

國立交通大學

工學院影像顯示科技產業研發碩士班

碩士論文

運用共溶劑方法提升有機太陽能電池效率

**Solvent Mixtures for Improving Efficiency of Polymer
Photovoltaic Devices**



研究生：曾信展
指導教授：陳方中 博士

中華民國九十七年七月

運用共溶劑方法提升有機太陽能電池效率
**Solvent Mixtures for Improving Efficiency of Polymer
Photovoltaic Devices**

研究生：曾信展

Student : Hsin-Chan Tseng

指導教授：陳方中 博士

Advisor : Dr. Fang-Chung Chen

國立交通大學

工學院影像顯示科技產業研發碩士專班

碩士論文

A Thesis

Submitted to

Industrial Technology R&D Master Program
on Imaging & Display

National Chiao-Tung University

for the Degree of

Master

In

Display Institute

June 2008

Hsinchu, Taiwan, Republic of China.

中華民國九十七年六月

運用共溶劑方法提升有機太陽能電池效率

碩士研究生:曾信展

指導教授:陳方中

國立交通大學

工學院影像顯示科技產業研發碩士專班

中文摘要

有機薄膜表面型態(morphology)之控制是提升共軛高分子太陽能電池效率的重要關鍵，針對這個方向，我們提出一個新穎的方法促使太陽能電池主動層材料 P3HT/PCBM 達成自主性排列(self-organized)的奈米結構。本研究是利用共溶劑方法，首先將主動層材料，P3HT 及 PCBM 溶解在一較低沸點(高蒸氣壓)1,2-dichlorobenzene 的有機溶劑中，另加入一個高沸點低蒸氣壓的溶劑(如 1-chloronaphthalene 或 1,2,4-trichlorobenzene)攪拌均勻，塗佈後待其自然乾燥，即可進行下一道製程，無須等待長時間的揮發過程(或稱之為溶劑退火)，當 1-chloronaphthalene 或 1,2,4-trichlorobenzene 加入材料比例增加，可看出高分子太陽能電池光電轉換效率的變化。開路電壓(Voc)，並不會隨溶劑比例而降低，相反的，短路電流 (Jsc)與填充因子(FF)，卻有提升的趨勢，表示添加新溶劑材料確實有對元件效率有正面提升的效果，所以，光電轉換效率(Power Conversion Efficiency)，隨著添加比例而使元件效率有所提升。此外，從 UV-Visible absorption spectra、X-ray 繞射圖形(X-ray diffraction)與遷移率(mobility)得知，高分子的排列程度隨添加此高沸點溶劑的比例提升，因此相較於未添加高沸點溶劑的主動層，材料結晶性的增加促成短路電流(Jsc)的改善。此外，與溶劑退火相較起來，利用共溶劑較傳統溶劑退火製程步驟較為簡單且省時，且此方法有更高的太陽能電池效率。

Solvent mixtures for improving efficiency of polymer photovoltaic devices

Student:Hsin-Chan Tzeng

Advisor:Dr. Fang-Chung Chen

**Industrial Technology R&D Master Program on Imaging & Display
National Chiao-Tung University**

Abstract

The influence of solvent mixing on the device performance of polymer solar cells had been investigated. In this work, we used solvent mixtures, consisting of one solvent with a high boiling point, 1-chloronaphthalene (Cl-naph, bp = 259 °C) or 1,2,4-trichlorobenzene(TCB,bp=214 °C) , as the additive in *o*-dichlorobenzene (DCB, bp = 179 °C) to dissolve the P3HT/PCBM blends. Because of the lower vapor pressure of the solvent mixtures, the polymer films dried slower. With higher Cl-naph or TCB concentration in the solvent mixtures, the polymer chains have longer time to self-organize themselves. Further, from ultraviolet-visible absorption and the grazing incident XRD spectra, higher crystallinity of the polymer was also observed for the thin film prepared from the solvent mixture. Besides, the use of the solvent mixtures indeed improves the hole mobility.As a result, the higher degree of crystalline led to lower device series resistance, thereby increasing the performance of the photovoltaic devices. The device efficiency was improved by using the solvent mixture. Because no solvent saturated environment involved, the fabrication procedure has been simplified.

誌謝

首先誠摯的感謝指導教授陳方中博士於兩年碩士班期間在實驗上與生活上的諄諄教誨、關懷與鼓勵，老師嚴謹的治學態度，讓我不但在學術研究上學習到更謹慎的思考，也在日常生活上獲益良多。實驗上除了提供了良好的研究環境外，在實驗技巧上或概念想法上的努力指導，讓我對於有機太陽能電池專業領域有更深入的瞭解與想法。

在兩年實驗室的生活，感謝文奎、祖榮、志平、義凱、上傑及志力學長不吝指導與照顧，在研究上對我有莫大的幫助。我的同屆伙伴們，政豪、永軒(一起打球)、安棋(一起去美國流浪)、昱仁、呈祥(一起寫論文)、太獅、曉芬(一起口試)，感謝你們在這段期間對於實驗上共同的努力、協助與生活上帶給我那歡樂的氣氛，這兩年實驗室共同的生活點滴是值得我一再回憶的。畢業後祝福同學們在未來人生道路上找到自己的目標和在各自的領域上有優異的成就。

接下來要感謝實驗室學弟威寬、洪毅、冠霖、文哲、佳霖及炳瑞，在有畢業壓力的碩二期間，有你們協助才能夠讓我在研究工作上能進行更順暢，也要感謝你們在負責儀器上與藥品採買上的付出，讓我們實驗室更上軌道。你們的加入也為實驗室增添了許多歡笑，讓兩年的研究生活變得更多采多姿。我要特別謝謝小綺陪伴我渡過一些艱難的時刻與對我忙碌生活的容忍和體諒，讓我可以沒有壓力地完成學位。我會繼續努力，讓我們可以儘快進入人生的下一段旅程。

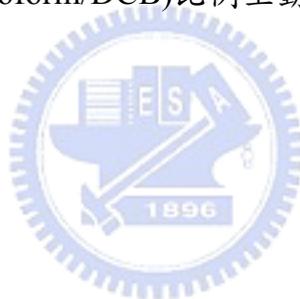
我要把我最深的感謝留給我的家人。謝謝我的爸媽，我知道你們一直支持著我，希望我的表現能讓你們感到光榮。現在回憶這兩年生活，真的要感謝的人實在太多了，在此完成學業之際，僅以此獻給所有關心我及幫助我的人。

目錄

中文摘要	i
英文摘要	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 有機太陽能電池發展	2
1.3 高分子太陽能電池工作原理	4
1.4 高分子太陽能電池基本特性分析	6
1.4.1 開路電壓(Voc)	6
1.4.2 短路電流(Isc)	7
1.4.3 填充因子(FF)	8
1.4.4 等效電路及其他參數	8
1.4.5 光電轉換效率(η_e)、IPCE	10
1.5 高分子太陽能電池結構	11
1.5.1 單層結構	11
1.5.2 雙層異質界面	12
1.5.3 混合總體異質界面	13
1.6 如何利用溶劑效應來控制相分離	17
第二章 研究動機與目地	20
第三章 實驗架構	21
3.1 實驗材料與儀器	21
3.1.1 實驗材料	21
3.1.2 實驗儀器	24
3.2 共溶劑調合製作流程	28
3.3 元件製作流程	29
第四章 實驗結果與討論	32
4.1 高沸點(低蒸氣壓)溶劑混合	32
4.1.1 元件光電轉換效率的變化	32
4.1.2 有機主動層表面型態的變化	35
4.1.3 主動層紫外光吸收光譜的變化	37
4.1.4 主動層X光繞射光譜的變化	38
4.1.5 遷移率(mobility)的變化	40
4.2 低沸點(高蒸氣壓)溶劑混合	43
4.1.1 低沸點添加元件光電轉換效率的變化	44
4.1.2 低沸點添加有機主動層表面型態的變化	46
4.1.3 低沸點添加主動層紫外光吸收光譜的變化	46
4.1.4 低沸點添加主動層X光繞射光譜的變化	47
4.1.5 低沸點添加遷移率(mobility)的變化	48
第五章 結論	51
參考文獻	52

表目錄

Table I	The performance of polymer solar cells made from DCB solvent mixtures under illumination with AM1.5G spectra($100\text{mW}/\text{cm}^2$).....	33
Table II	The performance of polymer solar cells made from TCB solvent mixtures under illumination with AM1.5G spectra($100\text{mW}/\text{cm}^2$).....	34
Table III	(a)不同共溶劑(Cl-naph/DCB)比例主動層其電洞遷移率.....	43
	(b)不同共溶劑(TCB/DCB)比例主動層其電洞遷移率.....	43
Table IV	不同共溶劑(Chloroform/DCB)比例塗佈轉速主動層厚度.....	44
Table V	The performance of polymer solar cells made from Chloroform solvent mixtures under illumination with AM1.5G spectra($100\text{mW}/\text{cm}^2$).....	45
Table VI	不同共溶劑(Chloroform/DCB)比例主動層其電洞遷移率.....	49



圖目錄

第一章

圖 1-1	(a)典型有機太陽能電池元件結構剖面圖 (b)活性層中donor與acceptor所形成之總體異質界面示意圖.....	2
圖 1-2	Konarka所發表的可撓式太陽能電池.....	3
圖 1-3	有機太陽能電池能量轉換步驟圖.....	6
圖 1-4	有機太陽能電池之I-V圖.....	7
圖 1-5	太陽能電池在照光與不照光的I-V曲線圖.....	8
圖 1-6	有機太陽能電池的等效電路圖.....	9
圖 1-7	有機太陽能電池串聯電阻 R_s 、並聯電阻 R_{sh} 與I-V曲線間關係.....	10
圖 1-8	有機太陽能電池單層結構圖及單層電子電洞傳輸圖.....	11
圖 1-9	(a)雙層有機太陽能電池之元件結構圖與元件電流-電壓特性 (b)雙層有機太陽能電池電子電洞傳輸圖.....	11
圖 1-10	退火前後對P3HT/PCBM結構之影響與XRD光譜.....	15
圖 1-11	薄膜成長條件對元件效率之影響.....	16
圖 1-12	以toluene與chlorobenzene製作積體異質界面薄膜之AFM圖.....	17
圖 1-13	MDMO-PPV:PCBM薄膜optical transmission spectra與IPCE spectra.....	18
圖 1-14	元件J-V特性曲線.....	19

第三章

圖 3-1	PEDOT : PSS化學結構與組成方式.....	21
圖 3-2	regioregular poly(3-hexylthiophene)化學結構及HT、HH示意圖.....	22
圖 3-3	n-型材料PCBM化學結構.....	22
圖 3-4	溶劑化學結構式.....	23
圖 3-5	熱蒸鍍(thermal evaporation)系統.....	24
圖 3-6	Atomic Force Microscope(AFM) 原子力顯微鏡儀器架構圖.....	25
圖 3-7	UV/Visible Spectroscopy吸收光譜儀工作原理示意圖.....	26
圖 3-8	AM 1.5G(IEC 60904)參考光譜與Oriel太陽光模擬器光譜圖.....	27
圖 3-9	有機主動層共溶劑調合示意圖.....	28
圖 3-10	ITO基板經圖樣化前後圖樣對照圖.....	29
圖 3-11	本實驗元件製作流程及polymer blend自主性排列.....	31

第四章

圖 4-1	不同共溶劑(Cl-naph)比例所製作共軛高分子太陽能電池J-V特性曲線.....	33
圖 4-2	不同共溶劑(TCB)比例所製作共軛高分子太陽能電池J-V特性曲線.....	34
圖 4-3	不同溶劑AFM圖.....	36
圖 4-4	(a)不同比例共溶劑(Cl-naph /DCB)主動層薄膜之吸收光譜..... (b)不同比例共溶劑(TCB /DCB)主動層薄膜之吸收光譜.....	37 38

圖 4-5	(a)不同比例共溶劑(CI-naph /DCB)主動層薄膜之X光繞射光譜	39
	(b)不同比例共溶劑(TCB /DCB)主動層薄膜之X光繞射光譜	39
圖 4-6	thiophene相對於基板可能的結晶方向	40
圖 4-7	單一載子(hole-only)元件各材料能階示意圖	41
圖 4-8	(a)不同比例共溶劑(CI-naph /DCB)主動層hole-only元件J-V特性曲線	42
	(b)不同比例共溶劑(TCB/DCB)主動層hole-only元件J-V特性曲線	42
圖 4-9	不同共溶劑(Chloroform/DCB)比例製作太陽能電池J-V特性曲線	45
圖 4-10	不同比例共溶劑(Chloroform/DCB)主動層薄膜之吸收光譜	47
圖 4-11	不同比例共溶劑(Chloroform/DCB)主動層薄膜之X光繞射光譜	48
圖 4-12	不同比例共溶劑(CI-naph /DCB)主動層hole-only元件J-V特性曲線	49



第一章 緒論

1.1 前言

隨著科學技術的發展和世界人口的迅速增加，全球能源需求量在逐年增加。尤其是自20世紀70年代的世界石油危機以來，人們已經充分認識到世界上的礦物能源十分有限。此外，由於使用礦物燃料給環境帶來了巨大污染，CO₂、SO₃等氣體的過量排放，加劇了溫室效應(Green house effect)，破壞了地球的生態環境。面對日益枯竭的礦物能源及其造成的惡劣環境影響，世界各地都在加緊研究開發可再生能源(Regeneration energy)，以代替目前的化石燃料(Fossil fuel)。太陽能是一種取之不盡，用之不竭(相對於人類的歷史)的無污染潔淨能源。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，對國家能源之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，產生能源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。現今，有機太陽能電池的光電轉換效率雖然不如無機太陽能電池[1]，但由於有機材料的可加工性和柔韌性以及無機半導體特性[2]，因而具有巨大的潛在應用價值。與矽太陽電池比較，有機太陽能電池幾項如下優點[3]。

(一)可以利用化學合成技術，改變化學結構來控制材料最佳的能隙、晶格排列程度、溶解度等材料特性，且原料來源廣泛，不虞匱乏。

(二)加工性能好，可以利用較簡單的溶液製程技術，例如旋轉塗佈、噴墨、浸泡等方式來沉積有機半導體材料，較易於製作大面積元件，可降低目前無機半導體製程上高價的生產成本。此外，有機材料製程上屬於較低溫的製程，適合於可撓性塑膠基板元件的製作。

(三)可進行物理改性，如採用摻雜、輻射處理，可提高載子傳輸能力，減少電阻損耗，提高短路電流。

1.2 有機太陽能電池發展

有機太陽能電池早在1986年即由美國柯達公司的C. W. Tang研究群利用p-型材料Copper phthalocyanine(CuPc)與n-型材料 perylene tetracarboxylic derivative(PV)所組成[4,5]。其主要貢獻在於將Heterojunction的觀念導入電池製程方面，為有機小分子太陽能電池之始祖，當時此結構之元件能量轉換效率可達1%。1993年由Sariciftci利用雙層異質接面(heterojunction)的概念製作出第一個polymer/C₆₀高分子碳材太陽能電池[6]。到1994年Heeger等人做出第一個以MEH-PPV/C₆₀直接混摻異質接面結構的太陽能電池元件[7]。1995年，Heeger等人在Science期刊發表Bulk Hetero Junction為製程結構的MDMO-PPV/PCBM太陽能電池如圖1-1[8]。此外，2001年Schmidt-Mende利用hexabenzocoronene和perylene製作self-organized液態結晶太陽能電池[4]。

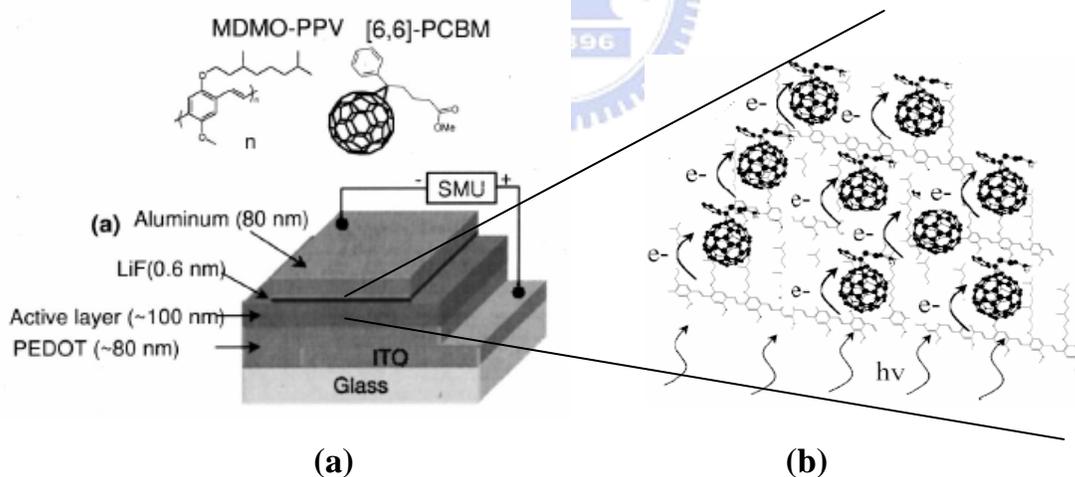


圖 1-1 (a)典型有機太陽能電池元件結構剖面圖與活性層(active layer)材料的化學結構。元件結構為 ITO/PEDOT/MDMO-PPV:PCBM/LiF/Al; 活性層為 MDMO-PPV 與 PCBM 的混合薄膜；(b)活性層中 donor 與 acceptor 所形成之總體異質接面示意圖[8]

