

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

利用金奈米粒子之侷域性表面電漿效應提升有機
太陽能電池元件特性

**Localized Surface Plasmonic Effects of Gold Nanoparticles
on the Performance of Polymer Bulk Heterojunction Solar
Cells**

研究生：王淑民 (Shu-Min Wang)

指導教授：韋光華 博士 (Dr. Kung-Hwa Wei)

中華民國一百零一年七月

摘要

此論文主旨為運用化學合成法製備出具有表面電漿共振(LSPR)特性的金奈米粒子，並探討其共振波長與材料結構。我們利用其特殊光學性質，製備出三種不同結構的電漿子有機太陽能電池元件，研究不同金奈米結構的 LSPR 效應提升元件光吸收機制，以及探討最佳的電漿子元件結構。

我們分別用水熱法、晶種成長法製備出八面體金奈米粒子及金奈米柱，分別摻入元件 PEDOT:PSS 層中，製備出第一種有機電漿子元件，我們利用 UV-visible 分析得知，摻有金奈米粒子的元件可提升元件主動層的吸光，使元件效率從 4.02 % 提升至 4.31 %。第二種有機電漿子元件結構為在主動層與陰極間蒸鍍一層金奈米島狀物薄膜(Au nanoislands)，藉由其特殊的 LSP 效應使元件效率提升從 4.02 % 增加至 4.65 %。最後，我們結合第一種及第二種電漿子元件，設計出有雙層金奈米結構的第三種有機電漿子元件 (PEDOT: Au & 在主動層與陰極間加入 Au nanoislands)，由於成功的結合了兩種 LSPR 效應而效率最高，最佳效率達 4.84 % (較有機元件提升了約 20.4 %)。

摻入金奈米粒子於有機太陽能電池中，所引發的 LSPR 效應造成了光散射以及局佈電場提升現象，順利的使入射光 trap 於元件主動層中，使有效光路徑增加，提升激子產生率及元件光電流進而使效率提升。

Abstract

In the purpose of this thesis, we investigated the device characteristics of organic photovoltaics (OPVs) incorporating Au nanoparticles (NPs) utilizing different methods in chemical synthesis that possess the property of localized surface plasmon resonance (LSPR) as well as probed the wavelength of LSPR and the structure for Au NPs. We utilized the special optical properties of Au NPs in LSPR to manufacture three kinds of plasmonic OPVs in the different structures of devices and observed the effects of LSPR for improving the optical absorption.

First, we synthesized two kinds of nanostructures in shape for Au NPs to apply in OPV devices, one is octahedral NPs, another is nano-rod NPs. Plasmonic OPV devices by blending Au octahedral NPs into the PEDOT:PSS layer processed the performance of achievement 4.31% (enhanced 7%). Second, we deposited an Au nano-island film through the thermal evaporation onto the P3HT active layer to observe the PCE of OPV devices. The PCE increased from 4.02% to 4.65% (enhanced 15.7%) by introducing Au nanoislands between P3HT active layer and Al cathode. Finally, the fabricated plasmonic P3HT-based OPV devices (device structure: ITO/PEDOT: Au NPs/P3HT:PCPM/Au nanoislands/Al) compare with neat P3HT:PCBM devices, the PCE of plasmonic OPVs was improved from 4.02% to 4.84% (enhanced 20.4%).

According to the optical and electrical analysis, LSPR enhanced the light absorption efficiency may result from two possible ways that optical path length increases by scattering effect and inducing a strong near-field to enhance the absorption of the active layer. The experimental results suggest a guideline for

optimizing the plasmonic OPV structures with regard to their influence on the device properties.



誌謝

這兩年的碩士生涯中，受到了許多人的幫助與指教，無論是實驗過程或是研究內容都令我獲益良多，因此我以此文，獻給我由衷感謝的人。

首先，我要感謝我的指導教授韋光華老師，在實驗上提供充裕的資源、獨立研究思考的空間，以及自我學習的機會。除此之外，感謝口試委員陳方中、朱治偉、李連忠等教授在論文上的指導，使本篇論文才可以順利完成。

感謝實驗室的劉志明學長，撥冗製程元件。還有已畢業的郭芝吟學姊，指導我量子點的合成以及基本的實驗技巧。此外，感謝陳家閔、陳修成學長在TEM上的拍攝及研究上的輔助，以及陳冠宇、江建銘、藍尚哲、許昌隆學長在研究論文的指導與建議。感謝同學楊博安，在課業上無私的分享與幫助，一同成長。感謝蔡明璋學弟在實驗上的幫助以及娛樂資訊的提供。學弟俞嘉珉以及學妹周孟潔，很高興認識你們，你們的加入使實驗室更有活力。還有能幹的助理子珊，有你的協助使整個實驗室運作的如此輕鬆。兩年來實驗室生活的點點滴滴都會成為我日後的美好回憶。

最後，感謝我的親人，在求學過程中，你們的包容、體諒以及鼓勵，以及提供我無憂慮的求學及生活環境，才使我得以完成學業。在此，將此研究成果獻給所有幫助過我的人，並祝福大家實驗順利、開心。

目錄

摘要	I
Abstract	II
誌謝.....	IV
目錄	V
圖目錄	VIII
表目錄	XII
第一章 緒論.....	1
1-1 太陽能電池簡介.....	1
1-2 有機太陽能電池介紹.....	4
1-2-1 有機太陽能電池發展.....	4
1-2-2 有機太陽能電池結構及原理.....	9
1-2-3 有機太陽能電池等效電路.....	13
1-2-4 有機太陽能電池電性與參數.....	15
1-3 奈米材料的基本性質	18
1-4 表面電漿子介紹	21
1-4-1 電漿子的發展.....	21
1-4-2 金屬平面上的表面電漿子共振 (SPR).....	22
1-4-3 金屬粒子上的表面電漿子共振(LSPR).....	25

1-4-4	金屬奈米粒子的光散射現象.....	27
1-4-5	電漿子在太陽能電池的應用.....	28
第二章	實驗.....	33
2-2	實驗藥品.....	34
2-3	實驗儀器.....	36
2-4	實驗方法.....	41
2-4-1	合成八面體金奈米粒子.....	41
2-4-2	合成金奈米柱.....	42
2-4-3	元件的製備.....	44
第三章	結果與討論.....	45
3-1	金奈米結構合成機制探討.....	45
3-1-1	八面體金奈米粒子的合成機制.....	45
3-1-2	金奈米柱的合成機制.....	47
3-2	金奈米結構材料鑑定.....	52
3-2-1	八面體金奈米粒子鑑定.....	52
3-2-2	金奈米棒鑑定.....	56
3-2-3	鍍奈米金島狀物鑑定.....	61
3-3	加入金奈米結構的有機光伏元件性質分析.....	65
3-3-1	金奈米島狀物電漿子有機光伏元件性質分析.....	65

3-3-2 在 PEDOT:PSS 層加入八面體金奈米粒子或奈米柱的電漿子 有機光伏元件性質分析	72
3-3-2-1 八面體金奈米粒子的電漿子有機光伏元件性質分析..	73
3-3-2-2 金奈米柱的電漿子有機光伏元件性質分析.....	80
3-3-3 雙層金奈米結構(金奈米島狀物薄膜與 PEDOT:PSS: Au)的電 漿子對有機光伏元件性質分析	86
第四章 結論	94
參考文獻.....	96



圖目錄

圖 1-1 AM1.5 的太陽光譜圖	2
圖 1-2 AM 0、AM 1 和 AM1.5 的太陽光照度圖	2
圖 1-3 第一個 PN 界面的有機太陽能電池	5
圖 1-4 MEH-PPV : PCBM 參混作為主動層中的電荷轉移機制	8
圖 1-5 加入 exciton-blocking layer (EBL)的元件能階圖	8
圖 1-6 (a) 一般高分子太陽能電池元件結構 (b) PEDOT : PSS 分子結構 ..	10
圖 1-7 典型的有機太陽能電池結構	11
圖 1-8 bulk heterojunction 太陽能電池之吸收光成光電流示意圖	13
圖 1-9 典型太陽能電池之等效電路圖	13
圖 1-10 有機塊狀異質界面太陽能電池的電流電壓曲線圖	17
圖 1-11 不同尺度材料的能階和能階密度與尺度示意圖	20
圖 1-12 表面電漿共振在金屬和介電質界面處結合電磁波與表面電荷的特 性圖	23
圖 1-13 金屬平面上 SPR 所產生的電場因垂直離開介面衰減圖	24
圖 1-14 金屬奈米球受到外加電磁場作用下激發電漿子震盪示意圖	25
圖 1-15 (a)不同大小及形狀的銀奈米粒子電漿子共振波長分佈圖(b)不同幾 何形狀的奈米金屬結構 LSPR 電場強度分佈圖	26
圖 1-16 電漿子把光 trap 於薄膜太陽能電池的機制圖	29

圖 1-17 我們所設計的有機太陽能電池元件圖。	32
圖 2-1 合成 gold nanorods 實驗流程示意圖	43
圖 3-1 CTAB 以雙層“zipping”的型態包覆著 NRs 示意圖	48
圖 3-2 金奈米柱的合成機制圖	49
圖 3-3 在各步驟下金奈米柱成長示意圖	50
圖 3-4 30、50、90 nm octahedral Au NPs 之 UV-Visible 吸收光譜圖	53
圖 3-5 不同大小的八面體金奈米粒子(30、50、90 nm)TEM 影像	54
圖 3-6 不同倍率下的 50 nm 八面體金奈米粒子 SEM 影像	55
圖 3-7 金奈米棒的 TEM 影像	56
圖 3-8 不同倍率下的金奈米棒 SEM 影像	59
圖 3-9 金奈米棒溶於 DI 純水下的 UV-vis 吸收光譜圖	61
圖 3-10 不同厚度之金奈米島狀物薄膜蒸鍍於主動層上的 TEM 影像	64
圖 3-11 不同厚度的金奈米島狀物薄膜的 UV-visible 吸收圖	64
圖 3-12 鍍金奈米島狀物有機電漿子元件結構及增加光吸收機制圖	68
圖 3-13 不同厚度的金奈米島狀物蒸鍍於元件主動層上的 SEM 影像	69
圖 3-14 不同厚度的金奈米島狀物薄膜元件 UV-visible 吸收光譜圖	70
圖 3-15 在激發光源 512 nm 下的不同厚度的金奈米島狀物 PL 光譜圖	70
圖 3-16 不同金奈米島狀物薄膜厚度下的有機太陽能電池 J-V 曲線	71
圖 3-17 8 nm 厚的鍍金奈米島狀物薄膜元件外部量子效率圖	72

圖 3-18 (a)在 PEDOT:PSS 層內摻入八面體金奈米粒子或金奈米柱的元件結構圖。(b)PEDOT:PSS: Au(50nm)的 TEM 影像.....	74
圖 3-19 為 30、50 nm 八面體金奈米粒子摻入 PEDOT:PSS 層中的電漿子元件 $J-V$ 曲線圖.....	77
圖 3-20 八面體金 NPs 電漿子元件的 LSP 效應把入射光侷限在主動層中的機制圖.....	78
圖 3-21 30、50 nm 的八面體金 NPs 摻入 PEDOT:PSS 層內的電漿子元件 UV-visible 吸收光譜圖.....	78
圖 3-22 30、50 nm 的八面體金奈米粒子摻入 PEDOT:PSS 層內的元件外部量子效率圖.....	79
圖 3-23 不同濃度下的金奈米柱電漿子元件 UV-visible 吸收光譜圖.....	82
圖 3-24 不同金奈米柱濃度下的電漿子元件 PL 光譜圖.....	82
圖 3-25 金奈米柱以 5 mg/mL 水溶液摻混於 PEDOT:PSS 的 TEM 影像....	83
圖 3-26 金奈米柱及八面體金奈米粒子摻入 PEDOT:PSS 層的電漿子元件的 $J-V$ 曲線.....	83
圖 3-27 金奈米柱及八面體金奈米粒子 30 及 50 nm 的電漿子元件 UV-visible 光譜圖.....	84
圖 3-28 金 NRs 摻入 PEDOT:PSS 層內的電漿子元件外部量子效率圖.....	85
圖 3-29 PEDOT:PSS 摻混金奈米柱或八面體金奈米粒子並在主動層上蒸鍍	

一層金奈米島狀物薄膜的電漿子 OPV 元件結構圖 86

圖 3-30 金奈米結構摻混 PEDOT:PSS 層、金奈米島狀物薄膜、金奈米島狀物+PEDOT:PSS: Au(雙層金奈米結構)的電漿子元件 J-V 曲線 88

圖 3-31 金奈米結構摻於 PEDOT:PSS 層、金奈米島狀物薄膜、金奈米島狀物+ PEDOT:PSS: Au(雙層金奈米結構)的電漿子元件 UV-visible 光譜圖..... 91

圖 3-32 金奈米結構摻於 PEDOT:PSS 層、金奈米島狀物薄膜、金奈米島狀物+PEDOT:PSS: Au(雙層金奈米結構)的電漿子元件 EQE 效率圖 93



表目錄

表 3-1 金奈米島狀物薄膜在不同厚度參數下(2、4、6、8、10 nm)的元件特性。	71
表 3-2 30、50 nm 的八面體金奈米粒子摻入 PEDOT:PSS 層中的電漿子元件特性。	77
表 3-3 金奈米柱及八面體金奈米粒子的有機電漿子元件特性。	84
表 3-4 (a)、(b)、(c)、(d)為參照圖 3-30 的 $J-V$ 曲線元件特性表。	89



第一章 緒論

1-1 太陽能電池簡介

地球所使用的能源結構中，目前以石油、天然氣和煤炭等化石能源為主。但由於化石能源有限，且化石燃料所產生的二氧化碳等溫室氣體問題逐漸受到重視。因此，替代性能源如太陽能、地熱、風力等，均成為各先進國家共同推展之方向。地球每年接受來自太陽的能量為 1.68×10^{24} 卡/年相當於 1.51×10^{18} 度/年的電力，此能量為全世界所消耗的總能量的三萬多倍 [1]。

太陽發射出的連續光譜是由許多不同的單色光所組合起來的，整個光譜圖可分為紫外線光譜(波長約小於 400 nm)、可見光譜(波長約 400~760 nm)，其主要部份是由 300~2500 nm 的波長所組成。雖然太陽光譜的範圍很寬，但是輻射能的大小按波長範圍是分配不均勻的。太陽光譜之波長強度範圍如下圖 1-1^[2]所示。

太陽能電池的能量來自太陽光源，因此太陽光的強度及波長會影響著太陽能電池輸出的功率。由於太陽光的頻譜照度和量測的位置與太陽相對於地表的角度的有關，一般以空氣質量 (air mass, AM) 來表示。而空氣質量定義為光入射路徑與地球大氣層垂直方向所夾之角的餘弦值倒數，即 air mass ($1/\cos\theta$)。光譜照度與量測位置和入射光與地表的夾角有關，這是因為太陽抵達地面之前，會經過大氣層的吸收與散射。而位置與角度的這二項因

素，亦是以 AM 來表示^[3]。例如：AM 1 代表著在地表上，太陽正射的情況，及太陽垂直入射到地表上，而 AM 1.5 則代表在地表上，太陽以 48.2 度角入射的情況，如圖 1-2。而 AM 1.5 一般被用來代表地表上太陽的平均照度。

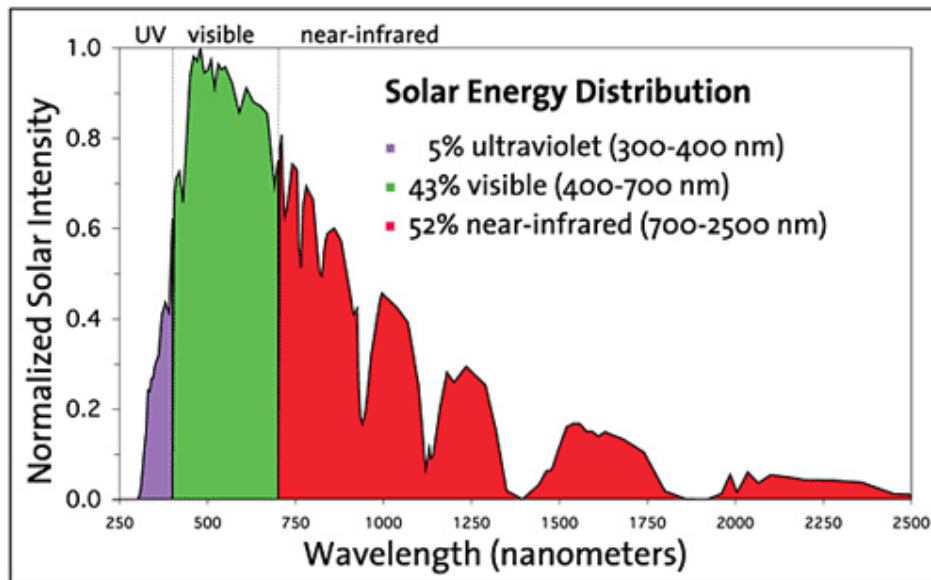


圖 1-1 AM1.5 的太陽光譜，分別表示出紫外光、可見光、紅外光波長範圍及比例^[2]。

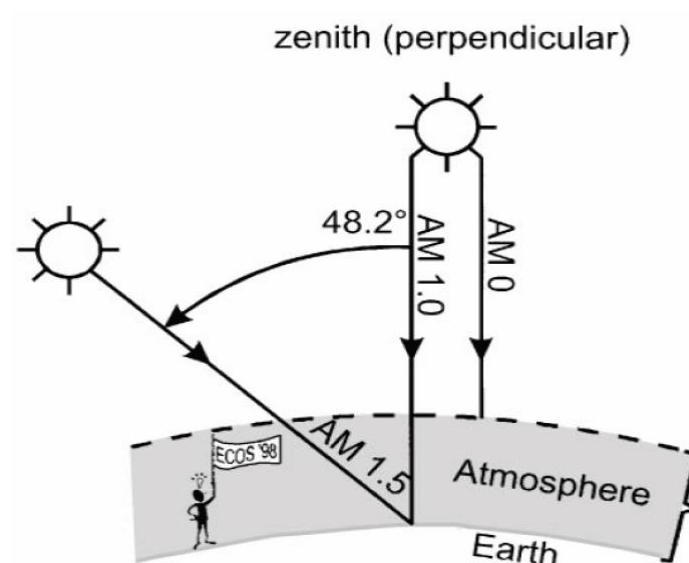


圖 1-2 AM 0、AM 1 和 AM1.5 的太陽光照度圖^[3]。

太陽能電池是利用光電效應原理，將太陽能轉換成電能的裝置，太陽能電池大致可分為三大類，矽基材太陽能電池、化合物太陽能電池及有機太陽能電池^[4,5]。

1. 矽基材太陽能電池

矽基材太陽能電池分為單晶矽、多晶矽及非晶矽太陽能電池三種。其中，以單晶矽太陽能電池的光電轉換效率最高，且使用年限較長，但其製造成本較昂貴。多晶矽太陽能電池製成簡單且成本低廉，但因其有晶格缺陷，會阻礙電子移動，故光電轉換效率較差。非晶矽太陽能電池結構為 P 型半導體和 N 型半導體之間夾著一層約 0.5 μm 的非晶矽薄膜，由非晶矽薄膜吸光產生電子-電洞對後，再利用 P 型和 N 型半導體所建立的內建電場來分離電子、電洞，所產生電流。因非晶矽太陽能電池價格便宜及生產速度快，故為現今主力發展的薄膜太陽能電池。

2. 化合物太陽能電池

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

3. 有機太陽能電池

有機太陽能電池的光電轉換效率比傳統無機矽基材太陽能低、效率

容易衰退、穩定性較差。但由於其具有可撓性、質輕、低溫製程、低成本、簡易大面積製造等優點，因此近年來成為要的研究方向。

1-2 有機太陽能電池介紹

1-2-1 有機太陽能電池發展

1986 C. W. Tang 發展出第一個有機太陽能電池^[6]。其元件是以 copper Phthalocyanine (CuPc)及perylene tetracarboxylic derivatives (PV)分別作為給體及予體材料所製成的雙層異質界面結構，如圖1-3。此元件在模擬太陽光強AM 2的照光強度下 $V_{oc} = 0.45 \text{ V}$ ， $J_{sc} = 2.3 \text{ mA/cm}^2$ ， $\text{PCE} = 1 \%$ ， $\text{FF} = 65 \%$ 。其主要缺點在於吸光層(donor層)的厚度大於激子擴散長度，舉例來說，吸收太陽光所產生的100 %光子，只有10 %到達donor和acceptor層的界面，形成電子電洞對。對於雙層異質界面結構而言，大部分激子擴散長度會遠小於吸光層厚度。因此在1995年，Yu等人研究出塊狀異質界面結構的太陽能電池來解決此問題^[8]。

Yu等人在1994年以poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene) (MEH-PPV) 作為donor；以fullerene (C_{60})為acceptor，製成有機發光二極管。發現fullerene材料有較好的電子親和性和較長的激子擴散長($L_D \sim 40 \text{ nm}$)，成為了最為通用的acceptor材料^[7]。但此材料已被[6,6]-phenyl C_{61} -butyric acid methyl ester (PCBM)所取代，因PCBM溶解度較 fullerene好^[8]。

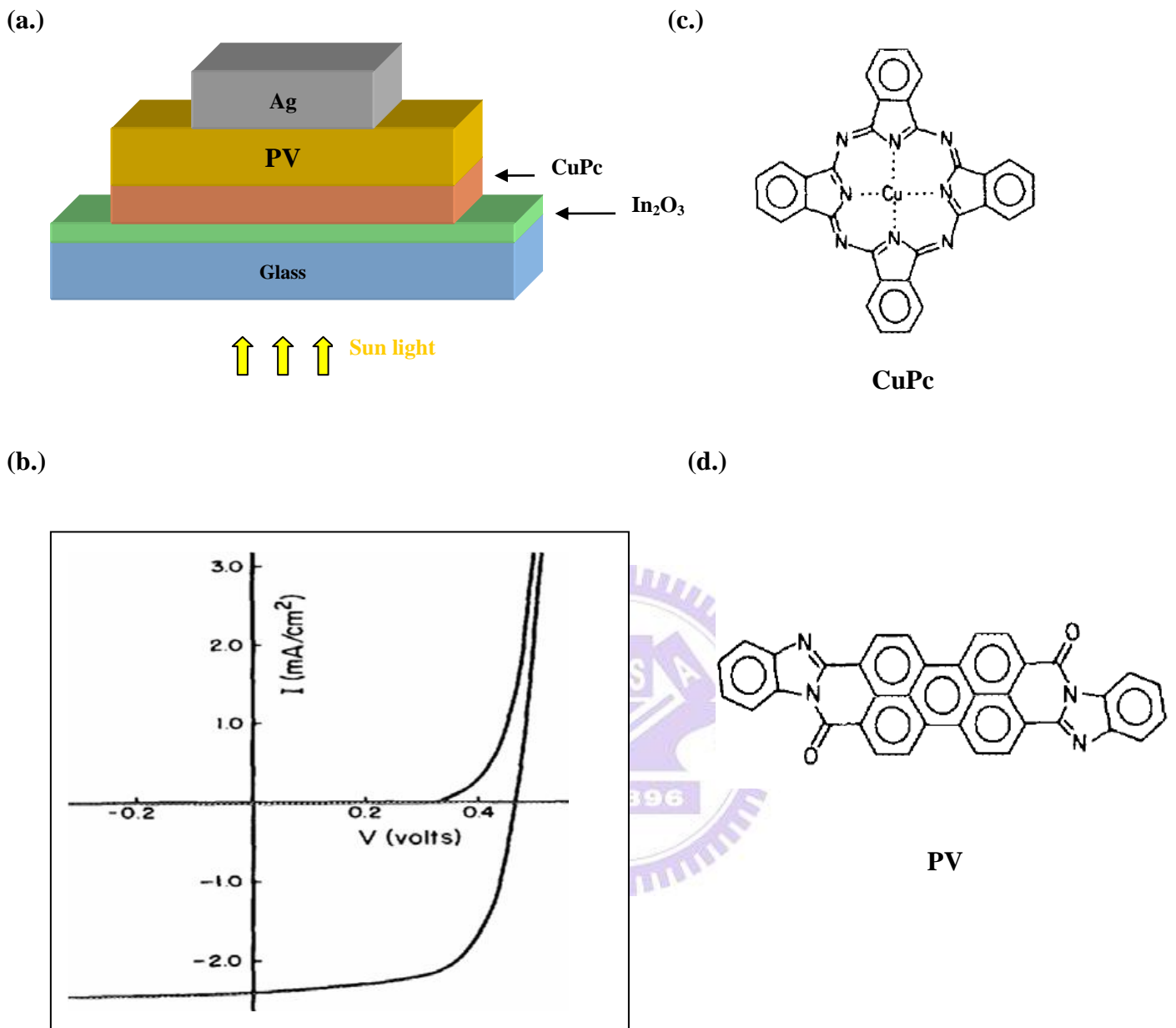


圖 1-3 為 1986 年 Tang 所研究出第一個 PN 界面的有機太陽能電池^[6]

(a) 太陽能電池結構 (b) 電流密度-電壓曲線 (c)、(d) CuPc 及 PV 化學結構

式。

Yu 等人在1995年以MEH-PPV : PCBM 摻混作為主動層，並以ITO為陽極、鋁為陰極所製成的有機塊狀異質界面結構太陽能電池，如圖1-4所示。其power conversion efficiency(PCE)在 20 mW/cm^2 ，430 nm光照射條件下為2.9 %^[8]。

在2000年時，Peumans等人提出了exciton-blocking layer(EBL) 來增加太陽能效率^[9]。由於EBL有較大的能階3.5 eV，可避免激子在擴散時困在有機主動層及陰極(Ag)中間。此外，EBL可作為間隔層，可保護下層有機材料避免分解，並且可增加donor與acceptor界面的光強度。其元件結構為ITO/CuPc/PTCBI/BCP/Ag 如圖1-5， $\text{PCE} = 2.4 \pm 0.3 \%$ 。之後，科學家以 C_{60} 取代PTCBI，以Al取代原本的陰極Ag。元件的效率提升至 $3.6 \pm 0.2 \%$ 。

在2005年，Xue等人提出另一元件結構，將donor與acceptor分子混摻層夾在純的donor和acceptor層中間，呈現一三明治結構，稱為planar-mixed molecular hetero junction (PM-HJ)，此結構成功的將效率提升至 $5 \pm 0.3 \%$ ^[10]。效率提升的原因為整個混摻層皆可以產生激子，而且有很大的機會擴散至鄰近的donor及acceptor層。此外，電子電洞對的分離除了在混摻層發生外還會在混摻層與donor、acceptor層的介面上發生。然而，近年來高效率的有機太陽能電池還是以 bulk hetero junction為元件結構，主動層是以polymer作為donor並且以 C_{60} 的衍生物作為Acceptor摻混，而典型的材料分別為poly (3-hexylthiophene)(P3HT)及[6,6]-phenyl C_{61} -butyric acid methyl ester

(PCBM)。

同一年，Li 等人發現慢速成長 P3HT:PCBM 薄膜，可讓高分子自我組裝，增加其結晶度，減少元件的電阻，此方法稱為solvent annealing^[11]。旋轉塗佈濕的主動層後，將元件放置培養皿內慢乾。並在鍍電極之前主動層先做 thermal annealing，以110 °C持續加熱15分鐘，則PCE可增加到4.4 %。同時期Reyes和Ma團隊利用 post-annealing 方法運用於製作有機太陽能電池，PCE可增加到5 %。^[12,13]

在2006年，Kim等人利用 titanium oxide (TiO_x) 做為光學填充層，增加元件內的光強度，並增加光吸收^[14]。此元件結構為 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/TiO_x/Al，開路電壓 $V_{oc} = 0.61 \text{ V}$ ，短路電流 $J_{sc} = 11.1 \text{ mA/cm}^2$ ，填充因子 $FF = 66 \%$ ，轉換效率 $PCE = 5\%$ 。

2007年的Ko等人，把 mannitol(甘露醇)摻雜至緩衝層 PEDOT:PSS內(理想的參雜環境是60 mg/ml mannitol in PEDOT:PSS)，發現降低了OPV的電阻，以及使 PEDOT:PSS 緩衝層的電阻率下降，PCE由4.5% 提升至5.2%。同一年 Heeger 等人利用solution process 製程出串連的有機太陽能電池，前面的電池是以低能隙的 polymer-fullerene為主動層；後面的則以其他高能隙的高分子和C₆₀的衍生物為主動層，可得 $J_{sc} = 7.8 \text{ mA/cm}^2$ ， $V_{oc} = 1.24 \text{ V}$ ， $FF = 67 \%$ ， $PCE = 6.5\%$ ^[15]。

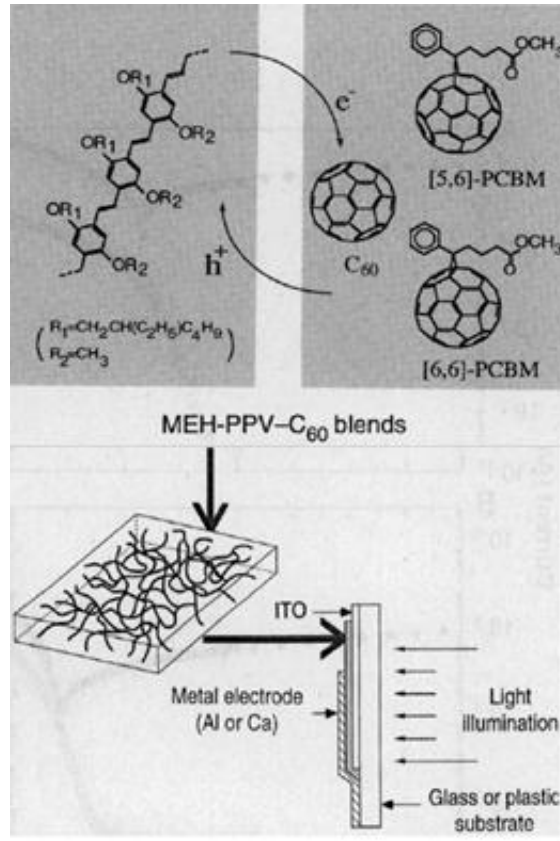


圖1-4 MEH-PPV : PCBM參混作為主動層中的電荷轉移機制。其元件為塊狀異質界面結構^[8]。

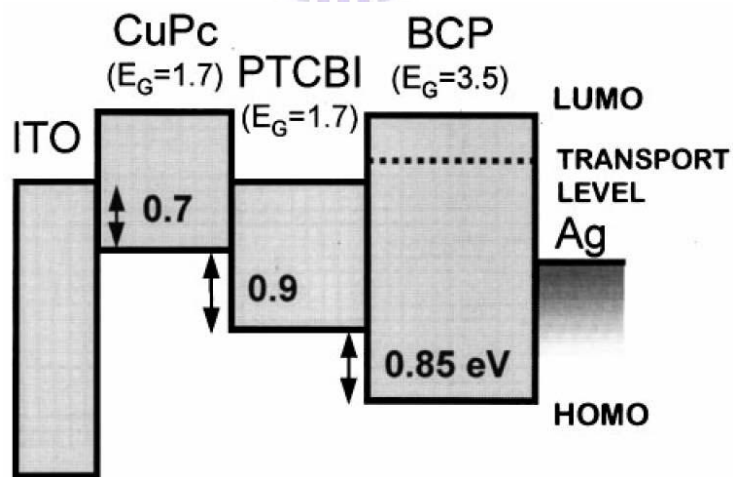


圖1-5 加入exciton-blocking layer (EBL)的元件能階圖^[9]。

1-2-2 有機太陽能電池結構及原理

以碳為主體的有機半導體的導電特性，是源於碳原子間的單鍵及雙鍵交替的共軛結構所致^[16]。在基態的碳原子分子軌域為 $1s^2 2s^2 2p^2$ ，在有機半導體中 sp^2 混層軌域中的s軌域及p軌域是由 σ 鍵所連接，而第四個 p_z 軌域會與平面的 sp^2 混層軌域垂直。重疊在 p_z 軌域上的電子波函數會使電荷共振，而讓有機化合物有導電的特性。由於Peierls instability得知兩個不穩定的能階形成，鍵結(π 軌域)和反鍵結(π^* 軌域)，也稱作highest occupied molecular orbital(HOMO)及lowest unoccupied molecular orbital(LUMO)，其HOMO及LUMO能階相差1~3電子伏特可使有機化合物有半導體特性；電子要從HOMO轉移到LUMO可藉由能量的激發。由於有機共軛高分子具有半導體和光吸收的特性，因此能應用在太陽能電池上^[17]。

