

# 國立交通大學

## 材料科學與工程學系

### 碩士論文

P3HT/PCBM 一維奈米棒陣列結構應用於太陽能電池  
之研究

Fabrication of template wetted P3HT/PCBM nanorod array structure  
and applied for polymer heterojunction solar cell devices

研究生：林莉華

指導教授：韋光華 博士

中華民國九十七年七月

P3HT/PCBM 一維奈米棒陣列結構應用於太陽能電池之研究  
Fabrication of template wetted P3HT/PCBM nanorod array structure  
and applied for polymer heterojunction solar cell devices

研究生：林莉華

Student：Li-Hua Lin

指導教授：韋光華

Advisor：Kung-Hwa Wei



Submitted to Department of Material Science and Engineering  
College of Engineering  
National Chiao Tung University  
in partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of  
Master  
in

Material Science and Engineering  
July 2008

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年七月

## 中文摘要

本篇論文利用模板製程的方式，製備出具有 P3HT/PCBM 奈米棒結構之薄膜，在製備奈米棒的實驗過程中，發現殘餘溶劑、實驗溫度和時間以及膜厚等實驗參數皆會影響奈米棒的結構。將製備完後的奈米棒，藉由 SEM 觀察其結構形態，發現此奈米棒由於 P3HT 與 PCBM 產生相分離，而形成類似 core-shell 的結構；並利用 X 光繞射儀鑑定奈米棒中 P3HT 之結晶性質，受到製程環境以及潤濕行為的影響，使奈米棒中 P3HT 之結晶性質更好；在光學性質上，利用 UV-Visible 吸收光譜儀測定發現，由於奈米棒的結構會增進光散射的程度，使整體的吸收光範圍變得更廣。並將此結構應用在有機太陽能電池的領域上，在製備成電池元件後，經 SEM 和 EDS 的分析鑑定，鋁金屬確實蒸鍍進奈米棒間的縫隙中，並包覆在每根奈米棒的外圍，因此增加鋁電極與反應層的接觸面積。根據以上鑑定分析的結果可得知，此種結構能夠有效地增進光吸收與電荷的傳遞，以及增大鋁電極之接觸面積，進而更有效地接收電子，因此在相同的製程條件及實驗參數下，具有奈米棒結構的元件，其光電轉換效率比 Plane 薄膜結構的轉換效率更高。

## Abstract

In this work, we fabricate the poly (3-hexylthiophene)/ [6, 6]-phenyl-C<sub>61</sub> butyric acid methyl ester (P3HT/PCBM) nanorod and apply to polymer heterojunction solar cell device. We utilize the template wetting method to generate the P3HT/PCBM nanorod structure. The processing parameters of nanorod structure which contain solvent effect, wetting time and temperature, and the thickness of the film are investigated. The P3HT/PCBM nanorods reveal the core-shell structure due to the phase separation; this structure can generate a straight pathway for charge transport to both electrodes. Crystallization of P3HT in the P3HT/PCBM nanorods are characterized by the X-ray diffractometer, and the crystallization of P3HT in nanorod structures has been improved. For optical properties, ultraviolet-visible spectroscopy shows that absorption spectrum of P3HT/PCBM nanorods is broadened due to light scattering within the array of nanorods comprising the mat. For device (ITO/PEDOT:PSS/active layer/Al) performance, the aluminum is evaporated into the apertures between rods to rods spaces to provide more contact area between the active layer and the electrode to collect the current efficiently. Finally, the results show more capture of solar spectrum and efficient current collection for device of the nanorod structure which is successfully applied for polymer heterojunction solar cells.

## 謝誌

兩年的研究時光一轉眼就過去了，在這兩年的求學過程中，非常感謝韋光華教授的指導及關懷，並感謝黃華宗教授、陳三元教授和許鈺宗教授於百忙之中抽空指點和口試，讓我順利地完成碩士學位。

感謝實驗室努力的大夥們，由於你們的陪伴，讓我無論在課業及生活上，都得到相當的幫助，感謝旭生學長這兩年來的指導與幫忙，對於實驗的熱誠和努力，是我學習的榜樣，也希望你能快樂、順利地達成你的目標；可愛的耀德學長，你的好歌喉真是令人敬仰；活潑的阿茂學長，對於事情都有獨到的見解，真是令人嘆為觀止；認真的茂源學長，努力不懈的態度令人佩服；冠宇和芝吟學長姐，你們幽默風趣的言談，為實驗室帶來了無比的歡樂與笑容；阿川學長靈活矯健的身手與好球技，令我甘拜下風；阿閔學長的好個性，真是個聊天的好對象；明鑫學長的購物慾，真是不惶多讓；美女助理克瑜，感謝你在生活上的大力幫忙，也同樣為實驗室帶來輕鬆的氣氛；我的戰友永盛、璨丞，感謝這兩年的鼓勵和扶持，祝你們當兵愉快以及未來一切順利；年輕有朝氣的學弟妹們，小藍、阿彬、宗諭、璽夷和秉萱，你們的加入，讓實驗室多了更多的笑聲與活力，希望大家都能實驗順利。

最後，要特別感謝我的家人，爸爸的辛苦和姐姐跟妹妹貼心的照顧，讓我無後顧之憂地完成學業，在此致上最誠摯的感激。

# 目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
謝誌.....	III
目錄.....	IV
表目錄.....	VIII
圖目錄.....	IX
<b>第一章 緒論 .....</b>	<b>1</b>
1-1 奈米材料.....	1
1-2 一維奈米結構材料.....	4
1-3 共軛高分子材料.....	5
1-4 太陽能電池.....	7
1-5 有機太陽能電池轉換原理 .....	8
1-6 太陽能電池之特性 .....	10
<b>第二章 原理及文獻回顧 .....</b>	<b>14</b>
2-1 一維結構奈米材料 .....	14
2-1-1 奈米管的製備方式 .....	14
2-1-2 模板(template)製程.....	16

2-1-3 潤濕行為(wetting behavior) .....	20
2-1-4 陽極氧化鋁模板(AAO).....	22
2-2 有機太陽能電池結構 .....	24
2-2-1 雙層有機太陽能電池(double layer cells).....	24
2-2-2 混摻有機太陽能電池.....	24
2-2-3 有序異質接面太陽能電池.....	25
2-3 有序異質接面太陽能電池發展回顧 .....	26
2-4 混摻有機太陽能電池種類 .....	27
2-4-1 高分子-高分子太陽能電池.....	27
2-4-2 電子予體-電子受體高分子太陽能電池.....	27
2-4-3 高分子-無機奈米材料太陽能電池.....	28
2-4-4 導電高分子-碳材太陽能電池.....	29
2-5 研究動機和目的.....	32
<b>第三章 藥品與儀器 .....</b>	<b>34</b>
3-1 實驗藥品.....	33
3-2 實驗儀器.....	35
<b>第四章 實驗架構與方法 .....</b>	<b>38</b>
4-1 實驗架構.....	38
4-2 實驗方法.....	39

4-2-1 基板準備 .....	39
4-2-2 製備 P3HT 和 P3HT/PCBM 薄膜.....	39
4-2-3 製備 P3HT 和 P3HT/PCBM 奈米棒.....	39
4-2-4 元件製備 .....	40
4-2-5 元件量測 .....	42
<b>第五章 結果與討論 .....</b>	<b>43</b>
5-1 AAO 模板 .....	43
5-2 製備 P3HT 和 P3HT/PCBM 奈米棒之參數影響.....	44
5-2-1 薄膜內溶劑殘留之影響 .....	44
5-2-2 製程時間之影響 .....	45
5-2-3 膜厚之影響 .....	47
5-3 P3HT 和 P3HT/PCBM 奈米棒結構鑑定與分析 .....	49
5-3-1 P3HT 和 P3HT/PCBM 結構鑑定.....	49
5-3-2 P3HT/PCBM 奈米棒 XRD 結晶性質分析.....	53
5-3-3 P3HT 和 P3HT/PCBM 奈米棒光學性質分析.....	56
5-4 太陽能電池元件結構分析 .....	62
5-4-1 元件剖面 Al 元素分析 .....	62
5-5 太陽能電池元件光電轉換效率分析 .....	66
5-5-1 奈米棒長度對於轉換效率之影響 .....	66

5-5-2 混摻比例對於轉換效率之影響.....	67
5-5-3 奈米棒結構型態對於轉換效率之影響.....	70
第六章 結論.....	74
參考文獻.....	76



## 表目錄

表5-1 不同長度奈米棒之I-V曲線數據表.....	67
表5-2 不同混摻比例之250 nm奈米棒之I-V曲線數據表.....	69
表5-3 250 nm奈米棒及薄膜元件之I-V曲線數據表.....	72



## 圖目錄

圖1-1 (A)半導體之能量與能階密度關係圖，(B)低維材料結構的電子能階分布圖.....	3
圖1-2 (a)直接型能隙，(b)間接型能隙電子能隙圖.....	5
圖1-3 太陽能電池的光電轉換機制.....	10
圖1-4 有機太陽能電池元件結構.....	12
圖1-5 有機太陽能電池(I-V)曲線圖.....	13
圖2-1 放電紡絲製成的主要構造.....	16
圖2-2 呈現電聚合 PEDOT 的圖示.....	18
圖2-3 掃描式電子顯微鏡觀察利用濕潤方式製備出的奈米管(a)部分移除模板的 PS 奈米管(b)完全移除模板的 PS 奈米管(c) PTFE 奈米管(d)PMMA 奈米管.....	19
圖2-4 接觸角圖示.....	20
圖2-5 孔徑為 50 nm 陽極氧化鋁(AAO)模板.....	23
圖2-6 三種異質接面太陽能元件結構.....	25
圖2-7 Double Cable高分子示意圖.....	28
圖2-8 MEH-PPV/PCBM相互摻混，形成單層異質接面結構的太陽能元件結構圖.....	30
圖2-9 MDMO-PPV/PCBM製備成雙層結構.....	31

圖2-10 MDMO-PPV/PCBM製備成混摻單層結構.....	31
圖4-1 製備P3HT和P3HT/PCBM奈米棒的實驗流程圖.....	41
圖4-2 顯示太陽能電池元件實際運作區域及面積.....	42
圖5-1 未經表面處理的AAO模板.....	43
圖5-2 經表面處理後的AAO模板.....	43
圖5-3 含有大量溶劑的P3HT薄膜，所製備出的奈米管之SEM圖.....	44
圖5-4 P3HT奈米棒不同製程時間之SEM圖(a) 30分鐘，(b)2小時，(c)-(f) 4小時，(f)側向剖面圖.....	46
圖5-5 利用不同膜厚製程的奈米棒之SEM圖(a) (b) 1 $\mu\text{m}$ 長的P3HT奈米 棒，(c) 250 nm長的P3HT/PCBM奈米棒，(d) 200 nm長的P3HT奈 米棒.....	48
圖5-6 P3HT/PCBM奈米棒之結構型態示意圖.....	51
圖5-7 SEM圖(a) P3HT奈米棒，(b) P3HT/PCBM奈米棒.....	52
圖5-8 P3HT/PCBM奈米棒SEM圖(a)混摻比例為1:1，(b)混摻比例為1:2.52	
圖5-9 P3HT/PCBM(1:1)混摻側向剖面SEM分析圖(a)薄膜，(b)奈米棒 ...	52
圖5-10 為P3HT/PCBM(1:1)熱退火前後薄膜和奈米棒之XRD繞射圖譜 ...	55
圖5-11 (a)P3HT不同厚度薄膜，(b) P3HT不同長度奈米棒，(c) normalize 後的不同長度P3HT奈米棒之UV-Visible吸收光譜圖.....	59
圖5-12 熱退火前後P3HT薄膜(250 nm)與P3HT奈米棒結構UV-Visible吸	

收光譜圖.....	59
圖5-13 (a)P3HT/PCBM不同厚度薄膜，(b)P3HT/PCBM不同長度奈米棒 之UV-Visible吸收光譜圖 .....	60
圖5-14 熱退火後P3HT/PCBM薄膜(250 nm)與不同長度P3HT/PCBM奈米 棒結構之UV-Visible吸收光譜圖 .....	61
圖5-15 P3HT/PCBM奈米棒試片蒸鍍Al電極後的SEM圖(a)蒸鍍50 nm Al 金屬，(b)蒸鍍100 nm Al金屬，(c)蒸鍍50 nm Al金屬之側向剖面 圖.....	64
圖5-16 P3HT/PCBM奈米棒之側向剖面EDS元素分析圖(a)line scanning 之Al元素分析圖，(b) mapping之Al元素分析圖 .....	65
圖5-17 顯示400 nm P3HT/PCBM奈米棒蒸鍍Al電極後的示意圖 .....	65
圖5-18 不同長度P3HT/PCBM奈米棒之I-V曲線圖 .....	67
圖5-19 不同混摻比例之250 nm P3HT/PCBM奈米棒之I-V曲線圖.....	69
圖5-20 250 nm P3HT/PCBM奈米棒與250 nm薄膜之I-V曲線圖.....	72
圖5-21 P3HT/PCBM摻混比例為1:1時，有機反應層中電子、電洞傳遞 之示意圖(a) P3HT/PCBM 平面薄膜，(b) P3HT/PCBM奈米棒結 構.....	73

# 第一章 緒論

## 1-1 奈米材料

奈米科學是近十年來最熱門的科學之一，雖然早在數百年前就有人使用奈米材料，甚至自然界也有非常多的奈米結構，但由於受限於觀察技術，在近年才有突飛猛進的發展。這都歸功於量子力學理論的產生、高速的電腦和越來越先進的電子儀器。

由於奈米材料許多性質與塊材不同，所以在開發奈米材料領域上，往往有著令人驚奇的發現，如奈米碳管有優越的場發射(field emission)性質，可作場發射顯示器電子供應源<sup>[1]</sup>；奈米複合材料補強高分子，使材料達到較佳的狀態<sup>[2]</sup>；奈米半導體光學性質如硒化鎘半導體粒子隨粒徑大小、形狀變化而有所不同，利用此性質可調變所希望的光源波長等<sup>[3]</sup>。

奈米材料的研發可說是21世紀新產業之革命動力來源，目前國內半導體廠商積極將IC推進到奈米領域，希望藉由奈米技術的發展，將台灣半導體產業由代工升級至領先地位，如圖1-1(A)所示。此外，新奈米材料及量子理論的應用，可為聲、光、電磁與熱等領域之技術發展帶來新的前景；另外利用奈米技術研發生物晶片，將可取代生理檢查繁雜前處理檢驗工作，病變的基因與細胞也可利用奈米技術修護，使其恢復正常與健康。

奈米材料在結構上主要可以分為以下三種形式：顆粒(零維奈米結構，0D)、柱狀或線狀(一維奈米結構，1D)、層狀或片狀(二維奈米結構，2D)，

如圖1-1(B)所示。以一維奈米結構為例，即表示在三維空間當中，有一個維度的長度超過量子侷限範圍。

當材料尺寸縮小到奈米尺度時，古典理論已不敷使用。量子效應成為不可忽視的因素，再加上表面積以及電子結構的改變，在磁、光、電方面，其特性皆會與巨觀的材料有所不同<sup>[4,5]</sup>。兼具微觀與巨觀世界之性質，很多材料在奈米化後的性質，目前真的難以捉摸。因此當奈米材料製作出來以後，如何廣泛地應用它，是基礎研究和應用領域共同努力的目標。



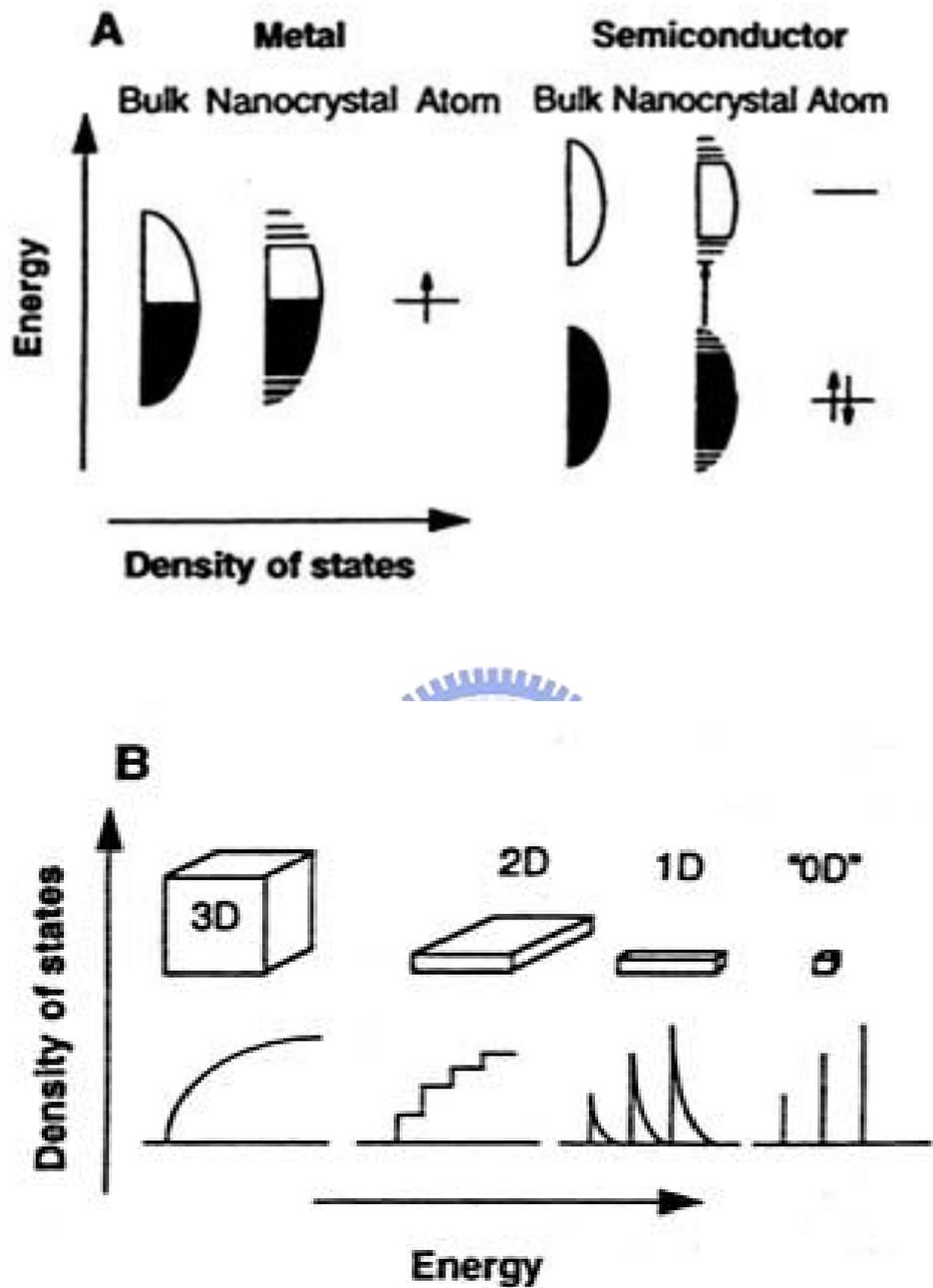


圖1-1 (A)半導體之能量與能階密度關係圖，(B)低維材料結構的電子能階分布圖。

## 1-2 一維奈米結構材料

一維的奈米結構由於其不僅可做為材料在光、電、磁及機械等物性之研究，如:orderliness、dimensionality及size之基礎理論研究，並具有很大的潛力做為奈米光電元件(如低能消耗nanowire LED<sup>[6]</sup>、超薄全彩LED顯示器及全彩影印設備<sup>[7]</sup>、場發射元件<sup>[8]</sup>等)、功能性奈米結構元件及掃描式探針顯微鏡之探針等應用<sup>[9]</sup>。因此各種一維奈米結構(包含奈米管、奈米棒及奈米線)材料製程漸漸受到重視。尤其韓國Samsung公司已展示利用奈米碳管作為場發射顯示器<sup>[10]</sup>，而哈佛大學Lieber教授研究群亦成功地展示以奈米碳管做為分子電腦中nonvolatile random access memory<sup>[11]</sup>的可行性，此外，以奈米碳管作為探針顯微鏡之探針<sup>[12]</sup>及NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>氣體的奈米感測器的研究報告也已發表<sup>[13,14]</sup>。在有機太陽能電池領域，也有多篇文獻報導利用N-type無機材做成奈米一維結構，使電子能在材料中沿著通道更有效率地傳至電極，以提升太陽能轉換效率<sup>[15,16]</sup>。而半導體奈米線方面，其中三五族氮化物系列之化合物半導體材料為直接能隙，相較於傳統矽半導體(Si)為間接能隙的材料，在光電轉換時，由於較不易產生動量及熱能，所以損耗率低，具有較佳的效率，如圖1-2所示。以InP及ZnO奈米線為發光材料，成功地製作出目前最小的LED及雷射<sup>[17,18]</sup>，以Si奈米線作為生化之奈米感測器<sup>[19]</sup>的論文亦以相繼發表。這些傑出的研究成果，對於一維奈米級結構材料分別在奈米光電與功能性奈米結構元件的實際應用，跨出了非常重要的一大步。

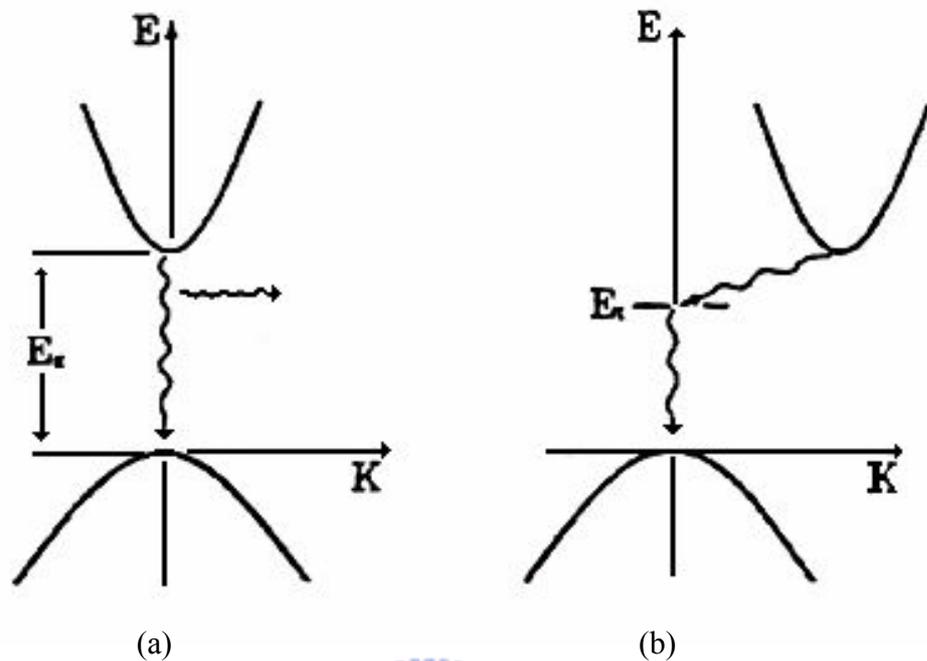


圖1-2 (a)直接型能隙，(b)間接型能隙電子能隙圖。

### 1-3 共軛高分子材料



高分子材料顧名思義即是有巨大的分子量，結構龐大的材料。共軛高分子為在主鏈上含有單鍵雙鍵交互的共軛結構，使得電子或電洞可以沿著主鏈移動。此類材料除了高分子本身輕薄、高可塑性、易於加工等優點外，更多了導電的特性，皆可大量應用在各個領域上。

共軛高分子最簡單的例子是聚乙炔，其長鏈的碳分子以 $sp^2$  鍵結而成 $(-C-C=C-C=C-)$ ，由於 $sp^2$  鍵結的同時，每一個碳原子會留有一個未配對的電子，在垂直於 $sp^2$  面上形成未配對鍵，所以相鄰原子中未配對鍵的電子雲互相接觸，使得未配對電子很容易沿著長鏈做移動。共軛高分子的導電度

