在運行當中。新替代能源包含潮汐發電、風力發電以及太陽能等等。其中最受矚目的還是佔了全地球能源總量 99% 以上的太陽能，各種太陽能儲存及交換的技術，將會是未來世界各國的重要研究領域。

太陽能電池是一種將太陽能轉換成電能的一種元件。其工作原理基於光伏打效應 (Photovoltaic effect)，西元 1839 年法國物理學家 *A.E. Becquerel* 意外的在實驗中發現了浸泡在電解液中的兩片電極，會因為陽光的照射而產生額外的電壓，因此誕生了太陽能電池的雛型。¹1876 年，在硒的全固態系統中也發現類似的光伏效應後，在 1882 年第一顆硒的光伏電池就被製造出來。1928 年又製成了銅-氧化銅(Cu-Cu₂O)的光伏電池。鑑於光伏電池的發展，在 1929 年建立了固體能帶理論，首次用理論驗證了太陽電池將太陽能轉化為電能的原理。同一時期，各式各樣的半導體材料也逐漸被發現，當電晶體之父 *William Shockley* 發表了半導體材料 PN junction 的理論後，貝爾實驗室 (Bell lab) 的 *D. M. Chapin* 等人在 1954 年製成了第一顆單晶矽太陽能電池。²雖然其光電轉換效率僅有 6%，但從此時開始太陽能電池才算從理論步向實用化的階段。

從貝爾實驗室發展出矽晶太陽能電池的原型後，在 1955 年也建立了矽晶太陽電池的理論模型，此後太陽電池在理論上以及製程方面都有非常快速的發展。此後人們開始學著利用這一純淨的天然能源，但由於其造價昂貴，只能應用在人造衛星和太空船上作為其在太空中的動力來源。但隨著美俄兩國的太空競賽，也

加速了矽晶太陽能電池的進展，直到西元 1973 年石油危機以後，人們意識到化石能源的不穩定性和資源枯竭，才正式將目光轉向這已經趨近成熟的矽晶太陽能電池上，並將之利用在日常生活當中。

1974 年，Haynos 等人利用矽之非等方性(anisotropic)的蝕刻(etching)特性，慢慢地將太陽電池表面的矽(111)結晶面刻出許多類似金字塔的特殊幾何形狀，能夠有地改善太陽光在電池表面反射的情況，並增加陽光在電池當中的利用率。1976 年後，整個產界將重心放在降低成本、提高轉換效率以及提高電池穩定性等目標，此時的電池轉換效率已達 17%。

到 1990 年代為止，太陽能電池的發展主軸仍然圍繞在矽基 (Silica base) 的電池之上，其中有單晶矽、多晶矽、非晶矽三種。這是因為矽基材料的原料相較低廉、製造和取得較為容易，但商業化的矽基電池始終很難突破 13~16% 的效率限制。因此科學家們開始嘗試以其他半導體材料來製造太陽能電池的可能性。其中以 III-V 族所形成的半導體材料，如 GaAs, GaInP 等最受矚目。由於這類半導體材料擁有直接能隙(direct band gap)使得它們可以達到 30% 以上的轉換效率，而且性質穩定，壽命也相當長。但此類太陽電池的價格高出矽晶太陽電池的數十倍，因此並沒有辦法作為商業化普及之用。而 II-VI 族的化合物半導體同樣也具有直接能隙，所以同樣能運用於太陽電池上，如 CdTe 太陽電池。由於 CdTe 的能隙值為 1.45 eV，正好位於理想太陽電池的能隙範圍之間，因此算是理想的電池材料。但由於此類化合物半導體材料有製程複雜和重金屬毒物污染的問題，所以在商業利用上價值並不大。

由於矽基電池的效率已經達到瓶頸，而新半導體的材料發展也有製程上昂貴和環境污染的問題，因此在近年來科學家們除了尋求新材料的發展，也開始尋找新的太陽能電池架構。而染料敏化太陽能電池就是此時提出的新概念，利用一些高能隙的半導體材料如 SnO₂、TiO₂、ZnO 等，雖然其吸收光的區域只有在紫外光區，在傳統架構上的太陽能電池上的光電轉換效率很差。但若匹配上與其導帶能量相符的染料吸附其上，讓染料作為光捕獲的主要來源，藉由這些染料的調控

將吸收的區域涵蓋整個太陽光譜，這稱之為半導體的染料敏化現象。而高能隙的半導體材料搭配上合適染料的架構，稱之為染料敏化電池 (Dye sensitized solar cell, DSSC)。

而綜觀這數十年來太陽能電池的發展，根據所用材料和架構的不同，到今日可以分為四大類。第一類為矽太陽能電池，而其中以單晶矽太陽能電池的轉化效率最高，使用年限也比較長。而多晶矽太陽能電池其製程相對簡單而且成本較單晶矽低廉，目前為市場上的主力商品，非晶矽太陽能電池的價格為矽太陽能電池中最低的，而且生產速度也最快，但其轉換效率不如前面兩種；第二類為半導體化合物太陽能電池，其中 III-V 族化合物之砷化鎵 (GaAs) 太陽能電池可以達到目前最高 30% 的轉換效率。但此類半導體化合物電池都有造價昂貴的問題，所以需要搭配聚光模組和陽光追蹤系統來收集光線以減少電池的面積，也無形中增加了此類電池的利用成本；第三類為有機型太陽能電池，而以有機材料取代無機材料是一個剛開始的新方向，其價格便宜、製作容易、具有可撓曲特性是其賣點。但目前轉換效率僅有 5%，且使用壽命不長，能否成為取代矽基太陽能電池的材料仍有待觀察；第四類為染料敏化電池，這類電池的生產成本約為矽基太陽能電池的 1/10，且具有製作過程簡易的優點。一些搭配釷錯化合物染料的染料敏化電池，可以達到長期穩定 10% 的轉換效率。也因此，染料敏化電池為新一代太陽能電池當中最具發展潛力的一型。

1.2 染料敏化太陽能電池的發展回顧

利用色素吸收特定波長光子，將其相鄰的半導體物質光致特性改變的技術，最早可以回溯到 19 世紀末的攝影顯像術 (photography)。未使用染料敏化技術以前，底片上可見光中段到紅外光區段感光度很差，原因在鹵化銀顆粒的能隙為 2.7~3.2 eV，無法吸收大於 460 nm 以上的光子能量。而 1883 年 Vogel 發現在鹵化銀乳液之中加入一些特定的染料分子，可以利用染料分子捕捉額外的光子能

量，以延伸底片的響應光譜涵蓋整個可見光波段。如此利用染料分子吸收額外能量，提供給鹵化銀以增加其感光度的方式，稱為染料敏化技術 (Dye sensitization)。同時間一些半導體材料如 ZnO、CdS 也被發現有相同的敏化現象。1949 年 Putzeiko 和 Trenin 首次報導了利用 ZnO 粉末吸附上赤蘚紅(erythrosin)、曙紅(eosin)、羅丹明 B(rhodamine B)等染料的光致敏化方法，³而在 1970 年 Hauffe 和 Gerischer 針對此一現象做了一系列深入的探討。⁴而早期對染料敏化的研究是基於攝影工業上的需要，因此研究的目標只集中在一些有機染料在氯化銀晶粒上面的性質。在半導體薄膜上面的染料敏化性質則是到 1980 年才由 Brad 等人開始，發現了金屬鈦氰染料(metallophthalocyanines)在 TiO₂ 和 WO₃ 上有 10⁻² ~ 10⁻³ 的光電轉換效率。⁵Gleria 和 Memming 兩人首次將鈦多吡啶錯合物 (ruthenium (II) polypyridine complexes) 和有高能隙的 SnO₂ 搭配，創造了染料敏化電池的雛型。^{6,7}Clark 和 Sutin 也做了類似的實驗，但選用 TiO₂ 當作電極材料，⁸但此時的光電轉換效率仍低於 1%。不過此時這方面的研究主要是集中在平板電極上，然而這類的電極僅能在表面吸附一層染料分子，由於相對的表面積較小，表面上的單分子層染料對於光的捕獲能力較差，能量效率大概都在 0.1% 以下。人們試圖利用多層吸附以增加光的捕獲效率，然而內層的染料對外層染料的電子轉移過程會造成阻礙作用而降低光電轉化量子效率。這樣的問題是 20 世紀 90 年代以前限制染料敏化太陽電池發展的主要因素之一。

而奈米粒二氧化鈦製成多孔隙薄膜的出現解決了這樣的問題，一方面利用奈米顆粒多孔性結構增加了染料的吸附量，另一方面卻又可以降低分子間的能量轉移。在西元 1991 年瑞士洛桑工科學的 M. Gratzel 在染料敏化電池上面取得了重大的突破，他們利用粒徑大小約 15 nm 的二氧化鈦奈米粒製備成 10 μm 厚的薄膜，發現奈米粒製成的薄膜其比表面積是平滑薄膜的 2000 倍以上，再搭配金屬鈦錯合物染料，在 AM 1.5 下其轉換效率可以達到 7.1%。也因此染料敏化電池開始吸引了眾多研究者的目光，近年來更被視作下一代太陽能電池的代表，美日中等國也開始積極投入染料敏化電池的發展。目前染料敏化電池被報導最高的轉

換效率也已經達到 11%，突破了要商用化所需的 10%，國際大廠如新力(Sony)、夏普(Sharp) 等也預見染料敏化太陽能的潛力無窮，目前已經開始全力投入商用化的生產。

1.3 染料敏化電池工作原理

自從 1991 年 M. Gratzel 提出利用奈米級二氧化鈦顆粒所形成的多孔隙薄膜塗布在 ITO 導電玻璃上作為陽極材料，吸附染料分子來吸收太陽光，中間注入負責染料再生的電解質，再加上可傳遞載子的介質和降低載子傳遞阻礙的觸媒作為陰極，形成一“三明治”的結構。而一般 p-n 節太陽能電池，其半導體同時具有捕獲陽光和傳導光生載子兩種功能。但 M. Gratzel 提出的新架構，捕獲陽光是在染料分子上所完成，再經由電子注入到高能隙的半導體材料上，藉此傳導光生載子，也因此這類型的電池被稱為染料敏化電池(Dye sensitized Solar cell, DSSC)，為了表彰 M. Gratzel 的貢獻，也被稱作 Gratzel 電池。而其工作原理如圖 1.1 所示，

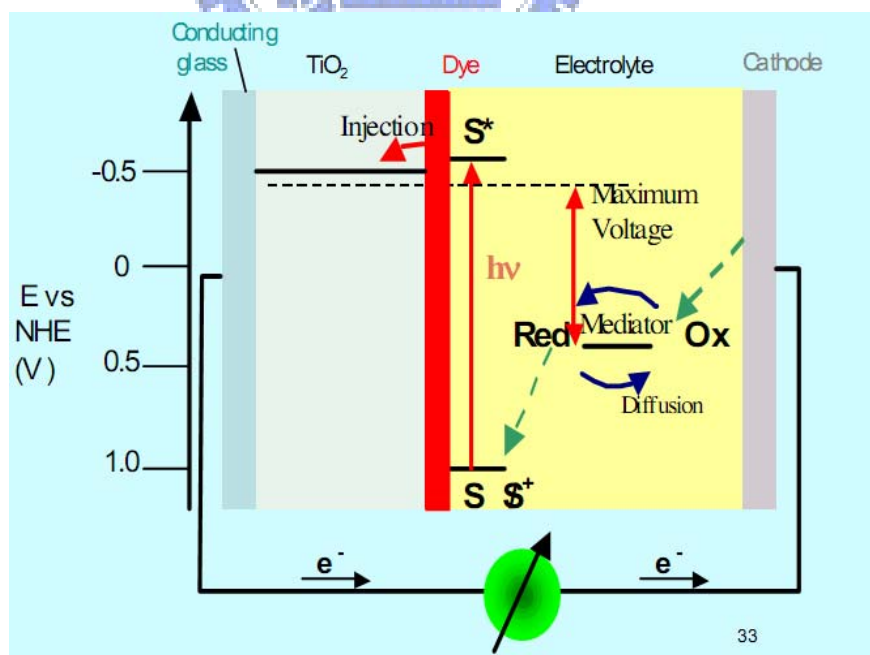


圖 1-1 染料敏化電池工作原理示意圖¹¹

如圖 1-1 所見，染料敏化電池基本動作原理可以分為四個部份來說明，

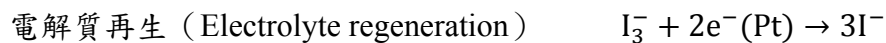
- (1) 吸收在二氧化鈦薄膜上的染料分子受到太陽光的激發，其電子會從基態躍遷到激發態，這些處於激發態的電子具有足夠高的能量可以將電子注入 (injection) 二氧化鈦薄膜的導電帶之中。
- (2) 注入的電子將會經由二氧化鈦薄膜層的傳導，移動至透明的導電玻璃之上，經由外電路後形成一迴路。
- (3) 處於氧化態的染料分子會從電解質中接受電子，還原回原本的狀態，而電解質則變為氧化狀態，完成染料分子的再生 (regeneration)。
- (4) 氧化狀態的電解質會往陰極擴散，在陰極之上會完成電解質的再生。

這四個部份會組成一個完整的迴路，染料分子會不斷的激發與再生而產生光電流供我們所用。而就光電化學反應來說，在陽極、陰極的反應式可以整理如下：

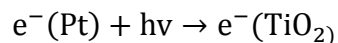
a. 陽極 (Anode)



b. 陰極 (Cathode)



c. 全電池 (Cell)



S : 處於基態的染料分子 $h\nu$: 光能量

S^* : 處於激發態的染料分子 e^- : 電子

1.4 染料敏化電池的最佳化

自從染料敏化電池被介紹以來，嘗試要將染料敏化電池效率提高作最佳化的研究工作不斷的進行著。而其中以材料來分類可以分為幾個類別，一是陽極材料奈米粒的改質、第二為電解液配方的改良，最後就是新染料分子的合成，這幾個領域都有為數不少的學者關注。

一些擁有高能隙性質的陽極材料如 ZnO、SnO₂ 及 ZrO₂ 也被提出來用於染料敏化電池之上。由於陽極材料除了要有良好的電子傳遞能力外，還要在能階上也能與染料和電解質相匹配，而目前仍然是在二氧化鈦薄膜上所得到的光電轉換效率最好，但若能尋找到其他染料和電解質的組合，其他的陽極材料也有發展潛力。但目前仍然是以二氧化鈦為主流。

二氧化鈦擁有三種晶體結構，板鈦礦(brookite)、金紅石 (rutile) 以及銳鈦礦(anatase)，其共同的組成基本單元為[TiO₆]⁸⁻八面體。銳鈦礦在常溫下是穩定的，銳鈦礦在高溫下會轉化為金紅石，也是三種晶形之中光催化特性最好的一種，其在導帶(Ti, 3d)中的軌域重疊比較多，能夠更有效地接受價帶(O, 2p)上端所激發出來的電子而擁有更好的光催化活性，因此一般的染料敏化太陽能電池都是使用銳鈦礦相的二氧化鈦，見圖 1-2。

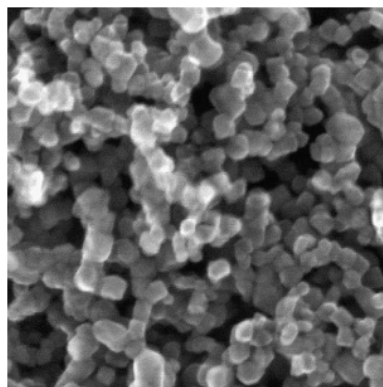


圖 1-2 二氧化鈦之銳鈦礦晶體 (anatase) SEM 圖

電解質在染料敏化電池當中扮演的是電洞傳導者 (hole transport) 的角色，

目前最常用的電解質由含 I^-/I_3^- 的氧化還原對的化合物所組成，如 KI 和 LiI 等低揮發性鹽類。一些其他的系統也被提出，如 Br^-/Br_3^- 等。但此類液態電解質本身不穩定，容易發生化學變化，且具有腐蝕性容易發生漏液的問題，使得電池元件穩定度下降，不利於商業化的利用。因此電解質開發的新方向是朝向半固態 (quasi-solid state, gel) 或全固態 (solid state) 電解質材料的開發，目前也有一些初步的成果。

最後，染料分子作為染料敏化電池的核心角色。染料的好壞將直接影響到元件的效率表現，因此尋求新染料分子的結構是非常重要的工作。

光敏染料能夠藉由可見光的吸收，將被激發的電子傳送到 TiO_2 電極的導帶，並同時接受來自電解質的電子而還原。理想的敏化染料須具備下列幾種條件：

- (1) 對太陽光譜有很好的響應範圍。
- (2) 在 TiO_2 表面能夠有效吸附而不易脫落，因此染料分子需要具有易與 TiO_2 奈米半導體薄膜表面結合的官能基，如 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 和 $-PO_3H_2$ 等。以 $-COOH$ 為例，能夠加強 TiO_2 的 3d 軌域與染料分子 π 軌域間之電子偶合，使電子轉移更容易。
- (3) 染料的氧化態 (S^+) 和激發態 (S^*) 需具有穩定性與高活性。
- (4) 激發態的還原電位要夠高，以確保激發態的電子能有效地轉移至 TiO_2 。
- (5) 激發態的壽命長，不易有其他緩解路徑與電子注入相競爭。
- (6) 染料分子激發態和 TiO_2 導帶的能階需匹配以增進電子轉移的過程。

綜合以上對光敏染料的需求，尋求染料最佳化的工作可以從有系統的變換過度金屬、配位基的種類來著手。目前 $Ru(II)^{12}$ 、 $Os(II)^{13}$ 、 $Pt(II)^{14}$ 和 $Fe(II)^{15}$ 過度金屬所合成的金屬錯合物染料都被報導，但最具代表性的還是釷-多吡啶錯合物 (Ru-polypyridine) 染料，見圖 1-3。

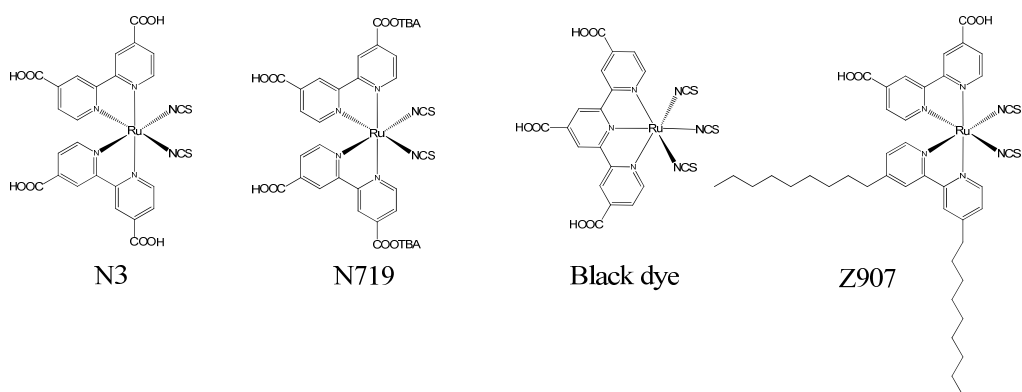


圖 1-3 具代表性的鈦金屬錯合物染料，N3、N719、Black dye 及 Z907

這類鈦金屬錯合物染料上的羧基 (COOH)，能夠與 TiO₂ 薄膜表面形成穩定的化學鍵結，而 NCS 官能基也有助於可見光的吸收，又因為它的氧化態穩定耐久度高，具有優良的光電化學性質，所以是目前公認最佳的染料分子。

N3 最大的吸收峰在 518 nm 和 380 nm，所對應的吸收係數分別為 1.3×10^4 L·mol⁻¹·cm⁻¹ 和 1.33×10^4 L·mol⁻¹·cm⁻¹，N3 在 600 nm 之前的光電轉換效率可以達到 80% 以上，但 N3 的穩定度不高，而 N719 就是其中一個解決方案，N719 把 N3 上兩個羧基去氫化形成陰離子，這樣將可以將 N3 染料分子的穩定度進一步提高。但 N3 和 N719 兩種染料都有在 600 nm 以上的紅外光波段響應較差的缺點，吸收光譜不能和太陽光譜有效的匹配。因此 Gratzel 團隊在 2001 年提出了三聯吡啶的鈦錯合物“Black dye”，這個染料可以將吸收光譜延伸到 900 nm 以上，既保留了 N3 dye 在可見光波段的吸收，又進一步將吸收範圍往紅外光波段延伸，見圖 1-4。Black dye 在 AM 1.5 之下，其光電轉換效率可以達到 10.4%。¹⁶

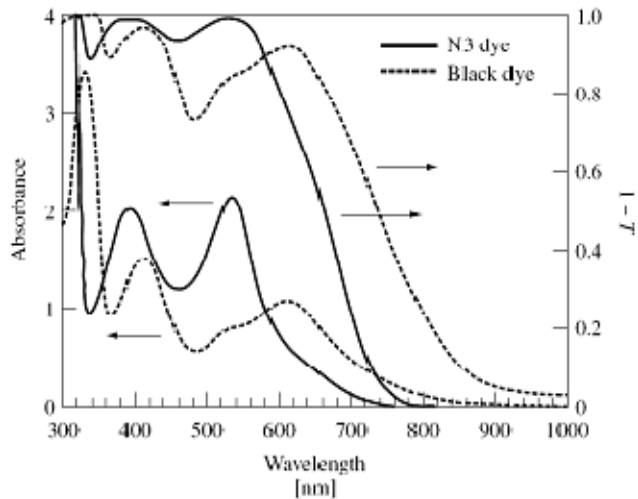


圖 1-4 N3 和 Black dye 在溶液及薄膜上的吸收光譜

Z907 也是為了提高鈎金屬錯合物穩定性提出的新結構，N3 dye 上兩個羧基團以疏水性的八個碳長鏈所取代，因此可以避免染料分子受到水氣的影響而去吸附，圖 1-5 為 Z907 的耐久度測試，結果發現 Z907 染料在高溫環境下測試一千小時仍然可以維持其元件效率，但 N719 染料在兩百個小時以後元件效率只剩下 60%，若在一般戶外使用的溫度範圍下測試，更可以穩定為維持其元件效率不受老化影響。

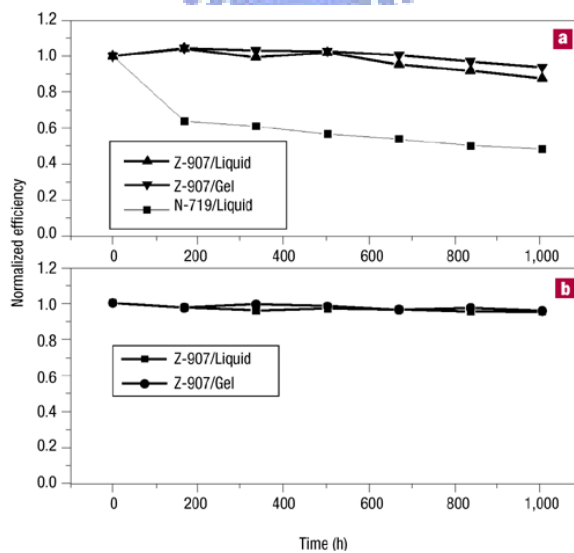


圖 1-5 Z907 染料 (a) 在 80°C 下 (b) 在 55°C 下 元件老化測試¹⁷

而雖然目前還沒有發展出比鈦錯合物更好的染料，但是在地球上鈦元素的含量十分稀少成本高昂，加上鈦系列錯合物染料在合成使用上會有專利權的考量，因此目前一些新的有機染料結構也正在開發當中，見圖 1-6。

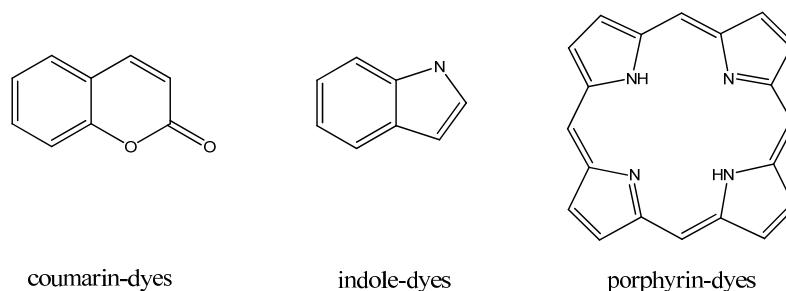


圖 1-6 目前具發展性的有機染料結構，coumarin、indole 和 porphyrin

由於這些新的結構並不需要使用到貴重的稀有元素，所以其生產成本就在於合成步驟的多寡。這些結構只需要導入結合基團 (anchoring group)，和適當地增加取代基以延長染料分子的共振結構 (expand π -system) 來增加吸收光的波段。目前這三種染料都有一些實例應用在染料敏化電池之上：coumarin 結構導入 thiophene 基團延伸共軛系統後，光電轉換效率可以達到 7.7% (NKX-2677)¹⁸；indole 系列的衍生物也達到了最高 9% 的轉換效率 (D149)¹⁹；而 porphyrin 系列的衍生物由於其在光譜上具有 Soret band 和 Q band 兩個高吸收譜帶，可以幫助延伸光譜的響應範圍到紅外光波段，因此是具有高潛力的染料結構，這也是本篇論文研究的主軸。

1.5 紫質衍生物在染料敏化電池上的應用

1.5.1 紫質簡介

紫質 (porphyrin) 是由四個吡咯 (pyrrole) 以及四個未飽和的碳橋相接而成一個含有 18 個 π 電子的環狀共軛系統，其英文單詞 “porphyrin” 源自於希臘文，意即

紫色，所以 porphyrin 又被稱作為紫質。命名上習慣將 5,10,15,20 位稱為 meso 位，1,4,6,9,11,14,16,19 位稱為 α 位，2,3,7,8,12,15,17,18 位稱為 β 位，通常人工的紫質環會在 meso 的位置加上取代基，而天然形式的紫質環則是在 β 的位置被取代。見圖 1-7。

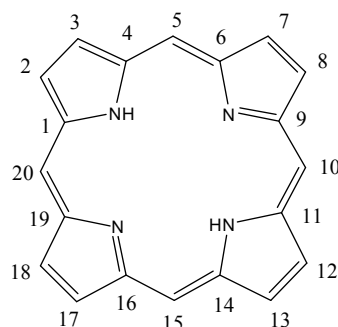


圖 1-7 紫質的命名編號系統

如果在紫質環分子的中央以氮原子上的孤對電子與金屬離子嵌合形成錯合物，我們稱作為金屬離子紫質(metallo porphyrin)，而這類反應也是紫質最顯著的化學特性。許多具有生理功能的紫質都是屬於金屬離子紫質，例如以二價的鐵離子為中心的金屬離子紫質稱作原血紅素(Heme)，存在於血紅素及肌紅蛋白中；而若是以二價鎂離子為中心則稱為葉綠素(Chlorophyll)，存在於高等植物的葉肉細胞中，參與光合作用構成光系統轉換光能，如圖 1-8。

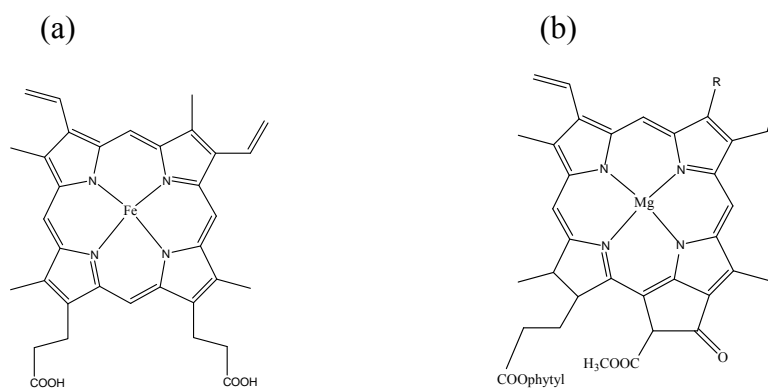


圖 1-8 (a)原血紅素 (b)葉綠素的分子結構。

1.5.2 紫質的四軌域混成理論

紫質是一個含有 18 個共軛電子的環狀系統，其吸收躍遷與共軛環多烯(cyclic polyene)類似屬於 π - π^* 躍遷，紫質在光譜上會有兩個特徵吸收頻帶，300 nm ~ 400nm 吸收譜帶稱為 Soret 頻帶；500 nm ~ 600 nm 間的吸收譜帶稱為 Q 頻帶。1960 年代 M. Gouterman 提出四軌域混成理論 (four-orbital mixing model) 來解釋此種紫質的特徵吸收。²⁰ 四軌域指的是 HOMO、HOMO-1、LUMO 和 LUMO+1，其分子軌域的對稱性與 π 電子的相位圖如圖 1-9 所示。經過理論計算後的結果 HOMO 分別為兩個能量相近的 a_{1u} 、 a_{2u} 兩個軌域，而 LUMO 則為兩個能量相等的 e_g 軌域。

