

第一章緒論

1.1 染料敏化太陽能電池簡介

1.1.1 染料敏化太陽能電池發展和回顧

半導體染料敏化技術最早可以回溯到 19 世紀末的攝影顯像術，應用在 photography 上的鹵化銀能隙為 2.7~3.2eV，沒辦法有效的吸收大於 460nm 波長的光能。1883 年 Vogel 藉由染料敏化後的鹵化銀感光乳劑，利用染料分子去捕捉可見光區的光能，有效地將底片的響應光譜擴大到紅光及紅外光範圍，為染料敏化技術¹。1965 年到 1968 年，Namba 和 Hishiki²，Tributsch 和 Gerischer³⁻⁵ 等人利用氧化鋅作為吸附染料的半導體。在 1980 年後 Brad 等人開始探討半導體薄膜上面的染料敏化性質，發現 metallophthalocyanines 在 TiO₂ 及 WO₃ 上有 10⁻²~10⁻³ 的光電轉換效率⁶。Gleria 和 Memming 兩人首次將 ruthenium polypyridine complexes 和高能隙的 SnO₂ 搭配^{7,8}，Clark 和 Sutin 則選用 TiO₂ 作為吸附染料的半導體材料⁹。由於此時的研究主要都集中在平東電極上，染料對半導體表面的附著較差（大部分為物理吸附），故半導體僅能吸附一層染料分子，且由於相對表面積較小，半導體表面單層染料分子無法有效捕獲光能，因此光電轉換效率大約都在 0.1% 以下。但是若將染料層變厚（多層吸附），則內層染料分子會阻礙外層染料的電子轉移過程，反而會增加系統的電阻，卻無法增加光電流，光電轉換效率始終在 1% 以下，這也是 20 世紀 90 年代以前限制染料敏化太陽能電池發展的主因之一。

1991 年瑞士洛桑工科學院的 M. Gratzel 利用了奈米粒二氧化鈦半導體薄膜電極有效地提升可吸附的表面積，克服了電極因為吸附表面積小而造成光捕獲效率差的缺點。以 10nm 的二氧化鈦奈米粒薄膜為例，其總表面積可增函 2000 倍以

上。1991 年 M. Gratzel 將金屬鈦錯合物染料吸附在奈米粒二氧化鈦薄膜上，製成電池，其光電轉換效率高達 7.1%，也因此種染料敏化太陽能電池的成本低廉、製備簡單，便開始吸引眾多研究者的目光，近年來更被視作下一代太陽能電池的代表。

1.1.2 染料敏化太陽能電池之工作原理及組成架構

染料敏化太陽能電池為三明治的結構，其基本組成結構包含了：(1) 透明導電氧化物(transparent conducting oxide, TCO) / 多孔性TiO₂奈米薄膜(nanocrystalline semiconductor)作為工作電極 (2)光敏染料(photosensitizer) (3)電解質(electrolyte) (4)鉑對電極(Pt counter electrode)。

電子在 DSSC 各界面的傳遞過程如圖 1.1 所示。圖中①~⑤為工作機制，⑥~⑧為損耗機制。①染料分子以化學鍵的方式吸附於多孔性無機 TiO₂ 半導體薄膜，當其吸收光能後，染料上的電子會從基態躍升至激發態；②染料激發態的電子迅速注入 TiO₂ 之導帶(conduction band, CB)，而形成染料正離子(S⁺)；③TiO₂ 導帶上的電子傳至 TCO 後經由外部電路傳遞至鉑對電極；④失去電子的染料正離子可從電解液的氧化反應獲得電子而還原至基態；⑤電解質在此扮演電洞傳媒(hole-transport material, HTM)的角色，獲得由外部電路傳至鉑對電極的電子藉由對電極上鉑的催化而進行電解質的還原反應。此五步驟稱為 DSSC 的工作機制，以下會分別詳細介紹各工作機制所需的反應時間^{11,12}：

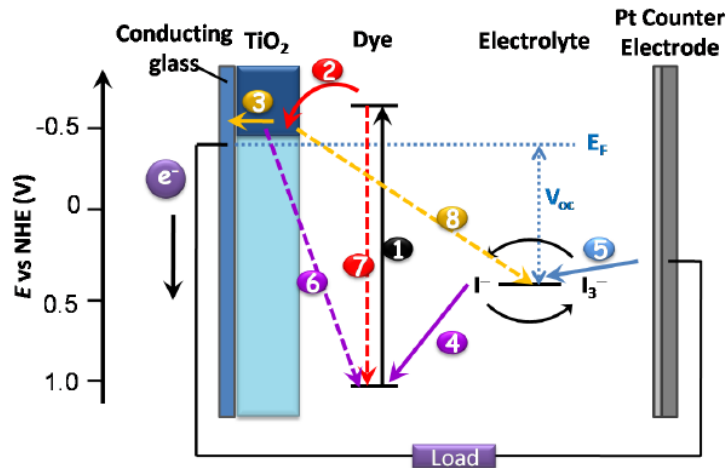


圖 1.1 染料敏化太陽能電池工作原理之示意圖。¹⁰

$$\textcircled{1} \text{ 光激發反應(Photoexcitation) : } S + h\nu \rightarrow S^* \quad (1.1)$$

吸附在TiO₂上的染料，吸收太陽光後，約只需小於10⁻¹⁵ s的時間，電子即可自染料分子的基態激發至激發態而形成電子-電洞對(electron-hole pairs 或是 excitons)。

$$\textcircled{2} \text{ 電子注入(Electron Injection) : } S^* \rightarrow S + e^- (\text{CB}) \quad (1.2)$$

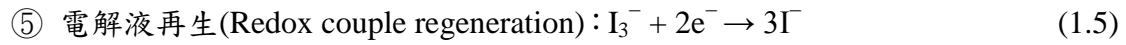
染料激發態中的電子會快速的注入到TiO₂的conduction band(CB)中，此過程發生的時間一般約為 10⁻¹⁵-10⁻¹²秒。而電子注入的速率會取決於染料與多孔性奈米TiO₂薄膜能階的匹配性、TiO₂與染料的鍵結強度、染料吸附量及染料聚集程度。

$$\textcircled{3} \text{ 電子擴散(Electron Diffusion) : } e^- (\text{CB}) \rightarrow e^- (\text{CE}) + \text{Electricity} \quad (1.3)$$

注入 TiO₂ CB 中的電子會在半導體層之間擴散至透明導電玻璃基材(TCO)，再經由外電路傳回電池的鉑對電極。早期研究顯示，由於 TiO₂ 奈米粒子(NP)的排列較散亂無方向性且粒子間的晶界(grain boundary)較多，會延遲電子的擴散時間，其電荷收集的過程必須耗時 10⁻⁴-10⁻³ s 才能完成。因此，在半導體層的材料設計上，必須要能提供電子一個較單向且有效的傳輸途徑，例如：一維結構 TiO₂ 奈米管、奈米棒等奈米結構。

$$\textcircled{4} \text{ 染料再生(Dye Regeneration) : } 2S^+ + 3I^- \rightarrow 2S + I_3^- \quad (1.4)$$

氧化態的染料離子可藉由電解液中的氧化還原對(I/I_3^-)還原至基態，完成染料分子的再生步驟，其反應時間範圍約 10^{-9} - 10^{-6} s。



氧化態的電解質(I_3^-)擴散至對電極的表面，接受由對電極傳回的電子後被還原，即完成全電路循環，電池得到再生。但由於 I_3^- 在導電玻璃上還原的反應較差，所形成的陰極過電位大，此將會造成電池效能的損失，¹³因此我們必須在導電玻璃上塗佈一層鉑觸媒層進行修飾，以迅速催化 I_3^- 的還原反應，縮短電解液的再生步驟所需時間。陰極上的電子藉由鉑的催化將 I_3^- 還原成 I^- 耗時約12 ns。

電子在傳遞過程中也可能因為以下的損耗機制而損失，進而影響 DSSC 的整體效率：

⑥ 電荷重組(charge recombination)：

注入 TiO_2 導帶的電子與氧化態的染料離子再結合所造成的電子損失，此過程耗時約為 10^{-6} - 10^{-3} s。

⑦ 電子-電洞再結合(non-radiative relaxation)：

激發態染料分子藉由釋放光或熱的過程回到基態，而無法將電子成函注入 TiO_2 導帶中，染料分子本身的電子-電洞再結合而造成電子收集上的損失。此步驟的發生時間約為 10^{-9} - 10^{-7} s。

⑧ 電解質攔截電子反應(interception)或反向電子轉移(back electron transfer)：

TiO_2 導帶上的電子被氧化態的電解質攔截，因而無法傳至外電路回到對電極，此步驟發生時間約為 10^{-3} 秒。

為了提高工作機制的效能，並且盡可能降低損耗機制發生的機率，才可有效地提升DSSC元件的效率。④染料再生與⑥電荷重組為相互競爭的反應，若染料再生步驟太慢且電子在 TiO_2 導帶上之傳輸速率不佳而使導帶電子無法有效地傳至導電玻璃電極上，則在此情況下會增函電荷重組之機會而降低元件的效率。但

因電荷重組步驟通常慢於染料再生步驟，因此對DSSC的整體效率影響較小。②電子注入及⑦電子-電洞再結合為競爭反應，但由於電子-電洞再結合發生速率慢於電子注入速率，因此對元件效率影響亦較小。而③電子擴散與⑧電解質攔截電子反應為競爭反應，電子若在TiO₂內的擴散時間太長而被電解質攔截進行還原反應，形成反向電流(暗電流)，則會大幅地降低整體元件的效能。因為電子擴散速率和電解質攔截電子速率相近，故必須盡量減少電解質攔截電子的損耗機制，例如選用一維結構的陽極材料來提升DSSC元件的擴散係(diffusion coefficient)及擴散長度(diffusion length)等，才能有效提升DSSC元件的整體效率。

以下分別針對DSSC中各元件作詳細的介紹：

I. 電子傳輸層陽極材料：TiO₂

由於TiO₂具有較寬能隙 (3.2eV)，可以有效減少電子發生電荷重組發生的機會，且TiO₂和Ru complex 染料的能階匹配性很好，因此常應用於DSSC作為光陽極材料。而TiO₂具有板鈦礦(Eg=3.26eV)、銳鈦礦(Eg=3.23eV)、金紅石(Eg=3.05eV)三種同質異形體。板鈦礦最難合成，不常用在DSSC研究。金紅石相具有散射作用以及化學穩定性佳的優點^{14,15}，但金紅石其比表面積較銳鈦礦少，故染料吸附量少，造成其J_{sc}比銳鈦礦的J_{sc}少了30%，因此，最常用於DSSC研究的TiO₂晶相為銳鈦礦。

TiO₂ NP具有高表面積及高孔隙率，光敏染料吸附量較高，可以有效提升J_{sc}，所以早期研究主要是以TiO₂ NP作為DSSC光陽極材料，目前最高的光電轉換效率已達11%¹⁶⁻¹⁷。如圖1.2所示，由於TiO₂ NP為三維的零散結構，存在著許多grain boundary，會使電子在TiO₂ NP的擴散較無方向性，電子的傳遞速率也會大幅降低¹⁸⁻¹⁹，這是造成目前NP-DSSC的效率無法進一步提升的主因之一。目前已研發出許多一維的TiO₂奈米結構，如圖1.3所示，有奈米管^{21,22}、奈米棒^{23,24}及奈米線²⁵等結構，都可以使電子在DSSC中的傳遞方向較為單向性，可以減少charge

recombination及interception發生的機率，有效地提升TiO₂電極的電荷收集效率(η_{cc})及電子壽命(electron lifetime)。

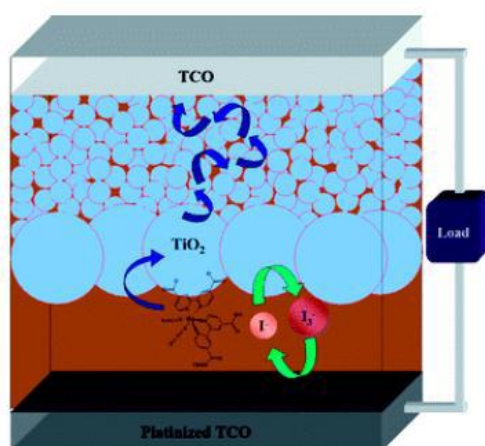


圖1.2 三維NP-DSSC之電子傳遞途徑示意圖。²⁰

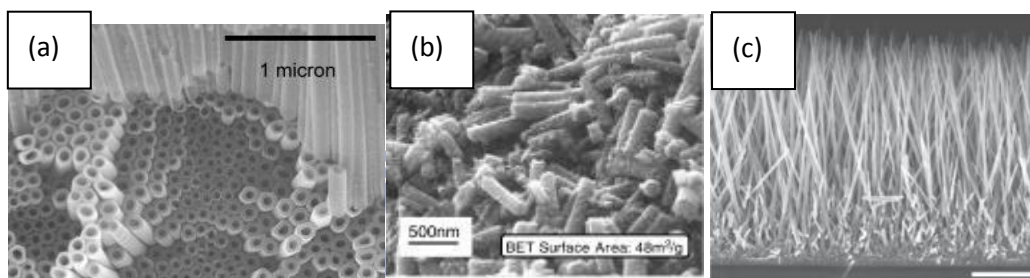


圖1.3 常見的一維TiO₂奈米結構：(a) nanotubes (b) nanorods (c) nanowires

II. 光敏染料：Ru complexes dyes、organic dyes

光敏染料藉由吸收可見光及近紅外光，染料激發態的電子可以快速地傳至TiO₂的導帶，並同時接受電解液中的電子來還原氧化態的染料離子。理想的光敏染料必須具備以下幾個條件：(1) 具高吸收係數，且對太陽光譜有很好的響應範圍，吸收波長能延至近紅外光波段。(2) 染料的激發態能階(LUMO)要高於TiO₂的導帶，以確保激發態的電子能有效注入TiO₂。(3) 染料的基態能階(HOMO)要低於電解液的氧化還原電位，才能使氧化的染料離子能快速被還原。(4) 能有效吸附於TiO₂表面，因此染料必須有易與TiO₂薄膜結合的官能基，如-COOH、-SO₃H等，此類官能基可以增強TiO₂的3d軌域與染料分子軌域的電子偶合，利於電子的傳遞。(5) 染料的氧化態(S⁺)及激發態(S^{*})具有高活性及穩定性。(6)

染料的激發態壽命長，不易有其他緩解途徑與電子注入過程競爭。

Ru complexes dye具有-COOH官能基，可以和TiO₂薄膜形成穩定的化學鍵結，藉由MLCT (metal-to-ligand charge transfer)過程驅使中心金屬Ru傳遞一個電子至bipyridyl rings上，因-COOH與Ti(IV)離子相互作用使得bipyridyl rings的 π 反鍵結軌域與TiO₂導帶的3d軌域有很好的電子耦合²⁷，電子可在極短時間內(50 fs ~1.7 ps)注入TiO₂導帶，且其逆反應使電子返回染料基態的再結合過程需較長的時間(ns-ms)，因此在染料與TiO₂界面上可達到有效的電荷分離；又因其-NCS官能基亦利於吸收可見光，其氧化態穩定度高，故Ru complexes dye在DSSC的光電轉換效率高達10%以上²⁸。雖然Ru complexes dye具有高效率，但Ru為貴重金屬成本高昂，且其吸收係數較低($\epsilon_{\max} \sim 10^4 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)，故無法有效利用太陽光能。目前已有許多新型染料正在開發當中，例如：organic dyes，這種染料可藉由導入anchoring group及適當地增函取代基來延長染料分子的 π 共軛長度²⁹，可以將吸收波長拓展至近紅外光區域，亦可提升莫耳吸收度及染料對光與熱的穩定度。³⁰Porphyrin染料吸收光譜具有Soret band和Q band兩個高吸收譜帶，吸收波長可以延伸至近紅外光波段，為高潛力的染料結構。³¹

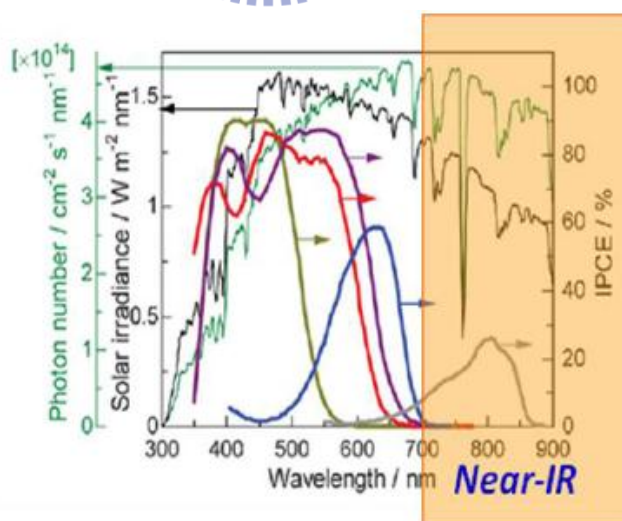


圖1.4 光敏染料設計必須使吸收波長必須延伸至紅外光波段，以匹配太陽光譜。

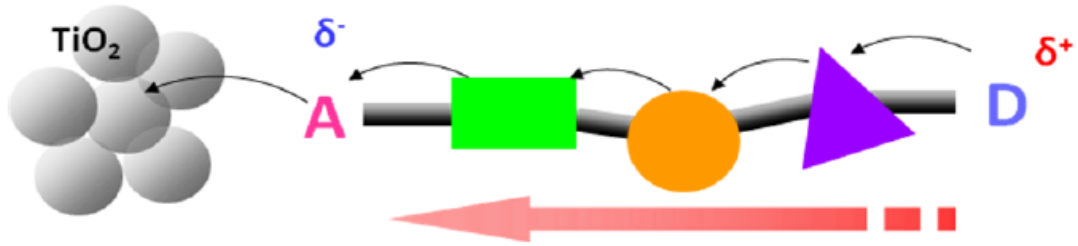


圖1.5 DSSC元件的電子傳遞途徑。其中D為染料的donor，A為染料的acceptor。

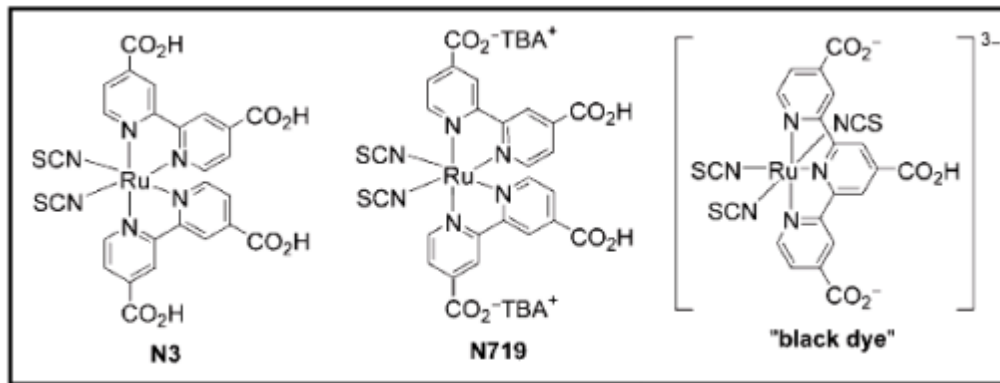


圖1.6 以Ru金屬為中心的錯合物染料結構，TBA = tert-butylammonium。³²

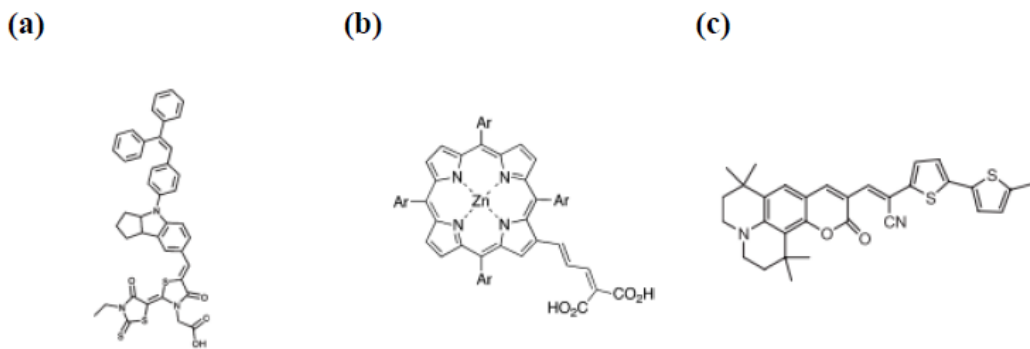


圖1.7 應用於DSSC之有機染料結構：(a) indoline ($\eta\%=9\%$)³³ (b) porphyrin ($\eta\%=7.1\%$)³⁴ (c) coumarin ($\eta\%=6.5\%$)³⁵。

III. 電解質： I^-/I_3^- 氧化還原對

理想的電解質必須具備以下條件：(1) 電解質的氧化還原電位需高於染料的

基態能階(HOMO)，如此才能快速提供電子以再生染料，以防止氧化態的染料離子和注入TiO₂-導帶的電子發生再結合。(2) 電解質不容易攔截TiO₂導帶上的電子。(3) 電解液的氧化還原反應是可逆性的，盡量不要吸收可見光。(4) 電解質所使用的有機溶劑，必須使電荷能在電池中快速擴散，且不易揮發。

目前用於DSSC之電解質可分為三類：液態電解質、膠態電解質及固態電解質。其中目前以液態電解質最應用於DSSC上，液態電解質依照所使用溶劑的不同可分為有機溶劑電解質及離子性液體電解質。有機溶劑電解質具有黏度低、離子擴散快、光電轉換效率高、對奈米多孔膜的滲透性好等優點。

而目前最常應用於DSSC中的液態電解液為I⁻ / I₃⁻氧化還原對，因其具備良好的穩定性及氧化還原可逆性的優點。³⁶但是由於I₃⁻具有顏色，因此I⁻ / I₃⁻ 電解質在高濃度時，會吸收一部分入射光，而且較容易發生interception，會增函暗電流。故必須適當地調整I⁻ / I₃⁻ 的濃度比例，才可以有效地提升DSSC的整體效率。

此外，由於開路電壓(VOC)定義為TiO₂的Fermi level與電解液氧化還原電位之間的電位差，因此適當地將電解液的氧化還原電位往正電位作調整，或將EF 往負電位作調整，即可有效地提升DSSC元件的VOC^{37,38}。

IV. 對電極：Pt counter electrode

理想的對電極材料必須具備以下條件：(1) 接收來自外電路的電子後，可有效地將游離至對電極表面的I₃⁻ 離子還原。(2) 由於I₃⁻離子游離至ITO或FTO導電玻璃進行還原反應的過程很緩慢^{39,40}，為了減少此還原反應的過電壓，必須再對電極表面均勻塗佈具有高催化效果的材料。

目前Pt材料常應用在DSSC中對電極研究上，其製作方式有可分為：(1) 熱分解法 (Thermal Cluster Platinum catalyst, TCP)³⁹：此方法具有較低Pt塗佈量、高催

化活性及高物理穩定性等優點。(2) 以奈米碳管(CNT)作為對電極的觸媒層。⁴¹ (3) 以高分子聚合物作為對電極的觸媒層⁴²。方法(2)及(3)雖然單位成本較Pt低廉，但需塗佈更大量於對電極材料上，才有足夠催化效果，反而提高成本，且高厚度的觸媒層亦會降低對電極的光穿透度，將不利於背照式DSSC元件的測量。圖1.8為各種對電極觸媒層的效率比較，可以得知Pt觸媒層的催化效果最佳⁴¹。

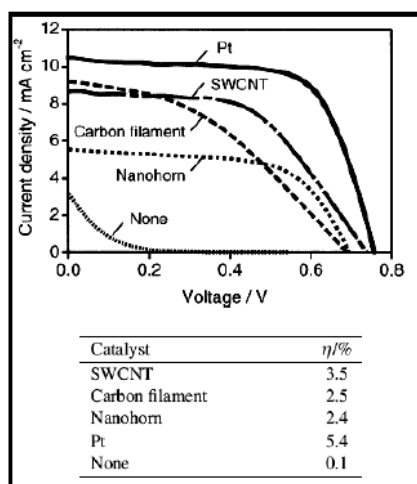


圖1.8 各種製作對電極觸媒層材料的效率比較⁴¹。

1.1.3 影響DSSC 光電轉換效率的因素及其最佳化條件

要有效地提升DSSC 元件光電轉換效率，就必須提高工作機制的效能，並且盡可能減少損耗機制。而目前常用於探討DSSC 元件效能的量測技術有：photovoltaic current-voltage (I-V)、incident photon to conversion efficiency (IPCE)。

(A) I-V：光電轉換效率公式為：
$$\eta = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}}$$

(1.6)

其中JSC：當電路處於短路(即電阻為零)時所偵測到單位面積下的電流。

VOC：當電路處於電阻為無窮大時(電流為零)時所偵測到的電壓。

FF：填充因子，是測量元件的理想度，定義為電池的最大輸出函率與ISC 及 VOC

乘積的比值。FF 公式為：
$$FF = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{I_{mp} \times V_{mp}}{I_{sc} \times V_{oc}}$$

(1.7)

J_{mp} 和 V_{mp} 分別表示 I-V 曲線中最大函率點處的電流及電壓； P_{max} 為輸出的最大功率； P_{in} 為入射光功率。

DSSC 各組成結構都可能影響 J_{sc} 、 V_{oc} 及 FF，而有效地增強 J_{sc} 、 V_{oc} 及 FF，是提升 DSSC 元件的光電轉換效率的關鍵。

I. 影響 J_{sc} 的因素：

(1) TiO_2 上染料的吸附量。

(2) 染料分子結構。⁴³

(3) TiO_2 薄膜的結構及散射效果，是否利於電子傳遞與否。⁴⁴

(3) 染料、 TiO_2 及電解質三者能階的匹配性。

II. 影響 V_{oc} 的因素：

(1) 若發生 charge recombination 或 interception 反應，則 V_{oc} 降低。

(2) 染料吸收模式⁴⁵

(3) 電解質內離子成分會影響 TiO_2 conduction band edge 的位置，進而影響 V_{oc} 。

III. 影響 FF 的因素：

(1) 電池中通常具有分流電阻(shunt resistance)來防止 charge recombination 或 interception 反應發生，若分流電阻太小，則 FF 會降低。

(2) 電池外部電路接面上串聯電阻(series resistance)若太大，亦會降低 FF。

(B) IPCE：為外電路中產生的電子數(N_e)與總入射單色光子數(N_p)之比。而 IPCE 又可定義為⁴⁶：

$$IPCE(\lambda) = LHE(\lambda) \times \phi_{inj} \times \eta_{cc} \quad (1.9)$$

LHE(λ)為光捕獲效率， ϕ_{inj} 為電子注入的量子效率， η_{cc} 為注入TiO₂ 電子被TCO 電極收集的效率。從材料觀點而論，下列原因會降低IPCE 值⁴⁷。

I. 低LHE(λ)原因：

- (1) 染料吸光係數太小。
- (2) 染料濃度過低。
- (3) TiO₂ 薄膜太薄，無法吸附足夠的染料。
- (4) TiO₂ 薄膜的散射效果不佳。
- (5) 光被TiO₂ 或電解液吸收。
- (6) 染料發生降解反應。

II. 低 ϕ_{inj} 的原因：

- (1) 染料脫附。
- (2) 染料聚集。
- (3) 染料的激發態能階(LUMO)低於TiO₂ 的導帶能階。

III. 低 η_{cc} 的原因：

- (1) 注入TiO₂ 的電子在被收集前，就跟氧化態的染料離子發生電荷再結合(charge recombination)反應。
- (2) 注入TiO₂ 的電子在被收集前，先被氧化態的電解液攔截，發生interception 反應。
- (3) 電子在TiO₂ 內的傳遞速率太慢，即電子擴散係數(D_n)太小。

換言之，欲改善DSSC 元件的效率，可藉由提升LHE(λ)、 ϕ_{inj} 、 η_{cc} ，即可有效地增加產生的電流。

最後，我們結合材料特性及光譜參數觀點來探討DSSC 的電子傳遞途徑對於光電轉換效率的增益機制及損耗機制，如圖1.9 所示：

I. 增益機制：

- (1) 光激反應：此步驟效能取決於染料的吸收係數及吸光波長範圍，通常會採用吸收係數高且吸光範圍可延伸至近紅外光區域的染料，以提升光捕獲效率(LHE)。
- (2) 電子注入(k_{inj})：電子注入的速率(k_{inj})取決於染料激發態能階與TiO₂導帶能階的匹配性、染料結構、TiO₂與染料之間鍵結強度、在TiO₂上染料的吸附量及聚集程度。
- (3) 電子擴散(k_{ed})：電子在TiO₂中的傳遞速率(k_{ed})，取決於電子的擴散係數(D_n)。 D_n 越大，則電子在TiO₂的傳遞速率越快，電子的收集效率(η_{cc})越高。通常一維的陽極結構，有助於提升電子的傳遞速率(D_n)，進而提升電子的收集效率(η_{cc})。
- (4) 染料再生：取決於 Γ/I_3^- 電解液氧化還原電位與染料基態能階的匹配性。

II. 損耗機制：

- (1) 電子-電洞再結合(k_r)：此步驟會和電子注入過程相互競爭，通常 k_r 必須小於 k_{inj} ，才能利於電子的正向傳遞。文獻指出， $k_{inj}/k_r \sim 1000$ ，表示激發態染料的電子能迅速傳至TiO₂導帶，且不易回到染料基態發生電子電洞再結合，故此步驟對於DSSC效能的影響不大。
- (2) 電荷重組(k_{rec})：此步驟會和染料再生過程相互競爭，電解液再生染料的過程若太慢，或是TiO₂的缺陷、晶界太多導致電子傳遞速率太慢(D_n 小)，則電荷重組發生的機率會變大，會降低電子生命期(τ_R)及電子的收集效率(η_{cc})，光電轉換效率也隨之降低。
- (3) 電解液攔截電子反應(k_{et})：此步驟會和電子擴散過程相互競爭，若TiO₂的缺陷、晶界太多而導致電子傳遞速率太慢(D_n 小)，或是TiO₂的表面未被染料完全覆蓋而接觸到電解液，則電子就容易發生interception反應，會降低電子生命期(τ_R)及電子的收集效率(η_{cc})，進而降低光電轉換效率。

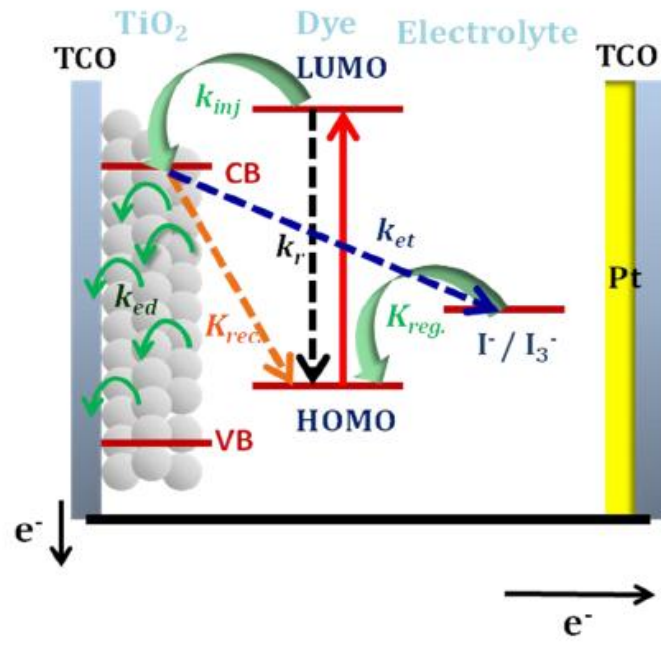


圖1.9 DSSC 之工作機制與損耗機制。



1.2 有機染料在太陽能電池上的應用

1.2.1 新型有機染料簡介與優點

在1.1.2節裡介紹了染料的基本工作原理和染料種類，其中染料可以分為有機染料和無機染料，無機染料以鈦錯合物為代表，如N719，有機染料可分為indoline³³，porphyrin³⁴，courmarin³⁵等結構。除了上述有機染料外，近幾年來一種新型的有機染料被研發出並受到注目，基本結構如圖1.10。

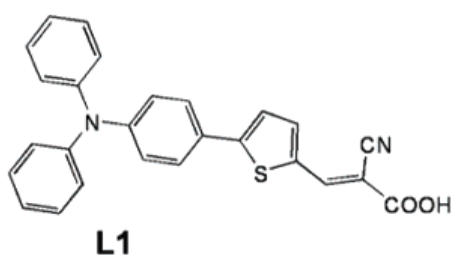


圖1.10 Triphenylamine-Based 有機染料基本結構

這類型有機染料設計概念主要是以Triphenylamine為基本結構作為推電子基，酸基做為拉電子基接受電子傳遞到TiO₂導帶，並以linker連接推電子基和酸基(圖1.11)⁴⁸，如同其他類型染料，Triphenylamine有機染料也可以達到有效的電荷分離(圖1.12)。

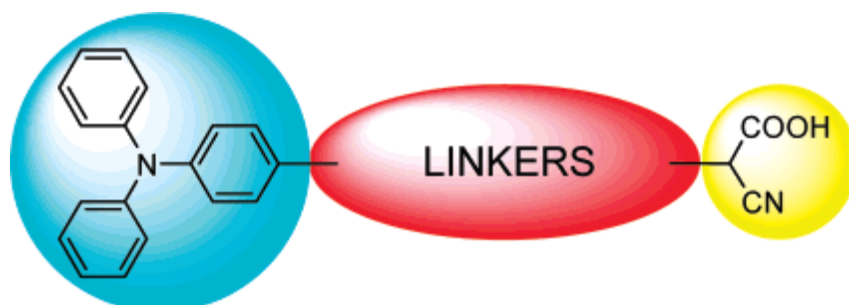


圖1.11 Triphenylamine-Based有機染料結構設計；藍色區塊為donor官能基，紅色為連接的linker，黃色區塊為接收電子的acceptor。