高分子太陽能電池發展至2005年，已經利用一些製程改進的方式將光電轉換效率提升至5% [9, 10]，而5%正是可以符合實際應用的門檻。該領域也陸續有國內外多家著名公司投入研究，其中美國 Konarka 公司生產之有機太陽能電池[11]如圖1-2，以可捲輕薄便宜之塑膠基材採用捲軸式(Roll-to-roll)印刷製程，並稱可用現有之塗佈和印刷設備即可生產，可吸收可見光和近紅外光，結合傳導聚合材料就形成了一種高功率太陽能電池。儘管有機太陽能在實際的應用上還是受到元件的效率值與材料對環境的穩定性限制，效率仍低於以矽為主的無機太陽能電池，但如果能有效地提升效率等於或稍低於無機元件，致未來的應用用途十分廣泛，例如可將可撓式太陽能電池折疊成口袋大小，隨時帶在身邊使用，可預見當有機太陽能電池的技術成熟，太陽能將變成隨手可取得之乾淨能源。



圖1-2 Konarka所發表的可撓式太陽能電池[11]

1.3 高分子太陽能電池工作原理

有機太陽能電池主要利用有機半導體材料在可見光照射下，將電子激發產生激子(exciton)。而激子在尚未從激發態衰退至基態前，使其擴散至低游離能之donor與高電子親合力acceptor界面處(即p-n junction)，藉由兩者之間能隙差所形成的電場，使激子分離成自由電子與電洞，再經由各自的路徑傳送到電極連接至外部電路。如圖1-3所示太陽能電池能量轉換示意圖。光電流產生的過程可分以下幾個步驟[12]：

(1)入射光子被有機材料吸收(η_A)：當入射光能量大於或等於有機半導體材料的能隙，即可被吸收，進而將存在於P型donor材料中HOMO(highest occupied molecular orbital)之電子激發至LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)產生電子-電洞對。 η_A 主要由材料的吸收係數、主動層膜厚及反射決定。

(2)激子的產生：光激發所產生的電子-電洞由於庫倫作用力影響，形成電子-電洞對，一般稱之為激子(exciton)，而電子-電洞對間束縛能為donor材料的能隙與激子能量之差值 ($E_G - E_{ex}$)，在有機材料中約為0.1~1eV。

(3)激子的擴散(η_{diff})：激子產生後在有機半導體中會以擴散或漂移的方式移動，其擴散長度通常約在10nm左右[12]，激子以Forster或Dexter能量轉移的形式在donor和acceptor激發態分子間進行傳遞，其中Forster形式為長距離之能量傳遞，而Dexter形式則發生於相鄰分子間之短距離能量傳遞。激子的擴散長度必須足夠，才能使其擴散至donor-acceptor界面處產生電荷分離，否則，激子在傳送的過程中會因為再結合現象發生導致 $\eta_{diff} < 1$ 。

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

(5) **電荷傳輸(η_{tr})**：當電子和電洞分離後，電子及電洞受到由陽極與陰極間功函數(work function)差異造成的內建電場(build-in potential)而分別經由不同相之donor和acceptor材料傳遞至電極，最後再由兩端電極所收集。在有機材料中電荷傳遞主要以hopping形式傳輸。而載子的缺陷(trap)和較差的表面形貌會造成 $\eta_{tr} \neq 1$ 直接地影響光伏特元件的效率。

(6) **電荷收集(η_{CC})**：當元件的電極材料符合 $(E_F)_{cathode} < (E_{LUMO})_{acceptor}$ 及 $(E_F)_{anode} > (E_{HOMO})_{donor}$ ，那麼 η_{CC} 趨近於1。但電極功函數與材料能階間不完全相符合，因此電子、電洞分別經由p-型和n-型材料傳遞至電極時必須克服電位能障(energy barrier)。為了降低這個能障，在有機太陽能電池通常在作為陽極的銻錫氧化玻璃上旋轉塗佈一電動傳輸層 PEDOT:PSS(polyethylene dioxialthiophene doped with polystyrene sulfonic acid)，及在蒸鍍陰極前先蒸鍍一層LiF、BCP或低功函數的鈣來降低載子傳輸所遇到的能障，使得電極更有效率地收集電子、電洞，進而增加光電流與光電轉換效率。

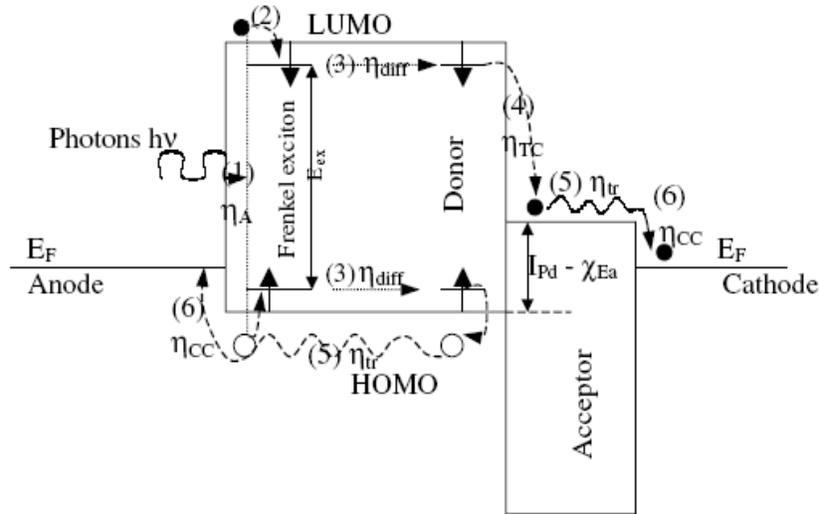


圖1-3有機太陽能電池能量轉換步驟圖[12]

1.4 高分子太陽能電池基本特性分析

有機太陽能電池元件優劣的評估可從如圖1-4太陽能電池I-V曲線圖中的開路電壓(V_{oc} , open circuit voltage)、短路電流(I_{sc} , short circuit current)、填充因子(F.F, fill factor)、功率轉換效率(η_e , power conversion efficiency)、入射光子對電子轉換率(IPCE, incident photon to current efficiency)等參數來加以分析。

1.4.1 開路電壓(V_{oc})

目前學術界被廣泛研究之高分子摻混可溶性Fullerence衍生物製作高分子異質界面太陽能電池中，由於為摻雜系統，不同於有機發光二極體是由陰極以及陽極之功函數差來決定開路電壓，研究學者發現單層異質界面太陽能電池之開路電壓會受到Fullerence衍生物之還原電位、內建電場以及donor材料之HOMO和acceptor材料之LUMO能階差值所影響[12]。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[14]。圖1-5為太陽能電池在照光與不照光的I-V曲線圖[12]。

1.4.2 短路電流(Isc)

短路電流為太陽能電池元件在光照射下且外加偏壓為零時的光電流，主要受到載子遷移率(carrier mobility)、載子再結合生命期(carrier recombination lifetime)及載子擴散長度(carrier diffusion length)所影響，此外，與入射光強度有正比之關係。在聚合物異質界面太陽能電池中，Isc直接受到材料本身特性、p-n材料間相分離的程度、膜厚以及膜和電極間表面型態影響。由1.3章節內部量子轉換效率為：

$$\eta_{IQE} = \eta_A \eta_{ED} \eta_{CT} \eta_{CC} \quad [13]$$

高分子膜的厚薄會直接影響到 η_A 與 η_{ED} ，當膜厚增加時，使得 η_A 增加，但相對地會使得部分激子(exciton)無法擴散至p-n界面分離點而降低激子分解為自由電荷的效率即 η_{ED} ，因此如何控制 η_A 與 η_{ED} 間相互增減的現象，也成為該領域一個重要的研究方向。

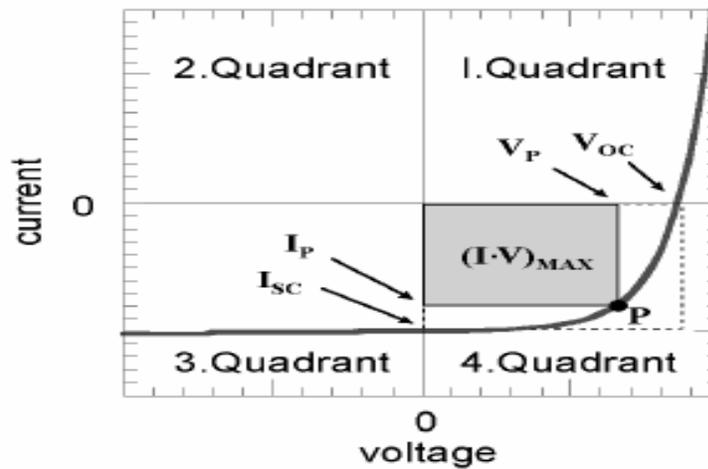


圖1-4 有機太陽能電池之I-V圖[13]

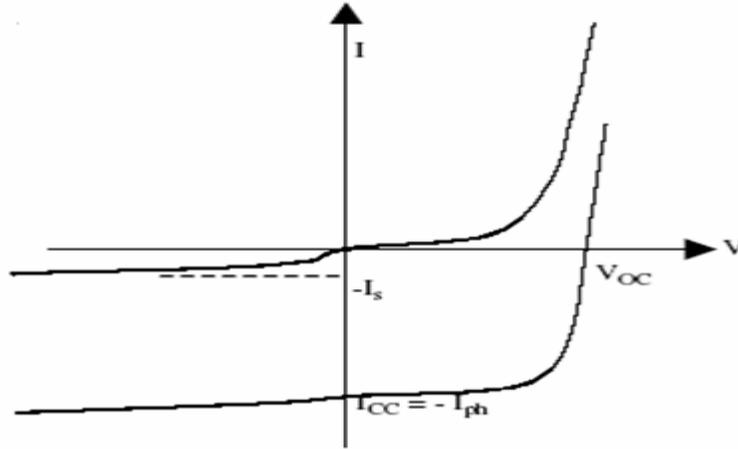


圖1-5 太陽能電池在照光與不照光的I-V曲線圖[12]

1.4.3 填充因子(F.F)

有機太陽能電池的填充因子(fill factor)定義為：

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

$V_p \times I_p$ 是元件最大的輸出功率值，而填充因子主要由元件的串聯電阻(series resistance)與並聯電阻(shunt resistance)影響，FF越高，證明太陽能電池是具有較高電壓和輸出功率的連續電流。

1.4.4 等效電路及其他參數

有機太陽能電池等效電路如圖1-6所示，圖中因照光所產生電流(I)與施加偏壓(U)間的關係可以用(1.3)式表示[12]：

$$I = I_0 \times \left[\exp\left(e \frac{U - IR_s}{nkT} \right) - 1 \right] + \frac{U - IR_s}{R_{sh}} - I_{ph} \quad (1.3)$$

其中 I_0 是暗電流， e 為電子電荷， U 為施加偏壓， R_s 、 R_{sh} 分別代表串聯電阻與並聯電阻， I_{ph} 是光電流(photocurrent)。有此式可以了解，理想的太陽能電池元件必須具有低的串聯電阻和趨近無限大的並聯電阻。串聯電阻來源包括了有機半導體材料本身的電阻和有機半導體與金屬的接面電阻。此外，光伏特元件的正負電極間，存在任何非經由理想 $p-n$ 二極體的其他電流通路，都會造

成所謂的漏電流 (leakage current)，例如元件中的產生-複合 (generation-recombination) 電流，表面複合 (surface recombination) 電流，和金屬接觸穿透 $p-n$ 界面等，而漏電流大小我們通常用並聯電阻 (shunt resistance) 來定義，也就是 $R_{sh} = \frac{V}{I_{leak}}$ 。並聯電阻愈大，就表示漏電流愈小且開路電壓愈大。

在非常小的電壓下，二極體D沒有導通，外加電壓所產生的電流大小僅由 $R_s + R_{sh}$ 確定，因為 R_{sh} 比 R_s 大很多，所以 R_s 可忽略不計。串聯電阻 R_s 可看作導電率及特定載子在各自傳輸介質中的遷移率 (mobility)。例如電洞在P型半導體和電子donor材料中的遷移率，遷移率可能受到空間電荷、陷阱或其他電位能障 (energy barrier) 的影響。載子在比較厚的傳輸層中長距離傳輸時， R_s 將增加。當電壓為正而且大於開路電壓 V_{oc} 時，I-V 曲線接近線性曲線，可以由其斜率的導數推算出 R_s 。這是因為在外加比較高的正電偏壓，二極體D導通，其電阻遠比 R_{sh} 小，因此 R_s 決定I-V曲線斜率的大小 R_s 。為 $I=0$ (open circuit) 時I-V曲線斜率之倒數， R_{sh} 為 $V=0$ (short circuit) 時I-V曲線斜率之倒數如圖 1-7[12]。

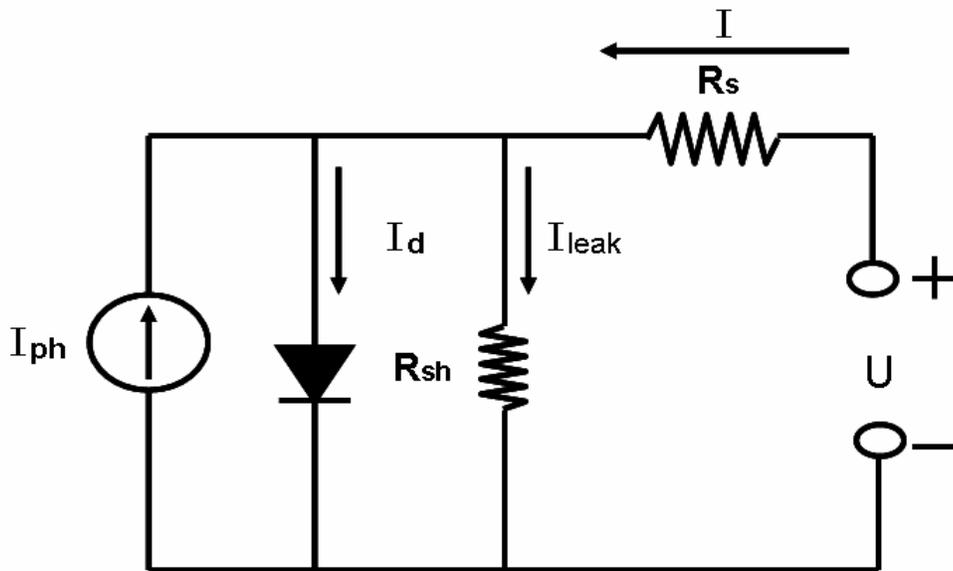


圖1-6 有機太陽能電池的等效電路圖[12]

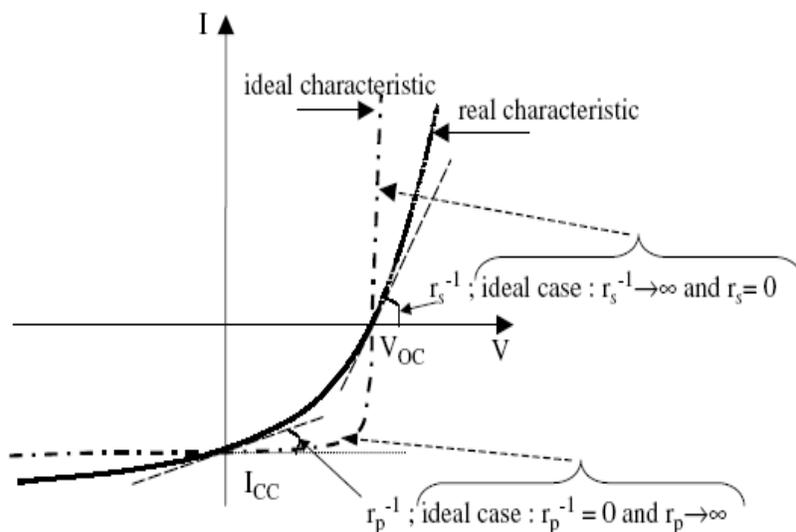


圖1-7 有機太陽能電池串聯電阻 R_s 、並聯電阻 R_{sh} 與I-V曲線間關係[12]

1.4.5 光電轉換效率(η_e)、IPCE

綜合上述的開路電壓、短路電流及填充因子即可得到太陽能電池之光電轉換效率：

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

此外可利用單色分光儀去計算太陽能電池元件對於不同波段入射光子轉換為電子的效率，即IPCE。 $IPCE[\%] = \frac{h\nu \times J_{sc}}{P_{in} \times \lambda}$ ，其中h為浦朗克常數， ν 為入射光頻率， λ 為入射光波長。