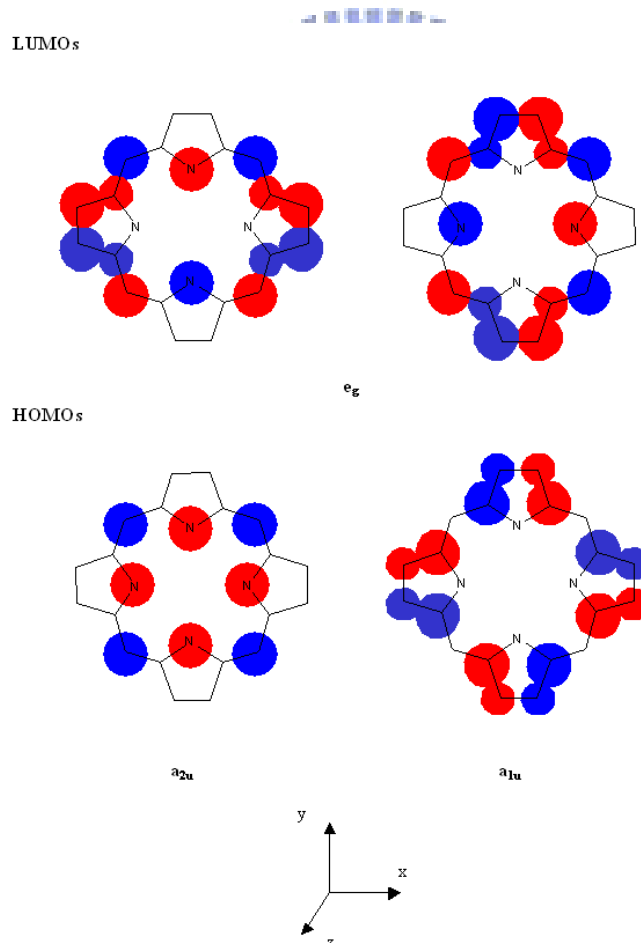


圖 1-9 四軌域模型中紫質的 LUMOs(上列)及 HOMOs(下列)

藍色與紅色分別表示不同相之 π 軌域。

HOMO 之兩個分子軌域，我們將 a_{2u} 對稱的分子軌域指定代號為 b_1 ， a_{1u} 對稱的分子軌域指定代號為 b_2 。另外將 LUMO 軌域中具有 x 軸對稱面的分子軌域指定為 c_1 ，具有 y 軸對稱面的分子軌域指定為 c_2 。 b_1 與 b_2 的分子軌域有四個節面， c_1 與 c_2 的分子軌域有五個節面，因此 c_1 與 c_2 的分子軌域的能量較高。從理論計算的結果中， b_1 軌域的能量比 b_2 軌域高。所以 Soret band 或 Q band 是電子由 b_1 軌域激發到 c_1 或 c_2 軌域的躍遷。對於金屬離子紫質來說，金屬離子是以自身的 p 軌域電子與紫質環上的 π 電子發生共軛現象。由圖 1-9 可知，金屬離子的 p 軌域的電荷密度會影響 a_{1u} 對稱軌域的能量，若金屬離子的正電荷性質越強，則會使 a_{2u} 對稱軌域的能量被提高，因此會造成 Q band 之紅位移。

而紫質分子的吸收躍遷以線性組合的方式來產生兩個吸收頻帶，其公式如下所示。

$$\begin{matrix} B_x^0 \\ Q_x^0 \end{matrix} = [b_1 c_2 \pm b_2 c_1] / \sqrt{2} \quad (1-1)$$

$$\begin{matrix} B_y^0 \\ Q_y^0 \end{matrix} = [b_1 c_1 \pm b_2 c_2] / \sqrt{2} \quad (1-2)$$

$(b_1 c_2)$ 代表 b_1 軌域到 c_2 軌域的電子單重態躍遷，其餘同理。對金屬紫質的 Soret band 而言， c_1 與 c_2 軌域的能量是相等的，所以 $b_1 c_2 + b_2 c_1 = b_1 c_1 + b_2 c_2$ ，因此 B_x^0 與 B_y^0 是相同能量的，造成吸收光譜上只能看見單一吸收峰，而非分裂的 B_x 和 B_y 兩頻帶。而 Q band 理論上為一禁制躍遷，但由於電子振動耦合的效應，使得 Q band 並非完全禁制，但其吸收比 Soret band 弱上許多。

此外，若在 meso 位置加入拉電子基團破壞紫質主環的對稱性，會造成 HOMO 軌域的進一步分裂。 a_{1u} 軌域能量會因此上升高過原本兩個能量相等的 HOMO 軌域，但 a_{2u} 軌域會被穩定下來造成能量上的下降。能階分裂的結果會使得 $\pi - \pi^*$ 躍遷，也就是 HOMO - LUMO 的能隙 (band gap) 下降，使得低能態的振子強

度也跟著增強，造成 Q 頻帶相對於 Soret 頻帶的強度提高。也因此 in meso 位置導入拉電子基團的金屬紫質染料，在可見光波段的吸收會有加寬和紅位移的現象發生。

1.5.3 紫質分子的聚集 (aggregation)

兩個紫質分子互相靠近時，會因為紫質環上的 π 電子而造成兩個紫質環間的 π - π 作用力形成聚集體，這樣的行為模式在紫質作為光敏染料的時後，會使得分子間能量作橫向的轉移，而非注入二氧化鈦薄膜之上貢獻光電流，造成光電轉換效率的低下。根據 Kasha 所提出的理論，²¹ 當兩個分子的躍遷偶極矩以平行的方式排列時，二分子中心的連線會與偶極矩間會形成一個夾角 θ ，如圖 1-10 所示。

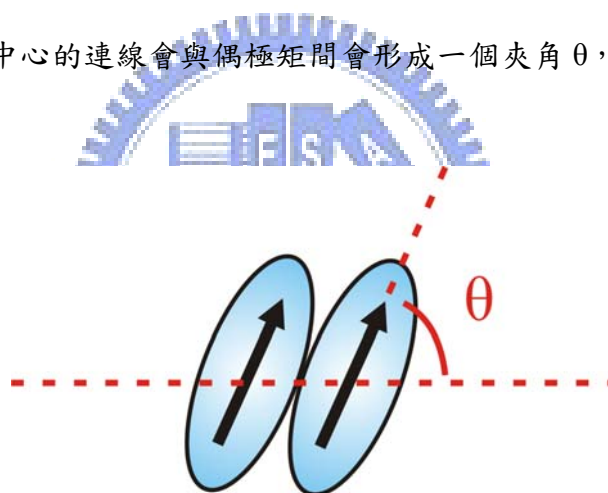


圖 1-10 聚集體偶極矩與分子中心連線間的夾角 θ 。

當夾角 $\theta > 54.7^\circ$ 時，分子是屬於面對面(face-to-face)的排列，稱作 H 聚集體，此時的吸收光譜相較於單體分子會有藍位移(blue shifted)的現象；若是 $\theta < 54.7^\circ$ ，屬於頭對尾(head-to-tail)的排列，稱為 J 聚集體，而其吸收光譜則是會有紅位移(red-shifted)產生。無論是藍位移或者紅位移，其位移的程度均取決於分子間的 π - π 作用力。而激子模型(exciton model)可用來描述這樣的現象。²² 所謂的激子指的就是聚集體的激發態，圖 1-11 為激子模型中各種排列方式的雙分子聚集體能階及躍遷示意圖：

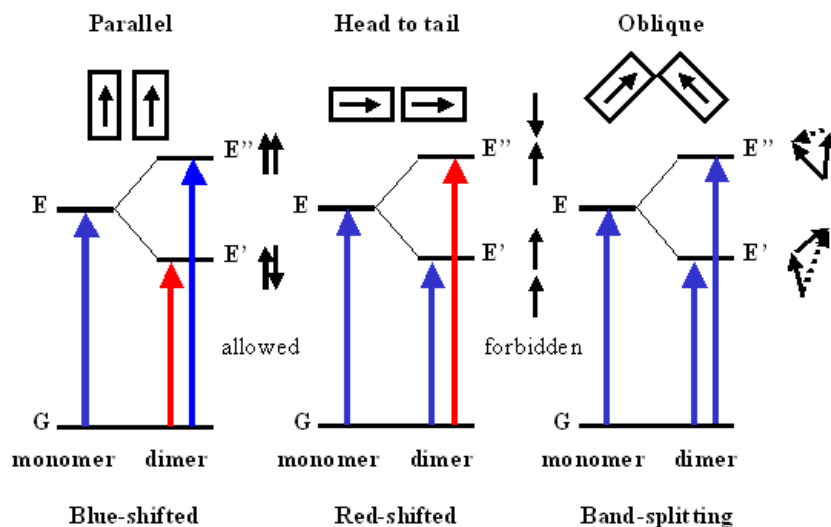


圖 1-11 激子模型中各種排列方式的雙分子聚集體能階圖。

當聚集體雙分子的偶極矩是以平行(parallel)的方式排列時，偶極矩方向相反的組合在能量上較為穩定，而方向相同的組合能量則較高，但根據選擇(selection rule)前者的躍遷屬於禁制(forbidden)躍遷，而後者為允許(allowed)躍遷，因此吸收光譜會有藍位移產生；而在頭對尾的排列中，方向相同的組合能量較低與平行排列相反，因此會有紅位移；若是雙分子排列介於二者之間時，二種排列均為允許躍遷，因此其吸收光譜會出現兩個吸收峰。

以上關於二聚體的討論可擴展到多分子體系，和紫質分子吸附在二氧化鈦上的聚集行為。而我們在光譜上分別可以用吸收峰的藍位移和紅位移來加以區別H聚集體和J聚集體。從這一點看來，吸收光譜是研究分子聚集狀態的一種直接、有效的方法。

1.5.4 紫質作為染料敏化電池上的光敏染料

紫質分子由於其光譜上四軌域混成的特性，在結構設計上只要適當地修改取代基的種類和位置，破壞紫質環的對稱性，便能增加紫質染料在可見光區段的吸收，甚至延伸到紅外光區段，更加的匹配太陽光譜。而為了與二氧化鈦結合導入的結合基團(anchoring group)，就具有這樣的功能。

一般常用的結合基團有碳酸根(-COOH)、硫酸根(-SO₃H)和磷酸根(-PO₃H₂)三種，碳酸根為 sp² 混成軌域，硫酸根及磷酸根皆為 sp³ 混成軌域。sp³ 混成軌域和紫質金屬離子上的 p_π 軌域耦合較差，使得金屬離子的能量不易以 MLCT (metal to ligand) 的方式轉移到結合基團上，讓電子注入二氧化鈦層的效率低下。所以在紫質染料上以碳酸根作為結合基團是最佳的選擇。至於結合基團在紫質環鍵結位置的選擇上，β 位和 meso 位都是不錯的選擇，有些高效率的紫質染料也被發表，見圖 1-12。

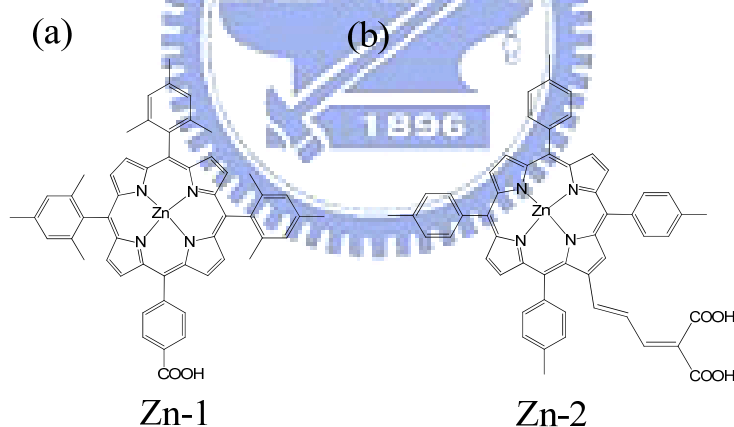


圖 1-12 選擇以 (a) meso (b) β 位置導入結合基團的紫質分子

圖 1-12 中的 Zn-1 和 Zn-2 紫質分子在 AM 1.5 之下分別有 4.6%和 7.1%的光電轉化效率，結合基團不僅扮演和二氧化鈦形成化學鍵結的功能，還可以作為拉電子基團 (electron withdraw group) 引導電子的流動及延伸分子的共振結構。

但紫質分子在薄膜上會因為分子密度的提高，使得聚集效應更加明顯，這也是紫質染料效率一直無法提昇的主要原因之一。因此，近年來在紫質染料的設計上面都會在甲

基之上加入具有高立體障礙的四丁基 (*tert-butyl*)，以防止紫質在薄膜上產生聚集，並增加其在有機溶劑下的溶解度。

1.5.5 紫質的共吸附劑鵝去氧膽酸(CDCA)

前面提到嘗試要將染料敏化電池最佳化的工作持續在進行著，因此有些特別的配方也會依照特定的目的被用在染料敏化電池之上。如電解液當中常會需要加入 LiI 和 4-*tert-butyl* pyridine(4-TBP)來調整二氧化鈦上表面位能的高低，進而會影響到染料電子注入速率與電子-電動再結合之速率。²³ 我們針對紫質染料容易在薄膜上聚集的特性，加入鵝去氧膽酸(*chenodeoxycholic acid*, CDCA)作為與紫質染料的共吸附劑就是一個解決方案。^{24,25} 而在文獻當中發現了紫質染料與 CDCA 共吸附後，其元件效率會有所提升。一般認為 CDCA 有防止染料聚集的功用，同時也可以避免二氧化鈦與電解液的接觸造成能量的損耗，但關於 CDCA 詳細的作用機制與動力學上的討論甚少，因此本篇論文當中會針對紫質與 CDCA 共吸附的光譜及動力學來做討論。



1.6 本論文的研究目的及研究內容

本論文的研究主題為一系列鋅紫質衍生物(YD 系列)，見圖 1-13。由於紫質分子容易在薄膜上聚集的特性，因此此一系列的紫質分子都設計有四丁基以防分子間的聚集效應。YD-1 和 YD-2 兩個紫質分子在 meso 位置導入了二苯胺 (diarylamine) 作為推電子基，以在分子內達到更好的電荷分離 (charge separation) 效果。而在效率的表現之上，此一系列分子皆相當優異，是相當具有潛力的染料分子。

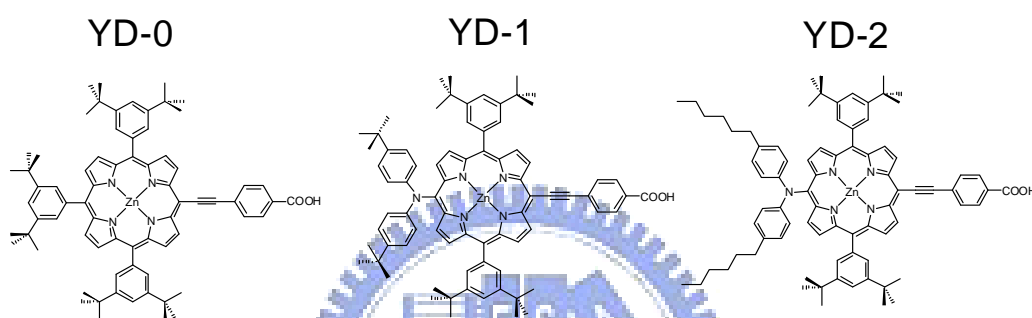


圖 1-13 本論文的研究主題，高效率的鋅紫質衍生物 YD series。

而 CDCA 作為此一系列分子的共吸附劑會增加 YD-0 與 YD-1 分子的效率表現，但 YD-2 分子之效率並無增加。針對共吸附劑對本系列分子有不同的影響，因此我們希望以穩態光譜及螢光瞬態光譜上的證據來證明 CDCA 有防止染料堆疊聚集的功效。

第二章 實驗原理及裝置

這一章中我們將會簡介本篇論文中所使用的儀器以及操作原理，包含了吸收光譜、螢光光譜、飛秒雷射、飛秒化學、飛秒螢光上轉移技術的實驗裝置架設，也會介紹在數據處理分析上所使用的軟體以及分析方法。

2.1 紫外光-可見光吸收光譜簡介

紫外光-可見光吸收光譜(UV-Vis Absorption spectroscopy)，通稱為電子光譜，由於其在低濃度之下會遵守比爾定律(Beer's law)，²⁶所以除了可以提供定性上的資訊，更可以作定量上的分析。當一個分子上的電子吸收了某一個波長的光線，那這個電子將會在分子能階上產生能量上的躍遷，而吸收度的變化將會和光徑長度 b 、溶液的濃度 c ，為正比的關係。



$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc$$

(2-1)

A 為吸收度、 ϵ 為莫耳吸收係數(molar absorption coefficient)、

b 為光徑長度、 c 為濃度。

溶液在低濃度之下會遵守比爾定律，可用來作定量上的分析實驗，在本論文中也利用低濃度的溶液，用來測定紫質的吸收係數 ϵ 。一般認為，若溶液的濃度高於 0.01M，那分子之間會因為在溶液中的距離太過靠近而改變了原本的能階。而使得溶液的行為偏離比爾定律的預期。

本篇論文吸收光譜的量測，所使用的是 Varian 公司所生產的光譜儀，型號為 Cary 50，光源為氫燈，偵測的範圍為 190~1100 nm。對溶液樣品，採用與溶液相同的溶劑當作空

白樣品；而在測定薄膜上的吸收光譜，則採用空白的二氧化鈦或者是氧化鋁薄膜作為空白樣品。

2.2 螢光光譜簡介

螢光光譜對於研究光致變色分子的結構與動力學特徵是一樣非常實用的工具。當分子被激發到激發態後，可以經由放光以及非放光的兩種形式回到基態釋放能量。當分子以放光形式放射出光子，這個光子將會提供我們許多資訊；包涵了能量（放射波長）、時間、極化方向、放射強度。分析這些螢光的資訊，可以告訴我們螢光發光基團周遭環境的資訊和分子本身的能量如何轉移。

圖 2-1 為一 Jablonski 圖，描述了一個發光分子吸收一光子後，可經由不同的去激發路徑回基態 S_0 的過程。

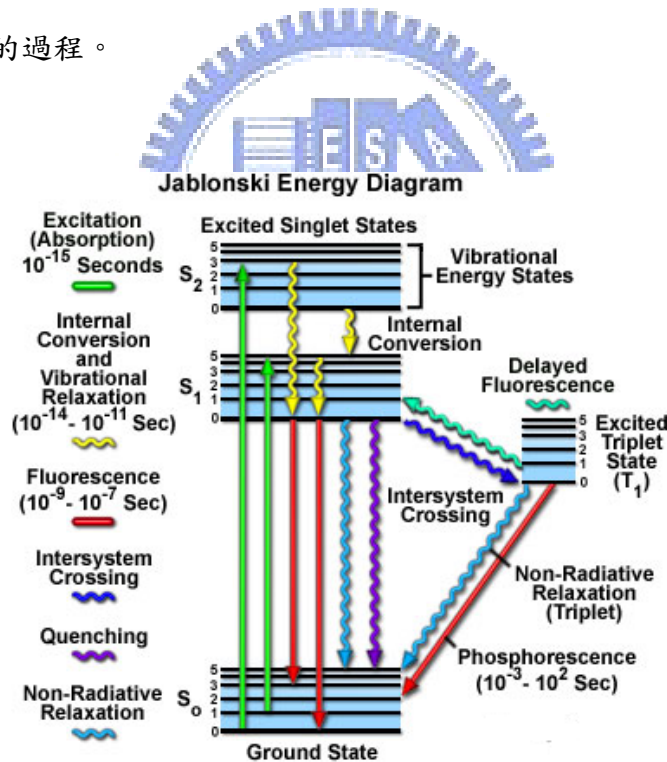


圖 2-1 螢光之 Jablonski diagram

- (1) 分子吸收一光子後，由基態(singlet state, S_0)躍遷 (transition) 到第一激發態或者是更高的第 n 激發態 (S_n)。
- (2) 在大多數情況下，若分子躍遷到第二激發態以上，會經由內轉移 (Internal

conversion, IC) 將能量轉移到第一激發態 S_1 。

- (3) 接著分子會在 S_1 某個振動能階上 (v_n) 經由緩解鬆弛 (Vibrational Relaxation, VR) 到 S_1 的最低振動能階上 (v_0)。
- (4) 接著可以經由幾種可能的途徑回到基態，第一種可能是以螢光的形式放射 (Fluorescence emission)，從 S_1 的最低振動能階放射螢光，回到 S_0 的某個振動能階，在經由振動緩解到基態的最低振動能階。
- (5) 第二種是經由內轉移從激發態緩解到基態，相對於第一種方式，這種方式是一種非放光的過程。
- (6) 第三種是經由系統間跨越 (Intersystem crossing, ISC) 的方式到三重態 (Triplet state, $T_{1,2,\dots,n}$)，再回到基態 S_0 ，放射出磷光。但由於由三重態躍遷回基態為一禁制 (forbidden) 的過程，相對於螢光放射，這是一個相當慢的過程，生命期可以從數毫秒 (ms) 到數秒。

螢光光譜是激發態的重要物理特性之一，我們可以利用螢光光譜儀來測得螢光光譜，再和紫外光-可見光吸收光譜比較後，我們可以得知 zero-zero 能帶的位置來確定 S_1 激發態的能量。

在一個分子結構剛性的發光分子上，螢光放射與吸收光譜將會有一個類似鏡像的關係，而螢光光譜將會在相對於吸收光譜在較長波長的區域，這個紅位移的現象稱為 Stoke's shift。產生 Stoke's shift 的原因有兩個，一是振動到高振動能階的激發態分子，以非常快的速率振動緩解到零振動態。二是激發態分子會很快的離開 FC 區域，到一個低能量的穩定態。這兩種原因都會造成分子損失能量，使得螢光光子的能量小於吸收光子的能量。

2.3 飛秒雷射系統 (femtosecond laser system)

每一種物質都有固定的能階，當光與物質發生交互作用時，原子內部的電子就從某

一能階狀態躍遷到另一能階狀態，而躍遷過程會伴隨著光的吸收和輻射。當光與物質相遇時，會發生三種基本的交互作用，分別是：吸收、自發放射和激發放射。而 1960 年美國物理學家梅曼 (Theodore Malman) 首先利用光的此種特性，再利用光與共振腔的設計來產生雷射光²⁷，使得雷射幾乎成為各種領域應用上不可或缺的工具。

“*Laser*”是 Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation 的首字母縮略字。意即：藉由受激所引發的放射來進行光放大作用。因為雷射是一種震盪放大的光，所以具有高亮度(brightness)、高方向性(directionality)、單色性(monochromatity，意即頻寬非常的窄)，以及高相干性(coherent)。所謂高相干性，可以解釋成它所輸出的光相位(phase)是相同的。基於上述的特性讓雷射成為一種相當有用的光源和偵測工具。超快雷射脈衝是指其輸出雷射的脈衝半高寬(Full Width Half Maximum, FWHM)小於一 ps(10^{-12} 秒)。由於飛秒雷射可以具有高時間解析度，因此被廣泛地應用在超快動力學研究領域中，包括化學、物理和材料科學等等。

2.3.1 摻鈦藍寶石雷射

摻鈦藍寶石雷射(Ti: sapphire laser)是一典型的固態雷射，以 Ti: Al₂O₃ 晶體為增益介質(gain medium)，由 Moulton 博士於 1982 年在美国麻省理工學院 Lincoln 實驗室首先製造出來。^{28,29} 摻鈦藍寶石屬於六方晶系，比重 3.98，硬度 9，折射率 1.76(在 800 nm)，在 Ti: Al₂O₃ 晶體裡以 Ti³⁺ 離子取代 Al³⁺ 離子，濃度為 0.03%~0.3%，Ti³⁺ 離子的 3d 電子在 Al₂O₃ 晶體環境中的能階，決定了它的光學性質。摻鈦藍寶石雷射具有兩項特點：(1) 輸出雷射光頻率可在 700 至 1000 nm 之間調變；(2) 它可以產生大約 100 飛秒超短脈衝(甚至更短)，而且每一個脈衝都具有高能量。前一特點使它迅速地將染料雷射取代，因為不需要使用流動的染料，在方便性、穩定性、安全性方面都優越許多。第二個特性與該晶體的非線性本質有關，在化學動力學研究上，可達到分子運動等級的解析度。

由於摻鈦藍寶石晶體具有很寬的增益帶，所以結合鎖模(mode-locking)技術後能夠提供非常窄的脈衝寬度。圖 2-2 顯示摻鈦藍寶石晶體的 UV-Vis 吸收光譜與螢光光譜。

UV-Vis 吸收光譜的範圍在 400~600 nm 之間，螢光放光的範圍則是在 600~1000 nm 之間。

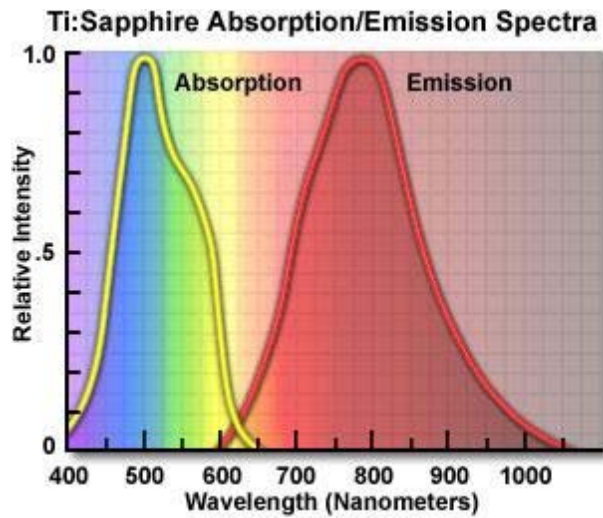


圖 2-2 摻鈦藍寶石晶體的 UV-Vis 吸收光譜與螢光光譜³⁰。

2.3.2 超短脈衝雷射震盪器 (Ultra-Fast Laser Oscillator)

由圖 2-3 超短脈衝雷射裝置圖可以看出，超短脈衝雷射有兩個主要的部分，分別是增益的部分以及群速分散(Group Velocity Dispersion, GVD)補償系統。想要產生超短脈衝雷射具有三個關鍵因素，首先要有寬頻範圍夠大的雷射增益介質 (Laser gain medium)；第二是適當的鎖模(self mode locking)機制；第三為精確的色散(dispersion)補償。三者兼備才能夠達到產生超短雷射脈衝的條件。

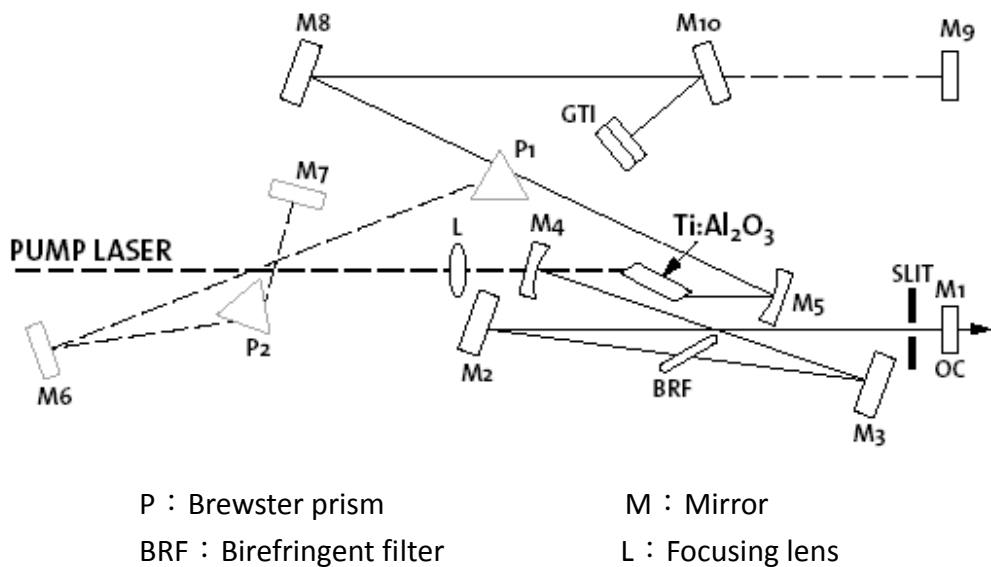


圖 2-3 超快雷射脈衝震盪器 Mira-900D 裝置圖⁶。

(1) 寬頻雷射增益介質(Laser gain medium)：

由傅立葉轉換(Fourier transform)可知，脈衝時寬越短，其光脈衝頻寬越大。所以若要得到超短時寬的雷射脈衝，增益介質的放射光譜(emission spectrum)必須要有夠大的頻寬，如此才能提供足夠的頻率成分來合成超短脈衝。目前最普遍被使用的增益介質是摻鈦藍寶石(Ti:Al₂O₃)。在圖 2-3 中可看出，放射光譜的頻寬範圍在近紅外光波段高達 1100 nm，非常適合作為飛秒脈衝雷射的增益介質。不但如此，由於 Ti:Al₂O₃ 具有高損壞閾值(damage threshold=23 GW/cm² at 200 ps)，可使用高功率光原來激發不會損壞；並且其飽和通量(saturation fluency)高達 0.9 J/cm²，能夠有效地轉換激發光源所輸入的能量；同時又具備良好的導熱性(thermal conductivity=0.42 W/cm K)，可以在高功率、高重複率(repetition rate)的條件下運作而不會損壞。因此摻鈦藍寶石適用於作為超短脈衝雷射震盪放大器的增益介質。

