

國立交通大學

應用化學系碩士班

碩士論文

奈米粒子應用於高分子:碳材異質接面太陽能電池之研究



Nanoparticle Dopants in Polymer:Fullerene

Bulk-Heterojunction Solar Cells

研究生：羅惟駿

指導教授：陳錦地 博士

中華民國 一 百 年 七 月

奈米粒子應用於高分子:碳材異質接面太陽能電池之研究

Nanoparticle Dopants in Polymer:Fullerene

Bulk-Heterojunction Solar Cells

研究生：羅惟駿

Student : Wei-Chun, Lo

指導教授：陳錦地 博士

Advisor : Dr. Chin-Ti, Chen

國立交通大學

應用化學系碩士班



Submitted to M. S. Program, Department of Applied Chemistry

College of Science

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master

in

Applied Chemistry

July 2011

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 一 百 年 七 月

摘要

本論文成功合出多面體矽倍半氧寡聚物 (POSS)、硫化鎘 (CdS)、硫化鉛 (PbS)、金 (Au) 等四種具有不同特性的奈米粒子，並利用長碳鏈硫醇 (alkane thiol)、油酸 (oleic acid)、硫酚 (thiophenol) 進行表面修飾，合成出含有飽和長碳鏈的 POSS-SC₁₆、CdS-SC₁₂、Au-SC₁₂、PbS-OA 與稍具價荷傳導能力的硫酚 CdS-SPh 奈米粒子。即使是 CdS-SPh，這些奈米粒子在一般有機溶劑中皆有足夠的溶解度，適合溼式製程的聚(3-己烷基噻吩) (P3HT)/[6,6]-苯基-碳 61-丁酸甲酯 (PCBM) 異質界面太陽能電池。此摻混有奈米粒子的 P3HT/PCBM 系統，使用穿透式電子顯微鏡 (TEM)、原子力顯微鏡 (AFM)、紫外光-可見光吸收光譜儀 (UV-Vis)、X-ray 繞射光 (XRD) 與螢光光譜儀 (PL) 來觀察對元件與電性上的變化與影響。

Abstract

In this study, polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS), cadmium sulfide (CdS), lead sulfide (PbS) and gold (Au) nanoparticles were synthesized and characterized. Having modification of long saturated hydrocarbon chains (POSS-SC₁₆, CdS-SC₁₂, AuSC₁₂, PbS-OA) and aromatic thiophenol (CdS-SPh), these nanoparticles exhibited good solubility in common organic solvents. Thus, these nanoparticles were used as additives for improving the power conversion efficiency of P3HT/PCBM solar cell in the solution process systems. Moreover, transmission electron microscopy (TEM), atomic force microscopy (AFM), UV-Vis absorption spectrometry, X-ray diffraction (XRD), and fluorescence spectrometry (PL) were investigated to elucidate the properties of these nanoparticles in P3HT/PCBM bulk-heterojunction (BHJ) solar cells.

謝誌

一轉眼時間，碩士班即將結束，雖然遇到了很多挫折，但也訓練了我許多獨立思考方面的能力，使我研究論文得以完成。首先我要特別感謝的是陳錦地老師，每當實驗遇到問題時，老師總是很有耐心的傾聽我們所遇到的問題，然後逐一的與我們討論與尋求解決的辦法，使我論文與實驗可以更加順利，以及感謝口試委員王立義教授、黃炳綜教授與鄭如忠教授對於論文的建議與指導，使我論文能夠更加完備。也因為鄭老師給了我做專題的機會，使我在大學期間有了一段很好訓練過程，對我碩士班所做的研究很有幫助。

接著我要非常感實驗室的所有成員讓我有個豐富的碩士生涯，由於你們的大力幫助使我才能順利的完成碩士論文，特別是黃昱瑞學長與陳宏揚學長，帶領身為初學者的我進入這門領域，且給我相當多的指引與幫助。

最後要感謝我的家人及朋友，在這兩年的研究過程中給了我很多實際與精神上的支柱，這也是我能完成論文的一大動力來源；在此祝大家都能夠身體健康，朝人生目標努力邁進。

總目錄

中文摘要	I
英文摘要	II
謝誌	III
總目錄	IV
圖目錄	V III
表目錄	XVI
第一章 緒論	1
1-1 前言	1
1-2 太陽能電池簡介與分類	2
1-2-1 矽基太陽能電池	3
1-2-2 無機化合物半導體太陽能電池	5
1-2-3 有機太陽能電池	5
1-2-3-1 染料敏化太陽能電池	6
1-2-3-2 有機光伏電池	7
1-3 高分子太陽能電池工作原理	8
1-4 太陽放射光譜圖	10
1-5 太陽能電池特性參數	11
1-6 奈米材料簡介	15

1-6-1 金奈米粒子	17
1-6-2 硫化鎘奈米粒子	18
1-6-2-1 液體溶膠法	18
1-6-2-2 微乳化法	19
1-6-3 硫化鉛奈米粒子	21
1-6-4 矽倍半氧寡聚物	22
1-7 高分子太陽能電池結構演進.....	24
1-7-1 單層結構.....	25
1-7-2 雙層異質界面結構	25
1-7-3 混摻異質界面結構	27
1-7-4 有序異質界面結構	28
1-7-5 導電高分子-碳材混摻太陽能電池.....	29
1-8 有機-無機奈米材料混摻之太陽能電池	33
1-8-1 有機-金屬奈米材料混摻之太陽能電池	33
1-8-2 有機-半導體奈米材料混摻之太陽能電池.....	36
1-8-3 有機-奈米碳管混摻之太陽能電池	41
1-9 研究動機與目的	42
第二章 實驗內容	44
2-1 實驗藥品與溶劑	44

2-2 實驗儀器	46
2-3 實驗步驟	56
2-3-1 POSS-SC ₁₆ 之合成	56
2-3-2 CdS-SC ₁₂ 之合成	58
2-3-3 PbS-OA 之合成	59
2-3-4 Au-SC ₁₂ 之合成	61
2-3-5 Au-SPh 之合成	62
2-4 元件製作	63
2-4-1 ITO 玻璃圖案化	63
2-4-2 ITO 玻璃清洗	65
2-4-3 有機層的旋轉塗佈	66
2-4-4 熱蒸鍍機鍍上陰極	67
2-4-5 元件的封裝	67
第三章 結果與討論	70
3-1 各種奈米粒子性質分析	70
3-1-1 紫外光-可見光-近紅外光吸收光譜分析	70
3-1-2 穿透式電子顯微鏡分析	73
3-1-3 核磁共振光譜儀分析	77
3-1-4 循環伏安法(CV)與光電子光譜儀(AC-2)分析	79

3-2 各種奈米粒子混摻於 P3HT/PCBM 之特性.....	85
3-2-1 P3HT/PCBM/奈米粒子之紫外光-可見光吸收光譜分析	85
3-2-2 P3HT/PCBM/奈米粒子之 X 光繞射圖.....	91
3-2-3 P3HT/PCBM/奈米粒子之穿透式電子顯微鏡分析	96
3-2-4 P3HT/PCBM/奈米粒子之原子力顯微鏡分析	101
3-2-5 P3HT/PCBM/奈米粒子光激發光譜圖	104
3-2-6 POSS-SC ₁₆ 、CdS-SC ₁₂ 、CdS-SPh、PbS-OA 及 Au-SC ₁₂ 奈米粒子混摻於 P3HT/PCBM 之光電特性分析.....	108
第四章 結論	116
參考文獻	118
附錄.....	124

圖目錄

圖一、太陽能電池分類圖.....	3
圖二、美國 Konarka 公司展示的可撓式有機太陽能電池.....	6
圖三、敏化型太陽能電池工作機制示意圖.....	7
圖四、有機太陽能電池工作示意圖.....	10
圖五、太陽放射光譜圖.....	11
圖六、Air Mass 示意圖.....	11
圖七、有機太陽能電池之 J-V 曲線圖.....	12
圖八、從照光 J-V 曲線算出並聯電阻(R_{sh})和串聯電阻(R_s)圖.....	12
圖九、半導體電子能階分佈與粒子尺寸關係.....	16
圖十、CdS 的吸收、放光光譜與粒徑大小的關係.....	16
圖十一、(a)水在油中型 (w/o)，(b)油在水中型 (o/w).....	19
圖十二、微乳化化合成奈米粒子示意圖.....	20
圖十三、不同尺寸 PbS 奈米粒子的(a)近紅外光吸收光譜圖，(b)放射光 譜圖.....	21
圖十四、POSS 的主要四種結構排列方式圖.....	23
圖十五、POSS 的體積概括示意圖.....	24
圖十六、(a)單層結構，(b)雙層結構，(c)混摻異質界面結構，(d) 有序異質界面結構.....	24

圖十七、單層元件結構.....	25
圖十八、(a) PV 分子結構，(b) CuPc 分子結構，(c)有機 D/A 之雙層異質 質界面結構	27
圖十九、有機高分子 D/A 雙層異質界面結構.....	27
圖二十、混摻異質界面結構.....	28
圖二十一、(a) P3HT，(b) PC ₆₁ BM 之化學結構	28
圖二十二、(a,c)未退火處理與(b,d)退火處理 P3HT/PCBM 之 AFM 圖譜	30
圖二十三、退火處理與未退火處理 P3HT/PCBM 之 XRD 圖譜	31
圖二十四、退火處理與未退火處理 P3HT/PCBM 之 TEM 圖譜	32
圖二十五、加入不同量之金和銀奈米粒子於太陽能電池所測出之電性 參數(a)光電轉換效率，(b)填充因子，(c)短路電流，(d)開路電 壓.....	34
圖二十六、(a)包覆十二烷胺之金奈米粒子之 TEM 圖，(b)混摻不同比 例金奈米粒子之 J-V 曲線圖.....	35
圖二十七、CdSe 奈米粒子，奈米棒之 TEM 圖.....	36
圖二十八、(a)在吡啶溶液下，(b)在氯苯溶液下，CdS 奈米棒分散在 MEH-PPV 之 TEM(左)與 AFM(右)圖.....	38
圖二十九、MEH-PPV、CdS/MEH-PPV 在吡啶與氯苯溶液下之放光光 譜圖	38

圖三十、(a) P3HT/PbSe 元件示意圖，(b)PbSe 光電流產生與吸收光譜圖，(c)PbSe 吸收光譜圖與 TEM 圖，(d)P3HT/PbSe 之 J-V 曲線圖	40
圖三十一、(a) P3HT/Fe ₂ S 之 J-V 曲線圖，(b) Fe ₂ S TEM 圖，(c) P3HT/Fe ₂ S 之放光光譜圖，(d)P3HT、Fe ₂ S、P3HT/Fe ₂ S 之吸收光譜圖	40
圖三十二、(a) P3HT/PCBM 與 P3HT/PCBM/MWNTs 之 J-V 曲線圖，(b) P3HT 與 P3HT/不同比例 MWNT 之吸收光譜圖	41
圖三十三、POSS-SC ₁₆ 、CdS-SC ₁₂ 、CdS-SPh、PbS-OA、Au-SC ₁₂ 、P3HT、PCBM 示意圖	43
圖三十四、光電子光譜儀量測原理	48
圖三十五、原子力顯微鏡的示意圖	50
圖三十六、太陽光模擬系統	51
圖三十七、光電轉化效率測定儀量測系統	52
圖三十八、熱蒸鍍機的示意圖	53
圖三十九、手套箱構造圖	54
圖四十、時間暫態載子飛行量測系統	55
圖四十一、ITO 玻璃經黃光製程後用來當作元件的基板	63
圖四十二、元件製作示意圖	68

圖四十三、實際元件製作流程圖	69
圖四十四、實驗所製作之太陽能電池結構示意圖	69
圖四十五(a)、POSS-SC ₁₆ 紫外光-可見光吸收光譜圖	71
圖四十五(b)、CdS-SC ₁₂ 紫外光-可見光吸收光譜圖	72
圖四十五(c)、CdS-SPh 紫外光-可見光吸收光譜圖	72
圖四十五(d)、PbS-OA 紫外光-可見光-近紅外光吸收光譜圖	73
圖四十五(e)、Au-SC ₁₂ 紫外光-可見光吸收光譜圖	73
圖四十六、(a) CdS-SC ₁₂ 40 萬倍率、(b) CdS-SC ₁₂ 8 萬倍率、(c) PbS-OA 40 萬倍率、(d) PbS-OA10 萬倍率、(e) Au-SC ₁₂ 40 萬倍率、(f) Au-SC ₁₂ 10 萬倍率、(g) CdS-SPh 40 萬倍率、(h) CdS-SPh 4 萬 倍率、(i) Au-SPh10 萬倍率、(j) Au-SPh 4 萬倍率之 TEM 圖 ..	76
圖四十七、所測得 CdS-SC ₁₂ 之粒徑分佈圖	76
圖四十八、所測得 PbS-OA 之粒徑分佈圖	76
圖四十九、所測得 Au-SC ₁₂ 之粒徑分佈圖	77
圖五十、所測得 CdS-SPh 之粒徑分佈圖	77
圖五十一、(a)dodecanethiol 之 ¹ H-NMR 圖譜，(b)修飾金奈米米粒子後 之 ¹ H-NMR 圖譜，(c)修飾硫化鎘奈米粒子後 ¹ H-NMR 圖譜 ..	78
圖五十二、(a)oleic acid 之 ¹ H-NMR 圖譜，(b)修飾硫化鉛奈米粒子後 之 ¹ H-NMR 圖譜	79

圖五十三、(a) POSS-SC ₁₆ 、(b) CdS-SC ₁₂ 、(c) PbS-OA、(d) Au-SC ₁₂ 、 (e) CdS-SPh 之 CV/DPV 圖，(f) P3HT 與 Ferrocene 之 CV/DPV 圖	81
圖五十四、(a) POSS-SC ₁₆ 、(b) CdS-SC ₁₂ 、(c) PbS-OA、(d) Au-SC ₁₂ 、 (e) CdS-SPh、(f) P3HT 之 AC-2 測量 photoelectron 光譜圖	83
圖五十五、上圖為由 AC-2 量測計算出之 LUMO/HOMO 能階比較圖， 下圖為 CV 量測計算出之 LUMO/HOMO 能階比較圖	84
圖五十六、混摻有 1 % 各種奈米粒子之 P3HT/PCBM 紫外光-可見光吸 收光譜圖	87
圖五十七、混摻有 3 % 各種奈米粒子之 P3HT/PCBM 紫外光-可見光吸 收光譜圖	88
圖五十八、混摻有 5 % 各種奈米粒子之 P3HT/PCBM 紫外光-可見光吸 收光譜圖	88
圖五十九、PbS-OA 與混摻有(無)40 % PbS-OA 之 P3HT/PCBM 紫外光 -可見光-近紅外光吸收光譜圖	89
圖六十、Au-SC ₁₂ 與混摻有(無)40 % Au-SC ₁₂ 之 P3HT/PCBM 紫外光- 可見光吸收光譜圖	89
圖六十一、CdS-SC ₁₂ 與混摻有(無)40 % CdS-SC ₁₂ 之 P3HT/PCBM 紫外 光-可見光吸收光譜圖	90

圖六十二、CdS-SPh 與混摻有(無)40 %CdS-SPh 之 P3HT/PCBM 紫外 光-可見光吸收光譜圖	90
圖六十三、混摻有 1 % 各種奈米粒子之 P3HT/PCBM X 光繞射圖	92
圖六十四、混摻有 5 % 各種奈米粒子之 P3HT/PCBM X 光繞射圖	92
圖六十五、混摻有 10 % 各種奈米粒子之 P3HT/PCBM X 光繞射圖	93
圖六十六、(a)-(p)為混摻有各種奈米粒子之 P3HT/PCBM X 光繞射放 大圖	95
圖六十七、P3HT/PCBM 之 TEM 圖	97
圖六十八、1 % Au-SC ₁₂ /P3HT/PCBM 之 TEM 圖	98
圖六十九、1 % CdS-SC ₁₂ /P3HT/PCBM 之 TEM 圖	98
圖七十、1 % CdS-SPh/P3HT/PCBM 之 TEM 圖	98
圖七十一、1 % POSS-SC ₁₆ /P3HT/PCBM 之 TEM 圖	99
圖七十二、1 % PbS-OA/P3HT/PCBM 之 TEM 圖	99
圖七十三、10 % Au-SC ₁₂ /P3HT/PCBM 之 TEM 圖	99
圖七十四、10 % CdS-SC ₁₂ /P3HT/PCBM 之 TEM 圖	100
圖七十五、10 % CdS-SPh/P3HT/PCBM 之 TEM 圖	100
圖七十六、10 % POSS-SC ₁₆ /P3HT/PCBM 之 TEM 圖	100
圖七十七、10 % PbS-OA/P3HT/PCBM 之 TEM 圖	101
圖七十八、P3HT/PCBM 之 AFM 圖	102

圖七十九、(a)1 % CdS-SC ₁₂ /P3HT/PCBM，(b)10 % CdS-SC ₁₂ /P3HT /PCBM 之 AFM 圖	102
圖八十、(a)1 % POSS-SC ₁₆ /P3HT/PCBM，(b)10 % POSS-SC ₁₆ /P3HT/ PCBM 之 AFM 圖	102
圖八十一、(a)1 % Au-SC ₁₂ /P3HT/PCBM，(b)10 % Au-SC ₁₂ /P3HT /PCBM 之 AFM 圖	103
圖八十二、(a)1 % CdS-SPh /P3HT/PCBM，(b)10 % CdS-SPh /P3HT /PCBM 之 AFM 圖	103
圖八十三、(a)1 % PbS-OA /P3HT/PCBM，(b)10 % PbS-OA /P3HT /PCBM 之 AFM 圖	103
圖八十四、P3HT 熱退火前後混摻薄膜之光激發光譜圖	104
圖八十五、POSS-SC ₁₆ /P3HT/PCBM 混摻薄膜之光激發光譜圖	105
圖八十六、CdS-SC ₁₂ /P3HT/PCBM 混摻薄膜之光激發光譜圖	105
圖八十七、CdS-SPh/P3HT/PCBM 混摻薄膜之光激發光譜圖	106
圖八十八、PbS-OA/P3HT/PCBM 混摻薄膜之光激發光譜圖	106
圖八十九、Au-SC ₁₂ /P3HT/PCBM 混摻薄膜之光激發光譜圖	107
圖九十、混摻 5 % 不同種類奈米粒子於 P3HT 之光激發光譜圖	108
圖九十一、混摻有 5 % 各種奈米粒子之 P3HT/PCBM J-V 曲線圖	110
圖九十二、混摻有 5 % 各種奈米粒子之 P3HT/PCBM IPCE 圖	110

圖九十三、混摻有 5 % 各種奈米粒子之 P3HT/PCBM 暗電流圖 111

圖九十四、混摻 0 % 及 10 % CdS-SPh 電子電洞移動率 113

圖九十五、混摻有 3 % 各種奈米粒子之 P3HT/PCBM J-V 曲線圖 114

圖九十六、混摻有 3 % 各種奈米粒子之 P3HT/PCBM IPCE 圖 115

圖九十七、混摻有 3 % 各種奈米粒子之 P3HT/PCBM 暗電流圖 115



表目錄

表一、目前各類型的太陽能電池效率及各項電性參數數據表	4
表二、有機-金屬奈米材料混摻元件數據.....	35
表三、包覆十二烷胺或吡啶金奈米粒子混摻元件數據。 ^a 包覆十二烷 胺 ^b 包覆吡啶金奈米粒	36
表四、有機-半導體奈米材料混摻元件數據.....	39
表五、有機-奈米碳管混摻元件數據	42
表六、實驗所用之化學藥品	44
表七、實驗所用之化學溶劑.....	45
表八、五種奈米粒子與 P3HT 之 E_g 與 HOMO/LUMO 能階數據.....	84
表九、混摻有各種奈米粒子之 P3HT/PCBM X 光繞射數據.....	96
表十、混摻 5 % 不同種類奈米粒子所量測之光電特性數據	109
表十一、混摻 3 % 不同種類奈米粒子所量測之光電特性數據	114

第一章 緒論

1-1 前言

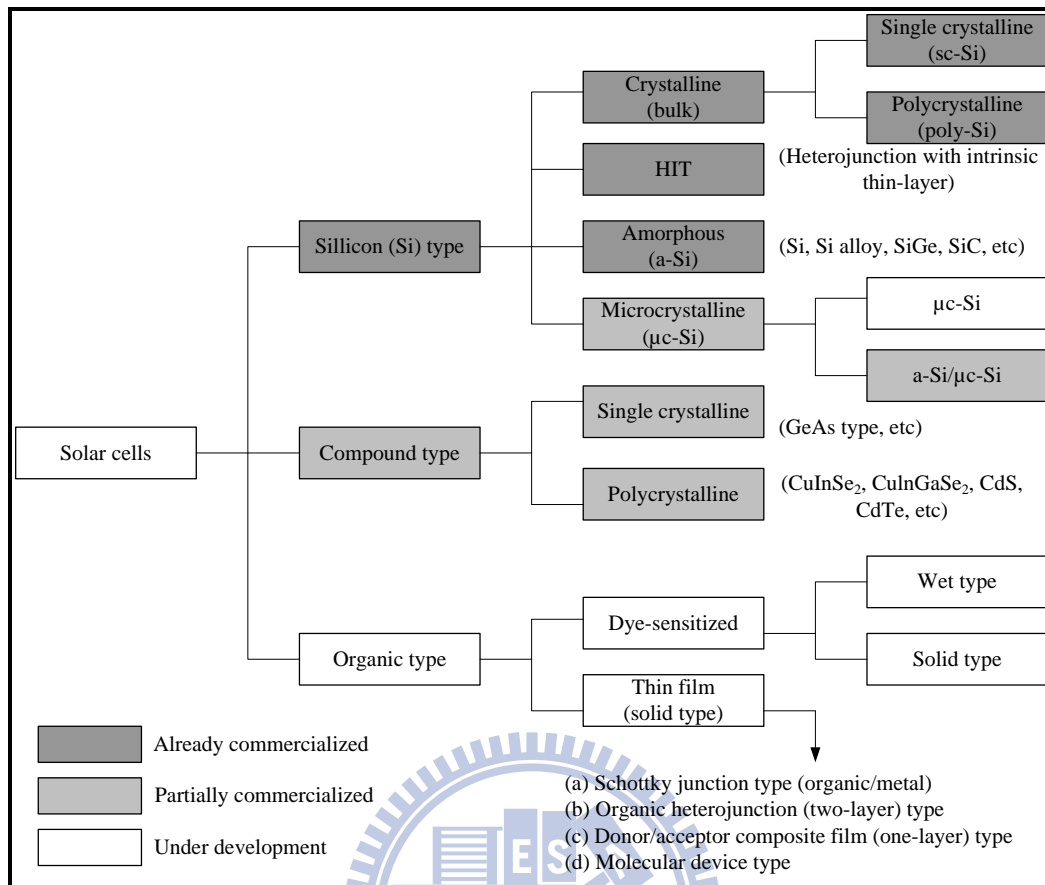
諾貝爾化學獎得主 Richard E. Smalley 在 1996 年提出人類十大問題¹，第一名即為能源短缺，指出人類對於解決能源問題的迫切性，以及能源技術在未來科技發展中的重要地位。

從工業革命以來，人口不斷地持續成長，人類對於能源的需求與消耗不斷攀升，在我們面前逐漸浮現了兩個問題；一個是石油的含量與開採，另一個則是溫室效應造成全球暖化與氣候變遷，因此再生能源的研究與開發已成為全球刻不容緩的方向。「再生能源」包含風力、水力、地熱能、潮汐發電、生質能及太陽能，其中以太陽能電池尤其格外受到矚目。據估計，人類若能有效地擷取太陽投射到地球表面光能的 0.1%，並利用轉換效率 10% 的太陽能，即可滿足人類現今之需求。儘管由於地理和氣象條件的差異，各地可以利用的太陽能資源多少有所不同，但它對邊遠地區或交通不便的鄉村或海島具有很好的優越性，且不會產生對人體有害的物質，也沒有廢水、廢料、廢渣、廢氣、噪音等汙染，因此在現階段被公認為是最具有發展潛力和應用價值的再生能源之一。

1-2 太陽能電池簡介與分類

光伏特效應(photovoltaic effect)最早在 1839 年，由法國物理學家 A. E. Becquerel 觀察到電解質受到光照射後，產生電壓進而產生電流而發現²。此後數十年間，陸續出現相關的發展與報導，但此類太陽能電池的高成本及低轉換效率並不具有實用價值，直到 1954 年 D. M. Chapin 等人在貝爾實驗室發展出單晶矽光伏電池 (monocrystalline silicon photovoltaic solar cell) 才受到重視，其原理是將少量雜質摻入矽中形成 p-n junction 達到對光的敏感，藉此製作出光電轉換效率達 6% 的太陽能電池³，也為光伏特電池的發展立下了新的里程碑。此後的十多年在太陽能電池發展上都有重大突破，並且在不到三十年內，太陽能發電成本大幅降低。即便如此，現今太陽能的發電成本以民生用電的角度而言依然是無法普及的昂貴技術。因此，降低發電成本是太陽能商業化的關鍵，同時也是有機太陽能電池與無機太陽能電池角逐的關鍵。

目前太陽能電池可分為矽基太陽能電池 (silicon solar cell)、無機化合物半導體太陽能電池 (inorganic compound semiconductor solar cell)、有機太陽能電池 (organic solar cell) 三類，如圖一所示⁴，而表一為目前各類型的太陽能電池所能達到的效率及各項電性參數數據表⁵。



圖一、太陽能電池分類圖⁴

1-2-1 矽基太陽能電池

矽基太陽能電池是以矽材料作為基體的太陽能電池。如單晶矽 (monocrystalline silicon)、多晶矽 (polycrystalline silicon) 及非晶矽 (amorphous silicon) 三類。其中以單晶矽太陽能電池光電轉換效率最高，可達25%，且較穩定、壽命較長，然而這些優點是由於其所使用的矽半導體基材純度極高，可避免吸光與放電的過程中電子與電洞的損耗。

多晶矽太陽能電池是由多種不同排列方向的單晶所組成，能量轉

換效率可達20%，因製程簡單，所以成本消耗較低，但能量轉換效率並沒有單晶矽太陽能電池高。

非晶矽太陽能電池是指矽原子的排列非常雜亂、沒有規則可循，能量轉換效率可達13%，因利用較便宜玻璃、陶瓷或是金屬等基板取代昂貴的結晶矽基板，不僅大量節省材料成本，亦使製作大面積太陽能電池成為可行之事。

表一、目前各類型的太陽能電池效率及各項電性參數數據表⁵

Table I. Confirmed terrestrial cell and submodule efficiencies measured under the global AM1.5 spectrum (1000 W/m ²) at 25°C (IEC 60904-3: 2008, ASTM G-173-03 global).							
Classification ^a	Effic. ^b (%)	Area ^c (cm ²)	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF ^d (%)	Test Centre ^e (and Date)	Description
<i>Silicon</i>							
Si (crystalline)	25.0±0.5	4.00 (da)	0.706	42.7 ^f	82.8	Sandia (3/99) ^g	UNSW PERL [17]
Si (multicrystalline)	20.4±0.5	1.002 (ap)	0.664	38.0	80.9	NREL (5/04) ^g	FhG-ISE [18]
Si (thin film transfer)	16.7±0.4	4.017 (ap)	0.645	33.0	78.2	FhG-ISE (7/01) ^g	U. Stuttgart (45 μm thick) [19]
Si (thin film submodule)	10.5±0.3	94.0 (ap)	0.492 ^h	29.7 ^h	72.1	FhG-ISE (8/07) ^g	CSG Solar (1–2 μm on glass; 20 cells) [20]
<i>III–V cells</i>							
GaAs (thin film)	27.6 ± 0.8	0.9989 (ap)	1.107	29.6	84.1	NREL (11/10)	Alta Devices [4]
GaAs (multicrystalline)	18.4±0.5	4.011 (t)	0.994	23.2	79.7	NREL (11/95) ^g	RTI, Ge substrate [21]
InP (crystalline)	22.1±0.7	4.02 (t)	0.878	29.5	85.4	NREL (4/90) ^g	Spire, epitaxial [22]
<i>Thin Film Chalcogenide</i>							
CIGS (cell)	19.6 ± 0.6ⁱ	0.996 (ap)	0.713	34.8^j	79.2	NREL (4/09)	NREL, CIGS on glass [5,23]
CIGS (submodule)	16.7±0.4	16.0 (ap)	0.661 ^h	33.6 ^h	75.1	FhG-ISE (3/00) ^g	U. Uppsala, 4 serial cells [24]
CdTe (cell)	16.7±0.5 ^h	1.032 (ap)	0.845	26.1	75.5	NREL (9/01) ^g	NREL, mesa on glass [25]
CdTe (submodule)	12.5 ± 0.4	35.03 (ap)	0.838	21.2^j	70.5	NREL (9/10)	ASP Hangzhou, 8 serial cells
<i>Amorphous/nanocrystalline Si</i>							
Si (amorphous)	10.1±0.3 ^k	1.036 (ap)	0.886	16.75 ^l	67	NREL (7/09)	Oerlikon Solar Lab, Neuchatel [26]
Si (nanocrystalline)	10.1±0.2 ^l	1.199 (ap)	0.539	24.4	76.6	JQA (12/97)	Kaneka (2 μm on glass) [27]
<i>Photochemical</i>							
Dye sensitised	10.4±0.3 ^m	1.004(ap)	0.729	22	65.2	AIST (8/05) ^g	Sharp [28]
Dye sensitized (submodule)	9.9 ± 0.4^m	17.11 (ap)	0.719ⁿ	19.4^{h,j}	71.4	AIST (8/10)	Sony, 8 parallel cells [6]
<i>Organic</i>							
Organic polymer	8.3 ± 0.3^m	1.031 (ap)	0.816	14.46^j	70.2	NREL(11/10)	Konarka [7]
Organic (submodule)	3.5±0.3 ^m	208.4 (ap)	8.62	0.847	48.3	NREL (7/09)	Solarmer [29]
<i>Multijunction devices</i>							
GaInP/GaAs/Ge	32.0±1.5 ⁱ	3.989 (t)	2.622	14.37	85	NREL (1/03)	Spectrolab (monolithic)
GaAs/CIS (thin film)	25.8±1.3 ^l	4.00 (t)	—	—	—	NREL (11/89)	Kopin/Boeing (4 terminal) [30]
a-Si/μc-Si (thin film cell)	11.9 ± 0.8ⁿ	1.227	1.346	12.92^j	68.5	NREL (8/10)	Oerlikon Solar Lab, Neuchatel [8]
a-Si/μc-Si (thin film submodule) ^{l1}	11.7±0.4 ^o	14.23 (ap)	5.462	2.99	71.3	AIST (9/04)	Kaneka (thin film) [31]
Organic (2-cell tandem)	8.3 ± 0.3^m	1.087 (ap)	1.733	8.03^j	59.5	FhG-ISE (10/10)	Heliatek [9]

1-2-2 無機化合物半導體太陽能電池

化合物太陽能電池包括 III-V 族的 GaAs、InP、InAs 及 InSb，II-VI 族的 CdTe、CdS 及 CdSe，以及三元化合物 CuInSe₂(CIS)、四元化合物 CuInGaSe₂(CIGS)。其中 CIGS 為最具潛力的化合物，其吸光光譜範圍廣、穩定性佳、能量轉換效率可達 20%，額外利用聚光裝置輔助，可將能量轉換效率提升至 30%。

1-2-3 有機太陽能電池

有機太陽能電池因具備更低廉的成本潛力、可透過現有的印刷或連續捲軸式等技術進行大面積製造製程，並可結合撓曲基板等優點⁶，圖二為可撓式有機太陽能電池示意圖⁸，被視為極具開發潛力的技術，但穩定性與轉換效率不佳，極需新材料的開發與合成。而有機太陽能電池又可分為兩類，第一類為染料敏化太陽能電池 (dye-Sensitized solar cells, DSSC)，第二類是有機薄膜太陽能電池 (organic thin film cells, OPV)，目前 DSSC 最佳效率可以高達 11% 以上⁹，而有機薄膜太陽能電池則為 8% 以上⁸。

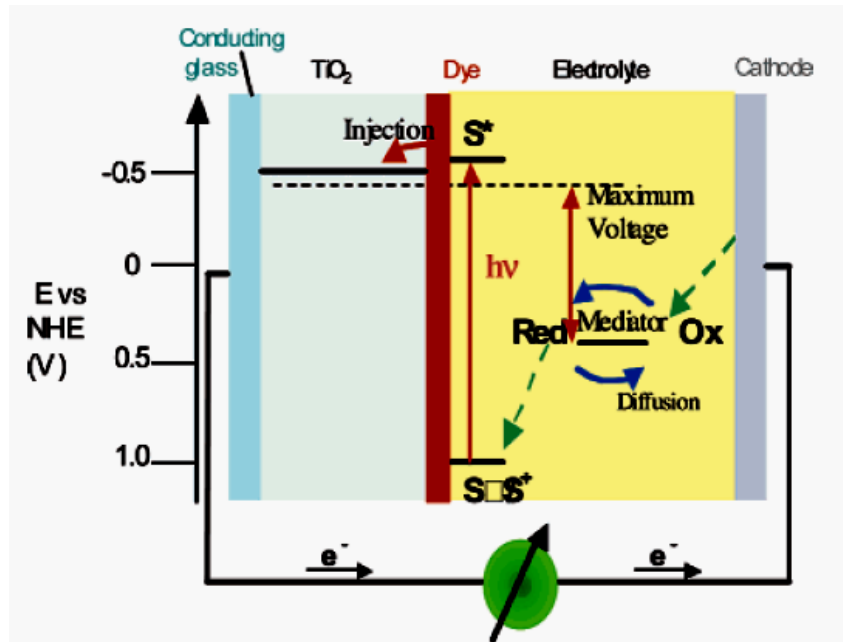


圖二、美國 Konarka 公司展示的可撓式有機太陽能電池⁸

1-2-3-1 染料敏化太陽能電池

染料敏化太陽能電池是利用小分子作為光的染料，其工作機制如圖三所示¹⁰。早期所使用的平面光滑電極因表面積太小而導致兩個嚴重影響效率的問題：第一為吸收太陽光能有限、第二為吸附在電極上的染料數目有限，所以當時的太陽能電池效率並不佳。在 1991 年時，瑞士洛桑聯邦理工學院 Micheal Gratzel 實驗室發展出一種新型染料敏化太陽能電池，其利用具有高表面積的奈米級二氧化鈦吸附鈦金屬錯化合物 (Ru-complex) 作為元件的陽極，將導電玻璃鍍上鉑 (platinum) 金屬做為元件的陰極、以碘離子與三碘離子溶液 (iodide/triiodide, I^-/I_3^-) 作為元件的電解液，此能量轉換效率可達到 7%¹¹，隨著製作工藝的進步，實驗室效率已突破至 11%⁹。此類型太陽能電池具有成本低及商業化潛力以及製作過程簡易等優勢，被視為可

降低發電成本的新一代太陽能電池而備受矚目。然而仍有液態電解質不易封裝、使用壽命短及染料昂貴等問題需要更進一步的修正與改進。



圖三、敏化型太陽能電池工作機制示意圖¹⁰

1-2-3-2 有機光伏電池

早期關於有機太陽能電池的研究多以小分子為材料，但大多數的小分子有機光電材料須以高溫真空蒸鍍法製備成元件，反之高分子材料可利用旋轉塗佈、網印以及連續捲軸式等低溫製程達到低成本與大面積製造的訴求。除此之外，高分子具有較好的熱穩定性，對於需長期暴露於太陽照射的環境下更具優勢。

以共軛高分子為P型材料的異質接面系統中，可依導入的N型材

料的不同分成有/無機複合系統 (hybrid systems)、全共軛高分子系統 (all polymer systems) 與共軛高分子 / 碳球衍生物系統 (polymer/fullerene systems) 等三類。其中以共軛高分子/碳球衍生物系統為目前光電轉換效率最高者。

1-3 高分子太陽能電池工作原理

有機高分子太陽能電池工作原理如圖四所示¹²，可分為下列四個步驟。

(1) 吸收光能產生激子

當入射光進入主動層時，主要是被共軛高分子材料所吸收，因為共軛高分子材料有較高的吸光係數，當入射光能量大於或等於材料的能隙 (band gap) 即可被吸收。此時材料中的電子由最高占有分子軌域能階 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 激發至最低未占有分子軌域能階 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)。因存在著庫倫作用力，被激發的電子會與電洞形成激發子 (exciton)，所以此步驟也稱為激發子的生成 (exciton generation)。

(2) 激子擴散

激子形成後會擴散移動，其有效擴散長度約在數奈米至數十奈米之間，若在有效擴散長度內無法到達 P/N 接面，電子-電洞對就會以輻射光或動能的形式散失掉。因此材料的異質接面分佈與提高材料的

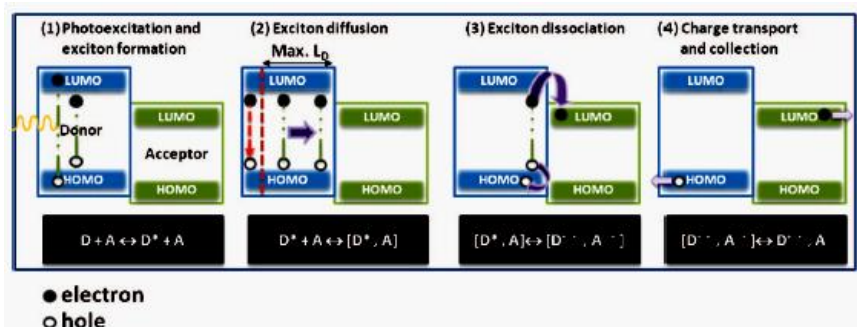
載子移動率有助於激子到達 P/N 界面。

(3) 電荷分離

激子到達 P/N 界面後，為了克服電子-電洞對的庫倫作用力，P 型材料之游離能 IP_P (HOMO) 和 N 型材料之電子親和力 EA_N (LUMO) 必須符合特定條件。P 型材料必須有較低之游離能以利激子產生，而 N 型材料必須有較高電子親和力，使得在 P 型材料內生成之激子能量大於電子在 N 型材料內與電洞在 P 型材料內之能量 ($E_{exciton} > IP_P - EA_N$)，當激子擴散至 P/N 材料界面時，才能夠有效克服電子電洞間的庫倫作用力。共軛高分子/碳球衍生物系統能在極短的時間內 (~ 45 fs) 就將自由電子轉移到碳球衍生物上，其速度遠比電子-電洞再結合的時間 (~ 1 ns) 快數個數量級¹³。

(4) 電荷收集

當激子順利分離形成自由載子，會受到陰極與陽極因功函數差異形成的內建電場而分別經由 P 型與 N 型材料傳遞至陽極以及陰極。為了有效降低電子與電洞傳遞至兩極的能障，通常會在陽極銦錫氧化玻璃上塗佈一層電洞傳遞層 polyethylene dioxialthiophene doped with polystyrene sulfonic acid (PEDOT : PSS)，以及蒸鍍陰極前先鍍一層 LiF 或 Ca 降低能障以提升收集效率。



圖四、有機太陽能電池工作示意圖¹²

1-4 太陽放射光譜圖

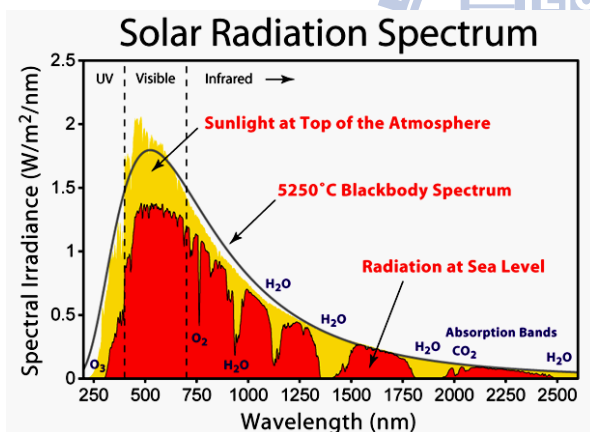
太陽光譜可分為紫外線光譜區(波長小於 400 nm, 約占 8.3%)、可見光譜區(波長為 400~700nm, 占 40.3%)、紅外線光譜區(波長 700~2000 nm, 占 51.4%)，其主要部分是由 250~2500 nm 的波長所組成，如圖五所示¹⁴。雖然太陽光譜的波長範圍很寬，但是輻射能的大小按波長的分配卻是不均勻的。在圖中我們可以得知太陽光放射能量最強的區域集中在可見光區和近紅外光區，所以當我們在設計染料分子時，首要考量會希望能夠有效吸收這兩個區域的光能，也就是利用太陽能量最大的區域，才能提升光電轉換效率。

當太陽光以不同的角度照射進來時，其太陽放射光譜的強度就會有所不同，所以在地表上所接受到的光強度就會有所不同，且當太陽光射入地球時會先通過大氣層，此時會受到大氣層中的空氣分子、水氣及灰塵所散射，也會受到大氣中的氧氣、臭氧、水和二氧化碳的吸收，所以經過大氣而達到地面的太陽光能量產生衰退。因此訂定一個

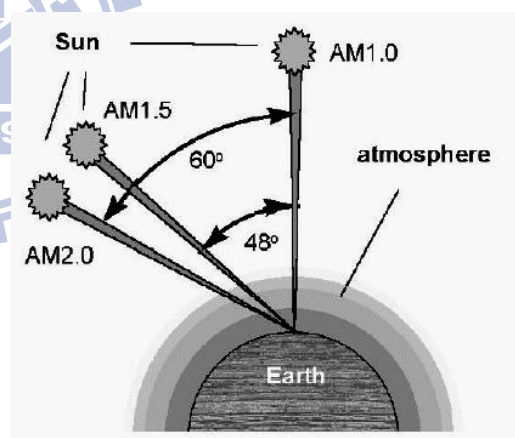
參數為AM X (Air Mass)，如圖六所示¹⁵，其公式如下：

$$X = 1/\cos\theta$$

其中 θ 為太陽光與垂直入射的夾角，所以當入射光為垂直入射進地球時，因此時太陽輻射定義為 AM 1 ($1=1/\cos\theta$ ， $\theta=90^\circ$)；同理當入射光與垂直入射的夾角 θ 為 48° 時，則定義為AM 1.5 ($1.5=1/\cos\theta$ ， $\theta=48^\circ$)，當AM值為零時，則表示光線不進入大氣層僅在真空的狀態下進行光照，所以不同的AM數值就代表不同的光源種類。當測試元件效能時須固定光源以確保相同的光照強度，單位為 W/m^2 ，如此才能公平且正確的比較每一種染料分子其元件效率的好壞。



