

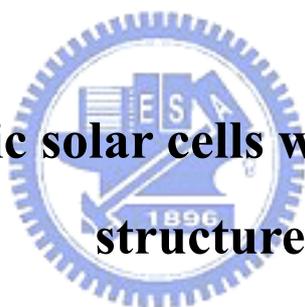
國立交通大學

光電工程學系 光電工程研究所

碩士論文

運用混成結構製作疊層式有機太陽能電池

Tandem organic solar cells with a hybrid device
structure



研究生：林政豪

指導教授：陳方中 博士

中華民國九十七年六月

運用混成結構製作疊層式有機太陽能電池

Tandem organic solar cells with a hybrid device structure

研究生：林政豪

Student : Cheng-Hao Lin

指導教授：陳方中 博士

Advisor : Dr. Fang-Chung Chen



Submitted to Institute of Electro-Optical Engineering
College of Electrical and Computer Engineering
National Chiao Tung University
In Partial Fulfillment of the Requirements
For the Degree of Master
In
Electro-Optical Engineering
June 2008
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年六月

運用混成結構製作疊層式有機太陽能電池

碩士研究生：林政豪

指導教授：陳方中

國立交通大學光電工程研究所碩士班

中文摘要

使有機太陽能電池能更完全地吸收太陽能，在本研究中我們在高分子主動層上疊接一小分子元件，且在兩主動層與中間電極銀之間，分別加入碳酸銫及氧化鉬，以幫助高分子層的電子注入及幫助小分子層電洞注入，以達成有效的元件連結。結果發現，在疊接小分子層後，能使原本單一高分子層所不能有效吸收的太陽能光波段 (600~700 nm 和 400~450 nm)，藉由疊接後的小分子層有效的吸收，使得疊接後的元件在吸收太陽光的能力有整體的提升，且能吸收更寬廣的太陽能光譜。另外，我們發現當疊層式元件的中間電極銀越薄時，整體元件的短路電流、開路電壓與光電轉換效率皆有提升。此外，我們也發現電流匹配(current matching)對於製作疊層式元件是非常重要的關鍵，因為有更佳的電流匹配而使元件能達到更高的開路電壓 1.21 V 及更高效率(1.81 %)的疊層式有機太陽能電池。

Tandem organic solar cells with a hybrid device structure

Student : Cheng-Hao Lin

Advisor : Dr. Fang-Chung Chen

Institute of Electro-Optical Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

In order to absorb different wavelength of sunlight to extend the absorption of the entire cell over a wider spectral range, we stacked a small-molecular cell on a polymer subcell. Between the two subcells, we deposited Cs_2CO_3 , Ag, and MoO_3 , to serve as the connecting structure. While the polymer layer mainly absorbs the photons with wavelength less than 600 nm, the small molecular layer exhibited a significant absorption well beyond 600 nm, thereby extending the overall absorption regime. In addition, we found that when the thickness of the silver was thinner, the short circuit current, the open circuit voltage, and the power conversion efficiency of the device were all improved. We also found that “current matching” plays an important role in determining the device efficiency. Both high open circuit voltage (1.21 V) and power conversion efficiency (1.81 %) have been achieved.

誌 謝

首先誠摯的感謝指導教授陳方中老師在實驗上與生活上的諄諄教誨，指導我做學問的正確觀念，讓我對於有機太陽能電池的專業領域有更深入的了解，也學習做事情應有的態度。另外感謝中央研究院應用科學研究中心研究員朱治偉博士在研究上給予學生的指導與協助，同時感謝劉柏村老師、陳皇銘老師及朱治偉博士提供的意見，讓本論文更完善。

接著，我要感謝義凱、上傑、志力及祖榮學長在研究上的指導及生活上的照顧，每每與我討論時總是傾囊相授，不論在實驗方向的指導與討論，以及實驗儀器與基本觀念的指導。

謝謝我的實驗室一起奮鬥的夥伴們，煒棋、昱仁、呈祥、永軒、信展及太獅，在碩士班期間對於實驗上的共同努力、互相幫忙以及生活上所帶來的歡樂氣氛，這兩年的實驗室的生活點滴是直得我一再回憶的，也祝福各位伙伴們在畢業後，能找到自己的目標，將來也一定能在各自的領域上有好的表現。接著感謝實驗室的學弟佳霖、文哲、冠霖、洪毅、威寬及炳瑞，因為有你們的協助才能讓我在研究工作上更順暢，也感謝你們在耗材的採買以及實驗儀器維修上的付出，讓實驗室運作順利，有你們的加入實驗是增添了許多歡笑。

最後我要感謝父母親的苦心栽培，以及家人在我的求學過程中給我的鼓勵與支持，使我無後顧之憂能完成論文，順利取得學位，謝謝你們總是在背後默默的支持我。在這兩年的生活要感謝的人太多了，在完成學業之際，希望將這份開心分享給所有關心我及幫助我的人，同時期許自己能更加努力，在未來能替更多人做出貢獻。

目 錄

中文提要	i
英文提要	ii
誌謝	iii
目錄	iv
表目錄	v
圖目錄	vi
第一章 緒論	1
1.1 前言	1
1.2 有機太陽能電池的發展	3
1.3 有機太陽能電池工作原理	9
1.4 有機太陽能電池基本特性分析	12
1.5 太陽能光譜	16
第二章 研究動機與目的	18
2.1 研究目的	18
2.2 文獻探討	19
第三章 實驗架構	22
3.1 實驗材料	22
3.2 實驗儀器	26
3.3 元件製作流程	29
第四章 實驗結果與討論	35
4.1 單層元件製作	35
4.2 疊層式元件	37
4.3 中間電極銀的厚度對 tandem cell 的影響	46
4.4 不同的連接結構對 tandem cell 的影響	51
4.5 元件在不同照光強度下的表現	52
第五章 結論	55
第六章 參考文獻	56

表 目 錄

表 3-1 三種 PEDOT:PSS 依據不同 PEDOT 與 PSS 的比例所具有的特性 值	22
表 4-1 分別為 Pentacene、Tetracene 及 CuPc 小分子元件的電性表現 ...	36
表 4-2 分別為 P3HT : PCBM 及 MEH-PPV : PCBM 高分子元件的電性表現	36
表 4-3 分別為高分子(P3HT:PCBM)、小分子和疊層式元件的電性表現	40
表 4-4 分別為高分子(MEH-PPV:PCBM)、小分子和疊層式元件的電性表現	45
表 4-5 分別為疊層式元件在不同中間電極銀厚度(0, 7, 15, 30, 45 Å)的電 性表現	47

圖目錄

圖 1-1 Siemens 所發表的可撓式太陽能電池	2
圖 1-2 有機太陽能電池單層結構圖	3
圖 1-3 雙層有機太陽能電池(a)元件結構, (b)元件電流與電壓特性曲線(I-V curve), (c)主動層材料的化學結構圖	4
圖 1-4 高分子太陽能電池的元件結構剖面圖及活性層中 donor 與 acceptor 所形成的總體異質界面示意	5
圖 1-5 ITO/Pentacene/C60/BCP/Al 元件電流密度與電壓特性曲線(J-V curve) 與外部量子轉換效率(EQE)	6
圖 1-6 (a)薄膜成長條件對元件效率之影響(b)薄膜成長速率對載子遷移率之影響(c)薄膜成長與熱退火條件對薄膜表面形貌之影響	8
圖 1-7 有機太陽能電池能量轉換機制圖	11
圖 1-8 有機太陽能電池 J-V 特性曲線圖	12
圖 1-9 有機太陽能電池在照光與不照光下的 I-V 特性曲線	13
圖 1-10 有機太陽能電池的等效電路圖	15
圖 1-11 有機太陽能電池暗電流 logJ-V 特性曲線圖	16
圖 1-12 AM0、AM1.0、AM1.5 與 AM2.0 的太陽能光譜	17
圖 1-13 AM1.5G 太陽能光譜圖	17
圖 2-1 退火前後對 P3HT/PCBM 結構之影響與 XRD 光	19
圖 2-2 Forrest 團隊所發表的疊層式太陽能電池的元件結構圖與不同 Ag 的厚條件下的短路電流及開路電壓	20
圖 2-3 Blom 團隊所發表的全溶液製程的疊層式太陽能電池的元件結構圖	21
圖 3-1 PEDOT : PSS 的化學結構	23
圖 3-2 regioregular poly(3-hexylthiophene)化學結構及 HT、HH 示意圖	23
圖 3-3 本實驗製作元件所使用的有機高分子、小分子及有機溶劑的化學結構	25

圖 3-4	UV/Visible Spectroscopy 吸收光譜儀工作原理	27
圖 3-5	Atomic Force Microscope(AFM) 原子力顯微鏡儀器架構圖	28
圖 3-6	AM 1.5G(IEC 60904)參考光譜與 Oriol 太陽光模擬器光譜圖	29
圖 3-7	ITO 玻璃基板圖樣化(pattern)的六大步驟示意圖	30
圖 3-8	(a)有機疊層式太陽能電池的元件結構圖及各層厚度 (b)主動層的能階圖	33
圖 3-9	有機疊層式太陽能電池元件製作步驟	34
圖 4-1	三種不同小分子元件在標準太陽能模擬光(AM 1.5G)照射下的電流-電壓(J-V)特性曲線圖	35
圖 4-2	分別為 P3HT : PCBM 及 MEH-PPV : PCBM 高分子元件在標準太陽能模擬光(AM 1.5G)照射下的電流-電壓(J-V)特性曲線圖	37
圖 4-3	分別為 P3HT : PCBM、Pentacene/C60 及 Tandem cell 元件中主動層的吸收光譜	38
圖 4-4	高分子、小分子及疊層式元件在標準太陽能模擬光(AM 1.5G)照射下的電流-電壓(J-V)特性曲線圖	39
圖 4-5	(a) P3HT:PCBM 元件不同主動層厚度的高分子元件在標準太陽能模擬光(AM 1.5G)照射下的電流-電壓(J-V)特性曲線圖 (b)P3HT : PCBM 元件不同主動層厚度的疊層式元件 J-V 特性曲線圖	41
圖 4-6	(a)兩種不同高分子元件與小分子元件的 J-V 特性曲線圖	42
圖 4-6	(b)兩種不同高分子層的穿透度與小分子層的吸收光譜	43
圖 4-7	(a)高分子、小分子及疊層式元件在標準太陽能模擬光(AM 1.5G)照射下的電流-電壓(J-V)特性曲線圖 (b)分別為 MEH-PPV : PCBM、Pentacene/C60 及 Tandem cell 元件中主動層的吸收光譜	44
圖 4-8	及疊層式元件在不同中間電極銀的厚度(0, 7, 15, 30, 45 Å)在標準太陽能模擬光(AM 1.5G)照射下的電流-電壓(J-V)特性曲線圖	46
圖 4-9	在 高分子主動層 MEH-PPV:PCBM 與 介面層 Cs ₂ CO ₃ (5 Å)上沈積不同厚度的銀的 AFM 圖(3×3 μm)	48

圖 4-10	不同中間電極銀厚度在可見光範圍下的穿透度與波長關係圖…	49
圖 4-11	不同中間電極銀厚度的疊層式元件(圖形實心部分)與單一小分子元件(圖形空心部份)的光子轉換電子效率(IPCE)與波長關係圖 …	50
圖 4-12	不同的連接結構的疊層式元件的 J-V 特性曲線圖 ……………	51
圖 4-13	高分子元件(MEH-PPV : PCBM)、小分子元件及疊層式元件在不同照光強度下的開路電壓與 sun 值的關係圖 ……………	52
圖 4-14	高分子元件(MEH-PPV : PCBM)、小分子元件及疊層式元件在不同照光強度下的效率與 sun 值的關係圖 ……………	53
圖 4-15	高分子元件(MEH-PPV : PCBM)、小分子元件及疊層式元件在不同照光強度下的短路電流與 sun 值的關係圖 ……………	54



第一章 緒論

1.1 前言

近幾年來，隨著石油價格的劇烈波動與地球暖化的效應，能源與環境問題已變成現今人類必須面對的重大課題，因此，人類對於再生能源(renewable energy)的重視度也日漸提高。太陽能電池(solar cells)可將太陽能直接從光能轉換成電能，而且太陽能不但取之不盡、用之不竭，更不會如同使用石化能源時產生的溫室效應及酸雨等環境污染的問題，因此頗符合環境保護的需求。對台灣而言，石油原料多仰賴進口，因此若能成功發展太陽能，對國家能源的自主性也多提供了另一層的保障。其中太陽能電池直接由太陽光能轉換成電能，產生的過程不產生任何副產物，因此太陽能是未來極具競爭力的能源替代方案。而目前多數商品化的太陽能電池均以矽半導體材料製作[1]，但比起一般家庭用成本還是昂貴許多，但是由於有機材料具備了幾項優點[2]，在未來應用上對於一般有機材料仍有優勢存在。

(1)相較於無機材料，有機太陽能電池可以使用較少量的有機材料，以減少材料費用的支出以及達成重量較輕的元件與大面積的製作技術。

(2)可以利用較簡單的容易製程技術，例如旋轉塗佈、噴墨等方式來沈積有機半導體材料，較容易製作大面積元件，而有機材料製成上屬於較低溫的製程，也適合在可撓性塑膠基板元件的製作。

目前有機材料已有不少實際例子應用於光電領域上，例如有機電激發光元件 (Organic light-emitting diodes, OLED)、有機薄膜電晶體 (Organic thin film transistors, OTFTs) 和有機記憶體元件等[3,4,5,6]，其中的 OLEDs 更是早已在顯示技術方面有商用產品問世了。這些電子元件除了有相關的強大光電或電子功能外，也仍保有塑膠的原本輕、薄及製作簡單等的特質。近年來，以有機材料製作太陽能電池，已有相當多的文獻報導。根據目前的文獻報告[7]，有機高分子太陽能電池的光電轉換效率最高可達 6%，已超過符合實際應用門檻的 5%。目前也陸續有國內外多家著名公司投入研究，其

中 Siemens 於 2005 已成功開發出印刷(printed)方式製作出效率高達 5 % 的可撓曲式有機太陽能電池如圖 1-1，而未來太陽能電池發展重點主要在於效率的再提升以及製作大面積基板與模組以降低成本。

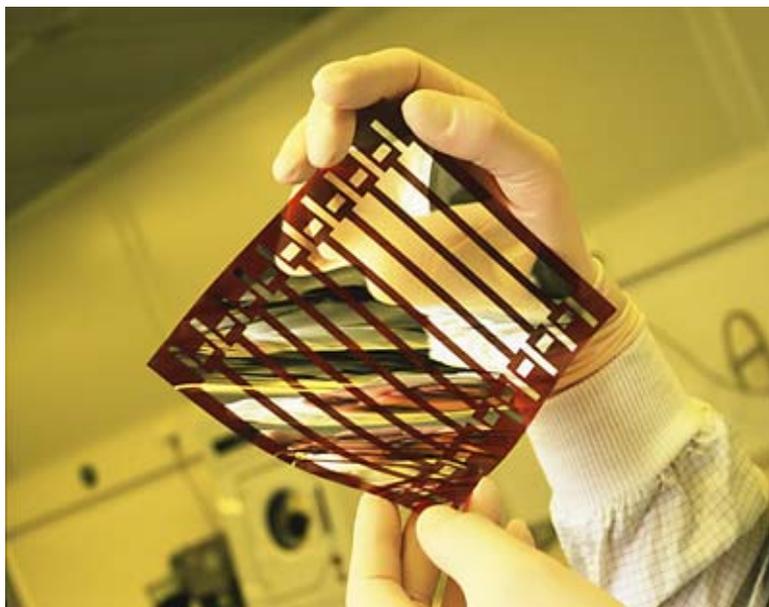


圖 1-1 Siemens 所發表的可撓式太陽能電池[8]

1.2 有機太陽能電池的發展

早期有關於有機太陽能電池的研究，大部分是以小分子為主要材料，在 1978 年 T.Feng 團隊發表以小分子材料 merocyanine 為單層結構的有機太陽能電池[9]。單層結構即主動層由單一有機材料所構成，例如在 1994 年 A. J. Heeger 團隊發表以 MEH-PPV (poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexoxy)-p-phenyl vinylene])夾在陽極 ITO 與陰極 Ca 之間[10]。圖 1-2 所示，這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，且電荷分離發生在有機層與金屬電極的界面處，正負電荷在同一材料上傳輸容易造成再結合(recombine)而造成電荷吸收的損失，故單層結構的光伏特電池的能量轉換效率受到相當多的限制。

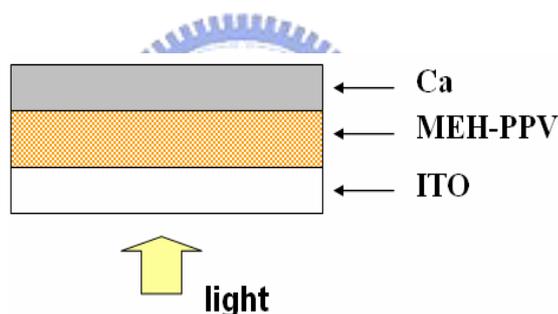


圖 1-2 有機太陽能電池單層結構圖

在 1986 年由美國柯達公司的 C. W. Tang 研究群利用 p-型材料 Copper phthalocyanine (CuPc) 與 n-型材料 perylene tetracarboxylic derivatives (PV) 製作太陽能電池如圖 1-3[11]。其主要貢獻是將雙層異質界面(Heterojunction)觀念導入電池製程，當時此結構的元件能量轉換效率可達 1%，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，並且電子與電洞有各自的傳導層，可以防止自由電荷的再結合。但由於 donor 與 acceptor 介面為單層的接觸，其接觸面積較小，使得只有部分的 exciton 能擴散至 p-n 界面處進行分離，因而影響到自由電荷的數量進而降低元件的效率。為了改善這個問題，在 1994 年 A. J. Heeger 團隊提出了總體異質界面(bulk-heterojunction)的元件結構

概念[12]，他們發現當加入C₆₀於p-型共軛高分子MEH-PPV中，MEH-PPV的激發態會以非常快速的過程轉移電子給鄰近的C₆₀分子，這種光產生電荷分離的現象稱之微光致電荷轉移(photoinduced electron transfer) [13]，同時C₆₀也因較高的電子親和力(electron affinity)及較長的exciton擴散長度[diffusion length ($L_D \sim 40$ nm)]成為最常被使用來當acceptor的材料之一[14,15]。

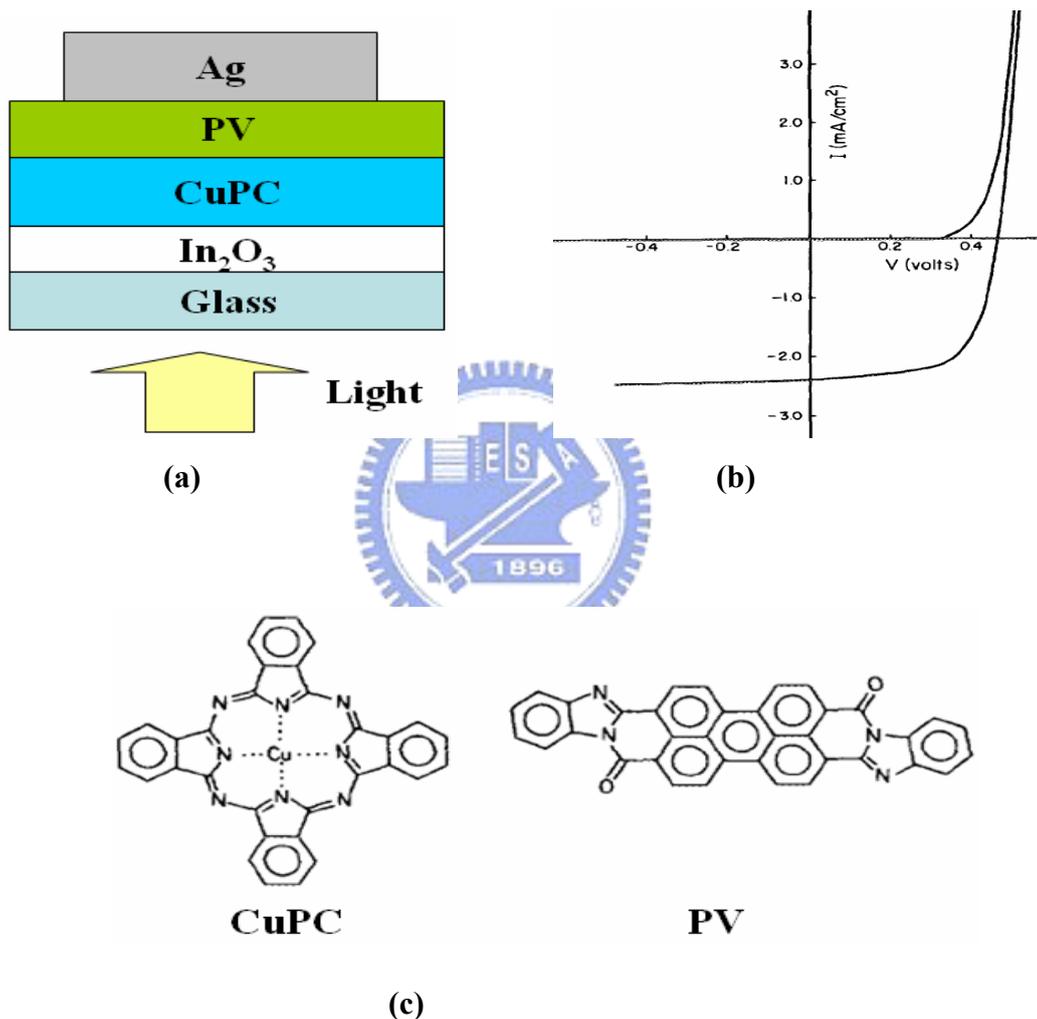


圖 1-3 雙層有機太陽能電池(a)元件結構，(b)元件電流與電壓特性曲線(I-V curve)，(c)主動層材料的化學結構圖[11]。

所謂總體異質接面的結構是將p-型的高分子與n-型的高分子材料相互混摻而形成單一作用層，當兩種高分子材料混合均勻，則所形成的p-n接面的接觸面積將大幅增加，

而非傳統雙層結構的p-n接觸面積約等於元件面積的單一接面。在1995年，Heeger團隊在Science期刊發表 Bulk Hetero Junction為製程結構的 MDMO-PPV/PCBM 的太陽能電池，如圖1-4[16]，混合如圖中的兩種不同的有機材料，其一為具推電子特性之MDMO-PPV (poly[2-methyl,5-(3*,7**dimethyloctyloxy)]-p-phenylene vinylene) (p-型)；另一種為具強拉電子特性之C₆₀的衍生物 PCBM ([6,6]-phenyl C61-butyric acid methyl ester) (n-型)當材料均勻混合並形成薄膜後，將形成所謂的總體異質接面(bulk-heterojunction)，而具有非常高的p-n接面接觸面積，由於有機分子內部的 exciton 必須在 p-n 接面才能分解成自由電荷，因此元件中電子及電動的濃度正比於 p-n 接面的接觸面積，若 p-n 接面的有效面積增大，即可提高電子與電洞的濃度，進而提升光電流。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部電路如圖1-4所示，其元件效率可達 2.5%。