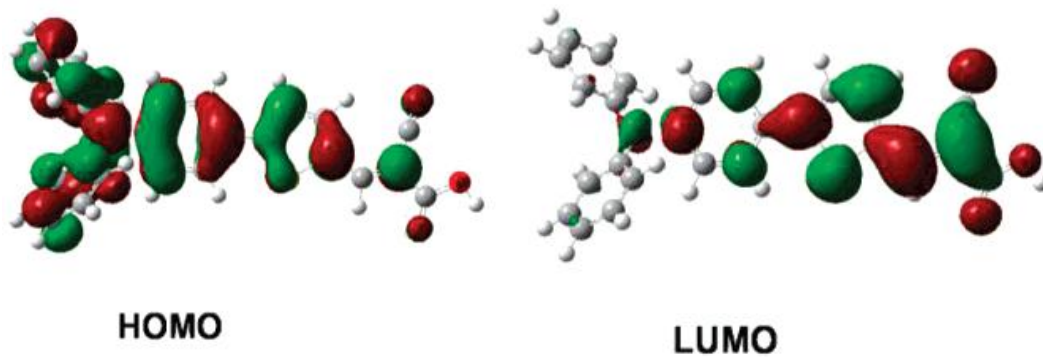


圖1.12 L1 的HOMO和LUMO軌域

Triphenylamine-Based有機染料近年來的研究成果相當豐碩，相比於其他類型染料，Triphenylamine-Based有機染料具有以下優點⁴⁸⁻⁵¹：

- (1)：高吸光係數。
- (2)：較寬的吸收光譜，對太陽光譜有很好的響應範圍。
- (3)：相較於它類型染料，合成容易且成本較低。
- (4)：相比鈦金屬染料，對環境的污染較低。
- (5)：可以藉由在donor，linker，acceptor上修飾不同的官能基改變光譜性質。

基於以上的優點，Triphenylamine-Based有機染料受到世人關注投入大量的心血研究，新型Triphenylamine-Based有機染料大量的發表，科學家嘗試在donor，linker和acceptor上修飾官能基觀察其行為。Kim, C. 在linker上修飾了推電子基，並加長linker的長度得到了高效率的有機染料(圖1.13)⁵²；Nazeeruddin, Md K.和國內的 Lin, J T.研究在donor上修飾不同官能基在光電轉換效率上的影響，⁵³ ⁵⁴Hagfeldt, A.將Triphenylamine-Based有機染料搭配Cobalt Polypyridine 取代 iodine做為電解液得到更好的光電轉換效率(圖1.15)⁵⁵。

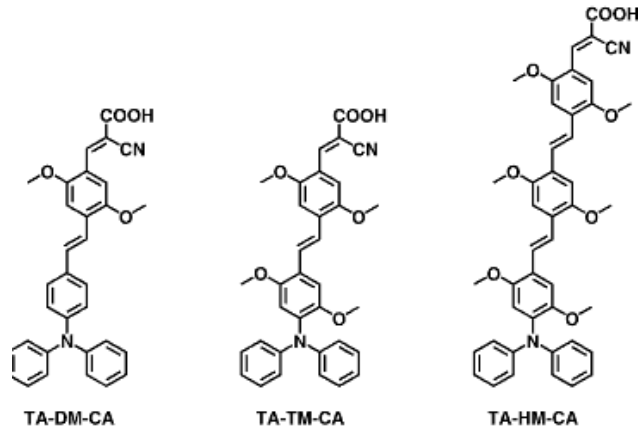


圖1.13 Triphenylamine-Based有機染料在Linker上修飾了推電子基。

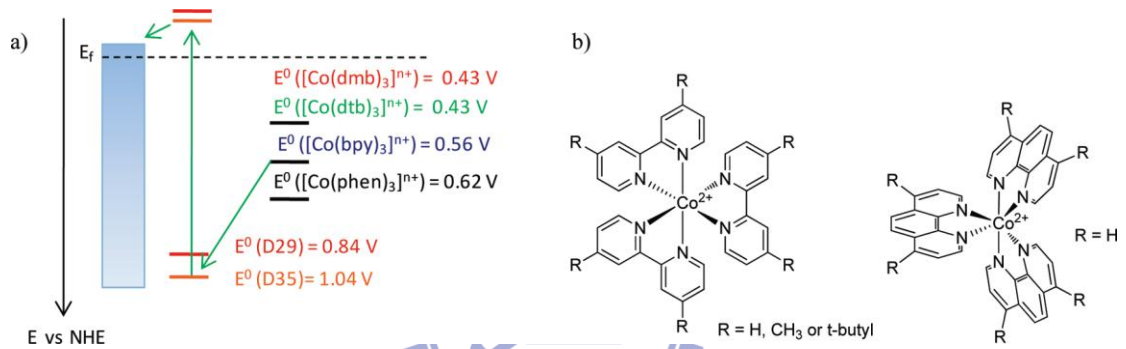


圖1.15 Triphenylamine-Based有機染料利用Cobalt Polypyridine做為電解液

很可惜的是除了新結構的發表外，很少有文獻討論Triphenylamine-Based有機染料的基本性質。

1.2.2 OD系列有機染料

圖 1.16 為我們實驗室設計的一系列有機染料，設計概念主要是在 Donor 上修改官能基，分別為基本結構 OD0、OD0 加上了 thiophene 的 OD1 以及再加上苯環的 OD2。

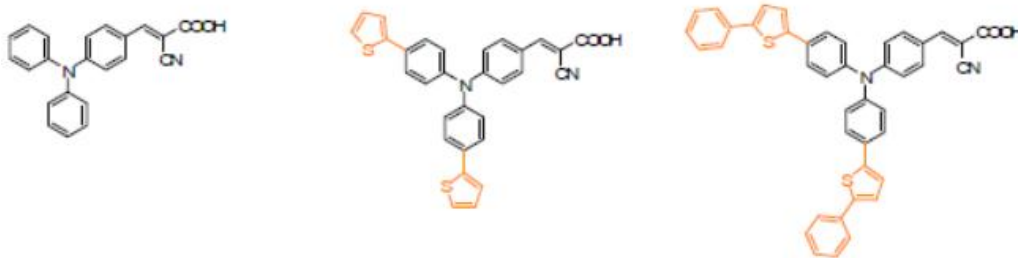


圖 1.16 OD0、OD1、OD2 的分子結構。

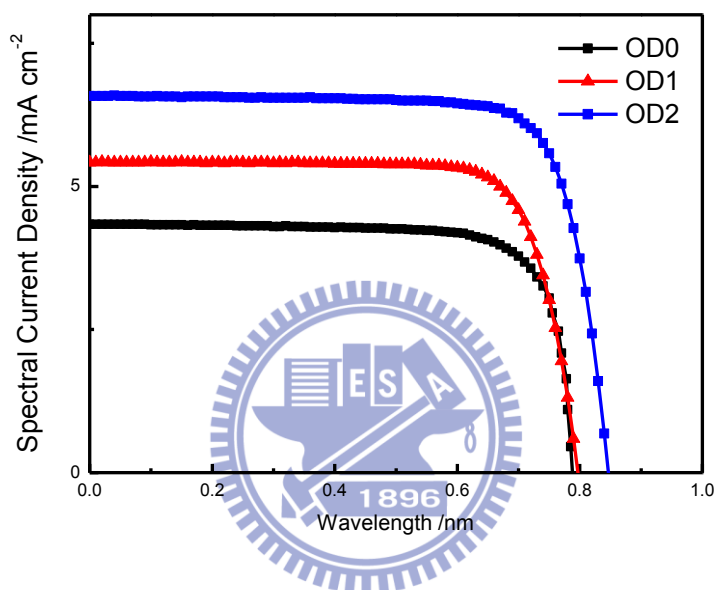


圖 1.17 OD0、OD1、OD2 I-V 特性曲線圖。

表 1.1 OD0、OD1、OD2 的光電轉換效率

	$J_{SC}/\text{mA cm}^{-2}$	V_{OC}/mV	FF	$\eta/\%$
OD0	4.32	789	0.77	2.64
OD1	5.42	797	0.78	3.36
OD2	6.57	847	0.78	4.34

從圖1.17和表1.1可以得知在Donor部分上修飾了官能基，把分子結構做大之後

，其效能的表現越來越好，從文獻中可以知道一般有機染料相較於鈦錯合物染料有較低的開路電壓和較高的短路電流值，OD系列有機染料卻有很高的開路電壓，尤其OD2的開路電壓高達0.847V，可以媲美鈦錯合物染料的開路電壓。

1.3 研究動機

幾年來，有無數的科學家投入有機染料的研究中，相關的文獻也不斷發表，但是大部分發表的文獻都是在於設計新的結構^{48~54}，並專注於 DSSC 效率上的表現，很少有文獻去討論這類型有機染料分子的基本性質，或是更深入地去討論如何有效率的设计一個有機染料。近年來，對於有機染料基本性質有比較深入研究的有 Abderrazzak Douhal 教授，Abderrazzak Douhal 教授研究有機染料在不同溶液裡的水合作用⁵⁶，以及在不同材料上的電子注入速率⁵⁷，Bo Albinsson 則是研究在 Linker 和 Acceptor 上修改官能基對有機染料造成的影響^{58,59}，但是在這方面的研究依然不夠完整。

因此在本研究中，首先我們想先了解這類型有機染料分子的基本性質，在更進一步的討論在染料 Donor 上改變官能基對染料在太陽能元件上造成的影響，希望藉由這個研究，可以提出如何更有效率的合成有機染料。

第二章 實驗測量與儀器原理

2.1 紫外-可見光吸收光譜儀

吸收光譜是與發射光譜相對的。每一種化學元素都會在幾個對應於能接軌道的特定波長上產生吸收線，例如，吸收白光中的藍、綠和黃光會呈現紅色，因此吸收譜線可以用來鑑定氣體或液體中所含的元素。原理如下圖所示。

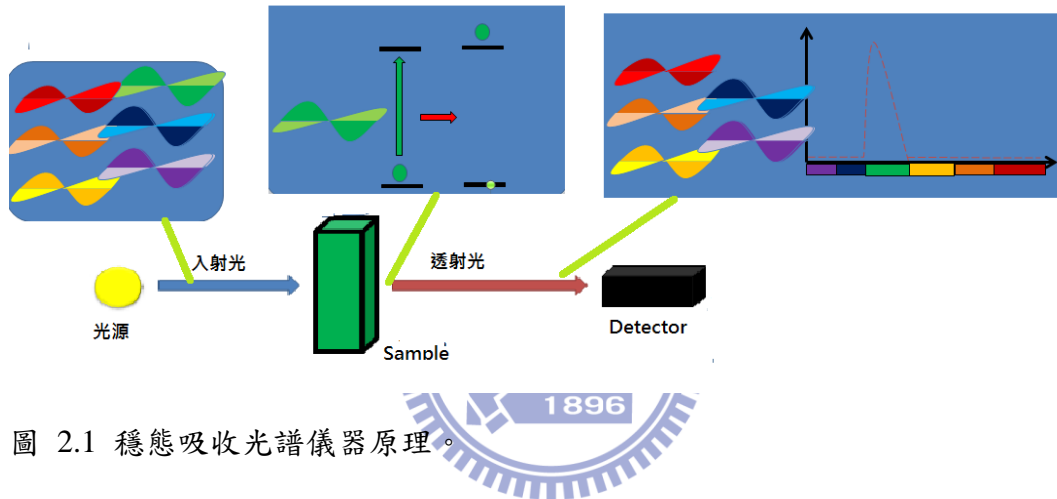


圖 2.1 穩態吸收光譜儀器原理。

本實驗室光譜儀使用的是 Varian 公司 Cray50 的紫外-可見光吸收光譜儀，光源使用的是 Se 燈，可偵測範圍為 200~1100nm，可偵測固態薄膜及液態樣品的吸收光譜，偵測液態樣品則需要採用和溶液相同的溶劑當空白樣品，偵測溶液可以使用 1cm 或 0.2cm 的石英樣品槽；偵測固態樣品如吸附染料的二氧化鈦薄膜，則以空白二氧化鈦薄膜當作空白樣品。

2.2 螢光光譜儀

螢光光譜儀可用於研究光致變色分子的結構及動力學特徵，當分子照光後吸收特定波長的光激發到激發態，可經由兩種途徑回到基態並釋放能量，分別釋放光

形式及非放光形式。當分子以放光形式放射出光子時，可以提供我們關於放射波長(能量)、放射強度及極化方向等資訊。藉由分析螢光光譜，可以提供我們螢光發光基團分子是否發生能量轉移及其周遭環境如何影響能量等資訊。

圖 2.2 為 Jablonski diagram 圖，描述一個螢光發光基團分子在照光後，吸收光子激發致激發態，並經由各種不同的途徑緩解回到基態

- (1) 分子吸收光子後，由基態(S_0 Singlet State)激發到第一激發態或是更高的激發態(S_n)
- (2) 若分子激發到第二激發態以上的能階，大多會經由內轉換(Internal conversion, IC)回到第一激發態
- (3) 在 S_1 某個震動能階上(V_n)的分子會經由緩解鬆弛(Vibrational Relaxation, VR)過程，緩解到 S_1 的最低震動能階上(V_0)
- (4) 接著分子可能經由以下的途徑回到基態
 1. 自 S_1 的最低震動能階上放射螢光，回到基態(S_0)的某個震動能階，再經由震動緩解回到基態的最低震動能階。
 2. 經由內轉換(IC)由激發態緩解到基態，為非放光的方式
 3. 經由系統間跨越(Intersystem crossing, ISC)的方式躍遷到三重態(Triplet State)，再回到基態，放出磷光(Phosphorescence)。由於三重態躍遷回到基態(單一態)違禁製躍遷，所以其放光過程很慢，生命期可達 ms~s。

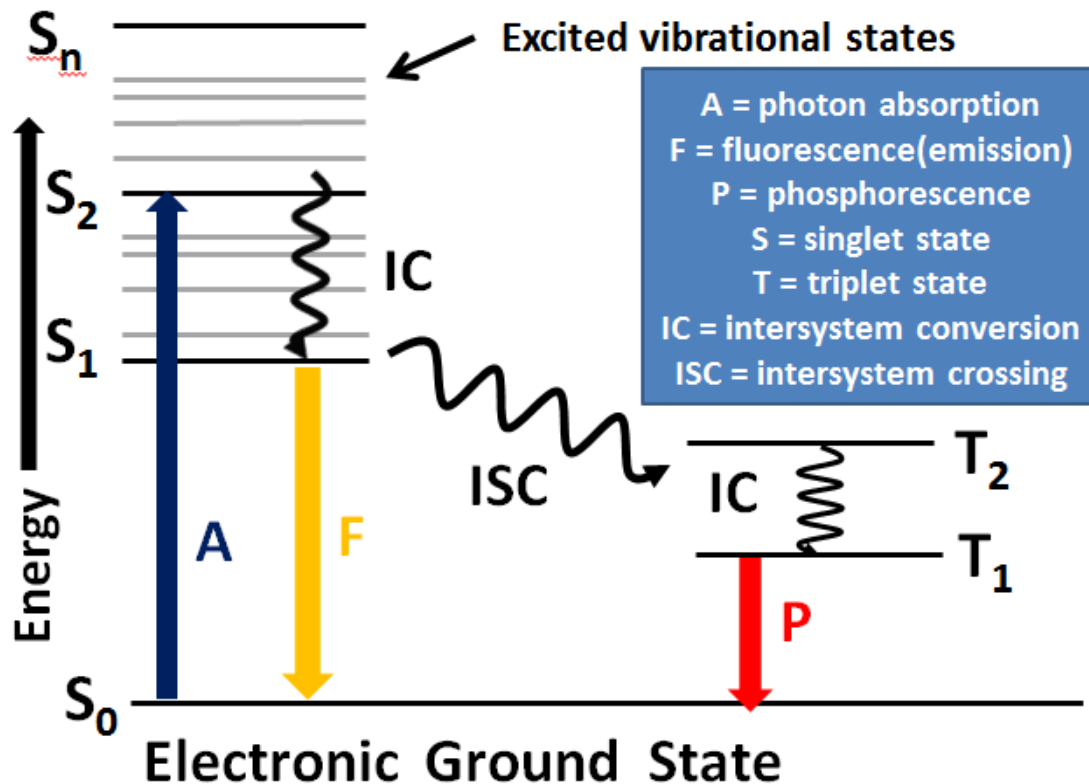


圖2.2 螢光光譜的Jablonski diagram。

本實驗室使用螢光光譜是由一個光源，經過光柵分光後轉成選擇的激發波長，光打製樣品之後，在90度方向收集樣品所發出的螢光，並且加上long pass filter以去除掉激發光源自身的干擾，如二倍頻等。激發後產生的螢光經過透鏡收集後，在射入CCD光譜儀加以分光及偵測，即可以得到螢光光譜(如圖2.3所示)。本實驗室的螢光光譜儀可以量測溶液以及固態薄膜的螢光。

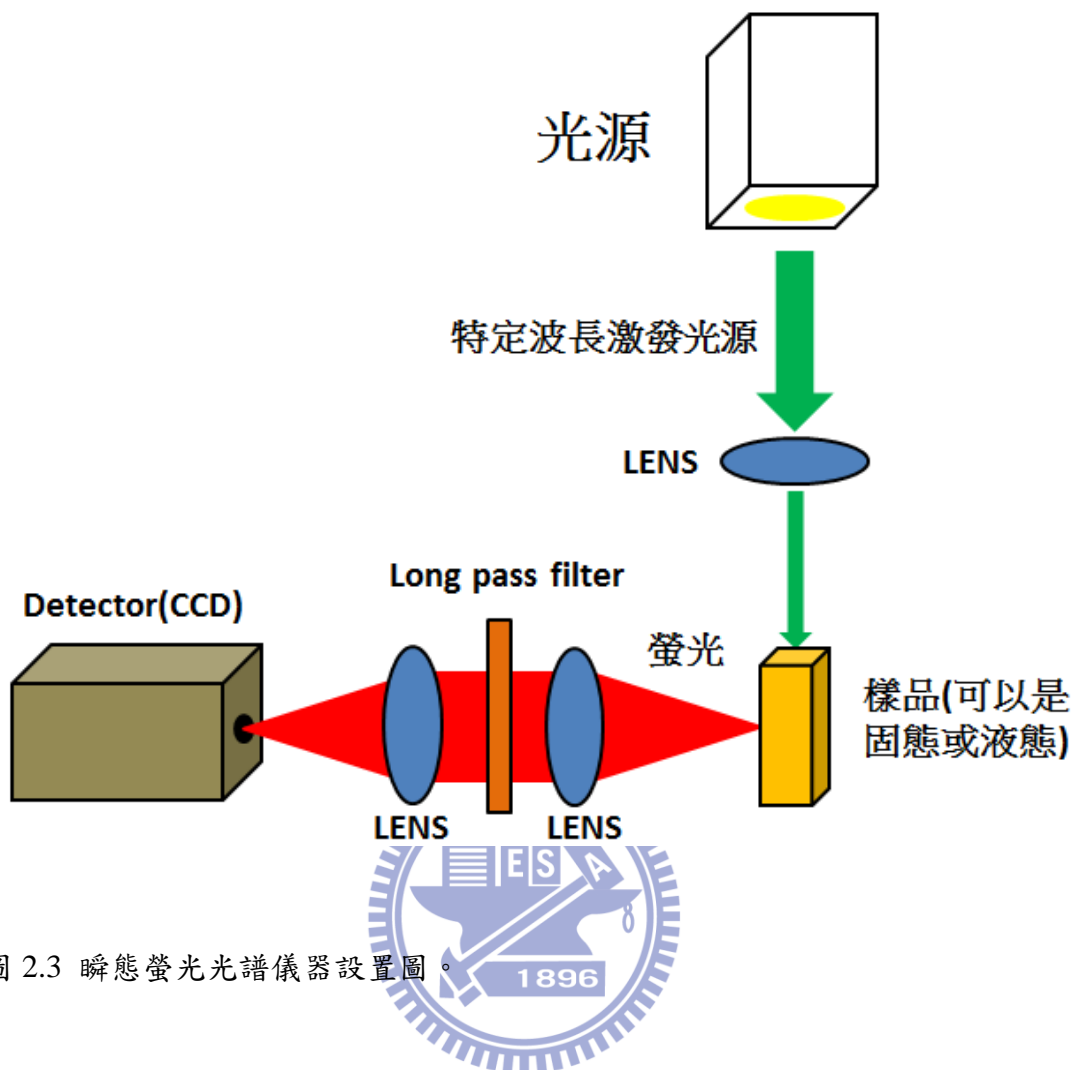


圖 2.3 瞬態螢光光譜儀器設置圖。

2.3 I-V 量測系統

2.3.1 I-V 原理

太陽光的頻譜照和量測的位置與太陽相對於地表的的角度有關，這是因為太陽光到達地表前，會經過大氣層中水氣及臭氧的吸收，也就是所謂的 Air Mass(AM) 來表示。如圖 2.4

對太陽光的強度而言，在外太空太陽正射的情形下為 AM0，其光強度約為 1353 W/m^2 。AM1 則是指在地表上太陽入射角為 0 度的狀況下，其光強度約為 844 W/m^2 ，AM1.5 為在地表上太陽的位置在 48.19 度，其光強度約為 963 W/m^2 ，一般太陽能電池的量測都使用 AM1.5 來代表太陽光的平均強度如圖 2.5

Solar Radiation Spectrum

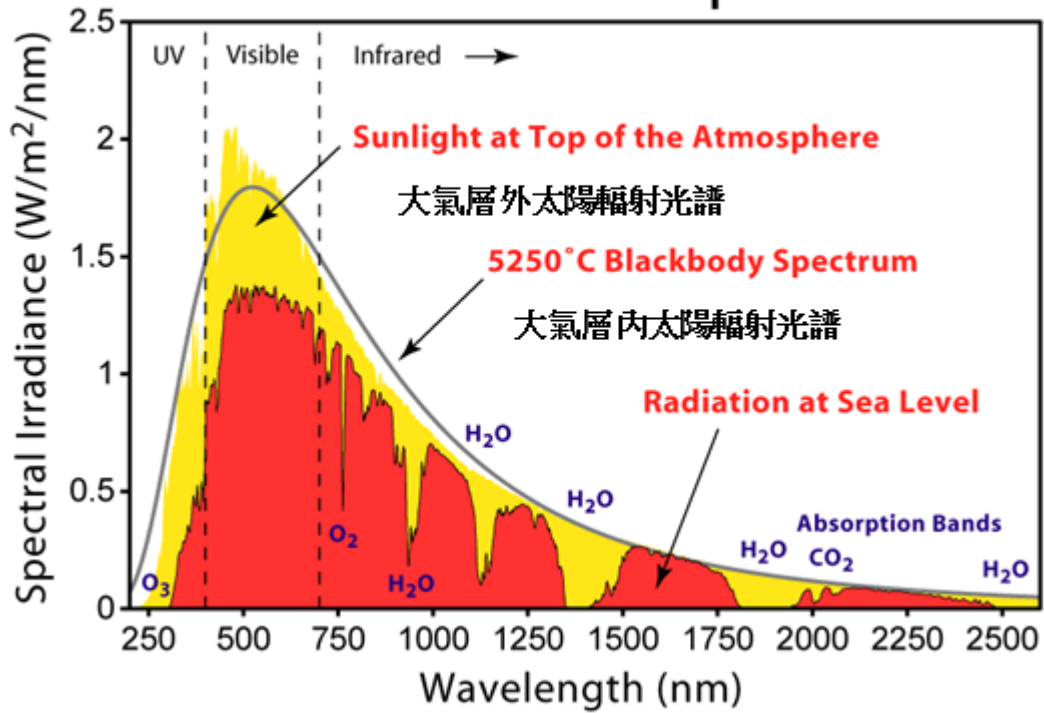


圖 2.4 太陽光譜。

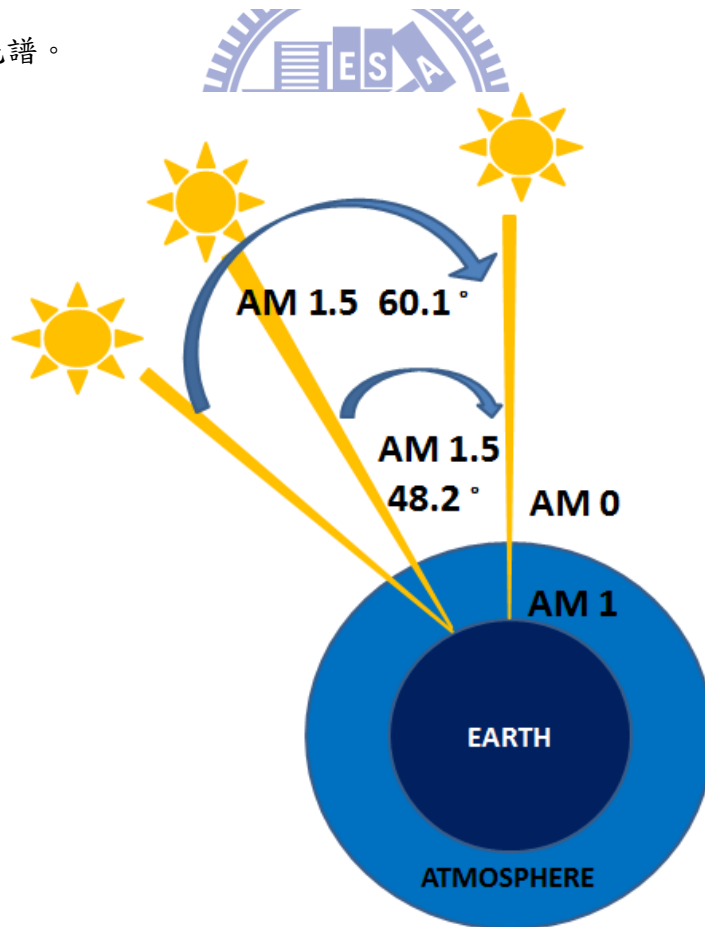


圖 2.5 太陽光入射角示意圖。

在量測 I-V 時我們使用 Newport 所生產的 AM1.5 模擬太陽光源(AM1.5 solar simulator)來當作光源使用在量測 I-V 時我們使用 Newport 所生產的 AM1.5 模擬太陽光源(AM1.5 solar simulator)來當作光源使用，且其入射光的強度設定為 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 。

首先必須測得 DSSC 元件最大的開路電壓在量測 I-V，之前在施給元件負載電壓，在上述的模擬太陽光照射下，量測不同負載下所能產生的光電流，最後可以得到一完整的 I-V 特性曲線量測，如圖 2.6。

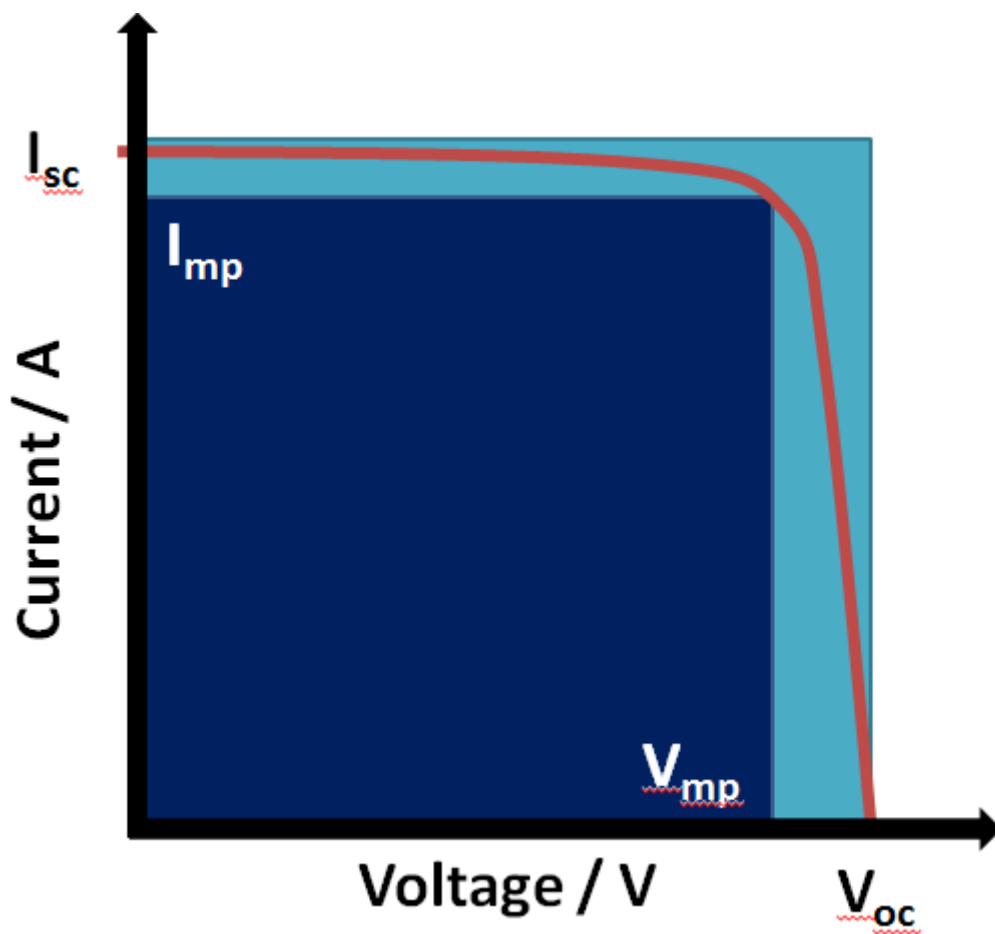


圖 2.6 I-V 特性曲線圖

一張 I-V 圖上面主要可以看到的訊息有:開路電壓(V_{oc})、短路電流(I_{sc})、填充因子(Fill Factor ; FF) 、光電轉換效率()，個別代表的意義如下。

開路電壓(V_{oc}): 電路處於開路(電阻為無限大)時所測得的電壓; 亦為電池所能產生的最大光電壓。

短路電流(I_{sc}): 電路處於短路(電阻為零)時所測得的電流; 亦為電池所能產生的最大光電壓流。

填充因子(Fill Factor; FF): 電池最大輸出功率 P_{max} 時的電流(I_{mp})和電壓(V_{mp})相乘後與短路電流和開路電壓成績的比值; 可以想像成深藍色的正方形面積和淺藍色正方形面積的比值。公式如 2.1

$$F.F = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}} \quad (2.1)$$

而影響元件填充因子(FF)有兩個因素:(1)電池中通常有分流電阻(shunt resistance)來防止 charge recombination 或 interception 的發生, 若分流電阻太小, 則 FF 會降低。(2) 電池外部電路接面上串聯電阻(series resistance) 若太大, 同樣會降低 FF。

光電轉換效率(η): 由以上所得的參數, 可以進一步計算出光電轉換效率, 其公式如式 2.2 所示

$$\eta = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \quad (2.2)$$

2.4 二氧化鈦及氧化鋁奈米薄膜製作

2.4.1 油向二氧化鈦漿料的製備

此漿料的製備主要是應用於網印法塗佈, 將二氧化鈦前趨物(TTIP)反應為 sol-gel 溶液後, 經由水熱反應使得二氧化鈦結晶, 再利用離心機清洗使反應溶液順利由水相轉為油相後, 再加入適量比例的乙基纖維素(EC)和松油醇, 經由制定的混鍊程序即可得到黏度適中的二氧化鈦漿料, 其詳細反應步驟將分為三個部分說明如下:⁵⁸

(1)溶膠-凝膠(Sol-gel)反應

取61.5 mL的四異丙基鈦酸鹽(TTIP)與11 mL的醋酸混合，在室溫下攪拌15分鐘。接著將此透明混合物慢慢加到290 mL的去離子水中，攪拌60分鐘使之分散，待均勻分散後，加入4 mL硝酸，並將溶液升溫至80°C，攪拌30分鐘，便可得到半透明的溶液。

(2)水熱(Hydrothermal)反應

將利用Sol-gel 法所做出來的半透明溶液倒入鐵氟龍水熱內杯中，再將水熱內杯置入高壓反應容器內鎖緊，放入烤箱中，持溫200°C反應12 小時。

(3)製備成網印漿料(Preparation of screen-printing pastes)⁵⁹

由於在本論文的後續討論中，皆是利用網版印刷的技術製備 TiO₂陽極，因此必須將水相的TiO₂水溶液轉換為可利於網印的油性漿料。首先，將水熱過後的溶液加入乙醇攪拌，約一小時後，利用離心機離心三次，將多餘的酸去除乾淨後，再加入乙醇、乙基纖維素、松油醇攪拌之後將乙醇抽乾，最後經由三滾筒研磨機研磨混鍊，油相二氧化鈦網印漿料即完成。

2.4.2 二氧化鈦薄膜的燒結

二氧化鈦漿料以網印法塗佈於 FTO 玻璃上後，需經過高溫燒結的程序，將二氧化鈦漿料內的全部有機物去除，並且使其固定於 FTO 導電玻璃的表面，燒結的程序非常的重要，此過程若處理不善，會造成很多缺失，如下：

- (1)易使得二氧化鈦薄膜內孔隙率降低。
- (2)使得燒結完成後的二氧化鈦薄膜破裂。
- (3)使 FTO 導電玻璃與二氧化鈦薄膜間產生架空界面，此現象會嚴重的升高 DSSC 元件內的串聯電阻(Rs)。

本實驗室二氧化鈦漿料在燒結的過程中，全程通以氧氣或空氣，步驟如下：

- (1) 由室溫經過 20 分鐘升溫至 80°C 並且持溫 15 分鐘。

- (2) 由 80°C 經過 15 分鐘升溫至 135°C 並且持溫 15 分鐘。
- (3) 由 135°C 經過 30 分鐘升溫至 325°C 並且持溫 15 分鐘。
- (4) 由 325°C 經過 15 分鐘升溫至 375°C 並且持溫 15 分鐘。
- (5) 由 375°C 經過 15 分鐘升溫至 450°C 並且持溫 15 分鐘。
- (6) 由 450°C 經過 15 分鐘升溫至 500°C 並且持溫 30 分鐘。
- (7) 由 500°C 經由 150 分鐘降溫至 300°C，再經由 150 分鐘降溫至 100°C。

上述的步驟在 80°C 持溫的目的是為了去除漿料內少量的水和酒精，在 135°C 持溫的目的是為了去除漿料內的松油醇，在 135~300°C 有較急速的升溫，是因為此時漿料內的乙基纖維素已達到軟化點，若升溫過於緩慢會使得二氧化鈦薄膜內結構塌陷使得孔隙率減少，在 325~375°C 這段溫度的持溫是為了去除漿料內的乙基纖維素，450~500°C 這段溫度的持溫是為了使得漿料中一些非晶相的二氧化鈦轉換為銳鈦相，極緩慢的降溫程序是為了避免快速的高低溫差造成薄膜破裂。

