

國立交通大學

光電工程學系 顯示科技研究所

碩士論文

高效率透明有機太陽能電池探討及其應用

Highly efficient semi-transparent polymer solar cells



研究生：陳煒棋

指導教授：陳方中 博士

中華民國九十七年六月

高效率透明有機太陽能電池探討及其應用

Highly efficient semi-transparent polymer solar cells

研究生： 陳煒棋

Student : Wei-Chi Chen

指導教授： 陳方中 博士

Advisor : Dr. Fang-Chung Chen

國立交通大學

電機學院顯示科技研究所碩士班

碩士論文

A thesis

Submitted to Display Institute

College of Electrical and Computer Engineering

National Chiao Tung University

In Partial Fulfillment of the Requirements

For the Degree of Master

In

Display Institute

June 2008

HsinChu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年六月

高效率透明有機太陽能電池探討及其應用


碩士研究生：陳煒棋

指導教授：陳方中 博士

國立交通大學

顯示科技研究所

中文摘要



本論文嘗試用多層結構製作透明有機太陽能電池的陰極，利用了 LiF(氟化鋰)/Al(鋁)/Ag(銀)實現了高穿透性的多層導電陰極結構，可以達到 50% 以上的可見光透光性，並且元件的效率可以達到開路電壓為 0.59 V，短路電流密度為 6.97 mA/cm²，填充因子可達 0.59，而功率轉換效率可以達到 2.44 %。此外，我們嘗試在此透明元件之後疊上一個標準元件，利用吸收前面透明元件穿透之後剩餘的光，將入射光達到最大吸收應用，將兩個元件串聯或並聯連接，可以得到較高的開路電壓，或是較大的短路電流密度，並且提昇元件的整體功率轉換效率達到約 3.1%。

Highly efficient semi-transparent polymer solar cells

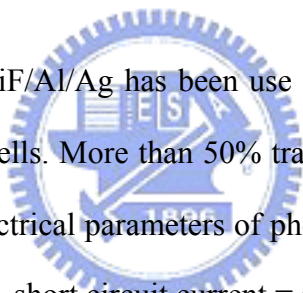
Student : Wei-Chi Chen

Advisor : Dr. Fang-Chung Chen

Department of Photonic and Display Institute

National Chiao Tung University

Abstract



A multi-layer structure LiF/Al/Ag has been use as the semi-transparent cathode of transparent polymer solar cells. More than 50% transmittance in the visible region has high conductivity. The electrical parameters of photovoltaic device are reached to open circuit voltage = 0.59 V 、 short circuit current = 6.97 mA/cm² 、 fill factor = 0.59 and power conversion efficiency = 2.44 % , respectively. Furthermore, a standard device piled behind the transparent device absorbed the rest of illuminated light through transparent device. Two devices was connected by either series or parallel to gain higher open circuit voltage or larger short circuit current. An enhanced power conversion efficiency of 3.1 % can be achieved.

誌謝

時光飛逝，兩年的研究生生活即將要告一段落，這兩年來要感謝陳方中老師的教誨，不論是在實驗上提供我們良好的研究環境，或是私底下的指導和關懷都讓我倍感溫馨。

在實驗室兩年的生活，很感謝文奎、喬舜、志力學長的指導與照顧，也很感謝祖榮學長在碩一時，指導我實驗上的疑問以及數據分析處理，幫助我釐清許多實驗的疑問還有原理。特別要感謝上傑學長指導我管理手套箱的相關事宜，在我碩二期間指導我碩士論文的完成，私底下也給我很多安慰和鼓勵。

感謝上屆學長姐，泰元、映頻、紓婷、尹婷、浩偉，讓我熟悉實驗流程以及環境，也謝謝義凱學長在我碩一期間給我很多教導，讓我了解有機太陽能原理，以及學習到許多實驗技巧還有觀念。

謝謝同屆夥伴，昱仁、永軒、政豪、呈祥、信展，多虧有你們的陪伴以及關心，讓我隨時都擁有一個愉快的心情，不論是在實驗上遇到困難或是生活上有任何問題，都很謝謝你們的幫助，讓我這兩年的研究生涯有很好的研究環境以及生活樂趣。希望未來各位都能找到自己的人生方向，擁有美好的生活。

此外也謝謝碩一學弟，威寬、佳霖、洪毅、文哲、冠霖、炳瑞，在碩二階段多虧有你們負擔實驗室的工作，以及實驗儀器上的管理，讓我能夠專心在研究工作上。

最後最重要的要感謝我的家人，這一路的求學生涯中，多虧有你們的支持以及鼓勵，讓我這十幾年來能專心致力在學習上，感謝你們的照顧，讓我能夠順利的完成碩士學位。還要感謝這幾年來關心我的朋友、同學，在論文即將付梓的時刻，心裡真的有太多的感謝還有回憶。多謝有你們在我求學階段中的陪伴，讓我得以完成學業，謹以此文獻給關心我的各位。

目 錄

中文摘要	I
英文摘要	II
誌 謝	III
目 錄	IV
表 目 錄	VI
圖 目 錄	VII
第一章 序論	1
1.1 前言	1
1.2 有機太陽能電池起源	3
1.3 有機高分子太陽能電池工作原理	5
1.4 有機高分子太陽能電池基本特性分析	8
1.4.1 開路電壓(V_{oc})	9
1.4.2 短路電流(I_{sc})	10
1.4.3 填充因子(FF)	11
1.4.4 等效電路及其他參數	11
1.4.5 光電轉換效率(η_e)、 <i>IPCE</i>	13
1.5 高分子太陽能電池發展	14
1.5.1 單層結構	14
1.5.2 雙層異質界面	14
1.5.3 混合總體異質界面	15
1.5.4 透明電極的相關應用	16
第二章 研究動機與目的	23
第三章 實驗架構	24
3.1 實驗材料與儀器	24
3.1.1 實驗材料：	24
3.1.2 實驗儀器：	27
3.2 元件製作流程	31
第四章 實驗結果與討論	36
4.1 透明電極之元件	36
4.1.1 元件表現	36
4.1.2 吸收度的光學模擬	42
4.2 堆疊(stack)結構	44
4.2.1 主動層厚度調整	44
4.2.2 堆疊結構的效率表現	47
4.3 元件在不同光照度下的表現	53
4.3.1 單一透明元件	53

4.3.2 堆疊結構元件	57
第五章 結論以及未來展望	64
5.1 結論	64
5.2 未來展望	65
第六章 參考文獻	67



表 目 錄

表格 1 不同陰極厚度之透明太陽能電池元件的表現	39
表格 2 不同厚度的陰極之 R_s 和 R_p 整理表格	41
表格 3 改變不同的主動層厚度，製作成透明元件，將標準元件放置在透明元 件之後堆疊起來，再量測後層標準元件的效率整理	46
表格 4 透明元件(100 nm)和標準元件的電性參數整理表格	48
表格 5 透明元件(100 nm)和標準元件堆疊之後的電性參數整理表格，在光強 $105\text{mW}/\text{cm}^2$ 照度下	49
表格 6 透明元件(220 nm)和標準元件的電性參數整理表格	51
表格 7 透明元件(220 nm)和標準元件堆疊之後的電性參數整理表格，在光強 $105\text{mW}/\text{cm}^2$ 照度下	52

圖目錄

序論

圖 1-1 高分子太陽能電池的元件結構剖面圖以及總體異質界面示意圖 ^[9]	3
圖 1-2 Siemens所發表的可撓式太陽能電池 ^[13]	4
圖 1-3 有機太陽能電池能量轉換步驟圖 ^[14]	5
圖 1-4 太陽能電池之Current-Voltage圖 ^[14]	8
圖 1-5 太陽能電池在照光與不照光的Current-Voltage曲線圖 ^[14]	10
圖 1-6 有機太陽能電池的等效電路圖 ^[18]	12
圖 1-7 有機太陽能電池串聯電阻 R_s 、並聯電阻 R_p 與I-V曲線的關係圖 ^[14]	12
圖 1-8 有機太陽能電池單層結構圖 ^[20]	14
圖 1-9 雙層有機太陽能電池之元件結構圖與元件電流-電壓特性 ^[5]	15
圖 1-10 串聯(tandem)結構的示意圖 ^[22]	17
圖 1-11 堆疊(stack)結構的示意圖 ^[22]	18
圖 1-12 V_{oc} 大幅提升以及結構圖 ^[23]	19
圖 1-13 涵蓋更大的吸收光譜 ^[24]	19
圖 1-14 中間透明電極為金的結構圖 ^[29]	20
圖 1-15 中間透明電極為銀的結構圖 ^[23]	21
圖 1-16 Tandem的結構使用ITO來當作中間透明電極應用 ^[22]	21
圖 1-17 玻璃上蒸鍍一層薄薄的銀，在其上再濺鍍一層ITO薄膜 ^[31]	22

研究動機與目的

圖 2-1 可撓式基板 ^[35]	23
-----------------------------	----

實驗架構

圖 3-1 PEDOT:PSS化學結構與組成方式 ^[36]	25
圖 3-2 regioregular poly(3-hexylthiophene)化學結構及HT、HH示意圖 ^[37]	25
圖 3-3 n型材料PCBM化學結構	26
圖 3-4 1,2-dichlorobenzene化學結構式	26
圖 3-5 UV/Visible Spectroscopy吸收光譜儀工作原理示意圖 ^[38]	29
圖 3-6 AM 1.5G (IEC 60904)參考光譜與Oriental太陽光模擬器光譜圖 ^[40]	29
圖 3-7 pattern流程簡易圖以及pattern後的圖樣	32
圖 3-8 清洗ITO玻璃基板簡易示意圖	33
圖 3-9 coating PEDOT:PSS簡易示意圖	33
圖 3-10 coating有機材料主動層簡易示意圖	34

圖 3- 11 元件蒸鍍製作過程及封裝過程示意圖	35
--------------------------------	----

實驗結果與討論

圖 4- 1 半透明陰極的穿透度的吸收光譜圖	37
圖 4- 2 在 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 的光強下，不同入射方向以及改變上層金屬厚度的透明電極元件J-V圖	38
圖 4- 3 本實驗的透明元件圖	39
圖 4- 4 不同陰極厚度暗電流-電壓曲線圖	41
圖 4- 5 不同入射光的方向之反射度係數	43
圖 4- 6 不同入射光方向的主動層吸收模擬曲線圖	43
圖 4- 7 堆疊結構的示意圖	44
圖 4- 8 不同主動層條件的元件 (a) 穿透度以及 (b) 吸收度波長比較圖	45
圖 4- 9 在光強 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 照度下，標準元件和透明元件的J-V曲線圖	48
圖 4- 10 在光強 $105\text{mW}/\text{cm}^2$ 照度下，標準元件和透明元件(100 nm)以及堆疊之後串聯還有並聯的J-V曲線圖	49
圖 4- 11 在光強 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 照度下，標準元件和透明元件的J-V曲線圖	51
圖 4- 12 在光強 $105\text{mW}/\text{cm}^2$ 照度下，標準元件和透明元件(220 nm)以及堆疊之後串聯還有並聯的J-V曲線圖	52
圖 4- 13 不同入射光方向之不同光強的 V_{oc} 曲線圖	53
圖 4- 14 不同入射光方向之不同光強的 J_{sc} 曲線圖	54
圖 4- 15 不同入射光方向之不同光強的FF(fill factor)曲線圖	55
圖 4- 16 不同入射光方向之不同光強的PCE曲線圖	56
圖 4- 17 堆疊之串聯結構，不同入射光強的電性曲線圖，(a) V_{oc} 、(b) J_{sc} 、(c) FF以及 (d) PCE的趨勢圖	60
圖 4- 18 堆疊之並聯結構，不同入射光強的電性曲線圖，(a) V_{oc} 、(b) J_{sc} 、(c) FF以及 (d) PCE的趨勢圖	62
圖 4- 19 不同光強下，元件的 R_s 趨勢圖	63

結論以及未來展望

圖 5- 1 P3HT/PCBM高分子薄膜的吸收光譜與太陽放射光譜的比較圖	65
圖 5- 2 預測光電轉換效率與donor的LUMO能階關係，圖中顯示HOMO能階固定在 5.7eV 時，當LUMO能階降低至能帶寬小於 1.8eV ，高分子光伏電池轉換效率可達 10% ^[51]	66

第一章 序論

1.1 前言

由於這幾年地球人口數不斷增加，原物料的需求量也不斷提升，對於能源的使用量也不斷地增加，因為石油、天然氣等能源加速開採，造成蘊藏量日益短缺，能源產量供應不穩，價格劇烈上揚，以及利用燃燒石油、煤炭、天然氣等礦產來發電所排放的廢氣導致地球產生溫室效應，導致南、北極冰河融化的加劇，加速人們開始對於新興替代能源的研究，不管是風力、潮汐、太陽能都屬於這種可再生性的能源，不僅具有取之不竭、用之不盡的優點，而且使用上也不會造成環境污染，更能符合環保的需求。

台灣的能源絕大部分都來自於國外進口，而石油的價格不斷攀升，其價格上漲的壓力，勢必影響到國內民生的需求、經濟的發展以及社會的安定，因此如果能成功開發出太陽能的替代能源，對於國家的能源自主性也能提供多一層保障，其中太陽能電池是直接由太陽的光能轉換電能，產生能源的過程不產生任何的副產物及污染，而且太陽的光能是取得很方便的能量，也沒有使用上用量的疑慮，是未來極具發展性的替代能源方案。目前有機太陽能電池的研究，雖然光電轉換效率比不上無機太陽能電池的效率^[1]，但是由於有機材料具有以下幾項的優點^[2]，在未來應用上仍然佔有其優勢的地位。

(一) 可以利用較簡單的溶液製程技術，例如旋轉塗佈、噴灑、浸泡等較簡單的方式來沉積有機半導體材料，對於大面積元件的製作上可以簡化其製程的困難度^[3]，比起無機半導體製程的高價生產成本更為低廉。此外，有機材料製程上屬於較低溫，更適合可撓性塑膠基板元件的製作及應用。

(二) 相較於無機材料，有機太陽能電池能使用更少量的有機材料，約 250 奈米(nm)的膜厚，來減少材料費用的支出，同時也可以達到重量輕與易於大面積製作的優點。

(三) 可以利用化學合成技術，改變化學結構來控制材料最佳的能隙、晶格排列程度、溶解度等材料特性，進而提升整體元件的效率。



1.2 有機太陽能電池起源

有機太陽能電池早在 1986 年即由美國柯達公司的C.W.Tang研究群利用p型材料Copper phthalocyanine(CuPc)與n型材料Perylene tetracarboxylic derivative(PV)所組成^[4, 5]。其研究的主要貢獻在於將Heterojunction的觀念導入太陽能電池製程方面，此為有機小分子太陽能電池的濫觴，當時這個結構元件的能量轉換效率可達到幾乎 1 %的效率轉換。在 1993 年由 Sariciftci利用雙層異質接面(Bi-layer Heterojunction)的概念製作出第一個 Polymer/C₆₀高分子混合碳材的太陽能電池元件^[6]。到 1994 年Heeger等人做出以MEH-PPV/C₆₀直接混摻異質接面結構的太陽能電池元件^[7, 8]，此時已導入Bulk Hetero junction(BHJ)的觀念。在 2001 年，C. J. Brabec等人也在 Advanced Functional Materials期刊中發表以BHJ(總體異質接面)為製程結構的MDMO-PPV/PCBM有機太陽能電池如圖 1-1 所示^[9]。

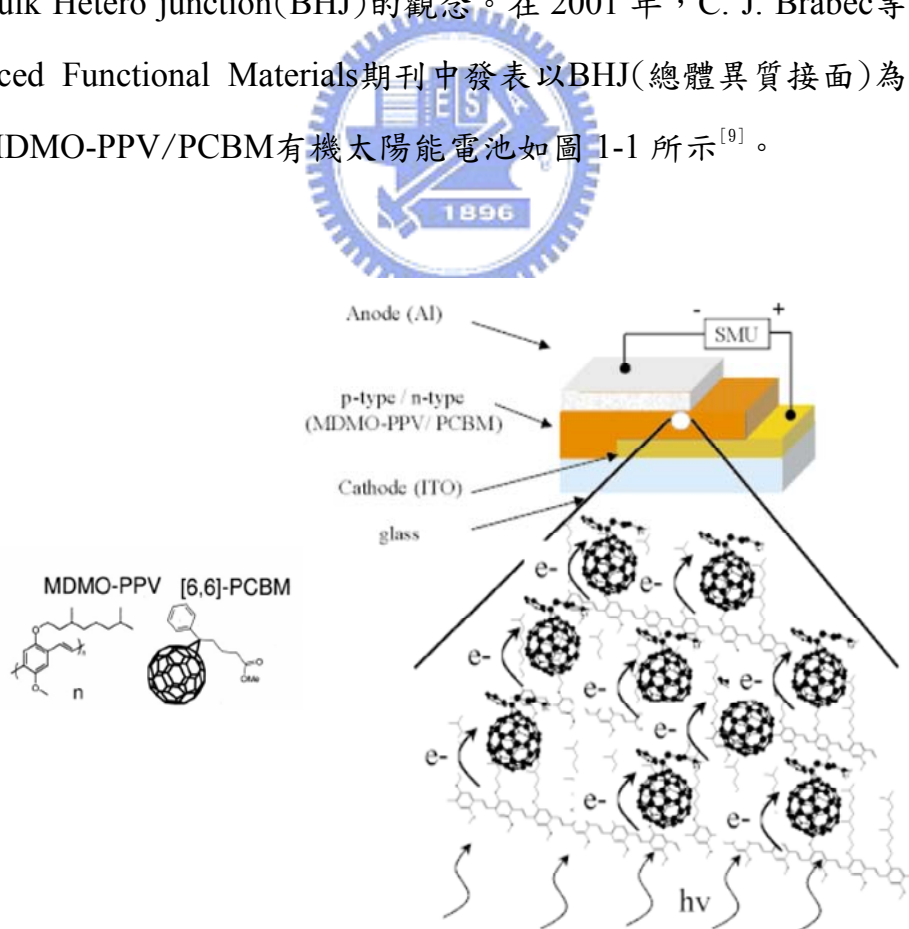


圖 1-1 高分子太陽能電池的元件結構剖面圖以及總體異質接面示意圖^[9]

有機高分子太陽能電池發展至 2005 年，Y. Yang 等人已經利用一些製程改進的方式將光電轉換效率提升至約 5 %^[10-12]，而 5 %正是可以符合實際應用的門檻。此一領域也陸續有國內外多家著名的學校以及公司機構投入研究，其中Siemens於 2005 已成功開發出「印刷」(printing)方式，製作出效率高達 5 %的可撓曲式有機太陽能電池如圖 1-2^[13]所示。

儘管有機太陽能電池在實際的應用上還是受到元件的效率值與材料對環境的穩定性限制，而且效率仍低於以矽為主的無機太陽能電池，但如果能有效提升效率，轉換效率能夠提昇至等於或稍低於無機元件的話，再加上其本身成本低、重量輕、可撓式等優點，在市場上必定會更具競爭力，達到下一世代替代性能源的目標。

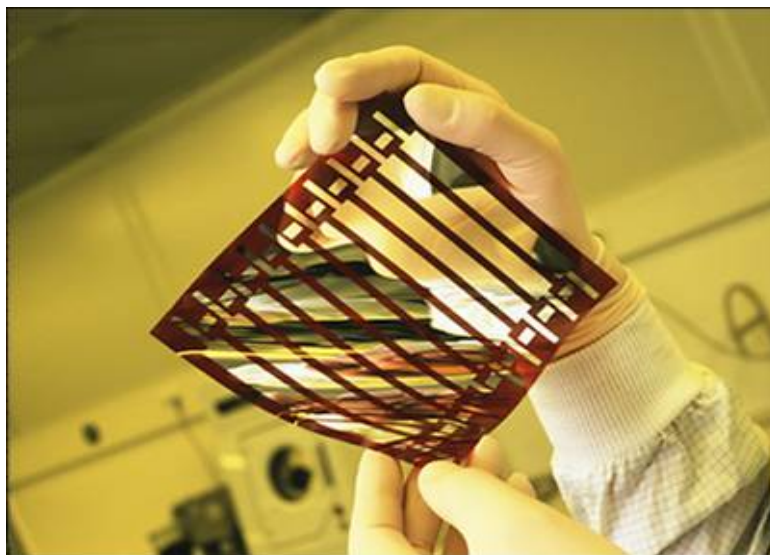


圖 1-2 Siemens所發表的可撓式太陽能電池^[13]

1.3 有機高分子太陽能電池工作原理

有機太陽能電池主要利用有機半導體材料在可見光範圍照射下，將電荷載子激發產生激子(exciton)。而激子在尚未從激發態衰退至穩態前，使其擴散至低游離能之 donor 與高電子親和力 acceptor 界面處（即 p-n Junction），藉由兩者之間能隙差所形成的電場，使激子分離成自由電子與電洞，再經由各自的傳導路徑傳送至電極上，連接至外部電路加以應用。如圖 1-3 所示太陽能電池能量轉換示意圖。光電流產生的過程可分以下幾個步驟^[14]：

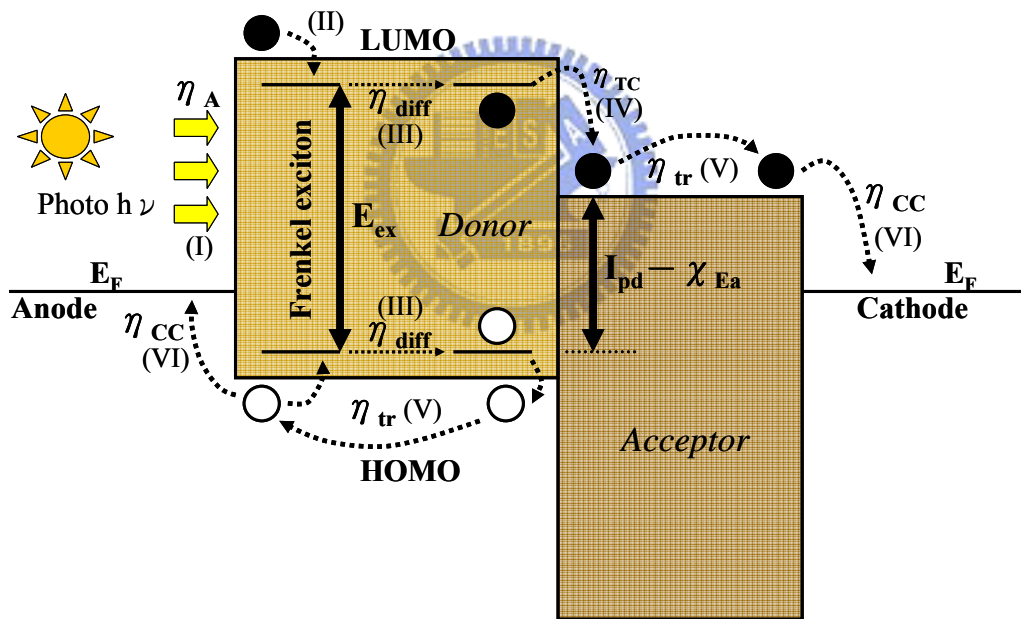


圖 1-3 有機太陽能電池能量轉換步驟圖^[14]