圖五、太陽放射光譜圖¹⁴

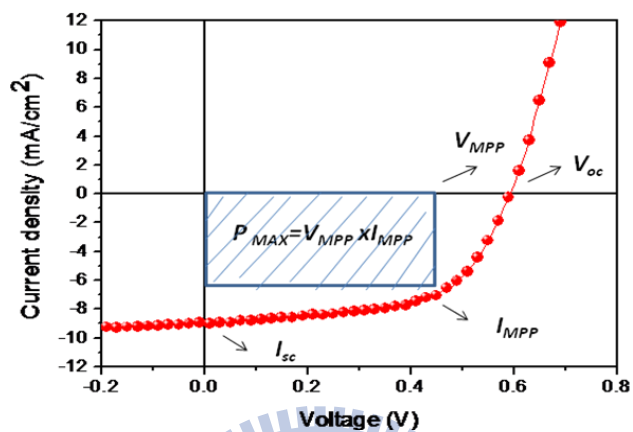


圖六、Air Mass 示意圖¹⁵

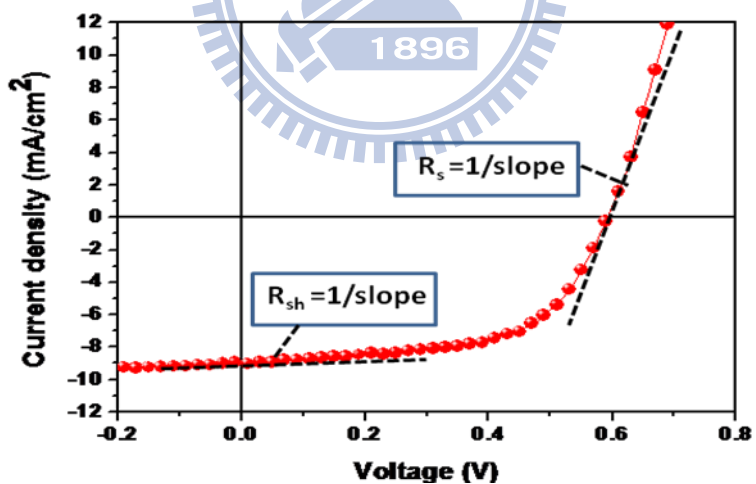
1-5 太陽能電池特性參數

有機太陽能電池元件主要是由開路電壓 (open circuit voltage, V_{oc})、短路電流 (short circuit current, I_{sc})、光電轉換效率 (power

conversion efficiency, η_{pc})、串聯電阻 (series resistance, R_s)、並聯電阻 (shunt resistance, R_{sh}) 以及填充因子 (fill factor, FF) 所決定，如圖七及圖八所示。



圖七、有機太陽能電池之 J-V 曲線圖



圖八、從照光 J-V 曲線算出並聯電阻(R_{sh})和串聯電阻(R_s) 圖

1. 開路電壓 (open circuit voltage, V_{oc})

太陽能電池在照光環境下兩端電極不相連即形成開路(open

circuit)，會在兩端累積電子與電洞產生電勢差，此電勢差即為開路電壓。而有機太陽能電池的開路電壓與材料能階有關，可藉由調控材料的能階以達到較大的開路電壓值。

2. 短路電流 (short circuit current, I_{sc})

太陽能電池在照光環境下，負載電阻短路時所產生的電流即為短路電流，此時電池輸出的電壓為零。而太陽能電池輸出的短路電流大小會受到材料中載子移動率 (carrier mobility)、載子擴散長度 (carrier diffusion length)、以及載子生存期 (carrier lifetime) 影響，一般載子移動率愈大則短路電流愈大。

3. 填充因子 (fill factor, FF)

填充因子的定義由如下式所示：

$$FF = \frac{V_{MPP} \times I_{MPP}}{V_{oc} \times I_{sc}} = \frac{P_{MAX}}{V_{oc} \times I_{sc}}$$

其中 V_{MPP} 與 I_{MPP} 代表元件輸出最大功率時的電壓 (V_{MPP}) 與電流密度 (I_{MPP}) 值， V_{oc} 代表開路電壓、 I_{sc} 代表短路電流密度，而填充因子主要受到元件串聯電阻 (series resistance) 及並聯電阻 (shunt resistance) 影響。

4. 功率轉換效率 (power conversion efficiency, η_{pc})

綜合開路電壓、短路電流及填充因子即可由下式得出太陽能電池之功率轉換效率 (PCE) :

$$\eta_{pc} = \frac{P_{MAX}}{P_{in}} = \frac{I_{sc} V_{oc} FF}{P_{in}}$$

P_{in} : 入射光功率

5. 光電轉換效率 (IPCE)

其中光電轉換效率 IPCE 的全名是 incident photon-to-electron conversion efficiency, 指的是單頻 (monochromic) 入射光子轉換成電子的效能, 而物理意義與功率轉換效率 η_{pc} 不同的是 IPCE 指的是單一波長的光電轉換效率而 η_{pc} 指的是全波長的光電轉換效率。

$$IPCE = \frac{\text{No. of } e^- \text{ flowing through the external}}{\text{No. of monochromatic photons}} = \frac{1240 \text{ (eVnm)} I_{sc}}{\lambda(\text{nm}) I_s \text{ (mW/cm}^2)}$$

6. 串聯電阻 (series resistance, R_s) 和並聯電阻 (shunt resistance, R_{sh})

隨著串聯電阻增加與並聯電阻減少使得填充因子 (FF) 下降, 過大的串聯電阻會降低短路電流, 太小的並聯電阻會導致開路電壓下降, 由並聯電阻影響 I-V 曲線的行為可知, 並聯電阻改變某電壓區間的斜率, 因此藉由照光 I-V 曲線中算出並聯電阻值, 可取一段低順向偏壓的曲線, 求此段曲線斜率之倒數, 即為並聯電阻值, 同理串聯電

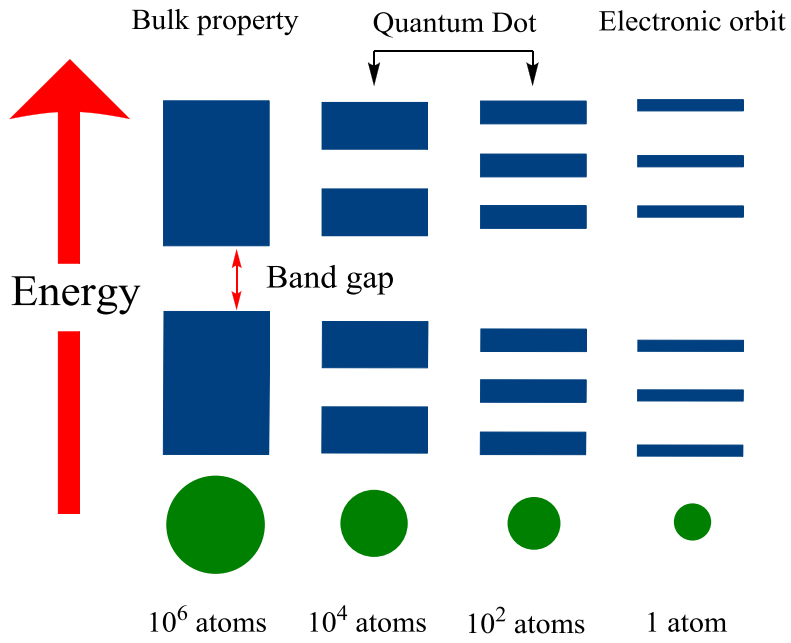
阻也是。

串聯電阻幾乎不會對開路電壓造成任何影響，但小的串聯電阻會使短路電流值變低；相反地，並聯電阻值不會影響短路電流，但是小的並聯電阻會使開路電壓降低。

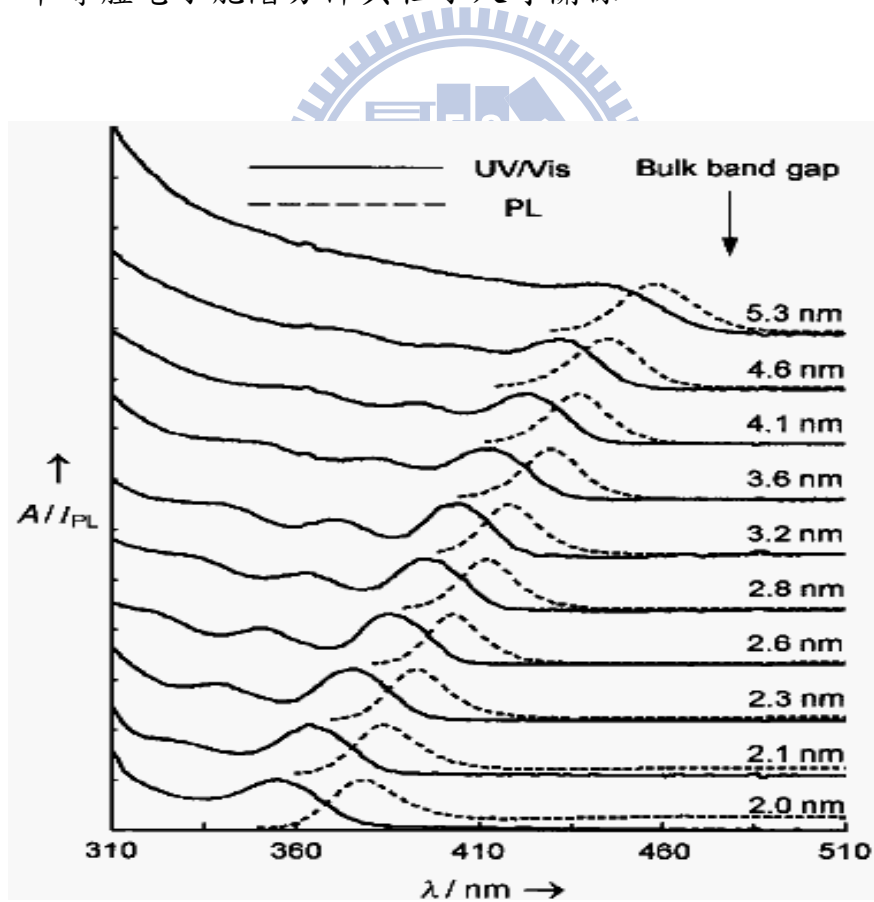
1-6 奈米材料簡介

半導體是介於導體與絕緣體(電導率在 $10^{-10} \sim 10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)之間的物質，由於有不大不小的能隙存在，故有特殊的光學、電學特性。一般所謂奈米材料的尺度大小約在數奈米至數十奈米的範圍。

半導體塊材因構成的原子數極大，價電子數趨近無限大使得電子能階 (energy level) 呈現連續的能量帶 (energy band)，但實際上可分為無數個電子能階，因其能階間隔極小，因此可視為帶狀。當粒子尺寸下降到某一值時，原子數大幅度減小使得電子能階間隔變大，不再具有連續的能量帶，其電子能階開始由準連續變成分裂相，且能隙變寬(見圖九)，因此導致不同的光、電、磁性質，其中以吸收、放光光譜與粒子大小依憑性 (size-dependent) 以及藍移 (blue shift) 現象最為顯而易見，此現象即為量子尺寸效應 (quantum size effect)，如圖十所示¹⁶。



圖九、半導體電子能階分佈與粒子尺寸關係

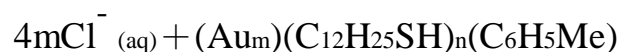
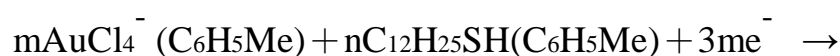


圖十、CdS 的吸收、放光光譜與粒徑大小的關係¹⁶

1-6-1 金奈米粒子

金屬奈米顆粒因為量子化效應，展現出不同於已往金屬塊材之光學、電磁與化學性質等特性，這些性質可以經由控制顆粒形狀、大小與顆粒間隔之距離等來調控與發展。

在1994年，Brust *et al.*運用兩相法¹⁷ (toluene/water) 製備出粒徑分佈在1~4 nm之金奈米粒子 (dodecanethiol protected Au nanoparticles, Au-SC₁₂NPs)，由於這方法是第一個可以提供熱力學穩定之簡單化學合成法，且於空氣中相當穩定，使金奈米粒子不易聚集 (aggregation) 和分解 (decomposition)。利用此方法製備之金奈米粒子可以溶解於一般的有機溶劑，且硫與金之間可形成強烈鍵結，其化學反應式如下：



利用Brust兩相合成方法製備之金奈米粒子的尺寸範圍被限制在1~4 nm之間，且尺寸分布較廣，基於控制尺寸分布要在極窄的範圍之內，亦可藉由ligand的轉換¹⁸、熱處理^{19, 20}等方法改善。總合以上所述，Brust-Schiffrin兩相法有以下優點：藉由調控金屬前驅物和ligand

之比例來控制奈米顆粒尺寸及分布²¹、純化步驟簡單、可使用不同官能基等。缺點則是奈米粒子之還原過程只發生於兩相之界面，造成還原時的不均勻。

1-6-2 硫化鎘奈米粒子

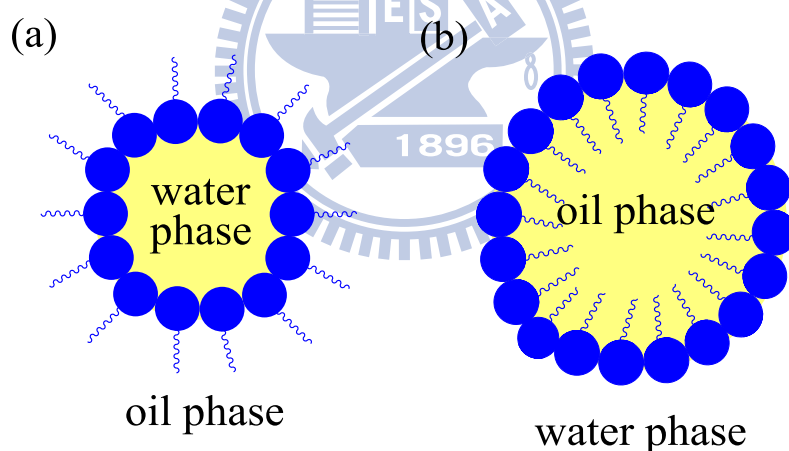
Clemens Burda 學者在 2005 年發表關於各種奈米粒子的合成與技術²²，奈米粒子合成方法包含液體溶膠法 (sol process)、溶膠凝膠法 (sol-gel)、微乳化法 (microemulsion process)、化學沉澱法 (chemical precipitation)、水熱法 (hydrothermal synthesis)、熱解法 (pyrolysis) 與氣相沉積法 (vapor deposition)，而以下針對此研究用來合成硫化鎘奈米粒子有利用到的液體溶膠及微乳化兩種方法作介紹。

1-6-2-1 液體溶膠法

液體溶膠法是藉由添加一般常被使用的硫醇 (thiol)²³、trioctyl phosphine oxide (TOPO)²⁴ 作為保護劑，先與反應物形成錯合物，此類保護劑分子通常能均勻的分散在適當溶劑中，形成均勻分散的小簇集 (cluster) 以包覆反應物，而此小簇集的尺寸一般都是在奈米級範圍。在反應進行中，由於反應空間被分子鏈或官能基形成立體障礙限制，因此反應僅限於簇集內進行。藉由反應物的組成濃度，可調整合成之粒子大小，並可得到粒徑均一分佈的量子點。

1-6-2-2 微乳化法

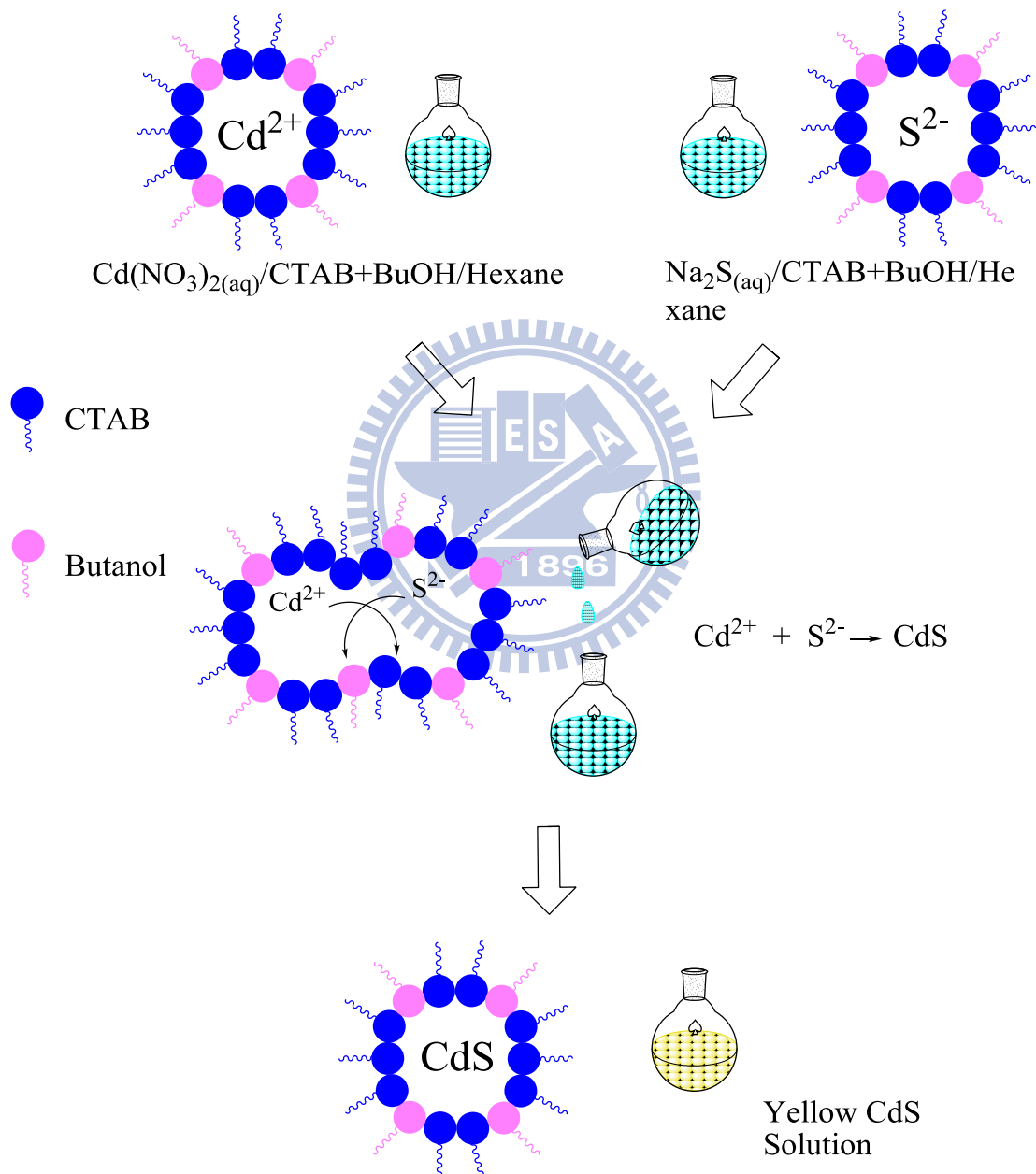
微乳化法系統一般包含油水兩相互不相溶液體，經由界面活性劑來降低界面張力，使得其中一相以液滴型態均勻分散在另一相中。其中，油相一般指非極性的有機液體，水相則是純水或含有溶質的水溶液。而界面活性劑的化學結構可分為極性的親水基(通常為陰電性官能基構成的極性頭基)及非極性的疏水基(通常為碳氫烷基鏈構成的長鏈)兩部分。其中微乳化系統由於油水比例的不同，可分為水在油中型 (water-in-oil, w/o) 及油在水中型 (oil-in-water, o/w) 兩種。(圖十一所示)



圖十一、 (a)水在油中型 (w/o)，(b)油在水中型 (o/w)

在逆微胞的合成方法是將陰、陽離子反應物水溶液分別包覆在水溶液中，如圖十二所示，當此兩逆微胞溶液混合時，陰、陽離子會在不同微胞內發生交換，微胞中的陰、陽離子一旦相遇則會發生快速反應而生成奈米粒子，粒子的生成過程皆是在逆微胞結構內完成，所合

成的粒子大小會受到水的體積侷限所影響，欲合成的奈米粒子大小可由逆微胞系統中的油/水比例來調整，進而控制量子點的大小。整體而言，微乳化法具有控制粒子大小分佈的優點，以及合成簡單、材料便宜、產率較高的特色²⁵。

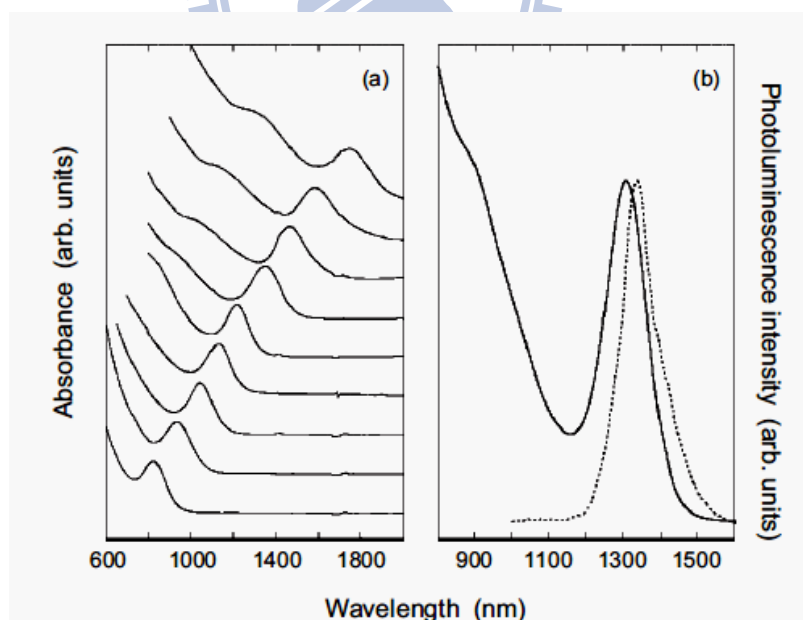


圖十二、微乳化化合成奈米粒子示意圖

1-6-3 硫化鉛奈米粒子

由於太陽光能量約有一半位於紅外光範圍，所以具有紅外光吸收的 PbS 或 PbSe 奈米粒子可應用在太陽能電池上，增加紅外光波段的吸收，進而提升功率電轉換效率²⁶。

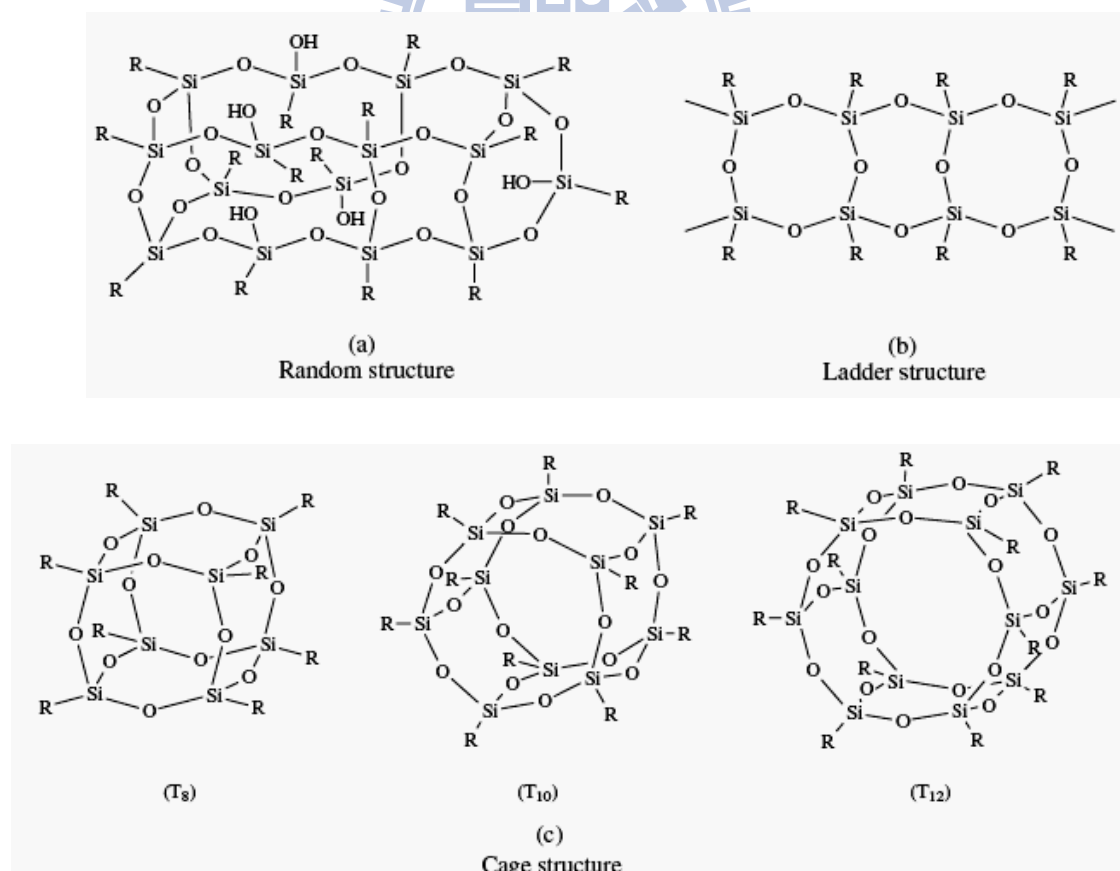
在 2003 年 G. D. Scholes *et al.*²⁷ 使用溶液相合成法成功合成出 PbS 奈米粒子，藉由添加油酸 (oleic acid) 做為保護劑，製備出表面接上油酸官能基的 PbS 奈米粒子。在合成的過程中，保護劑的使用量與反應時間長短，皆會影響到量子點粒徑的分佈，因此可藉由控制量子點粒徑大小，可將吸收光或放射光調控至近紅外光至中紅外光範圍，如圖十三所示。

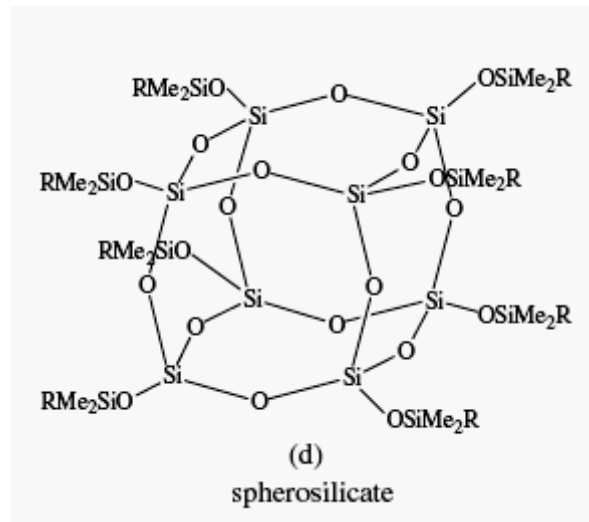


圖十三、不同尺寸 PbS 奈米粒子的(a)近紅外光吸收光譜圖，(b)放光光譜圖²⁷

1-6-4 矽倍半氧寡聚物(Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane, POSS)

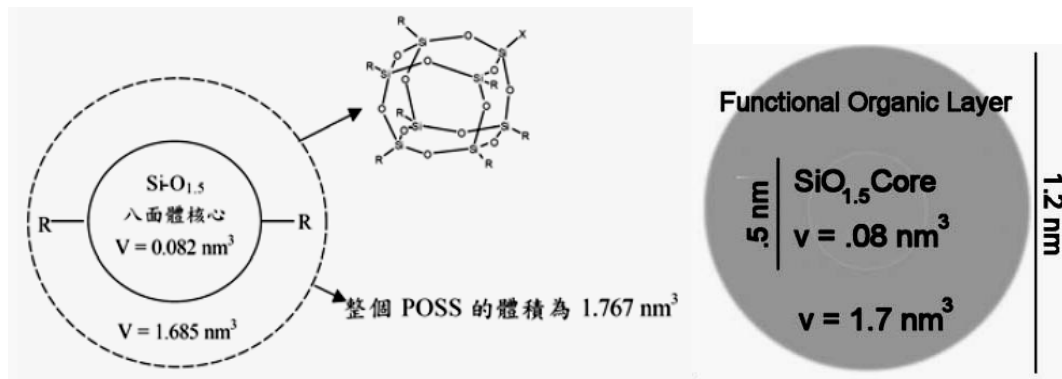
POSS為無機主結構和有機取代基的融合體，由矽-氧所組成，藉由有機的取代基連接於無機矽-氧材料的頂點上，以發展出不同於無機化合物的性質，對於複合材料改質研究，具有極大的幫助。因為矽氧烷中每一個Si原子上接了三個O，又稱之為T樹脂，其主要分子式為 $\text{RSiO}_{3/2}$ ，在結構可分為亂度排列型、階梯式結構、籠形結構、類籠形結構等四種排列(圖十四)²⁸。透過水解與縮和聚合矽烷類單體，以及合成條件的調整，可得到不同結構之多面體矽氧烷寡聚物(POSS)，目前主要皆是以利用六面體(T₈)為主要研究對象。





圖十四、POSS的主要四種結構排列方式圖²⁸

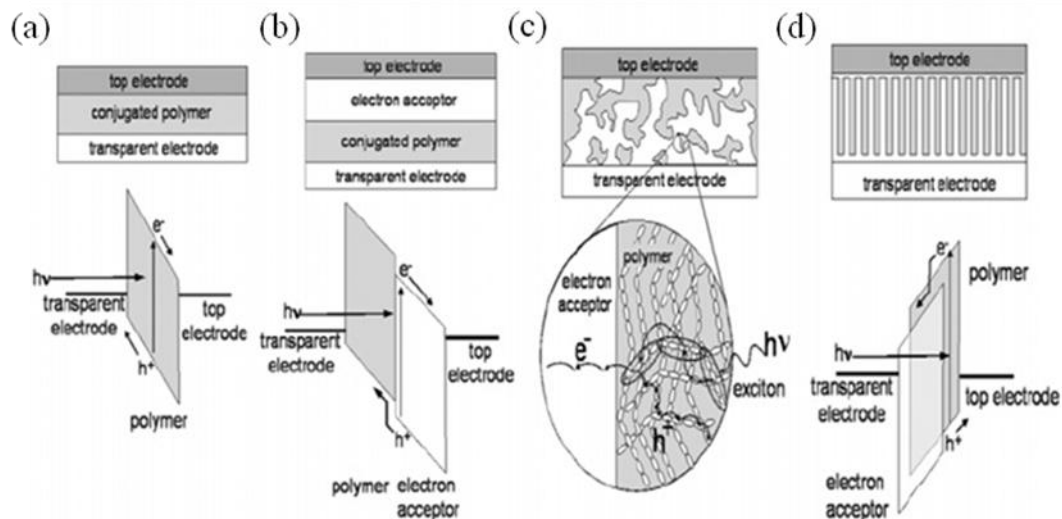
POSS大小約為1.5 nm 的六面體結晶體 (rhombohedral crystal structure) (如圖十五)²⁸，由一結構剛硬的六面體二氧化矽為中心及八個有機取代基接在矽上所組成。其結構上的有機取代基通常可分為兩大類：一種為沒有反應性的有機取代基，可以增加POSS的溶解度及與高分子的相容性；另一種為單一或多個具反應性取代基，可與高分子形成共價鍵連結。其中POSS為一個微孔性材料 (micoporous materials)，孔洞是存在於其結構中的六面體二氧化矽，孔洞大小約為0.3-0.4 nm²⁹。由於POSS 分子為奈米級顆粒，並且與高分子之間相容性甚好，可以均勻地分散於高分子材料中，形成奈米級複合材料，達到良好補強效果。



圖十五、POSS 的體積概括示意圖²⁸

1-7 高分子太陽能電池結構演進

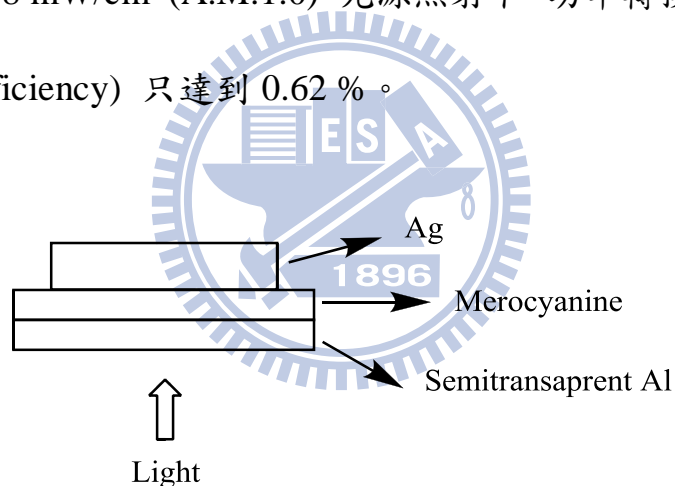
為使有機高分子太陽能電池的光電轉換效率提升，其結構也從早期的單層結構發展至其他種不同結構，如圖十六所示³⁰，而目前以有序異質界面結構為大家邁進的目標。



圖十六、(a)單層結構，(b)雙層結構，(c)混摻異質界面結構，(d)有序異質界面結構³⁰

1-7-1 單層結構 (single layer structure)

自從 1959 年 Pope *et al.* 發現單晶蒽 anthracene 具有照光後產生電壓的特性³¹，學者展開了一連串對於有機導電性質的研究。早期關於有機太陽能電池之研究多以小分子為基材，1978 年 T. Feng 等人率先使用 merocyanine 為材料³²，製作出單層結構之太陽能電池，元件結構如圖十七所示，此結構陰陽兩極皆使用金屬材料，因單一種類之小分子所能涵蓋之吸收光範圍長有限，以及陰陽極穿透率不佳，使其完成之元件在 78 mW/cm^2 (A.M.1.0) 光源照射下，功率轉換效率 (power conversion efficiency) 只達到 0.62 %。



圖十七、單層元件結構

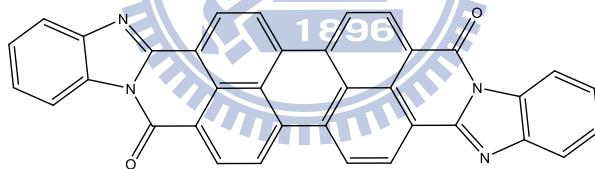
1-7-2 雙層異質接面結構 (bilayer heterojunction structure)

1986 年 C.W.Tang 等人首次提出以 CuPC (copper phthalocyanin) 為 P 型材料³³，PV (perylene tetracarboxylic derivative) 為 N 型材料組成小分子雙層異質接面的元件結構，如圖十八所示，使功率轉換效率提升至 0.95 % 而受到重視。而以共軛高分子製作的高分子太陽能

電池，是由 A. J. Heeger *et al.* 提出一類似有機發光二極體 (Organic Light-Emitting Diode, OLED) 之元件結構³⁴。其元件結構，以 MEH-PPV (poly(1-methoxy-4-(2-ethylhexyloxy)-*p*-phenylenevinylene)) 為使用之主要材料，然而此單層結構不利電子傳遞且無法有效吸收大部分之太陽光，且電子電洞在同一層材料，易發生再結合的情形，因此功率轉換效率小於 0.03 %。

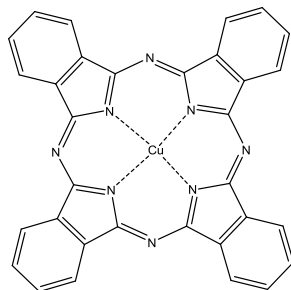
之後 R. H. Friend 團隊提出使用 PPV (Poly(*para*-phenylenevinylene)) 為電子予體材料，Fullerene (C₆₀) 為電子受體材料，形成 D/A 結構之高分子有機太陽能電池³⁵，功率轉換效率為 0.5 %，如圖 1-19 所示。

(a)

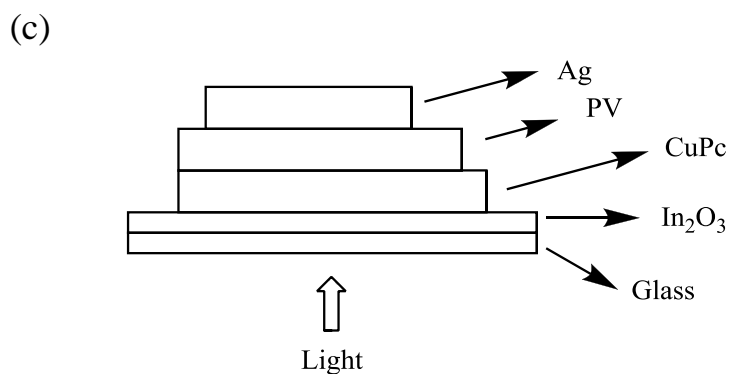


PV

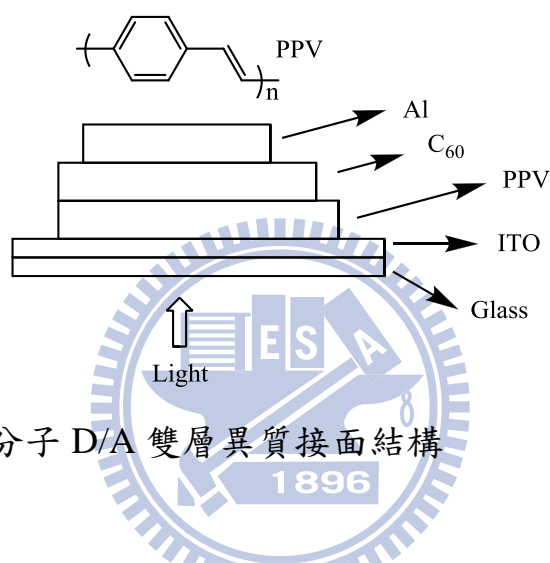
(b)



CuPc



圖十八、(a) PV 分子結構，(b) CuPc 分子結構，(c) 有機 D/A 之雙層異質界面結構

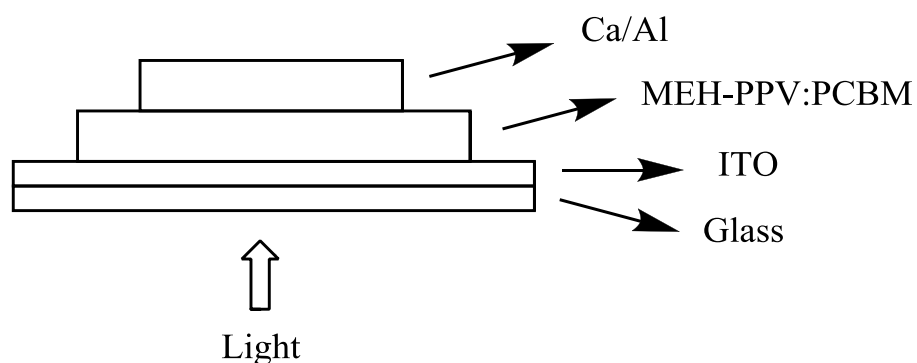


圖十九、有機高分子 D/A 雙層異質界面結構

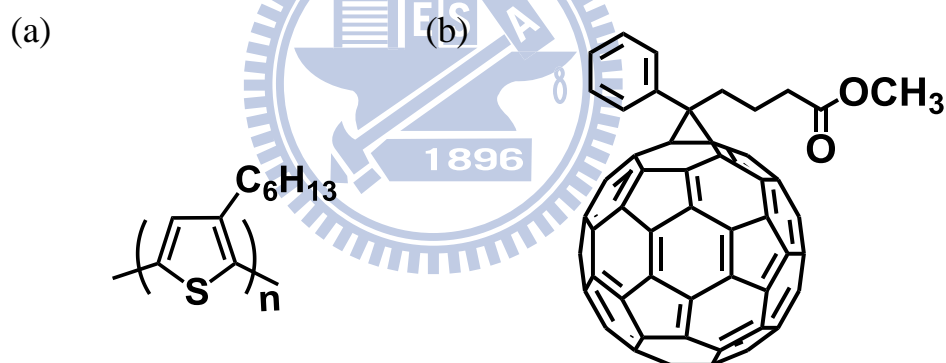
1-7-3 混摻異質界面結構 (bulk heterojunction structure)

1992年 Sariciftci 及 Heeger 團隊分別發現將 C_{60} 混摻於 MEH-PPV 中，能有效將 MEH-PPV 之螢光淬熄，而提出 MEH-PPV 和 C_{60} 間會發生電子轉移現象^{36,37}。1995 年 Heeger *et al.* 提出以 MEH-PPV 與 $PC_{61}BM$ ((6,6)-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester) 互相混摻，形成混摻異質界面結構，如圖二十所示，由於 P/N 接觸面積增加，使得激子能有效分離的機率增加，光電轉換效率提升至 1.5 %³⁸。往後學者便對於不同的共軛高分子材料與 PCBM 製成混摻異質界面結構進行研究。其

中，受廣泛研究的P型材料Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) 和PC₆₁BM 結構如圖二十一所示，以此兩種材料製成混摻異質界面結構其功率轉換效率可達5%^{39,40}。



圖二十、混摻異質界面結構



圖二十一、(a) P3HT，(b) PC₆₁BM 之化學結構

1-7-4 有序異質界面結構 (Order bulk heterojunction structure)

混摻系統中 P 型和 N 型有機半導體材料是雜亂無序的排列，因此當電子和電洞在傳送至電極時，仍然還有機會相遇而再結合，而有序異質界面可大幅降低此情況，使電子和電洞分離後，能依獨立的路

徑傳輸至電極，將電子和電洞再結合的機率降到最低，然而在元件製作方面是所有結構中最困難的，但卻是最理想的異質界面結構。

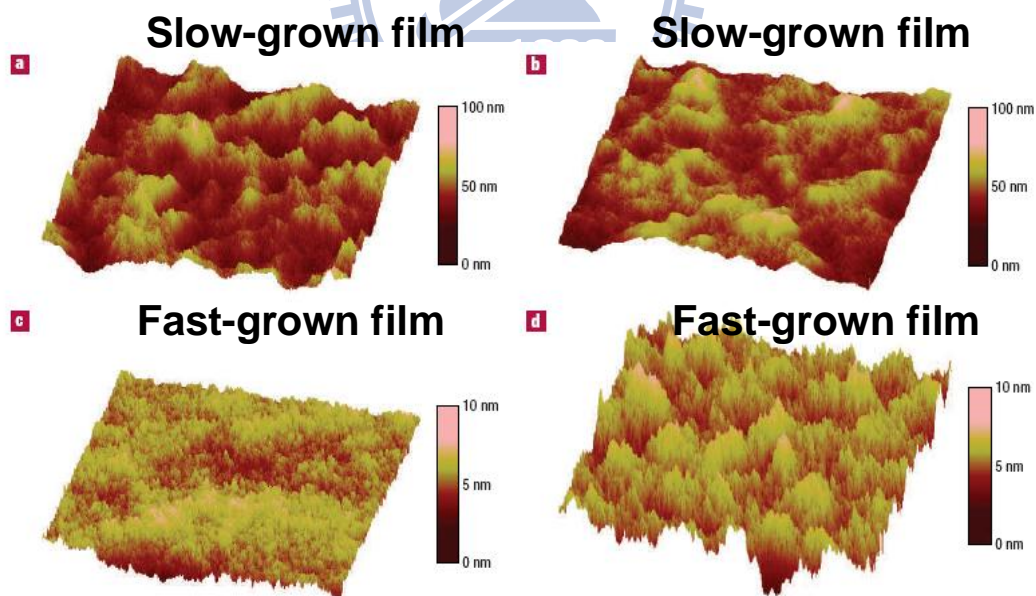
1-7-5 導電高分子-碳材混摻太陽能電池

高分子太陽能電池自發展以來因諸多優點而被重視，其中又以 P3HT 最被廣泛應用於太陽能電池元件的研究中，由於 P3HT 因具有高電洞傳遞速率 ($10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}^{-1}$)、較易合成且穩定性較佳等特性，故被廣泛研究與利用。而 PCBM 因具有較好的電子傳輸能力，最常用來與高分子搭配為受體 (acceptor)。目前文獻報導 P3HT/PCBM 混摻異質界面結構，已可達到 4-5 %^{39, 40} 的光電轉換效率，然而此效率無法達到應用的需求，因此如何提升效率是當前需解決的課題。

