

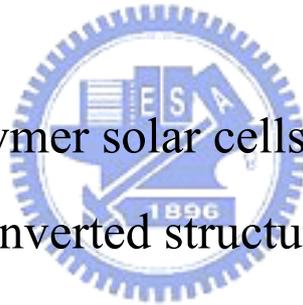
# 國立交通大學

光電工程學系 顯示科技研究所

## 碩士論文

### 反式結構之透明有機太陽能電池

Transparent polymer solar cells prepared with an  
inverted structure



研究生：黃文哲

指導教授：陳方中 博士

中華民國九十八年七月

# 反式結構之透明有機太陽能電池

## Transparent polymer solar cells prepared with an inverted structure

研究生：黃文哲

Student : Wen-Che Huang

指導教授：陳方中 博士

Advisor : Dr. Fang-Chung Chen



A thesis

Submitted to Display Institute  
College of Electrical and Computer Engineering  
National Chiao Tung University  
In Partial Fulfillment of the Requirements  
For the Degree of Master  
In  
Display Institute

July 2009

HsinChu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年七月

# 反式結構之透明有機太陽能電池

碩士研究生：黃文哲

指導教授：陳方中 博士

國立交通大學

顯示科技研究所

## 中文摘要

在本論文中，我們嘗試用多層結構製作反式結構有機太陽能電池的透明電極，利用了  $\text{MoO}_3$ (三氧化鉬)/Al(鋁)/Au(金)實現了高穿透性的多層導電電極結構，在可見光波段的穿透度可以達到 50 % 以上。由實驗結果，我們發現在有機主動層和金之間加入一層鋁可以有效的改善電極的穿透度和導電度。元件下吸光時開路電壓為 0.57 V，短路電流密度為 8.63  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ，填充因子可達 0.565，而功率轉換效率可以達到 2.78 %，而上吸光時的開路電壓為 0.55 V，短路電流密度為 3.83  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ，填充因子為 0.514，而功率轉換效率可以達到 1.08 %。

# Transparent polymer solar cell prepared with an inverted structure

Student : Wen-Che Huang

Advisor : Dr. Fang-Chung Chen

Department of Photonic and Display Institute

National Chiao Tung University

## Abstract

We have demonstrated an inverted polymer solar cell, having a multi-layer structure anode. The semi-transparent anode consists of the following structure: MoO<sub>3</sub>/Al/Au. In the visible spectrum, the transmittance of the anode can be as high as 50 %. We found that inserting a thin Al layer between the organic layer and Au can improve the transmittance and conductivity of the semi-transparent anode. The photovoltaic device exhibited an open circuit voltage ( $V_{oc}$ ) of 0.57 V, short circuit current density ( $J_{sc}$ ) of 8.63 mA/cm<sup>2</sup>, fill factor (FF) of 0.565, and power conversion efficiency (PCE) of 2.78 % when the light was incident from the ITO side (bottom light-harvested). On the other hand, the  $V_{oc}$  was 0.55 V,  $J_{sc}$  was 3.83 mA/cm<sup>2</sup>, FF was 0.514, and PCE was 1.08 % when the light was incident from the semi-transparent anode (top light-harvested).

## 誌 謝

短短的兩年碩士研究生涯很快就過去了，雖然在這期間遇到了很多挫折和障礙，但不管是在研究上或是實驗上，許多人的幫助讓我走了過來，僅以此文獻給我由衷感謝的人。

首先，感謝我的指導教授陳方中老師，在這兩年中，不論是在課業上、研究上、生活上都給了許多深刻的教誨，讓我即使是在不如意時也不致陷入低潮，而能在實驗上有所突破。

感謝學長姐們，上傑、志力、煒琪、政豪、永軒、信展、呈祥、昱仁、太獅、曉芬，耐心的教導我在實驗上的經驗和技巧，還有儀器的原理、維修和使用注意等等，管理手套箱一事雖然辛苦，但也讓我學到很多其他人這輩子可能完全學不到的事物。

感謝一同努力的夥伴們，威寬、佳霖、冠霖、炳瑞、洪毅，雖然我們各自的研究內容都不相同，但是大家總是時常互相打氣，討論有關實驗遇到的難題，相信不管是在什麼地方遇到問題，我們都能迎刃而解。在這短短兩年之間，謝謝每位曾經給我許多建議和協助的夥伴。

感謝學弟們，名凱、浩智、宗翰、宗達，謝謝你們幫忙負擔許多實驗室的事務，和實驗儀器的管理，讓我在碩二之後能夠更加專心在研究上。

最後，我要感謝巧敏和我的家人，在這出外求學的六年中，默默的在我的背後支持我，當我在生活上或是研究上感到壓力，你們總是不辭煩勞的替我加油，讓我不管是多麼辛苦的狀況下，都能夠勇敢的堅持下去。在這論文即將要付梓的時刻，我還有太多太多說不完的感謝，謝謝這些所有在我求學生涯中陪伴在我身邊的人們，有你們的幫助，才能讓我完成學業，謹以此文獻給你們。

# 目 錄

中文摘要 .....	I
英文摘要 .....	II
誌 謝 .....	III
目 錄 .....	IV
表 目 錄 .....	VI
圖 目 錄 .....	VII
<b>第一章 序論</b> .....	1
1.1 前言 .....	1
1.2 有機太陽能電池起源 .....	3
1.3 有機高分子太陽能電池工作原理 .....	5
1.4 有機高分子太陽能電池基本特性分析 .....	8
1.4.1 開路電壓 .....	8
1.4.2 短路電流 .....	10
1.4.3 填充因子 .....	10
1.4.4 等效電路及其他參數 .....	11
1.4.5 光電轉換效率、IPCE .....	12
1.4.6 光場分佈 .....	13
1.5 高分子太陽能電池發展 .....	17
1.5.1 單層結構 .....	17
1.5.2 雙層異質界面 .....	18
1.5.3 混合總體異質界面 .....	19
1.5.4 透明電極之相關研究 .....	20
1.5.5 反式結構 .....	25
<b>第二章 研究動機與目的</b> .....	26
<b>第三章 實驗架構</b> .....	27
3.1 實驗材料與儀器 .....	27
3.1.1 實驗材料 .....	27
3.1.2 實驗儀器 .....	31
3.2 元件製作流程 .....	34
<b>第四章 實驗結果與討論</b> .....	39
4.1 Al/Au 結構之透明電極元件 .....	39
4.1.1 元件表現 .....	39
4.1.2 透明電極的特性分析 .....	43
4.1.3 光場強度模擬 .....	46

4.2	透明電極.....	48
4.2.1	Ag 和 Au 透明電極.....	48
4.2.2	不同 Au 厚度之透明電極.....	57
<b>第五章</b>	<b>結論與未來展望</b> .....	<b>64</b>
5.1	結論.....	64
5.2	未來展望.....	64
<b>第六章</b>	<b>參考文獻</b> .....	<b>66</b>



## 表目錄

表 1 透明電極 Au 有無 Al 之太陽能電池元件表現 .....	42
表 2 透明電極 Au 有無 Al 的 $R_s$ 和 $R_p$ 整理 .....	43
表 3 Ag 和 Al/Ag 電極之太陽能電池元件的電性表現 .....	49
表 4 Ag 和 Al/Ag 透明電極之 $R_s$ 和 $R_p$ 整理 .....	50
表 5 Al/Au 和 Al/Ag 電極之太陽能電池元件的電性表現 .....	52
表 6 Al/Au 和 Al/Ag 透明電極之 $R_s$ 和 $R_p$ 整理 .....	53
表 7 不同陽極結構的表面粗糙度 .....	54
表 8 不同 Au 厚度下太陽能電池元件的電性表現 .....	59
表 9 不同 Au 厚度元件之 $R_s$ 和 $R_p$ 整理 .....	61

## 圖目錄

### 序論

圖 1-1 高分子太陽能電池的元件結構剖面圖以及總體異質界面示意圖 .....	3
圖 1-2 Siemens 所發表的可撓式太陽能電池 .....	4
圖 1-3 有機太陽能電池能量轉換步驟圖 .....	5
圖 1-4 太陽能電池之 Current-Voltage 圖 .....	8
圖 1-5 太陽能電池在照光與不照光的 Current-Voltage 曲線圖 .....	9
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、並聯電阻 與 I-V 曲線的關係圖 .....	12
圖 1-8 多層薄膜結構中電場示意圖 .....	13
圖 1-9 有機太陽能電池單層結構圖 .....	17
圖 1-10 雙層有機太陽能電池之元件結構圖與元件電流-電壓特性 .....	18
圖 1-11 串疊結構使 $V_{oc}$ 提升示意圖 .....	20
圖 1-12 (a)不同的透明電極之穿透度和 MEH-PPV:PCBM 的吸收比較(b)不同透明電極的元件特性 .....	22
圖 1-13 不同表面的 AFM 圖形 (a)有機層表面 (b)有機層表面覆蓋上 1 nm LiF (c)有機層表面覆蓋上 1 nm 的 LiF 和 2.5 nm 的 Al .....	22
圖 1-14 (左)不同的 ITO 厚度對主動層吸收和元件穿透度的模擬結果 (右)Ca/Ag 和 Ca/Ag/ITO 的穿透光譜 .....	23
圖 1-15 在矽基板上製作的上吸收有機太陽能電池的側面示意圖 .....	24
圖 1-16 (左)MoO <sub>3</sub> 和 Ag/MgAg 的穿透度光譜, MgAu 的反射度光譜 (右)不同 MoO <sub>3</sub> 厚度對元件特性的影響 .....	24
圖 1-17 正反相結構不同 buffer layer 之效率圖 .....	25

### 研究動機與目的

圖 2-1 可撓式基板 .....	26
-------------------	----

### 實驗架構

圖 3-1 碳酸鈹改變 ITO 功函數原理解釋圖 .....	27
圖 3-2 regioregular poly(3-hexylthiophene)化學結構及 HT、HH 示意圖 .....	28
圖 3-3 n 型材料 PCBM 化學結構 .....	29
圖 3-4 1,2-dichlorobenzene 化學結構式 .....	29
圖 3-5 UV/Visible Spectroscopy 吸收光譜儀工作原理示意圖 .....	32
圖 3-6 AM 1.5G (IEC 60904)參考光譜與 Oriel 太陽光模擬器光譜圖 .....	33

圖 3-7 pattern 流程簡易圖以及 pattern 後的圖樣.....	35
圖 3-8 清洗 ITO 玻璃基板簡易示意圖.....	36
圖 3-9 旋轉塗佈 Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 簡易示意圖.....	36
圖 3-10 coating 有機材料主動層簡易示意圖.....	37
圖 3-11 元件蒸鍍製作過程及封裝過程示意圖.....	38

### 實驗結果與討論

圖 4-1 在 100 mW/cm <sup>2</sup> 的光強下，光由 ITO 面入射(下吸光)，透明電極 Au 有無 Al 之元件 J-V 曲線圖.....	40
圖 4-2 在 100 mW/cm <sup>2</sup> 的光強下，光由金屬面入射(上吸光)，透明電極 Au 有無 Al 之元件 J-V 曲線圖.....	41
圖 4-3 在暗環境下，透明電極 Au 有無 Al 之 J-V 曲線圖.....	42
圖 4-4 Al/Au 和 Au 透明電極，光由金屬面入射之穿透率與反射率比較.....	44
圖 4-5 不同陽極結構的表面形貌(a)MoO <sub>3</sub> 5 nm (b)MoO <sub>3</sub> 5 nm/Au 15 nm (c)MoO <sub>3</sub> 5 nm/Al 1 nm/Au 14 nm.....	45
圖 4-6 透明電極 Au 有無 Al，光由 ITO 面入射之光場分佈.....	46
圖 4-7 透明電極 Au 有無 Al，光由透明電極面入射之光場分佈.....	47
圖 4-8 Ag 和 Al/Ag 透明電極，光分別由 ITO 面和金屬面入射之元件 J-V 曲線圖.....	49
圖 4-9 Ag 和 Al/Ag 透明電極在暗環境下的 J-V 曲線圖.....	50
圖 4-10 Al/Au 和 Al/Ag 透明電極，光分別由 ITO 面和金屬面入射之元件 J-V 曲線圖.....	52
圖 4-11 Al/Au 和 Al/Ag 透明電極在暗環境下的 J-V 曲線圖.....	53
圖 4-12 不同陽極結構的表面形貌(a)MoO <sub>3</sub> 5 nm/Au 15 nm(b)MoO <sub>3</sub> 5 nm/Al 1 nm/Au 14nm(c)MoO <sub>3</sub> 5 nm/Ag 15 nm(d)MoO <sub>3</sub> 5 nm/Al 1 nm/Ag 14 nm.....	54
圖 4-13 Al/Au 和 Al/Ag 透明電極，光分別由(a)ITO 面和(b)透明電極面入射之光場分佈.....	56
圖 4-14 不同 Au 厚度，光由 ITO 面入射之元件 J-V 曲線圖.....	57
圖 4-15 不同 Au 厚度，光由透明電極面入射之元件 J-V 曲線圖.....	58
圖 4-16 不同 Au 厚度下，透明電極的反射率與穿透率.....	60
圖 4-17 不同 Au 厚度，暗環境下之元件 J-V 曲線圖.....	61
圖 4-18 不同 Au 厚度透明電極，光由 ITO 面入射之光場分佈.....	62
圖 4-19 不同 Au 厚度透明電極，光由透明電極面入射之光場分佈.....	63