2.4.3 氧化鋁漿料的製備

相較於二氧化鈦(~3.2 eV)半導體材料，氧化鋁(~9.0 eV)有較高的能階，染料吸附於氧化鋁薄膜上，在照光時不會產生電子注入的行為，為了特定實驗的需求，我們製備氧化鋁薄膜作為二氧化鈦材料的對照組，其網印漿料的製備流程如下，示意圖如。

- (1) 氧化鋁粉末加入無水乙醇(20 ml)、醋酸(1 mL)。
- (2) 將步驟 1 之溶液以超音波振盪槽震盪約三小時，再進行下列步驟。
- (3) 完成步驟 2 後，在溶液中加入 α -terpineol(10 g)，攪拌均勻。
- (4) 配製 10 wt% 的乙基纖維素溶液於無水乙醇中，攪拌至乙基纖維素完全溶解。
- (5) 將控制步驟 4 之溶液加入步驟 3 之溶液中，以超音波振盪槽震盪約一小時，再持續攪拌隔夜後，以迴轉濃縮儀將溶液中的乙醇移除，最後，以三滾筒研磨機進行混鍊，成為網印用之氧化鋁漿料。

2.5 時間相關單光子計數系統(Time-Correlated Single

Photon Counting , TCSPC)

2.5.1 時間相關單光子計數系統的裝置圖及工作原理

本實驗主要使用 PicoQuant 公司所生產的時間相關單光子計數系統來進行 ns~ps 的時間-解析螢光光譜(time-resolved fluorescence spectra)的量測，其工作原理如圖 2.7 所示⁶⁰。其原理為利用脈衝光緣週期性激發樣品以進行單一光子的量測，精確的紀錄所偵測到的光子訊號與雷射同步觸發訊號(synchronization trigger , SYNC trigger)的相對時間，並對單一光子所測得的相對時間進行累計，來重建螢光訊號的波形。由於 pile effect⁶¹的效應，TCSPC 技術所要求的實驗條件為每個週期所偵測到的光子數目遠小於 1，在此偵測條件下才可正確地重現時間放光訊號的時間波形(temporal profile)。

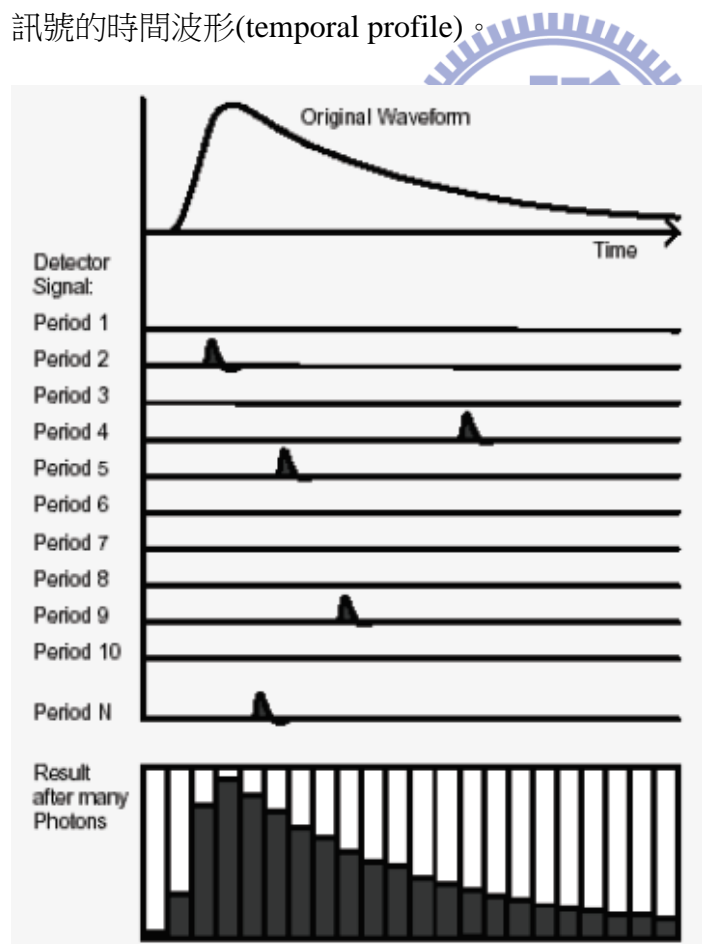


圖 2.7 時間相關單光子計數系統工作原理。

2.5.2 時間相關單光子計數系統的組成元件

TCSPC 的儀器配置圖如圖 2.8 所示。所使用的激發光源為脈衝式的二極體雷射(pulsed diode laser)，其最小半高寬(full width half maximum, FWHM)約為 100ps 的脈衝，當雷射輸出時，由光源本身的控制器(driver；PDL 800-B，PicoQuant)送出同步的觸發訊號，經由分數式時間鑑別器(constant fractional discriminator，CFD)判別訊號是否有效並設定訊號到達時間，進入 TCSPC 模組。激發光源經由反射鏡導入樣品室(sample chamber)，可以經由調整鏡面上的兩個選鈕來控制導入的雷射方向，反射鏡前有一光圈(iris)可調進入樣品室的雷射光通量，若是光圈開太大則容易有雜訊出現，接著通過一個聚焦透鏡(focusing lens)聚焦到樣品上。樣品的放光則利用兩面透鏡來逕行收集，再經由一個光圈調節收集的光通量及一可選擇垂直(perpendicular)、水平(horizontal)或魔術角度(magic angle)偏振方向的偏震器(polarizer)，接著再通過相減式的雙光柵光譜儀(subtractive double monochromator；903DS，Sciencetech)，而進入偵測器。偵測器為微頻道光電倍增管(micro-channel plate photon-multiplier tube，MCP-PMT；R3809U-57，Hamamatsu)，其輸出的電流訊號經由一個前置放大器(Pre-Amplifier)將訊號轉變成正電壓並放大到 TCSPC 模組可以接受的範圍，接著進入 TCSPC 模組進行訊號紀實的工作。

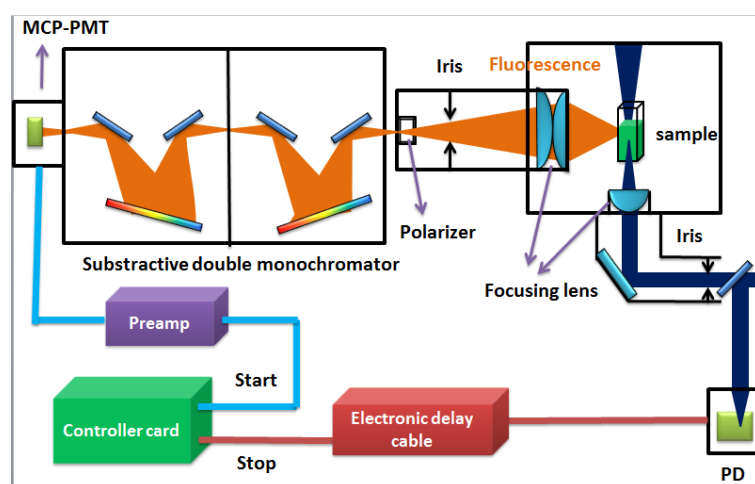


圖 2.8 Fluo Time 200 儀器配置。

TCSPC 模組進行訊號計時的程序如圖 2.9 所示。⁶² 利用兩個分數式鑑別器 (constant fractional discriminator, CFD) 分別判別螢光觸發訊號有效與否並決定其所到達的時間，再以標準訊號(NIM)送入時間-震幅轉換器(time-to-digital converter, ADC)將電壓振福轉換為個別的時間頻道(channel)，再送入多頻道分析儀(multi-channel analyzer, MCA)進行個別時間頻道的累計，完成一次單一光子計時的偵測。針對單一光子持續進行並累積，可將螢光隨時間的分布完整重現。

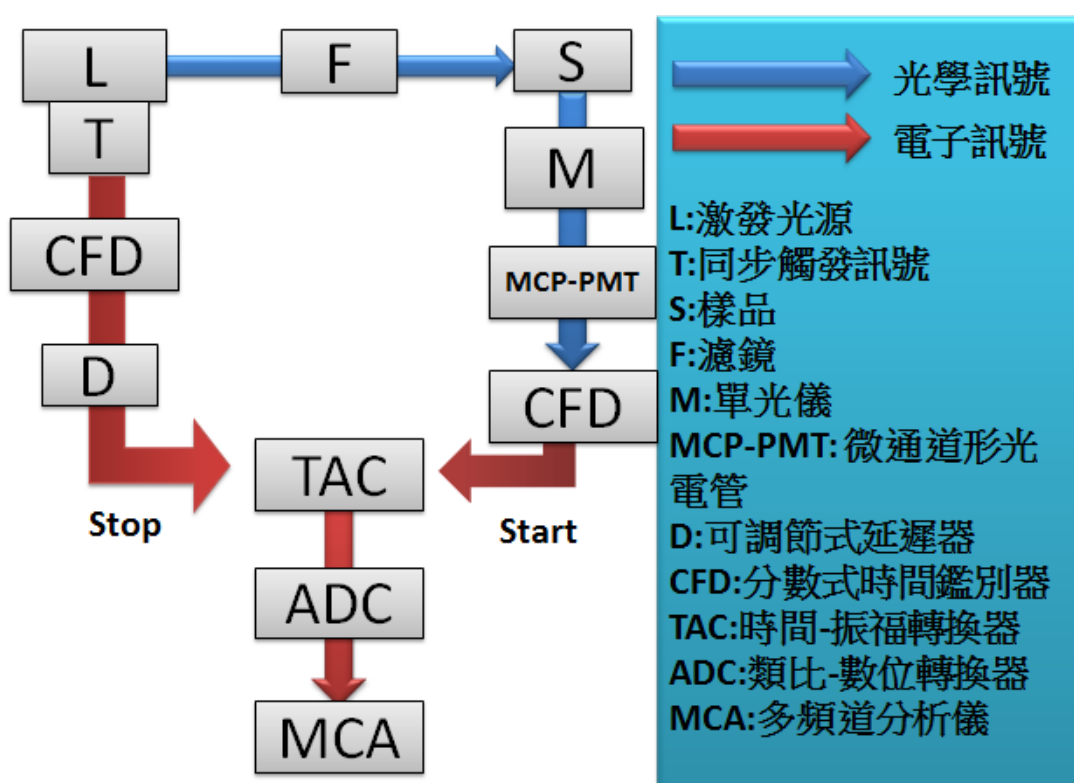


圖 2.9 時間相關單光子計數系統模組訊號計時運作流程。

接下來對各個電子元件(electronics)作介紹

- (1) 分數式時間鑑別器(constant fractional discriminator, CFD):時間鑑別器的作用在於辨別訊號是否為有效，並且判定到達時間。在一般時間鑑別器中，其辨別方式如下所述：設定一特定門檻(threshold)的電壓高度，當外來訊號超過此特定之電壓時，並可被觸發認定此訊號。如果輸入的訊號低於門檻，

則視為電路中的雜訊，此訊號將被忽略，如圖 2.10

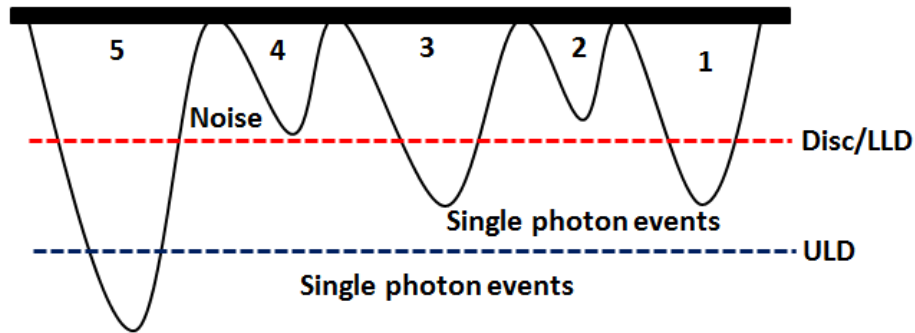


圖 2.10 時間鑑別器根據門檻電壓判別訊號類別。

分數式時間鑑別器判讀訊號到達時間的方式則是將輸入的脈衝訊號分成兩部分，其中之一的電壓振幅以一固定比例縮小；另一個電壓則以訊號反轉 (invert) 的方式並延遲 T_d 時間，此時前者的振幅出現在厚著前緣相同振幅的位置上，接著再將處理後的訊號加總，將電壓值為零的時間做為原始脈衝的到達時間。

- (2) 時間-振幅轉換器(time-to-amplitude converter, TAC): TAC 是一個電容裝置，可以把它想像成精確的碼表，利用 TAC 可以精確地得知雷射脈衝激發樣品後，產生的單一光子的時間。其機制為：接收到「開始的訊號」時開始充電，直到接收到「停止的訊號」時停止，並產生一類比輸出電壓，此電壓

振幅正比於兩訊號的輸出時間差，如圖 2.11 所示

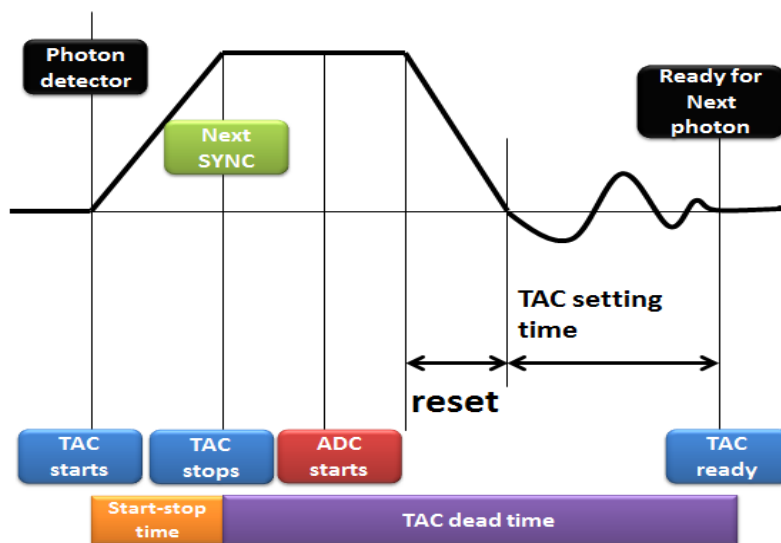


圖 2.11 TAC 偵測單一光子的計時機制。

TAC 有兩種充電模式：一為正常的開始-結束模式(normal start-stop mode)，以同步觸發訊號為開始的訊號，螢光訊號為停止的訊號；另外一種則為反轉的開始-結束模式(reverse start-stop mode)；此時以螢光訊號為開始的訊號，同步觸發訊號作為結束。為了取得真實訊號必須降低每周期收到螢光的機率，而 TAC 若以正常的開始-結束模式運作，則在大部分周期內無法接收到光子，使得整個系統不斷地空轉。本系統採用相反的 TAC 充電模式，如此可保證 TAC 每次充電皆可收到結束的訊號，減少 dead time(等待系統回到可進行下一回偵測所需的時間)及提高讀取訊號的速率。

(3) 類比-數位轉換器(analog-to-digital converter, ADC)：由 TAC 所產生的電壓後，進入類比-數位轉換器，此轉換器之功能為將電壓振幅轉換成相對應的時間頻道。

(4) 多頻道分析儀(multi-channel analyze, MCA)：MCA 將每次螢光時間偵測結果紀錄在個別的時間頻道中，藉著重複螢光時間偵測取樣，可將其螢光產

生的時間分布完整再現。時間頻道數目包括 4096, 1024, 256, 64 個頻道，可經由軟體調變，選擇最適合的頻道數目。

- (5) 可調節式延遲器(variable delay line): TAC 所輸出電壓會經由類比-數位轉換器轉換成所對應的時間頻道並進入多頻道分析儀儲存累計。個個頻道代表了不同的電壓直(時間差)，但由於頻道有限，所以需要利用延遲器調節觸發訊號送入 TAC 的時間來改變其輸出電壓值，如此可在螢幕上呈現完整的衰減訊號。
- (6) 雙光柵光譜儀：當系統所要求的時間解析度達到數十皮秒時，此時需考慮光路徑所造成的影響，其中影響最大的即為單光儀：當一平行光束打在光柵不同位置時，其產生的繞射光將因行經不同的光程而造成時間上的差異，為此利用兩個相對的光柵藉著相對動對光行進時間上的偏差進行補償。
- (7) 雷射光源(Laser source)：本實驗所使用的是 Picoquant 公司所生產的脈衝式二極體，所使用的波長為 400nm，半高寬約為 100ps，可由控制器選擇脈衝的重複率(2.5MHz~40MHz)及調整雷射輸出的能量。

2.5.3 時間-解析螢光非等向性(Time-resolved fluorescence anisotropy)光譜技術

TCSPC 除了可以測量瞬態螢光光譜外，還可以藉由改變光的偏極性和偏震器之偏振方向來得到樣品之時間-解析螢光非等向性光譜，以下簡單介紹此技術的原理及實驗方法。

以偏極化光去激發螢光物質，其發射光通常是偏極化光，而發射光的偏極化程度稱為非等向性。此現象是基於螢光物質的吸收和發射躍遷偶極矩具特定相對的方向。在均相溶液中，基態的螢光團吸收躍遷偶極矩是任意位向的，當暴露於偏極化光下，螢光團的吸收躍遷偶極矩位向沿著入射偏極化光電場方向者優先被激發，因此激發態分布不適任意位向，激發態分子沿著入射偏極化光

電場方向分布較多，此現象又可稱為光選擇性(Photoselection)，如圖 2.12 所示。在激發態的生命其中，躍遷力矩的改變會造成此非等向性減少，及使得螢光去偏極化(depolarization)，而造成螢光去偏極化的原因有以下四種：吸收的躍遷力矩和放光的躍遷力矩不同、分子結構扭曲震動(torsional vibrations)、布朗運動(Brownian motion)以及分子間的能量轉移(resonant energy)⁶³。螢光極化的測量可以提供一些資訊，例如分子變動性(molecular mobility)、大小、形狀及彈性(flexibility)等。

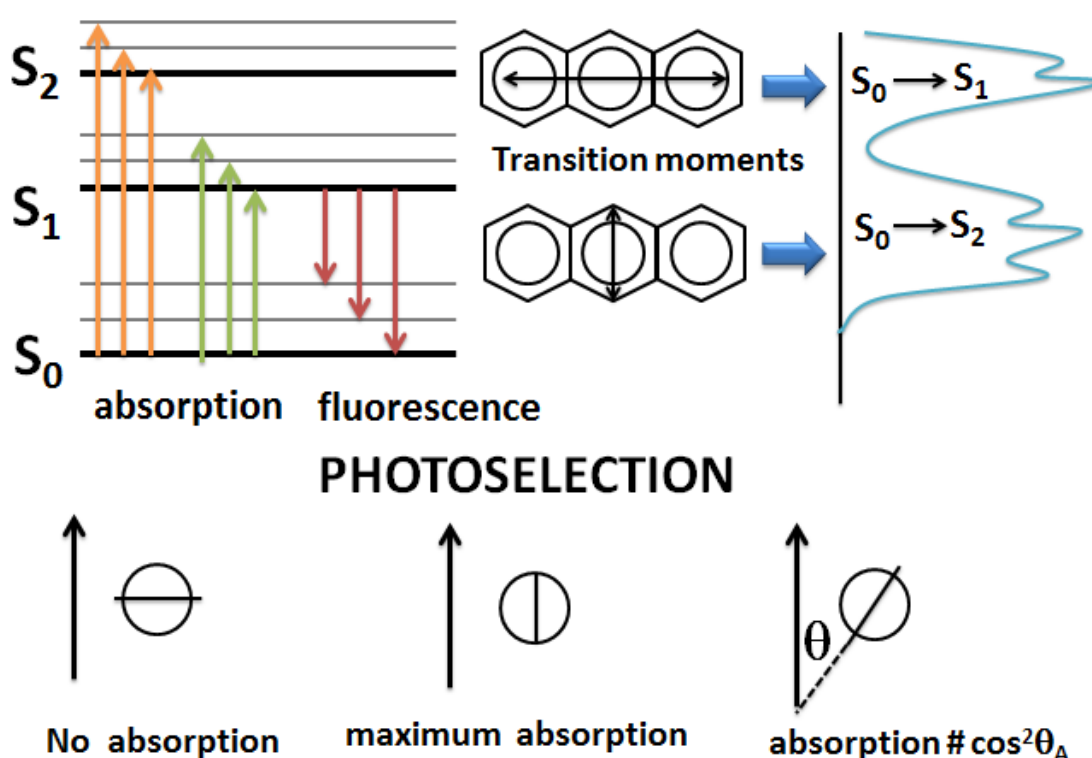


圖 2.12 光選擇性(Photoselection)示意圖。

實驗上的做法是藉由偏極性的雷射激發樣品，在另一側方向上收集不同偏極方向的瞬態光譜，如圖 2-13 所示。公式 2.3 定義非等向性(anisotropy)，

$$r(t) = \frac{I_{\parallel}(t) - I_{\perp}(t)}{I_{\parallel}(t) + 2I_{\perp}(t)} \quad (\text{公式 2.3})$$

$r(t)$ 表示非等向性， I 是螢光強度，下標 \parallel 表示螢光的偏極方向和激發光的偏極方向平行，下標 \perp 表示螢光的偏極方向和激發光的偏極方向垂直，螢光之總強度為：

$$I(t) = I_{\parallel}(t) + 2I_{\perp}(t) \quad (\text{公式 2.4})$$

由公式 2.3 和 2.4 可以推導出公式 2.5 及 2.6：

$$I_{\parallel}(t) = \frac{I(t)}{3} [1 + 2r(t)] \quad (\text{公式 2.5})$$

$$I_{\perp}(t) = \frac{I(t)}{3} [1 - r(t)] \quad (\text{公式 2.6})$$

首先，我們先將雷射的偏極方向藉由偏振器調成垂直方向(vertical)，收集兩組偏極方向的螢光，分別是垂直 (vertical)及水平(horizontal)；而後，將雷射的偏極方向改為水平，在收集垂直和水平方向的偏極螢光。由於單光儀對於不同偏振方向有不同的效率，我們需要定義一個數值來校正單光儀，此數值稱為 G factor，計算方法如公式 2.7 所示：

$$G = \frac{I_{HV}}{I_{HH}} \quad (\text{公式 2.7})$$

再經由公式 2.8 的計算可得出具有時間解析的螢光非等向性光譜：

$$r(t) = \frac{I_{VV}(t) - GI_{VH}(t)}{I_{VV}(t) + 2GI_{VH}(t)} \quad (\text{公式 2.8})$$

將 $r(t)$ 以一個或多個指數函數擬合，可得到螢光去極化過程之時間常數。

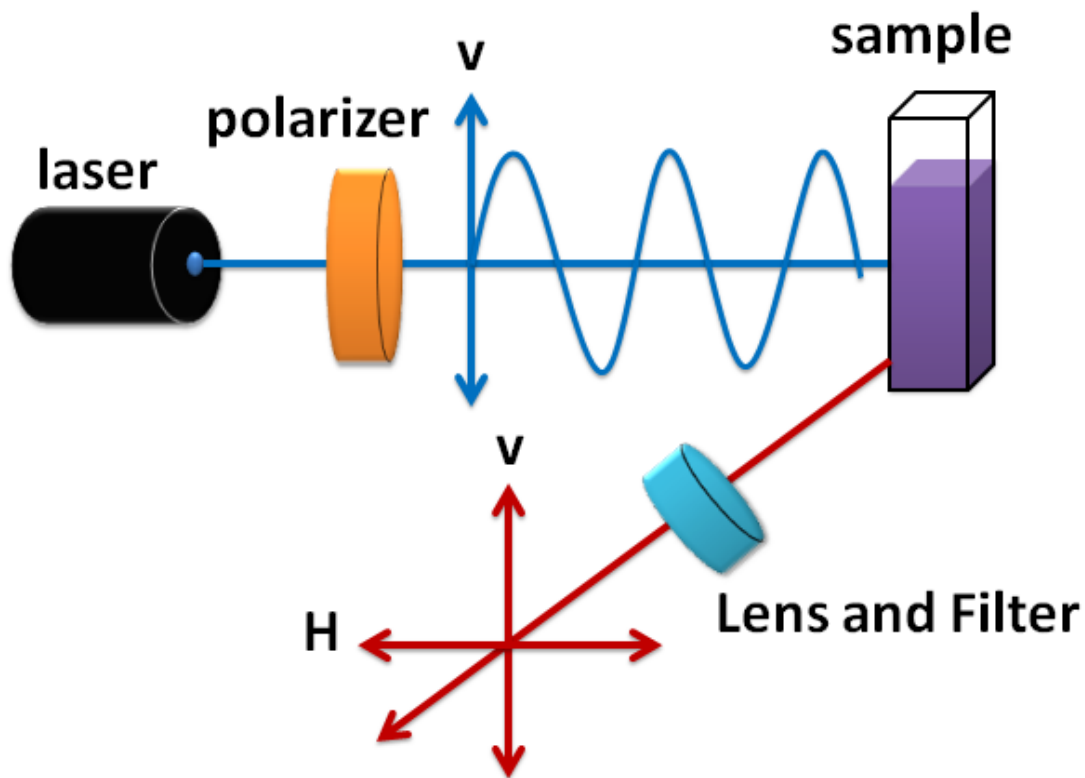


圖 2.13 測量非等項性光譜之實驗示意圖。

2.6 飛秒時間解析螢光上轉移技術(Femtosecond fluorescence up-conversion)

2.6.1 飛秒雷射系統

雷射(laser)是英語 Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation 的縮寫，是指窄幅頻率的光輻射線，通過受激輻射放大和必要的反饋共振來進行光的用。因為雷射是一種震盪放大的光，所以它具有高亮度(brightness)、高方向性(directionality)、單色性(monochromatity)，以及高相干性(coherent)。所謂的高相干性，指的是他所輸出的光相位(phase)是相同的。基於上述的性質讓雷射成為一種相當有用的光源和偵測工具，甚至近年來也可以在醫療等各種領域立足一席之地。超快雷射系統是指其輸出雷射的脈衝半高寬(Full Width Half Maximum，

FWHM)小於一皮秒(10^{-12} 秒)。由於飛秒雷射可以具有高時間解析度，因此被廣泛的應用在超快動力學研究領域中，包括化學、物理和材料等相關領域。

2.6.2 摻鈦藍寶石雷射光譜

摻鈦藍寶石雷射光譜(Ti : sapphire laser)是一種很常見且典型的固態雷射，以 Ti : Al₂O₃ 晶體為增益介質(gain medium)，由 P.F. Moulton 博士於 1982 年在美國麻省理工學院 Lincoln 實驗室首先製造出來^{64,65}。摻鈦藍寶石屬於六方晶系，比重 3.98，硬度 9，折射率 1.76(在 800nm)，在 Ti : Al₂O₃ 晶體裡以 Ti³⁺ 離子取代 Al³⁺，濃度為 0.03%~0.3%，Ti³⁺ 離子的 3d 電子在 Al₂O₃ 晶體環境中的能階，決定了他的光學性質。摻鈦藍寶石雷射具有兩項優點：(1)其波長為可調動的，輸出雷射頻率可在 700 至 1000nm 之間調動；(2)他可以產生大約 100 飛秒超短脈衝，而且每一個脈衝都具有高能量。前一特點使他迅速的將染料雷射取代，因為不需要使用流動的染料，在方便性，穩定性，安全性方面都優越許多。第二個特性與該晶體的非線性本質有關，在化學動力學研究上，可達到分子運動等級的解析度。

由於摻鈦藍寶石雷射具有很寬的增益帶，所以結合鎖模(mode-locking)技術後能夠提供非常窄的脈衝寬度。圖 2.14 顯示摻鈦藍寶石雷射的 UV-Vis 吸收光譜和螢光光譜。UV-Vis 吸收光譜的吸收範圍在 400 到 600nm 之間，螢光的放光範圍則是在 600 到 1000nm 之間。

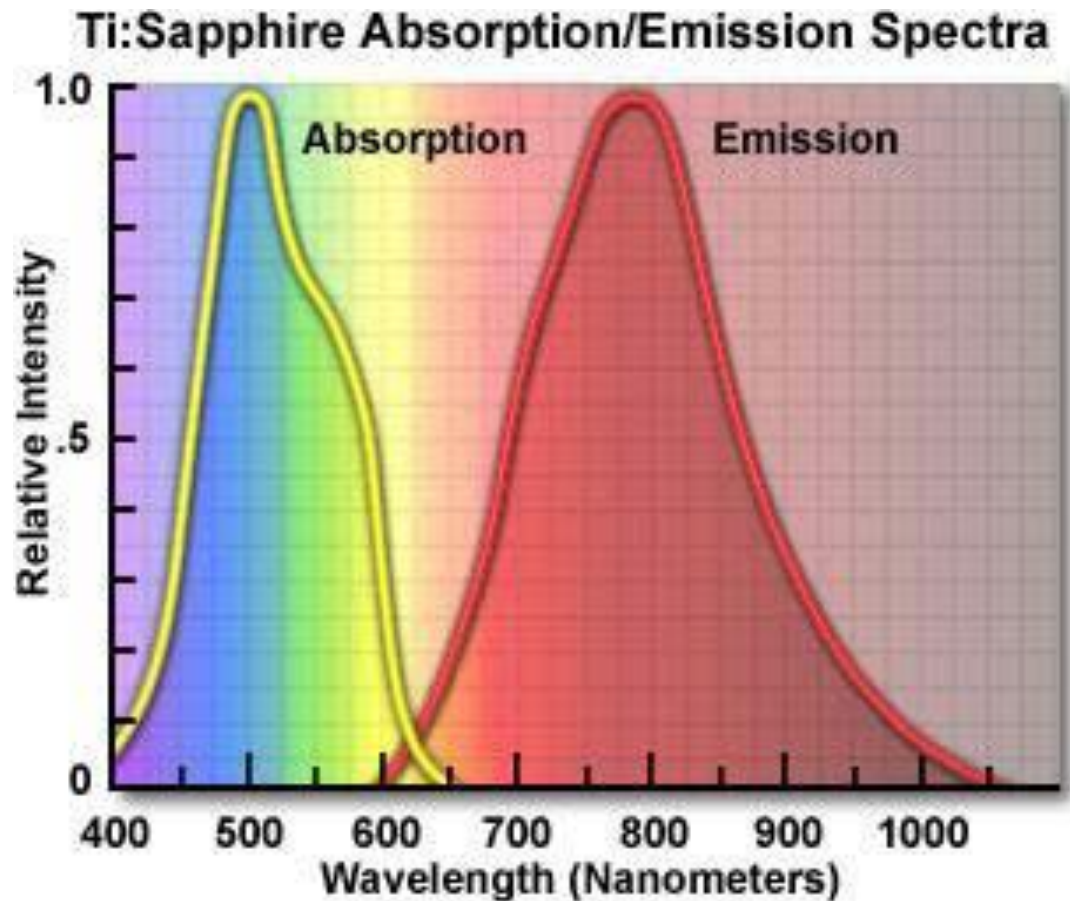


圖 2.14 摻鈦藍寶石晶體的 UV-Vis 吸收光譜與螢光光譜。

2.6.3 超短脈衝雷射震盪器

由圖 2.15 超短脈衝雷射裝置圖可以看出，超短脈衝雷射有兩個主要的部份，分別是增益介質的部分，還有群速分散(Group Velocity Dispersion, GVD)補償系統。產生超短脈衝雷射具有三個關鍵因素首先要有寬頻範圍夠大的雷射增益介質；第二是當的鎖模機制；第三為精確的色散補償。三者兼備才能達到產生超短雷射脈衝的條件。以下對以上三者做更進一步的介紹。

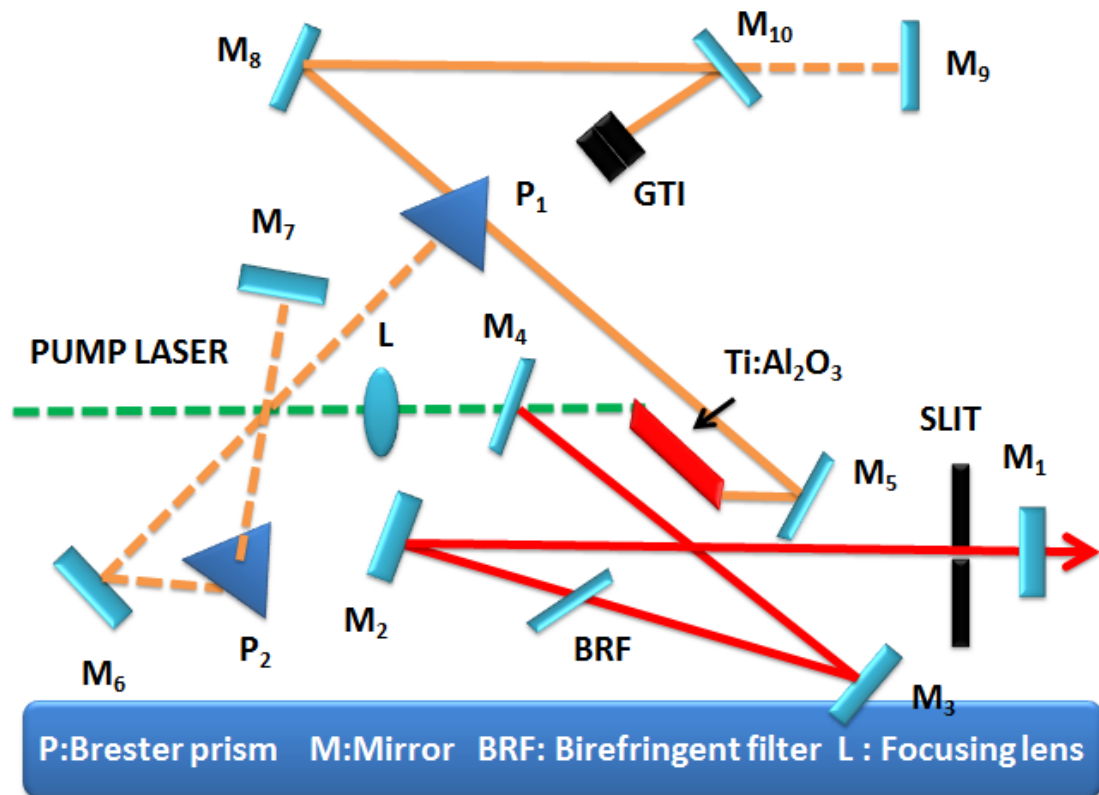


圖 2.15 超快雷射 Mira900 裝置圖

- (1) **寬頻雷射增益介質**：由傅立葉轉換(Fourier transform)可知，脈衝時寬越短，其光脈衝頻寬越大⁷⁰。所以若要得到超短脈衝時寬的雷射脈衝，增益介質的放射光譜(emission spectrum)必須要有夠大的頻寬，如此才能提供足夠的頻率成分來合成超短脈衝。目前最普遍被使用的增益介質是摻鈦藍寶石(Ti:Al₂O₃)。在圖 2.19 可以看出來放射光譜的頻寬範圍再進紅外光波段高達 300nm，非常適合做為飛秒雷射脈衝的增益介質。不但如此，由於 Ti:Al₂O₃ 具有高損壞閾值(damage threshold=23 GW/cm² at 200 ps)，可使用高功率光源來激發部會損壞；並且其飽和通量(saturation fluence)高達 0.9 J/cm²，能夠有效地轉換激發光源所輸入的能量；同時又具有良好的導熱性(thermal conductivity = 0.42W/cm K)，可以在高功率、高重複率(repetition rate)下的條

