

國立清華大學 電機工程學系

實作專題研究成果摘要

Ultrafast Spectroscopy Analysis of
Novel Semiconductor Material

新穎半導體的超快光譜分析

專題領域：光電領域

組 別：A502

指導教授：楊尚達

組員姓名：魏毓徵

研究期間：113 年 7 月 1 日至 114 年 5 月 1 日止，共 10 個月

報告摘要

透過超快雷射的產生，瞬態吸收光譜(Transient Absorption Spectroscopy, TAS)得以成為具有皮秒(ps, 10^{-12} s)、飛秒(fs, 10^{-15} s)等級之超高時間解析度的分析工具，因此能夠有效地去觀察並分析樣品內的電子在不同能階之間的激發、躍遷以及能量衰減情形，這些幾乎是在一瞬間發生的動態行為。尤其能提供太陽能電池、有機半導體相關領域的材料一個光譜學的觀點去評估其發展及應用的潛力。

此專題內容便是透過能產生極短的脈衝的瞬態吸收光譜系統並搭配可見及近紅外的雙光譜儀，來觀察新穎有機太陽電池材料 PM6:CB16 的瞬態吸收光譜，並和其他種類的有機半導體材料的瞬態吸收光譜相互比較，並由此分析其特點以及發展優勢。

Abstract

Through the generation of ultrafast lasers, Transient Absorption Spectroscopy (TAS) has become an analytical technique with extremely high temporal resolution on the picosecond (ps, 10^{-12} s) and femtosecond (fs, 10^{-15} s) scales.. This allows for the effective observation and analysis of ultrafast dynamic processes such as electron excitation, transitions between energy levels, and energy relaxation within a sample—phenomena that occur almost instantaneously. TAS is especially valuable in providing spectroscopic insight into the potential development and application of materials in fields such as solar cells and organic semiconductors.

In this project, a transient absorption spectroscopy system capable of generating ultrashort laser pulses, combined with a dual-channel spectrometer covering both the visible and near-infrared regions, is employed to investigate the excited-state dynamics of the novel organic photovoltaic material PM6:CB16. Comparative analyses with other types of organic semiconductor materials are conducted to elucidate its spectroscopic features and evaluate its advantages and potential for future development.

1. 研究簡介 Introduction

1.1. 背景簡介

諸如太陽能發電的綠色能源在最近幾年蓬勃發展，在環保意識抬頭的今日逐漸進入學者與大眾的視野。其中有機太陽能電池因其潛在優勢而受到廣泛關注，這些優勢包括重量輕、薄膜具柔性、製造成本低、可調節色彩以及低毒性等。然而，要將太陽光收集下來並有效轉換為電能的過程確有不少的損耗，而當中最關鍵的因素便是整個光電轉換中涉及了太陽電池材料內部的能隙是否與太陽光子的能量相互匹配。也因此，製作太陽電池所需要的半導體材料內部載子流的動態行為以及粒子在能階間的躍遷、持續時間等便是相當重要的評估一個材料是否有成為太陽電池材料潛力的重要依據。對此，我們應該要有一個高時間解析度的量測工具來觀察這些幾乎是「瞬態」發生的過程。

1.2. 研究目的

從上方背景的敘述，我們可以運用瞬態吸收光譜的技術來觀測一種半導體材料內部的動態行為。在這個專題中，我使用實驗室中已經架設好的瞬態吸收光譜系統觀察了一種仍在發展中、尚未進入商業化階段的新穎光伏半導體材料:PM6:CB16。它屬於屬於典型的 Donor:Acceptor (施受體) 異質界面系統。其中 PM6 為高分子供體材料，具有良好的可見光吸收與載流子遷移率；CB16 則為新型非富勒烯受體 (non-fullerene acceptor, NFA)。除了量測樣品、了解瞬態吸收光譜系統的原理與操作外，還會嘗試分析此材料的光譜特性，並統整他和其他類似材料相比之下優勢為何。

