

國立交通大學
照明與能源光電研究所

碩 士 論 文

氧化鋅奈米柱陣列之製備及其在混成式光電元件
與液晶配向之應用

Preparation of Zinc Oxide Nanorod Arrays for Applications in
Hybrid Optoelectronic Devices and Liquid Crystal Alignments

研究生：陳維勝

Wei-Sheng Chen

指導教授：楊勝雄 博士 Dr. Sheng-Hsiung Yang

中 華 民 國 一 百 零 二 年 七 月

氧化鋅奈米柱陣列之製備及其在混成式光電元件

與液晶配向之應用

Preparation of Zinc Oxide Nanorod Arrays for Applications in
Hybrid Optoelectronic Devices and Liquid Crystal Alignments

研究生：陳維勝

Student：Wei-Sheng Chen

指導教授：楊勝雄 博士

Advisor：Dr. Sheng-Hsiung Yang

國立交通大學

照明與能源光電研究所

碩士論文

A Thesis

Submitted to Institute of Lighting and Energy Photonics

College of Photonics

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in Lighting and Energy Photonics

July 2013

Tainan, Taiwan, Republic of China

中華民國一零二年七月

氧化鋅奈米柱陣列之製備及其在混成式光電元件與 液晶配向之應用

研究生：陳維勝

指導教授：楊勝雄 博士

國立交通大學

照明與能源光電研究所碩士班

摘要

本研究之目的為使用水熱法製備 ZnO 奈米柱陣列，並以其建構混成式光電元件。本研究分為三個部分，第一部分為製備二種晶種層厚度分別為 20 nm 或 48 nm，探究表面形貌與光學特性，再觀測其厚度對於 ZnO 奈米柱陣列成長之影響。實驗上控制 ZnO 奈米柱成長時間為 20、30 及 45 分鐘，形成之 ZnO 奈米柱長度分別為 150、200 及 300 nm，直徑則為 15-50 nm。所有 ZnO 奈米柱於可見光光波段之穿透率均大於 80%，適合應用於光電元件。

於第二部分中，發光高分子 DP6-PPV、MEH-PPV 塗佈於 ZnO 奈米柱陣列基板，以探討 ZnO 奈米柱結構對高分子光學特性之影響。實驗觀測到 DP6-PPV 之螢光量子效率因 ZnO 奈米柱結構的導入而增強；DP6-PPV 及 MEH-PPV 之吸收與螢光放射峰值有藍位移的現象，且

DP6-PPV 之吸收峰寬大幅減少。上述現象推論為 DP6-PPV 在 ZnO 奈米柱結構之堆疊性較平面基板下降，消彌部分薄膜態原有能階躍遷，得以減少吸收峰寬。

於第三部分中，建構結構為 ITO/ZnO-rod/P1-BF₄/MEH-PPV/PEDOT/Au 之倒置式高分子發光元件，以 ZnO 奈米柱結構做為電子傳輸層、P1-BF₄ 作為潤濕劑、MEH-PPV 作為發光層。最佳元件效果為使用晶種厚度 48 nm、長度 300 nm 之 ZnO 奈米柱，其元件之驅動電壓、最大亮度及最高效率各為 4.2 V、4062 cd/m² 及 0.57 cd/A (Run 1) 或 6 V、6791 cd/m² 及 0.30 cd/A (Run 2)。相較於 50 nm ZnO 薄膜層製作之元件，以 ZnO 奈米柱製作之元件效率或亮度顯得較佳，說明 ZnO 奈米柱結構能夠提升發光元件之表現。

本研究亦利用 ZnO 奈米柱陣列作為液晶盒之配向層，建構垂直排列模式，於暗態其具備液晶配向特性，證實 ZnO 奈米柱陣列能夠應用於液晶之配向。

Preparation of Zinc Oxide Nanorod Arrays for Applications in Hybrid Optoelectronic Devices and Liquid Crystal Alignments

Student: Wei-Sheng Chen

Advisor: Dr. Sheng-Hsiung Yang

Institute of Lighting and Energy Photonics
National Chiao Tung University

Abstract

The goal of this research is aimed to prepare ZnO nanorod arrays by hydro-thermal method for construction of hybrid opto-electronic devices. This research is divided into three parts. In the first part, two seed layers with different thickness of 20 or 48 nm were prepared to investigate their surface morphologies and optical properties. The influence of thickness of seed layers on ZnO growth was then discussed. The growth time of ZnO nanorod arrays was experimentally controlled to be 20, 30, and 45 min, and the lengths of formed ZnO nanorod arrays were 150, 200, and 300 nm, respectively, with diameters in the range of 15-50 nm. All ZnO nanorod arrays possess transmittance higher than 80% in the visible range, which are suitable for application in opto-electronic devices.

In the second part, emissive polymers DP6-PPV or MEH-PPV were deposited on ZnO nanorod arrays to study the effect of ZnO nanorod structure on optical properties of polymers. It was observed that the photoluminescence quantum efficiencies of DP6-PPV were enhanced by ZnO nanorod arrays. Besides, blue shifts in absorption and

photoluminescence bands of DP6-PPV and MEH-PPV were showed, and the absorption width of DP6-PPV was narrowed. The above phenomena are resulted from reduced packing of polymers on ZnO nanorod arrays compared with flat substrates, vanishing partial transitions of DP6-PPV to reduce its absorption band.

In the third part, inverted polymer light emitting devices with configuration of ITO/ZnO-rod/P1-BF₄/MEH-PPV/PEDOT/Au were constructed, using ZnO nanorod arrays as electron transporting layer, P1-BF₄ as wetting agent, and MEH-PPV as emissive layer. The best device performance was achieved using 48 nm seed layer and 300 nm ZnO nanorods; the threshold voltage, max brightness, and max efficiency of the devices were 4.2 V, 4062 cd/m², and 0.57 cd/A in run 1, or 6 V, 6791 cd/m², and 0.30 cd/A in run 2, respectively. Compared with the device using 50 nm ZnO thin film, the device based on ZnO nanorod arrays showed better efficiency or higher brightness, indicative of significant improvement by incorporating ZnO nanorod arrays.

In this research, ZnO nanorod arrays were also used as alignment layers to construct vertical alignment liquid crystal cells. A successful vertical alignment of liquid crystals was observed in dark state, proving the potential application of ZnO nanorod arrays in liquid crystal alignment.

誌謝

首先感謝我不管的老ㄟ，咱倆有緣千里來相會，從您身上學到不少專業與做人的道理，身教過於言教與研究，更看到自己的不足，在日後會繼續改正自己的缺失。趙宇強、蘇海清(老師，現在走廊是 Wiki 在唱歌，當然也是有我這我承認)及鄭協昌三位口試委員，很榮幸對於我的研究各位師長都能提出指正並感到有趣，使得這份論文趨於完整！以及來往的所辦人員，你們都非常地風趣，使得我們疲累的實驗多了些點綴；中樂透會捐台 SEM 給台南校區(蓋宿舍可能要槓好幾期才有辦法)！其他有的沒的就多少捐一些的。

感謝常常幫我量測光譜的郭政煌學長實驗室，感謝合作的鄭協昌老師實驗室，感謝一起打球的蘇海清老師實驗室與林俊廷電波體育室，感謝共用安捷倫的謝建文老師實驗室與楊介雄老師實驗室，感謝晚上多少會聊天的林萬里老師實驗室[(赤糖)姐姐]，感謝讓我開眼界的陳國平老師實驗室，感謝擊敗南交湘北隊的李偉老師實驗室，感謝聽我講述佛法的詹明哲老師實驗室，感謝一起彈吉他的劉佳明老師實驗室，感謝住我對面的陳怡君老師實驗室，感謝常常笑談生活的林建中老師實驗室。實在是族繁不及備載。

再來感謝台南遇到的一切：海市蜃樓的空氣、下雨天很漂亮的陽台 View、攝氏 32 度的頂樓豪宅招待所、窗戶傳來的高鐵急駛聲、12 多點

會下的暴雨、讓實驗室同學模仿得出來的鴿子嗚嗚聲、跟我一樣把學校當家的狗兒們、迢迢來往成大的路、陣陣傳來的大自然真奇妙，幾天就聞得到。還有很新很舊尚可雞肋的新舊儀器、人情味的各實驗室；常常調時間的量測、直接偷用阿不是，是借用的儀器，以及抱歉一直給大家添麻煩有壞習慣的我，團結合作實在是這裡存活學習的推進器喔！

本實驗室的憲哥、國志、佳昇及瘦威四位學長，雖然你們有的還沒畢業，感念你們的指導並恭祝一帆風順！凱鈞、建彰轉換跑道，不過跑的很順喔！下一屆的佩君 Wiki、大熊寶貝、帥哥保仁、鴿子建安及汶哥，你們要撐下去啊！記得常常撿球不讓老師生氣喔，實驗不懂趕快換路走，不要只講：對阿！這樣就會聽到．．．．．。下下屆的品堯與晏宗，希望你們能學到可以成為本事的東西，新儀器應該不錯用，加油！

感謝這兩年多來相互扶持的國兼、子軒，與彥廷、徐雍及于聖，我們還是努力到了最後，請原諒我時不時東取西借，其他垃圾話就省下吧！以後當主管了記得提拔我，有空記得打電話聯絡！

感恩觀音菩薩的接引、地藏菩薩的救渡、普賢菩薩的布施，諸位護法神的護持，不然我可能沒辦法走得下去。

感恩教育我的父母及長久以來，分身為父母擔責於我的家中諸長輩，過去這段時間的歷練與學習使我成長，之後仍會更加注重言行，讓大家都喜樂！

感念地皎恩師上人、當家師父、監院師父及常住眾為著弟子眾等的
慧命，成就了弟子的菩提道業與學業，不經一番寒徹骨、焉得梅花撲鼻
香，我會再加油的。感恩高雄、台南的常住眾，及地藏道場的各位師兄
姐，善念在困難的時候會慢慢被遺忘，善知識的提點使得一念善法能夠
常長心田，關關難過關關過！更特別感謝彥龍、芳綺兩位師兄姊有緣份
跟你們結善緣，讓兩位佈施π水給一直拉肚子又水土不服的我，這個助
緣讓我感念在心頭，日後不論到哪，定會把這份情給傳下去！

人生好不容易有這個福氣走到這裡，謝謝大家！我以後會更厲害
的！不管是休息或工作，不擔心不擔心！祈求在菩提的道路上，相互扶
持成長，如文殊共普賢，牡丹芍藥真堪羨。 gogogo ThiSWay! 哈哈！

目錄

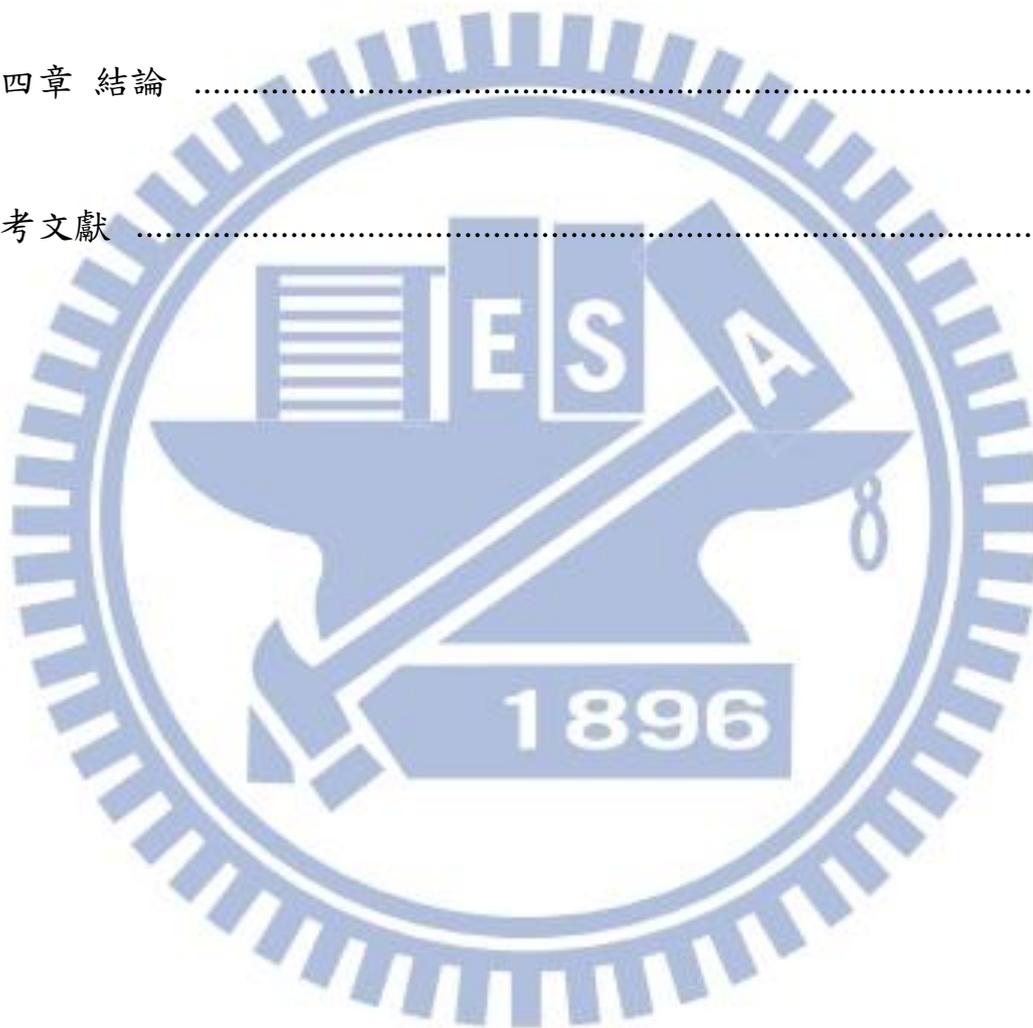
頁次

摘要	ii
Abstract	iv
誌謝	vi
目錄	ix
圖目錄	xiii
表目錄	xvi
第一章 緒論	1
1-1 前言	1
1-2 氧化鋅(Zinc Oxide, ZnO)簡介	2
1-2-1 ZnO 缺陷	3
1-2-1-1 紫外波段螢光	4
1-2-1-2 可見光波段螢光	5
1-2-2 奈米級 ZnO	5
1-3 太陽能電池簡介	10
1-3-1 有機太陽能電池簡介	12
1-3-2 工作原理	12
1-3-3 元件設計	13

1-3-3-1 塊狀異質界面	14
1-3-4 混成式太陽能電池簡介	14
1-3-5 傳輸材料	16
1-3-6 奈米結構基板輔助之異質界面	16
1-3-7 共軛高分子與金屬氧化物界面	18
1-3-8 特性分析	20
1-3-8-1 等效電路 (Equivalent circuit)	20
1-3-8-2 開路電壓 (V_{oc})	22
1-3-8-3 短路電流 (J_{sc})	22
1-3-8-4 填充因子(Fill Factor, FF)	22
1-3-8-5 光電轉換效率	23
1-4 有機發光元件簡介	24
1-4-1 倒置式發光元件	24
1-5 液晶配向簡介	28
1-6 研究動機	29
第二章 實驗方法與步驟	30
2-1 試藥	30
2-2 鑑定儀器	30
2-3 ZnO 晶種層、奈米柱陣列或薄膜之成長	32

2-3-1 ZnO 晶種層	32
2-3-2 ZnO 垂直奈米柱陣列	33
2-3-3 ZnO 薄膜	34
2-4 元件製作	34
2-4-1 ITO 基板清洗步驟	34
2-4-2 混成式 PLED 元件製作流程	35
2-3-3 混和配向與垂直配向液晶盒之製作	36
第三章 結果與討論	37
3-1 ZnO 晶種層分析	37
3-1-1 表面形貌分析	37
3-1-2 晶種層光學特性	40
3-2 ZnO 奈米柱	42
3-2-1 形貌分析	42
3-2-2 光學性質	46
3-2-3 ZnO 奈米柱/DP6-PPV 增益效應	50
3-2-4 ZnO 奈米柱/MEH-PPV 增益效應	52
3-2-5 螢光量子效率(PL Quantum Yield, PLQY)	54
3-3 ZnO 薄膜	58
3-4 FTIR 光譜分析	60

3-5 ZnO 樣品之電化學性質分析	62
3-6 ZnO 奈米柱建構之混成式發光元件	64
3-7 ZnO 奈米柱陣列基板應用於液晶盒	73
3-5 ZnO 樣品之電化學性質分析	62
第四章 結論	75
參考文獻	78



圖目錄

	頁次
Fig. 1-1 ZnO 之纖維鋅礦結構.....	3
Fig. 1-2 ZnO 於 4.2 K 之螢光光譜圖	4
Fig. 1-3 不同奈米結構所展現之能階 - 能量態密度分布圖.....	6
Fig. 1-4 ZnO 奈米柱陣列成長於金觸媒之 SEM 圖.....	7
Fig. 1-5 中古世紀教堂之染色玻璃	9
Fig. 1-6 2013 年美國國家再生能源實驗室所記錄之各式太陽能電池 歷年效率趨勢圖	11
Fig. 1-7 一般有機太陽能電池元件示意圖	12
Fig. 1-8 有機太陽能電池操作原理示意圖	13
Fig. 1-9 塊狀異質界面之有機太陽能電池示意圖	14
Fig. 1-10 倒置 - 混成式太陽能電池之示意圖	15
Fig. 1-11 引入奈米結構之混成式太陽能電池示意圖	17
Fig. 1-12 (a) 含 ZnO-fiber 之混成式太陽能電池示意圖；P3HT 於 ZnO-fiber (b) 塗佈前及 (c) 塗佈後之 SEM 側視圖.....	19
Fig. 1-13 太陽能電池等效電路圖	20
Fig. 1-14 太陽能電池 J-V 曲線圖	23
Fig. 1-15 (a) 一般以及 (b) 混成式之有機發光二極體示意圖.....	26

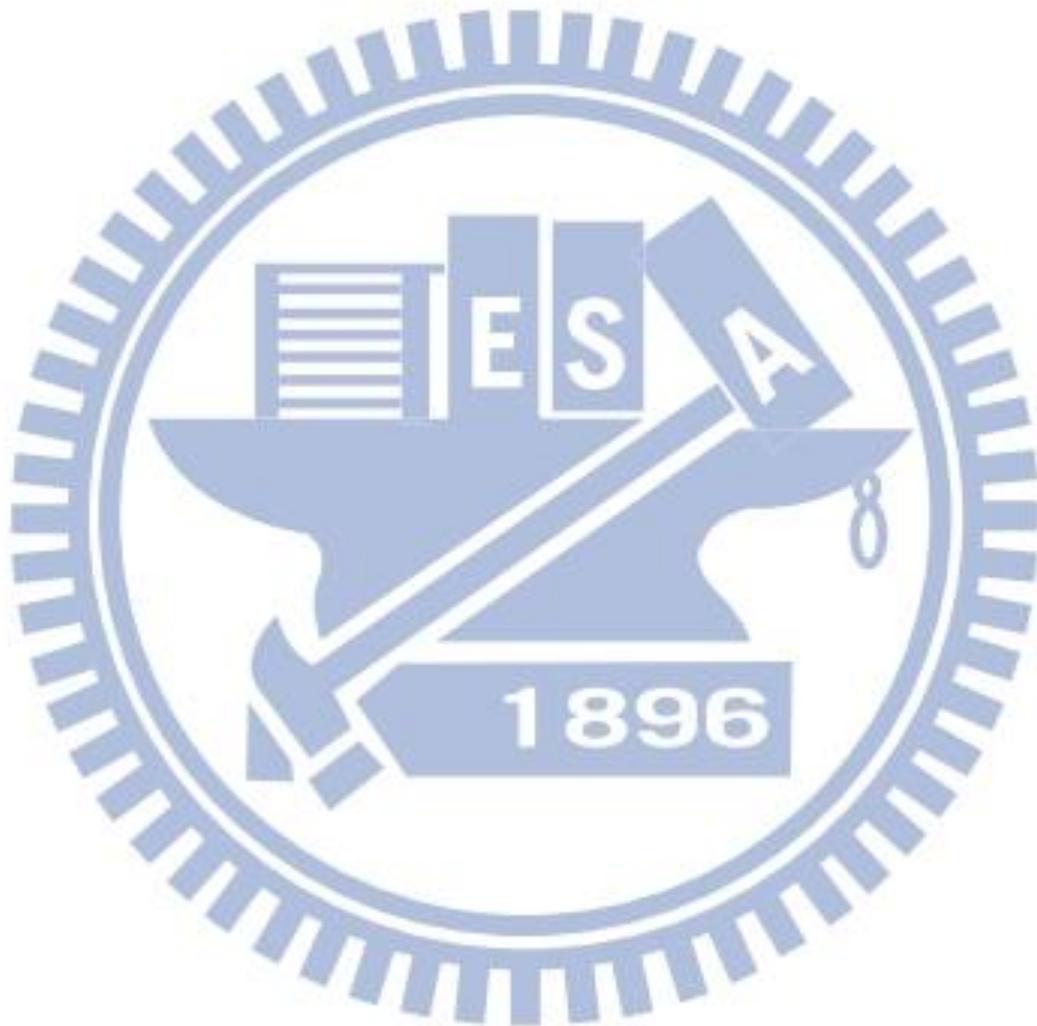
Fig. 1-16 使用金屬氧化物作為電子傳輸層之混成式發光二極體以及 元件操作照片	27
Fig. 1-17 多孔隙陽極氧化鋁薄膜之 SEM 斜視以及俯視圖	29
Fig. 2-1 為 ZnO 奈米柱陣列基板製備成長示意圖	34
Fig. 3-1 以不同前驅物溶液製備 ZnO 晶種層之 SEM 圖 (a) (c) 0.1 M 以及 (b) (d) 0.25 M ; (c) 與 (d) 經 200 °C 鍛燒 30 分鐘後拍攝....	38
Fig. 3-2 以不同前驅物溶液製備 ZnO 晶種層之 AFM 3D 立體圖 (a) 0.1M 與 (b) 0.25M.....	39
Fig. 3-3 以不同前驅物溶液製備 ZnO 晶種層之 AFM 俯視圖 (a) 0.1M 與 (b) 0.25M.....	39
Fig. 3-4 以不同前驅物溶液製備 ZnO 晶種層之穿透光譜圖	41
Fig. 3-5 以不同前驅物溶液製備 ZnO 晶種層之吸收光譜圖	41
Fig. 3-6 以不同時間成長於晶種層(厚度 20 nm)之 ZnO 奈米柱陣列之 SEM 側面與俯視圖 (a) 20、(b) 30 以及 (c) 45 分鐘	43
Fig. 3-7 以不同時間成長於晶種層(厚度 48 nm)之 ZnO 奈米柱陣列之 SEM 側面與俯視圖 (a) 20、(b) 30 以及 (c) 45 分鐘	44
Fig. 3-8 ITO 與不同長度 ZnO 奈米柱陣列之穿透光譜圖，ZnO 成長於 晶種層厚度 (a) 20 nm 以及 (b) 48 nm	47

Fig. 3-9 ITO 與不同長度 ZnO 奈米柱陣列之吸收光譜圖，ZnO 成長於 晶種層厚度 (a) 20 nm 以及 (b) 48 nm	48
Fig. 3-10 ZnO 奈米柱陣列基板經鍛燒前後之螢光光譜圖	49
Fig. 3-11 塗佈於 ITO 或 ZnO 奈米柱陣列 DP6-PPV 之吸收光譜圖	51
Fig. 3-12 塗佈於 ITO 或 ZnO 奈米柱陣列 DP6-PPV 之螢光光譜圖	51
Fig. 3-13 塗佈於 ZnO 奈米柱陣列 DP6-PPV 之 SEM 斜視與側面圖	52
Fig. 3-14 塗佈於 ITO 或 ZnO 奈米柱陣列 MEH-PPV 之吸收光譜圖	53
Fig. 3-15 塗佈於 ITO 或 ZnO 奈米柱陣列 MEH-PPV 之螢光光譜圖	53
Fig. 3-16 塗佈於 ZnO 奈米柱陣列 MEH-PPV 之 SEM 斜視與側面圖	54
Fig. 3-17 為 DP6-PPV(上)及 MEH-PPV(下)由左至右 分別塗佈於玻璃、ITO 以及 ZnO 奈米柱基板， 經波長 365 nm 照射之螢光放光圖	54

Fig. 3-18 DP6-PPV 塗佈於 (a) ITO 或 (b) ZnO 奈米柱陣列基板之光 譜圖	56
Fig. 3-19 以 0.25M ZnO 前驅物溶液製備之薄膜層 SEM 俯視圖，經 (a) 鍛燒前以及 (b) 鍛燒後拍攝	59
Fig. 3-20 ZnO 薄膜層之 AFM 俯視以及 3D 立體圖	59
Fig. 3-21 醋酸鋅二水合物經過 100、200 及 400 °C 鍛燒後之紅外線光 譜圖	61
Fig. 3-22 ZnO 奈米柱陣列與薄膜層之氧化及還原曲線圖	63
Fig. 3-23 MEH-PPV 與 P1-BF ₄ 之化學結構	64
Fig. 3-24 元件 I-300 nm (Run 1) 之 (a) 電激發光光譜 (b) 電流密 度-電壓-亮度曲線圖 及 (c) 電流效率-電流密度曲線圖	68
Fig. 3-25 元件 I-300 nm (Run 2) 之 (a) 電流密度-電壓-亮度曲線圖 及 (b) 電流效率-電流密度曲線圖	69
Fig. 3-26 (a) 元件 I-48-300 及 (b) 元件 I-48-150 之 SEM 側視圖	70
Fig. 3-27 元件 II 之 (a) 電激發光光譜 (b) 電流密度-電壓-亮度曲線 圖 及 (c) 電流效率-電流密度曲線圖	71
Fig. 3-28 (a) 元件 I-48-300 或 (b) 元件 II 之操作拍攝圖	72
Fig. 3-29 以 ZnO 奈米柱陣列基板組成之垂直排列液晶盒示意圖	73