會受到官能基、分子量、立體障礙等因素影響，擁有特定結構的共軛高分子，會產生光電半導體之性質。

在有機太陽能電池的運用上，由於有機導電高分子，其半導體能隙偏高，導致可以吸收的入射光比例不高，大部分有機高分子半導體的能隙皆大於2eV(620 nm)，大約吸收30%的可見光波長；但是另一方面，有機材料的吸收係數(absorption coefficients)高達 $10^5 \text{ cm}^{-1}$ ，因此若加上反光層，有機太陽能電池的active layer只需100 nm，就足夠吸收大部份的光<sup>[101]</sup>。因此，目前在導電高分子的研究上，希望能夠製造出更低能隙的高分子，來提升元件的吸收光性。



Thiophene系列的聚合物為目前能隙較小，且電洞傳輸速率亦最快的共軛高分子<sup>[20]</sup>，有較佳的太陽光吸收範圍，且發光範圍由紅光至紅外光區域。其分子鏈經適當之熱處理後，可自行堆疊成良好的結晶區域，而使此類材料具備極佳之導電特性。因此其在有機光電領域上被廣泛地應用。例如，有機薄膜電晶體、發光二極體和有機太陽能電池上都有應用<sup>[21,101]</sup>。近年來，導電高分子奈米一維結構之材料引起相當大的注意力，由於其具有顯著地機能性及廣泛應用的潛力，例如：微電子、光學和生物醫學等元件上之應用<sup>[22-26]</sup>。

## 1-4 太陽能電池

近年來，由於環保意識的抬頭和其他能源的逐漸枯竭，太陽能源又開始受到大家的重視。由於太陽光是取之不盡，用之不竭的天然能源，除了沒有能源耗盡的疑慮之外，也可以避免能源被壟斷的問題。因此各國也積極地發展太陽能源的應用科技，期望藉由增加太陽能源的利用，來減低對化石能源的依賴性。

太陽能電池是利用太陽光，照射在半導體材料上，吸收光能後產生電流來發電，根據所用材料的不同，太陽能電池大致可分為：

1.矽系太陽能電池、2.化合物太陽能電池、3.有機型太陽能電池。



### 1.矽系太陽能電池

矽基材太陽能電池分成單晶矽太陽電池、多晶矽太陽電池及非晶矽太陽電池等三種。以單晶矽太陽電池的光電轉換效率最高，使用年限也比較長，多晶矽製程簡單且成本低廉，而非晶矽 (Amorphous silicon) 太陽能電池是現今發展的主力，因薄膜式太陽能電池其價格最便宜，生產速度也最快。

### 2.化合物太陽能電池

化合物太陽能電池包括 III-V 族化合物，如砷化鎵太陽電池，其具有較高之轉換效率，II-VI 族化合物之銅銦鎵硒 CIS/CIGS、碲化鎘

(CdTe)、硫化鎘(CdS)與CuInSe<sub>2</sub>太陽電池等，皆屬於多元化合物太陽電池。但是，此類太陽能電池還是隱藏著很多的問題，例如銻元素在自然界的含量有限，還有緩衝層中鎘元素的毒性，讓科學在追求環保的同時，多了一些需要顧慮的議題。

### 3.有機型太陽能電池

有機高分子太陽能電池的研究仍處起步階段，雖然光電轉換效率相較於傳統無機矽系太陽電池而言仍然偏低、其穩定性亦較差、效率容易衰退。但其具有可撓性、質量輕、低溫製程、成本低廉、簡易大面積製造等優點。因此，近年來此領域在國際間已成為一個重要的研發方向。第一個有機太陽能電池是在1986年就發展出來，其光電轉換效率為1%，而且維持了15年之久。近年來由於各式的製程技術和有機分子結構的改良，在2005年效率已達到5%。

#### 1-5 有機太陽能電池轉換原理

一般而言，有機太陽能電池的光電轉換機制是相當複雜，但是大致上可分為下列四個步驟，如圖 1-3 所示：

##### (1)入射光吸收(Light absorption)

當入射光能量大於或等於有機半導體的能隙，電子會從 HOMO 能階被激發躍升至 LUMO 能階，進而產生電子-電洞對(Exciton)。

## (2) 電子-電洞對擴散(Exciton diffusion)

電子-電洞對在同一介質中擴散，其擴散長度(diffusion length)必須等於或大於吸收光層的厚度，此時電子-電洞對才不會復合(recombination)。而針對大部分的有機材，其擴散長度約為 10~20 nm。

## (3) 電子-電洞對分離(Charge separation)

電子-電洞對的分離發生在異質接面處，主要因為材料本身的陰電性質所造成。若要達到良好的載子分離效率，電子予體(Donor)必須有較低的游離能，而電子受體(Acceptor)必須具有較高的電子親和力，進而產生較大的內部電位差來克服電子-電洞間的束敷能(Binding energy)。

## (4) 電荷傳遞和收集(Charge transport and collection)

當電子-電洞對在接面分離成電荷後，電荷載子會傳遞至相對的電極。透明的 indium tin oxide(ITO)十分符合大部份導電高分子 HOMO 能階，所以通常作為陽極使用，而 PEDOT:PSS 此種導電高分子更具有比 ITO 更高的功函數，因此常塗佈在 ITO 上層，除了增進 ITO 表面的平整度，更有利於電洞的傳導。具有較低功函數之鋁金屬，通常作為陰極使用，可降低電子傳遞的能障，以增進光電轉換效率。

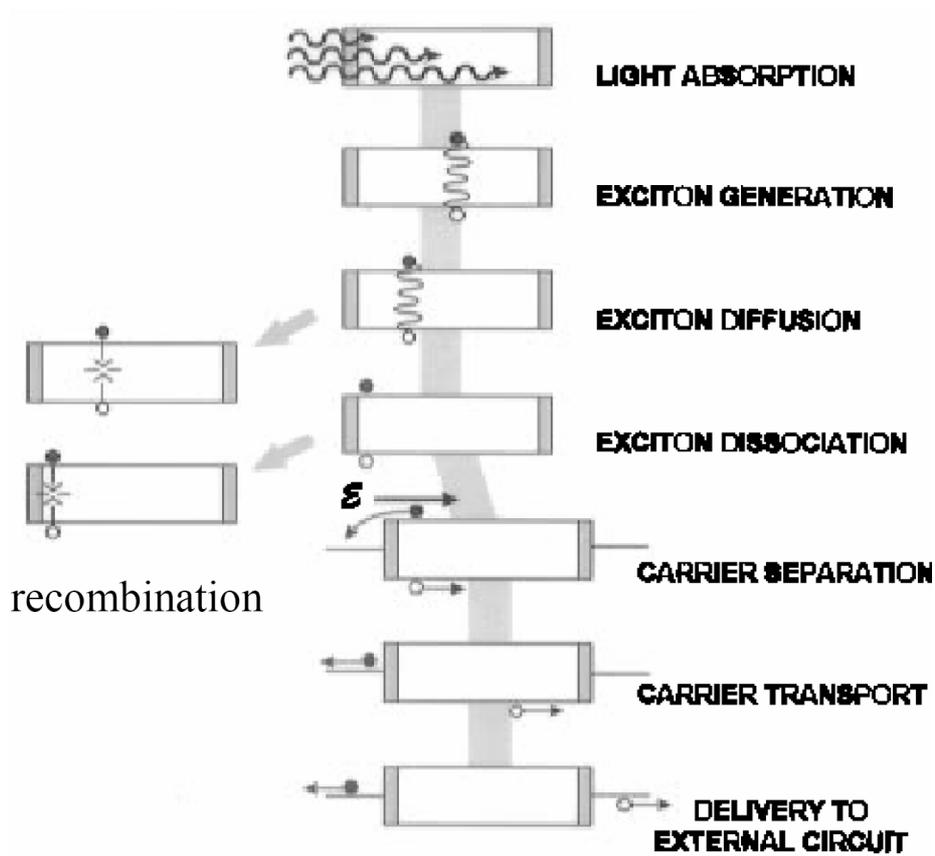


圖1-3 太陽能電池的光電轉換機制。

## 1-6 太陽能電池之特性

目前，有機太陽能電池其元件結構製備如圖1-4所示。太陽能電池在照光下和非照光下所產生之電流-電壓性質，顯示在圖1-5。在非照光的情況下，幾乎沒有任何電流產生，直到順向偏壓夠大時，才会有顯著的電流。在照光下，圖1-4的(a)、(b)之間，元件產生了能量，在最大的能量點上 (Maximum power point, MPP) 產生最大的電流和電壓值<sup>[27]</sup>。

太陽能的光電轉換效率( $\eta$ )由公式1-1所決定:

$$\eta = \frac{V_{OC} \times I_{SC} \times FF}{P_{in}} \quad (1-1)$$

其中 $I_{sc}$ 為短路電流， $V_{oc}$ 為開路電壓，FF值為填充因子(fill factor)， $P_{in}$ 為入射光強度(AM1.5)， $I_{mpp}$ 和 $V_{mpp}$ 分別為最大能量點上的電流和電壓值，如圖1-5顯示。而光電轉換效率主要取決於 $V_{oc}$ 、 $I_{sc}$ 和FF值。

### 開路電壓(Open Circuit Voltage)

如圖1-5中b點所示，若照光的p-n二極體兩端不相連，則電子和電洞會分別累積在n型和p型區，而造成電位差，此電位差可稱為開路電壓。在有機太陽能電池中，開路電壓主要取決於施體(P-type)的HOMO能階與受體(N-type)的LUMO能階差<sup>[28,29]</sup>，但亦會受到金屬/有機半導體之間的界面效應，進而影響開路電壓值<sup>[30,31]</sup>。

### 短路電流(Short Circuit Current)

如圖1-5中a點所示，如果將照光的p-n二極體二端的金屬接觸，用金屬線直接連接，就是所謂的短路(short circuit)，金屬線的短路電流 (short-circuit current)就是等於光電流。短路電流主要取決於在有機半導體中電荷載子的密度和移動速度，可由公式1-2表示：

$$I_{sc} = ne\mu E \quad (1-2)$$

n為電荷載子的密度，e為elementary charge， $\mu$ 為移動速率，以及E為電場。

外部量子效應(EQE)或是入射光的電流效應(IPCE)，其定義為單一波長入射光源下，元件之光電轉換效應。可由公式1-3表示：

$$IPCE = \frac{1240I_{sc}}{\lambda P_{in}} \quad (1-3)$$

## 填充因子(Fill Factor)

其為最大能量輸出與理想能量輸出的比值，由公式1-4表示之。填充因子同時包括了串聯電阻( $R_s$ )和並聯電阻( $R_{sh}$ )兩個效應。假使一個元件具有高填充因子值，則此元件必定具有低串聯電阻及趨近無窮大的並聯電阻。可從電流-電壓特性曲線中得知，如圖1-5所示，越高的填充因子在第四象限的形狀越接近矩形的形狀。

$$FF = \frac{I_{mpp} \times V_{mpp}}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad (1-4)$$

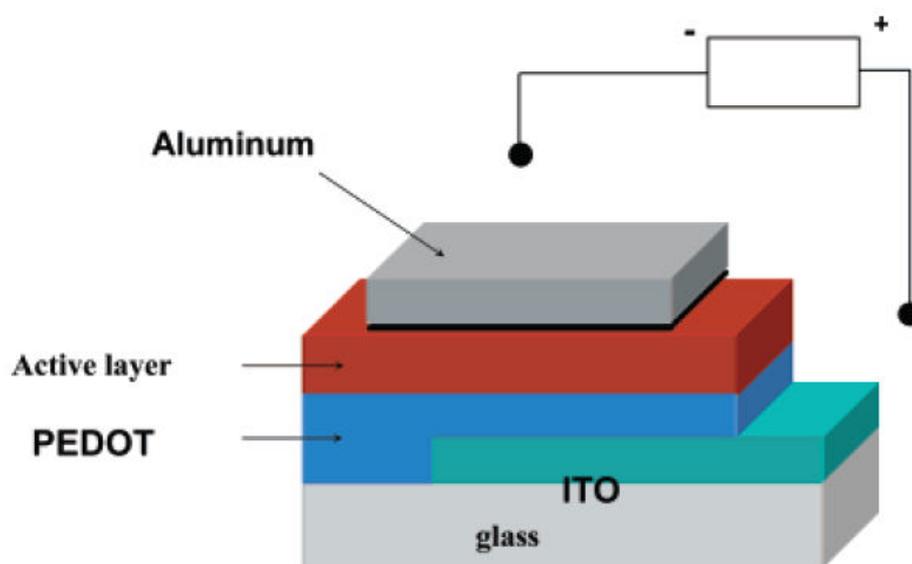


圖1-4 有機太陽能電池元件結構。反應層介於上層Al電極和下層塗佈電洞傳輸層(PEDOT:PSS)的ITO電極之間。

由上述的公式 1-1 可得知，若想要提高太陽能電池的轉換效率，需同時增加開路電壓、短路電流和填充因子值。

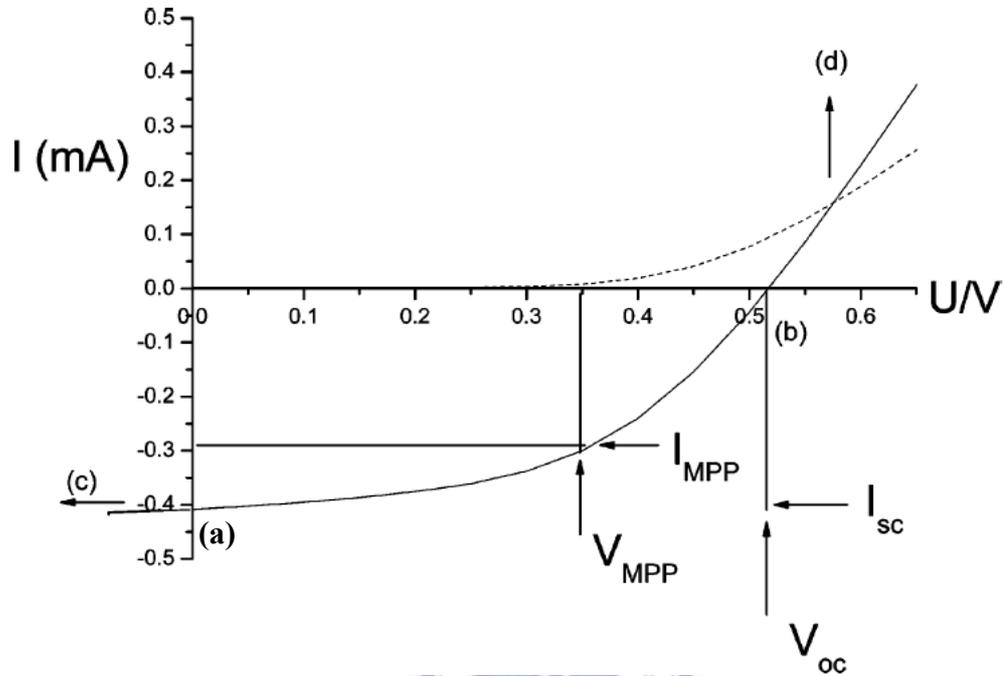


圖1-5 有機太陽能電池(I-V)曲線圖。(沒照光 ---；照光下—)

## 第二章 原理及文獻回顧

### 2-1 一維結構奈米材料

要討論一維奈米材料，不可不談的就是奈米碳管(carbon nanotube)。源自1985年，Kroto<sup>[32]</sup>利用雷射蒸發技術(laser vaporization)照射石墨發現了C<sub>60</sub>，特殊的二十面體結構，此發現可以說是正式研究奈米材料的開始，在1991年，Iijima發現所謂的奈米碳管，即Iijima纖維結構(Iijima microtubes)<sup>[33]</sup>。近年來，奈米管的研究幾乎等同於奈米碳管，由於管壁的構造不同，因而有不同的電、熱<sup>[34]</sup>和機械性質，甚至具有金屬或半導體性質。除了碳元素的一維奈米材料被廣泛地深入研究外，因應不同需求，各種材料也開始廣泛地被研究討論，Martin與其團隊是第一個將非碳元素所製成的奈米管，運用在感測器<sup>[35]</sup>和選擇性離子傳輸膜<sup>[36]</sup>等領域上。

#### 2-1-1 奈米管的製備方式

目前而言，製備奈米管的方式主要分成兩種方式：

##### 1. 自我組裝方式(self-assembly)

此種製程方式是由Schmidt和Eberl所提出的，將薄膜依附在已束縛在基底上方的犧牲層，當移除犧牲層時，薄膜受到機械張力影響，而自我捲曲成管狀結構<sup>[37]</sup>。某些分子，例如：脂質<sup>[38,39]</sup>、peptides<sup>[40]</sup>和塊式共聚高分子<sup>[41]</sup>等，都具有自我組裝的能力。此種製程方式容易受到物質性質的限制，因此只有少部分的物質適合自我組裝的製程。

## 2. 模板(template)方式

Martin團隊首先利用奈米孔洞膜狀物作為模板，製備出一維奈米材料結構<sup>[42,43]</sup>。此種製備方式可以簡單的經由改變孔徑尺寸和製程條件，進而控制一維結構的大小，因此廣泛的被利用來製備各種物質的一維奈米結構。例如：當有機單體在奈米孔洞中聚合時，可以選擇適當的聚合條件來控制管壁的厚度，尤其是聚合的時間<sup>[44]</sup>。而金屬、金屬氧化物和無機半導體的一維結構<sup>[45,46]</sup>製備，也可利用電化學沉積或利用溶液-凝膠<sup>[47]</sup>合成在陽極氧化鋁(AAO)的模板上。模板製備方法一開始會形成模板/一維奈米結構的混合物，因此必須選擇性地移除模板，才能將一維奈米結構分離出。模板製備方式也可製備出奈米纖維<sup>[48]</sup>(nanofibers)，其直徑範圍從數十奈米到微米，主要利用放電紡絲的方式，如圖2-1所示，類似於連續擠壓的方法。其原理是將聚合物熔體或溶液通入1至5萬伏特之電壓，利用電場強迫聚合物熔體或溶液流通過紡絲嘴，由於另一端電場之拉伸，其在噴射過程中，聚合物因為溶液之排出而固化或凝聚於收集筒表面，而得到奈米級纖維。因此模板(template)製備方式能夠製備出各種不同的一維奈米結構(nanorods、nanowires、nanotubes and nanofibers)。

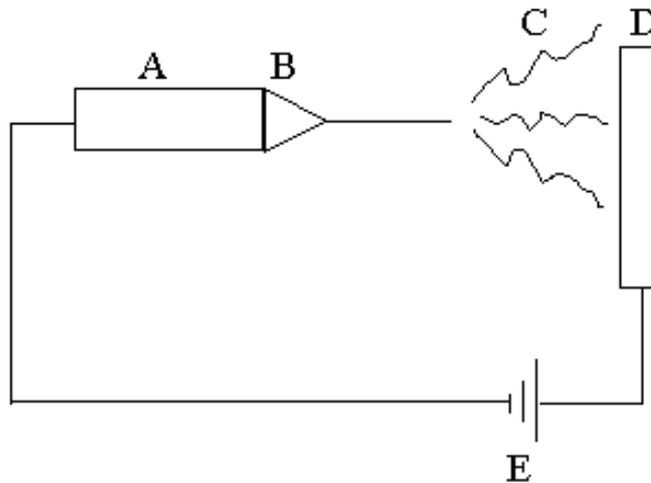


圖 2-1 放電紡絲製備的主要構造。A：聚合物原料 B：紡絲嘴 C：含高電荷之纖維 D：收集板式圓桶 E：高電壓源(5-50KV)

## 2-1-2 模板(template)製程

目前為止，導電高分子奈米一維結構的製備大都是利用模板(template)<sup>[42,49]</sup>製程技術，其製程的方式大致可分為兩種方式：

### 1. Chemical or Electrochemical synthesize

1996年C. R. Martin與其團隊最先利用Polycarbonate或是alumina membrane當作模板，將有機單體(monomer)導入模板孔洞裡，以化學聚合法製備出導電高分子的奈米管和奈米纖維結構。例如:Polypyrroles，polythiophene和Polyaniline<sup>[42,49b,50]</sup>。

電化學聚合製備過程雷同於化學聚合，主要將單體導入圓柱狀(cylinder)的孔洞裡，並控制單體濃度(monomer concentration)和操作電壓(applied reaction potential)<sup>[51]</sup>，就可分別製備出一維結構的奈米管和奈比棒。2007年S. B. Lee<sup>[52]</sup>與其團隊利用電化學合成來製備導電高分子奈米一維結構，並清

楚描述其成長機制。這篇文獻<sup>[52]</sup>使用3,4-Ethylenedioxythiophene(EDOT)為單體，利用電化學方式聚合成PEDOT一維奈米結構，並研究不同實驗參數(電壓、單體濃度、電極形狀、電解液濃度和操作溫度)對於結構之影響。由實驗結果可得知，單體濃度和施加電壓的實驗參數，是主要影響一維奈米結構的因子，如圖2-2所示。當具有足夠的反應單體，以及具有較慢的反應速度，使單體濃度有足夠的時間擴散至孔洞中並填滿，而形成奈米線(nanowires)結構；當具有不足的反應單體，以及具有較快的反應速度，單體容易沿著管壁沉積反應，因此容易形成奈米管(nanotubes)結構。根據以上成長機制的描述，我們可以成功地製備不同PEDOT奈米結構於鋁薄膜模板中(anodized aluminum oxidation template, AAO)。



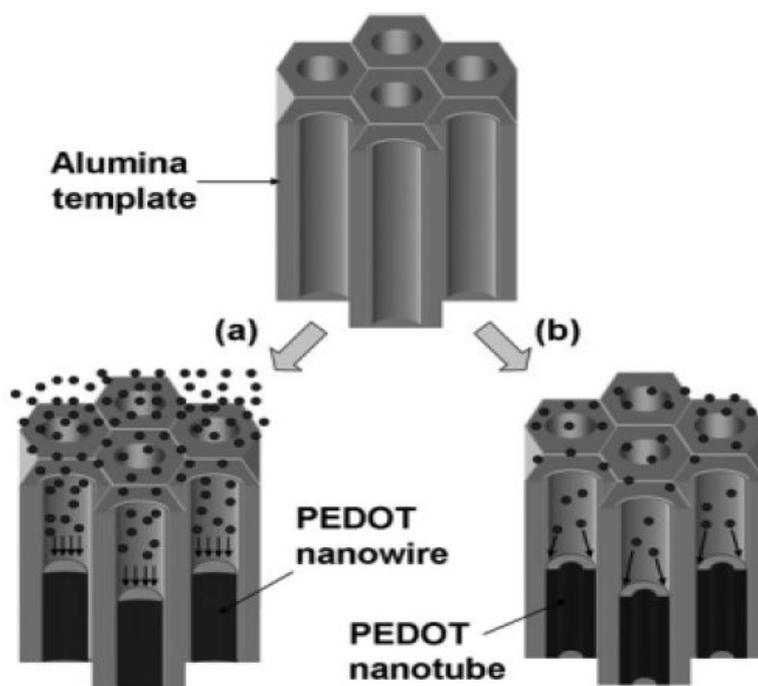


圖2-2 呈現電聚合PEDOT的圖示。(a)奈米線(nanowire)結構，(b)奈米管(nanotube)結構。黑色點代表PEDOT的單體<sup>[52]</sup>。

## 2. Physical wetting method(物理潤濕方式)

2002年J. H. Wendorff和其研究團隊首先在Science發表<sup>[53]</sup>利用物理潤濕的方式，製備具有單一結構和單一方向性的高分子奈米管，如圖2-3所示。潤濕行為(wetting)，而言之，就是當高分子呈現熔融狀態或液體狀態，在具有高表面能的基材上，會延伸(spread)形成前驅膜<sup>[54,55]</sup>，此種延伸的動作就稱為潤濕(wetting)行為。將具有高表面能的孔洞模板放置在呈熔融狀態或液體狀態之高分子上做接觸，則類似於潤濕(wetting)的現象就會發生，高分子會沿著孔洞中之管壁進行wetting行為。在潤濕(wetting)的初始階段，薄膜會覆蓋在孔洞壁(pore wall)上，這是由於分子間的凝聚力(cohesive)小於高分子與管壁之間的黏著力(adhesive)。因此孔洞的填滿與否或是只有管壁潤濕，