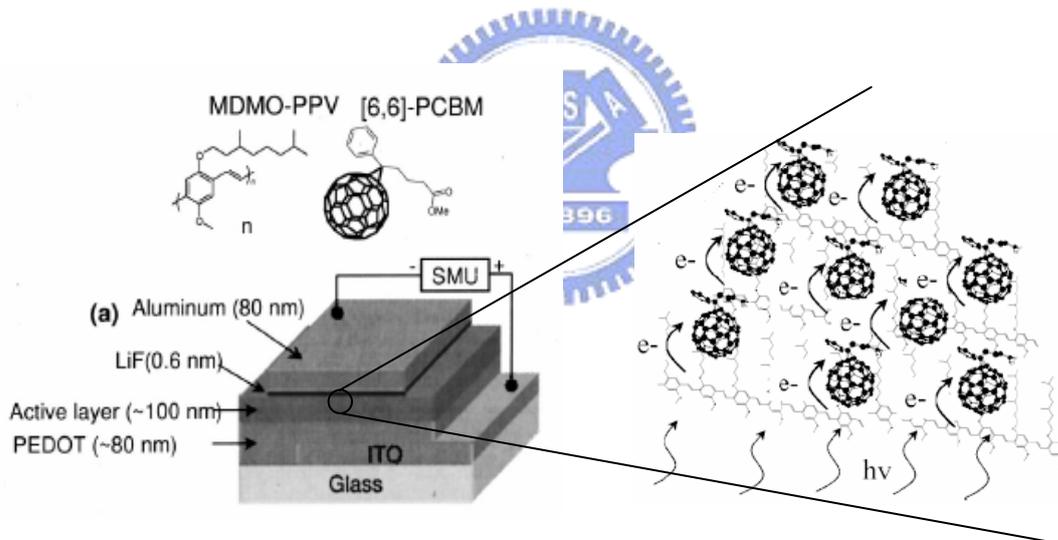


圖 1-4 高分子太陽能電池的元件結構剖面圖及活性層中 donor 與 acceptor 所形成的總體異質接面示意圖[16]。

上述所提的太陽能電池元件大都是以高分子有機材料溶解於溶劑後，利用旋轉塗佈的方式製成元件的主動層，除了以這種方法製作主動層外，還有另外一種製作太陽能電池的方法，就是與OLED製作方法一樣使用蒸鍍的方法製成小分子太陽能電池，此種製程方法的好處就是不論有機材料的溶解度好壞，都可以蒸鍍的方式形成薄膜，可以很容

易的完成多層結構。在 2000 年，Forrest 團隊提出以 CuPc 為 p-型材料，PTCBI 為 n-型材料，並且在 n-型材料與陰極 (Ag) 之間加入一層 BCP 來改善元件的效能 [17]。BCP 為激子阻擋層 (exciton-blocking layer)，由於其具有 3.5 eV 的高能障 (energy bandgap) 可以阻擋激子的擴散因此可以有效的避免激子在陰極 (Ag) 與有機分子層 (PTCBI) 的介面間淬熄 (quenching)，另外因為有激子阻擋層 bathocuproine (BCP) 介於有機層與陰極之間，可以避免已蒸鍍的有機層在蒸鍍陰極時有機層遭到破壞，同時也因為光場的空間再分佈 (spatial redistribution) 使得在 donor-acceptor 介面的光強度增強，元件效率可達 2.4 %。而在 2001 年，Forrest 團隊以 C₆₀ 取代 PTCBI 接著再蒸鍍 BCP 與 Al，元件的效率再增加至 3.6 % [18]。在 2004 年，S. Yoo 等人提出以 ITO/Pentacene/C₆₀/BCP/Al 的元件結構 [19]，其中多晶結構 (polycrystalline) Pentacene 常用於 p-型的有機薄膜場效電晶體 (organic thin-film transistor--OTFT)，具有高載子遷移率 (mobility) ($> 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) [20,21]，由圖 1-5 可以觀察到元件在可見光波段能有效率的達成光電轉換 (photoelectric conversion)，且在可見光紅光波段具有較高的 EQE (外部量子轉換效率)，這是因為 Pentacene 薄膜具有較大的激子擴散長度 (diffusion length) 及高載子遷移率且能有效的在接面處達到電荷分離，而元件的效率可達 2.7 %。

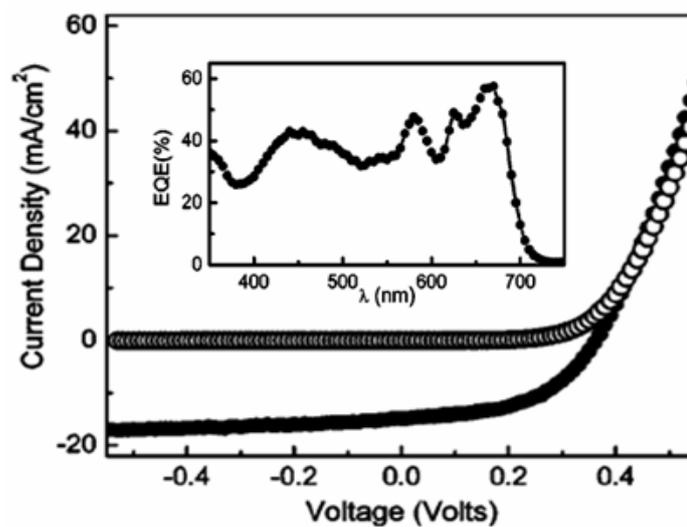


圖 1-5 ITO/Pentacene/C₆₀/BCP/Al 元件電流密度與電壓特性曲線 (J-V curve) 與外部量子轉換效率 (EQE) 圖 [19]。

在 2005 年，Y. Yang 教授的研究團隊提出將旋轉塗佈完成的高分子膜放置於溶劑的飽和蒸氣中，藉此改變 P3HT/PCBM 薄膜中溶劑揮發的時間，發現元件的串聯電阻隨主動層成膜的時間拉長而降低，而短路電流、填充因子及能量轉換效率都隨揮發速率的降低而大幅增加如圖 1-6[22]。同時，該團隊利用 time of flight-TOF 的技術估算電子與電洞的遷移率，發現低揮發速率成長的薄膜，其電子與電洞遷移率比約為 1.5，而降低兩者遷移率的不平衡導致空間電荷效應(space-charge effect)的影響。此外，由 AFM 影像(圖 1-6[c])，發現慢速蒸發速率成長的高分子薄膜(a)、(b)，相較於快速成長的高分子(c)(d)薄膜在退火前後均有較粗糙的表面結構，此粗糙的表面結構可能有效地降低電荷傳遞距離與增強內部光散射的現象。當熱退火 110 °C 十分鐘後由 AFM 圖可看出表面粗糙度大幅下降而改善主動層與電極間介面，以致於更有效地收集，並且降低元件整體之串聯電阻，而提升元件的填充因子(67.4%)與效率(4.4%)。



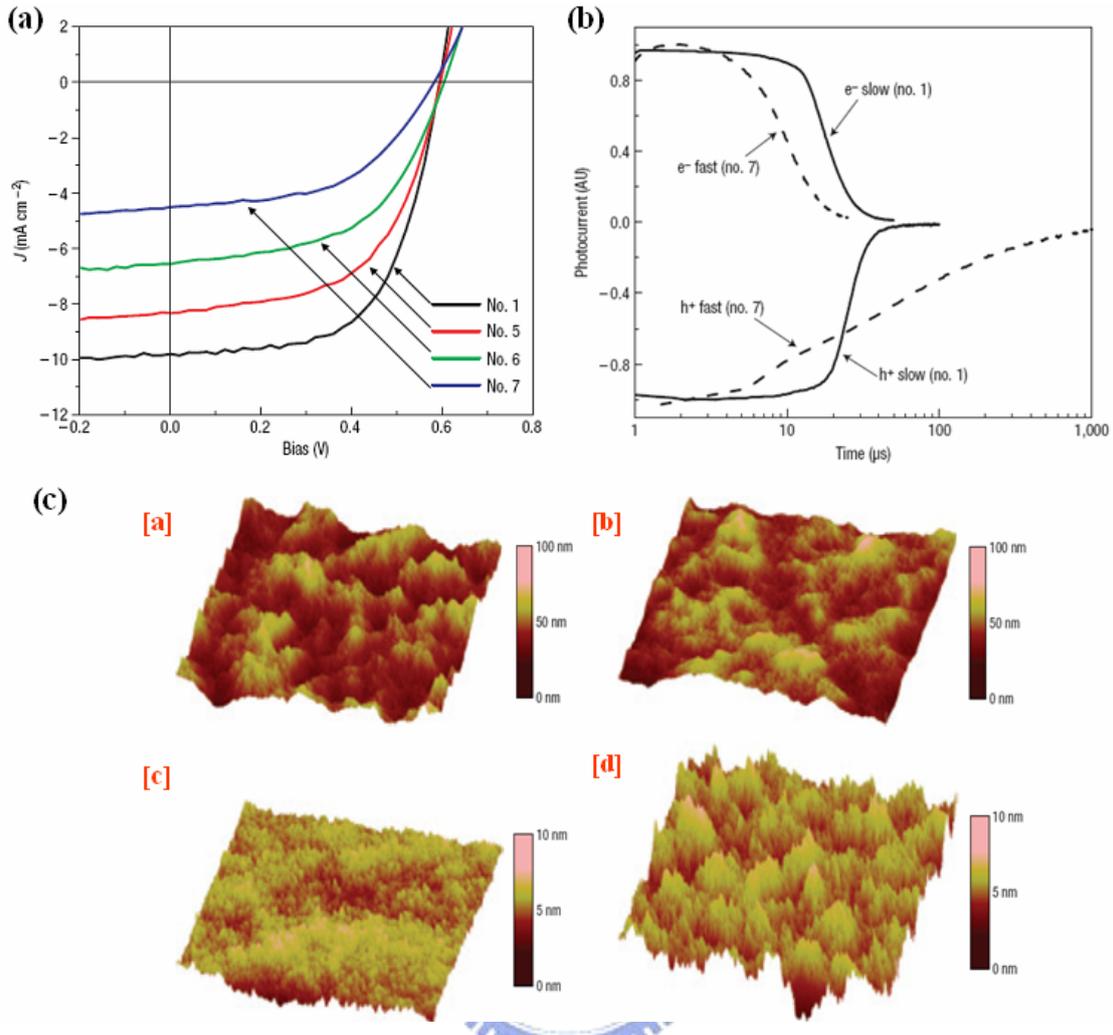


圖 1-6 (a)薄膜成長條件對元件效率之影響：蒸發速率 20 分鐘(No. 1)，3 分鐘(No.5)，40 秒(No. 6)及 20 秒(No. 7)。(b)薄膜成長速率對載子遷移率(carrier mobility)之影響：慢速成長(no. 1)與快速成長(no. 7)。(c)薄膜成長與熱退火條件對薄膜表面形貌之影響：[a]慢速成長且未經過熱退火，[b]慢速成長且熱退火 110°C 維持 10 分鐘，[c]快速成長且未經過熱退火，[d]快速成長且熱退火 110°C 維持 20 分鐘之 AFM 影像[22]。

1.3 有機太陽能電池工作原理

有機太陽能電池的基本工作原理可以分為下列幾個步驟，有機太陽能電池主要是利用有機半導體材料在可見光的照射下，將電子激發產生激子（exciton），激子在有機材料中擴散至低游離能的 donor 與高電子親合力 acceptor 界面處，藉由兩者之間的能隙差所形成的電場，使激子分離成自由電子與電洞，再經由各自的路徑傳送到各電極且連接到外部電路。如圖 1-7 太陽能電池能量轉換圖所示[23]：

(1)光子的吸收 (η_A)：

首先，在光電轉換的步驟中，有機半導體材料的能隙必須等於或小於入射光的能量，光子才能被有機材料吸收，進而將 P 型 donor 材料中 π -HOMO (highest occupied molecular orbital) 的電子激發至 π^* -LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) 產生電子-電洞對，而能隙是指 LUMO (the lowest unoccupied molecular orbital) 與 HOMO (the highest occupied molecular orbital) 之間的能量差。 η_A (%) 主要是由材料的主動層膜厚、吸收係數及反射決定，一般有機材料的光吸收長度大約為 50~100 nm[14]。

(2)激子的產生：

光激發所產生的電子-電洞，由於庫倫作用力的影響，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 材料的能隙與激子能量的差值 ($E_G - E_{ex}$)，在有機材料中約為 0.1~1 eV。

(3)激子的擴散(η_{diff})：

激子產生後在有機半導體材料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。而激子在其生命週期所能擴散的長度稱之為激子擴散長度 (L_D)，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，激子在傳送的過程中會因為再結合現象發生導致 η_{diff} 小於 1。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[24]。

(4) 電荷分離 (η_{TC}):

若 L_D (激子擴散長度)足夠時, 激子擴散至電子donor及acceptor的介面處, 由於一般p-型材料具有較低的游離能(IP)與較高電子親合力(EA)的n-型材料, 使得電子會馬上由p-型材料傳遞至n-型材料, 而一般有機太陽能電池為了有效提升電子電洞對分離效率並降低再結合現象的發生, 會由較低游離能的p-型材料與較高電子親合力(X_{Ea})的n-型材料所構成的介面以符合 $E_{ex} > I_{pd} - X_{Ea}$ 的特定條件。因此當激子擴散至電荷載子分離點即p-n介面時, 就能有效的克服電子與電洞的束縛能(binding energy)而分離成自由電荷。

(5) 電荷傳輸(η_{tr}):

當電子和電洞分離後, 由光吸收所產生的電子和電洞因受到陽極和陰極間功函數的差異, 所形成的內建電場(build-in potential), 分別經由不同材料的 donor 和 acceptor 傳遞至電極。在傳遞過程中, 載子可能會在結合或因為在較差的表面形貌因而載子受到局限(trap), 而這些都會降低電荷傳輸的因素都會直接影響元件的效率。

(6) 電荷收集:

當自由電子和電洞抵達有機層與電極介面時, 電荷將會被電極所收集至外部電路。而當元件的電極與有機層介面符合 $(E_F)_{cathode} < (E_{LUMO})_{acceptor}$ 及 $(E_F)_{anode} > (E_{HOMO})_{donor}$, 則電荷收集的效率幾乎接近於 1。若當電極的功函數與有機材料能階不能符合時, 電子和電洞再經由 p-型和 n-型材料傳遞至電極時必須克服兩者之間所形成的電位障(energy barrier), 因此當有機材料與電極不能符合時, 通常會在有機材料與電極之間加入一緩衝層來幫助電子及電洞的收集, 例如在有機太陽能電池會在蒸鍍陰極前, 先蒸鍍一層 LiF 或低功函數的鈣(Ca)來降低電荷傳輸所遇到的電位障, 使陰極能更有效率地收集電子, 以達到提升太陽能電池的整體效率。

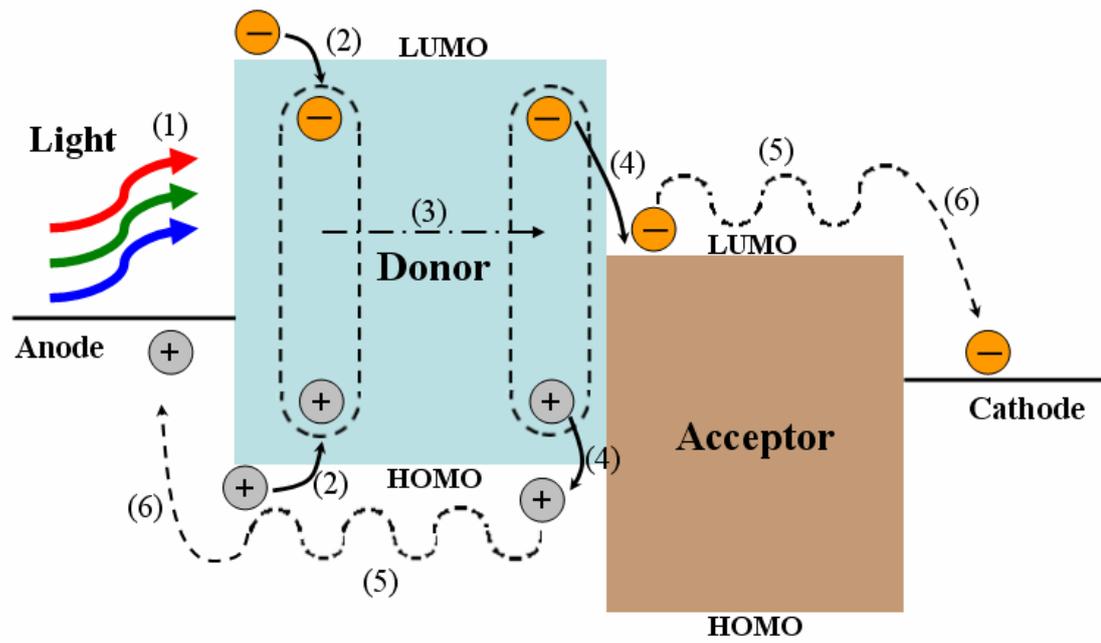


圖 1-7 有機太陽能電池能量轉換機制圖[23]



1.4 有機太陽能電池基本特性分析

有機太陽能電池可以由一些特性參數來評估元件。如圖 1-8 太陽能電池 J-V 特性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)及功率轉換效率(PCE, power conversion efficiency)等參數來加以分析：

(1) 功率轉換效率：

有機太陽能電池的功率轉換效率定義為：

$$\eta_c[\%] = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times FF}{P_{in}}$$

其中 V_{oc} 為當 $I=0$ 時的電壓值， J_{sc} 為當 $V=0$ 時的電流密度， I_m 為當元件在操作時有最大輸出功率 P_{max} ($P_{max}=I_{max} \times V_{max}$)時的輸出電流，最大可能輸出的電壓為 V_m 。

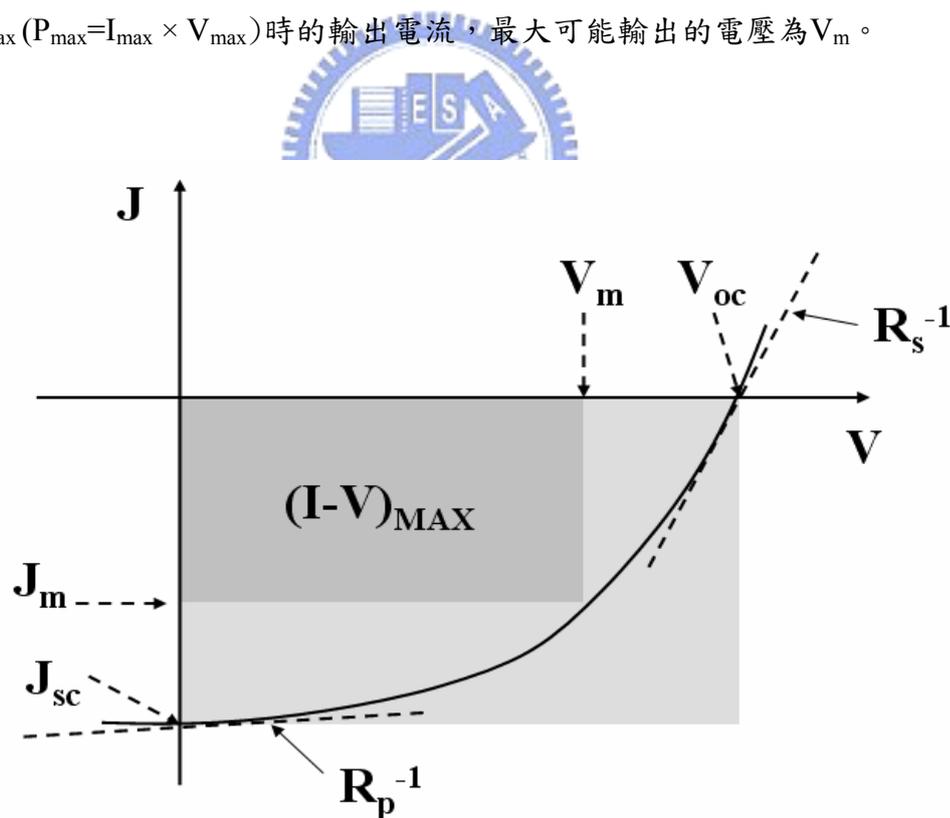


圖 1-8 有機太陽能電池 J-V 特性曲線圖[23]