(2) 適當的鎖模機制：

要達到超短脈衝輸出，必須在共振腔內加入適當的鎖模機制，迫使原本共振腔的穩定雷射光由一小擾動開始成長而形成超短脈衝。由頻域(frequency domain)觀點來看，藉由強迫雷射震盪器同時工作在許多頻率上，並且鎖定不同頻率之間的相位，這類機

制稱為鎖模。

目前在固態雷射，尤其是摻鈦藍寶石雷射，應用最為廣泛的技術為克爾透鏡鎖模技術(Kerr lens mode locking, KLM)。³¹ 在雷射發明之前，材料的光折射率 n 與照光強度無關。直到雷射發明後，有了足夠的光強度才可以觀測到材料值折射率的變化。在一級近似下，材料的光折射率 n 與照光強度關係如公式(2-2)。

$$n = n_0 + n_2 I \quad (2-2)$$

其中 n_0 為與光強度無關的折射率， n_2 為折射率的非線性係數，這個數值非常小且與材料本身的性質有關， I 為照光強度。當光強度弱時， $n_2 I$ 比 n_0 小很多，對折射率 n 的影響可以忽略，但是對於一高強度的短脈衝而言， $n_2 I$ 值很大，由這種折射率的變化所引起的光相位延遲不能忽略。表現在時間上會出現自相位調控(self-phase modulation)，使得脈衝頻寬增加；表現在空間上，正的 n_2 會導致自聚焦效應而改變其空間模態。

利用這種特性我們可以設計雷射共振腔如圖 2-4，使得高強度的空間模態具有比較大的增益(或是比較小的損失)，而低強度的空間模態則有比較小的增益(或是比較大的損失)，如此強者越強、弱者越弱，脈衝時寬因此被壓縮得更短。由於這種鎖模機制是利用克爾效應所引起的自然聚焦現象，故稱之為克爾透鏡鎖模。在選擇適當的雷射震盪腔體參數和功率條件下，可以產生 ps 或者飛秒等級的超短光脈衝。

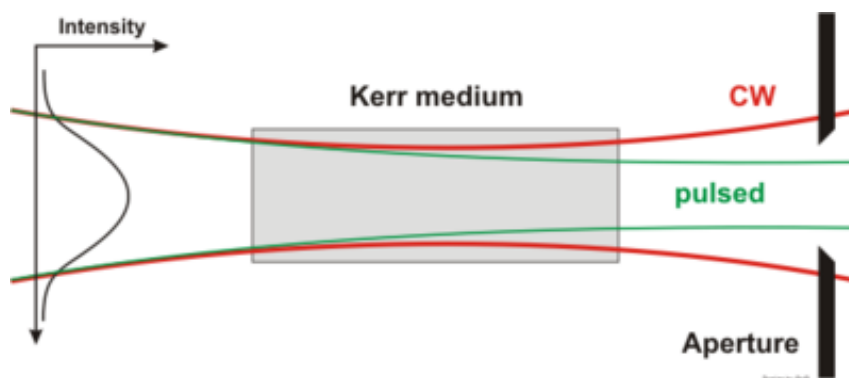


圖 2-4 克爾透鏡鎖模示意圖。

雷射強度高時，在增益介質處會出現自(self-focusing) 效應而導致其空間模態縮小，此時以較小之激發雷射空間模態來激發增益介質，將使高強度模態獲得的增益較低強度模態多。同理，在共振腔中高強度模態小於低強度模態之處，加入一光圈限制低強度模態的通過，則能使低強度模態遭受的損失較高強度模態多。以上兩種方式均能造成強者越強、弱者越弱的效果，而達成雷射脈衝的壓縮。

(3) 色散補償：

前面提到，脈衝時寬越短，其光脈衝頻寬越大。換句話說，一個超短脈衝內含有許多不同波長的光子。如果這脈衝通過一個不吸收這些波長的介質，這個介質的折射率 n 與波長 λ 有關，即折射率為 $n(\lambda)$ 。脈衝在介質中的速度 $v(\lambda)$ 能以公式(2-3)表示之：


$$v(\lambda) = \frac{c}{n(\lambda)}$$

(2-3)

其中 c 為光速。也就是說，由於介質材料的折射率對應於不同波長的光有不同的值，因而造成不同波長的光在介質內的傳播速度不同，而使得超短雷射脈衝時寬變得比進入該介質前還要寬，這種現象稱為群速分散(GVD)。³² 在一般的光學材料，長波長的光折射率要比短波長光還要小，使得長波長光以較快的速度通過該介質，造成脈衝的前端為長波長的光子，後面則是短波長的光子，稱為正的群速分散。反之，如果長波長光通過該介質較慢，則是負的群速分散。以中心波長 800 nm，脈衝寬度 25fs 的轉換轉換極限脈衝為例，在通過長度為 5 mm 的 Ti:Al₂O₃ 晶體後，其時寬將延長為 40fs，這表示在共振腔內材料色散若沒有得到精確的補償，超短雷射脈衝將無法穩定存在。

目前最簡單的補償方式是利用稜鏡對(prism pair)來引入負值的色散，其原理如圖 2-5 所示，由於低頻成分通過稜鏡對的光程(optical path)相較於高頻來的較為長，在適當的稜鏡材料與稜鏡距離下，將可補償增益介質所引入的材料色散而將脈衝壓縮回原

本的時寬。目前已經很少人使用四塊稜鏡的方式，取而代之的是如 Mira900 裝置圖中，使用兩塊稜鏡加上一面反射鏡。也可以使用光柵取代稜鏡達到將群速分散壓縮的目的。

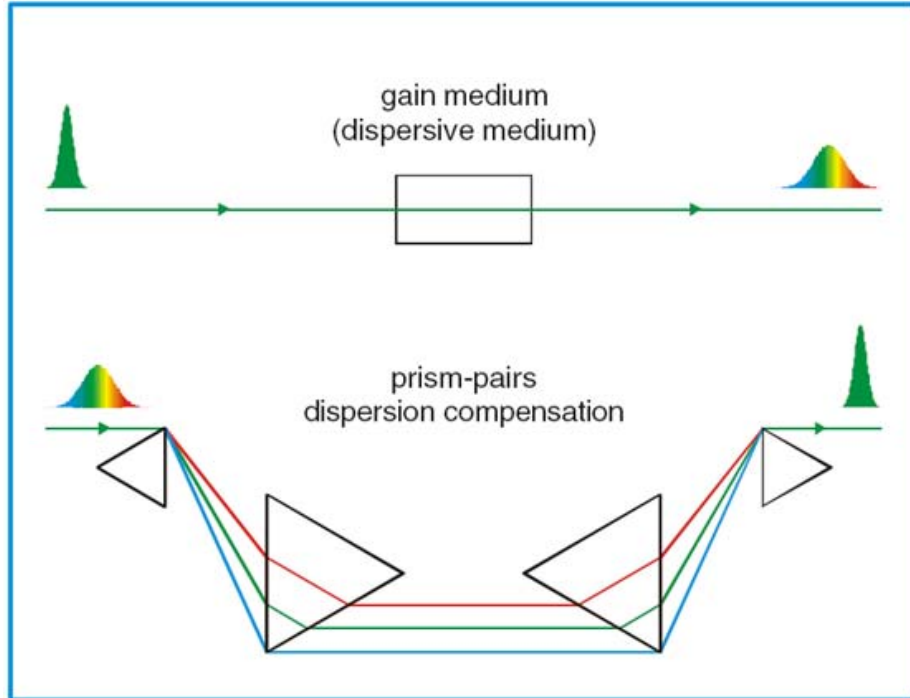


圖 2-5 群速分散補償裝置示意圖。

在我們的實驗中所使用的超快雷射是屬於商業化的產品，由 Coherent 公司所生產的 Mira-900 D 型，使用摻鈦藍寶石作為增益介質的鎖模雷射。其調控輸出波長的範圍約是 700~1000 nm 之間，使用克爾透鏡鎖模技術達到鎖模的目的。該雷射的腔體設計能夠讓摻鈦藍寶石晶體裡產生光學克爾效應而達到自聚焦的結果。自聚焦在鎖模操作中可造成更高的來回增益(round trip gain)。Mira-900 D 雷射中，光抽運(pumping)來源是由 Coherent 公司所生產的二極體雷射(型號為 Verdi V10)，使用時正常輸出功率為 10 瓦。的 Mira-900 D 雷射輸出的脈衝半高寬約在 100~200 fs 之間。在波峰為 800 nm 平均輸出功率是 1.6 瓦。重複速率接近 76 MHz。在雷射腔體的輸出端，包含一個可以微調的狹縫 slit 置於 output coupler 之前。藉由調整該狹縫的寬度，可以讓雷射鎖模的操作更為容易，鎖模後也更穩定。的 Mira-900 D 使用雙折射濾光片(birefringent filter)作為波長選擇裝置，當光

束進入雙折射晶體後，會分離成兩個具有不同相位的部分，分別是 ordinary 和 extraordinary。當這兩部分重新結合在一起後，會造成極化方向的改變。如果將雙折射晶體的厚度稍作改變，只有兩個相位差符合整數的波長光束能夠通過該晶體，而該光束的極化方向則沒有改變，在雷射腔體中，雙折射濾光片設置符合 Brewster's angle。藉由這些技術，Mira900D 摻鈦藍寶石雷射可以調整輸出光的波長介於 700 到 1000 nm 之間。

2.3.3 脈衝選擇系統(pulse picker system)

本實驗所使用的脈衝選擇系統(pulse picker)為 Coherent 公司所生產的 Model 9200，為 Mira-900 D 摻鈦藍寶石雷射的附件，能夠將雷射脈衝的重複頻率調控在 4.75 MHz ~ 76 MHz 的範圍內。

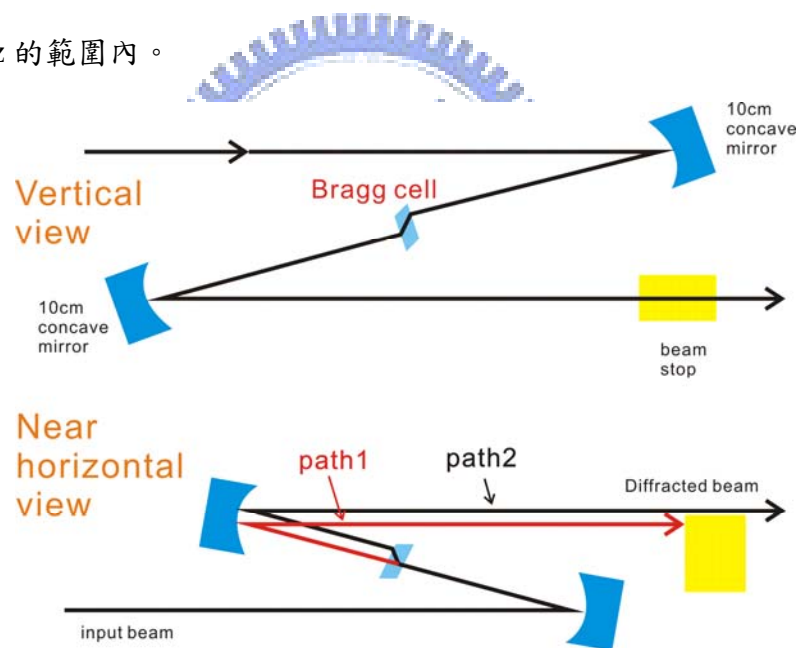


圖 2-6 脈衝選擇器結構示意圖。

圖 2-6 為脈衝選擇器內部構造的示意圖，其中 Bragg cell 是一聲光調變器 (acousto-optic modulator)，由一壓電聲光轉換器 (piezoelectric acousto-optic transducer) 及 TeO₂ 晶體所組成，能夠週期性地從脈衝序列中擷取出單一的脈衝，以降低雷射重複頻率。當壓電聲光轉換器未接受到外來的 RF 脈衝時，雷射光的行進路線如 path1 所示，

此時雷射光會受到 beam stop 的阻擋而無法通過脈衝選擇器；若是控制提供一短時寬 RF 脈衝作用在壓電聲光轉換器，壓電聲光轉換器便能將其轉換為一短時寬聲波進入 TeO_2 晶體，並在晶體上形成駐波，當聲波擠壓介質時，會改變介質的密度，進而使折射率改變，此時的晶體猶如一光學相位光柵(optical phase grating)，使通過的雷射光受到光柵的繞射而改變其行進方向，如 path2 所示。因此能夠通過脈衝選擇器。經由上述的過程，我們知道能夠藉由控制 RF 脈衝的頻率來決定雷射光的重複頻率。本系統的繞射效率(diffraction efficiency)大於 60%，而適用的波長範圍是 700~1000 nm。而在本實驗中，為了要得到超短脈衝的雷射光束 (FWHM ~ 156 fs)，所使用的是 76 MHz 的重複頻率。

2.3.4 自動校正儀 (Auto-correlator)

自動校正儀(auto-correlator)能夠測量超快雷射輸出脈衝寬度，是當前最常被使用的技術之一。這個技術由 Maier 等人於 1966 年所提出。³³ 圖 2-7 為自動校正儀的基本架構，類似 Michelson 干涉儀，使用非線性光學的倍頻(Second Harmonic Generation, SHG)原理來測量脈衝寬度。用一塊分光鏡(Beam splitter)將入射的雷射光分成兩束強度各半的光束，其中一束雷射光經過不同的延遲距離，再將兩束雷射光聚焦到一塊二階非線性光學晶體產生二倍頻。藉由改變不同的延遲距離能夠造成脈衝波在二倍頻晶體上的時間分佈產生差異，因此會得到不同強度的訊號，再將光程差換算成光行進的時間差(Δt)，如此可以描繪出訊號強度對時間的關係圖。

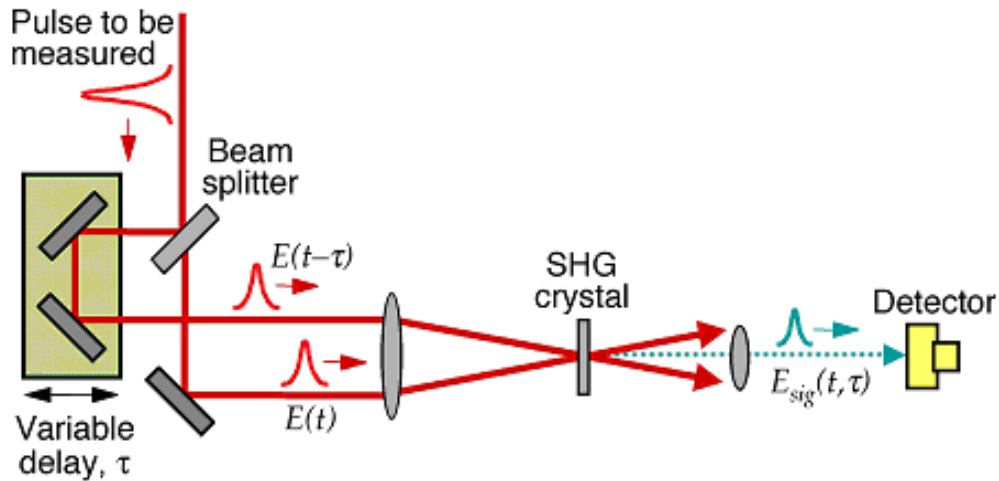


圖 2-7 自動校正儀裝置圖。

在這裡，我們可以假設兩個相同的脈衝在相差時間 τ 上所呈現的強度分別是 $I(t-\tau)$ 和 $I(t)$ 函數，則 $I(t)$ 的自動校正函數如公式(2-4)所示：

$$A_{ac}(\tau) = I(t) \otimes I(t) = \int_{-\infty}^{\infty} I(t)I(t-\tau)dt \quad (2-4)$$

因為訊號經由自動校正的處理後必然是左右對稱的函數，所以其缺點在於有關脈衝形狀的資訊相當有限，無法確定原始的脈衝形狀是否對稱。為了決定脈衝的寬度，最普遍的做法是假設脈衝形狀為一高斯函數(Gaussian function, $G(t)$)，經由擬合(fitting)，找出自動校正函數的半高寬(FWHM)，進而反推得知雷射脈衝的真實半高寬。但由於自動校正儀僅能測到脈衝雷射剛從系統中射出時的半高寬(和我們架設的位置有關)，再經過許多光學元件後，其 GVD 效應會讓雷射的半高寬變寬，因此在實驗中我們亦會使用螢光上轉移技術測量激發光的三倍頻訊號以求得真實的半高寬。

2.4 螢光上轉移技術

由於電子儀器在時間解析度的極限目前約為 50ps，但一般分子運動的時間範圍遠小

於 50ps，比如分子內能階的緩解鬆弛甚至可以到數十飛秒的範圍。因此若要偵測此種行為，是無法以一般的電子儀器直接偵測到的。在本篇論文中，我們利用了螢光上轉移技術，配合飛秒雷射，再加上光路設計的延遲線 (Delay line)，以空間換取時間上的解析度，偵測極限可以達到兩百飛秒，見圖 2-8。

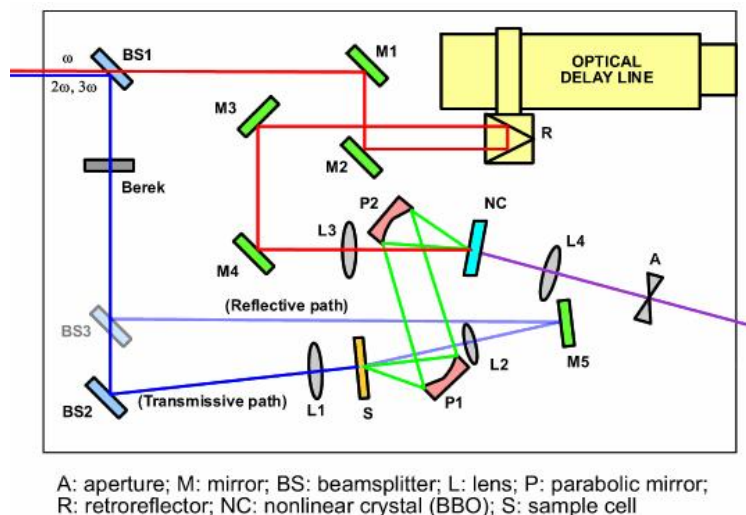


圖 2-8 本實驗中所使用的螢光上轉換系統裝置圖

此一技術與 2.3.5 節中所述的自動校正儀原理類似，讓螢光與另一束閘門雷射脈衝 (gating pulse) 於時間和空間上都重疊在一塊非線性光學晶體上產生混頻 (sum frequency) 如圖 2-9，藉著偵測混頻出來的光束與調整閘門脈衝的到達時間來紀錄螢光隨著時間的衰減過程。

根據能量守恆原理，我們能夠利用公式(2-5)與(2-6)來計算混頻光束的頻率：

$$\omega_{sum} = \omega_{fluorescence} + \omega_{gate} \quad (2-5)$$

$$\frac{1}{\lambda_{sum}} = \frac{1}{\lambda_{fluorescence}} + \frac{1}{\lambda_{gate}} \quad (2-6)$$

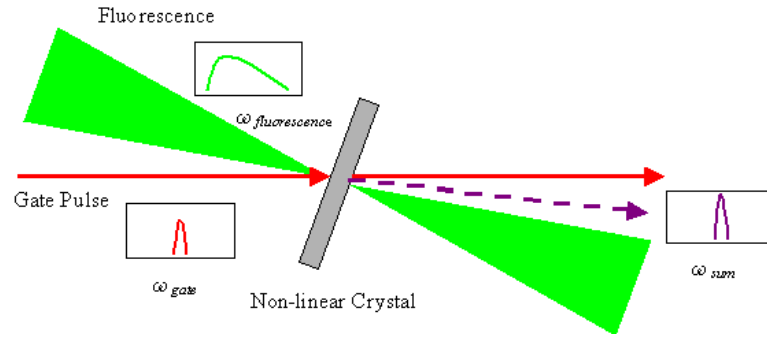


圖 2-9 非線性光學晶體上的混頻現象。

如圖 2-9 所示，螢光上轉移的原理是利用螢光與閘門脈衝在非線性的光學晶體(如 BBO)上交會產生混頻，我們能夠藉由控制兩者的光程差改變閘門脈衝到達晶體的延遲時間(Δt)，進而得到混頻的訊號強度隨著延遲時間改變的關係圖。混頻的訊號強度 ($I_{sum}(\Delta t)$)可由公式(2-7)表示。

$$I_{sum}(\Delta t) = \int_{-\infty}^{\infty} I_{fluorescence}(t) I_{gate}(t - \Delta t) dt \quad (2-7)$$

由於螢光發射不是瞬時過程而是存在一定的時間分佈，所以由螢光和經過延遲的雷射光所產生的和頻光也將隨時間存在一定的分佈，見圖 2-10。透過對延遲時間的控制，就可得到這種螢光衰減過程。因此，我們只要對空間位置做控制即可獲得高精度的時間解析度。

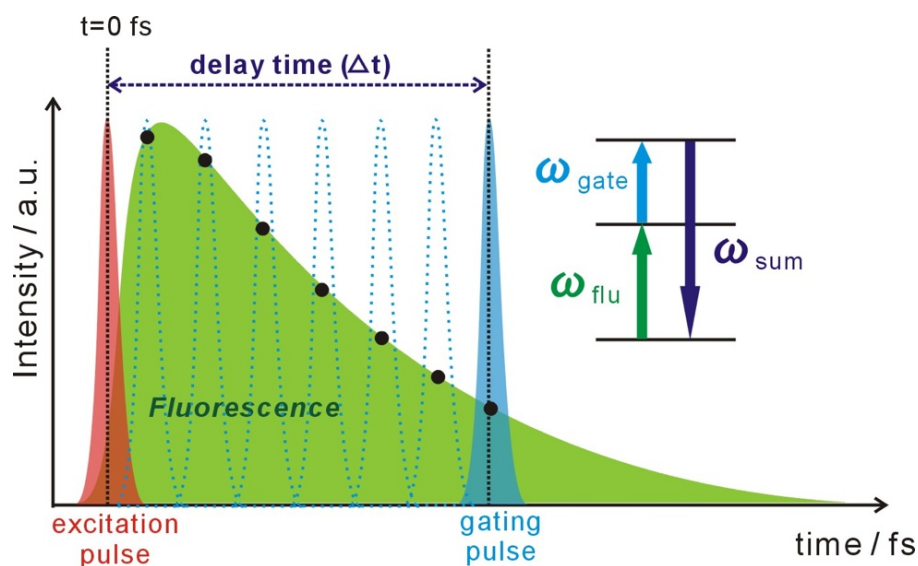


圖 2-10 螢光上轉移的原理示意圖。

螢光的放光曲線會與激發的雷射脈衝形狀有關，特別是短時間的螢光衰減過程，其形狀是螢光與激發雷射脈衝經迴旋積分(convolution)而成，因此須經由去迴旋積分(deconvolution)的數學方法處理後才能夠得到真實的螢光衰減函數。³⁴



2.4.1 數據分析

利用螢光上轉換技術取得螢光的衰減曲線後，我們必須利用數學方程式去擬合實驗數據，一般都是利用單指數或是雙指數衰減函數來擬合，但在作數據分析之前需判斷雷射脈衝是否會對螢光衰減圖形造成影響。

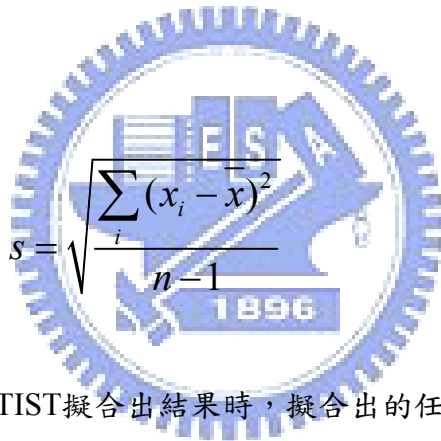
如果螢光衰減生命期比儀器響應時間大五倍以上，直接擬合其結果誤差不大。但若螢光衰減壽命和響應時間差不多；或小於響應時間，則螢光的衰減曲線會受到激發雷射的半高寬影響，因此需要去捲積的方式得到真正的螢光衰減壽命。

在實驗中我們所測得的螢光強度 $I(t)$ 並非真正的螢光衰減的函數 $F(t)$ ，螢光強度 $I(t)$ 是由 $F(t)$ 和 $R(t)$ (Instrument Response Function, IRF) 所捲積而成的，³⁵ 見公式(2-8)。

$$I(t) = \int_0^t R(s)F(t-s)ds \quad (2-8)$$

理想狀況下是激發脈衝為 δ 函數，如此可看成分子被瞬間激發，但實際上雷射脈衝為高斯函數（Gaussian function）的脈衝波，其強度隨時間有變化，造成螢光前段有些上昇過程，我們利用去捲積方程擬合過後可修正這個現象。

本論文中，數據擬合主要是用Micromath公司所發行的數據分析軟體SCIENTIST V2.01來執行，再使用OriginLab 公司所發行的數據分析繪圖軟體Origin V7.5來繪圖。SCIENTIST是使用Levenberg-Marquardt方法（一種非線性最小平方法）來獲得生命期和前置因數。我們並利用擬合出的標準偏差值(standard deviation, s)來判斷收斂和擬合的好壞，其定義如式(2-9)。



$$s = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (2-9)$$

在我們利用SCIENTIST擬合出結果時，擬合出的任一參數包含前置因子以及生命期都會有一標準偏差值。若我們要計算其平均生命期就必須將擬合出的各生命期乘上其比例，如此一來就會衍生出新的偏差值。所以當我們要對擬合出的果作數學運算時，必須要參考下表來計算出新的標準偏差以估計我們的擬合結果是否準確。

Function	Standard Deviation
$y = x_1 + x_2$	$s_y = \sqrt{s_{x_1}^2 + s_{x_2}^2}$
$y = x_1 - x_2$	$s_y = \sqrt{s_{x_1}^2 + s_{x_2}^2}$

$y = x_1 x_2$	$\%s_y = \sqrt{\%s_{x_1}^2 + \%s_{x_2}^2}$
$y = x_1 / x_2$	$\%s_y = \sqrt{\%s_{x_1}^2 + \%s_{x_2}^2}$

表2-1 標準偏差值計算

表中的 s_{x_1} 、 s_{x_2} 與 $\%s_{x_1}$ 、 $\%s_{x_2}$ 分別為 x_1 、 x_2 的標準偏差和相對標準偏差，

其中相對標準偏差等於標準偏差除上擬合結果³⁶。

2.5 光電轉換效率量測套件

2.5.1 I-V curve 量測系統

要量測電池元件的效率表現，必須要從量測電池在模擬太陽燈源下的I-V curve開始。一個敏化電池主要的參數有開路電壓(V_{OC})、短路電流(I_{SC})和填充因數(Fill Factor, FF)等。而短路電流(I_{SC})的物理意義為，電路處於短路(電阻為零下)時的電流，亦為電池所能產生的最大光電流。開路電壓(V_{OC})代表電路處於開路(電阻為無窮大)時的電壓，亦為電池所能產生最大光電壓。填充因數(Fill Factor, FF)代表電池輸出在最大功率 P_{max} 時，電流(I_{mp})和電壓(V_{mp})的乘積與短路電流和開路電壓成績的比值。如公式(2-10)。

$$F.F = \frac{P_{max}}{V_{OC} \times I_{SC}} \quad (2-10)$$

其物理意義是指太陽能電池元件本身存在串聯電阻(series resistance)和分流電阻(shunt resistance)，因此我們使用填充因數FF(Fill Factor)來同時概括串聯電阻與分流電阻兩個所造成的效應；電池內電阻越小則填充因數(Fill Factor, FF)越大，反之亦然。