1.3. 問題所在、解決方法及創新之處

由於這個樣品是非常新穎的，之前沒有光譜相關的量測結果，因此在分析與量測的部分會比較沒有一個標準；對此，我選擇和其他已經有量測結果的類似材料來相互比較他們之間的差別，並嘗試解讀不同波段之間的物理機制，讓這個材料的第一次量測可以更有架構，夠能從光譜中取得更多對於光伏材料相當重要的訊息。

此外，由於太陽光涵蓋的波段較長，對於量測光伏材料光譜架構必須能檢測到更寬的波長範圍，的此實驗採用了雙光譜儀的模式來進行，分別是可見光譜以及紅外光譜，來讓量測結果更具有參考性。

2. 實驗架構 Experimental Setup

瞬態吸收光譜(以下簡稱 TA)的量測主要仰賴 Probe 和 Pump 兩道不同的光束來進行。顧名思義，Pump 的功能為激發樣品，使材料內的粒子從激態激發而進入激發態，至於 Probe 的功能就像一根探針，能夠檢測樣品在特定時間的穿透率變化量，並進入光譜儀，呈現出我們所需要的光譜資訊。

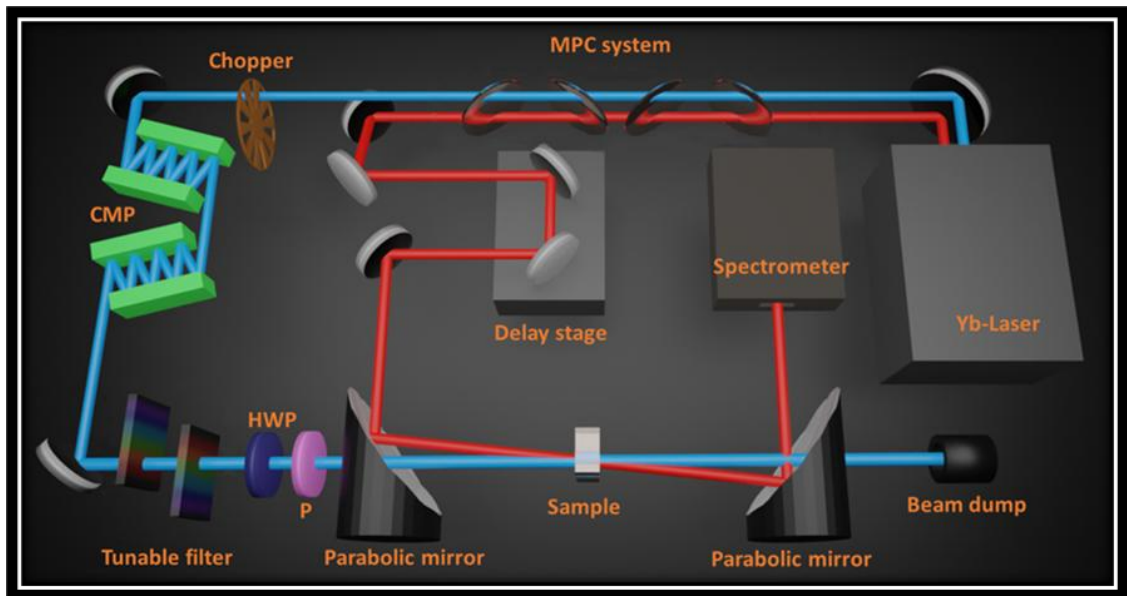


圖 1:TA 量測光路架設，紅線為 probe，藍線為 pump [1]

我們所需要的光譜資訊會隨著光纖(fiber)進入光譜儀(Spectrometer)被收集，在這次量測中採用的是雙光譜儀，即可見-近紅外光譜(VIS-NIR,400-1000 nm)以及近紅外光譜儀(NIR,1000-1400nm)。

