

東海大學化學系  
碩士論文

咔唑為主體且具有高開路電壓的有機小分子  
應用於有機光伏打太陽能電池

Carbazole-based small molecules for high  
open-circuit photovoltage in organic  
photovoltaic cells

指導老師：張源杰 博士

學生：徐榮聯

中華民國 105 年 6 月

# 誌謝

時光飛逝、光陰似箭，大四剛踏入實驗室的生活，如今已是要畢業的碩二學生，首先感謝指導教授張源杰老師讓我進入實驗室，懵懵懂懂的我對於有機太陽能電池一知半解，所幸在老師的教誨之下對於這方面的領域漸入佳境，在研究上不吝給予學生專業的訓練與指導，以及做實驗的態度與效率，使我在研究所期間受益匪淺；另一方面也感謝明志科技大學電子工程系的劉舜維教授以及李依樺同學，在百忙中為元件所下的苦心，讓數據能夠完整齊全，使得本篇論文可以順利完成。

實驗室方面感謝已畢業的晏佐、博班的伯鋒、碩班的嘉樺、昱翔、御綸、宜蒸、文聖、羿君、大學部專題生們在實驗與論文上給予指導與意見，精神上鼓勵以及生活上大大小小的樂趣，使得實驗室充滿笑聲與歡樂，另一方面也感謝化學系男籃，讓我的大學及研究所生活能如此豐富及有趣，在此一併致上真摯的感謝。

感謝我的父母在背後給我支持與鼓勵，讓我可以順利完成碩士學位。最後在此感謝所有幫助我的人以及環境使我成長，沒有這一切沒有今天的我。

## 摘要

本論文中我們成功設計與合成出一系列 D- $\pi$ -A 有機小分子 **F1-F8**，電子予體的部分主要為的咔唑(Carbazole)，**F1-F4** 與 **F5-F8** 的予體差異性在於 **F1-F4** 在 N 原子的部分接上 4-*tert*-butyl phenyl 基團，**F5-F8** 則是 4-dodecyloxy phenyl 基團以提高主體的多電子性，電子受體的部分主要為四種不同拉電子性的官能基分別為 Malononitrile、1,3-Indandione、4-(Dicyanomethylene)-2-(*tert*-butyl)-6-methyl-4*H*-pyran (化合物 2)、4-(1,3-Indandion)-2-(*tert*-butyl)-6-methyl-4*H*-pyran (化合物 3)，這八個化合物 **F1-F8** 主要為 p 型材料與 n 型材料 C<sub>60</sub> 和 C<sub>70</sub> 以共蒸鍍的方式混摻形成具有 p-n 界面的有機光伏打太陽電池，進行一系列的光學性質、電化學、光伏特性研究及探討，以 **F2** 擁有最高的  $J_{sc}$  值 5.13 mA/cm<sup>2</sup>，主要是因為它有較寬廣且紅外移的吸光範圍，最後以 **F1** 與 C<sub>60</sub> 混摻 1:1 的效率 2.48% 最高，同時也獲得 1.01 V 極高的  $V_{oc}$  值，主要是因為 **F1** 具有最低的最高占有軌域(Highest occupied molecular orbital, HOMO)，將 **F1** 進一步優化元件，最後可以得到以 **F1**: C<sub>70</sub> 混摻 1:4 膜厚為 80 nm 效率可達 4.93%

# Abstract

A novel donor- $\pi$  bridge-acceptor (D- $\pi$ -A) organic small molecules of **F1-F8** have been designed and synthesized, in which an electron-donating carbazole moiety with 4-*tert*-butyl phenyl (**F1-F4**) or 4-dodecyloxy phenyl (**F5-F8**) and electron-withdrawing moiety with four different acceptor end group ex: Malononitrile、1,3-Indandione、4-(Dicyanomethylene)-2-(*tert*-butyl)-6-methyl-4*H*-pyran (compound 2)、4-(1,3-Indandion)-2-(*tert*-butyl)-6-methyl-4*H*-pyran (compound 3). The compound **F1-F8** as p-type materials with C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> as n-type materials to form p-n junction by vacuum-deposited in organic photovoltaic cells. Investigation of photophysical, electrochemical and photovoltaic properties have been studied in these dyes. Compound **F2** had showed the best short circuit current 5.13 mA/cm<sup>2</sup>, and the compound **F1** combined with C<sub>60</sub> (1:1) achieved a high power conversion efficiency 2.48% and gain high open-circuit voltage of 1.01 V because of it possesses the lowest HOMO energy level in organic photovoltaic cells. We optimized and demonstrated the device performance, the highest power conversion efficiency 4.93% by using C<sub>70</sub> (1:4) as acceptor in compound **F1**.

# 目錄

第一章 緒論.....	1
1-1 前言.....	1
1-2 太陽能電池簡介.....	2
1-3 太陽能電池種類.....	3
(一) 矽太陽能電池.....	4
(1)單晶矽太陽能電池.....	5
(2)多晶矽太陽能電池.....	5
(3)非晶矽太陽能電池.....	6
(二) 化合物薄膜太陽能電池.....	7
(三) 有機太陽能電池.....	8
(1)有機小分子太陽能電池.....	9
(2)有機/無機奈米複合材料太陽能電池.....	9
(3)有機高分子/C <sub>60</sub> 奈米複合材料太陽能電池.....	10
(4)染敏化太陽能電池.....	11
(5)鈣鈦礦太陽能電池.....	13
1-4 小分子有機太陽能電池演進.....	15
1-4-1 單層結構.....	15
1-4-2 雙層異質接面結構(Bilayer heterojunction).....	16

1-4-3 混合層異質接面結構(Bulk heterojunction).....	17
1-4-4 結合雙層及混合層異質結構 ( hybrid planar-mixed molecule heterojunction structure ) .....	19
1-4-5 串聯結構(tandem) .....	20
第二章 理論說明與文獻回顧 .....	21
2-1 小分子太陽能電池工作原理 .....	21
2-1-1 激子產生 .....	21
2-1-2 激子擴散 .....	22
2-1-3 電荷分離 .....	22
2-1-4 電荷收集 .....	22
2-2 文獻回顧 .....	23
(一) p 型材料 .....	24
1. Oligothiophenes .....	24
2. Push-Pull Chromophores .....	25
3. Diketopyrrolopyrroles .....	28
4. Dyes and Other Materials .....	29
(二) n 型材料 .....	32
2-3 光電特性參數 .....	33
2-3-1 短路電流 $J_{sc}$ (Short Circuit Current) .....	33

2-3-2 開路電壓 $V_{oc}$ (Open Circuit Voltage).....	33
2-3-3 填充因子 FF (Fill Factor).....	33
2-3-4 光電轉換效率 PCE (Power Conversion Efficiency) .....	34
2-3-5 外部量子效率 EQE (External Quantum Efficiency).....	34
2-3-6 串聯電阻 $R_s$ 與並聯電阻 $R_{sh}$ .....	35
2-4 元件介紹 .....	36
2-4-1 元件結構.....	36
1. 陽極 (Anode , ITO).....	36
2. $MoO_3$ (電洞傳輸層).....	37
3. 主動層 (Active layer) .....	37
4. BCP(激子阻擋層).....	38
5. 陰極 (Cathode).....	38
2-4-2 元件製作 .....	39
1. 清洗.....	39
2. 蒸鍍.....	39
3. 封裝.....	40
2-5 研究動機 .....	41
第三章 合成策略與元件探討 .....	43
3-1 合成策略 .....	43

3-2 理論計算 .....	44
3-3 熱性質 .....	49
3-4 光學性質 .....	51
3-5 元件特性 .....	59
第四章 結論.....	77
第五章 實驗部分.....	78
參考文獻.....	95



## 圖目錄

圖 1-1 太陽能電池發電原理.....	3
圖 1-2 太陽能電池的種類.....	4
圖 1-3 單晶矽、多晶矽、非晶矽排列方式.....	4
圖 1-4 非晶矽太陽能電池結構.....	7
圖 1-5 目前轉換效率最高的串聯電池.....	8
圖 1-6 有機高分子/C <sub>60</sub> 太陽能電池示意圖.....	10
圖 1-7 染敏化太陽能電池工作原理示意圖.....	12
圖 1-8 N719、N3、Black dye 染料.....	12
圖 1-9 (左)化合物 ADEKA-1 (右)化合物 LEG4.....	13
圖 1-10(上)鈣鈦礦的晶體結構 (下) spiro-OMeTAD.....	14
圖 1-11 (左)單層元件結構圖 (右) MgPc.....	15
圖 1-12 雙層異質界面元件示意圖.....	16
圖 1-13 混合層異質界面結構元件示意圖.....	17
圖 1-14 (a)雙層異質界面修飾前 (b) 雙層異質界面修飾後.....	17
圖 1-15 (左)結合雙層及混合層異質元件圖 (右)電子-電洞對飄移....	19
圖 1-16(左)串聯電池元件示意圖(右)不同吸收波段.....	20
圖 2-1 有機太陽能電池光電轉換機制.....	21
圖 2-2 Oligothiophenes 系列化合物.....	25

圖 2-4 SMPV1 化合物 .....	28
圖 2-5 Diketopyrrolopyrroles 系列化合物 .....	29
圖 2-8 Fill Factor 的定義 .....	34
圖 2-9 串聯與並聯電阻示意圖 .....	35
圖 3-1 <b>F1-F8</b> 最佳化結構.....	47
圖 3-2 <b>F1-F8</b> 電子雲分佈.....	48
圖 3-3 <b>F1-F4</b> 的熱裂解溫度.....	49
圖 3-4 <b>F5-F8</b> 的熱裂解溫度(TGA).....	50
圖 3-5 <b>F1-F4</b> 化合物分子結構.....	52
圖 3-6 <b>F1-F4</b> 化合物的吸收光譜 (左) THF 溶液 (右) 薄膜.....	52
圖 3-7 <b>F1-F4</b> 化合物螢光光譜.....	53
圖 3-8 <b>F5-F8</b> 化合物分子結構.....	54
圖 3-9 <b>F5-F8</b> 化合物的吸收光譜 (左) THF 溶液 (右) 薄膜.....	54
圖 3-10 <b>F5-F8</b> 化合物螢光光譜.....	55
圖 3-11 (左) <b>F1-F4</b> 化合物之 CV 圖 (右) <b>F5-F8</b> 化合物之 CV 圖	56
圖 3-12 化合物 <b>F1</b> 之 AC-2 曲線.....	57
圖 3-13 化合物 <b>F1-F8</b> 之能階圖 .....	58
圖 3-14 <b>F1-F4</b> :C <sub>60</sub> 之外部量子效率(EQE) .....	59
圖 3-15 (左) <b>F1-F4</b> 之暗電流及 (右) <b>F1-F4</b> 之 J-V Curve.....	60

圖 3-16	<b>F1-F4:C<sub>70</sub></b> 之外部量子效率(EQE) .....	62
圖 3-17	(左) <b>F1-F4:C<sub>70</sub></b> 之暗電流及 (右) <b>F1-F4:C<sub>70</sub></b> J-V Curve ..	62
圖 3-18	<b>F1:C<sub>70</sub></b> 不同條件之外部量子效率(EQE) .....	64
圖 3-19	<b>F1</b> 不同條件之暗電流 .....	65
圖 3-20	<b>F1</b> 不同條件之 J-V Curve .....	65
圖 3-21	(左) <b>F5</b> 與 <b>F6</b> 不同膜厚之外部量子效率(EQE)及 (右) <b>F7</b> 與 <b>F8</b> 不同膜厚之外部量子效率(EQE) .....	66
圖 3-22	(左) <b>F5</b> 與 <b>F6</b> 不同膜厚之暗電流及 (右) <b>F7</b> 與 <b>F8</b> 不同膜 厚之暗電流 .....	68
圖 3-23	(上) <b>F5</b> 與 <b>F6</b> 不同膜厚之 J-V Curve 及 (下) <b>F7</b> 與 <b>F8</b> 不 同膜厚之 J-V Curve .....	69
圖 3-24	(上) <b>F6:C<sub>70</sub></b> 不同膜厚之外部量子效率(EQE)及 (下) <b>F6:C<sub>70</sub></b> 不同膜厚之暗電流 .....	71
圖 3-25	<b>F6:C<sub>70</sub></b> 不同膜厚之 J-V Curve .....	72
圖 3-26	2D、3D AFM .....	76

## 表目錄

表 3-1	化合物的光物理性質 .....	46
表 3-2	<b>F1-F8</b> 由 CV 測量之能階 .....	56
表 3-3	<b>F1-F4</b> :C <sub>60</sub> (1:1) 之光電參數 .....	61
表 3-4	<b>F1-F4</b> :C <sub>70</sub> (1:1.5) 之光電參數 .....	63
表 3-5	<b>F1</b> 不同條件下光電參數 .....	66
表 3-6	<b>F5</b> 與 <b>F6</b> :C <sub>60</sub> (1:1) 不同膜厚之光電參數 .....	70
表 3-7	<b>F7</b> 與 <b>F8</b> .....	70
表 3-8	<b>F6</b> :C <sub>70</sub> (1:1) 不同膜厚之光電參數 .....	72
表 3-9	元件主動層 AFM 粗糙度 .....	76

## 附圖目錄

(附圖 1) 化合物 1 之光譜圖；上圖為 $^1\text{H}$ ，下圖為 $^{13}\text{C}$ .....	101
(附圖 2) 化合物 2 之光譜圖；上圖為 $^1\text{H}$ ，下圖為 $^{13}\text{C}$ .....	102
(附圖 3) 化合物 3 之光譜圖；上圖為 $^1\text{H}$ ，下圖為 $^{13}\text{C}$ .....	103
(附圖 4) 化合物 4A 之光譜圖；上圖為 $^1\text{H}$ ，下圖為 $^{13}\text{C}$ .....	104
(附圖 5) 化合物 4B 之光譜圖；上圖為 $^1\text{H}$ ，下圖為 $^{13}\text{C}$ .....	105
(附圖 6) 化合物 5A 之光譜圖；上圖為 $^1\text{H}$ ，下圖為 $^{13}\text{C}$ .....	106
(附圖 7) 化合物 5B 之光譜圖；上圖為 $^1\text{H}$ ，下圖為 $^{13}\text{C}$ .....	107
(附圖 8) 化合物 6A 之光譜圖；上圖為 $^1\text{H}$ ，下圖為 $^{13}\text{C}$ .....	108
(附圖 9) 化合物 6B 之光譜圖；上圖為 $^1\text{H}$ ，下圖為 $^{13}\text{C}$ .....	109
(附圖 10) 化合物 7A 之光譜圖；上圖為 $^1\text{H}$ ，下圖為 $^{13}\text{C}$ .....	110
(附圖 11) 化合物 7B 之光譜圖；上圖為 $^1\text{H}$ ，下圖為 $^{13}\text{C}$ .....	111
(附圖 12) 化合物 <b>F1</b> 之光譜圖；上圖為 $^1\text{H}$ ，下圖為 $^{13}\text{C}$ .....	112
(附圖 13) 化合物 <b>F5</b> 之光譜圖；上圖為 $^1\text{H}$ ，下圖為 $^{13}\text{C}$ .....	113
(附圖 14) 化合物 <b>F2</b> 之光譜圖；上圖為 $^1\text{H}$ ，下圖為 $^{13}\text{C}$ .....	114
(附圖 15) 化合物 <b>F6</b> 之光譜圖；上圖為 $^1\text{H}$ ，下圖為 $^{13}\text{C}$ .....	115
(附圖 16) 化合物 <b>F3</b> 之光譜圖；上圖為 $^1\text{H}$ ，下圖為 $^{13}\text{C}$ .....	116
(附圖 17) 化合物 <b>F7</b> 之光譜圖；上圖為 $^1\text{H}$ ，下圖為 $^{13}\text{C}$ .....	117
(附圖 18) 化合物 <b>F4</b> 之光譜圖；上圖為 $^1\text{H}$ ，下圖為 $^{13}\text{C}$ .....	118

(附圖 19) 化合物 **F8** 之光譜圖；上圖為  $^1\text{H}$ ，下圖為  $^{13}\text{C}$ .....119



# 第一章 緒論

## 1-1 前言

隨著時代的進步，科技發展迅速，對於能源的需求量逐年增加，有限的資源，如：石油、天然氣、煤炭等等，逐年的減少，近百年內將使用殆盡，再加上使用石化燃料產生的二氧化碳等溫室氣體使得地球溫度上升、南北極冰山融化、海水上升等問題，以及環保的意識高漲，人類為了在地球上永續發展，必須尋找替代的能源。而再生能源逐漸成為熱門的議題，例如：風力、水力、地熱、生質能、太陽能等等，都是可以從自然中取得的綠色能源，這些能源沒有環境汙染問題，又可以永續的使用，未來將會替代其他的有限資源，達到環保與永續利用等目標。其中以太陽能廣受學者們的注目，太陽總輻射量為： $3.75 \times 10^{26}$  W，而地球接受太陽輻射量為： $1.73 \times 10^{17}$  W，人類每一天能源消耗量為： $1.5 \times 10^{13}$  W，那麼太陽照射 7.5 秒就可以供應全人類能源消耗一天，太陽給予的能量相當可觀，為了保留這些能量並加以利用而發展出了太陽能電池，太陽能電池是一種能量轉換的光電元件，它是經由太陽光照射後，把光的能量轉換成電能，轉換效率 10% 的太陽能電池，再加上投射到地球上的太陽光能量的 0.1%，可以供應給人類一年所需消耗能量的三倍，目前太陽能電池還在初期的階段，未來

的目標是開發出轉換效率高以及輕薄和成本低的太陽能電池。

## 1-2 太陽能電池簡介

太陽能電池是一種能量轉換的光電元件，它是經由照射太陽光後，把太陽光的能量轉換成電能，此種光電元件稱為太陽能電池(Solar Cell)。最早發現此現象的是 1839 年由法國物理學家 Alexandre Becquerel，在太陽光照射下，材料或半導體會因為電位的不同而產生電位差，透過電子與電洞的分離進而產生電流，此現象稱為光伏打效應(photovoltaic effect) [1]。

太陽能電池最早來自 1954 年 Bell 實驗室所發明出來的，是以半導體接面製作的矽晶太陽能電池，當時轉換效率只有 6%，由於造價太高，缺乏經濟價值，於 1957 年因為太空計畫的進行，太陽能電池扮演著重要的角色，此後展開了一連串的太陽能電池研究 [2]。

目前傳統最常使用的材料為矽，由於矽原子擁有 4 個價電子，在矽晶中摻入 5 個價電子的砷或磷原子，會因為多出一個電子，成為 n 型半導體(電子子體)。而在矽晶中摻入 3 個價電子的硼原子，會因為少一個電子，成為 p 型半導體(電子受體)。當太陽光照射到 p-n 結構的半導體時，光子提供的能量會把半導體中的電子激發出來，產生電子-電洞對，電子會往 n 型半導體移動，電洞會往 p 型半導體移動，

最後電子從 n 型半導體流出到外部電路產生迴路；如圖 1-1，這就是一般太陽能電池發電原理。

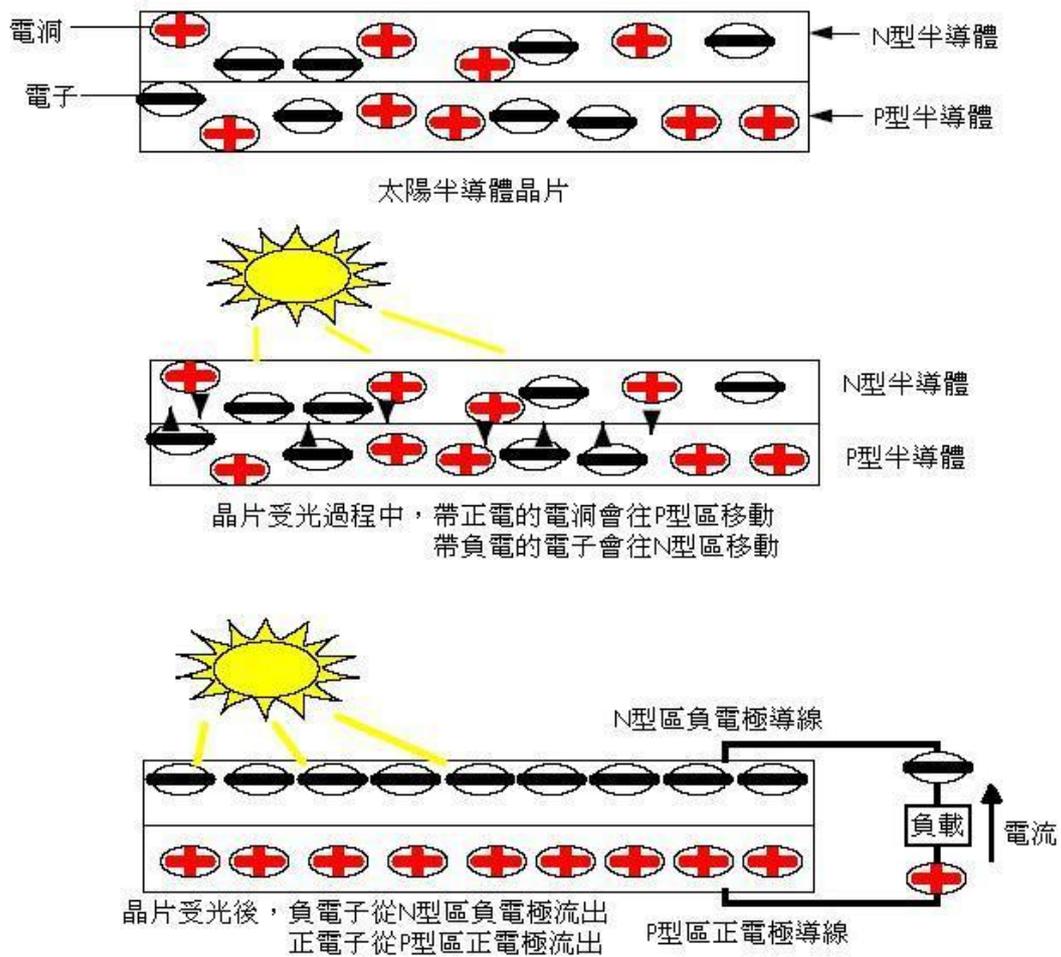


圖 1-1 太陽能電池發電原理 [3]

### 1-3 太陽能電池種類

太陽能電池的種類可以分成：矽晶太陽能電池、化合物薄膜半導體電池、有機太陽能電池三種；如圖 1-2

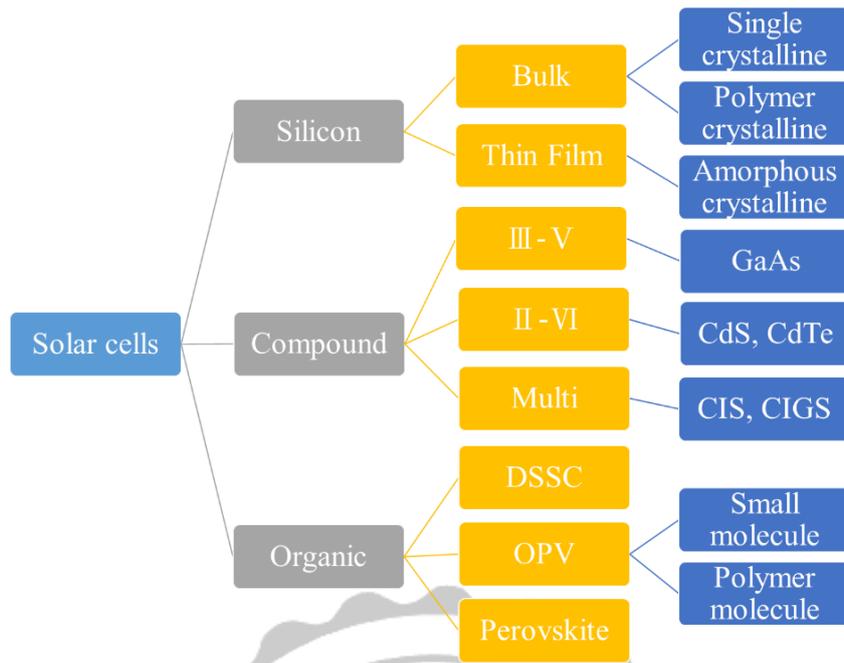


圖 1-2 太陽能電池的種類

## (一) 矽太陽能電池

矽主要以化合物形式存在，含量僅次於氧，約佔地表岩石的四分之一，是個相當豐富的元素，而高純度的矽可用於製作半導體材料，主要能分為單晶矽、多晶矽、非晶矽三類太陽能電池，其不同的地方在於排列方式不一樣如圖 1-3。

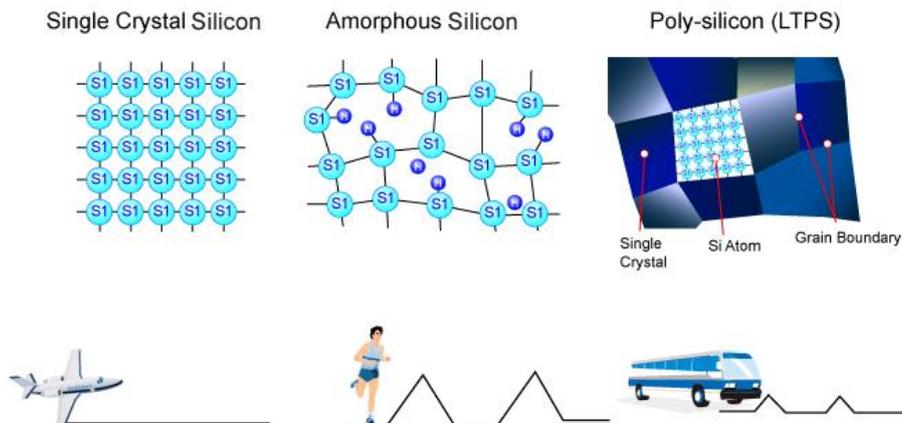


圖 1-3 單晶矽、多晶矽、非晶矽排列方式 [4]

## (1)單晶矽太陽能電池

單晶矽的組成原子均按照一定的規則，週期性的排列，製作需以純度99.9以上的純矽為主，其優點是效率高和良好的穩定性是當前被使用最多的太陽能電池，而目前以1999年澳大利亞新南威爾大學的趙建華博士所發表4 cm<sup>2</sup>的PERL矽電池，效率高達24.7% [5]。

## (2)多晶矽太陽能電池

多晶矽的矽原子堆疊方式不只一種，它是由多種不同排列方向的晶體所組成的，因製程簡單，所以成本降低，雖然效率比單晶矽略低，約效率 18~20% ，但因為製作成本低，不須使用 **Czochralski 法**(又稱**直拉法**，高純度的半導體級多晶矽在一個坩堝(通常是由石英製成)中被加熱至熔融狀態。諸如硼原子和磷原子的雜質原子可以精確定量地被摻入熔融的矽中，這樣就可以使矽變為 p 型或 n 型矽。這個摻雜過程將改變矽的電學性質。將晶種置於一根精確定向的棒的末端，並使末端浸入熔融狀態的矽。然後，將棒緩慢地向上提拉，同時進行旋轉。如果對棒的溫度梯度、提拉速率、旋轉速率進行精確控制，那麼就可以在棒的末端得到一根較大的、圓柱體狀的單晶晶錠) [6]或**Floating Zone 法**(在懸浮區熔法中，使圓柱形矽棒固定於垂直方向，用高頻感應線圈在氬氣氣氛中加熱，使棒的底部和在其下部靠近的同

軸固定的單晶晶種間形成熔滴，這兩個棒朝相反方向旋轉。然後將在多晶棒與晶種間只靠表面張力形成的熔區沿棒長逐步向上移動，將其轉換成單晶) [7]成長單晶圓，成本較單晶矽太陽電池低約便宜 20%，也可以大面積製程，逐漸成為矽太陽能電池的主流。

### (3)非晶矽太陽能電池

非晶矽 (amorphous silicon  $\alpha$ -Si) 又稱無定形矽。單質矽的一種形態。棕黑色或灰黑色的微晶體，不具有完整的金剛石晶格，純度不高。熔點、密度和硬度也明顯低於晶體矽。非晶矽的化學性質比晶體矽活潑，但因缺陷密度高而不能直接使用。因此採用輝光放電氣相沉積法得到含氫(10%)的非晶矽薄膜。其優點是對於可見光的吸收能力強，是結晶矽的 500 倍，所以反應層只需要 1  $\mu\text{m}$  的厚度，就可以將光子的能量有效地吸收，而且不需要使用昂貴的結晶矽基板，可以使用較便宜的玻璃、或金屬等基板，方便大面積製造。其缺點是電子與電洞再結合的速率非常快，導致光電轉換效率差約 13%，穩定性不好。而近年來非晶矽多接面串聯；如圖 1-4；已經可以大幅改善非晶矽太陽能電池的缺點，穩定性及壽命皆有提升。

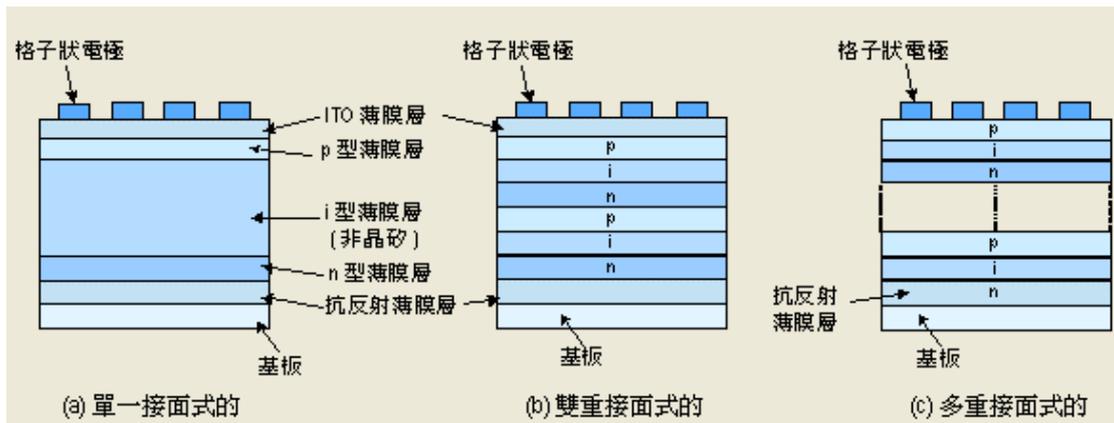


圖 1-4 非晶矽太陽能電池結構 [8]

## (二) 化合物薄膜太陽能電池

化合物薄膜太陽能電池雖然效率沒有矽晶太陽能電池來的高，但相較於矽太陽能電池，有原料來源廣泛和生產成本低上的優勢 [9]。化合物薄膜電池大多採用多層串聯堆疊方式以增加吸光及光電轉換效率，主要常見的有CdTe (II、IV族)、GaAs (III、V族)以及CuInSe<sub>2</sub> (CIS)，單一電池以GaAs轉換效率28.4%最高 [10]，將InGaP/GaAs/InGaAs三個半導體電池串聯在一起可以得到43.5%的轉換效率 [11]，如圖1-5，但由於Cd(鎘)有重金屬汙染的問題，而Se(硒)、In(銦)、Te(碲)皆為稀有的金屬，得來不易，因此化合物薄膜電池在大規模生產有很大的限制。

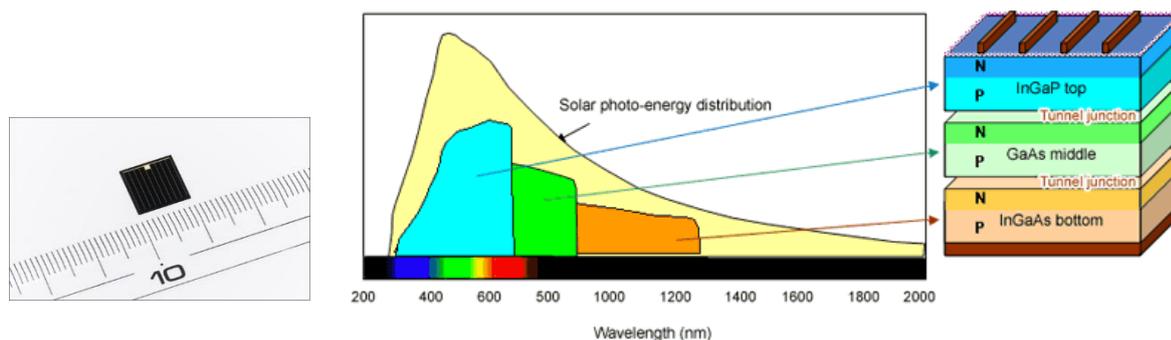


圖 1-5 目前轉換效率最高的串聯電池 [12]

### (三) 有機太陽能電池

有機太陽能電池是利用有機分子吸收太陽光後激發產生光子，將光子轉換成電子的器件。藉由化學合成的方式調整有機分子的結構，使有機分子的吸光範圍可以廣泛涵蓋太陽光譜及調整它的能隙 (band gap)，以提高元件的效能。其優點是元件製程方法簡單、可利用真空蒸鍍或旋轉塗佈的方式製成膜、加工性好、有機分子結構容易設計與合成、能吸收可見光、擁有高吸光係數、易於大面積化且具有可撓曲性，元件厚度只需薄薄一層且能彎曲便可發電，大幅降低製備成本。

有機太陽能電池大致可以分為五類：有機小分子太陽能電池、有機/無機奈米複合材料太陽能電池、有機高分子/C<sub>60</sub> 奈米複合材料太陽能電池、染料敏化太陽能電池、鈣鈦礦太陽能電池 [13-17]。

## (1)有機小分子太陽能電池

有機小分子合成簡單，可以藉由結構設計與修飾來調整能隙，達到良好的電荷分離，常見結構如：葉綠素分子結構的 porphyrin、perylene 衍生物 (PTC)、benzothiadiazole (BTD)、Cu-phthalocyanine (CuPc)、Diketopyrrolopyrroles (DPP)、borondipyrromethane (BODIPY) [18-20]等化合物，吸光範圍在可見光區域，且化學性質穩定，常被用來當作發電材料。

## (2)有機/無機奈米複合材料太陽能電池

常見有機高分子如：P3HT (Poly(3-hexylthiophene)、MEH-PPV (poly(1-methoxy-4-(2-ethylhexyloxy)-*p*-phenylenevinylene))、MDMO-PPV (Poly(2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylene-vinylene))等，與不同的 n 型材料比較，常見的 n 型材料如：PCBM、二氧化鈦。二氧化鈦因具化學穩定性及高度的電子傳輸能力，被認為是相當具有潛力之電子受體材料，其能階約 3.2 eV，常被拿來進行能階上的修飾與性質改良，以達到良好的電子與電洞對分離及導電性。例如：在 MEH-PPV 與二氧化鈦奈米顆粒混合的有機/無機奈米複合材料太陽能電池中，將  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  與二氧化鈦的 OH 基鍵結，使得二氧化鈦與 MEH-PPV 相容性增加，使其易懸浮於 MEH-PPV 溶液中，達到性質改變 [21]。

### (3)有機高分子/ $C_{60}$ 奈米複合材料太陽能電池

共軛高分子因為可以因延長共軛雙鍵，離域  $\pi$  鍵電子不受原子束縛，能在聚合鏈上自由移動，經過摻雜後，可以形成電子-電洞對，使電子或電洞在分子鏈上自由移動，具有半導體的光電性質，常見導電高分子如：Poly-*p*-Phenylene Vinylene (PPV)、Polythiophene (PT)、Polypyrrole (PPy)等。但只利用有機高分子來製成太陽能電池的話，其光電效率會低，主要原因是電子-電洞對分離後，因電子遷移率太低，電子和電洞馬上又進行再結合，以放光或發熱形式損失，無法有效傳遞到外部電路 [22]。因此，將高分子中引入一個高電子傳輸效率的材料  $C_{60}$  衍生物 [23]，當作 n 型材料。當有機高分子 p 型材料照光激發後，電子會傳到激發態較低  $C_{60}$  的 LUMO，再傳導到陰極，而電洞往 p 型材料的方向導向陽極，電子-電洞分離，產生電流(圖 1-6)。

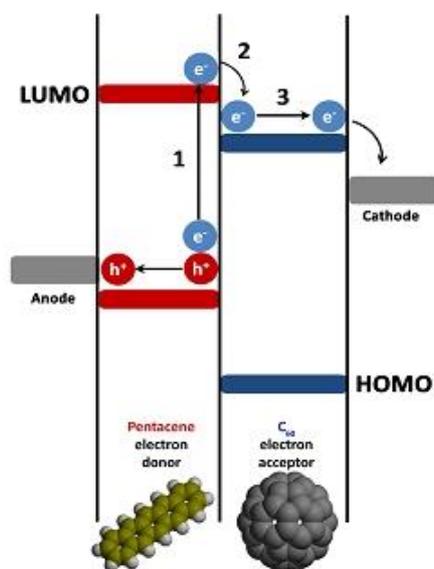


圖 1-6 有機高分子/ $C_{60}$  太陽能電池示意圖[24]

#### (4) 染敏化太陽能電池

染敏化太陽能電池主要是由二氧化鈦組成，其原理是將染料吸附在二氧化鈦上，經由照光激發染料的電子，染料上的電子會注入到二氧化鈦中，往陽極流出，氧化的電子再從陰極進入與電解液氧化還原，染料還原回到基態，形成迴路。此類染料敏化劑在可見光區有較強較寬的吸收帶，且具有較高的電子傳輸效率，而末端會接上與二氧化鈦有良好吸附性的基團，如： $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{PO}_2\text{H}_2$ 。而染料的激發態能階會高於二氧化鈦的導帶，確保染料電子可以有效導入二氧化鈦。染料的基態會低於電解液的能階，確保染料分子再生；如圖 1-7。常見的染料如：Michael Grätzel 所發表的鈦 Ru 金屬錯合物 N719、N3、Black dye；如圖 1-8，效率在 10-12% [25]，以及 ADEKA 公司的 Toru Yano 與群馬大學的 Minoru Hanaya 以兩種不同的光敏劑 ADEKA-1 與 LEG4 共吸附在  $\text{TiO}_2$  上，搭配  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  電解液，以及電極上的修飾，效率可達到 14.7% [26]，是目前效率最高的染敏化太陽能電池；如圖 1-9。

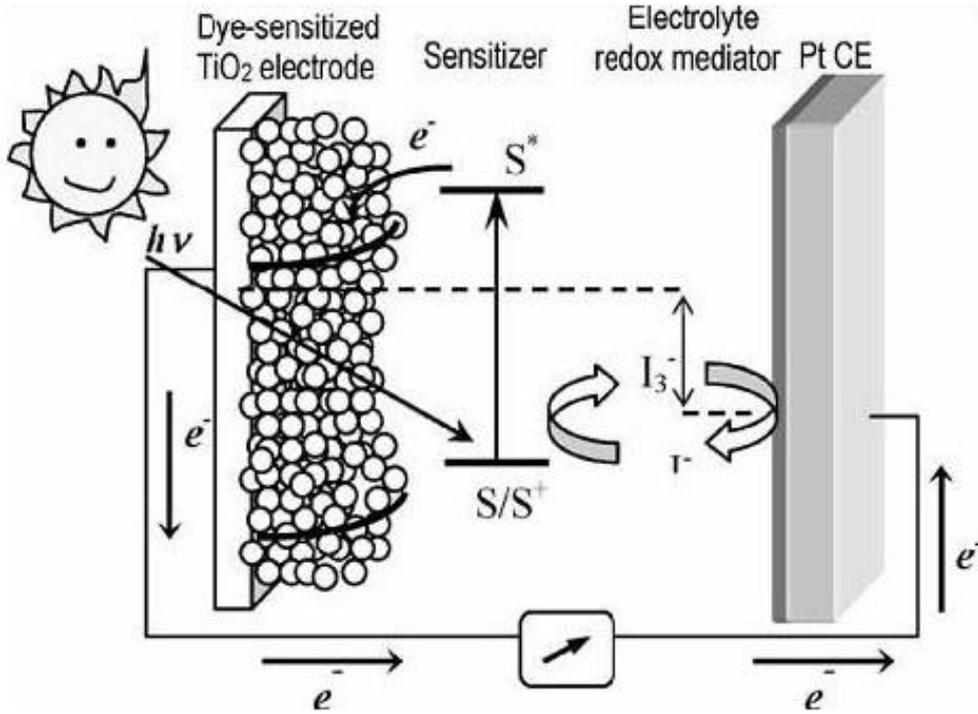


圖 1-7 染敏化太陽能電池工作原理示意圖

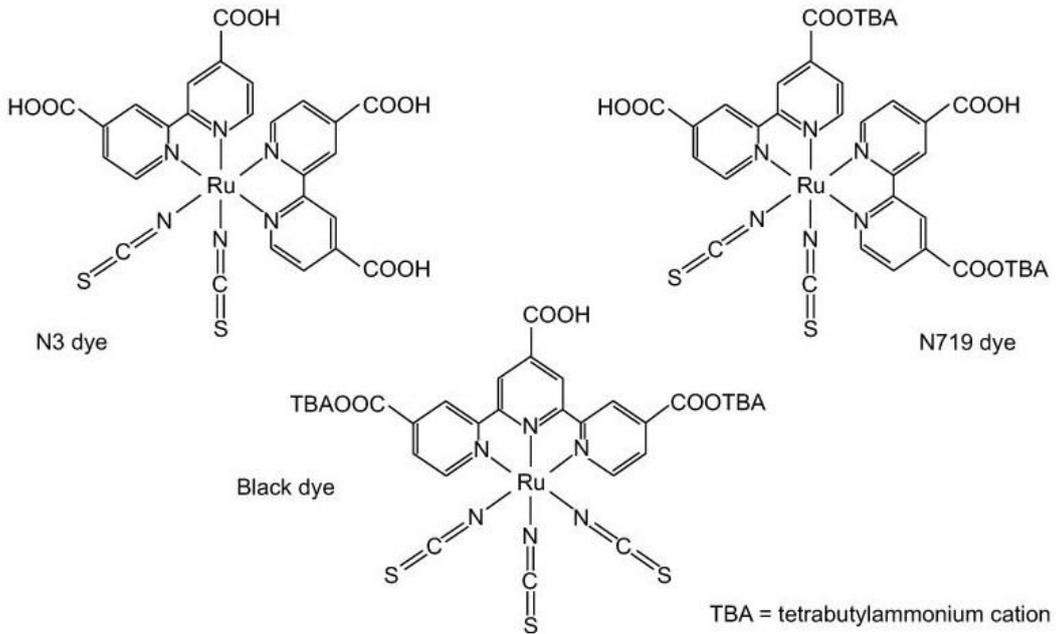


圖 1-8 N719、N3、Black dye 染料

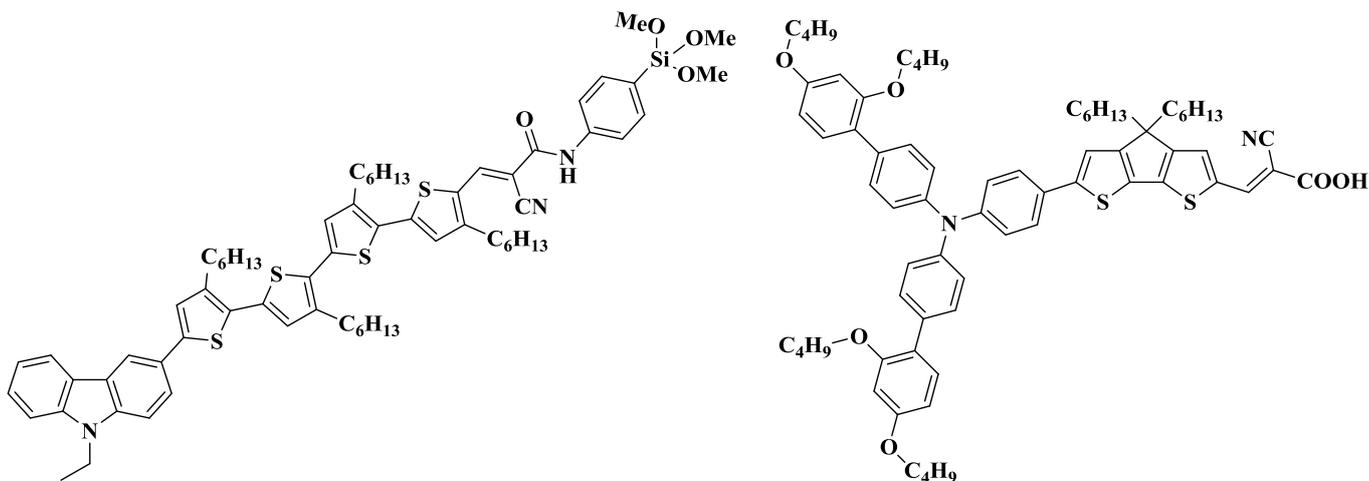


圖 1-9 (左)化合物 ADEKA-1 (右)化合物 LEG4

### (5)鈣鈦礦太陽能電池

近年來發展出的新型太陽能電池，以鈣鈦礦材料 (Perovskites) 為吸光體所製備的染料敏化太陽電池。鈣鈦礦的成分為  $(\text{CaTiO}_3)$ ，分子通式為  $\text{ABO}_3$ ，之後以  $\text{ABO}_3$  為晶體結構的錯合物都稱作鈣鈦礦 (Perovskites)。它具有很大的吸光係數 (absorption coefficient) 以及高度的電荷載流子遷移率 (charge carrier mobility)。所做出的太陽電池的理論轉化效率高達 50%，為晶矽太陽能電池的兩倍，引起全世界的矚目。目前使用在染敏化太陽電池上的鈣鈦礦材料是  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbX}_3$ ；如圖 1-10(上)，其中 X 為鹵族元素如碘(I)、溴(Br)或氯(Cl)。最早在 2009 年時，是由桐蔭橫濱大學的宮阪力 (Tutomu Miyasaka) 所製作，當時礙於鈣鈦礦中的金屬鹵化物容易在電池的液