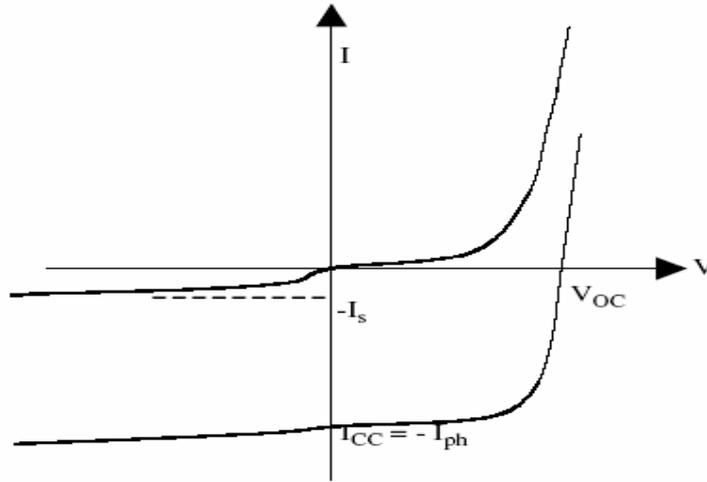


圖 1-9 有機太陽能電池在照光與不照光下的 I-V 特性曲線圖[23]

(2)開路電壓：

圖 1-9 為太陽能電池在照光與不照光下的 I-V 曲線圖，由圖可推得(1.1)及(1.2)式[23]：

$$I = I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] - I_{ph} \quad (1.1)$$

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1\right) \cong \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_s}\right) \quad (1.2)$$

其中k為波茲曼常數，T為絕對溫度， I_s 為逆向飽和電流(reverse bias saturation current)，n為理想因子(ideal factor)，目前研究學者發現在高分子異質界面太陽能電池中，若所使用金屬材料與主動層p-型、n型間產生非歐姆接觸(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差。當金屬電極與主動層形成歐姆接觸(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acceptor的LUMO能階差所決定，但受到內建電場與界面間能帶扭曲的影響而限制開路電壓。

(3)短路電流：

短路電流為在光照射下太陽能電池元件在沒有外加偏壓時的光電流，其主要是受到載子擴散長度(carrier diffusion length)及載子千移率(carrier mobility)等所影響。在高分子太陽能電池中，短路電流受到材料本身特性、膜厚及高分子膜和電極間界面的表面型

態所影響。由前章節高分子太陽能電池工作原理中提到元件的內部量子轉換效率為[23]:

$$\eta_{IQE} = \eta_A \eta_{ED} \eta_{CT} \eta_{CC}$$

當高分子膜厚增加時，使得 η_A 增加，但同時也會使得部份激子無法擴散至 p-n 介面分離，因而降低激子分解為自由電荷的效率(η_{ED})。故高分子的膜厚會直接影響到 η_A 及 η_{ED} ，若能有效地控制 η_A 及 η_{ED} 的增減，使得內部量子轉換效率能達最大值，與短路電流之間有正比的關係。

(4)填充因子：

有機太陽能電池的填充因子(fill factor)定義為：

$$FF = \frac{V_m \times I_m}{V_{oc} \times I_{sc}}$$

其中 V_m 與 I_m 為當元件有最大輸出功率時所相對應的電壓與電流值，而 $I_m \times V_m$ 即為元件最大輸出功率。

(5)IPCE：

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 為浦郎克常數， ν 為入射光頻率， λ 為入射光波長。

(6)等效電路：

有機太陽能電池等效電路如圖 1-10 所示，圖中因照光所產生的電流密度(J)與施加偏壓(V)之間的關係可以用(1.3)式表示：

$$J = J_0 \left[\exp\left(e \frac{V - J R_s A}{nkT}\right) - 1 \right] + \frac{V - J R_s A}{R_p A} - J_L \quad (1.3)$$

其中 J_0 是逆向飽和電流密度，e是電子電荷，n為理想因子， J_L 光電流密度，V為外加偏壓， R_s 、 R_p 分別代表串聯電阻(serious resistance)與並聯電阻(shunt resistance)。由(1.3)式可以得知，理想的太陽能電池元件必須具有較低的串聯電阻與較大的並聯電阻。串聯電阻來源包括有機半導體與金屬間的接面電阻(contact resistance)和有機半導體材料本身的內電阻。另一方面，並聯電阻則是因為漏電流(leakage current)，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，例如元件中的產生-複合電流 (generation-recombination current)、表面複合電流 (surface recombination current) 及金屬接觸穿透p-n接面等，漏電流我們通常用並聯電阻來定義，也就是 $R_p = \frac{V}{I_{leak}}$ 。並聯電阻越大就表示漏電流越小且開路電壓越大。假設 $R_s \ll R_p$ ，可以由(1.3)式微分來估算 R_s 、 R_{sh} 值。在高外加偏壓時， $r_s^{-1} = [dI/dV]_{I=0}$ ，在此情況下I-V特性曲線主要受到 R_s 影響遠大於 R_p 。在低外加偏壓時， $r_p^{-1} = [dI/dV]_{V=0}$ ，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特性曲線分別可以初步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特性曲線斜率之倒數，如圖 1-8 [23]。同時，亦可以由不照光下的暗電流logJ-V特性曲線來求得較精確的 R_s 與 R_p 值，如圖 1-11 所示。

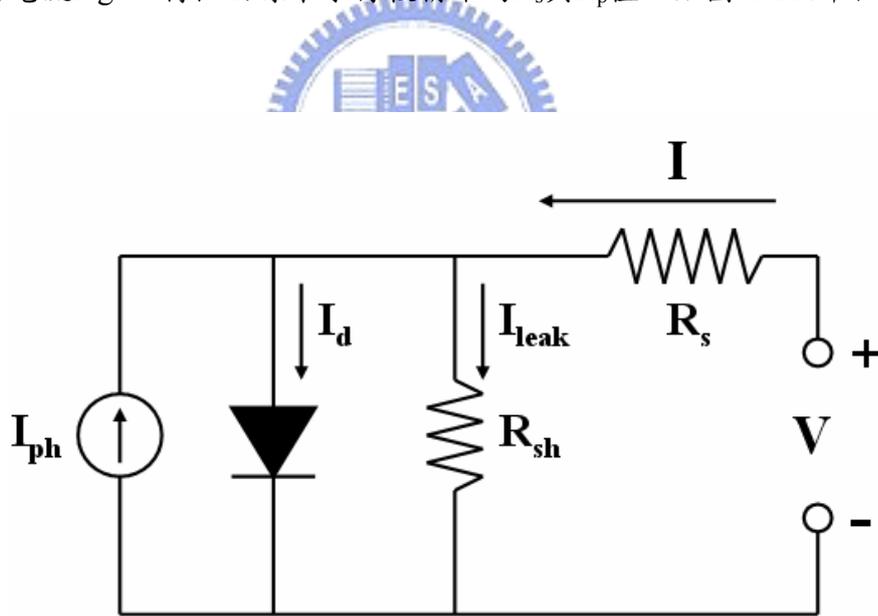


圖 1-10 有機太陽能電池的等效電路圖[23]

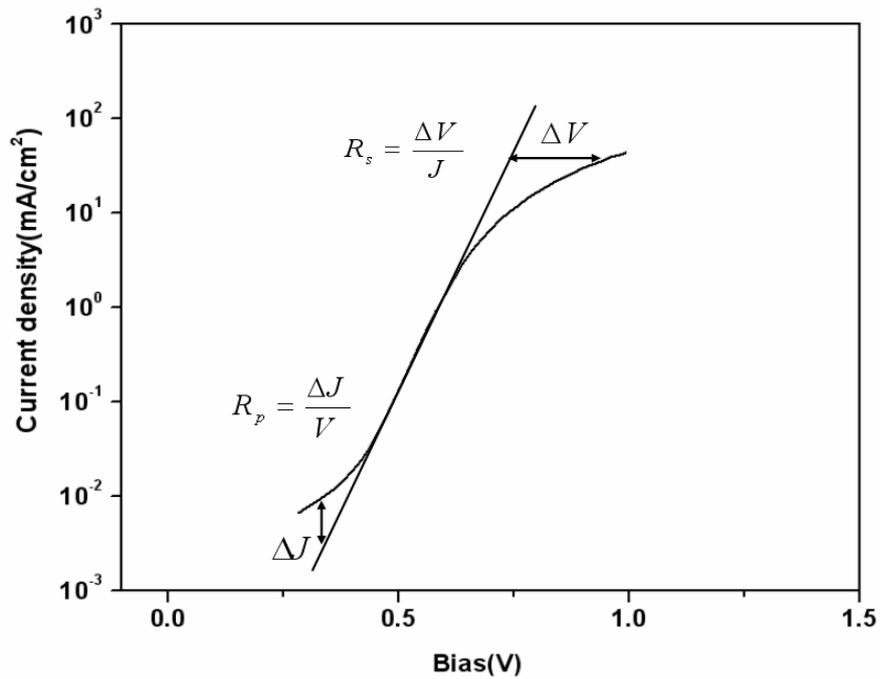


圖 1-11 有機太陽能電池暗電流 logJ-V 特性曲線圖[23]

1.5 太陽能光譜



地球接收自太陽之輻射能，而這些輻射能是由太陽內部氫核熔合成氦的反應所形成太陽能源的來源，而太陽光的光譜範圍大約是從 300 nm~2500 nm。如圖 1-12 所示，根據不同的與天頂(zenith)間的太陽光入射角度，會有不同的太陽能光譜，其中 AM 0 光譜代表太陽光尚未通過大氣層時且垂直照射在天頂的太陽能光譜，而當太陽光透過太氣層抵達地球且與天頂之間有 0°、48°及 60.2°則分別代表 AM 1.0、AM 1.5 與 AM 2.0 的太陽能光譜。而一般我們都是以 AM 1.5 的太陽能光譜，用來當太陽能電池元件的太陽能光源，如圖 1-13 為 AM 1.5 的太陽能光譜，可以觀察到 AM 1.5 太陽能光譜在可見光譜(400 nm~700 nm)有較高的輻射能。

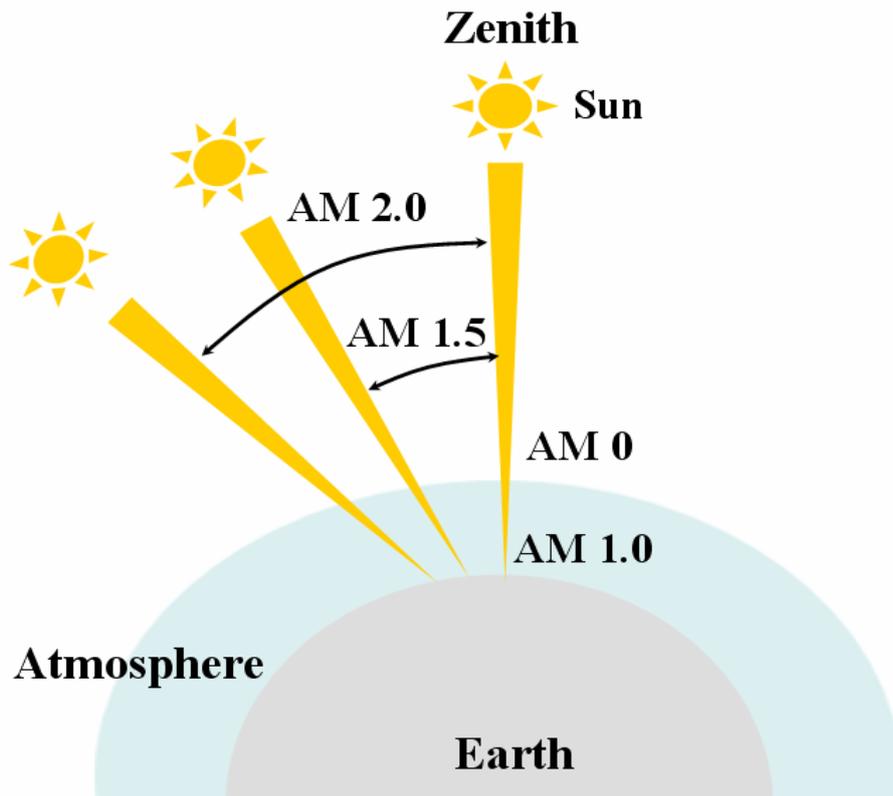


圖 1-12 AM 0、AM 1.0、AM 1.5 與 AM 2.0 的太陽能光譜[25]

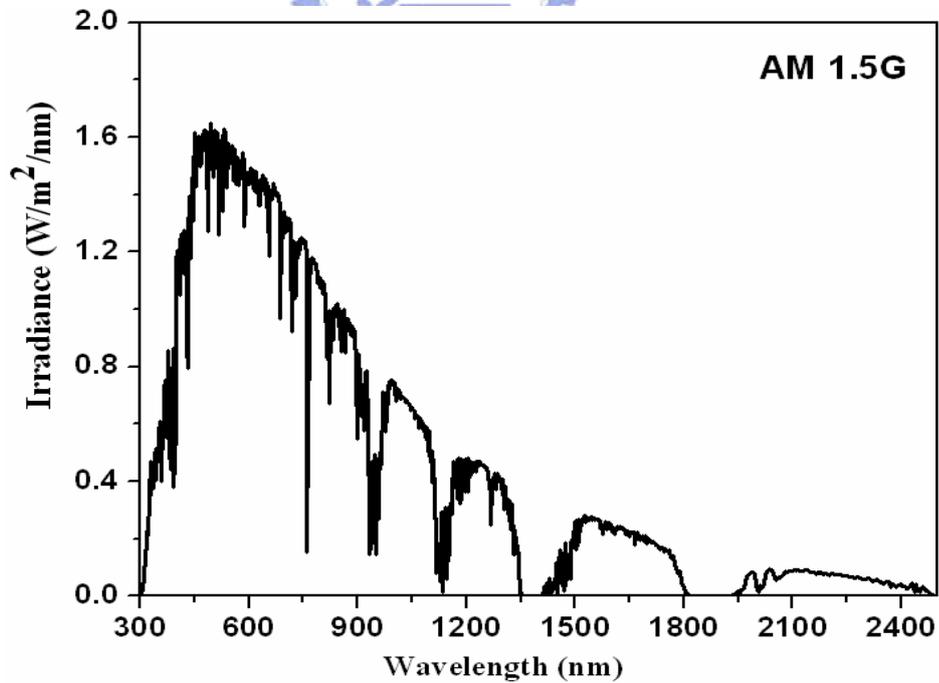


圖 1-13 AM1.5G 太陽能光譜圖，為一般使用來量測太陽能電池元件的標準光源[25]

第二章 研究動機與目的

2.1 研究目的

由之前所探討的相關文獻可知，目前一般有機太陽能電池的功率轉換效率最高約在 5 % 左右，而多數的高效率有機太陽能電池採用了所謂的異質介面結構 (bulk-heterojunction) 的概念[16]，在此種結構中，主動層可以具有較大的相分離介面 (phase-separation interface)，使激子更有效率地分離成自由電荷，進而提升元件性能。但一般多數元件的效率瓶頸之一在於有機層的光吸收仍不足，在有限的厚度下，並不能完全吸收太陽能。反之，若使用太厚的有機主動材料，雖然可以增加光的吸收，但隨之增加的內電阻，確也使得元件的效率降低。

解決此問題的方法之一就是製作疊層式 (tandem) 元件，以克服光吸收不足的問題。將多個元件串疊起來，可藉由多個主動層的吸收而達到增加光吸收的目的。然而，目前多數的疊層元件相關的研究都是以小分子為主，這是因為小分子成膜是以蒸鍍的方式完成，可以很容易的完成多層結構，但以類似方式製作高分子疊層式太陽能電池確難以達到，其中最大的困難點就在於當上層材料成膜時，其溶液將會破壞下層原有的高分子膜。因此本研究嘗試利用混成 (hybrid) 小分子與高分子元件的方式完成疊層元件，亦即下層元件將使用高分子元件以提升元件的效率，上層的部份則利用小分子蒸鍍的方式製作，因此並不會破壞下層的高分子薄膜。如此便可以充份地運用太陽能。此外，若材料選擇恰當，上下兩層的材料也可分別吸收不同波長的太陽光，因此將可以把能運用吸收的太陽光光譜範圍加大，使之有最好的元件效率。另外，在兩單一元件的連結方面，從疊層式有機發光二極體 (tandem organic light-emitting devices) 的研究中已有許多方式可供參考，例如在 2005 年，C.-W. Chen 等人提出以簡單的 Cs_2CO_3 及 MoO_3 的組合，即可有效地連結 OLED 元件[26]，其中 Cs_2CO_3 為良好的電子注入材料；而 MoO_3 為良好的電洞注入材料，不需要一般 TOLED 中麻煩的金屬物及共攪雜。因此我們將利用此方式製作元件。

2.2 文獻探討

在目前製作有機太陽能電池接近效率 5% 的研究均是利用熱退火的方式使元件的效率提升。2005 年，A. J. Heeger 等人對 P3HT:PCBM 系統有機太陽能電池做熱退火 (annealing) 處理[27]，在 150°C 維持 30 分鐘的元件後退火條件時，短路電流，開路電壓及填充係數，分別為 9.5 mA/cm²，0.63 V 及 68%，成功地把元件效率提升至 5.1%，並且串聯電阻從 113 下降至 7.9 Ω·cm²。在 XRD 圖上可以看出有經由 150 °C 退火處理的 P3HT:PCBM 薄膜，有較好的結晶性，且排列方向均是朝 head to tail 的方式，如圖 2-7(右)，因此，有較佳的元件效率。同時也發現，元件做了元件後退火的處理，可以有更好的熱穩定性，圖 2-7(左)所示為 P3HT:PCBM 有機膜退火前後的示意圖，由圖可看出退火前，高分子 P3HT 與 PCBM 相混合在一起，P3HT 未具有結晶化的現象，但經退火後，很明顯地 P3HT 產生結晶化，使得高分子排列趨於規則[28]。

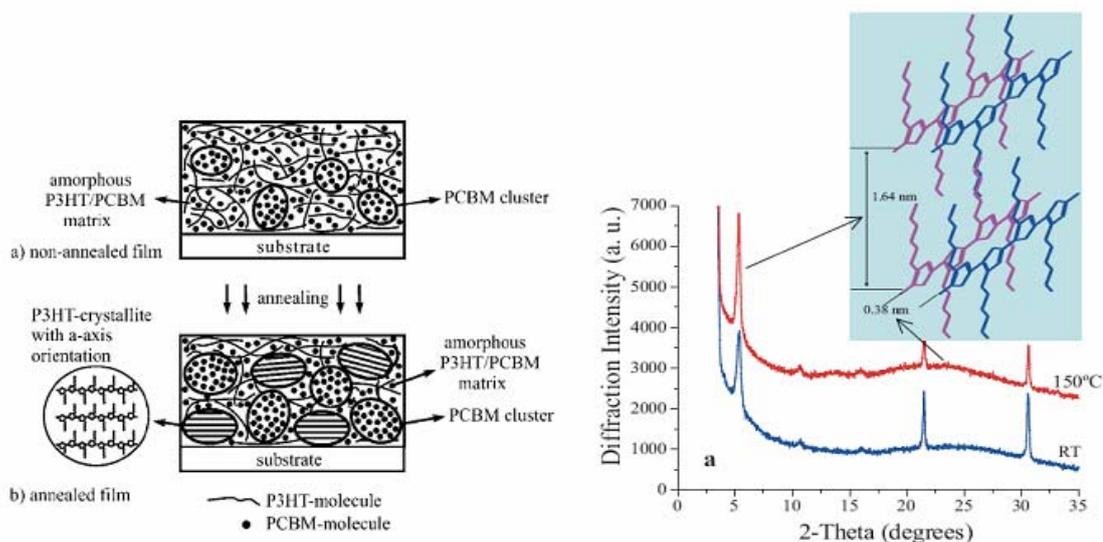


圖 2-1 退火前後對 P3HT/PCBM 結構(左)之影響與 XRD 光譜(右)[27,28]

然而目前元件的瓶頸之一在於有機層的光吸收仍不足，在有限的厚度下 (0.1~0.2μm)，並不能完全吸收太陽能。而解決此問題的方法之一就是製作疊層式(tandem)元件以克服吸收不足的問題，以小分子製作疊層式太陽能電池已有數篇相關論文發表，例如 Forrest 等人在 2002 年，證明出利用 Ag 的奈米粒子可以有效地串接兩個電池單位，

圖 2-2 為他們所提出的元件結構與元件特性[29]，從圖中可看出，當 Ag 的厚度大於 0.5 nm，所得元件的開路電壓為單一單位的兩倍，但此方法的缺點是不容易重覆，原因之一可能是 Ag 奈米粒子形成的方式為使用熱蒸鍍 Ag 金屬，蒸鍍環境與條件並不易控制。

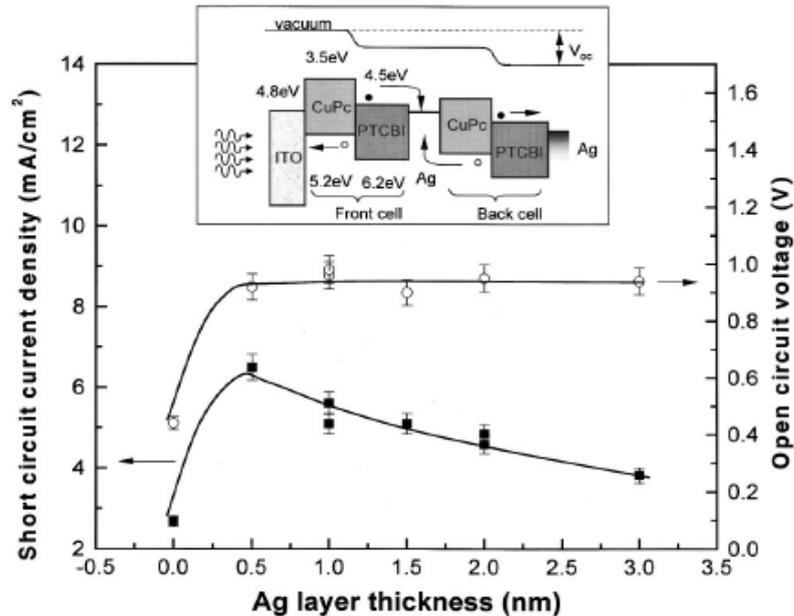


圖 2-2 Forrest 團隊所發表的疊層式太陽能電池的元件結構圖與不同 Ag 的厚度條件下的短路電流及開路電壓[29]