有機太陽能電池一般常見結構，如圖1-6所示，底層是透光基板，如玻璃或塑膠，上面一層是具導電性的銦錫氧化物ITO(Indium Tin Oxide)，為電池的陽極。接著為一層30~40奈米厚之PEDOT:PSS薄膜，主要用來傳導電洞與降低ITO電極表面之粗糙度。再上一層是主動層(active layer)，由donor及acceptor材料所組成，通常polymer作為donor；碳球或其衍生物為acceptor。最上層則是低功函數之金屬電極，如鋁或鈣，作為電池的陰極。

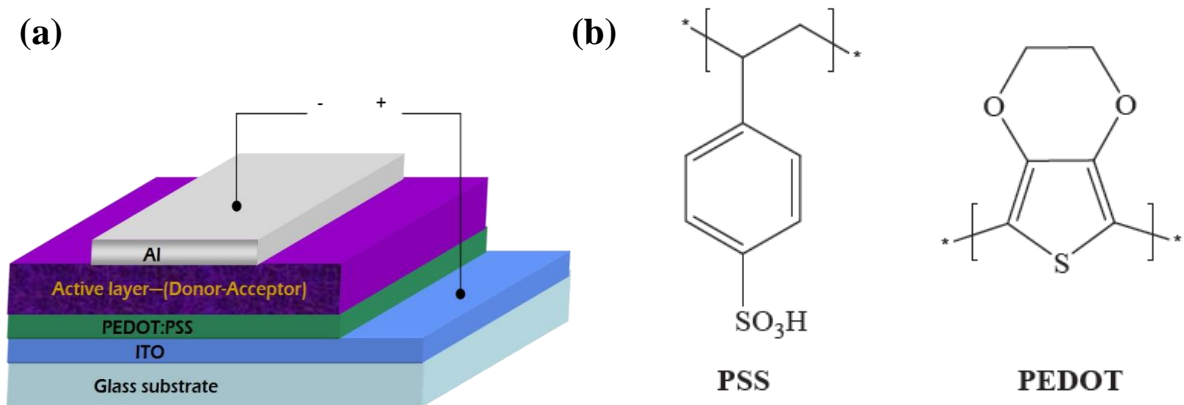


圖 1-6 (a) 一般高分子太陽能電池元件結構 (b) PEDOT : PSS 分子結構

典型的有機太陽能電池結構有兩種，其較早被發明的為bilayer devices，如圖1-7(a)。可見光照至donor 層中吸收光子形成singlet excitons並擴散至doner及acceptor材料的界面(acceptor材料選用較強電負性質的材料)。acceptor材料有較低的LUMO及HOMO能階，可讓擴散至介面所產生的singlet exciton做電荷轉移，電子會從donor較高的LUMO能階轉移到acceptor材料中較低的LUMO能階，而電洞則留在donor layer中。

廣義而言，donor和acceptor材料的LUMO能階差需大於exciton binding 能量，才能成功的電荷轉移從donor至acceptor材料。假設exciton能自然地從donor layer擴散至donor-acceptor界面，代表能量趨向於把電子傳遞到acceptor分子，因此電荷轉移是非常快的，在polymer-fullerene系統中，電荷轉移小於100 fs。但光吸收層需要一定的厚度(donor layer = 100 nm)遠大於excitons diffusion Length (約10 nm)，因此光吸收後無法有效率的分離

excitons。所以發展出另一種OPV元件結構—bulk heterojunction solar cell。

Bulk heterojunction solar cell，如圖1-7(b)。此結構特色為donor材料及 acceptor 材料互相滲透，其介面已不是平面，而是空間的分佈。其優點為光吸收後可在整個主動層內形成 excitons，因為界面多所以可有效的產生電子電洞對，而缺點是在特殊的界面區會使電子電洞再結合。表面形態(morphology)對於此結構之太陽能電池相當重要，可藉由溶劑的選擇及退火的方式，使主動層內部型態更好，利於電子電洞對的分離。

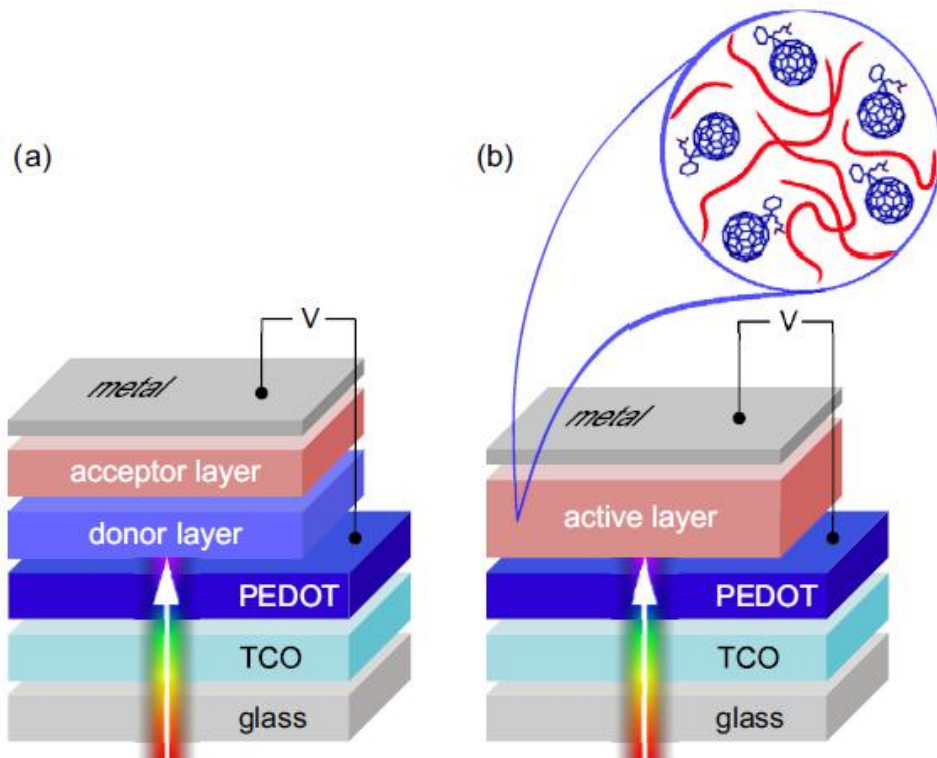


圖 1-7 典型的有機太陽能電池結構(a)雙層元件結構(b)塊狀異質界面結構。在玻璃基板上層的為transparent conductive oxide (TCO)如: indium tin oxide 作為陽極^[17]。

有機太陽能電池中大部分的光由donor材料(共軛高分子)吸收，如圖

1-8。其機制如下：

(i) donor材料吸收光後產生exciton:入射光的能量等於或接近主動層中donor材料的optical exciton gap，其energy gap為予體的最低未占有分子軌域

(LUMO)及給體的最高占有分子軌域(HOMO)的能階差，光吸收長度(L_A)大

約50~100 nm。吸收光後，形成由庫倫引力相互吸引的電子電洞對，稱作

exciton。exciton是激發態但是呈電中性。

(ii) exciton擴散至介面: exciton形成後就開始往與accepter材料的界面區擴

散。但在擴散的同時也會因距離的增加而衰退、侷限住。平均exciton在其

lifetime內所擴散可得一距離(L_D)。有機材料的 L_D 範圍為5 nm~70 nm。

(iii) exciton分離: 若exciton之 L_D 夠長，讓exciton到達至donor-acceptor界

面，由於donor材料有較低的ionization potential (IP)，而acceptor材料有較高

的electron affinity (EA)，因此電子會從donor的LUMO傳至acceptor的LUMO

能階。

(iv) 載子的形成: 電子電洞對在界面處分離後，會形成自由載子。

(v) 電荷傳遞: 在exciton分離後，電子和電洞以跳躍的方式分別在acceptor

材料中往cathode傳遞；在donor材料中往anode方向傳遞。這些載子在傳遞的

過程中會有載子損失的情形發生，如在缺陷區域發生載子被困住或是電子

電洞再次結合。

(vi)電荷收集:當自由載子到達電極與有機材料的界面時，載子會被電極收集並傳遞至外部電路，此部分的歐姆傳遞(ohmic contact)可有效的提升載子收集的效率並進而提升元件的效率。

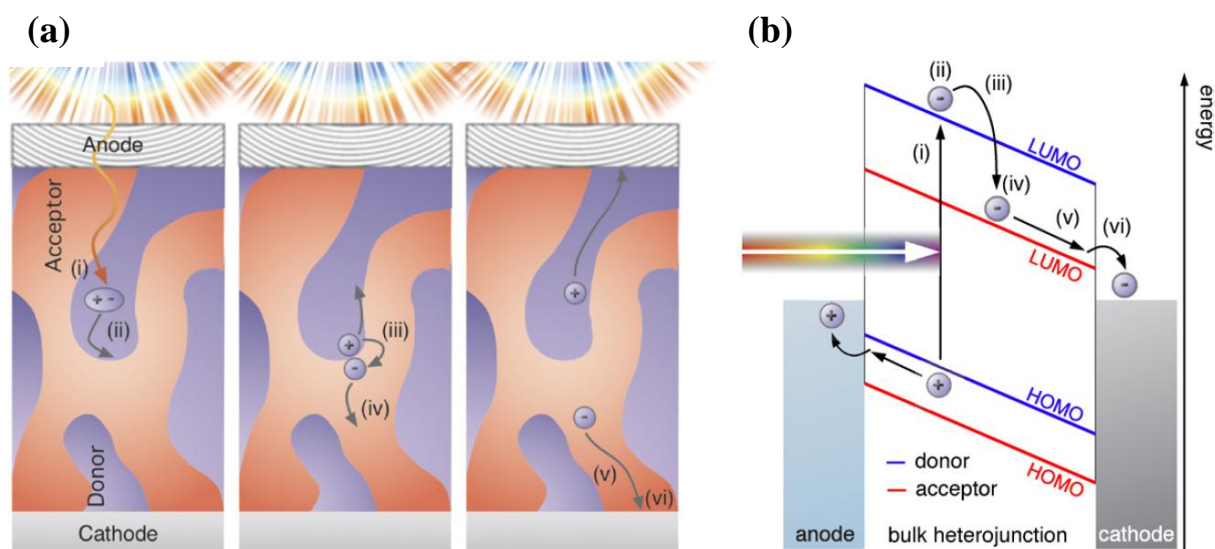


圖 1-8 (a)在bulk hetero junction太陽能電池之吸收光成光電流示意圖。

(b)太陽能電池之donor、acceptor及cathode、anode之能階圖^[15]。

1-2-3 有機太陽能電池等效電路

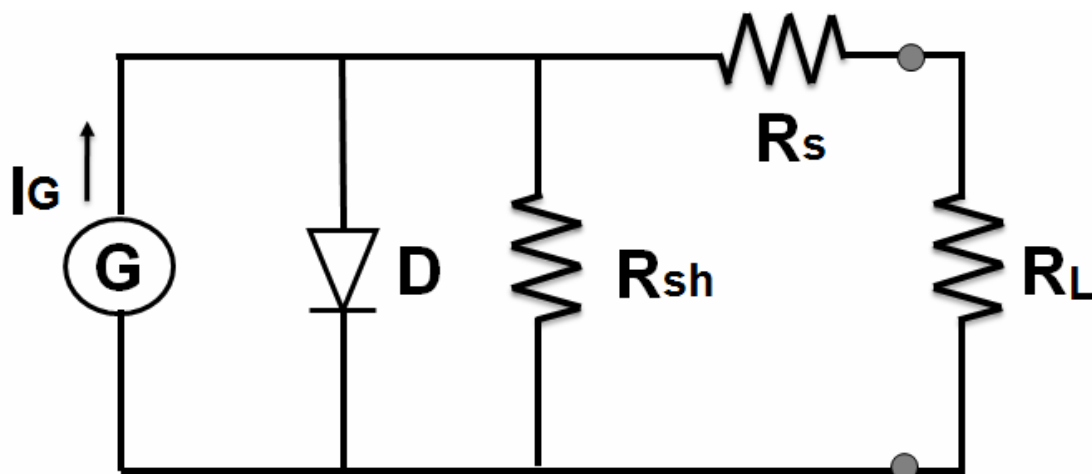


圖 1-9 典型太陽能電池之等效電路圖^[18]

等效電路圖equivalent circuit diagram (ECD)是利用電阻、電流、電壓、電容或是二極體等基本元素來描述元件複雜的電性。圖1-9為描述太陽能電池的等效電路圖，適用於有機及無機太陽能電池上，其電路圖的解釋如下^[18]:

1. 電流源 (G)，太陽能電池吸收光後形成exciton，exciton分離成自由載子，形成光電流 I_G 。 I_G 只考慮有效的載子形成，不考慮侷限住及再結合的情況。
2. 分流電阻器 (shunt resistor, R_{sh})，指電路內的漏電流，在exciton分離成電子電洞後，電子電洞又再結合的情況為 I_{leak} ，而 $R_{sh} \equiv V/I_{leak}$ 。因此分流電阻越大就表示漏電流越小。
3. 串聯電阻器 (series resistor, R_s)，指塊狀高分子內的載子移動性。元件缺陷、型態會影響載子的移動。 R_s 會隨著電荷所傳遞的距離增加而增加，因此元件厚度愈厚， R_s 愈大。
4. 二極體 (diode, D)，指太陽能電池為單一方向電流。無機太陽能電池的p-n異質介面，可使電流為單一方向通過；有機太陽能電池中則是以donor-acceptor界面的內建電場，或是在有機半導體層及電極中間的電子阻擋層(電洞傳輸層)等等。
5. 外接電阻 (resistor, R_L)，太陽能電池所外接的電阻，如測太陽能電池電性的測量儀器。

在理想的太陽能電池中 R_{sh} 應該要極大，而 R_s 應該為零。一般而言，有機太陽能電池 R_{sh} 大於200歐姆(ohm)，而 R_s 只有幾歐姆。因此電子電洞再結

合的問題就是造成有機太陽能電池之電子移動率常常較低的主要原因之一。

1-2-4 有機太陽能電池電性與參數

評斷一太陽能電池光電轉換的成果主要是依據光電轉換效率power conversion efficiency (PCE, η)，它可藉由公式(1)所描述，其中參數 V_{oc} 為開路電壓 open circuit voltage， J_{sc} 短路電流 short circuit current density，FF填充因子 fill factor，而 P_{in} 是入射光強度。這些參數在太陽能電池中的角色、含意可由圖 1-10 表示。


$$PCE = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{V_{OC} \times J_{sc} \times FF}{P_m} = \eta \quad (1)$$

V_{oc} 為當電流等於零時的最大電壓值， J_{sc} 為當電壓等於零時的最大電流值，如圖 1-10(a)，其 J - V 曲線相交於 X 軸(伏特軸)的截點即為 V_{oc} ，相交於 Y 軸(電流軸)的截點即為 J_{sc} 。

J - V 曲線上斜率最大的點為Maximum Power Point，如圖1-10(a)，在此點上所對應X軸的值為 V_{MP} ；Y軸的為 J_{MP} 。 V_{MP} 與 J_{MP} 相乘的面積為元件的最大輸出功率Maximum output power (P_{out})為圖1-10(a)的黃色區域。 P_{out} 除 V_{oc} 與 J_{sc} 相乘的功率即為填充因子FF，如公式(2)。其理論值在0.25~1之間。

$$FF = \frac{P_{out}}{V_{OC} \times J_{sc}} = \frac{V_{MP} \times J_{MP}}{V_{OC} \times J_{sc}} \quad (2)$$

除了能量轉換效率PCE外，光電流轉換效率incident photon to current conversion efficiency (IPCE)也就是我們熟知的external quantum efficiency (EQE)亦為太陽能電池重要的量測數據之一。IPCE為提供一單色光，測量太陽能電池中所有光子形成電荷載子的百分比。由於入射光強度會影響所量測值的準確性，所以在標準條件下:室溫25 °C，光AM1.5的情況下，強度為100 mW/cm²。量測在不同波長入射光下的IPCE，其IPCE的定義如公式(3)。

$$IPCE(\lambda) = EQE(\lambda) = \frac{1.24 \times 10^5 \times J_{sc}}{P_{in}(\lambda) \times \lambda} \quad (3)$$

圖1-10(b)是由Shockley方程式(4)而得的半對數圖；Shockley方程式原較常用於無機元件中，近年來也應用在有機太陽能電池的電流電壓特性^[23,24]。當給予一正偏壓時，電流會以指數的形式上升，以暗電流的電流電壓曲線為例，其曲線會以零伏特為中心作近似對稱性的延伸，其曲線上的斜率表示出兩種電阻，分別為 R_s 及 R_{sh} 。

$$j(V) = j_0 \left(\exp \left(\frac{q(V - jR_s)}{nkT} \right) - 1 \right) - \frac{V - jR_s}{R_p} - j_{ph} \quad (4)$$

j_0 為飽和電流密度， q 為帶電量， kT 為熱能， n 為二極體理想係數， j_{ph} 為照光後與照光前 J - V 曲線所平行位移的電流值差。

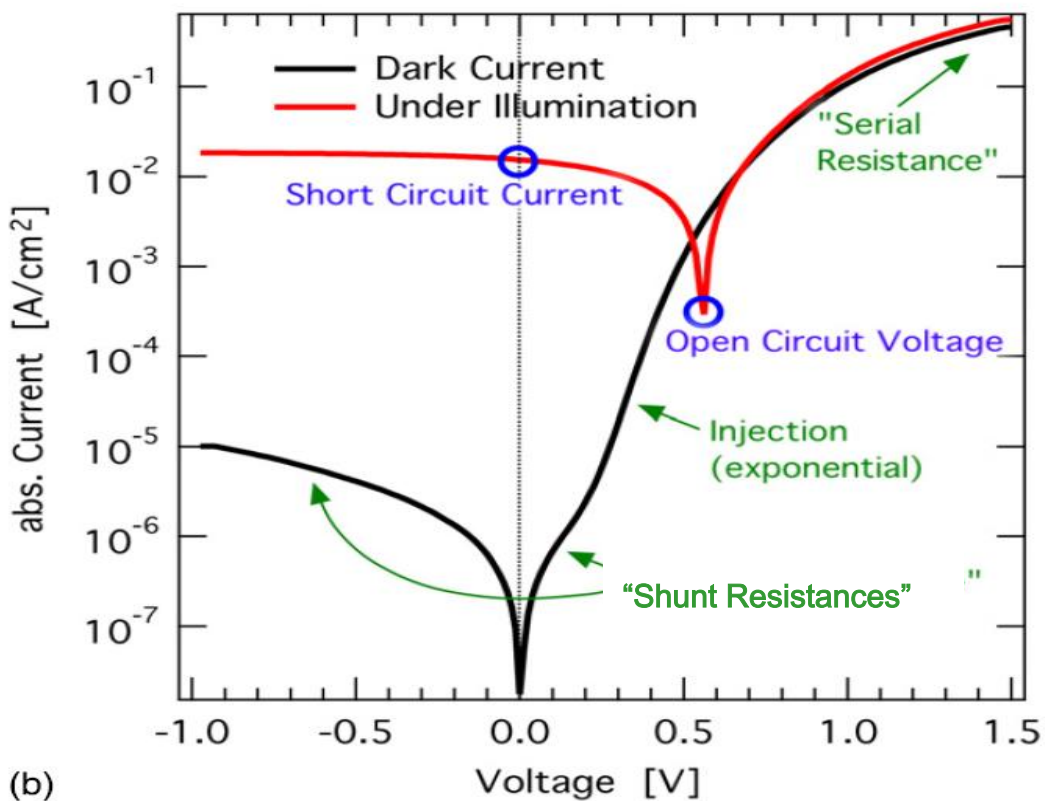
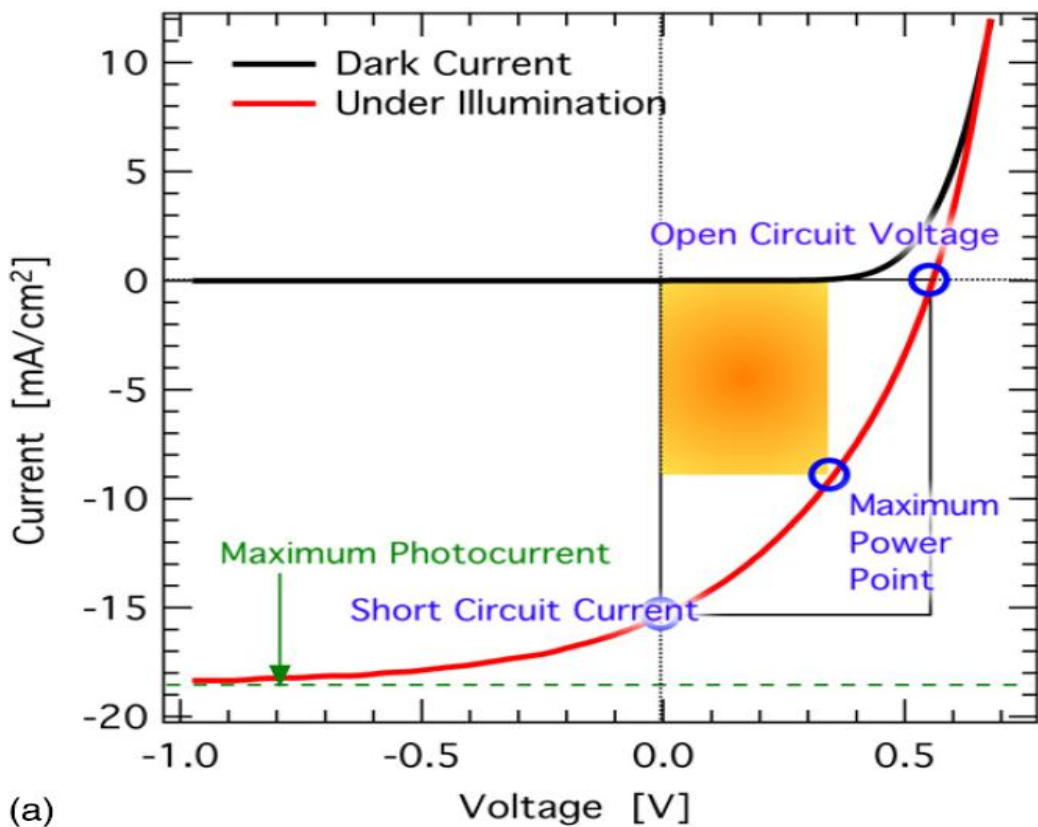


圖 1-10 有機塊狀異質界面太陽能電池的電流電壓曲線圖

((a)線性(b)半對數圖^[17])。

1-3 奈米材料的基本性質

奈米(nm)是一種長度單位，即十億分之一(10^{-9})公尺。目前，人類已經能夠製備出包括有幾十萬個到幾萬個原子的零維奈米顆粒，並且把它們作為基本單元構造一維量子線、二維量子面和三維奈米固體，創造出與相同物質的傳統材料完全不同的特質，透過改變奈米結構單元的大小，控制材料內部和表面的化學性質，並且控制他們的組合就能設計材料的特性和功能^[19]。

1. 量子尺寸效應(Quantum Size Effect)

當粒子尺寸下降到接近或小於某一值(激子波爾半徑)，金屬的費米能接(Fermi energy level)附近的電子能階由準連續(quasi continuous)能階變為離散(discrete)能階的現象；以及奈米半導體微粒同時存在不連續的最高被佔據分子軌域(HOMO)和最低未被佔據的分子軌域(LUMO)能階，並且高低軌域能階間間距隨奈米微粒的粒徑變小而增大。這些能隙變寬的現象均稱為量子尺寸效應^[17]。針對這種現象，日本科學家久保(Kubo)研究了導體的能階間距與金屬顆粒直徑的關係式如下：

$$\delta = \frac{1}{3} \cdot \frac{E_F}{N} \quad (5)$$

在式(5)中， δ 為能階間距； E_F 為費米能階； N 為總電子數。據觀物體包含無限多個原子，即所含電子數 $N \rightarrow \infty$ ，於是 $\delta \rightarrow 0$ ，說明巨觀物體的能階間距幾乎為零，其電子能譜是連續能帶；當粒子尺寸減小時， N 較小， δ 有

一定值，使電子能階有一定間距，能階間距發生分裂，由巨觀物體的連續電子能譜裂變成不連續能譜，如圖 1-11 所示^[20]。量子尺寸效應帶來的能階寬改變，使微粒的發射能量增加，光學吸收向短波方向移動，肉眼可觀察到樣品的顏色有所改變。

2. 表面效應 (surface effect)

表面效應是指奈米微粒的表面原子與總原子之比隨著奈米微粒的尺寸減小而大幅增加，並且粒子表面結合能(Binding energy)也會隨之增加，從而引起奈米微粒性質變化的現象。

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

3. 小尺寸效應 (small size effect)

當固體顆粒的尺寸與光波波長、透射深度、德布洛依波長(de Broglie wavelength)以及超導態的同調長度(coherence length)等物理特徵尺寸相當或更小時，晶體週期性的邊界條件將被破壞；非晶態奈米微粒的顆粒表面層附近原子密度減小，導致聲、光、電、磁、熱、力學等特性呈現新的效應稱為小尺寸效應。小尺寸效應的表現例如:奈米微粒的熔點發生改變，巨觀材料的熔點固定而奈米微粒的熔點會顯著降低，尤其在顆粒 $< 10 \text{ nm}$ 時更

為明顯。在力學性質方面，奈米材料具有大的表面，表面原子排列相當混亂，在外力變形下容易遷移，表現出甚佳的韌性與延展性。在光學方面，金屬奈米顆粒對光的反射率極低，可應用於高效率的光熱、光電轉換材料。在磁學性質方面，小尺寸的奈米顆粒矯頑力會因尺寸的大小而有不同，以純鐵材料而言矯頑力約80 安/米，而當顆粒尺寸為20 nm時，其矯頑力約1000 安/米，若顆粒 <6 nm時，其矯頑力反而降至為零，呈現出超順磁性^[17]。

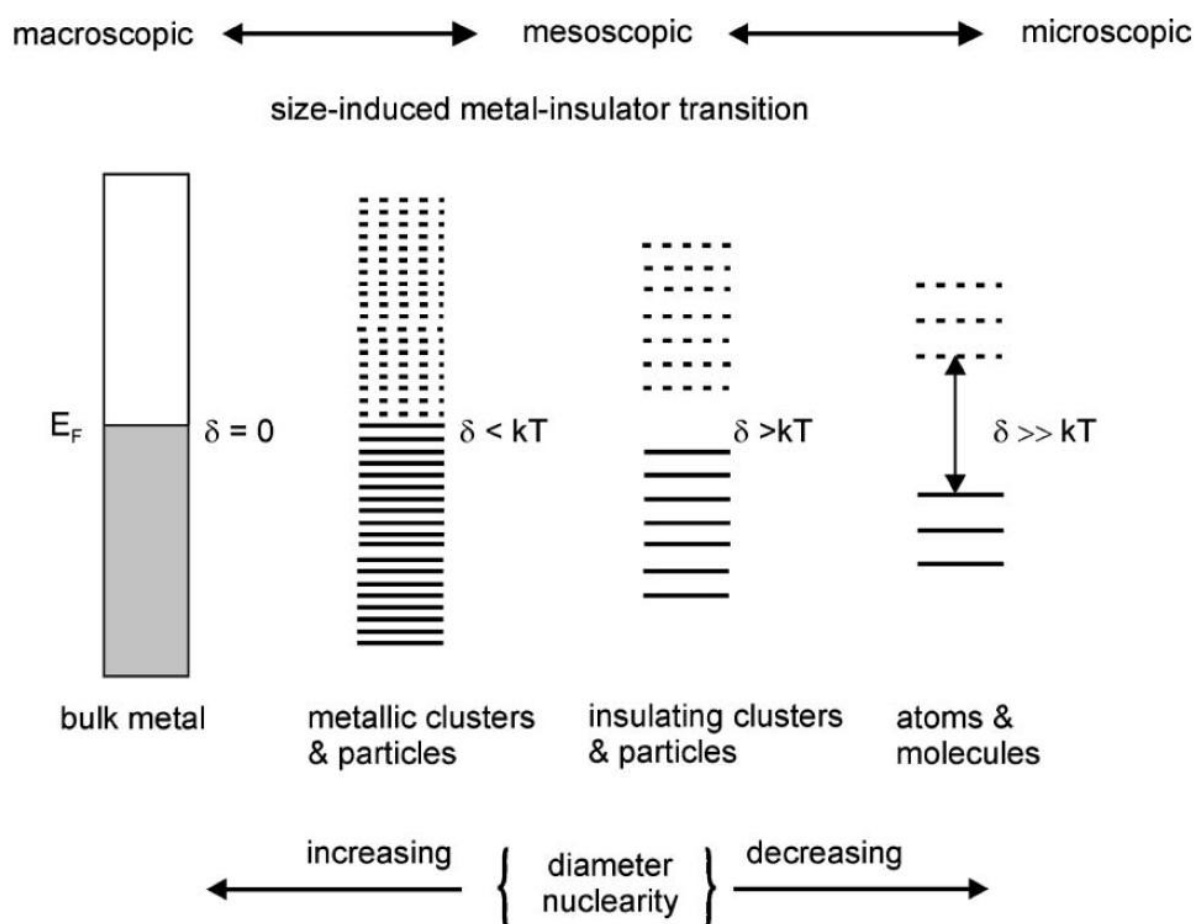


圖 1-11 不同尺度材料的能階和能階密度與尺度示意圖^[20]。

1-4 表面電漿子介紹

1-4-1 電漿子的發展

金屬在光學應用上除了反射外，並不常用來當其它的光學用途。但當金屬尺寸小到奈米尺度時，其豐富而多樣的光學特性就顯現出來了，這得歸因於一個特殊的物理特性-電漿子共振現象。其實表面電漿子的研究已有百年歷史，近來由於表面電漿子的特性可利用成為進入奈米光學領域的重要途徑，而受到研究人員矚目。