體電解質發生水解，導致電池穩定性低，壽命短，所以效率只有 3.8% [27]。在 2012 時，Michael Grätzel 將固態的電洞傳輸材料 spiro-OMeTAD 如圖 1-10(下)，引入鈣鈦礦太陽能電池，取代傳統電解液，增加載子遷移率，電池效率一下提高到了 9% [28]。而 2014 年時由加州大學洛杉磯分校的華裔科學家楊陽，在  $\text{TiO}_2$  中摻雜鈮(Y)金屬，增加了電子傳導的能力，使得效率提高到 19.3% [29] 是目前鈣鈦礦太陽能電池中最高。而鈣鈦礦太陽能電池的缺點是  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$  中的鉛有毒性、電池的不穩定、壽命不長，是現階段還在克服的問題。

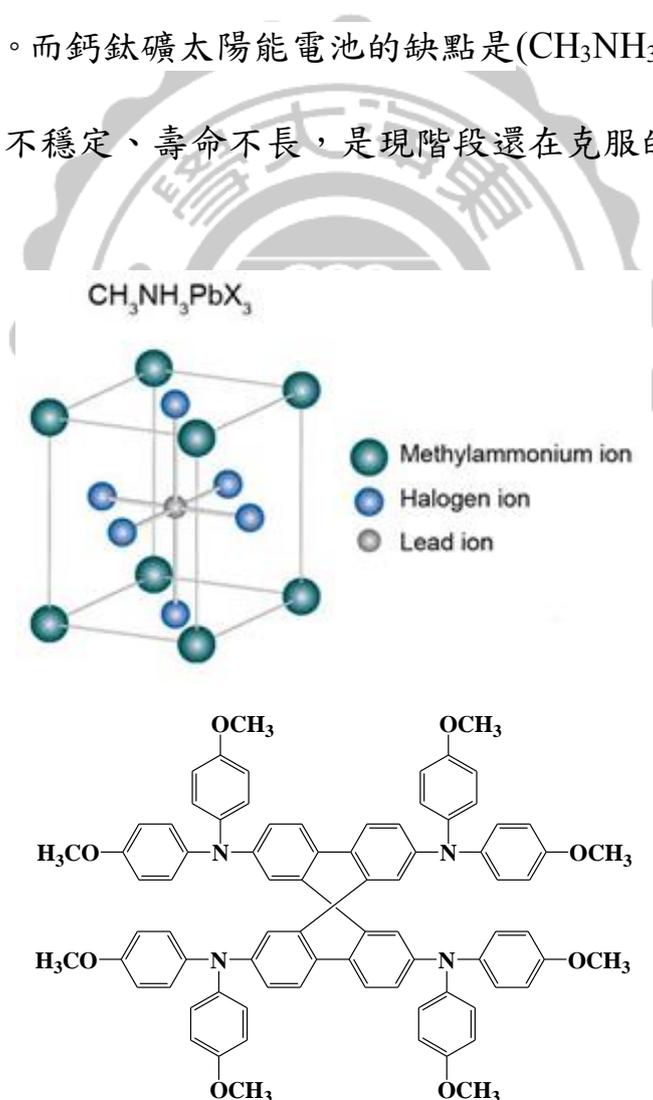


圖 1-10(上)鈣鈦礦的晶體結構 (下) spiro-OMeTAD

## 1-4 小分子有機太陽能電池演進

### 1-4-1 單層結構

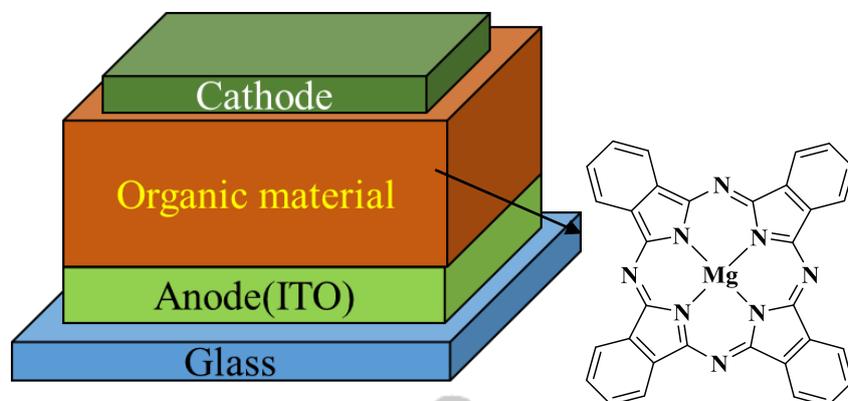


圖 1-11 (左)單層元件結構圖 (右) MgPc

第一個有機太陽能電池是在1958年Kearns等人所製造出來，當時的有機材料為magnesium phthalocyanine (MgPc)，兩端接上不同功函數的電極；如圖1-11，當有機材料吸光後，從基態(HOMO)躍升到激發態(LUMO)，產生激子，而激子會因為電極的功函數不同而分離成電子-電洞對，電子往陰極，電洞往陽極，礙於激子拆解後又再結合，無法有效導入電極，因此當時得到200 mV電壓，而效率極差 [30]。

## 1-4-2 雙層異質接面結構(Bilayer heterojunction)

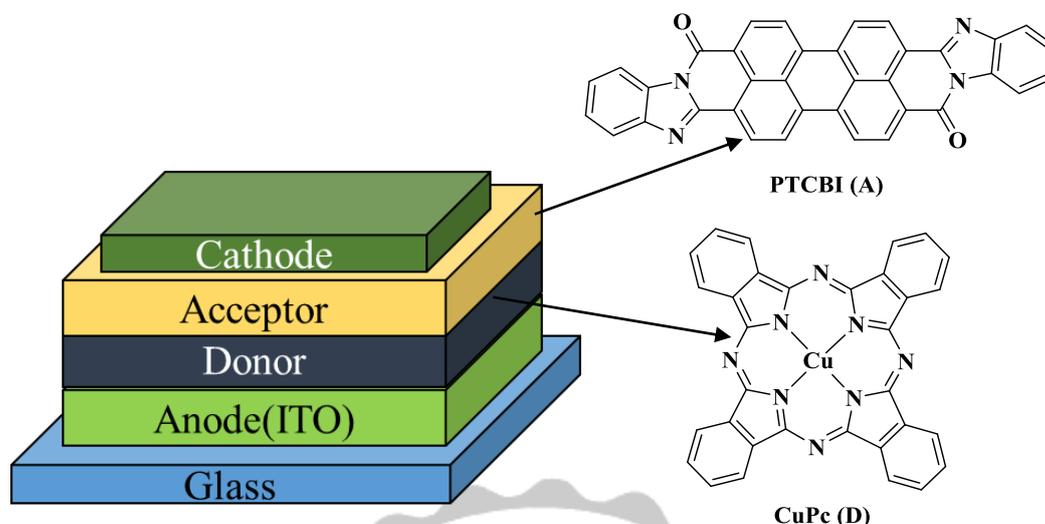


圖 1-12 雙層異質接面元件示意圖

到了1986年，由鄧青雲博士提出雙層異質接面的結構，將有機材料層分成兩層，分別為CuPc(Copper(II) phthalocyanine) 當作電子給體 (donor)和Perylene衍生物(PV)當作電子受體 (acceptor)，利用兩種不同材料的HOMO與LUMO能階差分離激子 [31]；如圖1-12，當有機分子 donor層或acceptor層照光激發後，激子會飄移，當飄移到donor和acceptor之間的界面時，會因為能階差的關係，電子往能階低的acceptor移動到陰極，電洞則從donor端到陽極，解決了單一有機分子激發後馬上又再結合的問題，大幅提升元件的效率到1%。到了1992年 Sariciftci 團隊將高電子傳輸效率的材料C<sub>60</sub>衍生物引入，取代PTCBI作為電子受體，效率提高到3.6% [32]。有機材料與C<sub>60</sub>的介面上，激子

能夠以很高的速率實現電荷分離，而且分離之後的電荷不容易再結合，因此項優點，成為往後多年無可取代的電子受體 [33]。

### 1-4-3 混合層異質接面結構(Bulk heterojunction)

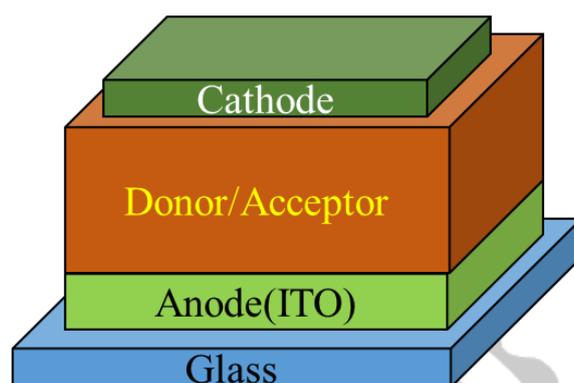


圖 1-13 混合層異質接面結構元件示意圖

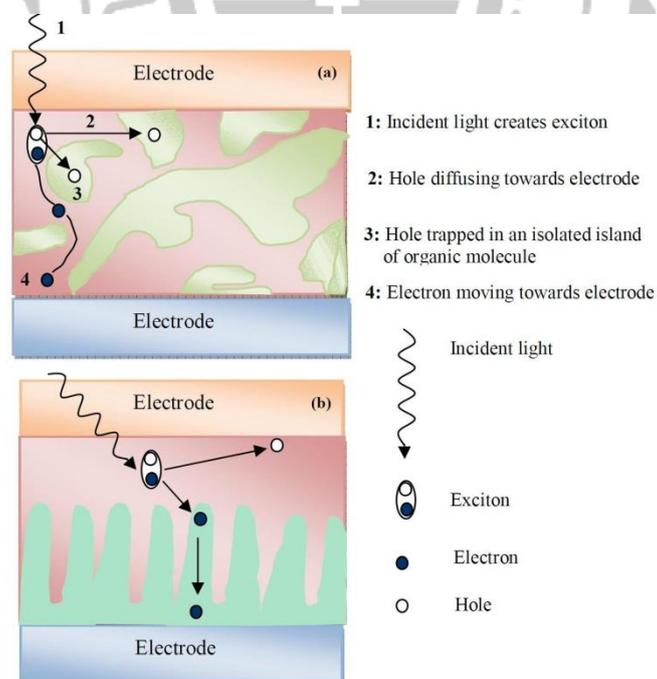


圖 1-14 (a)雙層異質接面修飾前 (b) 雙層異質接面修飾後

雙層異質界面有一個缺點，在於激發後的激子必須飄移到異質界面才能拆解電子-電洞對，而有機材料的光學吸收度大約在(50-100 nm)是激子飄移長度(5-15 nm)的數十倍，因此無法拆解的激子，將以放光或發熱的形式，導致光電流的損失 [34]。因此在 1995 年，A. J. Heeger 團隊提出了混合層異質界面的結構 (Bulk heterojunction) [35]；如圖 1-13，將 donor 材料和 acceptor 材料混合在一起，以共蒸鍍的方式形成混合成異質界面，使得激子飄移的長度縮短以及拆解面積上升，改善了因激子無法飄移到異質界面而損失光電流的問題。但是混合層異質界面衍生出另一個問題；如圖 1-14(a)，當激子拆解成電子-電洞對後，電子與電洞在漂移到電極的過程中，會與其他異質界面上的電子與電洞再結合，造成載子在傳輸上有障礙，效率不佳。因此在 2005 年時，Fan Yang 等人利用有機氣相沉積法，解決了原本散亂排列所造成的在結合的問題 [36]，有效控制分子的結晶大小及排列方式，減少載子在傳輸上的障礙；如圖 1-14(b)。

#### 1-4-4 結合雙層及混合層異質結構 ( hybrid planar-mixed molecule heterojunction structure )

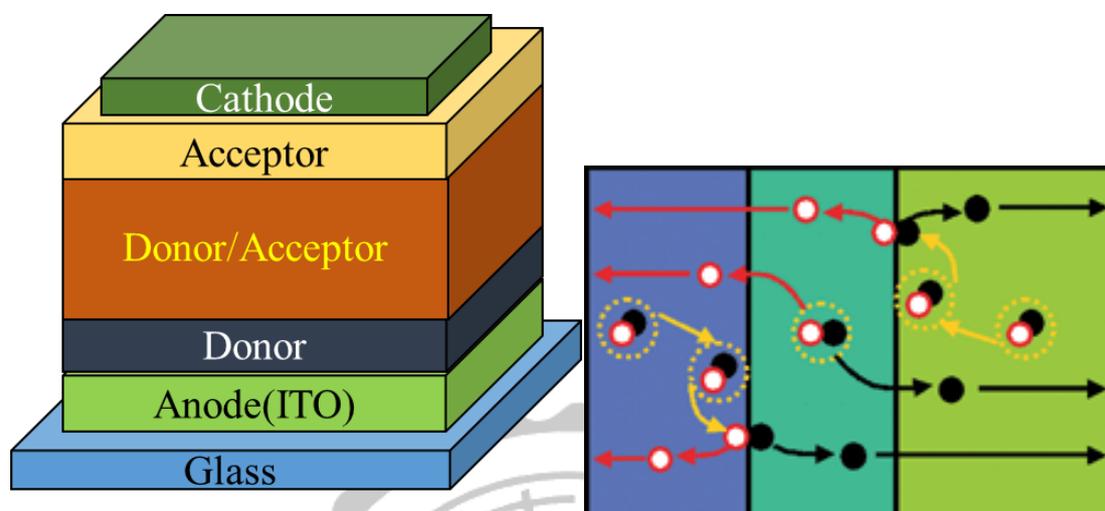


圖 1-15 (左)結合雙層及混合層異質元件圖 (右)電子-電洞對飄移

在 2005 年時，Jiangeng Xue 等人提出了結合雙層及混合層異質的結構 ( hybrid planar-mixed molecule heterojunction structure ) [37]，此結構結合了雙層異質接面與混合層異質接面的優點；如圖 1-15，電洞與電子分離發生在混合層，電子藉由 acceptor 層傳遞到陰極，電洞藉由 donor 層傳遞到陽極，擁有適當的激子拆解長度再加上高效的電子拆解能力，使得載子傳輸的速度更為快速。

### 1-4-5 串聯結構(tandem)

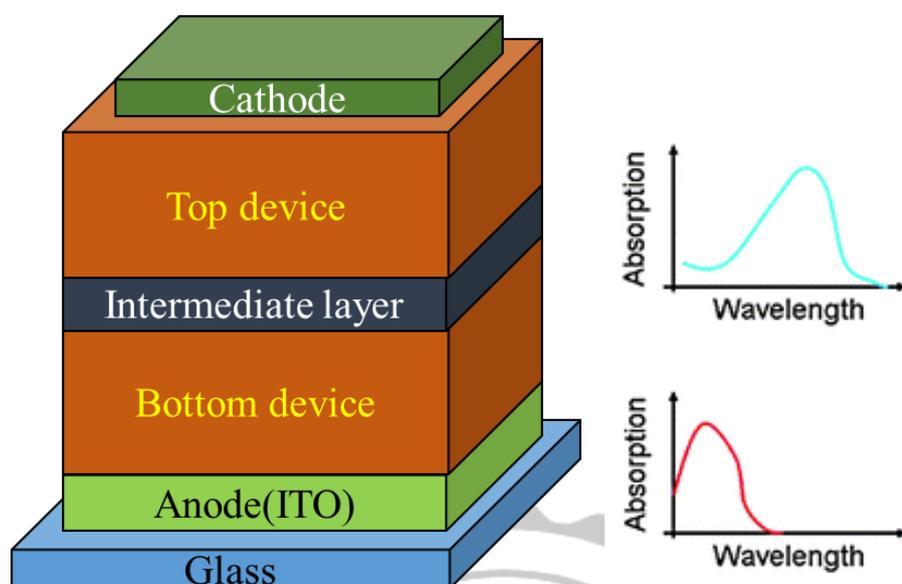


圖 1-16(左)串聯電池元件示意圖(右)不同吸收波段

在 2007 年時，A. J. Heeger 等人將兩個單層異質接面的電池元件串聯在一起，研發出串聯式太陽能電池（Tandem Solar Cells） [38]；如圖 1-16，主要是利用兩種不同的有機物對於太陽光譜，具有不同的吸收範圍，由此特點選取 兩個吸收範圍互補的有機物，當作串聯式太陽能電池的兩個主動層（Active layer）物質，將電池透過中間層串聯起來。而中間層（Inter layer）在串聯結構中扮演重要的角色，必須有效的控制兩端電流的輸出，避免產生電流抵銷的問題。

## 第二章 理論說明與文獻回顧

### 2-1 小分子太陽能電池工作原理

有機太陽能電池的光電轉換機制分成以下四個步驟，如圖 2-1

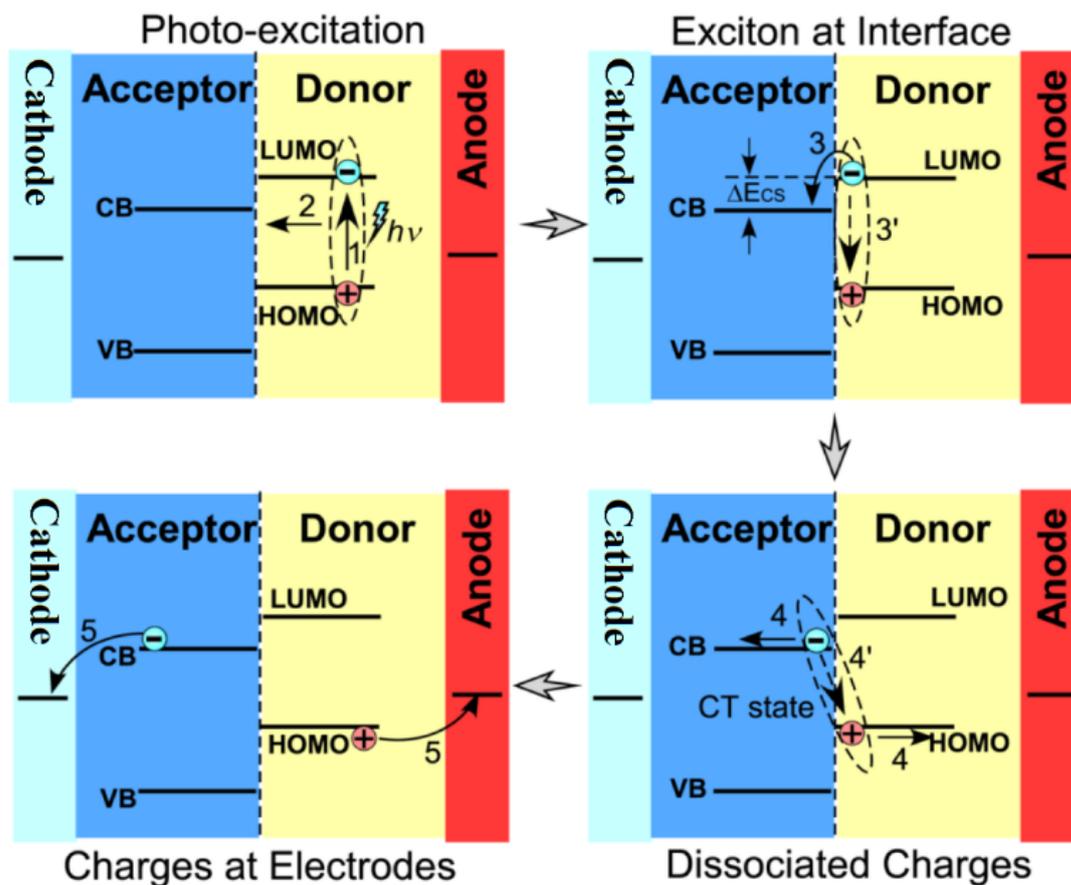


圖 2-1 有機太陽能電池光電轉換機制

#### 2-1-1 激子產生

當入射光的能量大於有機物的能隙時，能量將被有機物吸收，此時有機物電子會從基態也就是 HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) 躍遷到激發態也就是 LUMO (Lowest Unoccupied Molecular

Orbital), 形成激子, 而激子必須脫離束縛能才能拆解成電子-電洞對, 通常有機材料的束縛能介於 0.1 eV~1 eV。

### 2-1-2 激子擴散

當激子形成後, 會在有機半導體中以飄移的方式移動, 其有效長度約 10-20 nm [39], 激子必須飄移到電子予體與電子受體的界面才能拆解成電子與電洞, 而沒有飄移到界面的激子, 會以放光或發熱的形式回到基態。

### 2-1-3 電荷分離

當激子飄移到電子予體與電子受體的界面時, 必須滿足幾個條件才能有效拆解成電子與電洞, 電子予體的游離能與電子受體的電子親和力位能差必須大於激子的束縛能, 電子才能跳躍到 LUMO 比較低的能階, 而電子予體的 HOMO 能階必須高於電子受體的 HOMO 能階, 預防電洞與電子再結合。

### 2-1-4 電荷收集

當電子與電洞分離後, 會因為陰極與陽極功函數不同, 造成內建電場電位差而以漂移的方式移動, 電子經由電子受體傳遞到陰極, 電洞經由電子予體傳遞到陽極。

## 2-2 文獻回顧

起初有機小分子太陽能電池常以發光團結構如：phthalocyanine、hexabenzocoronene (HBC)，當作 p 型材料，初期得到的效率低落 [40-41]，往後 p 型材料逐漸發展成多共軛型的化合物如：Oligothiophenes，或是具有推拉電子能力的化合物，以多電子的基團為主體，在末端接上強拉電子基團，讓化合物有良好的電荷分離效果，如 D-A、A-D-A 結構等，在 donor 端與 acceptor 端之間接上多電子的芳香環當作架橋，增加  $\pi$  共軛的長度，讓吸光範圍及強度擴大如 D- $\pi$ -A 結構，而為了將 p 型材料的電子有效傳遞到陰極，因此發展出 n 型材料來拆解激子與傳遞電子，n 型材料選擇條件：(1) 能階必須低於 p 型材料，電子才能因能階差跳躍到 n 型材料上並且傳遞，(2) n 型材料的 HOMO 能階必須低於 p 型材料的 HOMO 能階，以防止電子在 n 型材料中傳遞時與 p 型材料的電洞再結合，(3) n 型材料與 p 型材料的 LUMO 能階差距至少 0.3-0.4 eV 才會有良好的電荷分離，(4) 擁有良好的電子傳遞速率，最常見的 n 型材料像是富勒烯 (fullerene) 與富勒烯衍生物等等，以下將做個簡單的介紹：

## (一) p 型材料

### 1. Oligothiophenes

最早在 2006 年時，Roncali 利用 BHJ 的結構，將化合物 A 當作 p 型材料，而 PCBM 當作 n 型材料，當時有機材料只能吸收紫外光區，因此光電流  $1.15 \text{ mA/cm}^2$ ，且效率只有 0.3% [42]。此後將結構改良到成 X 型結構化合物 B，吸光範圍可以擴展到 520 nm，但因串聯電阻的問題，導致有較高的暗電流，因此效率只有 0.8% [43]，後來研究發現共軛長度越長串聯電阻會越小，因此發展出化合物 C，效率提升到 1.3% [44]。在 2008 年時 Baurle 將結構改成樹枝狀的形式化合物 D，因此吸光範圍擴展到 600 nm，光電流提升到  $4.19 \text{ mA/cm}^2$ ，效率提升到 1.7% [45]。

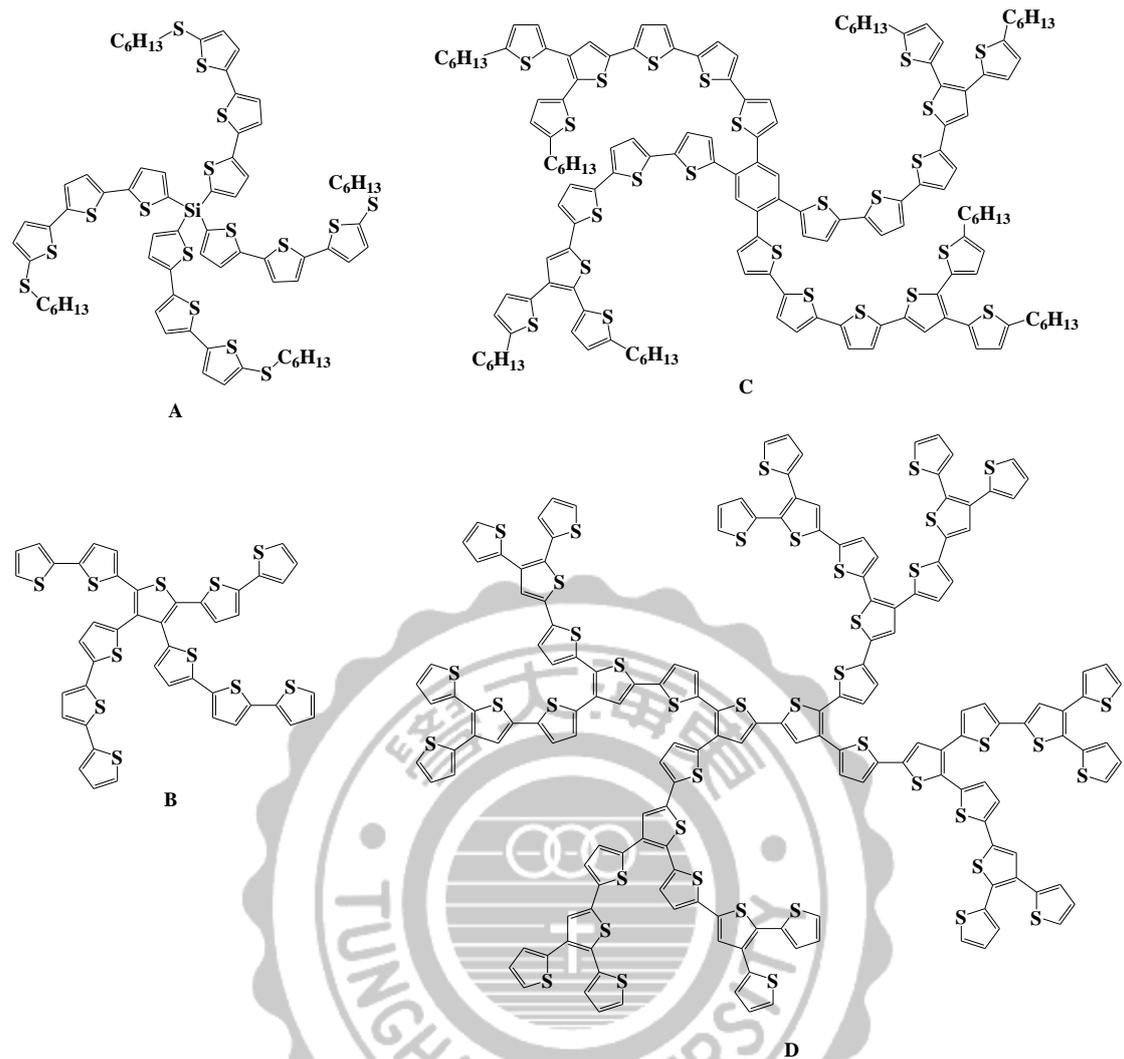


圖 2-2 Oligothiophenes 系列化合物

## 2. Push-Pull Chromophores

有機小分子結構常以多電子的基團為主體，在末端接上強拉電子基團，讓化合物有良好的電荷分離效果，常見的 Donor 基團如 triphenylamine、carbazole，而常見的 Acceptor 基團如 benzothiadiazole、dicyanovinylene，在 Donor 端與 Acceptor 端之間接上多電子的芳香環當作架橋，增加  $\pi$  共軛的長度，讓吸光範圍及強度如 thienyl、vinyl、phenyl，

此類型的有機材料可以容易控制HOMO與LUMO能階以及吸光範圍。Roncai與團隊第一個設計出以triphenylamine為Donor端接上thiophene當作電子架橋，末端接上1,3-indandion當作Acceptor的化合物E為p型材料與n型材料PCBM混摻，吸光範圍可以達680 nm，光電流可達4.1 mA/cm<sup>2</sup>，效率0.81% [46-47]。此後在2007年時，Zhou設計出carbazole或phenothiazine為Donor端，Acceptor端為3-(1,3-dithiolan-2-yl)-pentane-2,4-dione及2-(5,5-dimethylcyclohex-2-enylidene)malononitrile的化合物F，因HOMO端不好控制， $V_{oc}$ 從0.7降到0.5 V，效率只有0.51% [48]。後來Li與其團隊設計出以triphenylamine為主體接上benzothiadiazole或是dicyanomethene為Acceptor端的p型有機材料，與PCBM為n型材料混摻可以得到高 $V_{oc}$ 值0.87 V與1.27 V，之後Li再設計出了S(TPA-BT)的化合物G，吸光範圍可以達529 nm，與PC<sub>71</sub>BM混摻後效率為2.39% [49]。

Wong團隊是最早將這類型的化合物以溶劑處理的方式應用在BHJ上，以化合物H為p型材料再與n型材料C<sub>60</sub>混摻，再加入溶劑處理，效率從1.12%提升到1.72%，有利於幫助元件性能提升 [50]。之後Liu團隊在Oligothiophene末端接上拉電子基dicyanovinyl，如化合物I，因為有良好的電荷分離，將吸光範圍擴展到750 nm，而且有機材料有良好的電洞遷移率，最後得到較大的電流12.4 mA/cm<sup>2</sup>，效率可達3.7% [51-52]，在2013年時，Liu團隊將Oligothiophene引入benzo[1,2-b:4,5-b']

dithiophene (BDT)如圖2-4，苯環上接上thiophene形成2D的共軛小分子，而在每個thiophene上接上烷基類，末端接上拉電子基3-ethylrodanine，將效率提升到8.02%，經由串聯，效率提升到10.1%是目前有機小分子中最高的 [53]。

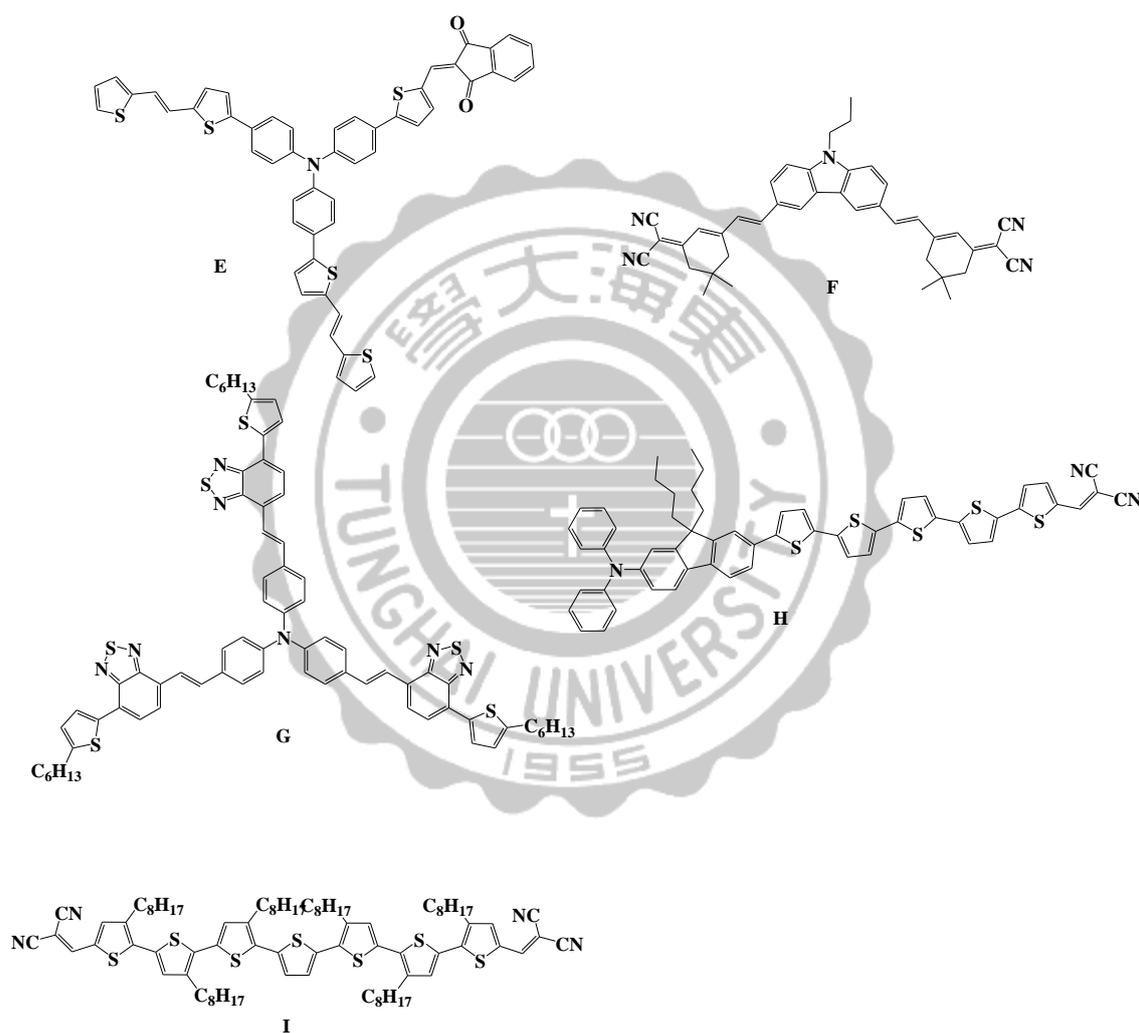
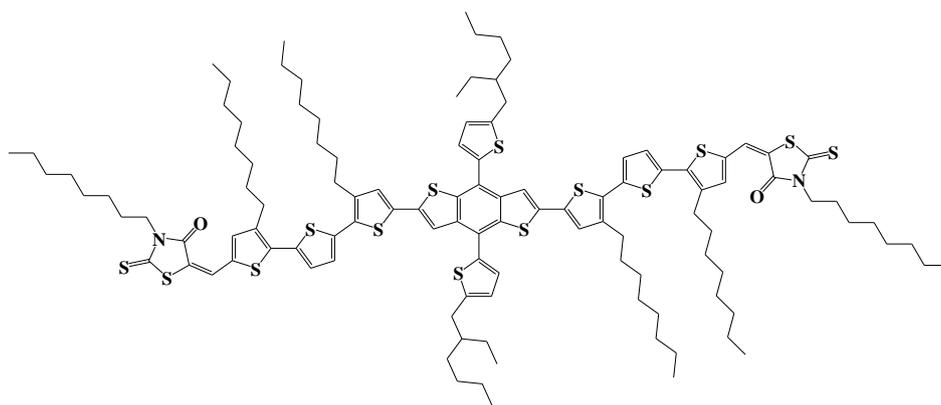


圖 2-3 Push-Pull Chromophores 系列化合物



SMPV1

圖 2-4 SMPV1 化合物

### 3. Diketopyrrolopyrroles

在 2008 年，Nguyen 團隊將 DPP 與 Oligothiophene 應用於有機小分子太陽能電池上，設計出化合物 **J** 與 PCBM 混摻，效率初期只有 2.3%，當時已是有機小分子中效率最高 [54]，主要是 N 上的烷基類造成型態不穩定，因此將 *t*-Boc 置換成 ethylhexyl 基，如化合物 **K**，使得型態穩定，有良好的電子與電洞遷移率，因此總體效率提升到 3% [55]，而將 thiophene 取代成 benzofuran，設計出化合物 **L**，藉由 benzofuran 分子間強烈的作用力，提升共軛強度及穩定性，與 PC<sub>71</sub>BM 混摻，經由退火處理後，光電流可以提升到 10 mA/cm<sup>2</sup> 效率因此提升到 4.4% [56]。

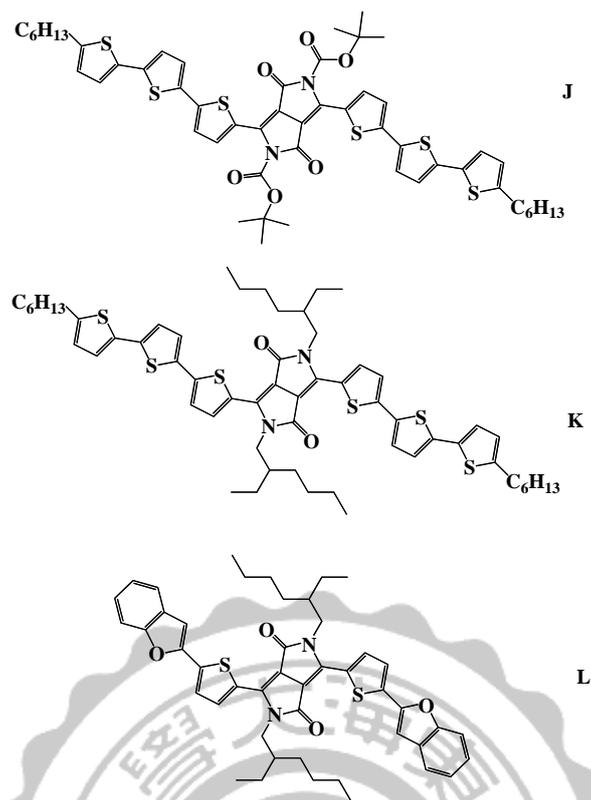


圖 2-5 Diketopyrrolopyrroles 系列化合物

#### 4. Dyes and Other Materials

在其他文獻中，有別於以上的結構，如：borondipyrromethene (BODIPY)、merocyanine、squareaine、isoindigo、phthalocyanine 等等，也被應用在有機小分子的 p 型材料中。

在 2009 年，Roncali 團隊利用 BODIPY 發光團與 oligothiophenes 結構結合在一起，如化合物 **M**，初期效率只有 1.7% [57]，在苯環對位置換成有長鏈的 bithiophene 結構，如化合物 **N**，與 PCBM 混摻後，有效提高電荷遷移率以及擴大吸光範圍，因此效率提高到 2.2% [58]。

在 2008 年，Meerholz 團隊發現 merocyanine (MC)發光團應用在

BHJ 小分子有機太陽能電池上的可行性，引入 pyrrole 延伸物以提高分子剛性，利於分子堆疊，如化合物 **O**，與 PCBM 混摻後，經由 X-ray diffraction (XRD) 偵測有良好的結晶峰以及電荷遷移率，因此效率到達 2.59% [59]。

Squaraine 因有良好的吸光範圍在 500-900 nm 之間以及良好的熱穩定性，因此在 2008 年，Pagani 團隊將其應用於 BHJ 小分子太陽能電池上，初期的效率只有 1.24% [60]，在長鏈的部分將 2-ethylhexyl 置換成 hexenyl，提高化合物 **P** 的溶解度，效率可提升到 2.05% [61]。而 Wurthner 團隊也以 Squaraine 為主體，設計出化合物 **Q**，將 ketone 位置取代成 dicyanovinyl，有利於提高結晶峰以及電荷遷移率，因此  $J_{sc}$  提高到  $12.6 \text{ mA/cm}^2$ ，但因  $V_{oc}$  只有 0.31 V，所以效率只有 1.79% [62]。除此之外 Wurthner 團隊同時也設計出化合物 **R**，與 PCBM 混摻之後，再加入 (2,9-dimethyl-4,7-dimethyl-phenanthroline) BCP 當作激子阻擋層，效率可提高到 2.7%，往後的研究可以將 Squaraine 系列的材料效率提高到 4.1%，主要在於提高 Fill Factor 值到達 0.54 [63]。

在 isoindigo 系列中，Reynolds 團隊將 isoindigo 與 oligothiophenes 結合，設計出 D-A-D，如化合物 **S** 以及 A-D-A，如化合物 **T** 兩種對稱型的化合物，它們擁有相同的 HOMO 值在 5.5 eV 與相似的 LUMO 值分別為 3.9 eV 以及 3.8 eV，與 PCBM 混摻後，經由 Atomic Force

Microscope (AFM)觀察可得知，D-A-D 的結晶區域比 A-D-A 來得多，有利於電荷遷移率的提升，最後 D-A-D 的效率以 1.76% 比 A-D-A 的 0.55% 來的高 [64]。