I. 光子的吸收(η_A)：在第一個光電轉換的步驟中，有機半導體材料的能隙必須等於或小於入射光能量，光子才能被有機材料吸收，進而將p型 donor材料中HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital)之電子激發至LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)產生電子-電洞對。 η_A 主要由材料的吸收係數、主動層的膜厚還有反射係數決定。

II. 激子的產生：光激發所產生的電子-電洞由於庫倫作用力影響，形成電子-電洞對，一般稱之為激子(exciton)，而電子-電洞對之間的束縛能為donor材料的能隙和激子能量的差值($E_G - E_{ex}$)，在有機材料中約為0.1~1eV。

III. 激子的擴散(η_{diff})：激子產生後在有機半導體中會以擴散的方式移動，其中包括了以Forster或Dexter能量轉移的形式在donor和acceptor激發態分子間進行傳遞。激子的擴散長度必須足夠，才能使其擴散至donor-acceptor界面處產生電荷分離。否則，激子在傳送過程中會因為再結合現象發生導致 η_{diff} 小於 100 %。一般有機材料的激子擴散長度通常約在10 nm左右，但也有些有機材料具有超過100 nm的激子擴散長度^[15]。

IV. 電荷分離(η_{TC})：若激子擴散長度足夠時，激子擴散至p-n界面處，由於電場作用使得激子分離成電子及電洞。為了有效提升電子-電洞對分離效率並降低再結合現象發生，一般有機太陽能電池結構藉由較低游離能(I_p)之p型材料與較高電子親和力(X_E)之n型材料間所製造出的界面來符合 $E_{ex} > I_{pd} - X_{Ea}$ 該特定條件，如此激子擴散至電荷載子分離點即p-n界面時就能有效克服電子電洞間的束縛能(binding energy)而分離成自由電荷且增加電荷傳遞的功能性。

V. 電荷傳遞(η_{tr})：當電子和電洞分離後，電子及電洞受到由陽極與陰極間功函數(work function)差異造成的內建電場(build-in potential)而分別經由不同類型之donor和acceptor材料傳遞至電極，最後再由兩端電極所收集。在有機材料中電荷傳遞主要以躍遷(hopping)形式傳輸，而較差的表面形貌會造成載子的缺陷(trap)使得 $\eta_{tr} < 1$ 直接影響到光伏特電池的效率。

VI. 電荷收集(η_{CC})：當元件的電極材料符合 $E_{F(cathode)} < E_{LUMO(acceptor)}$ 及

$E_{F(anode)} > E_{HOMO(donor)}$ ，那麼 η_{CC} 趨近於 1。但電極功函數與材料能隙間不完全相符合，因此電子、電洞分別經由p型材料和n型材料傳遞至其相連的電極時，必須克服電位能障礙(energy barrier)。為了降低這個能障，在有機太陽能電池中，通常在當做為陽極的銦錫氧化層(Indium Tin Oxide)玻璃上面，旋轉塗佈(Spin Coating)上一個電動傳輸層：PEDOT:PSS(polyethylene dioxialthiophene doped with polystyrene:sulfonic acid)，或是在蒸鍍陰極金屬材料前先蒸鍍一層LiF、BCP或是低功函數的 Ca (鈣)來降低載子傳輸所遇到的能障，使得電極更有效率地收集電子、電洞，而達到增加光電流與光電轉換效率的目的。



1.4 有機高分子太陽能電池基本特性分析

有機太陽能電池元件優劣的評估可從如下圖 1-4，太陽能電池 I-V 曲線圖中的開路電壓 (V_{oc} , open circuit voltage)、短路電流 (I_{sc} , short circuit current)、填充因子 (FF, fill factor)、功率轉換效率 (η_p , Power Conversion Efficiency) 等電性特性參數來加以分析。由圖 1-4 所示灰色部份可定義出元件在操作時最大可能輸出電流 I_p ，最大可能輸出電壓 V_p ，而兩者之乘積為能夠提供外部電路的最大輸出功率 P_{max} 。

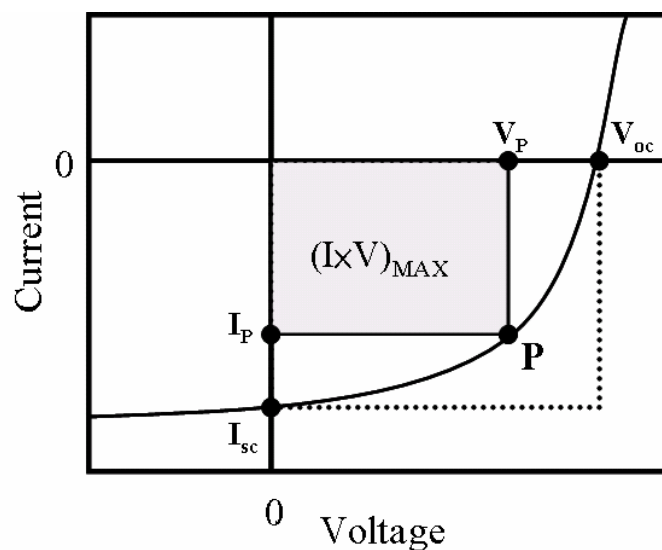


圖 1-4 太陽能電池之 Current-Voltage 圖^[14]

1.4.1 開路電壓(V_{oc})

太陽能電池的元件特性類似一個二極體，如圖 1-5 所示^[14]為太陽能電池在照光與不照光的I-V曲線圖，此時會得到一個飽和電流 I_s ，經由理想二

極體電流方程式^[16]我們知道此時內部的電流值 $I_D = I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right]$ ，而照

光後會產生一個反向的光電流 I_{ph} ，而當電流值為0的時，我們定義為開路電壓值(V_{oc})，可得到 1-1 式和 1-2 式

$$I = I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] - I_{ph} \quad 1-1$$

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1\right) \cong \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_s}\right) \quad 1-2$$

k為波茲曼常數(Boltzmann constant)，T為絕對溫度(Kelvin temperature)， I_s 為p-n接面的逆向飽和電流(reverse bias saturation current)，n為理想因子(ideality factor)，截至目前為止，研究學者發現在高分子異質接面太陽能電池當中，若是所使用的金屬材料與主動層p型或n型材料間產生非歐姆接觸(non-ohmic contact)時，開路電壓就符合一般MIM (metal-insulator-metal) 模式為兩電極間功函數的差值。若當金屬電極與主動層型成歐姆接觸(ohmic contact)時，由於陰極金屬的費米能階與n型材料的LUMO間存在著fermi level pinning效應，使得開路電壓由donor的HOMO及accrptor的LUMO能階差所決定，但有可能還是會受到內建電場與接面間能帶扭曲的影響而限制開路電壓^[17]。

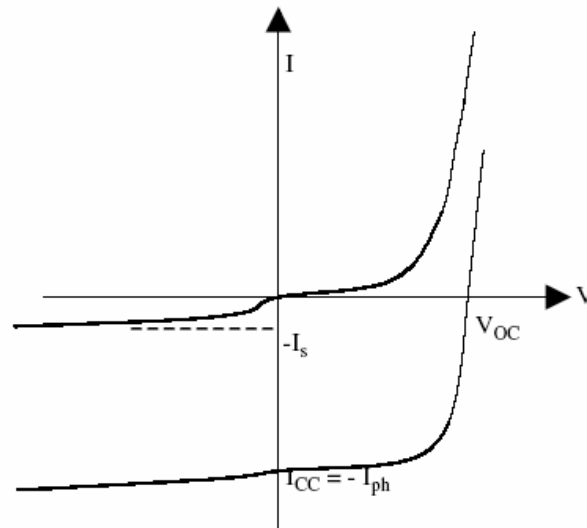


圖 1-5 太陽能電池在照光與不照光的Current-Voltage曲線圖^[14]

1.4.2 短路電流(I_{sc})

短路電流為太陽能電池元件在光照射下且外加偏壓為零電壓時的光電流，主要受到載子遷移率(carrier mobility)、載子再結合生命期(carrier recombination lifetime)及載子擴散長度(carrier diffusion length)所影響，此外，與入射光強度有正比之關係。在分子異質接面太陽能電池中， I_{sc} 直接受到材料本身特性、p-n材料間相分離的程度、主動層膜的厚度以及主動層膜和電極間的表面型態影響。從 1.3 章節我們可以得知內部量子轉換效率如下：

$$\eta_{IQE} = \eta_A \eta_{ED} \eta_{TC} \eta_{CC}^{[14]}$$

高分子主動層的膜厚會直接影響到 η_A 與 η_{ED} ， η_{ED} 為激子分離成自由電荷的效率，當膜的厚度增加時，使得 η_A 增加，但相對地會使得部份激子(exction)無法擴散至p-n界面分離點而降低激子分解為自由電荷的效率，所以如何控制 η_A 和 η_{ED} 間相互增減的現象，也是此領域一個重要的研究方向。

1.4.3 填充因子(FF)

有機太陽能電池的填充因子(fill factor)定義為：

$$FF = \frac{V_p \times I_p}{V_{oc} \times I_{sc}}$$

$V_p \times I_p$ 是元件最大的輸出功率值，而填充因子主要由元件的串聯電阻(series resistance)與並聯電阻(shunt resistance)影響。兩電阻與光電流間關係將在其後的等效電路部分詳細說明。

1.4.4 等效電路及其他參數

有機太陽能電池等效電路如圖 1-6 所示^[18]，圖中因照光所產生電流(J)與施加偏壓(V)間的關係可以用 1-3 式表示：

$$I = I_o \times \left[\exp\left(e \frac{V - IR_s}{nkT} \right) - 1 \right] + \frac{V - IR_s}{R_p} - I_{ph} \quad 1-3$$

其中 I_o 是暗電流， e 為電子電荷， V 為施加偏壓， R_s 、 R_p 分別代表串聯電阻與並聯電阻， I_{ph} 是光電流(photocurrent)。從此式可以了解，理想的太陽能電池元件必須具有低的串聯電阻和趨近無限大的並聯電阻。串聯電阻來源包括了有機半導體材料本身的電阻和有機半導體與金屬的接觸電阻。此外，光伏特元件的正負電極間，存在任何非經由理想p-n二極體的其他電流通道，都會造成所謂的漏電流(leakage current)，例如元件中的產生-複合(generation-recombination)電流、表面複合(surface recombination)電流和金屬接觸穿透p-n接觸面等，而漏電流大小我們通常用並聯電阻 (shunt resistance, R_p) 來定義，也就是 $R_p = \frac{V}{I_{leak}}$ 。並聯電阻愈大，就表示漏電流愈小且開路電壓愈大。假設 $R_s \ll R_p$ ，可以由(1-3)式微分來估算 R_s 、 R_p 值。在高外加偏壓時， $r_s^{-1} = \left[\frac{dI}{dV} \right]_{I=0}$ ，在此情況下I-V特性曲線主要受到 R_s 影響遠大於 R_{sh} 。在低外加偏壓時， $r_p^{-1} = \left[\frac{dI}{dV} \right]_{V=0}$ ，而光伏特元件特性由

兩個電阻串聯 $R_s + R_p \approx R_p$ 所影響。因此可利用太陽能電池元件在光照射下的 I-V 特性曲線分別去計算串聯與並聯電阻。 R_s 為 $I=0$ (open circuit) 時 I-V 曲線斜率之倒數， R_p 為 $V=0$ (short circuit) 時 I-V 曲線斜率之倒數如圖 1-7 所示^[14]。

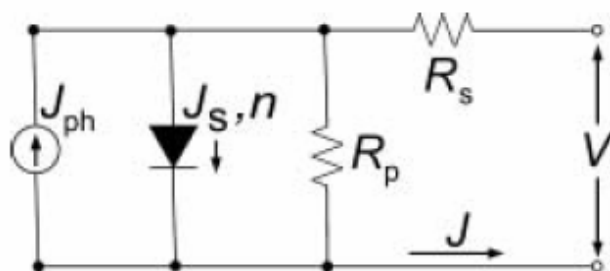


圖 1-6 有機太陽能電池的等效電路圖^[18]

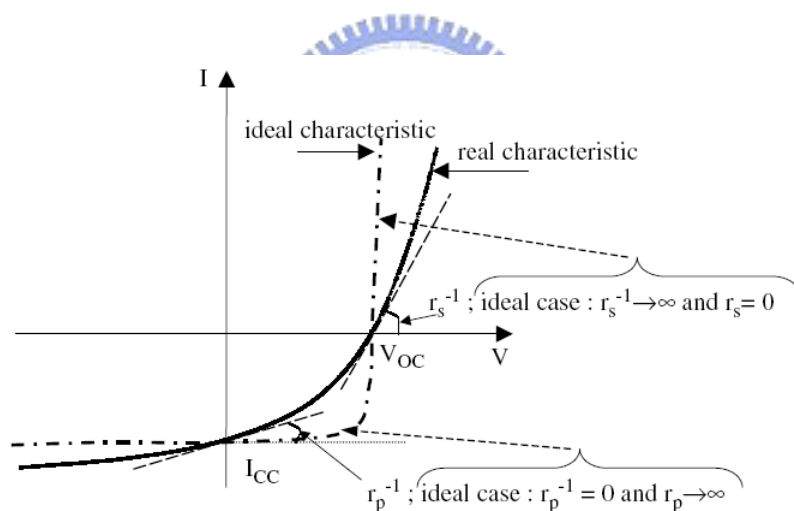


圖 1-7 有機太陽能電池串聯電阻 R_s 、並聯電阻 R_p 與 I-V 曲線的關係圖^[14]

1.4.5 光電轉換效率(η_e)、 $IPCE$

由上述的開路電壓、短路電流及填充因子即可得到太陽能電池之光電轉換效率：

$$\eta_e(\%) = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times FF}{P_{in}}$$

P_{in} 為入射光的強度功率， P_{out} 為光電池實際輸出的功率此外可利用單色分光儀去計算太陽能電池元件對於不同波段入射光子轉換為電子的效率，即

$IPCE$ 。 $IPCE(\%) = \frac{h\nu \times J_{sc}}{P_{in} \times \lambda}$ ，其中 h 為浦朗克常數， ν 為入射光頻率， λ 為

入射光波長。



1.5 高分子太陽能電池發展

1.5.1 單層結構

早期關於有機太陽能電池的研究，大多以小分子為主動層材料，1978年T. Feng等人發表以小分子光敏材料merocyanine為單層結構的有機太陽能電池^[19]。而單層結構是主動層由單一有機材料所構成，有機高分子poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexoxy)-*p*-phenyl vinylene](MEH-PPV)夾在Ca及ITO電極的結構之間(ITO/MEH-PPV/Ca)圖 1-8^[20]，而電荷分離發生在有機層與金屬電極之整流接面處。此種類型結構雖然簡單，但單一有機材料所能涵蓋的吸收波長範圍有限，此外，正負電荷在同一材料上傳輸，容易造成再結合的損失，因此單層結構的太陽能電池能量轉換效率並沒有很有效的發揮出來。

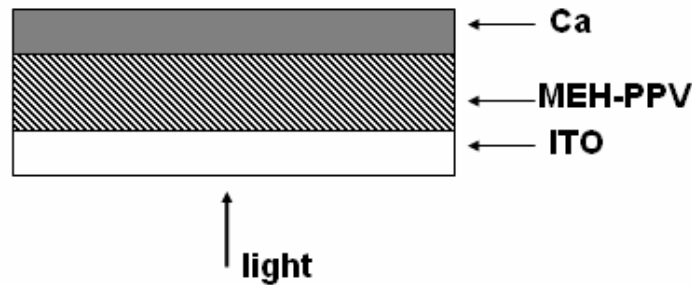


圖 1-8 有機太陽能電池單層結構圖^[20]

1.5.2 雙層異質接面

面對有機材料exciton高束縛能的問題，以及容易再結合的損失，最後以p-n接面結構導入而解決。1986年由C.W. Tang首先提出以p型材料Copper phthalocyanine (CuPc)及n型材料Perylene tetracarboxylic derivative (PV)形成雙層異質接面的元件結構如圖 1-9^[5]。此後，雙層異質接面就被大量應用在聚合物有機太陽能電池。此結構的優點在於exciton能在donor

與acceptor介面克服其束縛能而做有效的分離，而且電子與電洞擁有各自的傳導層，可以防止自由電荷的再結合和確保其與相對的電極相連接。但仍然有些不夠完善的機制在其中，由於donor與acceptor界面為單層的接觸，其接觸面積較小，使得只有部分的exciton能夠擴散至p-n界面處進行分離，進而直接影響自由電荷數量及元件效率。

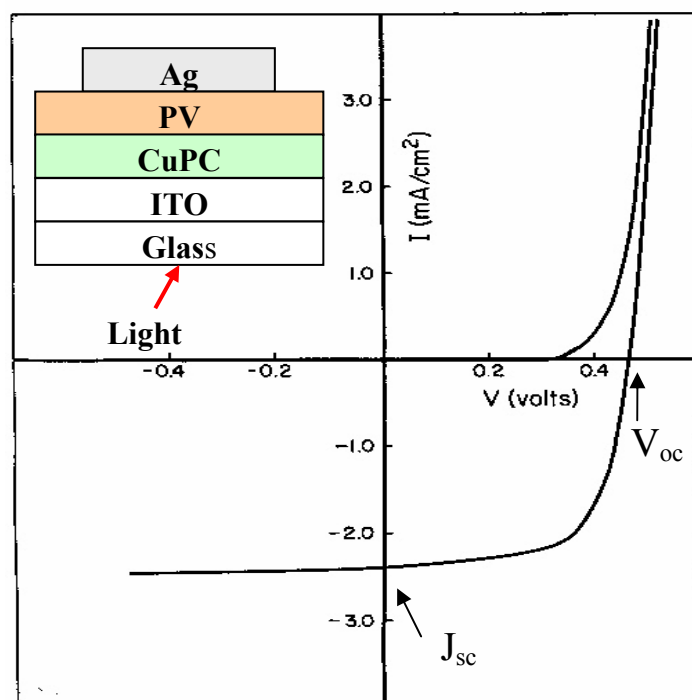


圖 1-9 雙層有機太陽能電池之元件結構圖與元件電流-電壓特性^[5]

1.5.3 混合總體異質界面

在 1992 年，A. J. Heeger與F. Wudl團隊發現當摻混C₆₀於p型共軛高分子MEH-PPV中，MEH-PPV的激發態會以一非常快速的過程(約為pico-second微微秒)轉移電子給鄰近的C₆₀分子，而生成metastable的陽離子MEH-PPV與陰離子C₆₀，這種光誘發電荷分離的現象稱之為光致電荷轉移(photoinduced electron transfer)^[21]，而這種現象也促成後來高分子太陽能電池的發展。然而，雙層結構的有機太陽能電池最大限制效率的因素還是在於p-n界面之接觸面積太小，降低元件中電子與電洞濃度，因此若要提升光

電流，勢必要增加p-n接面的有效面積。而總體異質接面(Bulk-heterojunction)結構的高分子太陽能電池也就是在這個時期被提出來的一個新的想法，也被證實有較高的能量轉換效率^[8]。所謂總體異質接面的結構是將p型的高分子與n型材料相互混摻而形成單一作用層(圖 1-1^[9])，當兩種材料混合均勻則所形成的p-n接面接觸面積將大幅增加，不再是如傳統雙層結構，接觸面積約僅相等於元件面積的單一接面。因此元件內部吸光後，exciton能夠容易擴散到達接面處進行電荷分離，防止電子與電洞再結合。此外，電子與電洞則可分別經由元件中p-n材料形成的交錯式網路(interpenetrating network)傳遞至電極而被收集至外電路如圖 1-1 所示^[9]。目前製作高分子太陽能電池最熱門的p-n材料組合利用具有類似C₆₀結構的n-type之材料PCBM ([6,6]-phenyl C61-butyric acid methyl ester)結合p-type之半導體材料P3HT (poly(3-hexylthiophene))以相互混合(blending)的方式製作而成。



1.5.4 透明電極的相關應用

在 2006 年，有機太陽能的效率已經經由 F. C. Chen 等人証實可以達到 5.2% 的效率^[12]，雖然已經達到了 5% 的商業應用門檻，但是對於太陽能電池的需求量，這個數據仍然被期待能達到更高的數值。於是便有人提出了串聯(tandem)兩個有機太陽能電池的構想(見圖 1-10)^[22]，以及將兩個有機太陽能電池堆疊(stack)在一起利用外部電路來進行串聯或是並聯的應用(見圖 1-11)^[22]。串聯的結構顧名思義便是以其中單一個的有機太陽能電池利用金屬薄膜或是導電材料之薄膜當作陰極之後，在其上繼續沈積新的薄膜來製作另一個單一的有機太陽能電池，藉著此種方式來提高開路電壓(見圖 1-12)^[23]或是來涵蓋更多的太陽能輻射光譜(見圖 1-13)^[24]，以致於能夠利用最大限度的吸收光譜，以獲得更高的效率提升；而堆疊的結構則也同樣的是用單一個的有機太陽能電池，在其元件後面再置入一個單一的有機太陽能電池元件，置於其後的元件則是吸收透過前面的元件之後剩餘的

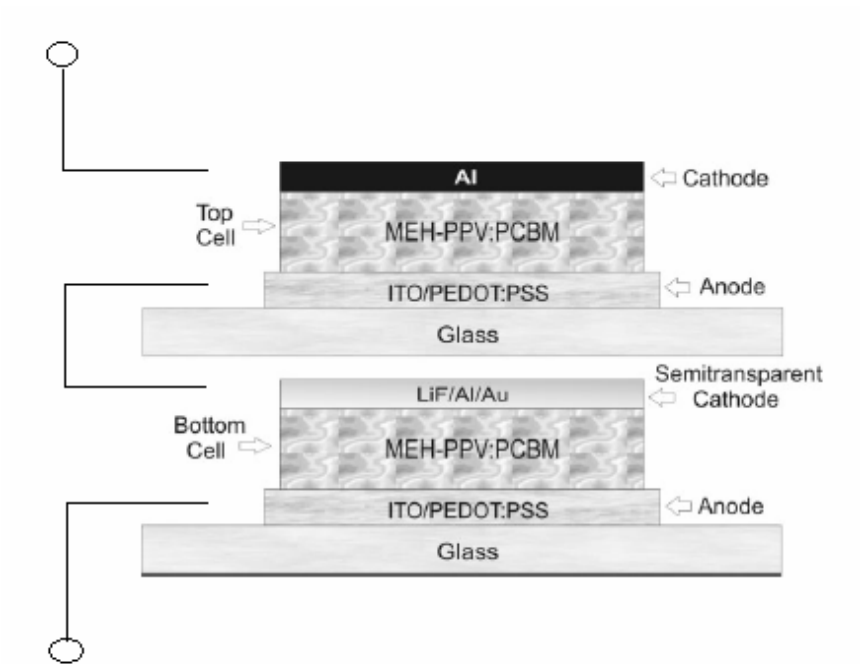
光，此種方式則是利用前面的元件以及後面的元件不同的吸收光譜來達到最好的光譜吸收效率，或是利用外部電路的串聯、並聯來達到我們所需要驅動的電路是需要高電壓，或是高電流的需求。