1.5 高分子太陽能電池結構

1.5.1 單層結構

自從1959年H. Kallmann及M. Pope發現單晶anthracene具有照光後產生電壓的特性[15]，研究學者展開了一連串對於有機導電性材料光伏特性的研究，早期關於有機太陽能電池的研究，大多以小分子為主動層材料，1978年T. Feng等人發表以小分子光敏材料merocyanine為單層結構的有機太陽能電池。單層結構即主動層由單一有機材料所構成，高分子poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexoxy)-*p*-phenyl vinylene] (MEH-PPV)夾在Ca及ITO電極的結構 (ITO/MEH-PPV/Ca)圖1-8[16]，而電荷分離發生在有機層與金屬電極之整流接面處。此種類型結構是加工方法簡單；缺點是單一有機材料所能涵蓋的吸收波長範圍有限，很難覆蓋整個可見光波段，此外，正負電荷在同一材料上傳輸，容易造成再結合的損失，因此單層結構的太陽能電池能量轉換效率受到嚴重的限制。

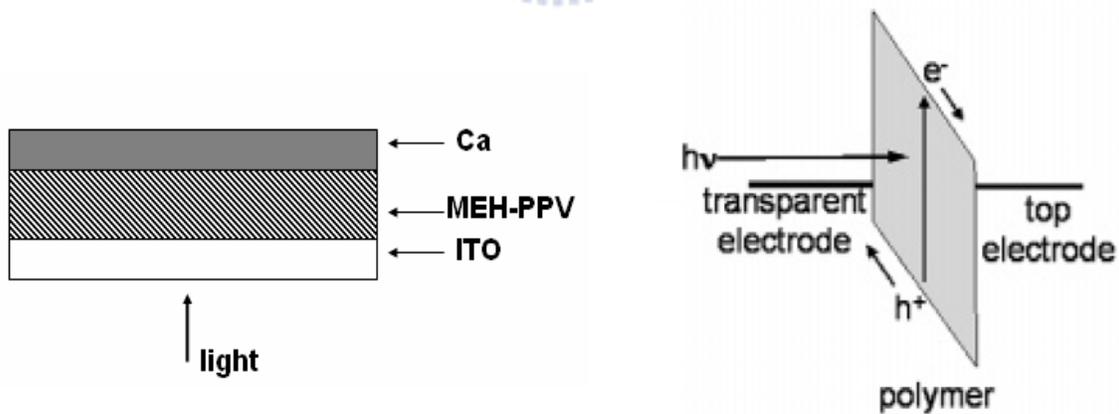


圖1-8 有機太陽能電池單層結構圖及單層電子電洞傳輸圖[16]

1.5.2 雙層異質界面

面對有機材料exciton高束縛能的問題，最後被p-n界面結構導入而解決。1986年由 C.W Tang首先提出以p-型材料Copper phthalocyanine (CuPc)及n-型材料perylene tetracarboxylic derivative (PV)構成雙層異質界面的元件結構如圖1-9(a)[5]。之後，雙層異質界面也被應用在高分子有機太陽能電池[17]。此結構的優點在於exciton能在donor與acceptor介面克服其束縛能而做有效的分離，而且電子與電洞擁有各自的傳導層如圖1-9(b)，可以防止自由電荷的再結合和確保與相對的電極相連接。相對地，由於donor與acceptor界面為單層的接觸，其接觸面積較小，使得只有部分的exciton能夠擴散至p-n界面處進行分離，而直接影響自由電荷濃度及元件效率。

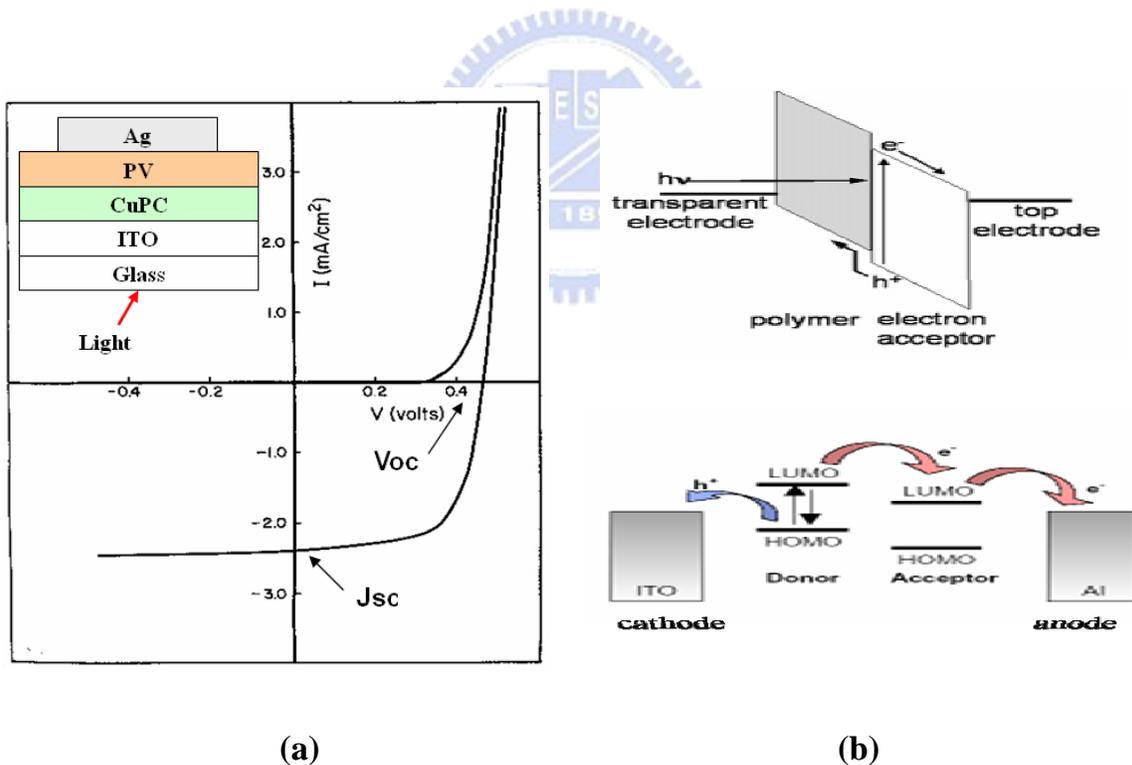


圖1-9 (a)雙層有機太陽能電池之元件結構圖與元件電流-電壓特性[5]
(b)雙層有機太陽能電池電子電洞傳輸圖[12]

1.5.3 混合總體異質界面

1992年，A. J. Heeger與F. Wudl團隊發現。當摻混C₆₀於p-型共軛高分子MEH-PPV中，MEH-PPV的激發態會以一非常快速的過程(約為psec)轉移電子給鄰近的C₆₀分子，而生成metastable的陽離子MEH-PPV與陰離子C₆₀，這種光誘發電荷分離的現象稱之為光致電荷轉移(photoinduced electron transfer)[18]，而這種現象也促成後來高分子太陽能電池的發展。然而，雙層結構的有機太陽能電池最大限制效率的因素為p-n界面之接觸面積太小，降低元件中電子與電洞濃度，因此若要提升光電流，勢必要增加p-n界面的有效面積。而總體異質界面(bulk-heterojunction)結構的高分子太陽能電池在1995年被提出，也被證實有較高的能量轉換效率[19]。所謂總體異質界面的結構是將p-型的高分子與n-型材料相互混摻而形成單一作用層(圖1-1)，當兩種材料混合均勻則所形成的p-n界面接觸面積將大幅增加，不再是如傳統雙層結構僅約相等於元件面積的單一界面。當光子被半導體材料吸收後，隨即產生所謂的激子(exciton)，亦即電子電洞對。而在p-n兩種有機材料的界面上，發現電子電洞對可以做有效的分離[14]。例如圖1-1中的兩種材料，其一為具推電子特性之poly(2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene (MEH-PPV) (p型);另一種為具強拉電子特性之的C₆₀衍生物1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-1-phenyl-(6,6)C₆₁，(PCBM)(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界面(bulk-heterojunction) [14](圖1-1(a))，因具有非常高的p-n界面接觸面積，激子可在這些p-n界面分解成自由電荷。另一方面，電子與電洞也可分別經由元件中p-n材料形成的交錯式網路(interpenetrating network)傳遞至電極而被收集至外電路(圖1-1b)。

目前製作高分子太陽能電池最熱門的p-n材料組合利用具有類似C60構的n-type PCBM ([6,6]-phenyl C61-butyric acid methyl ester)結合p-type之半導體材料P3HT (poly(3-hexylthiophene))以相互混合 (blending)的方式製作而成。以總體異質界面概念製成的太陽能電池，p-n兩種材料間組成的薄膜表面型態 (morphology)是影響元件特性的重要參數，因為p-n接觸面積的大小，將決定元件中自由電子、電洞的有效濃度，而p-n材料交錯的方式也會影響電子與電洞的遷移率，因此在混成高分子材料中的相分離(phase separation)條件是相當關鍵的因素。針對這個重要的課題，近幾年來許多研究學者有一連串的研究。包括發現不同種類的溶劑會影響p-n兩種材料間相分離與分子聚集的程度，而直接對電荷的傳輸和元件的效率造成重大影響[20]。同時p-型材料P3HT與n-型PCBM間混摻比例也對元件有影響，當PCBM過量時，PCBM會發生堆積而造成segregation，導致嚴重的相分離。而當不均勻的相分離發生時，結構為不規則排列，所以電荷在此不規則結構中傳輸時，會容易產生分散的傳輸行為而導致遷移率下降，最後認為最佳比例為1：1[21]。2005年，UC santa Barbara的 A.J Heeger等人利用P3HT：PCBM為1：0.8比例並且對該有機薄膜做熱退火(annealing)處理，把元件效率提升至5.1%[10]。研究者認為有機薄膜經退火後，可產生較佳的結晶性(crystallization)，使電荷在較規則結構中有較高的遷移率導致光電流及效率的提升。圖1-10所示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[22]。

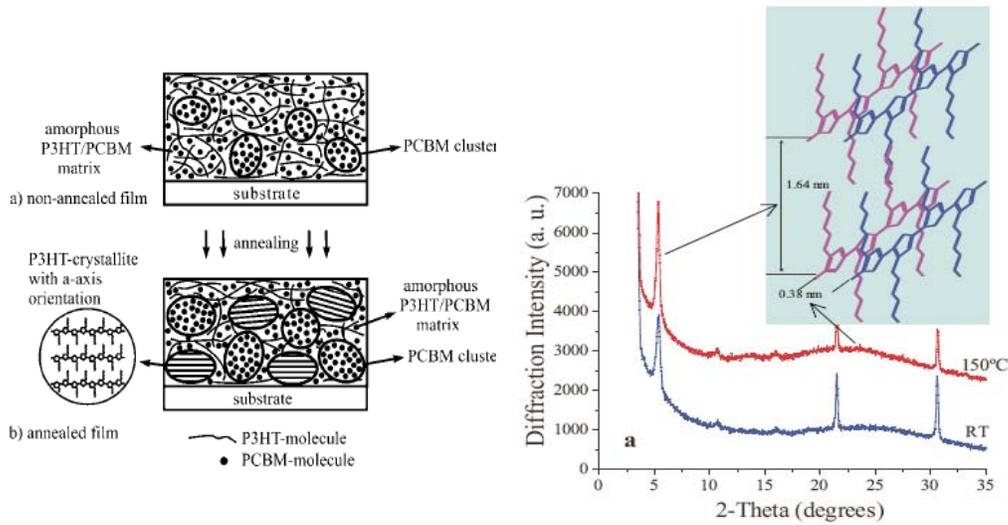


圖1-10 退火前後對P3HT/PCBM結構之影響與XRD光譜，顯示退火後P3HT之晶格排列程度(head-to tail)，比退火前規則[9,19]

此外，有別於傳統將元件完成後做熱退火處理來提升效率，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1-11[9]。同時，該團隊利用TOF的技術去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 (μ_c/μ_h) 約為1.5，而降低兩者遷移率不平衡導致空間電荷效應(space-charge effect)的影響。此外，在AFM影像中(圖1-11[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%)。

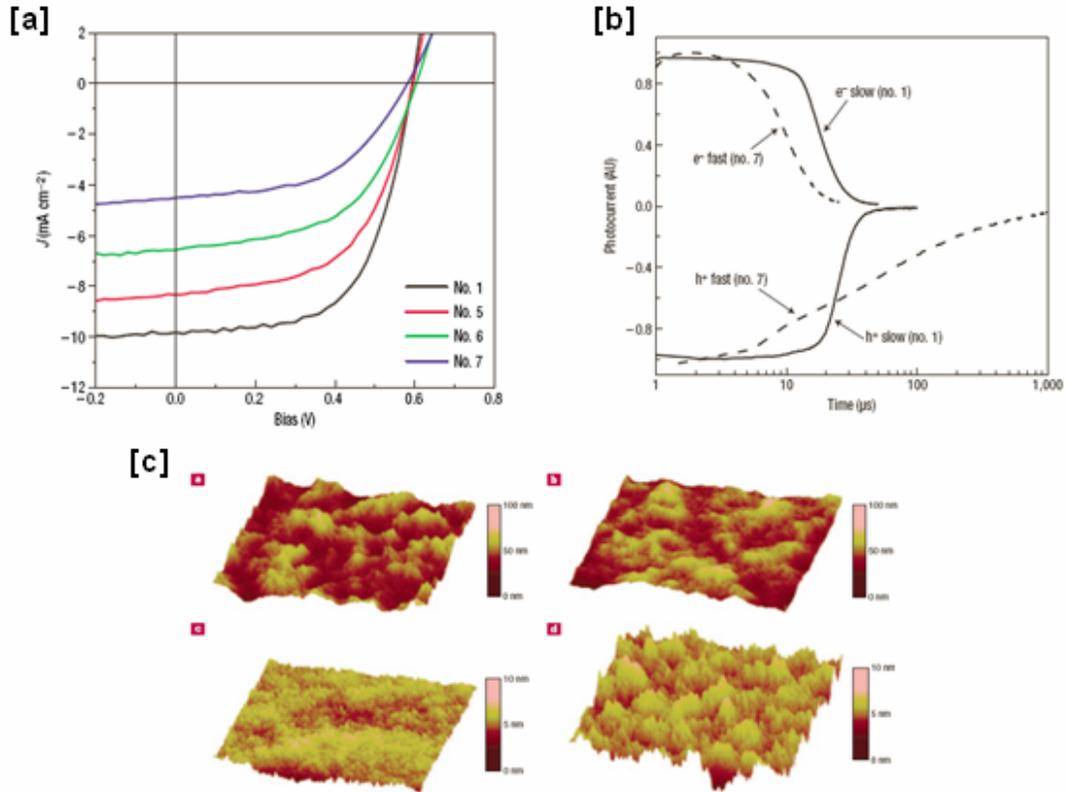


圖1-11 [a]薄膜成長條件對元件效率之影響：蒸發速率20分鐘(No. 1)，3分鐘(No.5)，40秒(No. 6)及20秒(No. 7)；[b]薄膜成長速率對載子遷移率(carrier mobility)之影響：慢速成長(no. 1)與快速成長(no. 7)；[c]薄膜成長與熱退火條件對薄膜表面形貌之影響：(a)慢速成長且未經過熱退火，(b)慢速成長且熱退火110°C維持10分鐘，(c)快速成長[且未經退火]，(d)快速成長且熱退火110°C維持20分鐘之AFM影像。[9]

1.6 如何利用溶劑效應來控制相分離

由上述可知以總體異質界面方式製作的元件，p-n兩種材料相對的排列方式，將影響界面接觸面積及電子、電洞的傳遞路徑，因此主動層的表面型態對最後製成的元件有很大的影響。在2001年，Christoph Brabec等人以溶劑效應控制薄膜高分子薄膜型態的典型例子。元件結構為圖1-1[8]，主動層為MDMO-PPV與PCBM以1:4比例混合而成，厚度約為100nm。分別為以toluene與chlorobenzene為溶劑，以旋轉塗佈方式製作的MDMO-PPV與PCBM總體異質界面薄膜原子力顯微鏡圖（atomic force microscopy）（圖1-12[14]），以chlorobenzene為溶劑製作出較平整的薄膜（圖1-12(a)），而無明顯的相分離（phase separation），因此該薄膜有較佳的型態，這主要是因為PCBM在chlorobenzene中的溶解度高於toluene。相較於以toluene為溶劑有較大的接觸面積與較佳的電荷傳遞路徑，其元件能量轉換效率可達2.5%。

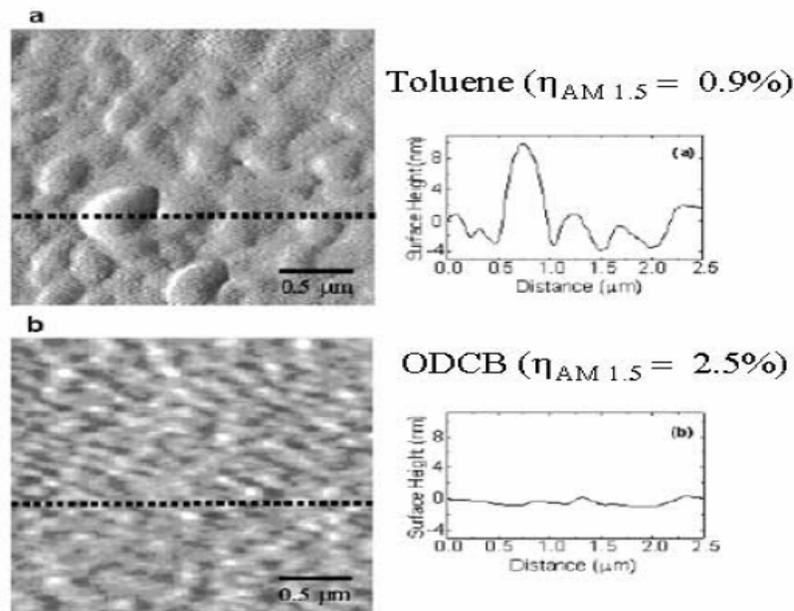


圖1-12、以toluene與cholobenzene製作積體異質界面薄膜之AFM圖[14]