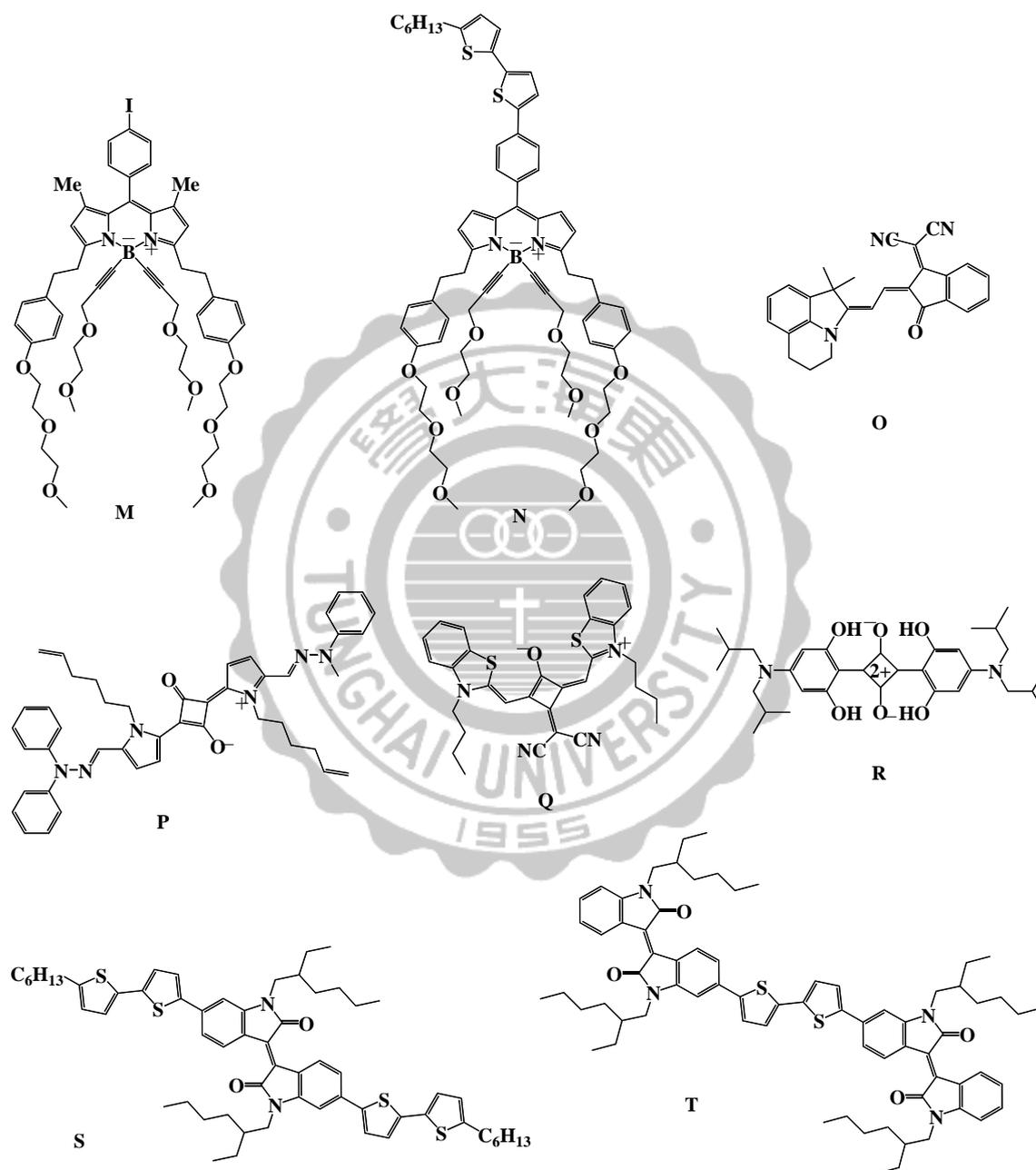


圖 2-6 Dyes and Other Materials 結構

## (二) n 型材料

初期為了克服單層結構中激子無法有效拆解的問題，因此發展出 bilayer planar heterojunction (PHJ) 型太陽能電池，在電子受體的部分主要稱為 n 型材料，最常被應用的是富勒烯如  $C_{60}$ 、 $C_{70}$ ，主要是因富勒烯具有高導電性、強電子親和力等性質， $C_{60}$  在 1985 年被發現後，便開啟一系列的研究，但因具有較差的溶解度，在溶液加工上有很大的限制，因此在 1995 年發展出 [6,6]-phenyl- $C_{61}$ -butyric acid methyl ester (PCBM) 的結構，將  $C_{60}$  引入高分子的主鏈、側鏈，像是  $PC_{61}BM$ 、 $PC_{71}BM$  擁有良好的電子受體性質之外，還具有高電子遷移率以及對於有機溶劑有良好的溶解度，是目前廣泛使用中的 n 型材料；如圖 2-7[65]。

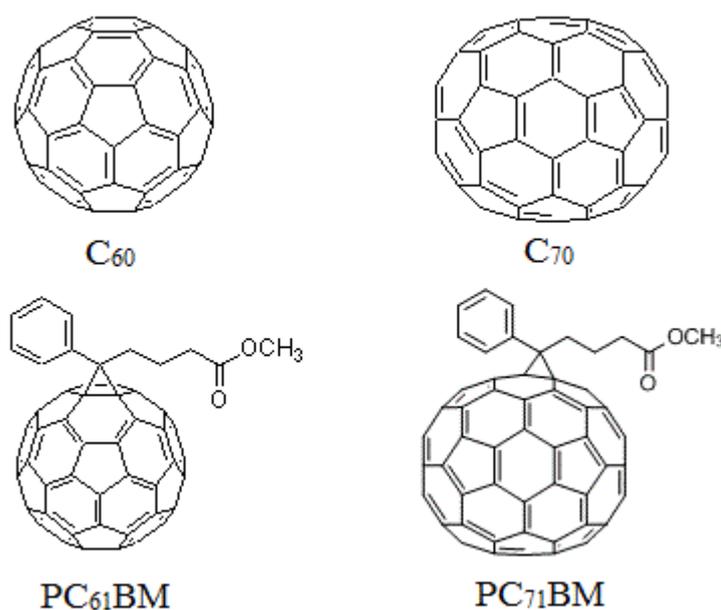


圖 2-7 常見的 n 型材料

## 2-3 光電特性參數

有機太陽能電池元件的參數主要由短路電流  $J_{sc}$  (Short Circuit Current)、開路電壓  $V_{oc}$  (Open Circuit Voltage)、光電轉換效率 PCE (Power Conversion Efficiency)、填充因子 FF (Fill Factor)、串聯電阻  $R_s$  (Series Resistance) 以及並聯電阻  $R_{sh}$  (Shunt Resistance)。

### 2-3-1 短路電流 $J_{sc}$ (Short Circuit Current)

短路電流的定義為太陽能電池的負載為零時所輸出的電流，也就是輸出電壓  $V=0$  時所對應的電流。短路電流的大小主要會受到材料對於太陽光譜的吸收範圍及強度成正比關係，也會受到材料的性質而影響，如：材料的載子遷移率、載子擴散長度、載子生命期等。

### 2-3-2 開路電壓 $V_{oc}$ (Open Circuit Voltage)

開路電壓的定義為當太陽能電池在負載無限大的狀況下，為外部電流斷路時所量到的電壓，此時的輸出電流為  $J=0$  時所對應的電壓。

### 2-3-3 填充因子 FF (Fill Factor)

填充因子的定義如右方程式：
$$FF = \frac{(J \times V)_{max}}{J_{sc} \times V_{oc}} = \frac{P_{max}}{J_{sc} \times V_{oc}}$$

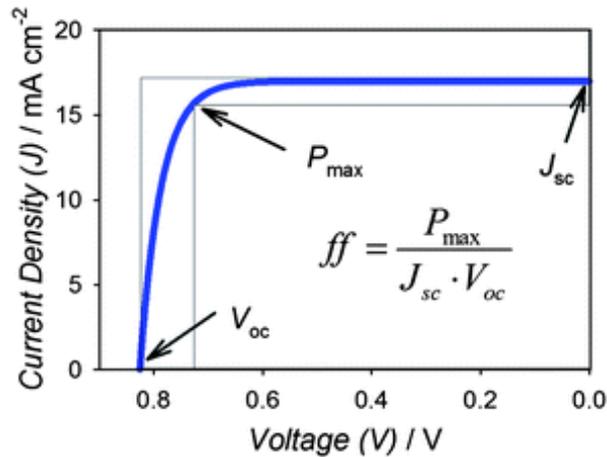


圖 2-8 Fill Factor 的定義

元件可獲得的最大輸出功率與開路電壓和短路電流的比率，值越接近 1 表示越理想，而填充因子主要受到元件的串聯電阻與並聯電阻所影響，串聯電阻越小與並聯電阻越大填充因子越高。

### 2-3-4 光電轉換效率 PCE (Power Conversion Efficiency)

太陽能電池的光電轉換效率可定義為太陽能電池的最大輸出功率與入射光功率( $P_{in}$ )的比值，方程式如下：

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}}$$

### 2-3-5 外部量子效率 EQE (External Quantum Efficiency)

太陽能電池的外部量子效率，是由照光時產生而被蒐集到的載子數與照射在太陽能電池上的光子數的比值，如果一個光子被吸收轉換成一個載子，並有效的被蒐集，那在這樣子的光子波長(能量)下，量

子效率就等於 1，其方程式如下：

$$EQE(\lambda) = \frac{\text{electrons/cm}^2/\text{s}}{\text{photons/cm}^2/\text{s}}$$

### 2-3-6 串聯電阻 $R_s$ (Series Resistance)與並聯電阻 $R_{sh}$ (Shunt Resistance)

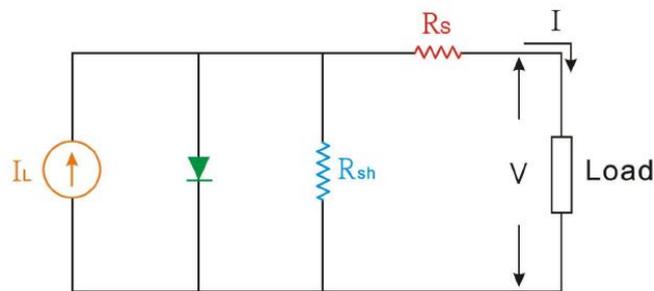


圖 2-9 串聯與並聯電阻示意圖

任何半導體材料本身，或是半導體與金屬之間的接觸，都會有或多或少的電阻，例如因為電子-電洞對的再度結合，在空乏區內所產生的再結合 (recombination) 電流或是在表面的再結合 (surface recombination) 電流、元件的邊緣隔離 (edge isolation) 不完全、和金屬接觸穿透 p-n 接面都會造成所謂的漏電流 (leakage current)，這些都是形成並聯電阻和串聯電阻的原因，方程式如下：

$$R_s = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{dV}{dI}$$

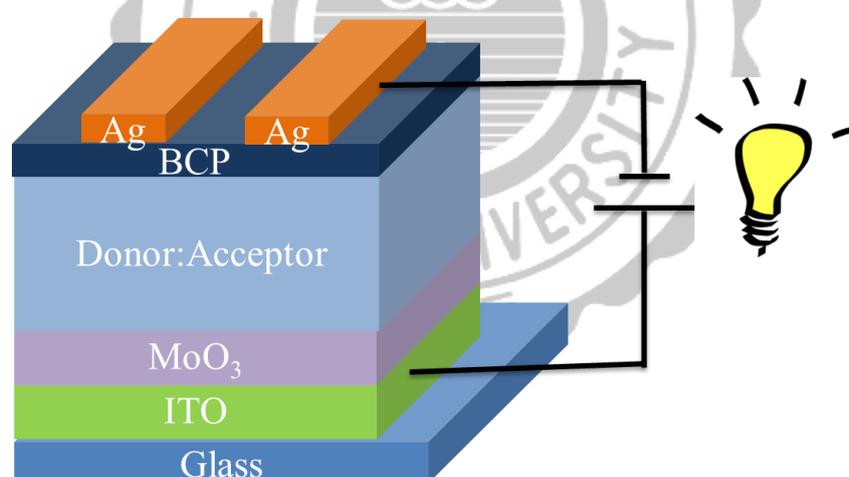
$$R_{sh} \approx \frac{dV}{dI} \quad (V = 0)$$

當串聯電阻越大時會使得短路電流變小，並聯電阻越小時會降低開路電壓，這兩個因素會使填充因子大幅下降，最後得到的太陽能電池轉換效率也會因此下降。

## 2-4 元件介紹

合成完的化合物 **F1-F8**，與  $C_{60}$  或  $C_{70}$  混摻做成 BHJ 型的太陽能電池，元件的製作與測量主要由明志科技大學電子工程系劉舜維教授的學生李依樺同學協助進行。

### 2-4-1 元件結構



#### 1. 陽極 (Anode, ITO)

在基板上鍍有一層導電能力強的銦錫氧化物(indium-tin oxide，ITO)，實驗元件採用電阻值約 15 歐姆之導電玻璃。因具有透光性且幾乎不吸收可見光範圍的波長，因此可做為元件之入射光面。功函數

約為 4.7 eV。

## 2. MoO<sub>3</sub> (電洞傳輸層)

MoO<sub>3</sub> 為一正交晶系的金屬氧化物，具有特殊之層狀結構，有利於離子與電子傳遞，電學性能方面具有比一般薄膜較高的放電容量，施加電壓較低，電荷傳導速度快，常被用來當作傳輸層材料，能隙約為 3.2 eV，另一方面可以當作電子阻擋層，用來修飾電極與主動層之間的功函數，降低材料間的能障差，有效的抑制激子擴散到電極，減少電洞與電子再結合，促使電荷更好傳輸，在反式有機太陽能電池中可以防止蒸鍍電極時產生的高能量傷害到主動層材料。

## 3. 主動層 (Active layer)

在有機光伏打太陽能電池中，主動層材料為 p 型材料(電子予體)與 n 型材料(電子受體)的混合薄膜層，為了使電子與電洞對能在元件內部進行分離，必須利用這兩種材料來產生激子，並提供激子分離的異質介面與電荷傳輸路徑。在此篇元件中，利用共混摻的方式來建構主動層以產生更多的異質介面，幫助激子有更大的機會進行分離，提高電池的效率。

#### 4. BCP(激子阻擋層)

在主動層與陰極之間加入 BCP 做為激子阻擋層可以保護主動層在蒸鍍電極時所造成的損害，亦可用來修飾電極與主動層之間的功函數，降低材料間的能障差，因而降低串聯電阻，更能有效阻擋電子在傳輸到陰極的過程中與電洞再結合的情形。

#### 5. 陰極(Cathode)

陰極電極採用高功函數 (Work Function) 的金屬材料如:金、銀等活性低的金屬，由於有機太陽能電池是一種薄膜結構元件，使用活性低的金屬電極，金屬較不易氧化，氧原子不易經由薄膜的孔隙或晶界擴散到主動層，造成元件壽命衰減。

## 2-4-2 元件製作

### 1. 清洗

以中性清潔劑、去離子水、丙酮、異丙醇按順序利用超音波震盪器震盪清洗導電玻璃各一次，再利用氮氣槍將玻璃吹乾淨。



### 2. 蒸鍍

將需要鍍膜的導電玻璃經由手套箱送入蒸鍍機中，蒸鍍的材料已事先放入蒸鍍機下方的蒸鍍皿中，開始抽氣將內部壓力減到  $1 \times 10^{-7}$  torr 下加熱材料，依序為  $\text{MoO}_3$ 、主動層、BCP、Ag 電極，利用調節閥調控鍍膜速率，監控鍍膜膜厚，膜厚分別為 15 nm、40 nm、7 nm、120 nm，在主動層方面是將 p 型與 n 型材料同時加熱，以共蒸鍍的方式達到我們所需要的混摻比例。有機層長為 18 mm，寬為 7 mm，陰極長為 27 mm 寬為 2 mm。



### 3. 封裝

蒸鍍完後的玻璃元件塗上一層封裝膠與另一片玻璃黏住利用 UV 燈照射曝光即可將內部膜層封住防止外界水氣與氧氣造成元件壽命大幅減短。最後元件的長為 28 mm，寬為 18 mm。



## 2-5 研究動機

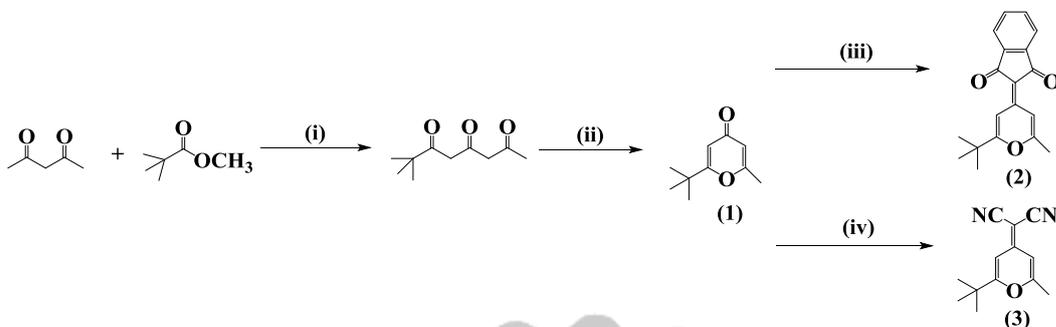
有機薄膜太陽能電池主要的優點有成本低、良好的分子吸光範圍、可撓式、可製成大面積等。而有機薄膜太陽能電池主要可分為兩類：有機小分子太陽能電池、有機高分子太陽能電池。兩者差別在於，有機小分子容易設計與修飾，容易以官能基來修飾能階，純化也比較簡單，產物再現性好。綜合以上有機小分子的優點，我們設計出具有高電洞遷移率且多電子的 Carbazole 為主體，在 Carbazole 的 N 原子接上 *tert*-butyl phenyl 或是 4-dodecyloxy phenyl 提高主體的多電子性，而加入長鏈可以增加有機分子在溶劑中的溶解度，在 Carbazole 的 3 號位依序接上 Thiophene 以及 Phenyl 當作傳遞電子的橋樑，在結構末端接上 4 種不同的拉電子官能基分別為：Malononitrile、1,3-Indandione、4-(Dicyanomethylene)-2-(*tert*-butyl)-6-methyl-4*H*-pyran (化合物 2)、4-(1,3-Indandion)-2-(*tert*-butyl)-6-methyl-4*H*-pyran (化合物 3)，增強有機分子電荷分離特性，此類有機分子當作 p 型材料，主要提供電子，再引入高電子傳輸能力的 C<sub>60</sub> 及 C<sub>70</sub> 衍生物當作 n 型材料，以 Bulk heterojunction (BHJ) 的形式共混摻，增加 p 型與 n 型材料的接面，增加電荷分離，在陰極的部分加入 BCP (2,9-dimethyl-4,7-dimethyl-phenanthroline) 當作電子傳輸層以及電洞阻擋層，一方面使電子更有效傳導到陰極，另一方面可以預防電子在傳遞過程中與電洞再結合，

導致光電流損失。而在陽極的部分加入  $\text{MoO}_3$  當作電洞傳輸層，可以更有效傳遞電洞到陽極，且穩定性優於一般傳統的電洞傳輸材料 PEDOT:PSS，進行一系列的光學性質與元件探討。

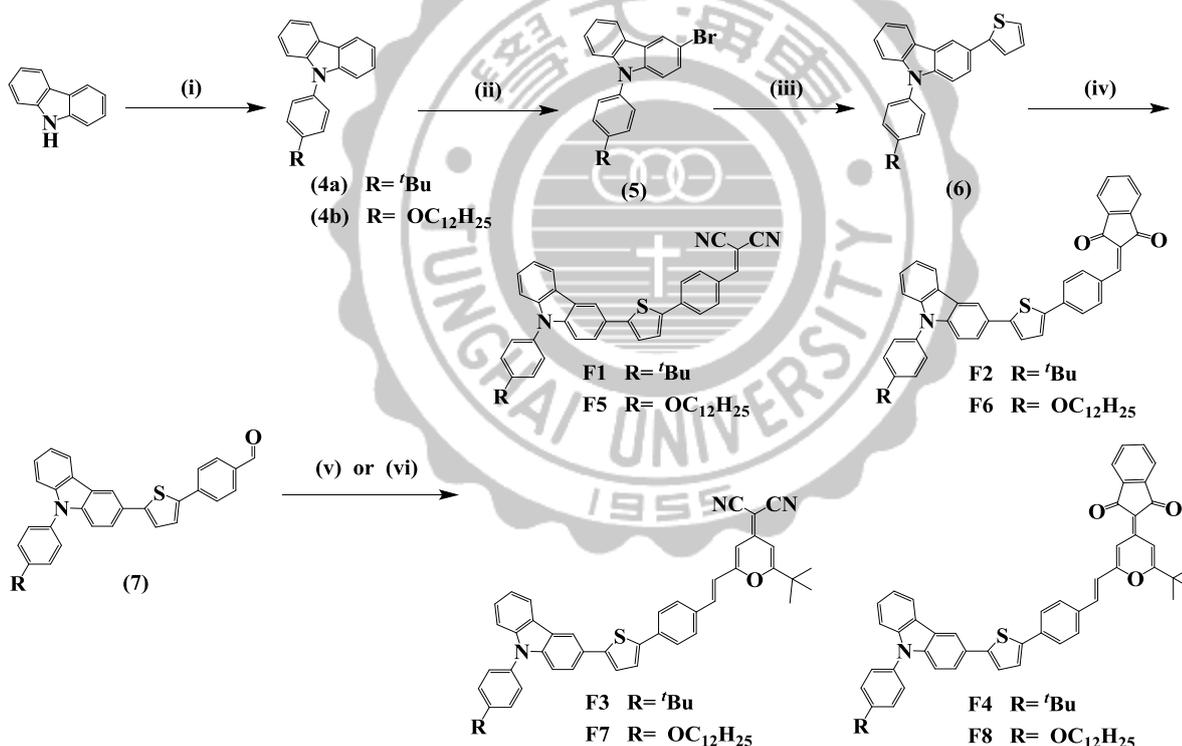


# 第三章 合成策略與元件探討

## 3-1 合成策略



Synthesis path 1 : i) NaH, DME, 85 °C; ii) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0 °C; iii) 1,3-Indandion, Acetic anhydride, 140 °C; iv) Malononitrile, Acetic anhydride, 140 °C



Synthesis path 2 : i) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Cu, Nitrobenzene, 210 °C; ii) NBS, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0 °C; iii) 2-(Tributylstannyl)thiophene, PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, DMF, 90 °C; iv) a. n-BuLi / (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>SnCl, THF, -78 °C; b. 4-Bromobenzaldehyde, PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, DMF, 90 °C v) Malononitrile or 1,3-Indandione, CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>, THF, reflux; vi) Piperidine, ACN, 90 °C

第一部分利用 Acetylacetone 與 Methyl pivalate 進行反應得到中間產物，接著在冰浴環境下加入濃硫酸合環可以得到產物 1，最後與

Malononitrile、1,3-Indandione 做反應得到產物 **2**、**3**。

第二部分以 Carbazole 為起始物與 1-Bromo-4-*tert*-butylbenzene 或 1-Bromo-4-(dodecyloxy)benzene 進行 C-N 單鍵偶合反應，得到化合物 **4a** 和 **4b**，接著與 NBS 進行溴化反應得到化合物 **5**，再與 2-(Tributylstannyl)thiophene 進行 Stille coupling 反應得到化合物 **6**，化合物 **6** 在 -78 °C 的條件下加入 n-BuLi 與 Tributyltin chloride 反應得到 Stille coupling 的前驅物，之後再於 4-Bromobenzaldehyde 進行 Stille coupling 得到化合物 **7**，最後分別與 Malononitrile、1,3-Indandion、化合物 **1**、**2**，進行 Knoevenagel condensation 反應，得到最終產物 **F1-F8**。

### 3-2 理論計算

在理論計算方面的探討，硬體設備為許昭萍教授實驗室所提供，所有的結構皆是在真空下狀態下模擬出的結果，最佳化 MO (molecular orbital)，TD-DFT (Time-dependent density functional theory)，charges 都是用 Q-Chem 3.0 計算。

利用 Time-Dependent Density Functional Theory (TDDFT)/B3LYP/6-31G\* 方法計算出在激發態時，模擬出分子的 HOMO 及 LUMO 相對能階大小；利用 Density Functional Theory (DFT)/B3LYP/6-31G\* 模擬畫

出分子軌域 (MO)，幫助瞭解電子雲在分子上的分佈情形，將計算好的分子軌域再以Gauss View 4.1讀出；得表3-1。從理論計算數據的 $S_1$ 可以得知，化合物**F1-F8**吸收能量後可以容易到從HOMO態激發到LUMO態，而在**F6**的 $S_2$ 和 $S_3$ 方面明顯的比其他化合物還低，表示電子跳躍到更高能階是比較困難的，而從dipole moment方面可以得知，Dodecyloxy系列**F5-F8**比*tert*-Butyl系列**F1-F4**來的高，主要是因為Dodecyloxy 的推電子能力比*tert*-Butyl強，而同系列相比dipole moment大小依序為**F3 > F1 > F4 > F2**，另一邊則是**F7 > F5 > F8 > F6**，當dipole moment越大，表示電荷分離與傳導越好。



表 3-1 化合物的光物理性質

dye	state	excitation <sup>a</sup>	$\lambda_{\text{cal}}$ (eV, nm)	$f^b$ B3LYP/631G*	Dipole moment (D)
<b>F1</b>	S1	99.28% H→L	<b>2.37(522)</b>	<b>0.8644</b>	<b>12.7477</b>
	S2	96.02% H-1→L	<b>2.93(422)</b>	<b>0.1688</b>	
	S3	92.96% H-2→L+1	<b>3.19(388)</b>	<b>0.5426</b>	
<b>F2</b>	S1	99.40% H→L	<b>2.40(515)</b>	<b>1.0952</b>	<b>4.7393</b>
	S2	88.52% H→L+1	<b>3.01(411)</b>	<b>0.0025</b>	
	S3	89.49% H-1→L	<b>3.03(409)</b>	<b>0.2811</b>	
<b>F3</b>	S1	99.18% H→L	<b>2.38(519)</b>	<b>1.2023</b>	<b>15.4974</b>
	S2	92.44% H-1→L	<b>2.95(419)</b>	<b>0.7218</b>	
	S3	90.11% H-2→L	<b>3.09(401)</b>	<b>0.0366</b>	
<b>F4</b>	S1	98.78% H→L	<b>2.45(506)</b>	<b>1.5433</b>	<b>8.7170</b>
	S2	94.40% H-1→L	<b>2.93(422)</b>	<b>0.6802</b>	
	S3	90.47% H-2→L+1	<b>3.17(390)</b>	<b>0.0319</b>	
<b>F5</b>	S1	99.32% H→L	<b>2.34(528)</b>	<b>0.8234</b>	<b>14.2723</b>
	S2	95.47% H-1→L	<b>2.89(428)</b>	<b>0.2129</b>	
	S3	93.43% H-2→L	<b>3.19(388)</b>	<b>0.4699</b>	
<b>F6</b>	S1	99.46% H→L	<b>2.37(521)</b>	<b>1.0343</b>	<b>6.2698</b>
	S2	63.17% H→L+1	<b>2.98(416)</b>	<b>0.0532</b>	
	S3	63.96% H-1→L	<b>2.99(414)</b>	<b>0.2645</b>	
<b>F7</b>	S1	99.26% H→L	<b>2.35(526)</b>	<b>1.1383</b>	<b>17.0039</b>
	S2	91.91% H-1→L	<b>2.93(422)</b>	<b>0.7137</b>	
	S3	87.91% H-2→L	<b>3.06(404)</b>	<b>0.1172</b>	
<b>F8</b>	S1	98.80% H→L	<b>2.43(510)</b>	<b>1.5349</b>	<b>10.2584</b>
	S2	94.65% H-1→L	<b>2.92(424)</b>	<b>0.7270</b>	
	S3	89.88% H-2→L+1	<b>3.14(395)</b>	<b>0.0205</b>	

<sup>a</sup>H=HOMO, L=LUMO, H+1=HOMO+1, L+1=LUMO+1, and L+2=LUMO+2. <sup>b</sup>Oscillator strengths.

根據優化的幾何結構，可以看出所有的分子都具有相當平面性；

如圖 3-1，具有平面性的結構是有利於電子傳導，進而從分子模型的電子雲分佈計算；如圖 3-2，HOMO 的電子主要分布在 Donor 端與  $\pi$ -bridge 的位置，而 LUMO 的電子主要分布在 Acceptor，表示可以有效的將電子從 Donor 端傳遞到 Acceptor 端。

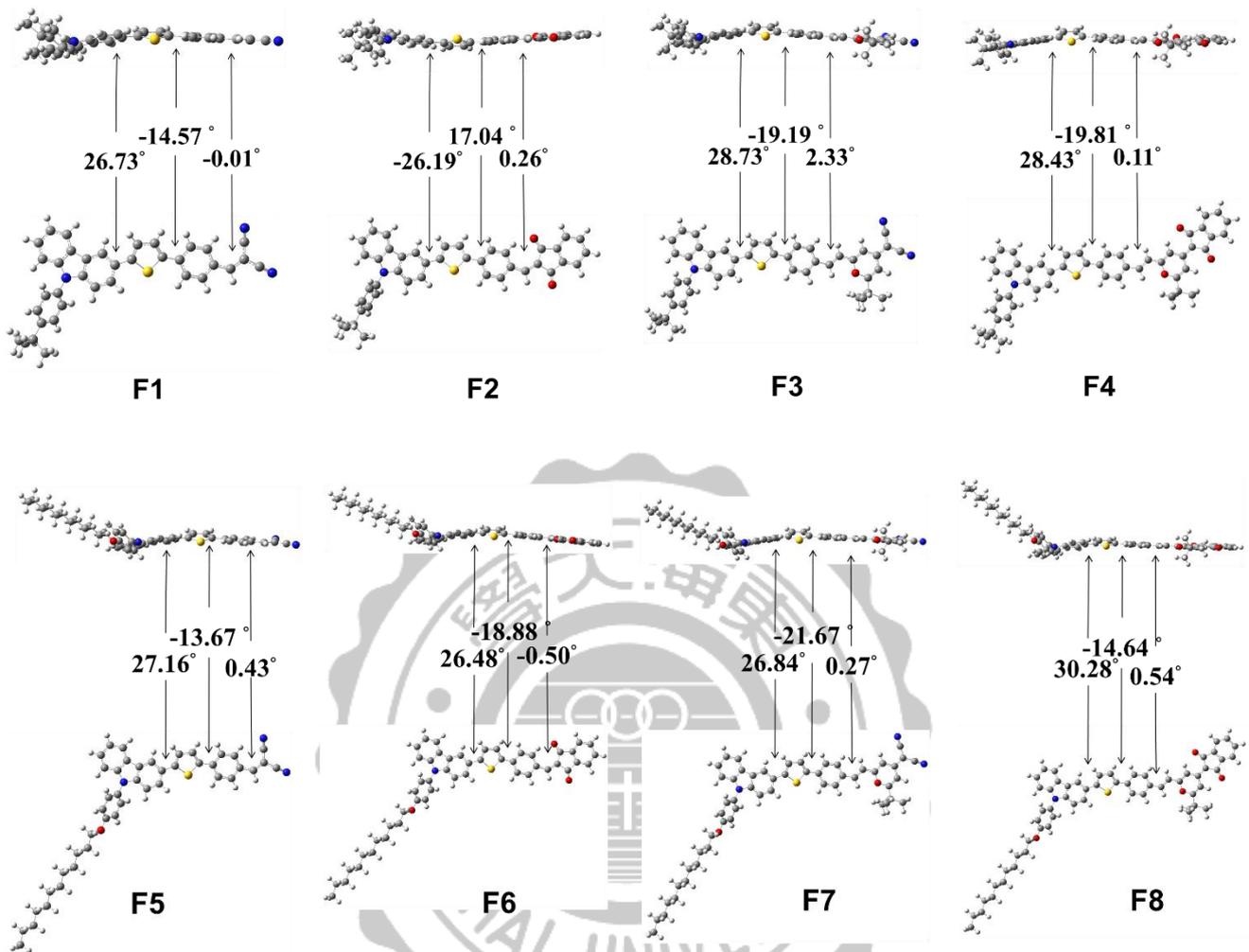


圖 3-1 F1-F8 最佳化結構

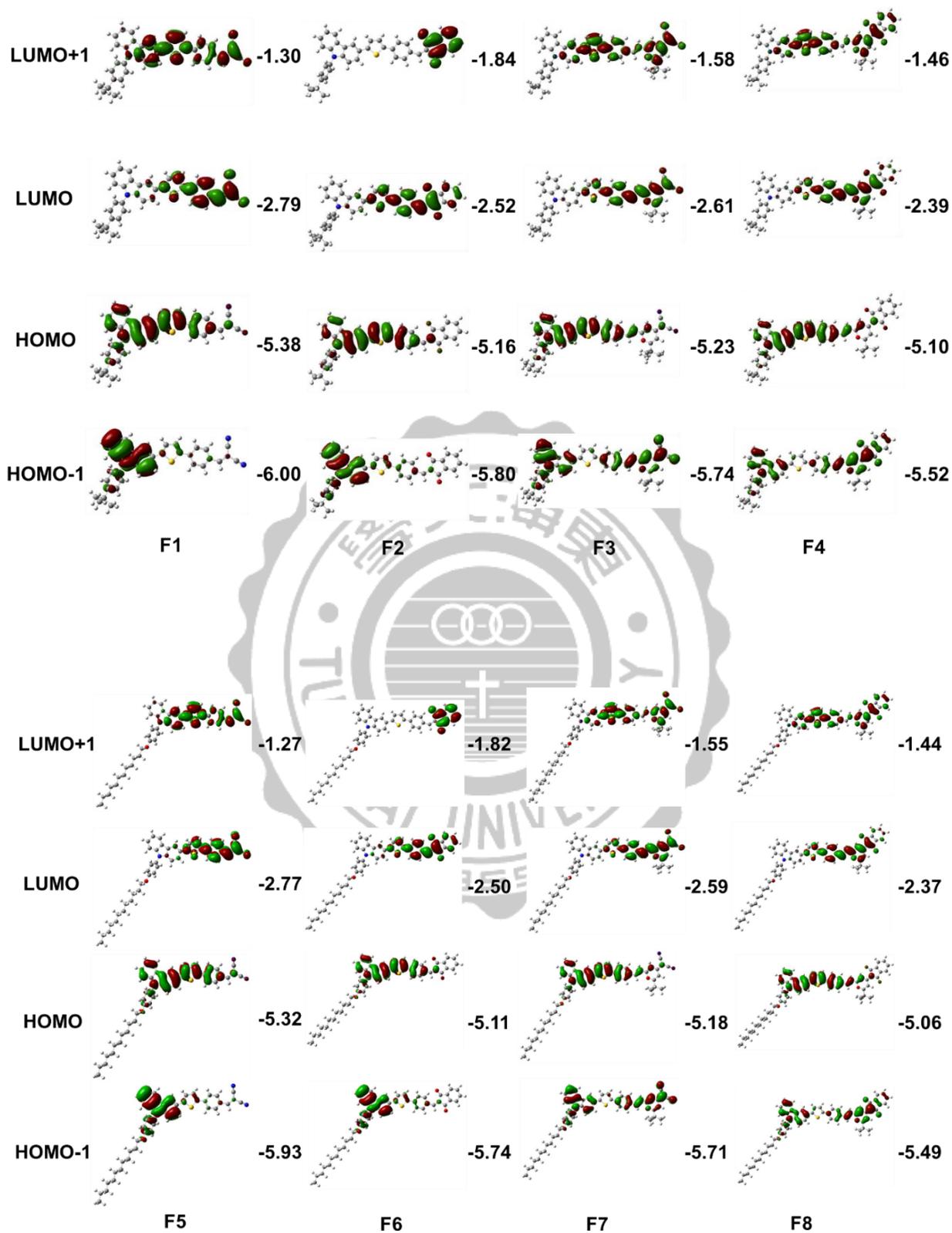


圖 3-2 F1-F8 電子雲分佈

### 3-3 熱性質

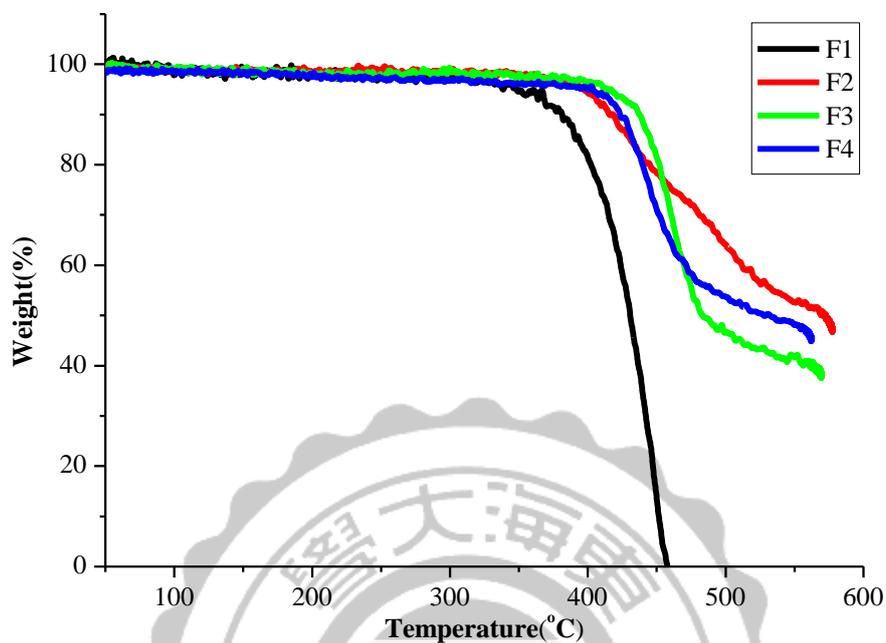


圖 3-3 F1-F4 的熱裂解溫度

探討對於 **F1-F4** 對熱的穩定性及化合物對於溫度的相轉移的變化，我們以熱重分析儀(TGA)及熔點測定儀，藉以了解化合物的基本物理性質。當化合物重量損失 5%時的溫度稱為  $T_d$  點，**F1-F4** 所測得的熱裂解溫度( $T_d$ )；如圖 3-3，依序分別為 348.4 °C、397.1 °C、414.3 °C、403.8 °C，以有 pyran 剛性結構的 **F3** 及 **F4** 相較於 **F1** 及 **F2** 高，而 **F1-F4** 熔點介於 220-350 °C。

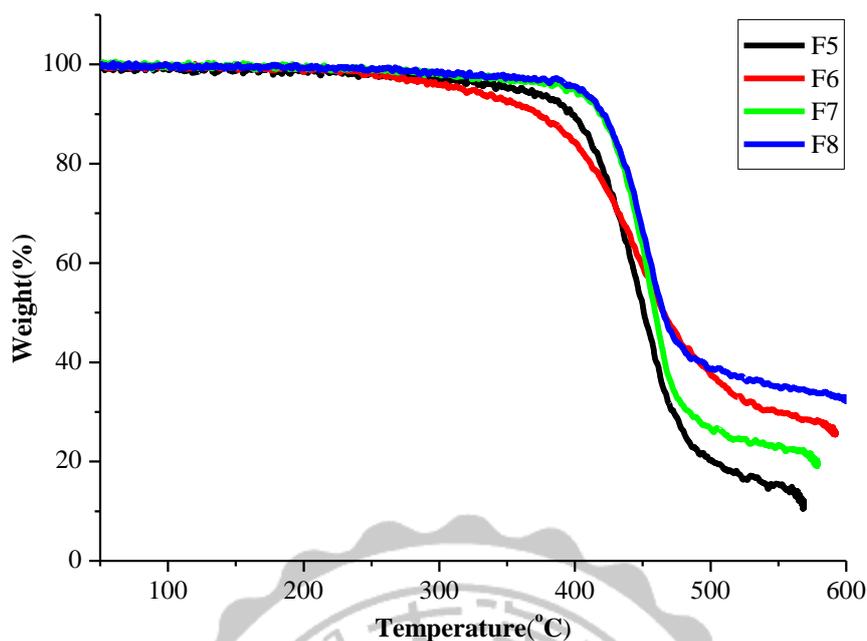


圖 3-4 F5-F8 的熱裂解溫度(TGA)

F5-F8 所測得的熱裂解溫度( $T_d$ )；如圖 3-4，依序分別為 355.5 °C、317.6 °C、392.7 °C、405.8 °C，以有 pyran 剛性結構的 F7 及 F8 相較於 F5 及 F6 高，而 F5-F8 熔點介於 105-195 °C 之間，主要是疏水性的 Dodecyloxy 長鏈，降低分子間作用力，容易使化合物熔解，而熔點以 F8 的 105 °C 最低，表示長鏈影響 F8 分子間倫敦分散力 (London dispersion force) 最大，化合物容易液化。

### 3-4 光學性質

圖 3-5 為 **F1-F4** 化合物，藉由 UV-Vis 光譜儀偵測各個化合物的光物理性質，藉以了解每個化合物在太陽光譜中的吸光範圍、吸收強度。從圖 3-6(左)可以得知 **F1-F4** 第一個吸收峰依序分別在 325 nm、339 nm、337 nm、345 nm 的位置，主要為  $\pi-\pi^*$  躍遷，是電子從基態躍遷到激發態的波長；而第二個吸收峰主要是 ICT (Intramolecular charge transfer)，**F1-F4** 的吸收峰依序分別為 451 nm、472 nm、447 nm、470 nm，分子內因受到推拉電子官能基影響，而產生的電荷轉移，從實驗結果 **F2** 跟 **F4** 相較於 **F1** 跟 **F3** 是吸光範圍是比較紅位移的，與理論計算是完全相反的結果，因此推測 **F2** 和 **F4** 分子的共軛長度比 **F1** 及 **F3**，吸收光子能力增強，因此造成紅位移的現象發生。而有 Pyran 結構的 **F3** 與 **F4** 相較於 **F1** 和 **F2** 有些微的藍位移的現象，主要是因為 **F3** 與 **F4** 的 Dipole moment 相較於 **F1** 與 **F2** 比較小，造成藍位移的現象。圖 3-6(右)為 **F1-F4** 化合物固態薄膜下的吸收光譜，ICT 峰依序為 470 nm、488 nm、457 nm、486 nm，相較於在溶液中的吸收峰位置皆有紅位移的現象，主要是分子在固態時，分子與分子之間  $\pi-\pi$  stacking 作用力強烈所造成。

圖 3-7 為 **F1-F4** 的放光圖譜，位置依序分別為 602 nm、622 nm、592 nm、597 nm，其中 **F4** 的 stoke shift 為 127 nm 比 **F1-F3** 的 145-