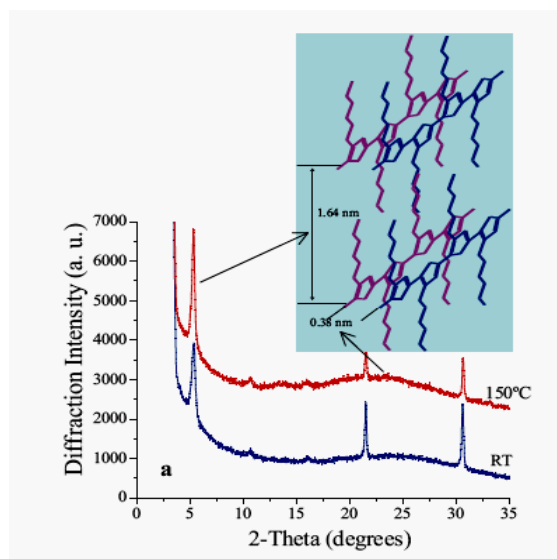
以溶劑塗佈所製成的薄膜太陽能電池，在製程中有許多方法皆會影響其主動層中分子排列的情形與結晶程度，如不同溶劑對有機物的溶解度差、溶劑的沸點與蒸氣壓、混溶劑的選擇和塗佈後熱處理的溫度，在2005年，Yang Yang 等人提出可將效率提升至4.4 %⁴¹，且本篇論文經過美國國家再生能源實驗室 (National Renewable Energy Laboratory; NREL) 認證，因此相較其他文獻更具代表性。作者發現，將旋轉塗佈完成的高分子膜仍呈現溶液狀態時，置於溶劑的飽和蒸氣環境中，藉此控制高分子膜的揮發速率，來改變分子的排列型態，此種方式稱為溶劑處理 (solvent annealing)。其從AFM (atomic

force microscopy) 中可看出溶劑退火的粗糙度(a)比起快揮發的粗糙度(c)來的高，且溶劑處理再經熱處理的粗糙度(b)會由11.5 nm降至9.5 nm，且紋路較平滑 (如圖二十二)。

同年 A. J. Heeger *et al.* 也對 P3HT/PCBM 系統的有機太陽能電池做熱退火的處理³⁹，在 150 °C 維持 30 分鐘的元件後退火條件時，成功地把元件效率提升至 5.1 %。P3HT 與 PCBM 經過熱處理後，其在 $2\theta = 5.3^\circ$ 處會有一明顯的衍射峰，此為 P3HT 鏈段有序排列後，兩聚合物主鏈間的長度，於 XRD (X-ray diffraction) 圖譜中 (圖二十三) 可以看出有經由 150 °C 退火處理的 P3HT/PCBM 薄膜，有較好的結晶性緊密規律排列。

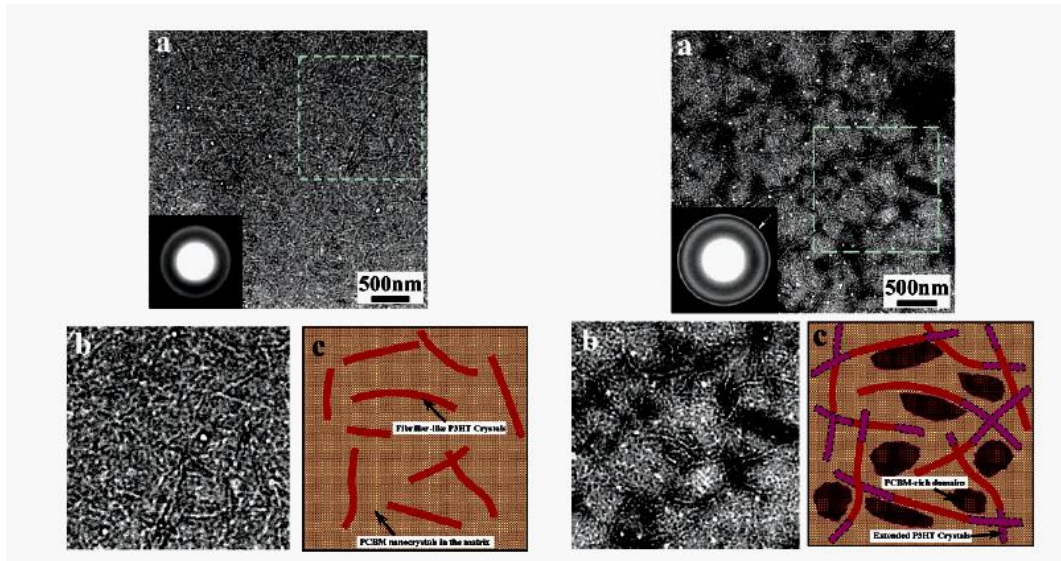


圖二十二、(a,c) 未退火處理與 (b,d) 退火處理 P3HT/PCBM 之 AFM 圖譜⁴¹



圖二十三、退火處理與未退火處理 P3HT/PCBM 之 XRD 圖譜³⁹

在 2005 年 J. Loos *et al.* 在 *Nano Letters* 期刊中提出來利用穿透式電子顯微鏡 (Transmission electron microscopy) 來研究 P3HT/PCBM 在熱退火處理前後形態 (morphology) (如圖二十四)⁴²。穿透式電子顯微鏡的成像與樣品的材料密度和電子密度有關，材料的密度愈高造成電子散射越強烈，因此該材料的投影會較深。而 P3HT 的密度 (1.1 g/cm^3) 比 PCBM (1.5 g/cm^3) 低，造成圖中較亮的部分為 P3HT、較深的部分為 PCBM，且 P3HT 結晶速度比 PCBM 結晶速度來的快，晶體傾向於在一維方向成長，故作者利用 P3HT 形成纖維狀晶體的形狀，判斷出其較亮部分為 P3HT。



圖二十四、退火處理與未退火處理 P3HT/PCBM 之 TEM 圖譜⁴²

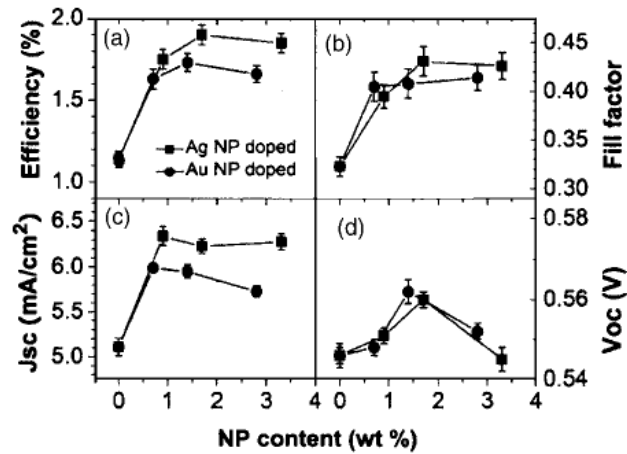
於元件製備中加入對有機物溶解度較差的長碳鏈硫醇 (alkylthiols) 或碳鏈雙硫醇 (alkanedithiols) 是一種改變主動層型態的方法。2006 年 J. Peet *et al.*⁴³ 在 P3HT 與 PCBM 中加入長碳鏈的硫醇發現能夠提升高分子的結晶性，並在電洞遷移率有一百倍的提升，此舉是高分子太陽能電池中重要性的大突破，並且被廣泛利用在不同種類的高分子中。許多高分子對於傳統的熱處理或溶劑處理皆無法有效改善其形態，如能階只有 1.46 eV 的 PCPDTBT (poly[N-9''-hepta-decanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)) 高分子。在 2007 年 Nature materials 中，J. Peet *et al.* 利用碳鏈雙硫醇加入 PCPDTBT 與 PCBM 中發現效率可以從 2.8 % 提升至 5.5 %，大幅度的提升功率轉換效率，而此種方法被稱為添加物處理 (additive annealing)⁴⁴。

1-8 有機-無機奈米材料混摻之太陽能電池

有機材料易溶解於非極性溶劑，無機奈米材料則易溶解於極性溶劑，微小尺度的無機材料因其表面張力相當大會傾向聚集成較大的顆粒。另外無機材料表面改質的有機配位基與選擇的溶劑，亦會影響到無機材料分散在有機材料中的情形，因此如何防止兩材料過度嚴重聚集以達到有機材料與無機奈米材料之均勻混摻，是一個很重要的問題。在文獻中，有學者選用導電度較佳的 Au^{45,48}、Ag^{45,46}、Pt⁴⁷ 等金屬奈米粒子，以及 CdSe⁴⁹⁻⁵²、CdS^{53,54}、TiO₂⁵⁵⁻⁵⁸、ZnO^{59,60} 等半導體奈米材料當作混摻在有機高分子中，做成混摻異質接面結構太陽能電池，也有低能階隙的 PbS⁶¹、PbSe⁶²、CuInSe₂⁶³、Fe₂S⁶⁴ 等奈米粒子被用來提升吸光範圍，以下針對這些奈米材料，做個簡單的回顧。

1-8-1 有機-金屬奈米材料混摻之太陽能電池

2005 年 Carroll *et al.* 在 P3OT/C₆₀ 混摻中，分別加入少量的金和銀奈米粒子⁴⁵，當加入少量的金和銀奈米粒子時元件的效率會得到提升，其主要原因是金和銀能增加元件中的導電性，幫助載子在元件中傳遞使元件的短路電流能夠提升，且當元件中的導電度增加時，串聯電阻則降低使填充因子增加(圖二十五為其製作太陽能電池之參數圖)。



圖二十五、加入不同量之金和銀奈米粒子於太陽能電池所測出之電性參數(a)光電轉換效率，(b)填充因子，(c)短路電流，(d)開路電壓⁴⁵

但研究者也發現加入金和銀奈米粒子的量變多時，金和銀會取代部分原來的鋁電極，使元件中的開路電壓下降，且短路電流跟填充因子也降低，使整體元件效率隨之降低。

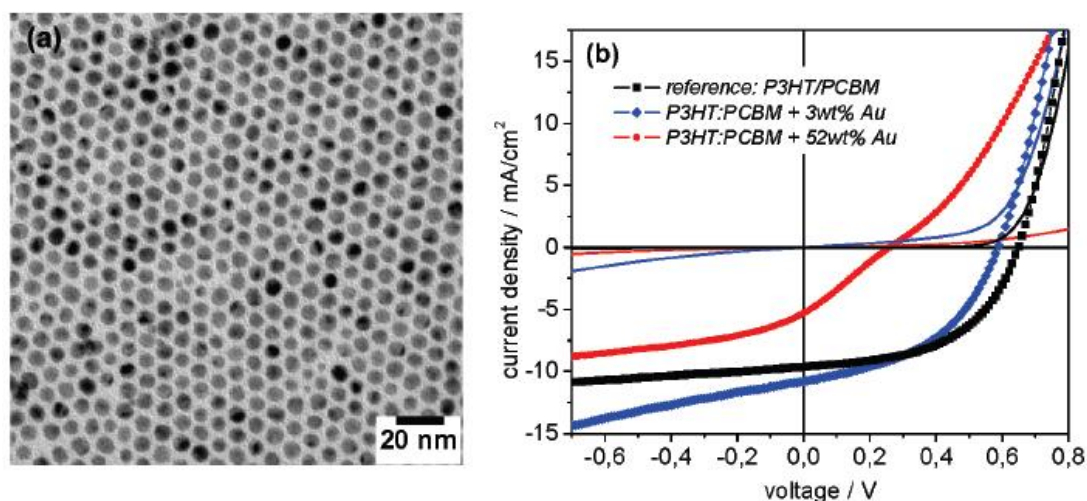
2008年 S. H. Jin *et al.* 在 P3HT/PCBB 系統中，加入銀奈米粒子⁴⁶，同樣因短路電流和填充因子增加使得效率有所提升。於遷移率的測量中也發現當加入銀奈米粒子時，電洞 ($6.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}^{-1} \rightarrow 1.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}^{-1}$) 和電子 ($7.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}^{-1} \rightarrow 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}^{-1}$) 的遷移率都會提升，因此確認銀奈米粒子的加入確實可使元件中的導電率增加。

2009年 M. Y. Chang *et al.* 將鉑奈米粒子加入 P3HT/PCBM 混摻的主動層中⁴⁷，同樣是藉由元件的導電度增加使元件的效率得到提升，但過量的鉑奈米粒子易傾向聚集，破壞了元件的性質結構，導致元件效率降低。表 1-2 為有機-金屬奈米材料混摻元件數據。

表二、有機-金屬奈米材料混摻元件數據

Dopant material	Polymer	Fullerene	PCE(%)		Ref.
			undoped	doped	
Au	P3OT	C ₆₀	1.1	1.7	45
Ag	P3OT	C ₆₀	1.1	1.9	45
Ag	P3HT	PCBB	3.43	4.3	46
Pt	P3HT	PCBM	2.63	4.08	47

然而 2010 年 Toppetal. *et al.*發現不管是加入外面包覆十二烷胺 (dodecylamine) 或吡啶 (pyridine) 的金奈米粒子在 P3HT/PCBM 的系統中⁴⁸，皆無法得到更有效的提升。主要的原因是金奈米粒子會淬熄 (quenching) 掉高分子的激發態，並且金奈米粒子可能因聚集破壞主動層與陰極的接觸，導致漏電現象產生。圖二十六為合成之金奈米粒子，及混摻金奈米粒子於 P3HT/PCBM 之 J-V 曲線圖。表三為包覆十二烷胺或吡啶金奈米粒子混摻元件數據。



圖二十六、(a)包覆十二烷胺之金奈米粒子之 TEM 圖，(b)混摻不同比例金奈米粒子之 J-V 曲線圖⁴⁸

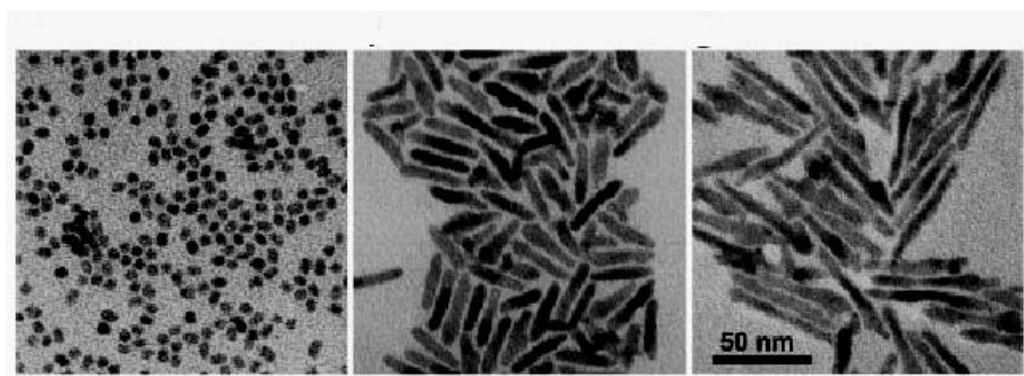
表三、包覆十二烷胺或吡啶金奈米粒子混摻元件數據。

sample	$V_{oc}(V)$	$J_{sc}(mA/cm^2)$	FF	PCE(%)
P3HT/PCBM	0.65	9.7	0.52	3.2
3wt% Au ^a /P3HT/PCBM	0.59	10.8	0.46	2.9
52wt% Au ^a /P3HT/PCBM	0.27	5.3	0.25	0.4
P3HT/PCBM (Chlorobenzene)	0.59	8.5	0.51	2.5
P3HT/PCBM (Chlorobenzene/Pyridine)	0.62	8.7	0.45	2.4
23wt% Au ^b /P3HT/PCBM (Chlorobenzene/Pyridine)	0.42	7.1	0.31	1.1

^a 包覆十二烷胺 ^b 包覆吡啶金奈米粒子⁴⁸

1-8-2 有機-半導體奈米材料混摻之太陽能電池

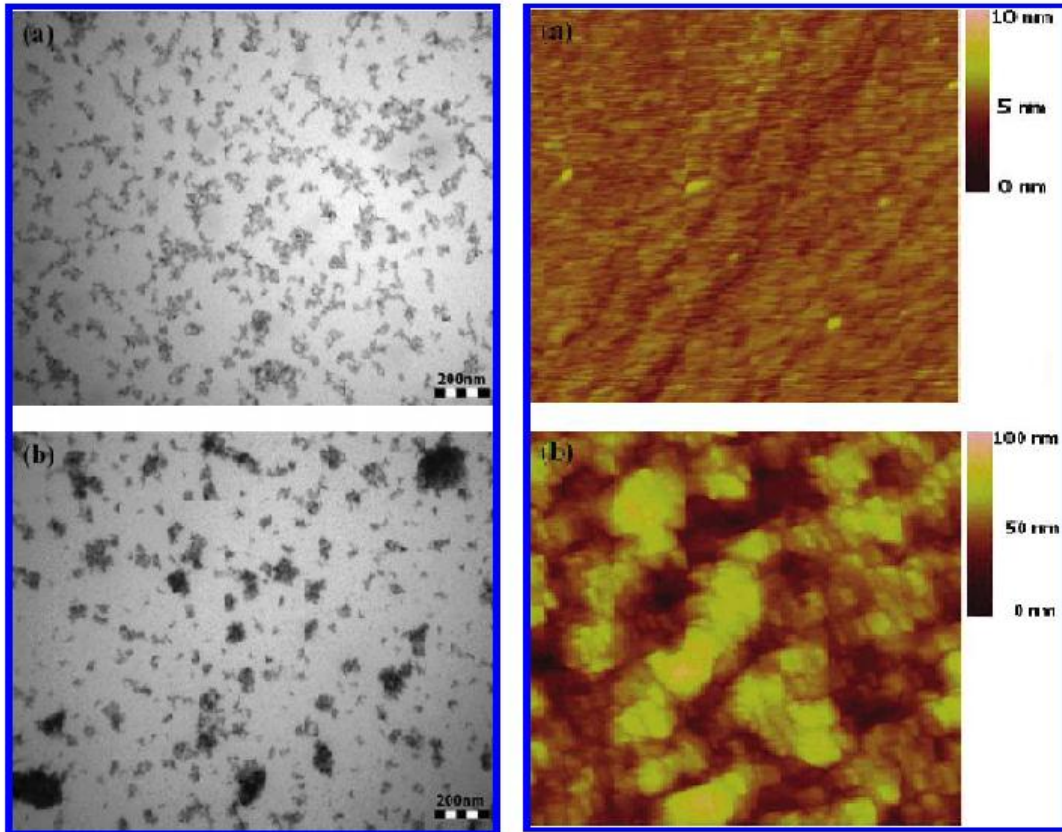
2002 年 Alivitatos *et al.* 以直徑 7nm 長度 60nm 的 CdSe 奈米棒 (nanorods) (圖二十七) 與高分子 P3HT 混摻⁴⁹，藉由選擇適當的溶劑 (吡啶/三氯甲烷) 可以將 CdSe 均勻分散在 P3HT 溶液中，其功率轉換效率為 1.7 %。到 2006 年 Greenham *et al.* 利用高沸點三氯甲苯 (1,2,4-trichlorobenzene) 取代三氯甲烷，藉由揮發速度變慢使 P3HT 規則排列更佳，將功率轉換效率提升至 2.6 %⁵¹。



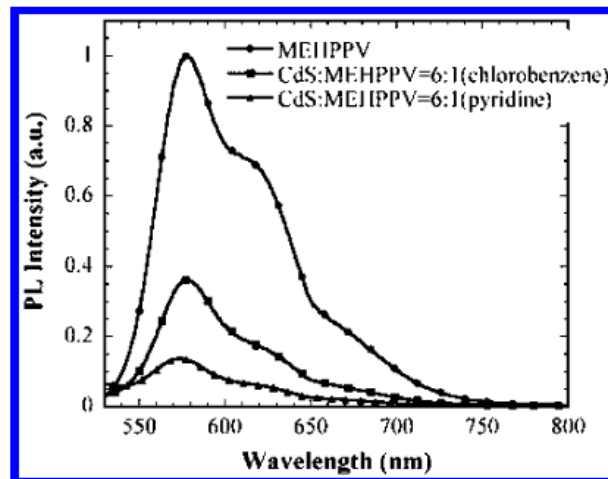
圖二十七、CdSe 奈米粒子，奈米棒之 TEM 圖⁴⁹

2004 年香港大學 Chan *et al.* 將 TiO_2 奈米粒子與 P3HT 以溶液直接混摻方式⁵⁵，旋轉塗佈在 ITO 與 PEDOT:PSS 上製程元件，最後鍍上鋁電極做成元件，發現溶劑以二甲苯 (xylene) 效果最佳，其功率轉換效率為 0.42 %，之後有很多學者對 TiO_2 感到興趣，在 2009 年 Chen *et al.* 証實 P3HT/ TiO_2 奈米棒能得到功率轉換效率 2.2 %⁵⁸。

2007 年 Cao *et al.* 以奈米棒 CdS 與高分子 MEH-PPV 混摻⁵⁴，藉由選擇不同的溶劑製作元件，發現吡啶效果優於氯苯 (chlorobenzene)，因為在氯苯溶液中，CdS 奈米材料分散在 MEH-PPV 的效果較差 (圖二十八)，並藉由 PL (fluorescence spectrophotometer) 量測發現在吡啶下對 MEH-PPV 有較佳的淬熄現象，說明有較佳的電子轉移 (圖二十九)，因此得到功率轉換效率分別為 0.89 % 與 0.14 %，最後經過熱退火處理可以將效率提升至 1.17 %。



圖二十八、(a) 在吡啶溶液下，(b) 在氯苯溶液下，CdS 奈米棒分在 MEH-PPV 之 TEM (左)與 AFM (右)圖⁵⁴



圖二十九、MEH-PPV、CdS/MEH-PPV 在吡啶與氯苯溶液下之放光光譜圖⁵⁴

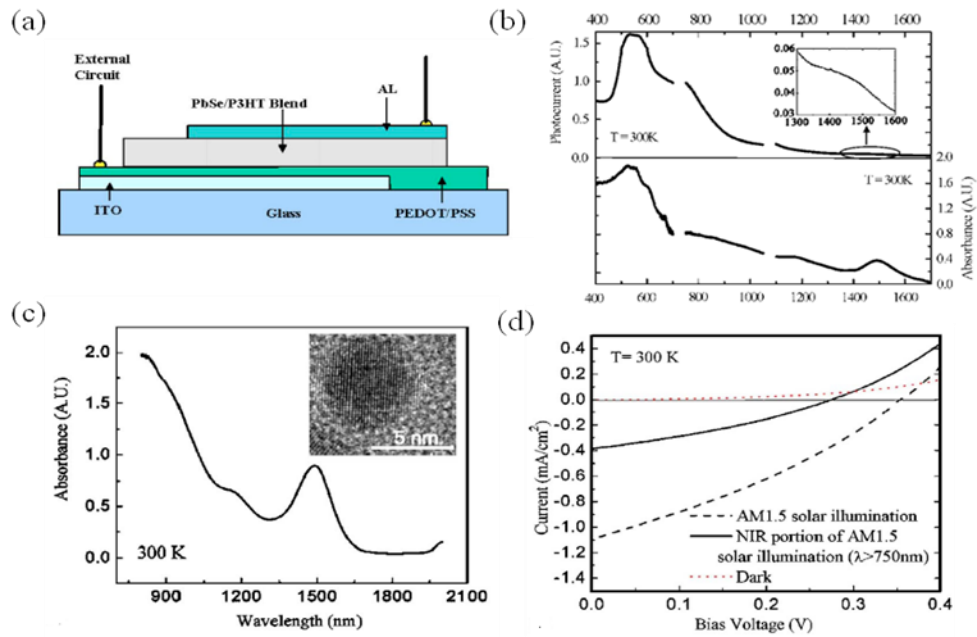
2005 年 Sargent *et al.* 首先突破 CdS、CdSe、金屬氧化物只能吸收在可見光範圍的限制，將吸光範圍提升至近紅外光區，並利用 PbS

奈米材料與 MEH-PPV 進行混摻⁶¹ 成功的將吸光範圍延伸至 1400-1600 nm。在 207 mW 波長 975 nm 下，外部量子效率為 0.0008 %，最大內部量子效率為 0.006 %，然而其光電轉換效率並沒有詳細被報導。

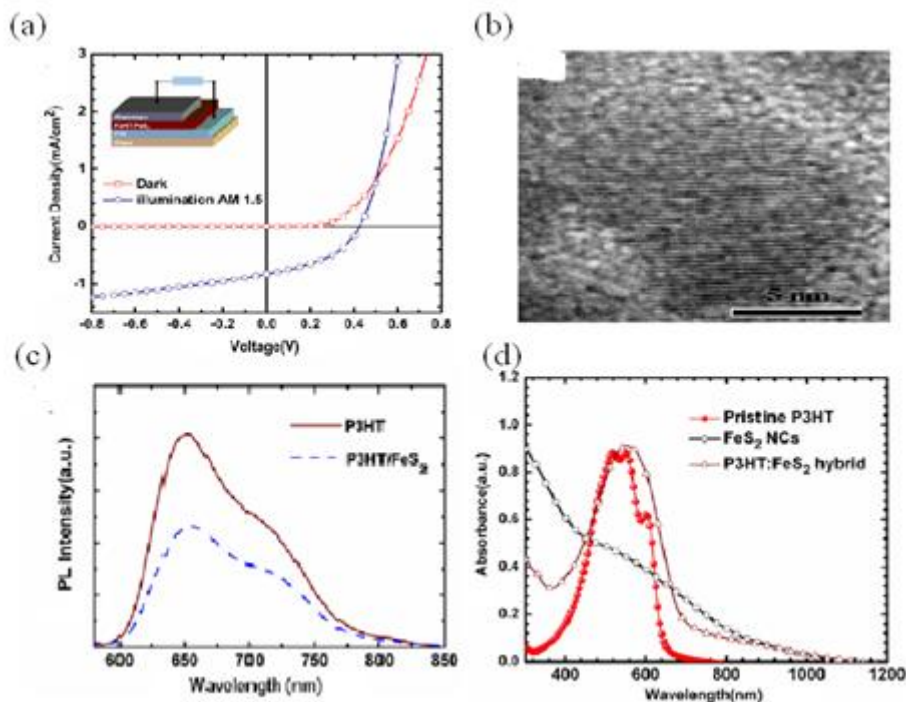
PbSe 藉由粒徑的控制可將吸光範圍延長至 2500 nm，至 2006 年 Xu *et al.* 利用主吸收波長在 1500 nm 之 PbSe 奈米粒子與 P3HT 進行混摻⁶²，在太陽光 AM 1.5 下功率轉換效率為 0.14 %，其在波長 805nm 下，外部量子效率為 1.3 % (圖三十)。除了 PbS，PbSe 外，CuInSe₂⁶³，Fe₂S⁶⁴ 一樣可以延伸其吸收波長，分別與 P3HT 進行混摻，其功率轉換效率分別為 0.15 % 與 0.16 % (圖三十一)。表四為有機-半導體奈米材料混摻元件數據。

表四、有機-半導體奈米材料混摻元件數據

Polymer	Nanocrystal	Efficiency(%)	Reference
MEH-PPV	CdS	1.17	54
P3HT	CdSe	1.7	49
P3HT	CdSe	2.6	51
P3HT	TiO ₂	2.2	58
MDMO-PPV	ZnO	1.6	60
MEH-PPV	PbS	<0.001	61
P3HT	PbSe	0.14	62
P3HT	CuInSe ₂	0.15	63
P3HT	Fe ₂ S	0.16	64



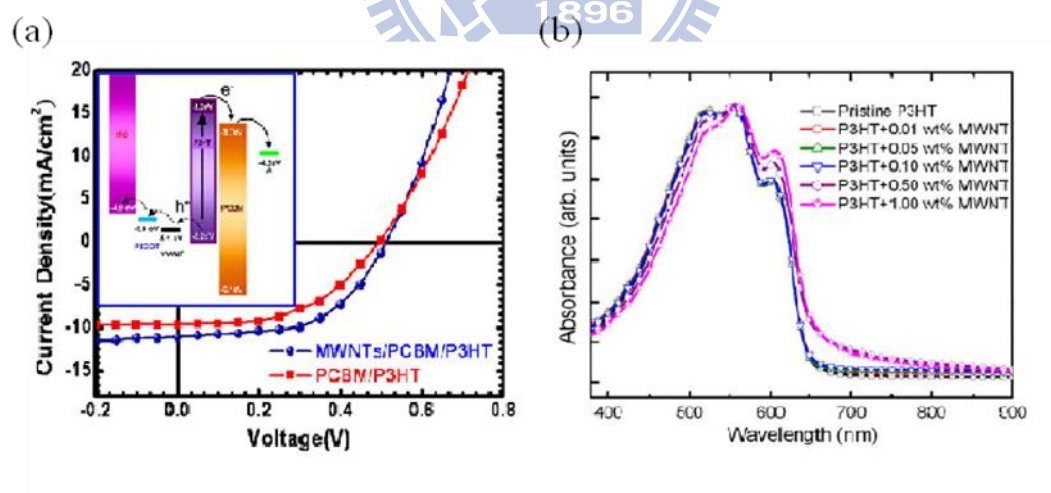
圖三十、(a) P3HT/PbSe 元件示意圖，(b) PbSe 光電流產生與吸收光譜圖，(c) PbSe 吸收光譜圖與 TEM 圖，(d) P3HT/PbSe 之 J-V 曲線圖



圖三十一、(a) P3HT/Fe₂S₂ 之 J-V 曲線圖，(b) Fe₂S₂ TEM 圖，(c) P3HT/Fe₂S₂ 之放光光譜圖，(d) P3HT、Fe₂S₂、P3HT/Fe₂S₂ 之吸收光譜圖

1-8-3 有機-奈米碳管混摻之太陽能電池

奈米碳管亦具有高電子傳遞特色常被用來與高分子材料進行混摻，2008 年 Kymakis *et al.*將奈米碳管加入 P3HT/PCBM 混摻的吸光層⁶⁵，認為加入奈米碳管不僅有助於元件的電子傳遞，也會提供電子另外的傳遞路徑，使電子和電洞再結合的機率降低，促使元件的短路電流增加。作者發現當奈米碳管混摻量增多時其金屬性質會更加顯現，反而增加再結合的機率，使短路電流和效率皆降低，而 W. F. Lin *et al.*同樣發現加入少量多壁奈米碳管⁶⁶能增加光的吸收以及電子的傳輸，造成元件效率提升（如三十二），其有機-奈米碳管之元件數據如表五所示。



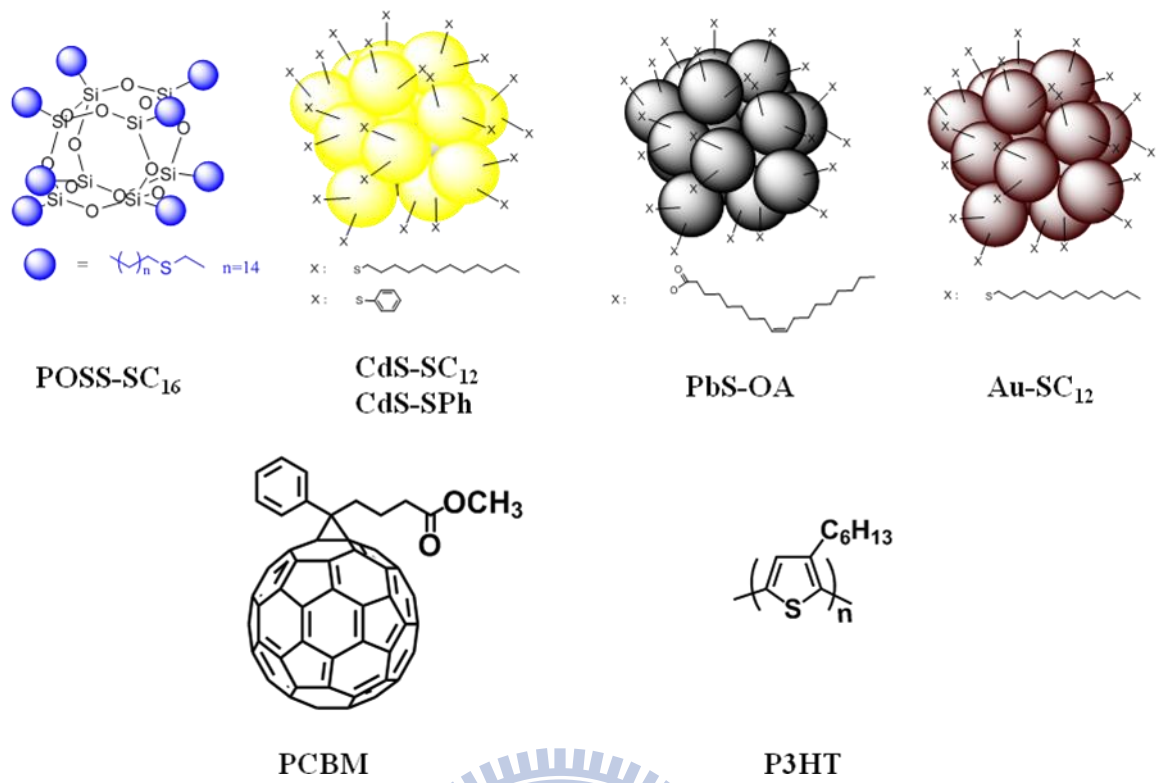
圖三十二 (a) P3HT/PCBM 與 P3HT/PCBM/MWNTs 之 J-V 曲線圖，
(b) P3HT 與 P3HT/不同比例 MWNT 之吸收光譜圖⁶⁶

表五、有機-奈米碳管混摻元件數據

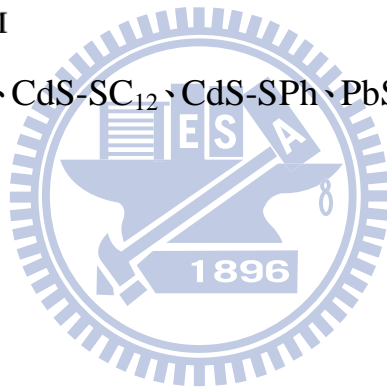
Dopant material	Polymer	Fullerene	PCE(%)		Ref.
			undoped	doped	
MWNT	P3HT	PCBM	2.69	3.47	66

1-9 研究動機與目的

有機太陽能電池主動層材料一般由高分子材料與 Fullerene 衍生物進行混摻，為將此效率在往上提升，有愈來愈多學者在此系統加入第三種材料來改變主動層性質，如金、銀、鉑、奈米碳管等無機材料，而硫化鎘與硫化鉛等奈米材料也被用來取代 Fullerene 衍生物應用在太陽能電池研究上，亦有不錯的光電性質與吸光範圍。本論文我們選用多面體矽倍半氧寡聚物、硫化鎘、硫化鉛、金等四種具有不同特性絕緣體、半導體、光導體、金屬導體的奈米粒子，加入 P3HT/PCBM 中做為異質界面太陽能電池，觀察其不同種類奈米粒子，對功率轉換效率的影響與性質結構上的變化，另外有不少文獻提出在無機奈米粒子表面之有機包覆分子之官能基可能有正面或負面的影響，故本論文將本實驗室之前合成之硫酚覆蓋硫化鎘 (thiophenol-capped CdS) 奈米粒子拿來一同實驗比較。其表面修飾這些長碳鏈官能基的目的，是希望可提升分散於溶劑與 P3HT/PCBM 系統中，而表面修飾稍具價荷傳導能力的苯環結構，是希望可提升主動層載子傳輸的能力。(圖十三為五種奈米粒子與 P3HT、PCBM 示意圖)



圖三十三、POSS-SC₁₆、CdS-SC₁₂、CdS-SPh、PbS-OA、Au-SC₁₂、P3HT、PCBM 示意圖



第二章 實驗內容

2-1 實驗藥品與溶劑

本實驗所有藥品採購自 TCI、Alfa Aesar、Fluka、Acros、Showa、Nano-C、H. C. Starck、Rieke Metals、Aldrich、Sigma-Aldrich 公司，不經純化而直接使用。

表六、實驗所用之化學藥品

Azobisisbutyronitrile, AIBN	購自 TCI
Bis(trimethylsilyl) sulfide, (TMS) ₂ S	購自 Alfa Aesar
Cadmium nitrate, Cd(NO ₃) ₂	購自 Fluka
Dodecanethiol	購自 Acros
Hexadecanethiol	購自 Acros
Hexadecyltrimethyl ammonium bromide, CTAB	購自 Acros
Hydrochloric acid, 37 %	購自 Sigma-Aldrich
Hydrogen tetrachloroaurate (III) trihydrate, H ₂ AuCl ₄ ·3H ₂ O	購自 Acros
Lead oxide, PbO	購自 Acros
Oleic acid	購自 Showa
[6,6]-Phenyl-C61-butyrac acid methyl ester, PCBM	購自 Nano-C
Polyethylene dioxythiophene doped with Polystyrenesulfonic acid, PEDOT:PSS (AI4083)	購自 H. C. Starck
Poly(3-heptylthiophene), P3HT	購自 Rieke Metals

Sodium sulfide nonahydrate, Na ₂ S·9H ₂ O	購自 Aldrich
Sodium bromohydride, NaBH ₄	購自 Acros
Tetraoctylammoniumbromide, TOABr	購自 Acros
Vinyltriethoxysilane	購自 Alfa Aesar

本實驗所有溶劑採購自 J. T. Baker、Showa、Mallinckrodt、Aldrich、TEDIA 公司，而溶劑皆可直接使用，不需除水。

表七、實驗所用之化學溶劑

Acetone, 丙酮	購自 J. T. Baker
Acetonitrile (CH ₃ CN), 乙腈	購自 J. T. Baker
n-Butanol, 正丁醇	購自 J. T. Baker
Chloroform, 氯仿	購自 Showa
Dichloromethane (DCM), 二氯甲烷	購自 Mallinckrodt
1,2-Dichlorobenzene (O-DCB), 鄰-二氯苯	購自 Aldrich
N,N-Dimethylformamide (DMF), N,N-二甲基甲醯胺	購自 Mallinckrodt
Ethanol, 乙醇	購自 J. T. Baker
Hexanes, 己烷	購自 Mallinckrodt
Methanol, 甲醇	購自 J. T. Baker
1-Octadecene, 1-辛烯	購自 Acros

n-Pentane, 正戊烷	購自 J. T. Baker
2-Propanol, 2-異丙醇	購自 Aldrich

2-2 實驗儀器

1. 核磁共振光譜儀 (Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer; NMR)

利用 Bruker AV400 型、Bruker AV500 型之核磁共振所測得之 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{19}Si NMR 光譜鑑定化合物及純度。作法是將未知樣品溶於 d-chloroform 中，藉由化學位移的位置推測未知物的分子結構，其中化學位移單位為 ppm，偶合常數單位為 Hz，而圖譜標示以 s 代表單分裂 (singlet)；d 代表雙分裂 (doublet)；t 代表三分裂 (triplet)；m 代表多重分裂 (multiplet)。

2. 元素分析儀 (Elemental Analysis, EA)：

利用 Perkin-Elementer 2400 CHN 型 EA，以燃燒方式將化合物轉為簡單氣體，如：二氧化碳、水或二氧化氮，加以分離再測量其熱傳導函數，得化合物中碳、氫、氮之各元素比例 (圖譜由中央研究院化學所元素分析實驗室執行)。

3. 紫外光-可見光光譜儀 (UV-Vis Spectrophotometer; UV-Vis)

利用 Hewlett-Packard 8453 型之紫外-可見光光譜儀量測材料吸收特性。將奈米粒子溶於 CHCl_3 中，填入石英管中並量測其最大吸收波長與起始吸收波長，測量波長範圍為 200-800 nm。薄膜是將 sample

旋轉塗佈在 ITO/PEDOT:PSS 玻璃上，進行量測。

4. 紫外光-可見光-近紅外光光譜儀 (UV-Vis-Near IR

Spectrophotometer; UV-Vis-NIR)

利用 Landa 900 型之紫外光-可見光-近紅外光光譜儀量測材料吸收特性。將硫化鉛奈米粒子溶於 CHCl_3 中，填入石英管中並量測其最大吸收波長與起始吸收波長，測量波長範圍為 400-1400 nm。

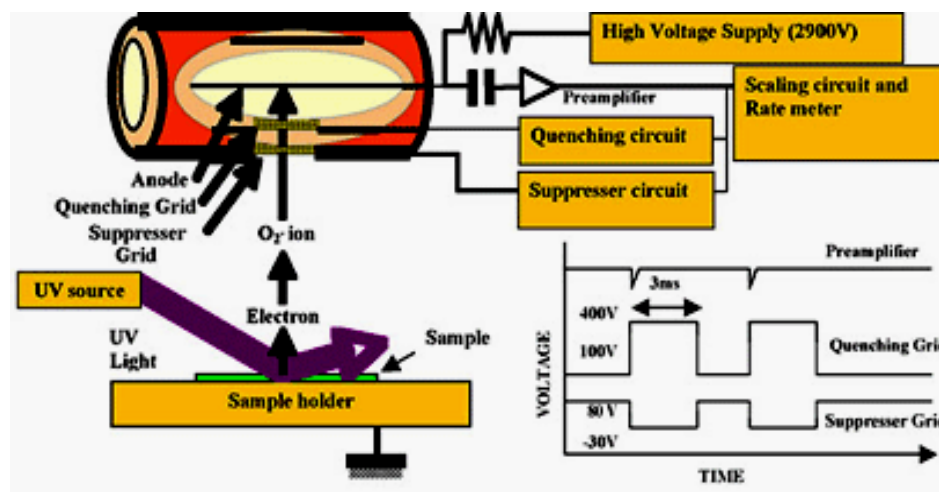
5. 質譜儀 (Mass Spectrometer; MS)

利用 JMS-700 double focusing mass spectrometer (JEOL, Tokyo, Japan)，以 10 kV 的操作電壓加速氙 (Xenon, Xe)，在基質為 3-硝基苯甲醇 (3-nitrobenzyl alcohol) 條件下，以 EI (electron ionization) 或是 MALDI-TOF (matrix-assisted laser desorption ionization-time of flight mass spectrometry) 為游離方式測量其分子量 (圖譜由中央研究院化學所質譜分析實驗室代測)。

6. 光電子光譜儀 (Photoelectron Spectrometer; AC-2)

使用 Riken-Keiki PT5-0210 型低能量光電子光譜儀，將固體化合物平鋪在特定的容器或玻璃上，以氘燈 (deuterium lamp) 當光源，利用光柵單光器以連續光波長變化將光子撞擊在待測化合物上，若光子的能量恰好等於化合物的游離能 (ionization potential; IP)，而使化合物釋放出光電子，則偵測器會偵測到此光電子，再將所得訊號經由控

制器轉化輸出到電腦。橫座標為游離出光電子的能量（起始能量為此光電子再分子軌域中的位能），縱座標為光電子強度，兩切線交點，即為材料 HOMO 能階所在(圖三十四為光電子光譜儀量測原理)。



圖三十四、光電子光譜儀量測原理⁶⁷

7. 循環電位儀 (Cyclic Voltametry ; CV)

利用 Electrochemical Analyzer BAS 100B 型 CV，以 0.1 M tetrabutylammonium perchlorate (TBAClO₄) 的 DCM、DMF、CH₃CN 為電解液，其中 POSS-SC₁₆、CdS-SC₁₂、PbS-OA、Au-SC₁₂ 選用溶劑為 DCM，CdS-SPh 選用溶劑為 DMF，P3HT 則是選用 O-DCB 溶掉，吸取 P3HT 滴在工作電極上，使其揮發後形成薄膜，在選用溶劑 CH₃CN，在氮氣去氧去水之狀態下進行化合物之氧化還原電位之檢測，並利用三電極系統，白金電極為工作電極 (working electrode)、Ag/Ag⁺ 為參考電極 (reference electrode)、白金絲為輔助電極 (auxiliary electrode)，掃描速率為 0.1 V/s。

8. 螢光光譜儀 (Fluorescence Spectrophotometer ; PL)