另外，在全溶液製程(all solution process)疊層式元件方面，Blom 團隊在 2006 年，將上下層元件皆使用旋轉塗佈(spin-coating)的方式疊接，圖 2-3 為他們所提出的元件結構[30]，利用中間連接層鍍上 15 nm 的金(Au)，作為下層的保護層，避免在塗佈上層有機層時，下層不會受到上層溶液的影響，並且藉由在中間電極加上 LiF/Al 及 PEDOT 來幫助與上下層有機層達到 Ohmic contact。但此方法的缺點是為了避免下層有機層受到上層溶液的影響，中間電極金必須較厚，才能形成保護層來保護下層，但也因為較厚的中間電極金而影響了太陽光通過下層的穿透率，使得上層有機層所能吸收的光能量降低許多，而影響整體元件的效能。



圖 2-3 Blom 團隊所發表的全溶液製程的疊層式太陽能電池的元件結構圖[30]



第三章 實驗架構

3.1 實驗材料

(1) **ITO** (Indium Tin Oxide)玻璃基板：利用濺鍍(sputter)的方式將 ITO 沉積於玻璃基板上形成透明導電性的薄膜，其功函數(work function)約為 4.7 eV。本實驗的 ITO 玻璃基板由 GemTech Optoelectronics Corporation 購得，其片電阻值約為 $10 \Omega/\square$ ，基板厚度約為 1.1 mm。

(2) **PEDOT : PSS** (polyethylene dioxythiophene doped with polystyrene sulfonic acid)：由 H.C.Strack 購得，其型號為 Baytron® P，化學結構如圖 3-1。PEDOT : PSS 為一導電高分子是利用 PEDOT 與 PSS 形成高分子複合物，在與水混合後形成高分子微膠體顆粒的分散水溶液，PEDOT:PSS 在成膜後，其具有高導電度且在可見光頻譜有很高的穿透度，同時其具有高的功函數可降低電洞注入所需克服的電位障[31,32]。表 3-1 為三種 PEDOT : PSS 依據不同 PEDOT 與 PSS 的比例所具有的特性值，其中 PEDOT : PSS (Al 4071)具有較高的導電度為製作太陽能電池較佳的緩衝層。

表 3-1 三種 PEDOT:PSS 依據不同 PEDOT 與 PSS 的比例所具有的特性值

	Ration (PEDOT : PSS)	Conductivity (S/cm)	Work function (eV)
Al 4071	1 : 2.5	1	4.75
Al 4083	1 : 6	10^{-3}	4.85
CH8000	1 : 20	10^{-5}	5.15

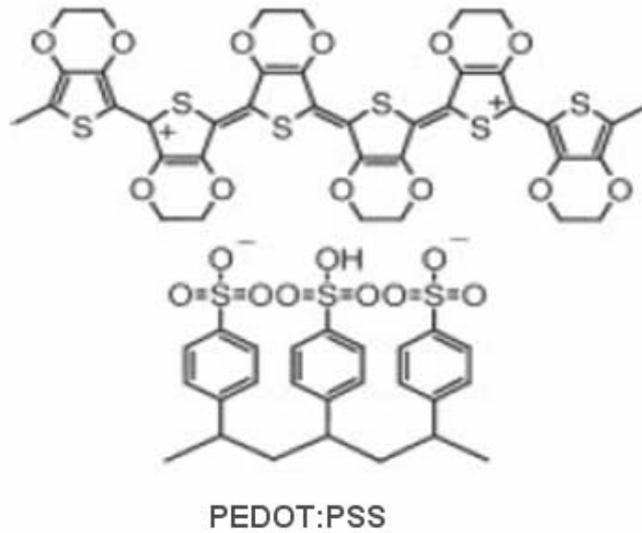


圖 3-1 PEDOT : PSS 的化學結構[33]

(3) **P3HT**, poly(3-hexylthiophene)：由 Rieke Metals.Inc 購得，其化學結構為圖 3-2。P3HT 為本實驗所使用作為高分子元件的 p-型半導體材料，其主幹是五環結構 thiophene，側鏈是己烷基所組成的共軛高分子，側鏈接在主鏈上因為有兩種不同的空間規則所以分為頭對尾(HT：head to tail)及頭對頭(HH：head to head)兩種形式[34]，而 HT 比例越高將導致較高的載子遷移率。其 HOMO 能階約為 4.9 eV，LUMO 能階約為 3.0 eV。

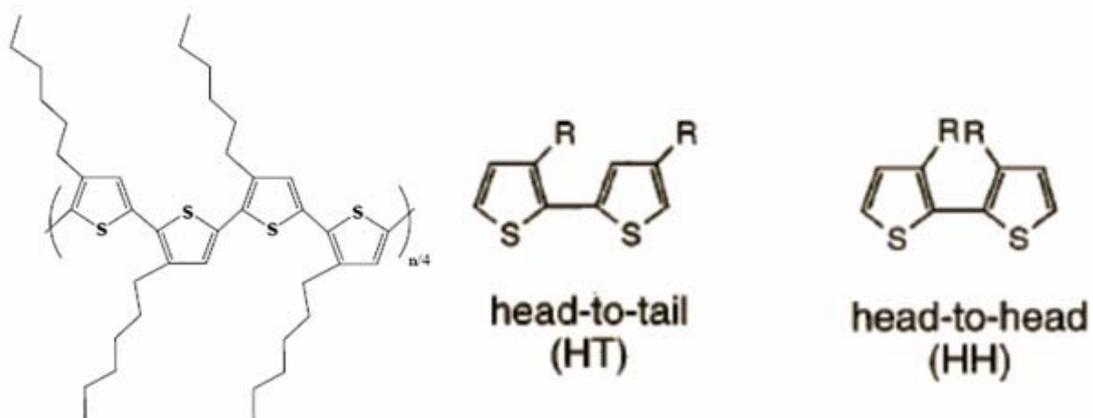


圖 3-2 regioregular poly(3-hexylthiophene)化學結構及 HT、HH 示意圖

(4) **MEH-PPV**, poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] :

MEH-PPV 為本實驗所使用高分子元件的 p-型材料，其 HOMO 能階約為 4.9 eV，LUMO 能階約為 2.8 eV。

(5) **PCBM**, [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester：由 American Dye Source 購得，其化學結構式為圖 3-3。PCBM 為本實驗所使用高分子元件的 n-型材料，PCBM 是 C₆₀ 衍生物，C₆₀ 為具有碳簇結構的陰電性化合物，其具有極高吸收電子性能。此外，PCBM 為 C₆₀ 導入一般有機溶劑的側鏈，以提高和共軛高分子相容性，該材料的 HOMO 能階約為 6.1 eV，LUMO 能階為 3.7 eV。

(6) **1,2-dichlorobenzene (DCB)**：由 ALDRICH 購得，做為太陽能電池主動層材料之溶劑，純度 99.5% 化學結構式如圖 3-3 所示。

(7) **Pentacene**：由 Fluka 購得，其化學結構式為圖 3-3。Pentacene 為本實驗所使用作為小分子元件的 p-型 donor 材料，Pentacene 為多晶結構 (polycrystalline) 常用於 p-型的有機薄膜場效電晶體 (OTFT)，具有高載子遷移率 (mobility) ($> 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) [20,21]，其 HOMO 能階約為 4.9 eV，LUMO 能階約為 3.0 eV。

(8) **C₆₀, fullerene**：由 ALDRICH 購得，其化學結構式為圖 3-3。C₆₀ 為本實驗所使用做為小分子元件的 n-型 acceptor 材料，其 HOMO 能階約為 6.2 eV，LUMO 能階約為 4.5 eV。

(9) **BCP**, 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline：由激光購得，其化學結構式為圖 3-3。BCP 為激子阻擋層 (exciton-blocking layer)，由於其具有 3.5 eV 的高能障 (energy bandgap) 可以阻擋激子的擴散因此可以有效的避免激子在陰極與有機分子層介面間淬熄 (quenching)，另外因為有激子阻擋層 (BCP) 介於有機層與陰極之間，可以避面已蒸鍍的有機層在蒸鍍陰極時有機層遭到破壞，同時也因為光場的空間再分佈 (spatial redistribution) 使得在 donor-acceptor 介面的光強度增強。

(10) **Cesium carbonate (Cs₂CO₃)**：由 ALDRICH 購得，其純度高於 99.995%。當作高分子主動層與中間電極間的介面修飾層，幫助電子注入至中間電極，其功函數約為 2.2 eV。

(11) **Molybdenum oxide (MoO₃)**：金屬氧化物修飾層，作為中間電極與小分子主動層之間的介面修飾層，幫助電洞注入至中間電極，其 HOMO 能階約為 5.3 eV，LUMO 能階約

為 2.3 eV。

(12) **Silver (Ag) and Aluminum (Al)**：由 ALDRICH 購得，分別當作元件的中間電極與陰極。其功函數約為 4.2 eV。

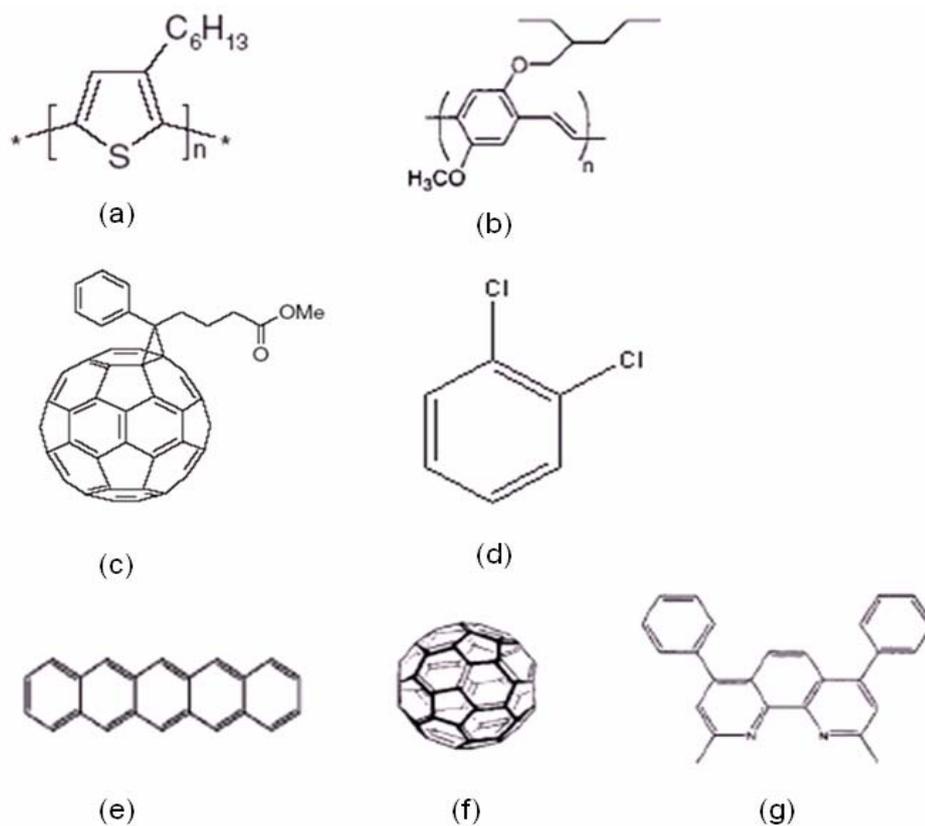


圖 3-3 本實驗製作元件所使用的有機高分子、小分子及有機溶劑的化學結構：(a) P3HT, (b) MEH-PPV, (c) PCBM, (d) 1,2-dichlorobenze, (e) Pentacene, (f) C₆₀, (g) BCP。

3.2 實驗儀器

(1)UV-Ozone machine 紫外臭氧機：

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，同時改善玻璃基板的親水性，使得 PEDOT：PSS 能順利塗佈於玻璃基板上。

(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，藉由控制轉速大小與塗佈時間，以控制薄膜厚度。

(3)N₂ Glove Box 手套箱：

為避免有機材料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，因此本研究大部分在一充滿惰性氣體(N₂)的密閉腔體中進行。

(4)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)完成圖樣化。

(5)UV/Vis spectrometer 紫外/可見光吸收光譜儀：

由 Perkin Elmer 購得，吸收光譜儀是由氘(D2)燈與鎢(Wu)燈所組成，可量測 190nm~900nm 的波長範圍。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 3-4 所示，其入射光源為非偏極化光，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，因此出射光強度為 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，即可得對到波長與吸收度間關係之吸收光

譜圖，利用相同的原理測得波長與穿透度間的穿透率光譜圖。

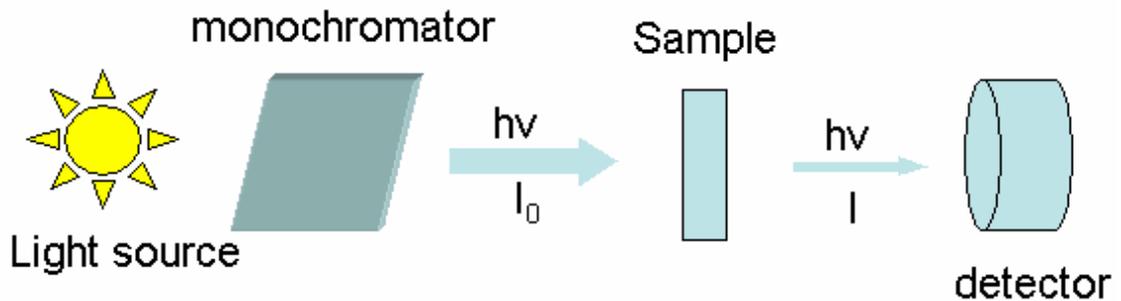


圖 3-4 UV/Visible Spectroscopy 吸收光譜儀工作原理[35]

(6) Atomic Force Microscope (AFM) 原子力顯微鏡：

本實驗原子力顯微鏡(AFM)購於 DI instrument 如圖 3-5，屬於掃瞄探針顯微技術的一種，此類型顯微技術是利用特製的微小探針，來偵測探針與樣品表面之間的某種交互作用，如穿隧電流、原子力、磁力、近場電磁波來進行表面的偵測。AFM 微小探針是由針尖附在懸樑臂前端所組成，當針尖與樣品表面原子接近到可以感應其作用力時，懸臂本身因為抵抗其作用力而產生形變可以反映出作用力大小，藉著調整探針針尖與樣品垂直距離，同時在掃瞄過程中維持固定的原子間作用力，利用電腦記錄表面上每一點針尖的微調距離，即可得到整體之表面形貌。

(7) 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

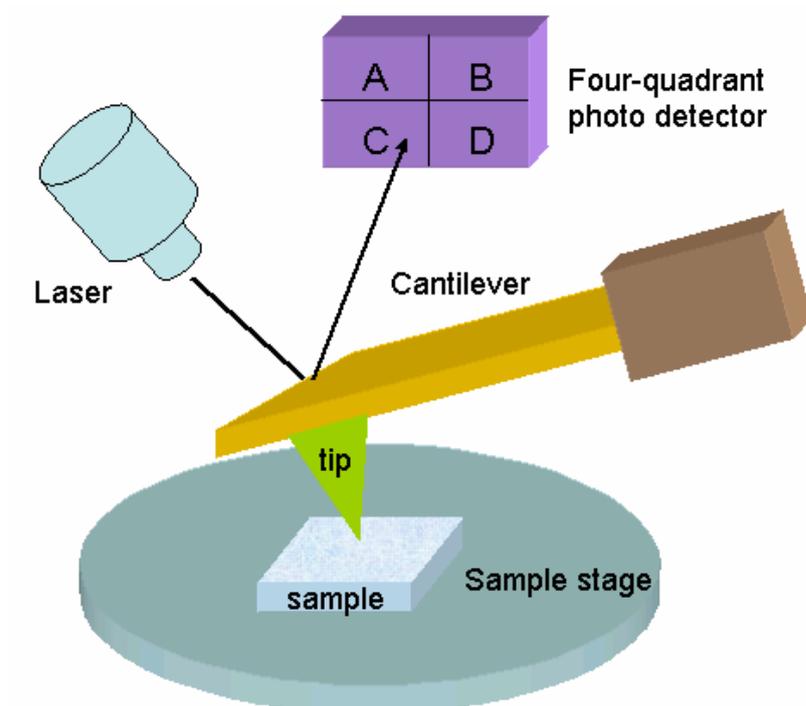


圖 3-5 Atomic Force Microscope(AFM) 原子力顯微鏡儀器架構圖[36]

(8)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(由 Hamamatsu,Inc.購得)，校準方法是以 IEC-69094-1 光譜為基準，仿照 Ref.[37]文獻中方式校準量測光強度為 $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ，並且固定待測元件與光源間距離。

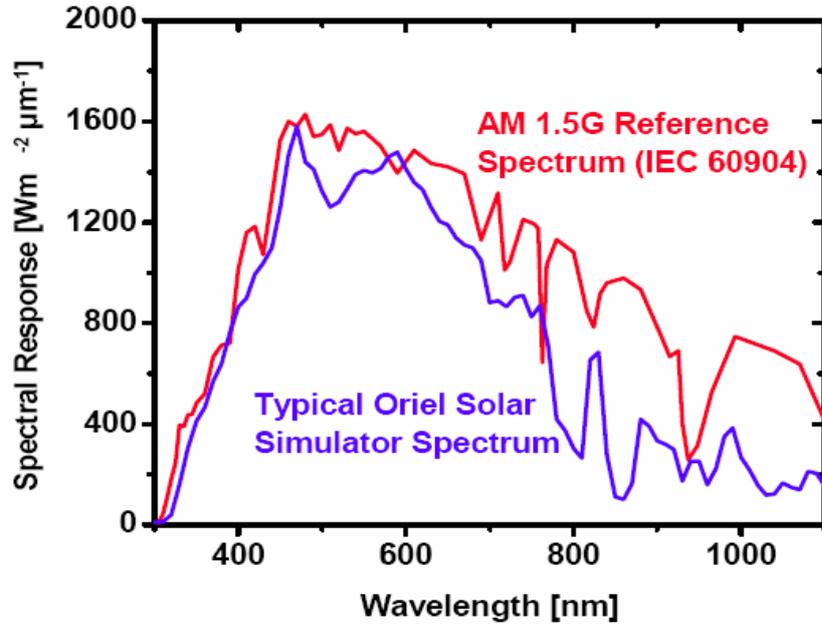
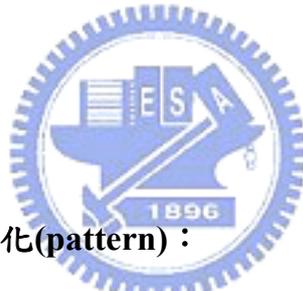


圖 3-6 AM 1.5G(IEC 60904)參考光譜與 Oriel 太陽光模擬器光譜圖[38]

3.3 元件製作流程



3.3-1 ITO 玻璃基板的圖樣化(pattern)：

首先用玻璃清潔劑(Detergent)與丙酮清洗 ITO 玻璃基板，之後先將清洗過的玻璃基板置入充滿 DI water 的燒杯中進行超音波震盪，最後再將 ITO 玻璃表面稍微吹乾並放置在加熱板上烤乾。將烤乾的 ITO 玻璃放置室溫冷卻後，利用旋轉塗佈方式將正型光阻均勻塗佈在基板表面，接著置於加熱板上，以 90 °C 烘烤 40~50 秒，使光阻硬化附著於基板表面上。接著進行曝光，將所需圖樣之光罩與 ITO 玻璃準確地對位，利用紫外曝光機進行曝光，曝光完成後之 ITO 玻璃放入顯影液中進行顯影，將經曝光區域的光阻藉由顯影液去除，完成後即可用 DI water 沖洗乾淨並利用鹽酸(HCl)進行蝕刻，將不需要的 ITO 區域利用 HCl 蝕刻掉，最後在把蝕刻完成定義圖樣的 ITO 玻璃用丙酮將表面之光阻去除即可，本實驗所使用 ITO 玻璃圖樣化的步驟如圖 3-7 所示。