## 結論以及未來展望

圖 5-1 P3HT: PCBM 高分子薄膜的吸收光譜與太陽放射光譜的比較圖 .....65



# 第一章 序論

## 1.1 前言

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

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

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

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

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



## 1.2 有機太陽能電池起源

有機太陽能電池早在 1986 年即由美國柯達公司的 C.W.Tang 利用 p 型材料 Copper phthalocyanine(CuPc)與 n 型材料 Perylene tetracarboxylic derivative(PV)所組成<sup>[4, 5]</sup>。其研究的主要貢獻在於將 Heterojunction 的觀念導入太陽能電池中，此為有機小分子太陽能電池的濫觴，當時這個結構元件的能量轉換效率可達到 ~ 1 %的效率轉換。在 1993 年由 Sariciftci 利用雙層異質接面(Bi-layer Heterojunction)的概念製作出第一個 Polymer/C<sub>60</sub> 高分子混合碳材的太陽能電池元件<sup>[6]</sup>。到 1994 年 Heeger 等人做出以 MEH-PPV/C<sub>60</sub> 直接混摻異質接面結構的太陽能電池元件<sup>[7, 8]</sup>，此時已導入 Bulk Hetero junction(BHJ)的觀念。

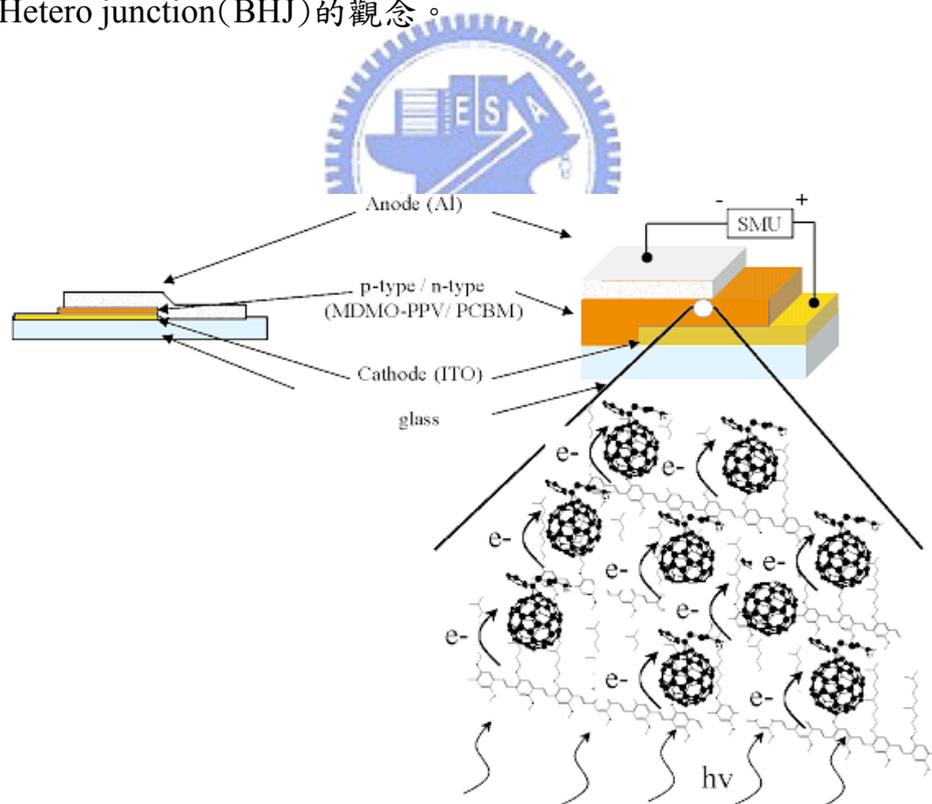


圖 1-1 高分子太陽能電池的元件結構剖面圖以及總體異質接面示意圖<sup>[9]</sup>

有機高分子太陽能電池發展至 2005 年，Y. Yang 等人已經利用一些製程改進的方式將光電轉換效率提升至約 5 %<sup>[10-12]</sup>，而 5 %正是可以符合實際應用的門檻。此一領域也陸續有國內外多家著名的學校以及公司機構投入研究，其中 Siemens 於 2005 年已成功開發出「印刷」(printing)方式，製作出效率約 3 %的可撓曲式有機太陽能電池如圖 1-2<sup>[13]</sup>所示。

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

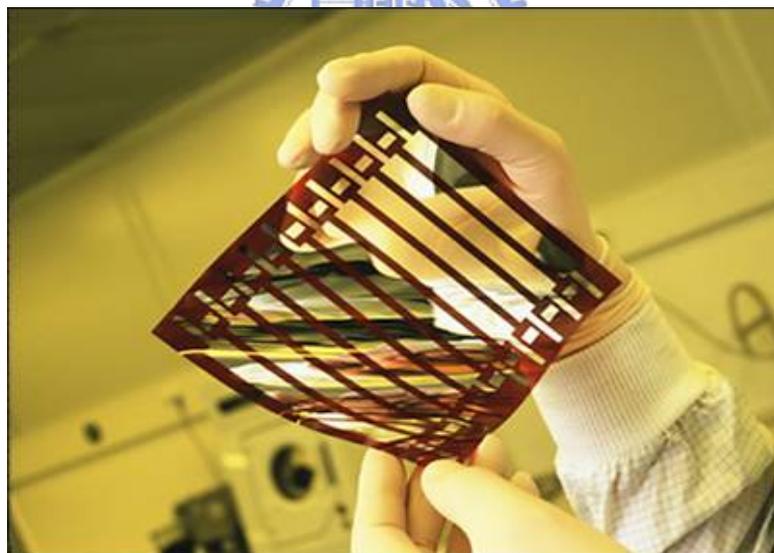


圖 1- 2 Siemens 所發表的可撓式太陽能電池<sup>[13]</sup>

### 1.3 有機高分子太陽能電池工作原理

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

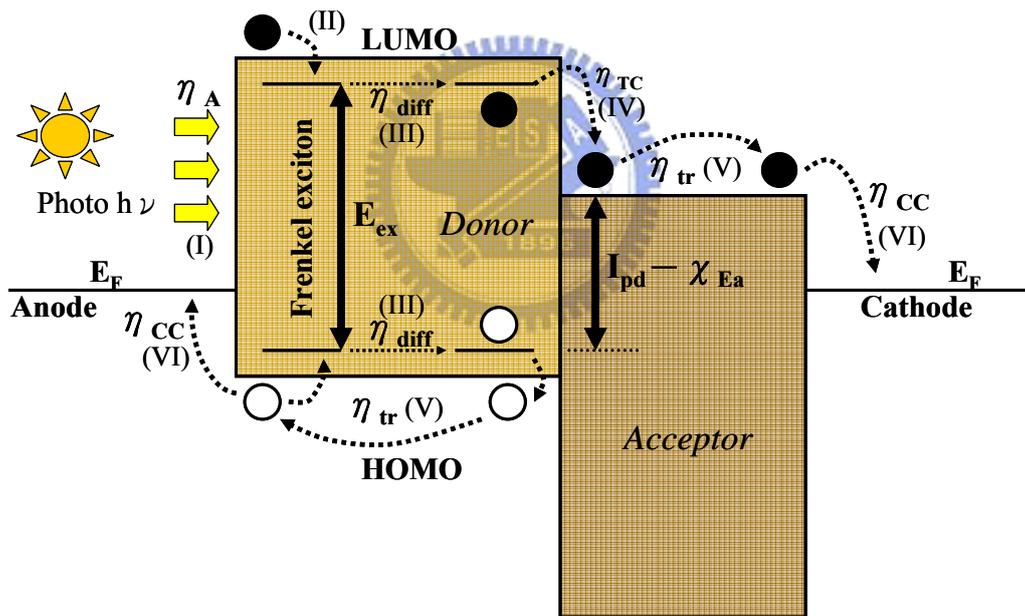


圖 1-3 有機太陽能電池能量轉換步驟圖<sup>[14]</sup>

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

II. 激子的產生：光激發所產生的電子-電洞由於庫倫作用力影響，形成電子-電洞對，一般稱之為激子(exciton)，而電子-電洞對之間的束縛能為 donor 材料的能隙和激子能量的差值( $E_G - E_{ex}$ )，在有機材料中約為 0.1~1.0 eV。

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

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

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

VI. 電荷收集( $\eta_{CC}$ )：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  $\eta_{CC}$  趨近於 1。但電極功函數與材料能隙間不完全相符合，因此電子、電洞分別經由 p 型材料和 n 型材料傳遞至其相連的電極時，必須克服電位能障礙(energy barrier)。為了降低這個能障，在有機太陽能電池中，通常在當做為陽極的銦錫氧化層(Indium Tin Oxide)玻璃上面，旋轉塗佈 (Spin Coating) 上一個電動傳輸層：poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate) (PEDOT: PSS)，或是在蒸鍍陰極金屬材料前先蒸鍍一層 LiF、Bathocuproine(BCP)或是低功函數的鈣(Ca)來降低載子傳輸所遇到的能障，使得電極更有效率地收集電子、電洞，而達到增加光電流與光電轉換效率的目的。



## 1.4 有機高分子太陽能電池基本特性分析

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

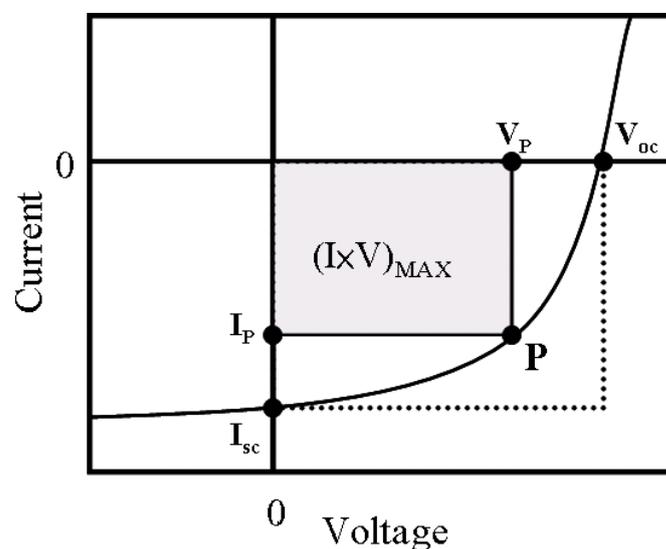


圖 1-4 太陽能電池之 Current-Voltage 圖<sup>[14]</sup>

### 1.4.1 開路電壓

太陽能電池的元件特性類似一個二極體，如圖 1-5 所示<sup>[14]</sup>為太陽能電池在照光與不照光的 I-V 曲線圖，此時會得到一個飽和電流  $I_s$ ，經由理想二極體電流方程式<sup>[16]</sup>我們知道此時的電流值  $I_D = I_s \left[ \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right]$ ，而照光後會產生一個反向的光電流  $I_{ph}$ ，而當電流值為 0 的時，我們定義為開路電壓值( $V_{oc}$ )，可得到 1-1 式和 1-2 式

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

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

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

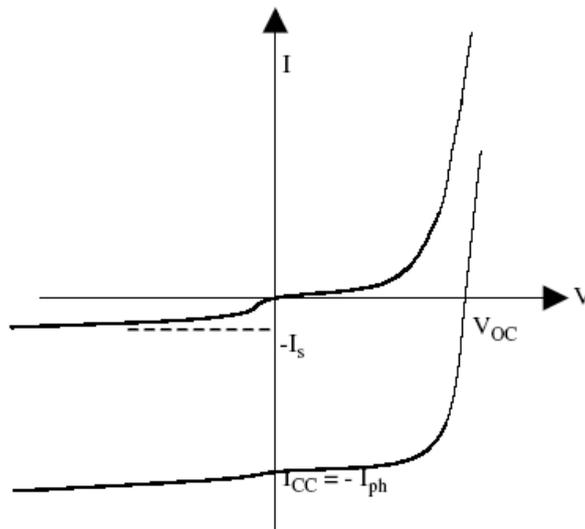


圖 1-5 太陽能電池在照光與不照光的 Current-Voltage 曲線圖<sup>[14]</sup>

### 1.4.2 短路電流

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

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

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

### 1.4.3 填充因子

有機太陽能電池的填充因子(fill factor)定義為：

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

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

#### 1.4.4 等效電路及其他參數

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

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

其中  $I_o$  是暗電流， $e$  為電子電荷， $V$  為施加偏壓， $R_s$ 、 $R_p$  分別代表串聯電阻與並聯電阻， $I_{ph}$  是光電流 (photocurrent)。從此式可以了解，理想的太陽能電池元件必須具有低的串聯電阻和趨近無限大的並聯電阻。串聯電阻來源包括了有機半導體材料本身的電阻和有機半導體與金屬的接面電阻。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 接面等，而漏電流大小我們通常用並聯電阻 (shunt resistance,  $R_p$ ) 來定義，也就是  $R_p = \frac{V}{I_{leak}}$ 。並聯電阻愈大，就表示漏電流愈小且開路電壓愈大。假設  $R_s \ll R_p$ ，可以由 (1-3) 式微分來估算  $R_s$ 、 $R_p$  值。在高外加偏壓時， $r_s^{-1} = \left[ \frac{dI}{dV} \right]_{I=0}$ ，在此情況下 I-V 特性曲線主要受到  $R_s$  影響遠大於  $R_{sh}$ 。在低外加偏壓時， $r_p^{-1} = \left[ \frac{dI}{dV} \right]_{V=0}$ ，而光伏特元件特性由兩個電阻串聯  $R_s + R_p \approx R_p$  所影響。因此可利用太陽能電池元件在光照射下的 I-V 特性曲線分別去計算串聯與並聯電阻。 $R_s$  為  $I=0$  (open circuit) 時 I-V 曲線斜率之倒數， $R_p$  為  $V=0$  (short circuit) 時 I-V 曲線斜率之倒數如圖 1-7 所示<sup>[14]</sup>。