主要取決於不同操作時間。

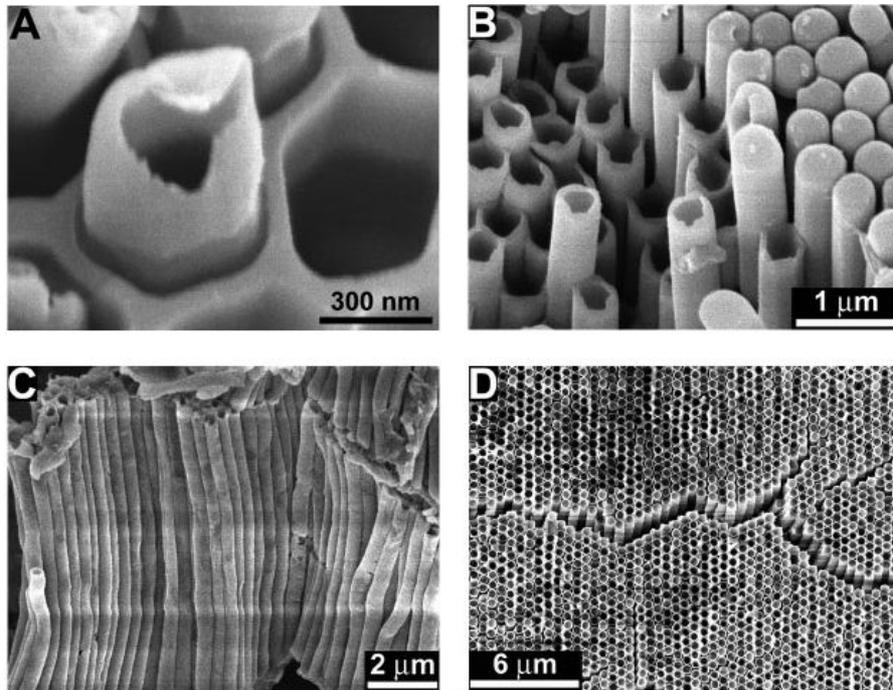


圖2-3 掃描式電子顯微鏡觀察利用潤濕方式製備出的奈米管結構。(a)部份移除模板的PS奈米管，(b)完全移除模板的PS奈米管，(c)PTFE奈米管，(d) PMMA奈米管<sup>[53]</sup>。

2006年T. P. Russell在Nano Letter<sup>[56]</sup>期刊上發表利用Polystyrene做為材料，改變其分子量大小和實驗操作溫度，就能製備出不同的奈米一維結構(nanorod and nanotube)。由於高分子的性質及實驗參數的不同，使wetting的效果不同，而製備出nanorod和nanotube結構。不同的物理潤濕(wetting)效果，可藉由伸展係數(spreading coefficient)的大小有所區別，伸展係數分別與固、液、氣三項之間彼此的界面張力有關，由公式2-1表示：

$$S = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma_{LG} \quad (2-1)$$

$\gamma_{SG}$ 、 $\gamma_{SL}$ 和 $\gamma_{LG}$ 分別代表固體-氣體、固體-液體和液體-氣體之間的張力，如

圖2-4所示。S主要量測基材與基材上方所覆蓋之薄膜(或液體)間界面能的差異。假使 $S \geq 0$ ，則完全潤濕(complete wetting)現象將會發生，液滴將自發性地在固體基材延展直至完全覆蓋形成thin liquid film。假使 $S < 0$ ，液滴在固體基材上只會部份的伸展，最後達到平衡狀態時，會產生一個有限的接觸角， $\theta_c$ ，由Young's equation 所定義： $\cos \theta_c = (\gamma_{SG} - \gamma_{SL}) / \gamma$ ，在伸展係數為負的情況下，所產生的現象稱之為部份潤濕(partial wetting)。

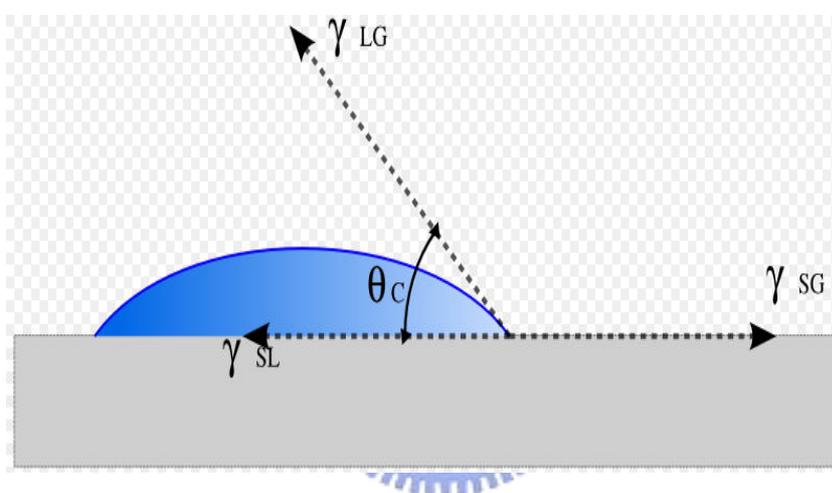


圖2-4 利用接觸角圖示分別顯示 $\gamma_{SG}$ 、 $\gamma_{SL}$ 和 $\gamma_{LG}$ 代表固體-氣體、固體-液體和液體-氣體之間的張力。

### 2-1-3 潤濕行為(wetting behavior)

眾所皆知，一些具有“高表面能量”的固體(high surface energy)，例如：玻璃、金屬、金屬氧化物或是離子固體，容易被具有“低表面能量”(low surface energy)的物質(包含高分子熔融體)所潤濕。近年來，利用高分子熔融體潤濕“高表面能量”固體基材已成為眾多研究的題材，由於一些新穎的結構(layering, fingering)，是經由高分子膜所製成<sup>[57,58]</sup>，因此這兩種潤濕形

式(partial wetting and complete wetting)，目前已經被深入研討過。在完全潤濕(complete wetting)的情況下，會產生非常有趣的現象，就是基材上形成高分子液滴前，會先形成前驅膜(precursor film)<sup>[57,59-63]</sup>。當只有100 nm厚的高分子前驅膜，在固體基材上作空間伸展時，能在相對極短的時間內達到數毫米的範圍，例如；Poly(dimethylsiloxane)(PDMS)能夠在幾小時內在矽晶片上延伸數毫米<sup>[57]</sup>。

相似於平整固體基材上的理論，潤濕(wetting)行為也能應用在具有奈米孔洞的鋁板上。在部分潤濕(partial wetting)的情況下，圓柱狀的奈米孔洞，被視為奈米尺寸的毛細管，經由毛細作用力逐步地被填滿，當冷卻的溫度低於高分子的玻璃轉移溫度或是結晶溫度時，高分子在奈米孔洞中被固化，形成了高分子奈米棒(nanorod)。利用毛細作用力所形成的奈米棒結構，有個重要的識別特徵，就是在高分子熔融體和模板圓柱孔洞管壁表面間會形成一接觸角(contact angle)；當在完全潤濕(complete wetting)的情形下，前驅膜(precursor film)會先形成，並在內管壁上作延伸，形成高分子奈米管(nanotube)結構。因此，當具有奈米孔洞的“高能量”固體材質作為被潤濕的模板時(wetting template)，奈米結構能夠經由固化奈米孔洞中的高分子而製備出，例如：陽極氧化鋁(AAO)模板具有垂直圓柱狀結構的奈米洞，是一個理想的模板，可以藉由高分子的熔融狀態製備出高分子一維(1-D)奈米結構(nanorod and nanotube)，並且可以用酸或鹼性溶液輕易地將模板移除，以

便得到高分子奈米結構。

當液體在固體基材上潤溼時，在某一溫度點使得部份潤濕(partial wetting)轉變為完全潤濕(complete wetting)， $\theta_c(T_w) = 0$ <sup>[64,65]</sup>。  $T_w$  被稱為潤溼轉移溫度(wetting transition temperature)。觀察  $T_w$  點，必須要在寬闊的溫度範圍中，研究潤濕的行為，以便界面張力的改變足以改變S的大小。對於易揮發液體而言，研究其潤濕轉移(wetting transition)是件非常困難的事，因為，必須不斷的使用高壓來維持液體/氣體間的平衡，因此在操作的過程中相當的複雜。幸運地，對於揮發性質不高的高分子熔融體，可以在常壓或是高真空下觀察。大部分的高分子，在玻璃轉移溫度(或熔點溫度)和熱裂解溫度間，有較寬裕的溫度範圍可被運用，這對於研究潤濕轉移(wetting transition)行為是相當重要的。



近年來，利用高分子熔融體潤濕奈米孔洞模板，已成為十分熱門的研究題材，由於可以經由簡單且多用途的製程方式，得到1-D的高分子奈米結構，並可在侷限的柱狀孔洞中，修飾其塊狀共聚高分子<sup>[66-69]</sup>或是結晶高分子<sup>[67]</sup>的表面型態，除此之外，不同種類的高分子，都可成功地經由潤濕機制，在奈米孔洞模板上制備出高分子奈米棒<sup>[66-69]</sup>和奈米管<sup>[70,71]</sup>結構。

#### 2-1-4 陽極氧化鋁模板(AAO)

奈米模板(nano-template)，為具有均勻孔洞之奈米材料，一般而言，是利用其特殊的孔洞結構，作為模板化奈米材料之製備工具，在模板侷限的

範圍內，得到高度規則有序的奈米微結構。此系統具有材料製備的特性與能力(<100 nm)，相較於目前的黃光微影(photolithograph)技術而言，其獨特的尺寸特性有其優勢，在製程上不受限於微影蝕刻的極限問題<sup>[72]</sup>。

陽極氧化鋁模板(anodized aluminum oxidation template)是一種較常使用的人工合成奈米模板<sup>[73]</sup>，利用電化學陽極處理法(anodization)，將金屬鋁置入電解液中，並通入適當的電壓，進行俗稱的陽極氧化步驟，在鋁表面可得到一層較有序的二維(2-D order)柱狀孔洞結構，此即為所謂的陽極氧化鋁奈米模板。模板上柱狀孔洞結構具有高度的孔洞規則性，依其製程參數上的差異，在模板上可得到直徑分別由5 nm到200 nm不等的柱狀孔洞結構，此結構是近似以六方最密方式排列的二維陣列(hexagonal array)，如圖2-5所示，其具有極高的孔洞密度與高度規則排列之奈米材料。

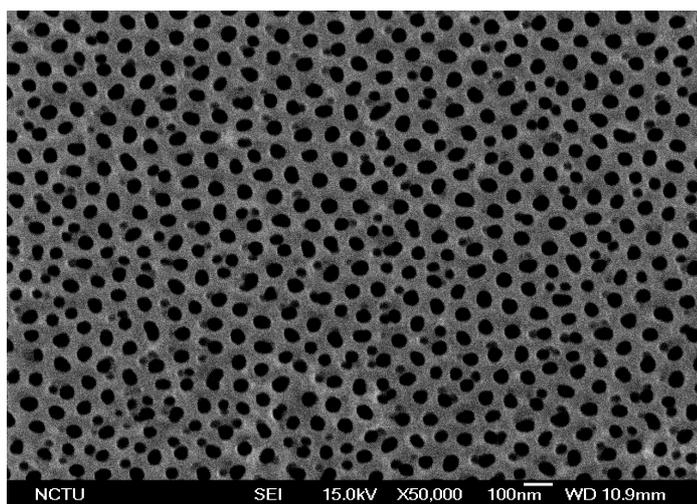


圖2-5 利用掃描式電子顯微鏡觀察孔徑為50 nm陽極氧化鋁(AAO)模板。

## 2-2 有機太陽能電池結構<sup>[74]</sup>

為了達到更好的光電轉換效率，許多不同結構的有機太陽能電池陸續被發展出來。目前，有機太陽能電池主要以具有異質接面系統(Donor-Acceptor heterojunction)的轉換效率最為理想，如圖2-6所示。

### 2-2-1 雙層有機太陽能電池(Double layer cells)<sup>[75]</sup>

由於單層結構容易產生電子、電洞再結合，使的轉換效率受到嚴重的限制。雙層有機太陽能電池是針對單層結構的缺點加以改進，此結構是由電子予體(Donor)和電子受體(Acceptor)兩種材料所組成的太陽能電池，電池結構如圖2-6(a)所示。電子予體材料與較高功函數的電極相連，而電子受體材料則與較低功函數的電極相連，使的電子、電洞在D/A接面產生後，分別在兩種材料中傳遞，減少再結合的機率。但是在有機半導體材料中，只有在D/A接面附近生成的電子-電洞對，才有機會擴散到接面處，有效分離成電子和電洞。但雙層結構的接面面積有限，使的光電轉換效率仍然不高。

### 2-2-2 混摻有機太陽能電池(Blend heterojunction cells)

針對雙層結構的缺點，混摻有機太陽能電池將電子予體和電子受體混摻，形成單一有機感光層，大量增加D/A接面面積，電池結構如圖2-6(b)所示。電子予體和電子受體材料以奈米尺度(10~20 nm)相分離，各自連結成一個連續的網狀通路至相對應的電極。因此每個D/A接面間距都小於電子-電洞對擴散的長度，大量增加接面面積，使的光電轉換效率有效地提升。

### 2-2-3 有序異質界面太陽能電池(Ordered bulk heterojunction)

混摻系統中，電子予體和電子受體通常是雜亂無序的排列著，將分離的電子、電洞傳送至相對應電極的過程中，有可能因傳遞路徑相會而使得電子、電洞再結合。有序異質界面太陽能電池結構，如圖2-6(c)所示，將電子予體和電子受體材料，以等於或小於電子-電洞對的有效擴散距離為間距(為10~20 nm)，有序地規則排列。電子、電洞在界面分離後，分別循著平行的獨立路徑，將電荷傳輸至電極。此結構型態可以將電子、電洞複合的機率減到最低，為最理想的異質界面結構。

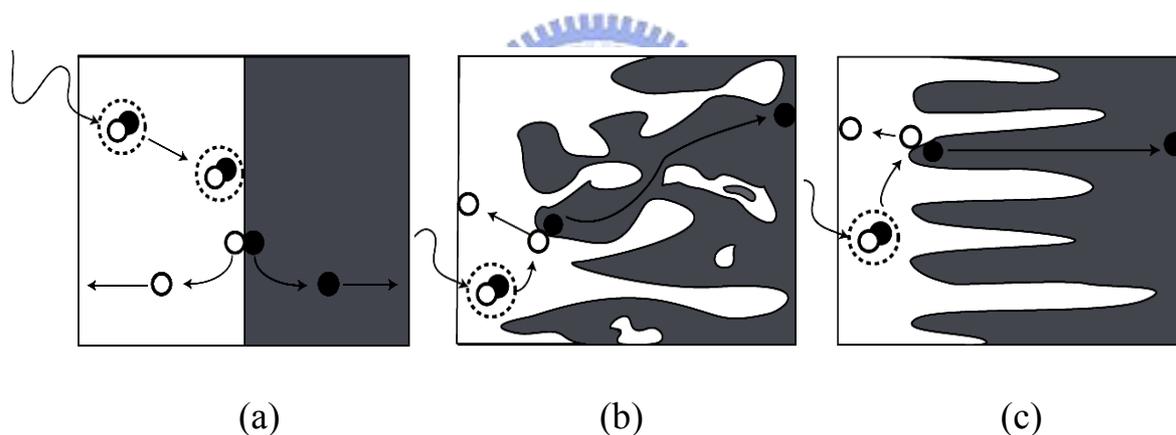


圖2-6 三種異質界面太陽能元件結構(a)雙層結構(b)無序異質界面(c)有序異質界面<sup>[77]</sup>。

## 2-3 有序異質接面太陽能電池發展回顧

目前文獻報導有關有序異質接面太陽能電池的製備，都以有機材搭配有序排列的無機材結構系統為主。因為無機材的性質較為剛硬，且具有較佳的傳遞電子速度，適合製成規則排列的結構(vertical nanorod or nanotube)。2003年M. D. McGehee團隊利用共聚高分子本身自組裝特性，將TiO<sub>2</sub>前驅物與共聚高分子摻混，製備出有序排列垂直基板的TiO<sub>2</sub>孔洞結構，並將P3HT以塗佈方式填入其中，由於P3HT分子鏈無法有效的填入孔洞中，因此整體的能量轉換效率為0.456%<sup>[76]</sup>。2005年S. R. Forrest其團隊利用氣相沉積的方式製備針狀結構的copper phthalocyanine (CuPc)為Acceptor，蒸鍍上一層有機小分子3,4,9,10-perylenetetracarboxylic bis-benzimidazole (PTCBI)作為Donor，其異質接面的光電轉換效率高達2.7%，比雙層結構的效率高出2.5倍<sup>[77]</sup>。2005至2007年間，有大量關於規則排列的金屬氧化物奈米棒/導電高分子，應用在太陽能電池上的文獻<sup>[78-81]</sup>，由於無機材彼此間排列的距離過大(>20 nm)<sup>[78]</sup>，使激子(Exciton)無法有效的進行電子、電洞分離，或者無機材彼此間排列間距太小，以至於導電高分子無法有效的填入縫隙中<sup>[79,80]</sup>，使的轉換效率並無驚人的表現，且普遍不高。因此如何能製備出理想的有序異質接面太陽能電池，仍是一個相當大的挑戰。

## 2-4 混摻有機太陽能電池種類

一般以導電高分子為基本組成的太陽能電池系統，可以依照N-type材料的差異性，分為高分子-高分子、導電高分子-碳材、高分子-無機奈米材料太陽能電池等。以下我們就不同種類的有機太陽能電池作介紹。

### 2-4-1 高分子-高分子太陽能電池

高分子-高分子太陽能電池是由兩種共軛高分子，組成異質界面太陽能電池。其優勢在於兩種高分子對太陽光譜的吸收波段有互補的效果，且高分子的吸光係數大，能產生較多的電子、電洞，還可以藉著調整高分子的結構來調控光學性質、載子傳遞和收集等性質<sup>[81,82]</sup>。但是另一方面，兩種高分子間會傾向存在微米等級的相分離，遠遠大於電子-電洞對的有效擴散長度(10~20 nm)，限制了效率的提升。此系統最大要克服的問題，在於如何合成穩定又具有良好電子傳導性的N-type高分子材料。

因此，高分子-高分子太陽能電池雖然有著便宜、可以大面積化等優點，但是在效率上卻遠低於其他系統，因此較少被討論和研究。

### 2-4-2 電子予體-電子受體高分子太陽能電池

由於希望Donor和Acceptor間距控制在數十奈米等級內，因此將控制奈米型態的概念運用在合成分子上，其結構概念如圖2-7<sup>[83]</sup>，將電子受體接在高分子主鏈上，希望做成分子等級的異質界面，減少相分離產生。光激發後所產生的電子，藉由跳躍的方式在“垂吊”的電子受體間傳遞，電洞則

靠共軛高分子主鏈傳遞至相對電極。但是此種元件的轉換效率不佳，可能是因為載子都在分子鏈內傳遞，使的電子、電洞結合速度太快所造成的。

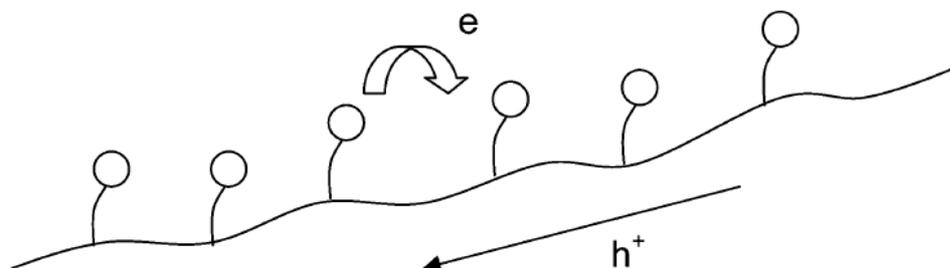


圖 2-7 Double Cable 高分子示意圖。

### 2-4-3 高分子-無機奈米材料太陽能電池

高分子-無機奈米材料電池其中一相為無機材料，另一相為共軛高分子。高分子材料除了便宜、加工容易外，更可以藉著不同的分子設計和化學合成法，來合成出各種符合需求的材料。無機材的導電性質較佳，且部份材料可藉由控制奈米顆粒的尺寸或形狀<sup>[84]</sup>，進而改變其吸光能隙，增加吸光波長，提升太陽能電池整體轉換效率。

但是，有機材料通常溶解在親油性的溶劑中，而無機半導體材料則在親水相中分散程度較好。因此，如何將有機材和無機材均勻的混合在一起，是很重要的問題。目前文獻中，最常利用有機配位基(Ligand)將無機材表面改質，使其在親油相中有較好的溶解性<sup>[85]</sup>，使的有機材和無機材能均勻的混合。但是有機配位基(Ligand)的存在會阻礙電子在無機材間的傳遞，使得光電轉換效率受到相當大的影響，所以，移除或選用不會造成阻礙電子傳

遞的有機配位基是相當重要的。

#### 2-4-4 導電高分子-碳材太陽能電池

導電高分子-碳材太陽能電池是利用導電高分子吸光與傳遞電洞，並以高導電度的碳材( $C_{60}$ 、PCBM、 $C_{70}$ )來傳遞電子，擁有較高的光電轉換效率，為目前文獻中常見的系統。

$C_{60}$ 在1985年被發現，由於導電度佳且能階符合需求，很快就被應用於太陽能電池上。1992年N. S. Sariciftci及A. J. Heeger團隊發現將 $C_{60}$ 摻混於Poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene] (MEH-PPV)中，能有效降低MEH-PPV之螢光強度，而提出MEH-PPV和 $C_{60}$ 間會發生電子轉移現象<sup>[86,87]</sup>，在1993年由A. J. Heeger研究群發表，使用(MEH-PPV)/ $C_{60}$ 雙層異質接面的概念，做出第一個導電高分子-碳材太陽能電池<sup>[88]</sup>。1994年由該研究群內G. Yu發表第一個MEH-PPV/ $C_{60}$ 單層異質接面的太陽能電池<sup>[89]</sup>，由於 $C_{60}$ 溶解度低、對稱性高，因此對可見光的吸收沒有貢獻，使其在光電流上的貢獻小。後來科學家將 $C_{60}$ 改質，其衍生物[6,6]-Phenyl  $C_{61}$  butyric acid methyl ester (PCBM)，由於其溶解度佳且吸收波域較廣，因此被廣為利用。1995年該研究群在Science發表MEH-PPV/PCBM相互混摻，形成單層異質界面結構，如圖2-8所示，其光電轉換效率達到1.5%<sup>[90]</sup>。在2001年C. J. Brabec與其團隊利用poly(2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylene vinylene)(MDMO-PPV)混摻PCBM後，分別製備成雙層結構和混摻單層結構

[91]，如圖2-9和圖2-10所示，發現單層混摻系統的光電轉換效率比雙層系統來得高，也發現元件的表面形貌對於整體轉換效率有極大的影響。

有別於聚苯乙炔(PPV)系列高分子，聚噻吩(polythiophene)系列高分子具有較高的導電性<sup>[92]</sup>，且具有較小的Band gap(1.9-2.1eV)，所以在吸收太陽光的範圍較PPV系列來得多。2003年N. S. Sariciftci研究群使用高規則度Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT)作為吸光層及電洞傳導層，再搭配C<sub>60</sub>衍生物PCBM作為電子傳導層，並製備成太陽能電池，目前已達到70%的外部量子效率(external quantum efficiencies, EQE)及5%的光電轉換效率<sup>[93]</sup>。綜合高電洞遷移率及較佳的太陽光吸收範圍，讓聚噻吩(polythiophene)系列高分子，近幾年已成為最熱門的研究材料。

