

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

兩步驟官能基置換方式之硒化鉛量子點之特性
分析與光伏元件應用

Characterization and Application of Two-Step Ligand Exchange

PbSe Quantum Dots Photovoltaic Device

研究生：許毓倩 Yu-Chien Hsu

指導教授：韋光華博士 Dr. Kung-Hwa Wei

中華民國九十九年七月

中文摘要

本篇論文利用溶液相合成法，合成出不同第一激發吸收峰之硒化鉛量子點。探討硒化鉛量子點大小及其經過兩步驟官能基置換過程的吸收峰位置、薄膜表面形貌的改變及不同主動層厚度之太陽能電池光電轉換效率、外部量子效率與長時間持續照射下之元件壽命。

實驗中觀察發現當量子點粒徑越大時，其第一激發吸收峰波長越長；將不同粒徑大小之量子點量測元件電性，粒徑較小的硒化鉛量子點之開放電壓較大，且光電轉換效率較佳。使用正丁胺進行溶液相官能基置換的量子點旋轉塗佈在銦錫氧化物玻璃 (ITO) /PEDOT:PSS 上，會使薄膜表面形貌平整，再對此薄膜使用 1,2-ethanedithiol 溶液進行薄膜化學處理，表面會有些許裂縫產生。實驗中接連使用正丁胺進行溶液相官能基置換及 1,2-ethanedithiol 溶液進行薄膜化學處理可以有效去除大量油酸，且利用多層的主動層設計可以有效填補 1,2-ethanedithiol 處理過程中所產生的裂縫，並達到硒化鉛量子點應用在太陽能電池上的最佳厚度約 95 奈米。將所設計之最佳化元件結構及參數進行外部量子效率量測可以發現，此元件在可見光到紅外光波段皆有響應。因此，將其在太陽光 AM 1.5G 及紅外光波長 830 奈米光源的照射下，量測其光電轉換效率分別為 2.14% 及 2.93%。

Abstract

In this work, we use solution-synthesis method to fabricate oleate-capped PbSe quantum dots (QDs) and investigate the first absorption peak, particle size, morphology of PbSe QDs and the PbSe QDs films treated with butylamine and 1,2-ethanedithiol (EDT). The above conditions and different thickness of the active layer are discussed by the current density–voltage(I - V) measurement.

We observe that the increase of the PbSe QDs size results in the longer first absorption peak wavelength. However, the increase in open-circuit voltages upon decreasing the size of PbSe QD lets the device get a better photovoltaic performance. Butylamine and EDT ligand-exchange process remove the oleic acid on the surface of PbSe QDs and smooth the QDs film surface. Although there are some cracks on the film surface after the use of EDT treatment, the cracks can be filled effectively by the use of multilayer of PbSe QDs film and get the optimal thickness of ca. 95nm of PbSe QDs active layer.

Moreover, we measured the External Quantum Efficiency (EQE) for the best PbSe QDs device. The EQE curve presents the photocurrent responses in the either infrared or visible range. Therefore, we get the power conversion efficiencies of 2.14% and 2.93% of the PbSe QDs device which was illuminated under solar AM 1.5G and monochromatic light 830 nm, respectively.

誌謝

碩士班兩年的生涯中，首先要感謝指導教授韋光華老師在研究上與生活上的指導及提供充足的實驗資源與良好的研究環境。此外還要感謝陳三元教授、徐雍瑩教授及黃喧益教授在百忙之中抽空參與學生的口試並提供指導。

兩年來很感謝郭芝吟學姐在實驗上的諸多提醒，學姐在相關領域的豐富知識時時幫助我在遇見困難時，獲得解決的辦法，也幫助我得以順利完成此篇論文。此外很感謝蘇明鑫學長在百忙之中抽空幫我製作元件，讓材料得以有效應用。在實驗室中，知識豐富的茂源學長一直是我學習的對象；旭生學長對遇到困境時的堅毅態度讓我一直銘記在心，在此也恭喜學長們今年順利畢業。感謝冠宇學長在待人處事方面多方提點，讓我陷入困境時得以換個方向樂觀思考。感謝很有氣質的碩麟學長，您的貼心常常會在小細節中被我們發現。感謝茂川學長的讀書音樂讓在準備論文的我的心情得以平靜。而建銘學長在實驗室的妙語常常讓我精神為之一振。家閔學長熱心助人及昌隆學長開朗樂觀的生活態度常提醒我面對生活時要微笑面對。感謝珽儀一年來的陪伴，有了你讓我宿舍生活不孤單。志明學長的人生經驗豐富，常常可以聽到您獨特的見解。感謝秉萱及璽夷學姐在我碩一時用心指導我的實驗。感謝實驗室助理靜宜與子珊幫忙處理實驗室的事情，讓我們能全心全意專注在研究上。特別感謝一起奮鬥過來的同學們，慧妮，你

是我實驗的好夥伴，是我的小秘書，感謝您兩年來一起討論人生觀，一起開心大笑。感謝柏宇與曜璿在實驗上的相互討論常讓我獲益良多。感謝璨臣及士彬學長，有你們這一年的陪伴，讓實驗室更加有人氣。感謝宇欣學妹，你是個貼心又有見解的女孩常常讓我覺得很溫暖。感謝奕任學弟，祝你將來研究的路順順利利，細水長流。謝謝清華大學好姐妹們的陪伴，有了你們我一點也不孤單。

最後感謝我的家人，謝謝爺爺奶奶在天上的保佑，謝謝爸媽對我的支持與栽培，謝謝姐姐和哥哥的照顧，謝謝你們對我的無限的愛與包容。也謝謝子模在這兩年來的溫馨陪伴，有了你的鼓勵讓我覺得不害怕也不擔心。

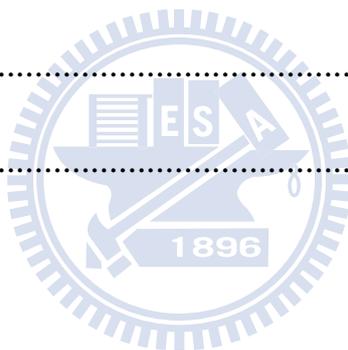


目錄

中文摘要.....	I
Abstract	II
誌謝.....	III
目錄.....	V
表目錄.....	VIII
圖目錄.....	IX
第一章 緒論.....	1
1-1 奈米材料.....	1
1-1-1 奈米材料的基本特性.....	1
1-1-2 奈米材料的光學性質.....	3
1-2 奈米半導體材料之製備方法.....	7
1-3 奈米半導體材料之應用.....	10
1-4 太陽能電池.....	11
1-4-1 太陽能.....	12
1-4-2 太陽能電池的分類.....	12
1-5 紅外光太陽能電池.....	13
第二章 文獻回顧.....	15
2-1 鉛鹽化合物(PbSe、PbS) 之獨特性	15

2-2	鉛鹽化合物(PbSe、PbS) 之製備方法	19
2-3	PbSe、PbS 熱處理法	21
2-4	PbSe、PbS 官能基置換之方法 (Ligand Exchange Process)	23
2-5	PbSe、PbS 之光電元件結構	27
2-5-1	全無機之太陽能電池 (All-Inorganic Bulk Solar Cell)	28
2-5-2	無機-高分子元件	29
2-6	研究動機和目的	35
第三章	研究方法	36
3-1	實驗藥品	36
3-2	實驗儀器	37
第四章	實驗	43
4-1	實驗架構	43
4-2	實驗方法	43
4-2-1	合成 PbSe 量子點	43
4-2-2	置換官能基	44
4-2-3	元件製備	44
第五章	結果與討論	46
5-1	合成 PbSe 量子點之反應時間對粒徑大小所造成之影響	46
5-2	兩步驟官能基置換前後之結構鑑定與性質分析	49

5-3	薄膜在 1,2-ethanedithiol 溶液之不同浸泡時間與元件層數之結構 鑑定與性質分析.....	59
5-4	不同官能基之 PbSe 量子點薄膜之電性初步量測.....	63
5-5	PbSe 薄膜在 1,2-ethanedithiol 溶液中不同浸泡時間與不同主動 層厚度之太陽能電池元件能量轉換效率分析.....	65
5-6	不同第一激發吸收峰之 PbSe 量子點之太陽能電池元件能量轉換 效率分析.....	70
5-7	最佳化太陽能電池元件設計之電性與元件壽命探討.....	73
第六章	結論.....	77
參考文獻	79



表目錄

表 1- 1 奈米微粒尺寸與表面原子數的關係	6
表 2- 1 典型的半導體的激子波耳半徑	19
表 2- 2 PbSe 薄膜進行不同氫類官能基的化學處理後其結構及電性.....	25
表 2- 3 n-接面太陽能電池之最大能量轉換效率及相對應最理想能階.....	31
表 5- 1 不同官能基之 PbSe 量子點薄膜之元件 I-V curve 數據.....	65
表 5- 2 三種不同主動層層數之元件 I-V curve 數據.....	68
表 5- 3 元件結構 B 浸泡在 EDT 溶液中不同時間之 I-V curve 數據	69
表 5- 4 不同第一激發吸收峰之 PbSe 量子點做太陽能電池元件之 I-V curve 數據.....	71
表 5- 5 最佳化元件在無光線照射下、solar AM 1.5G 模擬光源照射下及紅外 光波長 830 nm 的光源照射下量測之 I-V curve 數據.....	75

圖目錄

圖 1- 1 被侷限在控制大小的孔洞玻璃中的銦熔點對孔洞直徑大小關係圖 .. 5	
圖 1- 2 不同尺度材料的能階和能階密度與尺度示意圖 6	
圖 1- 3 (a) 不同粒徑的 PbSe 奈米晶體之紅外光吸收光譜 (b) TEM 觀測 下的 PbSe 奈米晶體 7	
圖 2- 1 不同尺寸 PbSe 奈米粒子的近紅外光吸收及放射光譜 17	
圖 2- 2 不同尺寸 PbS 奈米粒子的 (a) 近紅外光吸收 (b) 放射光譜 17	
圖 2- 3 多重載子效應機制圖 18	
圖 2- 4 (a) 衝擊游離及 (b) 歐傑再結合示意圖 18	
圖 2- 5 合成 PbSe 奈米粒子可能之反應機構 20	
圖 2- 6 在 170°C 下合成 PbSe 奈米粒子之不同時間的 ³¹ P NMR 光譜圖 20	
圖 2- 7 (a) 在不同加熱溫度下 PbSe 量子點薄膜之 WAXS pattern 。(b) 在不 同加熱溫度下 PbSe 量子點薄膜在矽晶片上量測之 FTIR 光譜圖 ... 22	
圖 2- 8 光伏元件在大氣及惰性氣體下進行不同溫度之熱處理的三種特性圖 (a) V_{oc} (b) EQE (c) PCE 22	
圖 2- 9 使用不同官能基進行化學薄膜處理法之 PbSe 薄膜的(a)WAXS(b) FTIR 圖譜 26	
圖 2- 10 PbSe 薄膜進行不同氫類官能基化學處理後的 SEM 圖 26	

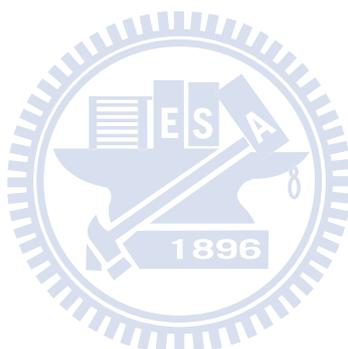
圖 2- 11 不同官能基之 PbSe 量子點的 TEM 圖	27
圖 2- 12 PbSe 量子點經不同的官能基置換處理所觀測之 AFM 圖	27
圖 2- 13 到達地表的太陽能光譜	31
圖 2- 14 (a) CdTe 及 CdSe 奈米棒之能階圖 ; (b) 元件 EQE 圖 ; (c) 圖 (b) 中元件之 I-V 圖 ; (d) CdSe/CdTe 雙層結構元件經燒結後之 I-V 圖	32
圖 2- 15 以 PbS NCs film 為主動層製備之全無機太陽能電池元件結構	32
圖 2- 16 以 PbSe NCs film 為主動層製備之全無機太陽能電池 (a) I-V curve (b) SEM crossection (c) 預測之能階示意圖	33
圖 2- 17 不同總體摻雜異質結構太陽能電池元件示意圖 (a) 無 PEDOT:PSS (b) 有 PEDOT:PSS	33
圖 2- 18 有機共軛高分子 P3OT 與無機量子點 PbS 之雙層異質結構太陽能 電池 (a) 元件圖 (b) 能階圖	34
圖 2- 19 雙層異質結構 (PbS/P3HT) 太陽能電池元件結構	34
圖 4- 1 合成 PbSe 量子點過程示意圖	45
圖 4- 2 進行溶液相官能基置換將油酸置換成 butylamine 示意圖	45
圖 4- 3 元件製備過程示意圖	45
圖 5- 1 固定反應溫度為 150°C , 不同反應時間下所合成之 PbSe 量子點吸 收光譜圖	47

圖 5- 2 不同第一激發吸收峰波長之 PbSe 量子點的 TEM 圖	48
圖 5- 3 PbSe 量子點經兩步驟官能基置換前後之 TEM 影像	53
圖 5- 4 PbSe 量子點旋轉塗佈在 ITO/PEDOT:PSS 上之 SEM 圖	55
圖 5- 5 PbSe 量子點薄膜經表面處理前後之原子力顯微鏡觀測影像.....	56
圖 5- 6 PbSe 薄膜旋轉塗佈在 ITO 上之 FTIR 圖.....	57
圖 5- 7 PbSe 量子點旋轉塗佈在 ITO 上之 EDS 圖譜.....	58
圖 5- 8 PbSe 薄膜旋轉塗佈在 ITO 上之吸收光譜圖	59
圖 5- 9 使用兩步驟官能基置換法前後與 PbSe 薄膜浸泡在 EDT 溶液中不同 時間之 SEM 圖.....	61
圖 5- 10 使用兩步驟官能基置換法後所得不同層數之 SEM 圖及對應之 PbSe 薄膜示意圖	62
圖 5- 11 不同官能基之 PbSe 量子點薄膜之元件示意圖	64
圖 5- 12 不同官能基之 PbSe 量子點薄膜之元件 I-V curve.....	65
圖 5- 13 三種不同主動層厚度之元件結構示意圖	67
圖 5- 14 三種不同主動層層數之元件 I-V curve.....	68
圖 5- 15 元件結構 B 浸泡在 EDT 溶液中不同時間之 I-V curve	69
圖 5- 16 不同第一激發吸收峰之 PbSe 量子點做太陽能電池元件之 I-V curve	71
圖 5- 17 元件能階圖.....	72
圖 5- 18 V_{oc} 與量子點之價帶傳導帶能階差關係圖	72

圖 5- 19 最佳化元件設計之外部量子效率圖 74

圖 5- 20 最佳化元件在無光線照射下、solar AM 1.5G 模擬光源照射下及紅
外光波長 830 nm 的光源照射下量測之 I-V curve..... 75

圖 5- 21 元件分別在太陽光 AM 1.5G 及紅外光波長 830 nm 的持續照射下其
能量轉換效率衰退的程度..... 76



第一章 緒論

1-1 奈米材料

奈米 (nm) 是一種長度單位，即十億分之一 (10^{-9}) 公尺。1959 年 12 月 29 日，美國著名物理學家【1965 年諾貝爾物理獎得主理查·費曼 (Richard Feynman)】在一次演講中提到：「如果有一天能夠按照人的意志安排一個原子，那將產生何等的奇蹟。」這是關於奈米科技最早的夢想。此一預言被科學界視為奈米技術萌芽的標誌。目前，人類已經能夠製備出包括有幾十個到幾萬個原子的零維奈米顆粒，並且把它們做為基本單元構造一維量子線、二維量子面和三維奈米固體，創造出相同物質的傳統材料完全不具備的特質，透過改變奈米結構單元的大小，控制材料內部和表面的化學性質並且控制他們的組合就能設計材料的特性和功能^[1]。

1-1-1 奈米材料的基本特性

小尺寸效應 (Small Size Effect)

當固體顆粒的尺寸與光波波長、德布洛衣波長 (de Broglie wavelength) 以及超導態的同調長度 (Coherence length) 或透射深度等物理特徵尺寸相當或更小時，晶體週期性的邊界條件將被破壞；非晶態奈米微粒的顆粒表面層附近原子密度減小，導致聲、光、電、磁、熱、力學等特性呈現新的小尺寸效應^[1]。小尺寸效應的表現，首先是奈米微粒的熔點發生改變，如圖 1-1^[2]所示，普通金屬鈹的熔點為 429.75K，當鈹的顆粒尺寸減小到約 7

奈米時，其熔點降至 394K。

量子尺寸效應 (Quantum Size Effect)

當粒子尺寸下降到接近或小於某一值(激子波爾半徑)，金屬的費米能階 (Fermi energy level) 附近的電子能階由準連續 (quasi continuous) 能階變為離散 (discrete) 能階的現象；以及奈米半導體微粒同時存在不連續的最高被佔據分子軌域 (HOMO) 和最低未被占據的分子軌域 (LUMO) 能階，並且高低軌域能階間的間距隨奈米微粒的粒徑變小而增大。這些能隙變寬的現象均稱為量子尺寸效應^[1]。針對這種現象，日本科學家久保(Kubo) 研究了導體的能階間距與金屬顆粒直徑的關係式如下：

$$\delta = \frac{1}{3} \cdot \frac{E_F}{N} \quad (1-1)$$

在式(1-1)中， δ 為能階間距； E_F 為費米能階； N 為總電子數。巨觀物體包含無限多個原子，即所含電子數 $N \rightarrow \infty$ ，於是 $\delta \rightarrow 0$ ，說明巨觀物體的能階間距幾乎為零，其電子能譜是連續能帶；當粒子尺寸減小時， N 較小， δ 有一定值，使電子能階有一定間距，能階間距發生分裂，由巨觀物體的連續電子能譜裂變成不連續能譜，如圖 1-2 所示^[2]。

量子尺寸效應帶來的能階寬改變，使微粒的發射能量增加，光學吸收向短波方向移動，直觀上表現為樣品顏色的改變。

表面效應 (Surface effect)

表面效應是指奈米微粒的表面原子與總原子之比隨著奈米微粒尺寸的

減小而大幅度增加，如表 1-1，粒子表面結合能（Binding energy）隨之增加，從而引起奈米微粒性質變化的現象^[3]。

表面原子數增多、原子配位不足及高的表面能，使這些表面原子具有高的活性，極不穩定，很容易與其他原子結合，例如金屬的奈米粒子在空氣中會燃燒，無機的奈米粒子暴露在空氣中會吸附氣體，並與氣體進行反應。

1-1-2 奈米材料的光學性質

奈米粒子的一個最重要的標誌是當其尺寸與物理的特徵量相差不多時，量子尺寸效應會相當顯著。大的比表面使處於表面態的原子、電子與處於小顆粒內部的原子、電子的行為有很大的差別，這種表面效應和量子尺寸效應對奈米微粒的光學特性有很大的影響，甚至使其具有相同材質的塊材所不具備的光學特性。奈米材料主要有以下幾種光學特性^[1,3,4]：

寬頻帶強吸收

不同金屬塊材有不同顏色的金屬光澤可以說明他們對可見光範圍各種顏色（波長）的反射和吸收能力不同。當材料尺寸減小到奈米級時，奈米粒子對可見光的反射率極低，使得各種金屬奈米微粒幾乎都呈黑色。例如，鉑奈米粒子的反射率為 1%、金奈米粒子的反射率小於 10%，導因皆為其對可見光的低反射率及強吸收率。

奈米氮化矽、SiC 及 Al₂O₃ 粉末對紅外光有一個寬帶吸收譜，起因於

奈米粒子有大的比表面。大的比表面會導致平均配位數下降，不飽和鍵與懸鍵增多，使得沒有一個單一的、擇優的鍵振動模式，反而存在一個較寬的鍵振動模式的分布，導致奈米粒子紅外吸收帶的寬化。

藍移現象 (Blue shift)

與塊材相比，奈米微粒的吸收帶普遍存在藍移現象，即吸收帶位置向短波長方向移動。如圖 1-3^[5]，由不同粒徑的 PbSe 奈米粒子紅外光吸收光譜可以看出，隨著粒子尺寸變小，吸收光譜有明顯藍移的現象。

對於奈米粒子吸收帶藍移的解釋有兩種說法，一種是量子尺寸效應，由於奈米粒子顆粒尺寸下降導致能隙變寬，使光吸收帶向短波長方向移動，此為藍移的主因，對於解釋半導體和絕緣體都適用。另一種是表面效應，由於奈米粒子顆粒小，大的表面張力使晶格變形，晶格常數變小，奈米氧化物和氮化物鍵長縮短，使奈米粒子之振動頻率增大，使光吸收帶藍移^[1]。

量子侷限效應 (Quantum Confinement Effect)

當半導體奈米微粒的半徑 $r < a_B$ (激子波耳半徑) 時，電子的平均自由徑受粒徑的限制，被侷限在很小的範圍，電洞很容易與它形成激子，引起電子和電洞波函數的重疊，使其容易產生激子吸收帶^[2]。隨著粒徑的減小，重疊因子 (在某處同時發現電子和電洞的機率 $|U(0)|^2$) 增加，對半徑為 r 的球型微晶，忽略表面效應，則激子的振子強度如式(1-2)^[1]。

$$f = \frac{2m}{h^2} \Delta E |\mu|^2 |U(0)|^2 \quad (1-2)^{[1]}$$

式(1-2)中， m 為電子質量； ΔE 為躍遷能量； μ 為躍遷偶極矩。因為單位體積微晶的振子強度 f/V (V 為微晶體積) 決定了材料的吸收係數。粒徑越小， $|U(0)|^2$ 越大，則激子帶的吸收係數隨粒徑下降而增加，即出現激子吸收增強並藍移，此即稱為量子侷限效應。奈米半導體微粒增強的量子侷限效應使其光學性能不同於常規半導體。

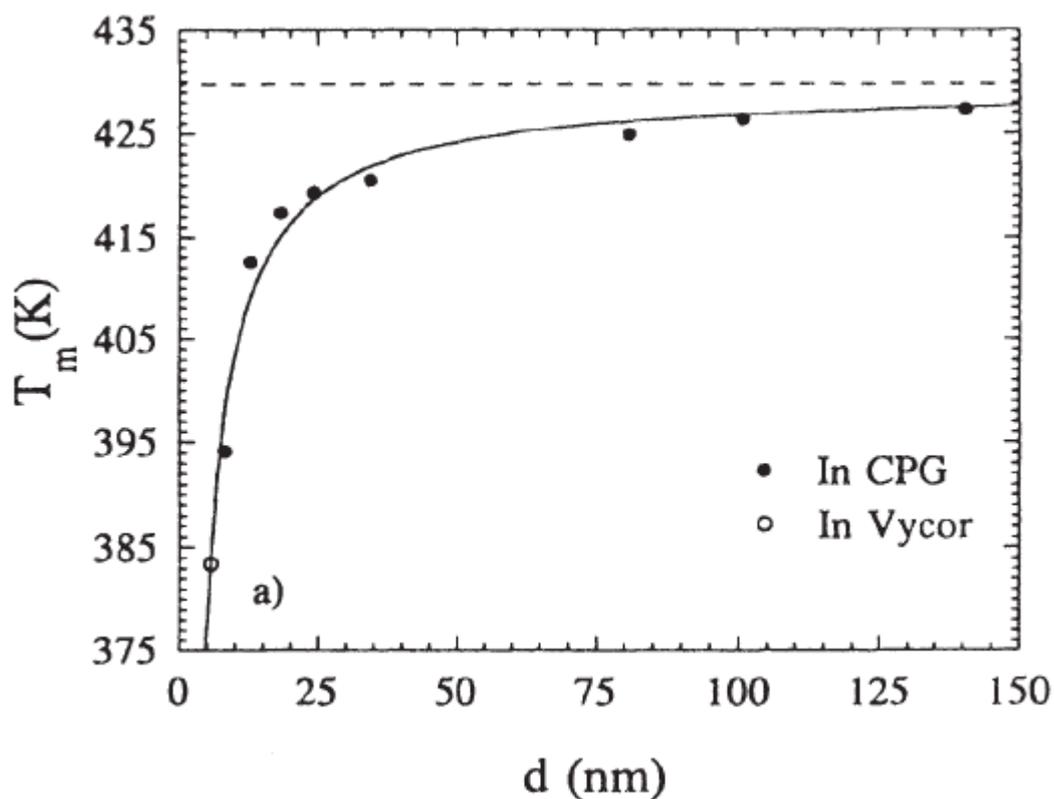


圖1-1被侷限在控制大小的孔洞玻璃中的銦熔點對孔洞直徑大小關係圖^[2]