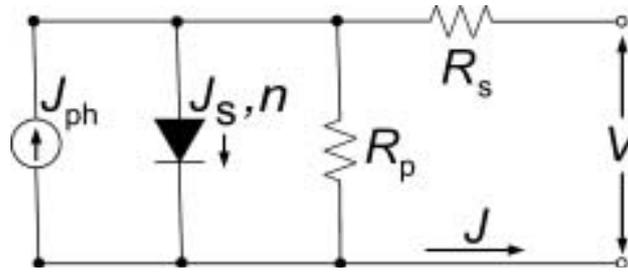


圖 1-6 有機太陽能電池的等效電路圖<sup>[18]</sup>

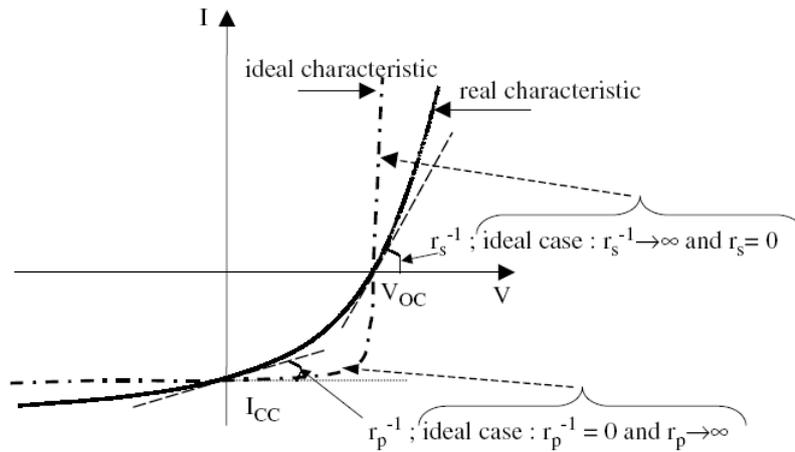


圖 1-7 有機太陽能電池串聯電阻、並聯電阻與 I-V 曲線的關係圖<sup>[14]</sup>

#### 1.4.5 光電轉換效率、IPCE

由上述的開路電壓、短路電流及填充因子即可得到太陽能電池之光電轉換效率：

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

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

$$IPCE \circ IPCE(\%) = \frac{h\nu \times J_{sc}}{P_{in} \times \lambda}$$

其中  $h$  為普朗克常數， $\nu$  為入射光頻率， $\lambda$  為入射光波長。

### 1.4.6 光場分佈

近年來有許多文獻<sup>[19, 20]</sup>利用變換矩陣法(Transfer matrix method)模擬光場在有機太陽能電池中的分佈，用以分析光學結構對主動層吸收度的影響。此方法<sup>[21]</sup>將有機太陽能電池視為多層薄膜結構，光入射後經由不同的介面反射和穿透，電磁波干涉疊加後，在不同的位置形成了連續的光場分佈。

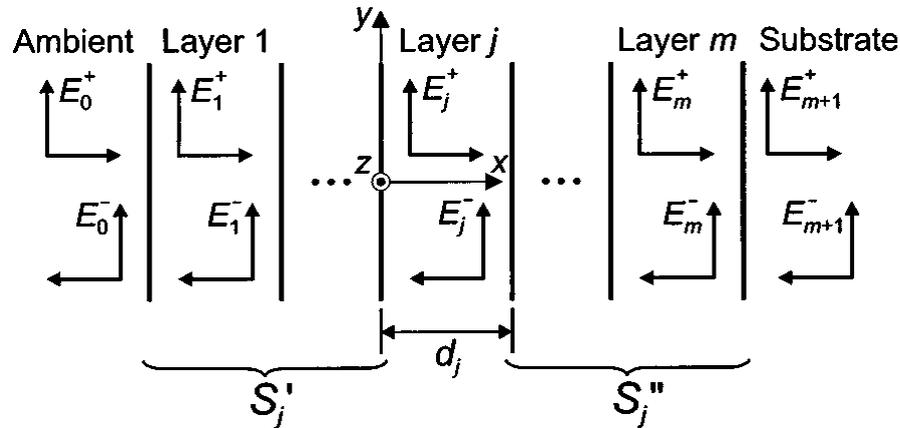


圖 1-8 多層薄膜結構中電場示意圖<sup>[21]</sup>

為了簡化運算，假設所有的薄膜都是均勻且等向(isotropic)的，入射光為垂直入射，且其電場和入射面垂直，主動層可以視為嵌入在兩個有限的多層膜之間，每個獨立的薄膜厚度為  $d_j$ ，折射率  $\tilde{n}_j = n_j + i \cdot k_j$ ，如此一來光在薄膜之間傳遞可以用一個 2 乘 2 的矩陣來表示。當光在第  $j$  層和第  $k$  層之間傳遞時，電場的關係可以表示為：

$$\begin{bmatrix} E_j^+ \\ E_j^- \end{bmatrix} = I_{jk} \begin{bmatrix} E_k^+ \\ E_k^- \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & r_{jk} \\ t_{jk} & t_{jk} \\ r_{jk} & 1 \\ t_{jk} & t_{jk} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_k^+ \\ E_k^- \end{bmatrix}$$

$E_j^+$  和  $E_j^-$  分別為在第  $j$  層中，往正  $x$  方向和往負  $x$  方向傳遞的電場。 $t_{jk}$  和  $r_{jk}$  則是  $jk$  層介面的穿透與反射係數。 $t_{jk}$  和  $r_{jk}$  可以表示為：

$$t_{jk} = \frac{2\tilde{n}_j}{\tilde{n}_j + \tilde{n}_k}, \quad r_{jk} = \frac{\tilde{n}_j - \tilde{n}_k}{\tilde{n}_j + \tilde{n}_k}$$

當光在單一薄膜間傳遞時，相位變化的矩陣可以定義為

$$L_j = \begin{bmatrix} e^{-i\xi_j d_j} & 0 \\ 0 & e^{i\xi_j d_j} \end{bmatrix}, \quad \xi_j = \frac{2\pi}{\lambda} q_j$$

由  $I_{jk}$  和  $L_j$  這兩個矩陣，可以求出光從外部入射，經過  $m$  層薄膜之後的電場為：

$$\begin{bmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{bmatrix} = S \begin{bmatrix} E_{m+1}^+ \\ E_{m+1}^- \end{bmatrix}, \quad S = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} = \left( \prod_{v=1}^m I_{(v-1)v} L_v \right) I_{m(m+1)}$$

當光由外部沿著正  $x$  方向入射，在基板( $m+1$  層)處便不會有負  $x$  方向的光，也就是  $E_{m+1}^- = 0$ 。經由計算後，便能求出整個多層膜結構的穿透係數和反射係數。

$$T = \frac{E_{m+1}^+}{E_0^+} = \frac{1}{S_{11}}, \quad R = \frac{E_0^-}{E_0^+} = \frac{S_{21}}{S_{11}}$$

為了求得在第  $j$  層內的電場，我們可以把多層膜結構以  $j$  為中心前後分成兩部份，整個系統的變換矩陣可以寫成  $S = S'_j L_j S''_j$ 。而前半部和後半部的系統可以用同樣的方式表示為：

$$\begin{bmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{bmatrix} = S'_j \begin{bmatrix} E_j^+ \\ E_j^- \end{bmatrix}, \quad S'_j = \begin{bmatrix} S'_{j11} & S'_{j12} \\ S'_{j21} & S'_{j22} \end{bmatrix} = \left( \prod_{v=1}^{j-1} I_{(v-1)v} L_v \right) I_{(j-1)j}$$

$$\begin{bmatrix} E_j^{''+} \\ E_j^{''-} \end{bmatrix} = S''_j \begin{bmatrix} E_{m+1}^+ \\ E_{m+1}^- \end{bmatrix}, \quad S''_j = \begin{bmatrix} S''_{j11} & S''_{j12} \\ S''_{j21} & S''_{j22} \end{bmatrix} = \left( \prod_{v=j+1}^m I_{(v-1)v} L_v \right) I_{m(m+1)}$$

同樣的我們也可以求出兩個子系統的穿透和反射係數：

$$t'_j = \frac{1}{S'_{j11}}, \quad r'_j = \frac{S'_{j21}}{S'_{j11}}$$

$$t''_j = \frac{1}{S''_{j11}}, \quad r''_j = \frac{S''_{j21}}{S''_{j11}}$$



將上述式子合併後，我們便可推導出光分別在正  $x$  方向和負  $x$  方向傳遞時，在  $(j-1)j$  層介面的內部變換係數(internal transfer coefficient)  $t_j^+$  和  $t_j^-$ ：

$$t_j^+ = \frac{E_j^+}{E_0^+} = \frac{t'_j}{1 + r'_j r''_j e^{i2\xi_j d_j}}$$

$$t_j^- = \frac{E_j^-}{E_0^+} = \frac{t'_j r''_j e^{i2\xi_j d_j}}{1 + r'_j r''_j e^{i2\xi_j d_j}} = t_j^+ r''_j e^{i2\xi_j d_j}$$

由上述兩式，在第  $j$  層中距離  $(j-1)$  層介面  $x$  位置上的電場便能求得：

$$\begin{aligned}
 E_j(x) &= E_j^+(x) + E_j^-(x) = \left( t_j^+ e^{i\xi_j x} + t_j^- e^{-i\xi_j x} \right) E_0^+ = t_j^+ \left( e^{i\xi_j x} + r_j'' e^{i\xi_j (2d_j - x)} \right) E_0^+ \\
 &= \frac{S_{j11}'' e^{-i\xi_j (d_j - x)} + S_{j21}'' e^{i\xi_j (d_j - x)}}{S_{j11}' S_{j11}'' e^{-i\xi_j d_j} + S_{j12}' S_{j21}'' e^{i\xi_j d_j}} E_0^+
 \end{aligned}$$



## 1.5 高分子太陽能電池發展

### 1.5.1 單層結構

早期關於有機太陽能電池的研究，大多以小分子為主動層材料，1978年 T. Feng 等人發表以小分子光敏材料 merocyanine 為單層結構的有機太陽能電池<sup>[19]</sup>。而單層結構是主動層由單一有機材料所構成，有機高分子 poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexoxy)-*p*-phenyl vinylene](MEH-PPV) 夾在 Ca 及 ITO 電極的結構之間(ITO/MEH-PPV/Ca)圖 1-8<sup>[23]</sup>，而電荷分離發生在有機層與金屬電極之整流界面處。此種類型結構雖然簡單，但單一有機材料所能涵蓋的吸收波長範圍有限，此外，正負電荷在同一材料上傳輸，容易造成再結合的損失，因此單層結構的太陽能電池能量轉換效率並沒有很有效的發揮出來。

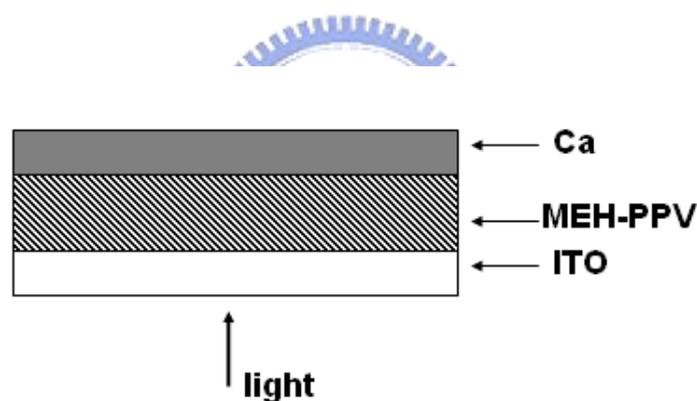


圖 1-9 有機太陽能電池單層結構圖<sup>[23]</sup>

### 1.5.2 雙層異質界面

面對有機材料 exciton 高束縛能的問題，以及容易再結合的損失，最後以 p-n 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) 形成雙層異質界面的元件結構如圖 1-9<sup>[5]</sup>。此後，雙層異質界面就被大量應用在有機太陽能電池。此結構的優點在於 exciton 能在 donor 與 acceptor 介面克服其束縛能而做有效的分離，而且電子與電動擁有各自的傳導層，可以防止自由電荷的再結合和確保其與相對的電極相連接。但仍有些不夠完善的機制在其中，由於 donor 與 acceptor 界面為單層的接觸，其接觸面積較小，使得只有部分的 exciton 能夠擴散至 p-n 界面處進行分離，進而直接影響自由電荷數量及元件效率。