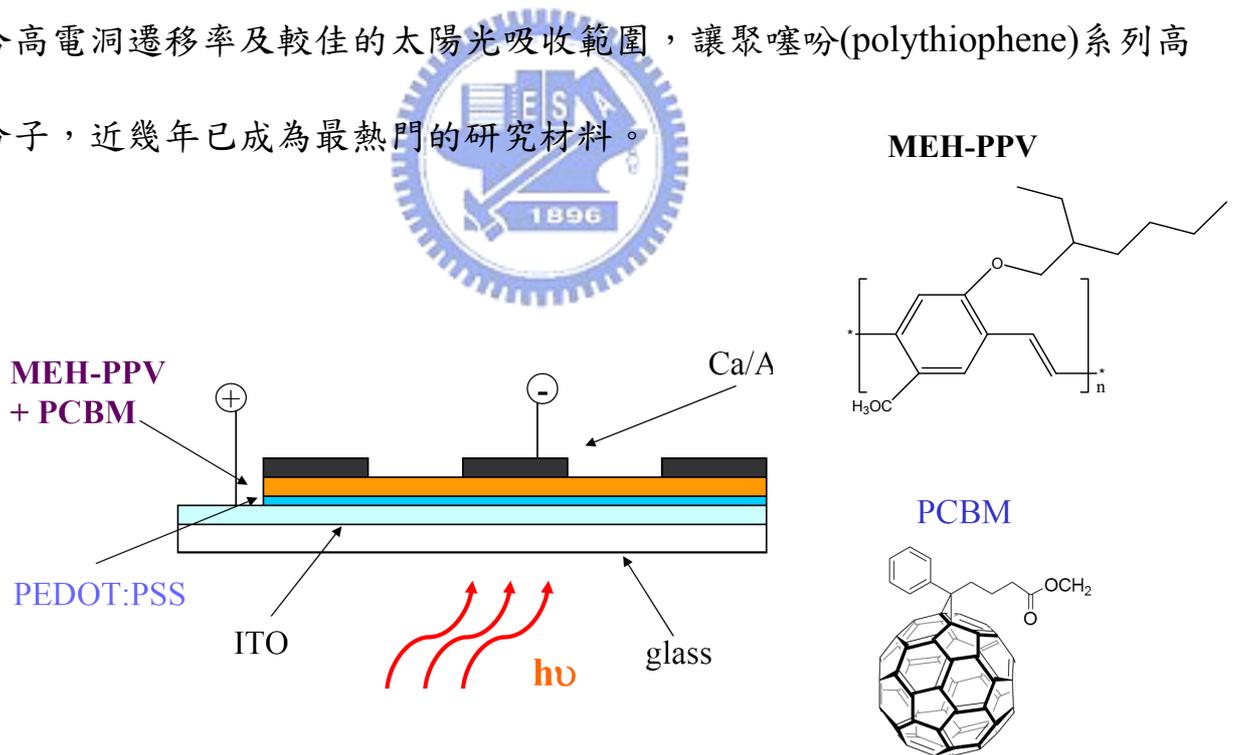


圖2-8 MEH-PPV/PCBM相互混摻，形成單層異質接面結構的太陽能元件結構圖。

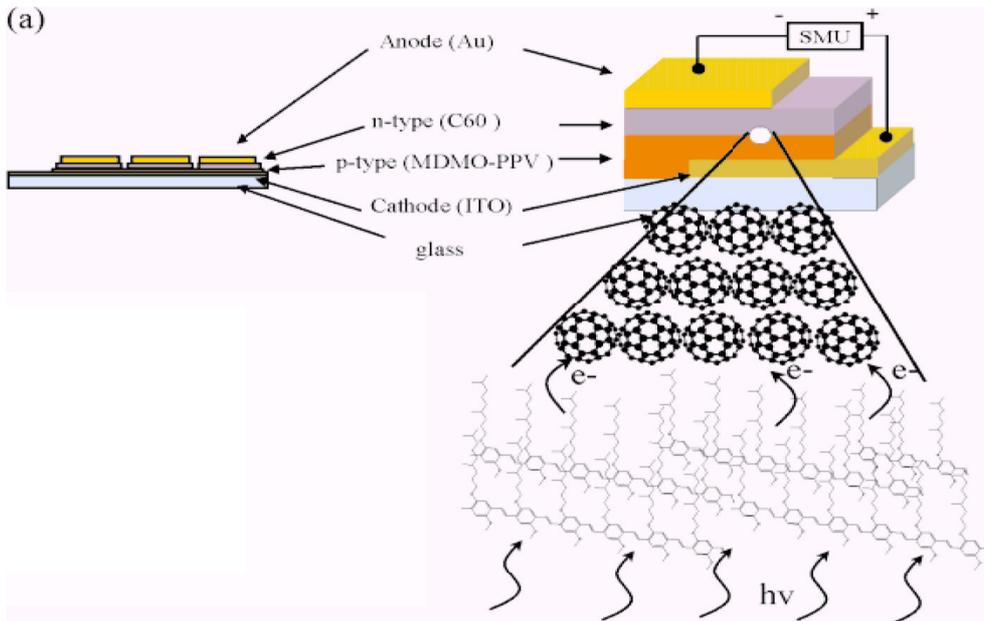


圖2-9 MDMO-PPV/PCBM製備成雙層結構，並顯示電子在接面分離並傳遞。

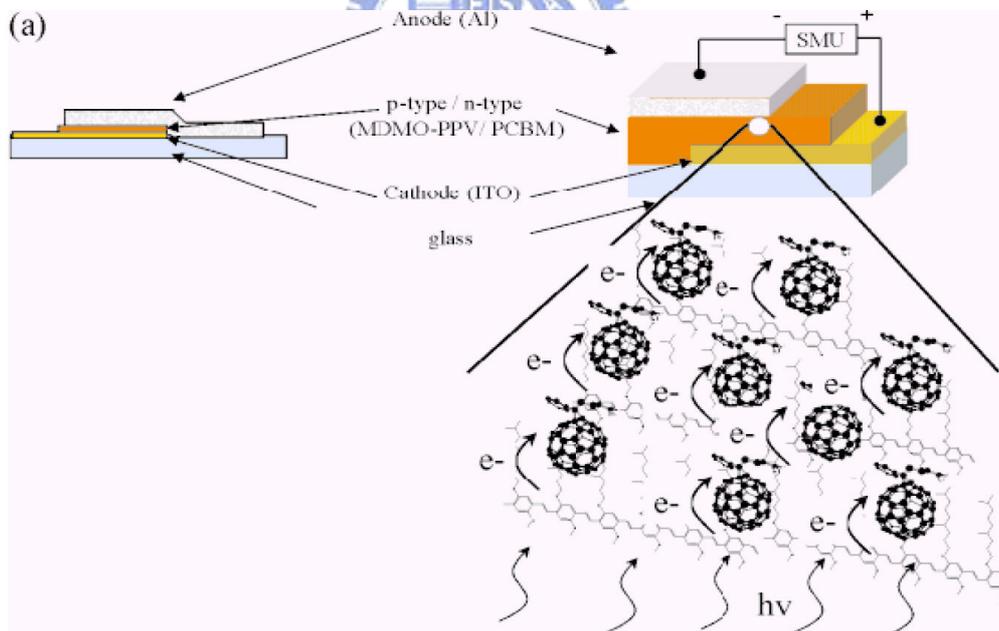


圖2-10 MDMO-PPV/PCBM製備成單層結構，並顯示電子在介質中是使用跳躍的方式傳遞。

## 2-5 研究動機和目的

在導電高分子-碳材太陽能電池的領域中，雙層系統雖然能有效的傳遞電子和電洞，但是異質接面的面積有限，使整體轉換效率仍然不高。混摻系統又因電子、電洞在 P-N 材料間，其傳遞容易因為路徑相會，而造成再結合，降低光電流。因此希望能製備出理想的結構，使其不但具有雙層結構的優點，也具有較高的異質界面面積，進而提升光電轉換效率。

由於[6,6]-Phenyl C<sub>61</sub> butyric acid methyl ester (PCBM)為 C<sub>60</sub> 之衍生物，因此有較高的電子移動速率，且具有 ultrafast photoinduced electron transfer 的能力，因此選作為 N-type 材料；Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT)具有較高的穩定性質，且擁有較快速的電洞傳遞速率，因此將此材料選作為 P-type 材料。

本論文以 P3HT 混摻 PCBM 做為材料，並搭配模板製程方式製備一維奈米棒結構，並期望此結構能具有上述的優點，有助於提升光電效率的轉換。

## 第三章 藥品與儀器

### 3-1 實驗藥品

#### 1. Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) , (P3HT)

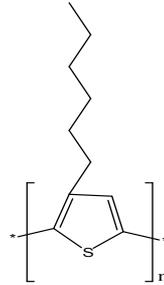
分子式:  $(C_{10}H_{18}S)_n$

結構式:

$M_n$ : 35000

$M_w$ : 50000

熔點: 238°C



製造商: Aldrich

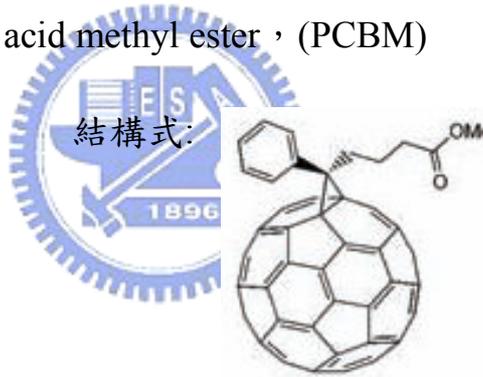
#### 2. [6,6]-Phenyl C<sub>61</sub> butyric acid methyl ester , (PCBM)

分子式:  $C_{72}H_{14}O_2$

結構式:

分子量: 910.88

製造商: Aldrich



#### 3. Sodium hydroxide

分子式: NaOH

純度: 96%

分子量: 40.00

熔點: 318°C

製造商: Sigma-Aldrich

#### 4. Chlorobenzene

分子式:  $C_6H_5Cl$

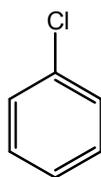
純度: Anhydrous, 99.8%

分子量: 112.56

熔點: -45°C

沸點: 132°C

結構式:



製造商: Aldrich

## 5. Anodic Aluminum Oxide (AAO)

型號: Anodisc 13

Pore size: 0.02μm

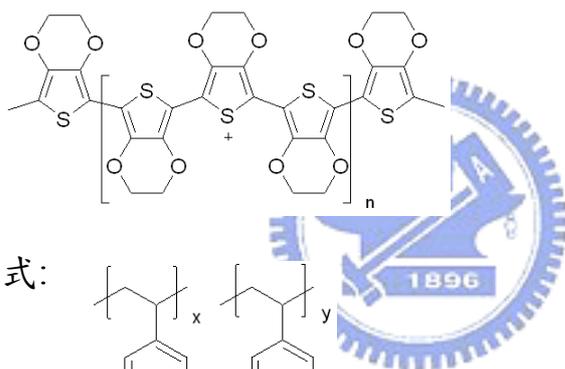
Thickness: 60μm

製造商: Whatman

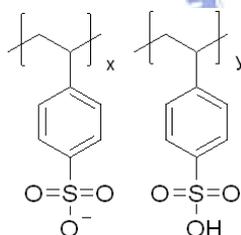
## 6. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene sulfonate)

PEDOT 分子式:  $(C_6H_4O_2S)_n$

結構式:



PSS 結構式:



PEDOT:PSS ratio = 1:6 (by weight)

沸點: 100°C

Work function: 5.0eV

製造商: BAYTRON

## 7. Aluminum

元素符號: Al

原子量: 26.98

純度: 99.99%

熔點: 660.37°C

密度: 2.7 (g/ml)

製造商：鈺光科技

## 8. ITO導電玻璃

電阻：10Ω

製造商：默克儀器

## 3-2 實驗儀器

### 1. 旋轉塗佈機 (Spin Coater)

廠牌：LAURELL MODEL WS-400B-6NPP/LITE.

### 2. 真空烘箱 (Vacuum Oven)

廠牌：CHANNEL VO30L

### 3. 紫外光-可見光分光光譜儀 (UV-Visible Spectroscopy)

廠牌：HP Agilent-8453



簡介功能：量測樣品對紫外光與可見光之穿透及吸收，用其測量樣品在200 nm至1000 nm之間的光吸收圖譜。

樣品製備：將P3HT或P3HT/PCBM薄膜與具有奈米棒結構之薄膜，分別製備在ITO玻璃基材上。

### 4. X光粉末繞射儀 (X-ray powder diffractometer) .

廠牌：MAC Sience MXP18

靶材：銅靶 (Cu-K $\alpha$ ,  $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ )

繞射角度：4~25度

簡介功能：以銅靶產生 $K_{\alpha}$ 之X光，會在具有結晶結構的樣品上進行繞射，在特定角度產生訊號，藉由這些訊號鑑定晶體的結構。利用低掠角(GIA)X光入射的方式可以明顯增強薄膜材料之繞射訊息，因此被廣泛應用於薄膜分析。

樣品製備：P3HT/PCBM薄膜與具有P3HT/PCBM奈米棒結構之薄膜，分別製備在ITO玻璃基材上。

#### 5. 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscopy, SEM)

廠牌：JOEL JSM-6500F & JSM-6700F

工作距離：10 mm & 8 mm 加速電壓：15kV

電子束電流：86  $\mu$ A & 10  $\mu$ A

簡介功能：用SEM觀察材料的表面形貌。利用電子束撞擊試片表面，使表面原子激發出二次電子，收集這些二次電子轉換成表面影像。

樣品製備：將P3HT或P3HT/PCBM薄膜與具有奈米棒結構之薄膜，分別製備在ITO玻璃基材上。

#### 6. X光能量分散光譜儀 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS)

廠牌：OXFORD

簡介功能：利用電子束撞擊試片表面，使表面原子釋放出X光能量，藉由偵測試片表面激發之特性X光訊號，來做材料的成分組成分析。

樣品製備：P3HT/PCBM奈米棒結構之薄膜，製備在ITO玻璃基材上，並熱

蒸鍍上Al電極。

## 7. 元件測量設備

### ■ 模擬太陽光源

廠牌：New port 66902 Oriel 150W Xenon lamp solar simulator

自然太陽光源會受到各種因素所干擾，使用模擬太陽光源可以將實驗參數固定於相同的條件之下，且不受天氣因素影響。利用氙氣燈搭配透鏡，可以模擬出光源頻譜強度為AM1.5均勻且穩定的光源。

### ■ 光強度偵測計

廠牌：OPHIR thermalpie

利用熱感應的方式，來定量光的強度。並搭配模擬太陽光源，進而校正光源的強度，達到所需求的強度和頻譜。



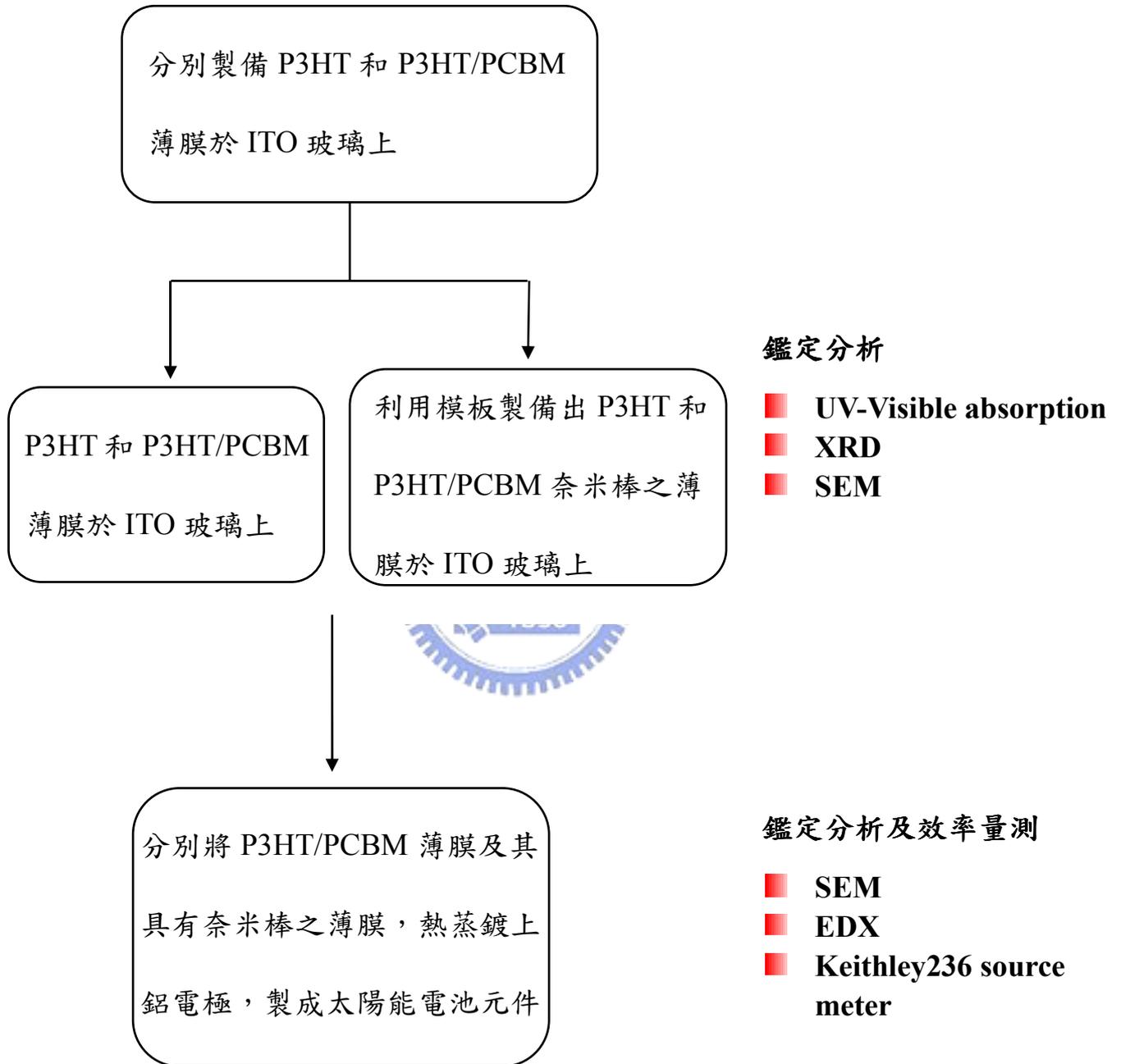
### ■ 電性分析儀

廠牌：keithley Model 236

能夠做為電壓源並偵測其相對應之電流值。

## 第四章 實驗架構與方法

### 4-1 實驗架構



## 4-2 實驗方法

### 4-2-1 基板準備

將ITO玻璃基板分別使用ITO清潔劑、去離子水、丙酮、甲醇和異丙醇，依序使用超音波震盪機清洗各10分鐘，接著使用高純度氮氣吹乾清潔。

### 4-2-2 製備P3HT和P3HT/PCBM薄膜

1.P3HT 分別以 20mg/1ml、25mg/1ml、30mg/1ml 的比例溶解在氯苯 (Chlorobenzene) 中，加熱至30°C下均勻攪拌12小時。

2.P3HT:PCBM以1:1的比例混摻，並以15mg/1ml、20mg/1ml、25mg/ml的比例溶解在氯苯(Chlorobenzene)中，加熱至30°C下均勻攪拌12小時。

3.分別將P3HT溶液或P3HT/PCBM混摻溶液，以旋轉塗佈方式製備在已清洗乾淨的ITO玻璃上，依序製成P3HT和P3HT/PCBM薄膜。

4.將製備好的P3HT和P3HT/PCBM薄膜基材，放入真空烘箱中，在120°C烘烤1小時，主要是將薄膜內所殘留的溶劑揮發掉。

### 4-2-3 製備P3HT和P3HT/PCBM奈米棒

1.將市售的陽極氧化鋁(AAO)，以2wt%NaOH水溶液清洗90秒，接著並使用去離子水清洗數分鐘，再用高純度氮氣吹乾清潔。此步驟主要是清潔AAO的表面，因為市售AAO在製作時，會在其表面殘留一些氧化鋁的雜質，因此在使用前必須先清洗過。

2.將已清洗過的 pore size 為 200 nm AAO 模板，輕放在 P3HT 或 P3HT/PCBM

薄膜基材上，輕壓 AAO 於 P3HT 或 P3HT/PCBM 薄膜上方，使其接觸性更好，再以長尾夾以三明治的方式固定。

3.在 120°C 真空下，烘烤 4 小時，立即放置室溫冷卻。

4.利用 2wt% NaOH 水溶液浸蝕，並移除薄膜基材上方的 AAO 模板，如圖 4-1 所示。

5.利用滴管使用去離子水，清洗薄膜上方所殘留的鹼液，剩餘的水滴，用氮氣槍小心地吹乾。

5.即得 P3HT 或 P3HT/PCBM 奈米棒之薄膜。可量測 XRD、SEM、UV-Visible。

#### 4-2-4 元件製備

1.清洗 ITO 基板和 ITO 表面處理



(1)首先將經過蝕刻圖形化過的 ITO 玻璃基板，分別使用 ITO 清潔劑、去離子水、丙酮、甲醇和異丙醇，依序使用超音波震盪機清洗各 10 分鐘，接著使用高純度氮氣吹乾清潔。

(2)使用紫外光-臭氧產生機進行表面處理，可以增進 ITO 表面親水性，以利於 PEDOT:PSS 塗佈。

2.旋轉塗佈 PEDOT:PSS 電洞傳輸層

(1) PEDOT:PSS 以 0.45 $\mu$ m 的濾塞過濾。

(2)將 PEDOT:PSS 以 6000rpm 旋轉塗佈於已表面處理過之 ITO 玻璃上。

(3)使用加熱板以 140°C 烘烤 40 分鐘。

- 3.將 P3HT/PCBM 溶液以旋轉塗佈方式製作薄膜。
- 4.利用 4-2-3 所述 2~4 的實驗步驟進行模板製程法，製備出 P3HT/PCBM 奈米棒結構。
- 5.將此元件進入手套箱，並使用蒸鍍機鍍 100 nm 厚的金屬鋁電極。
  - (1)將圖形化之遮罩(mask)覆蓋於 P3HT/PCBM 奈米棒結構的薄膜上。當蒸鍍機內真空值達  $10^{-7}$  torr 以下，開啟熱電阻進行加熱，將置於鎢舟上方的鋁錠加熱一段時間後，會自動打開擋板開始蒸鍍，當石英震盪器測得厚度為 100 nm 後，自動關閉擋板。
  - (2)熱蒸鍍完成後，破真空，移至手套箱內做封裝，避免反應層直接接觸大氣中的水、氧。
- 6.將封裝完後的元件，取出手套箱進行測量。

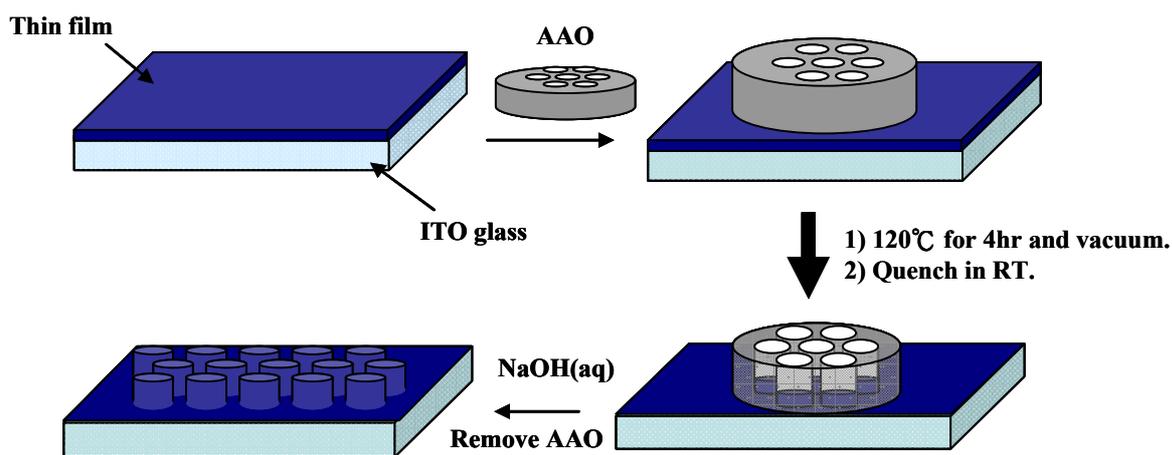


圖 4-1 製備 P3HT 和 P3HT/PCBM 奈米棒之實驗流程圖。

#### 4-2-5 元件量測

1. 使用 Oriol 150W 太陽光模擬器，配合 AM 1.5G 之濾光鏡，調整量測基座與光源機之距離，使其入射光功率達  $100\text{mW}/\text{cm}^2$ ，準備進行照光時 I-V 特性曲線之量測。
2. 使用以 labview 撰寫之程式，來控制 keithley236 對元件施加不同偏壓 (-2~2V)，得到不同偏壓下之光電流值及 I-V 特性曲線。
3. 將電流值除以元件實際運作面積換算成電流密度，元件實際運作面積由 ITO 陽極和鋁金屬陰極相交之面積所定義，通常為  $0.04\text{cm}^2$ ，如圖 4-2 所示。