此外也對主動層薄膜做了optical transmission spectra量測，由圖1-13(a)可看出以chlorobenzene為溶劑之光譜有些微的紅外移，此現象是由於interchain interactions增加所導致。圖1-13(b)為入射光子轉換為電子比例（IPCE）與波長相對關係。而以chlorobenzene為溶劑有較高的IPCE值，這些提高效應是由於電荷載子即電子與電動的移動率都增加。由AFM(圖1-12)可觀察出當以chlorobenzene為溶劑時，PCBM分子相分離而形成聚集(clusters)的趨勢被抑制了，間接地提高了電子移動率。這是因為PCBM clusters間有較大的能障使得電子在跳躍(hopping)過程較為困難，因此若形成clusters會降低電荷載子的移動率。此外共軛高分子(conjugated polymer chains)相對的方向將決定interchain interaction的程度，而以chlorobenzene為溶劑增加了polymer中interchain interactions與電洞移動率，使得整體的IPCE有顯著的提升。

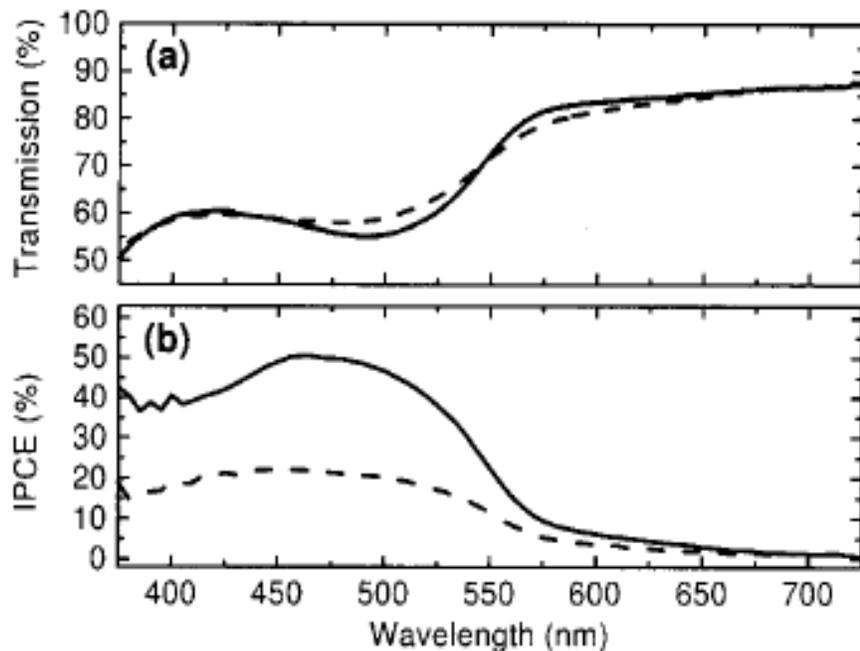


圖1-13、(a)100 nm MDMO-PPV:PCBM薄膜optical transmission spectra toluene(dashed line)與chlorobenzene(solid line)。(b)IPCE spectra[14]。

由圖1-14元件的J-V特性曲線，可看出以chlorobenzene為溶劑相較於toluene短路電流密度 J_{sc} 從 $2.33\text{mA}/\text{cm}^2$ 提升至 $5.25\text{mA}/\text{cm}^2$ ，fill factor從0.5提升至0.61，效率也從0.9%增加至2.5%。總體異質接面太陽能電池特性與donor和acceptor材料相分離現象有關鍵性的相互關係，因此主動層的薄膜型態是影響元件特性最重要的因素之一，由此證明了溶劑揮發的速度影響元件高分子型態排列，利用不同溶劑來改變基板表面特性以控制高分子型態將有助於光伏特元件效率提升。

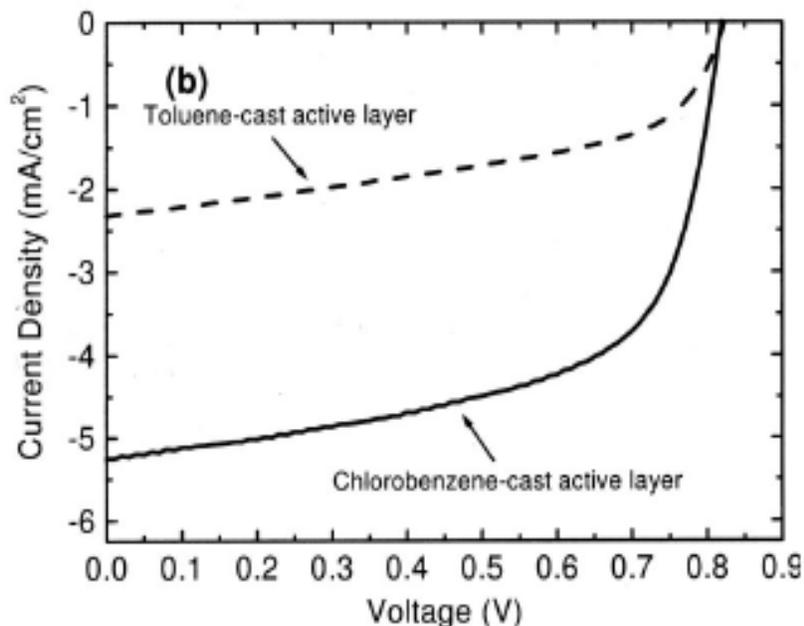


圖1-14、元件J-V特性曲線[14]

第二章 研究動機與目的

由之前所探討的相關文獻可知，控制有機太陽能電池主動層中有機半導體薄膜的型態為目前提升元件效率的最大挑戰。電荷傳輸時，需要個別經由p-n兩相連續並垂直規則直線排列，使電子與電洞能有效地分別傳遞至電極，不會被另一相侷限(trap)住，並抑制反向電子復合，使得自由電荷不易因為再結合現象而消失。為了使高分子太陽能電池的光電轉換效率提高，需要提高有機主動層材料中有機高分子的排列程度，因為當有機高分子以較佳結晶性及有秩序性的排列方式排列，可使得有機高分子具有較長的有效共軛長度，與較佳的載子移動率(carrier mobility)，藉此可增加電子和電洞的傳遞速率。本論文希望藉由加入具有較高沸點之有機溶劑混合，可使得有機主動層溶液在溶劑退火時，直接降低有機主動層溶液的揮發速率，促使高分子材料能自身整齊排列(self-organized)，而無須額外提供高飽和蒸汽壓或是密閉的環境，因此可縮短完成溶劑退火所需的時間，藉以簡化高分子太陽能電池之製程，並可提昇高分子太陽能電池之光電轉換效率。

第三章 實驗架構

3.1 實驗材料與儀器

3.1.1 實驗材料：

(1)ITO (Indium Tin Oxide) glass substrate：利用濺鍍(sputter)方式將ITO沉積於玻璃基版上形成透明導電性的固體薄膜，其功函數(work function)約為4.7eV。本實驗ITO玻璃基版由GemTech Optoelectronics Corporation購得，其片電阻約為10 ohm/□，基版厚度為1.1mm。

(2)PEDOT：PSS (polyethylene dioxythiophene doped with polystyrene sulfonic acid)：由H.C.Starck購得，其型號為Baytron® P，化學結構如圖3-1。PEDOT：PSS導電高分子是利用PEDOT與PSS形成離子型的高分子複合物，再與水混合後形成高分子微膠體顆粒的分散水溶液，透過水溶液型態而易於進行旋轉塗佈製程。PEDOT：PSS經烘烤成膜後，經實驗測試後具有高導電、透明、熱穩定及平坦化ITO表面等優點，其功函數約為5.2eV。

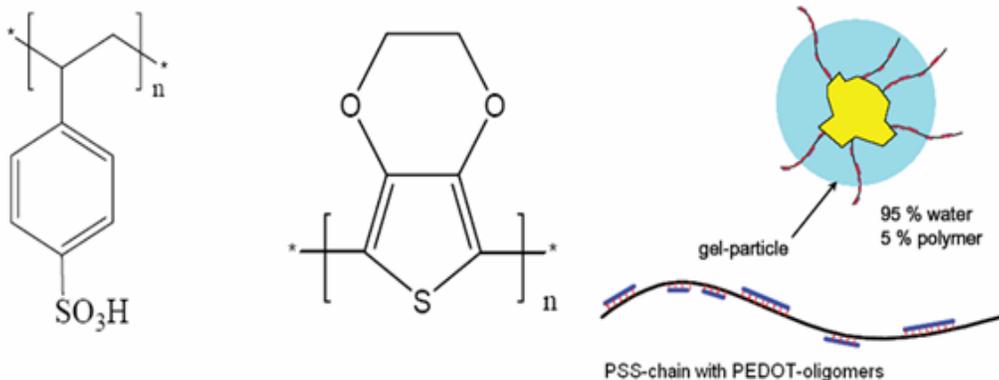


圖3-1 PEDOT：PSS化學結構與組成方式[23]

(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[23]，而HT比例越高將導致較高的載子遷移率。其HOMO能階約為4.9eV，LUMO能階約為3.0eV。

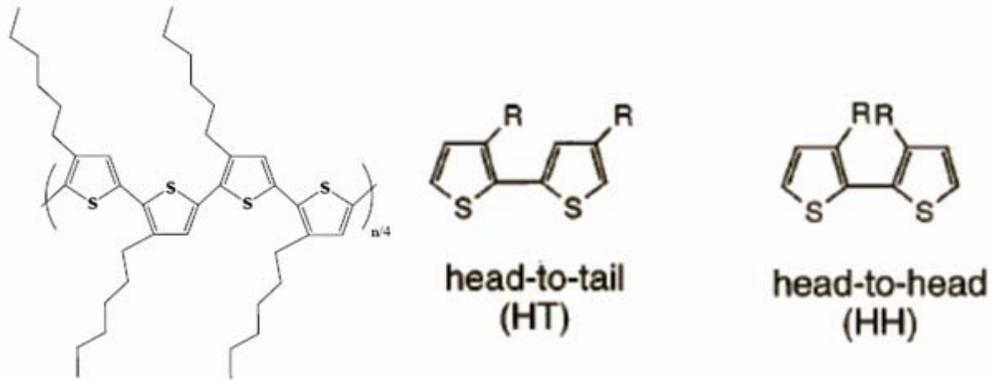


圖3-2 regioregular poly(3-hexylthiophene)化學結構及HT、HH示意圖[24]

(4)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溶性，該材料HOMO能階約為6.1eV，LUMO能階為3.7eV。

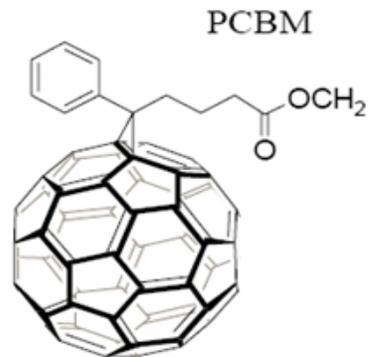


圖3-3 n-型材料PCBM化學結構

(5)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%，沸點178-180°C，飽合蒸氣壓1.2mmHg(20°C)，化學結構式如圖3-4(a)所示。

(6)1-Chloronaphthalene(Cl-naph)：由ALDRICH購得，做為太陽能電池主動層材料之溶劑，純度99%，沸點259°C，飽合蒸氣壓 0.0038mmHg(20°C)，化學結構式如圖3-4(b)所示。

(7)1,2,4-trichlorobenzene(TCB)：由ALDRICH購得，做為太陽能電池主動層材料之溶劑，純度99%，沸點214°C，飽合蒸氣壓 0.97 mmHg(20°C)，化學結構式如圖3-4(c)所示。

(8)Chloroform(CHCl_3)：由ALDRICH購得，作為做為太陽能電池主動層材料之溶劑，純度99%，沸點60.5°C，飽合蒸氣壓 160 mmHg(20°C)。

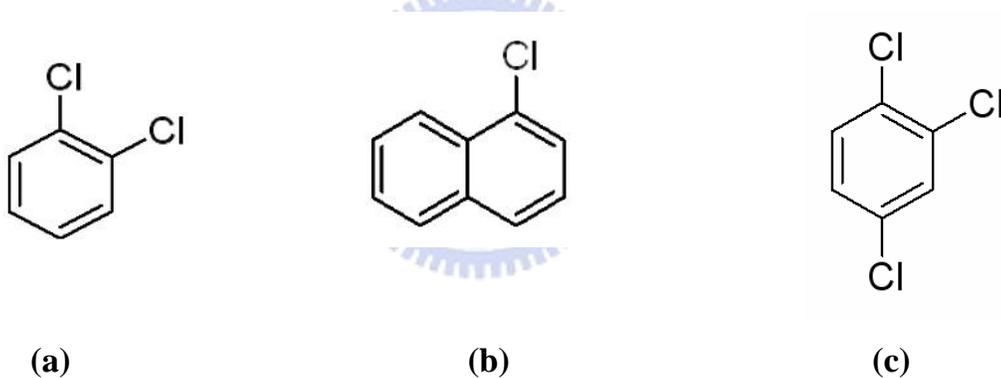


圖3-4 溶劑(a)1,2-dichlorobenzene、(b)1-Chloronaphthalene與(c)trichlorobenzene化學結構式

(9)Ca(Calcium鈣)：活性金屬，易與水、氧進行氧化反應，在本實驗中做為元件陰極材料，其功函數約2.8eV。

(10)Al(Aluminum鋁)：鋁為良導體，常被用來作為金屬電極，鋁的活性很大，置於空氣中時常於表面形成緻密氧化鋁層，可避免更內部電極與鋁進行氧化作用，其功函數約為4.3eV。

(11) Molybdenum oxide(MoO_3)：金屬氧化物修飾層，當作單一載子(hole-only)元件之陰極材料。

3.1.2 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。

(2)Spin Coater 旋轉塗佈機：

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

(3)Thermal Evaporator 熱蒸鍍機：

一般小分子有機材料或金屬材料，因為無法溶解成溶液狀態，若欲形成薄膜附著於基板表面時，通常採用熱蒸鍍方式，圖3-5為熱蒸鍍(thermal evaporation)系統。在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)，當外加的電流通過鎢舟藉由鎢舟因電阻效應所產生的熱，以蒸發Al成氣體狀，為避免高溫加速氧化作用因此必須在高真空狀態下進行，Al蒸氣會附著於基板上冷卻成固體並透過遮罩(shadow mask)完成圖樣定義。

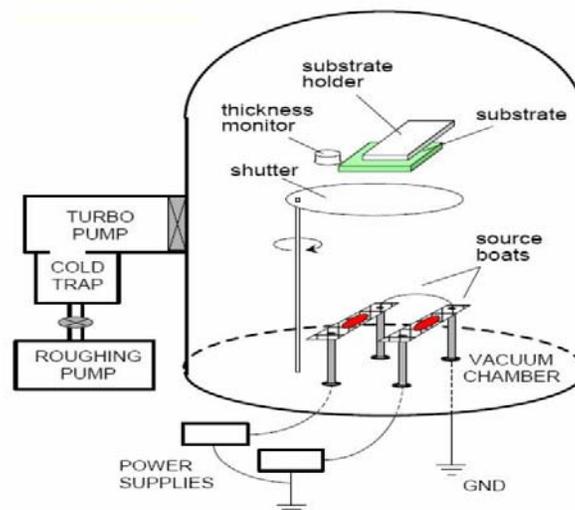


圖3-5 熱蒸鍍(thermal evaporation)系統[25]

(4)N₂ Glove Box 手套箱：

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

(5)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3-6，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。

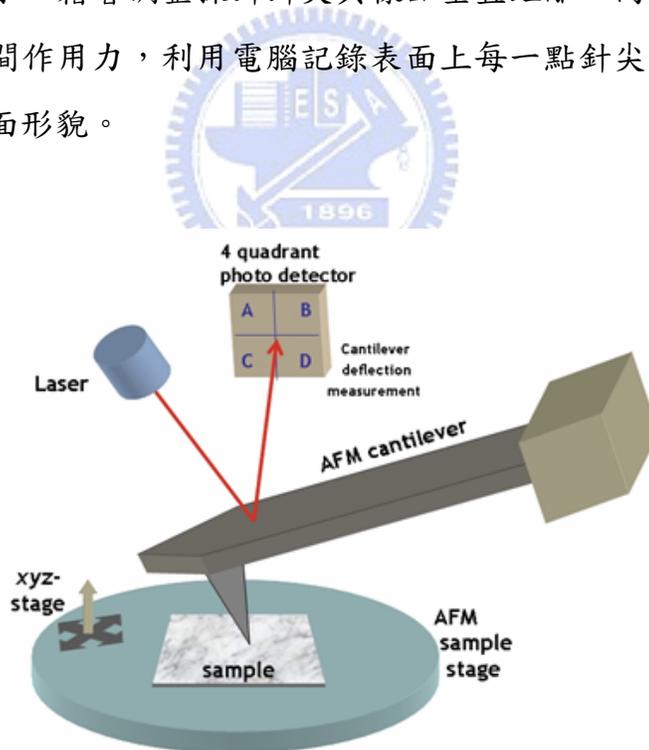


圖3-6 Atomic Force Microscope(AFM) 原子力顯微鏡儀器架構圖[26]