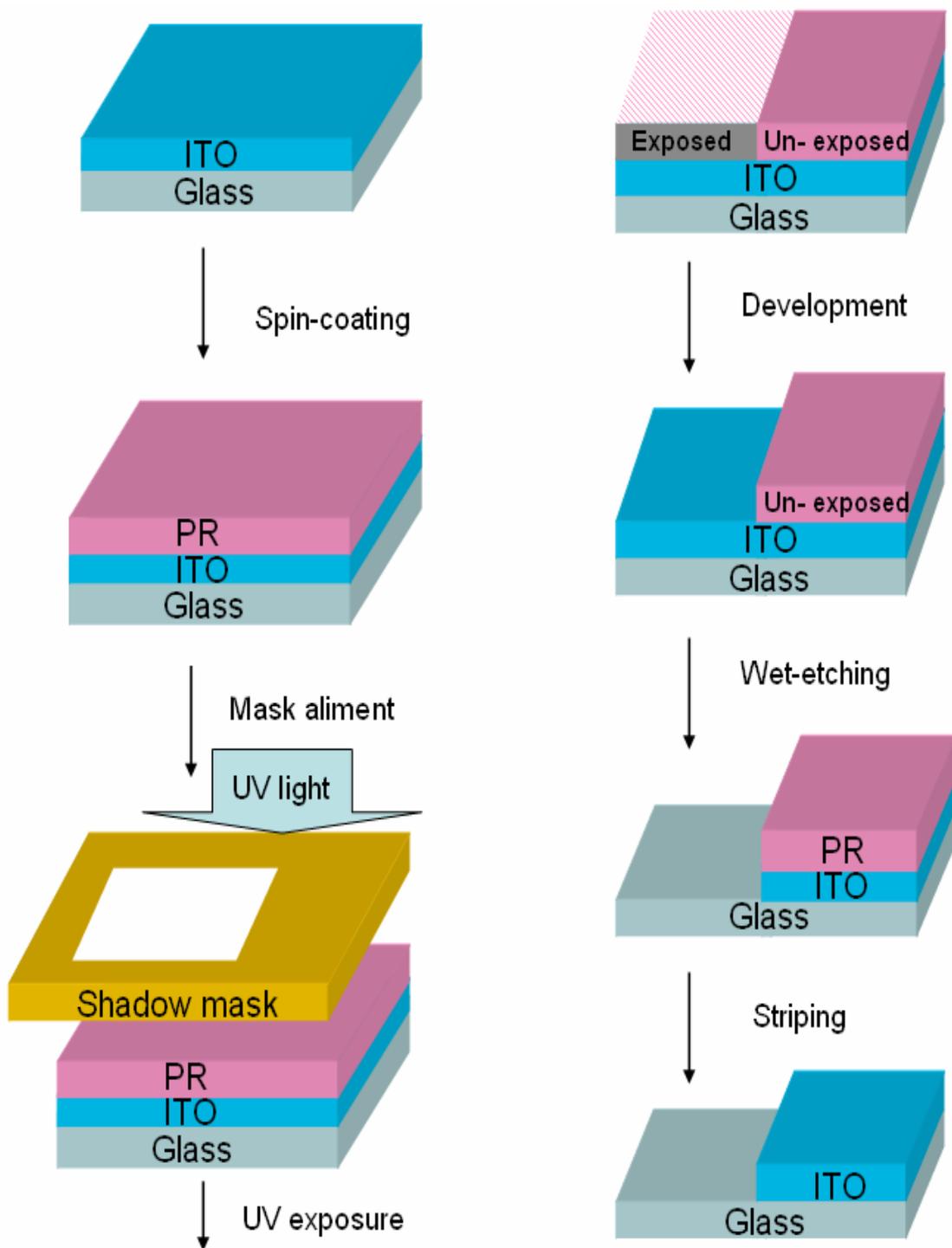


圖 3-7 ITO 玻璃基板圖樣化(pattern)的六大步驟：旋轉塗佈光阻、光罩對位、曝光、顯影、蝕刻、去光阻。

3.3-2 ITO 基板清洗及旋轉塗佈 PEDOT : PSS :

為了避免 ITO 基板上有灰塵，首先利用氮氣槍將 ITO 基板上的可見灰塵去除，接著使用玻璃清潔劑(Detergent)去除玻璃表面殘存的油脂，以 DI water 沖洗乾淨，接著再放入充滿丙酮的燒杯進行超音波震盪，隨後再以異丙醇及 DI water 進行震盪，最後再將 ITO 玻璃表面用氮氣槍吹乾並置入烘箱去除基板表面殘留的水分。接著在旋轉塗佈 PEDOT : PSS 前，先將清洗後的 ITO 基板置於 UV-Ozone 臭氧產生機中進行表面處理 15 分鐘，這個步驟可以清除殘存於基板表面的有機污染物、提高 ITO 功函數以降低有機主動層材料 HOMO 與陽極間能障差，此外，增加了 ITO 表面的親水性以利於 PEDOT:PSS 附著[39]。表面處理後，導電高分子 PEDOT:PSS 以轉速 4000 rpm 旋轉塗佈後，置於 120 °C 的 Hot Plate 進行一小時烘烤成膜。

3.3-3 旋轉塗佈高分子主動層：

(1) P3HT : PCBM

將 P3HT 及 PCBM 以 1:1 的重量比置入手套箱中，接著以濃度為 1.3 wt% 溶於 DCB 中，並利用加熱攪拌器以 40 °C 攪拌 48 小時以上。在有機材料完全溶解之後，利用旋轉塗佈(spin-coating)的方式將主動層混合材料旋轉塗佈於 PEDOT : PSS 表面後置於塑膠培養皿中以降低溶劑揮發速率。最後在進行下個步驟前，基板於 hot plate 以上 110 °C 熱退火處理 15 分鐘。

(2) MEH-PPV : PCBM

將 MEH-PPV 及 PCBM 以 1 : 4 的重量比置入手套箱中，接著以濃度為 0.6 wt% 溶於 DCB 中[40]，並利用加熱攪拌器以 40 °C 攪拌 48 小時以上。在有機材料完全溶解之後，利用旋轉塗佈(spin-coating)的方式將主動層混合材料旋轉塗佈於 PEDOT : PSS 表面。最後在進行下個步驟前，基板於 hot plate 上以 70 °C 熱退火處理 30 分鐘。



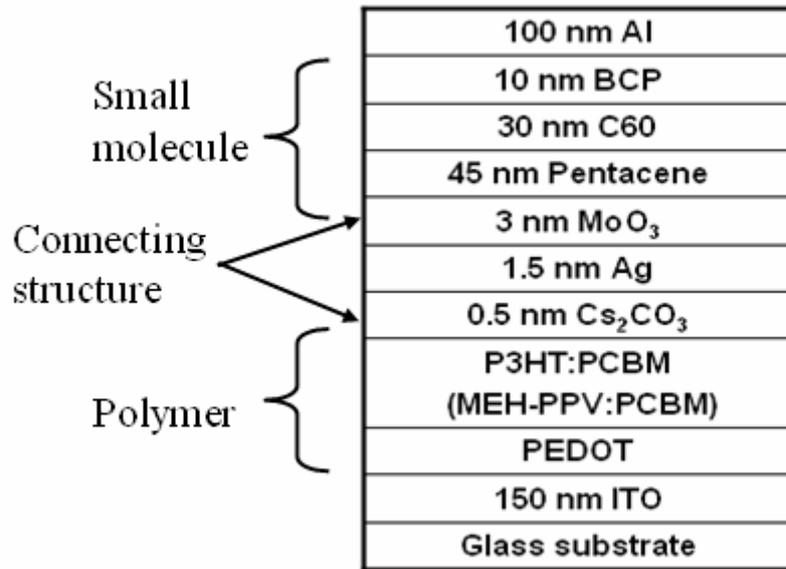
3.3-4 熱蒸鍍中間電極與小分子層

熱處理後的基板穩固地放在特定圖樣的shadow mask，接著移至熱蒸鍍機的真空腔體內，利用冷凍幫浦將真空度抽至 3×10^{-6} torr以下即可開始蒸鍍介面層及中間電極，利用熱蒸鍍(thermal evaporation)的方式，在聚合物主動層上沈積一層 Cs_2CO_3 (約 0.5 nm)為介面層， Cs_2CO_3 是很好的電子注入材料，能幫助聚合物層電子注入到中間電極，再蒸鍍約 1.5 nm的銀為中間電極，使得上下兩層元件所產生的電子與電洞能在此層再結合，接著再蒸鍍 3 nm的 MoO_3 作為與小分子層的介面層， MoO_3 是很好的電洞注入材料，可幫助小分子主動層的電洞注入。而小分子主動層的材料包含以Pentacene(約 45 nm)作為p-型donor材料[41]，以 C_{60} (約 30 nm)作為n-型acceptor材料[18]，最後在沈積上一層BCP(約 10 nm)作為excitons阻擋層及小分子層的保護層，避免在蒸鍍陰極金屬時對以蒸鍍好的小分子主動層薄膜造成毀損。

3.3-5 熱蒸鍍陰極金屬與元件封裝

最後在經由上述步驟完成後，將元件放入不同於蒸鍍小分子層的shadow mask，如果使用相同的shadow mask將容易導致小分子主動層與陰極金屬產生shadow effect的現象，所完成的元件會有很嚴重的漏電現象。故我們將蒸鍍陰極的shadow mask使用較小於蒸鍍小分子層的shadow mask，如此就可避免元件會有shadow effect的現象。置入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Al。蒸鍍速率維持在 2~3 angstrom per sec，鋁厚度 100 nm，元件主動區域面積為 0.04 cm^2 。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。最後，將有機疊層式太陽能電池元件的結構圖、各層厚度及元件製作過程，由圖 3-8, 3-9 所示：

(a)



(b)

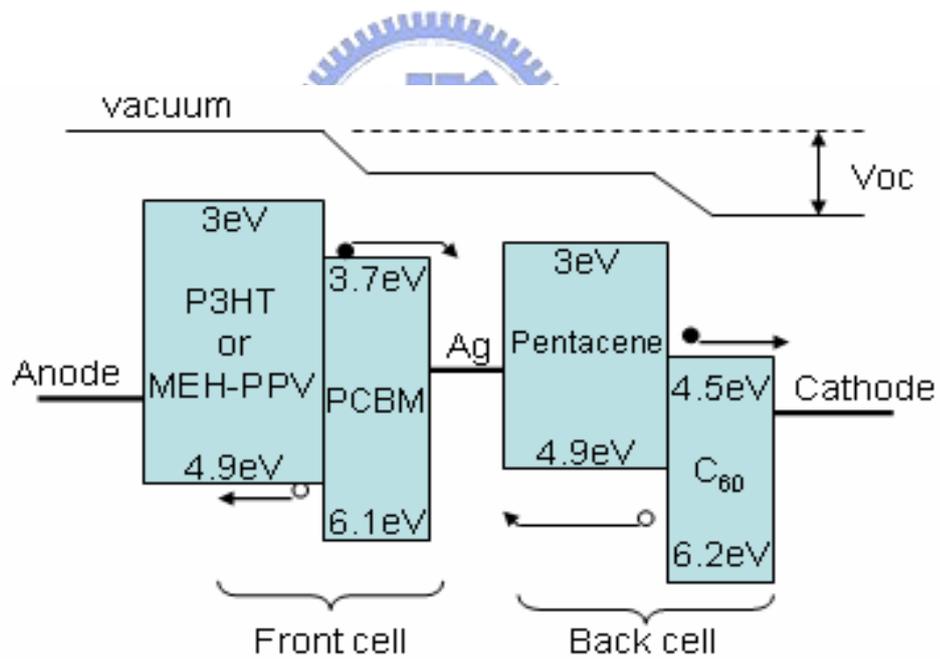


圖 3-8 (a)有機疊層式太陽能電池的元件結構圖及各層厚度 (b)主動層的能階圖[19,40]

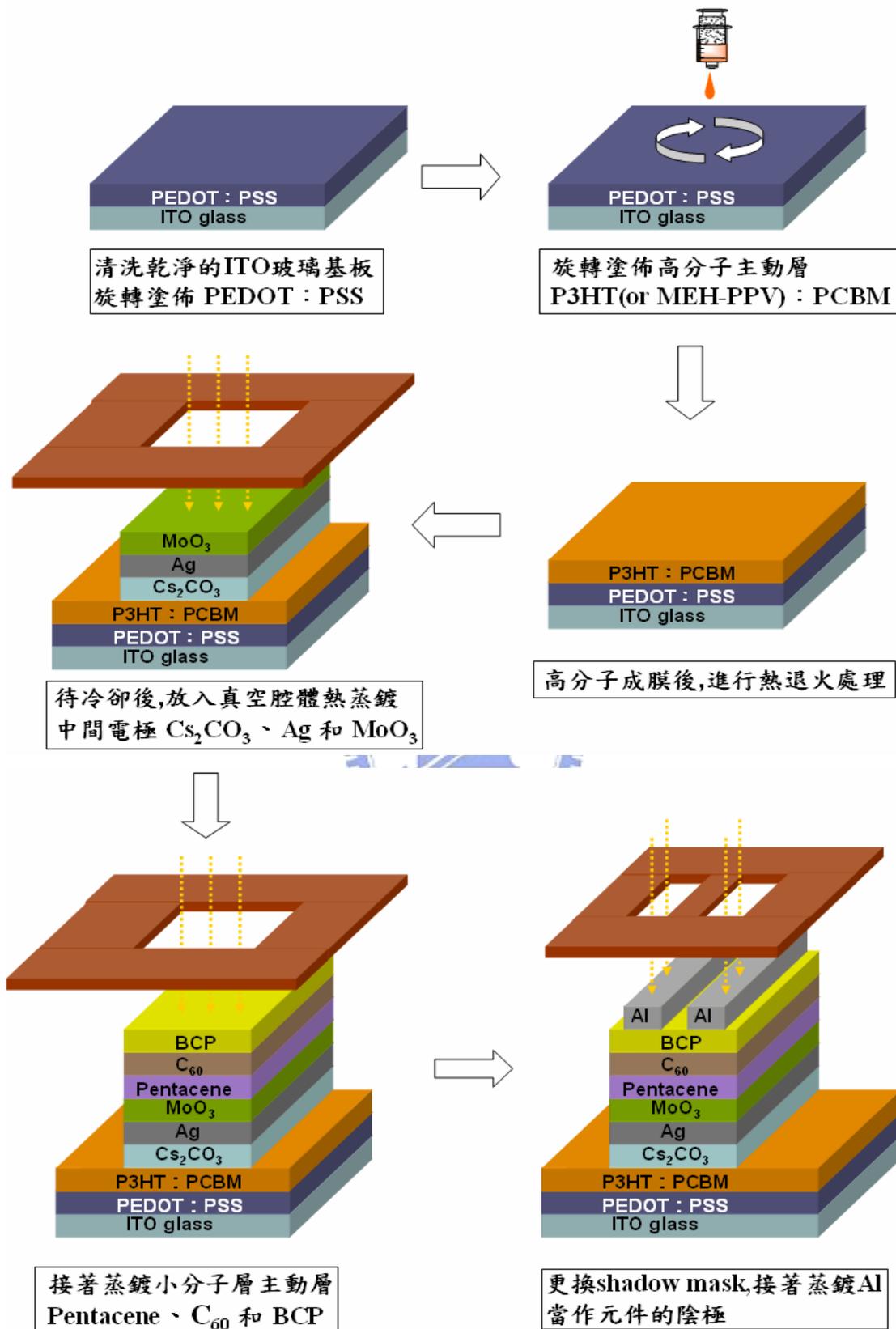


圖 3-9 有機疊層式太陽能電池元件製作步驟。

第四章 實驗結果與討論

4.1 單層元件製作

要製作好的疊層式元件，首先必須先完成單一層元件的製作，由於我們選擇使用混成(hybrid)小分子與高分子元件的方式完成疊層元件，故先完成單一小分子與高分子元件。

4.1-1 小分子元件

在小分子元件方面，我們選用三種不同的p-型小分子donor材料製作小分子元件，分別為Pentacene(45 nm)、Tetracene(80 nm)及CuPc(20 nm)各搭配C₆₀(30 nm)與BCP(10 nm)，圖 4-1 為其各元件在 100 mW/cm²的標準太陽能模擬光(AM 1.5G)照射下的電流-電壓(J-V)特性曲線圖，個別元件的特性參數則列於表 4-1 中，可以發現Pentacene小分子元件具有最大的電流密度及較好的效率，故我們選用此元件作為小分子元件。

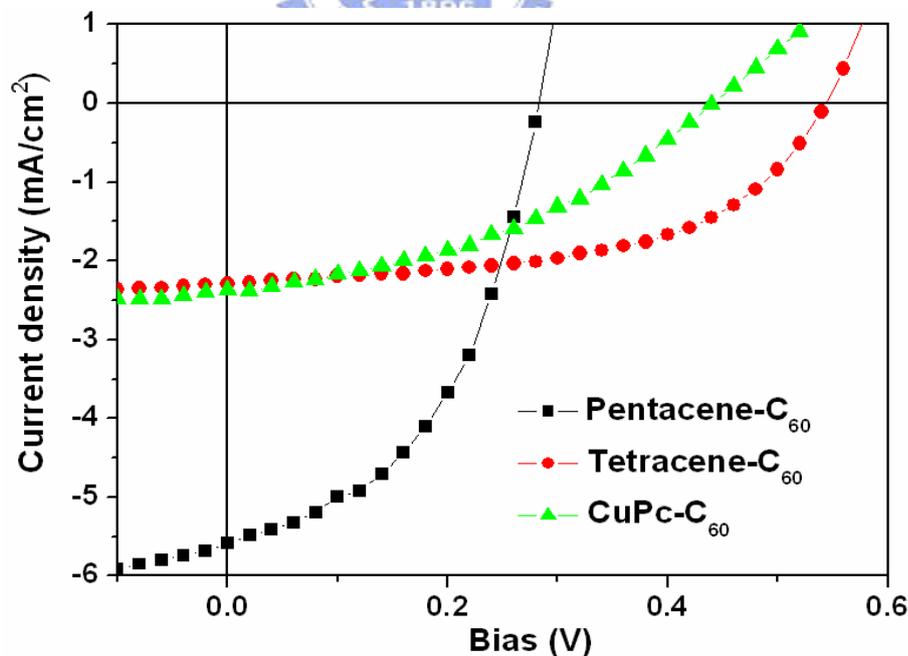


圖 4-1 三種不同小分子元件在標準太陽能模擬光(AM 1.5G)照射下的電流-電壓(J-V)特性曲線圖

表 4-1 分別為 Pentacene、Tetracene 及 CuPc 小分子元件的電性表現

Cell type	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
ITO/PEDOT/Pentacene/C ₆₀ /BCP/Al	0.29	5.59	45	0.74
ITO/PEDOT/Tetracene/C ₆₀ /BCP/Al	0.55	2.29	53	0.67
ITO/PEDOT/CuPc/C ₆₀ /BCP/Al	0.45	2.37	41.2	0.412

4.1-2 高分子元件

在 高分子 元件 方面，我們 使用 目前 在 高分子 有機 太陽能 電池 最常 使用 的 P3HT：PCBM 作為 元件 的主 動 層，另外 我們 也 嘗試 以 MEH-PPV：PCBM 作為 高分子 元件 的主 動 層，雖然 其 效率 較 差，但 因為 其 開 路 電 壓 (Voc) 達 0.85 V 比 P3HT 高 出 許 多，同 時 我們 也 發 覺 MEH-PPV 的 高 分 子 元 件 能 與 小 分 子 元 件 達 成 較 好 的 電 流 匹 配 (在 4.2 節 有 詳 細 說 明)，圖 4-2 為 高 分 子 元 件 ITO/PEDOT：PSS/P3HT(MEH-PPV)：PCBM/Cs₂CO₃/Al 在 100 mW/cm² 的 標 準 太 陽 能 模 擬 光 (AM 1.5G) 照 射 下 的 電 流-電 壓 (J-V) 特 性 曲 線 圖，個 別 元 件 的 特 性 參 數 則 列 於 表 4-2 中

表 4-2 分別為 P3HT：PCBM 及 MEH-PPV：PCBM 高分子元件的電性表現

Cell type	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
P3HT：PCBM	0.59	7.67	56	2.51
MEH-PPV：PCBM	0.85	3.62	41	1.27

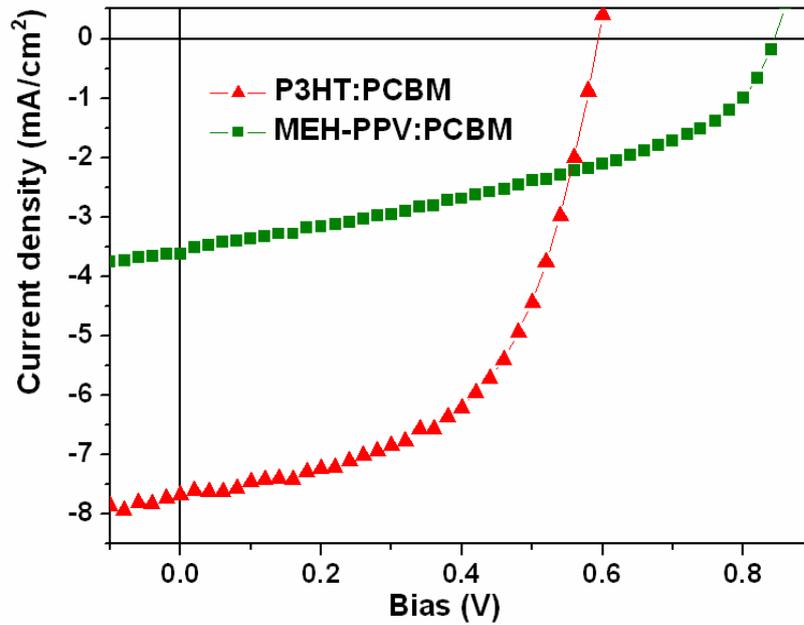


圖 4-2 分別為 P3HT:PCBM 及 MEH-PPV:PCBM 高分子元件在標準太陽能模擬光(AM 1.5G)照射下的電流-電壓(J-V)特性曲線圖

4.2 疊層式元件

對於有機疊層式太陽能電池為言，除了將兩單一元件順利疊接外，還必須考慮到兩單一元件的電流匹配及光學匹配的問題。所謂電流匹配為當上下兩單一元件以串聯的方式疊接後，其電流值會遵循Kirchhoff's Law-在同一迴路的電流必須相同，故上下兩單一元件的電流在元件疊接後，其個別的電流需相同於整體疊層式元件的電流，所以在元件疊接之前，兩單一元件的電流值相同才能得到最好的疊加效果，此外，若當兩單一元件的電流值不一樣時，則疊層式元件的電流也會由兩單一層元件其中較小的電流決定。另外，在光學匹配方面，P3HT:PCBM 或 MEH-PPV:PCBM主要吸收較短波長(約430~600nm)，而Pentacene/C₆₀能吸收較長波長(600~700 nm)的太陽能光，當光通過下層高分子層後，在上層的小分子層能吸收其較少吸收的長波長波段，使得疊層式元件能對於整個太陽能光譜的吸收更寬廣，達到疊層式元件所需的光學匹配。底下將分為P3HT:PCBM與MEH-PPV:PCBM的疊層式元件兩部份探討：