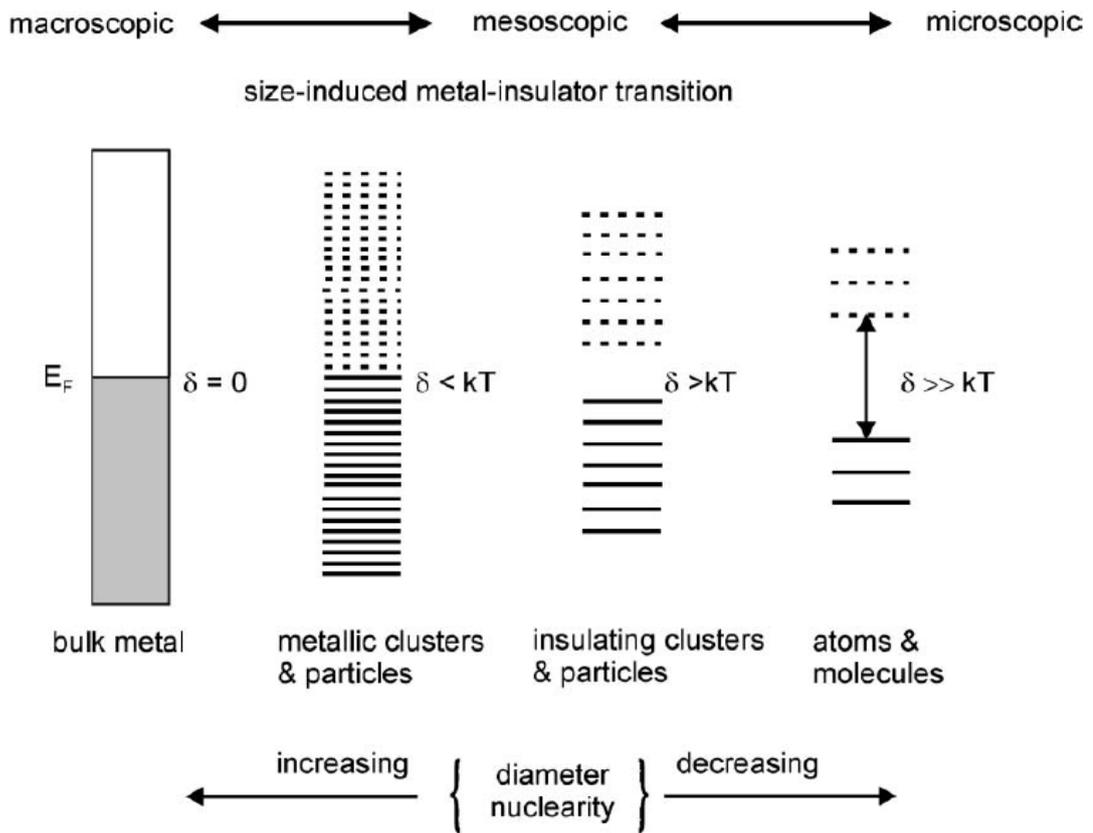


圖 1-2 不同尺度材料的能階和能階密度與尺度示意圖^[2]

表 1-1 奈米微粒尺寸與表面原子數的關係^[3]

奈米微粒直徑 (nm)	原子總數 (N)	表面原子所佔比例 (%)
10	3×10^4	20
4	4×10^3	40
2	2.5×10^2	80
1	30	99

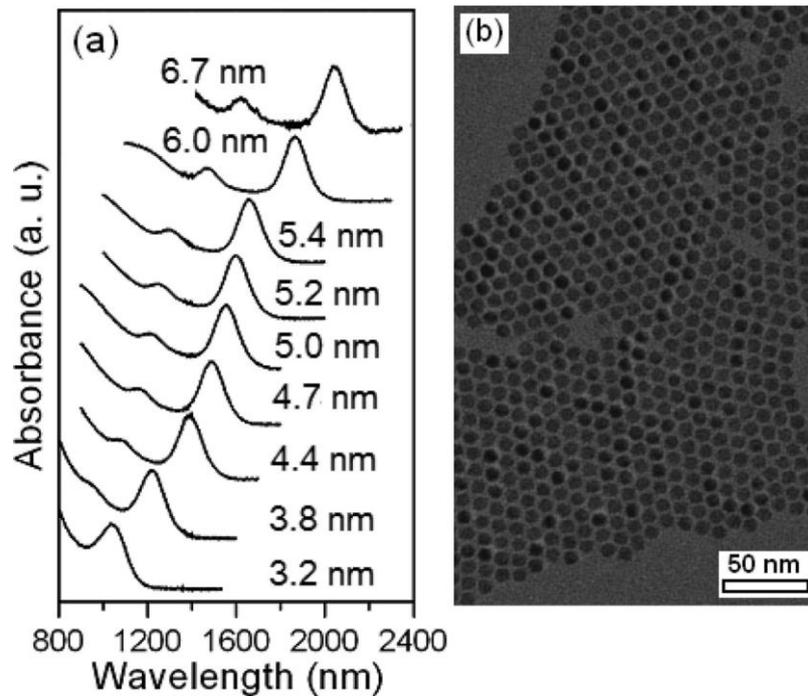


圖 1-3 (a) 不同粒徑的 PbSe 奈米晶體之紅外光吸收光譜 (b) TEM 觀測下的 PbSe 奈米晶體^[5]

1-2 奈米半導體材料之製備方法

奈米級半導體粒子的製備方式在近十年來有急遽的發展，奈米粒子的粒徑由數百奈米逐漸減至數十甚至幾個奈米的大小，其製備方式也不再侷限於以化學法或物理法製備粒子。以下將簡述目前常見之製備方式^[6]：

(1) 氣相法 (Vapor Deposition)

氣相法依照反應過程中是否會發生化學反應，可區分為化學氣相沉積法 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 和物理氣相沉積法 (Physical Vapor Deposition, PVD)。

化學氣相沉積法

化學氣相沉積法是藉由揮發性的反應物或前驅物 (Precursor) 加熱後的氣體發生化學反應，在保護氣體環境下快速冷凝得到半導體奈米粒子^[7]。化學氣相沉積法具有很多優點，如粒子均勻、純度高、粒度小、分散性好、化學反應性與活化性高等，並適用於製備各類金屬、金屬化合物、及非金屬化合物奈米粒子。

物理氣相沉積法

物理氣相沉積法則是藉由半導體塊狀材料之蒸氣凝結而析出固體，氣相物種經由蒸鍍、濺鍍、及離子蒸鍍等方法分別產生後，在氣相中會發生碰撞及解離等程序，爾後到達基板凝結成核，進一步成長形成奈米結構材料。物理氣相沉積法必須於真空系統中進行，真空環境可使反應系統中的氣相汙染降低，因此可獲得高純度之奈米結構材料，其為一近乎原子級沉積之成長方法，可藉由調變製程參數來控制成長之材料的結構^[6]。

(2) 液相法

液相法所製備之奈米材料，通常為動力學控制而成近球形之不規則多邊體，但溶液中若有晶種或覆蓋劑 (capping agent)，可能影響不同晶面的成長而導致不同形狀的產生。常用的液相法如逆微胞法、電化學法、沉澱法、化學還原法與熱裂解法等等。

逆微胞法 (Reverse Micellar Method)

選取適當介面活性劑 (Surfactant)，將含特定離子之水溶液依適當比

例加入含有介面活性劑之油相裡，即形成油包水（Water-in-Oil）之逆微胞系統，在逆微胞內離子進行化學反應而生成奈米粒子。而水溶液在整個逆微胞系統的比例以 W_o ($W = [\text{water}] / [\text{surfactant}]$) 計算得知，所生成的粒子可藉由 W_o 來控制粒徑大小。

電化學法 (Electrochemical Deposition)

以電化學法製備奈米級半導體粒子時，可藉由控制電流密度、反應時間、反應物種類控制粒徑大小。在相同操控條件下，電流密度越大，粒徑越小，主因是電流密度較大時，單位時間內在電極上所生成之晶核數較多所致。亦有學者藉由超音波震盪方式輔助化學法製備奈米粒子^[8]。

沉澱法

沉澱法是藉由添加沉澱劑，將反應液中的金屬離子沉澱產生粉體的一種方法。常見以沉澱法製備的奈米粉體如氫氧化物、水合氧化物、碳酸鹽、草酸鹽等，常用的沉澱劑如 OH^- 、 CO_3^{2-} 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 等離子。

化學還原法

化學還原法通常是指使用各種化學還原劑，在均勻溶液相中將金屬離子還原成金屬或金屬化合物奈米粉體的方法。還原劑的種類及濃度會影響還原速率，當還原速率遠大於粒子成核及成長速率時，晶核數量且幾乎可同時產生，有助於粒徑的減小與均一化。

熱裂解法

熱裂解法製造奈米粒子通常是將金屬有機前驅物溶於有機溶劑中，利用高溫將其裂解而得。為了控制粒徑，必須加入適當的保護劑，而保護劑的種類、濃度及熱裂解溫度對粒徑均有影響。S. Sun 等人利用油酸當穩定劑，以迴流方式，使用 1,2-hexadecanediol 高溫還原 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 及 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 的熱裂解，成功製備出粒徑相當均一且有自組裝現象的 FePt 奈米粒子^[9]。Rogach 等人的研究^[10]指出，在製備 CdSe 奈米粒子時，使用硫醇酸(Thiolacid)做為穩定劑，其奈米粒子粒徑可減至 1.4 到 2.2 nm。利用熱裂解法製備奈米粒子最大的特點是粒子粒徑均相當均一，缺點則是原料成本較高。

1-3 奈米半導體材料之應用

奈米材料在高科技領域的應用大致有以下幾個方面^[11]，新型能源光電轉換、熱電轉換材料及應用；環境上的應用如光催化有機物降解 (Dehydration) 材料、保潔抗菌塗料材料等等；功能塗料材料類，例如防靜電、高介電、吸收散射紫外線和不同頻段的紅外線吸收和反射以及隱形塗料；新一帶電子封裝材料及高性能正溫度係數 (Positive Temperature Coefficient, PTC)、負溫度係數和負電阻溫度係數的奈米金屬材料等等。

其中奈米半導體 (Nano Semiconductor) 在近年來的應用相當廣泛。目前已經商業化的光伏電池 (Photovoltaic Cell) 雖然由於成本太高，難以大規模推廣應用。但是自從格雷次 (Gratzel) 首次報導經染料敏化的奈米晶 (Nano Crystal) 光伏電池優異的光電轉換特性以來，各國科學家都被此所

吸引，圍繞奈米晶光伏電池的研究越來越熱門。這是由於奈米晶光伏電池的製備較為簡單，且具有較高的介面電荷轉移效率，利用太陽做為輻照光源即可獲得較高的光電轉換效率。奈米半導體粒子的高比表面、高活性等特性使之成為應用於感測器方面最有前途的材料。它對溫度、光、濕氣等環境因素是相當敏感的。外界環境的改變會迅速引起表面或介面離子價態及電子傳輸的變化，利用其電阻的顯著變化可做成感測器，其特點是反應速度快、靈敏度高、選擇性優良。奈米半導體材料領域目前的研究現況是：

(1)在奈米半導體製備方面，追求獲得量大、尺寸可控、表面清潔，製備方法趨於多樣化，種類和品種繁多；(2)在性質和微結構研究上著重探索普適規律；(3)發展新型奈米半導體複合材料是該領域的焦點；(4)奈米半導體材料的光催化及光電轉換研究表現出誘人的前景。奈米半導體的一系列特性使它成為奈米材料科學的一個前瞻領域，相信未來必會有更新的突破。

1-4 太陽能電池

地球所使用的能源結構中，目前以石油、天然氣和煤炭等化石能源為主。但由於這些化石能源資源有限，且發達國家在其工業化過程中燃燒大量化石燃料產生二氧化碳等溫室氣體的問題逐漸受到重視。因此，替代性能源如太陽能、地熱、風力及生物能等等，均成為各先進國家共同推展的方向。其中，由於太陽能取之不盡、用之不竭的特性，如能有效利用將可紓解能源短缺亦可解決環保的問題。地球每年接受來自太陽的能量為 1.68

$\times 10^{24}$ 卡/年或為 1.51×10^{18} 度/年的電力，這個能量比全世界所消耗的總能量還多三萬倍。

1-4-1 太陽能

太陽發射出的連續光譜是由許多不同的單色光所組合起來的，整個太陽光譜可分為紫外線光譜(波長約小於 400 nm)、可見光譜(波長約 400~760 nm) 和紅外線光譜(波長約大於 760 nm)，其主要部分是由 300~3000 nm 的波長所組成^[11]。雖然太陽光譜的波長範圍很寬，但是輻射能的大小按波長的分配卻是不均勻的。在地球大氣層外空間，可見光譜區能量約占 40.3 %、紅外線光譜區能量約占 51.4 %、紫外光譜約占 8.3 %。

1-4-2 太陽能電池的分類

太陽能大致可分為矽基材太陽能電池、化合物太陽能電池及有機太陽能電池三大類^[12,13]。

1. 矽基材太陽能電池

矽基材太陽能電池分為單晶矽、多晶矽以及非晶矽太陽能電池三種。其中，以單晶矽太陽能電池的光電轉換效率最高，且使用年限較長，但其製造成本較昂貴。多晶矽太陽能電池製程簡單且成本低廉，但因其有晶格缺陷，會阻礙電子移動，故光電轉換效率較差。非晶矽太陽能電池結構為 P 型半導體和 N 型半導體之間夾著一層約 $0.5 \mu\text{m}$ 的非晶矽薄膜，由非晶矽薄膜吸光產生電子—電洞對後，再利用 P 型和 N 型半導體所建立的內建

電場來分離電子、電洞，產生電流。因非晶矽太陽能電池價格便宜及生產速度快，故為現今主力發展的薄膜式太陽能電池。

2. 化合物太陽能電池

化合物太陽能電池可大致分為 III-V 族和 II-VI 族化合物太陽能電池。

III-V 族化合物如砷化鎵；II-VI 族化合物如碲化鎘、硫化鎘、銅銦鎵硒(CIGS)等。其中，砷化鎵化合物太陽能電池具有較高的光電轉換效率，但製造成本較碲化鎘、硫化鎘化合物太陽能電池高。

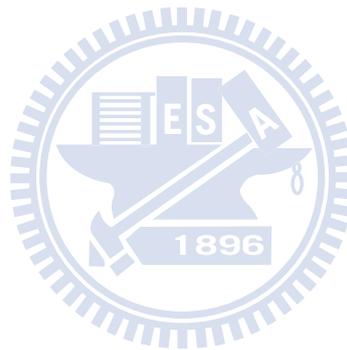
3. 有機太陽能電池

雖然有機太陽能電池的光電轉換效率比傳統無機矽基材太陽能低、效率容易衰退、穩定性也較差。但由於其具有可撓性、質輕、低溫製程、低成本、簡易大面積製造等優點，因此近年來此領域在國際間已成為一個重要的研究方向。1986 年發展出第一個有機太陽能電池，其光電轉換效率為 1 %。近年來，各種製程技術和有機分子結構被廣泛研究，其效率已增加至 5 % 左右^[14,15]。

1-5 紅外光太陽能電池

以溶液過程製造的太陽能電池元件具有低成本、製造過程簡單及可大面積製備的優點，其能量轉換效率約為 1~5 %^[16,17]，由於缺乏吸收紅外光的能力，故其效率的提升有限。太陽光照射到地表的能量約有一半位在 700 nm 以後，三分之一位在 1000 nm 以後，故太陽能電池最佳化能隙應位於

750 nm 後^[18]。現今很多材料系統的吸收範圍已可達到在紅外光區域並且接近可見光區，例如吸收邊界在 700 nm 的高效能無機奈米結晶薄膜元件^[16]和吸收峰在 800 nm 的有機高分子 fullerene 衍生物元件^[19]。除了 fullerene 之外，鉛鹽量子點如 PbS^[20]或 PSe^[21]皆可藉由改變量子點的尺寸來調控其光學性質，其吸收峰位置可在可見光和紅外光範圍，故其可當作製備紅外光太陽能電池的材料。



第二章 文獻回顧

2-1 鉛鹽化合物(PbSe、PbS) 之獨特性

如同第一章所提及，奈米粒子通常具有一些特別的性質，例如小尺寸效應、量子尺寸效應、表面效應及量子侷限效應等等。而 IV-VI 族半導體量子點 PbSe 和 PbS 除了具有這些性質外，還具有一些較獨特的性質，例如很大的激子波耳半徑（20~46 nm）及多重載子效應。以下將特別介紹鉛鹽化合物的這些特性。

1. 鉛鹽化合物的小尺寸效應

藉由控制 PbSe 或 PbS 量子點粒徑，可將吸收光或放射光調控至近紅外光至中紅外光範圍，如圖 2-1^[22] 及圖 2-2^[23]。由於到達地球上的太陽能量約有一半位於紅外光範圍，所以具有紅外光吸收的 PbSe 和 PbS 奈米粒子可應用在太陽能電池上，增加紅外光波段的吸收，以提升光電轉換效率。

2. 鉛鹽化合物的激子波耳半徑及量子侷限效應

當奈米粒子的半徑小於激子波耳半徑時，奈米材料內部會產生很強的量子侷限效應。現今的合成方法雖然可以製備出粒子半徑小於激子波耳半徑的 II-VI 族和 III-V 族半導體量子點，但由於這些量子點中的激子之有效質量差異性很大，導致電荷載子非常不對稱。例如在大多數 II-VI 族和 III-V 族半導體量子點材料中，電洞的波耳半徑約為 1 nm，所以電洞無法有效達

到強的量子侷限效應。由表 2- 1^[24]得知，相較於一般半導體材料，IV-VI 族半導體 PbSe 和 PbS 量子點的激子波耳半徑很大，以 PbSe 奈米粒子而言，其電子、電洞和激子的波耳半徑分別為 23、23、46 nm，使得即使是較大的奈米粒子也可以表現出很強的量子侷限效應，增加激子吸收。值得一提的是，在 PbSe 和 PbS 塊材中，電子和電洞的質量幾乎相同，導致電子及電洞的波動方程式相似，進而影響到此種化合物可以在很強的侷限中形成一個理想的量子點^[25]。

3. 鉛鹽化合物的多重載子效應

增加太陽能電池能量轉換效率的方法有很多種，包括利用串聯式電池結構、雜質能帶 (impurity band) 或是中間物能帶 (intermediate band) 元件，以及熱電子萃取 (hot electron extraction) 和多重載子效應 (Multiple Exciton Generation Effect)^[26-28]，機制如圖 2- 3^[27]。多重載子效應最早在 1950 年代的半導體塊材中被觀察到，其藉由增加太陽能電池的光電流來提升能量轉換效率。其中，A. J. Nozik 首先提出奈米尺寸的半導體材料也許可藉由衝擊游離 (Impact Ionization) 增強多重載子效應。衝擊游離是一種歐傑型式 (Auger-type) 的過程，當半導體材料吸收一個大於或等於兩倍能隙的光子後，產生一個高能激子，之後此激子藉由轉移一個能隙以上的能量到價帶上的電子並跳躍到傳導帶，如圖 2- 4 (a)。歐傑再結合為衝擊游離的相反過程，其過程為激子藉由將能量傳遞至另一個電子或電洞，讓

接受到能量的電子或電洞激發至較高能階，而原先的激子跳躍回到價帶後發生電子電洞再結合，如圖 2-4 (b) 所示。但由歐傑再結合的速度比激子電荷分離還慢，所以多重載子效應能夠有效地進行電荷分離，以增加太陽能電池能量轉換效率^[28]。

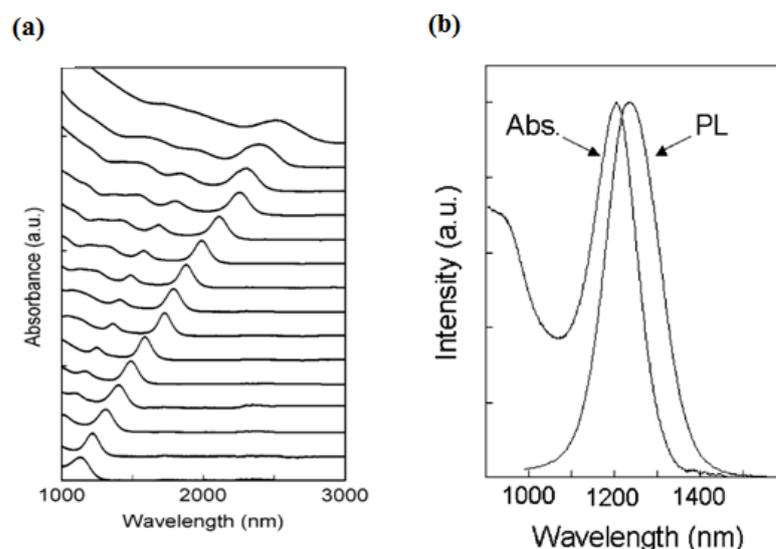


圖 2-1 不同尺寸 PbSe 奈米粒子的近紅外光吸收及放射光譜^[22]

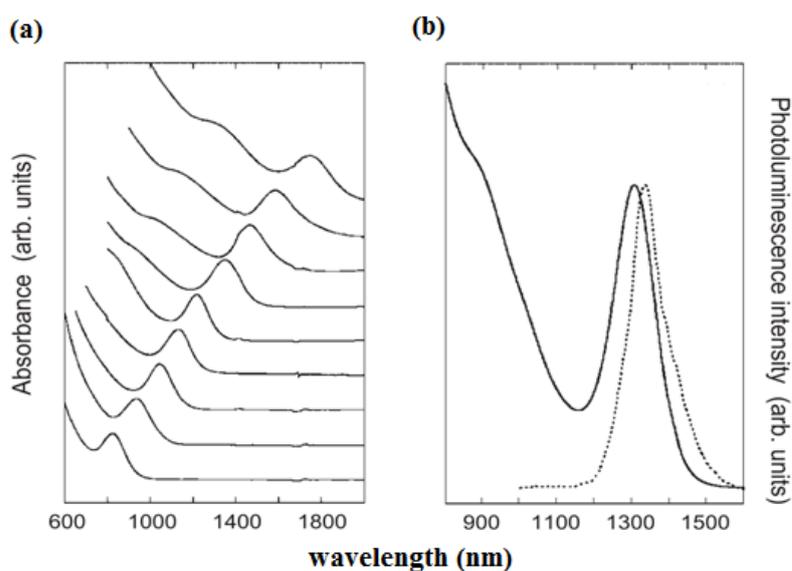


圖 2-2 不同尺寸 PbS 奈米粒子的 (a) 近紅外光吸收 (b) 放射光譜^[23]

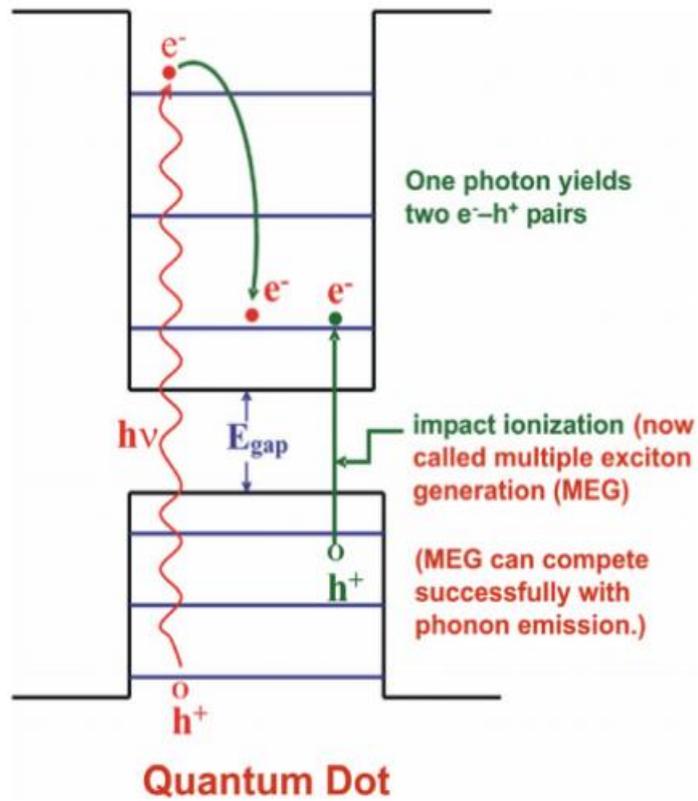


圖 2-3 多重載子效應機制圖^[27]

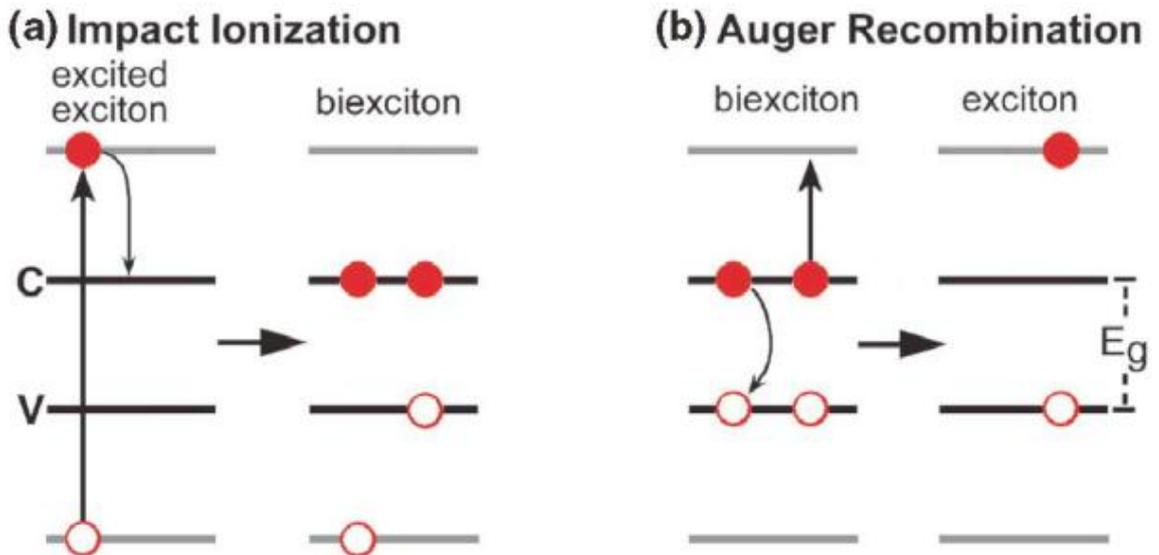


圖 2-4 (a) 衝擊游離及 (b) 歐傑再結合示意圖^[28]