Fig. 3-30 垂直排列液晶盒於正交偏振片中施加電壓前(左)後(右)之
光學紋理圖74

Fig. 3-31 垂直排列液晶盒之電壓-穿透率曲線圖，附圖為液晶盒之光學
紋理圖75



表目錄

頁次

Table 3-1 兩種晶種層之參數列表.....	40
Table 3-2 所有 ZnO 奈米柱陣列成長於晶種層厚度 (a) 20 nm 以及 (b) 48 nm 之參數列表.....	45
Table 3-3 塗佈於 ITO 或 ZnO 奈米柱陣列 DP6-PPV 或 MEH-PPV 之 PLQY 值列表.....	57
Table 3-4 ZnO 奈米柱陣列與薄膜層之電化學分析列表.....	63
Table 3-5 混成式元件 ITO/ZnO /P1-BF ₄ /MEH-PPV/PEDOT/Au 之參 數列表.....	67

第一章 緒論

1-1 前言

西元 1857 年, Michael Faraday 記錄了人類有史以來第一次奈米材料的製備: 以水熱法(Hydro-thermal)合成金的奈米粒子^[1], 開啟奈米材料製備的濫觴。奈米材料相對於塊材而言, 其具備材料本身特性的增益或顯現不同以往的新特質。近代半導體材料藉由新穎的製程, 得以實現材料奈米化, 其中以一維奈米材料如奈米線(Nanowires)、奈米柱(Nanorods)與奈米管(Nanotubes)的應用受到矚目。一維材料具備載子傳輸優勢, 能藉此特性提升光電元件效率。近年來結合有機半導體與奈米級無機半導體材料製備混成式(Hybrid)光電元件, 利用有機材料低成本、可大面積溶液製程、可撓性以及重量輕薄等優勢, 搭配奈米級無機半導體材料優秀物理性質、化學性質穩定等, 兩方截長補短, 改善有機元件轉換效率不彰、不耐久用, 或無機元件成本居高不下, 且尚不普及之現況。有機/無機混成式光電元件製備與發展, 被譽為走向高效能與兼顧綠色科技的方針, 期能為現今太陽能與發光二極體元件研究, 走出不一樣的嘗試。

1-2 氧化鋅 (Zinc Oxide, ZnO)簡介

金屬化合物半導體材料具備化學性質穩定、製程便利、成本低廉、效果卓越等優點，長久以來應用在各式光電元件上。其中又以 ZnO 本身對環境無毒與良好的光電特性，受到全球研究團隊高度的重視。在基本特性方面，ZnO 為離子鍵化合物，難溶於水，可溶於酸或鹼；在光電特性方面，其為直接能隙之 *n*-type 材料，電子為主要移動載子，單晶 ZnO 在室溫之電子或電洞遷移率分別為 200 或 5–50 cm² V⁻¹ s⁻¹ [2]，能隙為 3.37 eV^[2,3,4]，此寬能隙使得 ZnO 具備可見光波段之高穿透率，在未來有機會取代氧化銦錫(Indium Tin Oxide, ITO)，成為新一代透明導電膜(Transparent Conducting Film)^[4]。ZnO 之激子束縛能(Exciton Binding Energy, E_{BE})為 60 meV，相較氮化鎵(Gallium Nitride)為 25 meV，在室溫下顯得較高，因激子相對穩定，能夠增強材料螢光(Fluorescence)效率^[2]。

在晶格特性方面，ZnO 屬於六角最密堆積(Hexagonal Closed Pack, HCP)纖維鋅礦(Wurtzite)^[2]，如 Fig.1-1 所示，其晶格常數 $a = 3.25\text{\AA}$ ， $c = 5.20\text{\AA}$ ， $c/a = 1.60$ ，接近纖維鋅礦的理論晶格常數比($c/a = 1.63$)，密勒指數(Miller Index)以(0001)、 $(\bar{1}\bar{1}00)$ 與 $(11\bar{2}0)$ 三個方向最穩定存在著。

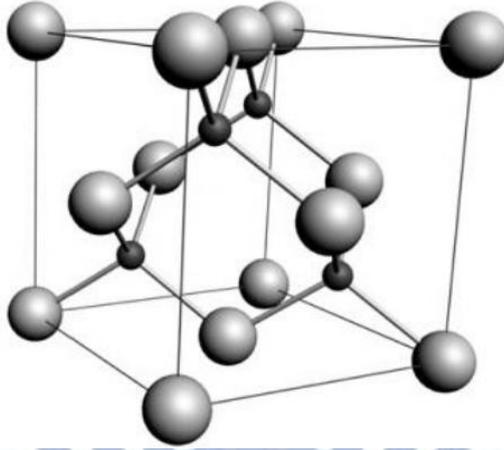


Fig. 1-1 ZnO 之纖維鋅礦結構；較大及較小的球分別為鋅或氧原子

1-2-1 ZnO 缺陷

ZnO 的缺陷来自于原子的错位与空缺，过多的缺陷会形成新能阶，影响因外加光场或电场下所产生之激子在结构内的移动，使得激子停留机会提高，进而产生跃迁并发出荧光^[5,6]。藉由缺陷的产生，能带与晶格结构甚至光电性质会受到大幅度影响。随著制程改变，会影响因缺陷所产生之荧光，荧光强度越强，半高宽越大，表示缺陷越多^[6]。除了 ZnO 本身在 3.37 eV 能隙因自由激子造成的自发辐射 (Spontaneous Emission) 外，在紫外与可见光波段的荧光，因应用潜力广最受到重视。

1-2-1-1 紫外波段螢光

ZnO 在溫度為 4.2 K 之紫外波段螢光主要分兩種，其一為在施體 (Donors) 與受體 (Acceptors) 能階，因 He-Cd 雷射激發產生激子，其能階在 3.22 eV，並藉由激子與聲子 (Phonon) 的駐波相互作用下會有約 72 meV 的遞減，能階位於 3.08 或 3.15 eV，其強度較弱，稱為深階放射 (Deep-level Emission)，如 Fig. 1-2 所示^[7]，其餘 3.3 至 3.4 eV 之螢光放射，目前研究尚無確切之理論加以解釋^[6-8]。另一情況為室溫下束縛激子的放光，螢光放射波段位於 380 nm 左右，在室溫下可穩定的觀察到^[8]。

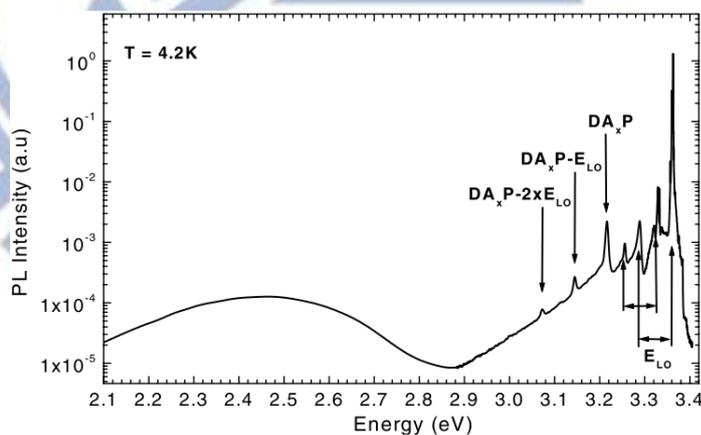


Fig. 1-2 ZnO 於 4.2 K 之螢光光譜圖

1-2-1-2 可見光波段螢光

目前普遍認為是氧空缺(Oxygen Vacancies)，或是某些鋅原子與氫氧根之間的鍵結(Zn-OH Bonding)所造成結構缺陷^[6,9]，螢光光色為綠光至黃橘光，且半高寬普遍超過 100 nm。可藉由適度的加熱樣品(200-500 °C)，並通入大氣、氮氣、氧氣及氫氣等，引入氧原子或去除氫氧根以使結構完整化，達到降低此波段之螢光強度，亦有降低 ZnO 的表面電阻率(Surface Resistivity)的效果^[6]。

1-2-2 奈米級 ZnO

隨著時代的推演，人們製作材料從一開始由上而下(Top-down)逐漸發展自下而上(Bottom-up) 的方式。奈米材料不同於一般塊材，根據量子統計力學，能量的態密度(Density of State)因奈米材料結構尺度接近原子，使得期望值之機率偏向特定態，得以展現能階量子化^[10]，如 Fig. 1-3 所示。這樣的表徵使得材料會出現特定光電性質的強化，或是完全不同以往的特性，這是奈米材料令人神往、相當具有潛力的特色，近幾年也來受到產學界的重視，並整合進現有的元件中^[5,11,12]。

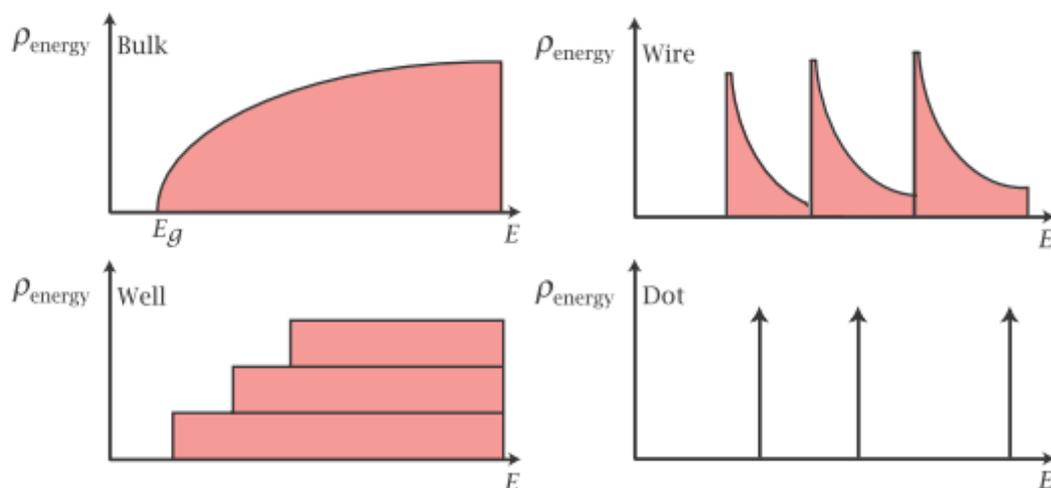


Fig. 1-3 不同奈米結構所展現之能階 - 能量態密度分布圖

奈米材料因不同製程造就不同形貌，使得材料的應用潛力遠比塊材增加許多，可細分成零維、一維、二維以及三維。常見的零維形貌為量子點(Quantum Dot)及奈米粒子(Nanoparticle)^[13]。一維形貌為奈米線(Nanowire)^[14]、奈米柱(Nanorod)^[15,16]與奈米管(Nanotube)^[17]。二維常見材料為薄膜，或未來性看俏、可作為透明電極的石墨烯(Graphene)原子薄層。三維材料則依據生長不同形貌多變，通常是經過兩段式的成長，有奈米樹(Nanotree)^[18]、奈米橄欖(Nanoliver)^[19]或螺旋(Helical)^[20]等等。

ZnO 具(0001)的晶向性，為成長奈米柱最重要的特質，早在 1971 年，Kashyap 等人就以氣液固接面法(Vapor-Liquid-Solid, VLS) 成功

成長 ZnO 微米鬚(Micron Whiskers)^[21]，但製作成本過高，未能有近一步的發展。直到 2001 年 Peidong Yang 團隊使用金薄膜作為觸媒，成功在矽基板上成長 ZnO 垂直奈米柱陣列^[22]，如 Fig. 1-4 所示，自此有高度高寬比(Aspect Ratio)的 ZnO 奈米柱引起廣泛的研究^[22,23]。這樣的形貌使其光電特性受到相當的重視，因為 ZnO 激子能夠穩定產生，在一維陣列結構上甚至可當作雷射共振腔^[22-24]。而後經過不斷改良，目前多採用二段式製程來成長垂直的奈米柱陣列^[25-27]，先以溶膠-凝膠法(Sol-Gel)將前驅物材料轉換成晶種層(Seed Layer)，如此一來 ZnO 奈米柱就能夠以晶格常數匹配的方式沿著上述材料垂直成長，也因此不受限於基板種類，為近年來最便利也最常使用的方法。

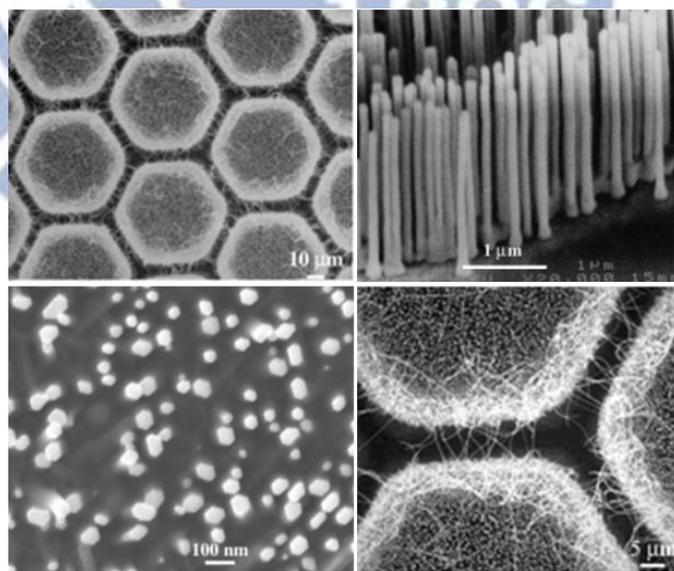


Fig. 1-4 ZnO 奈米柱陣列成長於金觸媒之 SEM 圖

目前常見的奈米材料製程為水熱法、溶膠-凝膠法、化學氣相沉積法(Chemical Vapor Deposition)以及氣液固接面法。其中水熱法為分子級製程、成本低廉、可低溫($<100\text{ }^{\circ}\text{C}$)製程與成長可變性高，最常被使用於奈米材料的製備，在品質上也逐漸趕上甚至超越化學氣相沉積法^[13]。水熱法的應用極其久遠，中世紀時的玻璃工匠已在製作染色玻璃的過程中，無意製作出金與銀的奈米粒子^[28]。奈米粒子依不同大小或形狀，使得既有的能階不連續，能夠展現能階量化，並表現出鮮豔的顏色如 Fig. 1-5 所示。水熱法是藉由水溶液溫度、前驅物濃度、成長時間、壓力與水溶液 pH 值，控制前驅物在水溶液中因過飽和而析出產物。析出成長分為均質成核(Homogeneous Nucleation)或異質成核(Heterogeneous Nucleation)，前者成長過程沒有特定的取向，較容易形成同向性結構，例如奈米粒子或三維結構^[19]；後者則是能夠往特定維度析出，形成一維或二維奈米結構如奈米線或奈米柱等，故相同材料能在不同的條件下做出不同的結構。在過去文獻中^[25]，Vayssieres 等人下修用於成長 ZnO 奈米柱之前驅物濃度，成功將一維柱狀直徑從微米級調降至 200 nm。常用的奈米柱前驅物有硝酸鋅^[25]、硫酸鋅^[26]與醋酸鋅^[29]，其中硫酸鋅的製程溫度約在 $50\text{-}60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，相較其它兩種前驅物(製程溫度為 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$)來得低，製程上易得到異質成核的結構^[26,30]。

溶膠 - 凝膠法與水熱法相似，都需要金屬鹽類作為前驅物，藉由前驅物水解 (Hydrolysis) 或醇解 (Alcoholysis) 產生一連串的聚縮合 (Polycondensation)^[13]，使得前驅物與溶劑交互作用，在成核過程中產物被帶有正負離子的基團穩定包圍，依據基團大小衍生不同的產物。在 Ozin 等人的研究中^[13]，使用醋酸鋅二水合物與不同碳數的醇類合成出不同大小的 ZnO 奈米粒子，其直徑隨著醇類碳數增加而提升。同樣的配方以均質成核的概念合成，在 Wei 等人的研究中則是以不攪拌的方式，析出具有平面性的二維結構^[31]。

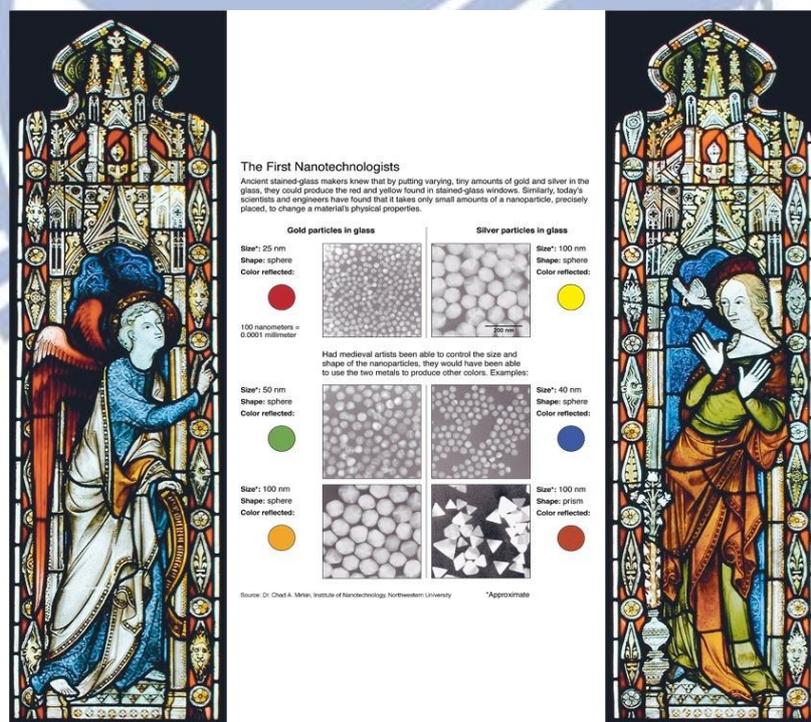


Fig. 1-5 中古世紀教堂之染色玻璃，於電子顯微鏡下觀測出其顏料成分分別含有不同大小的金或銀之奈米粒子

1-3 太陽能電池簡介

隨著時代的進步，在科學的發展下人們的生活水準提高，能源的依賴與日俱增。目前全球國家與台灣仍舊高度仰賴核能發電，惟近半世紀以來全球氣候變異頻傳，西元 2011 年 3 月 11 日，日本福島縣遭逢芮氏規模 9.0 強震，造成核電廠爆炸與輻射外洩。這股警示使世界各國力推再生能源的布局，其中又以太陽能光電產業為科技與經濟發展的重點而被寄予厚望。太陽能電池種類繁多，依 Fig. 1-6 美國國家再生能源實驗室所記錄之 2013 年各式太陽能電池歷年效率，可細分為四個世代：第一代基板矽晶 (Silicon) 可分為單晶矽 (Monocrystalline Silicon)、多晶矽 (Polycrystalline Silicon) 與非晶矽 (Amorphous Silicon)，為目前全球產業主要商品，轉換效率為 20 %；第二代以薄膜製程來製造電池，種類可分為碲化鎘 (Cadmium Telluride, CdTe)、銅銦硒化物 (Copper Indium Selenide, CIS)、銅銦鎳硒化物 (Copper Indium Gallium Selenide, CIGS)、砷化鎳 (Gallium Arsenide, GaAs)，相較第一代成本較低，但轉換效率為 10 至 15 %；第三代為使用有機物半導體、或其與奈米級半導體無機材料之混成式太陽能電池，種類有光化學太陽能電池 (Photochemical Solar Cell)、染料光敏化太陽能電池 (Dye-Sensitized Solar Cells, DSSC) 與高分子太陽能電池 (Polymer Solar Cell)，是所有種類中成本最低的，目前效率最高為 14%^[32]，為未來的主要發展重點。

而第四代則是針對吸收光的薄膜製作多層結構以增進吸光效率。以矽和化合物半導體等無機物製作而成的太陽能電池通稱無機太陽能電池，效率高且性能穩定，但具有製作過程繁瑣、成本高等缺點，不利於推廣為民生使用。而目前純有機太陽能電池在效率不高的情形下，導入奈米材料形成混成式太陽能電池，以增加載子在奈米材料與主動層的接面面積，期許能改善元件效率，為日後商品化提供解決方案。

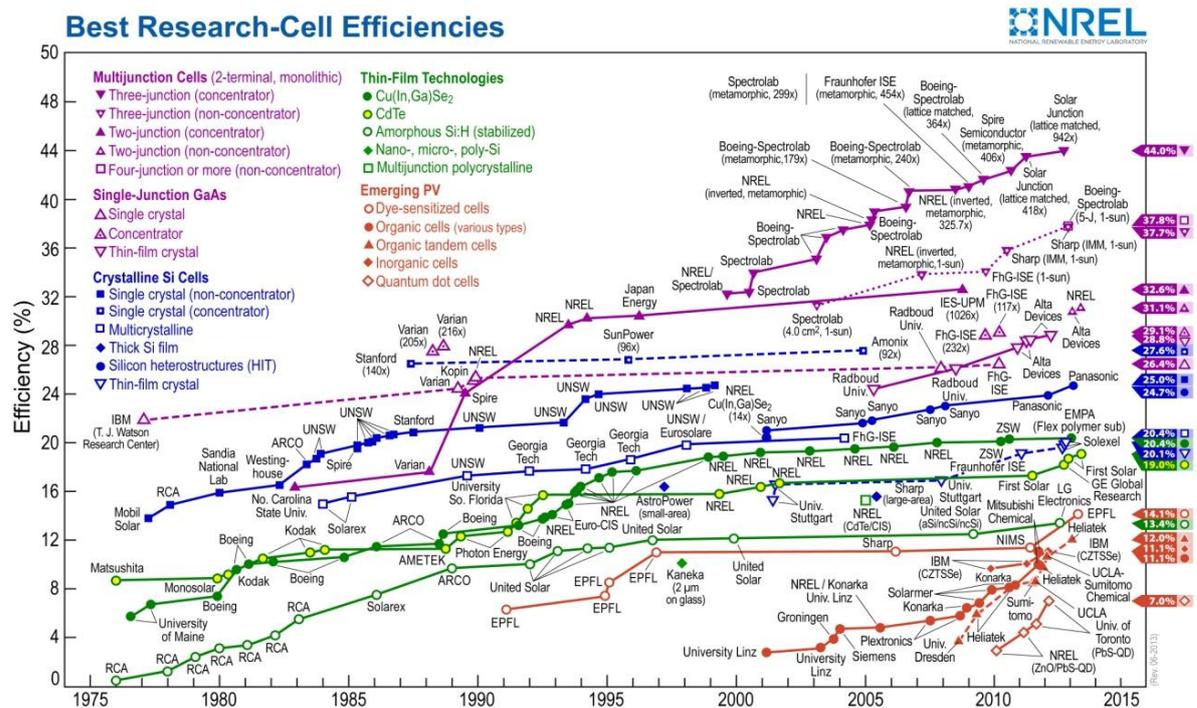


Fig. 1-6 2013 年美國國家再生能源實驗室所記錄之各式太陽能電池歷年效率趨勢圖

1-3-1 有機太陽能電池簡介

一般常見的有機太陽能電池元件結構如 Fig. 1-7 所示，最底層為玻璃基板，其上為具導電性的 ITO 作為陽極，其上為聚(3,4-乙烯二氧噻吩): 聚苯乙烯磺酸 (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrene-sulfonate), PEDOT:PSS) 作為電洞傳輸層，其上為主動層 (Active Layer)，由共軛高分子 (Conjugated Polymer) 與碳六十衍生物 [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PCBM) 所組成，最後使用低功函數之金屬作為元件陰極，通常為鋁或鈣。

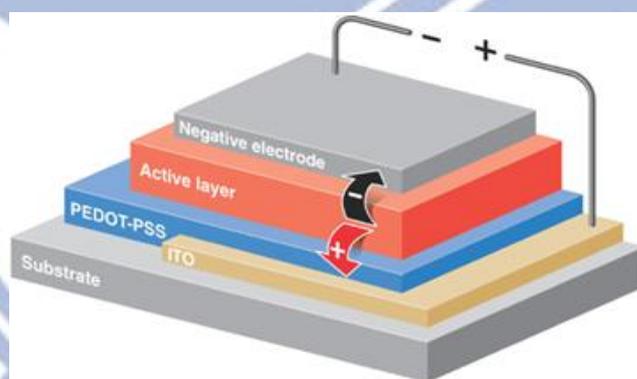


Fig. 1-7 一般有機太陽能電池元件示意圖

1-3-2 工作原理

有機太陽能電池操作原理如 Fig. 1-8 所示，高分子吸光後產生激子，經擴散而游移至施體-受體接面，藉由接面的位能差而拆解成自由電子與電洞，再分別沿著各自傳導路徑至陰極和陽極，藉此產生外部

電壓與擴散電流。激子擴散距離(Diffusion Length) 由載子生命週期與載子在材料中的遷移率決定^[33]，在有機分子中平均為 10 nm^[34]，激子需在該長度內解離成電子電洞對，然而有機材料中載子遷移率普遍偏低，電荷傳遞往往伴隨著電子電洞對的再結合(Recombination)；為使光電流有效形成，多以避免再結合為元件設計圭臬。

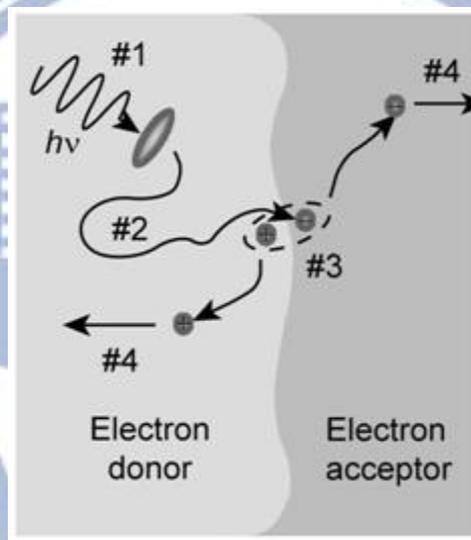


Fig. 1-8 有機太陽能電池操作原理示意圖：(#1) 高分子吸光形成激子；(#2) 激子擴散至接面；(#3) 激子拆解成電子電洞；(#4) 電子、電洞分別往陰極、陽極移動

1-3-3 元件設計

過去主動層使用單層或雙層結構，前者因電子-電洞對容易在單一材料中產生再結合，後者唯有在接面附近生成的激子，才有機會分離成電子-電洞對，使得效率無法提升，在目前有機太陽能元件鮮少