151 nm 還小，表示其分子從激發態回到基態能量釋放不大，亦表示分子在激發態產生形變的情況比較小。

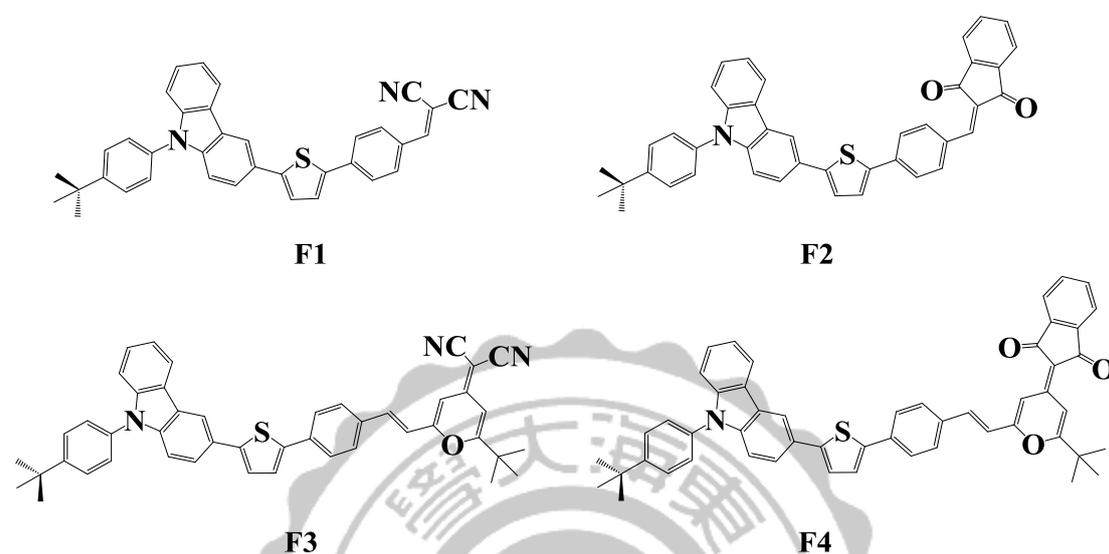


圖 3-5 F1-F4 化合物分子結構

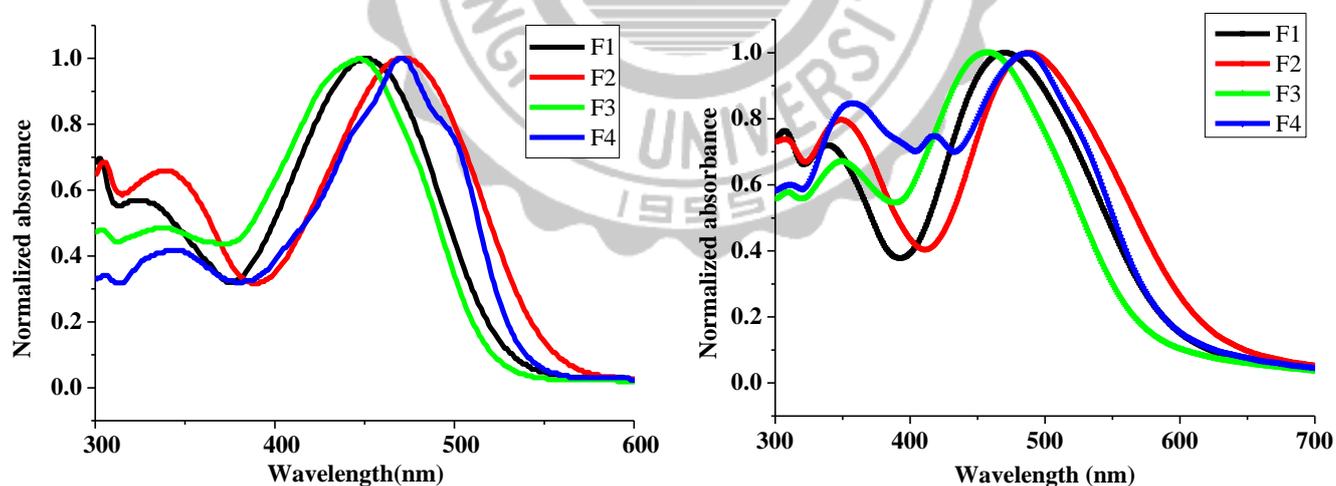


圖 3-6 F1-F4 化合物的吸收光譜 (左) THF 溶液 (右) 薄膜

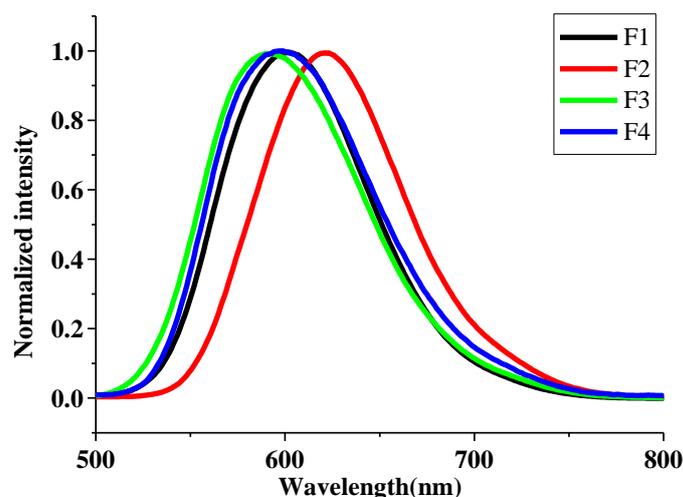


圖 3-7 F1-F4 化合物螢光光譜

圖 3-8 為 **F5-F8** 化合物，藉由 UV-Vis 光譜儀偵測各個化合物的光物理性質，從圖 3-9 (左) 可得知，**F5-F8** 的第一吸收峰依序分別為 327 nm、341 nm、340 nm、346 nm 為  $\pi-\pi^*$  躍遷的吸收峰；ICT 峰的位置分別為 452 nm、472 nm、449 nm、470 nm，從實驗結果 **F6** 跟 **F8** 相較於 **F5** 跟 **F7** 是吸光範圍是比較紅位移的，與 **F1-F4** 的情況是一樣的，推測 **F6** 和 **F8** 分子的共軛長度與偶極強度都來得 **F5** 及 **F7** 強，因此造成紅位移的現象發生。而有 Pyran 結構的 **F7** 與 **F8** 相較於 **F5** 和 **F6** 有些微的藍位移的現象，主要是因為 **F7** 與 **F8** 的 Dipole moment 相較於 **F5** 與 **F6** 比較小，造成藍位移的現象。圖 3-9 (右) 為 **F5-F8** 化合物固態薄膜下的吸收光譜，ICT 峰依序為 477 nm、496 nm、463 nm、489 nm，相較於在溶劑中的吸收峰位置皆有紅位移的現象，主要

是分子在固態時，分子與分子之間  $\pi$ - $\pi$  stacking 作用力強烈所造成。

圖 3-10 為 **F5-F8** 螢光光譜圖，放光訊號依序分別為 605 nm、622 nm、597 nm、599 nm，而 **F8** 的 stoke shift 為 129 nm 與 **F5-F7** 的 148-153 nm 還低，情況與 **F1-F4** 相同，表示其分子從激發態回到基態能量釋放不大，亦表示分子在激發態產生形變的情況比較小。

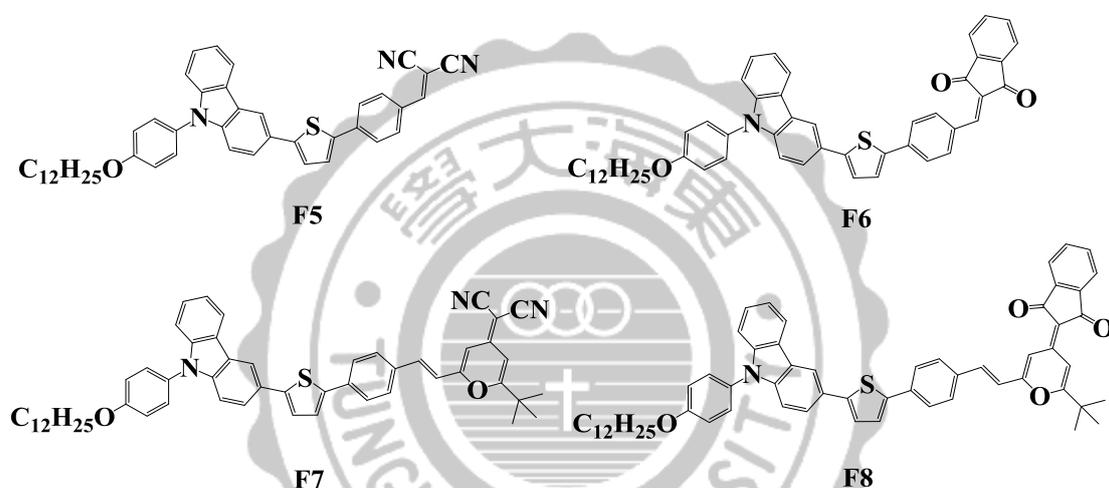


圖 3-8 **F5-F8** 化合物分子結構

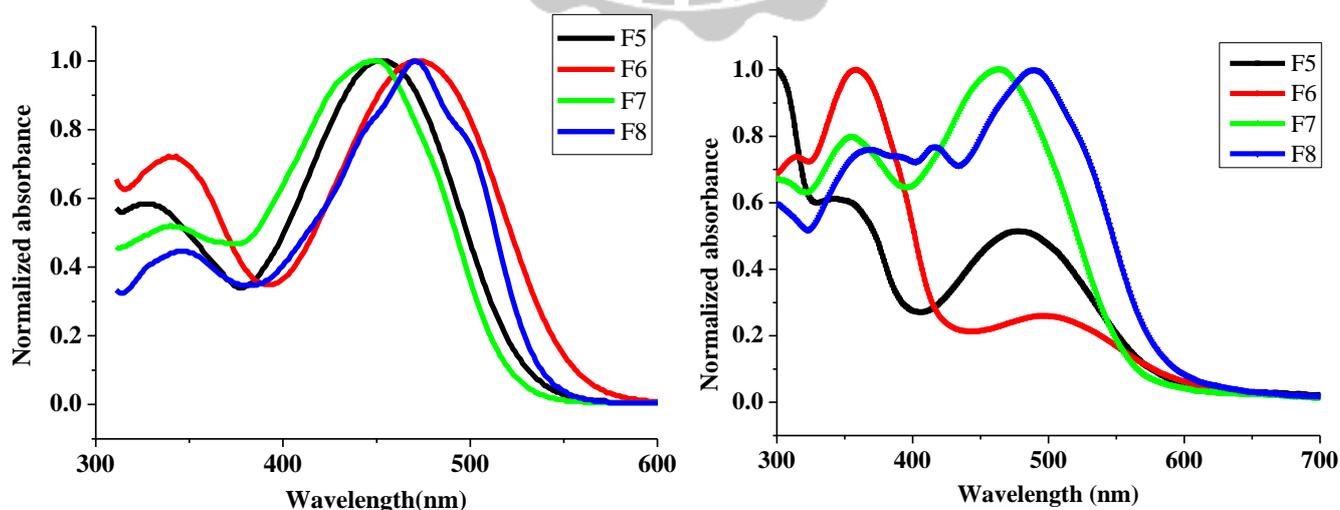


圖 3-9 **F5-F8** 化合物的吸收光譜 (左) THF 溶液 (右) 薄膜

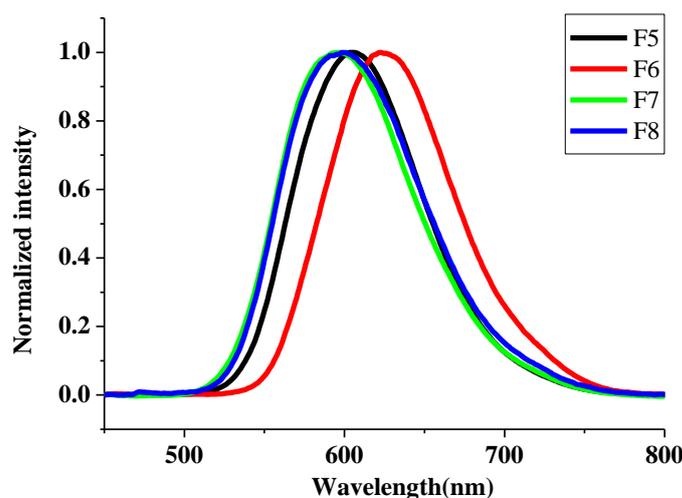


圖 3-10 F5-F8 化合物螢光光譜

電化學的部分，首先利用循環伏安儀 (CV)測得HOMO能階；圖 3-11 (左)，化合物F1-F4 HOMO能階依序分別為-5.45 eV、-5.40 eV、-5.36 eV、-5.35 eV，能階隨著接上不同體積大小的acceptor，因電子數提升，能階有依序上升的趨勢，再利用吸收圖譜與螢光光譜圖歸一化求得一交點為zero-zero energy，交點所對應到的波長再利用公式： $\text{Band gap} = 1240/\lambda \text{ (nm)}$ 而求得band gap，依序分別為2.33 eV、2.24 eV、2.37 eV、2.33 eV，從band gap大小可得知，acceptor為1,3-Indandione的官能基，有較強的拉電子能力，以至於能階差最小，最後再利用 $|E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}| = E_{0-0}$  求出LUMO的值分別為-3.12 eV、-3.16 eV、-2.99 eV、-3.02 eV。

圖3-11 (右)，F5-F8同樣藉由CV計算出的HOMO能階，依序為-5.51 eV、-5.47 eV、-5.46 eV、-5.43 eV，趨勢也是隨著acceptor端的電

子數大小有逐漸提升的趨勢，再由吸收與放光的歸一化交點求得band gap，依序分別為2.32 eV、2.24 eV、2.37 eV、2.34 eV，以acceptor為1,3-Indandione的官能基，有較強的拉電子能力，以至於能階差最小，經由 $|E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}|=E_{0-0}$ 求出LUMO的值分別-3.17 eV、-3.22 eV、-3.09 eV、-3.09 eV，化合物**F1-F8**經由CV所測量的能階如下表3-2。

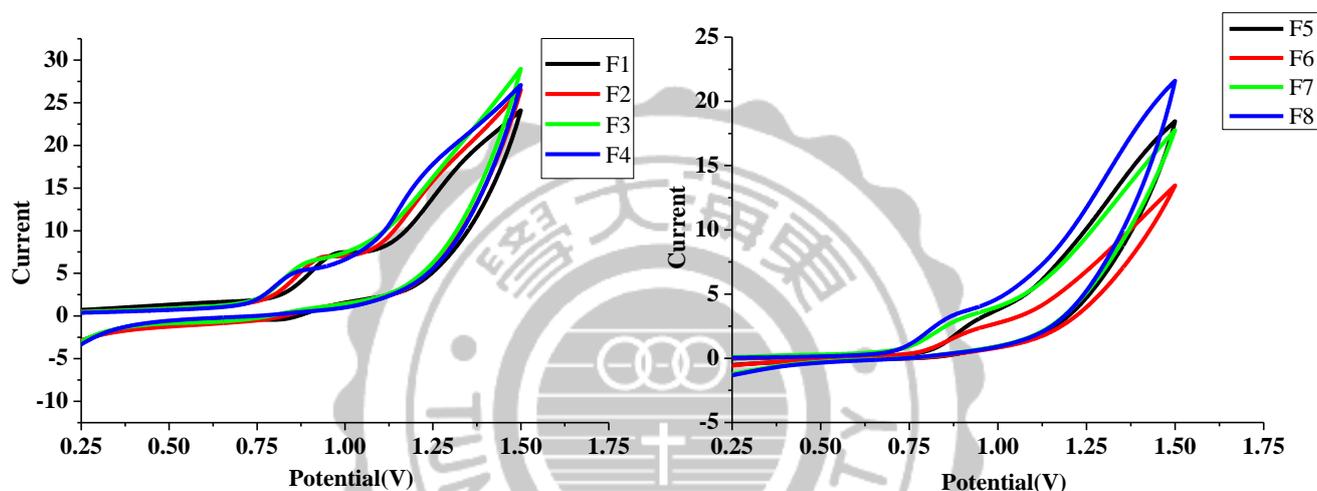


圖 3-11 (左) **F1-F4** 化合物之 CV 圖 (右) **F5-F8** 化合物之 CV 圖

表 3-2 **F1-F8** 由 CV 測量之能階

Compound	HOMO <sup>a</sup> (eV)	LUMO <sup>b</sup> (eV)	$E_{0-0}$ <sup>c</sup> (eV)
<b>F1</b>	-5.45	-3.12	2.33
<b>F2</b>	-5.40	-3.16	2.24
<b>F3</b>	-5.36	-2.99	2.37
<b>F4</b>	-5.35	-3.02	2.33
<b>F5</b>	-5.51	-3.17	2.32
<b>F6</b>	-5.47	-3.22	2.24
<b>F7</b>	-5.46	-3.09	2.37
<b>F8</b>	-5.43	-3.09	2.34

<sup>a</sup> Oxidation potentials of dyes ( $10^{-3}$  M) in THF containing 0.1 M  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NPF}_6$  with a scan rate of  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . <sup>b</sup>  $E_{\text{HOMO}} = -(4.8 + E_{\text{ox}})$  where  $E_{\text{ox}}$  = Onset potential of the first oxidation peak when the Fc/Fc<sup>+</sup> internal standard is referenced to 0.0 V. <sup>c</sup>  $E_{0-0}$  determined from the intersection of absorption and emission in THF.

為了準確鑑定化合物**F1-F8**在固態下的能階範圍，我們使用 Photoelectron Spectroscopy 簡稱AC-2，利用UV光源照射固體樣品，偵測化合物的第一個游離能，將未游離的能階曲線與游離後的曲線切線交點對應到的能階即為HOMO能階；如圖3-13，**F1-F8**依序為-5.59 eV、-5.24 eV、-5.52 eV、-5.36 eV、-5.56 eV、-5.47 eV、-5.50 eV、-5.42 eV，再經由吸收與放光的歸一化交點求得band gap，兩者相減即可求出固態的LUMO值，**F1-F8**依序為-3.26 eV、-3.00 eV、-3.15 eV、-3.03 eV、-3.24 eV、-3.23 eV、-3.13 eV、-3.08 eV，從能階可以得知我們的材料能與C<sub>60</sub>和C<sub>70</sub>的HOMO為-6.3 eV、-6.1 eV以及LUMO為-4.0 eV、-4.3 eV可以匹配，適合當作p型材料，電子能有效導入n型材料中，而從V<sub>oc</sub>的定義可以推測，**F1**和**F5**會有比較高的V<sub>oc</sub>值；如圖3-14。

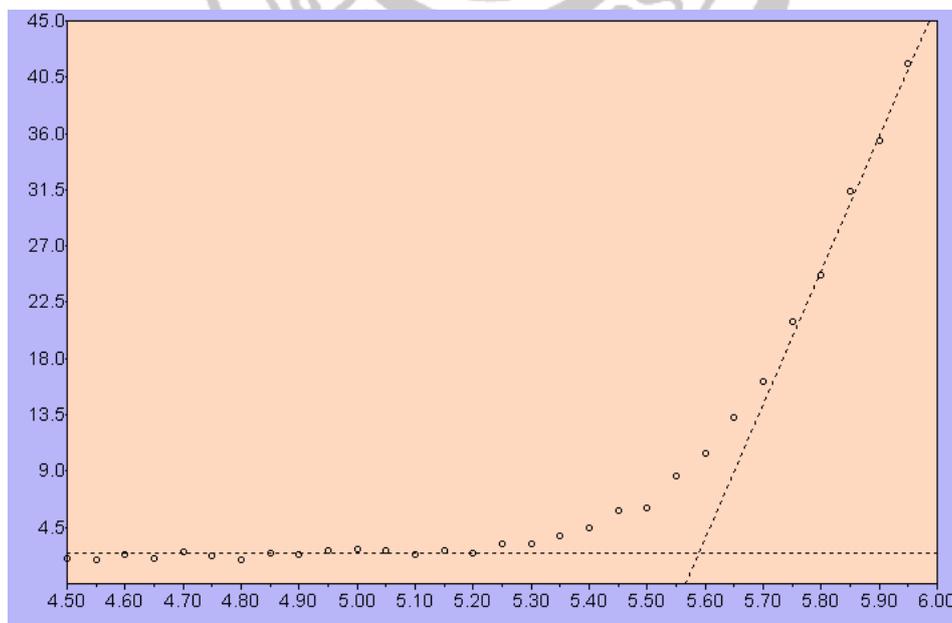


圖 3-12 化合物 **F1** 之 AC-2 曲線

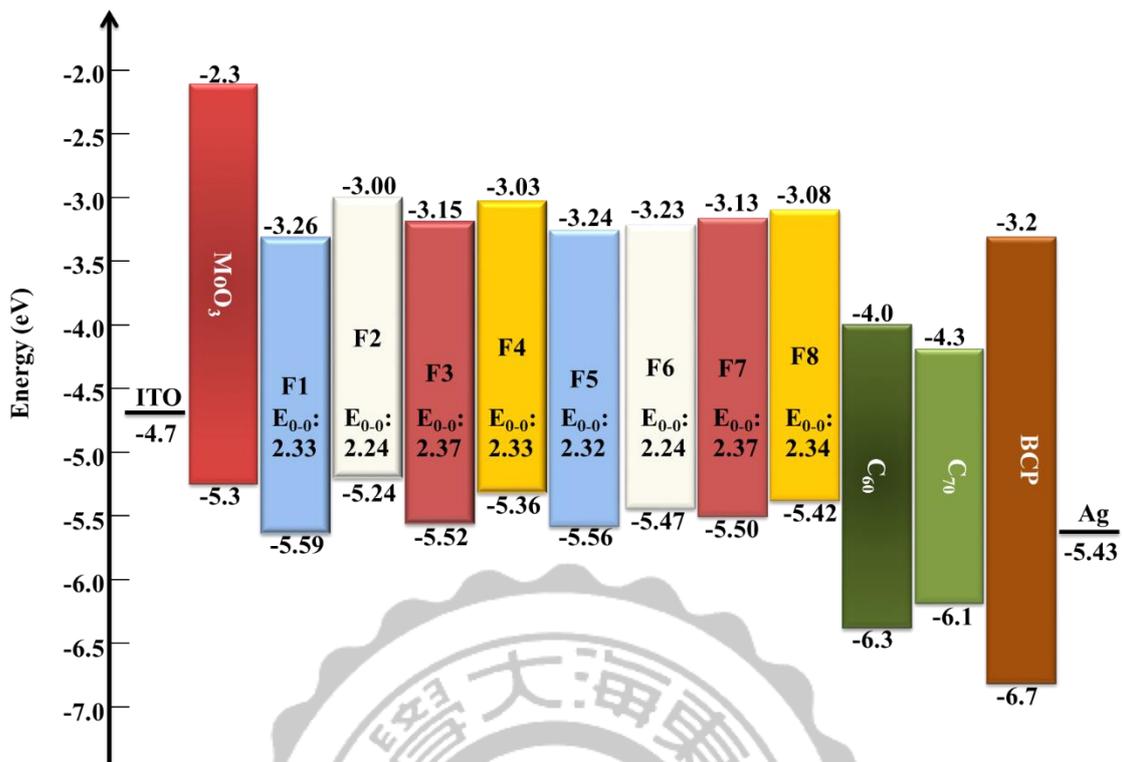


圖 3-13 化合物 F1-F8 之能階圖

### 3-5 元件特性

我們將 **F1-F4** 化合物當作 p 型材料與  $C_{60}$  以 1:1 的方式混摻，作出 BHJ (Bulk heterojunction) 型的太陽能電池，其元件結構組成為 ITO/MoO<sub>3</sub> (15 nm)/Donor: $C_{60}$  (1:1; 40 nm)/BCP (7 nm)/Ag (120 nm)，進行一連串的效率測試。

圖3-14為**F1-F4**化合物之外部量子效率圖，主要是單一波長下光子轉換成電子的效率，從圖得知**F1-F4**主要的效率範圍介於400-550 nm之間，其中**F1-F3**的EQE範圍相近，可以推測**F1-F3**的短路電流值會相似，而**F4**的EQE範圍明顯比其他三個低落，可以推測**F4**的光電流會來的最差。

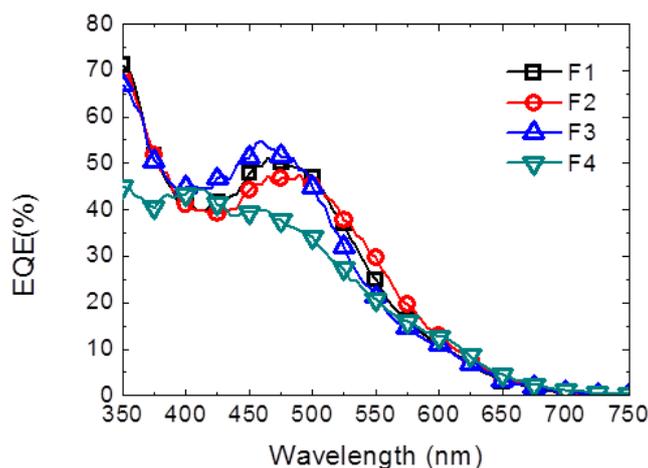


圖 3-14 **F1-F4**: $C_{60}$  之外部量子效率(EQE)

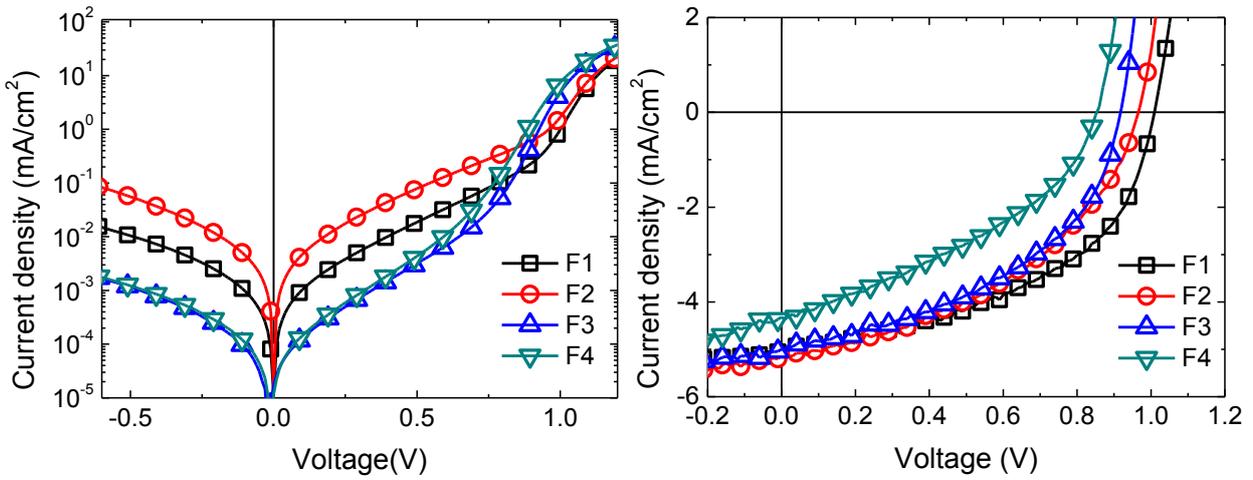


圖 3-15 (左) F1-F4 之暗電流(Dark Current)及 (右) F1-F4 之 J-V Curve

圖3-15(左)為F1-F4的暗電流特性曲線，從特性曲線在藉由以下公式可以得到串聯電阻( $R_s$ )以及並聯電阻( $R_{sh}$ )。

$$R_s = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{dV}{dI}$$

$$R_{sh} \approx \frac{dV}{dI} \quad (V = 0)$$

從表3-2所得到的串聯電阻( $R_s$ )以及並聯電阻( $R_{sh}$ )的數據得知，F2-F4的串聯電阻相近依序為 $5.99 \Omega\text{cm}^2$ 、 $5.02 \Omega\text{cm}^2$ 、 $5 \Omega\text{cm}^2$ ，而F1有較大的串聯電阻為 $11.33 \Omega\text{cm}^2$ ，而串聯電阻與填充因子(FF)成反比，因此推測F1在元件上成膜的型態相較於F2-F4是比較不穩定的，但對於F1短路電流的影響不大，而在並聯電阻的部分，F1-F4依序分別為 $0.83 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ 、 $0.73 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ 、 $0.57 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ 、 $0.47 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ ，而並聯電阻與開

路電壓成正比，因此兩者可以相互對應，並聯電阻越大而開路電壓越高，以F1的 $V_{oc}$ 值為1.01 V最高。

綜合以上數據的結果，可以得到短路電流與開路電壓的曲線如圖3-15（右），以F2所得到的短路電流  $5.13 \text{ mA/cm}^2$  最高，而開路電壓方面以F1的1.01 V值最高，在經由效率公式計算，可以得到最終效率以F1的2.48 %最高；如表3-3

表 3-3 F1-F4:C<sub>60</sub>(1:1) 之光電參數

Donor	$V_{oc}^a$ (V)	$J_{sc}^b$ (mA cm <sup>-2</sup> )	FF <sup>c</sup> (%)	PCE <sup>d</sup> (%)	$R_s^e$ (Ω cm <sup>2</sup> )	$R_{sh}^f$ (kΩ cm <sup>2</sup> )
F1	1.01	5.03	48.82	2.48	11.33	0.83
F2	0.97	5.13	43.55	2.17	5.99	0.73
F3	0.92	5	45.48	2.09	5.02	0.57
F4	0.86	4.32	38.18	1.42	5	0.47

<sup>a</sup> Open Circuit Voltage. <sup>b</sup> Short Circuit Current. <sup>c</sup> Fill Factor. <sup>d</sup> Power Conversion Efficiency. <sup>e</sup> Series Resistance. <sup>f</sup> Shunt Resistance.

在元件的部分可以藉由改變傳輸材料、混摻的比例、活動層的厚度、溶劑處理等條件將化合物達到最佳化的效率，將n型材料的部分C<sub>60</sub>置換成捕抓光子能力較強以及傳輸能力更好的C<sub>70</sub>，再改變混摻的比例為Donor:C<sub>70</sub>=1:1.5混摻，藉以優化元件進行探討。

如圖3-16，當改變n型材料後，可以發現450-550 nm的EQE值明顯地從40-50%上升到60-70%，表示C<sub>70</sub>可以取出過多的光子，而會有更多的光子轉換成電子，推測F1-F4的短路電流會有上升的趨勢。

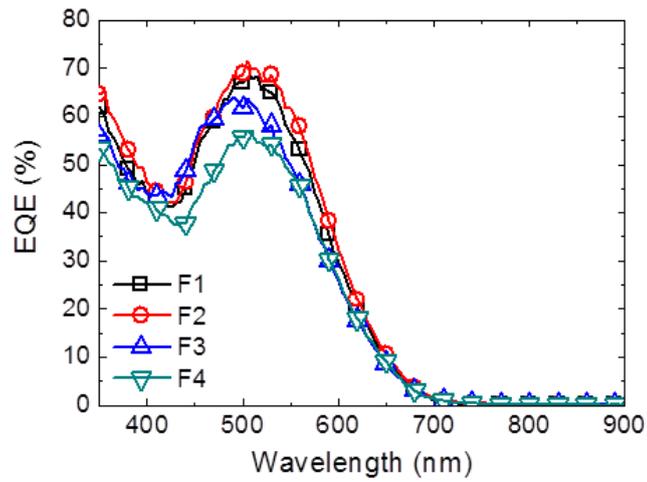


圖 3-16 F1-F4:C<sub>70</sub>之外部量子效率(EQE)

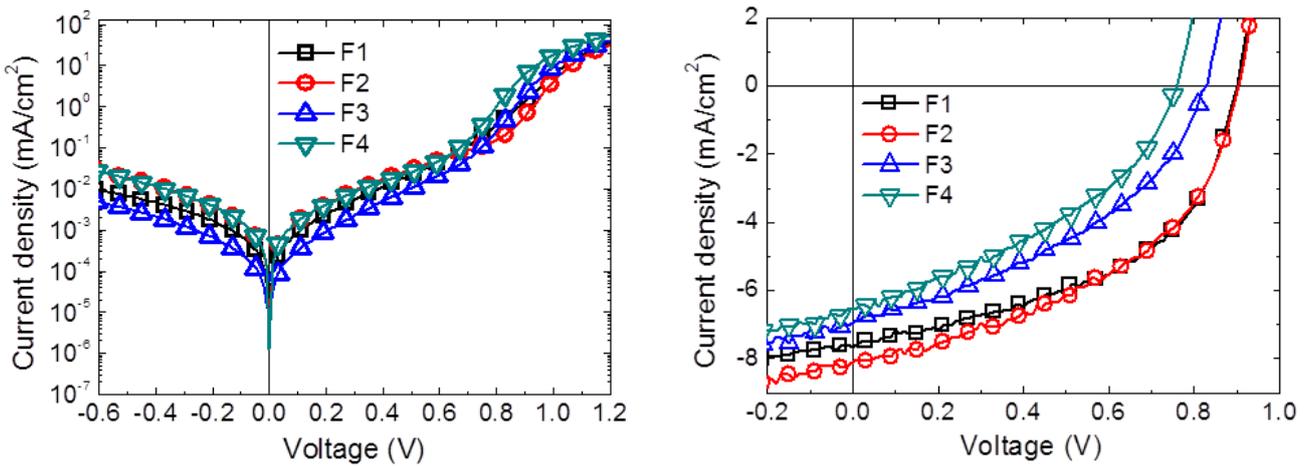


圖 3-17 (左) F1-F4:C<sub>70</sub> 之暗電流及 (右) F1-F4:C<sub>70</sub> J-V Curve

圖3-17 (左) 為F1-F4:C<sub>70</sub>之暗電流(Dark Current)曲線，經由暗電流曲線代入串聯電阻( $R_s$ )與並聯電阻( $R_{sh}$ )公式計算

$$R_s = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{dV}{dI}$$

$$R_{sh} \approx \frac{dV}{dI} \quad (V = 0)$$

得到的串聯電阻分別為5.33  $\Omega\text{cm}^2$ 、5.2  $\Omega\text{cm}^2$ 、5.13  $\Omega\text{cm}^2$ 、5.01  $\Omega\text{cm}^2$ ，與F1-F4:C<sub>60</sub>元件相似，而F1的串聯電阻有比較的下陷趨勢，是有利於短路電流提升。在並聯電阻的方面分別為0.55  $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ 、0.39  $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ 、0.29  $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ 、0.25  $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ ，與F1-F4:C<sub>60</sub>相比有下降的趨勢，表示元件漏電流的情形比較小，因此推測會有比較高的 $V_{oc}$ 值。

綜合以上結果可得知F1-F4經由元件上的修飾短路電流都有上升的趨勢，短路電流以F2的8.2  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 最高；圖3-17（右），而開路電壓的部分有稍微下降的趨勢，主要是因為C<sub>70</sub>的LUMO能階為-4.3 eV，相較於C<sub>60</sub>的-4.0 eV是比較低的，而 $V_{oc}$ 的定義為p型材料的HOMO能階與n型材料的LUMO能階差距，因此差距有略微縮小的趨勢，不過最後整體的效率還是有明顯的上升，效率以F2的3.63%最高如表3-4。

表 3-4 F1-F4:C<sub>70</sub> (1:1.5) 之光電參數

Donor	$V_{oc}^a$ (V)	$J_{sc}^b$ ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	FF <sup>c</sup> (%)	PCE <sup>d</sup> (%)	$R_s^e$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$R_{sh}^f$ ( $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ )
F1	0.96	7.35	50.33	3.55	0.55	5.33
F2	0.96	8.2	46.15	3.63	0.39	5.2
F3	0.88	7.23	39.66	2.52	0.29	5.13
F4	0.81	6.67	39.25	2.12	0.28	5.01

a Open Circuit Voltage. b Short Circuit Current. c Fill Factor. d Power Conversion Efficiency. e Series Resistance. f Shunt Resistance.

我們發現n型材料比例的提升，可有助於從p型材料中取出更多的電子，而活動層的厚度增加是否會影響激子拆解的能力，因此我們將

效率比較高的F1進行元件上的修飾，分別以不同的厚度以及不同的C<sub>70</sub>比例來進行元件的探討。

由圖3-18來進行比較，當混摻比例固定時，活動層厚度由40 nm提升到80 nm，EQE的效率範圍明顯擴大許多，在350 nm-550 nm的位置光子轉換成電子的效率都有大幅提升的趨勢，最高轉換效率到達70%左右，主要因為活動層厚度增加表示兩種材料的數目及界面也會增加，在激子適合飄移拆解的情況下，材料的數目與界面的增加表示能飄移的激子數目也會增加，因此有更多的電子可以產生並且有效取出，此結果對於短路電流及效率都會有提升效果。而當活動層固定時，混摻比例增加到1:4，EQE的範圍及高度也都有明顯上升的趨勢，主要是因為C<sub>70</sub>的數目增加，對於兩者之間的界面也會增加，表示有更多C<sub>70</sub>從p型材料中取出電子，一樣使得短路電流及效率有提升的效果。

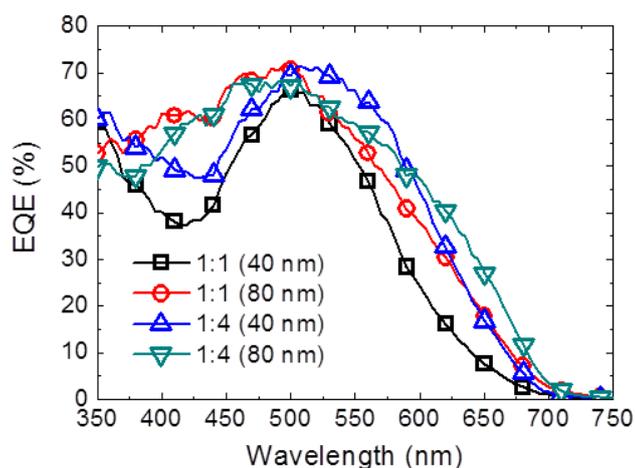


圖 3-18 F1:C<sub>70</sub> 不同條件之外部量子效率(EQE)

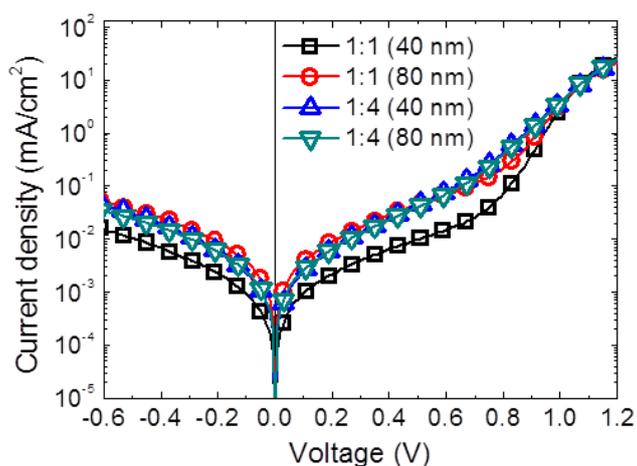


圖 3-19 F1 不同條件之暗電流

圖3-19為F1不同條件之暗電流，在串聯電阻( $R_s$ )方面數值依序為  $5.6 \Omega\text{cm}^2$ 、 $7.52 \Omega\text{cm}^2$ 、 $6.09 \Omega\text{cm}^2$ 、 $5.73 \Omega\text{cm}^2$ ，在並聯電阻( $R_{sh}$ )方面值依序為  $0.61 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ 、 $0.53 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ 、 $0.4 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ 、 $0.36 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ ，在改變膜厚度與混摻比例的條件下對於串聯電阻與並聯電阻沒有太大的影響。

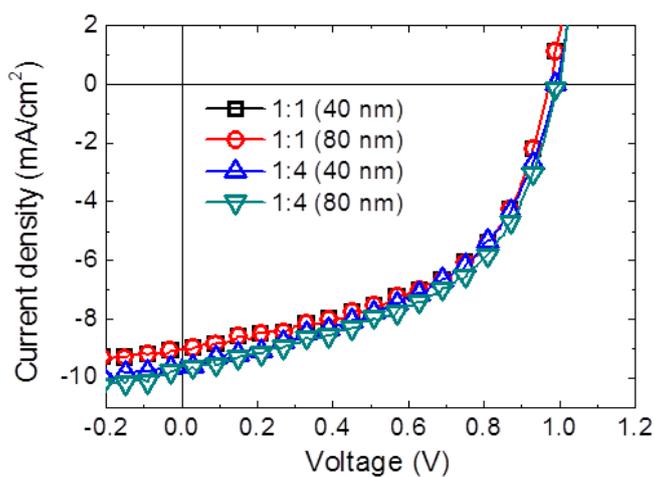


圖 3-20 F1 不同條件之 J-V Curve

表 3-5 **F1** 不同條件下光電參數

Active layer	$V_{oc}^a$ (V)	$J_{sc}^b$ (mA cm <sup>-2</sup> )	FF <sup>c</sup> (%)	PCE <sup>d</sup> (%)	$R_s^e$ (Ω cm <sup>2</sup> )	$R_{sh}^f$ (kΩ cm <sup>2</sup> )
1:1 (40 nm)	0.99	7.09	51.21	3.6	5.6	0.61
1:1 (80 nm)	0.98	9.03	52.56	4.65	7.52	0.53
1:4 (40 nm)	1	9.37	50.01	4.69	6.09	0.4
1:4 (80 nm)	1	9.61	51.28	4.93	5.73	0.36

a Open Circuit Voltage. b Short Circuit Current. c Fill Factor. d Power Conversion Efficiency. e Series Resistance. f Shunt Resistance.