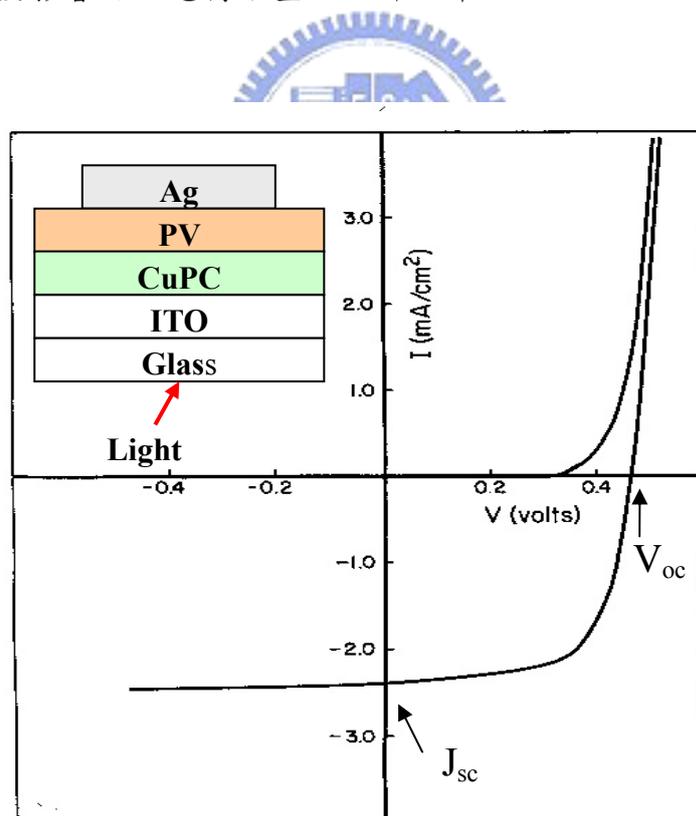


圖 1-10 雙層有機太陽能電池之元件結構圖與元件電流-電壓特性<sup>[5]</sup>

### 1.5.3 混合總體異質界面

在 1992 年，A. J. Heeger 與 F. Wudl 團隊發現當摻混  $C_{60}$  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 femto-second,  $10^{-15}$  秒) 轉移電子給鄰近的  $C_{60}$  分子，而生成 metastable 的陽離子 MEH-PPV 與陰離子  $C_{60}$ ，這種光誘發電荷分離的現象稱之為光致電荷轉移 (photoinduced electron transfer)<sup>[24]</sup>，而這種現象也促成後來高分子太陽能電池的發展。然而，雙層結構的有機太陽能電池最大限制效率的因素還是在於 p-n 界面之接觸面積太小，降低元件中電子與電洞濃度，因此若要提升光電流，勢必要增加 p-n 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也就是在這個時期被提出來的一個新的想法，也被證實有較高的能量轉換效率<sup>[8]</sup>。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<sup>[9]</sup>)，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，接觸面積約僅相等於元件面積的單一界面。因此元件內部吸光後，exciton 能夠容易擴散到達界面處進行電荷分離，防止電子與電洞再結合。此外，電子與電洞則可分別經由元件中 p-n 材料形成的交錯式網路(interpenetrating network)傳遞至電極而被收集至外電路如圖 1-1 所示<sup>[9]</sup>。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  $C_{60}$  結構的 n-type 之材料 [6,6]-phenyl C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester (PCBM) 結合 p-type 之半導體材料 poly(3-hexylthiophene)(P3HT) 以相互混合 (blending) 的方式製作而成。

### 1.5.4 透明電極之相關研究

在 2006 年，有機太陽能電池的效率已經達到 5.2 %<sup>[12]</sup>，雖然已經跨越 5 % 的商用應用門檻，但是這個數據仍被希望能夠更進一步的提升。於是便有人提出了串疊(tandem)兩個有機太陽能電池<sup>[25]</sup>，或是將電池堆疊(stack)在一起<sup>[26]</sup>，利用外部電路連接成串聯或是並聯。串疊結構是在單一個有機太陽能電池沉積金屬薄膜作為電極後，在其上繼續製作另一個有機太陽能電池，藉此提升元件的開路電壓，或是增加太陽能電池對太陽能輻射光譜的吸收，已獲得更高的效率。而堆疊結構則是在單一個有機太陽能電池之後直接置入另一個已完成的元件，兩個元件使用外部的電路連接達到提昇開路電壓(串聯)或是短路電流(並聯)的效果。而不論在哪種結構中，中間電極都扮演了極為重要的角色，中間電極必須擁有足夠的穿透度讓剩餘的光能夠穿透，而被第二層有機層吸收；然而過薄的金屬反而會導致電極的電阻值過高，因此這之中的權衡是需要研究的。

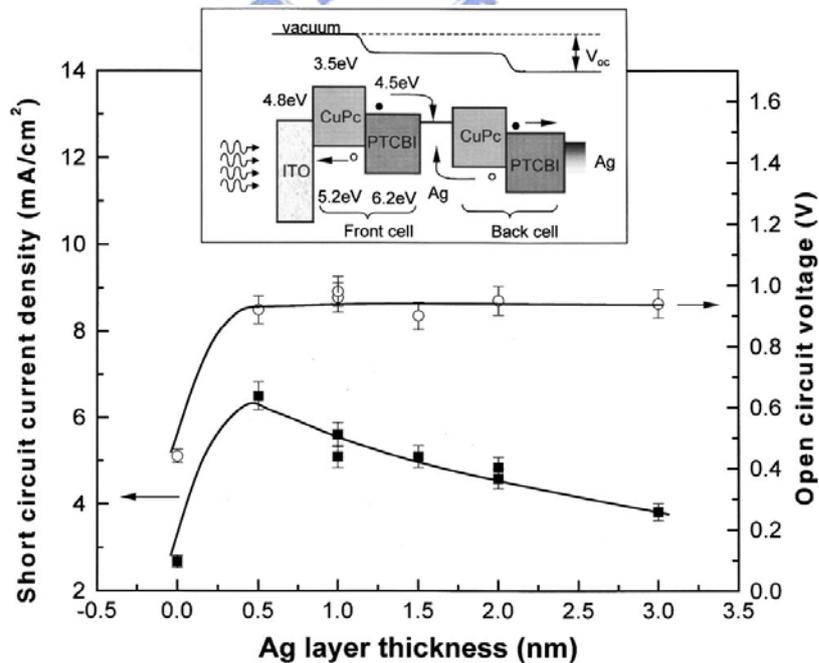


圖 1-11 串疊結構使  $V_{oc}$  提升示意圖<sup>[25]</sup>

在透明電極的研究中，UCLA 的 Y. Yang 教授與其實驗室在 2006 年時發表了一篇利用 Ca、LiF 等電子注入層加上 Al、Au 等金屬多層結構之透明電極<sup>[26]</sup>。研究發現，當使用 LiF/ Au 作為透明電極時，其穿透度能得到有效的提升，但是如果在 LiF 和 Au 之間加入一層 Al，不但元件的效率有所提升，而且透明電極的穿透度也上升了約 20%。在此結構中，LiF 可以降低 Al 的功函數，使其與主動層形成歐姆接觸，另外由於 Au 具有比較長的肌膚深度(skin depth)，在可見光波段約為 20 nm，因此在同樣的薄膜厚度條件下，Au 具有比較高的穿透度。由金屬表面的 AFM 圖形可看出，在蒸鍍 LiF 後，主動層會形成針狀的表面，而這個崎嶇的表面使得接著覆蓋上去的 Au 表面更加的粗糙，讓透明電極的穿透度下降。如果在蒸鍍 LiF 後先蒸鍍一層 Al，便可讓主動層表面變的比較平緩，接著蒸鍍 Au 在 LiF/Al 上時也能夠獲得一個較為平緩缺少空缺的表面，讓穿透度能夠上升。透明電極 LiF/Al/Au 的厚度分別在 1 nm、2.5 nm、12.5 nm 時，電極的最大穿透度可以達到 80%，同時元件的開路電壓和短路電流密度分別也能達到 0.85 V 和 5 mA/cm<sup>2</sup>。

作者也利用 MEH-PPV: PCBM 和此一透明電極成功發展出堆疊式太陽能電池，將透明電極製作在第一個元件上，使得未被第一個元件吸收的光可以穿過透明電極被第二個元件所吸收。若串聯兩個電池可以增加元件的開路電壓，並聯則可增加短路電流密度。相對於一般元件，堆疊式太陽能電池的填充因子幾乎維持不變，而功率轉換效率則可以提升將近一倍之多。

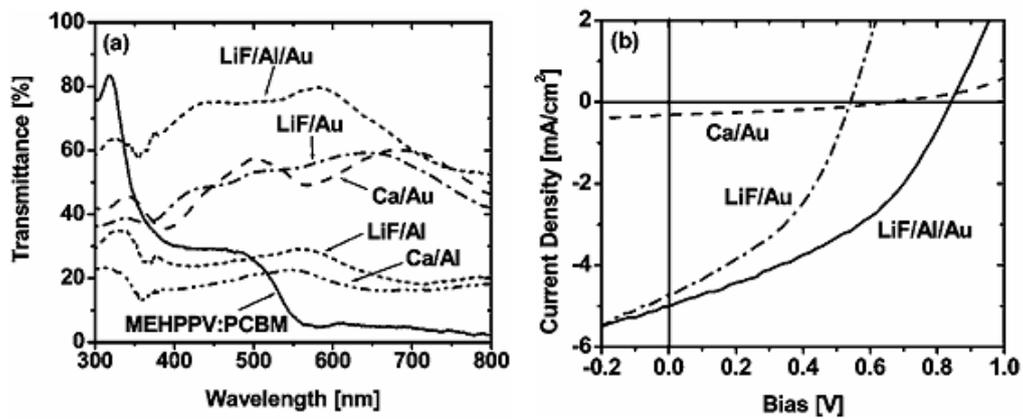


圖 1- 12 (a)不同的透明電極之穿透度和 MEH-PPV:PCBM 的吸收比較  
(b)不同透明電極的元件特性<sup>[26]</sup>

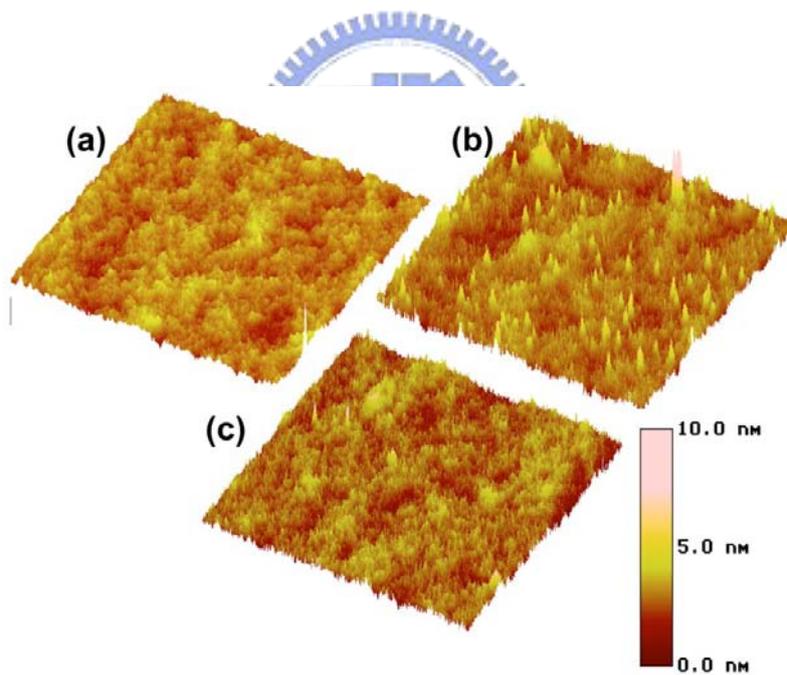


圖 1- 13 不同表面的 AFM 圖形 (a)有機層表面 (b)有機層表面覆蓋上 1 nm 的 LiF (c)有機層表面覆蓋上 1 nm 的 LiF 和 2.5 nm 的 Al<sup>[26]</sup>

2007 年時，G. M. Ng 等人利用 Ca/Ag/ITO 結構製作透明電極<sup>[27]</sup>。由模擬結果發現，在 PEDOT: PSS(40 nm)/P3HT:PCBM(75 nm)/Ca(10 nm)/Ag(10 nm)的條件下，當 ITO 厚度在 60~80 nm 時，此時主動層的吸收能夠提升，而且元件也能擁有比較好的穿透度。比較 Ca/Ag 和 Ca/Ag/ITO 的結構發現，雖然 Ca/Ag/ITO 的厚度比較高，但是卻有比較高的穿透度，推論是由於在 Ca/Ag 電極上，在金屬/空氣介面會有比較大的內部反射(internal reflection)，導致了電極穿透度的降低。由 Ca/Ag/ITO 作為透明電極製作出的元件，其開路電壓可以達到 0.54 V，短路電流密度可以達到 6.89 mA/cm<sup>2</sup>，而功率轉換效率可以達到 1.7 %。