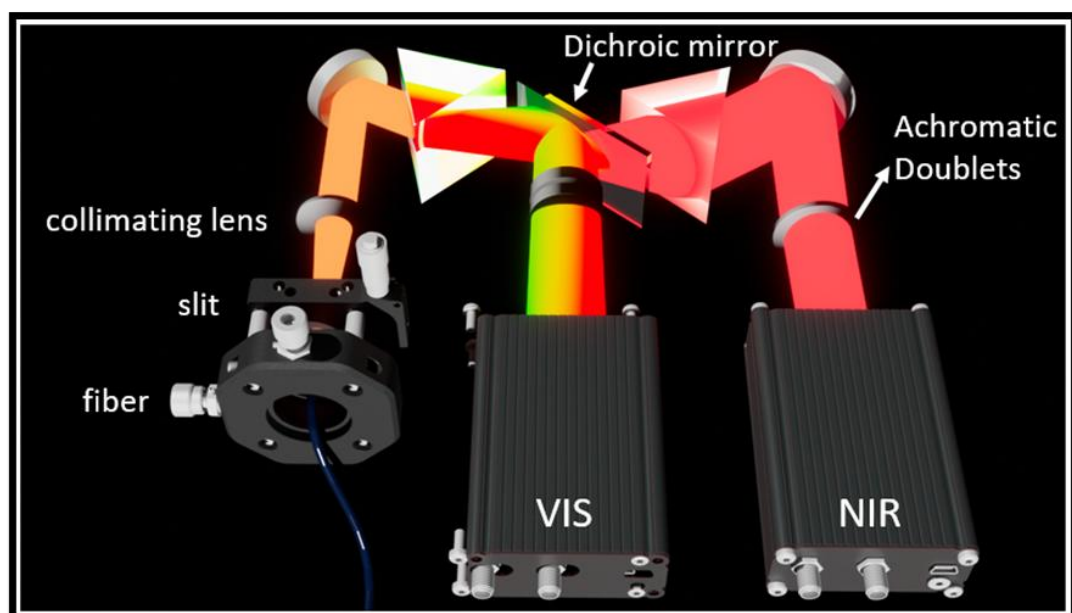


圖 2:雙光譜儀架構示意圖 [2]

3. 研究結果 Experimental Results

在這次實驗使用的 TA 的系統中，所量測到的是有無 pump 穿透率的變化量基於原穿透量的比例，表示成 $\frac{\Delta T}{T}$ ，這樣可以清楚呈現出 pump 的激發對於材料內部的影響。計算公式如下：

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{T_+ - T_-}{T_-}$$

T_+ : The spectra of the probe pulse **with** the pump pulse

T_- : The spectra of the probe pulse **without** the pump pulse

3.1. PM6:CB16 頻譜初步分析

圖 3 及圖 4 是光譜儀的原始數據繪製而成的 2-D 光譜，可以看出在不同的時間、不同的波長下材料對於光的穿透性變化量如何，幫助我們粗略地判斷出訊號的正負值與強弱分別出現在什麼波段。由圖 4 的小時間尺度的頻譜可以看出穿透率變化更劇烈的部分大多是發生在 1ps 以內，這點可以由色塊的明顯深淺變化看出。這給了我們一個分析瞬態吸收光譜的初步概念：PM6:CB16 材料內大多數的動態行為大多是在 1ps 的尺度內發生。