表面電漿子 (surface plasmon) 是發生於導體的特殊現象，通常是金屬與介電質介面上的表面電磁波^[21,22]，藉由光波與導體的表面自由電子反應使其傳導只限於導體金屬表面，在這個反應的交互作用中，自由電子將受到光波的震盪而產生相對應的共振，在表面電荷與光的電磁波構成的共振作用下，材料將產生其獨特的性質。其電磁波特性最早是由 Mie和Ritchie在小粒子和平板界面上所發現。

1908年，Mie是第一個利用Maxwell方程式及圓球粒子的邊界條件，將表面電漿子量化，描述出不同尺寸的圓球形粒子其消光光譜extinction spectra (extinction=scattering + absorption) 的變化^[23]。奈米粒子的光吸收光譜可由Maxewell方程式算出圓球物體的散射電磁波。Mie的理論不僅讓表面電漿子概念簡單化，並且讓實驗結果的數據更易解釋，並廣泛的運用^[24]。

1950年代 Ritchie發現在金屬表面的表面電漿子持續性的震盪surface

plasmon resonance (SPR)而產生電場，此電場只侷限於金屬表面。在1980年發現金屬奈米結構SPR現象使金屬奈米結構周圍的電場增加並形成高度增強的近場(highly enhanced near-field)，此表面增強的特性已經被利用於各類表面光譜的測量上，例如表面增強拉曼光譜學(surface-enhanced spectroscopy, SERS)、光激發放光(PL)光譜等^[25]。

1-4-2 金屬平面上的表面電漿子共振 (SPR)

在金屬與介電物質的介面上，光波與導體的表面自由電子反應，使金屬的電荷密度發生集體式電偶極震盪的現象，如圖1-12 (a)^[26]，我們稱為表面電漿共振(surface plasma resonance)，若將此震盪行為量子化，我們稱為表面電漿量子波(surface plasmon polariton)。金屬平面上的表面電漿子以表面波(surface wave)的形式在金屬與介電物質的介面上傳播。

要推導出金屬與介電物質介面上的表面電漿子，需利用適當的邊界條件下，解出 Maxwell 方程式，可得到金屬平面的表面電漿子色散關係，如式(6)。

$$k_{sp} = k_o \left(\frac{\epsilon_d \epsilon_m}{\epsilon_d + \epsilon_m} \right)^{1/2} \quad (6)$$

k_{sp} 為表面電漿子波向量(SP wave-vector)， k_o 為free-space wave vector， ϵ_m 為金屬介電函數， ϵ_d 為介電物質的介電函數。此外，金屬平面上

的表面電漿子共振會形成規律的光柵其間隔為 d ，其入射光為 $\lambda = 2\pi / k_0$ ，可藉由下列公式(7)，粗略計算出 d 值。

$$\frac{2\pi}{d} = k_0 \left(\frac{\epsilon_d \epsilon_m}{\epsilon_d + \epsilon_m} \right)^{1/2} \quad (7)$$

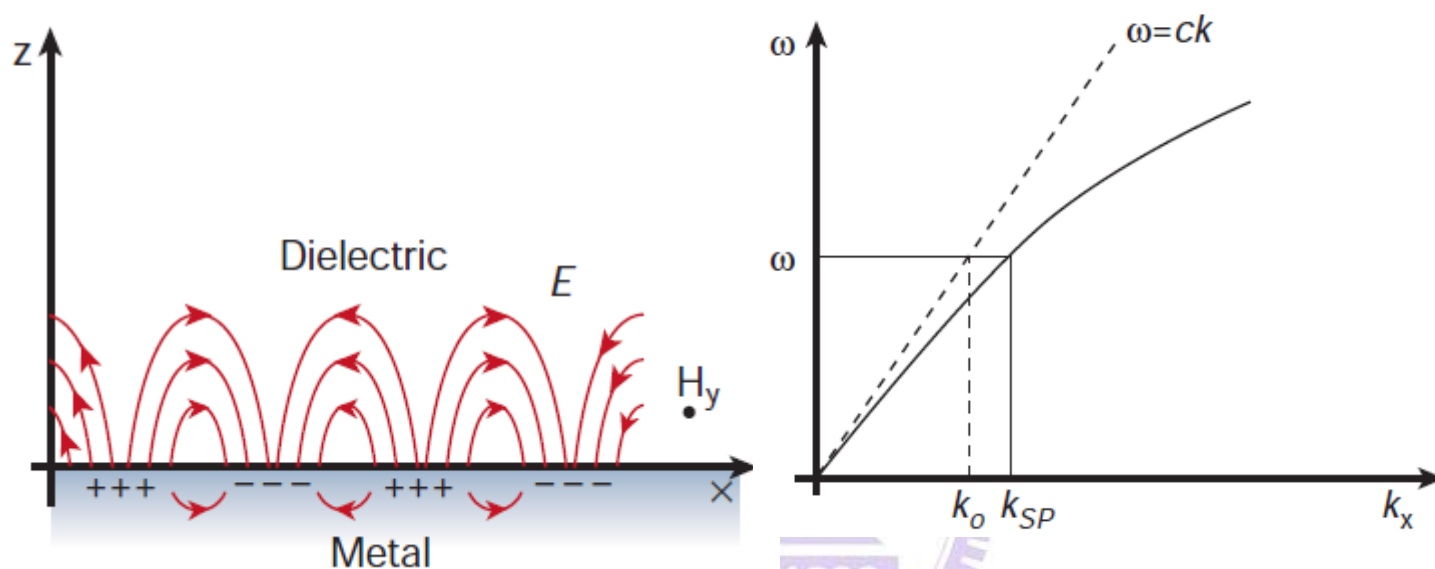


圖1-12 表面電漿共振在金屬和介電質介面具有結合電磁波與表面電荷的特性，如 (a) 電荷密度在金屬表面上，發生集體式電偶極震盪的電場 (E) 磁場 (H_y) 示意圖。 (b) 表面電漿子的色散曲線^[26]。

圖 1-12(b)為表面電漿子的色散曲線，其呈現出動量不一致的問題，此問題如能解決即可使光與表面電漿子模式一致，隨著表面電漿子曲線遠低於光線時，在相同的角頻率 ω 下，表面電漿子會有較大的動量($\hbar k_{sp} > \hbar k_0$)。

金屬表面上的表面電漿子共振現象(SPR)會被金屬表面的型態、光頻

率、介電物質及金屬的特性所影響。SPR所造成的電場會因垂直離開界面的距離而呈指數函數衰減，如圖1-13^[24]，其中 δ_d 為介電質中的電場衰減長度， δ_m 為金屬平板中的電場衰減長度，由圖1-13可知電場在金屬平板內部的衰減率要比介電物質中的來得大。其衰減的現象與金屬的介電常數和SP的震盪頻率息息相關，如式(8)^[27]。 δ_{sp} 為SPR的傳導長度，我們可藉由 k_{sp} 的虛部 k''_{sp} 所得知，其 $k_{sp} = k'_{sp} + ik''_{sp}$ ，而 ϵ'_m 、 ϵ''_m 分別為金屬介電常數的實部與虛部， $\epsilon_m = \epsilon'_m + i\epsilon''_m$ 。

$$\delta_{SP} = \frac{1}{2k''_{SP}} = \frac{c}{\omega} \left(\frac{\epsilon'_m + \epsilon_d}{\epsilon'_m \epsilon_d} \right)^{3/2} \frac{(\epsilon'_m)^2}{\epsilon''_m} \quad (8)$$

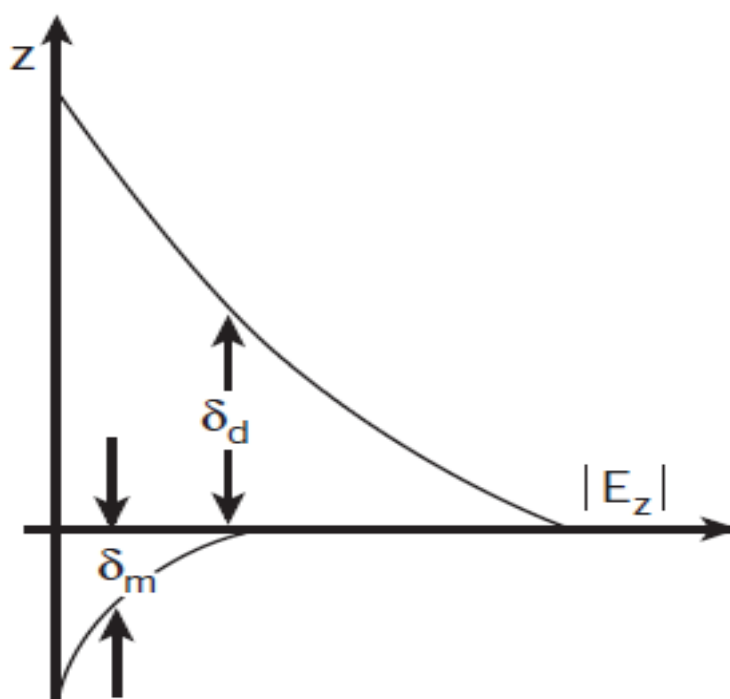


圖1-13 金屬平面上SPR所產生的電場因垂直離開介面而衰減^[26]。

1-4-3 金屬粒子上的表面電漿子共振(LSPR)

除了在金屬平面上會產生表面電漿子，另外，在金屬奈米粒子表面也會產生所謂的局域性表面電漿子 (localized surface plasmon) 如圖

1-14(a)。遠比入射光波長 λ 要小的圓球形金屬奈米粒子，因為金屬奈米粒子非常小，當它受到入射光照射後，奈米粒子上的導電電子團會受到入射電場的震盪影響而有集體震盪的現象，我們稱為奈米粒子的電漿子現象

(particle Plasmon)。金屬奈米粒子的電子雲脫離了原子核的控制因電場震盪，而電子和原子核間的庫倫引力會牽制原子核一起震動，其連貫性的震盪運動如圖 1-14 (b)。由於這樣的震盪行為發生在非常小的奈米粒子上，我們就稱之為局域性表面電漿子。

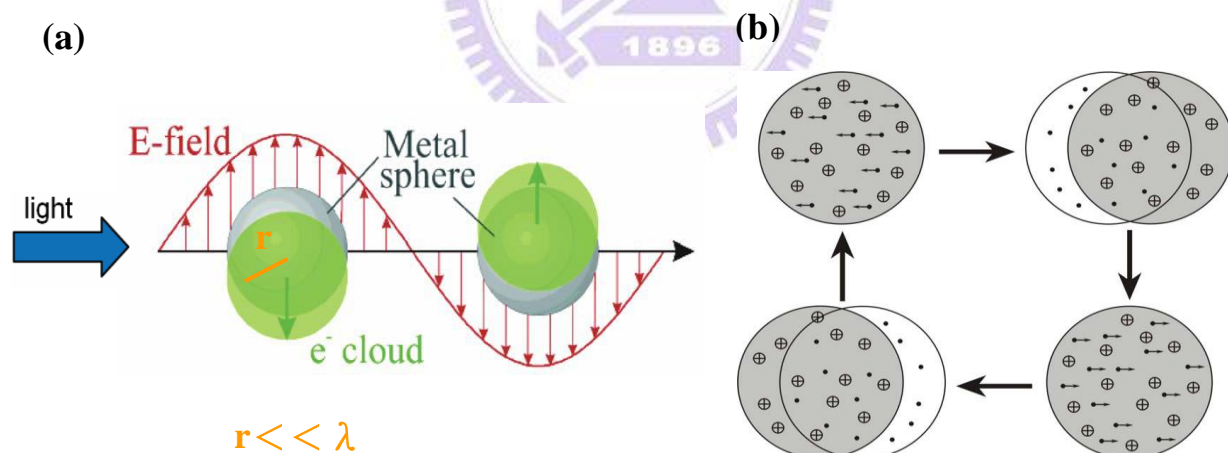


圖1-14 金屬奈米球受到外加電磁場作用下激發電漿子震盪示意圖。

(a)金屬球上導電電子團受到電場作用後，以球體為中心發生電偶極(dipole)震盪現象，其金屬半徑 r 遠小於入射光波長。(b)金屬奈米球的電漿子連貫性

震盪示意圖^[23]。

在局域性表面電漿共振系統中，其表面電漿共振將會被侷限在此微小金屬結構附近，無法在介面上傳播。圖 1-15 顯示各種不同形狀之金屬奈米結構的電漿子共振波長與光學計算的模擬結果^[28,29]，從這些結果可以明顯地看出局域性表面電漿的共振模態與奈米金屬結構的大小及幾何形狀密切相關，同時也可以發現，由於局域性表面電漿共振之電磁場被限制在一個微小的空間區域當中，其電磁場強度具有局域增強的現象。

由於表面電漿之共振現象對表面結構，介面組成物質或金屬厚度等的變化非常敏感，我們可以經由控制奈米結構之幾何形狀、結構大小、材質、相對位置、週期性排列的方式，以及奈米結構周圍介電物質種類等加以操控^[30]，使原本不透光的金屬可選擇性地穿透或吸收特定波長之光波，此一性質將可有效地應用在光電領域。

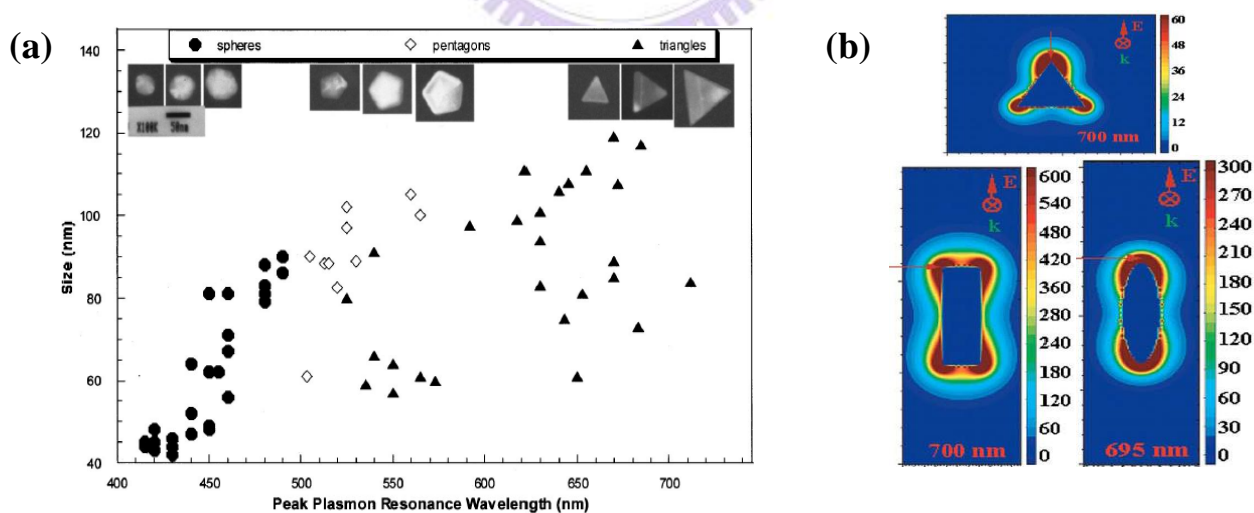


圖 1-15 (a)不同大小及形狀的銀奈米粒子的電漿子共振波長分佈^[10] (b)不同幾何形狀的奈米金屬結構 LSPR 電場強度分佈圖^[28]。

金屬奈米粒子被遠大於其半徑的入射光照射，可視為奈米粒子處於一電場恆定的環境下，我們利用準靜電理論 (Quasi-static approximation) 描述局域化表面電漿子(LSP)的震盪行為。藉由 Laplace's equation 和邊界條件，得到金屬奈米球外的電位函數 Φ_{out} 、電偶極 (dipole moment) p ，和極化強度(polarizability) α ，即式(9)，其 ϵ 為奈米球外介電物質的介電常數^[31]。

$$\Phi_{out}(r, \theta) = \underbrace{-E_0 r \cos\theta}_{\text{incident field}} + \underbrace{\frac{p}{4\pi\epsilon r^2} \cos\theta}_{\text{ideal dipole field}} \quad (9)$$

$$p = \epsilon \alpha E_0$$

$$\alpha = 4\pi a^3 \left(\frac{\epsilon_m - \epsilon}{\epsilon_m + 2\epsilon} \right)$$



1-4-4 金屬奈米粒子的光散射現象

以遠大於金屬奈米粒子半徑的入射光照射金屬奈米粒子，由上節我們得知會產生局域性表面電漿子(LSP)現象，此現象會造成光散射效應，其散射波長會接近 LSP 的共振波長。要探討一個奈米金屬球的散射問題時，可將式(9)中的 p (dipole moment)用理想的 p 代替，簡化成一個理想電偶在平面波長為 λ 的照射下所發生的色散問題。我們可藉由理想的 dipole moment 及平面波電場算出輻射電場，而推算出消光截面積 C_{ext} (extinction cross section) 和散射截面積 C_{sca} (scattering cross section)，即式(10)。

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{\lambda} \text{Im}[\alpha] = \pi a^2 4 \chi \text{Im} \left\{ \frac{\varepsilon_m - \varepsilon}{\varepsilon_m + 2\varepsilon} \right\} \quad (10)$$

由 C_{ext} 我們可以看出，當 $\varepsilon_m + 2\varepsilon = 0$ 的時候會達到共振的情況。利用 Drude's model 可以計算遠小於入射光波長的金屬球共振頻率 ω_{LSP} 為

$$\omega_{LSP} = \frac{\omega_p}{(\varepsilon + 2)^{1/2}} \quad (11)$$

金屬奈米球的表面電漿子共振頻率要比金屬平面上的表面電漿子共振頻率要小^[32]。

1-4-5 電漿子在太陽能電池的應用

電漿子在太陽能電池中，因為金屬奈米粒子的局域性表面電漿子 (LSP)、表面電漿子極化(SPP)和散射現象，可使光照射在太陽能電池時，使入射光於太陽能電池中多次反射，增加太陽能電池對光的吸收，因此可減少元件的吸光層厚度，使其厚度較接近 exciton diffusion length，讓更多的 exciton 到達界面作電荷分離，此外，也有效的增加光路徑，增加了光被太陽能電池吸收的機會。電漿子有三種方式可幫助太陽能電池吸光，如下圖 1-16^[33]所示。

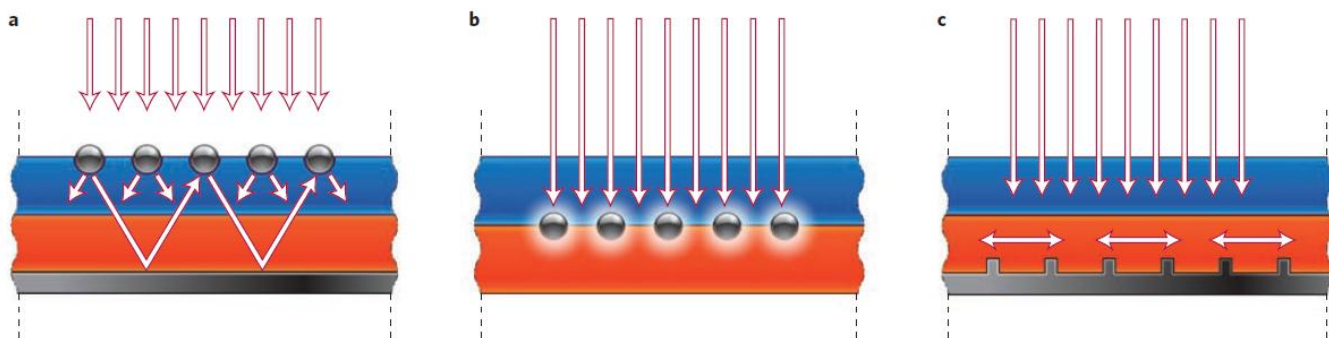


圖 1-16 為電漿子把光 trap 於薄膜太陽能電池的機制圖 (a) 把金屬奈米球置於主動層表面上，光被表面的金屬球散射，使部分光困於太陽能電池中，增加光吸收。(b)把金屬奈米球置於主動層中，金屬球的局域性電漿子效應會使周遭電磁場局域性的增強，提升金屬球旁主動層材料的光吸收。(c) 把金屬電極作成波紋狀，可極化太陽光形成 SPP，可幫助光在半導體層內傳導，增加光吸收^[33]。

- (a) 金屬球的 LSPR 效應所造成的光散射現象: LSPR 的光散射現象需要在特定角度下，才能造成有效的光路徑。因此光散射角度必須大於界面上光反射的臨界角度，才可使光順利散射至主動層內並 trap 住。此外，如果太陽能電池的半導體層下方有一層金屬層，則金屬球散射的光線會被金屬薄層反射回去，經主動層吸收後又再被金屬球散射，重複同樣的散射機制讓入射光在太陽能電池內來來回回的傳遞，有效的增加光路徑。
- (b) 金屬球的 LSP 效應所造成的聚光現象:金屬奈米球置於薄膜太陽能電池中可將入射光的能量儲存起來，轉換成 LSPR 的形式，如

果半導體材料屬於短載子擴散長度(carrier diffusion lengths)性質，金屬球的 LSPR 效應可以有效的解決此問題，且 LSP 衰退的速度(life time~ 10~50 fs)遠小於半導體吸光的速度，因此可使光有效的被主動層材料所吸收，此方法已被廣泛的利用於無機和有機太陽能電池中。

- (c) 利用 SPP 效應 trap 入射光增加主動層光吸收:光照射於主動層下方的波紋狀電極上，在電極與主動層界面上光會被轉換成電磁波也就是表面電漿量子波 SPPs。入射光在此機制下會轉 90 度，以水平方向在主動層內傳導，因此入射光會以水平的方向被主動層吸收，其水平吸收光長遠大於垂直吸收光長。



1-5 研究動機和目的

有機太陽能電池之能量轉換效率定義為電荷載子流進外部電流的數量除有機半導體吸收太陽光子數，亦可由下式(12)來表達^[34,35]:

$$\eta_{ext} = \eta_A \times \eta_{ED} \times \eta_{CT} \times \eta_{CC} \quad (12)$$

其吸收效率(η_A)代表有機太陽能電池所吸收的光子多少可成功轉換成激子的比率。激子擴散效率(η_{ED})為當激子形成後可順利擴散至界面的比值。電荷轉移效率(η_{CT})定義為多少激子可在界面處順利的完成電子電洞對分離的比率。載子收集效率(η_{CC})代表在界面處所分離電子電洞對而成的載子，最後能順利的到達電極的比率。

想要達到理想化的 η_A 值，我們可以選擇材料的吸光範圍在太陽光光譜內最強波段的有機半導體材料來達到最有效的光吸收，但此方法取決於半導體材料本身的特性，需改變不同的有機半導體材料才可達成。在本論文中，我們以不改變有機半導體的前提下，藉由添加金的奈米結構粒子來增加太陽能電池的吸光效率。金奈米粒子除了可散射光，增加有效的光路徑來增加光子被吸收的機會外，還會與可見光反應，形成 LSPR 造成局域性電磁場增加進而增加光場，提升太陽能電池之主動層對光吸收的效率。

我們所設計的有機太陽能電池元件結構如下圖 1-17，我們在太陽能電池內置入兩層金奈米結構，一層是在 PEDOT:PSS 層內摻雜八面體金奈米粒子(大小約 30、50 nm)或是金奈米棒(長:300 ± 15 nm，直徑:15 nm，Aspect

ratio:18~21)，另一層是在主動層和電極之間用蒸鍍的方式鍍一層金奈米島狀物薄膜(厚度參數為 2、4、6、8、10 nm)，希望達到上節所提的利用金屬球 LSPR 光散射現象，增加有效光路徑以及提升主動層內近場的光吸收，並希望混合主動層上所鍍的金奈米島狀物 LSPR 效應使入射光成功的 trap 於主動層中增加元件對光的吸收，達到理想化的光吸收效率(η_A)。

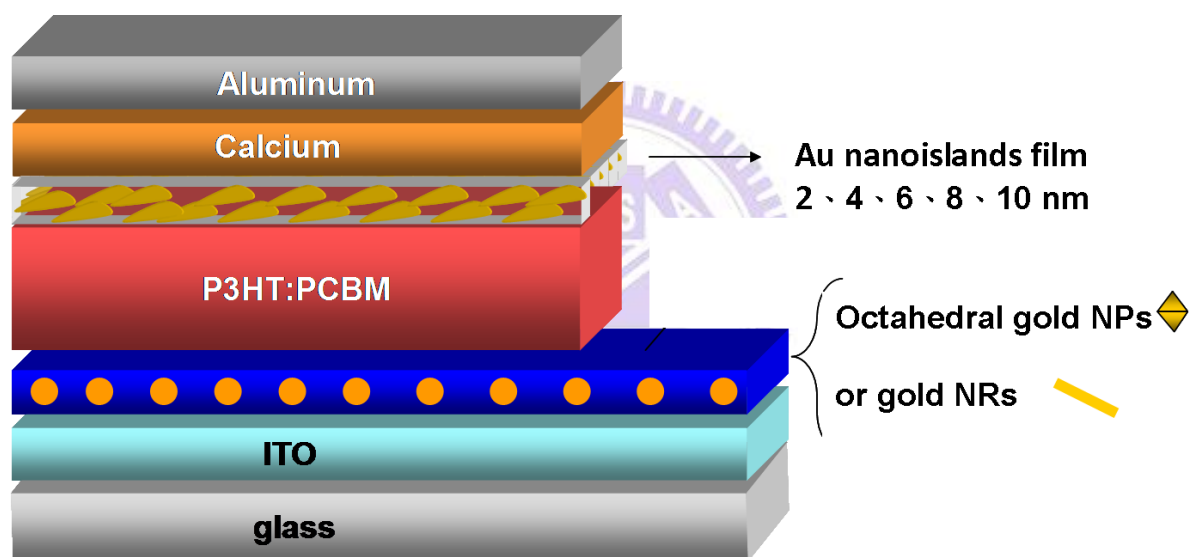
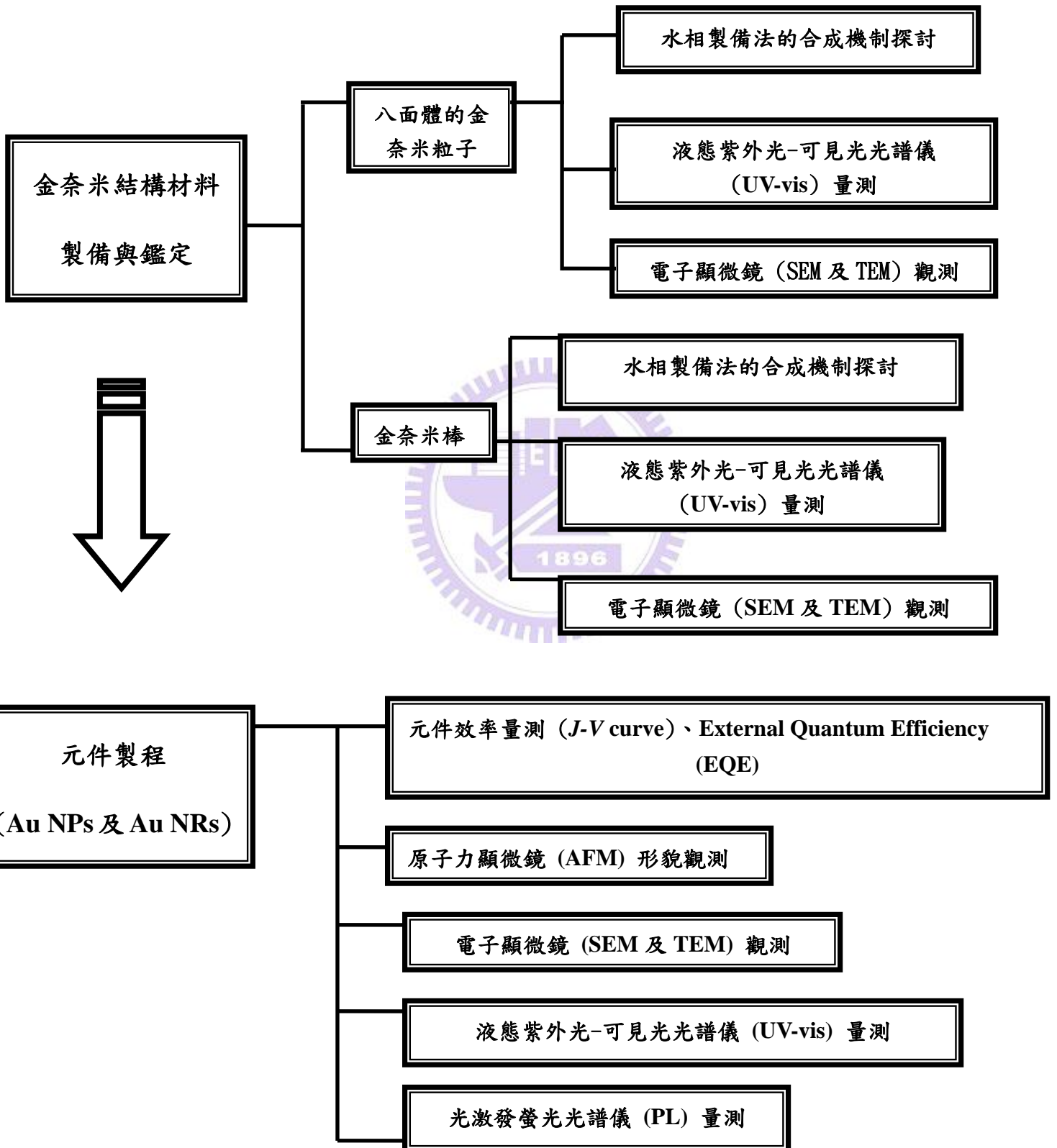


圖 1-17 摻雜金奈米結構之高分子太陽能電池元件示意圖。主動層為 P3HT 摻混 PCBM。

第二章 實驗

2-1 實驗架構



2-2 實驗藥品

1. Hydrogen tetrachloroaurate(III)

分子式: $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 分子量: 393.83

純度: 49.0% as Au 製造商: Sigma-Aldrich

2. Hexadecyltrimethylammonium bromide(CTAB)

分子式: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ 分子量: 364.45

純度: 98% 製造商: Alfa-Aesar

3. Sodium borohydride

分子式: NaBH_4 分子量: 37.83

純度: $\geq 98.0\%$ 製造商: Aldrich

4. Trisodium citrate dihydrate

分子式: $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 分子量: 294.1

熔點: 300°C 製造商: Sigma-Aldrich

5. Ascorbic acid (AA)

分子式: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 分子量: 176.12

純度: $\geq 99.0\%$ 製造商: Sigma-Aldrich

6. Nitric acid

分子式: HNO_3 分子量: 63.01

純度: 60~61% 製造商: SHOWA

7. poly(3-hexylthiophene)(P3HT)

分子式: $(\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{S})_n$ 分子量: 35000

熔點: 238°C

製造商: Rieke Metals

8. [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PCBM)

分子式: C₇₂H₁₄O₂

分子量: 910.88

純度: 99.5%

製造商: Nano-C

9. sodium hydroxide (NaOH)

分子式: NaOH

分子量: 40

純度: 97%

製造商: SHOWA



2-3 實驗儀器

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

廠牌、型號: FEI, TECNAI1G2

操作電壓: 200 keV.