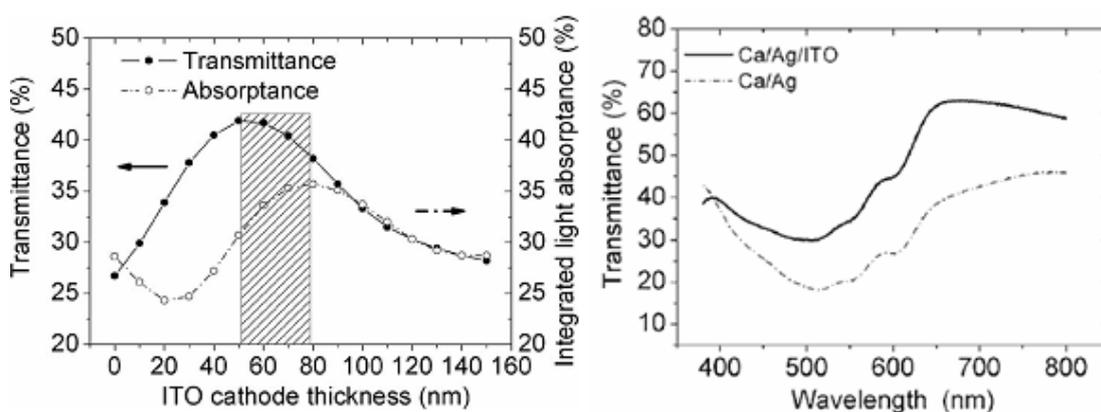


圖 1- 14 (左)不同的 ITO 厚度對主動層吸收和元件穿透度的模擬結果 (右)Ca/Ag 和 Ca/Ag/ITO 的穿透光譜<sup>[27]</sup>

同樣在 2007 年，T. Oyamad 等人有鑒於若有機太陽能電池到實際應用階段，在太陽能電池背後的 Si 邏輯電路是有相當必要性的，雖然在玻璃基板上的有機太陽能電池已經有相當好的成果，他們仍專注於發展在矽基板上製作的有機太陽能電池<sup>[28]</sup>。

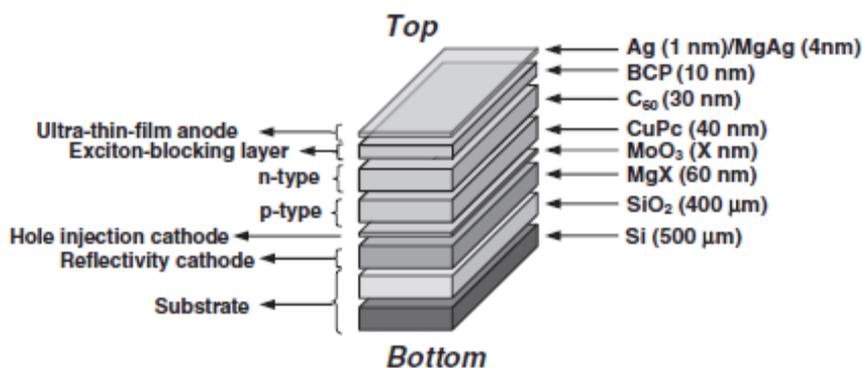


圖 1-15 在矽基板上製作的上吸收有機太陽能電池的側面示意圖<sup>[28]</sup>

在此結構中，他們使用了 Ag(1 nm)/MgAg(4 nm)作為透明電極，另一方面，在矽基板上額外蒸鍍上一層反射金屬電極 MgAu 合金，此合金除了可以有效的接附在矽基板上外，也能使得未被主動層吸收的光反射，讓主動層能夠在一次的吸收光，效率能夠得到更進一步的提升。在反射金屬電極上，接著蒸鍍一層電洞注入材料 MoO<sub>3</sub>，MoO<sub>3</sub> 在可見光和近紅外光區域擁有很高的穿透度，在有機太陽能電池中可以有效的收集電洞，提升元件的效率。此一太陽能電池在 MoO<sub>3</sub> 達到 5.5 nm 時，其功率轉換效率可以達到 1.05%，且此一結構不需要一般玻璃基板需要的 ITO，對於未來取代 ITO 有相當大的發展空間。

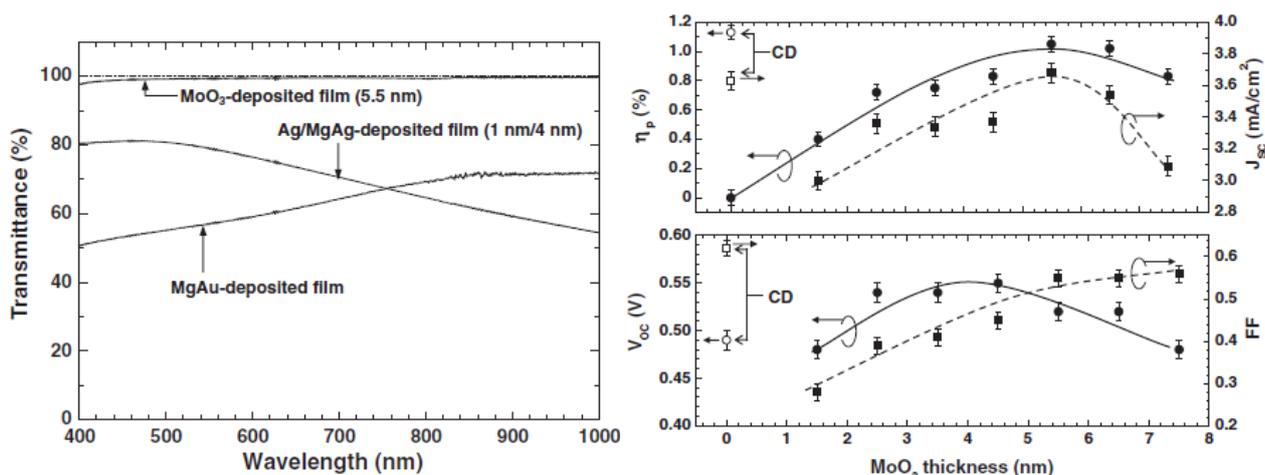


圖 1-16 (左)MoO<sub>3</sub> 和 Ag/MgAg 的穿透度光譜，MgAu 的反射度光譜  
(右)不同 MoO<sub>3</sub> 厚度對元件特性的影響<sup>[28]</sup>

### 1.5.5 反式結構

反式結構(inverted structure)是指經由金屬位置的變換(功函數的變化),使得電洞和電子的流動方向和傳統結構上相反。雖然反相結構已經在 OLED 發展很久,但在有機太陽能電池方面卻很少有論文提及。Y. Yang 實驗室在 2006 年 6 月發表了在 P3HT:PCBM 系統下的反相結構太陽能電池<sup>[29]</sup>,這篇論文的重點在於利用碳酸鈉和五氧化二釩製作元件,並且證明利用這兩種氧化物可以使得金屬電極的極性改變,而成為反相結構的太陽能電池,最終製作出效率達到 2.25 % 的元件。該論文中也由實驗結果推論:碳酸鈉若蒸鍍於主動層之後會造成某種物理傷害,進而使得光電流下降,但是若將碳酸鈉塗佈或是蒸鍍在 ITO 表面上,則不論是開路電壓,短路電流還是填充係數都有所提升。最終本篇論文也將鋁金屬電極改成 12 nm 的金為電極,製作半透明元件,金屬面照光的效率可以達到 0.52 %。

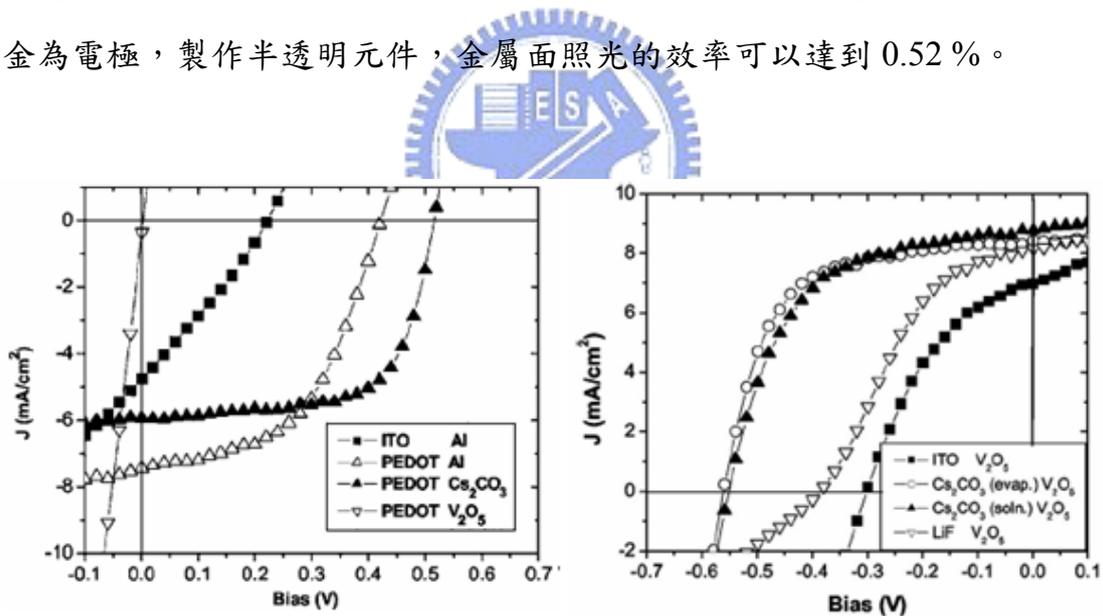


圖 1-17 正反相結構不同 buffer layer 之效率圖<sup>[29]</sup>

## 第二章 研究動機與目的

由前面的文獻我們可以得知，高穿透度、高導電度的透明電極可以利  
用在串疊或是堆疊結構上，進而提升有機太陽能電池的效率。另一方面，  
有機太陽能電池在製作上屬於比較低溫的製程，對於未來應用在軟性基板  
上有相當大的優勢。雖然有機太陽能電池的有機材料已經具有相當好的可  
撓性，但在製作可撓式元件時最大的挑戰卻是來自於塑膠基板，塑膠的耐  
熱性較差，且對於水氣的阻隔性不夠好會縮短元件生命週期等等問題。相  
較於塑膠基板，金屬薄板(metal foil)也具有足夠的可撓性，並有較佳的水  
氣阻隔特性，是軟性基板的另一個選擇。例如 Samsung SDI、Universal  
Display Corporation、Esatman Kodak 及韓國 Kyung Hee University 等也證明  
了可以在金屬薄板上製作 active-matrix OLED 之面板<sup>[30-33]</sup>。但是金屬基板  
的最大缺點就是不透光，傳統的有機太陽能電池的元件結構並不適用，因  
此我們需要發展透明電極來製作上吸光(top-light harvested)有機太陽能電  
池。我們的首要目標是發展出具有高穿透度和導電度的透明電極，將其運  
用在反式結構的太陽能電池上。並且希望能夠將具有高穿透度、高效率的  
透明有機太陽能電池運用在串疊或是堆疊結構上。



圖 2-1 可撓式基板<sup>[34]</sup>

### 第三章 實驗架構

#### 3.1 實驗材料與儀器

##### 3.1.1 實驗材料

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

(2)  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (Caesium carbonate 碳酸銫)：IA 族氧化物塗佈於 ITO 表面上皆有調變 ITO 功函數的效果，其中又以碳酸銫的效果最大<sup>[35]</sup>。原理在於這些氧化物的氧離子會和 ITO 上的錫離子和銦離子形成離子鍵結，而在表面形成一電場，使得 ITO 介面等效功函數下降，如圖 3-1。

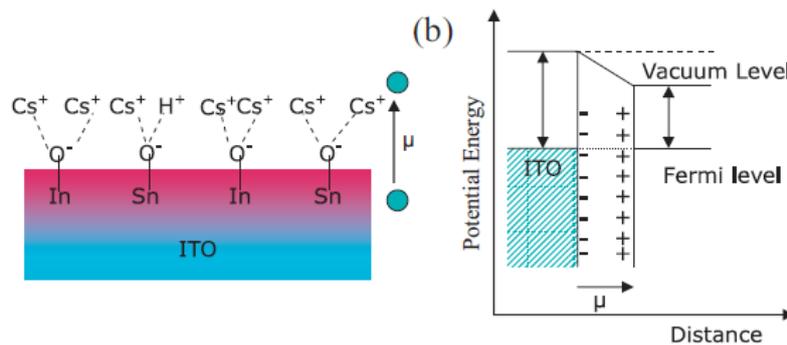


圖 3-1 碳酸銫改變 ITO 功函數原理解釋圖<sup>[35]</sup>

(3) P3HT, poly(3-hexylthiophene)：由 Rieke Met. Inc 購得，其化學結構如圖 3-2。P3HT 在本實驗中是當作 p 型半導體的材料，在 Bulk-hetrojunction 結構中作為 donor，其主幹是五環結構 thiophene，側鏈是己烷基所組成的共軛高分子。側鏈接在主幹五環結構上有兩種不同的空間規則，分為頭對尾 (HT : head to tail) 及頭對頭 (HH : head to head) 兩種形式，而 HT 比例越高將導致較高的載子遷移率<sup>[36]</sup>。其 HOMO 能階約為 4.9 eV，LUMO 能階約為 3.0 eV。