使用。為了增加激子分離的機會，現多採用塊狀異質界面(Bulk Heterojunction)^[5,11,12]。

1-3-3-1 塊狀異質界面

在製程中主動層以電子施體與受體材料互相摻雜為單一層，如 Fig. 1-9 所示，具有大面積的異質界面可以更有效地使激子分離成電子與電洞，但是傳輸路徑不定且不明確，載子是否能有效地傳遞至電極仍待釐清與克服；儘管如此，此仍為目前被廣泛運用且效率頗高的方法。

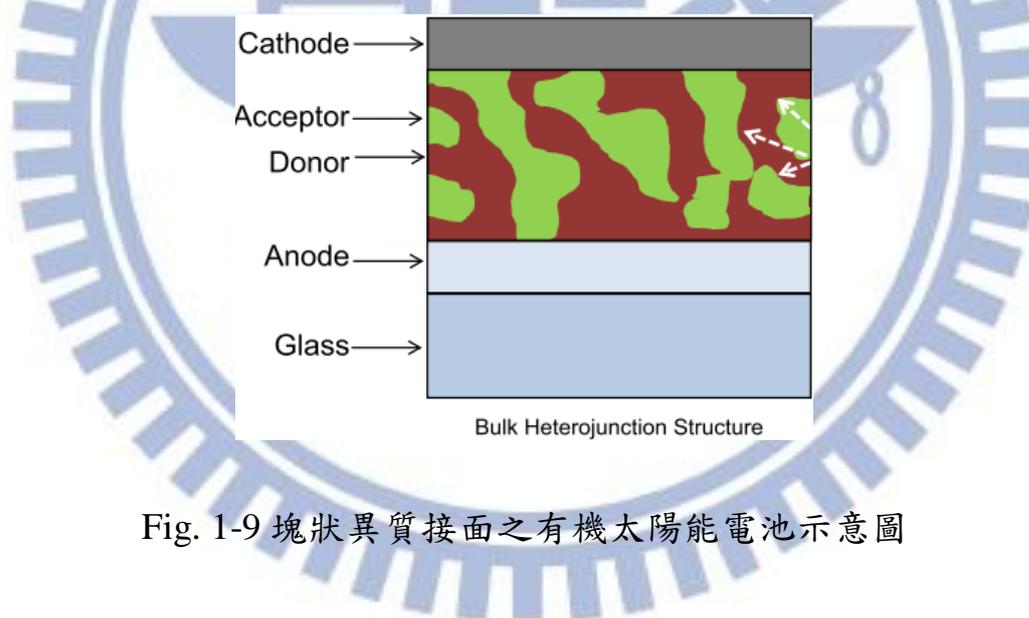


Fig. 1-9 塊狀異質界面之有機太陽能電池示意圖

1-3-4 混成式太陽能電池簡介

一般有機太陽能電池使用低功函數金屬，造成元件不耐水氧，加上 PEDOT 會有侵蝕電極的副作用，長時間使用有效率不佳的缺點^[11]，產學界因而發展出效率穩定的混成式結構。首先 2006 年 Nunzi

等人首先將金屬電極作為陽極，陰極為 ITO 導電膜，主動層沿用共軛高分子與碳六十衍生物，相較於一般正型結構，稱為倒置(Inverted)式結構太陽能電池^[12]，但其元件效率低落未立即受到廣泛的討論。爾後藉由使用金屬氧化物於倒置式元件，形成倒置-混成式的元件配置(若無特別註記，一般皆稱為混成式太陽能電池)，如 Fig. 1-10 所示。混成式太陽能電池即是使用金屬氧化物當作傳輸層，利用其化學性質穩定、載子傳輸快的優點，且陽極可使用金與銀等較不易氧化之金屬，延長使用時間。過去文獻報導混成式太陽能電池之光電轉換率(Power Conversion Efficiency, *PCE*)可達到 8.4 % ($J_{sc} = 17.4 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0.75 \text{ V}$, $FF = 61 \%$)^[35]。一般正型混成式元件光電轉換率也可達到 5.2 % ($J_{sc} = 11.3 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0.64 \text{ V}$, $FF = 69 \%$)^[36]，相較一般元件對照組效率提升 2.15 倍，與大多數有機太陽能電池幾可相比，但更具備低成本與高穩定度的優勢。

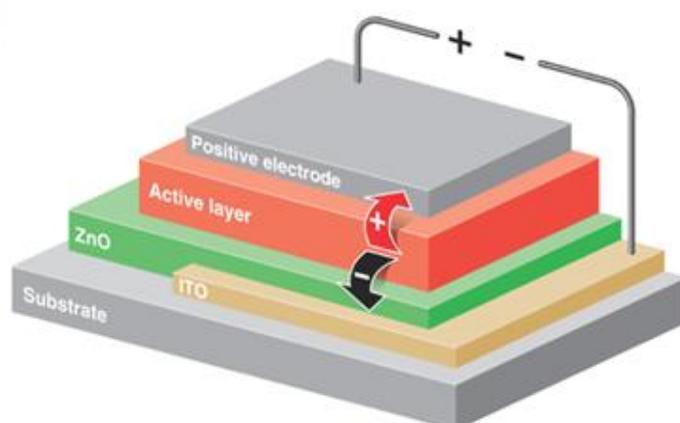


Fig. 1-10 倒置 - 混成式太陽能電池之示意圖

1-3-5 傳輸材料

在光電元件中，載子傳輸材料須兼顧良好的載子傳輸能力與可見光波段高穿透率(Transmittance)，例如 ZnO^[3,11,29]、二氧化鈦(Titanium Dioxide, TiO₂)^[3]、三氧化鉬(Molybdenum Trioxide, MoO₃)^[37]與氧化鎳(Nickel Oxide, NiO)^[36]等。電子傳輸材料可使用 ZnO 與 TiO₂，這二材料的性質相近，而 ZnO 折射率(Refractive Index, n_λ)小於 TiO₂，根據司乃爾定律(Snell's Law)，傾斜入射光在兩介質折射率差較小時，會降低全反射(Total Internal Reflection)而使得光較容易進出光電元件，進而提升效率^[38]。MoO₃與 NiO 常被採用當作電洞傳輸層，能階皆與高功函數金屬相互吻合，氧化鎳因導帶位於 -1.8 eV，較多數有機分子之最低未填滿分子軌域(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)高，亦可作為電子阻擋層，有助提升元件效率。

1-3-6 奈米結構基板輔助之異質界面

由於塊狀異質界面的激子傳輸路徑不明確，為了確保傳輸路徑，近年來漸漸發展出以奈米結構輔助之太陽能電池^[5,11,29,35]。其中利用垂直陣列輔助載子傳輸，除了可保有大面積異質界面，更能較塊狀異質界面有更明確的傳輸路徑。使用的一維結構材料多為金屬氧化物半導體，其載子遷移率遠大於有機半導體材料，可控制載子擴散距離，在

電子 - 電洞對再結合前將其傳輸，以期提高效率。Schmidt-Mende 等人在 2011 年提出改良的奈米結構混成式太陽能電池^[39]，以利載子跨越各層能障，平衡電子或電洞的傳輸速率，以達到理想化的效率，如 Fig. 1-11 所示。目前此類太陽能電池元件如不使用碳六十衍生物，光電轉換效率多數小於 1%^[29,40]，仍有相當大的改良空間。

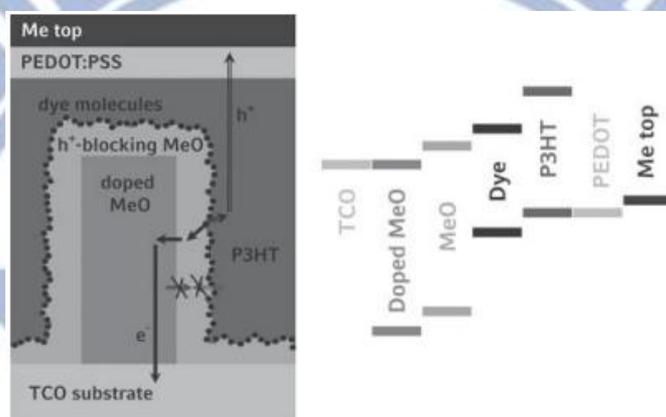


Fig. 1-11 引入奈米結構之混成式太陽能電池示意圖

1-3-7 共軛高分子與金屬氧化物界面

在過去的文獻中，Ginley 等人在 2006 年以 ZnO 奈米結構輔助，製備混成式太陽能電池，如 Fig. 1-12 所示^[40]，元件結構使用 ITO/ZnO-fiber/P3HT(Poly(3-hexylthiophene), P3HT):PCBM/Ag，其元件效率卻只有 2.0 % ($J_{sc} = 10.0 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0.48 \text{ V}$, $FF = 43 \%$)，其結果並未達到使用奈米結構以提高效率的初衷。探究其原因在於多數無機金屬氧化物本身為親水性(Hydrophilic)材料，而多數共軛高分子為親油性(Hydrophobic)材料，若不具特殊親水性基團，如氫氧基(OH group)、硫醇基(SH group)、氰基(CN group)或離子性基團等，材料間的接觸角(Contact Angle)過大^[5]，容易產生相分離(Phase Separation)，使得激子不易在界面處拆解或載子不易傳輸，造成轉換效率的低落^[29]。目前多數使用潤濕劑(Wetting Agent)來降低異質材料界面的排斥性，例如共軛高分子電解質(Conjugated Polyelectrolytes, CPE)^[35,41]、特定有機染料(Organic Dye)^[42]與有機小分子^[5]。其中有機染料價格昂貴，小分子無法旋塗(Spin Coating)，製程稍嫌不便。

CPE 為共軛高分子之取代基末端接上離子，由於 CPE 本身具有離子團基，對於無機材料有很好的附著性，高分子主鏈又能夠與太陽能電池主動層材料彼此親近，相鄰的重疊軌域有助傳遞載子，達到導電的效果。又 CPE 在發光元件中可當作電子傳輸層，因離子團基帶有極性可形成界面偶極(Interface Dipole)，故能產生內建電場以誘使載子注入^[41,43]，且離子移動造成能帶的彎曲^[44]，使得能階匹配。將其應用在太陽能電池或發光元件，有助於提升元件之 V_{oc} 以及 PCE^[35]。所以近幾年文獻大多採用此方法，來解決混成式光電元件相分離的問題。

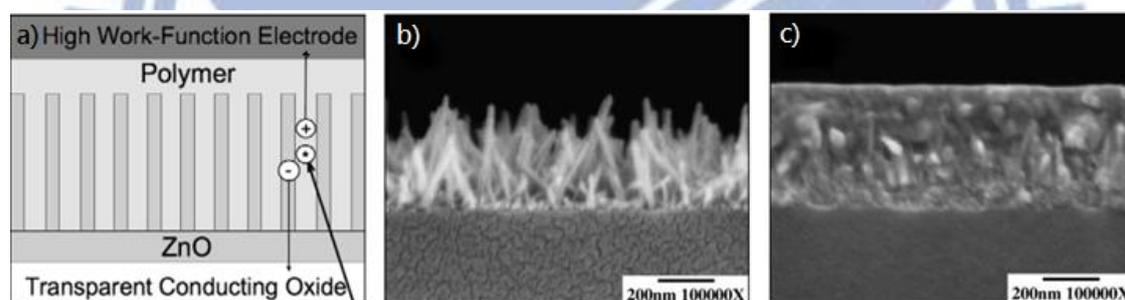


Fig. 1-12 (a) 含 ZnO-fiber 之混成式太陽能電池示意圖；P3HT 於 ZnO-fiber (b) 塗佈前及 (c) 塗佈後之 SEM 側視圖

1-3-8 特性分析

1-3-8-1 等效電路 (Equivalent circuit)

Fig. 1-13 為太陽能電池等效電路圖， V 為外部提供電壓， J_{ph} 為光電流密度，串聯電阻與並聯電阻分別存在實際元件中，串聯電阻 (Series Resistance, R_s) 是載子傳遞至電極之間的阻抗，並聯電阻 (Parallel Resistance, R_p) 為材料接面接觸的阻抗，接面越密合則 R_p 越大，理想狀況為無窮大。

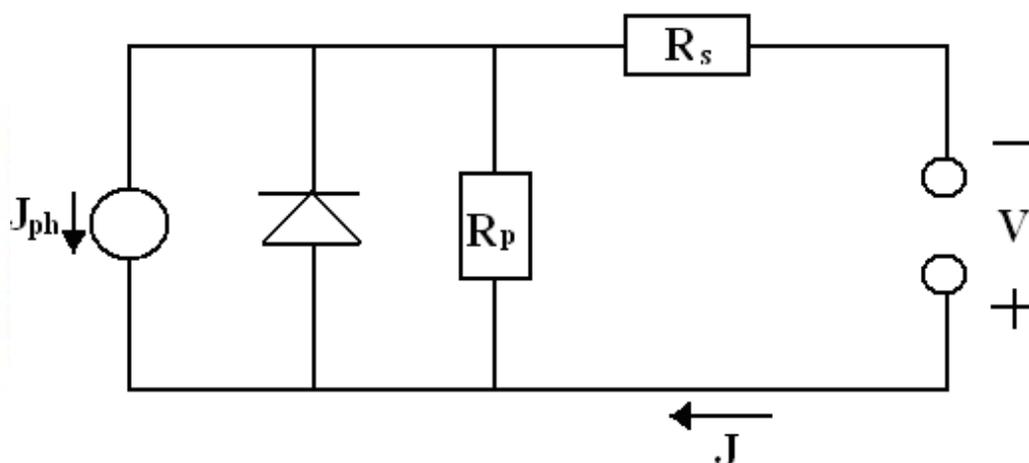


Fig. 1-13 太陽能電池等效電路圖

太陽能電池中電壓 V 與電流 J 之間的關係如式(1)所示：

$$J = \frac{R_p}{R_s + R_p} \left\{ J_s \left[\exp\left(\frac{q(V - JR_s)}{nkT}\right) - 1 \right] + \frac{V}{R_p} \right\} - J_{ph}(V) \quad (1)$$

其中 n 為二極體理想因子 (Diode Ideality Factor)， q 為基本電荷。

激子因界面能障解離成電子 - 電洞對，經再結合產生電流 J_s ，呈負指數變化，如式(2)所示，為載子生成與再結合的比值。

$$J_s = J_{so} \exp\left(\frac{-\Delta E_{DA}}{2nkT}\right) \quad (2)$$

當元件於開路條件下 ($J=0, V=V_{oc}$)，假設 R_p 上的漏電流(Leakage Current)極小 ($R_p \gg R_s$)，且忽略再結合機制發生的機率，使得短路電流(Short-circuit Current, J_{sc}) 等於光電流 ($J_{sc}=J_{ph} \gg J_s$)，則開路電壓(Open-circuit Voltage, V_{oc})與短路電流 J_{sc} 可改寫為式(3)與式(4)。

$$V_{oc} \approx \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{J_{sc}}{J_{so}}\right) + \frac{\Delta E_{DA}}{2q} \quad (3)$$

$$J_{sc} \approx J_{so} \left[\exp\left(\frac{2qV_{oc} - \Delta E_{DA}}{2nkT}\right) \right] + \frac{V_{oc}}{R_p} \quad (4)$$

由式(3)得知欲增加開路電壓 V_{oc} ，則 J_{so} 必須減少，同樣地由式(4)可判斷減少 J_{so} 同時將降低短路電流 J_{sc} ；然而施體 - 受體排列的型態(Morphology)或實際再結合的發生等情況將嚴重影響短路電流 J_{sc} 的大小，計算上將更加複雜。

1-3-8-2 開路電壓 (V_{oc})

當太陽能元件經照光後產生逆向光電流 J_{ph} ，此時外部偏壓逐漸加大，將慢慢抵銷光電流，而偏壓達到一定值時整體元件的靜電流為零，此偏壓稱開路電壓 V_{oc} ，一般由施體的最高填滿分子軌域(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)與受體的最低未填滿分子軌域(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)以及內建電場所決定 [45]。

1-3-8-3 短路電流 (J_{sc})

當太陽能元件照光後不施加外部偏壓，此時的逆向光電流稱為短路電流 J_{sc} ，與光強度成正比關係，一般受到材料的載子遷移率(Carrier Mobility)、載子生命週期(Carrier Lifetime)和載子擴散長度所影響，亦即載子能否成功地傳遞至兩端電極，為決定 J_{sc} 之重要因素。

1-3-8-4 填充因子(Fill Factor, FF)

照光下的電流 - 電壓特性曲線如 Fig. 1-14 所示，任一個工作點的輸出功率為該點所對應的電流與電壓的乘積，其中一點(V_{max} , J_{max})可得到最大輸出功率 P_{max} ，其值除以 V_{oc} 與 J_{sc} 的乘積比，稱為填充因子 FF ，以式(5)表示，其值越接近 1，表示最大輸出功率 P_{max} 越接近 V_{oc} 與 J_{sc} 乘積，電壓 - 電流曲線越呈現矩形。

$$FF = \frac{V_{max} \times J_{max}}{V_{oc} \times J_{sc}} \quad (5)$$

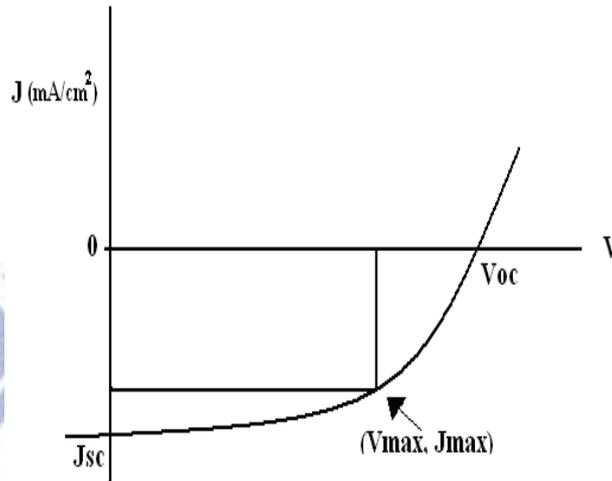


Fig. 1-14 太陽能電池 J-V 曲線圖

1-3-8-5 光電轉換效率

依據 V_{oc} 、 J_{sc} 與 FF 可以計算出光電轉換效率，如式(6)所示，其中 P_{in} 為照光強度，測量標準光源採取距離地球表面仰角 48.2° 的太陽光譜分布，在標準情況下(AM 1.5G)其強度為 $1000 \text{ W}/\text{m}^2$ 。

$$PCE = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{V_{max} \times J_{max}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times FF}{P_{in}} \quad (6)$$

1-4 有機發光元件簡介

有機發光元件研究肇始於 1963 年，基本原理是利用有機物通電後產生電激發光(Electroluminescence, EL)現象，但當時高品質有機物薄膜製作不易^[46]，且所需驅動電壓太高，故當時並不受到重視；直到 1987 年 Kodak 的 C. W. Tang 與 S. A. VanSlyke 等人採用了 Tris(8-hydroxyquinolinato)aluminum (Alq_3)做為發光層與電子傳輸層^[47]，Diamine 做為電洞傳輸層，採用鎂銀合金當作電極，並使用真空蒸鍍法來製作元件，此結構增加電子電洞在有機層中再結合的比率，在操作電壓 10 V 下，外部量子效率(External Quantum Efficiency)達到 1%，亮度為 1000 cd/m^2 ，自此有機發光元件獲得極大的進展，也引起了研究的熱潮。

在發光高分子的研究方面，最早於 1982 年 Patridge 使用 Poly(*N*-vinylcarbazole) (PVK)利用溶液旋轉塗佈 (spin coating)的方式製作第一個高分子電激發光元件^[48]；之後 1990 年英國劍橋大學 J. H. Burroughes 等人利用 Poly(1,4-phenylenevinylene) (PPV)做為發光層^[49]，製作出 ITO/PPV/Al 的元件結構，量子效率為 0.05 %。此後有機發光元件也就分成兩類，其一為有機染料小分子作為主動層，稱為 OLED，製作方式採用真空蒸鍍；其二為有機共軛高分子，稱為高分子發光二極體(Polymer Light Emitting Diode, PLED)，製作方式採用溶

液製程。比較兩種材料的優缺點，小分子材料合成較為簡單且純度較高，但真空蒸鍍設備的成本頗高；高分子材料合成較繁雜且分子量大小分佈不均，但成膜性佳且可使用溶液製程，對於大面積製作，成本較為便宜。有機發光元件具備亮度高、能耗低、視角廣、對比高與反應時間快速等優勢，被期待能取代目前使用的照明裝置及顯示器，為世界各國所大力研究。

整合以往的經驗，為了使載子傳遞到發光層中，並增加電子電洞於發光層再結合的比例，故在電極與發光層之中引入載子傳輸層(Carrier Transport Layer)或載子注入層(Carrier Injection Layer)，以提高發光元件的效率。其作用大約可分三項：(1)降低金屬電極或透明電極對於發光層材料的能障，讓載子有效率的傳輸^[38]；(2)使用具偶極(Dipole)性質材料例如氟化鋰(Lithium Fluoride, LiF)或碳酸銫(Cesium carbonate, CsCO₃)^[38]，在元件內建構同順向電場般的電偶極矩，增益載子傳輸速率^[50]；(3)使用摻雜之半導體材料，應用材料本身 *n*-type 或 *p*-type 特性，使載子較易傳輸。在一般發光元件架構中，常用的電子傳輸層為 Alq₃^[47]或 Triazole^[51]；常用的電洞傳輸材料為 PEDOT。發光元件面臨與太陽能電池相同的窘境，元件效率與使用時間受制於既有的有機載子傳輸層，與易氧化之低功函數電極(鋇或鈣)，因此在近年來在透明電極上製備金屬氧化物薄膜作為電子傳輸材料，並以金屬電

極作為陽極之倒置式混成發光元件^[38,41]。一般正型與混成式發光元件結構如 Fig. 1-15 所示。

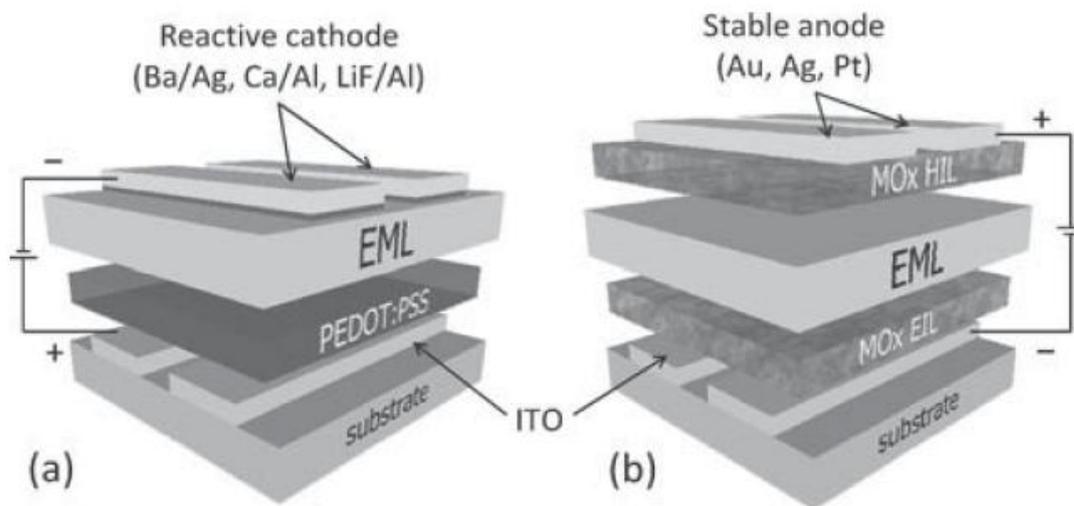


Fig. 1-15 (a) 一般以及 (b) 混成式之有機發光二極體示意圖

1-4-1 倒置式發光元件

在 2006 年日本 Seiko Epson 公司的 Morii 團隊與瑞士 Grätzel 團隊合作^[52]，首次發表可於大氣下不用封裝的混成式高分子發光元件，如 Fig. 1-16 所示，以 Poly[(9,9-di-*n*-octylfluorenyl-2,7-diyl)-*alt*-(benzo[2,1,3]thiadiazol-4,8-diyl)] (F8BT) 作為發光材料，元件架構為 FTO/TiO₂/F8BT/MoO₃/Au，相較於對照組元件 ITO/PEDOT/F8BT/Ca/Al，因 TiO₂ 與 F8BT 之能階差相較於 PEDOT 與 F8BT 來得小，可以得到較低的驅動電壓。元件所得亮度與效率方面較低，但倒置結構的環境穩定性則是遠優於一般正型結構^[38]，使得商品化的機率大增。除了使用 TiO₂ 作為電子傳輸材料，改用 ZnO 做電子傳輸層可得到較好的表現，乃因其折射率小於 TiO₂ 之故^[38]。