(6)UV/Vis spectrometer 紫外/可見光吸收光譜儀：

由美商Perkin Elmer購得，吸收光譜儀是由氘(D₂)燈與鎢(Wu)燈所組成，可量測波段在190nm~900nm。紫外光波段主要由氘燈提供；可見光波段則由鎢燈提供。吸收光譜其原理如圖3-7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，光的能量達到電子躍遷所需能量時，電子將會從有機化合物基態分子軌域躍遷至高能量的分子軌域，此波長的光能同時被有機化合物分子吸收，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。

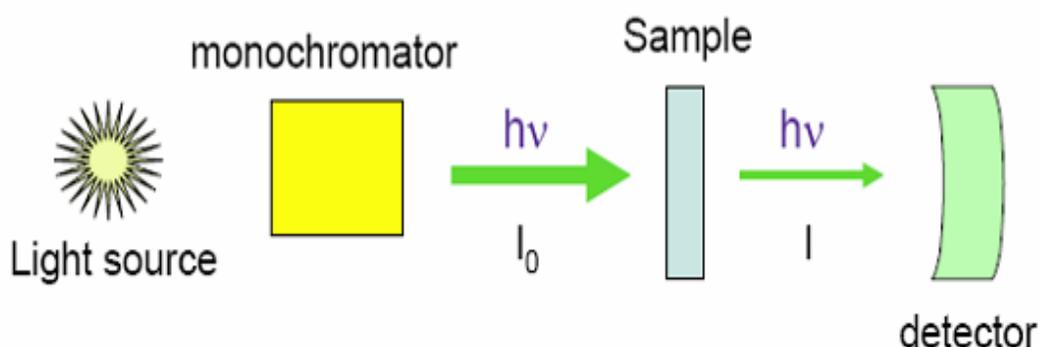


圖3-7 UV/Visible Spectroscopy吸收光譜儀工作原理示意圖[27]

(7)X光繞射儀(XRD)：

機台型號PANalytical X-Pert Pro(MRD)，X-ray光源波長為0.154nm，利用X-ray進入晶體時，會被原子散射，當存在某種相位關係(相位差)兩個或兩個以上散射波相互疊加後，就會產生繞射現象，由晶體的X-ray繞射可提供兩項重要訊息，第一項是關於晶面的繞射峰位置，即繞射角 2θ ；第二項是提供晶體內部組成原子的種類及位置的資料，即繞射峰強度。本實驗即利用XRD偵測待測樣品繞射圖譜(Diffraction Pattern)，進而探討樣品結晶結構與排列方式。

(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. [28]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。

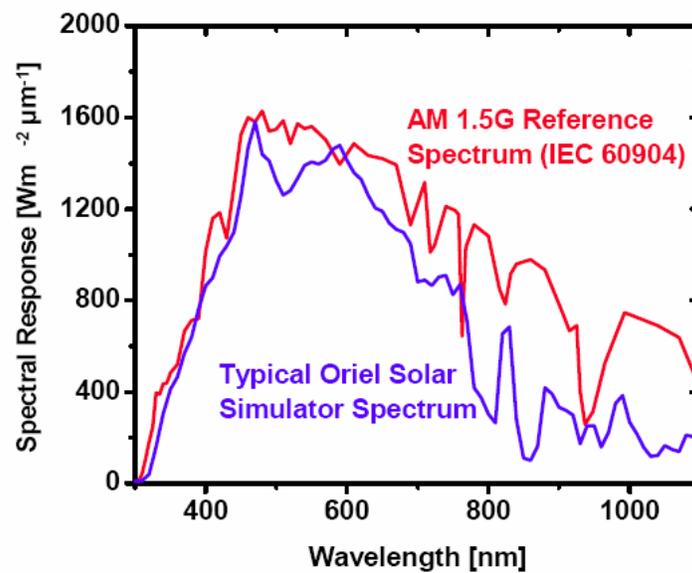


圖3-8 AM 1.5G(IEC 60904)參考光譜與Oriel太陽光模擬器光譜圖[29]

(8)Keithley 2400 source-measure unit：

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

3.2 共溶劑調合製作流程

在本論文實驗中我們所使用的溶劑主要以1,2-dichlorobenzene為主，為了保持P3HT與PCBM等於1:1之重量比及溶於有機溶劑中濃度2wt%不會改變，首先將主動層材料，P3HT及PCBM以1:1之重量比，以濃度2wt%(20mg/ml)溶解在DCB的有機溶劑中，DCB為低沸點(高蒸氣壓)溶劑。此外，再以相同方式溶解主動層P3HT及PCBM，但使用溶劑為一個高沸點低蒸氣壓的溶劑(如1-chloronaphthalene、1,2,4-trichlorobenzene)攪拌均勻，或一個低沸點高蒸氣壓的溶劑(如Chloroform)做為對照組，如圖3-9。在塗佈有機主動層時，再將以預先混合好的兩種主動層材料，以不同比例加以混合。

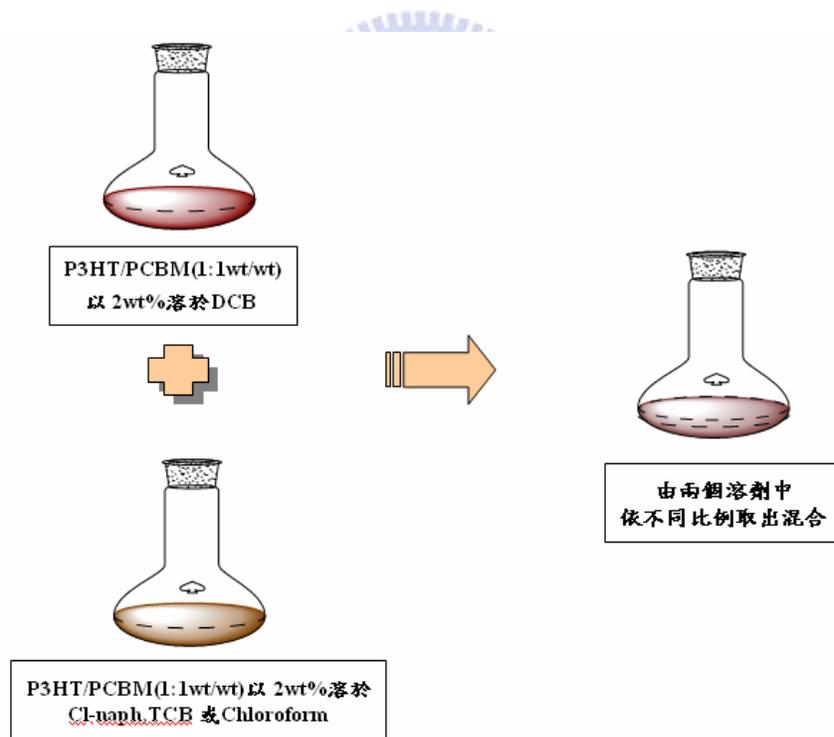


圖3-9 有機主動層共溶劑調合示意圖

3.3 元件製作流程

(1) ITO玻璃基板的圖樣化(pattern)：

首先用玻璃清潔劑(Detergent)與丙酮搓洗ITO玻璃基板，隨後置入DI water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HMDS烘箱半小時，以增加光阻的附著力，更有效的保護ITO不至於被蝕刻，再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。再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，完成後即可用DI water沖洗乾淨並利用HCl進行蝕刻，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玻璃大小與圖樣如圖3-10。

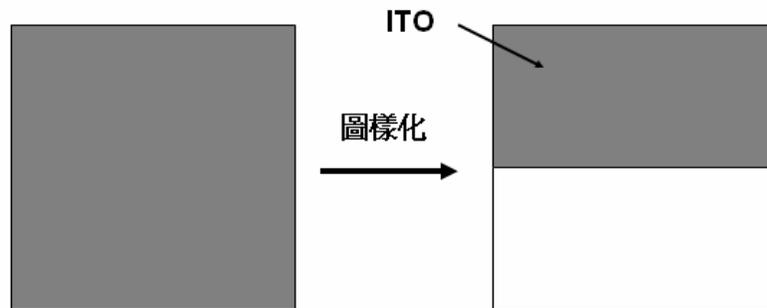


圖3-10 ITO基板經圖樣化前後圖樣對照，灰色部分代表ITO

(2) ITO基板清洗、表面處理及旋轉塗佈PEDOT:PSS：

由於ITO玻璃基板的表面很容易附著油脂、有機或無機物質的雜質，而這些污染物的吸附會影響薄膜的成長性質，為了控制薄膜的品質，在進行塗佈玻璃基板前必須經過一定的清洗步驟，首先利用氮氣槍將預先蝕刻圖樣化處理後之ITO銻錫氧化物導電玻璃表面的可見灰塵去除，接著使用玻璃清潔劑(Detergent)去除玻璃殘存的油脂並以DI Water進行沖洗，結束後置入超音波震

盪器依序以DI water、丙酮及異丙醇進行震盪，最後即可將ITO玻璃表面用氮氣槍吹乾並置入烘箱以去除表面殘留的水份。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功函數以降低有機感光層材料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[30]。表面處理後，導電高分子PEDOT:PSS以轉速4000rpm旋轉塗佈成膜後，置於120°C的Hot Plate進行一小時烘烤。

(4)旋轉塗佈有機主動層(P3HT/PCBM)：

分別將調配好的有機主動層材料，以轉速600rpm(但因為Chloroform乾燥的速度太快會影響膜厚，因此Chloroform轉速並不相同(table VI)，將主動層混合材料旋轉塗佈於PEDOT:PSS表面後，直接放置於氮氣環境下，待其自然乾燥，無須放置於塑膠培養皿中，等待長時間的揮發過程(或稱之為溶劑退火)。最後在基板移入真空蒸鍍機前以110°C於hot plate上熱退火處理15分鐘。

(5)熱蒸鍍陰極金屬與元件封裝：

熱處理後的基板確實地放入特定圖樣之shadow mask並移至熱蒸鍍的真空腔體內，利用油氣擴散幫浦將真空度抽至 6×10^{-6} 以下即可開始蒸鍍陰極材料Ca、Al。蒸鍍速率維持在2~3 angstrom per sec，鈣厚度30nm，鋁厚度100nm，同時應避免加熱溫度過高，使材料產生裂解或因成長速率太快，造成針孔(pin hole)等缺陷。元件主動區域面積為 0.12cm^2 ，而圖3-11為元件製作過程及高分子混合薄膜自主性排列示意圖。熱蒸鍍完成後冷卻至室溫並在手套箱內進行元件封裝作業，封裝為利用蓋玻片配合epoxy來對太陽能電池主動區域封裝，利用epoxy吸收UV光會硬化的特性，使得主動區域被蓋玻片密封住以減少金屬與有機主動層受到水、氧影響。

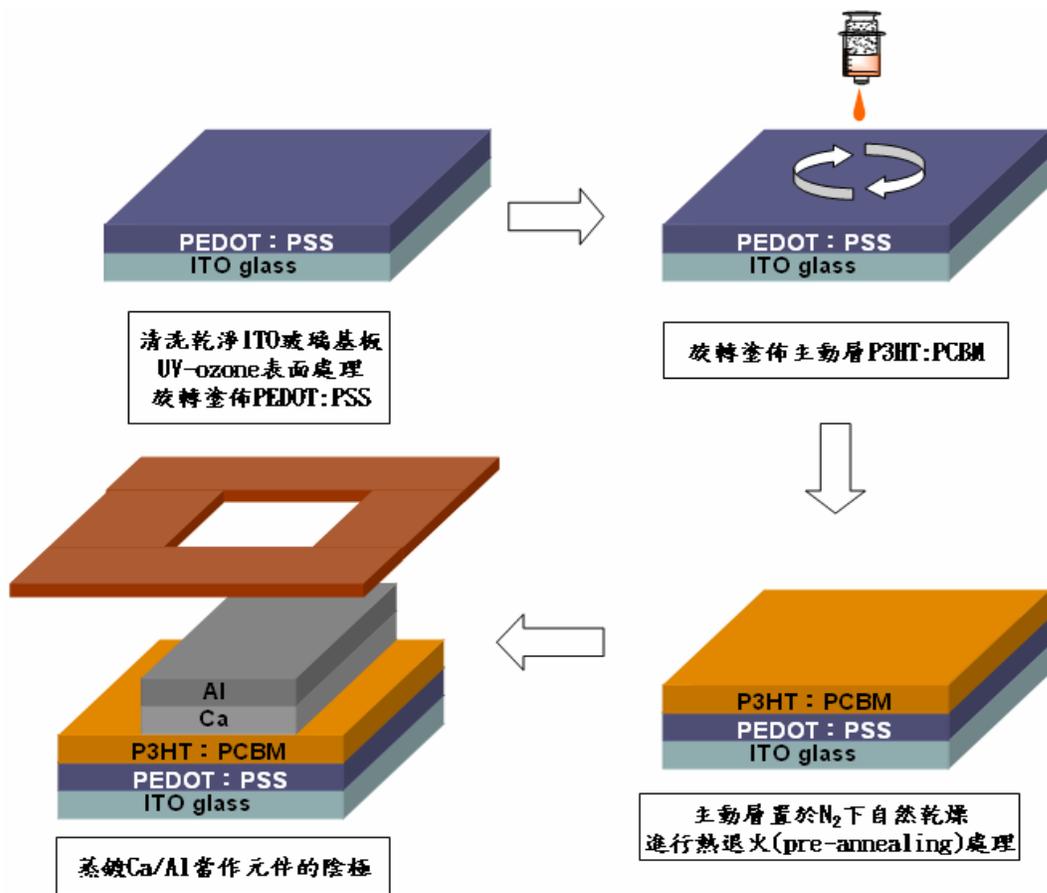


圖3-11 本實驗元件製作流程及polymer blend自主性排列(self-organization)示意圖

第四章 實驗結果與討論

4.1 高沸點低蒸氣壓溶劑混合

4.1.1 元件光電轉換效率的變化

首先將主動層材料，P3HT及PCBM溶解在DCB較低沸點(高蒸氣壓)的有機溶劑中。此外，加入一個高沸點低蒸氣壓的溶劑(如1-chloronaphthalene)攪拌均勻，利用溶劑揮發速率以控制膜之成長速度，塗佈後待其自然乾燥，即可進行下一道製程，無須等待長時間的揮發過程(或稱之為溶劑退火)，當1-chloronaphthalene(Cl-naph)加入材料比例增加，可看出高分子太陽能電池光電轉換效率的變化。如圖所示，可以明顯看出，開路電壓(V_{oc})，並不會隨溶劑比例而降低，相反的，短路電流(J_{sc})與填充因子(FF)，卻有提升的趨勢，表示添加新溶劑材料確實有對元件效率有正面提升的效果，於文獻中指出填充因子大幅受到元件串聯電阻(R_s)及並聯電阻(R_{SH})影響，一個具有高填充因子的元件必須具有低串聯電阻[12]，而由公式(1.3)可看出串聯電阻的下降也會造成元件光電流提升，故短路電流之上升也可部份歸因於串聯電阻的下降。而其他因素如分子排列、有機主動層表面型態、有機主動層吸光度、高分子之結晶度以及載子移動率皆會影響元件之串聯電阻、及填充因子，進而對元件之光電轉換效率造成極大變化，以下將由針對上列因素作探討。所以，光電轉換效率(Power Conversion Efficiency)，隨著添加比例而使元件效率有所提升(圖4-1)可以從3.0%提升至4.3%。

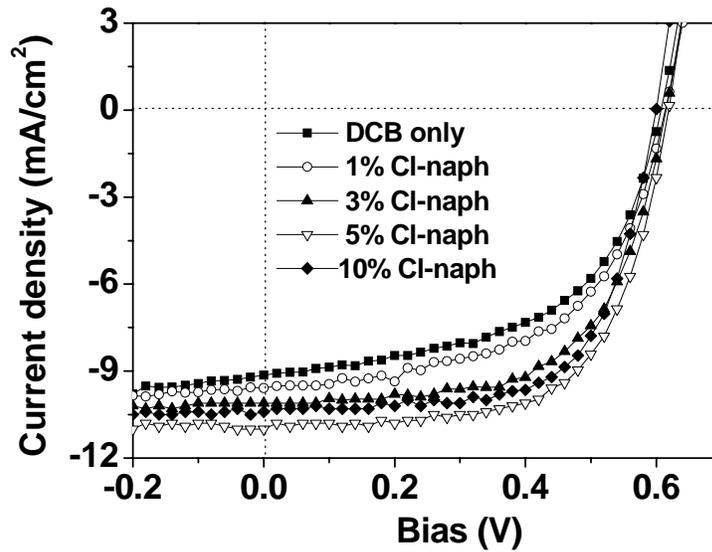


圖4-1 不同共溶劑(Cl-naph)比例所製作共軛高分子太陽能電池J-V特性曲線
(照光強度 100 mW/cm^2)

TABLE. I The performance of polymer solar cells made from different solvent mixtures under illumination with AM1.5G spectra(100 mW/cm^2)

solvent	Voc(V)	Jsc(mA)	FF(%) ^b	PCE(%)	Rs($\Omega \cdot \text{cm}^2$) ^a	Drying time(min)
DCB only	0.61	9.1	55.2	3.1	9.46	6
1% Cl-naph	0.61	9.6	57.2	3.3	10.16	8
3% Cl-naph	0.61	10.1	62.1	3.8	8.81	12
5% Cl-naph	0.61	11.0	64.1	4.3	7.98	18
10% Cl-naph	0.59	10.4	66.2	4.1	6.71	36

^a Extracted from the J-V curves under illumination. [11]

^b FF, fill factor is $V_{mp}J_{mp}/V_{oc}J_{sc}$, where V_{mp} and J_{mp} are the voltage and the current density at the maximum power point along the J-V curve.