件運作而不會損壞。因此摻鈦藍寶石非常適合做於超短脈衝雷射震盪放大器的增益介質。

- (2) **克爾透鏡鎖模技術(Kerr lens mode locking, KLM)**：要達到超短脈衝輸出，必須在共振腔內加入適當的鎖模機制，迫使原本共振腔的穩定雷射光由一小擾動開始成長而形成超短脈衝。由頻域(frequency domain)觀點來看，藉由強迫雷射震盪器同時工作在許多頻率上，並且鎖定不同頻率之間的相位，這機制即稱為鎖模。

目前在固態雷射，尤其是摻鈦藍寶石雷射應用最為廣泛的技術是克爾透鏡鎖模技術(Kerr lens mode locking, KLM)⁶⁷。在雷射發明之前，材料的光折射率 n 與照光強度無關。直到雷射發明後，有了足夠的光強度才可以觀測到材料值折射率的變化。在一般條件下，材料的光折射率 n 與照光強度的關西如公式 2.9


$$n = n_0 + n_2 I \quad \text{公式 2.9}$$

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

利用這種特性我們可以設計雷射共振腔如圖 2.16，使得高強度的空間模態具有比較大的增益，或是比較小的損失，而低強度的空間模態則有比較小的增益，或是比較大的損失，如此即造成強者越強，弱者越弱，脈衝時寬因此被壓縮得更短。由於這種鎖模機制是利用克爾效應所引起的自然聚焦現象，故稱之為克爾透鏡鎖模。在選擇是當的雷射震盪槍體參數和功率下，可以產生皮秒或是飛秒等級的超短光脈衝。

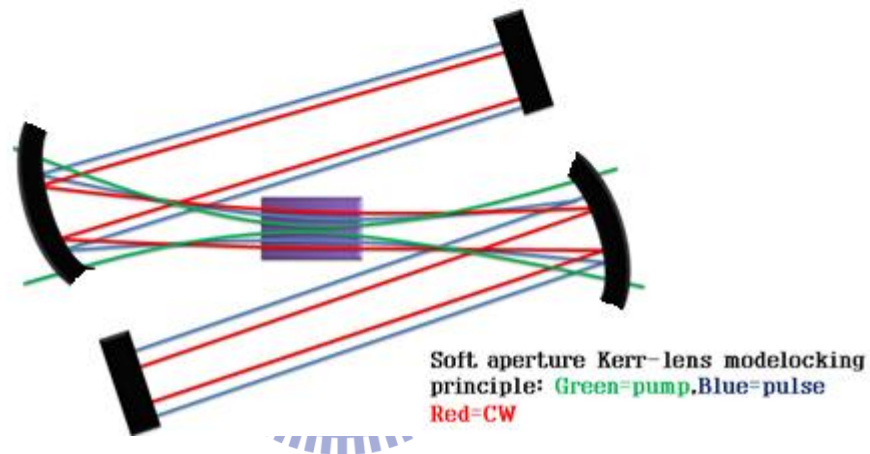
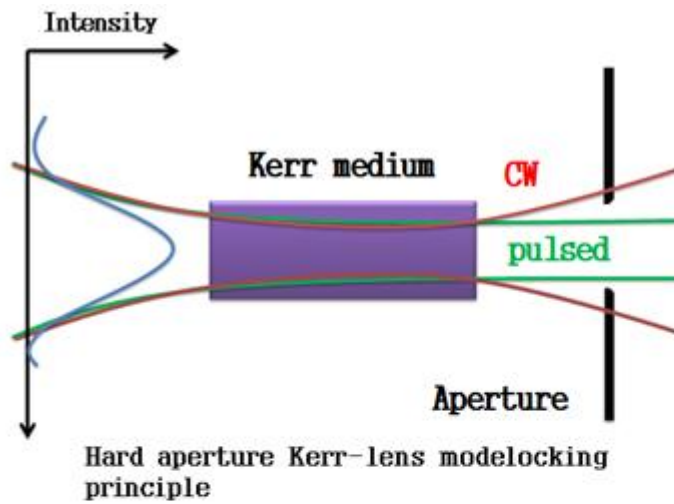


圖 2.16 克爾索膜示意圖。

- (3) **群速分散**:當脈衝時寬越短，其光脈衝頻寬越大。亦即是說，一個超短脈衝內含有許多不同波長的光子。如果這一個脈衝通過一個部會吸收這些波長的介質，這個介質的折射率為 n 與波長有關，即折射率為 $n(\lambda)$ 。脈衝在介質中的速度可以用公式 2.10 表示之

$$v(\lambda) = \frac{c}{n(\lambda)} \quad \text{公式 2.10}$$

公式中 c 為光速，也就是說，當介質材料在不同波長下有相對應的折射率，因此造成不同波長的光在介質內的傳播速度不同，而使得超短雷射脈衝時寬變得比進入該介質前還要寬，這種現象即稱為群速分散(GVD)，如圖 2.17。

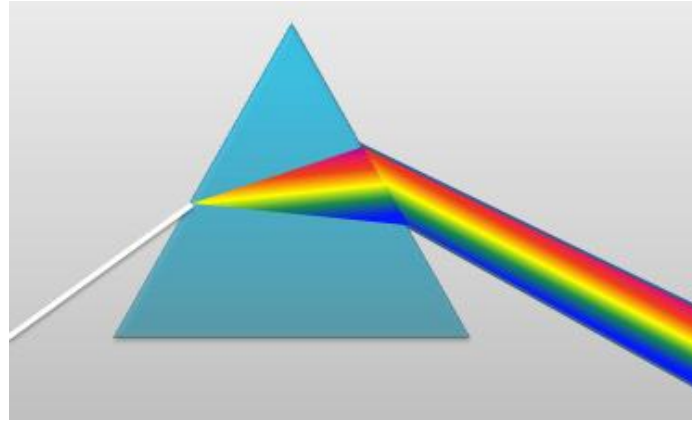


圖 2.17 群速分散示意圖。

在光學材料，長波長的光折射率要比短波長的要小，使得長波長的光以較快的速度通過該介質，造成脈衝的前端為長波長的光子，後面則是短波長的光子，稱為正的群速分散。反之，則稱為負的群速分散。所以在共振腔內材料色散若沒有得到精確的補償，超短雷射脈衝將無法穩定存在，目前最簡單的方式是利用稜鏡對(prism pair)來引入負值的色散，其原理如圖 2.18 所示，在適當的稜鏡材料與距離下，將可補償增益介質所引入的材料色散而將脈衝壓縮回原本的時寬。目前已經很少人使用四塊稜鏡的方式，取而代之 是如 Mira900 裝置圖中(圖 2.15)，使用兩塊稜鏡加上一面反射鏡。也可以使用光柵取代稜鏡達到將群速分散壓縮的目的。

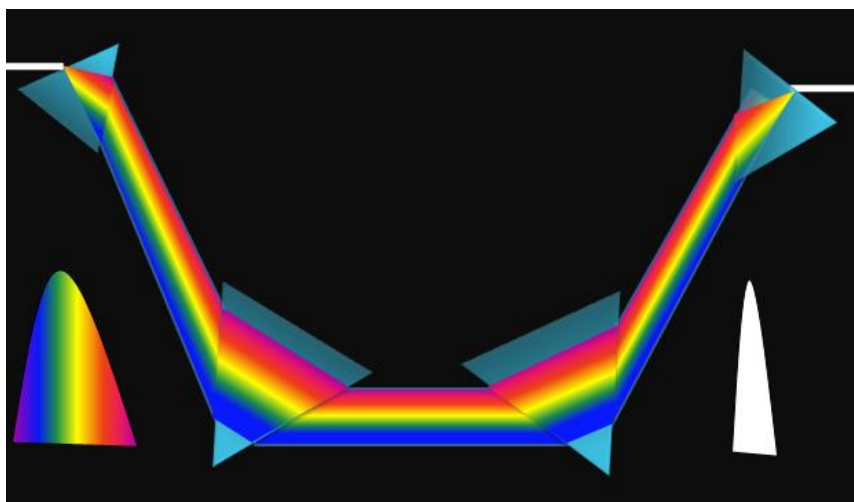


圖 2.18 群速分散補償裝置示意圖。

在我們實驗中所使用的超快雷射為 Coherent 公司所生產的 Mira900D 型，使用摻鈦藍寶石作為增益介質的鎖模雷射。其波長輸出範圍可在 700~1000nm 之間調控，而在 800nm 為輸出能量最強的波段，使用克爾鎖模技術達到鎖模的目的。該雷射的槍體設計能夠讓摻鈦藍寶石晶體裡產生光學克爾效應而達到自聚焦的效果。自聚焦在鎖模操作中可以造成更高的來回增益(round trip gain)。在 Mira900D 雷射中，光抽運(pumping)是利用 Coherent 公司所生產的二極體雷射 (Verdi V10)，使用正常時輸出功率為 10 瓦。Mira900D 雷射輸出的脈衝半高寬約在 100~200fs 之間。在波峰為 800nm 平均輸出功率為 1.6 瓦。重複速率接近 76MHz。在雷射槍體的輸出端，包含一個可以微調的狹縫 slit 置於 output coupler 之前，藉由調整其寬度，可以讓雷射鎖模的操作更容易也更穩定。Mira900D 使用雙折射濾光片(birefringent filter)作為波長選擇器，藉由這個裝置，Mira900D 可以調整輸出光的波長介於 700~1000nm 之間。



2.6.4 脈衝選擇系統

本實驗所使用的脈衝選擇系統(pulse picker)為 Coherent 公司所生產的 Model 9200，其為 Mira900D 雷射的附件，藉由脈衝選擇系統能夠將脈衝的重複頻率調控制 4.75MHz~76MHz 的範圍內。調控後可以將 Mira900D 的光源輸入 TCSPC，幫助我們得到更準確的生命期，以及 Anisotropy 的量測。

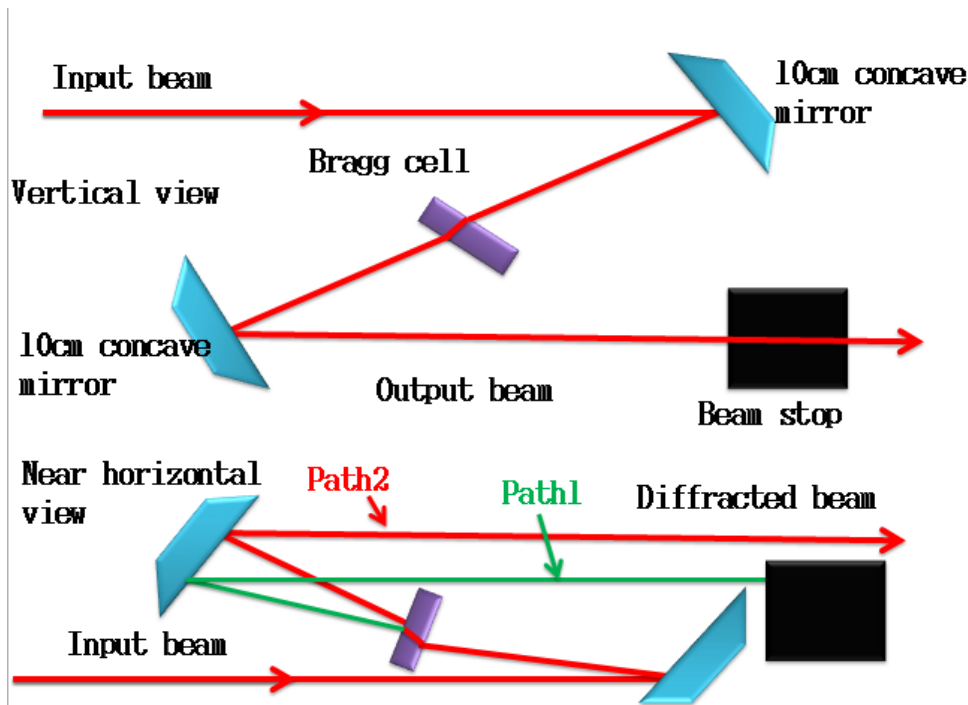


圖 2.19 脈衝選擇器結構示意圖。

圖 2.19 為脈衝選擇器的內部構造示意圖，其中 Bragg cell 是一聲光調變器 (acousto-optic modulator)，由一壓電聲光轉換器 (piezoelectric acousto-optic transducer) 和 TeO_2 晶體所組成，能夠週期性地從脈衝序列中擷取出單一的脈衝，以降低雷射重複頻率。當壓電聲光轉換器未接受到外來的 RF 脈衝時，雷射光的行進路線如 path1 所示，此時雷射光會受到 beam stop 的阻擋而無法通過脈衝選擇器；若是控制提供一短時寬 RF 脈衝作用在壓電聲光轉換器，壓電聲光轉換器便能將其主換為一短時寬聲波進入 TeO_2 晶體，並在晶體上形成駐波，當聲波擠壓介質時，會改變介質的密度，進而使折射率改變，此時的晶體猶如一光學相位光柵 (optical phase grating)，因此能夠通過脈衝選擇器。經由上述的過程，我們能夠藉由控制 RF 脈衝的頻率來決定雷射光的重複頻率。本系統的繞射效率 (diffraction efficiency) 大於 60%，而適用的波長範圍是 700~1000nm。由於在時間相關單光子計數系統中 (TCSPC) 我們所測量的是 50 皮秒到奈米秒尺度的衰減過程、若是使用重複頻率 76MHz 的 Mira900D 作為激發光源，會造成在一個衰減

過程中出現多個激發脈衝的情形，因此能夠利用脈衝選擇器適度地降低光源重複頻率，配合在入射光徑上所架設的光二極體(photodiode)發送同步訊號，將 Mira900D 的光源使用在 TCSPC 上，相較於皮秒二極體雷射能夠有更強更穩定的強度及更短的脈衝時寬。圖 2.20 為使用 Mira900D 光源使用在 TCSPC 的示意圖。

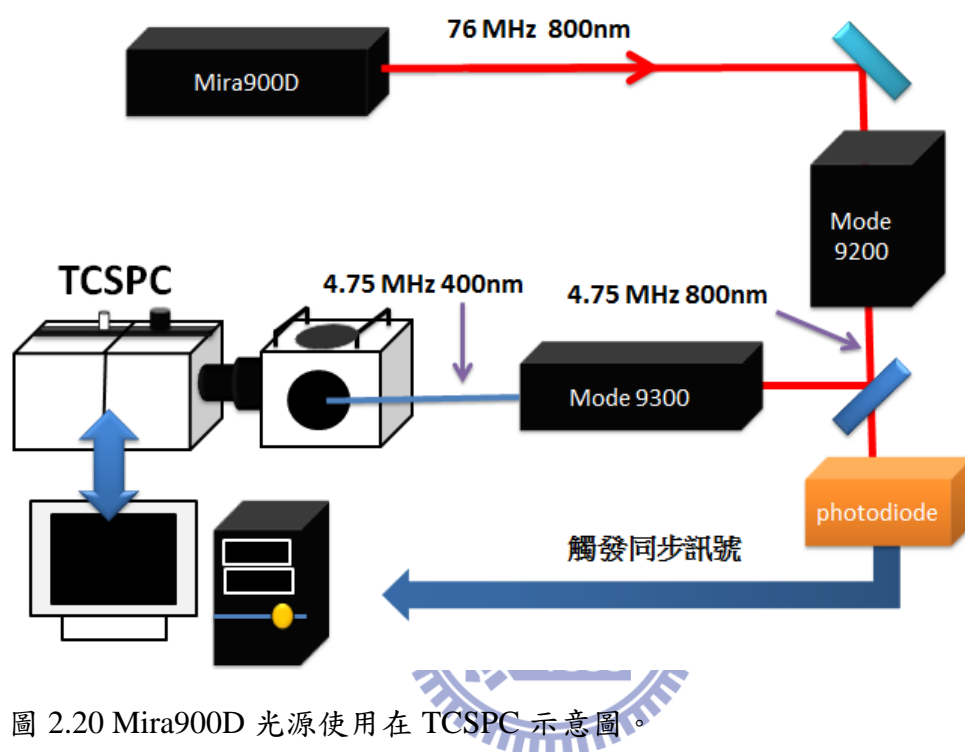


圖 2.20 Mira900D 光源使用在 TCSPC 示意圖。

2.6.5 自動校正儀

自動校正儀(auto-correlator)能夠測量超快雷射輸出脈衝寬度，是當前最常被使用的技術之一。這個技術由 Maier 等人於 1966 年提出^{68,70}。圖 2.21 為自動校正儀的基本架構，類似 Michelson 干涉儀，使用非線性光學的倍頻(Second Harmonic Generation, SHG)原理來測量脈衝寬度。用一塊飛光鏡(Beam splitter)將入射的雷射光分成兩道強度各半的雷射後，其中一道雷射經過不同的延遲距離，再將兩道雷射聚焦到一塊二階非線性光學晶體產生二倍頻。藉由改變不同的延遲距離能夠造成脈衝波在二倍頻晶體上的時間分布產生差異，因為會得到不同強度的訊號，在將光程差換算成光行進的時間差，如此可以描繪出訊號強度對時間的關係圖

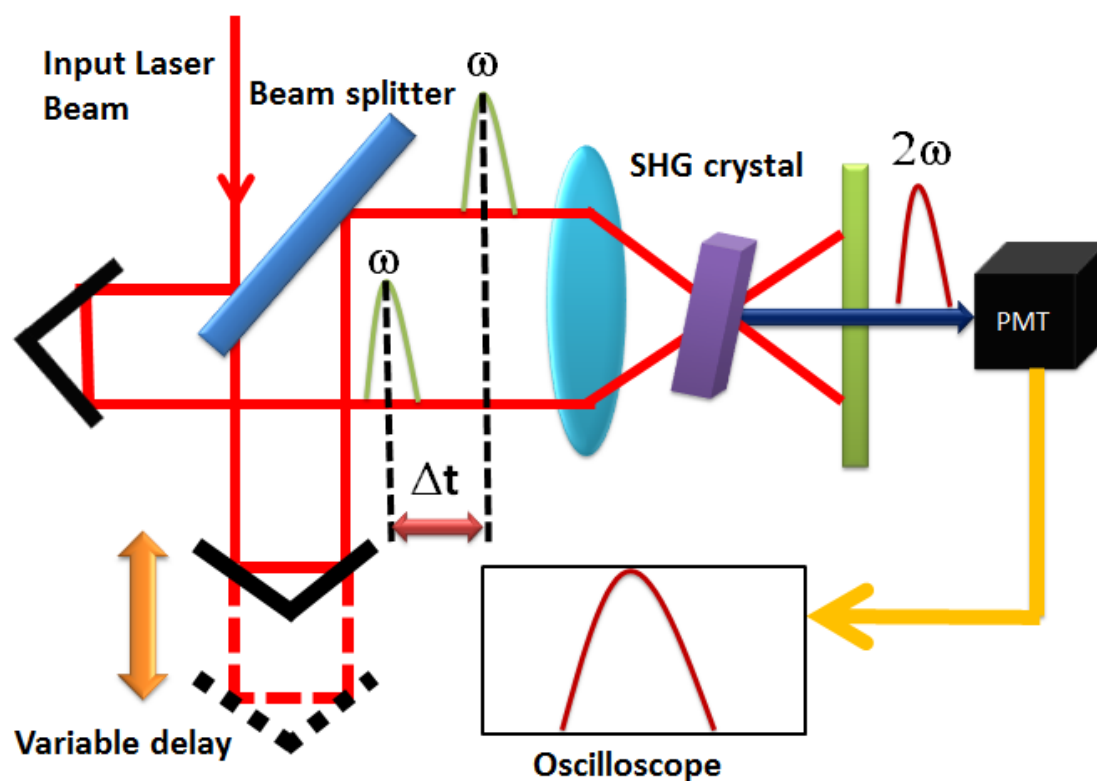


圖 2.21 自動校正儀裝置圖。

在這裡，我們可以假設兩個相同的脈衝在相差時間 τ 上所呈現的強度分別是 $I(t-\tau)$ 和 $I(t)$ 函數，則 $I(t)$ 的自動校正函數如公式 2.11 所示：

$$A_{ac}(\tau) = I(t) \times I(t) = \int_{-\infty}^{\infty} I(t)I(t - \tau)dt \quad \text{公式 2.11}$$

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

2.6.6 螢光上轉移技術⁷²

在前面的章節裡我們介紹了時間相關單光子計數系統，他僅能擁有 50ps 左右的解析度，這是目前墊子裝置的極限^{73,74}，因此若欲觀測更快速的反應過程，就必須使用其他方法取代傳統的電子裝置。

螢光上轉移技術(fluorescence up-conversion)配合飛秒雷射，利用非線性光學原理，能夠達到數十飛秒的解析度。此技術和前面介紹的自動校正儀原理十分類似，讓螢光與另一道閘門雷射脈衝(gating pulse)於時間和空間上都重疊在一塊非線性光學晶體產生混頻(sum frequency)，藉著偵測混頻出來的光束與調整閘門脈衝的到達時間來記錄螢光隨著時間的衰減過程，如圖 2.22 所示。

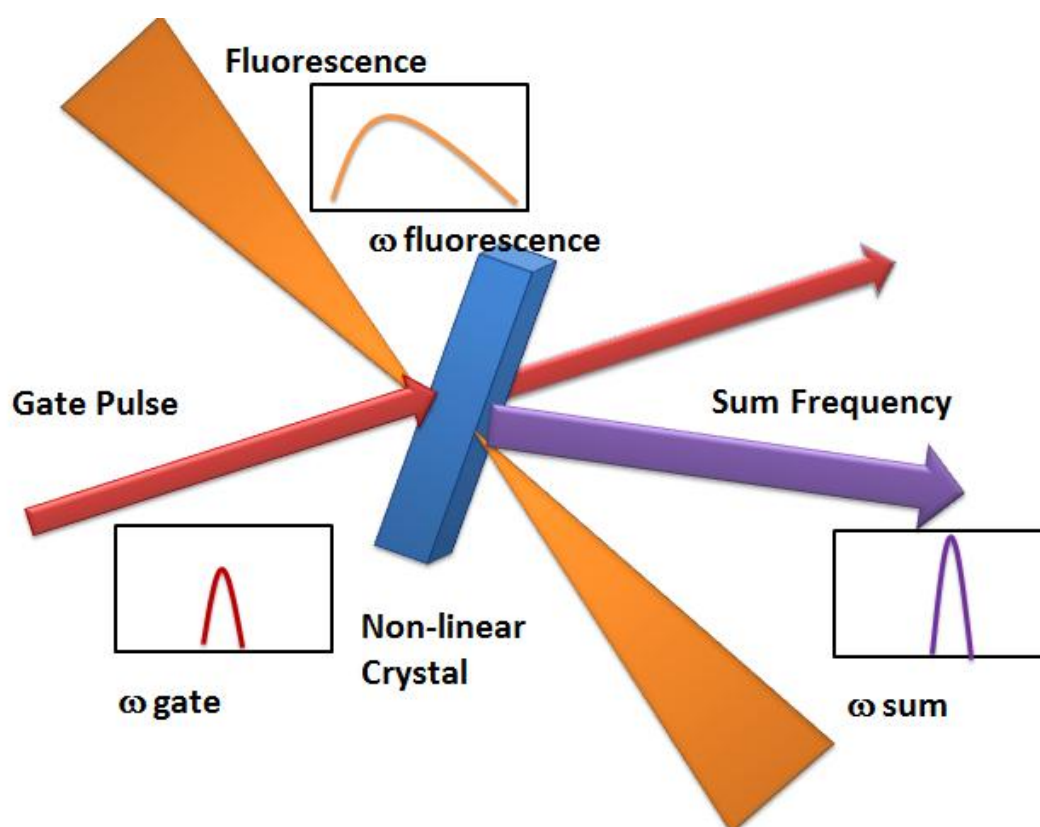


圖 2.22 非線性光學晶體的混頻現象。

如圖 2.23 所示，螢光上轉移的原理是利用螢光與閘門脈衝在非線性光學晶體(如 BBO)上交會產生混頻，我們能夠藉由控制兩者的光程差來改變閘門脈衝到達晶

體的延遲時間(t)，進而得到混頻的訊號強度隨著延遲時間改變的關西圖。

混頻訊號強度($I_{sum}(t)$)可由公式 2.12 表示

$$I_{sum}(\Delta t) = \int_{-\infty}^{\infty} I_{fluorescence}(t)I_{gate}(t - \Delta t)dt \quad \text{公式 2.12}$$

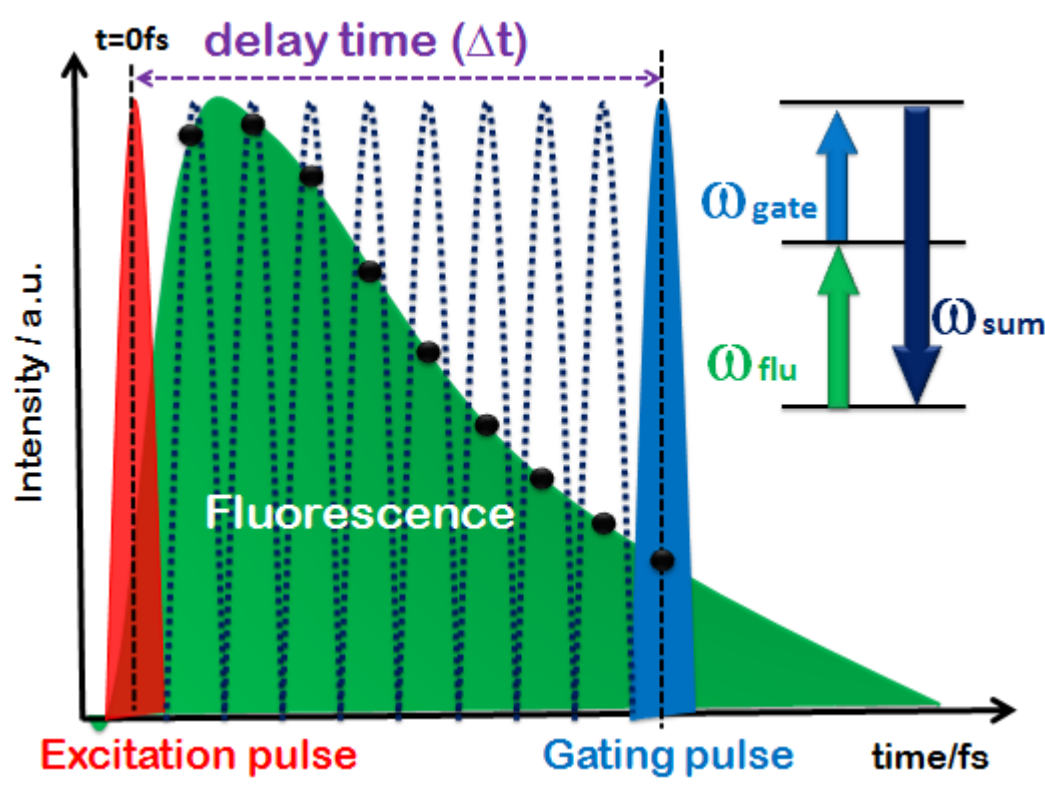


圖 2.23 螢光上轉移的原理示意圖。

由於螢光的放光曲線會與激發的雷射脈衝形狀有關，特別是短時間的螢光衰減過程，其形狀是螢光與激發雷射脈衝經迴旋積分(convolution)而成，因此必須由去迴旋積分(deconvolution)的數學方法處理後才可以得到真實的螢光衰減函數⁷⁵。

2.6.7 螢光光柵系統

螢光光柵系統(Fluorescence Optically Gated, FOG)是利用螢光上轉移技術所設計出來的光學測量系統。本實驗所使用的螢光光柵系統為 CDP 所生產 FOG100，使用的激發光源為前面介紹過的 Mira900D，其雷射可調波長為 700~1000nm 之間，重複頻率為 76MHz，每個脈衝的能量為 10nJ，從系統射出時由自動校正儀測得的半高寬約為 150~200fs。FOG100 的結構如圖 2.24 所示，由 Mira900D 所輸出的脈衝雷射，先聚焦到一厚度為 0.8mm 的非線性晶體 LBO(Type I)上產生二倍頻，之後利用二色鏡(dichroic mirror, BS1)將兩種不同波長的光分開，其中二倍頻光束被反射作為激發樣品之用，在到達樣品之前，會先經過一 Berek 補償器，其功能為調整激發光源的偏極化方向，在一般情況下我們將它設定在魔術角度(magic angle)54.7°，其校正可由三倍頻(Third Harmonic Generation, THG)在不同極化角度的強度測量來完成。

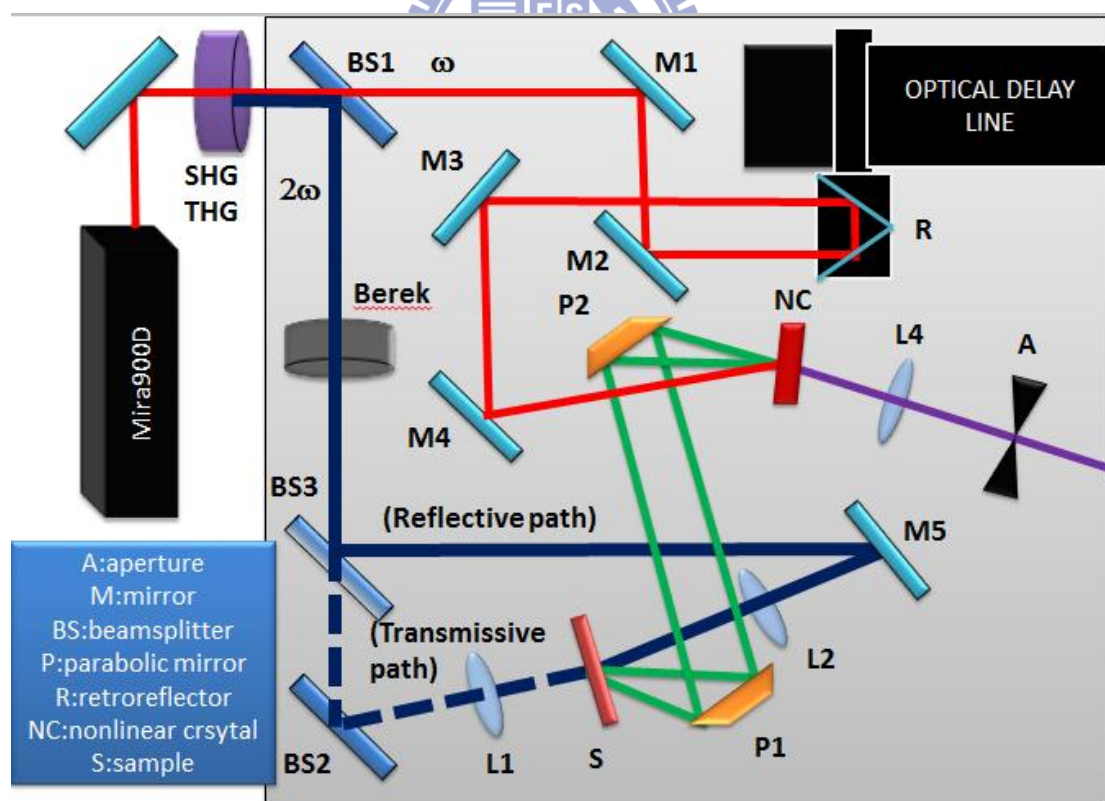


圖 2.24 FOG100 螢光光柵系統結構。

FOG100 可以量測兩種狀態的樣品，一種為溶液樣品，另外一種為固態薄膜樣品，如二氧化鈦薄膜。前者因為具有良好的透光性，可以讓激發光源經由穿透路徑(Transmissive path)將樣品激發；而固態樣品因為透光性較差，激發光源則必須經由反射路徑(Reflective path)激發才能夠將樣品所放出的螢光收集。樣品槽(sample cell)為圓形可旋轉，其厚度是 1mm。樣品被激發後所放出的螢光經由兩個拋物面鏡 P1 和 P2 收集後聚焦到非線性光學晶體 NC(BBO)上。基頻的開門脈衝再穿過二色鏡後，會經由 M1、M2 反射鏡前往光學延遲平台(optical delay line)上的倒退反射鏡(retroreflector)，其功能為控制開門脈衝與螢光間的光程差已改變延遲時間，我們能夠藉由電腦控制光學延遲平台的前後位置，並且確保其在不同位置時入射反射光均為平行。光學延遲平台所反射出來的光束經過 M3、M4 到透鏡將齊聚焦到非線性光學晶體 NC(BBO)上，與螢光產生混頻訊號，最後經過一透鏡聚焦到達偵測器光電倍增管轉換成電子訊號。