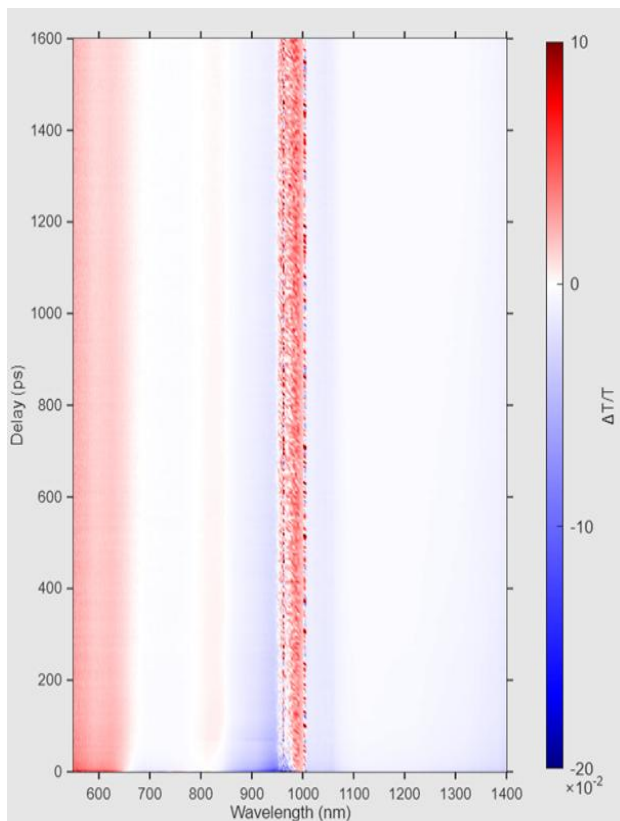


圖 3: 0-1600 ps 的瞬態吸收光譜

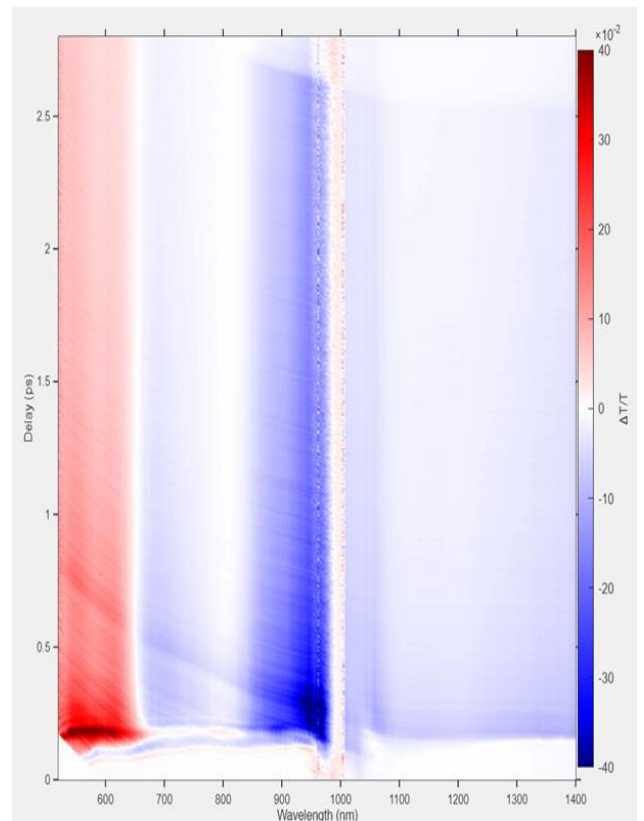


圖 4: 0-3 ps 的瞬態吸收光譜

3.2. PM6:CB16 頻譜之物理機制分析

我們可以將不同延遲時間下的頻譜各自畫出，並疊加在同一張圖上，如圖 5，來觀察訊號變化趨勢，並以此解讀不同頻段下的物理含意。由圖中可以看出同一個時間延遲，不同波長下可能出現正訊號與負訊號，各自揭示了材料中不同的動態行為。