表 2-1 典型的半導體的激子波耳半徑^[24]

Material	Exciton Bohr Radius (nm)
CuCl	1
CdSe	6
PbS	20
InAs	34
PbSe	46
InSb	54

2-2 鉛鹽化合物(PbSe、PbS) 之製備方法

鉛鹽化合物 (PbSe、PbS) 的製備方法包括氣相 (gas phase)^[29]、溶液相 (solution phase)^[22,23,30] 以及固態 (solid-state)^[31] 合成法。其中，傳統的氣相及溶液相合成法有一個很大的缺點就是無法成功的調控粒子的大小。反之，利用固態 (solid-state) 合成法中的玻璃主體製造方式^[25,32] 製備 PbSe 和 PbS 量子點不僅可以調控其粒徑大小，更可進一步得到較窄的粒子尺寸分佈，但由於此方式無法容易地將材料分離出來，使其在元件上的應用受到阻礙。利用有機金屬前驅物在溶液相合成法中製備膠態量子點可以有效克服這個問題^[26]，其常見應用在 II-VI 族材料的合成。玻璃主體製造法為最早製備鉛鹽化合物的方法，其流程為將玻璃加熱融化後加入 PbSe，待玻璃冷卻且顏色轉為褐色後進行退火，此時玻璃顏色由褐色轉變為黑色，表示 PbSe 已被沉積出來^[25]。溶液相製備法是在溶液媒介中利用沉澱技術產生鉛鹽化合物，或是利用單一分子前驅物 $\text{Pb}(\text{S}_2\text{CNEtPr}^i)_2$ 在

tri-n-octylphosphine oxide 中熱烈解產生 PbS^[30]。2003 年 G. D. Scholes 團隊^[23]及 2004 年 V. L. Colvin^[22]團隊利用溶液相合成法，製備出表面接上油酸官能基的 PbS 和 PbSe 奈米粒子，而合成時所選擇的穩定劑之官能基和溶劑會影響單體的反應性及奈米粒子的成長。2006 年 M. G. Bawendi 教授藉由觀察 PbSe 奈米粒子製備過程的 ³¹P NMR 光譜圖，發表了 PbSe 奈米粒子兩種合成方式的可能反應機構^[33]，其一如圖 2- 5。反應中，將 Se-TOP 溶液快速注入有鉛的前驅物 Pb(oleate)₂ 的熱溶液，可從圖 2- 6 之 ³¹P NMR 光譜圖發現反應過程皆沒有 tri-n-octylphosphine 的存在，且隨著反應時間的推進，tri-n-octylphosphine oxide 的強度變強。

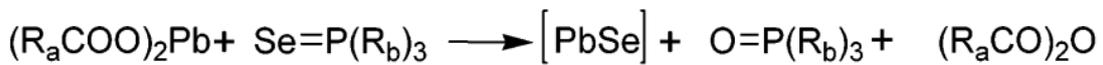


圖 2- 5 合成 PbSe 奈米粒子可能之反應機構^[33]

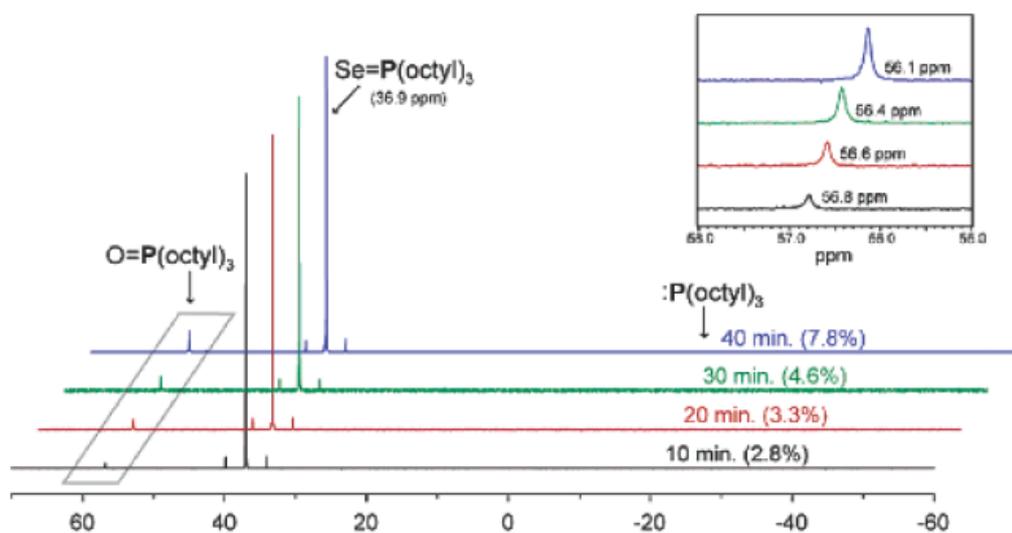


圖 2- 6 在 170°C 下合成 PbSe 奈米粒子之不同時間的 ³¹P NMR 光譜圖^[33]

2-3 PbSe、PbS 熱處理法

2003 年 G. D. Scholes 團隊及 2004 年 V. L. Colvin 團隊所使用的穩定劑油酸為十八個碳所組成的長碳鏈烯酸官能基，由於長碳鏈會阻礙電子的傳輸，所以必須藉由熱處理法或是官能基交換法將油酸官能基移除或置換成短碳鏈官能基以促進載子的傳遞。

2008 年，A. J. Nozik 團隊在手套箱中的加熱板上加熱 PbSe 量子點薄膜，希望藉由熱處理去除油酸官能基^[34]。研究中發現，當加熱至油酸熱裂解時，量子點會有對熱不穩定的現象產生。隨著加熱溫度升高，量子點也會至 200°C 後開始等向性地成長，如圖 2-7 (a)。溫度加熱至 250°C 之後，更發現有結晶性的 Pb 產生，原因推測是此溫度約為 Se 蒸發或開始偏析。當溫度加熱至 350°C 時，幾乎所有的油酸官能基皆被去除，如圖 2-7 (b)。從此篇研究中，可以說明熱處理法無法維持 PbSe 量子點在固定大小且避免成份元素偏析的情況下，將一定比例的油酸官能基去除。

同年，E. H. Sargent 團隊亦對燒結溫度對 PbS 薄膜電性作探討^[35]。其研究將溫度控制在 110 - 150°C 進行熱處理，分別在大氣及惰性氣體環境下作探討。從中發現此溫度範圍的熱處理均會使得元件之 EQE 值上升，但僅有將其在大氣下進行熱處理時 Voc 值才会有大幅度的提升，最佳元件效率在 975 nm 的紅外光照射下為 2 %。

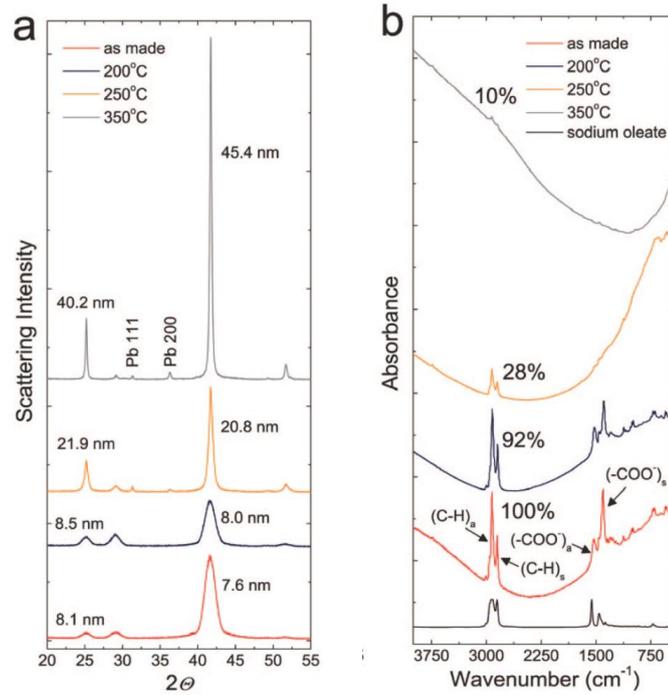


圖 2-7 (a)在不同加熱溫度下 PbSe 量子點薄膜之 WAXS pattern。 (b) 在不同加熱溫度下 PbSe 量子點薄膜在矽晶片上量測之 FTIR 光譜圖^[34]

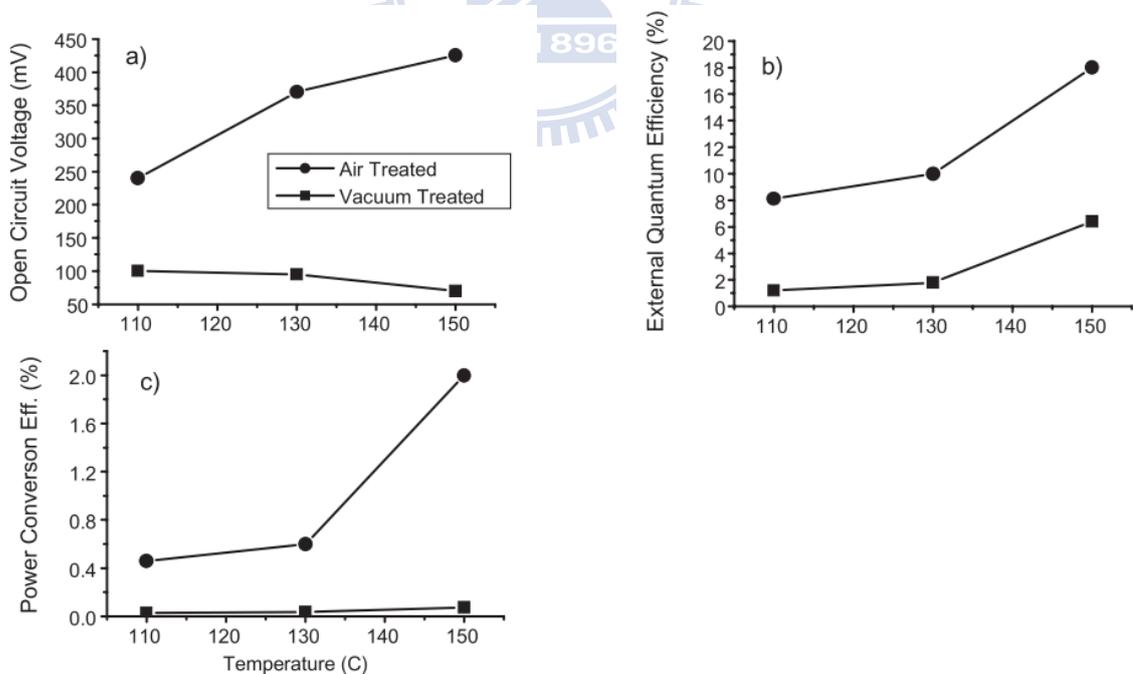


圖 2-8 光伏元件在大氣及惰性氣體下進行不同溫度之熱處理的三種特性圖

(a) V_{oc} (b) EQE (c) PCE^[35]

2-4 PbSe、PbS 官能基置換之方法 (Ligand Exchange Process)

有效除去油酸的方式除了使用熱處理法外，亦可使用化學處理法，將油酸置換成較短碳鏈的官能基以促進電子的傳遞。以下介紹常用的官能基交換法：

1. 薄膜化學處理法 (Chemical-Treatment Method)

2005 年 D. V. Talapin 在氮氣系統下將 PbSe 薄膜浸泡在聯氨(hydrazine)溶液中進行化學處理^[36]，發現化學處理後的薄膜導電性增加，但會出現一些裂縫。因此 D. V. Talapin 利用旋轉塗佈第二層甚至第三層較薄的 PbSe 薄膜來填補這些裂縫。裂縫的產生起因為長碳鏈油酸官能基被置換成短碳鏈官能基後，分子間距變短，導致薄膜體積損失。2008 年 A. J. Nozik 團隊探討使用不同氮類官能基進行薄膜化學處理法對 PbSe 薄膜所造成的影響^[34]，從中發現不同氮類所能置換的油酸官能基的量不同，如表 2-2 及圖 2-9。但置換後薄膜皆會出現裂縫，只是裂縫的大小會有所差異，如圖 2-10。

2. 層層浸泡塗佈法 (Layer-By-Layer Dip-Coating Method, LBL)

2008 年 A. J. Nozik 團隊利用層層浸泡塗佈法進行官能基置換^[37]，將油酸置換為 1,2-ethanedithiol，藉由此 cross-linker 及 LBL 方式成功製備出沒有裂縫且具有一定主動層厚度的 PbSe 薄膜。他們發現若只進行單次的浸泡塗佈法，由於油酸官能基被取代後，分子間距變短，薄膜體積損失情況

明顯，PbSe 薄膜會出現大量的裂縫，所以利用層層浸泡塗佈法可以有效填補 PbSe 薄膜中的裂縫，並且藉由多次的浸泡達到所需的主動層厚度。層層浸泡塗佈法（簡稱 LBL）的過程是在手套箱中以手拿著基板，將基板浸泡在稀薄的 PbSe 溶液中，再緩慢地將基板從溶液中移出，待其乾燥後將基板浸泡到一個裝有改質劑的燒杯中數秒，快速移除並乾燥之，重複多次上述步驟即可。同年，A. J. Nozik 團隊在手套箱中放入機械浸泡塗佈機^[38]，取代先前的人手浸泡塗佈方式進行 LBL 的過程，使製程更加標準化。

3. 溶液相官能基置換法（Solution-Phase Ligand Exchange）

不論使用薄膜化學處理法和層層淨泡塗佈法進行 PbSe 官能基置換皆有一個缺點就是兩者皆僅能以 PbSe 薄膜型態呈現，量子點無法和其他材料摻雜，侷限了 PbSe 的應用。有鑑於此，溶液相官能基置換法克服了這個問題，讓 PbSe 的官能基得以在溶液的狀態下進行置換。溶液相官能基置換法的步驟為先將 PbSe 分散在有機溶劑中，在惰性環境下加入欲置換的改質劑攪拌一段時間後，再加入異丙醇沉降量子點。2005 年，E. H. Sargent 團隊使用溶液相官能基置換法將 PbS 的油酸官能基置換成 octylamine，再與 MEH-PPV 混摻製備成紅外光偵測元件及光伏電池^[39]。

4. 兩步驟官能基置換過程（Two-Step Ligand Exchange Process）

2008 年，E. H. Sargent 團隊結合溶液相官能基置換法和薄膜化學處理法對 PbSe 及 PbS 進行化學處理^[40,41]。其原因為若一開始即使用短碳鏈官

能基置換油酸官能基，容易造成粒子聚集，導致裂縫產生，形成不平整的薄膜。故其使用溶液相官能基置換法先將 PbSe 表面的油酸官能基置換成較短碳鏈官能基 octylamine，旋轉塗佈形成薄膜後，再將此薄膜浸泡至 benzenedithiol 進行薄膜化學處理法。此種兩步驟官能基置換過程不僅可以將油酸官能基置換成短碳鏈官能基，拉進 PbSe 分子間距離，增加電子遷移率，更重要的是可以減少僅使用薄膜化學處理法產生的裂縫，形成較緻密的薄膜^[40]。亦有研究指出，將 PbS 量子點進行兩步驟官能基置換方式將氨類官能基取代為硫醇類官能基時，由於提高了載子遷移率，使得能量轉換效率會有 1.4 倍的成長^[41]。2010 年，Franky 教授亦對兩步驟官能基置換方式做相關研究，利用 SEM 及 AFM 圖像證明藉由中間步驟先將油酸置換為 octylamine，再將薄膜做表面化學處理，可以同時達到有效降低量子點間距和保持薄膜表面平整性，如圖 2- 11、圖 2- 12，進而提升載子遷移率，增加電流密度^[42]。

表 2- 2 PbSe 薄膜進行不同氨類官能基的化學處理後其結構及電性^[34]

treatment	% oleate removed	Δ NC spacing, Å	$\Delta h\nu_{\text{exciton}}$, meV	σ , S cm ⁻¹	type	mobility, cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	$I_{\text{ph}}/I_{\text{dark}}$
hy aceto	2-7	8	10-13	5×10^{-3}	n	0.5-1.2	2-3
hy EtOH	85-90	10	36-39	5×10^{-2}	n	n/a	2-3
me EtOH	80-90	9	25-30	1×10^{-4}	p	n/a	2
py EtOH	15-20	n/a	10-14	5×10^{-3}	p	n/a	2-3
EtOH	15-20	5.5	12	1×10^{-2}	p	n/a	2-3

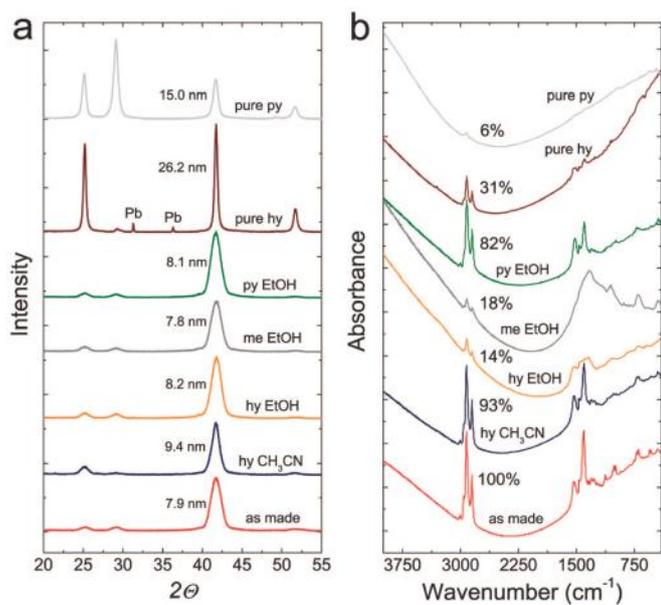


圖 2-9 使用不同官能基進行化學薄膜處理法之 PbSe 薄膜的 (a) WAXS (b)

FTIR 圖譜^[34]

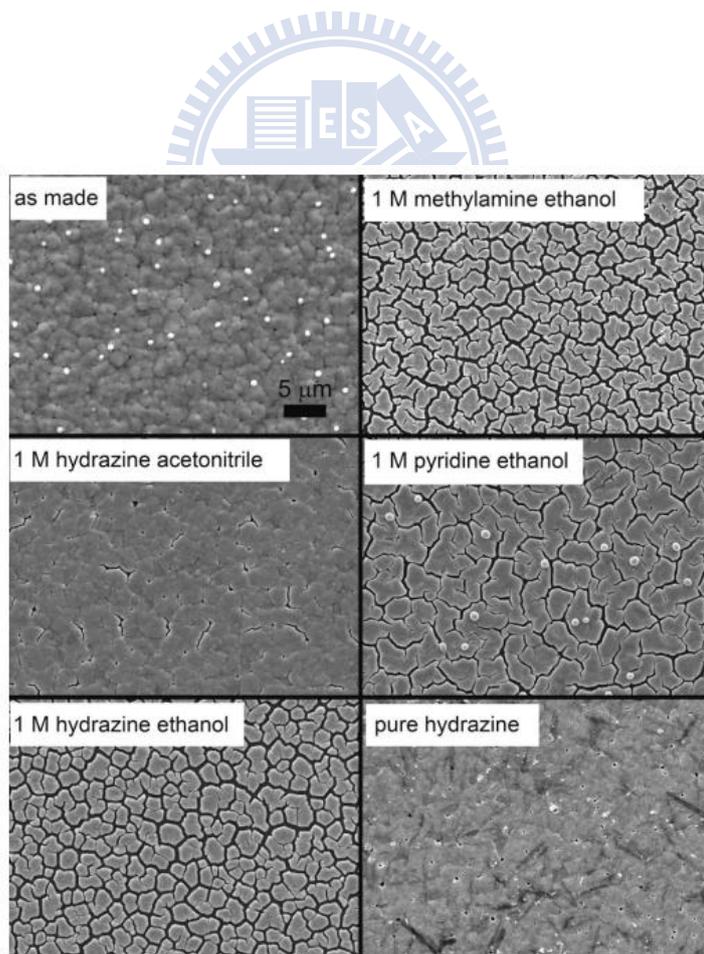


圖 2-10 PbSe 薄膜進行不同氨類官能基化學處理後的 SEM 圖^[34]

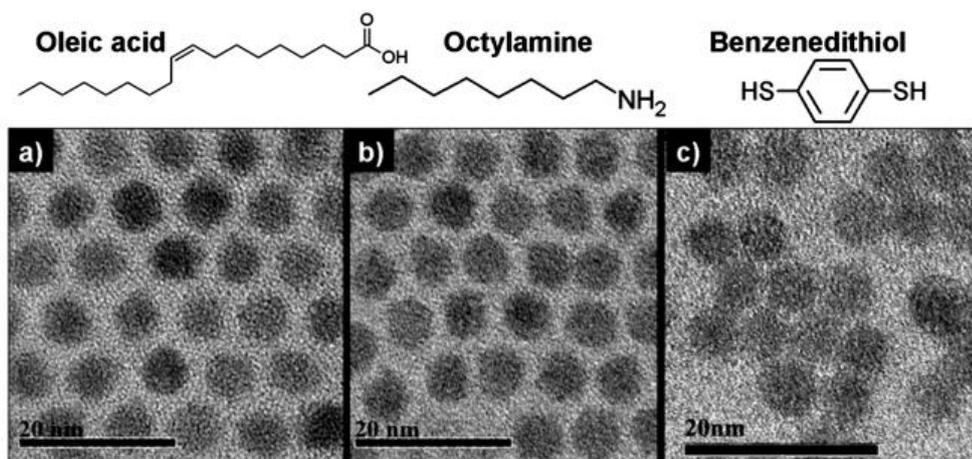


圖 2- 11 不同官能基之 PbSe 量子點的 TEM 圖^[42]

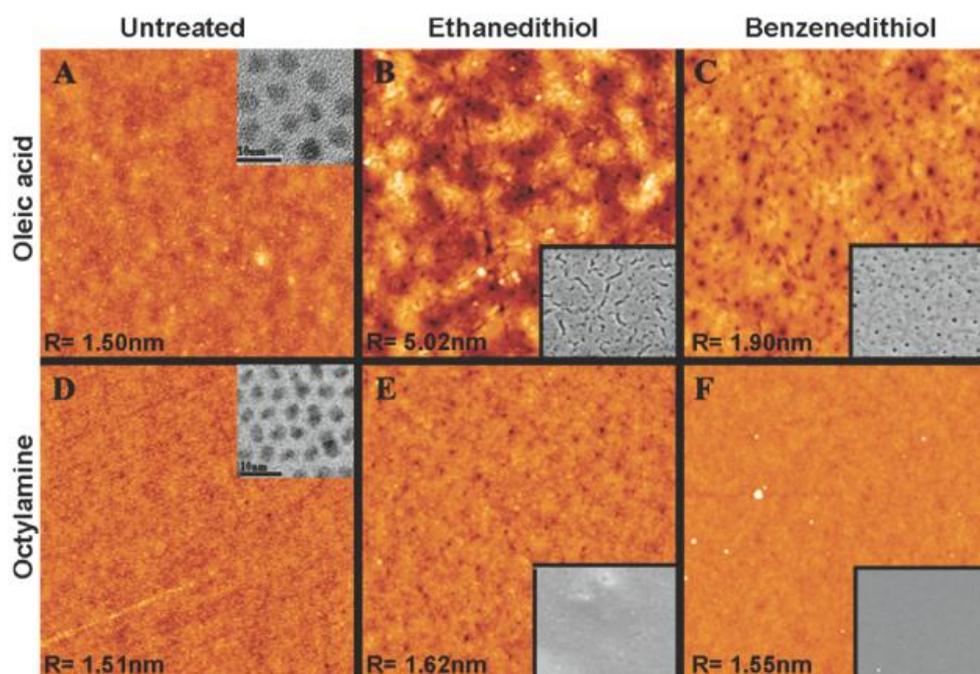


圖 2- 12 PbSe 量子點經不同的官能基置換處理所觀測之 AFM 圖。內圖 A、D 為 TEM 影像；B、C、E、F 為 SEM 影像^[42]