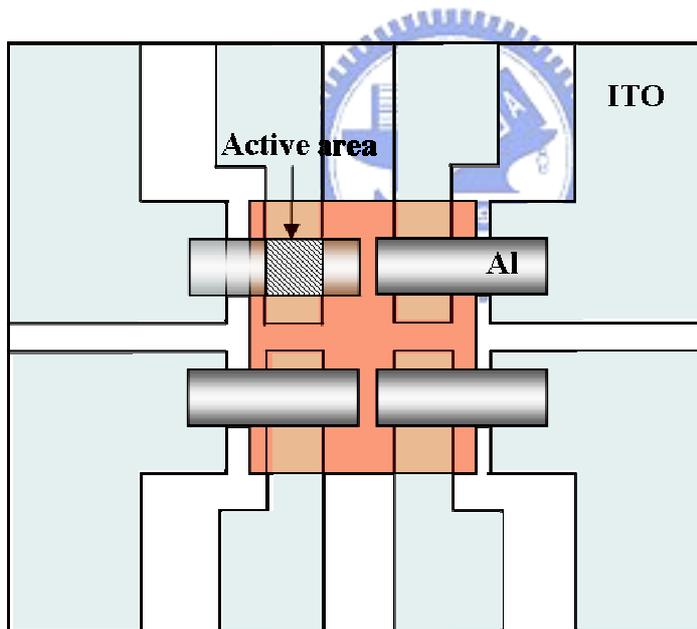


圖 4-2 顯示太陽能電池元件實際運作區域及面積。

## 第五章 結果與討論

### 5-1 AAO模板 (anodized aluminum oxidation template)

實驗中所使用市售陽極氧化鋁模板(AAO)，由於其製造過程中，大量製造且製程步驟繁瑣，因此每一片AAO模板上的孔洞排列，並非以近似六方最密方式排列的二維陣列(hexagonal array)結構，而是無規則排列的二維陣列結構，並且孔洞表面會附著一些氧化鋁雜質，如圖5-1的SEM圖所示。所以在使用前，必須使用鹼性溶液和去離子水，將每一片的AAO模板先行表面處理，如圖5-2所示，清除上層所殘留的雜質後，才加以使用。

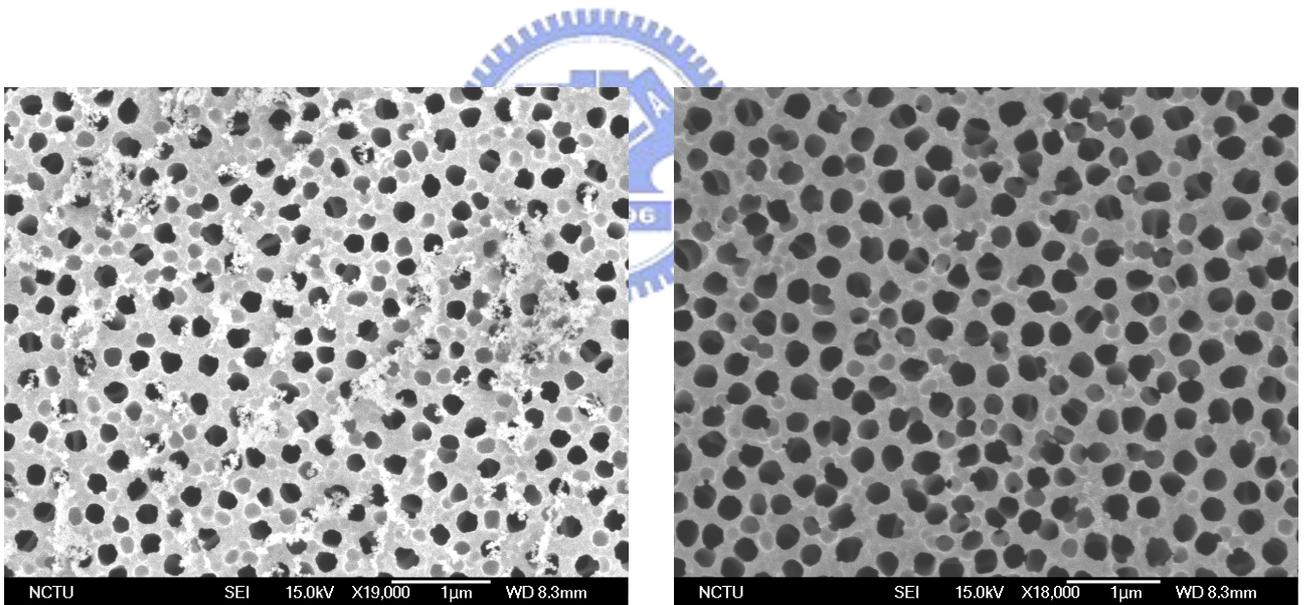


圖5-1 未經表面處理的AAO模板。

圖5-2 經表面處理後的AAO模板。

## 5-2 製備P3HT和P3HT/PCBM奈米棒之參數影響

### 5-2-1 薄膜內溶劑殘留之影響

在進行奈米棒製備前，薄膜必須盡量去除殘留在薄膜內的溶劑。假若薄膜內仍殘留大量的溶劑，在製備奈米棒的過程中，容易因為溶劑的影響而發生完全潤濕(complete wetting)的行為，形成較長的奈米管結構，如圖5-3所示。由SEM照片可知，當含有大量溶劑的P3HT薄膜製作奈米結構時，會形成類似奈米管之結構，且大多數結構呈現倒塌的現象，主要是因為高分子在孔洞內排列時，因wetting的速度太快，使分子鏈的排列較不規則，因此所製備出來的結構強韌性不夠，而呈現管柱彎曲的現象。為了製備結構性質佳、且具有較小尺寸的奈米棒結構，在進行奈米棒的製備前，薄膜必須在烘箱內真空烘烤，盡量去除殘留溶劑。

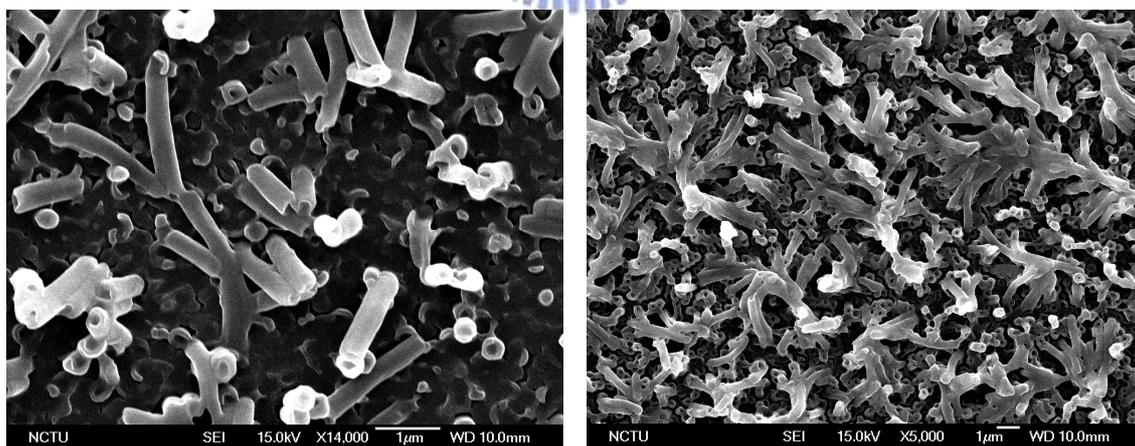
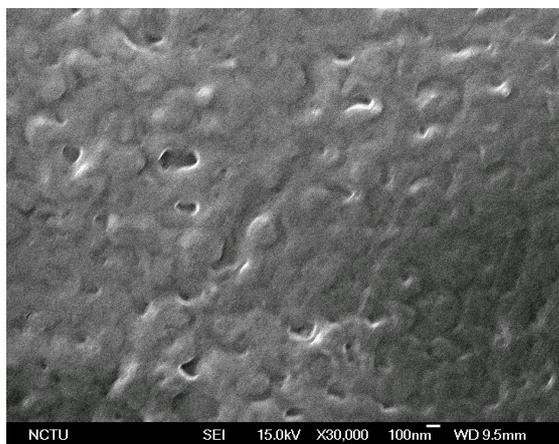


圖5-3 含有大量溶劑的P3HT薄膜，所製備出奈米管之SEM圖。

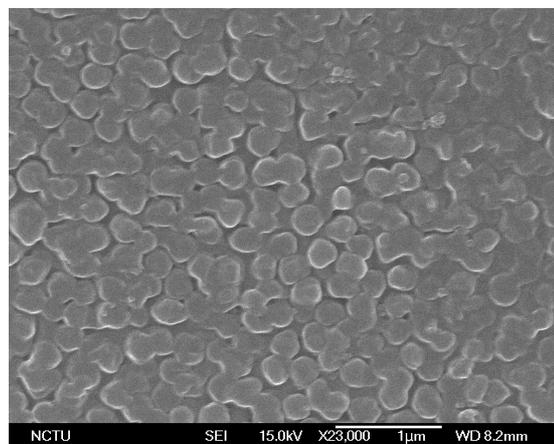
## 5-2-2 製程時間之影響

利用物理潤濕行為來製備高分子奈米棒，其原理在2-1-3節已闡述過，因此，製備的溫度必須高於玻璃轉移溫度( $T_g$ )，使高分子鏈有足夠的擾動進行毛細管作用力，形成高分子奈米棒。P3HT的 $T_g$ 約為 $120^\circ\text{C}$ ，所以實驗製程溫度設定為 $120^\circ\text{C}$ 。由於高分子性質有所差異，因此文獻所報導製備之時間，會因polymer不同而有差異。本實驗製備250 nm P3HT薄膜，並在 $120^\circ\text{C}$ 下，分別製備30分鐘、兩小時和四小時。由圖5-4(a)、(b)的SEM圖可以明顯地看出，當製備時間不足四小時，奈米棒的結構並不明顯，主要是因為製備時間不足，使高分子無法完全爬進模版的孔洞裡，形成奈米棒結構；當製備時間為四小時，可以成功地製備出250 nm奈米棒結構，如圖5-4(c)~(f)所示。

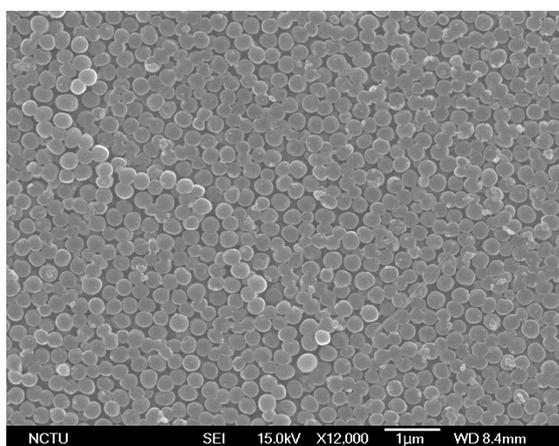




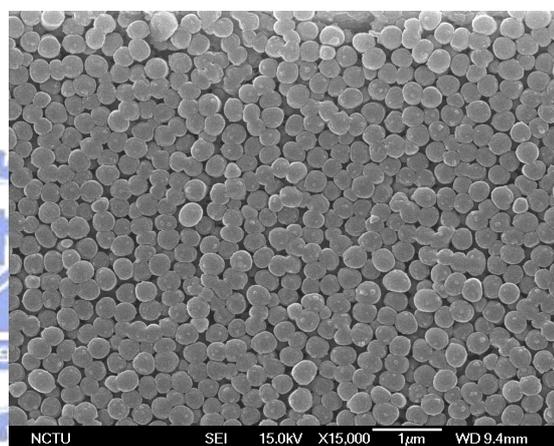
(a)



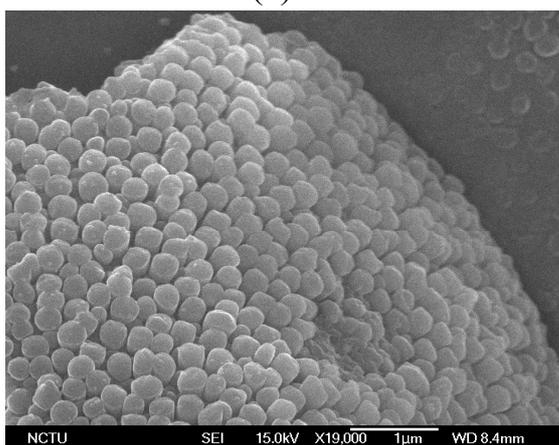
(b)



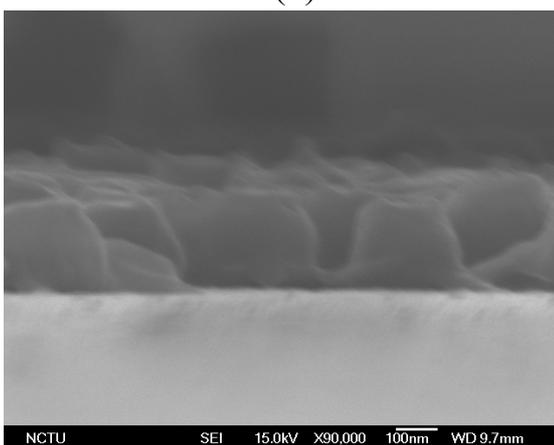
(c)



(d)



(e)



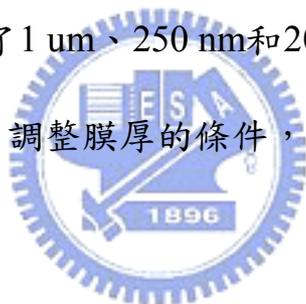
(f)

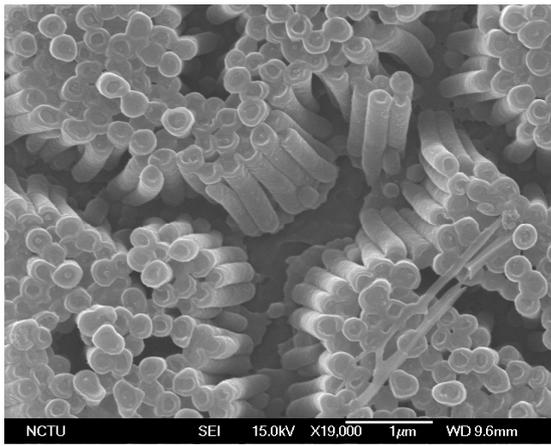
圖5-4 P3HT奈米棒不同製備時間之SEM圖 (a) 30分鐘，(b) 2小時，(c)-(f) 4小時，(f)奈米棒之側向剖面圖。

### 5-2-3 膜厚之影響

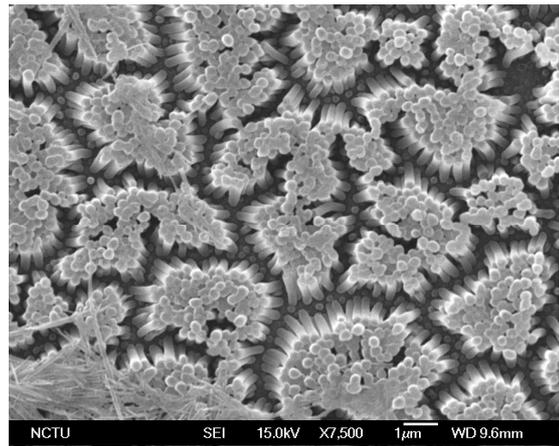
假設有足夠的製備時間，高分子都能藉由毛細管作用力完全爬進AAO模板的孔洞中，形成奈米棒結構。因此，若能調整薄膜的厚度，就能控制奈米棒的長度。本實驗分別使用厚度為1  $\mu\text{m}$ 、200 nm的P3HT薄膜和250 nm的P3HT/PCBM薄膜，在120°C的溫度下，分別製備24小時，4小時和4小時，可分別得到約為1  $\mu\text{m}$ 、200 nm的P3HT奈米棒和250 nm的P3HT/PCBM奈米棒，如圖5-5的所示。圖5-5(a)為1  $\mu\text{m}$ 長的P3HT奈米棒，由於其aspect ratio(長寬比)值較高，使奈米棒和奈米棒間會有互相倒塌的現象，如圖5-5(b)所示。

由於圖5-5分別顯示了1  $\mu\text{m}$ 、250 nm和200 nm不同長度之奈米棒結構，因此證明，確實可以利用調整膜厚的條件，進而控制奈米棒之長度。

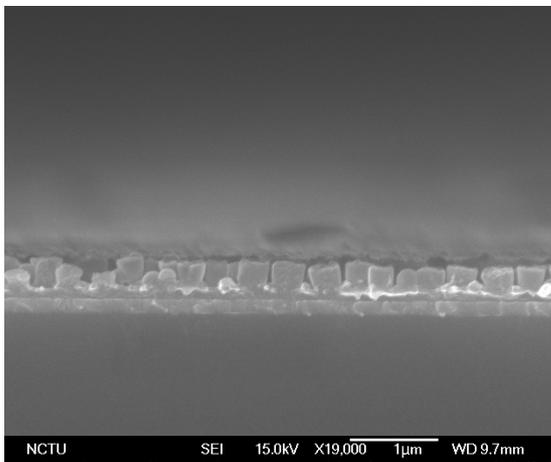




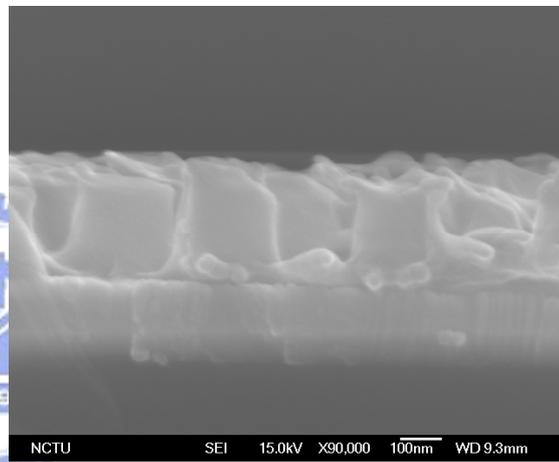
(a)



(b)



(c)



(d)

圖5-5 利用不同膜厚製程的奈米棒之SEM圖 (a) (b) 1  $\mu\text{m}$  長的P3HT奈米棒，  
(c) 250 nm 長的P3HT/PCBM奈米棒，(d) 200 nm 長的P3HT奈米棒。

## 5-3 P3HT和P3HT/PCBM奈米棒結構鑑定與分析

### 5-3-1 P3HT和P3HT/PCBM結構鑑定

本實驗藉由模板製程方法，成功地製備出P3HT和P3HT/PCBM奈米棒結構，經由SEM鑑定發現，P3HT/PCBM奈米棒的結構形態和單純P3HT奈米棒的形態有很大的差異。由圖5-7(a)和(b)的比較下，很明顯地發現P3HT/PCBM的奈米棒結構，其中間區域的顏色較深，周圍的顏色較淺，呈現外層較高而中間內層較為凹陷，類似半月型的結構。當SEM的倍率放大至80000倍，如圖5-8(a)所示，可看出結構的中間區域有少數顆粒狀的物質，因此猜測這些顆粒狀的物質是否為PCBM的聚集，於是將原本配製的比例(P3HT:PCBM)從1:1提高至1:2，如圖5-8(b)所顯示，中間層區域顆粒狀的結構更為明顯，其顆粒數目不但變多也變大。圖5-9為側向剖面SEM圖，圖5-9(a)為P3HT/PCBM薄膜，從此圖明顯地顯示PCBM顆粒在P3HT中的分佈情形；當此薄膜製備成奈米棒結構時，從圖5-9(b)卻無法看出PCBM顆粒在P3HT中的分佈，奈米棒的外層表面平滑，只有P3HT而無PCBM顆粒的分佈。

經SEM的觀察分析，發現PCBM在製備的過程中，往奈米棒結構的中間區域聚集，也因此形成了中間區域以PCBM的分佈為主，而外圍以P3HT分佈為主，類似於core-shell的結構形態，如圖5-6所示。此現象在目前的文獻中無人發表，因此也無法得知導致此現象發生的正確機制，就以高分子物理行為和PCBM聚集行為推測，可能導致此現象發生的因素歸納如下：

(1) 因為有機材與碳材本身性質的差異，在高溫的環境下，P3HT和PCBM的行為會明顯不同。120°C的製程溫度對於P3HT而言已到達 $T_g$ 點，此時高分子鏈的擾動相當地劇烈，近似於熔融狀態，所以會在AAO模板的孔洞中進行潤濕行為。在潤濕(wetting)的初始階段，P3HT分子鏈會先沿著管壁表面延伸，進行潤濕行為。

(2) 在多數高分子/碳材混摻的文獻中有提及<sup>[94-96]</sup>，提升碳材PCBM的摻雜量或是增長annealing的時間，PCBM會自我聚集成數百奈米或數毫米的尺寸，當尺寸越大時，高分子無法挾帶PCBM聚集體進行孔洞管壁潤濕的行為，因此PCBM會聚集在奈米管的底部，最後再經由毛細管作用力爬進柱狀孔洞中，形成奈米棒結構。

受到(1)和(2)因素的影響，使PCBM主要分布在奈米棒結構的中間區域，而外圍區域以P3HT分布為主。

由於P3HT高分子會先潤濕AAO模板的孔洞管壁，因此在外圍主要為P3HT分佈區域，挾帶少量PCBM的P3HT高分子鏈，所進行的潤濕速度也較快，因此外層的高度會比內層高，所以每根奈米棒的末端皆形成了半月型的形狀。

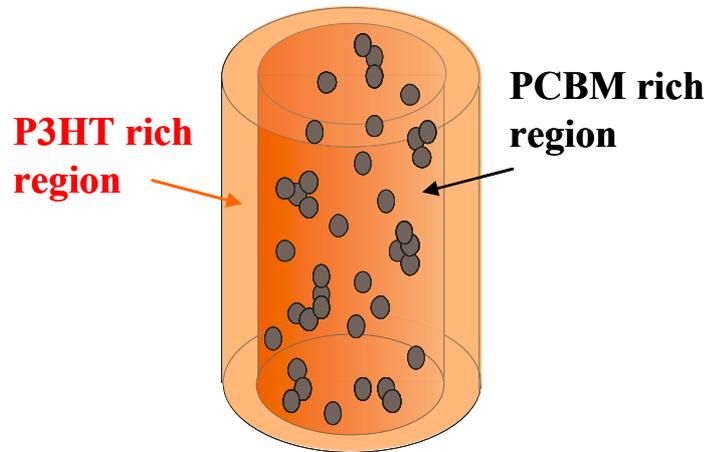
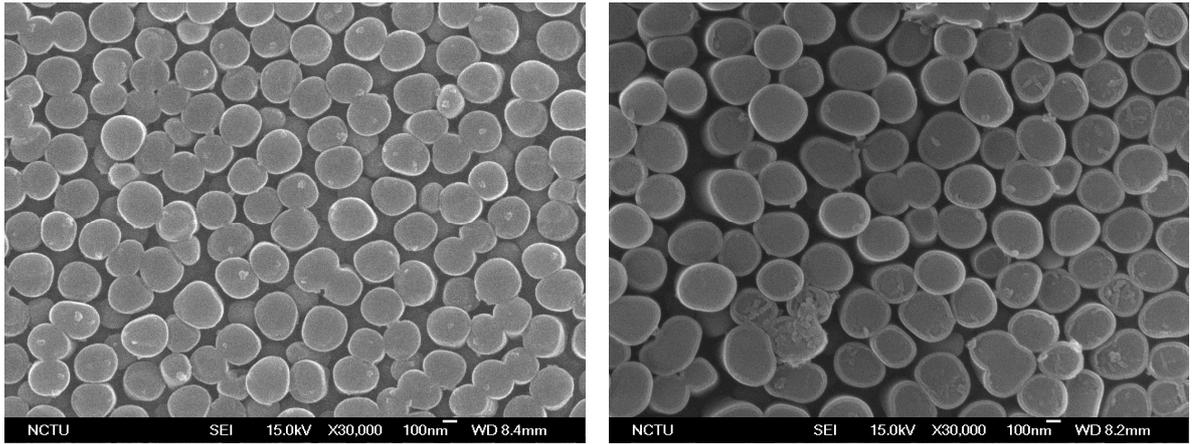