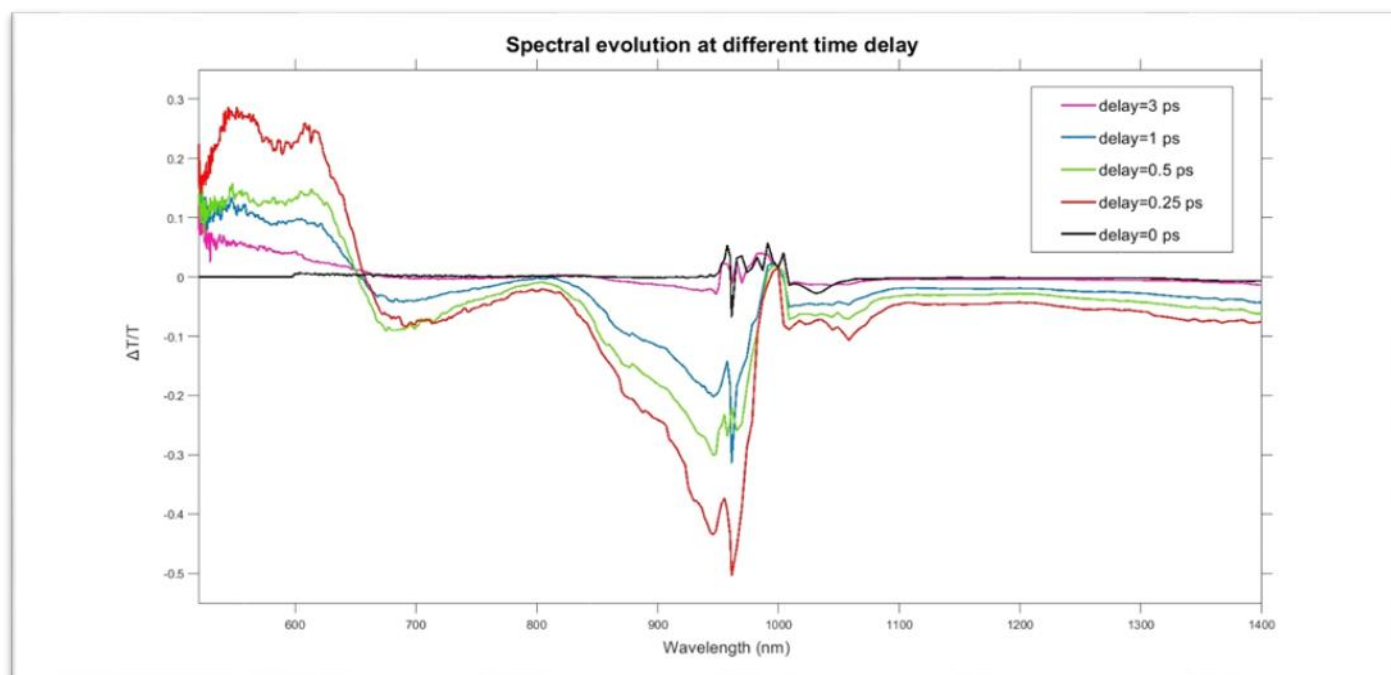


圖 5: PM6:CB16 不同時間下的瞬態吸收光譜 (0-3ps)

由於 pump 光激發範圍為 530-600nm，因此可以在頻譜最左端同一波段觀察到明顯的正訊號，這是由於 pump 的激發，材料內基態電子被移至激發態，導致材料吸收能力降低所造成的基態漂白(GSB)。

另外，從 700nm 到 1000nm 為負訊號，700nm 左右的波段訊號較弱而靠近 950nm 附近的波段訊號則明顯比較強。根據相關文獻[3]，如 PM6:CB16 這類型的混合膜(Donor : Acceptor blend film)材料光致發光量子產率 (PL quantum yield, PLQY) 非常低，難以滿足受激輻射(SE)的條件，因此 SE 的正訊號容易被同一波段的負訊號所覆蓋，因此出現了在 700nm 附近較弱的負訊號。

至於負訊號來源則多發生在 pump 的非激發波段，因為受到 probe 的激發，使得電子從激發態往更高能階激發而成為激子(excitons)、電荷轉移態(Charge-Transfer states, CT)等，此即光誘導吸收(PIA)。這會使得材料吸收變強，穿透變弱，導致負訊號的產生。出現在 850-1050nm 附近 NIR 波段的強烈負訊號值便是在 PIA 的機制下產生，且在材料被 pump 激發後 0.25 ps 左右就出現顯著峰值，推測是由於 S1 能階產生單線態激子(singlet exciton)所致。