2-5 PbSe、PbS 之光電元件結構

從太陽光譜上觀察發現太陽光抵達地表時是一個跨越可見光及紅外光

範圍的一個極寬光譜，如圖 2- 13^[43]，約有一半的太陽光能量落在紅外光範圍，三分之一坐落在波長 1000 nm 以上。由表 2- 3^[43]可以發現，不論是單一接面太陽能電池或是多重接面太陽能電池都在近紅外光波段有最理想吸收。因此，若能有效利用太陽光中的紅外光，設計可吸收紅外光波段的量子點材料光伏元件，則對於光電轉換效率的提升有很大的助益。

使用可以吸收紅外光波段的 PbSe 及 PbS 除了在波段的選擇上可以增加光伏元件的光電轉換效率外，其多重載子效應也是增加效率的因素之一。在材料的準備上，由於可以使用簡單的溶液法合成量子點，所以 PbSe 和 PbS 在元件上的應用也相當廣泛。一般 PbSe 和 PbS 常見的光電元件結構可以大方向區分為全無機太陽能電池（All-Inorganic Bulk Solar Cell）和無機-高分子太陽能電池，以下分別對這兩種元件結構做介紹：

2-5-1 全無機之太陽能電池（All-Inorganic Bulk Solar Cell）

傳統太陽能電池所使用的有機材料雖然在價格上有減少的潛力，但因為其吸收光譜範圍較窄以及低的載子遷移率，限制了元件的光電轉換效率，導致在商業上應用的可行性降低。有鑑於此，無機材料由於不僅可以使用溶液法合成出不同形狀及大小的奈米粒子並藉此來調控其吸收光譜的範圍，也因為在無機材料中的載子遷移速率較快，使全無機太陽能電池受到學者的廣泛討論。2005 年，A. P. Alivisatos 設計了一種利用溶液法製備的極薄 donor-acceptor 全無機太陽能電池，其使用 CdSe 和 CdTe 奈米棒為材

料製備太陽能電池，並比較摻雜、雙層結構和單一材料的效率。其中，以雙層結構的光電轉換效率較佳，且元件經燒結後太陽能光電轉換效率最高可達 2.9%，如圖 2- 14^[16]。

2008 年 E. H. Sargent 團隊利用溶液法製備 PbS 和 PbSe 全無機太陽能電池^[41,44]。其中，PbS 量子點製備之元件其太陽光能量轉換效率達 1.8%、紅外光能量轉換效率達 4.2%，元件結構如圖 2- 15^[44]。此團隊亦利用兩步驟官能基置換法置換 PbSe 的油酸官能基並製備出全無機太陽能電池，當入射光波長為 975 nm 時，其紅外光能量轉換效率達 3.6%，這是首次 PbSe 量子點光伏元件之紅外光效率超過 1%^[40]。同年，A. J. Nozik 團隊利用層層浸泡塗佈法置換成短碳鏈官能基（1,2-ethanedithiol）亦製備出全無機太陽能電池，其太陽光能量轉換效率達 2.1%^[38]，如圖 2- 16。

2-5-2 無機-高分子元件

由於傳統太陽能電池所使用的有機材料缺點為吸收光譜範圍較小以及低的載子遷移率，所以為提升有機高分子太陽能電池之光電轉換效率，可以把無機材料與共軛高分子作結合，製備成摻雜結構或雙層結構的無機-高分子太陽能電池。

1. 總體混摻異質結構太陽能電池

2005 年 E. H. Sargent 團隊將吸光範圍為 400 到 600 nm 的 MEH-PPV 與官能基置換成 butylamine 的 PbS 量子點進行混摻，依合成 PbS 量子點的

粒徑大小不同，可使吸光波長選擇性延伸至 800 到 2000 nm，此總體混摻異質結構之紅外光光伏元件的最大內部量子效率為 0.006%^[39]。同年，為提升內部量子效率，此團隊將混摻後的 PbS/MEH-PPV 薄膜以 220°C 燒結一小時，使激子可以在再結合前快速分離，讓短路電流提升了 200 倍，內部量子效率由原先的 0.006% 提升至 0.15%^[45]。之後，不同研究團隊相繼投入利用 PbS 或 PbSe 量子點與共軛高分子進行混摻的研究^[46-52]，以不同材料或是元件結構製成總體摻雜異質結構太陽能電池，如圖 2-17。

2. 雙層異質結構太陽能電池

2005 年，E. H. Sargent 團隊將有機共軛高分子 P3OT 與官能基置換成 butylamine 的 PbS 量子點做成雙層異質結構^[53]，旋轉塗佈在有 PEDOT:PSS 的 ITO 玻璃上，並蒸鍍上鋁電極，如圖 2-18，得到最佳外部量子效率超過 1%。之後，G. D. Scholes 團隊亦在 2007、2008 年發表使用 P3HT 與 PbS 量子點製備雙層異質結構太陽能電池^[54,55]，如圖 2-19。其中將 PbS 的油酸官能基置換成乙酸乙酯，旋轉塗佈在 ITO 玻璃上，以 200~260°C 燒結一小時，再旋轉塗佈 P3HT，並以 100°C 燒結 1 小時，蒸鍍上鋁電極得此元件。元件中 PbS 量子點扮演電子傳輸層的角色，而 P3HT 則幫助了電洞的傳輸。其光電轉換效率最高可達 0.0198%^[55]。

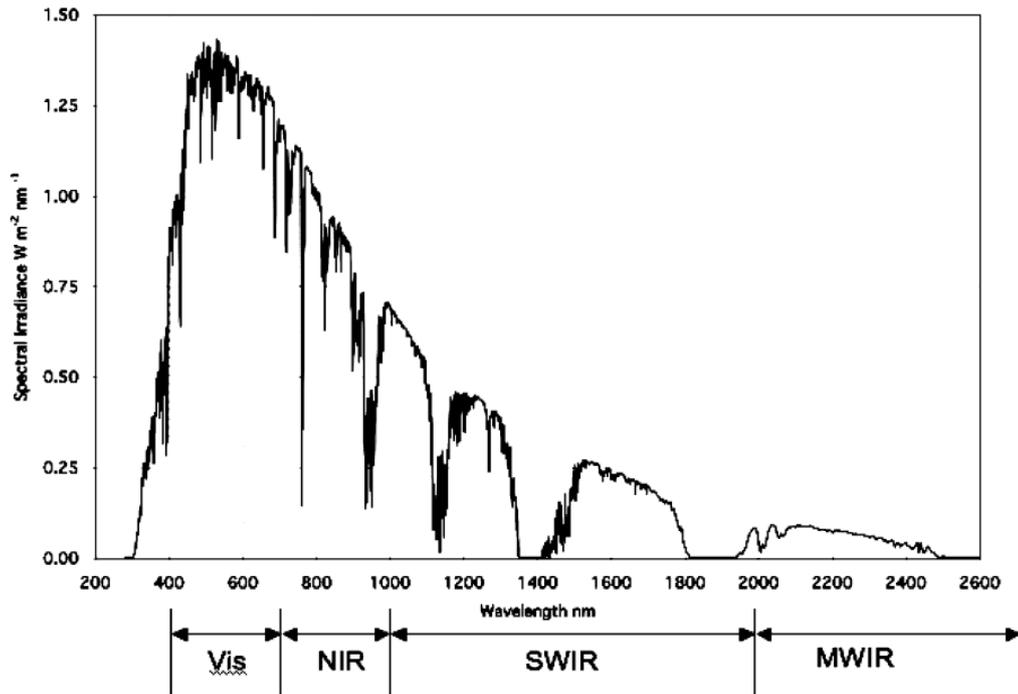


圖 2- 13 到達地表的太陽能光譜 (AM1.5) ^[43]

表 2- 3 n-接面太陽能電池之最大能量轉換效率及相對應最理想能階^[43]

Number of junctions	If unconcentrated (1 sun)		If maximally concentrated:	
	Limiting efficiency	Optimal bandgap(s)	Limiting efficiency	Optimal bandgap(s)
1	32.5	1.13 eV 1.10 μm	44.6	0.94 eV 1.32 μm
2	44.1	0.94, 1.64 eV 1.32, 0.76 μm	59.4	0.71, 1.41 eV 1.75, 0.88 μm
3	49.7	0.71, 1.16, 1.83 eV 1.75, 1.07, 0.68 μm	66.6	0.69, 1.16, 1.84 eV 1.80, 1.07, 0.67 μm

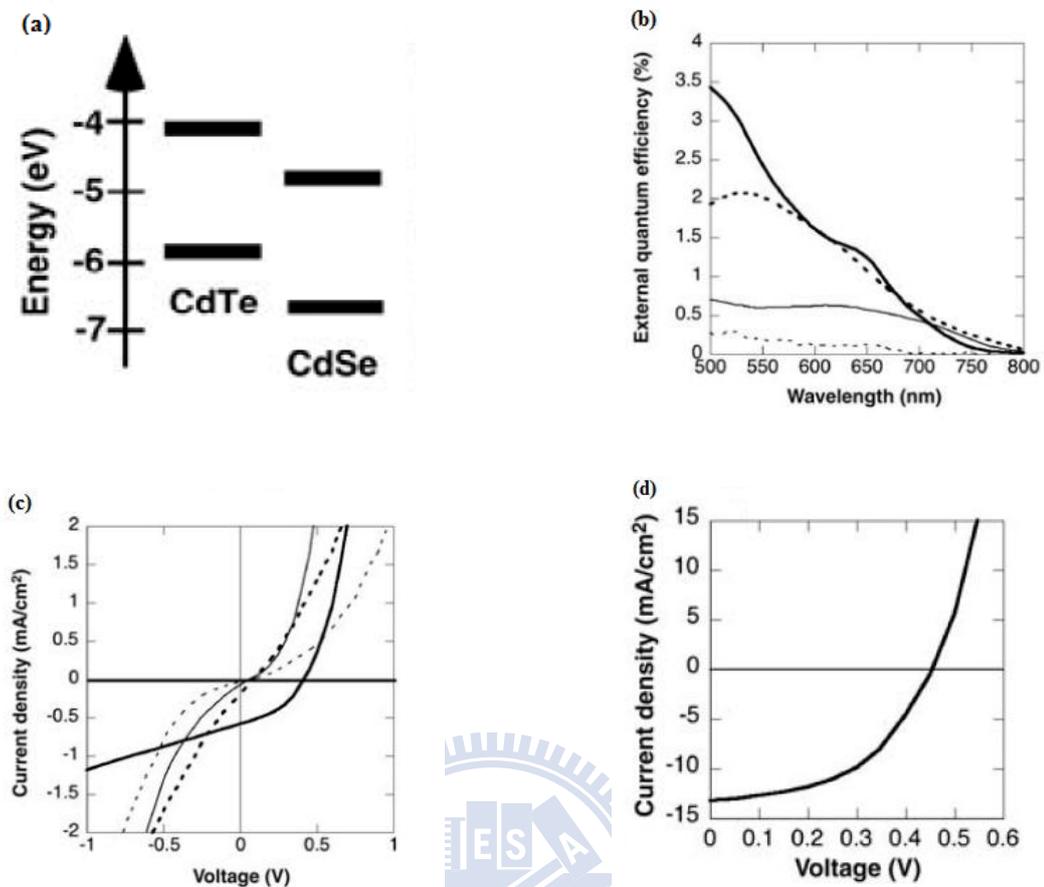


圖 2- 14 (a) CdTe 及 CdSe 奈米棒之能階圖；(b) 元件 EQE 圖；(c) 圖 (b) 中元件之 I-V 圖；(d) CdSe/CdTe 雙層結構元件經燒結後之 I-V 圖。(bilayer/粗體實線；blend/粗體虛線；CdTe/實線；CdSe/虛線) [16]

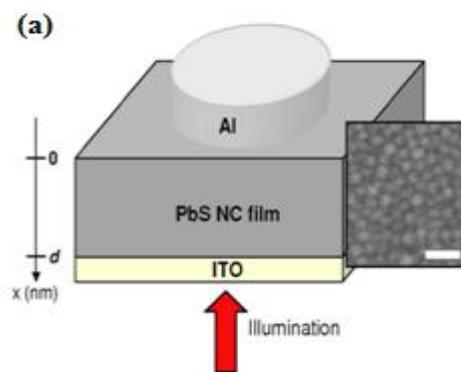


圖 2- 15 以 PbS NCs film 為主動層製備之全無機太陽能電池元件結構^[44]

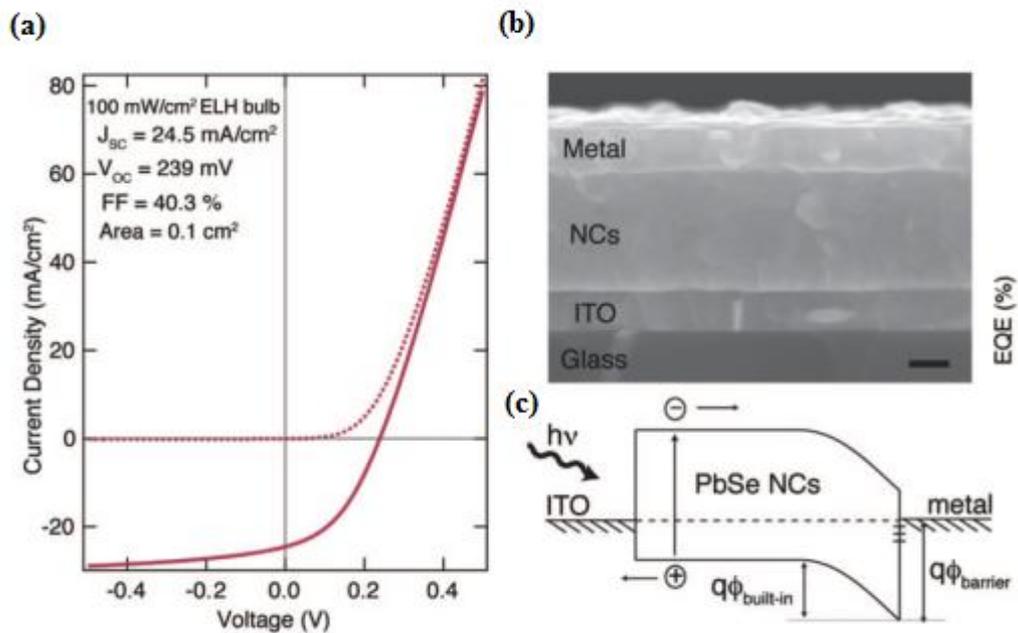


圖 2- 16 以 PbSe NCs film 為主動層製備之全無機太陽能電池 (a) I-V curve

(b) SEM crosssection, scale bar 為 100nm (c) 預測之能階示意圖^[38]

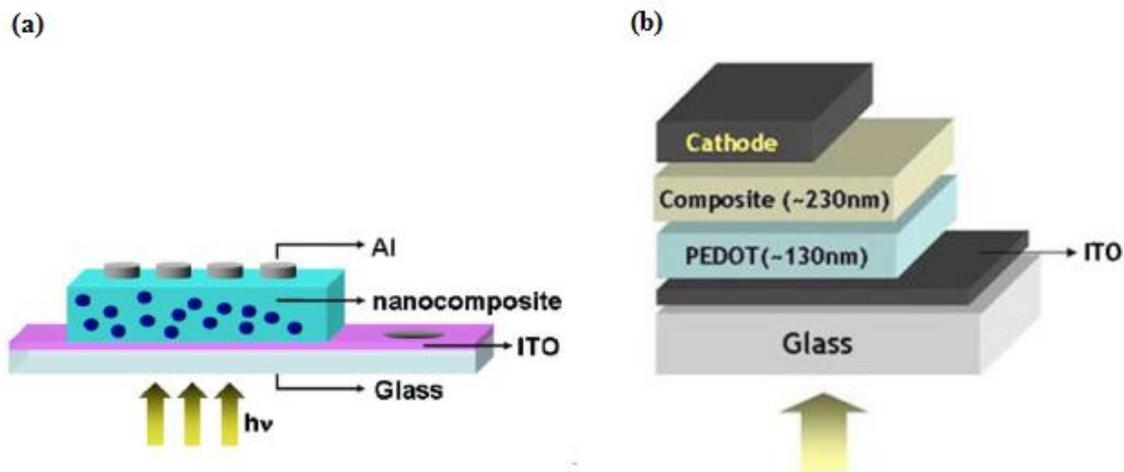


圖 2- 17 不同總體摻雜異質結構太陽能電池元件示意圖 (a) 無

PEDOT:PSS^[53] (b) 有 PEDOT:PSS^[50]

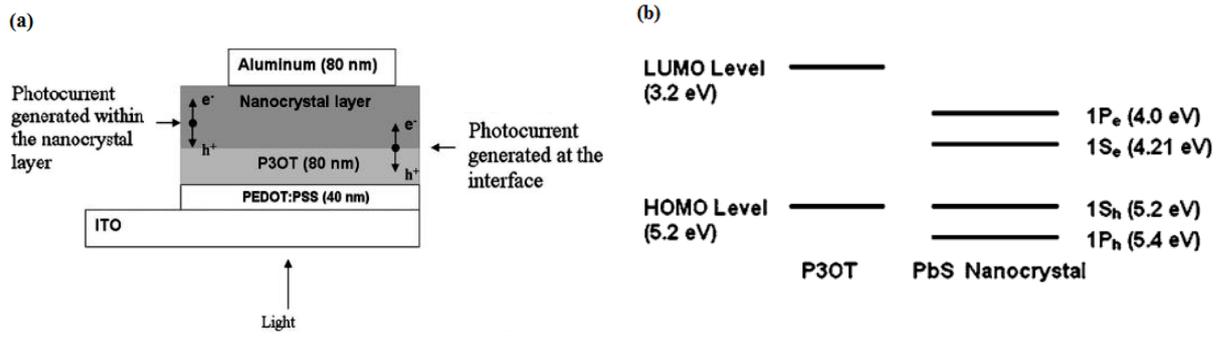


圖 2- 18 有機共軛高分子 P3OT 與無機量子點 PbS 之雙層異質結構太陽能電池 (a) 元件圖 (b) 能階圖^[53]

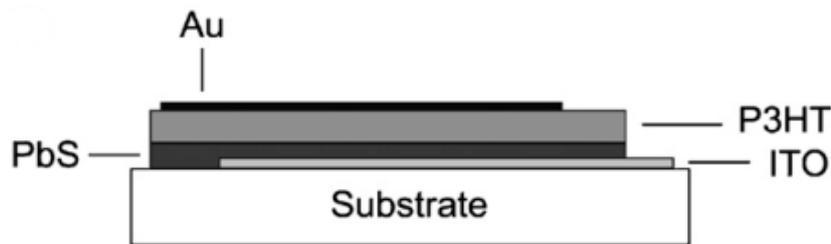


圖 2- 19 雙層異質結構 (PbS/P3HT) 太陽能電池元件結構^[55]

2-6 研究動機和目的

到達地表上的太陽能約有一半位於紅外光範圍，而現今大部分太陽能電池所使用的有機材料其吸收光位置在可見光範圍。此篇研究希望製備出一個可以充分利用太陽光譜中可見光到紅外光範圍的全無機太陽能電池。

PbSe 量子點除了可以吸收可見光到紅外光波段的能量外，藉由控制粒徑大小還可調控吸收光的波段位置，再加上其具有多重載子效應，當材料吸收一個光子後可以產生兩對以上的電子電洞對。所以在材料的選擇上，我選擇以 PbSe 量子點做為元件的主動層，利用簡單的溶液相合成法合成出表面接上油酸官能基的 PbSe 量子點，再藉由兩步驟官能基置換方式，將油酸官能基置換成短碳鏈官能基以促進載子的傳遞，並且達到將薄膜表面平整化的功用，期望能夠有效提升太陽能電池元件效率。

第三章 研究方法

3-1 實驗藥品

藥品名稱	化學式	純度(%)	製造商
Lead oxide	PbO	99.99	Aldrich
Oleic acid	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	90	Aldrich
1-octadecene	C ₁₈ H ₃₆	90	Lancater
Selenium	Se	99.999	Aldrich
Trioctylphosphine	[CH ₃ (CH ₂) ₇] ₃ P	90	Aldrich
Methanol	CH ₃ OH	99.99	TEDIA
Toluene	C ₆ H ₅ CH ₃	99.99	TEDIA
Hexane	C ₆ H ₁₄	95	TEDIA
Acetonitrile	CH ₃ CN	99.99	Sigma-Aldrich
n-Butylamine	CH ₃ (CH ₂) ₃ NH ₂	98.0	Fluka
1,2-ethanedithiol	HS(CH ₂) ₂ SH	98.0	Sigma-Aldrich
PEDOT:PSS	poly(3,4-ethylenedioxythiophene)):poly(styrene sulfonate)		Baytron P VP AI 4083
n-Octane	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃		TEDIA

* Acetonitrile：吸入或吞食有害，導致氰化物中毒。蒸氣可能照成頭痛、困惑、焦慮、噁心、嘔吐、心跳不規律、食入或嘔吐時可能引起倒吸入肺部。

* Lead oxide：會刺激黏膜、眼睛、皮膚，損害造血、神經、消化系統及腎臟。

3-2 實驗儀器

穿透式電子顯微 (Transmission Electron Microscope, TEM)

廠牌、型號：FEI, TECNAI1G²，操作電壓 200 k eV.

原理及功能簡介：穿透式電子顯微鏡是利用高能電子束（一般約在 100k eV - 1M eV）穿透厚度低於 100 nm 以下的薄試片樣品。電子束和試片內的各種原子晶格產生不同程度的散射及繞射現象，散射後的電子以不同的路徑通過後續的透鏡和透鏡光圈，形成明暗對比之影像，再藉由螢光板或是 CCD 來呈現微結構影像。

樣品製備：將欲觀測的量子點溶於適當溶劑中，以滴管吸取適量樣品滴在鍍有碳膜的銅網上，以拭鏡紙快速的吸收多餘的溶液以確保薄膜為單層的结构，靜置揮發後即可在 TEM 儀器下觀測。

掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM)

廠牌、型號：JEOL, JSM-6500F

原理及功能簡介：電子束經電子槍射出後，由約 0.2 - 40kV 的電壓加速後經過三個電磁透鏡所組成的電子光學系統，使電子束聚集而照射至試片表面。經由掃描線圈使電子束產生偏折，使其對試片表面做二度空間的掃描，此掃描動作與陰極射線管 (CRT) 上的掃描動作同步。電子束與試片相互作用，激發出二次電子與反射電子，這些電子被偵測器偵測到後，經過訊號處理放大後送到 CRT, CRT 上的亮度與對比則根據所偵測到的電子訊號

的強度而調變。由於試片表面任意點所產生訊號的強度，是對應到 CRT 螢光幕上對應點的亮度，因此，試片表面的形貌、特徵…等，可藉由此種亮點同步成像的方式表現出來。

能量散佈光譜儀 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS)

廠牌、型號：Oxford Instrument 7557

原理及功能簡介：以 X 光能量激發半導體晶體中的電子-電洞對，將所得的訊號轉換成能譜圖，對試片做定性及半定量分析。

樣品製備：SEM 試片及 EDS 試片製備方式相同，若樣品為金屬或導電性良好，則表面不需任何處理，可直接觀察；若為非導體，則需鍍上一層厚度約 50-200Å 的金屬膜（通常為金、Au-Pd 合金或鉑），膜層應均勻，以避免干擾試片表面。本實驗量子點旋轉塗佈在 ITO 玻璃上後，裁切成適當大小即可。

傅立葉轉換紅外線光譜儀 (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR)

廠牌、型號：Perkin-Elmer Spectrum 100

原理及功能簡介：研究某一化學分子或化學物種因吸收（或發射）紅外線輻射而在某些振動模式下產生振動或振動-轉動能量的變化。此外，紅外線光譜儀經過傅立葉轉換儀器後可獲得（1）較大能量輸出（2）頻率準確度及精準度非常高（3）多重性。藉由紅外線光譜的分析，化合物的鑑定與含量得以鑑定。實驗中使用只經過一次全反射的調減全反射（Attenuated total

reflectance, ATR) 法分析。

樣品製備：將樣品旋轉塗佈在 ITO 玻璃表面，待溶劑揮發後即可。

紫外光-可見光-近紅外光光譜儀 (Near IR-Ultraviolet-visible Spectroscopy)

廠牌、型號：Hitachi, U4100

原理及功能簡介：藉以量測材料對限定範圍內不同波長的光吸收、反射及穿透情況，來鑑定分子鍵結、結構或分析其基本光學性質。

樣品製備：

solution：將量子點溶於適當溶劑（本實驗使用四氯乙烯）後放置在石英容器中，調整好儀器參數後即可量測。

film：將 sample 旋轉塗佈在 ITO 玻璃上，即可量測。

原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope, AFM)

廠牌、型號：Digital Instruments Nanoscope III

原理及功能簡介：利用 xy 壓電移動平台，使微細的探針在樣品表面來回掃描偵測，並且利用回饋迴路控制探針在 z 方向上的位置。當探針接觸到樣品表面時，探針與樣品表面的作用力會造成懸臂簧片之微小偏曲，並將此偏曲訊號轉換成電流，輸入回饋迴路，可得到樣品的表面形貌。

樣品製備：將樣品旋轉塗佈在 ITO/PEDOT:PSS 上即可觀測。

熱蒸鍍機 (Thermal Coater)