圖 1-10 串聯(tandem)結構的示意圖^[22]



(a) Stack 的串聯結構



(b) Stack 的並聯結構

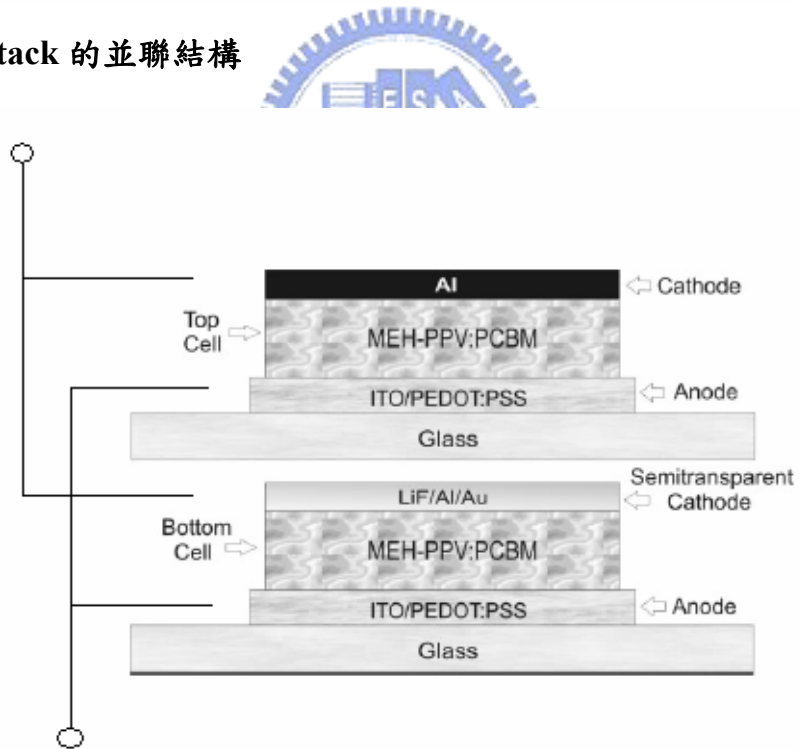


圖 1-11 堆疊(stack)結構的示意圖^[22]

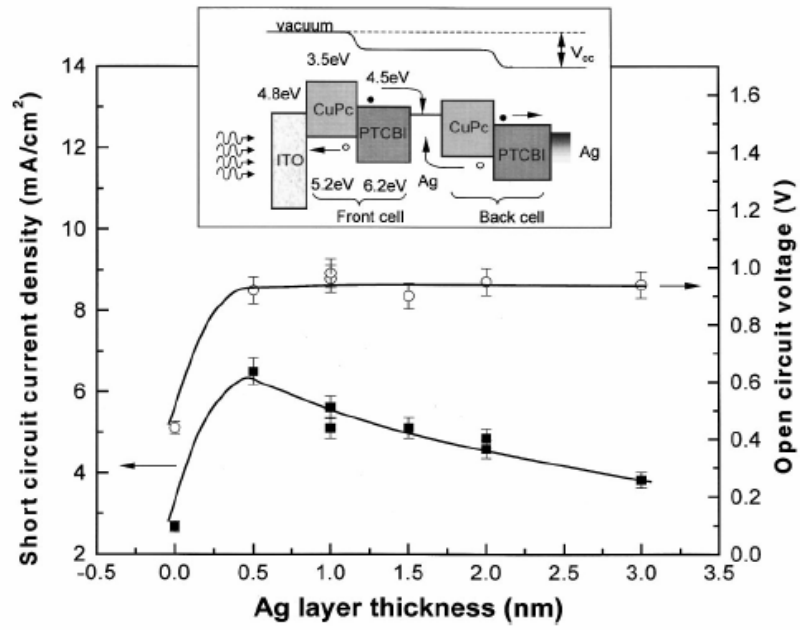


圖 1-12 V_{oc} 大幅提升以及結構圖^[23]

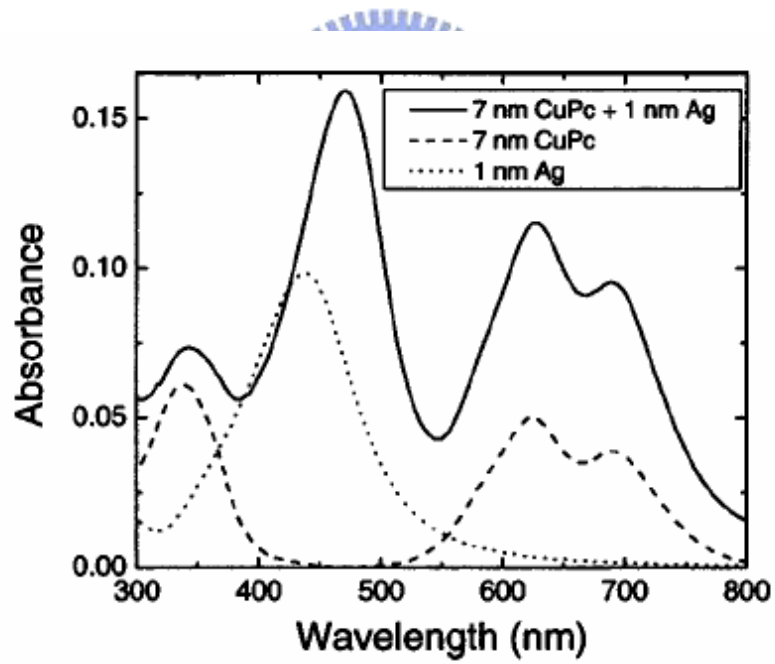


圖 1-13 涵蓋更大的吸收光譜^[24]

不論是哪種方式，都取決於中間電極或透明電極的優劣。在一開始較多的透明電極研究是應用在OLED^[25, 26]以及PLED^[27, 28]上，利用透明電極來達到上發光的特性，以為將來可以將元件製作應用在軟性可撓基板上。而針對有機太陽能電池的部份，其實在1990年時，M. Yokoyama等人便提出了tandem的結構(見圖1-14)^[29]，利用金(Gold) < 3 nm來當作中間電極應用，藉著連結兩個有機太陽能電池，以及保持讓光能夠穿透到下層的有機層吸收來達到提高效率的想法。而後也有研究團隊利用超薄的銀來當作透明電極的應用(見圖1-15)^[23]。目前的最好的有機太陽能電池效率表現是以高分子Bulk hetero-junction結構的太陽能電池，其利用在Tandem的製程上，並不是如想像中的這麼好製作，此種結構會因為如果材料本身薄膜製程是利用溶劑成膜的話，會因為在中間透明電極的部分有可能太薄，在中間電極金屬上成膜的時候，而導致上層的有機材料之溶劑會穿過此薄膜金屬而溶解到下層的有機材料，所以勢必要增加中間金屬電極的厚度來保護下層的有機材料避免被溶劑溶解，但是如此就失去了中間電極能夠透光的意義，因為金屬是具有不透光的特性，當其厚度如果增加的太高的話，的確是可以有保護下層有機材料的效果，但如果是需要光穿過此透明電極之後，來讓上層有機材料也可以有吸光的能力的話，便會因為這個太厚的金屬薄膜，而大打折扣。

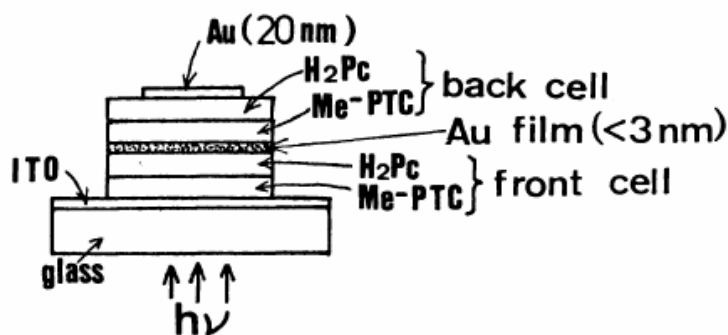


圖 1-14 中間透明電極為金的結構圖^[29]

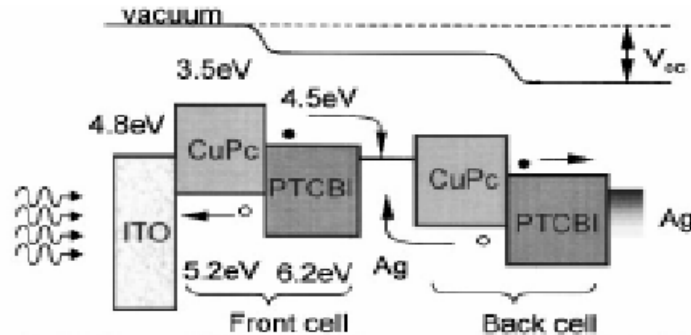


圖 1-15 中間透明電極為銀的結構圖^[23]

因此有人也提出了在中間電極的部份，利用已經經由實驗證實具有相當好的導電度，以及具有相當好的透明度的氧化金屬材料ITO(見圖1-16^[22])。雖然ITO具有相當好的透光性，但是由於沉積在有機材料上之ITO其導電性會因為有機材料表面上的不平整，而導致ITO薄膜的不平整，此種不平整之因素便導致了ITO的導電性大福下降，進而影響此電極的傳導能力。而又因為在濺鍍ITO薄膜的時候需要相當強的能量，以及濺鍍過程中腔體會具有相當高溫度，此兩個現象便會導致在濺鍍上ITO薄膜的時候會破壞原本已經成膜的有機材料，進而降低原本在下層有機材料的電性，而影響到整體元件的效率^[30]。

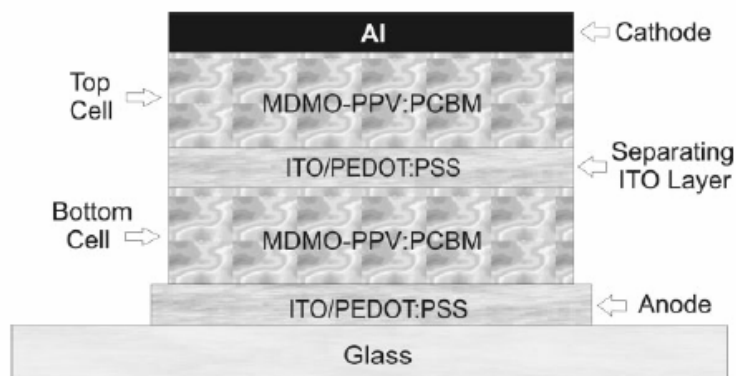


圖 1-16 Tandem的結構使用ITO來當作中間透明電極應用^[22]

由於此種串聯結構的元件不容易製作性，和原本有機太陽能電池的原意相違背之下，在之後便有人提出了單一的透明電極有機太陽能電池，利用薄薄的銀，然後在其上濺鍍ITO來當做透明電極^[31](如圖 1-17)，當作上吸收光的太陽能元件，以致於能夠利用此種結構來製作在軟性基板上，來達到攜帶方便的特性，或是將來應用在stack堆疊的結構上，進而提升整體的元件效率。在 2001 年，C. W. Tang等人提出了一種利用Multi-stacked(多層堆疊)結構來製作透明電極應用在上發光的OLED^[32]，利用了LiF這種鹽類的材質，只需要相當薄的鋁金屬便可以與之反應，此種電極具有相當好的電子傳輸特性，也有不錯的覆蓋特性，具有良好的保護有機材料的優點。而且又因為其金屬薄膜厚度相當的薄，其光學的透光性也相當的良好。在這個多層結構提出以後，便有許多的研究團隊也利用此種多層結構提出了利用LiF/Ag/ITO透明電極的發光二極體^[33]，以及利用Ca/Ag/ITO多層結構之透明電極的有機太陽能電池^[34]。利用此種多層結構的透明太陽能電池，未來的應用上可以製作在軟性的基板上，由於有機太陽能電池的重量輕的特性，利於方便攜帶以及收藏。甚至是利用其透明電極良好的透光性，再加上選擇適當透光性的有機材料，便可以製作應用在大樓的窗戶上，進而達到很好的發電效用。



圖 1-17 玻璃上蒸鍍一層薄薄的銀，在其上再濺鍍一層ITO薄膜^[31]

第二章 研究動機與目的

目前有機太陽能電池的瓶頸還是在於效率仍然不夠高，我們可以利用串聯(tandem)或是堆疊(stack)的方式來提高太陽能電池的效率，根據前面的參考文獻我們了解到，有機太陽能電池的製作是屬於較低溫的製程，對於未來應用在可撓式基板是具有相當大的優勢，由於可撓式基板是屬於較不透明的材質，更因現今有機太陽能的製程方式，是在最上層鍍上一層很厚的陰極，由於金屬的高不透光性，因此我們需要利用透明電極來當作上層的陰極，因此光就可從上半部入射吸收，來達到我們想要利用可撓式基板(見圖 2-1^[13])的應用。或是可以在建築物的表面玻璃上製作太陽能電池，而考慮到窗戶的透光性，必須要有良好的透明電極才得以應用這項技術。加上串聯結構而且又使用高分子的有機材料之太陽能電池是略為困難製程的。於是我們首要的目標是希望能夠製作出高效率的透明電極之有機太陽能電池，以便於將來的應用以及發展性，再利用其透明元件特性發展堆疊的方式，利用外部電路來進行兩個元件的串聯或是並聯，選擇最有效的方式使用，進而提升整體的元件效率。因此本論文希望能夠成功製作出具有高穿透性，以及仍然具有高光電轉換效率的透明電極之太陽能電池，進而可以利用在其他提昇整體元件效率的應用上。



圖 2-1 可撓式基板^[35]

第三章 實驗架構

3.1 實驗材料與儀器

3.1.1 實驗材料：

(1) ITO (Indium Tin Oxide) 玻璃基板：利用濺鍍 (sputter) 方式將 ITO 沉積於玻璃基板上形成透明導電性的固體薄膜，其功函數(work function)約為 4.7eV。此次的實驗 ITO 玻璃基板是由 GemTech Optoelectronics Corp. 購得的，其玻璃的厚度約為 1.1 mm，而 ITO 薄膜的厚度約為 184 nm，其 ITO 薄膜的片電阻約為 $12 \Omega/\square$ ，ITO 薄膜的穿透度(Transmission)約為 90 % 以上。



(2) PEDOT:PSS, Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene sulfonate)：是由 H.C Starck 購得，其型號為 Baytron®P (4071)，化學結構如圖 3-1。PEDOT:PSS 導電高分子是利用 PEDOT 和 PSS 形成離子化的高分子複合物，其比例為 1：2.5，再與水混合後而形成高分子微膠體顆粒的分散式水溶液，透過水溶液型態而易於進行旋轉塗佈製程 (spin coating)。而 PEDOT:PSS 經由加熱烘烤之後，經實驗測試會形成具有高導電性、透明、熱穩定及平坦化 ITO 表面等特性的薄膜，其功函數約為 5.2eV。

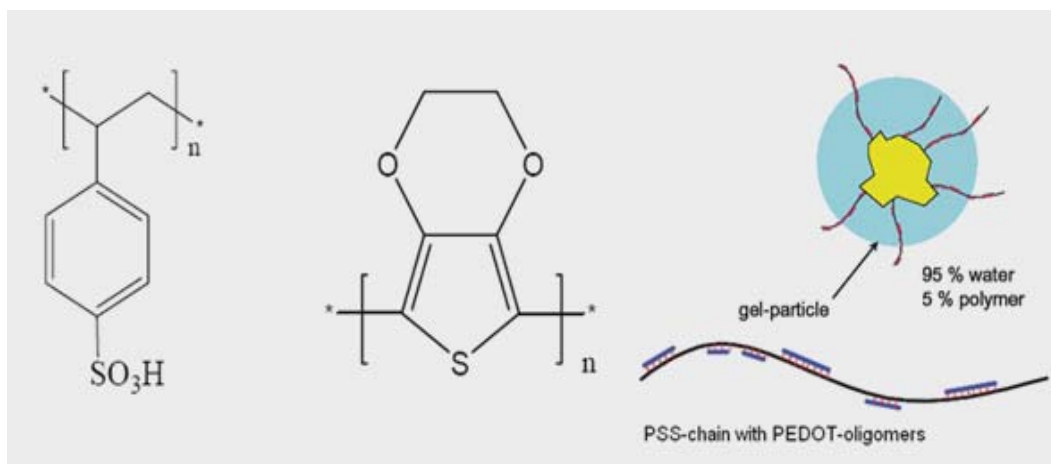


圖 3- 1 PEDOT:PSS化學結構與組成方式^[36]

(3) P3HT, poly(3-hexylthiophene)：由Rieke Met. Inc購得，其化學結構如圖 3-2。P3HT在本實驗中是當作p型半導體的材料，在Bulk-hetrojunction結構中作為donor，其主幹是五環結構thiophene，側鏈是己烷基所組成的共軛高分子。側鏈接在主幹五環結構上有兩種不同的空間規則，分為頭對尾 (HT：head to tail)及頭對頭(HH：head to head)兩種形式，而HT比例越高將導致較高的載子遷移率^[37]。其HOMO能階約為 4.9eV，LUMO能階約為 3.0eV。

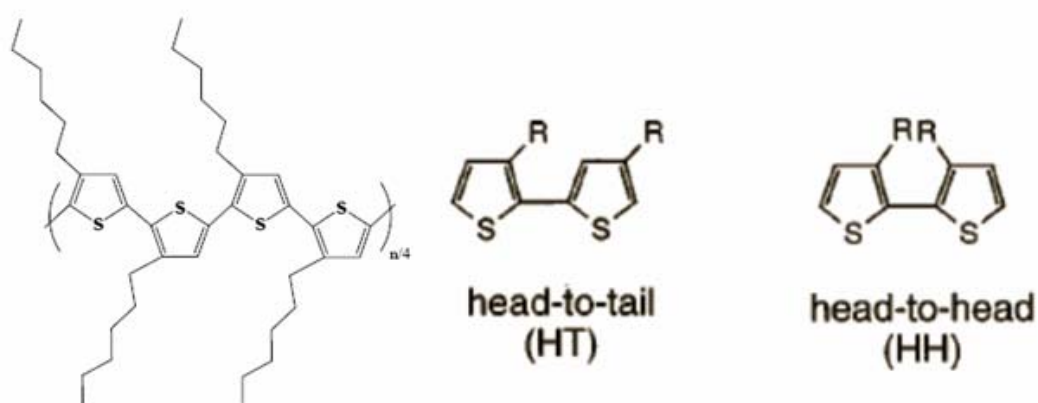


圖 3- 2 regioregular poly(3-hexylthiophene)化學結構及HT、HH示意圖^[37]

(4) PCBM, [6,6]-phenyl-61-butyric acid methyl ester : 由 American Dye Source 購得，其化學結構如圖 3-3。PCBM 作為本實驗所使用的 n 型材料，也作為 acceptor，PCBM 是 C_{60} 的衍生物， C_{60} 是具有碳簇結構的陰電性化合物，具有極高吸收電子的特性。PCBM 的 HOMO 能階約為 6.1eV，LUMO 的能階為 3.7eV。此外，PCBM 是 C_{60} 導入一般有機溶劑的側鏈，用以提高和共軛高分子的相容性。

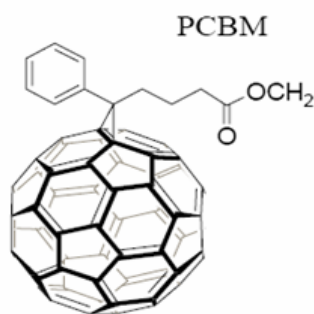


圖 3-3 n 型材料 PCBM 化學結構

(5) 1,2-dichlorobenzene (DCB) : 由 ALDRICH 購得，當作有機太陽能電池主動層材料之溶劑，其純度為 99.5%，化學結構式如圖 3-4 所示。

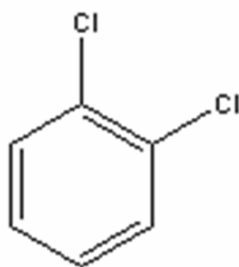


圖 3-4 1,2-dichlorobenzene 化學結構式

(6) LiF (Lithium fluoride 氟化鋰) : 為鋰和氟的化學化合物，是個白色、無機材料，具有離子性的結晶鹽類，在短波長的光照射下，具有相當高的透光性。此材料擁有較大的能帶間隙，具有良好的電子傳輸特性。當和 Al 結合的時候其 work function 為 2.5eV。

(7) Al (Aluminum 鋁)：當作製作陰極常見材料，置於空氣中時常於表面形成緻密氧化鋁層，可避免更內部電極與空氣進行氧化作用，其功函數約為 4.3eV。

(8) Ag (Silver 銀)：為白色而有光澤的貴金屬，質較軟。銀是導電性和導熱性最高的金屬，銀是不活潑金屬，一般與氧不起作用，在空氣中表面能生成極薄的氧化膜。其功函數約為 4.3eV。

(9) Au (Gold 金)：金是固體金屬，金黃色。可展平和延長。不含雜質時大致上是軟性的。金的電導率僅次於銀和銅，熱導率為銀的 74 %。金的化學性質極為穩定，不與水和氧反應，也不與酸、鹼作用。其功函數約為 4.8eV。



3.1.2 實驗儀器：

(1) UV-Ozone machine 紫外光臭氧機：

利用紫外光照射氧氣分子形成臭氧的原理，在紫外臭氧機裡通入大量的乾淨空氣並同時以臭氧燃燒去除 ITO 玻璃表面之有機物質。

(2) Spin Coater 旋轉塗佈機：

將基板使用抽真空方式吸住後，將欲旋轉塗佈成膜之液體完整塗滿於基板上，旋轉基板時利用離心力甩除多餘液體並沉積一薄膜，藉由控制轉速大小、塗佈時間，得以控制薄膜厚度。

(3) Thermal Evaporator 熱蒸鍍機：

一般小分子有機材料或金屬材料，因為無法溶解成溶液狀態，若欲形成薄膜附著於基板表面時，通常採用熱蒸鍍方式，係以一高真空腔體內置入欲蒸鍍材料(例如金屬材料：Al)於加熱載體(本實驗 Al 加熱載體為鎢舟 Wu Boat)，通電使鎢舟產生高熱以蒸發 Al 成氣體狀，為避免高溫加速氧化作用因此必須在高真空狀態下進行，Al 蒸氣會附著於基板上冷卻成固體並透過遮罩(shadow mask)完成圖樣定義。

(4) N₂ Glove Box 手套箱：

為避免高分子在一般大氣環境下進行實驗時會有氧化反應污染並導致實驗結果不穩定、無再現性等缺點，因此本實驗形成的材料疊層大部分在一充滿惰性氣體(N₂)之密閉腔體中進行。