3.3. PM6 純薄膜與 PM6:CB16 混合膜之比較分析

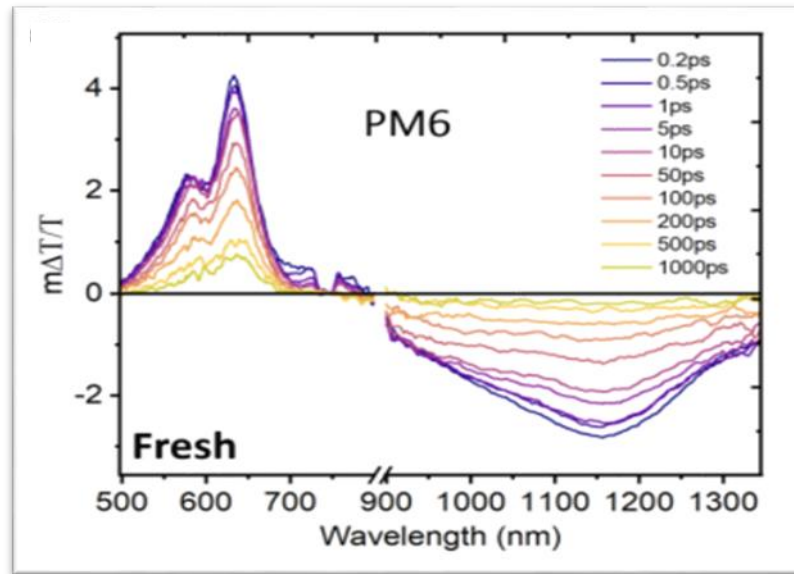


圖 6:PM6 的純薄膜吸收光譜[4]

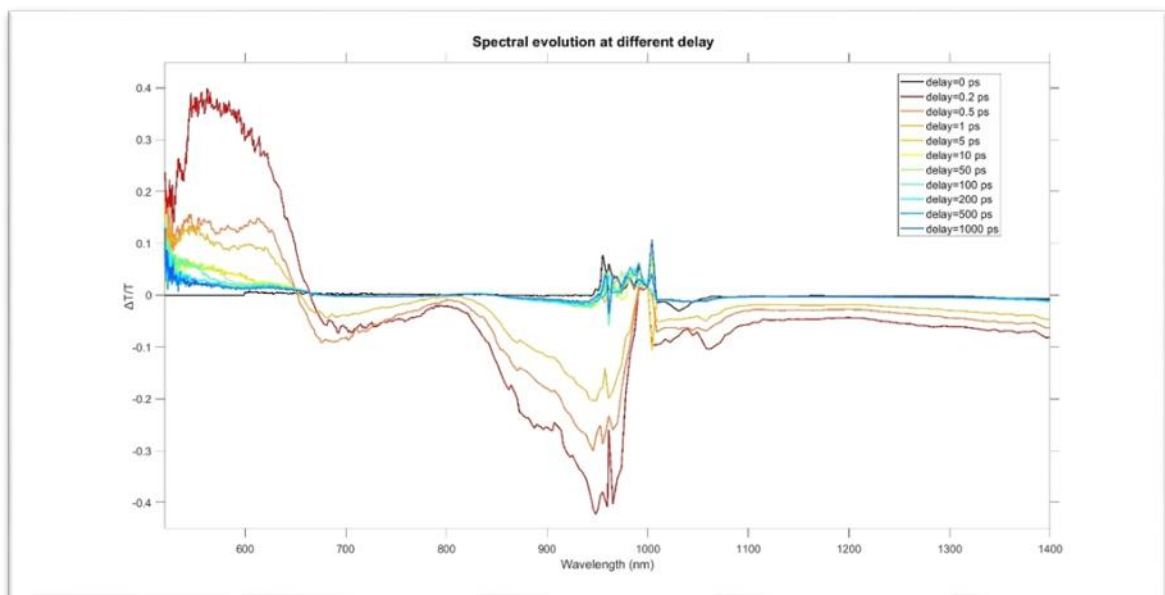


圖 7: PM6:CB16 不同時間下的瞬態吸收光譜 (0-1000ps)