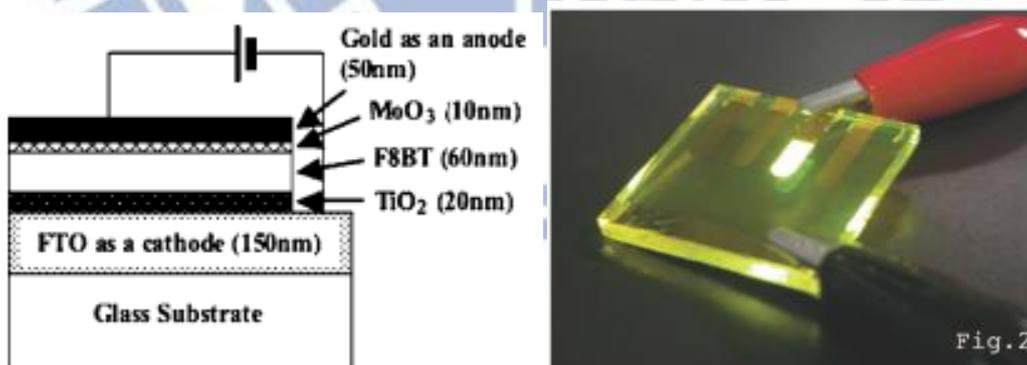


Fig. 1-16 使用金屬氧化物作為電子傳輸層之混成式發光二極體以及元件操作照片

1-5 液晶配向簡介

對於液晶顯示器或液晶光電元件來說，配向技術於製作過程中為一個重要的環節，因為配向技術會影響液晶分子排列的均勻性與穩定度，進而影響電光特性。摩擦配向技術為目前液晶顯示器工業，最常用配向方法，此法先在導電玻璃基板上塗布高分子材料，經過烘烤 180 °C 至 250 °C 使其形成厚度約為 100 nm 的薄膜，最後再利用絨毛布於高分子薄膜上施予界面摩擦，使其產生微溝槽結構或因為高分子鏈延伸造成配向的效果而達成其配向目的^[53-55]。然而相較於一般顯示器所使用的光源，投影機所配備多屬高流明(Lumen)燈源，在長時間高流明的光強照射下，有機高分子配向膜會逐漸被分解而失去其配向特性，所以亟需開發高穩定度的配向技術以因應投影機系統的發展。過去文獻曾報導 Tsuyoshi 團隊於 2004 年提出使用多孔性的陽極氧化鋁 (Anodic Aluminum Oxide, AAO)，利用其無機物薄膜具備高熱穩定度的特性作為液晶之配向膜，如 Fig. 1-17 所示。此種多孔性的 AAO 配向膜可誘導液晶產生良好的垂直配向效果^[56]，並開啟以多孔性奈米結構做為液晶配向的先驅。

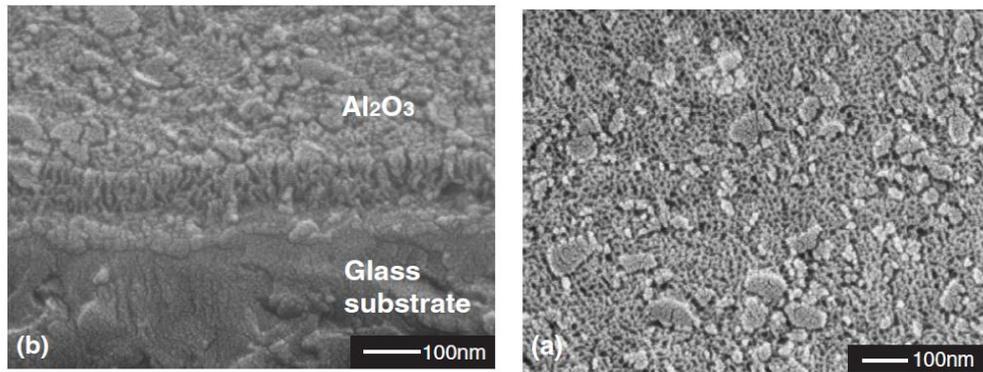


Fig. 1-17 多孔隙陽極氧化鋁薄膜之 SEM 斜視以及俯視圖

1-6 研究動機

本研究以水熱法製備不同成長時間之 ZnO 奈米柱於 ITO 基板上，並量測其光學及電化學特性，及觀測奈米形貌分析，再塗佈發光高分子於 ZnO 奈米柱陣列，分析其對發光高分子光學性質之影響。最後製作混成式發光元件，探究不同晶種層厚度、奈米柱長度，對於混成式元件之特性分析，同時以 ZnO 薄膜層作為實驗對照組。

除上述光學量測與元件應用外，本研究亦利用 ITO 玻璃基板上的 ZnO 奈米柱陣列，作為液晶配向膜之用並製作成液晶盒，量測其電光效應與評估 ZnO 奈米柱在液晶顯示上之應用。

第二章 實驗方法與步驟

2-1 試藥

本實驗試藥及溶劑皆自聯工、Merck、Aldrich 與 Alfa Aesar 購入，不經純化直接使用。發光高分子 Poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene] (MEH-PPV) 由本實驗室陳韋齊同學提供；電子傳輸材料 P1-BF₄ 由蔡佳昇同學提供；Poly(2,3-diphenyl-5-hexyl-1,4-phenylene vinylene) (DP6-PPV) 由謝家豪同學提供。

2-2 鑑定儀器

1. 紫外 - 可見光吸收光譜儀 (Ultraviolet-visible Absorption Spectrometer) 與螢光光譜儀 (Fluorescence Spectrophotometer)

此兩種光譜儀皆採用 Princeton Instruments Acton 2150 機型，並可配合積分球量測螢光量子效率 (Photoluminescence Quantum Efficiency, PLQY)。薄膜樣品之製備步驟：於 ITO 基板上成長 ZnO 晶種層或奈米柱，經鍛燒後直接量測。積分球樣品的製備步驟：取高分子溶液(濃度 10 mg/1mL) 以旋轉塗佈法成膜於之 ITO 或 ZnO 基板上進行量測，基板尺寸為 2×2 cm×cm。

2. 傅立葉紅外線光譜儀 (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR)

係使用 Thermo Scientific Nicolet iS-10 光譜儀。利用干涉波照射至樣

品後，經傅立葉轉換可得材料之紅外線光譜，用於鑑定化學鍵種類或定量分析。將樣品成長至厚度達1 μm ，再於反射式(Attenuated Total Reflectance, ATR)載具進行量測，光譜單位為 cm^{-1} 。

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

係使用 JEOL 6700F 機型，量測樣品之厚度與形貌，觀測角度為 0° 、 45° 或 90° 。將樣品製作於 ITO 基板上，再破片為尺寸 $0.5 \times 0.5 \text{ cm} \times \text{cm}$ ，並以銅膠或銀膠貼合於銅製載台上，觀測前濺鍍一層厚度為 20 nm 之鉑層以增加樣品導電度。

4. 原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)

係使用 Bruker Innova AFM 機型，固定一振幅使用敲擊模式(Tapping Mode)，氦氖雷射聚焦於探針上緣，探針移動時針尖與樣品表面之交互作用(凡德瓦爾力)而改變探針高度，藉由反射之雷射訊號換算，得到待測物表面形貌。亦可使用手術刀將樣品薄膜表面製作出階高以量測薄膜厚度。樣品尺寸為 $1.5 \times 1.5 \text{ cm} \times \text{cm}$ ，以膠帶固定於不鏽鋼片上量測。

5. 循環伏安計量法(Cyclic Voltammetry, CV)

係使用 AUTOLAB PGSTAT30 機型。配製 0.1 M

n-Tetrabutylammonium tetrafluoroborate/Acetonitrile 之電解液，參考電極為 Ag/AgCl，另準備兩片面積相同之 ITO 玻璃基板作為工作電極與對應電極。將待測 ZnO 樣品成長於 ITO 工作電極上，測量範圍從 4.5 V 到 -2 V。

6. 發光元件量測系統(Light-Emitting Device Measurement System)

元件量測系統包含光電二極體檢測器、光纖光譜儀及半導體參數分析儀。光電二極體檢測器為能將光訊號轉換為電訊號的半導體元件，測量元件所發出的光子能量並計算其電流密度、量子效率、亮度、發光效率及電流效率等數據；光纖光譜儀係使用 Ocean Optics USB2000 plus 型，由 2-MHz 模數(A/D)轉換器、可程式編輯模塊、2048 像素 CCD 陣列探測器組成，可於每毫秒截取並儲存一張光譜圖；半導體參數分析儀使用 Agilent 4155C 型，量測解析度約可達 10^{-14} A 及 10^{-7} V，利用探針分別連接元件之陰極與陽極，量測元件的電壓與電流特性，並搭配光電二極體量測元件的光電流。

2-3 ZnO 晶種層、奈米柱陣列或薄膜之成長

2-3-1 ZnO 晶種層

取 Zinc acetate dihydrate (0.82 g, 3.73 mmol)及 IPA (15 mL)，於 60 °C 劇烈攪拌溶解後，再逐滴加入 2-(Dimethylamino)ethanol (DMAE)

(0.33 g, 3.75 mmol)至溶液中，並於 60 °C 下持續攪拌 2 小時，以配置成晶種層前驅物溶液。將晶種層前驅物溶液塗佈於已清洗之 ITO 基板上，參數設定為：第一段 3000 rpm/30 sec，第二段 5000 rpm/20 sec。再送入高溫爐管中，於大氣氛圍下加熱至 200 °C 鍛燒 30 分鐘，即得到 ZnO 晶種層。另以相同步驟配製厚度較薄之 ZnO 晶種層，以用於有機發光二極體。藥品用量為 Zinc acetate dihydrate (0.329 g, 1.50 mmol)，2-(Dimethyl amino)ethanol (DMAE) (0.13 g, 1.50 mmol)。

2-3-2 ZnO 垂直奈米柱陣列

取 Zinc sulfate heptahydrate (0.29 g, 10 mmol) 與 Ammonium chloride (2.14 g, 400 mmol) 溶解於去離子水 (50 mL)，再緩慢加入 2M 氫氧化鈉水溶液，直至溶液 pH 值達 10.5，以配置成 ZnO 水浴溶液。將 2-3-1 製備之 ZnO 晶種層/ITO 基板水平放入上述水浴溶液中，ZnO 晶種層朝下，移入預熱至 60 °C 之烘箱內，靜置成長 20、30、或 45 分鐘。之後將基板取出，以 IPA 沖洗之，再浸入去離子水以超音波振洗去除殘留雜質，最後送入高溫爐管中，於大氣氛圍下加熱至 300 °C 鍛燒 30 分鐘，即得到 ZnO 奈米柱陣列。對於厚度較薄之 ZnO 晶種層，其適用之水浴溶液 pH 值須調整至 10.8。Fig. 2-1 為 ZnO 奈米柱陣列基板製備成長示意圖。

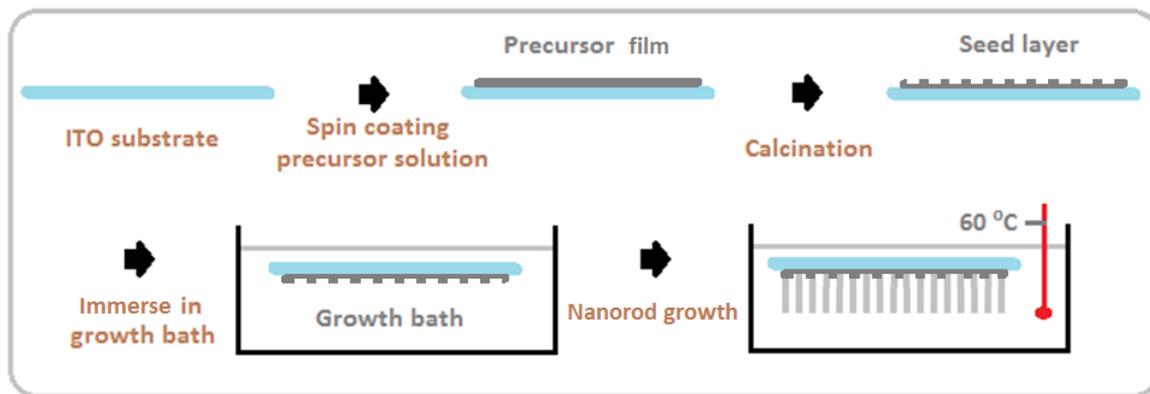


Fig. 2-1 為 ZnO 奈米柱陣列基板製備成長示意圖

2-3-3 ZnO 薄膜

參照 2-3-1 晶種層前驅物溶液製備步驟，將樣品塗佈於 ITO 基板
 上後，送入高溫爐管以第一段 200 °C 鍛燒 30 分鐘，第二段 400 °C 鍛
 燒 30 分鐘，形成非晶相性之 ZnO 薄膜，以作為 ZnO 奈米柱陣列之對
 照組。

2-4 元件製作

2-4-1 ITO 基板清洗步驟

1. 將 ITO 基板切割為 2.5×2.5 cm×cm。
2. 配置中性清潔劑(Detergent)與去離子水(體積比 1:5)的溶液。
3. 以牙刷沾上述溶液清潔 ITO 玻璃基板。
4. 將 ITO 板置入 Detergent 溶液中施以超音波震洗 20 分鐘。
5. 取出 ITO 基板置入去離子水以超音波震洗 20 分鐘。

6. 取出 ITO 基板置入 Isopropyl alcohol(IPA)震洗 20 分鐘。
7. 取出 ITO 基板以氮氣槍吹乾後置入烘箱 90 °C 烘烤 30 分鐘。

2-4-2 混成式 PLED 元件製作流程

由於 ZnO 之電子傳輸特性，成長不同長度 ZnO 奈米柱(ZnO-rod) 或 ZnO 薄膜(ZnO-film)於 ITO 基板上，應用於混成式 PLED 元件。本研究設計製作兩種混成式 PLED 元件，結構如下：

ITO/ZnO-rod/P1-BF₄/MEH-PPV/PEDOT/Au (元件 I)

ITO/ZnO-film/P1-BF₄/MEH-PPV/PEDOT/Au (元件 II)

元件 I 之詳細製作流程如下：

1. 首先配製 P1-BF₄ 溶液(濃度 0.05 wt% 溶於 Acetonitrile)，塗佈前將溶液佈滿於 ITO/ZnO-rod 基板上 3 分鐘使其浸潤之，再以 3000 rpm/30 sec 的設定參數塗佈，最後放入氮氣烘箱中以 140 °C 烘烤 30 分鐘。
2. 配製 MEH-PPV 溶液(濃度為 10 mg/1 mL 溶於 Toluene)，並旋轉塗佈於 ITO/ZnO-rod/P1-BF₄ 基板上，其參數皆為 1000 rpm/15 sec，於氮氣中烘烤條件為 70 °C/30 分鐘。
3. 再將電洞傳輸材料 PEDOT 旋轉塗佈於 ITO/ZnO-rod/P1-BF₄/MEH-PPV 基板上，再放入氮氣烘箱中以 70 °C 烘烤 30 分鐘。溶液配製比例為 PEDOT Aldrich 408395:IPA:Triton X-100 =

1:0.28:0.02 重量比)，塗佈參數為 5000 rpm/30 sec。

4. 最後以熱蒸鍍方式鍍上金電極(腔體壓力 8×10^{-6} Torr)。

元件 II 之詳細製作流程如下：

1. 將 P1-BF₄ 溶液(濃度為 0.05 wt% 溶於 Acetonitrile)，旋轉塗佈 P1-BF₄ 於 ITO/ZnO-film 基板上，其參數為 3000 rpm/30 sec，再放入氮氣烘箱中以 140 °C 烘烤 30 分鐘。
2. 將發光材料 MEH-PPV 旋轉塗佈於 ITO/ZnO-film 基板上，再放入氮氣烘箱中以 70 °C 烘烤 30 分鐘。溶液配製濃度為 10 mg/1 mL 溶於 Toluene，塗佈參數為 1000 rpm/15 sec。
3. 再將電洞傳輸材料 PEDOT 旋轉塗佈於 ITO/ZnO-film/MEH-PPV 基板上。PEDOT 溶液配製比例、塗佈參數及烘烤條件參照元件 I。
4. 最後以熱蒸鍍方式鍍上金電極(腔體壓力 8×10^{-6} Torr)。

2-4-3 混和配向與垂直配向液晶盒之製作

此部分委由影醫所鄭協昌實驗室之陳睦哲同學製作，並量測其電光之特性。

第三章 實驗結果與討論

3-1 ZnO 晶種層分析

3-1-1 表面形貌分析

本研究之晶種層前驅物溶液採用 Zinc acetate dihydrate 與 DMAE 製備，採用旋塗製程，溶液濃度選用 0.1M 與 0.25 M，兩者膜厚經 AFM 做階高量測分別為 20 nm 與 48 nm。文獻上多數使用 Zinc acetate dihydrate 搭配 Aminoethanol 來製備晶種層^[25,27,30]，本研究前期亦曾使用 Aminoethanol，惟晶種層薄膜緻密度不佳，肉眼即可觀察到色散及孔洞，改採用較低極性與沸點之 DMAE，以改善晶種層之成膜性。Fig. 3-1 為二種濃度以旋塗製備之晶種層 SEM 圖，並比較在大氣氛圍下鍛燒前後的差異。鍛燒前晶種尺度較大且無規則分布(見 Fig. 3-1 (a) & (b))，經由鍛燒後，晶種尺度縮小且分布較為均勻(見 Fig. 3-1 (c) & (d))。在過去的文獻中^[27]，Zinc acetate dihydrate 加熱至 95 °C 脫水轉化為 Zinc acetate anhydrous，接著在 175 °C 開始昇華，並緩慢轉化為 ZnO，且優先析出 Z 軸之晶向性(001)，使得二維平面方向成長較慢，故為島狀結構。本研究晶種層以不同濃度之前驅物溶液，經旋塗後鍛燒 200 °C，由 SEM 觀測兩種前驅物溶液形成的晶種層島狀面積大小，分別為 50-100 nm (0.1M)與 70-150 nm (0.25M)，顯示旋塗溶液較稀薄，產生的島狀面積亦較小。Fig. 3-2 及 3-3 為二種厚度晶種層經鍛燒

後之 AFM 3D 立體圖及俯視圖，可看出晶種層表面經鍛燒後，在 ITO 基板上產生群聚的島狀結構，其為晶種小球堆疊而成，旋塗溶液濃度 0.1M 形成晶粒直徑為 20-33 nm，0.25M 則為 20-30 nm，兩者的直徑無明顯差異，此細小的晶種及較小之薄膜粗糙度，未來有利於成長直徑較小之奈米柱。所有不同濃度製備之晶種層厚度、粗糙度(R_a)、與晶粒大小數值整理於 Table 3-1。

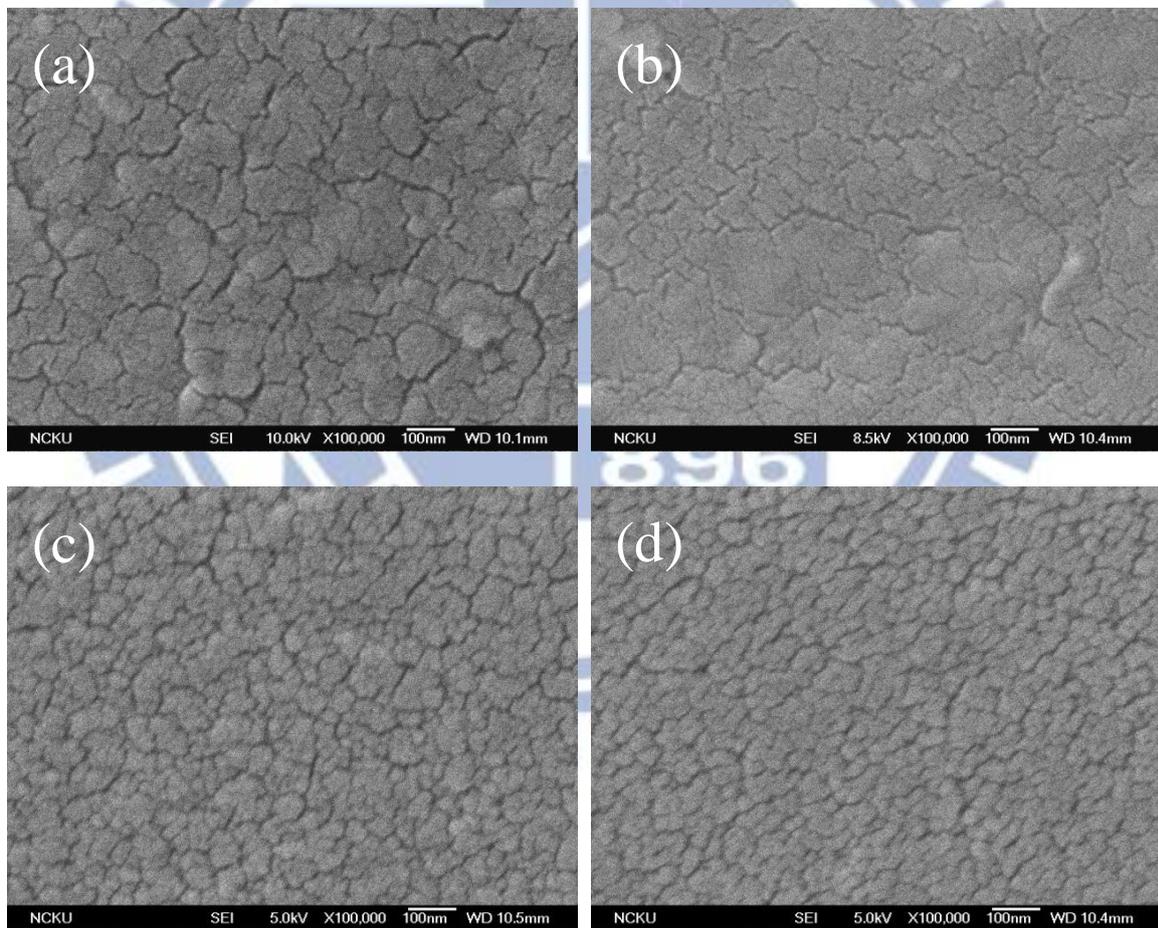


Fig. 3-1 以不同前驅物溶液製備 ZnO 晶種層之 SEM 圖 (a) (c) 0.1 M 以及 (b) (d) 0.25 M；(c) 與 (d) 經 200 °C 鍛燒 30 分鐘後拍攝

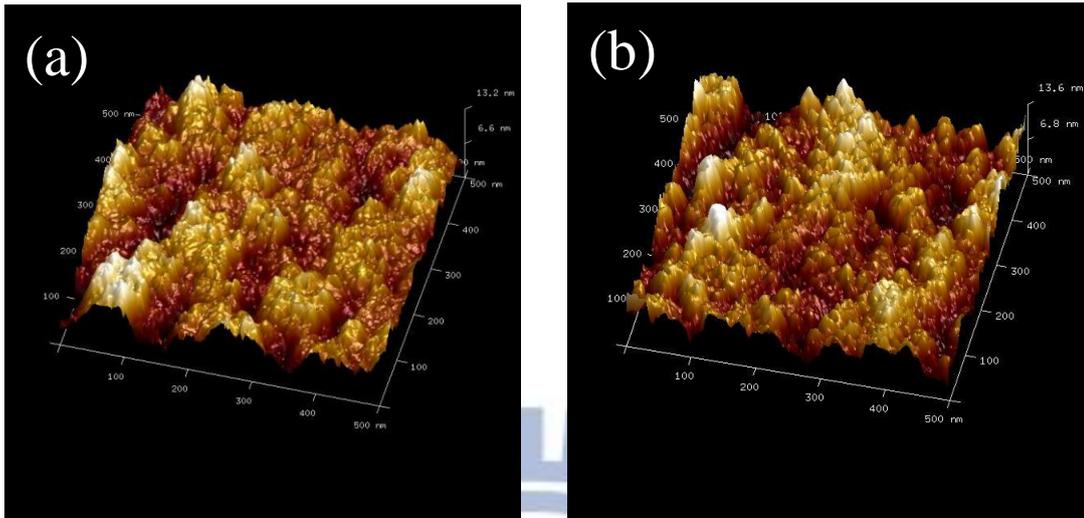


Fig. 3-2 以不同前驅物溶液製備 ZnO 晶種層之 AFM 3D 立體圖 (a) 0.1M 與 (b) 0.25M

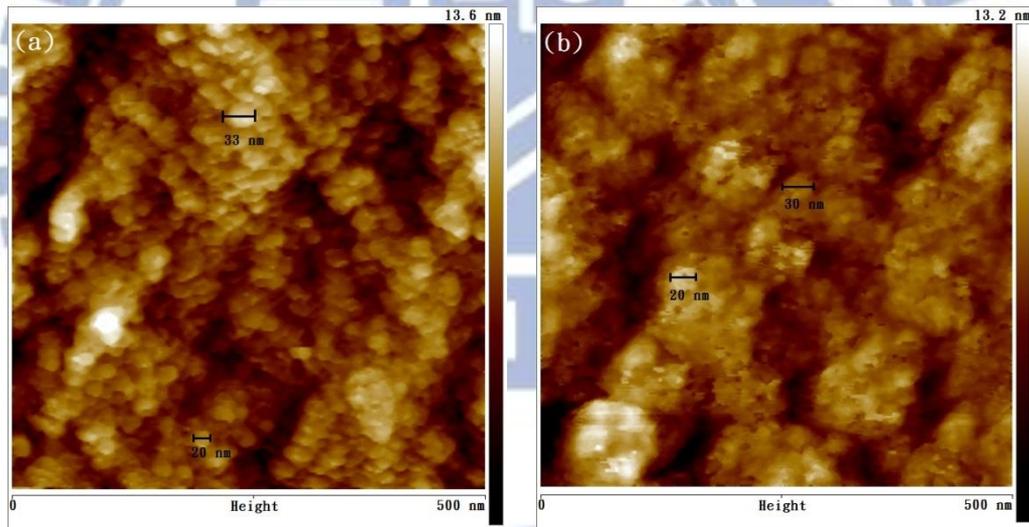


Fig. 3-3 以不同前驅物溶液製備 ZnO 晶種層之 AFM 俯視圖 (a) 0.1M 與 (b) 0.25M

Table 3-1 兩種晶種層之參數列表

Concentration of Precursor Solution	0.1M	0.25M
Thickness ^a	20 nm	48 nm
Surface roughness (Ra) ^a	1.5 nm	1.3 nm
Sphere size ^a	20-33 nm	20-30 nm
Grain size ^b	50-100 nm	70-150 nm

a) 經 AFM 探掃得之

b) 經 SEM 觀察得之

3-1-2 晶種層光學特性

以 Zinc acetate dihydrate 旋塗於 ITO 基板作為晶種層，其在紫外 - 可見光波段之穿透率如 Fig. 3-4 所示，於 275-475 nm 波段因 ZnO 本身吸收特性使得穿透率低於 ITO 基板，而在 475-800 nm 區段則是因薄膜干涉造成穿透率略高於 ITO 基板；從該圖亦可觀察到 400-800 nm 波段之可見光穿透率大於 80%，適合應用於光電元件。

在晶種層吸收度方面，如圖 Fig. 3-5 所示，晶種層在鍛燒前於 275 nm 及 315-475 nm 波段各有一吸收峰，與文獻報導相符^[57]，經燒鍛後其強度隨之增加，起因於 Zinc acetate dihydrate 轉化為 ZnO，使得強度略為增加並呈現紅位移的現象。從上述光譜可推論得知當 ZnO 晶種層厚度增加時，吸收強度隨之增加；鍛燒後 275-400 nm 波段吸收度略增，連帶使得穿透率下降。