而電池的轉化效率定義為輸出的功率與輸入的功率的比值，輸出功率就等於太陽能電池及電壓的相乘，而輸入的功率即為入射光的功率，見公式(2-11)。³⁷

$$\eta = \frac{I_{SC} \times V_{OC}}{P_{in}} \times F.F \quad (2-11)$$

但一片太陽能電池的效率會因為外在環境因素而改變，比如說溫度的高低和光照的強度都會影響電池的效率表現。因此，效率的量測必須要在標準環境下測試才有意義，一般標準環境定義為(1)溫度 25°C；(2)照度 1000 W/m²；(3)大氣質量 (air mass, AM) AM 1.5。

太陽的大氣層為一強而有力的吸收體，不但會減少太陽光入射進入地表的能量，更會吸收特定的波長，而大氣質量就是為了要描述此種影響定義出來的，見圖2-13。

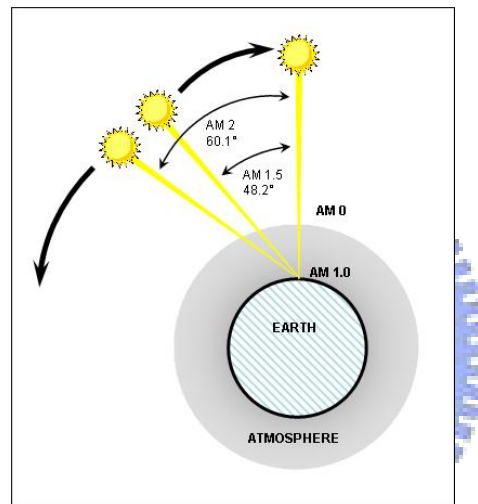


圖2-11 大氣質量定義示意圖

對太陽光的照度而言，AM 0 是指在外太空太陽正射的情形，其光強度約為1353 W/m²。AM 1 是指在地表上受到大氣層吸收後，而太陽入射角為 0 度的情況，其光強度約為844 W/m²。AM 1.5 是指在地表上太陽的位置在48.19度，其光強度約為1000 W/m²，一般都使用AM 1.5來代表太陽光的平均照度。

實驗中我們利用GPIB卡連結電腦與電源電錶，以模擬太陽光源照射電池，量測電流的同時以Keithley 2400外加偏壓，即可在電腦上得到即時的數據以完成I-V curve的量測。

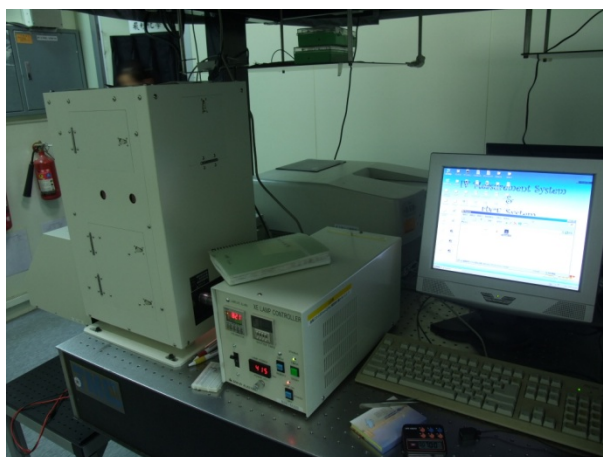


圖2-12 I-V量測系統架設圖

2.5.2 光電轉換效率 (IPCE) 光譜量測系統

本實驗中所使用的IPCE量測系統光源的部份為一氙燈，其涵蓋波段從紫外光到紅外光區域，並利用兩個光學透鏡使入射光以平行的方式進入單光分光儀以選取特定的波長。並連結能量計 (power meter) 以量測入射光源之強度大小，電流計量取電池照光後所產生的電流值，取得這些數值之後即可計算出特定波長的IPCE值，其定義如式

(2-12)。³⁸ IPCE量測系統架設如圖2-13。

$$IPCE(\%) = \frac{1240 \times I_{sc}(A/cm^2)}{\lambda(nm) \times P(W/cm^2)} \times 100 \quad (2-12)$$

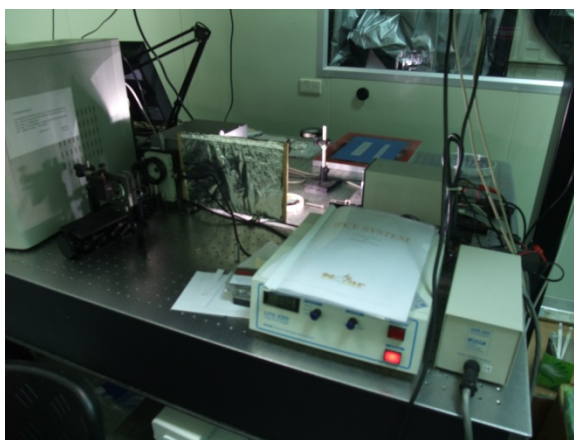


圖2-13 IPCE光譜量測系統架設圖

2.6 樣品製備

本實驗中所使用的二氧化鈦及氧化鋁奈米晶漿料，皆sol-gel法混合水熱法製備。³⁹以二氧化鈦為例，取61.5毫升之四異丙基鈦酸醇鹽(Titanium(IV) isopropoxide)為前驅物，加入11毫升冰醋酸以磁石攪拌混合15分鐘，並緩緩加入290毫升去離子水，攪拌一小時使其均勻分散，在加入4毫升硝酸並將溫度升溫至80度，攪拌30分鐘後可以得到半透明溶液。將此溶液倒入鐵氟龍水熱罐中，鎖緊置入烤箱內，持溫兩百度反應12小時後即可得到二氧化鈦的奈米晶。為了要在網版印刷的過程中給予二氧化鈦奈米分子足夠的機械強度，因此在水熱完成的溶液中加入乙醇、乙基纖維素(Ethyl cellulose)及松油醇(α -Terpineol)攪拌，再將溶液中的溶劑抽乾之後就完成漿料的製備。將漿料以網印機塗布在導電玻璃之上，再經過高溫燒結後，實驗中所使用的二氧化鈦奈米晶薄膜即完成。

氧化鋁奈米晶的製備方法與二氧化鈦相同，圖2-14為我們所製備的二氧化鈦及氧化鋁的晶薄膜SEM正視圖，二氧化鈦和氧化鋁粒徑大小約為20 nm左右。

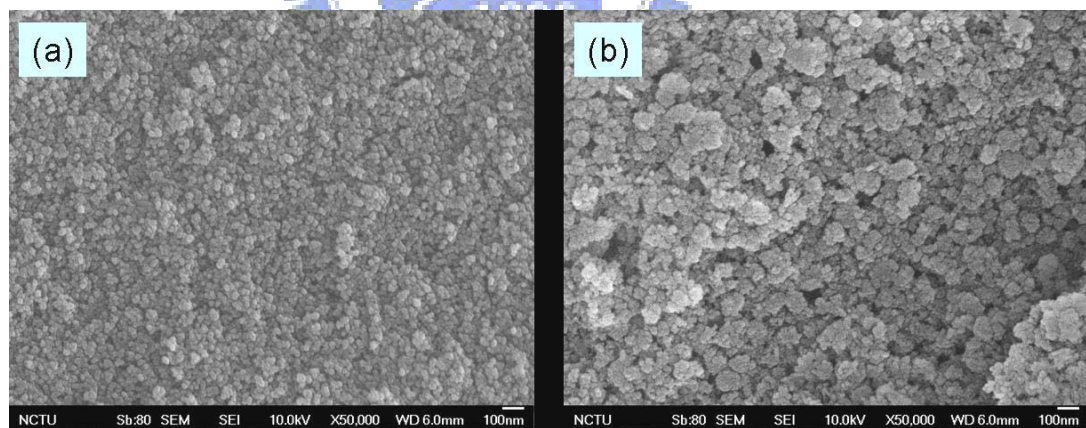


圖2-14 (a)二氧化鈦及 (b)氧化鋁薄膜SEM

第三章 鋅紫質衍生物在溶液中與固相薄膜中穩態光譜與光電轉換效率量測

本實驗室與中興大學葉鎮宇教授實驗室合作，由葉鎮宇老師實驗室合成一系列高效率的鋅紫質衍生物，本實驗室則量測這些分子在半導體薄膜上（TiO₂ 及 Al₂O₃）之緩解動力學，以瞭解紫質分子激發後的介面電子轉移速率和分子間之能量轉移過程。而要得知一個染料的好壞，最直接的證據就是量測染料吸附在二氧化鈦的元件效率和光電轉換效率。本章節中，我們將會著重在比較此一系列染料的差異，包含在溶液中以及在薄膜上的穩態光譜，去探討這一系列紫質染料分子的結構對分子間聚集效應的影響，而元件效率以及光電轉換效率光譜量測的工作全部由本實驗室博士班呂學沛學長完成。



3.1 YD 系列紫質分子的效率表現以及光電轉換光譜（IPCE）

3.1.1 YD 系列紫質分子簡介

如圖 3-1 所示，此一系列紫質分子的中心配位金屬皆為一鋅(II)離子。YD-0 分子的結構在紫質環的 10, 15, 20 位置，全部都由在 3,5 位置修飾上四丁基（tert-butyl）的苯環所取代，這個基團可以增加紫質環上的立體障礙，以避免分子間的聚集，並在紫質環 5 取代位引入剛性的乙炔作為橋基(Bridge group)，此基團和紫質環有很好的共軛，可以引導受激發的電子經由此基團注入二氧化鈦導電帶之中；YD-1 分子結構上大部分與 YD-0 分子類似，⁴⁰但在與橋基相對的 meso 位置上將一個雙四丁基的苯環分子以一個強推電子基二苯胺（diarylamine）來取代，並在苯胺上面的苯分子上再以四丁基修飾。二苯胺與苯環相比是一個更強的推電子基，其和羧酸基在整個結構上組成一推拉系統(push - pull system)，以得到

更好的電荷分離效果，也可以增加環上的共振系統長度，將吸收波長往紅外光區域延伸。並藉由四丁基的修飾，使得分子本身的立體障礙變大，降低紫質環本身的 π - π interaction，避免分子產生堆疊效應 (aggregation)。而 YD-2 分子結構與 YD-1 類似，一樣是在 meso 位置上以二苯胺所取代，但二苯胺上所修飾的四丁基換成正己烷基 (Hexyl) 分子，此一疏水基團在鈦錯合物染料 Z907 中已被證明可以增加敏化染料的穩定性。

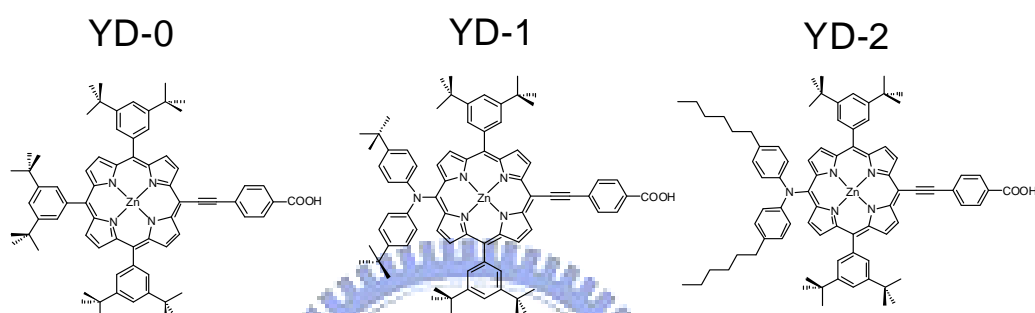


圖 3-1 本實驗中所使用的 YD 系列染料之分子結構。

3.1.2 YD 系列紫質分子光電轉換效能

對一個染料敏化太陽能電池來說，決定這個電池元件效率的因素有很多，並且是環環相扣的。二氧化鈦的晶相會影響到注入電子在二氧化鈦薄膜上的傳遞速率，二氧化鈦薄膜的孔隙率會影響到染料分子吸附的體積 (Dye loading)，電解液中的添加物也會影響到二氧化鈦導電帶的電位高低。也因此在此對一系列染料的效率時，我們會力求所有的條件能夠達到一致，包含了使用同樣配方的電解液以及同一批次印刷出來的二氧化鈦薄膜等。

效率量測的工作由博士班呂學沛學長完成，我們以水熱法製備二氧化鈦奈米晶粒子，再利用網版印刷成尺寸 0.4×0.4 cm，厚度約 5 - 6 μ m 的二氧化鈦薄膜。薄膜在經過 450°C 的高溫燒結過後會轉變成 anatase 相。將其浸泡在 2×10^{-4} M 的染料溶液當中約 12 小時，讓染料的吸附達到飽和後量測其效率及 IPCE 光譜。

實驗的結果見圖 3-2，並整理其參數於表 3-1。

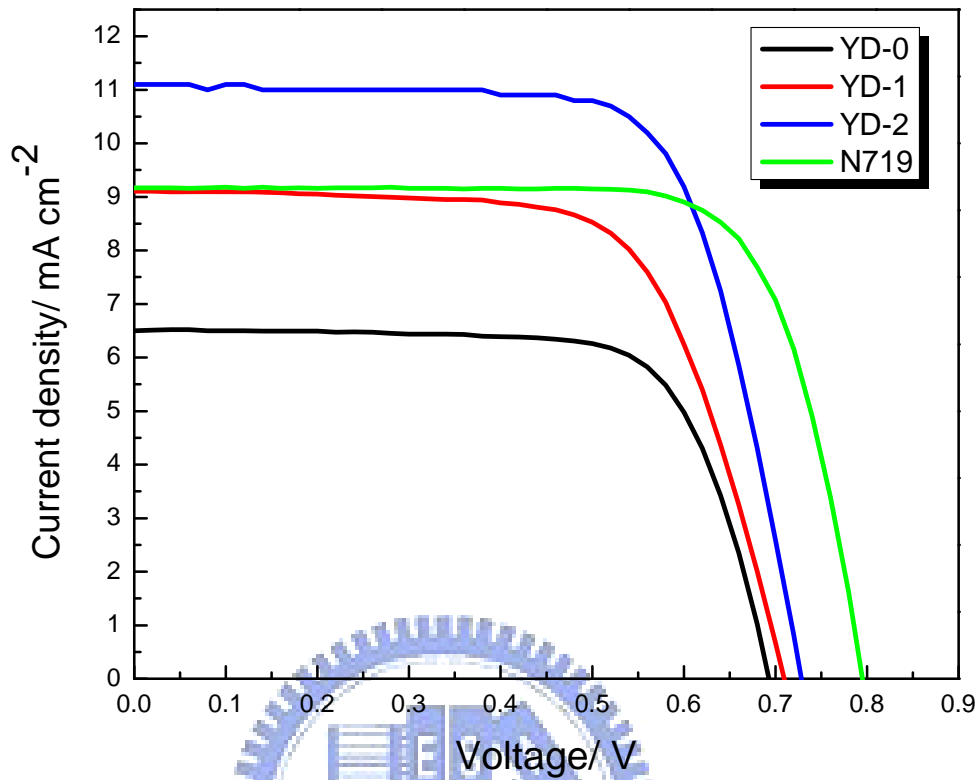


圖 3-2 YD 系列紫質分子之 I-V curve

Dye	Jsc /mA cm ⁻²	Voc /V	FF	η /%	Dye-load/ nmol cm ⁻²
YD-0	6.50	0.69	0.72	3.23	50.4
YD-1	9.11	0.71	0.67	4.33	59.0
YD-2	11.07	0.73	0.71	5.74	71.6
N719	9.17	0.80	0.75	5.50	96.3

表 3-1 YD 系列分子之效率表現

由表 3-1 的整理可以看出，此系列的紫質染料效率表現分別為 3.23 %、4.33

%及 5.74 %，用來對照的 N719 染料效率則為 5.50 %。在我們的測試條件下以 YD-2 分子的表現為最佳，甚至還超過 N719。比較各項參數後，我們發現此一列分子在效率上的表現主要是在短路電流密度的差異上，而此項參數會跟染料分子的數量有關，因此我們也量測了此條件下的 Dye-loading，結果發現在相同浸泡時間之下，此系列分子的吸附分別為 50.4、59.0 及 71.6 nmol cm^{-2} ，YD-2 在二氧化鈦薄膜上吸附量是最高的，這是 YD-2 效率最高的因素之一。

我們也量測了此一系列的 IPCE 光譜來作對照，見圖 3-3。

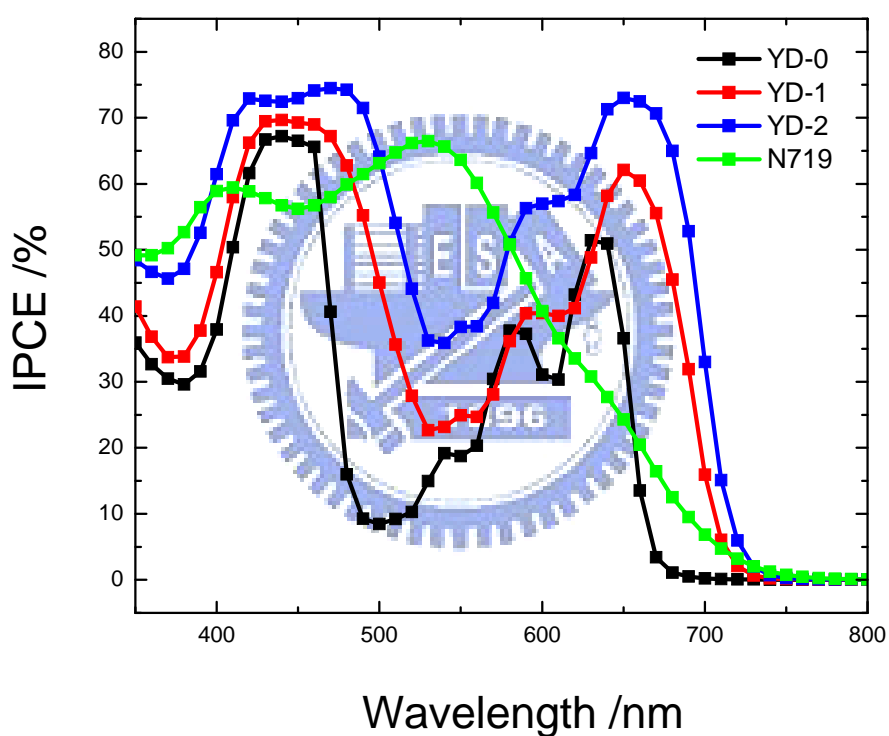


圖 3-3 YD 系列的光電轉化效率 (IPCE) 光譜圖


比較此一系列的 IPCE 光譜，我們可以發現 YD-0 分子光電流貢獻的極限波長約在 650 nm 之處，而 YD-1 和 YD-2 分子相較之下其波長分別在 710 和 720 nm 的位置。這表明了具推電子基的染料結構可以延伸紫質環的共振系統，與下個章節中將介紹吸收光譜一致，也因此我們可以看到貢獻光電流的波長往紅外光區延伸，這個差異也直接反應在效率的表現上面，具推電子基的 YD-1 分子其效率高

出了無推電子基的 YD-0 分子 1.1 %。但以 YD-1 與 YD-2 相比，其效率上的差異主要反應在染料吸附量的多寡。

3.2 YD 系列的吸收係數

由紫質相關的文獻中指出，⁴¹ 一個紫質分子會表現出兩組主要的吸收峰，主要的吸收峰位於 400 ~ 500 nm 間，稱為 Soret band (或稱 B band)，是屬於 $S_2 \leftarrow S_0$ 的躍遷。另外一個吸收頻帶為 Q band，此吸收頻帶在紫質環未導入金屬離子時，通常會帶有四個吸收峰，但紫質環若導入了金屬離子，因為本身分子結構對稱性的增加，會使得原本的四個吸收峰減少為一到兩個，而此頻帶為 $S_1 \leftarrow S_0$ 的躍遷。

而我們利用了紫外光-可見光吸收光譜來計算出染料分子的吸收係數 (absorption coefficient)，見公式(3-1)。


$$absorbance = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc \quad (3-1)$$

I 為經過樣品後光源強度、 I_0 為原始光源強度

ϵ 為吸收係數、 b 為光徑長度、 c 為溶液之濃度。

為了不讓吸收值飽和造成計算上的誤差，因此選用的溶液濃度以在 Soret band 之 Absorbance 不超過 1 為準，以 $1 \times 10^{-5} M$ 來進行吸收光譜的量測，並利用公式 (3-1) 計算出此一系列紫質分子的吸收係數。圖 3-4 為我們計算的吸收係數光譜圖。

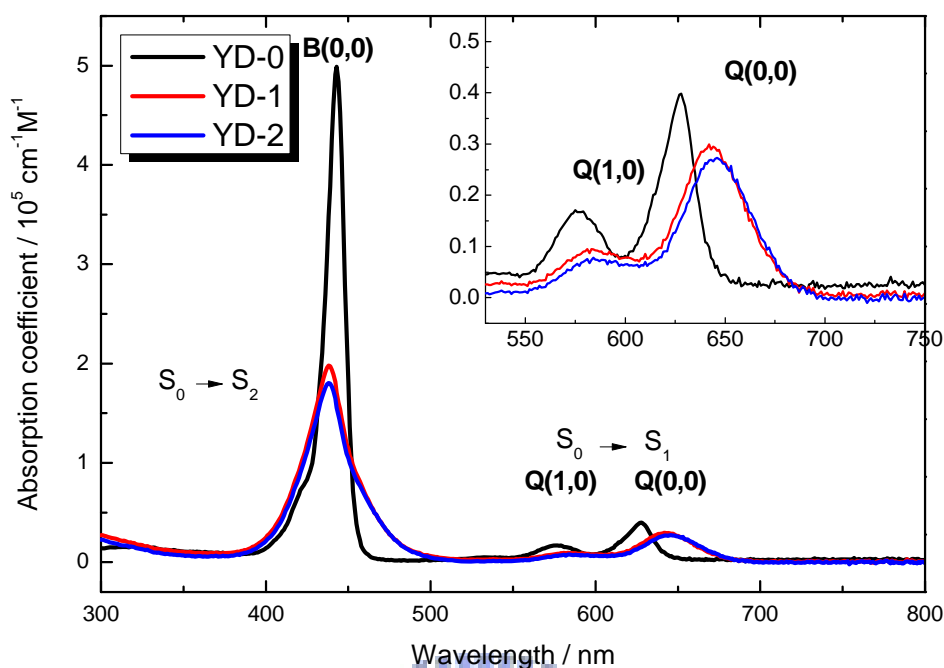


圖 3-4 YD 系列的吸收係數

由圖 3-4 中，我們觀察到紫質特有的兩個吸收峰，分別是位於 400 ~ 500 nm 的 Soret band，和位於 550 - 700 nm 的 Q band。圖中 Q band 的位置我們也觀察到位於兩個振動態，為 Q(1,0)和 Q(0,0)。首先我們由 YD-0 分子看起。YD-0 分子 Soret band 在位於 443 nm 的位置，有一個最強的吸收峰，吸收係數接近 $5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ ，這是一個相當高的數值。以 YD-0 分子和 N3 dye 來做比較，N3 dye 吸收最大位在 380 和 518 nm，⁴²吸收係數分別為 $1.33 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ 和 $1.3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ 。YD-0 分子在 Soret band 的吸收係數高上 N3 dye 一個級量。而 YD-0 分子在 Q band 位置的兩個吸收峰，位於 574 和 627 nm，吸收係數分別為 $1.7 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ 和 $4.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ 。

接著我們要討論的是更高效率的兩支染料，YD-1 和 YD-2。由圖 3-4 我們可以看到這兩個分子的吸收係數在各波長位置幾乎一致，些微的誤異可能來自於配置染料溶液濃度之誤差。代表四丁基和正己烷基取代基的差異並不會對其電子共振結構有影響，所以這兩個分子在穩態光譜的性質相當類似。YD-0 和 YD-1 分

子在 Soret band 的最高吸收峰，分別位於 443 nm 和 438 nm。YD-1 分子的 Soret band 最高峰值的位置稍微藍移了 5 nm，吸收係數約 $1.8 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ ，約略為 YD-0 分子的一半。但更值得注意的是 YD-1 分子導入了一個推電子基後，雖然在 Soret band 的吸收係數變小了，但其譜帶變得更寬。將 Soret band 的吸收從 450 nm 進一步擴展到 500 nm。YD-0 分子 Q band 上的吸收為 550 - 650 nm 這個波段，而 YD-1 分子吸收從 550 - 700 nm。兩相比較，YD-1 分子在 Q band 的吸收比起 YD-0 分子往紅光的部分擴展了將近 50 nm。

前一章節中看到 YD-1 和 YD-2 效率都高於 YD-0 分子，如果從吸收光譜來看，YD-1 和 YD-2 效率能夠提升的原因之一，是因為 YD-1、YD-2 導入的推電子基，同時造成了 Soret band、Q band 兩個吸收峰皆往長波長的位置加寬近 50 nm。此一加寬的部分，將挹注更多的電流到電池當中，也因此短路電流的值會因推電子基的加入而增加。



3.3 YD 系列在不同濃度溶液中的紫外光-可見光吸收光譜

此一系列染料為了要避免分子間的聚集，所以在結構上大量導入了四丁基 (tert-butyl) 來增加分子間的立體障礙，防止分子間因為聚集(aggregation)所造成的能量轉移使電池效率下降，而 YD-2 分子上的正己烷基長碳鏈更可以增加染料的穩定性；另外 YD-1 及 YD-2 在紫質環上導入推電子基二苯胺，使得紫質分子在激發態的電荷分離能夠更為有效。而我們在溶液與薄膜上的穩態光譜中都發現了一些有趣的現象可以證明結構上的不同如何影響它們的性質。

我們利用除水過後的乙醇當作溶劑配置了不同濃度的溶液，分別量測其紫外光-可見光吸收光譜。在螢光光譜的量測上為了要避免高濃度染料溶液所產生的自吸收現象影響圖譜的判斷，因此使用反射式的螢光光譜儀進行量測，圖 3-5 為實驗之結果。

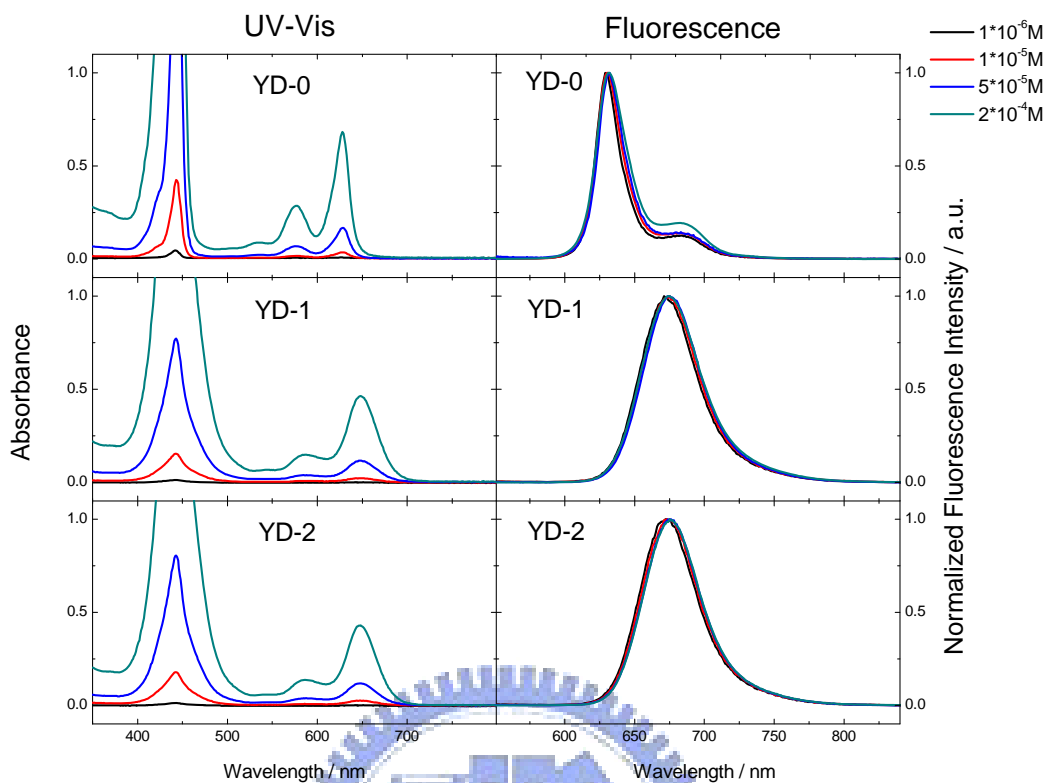


圖 3-5 YD 系列在不同濃度下之吸收光譜及螢光光譜

由圖 3-5 可以看出分子結構上的設計對紫質分子聚集效應的影響。我們可以看到此系列分子在低濃度到高濃度下，其吸收光譜特徵峰的位置皆沒有太大改變，僅有 YD-0 分子在 Q band 之吸收峰有些微紅移但幅度並不大。顯示了這三個分子因四丁基所增加的立體障礙可以有效避免紫質在溶液產生聚集體。而在螢光光譜的結果中，也發現了 YD-1 與 YD-2 其特徵峰幾乎不隨濃度而改變；但 YD-0 在 680 nm 之特徵峰卻隨濃度上升而有增強的現象，整體光譜也有少量紅位移，這顯示 YD-0 在高濃度的溶液下會有少量的聚集體產生。比較其分子結構，YD-1 及 YD-2 分子的二苯胺與紫質環鍵結的形式為單鍵，在溶液當中此單鍵可以旋轉一個角度。也因此 YD-1 和 YD-2 分子在結構上可以提供更大的立體障礙，所以在高濃度的溶液當中較 YD-0 分子不易產生聚集體。比較吸收及螢光光譜，YD-1 與 YD-2 分子的在各個濃度之下，其特徵峰位置是一致的，半高寬也相似，顯示這兩分子在穩態光譜上之特性相當類似。