2.7 瞬態光對壓衰減光譜量測分析

本實驗採用的是如圖 2.25 的瞬態光電流/光電壓衰減光譜量測系統，本套系統使用一到白光光源作為 bias light 照射在 DSSC 元件上，使二氧化鈦產生很大的穩態背景值(I_{sc} or V_{oc})，以模擬太陽光下 DSSC 的運作行為；而 probe light 波長則取用 532nm 的連續性二極體雷射光源街上 pulse generator(產生 1Hz 的 pulse)，並以 shutter 控制 probe light 的開關，必須控制 probe light 的強度，使其強度小於 bias light 的 1/100 倍，藉此提供 DSSC 元件一道微擾，在穩態背景值之上產生 I_{sc} 或 V_{oc} 值，如圖 2.26 所示。藉由調整 neutral density filters 可改變 bias light 的強度，實驗中將採用數個不同的 bias light 強度，導致注入二氧化鈦電子數目不同，可使二氧化鈦處於不同的穩態，再以 probe light 進行微擾，提供額外電子的電流及電壓值。

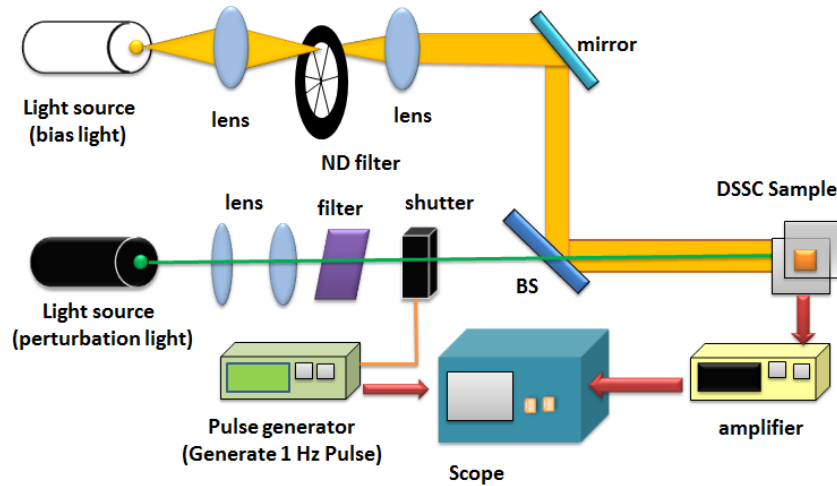


圖 2.25 瞬態光電流/光電壓衰減光譜量測系統圖

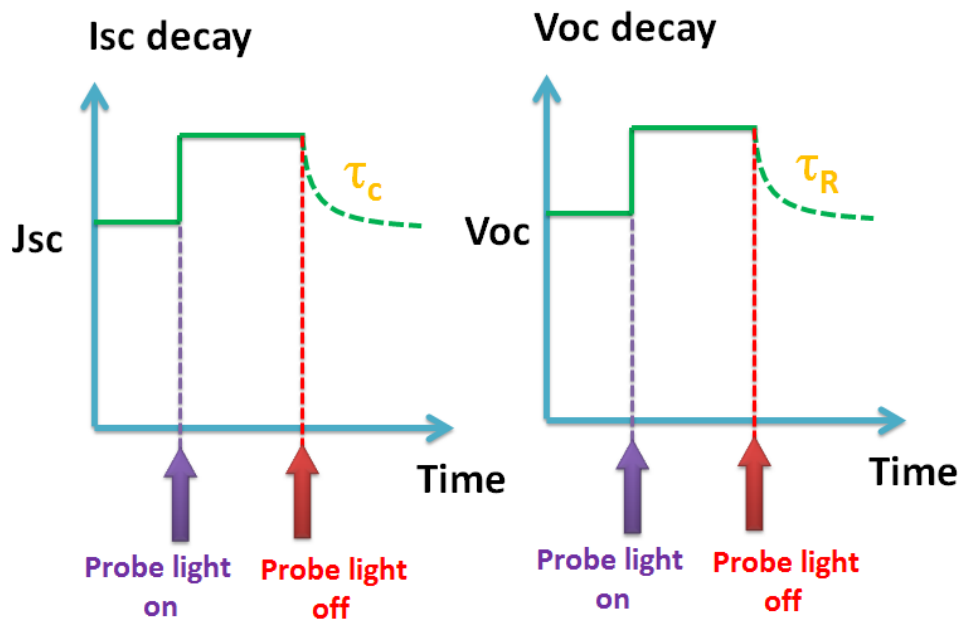
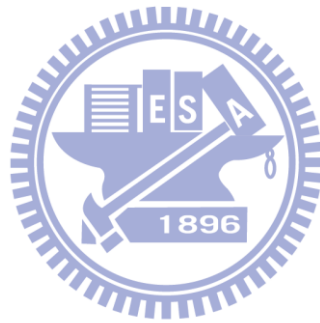


圖 2.26 瞬態光電壓/光電流光譜量測得到的結果示意圖。

在短路下測量 Isc decay 得到的瞬態光電流衰減光譜數據，會藉由電流放大器 (SR570.SRC) 放大訊號後，轉由示波器 (LeCroy 9350) 紀錄讀出訊號，即可得到在不同強度下的瞬態光電流衰減光譜。藉由適當的動力學模型去擬合瞬態光電流衰減光譜數據，可以得到不同光強度下，NT-DSSC 元件的電子收集時間(τ_c)，再藉由動力學公式，來推導出 DSSC 元件中的各項動力學參數。

如外加無限大的電阻($R \rightarrow \infty$)後，在開路下測量 Voc decay 得到的瞬態光電壓衰減光譜數據，將藉由電壓放大器(SR560.SRC)紀錄並讀出訊號，即可得到在不同強度下的瞬態光電壓衰減光譜。藉由適當的動力學模型去擬合瞬態光電壓衰減光譜數據，可以得到不同光強度下，NT-DSSC 元件的電子生命期(τ)，在藉由動力學公式，可推導出 DSSC 元件中的各項動力學參數。



第三章 結果與討論

3.1 不同濃度有機染料在 THF 中的光譜及動力學討論

3.1.1 不同濃度有機染料在 THF 溶液中吸收及螢光光譜

圖 3.1 為 OD 有機染料穩態吸收光譜，OD0、OD1 在 380nm 的吸收峰為 $\pi-\pi^*$ 之特徵峰，OD2 的特徵峰紅位移到 400nm。

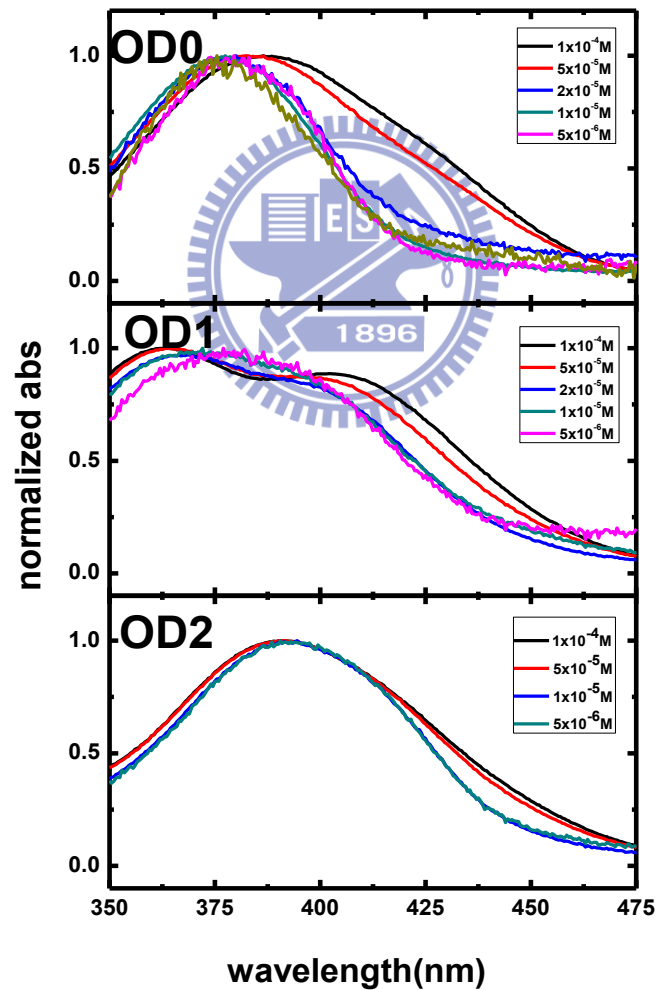
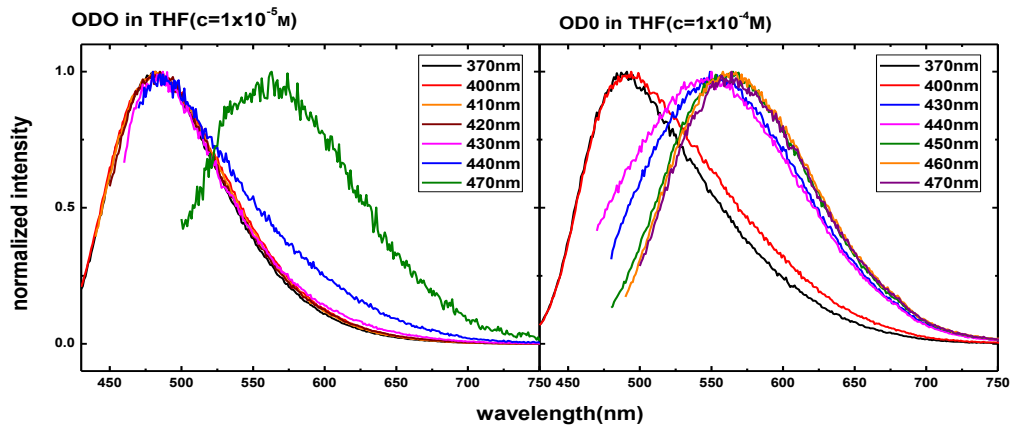


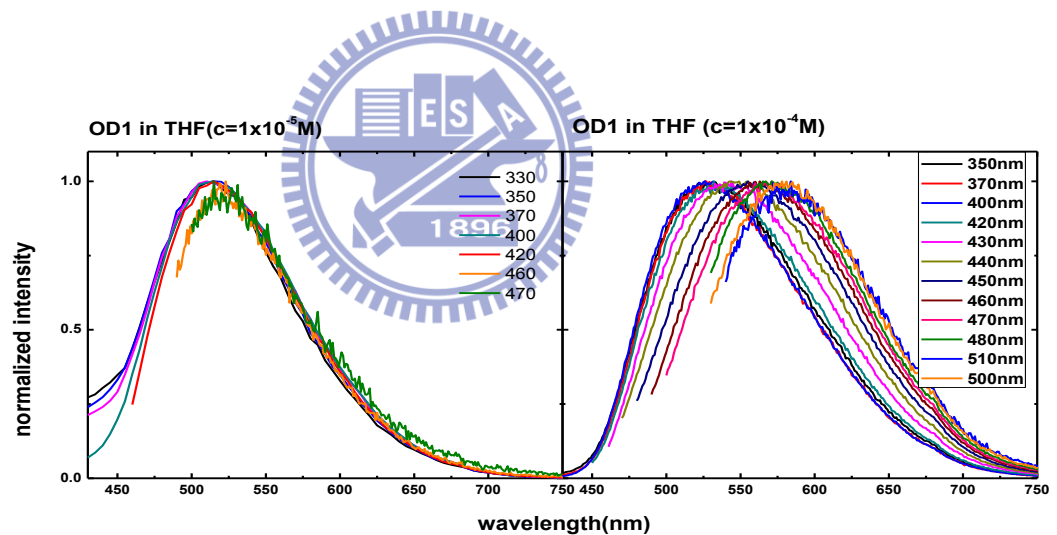
圖 3.1. (a)OD0 (b)OD1 (c)OD2 於不同濃度下的穩態吸收光譜。

從圖 3.1 可以得知 OD 系列有機染料的吸收光譜會隨著濃度改變，OD0、OD2 從低濃度到高濃度時，光譜會越來越寬，OD1 則是濃度越高，光譜形狀也越來越寬，且變成有兩個特徵峰。

(a)



(b)



(c)

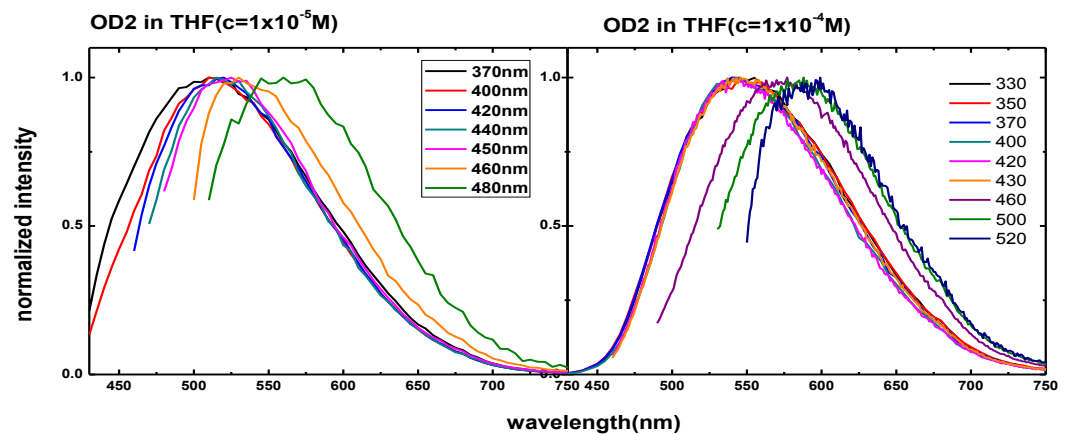
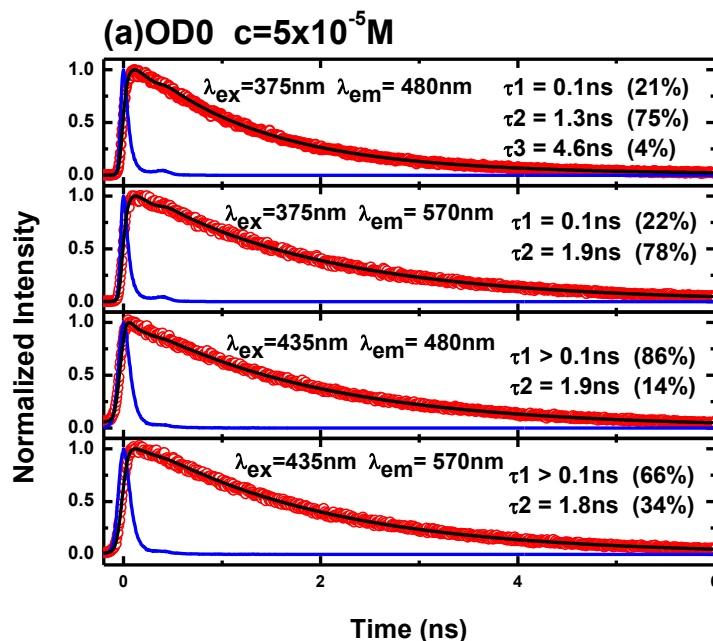


圖 3.2. (a)OD0, (b)OD1, (c)OD2 不同激發波長下的穩態螢光光譜。

為了瞭解濃度對有機染料的影响，三支染料的高濃度(10^{-4}M)和低濃度(10^{-5}M)，使用不同波長激發來觀察螢光光譜，從圖 3.2 裡可以明顯地看到當激發波長越來越長，有機染料的螢光光譜會紅位移，當濃度提高，這個現象會更明顯，長波長的螢光強度也會隨著提高，如同先前所述，在一般的分子是不會看到這種現象，這說明了當濃度提高時，OD 系列有機染料在溶液裡，除了本身的分子型態外，可能還有另外一種型態存在，並且這個第二種型態，它的存在會隨著濃度提高而上升，因此推斷第二種型態是由於染料推疊形成。

3.1.2 不同濃度有機染料在 THF 溶液中之激發態生命期

由吸收光譜可以觀察到濃度提高吸收光譜變寬，而螢光光譜可以觀察到隨著激發波長不同會激發出不同的螢光光譜，說明 OD0-OD2 有機染料在高濃度下會以兩種以上的型態存在。



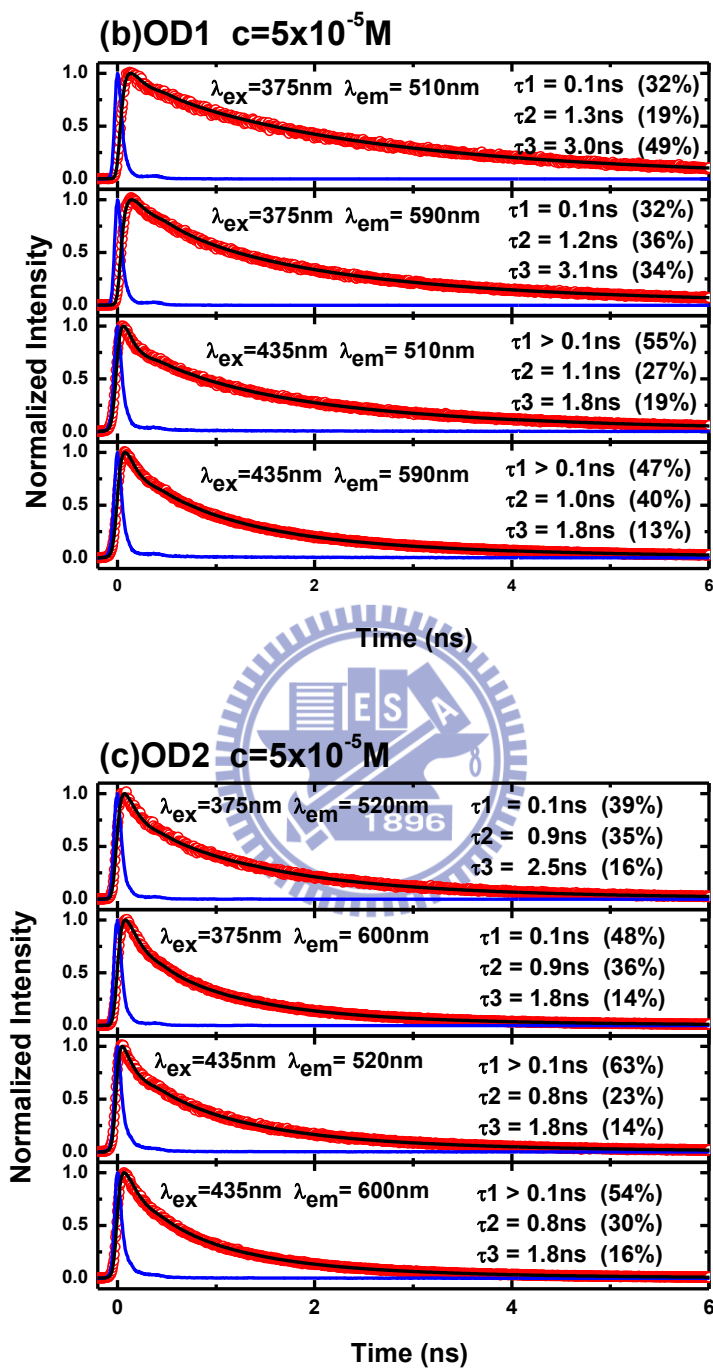


圖 3.3 (a)OD0, (b)OD1, (c)OD2 在 THF 溶液中不同激發波長的螢光穩態光譜。

圈圈為實驗值，黑色為擬合結果，藍色為 IRF，濃度皆為 $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ 。

表 3.1(a)OD0，(b)OD1，(c)OD2 在 THF 溶液中的螢光瞬態光譜，在不同激發波長的擬合結果。

(a)

OD0 $C_M=5 \times 10^{-5} M$

$\lambda_{ex}=375nm$	$\lambda_{em}=480nm$	0.1ns (21%)	1.3ns (75%)	4.6ns (4%)
	$\lambda_{em}=570nm$	0.1ns (22%)	1.9ns (78%)	
$\lambda_{ex}=435nm$	$\lambda_{em}=480nm$	>0.1ns (86%)	1.9ns (14%)	
	$\lambda_{em}=570nm$	>0.1ns (66%)	1.8ns (34%)	

(b)

OD1

$C_M=5 \times 10^{-5} M$

$\lambda_{ex}=375nm$	$\lambda_{em}=510nm$	0.1ns (32%)	1.3ns (19%)	3.0ns (49%)
	$\lambda_{em}=590nm$	0.1ns (32%)	1.2ns (36%)	3.1ns (34%)
$\lambda_{ex}=435nm$	$\lambda_{em}=510nm$	>0.1ns (55%)	1.2ns (27%)	1.8ns (19%)
	$\lambda_{em}=590nm$	>0.1ns (47%)	1.0ns (40%)	1.8ns (13%)

(c)

OD2

$C_M=5 \times 10^{-5} M$

$\lambda_{ex}=375nm$	$\lambda_{em}=520nm$	0.1ns (39%)	0.9ns (35%)	2.5ns (16%)
	$\lambda_{em}=600nm$	0.1ns (48%)	0.9ns (36%)	1.8ns (14%)
$\lambda_{ex}=435nm$	$\lambda_{em}=520nm$	>0.1ns (63%)	0.8ns (23%)	1.8ns (14%)
	$\lambda_{em}=600nm$	>0.1ns (54%)	0.9ns (30%)	1.8ns (16%)

圖 3.3 為 OD0-OD2 有機染料利用 TCSPC 進行瞬態螢光光譜的量測。分別以波長 375nm 和 405nm 的二極體雷射光源激發到激發態上，觀測分子經由激發態緩解到基態的動力學，使用動力學模型為平行模型 $(A \xrightarrow{\tau_1} B; A' \xrightarrow{\tau_2} B')$ ，擬合結果如表 3.3。

OD0 以波長 375nm 激發在短波長可以得到三個生命期 $\tau_1 \sim 0.1\text{ns}$ ， $\tau_2 \sim 1.3\text{ns}$ 和 $\tau_3 \sim 4.5\text{ns}$ ，推斷 1.3ns 和 4.5ns 為 OD0 分子 monomer 的生命期， τ_1 和 τ_2 可能互為異構物造成兩個不同的生命期，0.1ns 推斷為一個快速的分子內行為，而在長波長時可以得到兩個生命期 $\tau_1 > 0.1\text{ns}$ ， $\tau_2 = 1.9\text{ns}$ ，推斷 1.9ns 即為 OD0 聚集體的生命期。以波長 435nm 激發不論在短波長和長波長皆只能得到兩個生命期 $\tau_1 > 0.1\text{ns}$ ， $\tau_2 = 1.9\text{ns}$ ，同樣推論 1.9ns 為聚集體的生命期， τ_2 低於 TCSPC 的偵測極限，並會隨著波長變長占有的比例減少，推斷為分子 solvation 造成，Douhal, A 在 2011 發表文獻中也有看到同樣的現象⁵⁶。

以波長 375nm 激發，OD1 在短波長皆可得到三個生命期 $\tau_1 \sim 0.1\text{ns}$ ， $\tau_2 \sim 1.0\text{ns}$ 和 $\tau_3 \sim 3.0\text{ns}$ ，而 OD2 在短波長可以得到 $\tau_1 \sim 0.1\text{ns}$ ， $\tau_2 \sim 0.9\text{ns}$ 和 $\tau_3 \sim 2.5\text{ns}$ ，如同 OD0，推論短波長時 1.0ns、3.0ns 和 0.9ns、2.5ns 各為 OD1 和 OD2 分子 monomer 異構物的生命期，0.1ns 推論為一個快速的分子內行為，長波長時，OD1 得到的生命期和短波長一致，OD2 則會得到 $\tau_1 \sim 0.1\text{ns}$ ， $\tau_2 \sim 0.9\text{ns}$ 和 $\tau_3 \sim 1.8\text{ns}$ ，推論 1.8ns 為 OD2 聚合體的生命期。以波長 435 激發 OD1 和 OD2 不論在短波長和長波長都得到幾乎一樣的生命期，個別為 OD1: $\tau_1 > 0.1\text{ns}$ ， $\tau_2 \sim 0.9\text{ns}$ 和 $\tau_3 \sim 1.8\text{ns}$ ，OD2: $\tau_1 > 0.1\text{ns}$ ， $\tau_2 \sim 0.9\text{ns}$ 和 $\tau_3 \sim 1.8\text{ns}$ ，同樣推推論 1.8ns 為 OD1，OD2 聚合物的生命期，0.9ns 為單分子異物構的生命期， τ_3 為分子 solvation 的行為

3.1.3 不同濃度有機染料在 THF 溶液中 Anisotropy 的量測

由穩態光譜的實驗可以知道，這系列有機染料在溶液中會以兩個種類的形態存在，且其中一種的存在比例會隨著濃度提高而提高，可能由於有機染料在溶液中會有堆疊的情形。

2010 年 Douhal, A.發表的文獻中也有看到相同的現象。TPC1，(圖 3.4)，是和 OD 系列染料結構相當類似的分子⁵⁶。

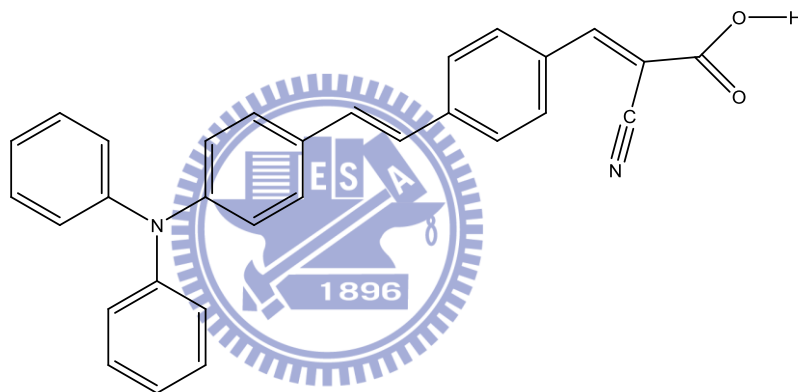


圖 3.4 TPC1 結構。

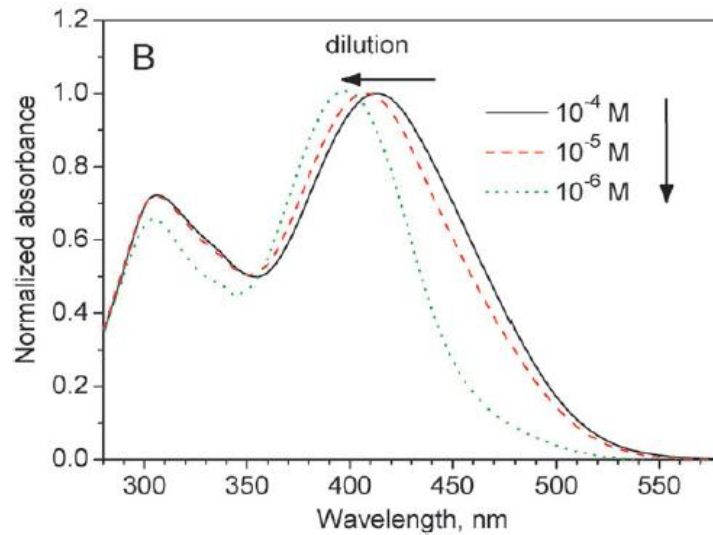


圖 3.5 TPC1 的吸收光譜。

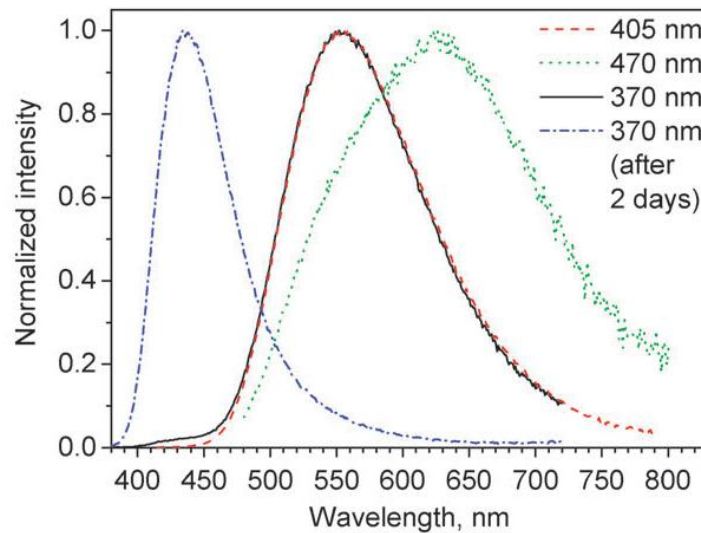


圖 3.6 TPC1 的螢光放光光譜。

從圖 3.5、3.6 可以看到，TPC1 的穩態吸收光譜亦會隨濃度上升變寬，穩態螢光光譜隨激發波長增長產生紅位移的現象，Douhal, A. 教授認為在溶液裡，TPC1 會有兩種型態存在，一種為 TPC1 neutral structure，另外一種結構為 anion structure，兩種結構在溶液中形成平衡(如圖 3.7)，濃度越高陰離子結構越容易形成，但文獻中並無證據證明。

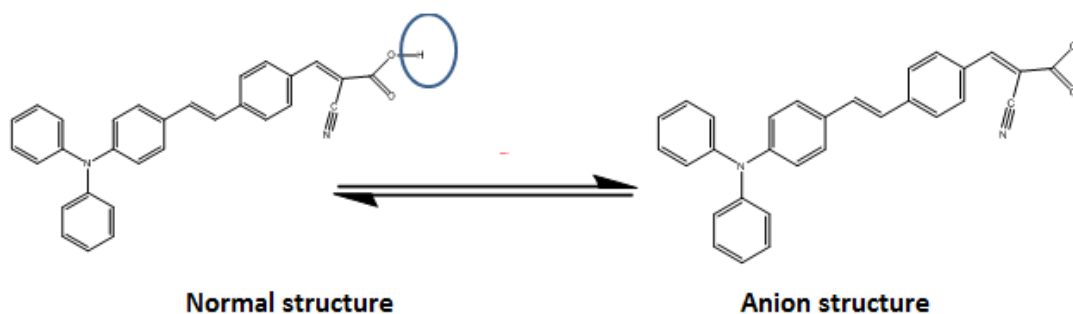


圖 3.7 TPC1 在溶液中形成兩種結構。

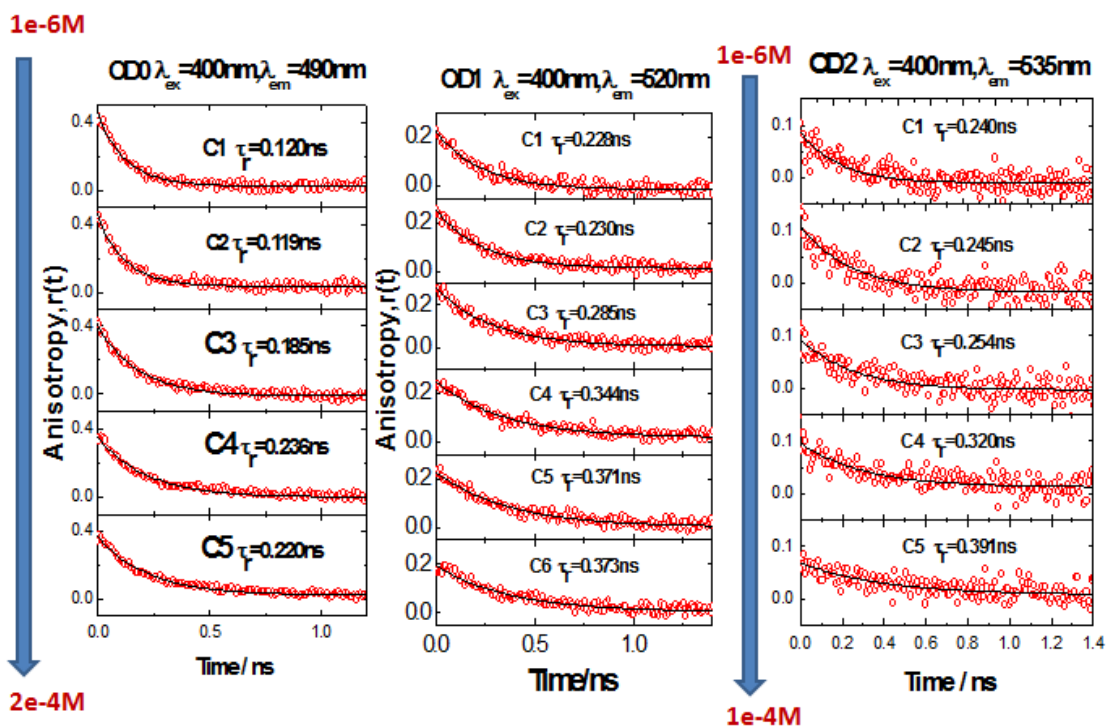


圖 3.8 OD0、OD1 和 OD2 於不同濃度的 Anisotropy 量測。

圖 3.8 為量測不同濃度有機染料的 anisotropy，由上往下表示濃度越來越高，OD0 和 OD1 的濃度範圍同樣都是從 $1 \times 10^{-6}M$ 到 $2 \times 10^{-4}M$ ，OD2 由於溶解度低而量測 $1 \times 10^{-6}M$ 到 $1 \times 10^{-4}M$ 。rotational lifetime 整理為表 3.2。

表 3.2 非等向性光譜擬合後旋轉生命期(rotation)的結果。

	C1	C2	C3	C4	C5	C6
	(10 ⁻⁶ M)	(5*10 ⁻⁶ M)	(10 ⁻⁵ M)	(5*10 ⁻⁵ M)	(10 ⁻⁴ M)	(2*10 ⁻⁴ M)
OD0	0.12ns	0.12ns	0.19ns		0.23ns	0.22ns
OD1	0.23ns	0.23ns	0.29ns	0.34ns	0.37ns	0.37ns
OD2	0.24ns	0.25ns	0.25ns	0.32ns	0.39ns	