如圖 6，這是 PM6 在不與其他材料混合下所量得的 TA 數據，稱為 PM6 的純薄膜，若將其與我們量測的 PM6:CB16 的 TA 相互比較，可以得知 CB16 這個非富勒烯受體對於整個材料的特性有甚麼影響。比較圖 6 和圖 7 的 GSB(530-600nm) 以及 PIA(850-1050nm) 波段，可以明顯發現 PM6 純薄膜的訊號衰減是相對緩和且平均的，在延遲為 1ns 下依舊有些訊號能被觀察到。而 PM6:CB16 的混合膜在 5ps 左右便已經幾乎完全和尚未被激發的頻譜(delay=0)重疊。這個發現可以很好的去解釋 Donor:Acceptor 混合膜材料的運作機制。在 PM6 的純薄膜之下，此材料只有

Donor，缺乏 Acceptor，在電子單獨被激發後，激子沒有辦法迅速找到可以釋放能量的地方，只能在弛豫時間內緩慢復合回到基態，導致了 TA 訊號的衰減的速度非常緩慢，甚至到了 ns 等級。但在 PM6:CB16 混合膜中，Donor 和 Acceptor 被摻雜混合，代表材料在被激發成為激子後可以迅速擴散到 Donor:Acceptor 介面並產生電荷轉移，產生自由電洞與電子，導致激子迅速消失，伴隨著約 3ps 內 TA 訊號的快速衰減，藉由比較兩者的 TA 頻譜不僅驗證了混合膜材料所帶來的效益，也讓我們能更清楚檢視有機光伏材料內部的物理機制與大概的時間尺度。

3.4. PM6:Y6 與 PM6:CB16 之比較分析

PM6:Y6 是高效率有機太陽能電池中廣泛應用的 Donor:Acceptor 材料組合，具有優異的光吸收與電荷分離能力。從相關文獻[5]中我們可以得知其激子的平均衰減時間常數(τ_A)約為 6ps，但此衰減常數並非單一動態行為，而是同時取決於電荷轉移以及激子擴散兩個過程。通常在樣品激發後，在 0.5ps 內就會產生電荷轉移的現象，因此衰減常數更大程度是由激子擴散到 Donor:Acceptor 介面的速率主導。

在已知 PM6:Y6 的激子平均衰減時間常數為 6ps 的前提下，我們可以將量測到的 PM6:CB16 的 TA 數據進行擬合，來找出 PM6:CB16 的平均衰減時間常數，藉此比較 PM6:Y6 及 PM6:CB16 兩種混合材料在同一種 Donor (PM6)，不同 Acceptor (Y6 v.s. CB16) 的情況下何者具有比較快的激子擴散速率。

根據相關文獻[6]，TA 訊號的衰減擬合通常會使用兩個指數函數的總和來表示。使用 Matlab 擬合之模型(見下式)與結果(圖 12)如下。

$$y(t) = A_1 e^{-\frac{(t-t_0)}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{(t-t_0)}{\tau_2}} + C$$