圖5-6 P3HT/PCBM奈米棒之結構形態示意圖。黑色顆粒代表PCBM，橘色部份代表P3HT分子鏈。中間顏色較深的區域為PCBM分佈為主，外圍顏色較淺的區域為P3HT分佈為主。

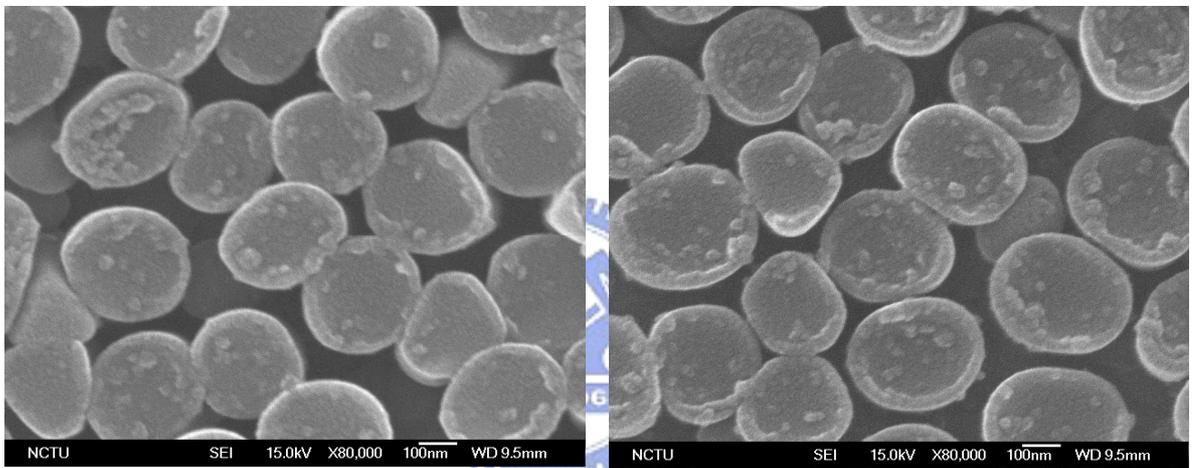




(a)

(b)

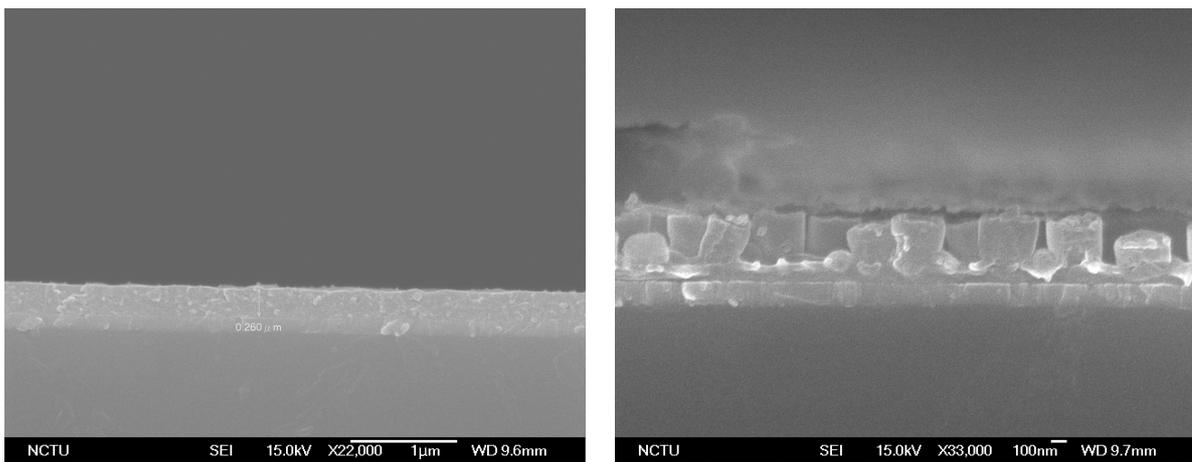
圖5-7 (a) P3HT奈米棒之SEM圖，(b) P3HT/PCBM奈米棒之SEM圖。



(a)

(b)

圖5-8 P3HT/PCBM奈米棒SEM圖 (a)混摻比例為1:1，(b)混摻比例為1:2。



(a)

(b)

圖5-9 P3HT/PCBM(1:1)側向剖面SEM分析圖 (a)薄膜，(b)奈米棒。

### 5-3-2 P3HT/PCBM奈米棒XRD結晶性質分析

在有機高分子太陽能電池的領域中，傳遞電洞主要是依靠高分子材料，因為其導電率較差，所以轉換效率皆不高，因此高分子導電率的快慢，為整個元件轉換效率好壞的最主要關鍵<sup>[97,98]</sup>。導電高分子的結晶性質，嚴重地影響導電率，當高分子鏈排列的越規則，代表結晶性質越好，使導電率能有有效的提升，製備成有機太陽能電池時，更能有效地將電洞傳遞至電極，提升太陽能電池的光電轉換效率。目前在文獻上的報導<sup>[97,98]</sup>，P3HT/PCBM薄膜在適當的熱退火處理下，能增進P3HT分子鏈的排列，使太陽能電池的光電轉換效率明顯的提升。因此本實驗想探討P3HT在奈米棒結構中的結晶性質。雖然製備的過程，長時間處在高溫的環境下，但是在進行潤濕行為時，是否會因此擾亂P3HT分子鏈的排列，而導致其結晶度降低。從圖5-10的XRD繞射圖譜中，發現在 $2\theta \approx 5.4^\circ$ 時，有一個明顯的繞射峰，此結晶峰代表的結晶常數， $d$ ，可利用Bragg's law計算出：

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

$\lambda = 0.154 \text{ nm}$ 為入射電子束波長， $n=1$ 為interference order， $2\theta$ 為X-ray入射和反射波向量間的角度。

經由以上公式可計算出 $d=1.61 \pm 0.20 \text{ nm}$ ，表示P3HT分子鏈上的烷基鏈，會與另一個分子上的烷基鏈，彼此叉合所形成的間距。P3HT分子鏈的排列方向為主鏈平行於基材，而烷基鏈垂直於基材，如圖5-10中的小型圖示所示。

此特徵峰是P3HT高分子主要的結晶峰，由圖5-10可以明顯的看出，當薄膜經由熱退火處理後，其結晶度更高，因為熱退火的處理，使高分子鏈能有機會再次的擾動排列，增加其結晶度。經模板製程所製備出的奈米棒結構，並沒有因為潤濕行為而降低高分子鏈彼此間的排列，反而因為長時間在高溫的環境下，以及physical wetting的行為，使高分子鏈有更多時間和空間再次做排列，因此有更高的結晶度。因此，藉由提高高分子的結晶度，進而提升電洞傳遞效率，以提昇太陽能電池光電轉換效率。



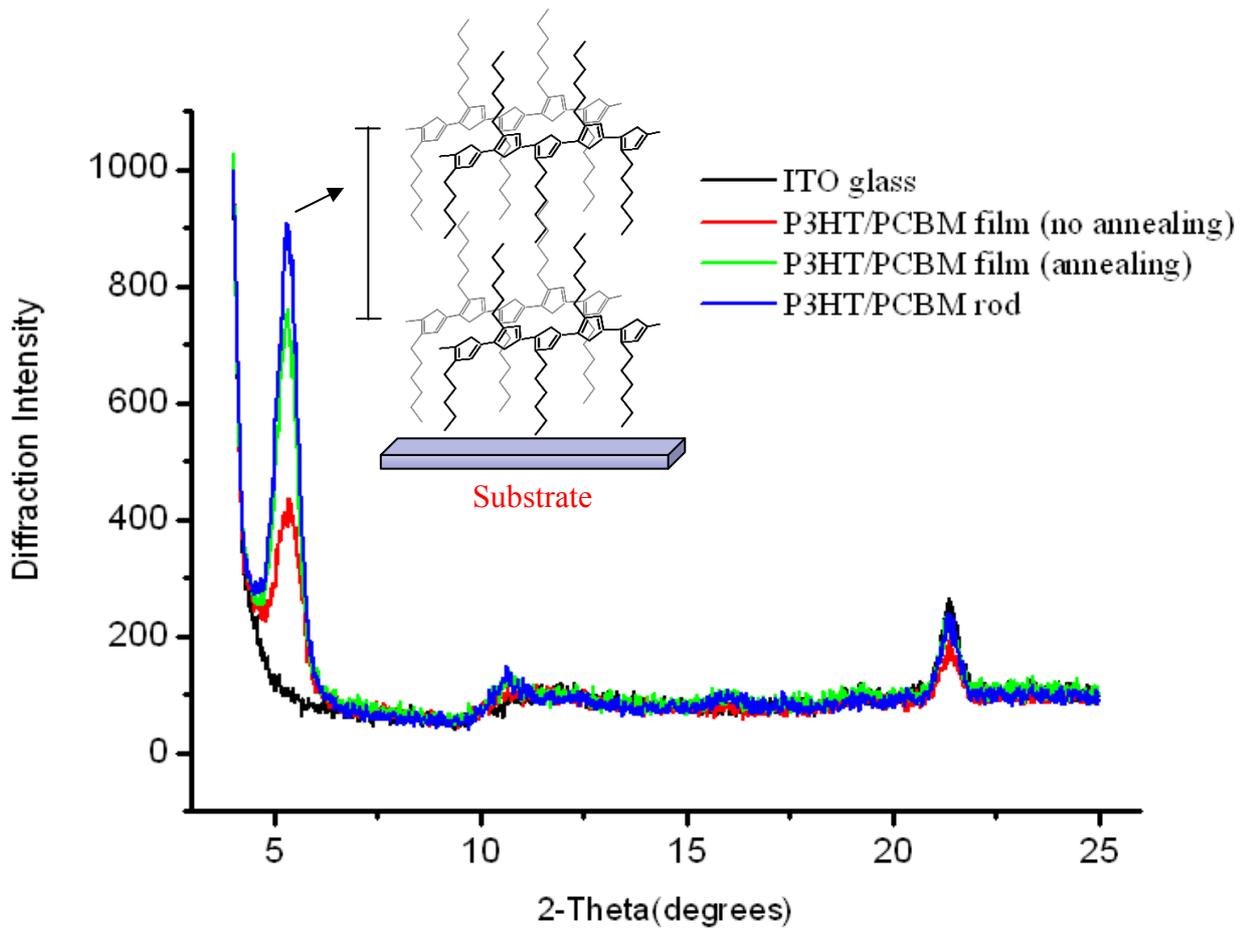


圖5-10 為P3HT/PCBM(1:1)熱退火前後薄膜和奈米棒結構之XRD繞射圖譜。

$2\theta = 5.4^\circ$  是P3HT的結晶峰， $2\theta = 12^\circ$  和  $22^\circ$  皆為ITO玻璃的結晶峰。

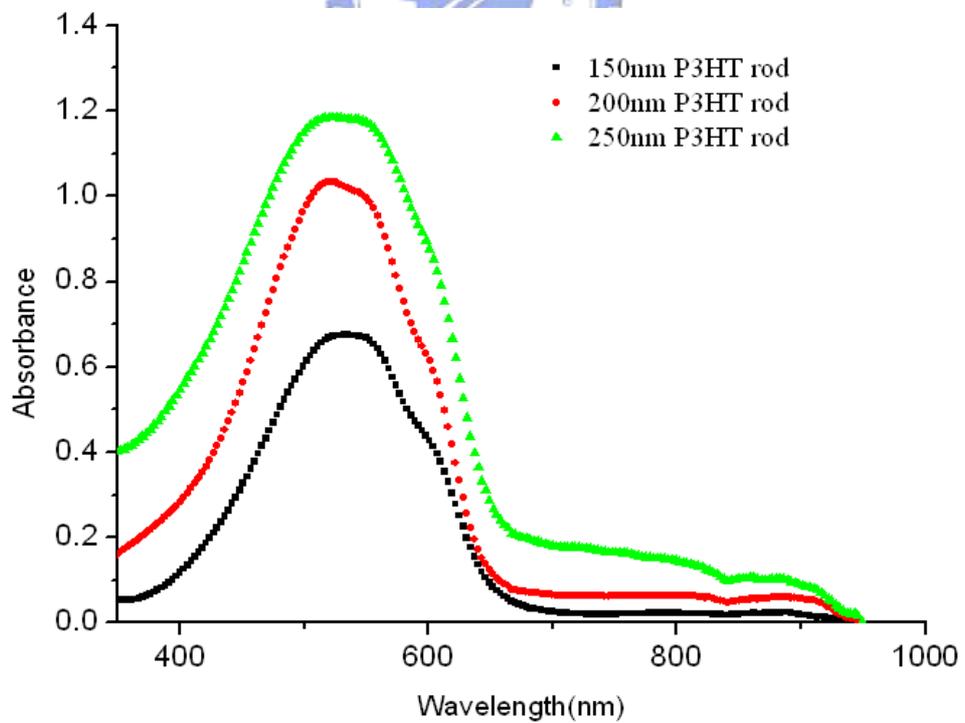
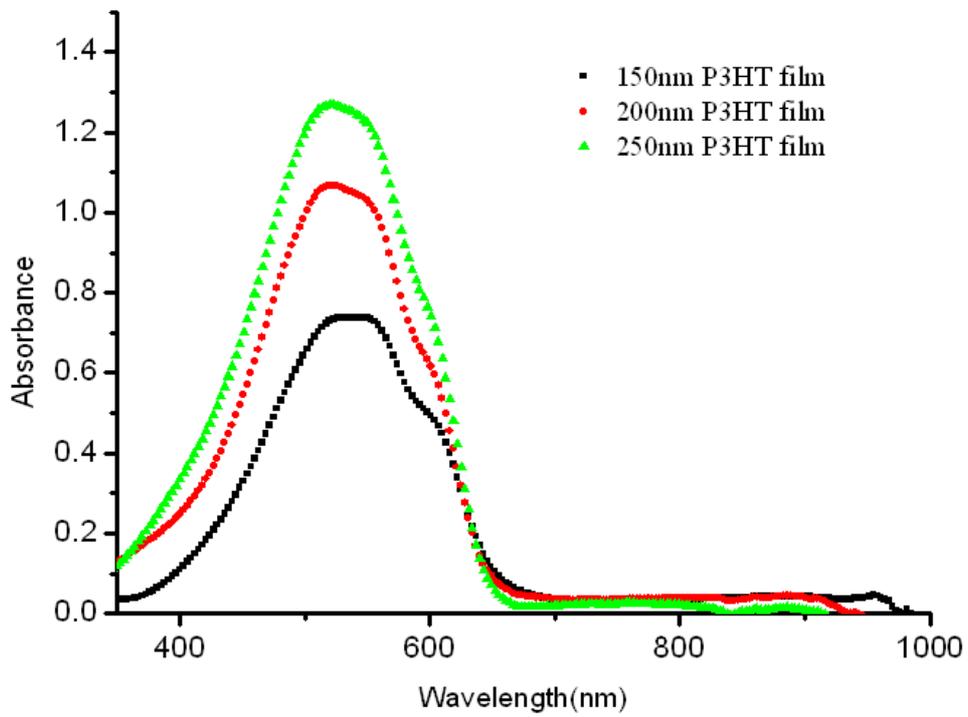
### 5-3-3 P3HT和P3HT/PCBM奈米棒UV-Visible光學性質分析

本實驗製備不同厚度的P3HT、P3HT/PCBM薄膜，以及不同長度的P3HT、P3HT/PCBM奈米棒，並探討奈米棒結構對於UV-Visible吸收波長的影響。圖5-11(a)、(b)顯示不同厚度的薄膜以及不同長度奈米棒的吸收圖譜，因為P3HT能夠有效的吸收太陽光，當薄膜厚度及奈米棒的長度越長，光譜的吸收度會隨之增強，除此之外，原本P3HT薄膜的光譜吸收範圍在350~650 nm，製成奈米棒結構後，其吸收波長範圍變寬，尤其是250 nm奈米棒在波長650 nm之後還有明顯的吸收。圖5-11(c)顯示150 nm、200 nm以及250 nm奈米棒吸收光譜範圍的比較，當奈米棒的長度越長，光譜的吸收範圍會變得越廣，主要是因為奈米棒的結構會增進光散射(light scattering)的程度<sup>[99,100]</sup>，使光譜吸收範圍變大。圖5-12顯示熱退火前後薄膜，及250 nm奈米棒之吸收光譜比較。經熱退火(thermal annealing)處理後的薄膜，其高分子會形成較好的堆疊，產生 $\pi$ - $\pi^*$  stacking現象，因此光譜吸收範圍會比未經熱退火處理的薄膜吸收，更紅位移(red shift)，此現象的發生可以有助於吸收到更多長波長範圍的光，能有效的增進光電轉換效率。目前P3HT系列的有機太陽能電池，其製程都會經過熱退火的處理，希望能達到最佳化的轉換效率。從圖5-12顯示P3HT奈米棒之光譜吸收範圍，比經熱退火處理過的薄膜吸收範圍更寬，並利用軟體計算出P3HT奈米棒在光譜350 nm~1000 nm中所吸收涵蓋的範圍，是熱退火處理薄膜的1.4倍。

P3HT/PCBM奈米棒也有相同的光學性質，圖5-13(a)、(b)顯示奈米棒的結構確實會影響UV-Visible光譜吸收範圍，當奈米棒的長度越長，受到光散射的程度也會越嚴重，使吸收光譜範圍增大。利用軟體計算出250 nm P3HT/PCBM奈米棒在光譜350 nm~1000 nm中吸收涵蓋範圍，是250 nm熱退火處理薄膜的1.3倍，如圖5-14所示。

經由以上的實驗可得知，奈米棒的結構確實會影響UV-Visible光譜吸收範圍，使其吸收範圍變寬。希望藉由P3HT/PCBM奈米棒結構在光學上優異的表現，能使太陽能電池元件吸收到更廣波長範圍的能量，進而增進光電轉換效率。





(b)

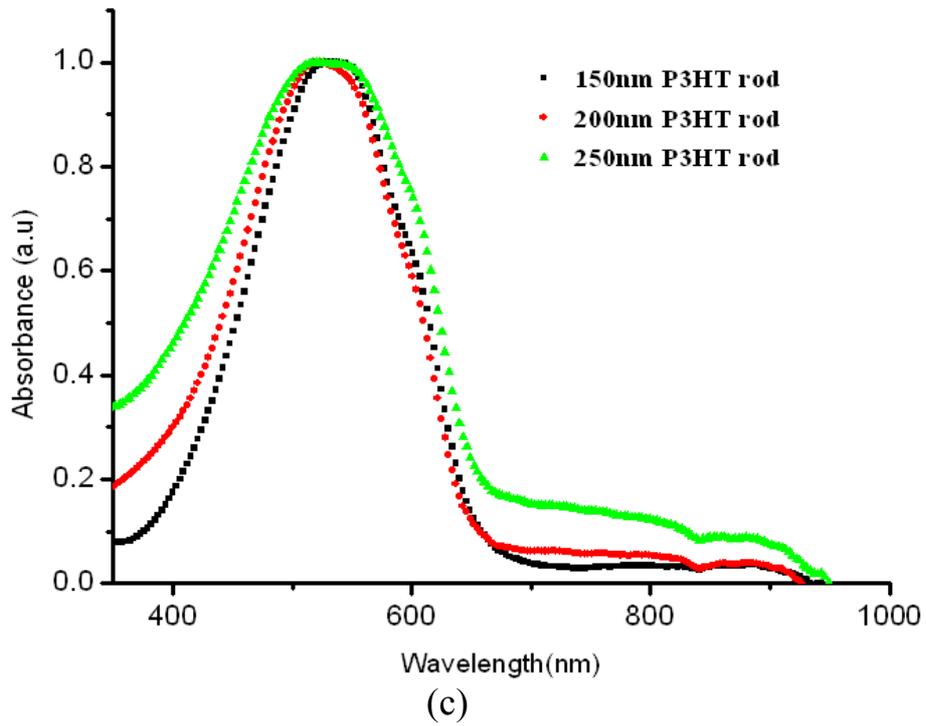


圖5-11 (a)P3HT不同厚度薄膜，(b)P3HT不同長度奈米棒，(c)normalize後不同長度P3HT奈米棒之UV-Visible吸收光譜圖。

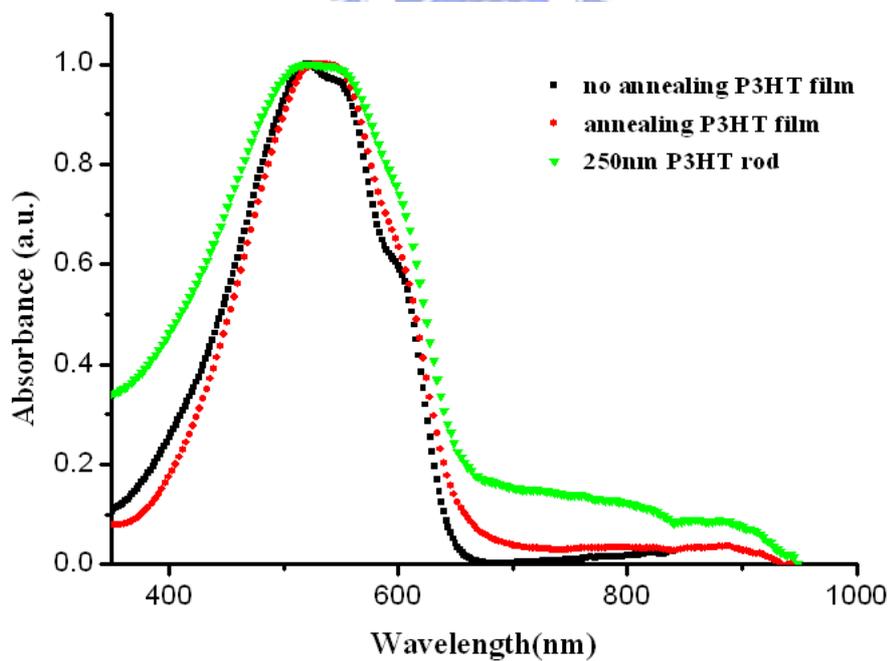
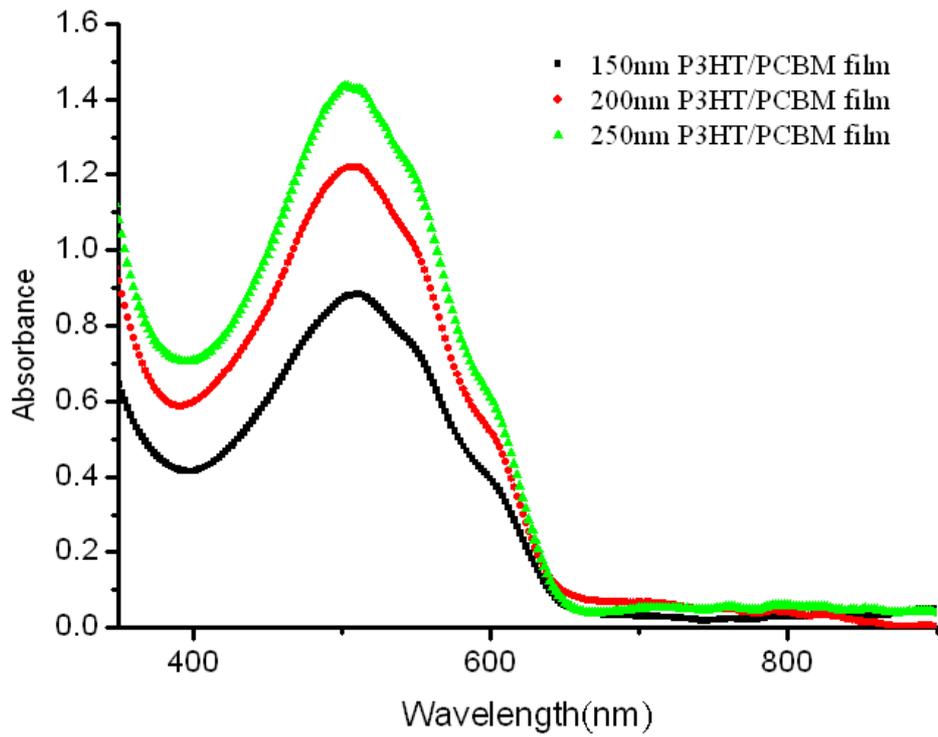
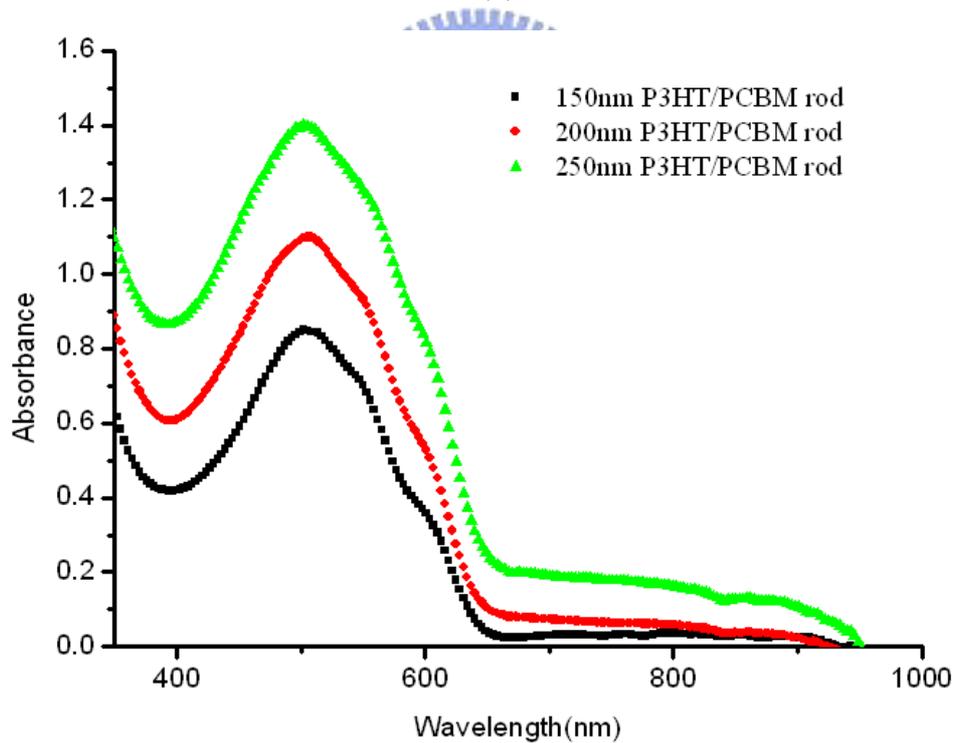