廠牌、型號：ULVAC，CRTM-6000

原理及功能簡介：利用高電流使加熱器鎢舟的溫度加熱至超過欲蒸鍍金屬的蒸發溫度，使欲加熱金屬蒸發。金屬蒸發後冷卻，凝結在晶圓上。從蒸鍍物的質量、鎢舟與晶圓的距離大致可推算出最後的沉積厚度，也可以用質量偵測追蹤器來監控。此熱蒸鍍機提供多種金屬電極的製作，並且可以同時蒸鍍兩種材料，具有直流電蒸鍍控制器，可以進一步蒸鍍有機小分子。

樣品製備：將欲蒸鍍電極的元件，放入蒸鍍機的腔體中，並且將欲蒸鍍的金屬放置在鎢舟上，設定鍍率以及蒸鍍電極的厚度，待腔體氣體壓力小於 2×10^{-6} torr 後，開始加熱鎢舟使金屬蒸發，達到金屬薄膜沉積的目的。

旋轉塗佈機 (Spin Coater)

廠牌、型號：Laurell，WS-400B-6NPP/LITE

Vacuum Drying Oven

廠牌、型號：Channel，VO-30L

元件測量設備

* 模擬太陽光源 (AM1.5G irradiation (100 mW cm^{-2}))

廠牌、型號：Newport，66902-150W Xenon Lamp Solar Simulator

原理及功能簡介：由於自然的太陽光源會受到各種因素所干擾，所以使用模擬太陽光源可以將實驗參數固定在相同的條件下。利用氙氣燈搭配透鏡

可以模擬出光源頻譜強度為 AM1.5 且均勻穩定的光源。

* 光強度偵測計

廠牌、型號：OPHIR Thermalpie

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

* 紅外光光源

廠牌、型號：Newport ，LQN830

* 電性分析儀

廠牌、型號：Keithley ，Model 236

原理及功能簡介：能做一電壓源並偵測電壓和電流，靈敏度 10fA， $10\mu V$

* 外部量子效率量測（External Quantum Efficiency，EQE）

使用 SPF50 光譜儀量測，並以 Si cell 校正 300-1060 nm 波段的光、以 Ge cell 校正 1060-1800 nm 波段的光。

表面輪廓儀（Surface Profiler）

廠牌、型號：Veeco，Dektak 150

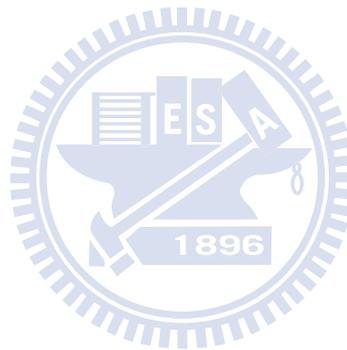
原理及功能簡介：表面輪廓儀又稱為 alfa-step，一般用來量測薄膜厚度。

常應用在量測金屬蝕刻深度、光阻塗佈厚度、半導體化合物元件厚度以及觀察薄膜成膜性質與缺陷等等。表面輪廓儀是由二維平台、鑽石探針、LVDT、

高放大倍率照相機和電腦控制系統所組成。鑽石針頭輕掠過試片表面，將

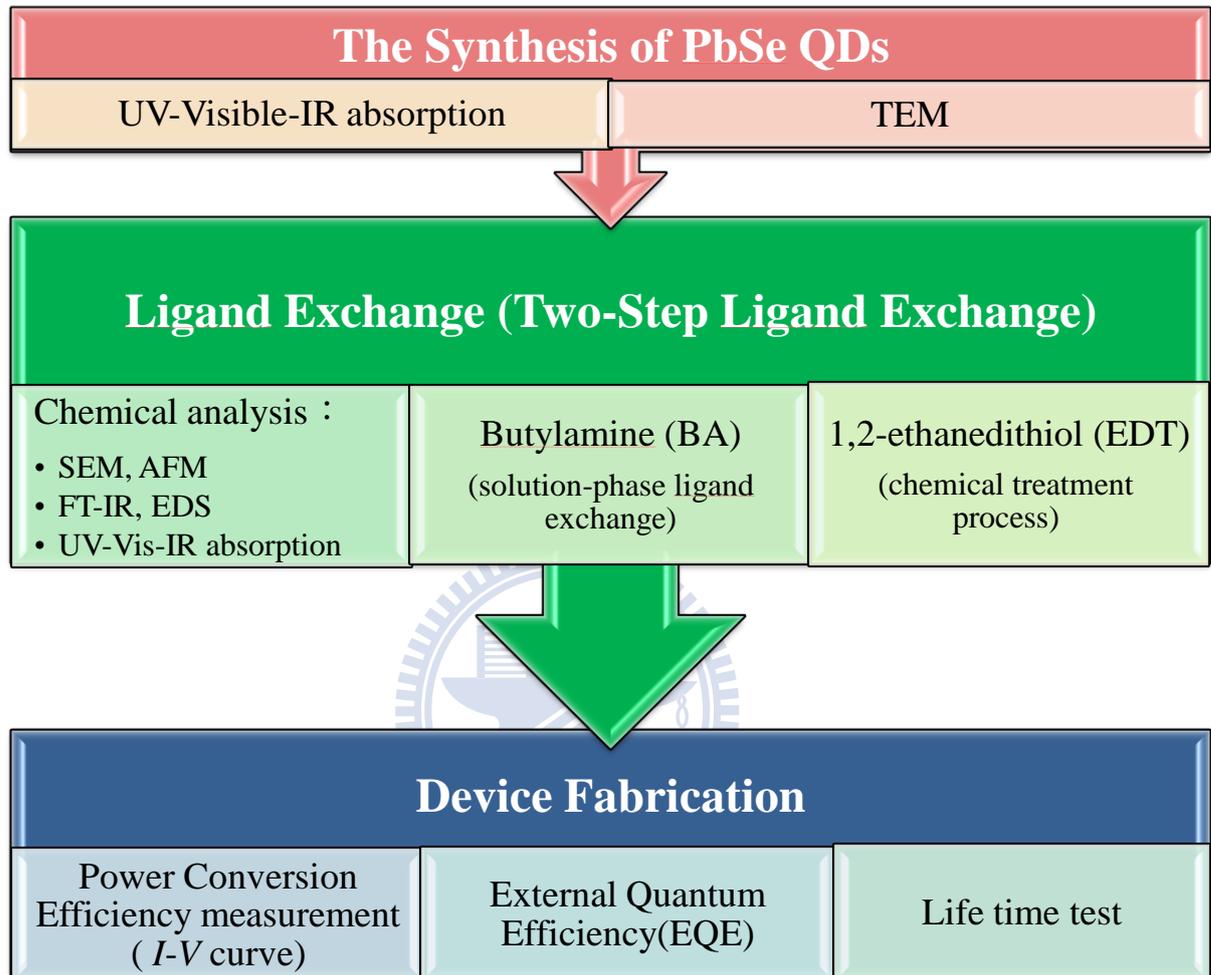
試片表面粗糙影響轉換為探針的垂直移動，透過 LVDT (Linear Variable Differential Transformer) 產生電子類比訊號，經由類比-數位轉換器將類比訊號轉換成數位訊號，傳送至電腦系統得到訊號圖，最後利用軟體作掃描數據分析，可得到薄膜表面的資訊。

樣品製備：將薄膜以鋒利的刀片用力劃一刀刮除即可。



第四章 實驗

4-1 實驗架構



4-2 實驗方法

4-2-1 合成 PbSe 量子點

在氫氣系統下操作，將氧化鉛 (PbO) (0.8920 g, 4.000 mmol)、oleic acid (OA) (2.825 g, 10.00 mmol) 和 1-octadecene (ODE) (12.83 g) 加入三頸瓶中，攪拌加熱至 160°C，使完全溶解固體粉末並轉變成無色澄清溶

液。此時，將10 % Selenium-trioctylphosphine (Se-TOP) (6.4 g) 溶液快速注入160°C的PbO solution，溶液溫度降至約150°C，使PbSe nanocrystals成長至不同大小，而後 quench PbSe量子點在冰水浴中一分鐘。利用甲醇及甲苯將PbSe量子點經多次的離心後收集保存，流程圖如圖4- 1所示。

4-2-2 置換官能基

在充滿氮氣的手套箱中操作，將 4-2-1 中所合成的 PbSe 量子點以 25 mg/ml 的濃度分散在 butylamine 中攪拌三天，再加入 isopropanol 離心後再以 80 mg/ml 的濃度分散在 octane 中，如圖 4- 2 所示。

4-2-3 元件製備

將 pattern 好的 ITO 玻璃依序用清潔劑、甲醇、丙酮和異丙醇在超音波震盪下清潔，放置在烘箱中乾燥一天。將清潔並乾燥後的 ITO 玻璃經過紫外光—臭氧機處理並以 7000 rpm 旋轉塗佈厚度約 25 nm 的 PEDOT:PSS，此試片經過 10 分鐘 150°C 退火處理後，在手套箱中將經過溶液法置換過 butylamine 官能基的 PbSe 量子點旋轉塗佈在 ITO 上，再將其浸泡在以 acetonitrile 為溶劑 0.01 M 的 EDT 溶液中 15 至 60 秒。嘗試使用不同層數及厚度的 PbSe 薄膜製成主動層（厚度約為 55~115 nm），並分別將不同參數的試片利用熱蒸鍍機在 10^{-7} torr 下，蒸鍍上厚度約為 20 nm 的鈣和 100 nm 的鋁的上電極，元件的 active area 約為 0.04 cm^2 ，此元件製備過程如圖 4- 3。

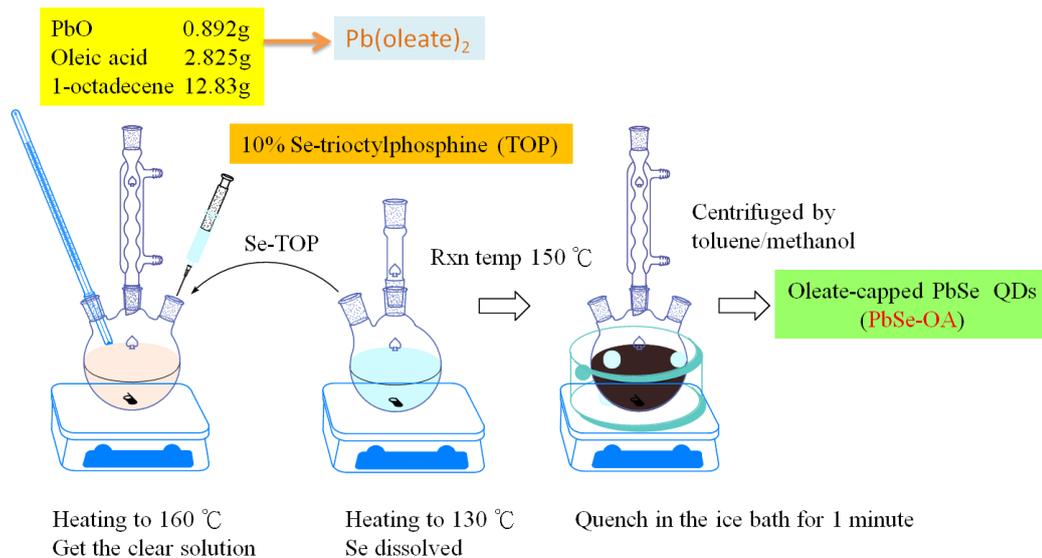


圖 4- 1 合成 PbSe 量子點過程示意圖

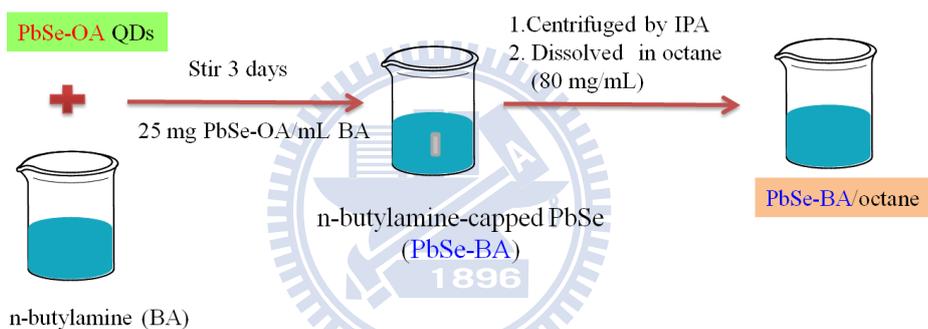


圖 4- 2 進行溶液相官能基置換將油酸置換成 butylamine 示意圖

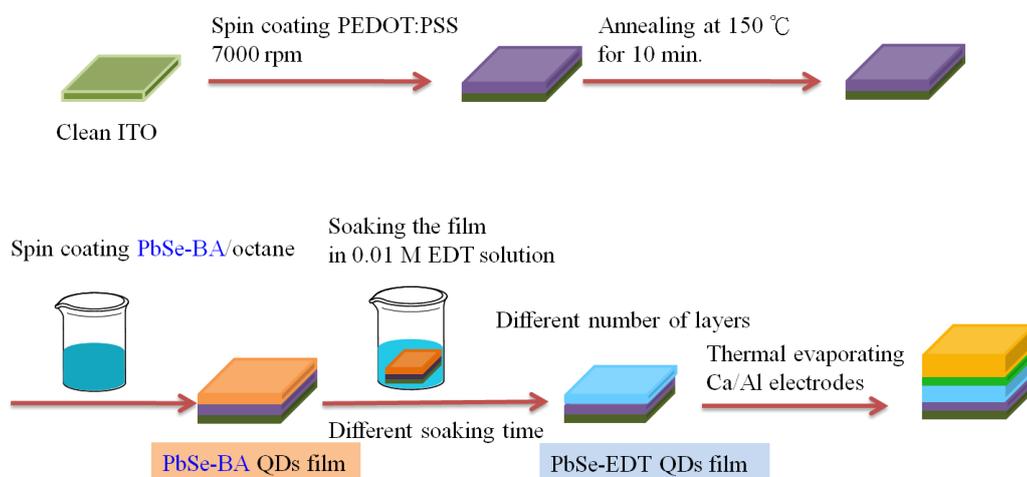


圖 4- 3 元件製備過程示意圖

第五章 結果與討論

5-1 合成 PbSe 量子點之反應時間對粒徑大小所造成之影響

本實驗在氬氣系統下操作，使用溶液相合成法合成出表面接上油酸官能基的 PbSe 量子點，將 PbO、oleic acid (OA) 和 1-octadecene (ODE) 加入三頸瓶中，攪拌加熱至 160°C，使固體粉末完全溶解並轉變成無色澄清溶液。其中，PbO 為提供 Pb 的來源，加熱至 160°C 使 PbO 和 oleic acid 形成 Pb(oleate)₂ 前驅物。再將 Selenium-trioctylphosphine (Se-TOP) 溶液快速注入 Pb(oleate)₂ 溶液中，PbSe 量子點開始成核，此時反應溫度下降至約 150°C，PbSe 量子點不再成核，但反應溫度仍足夠提供已成核的量子點成長直至溶解的 Pb 被消耗殆盡。藉由固定反應溫度，改變反應時間，可以得到不同第一激發吸收峰波長的 PbSe 奈米粒子，從紫外光-可見光-近紅外光光譜儀量測可以發現當固定反應溫度在 150°C，反應時間從 42 秒到 100 秒，PbSe 量子點之第一激發吸收峰波長位置會從 1468 nm 到 1820 nm，如圖 5-1。將具有不同第一激發吸收峰波長之 PbSe 量子點在電子顯微鏡 (TEM) 的觀測下發現，依反應時間的不同，PbSe 量子點可以成長至不同大小，如圖 5-2，反應時間由 35 秒增加至 85 秒和 120 秒，量子點大小從約 4 nm 增加至 5.5 nm 和 7.5 nm。由實驗中 PbSe 量子點之吸收光譜圖及電子顯微鏡 (TEM) 觀測結果可以發現，當反應時間越長，PbSe 量子點之第一激發吸收峰波長會越長，其量子點大小增加。

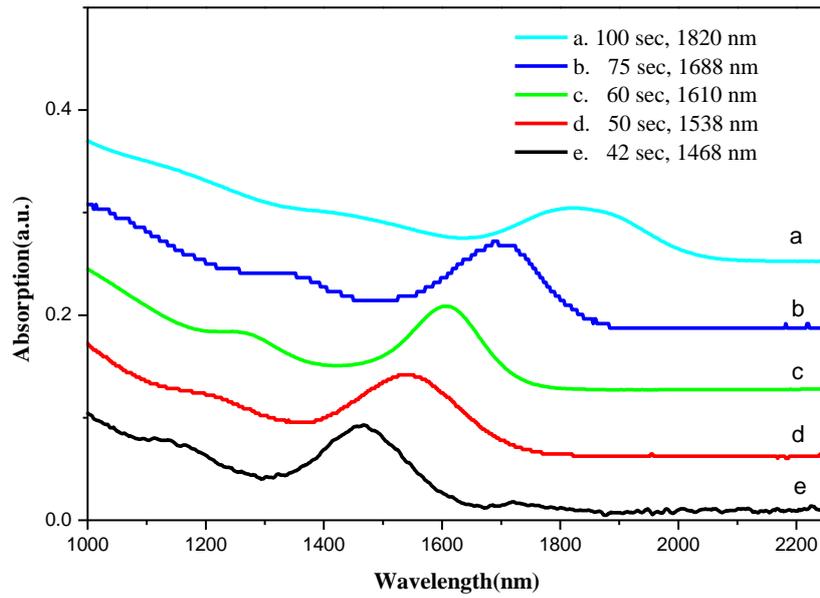


圖 5-1 固定反應溫度為 150°C ，不同反應時間下所合成之 PbSe 量子點吸收光譜圖



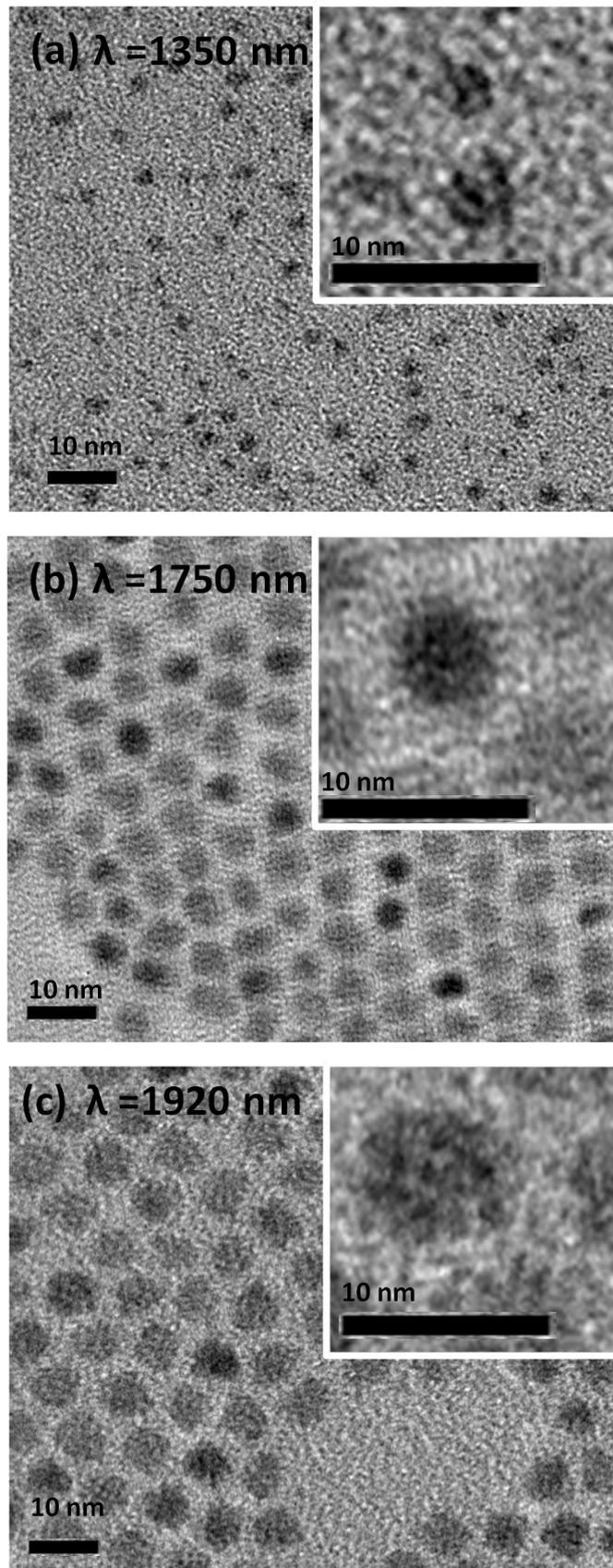


圖 5-2 不同第一激發吸收峰波長之 PbSe 量子點的 TEM 圖

5-2 兩步驟官能基置換前後之結構鑑定與性質分析

本實驗合成出表面接上油酸官能基的 PbSe 量子點，使用長碳鏈官能基可以避免量子點聚集並且使其穩定存在，但是油酸的長碳鏈會阻礙電子的傳輸，形成高度絕緣，所以必須將油酸置換成短碳鏈官能基以促進載子的傳遞。先後選擇使用 butylamine (BA) 及 1,2-ethanedithiol (EDT) 進行官能基置換的原因為希望兩種官能基化學鍵長差異不要過大，以防止在進行薄膜化學處理過程時量子點會突然被拉太近使得薄膜產生大量裂縫，且又考量官能基鍵長過短易使量子點在溶液相官能基置換過程時大量聚集。因此，選擇在手套箱中使用 BA 及 EDT 進行兩步驟官能基置換法，避免 PbSe 發生氧化，將 PbSe-OA 量子點分散在 butylamine 中，進行溶液相官能基置換，使量子點表面的油酸官能基置換成 butylamine。由於 butylamine 與油酸可以產生多氫鍵，互溶性極佳，推測反應為先除去 PbSe 量子點表面的油酸後再進行 butylamine 的官能基置換。旋轉塗佈經 butylamine 溶液相官能基置換過後的 PbSe 量子點在 ITO/PEDOT:PSS 試片上，再使用化學處理法將薄膜表面的量子點鍵結上 EDT，EDT 的硫醇官能基對於鉛引力較強，容易鍵結在 PbSe 量子點表面，此外也預期發揮 cross linker 的功效，藉由 EDT 兩個硫醇基鍵結上相鄰的兩個原子。希望從電子顯微鏡 (TEM) 觀測，如圖 5-3 可以發現 PbSe 量子點經過 butylamine 及 EDT 官能基置換處理後，由於量子點表面所鍵結的官能基碳鏈變短，且 EDT 在兩個量子點

間擔任 cross linker 的角色，使其量子點間距明顯變小，此為量子點接上官能基的有效證據。以官能基之化學鍵長與量子點間距做比對分析可以發現油酸、butylamine、EDT 化學鍵長分別約為 2 nm、0.6 nm 及 0.3 nm，與 TEM 圖中所觀測到的官能基置換前後之量子點間距分別約為 3 nm、1 nm、0.5 nm 結果在誤差範圍內且相符合。在 SEM 觀測下，如圖 5- 4 (a) 可以發現，原先 PbSe-OA 量子點所旋轉塗佈在 ITO/PEDOT:PSS 上之表面形貌極度不平整。經過 butylamine 的溶液相官能基置換過程後，由於長碳鏈被 butylamine 置換，導致量子點的排列較緊密，也因為多餘的油酸被去除，使得薄膜表面形貌變得相當平整，如圖 5- 4 (b)。從圖 5- 4 (c) 可以發現，浸泡過 EDT 溶液的薄膜表面由於再次縮短了 PbSe 量子點間的距離，導致薄膜有明顯的體積損失，產生長度從數奈米到數微米不等的裂縫。雖然薄膜經過 EDT 薄膜化學處理法後會出現裂縫，但是由於浸泡過 EDT 溶液後，PbSe 可以在第一層上面繼續塗佈上第二層 PbSe-BA，有利於主動層厚度的增加，且可以發揮除去油酸官能基的功效，故仍考慮對元件做薄膜化學處理。相較於實驗中所採用的 butylamine 的溶液相化學處理，可以發現若對 butylamine 採用化學薄膜處理法，由於已排列好的 PbSe-OA 量子點會因為油酸官能基被 butylamine 置換且溶解帶走大量的油酸，使得量子點間距驟減，雖可拉近量子點間的距離卻也因此使得薄膜產生大量裂縫，如圖 5- 4 (d)。若是實驗中採取一步驟 EDT 表面化學處理法，從圖 5- 4 (e) 可發

現，薄膜表面會有很大的空隙產生，原因和使用 butylamine 做薄膜化學處理法相同，排列好的 PbSe-OA 量子點因為突然被拉近距離而產生間隙。若是 1,2-ethanedithiol 採用溶液相官能基置換法，由於硫醇的硫與鉛的鍵結很強，導致量子點會有嚴重的聚集現象。