我們試圖嘗試以trichlorobenzene(TCB)當作添加主動層材料的溶劑重複上述實驗，其J-V特性曲線以及元件重要參數，如圖4-2與Table. II所示，實驗結果與利用Cl-naph為共溶劑的元件特性相比較，TCB與Cl-naph相較，其沸點較低蒸氣壓較高一些，所以乾燥時間相對比較短，其他重要參數改變之趨勢

與之前結果相似。元件短路電流可達10.3mA，開路電壓0.59V，填充因子66%及4.0%光電轉換效率。

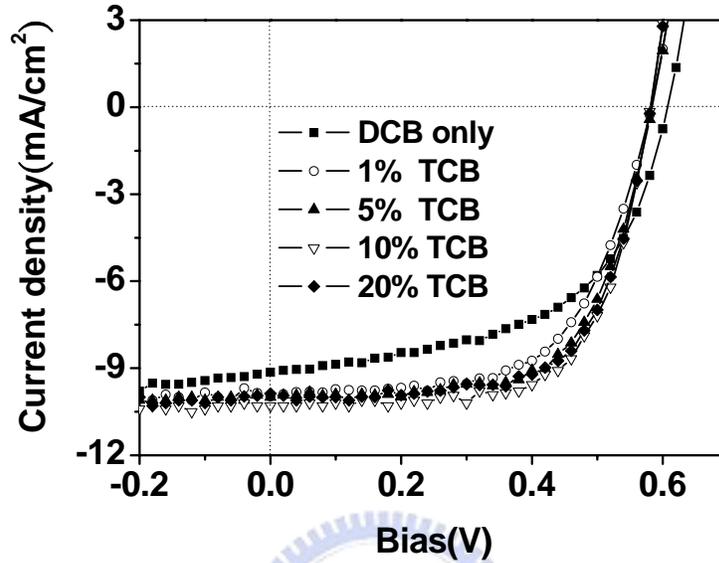


圖4-2 不同共溶劑(TCB)所製作共軛高分子太陽能電池J-V特性曲線
(照光強度100 mW/cm²)

TABLE.II The performance of polymer solar cells made from different solvent mixtures under illumination with AM1.5G spectra(100mW/cm²)

solvent	Voc(V)	Jsc(mA)	FF(%) ^b	PCE(%)	Rs(Ω·cm ²) ^a	Drying time(min)
DCB only	0.61	9.1	55.2	3.1	9.46	6
1% TCB	0.59	9.9	60.2	3.5	8.89	7
5% TCB	0.59	10.0	64.2	3.7	7.19	8
10% TCB	0.59	10.3	65.7	4.0	6.56	15
20% TCB	0.59	9.8	66.2	3.8	6.67	20

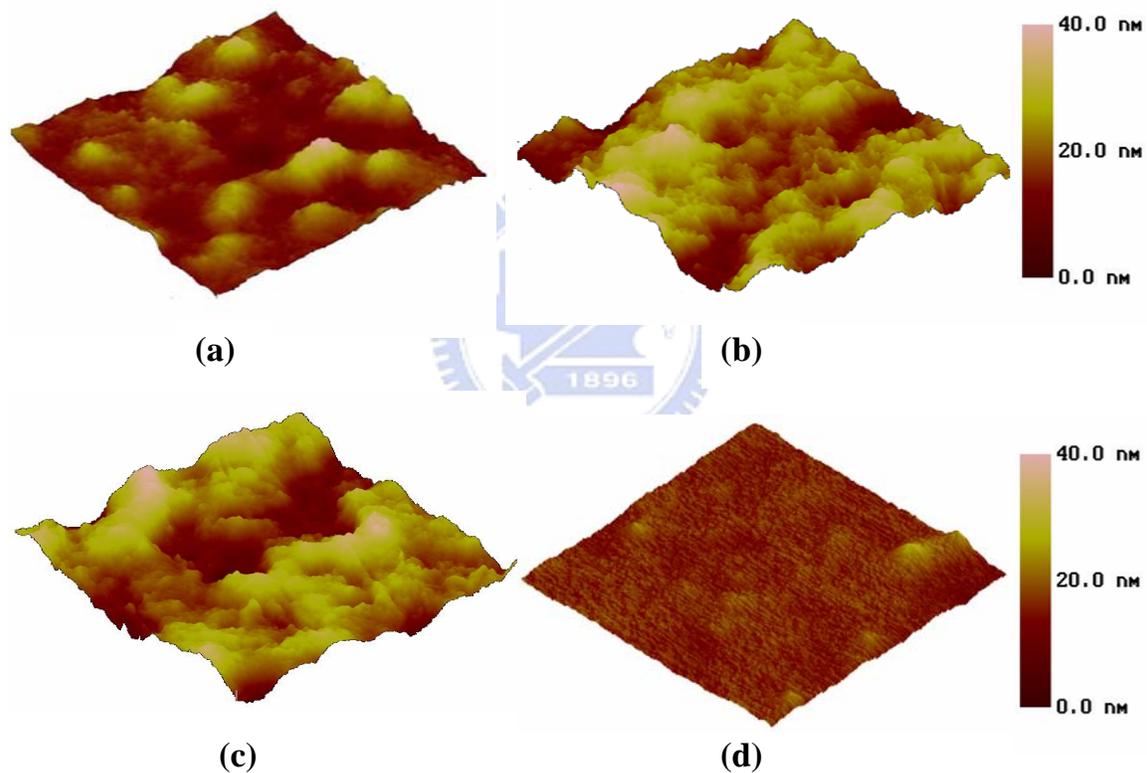
^a Extracted from the J-V curves under illumination. [11]

^b FF, fill factor is $V_{mp}J_{mp}/V_{oc}J_{sc}$, where V_{mp} and J_{mp} are the voltage and the current density at the maximum power point along the J-V curve.

4.1.2 有機主動層表面型態的變化

比較有機主動層不同比例共溶劑之原子力顯微鏡圖，如圖4-2所示，於有機主動層快速成長時之原子力顯微鏡可發現，若是主動層未添加Cl-naph或TCB溶劑時，乾燥時間短暫，將使主動層形成一均勻且平坦之膜，粗糙度低，其rms roughness僅5.1nm，而由相圖(圖4-3(a))可看出表面起伏不明顯，而若是添加5% Cl-naph(圖4-3(b))或10% TCB(圖4-3(c))的主動層，由於揮發速度緩慢使得主動層中的P3HT可以緊密的排列，相較於使主動層未添加Cna或TCB，其表面粗糙度較大，rms roughness分別達7.8nm與7.3nm，推測為P3HT及PCBM間於持續讓主動層保持濕潤過程中產生相分離，主動層之表面型態對元件之效率有關鍵性影響，而P3HT與PCBM分子產生結晶以及相分離，將增加元件整體的並聯電阻[31,32]，提升光電流，另一方面由於電子及電洞分離後，電洞藉由P3HT傳遞至ITO/PEDOT所形成之電極，而電子則藉由PCBM傳遞至金屬電極，若是讓P3HT及PCBM均勻混合，將會造成電子及電洞分離後無方向性之傳遞，因載子有限之生存期以及擴散長度，電子或電洞若是無法於有限之生存期以及擴散長度內即時傳遞至其相對之電極，將造成載子衰減及再結合機率增加，降低元件之光電流並增加串聯電阻，另一方面，於文獻中也指出若是延長膜的乾燥時間，電子及電洞移動率的比值接近1，而若是以接近傳統快速使溶劑揮發方式製作元件時，電洞在元件內的移動率較小，且和電子的移動率差了100倍，由於電子及電洞的移動率差異將使電洞累積，若是能讓P3HT及PCBM間達熱力學平衡之最佳化排列，電子及電洞之移動率能夠更趨近於平衡，防止因雙載子間因相互移動率不平衡而造成之空間電荷效應，使光電流及填充因子降低[33]。而另一方面於文獻中也指出，使用加熱至P3HT之玻璃轉移溫度方式能誘使原本均勻分散於P3HT分子間之PCBM析出，增加P3HT之分子排列規則性及結晶性[9]，而使用添加Cl-naph或TCB使得主動層慢

速度成長方式成膜似乎能達到相同的效果，除此之外，以添加Cl-naph成膜方式製作之主動層之表面粗糙度較大，也是由於P3HT和PCBM間明顯之相分離所導致，而較大之粗糙度意味著相較於未添加Cl-naph或TCB溶劑快速成膜之平坦表面，蒸鍍上之金屬電極將有更大之接觸面積，利於主動層和金屬電極間載子之收集，且提高入射光因底部電極粗糙之表面而增加在元件內反射之機會，提昇元件效率。



**圖4-3 AFM圖(a)單純DCB(rms roughness=5.1nm)
(b)添加5% Cl-naph於DCB中(rms roughness=7.8nm)
(c)添加10%TCB於DCB中(rms roughness=7.3nm)
(d)添加60%chloroform於DCB中(rms roughness=1.98nm)**

4.1.3 主動層紫外光吸收光譜的變化

比較添加Cl-naph以及只使用單一種溶劑DCB之主動層薄膜之紫外光—可見光光譜，如圖4-4(a)所示，而於單一種溶劑DCB主動層之吸收光譜中，於506nm出現之波峰主要為P3HT分子於 π - π^* 狀態間轉換造成之吸收[34]，而545nm與600nm有另兩個吸收波峰，當添加Cna後此三吸收波峰都出現明顯的紅位移，且光譜之吸收度提升，此現象代表P3HT分子間排列更緊密[41]，而使P3HT之分子間作用力增加，一方面使載子在分子間以跳躍方式傳遞時更為容易，另一方面造成分子鏈上未定域化之 π 電子更容易在 π - π^* 轉移之能隙變小，因此在紫外光—可見光光譜可觀察到紅位移產生[34,35]，此現象在於使用慢速成膜方式較快速成膜方式更為明顯，推測使用添加Cna能較未添加成膜方式得到更規則之分子排列，光吸收度的提升能讓更多的電子電洞對在主動層中產生，增加光電流。此外利用TCB當作添加主動層材料的溶劑，亦可得到相同的結果，如圖4-4(b)所示。

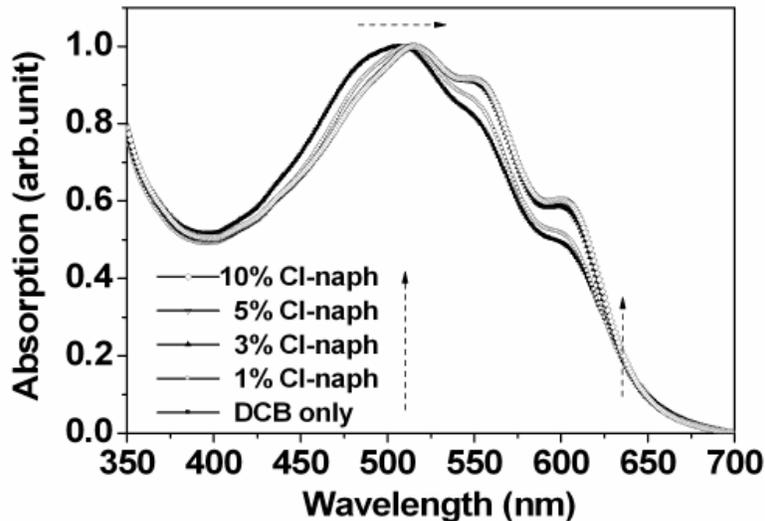


圖4-4 (a)不同比例共溶劑(Cl-naph /DCB)與未添加Cna主動層P3HT/PCBM薄膜之Ultraviolet-visible吸收光譜

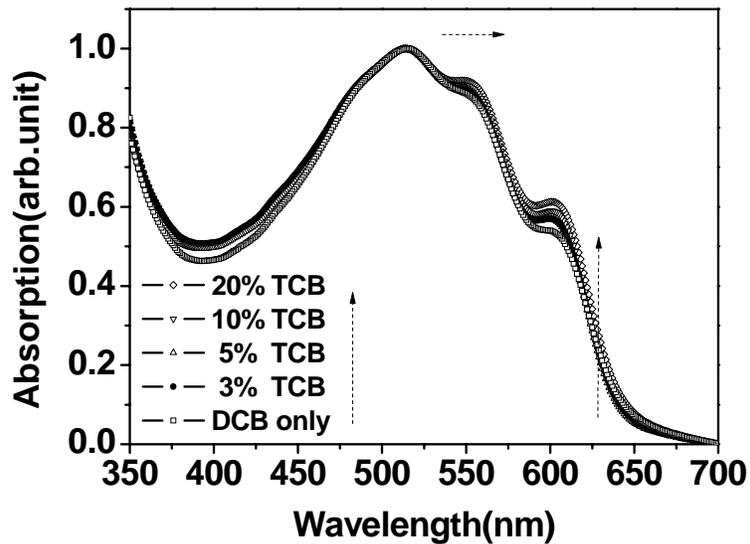
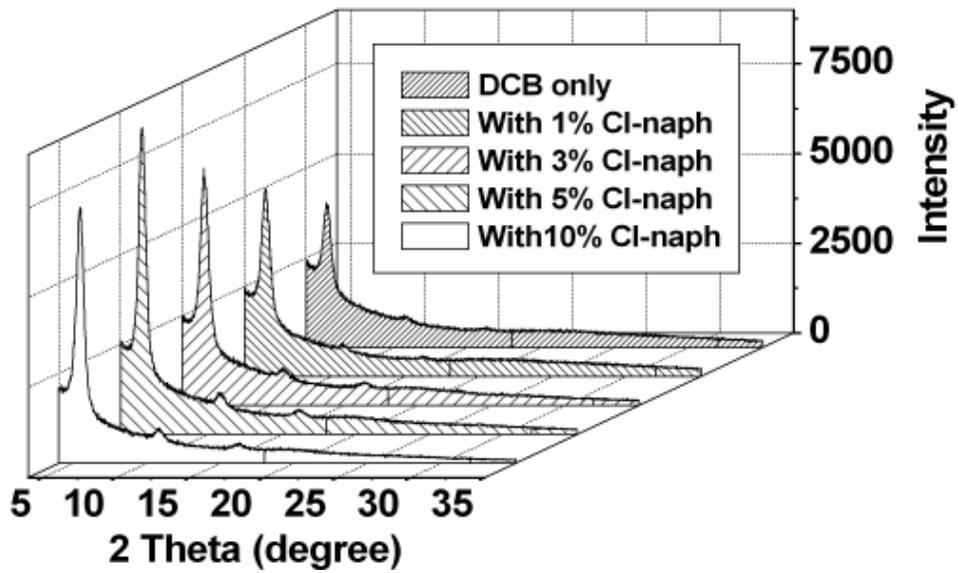


圖4-4 (b)不同比例共溶劑(TCB/DCB)與未添加TCB主動層P3HT/PCBM薄膜之Ultraviolet-visible吸收光譜

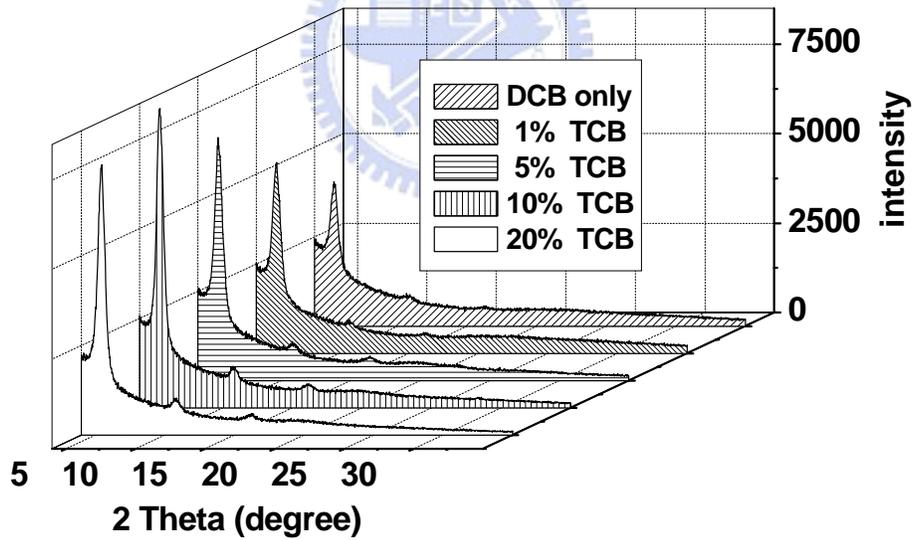
4.1.4 主動層X光繞射光譜的變化

由紫外光—可見光光譜可推測於以 Cna 或 TCB 當作添加劑之 P3HT 分子排列更有秩序性，此時主動層之結晶度也會有所增加，且薄膜之吸光度也會隨結晶度之增加而提升[36]，此外相關文獻中曾提出 poly-thiophene 相對於基板可能結晶的方向，圖 4-6 為三種不同結晶方向與其晶格常數[22]。由這個資訊，我們想瞭解隨著添加高沸點(低蒸氣壓)溶劑的比例，P3HT 晶格排列方式較趨於圖 4-6 中哪一形式，藉由 X 光繞射儀量測來探討 P3HT 排列特性。圖 4-5(a)為 X 光繞射光譜，可清楚看出添加高沸點(低蒸氣壓)溶劑後，結晶於(100)晶面方向訊號強度明顯增加，此外，(100)結晶方向訊號強度訊號比值更大幅提昇[41]，此結果和紫外光—可見光光譜中使用加入高沸點(低蒸氣壓)添加劑、慢速成膜方式有最大吸收度之結果相符合。為了證實溶劑揮發速度會影響主動層成膜後，P3HT 其分子間排列規則性較高，將加入 TCB 的主動層