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

樣品製備:

solution: 將欲觀測的金奈米溶於溶劑中, 以滴管吸取適量樣品滴在鍍有碳膜的銅網上, 靜置至溶劑揮發後放入真空烘箱抽乾, 即可在 TEM 儀器下觀測。

film: 先將元件上的薄膜割成約 0.2 mm^2 大小, 並將整個元件泡入水中, 以銅網撈膜後, 再置入真空烘箱抽乾。

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

廠牌、型號: JEOL, JSM-6500F

原理及功能簡介: 電子束經電子槍射出後, 由約 0.2~40 kV 的電壓加速後經過三個電磁透鏡所組成的電子光學系統, 使電子束聚集而照射至試片表面。經由掃描線圈使電子數產生偏折, 使其對試片表面做二度空間的掃描,

此掃描動作與陰極射線管 (CRT) 上的掃描動作同步。電子束與試片相互作用，激發出二次電子與反射電子，這些電子被偵測器偵測到後，經過訊號處理放大後送到 CRT，CRT 上的亮度與對比則根據所偵測到的電子訊號的強度而改變。由於試片表面任意點所產生訊號的強度，是對應到 CRT 螢光幕上對應點的亮度，因此，試片表面的形貌、特徵等等，可藉由此種亮點同步成像的方式表現出來。

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

廠牌、型號: Oxford Instrument 7557

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

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

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

廠牌、型號: Hitachi, U4100

原理及功能簡介: 藉以量測材料對限定範圍內不同波長的光吸收、反射及穿

透情況，來鑑定分子鍵結、結構或分析其光學性質。

樣品製備:

solution: 將金奈米粒子溶於溶劑中，再轉移至石英容器中，調整好儀器參數後即可量測。

film: 將 sample 旋轉塗佈在 ITO 玻璃上，即可量測。

熱蒸鍍機 (Thermal Coater)

廠牌、型號: ULVAC, CRTM-6000

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

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

旋轉塗佈機 (Spin Coater)

廠牌、型號: Laurell, WS-400B-6NPP/LITE

真空烘箱 (Vacuum Drying Oven)

廠牌、型號: Channel, VO-30L

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

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

原理及功能簡介: 由於自然的太陽光源會受到各種因素所干擾, 所以使用模擬太陽光源可以將實驗參數固定在相同的條件下。利用氙氣燈搭配透鏡可以模擬出光源頻譜強度為 AM1.5 且均勻穩定的光源。

光強度偵測器

廠牌、型號: OPHIR Thermalpie

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

紅外光光源

廠牌、型號: Newport, LQN830

電性分析儀

廠牌、型號: Kiethley, Model236

原理及功能簡介: 能做一電壓並偵測電壓和電流, 靈敏度 10fA , $10\mu\text{V}$ 。

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

使用 SPF50 光譜儀量測，並以 si cell 校正 300-1600 nm 波段的光，以 Ge cell 校正 1060-1800 nm 波段的光。

表面輪廓儀 (Surface Profiler)

廠牌、型號: Veeco, Dektak 150

原理及功能簡介: 表面輪廓儀又稱 alfa-step，一般用來量測薄膜厚度。常應用在量測金屬蝕刻深度、光阻徒步厚度、半導體化合物元件後度以及觀察薄膜成膜性質與缺陷等等。表面輪廓儀是由二維平台、鑽石探針、LVDT、高放大倍率照相機和電腦控制系統所組成。鑽石針頭輕掠過試片表面，將試片表面粗糙度轉換成探針的垂直移動，透過 LDVT (Linear Variable Differential Transformer) 產生電子類比訊號，經由類比-數位轉換器將類比訊號轉換成數位訊號，傳送至電腦系統得到訊號圖，最後利用軟體作掃描數據分析，可得到薄膜表面的資訊。

樣品製備: 將薄膜以鋒利的刀片用力劃一刀刮除即可。

2-4 實驗方法

2-4-1 合成八面體金奈米粒子 (30 及 50 nm)^[36]

以水熱法合成八面體的金奈米粒子。取一 22.5 ml 的耐熱小玻璃瓶，加入 9.7 mL 的去離子水，再將 55 mg 的 CTAB 溶於水中，當 CTAB 全溶於水中時整個溶液呈透明無色。再取 250 μL 的 0.01 M HAuCl_4 ，加入剛配好的 CTAB 水溶液中，混合均勻後，再將 50 μL 的 0.1 M trisodium citrate 加入此溶液中，並把小玻璃瓶的鐵弗龍蓋子旋緊。最後配好的溶液其 CTAB 濃度約為 1.51×10^{-2} M。將加熱烘箱設定至 110 $^{\circ}\text{C}$ ，當烘箱內的溫度達到 110 $^{\circ}\text{C}$ 時，在將玻璃瓶至入烘箱內加熱，由於溶液怕光，所以在外層需包覆鋁箔紙。加熱時間約為 6 小時 (大小約 30 nm) 溶液顏色為粉紅色、12 小時溶液呈現鮮紅色 (50 nm)。之後，讓玻璃瓶冷卻至室溫。為了移除多餘的 CTAB 界面活性劑，我們將玻璃瓶內溶液轉移至離心管，以 6000 rpm，離心 20 分鐘。將懸浮液吸出，沉澱物以去離子水覆溶並再次離心，以水洗沉澱約 2 次。最後將沉澱物(八面體金奈米粒子)溶於去離子水中儲存。

2-4-2 合成金奈米柱^[37-39]

1. 合成 3.5 nm CTAB-Stabilized gold seeds

取 CTAB 273.3 mg 溶於 7.5 ml 的去離子水中，成 0.1 M 的 CTAB 透明無色水溶液，再加入 0.01 M 的 HAuCl_4 250 μL ，此時 HAuCl_4 在溶液中的濃度為 2.5×10^{-4} M，混合均勻後，再加入冰的還原劑 0.1 M NaBH_4 600 μL ，在 25°C 下攪拌 2 分鐘，溶液呈褐色。gold seed 平均大小由 TEM 測量為 3.5 ± 0.7 nm，且 CTAB 在這裡作為 capping agent。此 seed particles 需儲存在 25 °C 的環境中，反應完畢 3 小時後才可做後續的合成實驗，其目的是讓多餘的 borohydride 可被水分解。此 seed particles 在 25 °C 的環境中可穩定保存兩週。



2. Growth solution 的配製

取 CTAB 3.6446 g 溶於 97.5 ml 的去離子水中，再加入 0.01 M HAuCl_4 2500 μL ，配製出 2.5×10^{-4} M 的 HAuCl_4 溶液，溶液顏色為金黃色。

3. 合成 gold nanorods(length: 300 ± 15 nm, diameter:15 nm, AR:18~21)

利用三步晶種成長法合成 gold nanorod，準備兩個 7 mL 和一個 100 mL 的反應瓶，分別標示 A、B、C。先將 54 mL 的 growth solution 至於 C 反應瓶中，再加入 300 μL 的 0.1 M AA 弱還原劑(AA 水溶液需現配，其還原能力約 20 分鐘後會減弱)，攪拌均勻後，溶液從金黃色變透明無色。再加入

400 μL 的 0.1 M HNO_3 ，調整其 pH 值。分別取 4.5 mL 至 A、B 反應瓶中，全程反應條件控制在 25 $^\circ\text{C}$ 的環境下。將 seed particles 取 400 μL 注入 A，慢慢的搖晃至溶液呈淡粉紅色(約 3 sec)後，再快速取出 A 溶液 400 μL 於 B 反應瓶中，一樣慢慢搖晃至 B 溶液呈淡粉紅色(約 5 sec)後，再快速從 B 中取出 4 mL 於 C 反應瓶中，慢慢搖晃 C 反應瓶，使溶液呈淡粉紅色(約 5 sec)後，停止搖晃，靜置 12 小時讓反應完全。反應完全後，C 溶液內大多為圓球狀的金奈米粒子，和少量的金奈米三角板及奈米柱沉澱於溶液底部，可藉由離心來純化。用 2000 rpm 離心 20 分鐘，上層為奈米球(呈紅色)底層為金奈米柱及少量的金奈米三角板、球(呈咖啡色)。為了移除多餘的 CTAB，用水洗沉澱 2 次。將金奈米柱溶於水中存放，溶液顏色為咖啡色。金奈米柱的合成步驟如圖 2-1。用 TEM 觀測，金奈米柱長約 300 ± 15 nm，直徑約 15 nm，Aspect ratio:18~21。

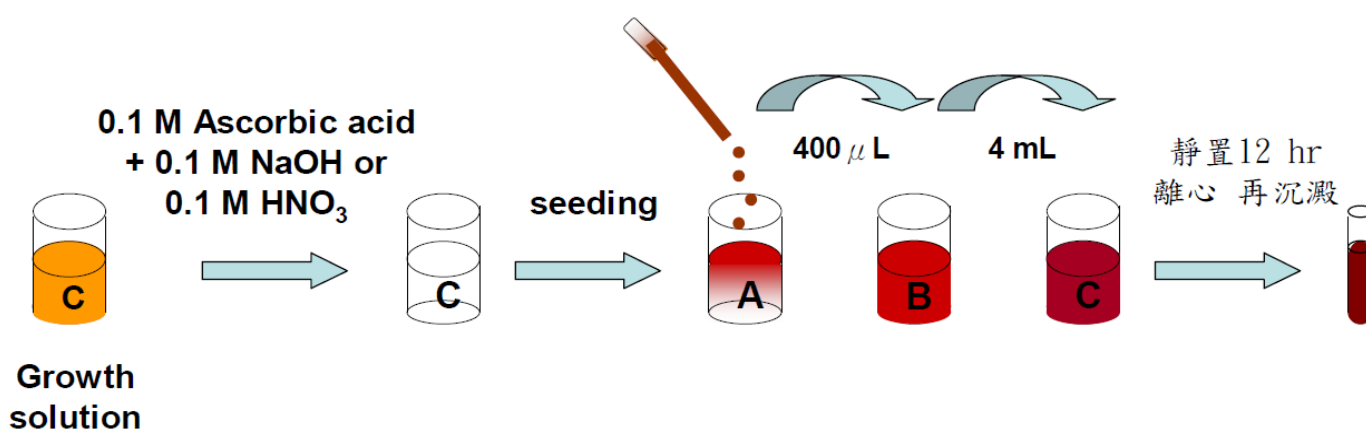


圖 2-1 合成 gold nanorods 實驗流程示意圖

2-4-3 元件的製備

將 patterned 好的 ITO 玻璃依序用清潔劑、甲醇、丙酮和異丙醇在超音波震盪下清潔各 30 分鐘，用氣槍吹乾。將清潔並乾燥後的 ITO 玻璃經過紫外光-臭氧機處理並以 5000 rpm 旋轉塗佈厚度約 25 nm 的 PEDOT:PSS (PEDOT:PSS 與 gold nanoparticles、rods 體積比為 9:1，gold nanoparticles、rods 的濃度分別為 1 mg、2 mg、5 mg、10 mg/mL) 此試片經過 10 分鐘 150 °C 烤乾處理後，在手套箱中將攪拌 200 rpm，12 小時且加熱 80 °C 的 P3HT 和 PCBM 主動層以 600 rpm 的轉速旋轉塗佈，並分別將不同參數的試片在蒸鍍機 10^{-5} torr 下，速率為 0.5 Å/sec 蒸鍍金奈米島狀物薄膜，其厚度參數分別為 2、4、6、8、10 nm，之後再蒸鍍約 15 nm 的鈣和 100 nm 的鋁做為陰極電極，熱蒸鍍完成後冷卻至室溫即可進行元件的量測。元件的 active area 約為 0.04 cm^2 。製成完成的元件如圖 1-17。

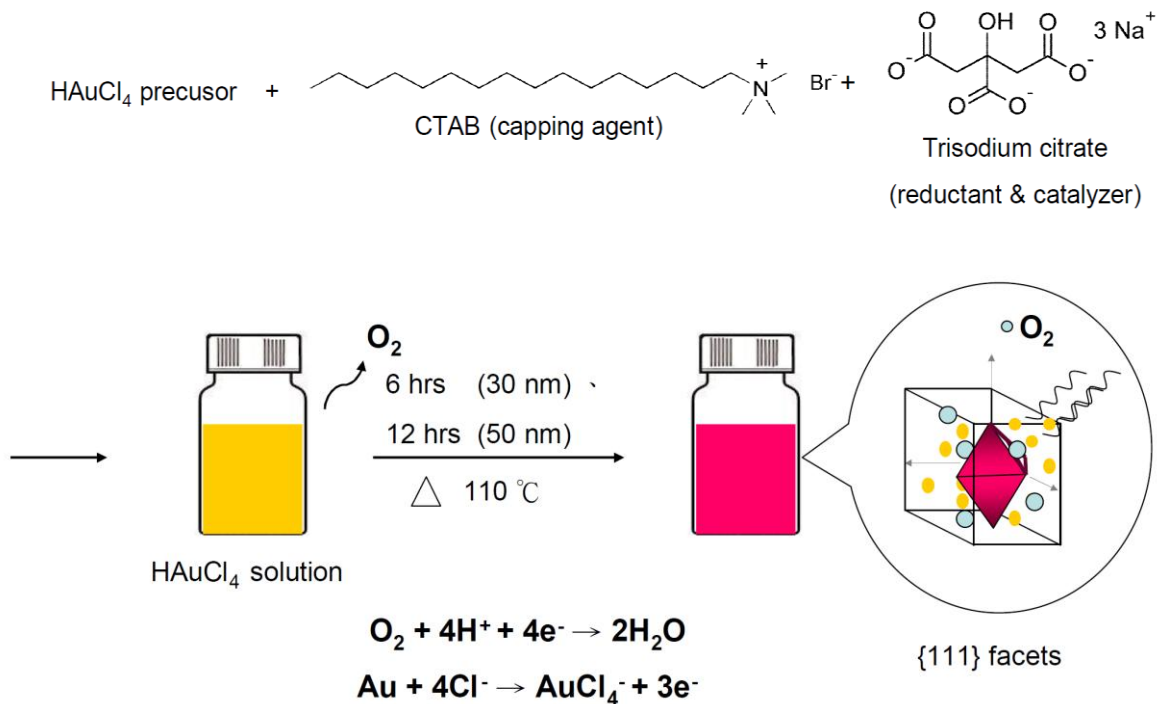
第三章 結果與討論

3-1 金奈米結構合成機制探討

3-1-1 八面體金奈米粒子的合成機制

近年來各種合成金奈米結構的方法已陸續發展出來，包含光化學法、熱化學法、生物化學法等，不管在水溶液或非水溶液下，這些方法都可以有效控制金奈米粒子的成長，使其形成如管狀、柱狀、薄片狀、稜鏡狀...等形狀。本實驗是利用水熱法合成八面體 face-centered cubic (fcc) 的金奈米粒子，它是由八個等面又等邊的三角形所組成。反應機制如下所示。

Synthesis octahedral gold NPs (Capping & Reduction) :



在高溫下被 trisodium citrate 還原出來的金奈米粒子沿著 $\langle 100 \rangle$ 軸成長的速率遠快於 $\langle 111 \rangle$ 軸的成長方向，形成八面體金的八個 $\{111\}$ 面。金奈米粒子在不同方向的成長速率與其表面能(surface energy)相關。對金的 fcc 結構而言，表面能(γ)在結晶平面上的關係為 $\gamma_{\{110\}} > \gamma_{\{100\}} > \gamma_{\{111\}}$ ，此表面能關係是金成長為八面體結構的主要原因。然而，某些外在的影響因素會改變其表面能，例如 capping agent 或是其他分子，可選擇性吸附在奈米粒子的某個晶面，改變其晶面的表面能，造成晶體各面的金屬表面與表面附近分子之間的交互作用力(interaction potential energy)不同，因而形成不同形狀的金屬奈米結構。CTAB 界面活性劑在此除了扮演讓粒子間穩定不聚集的角色外，同時也幫助八面體金奈米粒子的非等向性成長，在高溫下，CTAB 與金奈米粒子易反應成 $\{111\}$ 的板狀結構，所以八面體的金奈米粒子副產物為厚的三角形奈米金屬板。此外，trisodium citrate 在此實驗中也不只是還原劑，它也能幫助形成金的 $\{111\}$ 平面。當金奈米粒子沿著 $\langle 111 \rangle$ 軸的方向成長 $\{111\}$ 面時，會隨著 $\langle 100 \rangle$ 軸的增加而減少，進而停止成長，最終形成了八面體金。不過在此實驗中形成八面體主要的因素在於氧分子。

使用水熱法合成八面體金奈米粒子時，在水熱瓶中 HAuCl_4 水溶液約六分滿，目的就是為了讓空氣中的氧分子與金原子反應，氧分子為氧化劑($\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$)，在密閉的環境中可慢慢溶解金原子到溶液中($\text{Au} + 4\text{Cl}^- \rightarrow \text{AuCl}_4^- + 3\text{e}^-$)，而此反應較為緩慢是因為在密閉的水熱法條件下，缺少了

可幫助其塑形的離子如 I^- 等，所以產物中所生成的八面體金及三角形金屬板(皆為{111}面)都是在熱力學及動力學下所生成的穩定產物^[36,40]。這也是水熱法的反應時間比其他合成法如 thermal aqueous solution approach 還要長的原因。

3-1-2 金奈米柱(gold NRs)的合成機制

我們是以2001年Murphy所提出的三步驟晶種成長法合成出圓柱狀的金奈米棒^[35]。首先金離子於 $NaBH_4$ 強還原劑及CTAB中形成大小約 3.5 nm 的金奈米球晶種(seeds)，之後在理想濃度下的CTAB- $HAuCl_4$ 溶液(成長液中)中加入ascrobic acid (AA)及0.1 M的 $NaOH$ 或 HNO_3 ，調整成長液的pH值，再把晶種加入成長液中。

其中，Hexadecyltrimethylammoniumbromide (CTAB)為一種界面活性劑，在合成NRs時扮演著保護基的角色，CTAB在金奈米棒的{110}保護能力較佳，因此金原子會在金奈米棒的{111}上堆積、並且往[001]方向成長。另外，我們也可以調整growth solution的pH值，讓CTAB在金奈米棒上的排列方式改變而成長出不同形狀及大小的NRs。CTAB是以bilayer的結構吸附在NRs，以分子上trimethylammonium head groups官能基吸附，且分子間的長碳鏈會因vander Waals interaction相互吸引以“zipping”的型態包覆著NRs，如圖 3-1^[41]。此外，CTAB 的長碳鏈亦會影響NRs成長的長度和產率，

長碳鏈愈長，則 NRs 長度也愈長且產率愈高；碳鏈愈短則 NRs 的長度也愈短。

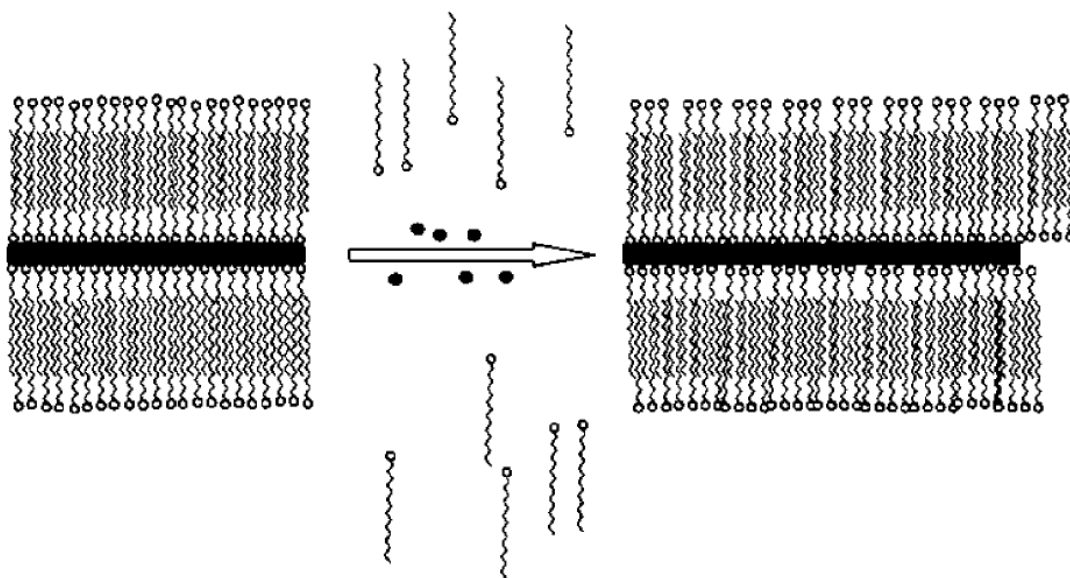


圖 3-1 CTAB 以雙層“zippering”的型態包覆著 NRs。

黑色的原點為金離子^[39]。

Growth solution 中加入 AA 弱還原劑後，會將溶液中的 AuCl_4^- 中的 Au^{III} 被 AA 還原至 Au^{I} ，如式(3.1)，這時還未有任何金膠體粒子形成。還原後的 Au^{I} 將電子轉移到 gold seeds 表面使表面帶負電，反應如式(3.2)。金屬棒成長時 $\text{AuCl}_2^- \text{-CTAB}_{\text{mic}}$ 還原成 $\text{Au-CTAB}_{\text{mic}}$ 的反應式如式(3.3)。當金屬棒成長時， AuCl_2^- 離子會吸附在位能較小的晶面上，且其成長速率是由 AuCl_2^- 的膠體粒子與 gold seeds 的碰撞頻率所決定，如圖 3-2。此反應是由金奈米棒與膠體粒子的電雙層反應所控制。反應在尖端部位較快，而在側邊較慢，所以金原子才會堆積成柱狀，此結果與橢圓球的位能分佈計算結果相同，

位能梯度分佈是中間較高而愈到末端愈低，這也代表著 AuCl_2^- 的膠體粒子易與末端的金奈米棒接近，並發生還原反應使金奈米柱成長，而不會接近金奈米棒的側邊，造成側邊成長的情況發生^[42,43]。

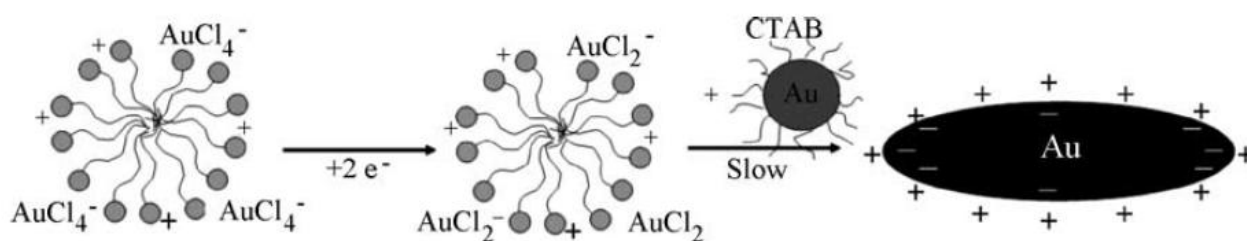
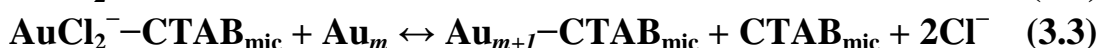
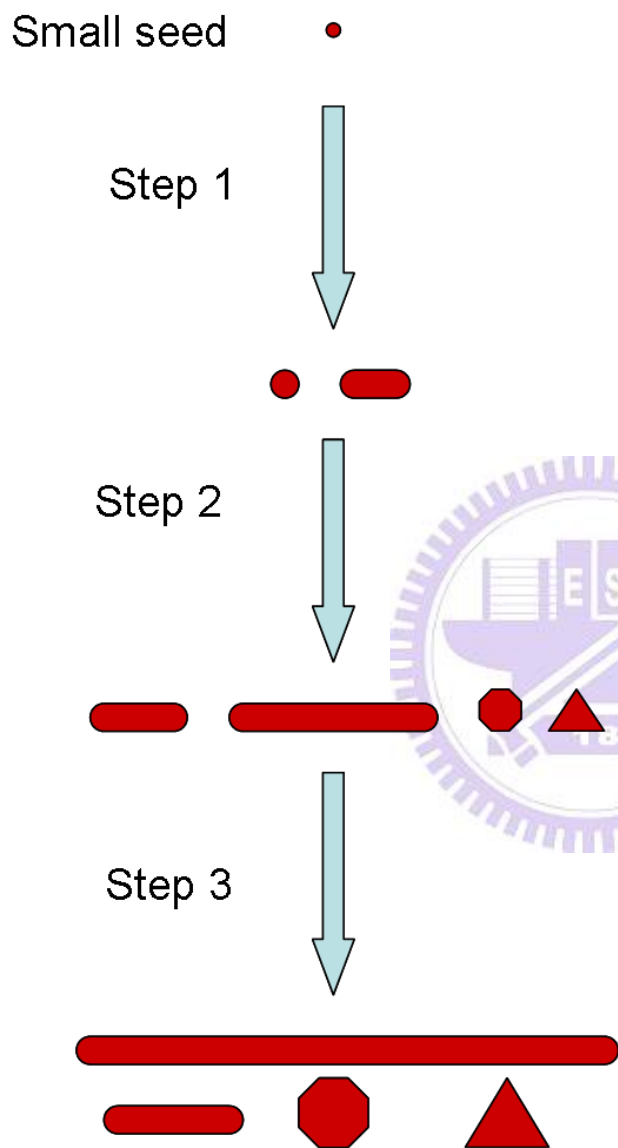


圖 3-2 金奈米柱的合成機制。金離子會與 CTAB 鍵結形成膠體粒子再與 gold seeds 發生電雙層反應^[42]。

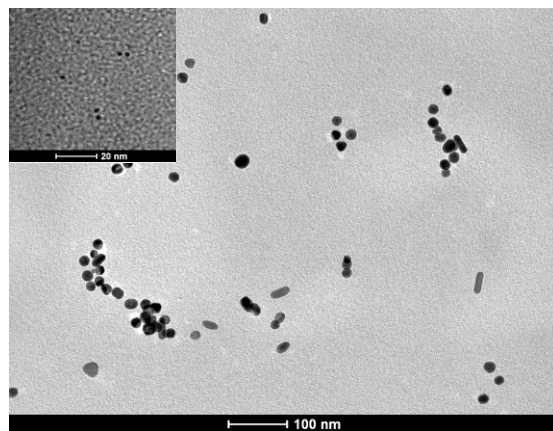
以下是我們利用晶種三步驟成長法下加入gold seeds在各步驟下的生長

情形。

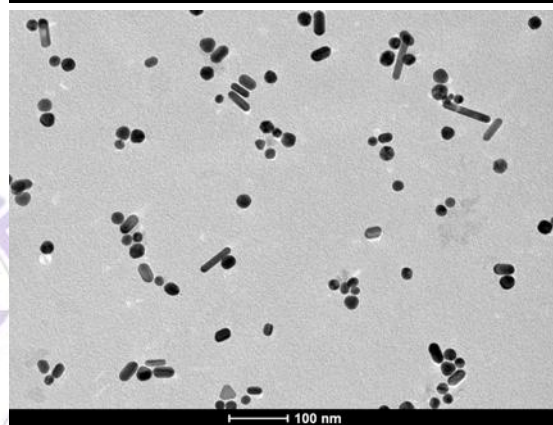
(a)



(b)



(c)



(d)

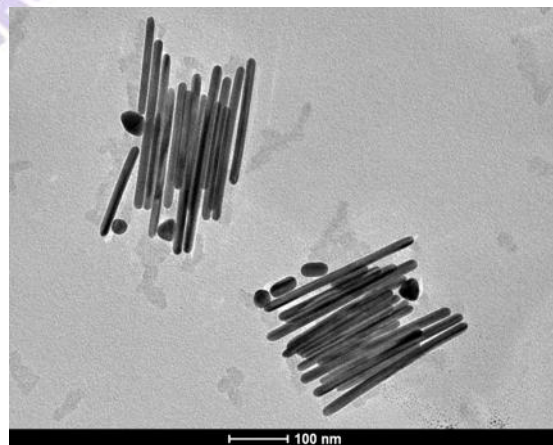


圖 3-3 (a)為在各步驟下金奈米柱成長示意圖

((b)、(c)、(d)為TEM下的金奈米柱成長情形)。

圖3-3 (b)、(c)、(d)為電子顯微鏡下所呈現的金奈米柱成長情形，(a)則為(b)、(c)、(d)電子顯微鏡下在各步驟金奈米柱成長情形的示意圖。為了詳細描述金奈米柱的成長過程，我將搭配金奈米柱的合成示意圖(圖2-1)說明。(b)圖的左上方為約 3.5 nm的gold seed，經過晶種三步驟成長法的第一步驟—當gold seed滴入溶液A時，在A溶液中成長完全為上圖c，得知已有奈米球及少數較短的奈米棒形成。當 400 μ L的溶液A轉移至溶液B後也就是第二步驟成長金奈米柱時，溶液B內的成長情況如上圖d，除了發現較多的金奈米柱形成之外，金原子在奈米棒的 {111} 面上堆積愈多，成長也較c圖中的奈米柱長。此外，也有少數奈米球、奈米三角板生成。到了第三步驟，少數B溶液加入C溶液反應時，金奈米棒已幾乎完全成長到所期望的長度及 aspect ratio比例，但仍是存在少數較大的金奈米板，金奈米三角板可視為在合成金奈米柱下的副產物之一，由於質量接近，很難藉由離心的方式使它與奈米柱分離。

3-2 金奈米結構材料鑑定

3-2-1 八面體金奈米粒子鑑定

本實驗合成出表面接上 CTAB 的八面體金奈米粒子，使用長碳鏈為 capping agent，可以避免金奈米粒子聚集並且穩定存在。我們藉由調整加熱時間來改變八面體金奈米粒子的大小。以水熱法固定加熱溫度 110°C，加熱時間分別是6小時、12小時與24小時，溶液顏色變化從淡金黃色到無色再到粉紅色，達12小時後顏色慢慢變深呈紅色，加熱時間愈久，顏色變愈深，24小時後顏色會呈紫色。吸收峰也會從546 nm紅位移至570 nm，如圖 3-3。

將加熱時間不同的八面體金奈米粒子在電子顯微鏡 (TEM) 下觀測，發現加熱時間的長短可使金奈米粒子成長至不同大小，如圖 3-4，反應時間由6小時增加至12小時和24小時時，八面體金奈米粒子大小從30 nm增加至50、90 nm。由實驗中八面體金奈米粒子之吸收光譜圖及電子顯微鏡觀測結果可以發現，當反應時間越長，八面體金奈米粒子的吸收峰越長，其八面體粒子大小愈大。