將經過官能基置換過程前後的量子點薄膜在原子力顯微鏡 (AFM) 下做表面性質的觀測發現，如圖 5-5，未經處理的 PbSe-OA 量子點薄膜表面形貌粗糙度很大，Rms 值達 24.1 nm；經過 butylamine 溶液相官能基置換的 PbSe 量子點薄膜表面形貌變得相當的平滑且一致性高，Rms 值下降至 2.08 nm；將薄膜再使用 EDT 進行表面化學處理，從 AFM 影像觀測發現，薄膜表面形貌與僅經過 butylamine 處理後的薄膜差異不大，但其 Rms 值減少至 1.66 nm。推測經過化學處理後的量子點薄膜由於置換且除去大量的油酸，大幅縮小了量子點間距，使得量子點排列堆積較緊密，表面形貌平整。

利用全反射式傅立葉轉換紅外光光譜儀定性及半定量分析，如圖 5-6 可以發現，隨著油酸被 butylamine 去除及被 EDT 官能基取代，油酸之 COO⁻ 伸張的強度也漸漸減弱，故進行此兩步驟官能基交換方式幾乎可除去原先 PbSe 量子點表面的油酸。油酸官能基的去除程度除了可以以 IR 中 COO⁻ 伸張強度的減弱觀察外，也可從觀察 C-H 特徵峰的強度改變。由於油酸、butylamine、和 EDT 分別有 33 個、9 個和 4 個 C-H 鍵，所以當油酸官能基

漸漸被其他官能基取代且去除時，C-H 伸張的強度也會減弱。從 IR 圖譜中可以發現 C-H 伸張強度在進行兩次化學處理的過程中皆有大幅度遞減的趨勢，故亦可證明經此化學處理過程後可有效去除量子點表面的油酸。

利用能量散佈光譜儀 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) 對 PbSe-OA 量子點在官能基置換過程做定性分析，如圖 5-7，可以輔助證明合成的 PbSe-OA 量子點經過 butylamine 的溶液相官能基置換處理之後，其試片之氮原子百分比有顯著提高，表示經 butylamine 處理後，有一定比例的氨基鑰結在 PbSe 量子點表面。若再將相同條件之試片經過 EDT 的薄膜化學處理過程後，亦可發現硫原子百分比上升許多，證明此步驟後硫醇官能基有鑰結在 PbSe 量子點薄膜表面。

從 UV-Vis-IR 吸收光譜圖，如圖 5-8 可以發現，試片在經過 BA 及 EDT 處理後，NCs 的第一激發吸收峰紅位移，並且吸收強度增強，觀察試片亦可發現薄膜顏色由半透明的棕色轉變為深棕色。吸收峰強度增強的原因推測較有可能為量子點表面之介質之有效介電常數的增加；而紅位移的原因推測為 BA 及 EDT 鍵結在量子點表面，由於官能基鍵長較短和介電常數的增加，使量子點間作用力變大且 PbSe 量子點間距縮小，導致量子點間排列較緊密，第一激發吸收峰位置紅位移。

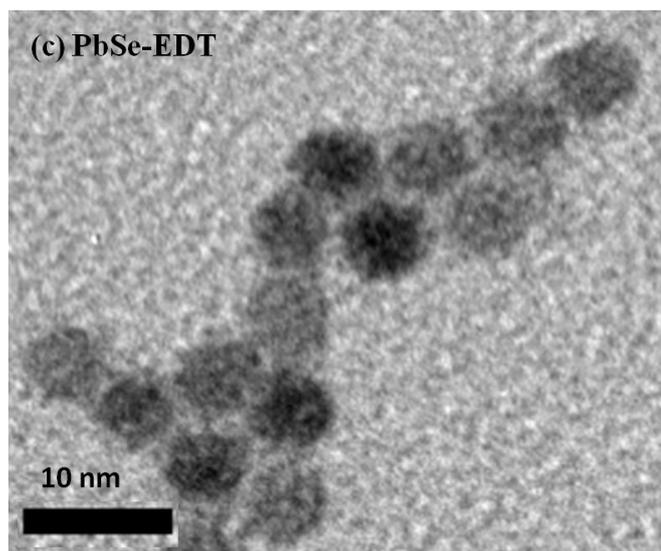
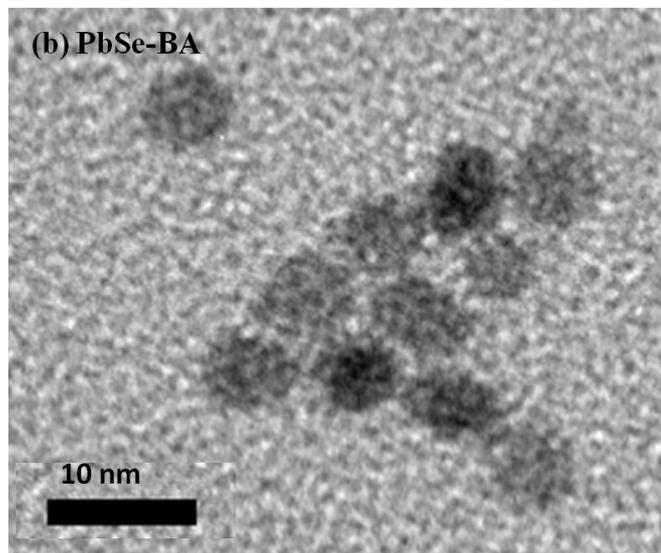
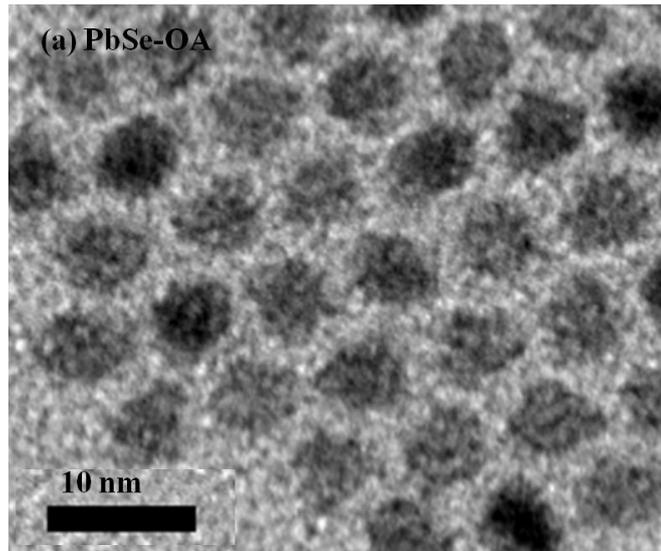
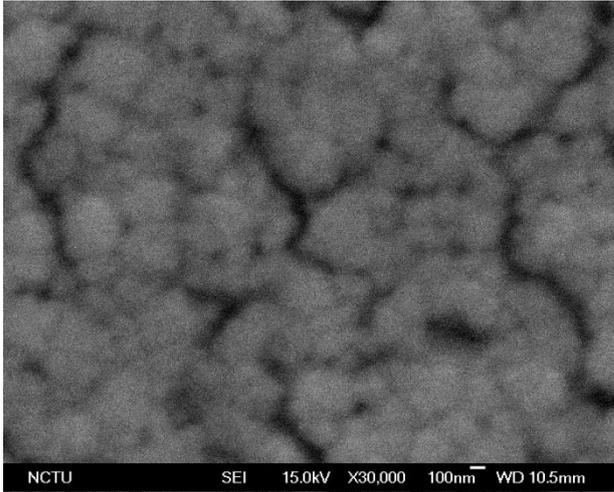
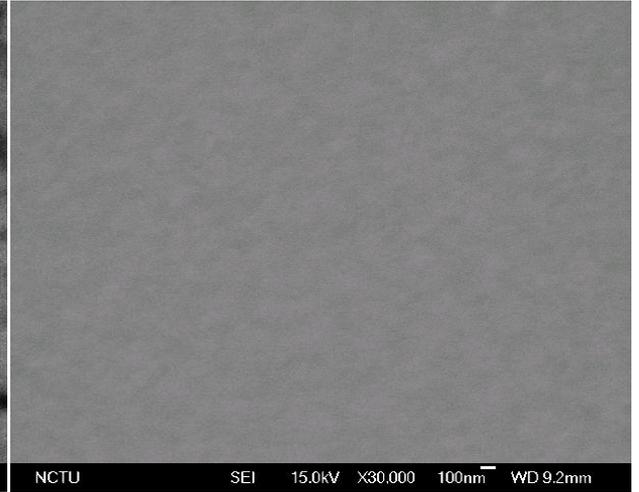


圖 5- 3 PbSe 量子點經兩步驟官能基置換前後之 TEM 影像

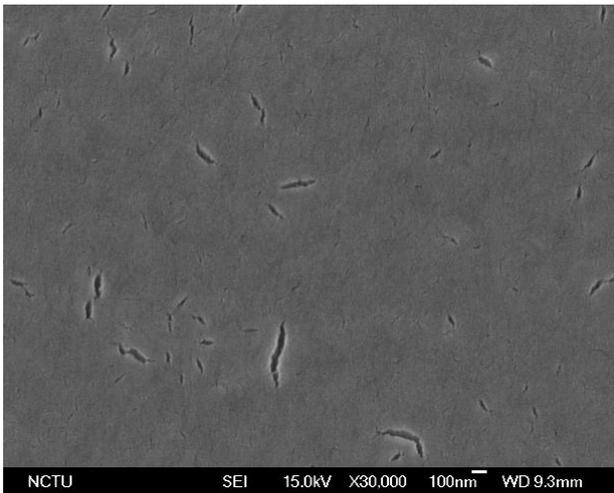


(a) ITO/PEDOT:PSS/PbSe-OA



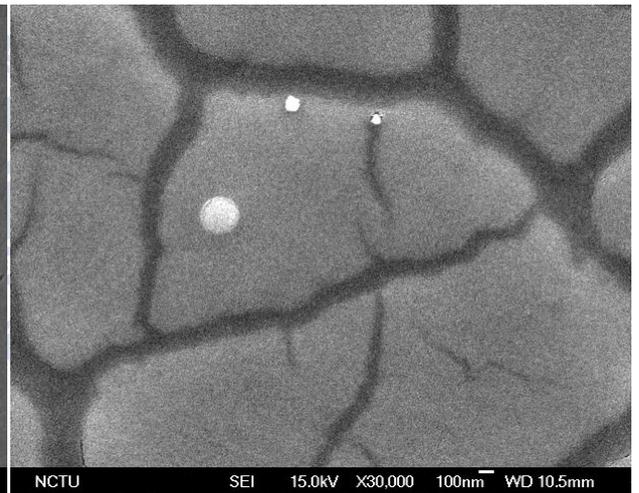
(b) ITO/PEDOT:PSS/PbSe-BA

(溶液相官能基置換處理)



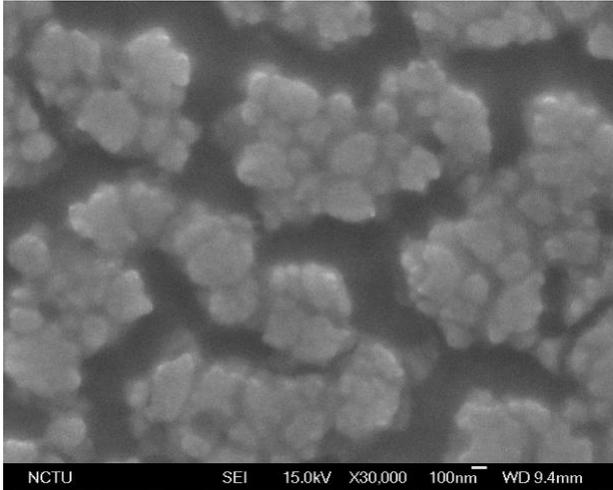
(c) ITO/PEDOT:PSS/PbSe-EDT

(兩步驟官能基置換處理)



(d) ITO/PEDOT:PSS/PbSe-BA

(薄膜化學處理)



(e) ITO/PEDOT:PSS/PbSe-EDT

(薄膜化學處理)

圖 5- 4 PbSe 量子點旋轉塗佈在 ITO/PEDOT:PSS 上之 SEM 圖。(a) 合成之 PbSe-OA 量子點；(b) 使用 butylamine 進行溶液相官能基置換處理；(c) PbSe 量子點進行兩步驟官能基置換處理；(d) 使用 butylamine 進行薄膜化學處理法；(e) 使用 1,2-ethanedithiol 進行薄膜化學處理法。量子點旋轉塗佈在 ITO/PEDOT:PSS 上 (scale bar 為 100 nm)。

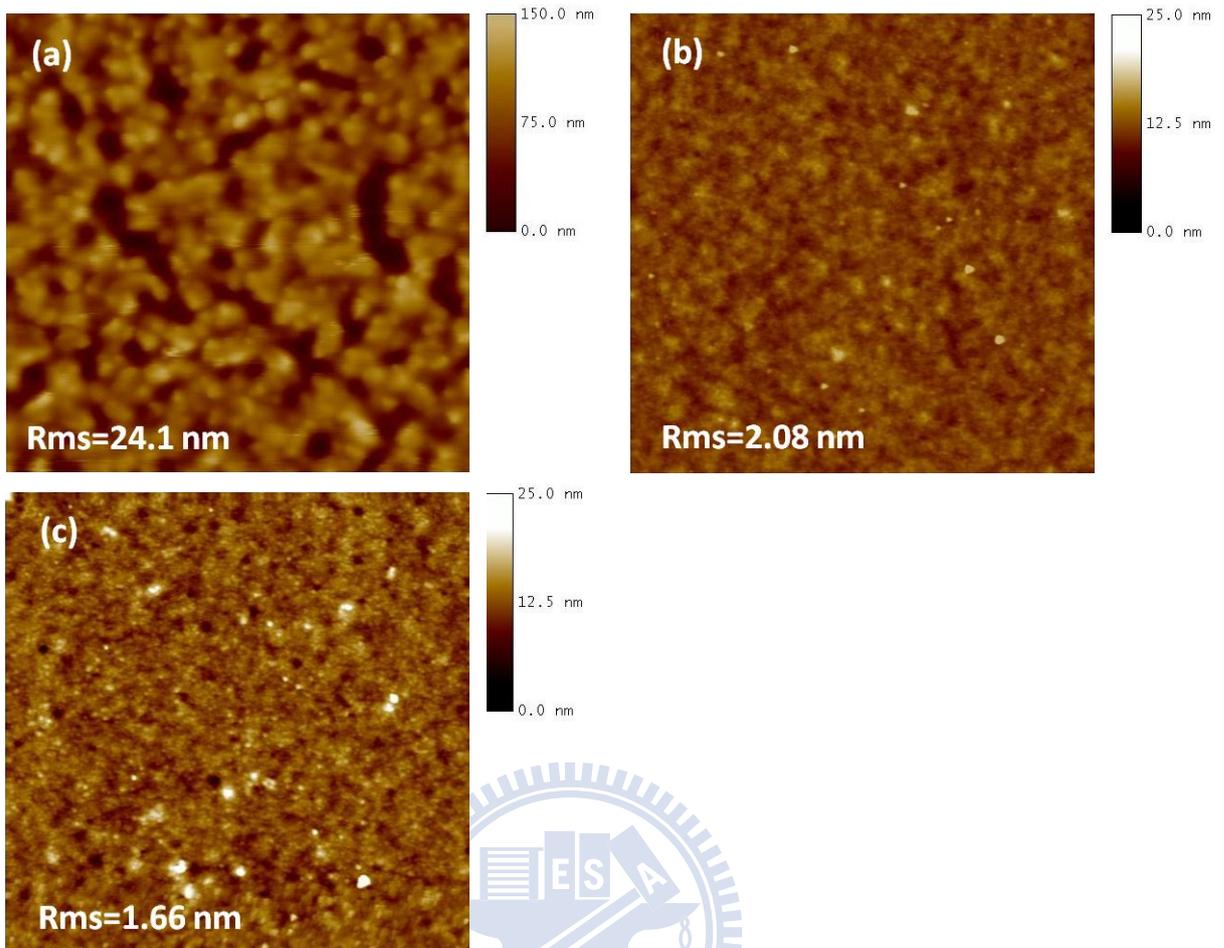


圖 5- 5 PbSe 量子點薄膜經表面處理前後之原子力顯微鏡觀測影像。(a) PbSe-OA 量子點；(b) 進行 butylamine 溶液相官能基置換處理之 PbSe 量子點；(c) 進行兩步驟官能基置換處理過程後的 PbSe 量子點薄膜。試片基材為 ITO/PEDOT:PSS (scan size 為 $5\ \mu\text{m}$ ；(a)影像 data scale 為 150 nm；(b)、(c)影像 data scale 為 25 nm)

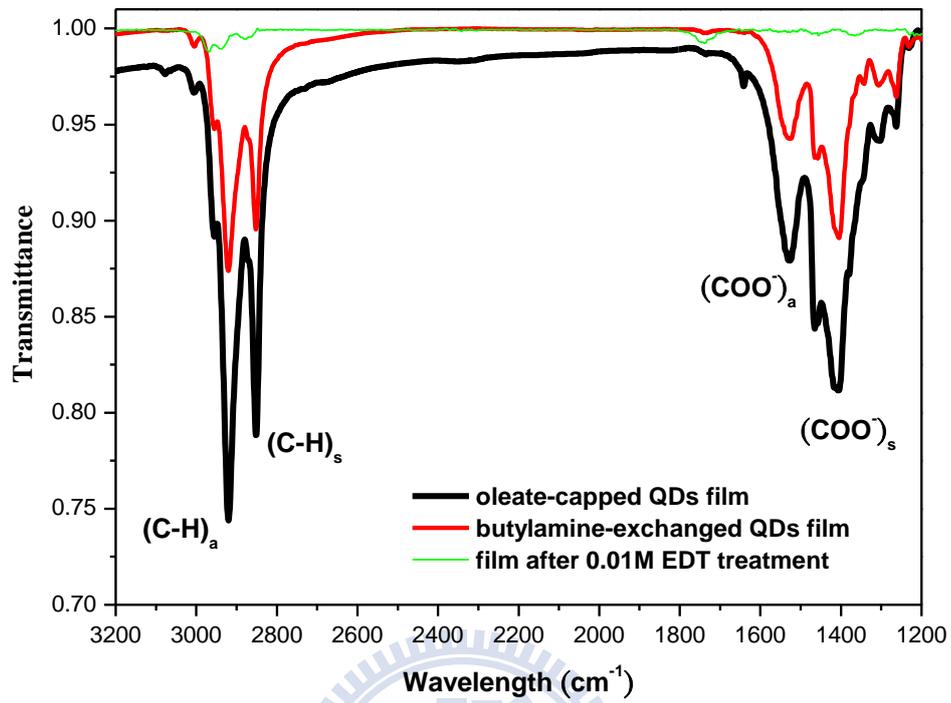


圖 5- 6 PbSe 薄膜旋轉塗佈在 ITO 上之 FTIR 圖。

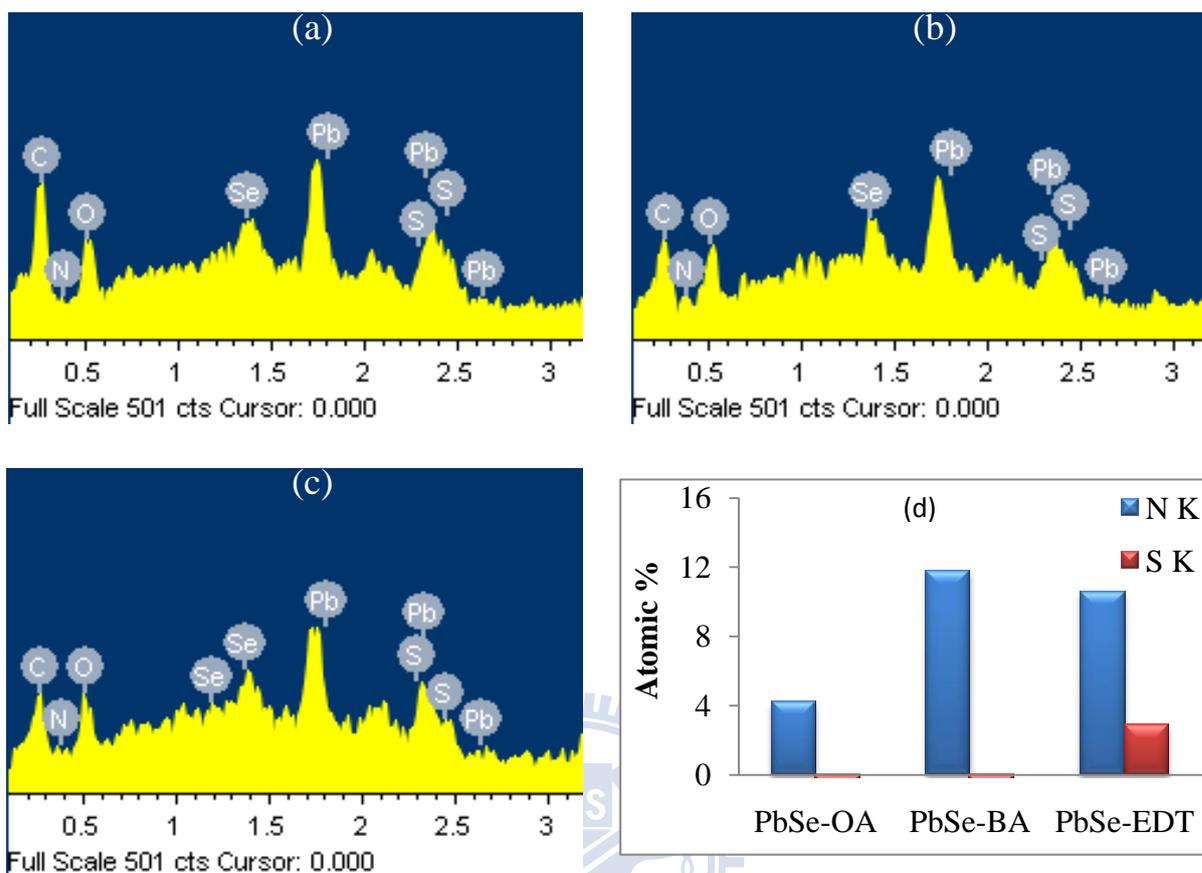


圖 5-7 PbSe 量子點旋轉塗佈在 ITO 上之 EDS 圖譜。(a)PbSe-OA 薄膜(b) PbSe-BA 薄膜 (c) PbSe-EDT 薄膜 (d) PbSe-OA 經過兩步驟官能基置換過之 N 及 S 原子百分比數據圖

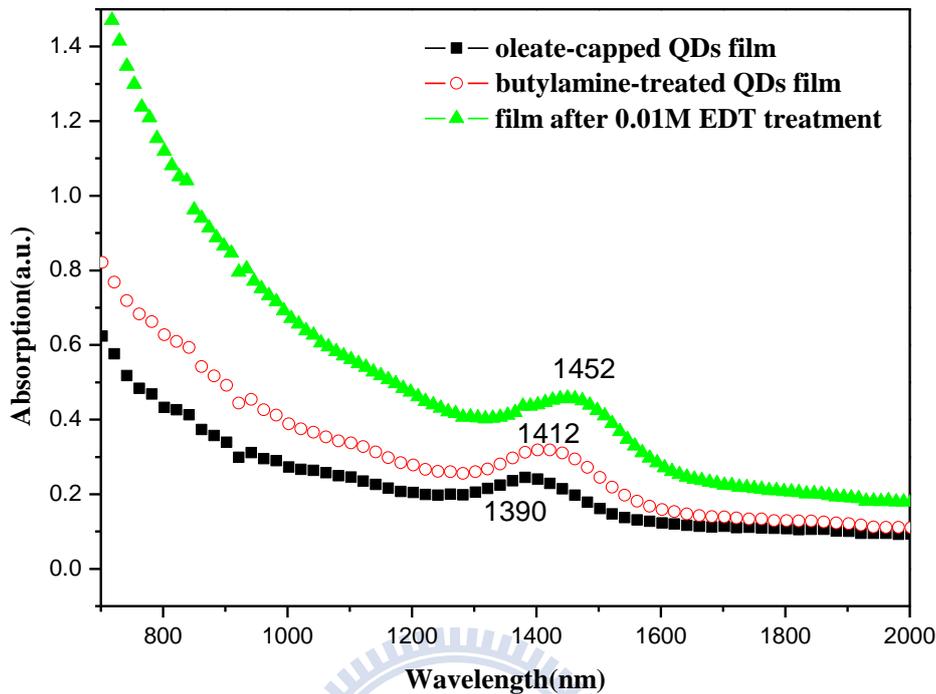


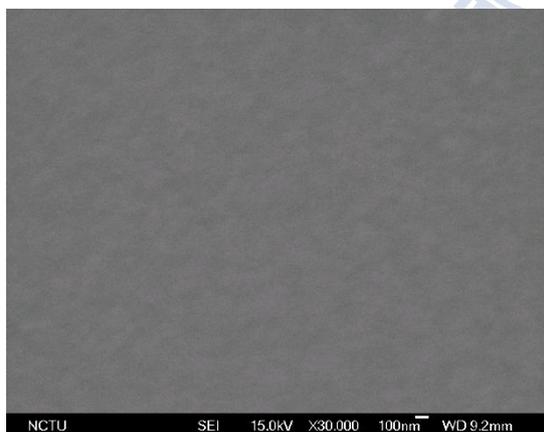
圖 5-8 PbSe 薄膜旋轉塗佈在 ITO 上之吸收光譜圖。

5-3 薄膜在 1,2-ethanedithiol 溶液之不同浸泡時間與元件層數之結構鑑定與性質分析

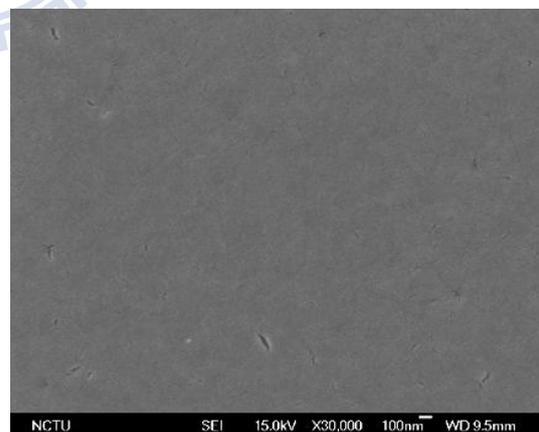
將已經過 butylamine 溶液相官能基置換處理的 PbSe 量子點旋轉塗佈在已塗佈好 PEDOT:PSS 的 ITO 玻璃上，再將其浸泡在以 acetonitrile 為溶劑 0.01 M 的 1,2-ethanedithiol 溶液中 15 至 60 秒，試著先初步探討薄膜在不同浸泡時間，裂縫出現的程度及薄膜平整度。從 SEM 圖可以發現，如圖 5-9，尚未進行 EDT 薄膜化學處理法的試片表面其平整度很好，並且沒有裂縫產生。當 PbSe 薄膜浸泡在 EDT 溶液中 15 秒，薄膜表面有極少數裂