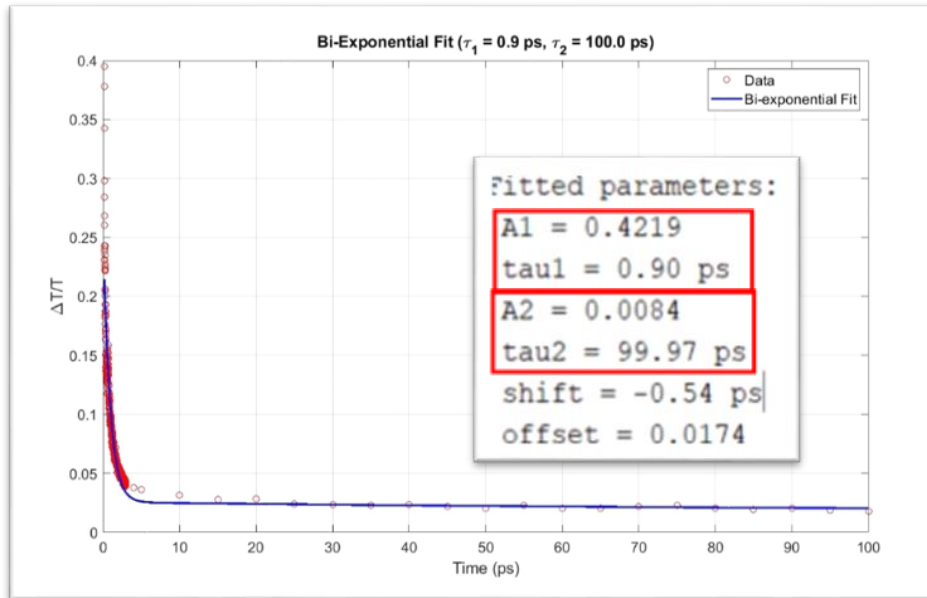


圖 8:根據 600nm 處的 TA 進行擬合之圖形與數值結果。紅點為 TA 數據點，藍線為擬合曲線。

接著再根據振幅加權平均壽命的計算公式(如下式)[7]，我們可以得到 PM6:CB16 的平均衰減時間常數為 2.834ps。

$$\tau_A = \frac{A_1\tau_1 + A_2\tau_2}{A_1 + A_2} = \frac{0.4219 \times 0.9 + 0.0084 \times 99.97}{0.4219 + 0.0084} = 2.834 \text{ ps}$$

到此，由於平均衰減時間常數是由激子擴散速率主導，因此我們可以得知 PM:CB16 的內部激子擴散到介面的速率是要比 PM6:Y6($\tau_A = 6\text{ps}$)來的更快，這對於有機太陽電池材料而言，是能夠提升轉換效率的一大優勢。

4. 結論 Conclusion

透過可見-近紅外瞬態吸收光譜的系統，並搭配相關文獻的研究，我們對於這個新穎材料 PM6:CB16 的性質與內部的超快動態行為有了初步的了解，並能從光伏材料的角度來評估他的潛力與優勢。它的對光的反應相當迅速，對太陽光的主要頻段皆能有相對應的吸收與反應，且材料本身的混合膜特性能有效提升激子的擴散速率，進一步促進電荷轉移，甚至勝過主流的有機太陽電池材料，相當具有發展潛力。

5. 參考文獻 Reference

- [1-2] Resource from Wei-Zong Feng, Ultrafast Photonics Lab
- [3] Yasunari Tamai, Yasuhiro Murata, Shin-ichiro Natsuda and Yuji Sakamoto, “How to Interpret Transient Absorption Data?: An Overview of Case Studies for Application to Organic Solar Cells”, *Advanced Energy Materials*, Vol.14(7), 2024
- [4] Keren Ai, “Photochemical Stability of Polymer Donors: PM6 and PTQ10”, A thesis from Department of Physics, Imperial College London, September 2022
- [5-7] Saied Md Pratik, Grit Kupgan, Jean-Luc Brédas and Veaceslav Coropceanu, “Analysis of the charge generation and recombination processes in the PM6:Y6 organic solar cell”, *Energy Environ. Sci.*, 2025, 18, 841

6. 心得感想 Review and reflections

一開始會想接觸光電領域的專題其實並不是對這方面特別有興趣，而是偶然被楊尚達教授電磁學課堂上清晰易懂的教學所吸引，因而選擇楊教授作為我的專題指導教授。然而，當開始正式進入專題課程，我對於光電領域的好奇與興趣才慢慢被激發。第一個學期以建立相關背景知識為主，看似簡單的定理或名詞在與教授報告對談的過程中才逐漸發現其背後的奧妙之處，雖然對於光電領域相當陌生的我花了不少時間在蒐集資料與釐清觀念，但過程卻相當充實。第二個學期開始有實作部分，從光學桌及光學儀器的使用，儀器的控制，Matlab的語法，讓原先幾乎浸潤在理論中的我開始能夠將知識與實務接軌，將學習到的理論付諸實行，並順利完成專題。

雖然一整年專題進行過程並非一帆風順，但不論是教授、超快光電實驗室的學長姐們、以及一起和我進行專題兩位同梯(雖然專題題目不一樣)都很樂意伸出援手，提供許多資源讓我參考與學習，在遇到困難時也不厭其煩幫我排解，非常謝謝所有人的熱心協助，讓我這個光電領域的初學者可以對這個領域開始燃起一點熱情。