利用 Hitachi F-4500 型螢光光譜儀，量測材料放光時特性。薄膜是將 sample 旋轉塗佈在 ITO/PEDOT:PSS 玻璃上，進行量測。

9. X-射線繞射儀 (X-ray Diffraction ; XRD)

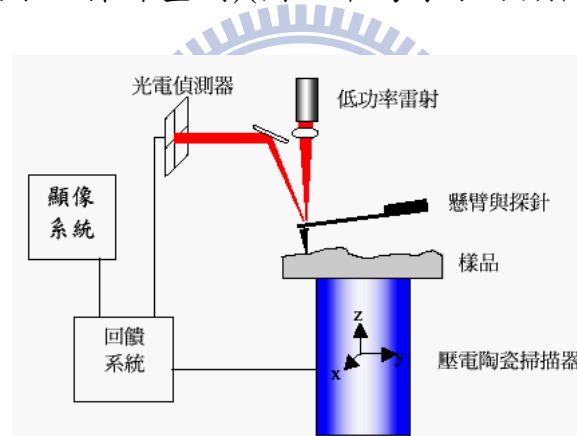
利用 Philips X'Pert 型 X-射線繞射儀，其利用經高電壓加速之電子束撞擊陽極標靶產生特徵線，同時伴隨射出特徵 X 光子或歐傑電子 (auger electron)，對於前者所形成之光譜則稱為特性光譜 (characteristic spectrum)，而藉由特性光譜的出現，可以進行晶體結構與成份分析。薄膜是將 sample 旋轉塗佈在 ITO/PEDOT:PSS 玻璃上，進行量測。

10. 穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscope ; TEM)

穿透式電子顯微鏡是利用高能電子束 (一般在 100 keV-1 MeV) 穿透厚度低於 100 nm 以下的薄試片樣品。電子術和試片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路徑通過後續的透鏡和透鏡光圈，形成明暗對比影像，再藉由螢光板或是 CCD 來呈現微結構影像。製作樣品上，將欲觀察的 sample 溶於溶劑中，吸取適量 sample 滴在鍍有碳膜的銅網上，溶劑揮發後，即可量測 (本儀器由中研院化學所助理莊耀瑛小姐操作量測)。

11. 原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscopy ; AFM)

本實驗使用 Veeco 廠牌，型號為 Nanoscope V。其原理是利用 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。薄膜是將 sample 旋轉塗佈在 ITO/PEDOT:PSS 玻璃上，進行量測 (本儀器由中研院化學所助理莊耀瑛小姐操作量測)(圖五十為原子力顯微鏡的示意圖)。

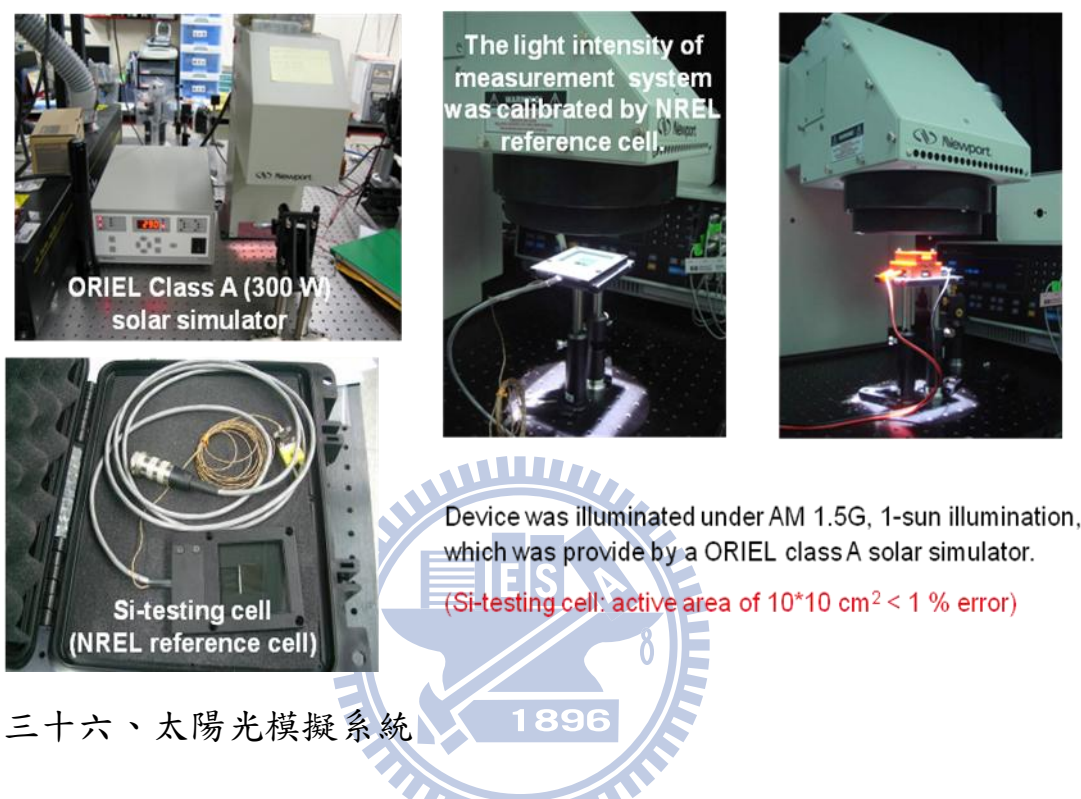


圖三十五、原子力顯微鏡的示意圖⁶⁸

12. 太陽光模擬器 (Solar Simulator)

本實驗所使用的系統是由美商理寶所提供之陽光模擬器 (Class A 等級;功率 300W) 標準光源為基礎所建構而成，如圖三十六所示，量測器使用 Keithley 2400 電流電壓計，並以自行編寫的 Labview 程式以 GPIB 通訊連接測試座直接量測元件特性，而系統光源校正是以

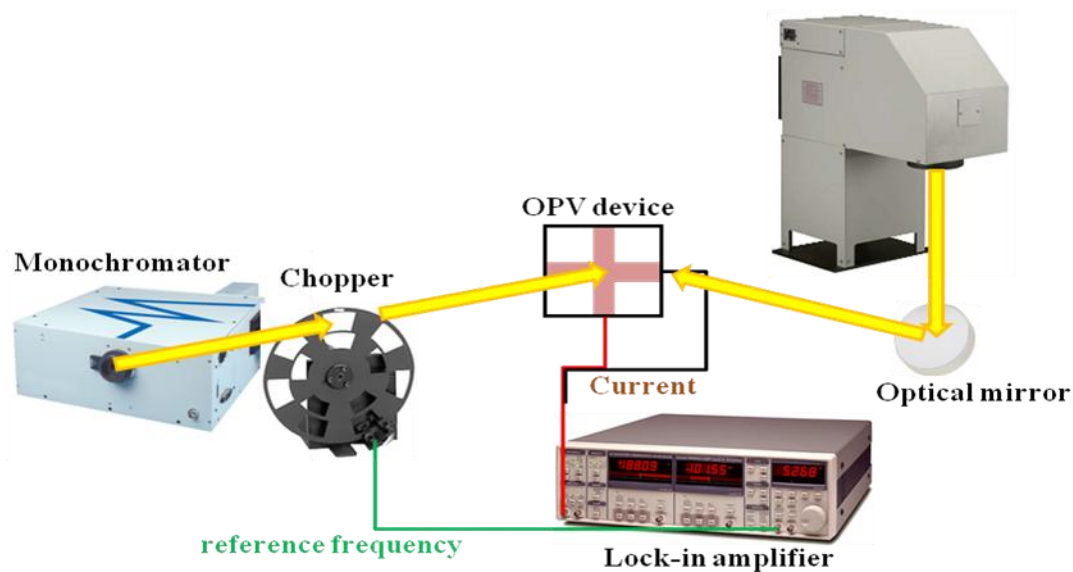
美國再生能源中心 (National Renewable Energy Laboratory; NREL)所提供的標準試片調整誤差以達到國際規範(圖三十六為太陽光模擬系統)。



圖三十六、太陽光模擬系統

13. 光電轉化效率測定儀 (IPCE Measurement)

光電轉化效率測定儀如圖三十七所示，由多個部份組裝而成，主要可分為光源、單光儀 (monochromator)、鎖相放大器 (mode locking)、斬波器 (chopper)。光源經過單光儀分出一特定波長的光，經過斬波器將此特定波長的光轉為一特定頻率的光訊號，照射在光感器上，並用鎖相放大器讀取此頻率的電訊號，以計算出光的功率，再將特定頻率光訊號照射在元件上，用鎖相放大器取得元件的電流值，最後再經由量測程式計算出外部量子效率。



圖三十七、光電轉化效率測定儀量測系統

14. 薄膜應力量測系統

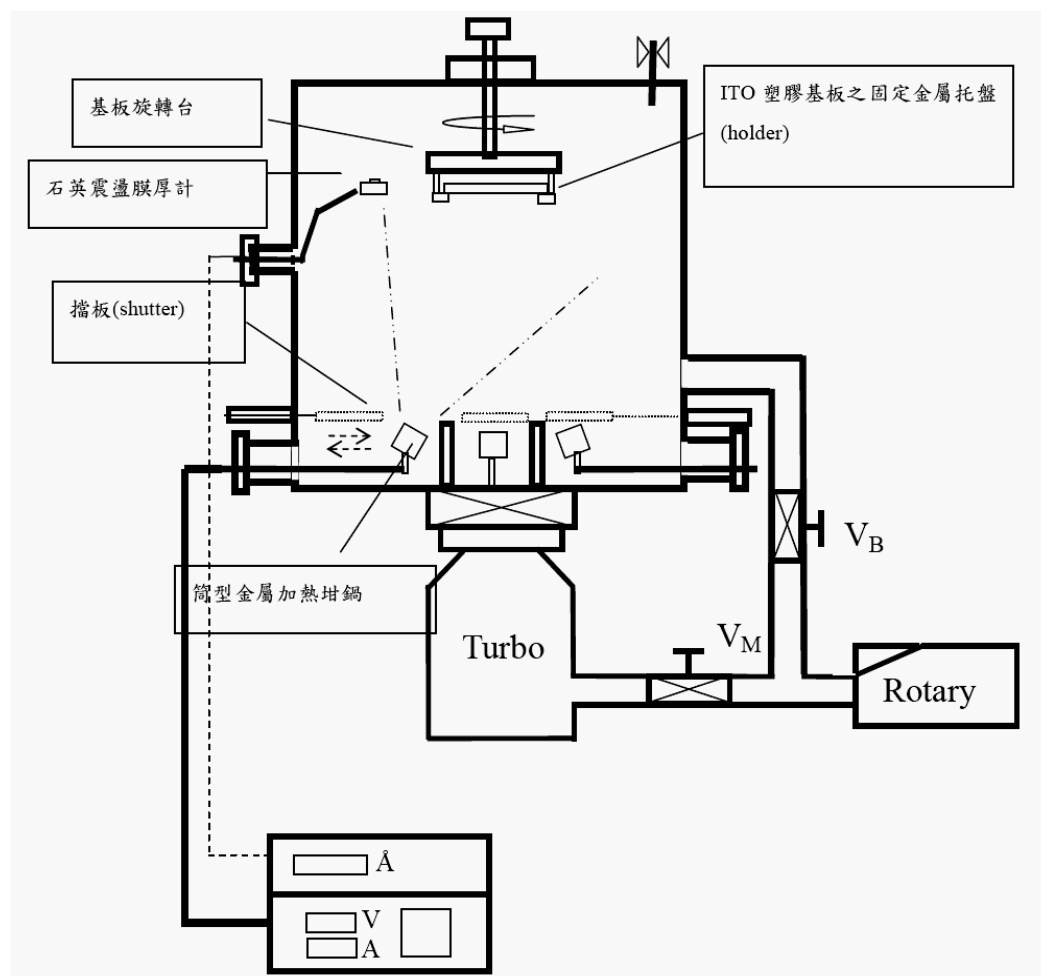
利用 Veeco Dektak 150 型薄膜應力量測系統，利用探針與試片表面接觸，以固定的探針壓力和移動速率掃瞄試片表面，來獲得試片的表面高度的變化以量測薄膜厚度。

15. 熱蒸鍍機 (Thermal Evaporation)

圖三十八為本實驗室熱蒸鍍機結構示意圖，分為三個主要構造，真空系統、蒸鍍腔體、膜厚偵測系統。真空系統由油封幫浦與油氣擴散幫浦所構成，油封幫浦可將蒸鍍腔體內壓力降至 10^{-2} torr~ 10^{-3} torr 的範圍，油氣擴散幫浦可接續工作將蒸鍍腔體壓力降至 10^{-6} torr，在此低壓下可使金屬蒸鍍在材料上。

蒸鍍腔體內含有三組由銅柱組成的加熱源及一組由石墨構成的加熱源，可將欲蒸鍍的材料放在錫舟內鎖在銅柱上，以大電流流過錫

舟，利用熱電阻效性加熱材料，也可以將材料放入石英管內使用石墨加熱材料。膜厚偵測系統由石英晶體震盪片與膜厚儀所組成，材料氣化之後附著在石英晶體，利用石英晶體的壓電效應來感知鍍率，膜厚儀將鍍率成上時間計算出材料厚度。

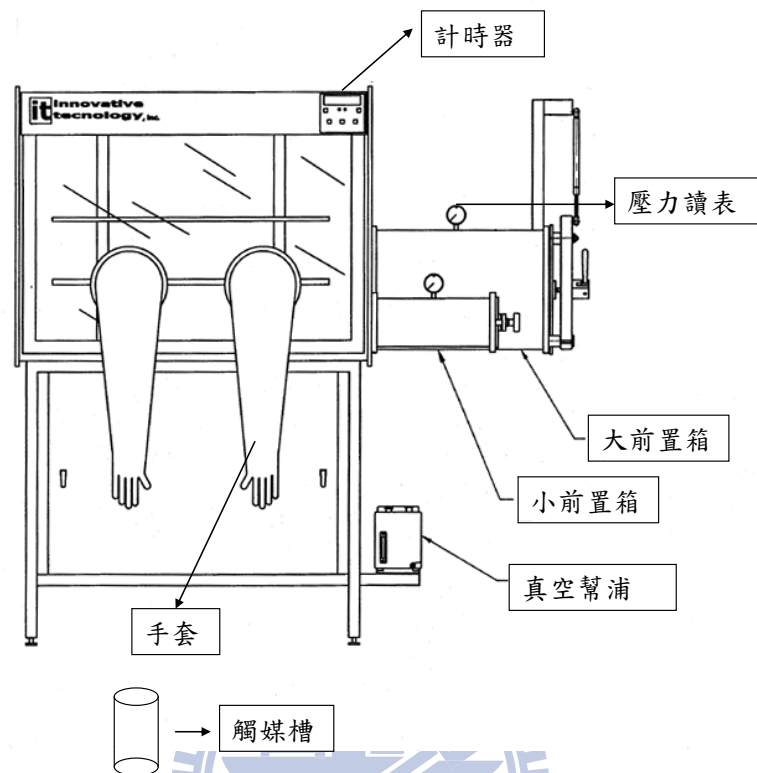


圖三十八、熱蒸鍍機的示意圖

16. 手套箱 (Glove Box)

對於氧氣或水氣敏感的化學藥品，可利用手套箱的環境來進行保存。實驗當中由於有機主動層 (active layer) 對水氧較敏感，因此在手套中裝置了一台旋轉塗佈機，讓主動層的製程環境更加良好。手

套相的結構包含大小前置箱，觸媒槽，真空幫浦，橡膠手套等。



圖三十九、手套箱構造圖

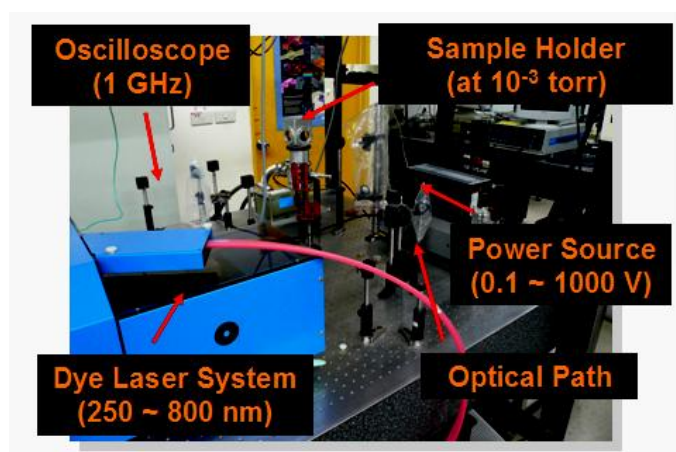
17. 太陽能電池光電性質的量測

元件的電性分析包括無照光下與有照光下的電壓電流反應、以及 IPCE 的量測。將製備好的元件放置於量測治具中，先以鋁箔包住整個量測治具，使之處於完全無照光環境，量測-1 V 至+1 V 之電壓暗電流 (dark current) 特性。再將量測治具置放於太陽光模擬器光源下 5 公分，以水平儀校正，確認元件與入射光源垂直，移開光源檔板使元件處於 100 mW/cm^2 AM 1.5 的照光環境下，量測其-1 V 至+1 V 之電壓光電流特性曲線，即完成量測。

將置具固定在單光儀出光處，將元件正負極接至鎖相放大器，設定斬波器為 250 Hz，同時控制鎖相放大器接收 250 Hz 的電流訊號，同時運算出不同波長下的光子數與載子數比例，及完成 IPCE 量測。

18. 飛行時間法系統 (Time-of-Flight System)

系統在架構上可分成四個主要部份：雷射光源系統(dye laser system)、雷射光路徑(optical path)、電源供應系統(power source)及真空量測載台(sample holder and oscilloscope)，如圖四十所示。



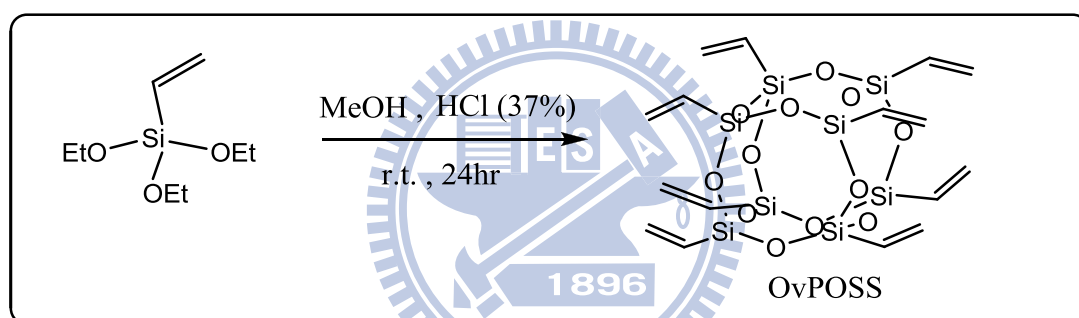
圖四十、時間暫態載子飛行量測系統

TOF 量測試片結構類似於單層有機發光二極體，有機材料由二個非注入性 (blocking) 的半穿透半反射電極所包覆，材料所需之最佳量測厚度是由吸收特性所決定，一般而言厚度大約為 1 μm 左右以提供載子足夠的距離傳輸。在標準的 TOF 標準量測流程中，首先我們必需得知待測物之吸收頻譜，以做為調整脈衝式 (pulse laser) 雷射光源波長基準，當雷射光激升 (pumping) 有機材料，此時電子電洞對

(hole/electron pair) 將被激發於靠近 Al 電極處，若將元件施以順向偏壓，電洞將從 Al 電極處漂移至 ITO 電極，此時我們可利用高頻示波器跨接在外部電阻迴路讀取電壓訊號分析出電洞載子傳輸速率，同理對於量測電子載子傳輸速率，我們只需使用相同方法改變施加偏壓及可（本儀器由中研院化學所劉舜維學長操作量測）。

2-3 實驗步驟

2-3-1 POSS-SC₁₆ 之合成



Octavinyl polyhedral oligomeric silsesquioxane (OvPOSS)⁶⁹

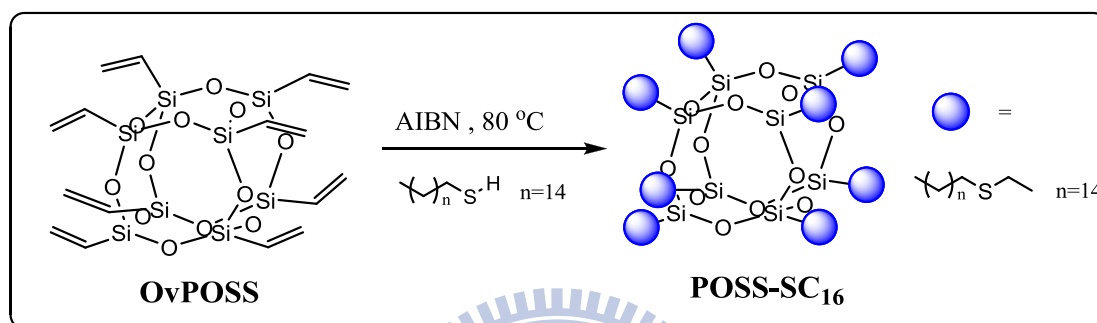
將起始物 vinyltriethoxysilane (50 mL, 0.237 mol) 加入 600 mL 甲醇中，再加入 50 mL 的濃鹽酸，劇烈攪拌 24 小時後，以濾紙過濾，並用大量的甲醇沖洗固體。取出白色固體再溶於戊烷中，過濾濾掉不溶的副產物及雜質。收集濾液抽乾後可得白色粉末，最後再以己烷與甲醇沖洗、脫色兩次，收集固體部分乾燥，可得白色固體 (3 g, 4.74mmol)，產率 16 %。

結構鑑定 (相關鑑定圖譜於圖附錄) :

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) : δ 5.83-6.11 (m, 24H)

$^{29}\text{Si NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) : δ -80.20

EIMS (m/z) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_{12}\text{Si}_8$: 631.94, Found: 632.0.



取 Octavinyl-POSS (0.3 g, 0.47 mmol), hexadecanethiol (3.675 mL, 11.8 mmol) 與 azobisisbutyronitrile (AIBN) (0.05 g) 加入 50 mL 圓底瓶, 用 THF (25 mL) 溶掉並加熱到 80 °C 反應 24 小時。降溫後加入大量 acetonitrile, 會有白色固體析出, 過濾後用 THF 做再結晶兩次, 可得到乾淨的白色粉末 (1.02 g, 0.379 mmol), 產率 80 %。

結構鑑定 (相關鑑定圖譜於圖附錄) :

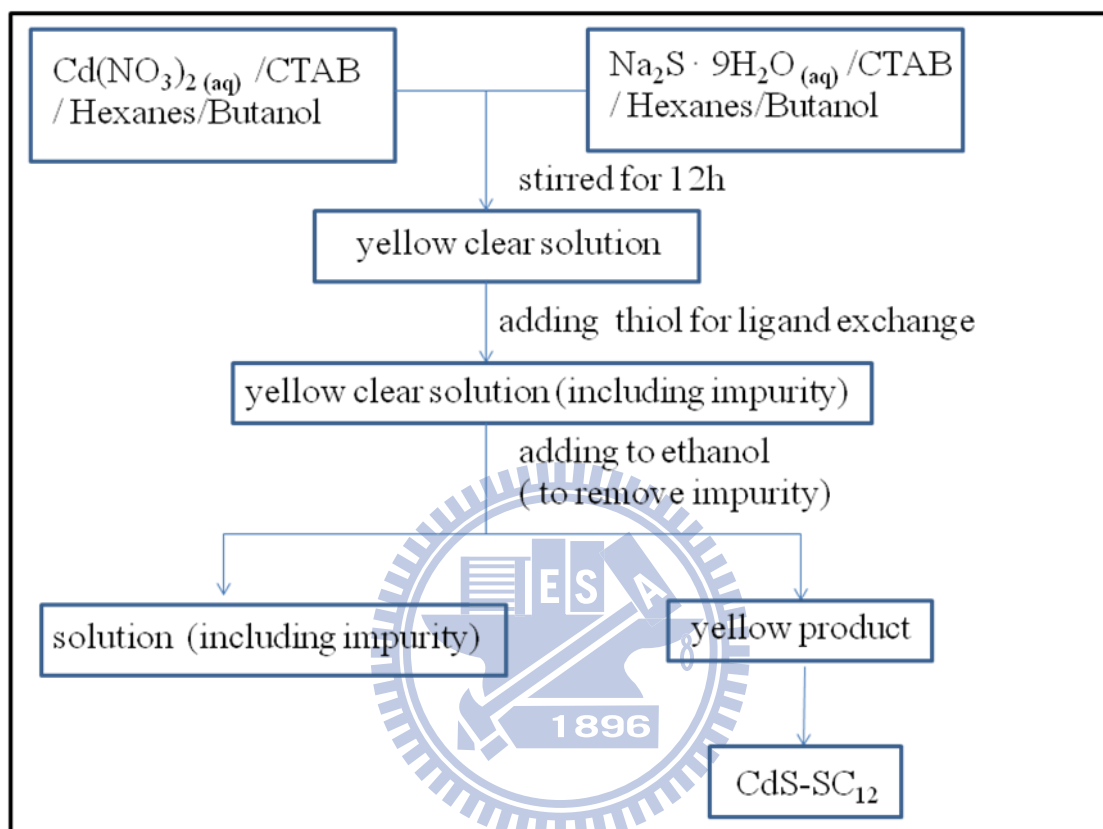
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) : δ 0.85-0.89 (t, 24H), δ 0.97-1.01 (t, 16H), δ 1.224-1.26 (m, 224H), δ 2.48-2.52 (t, 16H), δ 2.56-2.60 (t, 16H)

$^{29}\text{Si NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) : δ -68.78

MOLDI-TOF MS (m/z) calcd for $[\text{C}_{144}\text{H}_{296}\text{O}_{12}\text{S}_8\text{Si}_8+\text{Ag}]$: 2807.99, Found: 2808.4.

Anal. calcd for $C_{144}H_{296}O_{12}S_8Si_8$: C 64.03, H 11.05. Found: C 64.00, H 11.09

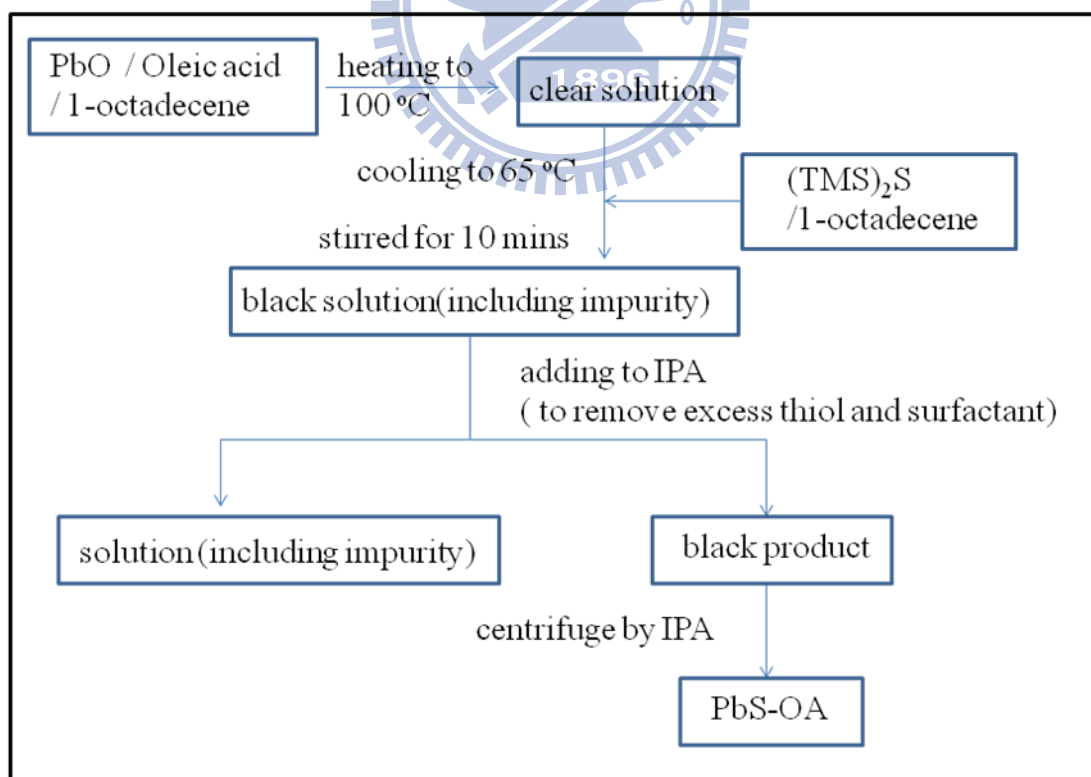
2-3-2 CdS-SC₁₂ 之合成



根據文獻微乳化法²⁵，做些許變化製備CdS-SC₁₂奈米粒子。取起始物cadmium nitrate ($Cd(NO_3)_2$)和sodium sulfide nonahydrate ($Na_2S \cdot 9H_2O$) 分別利用去離子水配置成0.5 M溶液，然後各取1.5 mL加入裝有hexadecyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) (1.823 g, 5 mmol) 溶在6.5 mL的丁醇和42 mL的正己烷的兩個溶液中，此兩溶液P = 16.96，W = 15.65。在此定義水相與界面活性劑的莫耳比為W；共界面活性劑與界面活性劑莫耳比為P。界面活性劑為CTAB，共界面活

性劑為丁醇，而有機相則為正己烷。待兩溶液皆變為澄清透明溶液後，將兩者互相混合，可得到黃色的澄清溶液，表示CdS量子點已產生。反應12小時後，滴入dodecanethiol，進行官能機置換表面改質。攪拌一天後，先以真空旋轉濃縮儀移除正己烷，收集濃縮液後加入大量乙醇，再以離心機4000 rpm下離心15分鐘，此時過量的CTAB、丁醇會溶於乙醇水溶液，將液體部分去除，收集固體，再加入乙醇反覆離心三次，最後將改質後的CdS奈米粒子置於真空下抽乾，可得黃色表面上含有長鏈硫醇分子覆蓋的CdS奈米粒子。

2-3-3 PbS-OA 之合成

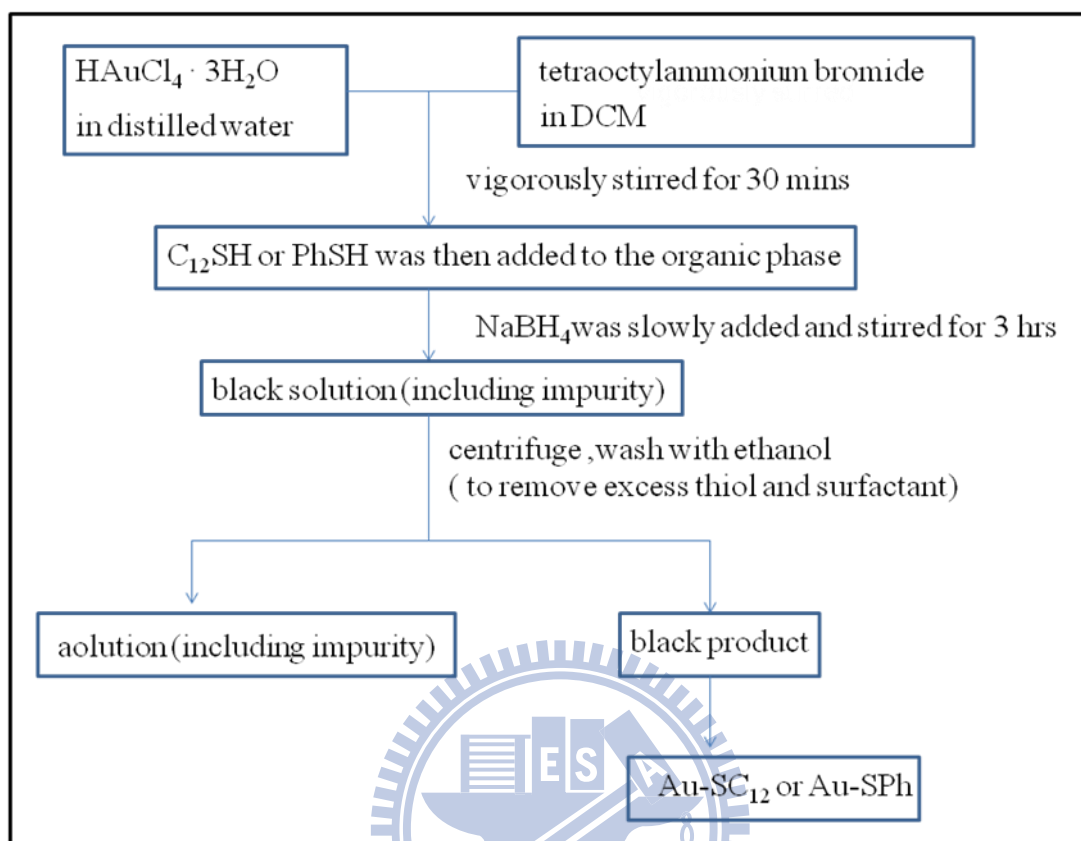


根據文獻溶液相合成法²⁷，製備PbS-OA奈米粒子。在氮氣條件

下，將lead oxide (PbO) (222.8 mg, 1 mmol) 與oleic acid (OA) (5.630 g, 20.0 mmol) 和1-octadecene (ODE) (40.0 mL) 放入100 ml三頸瓶中，加熱攪拌至100 °C，使固體粉末完全溶解，溶液轉變為無色澄清透明。將溶液降至65 °C後，將bis(trimethylsilyl) sulfide ((TMS)₂S) (105 μL, 0.5 mmol) 稀釋在ODE (2.5 mL) 中，快速注入PbO 溶液中，並繼續保持在65 °C10分鐘。溶液從無色澄清透明轉變成深黑色。轉移反應瓶至冰水浴中，加入大量異丙醇以quench PbS量子點生成，再以離心機4000 rpm下離心15分鐘，此時未反應的雜質溶於異丙醇溶液中，將液體部分去除，收集固體，再加入異丙醇反覆離心三次，最後將改質後的PbS量子點置於真空下抽乾，可得黑色表面上含有油酸分子覆蓋的PbS奈米粒子。



2-3-4 Au-SC₁₂ 之合成



根據文獻Brust兩相合成方法¹⁷，做些許變化製備Au-SC₁₂奈米粒子，首先取界面活性劑tetraoctylammoniumbromide (TOABr) (117.9 mg, 0.22 mmol)，加入DCM (5 mL)中溶解。接著加入溶有hydrogen tetrachloroaurate (III) trihydrate (HAuCl₄·3H₂O) (50 mg, 0.127 mmol)的水溶液1 mL，攪拌半小時。此時可以明顯發現原本水相的金黃顏色轉移至有機相，此為金鹽由水相轉移至有機相的現象。先取出上層多餘的水溶液，再在有機相中加入dodecanethiol (0.071 mL, 0.254 mmol)，有機相顏色慢慢轉變成透明無色。再將sodium bromohydride (36.5 mg, 1 mmol)溶於1 mL去離子水中，緩慢的加入DCM溶液中，此時可發現

劇烈反應，整個反應溶液會轉為混濁黑色。反應3小時後，去除上層水層，DCM有機相減壓濃縮至1 mL，加入100 mL乙醇，此時會有固體生成。靜置後，瓶底會沉澱出表面已修飾有硫醇的金奈米粒子，取出大部分乙醇，再加入乙醇以離心機3000 rpm下離心20分鐘，此時未反應的雜質溶於乙醇溶液中，將液體部分去除，收集固體，再加入乙醇反覆離心三次，最後將改質後的金奈米粒子置於真空下抽乾，可得表面上含有長碳鏈硫醇分子覆蓋的黑色金奈米粒子。

2-3-5 Au-SPh 之合成

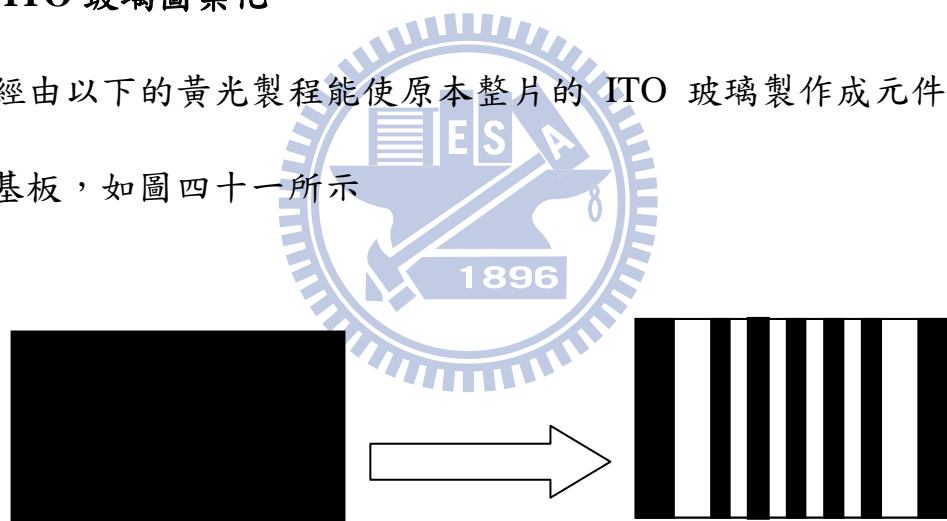
根據文獻Brust兩相合成方法¹⁷，做些微變化製備Au-SPh奈米粒子，首先取界面活性劑tetraoctylammoniumbromide (TOABr) (117.9 mg, 0.22 mmol)，加入DCM (5 mL)中溶解。接著加入溶有hydrogen tetrachloroaurate (III) trihydrate ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (50 mg, 0.127 mmol)的水溶液1 mL，攪拌半小時。此時可以明顯發現原本水相的金黃顏色轉移至有機相，此為金鹽由水相轉移至有機相的現象。先取出上層多餘的水溶液，再在有機相中加入thiophenol (0.026 mL, 0.254 mmol)，有機相顏色慢慢轉變成透明無色。再將sodium bromohydride (36.5 mg, 1 mmol) 溶於1 mL去離子水中，緩慢的加入DCM溶液中，此時可發現劇烈反應，整個反應溶液會轉為混濁黑色。反應3小時後，去除上

層水層，DCM有機相減壓濃縮至1 mL，加入100 mL乙醇，此時會有固體生成。靜置後，瓶底會沉澱出表面已修飾有硫醇的金奈米粒子，取出大部分乙醇，再加入乙醇以離心機3000 rpm下離心20分鐘，此時未反應的雜質溶於乙醇溶液中，將液體部分去除，收集固體，再加入乙醇反覆離心三次，最後將改質後的金奈米粒子置於真空下抽乾，可得表面上含有長碳鏈硫醇分子覆蓋的黑色金奈米粒子。

2-4 元件製作

2-4-1 ITO 玻璃圖案化

經由以下的黃光製程能使原本整片的 ITO 玻璃製作成元件所使用的基板，如圖四十一所示



圖四十一、ITO玻璃經黃光製程後用來當作元件的基板

1. ITO玻璃清洗

表面通常 ITO 玻璃都含有雜質、油脂，因此在進行光阻覆蓋之前，必須將它先清洗，清洗步驟首先將 ITO 玻璃浸泡在 D.I.Water 中，先以超音波震盪儀震 5 分鐘後，再分別依序以丙酮，異丙醇 (IPA) 用超音波震盪儀震 5 分鐘，並以氮氣吹乾。

2. 光阻塗佈

再以旋轉塗佈的方式將光阻 (AZ-1500) 塗佈在 ITO 玻璃上，其轉速有兩階段，因為光阻和 ITO 玻璃表面有附著力，為了將光阻給展開，所以第一階段用低轉速，500 rpm 轉 5 秒，而第二階段則用較高轉速，1500 rpm 轉 20 秒，為了形成厚度均勻的光阻，此時的光阻的厚度有 1 μm 。

3. 軟烤

在曝光之前，ITO 玻璃上的光阻先置於加熱板上，100 $^{\circ}\text{C}$ 3 分鐘，以便將光阻層中的溶劑去除，使光阻層對 ITO 玻璃上表面的附著力增強。

4. 曝光

將罩幕和 ITO 玻璃對齊，再利用 UV 光源將罩幕圖案轉移到光阻上，其曝光時間為 15 秒，當被 UV 光源曝到的部分則光阻對顯影的溶解度會比較好。

5. 顯影

將顯影液 (AZ-400K) 的濃度稀釋到百分之 25 % 之後，將 ITO 玻璃放下入顯影液中，因為我們的光阻為正光阻，此時有被 UV 光源曝到的部份會被顯影液溶解掉，而顯影時間大約為 30 秒，顯影完之後用 D. I. Water 沖洗，以去除顯影液，再以氮氣吹乾。



6. 硬烤

於 120 °C 5 分鐘，上一步驟是為了將顯影製程後光阻內所殘餘的溶劑加熱蒸發及加強光阻與 ITO 玻璃的附著力。

7. 蝕刻

再放入蝕刻液(硝酸:鹽酸:水= 35 mL : 115 mL : 50 mL) 中，此時沒被光阻保護到的 ITO 部份，則會被蝕刻液給蝕刻掉，蝕刻時間大約 5 分 45 秒，最後用 D. I. Water 清洗。

8. 光阻去除

將清洗完的 ITO 玻璃將丙酮倒入用超音波震盪儀震 5 分鐘，以便將光阻去除。

9. ITO 玻璃的切割

製備是擋下小之元件玻璃。



2-4-2 ITO 玻璃清洗

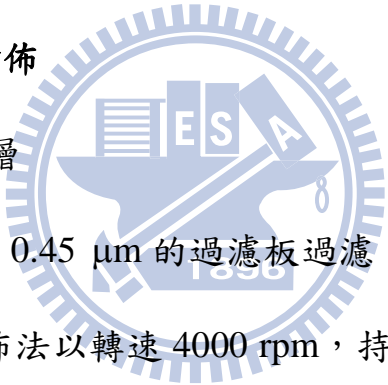
由於 ITO 玻璃基板的表面很容易附著油脂、有機物質等雜質，而這些污染物的吸附會影響有機薄膜的成長性質，為了控制薄膜的品質，在進行沈積前玻璃基板必須經過一定的清洗步驟，其程序如下：

1. 將 ITO 玻璃基板浸泡在 10 % 清潔劑中用超音波震盪儀震 10 分鐘，目的能清洗掉一些表面油脂。

- 2.將 ITO 玻璃基板浸泡在離子水中用超音波震盪儀震 10 分鐘，目的是清洗掉清潔劑。
- 3.將 ITO 玻璃基板浸泡在丙酮中用超音波震盪儀震 10 分鐘，目的清洗掉一些表面上的有機物。
- 4.將 ITO 玻璃基板浸泡在異丙醇 (IPA) 中用超音波震盪儀震 10 鐘。
- 5.最後用氮氣 (N₂) 吹乾。
- 6.清潔完畢後打 O₂ Plasma 做表面處理。

2-4-3 有機層的旋轉塗佈

1. 旋轉塗佈電洞傳輸層



將 PEDOT:PSS 以 0.45 μm 的過濾板過濾，主要是過濾掉一些較大顆粒，再以旋轉塗佈法以轉速 4000 rpm，持續 30 秒完成電洞傳輸層之製備。將 PEDOT:PSS 塗佈在 ITO 玻璃基板上後，再用棉花棒沾一些水，將 ITO 玻璃基板上周圍的 PEDOT:PSS 擦掉，目的是要將陰陽兩極被有機物覆蓋住部份給清洗掉，為了元件電性的量測能順利進行，然後再使用加熱板以 140 °C 烤 10 分鐘，完成後送入之手套箱中 (O₂ < 0.1 ppm, H₂O < 0.1 ppm)。

2. 旋轉塗佈有機主動層 (active layer)

有機主動層的配製是取 P3HT (17 mg)、PCBM (13.6 mg)，然後加

入本研究中所合成之不同種類奈米粒子，並溶於 1 ml 之 O-DCB 中，置於手套箱中，50 °C 下攪拌 12 小時左右。之後使用 0.22 μm 的過濾板過濾，再用旋轉塗佈法將已經配製好的 P3HT/PCBM/奈米粒子溶液塗佈在先前已塗佈之電洞傳輸層 PEDOT:PSS 上，其轉速為 700 rpm，時間持續 30 秒。完畢後再用棉花棒沾一些氯仿溶劑，將 ITO 玻璃基板上周圍 P3HT/PCBM/奈米粒子擦掉，再以培養皿蓋住 45 分鐘使其溶劑揮發的速度變慢 (solvent annealing)，並使用加熱板加熱 150 °C 把溶劑去除(thermal annealing)。然後經由手套箱，將樣品送入蒸鍍機腔體中。