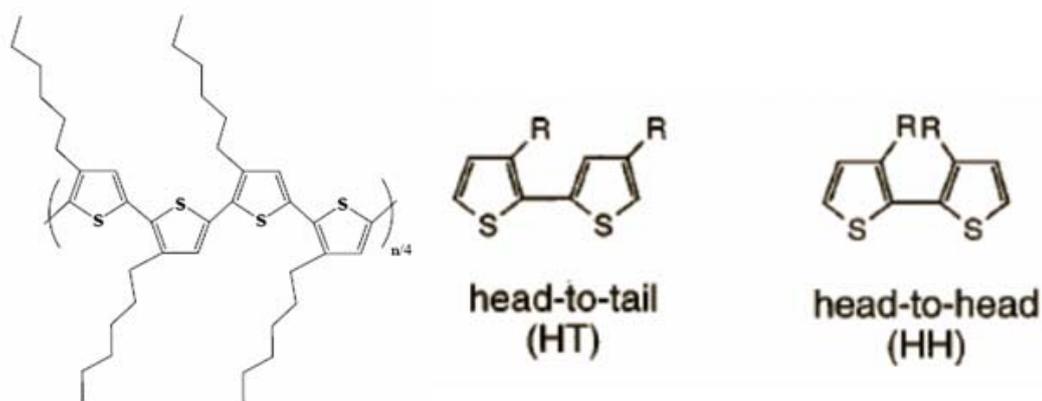


圖 3-2 regioregular poly(3-hexylthiophene)化學結構及 HT、HH 示意圖<sup>[36]</sup>

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

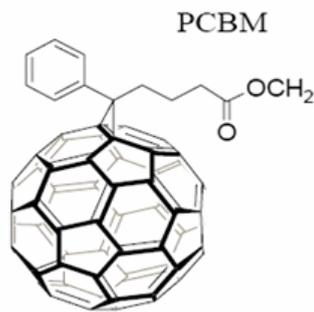


圖 3-3 n 型材料 PCBM 化學結構

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

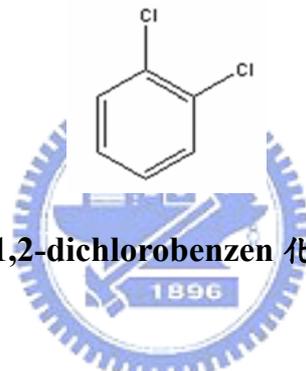


圖 3-4 1,2-dichlorobenzen 化學結構式

(6)  $\text{MoO}_3$  (Molybdenum trioxide 三氧化鉬)：為一高能隙的氧化物，LUMO 為 2.3 eV，HOMO 為 5.4 eV。其作用是使得有機材料到金屬電極之間可以形成階梯式的電洞躍遷<sup>[37]</sup>，使電洞傳導能夠更有效率。

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

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

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



### 3.1.2 實驗儀器

#### (1) 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。

#### (2) 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(本實驗之金屬加熱載體為鎢舟 Wu Boat)，通電使鎢舟產生高熱使金屬蒸發成氣體狀，為避免高溫加速氧化作用因此必須在高真空狀態下進行，金屬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。



#### (3) N<sub>2</sub> Glove Box 手套箱：

為避免高分子在一般大氣環境下進行實驗時會有氧化反應污染並導致實驗結果不穩定、無再現性等缺點，因此本實驗形成的材料疊層大部分在一充滿惰性氣體(N<sub>2</sub>)之密閉腔體中進行。

#### (4) UV/Vis spectrometer 紫外/可見光吸收光譜儀：

由美商 Perkin Elmer 購得，型號為 Perkin Elmer UV\_Vis Lambda 650，吸收光譜儀是由氘(D<sub>2</sub>)燈與鎢(Wu)燈所組成，可量測波段在 190 nm~900 nm。紫外光波段主要由氘燈提供；可見光波段則由鎢燈提供。吸收光譜其原理如圖 3-5 所示，其入射光源為非偏極化光，當鎢燈照射出來的光透過單光儀之後，便可以發出特定波長的單一光束，當特定波長入射光強度  $I_0$  入射

待測樣品後，因為樣品會吸收光或是光穿透於樣品，因此透射過樣品的光強度為  $I$ ，此時可以定義吸收度  $A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right)$ ，當儀器以不同波長的入射光去掃瞄待測樣品後，即可得到入射波長與吸收度間關係之吸收光譜圖。反之，欲求得待測樣品的穿透度的話，也同樣利用上述的公式  $A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log\left(\frac{1}{T}\right)$ ， $T$  為穿透係數，即可得到入射波長與穿透度之間的穿透光譜圖。

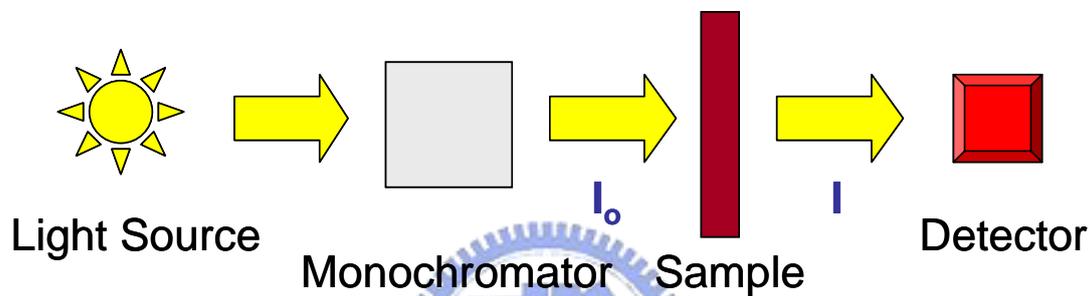


圖 3- 5 UV/Visible Spectroscopy 吸收光譜儀工作原理示意圖<sup>[38]</sup>

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

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

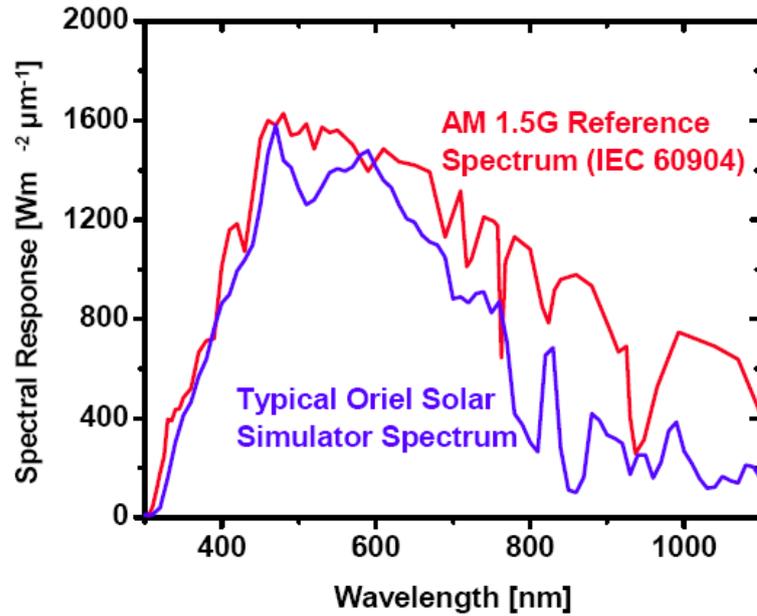


圖 3- 6 AM 1.5G (IEC 60904)參考光譜與 Oriel 太陽光模擬器光譜圖<sup>[40]</sup>

(6) 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。

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

本實驗原子力顯微鏡 (AFM) 購於 DI instrument，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 的微小探針通常黏附在懸臂式的彈簧片上，當針尖與樣品表面原子接近時，因力場而產生作用力，懸臂簧片因為抵抗其作用力而發生形變，藉此產生一個回饋作用，為了讓作用力維持固定，探針針尖會調整與樣品間的垂直距離，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。本實驗所用的 AFM 為輕敲式 (Tapping mode)，探針以高頻在 Z 軸方向振動，與接觸式 (Contact mode) 比較，擁有不會損害針尖和樣品的優點，解析度又比非接觸式高。

## 3.2 元件製作流程

### (1) ITO 玻璃基板的圖樣化(pattern)：

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

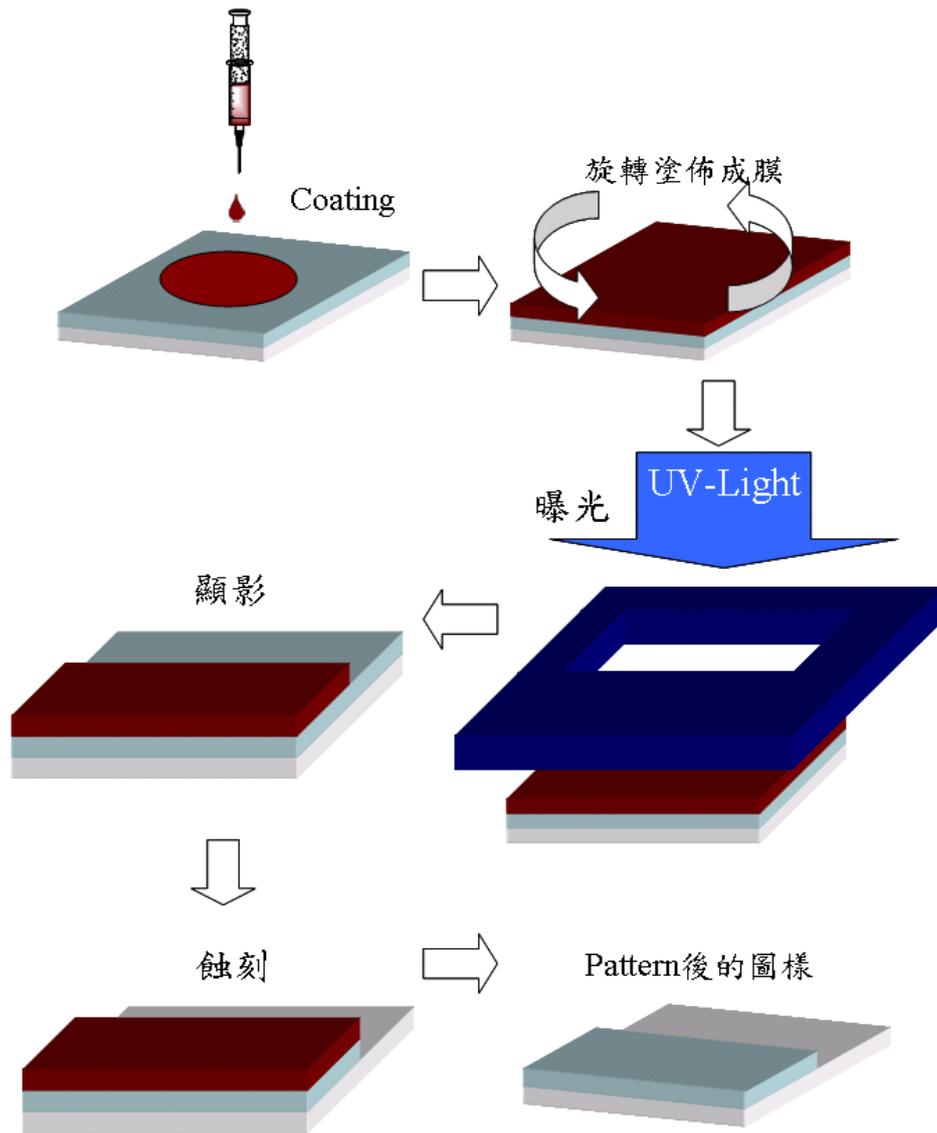


圖 3-7 pattern 流程簡易圖以及 pattern 後的圖樣

(2) ITO 基板清洗：

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

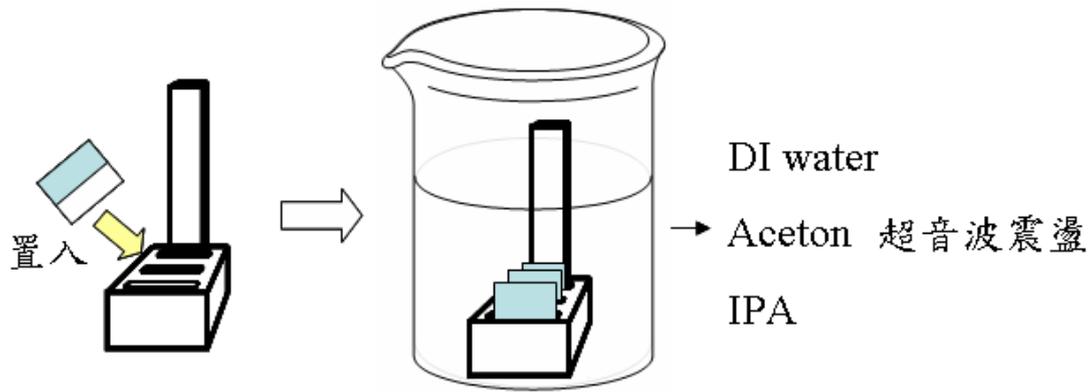


圖 3-8 清洗 ITO 玻璃基板簡易示意圖

(3) 旋轉塗佈  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  :