從表 3.2 得知 OD0、OD1 和 OD2 濃度上升時 rotational lifetime 均上升，濃度降低到 1x10⁻⁶M 時，OD0、OD1 和 OD2 rotational lifetime 會到達一個極限值，分別為 0.12ns、0.23ns、0.24ns；濃度升高時亦會到達一個極限值，分別為 0.23ns、0.37ns、0.39ns。將表三的 rotational lifetime 對濃度作圖可得圖 3.9。

$$r(t) = \frac{r_0 V \eta}{RT(1+\tau)} \quad \text{公式 3.1}$$

$r(t)$ 為 rotational lifetime， r_0 為 fundamental anisotropy， V 為分子旋轉時的體積， η 為溶液黏度係數， R 為理想氣體常數， τ 為分子的 lifetime， T 為溫度(K)。從公式 3.1 裡可以得到 rotational lifetime 和體積成正比。²

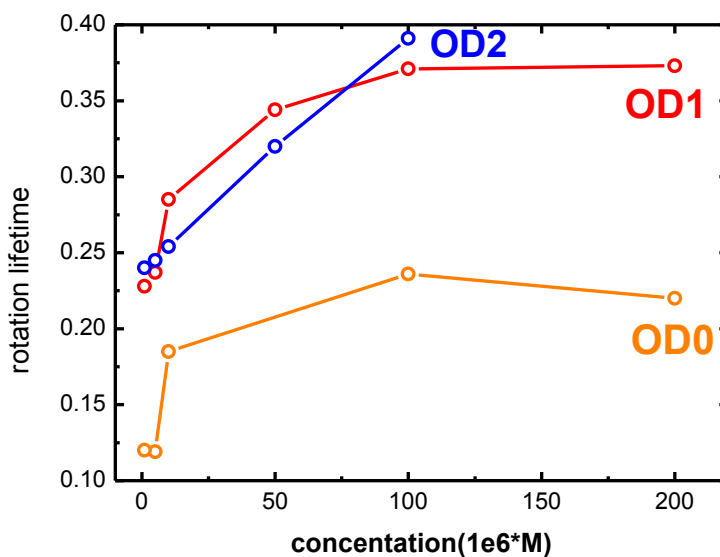


圖 3.9 旋轉生命期對濃度作圖。

由圖 3.9 得知 OD 系列有機染料的體積都會隨著濃度提高而增大，實驗結果顯示 OD 系列有機染料會在溶液中聚集，若將低濃度的體積假設為有機染料單體的體積，可以得到 OD2 的體積最大，OD1 次之，OD0 最小，這和原本的分
子結構相吻合。由圖 3.9 可以得知 OD0 和 OD1 的分子聚集情形非常相似，OD2 的體積變化並沒有像 OD0、OD1 那麼大，表示 OD2 最不容易聚集，可能是 OD2 分子有較大的立體障礙而不容易聚集，此亦是 OD2 在太陽能電池上光電轉換效率表現比 OD0、OD1 高的原因之一。從表 3.2 裡可以看到，這三個分子其體積變化都不會超過兩倍，如 OD0 旋轉生命期從低濃度的 0.12ns 到高濃度的 0.22ns，OD1 和 OD2 也是如此，因此 OD 系列有機染料在高濃度溶液中可能是以二聚體的方式聚集，Sun, L.和 Hagfeldt, A.在 2008 年發表的文獻中提到，TPC1 吸附在二氧化鈦奈米粒上時，某些分子會已氫鍵形成二聚體，推疊在已吸附的分子上，如圖 3.10 所示⁷²。

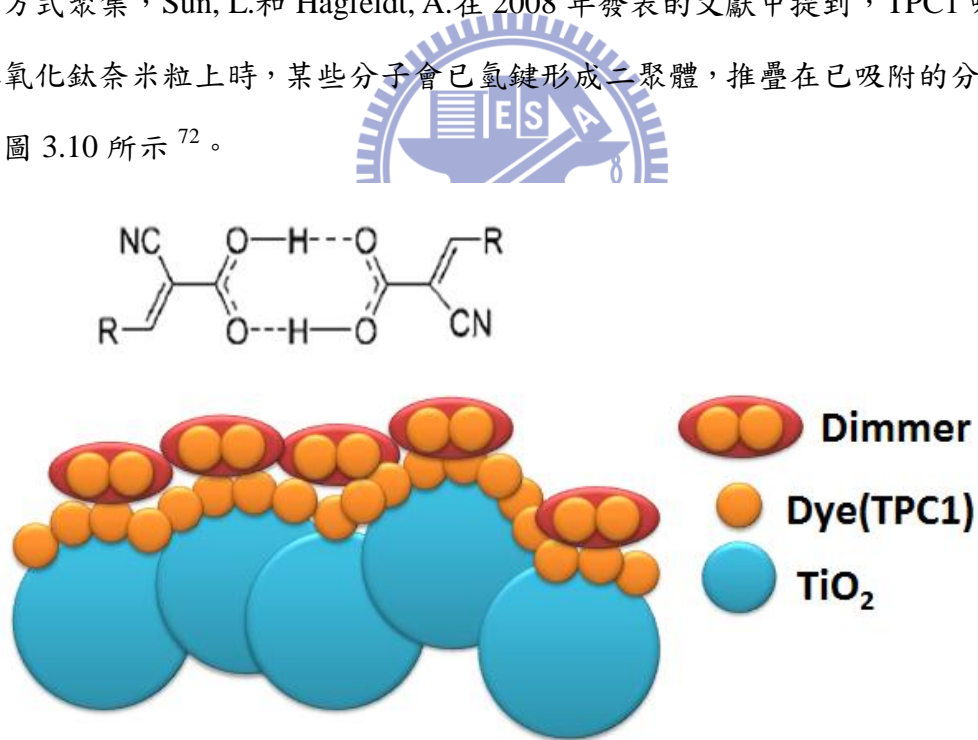


圖 3.10 TPC1 在二氧化鈦上的吸附狀況。

OD 系列的染料也有出現同樣的問題，再搭配上實驗的結果，非常可能在溶液裡就會以氫鍵形成二聚體，且二聚體在高濃度時較容易形成。

由穩態光譜的實驗裡發現了 OD 系列有機染料會隨著濃度的改變而造成穩態光譜的改變， Anisotropy 的量測，表示 OD 系列有機染料會在高濃度的溶液中形成二聚物，如圖 3.11 所示。

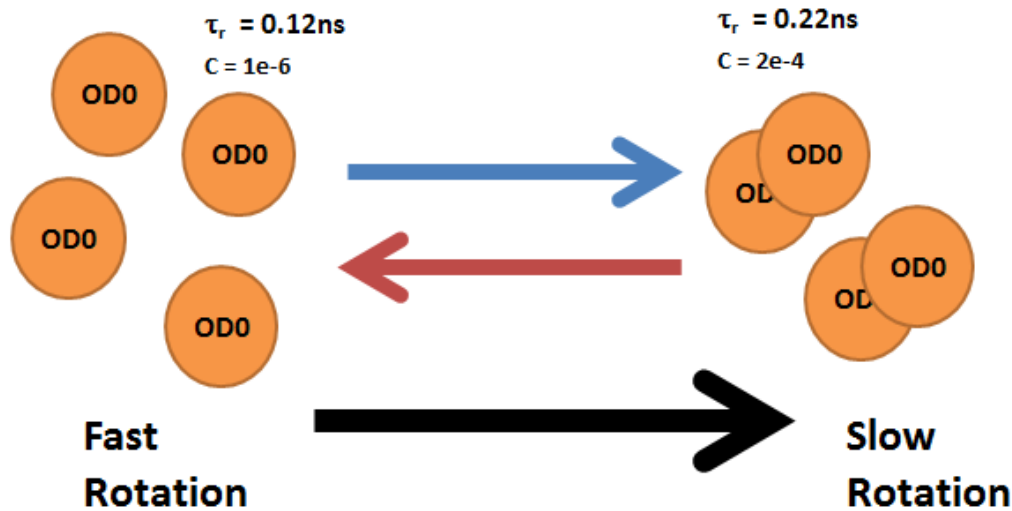


圖 3.11 OD 系列染料在溶液裡的堆疊情形。

3.2 有機染料在固態薄膜上的研究

在了解了 OD0、OD1 和 OD2 的分子在溶液和固態的基本性質之後，接下來希望了解這一系列染料在染料敏化太陽能電池上的性質，是甚麼原因造成 OD 系列染料效率的差別，加上了不同的官能基對染料有甚麼改變和影響。

3.2.1 有機染料在二氧化鈦及氧化鋁固態薄膜上的吸收光光譜

為了研究 OD 系列染料在染料敏化太陽能電池上面的行為，首先研究染料的電子注入產率常數和速率。為了研究染料的電子注入產率常數和速率，製備條件相似的氧化鋁奈米粒和二氧化鈦固態薄膜，藉由比較兩者之間行為的差異，代入相關的公式，來得到最後的結果。

在製備氧化鋁奈米粒和二氧化鈦奈米粒固態薄膜，必須控制氧化鋁和二氧化鈦薄膜的吸附表面積相同，分子間的距離，和分子間推疊的情形必須一樣，這樣得到的電子注入產率才會有較高的準確性。為了確定彼此表面積的差異，選用染

料 N719 作為標準品，分別在兩種固態薄膜上吸附到飽和，再利用鹼液將染料脫附，量測溶液的吸收光譜比較不同固態薄膜上的吸附量並推算表面積。

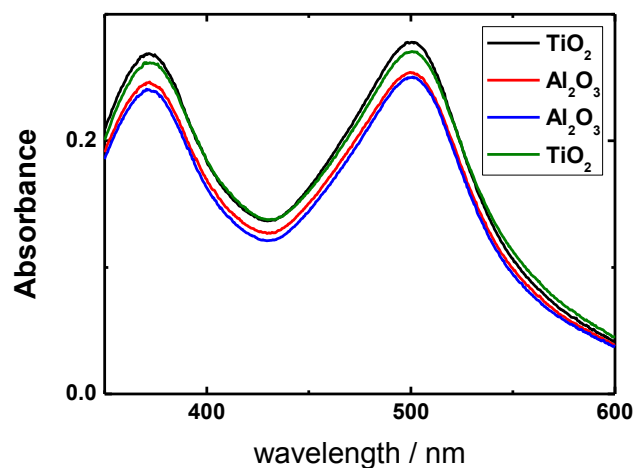


圖 3.12 氧化鋁奈米粒和二氧化鈦奈米粒吸附量的差別。

圖 3.12 為氧化鋁和二氧化鈦奈米粒固態薄膜上吸附了飽和的 N719 染料，脫附後溶液的吸光度，經過計算得知，二氧化鈦固態薄膜吸附量大約比氧化鋁固態薄膜的吸附量多出 7%。

圖 3.13 為有機染料吸附在不同固態薄膜上的吸收光譜，從圖 3.25 已經知道二氧化鈦奈米粒的吸附量較氧化鋁奈米粒稍多，即二氧化鈦上的表面積比氧化鋁多，因此吸附有機染料時，將二氧化鈦染料吸附量較氧化鋁奈米粒多 7% 左右，降低兩種不同材料所造成的誤差。

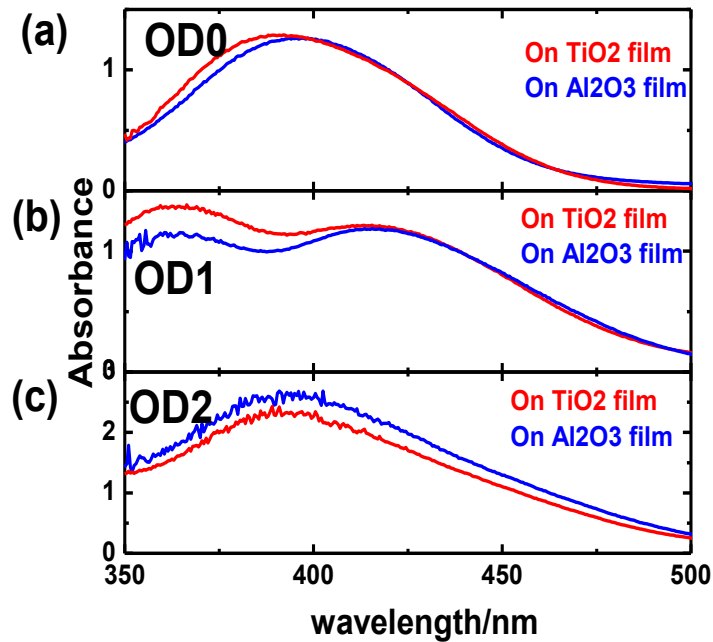


圖 3.13 (a)OD0、(b)OD1、(c)OD2 有機染料在不同固態薄膜上的吸收度。

除了控制兩種材料之間分子吸附的情況，同樣的也必須控制三支不同染料在固態薄膜上的吸附量相近，去除因染料吸附量不同所造成的誤差。見圖 3.13，OD0 的吸收值大約在 1.2 左右，因為 OD0 和 OD1 在溶液裡的 EXCITATION 常數是幾乎一樣的，所以 OD1 的吸收值控制在和 OD0 一樣都在 1.2，而 OD2 的 EXCITATION 常數為 OD0、OD1 的兩倍，所以 OD2 的吸收值約為 2.4，如此才能確定三支染料在固態薄膜上的吸附量，提升實驗的準確度。

3.2.2 有機染料在二氧化鈦及氧化鋁固態薄膜上的瞬態光譜

在製備好二氧化鈦和氧化鋁固態薄膜並吸附上同樣條件的染料之後，利用在第二章提到的飛秒時間解析螢光上轉移技術(Femtosecond fluorescence up-conversion)來量測不同染料在不同固態薄膜上的瞬態光譜，結果如圖 3.28。

On Al₂O₃ Films

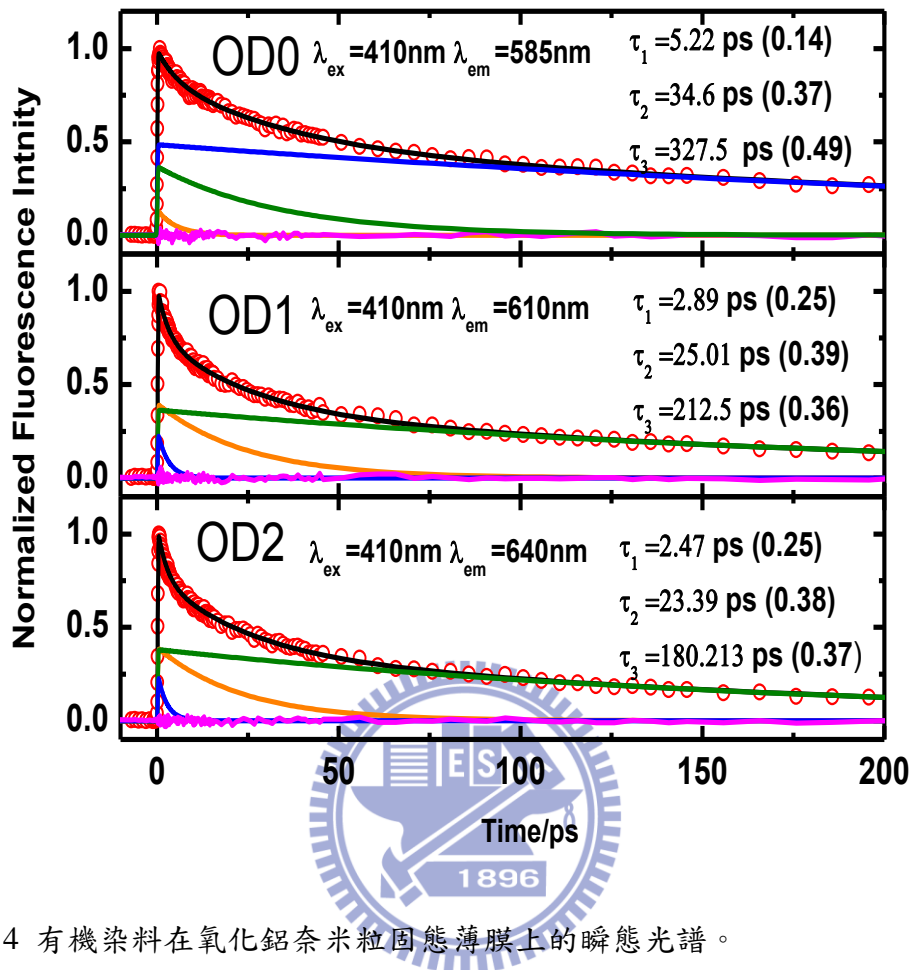


圖 3.14 有機染料在氧化鋁奈米粒固態薄膜上的瞬態光譜。

圖 3.14 為有機染料在氧化鋁薄膜上的螢光瞬態光譜。激發波長都為 410nm 並且將偵測波長設定在三支染料穩態螢光光譜的特徵峰位置，波長分別為 585nm(OD0)、610nm(OD1)、640nm(OD2)，紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合結果，綠色、橘色和藍色為各組成的模擬結果，粉紅色實線為原始數據與擬合結果之差值。數據的處理使用平行動力學進行擬合 $(A_i \xrightarrow{\tau_i} B_i)$ ，可以得到三個有機染料的瞬態光譜均由三個平行過程所組成，且其平均的時間常數隨著分子的體積增加而增加。

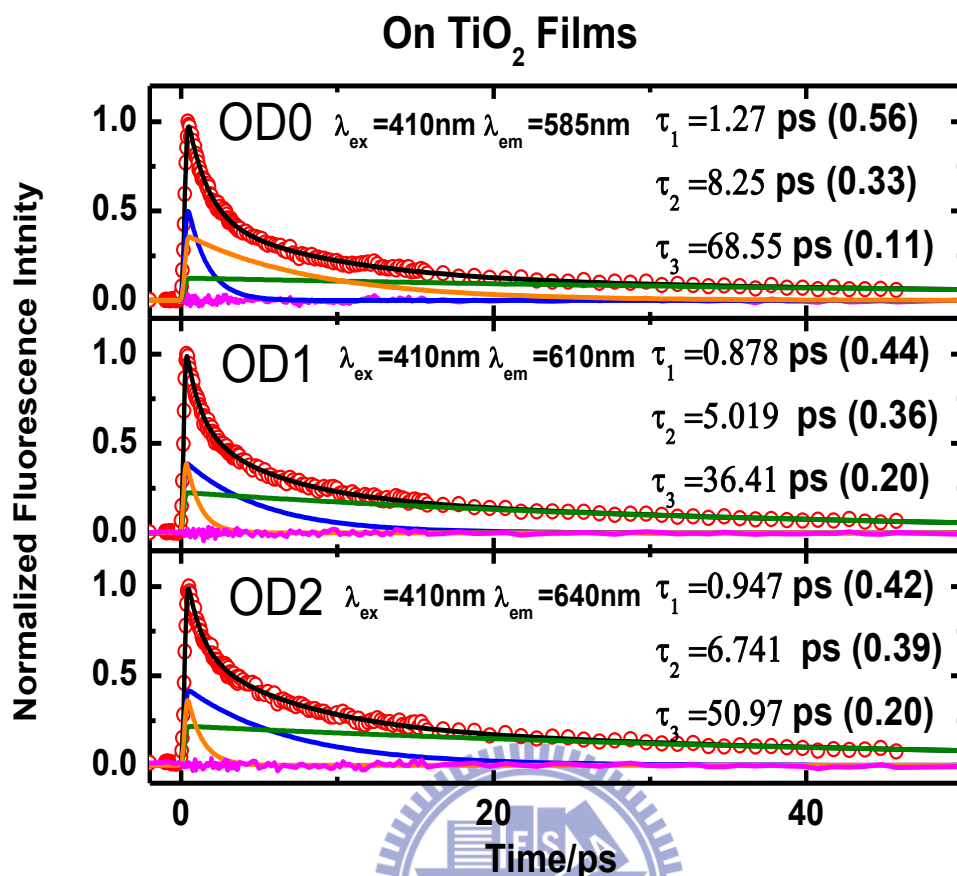


圖 3.15 有機染料在二氧化鈦奈米粒固態薄膜上的瞬態光譜。

圖 3.15 為有機染料在二氧化鈦薄膜上的螢光瞬態光譜。激發波長和氧化鋁同樣都使用 430nm 激發，收光波長則為二氧化鈦薄膜上螢光譜的特徵峰，和在氧化鋁薄膜上一樣，三個染料都有三個衰減的平行過程，因此使用三個平行過程的模型加以擬合，其結果如圖 3.15 所示，從圖也可以很明顯地看到，在二氧化鈦染料上的衰減時間遠比氧化鋁薄膜上的衰減時間快了許多，表示電子的確有注入二氧化鈦奈米粒內。

3.2.3 有機染料在固態薄膜上的電子注入速率常數與產率計算

在此節中，我們要計算三種不同的有機染料，在二氧化鈦固態薄膜上的介面電子轉移過程。在二氧化鈦薄膜上的有機染料分子，其激發態電子的緩解途徑可以由公式 3.5 歸納為：

$$k_{TiO_2} = k_{et} + k_{inj} + k_r + k_{nr} \quad (3.5)$$

其中 k_{TiO_2} 為觀測到的二氧化鈦的衰減速率常數， k_{et} 和 k_{inj} 分別為分子間能量轉移及對二氧化鈦的電子注入過程之速率常數， k_r 與 k_{nr} 為有機染料被激發到激發態後，緩解到激態的放光與非放光過程，其值通常小於 k_{et} 和 k_{inj} ，因此幾乎能夠忽略。當有機染料在氧化鋁薄膜上時，因為電子能量不足以進入氧化鋁薄膜導帶，所以不會有電子注入的情形發生，在氧化鋁上激發態電子的緩解途徑可由公式 3.6 歸納為：


$$k_{Al_2O_3} = k_{et} + k_r + k_{nr} \quad (3.6)$$

若將有機染料在二氧化鈦與氧化鋁上的衰減速率常數相減即可得到電子注入的速率常數，如公式 3.7 所示。

$$k_{TiO_2} - k_{Al_2O_3} = k_{inj} \quad (3.7)$$

但從實驗結果中發現，電子的注入無法以單一或多個衰減過程解析出來，有機染料在二氧化鈦與氧化鋁的瞬態光譜中均能看到三個平行的衰減過程，因此必須藉由公式 3.8 計算出兩者的平均速率常數，再將其相減得到 k_{inj} 。

$$k_{inj} = k_{TiO_2} - k_{Al_2O_3} = \frac{1}{\sum_i A_i \times \tau_i} - \frac{1}{\sum_j A_j \times \tau_j} \quad (3.8)$$

其中 A 為震幅強度， τ 為時間常數。在得到 k_{inj} 以後便能夠根據公式 3.9 計算出電子注入過程的量子產率。

$$\Phi_{inj} = \frac{k_{inj}}{k_{et} + k_{inj} + k_r + k_{nr}} = \frac{k_{inj}}{k_{TiO_2}} = 1 - \frac{\tau_{TiO_2}}{\tau_{Al_2O_3}} \quad (3.9)$$

將所得到的結果統整於表 3.3

表 3.3 OD0，OD1，OD2 的電子注入速率長數和量子產率

	τ_{TiO_2} (ps)	$\tau_{Al_2O_3}$ (ps)	k_{TiO_2} ($10^{11}s^{-1}$)	$k_{Al_2O_3}$ ($10^{10}s^{-1}$)	$K_{inj}(10^{10}s^{-1})$	Φ_{inj}
OD0	11.1	174.3	0.9	0.57	3.2	0.94
OD1	10.2	87.5	0.98	1.14	8.6	0.88
OD2	12.9	76.6	0.77	1.20	6.5	0.83

由實驗結果得知，OD 系列有機染料的電子注入速率會隨著外加的官能基越多而越慢，從各組氧化鋁的數據來看，OD0 的能量轉移速率為三個染料當中最慢的，這也和先前能量轉移實驗的結果符合。和原先預期不同的地方，在太陽能電池效率上的表現為 OD2、OD1 比 OD0 高出許多，因此原本預期的電子注入速率趨勢為 OD2 > OD1 > OD0。

從文獻上可以得知，電子注入速率常數可由公式 3.10 表示⁷¹：

$$K_{ET} = \frac{2\pi}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dE \rho(E) |H(E)|^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_b T}} \exp \left[-\frac{(\lambda + \Delta G_0 - E)^2}{4\lambda k_b T} \right] \quad (3.10)$$

由公式 3.10 可以知道，影響電子注入速率的三個重要因素分別為：(1) 施予電子的染料和接受電子的二氧化鈦薄膜之間的電子連結 (electronic coupling、 $H(E)$)、(2) 接受電子的半導體導帶下的能階密度 (density of state、 $\rho(E)$)，(3) 染料激發態和半導體導帶的自由能能量差 (free energy、 ΔG_0)，如圖 3.16。

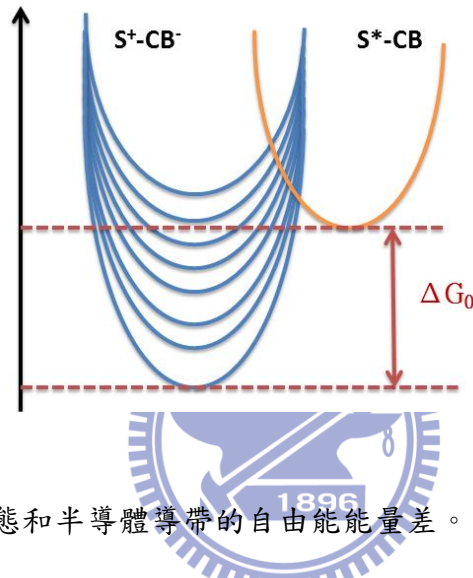


圖 3.16 染料激發態和半導體導帶的自由能能量差。

從 I-V 量測的結果得知，OD2 相較於 OD1 和 OD0 有較大的短路電壓 (V_{oc})，短路電壓的定義為二氧化鈦費米能階和碘液的能階差值，很有可能是 OD2 染料吸附在二氧化鈦薄膜上時和二氧化鈦之間有某種作用力，導致二氧化鈦的導帶往能量較高的地方移動，OD0-OD2 有機染料對二氧化鈦導帶的影響在章節 3.4 會有更深入的討論。

已經有很多文獻報導如果二氧化鈦導帶提高，會導致電子注入速率降低，大部分的解釋為因為導帶提高，導致二氧化鈦的能階和染料激發態能階的差值變小，使得電子注入的驅動力 (driving force) 降低，進而使電子注入速率降低。將公式 3.10 得到的三個影響電子注入速率的因素來帶入討論，首先沒辦法去得到染料和二氧化鈦之間的電子聯結程度，要知道電子聯結程度必須牽扯到量子力學，需要經過很繁複的計算，也沒辦法確定導帶提高，導帶下的能階密度是否會受到影響，

但是可以肯定的是，當導帶提高時，他和染料激發態之間的自由能差值會變小，如圖 3.16 所示，使得電子注入效率變差，圖 3.17 也可以很明顯地看到自由能和電子注入速率的確是呈現正相關的關西。

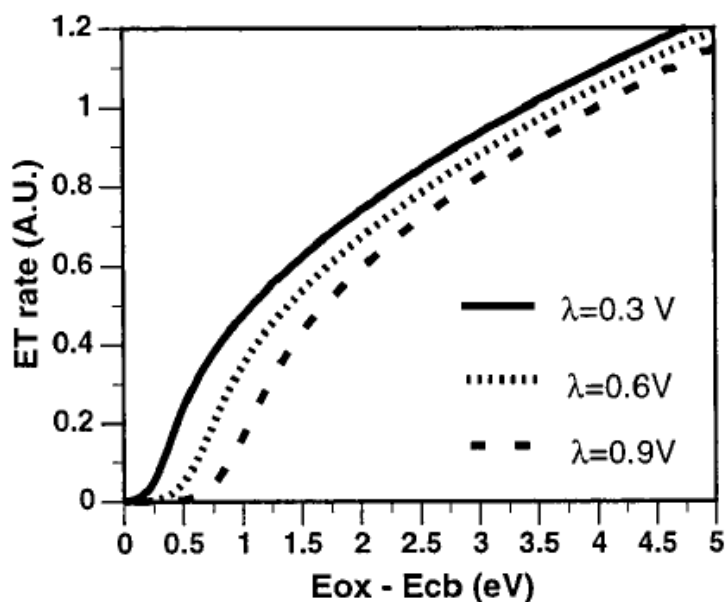


圖 3.17 自由能和電子注入速率而自由能的關係。

3.3 有機染料在 DSSC 上的電子傳遞動力學研究

3.3.1 藉由光電壓/光電流衰減光譜擬合分析，電荷重組動力學機制

圖 3.18 為瞬態光電壓(V_{OC} decay)/光電流衰減(J_{SC} decay)減光譜的量測方法， V_{OC} decay 則是施加一極大電阻，使元件處於開路下進行量測，由於外加電阻，因此注入 TiO_2 內電子無法傳出外電路，大多數電子會被電解液的電洞攔截而再結合 (interception) 或和染料基態發生電荷重組 (charge recombination)，因 interception 一般遠會於 charge recombination，⁵ 故 V_{OC} decay 主要目的是在探討元件中電荷重組 (interception) 的過程，測量到的瞬態光電壓值和元件的電子在二氧化鈦元件導帶上的生命期 (τ_R) 相關，會以單一指數的式 3.11 對數據進行擬合：⁷⁷

$$\Delta V_{OC}(t) = A \exp(-t/\tau_R) \quad (3.11)$$

實驗中採用7個不同bias light強度，使TiO₂處於不同穩態能階，再以probe light進行微擾，產生額外電子，藉由電壓放大器放大訊號，再轉由示波器讀取出數據，即可得到7個不同bias light強度下的瞬態光電壓衰減光譜，便可擬合出7個bias light強度下的電子生命期(τ_R)。而由於在高光強度下，產生電子變多，TiO₂導帶上電子被電解液的電洞攔截而再結合(interception)的機率會變高，導致電子生命期(τ_R)變小，故可以觀察到 τ_R 會隨著光強度提升而降低的趨勢。而由式3.12可推導出電荷重組的速率常數(k_{et})：

$$k_{et} = \frac{1}{\tau_R} \quad (3.12)$$

藉由擬合瞬態光電壓衰減光譜的數據，可以得到電子生命期(τ_R)、電子轉移的速率常數(k_{et})兩項動力學參數，有利於了解DSSC元件電荷重組的動力學機制。

ISC decay 是在短路下進行量測，雖然仍會發生電荷重組(charge recombination and interception)，但是由於短路下測得電子在TiO₂中的擴散速率(k_{ed})會遠大於和染料、電解液發生電荷重組的速率(k_{et})，因此可忽略電荷重組對電子傳遞造成的影響，故ISC decay 主要目的在於探討元件中電子傳遞的過程。

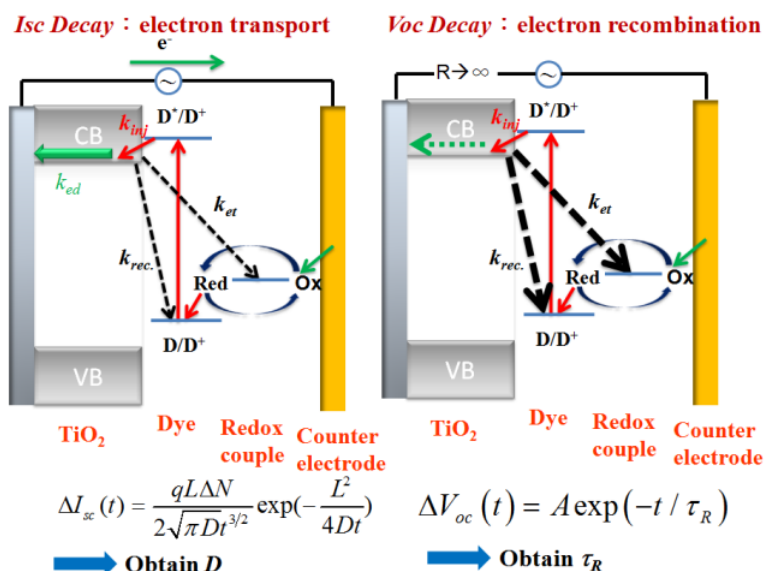


圖 3.18 瞬態光電流/光電壓衰減光譜量測方法。

圖 3.18 為測量得到的瞬態光電流/光電壓衰減光譜，除了上述提到擬合可得到的幾項動力學參數，在瞬態光電流衰減光譜中，藉由積分 $\Delta I_{SC}(t)$ 與時間的面積，即可得到受到 probe light 微擾後，激發態染料注入 TiO₂ 中電子的電荷量 (ΔQ)：⁷

$$\Delta Q = \Delta I_{SC} \times t \quad (3.13)$$

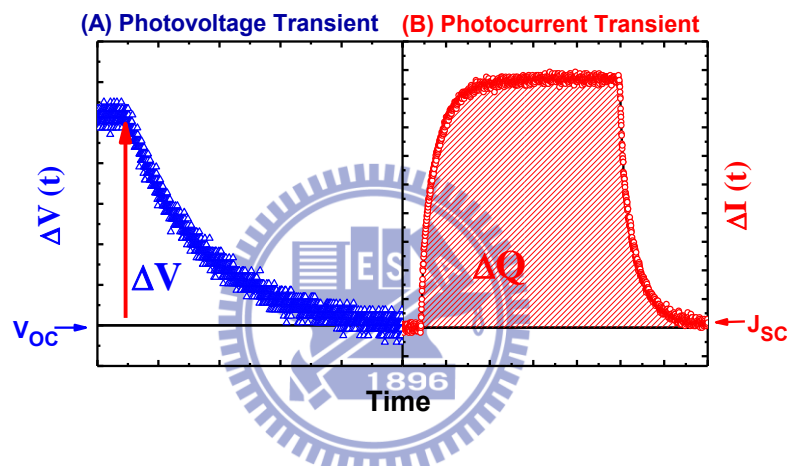


圖 3.19 DSSC 元件之(a)瞬態光電壓 (b) 瞬態光電流衰減光譜圖。

而 DSSC 元件的化學電容(C_u)可表示為公式 3.14：⁸⁰

$$C_u = \frac{\Delta Q}{\Delta V} \quad (3.14)$$

式中的 ΔQ 為不同光強度下注入 TiO₂ 中電子的平均電荷量， ΔV 為瞬態光電壓衰減光譜的瞬態光電壓值。故化學電容定義為可儲存在 TiO₂ trapped states 中的電荷量。一般而言，在 DSSC 中化學電容(C_u)可直接轉換成 TiO₂ 內的能態密度(density of states；DOS)。