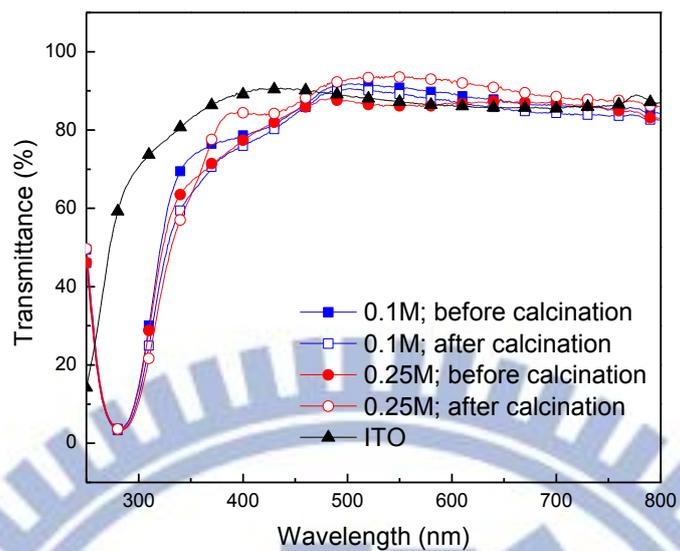


Fig. 3-4 以不同前驅物溶液製備 ZnO 晶種層之透光譜圖

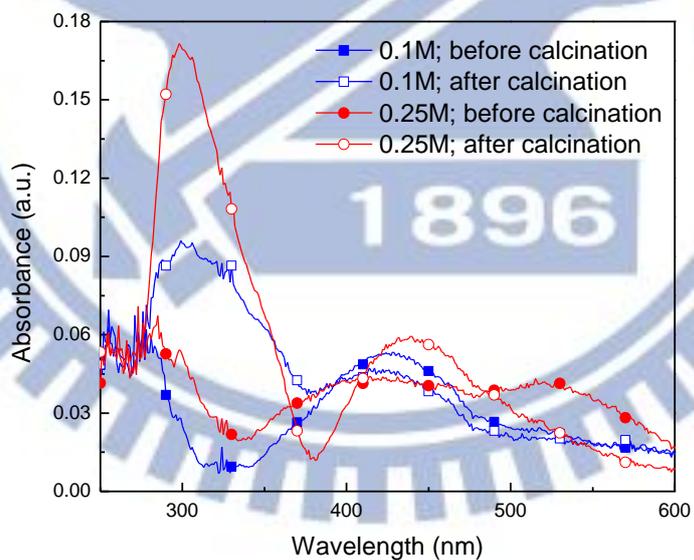


Fig. 3-5 以不同前驅物溶液製備 ZnO 晶種層之吸收光譜圖

3-2 ZnO 奈米柱

3-2-1 形貌分析

過去文獻結果說明鍛燒的溫度越高，晶種尺寸會隨之增大^[27]，且 ZnO 奈米柱的成長直徑與晶種的大小成正比。為避免成長奈米柱之高寬比(Asspect ratio)過低，影響載子傳輸特性，本研究以 200 °C 作為鍛燒溫度，以製備直徑較細小(約 30-50 nm)之奈米柱，奈米柱高度以 300 nm 為限，以符合有機光電元件主動層之採用厚度。

本研究製備之奈米柱採用水熱法，可於較低成長溫度 60 °C 製備，相較於其它文獻使用的溫度 90 °C 來得低^[25,7]，可適用於更多基板種類。本實驗固定成長溶液之濃度、pH 值與溫度，調變不同成長時間(20、30 或 45 分鐘)來控制奈米柱長度。前文已介紹利用不同濃度之前驅物溶液製備晶種層，厚度分別為 20 nm 或 48 nm，再經不同成長時間形成奈米柱之 SEM 圖如 Fig. 3-6 及 3-7 所示，成長 20 分鐘形成奈米柱長度為 150 nm，30 或 45 分鐘則分別為 200 或 300 nm，從 SEM 圖亦可得知奈米柱長度與晶種層厚度無明顯關係，直徑則影響不一，約在 15-50 nm 之間。由 SEM 之側面與俯視圖得知，大部分奈米柱皆傾向垂直於基板成長，但仍有少數奈米柱與基板傾斜約 20-30°，晶種層厚度較厚者，奈米柱越能垂直於基板成長，預期能夠使載子傳輸特性提高，增加元件效率。所有奈米柱之成長時間、長度、直徑與高寬

比之數據整理於 Table 3-2。

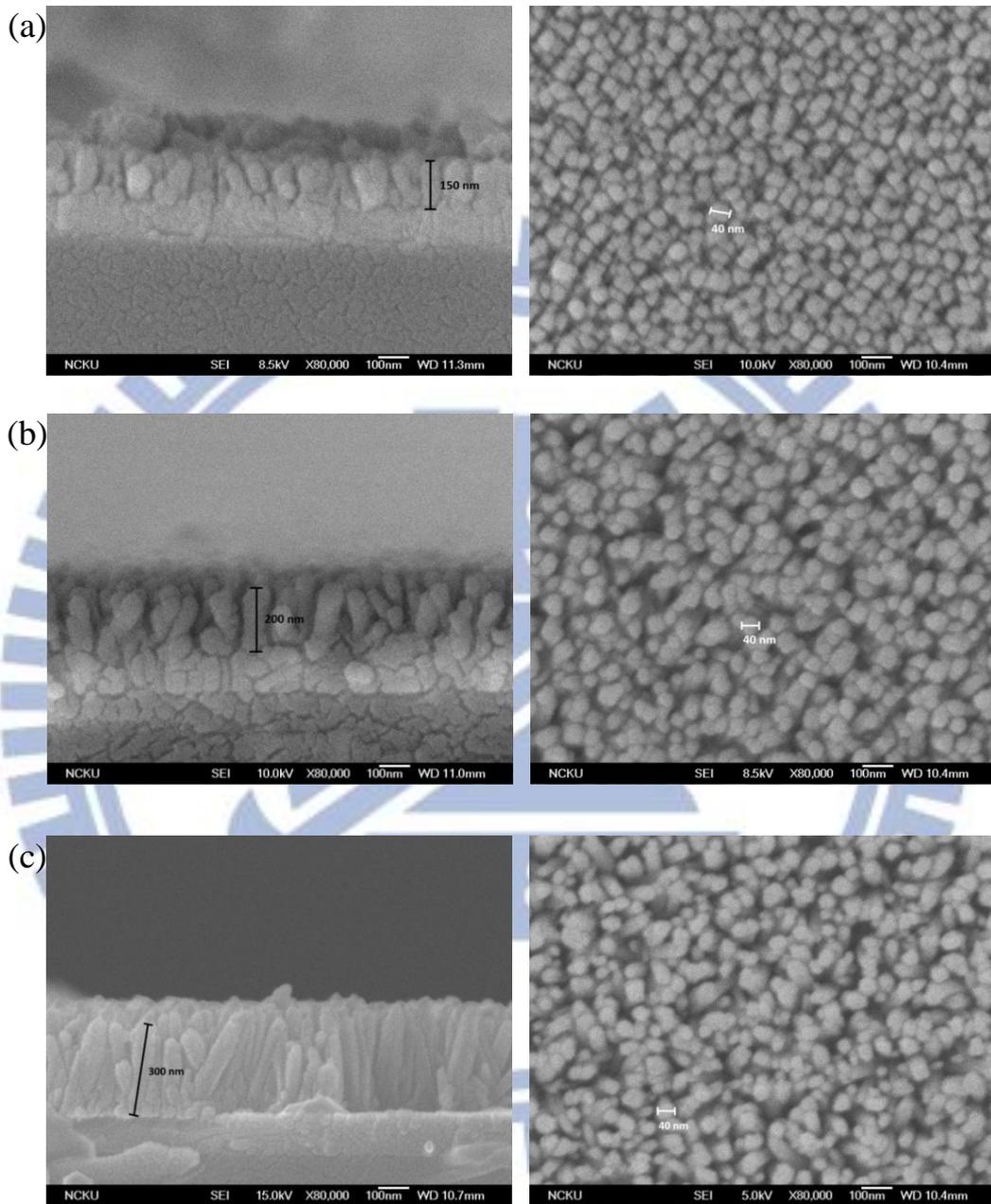


Fig. 3-6 以不同時間成長於晶種層(厚度 20 nm)之 ZnO 奈米柱陣列之 SEM 側面與俯視圖 (a) 20、(b) 30 以及 (c) 45 分鐘

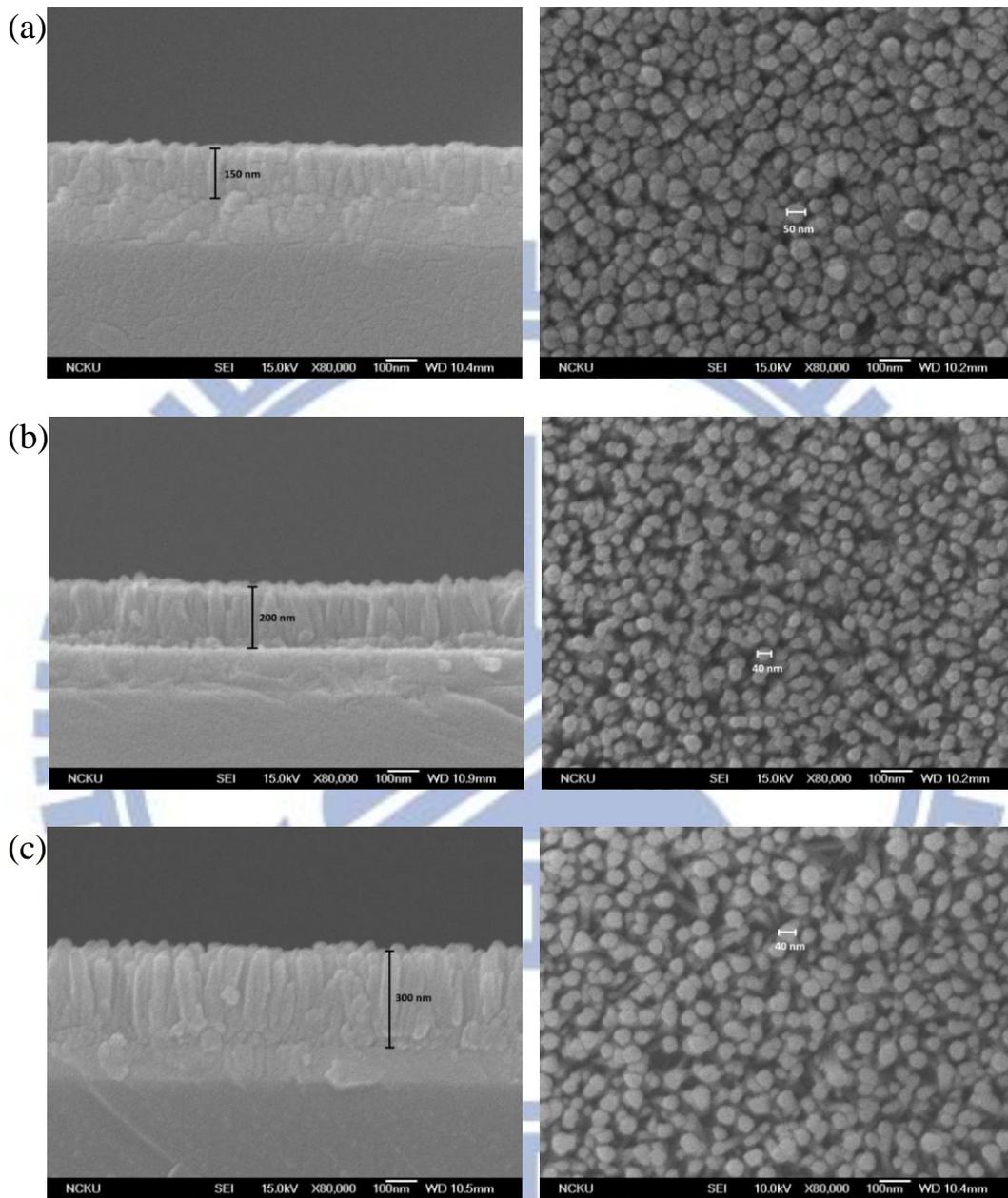
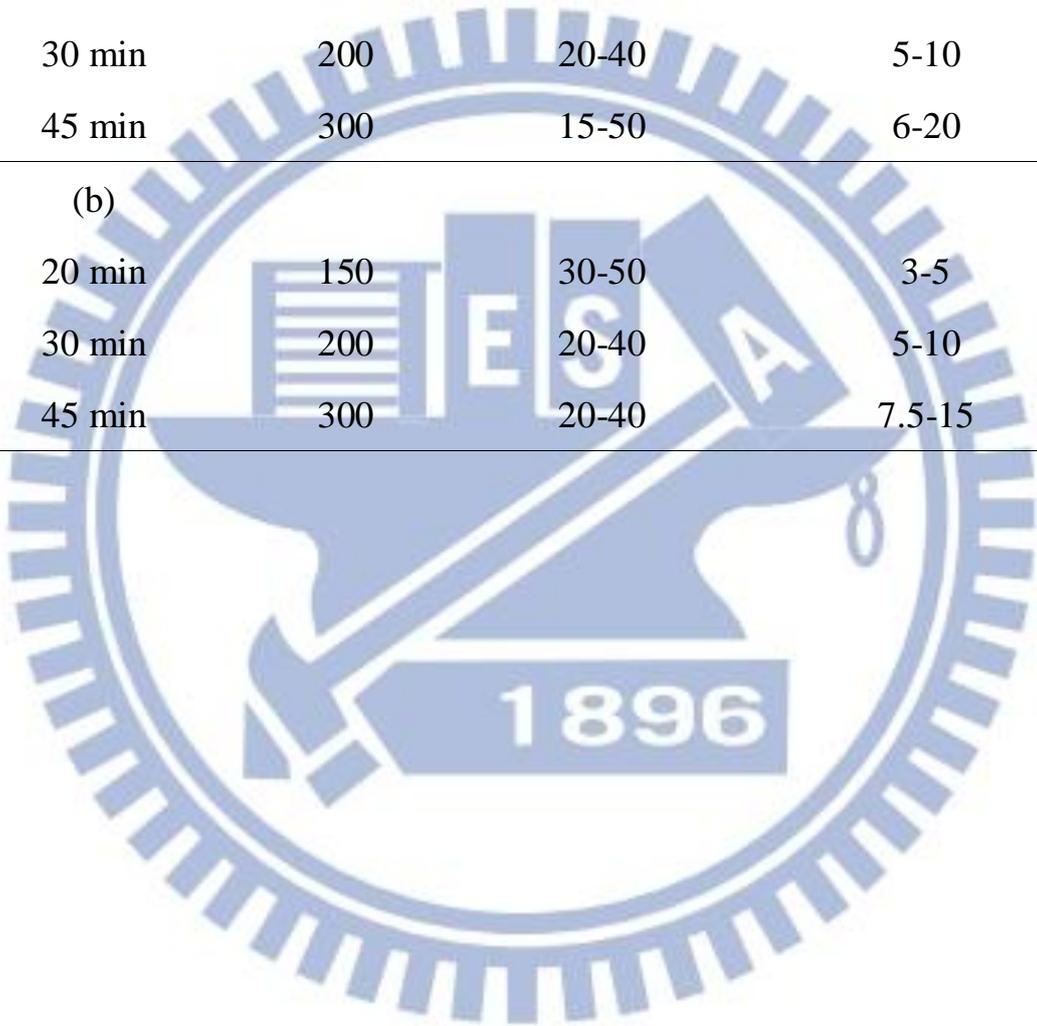


Fig. 3-7 以不同時間成長於晶種層(厚度 48 nm)之 ZnO 奈米柱陣列之 SEM 側面與俯視圖 (a) 20、(b) 30 以及 (c) 45 分鐘

Table 3-2 所有 ZnO 奈米柱陣列成長於晶種層厚度 (a) 20 nm 以及 (b) 48 nm 之參數列表

Growth time	Height (nm)	Diameter (nm)	Aspect ratio
(a)			
20 min	150	20-40	3.25-7.5
30 min	200	20-40	5-10
45 min	300	15-50	6-20
(b)			
20 min	150	30-50	3-5
30 min	200	20-40	5-10
45 min	300	20-40	7.5-15



3-2-2 光學性質

Fig.3-8 為 ZnO 奈米柱成長於不同厚度晶種層之紫外 - 可見光透光譜，從透光譜觀測奈米柱在 350-380 nm 波段穿透率急遽下降，為 ZnO 材料本身之吸收所造成，且隨著奈米柱的成長程度增加愈趨明顯。在 450-800 nm 波段，奈米柱之整體穿透率相較於 ITO 基板提升，其提升的幅度依序為長度 300 nm、次之為 200 nm，最末者為 150 nm。過去文獻曾報導 ZnO 奈米柱陣列可視為次波長(Subwavelength) 之光柵結構，能應用於光電元件作為抗反射層^[58-60]，當此結構成長於空氣與基板之間，為空氣與 ZnO 所構成^[60]，使得從上至下之等效折射率連續且漸變^[59]，可降低介質折射率差過大所造成之破壞性干涉^[58,59]，達到降低反射的效果。故應用 ZnO 奈米柱陣列成長於空氣與基板間，對於可見光波段有更好的穿透性，也使得光較易進出元件，藉以提升元件效率。

Fig. 3-9 為 ZnO 奈米柱成長於不同厚度晶種層之吸收光譜圖。ZnO 晶種層最大吸收峰原為 290 nm，經成長奈米柱後，在 275-380 nm 波段顯現出現奈米柱之吸收峰，此峰值強度隨著長度增加而提升，與 Fig. 3-8 透光譜於相同波段之穿透下降結果相呼應。

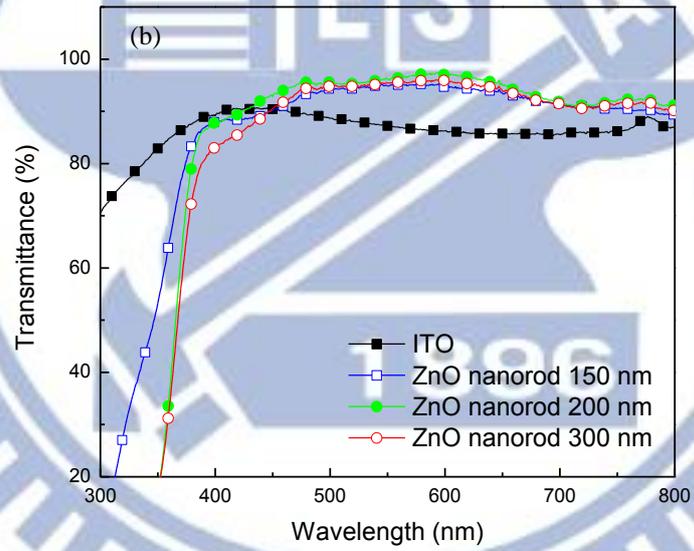
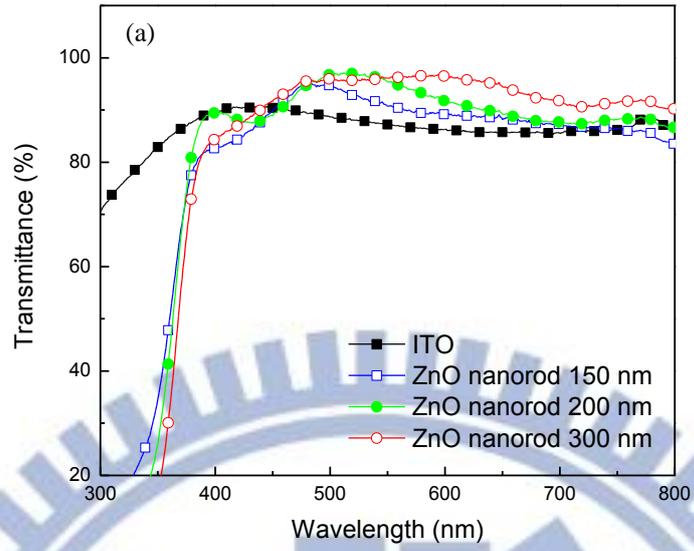


Fig. 3-8 ITO 與不同長度 ZnO 奈米柱陣列之穿透光譜圖，ZnO 成長於晶種層厚度 (a) 20 nm 以及 (b) 48 nm

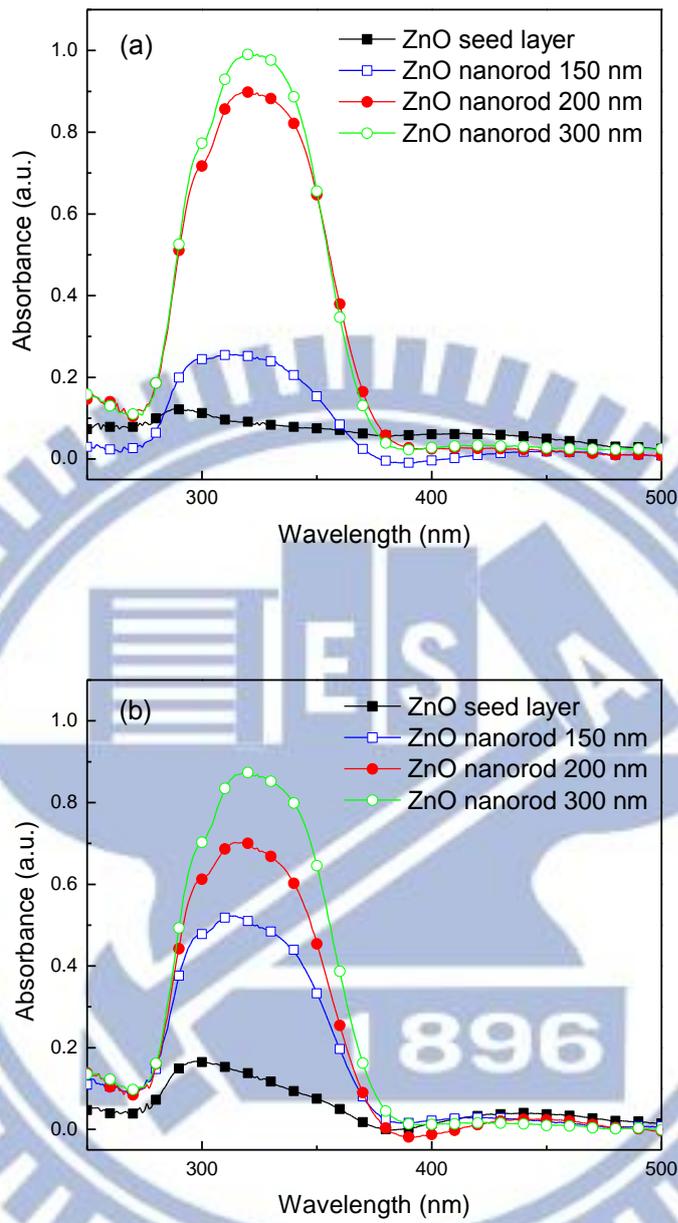


Fig. 3-9 ITO 與不同長度 ZnO 奈米柱陣列之吸收光譜圖，ZnO 成長於晶種層厚度 (a) 20 nm 以及 (b) 48 nm

文獻上曾報導 ZnO 具備兩個主要螢光波段放射，分別為近紫外與可見光波段，均由於晶格排列所造成^[6-8]，其中可見光波段乃因氧原子空缺所造成，使得激子能夠停留造成放光。近紫外之放射波段為 ZnO 能隙造成自發放光，晶格排列越好，其螢光放光越強。Fig. 3-10 為本研究製備長度 300 nm，成長於厚度 48 nm 晶種層之 ZnO 奈米柱，經鍛燒前後之螢光光譜圖，奈米柱成長後不經退火可觀測到主要螢光峰值於 536 nm，其半高寬為 102 nm，另有一強度較低之肩峰於 380 nm；經 300 °C 鍛燒後，Zn-OH 氧化為 ZnO，使得缺陷減少，因此螢光放射消失。事實上多數元件均經由鍛燒以減少 ZnO 奈米柱因水熱法造成之氧空缺，以提升元件效率^[6]。而原有強度較低之肩峰強度提高，乃因晶格趨於理想所致。本實驗研究結果與文獻相符^[6-8]。

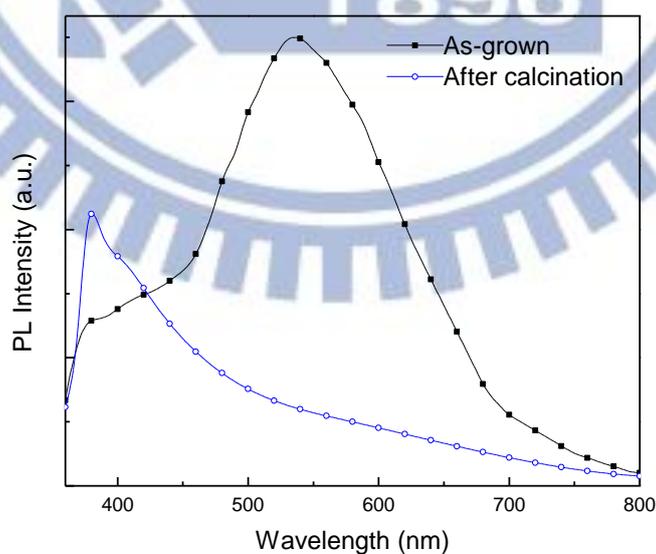


Fig. 3-10 ZnO 奈米柱陣列基板經鍛燒前後之螢光光譜圖

3-2-3 ZnO 奈米柱/DP6-PPV 增益效應

Fig. 3-11 為發光高分子 DP6-PPV 旋塗於 ITO 或 ZnO 奈米柱(300 nm)基板之吸收光譜圖，DP6-PPV 塗佈於 ITO 基板之吸收峰位於 363 nm，在相同的製程下，塗佈於 ZnO 奈米柱基板上之吸收峰則藍位移至 353 nm，且吸收峰寬大幅減少。Fig. 3-12 為發光高分子 DP6-PPV 旋塗於 ITO 或 ZnO 奈米柱基板之螢光光譜圖，塗佈在 ZnO 奈米柱陣列基板之 DP6-PPV 螢光峰值相比於 ITO 基板，由 496 nm 藍位移至 487 nm，在短波長有較多的螢光放光，且因 DP6-PPV 主鏈間堆疊所產生之 535 nm 放光側峰變得較不明顯。過去文獻曾報導將有機發光材料填入多孔隙陣列矽基板^[61]或陽極氧化鋁薄膜內^[62-64]，當發光材料被侷限在孔隙內，減少了原本薄膜狀態下分子鏈之間的堆疊，使得部分材料吸收^[62]與螢光光譜^[61-64]產生藍位移的現象。吸收峰寬大幅減少的原因，說明如下：薄膜態下的高分子排列散亂，故存在著較多的電子能階，形成較為寬廣的吸收峰，奈米柱結構使得高分子相較於薄膜態有較好的排列性，使之吸收峰較窄^[62]。Fig. 3-13 為 DP6-PPV 旋塗在 ZnO 奈米柱陣列基板上之斜視與側面 SEM 圖，可看出 DP6-PPV 確實附著於奈米柱之柱間，高分子覆蓋於陣列上方及部分陷落於柱間，但滲入的程度則無法量化。實驗結果顯示奈米柱基板確實能夠影響 DP6-PPV 鏈與鏈之間的作用，造成其吸收與螢光產生藍位移的現象。