(5) UV/Vis spectrometer 紫外/可見光吸收光譜儀：

由美商 Perkin Elmer 購得，型號為 Perkin Elmer UV_Vis Lambda 650，吸收光譜儀是由氘(D₂)燈與鎢(Wu)燈所組成，可量測波段在 190 nm~900 nm。紫外光波段主要由氘燈提供；可見光波段則由鎢燈提供。吸收光譜其原理如圖 3-5 所示，其入射光源為非偏極化光，當鎢燈照射出來的光透過單光儀之後，便可以發出特定波長的單一光束，當特定波長入射光強度 I_0 入射待測樣品後，因為樣品會吸收光或是光穿透於樣品，因此透射過樣品的光強度為 I ，此時可以定義吸收度 $A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right)$ ，當儀器以不同波長的入射光去掃描待測樣品後，即可得到入射波長與吸收度間關係之吸收光譜圖。反之，欲求得待測樣品的穿透度的話，也同樣利用上述的公式 $A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log\left(\frac{1}{T}\right)$ ， T 為穿透係數，即可得到入射波長與穿透度之間的透光光譜圖。

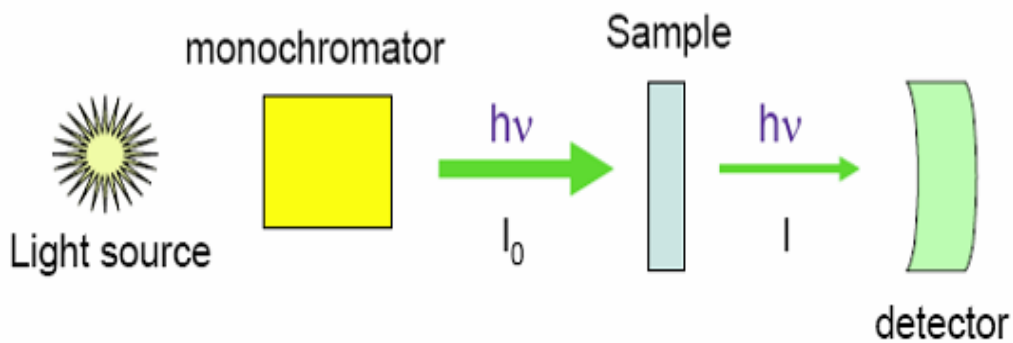


圖 3-5 UV/Visible Spectroscopy吸收光譜儀工作原理示意圖^[38]

(6) Thermal Oriel solar simulator(AM 1.5G) 太陽光模擬器：

本實驗所架設之太陽光模擬器主要由Oriel 66901 氙燈搭配AM 1.5G Air Mass之濾光鏡模擬出符合AM 1.5G光譜的太陽光。實驗量測時照射光強度的校準是利用一個附有KG-5 filter的標準Si photodiode detector測量而得的(由Hamamatsu,Inc.購得)，校準方法是以IEC-69094-1 光譜為基準，仿照參考文獻^[39]中方式校準量測光強度為 100 mW/cm^2 ，並且固定待測元件與光源間距離。

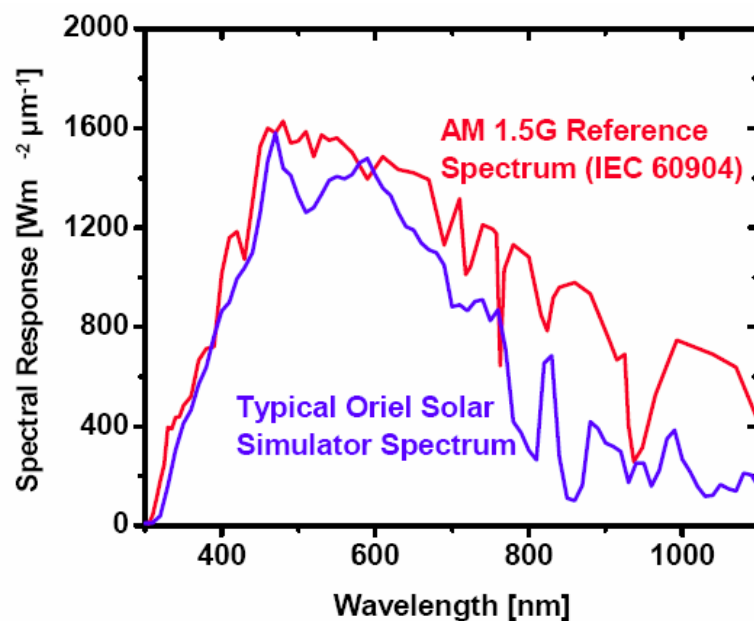


圖 3-6 AM 1.5G (IEC 60904)參考光譜與Oriel太陽光模擬器光譜圖^[40]

(8)Keithley 2400 source-measure unit :

本實驗利用Keithley 2400 (Source Meter)量測元件之J-V特性曲線，由J-V曲線可求得太陽能電池元件各重要參數，如 V_{oc} 、 J_{sc} 、 R_s 、 R_p 等參數。



3.2 元件製作流程

(1) ITO 玻璃基板的圖樣化(pattern)：

一開始先將買來的 ITO 玻璃基板清洗乾淨，利用玻璃清潔劑(detergent)與丙酮(Aceton)搓洗基板表面，再利用去離子水(DI water)將 ITO 基板沖洗乾淨，之後利用高壓氮氣槍，將 ITO 玻璃基板的水漬吹乾，而後放上加熱板加以烘烤去除殘餘的水分。將烘烤乾的 ITO 基板放置在室溫中冷卻後，利用旋轉塗佈的方式將正型光阻均勻塗佈在 ITO 玻璃基板上，接著至於加熱板上，以 100°C 烘烤大約一分鐘，將上面所塗佈的正型光阻烤乾，形成一個薄膜覆蓋在基板的表面上。再將所需要的圖樣之光罩和 ITO 玻璃基板準確的對位之後，放入紫外光曝光機進行曝光，曝光完成之後，再將 ITO 玻璃基板放入顯影液，以去除曝光後的光阻，待顯影液將 ITO 基板上所不需要的光阻去除乾淨後，再利用 DI water 將基板表面沖洗乾淨，之後再放入鹽酸(HCl)中，將無覆蓋到光阻的 ITO 薄膜給蝕刻掉，待蝕刻掉保留剩下我們所需要的 ITO 圖樣之後，用 DI water 將其板沖洗乾淨之後，再利用丙酮將剩下覆蓋在 ITO 基板上圖樣的光阻給去除，本實驗所進行的流程簡易圖，以及 ITO pattern 的圖樣如圖 3-7。

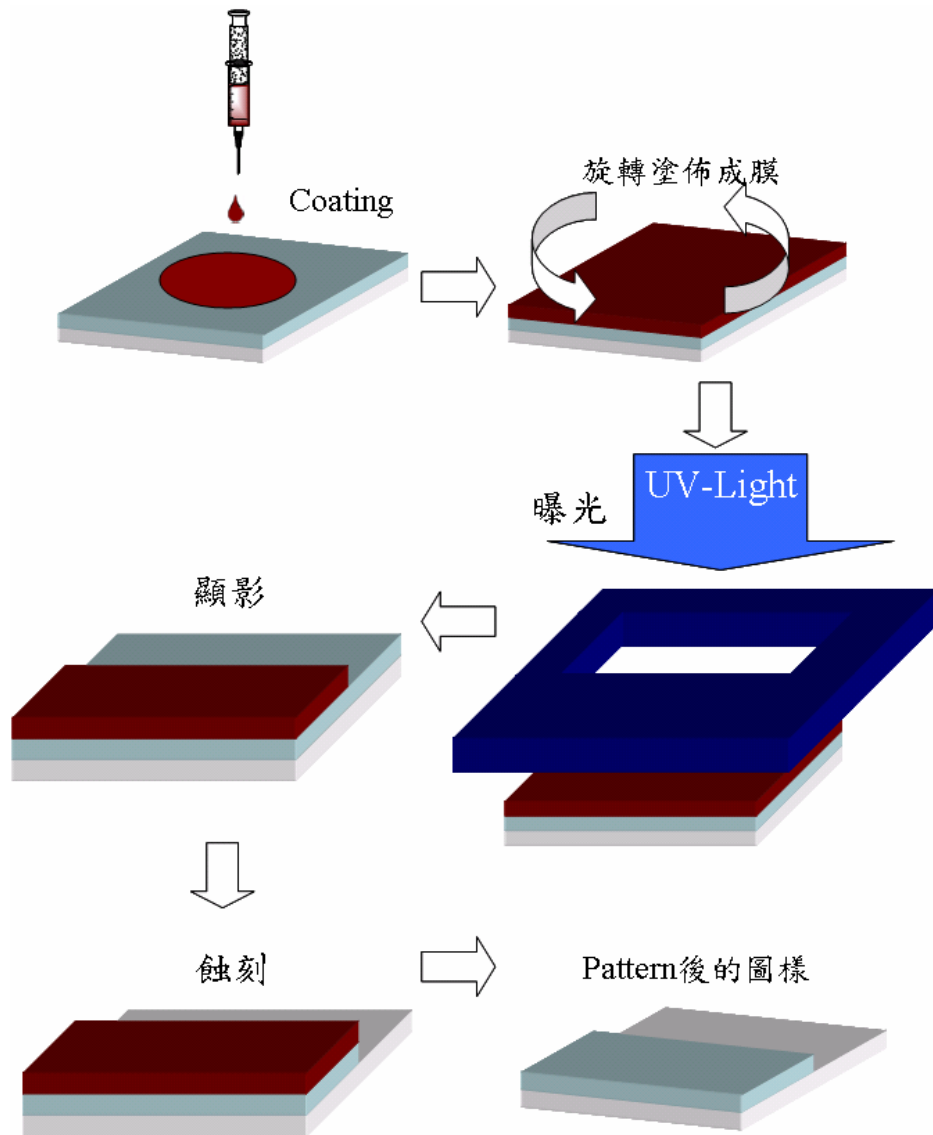


圖 3-7 pattern 流程簡易圖以及 pattern 後的圖樣

(2) ITO 基板清洗：

首先利用高壓氮氣槍將蝕刻處理圖樣化後的 ITO 玻璃基板表面的可見灰塵吹落乾淨，接著使用玻璃清潔劑(detergent)搓洗去除玻璃表面殘存的油脂以及髒污，再用 DI water 將表面沖洗乾淨之後，放入特製的鐵氟龍盛裝容器，置入超音波震盪器依序以去離子水(DI water)、丙酮(Aceton)以及異丙醇(IPA)進行震盪，最後將 ITO 玻璃基板表面用高壓氮氣槍吹乾後，置入烘箱中烘烤去除殘餘的水分以及有機溶劑。圖 3-8 為其簡易示意圖。

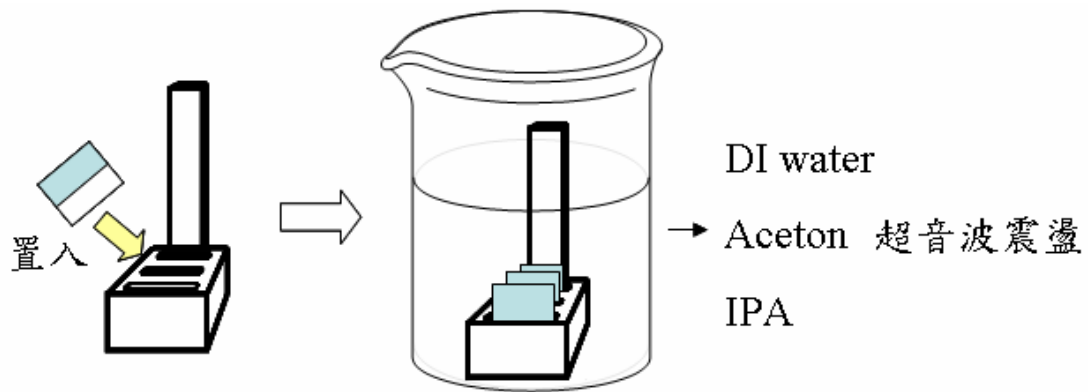


圖 3-8 清洗 ITO 玻璃基板簡易示意圖

(3) 旋轉塗佈 PEDOT:PSS :

清洗過後的 ITO 玻璃基板，放置在 100°C 的烘箱超過 12 小時，之後拿出等室溫冷卻以後，先將 ITO 玻璃基板進行表面處理，將其板置入 UV-Ozone 臭氧產生機中進行表面處理 15 分鐘，此步驟將可以清除殘存於基板表面的有機污染物、提高 ITO 功函數用以降低有機主動層材料 HOMO 與陽極(anode)間能位障差。此外還可以增加 ITO 薄膜表面的親水性，以利於水溶性的 PEDOT:PSS 附著。表面處理過後，導電高分子 PEDOT:PSS 以轉速 4000rpm 旋轉塗佈成膜後，置於 120°C 上的加熱板進行一小時的烘烤至乾。下圖圖 3-9 為其簡易示意圖。

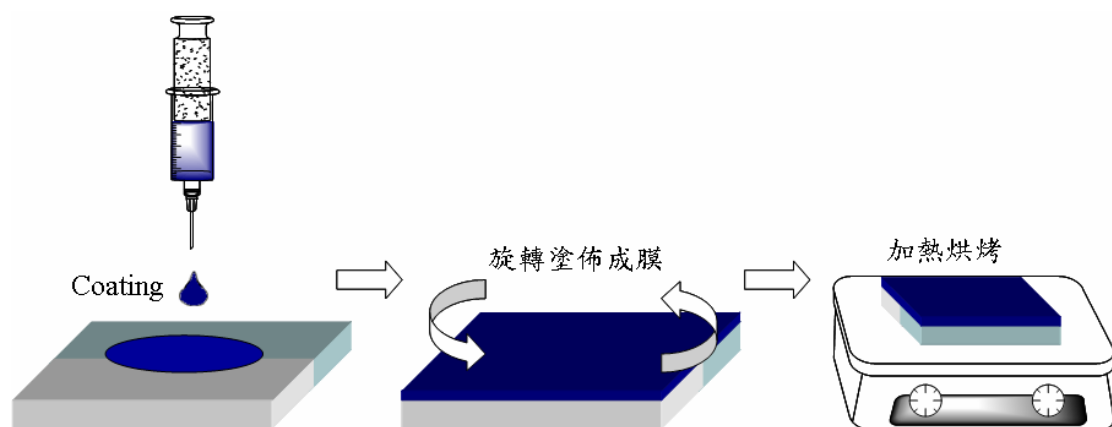


圖 3-9 coating PEDOT:PSS 簡易示意圖

(4) 旋轉塗佈有機感光層(P3HT/PCBM blending layer)：

先將P3HT、PCBM以 1：1 之重量比的粉末秤重好之後放入容器中，置入手套箱內(手套箱內充滿氮氣惰性氣體，其水和氧氣的含量都低於 2 p.p.m 以下)，接著以濃度為 2 wt %(20 mg/ml) 溶於 1 C.C 的 1,2-dichlorobenzene(1,2 鄰二氯苯)中，並利用加熱攪拌器以 40°C 攪拌 24 小時以上。當有機主動層材料溶解完成後，以轉速 600 rpm 將主動層混合材料旋轉塗佈於PEDOT:PSS薄膜的表面後，立刻置於塑膠培養皿中以降低溶劑揮發速率，此步驟為溶劑退火處理^[41,42]。最後在基板移入真空蒸鍍機前以 110°C 於加熱板上熱退火處理 15 分鐘^[43]。下圖圖 3-10 為其coating主動層的簡易示意圖。

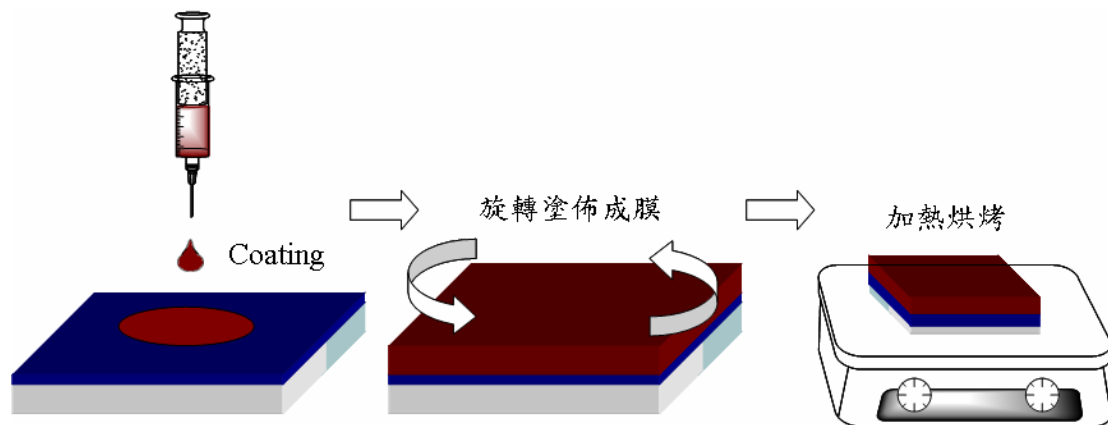


圖 3-10 coating 有機材料主動層簡易示意圖

(5) 熱蒸鍍陰極金屬與元件封裝：

熱處理後的基板確實地放入特定圖樣之shadow mask並移至熱蒸鍍的真空腔體內，利用油氣擴散幫浦將真空度抽至 6×10^{-6} torr 以下即可開始蒸鍍陰極材料LiF、Al、Ag。蒸鍍速率分別維持在 0.1~0.2 Angstrom per second、0.3 A°/s、1 A°/s，氟化鋰厚度 0.5 nm，鋁厚度 1.5 nm，銀或金的厚度為 10~100 nm，元件主動區域面積為 0.12 cm²，下圖圖 3-11 為元件蒸鍍製作過程及封裝過程示意圖。熱蒸鍍完成後冷卻至室溫並在手套箱內進行元件封裝作業，封裝為利用蓋玻片配合epoxy來對太陽能電池主動區域封

裝，利用epoxy吸收UV光會硬化的特性，使得主動區域被蓋玻片密封住以減少金屬與有機主動層受到水、氧影響，保持元件在大氣環境下量測的穩定性，以及延長元件整體的壽命。

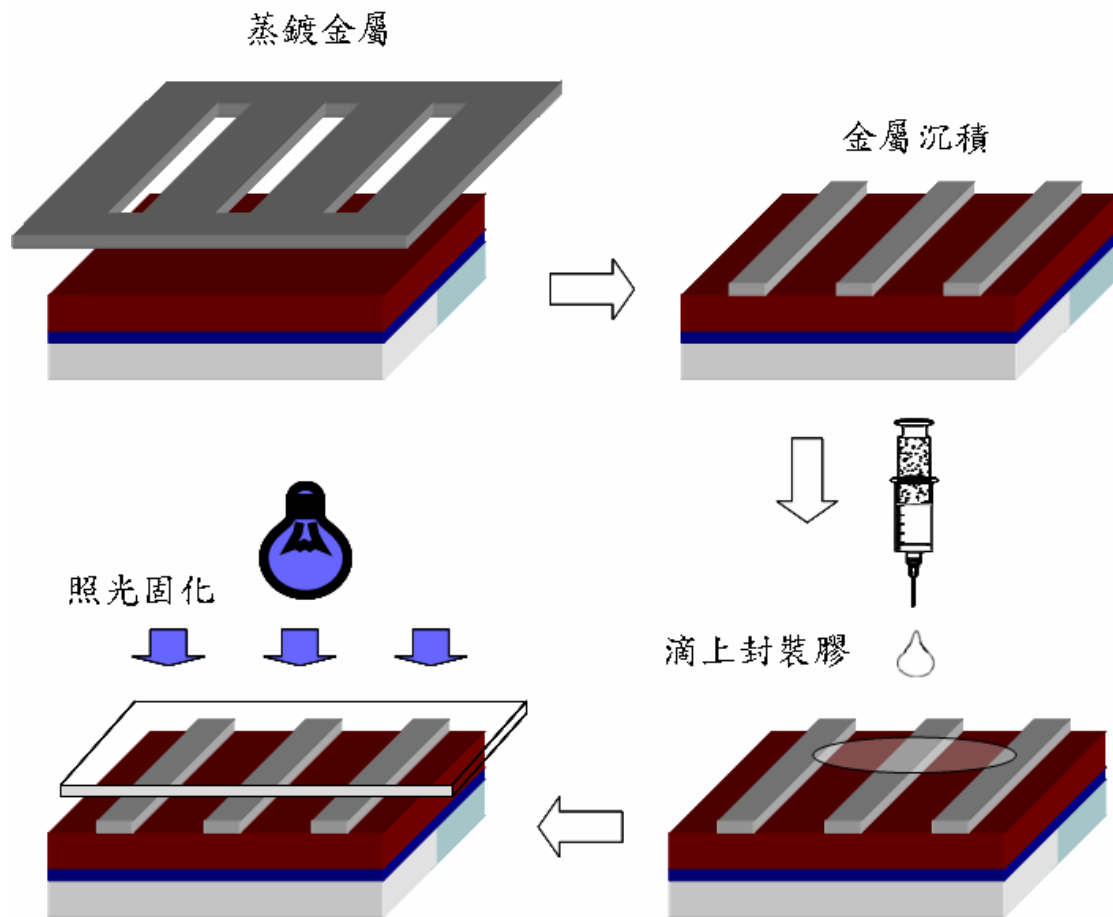


圖 3-11 元件蒸鍍製作過程及封裝過程示意圖

第四章 實驗結果與討論

4.1 透明電極之元件

4.1.1 元件表現

首先我們選定了利用Multi-stacked結構的陰極結構^[32]，來備製我們的透明電極。由文獻中可以得知，在上發光的有機發光二極體研究中，LiF/Al此種的結構被拿來大量的應用，LiF只要與薄薄的Al結合，便可以形成一個很強力鍵結的極化分子(dipole)，不僅具有很好的電子傳輸介質^[32, 44]，還有降低功函數的功能^[45]，而且會因為LiF在PCBM和Al中間會形成一個保護層，避免Al會和PCBM的氧化羧基產生反應，而影響到PCBM傳遞電子的能力^[32]；同樣的也因為Al的厚度很薄，也具有很好的透光性。基於上述的LiF和Al的優缺點種種因素，此次我們實驗的元件結構選擇為Glass/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al/Ag or Au，首先先比較其不同厚度的陰極之穿透性，來驗證半透明陰極的結構是否擁有很好的光學穿透性，我們利用UV/Vis spectrometer來量測其陰極的穿透度，此時將Glass/ITO/PEDOT:PSS/active layer當做100%穿透的基準，其中因為我們選定了LiF(0.5 nm)/Al(1.5 nm)的結構來當做我們的電子傳遞層，藉由改變最上層的金屬厚度來最佳化我們的元件，首先我們先使用Ag當作最上層的金屬，經由圖4-1可以觀察到，當上層金屬的Ag的厚度為10 nm的時候，陰極透光性幾乎可以達到60%的穿透度，而且我們可以發現當Ag的厚度在15 nm的時候，在主動層P3HT:PCBM的吸收光譜範圍內的穿透性幾乎是和Ag 10 nm的時候相當，而且也有約50%的穿透性。而當其Ag的厚度增加為20 nm的時候，其穿透性便大幅的降低，只剩下30%的穿透性而已。由此我們可以發現當上層電極的厚度是在10 nm和15 nm的時候具有良好