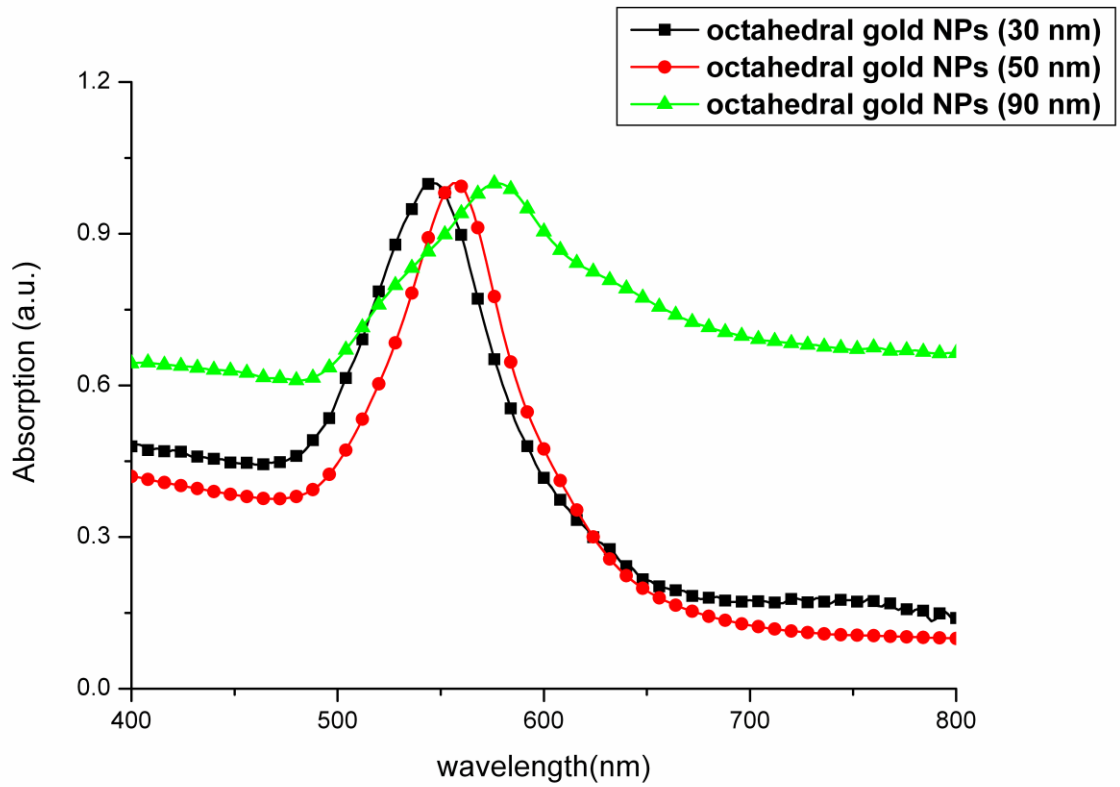


圖3-4 為 octahedral gold NPs 加熱反應時間不同而生成大小不同的金奈米粒子(30、50、90 nm)下的UV-Visible 吸收光譜圖，其吸收峰分別為546、558、578 nm。

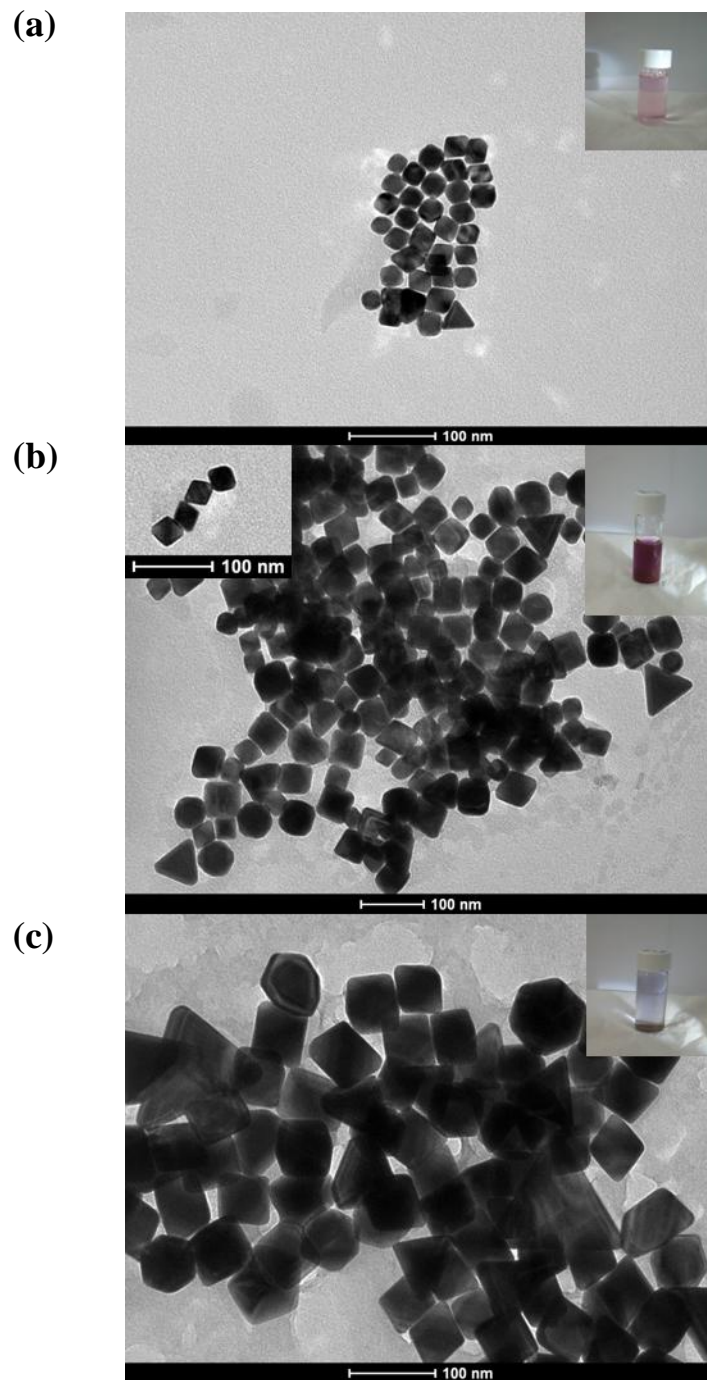
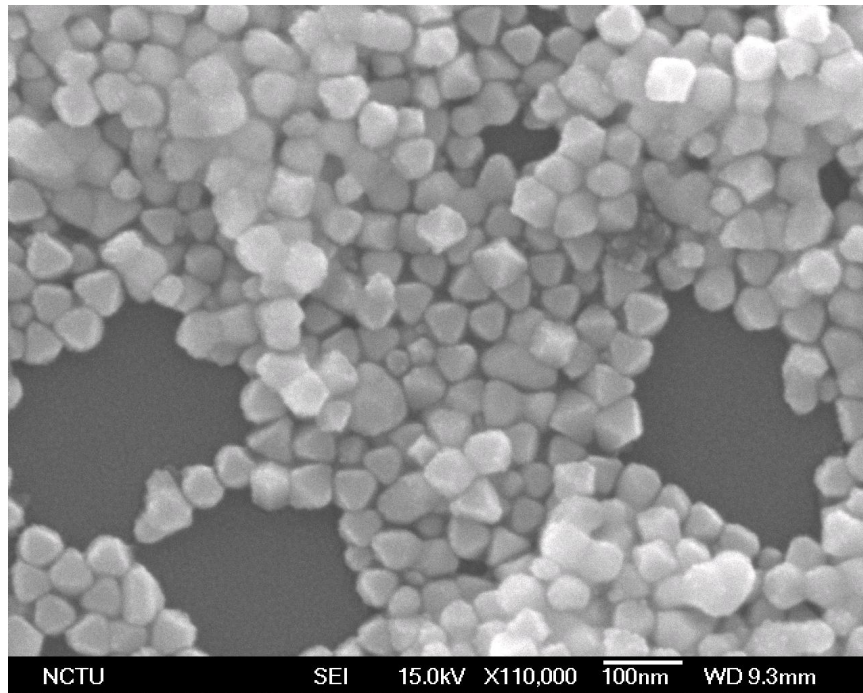


圖3-5 (a)、(b)、(c)為octahedral gold NPs 加熱反應時間不同而生成大小不同的金奈米粒子(30、50、90 nm)的TEM影像。影像左上方的插圖為八面體金奈米粒子在高倍下的TEM影像。右上方插圖為所對應金八面體奈米粒子大小下的溶液顏色。

(a)



(b)

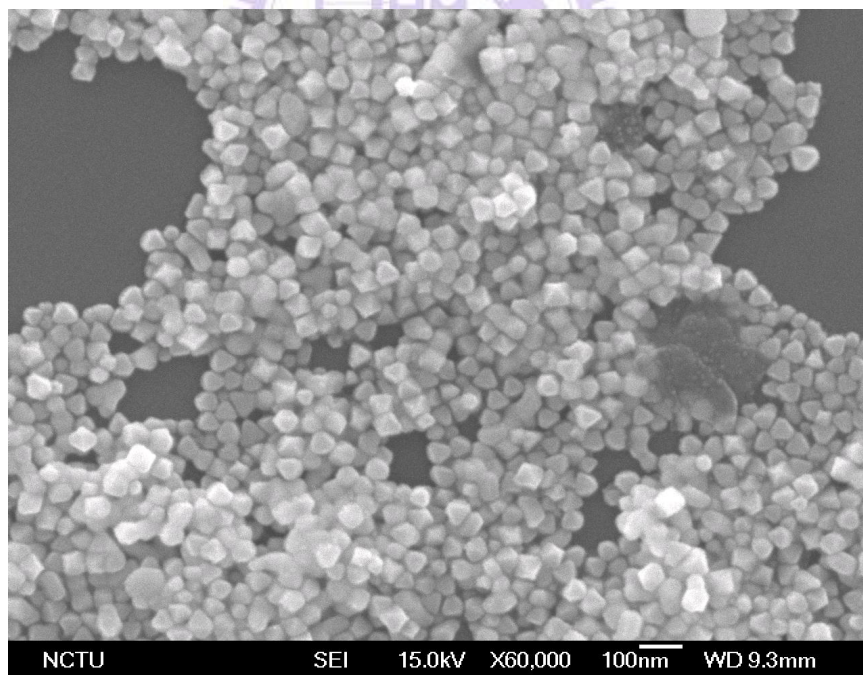


圖3-6 (a) (b)分別為50 nm的八面體金奈米粒子在 1.1×10^5 以及 6×10^4 倍下的SEM影像。

3-2-2 金奈米棒鑑定

本實驗利用三步驟晶種成長法合成金奈米棒，藉由TEM觀察結果，如圖3-7(a)、(c)。長度約在 300 ± 15 nm、直徑約在15 nm左右，其長短軸比例約為18-21，而合成中也會產生其他結構的副產物，如球狀的金奈米粒子(spherical nanoparticles)、三角形(triangular)、斜截狀三角形的奈米圓盤(truncated triangular nanoplates)和一些短金奈米棒，如圖3-7(d)，但產物比率還是很高。在TEM量測中，金奈米粒子的解析度會受多餘的界面活性劑影響，必須確實做好離心及使用去離子水洗沉澱的步驟。

此外，從圖3-7(b)及3-8的TEM及SEM圖中可發現，金奈米棒有自我組裝(self-assembly)的特性，以邊對邊(side-by-side)或頭對頭(end-to-end)排列的非常整齊，El-Sayed 等人發現在適當的奈米金棒濃度、溶劑蒸發、較小的金棒大小分布、離子力量和界面活性劑的濃度，都會造成金奈米棒一維、二維、或三維的自組裝結構。有些三維自組裝結構甚至可排列成高規則性、高密度的超晶格結構(super lattice)^[44]。因此我們所合成出的金奈米棒純度非常高，且形狀幾乎均一、長寬比分佈非常集中。

我們除了利用TEM鑑定金奈米棒的大小外，也可藉由UV-Visible-Near IR吸收光譜來判斷合成出的金奈米棒的長短軸比例(aspect ratio)。根據 M. P. Pileni在2005年所提出的模擬理論，其局域化表面電漿子(LSPR)的吸收峰與 aspect ratio(AR)有這樣的特殊關係： $LSPR = 96AR + 418$ ，當長寬比越大的金

奈米棒，其LSPR peak 有紅位移的現象^[45]。圖3-9顯示有一吸收峰在518 nm附近，此吸收峰為金奈米棒的短軸表面電漿共振吸收，而其長軸表面電漿共振吸收位置約在2300~2400 nm，其值與TEM所量測出的AR值再代入模擬理論算出的預測值2178~2434 nm相當接近。此外，在圖中吸收範圍在830 nm及1040 nm左右無明顯吸收峰，表示其副產物三角形(triangular)及斜截狀三角形的奈米圓盤(truncated triangular nanoplates)較主產物-金奈米柱少了許多。

測量長軸的表面電漿共振吸收較困難，因為其共振吸收峰在Near IR範圍，水分子的振動吸收干擾非常嚴重，必須先將樣品滴在石英玻璃基板上，待水蒸發之後，再測其吸收光譜。由於是薄膜樣品，吸收度相對於水溶液樣品要來的低，且空氣中的水氣干擾非常嚴重，使背景訊號難以去除。

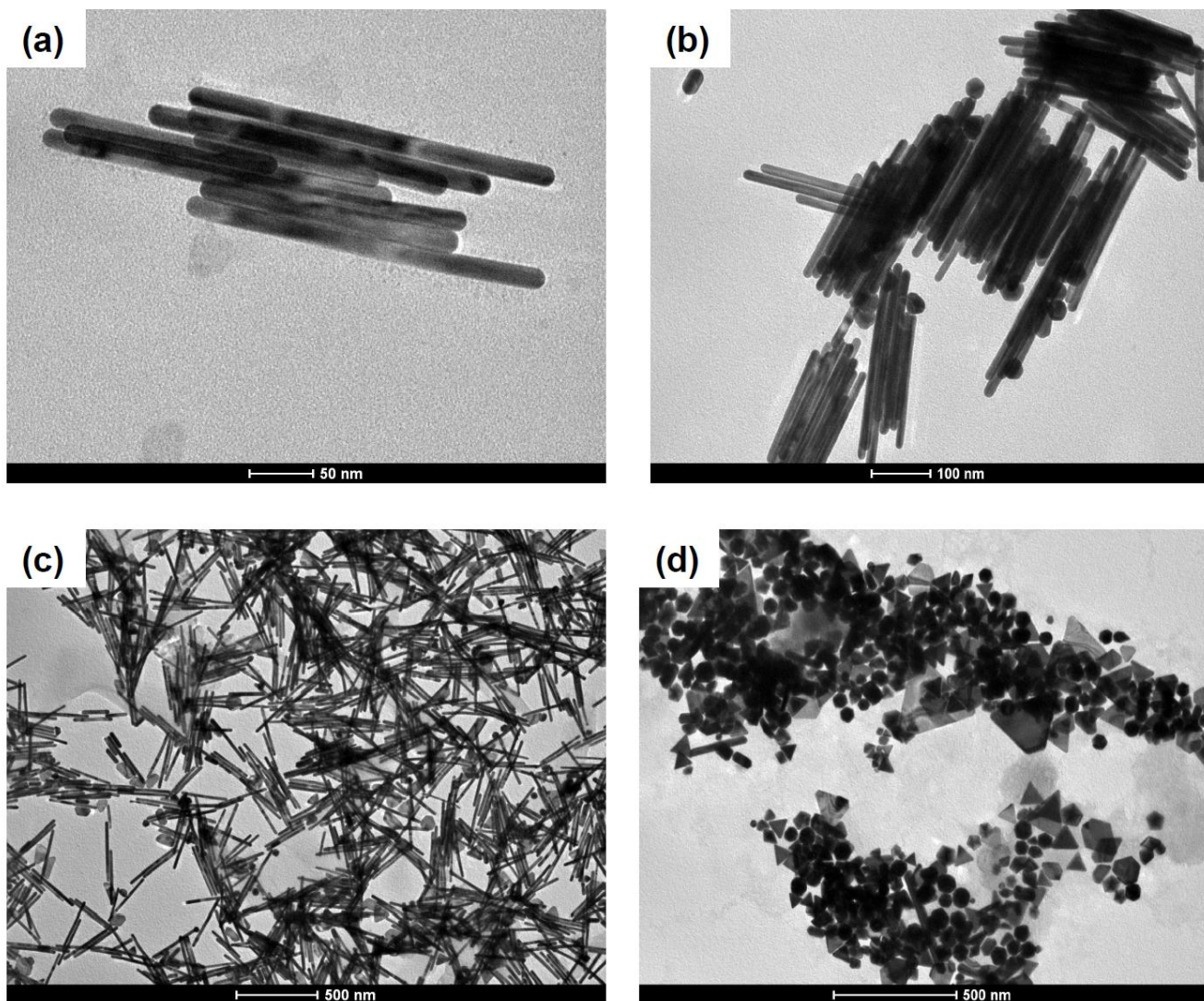


圖3-7 金奈米棒之TEM圖 (a)Scale bar = 50 nm。長度約 300 ± 15 nm，寬為 10 nm (AR = 18~21)。(b)邊對邊的 self-assembly 特性。(c)在scale bar = 500 nm 下之大範圍圖(d) 為合成金奈米棒時之副產物，包含金奈米粒子、三角形、斜截狀三角形的奈米圓盤和短的金奈米棒。

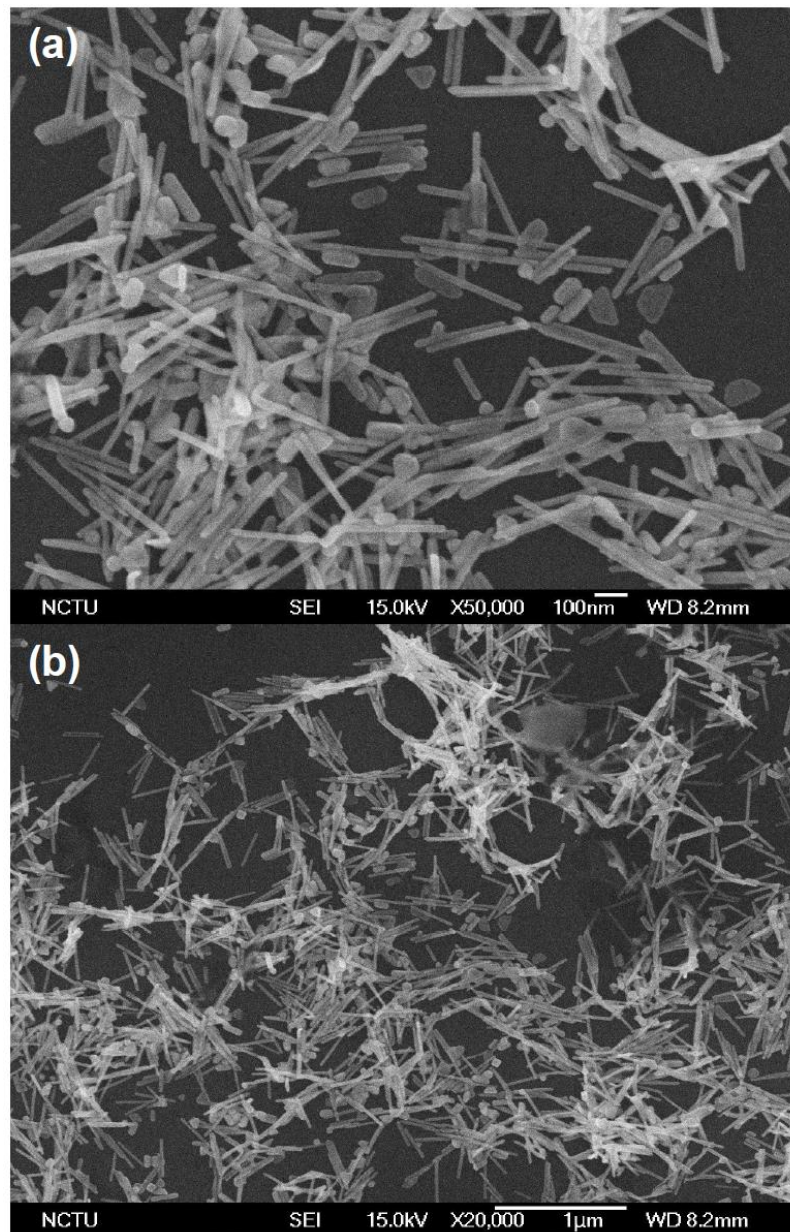


圖3-8 金奈米棒之SEM圖(a)50000倍(b)20000倍。

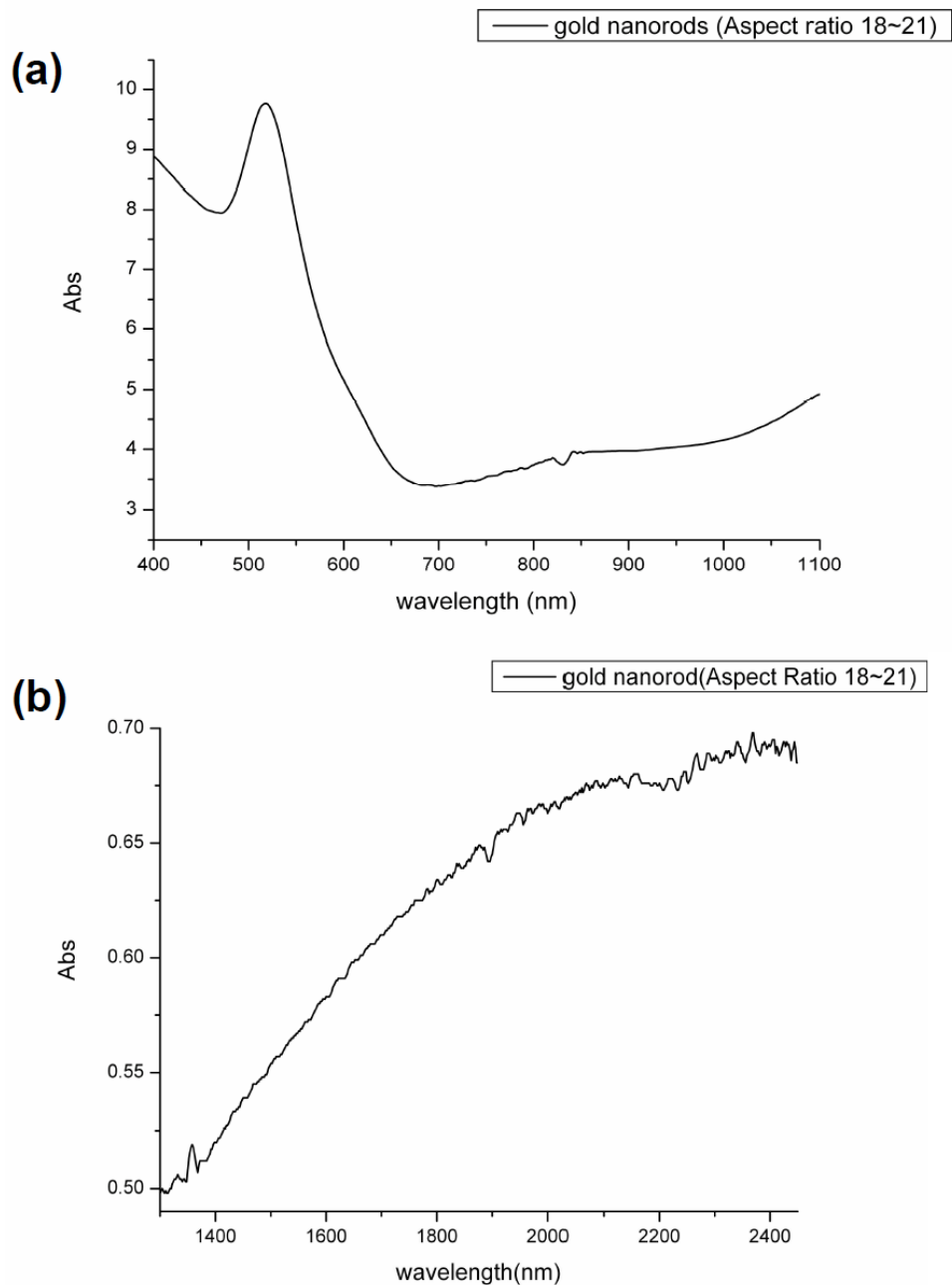


圖3-9 (a)、(b)為金奈米棒溶於DI純水下的UV-vis吸收光譜圖，分別為金奈米棒的短軸、長軸表面電漿共振吸收，吸收峰分別在518 nm、2300~2400 nm處。由圖(b)可看出空氣中的水氣干擾非常嚴重^[39]。

3-2-3 鍍奈米金島狀物鑑定

現今已有許多關於金屬島狀物成膜在透明基材，或是金屬奈米粒子嵌進其他介電物質中的光學研究^[46-48]。一般金屬奈米結構成膜的方法是藉由有機官能基的連接而形成膠體粒子單層薄膜^[49-51]，然而此種膠體粒子薄膜常因奈米粒子結塊而不一致，並且在控制粒子間的密度、穩定性，再現性和量測都很困難，有鑒於這些問題，所以我們以蒸鍍金奈米島狀物的方式來形成奈米結構薄膜。相較於水溶液合成法的膠體粒子薄膜，金奈米島狀物有較高的密度、不結塊、且容易製程等優點。

金奈米島狀物剛形成時為不規則結晶的多晶結構，可藉由加熱使其變為較規則的島狀物。此外形成不同形狀的島狀物主要取決於各界面的表面能不同，其金奈米島狀物會形成在當金表面的表面張力達至平衡下的最低能量狀態結構，當表面張力達至平衡時，可得到最小表面積體積分率的金奈米島狀物，此時奈米金島狀物的形狀可能為半球體、粒子球體或是球面。部份文獻亦指出若是以達到最小表面能的金奈米島狀物而言，就會生成扁圓的或是扁長的金奈米島狀物，這些較偏離球面體的結構^[52-54]。

我們以熱蒸鍍的方式在壓力為 10^{-6} Torr，鍍率維持在 $0.5 \text{ \AA}/\text{sec}$ ，鍍出厚度分別為2、4、6、8 和10 nm的金屬奈米島狀物薄膜於太陽能電池的主動層上，其島狀物大小、型貌如圖3-10所示。當厚度為2、4、6、8和10 nm時，其大小分別約為10、80、275、320、1000 nm大小的金奈米島狀物，由於其

島狀物無特定形狀，所以大小的鑑定較為粗略。我們可以在2及4 nm的奈米金島狀物薄膜中發現，在polymer界面上金奈米島狀物最初是以扁圓及扁長狀成長，當鍍金薄膜愈厚時，金奈米島狀物會與周遭鄰近的島狀物連結起來，形成較大且形狀較不規則的島狀物。

圖3-11為不同厚度下的金奈米島狀物薄膜之UV-visible 吸收，試片的製備方式為直接蒸鍍金奈米薄膜於乾淨的石英片上，其薄膜呈淡藍色，厚度愈厚顏色愈深。我們可以發現在厚度愈厚的金奈米島狀物薄膜，其 extinction peak 吸收特徵峰會愈紅位移，且吸收峰會愈寬廣、吸光強度愈強，其中2~6 nm厚的金奈米島狀物薄膜的特徵峰在可見光區，8及10 nm厚的金奈米島狀物薄膜其特徵峰已超過800 nm，但是其吸光強度強、範圍又寬廣的特性，極利於在OPV元件上之應用。

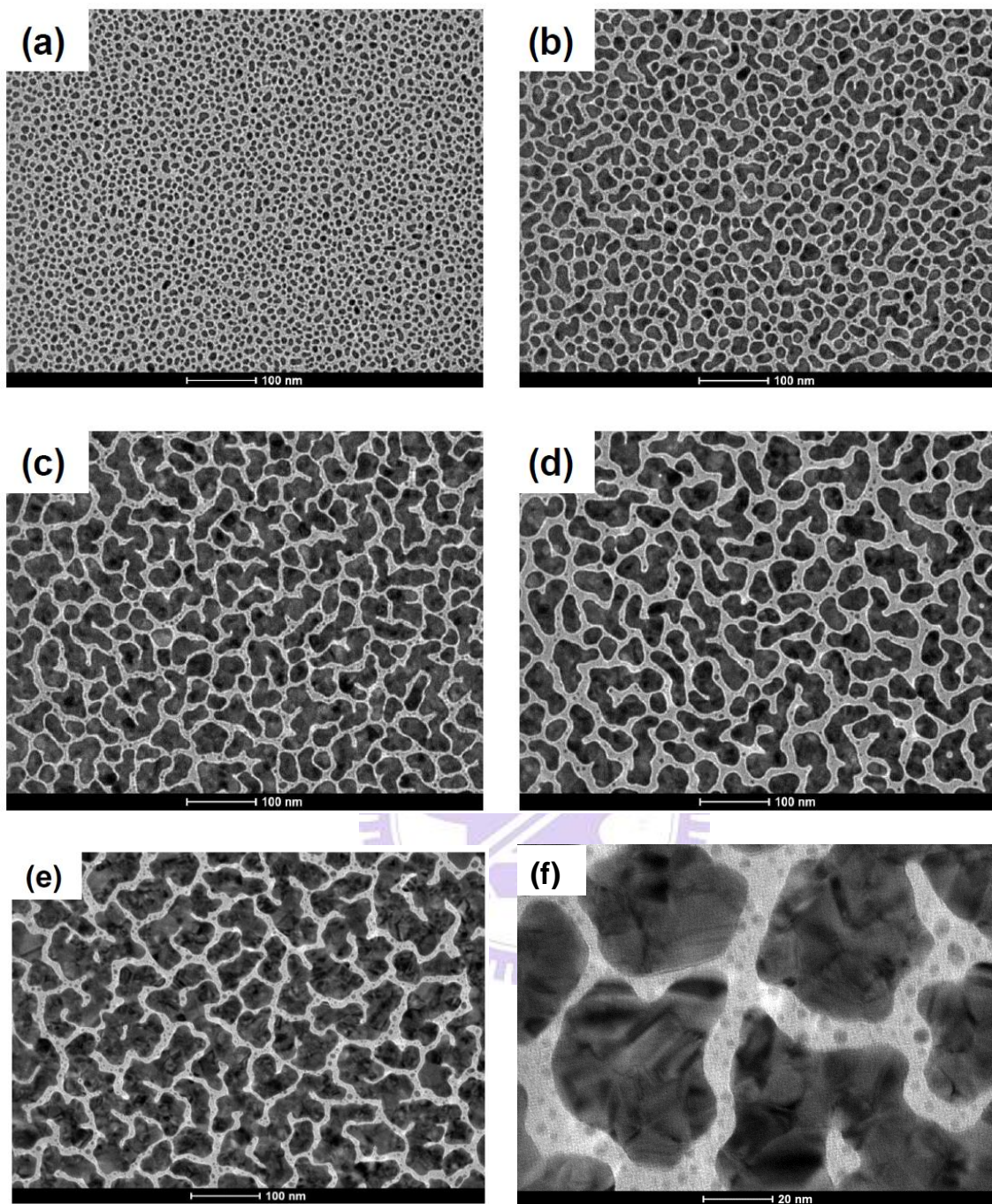


圖3-10 金奈米島狀物薄膜的TEM影像。圖(a)、(b)、(c)、(d)、(e) 分別為厚度2、4、6、8 和10 nm薄膜。(f)為10 nm薄膜厚的金奈米島狀物在高倍下的TEM影像。