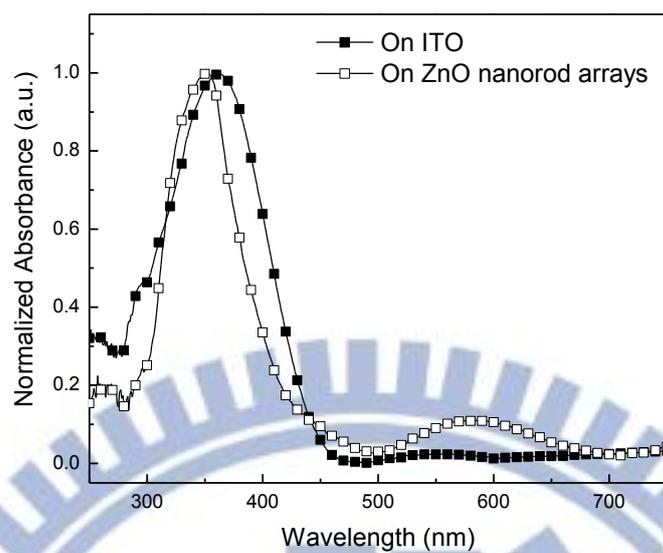


Fig. 3-11 塗佈於 ITO 或 ZnO 奈米柱陣列 DP6-PPV 之吸收光譜圖

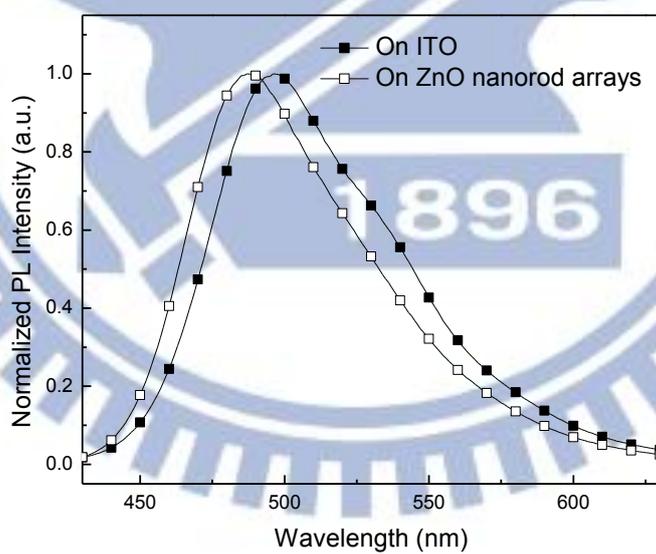


Fig. 3-12 塗佈於 ITO 或 ZnO 奈米柱陣列 DP6-PPV 之螢光光譜圖

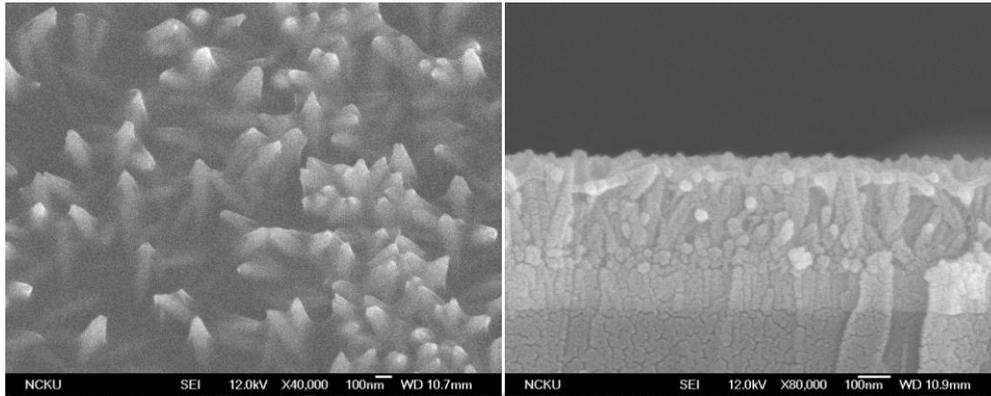


Fig. 3-13 塗佈於 ZnO 奈米柱陣列 DP6-PPV 之 SEM 斜視與側面圖

3-2-4 ZnO 奈米柱/MEH-PPV 增益效應

Fig. 3-14 為發光高分子 MEH-PPV 旋塗於 ITO 或 ZnO 奈米柱(300 nm) 基板之吸收光譜圖，在相同的製程下，MEH-PPV 塗佈於兩種基板之吸收峰從於 ITO 基板的 506 nm 稍稍藍位移至奈米柱基板的 503 nm，半高寬則無甚變動。Fig. 3-15 為發光高分子 MEH-PPV 旋塗於 ITO 或 ZnO 奈米柱基板之螢光光譜圖，MEH-PPV 的螢光峰值從於 ITO 基板的 590 nm 藍位移至奈米柱基板的 586 nm 並稍微增加短波段的放光；兩者於 635 nm 之側峰顯示鏈與鏈之間堆疊亦無明顯差異。Fig. 3-16 為 MEH-PPV 旋塗在 ZnO 奈米柱陣列基板上之斜視與側面 SEM 圖，由 SEM 圖可清楚確定 MEH-PPV 填入於奈米柱基板之柱間，與 DP6-PPV 附著情況相同，但光譜藍位移不如 DP6-PPV 來得明顯。過去文獻上使用 MEH-PPV 或 P3HT 這類堆疊較佳的高分子材料^[62]，於奈米結構基板其光譜藍位移現象亦不明顯。Fig. 3-17 為 DP6-PPV 及

MEH-PPV 分別塗佈於玻璃、ITO 以及 ZnO 奈米柱基板上(由左至右)，
經波長 365 nm 照射之螢光放光圖，確實可觀測到高分子於奈米柱基
板時呈現較為偏藍光放射的狀態。

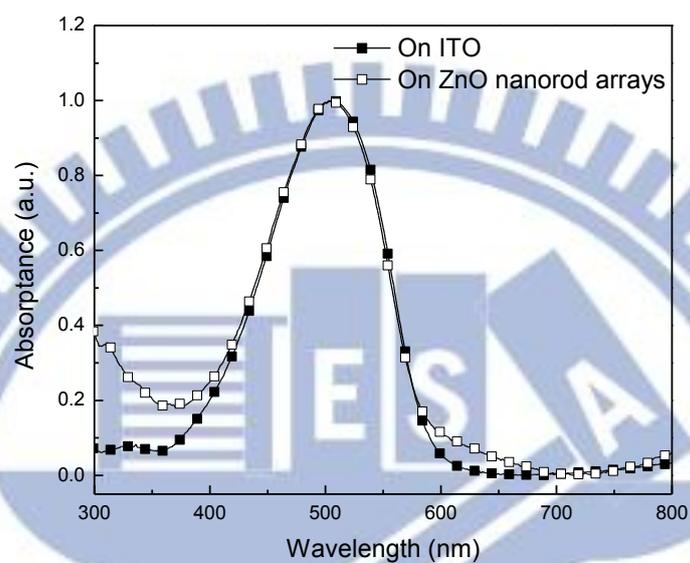


Fig. 3-14 塗佈於 ITO 或 ZnO 奈米柱陣列 MEH-PPV 之吸收光譜圖

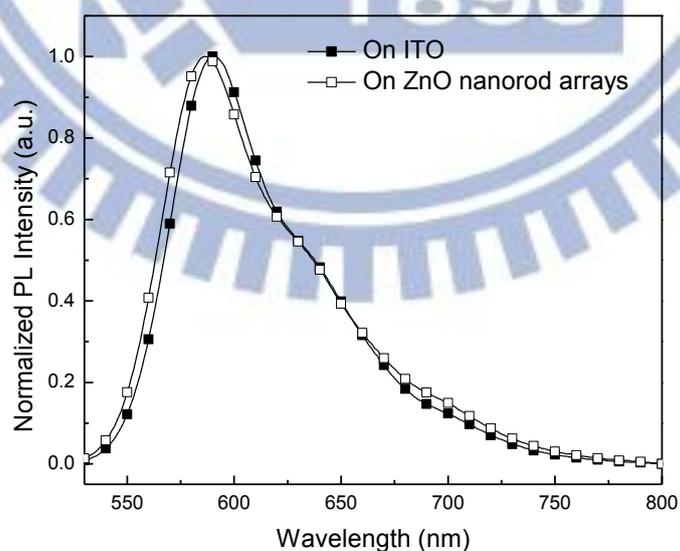


Fig. 3-15 塗佈於 ITO 或 ZnO 奈米柱陣列 MEH-PPV 之螢光光譜圖

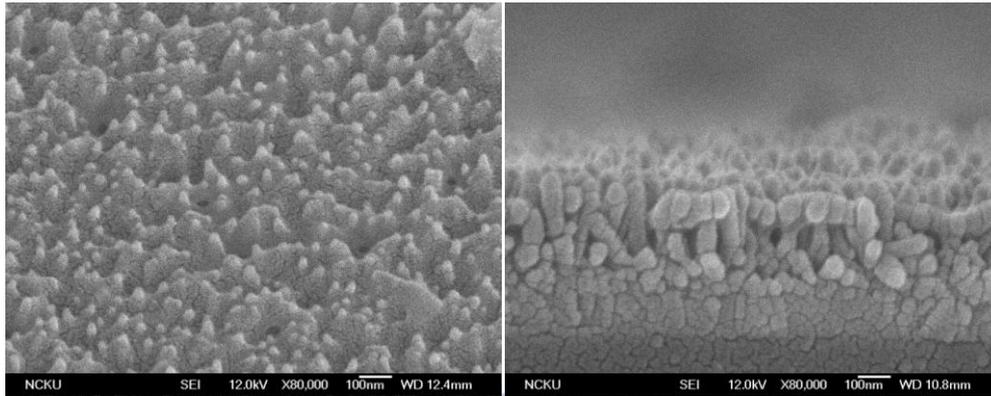


Fig. 3-16 塗佈於 ZnO 奈米柱陣列 MEH-PPV 之 SEM 斜視與側面圖

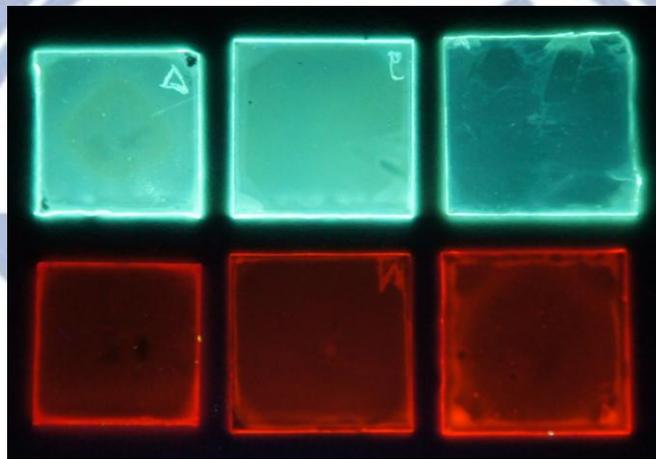


Fig. 3-17 為 DP6-PPV(上)及 MEH-PPV(下)由左至右分別塗佈於玻璃、ITO 以及 ZnO 奈米柱基板，經波長 365 nm 照射之螢光放光圖

3-2-5 螢光量子效率(PL Quantum Yield, PLQY)

為確認 ZnO 奈米柱陣列能增強高分子之螢光效率，本實驗採用 PL 光譜儀搭配積分球進行測試^[66]。DP6-PPV 分別旋塗於 ITO、ZnO 奈米柱基板上，Fig. 3-18 為 DP6-PPV 旋塗於 (a) ITO 基板或 (b) 於

ZnO 奈米柱基板上，其樣品基板與 DP6-PPV 於樣品基板之光譜圖。

PLQY 計算方式如下：

$$\text{PLQY} = (A_3 / A_1 - A_2) \times 100 \%$$

其中 A_1 為激發光通過 ITO 基板 (以 363 nm 激發) 或 ZnO 奈米柱基板 (以 353 nm 激發)，於 330-400 nm 或 315-390 nm 之積分面積， A_2 為激發光 (同於 A_1 波長範圍) 被樣品吸收後的積分面積， A_3 為 DP6-PPV 於 430-650 nm 的放光面積，並扣除激發樣品之背景強度。比較 DP6-PPV 旋塗於 ITO 及 ZnO 奈米柱基板，實驗結果顯示在奈米柱基板上之高分子吸收程度下降甚多，雖然放光面積亦下降，仍可使得 PLQY 從 42% 提升至 87%，顯示高分子 DP6-PPV 塗佈於奈米柱能夠增益樣品之 PLQY。

本研究另選用 MEH-PPV 作為發光材料量測 PLQY，其計算同前所述，其中 A_1 為激發光於 460~530 nm 之積分面積， A_2 為激發光於 460~530 nm 被樣品吸收後的積分面積， A_3 為 MEH-PPV 於 530~800 nm 的放光面積，並扣除激發樣品之背景強度。兩種基板樣品之 PLQY 數值皆為 4%，推測 MEH-PPV 之堆疊或排列性較 DP6-PPV 為佳，使得增益效果並不明顯。所有數據整理於 Table 3-3 中。

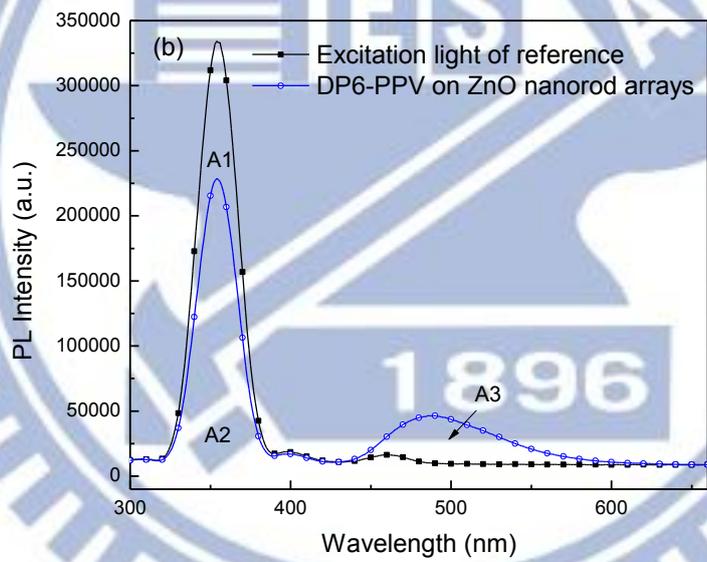
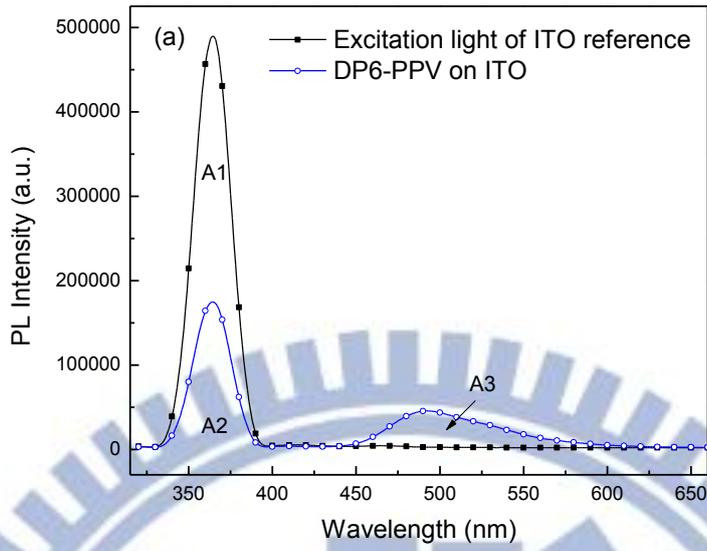
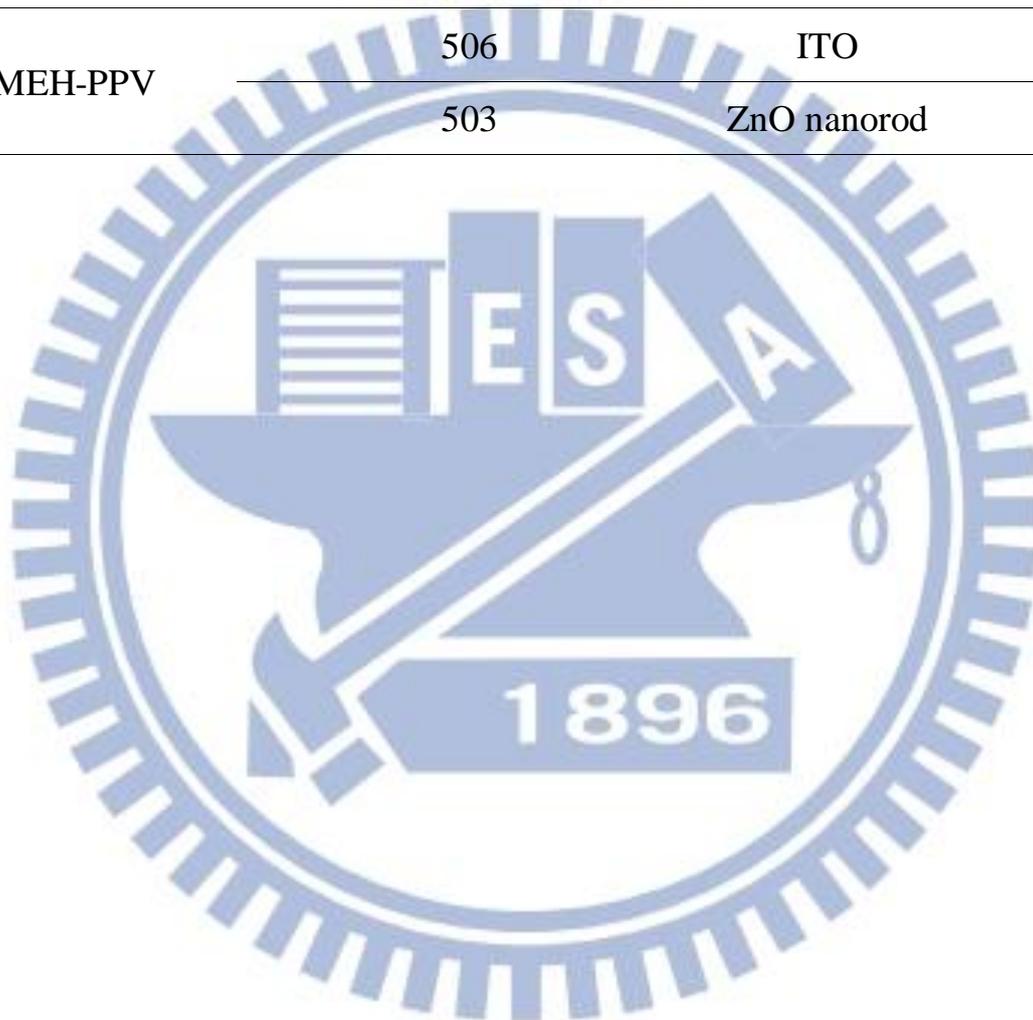


Fig. 3-18 DP6-PPV 塗佈於 (a) ITO 或 (b) ZnO 奈米柱陣列基板之光譜圖

Table 3-3 塗佈於 ITO 或 ZnO 奈米柱陣列 DP6-PPV 或 MEH-PPV 之

PLQY 值列表

Emissive Polymer	Excitation wavelength (nm)	Substrate	PLQY (%)
DP6-PPV	363	ITO	42
	353	ZnO nanorod	87
MEH-PPV	506	ITO	4
	503	ZnO nanorod	4



3-3 ZnO 薄膜

ZnO 薄膜層以 0.25M 晶種層前驅物溶液旋塗於 ITO 基板上，薄膜厚度經 AFM 測定為 50 nm。為了使前驅物完全轉化成為 ZnO，文獻上報導需將樣品鍛燒至 335 °C^[27]，文獻上報導為確保 ZnO 薄膜的品質，不至於產生過大之晶粒，需做兩段式升溫，本研究之薄膜即在大氣氛圍下加熱至 200 °C 鍛燒 30 分鐘後，再升溫至 400 °C 鍛燒 30 分鐘。Fig. 3-19 為 ZnO 薄膜層鍛燒前後之 SEM 圖，鍛燒前薄膜層表面呈現無規則分布，經鍛燒後樣品表面呈現島狀結構且分布較為均勻，與 3-1 節 ZnO 晶種層比較，薄膜層之島狀結構乃因鍛燒溫度較高，顯得較為明顯。以 Fig. 3-20 AFM 之俯視及立體圖來看，薄膜層之島狀結構同樣由晶種小球所堆疊構成，其粗糙度(Ra)則為 6.08 nm，較 200 °C 鍛燒之晶種層為高。

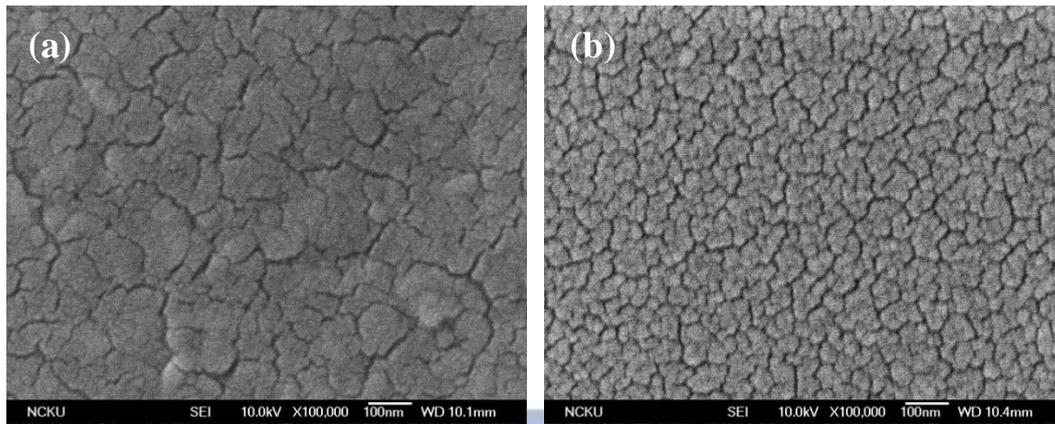


Fig. 3-19 以 0.25M ZnO 前驅物溶液製備之薄膜層 SEM 俯視圖，經 (a) 鍛燒前以及 (b) 鍛燒後拍攝

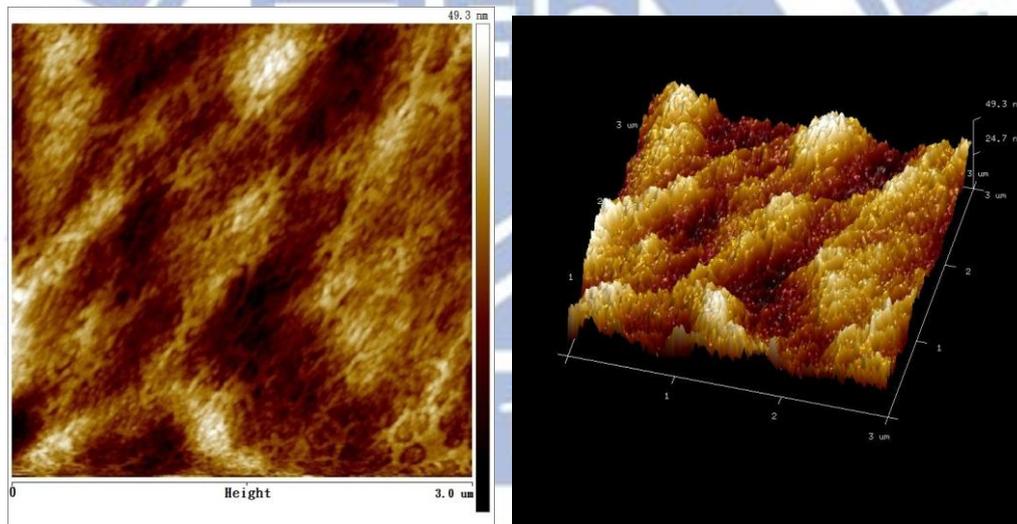


Fig. 3-20 ZnO 薄膜層之 AFM 俯視以及 3D 立體圖

3-4 FTIR 光譜分析

Fig. 3-21 為 Zinc acetate dihydrate 經 100 °C (去除吸附之水氣)、200 °C (形成晶種層)或 400 °C (形成薄膜層)鍛燒後之 FTIR 光譜圖，經過 100 °C 加熱之後，可觀察到以下吸收峰：3484 cm^{-1} 為 Zinc acetate dihydrate 之 O-H Stretching 鍵結^[69,70]；3120 cm^{-1} 為水的 O-H 吸收，1560 cm^{-1} 及 1405 cm^{-1} 為 Zinc acetate 上 C=O 之不對稱(Asymmetric)與對稱(Symmetric) Stretching 鍵結^[69]；1340 cm^{-1} 及 1020 cm^{-1} 分別為-CH₃ 及 C-O 之吸收^[69]，屬於有機團基之吸收仍非常明顯，且結晶水仍保留著；經過鍛燒 200 °C 之後，屬於前驅物有機團基鍵結之吸收大幅地下降，並在 430 cm^{-1} 出現 Zn-O Stretching 鍵結之吸收^[69,70]，顯示以 200 °C 鍛燒之晶種層，確實能夠使前驅物轉化為 ZnO，以利成長奈米柱；經過鍛燒 400 °C 之後，有機團基吸收度比之先前低溫鍛燒更為下降，430 cm^{-1} 之吸收強度相較低溫鍛燒亦提升，表示前驅物經由加熱至 400 °C，能夠形成品質良好之 ZnO 薄膜層。