4.2-1 P3HT : PCBM

我們首先討論疊層式元件光吸收的匹配。由圖 4-3 可以觀察到 P3HT : PCBM、Pentacene/C₆₀及Tandem cell三種不同元件主動層的吸收光譜，P3HT : PCBM元件主要吸收光能量的峰值界於 430~630 nm波長的光，而Pentacene/C₆₀對於 600~700 nm和 400~450 nm波長的光吸收度較佳，因此可以剛好彌補了P3HT : PCBM所吸收不足的地方，滿足了一般認為的疊層式元件所需的光學匹配，使得疊層式元件能將下層所無法吸收到太陽光較長波長的部分，藉由疊接後的小分子吸收，將疊層式元件所能吸收的太陽能光譜擴展的更寬廣，同時也增加了在短波長的光譜吸收，使疊層式元件能更有效率的吸收太陽能光譜，而得以提升元件的效率。

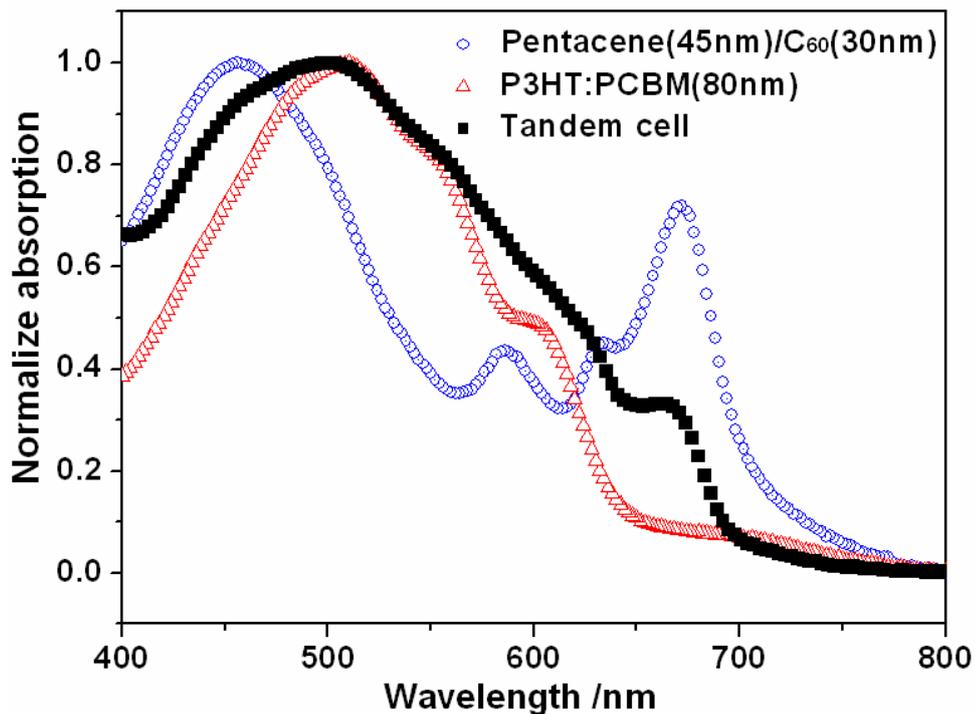


圖 4-3 分別為P3HT : PCBM、Pentacene/C₆₀及Tandem cell元件中主動層的吸收光譜。

在元件特性方面，圖三(a)為三種不同元件(高分子、小分子及疊層式元件)在 100 mW/cm²標準太陽能模擬光(AM 1.5G)照射下的電流-電壓(J-V)特性曲線圖。個別元件之元件特性參數則列於表 4-3 中。我們可以發現單層高分子元件的開路電壓(open circuit voltage)為 0.59 V，而單層小分子元件的開路電壓則為 0.33 V，兩者以Cs₂CO₃/Ag/MoO₃的

結構連結後，疊層式元件增加為 0.77 V，幾乎為兩單層元件開路電壓的疊加，因此可證明兩個單層元件已成功地被串接。然而，元件開路電壓並沒有達到開路電壓完全疊加的原因，推測可能是因為在 高分子與小分子的吸收光譜仍有部份重疊，因而造成上層小分子元件的吸光強度有減弱的情形發生，所以造成 tandem cell 的開路電壓降低。

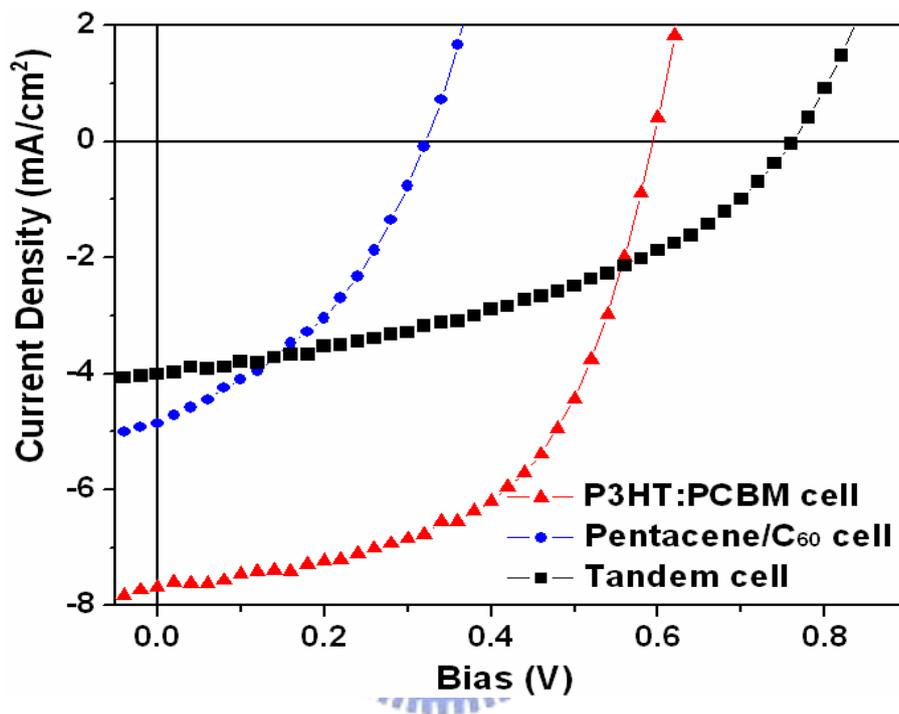


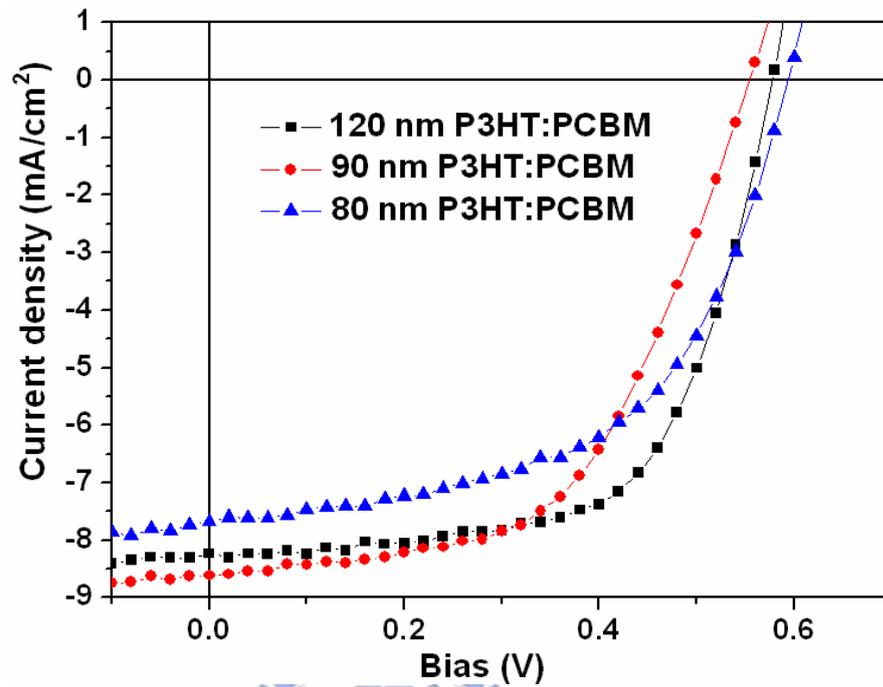
圖 4-4 高分子、小分子及疊層式元件在標準太陽能模擬光(AM 1.5G)照射下的電流-電壓 (J-V)特性曲線圖

表 4-3 分別為高分子(P3HT:PCBM)、小分子和疊層式元件的電性表現

Cell type	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
Polymer cell: ITO/PEDOT/P3HT:PCBM(80nm)/Cs ₂ CO ₃ /Al	0.59	7.67	56	2.51
Small-molecule cell: ITO/MoO ₃ /Pentacene(45nm)/C ₆₀ (30nm)/BCP (10nm)/Al	0.33	4.86	38	0.61
Tandem cell: ITO/PEDOT/P3HT:PCBM(100nm)/Cs ₂ CO ₃ (0.5nm) /Ag(1.5nm)/MoO ₃ (3nm)/Pentacene(45nm)/ C ₆₀ (30nm)/BCP(10nm)/Al(100nm)	0.77	4.01	40	1.24

此外，另一個開路電壓偏小的原因，可能是緣於元件中堆積的過剩電荷。圖 4-5(b) 為不同 P3HT : PCBM 厚度(80 nm、90 nm 及 120 nm)所製成的疊層式電池特性，可以觀察到最薄的 80 nm polymer 主動層，具有最大的短路電流和開路電壓。而由先前的討論得知，要能使兩單層元件的開路電壓能有效地疊加，必須考慮到兩元件的電流匹配問題，這是因為當兩元件要串接為串聯電路時，其電流必須遵守克希荷夫定律(Kirchhoff's law)，在串聯迴路中的各單層元件的電流需同。由於高分子元件的短路電流比小分子元件的短路電流大，高分子元件過剩的電子，無法與小分子層產生的電洞結合，所以這些電荷將會抵銷高分子層的 built-in voltage(內建電壓)，直到上下層的電流相同為止。故我們將藉由調整降低高分子層的短路電流來使得疊層式元件能達到更好的電流匹配，由圖 4-5(a)可得知當高分子層的厚度變小(80 nm)，使高分子層的電流變小，因此 tandem cell 的兩單層元件能達成較佳的電流匹配，使得疊層式太陽能電池的開路電壓能達成兩單層電池的疊加，

(a)



(b)

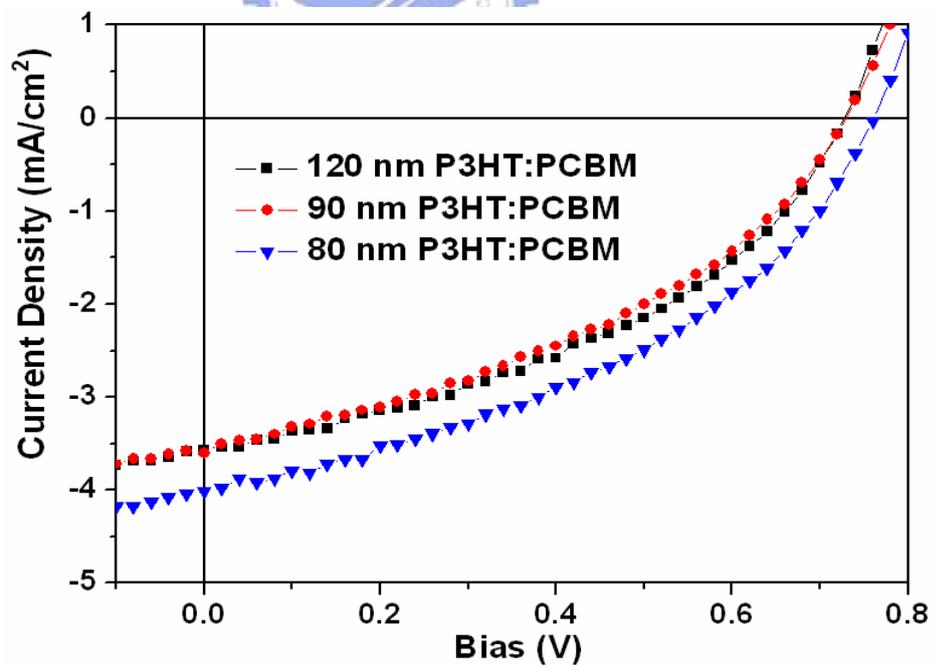


圖 4-5 (a) P3HT : PCBM 元件不同主動層厚度的高分子元件在標準太陽能模擬光(AM 1.5G)照射下的電流-電壓(J-V)特性曲線圖(b) P3HT : PCBM元件不同主動層厚度的疊層式元件J-V特性曲線圖

4.2-2 MEH-PPV : PCBM :

在前一部分，我們已成功地疊接兩單一高分子及小分子元件，但由於小分子層的電流較小於高分子層的電流，使得疊層式元件並不能達到較佳的電流匹配，而影響疊層式元件的整體效能。因此，我們使用 MEH-PPV:PCBM 當作疊層式元件的高分子層來取代 P3HT:PCBM，由圖 4-6(a)可觀察到 MEH-PPV:PCBM 元件的短路電流較 P3HT:PCBM 小，在疊接小分子層時能達到較佳的電流匹配，並且具有較大的開路電壓，能增加疊層式元件的總體開路電壓，進而達到增加整體的元件效率，同時由圖 4-6(b)也發現 MEH-PPV:PCBM 高分子薄膜的穿透度與 P3HT:PCBM 高分子薄膜的穿透度，在 450nm~650nm 的波長範圍時，MEH-PPV:PCBM 薄膜的穿透度比 P3HT:PCBM 薄膜高上許多，能幫助更多的光透過高分子層讓小分子層吸收。

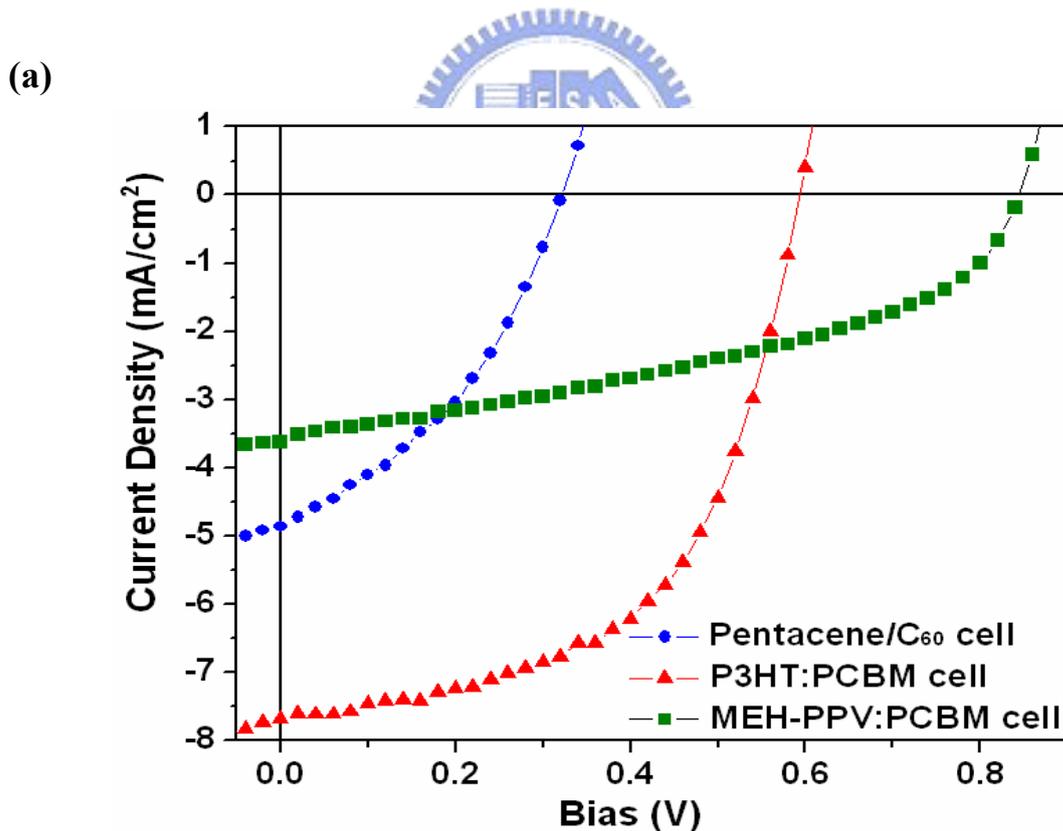


圖 4-6 (a)兩種不同高分子元件與小分子元件的 J-V 特性曲線圖

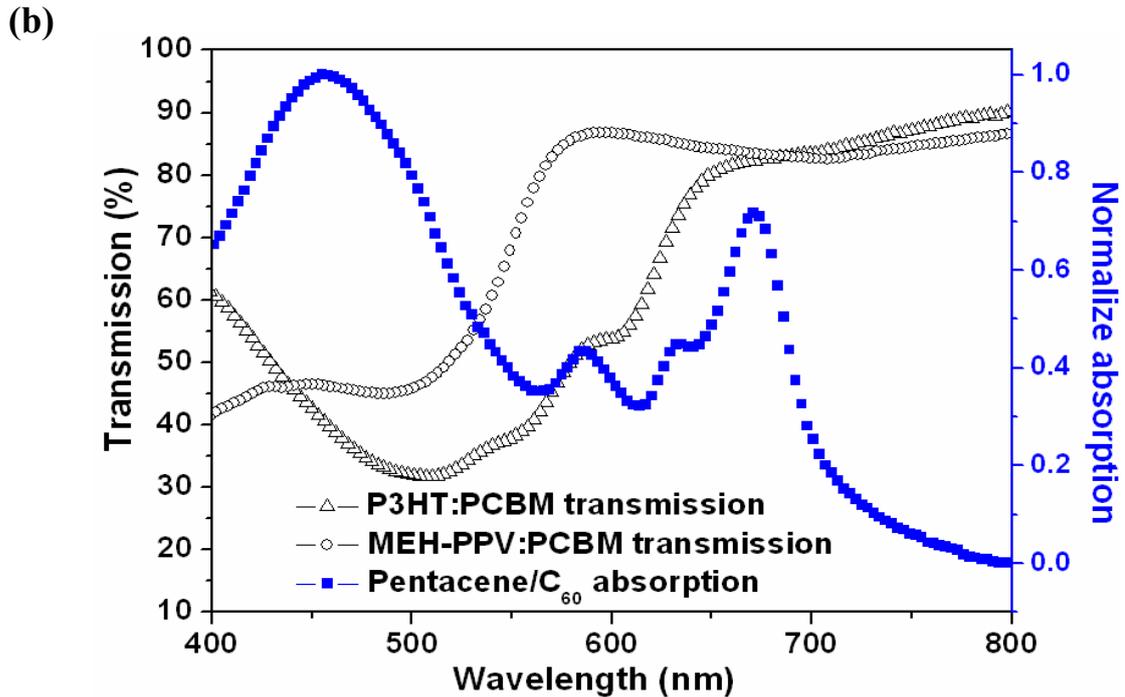


圖 4-6 (b)兩種不同高分子層的穿透度與小分子層的吸收光譜

在元件特性上面，圖 4-7(a)為三種不同元件(高分子、小分子及疊層式元件)在 100 mW/cm^2 標準太陽能模擬光(AM 1.5G)照射下的電流-電壓(J-V)特性曲線圖。個別元件之元件特性參數則列於表 4-4 中。我們可以發現單層高分子元件(MEH-PPV:PCBM)的開路電壓為 0.85 V ，而單層小分子元件的開路電壓則為 0.33 V ，兩者以 $\text{Cs}_2\text{CO}_3/\text{Ag}/\text{MoO}_3$ 的結構連結後，疊層式元件增加為 1.21 V ，為兩單層元件開路電壓的疊加，並且較兩單層元件疊加的開路電壓多了 0.03 V ，可能是因為直接疊接兩單層元件而降低了整體的內建電壓(built-in voltage)。另外，由圖 4-7(b)可以觀察到MEH-PPV:PCBM、Pentacene/ C_{60} 及 Tandem cell三種不同元件主動層的吸收光譜。發現MEH-PPV:PCBM高分子層與P3HT:PCBM相似，主要是吸收短波段波長的光($400\sim 550 \text{ nm}$)，而Pentacene/ C_{60} 剛好可以補足太陽光較長波長的吸收，藉由疊接高分子與小分子元件來增加元件對太陽能光譜的吸收，使得疊層式元件所能吸收的太陽能光譜擴展的更寬廣，藉以提升元件的效率。