圖5-12 熱退火前後P3HT薄膜(250 nm)與P3HT奈米棒結構之UV-Visible吸收光譜圖。



(a)



(b)

圖 5-13 (a)P3HT/PCBM 不同厚度薄膜，(b)P3HT/PCBM 不同長度奈米棒之 UV-Visible 吸收光譜圖。

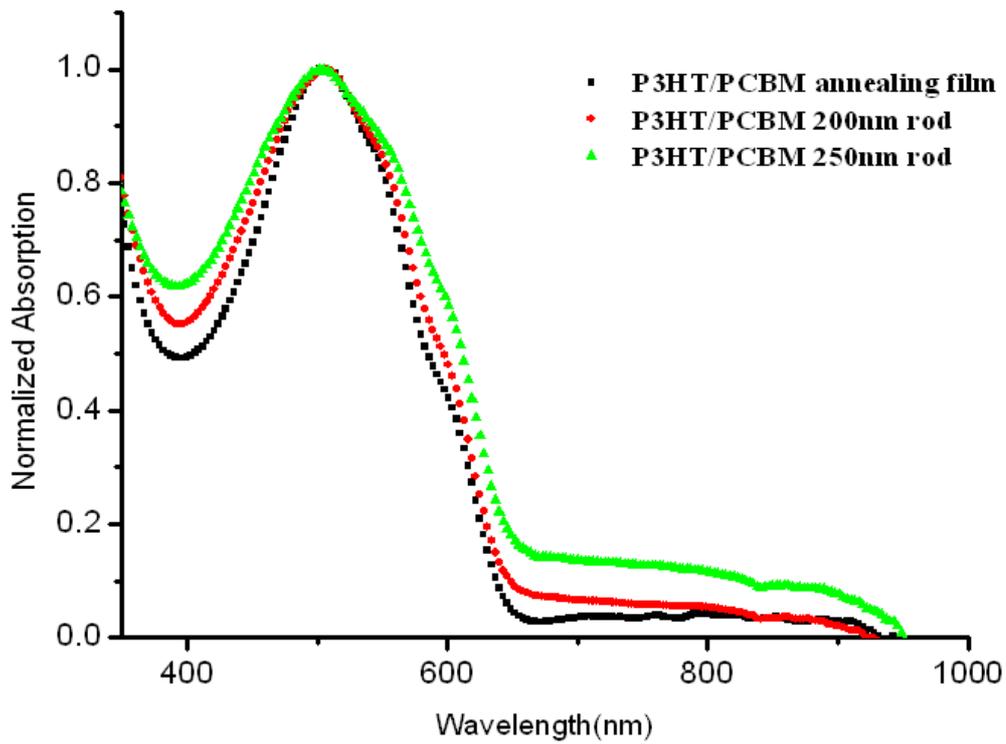
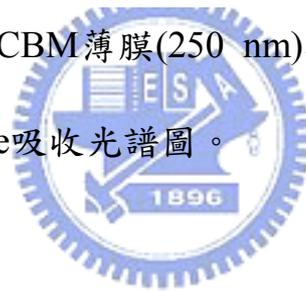


圖5-14 熱退火後P3HT/PCBM薄膜(250 nm)與不同長度P3HT/PCBM奈米棒結構之UV-Visible吸收光譜圖。



## 5-4 太陽能電池元件結構分析

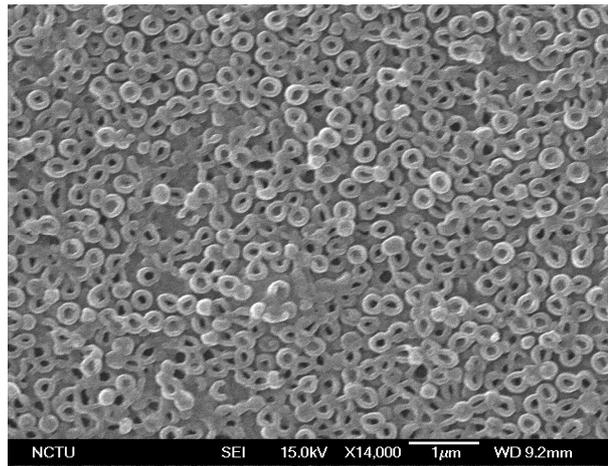
### 5-4-1 元件剖面Al元素分析

本實驗製備的有機太陽能電池元件，其有機反應層為P3HT/PCBM奈米棒結構，且每根垂直排列的奈米棒間有50~100 nm寬度不等的間隙孔洞，當鍍上Al電極時，Al金屬是否會鍍進間隙孔洞內，並包覆在每根奈米棒的周圍，增加鋁電極與反應層的接觸面積。因此本實驗製備400 nm P3HT/PCBM奈米棒結構之薄膜，將此薄膜鍍上Al電極，做SEM和EDS Al元素的分析。

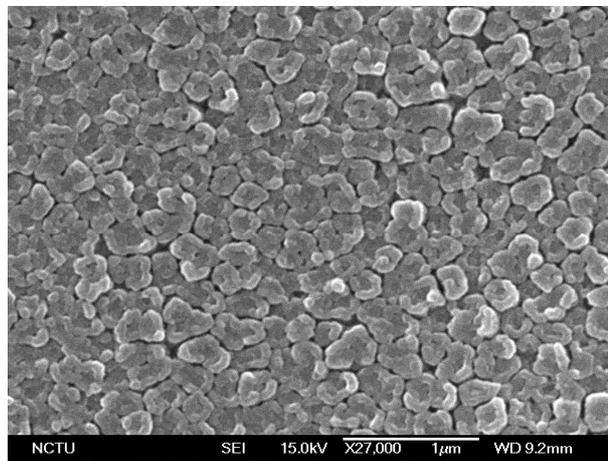
圖5-15(a)顯示鍍上厚度為50 nm的Al金屬後，依然可以明顯看出每根奈米棒間隙孔洞，表示Al金屬確實鍍進奈米棒彼此間的孔洞中，因為所製備奈米棒的高度(400nm)遠大於所蒸鍍Al金屬的厚度(50 nm)，所以不會形成將空隙填滿的現象；假若Al金屬無法鍍進孔洞中，則會在奈米棒結構上方沉積成平面的鋁電極，SEM照片應該呈現出相當平整的形態。圖5-15(b)顯示鍍上厚度為100 nm的Al金屬時，因為鋁電極的厚度較厚，使其間隙孔洞不再那麼明顯，但每根奈米棒間之空隙仍隱約存在，顯示Al金屬確實鍍進每根奈米棒彼此間的間隙中。

為了更加證實Al金屬確實鍍進孔洞間隙中，並包覆在每根奈米棒的外圍，於是使用EDS做Al元素的分析，希望能夠得知Al金屬在奈米棒外圍的分佈情形。圖5-16顯示EDS所做的奈米棒之側向剖面Al元素分析，首先利用line scanning的方式，鑑定奈米棒外圍Al元素分佈的相對含量，如圖5-16(a)所

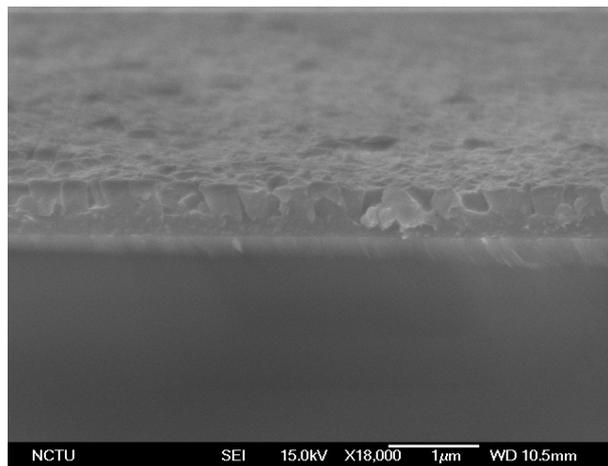
示，右圖為含量趨勢圖，此含量趨勢之顯示，無法表示定量分析，只能顯示奈米棒上層與底層Al元素的相對含量，從此圖可以發現，Al元素在奈米棒上的縱深分佈區域約為200 nm，且分佈含量趨勢是由頂端區域向底端區域減少，顯示Al金屬在蒸鍍的過程中，主要還是沉積在靠近奈米棒上層的區域。圖5-16(b)顯示了EDS的mapping元素分析圖，左圖所框的區域是主要偵測分析的區域，右圖所顯示藍色的點為代表偵測到Al元素之訊號，當藍色點出現越多，代表偵測到越多Al元素的訊號，顯示有越高含量的Al元素分布在此區域，從此圖可得知，縱深200 nm高度之前的Al元素含量，比縱深200 nm之後的多，且藍色點平均地分布在奈米棒外圍，證明Al金屬確實包覆在奈米棒的外圍，如圖5-17所示。增加更多Al電極與反應層接觸面積，也因此增加更多電子的收集，以及減少電子在奈米棒中傳遞的距離，更能有效地收集電子。希望因此能增進太陽能電池元件的光電轉換效率。



(a)



(b)



(c)

圖5-15 P3HT/PCBM奈米棒之薄膜蒸鍍Al電極後的SEM圖 (a)蒸鍍50 nm Al金屬，(b)蒸鍍100 nm Al金屬，(c)蒸鍍50 nm Al金屬之側向剖面圖。

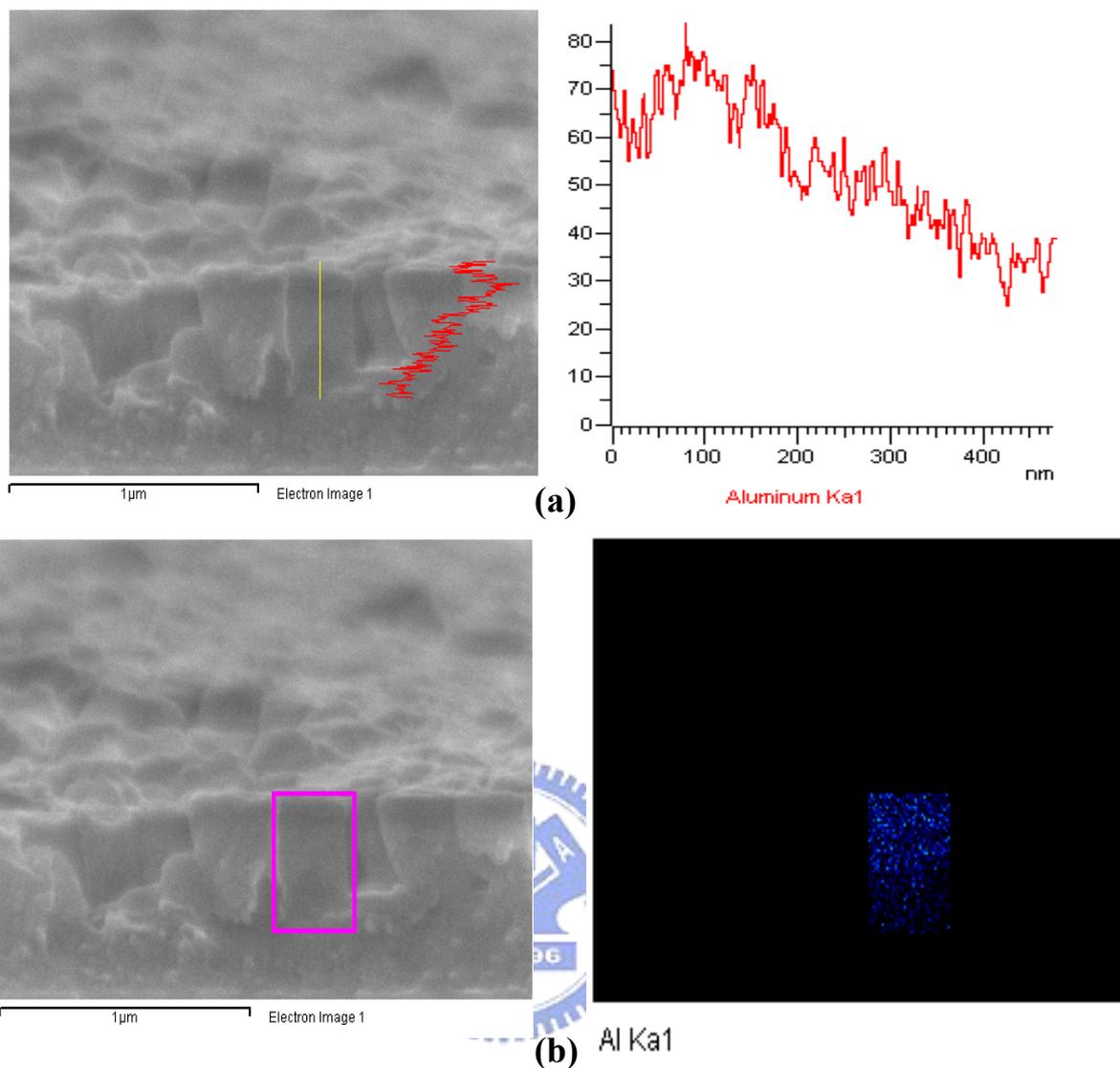


圖5-16 P3HT/PCBM奈米棒之側向剖面EDS元素分析圖 (a)line scanning之Al元素分析圖，(b)mapping之Al元素分析圖。

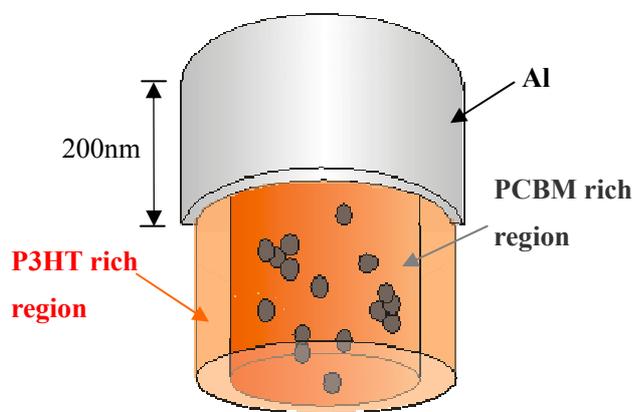


圖5-17 顯示400 nm P3HT/PCBM奈米棒蒸鍍Al電極後的示意圖。

## 5-5 太陽能電池元件光電轉換效率分析

在此章節中，針對奈米棒長度、PCBM碳材的混摻比例和奈米棒結構對於太陽能電池元件轉換效率之影響加以討論。

### 5-5-1 奈米棒長度對於轉換效率之影響

首先，製備三種不同高度的P3HT/PCBM(1:1)奈米棒，做成元件測量其效率，分別為150 nm、200 nm以及250 nm。圖5-18之I-V曲線圖顯示隨著長度的增加，短路電流值( $J_{sc}$ )明顯地從3.71增加至6.06，使光電轉換效率從0.51%大幅上升至1.1%。觀察之前的UV-Visible吸收光譜圖可以得知，當奈米棒的長度越長時，有越多的有機吸光材料能夠吸收到太陽光，使元件之光吸收強度增強，產生更多的激子(exciton)，並形成更多的電子和電洞，因此光電流值大幅提升，使光電轉換效率明顯的增進。

雖然薄膜的厚度越厚或是奈米棒的長度越長時，吸收太陽光能量的能力也越強，但是因為奈米棒的長度越長，容易產生結構倒塌的現象，以及有機半導體內之載子移動率較低的影響，使的在p-n junction界面所分離之電子與電洞，有更多的機會會發生再結合(recombination)，並且有多篇文獻報導<sup>[101]</sup>此系列的有機太陽能電池，其薄膜厚度以250 nm以下為佳，因此奈米棒長度的選擇不超過250 nm。

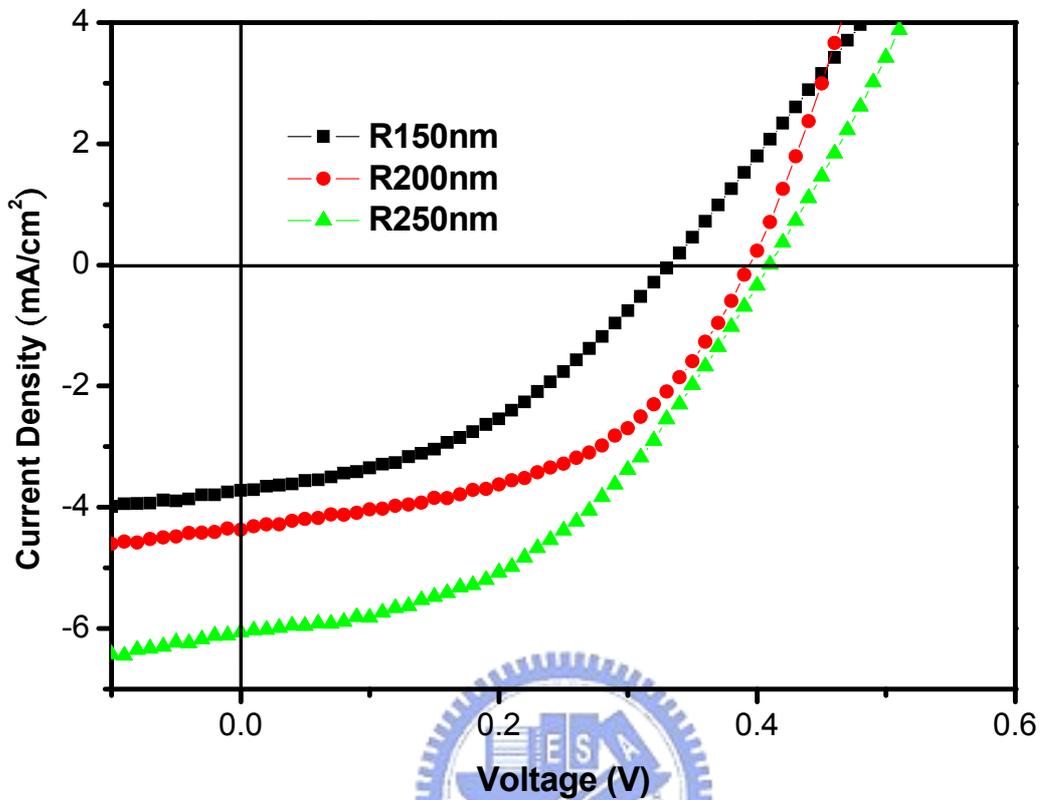


圖5-18 不同長度P3HT/PCBM奈米棒之I-V曲線圖。

表5-1 不同長度奈米棒之I-V曲線數據表

P3HT:PCBM(1:1)	$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$V_{oc}$ [V]	FF	$\eta$ [%]
R150 nm	3.71	0.33	41.38%	0.51%
R200 nm	4.37	0.39	49.11%	0.84%
R250 nm	6.06	0.41	44.27%	1.1%

### 5-5-2 混摻比例對於轉換效率之影響

經由以上的實驗可以得知，當長度為250 nm的奈米棒，其光電轉換效率是最理想的，於是使用250 nm的奈米棒，並改變其有機材(P3HT)與碳材

(PCBM)的混摻比例，從1:0.6、1:0.8、1:1到1:2的混摻比例，做成元件測量其光電轉換效率。從圖5-19之I-V曲線以及表5-2可以得知，混摻比例的不同，嚴重地影響短路電流值( $J_{sc}$ )，使整體光電轉換效率有明顯地差異。當碳材(PCBM)混摻的比例從1:0.6到1:1時，電流值( $J_{sc}$ )從2.03明顯地上升至6.06，因為碳材的導入，除了增進電子傳遞速度外，還增加p-n junction接面的面積，假若碳材(PCBM)的導入量不夠，使p-n junction接面的面積不足讓激子(exciton)進行電子、電洞分離，且PCBM的聚集無法形成有效的電子直接傳遞路徑，此時短路電流值( $J_{sc}$ )則會明顯偏低；當碳材添加量變多，除了增加p-n junction接面的面積外，同時也使PCBM的聚集形成有效的電子直接傳遞路徑，讓電子更有效率的傳遞至相對電極，使短路電流值( $J_{sc}$ )更為理想，整體光電轉換效率從0.32%增至1.1%。但是當PCBM的添加比例增至為1:2，此時的短路電流值( $J_{sc}$ )不升反降，是因為提升PCBM的摻雜量，會使PCBM開始自我聚集成數百奈米或數毫米的尺寸<sup>[94-96]</sup>，更大尺寸的聚集會降低其表面積，因此降低p-n junction的接面面積，所以有較少的激子(exciton)可以轉變成電子和電洞，因此所表現出的短路電流值( $J_{sc}$ )反而低於混摻比例為1:1的元件，從6.06下降至3.55，整體光電轉換效率從1.1%降低至0.73%。

開路電壓值( $V_{oc}$ )不受到摻雜比例的影響，因為開路電壓值主要取決於施體P3HT的HOMO能階與受體PCBM的LUMO能階差，因此元件的開路電壓值( $V_{oc}$ )約為0.4。