圖3-20為**F1**不同條件之*J-V* Curve，綜合以上結果短路電流都有增高的趨勢，以混摻比例1:4以及膜厚80 nm的短路電流值9.61 mA/cm<sup>2</sup>最高，開路電壓方面，四種條件下都不太會影響整體的電壓值，以混摻比例1:4開路電壓最高，最終整體效率以混摻比例1:4以及膜厚80 nm的條件下得到4.93%最高如表3-5。

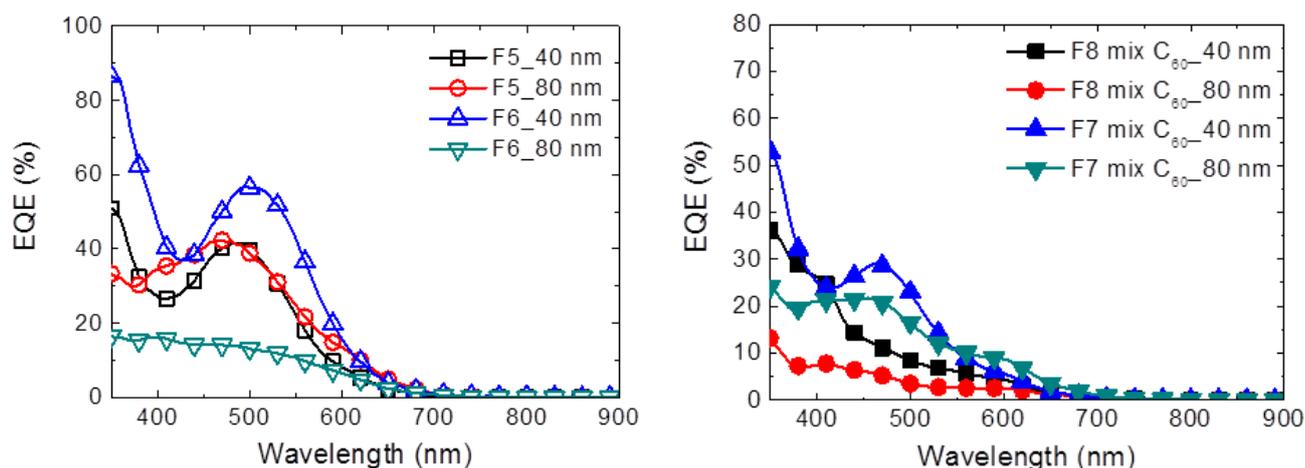


圖 3-21 (左) **F5** 與 **F6** 不同膜厚之外部量子效率(EQE)及 (右) **F7** 與 **F8** 不同膜厚之外部量子效率(EQE)

長鏈系列的部分，我們將 **F5-F8** 化合物當作 p 型材料與  $C_{60}$  以 1:1 的方式混摻，作出 BHJ (Bulk heterojunction) 型的太陽能電池，元件結構組成爲 ITO/MoO<sub>3</sub> (15 nm)/Donor: $C_{60}$  (1:1; 40 nm 與 80 nm)/BCP (7 nm)/Ag (120 nm)，進行一連串的效率測試。

圖 3-21 (左) 爲 **F5** 與 **F6** 不同膜厚之外部量子效率 (EQE)，化合物 **F5** 隨活動層厚增加到 80 nm，EQE 範圍有擴大的趨勢，反而在化合物 **F6** 有相反的現象，當活動層厚增加到 80 nm 時，EQE 範圍大幅降低，推測是因為 **F6** 的激子漂移長度太短，當厚度增加時，激子無法有效飄移到界面，因此許多激子以放光或發熱的方式損失，造成許多電流損失，圖 3-21 (右) 圖爲 **F7** 與 **F8** 不同膜厚之外部量子效率 (EQE)，在化合物 **F7** 和 **F8** 方面，隨著膜厚增加到 80 nm，EQE 效率範圍都有明顯下降的趨勢，推測是因為化合物 **F7** 和 **F8** 的激子漂移長度太短，當厚度增加時，激子無法有效漂移到界面，因此許多激子以放光或發熱的方式損失，造成許多電流損失。

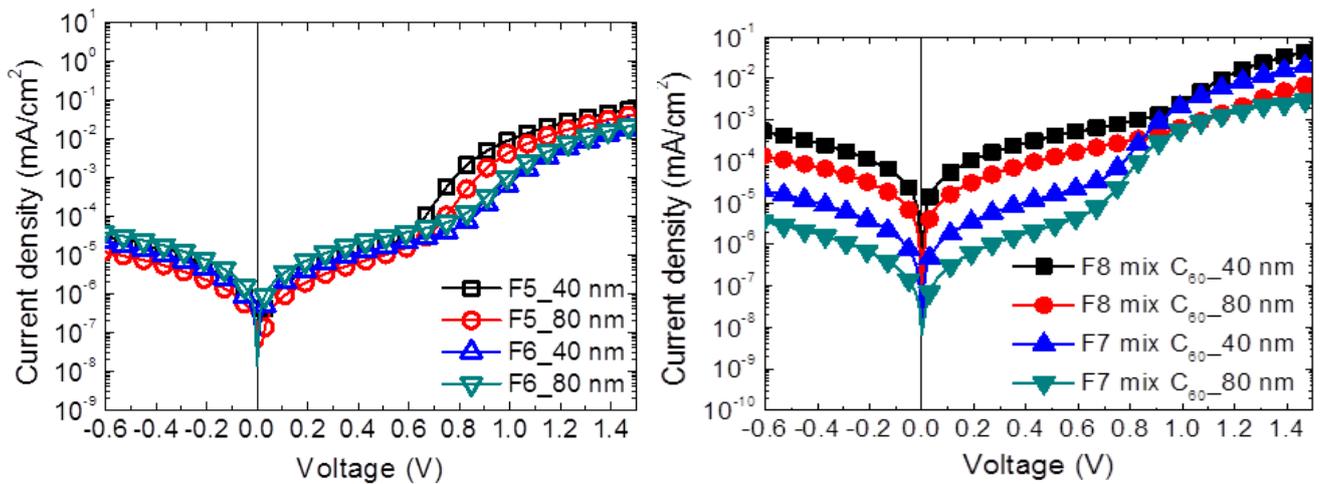


圖 3-22 (左) **F5** 與 **F6** 不同膜厚之暗電流及 (右) **F7** 與 **F8** 不同膜厚之暗電流

圖3-22 (左) 為**F5**與**F6**不同膜厚之暗電流，串聯電阻依序為9.74  $\Omega\text{cm}^2$ 、11.16  $\Omega\text{cm}^2$ 、14.52  $\Omega\text{cm}^2$ 、20.39  $\Omega\text{cm}^2$ ，膜厚增加的同時串聯電阻也有增加的趨勢，因此推測**F5**與**F6**的薄膜型態是不穩定的，隨著膜增厚電子傳輸障礙越大，並聯電阻依序為0.57  $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ 、0.37  $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ 、0.34  $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ 、0.66  $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ ，雖然**F5**和**F6**的能階低於**F1**和**F2**，照理會有更高的 $V_{oc}$ 值，礙於並聯電阻過小，造成漏電流的情形增大，得到的值並不如**F1-F4**高。

圖3-22 (右) 為**F7**與**F8**不同膜厚之暗電流，串聯電阻依序為10.55  $\Omega\text{cm}^2$ 、24.55  $\Omega\text{cm}^2$ 、9.16  $\Omega\text{cm}^2$ 、102.44  $\Omega\text{cm}^2$ ，並聯電阻依序為0.76  $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ 、0.5  $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ 、0.53  $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ 、0.91  $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ ，當膜厚增加的同時串聯電阻也有增加的趨勢，因此推測**F7**與**F8**的薄膜型態也是不穩定的，

造成電荷傳輸的阻礙增加，與**F5**和**F6**的情形一樣，不管在40 nm或80 nm的厚度下，光電參數都非常低落。

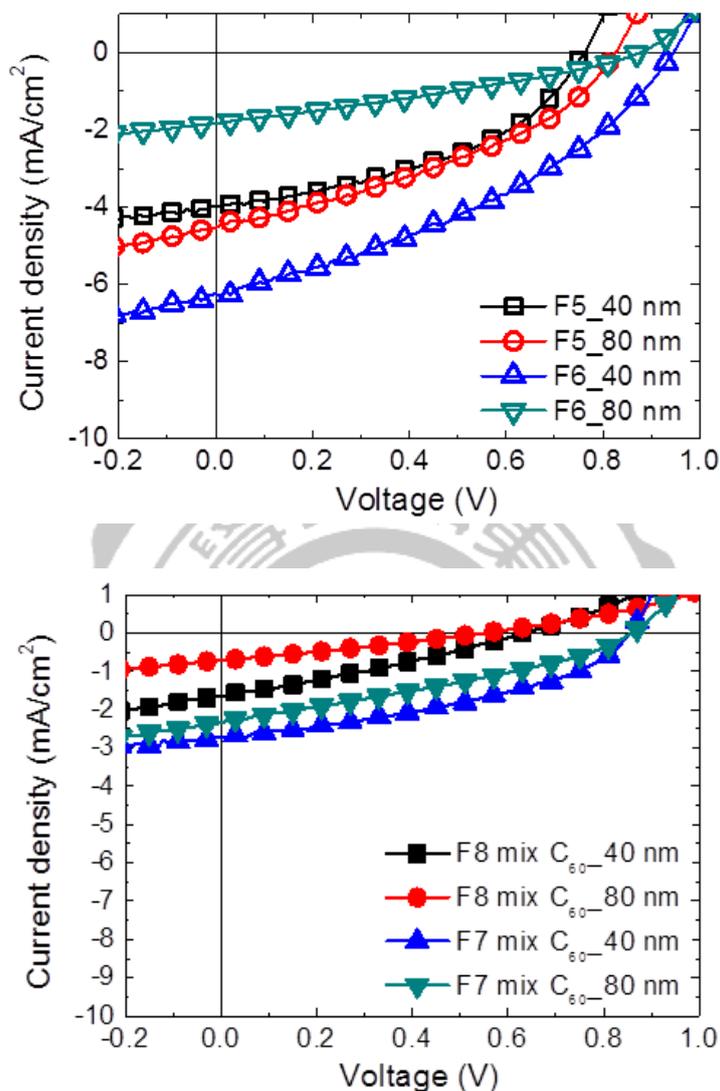


圖 3-23 (上) **F5** 與 **F6** 不同膜厚之  $J-V$  Curve 及 (下) **F7** 與 **F8** 不同膜厚之  $J-V$  Curve

圖3-23 (上) 為**F5**與**F6**不同膜厚之 $J-V$ Curve，綜合以上結果膜厚的增加對於**F5**的短路電流及開路電壓是有所提升的，因此效率是膜厚80 nm的1.41%最高，而在**F6**則是相反的情況，主要受到激子漂移長度

的障礙，導致電流損失，因此反而是膜厚40 nm的**F6**效率2.22%最高；

如表3-6。

圖3-23 (下) 為**F7**與**F8**不同膜厚之*J-V* Curve，綜合以上的結果可得知當膜厚增加到80 nm導致整體的短路電流及開路電壓下降，主要受到激子漂移長度的障礙，導致電流損失，以及膜的型態不穩定，最後的效率不佳，以**F7**膜厚40 nm的0.93%最高；如表3-7。

表 3-6 **F5** 與 **F6:C<sub>60</sub>** (1:1) 不同膜厚之光電參數

Donor	$V_{oc}^a$ (V)	$J_{sc}^b$ (mA cm <sup>-2</sup> )	FF <sup>c</sup> (%)	PCE <sup>d</sup> (%)	$R_s^e$ (Ω cm <sup>2</sup> )	$R_{sh}^f$ (kΩ cm <sup>2</sup> )
F5 40nm	0.77	3.98	43.06	1.32	9.74	0.57
<b>F5 80nm</b>	<b>0.83</b>	<b>4.53</b>	<b>37.4</b>	<b>1.41</b>	<b>11.16</b>	<b>0.37</b>
F6 40nm	0.95	6.25	37.35	2.22	14.52	0.34
F6 80nm	0.88	1.83	30.87	0.5	20.39	0.66

<sup>a</sup> Open Circuit Voltage. <sup>b</sup> Short Circuit Current. <sup>c</sup> Fill Factor. <sup>d</sup> Power Conversion Efficiency. <sup>e</sup> Series Resistance. <sup>f</sup> Shunt Resistance.

表3-7 **F7**與**F8:C<sub>60</sub>** (1:1) 不同膜厚之光電參數

Donor	$V_{oc}^a$ (V)	$J_{sc}^b$ (mA cm <sup>-2</sup> )	FF <sup>c</sup> (%)	PCE <sup>d</sup> (%)	$R_s^e$ (Ω cm <sup>2</sup> )	$R_{sh}^f$ (kΩ cm <sup>2</sup> )
F8 : C <sub>60</sub> (1:1,40nm)	0.64	1.62	29.44	0.31	9.16	0.53
<b>F8 : C<sub>60</sub></b> <b>(1:1,80nm)</b>	<b>0.56</b>	<b>0.71</b>	<b>27.65</b>	<b>0.11</b>	<b>102.44</b>	<b>0.91</b>
F7 : C <sub>60</sub> (1:1,40nm)	0.86	2.72	39.94	0.93	10.55	0.76
F7:C <sub>60</sub> (1:1,80nm)	0.86	2.35	31.87	0.64	24.55	0.5

<sup>a</sup> Open Circuit Voltage. <sup>b</sup> Short Circuit Current. <sup>c</sup> Fill Factor. <sup>d</sup> Power Conversion Efficiency. <sup>e</sup> Series Resistance. <sup>f</sup> Shunt Resistance.

將此系列效率最好的**F6**進行元件上的修飾，藉以優化整體元件的效率，因此我們將n型材料的部分 $C_{60}$ 置換成捕抓光子能力較強以及傳輸能力更好的 $C_{70}$ ，以不同膜厚來進行元件測試與探討。

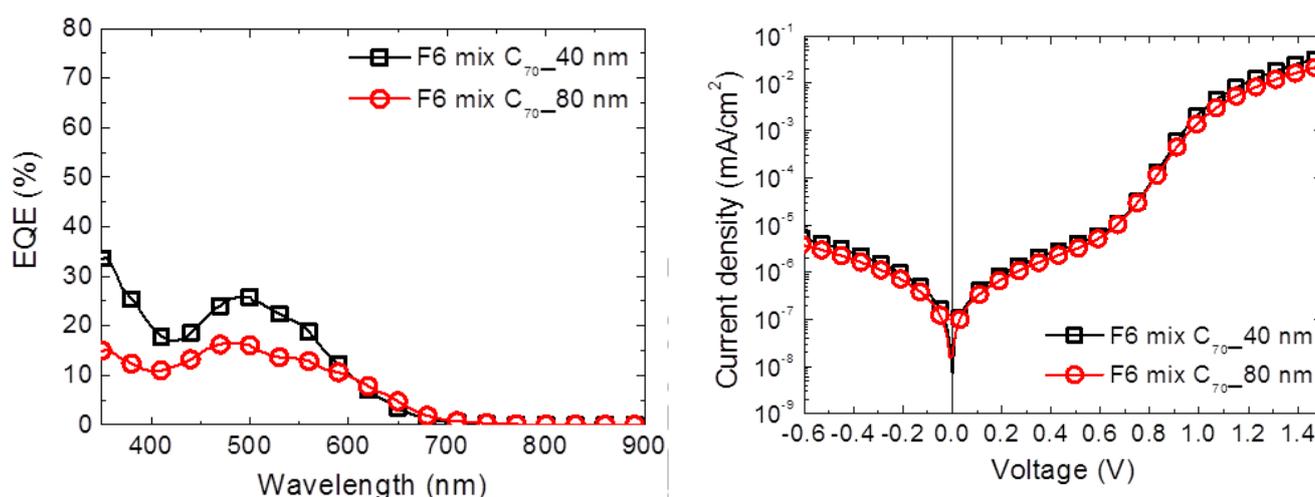


圖 3-24 (上) **F6**: $C_{70}$  不同膜厚之外部量子效率(EQE)及 (下) **F6**: $C_{70}$  不同膜厚之暗電流

圖3-24 (上) **F6**: $C_{70}$ 為不同膜厚之外部量子效率(EQE)，經由膜厚的增加可以發現EQE效率範圍呈現下降的趨勢，推測是因為激子飄移長度太短，當厚度增加時，激子無法有效漂移到接面，而 $C_{70}$ 的引入無法有效提升光子取出的能力，導致EQE範圍低落。

圖3-24 (下) 為**F6**: $C_{70}$ 不同膜厚之暗電流，串聯電阻依序為12.5  $\Omega\text{cm}^2$ 、16.53  $\Omega\text{cm}^2$ ，當電阻越大時，電流越小，而並聯電阻方面為別為0.37  $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ 、0.47  $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ ，對於 $V_{oc}$ 的影響並不大。

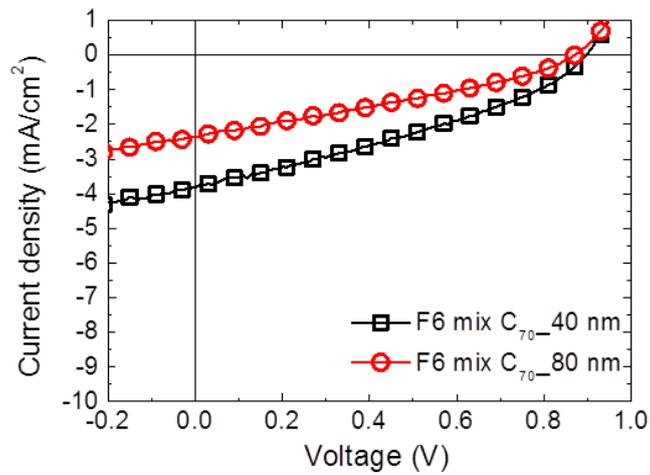


圖 3-25 F6:C<sub>70</sub> 不同膜厚之 J-V Curve

圖3-25為F6:C<sub>70</sub>不同膜厚之J-V Curve，綜合以上的結果，當膜厚增加時，不利於電子傳輸以及膜的型態不穩定，導致光電流不如預期，最後的效率以膜厚40 nm的1.15%最高，如表3-8

表 3-8 F6:C<sub>70</sub> (1:1) 不同膜厚之光電參數

Donor	$V_{oc}^a$ (V)	$J_{sc}^b$ (mA cm <sup>-2</sup> )	FF <sup>c</sup> (%)	PCE <sup>d</sup> (%)	$R_s^e$ (Ω cm <sup>2</sup> )	$R_{sh}^f$ (kΩ cm <sup>2</sup> )
F6-40nm	0.9	3.81	33.58	1.15	12.5	0.37
F6-80nm	0.88	2.35	31.01	0.64	16.53	0.47

a Open Circuit Voltage. b Short Circuit Current. c Fill Factor. d Power Conversion Efficiency. e Series Resistance. f Shunt Resistance.

### 3-6 原子力顯微鏡表面結構圖

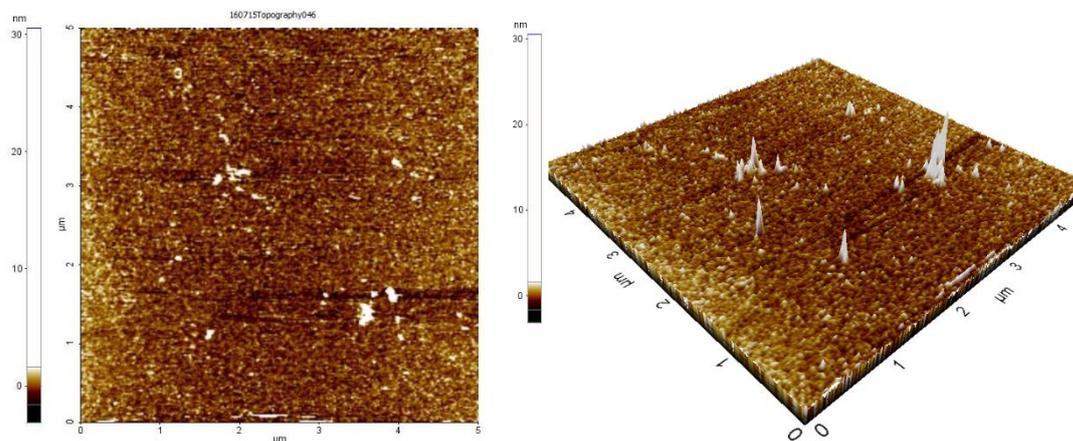
為了了解主動層的成膜性質對於元件參數的影響，利用原子力顯微鏡(AFM)以非接觸式(noncontact mode)的方式接觸表面，其原理是利用原子間的長距離凡得瓦力的吸引力來運作，量測懸臂的震盪頻率會因為表面型態高低起伏不同而產生變化，其力常數也會隨著改變，此時透過迴饋電路保持其振盪頻率維持一定值，即可描繪出樣品的表面型態。

圖 3-26 (a)為 F1:C<sub>70</sub> (1:1) 80 nm 之 2D 與 3D 的 AFM 圖，其粗糙度經由測量結果為 0.813 nm，當 C<sub>70</sub> 的比例增加後可以看到 2D 與 3D 圖中白色的區塊明顯增加；如圖(b)，粗糙度因此增加到 2.820 nm，表示 p 型與 n 型材料之間的接面數量增加，有利於更多電子取出，可以證明 F1:C<sub>70</sub> (1:4) 80 nm 有較高的光電流值。在 F2 方面圖(c)的粗糙度為 1.082 nm，也因 n 型材料的比例增加，有更多的接面產生；如圖(d)，粗糙度提升到 3.851 nm，可以預期會有更高的光電流值。將 F1 與 F2 相互比較；圖(a)與圖(c)，以 F2 較為粗糙，表示有更多的接面產生，更多的電子流向陰極，此為 F2 光電流比較高的原因之一。

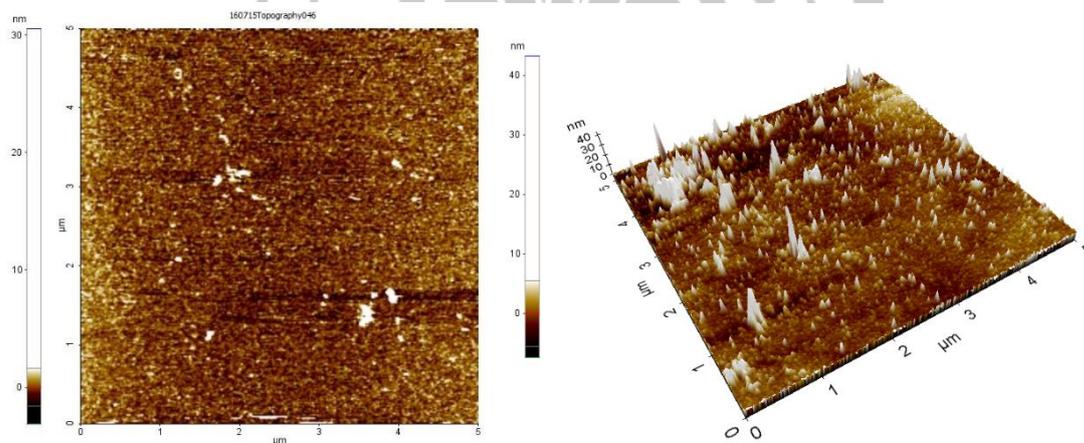
圖(e)與圖(f)中 Dodecyloxy 系列的 F5 及 F6 粗糙度分別為 0.592 nm 及 0.480 nm 相較於 *tert*-Butyl 系列的 F1 及 F2 是比較平滑的，表示 Dodecyloxy 系列的化合物與 C<sub>60</sub> 不容易形成 p-n 接面，導致激子的

散失以及電子產生上的障礙，可以印證在 Dodecyloxy 系列中的化合物光電流值都是比較低落的。

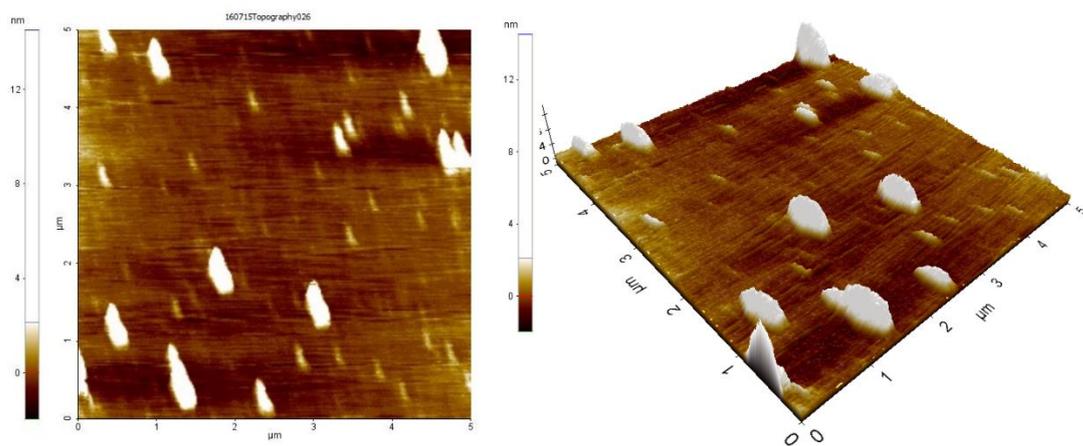
(a)



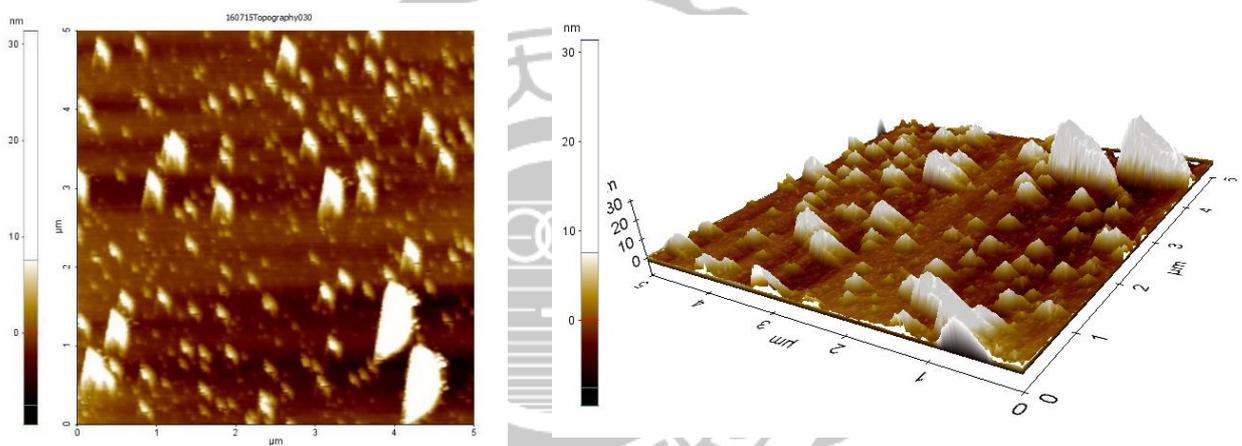
(b)



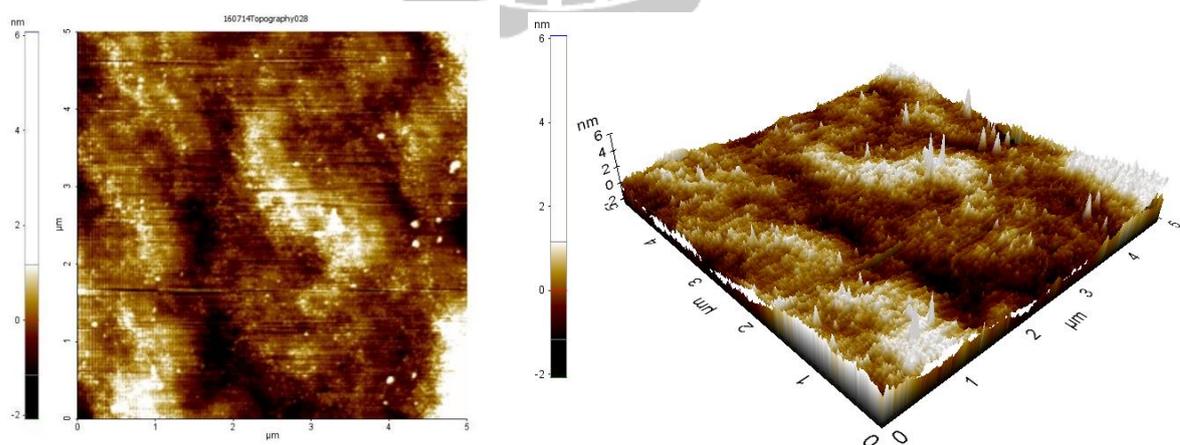
(c)



(d)



(e)



(f)

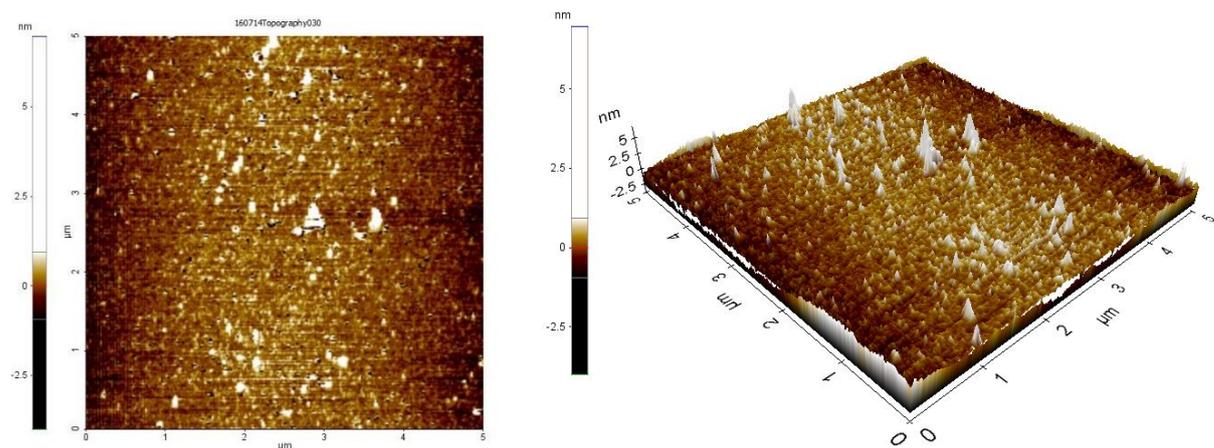


圖 3-26 2D、3D AFM (a) F1:C<sub>70</sub> (1:1) 80 nm (b) F1:C<sub>70</sub> (1:4) 80 nm  
(c) F2:C<sub>70</sub> (1:1) 80 nm (d) F2:C<sub>70</sub> (1:4) 80 nm (e) F5:C<sub>60</sub> (1:1) 40 nm (f)  
F6:C<sub>60</sub> (1:1) 40 nm

表 3-9 元件主動層 AFM 粗糙度

Active layer	F1:C <sub>70</sub> (nm)	F2:C <sub>70</sub> (nm)
(1:1) 80 nm	0.813	1.082
(1:4) 80 nm	2.820	3.851
Active layer	F5:C <sub>60</sub> (nm)	F6:C <sub>60</sub> (nm)
(1:1) 40 nm	0.592	0.480

## 第四章 結論

我們成功合成化合物 **F1-F8**，並且進行一系列的原件測試與優化。

在 *tert*-Butyl 系列的部分中，不論改變優化的條件，化合物 **F2** 都可以得到最高的短路電流值，主要是因為它在 UV-Vis 中具有較廣泛與紅位移的範圍以及主動層膜的型態較為粗糙，有許多 p-n 接面取出電子。

在開路電壓的部分，由於 **F1** 具有較低的能階，與 n 型材料的能階距離最大，最後經測量結果，具有最高的開路電壓值，最後整體的元件效率以 **F1** 最高，進行優化後可以得到 4.93% 接近 5% 的效率。

在長鏈的系列中 **F5-F8**，相較於 *tert*-Butyl 系列，整體效率明顯地低落許多，在 **F5-F8** 中不論改變優化的條件，都以 **F6** 的短路電流值最高，主要也是因為在 UV-Vis 中有寬廣且紅位移的範圍，效率只到 2.22%，然而進行優化反而使元件效率不增反減的原因主要是因為激子飄移長度太短，當厚度增加時，激子無法有效漂移到接面，而  $C_{70}$  的引入無法有效提升光子取出的能力，推測是化合物 **F6** 與  $C_{70}$  的成膜型態不穩定，導致電荷傳輸障礙，在元件的部分，因為長鏈化合物具有較低的熔點，在蒸鍍後會隨著時間產生結晶的現象，造成層與層之間有剝落的情形，導致整體效率低落，未來將以旋轉塗佈的方式測試化合物 **F5-F8** 以改善蒸鍍造成的結晶問題。

## 第五章 實驗部分

### 實驗一般敘述

1. 核磁共振光譜儀( $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$  Nuclear magnetic spectrum; NMR): Bruker-AVANCE II 300型、Bruker Dpx-400型、Bruker-AVANCE III 400型, 以及Bruker-AVANCE 500型之核磁共振光譜儀。其化學位移( $\delta$ )單位為ppm, 偶合常數( $J$ )單位為Hz。溶劑分別使用 $\text{CDCl}_3$  ( $^1\text{H}$   $\delta=7.26$  ppm;  $^{13}\text{C}$   $\delta=77.0$  ppm)、 $\text{CD}_3\text{SOCD}_3$  ( $^1\text{H}$   $\delta=2.49$  ppm;  $^{13}\text{C}$   $\delta=39.8$  ppm)與 $\text{THF-d}_8$  ( $^1\text{H}$   $\delta=1.73$  ppm;  $^{13}\text{C}$   $\delta=25.37$  ppm),  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  ( $^1\text{H}$   $\delta=0$  ppm)為基準。分裂峰表示符號:s表示單重峰(singlet), d表示雙重峰(doublet), t表示三重峰(triplet), q表示四重峰(quartet), m表示多重峰(multiplet), dd表示雙重二重峰。
2. 紫外光-可見光光譜儀:(Ultraviolet & Visible spectrophotometer, 簡稱UV/Vis)。使用Jasco V-500型號、Shimadzu UV-1800之紫外光-可見光光譜儀, 溶劑皆選用光譜級溶劑測量, 樣品槽長、寬各一公分, 高為五公分, 石英製的材料, 測量吸收範圍在200~800 nm之間。
3. 螢光光譜儀(Fluorescence spectrophotometer): 使用Hitachi F-4500型號之螢光光譜儀, 測量溶劑與紫外光-可見光光譜儀相同, 掃描速

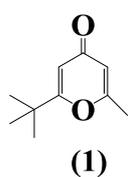
度為1200 nm/min，激發狹縫寬度為4 nm，放射狹縫寬度為5 nm，光電倍增管電壓為700伏特，應答時間設定為auto，掃瞄範圍在300 ~ 800 之間，激發波長取自UV/Vis 光譜中250~500 nm 間最大吸收波長。

4. **循環伏特安培儀**(Cyclic Voltmeter; CV): 使用CHI 610型號之循環伏特安培儀。採用三電極系統，工作電極、輔助電極以及鉑電極(工作電極用0.05  $\mu$  鋁粉拋光研磨)，以銀/硝酸銀 (0.1 M)當輔助電極，0.1 M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphate (TBAPF<sub>6</sub>)為輔助電解質，待測物濃度為 $10^{-3}$  M，以除水過的THF為溶劑，並在室溫下利用氮氣做除氧動作後量測氧化還原電位。起始電位皆由0 V 分別向正電位及負電位方向進行，之後再繞回原點停止。採用二茂鐵 (Ferrocene)當作內標準來校正氧化還原電位。
5. **質譜儀** (Mass spectrometer): 使用JMS-700 double focusing mass spectrometer (JEOL, Tokyo, Japan)型號之質譜儀，以FAB<sup>+</sup>與EI方式遊離化合物，此部分由中研院化學研究所質譜分析中心曾美郡博士及林品佑小姐代測。
6. **熱重分析儀**(Thermogravimetric Analyzer, TGA)：使用TG/DTA 6200

型號之熱重分析儀，歸零後取樣品2-5毫克，在氮氣下，每分鐘升溫5度，加熱到800度，溫度持平20分鐘，觀察樣品重量的變化。

7. **熔點測定儀**：將樣品放入毛細管中，插入儀器中以適當的速度提高溫度，當固態純物質緩慢受熱時，由固體完全轉變成為液體的溫度範圍稱為熔點。
8. **管柱色層分析 (Column chromatography)**：使用Merck製造Kieselgel Si 60 (230~400 mesh)之矽膠，以乾、濕式法填充管柱。
9. 反應所使用之藥品、溶劑皆購於Acros、Aldrich、Merck、Showa、Lancaster、TCI。
10. **太陽能電池元件J-V曲線量測儀**：氙燈光源型號(Keithley 2636A)、AM 1.5G太陽光模擬器型號(Newport 91160A)，偵測器 Oriol reference solar cell (91150)，及分光儀Oriol (74110)。
11. **太陽能電池元件單色光效率量測儀**：單光分光儀型號(Newport 74100)，放大器型號(Stanford Research Systems SR830)

## 2-(*tert*-butyl)-6-methyl-4*H*-pyrone (1)



取一500 mL雙頸瓶，抽真空用火焰槍烤瓶，在氮氣下將加入 Sodium hydride (6 g, 150 mmol)與1,1-dimethoxyethane (DME, 100 mL)加熱至迴流，將acetylacetone (5.13 mL, 50 mmol)溶於DME (50 mL)緩慢滴入雙頸瓶，混合攪拌45分鐘，再將methyl pivalate (6.67 mL, 50 mmol)溶於DME (50 mL)緩慢滴入，迴流反應6小時，反應完全後將DME抽乾，加入乙醚和水萃取，收集有機層，加入無水硫酸鎂除水，濃縮，在冰浴的情況下滴入濃H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(50 mL)，攪拌12小時，加入NaHCO<sub>3</sub>進行中和，加入乙醚和水萃取，收集有機層，加入無水硫酸鎂除水，濃縮，利用管柱層析法純化，以乙酸乙酯為沖提液，可得咖啡色固體(5.98 g, 41.7 mmol)，產率約72%。化合物1光譜數據如下：<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) : δ 6.16 (s, 1H), 6.07 (s, 1H), 2.27 (s, 3H), 1.26 (s, 9H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 180.8, 175.6, 165.4, 113.4, 109.8, 35.8, 27.8, 19.6

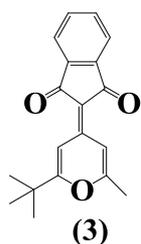
## 4-(Dicyanomethylene)-2-(*tert*-butyl)-6-methyl-4*H*-pyran (2)



取一100 mL雙頸瓶，抽真空用火焰槍烤瓶，在氮氣下將加入化合物(1) (5.98 g, 41.7 mmol)與malononitrile (3.30g, 50 mmol)，溶於anhydride (25 mL)中，加熱120 °C反應12小時，加入CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>和水萃取，收集有機層，加入無水硫酸鎂除水，濃縮，利

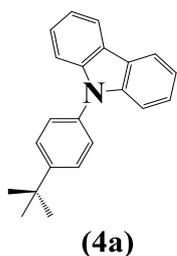
用管柱層析法純化，以EA/hexane (1/1)為沖提液，可得黃色固體(6.02 g, 28.1 mmol)，產率67.5%，化合物2光譜數據如下：<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 6.57 (s, 1H), 6.56 (s, 1H), 2.35 (s, 3H), 1.30 (s, 9H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 173.5, 162.9, 157.4, 115.3, 115.2, 106.9, 103.1, 59.1, 36.6, 28.1, 20.1

#### 4-(1,3-Indandion)-2-(*tert*-butyl)-6-methyl-4*H*-pyran (3)



取一100 mL雙頸瓶，抽真空用火焰槍烤瓶，在氮氣下將加入化合物(1) (2.55 g, 20.5 mmol)與1,3-Indandion (3.00g, 20.5mmol)，溶於anhydride (25 mL)中，加熱120 °C反應24小時，加入CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>和水萃取，收集有機層，加入無水硫酸鎂除水，濃縮，利用管柱層析法純化，以EA/hexane (1/2)為沖提液，可得黃色固體(2.98 g, 10.1 mmol)，產率49%，化合物3光譜數據如下：<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 8.47 (s, 1H), 8.30 (s, 1H), 7.75 (m, 2H), 7.60 (m, 2H), 2.42 (s, 3H), 1.36 (s, 9H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 193.3, 193.1, 175.3, 165.0, 150.2, 140.9, 140.8, 133.4, 133.3, 121.6, 121.4, 107.9, 107.8, 104.1, 36.9, 28.3, 20.6

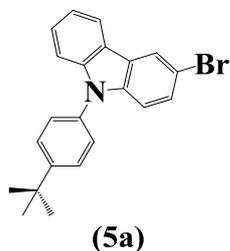
#### 9-(4-*tert*-butylphenyl)-9*H*-carbazole (4a)



取一150 mL雙頸瓶，抽真空用火焰槍烤瓶，在氮氣下將加入carbazole (5.0 g, 29.92 mmol),copper (3.86 g, 29.92 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (16.64 g,119.68 mmol), 1-*tert*-butyl-4-

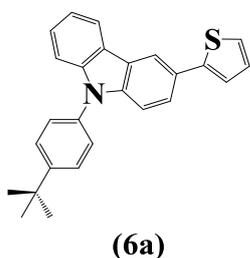
Bromobenzene (15.9 mL, 89.76 mmol), 溶於nitrobenzene, 加熱攪拌180 °C反應72小時, 矽藻土過濾, 進行減壓蒸餾, 加入CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>和水萃取, 收集有機層, 加入無水硫酸鎂除水, 濃縮, 利用管柱層析法純化, 以hexane為沖提液, 可得白色固體 (5.93 g, 25.43 mmol), 產率78%, 化合物**4a**光譜數據如下: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.15 (d, 2H, *J* = 7.7 Hz), 7.61 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz), 7.49 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz), 7.38-7.44 (m, 4H), 7.25-7.30 (m, 2H), 1.44 (s, 9H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 150.4, 140.9, 134.8, 126.6, 125.7, 123.2, 120.1, 119.6, 109.8, 34.7, 31.9. HRMS (*m/z*) (FAB) 299.1671(calcd for C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>N: 299.1674)

### 9-(4-*tert*-butylphenyl)-3-bromo-9*H*-carbazole (**5a**)



取一250 mL單頸瓶, 加入化合物(**4a**) (5.0 g, 16.38 mmol), 溶於CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 在冰浴的情況下, 分批加入NBS (2.96 g, 16.38 mmol), 攪拌6小時, 加入CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>和水萃取, 收集有機層, 加入無水硫酸鎂除水, 濃縮, 利用管柱層析法純化, 以hexane為沖提液, 可得白色固體 (3 g, 13.32 mmol), 產率59.5%, 化合物**5a**光譜數據如下: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.28 (s, 1H), 8.11 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz), 7.63 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz), 7.51-7.44 (m, 5H), 7.33-7.30 (m, 2H), 1.46 (s, 9H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 150.8, 141.3, 139.6, 134.4, 128.4, 126.8, 126.6, 126.5, 124.9, 122.9, 122.1, 120.4, 120.1, 112.4, 111.4, 110.1, 34.8, 31.4. HRMS (*m/z*) (FAB) 377.0773(calcd for C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sup>79</sup>Br: 377.0779)

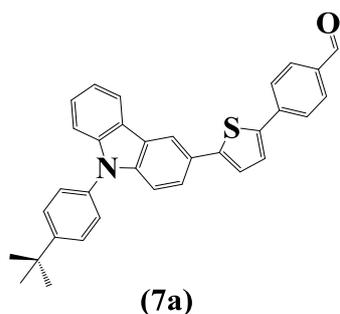
### 9-(4-*tert*-butylphenyl)-3-(thiophen-2-yl)-9*H*-carbazole (6a)



取一150 mL雙頸瓶，抽真空用火焰槍烤瓶，在氮氣下將加入化合物(5a) (5 g, 13.2 mmol), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.185 g, 0.26 mmol), 2-tributylstannylthiophene (8.4 mL, 26.4 mmol), 溶於DMF (30 mL), 加熱攪拌90 °C

反應12小時，KF與MeOH水溶液中中和，加入CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>和水萃取，收集有機層，加入無水硫酸鎂除水，濃縮，利用管柱層析法純化，以hexane為沖提液，可得綠色固體 (4.78 g, 12.5 mmol), 產率75%，化合物6a光譜數據如下: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.38 (s, 1H), 8.20 (d, 1H, *J* = 7.6 Hz), 7.69 (d, 1H, *J* = 8.8 Hz), 7.64 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz), 7.51 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz), 7.45-7.42 (m, 3H), 7.41 (d, 1H, *J* = 3.6 Hz), 7.34-7.28 (m, 2H), 7.14 (t, 1H, *J* = 4.0 Hz), 1.46 (s, 9H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 150.6, 145.6, 141.5, 140.5, 134.7, 127.9, 126.7, 126.6, 126.5, 126.1, 124.5, 123.7, 123.7, 123.1, 122.2, 120.4, 119.9, 117.7, 110.2, 110.1, 34.8, 31.4. HRMS (*m/z*) (FAB) 381.1554(calcd for C<sub>26</sub>H<sub>23</sub>NS: 381.1551)

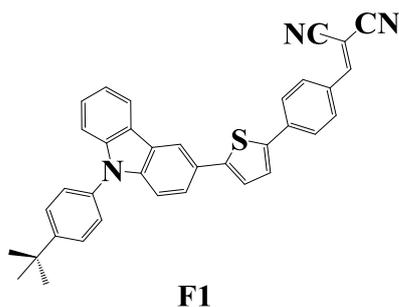
### 4-(5-(9-(4-*tert*-butylphenyl)-9*H*-carbazol-3-yl)thiophen-2-yl)benzaldehyde (7)



取一 100 mL 雙頸瓶，抽真空用火焰槍烤瓶，在氮氣下將加入化合物(6a) (4 g, 10.57 mmol), 溶於 THF (30 mL), 在-78 °C 下加入 *n*-BuLi(8.52 mL, 13.6 mmol), 回到室溫攪拌半小時，再回到

-78 °C 下加入 tri-*n*-butyltin chloride (4.27 mL, 10.9 mmol), 迴到室溫攪拌 12 小時, 加入 EA 和水萃取, 收集有機層, 加入無水硫酸鎂除水, 濃縮, 中間物與 4-bromobenzaldehyde(1.30 g, 7.02 mmol), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (99 mg, 0.14 mmol), 溶於 DMF(30 mL), 加熱攪拌 90 °C 反應 12 小時, KF 與 MeOH 水溶液中中和, 加入 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 和水萃取, 收集有機層, 加入無水硫酸鎂除水, 濃縮, 利用管柱層析法純化, 以 DCM/hexane (2/3)為沖提液, 可得黃色固體 (3.2 g, 6.59 mmol), 產率 63%, 化合物 **7a** 光譜數據如下: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 10.02 (s, 1H), 8.42 (s, 1H), 8.21 (d, 1H, *J*=7.6 Hz), 7.92 (d, 2H, *J*=8.4 Hz), 7.83 (d, 2H, *J*=8.4 Hz), 7.71 (d, 1H, *J*=8.4 Hz), 7.65 (d, 2H, *J*=8.4 Hz), 7.52-7.44 (m, 6H), 7.41 (d, 1H, *J*=3.6Hz), 7.36-7.32 (m, 1H), 1.46 (s, 9H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 191.4, 150.7, 147.4, 141.6, 140.8, 140.5, 140.3, 134.8, 134.5, 130.5, 126.8, 126.5, 126.3, 126.1, 125.9, 125.4, 124.1, 123.8, 123.4, 123.0, 120.4, 120.1, 117.6, 110.4, 110.2, 34.8, 31.4, HRMS (*m/z*) (FAB) 485.1814(calcd for C<sub>33</sub>H<sub>27</sub>NOS: 485.1813)

### 2-((4-(5-(9-(4-*tert*-butylphenyl)-9*H*-carbazol-3-yl)thiophen-2-yl)phenyl)methylene)malononitrile (F1)

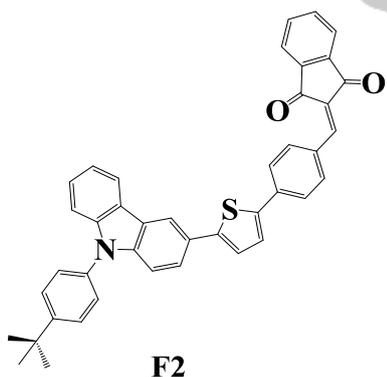


**F1**

取一 50 mL 雙頸瓶, 抽真空用火焰槍烤瓶, 在氮氣下將加入化合物 (**7a**) (1 g, 2.06 mmol) 與 Malononitrile (0.16 mL, 2.47 mmol), CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>(20 mg, 0.12 mmol)溶