的穿透特性，因此我們試著將上層的電極換成Au再比較，發現雖然Au的穿透性也可以達到約 43 %左右，但是在P3HT:PCBM吸收光譜較大之波長 400 nm~550 nm的範圍內，其穿透性是比用Ag當最上層金屬的要來的差。而當Ag的厚度增加到 100 nm的時候光幾乎是不透過的。

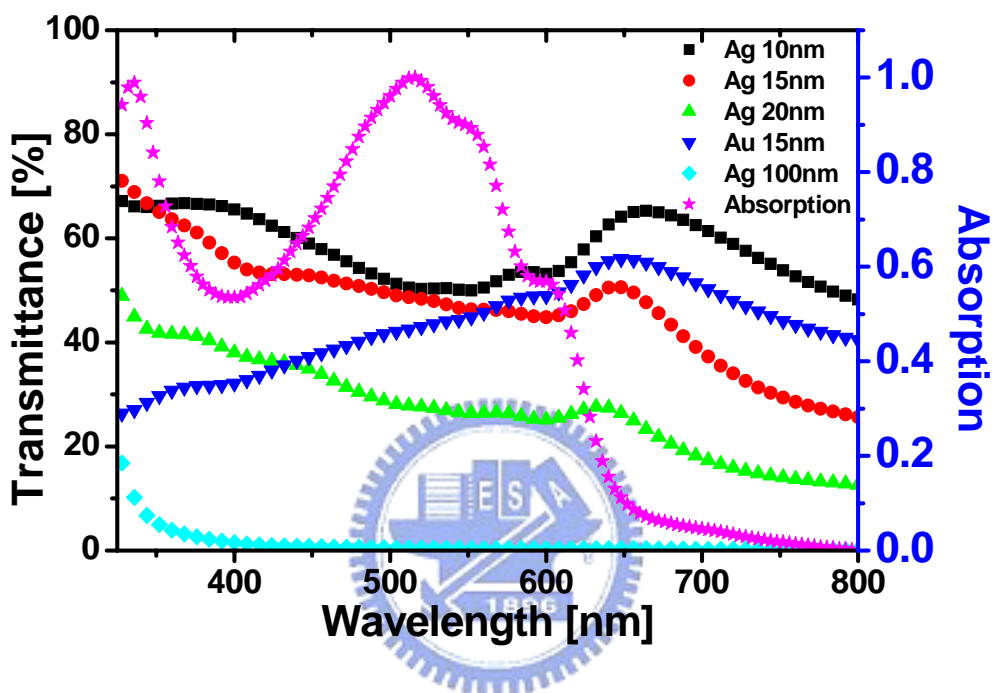


圖 4- 1 半透明陰極的穿透度：Ag 10nm(■)、Ag 15nm(●)、Ag 20nm(▲)、Au 15nm(▼)和 Ag 100nm(◆)及 P3HT:PCBM(★)的吸收光譜圖

圖 4-2 便是我們透明電極元件的J-V曲線圖。發現雖然Ag的厚度為 10 nm的時候會有最好的陰極透光度，但其電性不是很好，而當Ag的厚度增加到 15 nm有最好的元件效率，且其透光性比起Ag 10 nm的也不會相差太多，我們也嘗試將Ag換成Au來測試此時元件的效率，經由實驗可以證實，不論光是從ITO玻璃面照入或是從陰極那面照入的時候，當半透明陰極 (semitransparent)結構的厚度是在LiF = 0.5 nm，Al = 1.5 nm，而Ag = 15 nm

時會有最好的元件效率，此時的電性參數分別如下，光照入陰極面： $V_{oc} = 0.55\text{ V}$ 、 $J_{sc} = 3.56\text{ mA/cm}^2$ 、 $FF = 0.59$ 而 $PCE = 1.17\%$ 、光照入ITO玻璃面： $V_{oc} = 0.59\text{ V}$ 、 $J_{sc} = 6.97\text{ mA/cm}^2$ 、 $FF = 0.59$ 而 $PCE = 2.44\%$ 。其電性的量測我們整理在下面的表格 1。圖 4-3 為本實驗的元件圖。

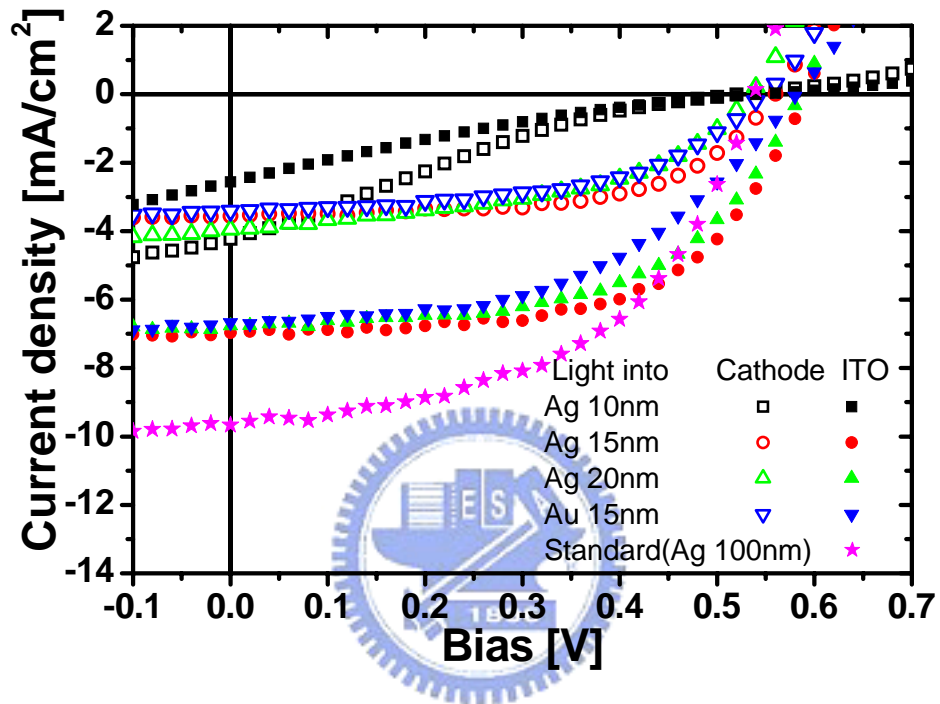


圖 4- 2 在 100mW/cm^2 的光強下，不同入射方向以及改變上層金屬厚度的透明電極元件 J-V 圖。陰極結構為 $\text{LiF} : 0.5\text{ nm} / \text{Al} : 1.5\text{ nm} / \text{Ag}$ 或 Au ，當光從半透明陰極面入射： $\text{Ag } 10\text{ nm}$ (\square)、 $\text{Ag } 15\text{ nm}$ (\circ)、 $\text{Ag } 20\text{ nm}$ (\triangle) 和 $\text{Au } 15\text{ nm}$ (∇)；當光從 ITO 玻璃面入射： $\text{Ag } 10\text{ nm}$ (\blacksquare)、 $\text{Ag } 15\text{ nm}$ (\bullet)、 $\text{Ag } 20\text{ nm}$ (\blacktriangle)、 $\text{Au } 15\text{ nm}$ (\blacktriangledown) 和 $\text{Ag } 100\text{ nm}$ (\star)



圖 4-3 本實驗的透明元件圖

表格 1 不同陰極厚度之透明太陽能電池元件的表現 [其電性參數的單位： V_{oc} (V)、 J_{sc} (mA/cm^2)、FF而PCE (%)]

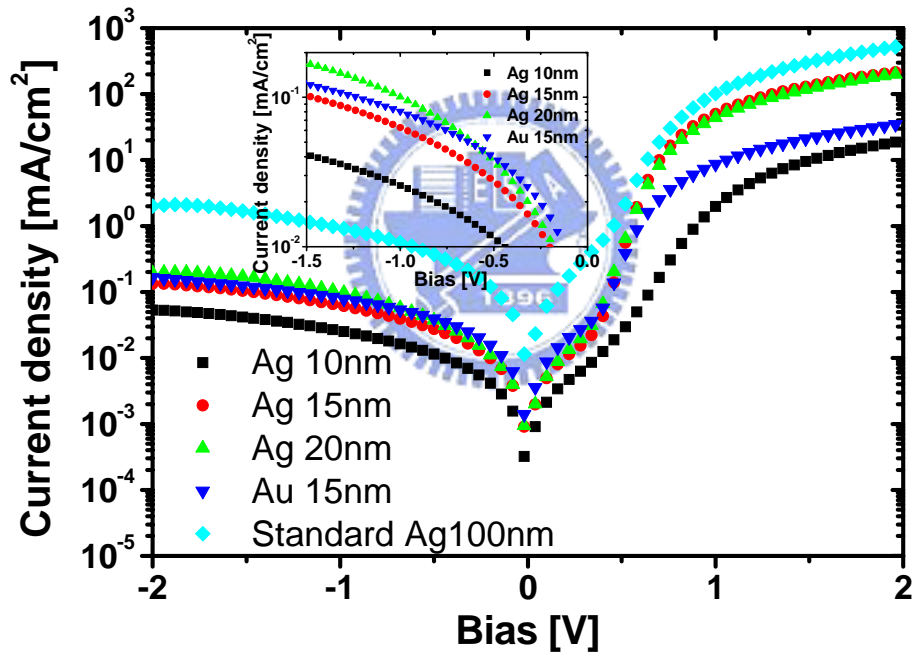
光入射進入	semitransparent 半透明陰極面				ITO 玻璃面			
不同厚度	V_{oc}	J_{sc}	FF	PCE	V_{oc}	J_{sc}	FF	PCE
Ag 10 nm	0.53	4.22	0.2	0.45	0.55	2.56	0.19	0.27
Ag 15 nm	0.55	3.56	0.6	1.17	0.59	6.97	0.59	2.44
Ag 20 nm	0.55	3.99	0.54	1.18	0.59	6.77	0.55	2.21
Au 15 nm	0.55	3.41	0.51	0.97	0.59	6.67	0.49	1.19
Ag 100 nm					0.54	9.67	0.51	2.63

經由圖 4-2 我們可以觀察到當Ag的厚度是在 10 nm時的效率相當的差，比起Ag在 15 nm、20 nm或是Au為 15 nm都差距非常大，此時我們可以經由不照光量測的暗電流-電壓(Dark current-Voltage)曲線圖來分析為什麼會有這樣的差距。根據圖 4-4 暗電流曲線圖，我們可以看到當Ag的厚度是在 10 nm的時候，因為其Ag的厚度是較薄的，其導電性也相對的來說較差， R_s 值偏高(見下面表格 2)，導致FF變相當差，而 J_{sc} 也很低，而導致用Ag = 10 nm的元件其電性表現都不好，而當增加Ag的厚度到 15 nm或是

20 nm時，使得整體元件的導電性不僅變好， R_s 大幅降低，而且元件的FF也提高， J_{sc} 也增加許多，雖然增加了Ag的厚度而增加導電性，而也因為導電性增加導致 R_p 降低，進而影響整體的漏電性稍微增加，但是其暗電流曲線圖的整流比也相對的比起來要提高些，所以不至於影響到整體元件的效率。然而仔細比較發現雖然在暗電流曲線上Ag 15 nm還有 Ag 20 nm的曲線是差不多的，但是其電性比較上仍然有一些差距，經由我們仔細觀察發現，其暗電流在負電壓的時候，Ag 20 nm的漏電性是比起Ag 15 nm的要稍微高一點，所以有可能導致FF稍微下降，而造成電性比起Ag 15 nm的稍微差一點。而其上層金屬換成Au的時候，雖然其 J_{sc} 比較起來和Ag的差不多，但是由於Au本身的導電性比起Ag要低些(經由我們四電探針量測其Resistivity: Ag = 7.6 Ω -cm、Au = 36.6 Ω -cm)，不僅其 R_s 增加許多，而且暗電流整流比也降低許多，再加上蒸鍍Au的過程中，其所需要電流以及腔體溫度，都比起蒸鍍Ag的時候要來得高的許多，LiF和Al的厚度是屬於較薄的薄膜，有可能過高的高溫，導致蒸鍍時的Au的粒子會因此而擴散進去，進而破壞到裡面的有機主動層，使得整體的元件效率沒有像使用Ag的這麼好。然而再比較Ag的厚度增加到 100 nm的元件，我們可以發現雖然Ag的厚度增加的確有讓整體的導電性 R_s 降低， J_{sc} 也提高了許多，但是也由於Ag的高導電性，導致整體元件的 R_p 也相對的降低，進而影響到整體漏電性的提高，FF下降，以致於元件的效率表現其實只比起使用Ag 15 nm的元件高些許。因此我們可以證明，我們使用的多層結構的半透明陰極厚度在LiF = 0.5 nm、Al = 1.5 nm和Ag = 15 nm的時候有最佳的效果。由文獻我們可以得知，其Ag的集膚深度(skin depth)約為 15 nm^[46]，所以半透明陰極的這個厚度不僅穿透度有相當於 50 %的高穿透率表現，而在元件效率上也跟使用一般厚度的陰極元件差不多。

表格 2 不同厚度的陰極之 R_s 和 R_p 整理表格

上層金屬厚度	R_s [$\Omega\text{-cm}^2$]	R_p [$\Omega\text{-cm}^2$]
Ag 10 nm	36.6	90K
Ag 15 nm	5.27	22K
Ag 20 nm	5.58	25K
Ag 100 nm	1.9	2K
Au 15 nm	32.1	15K



圖

4-4 不同陰極厚度暗電流-電壓曲線圖。當上層不同金屬厚度為：Ag 10 nm(■)、Ag 15 nm(●)、Ag 20 nm(▲)、Au 15 nm(▼)和 Ag 100 nm(◆)

4.1.2 吸收度的光學模擬

由圖 4-2 的電性圖我們可以看出，當光從ITO玻璃入射的時候其元件的電性參數以及效率表現，皆比光從半透明陰極面入射時要高出許多，因此我們希望能藉著比較兩者相對的不同入射光方向來比較其主動層吸收度的情形，首先以Glass/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al/Ag這個結構，先測量了當光從ITO玻璃面入射的時候的反射率還有穿透度，以及當光從半透明陰極面入射的反射率還有穿透度，如下圖 4-5，藉著這些光學特性量測，以及各層材料的N(折射係數)、K(消光係數)值還有厚度，再利用光學薄膜模擬的軟體，便可以模擬出其主動層在不同入射光的方向上的吸收光譜比較圖。由圖 4-5 我們可以發現，對於整體元件來說，不論光是從哪一面進入其穿透度皆為相同，但是從反射度來看，當光從半透明陰極面要入射的時候，會遇到上層的金屬反射，這個反射度要比起光從ITO入射的還要高出兩倍以上，導致整個的入射光入射的比例要比起光從ITO入射的要少，以致於影響整體元件的吸光比例。圖 4-6 是模擬光從ITO入射以及光從半透明陰極照入的主動層吸收度的比較，可以很明顯的發現當光從ITO面入射時的主動層吸收度，比起光從陰極面入射時的主動層吸收度要來得高的許多，而且入射ITO面的吸收度在 550 nm波長時有最大值出現，而且在 600 nm的時候也有一個很明顯的肩峰值(shoulder)，此主動層的吸收度模擬曲線跟主動層的吸收度具有相互對應的準確性。然而我們再看到光入射陰極面的主動層吸收度模擬曲線，可以發現不僅最大值比起來小了許多，甚至還有稍稍的位移，而且其shoulder的峰值也變得很不明顯，這個現象我們猜測可能是由於LiF/Al會形成一個島狀分佈情形^[47]，會使得LiF/Al和主動層的介面不平整，導致入射陰極的光會因為這個島狀分佈而產生散射的情形，影響到吸收度的最大值產生位移，同時也造成其shoulder的峰值不明顯，進而降低整體的主動層吸收度。

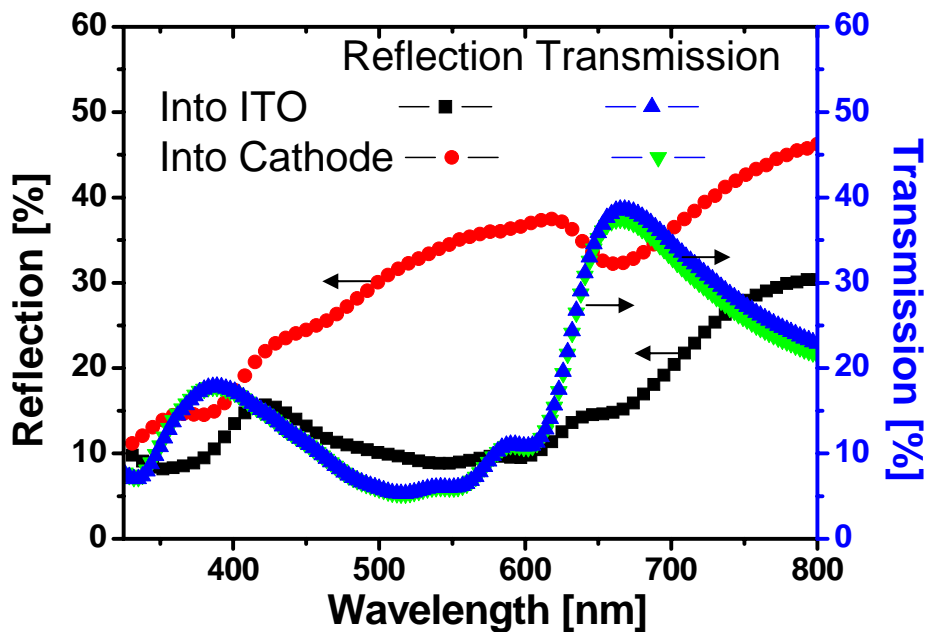


圖 4-5 不同入射光的方向之反射度係數：入射 ITO 面(■)、入射陰極面(●) 以及穿透度係數：入射 ITO 面(▲)、入射陰極面(▼)，此實驗的元件結構 為 *Glass/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al/Ag*

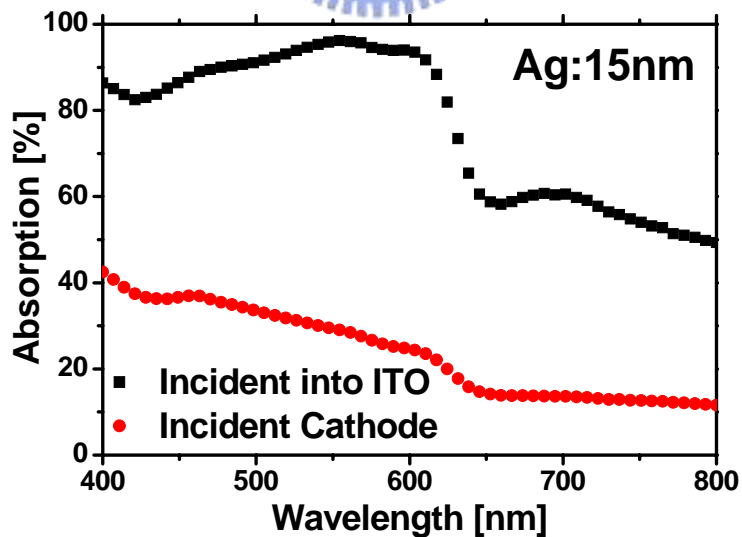


圖 4-6 不同入射光方向的主動層吸收模擬曲線圖，進入 ITO 面 (■)、進 入陰極面(●)

4.2 堆疊(stack)結構

4.2.1 主動層厚度調整

由下圖 4-7 我們可以知道堆疊的結構便是利用將光穿透過透明元件之後，再利用後面的元件吸收穿透過之後的光，來達到最高的吸光轉換效率應用。然而我們的主動層材料是採用 P3HT:PCBM，雖然此種材料是目前有機太陽能電池效率表現最好的材料，但是也因為它的高吸收度，導致如果使用這種材料會造成大部分的光都會因此而被吸收而沒辦法穿過到達後層的元件裡，因此我們希望能夠藉著改變主動層的穿透度，來讓後層的元件吸收到較多的光，也能有很好的效率應用。首先我們便先試了不同濃度以及不同轉速的主動層，藉此來改變他們的厚度。先測量其不同條件下的主動層的穿透度以及吸收度，希望能夠找到能夠兼顧吸收度同時穿透度也很好的主動層條件，如下圖 4-8。從這張圖我們可以發現當主動層的厚度從 95 nm 降低到 85 nm 時，有個很明顯的分界，其穿透性有很顯著的提昇，但是相對的其吸收度也降低許多，這便是必須要面臨的抉擇，當主動層厚度降低之後，同樣的會增加光能夠入射到後層的元件上，但所要犧牲的便是透明元件效率的表現。

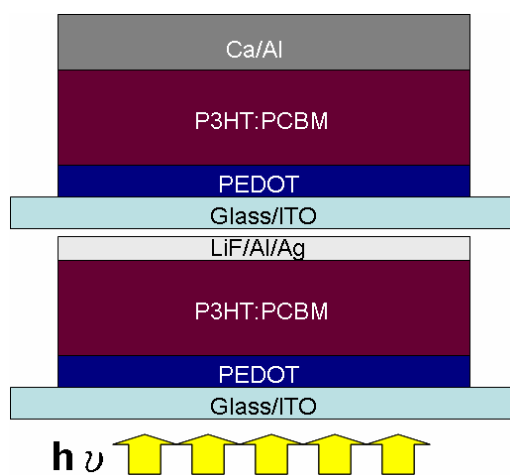
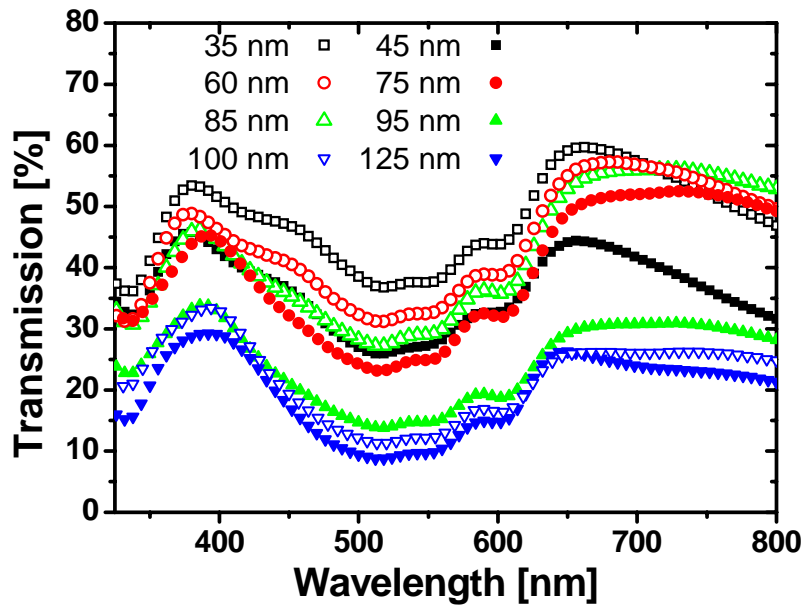