縫產生。但隨著 PbSe 薄膜浸泡在 EDT 溶液中的時間增加，薄膜表面開始出現裂縫，實驗中以浸泡時間 60 秒，薄膜表面出現的裂縫數量及寬度達到最大值，原因為浸泡時間拉長時，反應中油酸官能基被大量取代外，也使量子點間距縮短到更短的距離，讓裂縫大量產生。

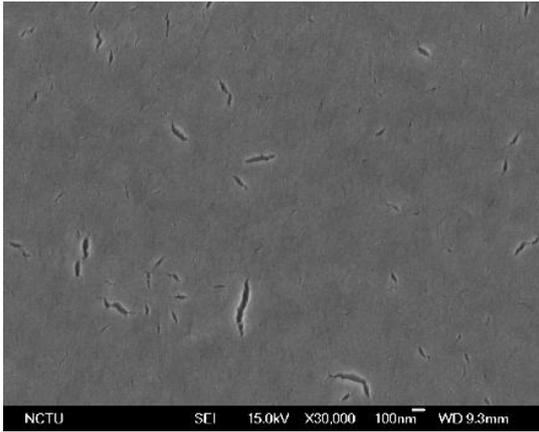
使用不同層數的 PbSe 薄膜製成主動層，以 SEM 圖做薄膜表面粗糙度的檢視，如圖 5-10。在 EDT 浸泡時間 30 秒的參數下，可以發現原先經過一層 EDT 表面處理的薄膜，旋轉塗佈上第二層 PbSe-BA 後，經過 EDT 表面處理，可以使薄膜表面的裂縫被填補，並將主動層累積到一定的厚度。假使在兩層 PbSe-EDT 薄膜表面上再旋轉塗佈上一層 PbSe-BA，薄膜表面也有良好的平整性。因此，利用一層一層浸泡塗佈法的概念，可以成功地将薄膜化學處理法後產生的裂縫填補並且達到元件的理想厚度。



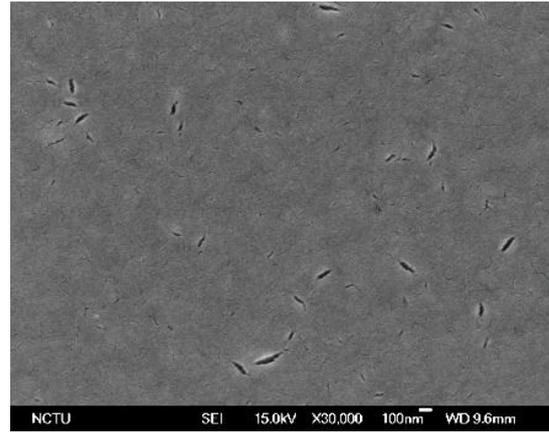
(a) 進行 butylamine 溶液相官能基置換過程之 PbSe 量子點薄膜



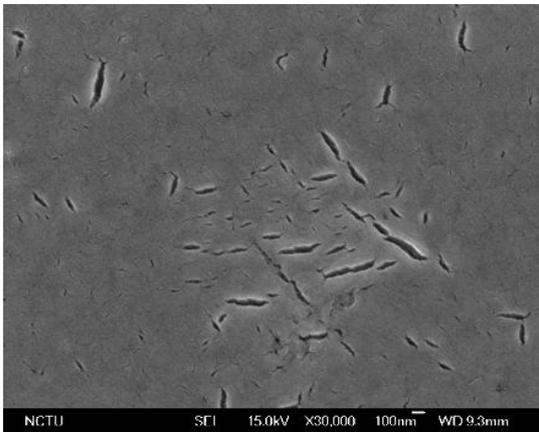
(b) 進行兩步驟官能基置換法，薄膜浸泡在 EDT 溶液中 15 秒



(c) 進行兩步驟官能基置換法，薄膜
浸泡在 EDT 溶液中 30 秒

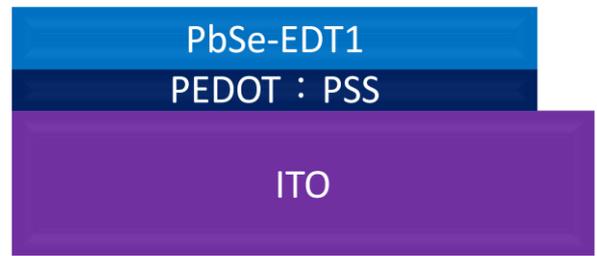
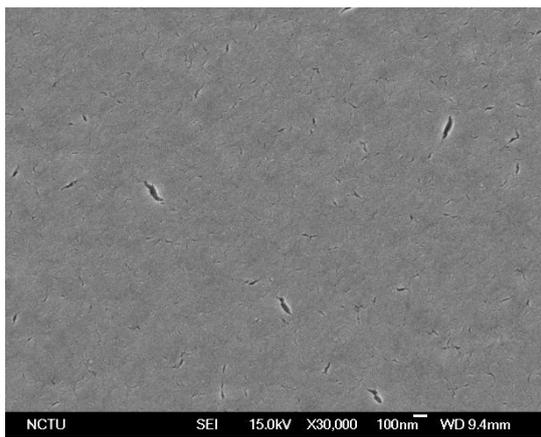


(d) 進行兩步驟官能基置換法，薄膜
浸泡在 EDT 溶液中 45 秒

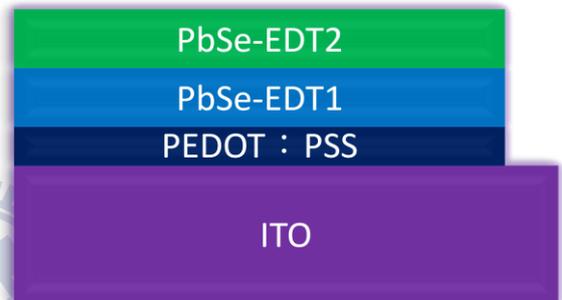
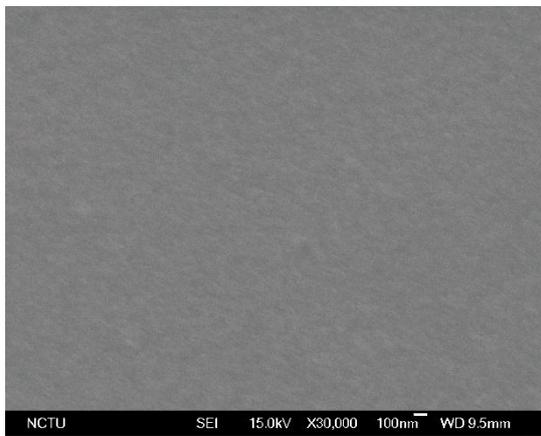


(e) 進行兩步驟官能基置換法，薄膜
浸泡在 EDT 溶液中 60 秒

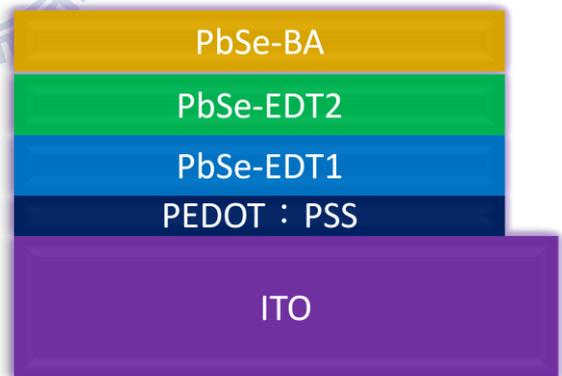
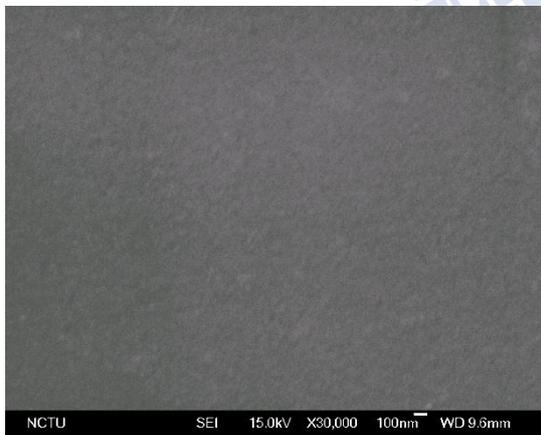
圖 5- 9 使用兩步驟官能基置換法前後與 PbSe 薄膜浸泡在 EDT 溶液中不同時間之 SEM 圖。(旋轉塗佈量子點在 ITO/PEDOT:PSS 上，scale bar 為 100 nm)



(a) 一層 PbSe-EDT



(b) 兩層 PbSe-EDT



(c) 兩層 PbSe-EDT 上再旋轉塗佈一層經 butylamine 官能基置換過的 PbSe

圖 5-10 使用兩步驟官能基置換法後所得不同層數之 SEM 圖及對應之 PbSe 薄膜示意圖。(浸泡在 EDT 溶液的時問為 30 秒，旋轉塗佈量子點在 ITO/PEDOT:PSS 上，scale bar 為 100 nm)

5-4 不同官能基之 PbSe 量子點薄膜之電性初步量測

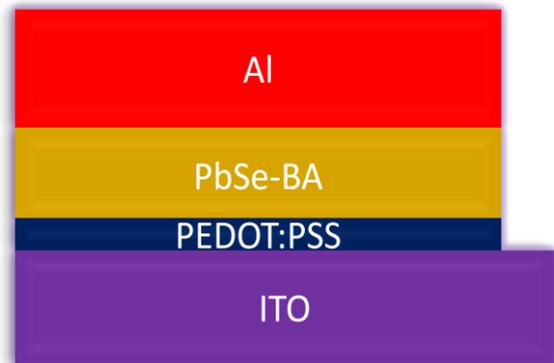
使用第一激發吸收峰波長為 1520 nm 之不同官能基的 PbSe 量子點旋轉塗佈厚度約 100 nm 在 ITO/ PEDOT:PSS 上，並蒸鍍上鋁電極製備元件，元件示意圖如圖 5- 11。將製備的三種元件量測電性，如圖 5- 12 及表 5- 1。我們發現未進行官能基置換之 PbSe-OA 量子點旋轉塗佈之元件效率為零。若是將 PbSe-OA 進行溶液相官能基置換成 butylamine，則元件效率可提升至 0.02%。若再將此薄膜使用 EDT 進行薄膜化學處理，則元件效率可大幅提升至 1.5%。證明 PbSe-OA 量子點經兩步驟官能基置換方式後可以有效提升太陽能電池之元件轉換效率，故後續實驗將對 PbSe 量子點使用 BA 及 EDT 進行兩步走官能基置換處理，製備成 PbSe 量子點薄膜太陽能電池元件。

a. PbSe-OA



b. PbSe-BA

(solution-phase ligand exchange)



c. PbSe-EDT

(two-step ligand exchange)

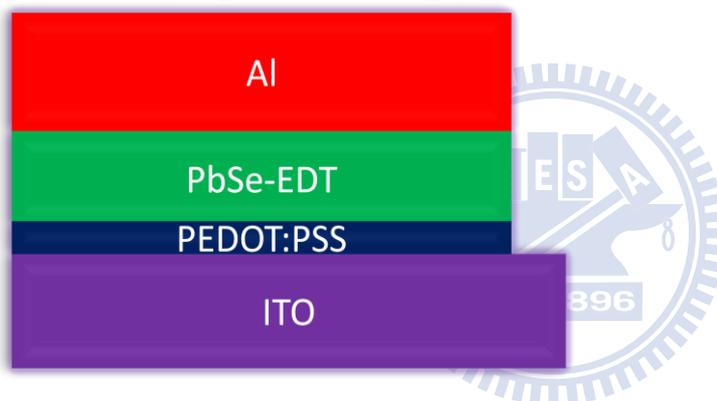


圖 5- 11 不同官能基之 PbSe 量子點薄膜之元件示意圖

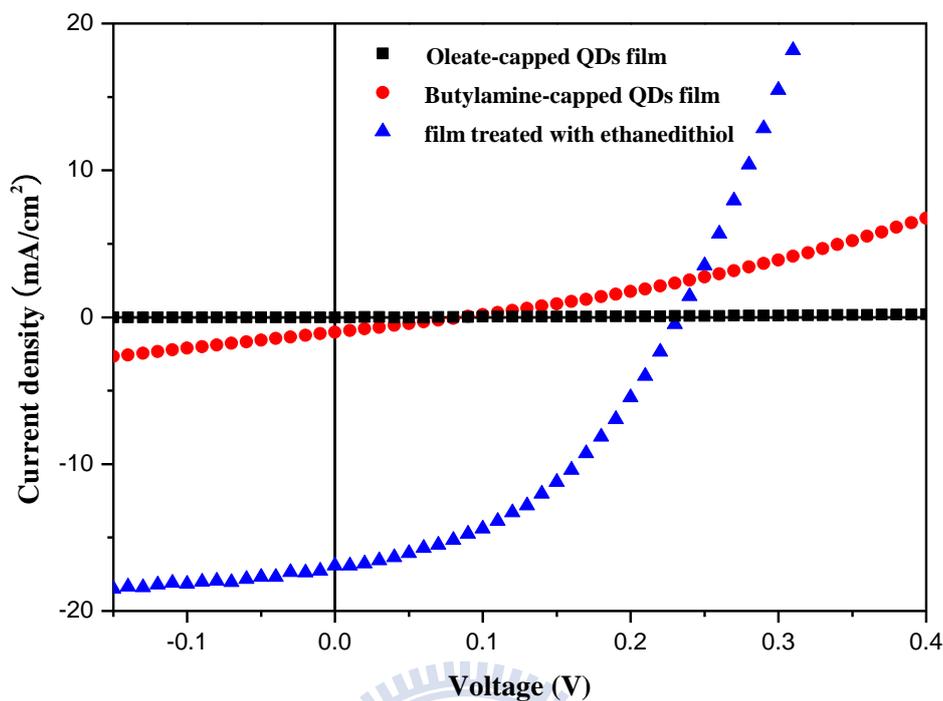


圖 5-12 不同官能基之 PbSe 量子點薄膜之元件 I-V curve

表 5-1 不同官能基之 PbSe 量子點薄膜之元件 I-V curve 數據

Ligand	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
oleic acid	0.04	0.00	NaN	0
butylamine	0.09	1.02	21.8	0.02
ethanedithiol	0.23	16.9	38.6	1.5

5-5 PbSe 薄膜在 1,2-ethanedithiol 溶液中之不同浸泡時間與不同主動層厚度之太陽能電池元件能量轉換效率分析

吾人考慮操作的方便性，選擇以浸泡 0.01 M 濃度的 EDT 溶液 30 秒，設計三種不同厚度的 PbSe 薄膜製備成元件的主動層(厚度為 55~115 nm)。

元件設計在 ITO 玻璃上先旋轉塗佈一層厚度約 25 nm 的 PEDOT:PSS 電洞傳輸層，再旋轉塗佈上 PbSe 主動層，最後選擇使用熱蒸鍍機先蒸鍍上約 20 nm 的鈣再蒸鍍上約 100 nm 的鋁電極製備元件（原因為鈣是一種電子親和力很好的金屬，可以有效吸引電子至陰極）。元件結構示意圖如圖 5-13。從表面輪廓儀可以量測得到 A 元件結構之主動層厚度約為 55 nm、B 為 95 nm、C 為 115 nm。

將設計的三種不同主動層厚度之元件以第一激發峰波長 1468 nm 的 PbSe 量子點為材料，經過兩步驟官能基置換方式，0.01 M EDT 浸泡時間為 30 秒量測元件電性，如圖 5-14 及表 5-2。發現元件結構 B 為光電轉換效率最佳之結構。推測可能原因為結構 A 之主動層厚度僅有 55 nm，較薄的主動層由於光吸收量較少，影響短路電流值，致使光電轉換效率較低，為 1.79%。而結構 C 的主動層厚度為 95 nm，過厚的主動層會致使載子的擴散長度較長，導致電子電洞分離前之再結合機率增加，增加材料電阻值，使 FF 值及短路電流值降低，其光電轉換效率下降至 1.48%。而元件結構 B 之主動層厚度約為 95 nm，與 PbSe 量子點材料之主動層最佳厚度 100 nm^[56,57]相近，故有較佳的光電轉換效率 1.97%。

由上述實驗得到最佳化之元件結構 B 後，以第一激發吸收峰波長 1468 nm 的 PbSe 量子點，經過兩步驟官能基置換方式，針對 0.01 M EDT 溶液之不同浸泡時間處理之元件做效率量測比較，如圖 5-15 及表 5-3。發現浸

泡 EDT 溶液的時間越長，元件之光電轉換效率越低，原因可以從先前所探討的 SEM 圖，如圖 5- 9 發現，當 PbSe 薄膜浸泡在 EDT 溶液中越久，其表面所產生的裂縫越多，所以雖然三層結構可以有效填補 EDT 處理過程中所產生的裂縫，但是對於薄膜表面的平整度還是會有影響。由於薄膜表面的平整度越佳，電流密度會越高，所以從表 5- 3 可發現當薄膜在 EDT 溶液浸泡時間從 15 秒拉長到 60 秒時，電流密度從 20 mA/cm² 下降至 17.7 mA/cm²。實驗中以薄膜浸泡在 EDT 溶液中 15 秒時可以得到最佳能量轉換效率 2.14%。

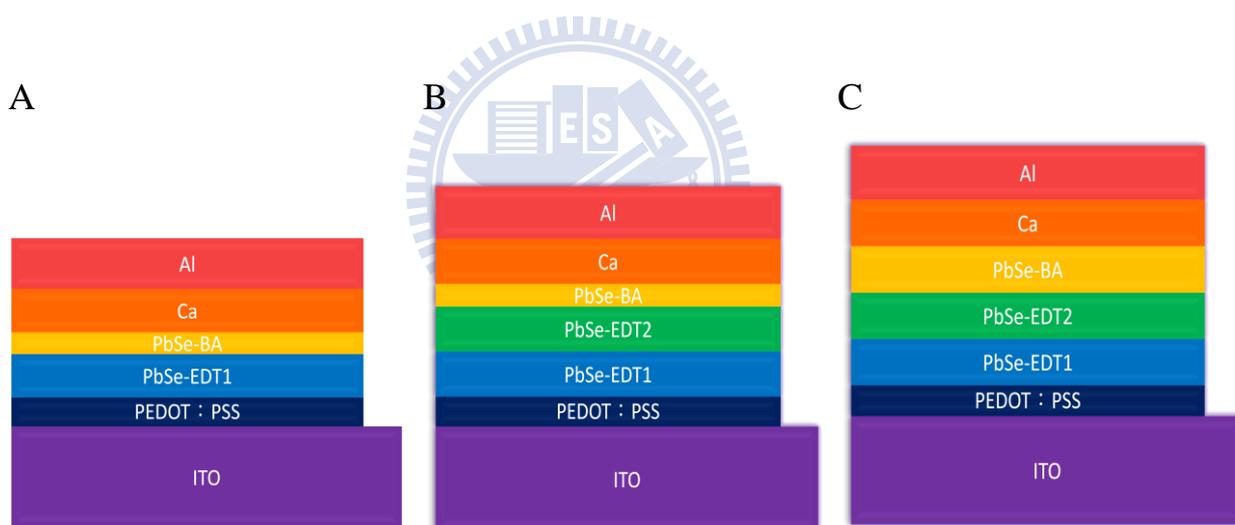


圖 5- 13 三種不同主動層厚度之元件結構示意圖

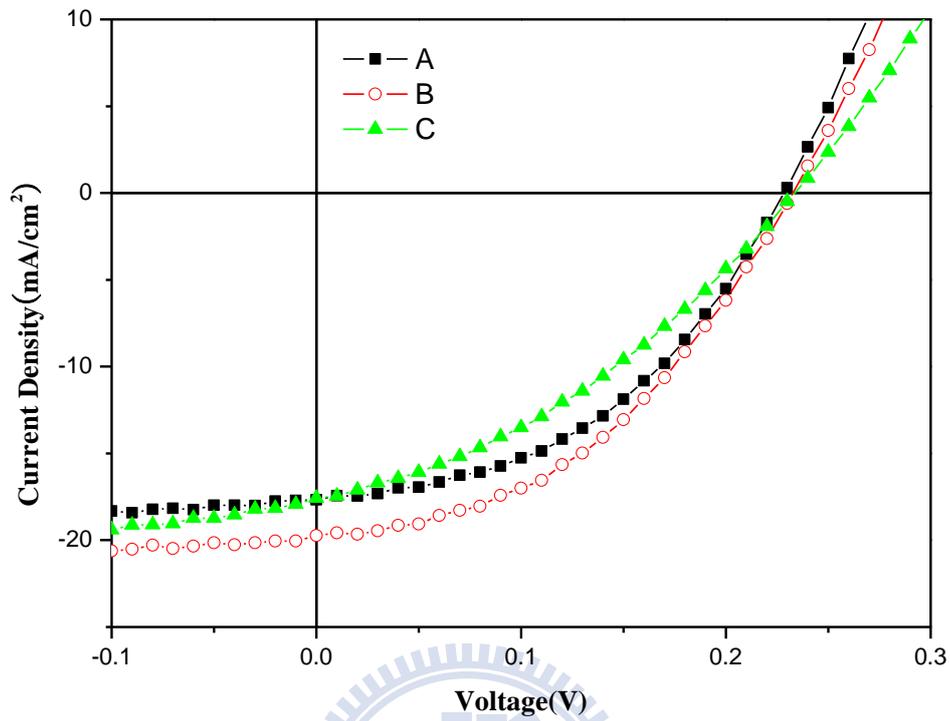


圖 5- 14 三種不同主動層層數之元件 I-V curve。

表 5- 2 三種不同主動層層數之元件 I-V curve 數據

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
A	0.23	17.6	44.0	1.79
B	0.23	19.7	43.0	1.97
C	0.23	17.5	36.0	1.48

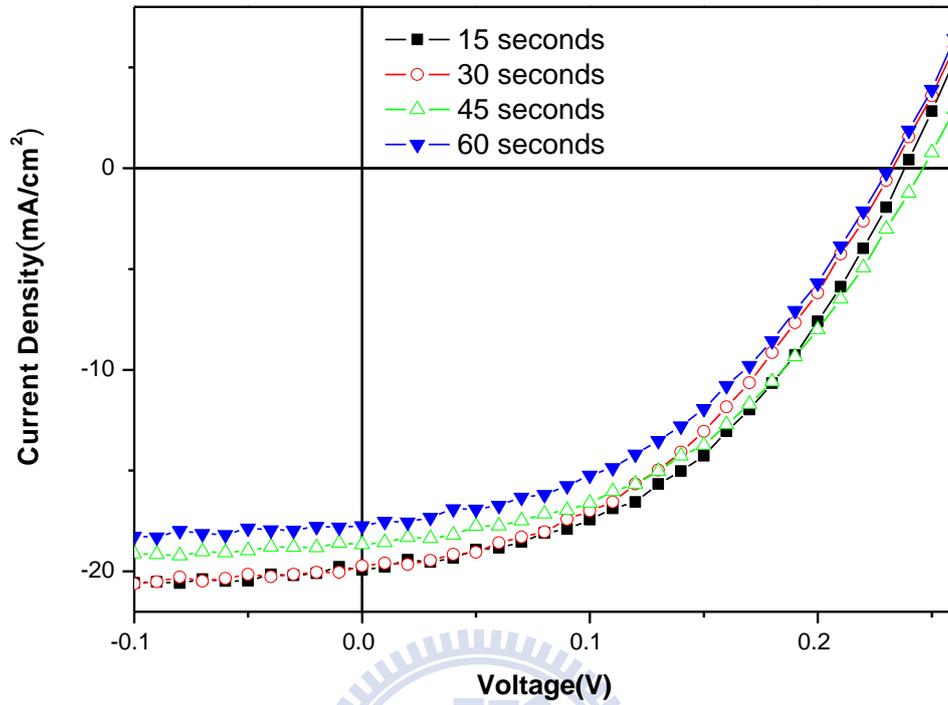


圖 5- 15 元件結構 B 浸泡在 EDT 溶液中不同時間之 I-V curve

表 5- 3 元件結構 B 浸泡在 EDT 溶液中不同時間之 I-V curve 數據

time(second)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
15	0.24	20.0	44.7	2.14
30	0.23	19.7	43.0	1.97
45	0.24	18.5	43.0	1.92
60	0.23	17.7	43.0	1.79