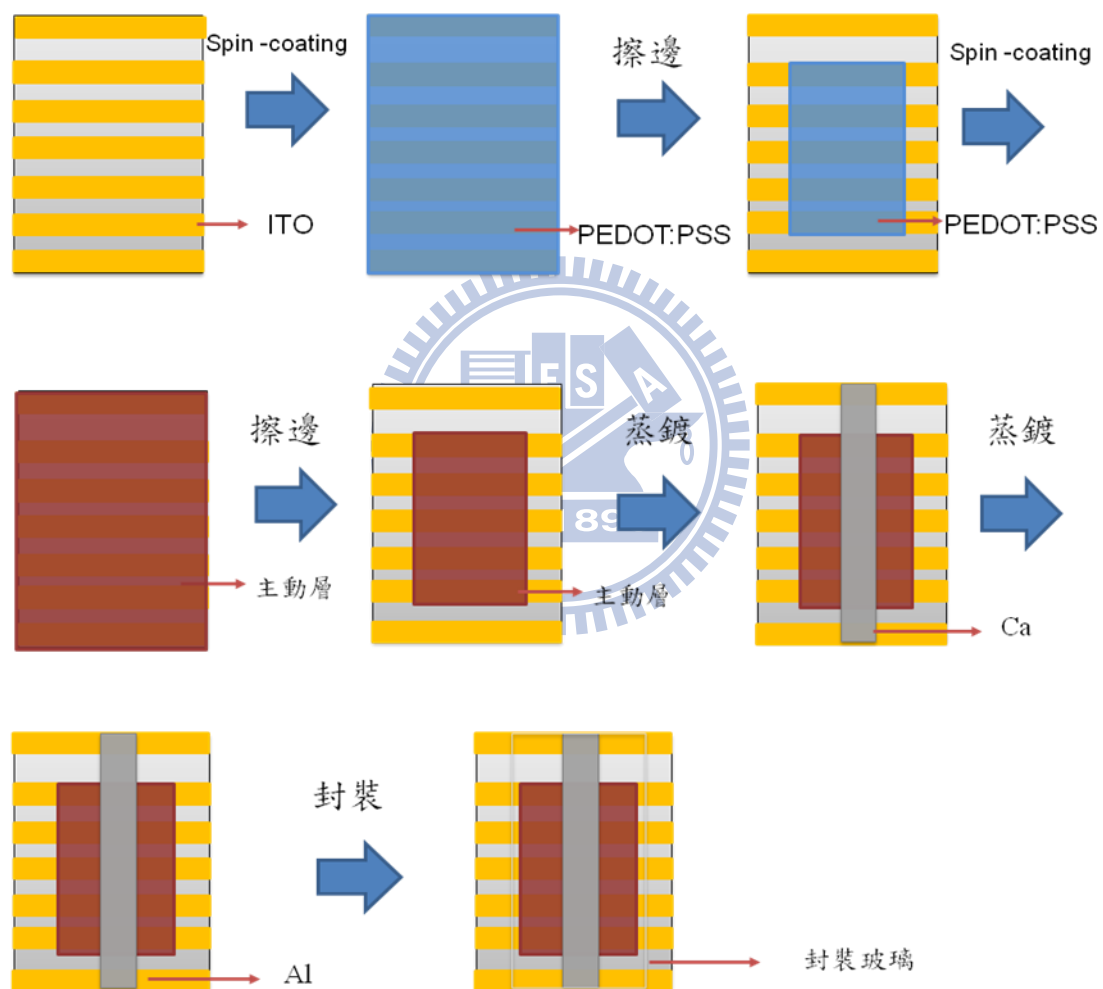
2-4-4 熱蒸鍍機鍍上陰極

先使用油封幫浦將壓力初抽至 5×10^{-2} torr 以下，再使用油氣擴散幫浦將壓力細抽至 8×10^{-6} torr 以下，先蒸鍍 Ca，厚度為 200 Å，再蒸鍍鋁，厚度為 1000 Å。陰極熱蒸度完成後冷卻至室溫，以高純氮破真空後，將太陽能電池從蒸鍍機取出轉移至水、氧濃度值小於 0.1 ppm 之手套箱進行封裝處理。

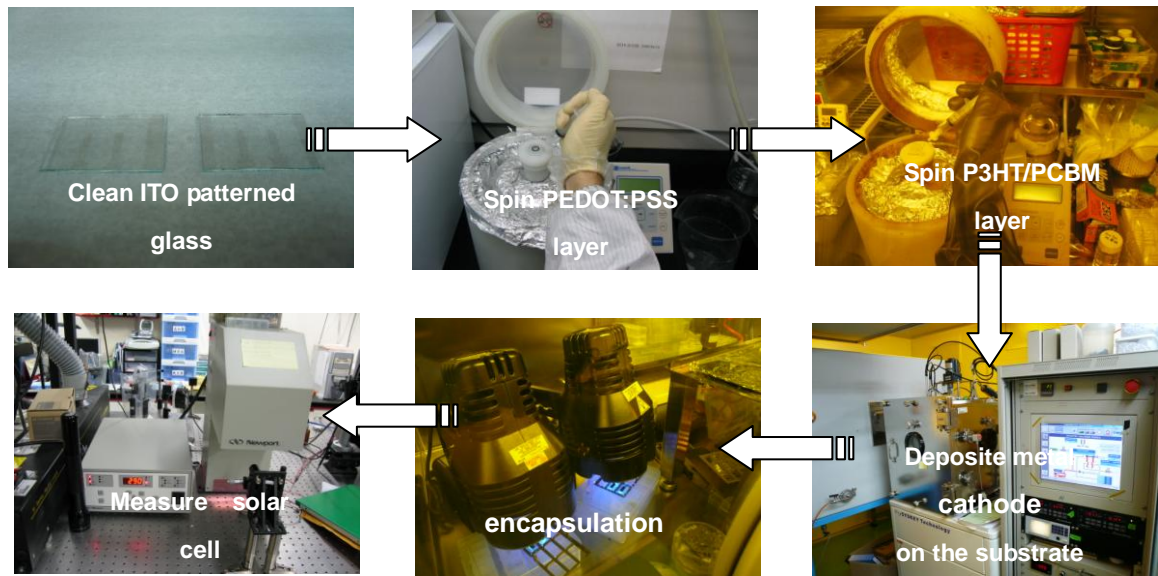
2-4-5 元件的封裝

在實驗室封裝製程包括封裝蓋前處理，主要在去除表面水氣及污

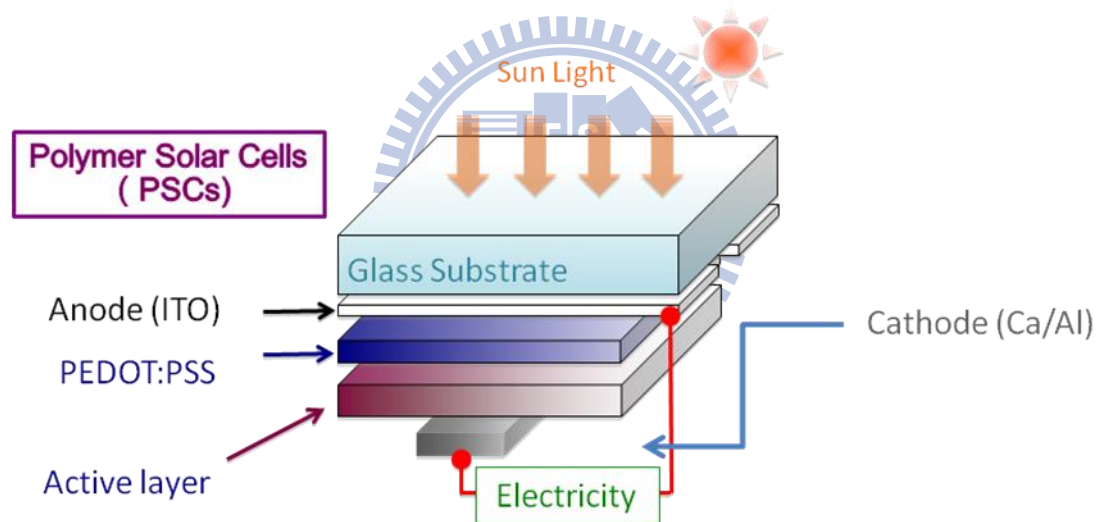
染物，其清洗步驟跟 ITO 玻璃相同。封裝處理是使用 UV 膠塗佈在封裝蓋周圍，在跟元件對位貼合，並用貼有黑色膠帶玻璃遮住太陽能電池材料處，最後用 UV 光源照光固化，照光時間為 15 分鐘，即完成元件製作，圖四十二為元件示意圖，四十三為實際元件製作流程圖，圖四十四實驗所製作之太陽能電池結構示意圖。



圖四十二、元件製作示意圖



圖四十三、實際元件製作流程圖



圖四十四、實驗所製作之太陽能電池結構示意圖

第三章 結果與討論

3-1 各種奈米粒子性質分析

3-1-1 紫外光-可見光或紫外光-可見光-近紅外光吸收光譜分析

紫外光-可見光或紫外光-可見光-近紅外光吸收光譜測定方式是以 CHCl_3 或 DMF 為溶劑 (POSS- SC_{16} 、CdS- SC_{12} 、PbS-OA、Au- SC_{12} 選用溶劑為 CHCl_3 ，CdS-SPh 選用溶劑為 DMF)，將配置好的溶液填入石英管中，量測各奈米粒子之特徵吸收峰與起始吸收波長 ($\lambda_{\text{onset}}^{\text{abs}}$)，再將起始吸收波長換算成電子伏特以此作為 HOMO 能階與 LUM 能階之能階差值 (E_g , energy gap)。

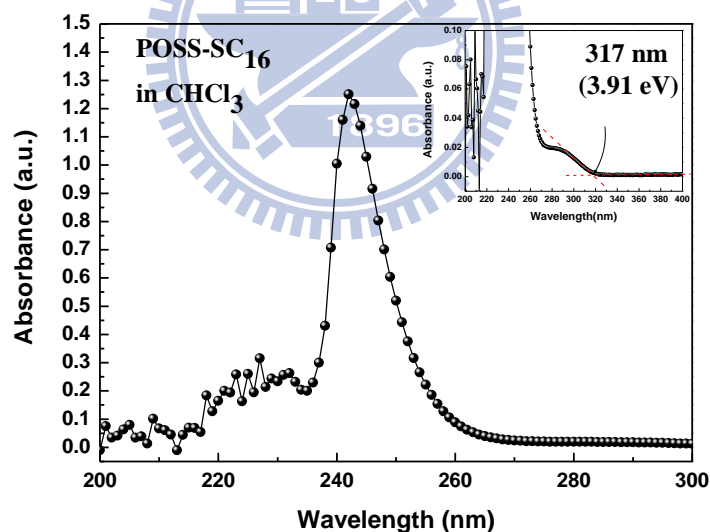
由吸收光譜圖可知，POSS- SC_{16} 第一激發波長 ($\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$) 為 242 nm，起始吸收波長 ($\lambda_{\text{onset}}^{\text{abs}}$) 為 317 nm (3.91 eV) (見圖四十五(a))，吸光波長最短且為一寬能隙的奈米粒子。

CdS- SC_{12} 在 425 nm、CdS-SPh 在 345 nm 可發現一明顯激子峰 (shoulder)，此為 CdS 奈米粒子之特徵吸收峰，起始吸收波長分別為 473 nm (2.62 eV)、400 nm (3.1 eV) (見圖四十五(b)、(c))。而實驗中所合成出的 CdS- SC_{12} 比起 CdS-SPh 的吸收波長有紅位移現象，根據文獻中粒徑較大的粒子，可預期其能階會因此較小，造成光譜偏移¹⁶。

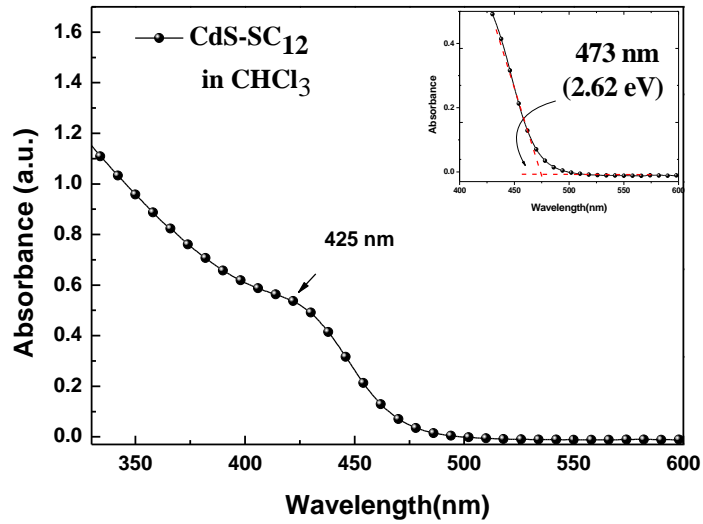
PbS 奈米粒子具有較窄的能隙，可以延伸增加對近紅外光波段的吸收。而本實驗所合成 PbS-OA 奈米粒子 $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ 位於 1090 nm， $\lambda_{\text{onset}}^{\text{abs}}$

為 1191 nm (1.04 eV) (見圖四十五(d))，吸光波長最長。

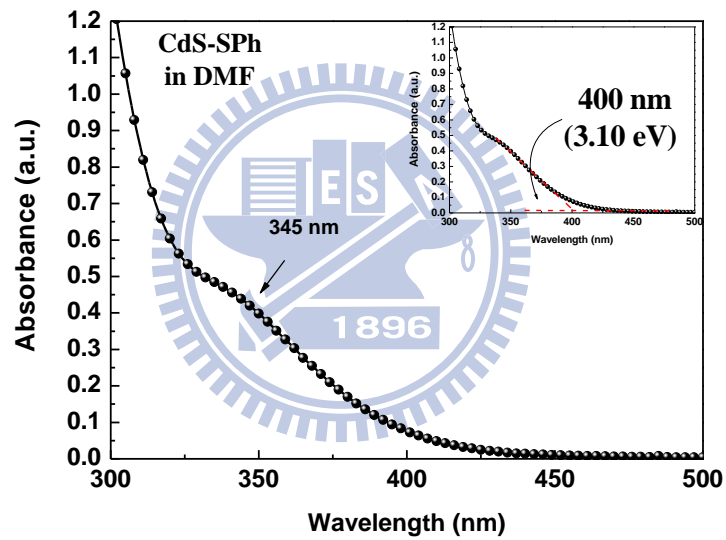
金奈米粒子 (Au-SC₁₂) 則因表面電漿的共振效應 (surface plasmon oscillation)⁷⁰ 使其吸收波長約為 520 nm，而當奈米粒子小於 3 nm 時，因為量子尺寸效應 (quantum size effect) 會有藍位移現象產生，也會使吸收峰變寬，在小於 2 nm 以下時，此現象更會導致吸收峰消失⁷¹。從所測得的光譜圖中約 510 nm 左右可觀察到一寬大的吸收峰， $\lambda^{\text{abs}}_{\text{onset}}$ 為 710 nm (1.76 eV) (見圖四十五(e))，從 TEM 中可觀察到粒徑約 2.6 nm (見圖四十六(e))，此兩數據與前述報導所提到小於 3 nm 之金奈米粒子具有藍位移吸收與寬大吸收峰相吻合。



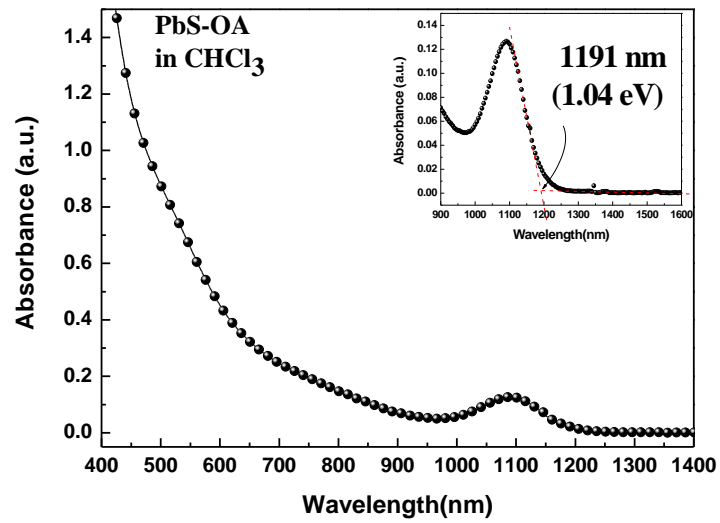
圖四十五(a)、POSS-SC₁₆ 紫外光-可見光吸收光譜圖



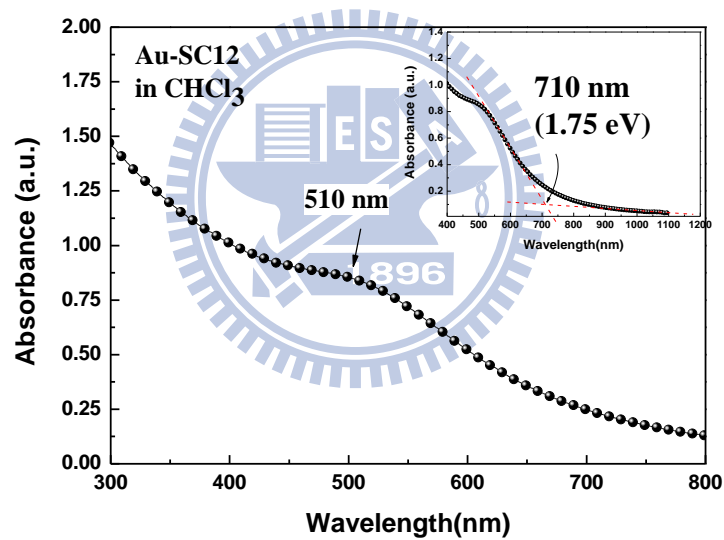
圖四十五(b)、CdS-SC₁₂ 紫外光-可見光吸收光譜圖



圖四十五(c)、CdS-SPh 紫外光-可見光吸收光譜圖



圖四十五(d)、PbS-OA 紫外光-可見光-近紅外光吸收光譜圖



圖四十五(e)、Au-SC₁₂ 紫外光-可見光吸收光譜圖

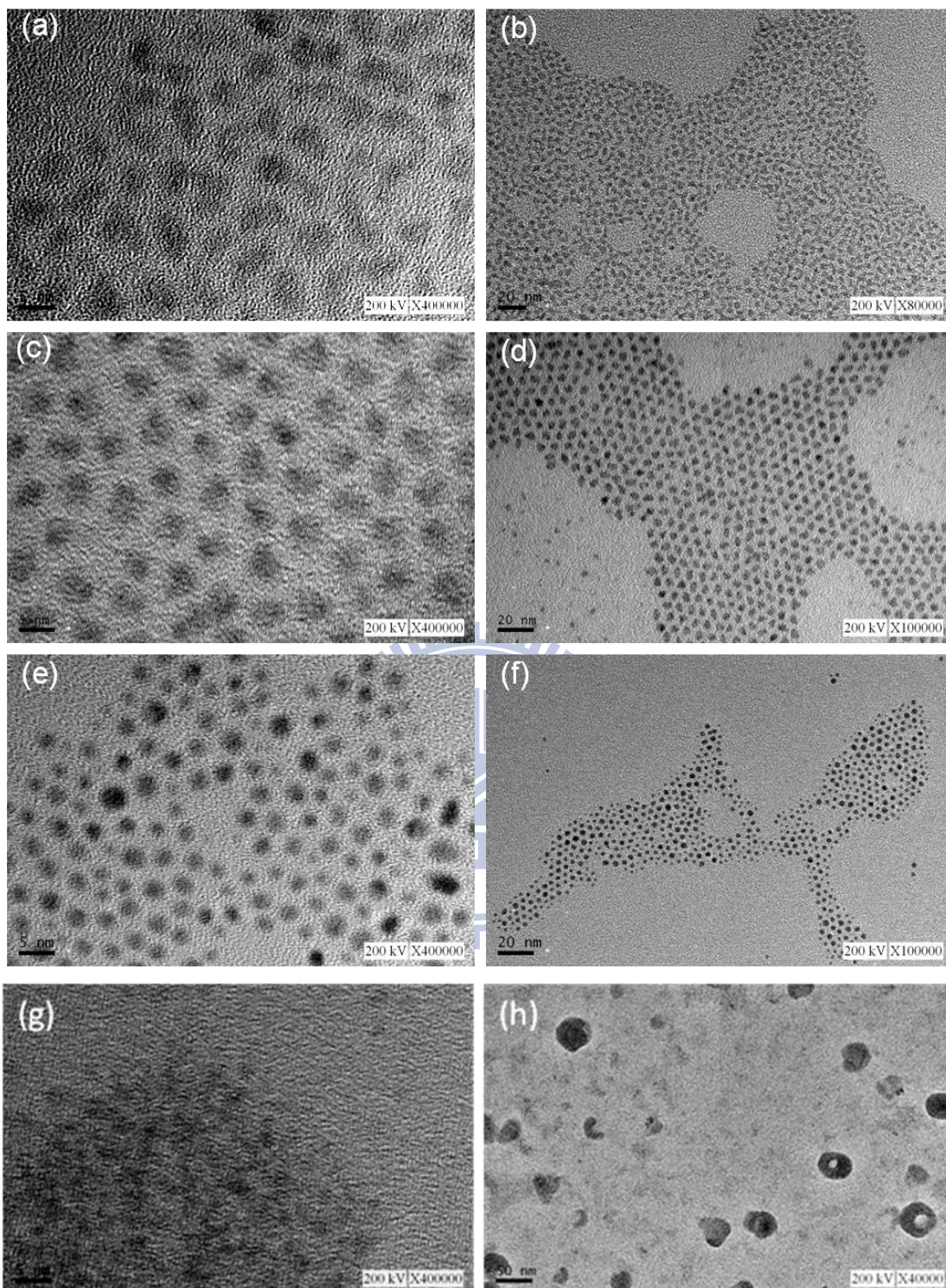
3-1-2 穿透式電子顯微鏡分析

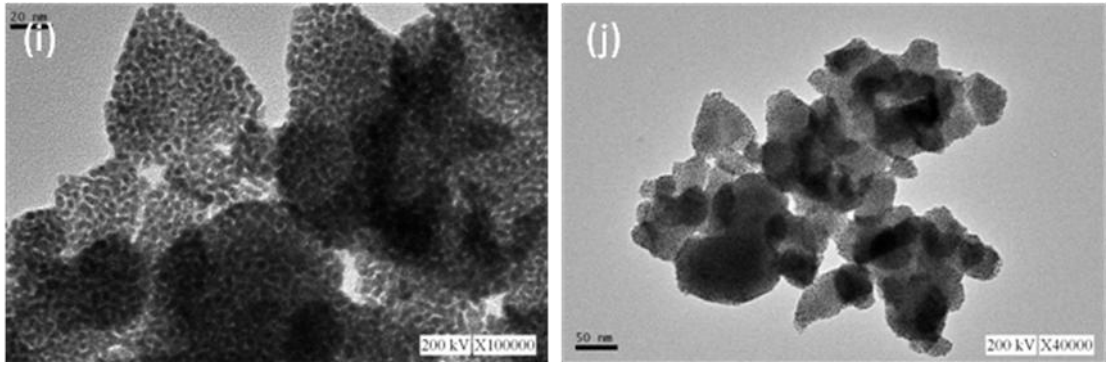
在一般量測奈米粒子粒徑大小時，穿透式電子顯微鏡為較普遍且較精確的方法之一，可以直接觀測到奈米粒子的大小外，亦可清楚的

看出奈米粒子的形狀，甚至在更高的倍率下，可以很明顯看到微粒晶格排列。圖四十六 (a)、(b) 為 CdS-SC₁₂ 在 40 萬與 8 萬倍率，(c)、(d) 為 PbS-OA 在 40 萬與 10 萬倍率，(e)、(f) 為 Au-SC₁₂ 40 萬倍率與 10 萬倍率，(g)、(h) 為 CdS-SPh 40 萬倍率與 4 萬倍率，(i)、(j) Au-SPh 10 萬倍率與 4 萬倍率之 TEM 圖。

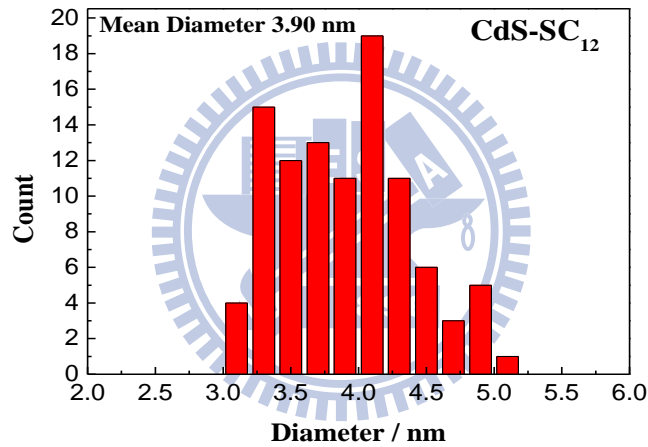
CdS-SPh 奈米粒子可看出不像 CdS-SC₁₂、PbS-OA 或 Au-SC₁₂ 所形成的單一粒子薄膜，而是形成多層粒子堆疊的薄膜，主要是因為表面覆蓋有機物 SC₁₂ 有比 SPh 對奈米粒子強上甚多的分散效果。同樣的情形也發生在 Au-SPh 與 Au-SC₁₂ 奈米粒子上，而 Au-SPh 奈米粒聚集的情形比 CdS-SPh 又更嚴重許多，造成 Au-SPh 在有機溶劑裡溶解分散性甚差(溶解度甚差)，而無法用在單層異質界面高分子太陽能電池的製作測試。

並利用 Sigma Scan Pro 5 影相測量處理軟體量測粒徑平均大小，可知 CdS-SC₁₂ 之平均粒徑約為 3.9 nm (見圖四十七)，PbS-OA 之平均粒徑約為 4 nm (見圖四十八)，而 Au-SC₁₂ 之平均粒徑約為 2.6 nm (見圖四十九)，CdS-SPh 之平均粒徑為 3.34 nm (見圖五十)。另外我們也對 POSS-SC₁₆ 估計其粒徑大小，其中心核層約 1.7nm，加上外圍碳鏈部分，我們估計值約在 3-5 nm 之間²⁸。

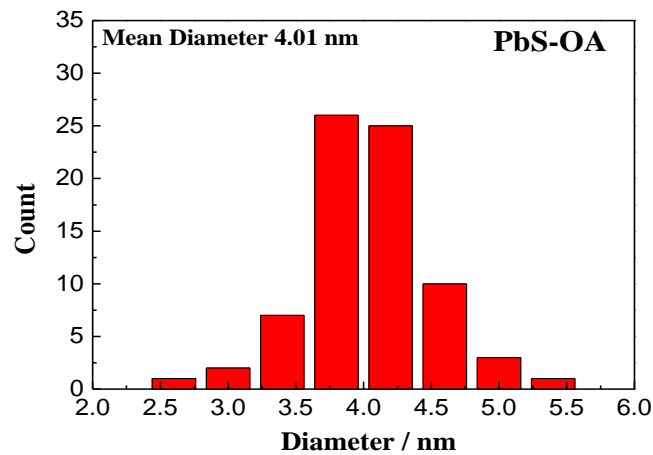




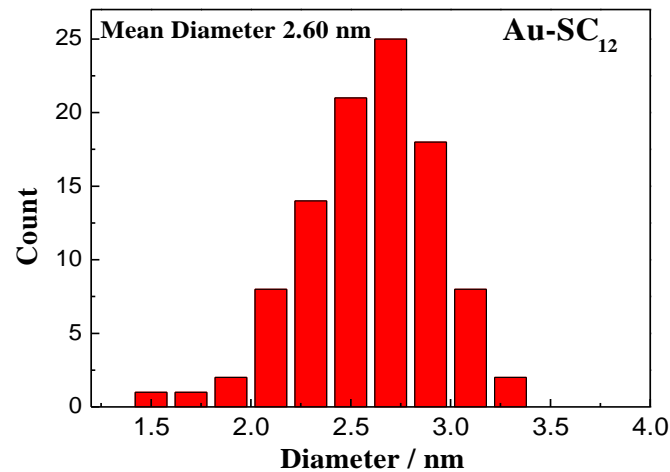
圖四十六、(a) CdS-SC₁₂ 40 萬倍率、(b) CdS-SC₁₂ 8 萬倍率、(c) PbS-OA 40 萬倍率、(d) PbS-OA 10 萬倍率、(e) Au-SC₁₂ 40 萬倍率、(f) Au-SC₁₂ 10 萬倍率、(g) CdS-SPh 40 萬倍率、(h) CdS-SPh 4 萬倍率、(i) Au-SPh 10 萬倍率、(j) Au-SPh 4 萬倍率之 TEM 圖



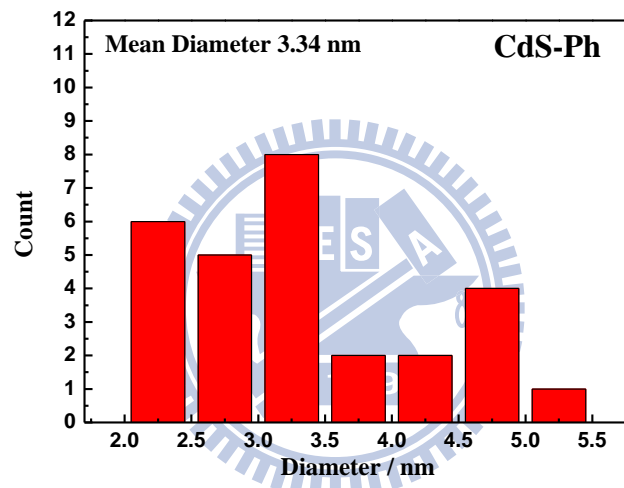
圖四十七、所測得 CdS-SC₁₂ 之粒徑分佈圖



圖四十八、所測得 PbS-OA 之粒徑分佈圖



圖四十九、所測得 Au-SC₁₂ 之粒徑分佈圖

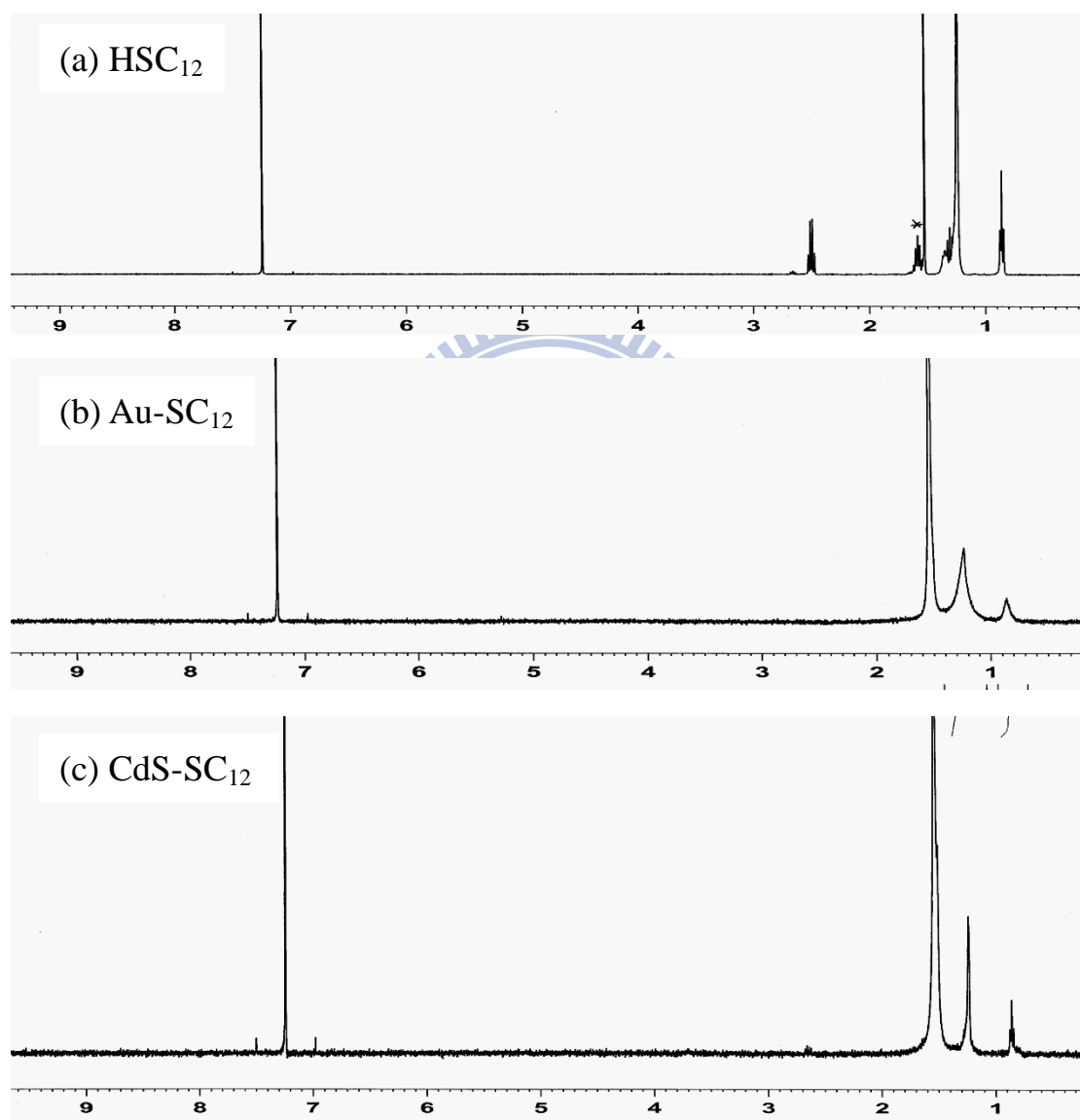


圖五十、所測得 CdS-SPh 之粒徑分佈圖

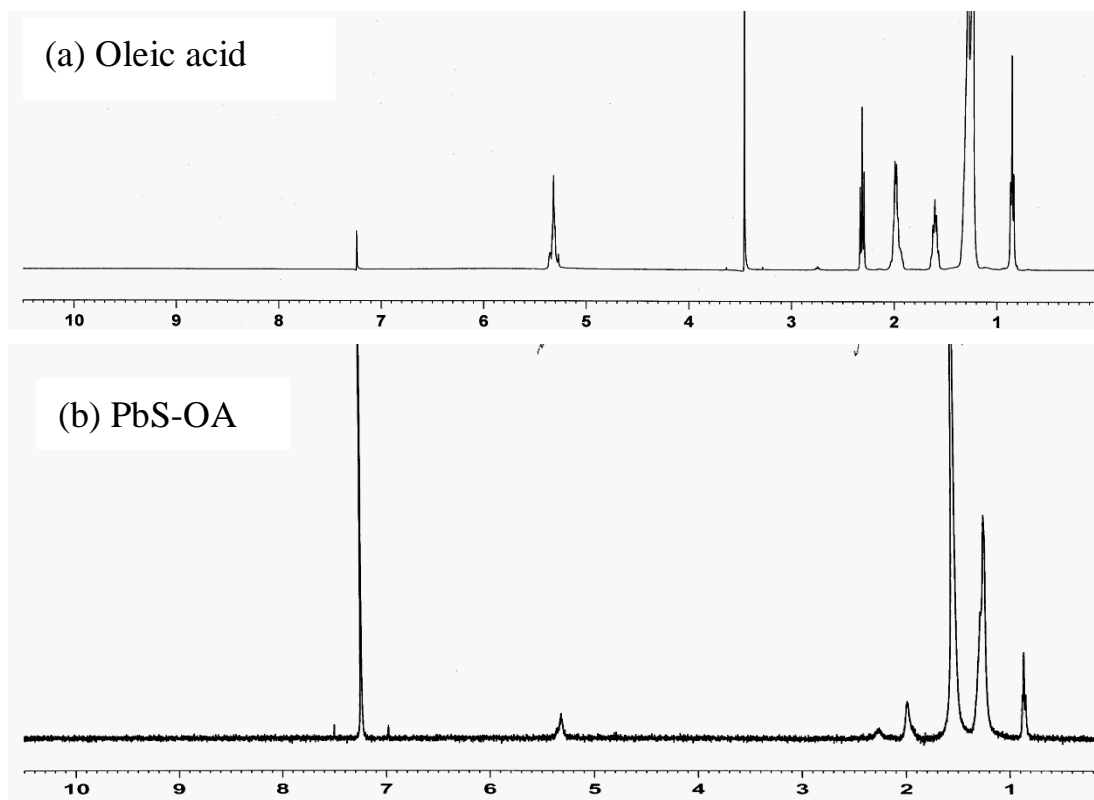
3-1-3 核磁共振光譜儀分析

Kim *et al.*⁷² 經由核磁共振光譜儀發現如果硫醇分子修飾在金奈粒子上，硫醇分子上的氫原子會較難辨識。於 ¹H-NMR 圖譜中修飾金奈米粒子之硫醇分子，愈接近金奈米粒子表面之氫，其訊號會變寬，接在硫碳上之氫訊號 (2.47-2.53 ppm) 甚至會消失，圖五十一(a)為 dodecanethiol，(b)為修飾在金奈米粒子，(c)為硫化鎘奈米粒子之

$^1\text{H-NMR}$ 圖譜。可得末端接有硫之氫原子不如預期消失，且其餘訊號皆變寬，由此可推測硫醇分子確實修飾到奈米粒子表面上。圖五十二 (a)為 oleic acid，(b)為 oleic acid 修飾在硫化鉛之 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜，同樣可發現 PbS-OA 訊號皆有變寬的現象產生。



圖五十一、(a) dodecanethiol 之 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜，(b)修飾金奈米粒子後之 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜，(c)修飾硫化鎘奈米粒子後 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜



圖五十二、(a)oleic acid 之 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜，(b)修飾硫化鉛奈米粒子後之 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜

3-1-4 循環伏安法(CV)與光電子光譜儀(AC-2) 分析

循環伏安法方式是將奈米粒子配置於 0.1 M tetrabutylammonium perchlorate (TBAClO_4)的電解液，在氮氣去氧去水之狀態下進行化合物之氧化還原電位之檢測，並利用三電極系統，白金電極為工作電極 (working electrode)、 Ag/Ag^+ 為參考電極 (reference electrode)、白金絲為輔助電極 (auxiliary electrode)，掃描速率為 0.1 V/s，施加電壓在兩個電極電位之間做往復式的掃描，當所施加電壓達到電活性物質之氧化還原電位時，在電極表面會發生氧化還原反應，因而產生氧化還原電流計算 HOMO、LUMO 能階。

循環伏安法方法測量數值為一相對值，首先需要一已知電位的二茂鐵 (Ferrocene) 來標定，二茂鐵之氧化電位與真空帶相差 4.8 eV ⁷³，奈米粒子之還原電位為 E_{red} ，二茂鐵之氧化電位為 $E_{\text{ferrocene}}$ ，代入公式即可得到 LUMO 能階，而 HOMO 能階則以 LUMO 能階加上能隙獲得。

其公式如下：

$$\text{LUMO 能階} = e (E_{\text{red}} - E_{\text{ferrocene}}) + 4.8 \text{ eV}$$

$E_{\text{ferrocene}}$: Ferrocene 相對於 Ag/Ag^+ 之氧化電位

E_{red} : 材料之還原電位

(4.8 eV 是二茂鐵相對於真空的氧化能階位置)

$$\text{HOMO} = \text{LUMO} + E_{\text{g}}$$

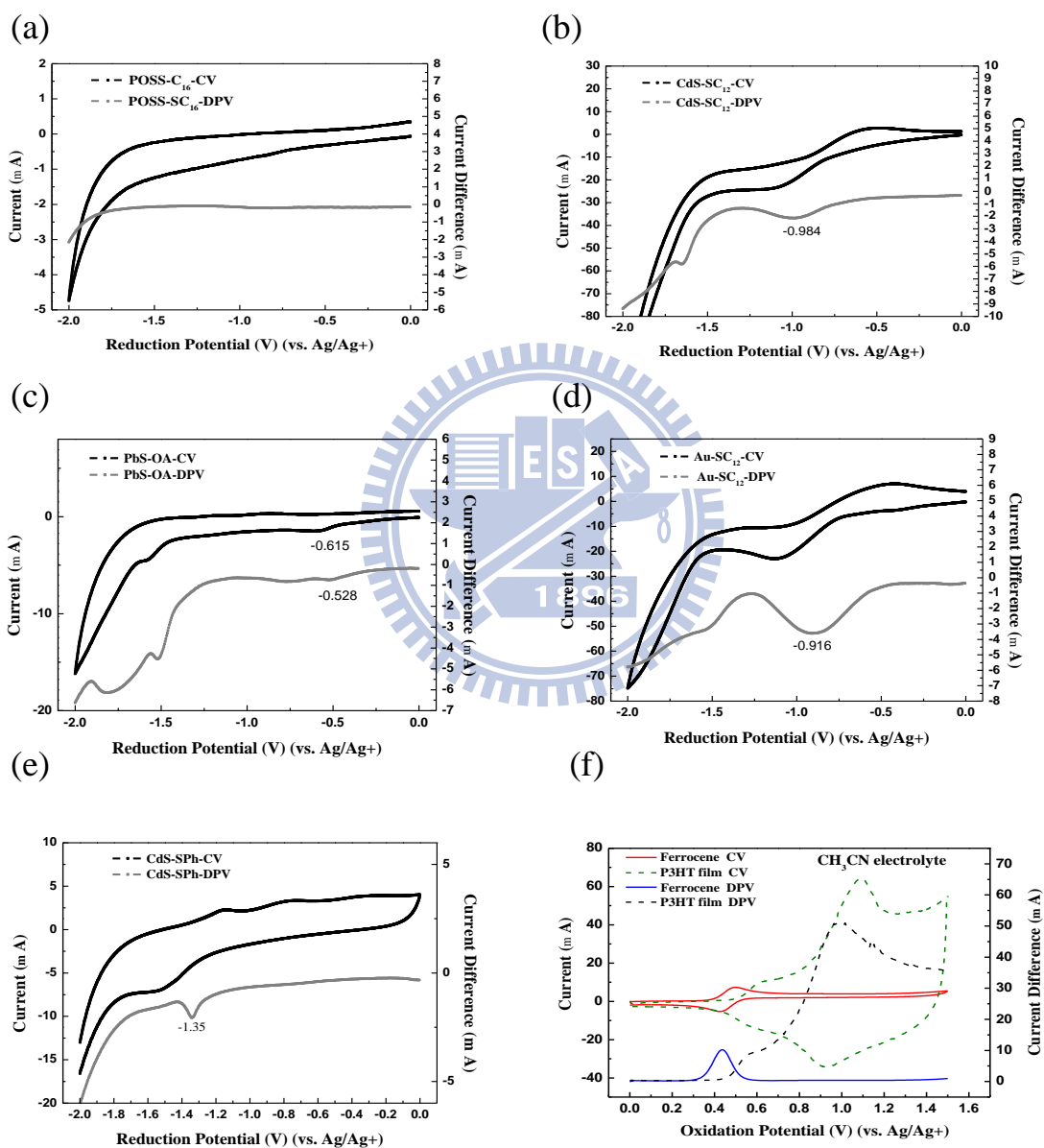
四種奈米粒子: CdS-SC_{12} 、 PbS-OA 、 Au-SC_{12} 、 CdS-SPh 還原電位為 -0.984 、 -0.528 、 -0.916 、 -1.35 eV ，而 POSS-SC_{16} 其還原電位可能過高，故無法量測到其還原電位(見圖五十三 (a) - (e) 五種奈米粒子之還原電位圖)。本研究在 DCM 與 DMF 下測得 Ferrocene 相對於 Ag/Ag^+ 氧化電位為 0.52 eV 與 0.528 eV ，推算奈米材料之 LUMO 能階為 3.30 、 3.75 、 3.36 、 2.92 eV ，並搭配使用 UV-Vis 之 $\lambda_{\text{onset}}^{\text{abs}}$ (見圖四十五(a) - (e))，換算成電子伏特，以此作為 HOMO 與 LUMO 之能量差距值 (energy gap ; E_{g})，加上各奈米粒子 E_{g} 後獲得 CdS-SC_{12} 、