3.4 YD 系列分子在二氧化鈦奈米薄膜上的吸收光譜

在染料敏化太陽能電池當中，染料分子必須要吸附在二氧化鈦奈米晶薄膜上，才能夠將受激發的電子傳遞到二氧化鈦的導帶上，產生光電流。因此我們需要瞭解染料分子在二氧化鈦奈米晶薄膜上的吸附情形，在測試元件效率的條件之中，所使用的溶液濃度皆為 2×10^{-4} M。前面的章節我們測試過了此一系列紫質染料在溶液中的聚集情形，結果發現 YD-0 分子會在此濃度下會產生聚集的行為，YD-1 及 YD-2 則否。

紫質分子利用羧基吸附於二氧化鈦奈米晶的表面，根據 Elena Galoppini 等人發表在 Langmuir 的文獻中指出，⁴³ 利用羧基吸附到二氧化鈦上面時會有三種型式。見圖 3-6。

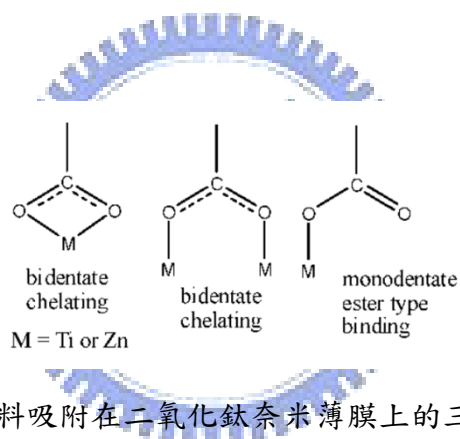


圖 3-6 紫質染料吸附在二氧化鈦奈米薄膜上的三種型式示意圖

- (a) 雙芽基符合單一金屬原子, (b) 雙芽基分別符合兩個金屬原子,
(c) 以酯基型式符合單一金屬原子

紫質染料將會以不同的型式吸附在二氧化鈦薄膜上，而無法避免的是，紫質染料吸附在薄膜上後，會因為在薄膜上的染料分子密度提高而產生聚集的效應。在實驗上，我們製備了厚約 $5\mu\text{m}$ ，大小為 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 的二氧化鈦薄膜，再浸泡在 2×10^{-4} M 染料溶液當中，直到 Q band 的吸收度達到 0.5，再測量染料吸附在薄膜上的紫外光-可見光吸收光譜，見圖 3-7。

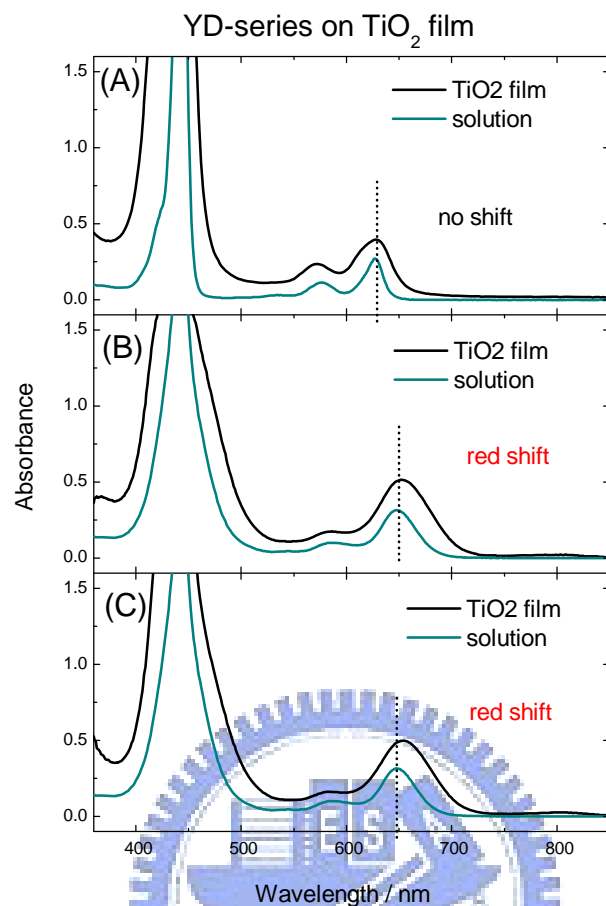


圖 3-7 YD 系列在二氧化鈦薄膜上的紫外光-可見光吸收光譜

(A) YD-0, (B) YD-1, (C) YD-2

由圖 3-7 我們可以得知，此系列紫質分子在薄膜上皆有明顯的堆疊行為。我們可以從 Soret band 和 Q band 兩個紫質吸收的特徵峰都明顯出現譜帶加寬的現象得到驗證，此外我們發現了在 750 - 850 nm 間，YD-1 和 YD-2 兩個分子都出現了一個新的吸收峰，此現象將在下一節中討論。

比對 YD 系列這三個分子 Q band 特徵峰位置，可以發現其堆疊情形的不同。YD-0 分子 Q band 的特徵峰只有譜帶加寬的現象，而吸收峰的位置沒有任何的改變，在溶液中和在薄膜上都位在 628 nm 處。但 YD-1 分子在溶液的 Q(0,0) 吸收峰位在 646 nm，在薄膜上卻紅位移到了 653 nm，在 YD-2 分子上也發現了類似的紅位移現象，見表 3-2。

Q(0,0)	YD-0	YD-1	YD-2
Solution	628 nm	646 nm	646 nm
TiO ₂ film	628 nm	652 nm	653 nm

表 3-2 YD 系列分子在溶液和薄膜的 Q(0,0)吸收峰位置

此種現象推測是因為 YD-1 和 YD-2 兩個紫質分子所導入的推電子基，會使分子擁有比 YD-0 分子更高的極性，而紫質分子極性的提高將會導致紫質分子在薄膜上更容易形成 J-type 群聚體。但因為 YD-1 和 YD-2 分子在結構上面有相當大的立體障礙，所以就算是在高濃度的溶液當中也不容易形成聚集體。但當吸附在薄膜上時，分子密度的提高使得染料開始堆疊形成聚集體，也因為 YD-1 和 YD-2 分子極性大的關係，在分子開始吸附到二氧化鈦薄膜上時，形成 J-type 群聚體的情形將會比 YD-0 分子來的嚴重。

3.5 YD 系列分子的電荷分離態

在一些關於染料的文獻中提到，^{44,45,46} 一個好的染料必須要有很快的電子注入速率(electron injection rate)和相對慢的再結合速率(recombination rate)，而要同時達到這兩個條件，染料本身就必須具備有一個穩定的電荷分離態(long-lived charge separation state)。

在上一節中我們提到二氧化鈦薄膜上 YD-1 和 YD-2 兩個分子在 750 ~ 850 nm 的位置，相較於在溶液的狀態下多出了一個額外的吸收峰。¹我們認為這個吸收峰是一個紫質染料處在電荷分離態下才出現的吸收，YD-1 和 YD-2 分子的推電子基能進一步的幫助紫質分子在分子內產生有效的電荷分離，而 YD-0 分子因為沒有這個推電子基的效應，所以此電荷分離態存活時間較短而無法在穩態光譜中觀測到。

為了要證明此一吸收譜帶跟電荷分離態有關，我們利用 Ferrocene 當作還原劑還原處在電荷分離態的染料分子，反應式見公式 (3-2)。其紫外光-可見光吸收光譜見圖 3-8。

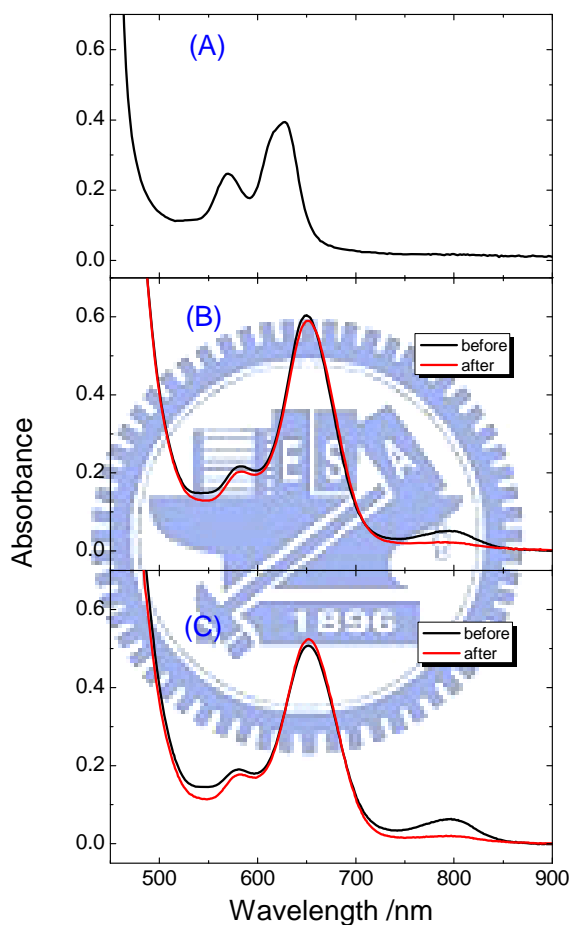


圖 3-8 YD 系列分子經 Ferrocene 浸泡處理前後的二氧化鈦薄膜吸收光譜

黑色代表浸泡之前，紅色代表浸泡過後；(A) YD-0, (B) YD-1, (C) YD-2

由於 YD-0 不具有此一電荷分離態的特徵吸收譜帶，所以在這邊我們並不對 YD-0 分子作浸泡處理。我們發現 YD-1 和 YD-2 經過 Ferrocene 的浸泡處理後，750 - 850 nm 的吸收譜帶便消失了。因此我們可以證明此一特徵吸收譜帶，的確是跟 YD-1 和 YD-2 兩個分子的電荷分離態有關。

前面提到穩定的電荷分離態存在會跟電子的注入速率和再結合速率有關，在這邊我們利用了染料吸附在薄膜上的吸收光譜證實了具有推電子基的 YD-1 和 YD-2 將會存在一個穩定的電荷分離態，在第四章中所測量 YD 系列分子的動力學數據，也會證明了有推電子基的 YD-1 和 YD-2 的電子注入速率將會比不具推電子基的 YD-0 分子快上許多。這樣的差距也明顯反應在染料的元件效率之上，YD-0 只有 3.23 % 的效率，而 YD-1 和 YD-2 的元件效率皆比 YD-0 分子還要高，所以 YD-1 和 YD-2 的推電子基扮演了提升效率的關鍵因素。

3.6 YD 系列分子在氧化鋁薄膜上的吸收及螢光光譜

由於紫質分子的聚集行為，會影響紫質在二氧化鈦薄膜上的介面電子轉移過程。為了釐清此點，我們必須利用一個擁有高還原電位的氧化鋁薄膜來做為對照組。由於氧化鋁的導帶和共價帶的能階差有 8.3 eV，⁴⁷ 因此氧化鋁導帶的能階位置比紫質分子的 LUMO 還要高，這使得受到激發的紫質分子無法將電子注入到氧化鋁薄膜的導帶之中。相較於染料吸附在二氧化鈦薄膜之上時，受激發的染料分子將會將電子注入二氧化鈦之中。圖 3-9 為其能階示意圖。

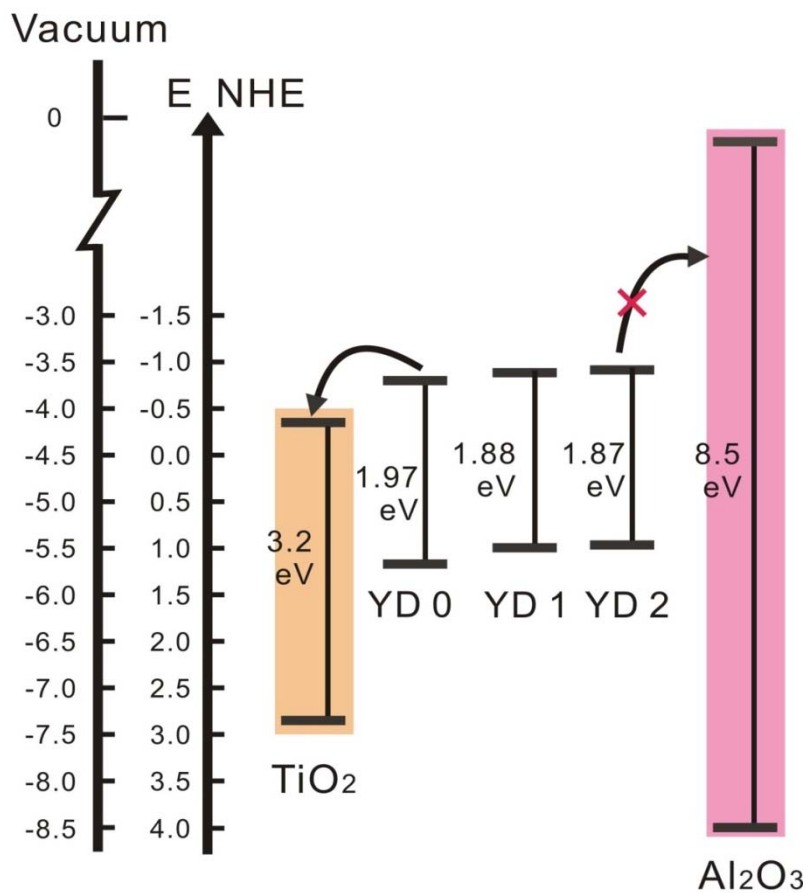


圖 3-9 二氧化鈦和氧化鋁薄膜與 YD 系列染料能階示意圖⁴⁸

由於我們氧化鋁薄膜數據是為了要提供二氧化鈦薄膜上染料分子緩解動力學參考(見第四章)，並利用其來計算電子注入的速率及量子效率。所以我們希望染料分子在這兩種薄膜上的吸附行為是類似的，因此我們製備了和二氧化鈦一樣厚度為 $5\mu\text{m}$ 的氧化鋁薄膜來作為對照。將氧化鋁薄膜浸泡在溶液中吸附染料直到 Q band 的吸收接近 0.5 後，測其紫外光-可見光吸收光譜及薄膜的螢光光譜，見圖 3-10。

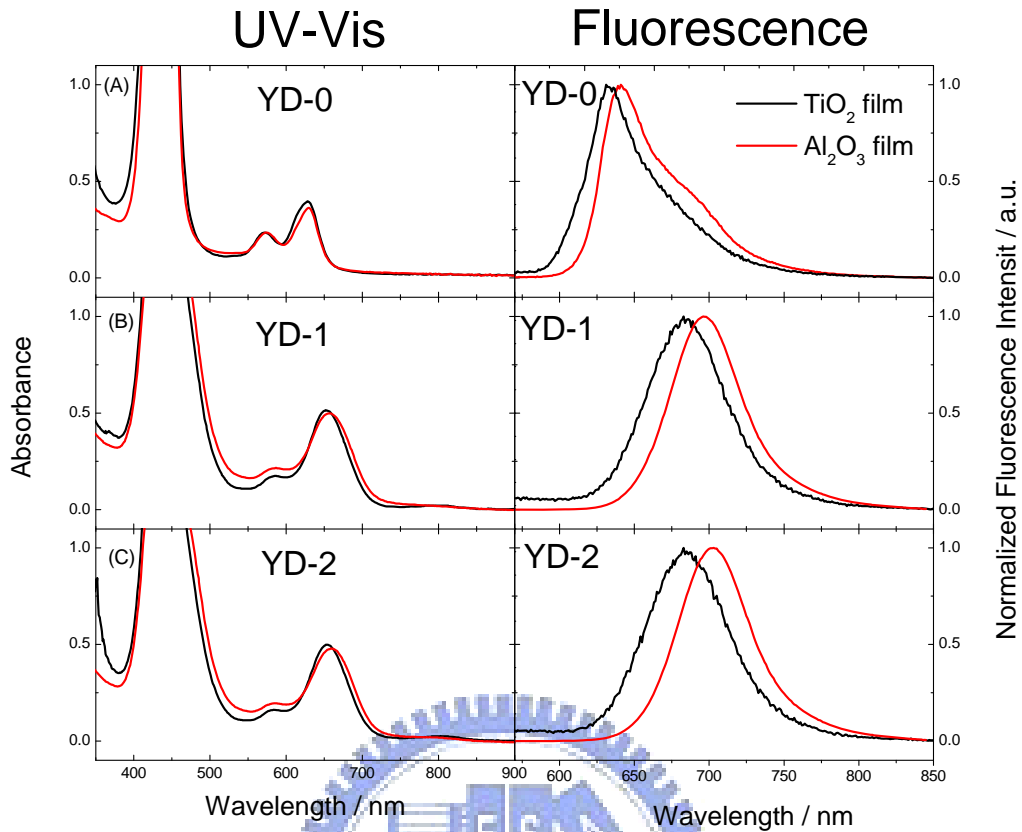


圖 3-10 YD 系列在氧化鋁和二氧化鈦薄膜上的紫外光-可見光吸收光譜比較
黑色為二氧化鈦薄膜、紅色為氧化鋁薄膜。

由圖 3-10 中，我們觀察 YD 系列分子在 Soret band 的吸收，可以發現 YD-1 和 YD-2 兩個紫質分子在氧化鋁薄膜上與二氧化鈦薄膜相比，整體吸收光譜有些許的紅位移，Soret band 吸收頻帶也有些微加寬。而 YD-1 分子的 Q(0,0) 吸收峰位置也從 652 nm 紅位移到 656 nm，YD-2 分子 Q(0,0) 吸收峰從 653 nm 紅位移到 659 nm。與其相對照，YD-0 分子在氧化鋁和二氧化鈦薄膜上的吸收光譜並沒有觀察到明顯的吸收譜帶位移現象。因此，YD-1 和 YD-2 兩分子吸附在氧化鋁薄膜上可能會形成較多的 J-type 聚集體。

螢光光譜之中，由於二氧化鈦薄膜之上會有電子注入的過程導致螢光猝熄，所以各組的螢光強度跟氧化鋁薄膜上相比皆較弱，也因此二氧化鈦薄膜上所取得的螢光光譜訊雜比都不好，使我們較難判斷特徵峰準確的位置。而這三個分子在氧化鋁薄膜上所取得的螢光光譜皆較二氧化鈦紅位移，比較特徵峰的位置分別紅

位移了 7、13 及 20 nm。螢光光譜特徵峰決定在 S_1 能階上振動緩弛過程，經由能量分配達到熱平衡的位置。二氧化鈦薄膜上，電子在高振動態上除了以振動形式緩解還伴隨電子注入的過程相競爭，因此在較高振動態的位置就會達到熱平衡。而在氧化鋁薄膜能量緩解皆是經由振動緩弛形式，並無電子注入過程相競爭，因此可緩解到較低的振動態上面。

Q(0,0)	YD-0	YD-1	YD-2
TiO ₂ film	634 nm	683 nm	683 nm
Al ₂ O ₃ film	641 nm	696 nm	703 nm

表 3-3 YD 系列分子在二氧化鈦及氧化鋁薄膜上之螢光光譜特徵峰位置



第四章 鵝去氧膽酸作為紫質分子共吸附劑的光譜學研究

紫質分子吸附在奈米晶半導體薄膜時會因為分子密度的提高而形成聚集體，這是紫質染料應用在染料敏化電池上一個需要解決的問題。因此有些研究者提出了在紫質溶液中加入鵝去氧膽酸(chenodeoxycholic acid, CDCA)作為共吸附劑來避免紫質分子自身的堆疊，降低紫質分子間的能量轉移使電子的注入過程更加有效。而在效率的表現之上，堆疊嚴重的紫質分子若加入 CDCA 作為共吸附劑其效率亦會有所提昇。一般認為 CDCA 在薄膜上是扮演降低分子堆疊的角色，但卻缺乏一些光譜上的證據來佐證其功效。因此在這個章節之中，我們將從穩態光譜以及時間解析瞬態光譜來瞭解 CDCA 如何影響紫質分子在半導體薄膜上的聚集，以及其對介面電子轉移過程的影響。

4.1 鋅紫質分子動力學研究回顧

因為紫質分子在作為敏化染化的領域逐漸被重視，紫質分子的吸收及螢光性質以及在激發態的生命期也被廣泛的研究。其中，四苯基原紫質 (free base 5,10,15,20-tetraphenylporphine, H_2TPP) 及四苯基鋅離子紫質 (zinc 5,10,15,20-tetraphenylporphine, $ZnTPP$) 是最常用來研究紫質動態學分子，這兩種分子的結構如圖 4-1 所示。



圖 4-1 H₂TPP 及 ZnTPP 的結構圖

2002 年 Zewail 的研究團隊分別對 H₂TPP 及 ZnTPP 在苯溶劑中的螢光緩解過程作了詳細的研究。^{49,50} 對於 H₂TPP 而言，他們藉由激發 Soret、Qy 以及 Qx 頻帶分離出各個能態所發生的過程，而得到電子從 S₂ 能態緩解至基態的完整過程。他們提出的動力學模型如圖 4-2 所示，當電子被激發到 S₂ 激發態以後，經由內轉換到達 Qy 能態，這個過程的時間常數小於 50 飛秒，接著再以小於 100 飛秒的速度到達 Qx 能態，這時候會產生分子內電子振動重新分配，其時間常數約為 100 到 200 飛秒之間，之後藉由溶質與溶劑間的碰撞產生振動緩解 (vibrational relaxation, VR) 過程，由於他們觀察到兩種時間常數，溶劑分子彈性碰撞造成的振動重新分配(vibrational redistribution)其過程為 1.4ps，與溶劑之間能量交換之熱平衡過程與 10 到 20ps，在到達處於熱平衡的 Qx 能態以後，經由 12 奈秒的系間轉換(intersystem crossing, ISC)到 T1 能態，最後回到基態。

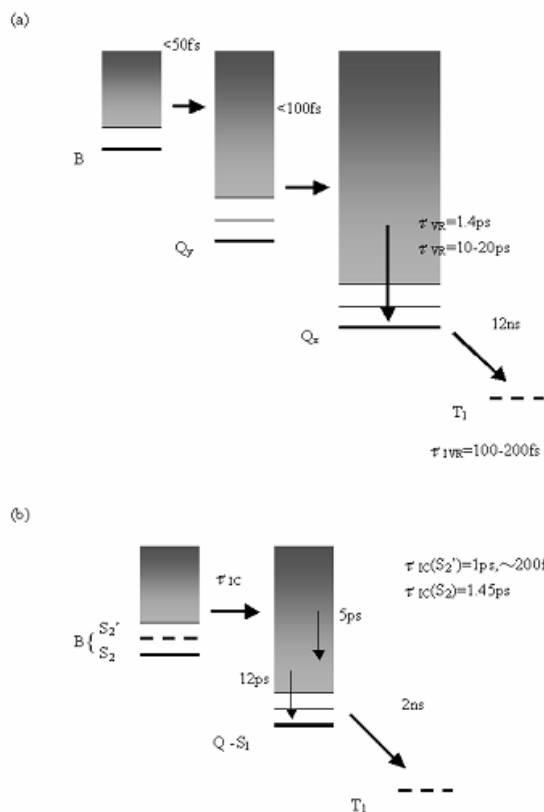


圖 4-2 (a) H₂TPP 與 (b) ZnTPP 在苯液中的去激化機制圖

在 ZnTPP 中，金屬離子能夠改變紫質的能階及分子對稱性，因此其緩解的過程與 H₂TPP 並不相同。如圖 4-2(b)所示，因為 x 軸與 y 軸簡併所以 Q 能態並沒有分裂。他們利用不同的激發波長 397 nm、550 nm 分別激發 Soret 和 Q 頻帶，觀察電子在 S₂ 及 S₁ 能態的緩解過程。在 S₂ 能態他們發現一個 1.45ps 的衰減過程，而在 S₁ 能態所看到的上升過程比 1.45ps 來得快，因此他們推測有更高的能態 S₂' 存在，於是利用 550 nm 雷射光源所產生的雙光子(two photon)吸收嘗試將電子激發到更高的激發態，在同樣的觀測波長下他們看到了不同於 1.45ps 的雙指數衰減(bi-exponential)過程，其時間常數分別是 200 飛秒及 1ps，故而確定了 S₂' 能態存在的可能性。S₂' 及 S₂ 中的電子經過內轉換以後分別達 S₁ 中不同的振動能態，因此在 S₁ 的觀測中可以看到兩種振動緩解的過程，時間常數分別是 5ps 與 12ps，隨後藉 2 奈秒的系間轉換過程到一非放光的 T₁ 能態。

而 YD-0 和 YD-1 兩個分子在溶液中的動力學過程已經由本實驗室畢業的徐凡軒學長討論過。^{51,52} 其中 YD-0 分子與 Zewail 等人的研究結果類似，其中包含兩種緩解路徑，其一為一般的緩解過程，電子被激發至高振動能階的 S_2^V 能態，經由一超快(<200 fs)的內振動能重新分配(I.V.R)緩解至低振動能階，藉由內轉換過程(~1.2 ps)到高振動能階的 S_1^V 能態，之後產生與溶劑間的振動緩解(10~13 ps)到低振動能階 S_1^b ，最後由系統間交叉(~2 ns)到 T_1 能態；另一種為較高振動能的緩解過程，電子被激發至 S_2^V 以後直接經由內轉換過程至比 S_1^V 有更高振動能的 S_1^h 能態，隨後同樣以振動緩解至 S_1^V 或者 S_1^b 能態，再藉由系統間交叉到達 T_1 能態，這個過程的內轉換及振動緩解均比一般緩解過程快上許多，時間常數分別是 0.3 ps 及 3~7 ps。而 YD-1 分子在溶液中的緩解途徑，除了與 YD-0 分子相似的兩種緩解路徑，還多了一電荷轉移的過程，電子經由配基轉移到羧酸基上，因此我們所看到的 S_2 能態放光會受到電荷轉移過程的影響而被加速，使 YD-1 分子的衰減速率比 YD-0 分子來的更快。

但在染料敏化電池上，染料的緩解過程除了分子內的振動緩解及電荷轉移，還要在加上一個電子注入半導體導帶的超快過程(<150 fs)。⁵³ 而全電池之中的電子轉移，除了正向電子轉移(forward electron transfer)，還有一逆向電子轉移(backward electron transfer)與之相競爭。不過大部分電子在染料及半導體介面的轉移過程研究都集中在鈦金屬錯合物之上，關於紫質分子的相關研究相當少。傳統上使用飛秒瞬態吸收來觀察薄膜上的瞬態過程，不過因為瞬態吸收容易觀察到一些中間物和離子的吸收訊號，並不易解析其光譜。因此本實驗我們以螢光上轉移技術來觀測此一系列紫質分子在半導體薄膜上的緩解動力學，來研究紫質分子在激發態的電子注入以及能量轉移過程。

4.2 YD 系列分子以 CDCA 作為共吸附劑的吸收與螢光光譜

我們已經瞭解到紫質分子在半導體薄膜上會因分子密度提高產生聚集效

應，儘管此一系列紫質分子在結構上已經加入了四丁基(tert-butyl)但在薄膜上還是無法避免分子間的聚集，因此我們將在溶液中加入 CDCA 作為共吸附劑來降低紫質分子的聚集程度。