圖 4-7 堆疊結構的示意圖

(a) 穿透度



(b) 吸收度

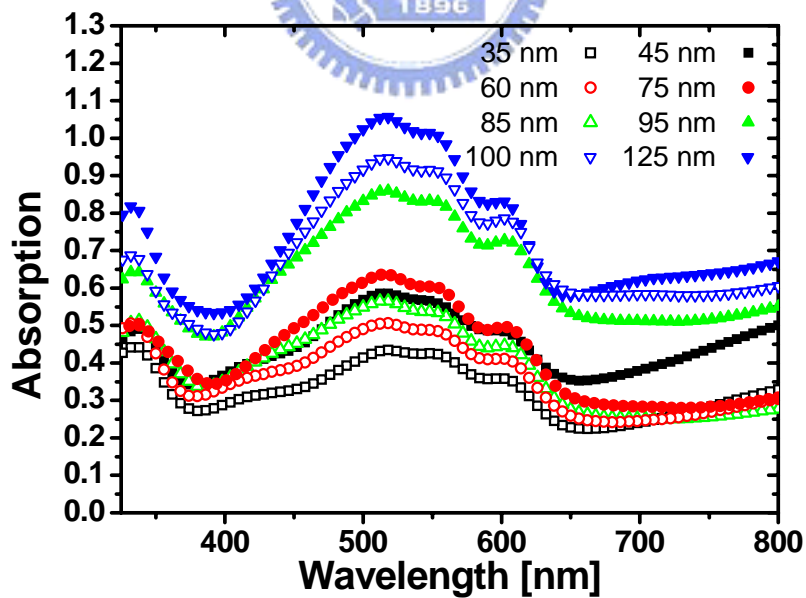


圖 4-8 不同主動層條件的元件 (a) 穿透度以及 (b) 吸收度波長比較圖，主動層厚度條件：35 nm(□)、45 nm(■)、60 nm(○)、75 nm(●)、85 nm(△)、95 nm(▲)、100 nm(▽)、125 nm(▼)

而後將其製作成擁有半透明電極的元件其電性量測以及數據整理分析成下表的表格 3。此時我們將後段的元件放上一個標準製成的元件，結構為 Glass/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca(30nm)/Al(100nm)，效率表現為 3.75 %。此時我們利用光透過透明元件後所量得到標準元件的效率值，再加上本身透明元件所量得到的效率值，不考慮其他因素我們將兩者的效率值相加之後，可以得到一個理想的效率值，由下表我們可以發現，當主動層的厚度在 100 nm 以及 220 nm 的時候，其堆疊的效率值會有比較高的表現。

表格 3 改變不同的主動層厚度，製作成透明元件，將標準元件放置在透明元件之後堆疊起來，再量測後層標準元件的效率整理

透明元件的 主動層厚度	透明元件 效率[%]	後層元件 效率[%]	後層元件 剩下的效率比	兩者效率相加 理想值[%]
35 nm	0.27	1.575	42 %	1.845
45 nm	0.18	1.5	40 %	1.68
60 nm	1.14	1.56	42 %	2.7
75 nm	0.704	1.62	43 %	2.324
85 nm	0.135	1.66	44 %	1.795
95 nm	1.57	1.1	29 %	2.67
100 nm	1.84	0.94	25 %	2.777
125 nm	1.72	0.75	20 %	2.47
220 nm	2.54	0.525	14 %	3.065

4.2.2 堆疊結構的效率表現

根據前面我們的整理發現到堆疊結構要有好的效率表現的話，透明元件的主動層條件是：100 nm 以及 220 nm，因此我們將此兩種條件的透明元件，在其後面疊上一個標準元件之後量測其整體的電性。

(a) 透明元件主動層的厚度 100 nm：

首先圖 4-9 先比較透明元件跟標準元件的J-V曲線圖，並將其電性參數整理在表格 4 中，圖 4-10 便是將兩個元件堆疊起來，再利用外部電路來串接起前面的透明元件以及後面的標準元件之電性圖，圖中可以很清楚的看見，由於大部分的光都被前面的透明元件給吸收了，之後再進到後段標準元件的光已經減弱許多，導致其 V_{oc} 以及 J_{sc} 都不高，而又因為串聯電路的結構，從Kirchhoff's law^[48](柯希荷夫定律)我們可以得知，同一迴路的電流值必為相同，所以雖然從圖中我們觀察到在未串聯時的個別元件的電流密度是不相同的，但是利用外部電路串聯相連接之後，其電流值會受到較小的那個元件所左右，進而影響降低整體的電流值。表格 5 就可以清楚的看到，當串聯電路相連接時，其 J_{sc} 會被較低的元件給限制住，降低原先在前面的透明元件較高的電流密度，而其開路電壓 V_{oc} 便是兩個元件的 V_{oc} 相加^[49]，值得觀察的是，串聯電路的FF比起原先的任一元件都還要來得高，推測是因為原先在透明元件擁有較高的電子電洞密度，但是受到同一迴路的電流必須相同，導致在透明元件只能讓部分的電子電洞留經過外部電路通道而進到下層元件進而到量測儀器，降低了其短路電流值，從參考文獻中^[16]我們

知道 $FF = 1 - \frac{kT}{qV_{oc}} \ln \left(1 + \frac{qV_p}{kT} \right) - \frac{kT}{qV_{oc}}$ ，在串聯連接時 V_{oc} 和 V_p 值都會增加，

而 V_{oc} 增加的較多，且由此公式可以看出，此時FF值受到 V_{oc} 值影響較大，因此增加了整體的FF值，進而提高了整體串聯堆疊元件的FF。再觀察到並聯電路的時候，可以看到其短路電流 J_{sc} 以及PCE效率值，是透明元件以及

後面的標準元件分別的 J_{sc} 和PCE相加值。其實我們可以將其想像成有兩個元件分別受到不同光強的照射，透明元件照射的光較強，標準元件所照射的光較弱，再將這兩個元件利用外部電路相連接，其電流值還有效率便是這兩個元件的總和。

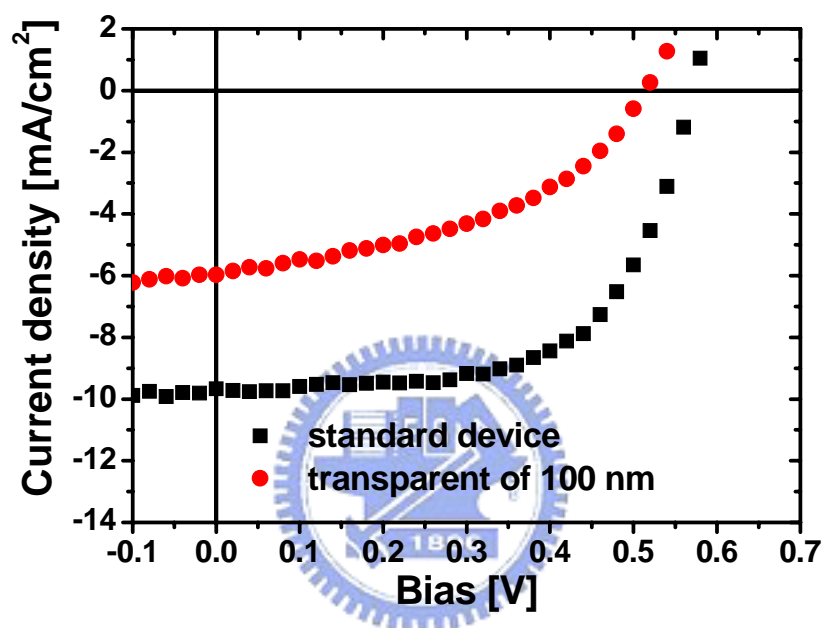


圖 4- 9 在光強 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 照度下，標準元件(■)和透明元件(●)的J-V 曲線圖

表格 4 透明元件(100 nm)和標準元件的電性參數整理表格 [V_{oc} (V)、 J_{sc} (mA/cm^2)和PCE(%)]

透明元件主動層的厚度 100 nm	V_{oc}	J_{sc}	FF	PCE
Standard device				
<i>Glass/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca/Al</i>	0.57	9.67	0.63	3.47
Transparent device				
<i>Glass/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al/Ag</i>	0.51	5.97	0.44	1.34

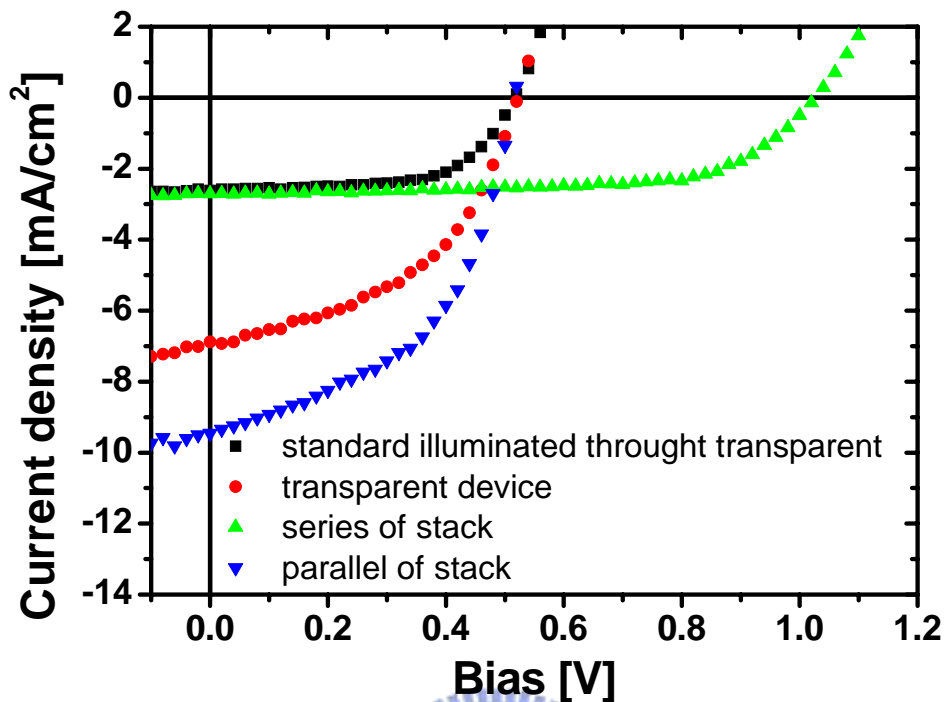


圖 4- 10 在光強 $105\text{mW}/\text{cm}^2$ 照度下，標準元件(■)和透明元件(100 nm)(●)以及堆疊之後串聯(▲)還有並聯(▼)的J-V曲線圖

表格 5 透明元件(100 nm)和標準元件堆疊之後的電性參數整理表格，在光強 $105\text{mW}/\text{cm}^2$ 照度下 [V_{oc} (V)、 J_{sc} (mA/cm^2)和PCE(%)]

透明元件主動層的厚度 100 nm	V_{oc}	J_{sc}	FF	PCE
Standard device				
<i>Glass/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca/Al</i>	0.51	2.61	0.63	0.80
Transparent device				
<i>Glass/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al/Ag</i>	0.53	6.88	0.47	1.62
series 連接結構	1.03	2.71	0.67	1.78
parallel 連接結構	0.51	9.45	0.50	2.32

(b) 透明元件主動層的厚度 220 nm :

圖 4-11 便是透明元件以及標準元件的J-V曲線圖，表格 6 則是整理其未堆疊起來前分別的元件電性參數。同樣的在圖 4-12 中我們可以觀察到跟前面不同條件主動層同樣趨勢的電性圖，當串聯起來的結構時，電流值同樣的會受到同一迴路要有同樣的電流值的影響，而影響到原本透明元件的電流值， V_{oc} 同樣的也為兩個元件相加，具有很好的串聯效果，而FF也因為 J_{sc} 相對的減小許多，而導致FF的增加。再觀察到並聯結構時，電流值同樣的等於兩個分別的元件相加的值，其效率也是如此，而此時並聯結構的效率可以達到 3.06 %的轉換率，比起單一的透明元件要高出 20 %左右，然而由於我們使用主動層的材料是P3HT:PCBM，雖然它具有相當高的效率表現，但同樣的吸收光的能力也強，導致堆疊之結構的效率仍然還是取決於前面透明元件的效率，所以比起前面主動層較薄的堆疊結構，此主動層條件的元件並聯表現，還是比較薄主動層條件的並聯元件，有較好的效率表現。



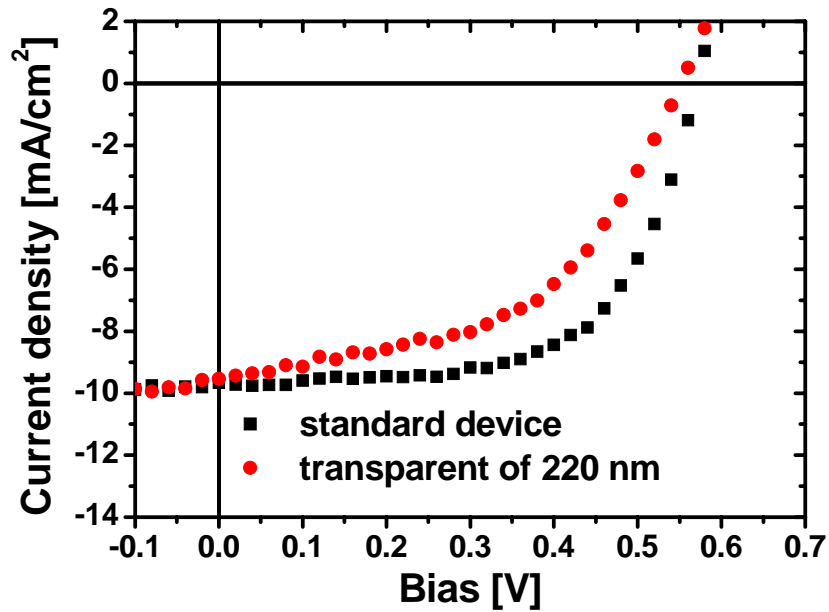


圖 4- 11 在光強 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 照度下，標準元件(■)和透明元件(●)的J-V 曲線圖



表格 6 透明元件(220 nm)和標準元件的電性參數整理表格 [V_{oc} (V)、 J_{sc} (mA/cm^2)和PCE(%)]

透明元件主動層的厚度 220 nm	V_{oc}	J_{sc}	FF	PCE
Standard device				
<i>Glass/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca/Al</i>	0.57	9.67	0.63	3.47
Transparent device				
<i>Glass/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al/Ag</i>	0.55	9.54	0.51	2.66

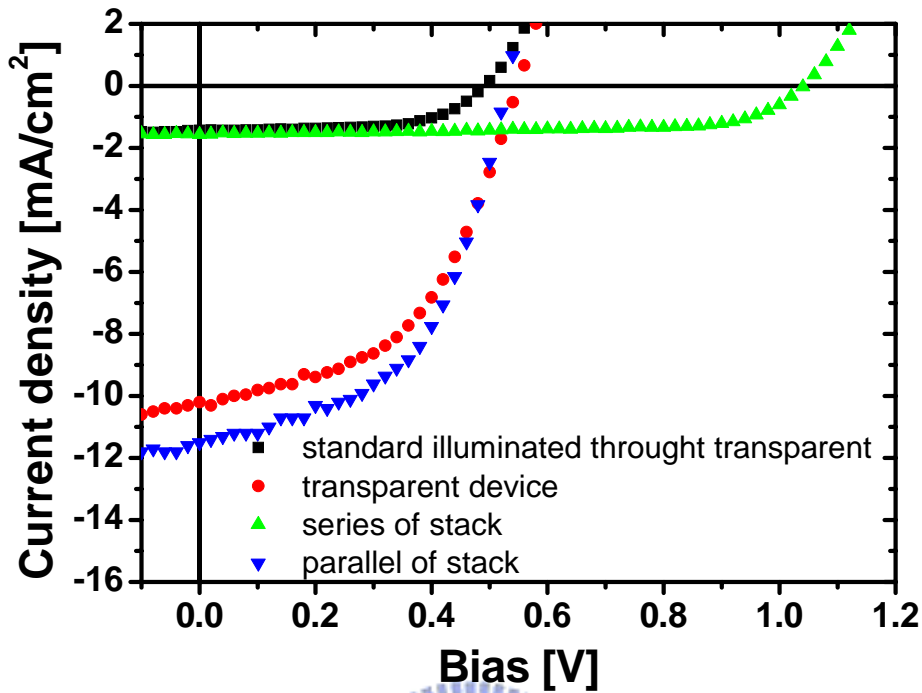


圖 4- 12 在光強 $105\text{mW}/\text{cm}^2$ 照度下，標準元件(■)和透明元件(220 nm)(●)以及堆疊之後串聯(▲)還有並聯(▼)的J-V曲線圖

表格 7 透明元件(220 nm)和標準元件堆疊之後的電性參數整理表格，在光強 $105\text{mW}/\text{cm}^2$ 照度下 [V_{oc} (V)、 J_{sc} (mA/cm^2)和PCE(%)]

透明元件主動層的厚度 220 nm	V_{oc}	J_{sc}	FF	PCE
Standard device				
<i>Glass/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca/Al</i>	0.49	1.43	0.63	0.42
Transparent device				
<i>Glass/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al/Ag</i>	0.55	10.2	0.50	2.65
series 連接結構	1.05	1.57	0.67	1.06
parallel 連接結構	0.53	11.5	0.52	3.06

4.3 元件在不同光照度下的表現

4.3.1 單一透明元件

利用不同光強的光照入透明元件之半透明陰極以及ITO玻璃面，觀察其電性參數以及整體效率的表現，此時透明元件的主動層厚度條件為 220 nm。首先可以觀察到下圖 4-13，隨著光強越來越增強的時候， V_{oc} 會逐漸上升，而 V_{oc} 會因為光的強度有一個關係式如下式 4-1^[50]，

$$V_{oc} \propto C \ln\left(\frac{J_{ph}}{J_o} + 1\right) \quad 4-1$$

J_{ph} 是照光之後產生的光電流密度，通常是相等於 J_{sc} ，而 J_o 是飽和電流密度，而我們又得知 $J_{ph} \approx J_{sc} \propto P_{light}$ ^[50]，所以 V_{oc} 會和光強有個對數比例的關

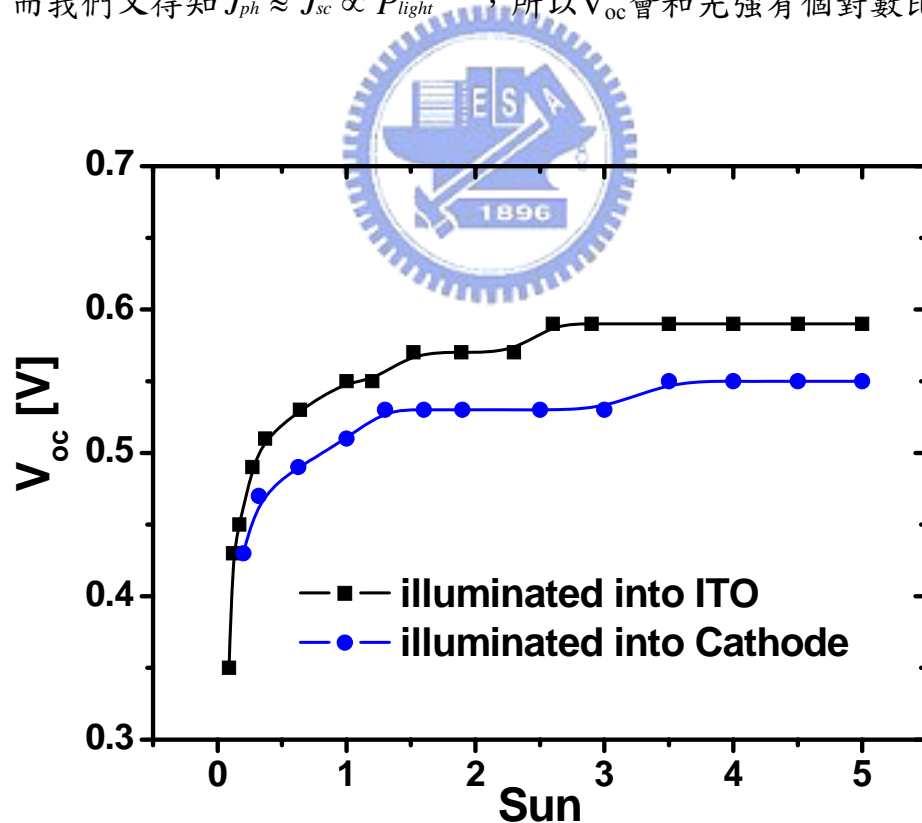


圖 4-13 不同入射光方向之不同光強的 V_{oc} 曲線圖，入射光照入ITO玻璃面 (■) 以及入射光照入半透明陰極(●)

係式，因此當入射光越強的時候其開路電壓也就隨之上升。當入射光是從ITO玻璃面照入的 V_{oc} 要比起入射光從半透明陰極面照入的要來得大，這是因為光從ITO玻璃面照入的時候並不會遭遇太多的反射，反之從半透明陰極面照入的時候會因為部分的光被反射而造成入射光不夠到，形成的 J_{ph} 不夠大，導致較低的 V_{oc} 。

此外從下圖 4-14 也可以很明顯的觀察到，當入射光從越容易照入的ITO玻璃面照入的話，其 J_{sc} 也比光從半透明陰極面照入來得大，這就是因為 $J_{ph} \approx J_{sc} \propto P_{light}^{[50]}$ 此關係式的原因。而可以發現越強的入射光光源會和短路電流 J_{sc} 有個線性比例的關係，而因為入射光從ITO面罩入時較不會遭遇到金屬反射，因此斜率要比起從陰極面照入要來得大。