於 THF (20 mL)，加熱攪拌 65 °C 反應 3 小時，加入 EA 和水萃取，收集有機層，加入無水硫酸鎂除水，濃縮，利用管柱層析法純化，以 DCM/hexane (1/2) 為沖提液，可得紅色固體 (0.88 g, 1.65 mmol)，產率 80%，化合物 **F1** 光譜數據如下：<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.34 (d, 1H, J=1.48 Hz), 8.16 (d, 1H, J=7.72 Hz), 7.85 (d, 2H, J=8.52 Hz), 7.72 (d, 2H, J=8.52 Hz), 7.65 (dd, 1H, J=8.52, 1.84 Hz), 7.59-7.61 (m, 3H), 7.38-7.48 (m, 6H), 7.35 (d, 1H, J=3.84 Hz), 7.28-7.32 (m, 1H), 1.42 (s, 9H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 158.4, 150.8, 148.8, 141.6, 140.9, 140.5, 139.8, 134.4, 131.6, 129.2, 126.9, 126.8, 126.4, 125.5, 124.1, 123.8, 123.6, 123.0, 120.3, 120.2, 117.6, 114.1, 113.0, 110.4, 110.2, 80.6, 34.8, 31.4; HRMS (*m/z*) (FAB) 533.1911 (calcd for C<sub>36</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>S: 533.1920)

**2-((4-(5-(9-(4-*tert*-butylphenyl)-9H-carbazol-3-yl)thiophen-2-yl)phenyl)methylene)-2H-indene-1,3-dione (F2)**

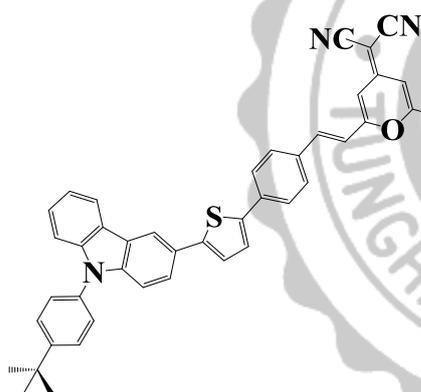


取一 50 mL 雙頸瓶，抽真空用火焰槍烤瓶，在氮氣下將加入化合物 (**7a**) (1 g, 2.06 mmol) 與 1,3-Indandion (0.36 g, 2.47 mmol)，CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> (20 mg, 0.12 mmol) 溶於 THF (20 mL)，加熱攪拌 65 °C 反應 5 小時，加入 EA 和水萃取，收集有機

層，加入無水硫酸鎂除水，濃縮，利用管柱層析法純化，以 DCM/hexane (1/2) 為沖提液，可得紅色固體 (0.96 g, 1.56 mmol)，產率 76%，化合物 **F2** 光譜數據如下：<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.53 (d, 2H, J=8.36

Hz), 8.38 (d, 1H,  $J=1.44$  Hz), 8.20 (d, 1H,  $J=7.88$  Hz), 7.98-8.03 (m, 2H), 7.86 (s, 1H), 7.77-7.80 (m, 4H), 7.64 (d, 2H,  $J=8.52$  Hz), 7.49-7.52 (m, 3H), 7.42-7.45 (m, 3H), 7.38 (d, 1H,  $J=3.92$  Hz), 7.31-7.35 (m, 1H), 1.46 (s, 9H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  190.4, 189.1, 150.7, 147.4, 146.0, 142.5, 141.6, 141.0, 140.8, 140.0, 139.1, 135.2, 135.1, 134.9, 134.6, 131.9, 128.3, 126.8, 126.5, 126.3, 126.2, 126.0, 125.1, 124.1, 123.9, 123.8, 123.5, 123.2, 123.1, 120.4, 120.1, 117.6, 110.3, 110.1, 34.8, 31.4; HRMS ( $m/z$ ) (FAB) 613.2083(calcd for  $\text{C}_{42}\text{H}_{31}\text{NO}_2\text{S}$ : 613.2076)

**2-(2-*tert*-butyl-6-((*E*)-2-(4-(5-(9-(4-*tert*-butylphenyl)-9*H*-carbazol-3-yl)thiophen-2-yl)phenyl)vinyl)-4*H*-pyran-4-ylidene)malononitrile (F3)**



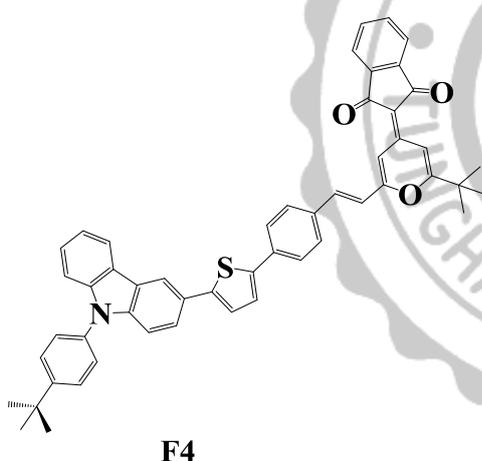
**F3**

取一 50 mL 雙頸瓶，抽真空用火焰槍  
烤瓶，在氮氣下將加入化合物(7a) (1 g,  
2.06 mmol)與化合物(2) (0.44 g, 2.06  
mmol)，piperidine (0.22 mL, 2.5 mmol)，  
溶於 Acetonitrile (20 mL)，加熱攪拌 165

$^{\circ}\text{C}$  反應 24 小時，加入  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  和水萃取，收集有機層，加入無水硫酸  
鎂除水，濃縮，利用管柱層析法純化，以 DCM/hexane (2/1) 為沖提液，  
可得橘色固體 (0.78 g, 1.15 mmol)，產率 56%，化合物 **F3** 光譜數據如  
下： $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.37 (d, 1H,  $J=1.35$  Hz), 8.16 (d, 1H,  
 $J=7.70$  Hz), 7.69 (d, 2H,  $J=8.30$  Hz), 7.66 (dd, 1H,  $J=8.55, 1.55$  Hz), 7.60  
(d, 2H,  $J=8.40$  Hz), 7.55 (d, 2H,  $J=8.30$  Hz), 7.47 (d, 2H,  $J=8.35$  Hz),

7.40-7.41 (m, 4H), 7.28-7.37 (m, 3H), 6.72 (d, 1H,  $J=15.90$  Hz), 6.69 (d, 1H,  $J=1.80$  Hz), 6.55 (d, 1H,  $J=1.90$  Hz), 1.42 (s, 9H), 1.38 (s, 9H);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  172.1, 158.8, 156.5, 150.7, 146.3, 141.6, 141.1, 140.7, 137.1, 136.5, 134.6, 133.1, 128.5, 126.8, 126.5, 126.3, 126.1, 125.7, 125.1, 124.1, 123.8, 123.3, 123.0, 120.4, 120.1, 117.9, 117.5, 115.2, 110.3, 110.2, 107.2, 102.6, 36.7, 34.8, 31.4, 28.1; HRMS ( $m/z$ ) (FAB) 681.2819(calcd for  $\text{C}_{46}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{OS}$ : 681.2814)

**2-(2-*tert*-butyl-6-((*E*)-2-(4-(5-(9-(4-*tert*-butylphenyl)-9*H*-carbazol-3-yl)thiophen-2-yl)phenyl)vinyl)-4*H*-pyran-4-ylidene)-2*H*-indene-1,3-dione (F4)**



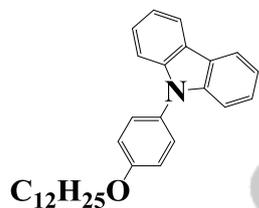
取一 50 mL 雙頸瓶，抽真空用火焰槍烤瓶，在氮氣下將加入化合物(7a) (1 g, 2.06 mmol)與化合物(3) (0.61 g, 2.06 mmol)，piperidine(0.22 mL, 2.5 mmol)，溶於 Acetonitrile (20 mL)，加熱攪拌 165 °C 反

應 24 小時，加入  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  和水萃取，收集

有機層，加入無水硫酸鎂除水，濃縮，利用管柱層析法純化，以 DCM/hexane (2/1) 為沖提液，可得紅色固體 (0.94 g, 1.23 mmol)，產率 60%，化合物 **F4** 光譜數據如下： $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.44 (s, 1H), 8.40 (s, 1H), 8.35 (d, 1H), 8.14 (d, 1H  $J=7.75$  Hz), 7.73 (t, 2H,  $J=18.7$ , 3.3 Hz), 7.64-7.67 (m, 3H), 7.53-7.60 (m, 6H), 7.45 (d, 2H,  $J=8.35$  Hz),

7.39 (m, 3H), 7.36 (d, 2H,  $J=8.60$  Hz), 7.32 (d, 1H,  $J=3.70$  Hz), 7.25-7.28 (m, 1H), 6.85 (d, 1H,  $J=15.95$  Hz), 1.41 (s, 9H), 1.40 (s, 9H);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  192.7, 173.8, 160.8, 150.6, 149.2, 146.0, 141.5, 141.3, 140.7, 140.6, 136.0, 135.5, 134.6, 133.6, 133.2, 133.1, 128.3, 126.7, 126.4, 126.2, 126.1, 125.6, 124.8, 124.1, 123.7, 123.2, 123.0, 121.3, 121.2, 120.3, 120.0, 119.6, 117.4, 110.3, 110.1, 109.0, 108.7, 103.5, 36.9, 34.8, 31.4, 28.3; HRMS ( $m/z$ ) (FAB) 761.2964(calcd for  $\text{C}_{52}\text{H}_{43}\text{NO}_3\text{S}$ : 761.2964)

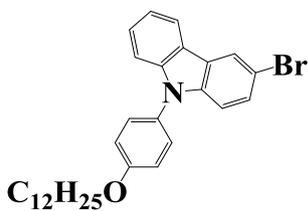
### 9-(4-dodecyloxyphenyl)-9H-carbazole



4b

化合物 4b 的步驟是參照化合物 4a，可得透明液體，產率 72%，化合物 4b 光譜數據如下： $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.20 (d, 2H,  $J=7.6$  Hz), 7.49-7.43 (m, 4H), 7.38 (d, 2H,  $J=8.0$  Hz), 7.32 (t, 2H,  $J=7.2$  Hz), 7.14 (d, 2H,  $J=8.8$  Hz), 4.09 (t, 2H,  $J=6.4$  Hz), 1.93-1.87 (m, 2H), 1.59-1.53 (m, 2H), 1.46-1.36 (m, 16H), 0.97 (t, 3H,  $J=6.4$  Hz),  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  158.5, 141.4, 130.1, 128.5, 125.8, 123.1, 120.2, 119.6, 115.6, 109.7, 68.4, 31.9, 29.7, 29.5, 29.4, 29.3, 26.1, 22.7, 14.2; HRMS ( $m/z$ ) (FAB) 427.2868(calcd for  $\text{C}_{30}\text{H}_{37}\text{NO}$ : 427.2870)

### 3-bromo-9-(4-dodecyloxyphenyl)-9H-carbazole

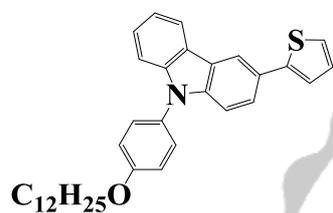


5b

化合物 5b 的步驟是參照化合物 5a，可得黃色液體，產率 50%，化合物 5b 光譜數據如下： $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.26 (s, 1H), 8.10 (d, 1H,  $J=7.72$  Hz), 7.44-7.50 (m, 4H), 7.41 (d, 2H,  $J=8.68$  Hz), 7.33 (d, 1H,  $J=8.44$  Hz), 7.29 (d, 1H,  $J=7.76$  Hz), 7.21 (d, 1H,  $J=8.64$  Hz), 7.12

(d, 2H,  $J=8.76$  Hz), 4.07 (t, 2H,  $J=6.48$  Hz), 1.84-1.90 (m, 2H), 1.50-1.56 (m, 2H), 1.32-1.44 (m, 16H), 0.92 (t, 3H,  $J=6.96$  Hz);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  158.7, 141.7, 140.0, 129.5, 128.5, 128.4, 126.5, 124.8, 122.9, 122.0, 120.4, 120.0, 115.6, 112.3, 111.2, 109.9, 68.4, 31.9, 29.7, 29.6, 29.4, 29.3, 29.2, 26.0, 22.7, 14.1; HRMS ( $m/z$ ) (FAB) 505.1958(calcd for  $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{BrNO}$ : 505.1975)

### 9-(4-dodecyloxyphenyl)-3-(thiophen-2-yl)-9H-carbazole

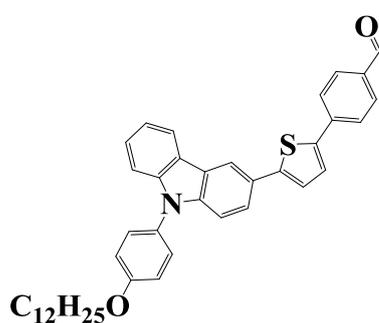


**6b**

化合物 6b 的步驟是參照化合物 6a，可得綠色液體，產率 70%，化合物 6b 光譜數據如下：

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  8.38 (s, 1H), 7.69 (dd, 1H,  $J=8.52, 1.52$  Hz), 7.42-7.47 (m, 3H), 7.31-7.38 (m, 4H), 7.28 (d, 1H,  $J=6.24$  Hz), 7.12-7.15 (m, 3H), 4.08 (t, 2H,  $J=6.48$  Hz), 1.87-1.90 (m, 2H), 1.50-1.55 (m, 2H), 1.32-1.43 (m, 16H), 0.92 (t, 3H,  $J=6.92$  Hz);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  158.5, 145.7, 141.9, 140.9, 129.8, 128.4, 127.9, 126.5, 126.1, 124.5, 123.7, 123.5, 123.0, 122.1, 120.4, 119.8, 117.7, 115.6, 110.0, 109.9, 68.4, 31.9, 29.6, 29.4, 29.3, 29.2, 26.1, 22.7, 14.1; HRMS ( $m/z$ ) (FAB) 509.2751(calcd for  $\text{C}_{34}\text{H}_{39}\text{NOS}$ : 509.2747)

**4-(5-(9-(4-dodecyloxyphenyl)-9H-carbazol-3-yl)thiophen-2-yl)benzaldehyde (7b)**



**7b**

化合物 7b 的步驟是參照化合物 7a，可得

綠色液體，產率 60%，化合物 7b 光譜數據

如下：<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 9.99 (s,

1H), 8.38 (s, 1H), 8.17 (d, 1H, *J*=7.68 Hz),

7.89 (d, 2H, *J*=8.12Hz), 7.79 (d, 2H, 8.2 Hz), 7.58 (dd, 1H, *J*=8.56, 1.48

Hz), 7.47 (d, 1H, *J*=3.8 Hz), 7.41-7.44 (m, 3H), 7.36 (d, 1H, *J*=3.8 Hz),

7.28-7.34 (m, 3H), 7.10 (d, 2H, *J*=8.72 Hz), 4.06 (d, 2H, 6.52 Hz), 1.84-

1.87 (m, 2H), 1.48-1.53 (m, 2H), 1.28-1.39 (m, 16H), 0.88 (d, 3H, *J*=6.08

Hz); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 191.3, 158.7, 147.5, 142.0, 141.2,

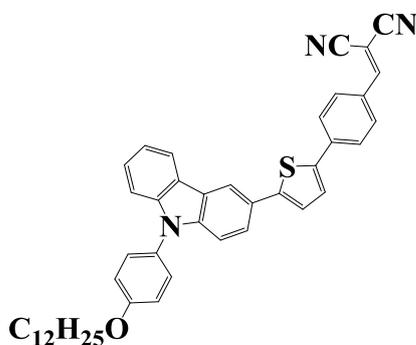
140.5, 140.3, 134.8, 130.4, 129.6, 128.4, 126.3, 126.1, 125.8, 125.4, 124.2,

123.6, 123.4, 122.9, 120.3, 120.0, 117.6, 115.6, 110.2, 110.0, 68.4, 31.9,

29.6, 29.4, 29.3, 29.2, 26.0, 22.6, 14.0; HRMS (*m/z*) (FAB) 613.2998(calcd

for C<sub>41</sub>H<sub>43</sub>NO<sub>2</sub>S: 613.3009)

**2-((4-(5-(9-(4-dodecyloxyphenyl)-9H-carbazol-3-yl)thiophen-2-yl)phenyl)methylene)malononitrile (F5)**



**F5**

化合物 F5 的步驟是參照化合物 F1，可得

紅色固體，產率 74.5%，化合物 F5 光譜

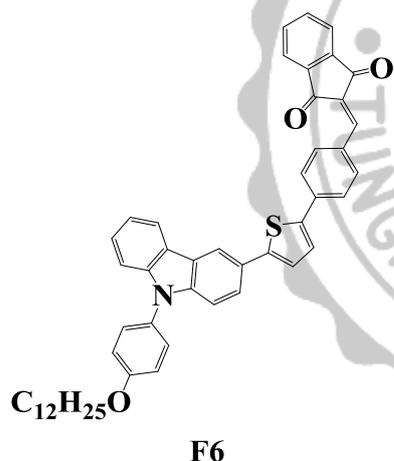
數據如下：<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ

8.35 (s, 1H), 8.14 (d, 1H, *J*=7.70 Hz), 7.88

(d, 2H, *J*=8.45 Hz), 7.73 (d, 2H, *J*=8.40 Hz),

7.64-7.66 (m, 3H), 7.48 (d, 1H,  $J=3.85$  Hz), 7.39-7.41 (m, 3H), 7.35 (d, 1H,  $J=3.85$  Hz), 7.27-7.31 (m, 3H), 7.08 (d, 2H,  $J=8.70$ Hz), 4.03 (t, 2H,  $J=6.50$  Hz), 1.81-1.84 (m, 2H), 1.47-1.51 (m, 2H), 1.22-1.38 (m, 16H), 0.86 (t, 3H,  $J=7.05$  Hz),  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  158.7, 158.5, 148.5, 141.9, 141.3, 140.6, 139.8, 131.7, 129.5, 129.2, 128.4, 127.0, 126.4, 125.6, 124.1, 123.6, 122.8, 120.4, 120.1, 117.7, 115.6, 114.1, 113.0, 110.2, 110.1, 80.6, 68.4, 31.9, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 26.1, 22.7, 14.1; HRMS ( $m/z$ ) (FAB) 663.3119(calcd for  $\text{C}_{44}\text{H}_{43}\text{N}_3\text{OS}$ : 661.3121)

**2-((4-(5-(9-(4-dodecyloxyphenyl)-9H-carbazol-3-yl)thiophen-2-yl)phenyl)methylene)-2H-indene-1,3-dione (F6)**



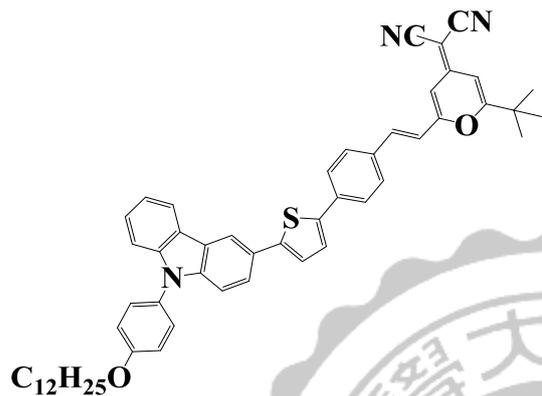
化合物 F6 的步驟是參照化合物 F2，可得紅色固體，產率 70%，化合物 7b 光譜數據如下：

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  8.48 (d, 2H,  $J=8.35$  Hz), 8.33 (d, 1H,  $J=1.04$  Hz), 8.14 (d, 1H,  $J=7.65$  Hz), 7.93-7.98 (m, 2H), 7.81 (s, 1H), 7.72-7.75 (m, 4H), 7.64 (dd, 2H,  $J=8.50$ , 1.45

Hz), 7.46 (d, 1H,  $J=3.75$  Hz), 7.37-7.41 (m, 3H), 7.33 (d, 1H,  $J=3.80$  Hz), 7.25-7.30 (m, 3H), 7.07 (d, 2H,  $J=8.75$  Hz), 4.03 (t, 2H,  $J=6.50$  Hz), 1.81-1.84 (m, 2H), 1.45-1.50 (m, 2H), 1.22-1.38 (m, 16H), 0.86 (t, 3H,  $J=6.55$  Hz);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  190.5, 189.2, 158.6, 147.5, 146.1, 142.5, 141.9, 141.2, 141.0, 139.1, 135.3, 135.2, 135.0, 131.8, 129.6, 128.4, 128.3, 126.3, 126.2, 125.9, 125.1, 124.1, 123.6, 123.4, 123.2, 123.1, 122.9, 120.4, 120.0, 117.6, 115.6, 110.1, 110.0, 68.4, 31.9, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4,

29.3, 29.2, 26.1, 22.7, 14.1; HRMS ( $m/z$ ) (FAB) 742.3377(calcd for  $C_{50}H_{47}NO_3S$ : 742.3350)

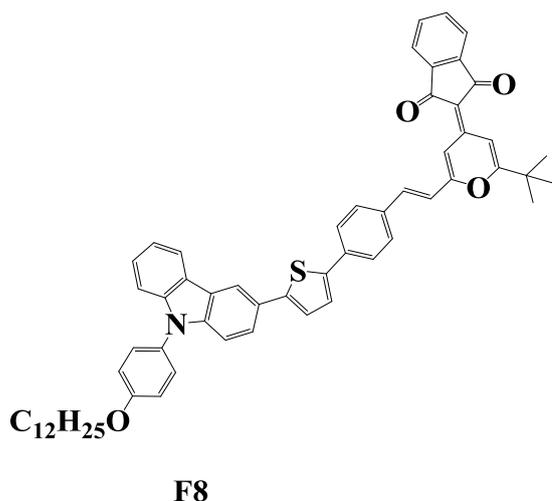
**(*E*)-2-(2-(*tert*-butyl)-6-(4-(5-(9-(4-dodecyloxyphenyl)-9*H*-carbazol-3-yl)thiophen-2-yl)styryl)-4*H*-pyran-4-ylidene)malononitrile (F7)**



化合物 F7 的步驟是參照化合物 F3，可得紅色固體，產率 62%，

化合物 7b 光譜數據如下： $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta$  8.35 (s, 1H), 8.15 (d, 1H,  $J=7.70$  Hz), 7.65-7.68 (m, 3H), 7.52 (d, 2H,  $J=8.2$  Hz), 7.38-7.42 (m, 4H), 7.27-7.35 (m, 5H), 7.09 (d, 2H,  $J=8.7$  Hz), 6.70 (d, 1H,  $J=15.95$  Hz), 6.66 (d, 1H,  $J=1.55$  Hz), 6.53 (d, 1H  $J=1.65$  Hz), 4.04 (t, 2H,  $J=6.5$  Hz), 1.82-1.85 (m, 2H), 1.46-1.51 (m, 2H), 1.33 (s, 9H), 1.23-1.32 (m, 16H), 0.87 (t, 3H,  $J=6.5$  Hz);  $^{13}C$  NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta$  172.1, 158.8, 158.6, 156.5, 146.3, 141.9, 141.1, 141.0, 137.0, 136.4, 133.0, 129.6, 128.4, 128.3, 126.3, 125.9, 125.6, 125.1, 124.0, 123.6, 123.2, 122.9, 120.3, 120.0, 117.8, 117.4, 115.6, 115.2, 115.1, 110.1, 110.0, 107.1, 102.6, 68.4, 63.0, 59.6, 36.6, 31.9, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 28.1, 26.0, 22.6, 14.1; HRMS ( $m/z$ ) (FAB) 809.4033(calcd for  $C_{54}H_{55}N_3O_2S$ : 809.4015)

**(*E*)-2-(2-(*tert*-butyl)-6-(4-(5-(9-(4-dodecyloxyphenyl)-9*H*-carbazol-3-yl)thiophen-2-yl)styryl)-4*H*-pyran-4-ylidene)-1*H*-indene-1,3-dione (F8)**



化合物 F8 的步驟是參照化合物 F4，可得紅色固體，產率 60%，

化合物 F8 光譜數據如下：<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 8.44 (s, 1H), 8.41 (s, 1H), 8.35 (d, 1H), 8.16 (d, 1H, *J*=7.65 Hz), 7.74 (dd, 2H, *J*=19.45, 4.55 Hz), 7.65-7.67

(m, 3H), 7.52-7.58 (m, 4H), 7.27-7.43 (m, 9H), 7.10 (d, 2H, *J*=8.40 Hz), 6.84 (dd, 1H, *J*=16.0, 5.4 Hz), 4.05 (t, 1H, *J*=6.3 Hz), 1.82-1.88 (m, 2H), 1.60-1.62 (m, 2H), 1.48-1.54 (m, 2H), 1.44 (s, 9H), 1.37-1.41 (m, 2H), 1.27-1.32 (m, 12H), 0.89 (t, 3H, *J*=6.95 Hz); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 192.9, 173.9, 160.9, 158.7, 149.3, 146.2, 142.0, 141.4, 141.2, 140.9, 140.8, 136.1, 135.6, 133.8, 133.3, 129.8, 128.5, 128.4, 126.4, 126.2, 125.8, 125.0, 124.2, 123.7, 123.3, 123.1, 121.5, 121.3, 120.5, 120.1, 119.7, 117.6, 115.7, 110.2, 110.1, 109.2, 108.8, 103.7, 68.5, 37.1, 32.0, 29.9, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 28.5, 26.2, 22.8; HRMS (*m/z*) (FAB) 890.4248(calcd for C<sub>60</sub>H<sub>60</sub>NO<sub>4</sub>S: 890.4243)

## 參考文獻

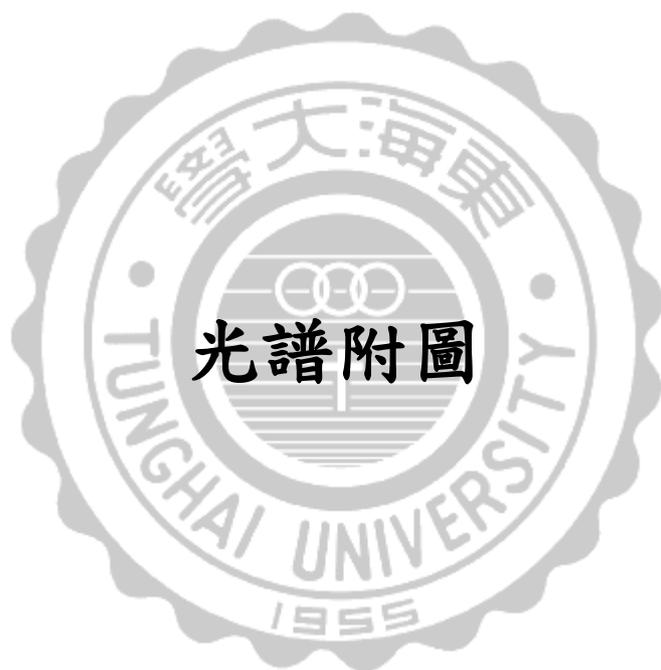
1. Becquerel, A. E. *Acad. Sci.* **1839**, 9, 145.
2. Chapin, D. M.; Fuller, C. S.; Pearson, G. L. *J. Appl. Phys.* **1954**, 25, 676.
3. <http://faculty.stust.edu.tw/~liusir/Ch03/03-04-SolarPower.htm>
4. <http://auo.com/?sn=49&lang=zh-TW>
5. Zhao, J.; Wang, A.; Green, M. A.; Ferrazza, F. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 1991.
6. <https://zh.wikipedia.org/wiki/%E6%9F%B4%E5%8F%AF%E6%8B%89%E6%96%AF%E5%9F%BA%E6%B3%95>
7. [http://meroli.web.cern.ch/meroli/Lecture\\_silicon\\_floatzone\\_czochralski.html](http://meroli.web.cern.ch/meroli/Lecture_silicon_floatzone_czochralski.html)
8. <http://www2.nsysu.edu.tw/physdemo-kh/2012/E4/E4.php>
9. <http://pv.energytrend.com.tw/knowledge/20120821-4890.html>
10. Fardi, H. *ISRN Renewable Energy* **2012**, 2012, 859519
11. Sasaki, K.; Agui, T.; Nakaido, K.; Takahashi, N.; Onitsuka, R.; Takamoto, T. *AIP Conf. Proc.* **2013**, 1556, 22.
12. <http://www.f4u.com.tw/?p=1770>
13. Walker, B.; Tamayo, A. B.; Dang, X. D.; Zalar, P.; Seo, J. H.; Garcia, A.; Tantiwiwat, M.; Nguyen, T. Q. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 3063
14. Narayan, K. S.; Singh, Th. B. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 74, 3456.
15. Zhou, H. X.; Yang, L. Q.; Stuart, A. C.; Price, S. C.; Liu, S. B.; You, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 2995.

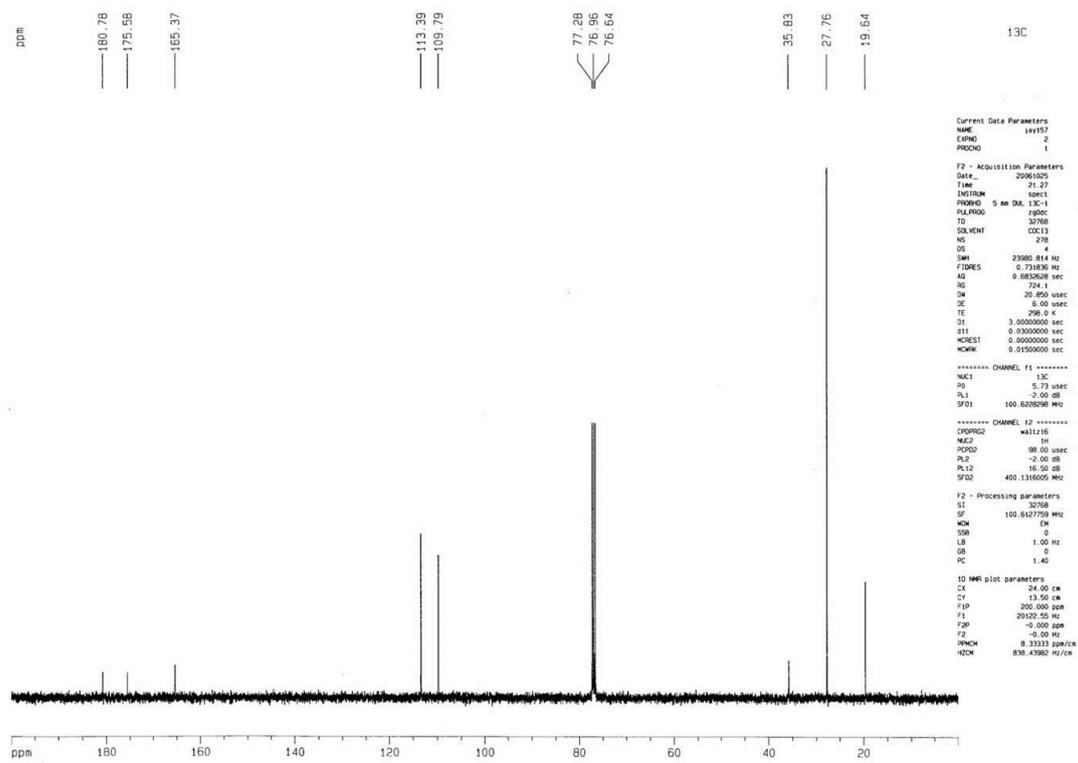
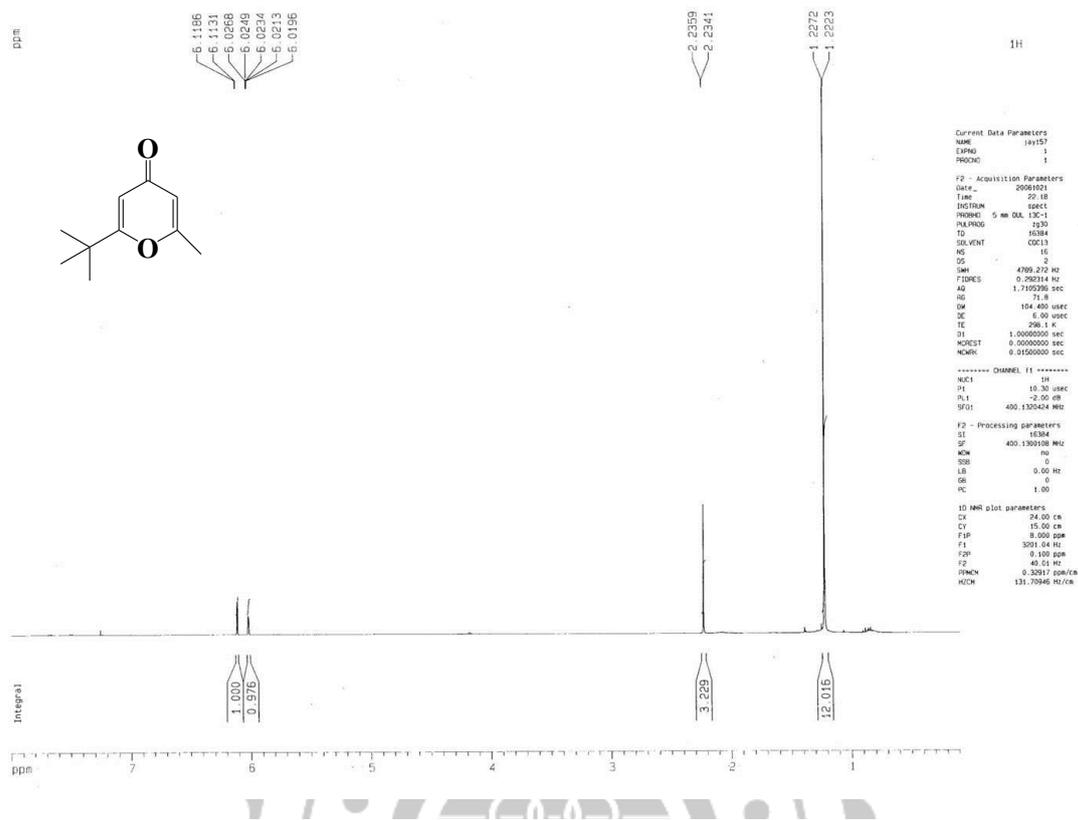
16. M. Zhang, Y. Wang, M. Xu, W. Ma, R. Li and P. Wang, *Energy Environ. Sci.*, **2013**, *6*, 2944.
17. J. Burschka, N. Pellet, S. -J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nature* **2013**, *499*, 316.
18. Bernede, J. C.; Derouiche, H.; Jara, V. D. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. **2005**, *87*, 261.
19. Petritsch, K.; Friend, R.; Lux, H. A. *Synthetic Metals*. **1999**, *102*, 1776.
20. (a) M. Sun, L. Wang, B. Du, Y. Xiong, R. Liu, Y. Cao, *Synth. Met.* **2008**, *158*, 125. (b) M. Sun, L. Wang, Y. Cao, *Synth. Met.* **2009**, *159*, 556.
21. (a) Braun, D.; Heeger, A. J.; Koremer, H. J. *Electronic Material*. **1991**, *20*, 945. (b) Braun, D.; Heeger, A. J. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *58*, 1982.
22. C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183.
23. Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324.
24. <https://www.worldcommunitygrid.org/help/viewTopic.do?shortName=cep2>
25. B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, **1991**, *353*, 737.
26. Hanaya, M., *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 15894.
27. A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6050.
28. H. -S. Kim, C. -R. Lee, J. -H. Im, K. -B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S. -J. Moon, R. Humphry-Baker, J. -H. Yum, J. E. Moser, M. Grätzel, N. -G. Park, *Sci. Rep.* **2012**, *2*, 591.
29. Zhou, H.; Chen, Q.; Li, G.; Luo, S.; Song, T.-B.; Duan, H.-S.; Hong, Z.; You, J.; Liu, Y.; Yang, Y. *Science*. **2014**, *345*, 542.

30. Kearns D., Calvin M. *J.Chem.Phys.* **1958**, 29, 950.
31. C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48, 183.
32. P. Peumans and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79, 126.
33. Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* **1985**, 318, 162.
34. P. Peumans, V. Bulovic, and S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.* **2003**, 93, 3693.
35. G. Yu, K. Pakbaz, and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, 64, 3422.
36. F. Yang, M. Shtein, and S. R. Forrest, *Nat. Mater.* **2005**, 4, 37.
37. J. Xue, B. P. Rand, S. Uchida, and S. R. Forrest, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 66.
38. J. Xue, S. Uchida, B. P. Rand, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85, 5757.
39. J. H. Schoen, Ch. Kloc, E. Bucher, and B. Batlogg, *Nature* **2000**, 403, 408.
40. Petritsch, K.; Dittmer, J. J.; Marseglia, E. A.; Friend, R. H.; Lux, A.; Rozenberg, G. G.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B. *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells* **2000**, 61, 63.
41. Schmidt-Mende, L.; Fechtenkotter, A.; Mullen, K.; Moons, E.; Friend, R. H.; MacKenzie, J. D. *Science* **2001**, 293, 1119.
42. Roquet, S.; Bettignies, R.; Leriche, P.; Cravino, A.; Roncali, J. *J. Mater.Chem.* **2006**, 16, 3040.
43. Sun, X.; Zhou, Y.; Wu, W.; Liu, Y.; Tian, W.; Yu, G.; Qiu, W.; Chen, S.; Zhu, D. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 7702.

44. Kopidakis, N.; Mitchell, W. J.; Lagemaat, J.; Ginley, D. S.; Rumbles, G.; Shaheen, S.; Rance, W. L. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 103524.
45. Ma, C. Q.; Fonrodona, M.; Schikora, M. C.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J.; Baurle, P. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 3323.
46. Roquet, S.; Cravino, A.; Leriche, P.; Alevéque, O.; Frere, P.; Roncali, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3459.
47. Leriche, P.; Frere, P.; Cravino, A.; Alevéque, O.; Roncali, J. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 8332.
48. Zhou, Y.; Peng, P.; Han, L.; Tian, W. *Synth. Met.* **2007**, *157*, 502.
49. Zhang, J.; Yang, Y.; He, C.; He, Y.; Zhao, G.; Li, Y. *Macromolecules* **2009**, *42*, 7619.
50. Zhang, W.; Tse, S. C.; Lu, J.; Tao, Y.; Wong, M. S. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2182.
51. Liu, Y.; Wan, X.; Yin, B.; Zhou, J.; Long, G.; Yin, S.; Chen, Y. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2464.
52. Yin, B.; Yang, L.; Liu, Y.; Chen, Y.; Qi, Q.; Zhang, F.; Yin, S. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*, 23303.
53. Y. Liu, C. C. Chen, Z. Hong, J. Gao, Y. Yang, H. Zhou, L. Dou and G. Li, *Sci. Rep.*, **2013**, *3*, 3356.
54. Tamayo, A. B.; Walker, B.; Nguyen, T. Q. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *2*, 11545.
55. Tamayo, A. B.; Dang, X. D.; Walker, B.; Seo, J. H.; Kent, T.; Nguyen, T. Q. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 103301.

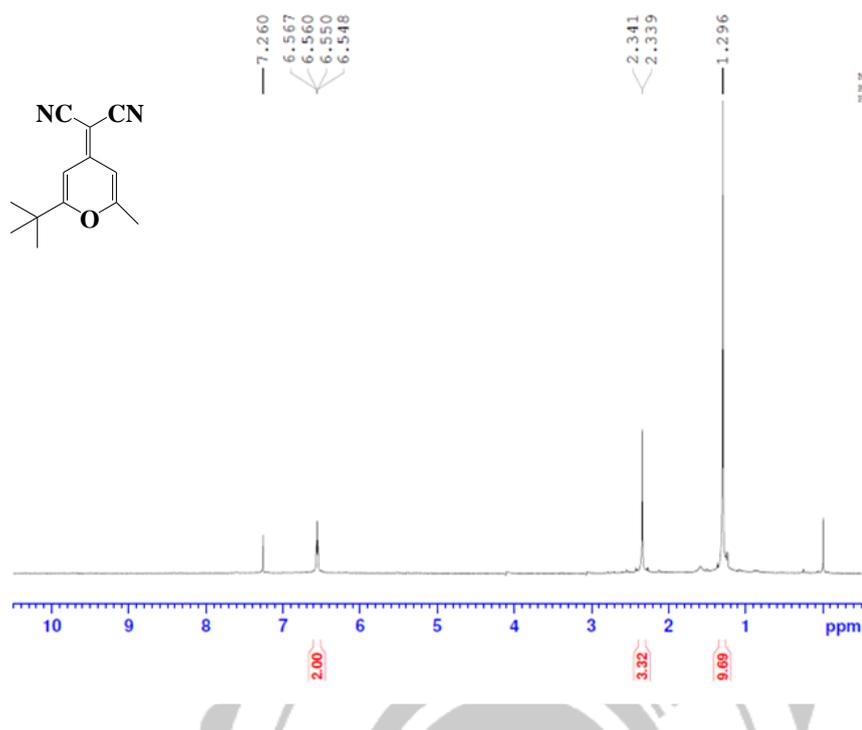
56. Walker, B.; Tamayo, A. B.; Dang, X. D.; Zalar, P.; Seo, J. H.; Garcia, A.; Tantiwiwat, M.; Nguyen, T. Q. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3063.
57. Rousseau, T.; Cravino, A.; Bura, T.; Ulrich, G.; Ziessel, R.; Roncali, J. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 2298.
58. Rousseau, T.; Cravino, A.; Ripaud, E.; Leriche, P.; Rihn, S.; De Nicola, A.; Ziessel, R.; Roncali, J. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5082.
59. Burckstummer, H.; Kronenberg, N. M.; Gsanger, M.; Stolte, M.; Meerholz, K.; Wurthner, F. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 240.
60. Silvestri, F.; Irwin, M. D.; Beverina, L.; Facchetti, A.; Pagani, G. A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17640.
61. Bagnis, D.; Beverina, L.; Huang, H.; Silvestri, F.; Yao, Y.; Yan, H.; Pagani, G. A.; Marks, T. J.; Facchetti, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4074.
62. Mayerhoffer, U.; Deing, K.; Gruss, K.; Braunschweig, H.; Meerholz, K.; Wurthner, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 8776.
63. Wei, G.; Wang, S.; Renshaw, K.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *ACS Nano* **2010**, *4*, 1927.
64. Mei, J.; Graham, K. R.; Stalder, R.; Reynolds, J. R. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 660.
65. J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. LePeq, F. Wudl, J. Yao, C. L. Wilkins, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 532.