3.3.2 有機染料在 DSSC 上的電荷重組行為比較

如 3.2 章節所述，藉由螢光上轉換系統，對 OD1-OD2 有機染料作了電子注入效率的研究，實驗結果顯示電子注入效率 $OD0 > OD1 > OD2$ ，接著希望研究 OD0-OD2 有機染料在 DSSC 原件上的他項動力學參數。

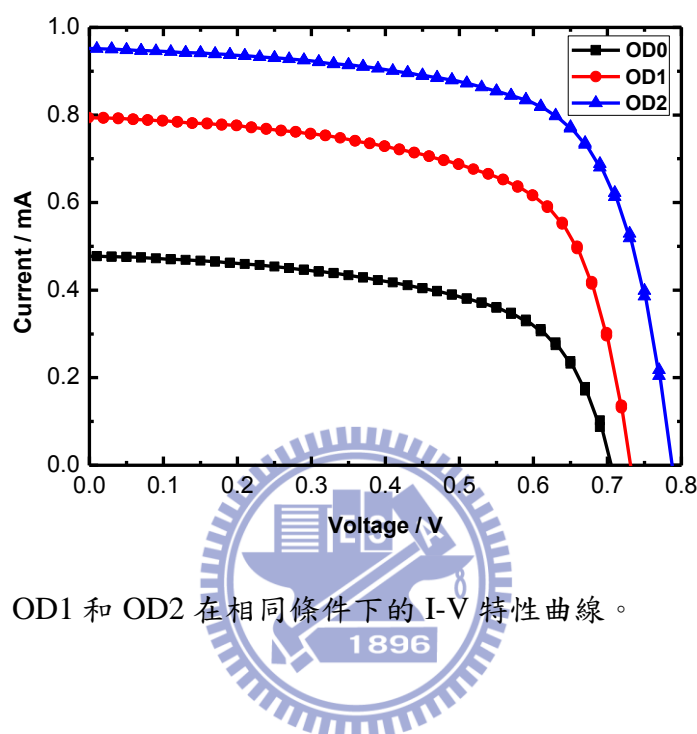


圖 3.20 OD0，OD1 和 OD2 在相同條件下的 I-V 特性曲線。

表 3.4 OD0-OD2 有機染料在 DSSC 元件於 AM-1.5G 照射下之光電流特性參數

Dye	$J_{sc}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$V_{oc}(\text{V})$	FF	$\eta/\%$
OD0	2.983	0.717	58.14	1.24
OD1	4.983	0.736	63.11	2.31
OD2	5.964	0.794	66.49	3.15

圖 3.20 和表 3.4 為 OD0-OD2 有機染料在相同條件下量測得到的 I-V 特性曲線和光電轉換參數。染料浸泡濃度皆為 $3 \times 10^{-4} \text{M}$ ，浸泡時間 3 小時，溶液為 THF，陽極皆為 10um 的奈米粒，元件製程中並沒有經過任何的後處理或添加共吸附

劑。

短路電流(J_{sc})和開路電壓(V_{oc})有相同的趨勢，皆為 $OD2 > OD1 > OD0$ ，同樣的趨勢反應在效率上，OD2 的短路光電流相較於 OD0 提升了 100%，開路電壓則高達 0.794V，導致 OD2 有遠高於 OD0-OD1 的效率表現。

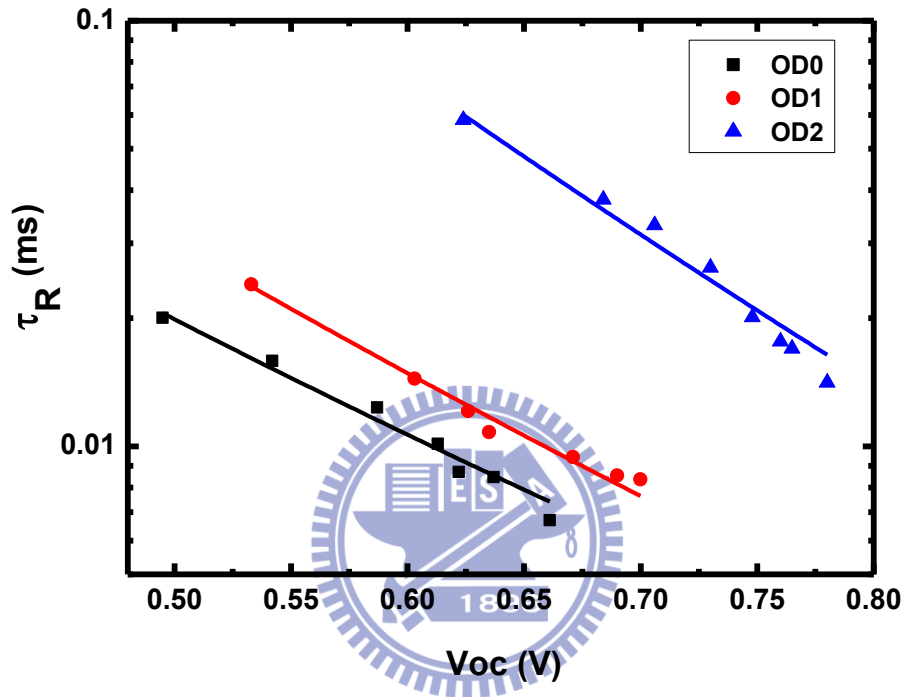


圖 3.21 OD0-OD1 有機染料於不同 bias light 強度下 τ_R V.S V_{oc} 之曲線圖。

圖 3.21 為 OD0-OD2 有機染料在不同 bias light 強度下，probe light 給予微擾後的瞬態光電壓光譜，可以得到電子生命期(τ_R)。隨著光強度變高，三種染料的電子生命期都會變低，但基本上電子生命期的趨勢為： $OD2 > OD1 > OD0$ 。藉由公式 $k_{et} = \frac{1}{\tau_R}$ 可以計算出不同光強度下，OD0-OD2 有機染料的電荷重組速率 (k_{et})， k_{et} 的趨勢為： $OD2 > OD1 > OD0$ 。代表 OD0 染料吸附的 DSSC 元件最容易發生電荷重組，文獻中已提出由 k_{et} v.s V_{oc} 的曲線斜率可以探討電荷重組機制，若斜率相近表示電荷重組機制相同⁸¹。由圖 3.21 之曲線圖可以觀察到 OD0-OD1 的斜率都相近，表示這三個染料在 DSSC 元件中的電荷重組機制並無太大差異。

3.3.3 利用 CDCA 研究有機染料的聚集效應及吸附量測試

藉由不同比例 CDCA 來改變有機染料在二氧化鈦的吸附情形和分子間的距離，如圖 3.11 所示。

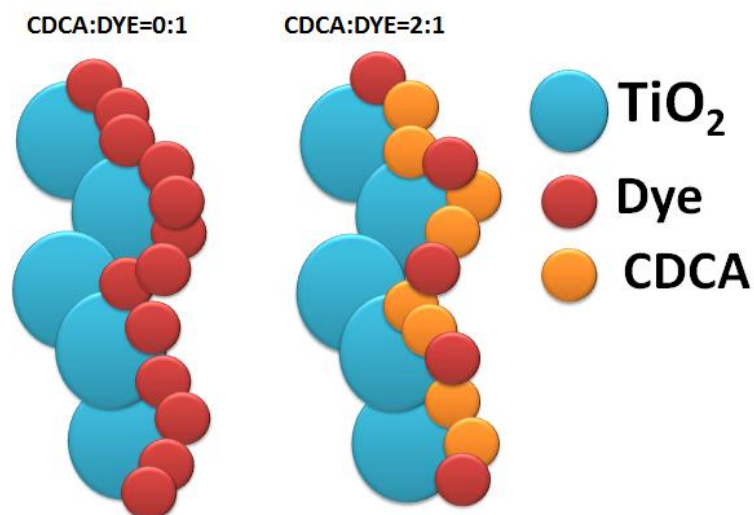


圖 3.23 CDCA 和染料在二氧化鈦薄膜上的吸附情形。

如圖 3.23，藉由控制 CDCA 和染料的比例，來改變染料吸附在二氧化鈦上的情形和吸附量，並觀測在不同的吸附情形和吸附量下的 I-V 特性曲線和瞬態光雷射光譜上的改變，為了達到這個目的，必須測試 CDCA 是否會和有機染料共同吸附在二氧化鈦固態薄膜上，減少染料吸附量，實驗結果如圖 3.24

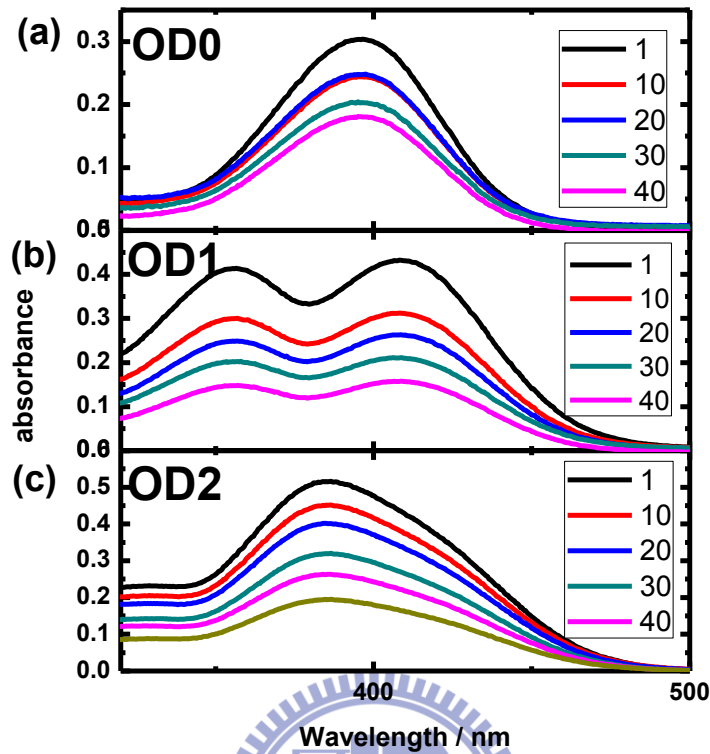


圖 3.24 (a)OD0、(b)OD1、(c)OD2 不同 CDCA 比例下的吸附量。

如圖 3.24，調配不同的染料和 CDCA 比例的溶液，分別調配為 1:1、1:5、1:10、1:20、1:30 和 1:40 的染料和 CDCA 比例，吸附於二氧化鈦薄膜上後，再利用鹼液脫附染料，來量測個別的吸附量。圖 3.34(A)、(B)、(C)分別為 OD0、OD1、OD2 在不同比例 CDCA 下的吸附情形，從圖中觀察到當 CDCA 的比例越高，染料的吸附量會越來越少，表示 CDCA 的確會和有機染料共同競爭吸附於二氧化鈦薄膜表面上，利用這個特性，即可以利用 CDCA 來控制染料吸附於二氧化鈦上的距離。

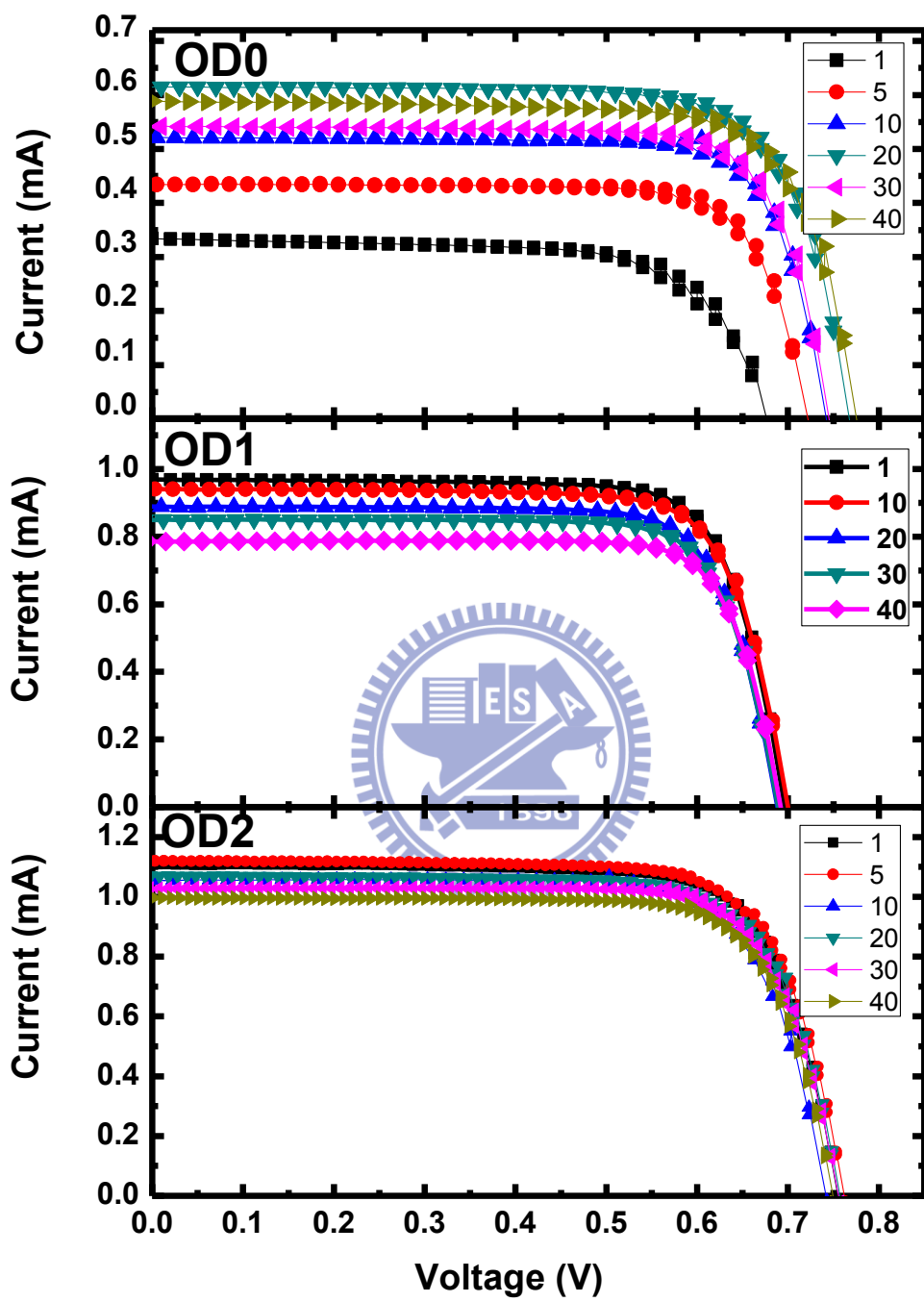


圖 3.25 OD0，OD1，OD2 不同 CDCA 比例下的光電轉換效率。

表 3.5 (a)OD0 (b)OD1 (c)OD2 不同比例下的光電電流參數。

(a)

OD0:CDCA	Jsc(mA/cm²)	Voc	FF	Efficiency (%)
1:1	2.092	0.707	67.59	1.00
1:5	2.726	0.728	78.49	1.56
1:10	3.259	0.749	80.01	1.95
1:20	3.857	0.772	75.61	2.25
1:40	3.681	0.779	75.70	2.17

(b)

OD1:CDCA	Jsc(mA/cm²)	Voc	FF	Efficiency (%)
1:1	6.055	0.702	76.90	3.27
1:10	5.881	0.705	76.46	3.17
1:20	5.567	0.694	76.83	2.97
1:30	5.313	0.695	77.87	2.87
1:40	4.912	0.698	79.24	2.72

(c)

OD2:CDCA	Jsc(mA/cm²)	Voc	FF	Efficiency (%)
1:1	6.989	0.762	77.41	4.12
1:10	6.930	0.756	77.38	4.05
1:20	6.625	0.746	79.90	3.95
1:30	6.422	0.756	77.53	3.76
1:40	6.230	0.750	76.82	3.59

圖 3.25 及表 3.5 為不同 CDCA 比例下 OD0、OD1、OD2 的 I-V 特性曲線圖及整理後的結果，可以觀察到，OD0 在加入 CDCA 後對效率的整體表現有非常大的幫助，OD0 在加入 20 倍的 CDCAC 可以得到最佳的表現，效率會變成原本的兩倍；相較於 OD0，OD1 和 OD2 加入 CDCA 後卻沒有太大的幫助，反倒加入越多的 CDCA，OD1 和 OD2 的整體表現越差，表示 CDCA 對於 OD1 和 OD2 並沒有太大的幫助。

從文獻上可以知道，CDCA 主要的功用為減少分子聚集的情形⁸²，及在二氧化鈦薄膜上形成保護層，防止電子回傳給電解液。從實驗結果可以觀察到，OD0 是一個非常容易聚集的分子，修飾了官能基後的 OD1 和 OD2 堆疊情形較不明顯，很有可能 OD1 和 OD2 在外圍修飾了官能基，形成比較大的分子結構，降低聚集的效應。

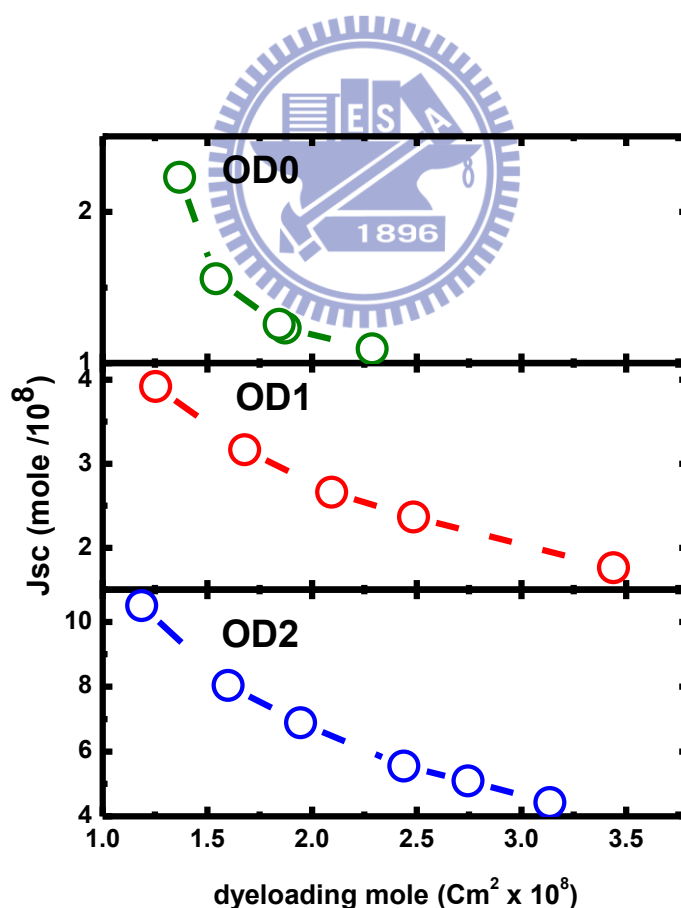


圖 3.26 OD0-OD2 不同染料吸附量下單分子輸出電流。

除了 I-V 特性曲線的討論外，我們希望去了解吸附在二氧化鈦薄膜上的染料和染料之間距離不同時，染料輸出電子的行為有甚麼變化。如前所述，利用 CDCA 的量可以控制染料的吸附量，CDCA 越多則和染料的競爭越強，造成染料吸附量越少，染料和染料之間的距離會藉由 CDCA 隔開而越大。為了瞭解染料的電子輸出行為，將量測 I-V 特性曲線和瞬態光譜的太陽能元件，利用鹼液脫附後，再利用吸收光譜來得知染料吸附量，再對 I-V 特性曲線所得到的電流除以染料吸附量，即可得知單分子所輸出的電流，如圖 3.37

從表 3.5 可以知道 OD1 和 OD2 的電流是隨著吸附量下降而降低的，但從圖中可以得知，不管是那一支染料，單分子輸出電流都會隨著染料吸附量減少而提高，表示當染料吸附量減少時，染料間的距離越大，從能量轉移理論裡可以知道，當分子之間距離越遠，分子間的能量轉移效率會越低²，因此染料可以更有效率地將電子注入二氧化鈦薄膜，提高輸出電流，OD1 和 OD2 的整體電流下降應為染料吸附減少所造成。

比較三張圖可以得知，OD2 的單分子輸出電流很明顯的比 OD1 和 OD0 高出許多，比較表 3.5 也可以知道 OD2 的整體電流也明顯的比 OD0 和 OD1 高，這是 OD2 效率比另外兩個染料高的很大的一個原因，可能是 OD2 有很高的吸光係數和較寬的吸收光譜造成。

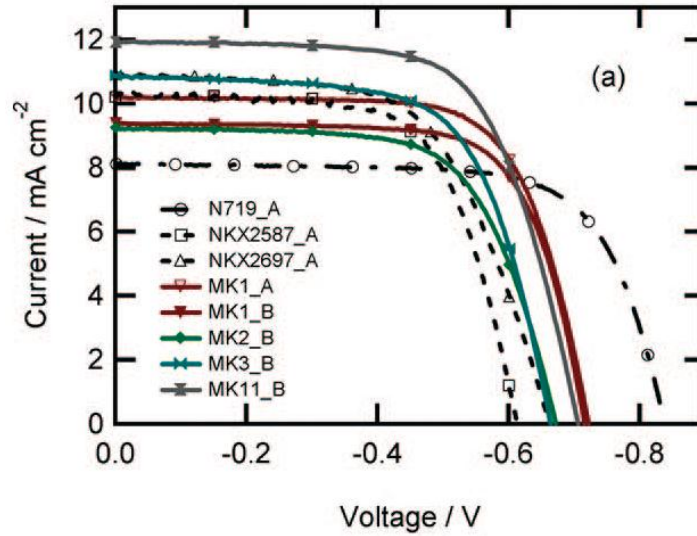
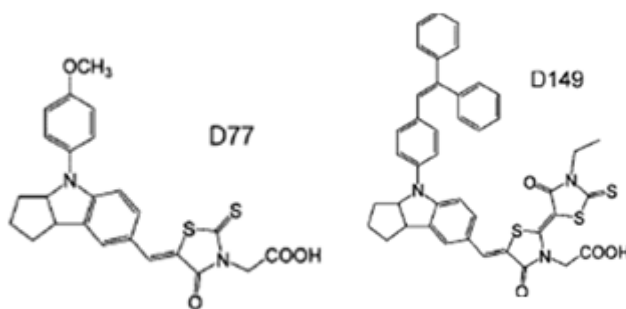


圖 3.27 有機染料和 N719 的 I-V 特性曲線圖。

從圖 3.27 為 N719 和 NKX 系列有機染料和 MK 系列有機染料做 I-V 特性曲線上的比較，可以從圖中很清楚的看到相較於 N719，有機染料很明顯的 Voc 低了許多，但卻有較高的電流，有機染料 Voc 較低的原因為在二氧化鈦裡有較低的電子密以及較短的電子生命期。Mori, S. 同時也發現了有機染料在 Donor 的部分作官能基的修飾，可以有效的改善效率以及得到較長的電子生命期。如圖 3.29、3.30 所示



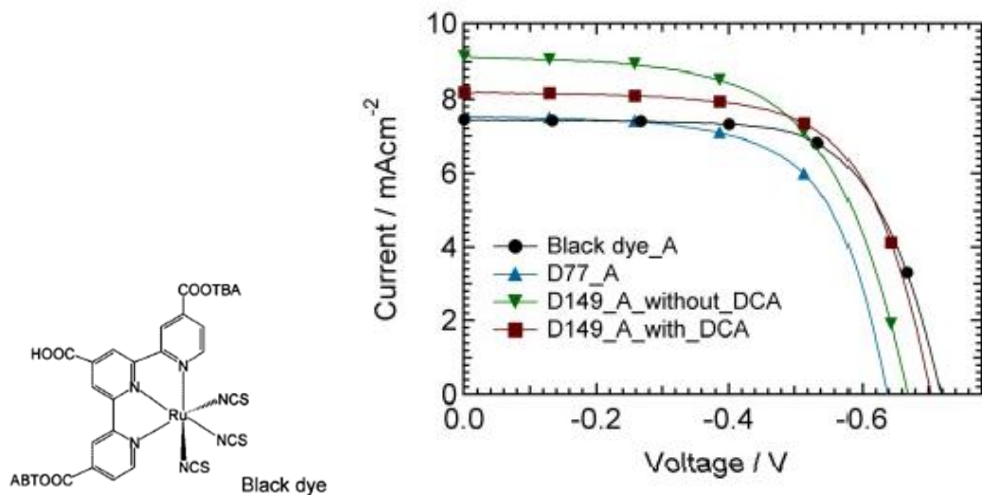


圖 3.28 Black dye，D77，D149 和 D149 添加 CDCA 的 I-V 特性曲線。

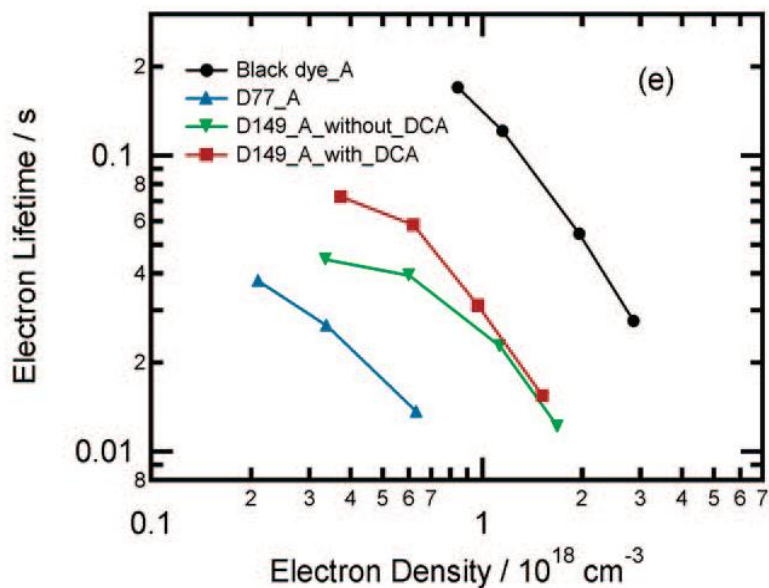


圖 3.29 Black dye，D77，D149 和 D149 添加 CDCA 的瞬態光電壓衰減光譜。

從圖 3.28 為三支染料的 I-V 特性曲線，分別為 D77、在 Donor 部分做官能基修飾 D149，以及用來對照的 Black Dye，可以觀察到 D149 的 J_{sc} 和 V_{oc} 都有很明顯的上升，如果在加入 CDCA 後，D149 的 V_{oc} 幾乎和 Black Dye 相同。從圖 3.29 觀察到相較於 D77，D149 的電子生命期有明顯的變長，表示電荷重組速率

D77>D149，但是有機染料相較於 Ru 系列染料如 N719 或是 Black Dye，電子生命期還是比較短⁸³。

分子結構比較大、或是帶有長碳鏈的有機染料在效率和電子生命期上會有比較好的表現，Mori, S.認為有機染料在設計上將分子結構做大，作成類似球形的結構，對於電子在二氧化鈦裡的傳送速率、reorganization energy 會有較好的表現，並可以有效在二氧化鈦薄膜上形成一層保護層，保護二氧化鈦不受碘液的侵襲，防止電荷重組的情況發生。

Liang, M.和Xue, S.在2011年發表了以這個概念設計的一系列有機染料，其系統和OD系列有機染料非常類似，設計分子如下圖⁸⁴。

SCHEME 1: Molecular Structures of MXD5–7 and L1 (R = Propyl)

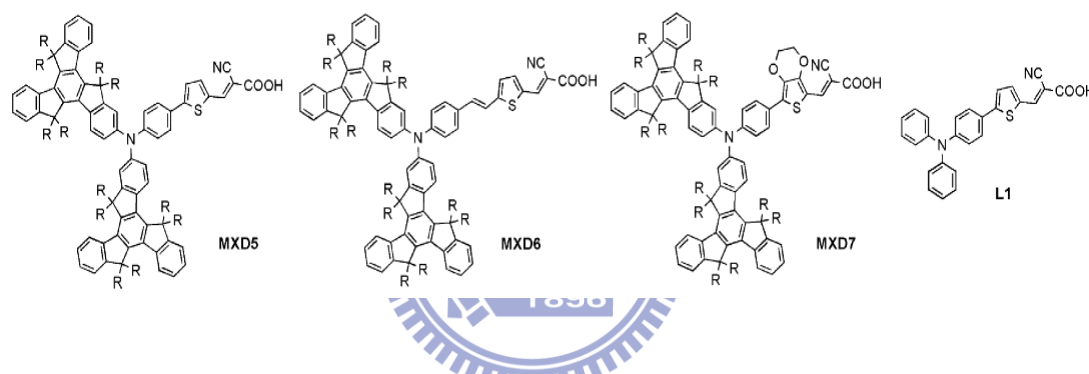
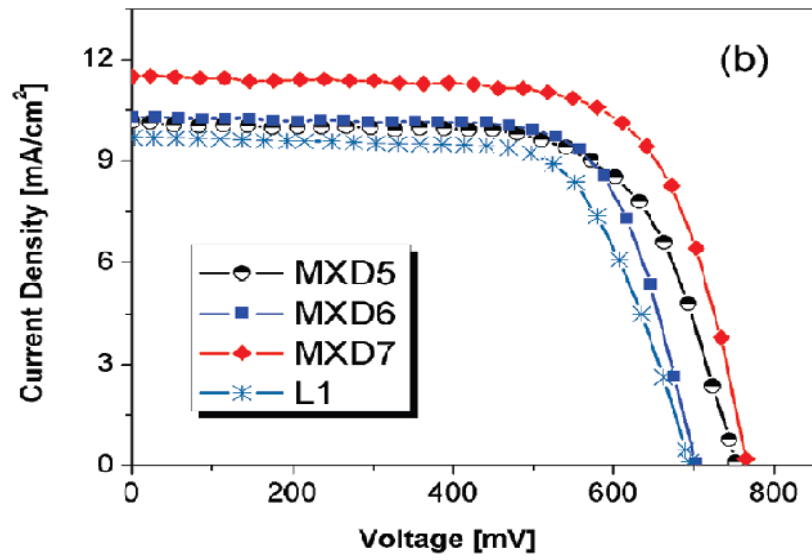


圖 3.30 MXD5，MXD6，MXD7 和 L1 的分子結構。

圖 3.30 為兩位教授設計的有機染料，L1 為最基本的分子，MXD5 則在 Donor 部分修飾了很大的官能基，讓分子結構變得比較巨大，如同 Mori, S.提出的概念，MXD6 和 MXD7 則是繼續在 linker 的部分作修飾，與要討論的方向不同，這邊只單純的比較 L1 和 MXD5。

(a)



(b)

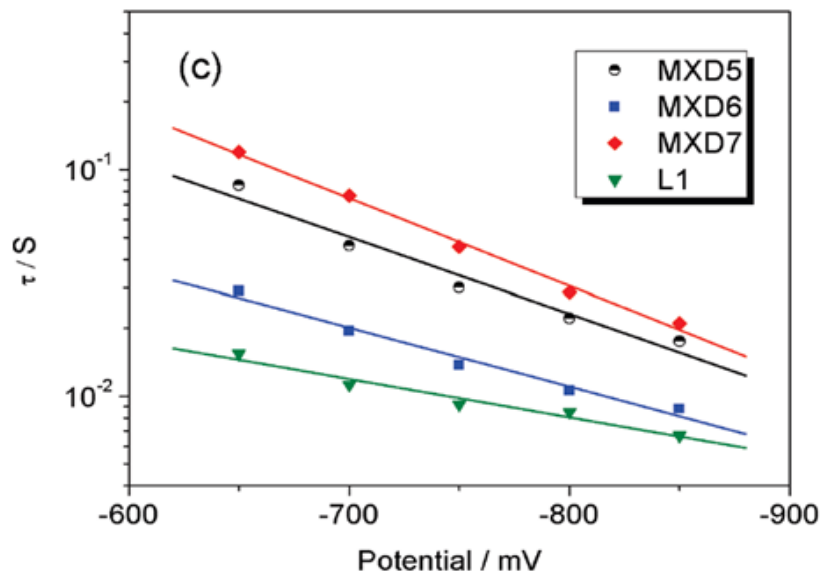


圖 3.31 (a)光電轉換效率、(b)電子生命期。

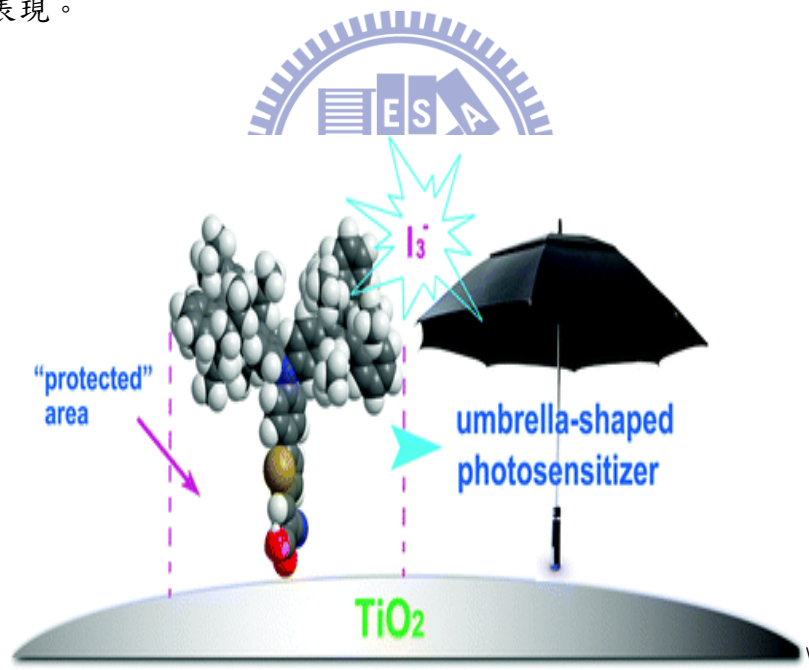
表 3.6 L1 和 MXD5 的光電流轉換參數。

Dye	Jsc(mA/cm ²)	Voc(mV)	FF	Efficiency (%)
L1	9.7	690	0.68	4.55
MXD5	10.2	754	0.68	5.23