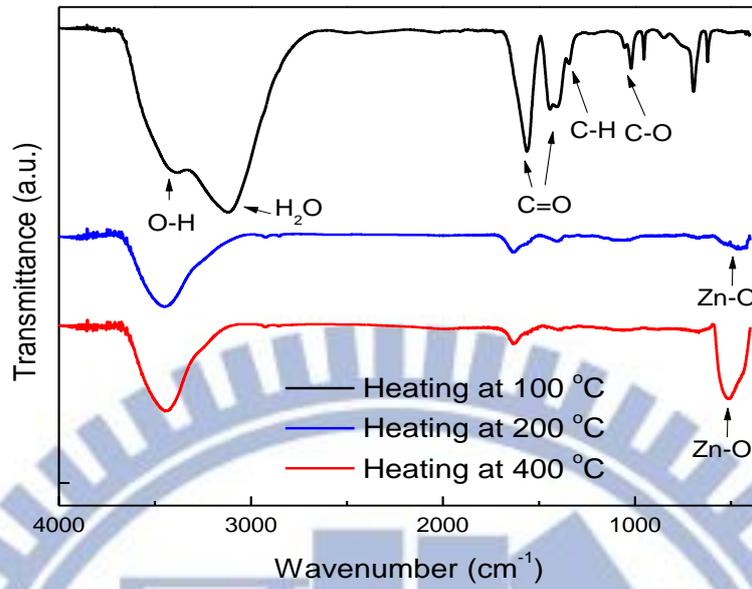


Fig. 3-21 醋酸鋅二水合物經 100、200 及 400 °C 緞燒後之紅外線光譜
圖

3-5 ZnO 樣品之電化學性質分析

本研究使用 CV 決定 ZnO 之 HOMO 及 LUMO 能階^[2,3]，其算式為：

$$\text{HOMO (eV)} = - | E_{ox} + 4.4 |$$

$$\text{LUMO (eV)} = - | E_{re} - 4.4 |$$

或搭配其吸收光譜推算出能隙(bandgap, E_g)，以得到材料之 LUMO 能階，其計算方式如下：

$$E_g \text{ (eV)} = 1240 / \lambda_{\text{onset}} \text{ (nm)}$$

$$\text{LUMO (eV)} = E_g + \text{HOMO}$$

其中 E_{ox} 表示氧化起始電位(Onset oxidation potential)， λ_{onset} 表示為吸收光譜右端之切線值。

Fig. 3-22 為 ZnO 奈米柱與薄膜之氧化及還原電位曲線圖，奈米柱與薄膜之 E_{ox} 分別為 -3.08 與 -3.1 eV，換算其 HOMO 為 -7.48 與 -7.5 eV，文獻上 ZnO 塊材或薄膜之價帶均為 -7.6 eV^[2,3]，結果與該文獻值相當接近。從 CV 直接量測並計算得 LUMO 值均為 -3.7 eV，惟文獻上 ZnO 之 LUMO 為 -4.3 eV^[2,3]，與本實驗結果有差距；再藉由吸收光譜求得 E_g 為 3.28 或 3.08 eV，換算得 LUMO 值為 -4.2 或 -4.44 eV，與文獻值相去不遠。所有 ZnO 樣品電化學性質之數據整理於 Table 3-4。

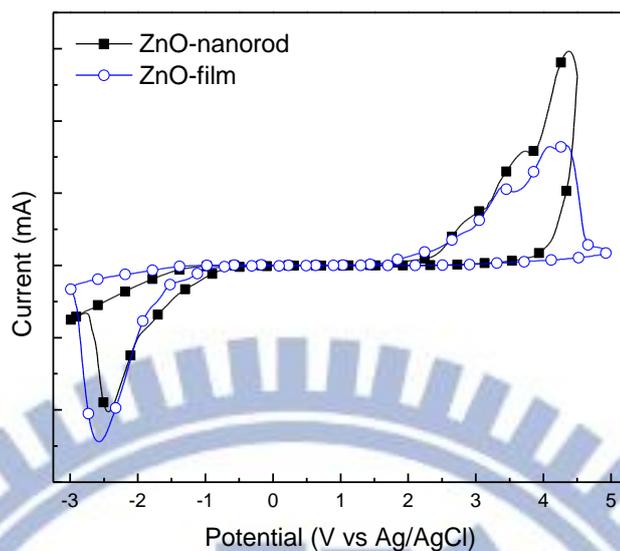


Fig. 3-22 ZnO 奈米柱陣列與薄膜層之氧化及還原曲線圖

Table 3-4 ZnO 奈米柱陣列與薄膜層之電化學分析列表

ZnO Type	E_{ox} (V) ^a	HOMO (eV) ^b	E_g (eV) ^c	LUMO (eV) ^d	LUMO (eV) ^e
nanorod arrays	3.08	-7.48	3.28	-4.2	-3.7
film	3.1	-7.5	3.06	-4.44	-3.7

^a E_{ox} : 起始氧化電位. 電位差與 Ag/AgCl 比較之, 工作電極為 ITO, 0.1 M Bu₄NPF₆/CH₃CN, 掃描速率為 50mVs⁻¹.

^b HOMO = -| E_{ox} + 4.4| (eV)

^c E_g : 能隙, 以紫外 - 可見光光譜定義之

^d LUMO = E_g + HOMO (eV)

^e HOMO = -| E_{re} - 4.4| (eV)

3-6 ZnO 奈米柱建構之混成式發光元件

ZnO 為良好的電子傳輸材料^[1]，本研究以兩種厚度晶種層，成長三種長度之奈米柱，製備混成式奈米柱陣列高分子發光元件，並以厚度 50 nm 之薄膜建構混成式 MEH-PPV 發光元件作為對照組。

本實驗首先以厚度為 20 nm 之晶種層成長長度為 150、200 或 300 nm 之奈米柱，用以製備元件 I，此元件結構為 ITO/ZnO-rod/P1-BF₄/MEH-PPV/PEDOT/Au，實驗對照組元件 II 其結構為 ITO/ZnO-film/P1-BF₄/MEH-PPV/PEDOT/Au。P1-BF₄、MEH-PPV 及 PEDOT 各單層薄膜經 AFM 量測階高，厚度分別為 3、200 及 50 nm。

Fig. 3-23 為 MEH-PPV 及 P1-BF₄ 之化學結構式。

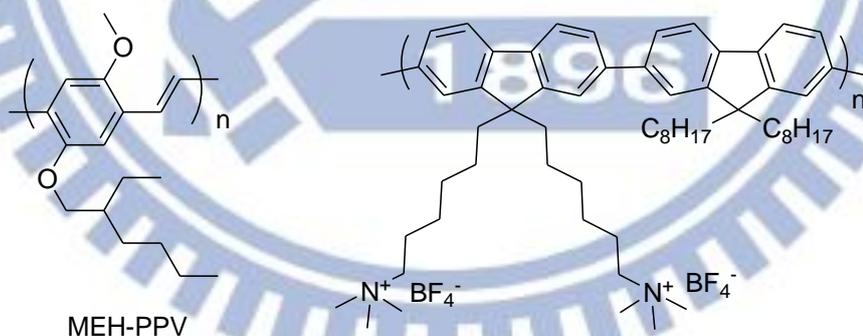


Fig. 3-23 MEH-PPV 與 P1-BF₄ 之化學結構

首先使用厚度 20 nm 之晶種層建構元件 I，元件各項數據列表於 Table 3-5，元件細部代號以 I-晶種層厚度-奈米柱長度(例如 I-20-150 為使用厚度 20 nm 晶種層成長 150 nm 奈米柱所建構之元件 I)表示之。當奈米柱長度為 150、200 或 300 nm 時，其元件之驅動電壓(定義為亮度達 1 cd/m^2 之電壓)分別為 5.5、4.7 或 4.2 V，最大亮度分別為 859、2120 或 3347 cd/m^2 ，最高效率分別為 0.08、0.18 或 0.33 cd/A。隨著奈米柱的長度增加，元件之驅動電壓、最大亮度及最高效率皆能獲得改善。對於奈米柱長度影響元件結果，推論一維奈米柱結構之高寬比提升，有助於載子路徑傳遞，雖然較短的奈米柱路徑相對亦短，而 ZnO 之電子遷移率相較於有機材料高出許多，因此奈米柱長度提升，對於載子移動影響不大。但高寬比過低，使得載子不全然沿著奈米柱之長軸方向傳輸，使載子容易往元件之平面傳輸，增加不必要的移動路徑，使得元件表現下降。

接著以 48 nm 晶種層、奈米柱長度為 300 nm 製作之元件 I-48-300 共包含兩次製程，其 EL 光譜(兩次皆同)如 Fig. 3-24 (a)所示，於 590 nm 有最大放射波長，肩峰位於 635 nm，CIE'1931 座標為(0.6, 0.4)。第一次製程之電流密度-電壓-亮度(Current Density-Voltage-Brightness, J-V-B)與電流效率-電流密度 (Current Efficiency-Current Density, E-J) 曲線圖如 Fig. 3-24 (b)、(c)所示，最大亮度為 4062 cd/m^2 (於 24.8 V)，

最高電流效率為 0.57 cd/A，驅動電壓為 3.7 V。元件 I-48-300 nm 第二次製程之 J-V-B、E-J 曲線圖如 Fig. 3-25 (a)、(b)所示，最大亮度為 6791 cd/m² (於 12.5 V)，最高電流效率為 0.30 cd/A，驅動電壓為 6.0 V。

對於不同厚度晶種層於發光元件之影響，推測使用較厚之晶種層成長奈米柱，奈米柱較垂直於基板(可從 Fig. 3-6 與 3-7 SEM 圖證明)能夠使載子的傳輸更為順暢，故提升元件效果。由 Fig. 3-26 (a) 為元件 I-48-300 之 SEM 側視圖(兩次製程皆同)，得知發光高分子 MEH-PPV 仍形成薄膜附著於奈米柱之上。Fig. 3-26 (b) 為元件 I-48-150 之 SEM 側視圖，得知發光高分子確實滲入奈米柱之間。

以 ZnO 薄膜層建構元件 II 之 EL 光譜如 Fig. 3-27 (a)所示，同樣於 590 nm 有最大放射波長，但肩峰之波形較元件 I 來得明顯。元件之 J-V-B 與 E-J 曲線圖如 Fig. 3-27 (b)、(c)所示，最大亮度為 4237 cd/m² (at 21.5 V)，最高電流效率為 0.45 cd/A，驅動電壓為 3.5 V。兩者相較之下，顯示以奈米柱建構混成式發光元件，能因使用奈米柱而增加發光層之有效發光面積，提供更多接面予電子、電洞再結合的機會，提升元件的效率，又因為高分子鏈與鏈之間堆疊性質下降，是以降低肩峰放光強度。過去文獻中，尚未發表過類似利用 ZnO 奈米柱陣列，能夠增益發光元件之表現。本實驗結果證實奈米結構能成功應用於發光元件，相對於 ZnO 薄膜助於效率提升或能增益亮度。Fig. 3-28 為元件

I-48-300 或元件 II 之操作拍攝圖。

Table 3-5 混成式元件 ITO/ZnO /P1-BF₄/MEH-PPV/PEDOT/Au 之參數列表

Device	ZnO Thickness (nm)	Nanorod Length (nm)	Turn-on Voltage (V)	Max Brightness (cd/m ²)	Max Efficiency (cd/A)
I-20-150		150	5.5	0859 @ 12.3	0.08
I-20-200	20 ^a	200	4.7	2120 @ 11.5	0.18
I-20-300		300	4.2	3347 @ 23.3	0.33
I-48-300 (Run 1)	48 ^a	300	3.7	4062 @ 24.8	0.57
I-48-300 (Run 2)	48 ^a	300	6	6791 @ 12.5	0.30
II	50 ^b	X	3.5	4237 @ 21.5	0.45

^a 晶種層厚度

^b 為薄膜層非奈米柱結構

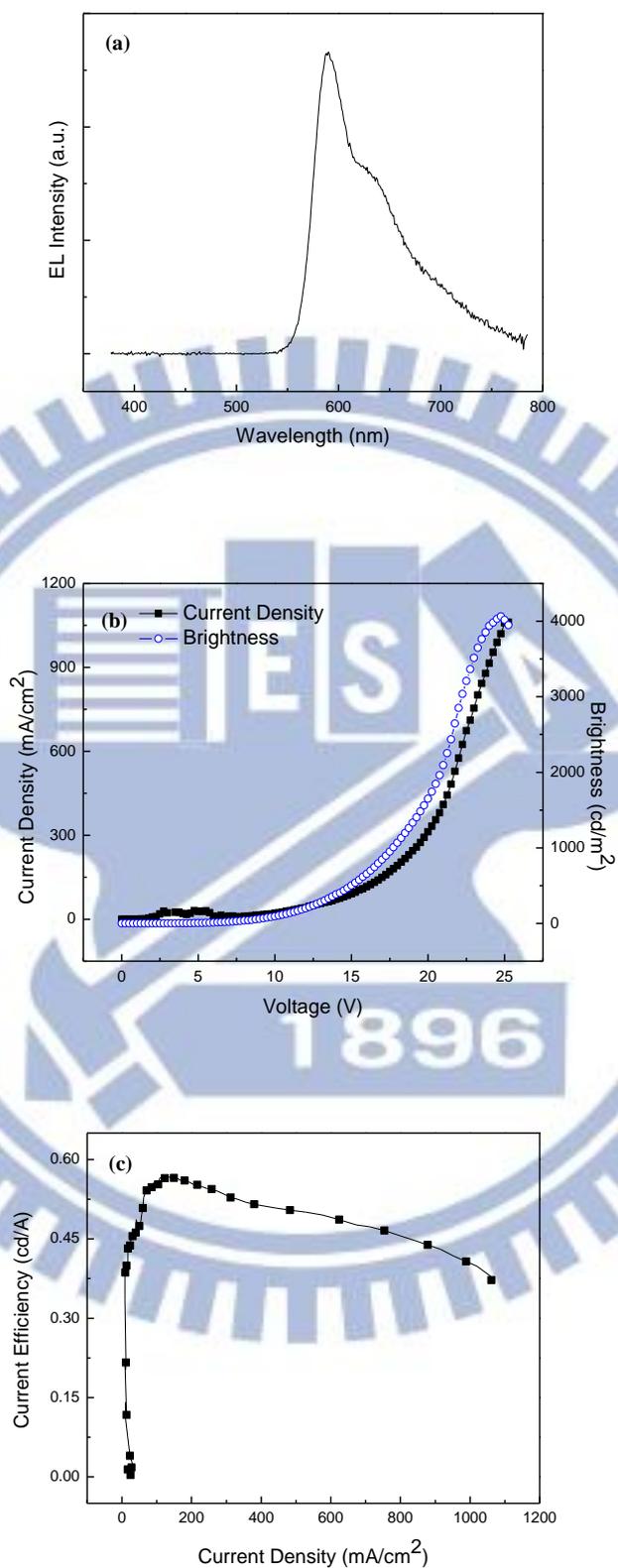


Fig. 3-24 元件 I-300 nm (Run 1) 之 (a) 電激發光光譜 (b) 電流密度-電壓-亮度曲線圖 及 (c) 電流效率-電流密度曲線圖

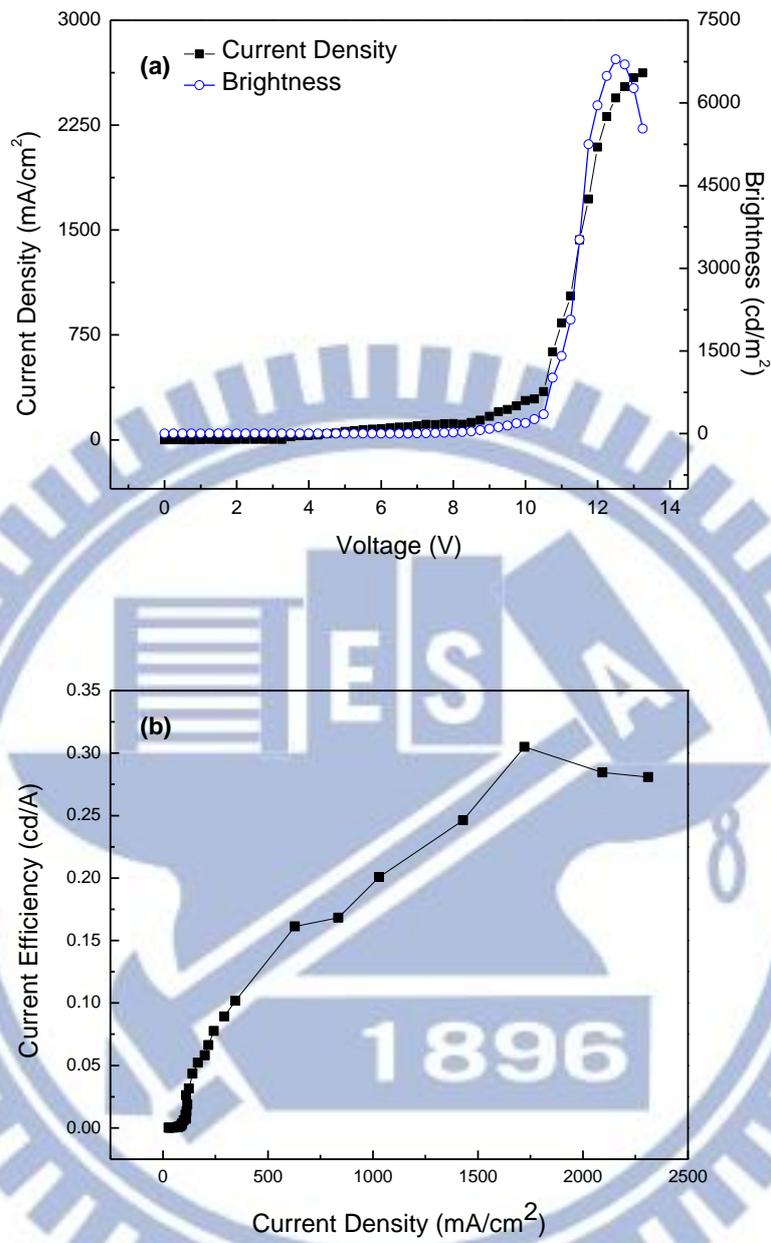


Fig. 3-25 元件 I-300 nm (Run 2) 之 (a) 電流密度-電壓-亮度曲線圖
及 (b) 電流效率-電流密度曲線圖

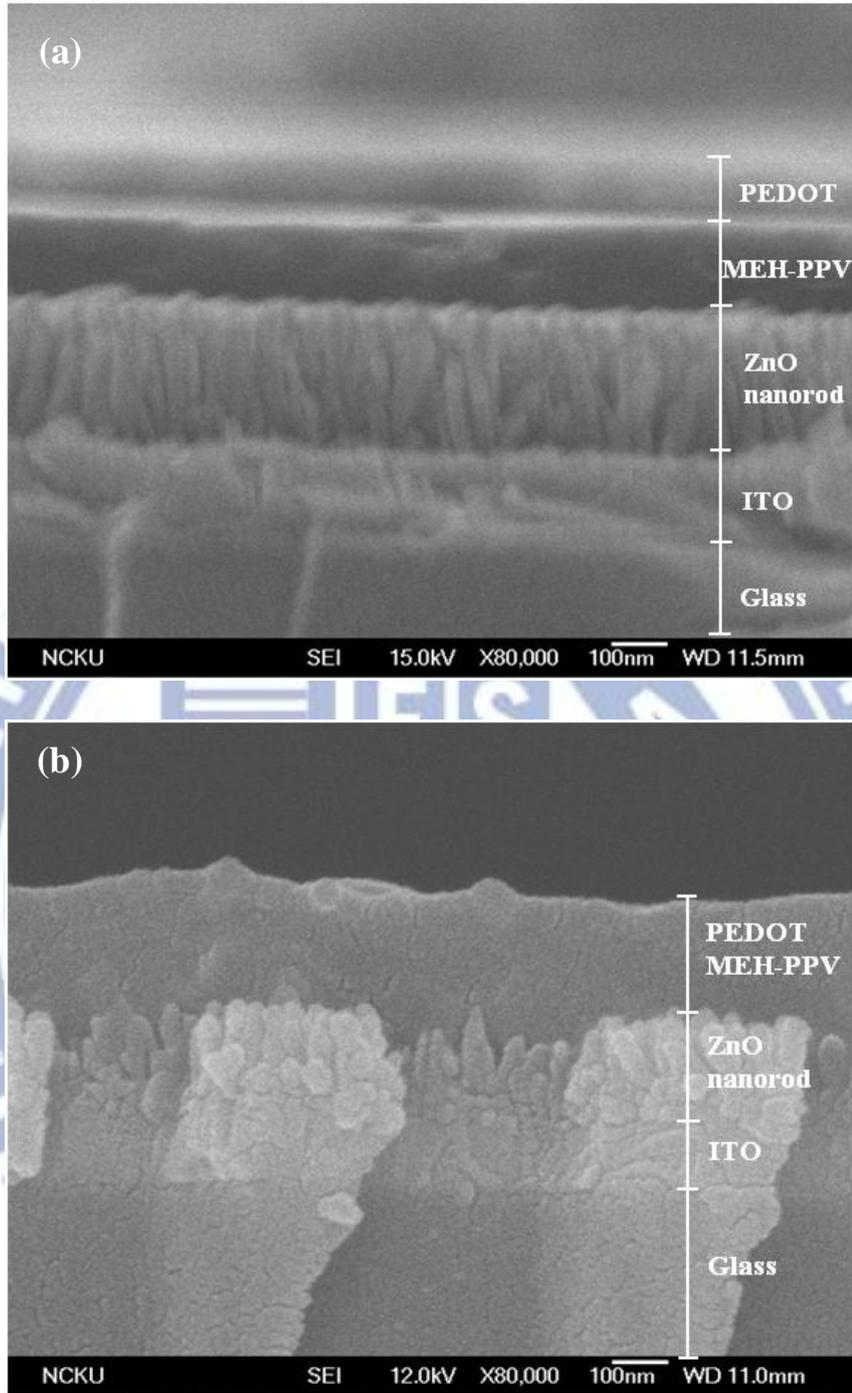


Fig. 3-26 (a) 元件 I-48-300 及 (b) 元件 I-48-150 之 SEM 側視圖

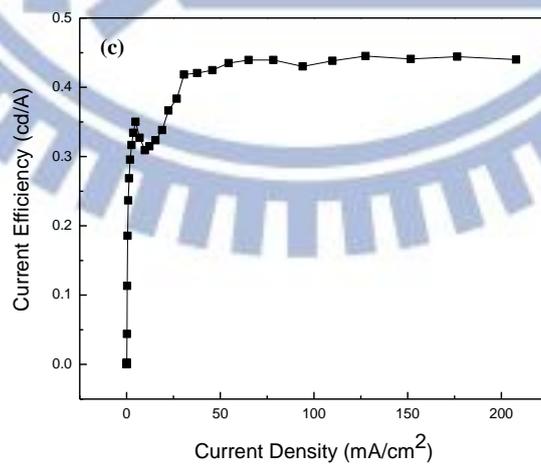
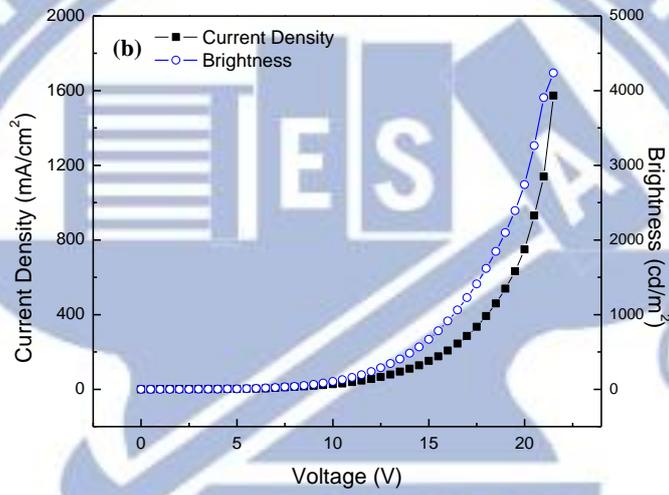
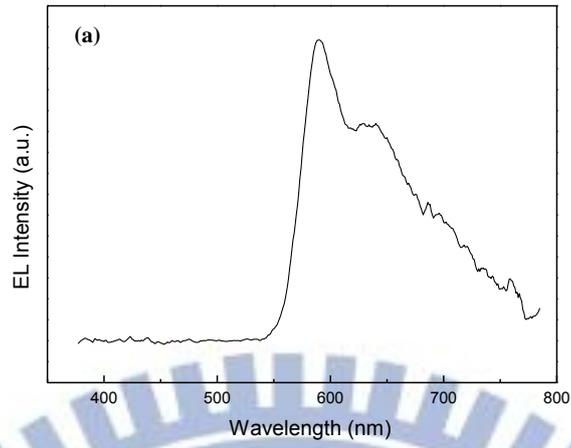