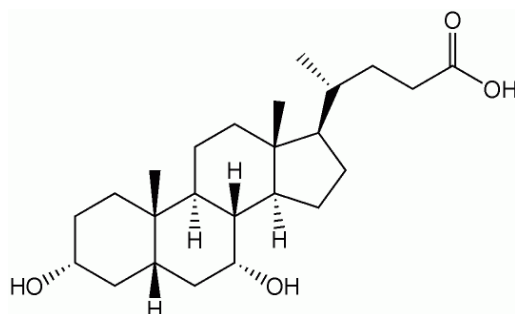


圖 4-3 共吸附劑鵝去氧膽酸 (CDCA) 的分子結構

CDCA 為人體合成的一種重要膽酸，能活化膽汁傳送幫浦，促進膽汁流通。應用在染料敏化電池之上，利用羧酸基結合在二氧化鈦奈米粒子之上，與紫質染料的鍵結方式相同。當 CDCA 在與紫質染料作共吸附時，一般認為會因其結構上的四個環在空間上造成的立體障礙，將紫質分子給間隔開來。

實驗中我們將空白的二氧化鈦以及氧化鋁奈米晶薄膜浸泡於此一系列紫質染料的酒精溶液(2×10^{-4} M)中，同時在其內添加不同莫耳濃度比例的 CDCA 與紫質染料作共吸附，其[dye] : [CDCA]比例分別是 1:0、1:2 與 1:10。並利用此系列染料 Q(0,0)吸收特徵峰位置做為吸附量指標，將各組的該吸收峰之吸收度控制在 0.5 左右，表示單位體積中的紫質分子數量相近，浸泡時間約為三十分鐘，並測其紫外光-可見光吸收光譜。

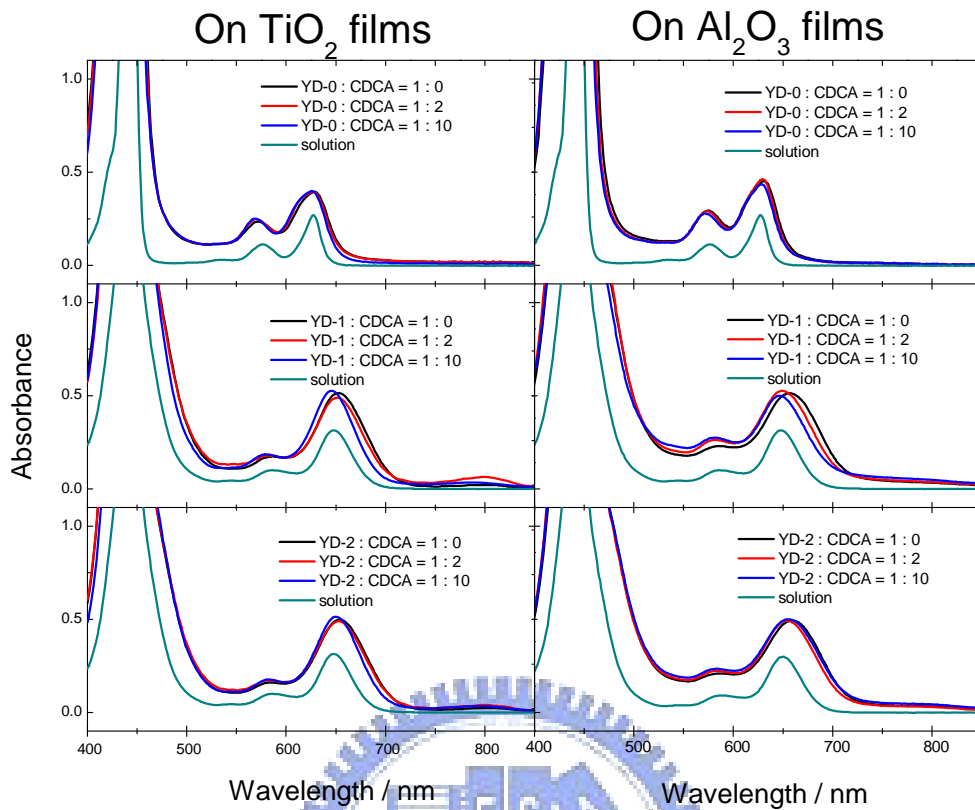


圖 4-4 YD 系列以不同比例 CDCA 共吸附的薄膜吸收光譜

在圖 4-4 中我們可以看到此一系列紫質分子對以 CDCA 作為共吸附劑有不同的變化。YD-0 和 YD-2 兩個紫質分子在以不同比例的 CDCA 共吸附時，其吸收光譜並無太大的改變，但 YD-1 分子其 Q(0,0) 特徵峰的位置卻會隨 CDCA 共吸附的比例上升而更加藍位移，整體吸收也可以看到明顯的藍移。[YD-1] : [CDCA] 比例為 1:0 時 Q(0,0) 特徵峰位置在 652 nm，當比例降為 1:10 之時會藍位移到 646 nm 處。第三章中我們已經討論過 YD-1 和 YD-2 兩個分子會在薄膜上產生 J-type 聚集體而使得吸收光譜紅位移，在此處 YD-1 分子以 CDCA 作共吸附劑而產生的光譜吸收藍位移的現象，證明了 CDCA 分子的存在能夠控制紫質染料的聚集效應，將可以減少 YD-1 分子 J-type 聚集體的形成。但 YD-2 在結構上有疏水長碳鏈的存在，在和 CDCA 作共吸附時，會將 CDCA 隔離在群聚體之外，因此 YD-2 分子的群聚體大小並不受 CDCA 之控制。

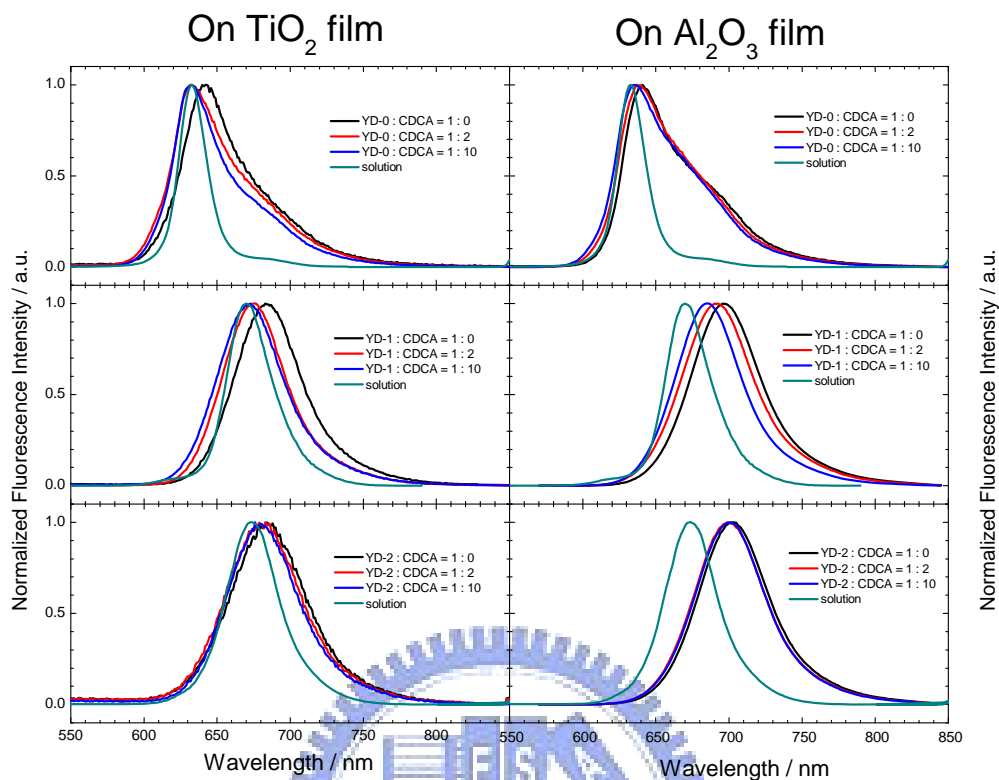


圖 4-5 YD 系列以不同比例 CDCA 共吸附的薄膜螢光放射光譜

圖 4-5 為以不同比例 CDCA 作共吸附的螢光放射光譜。隨著 CDCA 比例的上升，YD-0 與 YD-1 分子在二氧化鈦與氧化鋁薄膜上的螢光光譜都會隨之藍位移。當 CDCA 比例增加到 1:10 之時，此兩分子在薄膜上的螢光特徵峰將會接近單體螢光特徵峰的位置（稀薄溶液中），在二氧化鈦及氧化鋁薄膜上都有這樣的趨勢；但 YD-2 分子的螢光放射光譜的峰值卻不因與 CDCA 作共吸附有太大的改變。

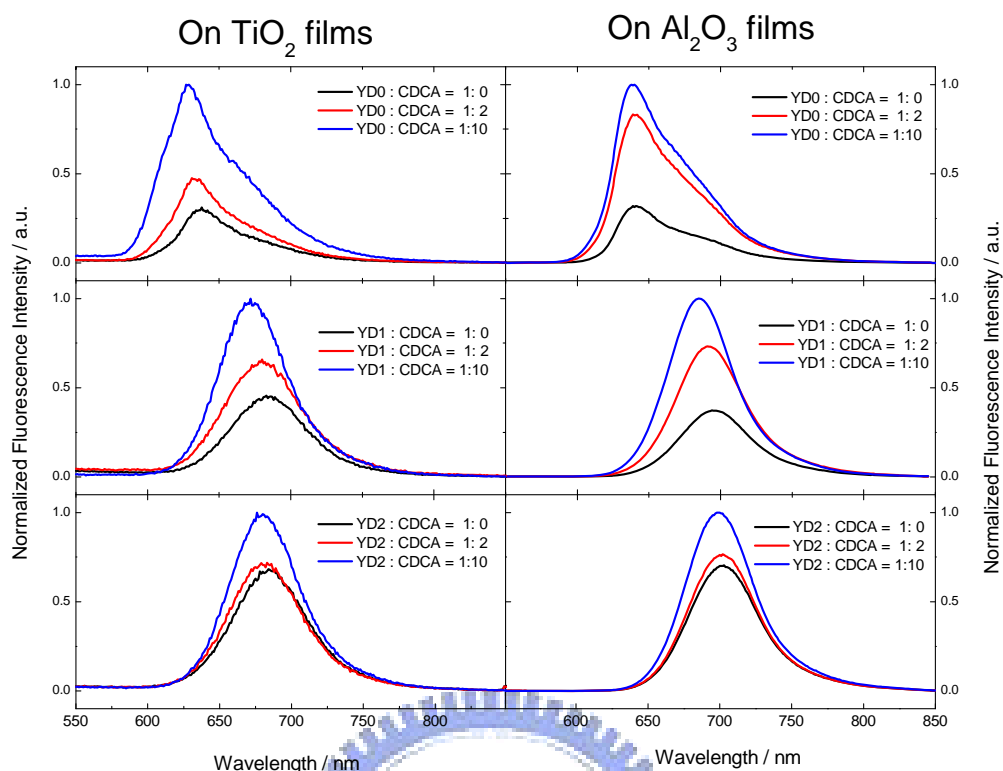


圖 4-6 YD 系列分子以不同比例 CDCA 共吸附的螢光強度光譜

另外，我們發現在薄膜上的螢光光譜強度無論是在二氧化鈦或氧化鋁薄膜之上，皆以[dye]:[CDCA]比例為 1:10 的強度為最強。若以 1:10 的絕對強度為基準對各比例作歸一化，將可以清楚的看到 CDCA 分子所帶來的影響，如圖 4-6 所示。由於聚集體之間的能量傳遞會使得螢光猝熄，螢光的放射強度將會下降。此時若有 CDCA 存在於聚集體周圍，將會減少此種效應而使得螢光放射變強，因此 CDCA 的比例越高螢光強度越強。除了螢光放射強度上的不同，圖 4-5 中 YD-0 和 YD-1 之特徵峰位置在二氧化鈦及氧化鋁薄膜上皆有隨 CDCA 濃度變高而藍位移之趨勢。原因是當聚集體之間進行能量轉移，會使能量緩弛到較低的振動態上面，此時測得的螢光光譜為多個聚集體間經振動緩弛後能量分配的結果，所以螢光的特徵峰會較稀薄溶液下螢光特徵峰紅位移。但當 CDCA 的存在時，能量就無法藉由聚集體間能量轉移緩弛到低振動態上面，當 CDCA 濃度越高此種效應將越明顯，觀察到的特徵峰位置會與在稀薄溶液下測得的特徵峰位置越靠

近。

雖然此一系列分子的螢光強度皆隨 CDCA 濃度有增強的趨勢，但值得注意的是 YD-2 分子其螢光增強的幅度並不如 YD-0 與 YD-1 分子來的大，說明了 YD-2 聚集體周圍的 CDCA 分子較少，可能是疏水長碳鏈阻止 CDCA 分子進入聚集體之間的結果，這與吸收光譜所觀察到的現象一致。

由在紫外光-可見光吸收光譜以及螢光放射光譜所看到的現象，我們可以總結 CDCA 共吸附比例不同所帶來的影響。實驗中所使用的溶液濃度為 2×10^{-4} M，在此濃度下 YD-0 分子有少量聚集體的存在，而 YD-1 和 YD-2 兩個分子還是會維持單體的狀態，在吸附上薄膜之時才會因分子密度提高使聚集體形成。由此我們可以推論，CDCA 的存在可以幫助 YD-1 分子在吸附上薄膜之時，將分子與分子間間隔開來，使得 YD-1 聚集體變小，這點我們可以從 YD-1 分子的吸收光譜隨 CDCA 濃度提高而藍位移得到證明。但另外兩個分子的吸收光譜特徵峰值卻不因 CDCA 比例有太大的改變，我們推論 YD-0 分子在吸附上薄膜之前就是以聚集體形式存在，而 YD-2 分子因為疏水長碳鏈的作用，因而 CDCA 對這兩分子是無法控制其聚集體大小的。另外從螢光強度上比較，YD-0 和 YD-1 分子皆呈現出隨 CDCA 比例增高而螢光變強的現象，我們推論 CDCA 會包覆在這兩分子聚集體的周圍而使聚集體間能量轉移驅緩。但對 YD-2 分子而言，CDCA 所帶來的效應將不若其他兩分子來得明顯。

4.3 YD 系列分子在半導體薄膜上的螢光瞬態光譜

在螢光上轉移實驗中，我們利用可調波長的超快雷射 Mira 900 將波長調整至 860 nm，聚焦進入系統中非線性晶體 LiB_3O_5 (Lithium triborate, LBO)，產生二倍頻 (Second harmonic generation, SHG) 後波長為 430 nm。此波長位於此系列分子 Soret band 吸收最強的位置，會把染料激發到第二激發態之上，將偵測波常設定在 S_2 螢光的位置，就可以測得 YD-0 在第二激發態上的衰減曲線，圖 4-7

為實驗結果。

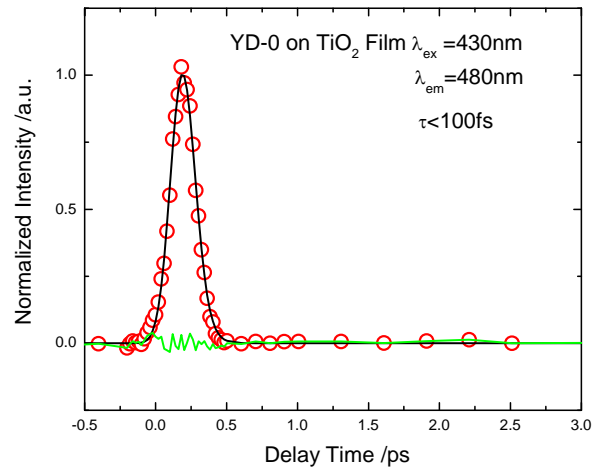


圖 4-7 YD-0 分子在第二激發態的螢光瞬態光譜³

激發波長為 430 nm，觀測波長為 480 nm，紅色圓圈為原始數據，
黑色實線為擬合結果，綠色實線為原始數據與擬合結果之差值。

在紫質染料被激發到第二激發態時，其能量的轉移途徑會有電子直接注入二氧化鈦及能量經由內轉換緩解到第一激發態兩個主要過程。而經由文獻可以知道這兩個緩解過程皆非常快速 (<200 fs)，所以觀察 YD-0 在第二激發態上螢光瞬態光譜皆會得到一小於儀器偵測極限的超快衰減。但我們所希望觀察的是聚集體間的能量轉移過程是否與 CDCA 的共吸附而改變，從圖 4-7 看來此一過程並不在第二激發態上發生，所以我們將研究重點放在染料的第一激發態上面。

4.3.1 YD 系列分子在氧化鋁奈米晶薄膜上的緩解動力學

由於激發態染料在二氧化鈦薄膜之上的緩解過程混合了電子注入與聚集體能量轉移，並不容易從中判斷衰減速率常數的改變到底是因那一個因素造成。所以我們將利用氧化鋁薄膜吸附染料來作對照，因氧化鋁的能隙 (energy gap) 很高，此系列染料激發到第二激發態上並不會產生電子注入。因此激發態上主要的緩解過程為聚集體間的能量轉移，此外緩解方式還包括 $S_1 \rightarrow S_0$ 的中放光與非放光的緩解，但這兩種緩解方式速率很慢，並無法與聚集體間能量轉移相競爭。所以在氧化鋁薄膜上的緩解過程將較單純，衰減速率的改變可以直接看作聚集體間能量轉移速率之改變，因此當加入不同比例 CDCA 時，將可以清楚的觀察到聚集體之間的能量轉移過程如何因 CDCA 的濃度而產生變化。將以上觀點整理於式(4-1)，若放光與非放光的緩解過程被忽略，染料在氧化鋁薄膜上的衰減速率可以直接看作聚集體間的能量轉移速率。


$$k_{Al_2O_3} = k_{ET} + k_r + k_{nr} \quad (4-1)$$

螢光上轉移的實驗中，利用 $2 \times 10^{-4} M$ 的染料濃度與不同比例 CDCA 在氧化鋁薄膜作共吸附，各組皆吸附至 Q band 吸收值為 0.5 以控制染料吸附的分子數目相近。並將 Mira 900 之波長調整至 860 nm，產生 430 nm 的二倍頻以作為激發染料至激發態的來源，偵測波長則依各組螢光光譜的特徵峰最大值而定。圖 4-8 為原始數據，將其疊圖後可幫助我們觀察出衰減曲線隨 CDCA 比例變化的趨勢。

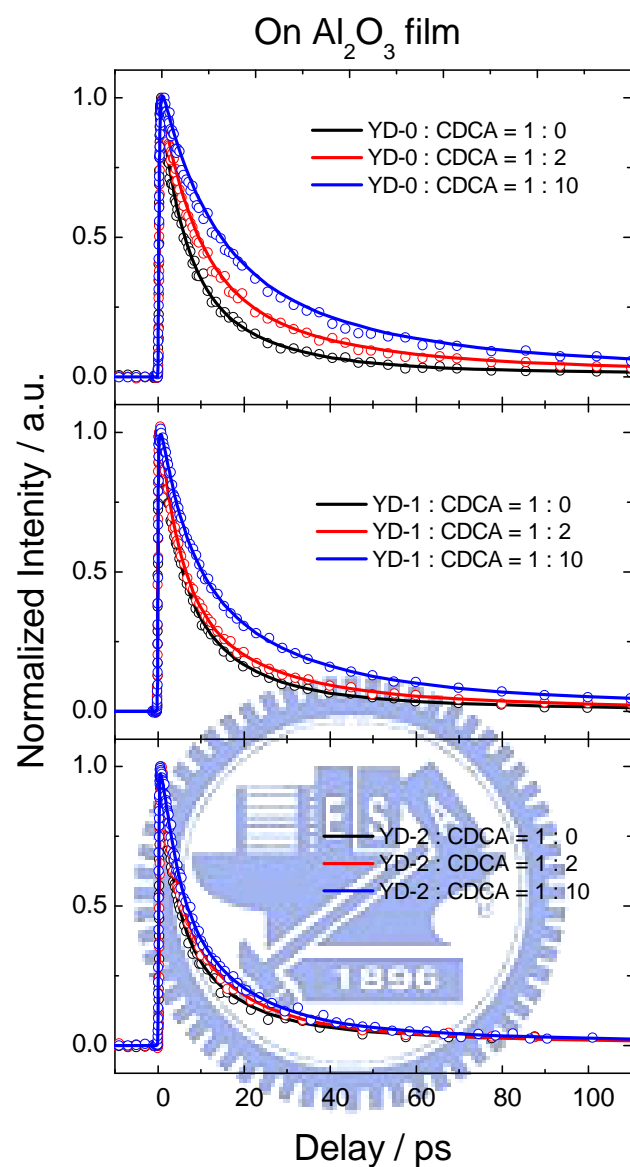


圖 4-8 在氧化鋁薄膜上以不同比例 CDCA 共吸附的螢光瞬態光譜疊圖

黑色實線為 1:0，紅色實線為 1:2，藍色實線為 1:10。

如圖 4-8 所示，YD-0 和 YD-1 在氧化鋁薄膜上其生命期隨 CDCA 比例提高皆大幅減慢，但 YD-2 之生命期卻不隨 CDCA 比例改變而有太大改變。這是一件非常有趣的事，代表 CDCA 能夠減緩 YD-0 及 YD-1 中聚集體間的能量轉移，但卻無法對 YD-2 產生作用。我們可以利用 Scientist 軟體對每條衰減曲線作擬合來進一步分析，圖 4-9 – 圖 4-11 為擬合的結果。

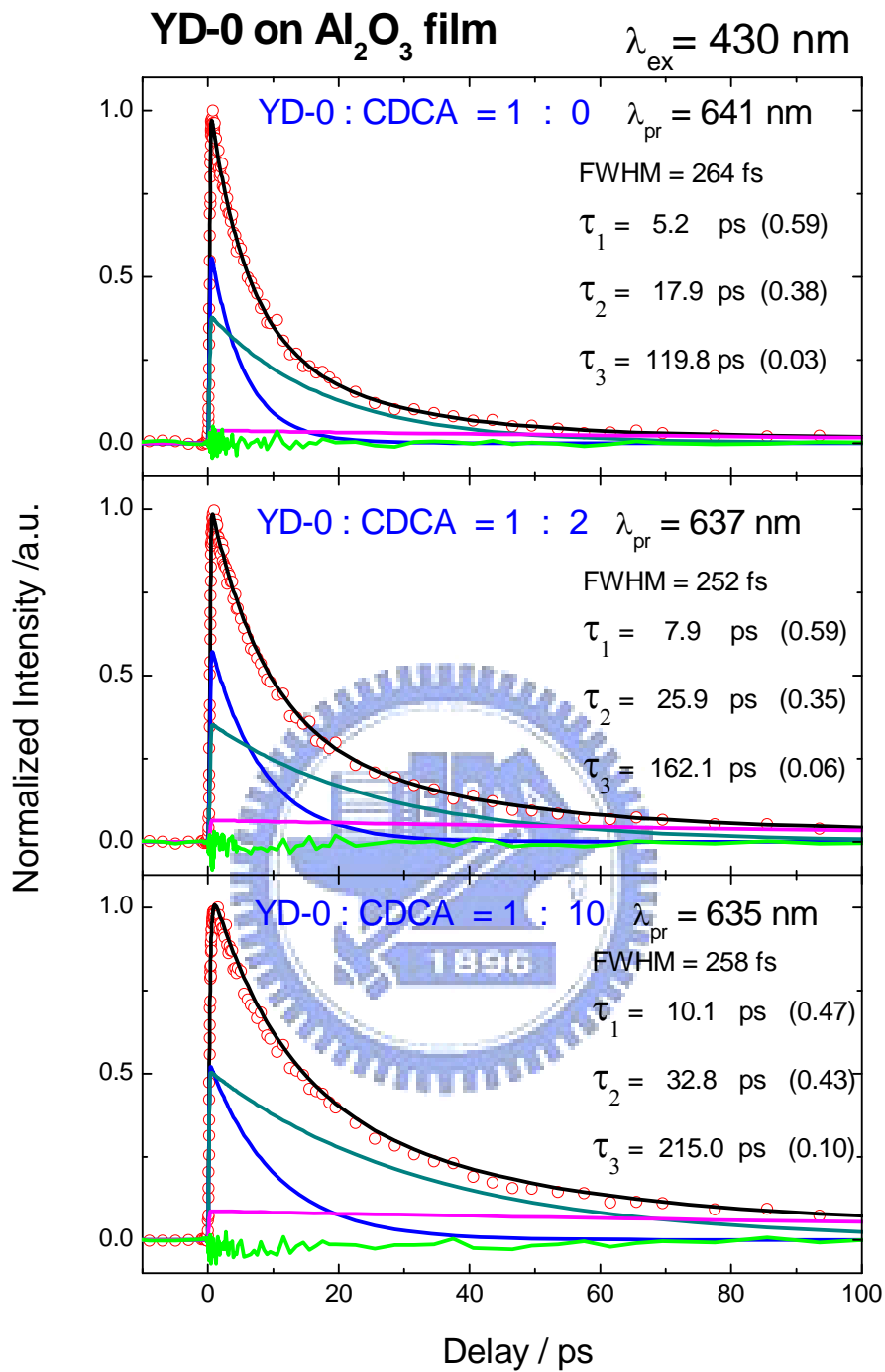


圖 4-9 YD-0 與 CDCA 不同比例共吸附在氧化鋁薄膜上的螢光瞬態光譜。激發波長為 430 nm，偵測波長設定各組螢光光譜特徵峰位置。紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合結果，藍色、青綠色、桃紅色為各組成的模擬結果，綠色實線為原始數據與擬合結果之差值，括弧內為各過程所佔的比例。

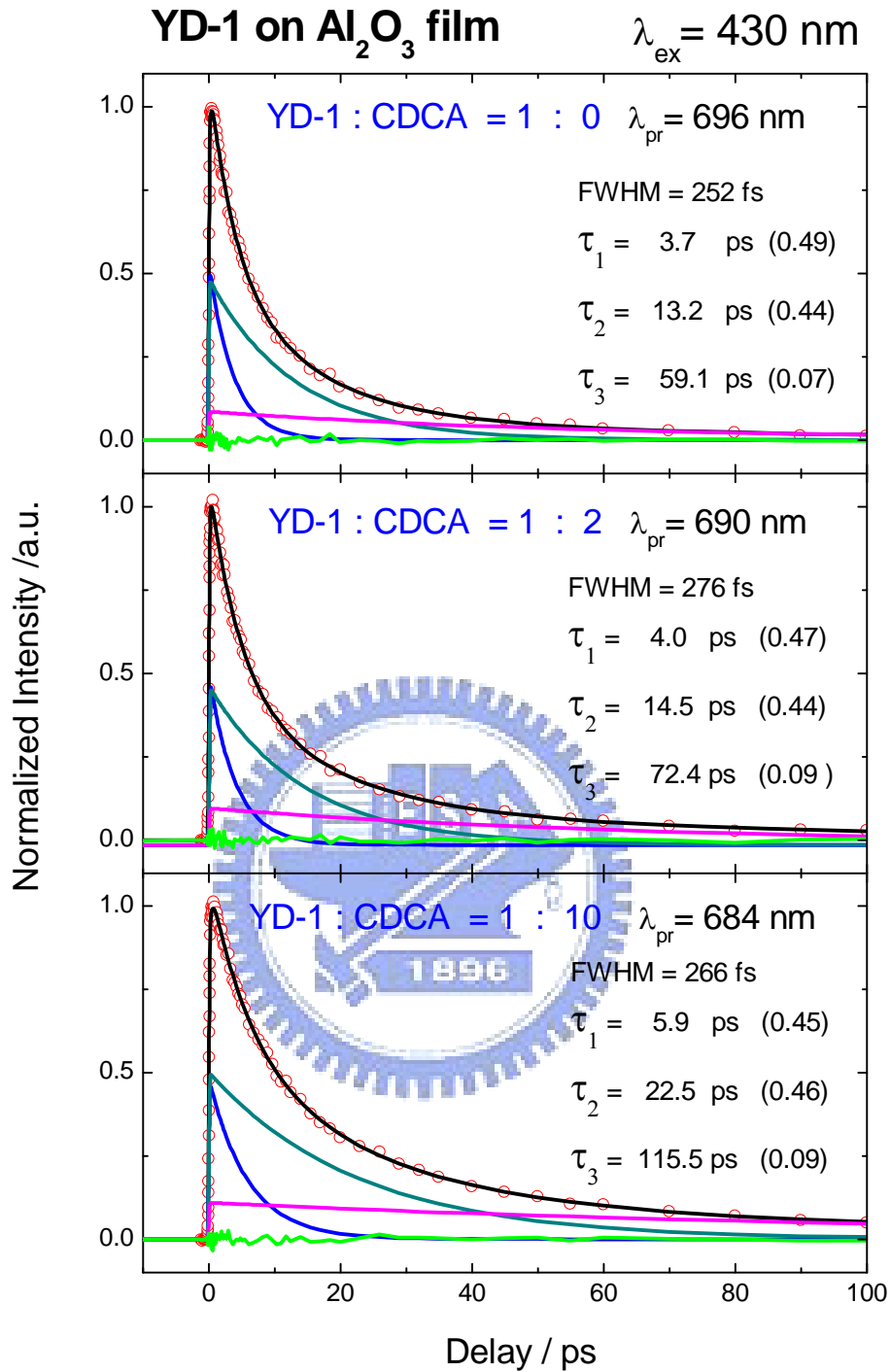


圖 4-10 YD-1 與 CDCA 不同比例共吸附在氧化鋁薄膜上的螢光瞬態光譜。激發波長為 430 nm，偵測波長在螢光光譜特徵峰位置。紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合結果，藍色、青綠色、桃紅色為各組成的模擬結果，綠色實線為原始數據與擬合結果之差值，括弧內為各過程所佔的比例。