5-6 不同第一激發吸收峰之 PbSe 量子點之太陽能電池元件能量轉換效率分析

使用 5-3 討論所得之最佳化參數，將元件結構設定為結構 B 及 0.01 M EDT 溶液浸泡時間 15 秒，對不同第一激發吸收峰之 PbSe 量子點做太陽能電池元件效率的量測，如圖 5- 16 及表 5- 4。從 I-V curve 中可以發現，以第一激發峰波長為 1468 nm 之 PbSe 量子點所製成的元件能量轉換效率最高，為 2.14%。其 V_{oc} 值為五種不同波長中最大的，原因是當第一激發吸收峰波長越短，量子點尺寸就會越小，能階差也就越大，推測 V_{oc} 和 PbSe 量子點能階圖中之 valance band 與金屬陰電極之功函數差距有關，元件能階圖如圖 5- 17，當兩者功函數差越大則 V_{oc} 也會越大，因此當量子點之能階差變大時，valance band 和 conduction band 皆會隨之往下和往上移動，使金屬電極與 valance band 之功函數差變大。將 V_{oc} 和能階差做圖可以發現兩者為線性關係，如圖 5- 18 所示，趨勢線公式為 $V_{oc} (V) = 0.636E_g (eV) - 0.292(V)$ 。光子能階差由 PbSe 量子點之第一激發峰波長帶入公式 $E = hc/\lambda$ 求得，當第一激發吸收峰為 1468 nm、1538 nm、1610 nm、1688 nm、1820 nm 時，其能階差分別為 0.84 eV、0.82 eV、0.77 eV、0.73 eV 及 0.68 eV。

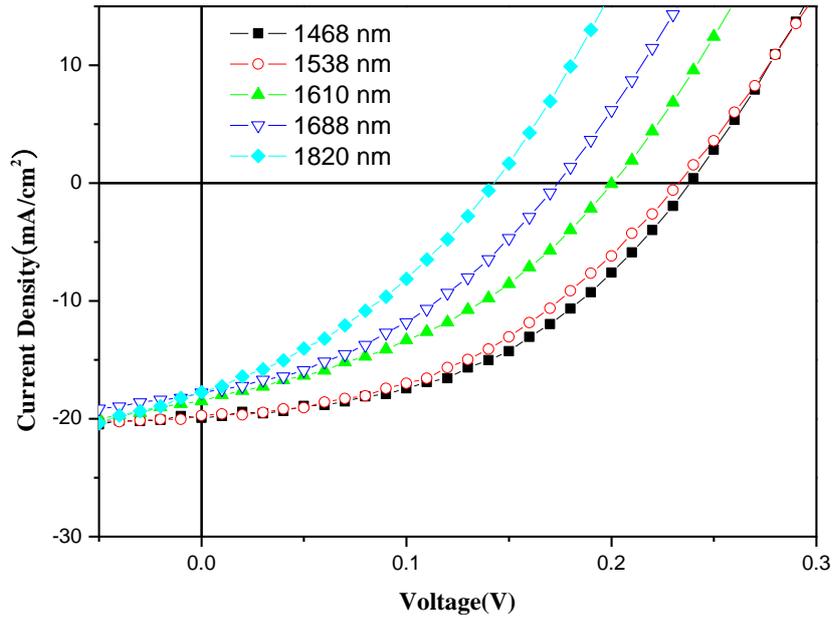


圖 5- 16 不同第一激發吸收峰之 PbSe 量子點做太陽能電池元件之 I-V curve

表 5- 4 不同第一激發吸收峰之 PbSe 量子點做太陽能電池元件之 I-V curve

數據

First excited absorption wavelength (nm)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
1468	0.24	19.94	44.73	2.14
1538	0.23	19.73	43.46	1.97
1610	0.2	18.51	38.28	1.42
1688	0.17	17.78	39.08	1.18
1820	0.14	17.76	34.94	0.87

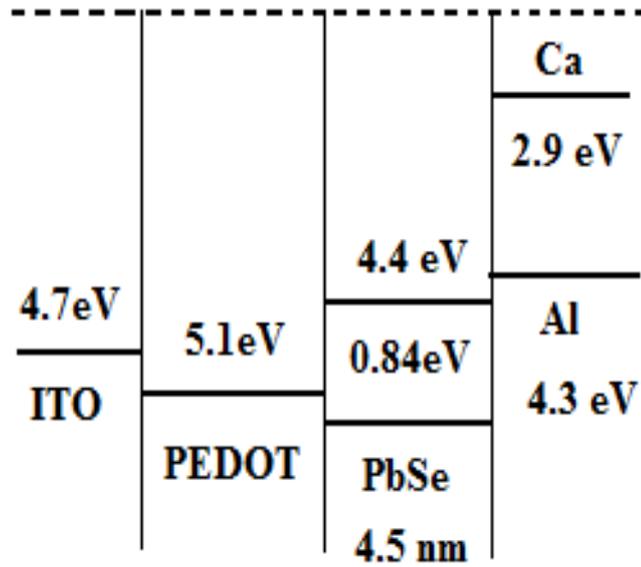


圖 5-17 元件能階圖

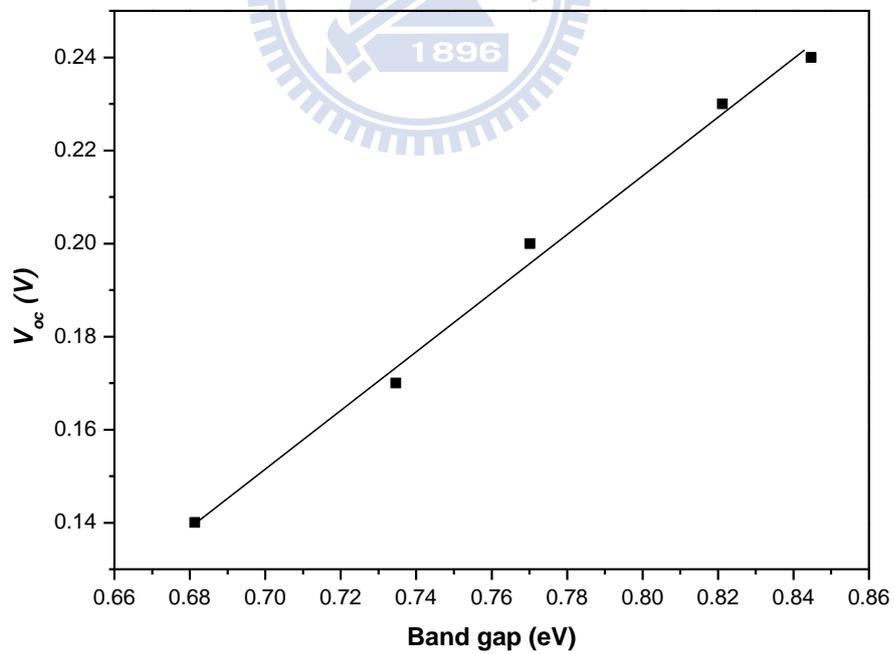


圖 5-18 V_{oc} 與量子點之價帶傳導帶能階差關係圖

5-7 最佳化太陽能電池元件設計之電性與元件壽命探討

將最佳化太陽能電池元件設計（元件結構 B、0.01 M EDT 溶液浸泡時間 15 秒、PbSe 量子點第一激發吸收峰波長 1468 nm）做外部量子效率量測，如圖 5- 19。發現此元件從 300 nm 到 1800 nm 皆有吸收，並且當入射光為 800 nm 時，元件仍有超過 30 % 的 EQE 值。代表此元件對可見光波段到紅外光波段皆有響應。

由於觀察圖 5- 19 發現元件在紅外光波段仍有一定程度的響應，故將元件在無光線照射下、solar AM 1.5G 模擬太陽光源及紅外光波長 830 nm 的光源照射下量測其 I-V curve，如圖 5- 20。我們發現當元件照射紅外光波長 830 nm 的雷射光時，其光電轉換效率比在太陽光 AM 1.5G 照射下更佳，其值分別為 2.93 % 及 2.14%。若將圖 5- 19 做積分計算，可以發現其電流密度為 19.65 mA/cm²，與在太陽光 AM 1.5G 照射下所得之電流密度 19.94 mA/cm² 接近。

將元件分別在太陽光 AM 1.5G 及紅外光波長 830 nm 的持續照射下，如圖 5- 21。可以發現在紅外光 830 nm 光源持續照射下之元件，其效率衰退至原先的 80% 僅需花 40 分鐘；但在太陽光照射下，經過 120 分鐘後元件效率才會衰退至原先的 80%。

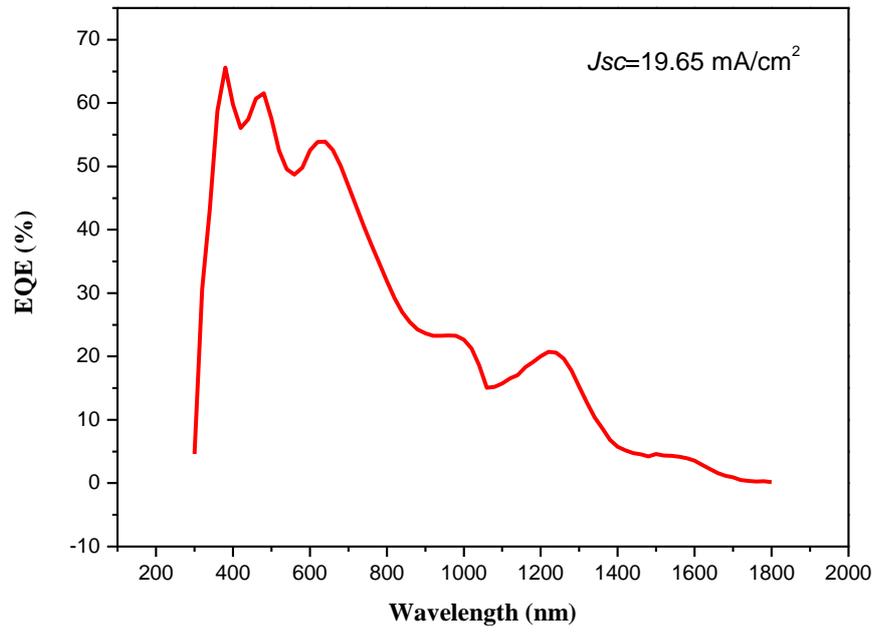


圖 5-19 最佳化元件設計之外部量子效率圖



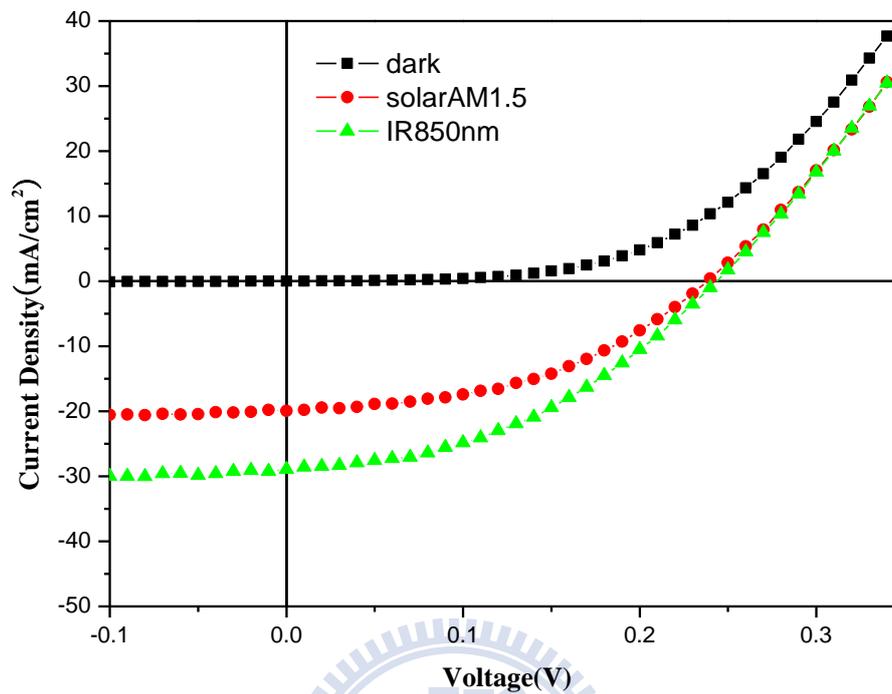


圖 5- 20 最佳化元件在無光線照射下、solar AM 1.5G 模擬光源照射下及紅外光波長 830 nm 的光源照射下量測之 I-V curve

表 5- 5 最佳化元件在無光線照射下、solar AM 1.5G 模擬光源照射下及紅外光波長 830 nm 的光源照射下量測之 I-V curve 數據

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
dark	0.00	0.00	NaN	0.00
Solar AM1.5G (100mW/cm ²)	0.24	19.94	44.73	2.14
830 nm IR Laser (100mW/cm ²)	0.24	28.95	42.18	2.93

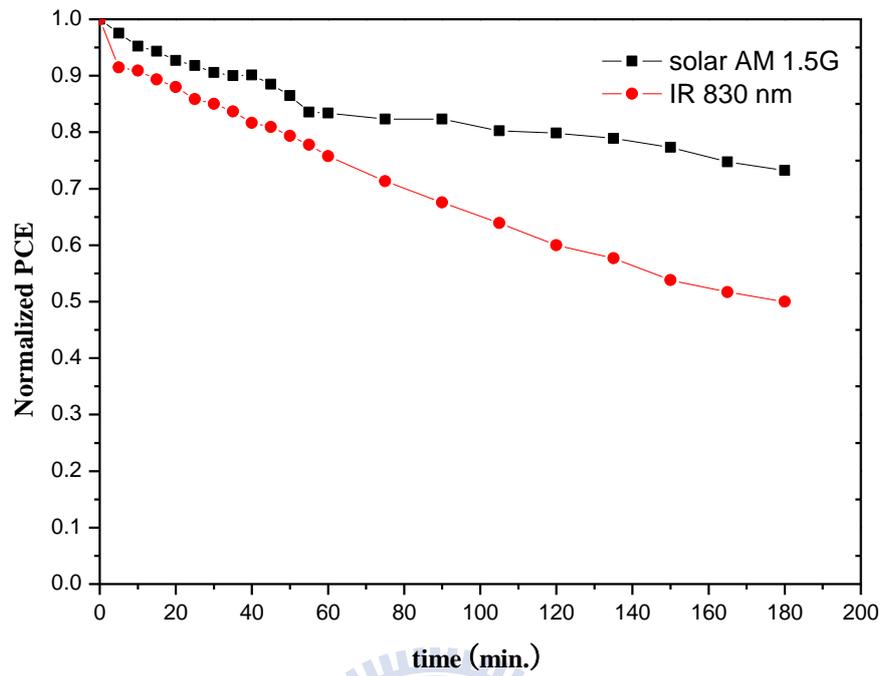


圖 5- 21 元件分別在太陽光 AM 1.5G 及紅外光波長 830 nm 的持續照射下其能量轉換效率衰退的程度

第六章 結論

本實驗利用溶液相合成法成功合成出 PbSe 量子點，並使用兩步驟官能基置換法將量子點表面的油酸去除。元件設計在 ITO 玻璃上旋轉塗佈一層 PEDOT:PSS 後，再塗佈上已進行第一步 butylamine 置換之 PbSe 量子點，且進行 EDT 的薄膜化學處理，重複上述步驟得到兩層 PbSe-EDT 量子點薄膜後，再旋轉塗佈上一層僅經過 butylamine 溶液相官能基置換之 PbSe 量子點，最後鍍上鈣和鋁電極，製備成太陽能電池元件。

根據本實驗的各項分析結果，可以得到以下幾點結論：固定反應溫度，調整不同反應時間可以得到不同粒徑大小對應不同第一激發吸收峰的 PbSe 量子點。當反應時間越長，則粒徑越大，其對應的量子點能階差越小，元件 V_{oc} 值也會越小。由於溶液相合成法所使用的油酸官能基為十八個碳的長碳鏈，容易使元件絕緣，故使用兩步驟官能基置換法將油酸去除，並縮短量子點間距。其中，使用 butylamine 進行溶液相官能基置換可以使薄膜表面平整並且除去大量的油酸，再使用 1,2-ethanedithiol 進行化學薄膜處理法可以把剩餘鍵結在量子點表面的油酸官能基去除。使用 EDT 進行化學薄膜處理法由於在固定的量子點間縮短了彼此的距離，所以會使裂縫產生，隨著浸泡 EDT 溶液的時時間越長，所產生的裂縫越大也越多。其中，以浸泡 EDT 時間 15 秒所出現的裂縫較少。但是由於使用 EDT 的薄膜化學處理法可以置換量子點表面之油酸官能基，並且利用兩至三層的薄膜結構可以成

功填補可能產生的裂縫，故仍然採用之。將元件結構設計在主動層厚度約為 95 nm，由於此厚度為 PbSe 量子點應用在太陽能電池之最佳主動層厚度，故可以得到不錯的光電轉換效率，元件之最佳光電轉化效率為 2.14%。將元件量測外部量子效率可以發現，其在可見光及紅外光波段皆有響應，因此將元件在紅外光 830 nm 的雷射光源照射下，其光電轉換效率為 2.93%。將元件做長時間元件壽命測試，在持續太陽光 AM 1.5G 及紅外光 830 nm 的照射下，發現元件效率會逐漸衰退，但衰退至原先的 80% 分別需耗時 40 和 120 分鐘。

從本研究發現，利用兩步驟化學處理可以有效去除油酸、降低量子點間距並且使量子點薄膜表面平整，利用多層主動層的設計可以有效填補裂縫並達到元件理想厚度，得到效率不錯之太陽能電池元件。

參考文獻

1. 曹茂盛，*奈米材料導論*，學富文化出版社，(2002)
2. Emil Roduner, *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, 35, 583
3. 葉瑞銘，*奈米科技導論*，高立出版社 (2003)
4. 張立德，*奈米材料*，五南出版社 (2003)
5. Q. Dai, Y. Wang, Y. Zhang, X. Li, R. Li, B. Zou, J. T. Seo, Y. Wang, M. Liu, William W. Yu, *Langmuir* **2009**, 25 (20), 12320
6. 丁志明等人，*奈米科技-基礎、應用與實作*，高立圖書有限公司 (2005)
7. J. Cheon, J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3838
8. J. L. Delplancke, J. Dille, J. Reisse, G. J. Long, A. Mohan, F. Grandjean, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 946
9. S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, *Science* **2000**, 287, 1898
10. A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Gao, A. Eychmuller, H. Weller, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 3065
11. 劉吉平，*奈米科學與技術*，世茂出版社 (2003)
12. 雷永泉，*新能源材料*，新文京出版社 (2004)
13. 徐國財，*奈米複合材料*，五南出版社 (2004)
14. C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, *Adv. Fun. Mat.* **2001**, 11, 15
15. J. Y. Kim, H-H Lee, K. Lee, W. Ma, X Gong, A. J. Heeger, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 572
16. I. Gur, N. A. Fromer, M. L. Geier, A. P. Alivisatos, *Science* **2005**, 310, 462
17. W. L. Ma, C. Y. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 1617
18. E. J. D. Klem, D. D. NacNeil, L. Levina. E. H. Sargent, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 3433
19. X. J. Wang, E. Perzon, F. Oswarld, F. Langa, S. Admassie, M. R. Andersson, O. Inganas, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 1665
20. K. P. Fritz, S. Guenes, J. Luther, S. Kumar, N. S. Sariciftci, G. D. Scholes, *J.*

- Photochem. Photo. A: Chem.* **2008**, *195*, 39
21. V. Sholin, A. J. Breeze, I.E. Anderson, Y. Sahoo, D. Reddy, S. A. Carter, *Solar Energy Mater. Solar Cells* **2008**, *92*, 1706
22. W. W. Yu, J. C. Falkner, B. S. Shih, V. L. Colvin, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3318
23. M. A. Hines, G. D. Scholes, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1844
24. F. W. Wise, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 773
25. A. Lipovskii, E. Kolobkova, V. Petrikov, I. Kang, A. Olkhovets, T. Krauss, M. Thomas, J. Silcox, F. Wise, Q. Shen, S. Kycia, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 3406
26. R. J. Ellingson, M. C. Beard, J. C. Johnson, P. Yi, O. I. Micic, A. J. Nozik, A. Shabaev, A. L. Efros, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 865
27. A. J. Nozik, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *457*, 3
28. R. D. Schaller, V.I. Klimov, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 18
29. C. Kaito, Y. Saito, K. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1987**, *26*, 1973
30. T. Trindade, P. O'Brien, X. M. Zhang, M. Motevalli, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1011
31. W. Wang, Y. Liu, Y. Zhan, C. Zheng, G. Wang, *Mater. Res. Bulletin* **2001**, *36*, 1977
32. N. F. Borrelli, D. W. Smith, *J. Non-cryst. Solids* **1994**, *180*, 25
33. J. S. Steckel, B. K. H. Yen, D. C. Oertel, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13033
34. M. Law, J. M. Luther, Q. Song, B. K. Hughes, C. L. Perkins, A. J. Nozik, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5974
35. E. J. D. Klem, D. D. MacNeil, L. Levina, E. H. Sargent, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3433
36. D. V. Talapin, C. B. Murray, *Science* **2005**, *310*, 86
37. J. M. Luther, M. Law, Q. Song, C. L. Perkins, M.C. Beard, A. J. Nozik, *ACS Nano* **2008**, *2*, 271
38. M. Law, M. C. Beard, S. Choi, J. M. Luther, M. C. Hanna, A. J. Nozik, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3904

39. S. A. McDonald, G. Konstantatos, S. Zhang,; P. W. Cyr, E. J. D. Klem, L. Levina, E. H. Sargent, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 138
40. G. J. Koleilat, L. Levina, H. Shukla, S. H. Myrskog, S. Hinds, A. G. Pattantyus-Abraham, E. H. Sargent, *ACS Nano* **2008**, *2*, 833
41. D. A. R. Barkhouse, A. G. Pattantyus-Abraham, L. Levina, E. H. Sargent, *ACS Nano* **2008**, *2*, 2356
42. G. Sarasqueta, K. R. Choudhury, F. So, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3496
43. E. H. Sargent, *IEEE J. Quantum. Electronics* **2008**, *14*, 1223
44. K. W. Johnston, A. G. Pattantyus-Abraham, J. P. Clifford, S. H. Myrskog, D. D. MacNeil, L. Levina, E. H. Sargent, *Appl. Phys. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 151115
45. S. Zang, P. W. Cyr, S. A. McDonald, G. Konstantatos, E. H. Sargent, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 233101
46. A. A. R. Watt, D. Blake, J. H. Warner, E. A. Thomsen, E. L. Tavenner, H. Rubinsztein-Dunlop, P. Meredith, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2005**, *38*, 2006
47. D. Cui, J. Xu, T. Zhu, G. Paradee, S. Ashok, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 183111
48. K. R. Choudhury, W. J. Kim, Y. Sahoo, K. S. Lee, P. N. Prasad, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 051109
49. D. H. Cui, J. Xu, S. Y. Xu, G. Paradee, B. A. Lewis, M. D. Gerhold, *IEEE Trans. Nanotechnology*, **2006**, *5*, 362
50. R. Thapa, K. R. Choudhury, W. J. Kim, Y. Sahoo, A. N. Cartwright, P. N. Prasad, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 252112
51. X. Jiang, R. D. Schaller, S. B. Lee, J. M. Pietryga, V. I. Klimov, A. A. Zakhidov, *J. Mater. Res.* **2007**, *22*, 2204
52. J. Seo, S. J. Kim, R. Singh, M. Samoc, A. N. Cartwright, P. N. Prasad, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 095202
53. A. Maria, P. W. Cyr, E. J. D. Klem, L. Levina, E. H. Sargent, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*,

213112

54. S. Guenes, K. P. Frits, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, S. Kumar, G. D. Scholes, *Solar Energy Mater. Solar Cells* **2007**, *91*, 420
55. K. P. Fritz, S. Guenes, J. Luther, S. Kumar, N. S. Sariciftci, G. D. Scholes, *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* **2008**, *195*, 39
56. J. M. Lutter, M. Law, M. C. Beard, Q. Song, M. O. Reese, R. J. Ellingson, A. J. Nozik, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3488
57. J. J. Choi, Y. F. Lim, M. B. Santiago-Berrios, M. Oh, B.R. Hyun, L. Sun, A. C. Bartnik, A. Goedhart, G. G. Malliaras, H. D. Abruna, F. W. Wise, T. Hanrath, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 3749