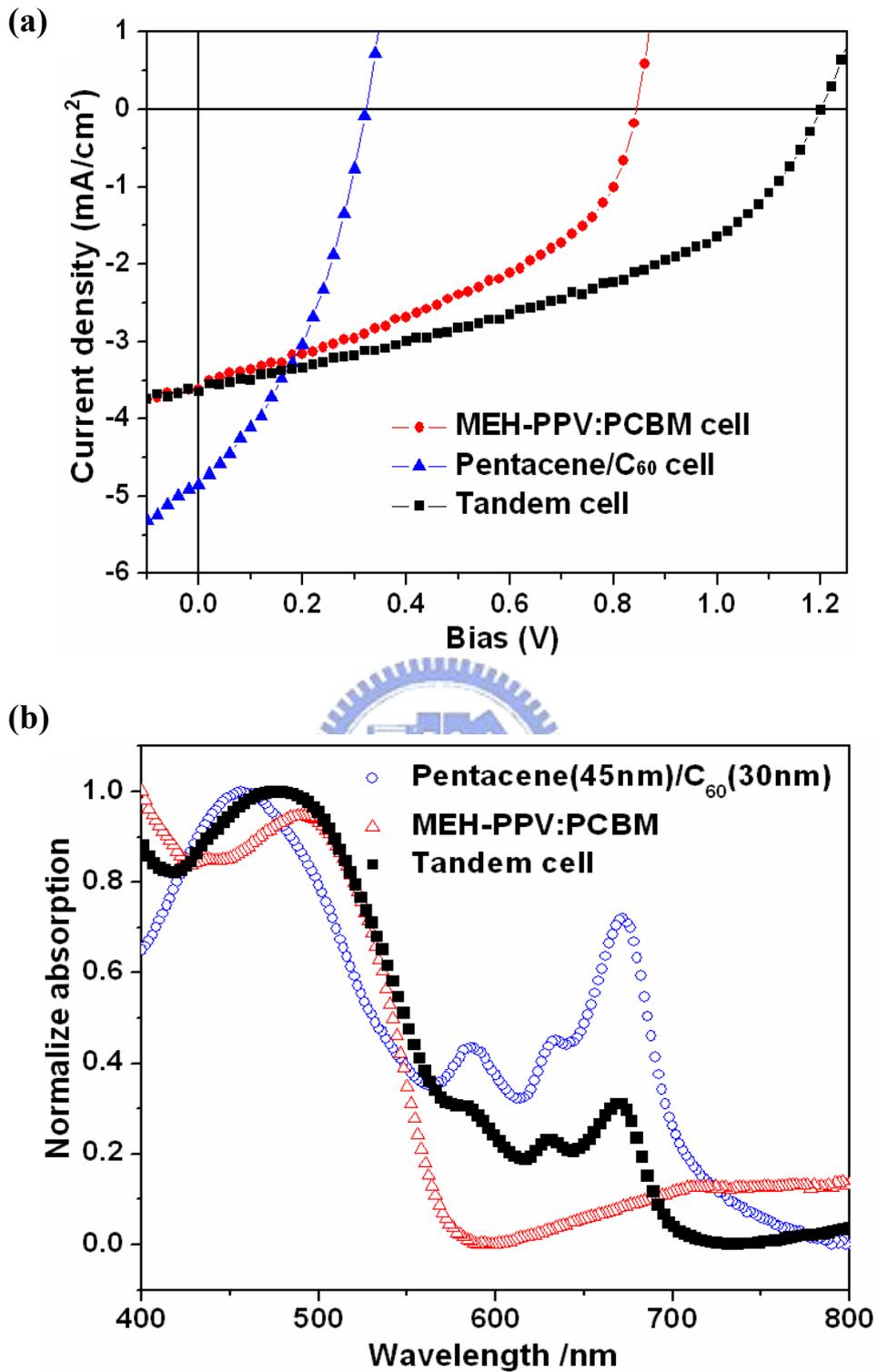


圖 4-7 (a)高分子、小分子及疊層式元件在標準太陽能模擬光(AM 1.5G)照射下的電流-電壓(J-V)特性曲線圖 (b)分別為MEH-PPV:PCBM、Pentacene/C₆₀及Tandem cell元件中主動層的吸收光譜。

表 4-4 分別為高分子(MEH-PPV : PCBM)、小分子和疊層式元件的電性表現

Cell type	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
Polymer cell: ITO/PEDOT/MEH-PPV:PCBM/Cs ₂ CO ₃ /Al	0.85	3.62	41	1.27
Small-molecule cell: ITO/MoO ₃ /Pentacene(45nm)/C ₆₀ (30nm)/BCP (10nm)/Al	0.33	4.86	38	0.61
Tandem cell: ITO/PEDOT/MEH-PPV:PCBM(100nm)/Cs ₂ CO ₃ (0.5nm)/Ag(1.5nm)/MoO ₃ (3nm)/Pentacene(45nm)/ C ₆₀ (30nm)/BCP(10nm)/Al(100nm)	1.21	3.65	41	1.81



4.3 中間電極銀的厚度對 tandem cell 的影響

在前一小節，我們成功地疊接兩單一高分子與小分子元件，並且也發現到電流匹配對於疊層式元件有很大的影響，在這一小節我們討論不同的中間電極銀的厚度是否會對整體疊層式元件有影響。由圖 4-8 可以發現當我們把銀的厚度從 45 Å 逐漸降低到 7 Å，疊層式元件的短路電流(J_{sc})從 2.79 mA 逐漸增加到 3.68 mA，並且開路電壓(V_{oc})從 1.15 V 逐漸增加到 1.21 V，而整體的元件效率也從 1.4% 逐漸增加到 1.8%，但是當銀厚度降為 0 Å 時，我們發現 V_{oc} 從 1.21 V 下降至 0.65 V 並且 J_{sc} 從 3.68 mA 下降至 3.03 mA，推測是因為當上下兩層元件沒有中間電極連接，下層所產生的電子與上層所產生的電洞在中間電極沒有銀提供電子電洞再結合的區域(charge recombination zone)，因此導致上下兩層元件不能有效的連結，使得疊層式元件的 V_{oc} 只有 0.65 V，並非上下單層元件 V_{oc} 的疊加。

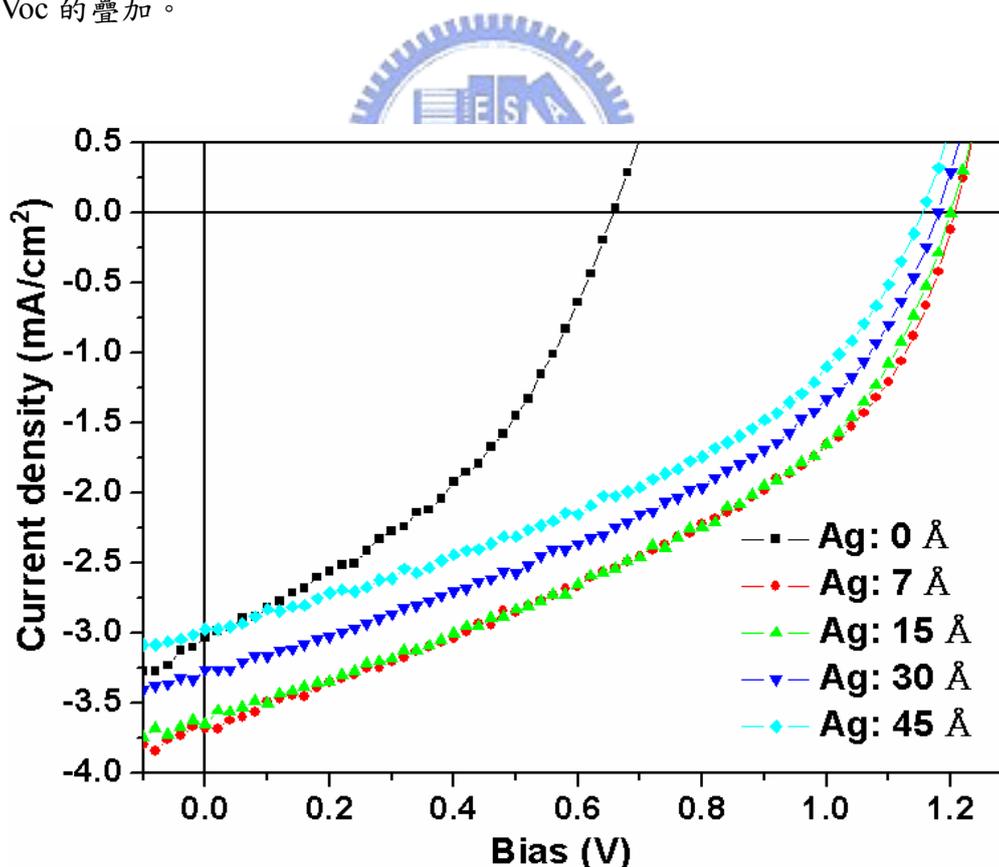


圖 4-8 及疊層式元件在不同中間電極銀的厚度(0, 7, 15, 30, 45 Å)在標準太陽能模擬光 (AM 1.5G)照射下的電流-電壓(J-V)特性曲線圖

並且經由量測串聯電阻(R_s)與不同銀厚度的疊層式元件的關係可以發現，整體的串聯電阻均會隨著銀的厚度降低而降低(表 4-5)，尤其是銀厚度為 7 Å 時可使電阻降至最低，進而增加短路電流提升元件效率。另外，經由量測並聯電阻(R_p)與不同銀厚度的疊層式元件的關係可以發現，整體的並聯電阻會隨著銀的厚度降低而增加，尤其是銀厚度為 7 Å 時可使電阻增到最大，進而增加開路電壓提升元件效率，因此推測當我們降低中間電極銀厚度時對於疊層式元件的電荷傳輸有所改善，導致串聯電阻下降與並聯電阻增加的原因之一。

表 4-5 分別為疊層式元件在不同中間電極銀厚度(0, 7, 15, 30, 45 Å)的電性表現

Ag thickness	Voc (v)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	R _s (Ω cm ²)	R _p (Ω cm ²)
Ag: 45 Å	1.15	2.79	41	1.4	8.51	18242
Ag: 30 Å	1.17	3.26	41	1.57	7.01	18705
Ag: 15 Å	1.21	3.65	41	1.81	6.57	20115
Ag: 7 Å	1.21	3.68	40	1.8	5.51	20230

此外，另一個改變中間電極銀厚度而增加短路電流與開路電壓的原因為當我們增加銀的厚度時，由於厚度越厚的銀對於光阻擋的程度會越大，使得上層元件能獲得的照光強度隨之降低，由圖 4-10 我們可以觀察到當中間電極銀從 45 Å 降低至 7 Å 時，其元件對於光在可見光波長範圍(400~800 nm)的穿透度從平均 57% 增加至 91%，因此可以發現越薄的銀的元件具有越高的穿透度，能使上層元件獲得更大的照光強度，因而增加上層元件的效能，進而增加整體疊層式元件的效率。並且，我們由 AFM 圖(圖 4-9)可以發現當銀只有 7 Å 時，其在高分子主動層 MEH-PPV:PCBM 與非常薄的介面層 Cs₂CO₃(5 Å) 上沈積時，銀只會形成多個群聚塊(clusters)，並且群聚塊之間都隔著一些間距，因此對於光的穿透度相當的高，相同的情形在銀 45 Å 時，群聚塊之間非常的密集，已經幾乎快在高分子表面上形成薄膜，並且也因為銀的厚度較厚，群聚塊的厚度也隨之增加，因此對於光的穿透度較低。

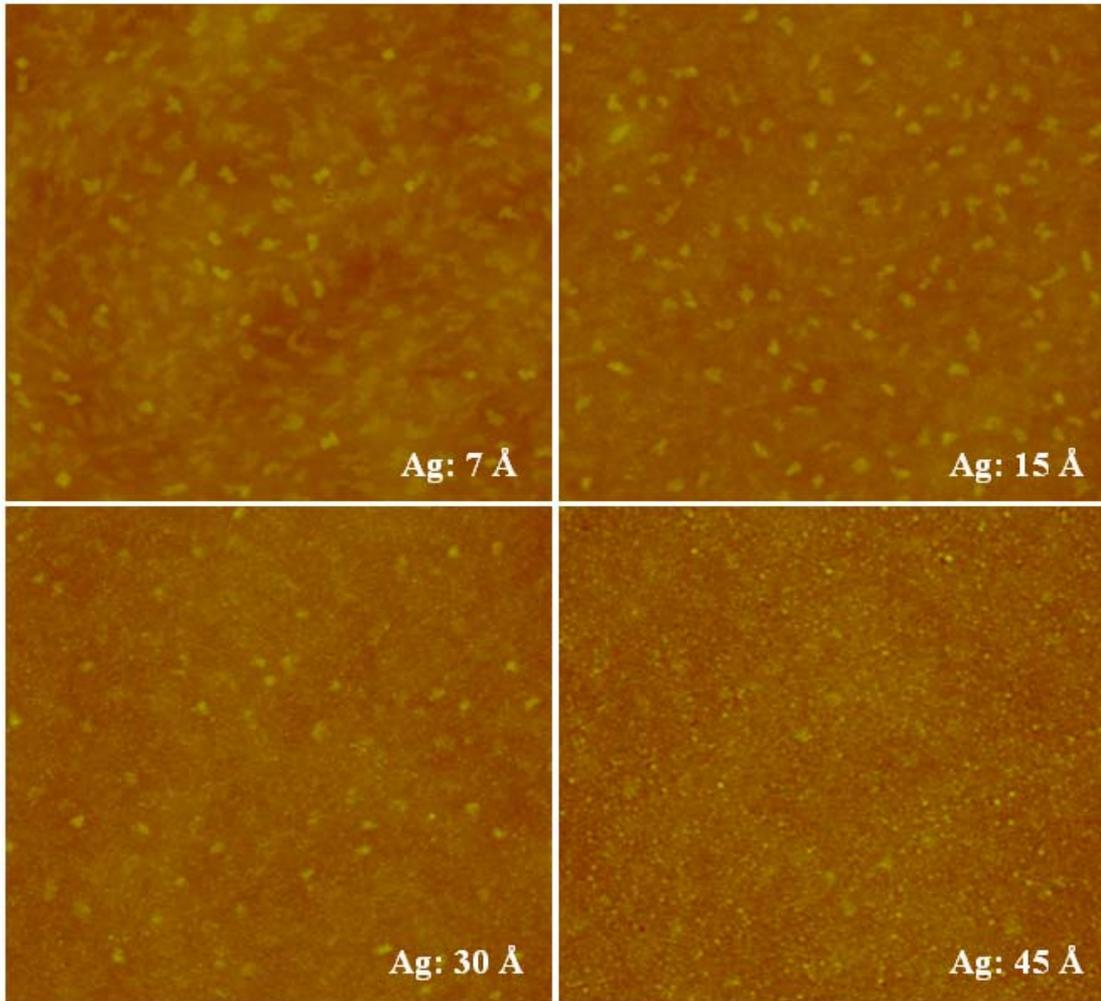


圖 4-9 在聚合物主動層MEH-PPV:PCBM與界面層 $\text{Cs}_2\text{CO}_3(5 \text{ \AA})$ 上沉積不同厚度的銀的AFM圖($3 \times 3 \text{ \mu m}$)

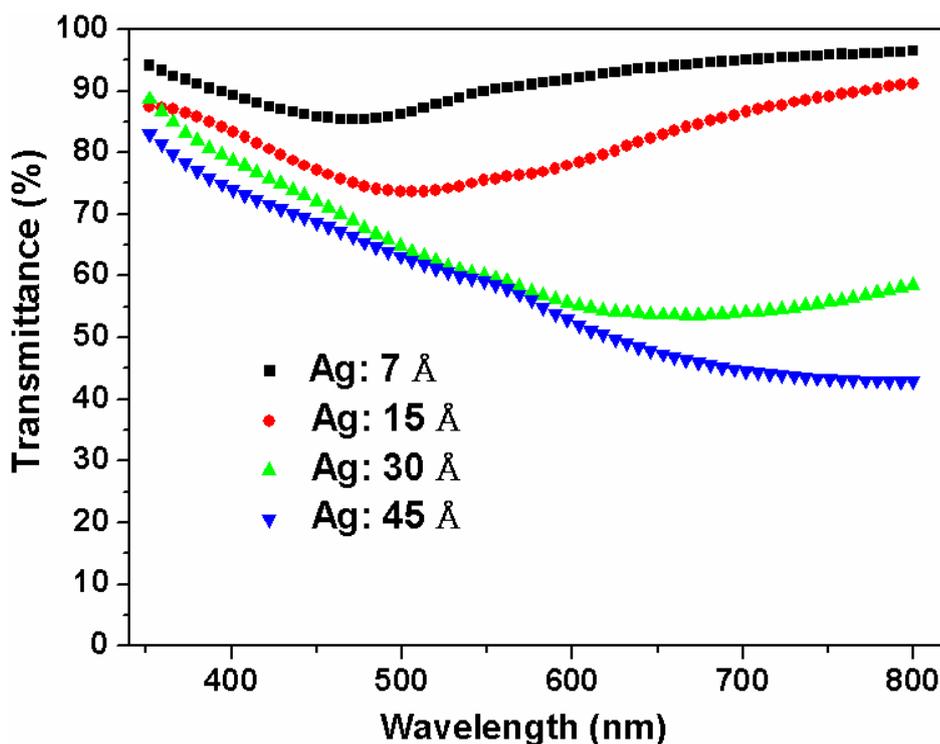


圖 4-10 不同中間電極銀厚度在可見光範圍下的穿透度與波長關係圖

由上述的討論可以得知，越薄的中間電極銀具有越高的穿透度，能使上層元件可以吸收更多透過高分子層與中間電極後的太陽光，以增加小分子元件的效能，進而增加整體疊層式元件的效率。因此，我們藉由量測不同中間電極銀厚度的疊層式元件的IPCE(圖 4-11)來觀察是否因為較薄的銀具有較高的穿透度，使得小分子層因獲得較大的光強而增加小分子層的效能，使疊層式元件的整體效能更好。首先，由 4.2 節的討論可以得知高分子主動層MEH-PPV:PCBM 的吸收光譜主要在 550 nm 以下的短波長波段(圖 4-7)，而小分子主動層Pentacene/C₆₀在 550 nm 以上的長波長波段有不錯的吸收能力，且由圖 4-11 可以觀察到單一小分子元件在可見光較長波段(550~680 nm)，其光子轉換為電子的效率較佳，而我們可以發現當我們降低疊層式元件的中間電極銀厚度時，其在可見光較長波段(550~680 nm)的光子轉換電子效率也隨之增加，證明因越薄的銀具有較高的穿透度，使增加小分子層所能吸收的光強度，而增加疊層式元件在可見光長波段的吸收，因此使疊層式元件的整體表現更好。另外，在銀厚度降至 15 Å 與 7 Å 時，其IPCE幾乎相同，這是因為其銀的穿透度已都超過 80%，小分子層所能產生的效能已足於匹配高分子層，

故可以從不論是電性上的表現或是IPCE的表現都可以觀察到整體疊層式元件已達到最佳的效果。

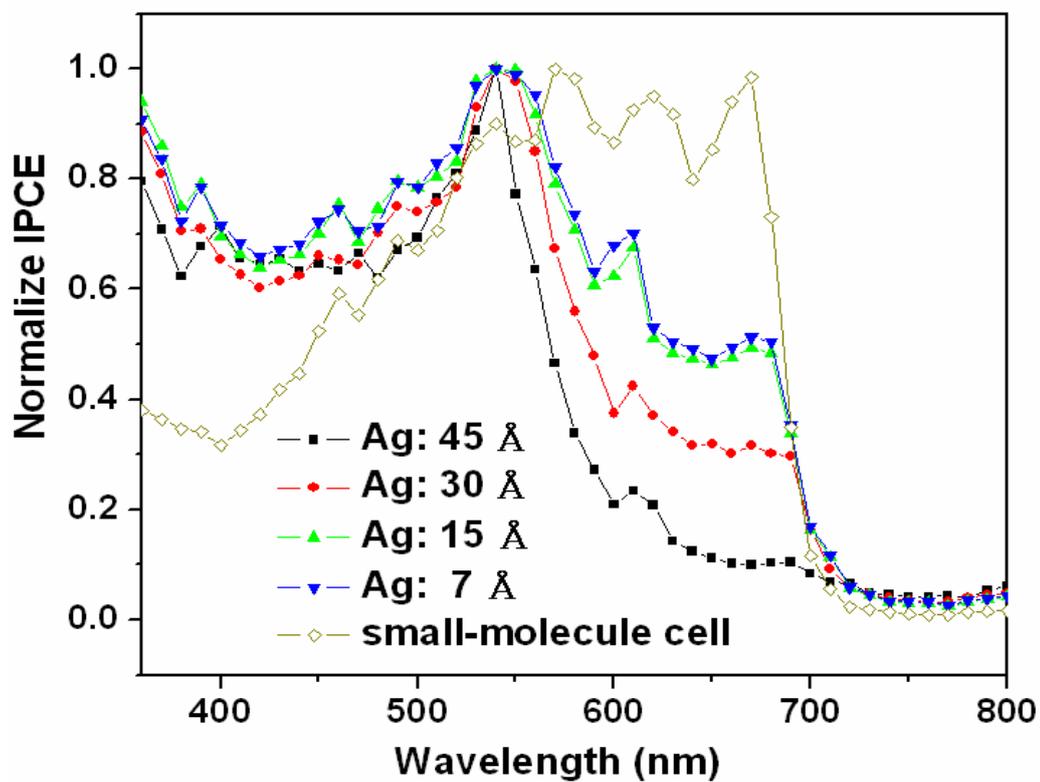


圖 4-11 不同中間電極銀厚度的疊層式元件(圖形實心部分)與單一小分子元件(圖形空心部份)的光子轉換電子效率(IPCE)與波長關係圖。

4.4 不同的連接結構對 tandem cell 的影響

本實驗我們利用 $\text{Cs}_2\text{CO}_3/\text{Ag}/\text{MoO}_3$ 作為連接高分子層與小分子層的連接結構 (connecting structure)，其中為幫助高分子層的電子注入於中間電極，為幫助小分子層的電洞注入於中間電極，Ag則為中間電極使上下兩有機層所產生的電子與電洞在此結合。而本節所要討論的是，如果沒有這些介面層及中間電極，或是如果只有中間電極銀而沒有幫助電子與電洞注入的介面層，上下兩有機層是否也能順利的連接，由圖 4-12 可以發現，疊層式元件只有在 $\text{Cs}_2\text{CO}_3/\text{Ag}/\text{MoO}_3$ 為連接結構其 V_{oc} (1.21 V) 才能達到兩單一元件的疊加，其餘的連接結構如只有中間電極銀、只有介面層或是沒有連接結構的疊層式元件，其 V_{oc} 都不到 0.8 V，比單一高分子元件的 V_{oc} 還小，証明了這些連接結構都無法順利連接上下兩層元件，而這些元件的 V_{oc} 大概介於 0.4~0.7 V 之間， J_{sc} 大概介於 2~3 mA/cm^2 之間，推測是因為疊層元件沒辦法將高分子層順利連接小分子層，使得整體元件的效能只有高分子層的效能，並且因為高分子層所產生的效能還需通過連接層及小分子層，因而使得這些疊層元件的電性表現都較單一高分子元件來的差。