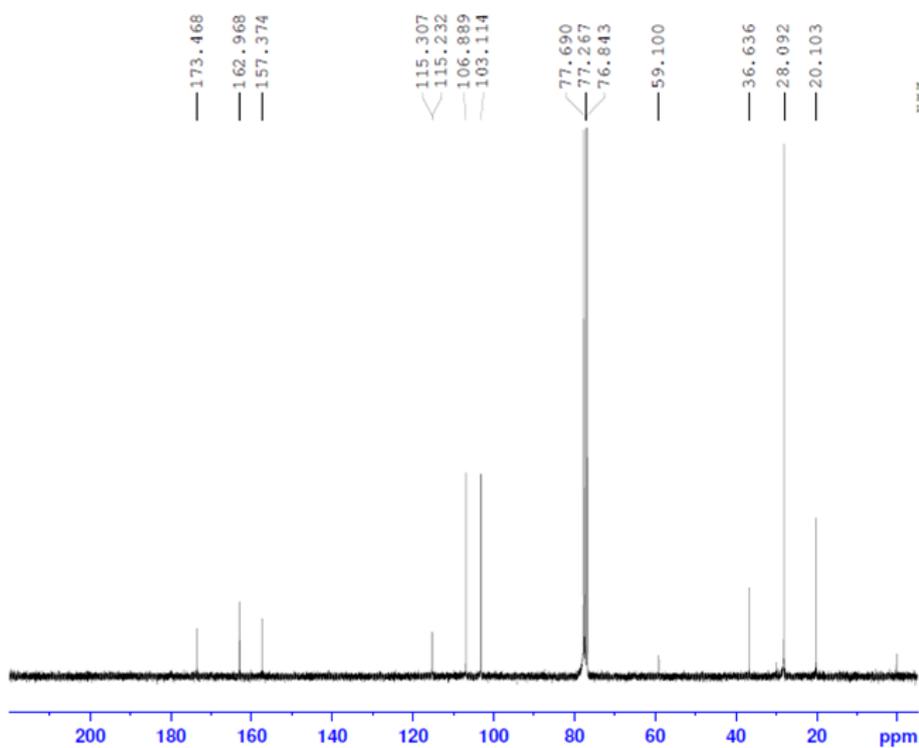
(附圖 1) 化合物 1 之光譜圖；上圖為 <sup>1</sup>H，下圖為 <sup>13</sup>C

STANDARD 1H OBSERVE



NAME 1040119-Lien-diCN.fid  
EXPNO 26  
PROCNO 1

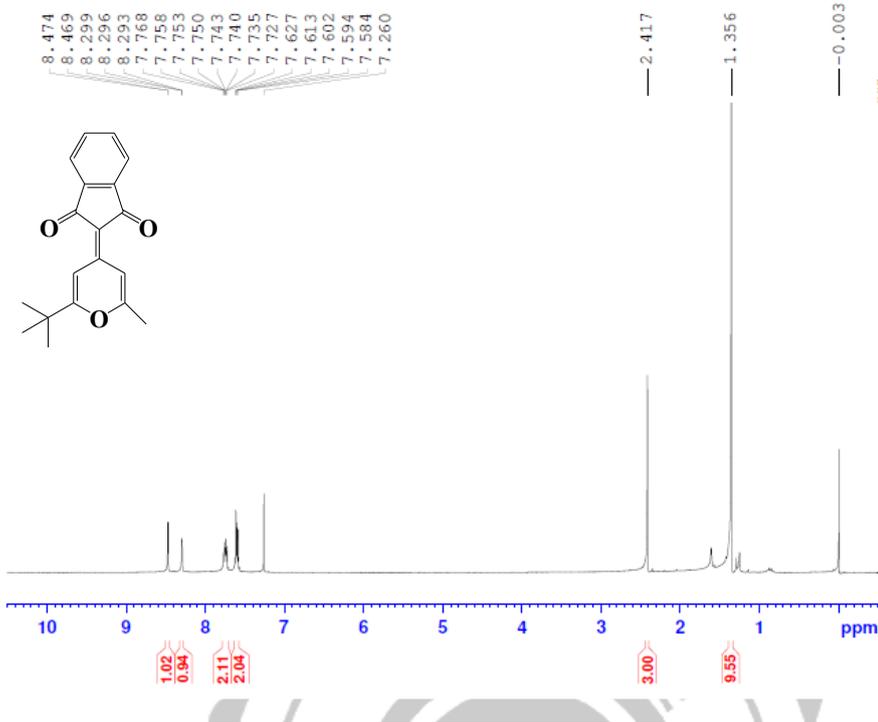
13C OBSERVE



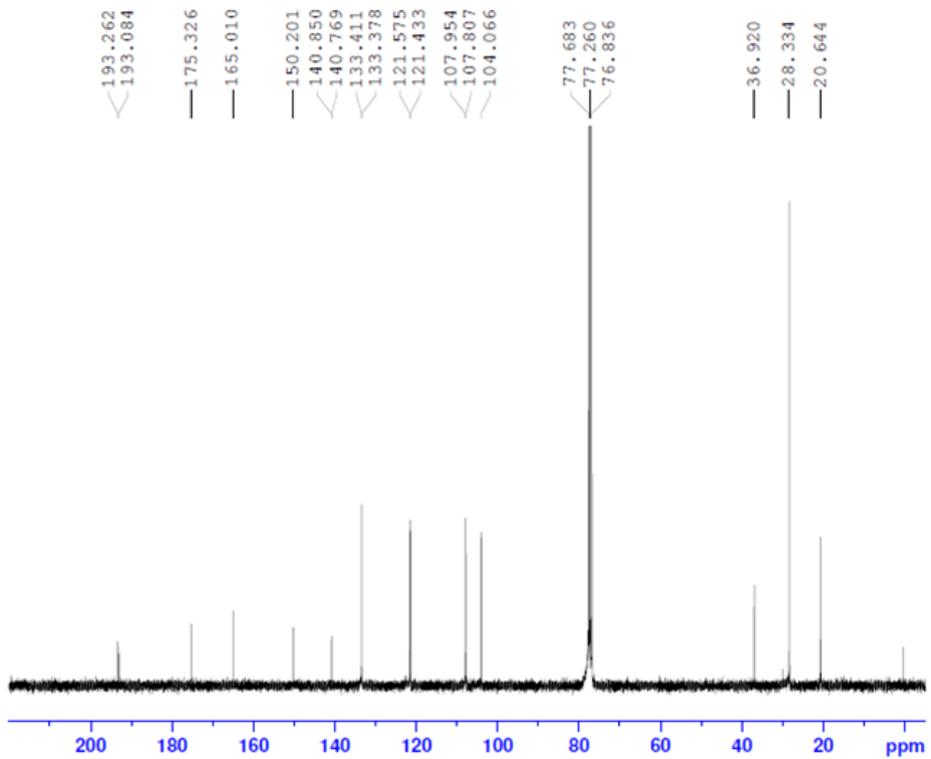
NAME 1040122-Lien-diCN-13C.fid  
EXPNO 21  
PROCNO 1

(附圖 2) 化合物 2 之光譜圖；上圖為  $^1\text{H}$ ，下圖為  $^{13}\text{C}$

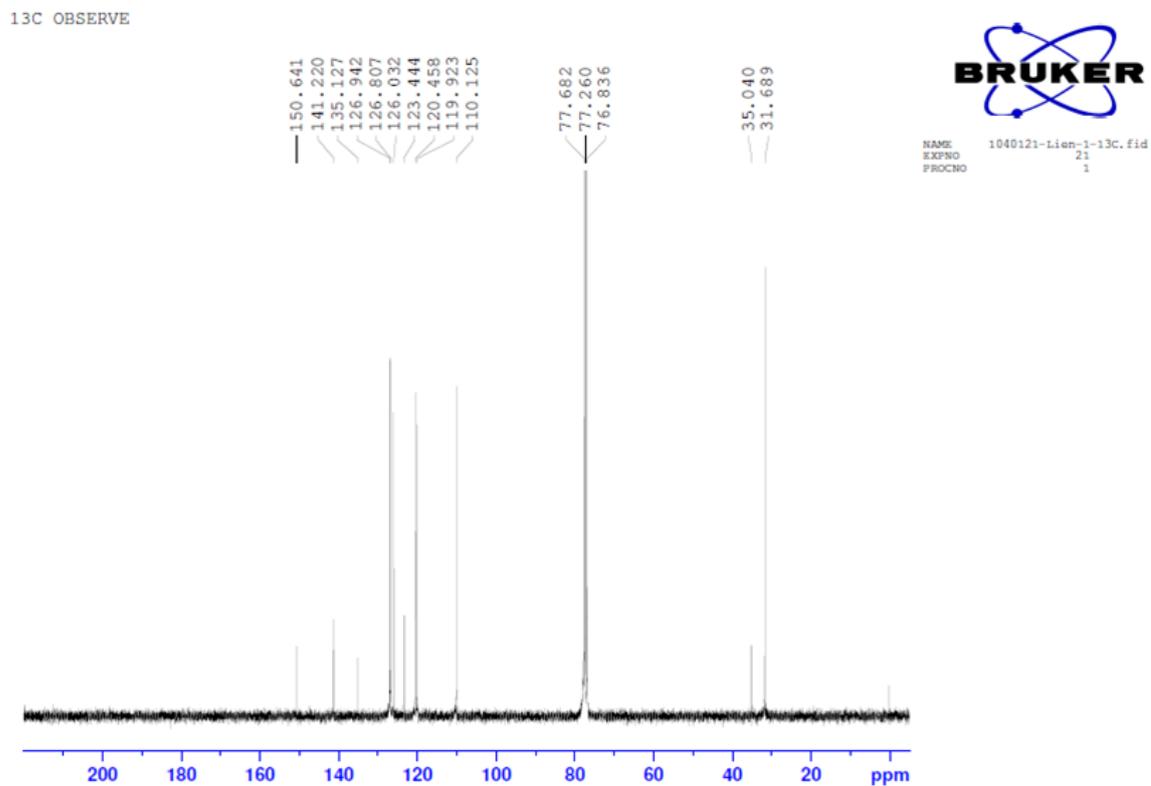
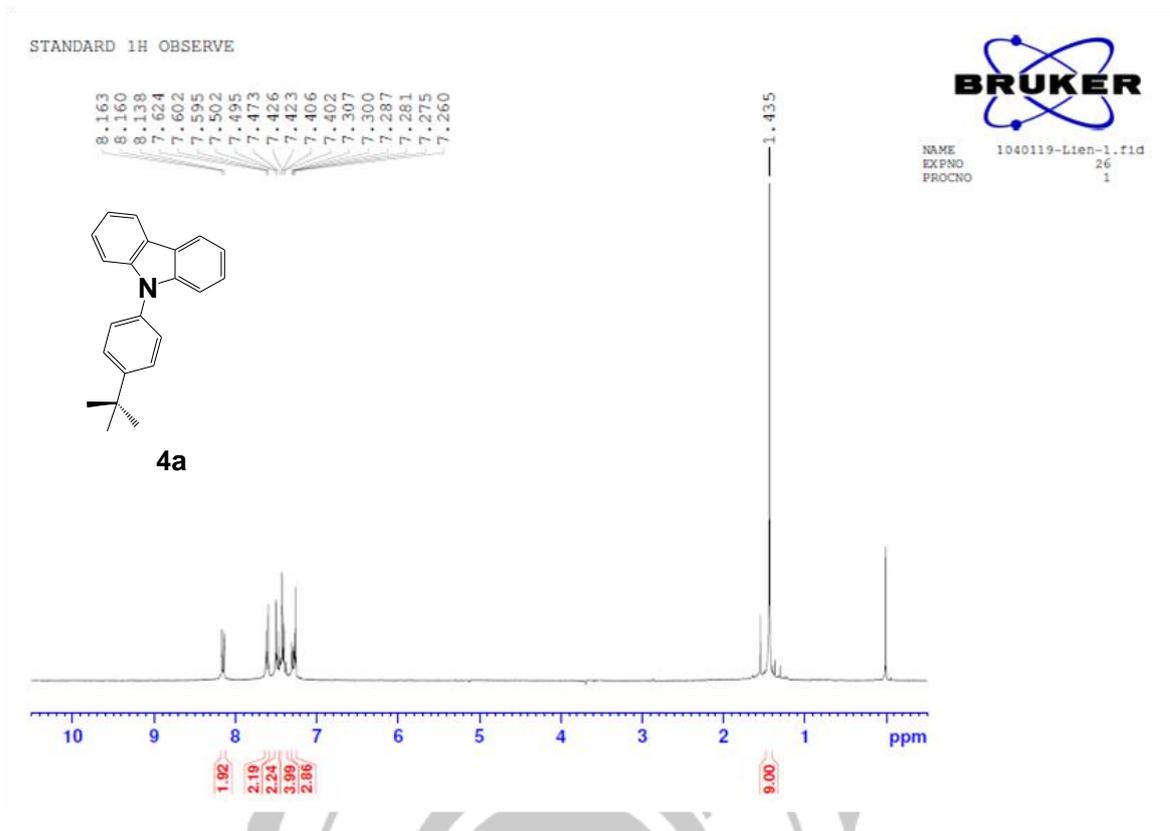
STANDARD 1H OBSERVE



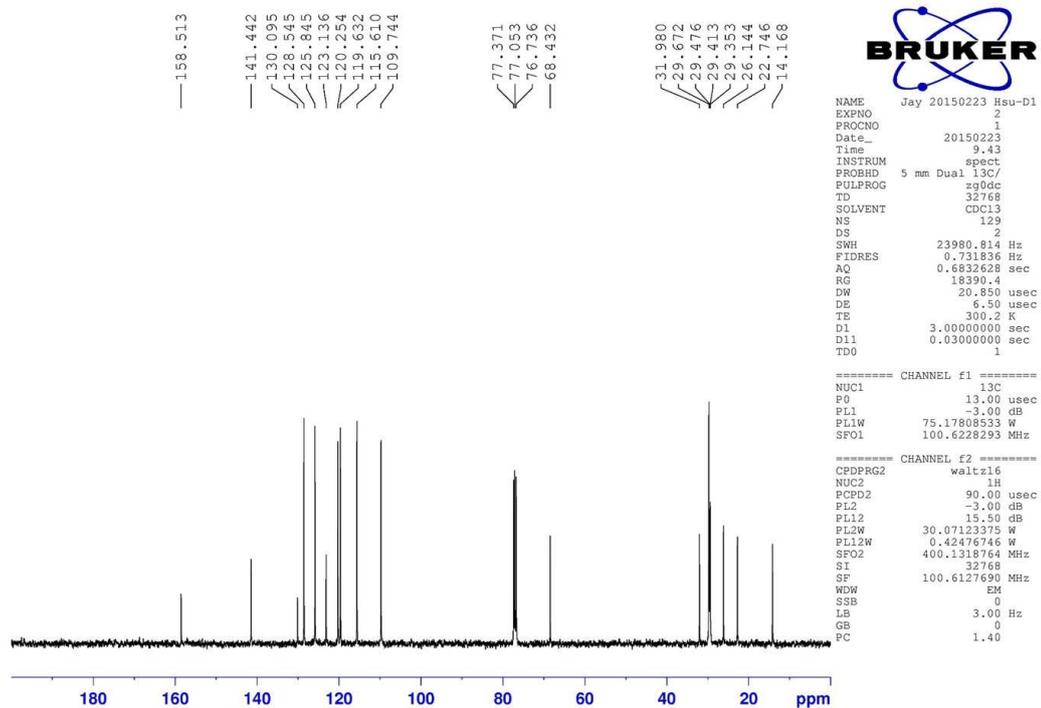
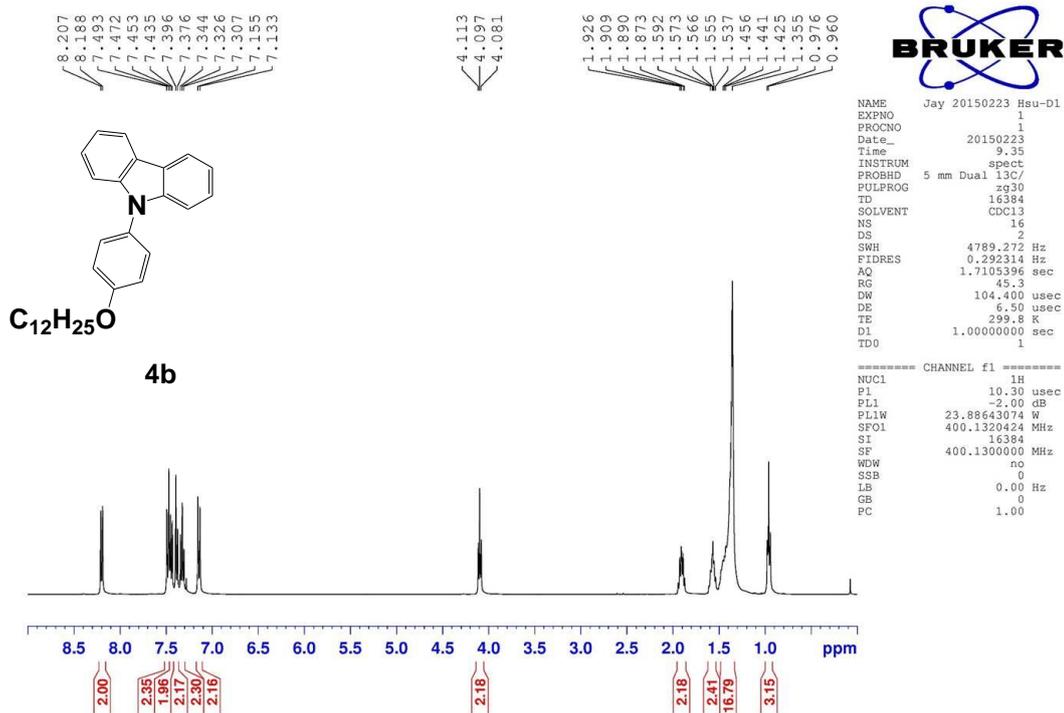
13C OBSERVE



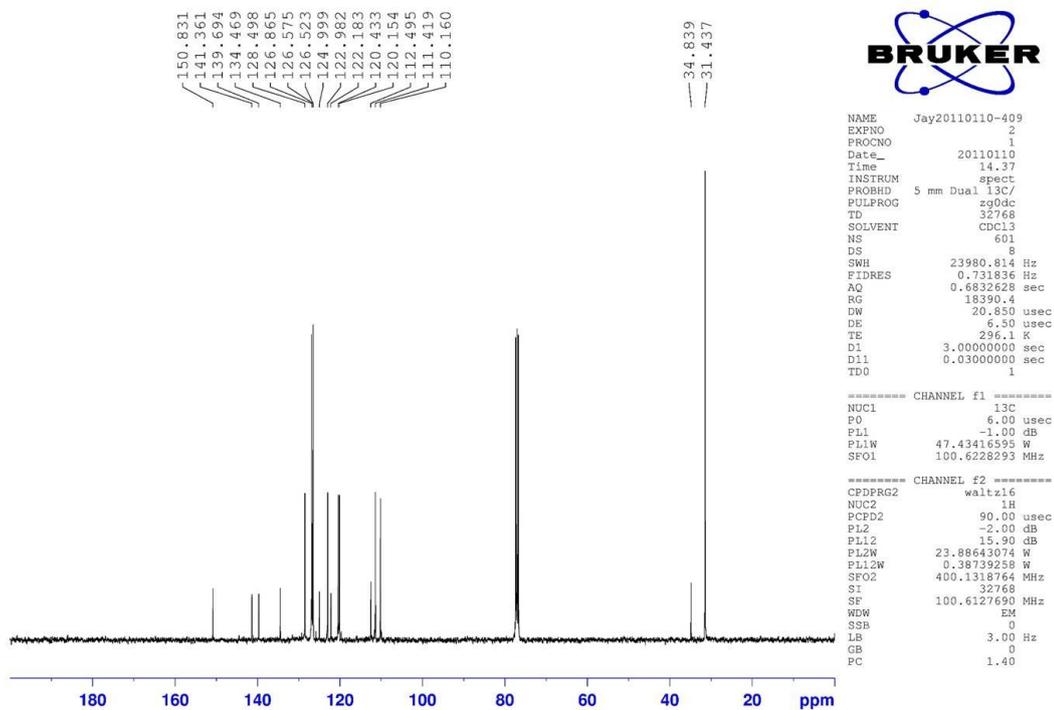
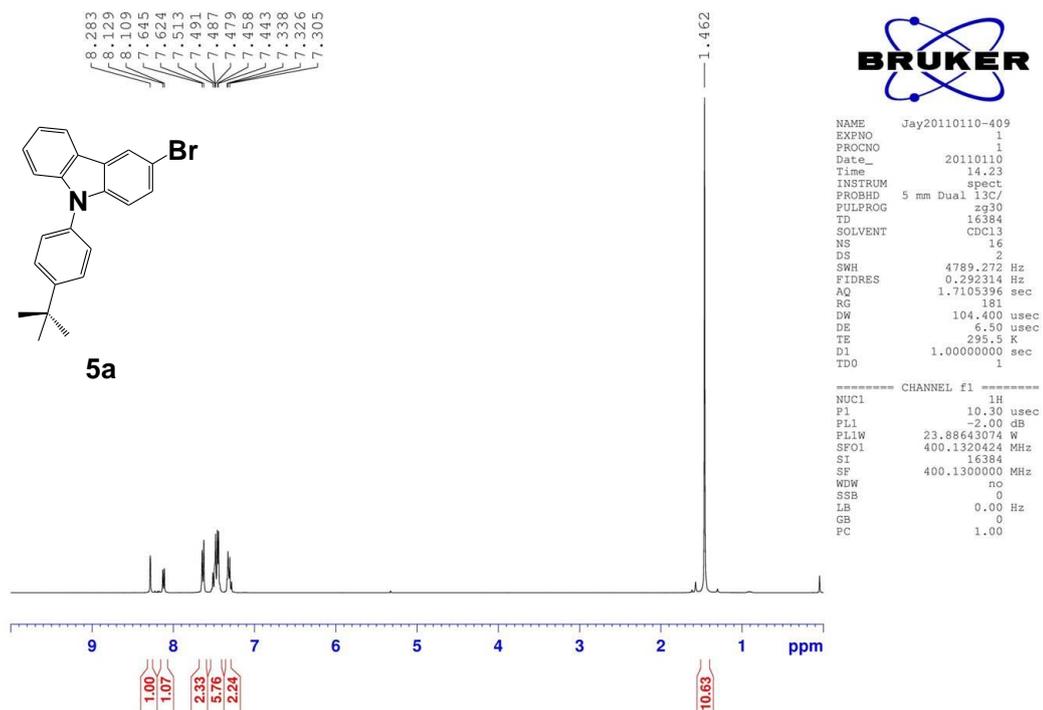
(附圖 3) 化合物 3 之光譜圖；上圖為  $^1\text{H}$ ，下圖為  $^{13}\text{C}$



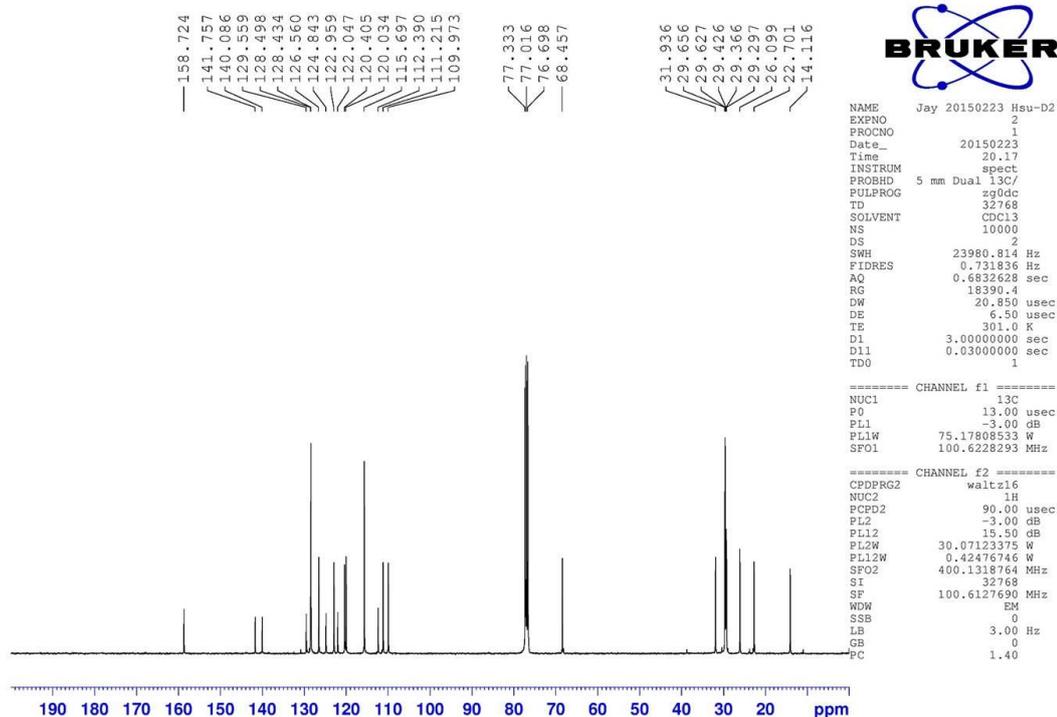
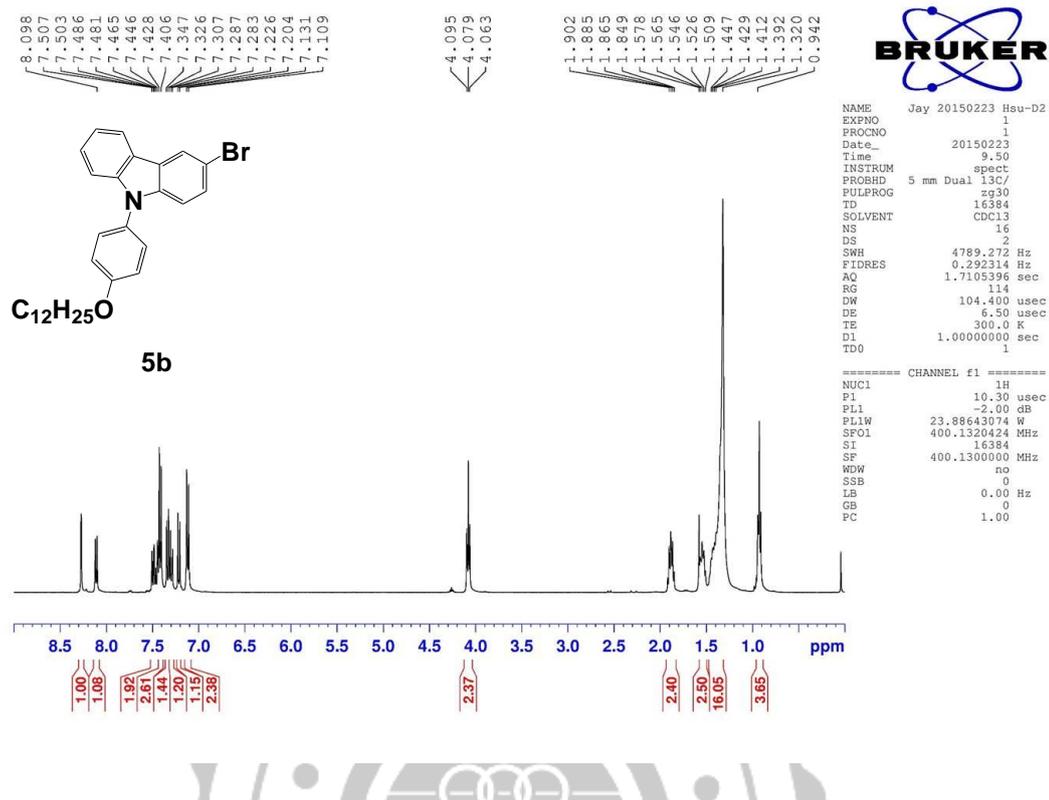
(附圖 4) 化合物 4a 之光譜圖；上圖為  $^1\text{H}$ ，下圖為  $^{13}\text{C}$



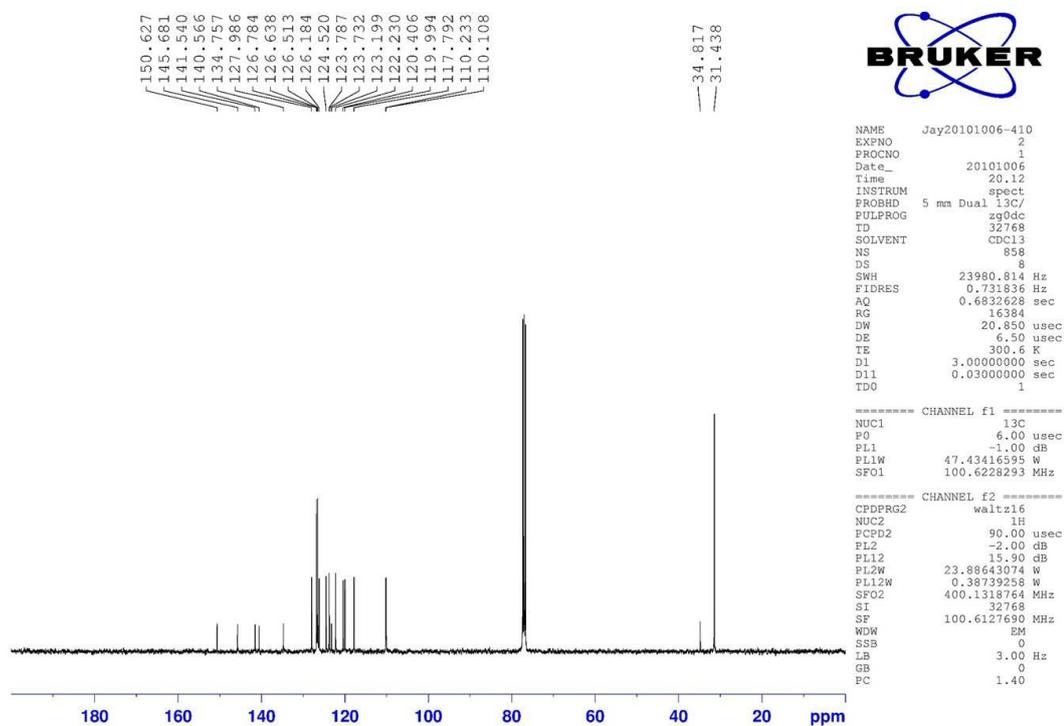
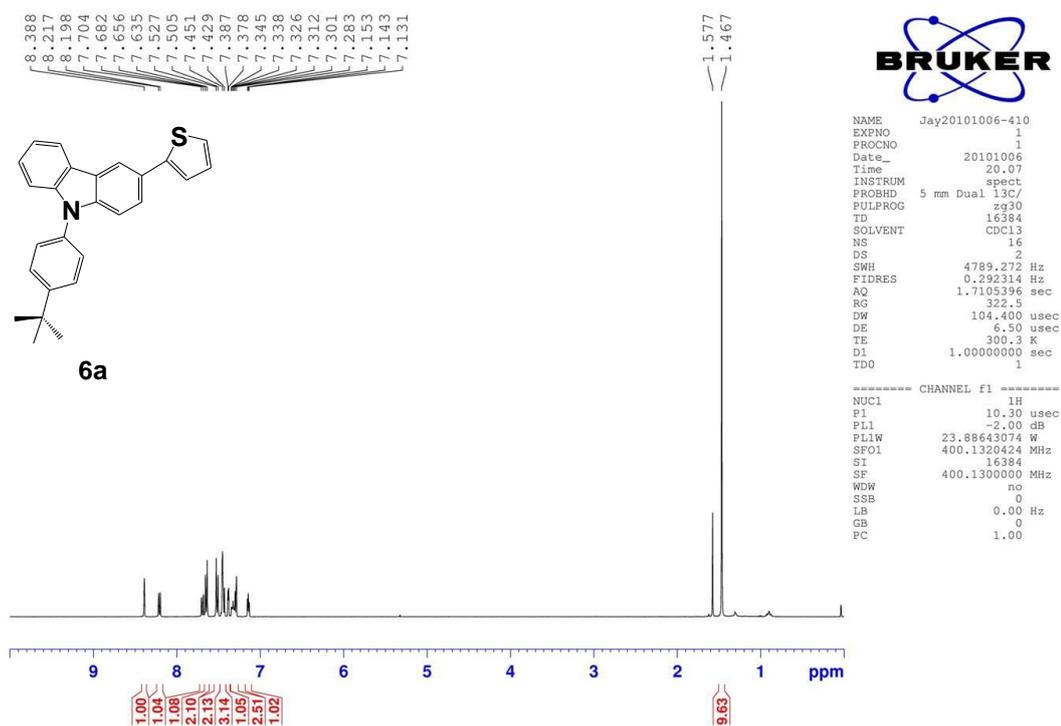
(附圖 5) 化合物 4b 之光譜圖；上圖為  $^1H$ ，下圖為  $^{13}C$



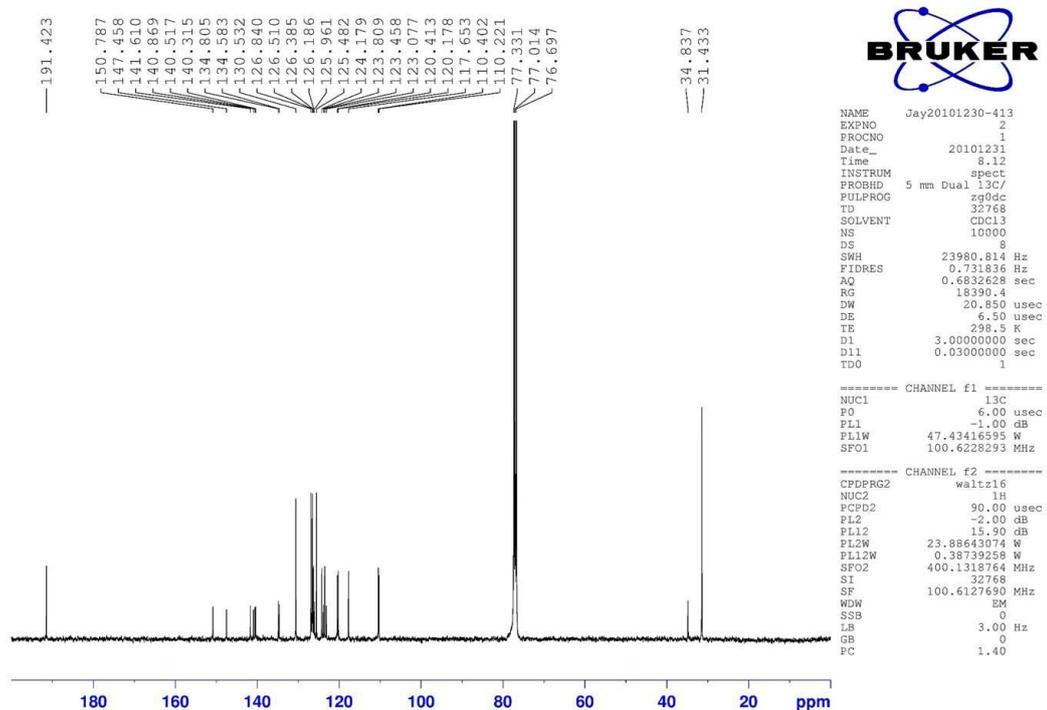
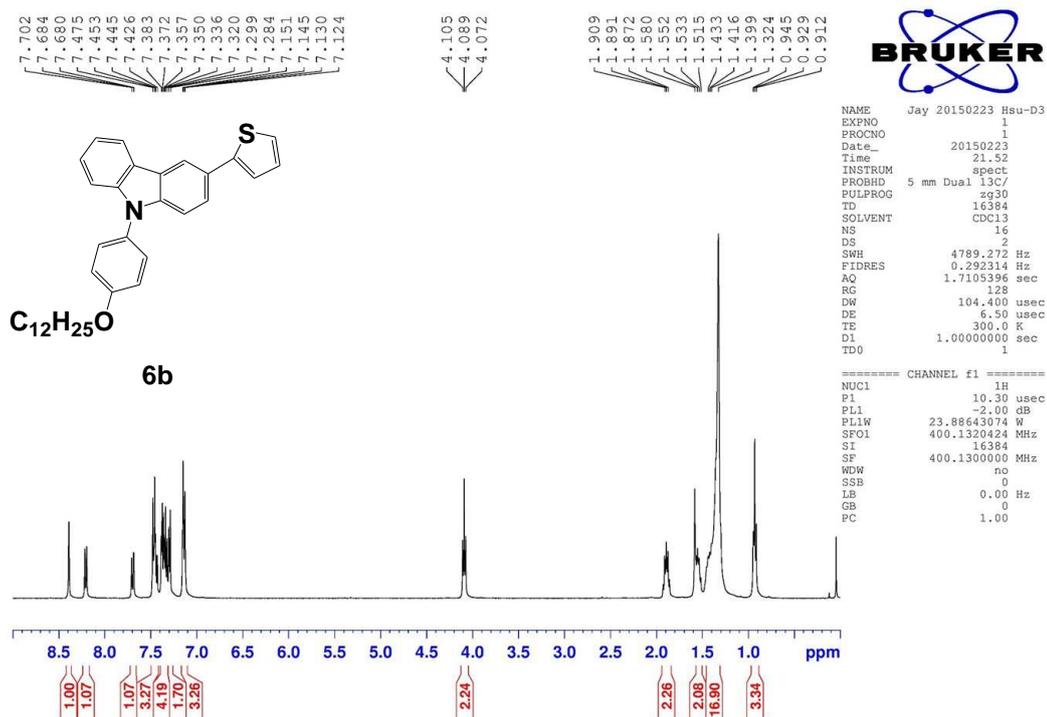
(附圖 6) 化合物 5a 之光譜圖；上圖為 <sup>1</sup>H，下圖為 <sup>13</sup>C



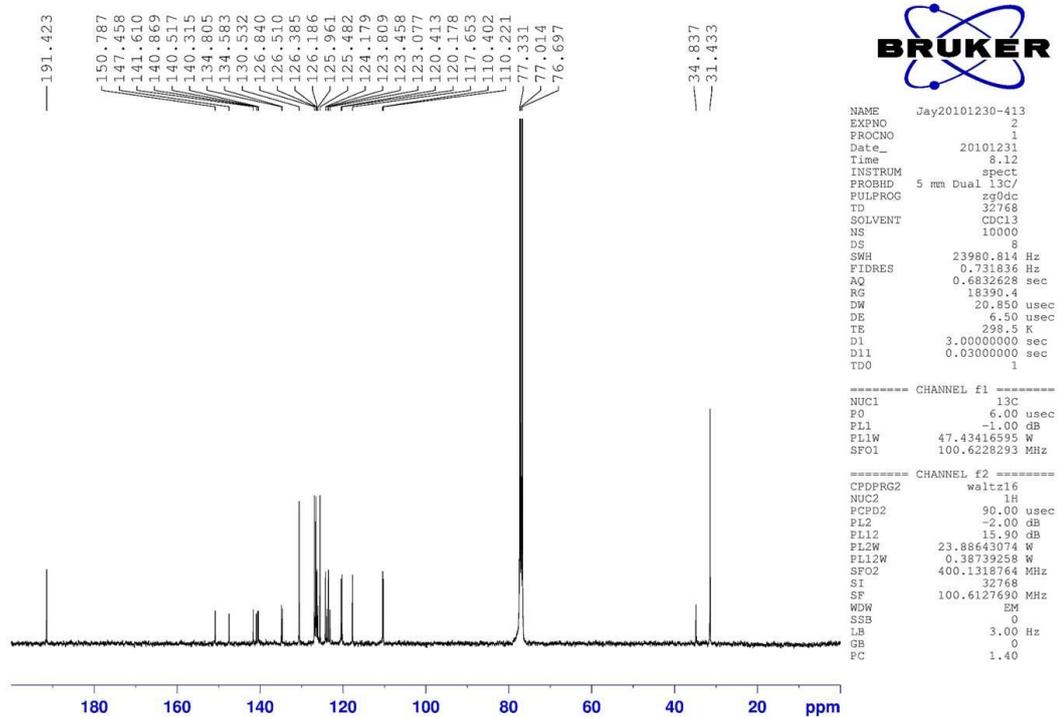
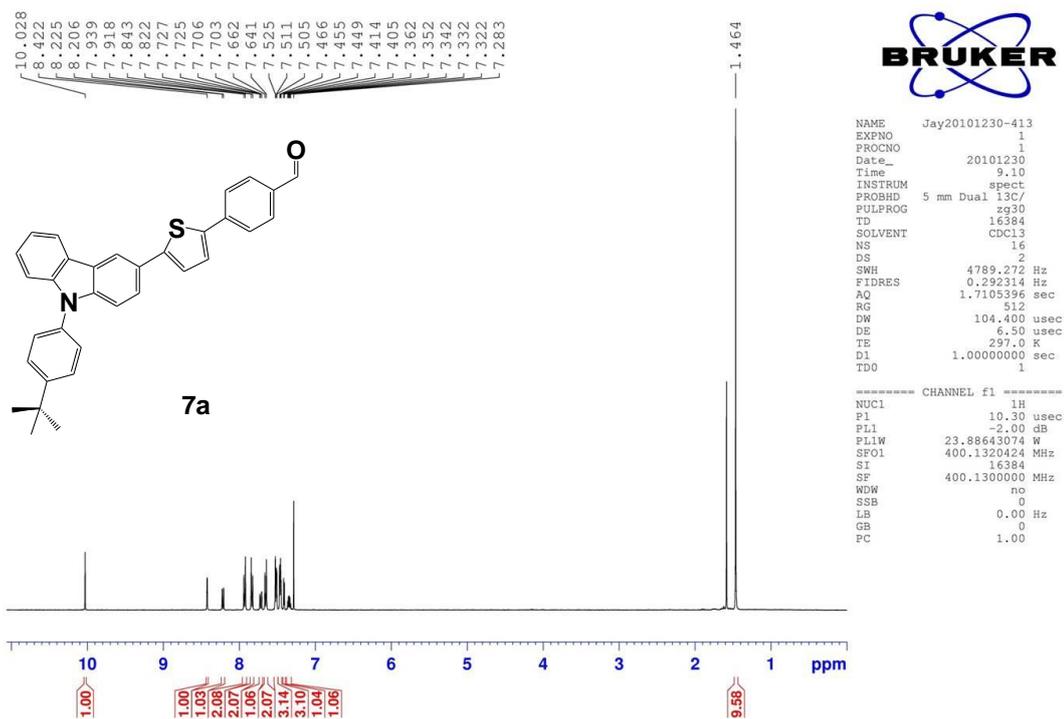
(附圖 7) 化合物 5b 之光譜圖；上圖為  $^1\text{H}$ ，下圖為  $^{13}\text{C}$