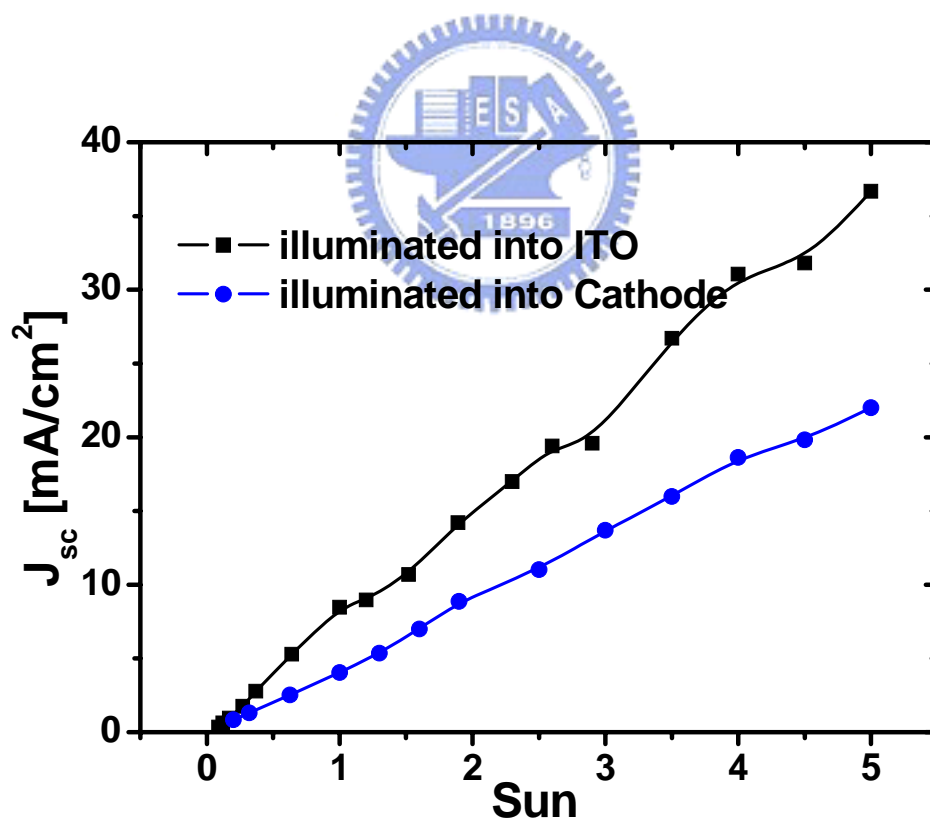


圖 4- 14 不同入射光方向之不同光強的 J_{sc} 曲線圖，入射光照入ITO玻璃面 (■) 以及入射光照入半透明陰極(●)

當光從ITO面照入透明元件的時候，在 1.1~1.3 個Sun之間時，會有最大的FF(fill factor)，見下圖 4-15，此時的光照度對於整體元件來說會有最好的電性，而從我們剛剛的實驗探討可以發現，從半透明陰極的光大約只能穿透 50 %左右的光，可以發現當光從半透明陰極面照入的時候，約在 2~2.5 個Sun之間此時的元件有較高的FF，可以驗證的確比起光從 ITO面入射的時候，從半透明陰極大約只能穿透過 50 %的光強。而我們可以觀察到，當光越強會造成FF越來越低，推測可能是由於入射光越強會導致 J_{ph} 增加，同樣的會導致電子電洞再結合率的增加，而光越強也可能會有降低 R_s 、 R_p 的效用，但是 R_p 的下降同樣的也會造成FF的下降。

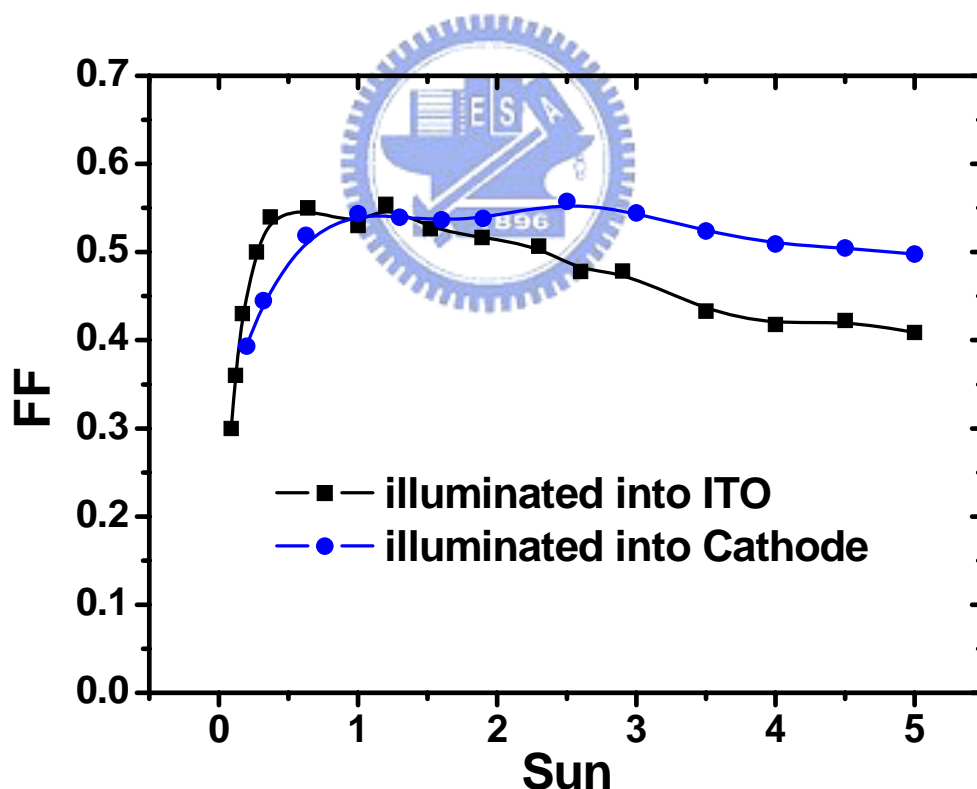


圖 4-15 不同入射光方向之不同光強的 FF(fill factor)曲線圖，入射光照入 ITO 玻璃面 (■) 以及入射光照入半透明陰極(●)

再看到效率表現時，可以從下圖 4-16 觀察到，當光從 ITO 玻璃面照入時的效率，要比起光從陰極面照入要來得大，不只是因為從陰極面入射的光會被反射的原因，還有因為當光從 ITO 面進入的話，未被完全吸收的光會會穿透過有機層材質，然而碰到了金屬表面，會再次反射之後又進入了主動層再進行第二次吸收，反之光從半透明陰極面照入的話，如果當光穿透過主動層的有機層的話，會因為 ITO 玻璃面的高透光性，而導致光直接穿透過，不會被反射回來再吸收，因此從 ITO 玻璃面照入的元件效率要比起從陰極面照入的表現要好許多。而在光從 ITO 玻璃面照入時，約 1 個 Sun 值的光強會有最佳的元件效率，而當光從半透明陰極面照入的時候，在約 2 個 Sun 值時會有最佳的元件效率，此時又可以驗證我們之前所觀察到的半透明陰極大約只能穿透約 50 % 的光強。

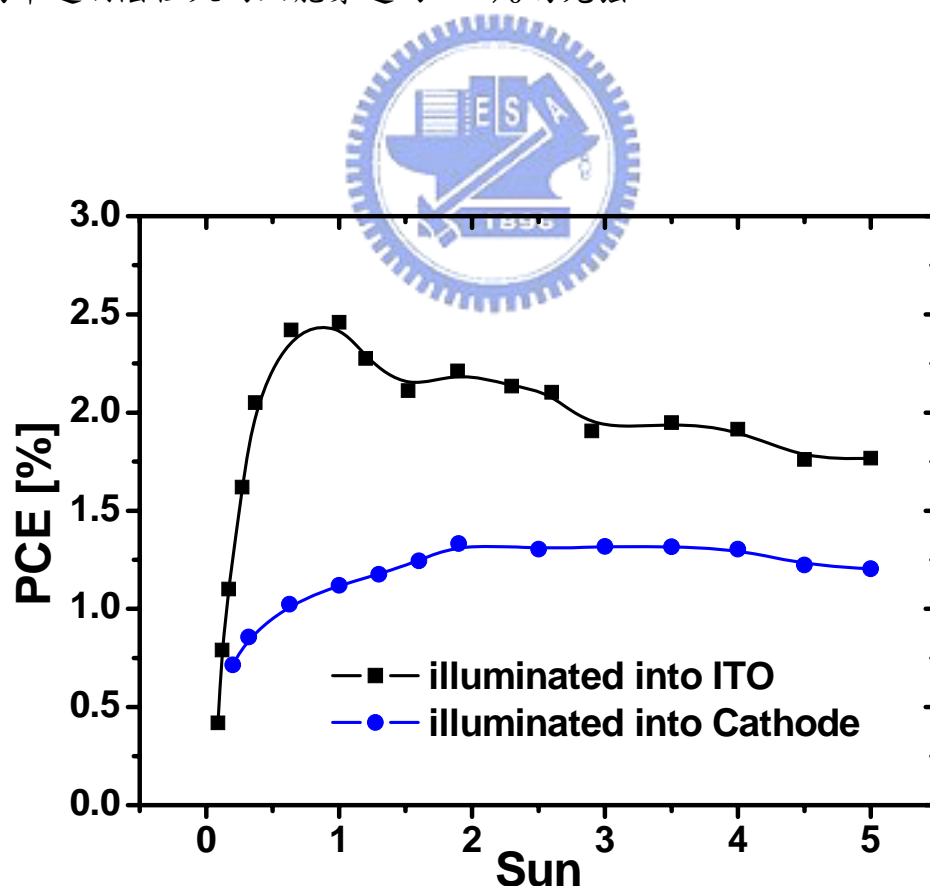


圖 4- 16 不同入射光方向之不同光強的 PCE 曲線圖，入射光照入 ITO 玻璃面 (■) 以及入射光照入半透明陰極(●)

4.3.2 堆疊結構元件

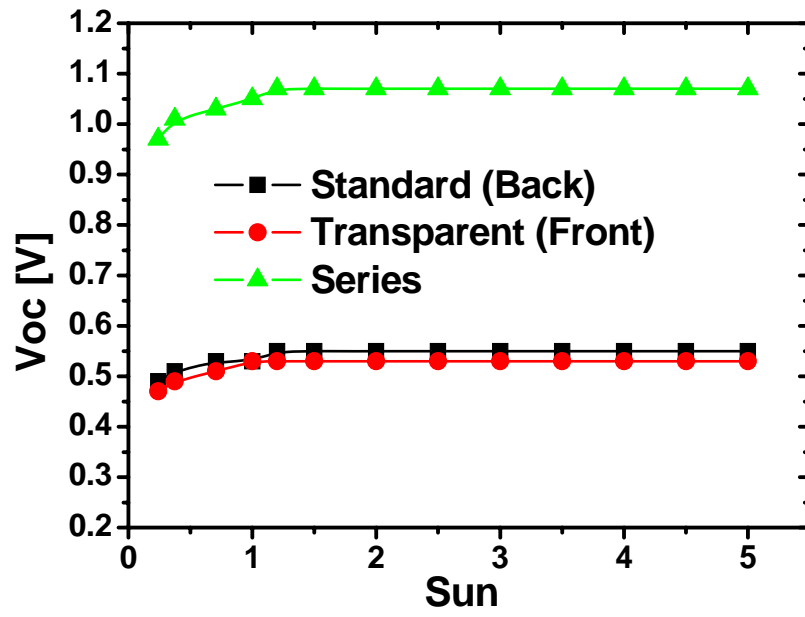
利用外部電路的連接，我們將透明元件，此時透明元件的主動層厚度條件為 200 nm，以及在其後疊上一個標準元件，改變不同入射光光強，觀察其元件之電性參數的變化。首先先看到的是串聯電路的結構，見圖 4-17。我們可以發現 V_{oc} 如先前單一元件的趨勢相符合， V_{oc} 會隨著入射光越強而形成一個對數的比例關係，再來觀察到 J_{sc} 的趨勢，也如同先前所觀察到的，其光強和 J_{sc} 有一個線性的等比例關係^[50]，會隨著入射光越強而有越高的短路電流密度，而串聯電路受到之前所提的Kirchhoff's law^[48]，同一迴路有相同的電流值影響，所以串聯電路的電流值會受限於較低的電流值。然而我們注意到FF的趨勢可以發現，其串聯電路結構整體的FF的曲線圖，是和疊在其後的標準元件有一樣的趨勢，推測是因為當電流通過整體串聯電路的時候，其電流值會因為標準元件吸收較小的光強而導致較差的光電流值，影響到串聯電路結構的FF曲線會和後面的標準元件有一樣的趨勢。而注意到透明元件此時FF的趨勢也類似於我們之前所實驗的結果。注意到PCE的趨勢圖，可以觀察到串聯電路受到較小電流值限制住的原因，導致整體的效率都不會太高，反而介於透明元件還有標準元件之間，而效率的最大值約為 1.4 %左右。

此外我們繼續觀察到不同光強下並聯電路時的電性參數表現，見圖 4-18，首先我們觀察到開路電壓 V_{oc} 在並聯電路的值，約在透明元件還有標準元件之間，然而看到開路電壓 J_{sc} ，其並聯電路的電流值，就像之前觀察到的相當於兩個元件的相加值，我們利用線性曲線去計算，可以得知並聯電路的電流斜率值，恰好等於兩個個別元件的電流斜率值相加(parallel = 7.15、transparent = 5.67、standard = 1.42)，然而再看到FF的曲線圖，不同於之前的串聯電路，我們發現這次的並聯電路的曲線，趨勢類似於透明元件的曲線，推測是受到並聯電路大部分的電流來源是由透明元件提供，而標準元件提供的電流值比起透明元件算比較小，影響到其FF的趨勢會相當於透明

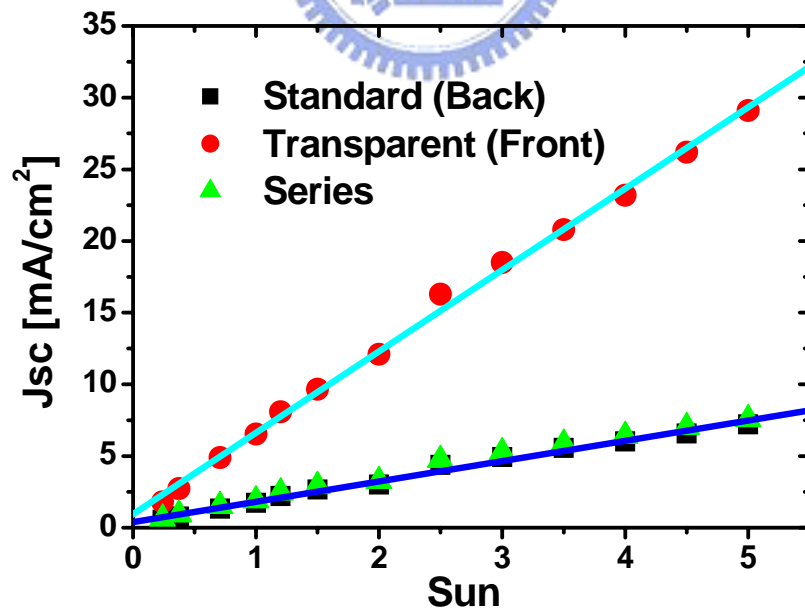
元件，由於較高的電流密度，甚至還有稍微高一點的FF，繼續看到效率的曲線圖，可以發現效率曲線就像前面所觀察到的，整體並聯電路效率約等同於兩個元件的相加值，最好的效率表現仍然是受到透明元件的影響較大，從之前的實驗可以觀察到，在1個Sun值時的透明元件效率表現最好，以致於並聯電路最好的效率表現也是在1個Sun值，約為3.1%的效率。



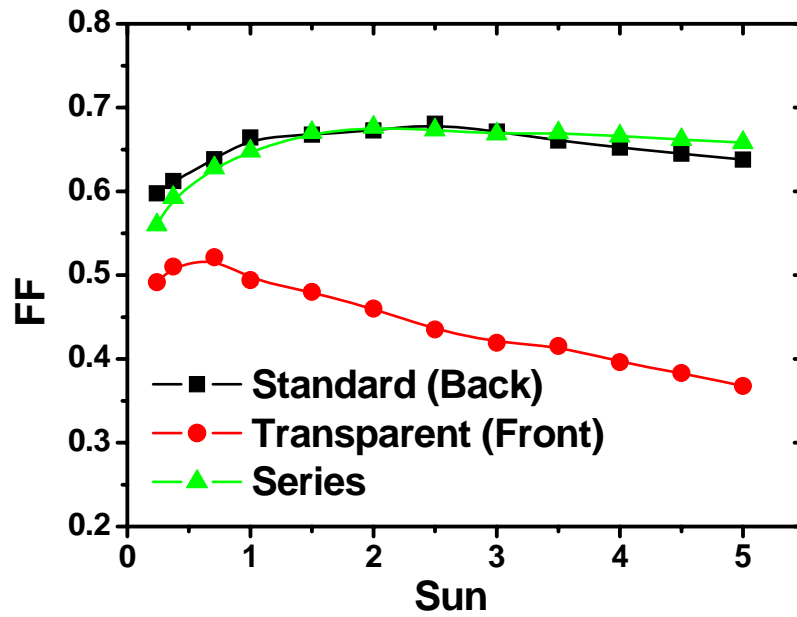
(a)



(b)



(c)



(d)

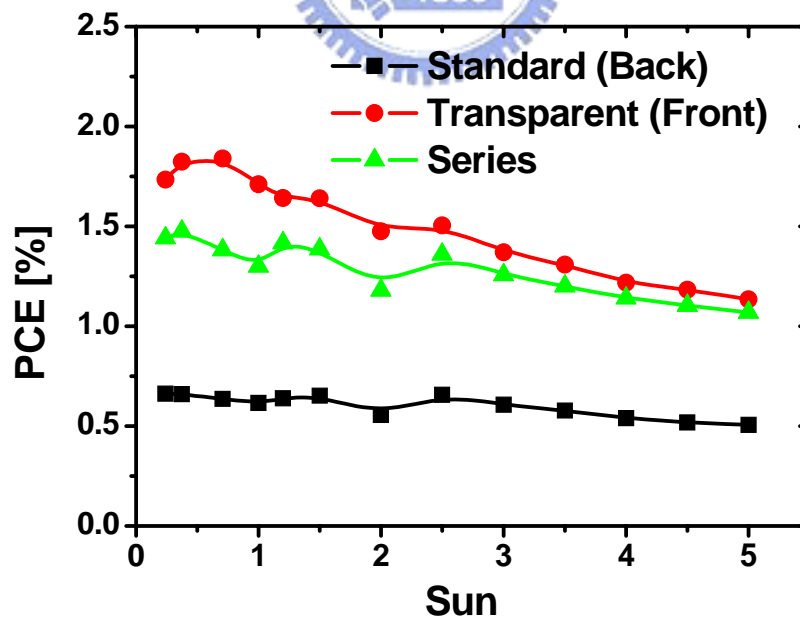
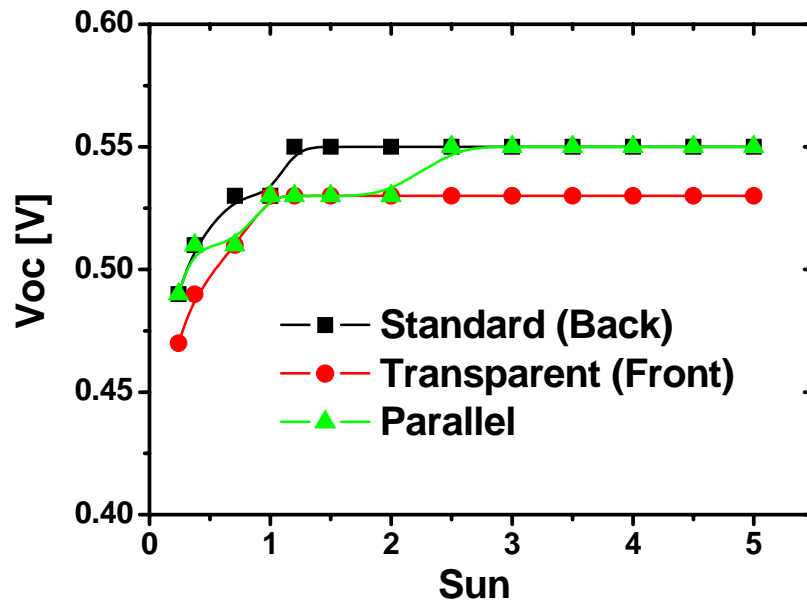
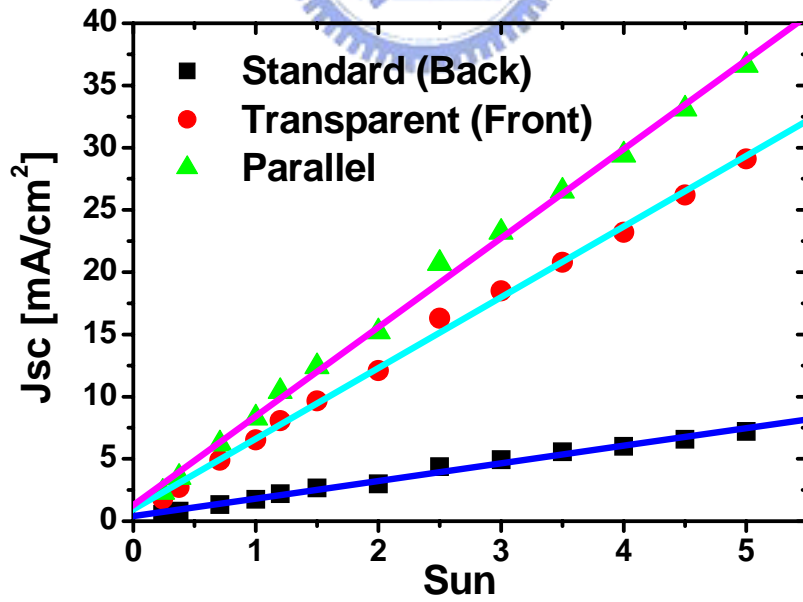


圖 4-17 堆疊之串聯結構，不同入射光強的電性曲線圖，(a) V_{oc} 、(b) J_{sc} 、(c) FF 以及 (d) PCE 的趨勢圖

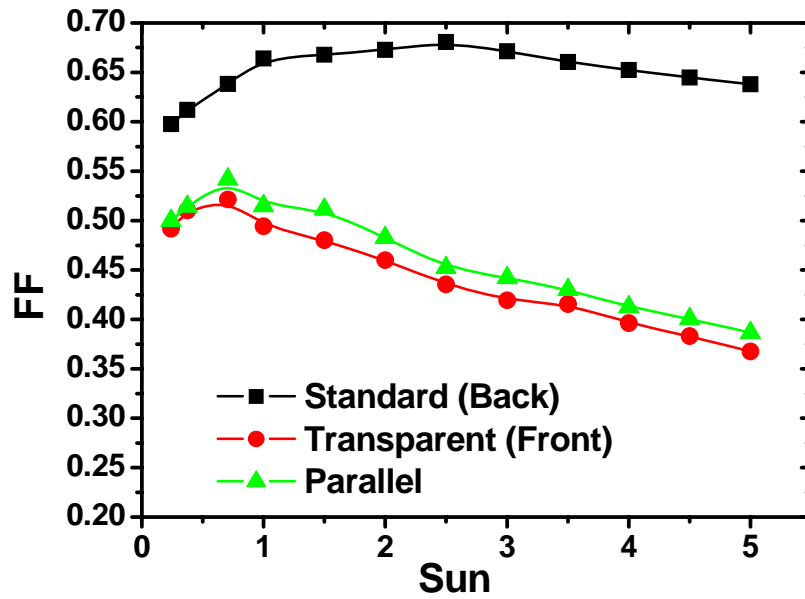
(a)