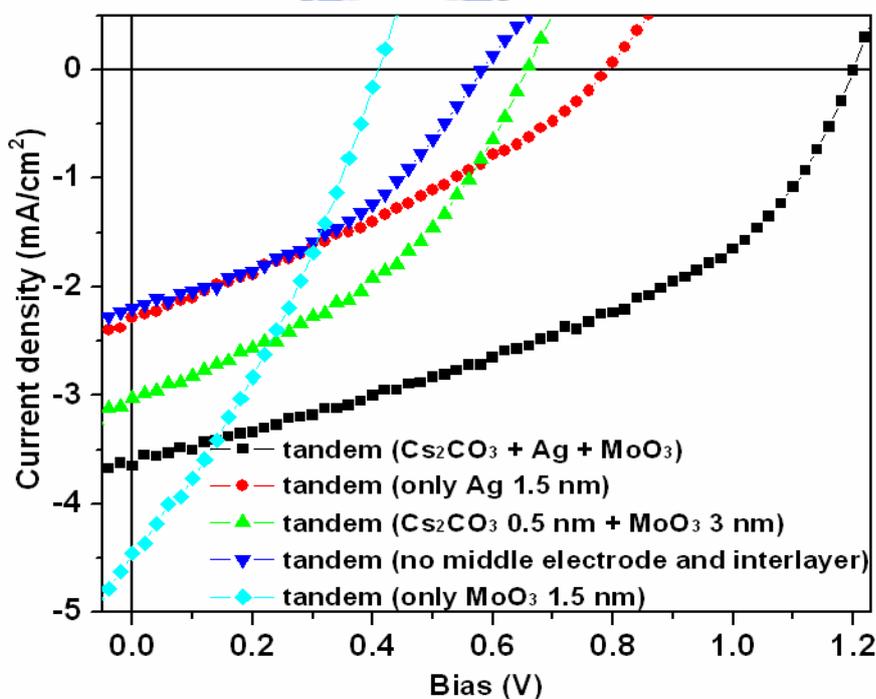


圖 4-12 不同的連接結構的疊層式元件的 J-V 特性曲線圖。

4.5 元件在不同照光強度下的表現

最後，我們探討高分子元件(MEH-PPV:PCBM)、小分子元件及疊層式元件在不同照光強度下，對於元件的整體效率及電性上的表現有何影響。首先，在不同照度下三種元件的 V_{oc} 可以達到最大值時的照度均不一樣，由圖 4-13 可以發現，高分子元件 V_{oc} 的最大值介於 1~2.5 sun 之間，在照度大於 2.5 sun 後，其 V_{oc} 值逐漸下降，而小分子元件 V_{oc} 的最大值介於 1.5~4 sun 之間，在照度大於 4 sun 後，其 V_{oc} 值逐漸下降，而疊層式元件的 V_{oc} 則是在 3 sun 達到最大值之後逐漸下降，因此可以發現當高分子層疊接小分子層為疊層元件後，其元件的 V_{oc} 在較強照度下，因為有越多的光能透過下層高分子，上層元件能接收到更強的入射光，使得疊層元件其 V_{oc} 最大值因受到原本高分子元件 1~2.5 sun) 與小分子元件(1.5~4 sun) 的影響，而提升到 3 sun，並且在 3 sun 之後其下降幅度很小(與高分子元件相比)。故可以推得高分子元件在疊層小分子元件後，使整體疊層元件的 V_{oc} 在較高照度下有整體提升的現象。

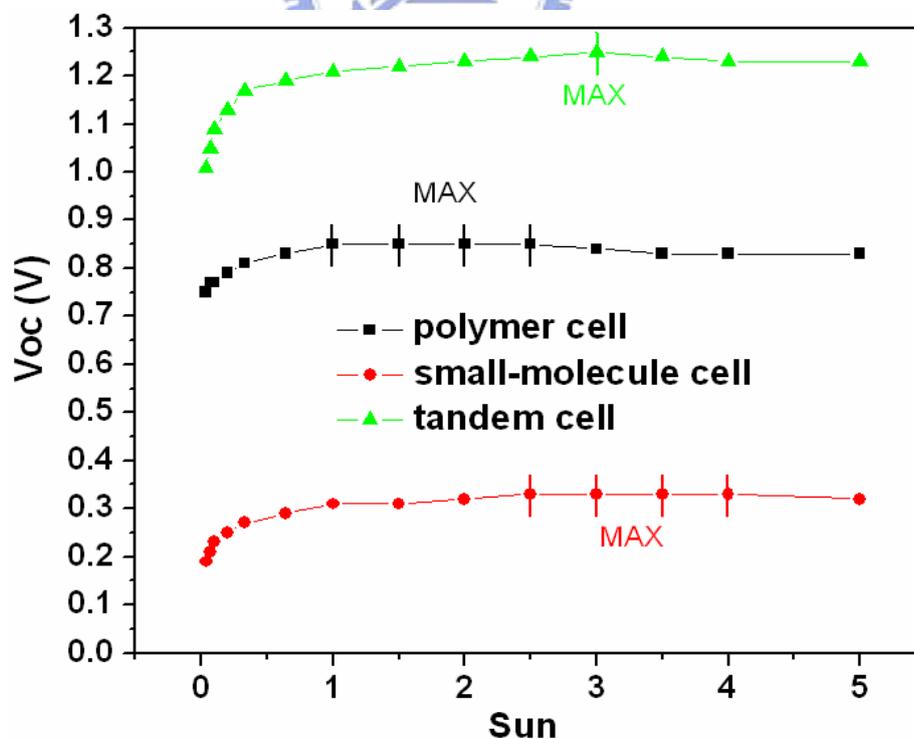


圖 4-13 高分子元件(MEH-PPV:PCBM)、小分子元件及疊層式元件在不同照光強度下的開路電壓與sun值的關係圖 (1 sun = 100 mW/cm²)

另外，不同照度對三種元件的光電轉換效率的影響也不同，由圖 4-14 可以發現高分子元件的效率在 1 sun 為最大值，小分子元件效率的最大值在 1.5 sun，而整體的疊層式元件的效率則是在 2 sun 達到最大值，可以觀察到疊層式元件與單一高分子或小分子元件相比，其元件效率的最大值會因照度的增強而提升，推測是因為照度增強使得更多的光透過高分子層，使小分子層能吸收更多的光強提升小分子層的效能，因而使得整體疊層式元件的效率的最大值從原本單一高分子或小分子元件的 1~1.5 sun 提升到 2 sun。此為疊層式元件的優點，若未來能在太陽能電池元件上加上一些光學結構，能提升原入射光的光強度，則疊層式元件比起單一層元件能有更好的提升效果。

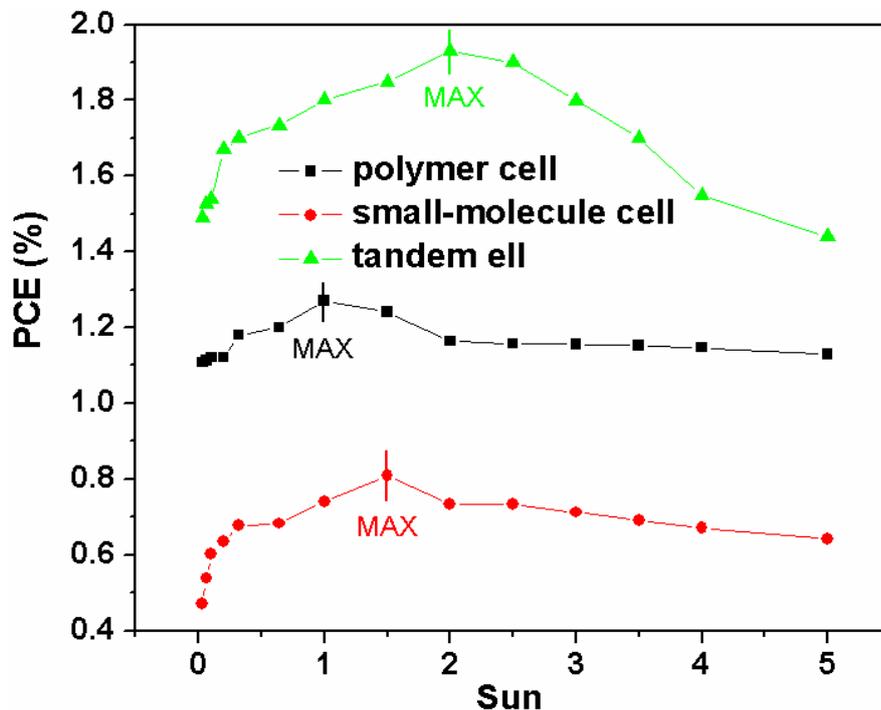


圖 4-14 高分子元件(MEH-PPV : PCBM)、小分子元件及疊層式元件在不同照光強度下的效率與sun值的關係圖 (1 sun = 100 mW/cm²)

最後，我們觀察不同的照光強度對三種元件的短路電流(J_{sc})有何影響，由圖 4-15 可以發現高分子元件、小分子元件及疊層式元件的短路電流在增強照光強度下均有相同的現象，隨著照光強度的增強短路電流呈現線性提升的趨勢，另外由圖可以很明顯的觀察到，在照光強度不斷增強的情況下，疊層式元件的短路電流會由單一高分子及小分子元件較低的短路電流決定，更證明了我們在 4.2 節所提到的疊層式元件所必須遵循的電流匹配。

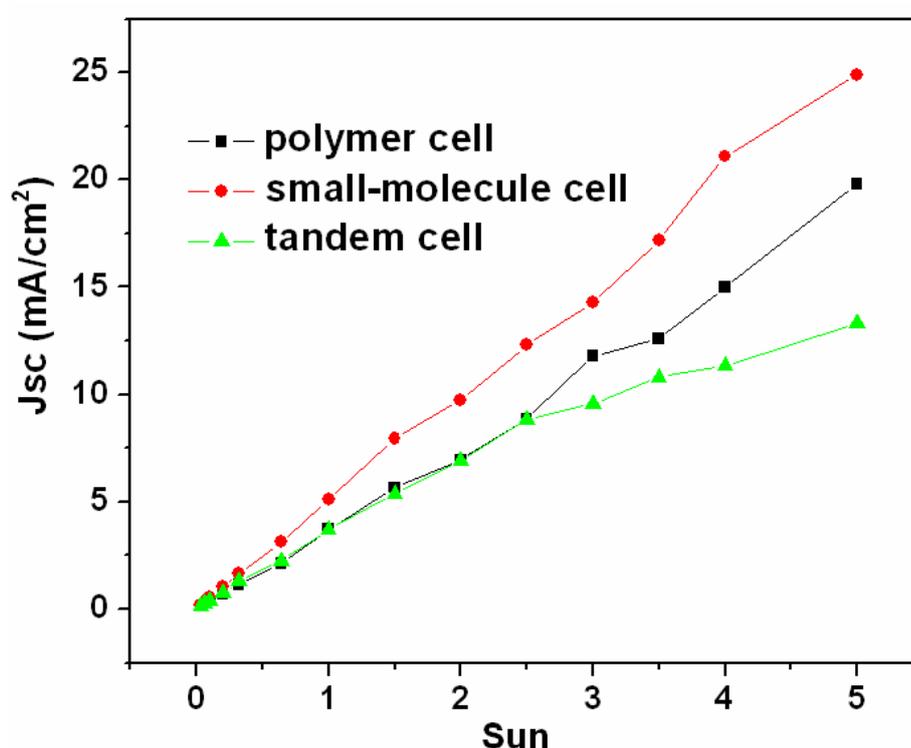


圖 4-15 高分子元件(MEH-PPV : PCBM)、小分子元件及疊層式元件在不同照光強度下的短路電流與sun值的關係圖 (1 sun = 100 mW/cm²)。

第五章 結論

在本研究中，我們在高分子(P3HT：PCBM或MEH-PPV：PCBM)主動層上疊接一個小分子元件(Pentacene/C₆₀/BCP)，且在兩主動層與中間電極銀之間，分別加入Cs₂CO₃及MoO₃，來幫助高分子層的電子注入及幫助小分子層電洞注入，以達成有效的元件連結。在疊接小分子層後，能使原本單一高分子層所不能有效吸收的太陽能光波段 (600~700 nm和 400~450 nm)，藉由疊接後的小分子層有效的吸收，使得疊接後的元件在吸收太陽光的能力有整體的提升，且能吸收更寬廣的太陽能光譜。另外，我們也發現電流匹配 (current matching)對於製作疊層式元件是非常重要的關鍵，因為有更佳的電流匹配而使元件能達到更高的開路電壓 1.21 V及更高效率(1.81 %)的疊層式有機太陽能電池。此外，我們發現當疊層式元件的中間電極銀越薄時，整體元件的短路電流、開路電壓與光電轉換效率皆有提升，我們由不同厚度銀的穿透度、AFM及IPCE來分析元件整體效能提升的結果，發現越薄的銀具有越高的穿透度，使增加上層小分子層所能吸收的光強度，而增加疊層式元件在可見光長波段(550~680 nm)的吸收，因此使疊層式元件的整體效能更好。並且，隨著照光強度的增強，疊層式元件的效率最大值從原本單一高分子或小分子元件的 1~1.5 sun提升到 2 sun，為疊層式元件的優點之一，若未來能在太陽能電池元件上加上一些光學結構，能提升原入射光的光強度，則疊層式元件比起單一層元件能有更好的提升效果。總而言之，本研究成功地藉由疊接兩個單一元件成為疊層式元件，並且有效地使疊接後的元件在吸收太陽能光的能力有整體的提升，使有機太陽能電池能吸收更寬廣的太陽能光譜，且在光照射下元件具有不錯的穩定性及光伏特元件特性。

第六章 參考文獻

- [1] M. A. Green, K. Emery, D. L. King, Yoshihiro Hishikawa and Wilhelm Warta, "Solar cell efficiency tables (version 28)," *Prog. Photovoltaics* 14 (5), 455-461 (2006).
- [2] J. M. Nunzi, "Organic photovoltaic materials and devices," *C. R. Phys.* 3 (4), 523-542 (2002).
- [3] B. W. D' Andrade, J. Brooks, V. Adamovich, M. E. Thompson and S. R. Forrest, "White Light Emission Using Triplet Excimers in Electrophosphorescent Organic Light-Emitting Devices," *Adv. Mater.* 14, 1032 (2002).
- [4] A. P. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel and S. A. Jenekhe, "Electron transport materials for organic light-emitting diodes," *Chem. Mater.* 16, 4556 (2004).
- [5] G. Horowitz, "Organic thin film transistors: From theory to real devices," *J. Am. Chem.* 123, 2296 (2001).
- [6] C.-W. Chu, S.-H. Li, C.-W. Chen, V. Shrotriya and Y. Yang, "Organic electrical bistable devices and rewritable memory cells," *Appl. Phys. Lett.* 87, 193508 (2005).
- [7] J. Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates, D. Moses, T.-Q. Nguyen, M. Dante and A. J. Heeger, "Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing," *Science*. 317, 222 (2007).
- [8] "From <http://www.siemens.com/>."
- [9] A. K. Ghosh and T. Feng, "Merocyanine organic solar cells," *J. Appl. Phys.* 49, 5982 (1978).
- [10] G. Yu, C. Zhang and A. H. Heeger, "Dual-Function Semiconducting Polymer Devices—Light-Emitting And Photodetecting Diodes," *Appl. Phys. Lett.* 64 (12), 1540-1542 (1994).
- [11] C. W. Tang, "2-Layer Organic Photovoltaic Cell," *Appl. Phys. Lett.* 48 (2), 183-185 (1986).
- [12] G. Yu, K. Pakbaz and A. J. Heeger, "Semiconducting polymer diodes: Large size, low cost photodetectors with excellent visible-ultraviolet sensitivity," *Appl. Phys. Lett.* 64, 3422 (1994).
- [13] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger and F. Wudl, "Photoinduced Electron-Transfer From A Conducting Polymer To Buckminsterfullerene," *Science*. 258 (5087), 1474-1476 (1992).
- [14] J. Xue, B.P. Rand, S. Uchida and S. R. Forrest, "A Hybrid Planar-Mixed Molecular Heterojunction Photovoltaic Cell," *Adv. Funct. Mater.* 17, 66 (2005).
- [15] P. Peumans, A. Yakimov and S. R. Forrest, "Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells," *J. Appl. Phys.* 93, 3693 (2003).
- [16] C. J. Bradec, N. S. Sariciftci and J. C. Hummelen, "Plastic solar cells," *Adv. Funct. Mater.* 11 (1), 15-26 (2001).
- [17] P. Peumans, V. Bulovic' and S. R. Forrest, "Efficient photon harvesting at high optical

- intensities in ultrathin organic double-heterostructure photovoltaic diodes," *Appl. Phys. Lett.* 76, 2650 (2000).
- [18] P. Peumans and S. R. Forrest, "Very-high-efficiency double-heterojunction copper phthalocyanine/C60 photovoltaic cells," *Appl. Phys. Lett.* 79, 126 (2001).
- [19] S. Yoo, B. Domercq and B. Kippelen, "Efficient thin-film organic solar cells based on pentacene/C60 heterojunctions," *Appl. Phys. Lett.* 85, 22 (2004).
- [20] T. W. Kelley, L. D. Boardman, T. D. Dunbar, D. V. Muires, M. J. Pellerite and T. P. Smith, "High-Performance OTFTs Using Surface-Modified Alumina Dielectrics," *J. Phys. Chem. B* 107, 5877 (2003).
- [21] O. D. Jurchescu, J. Baas and T. T. M. Palstra, "Effect of impurities on the mobility of single crystal pentacene," *Appl. Phys. Lett.* 84, 3061 (2004).
- [22] 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.* 4 (11), 864-868 (2005).
- [23] A. Moliton and J. M. Nunzi, "How to model the behaviour of organic photovoltaic cells," *Polymer International* 55 (6), 583-600 (2006).
- [24] 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)/C-60 heterojunction photovoltaic cell," *Appl. Phys. Lett.* 68 (22), 3120-3122 (1996).
- [25] J. Rostalski and D. Meissner, "Monochromatic versus solar efficiencies of organic solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 61, 87 (2000).
- [26] C. W. Chen, Y. J. Lu, C. C. Wu, E. H. E. Wu, C. W. Chu and Y. Yang, "Effective connecting architecture for tandem organic light-emitting devices," *Appl. Phys. Lett.* 87, 241121 (2005).
- [27] W. L. Ma, C. Y. Yang, X. Gong, K. Lee and A. J. Heeger, "Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology," *Adv. Funct. Mater.* 15 (10), 1617-1622 (2005).
- [28] T. Erb, U. Zhokhavets, G. Gobsch, S. Raleva, B. Stuhn, P. Schilnsky, C. Waldauf and C. J. Brabec., "Correlation between structural and optical properties of composite polymer/fullerene films for organic solar cells," *Adv. Funct. Mater.* 15 (7), 1193-1196 (2005).
- [29] A. Yakimov and S. R. Forrest, "High photovoltage multiple-heterojunction organic solar cells incorporating interfacial metallic nanoclusters," *Appl. Phys. Lett.* 80, 1667 (2002).
- [30] A. Hadipour, B. de Boer, J. Wildeman, F. B. Kooistra, J. C. Hummelen, M. G. R. Turbiez, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen and P. W. M. Blom, "Solution-Processed Organic Tandem Solar Cells," *Adv. Funct. Mater.* 16, 1897 (2006).
- [31] N. Koch, A. Elschner, J. P. Rabe and R. L. Johnson, "Work Function Independent Hole-Injection Barrier Between Pentacene and Conducting Polymers," *Adv. Mater.* 17, 300 (2005).

- [32] S. Kirchmeyer and K. Reuter, "Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)," *J. Mater. Chem.* 15, 2077 (2005).
- [33] H. C. Starck, from <http://www.hcstarck.de>,
- [34] 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.* 117 (1), 233-244 (1995).
- [35] PerkinElmer, from <http://www.perkinelmer.com/>,
- [36] DI instrument, from <http://www.veeco.com/>,
- [37] V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery and Y. Yang, "Accurate measurement and characterization of organic solar cells," *Adv. Funct. Mater.* 16 (15), 2016-2023 (2006).
- [38] Photovoltaic devices Part 1: Measurement of Photovoltaic Current-Voltage Characteristics Standard IEC 60904-1, International Electrotechnical Commission, Geneva, Switzerland.,
- [39] C. C. Wu, C. I. Wu, J. C. Sturm and A. Kahn, "Surface modification of indium tin oxide by plasma treatment: An effective method to improve the efficiency, brightness, and reliability of organic light emitting devices," *Appl. Phys. Lett.* 70 (11), 1348-1350 (1997).
- [40] F.-C. Chen, Q. Xu and Y. Yang, "Enhanced efficiency of plastic photovoltaic devices by blending with ionic solid electrolytes," *Appl. Phys. Lett.* 84, 16 (2004).
- [41] H. Spanggaard and F. C. Krebs, "A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 83 (2-3), 125-146 (2004).