PbS-OA、Au-SC₁₂、CdS-SPh 氧化電位為 5.93、4.79、5.11、6.02 eV。

另外 P3HT 由本實驗室測得 HOMO 為 4.84 eV，LUMO 能階推算後為

2.92 eV，Ferrocene 相對於 Ag/Ag⁺ 氧化電位在 CH₃CN 下為 0.44 eV (圖

五十三 (f) 為 P3HT 與 Ferrocene 在 CH₃CN 下氧化電位圖)。



圖五十三、(a) POSS-SC₁₆、(b) CdS-SC₁₂、(c) PbS-OA、(d) Au-SC₁₂、(e) CdS-SPh 之 CV/DPV 圖，(f) P3HT 與 Ferrocene 之 CV/DPV 圖

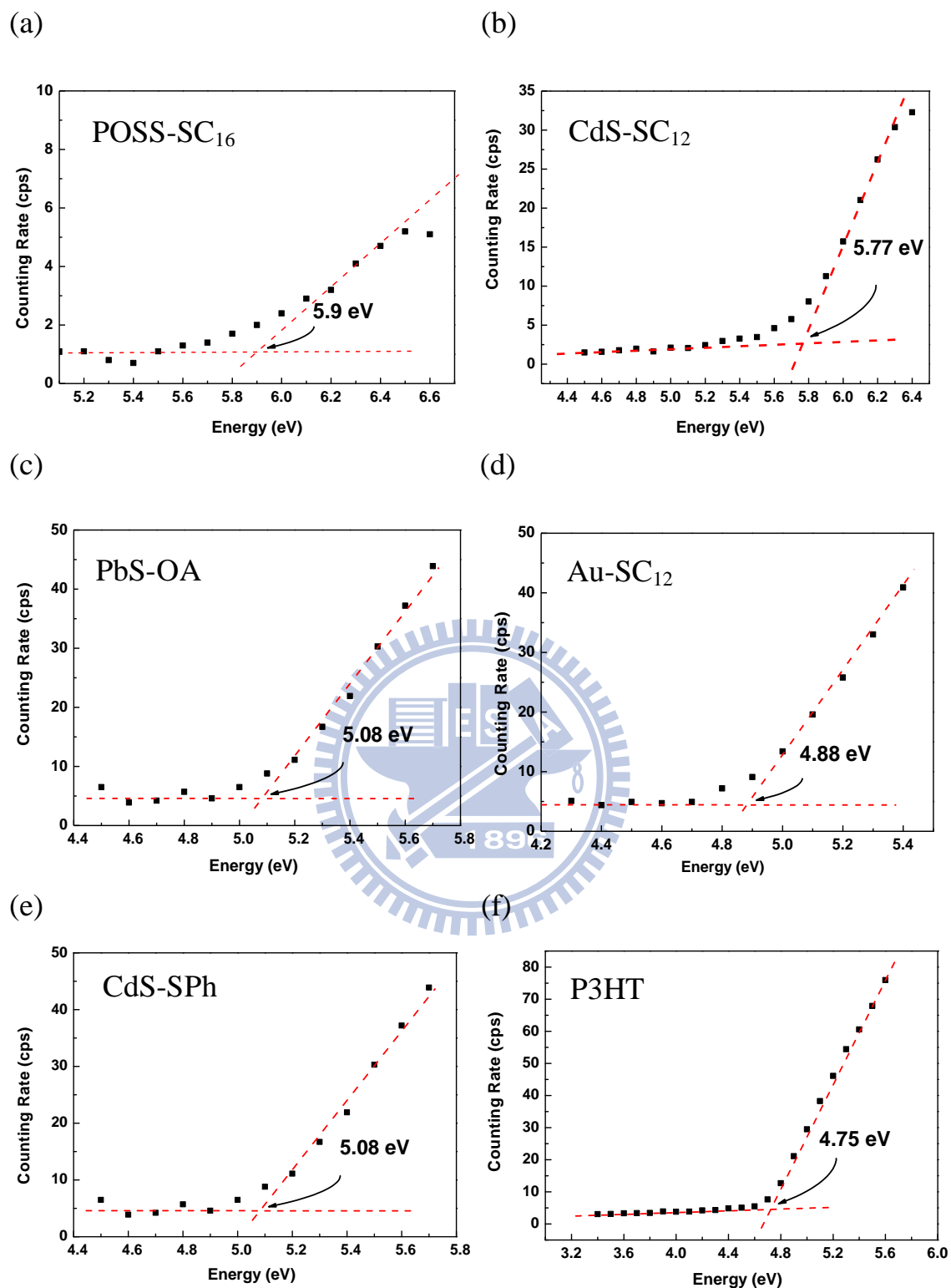
因為循環伏安法的量測是將奈米粒子溶於溶劑中，而元件製備的過程中，是將材料旋轉塗佈在 ITO/PEDOT:PSS 上，形成一固態的有機薄膜 (thin film) 進行光電性質量測，所以我們選擇使用光電子光譜儀量測固態的 HOMO 能階。光電子光譜儀測量方法是將固體化合物平鋪在玻璃試片上，將待測物表面壓平後進行電壓驅動，將獲得的光電子光譜曲線截取起始點，該電壓即為 HOMO 能階。圖五十四(a)、(b)、(c)、(d)、(e) 分別為 POSS-SC₁₆、CdS-SC₁₂、PbS-OA 及 AuSC₁₂、CdS-SPh 奈米粒子利用 AC-2 作的量測，其數值分別為 5.9、5.77、5.08、4.88、5.73 eV。搭配使用 UV-Vis 之 $\lambda_{\text{onset}}^{\text{abs}}$ (見圖四十五 (a) - (e))，換算成電子伏特，以此作為 HOMO 與 LUMO 之能量差距值，再將 AC-2 所求得的 HOMO 能階減去 E_g ，進而得到 LUMO，其 LUMO 值分別為 1.99、3.15、4.04、3.13、2.63 eV，換算公式如下：

$$E_g = h\nu = hc/\lambda_{\text{onset}} = 1240.824/\lambda_{\text{onset}}$$

$$(h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{sec}, c = 3 \times 10^{17} \text{ nm}, 1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J})$$

$$\text{LUMO} = \text{HOMO} - E_g$$

綜合循環伏安儀及光電子光譜儀量測，表八為五種奈米粒子與 P3HT 之 E_g 與 HOMO/LUMO 能階數據，圖五十五為 AC-2 與 CV 量測計算出之 LUMO/HOMO 能階比較圖。



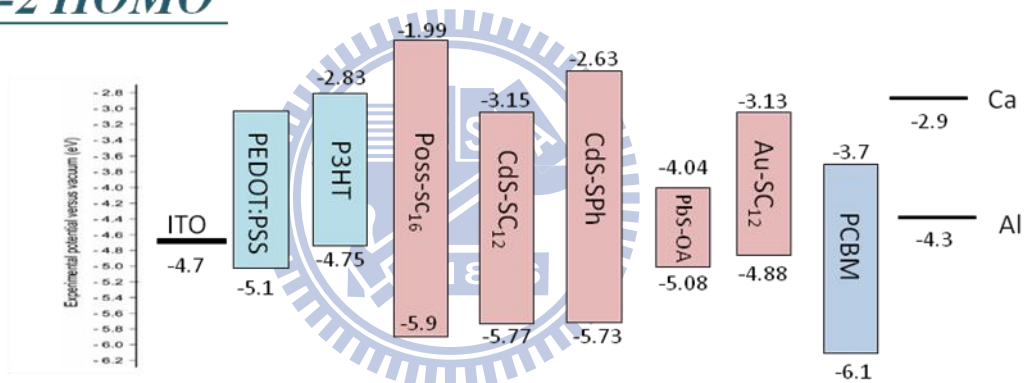
圖五十四、(a) POSS-SC₁₆、(b) CdS-SC₁₂、(c) PbS-OA、(d) Au-SC₁₂、(e) CdS-SPh、(f) P3HT 之 AC-2 測量 photoelectron 光譜圖

表八、五種奈米粒子與 P3HT 之 E_g 與 HOMO/LUMO 能階數據

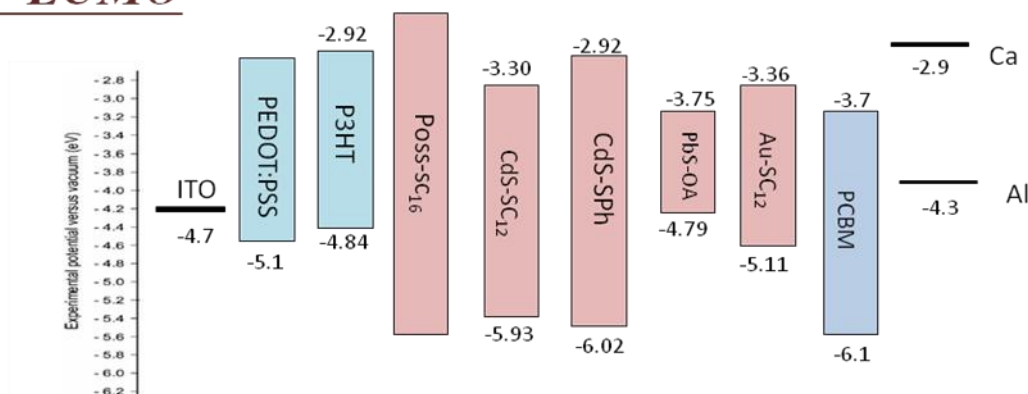
NPs	E_g^a (eV)	HOMO (eV ^{b/c})	LUMO (eV ^{d/e})
POSS-SC ₁₆	3.91	--/ 5.9	--/1.99
CdS-SC ₁₂	2.62	5.93/5.77	3.30/3.15
CdS-SPh	3.1	6.02/5.73	2.92 ^f /2.63
PbS-OA	1.04	4.79/5.08	3.75/4.04
Au-SC ₁₂	1.75	5.11/4.88	3.36/3.13
P3HT	1.92	4.84 ^g /4.75	2.92/2.83

^aDetermined from UV-Vis absorption spectra.(圖四十五). ^bHOMO = LUMO + E_g . ^cDetermined by low photoelectron spectroscopy (AC-2) in solid state. ^dDetermined by Cyclic Voltammetry in 0.1M TBAClO₄/DMF. ^eLUMO = HOMO - E_g . ^fDetermined by Cyclic Voltammeter in 0.1M TBAClO₄/DMF. ^gDetermined by Cyclic Voltammeter in 0.1M TBAClO₄/CH₃CN.

AC-2 HOMO



CV LUMO



圖五十五、上圖為由 AC-2 量測計算出之 LUMO/HOMO 能階比較圖，
下圖為由 CV 量測計算出之 LUMO/HOMO 能階比較圖

在 高 分 子 太 陽 能 電 池 中 ， 當 激 子 擴 散 到 施 體 材 料 和 受 體 材 料 的 界

面時，利用施體材料的 LOMO 和受體材料的 LUMO 之間的能階差克服激子束縛能，將激子分離成電子和電洞，為了有效的將電子從施體的 LUMO 傳遞到受體 LUMO，因此施體和受體材料須有特定的條件：施體的 LUMO 能階要高於受體的 LUMO 能階至少要有~0.3 eV。本實驗中用的兩種方法，POSS-SC₁₆ 與 CdS-SPh 皆不符合要求，而 HOMO 能階方面，以 PbS-OA、Au-SC₁₂ 兩種奈米粒子最高，容易變成捕捉 (trap) 電洞的角色，導致太陽能電池中的電洞不易傳遞至電洞注入層(PEDOT:PSS) 與陽極。

3-2 各種奈米粒子混摻於 P3HT/PCBM 之特性

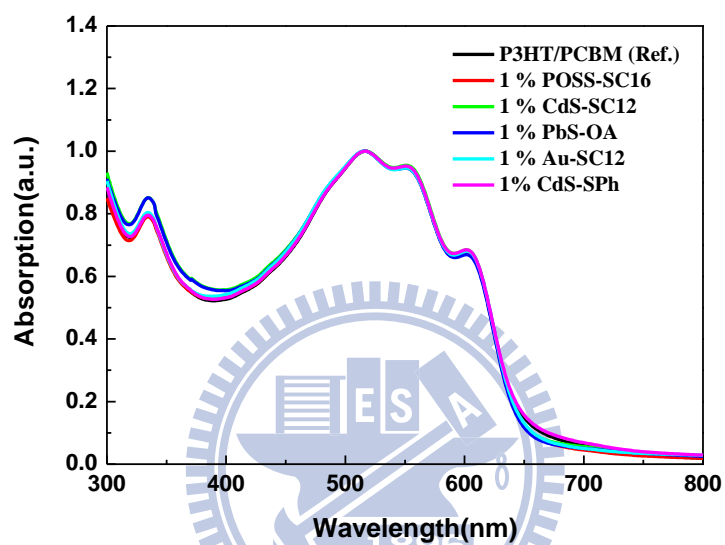
3-2-1 P3HT/PCBM/奈米粒子之紫外光-可見光吸收光譜分析

從文獻中可以發現慢速揮發處理的薄膜比起快速揮發處理的薄膜 P3HT 吸收峰更紅位移，肩峰 (shoulder peak) 增強也特別明顯，這是因為 P3HT 與 PCBM 共混摻時，P3HT 有更有序的排列、共軛長度較長，同時也增加了 P3HT 分子間的相互作用力⁷⁴。圖五十六~五十八分別為混摻各種奈米粒子 1、5、10 % 於 P3HT/PCBM 主動層內，旋轉塗佈於 ITO/PEDOT:PSS 上所測量的紫外光-可見光吸收光譜。在圖中可以觀察到在 335 nm 左右為 PCBM 的吸收峰⁷⁵，512 nm、552 nm 和 604 nm 為 P3HT π - π 作用力的吸收峰。當我們加入少量奈米粒子於 P3HT 與 PCBM 時，1 %、5 % 奈米粒子濃度對 P3HT 在 512、552 與

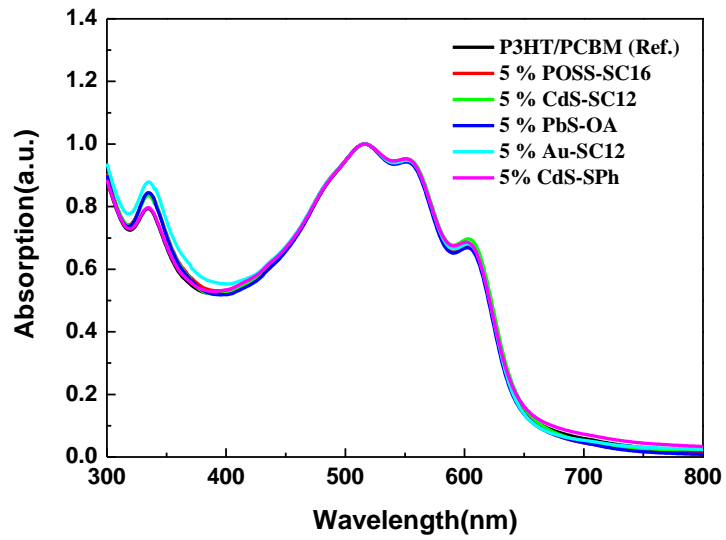
600 nm 的相對吸收強度並沒有太大的變化。而奈米粒子濃度加到 10 % 時，在 POSS-SC₁₆ 的混摻中，發現 P3HT 在 552 nm 與 600 nm 的肩峰有些微變弱的現象產生（見圖五十八），可推測原因為 POSS 隔開了高分子與高分子之間的距離使 P3HT 堆疊性變差。在製作成太陽能電池元件時（見 3-2-6 的結果與討論），各種奈米粒子在主動層只需加入到 5 % 的濃度，元件效率就有明顯的變化，因此推測加入不同種類奈米粒子於主動層中只些微影響 P3HT 的堆疊情形，所以造成元件效率上的差異並不是因為影響 P3HT 堆疊好壞，而是各種奈米粒子本身材料性質不同所導致。從文獻中⁷⁶也可以發現，P3HT 與 ZnO 奈米粒子混摻後，隨著 ZnO 奈米粒子量的增加(15 vol% 增加至 42 vol%)，在紫外光-可見光吸收光譜圖可觀察到 P3HT 有藍位移現象，主要是因為奈米粒子影響了 P3HT 的堆疊，但功率轉換效率卻是奈米粒子濃度 26 vol% 時最好。

PbS-OA 奈米粒子在 CHCl₃ 下，吸收峰 $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ 位於近紅外光區 1090 nm。但是當摻混濃度小於 5 % 時，是看不到 PbS-OA 奈米粒子的 $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ 吸收波長。所以我們希望從混摻濃度較多時，看出奈米粒子對 P3HT/PCBM 的影響，從實驗中可以發現，當我們將 PbS-OA 的混摻濃度提升至 40 % 於 P3HT/PCBM 中時，能觀察到位於 1140 nm PbS-OA 的吸收峰（見圖五十九），然而就吸收度來說，PbS-OA 是遠小於

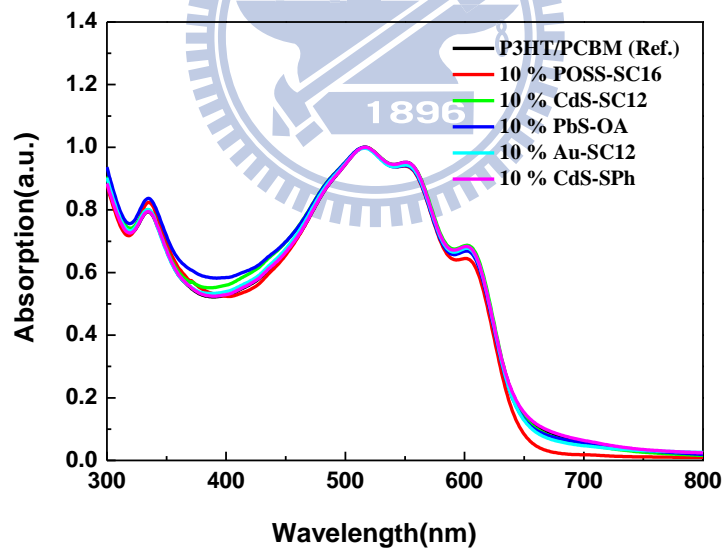
P3HT/PCBM 的吸收強度，因此對主動層來說，PbS-OA 再吸光部份，並沒有太大的貢獻，類似的狀況同樣發生在可吸收可見光的 Au-SC12、CdS-SC12、CdS-SPh 奈米粒子上(見圖六十、六十一、六十二)。



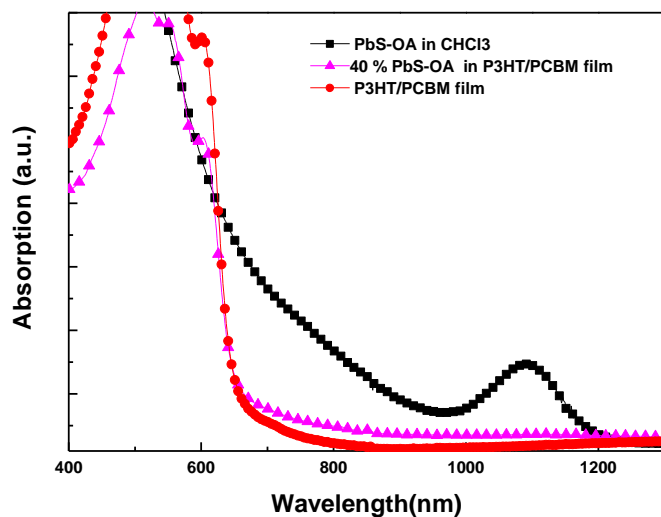
圖五十六、混摻有 1 % 各種奈米粒子之 P3HT/PCBM 紫外光-可見光吸收光譜圖



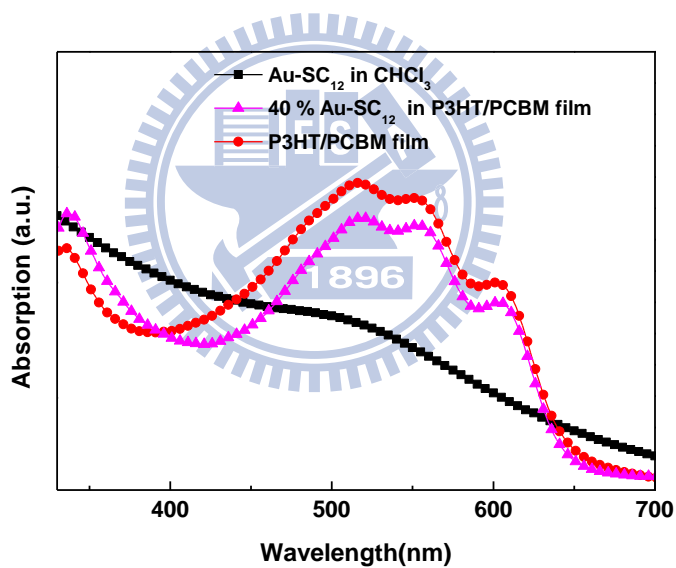
圖五十七、混摻有 5 % 各種奈米粒子之 P3HT/PCBM 紫外光-可見光吸收光譜圖



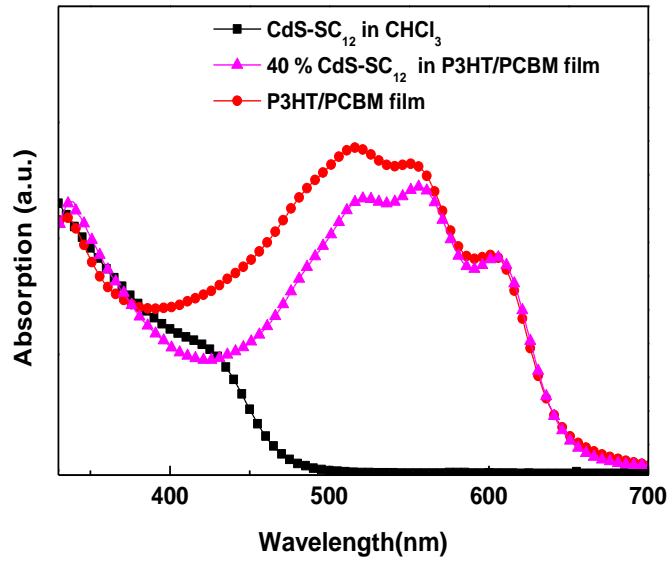
圖五十八、混摻有 10 % 各種奈米粒子之 P3HT/PCBM 紫外光-可見光吸收光譜圖



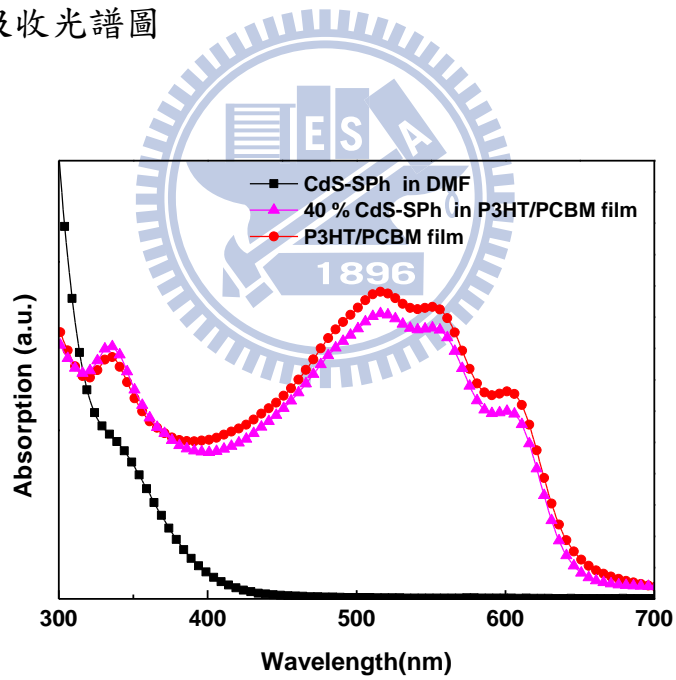
圖五十九、PbS-OA 與混摻有 40 % PbS-OA 之 P3HT/PCBM 之紫外光-可見光-近紅外光吸收光譜圖



圖六十、Au-SC₁₂ 與混摻有(無)40 % Au-SC₁₂ 之 P3HT/PCBM 之紫外光-可見光吸收光譜圖



圖六十一、CdS-SC₁₂ 與混摻有(無)40 %CdS-SC₁₂ 之 P3HT/PCBM 之紫外光-可見光吸收光譜圖



圖六十二、CdS-SPh 與混摻有(無)40 %CdS-SPh 之 P3HT/PCBM 之紫外光-可見光吸收光譜圖

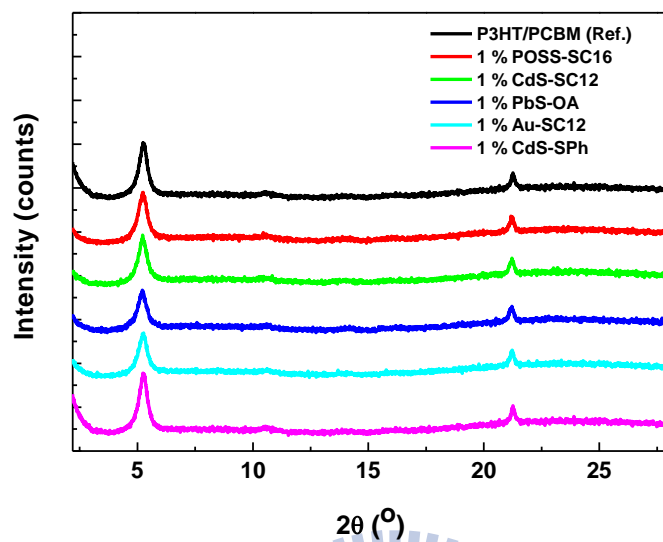
3-2-2 P3HT/PCBM/奈米粒子之 X 光繞射圖

P3HT 與 PCBM 經過熱處理後，在 $2\theta = 5.3^\circ$ 會有一明顯的繞射峰³⁹，此為 P3HT 鏈段有序排列後，兩聚合物主鏈間的長度(見圖二十三)。圖六十三~六十五分別為混摻各種奈米粒子 1、5、10 % 於主動層 (P3HT/PCBM 混合物)，旋轉塗佈於 ITO/PEDOT:PSS 上所測量的 X 光繞射圖，圖六十六(a)-(p)為 $2\theta = 5.3^\circ$ 放大圖，並且以 $2\theta = 21^\circ$ 附近的 ITO 訊號作規一化(normalization) (表九為混摻有各種奈米粒子之 P3HT/PCBM 之 X 光繞射數據)。

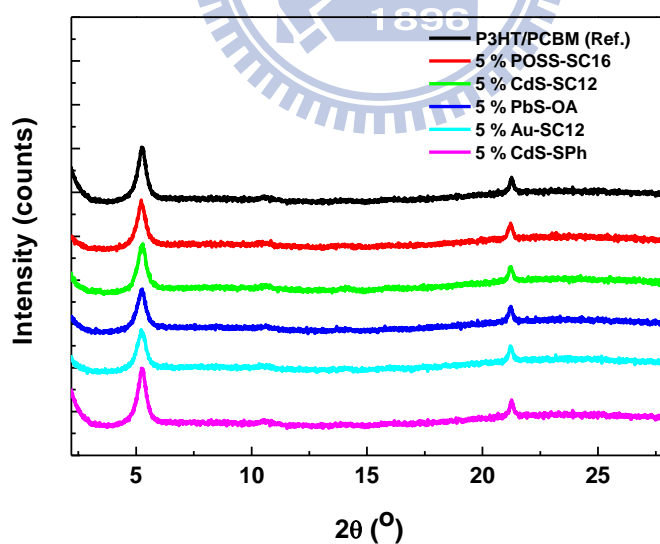
當我們加入少量奈米粒子時(1 % 與 5 %)，P3HT 在結晶性上並沒有太大的變化。但濃度加到 10 % 時，在 POSS-SC₁₆ 奈米粒子之 X 光繞射圖發現，P3HT 在 $2\theta = 5.3^\circ$ 的繞射峰(peak height)有變弱的現象產生，且 2θ 的角度有向左偏移的趨勢 (d-spacing 變大)，可能是因為 POSS-SC₁₆ 影響了 P3HT 的鏈段，且濃度增加使 P3HT 的結晶性變差 (見圖六十五與表九)。

而從 X 光繞射圖半波峰(FWHM)中發現，在混摻 10 % Au-SC₁₂ 中為最大值，主要是因為 P3HT 排列的均一性變差，造成很多不同鏈段的堆疊所致。然而製作元件時，各種奈米粒子在主動層濃度只需加入 5 % 元件效率就有明顯的變化。因此推測加入不同種的奈米粒子於主動層中只會有些微影響 P3HT 的結晶與排列情形，但真正造成元件

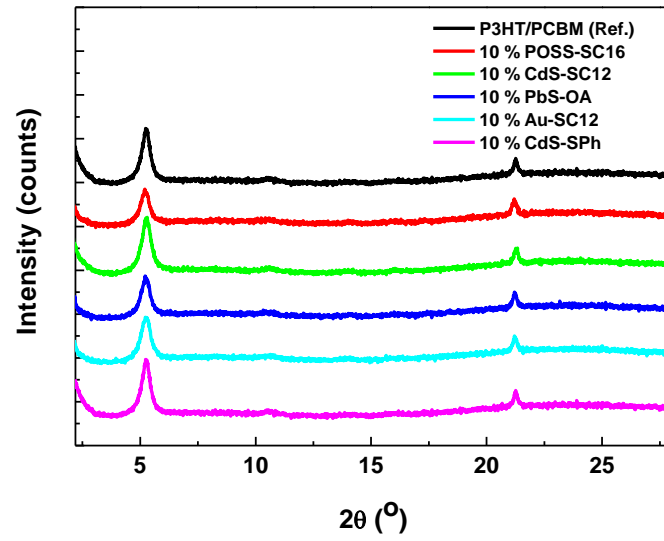
效率上的差異並不是因為影響 P3HT 結晶與排列好壞造成，而是各種奈米粒子材料本身性質不同所導致。



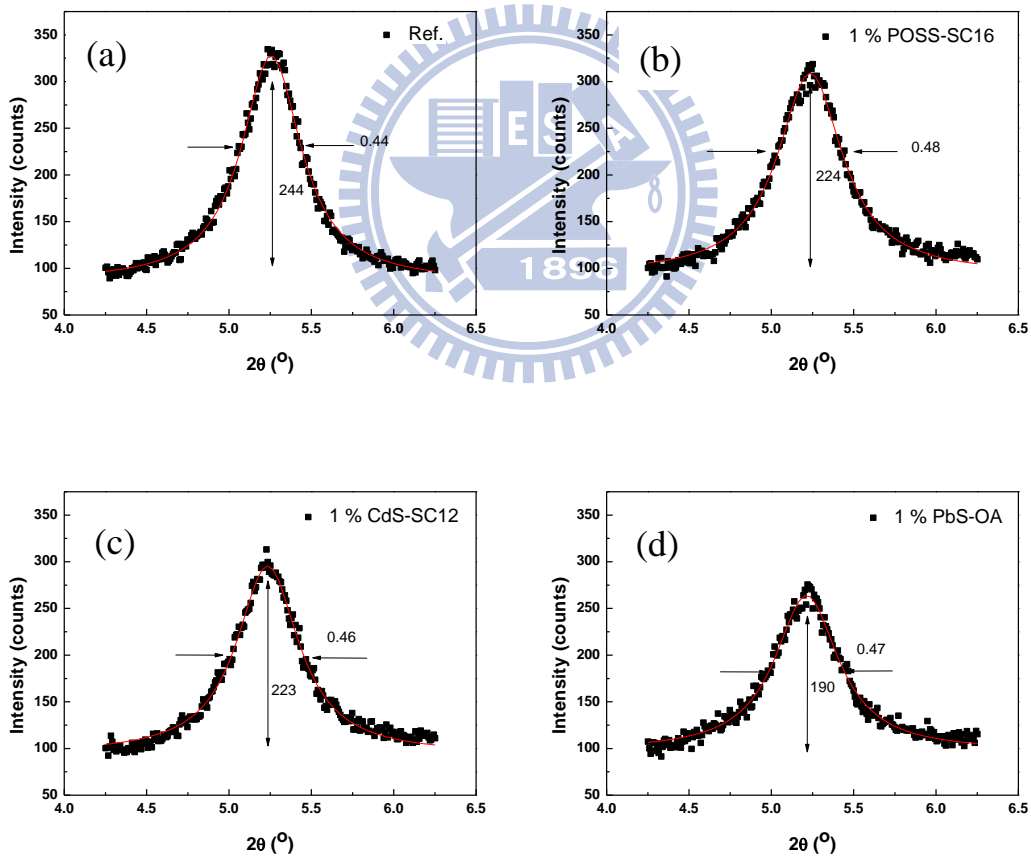
圖六十三、混摻有 1 % 各種奈米粒子之 P3HT/PCBM X 光繞射圖

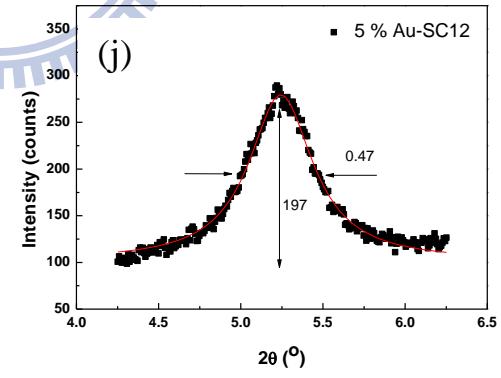
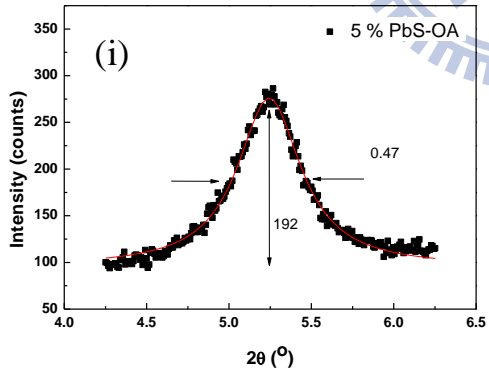
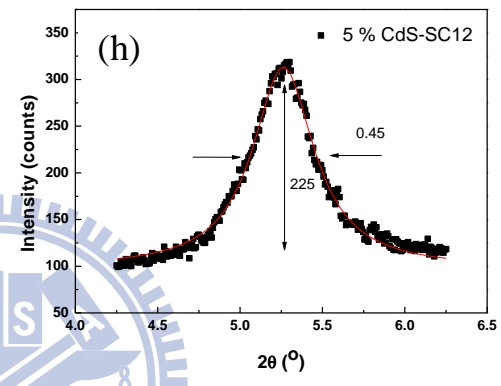
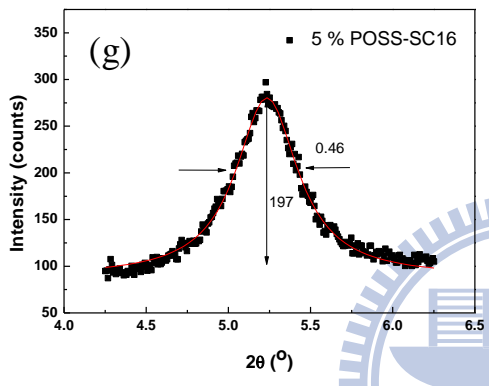
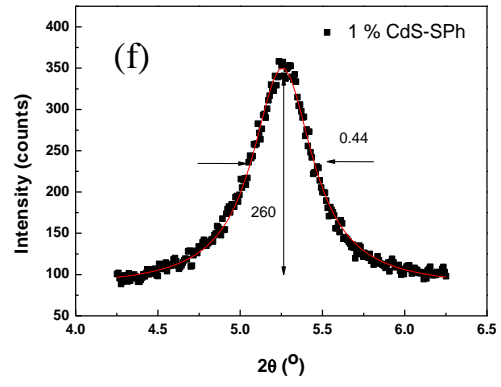
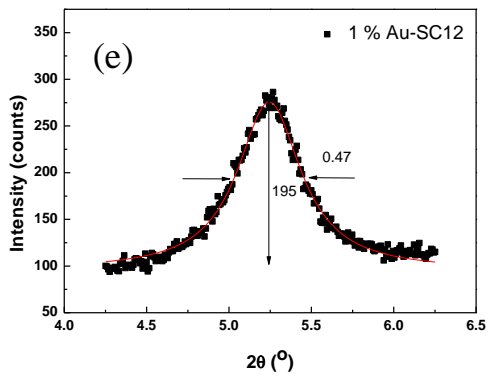


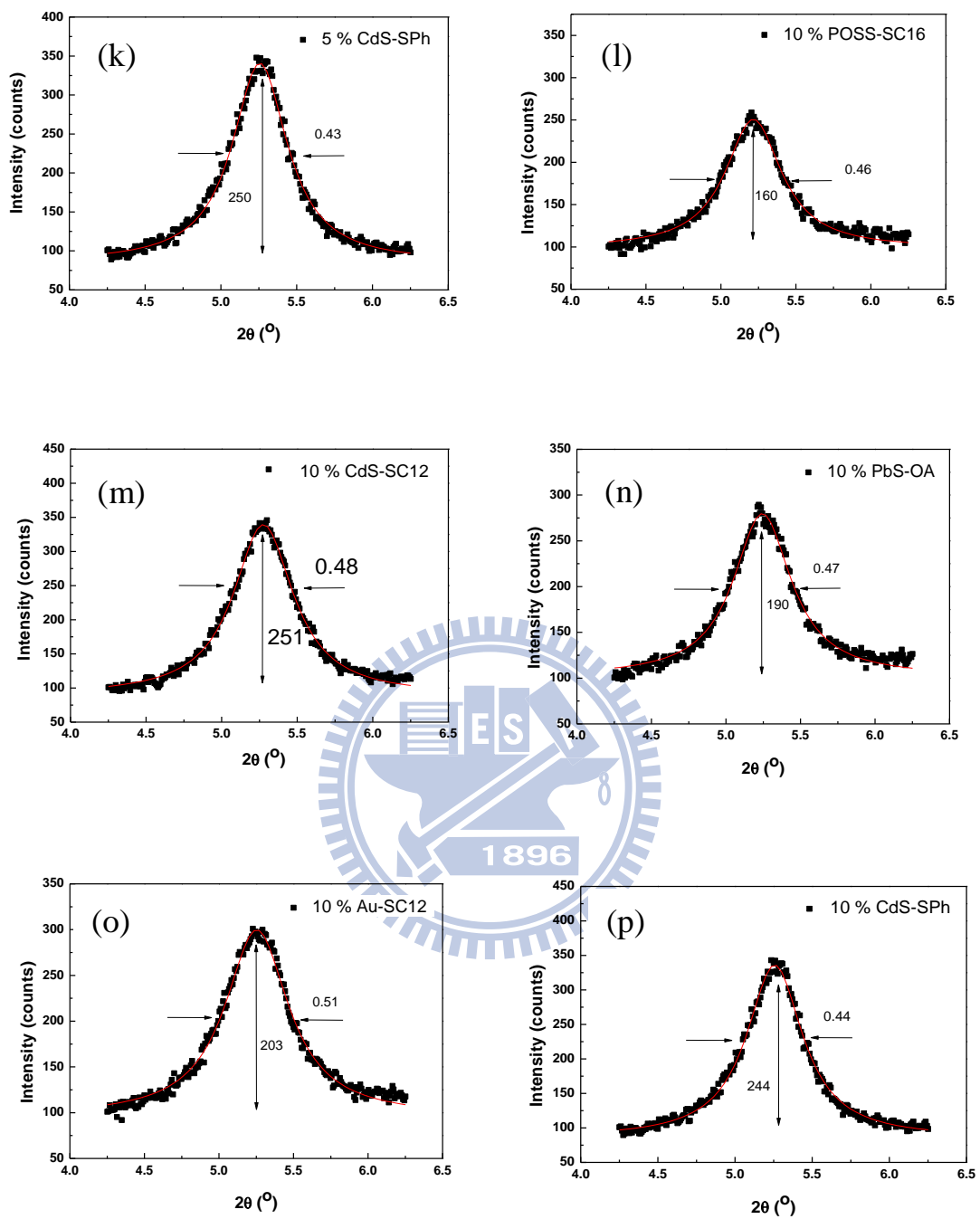
圖六十四、混摻有 5 % 各種奈米粒子之 P3HT/PCBM X 光繞射圖



圖六十五、混摻有 10 % 各種奈米粒子之 P3HT/PCBM X 光繞射圖







圖六十六、(a)-(p)為混摻有各種奈米粒子之 P3HT/PCBM X 光繞射放

大圖

表九、混摻有各種奈米粒子之 P3HT/PCBM X 光繞射數據

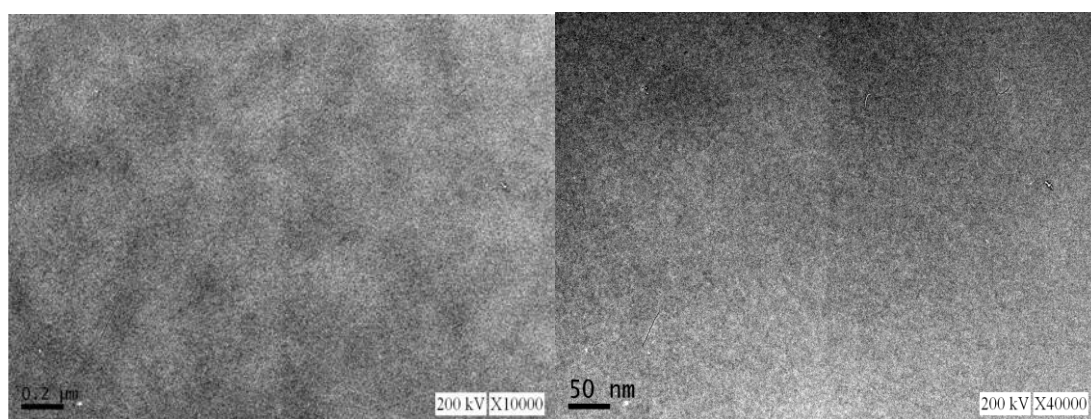
NPs	2 θ	Peak Height	FWHM ($\Delta 2\theta$) ^a	d-spacing (\AA) ^b
Ref.	5.26	244	0.44	16.78
1 % POSS-SC ₁₆	5.24	224	0.48	16.84
1 % CdS-SC ₁₂	5.23	223	0.46	16.87
1% PbS-OA	5.23	190	0.47	16.87
1% Au-SC ₁₂	5.24	195	0.47	16.84
1% CdS-SPh	5.25	260	0.44	16.81
5 % POSS-SC ₁₆	5.24	197	0.46	16.84
5 % CdS-SC ₁₂	5.26	225	0.45	16.78
5 % PbS-OA	5.24	192	0.47	16.84
5% Au-SC ₁₂	5.24	197	0.47	16.84
5% CdS-SPh	5.25	250	0.43	16.81
10 % POSS-SC ₁₆	5.22	160	0.46	16.91
10 % CdS-SC ₁₂	5.27	251	0.48	16.75
10 % PbS-OA	5.24	190	0.47	16.84
10 % Au-SC ₁₂	5.25	203	0.51	16.81
10 % CdS-SPh	5.26	244	0.44	16.78