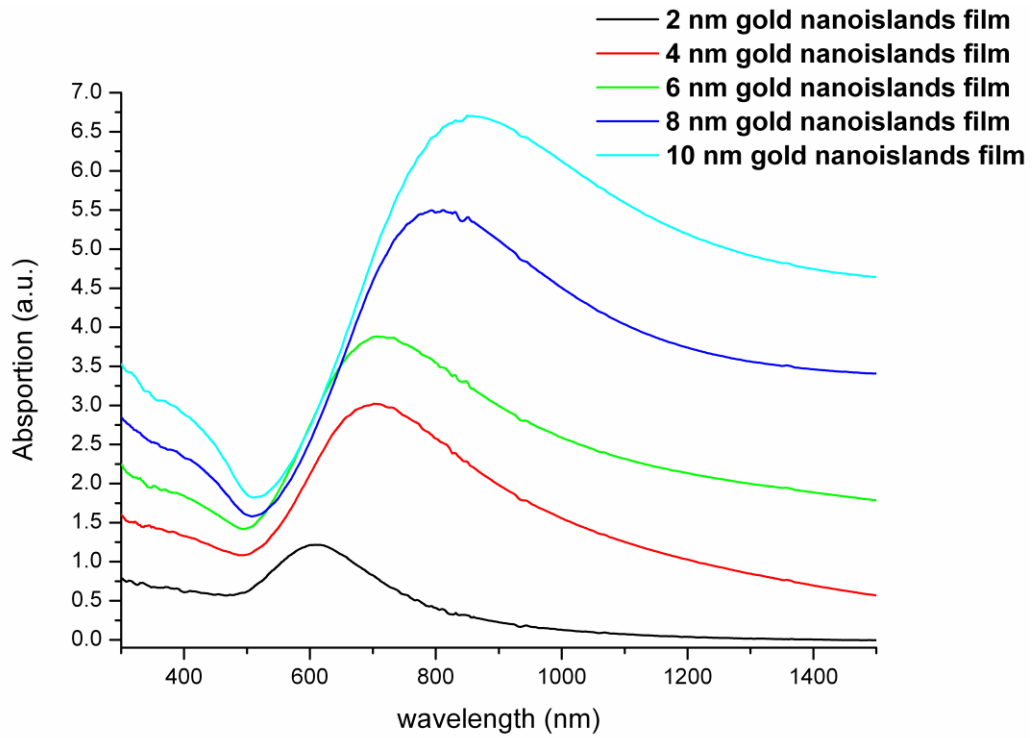


圖 3-11 不同厚度下的金奈米島狀物薄膜的 UV-visible 吸收，其 2、4、6、8、10 nm 厚的金奈米島狀物薄膜的吸收特徵峰分別為 608、702、708、812、850 nm。

3-3 加入金奈米結構的有機光伏元件性質分析

3-3-1 金奈米島狀物電漿子有機光伏元件性質分析

我們以 P3HT 摻混 PCBM 作為 OPV 元件的主動層並在上面蒸鍍一層金奈米島狀物薄膜後，再蒸鍍鈣鋁電極，其有機太陽能元件結構如圖 3-12(a) 所示。希望利用鍍金奈米島狀物薄膜的電漿子效應將射入元件內部的太陽光，經由主動層到金奈米島狀物薄膜後，能被金奈米島狀物以反射或散射的方式讓光再度回到主動層，增加有效光路徑，讓高分子吸光材料對光子的吸收機會變多，其示意圖如圖 3-12(b)。

圖 3-13 為金奈米島狀物蒸鍍於主動層上的 SEM 影像，由於試片基材為 ITO，導電性不如矽晶片好，影像只有在銅膠周圍的薄膜部分才能清楚聚焦。可發現當蒸鍍的金奈米薄膜愈厚，其樣品表面明顯較粗糙且顆粒愈大。

圖 3-14 為不同厚度下的金奈米島狀物薄膜元件的 UV-visible 吸收光譜，其縱軸是主動層每單位奈米厚度下的吸收強度，此樣品薄膜的製作方式是依照標準元件的製程，但省略鍍電極步驟。根據吸收光譜結果，P3HT 的最大吸光光譜範圍為 400-650 nm，當鍍上一層金奈米島狀物薄膜厚為 6 nm 時，其吸收強度最大可明顯提升約 1.6 倍。而金奈米島狀物薄膜增加光吸收的光譜範圍與未蒸鍍金奈米島狀物的黑色曲線吸光範圍相比有明顯的紅位移現象，在 800~1300 nm 波長範圍左右有一寬廣的吸收峰，相較於圖 3-11，

金奈米島狀物薄膜的extinction absorption peak，此紅外光吸收峰波長已遠離了金奈米島狀物薄膜的吸收特徵峰了，推測此現象為金奈米島狀物的SPR所造成^[55,56]，此現象可幫助主動層光吸收較紅位移且範圍較寬廣，其中紅外光的吸收在金奈米薄膜約10 nm厚時最強。蒸鍍上一層金奈米島狀物薄膜可成功提升元件在可見光的光吸收，且在紅外光的範圍也有所幫助。在各種膜厚的鍍金薄膜中，其中以8 nm的鍍金島狀物薄膜在可見光光區提升吸光能力最好；而10 nm的鍍金島狀物薄膜在紅外光區增加吸光能力最佳，此二參數推測可作為製成鍍金島狀物薄膜OPV元件的最佳參數。

為了探討金奈米島狀物的LSPR效應對exciton形成的影響，我們做了steady state的PL分析。其測量的薄膜樣品製備方法為先將 PEDOT:PSS 緩衝層旋轉塗佈於石英片上，並在緩衝層上再旋轉塗佈一層主動層，最後再蒸鍍一層金奈米島狀物薄膜。圖3-14為室溫下以激發光源波長為512 nm所得的PL光譜圖，512 nm為P3HT的最大吸收波長。我們發現plasmonic sample的PL強度比reference(未蒸鍍金奈米島狀物薄膜)的強度增加最大約30%。影響螢光放光強度主要的兩個因素為光激發速率以及量子產率(quantum yield)^[55]，從圖中我們可以看出當鍍金奈米島狀物薄膜厚度為8 nm時，放光強度最強，我們猜測是金奈米島狀物所引起的LSPR效應，造成主動層內有效光路徑增加進而使P3HT內所吸收光子的機會增加而產生更多的exciton，使量子效率(quantum efficiency)提升，而螢光放光強度也因此增加

[58]。由於我們主動層是以P3HT摻混PCBM而成，P3HT的有效光吸收範圍為可見光區，而10 nm厚的金奈米島狀物所吸收紅外光區的範圍對P3HT材料幫助不大，因此8 nm厚的金奈米島狀物薄膜為最佳LSPR效應的最佳參數。

圖3-16為金奈米島狀物薄膜元件在太陽光模擬光源 100 mW/cm^2 (AM 1.5G)下的 J - V 曲線，標準元件的結構為ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca/Al，其開路電壓(V_{oc})為0.62 V，短路電流(J_{sc})為 9.2 mA/cm^2 ，填充因子(FF)為69.4%，而能量轉換效率(PCE)為4.0%。我們蒸鍍一層金奈米島狀物薄膜(2、4、6、8、10 nm)在主動層和電極中間，利用金島狀物獨特的電漿子光學效應之優點，發現其元件效率在鍍金奈米島狀物薄膜8 nm時最高， V_{oc} 為0.62 V與標準元件一樣，但 J_{sc} 明顯的增加至 10.6 mA/cm^2 ，且電漿子元件的PCE為4.65%。表3-1 為金奈米島狀物薄膜在不同厚度參數下(2、4、6、8、10 nm)的元件特性。

我們認為電流明顯增加約15%，主要是因為金奈米島狀物薄膜造成光的散射使exciton增加，當exciton到達P3HT及PCBM的界面時所分離的charge carrier也增加，因此電流才會提升。然而加入金奈米島狀物薄膜後，其FF值並沒有明顯的變化，從69.4%增加至71%，我們猜測蒸鍍金奈米島狀物薄膜並不會影響主動層的morphology，但是電流的提升亦會影響FF值。

圖3-17為8 nm的金奈米島狀物薄膜的元件外部量子效率圖，我們可以發現在波長在450~550 nm波長範圍的外部量子效率(EQE)提升最多，我們推

測是金奈米島狀物LSPR貢獻的結果，此外在圖中我們可以發現，雖然8 nm厚的金奈米島狀物在紅外光區間有寬廣的吸收峰，但在EQE圖中顯示出對P3HT材料而言，有效增加光吸收的範圍只在可見光區，紅外光區並沒有任何幫助。

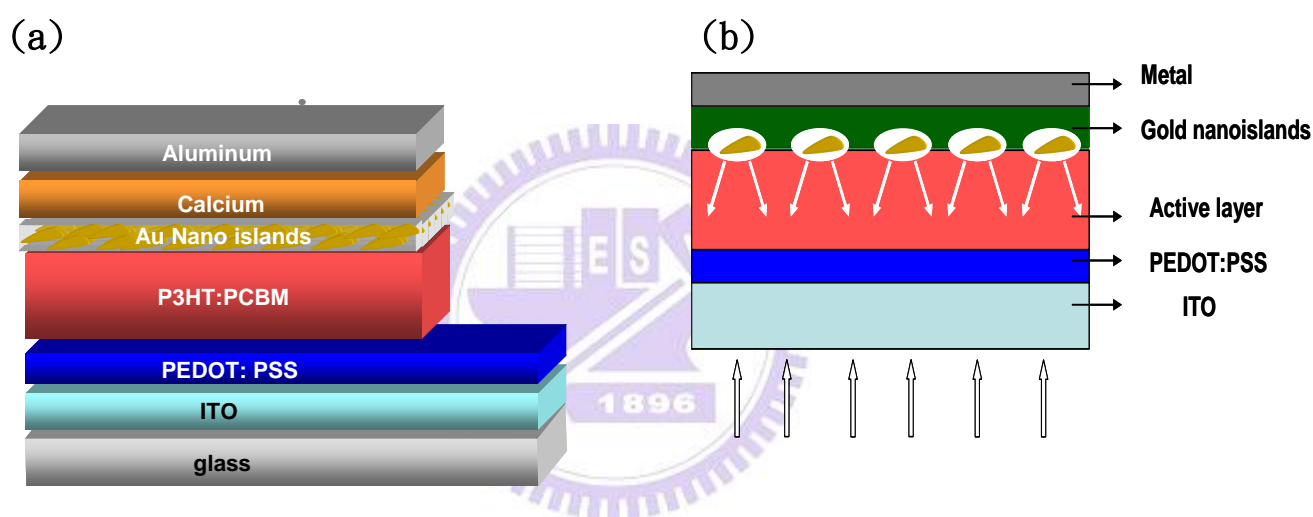


圖 3-12(a)金奈米島狀物薄膜有機電漿子元件結構圖。(b)藉由金奈米島狀物所引發的LSPR效應，使入射光照射到金奈米島狀物後散射，將光侷限至主動層中。

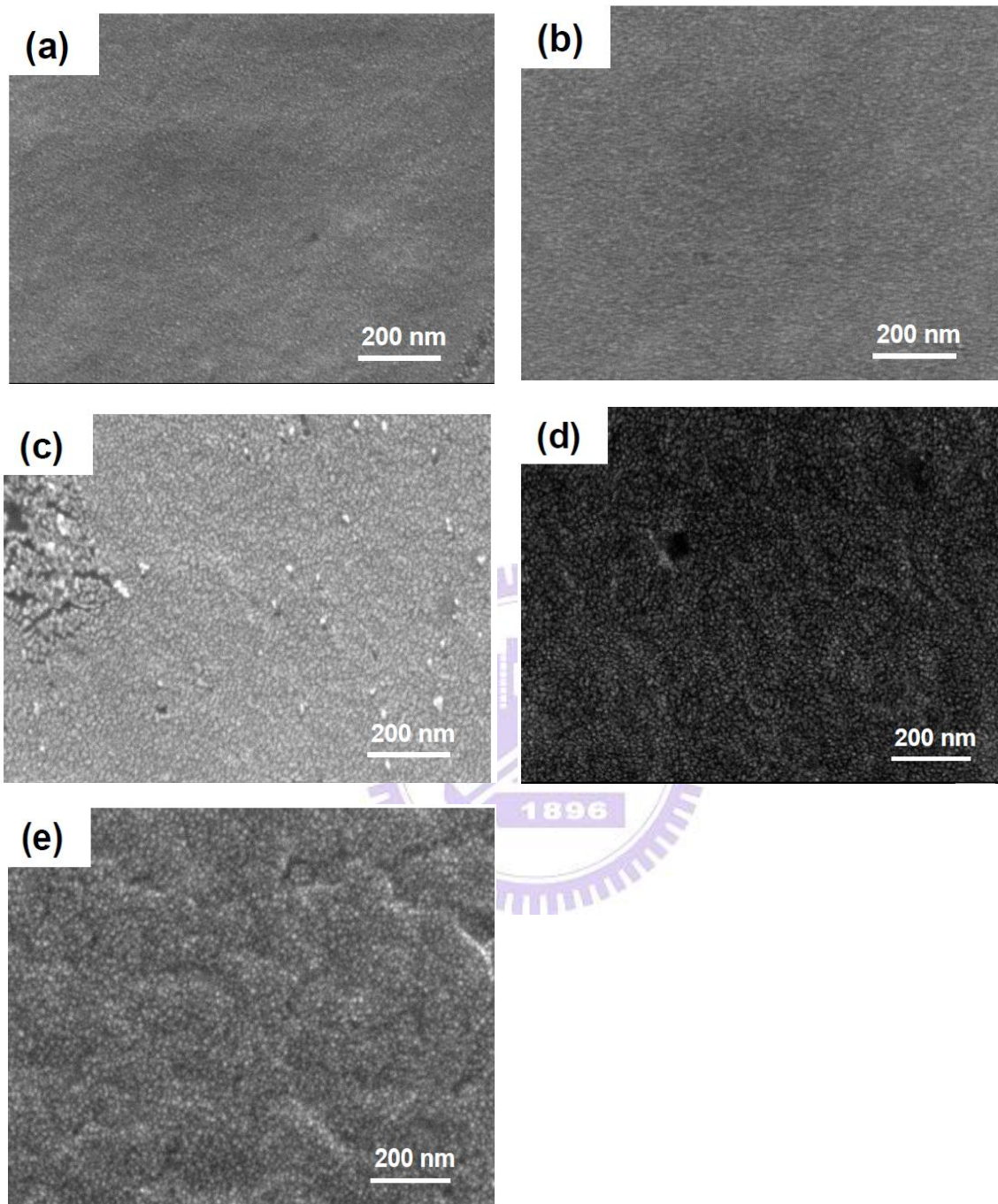


圖 3-13 (a)、(b)、(c)、(d)、(e)分別為厚度為2、4、6、8、10 nm的金奈米島狀物蒸鍍於元件主動層上的薄膜SEM影像。

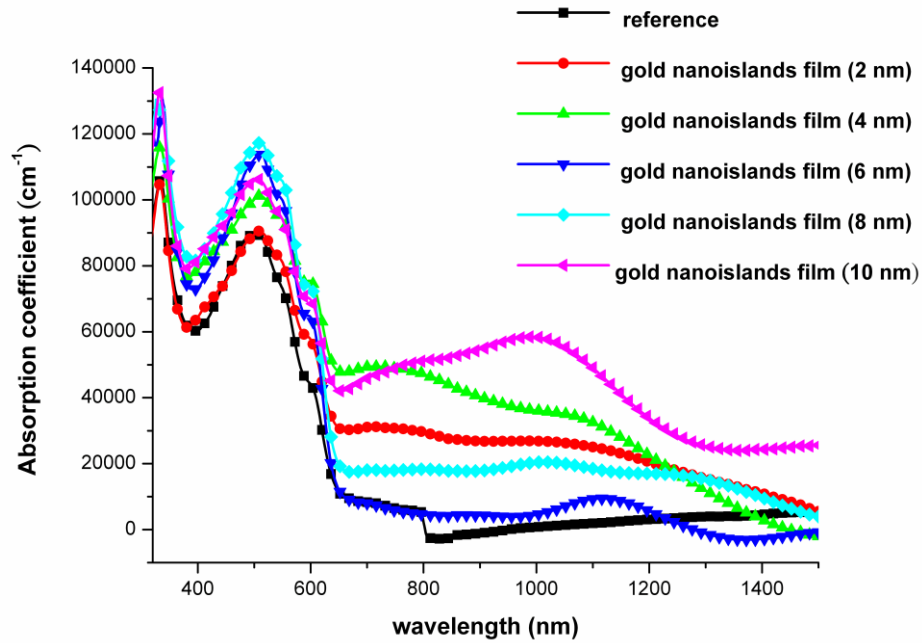


圖 3-14 在主動層上蒸鍍一層金奈米島狀物薄膜(2、4、6、8、10 nm)的金奈米島狀物元件UV-visible吸收光譜圖。Reference為無金奈米島狀物薄膜的有機元件。

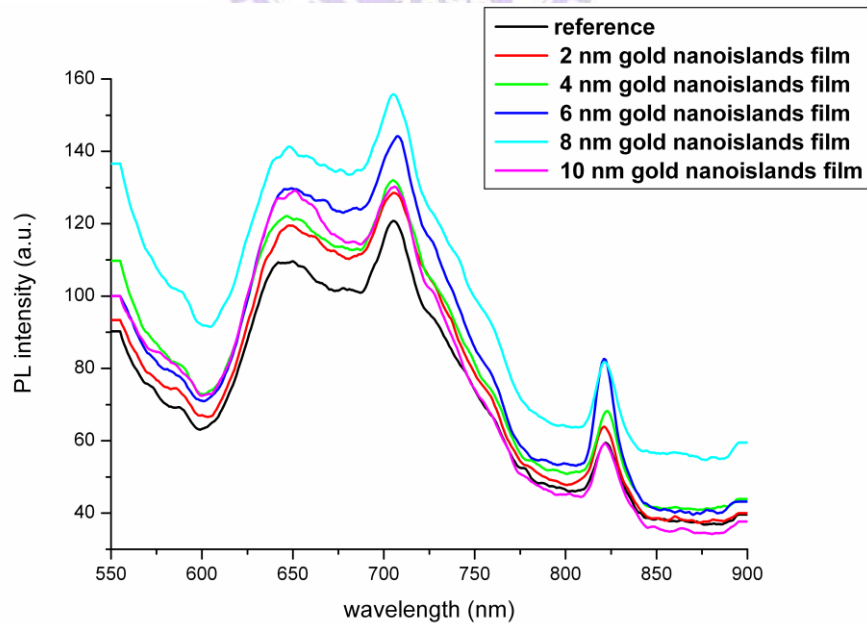


圖 3-15 在激發光源為 512 nm 的激發波長下不同厚度(2、4、6、8和10 nm)的金奈米島狀物電漿子元件PL光譜圖。

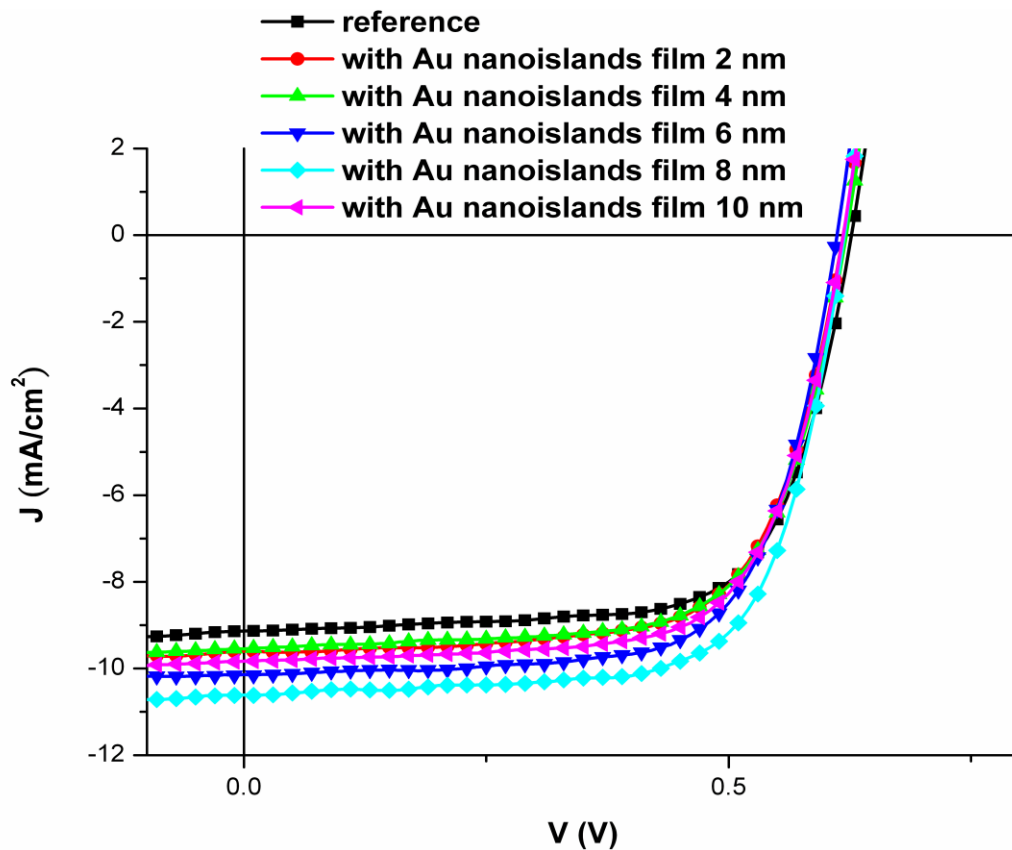


圖 3-16 不同金奈米島狀物薄膜厚度下的有機太陽能電池 J - V 曲線。

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
w/o Au	0.62	9.2	69.4	4.02
With Au (2 nm)	0.62	9.6	68.3	4.07
With Au (4 nm)	0.62	9.6	68.3	4.07
With Au (6 nm)	0.61	10	70.3	4.30
With Au (8 nm)	0.62	10.6	71	4.7
With Au (10 nm)	0.62	9.8	69.2	4.2

表3-1 金奈米島狀物薄膜在不同厚度參數下(2、4、6、8、10 nm)的元件特性。

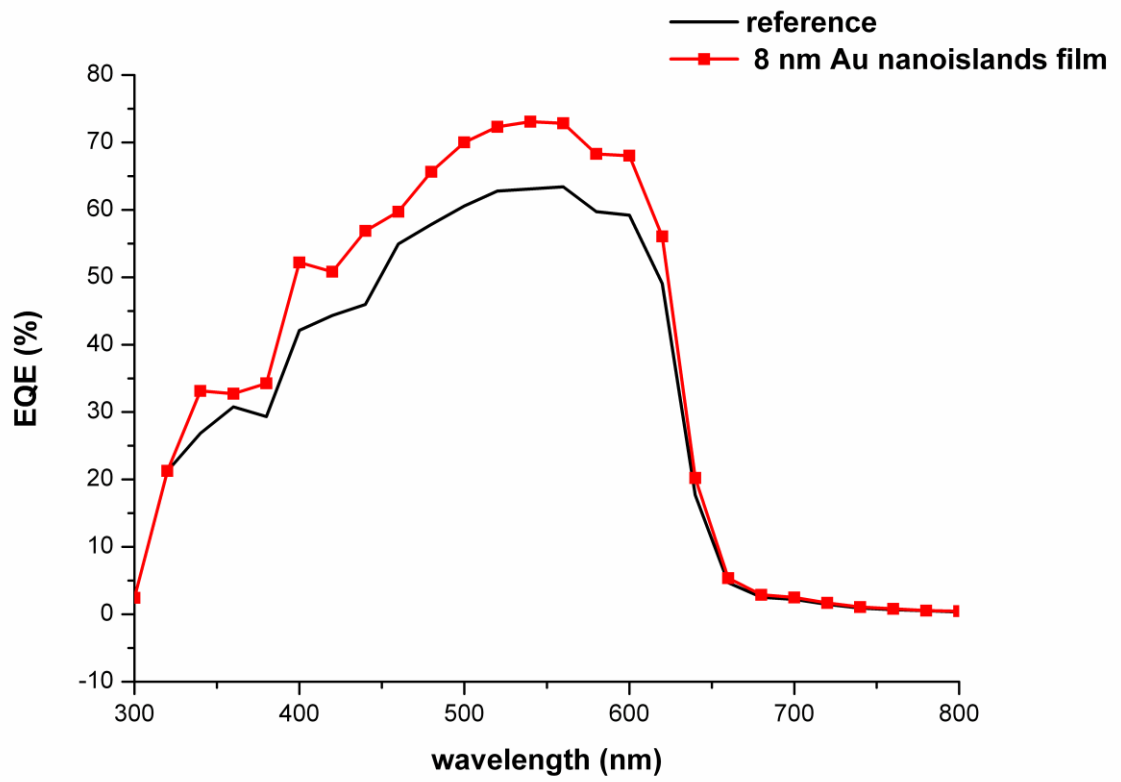


圖 3-17 金奈米島狀物薄膜 8 nm 厚時的元件外部量子效率圖。

3-3-2 在 PEDOT:PSS 層加入八面體金奈米粒子或奈米柱的電漿子有機光伏 元件性質分析

3-3-2-1 八面體金奈米粒子的電漿子有機太陽能元件性質分析

我們以水熱法合成八面體金奈米粒子，並以 30 及 50 nm 的大小參數溶於去離子水中，我們分別用 0.1、0.2、1、2、4 mg/mL 濃度的八面體金奈米粒子水溶液，與 PEDOT:PSS 溶液以體積比為 1:9 的比例摻混^[56]，作為 OPV 元件的電洞傳導層，希望藉由八面體的金奈米粒子的侷域性表面電漿子效應(Localized surface plasmon, LSP)增加光的散射(scattering)增加主動層內有效的光路徑，並把光侷限在主動層內，提升 OPV 元件的光吸收。其中我們發現以 2 mg/mL 的八面體金 NPs 水溶液濃度摻混於 PEDOT:PSS 電動傳導層中效果最好。下圖 **3-18(a)** 為元件結構示意圖。而 **(b)** 為八面體金 NPs 50 nm 摻混於 PEDOT:PSS 電動傳導層中的 TEM 影像。

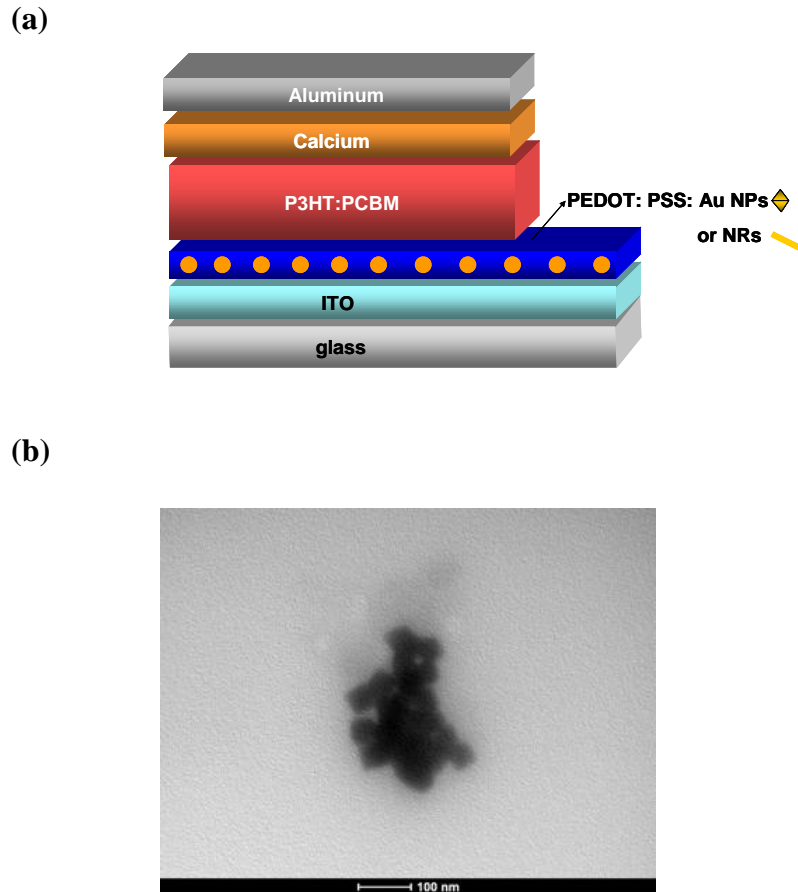


圖 3-18 (a)為在 PEDOT:PSS 層內摻入八面體金奈米粒子或金奈米柱的元件結構圖。(b)PEDOT:PSS: Au(50 nm)的 TEM 影像。

為了讓 LSP 效應影響至主動層中，我們選擇摻入八面體的金 NPs 於鄰近主動層的電洞傳導層中，想藉由 NPs 的近場效應(near-field)達到集中光(light concentration)的效果。我們可以發現圖 3-18(b)顯示八面體金 NPs 在 PEDOT 中有聚集的情形，會造成粒子或粒子對之間交互作用的局域化表面電漿子共振現象，此現象會造成粒子之間強烈的局域電場，因而增加主動層的光吸收。

為了探討八面體金 NPs 的 LSP 效應對太陽能電池元件的影響，我們將

金奈米粒子摻入 PEDOT 中進行太陽能電池元件製程，其 J - V 曲線如圖 3-19，元件特性如表 3-2 所示。可發現加入 30 nm 八面體金奈米粒子後 V_{oc} 維持不變；FF 也沒太大的變化； J_{sc} 從 9.2 mA/cm^2 稍微增加至 9.9 mA/cm^2 ，增加約 7%；光電轉換效率也從 4.02% 增加至 4.22%，約提昇 5%。而加入 50 nm 的八面體金奈米粒子後 V_{oc} 及 FF 值也相近； J_{sc} 從 9.2 mA/cm^2 稍微增加至 9.9 mA/cm^2 ；光電轉換效率提升至 4.31%，效用較 30nm 的金奈米顆粒好，我們猜測其效率的提升主要源於 J_{sc} 的增加而此與八面體金 NPs 的 LSP 效應提升主動層高分子材料的光吸收有關^{[24][53][56]}。機制有二，如圖 3-20 (a)、(b) 皆為八面體金 NPs 利用 LSP 效應使光被侷限於主動層中的示意圖，(a) 為利用 NPs 的電漿子效應造成多重光散射，使光在主動層內的有效光路徑變長，增加高分子材料吸光的機會；(b) 為八面體金奈米粒子的 LSPR 效應可激發奈米粒子周圍的近場，可增加鄰近的高分子材料吸收，並把入射的太陽光能量集中儲存起來，再以 LSP 的形式釋放出來，可幫助太陽能電池對太陽光的吸收更有效率。