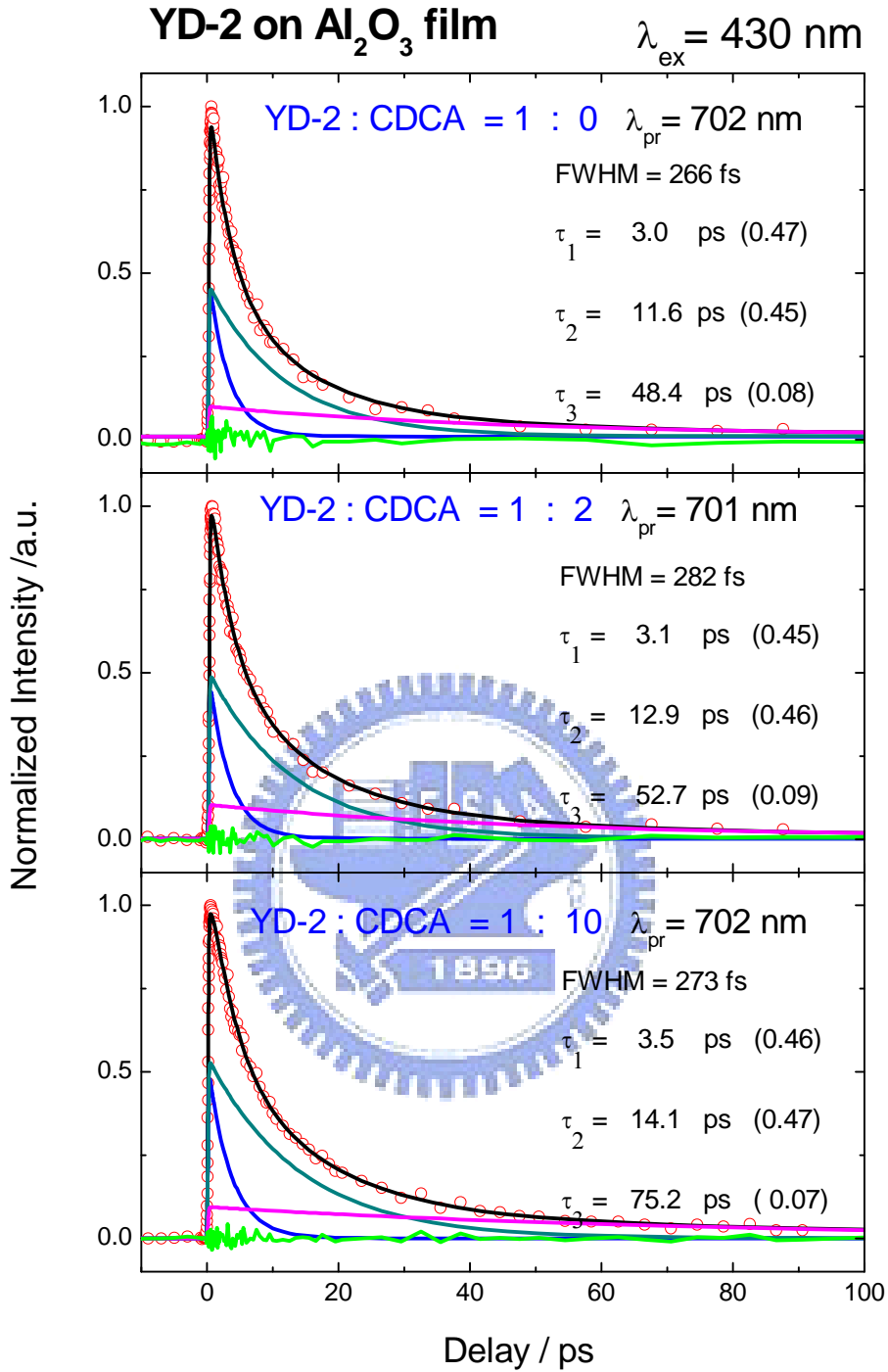


圖 4-11 YD-2 與 CDCA 不同比例共吸附在氧化鋁薄膜上的螢光瞬態光譜。激發波長為 430 nm，偵測波長在螢光光譜特徵峰位置。紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合結果，藍色、青綠色、桃紅色為各組成的模擬結果，綠色實線為原始數據與擬合結果之差值，括弧內為各過程所佔的比例。

我們使用 Scientist 軟體中的平行動力學模型 ($A_i \xrightarrow{\tau_i} B_i$) 來擬合各組的實驗結果，發現以三個平行過程來擬合衰減曲線最恰當，這三個過程分別代表不同型的能量轉移過程。圖 4-9 和圖 4-10 中 YD-0 與 YD-1 的擬合結果看到三個過程皆隨 CDCA 比例變高而變慢，表示 CDCA 會進入聚集體之間將其間隔開來，阻絕聚集體間之能量轉移，因此在瞬態光譜中其衰減速率變慢。但圖 4-11 中，CDCA 比例對 YD-2 的擬合結果並不像前兩組差異那麼大。

我們擬合出來的三個平行過程可用來計算染料激發態在氧化鋁薄膜上的平均生命期， τ_1 、 τ_2 及 τ_3 乘上與其相對的振幅再相加後即為平均生命期之值。衰減速率常數與平均生命期為一倒數關係，其關係式見式(4-2)。

$$\tau_{Al2O3} = \sum_i A_i \times \tau_i = \frac{1}{k_{Al2O3}} \quad (4-2)$$

τ_{Al2O3} 為計算所得之平均生命期； A_i 及 τ_i 為利用 Scientist 軟體

擬合出的振幅與其相對的生命期； k_{Al2O3} 為在氧化鋁薄膜之上的衰減速率常數。

利用公式(4-2)的關係我們就可以計算出在氧化鋁薄膜之上的平均生命期與衰減速率常數之值，將計算結果整理於表 4-1。

[dye]:[CDCA]	YD-0		YD-1		YD-2	
	τ_{Al2O3} (ps)	k_{Al2O3} ($10^{11} s^{-1}$)	τ_{Al2O3} (ps)	k_{Al2O3} ($10^{11} s^{-1}$)	τ_{Al2O3} (ps)	k_{Al2O3} ($10^{11} s^{-1}$)
1:0	13.46±2.68	0.74±0.14	11.76±1.72	0.85±0.12	10.50±1.57	0.95±0.14
1:2	23.45±4.72	0.43±0.09	14.78±2.79	0.68±0.12	12.07±2.20	0.83±0.15
1:10	41.35±5.45	0.24±0.03	23.40±3.24	0.43±0.06	13.50±2.52	0.74±0.14

表 4-1 YD 系列分子在氧化鋁薄膜上的平均生命期與衰減速率常數

YD-0–YD-2 在不與 CDCA 作共吸附時的衰減速率常數，分別為 0.74、0.85 與 $0.95 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ ，由此我們可以知道在氧化鋁薄膜之上 YD-2 聚集體之間的能量轉移是三者中最嚴重的。接著我們來看 CDCA 對此一系列分子能量轉移造成的影響，YD-0 分子的衰減速率常數依不同 CDCA 比例從 0.74 減少到 $0.24 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ ；YD-1 分子從 0.85 減少到 $0.43 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ ；YD-2 分子變化的幅度較少，從 0.95 到 $0.74 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ 。

從各組衰減速率常數的減少，證明 CDCA 有效阻止聚集體之間的能量轉移，但 CDCA 對此一系列分子在減少聚集體間能量轉移上有程度的不同。與 CDCA 作共吸附對 YD-0 而言是最有效的，YD-1 次之，但對 YD-2 來說效果卻不明顯。在氧化鋁薄膜瞬態螢光所得到的結果，也可與圖 4-6 的螢光相對強度一起比較。螢光相對強度的實驗告訴我們 YD-0 和 YD-1 兩分子隨 CDCA 比例的提高，聚集體之間能量轉移隨之減少，也因此我們就會看到螢光強度的提昇；但對 YD-2 而言螢光強度上升的比率不如另兩個分子，這就告訴我們 CDCA 對 YD-2 的幫助相對較小。也因此當我們比較螢光相對強度以及在瞬態螢光光譜的實驗，可以發現結果是一致的。因此我們可以知道 CDCA 對 YD-0 與 YD-1 確有降低其能量轉移的作用，但對 YD-2 分子來說幫助卻不大。

4.3.2 YD 系列分子二氧化鈦奈米晶薄膜上的緩解動力學

而在二氧化鈦薄膜上的紫質分子，其第一激發態上電子的緩解途徑與在氧化鋁薄膜上相似，包含了聚集體間能量轉移以及放光與非放光型式的緩解，但重要的是二氧化鈦其導帶位置較低，電子可以藉由電子注入轉移到導帶之中。因此我們能夠歸納出公式(4-3)的關係，表示紫質分子在二氧化鈦奈米晶薄膜上的衰減速率常數。

$$k_{TiO_2} = k_{ET} + k_{inj} + k_r + k_{nr} \quad (4-3)$$

其中 k_{TiO_2} 為在二氧化鈦薄膜上的衰減速率常數，將經由螢光上轉移的實驗來得到。 k_{ET} 與 k_{inj} 分別為聚集體間能量轉移及電子注入二氧化鈦中之速率常數， k_r 與 k_{nr} 為 $S_1 \rightarrow S_0$ 的放光與非放光過程，其值會遠小於 k_{ET} 與 k_{inj} ，因此可以被忽略。

在二氧化鈦薄膜螢光上轉移實驗裡，也利用 $2 \times 10^{-4} M$ 的染料濃度與不同比例 CDCA 在二氧化鈦薄膜作共吸附，各組皆吸附至 Q band 吸收值 0.5 左右，目的是控制吸附分子數目與在氧化鋁薄膜上一樣，使各項實驗條件一致。將雷射光源之波長調整至 860 nm，產生 430 nm 的二倍頻激發染料至激發態，偵測波長設定在各組螢光光譜特徵峰最大值，即可取得螢光瞬態光譜，圖 4-12 為各組實驗數據之疊圖。

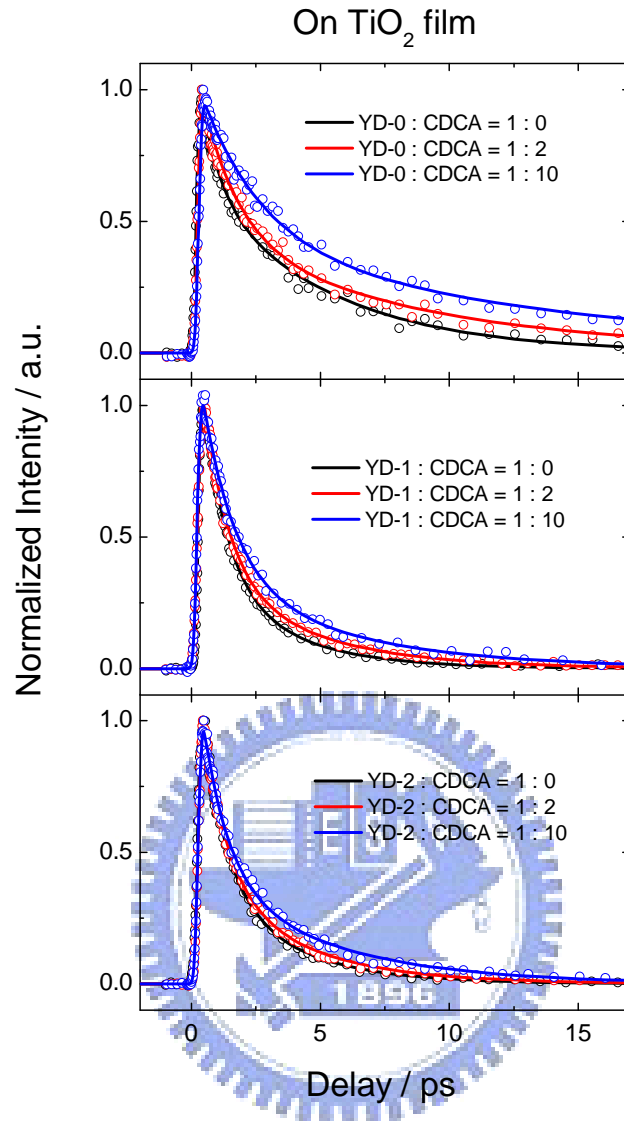


圖 4-12 在二氧化鈦薄膜上以不同比例 CDCA 共吸附的螢光瞬態光譜疊圖
 黑色實線為 1:0，紅色實線為 1:2，藍色實線為 1:10。

圖 4-12 中可以看到，二氧化鈦薄膜上此系列染料在與 CDCA 共吸附後其生命期皆變長，代表 CDCA 造成介面電子轉移速率或聚集體間能量轉移速率改變。但因染料在二氧化鈦薄膜上的緩解較為複雜，必須要比對氧化鋁上的實驗結果才有辦法加以分析。我們也利用 Scientist 軟體來做衰減曲線的擬合，圖 4-13 – 圖 4-15 擬合過後的結果。

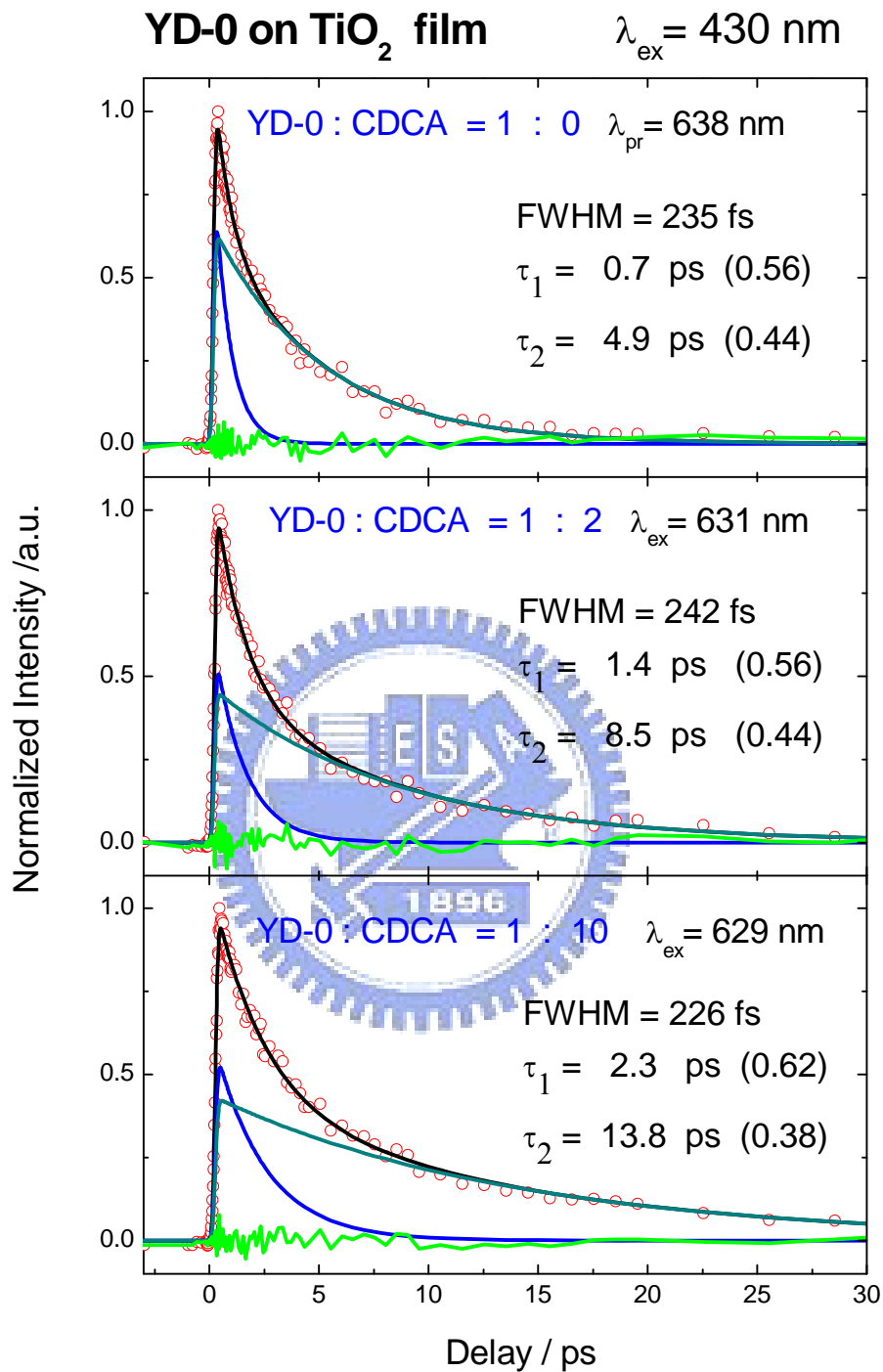


圖 4-13 YD-0 與 CDCA 不同比例共吸附在二氧化鈦薄膜上的螢光瞬態光譜。激發波長為 430 nm，偵測波長在螢光光譜特徵峰位置。紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合結果，藍色、青綠色為各組成的模擬結果，綠色實線為原始數據與擬合結果之差值，括弧內為各過程所佔的比例。

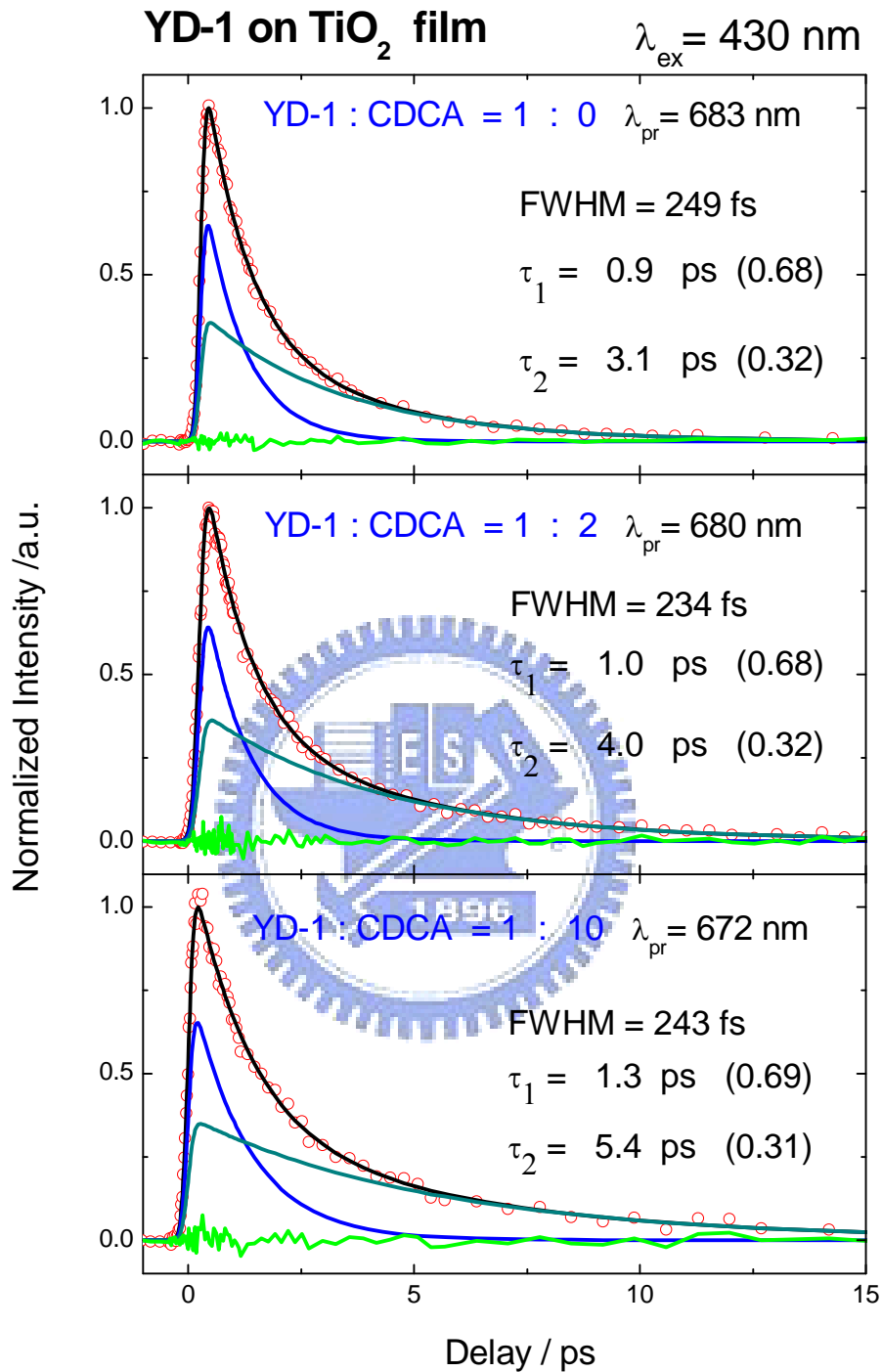


圖 4-14 YD-1 與 CDCA 不同比例共吸附在二氧化鈦薄膜上的螢光瞬態光譜。激發波長為 430 nm，偵測波長在螢光光譜特徵峰位置。紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合結果，藍色、青綠色為各組成的模擬結果，綠色實線為原始數據與擬合結果之差值，括弧內為各過程所佔的比例。

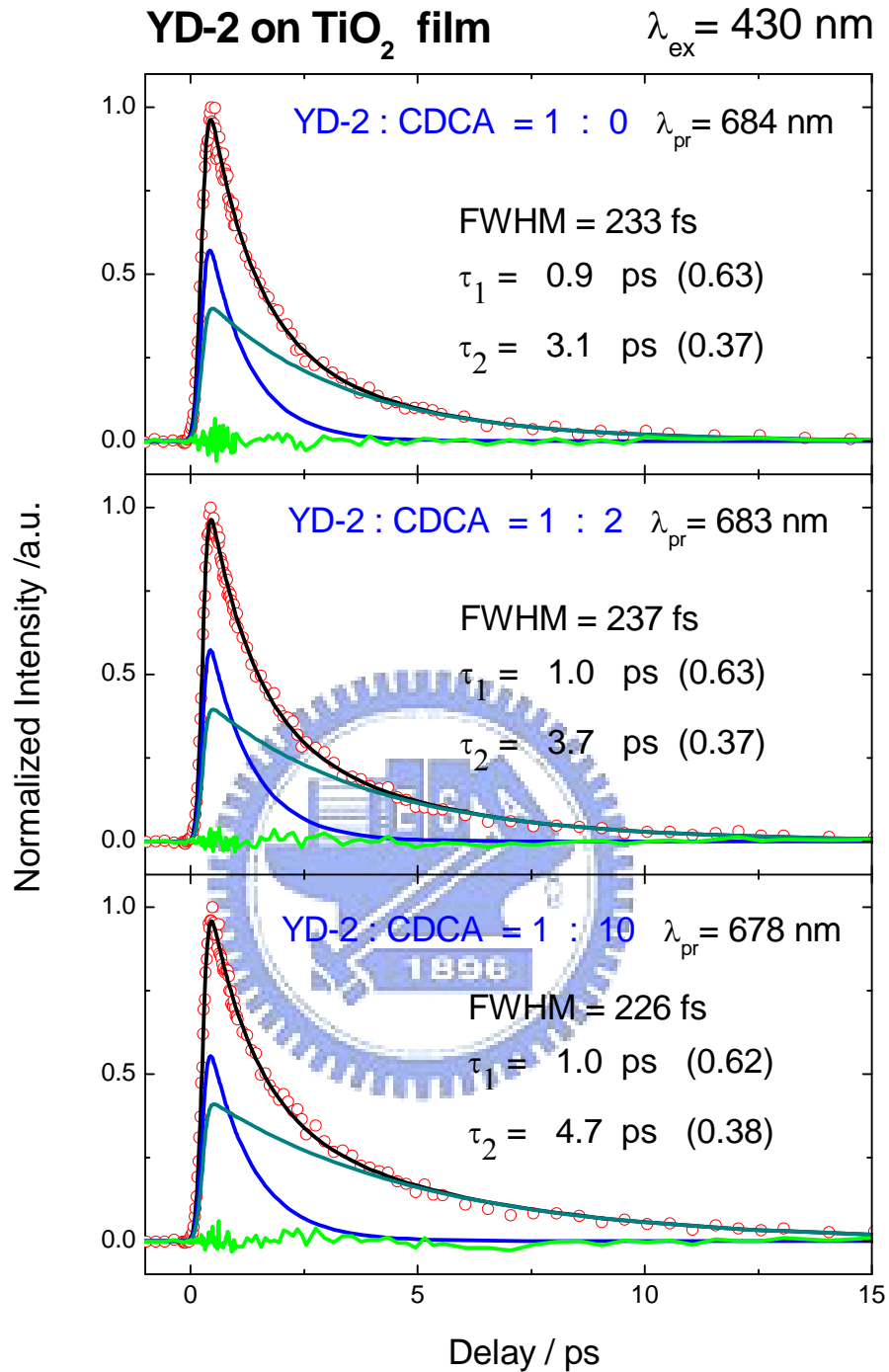


圖 4-15 YD-2 與 CDCA 不同比例共吸附在二氧化鈦薄膜上的螢光瞬態光譜。激發波長為 430 nm，偵測波長在螢光光譜特徵峰位置。紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合結果，藍色、青綠色為各組成的模擬結果，綠色實線為原始數據與擬合結果之差值，括弧內為各過程所佔的比例。

數據的處理使用 Scientist 軟體中的平行動力學模型($A_i \xrightarrow{\tau_i} B_i$)來擬合各組的實驗結果，擬合結果並無任何上升過程的存在。理論上說來，在第一激發態上應該要觀察到由 $S_2 \rightarrow S_1$ 的內轉移過程 (IC)，之前在 YD-0 第二激發態的螢光瞬態光譜中看到內轉移是一小於 200 fs 的超快過程，但經 Scientist 軟體去迴旋積分後所得到的 Instrument Response Function (IRF) 皆大於 200 fs，所以此一上升過程並無法在我們的系統中被解析出來。

擬合結果與氧化鋁薄膜上相較，二氧化鈦薄膜上的衰減速率遠較在氧化鋁薄膜為快，這是因在二氧化鈦薄膜上的電子注入過程加速了螢光的衰減，因此二氧化鈦薄膜上的實驗結果只需要兩個平行過程即可完成衰減曲線的擬合。與氧化鋁薄膜不同的是，二氧化鈦薄膜上所擬合出來的曲線，並非單純代表聚集體間能量轉移或電子注入過程，每一曲線都是電子注入與聚集體間能量轉移混合後的結果，這使得要分析二氧化鈦薄膜上的能量轉移變得十分複雜。但在先前氧化鋁薄膜的實驗結果提供了關於聚集體間能量轉移的資訊，若同時考慮二氧化鈦與氧化鋁薄膜上的實驗結果將使我們分析電子注入過程成為可能。