^aFull width at half maximum ^bDetermined from $2d\sin\theta=n\lambda$, $\lambda=1.54\text{\AA}$

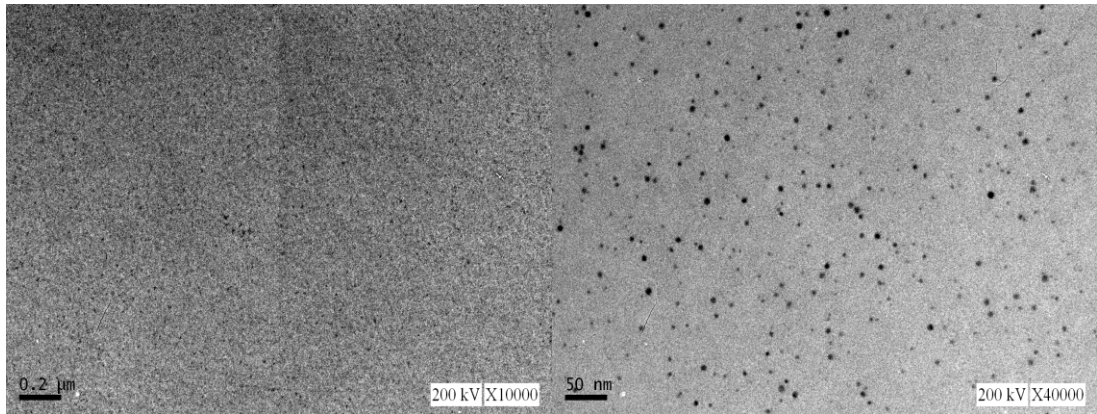
3-2-3 P3HT/PCBM/奈米粒子之穿透式電子顯微鏡分析

從我們拍攝的 TEM 圖中可以發現 P3HT 有纖維狀晶體的產生，且沒有觀察到 PCBM 過度聚集造成大尺寸的晶粒，而是以小尺寸（奈米）晶粒均勻的與 P3HT 分散（見圖六十六），彼此形成了連續與網路互穿的結構。此 TEM 圖與文獻中⁴²報導的相類似（見第一章中 P3HT/PCBM 之 TEM 圖），當我們將奈米粒子混摻到 P3HT 與 PCBM 中，在 TEM 圖中可以觀察到黑點出現（見圖六十七~七十二），即為奈

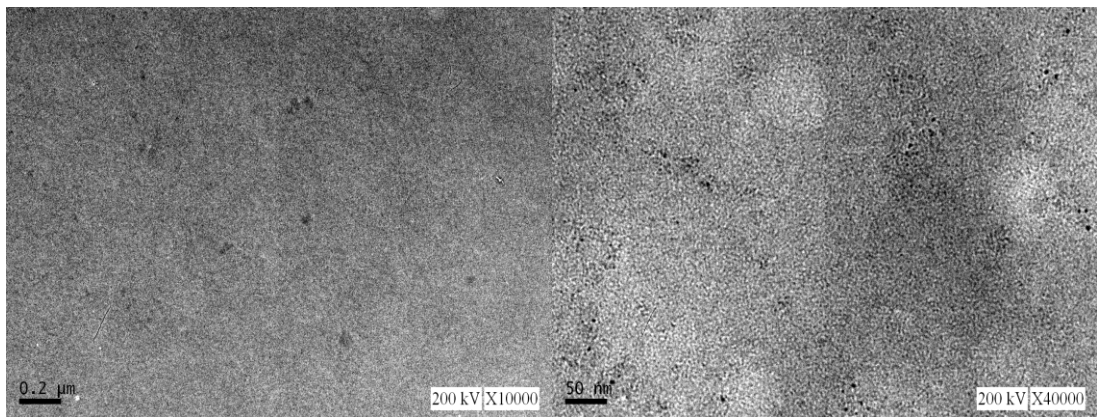
米粒子所造成。其中以金奈米粒子(Au-SC₁₂) 顏色對比最明顯，而以 CdS-SPh 有較大聚集顆粒。其中 POSS-SC₁₆ 因所含元素原子序小 (電子密度低) 顏色對比最淺，與不含混摻奈米粒子的 P3HT/PCBM 差別不大。隨著混摻的比例從 1 % 增加到 10 % 時，奈米粒子的聚集程度也隨之增加，當濃度加入 10 % 奈米粒子量時(見圖七十三~七十七)，我們觀察到不再像是原來均勻分散的網路互穿結構，而是有很多次微米級的顆粒產生(其聚集 size 約 50-200 nm)，其這些大規模且不均勻的相分離產生時結構會發生不規則的排列。再者因為奈米粒子的聚集使 P 型材料與 N 型材料之間的接觸面積降低⁵⁴，很容易產生電子電洞再結合，造成元件的效率降低。或者，因為受到聚集奈米粒子的阻隔，電洞或電子比較不容易傳到陽極或陰極收集，因此在製作元件時各奈米粒子隨濃度增加效率皆會降低。



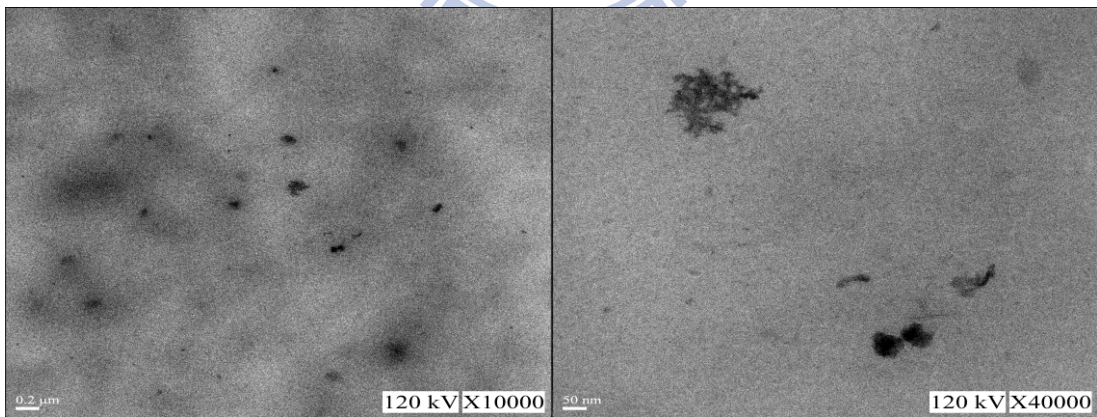
圖六十七、P3HT/PCBM 之 TEM 圖



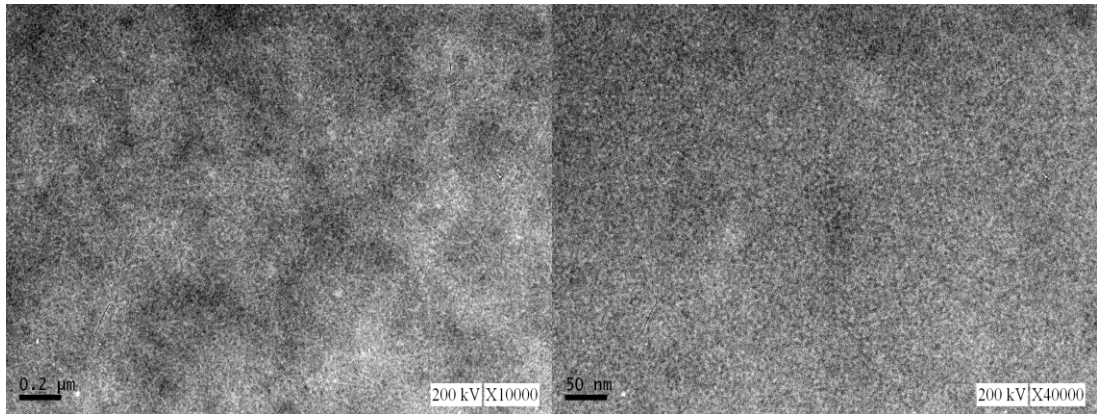
圖六十八、1 % Au-SC₁₂/P3HT/PCBM 之 TEM 圖



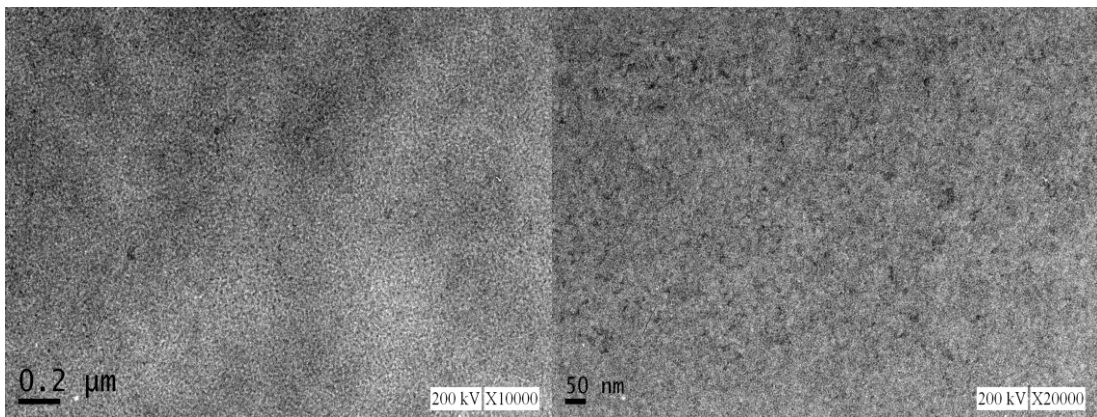
圖六十九、1 % CdS-SC₁₂/P3HT/PCBM 之 TEM 圖



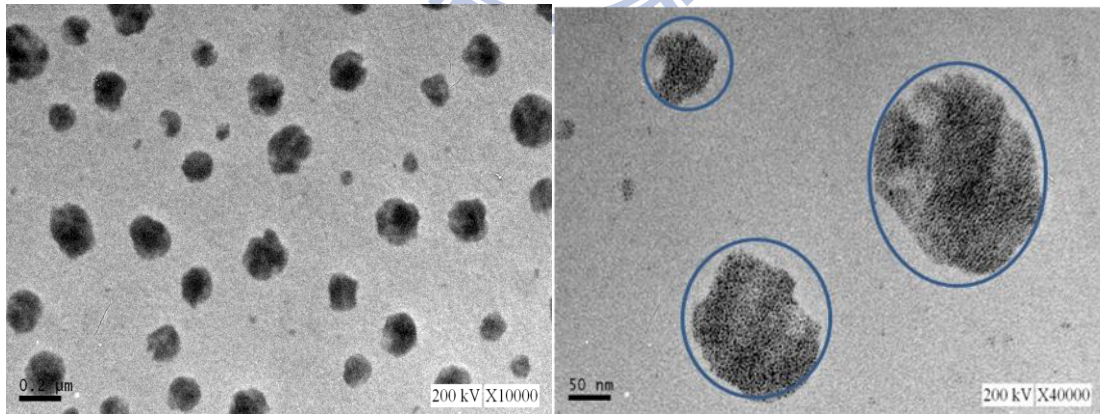
圖七十、1 % CdS-SPh/P3HT/PCBM 之 TEM 圖



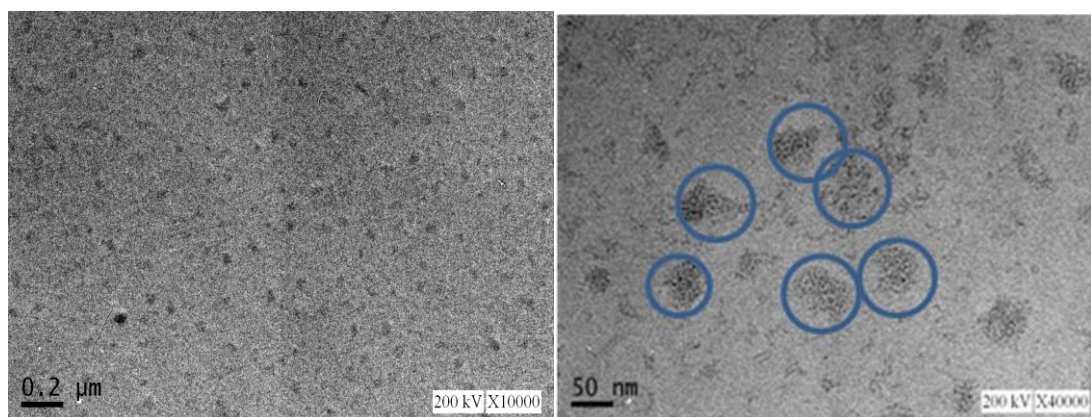
圖七十一、1 %POSS-SC₁₆/P3HT/PCBM 之 TEM 圖



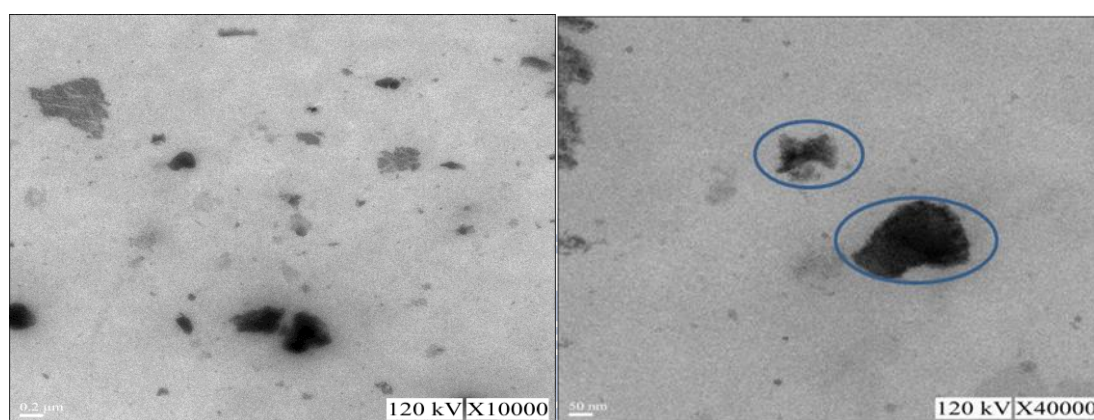
圖七十二、1 %PbS-OA/P3HT/PCBM 之 TEM 圖



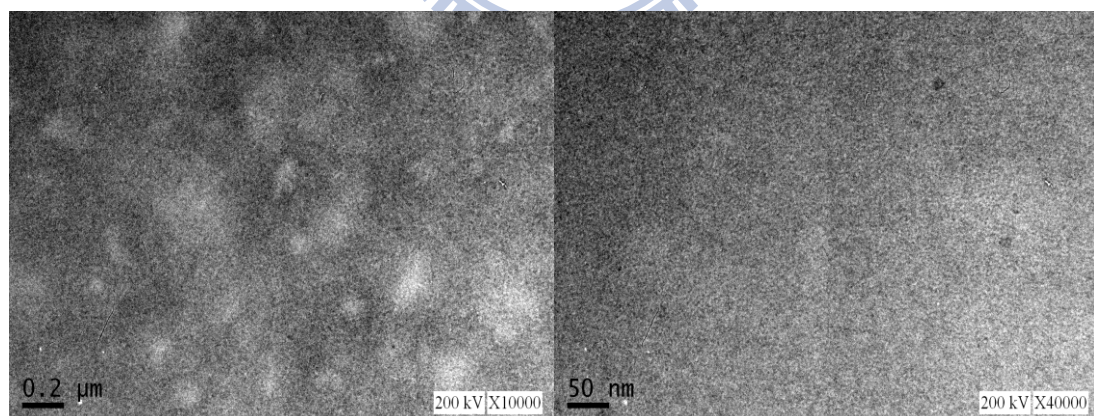
圖七十三、10 % Au-SC₁₂/P3HT/PCBM 之 TEM 圖



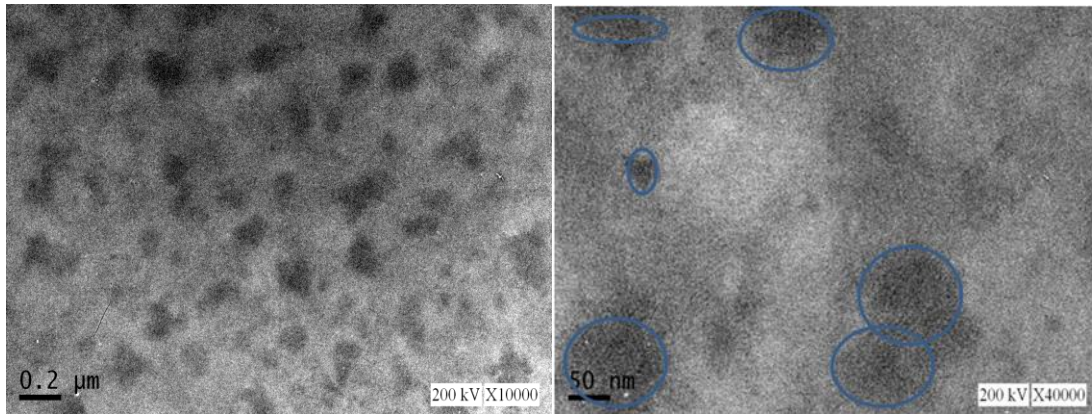
圖七十四、10% CdS-SC₁₂/P3HT/PCBM 之 TEM 圖



圖七十五、10% CdS-SPh/P3HT/PCBM 之 TEM 圖



圖七十六、10% POSS-SC₁₆/P3HT/PCBM 之 TEM 圖

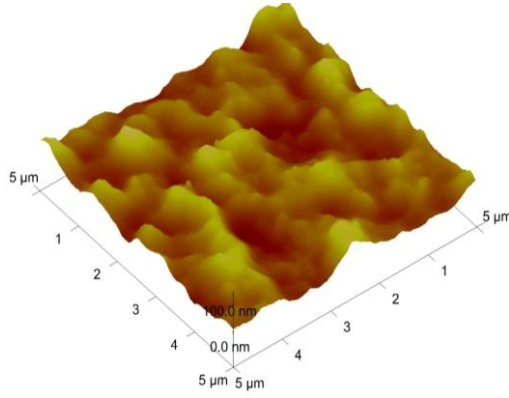


圖七十七、10 %PbS-OA/P3HT/PCBM 之 TEM 圖

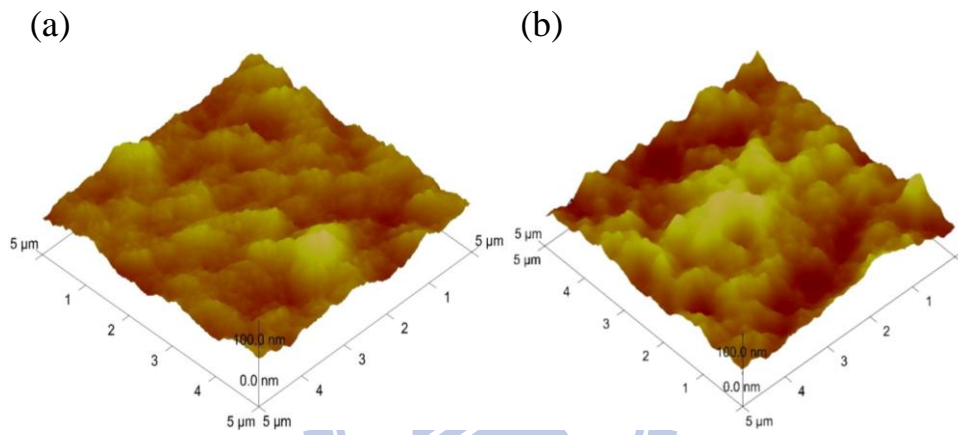
3-2-4 P3HT/PCBM/奈米粒子之原子力顯微鏡分析

激子須藉由材料間的能勢差產生自由的電子與電洞，因此主動層的型態分佈影響了自由電子與電洞的形成，而電子經 N 型材料與電洞經 P 型材料之連續相傳導至陰陽兩電極，所以我們藉由原子力顯微鏡觀察可以瞭解主動層型態的分佈情形。

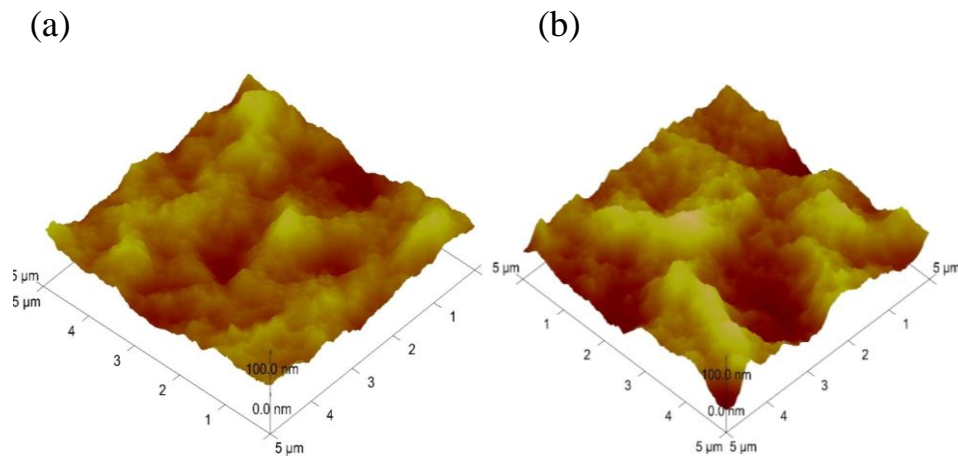
圖七十八~八十二為使用原子力顯微鏡掃描不同種類奈米粒子摻混於 P3HT/PCBM 表面起伏影像，其加入濃度分別為 1 % 與 10 %，而對應不同奈米粒子濃度其測得表面粗糙度之值，在無摻奈米粒子標準薄膜為 9.51 nm，加入 1 % 下，POSS-SC₁₆、CdS-SC₁₂、CdS-SPh、PbS-OA 及 AuSC₁₂ 值分別為 11.9、9.4、14.3、13.3、16.1 nm，濃度 10 % 下，分別為 15.5、15.7、17.6、16.1、14.3 nm。由 AFM 表面形貌圖可觀察到，當濃度增加時其主動層的 domain size 有變大的趨勢，推測是因為奈米粒子聚集導致 domain size 變大。



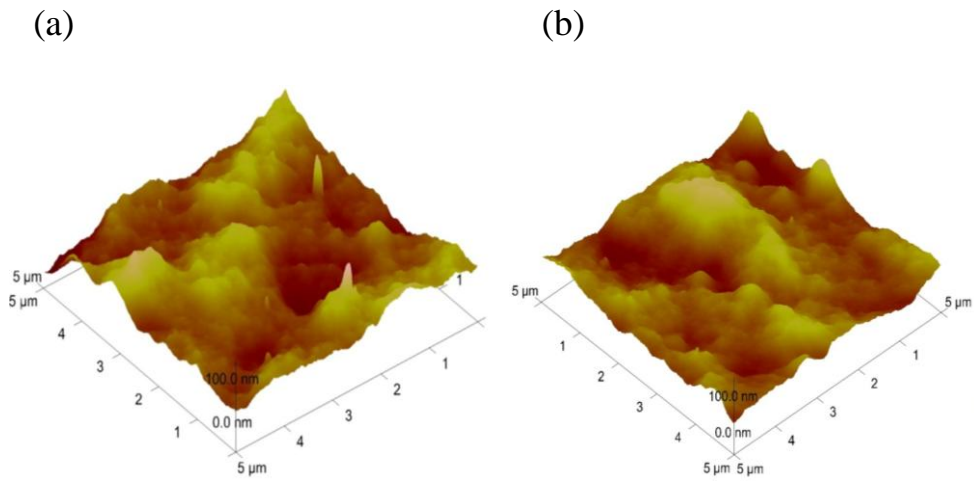
圖七十八、P3HT/PCBM 之 AFM 圖



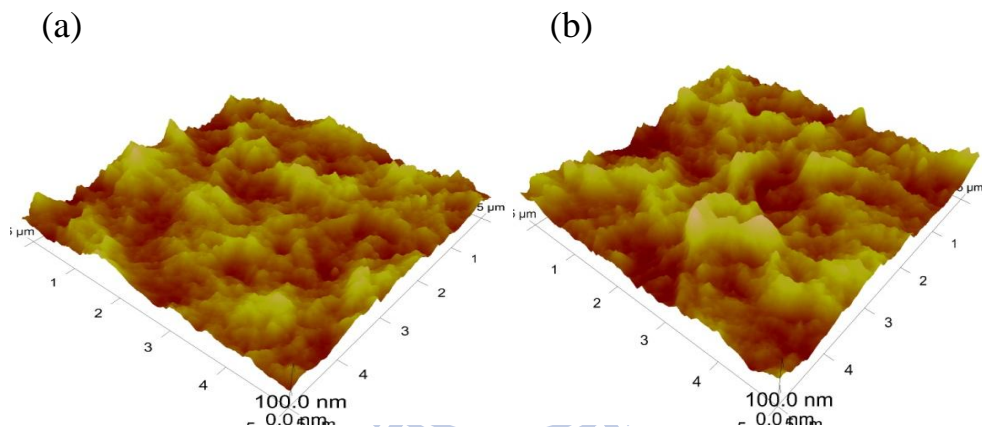
圖七十九、(a) 1 % CdS-SC₁₂/P3HT/PCBM，(b) 10 % CdS-SC₁₂/P3HT /PCBM 之 AFM 圖



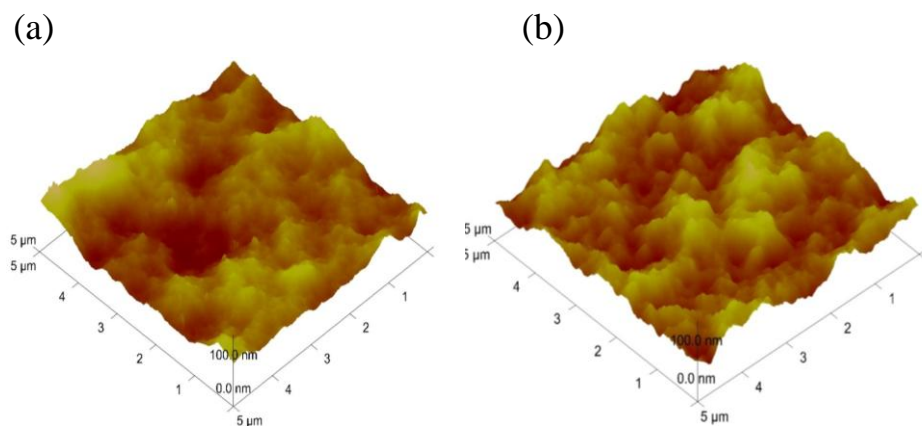
圖八十、(a) 1 % POSS-SC₁₆/P3HT/PCBM，(b) 10 % POSS-SC₁₆/P3HT /PCBM 之 AFM 圖



圖八十一、(a) 1 % Au-SC₁₂/P3HT/PCBM，(b) 10 % Au-SC₁₂/P3HT /PCBM 之 AFM 圖



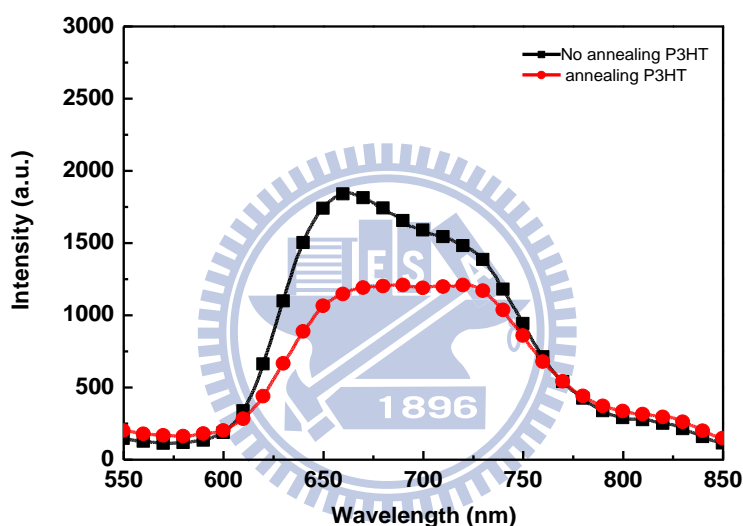
圖八十二、(a) 1 % CdS-SPh/P3HT/PCBM，(b) 10 % CdS-SPh/P3HT /PCBM 之 AFM 圖



圖八十三、(a) 1 % PbS-OA/P3HT/PCBM，(b) 10 % PbS-OA /P3HT /PCBM 之 AFM 圖

3-2-5 P3HT/PCBM/奈米粒子光激發光譜圖

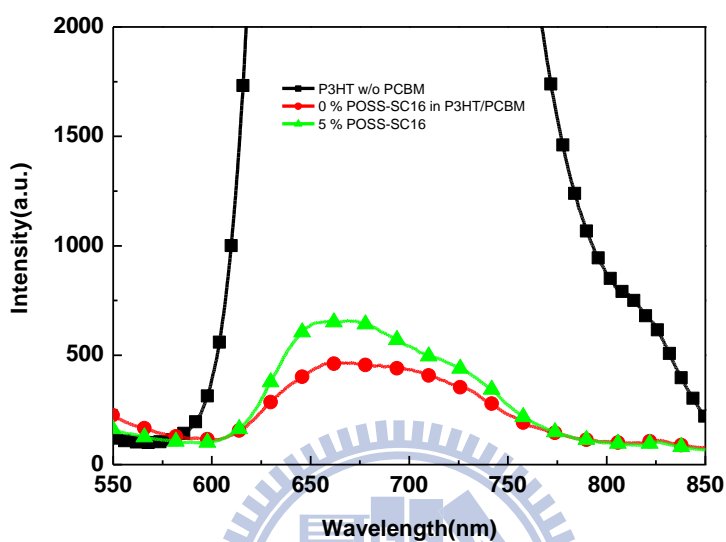
P3HT 的螢光光譜對其分子鏈堆疊的規則度相當敏感，當 P3HT 分子鏈排列規則性被破壞時，其螢光光譜強度會上升⁷⁶，因此我們將 P3HT 熱退火前後進行螢光光譜測量，作為對照組數據(圖八十四)。從實驗中可以發現經熱退火處理後 P3HT 放光有變弱的情形，驗證了 P3HT 聚集後 π - π 作用力更強，導致淬熄現象更明顯。



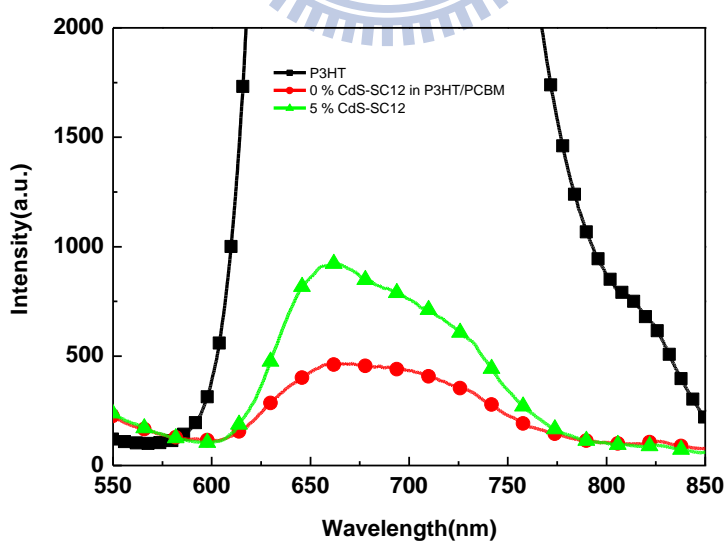
圖八十四、P3HT 熱退火前後混摻薄膜之光激發光譜圖

P3HT 與 PCBM 混摻後可觀察到明顯放光淬熄現象(圖八十五~八十九)，主要是因為 P3HT 吸收光子能量後產生的激子，與 PCBM 混摻後則可藉由材料間 LUMO 能階差將激子分離成電子與電洞，而電子會轉移至 PCBM 上造成 P3HT 放光淬熄 (luminescence quenching)。當 P3HT/PCBM 再加入 5 % 奈米粒子時，實驗發現發光不僅沒有減弱反而都有增強的情形(圖八十五~八十九)。推測主要是

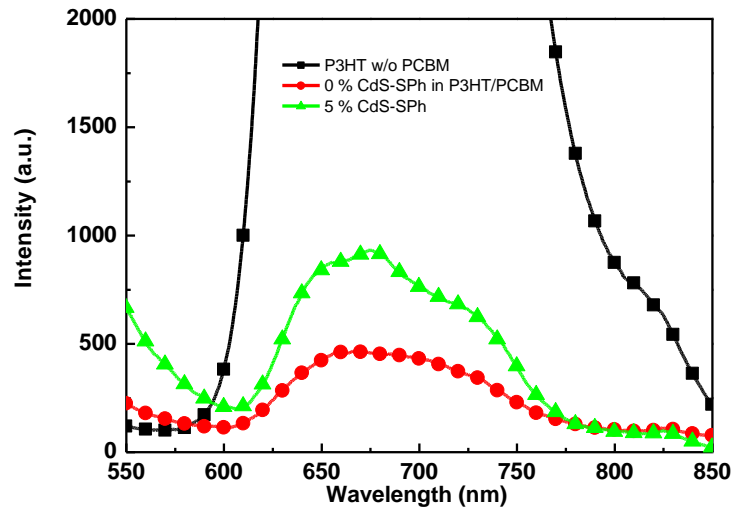
因為 P3HT 和 PCBM 之間電荷傳遞因為奈米粒子的存在而阻隔，使 P3HT 上的電荷比較不能有效的傳遞至 PCBM(即 P3HT 的螢光比較不會淬熄)，造成 P3HT 光激發光強度都呈現出增強的趨勢。



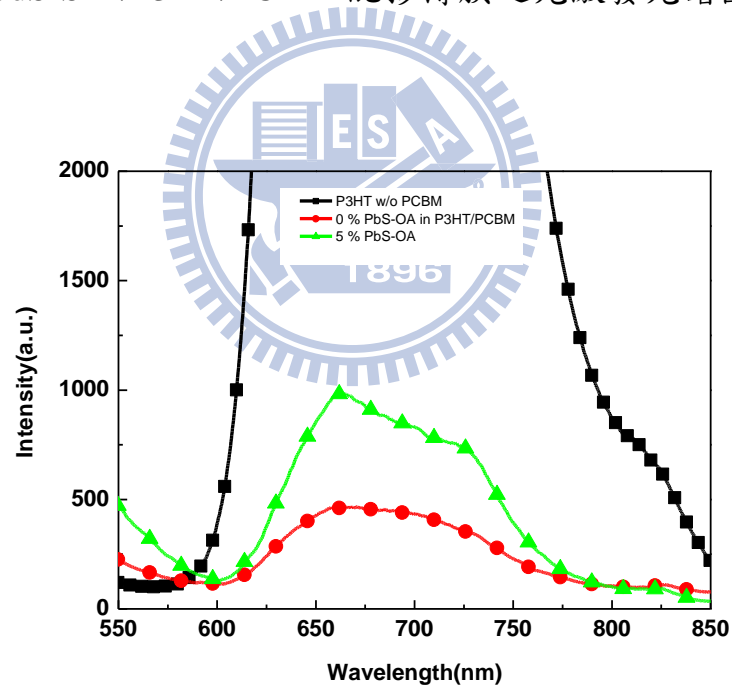
圖八十五、POSS-SC₁₆/P3HT/PCBM 混摻薄膜之光激發光譜圖



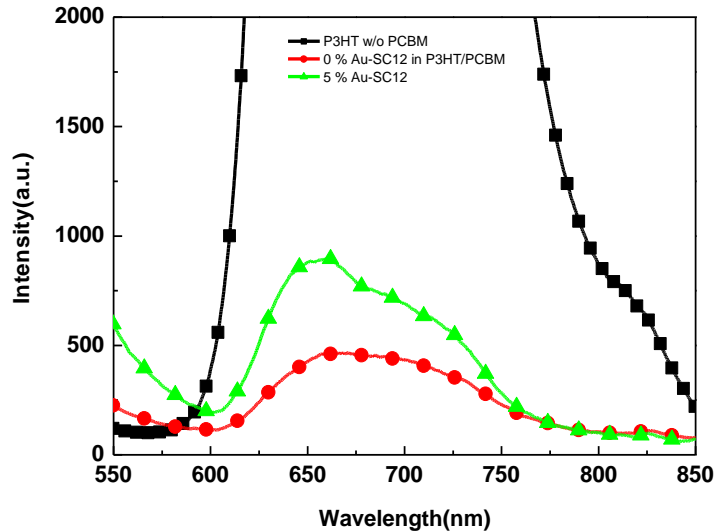
圖八十六、CdS-SC₁₂/P3HT/PCBM 混摻薄膜之光激發光譜圖



圖八十七、CdS-SPh/P3HT/PCBM 混摻薄膜之光激發光譜圖

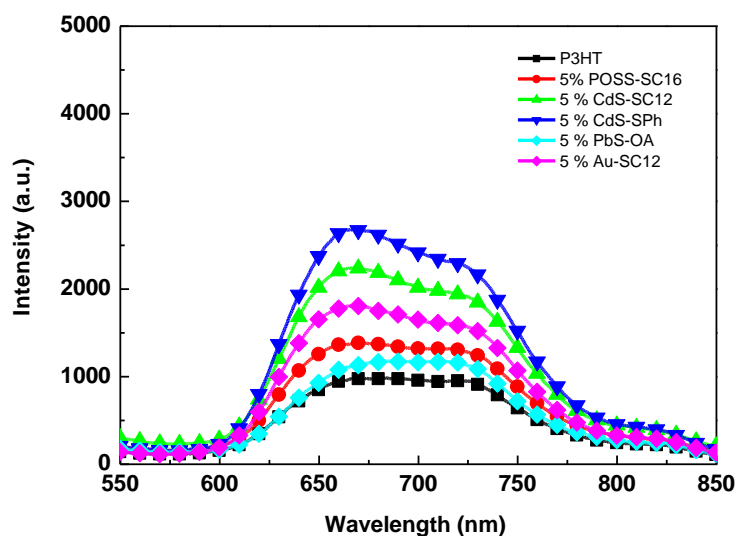


圖八十八、PbS-OA/P3HT/PCBM 混摻薄膜之光激發光譜圖



圖八十九、Au-SC₁₂/P3HT/PCBM 混摻薄膜之光激發光譜圖

以上的實驗觀察符合我們對太陽能電池中施體和受體材料的分析。施體和受體材料須有特定的條件：施體的 LUMO 能階要高於受體的 LUMO 能階至少要有 ~ 0.3 eV。本實驗中合成之 POSS-SC₁₆ 與 CdS-SPh 並不符合能階上之要求，而 CdS-SC₁₂、Au-SC₁₂ 與 PbS-OA 因外圍包覆 SC₁₂ 與 OA 電荷傳導能力較差之材料，也阻絕了與 P3HT 近距離的接觸，減少奈米粒子去拆解 P3HT 激發子成電子與電洞的可能性。實驗上我們有測試了沒有 PCBM 存在之下，P3HT 摻混了五種奈米粒子之後光激發光強度改變之情形(見圖九十)。無論是那種隨奈米粒子加入，均可發現 P3HT 光激發光強度都呈現出增強的情形，符合了我們上述的推斷(這些奈米粒子與 P3HT 之間缺乏有效的電荷傳遞)，P3HT 因為奈米粒子的加入影響了熱退火後的規則排列，這因素造成了 P3HT 光激發光的強度增強。



圖九十、混摻 5 % 不同種類奈米粒子於 P3HT 之光激發光譜圖

3-2-6 POSS-SC₁₆、CdS-SC₁₂、CdS-SPh、PbS-OA 及 Au-SC₁₂ 奈米粒

子混摻於 P3HT/PCBM 之光電特性分析

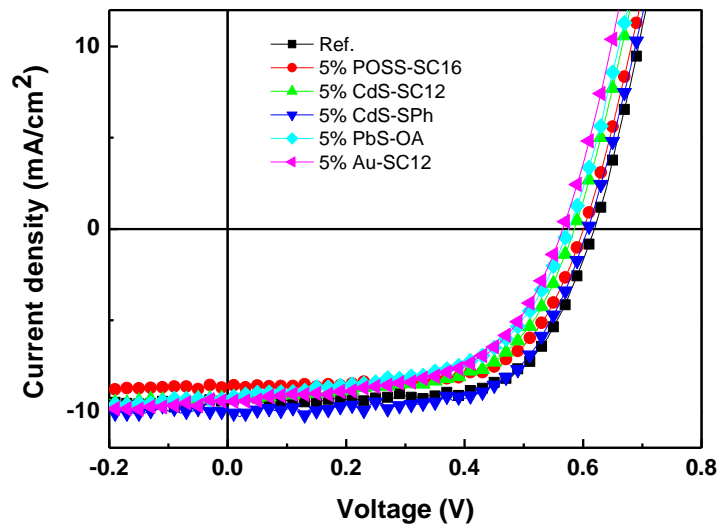
元件製程條件是利用溶劑處理製程⁴¹，藉由高沸點溶劑在飽和蒸汽壓下，使得主動層 P3HT/PCBM 薄膜可以慢速形成而得到較佳表面形態 (morphology)，且使 P3HT 高分子鏈能緊密且有序排列在主動層，進而讓元件整體光電轉換效率能提升。詳細元件製程之操作請參閱之前實驗操作部份。

為了觀察其不同種類奈米粒子對功率轉換效率的影響，元件製作先選用 5 % 奈米粒子進行混摻，比較不同種類奈米粒子之間的變化，表十為混摻 5 % 不同種類奈米粒子於 P3HT/PCBM 所量測的光電特性數據，圖九十一為 J-V 曲線圖，圖九十二為 IPCE 圖，圖九十

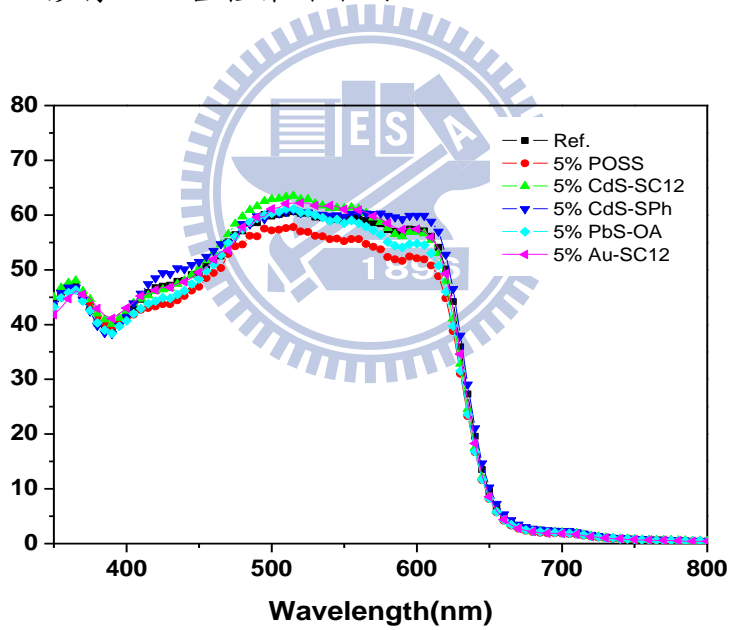
三為暗電流圖。為比較加入奈米粒子與未加入奈米粒子之差異，表中標示之 Ref. 為不混摻任何奈米粒子之 P3HT/PCBM 標準元件，其餘為加入不同種類奈米粒子數據。可觀察加入 5 % 時，功率轉換效率(η_{pc}) 不僅沒有提升，反而都呈現下降的趨勢。這可能是因為奈米粒子造成 P3HT 和 PCBM 之間傳遞電荷受到阻礙，降低了電子與電洞的拆解。除了 CdS-SPh 外，其餘奈米粒子外面皆包覆有阻隔價荷傳遞的長碳鏈烷基，此類奈米粒子表面包覆有機材料也阻絕了與 P3HT 近距離的接觸，減少奈米粒子去拆解 P3HT 激發子成電子與電洞的可能性。