薄膜，進行 X 光繞射光譜的測量，得到相同的結果，如圖 4-5(b)所示。



(a)



(b)

圖4-5 (a)不同比例添加劑(Cl-naph/DCB)的高分子P3HT之GIXRD繞射圖

(b)不同比例添加劑(TCB/DCB)的高分子P3HT之GIXRD繞射圖

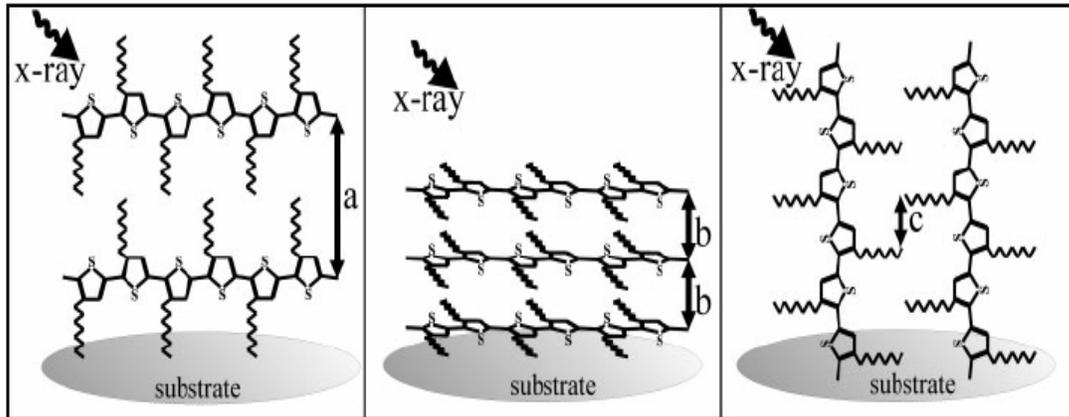


圖 4-6 thiophene 相對於基板可能的結晶方向。由左至右：a-axis, b-axis 及 c-axis 方向，其晶格常數(lattice constants)：a=1.61nm, b=0.38nm, c=0.38nm.[22]

4.1.5 mobility之變化

利用共溶劑效應促使P3HT排列性提高，是否能促進電荷在主動層材料中傳遞，由Ultraviolet-visible吸收光譜幾個主要peak值的提升，代表垂直方向相分離之主動層材料其分子間排列規則性較高，而對於電洞遷移率(mobility)影響如何將在以下探討。許多技術可用來測定電子和電洞遷移率，包括了time-of-flight(TOF)[33]、field effect transistor characteristics[37]和利用space charge limit current(SCLC) model去fitting元件J-V曲線[38]。本實驗中利用製作單一載子(hole-only)元件，藉由元件暗電流與SCLC model去估算其電洞遷移率。為了製作 hole-only 元件我們將陰極結構改變，以 Molybdenum oxide(MoO₃)/Al取代原本Ca/Al結構(如圖 4-7)。MoO₃功函數(Φ)=5.3eV，若以它做為陰極材料，由於MoO₃與PCBM的LUMO間有著很大的能階差(ΔE~1.4eV)，而抑制電子由上部電極注入使得元件呈現單一載子(hole-only)特性[39]。圖 4-8 為單一載子元件J-V暗電流特性曲線，我們可利用在低偏壓時SCLC model利用方程式(4.1)，求得電洞遷移率 μ：

$$J = 9\varepsilon_0\varepsilon_r\mu\frac{V^2}{8L^3} \quad (4.1)$$

其 $\epsilon_0\epsilon_r$ 為主動層高分子的介電常數， ϵ_0 為 $8.85 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{J m}$ ，P3HT/PCBM 系統中 ϵ_r 值為 3，L 為薄膜厚度，本實驗薄膜厚度約為 200nm (由 AFM 量測所得)。Table.III 為元件不同比例添加 Cl-naph 相對的 hole mobility，由實驗數據顯示，垂直方向異質接面結構有效地提高電洞遷移率，由一般異質接面的 $4.68 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ 提升至 $8.36 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ (約為 2 倍)，這是因為 p-n 材料間垂直方向相分離相較於一般異質接面，當激子分離為自由電荷，電子、電洞個別有垂直基板的較佳傳遞路徑，減少電荷傳遞過程遇到 trap 與再結合 (recombination) 的機會，而導致載子遷移率提升。由載子遷移率與元件特性的分析，我們證實電洞遷移率 (hole mobility) 提升為有機太陽能電池短路電流、光電轉換效率增加直接且直觀的證據。我們試圖嘗試以 trichlorobenzene (TCB) 當作添加主動層材料的溶劑重複上述實驗，其電洞遷移率 (hole mobility) 特性曲線以及元件重要參數，如圖 4-8(b) 與 Table.III (b) 所示，實驗結果與利用 Cl-naph 為共溶劑的元件特性相比較，趨勢與之前結果相似，由一般異質接面的 $4.68 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ 提升至 $6.92 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ (約為 1.5 倍)。

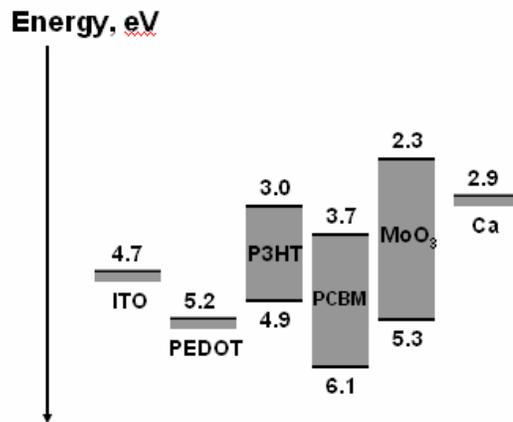
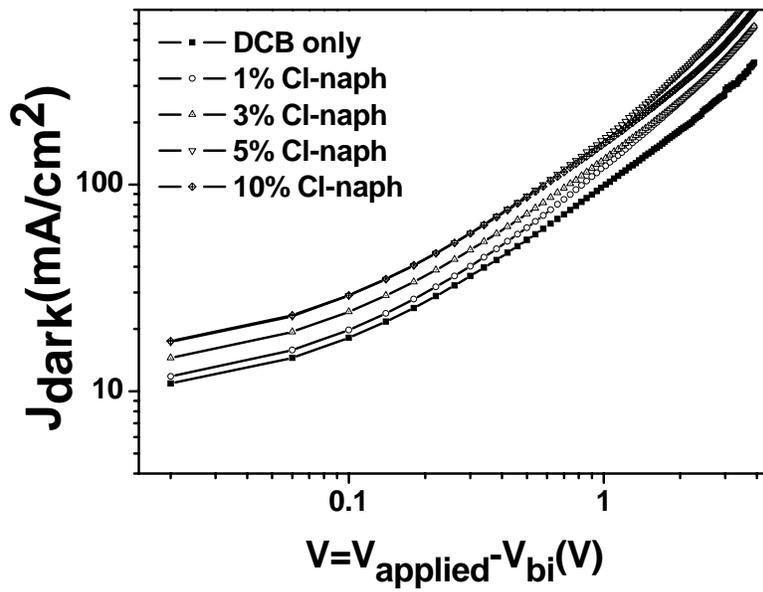
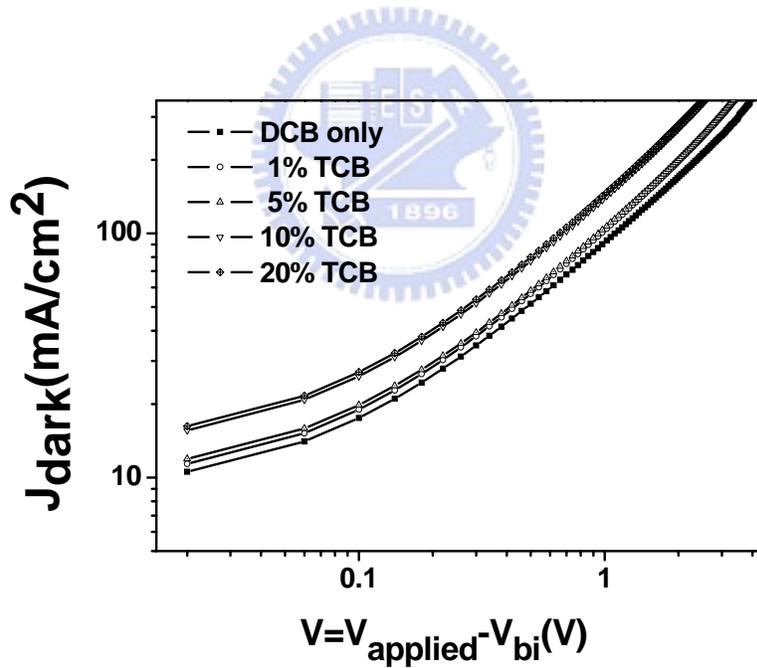


圖4-7 單一載子(hole-only)元件各材料能階示意圖



(a)



(b)

圖4-7 不同比例添加劑(a)Cl-naph及(b)TCB的主動層hole-only元件 (ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/MoO₃/Al)其J_{DARK}-V特性曲線。V_{BI}(built-in potential)=0.1V, MoO₃厚度:3nm, Al:100nm.

TABLE.III (a)不同共溶劑(CI-naph/DCB)比例主動層其電洞遷移率

Concentration(%)	Mobility(m ² V ⁻¹ S ⁻¹)
DCB only	4.68×10 ⁻⁸
1% CI-naph	5.93×10 ⁻⁸
3% CI-naph	6.45×10 ⁻⁸
5% CI-naph	8.36×10 ⁻⁸
10% CI-naph	7.69×10 ⁻⁸

(b)不同共溶劑(TCB/DCB)比例主動層其電洞遷移率

Concentration(%)	Mobility(m ² V ⁻¹ S ⁻¹)
DCB only	4.68×10 ⁻⁸
1% TCB	4.89×10 ⁻⁸
5% TCB	5.25×10 ⁻⁸
10% TCB	6.76×10 ⁻⁸
20% TCB	6.92×10 ⁻⁸

4.2 低沸點(高蒸氣壓)溶劑混合

本實驗中，除了在主動層溶液中加入低揮發性且高溶解度的材料外，我們更進一步探討低沸點高揮發性的添加劑，例如Chloroform, toluene或xylene等，來反向證明揮發速度會影響P3HT之分子排列規則性及結晶性。在2001年，Christoph Brabec等人以溶劑效應控制薄膜高分子薄膜型態的例子中，提出toluene對於PCBM的溶解度比較小[14]，易在主動層乾燥過程形成clusters會降低電荷載子的移動率，為了避免溶解度的因素，我們選擇Chloroform做為添加劑，實驗步驟與先前實驗相同，如圖3-13所示，但由於Chloroform屬於低沸點高蒸氣壓的溶劑，揮發速度極快會影響成膜的厚度，因此利用不同的轉速，製作不同濃度添加比例，以得到相同的膜厚如table IV所示，其主動層加PEDOT:PSS的膜厚大約250nm。

TABLE.IV 不同共溶劑(Chloroform/DCB)比例塗佈轉速主動層厚度

Concentration(%)	Spin rate(rpm)	Thickness(nm)
DCB only	600	253
10% Chloroform	700	248
20% Chloroform	900	250
40% Chloroform	1300	260
60% Chloroform	3500	245

4.2.1 低沸點添加元件光電轉換效率的變化

加入一個低沸點高蒸氣壓的溶劑(chloroform)於主動層，隨著加入chloroform材料比例增加乾燥時間相對縮短，因此P3HT並無法有充分時間做排列，可看出高分子太陽能電池光電轉換效率的變化。如圖4-9所示，可以明顯看出，開路電壓(Voc)，並不會隨溶劑比例而降低，相反的，短路電流 (Jsc) 與填充因子(FF)，隨著chloroform材料比例增加卻有下降的趨勢，表示當添加低沸點溶劑材料時，確實因為減少高分子排列的時間而對元件效率有負面的效果，而其他因素如分子排列、有機主動層表面型態、有機主動層吸光度、高分子之結晶度以及載子移動率皆會影響元件之串聯電阻、及填充因子，進而對元件之光電轉換效率造成極大變化，以下將由針對上列因素作探討。所以，光電轉換效率(Power Conversion Efficiency)，隨著添加比例而使元件效率有所下降(如table V)從3.0%下降至1.32%。

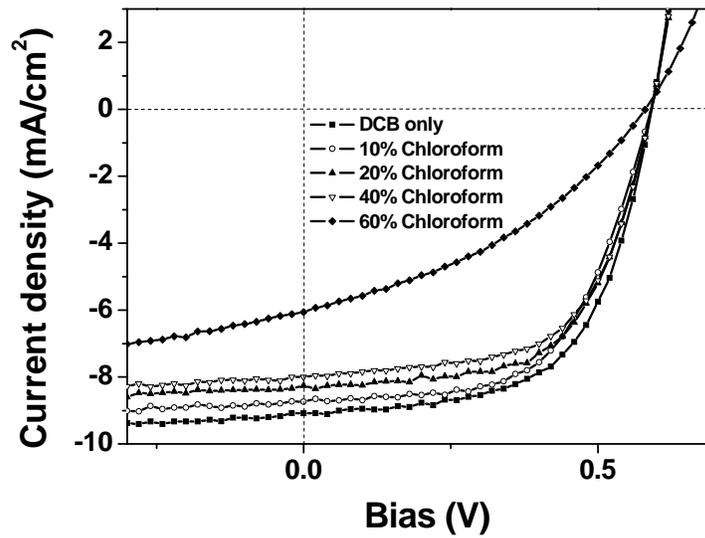


圖4-9 不同共溶劑(CF/DCB)所製作共軛高分子太陽能電池J-V特性曲線
(照光強度 100 mW/cm^2)

TABLE.V The performance of polymer solar cells made from different solvent mixtures under illumination with AM1.5G spectra(100 mW/cm^2)

solvent	Voc(V)	Jsc(mA)	FF(%) ^b	PCE(%)	Rs($\Omega \cdot \text{cm}^2$) ^a	Drying time(min)
DCB only	0.59	9.0	60.2	3.1	9.46	6
10%Chloroform	0.59	8.74	58.7	3.03	9.52	5
20%Chloroform	0.59	8.36	58.3	2.88	10.1	4
40%Chloroform	0.59	8.00	56.8	2.68	10.4	2
60%Chloroform	0.59	6.06	36.9	1.32	32.8	0.5

^a Extracted from the J-V curves under illumination. [11]

^b FF, fill factor is $V_{mp}J_{mp}/V_{oc}J_{sc}$, where V_{mp} and J_{mp} are the voltage and the current density at the maximum power point along the J-V curve.