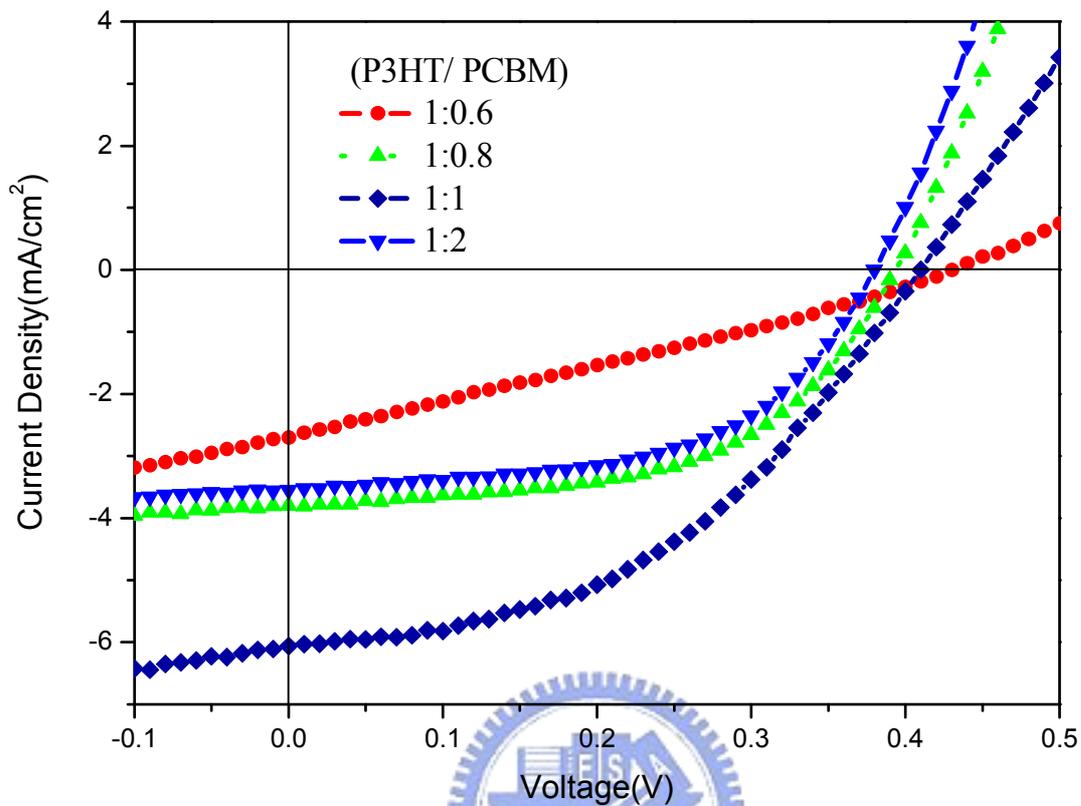


圖5-19 不同混摻比例之250 nm P3HT/PCBM奈米棒之I-V曲線圖。

表5-2 不同混摻比例之250 nm奈米棒之I-V曲線數據表

P3HT:PCBM	$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$V_{oc}$ [V]	FF [%]	$\eta$ [%]
1 : 0.6	2.03	0.43	27.16%	0.32%
1 : 0.8	3.80	0.39	55.2%	0.82%
1 : 1	6.06	0.41	44.27%	1.1%
1 : 2	3.55	0.38	54.50%	0.73%

### 5-5-3 奈米棒結構型態對於轉換效率之影響

由以上的實驗數據可以得知，當奈米棒的長度高達250 nm時，且混摻比例為1:1時，元件轉換效率最為理想，於是比較在同樣的實驗條件之下，具有奈米棒結構和平面薄膜結構之太陽能電池，在光電轉換效率上的差別影響。

分別製備同樣混摻條件的250 nm P3HT/PCBM 奈米棒結構薄膜及經熱退火處理的250 nm 平面薄膜，分別做成元件測量其效率。圖5-20及表5-3顯示元件測量後的I-V曲線數據，其開路電壓( $V_{oc}$ )和填充因子(FF)的數值並沒有明顯的差異，但是短路電流值卻有明顯的差異。具有奈米棒結構的元件，其短路電流值( $J_{sc}$ )為6.06，比平面薄膜結構的短路電流值3.86高出1.57倍，使具有奈米棒結構的光電轉換效率為1.1%，比平面薄膜元件之轉換效率0.72%高出1.53倍。因此可以說，是由於短路電流值明顯提升，大幅地增進整體光電轉換效率。

然而奈米棒的結構之所以能夠有效地增進整體轉換效率，綜合所有結構與性質的分析，可歸納出以下原因：

1. 由於製備的條件，長時間在高溫環境下，使有機材(P3HT)與碳材(PCBM)分別受到潤濕(wetting)行為和聚集的影響，產生相分離的現象，形成中間區域以碳材(PCBM)的分佈為主，而外圍以P3HT分佈為主，類似core-shell的結構形態。此結構形態，使p-n junction界面

所分離的電子、電洞，能夠經由各自直接傳遞的垂直路徑，傳導至相對的電極，減少電子、電洞再結合的機會，有效地增進光電流值，如圖5-21所示。

2. 從X-ray的分析，發現在奈米棒的結構中，P3HT高分子的結晶度更好，此特徵說明奈米棒中P3HT分子鏈有更規則的排列，因此可能有更高的電洞載子傳遞速率，進而有效地增進光電流值。
3. 藉由UV-Visible光學分析可得知，因奈米棒結構的影響，會增進光散射的程度，導致吸收可見光區的波長範圍增大，有效的增進光電流值。
4. 經SEM和EDS的分析，可以證實具有奈米棒結構的元件，蒸鍍上Al電極後，Al金屬確實能夠包覆在每根奈米棒的周圍，大量地增加Al電極接觸面積，增加更多電子的收集以及減少電子在奈米棒中傳遞的距離，更能有效的收集電子，進而提升光電流值。



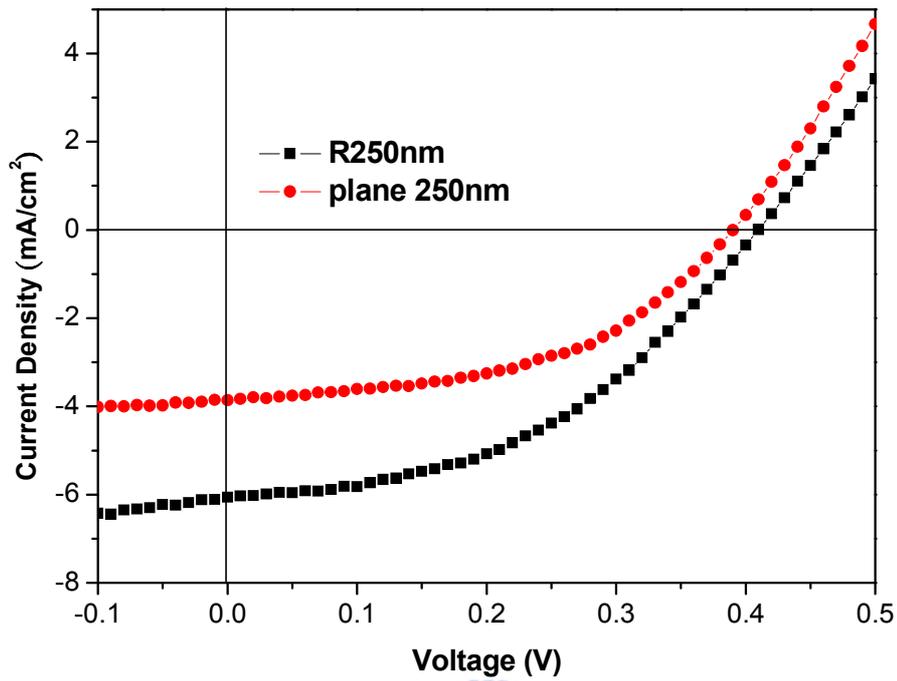
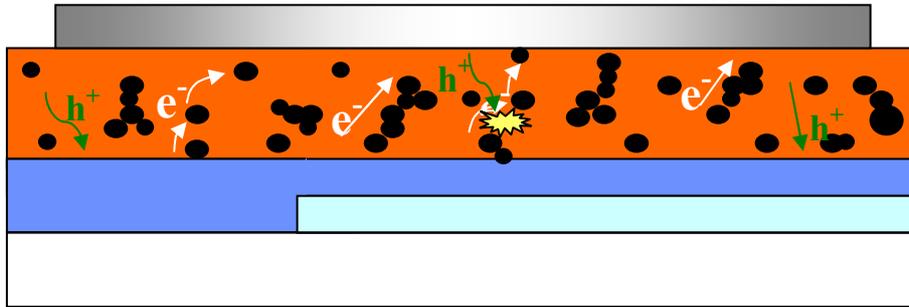


圖5-20 250 nm P3HT/PCBM 奈米棒與250 nm 平面薄膜之I-V曲線圖。

表5-3 250 nm 奈米棒與平面薄膜元件之I-V曲線數據表

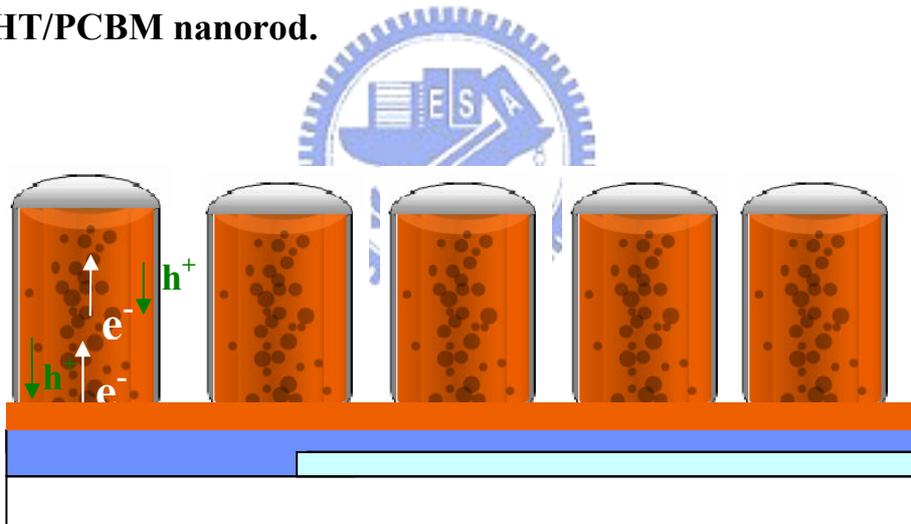
P3HT:PCBM (1:1)	$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$V_{oc}$ [V]	FF [%]	$\eta$ [%]
R250 nm	6.06	0.41	44.27%	1.1%
Plane(250nm) (anneal 120°C, 10min)	3.86	0.39	48.30%	0.72%

■ P3HT/PCBM thin film.



(a)

■ P3HT/PCBM nanorod.



(b)

圖5-21 P3HT/PCBM摻混比例為1:1時，有機反應層中電子、電洞傳遞之示意圖。(a)P3HT/PCBM平面薄膜，(b)P3HT/PCBM奈米棒結構。

## 第六章 結論

本實驗可以利用簡單的模板製程方式，成功地製備出P3HT/PCBM奈米棒結構，再將此具有垂直排列奈米棒結構之薄膜，應用在有機太陽能電池元件上。根據本實驗各項實驗的結果，可做出以下論點：

### ➤ 奈米棒結構與性質分析

1. 利用模板製程方式，可以藉由控制薄膜之厚度和實驗時間，來製備不同長度的奈米棒結構。
2. 利用模板製程的方式，製備出具有類似core-shell結構的P3HT/PCBM奈米棒，並且在製備過程中，能夠有效的增進P3HT分子鏈的結晶程度。
3. 在光學性質上特殊的改變，是因為奈米棒的結構，會增進光散射的程度，使的可見光吸收波長範圍明顯地變寬。

### ➤ 太陽能電池元件轉換效率分析

1. 當奈米棒的長度越長，就能夠吸收更多的太陽光能量，代表元件有更好的光吸收度，但是當奈米棒之aspect ratio越大，其結構越容易倒塌，且受到有機半導體內載子移動率較低之影響，因此選擇250 nm的奈米棒作為最佳化的長度。
2. P3HT、PCBM的混摻比例以1:1的比例為最佳化，在此比例下的相分離，不但具有較佳的p-n junction接面面積，並且能夠形成有效地電荷直接傳遞路徑，使整體轉換效率達到最佳化。

3. 具有奈米棒結構之太陽能電池，因奈米棒結構性質有助於光的吸收、電荷的傳遞、以及具有較多電極接觸面積，使得整體的光電轉換效率比plane薄膜結構的光電轉換效率更高，從0.72%增進至1.1%。

經由上述的原因可得知，P3HT/PCBM奈米棒結構，確實能夠有效的增進太陽能電池光電轉換效率，但是其效率仍低於目前文獻P3HT/PCBM混摻薄膜所發表的轉換效率，主要是因為在製備的過程中，需要利用鹼性溶液及水溶液來移除AAO模板，然而”水、氧”是有機太陽能電池製備過程中，最需要避免的影響因子，因為此兩物質會嚴重地影響整體有機太陽能電池的轉換效率。本實驗所製備具有奈米棒結構之薄膜太陽能電池，其轉換效率主要受限於此因素，而無法達到更理想的轉換效率，但是相信若能克服此製程條件，杜絕任何水溶液的使用，此轉換效率必能達到更理想的狀態。

## 參考文獻

1. D. T. Colbert, J. Zhang, S. M. McClure, P. Nikolaev, Z. Chen, J. H. Hafner, D. W. Owen, P. G. Kotula, C. B. Carteer, J. H. Weaver, *Science* **1994**, *266*, 1218.
2. T. Lan, P. D. Kaviratna, T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 468.
3. M. B. Mohamed, C. Burda, M. A. E. Sayed, *Nano. Lett.* **2001**, *1*, 589.
4. R. Rosseti, S. Nakahara, L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 1086.
5. A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13226.
6. G. S. Cheng, L. D. Zhang, S. H. Chen, Y. Li, X. G. Zhu, Y. Zhu, G. T. Fei, Y. Q. Mao, *J. Mater. Res.* **2000**, *15*, 347.
7. Y. Li, G. W. Meng, L. D. Zhang, F. Phillipp, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 2011.
8. J. Hu, T. W. Odom, C. M. Lieber, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 435.
9. W. B. Choi, D. S. Chung, J. H. Kang, H. Y. Kim, Y. W. Jin, I. T. Han, Y. H. Lee, J. E. Jung, N. S. Lee, G. S. Park, J. M. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 3129.
10. T. Rueckes, K. Kim, E. Joselevich, G. Y. Tseng, C. L. Cheung, C. M. Lieber, *Science* **2000**, *289*, 94.
11. C. L. Cheung, J. H. Hafner, T. W. Odom, K. Kim, C. M. Lieber, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 3136.
12. J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai, *Science* **2000**, *287*, 622.
13. J. Kong, M. G. Chapline, H. Dai, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1384.
14. W. U. Huynh, J. J. Dittmer, A. P. Alivisatos, *Science* **2002**, *295*, 2425.
15. P. Ravirajan, A. M. Peiró, M. K. Nazeeruddin, M. Graetzel, D. D. C. Bradley, J. R. Durrant, J. Nelson, *J. Phys. Chem. B.* **2006**, *110*, 7635.
16. X. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J. Wang, C. M. Lieber, *Nature* **2001**, *409*, 66.
17. M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. Yang, *Science* **2001**, *292*, 1897.
18. R. K. Shelton, L. S. Ma, H. C. Kapteyn, M. M. Murnane, J. L. Hall, J. Ye, *Science* **2001**, *293*, 1289.
19. Z. Bao, A. Dodabalapur, A. J. Lovinger, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 4108.
20. T. Rueckes, K. Kim, E. Joselevich, G. Y. Tseng, C. L. Cheung, C. M. Lieber, *Science* **2000**, *289*, 94.
21. X. Zhan, Z. Tan, B. Domercq, S. R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7247.
22. C. R. Martin, *Science* **1994**, *266*, 1961.
23. C. R. Martin, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1739.
24. T. Rueckes, K. Kim, E. Joselevich, G. Y. Tseng, C. L. Cheung, C. M. Lieber, *Science* **2000**, *289*, 94.
25. Y. Cui, Q. Wei, H. Park, C. M. Lieber, *Science* **2001**, *293*, 1289.

26. K. Besteman, J. Lee, *Nano. Lett.* **2003**, *3*, 727.
27. H. Hoppe, N. Saricifici, *J. Mater. Chem.* **2004**, *19*, 1924.
28. C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, T. Fromherz, M. T. Rispens, L. Sanchez, J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 374.
29. M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 789.
30. J. K. J. Duren, J. Loos, F. Morrissey, C. M. Leewis, K. P. H. Kivits, L. J. van IJzendoorn, M. T. Rispens, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 665.
31. C. W. B. Lieuwma, *Appl. Surf. Sci.* **2003**, *203*, 547.
32. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. F. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162.
33. S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56.
34. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, "Carbon Nanotubes", Springer, **2000**.
35. E. D. Steinle, D. T. Mitchell, M. Wirtz, S. B. Lee, V. Y. Young, C. R. Martin, *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 2416.
36. M. Nishizawa, V. P. Menon, C. R. Martin, *Science* **1995**, *268*, 700.
37. O. G. Schmidt, K. Eberl, *Nature* **2001**, *410*, 168.
38. J. M. Schnur, *Science* **1993**, *262*, 1669.
39. E. Evans, H. Bowman, A. Leung, D. Needham, D. Tirrell, *Science* **1996**, *273*, 933.
40. M. R. Gadiri, J. R. Granja, R. A. Milligan, *Nature* **1993**, *366*, 324.
41. S. Steward, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *112*, 348.
42. C. R. Martin, *Science* **1994**, *266*, 1961.
43. C. R. Martin, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 457.
44. R. V. Parthasarathy, C. R. Martin, *Nature* **1994**, *369*, 298.
45. C. J. Brumlik, C. R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3174.
46. V. P. Menon, C. R. Martin, *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 1920.
47. B. B. Lakshmi, P. K. Dorhout, C. R. Martin, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 857.
48. D. H. Reneker, I. Chun, *Nanotechnology* **1996**, *7*, 216.
49. (a) M. Bognitzki, H. Hou, M. Ishaque, T. Frese, M. Hellwig, C. Schwarte, A. Schaper, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 637. (b) J. Jang, H. Yoon, *Chem. Commun.* **2003**, *6*, 720. (c) J. Jang, H. Yoon, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 2088. (d) R. V. Parthasarathy, C. R. Martin, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1627.
50. C. R. Martin, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 61.
51. (a) S. I. Cho, W. J. Kwon, P. Kim, S. A. Park, J. Kim, S. J. Son, R. Xiao, S. H. Kim, S. B. Lee, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 171. (b) S. I. Cho, D. H. Choi, S. H. Kim, S. B. Lee, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4564.
52. R. Xiao, S. I. Cho, R. Liu, S. B. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4483.
53. M. Steinhart, J. H. Wendorff, A. Greiner, R. B. Wehrspohn, K. Nielsch, J. Schilling, J.

- Choi, U. Gosele, *Science* **2002**, *14*, 1997.
54. P. G. de Gennes, *Rev. Mod. Phys.* **1985**, *57*, 827.
  55. S. F. Kistler, “*Surfactant Science Series*”, vol.49, chap.6, New York, **1993**.
  56. M. Zhang, P. Dobriyal, J. T. Chen, T. P. Russell, *Nano. Lett.* **2006**, *6*, 1075.
  57. F. Heslot, A. M. Cazabat, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *65*, 599.
  58. P. Carles, S. M. Troian, *Phys. Condens. Matter.* **1990**, *2*, 477.
  59. D. Ausserre', A. M. Picard, L. Le'ger, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *57*, 2671.
  60. L. Le'ger, M. Erman, A. M. Guinet-Picard, D. Ausserre', G. Strazielle, *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *60*, 2390.
  61. F. Heslot, A. M. Cazabat, P. Levinson, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *62*, 1286.
  62. F. Heslot, N. Fraysse, A. M. Cazabat, *Nature* **1989**, *338*, 640.
  63. H. Xu, D. Shirvanyants, K. Beers, K. Matyjaszewski, M. Rubinstein, S. S. Sheiko, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 206103.
  64. P. G. D. Gennes, *Rev. Mod. Phys.* **1985**, *57*, 827.
  65. J. W. Cahn, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 3667.
  66. H. Xiang, K. Shin, T. Kim, S. I. Moon, T. J. McCarthy, T. P. Russell, *Macromolecules* **2004**, *37*, 5660.
  67. K. Shin, H. Xiang, S. I. Moon, T. Kim, T. J. McCarthy, T. P. Russell, *Science* **2004**, *306*, 76.
  68. H. Xiang, K. Shin, T. Kim, S. Moon, T. J. McCarthy, T. P. Russell, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2005**, *43*, 3377.
  69. H. Xiang, K. Shin, T. Kim, S. I. Moon, T. J. McCarthy, T. P. Russell, *Macromolecules* **2005**, *38*, 1055.
  70. M. Steinhart, S. Senz, R. B. Wehrspohn, U. Gosele, J. H. Wendorff, *Macromolecules* **2003**, *36*, 3646.
  71. M. Steinhart, R. B. Wehrspohn, U. Gosele, J. H. Wendorff, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1334.
  72. G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 612.
  73. S. Shingubara, O. Okino, Y. Syaama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1997**, *39*, 7791.
  74. K. M. Coakley, M. D. McGehee, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4533.
  75. H. Harald, S. S. Niyazi, *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 7.
  76. (a) K. M. Coakley, Y. Liu, M. D. McGehee, K. L. Frindell, G. D. Stucky, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 301. (b) K. M. Coakley, M. D. McGehee, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 3380.
  77. F. Yang, M. Shtein, S. R. Forrest, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 37.
  78. P. Ravirajan, A. M. Peiró, M. K. Nazeeruddin, M. Graetzel, D. D. C. Bradley, J. R. Durrant, J. Nelson, *J. Phys. Chem. B.* **2006**, *110*, 7635.
  79. D. C. Olson, Y. J. Lee, M. S. White, N. Kopidakis, S. E. Shaheen, D. S. Ginley, J. A. Voigt,

- J. W. P. Hsu, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 16640.
80. L. E. Greene, M. Law, B. D. Yuhas, P. Yang, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 18451.
81. J. J. M. Halls, C. A. Walsh, *Nature* **1995**, *376*, 498.
82. G. Yu, A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.* **1995**, *78*, 4510.
83. A. Cravino, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1931.
84. H. Weller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 41.
85. E. Arici, N. S. Sariciftci, D. Meissner, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 165.
86. N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science* **1992**, *258*, 1474.
87. N. S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V. I. Srdanov, A. J. Heeger, G. Stucky, F. Wudl, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *62*, 585.
88. H. S. Woo, O. Lhost, S. C. Graham, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, C. Quattrocchi, J. L. Brédas, R. Schenk, K. Müllen, *Synth. Met.* **1993**, *59*, 13.
89. G. Yu, K. Pakbaz, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *64*, 3422.
90. G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science* **1995**, *270*, 1789.
91. C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, *Adv. Fun. Mat.* **2001**, *11*, 15.
92. C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99.
93. J. Y. Kim, S. H. Kim, H. H. Lee, K. Lee, W. Ma, X. Gong, A. J. Heeger, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 572.
94. D. Chirvase, J. Parisi, J. C. Hummelen, V. Dyakonov, *Nanotechnology* **2004**, *15*, 1317.
95. J. Loos, *Macromolecules* **2006**, *39*, 4493.
96. H. Hoppe, M. Niggemann, C. Winder, J. Kraut, R. Hiesgen, A. Hinsch, D. Meissner, N. S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 1005.
97. F. Padinger, R. S. Rittberger, N. S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 85.
98. S. A. Choulis, J. Nelson, Y. Kim, D. Poplavskyy, T. Kreuzis, J. R. Durrant, D. D. C. Bradley, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 3812.
99. G. A. O'Brien, A. J. Quinn, D. A. Tanner, G. Redmond, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2379.
100. D. O'Carroll, I. Lieberwirth, G. Redmond, *Small* **2007**, *3*, 1178.
101. S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324.