從圖 3.31(A)和表 3.10 可以得知比起 L1，MXD5 的確在 Jsc 及 Voc 上都有所提升，從圖 3.31(B)也可以發現 MXD5 的電荷重組速率的確比 L1 來得慢，也驗證了

Mori, S.的理論，有機染料設計成較大的結構的確有助於染料在染料敏化太陽能電池上的表現。

(A)



(B)

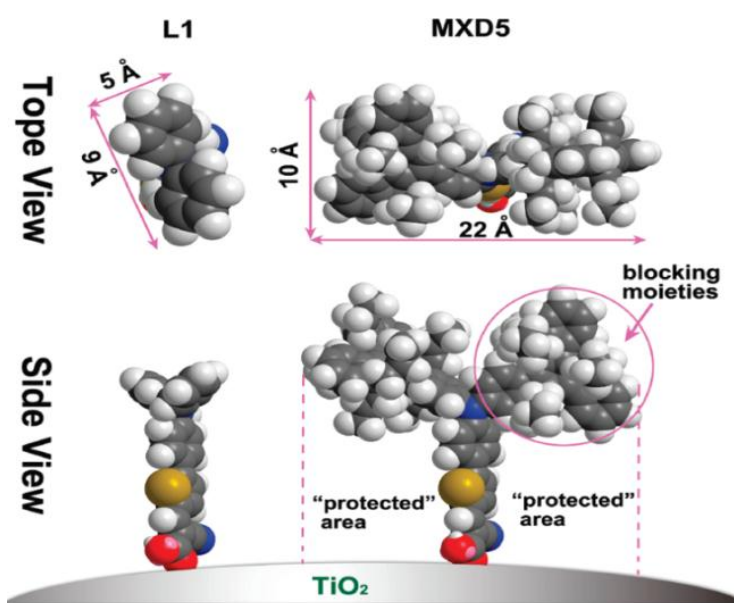
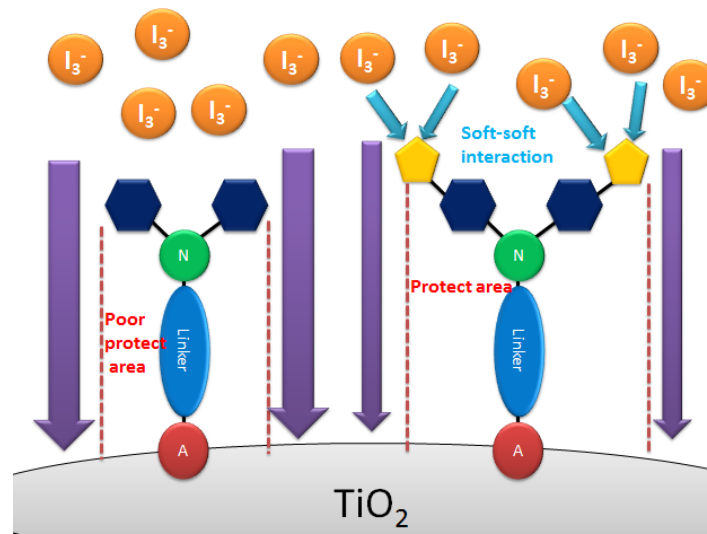


圖 3.32 (a) MXD5 在二氧化鈦薄膜上形成保護層 (b) MXD5 和 L1 結構的差異比較。

作者認為，在有機染料的外圍加大分子結構後，有機染料吸附於二氧化鈦薄膜上時，會以類似雨傘的方式在二氧化鈦薄膜上形成保護層，如圖 3.32 所示，受到雨傘遮蔽的區域即為保護區(protected area)，碘液就如同雨滴般打在雨傘上，而不會侵襲到二氧化鈦薄膜表面，進而降低電荷重組的行為。圖 3.32(B) 則比較了 L1 和 MXD5 分子大小的差異，L1 因為缺乏了如 MXD5 的阻擋層，所以沒辦法阻擋碘液侵襲二氧化鈦表面，造成電荷重組，同時，實驗也證明了，在有機染料外圍加大它的結構，可以有效的減少聚集的效應，如同 OD 系列染料的實驗結果。

(A)



(B)

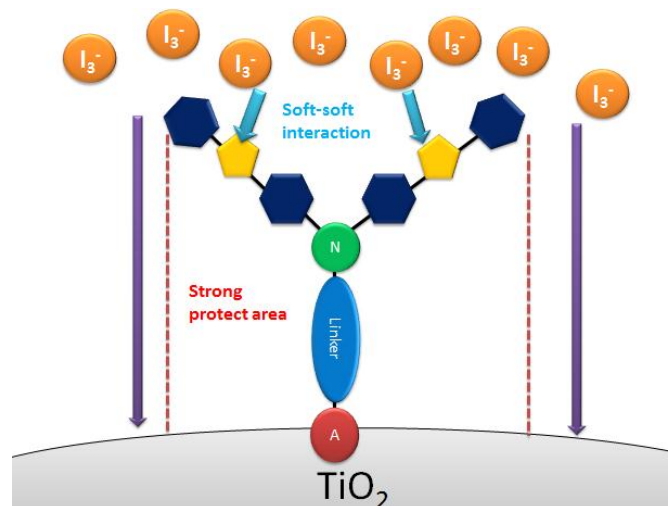


圖 3.33 (a) OD0，OD1 (b) OD2 在二氧化鈦上形成保護層的情形。

從圖 3.33(A)可以看出 OD0 和 OD1 的差異，OD0 因為分子結構較小，並沒有像 MXD5 有很大的阻擋層，所以 OD0 的保護區非常小，碘液很容易侵襲二氧化鈦表面，造成電子回傳給碘液，電荷重組的速率變快，所以 OD0 的電子生命期最短。OD1 在苯環外再多加了噻吩，OD1 的保護區比 OD0 大，可以更有效的在二氧化鈦薄膜上形成保護層，除了有較大的保護區外，還有一個很大的原因是噻吩和碘在軟硬酸鹼理論裡都是屬於軟性的，從軟硬酸鹼理論裡可以知道同性之間會有很好的作用力，所以碘液很有可能和噻吩之間有某種吸引力，讓碘液容易

滯留在噻吩周圍，進而使二氧化鈦薄膜受到更好的保護，降低電荷重組的速率。圖 3.25(B)則可以看到 OD2 在噻吩外再多加一個苯環，OD2 分子結構更加的巨大，使 OD2 有最大的保護區，使碘液更困難去碰觸到二氧化鈦表面，進一步降低電荷重組速率。

3.4 OD0-OD2 有機染料對二氧化鈦導帶的影響

圖 3.34 為 OD0-OD2 有機染料封裝成 DSSC 元件於不同 bias light 強度下， C_{μ} vs V_{OC} 之曲線圖。在固定化學電容(C_{μ})下，即為固定 DOS 下，光注入二氧化鈦薄膜的電荷密度是固定的，填滿的 trapped states 密度也是固定的，可以觀察到二氧化鈦導帶 band edge 的相對位置為 $OD2 > OD1 > OD0$ ，和 I-V 特性曲線的實驗結果比較，開路電壓為 $OD2 > OD1 > OD0$ 驗證相吻合，可以證明二氧化鈦薄膜導帶 band edge 會因為吸附不同的 OD0-OD2 有機染料而改變。

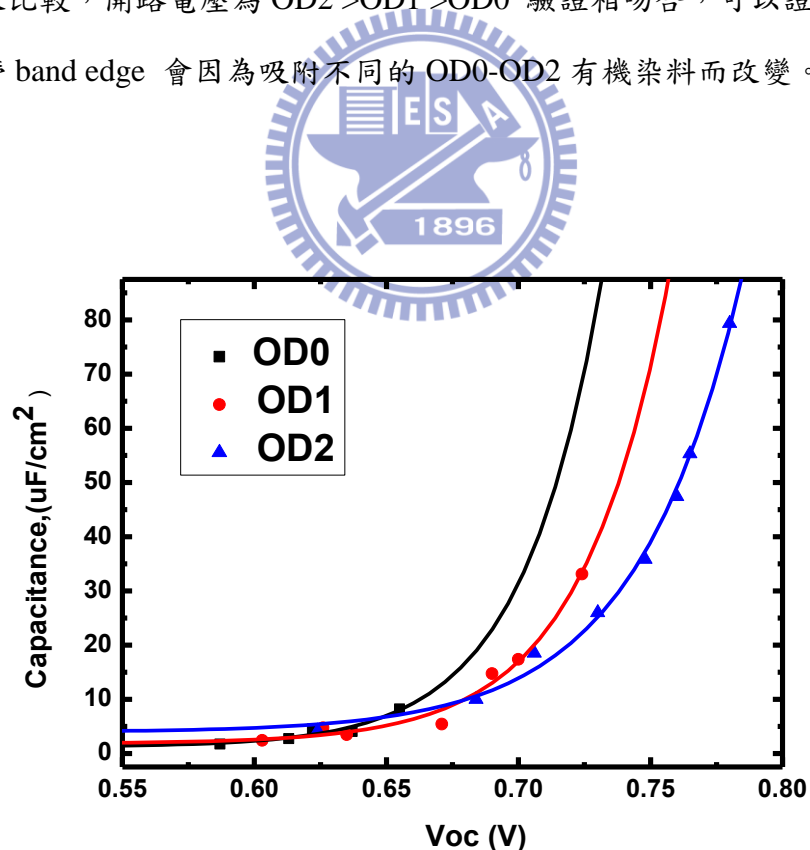
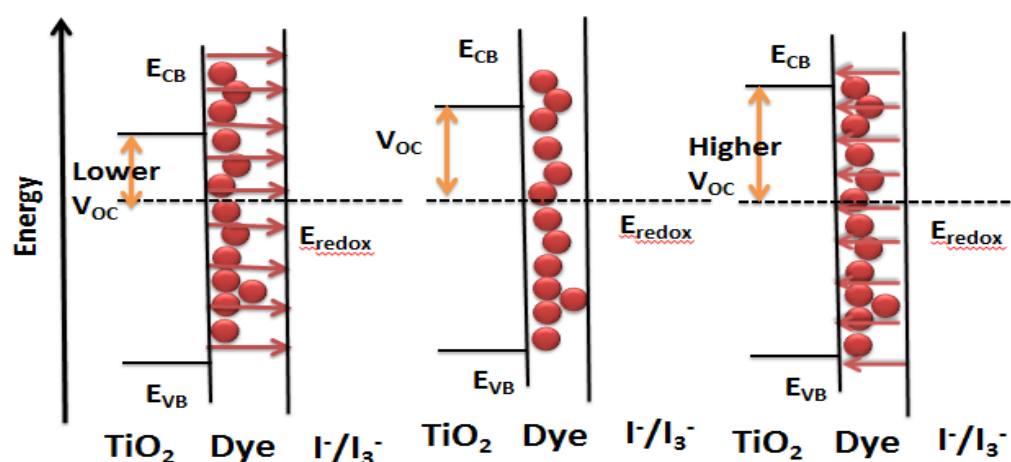


圖 3.34 不同染料吸附的二氧化鈦薄膜封裝成 DSSC 元件於不同 bias light 強度下， C_{μ} vs V_{OC} 曲線圖。

Zaban, A.在 2005 年發表的文獻中提到吸附在二氧化鈦上的分子，分子的極性大小和方向將會改變二氧化鈦導帶的位置⁸⁵。Zaban, A.利用一連串不同極性方向的分子，作為共吸附劑和 N3 染料一同吸附於二氧化鈦薄膜上，觀察二氧化鈦導帶的變化，發現二氧化鈦導帶的變化的確和分子的極性大小和方向有一個相關的關係，如圖 3.35 所示。



J. Phys. Chem. B, Vol. 109, No. 40, 2005

圖 3.35 染料極性對二氧化鈦導帶的影響。

如圖 3.35，從實驗結果中得知，如果吸附在二氧化鈦薄膜上的分子極性是指出二氧化鈦薄膜(圖 3.36)，會造成二氧化鈦的導帶降低，進而造成 Voc 變小，相反的，如果吸附在二氧化鈦薄膜上的分子極性是指向二氧化鈦，則二氧化鈦的導帶會相對提高，造成 Voc 的升高，分子極性對二氧化鈦電性的影響可以用公式 3.15 來表示之。

$$\Delta\phi_{\text{dipole}} = \frac{N\mu \cos\theta}{\epsilon\epsilon_0} \quad \text{公式 3.15}$$

上式 N 代表吸附在單位表面機上的分子數目， μ 表示分子的極性大小， θ 表示分子的極性指向方向和垂直於二氧化鈦平面的縱軸所夾的角度，角度為 0 度指向二

氧化鈦，或是 180 度指出二氧化鈦時會造成最大的變化， ϵ 則為單分子層的介電常數， ϵ_0 為在真空下的介電常數。

表 3.4 可以發現 OD0 的 V_{oc} 值已比一般的有機染料還要來得高，很有可能 OD0 分子本身的極性指向方向即指向二氧化鈦薄膜，造成二氧化鈦導帶的改變，OD1 的開路電壓則略高於 OD0，OD2 再修飾了苯環後， V_{oc} 值有非常大幅度的改變，表示二氧化鈦的導帶有更明顯的提高，從有機化學的觀點來看，苯環並不是一個很有效的推電子基，推測可能是接上噻吩之後，分子之間的交互作用造成極性的有大幅度的改變，造成二氧化鈦導帶提高， V_{oc} 值升高。

多篇文獻和實驗結果證明^{86,87}，二氧化鈦的導帶提高，會造成電子注入效率降低，OD2 因為分子極性影響，二氧化鈦的導帶提高，進而降低 OD2 的電子注入效率，所以 OD2 的電子注入效率反而是三支有機染料裡效率最差的。如圖 3.36

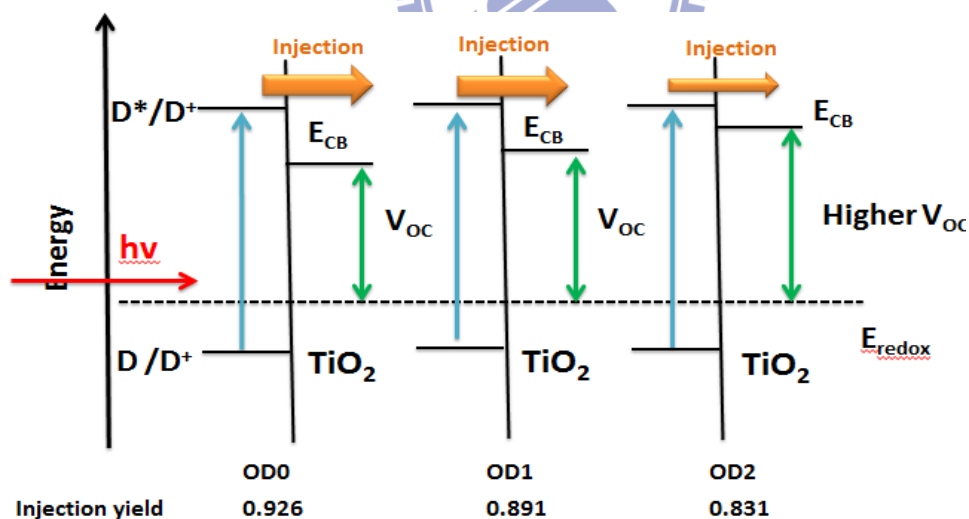


圖 3.36 二氧化鈦導帶對 OD0、OD1、OD2 電子注入速率的影響。

同樣的，二氧化鈦導帶的變化也可以用來解釋電荷重組的速率，如圖 3.37；在一般狀況下時，二氧化鈦的導帶能階和電解液氧化電位的能階彼此之間能量有

比較大的重疊(overlap)，當分子極性指向二氧化鈦，造成導帶往上提升時，二氧化鈦和電解液氧化鈦彼此之間的能量重疊變少了，因此電子較不容易從二氧化鈦回傳給電解液，減緩了電荷重組的情形⁸⁵。

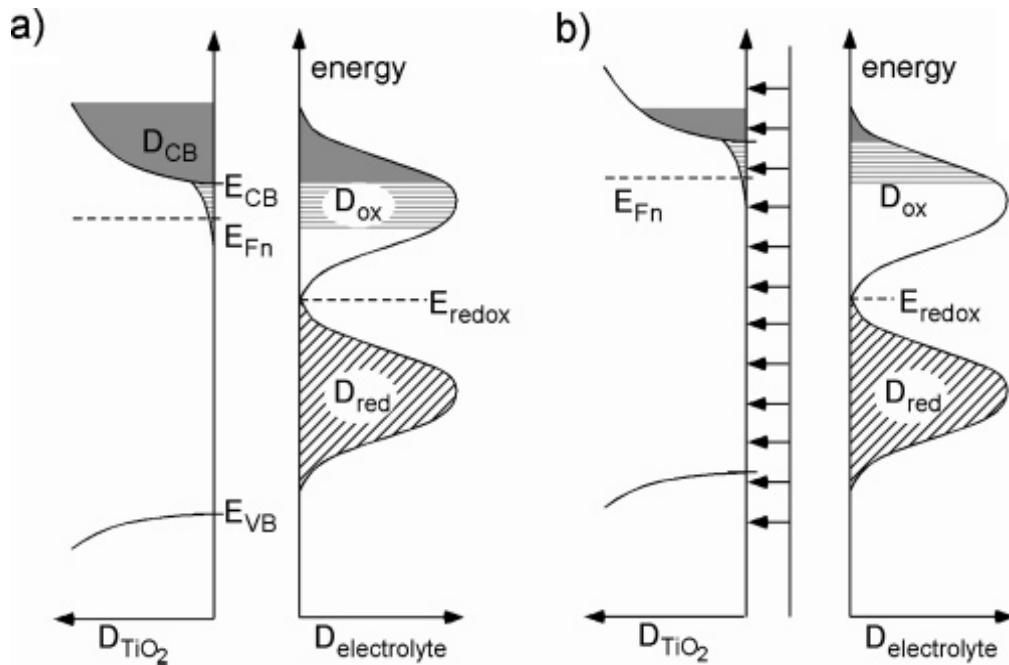


圖 3.37 二氧化鈦導帶位置對電荷重組速率的影響。



第四章 結論

本實驗的目的在於探討 OD0-OD2 有機染料結構不同對於 DSSC 元件上造成的影響。實驗內容可以分為兩部分，第一部分結合穩態光譜，TCSPC 以及非等向性光譜技術探討 OD0-OD2 有機染料在 THF 溶液中的基本性質。第二部分結合螢光上轉移技術、I-V 效能、瞬態光電壓/光電流衰減光譜的量測分析。總合兩部分實驗結果，可以歸納出以下幾個結論。

1. OD0-OD2 有機染料濃度提高時，瞬態吸收光譜會變寬，瞬態螢光光譜會隨著激發波長不同，螢光光譜也會改變，推斷 OD0-OD2 有機染料高濃度時會推疊形成聚集體。
2. TCSPC 實驗結果說明，OD0-OD2 激發波長從 375nm 換成 435nm 時會得到一個新的生命期，或是收光波長拉長也會觀察到，推論為聚集體的生命期。
3. 藉由非等向性光譜技術得到旋轉生命期(rotation lifetime)對濃度作圖，可以觀察到 OD0-OD2 有機染料濃度提高時，整體體積會變大，證明 OD0-OD2 有機染料確實有聚集的情形。
4. I-V 效能檢測可以觀察到： I_{SC} 趨勢為 $OD2 > OD1 > OD0$ ，推測是由於 OD2 有較寬的吸光光譜及較高的吸光細數，提升光電轉換效率； V_{OC} 趨勢為 $OD2 > OD1 > OD0$ ，推測吸附不同染料造成二氧化鈦導帶不同造成。
5. 利用螢光上轉移技術量測分析，比較 OD0-OD2 有機染料在二氧化鈦和氧化鋁薄膜上平均生命期的差異，可以得到電子經由染料注入二氧化鈦的電子注入速率，電子注入速率趨勢為： $OD0 > OD1 > OD2$ 。
6. 瞬態光電壓衰減光譜之量測分析：藉由擬合順態光電壓衰減光譜，得到電子

生命期(τ_R)，藉由電子生命期可以得到電荷重組速率(k_{et})，電荷重組速率趨

勢為： $OD2 > OD1 > OD0$ 。

7. 將 $OD0$ - $OD2$ 有機染料各加入 1 倍、10 倍、20 倍、30 倍和 40 倍的 CDCA，觀察 I-V 效能和瞬態光電壓光譜。實驗結果顯示 $OD0$ 加入 CDCA 對 I_{sc} 、 V_{oc} 和電荷重組速率有相當大的幫助，相反的， $OD1$ 和 $OD2$ 則是加入越多的 CDCA， I_{sc} 、 V_{oc} 和電荷重組速率的效能都會降低，證明 $OD0$ 吸附在二氧化鈦薄膜時有很嚴重的聚集行為。
8. 文獻上提出，類似結構的有機染料在 donor 部分修飾官能基，將分子結構做大，如同 $OD0$ - $OD2$ 有機染料，可以有效的在二氧化鈦表面形成保護層，防止電荷重組，並降低聚集情形。
9. 瞬態光電流衰減光譜量測得到 ΔQ ，搭配瞬態光電壓衰減光譜得到的 ΔV ，可以算出化學電容(C_u)，藉由化學電容對短路電壓作圖可以觀察到二氧化鈦導帶 band edge 的位置為： $OD2 > OD1 > OD0$ ，和短路電壓的趨勢一致。
10. 已有文獻提出吸附在二氧化鈦薄膜上分子的極性大小和極性指向方向會影響二氧化鈦導帶的位置，經由理論計算得到 $OD0$ - $OD2$ 有機染料在基態的極性大小為 $OD2 > OD1 > OD0$ ，符合化學電容的趨勢。
11. 化學電容的結果得知二氧化鈦導帶 band edge 的位置為 $OD2 > OD1 > OD0$ ，文獻指出二氧化鈦導帶位置越高，會使得電子注入速率降低，因此電子注入速率為： $OD0 > OD1 > OD2$ 。
12. 同樣的結果也可以解釋電荷重組速率的趨勢，因為二氧化鈦導帶位置提高，降低二氧化鈦和碘液氧化態的能量重疊，造成電荷不易回傳。

第五章 參考文獻

1. West, W. *Photogr. Sci. Eng.* 1974, 18, 35.
2. Namba, S.; Hishiki, Y. *J. Phys. Chem.* 1965, 69, 774.
3. Nelson, R.C. *J. Phys. Chem.* 1965, 69, 714.
4. Bourdon, J. *J. Phys. Chem.* 1965, 69, 705.
5. Gerscher, H.; Tributsch, H. *Ber. Bunsenges., Phys. Chem.* 1968, 72, 437.
6. Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102(6), 5137.
7. Gleria, M.; Memming, R. *Phys. Chem.* 1975, 98, 303.
8. Memming, R. *Surf. Sci.* 1980, 101, 551.
9. Clark, W. D.; Sutin, N. *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 4676
10. 1
11. Martinson, A. B. F.; Hamann, T. W.; Pellin, M. J. and Hupp J. T. *Chem. Eur. J.* 2008, 14, 4458–4467.
12. Grätzel, M. *Inorg. Chem.* 2005, 44, 6841–6851,.
13. Papageorgiou, N. *Coord. Chem. Rev.* 2004, 248, 1421–1446.
14. Park, N. G.; Lagemaat, J.; Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B.* 2000, 104, 8989.
15. Park, N. G.; Schlichthorl, G.; Lagemaat, J.; Cheong, H. M.; Mascarenhas, A.; Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 3308.
16. Gao, F.; Wang, Y.; Zhang, J.; Shi, D.; Wang, M., Baker, R. H.; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M. and Grätzel, M. *ChemComm* 2008, 2635–2637.
17. Gao, F.; Wang, Y.; Shi, D.; Zhang, J.; Wang, M.; Jing, X.; Baker, R. H.; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M. and Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 10720–10728,
18. Zúkalová, M.; Zúkal, A.; Kavan, L.; Nazeeruddin, M. K.; Liska, P. and Grätzel,

- M.Nano Lett. 2005, 5, 1789–1792.
19. Mor, G. K.; Shankar, K.; Paulose, M.; Varghese, O. K. and Grimes, C. A. Nano Lett. 2006, 6, 215–218,.
 20. Jennings, J. R.; Ghicov, A.; Peter, L. M.; Schmuki, and Walker, A. B. J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 13364–13372.
 21. Zukalová, M.; Zukal A.; Kavan L.; Nazeeruddin, M. K.; Liska, P. and Grätzel, M. Nano Lett. 2005, 5, 1789–1792.
 22. Mor, G. K.; Varghese, O. K.; Paulose, M.; Shankar, K.; Grimes, C. A. Solar Energy Materials & Solar Cells 2006, 90, 2011–2075.
 23. Liu, B. and Aydil, E. S. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 3985–3990.
 24. Fujihara, K.; Kumar, A.; Jose, R.; Ramakrishna, S. and Uchida, S. Nanotechnology 2007, 18, 365709.
 25. Law, M.; Greene, L. E.; Johnson, J. C.; Saykally, R. and Yang, P. Nat. Mater. 2005, 4, 455–459.
 26. Campbell, W. M.; Burrell, A., Officer, D. L. and Jolley, K. W. Coord. Chem. Rev. 2004, 248, 1363.
 27. Hagfeldt, A.; Grätzel, M. Chem. Rev. 1995, 95, 49.
 28. Grätzel, M. J. Photochem. Photobiol. C 2003, 4, 145.
 29. Kroon, J.; Bakker, N.; Smit, H.; Liska, P.; Thampi, K.; Wang, P.; Grätzel, M. Photovoltaics Res. Appl. 2007, 15, 1.
 30. Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J. E.; Nazeeruddin, M. K.; Sekiguchi, T.; Grätzel, M. Nat. Mater. 2003, 2, 402.
 31. Wang, Q.; Campbell, W. M.; Bonfantani, E. E.; Jolley, K. W.; Officer, D. L.; Walsh, P. J.; Gordon, K.; Baker, R. H.; Nazeeruddin, M. K. and Grätzel, M. J. Phys. Chem. B 2005, 109, 15397.
 32. Robertson, N. Angew. Chem., Int. Ed., 2006, 45, 2338-2345.

33. Ito, S.; Zakeeruddin, S. M.; Baker, R. H.; Liska, P.; Charvet, R.; Comte, P.; Nazeeruddin, M. K.; Péchy, P.; Takata, M.; Miura, H.; Uchida, S. and Grätzel, M. *Adv. Mater.* 2006, 18, 1202-1205.
34. Campbell, W. M.; Jolley, K. W.; Wagner, P.; Wagner, K.; Walsh, P. J.; Gordon, K. C.; Mende, L. S.; Nazeeruddin, M. K.; Wang, Q.; Grätzel, M.; and Officer, D. L. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 11760-11762.
35. Wang, Z. S.; Cui, Y.; Hara, K.; Dan-oh, Y.; Kasada, C. and Shinpo, A. *Adv. Mater.* 2007, 19, 1138-1141
36. Clifford, J. N.; Palomares, E.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. and Durrant, J. *R.J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 6561-6567.
37. Laurence, M. P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007, 9, 2630-2642.
38. Hamann, T. W.; Jensen, R. A.; Martinson, A. B. F.; Ryswyk, H. V. and Hupp, J. T. *Energy Environ. Sci.*, 2008, 1, 66-78.
39. Papageorgiou, N.; Maier, W. F. and Grätzel, M. *J. Electrochem. Soc.* 1997, 144, 876-884.
40. Hauch, A. and Georg, A. *Electrochim. Acta* 2001, 46, 3457-3466.
41. Suzuki, K.; Yamaguchi, M.; Kumagai, M. and Yanagida S. *Chem. Lett.* 2003, 32, 28-29.
42. Saito, Y.; Kitamura, T.; Wada, Y. and Yanagida, S. *Chem. Lett.* 2002, 31, 1060-1061.
43. Yong, J. K.; Yoon, H. L. *Langmuir* 2008, 24, 13225.
44. Bisquert, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008, 10, 49.
45. Bisquert, J.; Fabregat-Santiago, F.; Mora-Sero, I.; Garcia-Belmonte, G.; Barea, E. M.; Palomares, E. *Inorg. Chim. Acta.* 2008, 361, 684.
46. Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Mueller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N. and Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 6382-6390.

47. Frank, A.J.; Kopidakis, N.; Lagemaat, J. *Coordination Chemistry Reviews*. 2004, 248, 1165-1179.
48. Hagberg, D.P., Marinado, T., Karlsson, K.M., Nonomura, K., Qin, P., Boschloo, G. Brinckm, T., Hagfeldt, A., Sun, L. *J. Org. Chem.* 2007, 72, 9550-9556
49. Zhang, G.; Bala, H.; Cheng, Y.; Shi, D.; Lv, X.; Yu, Q.; Peng, W. *Chem. Commun.*, 2009, 2198–2200
50. Moon, S.J.; Yum, J.H.; Humphry-Baker, R.; Karlsson, K.M.; Harberg, D.P.; Marlado, T.; Hagfeldt, A.; Sun, L.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M.K., *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 16816–16820
51. Im, H.; Kim, S.; Park, C.; Jang, S.H.; Kim, C.J.; Kim, K.; Park, N.G.; Kim, C., *Chem. Commun.*, 2010, 46, 1335–1337
52. Im, H., Kim, S., Park, C., Jang, S.H., Kim, C.J., Kim, K., Park, N.G., Kim, C. *Chem. Commun.*, 2010, 46, 1335–1337
53. Hagberg, D.P., Yum, J.H., Lee, H., Angelis, F.D., Marinado, T., Karlsson, K.M, Baker-Humphry, R., Sun, L., Hagfeldt, A., Grätzel, M. and Nazeeruddin, Md.k. *J. AM. CHEM. SOC.* 2008, 130, 6259–6266
54. Lin, J.L.; Chen, P.C.; Yen, Y.S; Hsu, Y.C.; Chou, H.H.; Ming-Chang P. *Org. Lett.*, Vol. xx, No. x, XXXX
55. Hagfeldt, A., Feldt, S.M., Gibson, E.A., Sun, L., Boschloo, G., *J. AM. CHEM. SOC.* 2010, 132, 16714–16724
56. Ziolk, M.; Yang, X.; Sun, L.; Douhal, A., 2010, 12, 8098–8107
57. Ziolk, M.; Tacchini, I. ; Martinez, M.T.; Yang, X.; Sun, L.; Douhal, A., *J. Chem. Phys.*, 2011, 13, 4032–4044
58. Wiberg, J.; Marlado. T. ; Hagberg, D.P.; Sun, L.; Hagfeldt, A.; Alblnsson, B., *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 3881–3886
59. Wiberg, J.; Marlado. T. ; Hagberg, D.P.; Sun, L.; Hagfeldt, A.; Alblnsson, B., *J.*

- Phys. Chem. B XXXX, xxx, 000
60. Barbe, C. J.; Arendse, F.; Comte, P.; Jirousek, M.; Lenzmann, F.; Shklover, V.; Grätzel, M. J. Am. Ceram. Soc. 1997, 80, 3157.
 61. Ito, S.; Murakami, T. N.; Comte, P.; Liska, P.; Grätzel, C.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Thin Solid Films 2008, 516, 4613.
 62. Becker, H. GmbH; Time-Correlated Single Photon Counting Modules
 63. B. Valeur; Molecular Fluorescence: Principles and Applications. Wiley-VCH: New York, 2002, 175.
 64. Web site: <http://micro.magnet.fsu.edu/primer/java/lasers/tsunami/index.html>.
 65. Web site: <http://www.CoherentInc.com>
 66. J. Kauppinen, J. Partanen; Fourier Transforms in Spectroscopy. John Wiley & Sons, 2002, p271.
 67. Operator's Manual of The Model 9200 Pulse Picker (Coherent).
 68. M. Maser, W. Kaiser, J. A. Giordano; Physical Review Letters, 1966, 17, 1275
 69. J. C. Diels, W. Rudolph; Ultrashort laser pulse phenomena : fundamentals, techniques, and applications on a femtosecond time scale. Academic Press : San Diego : 1995.
 70. G. R. Fleming; Chemical Applications of Ultrafast Spectroscopy. Oxford University Press : New York, 1986.
 71. H. Mahr, M. D. Hirsch; Opt. Commun, 1975, 13, 96
 72. Tian, H., Yang, X., Chen, R. Zhang, R., Hagfeldt, A. Sun, L. J. Phys. Chem. C 2008, 112, 11023–11033
 73. D. V. O'Connor, D. Phillips; Time-Correlated Single Photon Counting, Academic Press : New York, 1984
 74. D. J. S. Birch, R. E. Imhof; Topic in Fluorescence Spectroscopy. Plenum

Press :New York,1991,1,1-95.

75. Z. Mouyan, R. Unbehauen; A Deconvolution Method for Spectroscopy, Measurement Science & Technology, 1995, 6, 482
76. Lian, T., Asbury, J.B., Hao, E., Wang, Y. J. Phys. Chem. B 2001, 105, 4545-4557
77. Gregg, B.A.; Pichot, F.; Ferrere, S.; Fields, C.L. J. Phys. Chem. B 2001, 105, 1422.
78. Kopidakis, N.; Benkstein, K. D.; Lagemaat, J. and Frank, A. J. J. Phys. Chem. B 2003, 107, 11307-11315.
79. Lagemaat, J.; Park, N. G.; Frank, A.J. J. Phys. Chem. B 2000, 104, 2044.
80. Bisquert, J. Phys. Chem. Chem. Phys. 2003, 5, 5360-5364.
81. Palomares, E.; Clifford, J.; Haque, S. A.; Lutz, T.; Durrant, J. R. J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 475.
82. Jiang, X., Marinado, T., Gabrielsson, E., Hagberg, D.P., Sun, L., and Hagfeldt, A. J. Phys. Chem. C 2010, 114, 2799–2805.
83. Ziolk, M., Yang, X. Sun, L., and Douhal, A., Phys. Chem. Chem. Phys., 2010, 12, 8098–8107
84. Lu, M., Liang, .M., Han, H.Y., Sun, Z. and Xue, S., J. Phys. Chem. C 2011, 115, 274–281
85. Ruhle, S., Greenshtein, M., Chen, S.G., Merson, A., Pizem, H., Sukenik, C.S., Cahen, D. and Zaban, A. J. Phys. Chem. B 2005, 109, 18907-18913
86. Boschloo, G., Haggman, L., and Hagfeldt, A.