4.1.2 低沸點添加有機主動層表面型態的變化

比較有機主動層未添加 chloroform 與添加不同比例 chloroform 共溶劑之原子力顯微鏡圖，如圖 4-3(d)所示，主動層添加不同比例 chloroform 共溶劑相較於未添加 chloroform 其乾燥時間更顯短促，甚至添加 60%chloroform 的共溶劑乾燥時間不及 1 分鐘(table VI)，因此若是主動層添加 chloroform 溶劑時，乾燥時間短暫，將使主動層形成一均勻且平坦之膜，粗糙度低，其 rms 僅 1.98nm，而由相圖可看出表面起伏不明顯，推測為添加 chloroform 後，P3HT 在乾燥過程中時間短促未能排列整齊及產生結晶性，電子及電洞分離後無方向性之傳遞，造成載子衰減及再結合機率增加，降低元件之光電流並增加串聯電阻[40]，因雙載子間因相互移動率不平衡而造成之空間電荷效應，使光電流及填充因子降低[33]。

4.2.3 低沸點添加主動層紫外光吸收光譜的變化

比較添加 Chloroform 以及只使用單一種溶劑 DCB 之主動層薄膜之紫外光—可見光光譜，如圖 4-10 所示，而於單一種溶劑 DCB 主動層之吸收光譜中，於 506nm 出現之波峰主要為 P3HT 分子於 π - π^* 狀態間轉換造成之吸收[34]，而 545nm 與 600nm 有另兩個吸收波峰，當添加 Chloroform 後此三吸收波峰並沒有紅位移，反而造成藍位移且光譜之吸收度反而下降，此現象代表 P3HT 分子間排列混亂，造成分子鏈上未定域化之 π 電子更不容易在 π - π^* 轉移之能隙變更大，因此使用添加 Chloroform 並未能提昇光電流，增加光電轉換效率。

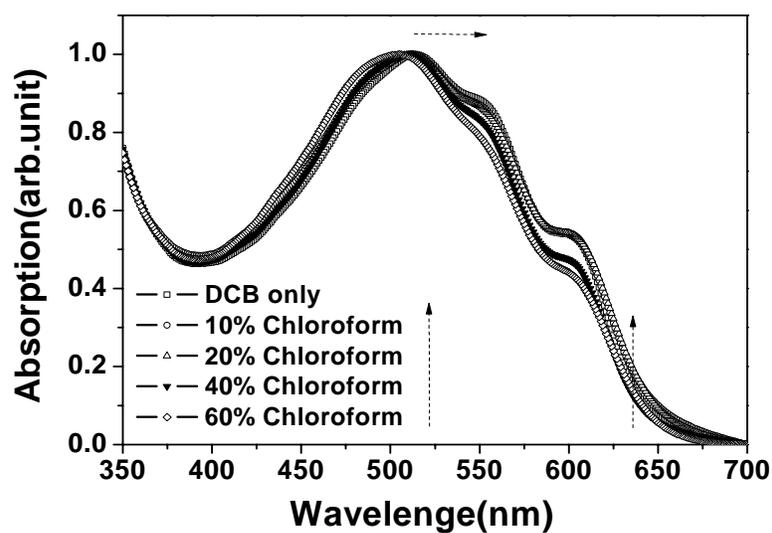


圖 4-10 不同比例共溶劑 (Chloroform/DCB) 與未添加 Chloroform 主動層 P3HT/PCBM 薄膜之 ultraviolet-visible 吸收光譜

4.1.4 低沸點添加主動層 X 光繞射光譜的變化

圖 4-11 為添加低沸點 chloroform 為共溶劑條件下 X 光繞射光譜，添加低沸點 chloroform，結晶於(100)晶面方向訊號強度明顯下降，此結果和紫外光—可見光光譜吸收度之結果相符合。

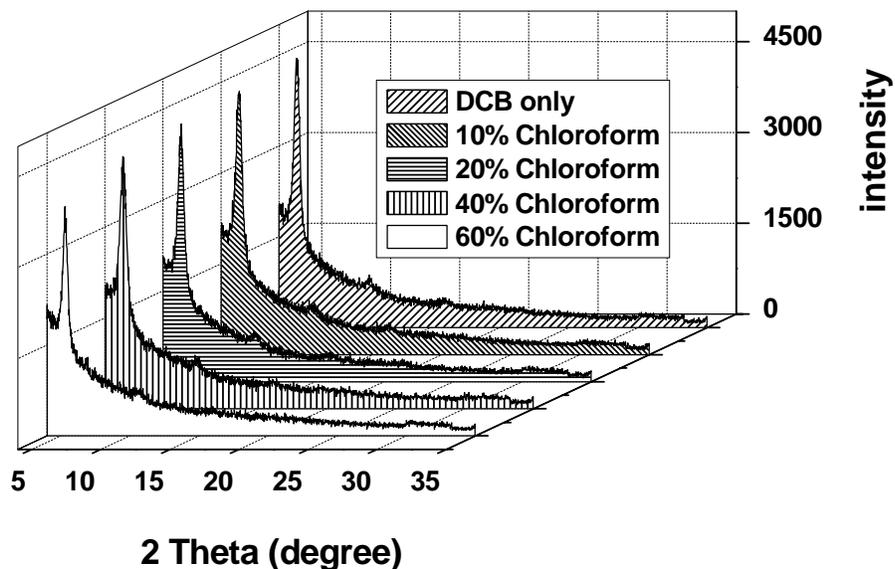


圖4-11 不同比例添加劑(Chloroform)的高分子P3HT之GIXRD繞射圖

4.1.5 mobility之變化

測量mobility的方法與元件製作方法，於前述已說明清楚，但當我們利用添加低沸點chloroform共溶劑時，乾燥時間短促，分子間排列凌亂，由ultraviolet-visible吸收光譜幾個主要peak值的下降，代表垂直方向相分離之主動層材料其分子間排列規則性較低，而對於電洞遷移率(mobility)影響可在Table.VII中明顯看出，當元件不同比例添加chloroform由實驗數據顯示，電洞遷移率(如圖 4-12)，由一般異質接面的 $4.68 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{V}^{-1} \text{S}^{-1}$ 下降至 $8.04 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{V}^{-1} \text{S}^{-1}$ (約為 5.8 倍)，這是因為p-n材料間垂直方向相分離相較於一般異質界面，電子、電洞分離後沒有良好傳遞路徑，增加了電荷傳遞過程遇到trap與再結合(recombination)的機會，而導致載子遷移率的下降。

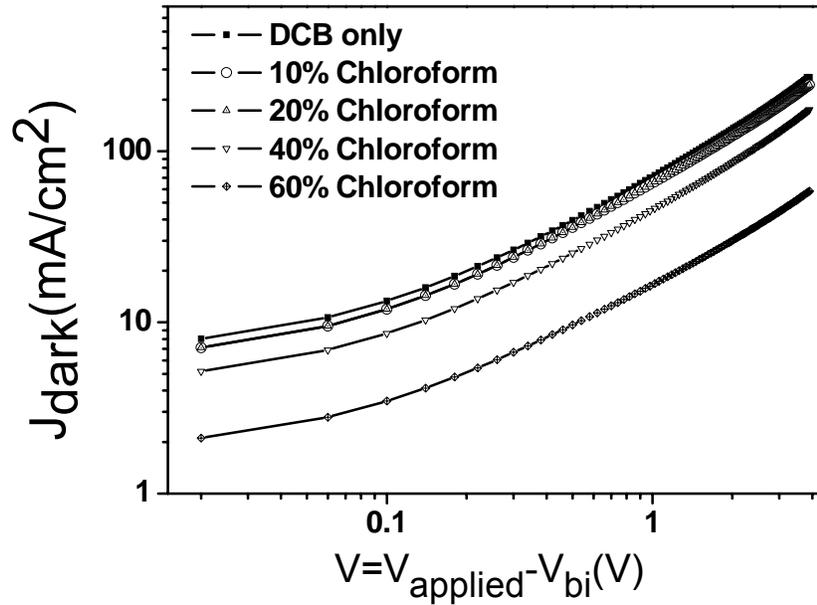


圖 4-12 不同比例添加劑 (Chloroform) 的主動層 hole-only 元件 (ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/MoO₃/Al) 其 J_{DARK}-V 特性曲線。V_{BI}(built-in potential)=0.1V, MoO₃厚度: 3nm, Al: 100nm.

TABLE.VII 不同共溶劑(Chloroform/DCB)比例主動層其電洞遷移率

Concentration(%)	Mobility(m ² V ⁻¹ S ⁻¹)
DCB only	4.68×10 ⁻⁸
10% Chloroform	3.16×10 ⁻⁸
20% Chloroform	3.09×10 ⁻⁸
40% Chloroform	2.18×10 ⁻⁸
60% Chloroform	8.04×10 ⁻⁹

由以上兩種性質不同溶劑的比較(高沸點與低沸點添加),可由實驗證實添加高沸點溶劑減緩乾燥速度方式製作出之元件和添加低沸點溶劑加速乾燥速度方式比較,主要包含感光層分子於緩慢速度成膜過程中,因P3HT和PCBM間之相分離發生,使P3HT分子能較規則排列,造成主動層有較佳之結晶度及吸光度,並使P3HT之分子間作用力增強,降低 π - π^* 狀態轉移之能隙,而增加感光層對可見光之吸收範圍增加,另一方面,如此較規則之分子排列也讓P3HT分子之有效共軛鏈長增加,增進載子於感光層內之傳輸,防止電子電洞分離後之再結合率以及有效降低了元件之串聯電阻,使光電流及填充因子因上述原因而增加,進而大幅提升元件之光電轉換效率。



第五章 結論

本研究成功地建立一種新穎的方法，提供一種高分子太陽能電池主動層材料的製造方法。首先將主動層材料，如 P3HT 及 PCBM 溶解在一較低沸點(高蒸氣壓) 1,2-dichlorobenzene 有機溶劑中。此外，另加入一個高沸點低蒸氣壓的溶劑(如 1-chloronaphthalene 或 1,2,4-trichlorobenzene)攪拌均勻，塗佈後待其自然乾燥，即可進行下一道製程，無須等待長時間的揮發過程(或稱之為溶劑退火)，當 1-chloronaphthalene 或 1,2,4-trichlorobenzene 加入材料比例增加，可看出高分子太陽能電池光電轉換效率的變化。開路電壓(Voc)，並不會隨溶劑比例而降低，相反的，短路電流 (Jsc)與填充因子(FF)，卻有提升的趨勢，表示添加高沸點溶劑材料確實有對元件效率有正面提升的效果，所以，光電轉換效率(Power Conversion Efficiency)隨著添加比例而使元件效率有所提升，最佳添加比例為 5% 1-chloronaphthalene 可以從 3.0%提升至 4.3%，而添加 10% 1,2,4-trichlorobenzene 光電轉換效率亦提昇至 4.0%。且從 UV-Visible absorption spectra、X-ray 繞射圖形與電洞遷移率(hole-mobility)得知，共軛高分子 P3HT 及小分子 PCBM 產生自主性排列(self-aligned)現象而達到垂直異質界面結構，高分子的排列程度隨添加此高沸點溶劑的比例提升，因此相較於未添加高沸點溶劑的主動層，材料結晶性的增加促成短路電流(Jsc)的改善。此外，與溶劑退火相較起來，利用共溶劑較傳統溶劑退火製程步驟較為簡單且省時，且此方法有更高的太陽能電池效率。總而言之，本研究證實了一個新穎主動層製作方法來增加有機太陽能電池高分子混合材料的排列程度，利用新穎溶劑的高沸點且低揮發度的特性，來增加有機太陽能電池中導電高分子層的排列程度。藉由分子間排列程度的增加，元件整體之效率因此而提升，進而增加有機太陽能電池的能量轉換效率。

第六章 參考文獻

- [1] M. A. Green, K. Emery, D. L. King et al., "Solar cell efficiency tables (version 28)," *Prog. Photovoltaics* **14** (5), 455-461 (2006).
- [2] P. W. M. Blom, V. D. Mihailetschi, L. J. A. Koster, and D. E. Markov, *Adv. Mat.* **19**, 1551 (2007).
- [3] J. M. Nunzi, "Organic photovoltaic materials and devices," *C. R. Phys.* **3** (4), 523-542 (2002).
- [4] 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).
- [5] C. W. Tang, "2-Layer Organic Photovoltaic Cell," *Appl. Phys. Lett.* **48** (2), 183-185 (1986).
- [6] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger et al., "Semiconducting Polymers (As Donors) And Buckminsterfullerene (As Acceptor) - Photoinduced Electron-Transfer And Heterojunction Devices," *Synth. Met.* **59** (3), 333-352 (1993).
- [7] 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** (25), 3422-3424 (1994).
- [8] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, and J. C. Hummelen, "Plastic solar cells," *Adv. Funct. Mater.* **11** (1), 15-26 (2001).
- [9] G. Li, V. Shrotriya, J. S. Huang et al., "High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends," *Nat. Mater.* **4** (11), 864-868 (2005).
- [10] W. L. Ma, C. Y. Yang, X. Gong et al., "Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology," *Adv. Funct. Mater.* **15** (10), 1617-1622 (2005).
- [11] from [http:// www. Konarka.com](http://www.Konarka.com).
- [12] A. Moliton and J. M. Nunzi, "How to model the behaviour of organic photovoltaic cells," *Polymer International* **55** (6), 583-600 (2006).
- [13] S.R. Forrest, "The limit to organic photovoltaic cell efficiency," *Mrs*

- Bull.,**30**,28-32(2005)
- [14] C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner et al., "Origin of the open circuit voltage of plastic solar cells," *Adv. Funct. Mater.* **11** (5), 374-380 (2001).
- [15] H. Kallmans, M. Pope, "Photovoltaic effect in organic crystals," *J. Chem. Phys.* **49**, 585-586 (1958)
- [16] G. Yu, C. Zhang, and A. J. Heeger, "Dual-Function Semiconducting Polymer Devices - Light-Emitting And Photodetecting Diodes," *Appl. Phys. Lett.* **64** (12), 1540-1542 (1994).
- [17] J. J. M. Halls, K. Pichler, R. H. Friend et al., "Exciton diffusion and dissociation in a poly(p-phenylenevinylene)/C-60 heterojunction photovoltaic cell," *Appl. Phys. Lett.* **68** (22), 3120-3122 (1996).
- [18] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger et al., "Photoinduced Electron-Transfer From A Conducting Polymer To Buckminsterfullerene," *Science* **258** (5087), 1474-1476 (1992).
- [19] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen et al., "Polymer Photovoltaic Cells - Enhanced Efficiencies Via A Network Of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions," *Science* **270** (5243), 1789-1791 (1995).
- [20] S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci et al., "2.5% efficient organic plastic solar cells," *Appl. Phys. Lett.* **78** (6), 841-843 (2001).
- [21] Y. Kim, S. A. Choulis, J. Nelson et al., "Composition and annealing effects in polythiophene/fullerene solar cells," *J. Mater. Sci.* **40** (6), 1371-1376 (2005).
- [22] T. Erb, U. Zhokhavets, G. Gobsch et al., "Correlation between structural and optical properties of composite polymer/fullerene films for organic solar cells," *Adv. Funct. Mater.* **15** (7), 1193-1196 (2005).
- [23] H. C. Stack, from <http://www.hcstarck.de>.
- [24] 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), 233-234 (1995).
- [25] Ulvac, from <http://www.ulvac.com>.
- [26] DI instrument, from <http://www.veeco.com>.
- [27] PerkinElmer, from <http://www.perkinElmer.com>.

- [28] V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao et al., "Accurate measurement and characterization of organic solar cells," *Adv. Funct. Mater.* **16** (15), 2016-2023 (2006).
- [29] Photovoltaic devices Part 1: Measurement of Photovoltaic Current-Voltage Characteristics Standard IEC 60904-1, International Electrotechnical Commission, Geneva, Switzerland.
- [30] C. C. Wu, C. I. Wu, J. C. Sturm et al., "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).
- [31] F. Padinger, R. S. Rittberger, and N. S. Sariciftci, "Effects of postproduction treatment on plastic solar cell", *Adv. Funct. Mater.* **13**, 85-88 (2003).
- [32] Y. kim, S. A. Choulis, J. Nelson and D. C. Bradley "Device annealing effect in organic solar cells with blends of regioregular poly(3-hexylthiophene) and soluble fullerene" *Appl. Phys Lett.*, **86**, 063502-1 (2005)
- [33] J. Huang, G. Li, Y. Yang, "Influence of composition and heat-treatment on the charge transport properties of poly(3-hexylthiophene) and [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester blends", *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 112105-1 (2005)
- [34] G. Li, V. Shrotriya, Y. Yao and Y. Yang, "Investigation of annealing effects and film thickness dependence of polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene)", *J. Appl. Phys.*, **98**, pp. 043704-1 (2005)
- [35] V. Shrotriya, J. Quyang, R. J. Tseng, G. Li and Y. Yang, "Absorption spectra modification in poly(3-hexylthiophene): methanofullerene blend thin film", *Chem. Phys. Lett.*, **411**, pp. 138-143 (2005)
- [36] U. Zhokhavets, T. Erb, G. Gobsch, M. Al-Ibrahim, O. Ambacher, "Relation between absorption and crystallinity of poly(3-hexylthiophene)/fullerene films for plastic solar cells", *Chem. Phys. Lett.*, **418**, pp. 347-350 (2006)
- [37] W. Geens, T. Martens, J. Poortmans et al., "Modelling the short-circuit current of polymer bulk heterojunction solar cells," *Thin Solid Films* **451-52**, 498-502 (2004).

- [38] V. D. Mihailetschi, L. J. A. Koster, P. W. M. Blom et al., "Compositional dependence of the performance of poly(p-phenylene vinylene): Methanofullerene bulk-heterojunction solar cells," *Adv. Funct. Mater.* **15** (5), 795-801 (2005).
- [39] V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao et al., "Transition metal oxides as the buffer layer for polymer photovoltaic cells" *Appl. Phys. Lett.* **88** (7) (2006).
- [40] H. Hoppe and N. S. Sariciftci, "Organic solar cells: An overview," *J. Mater. Res.* **19** (7), 1924-1945 (2004).
- [41] S. L. Tao, Z. K. Peng, X. H. Zhang, P. F. Wang et al , "Highly efficient non-doped blue organic light-emitting diodes based on fluorene derivatives with high thermal stability", *Adv. Funct. Mater.* **15**, 1716-1721 (2005).
- [42] T. A. Chen, X. M. 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**, 233 (1995).
- [43] Fengling Zhang, Kim G. Jespersen et al., "Influence of solvent mixing on the morphology and performance of solar cells based on polyfluorene copolymer/fullerene blend" *Adv. Funct. Mater.* **16**, 667-674 (2006).