利用與式(4-2)相似的公式，將在二氧化鈦薄膜上經 Scientist 軟體擬合出來的兩個生命期(τ_1 、 τ_2)與其相對振幅相乘後，可以計算得到染料激發態在二氧化鈦薄膜上的平均生命期及衰減速率常數。關係式見式(4-4)，計算結果整理於表 4-2。

$$\tau_{TiO_2} = \sum_i A_i \times \tau_i = \frac{1}{k_{TiO_2}} \quad (4-4)$$

τ_{TiO_2} 為計算得到的平均生命期； A_i 及 τ_i 為利用 Scientist 軟體

擬合出的振幅與其相對的生命期； k_{TiO_2} 為在二氧化鈦薄膜之上的衰減速率常數。

[dye]:[CDCA]	YD-0		YD-1		YD-2	
	τ_{noz} (ps)	k_{noz} (10^{11}s^{-1})	τ_{noz} (ps)	k_{noz} (10^{11}s^{-1})	τ_{noz} (ps)	k_{noz} (10^{11}s^{-1})
1:0	2.55±0.15	3.92±0.23	1.60±0.09	6.25±0.31	1.71±0.10	5.85±0.34
1:2	4.52±0.22	2.21±0.11	1.96±0.09	5.10±0.23	2.05±0.09	4.88±0.21
1:10	6.67±0.35	1.50±0.08	2.57±0.12	3.89±0.18	2.41±0.16	4.15±0.28

表 4-2 YD 系列分子在二氧化鈦薄膜上的平均生命期與衰減速率常數

YD-0 分子與 CDCA 的比例為 1:0 之時, 兩個衰減過程的生命期分別為 0.7 ps 及 4.9 ps, 計算其平均生命期為 2.55 ps, 衰減速率常數為 $3.92 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$; 當 CDCA 的比例增加到 1:10 後, 這兩個衰減的過程生命期也會隨之變長到 2.3 ps 與 13.8 ps, 計算其平均生命期為 6.67 ps, 衰減速率常數隨 CDCA 比例提高降為 $1.50 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ 。在 YD-1 和 YD-2 的計算結果當中也發現與 YD-0 類似隨 CDCA 比例提高而衰減速率下降的情形。

比較此系列分子在二氧化鈦薄膜上的衰減速率常數, 以 CDCA 比例 1:0 為例, YD-0 - YD-2 的衰減速率常數分別為 3.92、6.25 及 $5.85 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$, 其中以 YD-0 分子的衰減速率常數最小。分子結構具有推電子基團的 YD-1 及 YD-2 兩分子其衰減速率皆較無推電子基團的 YD-0 來的要快, 推測在二氧化鈦薄膜上衰減速率的差異, 主要來自於電子注入速率的差別。

為了要證明浸泡染料的時間長短並不會影響到紫質的聚集程度，CDCA 的存在才是控制聚集程度的關鍵因子。於是我們將氧化鋁薄膜浸泡在不含 CDCA 的 $2 \times 10^{-4} \text{M}$ YD-2 溶液之中，直到 Q band 吸收度達到 0.25、0.50 及 0.75 為止，並測其吸收及螢光光譜，見圖 4-16 及圖 4-17。

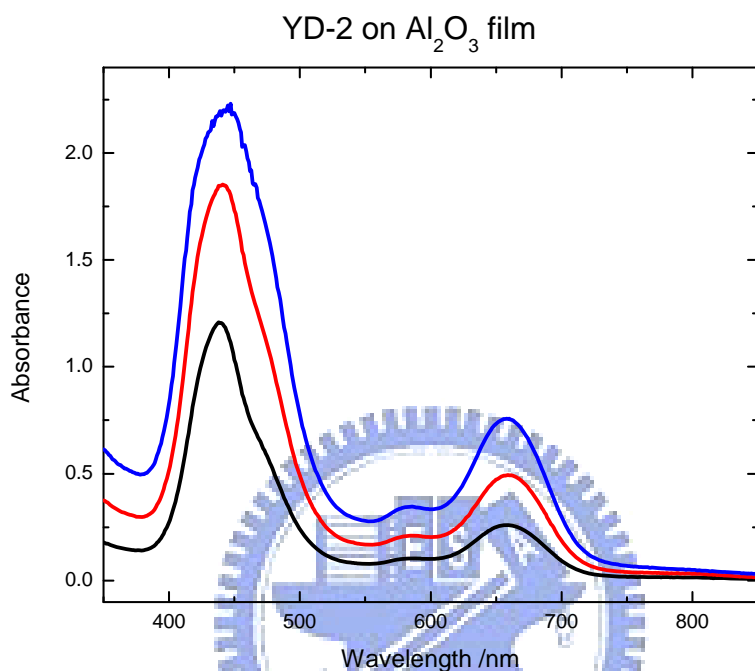


圖 4-16 YD-2 分子在氧化鋁薄膜上不同分子濃度的吸收光譜

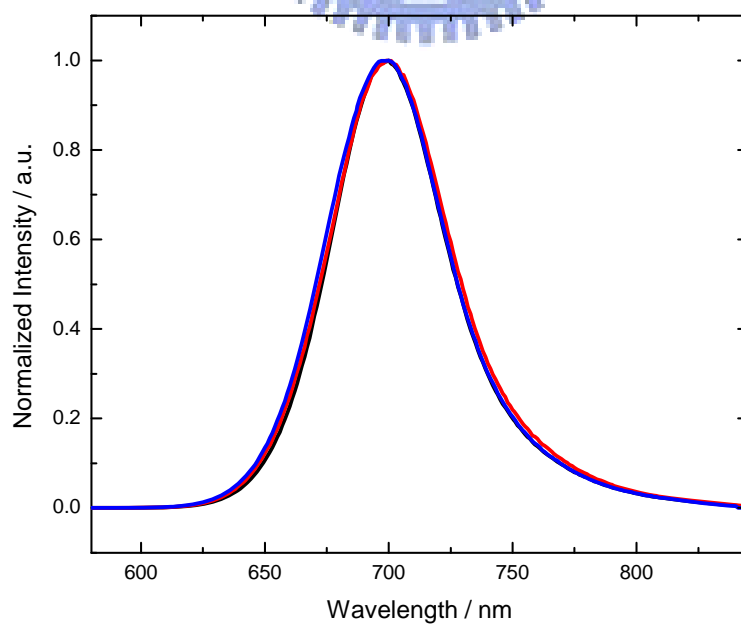


圖 4-17 YD-2 分子在氧化鋁薄膜上不同分子濃度的螢光光譜

由圖 4-16 中我們可以看到吸收光譜中 Soret band 及 Q band 吸收譜帶的形狀以及波長均相同，並沒有隨著濃度增加而有光譜位移的現象。這代表了這三者的聚集體大小是相同的，其中的差異只有在聚集體的數目不同而已。圖 4-17 的螢光光譜中也可以看到這三者的特徵峰位置幾乎一致，並不隨分子濃度提高而位移。為了要進一步觀察聚集體間能量轉移速率，也量測這三個吸收度下的螢光瞬態光譜，實驗結果見圖 4-18。

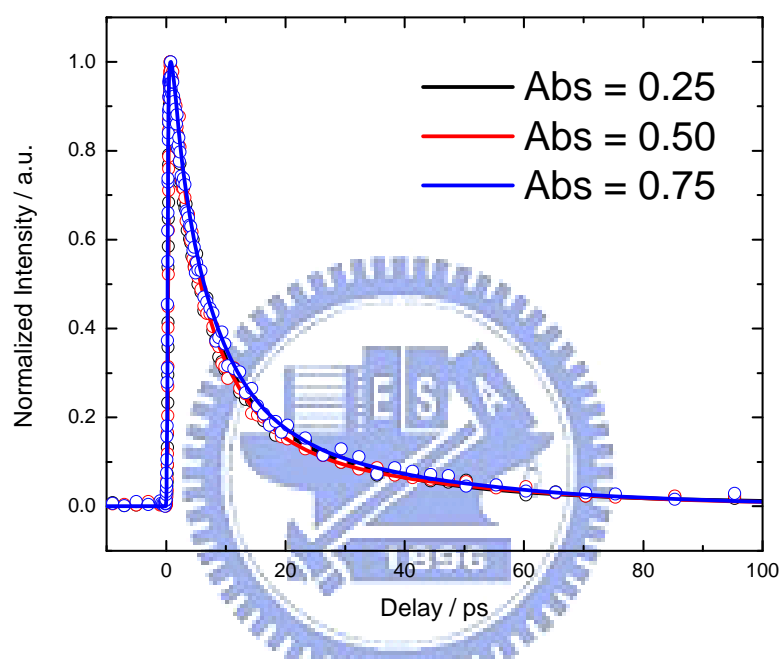


圖 4-18 YD-2 分子在氧化鋁薄膜上不同分子濃度的螢光瞬態光譜

由圖 4-18 的螢光瞬態光譜中可見，這三者擬合結果相當的類似，擬合出的曲線並不會隨著浸泡至不同分子濃度而改變。綜合穩態光譜和螢光瞬態光譜的結果，證實了兩件事情。一是當薄膜浸泡在染料中時所產生的聚集體大小，並不會隨浸泡時間的增長而有所改變，共吸附劑的存在與否才是決定聚集體大小的關鍵所在，而浸泡時間的增加只會增加聚集體的數目；二在與 CDCA 共吸附的螢光瞬態光譜當中，我們看到能量轉移的速率會隨著 CDCA 比例提高而減慢，但在這邊染料分子濃度的提高卻不會對能量轉移的速率造成任何的影響，因此我們可以肯定 CDCA 作為紫質染料的共吸附劑是有效的。

4.3.3 電子注入速率與電子注入量子效率

考慮染料敏化電池中電流產生的過程，首先光子由染料捕獲產生電子 (light harvesting)，再經由染料與二氧化鈦之間的界面電子轉移注入二氧化鈦導帶，最後電子在二氧化鈦導帶中擴散進入導電玻璃形成迴路，因此光電轉換效率(IPCE)可定義如式(4-5)。

$$IPCE(\lambda) = LHE(\lambda) \times \Phi_{inj} \times \eta_{coll} \quad (4-5)$$

LHE 為光捕獲效率， Φ_{inj} 為電子注入量子效率， η_{coll} 為電子收集效率

上式中光電轉換效率(IPCE)以及光捕獲效率(LHE)的值皆與波長相依，其中 IPCE 值可藉由光電轉換效率量測套件測得，LHE 值也可利用吸收光譜換算得到，換算公式見式 (4-6)。


$$LHE(\lambda) = 1 - 10^{-Abs(\lambda)} \quad (4-6)$$

IPCE 定義中兩項與波長無關的因子，並無法直接在光電轉換效率光譜與吸收光譜中得到。前面兩節當中我們量測 YD 系列分子在二氧化鈦與氧化鋁薄膜上的螢光瞬態螢光光譜，並計算出 YD 系列分子在奈米晶薄膜上的衰減速率常數，其主要目的就是為了要得到電子注入量子效率的值。

由公式(4-1)與公式(4-3)中我們可以知道二氧化鈦薄膜上的衰減速率常數為電子注入速率常數與聚集體間能量轉移速率常數之和，氧化鋁薄膜的衰減速率常數大略為聚集體間的能量轉移速率常數。若我們假設染料在二氧化鈦及氧化鋁薄膜上聚集程度類似，那兩者相減，我們就可以計算出電子由染料的激發態注入二氧化鈦導帶的速率常數，見式(4-7)。

$$k_{inj} = k_{TiO_2} - k_{Al_2O_3} \quad (4-7)$$

而電子注入之量子效率定義為電子注入速率與染料在二氧化鈦薄膜上衰減速率之比值，公式(4-8)。

$$\Phi_{inj} = \frac{k_{inj}}{k_{inj} + k_{ET} + k_r + k_{nr}} = \frac{k_{inj}}{k_{TiO_2}} \quad (4-8)$$

利用公式(4-7)及(4-8)，我們就可以計算出電子注入速率以及電子注入之量子效率，計算之結果整理於表 4-3。

[dye]:[CDCA]	YD-0		YD-1		YD-2	
	$k_{inj} (10^{11} s^{-1})$	Φ_{inj}	$k_{inj} (10^{11} s^{-1})$	Φ_{inj}	$k_{inj} (10^{11} s^{-1})$	Φ_{inj}
1:0	3.18±0.27	0.81±0.08	5.40±0.33	0.86±0.07	4.90±0.37	0.84±0.08
1:2	1.78±0.14	0.81±0.08	4.42±0.26	0.87±0.06	4.05±0.26	0.83±0.06
1:10	1.26±0.09	0.84±0.07	3.46±0.19	0.89±0.06	3.41±0.31	0.82±0.09

表 4-3 YD 系列分子與不同比例 CDCA 共吸附之電子注入速率及量子效率

從表 4-3 的計算結果可以看出這一系列分子在電子注入速率上的不同，在 CDCA 比例為 1:0 時，此系列分子電子注入速率依序排列為 3.18、5.40 及 4.90 × 10¹¹ s⁻¹。因此我們就可以看出在分子結構上有無推電子基對電子注入速率上的影響，具推電子基的 YD-1 和 YD-2 其電子注入速率比 YD-0 來的快，所以這可能是影響此一系列分子作為敏化染料效率表現的因素之一。若比較同一分子在不同比例 CDCA 下的電子注入速率，以 YD-0 為例其電子注入速率依序為 3.18、1.78 及 1.26 × 10¹¹ s⁻¹，可以看到電子注入速率竟隨聚集程度變小而變慢，此一系

列分子都呈現同樣的趨勢。我們推測紫質染料的聚集，不僅加速聚集體間的能量轉移，亦會加速介面電子轉移過程。上一節中看到，此系列染料在二氧化鈦薄膜上隨 CDCA 比例提高其衰減速率變慢，這是因為加入 CDCA 後使染料的聚集程度降低，造成聚集體間能量轉移和介面電子轉移同時下降，總合的結果就是染料激發態在二氧化鈦薄膜上衰減速率變慢。

比較單一分子在不同比例 CDCA 下的電子注入量子效率，可發現 YD-0 及 YD-1 兩分子其量子效率隨 CDCA 濃度而增加，這代表電子經由聚集體間能量傳遞而浪費掉的比例減少，所以儘管加入 CDCA 使電子注入速度變慢，但對 YD-0 和 YD-1 而言其整體效益還是正向的；不過對 YD-2 來說加入了 CDCA 使得注入速率及量子效率都下降，所以加入 CDCA 作為共吸附劑對 YD-2 是沒有效益存在的。

總結我們螢光瞬態光譜的實驗結果，結論是在紫質當中加入強推電子基可以增加電子注入速率，而染料分子的聚集也會使電子注入速率加速。紫質染料聚集時雖有較快的電子注入速率，但伴隨的是更有效的聚集體間能量轉移。對 YD-0 和 YD-1 來說加入 CDCA 後，電子注入速率及聚集體間能量轉移速率同時下降，但電子注入量子效率將會提高，因此加入 CDCA 作為共吸附劑是可行的方案；但對 YD-2 而言，加入 CDCA 後其電子注入速率下降的幅度比聚集體間能量轉移速率來的大，電子注入量子效率隨之下降，因此以 CDCA 作為 YD-2 共吸附劑並無幫助。基於以上結論，我們將 CDCA 影響此系列染料分子介面電子轉移和聚集體間能量轉移的示意圖繪於圖 4-19 及圖 4-20。

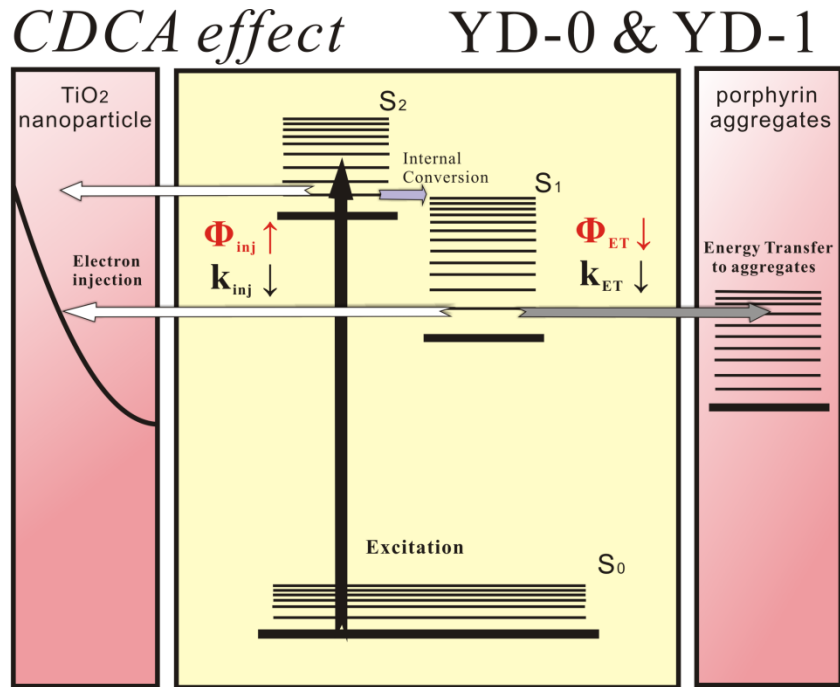


圖 4-19 CDCA 影響 YD-0 及 YD-1 電子注入和聚集體能量轉移之示意圖。

CDCA 的共吸附會使得 YD-0 及 YD-1 電子注入量子效率上升。

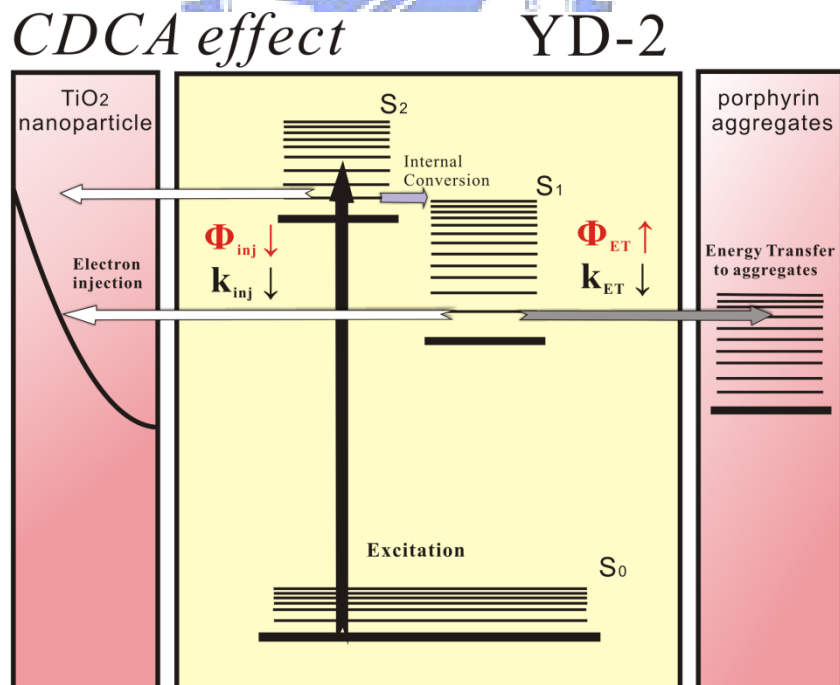


圖 4-20 CDCA 影響 YD-2 電子注入和聚集體能量轉移之示意圖。

CDCA 的共吸附會使得 YD-2 電子注入量子效率下降。

4.4 CDCA 與 YD 系列分子共吸附之效率量測及光電轉換光譜

前面的章節中我們在光譜及動力學上得到 CDCA 作為 YD-0 及 YD-1 共吸附劑可以使電子注入量子效率上升，但 YD-2 下降的結論。因此我們希望比對元件效率來證實我們在光譜上所觀察到的現象，本實驗室博士班呂學沛學長量測了此系列染料與不同比例 CDCA 共吸附後的元件效率，將實驗結果整理於表 4-4。

<i>Dye</i>	<i>Jsc /mA cm²</i>	<i>Voc /V</i>	<i>FF</i>	<i>η /%</i>	<i>Dye-load / nmol cm²</i>
YD0{1:0}	6.50	0.69	0.72	3.23	50.36
YD0{1:2}	7.25	0.71	0.74	3.81	40.10
YD0{1:10}	6.25	0.71	0.74	3.28	34.92
YD1{1:0}	9.11	0.71	0.67	4.33	58.96
YD1{1:2}	10.33	0.72	0.72	5.36	50.43
YD1{1:10}	8.90	0.72	0.73	4.68	45.93
YD2{1:0}	11.07	0.73	0.71	5.74	71.58
YD2{1:2}	10.65	0.73	0.72	5.60	67.39
YD2{1:10}	10.27	0.73	0.73	5.47	58.31
N719	9.17	0.80	0.75	5.50	96.25

表 4-4 YD 系列分子與不同比例 CDCA 共吸附之元件效率

元件效率量測的結果發現 YD-0 及 YD-1 兩分子在比例為 1:2 之時有最佳的元件效率，比未與 CDCA 共吸附之時元件效率各提昇了 0.6% 與 1%，比較各項參數後，可以知道其效率的提昇主要來自於 Jsc 的增加，證實了我們在動力學上的結論，CDCA 作為 YD-0 及 YD-1 之共吸附劑的確有效。但當染料與 CDCA 比例到 1:10 時，CDCA 會與染料競爭鍵結位置使染料吸附量下降，結果反而使 Jsc 變小；YD-2 在動力學中的量測發現其電子注入效率隨 CDCA 比例增加而降低，而 CDCA 又會與 YD-2 競爭鍵結位置使吸附量減少，這兩個因素的影響使得 YD-2 的元件效率在加入 CDCA 後越來越低。

第五章 結論

總結我們對此一系列紫質分子在穩態光譜、螢光瞬態光譜及電池元件效率的量測，我們可以得到的結論如下：

- 一、由於此一系列分子之推電子基結構上的差異，使得 YD-1 及 YD-2 其吸收光譜較 YD-0 分子在兩個特徵吸收譜帶均紅位移約 50 nm，因此在 IPCE 光譜中看到此兩分子貢獻電流的波段較廣，這也同時反應在元件的效率表現之上。而推電子基上的取代基為四丁基或正己烷對紫質環的共振結構並無影響，因此這兩分子在穩態光譜中非常類似。
- 二、YD-1 及 YD-2 紅外光區域出現的新吸收譜段，我們證實了這是屬於一電荷分離態的特徵吸收。同時也因為此一電荷分離態，使得此兩分子較 YD-0 容易在薄膜之上出現 J-type 聚集體，但是 YD-1 之 J-type 聚集體可藉由加入共吸附劑來控制。
- 三、從與不同比例 CDCA 共吸附的吸收光譜之中，可以看到 YD-1 的 J-type 聚集體隨 CDCA 濃度增加而減少。而螢光光譜之中，顯示了 YD-0 和 YD-1 的聚集體周圍被 CDCA 所包覆，也因此出現了特徵峰的位移與螢光強度的增加。這是 CDCA 減少了聚集體間能量轉移的一項證明。
- 四、紫質染料在氧化鋁薄膜的螢光瞬態光譜，電子緩解過程較為單純，可用來估計聚集體間的能量轉移速率。實驗結果中 YD-0 及 YD-1 其聚集體間的能量轉移速率隨 CDCA 比例之提高而減慢，但 CDCA 對 YD-2 的影響相對較小。二氧化鈦薄膜上的緩解過程相對比較複雜，但比對氧化鋁薄膜上的實驗結果使我們可以估算出電子注入二氧化鈦的速率。結果發現染料的聚集，不但會加速聚集體間能量轉移亦會加速電子注入速率。
- 五、電子注入量子效率計算結果中，發現 YD-0 和 YD-1 會隨著 CDCA 濃度提高

使電子注入的效率提高，因此能量不在聚集體間轉移造成浪費，但對 YD-2 來說卻使其電子注入量子效率下降，以 CDCA 作為共吸附劑沒有效益可言。比對元件效率後也證實我們在動力學上獲得的結論。



参考文献

- [1] Becquere, E.; Acad, C. R. *Sci. Paris*. **1839**, *9*, 561.
- [2] Chapin, D. M.; Fuller, C. S.; Pearson, G. L. *J. Appl. Phys.*, **1954**, *51*, 676.
- [3] Putseiko, E. K. ; Terenin, A. N. *Fiz. Khim.*, **1949**, *23*, 676.
- [4] Hauffe, K. ; Range, J. *Natur-forsch.*, **1968**, *23(B)*, 736.
- [5] Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102(6)*, 5137.
- [6] Gleria, M. ; Memming, R. *Phys. Chem.* , **1975**, *98*, 303.
- [7] Memming, R. *Surf. Sci.*, **1980**, *101*, 551.
- [8] Clark, W. D. ; Sutin, N. *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 4676.
- [9] O'Regan, B. ; Grätzel, M. *Nature.*, **1991**, *353*, 737.
- [10] Liyuan, H. *Jap. Jol. Appl. Phys.*, **2006**, *45*, 25, 638.
- [11] Grätzel, M. *Photochemistry Reviews*, **2003**, *4*, 145.
- [12] Nazeeruddin, M. K. ; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 6382.
- [13] Kuciauskas, D. ; Lewis, N. S. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 392.
- [14] Geary, E. A. M. ; Durrant, J. R. ; Robertson, N. *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 242.
- [15] Jayaweera, P. M. ; Tennakone, K. *J. Photo-chem. Photobiol. A*, **2001**, *140*, 173.
- [16] Nazeeruddin, M. K. ; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 1613.
- [17] Peng W. ; Grätzel, M. *Nature Materials*, **2003**, *2*, 402 .
- [18] Arakawa, H. et al. *New J.Chem*, **2003**, *23*, 783.
- [19] Ito, S. ; Grätzel, M. *adv. Material*, **2006**, *18*, 9, 1202.
- [20] Gouterman, M. J. *Mol. Spectroscopy*, **1961**, *6*, 138.
- [21] Mdrae, E. G. ; Kasha, M. *Physical processes in radiation biology* ; Academic Press, New York , **1964**.
- [22] Kasha, M. *Radiation Research*, **1963**, *20*, 55.

- [23] Haque, S. A. ; Palomares, E. ; Durrant, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* , **2005**, 127, 3456.
- [24] Kay, A. ; Gratzel, M. *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 6272.
- [25] Ito S. ; Miura, H. ; Gratzel M. *ChemComm*, **2008**, 5194.
- [26] Skoog, D. A. *Principles of Instrumental Analysis* 5th, **2006**.
- [27] Malman T. *US patent*, **1967**, 3, 353, 115.
- [28] Moulton P. F. *Optics News*, **1982**, 9, 8.
- [29] Moulton P. F. *Journal of the Optical Society of America B*, **1986**, 3, 125.
- [30] Web site: <http://micro.magnet.fsu.edu/primer/java/lasers/tsunami/index.html>
- [31] Product catalog, Coherent. Inc.
- [32] Operator's Manual of The Model 9200 Pulse Picker , Coherent. Inc.
- [33] Moulton P. F., *Laser Focus*, **1983**, 83.
- [34] Maiser, M. ; Kaiser, W. ; Giordmane, J. A. *Physical Review Letters*, **1966**, 17, 1275.
- [35] Kauppinen, J. ; Partanen, J. *Fourier Transforms in Spectroscopy.*, **2002**, 271, 138
- [36] Mouyan, Z. ; Unbehauen, R. *A Deconvolution Method for Spectroscopy Measurement Science & Technology*, **1995**, 6, 482.
- [37] Harris, D. C. *Quantitative Chemical Analysis* , New York, Willey, **1999**, 2, 63.
- [38] Grätzel, M. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **2003**, 145.
- [39] Ito, S. ; Murakami, T. N. ; Grätzel, M. *Thin Solid Films*, **2008**, 4613.
- [40] Lee, C.W. ; Lu, H.P. ; Diao E.W.G. ; Yeh C.Y. *CHEMISTRY-A EUROPEAN JOURNAL*,, **2009**, 1403.
- [41] Duraisamy K. ; Mangalampalli R. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, **2001**
- [42] Chen, K. S. ; Chen , H. Y. ; Tung, F. C. *Advanced Functional Materials*, **2007**,

2964 .

- [43] Rochford, J; Galoppini, E. *LANGMUIR*, **2008**, 24, 10, 5366.
- [44] Scandola, F. ; Alessio, E. *Coordination Chemistry Reviews*, **2006**, 1471.
- [45] Haque, S. A. ; Durrant, J. R. *Journal of the American Chemical Society*, **2005**, 3456.
- [46] Thavasi, V. ; Ramakrishna, S. *Materials Science and Engineering R*, **2009**, 81.
- [47] Ciraci, S. *Physical Review B*, **1983**, 28, 982.
- [48] Grätzel, M. *Nature*, **2001**, 414, 338
- [49] Baskin, J. S. ; Yu, H. Z. ; Zewai, A. H. *J. Phys. Chem. A*, **2002**, 106, 9837.
- [50] Baskin, J. S. ; Yu, H. Z. ; Zewai, A. H. *J. Phys. Chem. A*, **2002**, 106, 9845.
- [51] 96 年度, 徐凡軒, 國立交通大學應用化學研究所碩士論文
- [52] 96 年度, 李佳益, 國立交通大學應用化學研究所碩士論文
- [53] Tachibana, Y. ; Haque, S. A. ; Durrant, J. R. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 7424.