圖 3-21 為不同尺寸的八面體金 NPs 摻入 PEDOT:PSS 層中的 OPV 元件的 UV-visible 吸收光譜圖，我們可以發現八面體金奈米粒子可成功的提升主動層 P3HT 的吸收，300—600 nm 區間之吸收明顯增加，尤其以 50 nm 的八面體金 NPs 提升吸光效率最好，與元件電流及效率的趨勢吻合，間接證明了八面體金 NPs 電漿子元件效率提升與金奈米粒子的

LSP 效應增加 OPV 元件主動層的吸光有關聯性，而八面體金奈米粒子 30 及 50 nm 的吸收光譜圖(圖 3-4)，其特徵峰分別為 546 及 558 nm，皆位於 300~600 nm 波段範圍內，因此我們可以假設太陽能元件效率增加的主要原因來自於八面體金奈米粒子的 LSP 效應。

圖 3-22 (a)、(b)分別為 30、50 nm 八面體金奈米粒子摻於 PEDOT:PSS 層中的電漿子元件 EQE 圖。從圖中我們可發現波長約 500 nm 左右的量子效率提升最高，與 30、50 nm 的八面體金 NPs 的 LSPR peak 546、558 nm 接近，推測為 NPs 的 LSPR 貢獻所造成的提升。此外二者所提升的量子效率差不多，與元件效率及吸收趨勢相同。



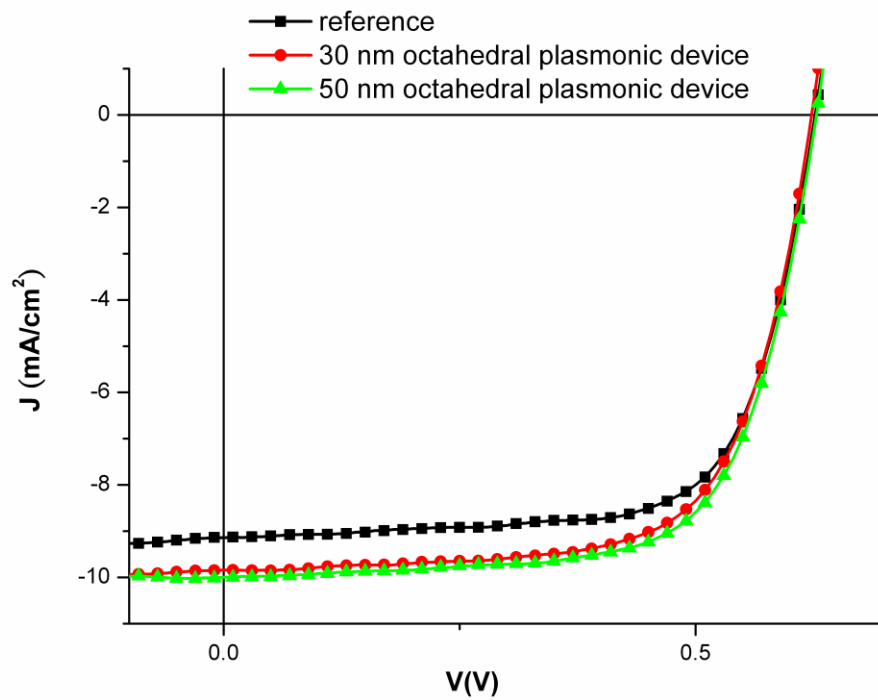


圖3-19 30、50 nm 的八面體金奈米粒子摻入PEDOT:PSS層中的電漿子元件的J-V曲線圖。Reference為無摻入金NPs的有機元件。

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
w/o Au	0.62	9.2	69.39	4.02
With 30nm NPs	0.62	9.9	69.1	4.22
With 50nm NPs	0.63	9.9	69.2	4.31

表3-2 30、50 nm的八面體金奈米粒子摻入PEDOT:PSS層中的電漿子元件特性。

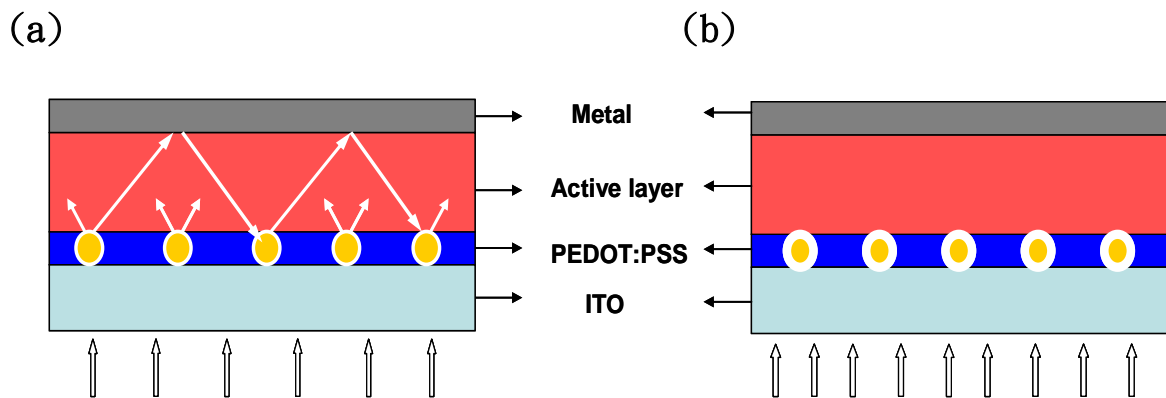


圖 3-20 為八面體金 NPs 在電漿子元件中，藉由 LSP 效應把入射光侷限在主動層中的機制圖。(a)為藉由金屬奈米粒子的電漿子效應散射入射光，增加主動層內有效的光路徑。(b)為利用金屬奈米粒子的 LSPR 效應增加粒子周圍的近場，增加主動層內的光吸收^[58]。

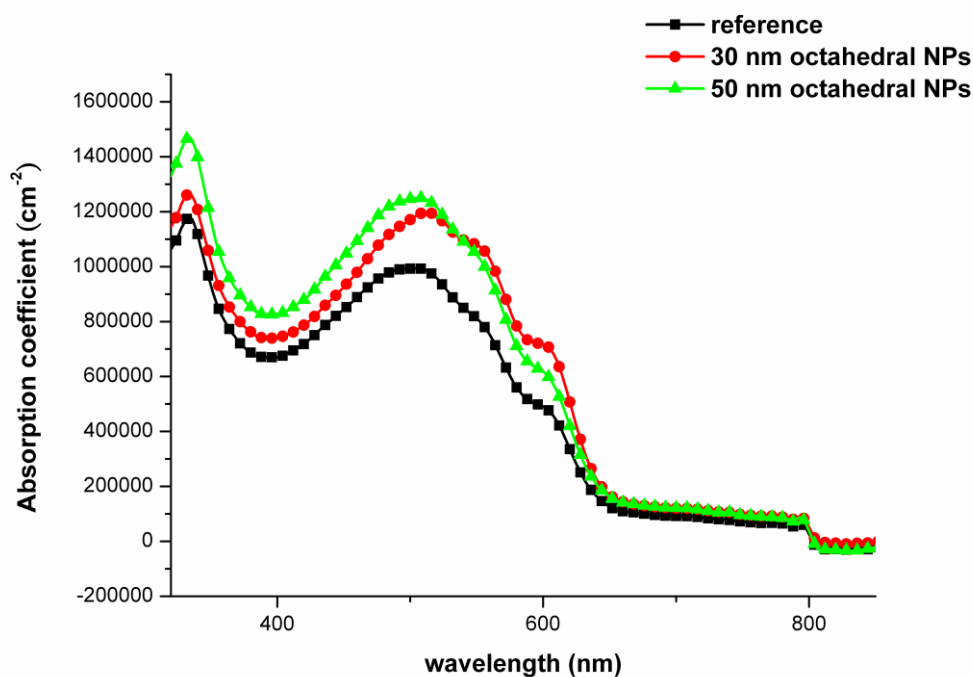


圖 3-21 30、50 nm 的八面體金 NPs 摻入 PEDOT:PSS 層內的電漿子元件 UV-visible 吸收光譜圖。

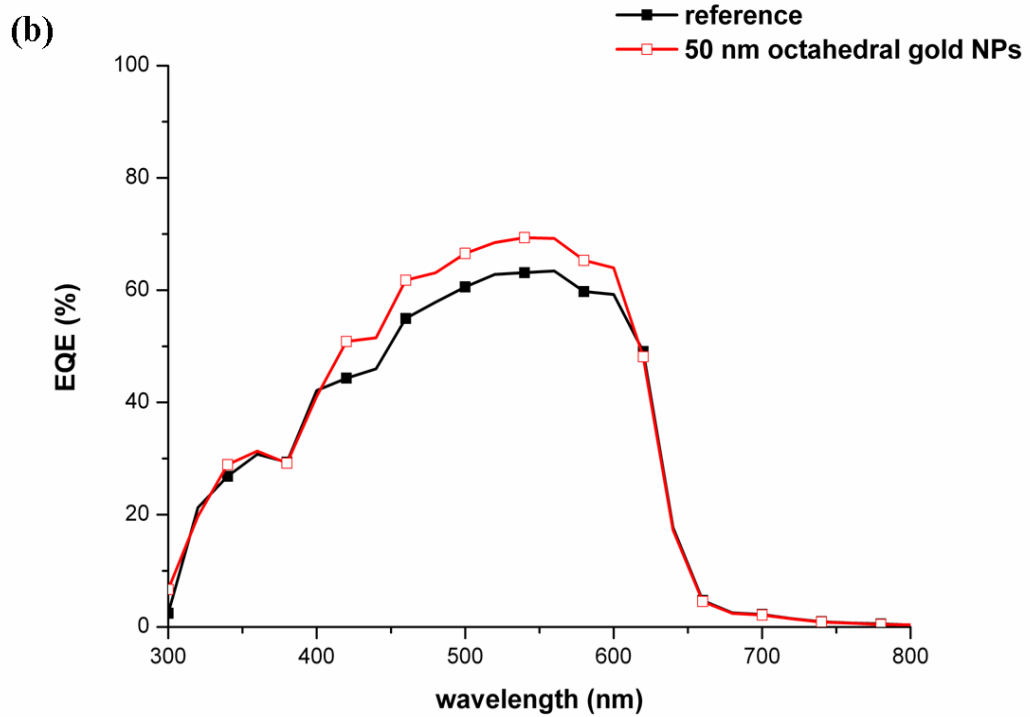
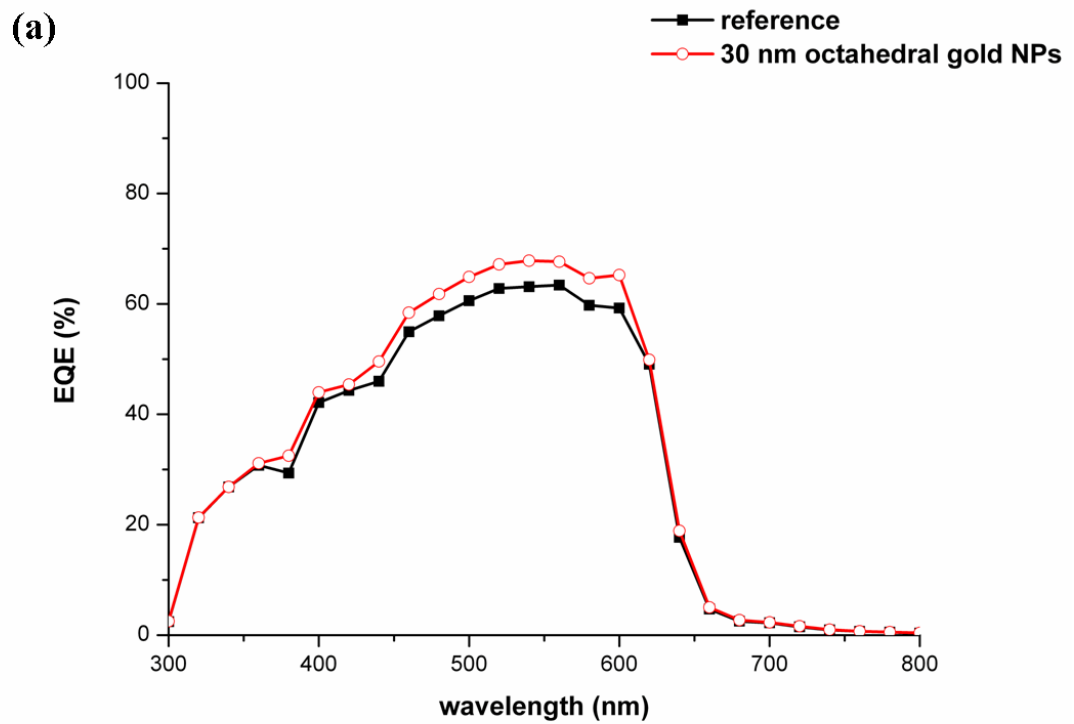


圖 3-22 (a)、(b)分別為將 30、50 nm 的八面體金奈米粒子摻入 PEDOT:PSS 層內的元件外部量子效率圖。

3-3-2-2 金奈米柱的電漿子有機太陽能元件性質分析

金屬奈米粒子的形狀與尺寸和週遭介質會影響電漿子效應的散射與增加光路徑的效果，顆粒較小的金屬奈米粒子散射效果較好，因為小的金屬奈米粒子其偶極矩會愈靠近主動層，增加其近場效應使大部分的入射光能傳導至主動層底層，而粒子的形狀為圓柱狀的散射效果較好。而在增加光路徑方面，最佳的奈米粒子形狀為半球體其次為圓柱狀^[26]。為了把電漿子的元件效率更優化，因此我們利用以三步驟晶種成長法所合成出的金奈米柱(長約 300 nm，半徑為 15 nm，AR:18~21)作為摻入 PEDOT 層中的新材料。

我們將金奈米柱分別以 1、2、5、10 mg/mL 的濃度溶於去離子水中，參考八面體金 NPs 的電漿子元件的比例以 1:9 的體積比與 PEDOT:PSS 摻混，製成有機太陽能電池元件(其主動層一樣為高分子 P3HT 與 PCBM)。圖 3-23 為以不同濃度下的金奈米柱混入 PEDOT 層中的 UV-visible 吸收光譜圖，樣品製備為洗淨的 ITO 玻璃上旋轉塗佈一層摻入金奈米柱的 PEDOT:PSS，再旋轉塗佈一層主動層。我們可以發現當奈米柱的濃度 5 mg/mL 的時候吸收最好，因此我們以此濃度作為金奈米柱 OPV 元件之參數。

圖 3-24 為以 518 nm 激發光源下所得的不同金奈米柱濃度下的元件 PL 光譜圖，518 nm 為金奈米柱短軸的吸收，從圖中我們可以發現在 5 mg/mL 下的放光強度最強，代表電子電洞再結合的機率愈高，進而證明出自由載子密度最高造成再結合的機率愈大，而較高的自由載子的密度也歸因於

exciton 的量愈多，光吸收越好^[58]，因此我們以 5 mg/mL 的金奈米柱濃度為最佳的實驗參數。

圖 3-25 為金奈米柱以 5 mg/mL 水溶液摻混於 PEDOT:PSS 的 TEM 影像。為了比較 PEDOT 層內摻入金奈米柱的電漿子元件與摻入八面體金 NPs 的元件電性以及 $J-V$ 曲線上的差異，我們將結果統整於圖 3-26 及表 3-3。可發現金奈米柱對太陽能電池元件並沒有明顯的幫助，其結果與標準元件相比 V_{oc} 維持不變，電流稍微增加至 9.7 mA/cm^2 ，而 FF 降 68.7%，能量轉換效率為 4.13%，與標準片的 4.02% 只增加了約 3%，比摻入八面體金 NPs 的元件效果還差。量測 UV-visible 光譜圖(圖 3-27)發現，金奈米柱幫助高分子材料的吸光效果不如預期好，與八面體金奈米粒子的電漿子元件相比吸光強度少了約 8%，我們猜測為對 OPV 放入 PEDOT 層內的奈米結構而言，金奈米柱的尺寸太大，因此影響到主動層的吸光，雖然金奈米柱的電漿子效應能幫助吸光，但是電漿子效應遠不及尺寸太大的問題。

由圖 3-28 EQE 光譜圖中發現，在 500 nm 左右的量子效率提升最多，而金 NRs 的短軸 LSPR peak 在 510 nm 處(圖 3-9)，兩者非常相近，推斷為 LSPR 效應影響的結果。

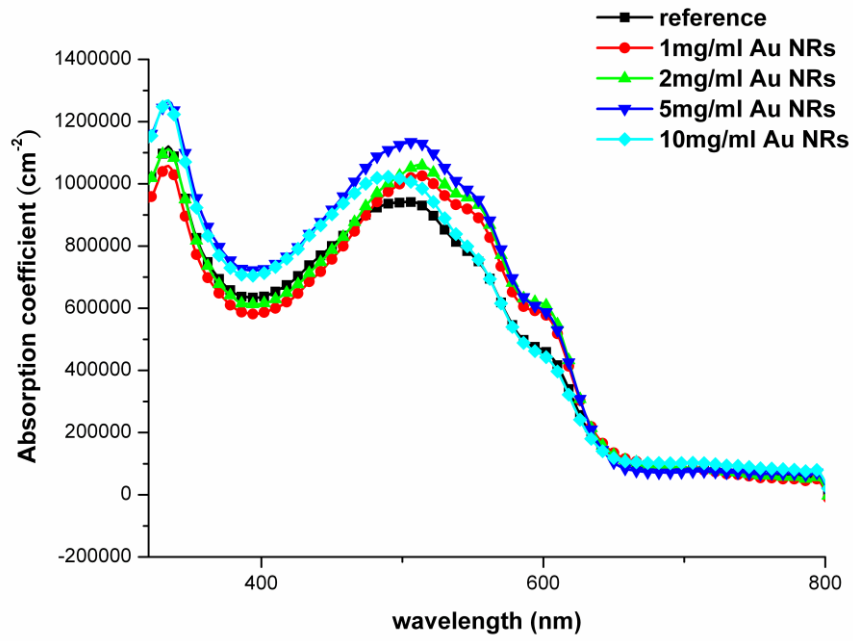


圖 3-23 不同濃度的金奈米柱有機電漿子元件 UV-visible 吸收光譜圖。

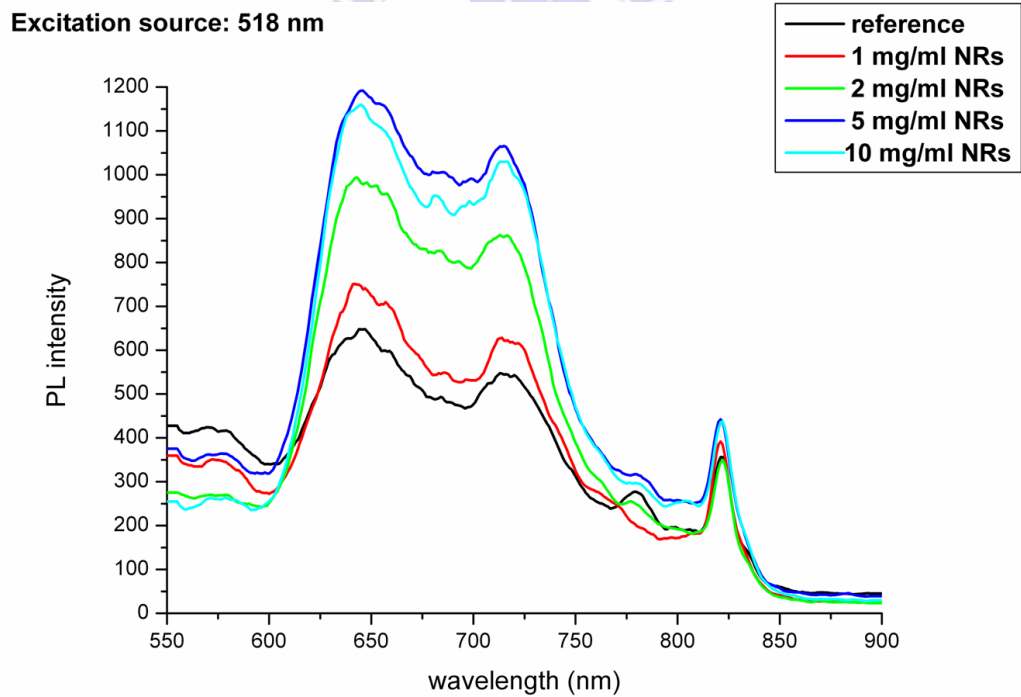


圖 3-24 不同金奈米柱濃度(1、2、5、10 mg/mL)下的電漿子元件 PL 光譜

圖。

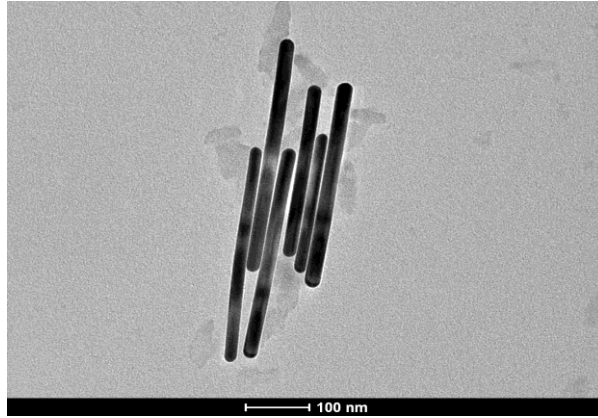


圖 3-25 金奈米柱以 5 mg/mL 水溶液摻混於 PEDOT:PSS 的 TEM 影像。

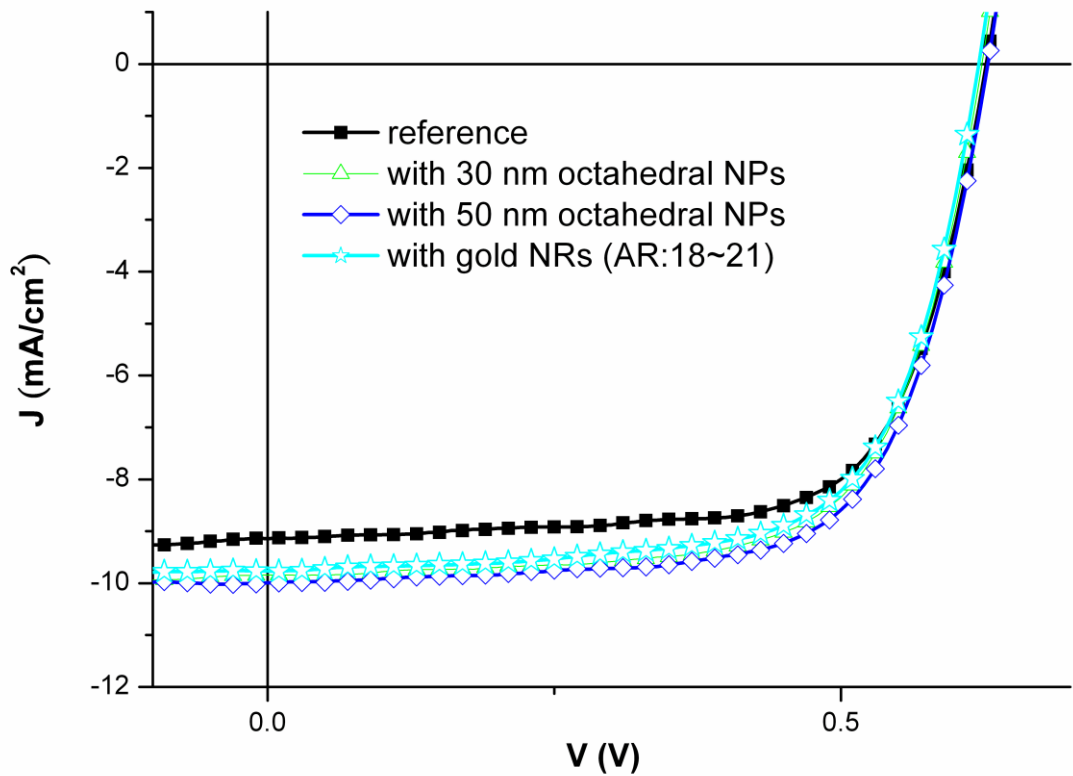


圖 3-26 金奈米柱與八面體金奈米粒子摻入電動傳導層 PEDOT:PSS 的電漿子元件的 J - V 曲線。

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
w/o Au	0.62	9.2	69.4	4.02
With 30nm NPs	0.62	9.9	69.1	4.22
With 50nm NPs	0.63	9.9	69.2	4.31
With Au NRs	0.62	9.7	68.7	4.13

表3-3 金奈米柱及八面體金奈米粒子的有機電漿子元件特性。

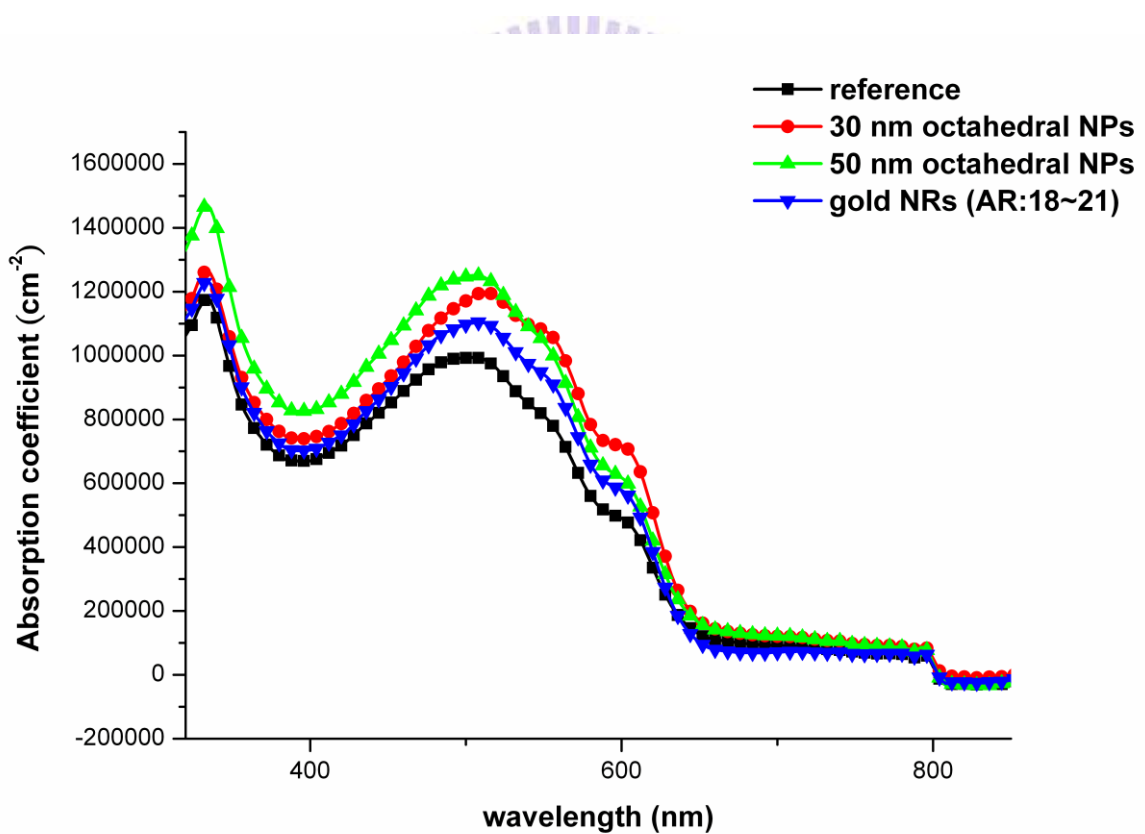


圖 3-27 金奈米柱與八面體金奈米粒子 30 及 50 nm 的電漿子元件

UV-visible 光譜圖。

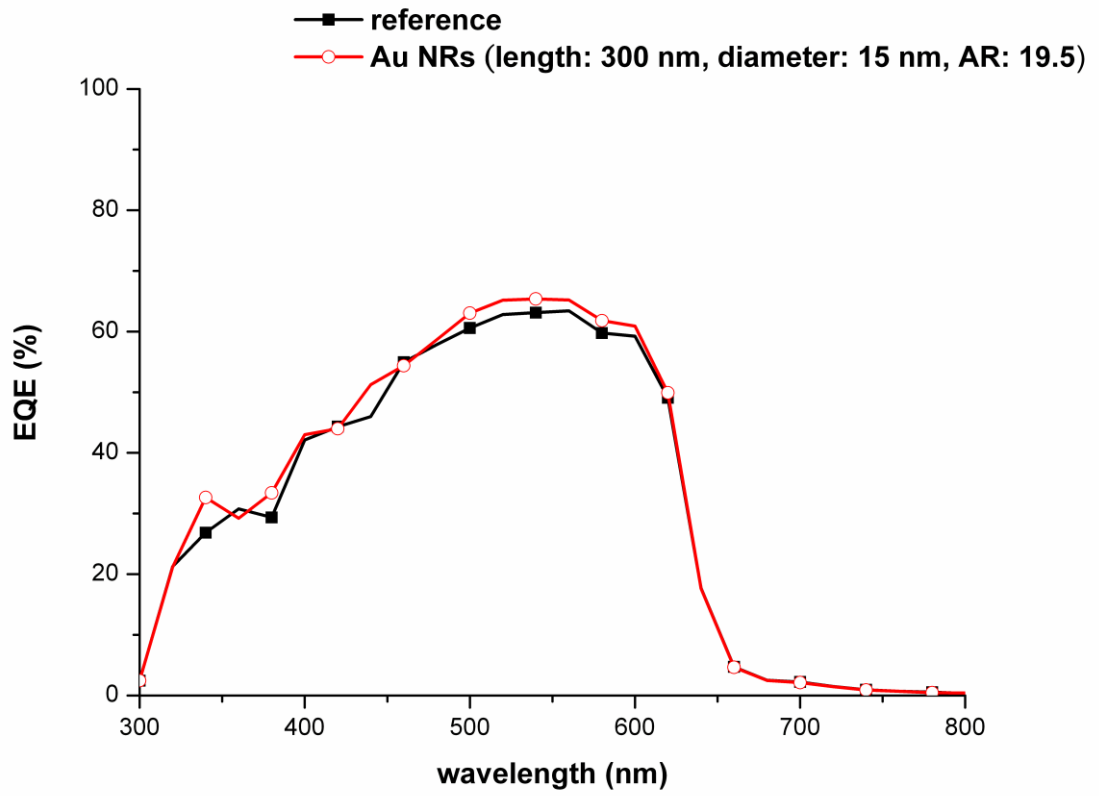


圖 3-28 金 NRs (length: 300 nm, diameter: 15 nm, AR: 19.5) 摻入 PEDOT:PSS 層內的電漿子元件外部量子效率圖。

3-3-3 雙層金奈米結構(金奈米島狀物薄膜與 PEDOT:PSS: Au)的電漿子有機太陽能電池性質分析

使用前節討論所得的最佳參數，我們在元件的主動層上蒸鍍 8 nm 厚的金奈米島狀物，並在電動傳導層內分別摻入八面體金 NPs 30、50 nm，以及金奈米柱(AR:18~21)，元件結構如圖 3-29。我們期望能藉由上下兩層金奈米結構的電漿子效應，讓入射光充分的被主動層內吸收，使有效光路徑更長。首先，光在進入 PEDOT: Au 層時，金奈米結構 LSPR 的近場效應能增加高分子材料的光吸收，另外也會造成光的散射使有效光路徑增加，提升主動層內對光子的吸收機會，而當穿透於主動層的入射光來到金奈米島狀物薄膜時又可被在散射回去，成功的把入射光 trap 在主動層內^[56,59,60,61]。