表十、混摻 5 % 不同種類奈米粒子所量測之光電特性數據

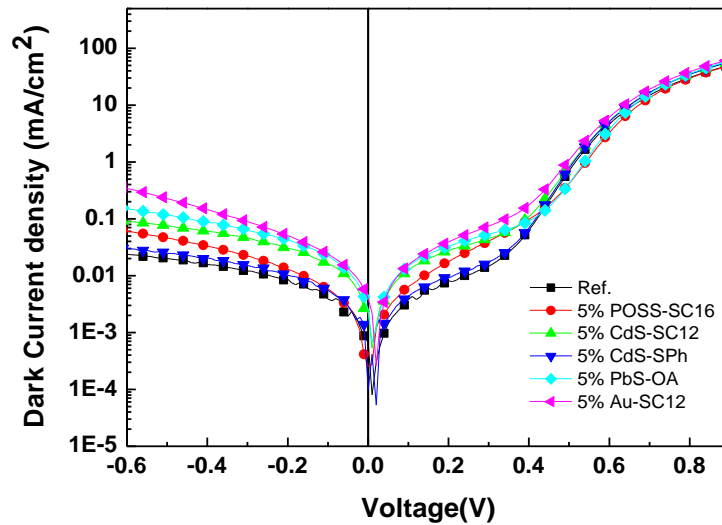
sample	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)	R_{sh} (Ω *cm ²)	R_s (Ω *cm ²)
Ref.	9.5	0.62	66.1	3.89	1.46	4.9
5%POSS-SC ₁₆	8.7	0.61	65.1	3.45	1.76	4.8
5 %CdS-SC ₁₂	9.36	0.59	60	3.31	0.61	4.1
5 %CdS-SPh	9.91	0.61	63.8	3.86	3.25	5.2
5 %PbS-OA	9.1	0.58	56.5	2.99	0.37	4.9
5 %Au-SC ₁₂	9.4	0.57	56.4	3.03	0.41	3.9



圖九十一、混摻有 5 % 各種奈米粒子之 P3HT/PCBM J-V 圖



圖九十二、混摻有 5 % 各種奈米粒子之 P3HT/PCBM IPCE 圖



圖九十三、混摻有 5 % 各種奈米粒子之 P3HT/PCBM 暗電流圖

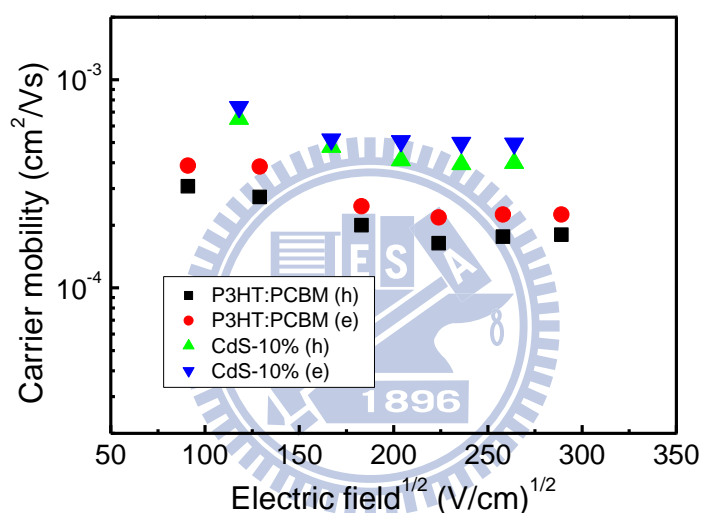
深入分析加入 5 % 各種奈米粒子的 P3HT/PCBM 元件之電性參數，可看到除了 POSS-SC₁₆ 與 CdS-SPh 兩種奈米粒子之外，並聯電阻(R_{Sh})皆變的較小，這是元件有較明顯的漏電現象的表徵，也符合其有較小的開路電壓，從暗電流圖（見圖九十三）可發現，暗電流以 Au-SC₁₂ 和 PbS-OA 的明顯較大（符合其 V_{oc} 與 R_{Sh} 是最小的兩個），其暗電流愈大可能造成電子電洞再結合的機率增加，而造成 V_{oc} 為所有元件中最低的兩個⁷⁷。雖然 PbS-OA 與 Au-SC₁₂ 兩者皆可增加電池對太陽光的吸收，但就吸收強度來說，兩者是遠小於 P3HT/PCBM 的吸收強度，且效率在此部分沒有提升，主要是因為 PbS-OA 的 HOMO 的能階較高，扮演了捕捉 (trap) 電洞的角色，造成效率沒有提升，反倒是下降最嚴重的一個。Au-SC₁₂ 奈米粒子也有 HOMO 能階上類似

的問題，有混摻 Au-SC₁₂ 奈米粒子的太陽能電池功率轉換效率是第二低的一個。

另外我們比較 CdS-SC₁₂ 與 POSS-SC₁₆ 兩種奈米粒子，此兩種奈米粒子外面皆包覆長碳鏈烷基，差別在於奈米粒子中心材料不一樣。我們的實驗數據顯示，兩者在 HOMO/LUMO 能階上有很大的不同，較深的 HOMO 能階與較高的 LUMO 能階造成 POSS-SC₁₆ 並無法傳遞電子也不易傳遞電洞，雖不會像 Au-SC₁₂ 或 PbS-OA 有捕捉 (trap) 電洞的現象，但也無法扮演傳遞的角色。但 CdS-SC₁₂ 之 HOMO 與 LUMO 則與 P3HT 與 PCBM 較匹配，導致在光電流 (短路電流) 上優於 POSS-SC₁₆。事實上 POSS-SC₁₆ 元件是在所有的元件中具有最小短路電流的一個。

CdS-SC₁₂ 與 CdS-SPh 兩種奈米粒子，最大差別在於表面包覆有機硫醇的不同，一種為不具價荷傳導能力的長碳烷鏈，另一種則為稍具價荷傳導能力的苯環結構，CdS-SPh 奈米粒子增加主動層的太陽光吸收能力有限，但是其在 550-600 nm 的光電轉換效率 (IPCE) (圖九十二)和功率轉換效率 (η_{pc}) 又比 CdS-SC₁₂ 還要來得高，可能原因是 CdS-SPh 奈米粒子的摻入增加了元件電子傳遞到陰極，電洞傳遞到陽極的能力所造成，且 CdS-SPh 是在所有的元件中具有最大短路電流的一個。從 TOF 價荷載子遷移率量測中發現當混摻 CdS-SPh 奈米

粒子下，確實皆提升了電子與電洞傳導能力(見圖九十四)，這也是為什麼造成兩種奈米粒子在功率轉換效率上出現比較不同的原因，事實上，CdS-SPh 是我們所測試的各式奈米粒子中表現(功率轉換效率)最好的一個，這跟 CdS-SPh 有增加價荷載子遷移率有關連性。CdS-SPh 是我們測試太陽能電池中，唯一一個表面覆蓋不是飽合長碳鏈的奈米粒子。



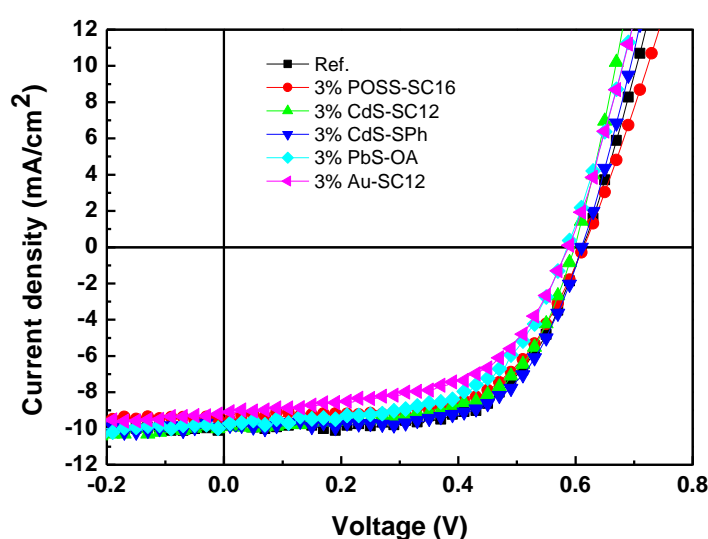
圖九十四、混摻 0 % 及 10 % CdS-SPh 電子電洞移動率

從文獻回顧可知⁴⁵⁻⁴⁸，當奈米粒子量多時，並無法能有效的提升效率，故我們將奈米粒子混摻濃度降低到 3 %，來觀察 P3HT/PCBM 太陽能電池的結果。表十一為混摻有 3 % 不同種類奈米粒子於 P3HT/PCBM 所量測的光電特性數據，圖九十五為 J-V 曲線圖，圖九十六為 IPCE 圖，圖九十七為暗電流圖。當濃度降低至 3 % 時，所有混摻有奈米粒子 P3HT/PCBM 元件皆呈現比混摻濃度是 5 % 時有較佳

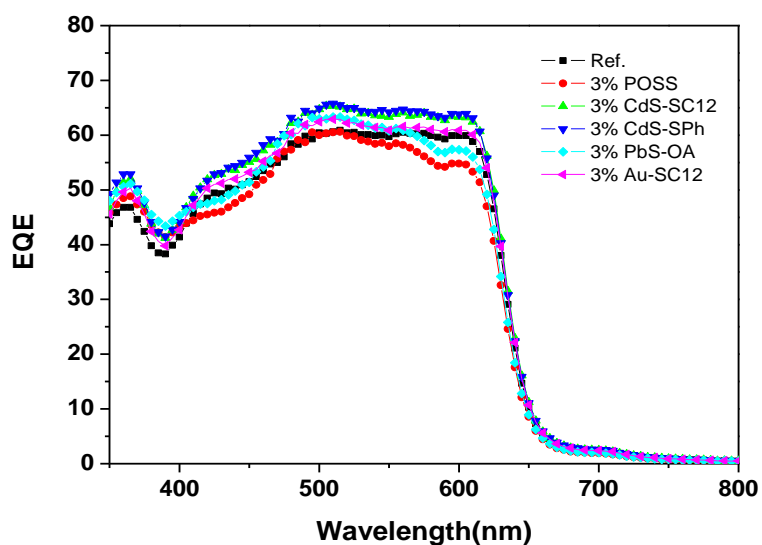
的功率轉換效率。這也符合我們從電子顯微鏡發現，當濃度愈高時，奈米粒子易形成過度嚴重聚集，此嚴重聚集可能減少了材料彼此接觸面積，降低電子電洞對拆解，以及阻隔電洞或電子傳到陽極或陰極收集。實驗數據顯示當元件奈米粒子摻混量減少時，各元件的光電流(短路電流)都有上升的變化，而暗電流則都是下降的改變。然而就功率轉換效率而言，仍然無法得到比 P3HT/PCBM 標準元件更高的結果。

表十一、混摻 3 % 不同種類奈米粒子所量測之光電特性數據

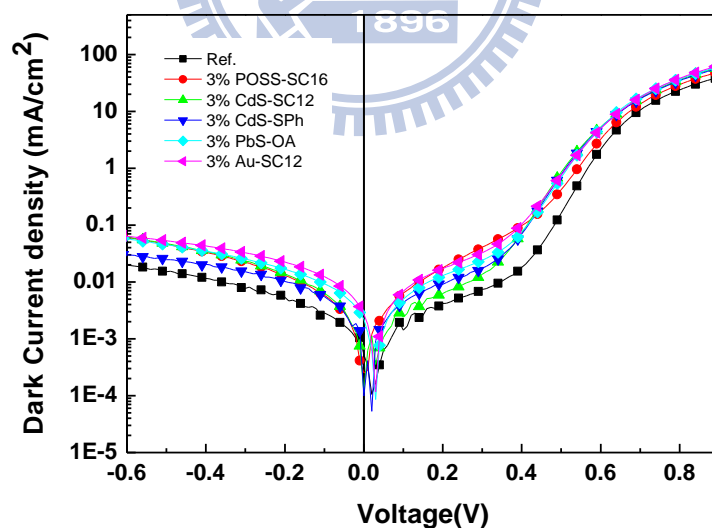
sample	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)	R_{sh} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Ref.	9.60	0.63	66.4	4.01	5.39	4.5
3% POSS-SC ₁₆	9.19	0.62	62.7	3.57	1.45	8.3
3 % CdS-SC ₁₂	10.05	0.6	60.8	3.67	0.82	3.8
3 % CdS-SPh	10.07	0.62	62.7	3.91	1.24	5.5
3 % PbS-OA	9.66	0.59	58.3	3.32	0.54	5.8
3 % Au-SC ₁₂	9.74	0.58	59.7	3.38	0.44	3.5



圖九十五、混摻有 3 % 各種奈米粒子之 P3HT/PCBM J-V 圖



圖九十六、混摻有 3 % 各種奈米粒子之 P3HT/PCBM IPCE 圖



圖九十七、混摻有 3 % 各種奈米粒子之 P3HT/PCBM 暗電流圖

第四章 結論

本研究成功的合成出四種具有不同性質的奈米粒子:多面體矽倍半氧寡聚物 (POSS-SC₁₆)、硫化鎘 (CdS-SC₁₂)、硫化鉛 (PbS-OA)、金 (Au-SC₁₂)。再分別以吸收光譜圖、穿透式電子顯微鏡鑑定其光學性質與粒徑大小，並確定實驗中有成功合成出四種奈米粒子。之後將四種奈米粒子與覆蓋硫酚的硫化鎘奈米粒子 (CdS-SPh) 依不同比例加入 P3HT/PCBM 異質界面太陽能電池中，製作一系列的元件與分析。

經由元件量測，可確認將少數奈米粒子加入 P3HT/PCBM 主動層中，皆可成功的製作出單層異質界面太陽能電池，且都保有太陽能光電的特性。當加入 5 % 奈米粒子於 P3HT/PCBM 混摻太陽能電池時，CdS-SPh 會使短路電流增加，開路電壓則較不受影響，POSS-SC₁₆ 短路電流雖稍微降低，仍不影響開路電壓值，但加入 CdS-SC₁₂、Au-SC₁₂、PbS-OA 於 P3HT/PCBM 混摻時，皆發現並聯電阻變小(漏電情形變大)，暗電流也有增加的趨勢(開路電壓下降)，以 Au-SC₁₂、PbS-OA 兩者較嚴重。在 5 % 下加入的奈米粒子以 CdS-SPh 元件有最佳的短路電流 9.91 mA/cm^2 以及有較佳的功率轉換效率 3.86 %。

當濃度降低至 3 % 時，所有奈米粒子皆發現比濃度 5 % 時功率轉換效率較佳，也符合我們從電子顯微鏡發現，當濃度愈高時，奈米粒

子易形成過度嚴重聚集，可能減少了材料彼此接觸面積，降低電子電洞對拆解，以及阻隔電洞或電子傳到陽極或陰極收集，都可能影響到整體的功率轉換效率。



參考文獻

1. R. E. Smalley, *Energy & NanoTechnology Conference, Rice University*, **2003**, May 3.
2. A. E. Becquerel, *Acad. Sci.* **1839**, 9, 145.
3. D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, *J. Appl. Phys.* **1954**, 25, 676.
4. 黃建昇, 工業材料雜誌, **2003**, 11 月, 150.
5. M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, *Res. Appl.* **2011**, 19, 84.
6. C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, 11, 15.
7. S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1324.
8. <http://www.konarka.com>.
9. P. Péchy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi, M. Gratzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123,1613.
10. M. Gratzel, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 6841.
11. B. O'Regan, M. Gratzel, *Nature* **1991**, 353, 737.
12. Y. J. Cheng, S. H. Yang, C. S. Hsu, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 5868.
13. C. J. Brabec, G. Zerza, G. Cerullo, S. De Silvestri, S. Luzzati, J. C. Hummelen, S. Sariciftci, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 340, 232.
14. <http://org.ntnu.no/solarcells/pages/Chap.2.php?part=1>.
15. H. Hoppe, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Res.* **2004**, 19, 1924.

16. W. W. Yu, X. Peng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2368.
17. M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 801.
18. L. O. Brown, J. E. Hutchison, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 882.
19. T. Teranishi, S. Hasegawa, T. Shimizu, M. Miyake, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1699.
20. T. Shimizu, T. Teranishi, S. Hasegawa, M. Miyake, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 2719.
21. M. J. Hostetler, J. E. Wingate, C. J. Zhong, J. E. Harris, R. W. Vachet, M. R. Clark, J. D. Londono, S. J. Green, J. J. Stokes, G. D. Wignall, G. L. Glish, M. D. Porter, N. D. Evans, R. W. Murray, *Langmuir* **1998**, *14*, 17.
22. C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1025.
23. J. Rockenberger, L. Troger, A. Kornowski, T. Vossmeier, A. Eychmuller, J. Feldhaus and W. Weller, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2691.
24. C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706.
25. A. Agostiano, M. Catalanob, M. L. Curric, M. D. Monicaa, L. Della Manna, L. Vasanelli, *Micron* **2000**, *31*, 253.
26. C. -Y. Kuo, M. -S. Su, Y. -C. Hsu, H. -N. Lin, K. -H. Wei, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 3555.
27. M. A. Hines, G. D. Scholes, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1844.
28. 黃民揚, 國立台灣科技大學化學工程學系, 碩士論文, **2009**.

29. C. Zhang, F. Babonneau, C. Bonhomme, R. M. Laine, C. L. Soles, H. A. Hristov, A. F. Yee, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8380.
30. K. M. Coakley, M. D. McGehee, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4533.
31. H. Kallmans, M. Pope, *J. Chem. Phys.* **1958**, *30*, 585.
32. A. K. Ghosh, T. Feng, *J. Appl. Phys.* **1978**, *49*, 5982.
33. C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183.
34. G. Yu, C. Zhang, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *64*, 1540.
35. J. J. M. P. Halls, K., R. H. Friend, S. C. H. Moratti, A. B., *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 3120.
36. N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science* **1992**, *258*, 1474.
37. N. S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V. I. Srdanov, A. J. Heeger, G. Stucky, F. Wudl, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *62*, 585.
38. G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science* **1995**, *270*, 1789.
39. W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1617.
40. J. Y. Kim, S. H. Kim, H. H. Lee, K. Lee, W. Ma, X. Gong, A. J. Heeger, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 572.
41. G. Li, V. Shortriya, J. Huang, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 864.
42. X. Yang, J. Loss, S. C. Veenstra, W. J. H. Verhees, M. M. Wienk, J. M. Kroon, M. A. J. Michels, R. A. J. Janssen, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 4.
43. J. Peet, C. Soci, R. C. Coffin, T. Q. Nguyen, A. Mikhailovsky, D. Moses, G. C. Bazan, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 252105.

44. J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger, G. C. Bazan, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 497.
45. K. Kim, D. L. Carroll, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 203113.
46. B. V. K. Naidua, J. S. Parka, S. C. Kima, S. M. Parka, E. J. Leea, K. J. oona, S. J. Leea, J. W. Leeb, Y. S. Galc, S. H. Jina, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **2008**, *92*, 397.
47. M. Y. Chang, Y. F. Chen, Y. -S. Tsai, K. M. Chib, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, 234
48. K. Topp, H. Borchert, F. Johnen, A. V. Tunc, M. Knipper, E. von Hauff, J. Parisi, K. Al-Shamery, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 3981.
49. W. U. Huynh, J. J. Dittmer, A. P. Alivisatos, *Science* **2002**, *295*, 2425
50. L. Han, D. Qin, X. Jiang, Y. Liu, L. Wang, J. Chen, Y. Cao, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 4736
51. B. Sun, N. C. Greenham, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 3557
52. B. Sun, H. J. Snaih, A. S. Dhoot, S. Westenhoff, N. C. Greenham, *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 014914
53. N. C. Greenham, X. G. Peng, A. P. Alivisatos, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 17628
54. L. Wang, Y. S. Liu, X. Jiang, D. H. Qin, Y. Cao, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 9538
55. C.Y. Kwong, A. B. Djurisic, P. C. Chui, K.W. Cheng, W. K.Chan, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384* , 372
56. T. -W. Zeng, Y. -Y. Lin, C. -W. Chen, W. -F. Su, C. -H. Chen, S. -H. Liou, H. -Y. Huang, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 5387
57. Y. -Y. Lin, T. -H. Chu, C. -C. Chen, W. -F. Su, *Appl. Phys. Lett.* **2008**,

- 92, 053312.
58. Y. -Y. Lin, T. -S. Chu, S. -S. Li, C. -H. Chuang, C. -H. Chang, W. -F. Su, C. -P. Chang, M. -W. Chu, C. -W. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3644
59. W. J. E. Beek, L. H. Slooff, M. M. Wienk, J. M. Kroon, R. A. J. Janssen, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1703
60. W. J. E. Beek, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1009
61. S. A. McDonald, G. Konstantatos, S. Zhang, P. W. Cyr, E. J. D. Klem, L. Levina, Sargent E. H. Sargent, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 138
62. D. Cui, J. Xu, T. Zhu, G. Paradee, S. Ashok, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 183111
63. E. Arici, H. Hoppe, F. Schffler, D. Meissner, M. A. Malik, N. S, Sariciftci, *Thin Solid Films* **2004**, *451-452*, 612
64. Y. -Y. Lin, D. -Y. Wang, H. -C. Yen, H. -L. Chen, C. -C. Chen, C. -M. Chen, C. -Y. Tang, C. -W. Chen, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 405207
65. E. Kymakis¹, N. Kornilios and E. Koudoumas, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2008**, *41*, 165110
66. M. -C. Wua, Y. -Y. Lin, S. Chen, H. -C. Liao, Y. -J. Wua, C. -W. Chen, Y. -F. Chen and W. -F. Su, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *468*, 64.
67. http://www.ac-2.com/AC_En/inst.html
68. <http://web1.knvs.tp.edu.tw/AFM/ch4.htm>
69. H. Xu, B. Yang, X. Gao, C. Li, S. Guang, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *101*, 3730.
70. 吳民耀; 劉威志, *物理雙月刊*, **2006**, 28.
71. R. L. Whetten, J. T. Khoury, M. M. Alvarez, S. Murthy, L. Vezmar,

Z. L. Wang, P. W. Stephen, C. L. Cleveland, W. D. Luedtke, U.

Landman, *Adv. Mater.*, **1996**, 5, 428.

72. I. In, Y. W. Jun, Y. J. Kim, S. Y. Kim, *Chem. Commun.* **2005**, 800

73. J. Pommerehne, H. Vestweber, W. Guss, R. F. Mahrt, H. Bassler, M.

Porsch, J. Daub, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 551.

74. G. Li, Y. Yao, H. Yang, V. Shrotriya, G. Yang, Y. Yang, *Adv. Funct.*

Mater. **2007**, 17, 1636.

75. Y. J. He, G. J. Zhao, B. Peng, Y. F. Li, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20,

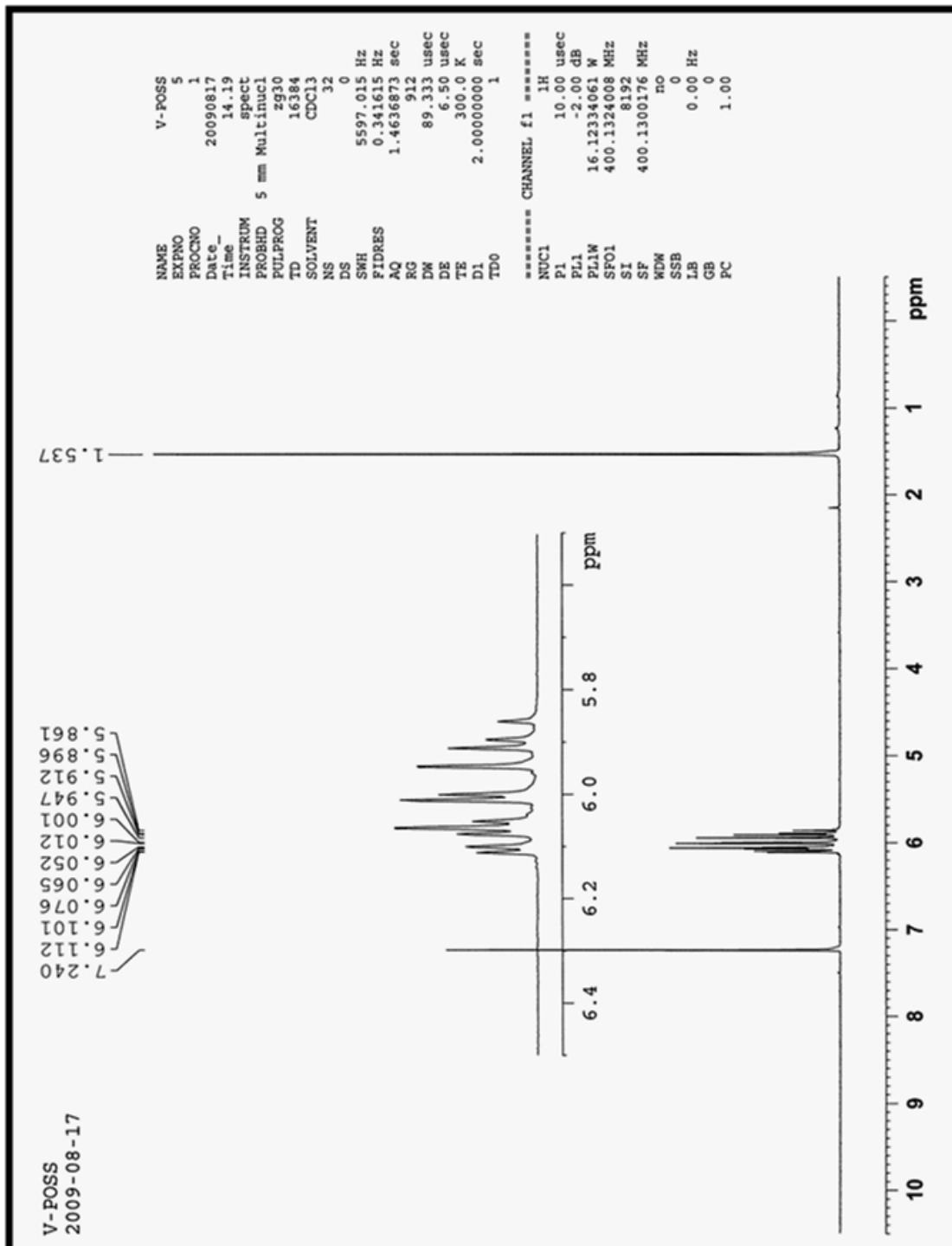
3383.

76. W. J. E. Beek, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *Adv. Funct. Mater.*

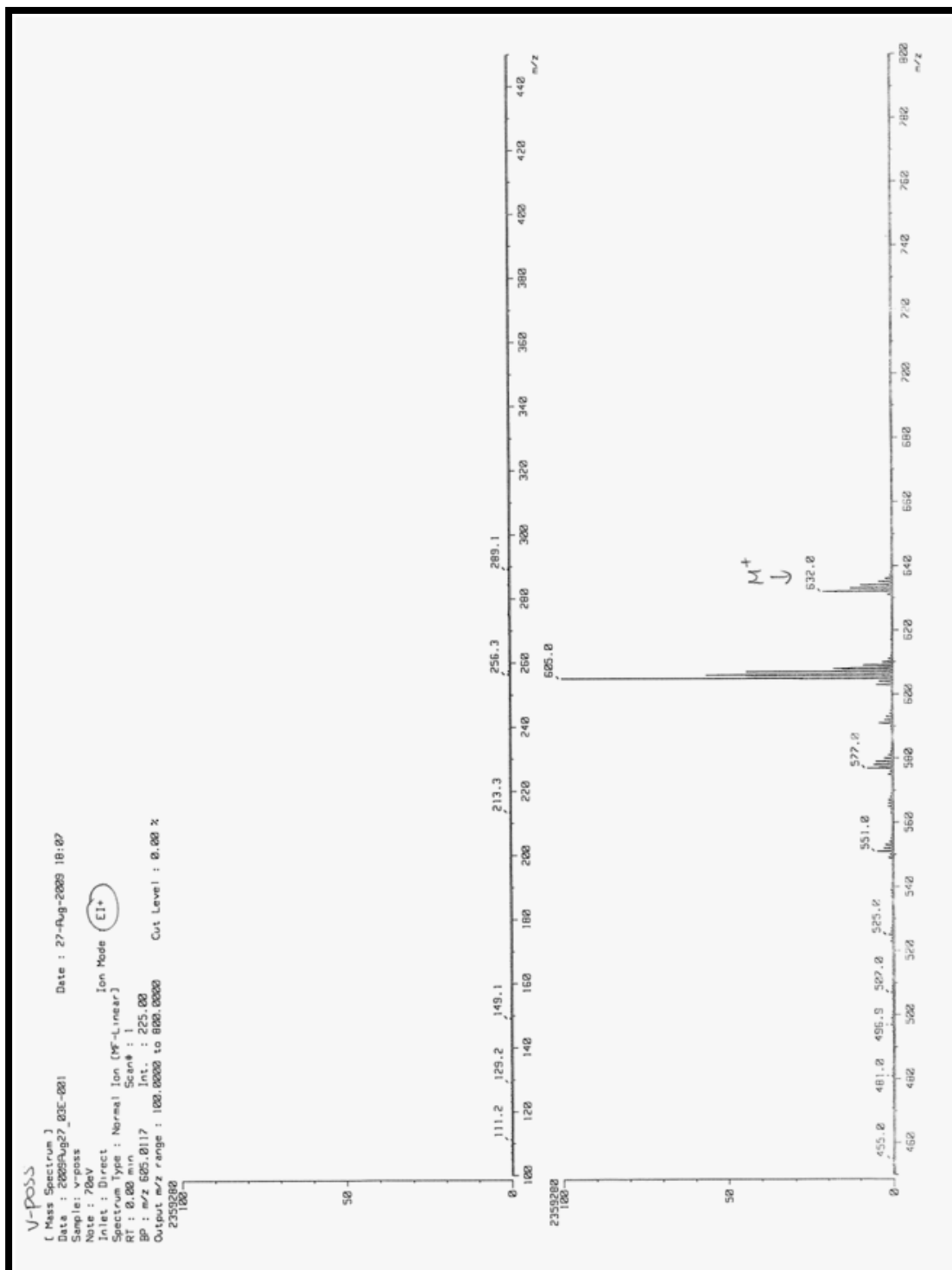
2006, 16, 1112.



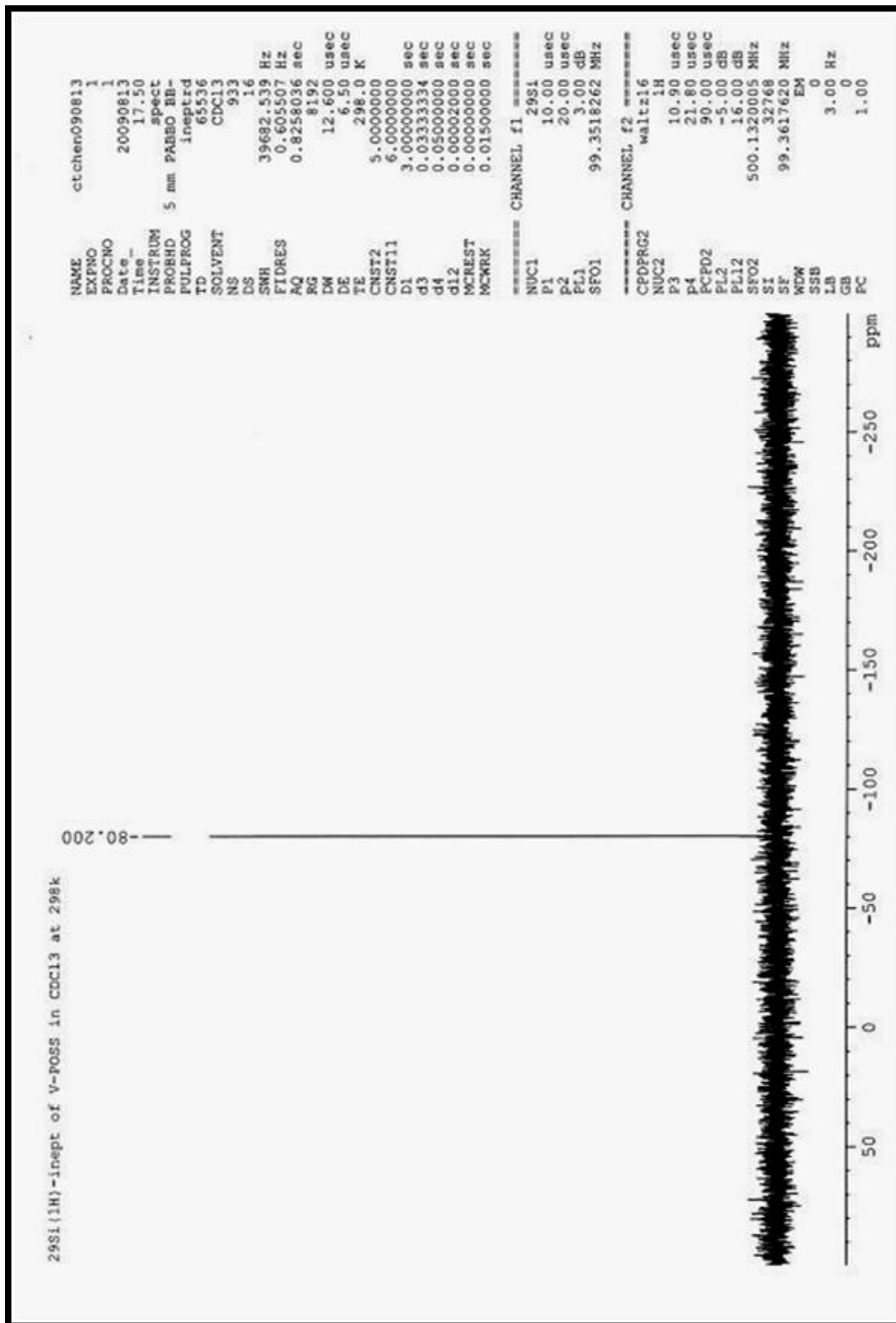
附錄



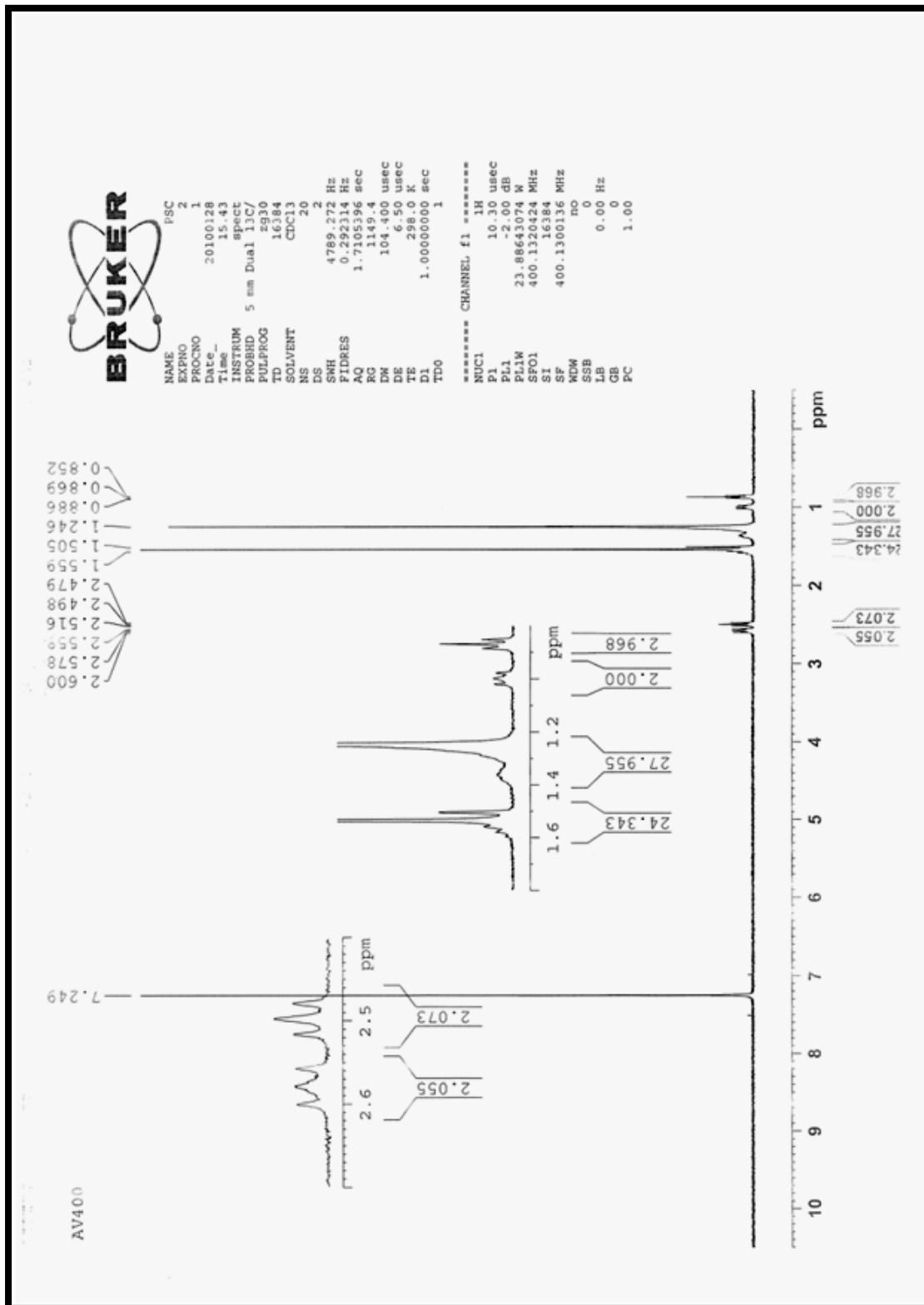
附錄 1. ¹H NMR spectrum of OvPOSS



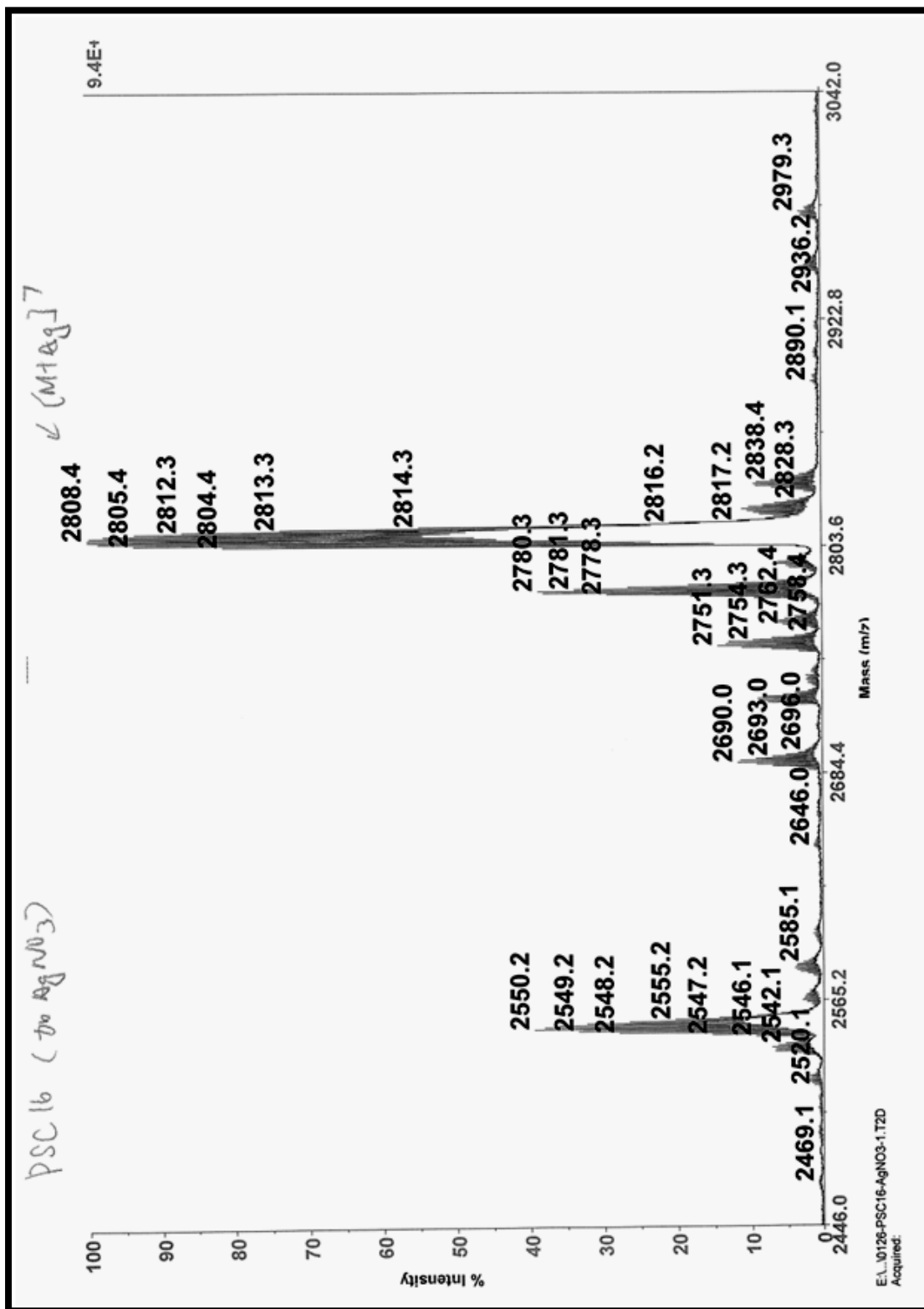
附錄 2. Mass spectrum of OvPOSS



附錄 3. ^{19}Si NMR spectrum of OvPOSS



附錄 4. ^1H NMR spectrum of POSS-SC₁₆



附錄 5. Mass spectrum of POSS-SC₁₆



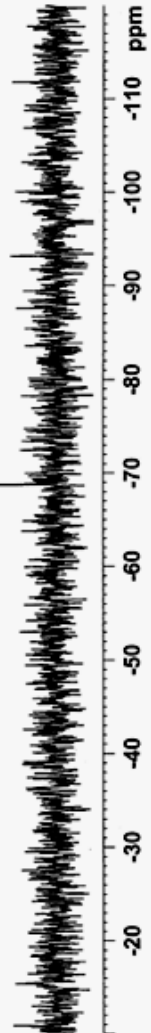
```

NAME          ctchen110622
EXPNO         1
PROCNO        1
Date_         20110624
Time_         0.44
INSTRUM       spect
PROBHD        5 mm PABBO BB
PULPROG       ineptd
TD            32768
SOLVENT       CDCl3
NS            1179
DS            16
SWH           14880.952 Hz
FIDRES        0.454131 Hz
AQ            1.1010548 sec
RG            2048
DW            33.600 usec
DE            6.50 usec
TE            297.6 K
CNS12         5.0000000
CNS11         6.0000000
D1            3.0000000 sec
d3            0.0333334 sec
d4            0.0500000 sec
dl2           0.0002000 sec
MCREST        0.0000000 sec
MCWRK         0.0150000 sec

***** CHANNEL f1 *****
NUC1          29Si
P1            10.00 usec
P2            20.00 usec
PL1           3.00 dB
SFO1          99.3543099 MHz

***** CHANNEL f2 *****
CFDPRG2       waitz16
NUC2          1H
P3            10.50 usec
P4            21.80 usec
PCPD2         90.00 usec
PL2           -5.00 dB
PL12          16.00 dB
SFO2          500.1320005 MHz
SI            32768
SF            99.3617620 MHz

*****
WDW           EM
SSB           0
LB            3.00 Hz
GB            0
PC            1.00
  
```



附錄 6. ¹⁹Si NMR spectrum of POSS-SC₁₆