Fig. 3-27 元件 II 之 (a) 電激發光光譜 (b) 電流密度-電壓-亮度曲線圖 及 (c) 電流效率-電流密度曲線圖

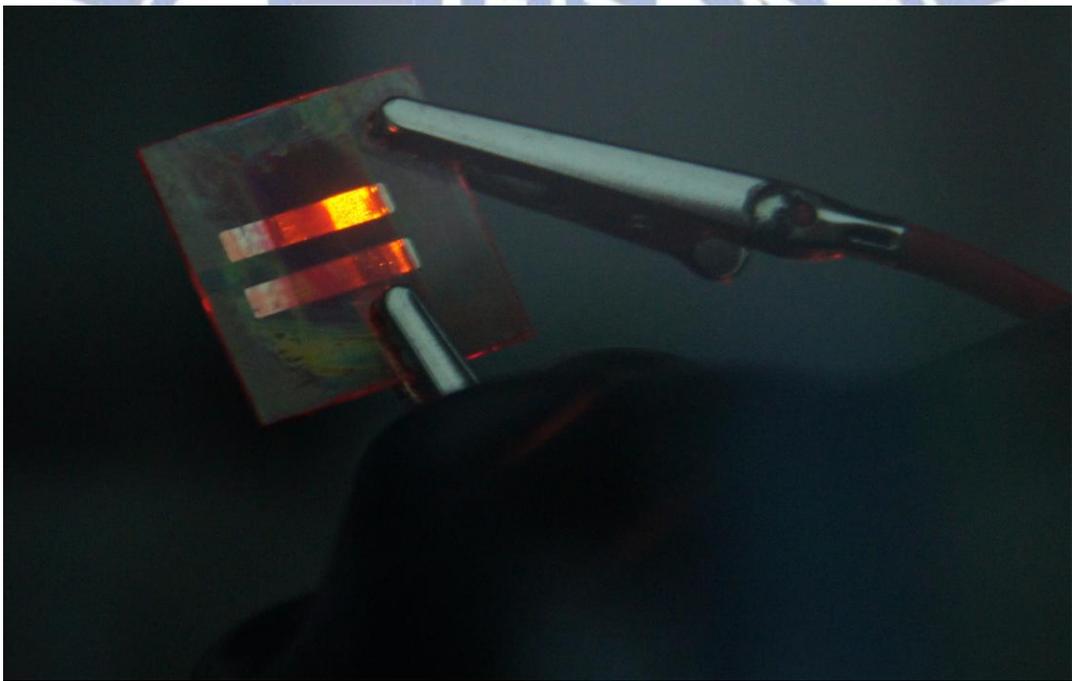
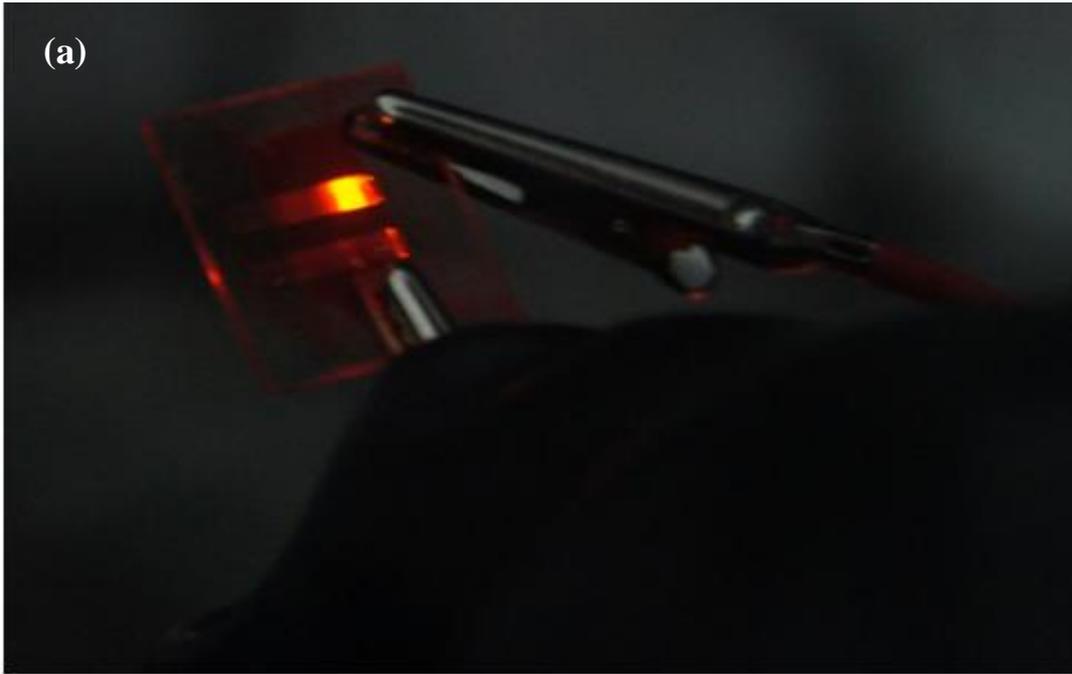


Fig. 3-28 (a) 元件 I-48-300 或 (b) 元件 II 之操作拍攝圖

3-7 ZnO 奈米柱陣列基板應用於液晶盒

本研究製備之 ZnO 奈米柱陣列基板，可藉由基板上的奈米柱結構作為排列液晶分子之用。液晶盒是由兩片 ZnO 奈米柱陣列基板所組成，利用 $6.5\ \mu\text{m}$ 之間隙物置於基板上下端兩端並確保液晶盒間距均勻，然後封膠使其固定。最後藉由毛細現象將負型向列型液晶 ($\Delta n=0.085$, $\Delta\epsilon=-4.1$, $K_{33}=14.8\ \text{pN}$) 於室溫下灌入液晶盒，其結構如 Fig. 3-29 所示。

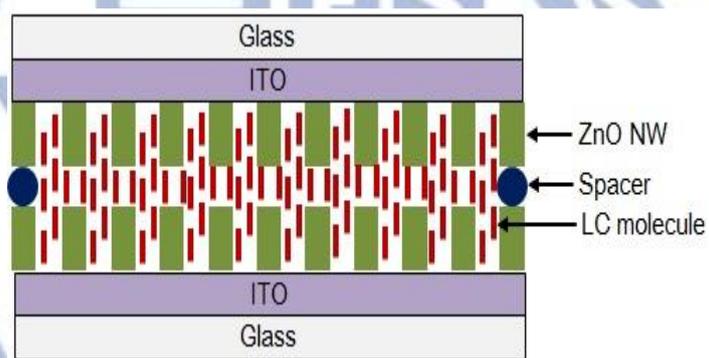


Fig. 3-29 以 ZnO 奈米柱陣列基板組成之垂直排列液晶盒示意圖

使用偏光顯微鏡(Polarized Optical Microscope, POM)觀察以 ZnO 奈米柱所組成之液晶盒於正交偏振片下，施加電壓與否所呈現亮暗態之變化。未施加與施加電壓於液晶盒在偏光顯微鏡觀察如 Fig. 3-30。未施加電壓前，液晶盒於兩片夾角成 90° 之偏振片內，呈現出非常均勻的暗態(Fig. 3-30 (左))，由此可知液晶分子在液晶盒內是呈現垂直排列的狀態。當施加 $1\ \text{kHz}$ 振幅為 $5\ \text{V}$ 的方波訊號時，偏光顯微鏡

之觀測呈現許多差排線(Disclination line) (Fig. 3-30 (右))，探究原因為奈米柱的結構垂直基板，施加電壓時電場方向為平行 ZnO 奈米柱的排列方向，負型液晶會與電場垂直方向排列，使之與基板平行，在 ZnO 奈米柱的結構上，於柱間平行基板之液晶分子排列方向是無序的，故施加電壓時液晶亦呈現無一致性的排列，而產生差排線的情形。

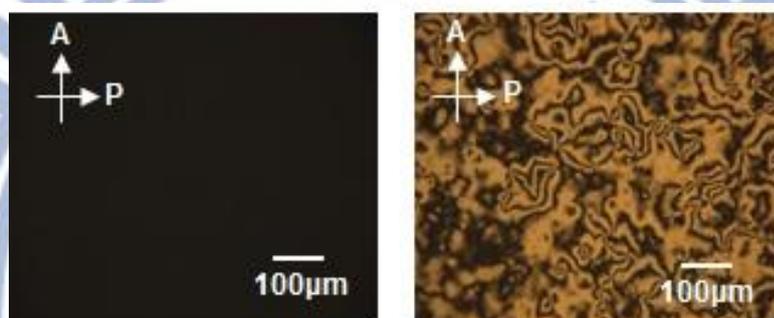


Fig. 3-30 垂直排列液晶盒於正交偏振片中施加電壓前(左)後(右)之光學紋理圖

電壓對光穿透率的關係為液晶顯示器的重要電光特性之一，且由此關係可了解不同電壓驅動下，液晶分子於液晶盒內的狀態改變。如 Fig. 3-31 為 ZnO 奈米柱陣列基板建構垂直排列液晶盒之電壓對穿透率的曲線圖，可知此液晶盒的閾值電壓為 2.2 V，並於 5.7 V 達到最高的穿透率 66%。雖然施加電壓時產生差排線的現象使得穿透率的下降，但此液晶盒仍具有相當良好的電光特性。

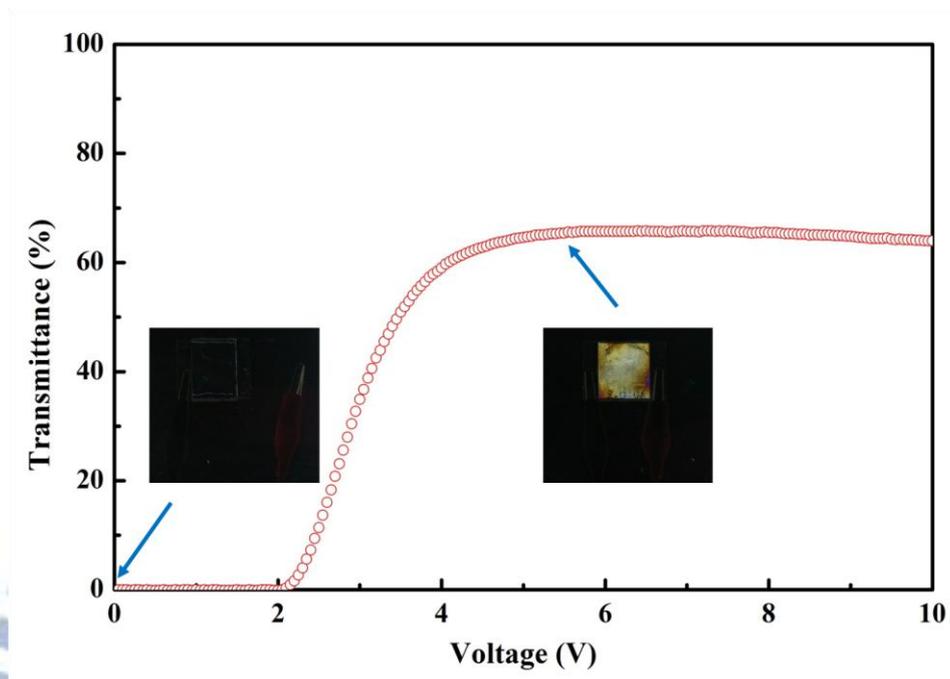


Fig. 3-31 垂直排列液晶盒之電壓-穿透率曲線圖，附圖為液晶盒之光學
紋理圖

第四章 結論

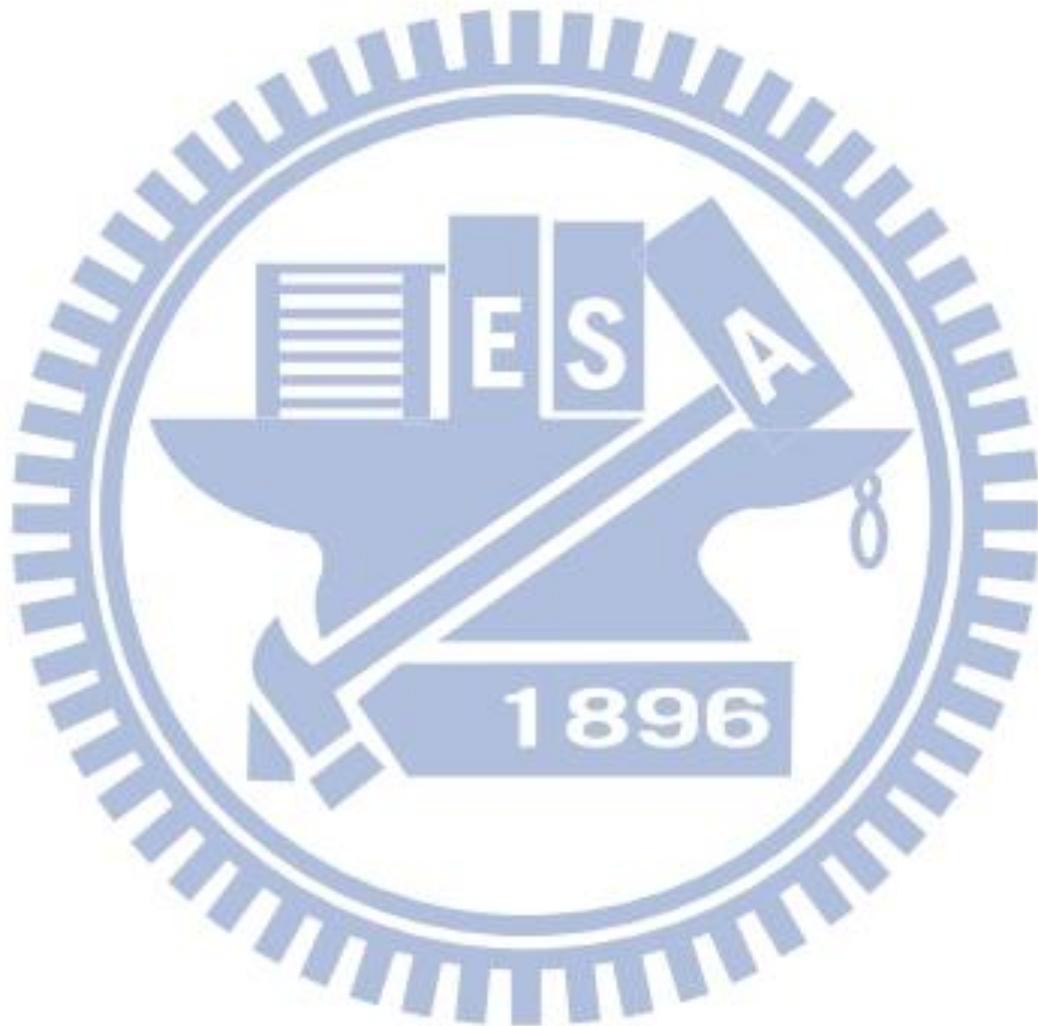
本研究成功以水熱法製備不同長度之 ZnO 奈米柱陣列，在固定製程參數下，只調變成長時間改變其長度，且成長於不同厚度之晶種層對於其長度無影響，對直徑的影響則無明顯趨勢，成長時間 20、30 及 45 分鐘之奈米柱長度分別為 150、200 及 300 nm，其在可見光光波段之穿透率均大於 80%，適合應用於光電元件。

將發光高分子 DP6-PPV 或 MEH-PPV 旋塗於 ZnO 奈米柱陣列基板，能使 DP6-PPV 及 MEH-PPV 之吸收與螢光峰值藍位移；DP6-PPV 之 PLQY 因塗佈於奈米柱陣列上而增強。

以厚度 20 nm 晶種層成長三種長度之奈米柱，製備混成式奈米柱陣列高分子發光元件，其元件之驅動電壓、最大亮度及最高效率均隨著奈米柱長度增加而改善。再以厚度 48 nm 晶種層成長 300 nm 奈米柱製作發光元件，其效果明顯提升，最佳元件之驅動電壓、最大亮度及最高效率各為 3.7 V、4062 cd/m² 以及 0.57 cd/A 或 6 V、6791 cd/m² 以及 0.30 cd/A；以 ZnO 薄膜層為實驗對照組之元件，在製程條件相同情況下，亮度可從 4237 cd/m² 提升至 6791 cd/m²，效率從 0.45 cd/A 提升至 0.57 cd/A。

本研究最後利用 ZnO 奈米柱陣列作為液晶分子之配向膜，將兩片 ZnO 奈米柱基板組成液晶盒，由偏光顯微鏡之分析可知液晶分子在暗

態時會形成均勻的垂直排列。當施加 5.7V 的電壓時，該液晶盒可達到最高的穿透率為 66%。



參考文獻

- [1] Faraday, M. Phil. Trans. Roy. Soc. 1857, 147, 145.
- [2] Jagadish, C.; Pearton, S. J. *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Applications*, Elsevier, **2011**.
- [3] Greiner, M. T.; Helander, M. G.; Tang, W. M.; Wang, Z. B.; Qiu, J.; Lu. Z. H. *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 76.
- [4] Chowdhury, F. *J. Elec. Devices* **2011**, *10*, 448.
- [5] Chen, J. Y.; Hsu, F. C.; Sung, Y. M.; Chen, Y. F. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 15726.
- [6] Iza, C. D.; Muñoz-Rojas, D.; Jia, Q.; Swartzentruber, B.; MacManus-Driscoll, J. L. *Nano. Res. Lett.* **2012**, *7*, 655.
- [7] Meyer, B. K.; Alves, H.; Hofmann, D. M.; Kriegseis, W.; Forster, D.; Bertram, F.; Christen, J.; Hoffmann, A.; Straburg, M.; Dworzak, M.; Haboeck, U.; Rodina, A. V. *Phys. Stat. Sol. (b)* **2004**, *241*, 231.
- [8] Zhang, X. T.; Liu, Y. C.; Zhi, Z. Z.; Zhang, J. Y.; Lu, Y. M.; Shen, D. Z.; Xu, W.; Fan, X. W.; Kong, X. G. *J. Lumin.* **2002**, *99*, 149.
- [9] Tam, K. H.; Cheung, C. K.; Leung, Y. H.; Djurisic, A. B.; Ling, C. C.; Beling, C. D.; Fung, S.; Kwok, W. M.; Chan, W. K.; Phillips, D. L.; Ding, L.; Ge, W. K. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 20865.
- [10] M, A.; IA, S.; “*Handbook of Mathematical Functions*”, Dover Publications, New York, **1972**.
- [11] Huang, J. S.; Chou C. Y.; Liu, M. Y.; Wu, C. H.; Lin, Y. H.; Lin, W. H.; Lin, C. F. *Proc. SPIE.*, **2009**, *7416*, 74161H-2.
- [12] Sahin, Y.; Alem, S.; Bettignies, R. D.; Nunzi, J. M. *Thin Solid Films* **2005**, *476*, 340.

- [13] Redel, E.; Mirtchev, P.; Huai, C.; Petrov, C.; Ozin, G. A. *ACS Nano*, **2011**, *5*, 2861.
- [14] Pacholski, C.; Kornowski, A.; Weller, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1188.
- [15] Olson, T. Y.; Chernov, A. A.; Drabek, B. A.; Satcher Jr., J. H.; Han, T. Y. *J. Chem. Mater.*, **2013**, *65*, 1363.
- [16] Liu, B.; Aydil, E. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3985.
- [17] Jung, J. H.; Kobayashi, H.; van Bommel, K. J.; Shinkai, S.; Shimizu, T. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1445.
- [18] Cheng, C.; Liu, B.; Yang, H.; Zhou, W.; Sun, L.; Chen, R.; Fan, H. J. *ACS Nano* **2009**, *3*, 3069.
- [19] Raula, M.; Rashid, M. H.; Paira, T. K.; Dinda, E.; Mandal, T. K. *Langmuir* **2010**, *26*, 8769.
- [20] Yan, H.; Park, S. H.; Finkelstein, G.; Reif, J. H.; LaBean, T. H. *Science* **2003**, *301*, 1882.
- [21] Sharma, S. D.; Kashyap, S. C. *J. App. Phys.* **1971**, *42*, 5302.
- [22] Huang, M. H.; Wu, Y.; Feick, H.; Tran, N.; Weber, E.; Yang, P. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 113.
- [23] Huang, M. H.; Mao, S.; Feick, H.; Yan, H.; Wu, Y.; Kind, H.; Yang, P. *Science* **2001**, *292*, 1897.
- [24] Law, M.; Sirbully, D. J.; Johnson, J. C.; Goldberger, J.; Saykally, R. J.; Yang, P. *Science* **2004**, *305*, 1269.
- [25] Vayssieres, L. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 464.
- [26] Yamabi, S.; Imai, H. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3773.
- [27] Greene, L. E.; Law, M.; Tan, D. H.; Montano, M.; Goldberger, J.; Somorjai, G.; Yang, P. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1231.

- [28] Chang, K. "Tiny Is Beautiful: Translating 'Nano' Into Practical," The New York Times, 22 Feb. **2005**.
- [29] Beek, W. J.; Wienk, M. M.; Kemerink, M.; Yang, X.; Janssen, R. A. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 9505.
- [30] Joo, J.; Chow, B. Y.; Prakash, M.; Boyden, E. S.; Jacobson, J. M. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 596.
- [31] Yan, H.; Yu, Z.; Lu, K.; Zhang, Y.; Wei, Z. *Small* **2011**, *7*, 3472.
- [32] Yella, A.; Lee, H. W.; Tsao, H. N.; Yi, C.; Chandiran, A. K.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Science* **2011**, *334*, 629.
- [33] Bandic, Z. Z.; Bridger, P. M.; Piquette, E. C.; McGill, T. C. *App. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 3166.
- [34] Nunzi, J. M. *C. R. Physique* **2002**, *3*, 523.
- [35] Yang, T.; Wang, M.; Duan, C.; Hu, X.; Huang, L.; Peng, J.; Gong, X. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8208.
- [36] Irwin, M. D.; Buchholz, D. B.; Hains, A. W.; Chang, R. P.; Marks, T. J. *P. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, *105*, 2783.
- [37] Kröger, M.; Hamwi, S.; Meyer, J.; Riedl, T.; Kowalsky, W.; Kahn, A. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 123301.
- [38] Sessolo, M.; Bolink, H. J. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1829.
- [39] Weickert, J.; Dunbar, R. B.; Hesse, H. C.; Wiedemann, W.; Schmidt-Mende, L. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1810.
- [40] Olson, D. C.; Piris, J.; Collins, R. T.; Shaheen, S. E.; Ginley, D. S. *Thin Solid Films* **2006**, *496*, 26.
- [41] Bolink, H. J.; Brine, H.; Coronado, E.; Sessolo, M. *ACS App. Mater. Interface* **2010**, *2*, 2694.
- [42] Thitima, R.; Patcharee, C.; Takashi, S.; Susumu, Y. *Solid-State Elec.*

- 2009, 53, 176.
- [43] Crispin, X.; Geskin, V.; Crispin, A.; Cornil, J.; Lazzaroni, R.; Salaneck, W. R.; Bredas, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8131.
- [44] Seo, J. H.; Nguyen T. Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10042.
- [45] Brabec, C. J.; Cravino, A.; Meissner, D.; Sariciftci, N. S.; Fromherz, T.; Rispen, M. T.; Sanchez, L.; Hummelen, J. C. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 374.
- [46] Pope, M.; Kallmann, H. P.; Magnante, P. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2042.
- [47] Tang, C.W.; VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
- [48] Patridge, R. H. *Polymer* **1983**, *24*, 733.
- [49] Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, *347*, 539.
- [50] Park, J. S.; Lee, B. R.; Lee, J. M.; Kim, J. S.; Kim, S. O.; Song, M. H. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, 243306.
- [51] Li, Z. H.; Wong, M. S.; Fukutani, H.; Tao, Y. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4271.
- [52] Morii, K.; Ishida, M.; Takashima, T.; Shimoda, T.; Wang, Q.; Nazeeruddin, M.; Grätzel, M. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 183510.
- [53] Uchida, T.; Ohgawara, M.; Wada, M. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1980**, *19*, 2127.
- [54] Berreman, D. W. *Phys. Rev. Lett.* **1972**, *28*, 1683.
- [55] Berreman, D. W. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1973**, *94*, 33.
- [56] Maeda, T.; Hiroshima, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2004**, *43*, L1004.
- [57] Zhang, Y.; Zhu, F.; Zhang, J.; Xia, L. *Nano. Res. Lett.* **2008**, *3*, 201.
- [58] Lee, Y. J.; Ruby, D. S.; Peters, D. W.; McKenzie, B. B.; Hsu, J. W. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1501.

- [59] Chen, J. Y.; Sun, K. W. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **2010**, *94*, 930.
- [60] Ghong, T. H.; Kim, Y. D.; Ahn, E.; Yoon, E.; An, S. J.; Yi, G. C. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *255*, 746.
- [61] Nguyen, T. Q.; Wu, J.; Doan, V.; Schwartz, B. J.; Tolbert, S. H. *Science* **2000**, *288*, 652.
- [62] Cannon, J. P.; Bearden, S. D.; Gold, S. A. *Composites Part A* **2010**, *41*, 836.
- [63] Qi, D.; Kwong, K.; Rademacher, K.; Wolf, M. O.; Young, J. F. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1265.
- [64] Fakis, M.; Gianneta, V.; Persephonis, P.; Giannetas, V.; Nassiopoulou, A. *G. Opt. Mater.* **2009**, *31*, 1184.
- [65] Arkhipov, V. I.; Reynaert, J.; Jin, Y. D.; Heremans, P.; Emelianova, E. V.; Adriaenssens, G. J.; Bäessler, H. *Synth. Met.* **2003**, *138*, 209.
- [66] Greenham, N. C.; Samuel, I. D. W.; Hayes, G. R.; Phillips, R. T.; Kessener, Y. A. R. R.; Moratti, S. C.; Friend, R. H. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *241*, 89.
- [67] Tammer, M.; Monkman, A. P. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 210.
- [68] Pettersson, L. A.; Ghosh, S.; Inganäs, O. *Org. Electron.* **2002**, *3*, 143.
- [69] Suwanboon, S. *ScienceAsia* **2008**, *34*, 31.
- [70] Maensiri, S.; Laokul, P.; Promarak, V. *J. Cryst. Grow.* **2006**, *289*, 102.