首先將  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  調配成 0.2 wt % (2 mg/ 1 ml) 的溶液，溶解在乙二醇單乙醚(2-ethoxyethanol)中，放置於加熱板上以 40 °C 攪拌超過 24 小時。清洗過後的 ITO 玻璃基板，放置在 100 °C 的烘箱超過 12 小時，之後拿出等室溫冷卻以後，將  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  溶液以轉速 2000 rpm 旋轉塗佈成膜後，置於 140 °C 上的加熱板進行 15 分鐘的烘烤至乾。圖 3-9 為其簡易示意圖。

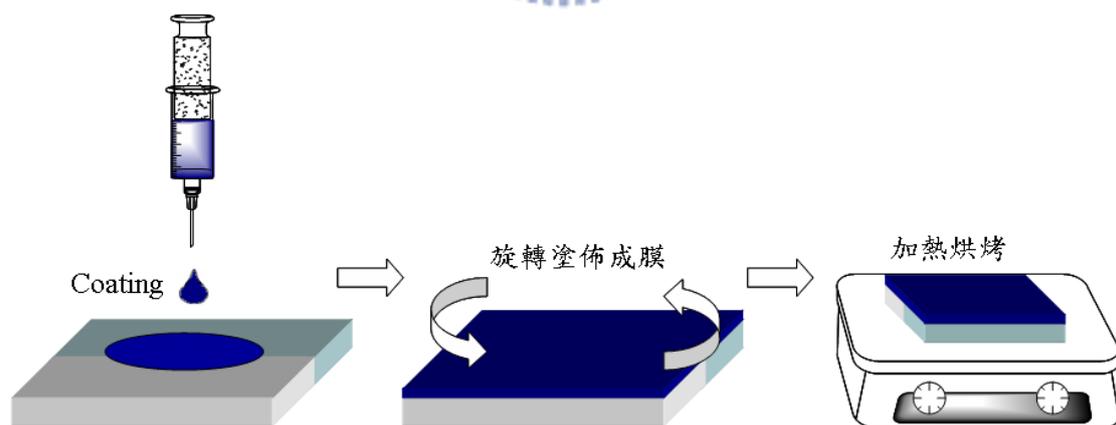


圖 3-9 旋轉塗佈  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  簡易示意圖

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

先將 P3HT、PCBM 以 1：1 之重量比的粉末秤重好之後放入容器中，置入手套箱內(手套箱內充滿氮氣惰性氣體，其水和氧氣的含量都低於 2 p.p.m 以下)，接著以濃度為 2 wt %(20 mg/ml) 溶於 1 ml 的 1,2-dichlorobenzene(1,2 鄰二氯苯)中，並利用加熱攪拌器以 40 °C 攪拌 24 小時以上。當有機主動層材料溶解完成後，以轉速 600 rpm 將主動層混合材料旋轉塗佈於  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  薄膜的表面後，立刻置於塑膠培養皿中以降低溶劑揮發速率，此步驟為溶劑退火處理<sup>[41, 42]</sup>。最後在基板移入真空蒸鍍機前以 110 °C 於加熱板上熱退火處理 15 分鐘<sup>[43]</sup>。下圖圖 3-10 為其塗佈主動層的簡易示意圖。

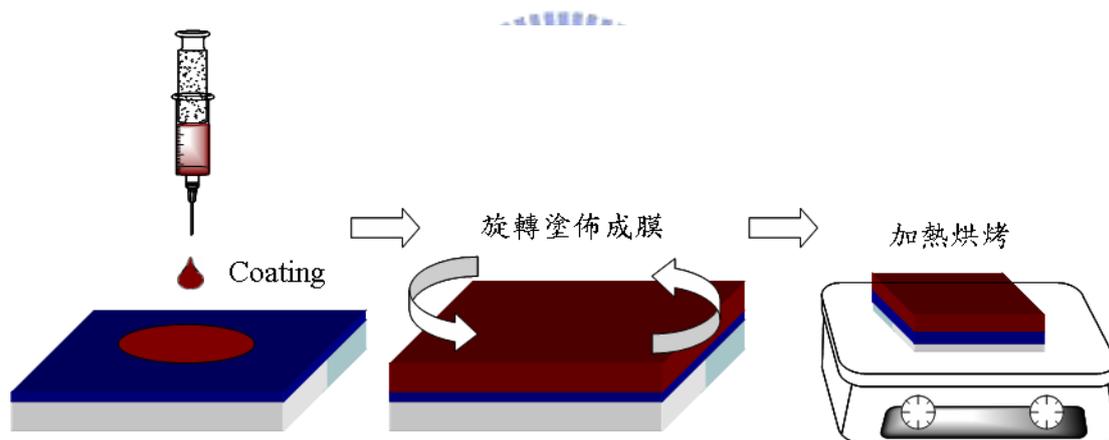


圖 3-10 coating 有機材料主動層簡易示意圖

(5) 熱蒸鍍陽極金屬與元件封裝：

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  $6 \times 10^{-6}$  torr 以下即可開始蒸鍍陽極材料  $\text{MoO}_3$ 、Al、Au。蒸鍍速率分別維持在  $0.3 \sim 0.4 \text{ \AA/s}$ 、 $0.3 \text{ \AA/s}$ 、 $1 \text{ \AA/s}$ ，三氧化鉬厚度為  $5 \text{ nm}$ ，鋁厚度為  $1 \text{ nm}$ ，金的厚度為  $10 \sim 30 \text{ nm}$ ，元件主動區域面積為  $0.12 \text{ cm}^2$ ，圖 3-11 為元件蒸鍍製作過程及封裝過程示意圖。熱蒸鍍完成後冷卻至室溫並在手套箱內進行元件封裝作業，封裝為利用蓋玻片配合 epoxy 來對太陽能電池主動區域封裝，利用 epoxy 吸收 UV 光會硬化的特性，使得主動區域被蓋玻片密封住以減少金屬與有機主動層受到水、氧影響，保持元件在大氣環境下量測的穩定性，以及延長元件整體的壽命。

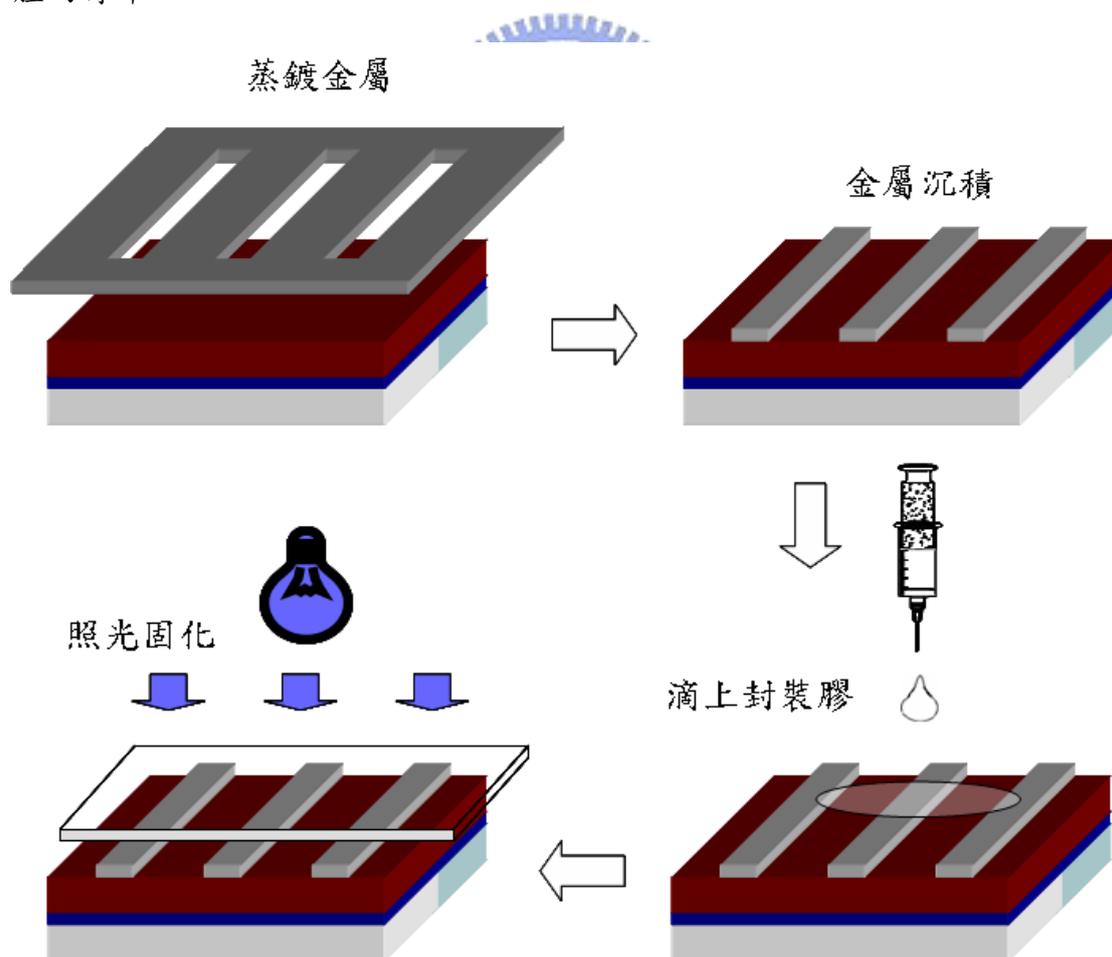


圖 3-11 元件蒸鍍製作過程及封裝過程示意圖

## 第四章 實驗結果與討論

### 4.1 Al/Au 結構之透明電極元件

由前述文獻<sup>[29]</sup>我們可以得知，利用  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$  可以用來改變電極的功函數，進而製作出反相結構的太陽能電池。在該篇論文中使用的透明電極是由 12 nm 的 Au 所構成，但是 Au 在蒸鍍過程中容易產生相當高的溫度，有可能會有 Au 粒子擴散穿過金屬氧化物的薄膜，進而破壞到裡面的有機主動層，使得元件的效率下降，因此我們希望能尋找一個兼具高穿透度，高導電度，並且可以防止在高溫蒸鍍下金屬擴散至有機主動層的透明電極結構。在 2005 年 Y. Yang 和其實驗室發表了一篇利用多層堆疊結構的透明電極製作而成的上發光 PLED<sup>[44]</sup>，其透明電極由 Au(0.2~0.5 nm)/Al(2~4 nm)/Au(9~11 nm) 構成，該論文認為在 Au 和有機層之間加入一層 Al 有助於讓蒸鍍上去的 Au 層更加的平坦，可以有效的減少光的散射，讓穿透度上升，且比較平坦的金屬表面也意味著薄膜比較不會有空洞 (voids)，可以讓金屬薄膜擁有比較好的導電度。因此我們實驗的元件結構選擇為 Glass /ITO/ $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ /P3HT:PCBM/ $\text{MoO}_3$ /Al/Au，並且探討  $\text{MoO}_3$ /Al/Au 在不同條件下對整體元件效率的影響。

#### 4.1.1 元件表現

圖 4-1 是光從 ITO 面照射之透明電極元件的 J-V 曲線圖， $\text{MoO}_3$  層的厚度固定為 5 nm，比較在金屬電極厚度固定 15nm 的情況下，插入一層 1 nm Al 對元件效率的影響。由實驗結果我們可以發現，如果我們直接在  $\text{MoO}_3$  上蒸鍍一層 Au，相較於標準元件(電極為 Al 100 nm)，在 FF 和  $V_{oc}$  上都有明顯的落差，但如果我們採用 Al/Au 透明電極，則可以在只犧牲些許  $J_{sc}$  的情況下，仍然保有相當高的效率。