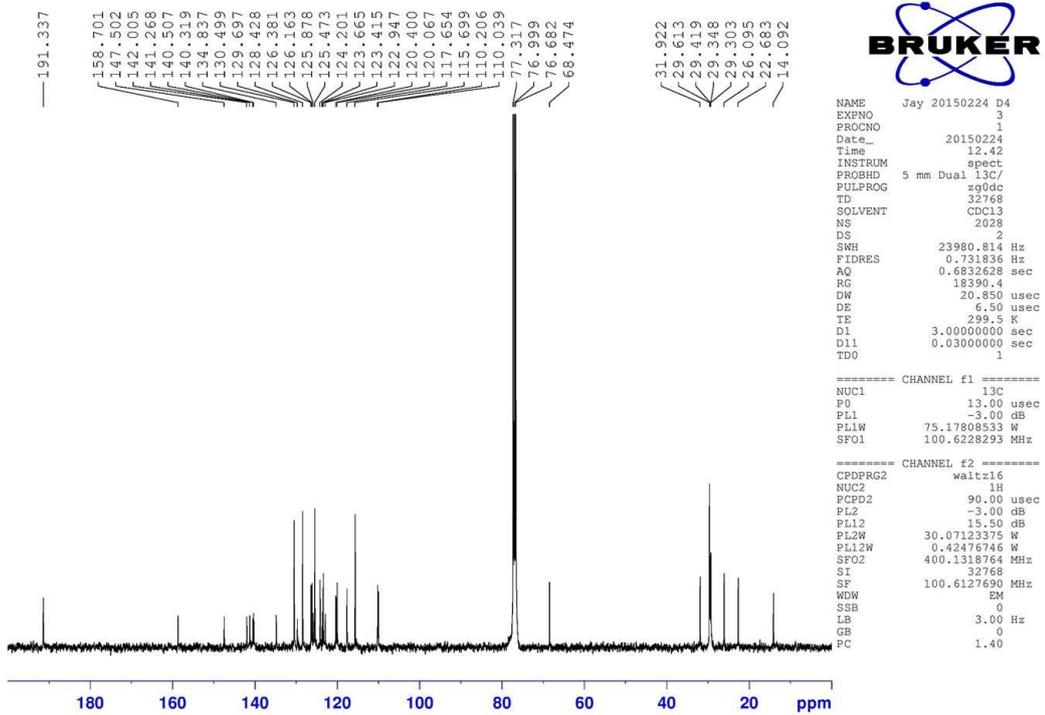
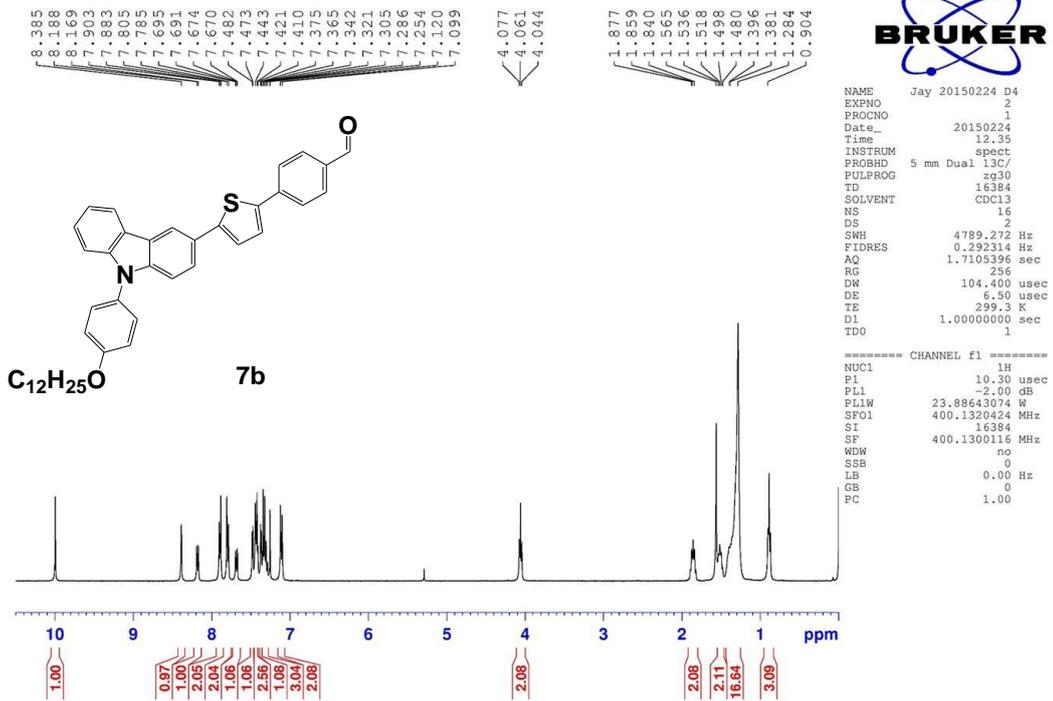
(附圖 8) 化合物 6a 之光譜圖；上圖為  $^1\text{H}$ ，下圖為  $^{13}\text{C}$



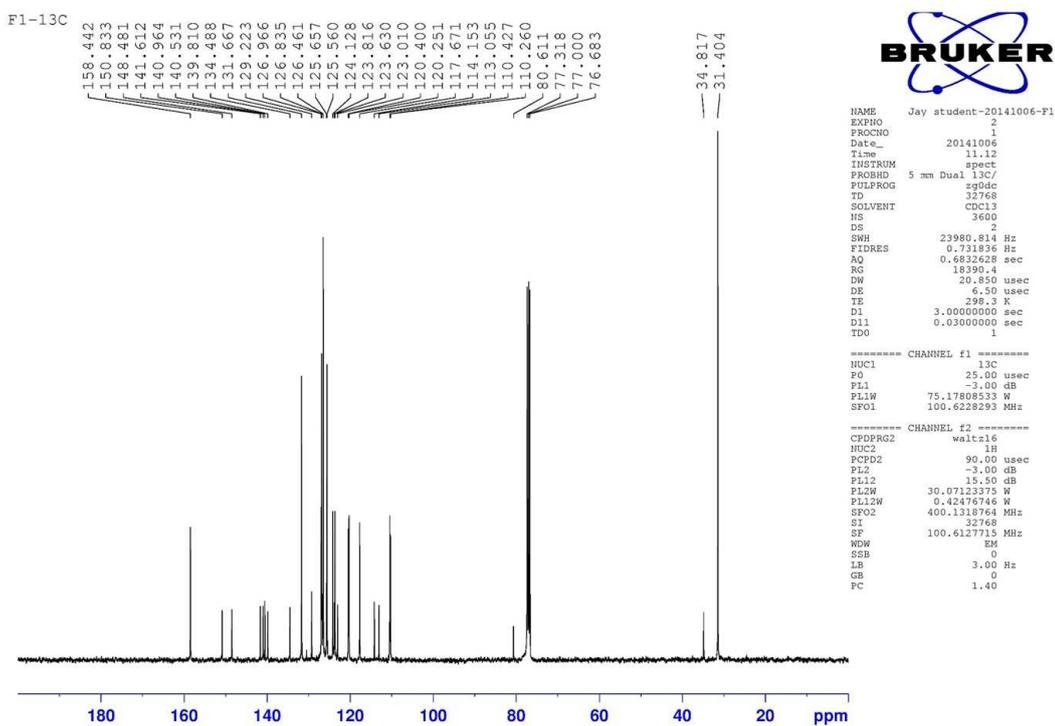
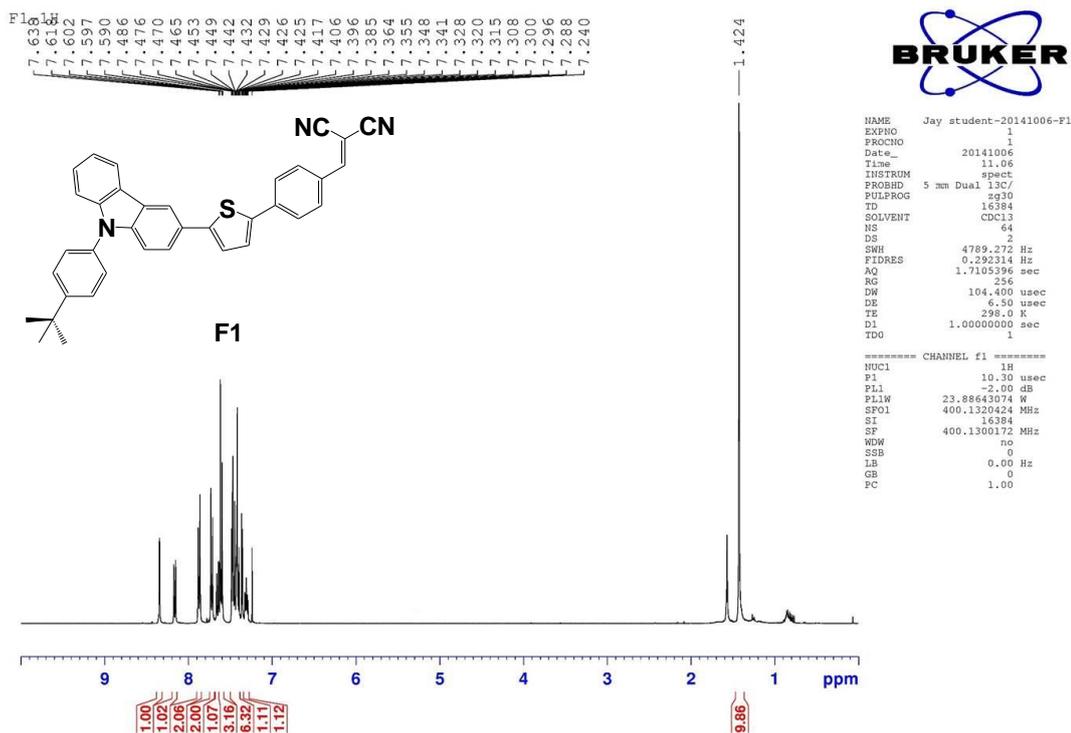
(附圖 9) 化合物 6b 之光譜圖；上圖為  $^1\text{H}$ ，下圖為  $^{13}\text{C}$



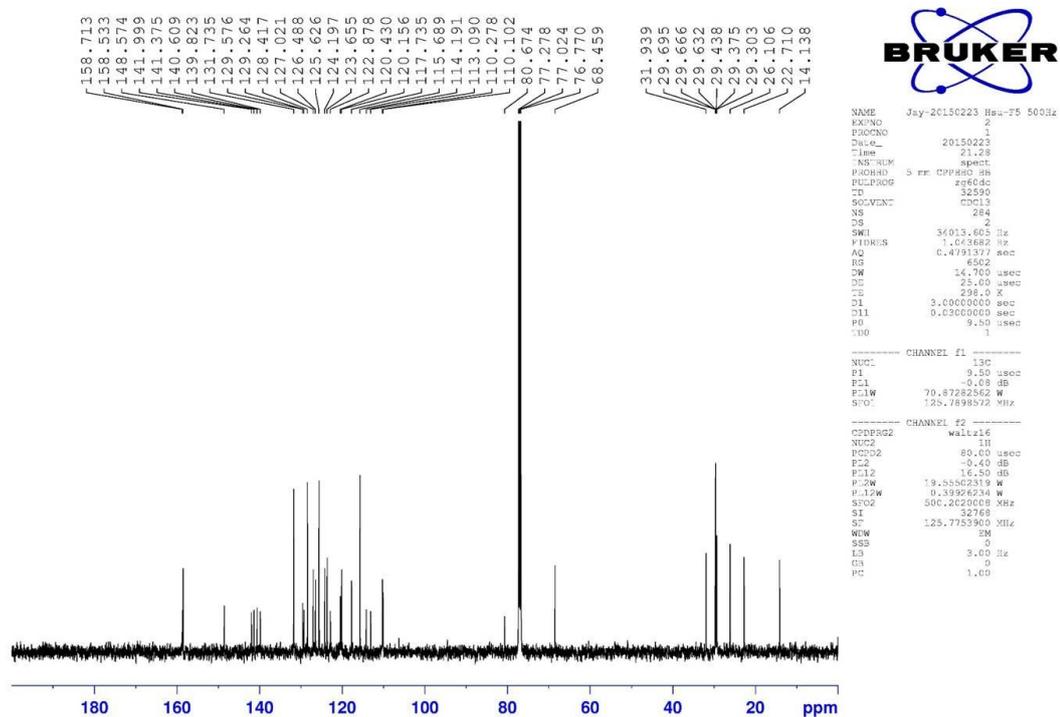
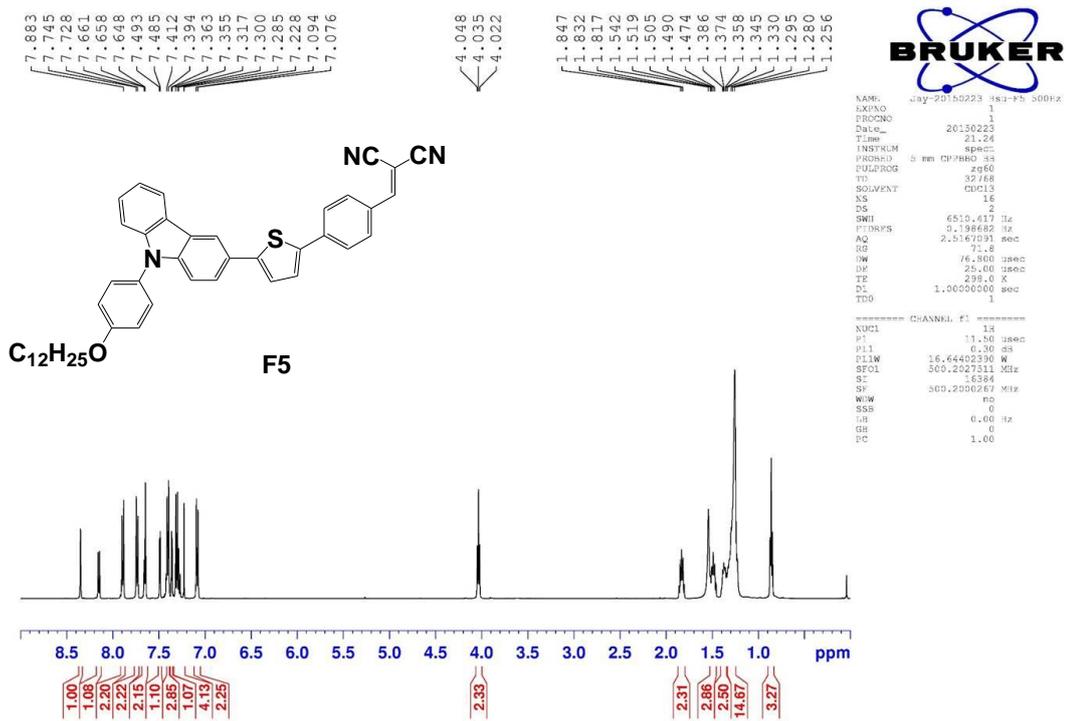
(附圖 10) 化合物 7a 之光譜圖；上圖為  $^1\text{H}$ ，下圖為  $^{13}\text{C}$



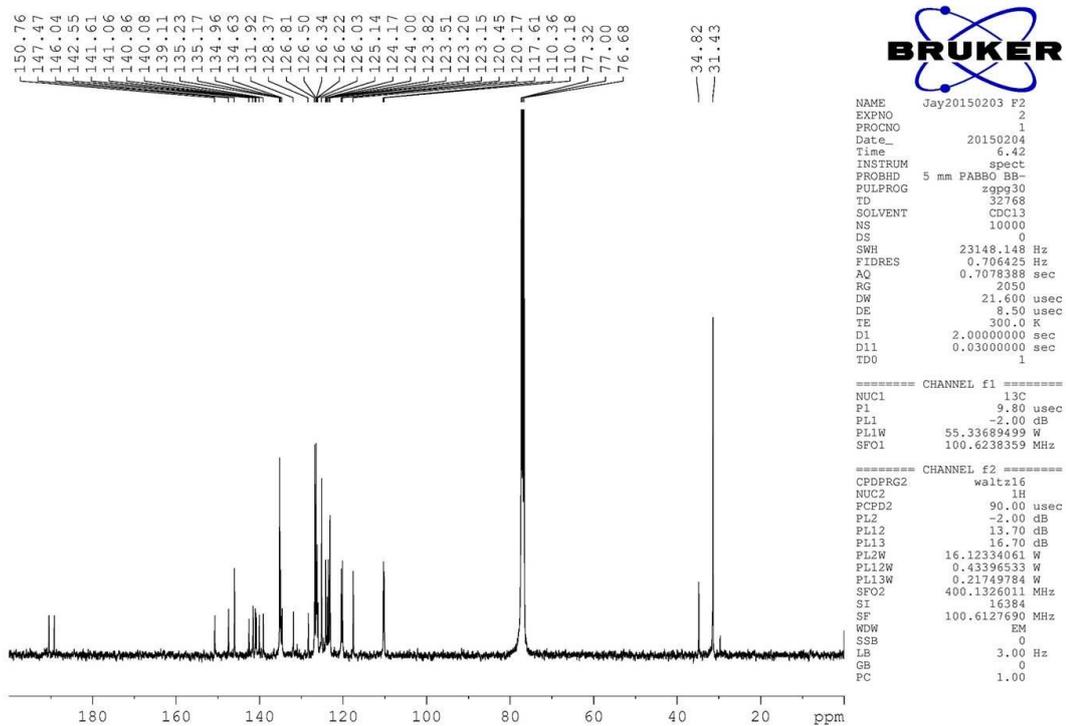
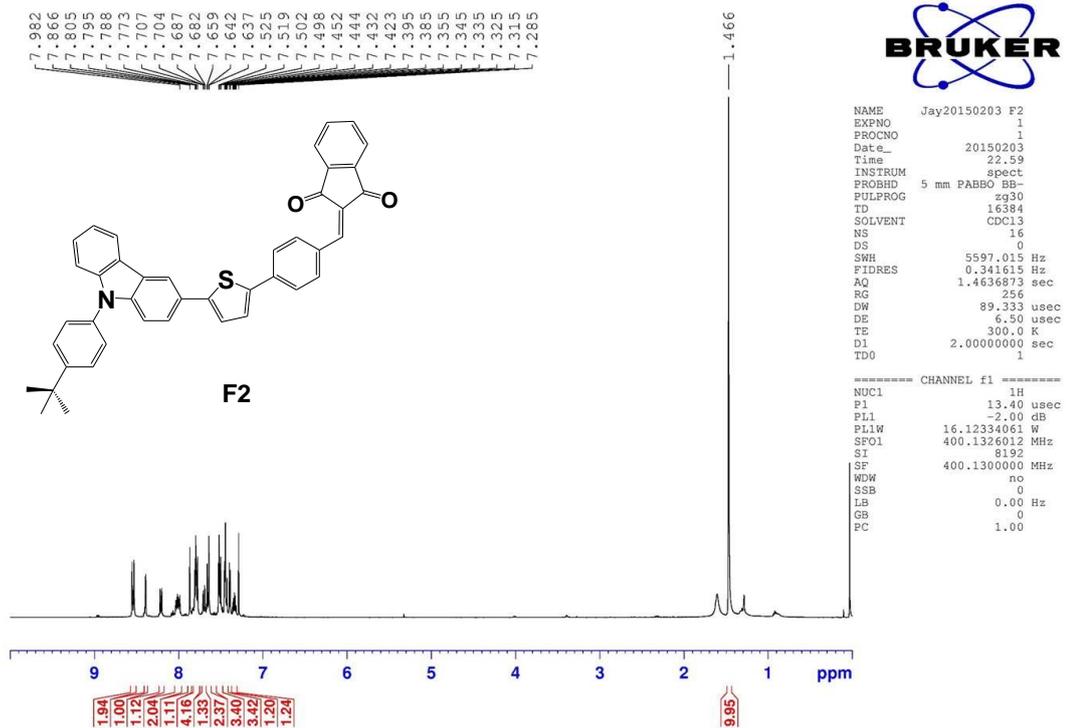
(附圖 11) 化合物 7b 之光譜圖；上圖為 <sup>1</sup>H，下圖為 <sup>13</sup>C



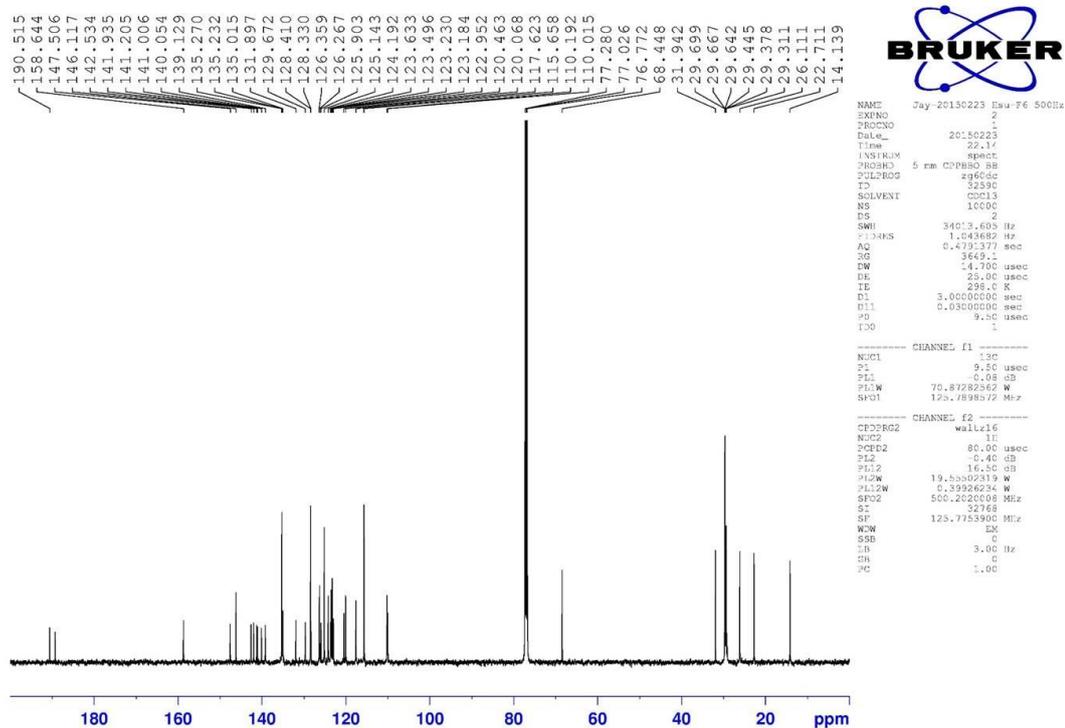
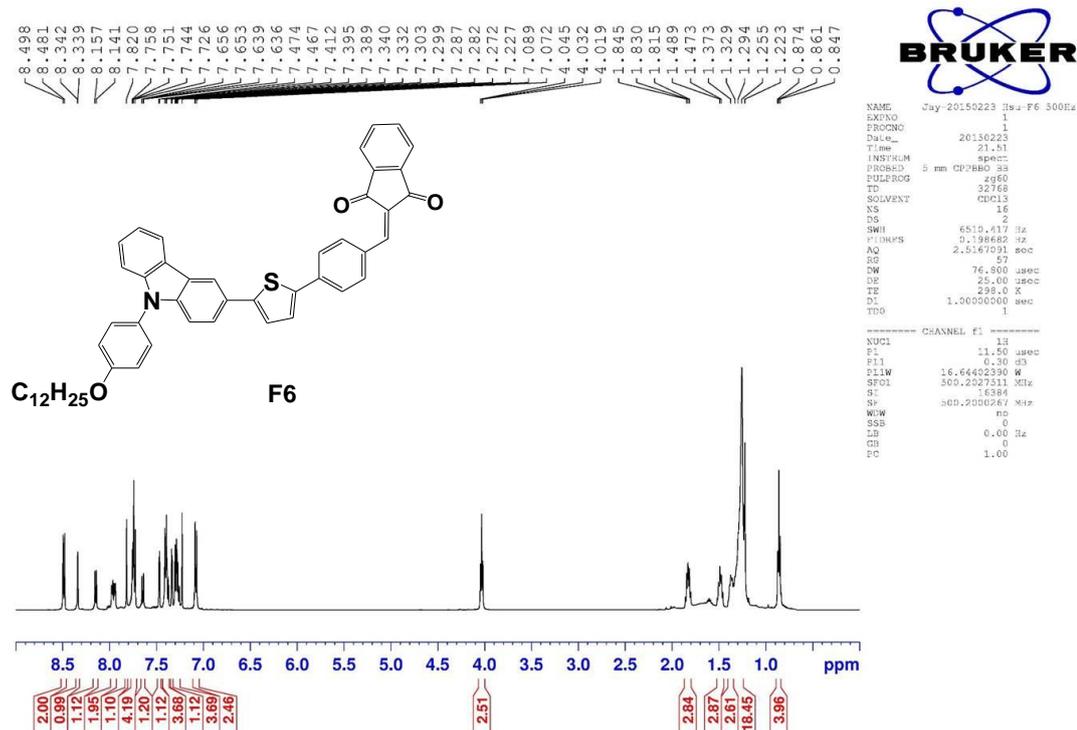
(附圖 12) 化合物 F1 之光譜圖；上圖為  $^1\text{H}$ ，下圖為  $^{13}\text{C}$



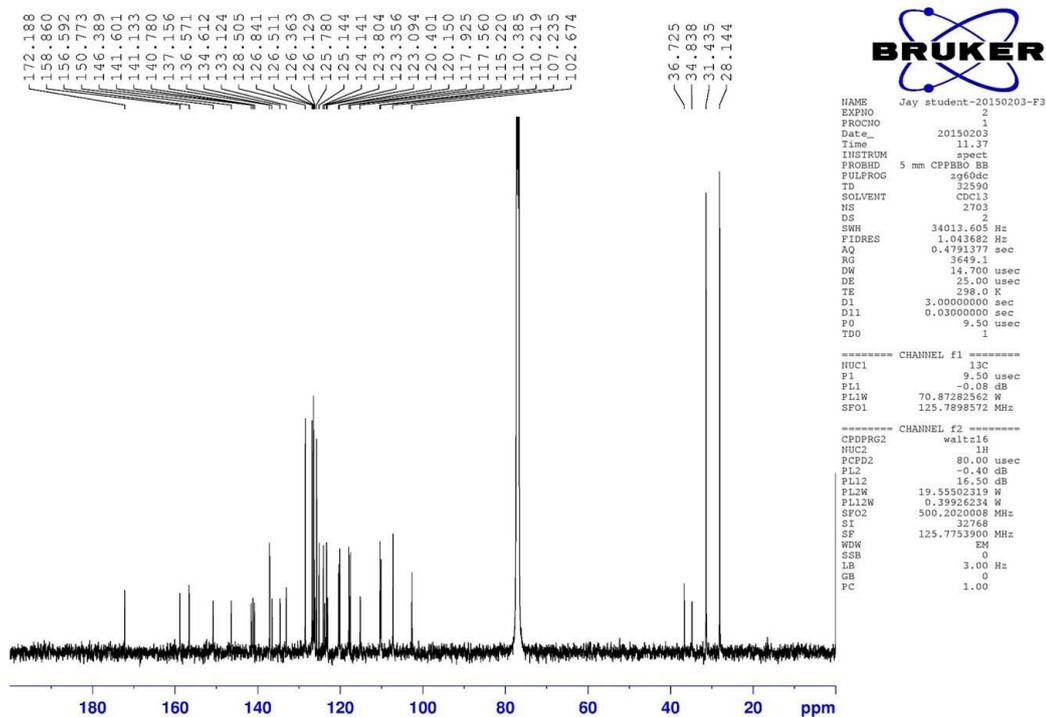
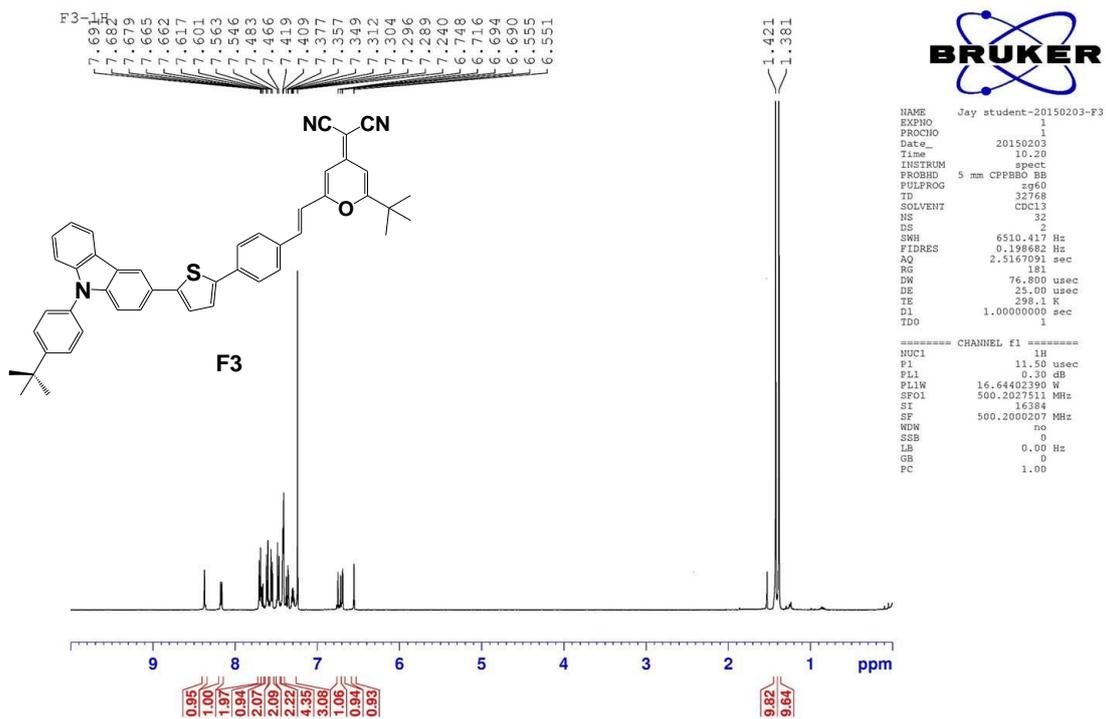
(附圖 13) 化合物 **F5** 之光譜圖；上圖為  $^1\text{H}$ ，下圖為  $^{13}\text{C}$



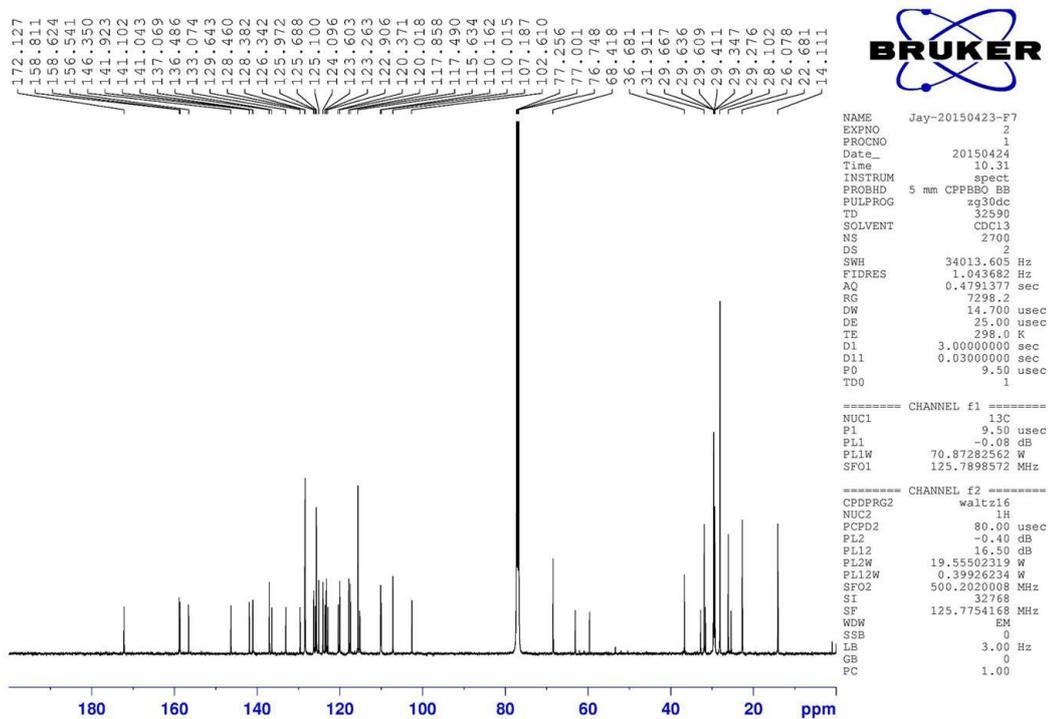
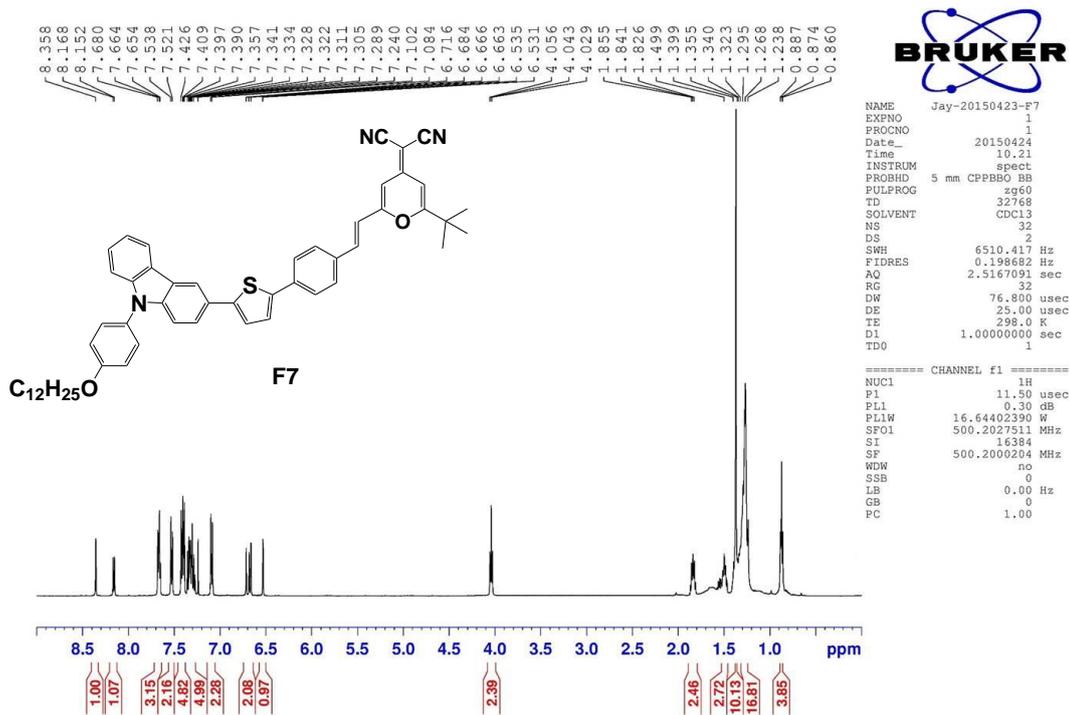
(附圖 14) 化合物 F2 之光譜圖；上圖為  $^1\text{H}$ ，下圖為  $^{13}\text{C}$



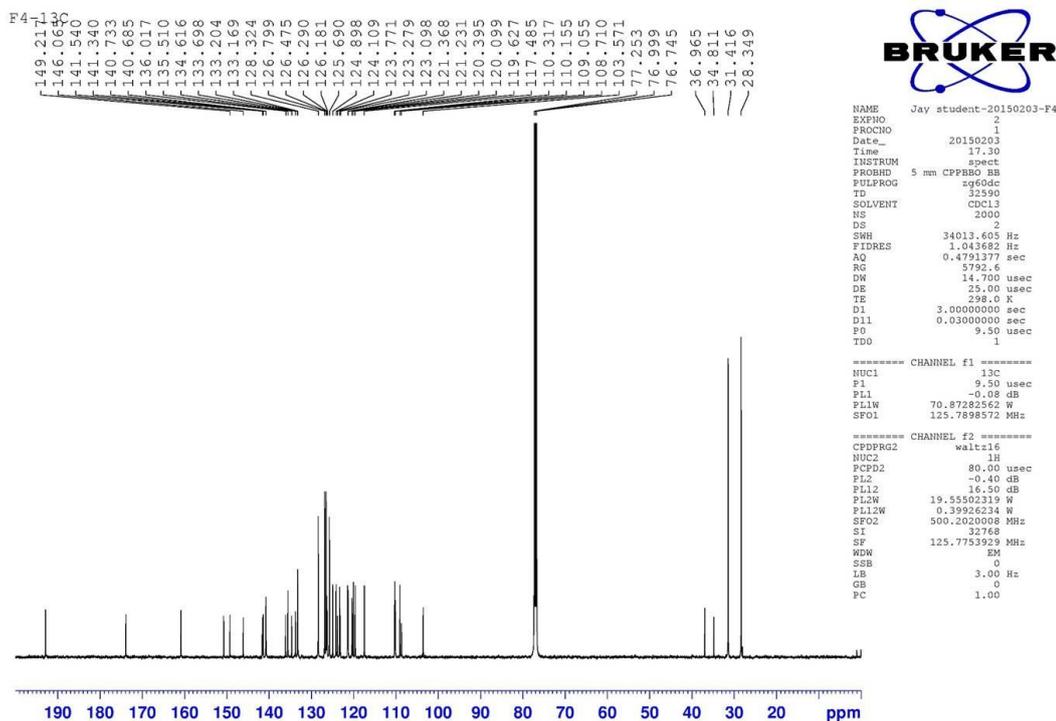
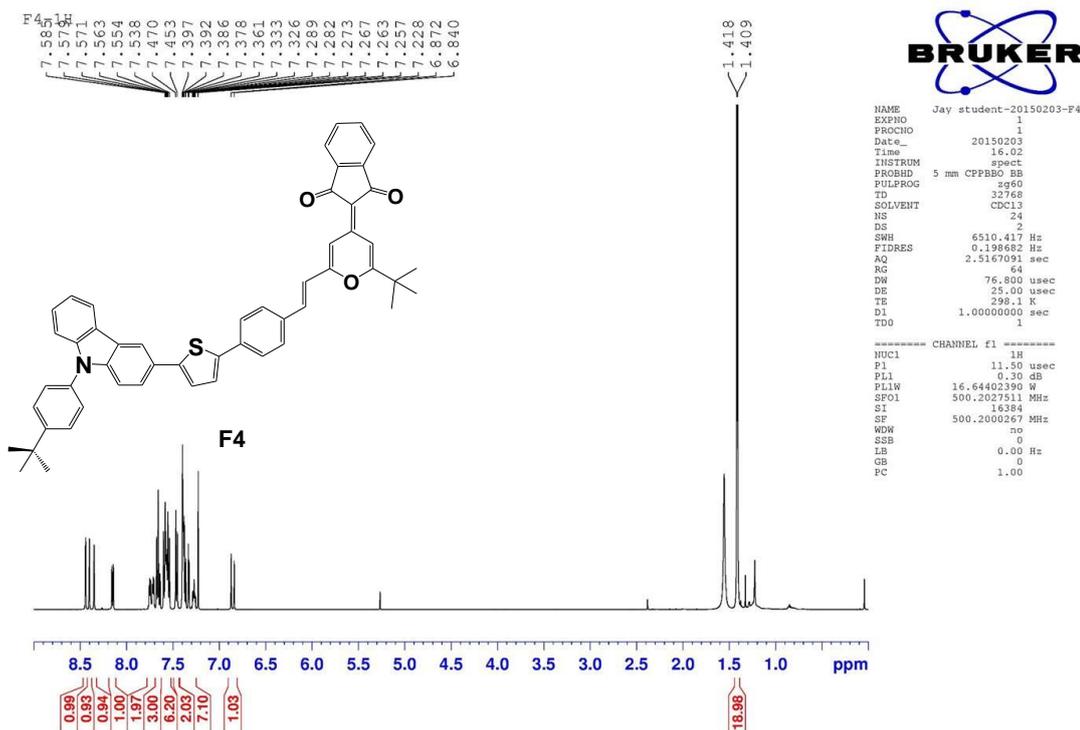
(附圖 15) 化合物 F6 之光譜圖；上圖為 <sup>1</sup>H，下圖為 <sup>13</sup>C



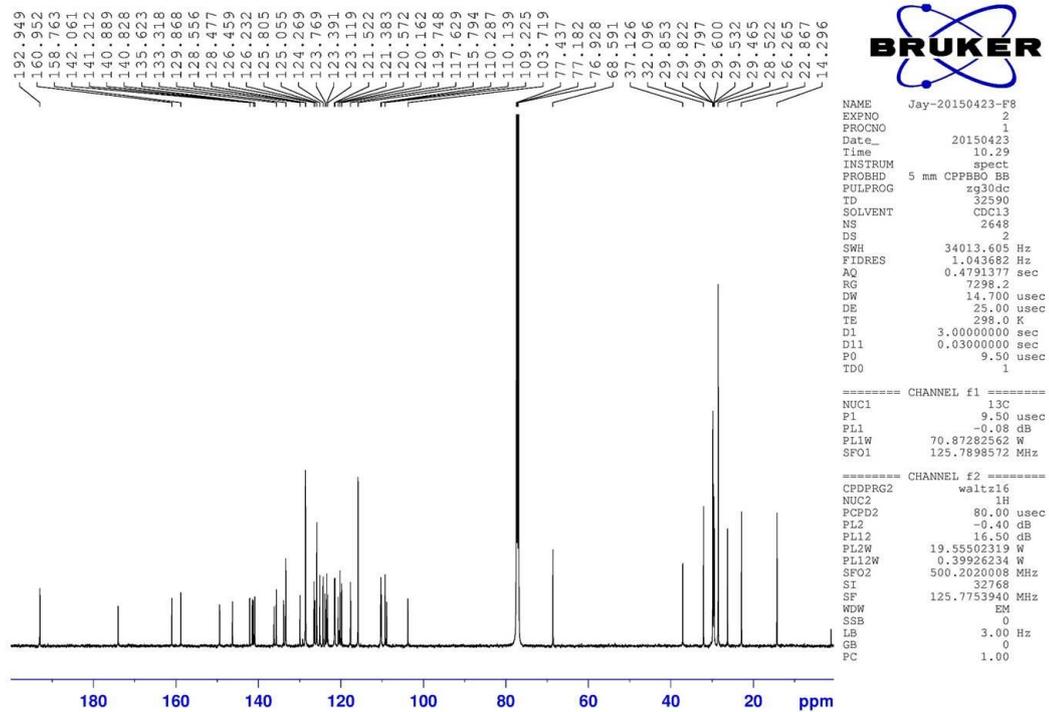
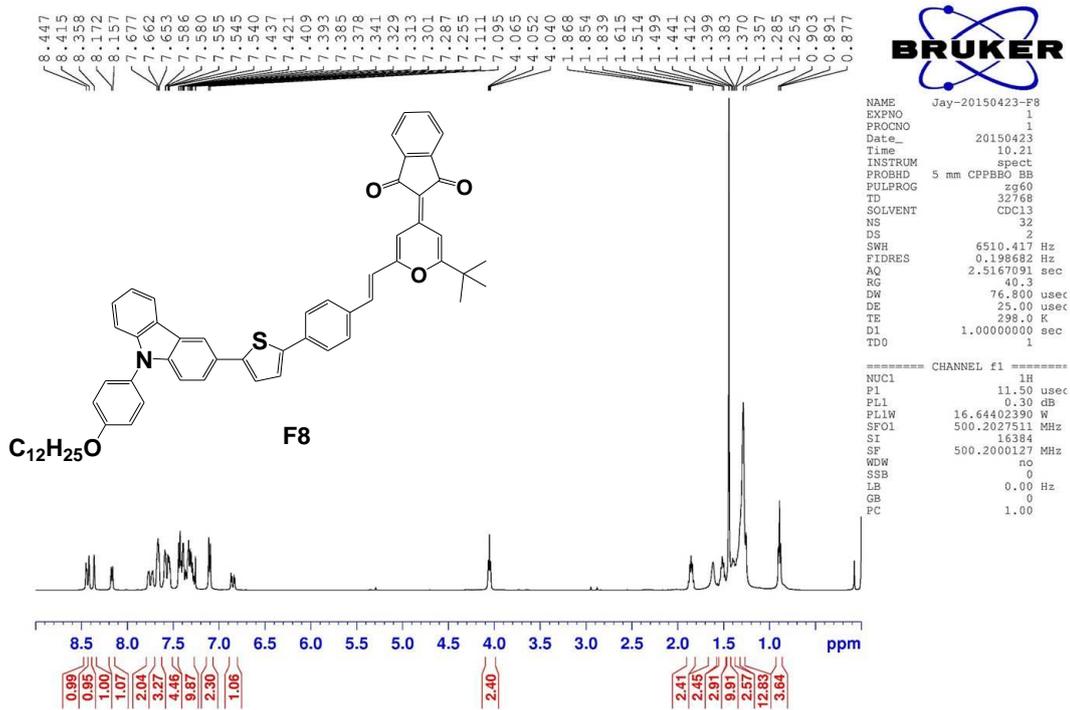
(附圖 16) 化合物 F3 之光譜圖；上圖為  $^1\text{H}$ ，下圖為  $^{13}\text{C}$



(附圖 17) 化合物 F7 之光譜圖；上圖為  $^1\text{H}$ ，下圖為  $^{13}\text{C}$



(附圖 18) 化合物 F4 之光譜圖；上圖為  $^1\text{H}$ ，下圖為  $^{13}\text{C}$



(附圖 19) 化合物 **F8** 之光譜圖；上圖為  $^1\text{H}$ ，下圖為  $^{13}\text{C}$