(b)



(c)



(d)

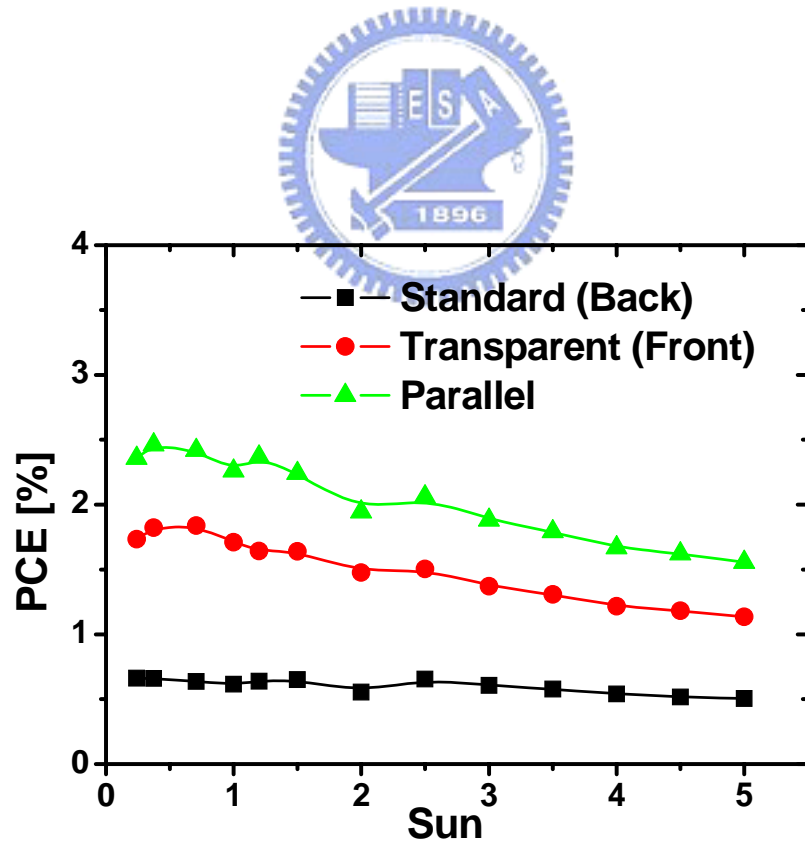


圖 4-18 堆疊之並聯結構，不同入射光強的電性曲線圖，(a) V_{oc} 、(b) J_{sc} 、(c) FF 以及 (d) PCE 的趨勢圖

此外我們也計算了不同元件以及不同連結情況下的 R_s 值，見圖 4-19 我們可以觀察到，由於後面的標準元件受到前面透明元件的阻隔，在一開始入射光光不強的時候，其 R_s 值要比透明元件要來得大，然而當光強強到某一程度之後，有更多的光透到後面時，此時兩個元件的 R_s 便趨於接近，而經由我們計算後發現，串聯電路的 R_s 確實等同於兩個元件的 R_s 值，而並聯電路的 R_s ，就等於兩個元件的 R_s 並聯之後計算的結果，從此我們可以得知，串聯較多的元件可以獲得較高的電壓值，是因為串聯後等效電路的 R_s 增加，而並聯較多的元件可以獲得較大的電流值，是由於並聯後等效電路的 R_s 降低所導致的結果。這對於將來要實現有機太陽能元件模組時，是個很重要的參考因素。

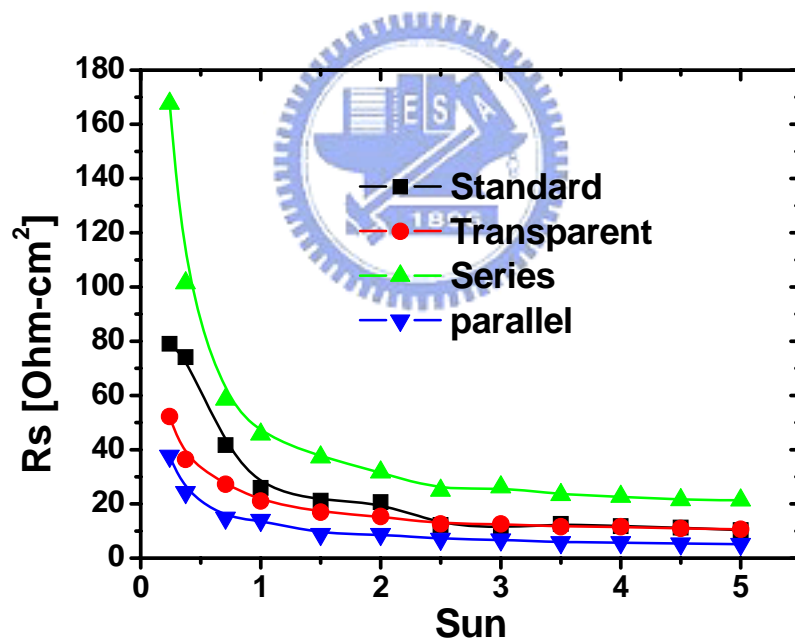


圖 4-19 不同光強下，元件的 R_s 趨勢圖

第五章 結論以及未來展望

5.1 結論

本實驗成功的實驗出高效率的透明太陽能電池元件，元件的電性及效率可以達到 $V_{oc}=0.59\text{ V}$ 、 $J_{sc}=6.97\text{ mA/cm}^2$ 、 $FF=0.59$ 以及 $PCE=2.44\%$ ，這個結構是採用 Glass/ITO(18 nm)/PEDOT:PSS(45 nm)/P3HT:PCBM(220 nm)/LiF(0.5 nm)/Al(1.5 nm)/Ag(15 nm)組成，而我們實驗出上層金屬最薄厚度的銀，此時半透明陰極的結構不但保有最佳的透光性質，而且效率的表現和使用一般陰極厚度的元件相差不多。若是將來可以應用在大樓玻璃上，可以達到最有效的面積以及空間利用，而且仍然可以保持良好的透光性。此外將元件疊成堆疊的結構，再利用外部電路的串聯和並聯，我們可以發現在串聯連結上，其串聯結構元件的開路電壓 V_{oc} 會是兩個元件的相加值，但是其短路電流值 J_{sc} ，則是會受到較低電流值的元件影響，而影響到整體效率的表現會介在透明元件還有標準元件之間。然而在並聯的連結上，此時並聯結構元件的 V_{oc} ，則是會介於兩者之間的 V_{oc} 值，短路電流 J_{sc} 會變成兩個元件的相加值，效率的表現則是會是透明元件還有標準元件的相加值。同樣的我們觀察到，當串聯起兩個元件時，其元件等效電路的 R_s 會因此而上升，增加了開路電壓值，相對的當並聯兩個元件之後，其等效電路的 R_s 會因此而降低，因而提高了整體的電流值，這對將來要應用在太陽能模組串並連接上是個很重要的參考因素。

5.2 未來展望

本研究所表達的是利用目前現有的 P3HT:PCBM 材料來製作高效率的透明有機太陽能電池，以及其延伸應用探討。但同樣的也因為 P3HT:PCBM 這層材料的透光性不佳，將來若是發展出新的材料其吸收光譜能夠不涵蓋可見光的光譜，同時又具有很好的紅外光或是紫外光的吸收率，不僅效率能夠兼顧，同時也能達到最佳的透光性，增加透明太陽能元件應用在建築物表面的效應，達到最大的空間應用。而且對於堆疊結構仍然有可以改進的空間，若是具有和 P3HT:PCBM 有不同的吸收光譜，如下圖 5-1 所示，利用不同的吸收光譜達到涵蓋所有太陽能光譜的能力，如此可以增加不同光譜的吸收應用，對於堆疊結構元件來說也有很好的效率提昇。

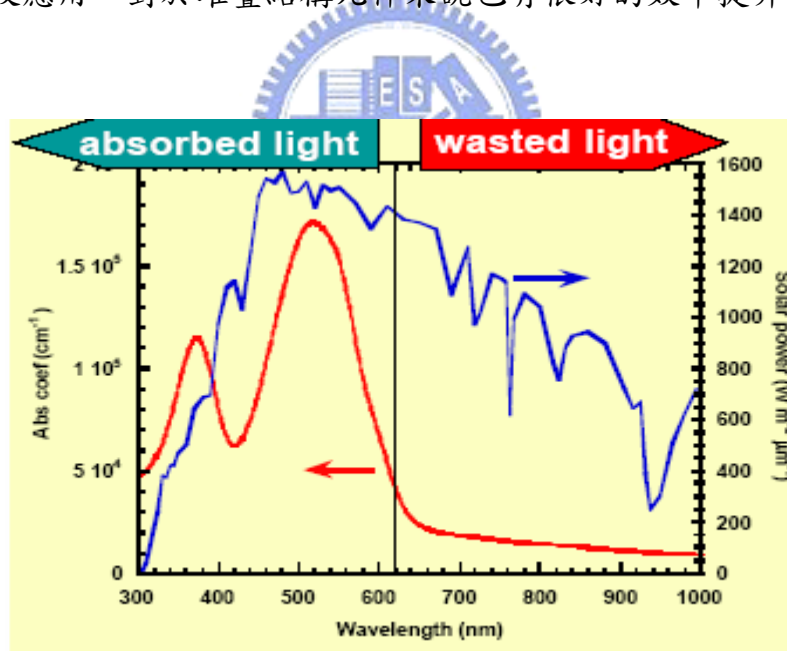


圖 5-1 P3HT/PCBM 高分子薄膜的吸收光譜與太陽放射光譜的比較圖

雖然就目前高分子有機太陽能電池之光電轉換效率來說，已經可以達到相當好的光電轉換效率，但由於 P3HT 能帶寬為 1.9eV，主要吸收在 600 nm 光譜以下，而就太陽光譜來看，由圖 5-1 所示，有相當大的部份是在大於 600 nm 波長的能量分佈，因此，開發出新的低能帶寬高分子材料，且能

階與acceptor相匹配，擁有高的載子遷移率是未來該領域的趨勢。在 2006 年，C. J. Brabec 等人在 *Advanced Materials* 期刊發表了一篇，利用 $V_{oc} = (1/e)(|E^{Donor} HOMO| - |E^{PCBM} LUMO|) - 0.3V$ [51] 公式推知在固定 Acceptor 為 PCBM 時，當降低 donor 材料的 HOMO 能階，可以得到最大的開路電壓值，此外利用固定 donor 的 HOMO 能階為 -5.7eV 去估計光電轉換效率極限，當 donor 的 LUMO 能階降低時，能帶寬 (E_g) 也隨之降低，且在能帶寬小於 1.8eV 時，可使高分子光伏電池光電轉換效率高達 10% (圖 5-2)。相信在未來更有機會達到實際運用的光電轉換效率。另一方面，在追求高轉換效率的同時，材料本身的耐熱性、耐久性及穩定性勢必也將成為未來有機太陽能電池符合商品實際應用上所必須面對的問題。最後，希望本研究內容所提出的透明電極論點對國內外學術界與相關產業將有所貢獻，並且在未來發展結合上述兩個提升轉換效率的方法，期許有機太陽能電池能夠在日常生活中更普及化與更廣泛地應用。

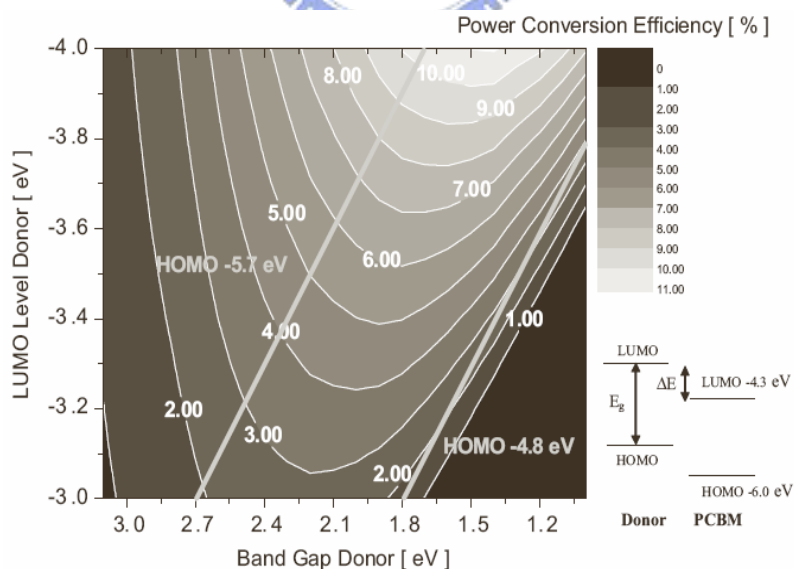


圖 5-2 預測光電轉換效率與donor的LUMO能階關係，圖中顯示HOMO能階固定在 5.7eV時，當LUMO能階降低至能帶寬小於 1.8eV，高分子光伏電池轉換效率可達 10 % [51]

第六章 參考文獻

- 1 M. A. Green, K. Emery, D. L. King, Y. Hishikawa, W. Warta, *SHORT COMMUNICATION Solar cell efficiency tables (version 28)*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2006. **14**(5): p. 455-461.
- 2 J. M. Nunzi, *Organic photovoltaic materials and devices*. Comptes Rendus Physique, 2002. **3**(4): p. 523.
- 3 F. C. Krebs, H. Spanggaard, T. Kjar, M. Biancardo and J. Alstrup, *Large area plastic solar cell modules*. Materials Science and Engineering: B, 2007. **138**(2): p. 106.
- 4 H. Spanggaard and F. C. Krebs, *A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2004. **83**(2-3): p. 125.
- 5 C. W. Tang, *Two-layer organic photovoltaic cell*. Applied Physics Letters, 1986. **48**(2): p. 183.
- 6 N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger and F. Wudl, *Semiconducting polymers (as donors) and buckminsterfullerene (as acceptor): photoinduced electron transfer and heterojunction devices*. Synthetic Metals, 1993. **59**(3): p. 333.
- 7 G. Yu, K. Pakbaz and A. J. Heeger, *Semiconducting polymer diodes: Large size, low cost photodetectors with excellent visible-ultraviolet sensitivity*. Applied Physics Letters, 1994. **64**(25): p. 3422.
- 8 G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl and A. J. Heeger, *Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions*. Science, 1995. **270**(5243): p. 1789-1791.
- 9 C. J. Brabec, N. S. Sariciftci and J. C. Hummelen, *Plastic Solar Cells*. Advanced Functional Materials, 2001. **11**(1): p. 15-26.
- 10 G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery and Y. Yang, *High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends*. Nat Mater, 2005. **4**(11): p. 864.
- 11 W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, and A. J. Heeger, *Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology*. Advanced Functional Materials, 2005. **15**(10): p. 1617-1622.
- 12 C. J. Ko, Y. K. Lin, C. W. Chu and F. C. Chen, *Modified buffer layers for polymer photovoltaic devices*. Applied Physics Letters, 2007. **90**(6): p. 063509.

- 13 Siemens, from <http://www.siemens.com/>.
- 14 A. Moliton and J. M. Nunzi, *How to model the behaviour of organic photovoltaic cells*. Polymer International, 2006. **55**(6): p. 583-600.
- 15 J. J. M. Halls, K. Pichler, R. H. Friend, S. C. Moratti and A. B. Holmes, *Exciton diffusion and dissociation in a poly(p-phenylenevinylene)/C₆₀ heterojunction photovoltaic cell*. Applied Physics Letters, 1996. **68**(22): p. 3120.
- 16 S. M. Sze, *SEMICONDUCTOR DEVICES Physics and Technology 2nd Edition*. 2002: p. 108.
- 17 C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, T. Fromherz, M. T. Rispens, L. Sanchez and J. C. Hummelen, *Origin of the Open Circuit Voltage of Plastic Solar Cells*. Advanced Functional Materials, 2001. **11**(5): p. 374-380.
- 18 B. P. Rand, J. Genoe, P. Heremans and J. Poortmans, *Solar cells utilizing small molecular weight organic semiconductors*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2007. **15**(8): p. 659-676.
- 19 A. K. Ghosh and T. Feng, *Merocyanine organic solar cells*. Journal of Applied Physics, 1978. **49**(12): p. 5982.
- 20 G. Yu, C. Zhang and A. J. Heeger, *Dual-function semiconducting polymer devices: Light-emitting and photodetecting diodes*. Applied Physics Letters, 1994. **64**(12): p. 1540.
- 21 N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger and F. Wudl, *Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene*. Science, 1992. **258**(5087): p. 1474-1476.
- 22 A. Hadipour, B. de Boer and P. W. M. Blom, *Organic Tandem and Multi-Junction Solar Cells*. Advanced Functional Materials, 2008. **18**(2): p. 169-181.
- 23 A. Yakimov and S. R. Forrest, *High photovoltage multiple-heterojunction organic solar cells incorporating interfacial metallic nanoclusters*. Applied Physics Letters, 2002. **80**(9): p. 1667.
- 24 B. P. Rand, P. Peumans and S. R. Forrest, *Long-range absorption enhancement in organic tandem thin-film solar cells containing silver nanoclusters*. Journal of Applied Physics, 2004. **96**(12): p. 7519.
- 25 G. Gu, V. Bulovic, P. E. Burrows, S. R. Forrest and M. E. Thompson, *Transparent organic light emitting devices*. Applied Physics Letters, 1996. **68**(19): p. 2606.
- 26 R. B. Pode, C. J. Lee, D. G. Moon and J. I. Han, *Transparent conducting metal electrode for top emission organic light-emitting devices: Ca-Ag double layer*.

- Applied Physics Letters, 2004. **84**(23): p. 4614.
- 27 T. F. Guo, F. S. Yang, Z. J. Tsai, G. W. Feng, T. C. Wen, S. N. Hsieh, C. T. Chung and C. I. Wu, *High-brightness top-emissive polymer light-emitting diodes utilizing organic oxide/Al/Ag composite cathode*. Applied Physics Letters, 2006. **89**(5): p. 051103.
- 28 C. W. Chen, P. Y. Hsieh, H. H. Chiang, C. L. Lin, H. M. Wu and C. C. Wu, *Top-emitting organic light-emitting devices using surface-modified Ag anode*. Applied Physics Letters, 2003. **83**(25): p. 5127.
- 29 M. Hiramoto, M. Suezaki and M. Yokoyama, *Effect of Thin Gold Interstitial-layer on the Photovoltaic Properties of Tandem Organic Solar Cell*. Chemistry Letters, 1990. **19**(3): p. 327.
- 30 P. Peumans, A. Yakimov and S. R. Forrest, *Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells*. Journal of Applied Physics, 2003. **93**(7): p. 3693.
- 31 R. F. Bailey-Salzman, B. P. Rand. and S. R. Forrest, *Semitransparent organic photovoltaic cells*. Applied Physics Letters, 2006. **88**(23): p. 233502.
- 32 L. S. Hung, C. W. Tang, M. G. Mason, P. Raychaudhuri and J. Madathil, *Application of an ultrathin LiF/Al bilayer in organic surface-emitting diodes*. Applied Physics Letters, 2001. **78**(4): p. 544.
- 33 K. C. Liu, C. W. Teng, Y. H. Lu, J. H. Lee and L. C. Chen, *Improving the Performance of Transparent PLEDs with LiF/Ag/ITO Cathode*. Electrochem, Solid-State Lett., 2007. **10**(10): p. J120-J122.
- 34 G. M. Ng, E. L. Kietzke, T. Kietzke, L. W. Tan, P. K. Liew and F. Zhu, *Optical enhancement in semitransparent polymer photovoltaic cells*. Applied Physics Letters, 2007. **90**(10): p. 103505.
- 35 KONARKA, from <http://www.konarka.com>.
- 36 H. C. Starck, from <http://www.hcstarck.de>.
- 37 T. Chen, X. Wu and R. D. Rieke, *Regiocontrolled Synthesis of Poly(3-alkylthiophenes) Mediated by Rieke Zinc: Their Characterization and Solid-State Properties*. J. Am. Chem. Soc., 1995. **117**(1): p. 233-244.
- 38 PerkinElmer, from <http://www.perkinelmer.com/>.
- 39 V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery and Y. Yang, *Accurate Measurement and Characterization of Organic Solar Cells*. Advanced Functional Materials, 2006. **16**(15): p. 2016-2023.
- 40 International Electrotechnical Commission, Geneva, Switzerland, *Photovoltaic devices Part 1: Measurement of Photovoltaic Current-Voltage Characteristics Standard IEC 60904-1*.
- 41 V. Shrotriya, Y. Yao, G. Li and Y. Yang, *Effect of self-organization in*

- polymer/fullerene bulk heterojunctions on solar cell performance*. Applied Physics Letters, 2006. **89**(6): p. 063505.
- 42 G. Li, Y. Yao, H. Yang, V. Shrotriya, G. Yang and Y. Yang, "*Solvent Annealing*" *Effect in Polymer Solar Cells Based on Poly(3-hexylthiophene) and Methanofullerenes*. Advanced Functional Materials, 2007. **17**(10): p. 1636-1644.
- 43 G. Li, V. Shrotriya, Y. Yao and Y. Yang, *Investigation of annealing effects and film thickness dependence of polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene)*. Journal of Applied Physics, 2005. **98**(4): p. 043704.
- 44 J. Kido and T. Matsumoto, *Bright organic electroluminescent devices having a metal-doped electron-injecting layer*. Applied Physics Letters, 1998. **73**(20): p. 2866.
- 45 H. Heil, J. Steiger, S. Karg, M. Gastel, H. Ortner, H. von Seggern and M. Stossel, *Mechanisms of injection enhancement in organic light-emitting diodes through an Al/LiF electrode*. Journal of Applied Physics, 2001. **89**(1): p. 420.
- 46 C. S. Kee, K. Kim and H. Lim, *Optical resonant transmission in metal-dielectric multilayers*. Journal of Optics A: Pure and Applied Optics, 2004. **6**(1): p. 22.
- 47 V. Shrotriya, E. H. Wu, G. Li, Y. Yao and Y. Yang, *Efficient light harvesting in multiple-device stacked structure for polymer solar cells*. Applied Physics Letters, 2006. **88**(6): p. 064104.
- 48 D. R. Cunningham and J. A. Stuller, *Circuit Analysis*. p. 17-22.
- 49 K. Kawano, N. Ito, T. Nishimori and J. Sakai, *Open circuit voltage of stacked bulk heterojunction organic solar cells*. Applied Physics Letters, 2006. **88**(7): p. 073514.
- 50 I. Riedel, V. Dyakonov, J. Parisi, L. Lutsen, D. Vanderzande and J. C. Hummelen. *Current-voltage characteristics of polymer-fullerene solar cells*. in *Photovoltaic Specialists Conference, 2002. Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE*. 2002.
- 51 M. C. Scharber, D. M. Ibbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger and C. J. Brabec, *Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells-towards 10% Energy-Conversion Efficiency*. Advanced Materials, 2006. **18**(6): p. 789-794.