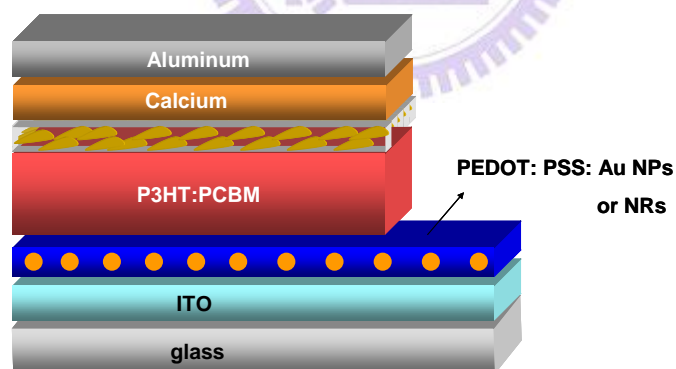


圖 3-29 PEDOT:PSS: Au NRs or NPs(八面體金奈米粒子)並在主動層上蒸鍍一層金奈米島狀物薄膜的電漿子 OPV 元件結構圖。

元件特性如圖 3-30 *J-V* 曲線以及表 3-4。圖 3-30(a)、(b)、(c)分別為

PEDOT:Au、金奈米島狀物、PEDOT:Au 並在主動層上蒸鍍金奈米島狀物(雙層金奈米結構)的電漿子元件的 J - V 曲線。(d)為三種雙層金奈米結構與金奈米島狀物以及不加任何金奈米結構的元件 J - V 曲線。元件特性數值可分別參照表 3-4(a)、(b)、(c)、(d)。發現加入兩層金奈米結構的元件效率皆較高，電流都有明顯的提升，以圖 3-30(a)、(b)以及表 3-4(a)、(b)在 PEDOT:PSS 層中摻入 Au 30 nm octahedral NPs 並在主動層上蒸鍍 nanoislands film 為例，相較於 reference (標準 P3HT 元件)， J_{sc} 明顯的從 9.2 mA/cm^2 提升至 11.2 mA/cm^2 ，約增加 21.6%。而 PCE 從 4.02% 提升至 4.81%，增加約 19.6%。而在 PEDOT 層中摻入 Au 50 nm octahedral NPs 並在主動層上蒸鍍 nanoislands film 的電漿子元件，其 J_{sc} 明顯的從 9.2 mA/cm^2 提升至 11.6 mA/cm^2 ，約增加 26.3%。而 PCE 從 4.02% 提升至 4.84%，增加約 20.4%。而以圖 3-30(c)及表 3-4(c)在 PEDOT 層中摻入 Au NRs 並在主動層上蒸鍍 nanoislands film 的電漿子元件，其 J_{sc} 從 9.2 mA/cm^2 提升至 11 mA/cm^2 ，約增加 19.2%。而 PCE 從 4.02% 提升至 4.76%，增加約 18.4%。在圖 3-30(d)及表(d)中，我們得知雙層金奈米結構元件中以 PEDOT:PSS:Au NPs(50 nm)+ nanoislands 的元件效率及電流最佳。所有元件的 V_{oc} 皆在 0.62~0.64 V 範圍內，由此可知元件效率提升的主要原因在於電流的增加。而電流的增加我們推測為光吸收變強所造成的，因此我們將元件測 UV-visible，並算得各元件的吸收係數光譜圖，如圖 3-31。

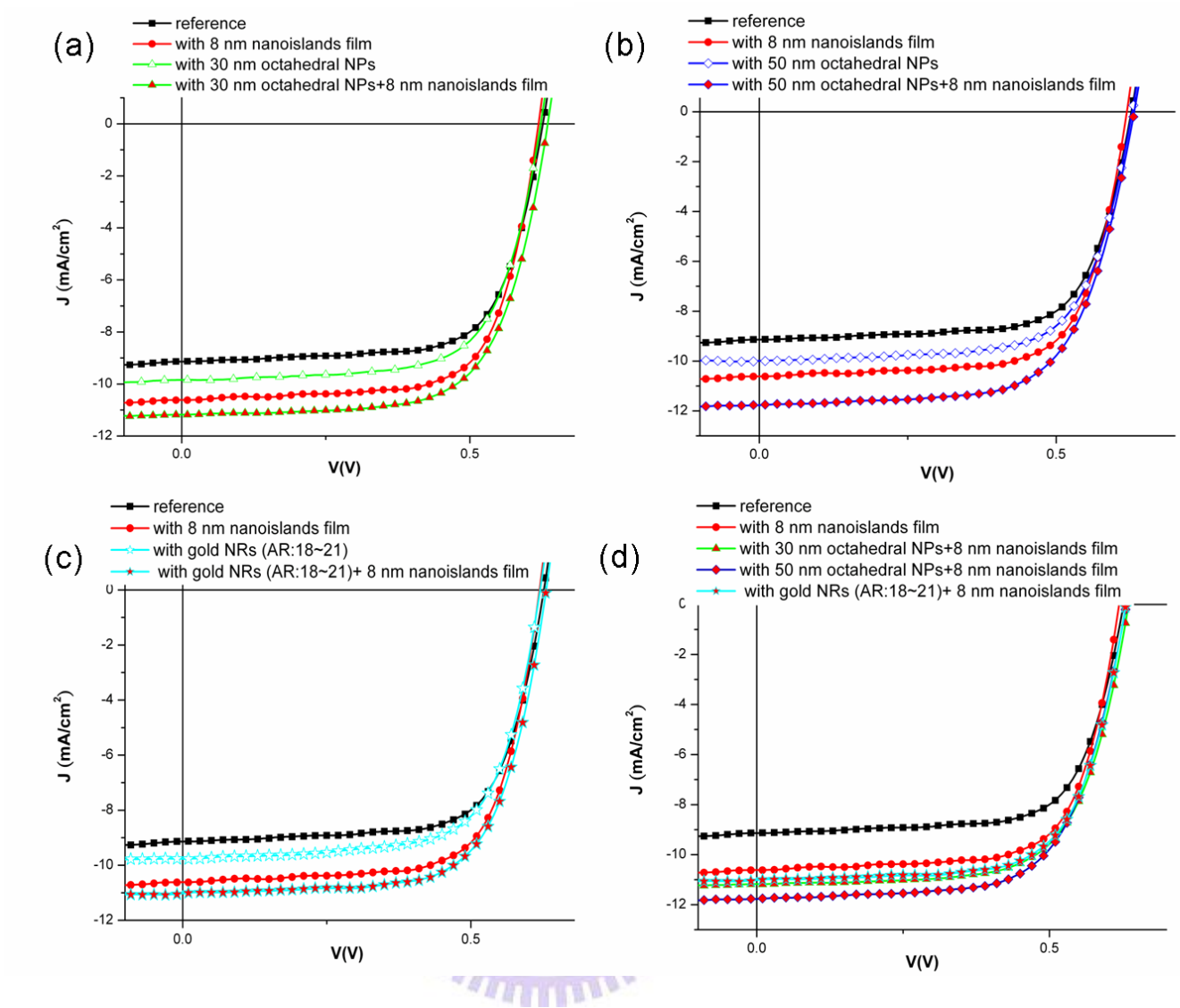


圖 3-30 為金奈米結構摻混 PEDOT:PSS 層、金奈米島狀物薄膜、蒸鍍金奈米島狀物又摻混金奈米結構於 PEDOT:PSS 層(雙層金奈米結構)的電漿子元件 J - V 曲線。(a)、(b)為在 PEDOT:PSS 層中摻混 Au NPs(30、50 nm octahedral Au NPs) (c)為摻混金奈米柱 (AR:18~21)。(d)為摻混各個金奈米結構(30、50 gold NPs 及 gold NRs)又蒸鍍金奈米島狀物薄膜的雙層電漿子元件以及金奈米島狀物元件和 reference 的 J - V 曲線比較圖。

(a)

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
w/o Au	0.62	9.2	69.4	4.02
With Au film(8 nm)	0.62	10.6	71	4.65
With 30 nm NPs	0.62	9.9	69.1	4.22
With 30 nm NPs+Au film(8 nm)	0.64	11.2	67	4.81

(b)

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
w/o Au	0.62	9.2	69.4	4.02
With Au film(8 nm)	0.62	10.6	71	4.65
With 50nm NPs	0.63	9.9	69.2	4.31
With 50 nm NPs+Au film(8 nm)	0.63	11.6	66.6	4.84

(c)

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
w/o Au	0.62	9.2	69.4	4.02
With Au film(8 nm)	0.62	10.6	71	4.65
With Au NRs	0.62	9.7	68.7	4.13
With Au NRs+Au film(8 nm)	0.63	11	68.8	4.76

(d)

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
w/o Au	0.62	9.2	69.4	4.02
With Au film(8 nm)	0.62	10.6	71	4.65
With 30nm NPs + Au film (8 nm)	0.64	11.2	67	4.81
With 50 nm NPs +Au film (8 nm)	0.63	11.6	66.6	4.84
With Au NRs + Au film (8 nm)	0.63	11	68.8	4.76

表 3-4 (a)、(b)、(c)、(d)為參照圖 3-30(a)、(b)、(c)、(d)J-V 曲線的元素特性表。

圖 3-31 分別為 PEDOT:PSS: Au、金奈米島狀物、PEDOT:PSS: Au 並在主動層上蒸鍍金奈米島狀物的電漿子元件 UV-visible 圖。我們從圖 3-30(a)、(b)發現有兩層金奈米結構的 OPV 元件吸收最好，再來是只有金奈米島狀物的，其次是將金奈米結構摻於 PEDOT 層的。此趨勢說明了加入兩層金的元件其電漿子效應確實有加乘的效果，且相較於 reference 的吸收，吸收光波長的範圍明顯變寬、強度也變強，其中 800 nm 左右的寬廣吸收峰為金奈米島狀物所造成的，其 LSPR peak 為 812 nm (圖 3-11)，很明顯的發現其吸收峰較只有金奈米島狀物的較高，猜測由於金奈米粒子在摻混於 PEDOT 層內時，NPs 會有聚集的現象，使粒子間發生反應，產生電漿耦合的現象使吸收峰紅位移，提升紅外光區波段的吸收而達到兩種 LSPR 效應混合的加乘結果。但在圖(c)中發現在 PEDOT 層摻入金奈米柱及在主動層上蒸鍍金奈米島狀物薄膜元件其吸光效果在紅外光區稍差於只有金奈米島狀物的元件，但在可見光範圍的部分兩層金奈米結構的電漿子元件吸光還是有加乘的效果。圖(d)是各個金奈米結構(30、50 nm 八面體金奈米粒子以及金奈米柱)分別摻入 PEDOT:PSS 層並蒸鍍金奈米島狀物的元件吸收光譜比較，很明顯的發現 50 nm 的八面體金 NPs 的元件吸收能力最佳，其次為 30 nm。相較於八面體金 NPs，金 NRs 提升吸收能力較弱，猜測原因是金奈米柱的長 300 nm，直徑 15 nm，雖然為長柱狀但尺寸太大，LSPR 所引發的光散射效應較弱，因此效果不及八面體金 NPs。

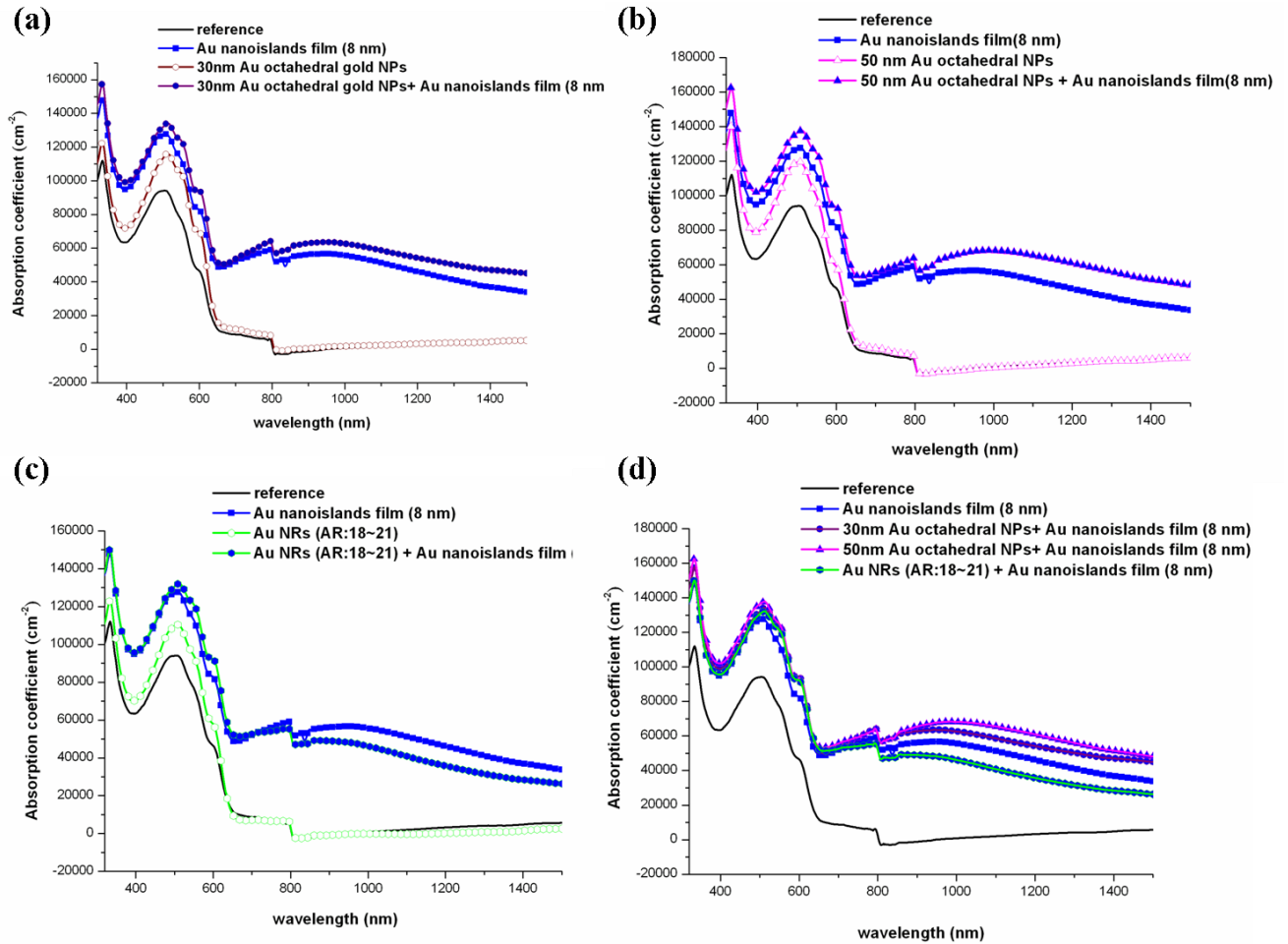


圖 3-31 為金奈米結構摻混 PEDOT:PSS 層、金奈米島狀物薄膜、蒸鍍金奈米島狀物又摻混金奈米結構於 PEDOT:PSS 層的電漿子元件 UV-visible 光譜圖。(a)、(b)分別為在 PEDOT:PSS 層內摻混 30、50 nm 的八面體金 NPs。(c)為摻混金奈米柱 (AR:18~21)。(d)為摻混各個金奈米結構(30、50 gold NPs 及 gold NRs)又蒸鍍金奈米島狀物薄膜的電漿子元件 UV-visible 光譜圖。

圖 3-32(a)、(b)、(c)為 PEDOT:PSS: Au、金奈米島狀物薄膜、兩層金奈米結構的電漿子元件 EQE 圖。發現兩層金的有機太陽能元件 EQE 效率最高，主要效率提升波段為 450~550 nm 可見光區，由此可知奈米島狀物在 800

nm 左右的紅外光吸收對 P3HT 材料並無貢獻，但在可見光區的部分確有明顯提升，使量子效率增加。電漿子元件 EQE 大小為：雙層金奈米結構元件 > 金奈米島狀物元件 > 金奈米結構摻於 PEDOT:PSS 層元件 > 無任何金奈米結構的 P3HT 元件。此趨勢與 UV-visible 光譜圖相同，進而證明了光電流的增加原因為金奈米結構的 LSPR 效應影響所致，而雙層金奈米結構的 LSPR 效應會互相加乘，使元件吸光能力提升更多，電流更高，效率愈好。圖 3-32 (d) 為所有電漿子元件的 EQE 比較，我們發現最高的為 Au 50 nm octahedral NPs 摻於 PEDOT:PSS 層中並在主動層蒸鍍金奈米島狀物的雙層金奈米結構元件，此結果與 PCE 和 UV-visible 的吸收結果相同。



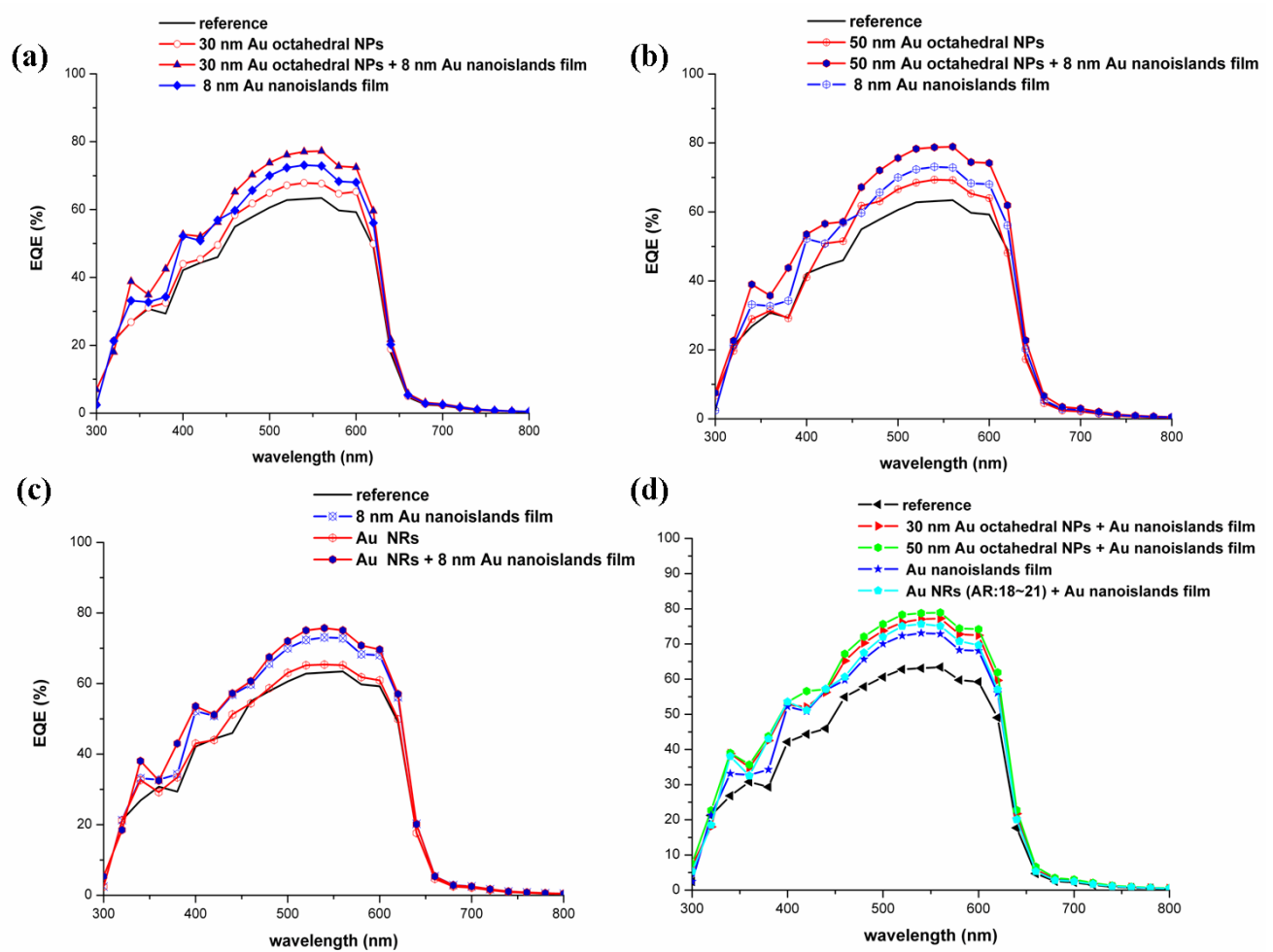


圖 3-32(a)、(b)、(c) 為金奈米結構(30、50 nm 的八面體金 NP 和金奈米柱 (AR:18~21)) 摻混於 PEDOT:PSS 層、金奈米島狀物薄膜、蒸鍍金奈米島狀物又摻混金奈米結構於 PEDOT:PSS 層的電漿子元件的 EQE 效率圖。(d) 為各雙層金奈米結構與金奈米島狀物電漿子元件的 EQE 效率圖。

第四章 結論

本論文成功利用水熱法以及三步驟晶種成長法合成出 30、50 nm 的八面體金奈米粒子以及長約 300 nm，直徑約 15 nm 的金奈米柱，並利用 TEM、SEM 和 UV-visible 儀器鑑定其形狀大小及各個金奈米結構的 LSPR peak，製備出具有 LSPR 特性的金奈米結構材料。我們設計出三種有機電漿子元件，藉由金奈米材料特殊的 LSPR 效應來提升 P3HT:PCBM 的元件效率。

將上述所合成出的金奈米結構摻入太陽能電池的 PEDOT:PSS 層中，製作出第一種有機電漿子元件，其中成果最佳的為 50 nm 的八面體金奈米粒子元件，其結果相較於未摻入金奈米結構的元件(reference, V_{oc} : 0.62 V, J_{sc} : 9.21 mA/cm², FF: 69.39 %, PCE: 4.02 %), V_{oc} 為 0.63 V, J_{sc} 為 9.89 mA/cm², 增加約 7 %, FF 為 69.22 %, PCE 為 4.31 %, 增加了約 7 %。金奈米結構摻於 PEDOT:PSS 層中的 LSPR 效應雖有提升光電流及效率，但成果並不明顯。

第二種有機電漿子元件為在主動層(P3HT:PCBM)與陰極之間蒸鍍一層 8 nm 厚的金奈米島狀物薄膜，其元件特性相較於 reference， V_{oc} 維持不變為 0.62 V, J_{sc} 從 9.21 mA/cm² 提升至 10.58 mA/cm² (約 15 %), FF 為 70.95 %, PCE 從 4.02 % 提升至 4.65 % (約 15.7 %), 顯示出金奈米島狀物的 LSPR 效應提升元件的吸光效果較第一種有機電漿子元件的好。

第三種有機電漿子元件結構結合了第一種在 PEDOT:PSS 層中摻雜金奈米結構以及第二種在主動層與鈣鋁電極間蒸鍍一層金奈米島狀物的雙層金

奈米結構有機太陽能電池元件。此元件的效率較前兩種的高，推測雙層金奈米結構能將入射光成功的 trap 在主動層中，增加主動層內的有效光路徑，提升 P3HT 對光子的吸收。在第三種有機電漿子元件結構中以摻雜 50 nm 的八面體金奈米粒子於 PEDOT 層中的效果最好， V_{oc} 為 0.63， J_{sc} 提升至 11.63 mA/cm^2 ，增加約 26.3%，FF 為 66.61%，PCE 提升至 4.84%，增加約 20.4%。

經實驗結果，我們成功的混合了兩種 LSPR 效應(來自摻雜於 PEDOT:PSS 層中的金奈米結構與主動層上的金奈米島狀物)於有機太陽能電池中，增加了 P3HT 在可見光區的吸收，進而提升元件的電流以及效率。未來我們可將此方法運用於其他高分子材料或是可撓性的太陽能電池中，藉由金屬奈米結構的 LSPR 效應，提升主動層材料吸光的能力而達到更理想較輕薄的元件製程。

參考文獻

- [1] (Energy Technology Perspective 2009)
http://www.iea.org/weo/index_chinese.asp
- [2] E. H. Sargent, *Nature Photonics*. **2009**, 3, 325.
- [3] J. Rostalski, D. Meissner, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. **2000**, 61, 87 .
- [4] 雷永泉，*新能源材料*，新文京出版社 (2004)
- [5] 許國財，*奈米複合材料*，五南出版社 (2004)
- [6] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48, 183.
- [7] G. Yu, K. Pakbaz, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, 64, 3422.
- [8] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, *Science*. **1995**, 270, 1789 .
- [9] P. Peumans, V. Bulovic', and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 76, 2650.
- [10] J. Xue, B. P. Rand, S. Uchida, and S. R. Forrest, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 17, 66.
- [11] G. Li, V. Shrotriya, J. S. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, and Y. Yang, *Nat. Mater.* **2005**, 4, 864.
- [12] M. R. Reyes, K. Kim, and D. L. Carroll, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 083506.
- [13] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, and A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 1617.
- [14] J. Y. Kim, S. H. Kim, H. H. Lee, K. Lee, W. Ma, X. Gong, and A. J. Heeger, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 572.
- [15] J. Y. Kim, K. Lee, N.E. Coates, D. Moses, T.-Q. Nguyen, M. Dante and A.J. Heeger, *Science*. **2007**, 317 , 222.
- [16] M . Pope, C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers* 2nd edn (New York:Oxford University Press) . **1999**.
- [17] C. Deibel, V. Dyakonov, *Rep. Prog. Phys.* **2010**, 73, 096401.
- [18] C. J. Ko, *Ph. D. Thesis*. **2008**.

- [19] 曹茂盛， 奈米材料導論，學富文化出版社 (2002)
- [20] Emil Roduner, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35,583.
- [21] H. Raether, *Surface Plasmons* (Springer , New York). **1988**.
- [22] A. V. Zayats, I. I. Smolyaninov, A. A. Maradudin, *Phys. Reports.* **2005**, 408, 131 .
- [23] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G.. C. Schatz, *J. Phys. Chem.* **2003** , 107, 668.
- [24] S. Link and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem.* **1999**, 103,4212-4217.
- [25] P. N.Prasad, J. Wiley, Sons, *Nanophotonics. B.* **2004**.
- [26] W. L. Barnes, A. Dereux, T. W. Ebbesen, *Nature.* **2003**, 424, 824.
- [27] Raether, H. *Surface Plasmons. B,* **1988**.
- [28] S. A. Maier, H. A. Atwater, *J.Appl. Phys.* **2005**, 98, 011101.
- [29] J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz, and S. Schultz, *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 6755.
- [30] J. P. Kottmann, *Phys. Rev. B.* **2001**, 64, 235402.
- [31] 吳民耀、劉威志，表面電漿子理論與模擬，物理雙月刊廿八卷二期 (2006)
- [32] K. R. Catchpole, A. Polman, *Opt. Express.* **2008**, 16, 21793.
- [33] H. A. Atwater A. Polman, *Nature Materials.* **2010**, 9, 205
- [34] P. Peumans, A. Yakimov, S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.* **2003**, 93, 3693.
- [35] J. Nelson, J. Kirkpatrick, P. Ravirajan, *Phys. Rev. B.* **2004**, 69, 035337.
- [36] C. C. Chang, H. L. Wu, C. H. Kuo, M. H. Huang, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 7570.
- [37] A. Gole, C. J. Murphy, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 3633.
- [38] B. D. Busbee, S. O. Obare, C. J. Murphy, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 414.
- [39] H. Y. Wu, H. C. Chu, T. J. Kuo, C. L. Kuo, M. H. Huang, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 6447.
- [40] H. C. Chu, C. H. Kuo, M. H. Huang, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 808.

- [41] J. Gao, C.M. Bender, C.J. Murphy, *Langmuir*. **2003**, 19, 9065.
- [42] J. P´erez-Juste, L.M. Liz-Marz´an, S. Carnie, D.Y.C. Chan, P. Mulvaney,
Adv. Funct. Mater. **2004**, 14, 571.
- [43] J. P. Juste, I. P. Santos, L. M. L. Marzan, P. Mulvaney, *Coordination Chem. Rev.*
2005, 249, 1870.
- [44] B. Nikoobakht, Z.L. Wang, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B.* **2002**, 104, 8635.
- [45] A. Brioude, X. C. Jiang, M. P. Pileni, *J. Phys. Chem. B.* **2005**, 109, 13138.
- [46] S. Eustis, M. A. El-Sayed, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 209.
- [47] A. N. Shipway, E. Katz, I. Willner, *Chem. Phys. Chem.* **2000**, 1, 18.
- [48] E. Hutter, J. H. Fendler, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 1685.
- [49] T. Okamoto, I. Yamaguchi, T. Kobayashi, *Opt. Lett.* **2000**, 25, 372.
- [50] A. Doron, E. Katz, I. Willner, *Langmuir*. **1995**, 11, 1313.
- [51] K. C. Grabar, P. C. Smith, M. D. Musick, J. A. Davis, D. G. Walter, M. A.
Jackson, A. P. Guthrie, M. J. Natan, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1148.
- [52] S. W. Kennerly, J. W. Little, R. J. Warmack, T. L. Ferrell, *Phys. Rev. B.* **1984**,
29, 2926.
- [53] R. Chauvaux, A. Meessen, *Thin Solid Films.* **1979**, 62, 125.
- [54] R. J. Warmack, S. L. Humphrey, *Phys. Rev. B.* **1986**, 34, 2246.
- [55] J. Yang, J. You, C. C. Chen, W. C. Hsu, H. R. Tan, X. W. Zhang, Z. Hong, Y.
Yang, *Acs. Nano.* **2011**, 5, 6210.
- [56] X. Li, W. c. H. Choy, L. Huo, F. Xie, W. E. I. Sha, B. Ding, X. Guo, Y. F. Li, J.
You, Y. Yang, *Adv. Mater.* **2012**, DOI:10.1002/adma.201200120.
- [57] P. Anger, P. Bharadwaj, L. Novotny, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 96, 112002.
- [58] J. L. Wu, F. C. Chen, Y. S. Hsiao, F. C. Chien, P. Chen, C. H. Kuo, M. H. Huang, C. S.
Hsu, *Acs. Nano.* **2011**, 959.
- [59] D. H. Wang, D. Y. Kim, K. W. Choi, J. H. Seo, S. H. Im, J. H. Park, O. O. Park, A. J.

Heeger, *Angew. Chem.* **2011**, 50, 1.

[60] D. H. Wang, K. H. Park, J. H. Seo, J. Seifter, J. H. Jeon, J. K. Kim, J. H. Park, O. O. Park,

A. J. Heeger, *Adv. Energy. Mater.* **2011**, DOI:10.1002/aenm.20110034.

[61] C. H. Kim, S. H. Cha, S. C. Kim, M. Song, J. Lee, W. S. Shin, S. J. Moon, J. H. Bahng,

N. A. Kotov, S. H. Jin, *Acs. Nano.* **2011**, 5, 3319.