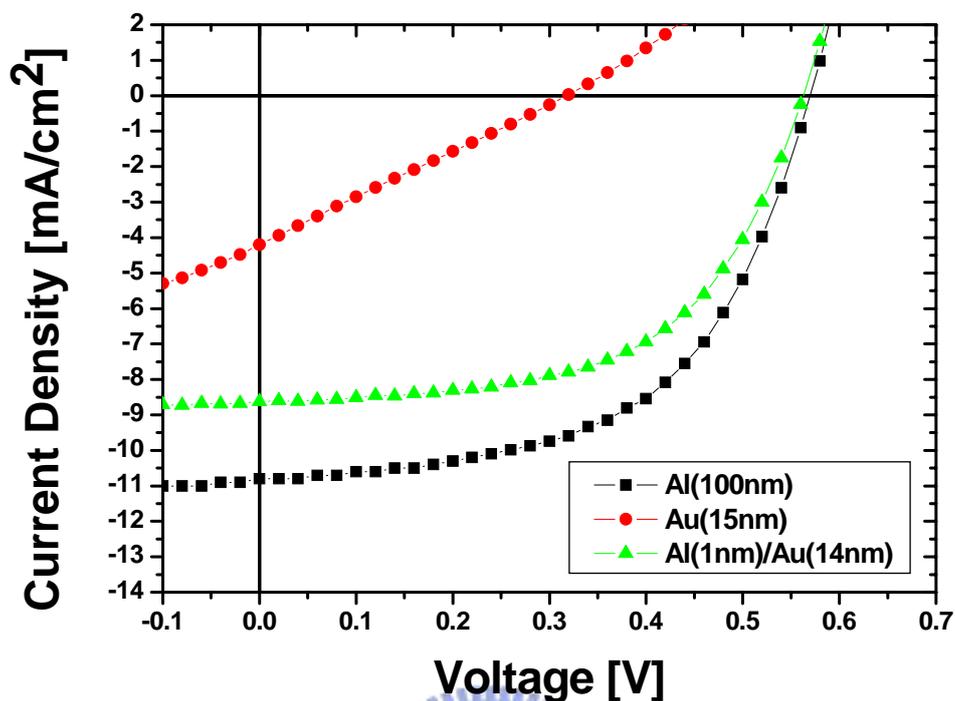


圖 4- 1 在  $100 \text{ mW/cm}^2$  的光強下，光由 ITO 面入射(下吸光)，透明電極 Au 有無 Al 之元件 J-V 曲線圖：Al 100 nm(■)、Au 15 nm(●)、Al 1 nm/Au 14 nm(▲)

圖 4-2 則是光由透明電極面入射之 J-V 曲線圖，和下吸光最大的差異點，在於不論是透明電極只有 Au 的元件還是 Al/Au 結構的透明電極元件，其  $J_{sc}$  都有明顯的下降，在  $V_{oc}$  上也有些微的下降。但是不管光由哪個方向入射，Al/Au 透明電極在效率上都比 Au 好上許多。其電性參數如下，光由 ITO 面入射(下吸光)： $V_{oc}=0.57\text{V}$ 、 $J_{sc}=8.63 \text{ mA/cm}^2$ 、 $FF=0.565$ 、 $PCE=2.78 \%$ ；光由透明電極入射(上吸光)： $V_{oc}=0.55 \text{ V}$ 、 $J_{sc}=3.83 \text{ mA/cm}^2$ 、 $FF=0.514$ 、 $PCE=1.08 \%$ 。

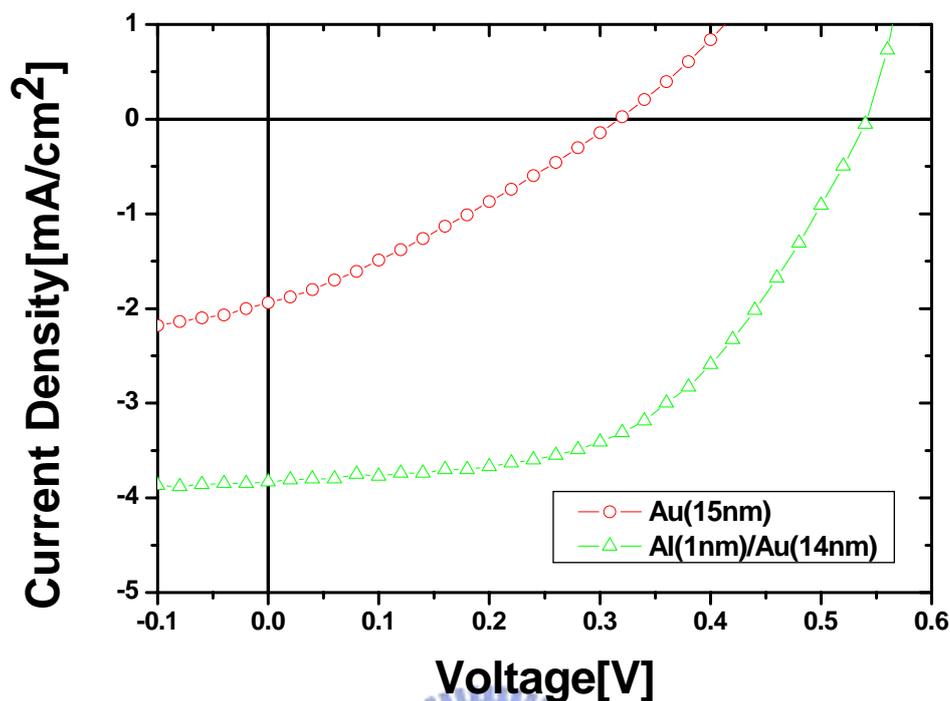


圖 4-2 在  $100 \text{ mW/cm}^2$  的光強下，光由金屬面入射(上吸光)，透明電極 Au 有無 Al 之元件 J-V 曲線圖：Au 15nm(○)、Al 1 nm/Au 14nm(△)

由圖 4-1、4-2 我們可以看出使用單層 Au 的透明電極效率相當的差，我們可以經由不照光量測的暗電流-電壓(dark current-voltage)曲線圖來分析為什麼會有這樣大的差距。根據圖 4-3 暗電流曲線圖，我們發現 Au 透明電極的  $R_s$  比 Al/Au 透明電極和不透光的 Al 電極都要高上許多，這使得元件的 FF 變的很差，也導致  $J_{sc}$  的下降，讓 Au 透明電極元件的效率表現不盡理想。而當我們在 Au 和  $\text{MoO}_3$  之間加入一層 1 nm 的 Al 後， $R_s$  明顯的下降了將近一半以上。而 Au 透明電極的  $R_p$  相當的低，我們推測是因為在熱蒸鍍 Au 時，需要相當高的電流，而產生相當高的溫度，導致蒸鍍時的 Au 粒子會因此擴散進入進而破壞到有機主動層，使得  $R_p$  下降。而 Al 層有助於阻擋 Au 粒子擴散進入主動層，讓元件的 FF 可以有所提升。

表 1 透明電極 Au 有無 Al 之太陽能電池元件表現(其電性參數的單位： $V_{oc}$  [V]、 $J_{sc}$  [mA/cm<sup>2</sup>]、PCE [%])

光入射方向	ITO 面入射				透明電極面入射			
	$V_{oc}$	$J_{sc}$	FF	PCE	$V_{oc}$	$J_{sc}$	FF	PCE
Au 15 nm	0.31	4.20	0.256	0.333	0.31	1.94	0.302	0.182
Al 1 nm/Au 14 nm	0.57	8.63	0.565	2.78	0.55	3.83	0.514	1.08
Al 100 nm	0.57	10.8	0.553	3.41				

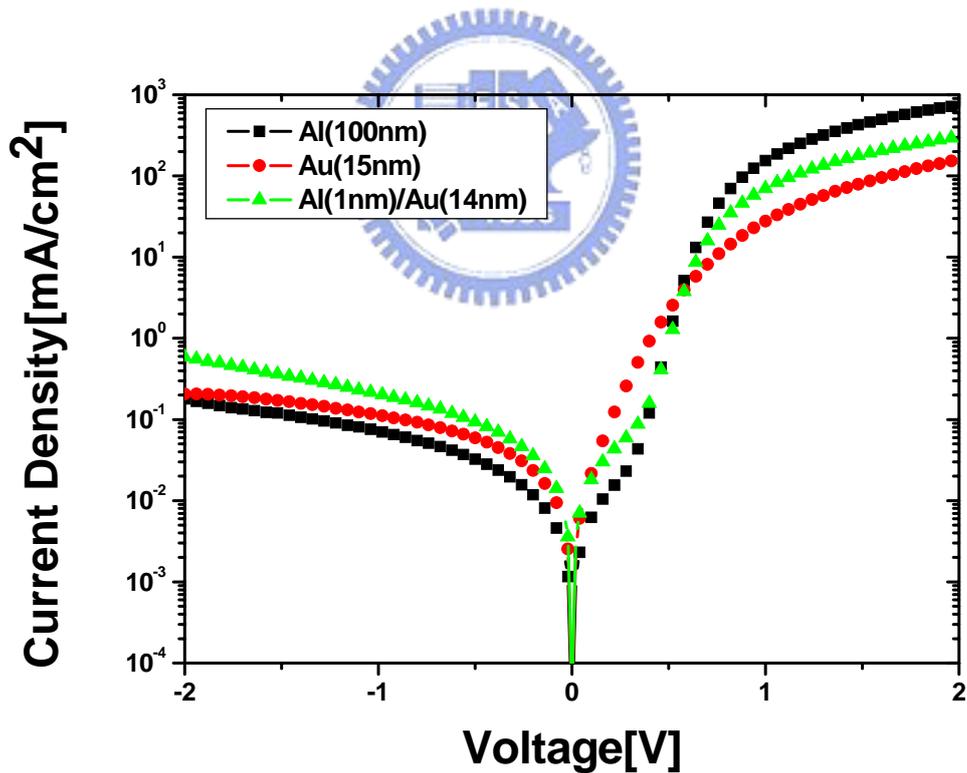


圖 4-3 在暗環境下，透明電極 Au 有無 Al 之 J-V 曲線圖：Al 100 nm(■)、Au 15 nm(●)、Al 1 nm/Au 14 nm(▲)

表 2 透明電極 Au 有無 Al 的  $R_s$  和  $R_p$  整理

透明電極結構	$R_s$ [ $\Omega\text{-cm}^2$ ]	$R_p$ [ $\Omega\text{-cm}^2$ ]
Au 15 nm	6.759	3.0k
Al 1nm/Au 14 nm	3.670	7.2k
Al 100 nm	1.576	20k

#### 4.1.2 透明電極的特性分析

除了導電度，透明電極的穿透率和反射率也是一個重要的指標。我們利用 UV-Visible spectrometer 來量測透明電極的穿透和反射率，圖 4-4 是 Au 透明電極和 Al/Au 透明電極光由金屬面入射的穿透率和反射率，我們以 Glass/ITO/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Active Layer/MoO<sub>3</sub> 作為 100 % 穿透的基準，銀鏡作為 100 % 反射基準。由圖可以看出 15nm 的 Au 在可見光波段的平均穿透度大約為 50 % 左右，峰值在 500 nm 處，穿透率約 65 %。反射率的平均值約在 20 % 左右。當我們加上一層 Al 後，雖然反射率上升了大約 10~20 %，但是穿透率不但沒有下降，反而還上升了 5% 左右。我們認為這有可能是如同文獻所述，夾在有機主動層和 Au 之間的 Al 層平坦化了透明電極的表面，使得光射入透明電極的散射減少，讓更多的光能夠穿過透明電極。從元件的電性表現也可看出，Al/Au 透明電極的元件即使是光由金屬面照射， $J_{sc}$  仍然大約有下吸光的一半左右，這也大致和穿透度是相同的。

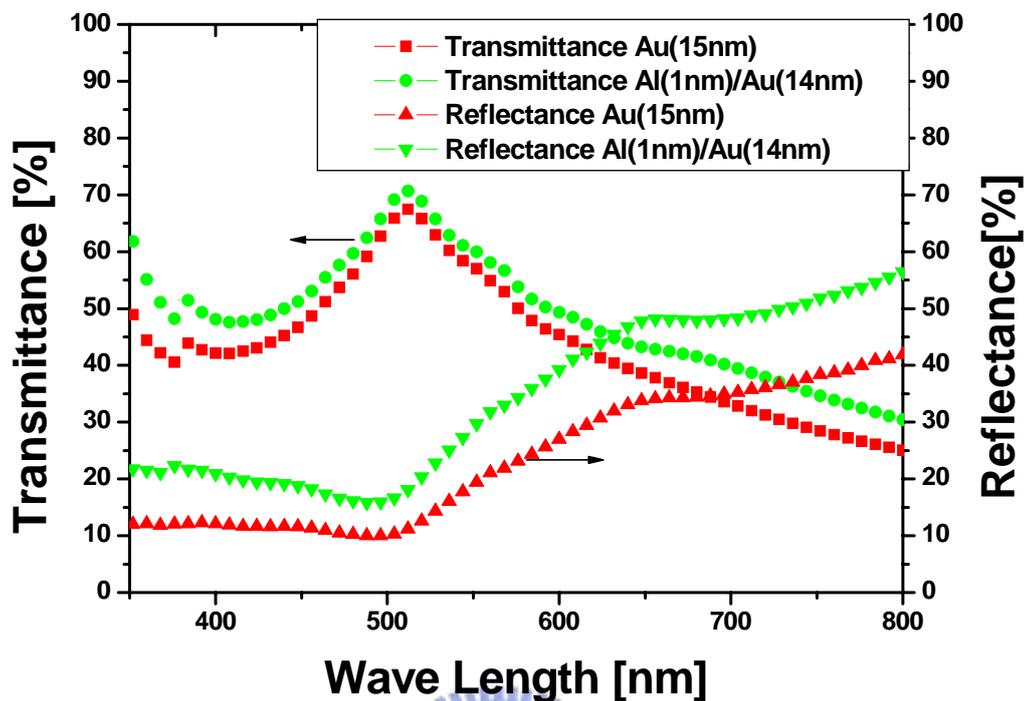


圖 4-4 Al/Au 和 Au 透明電極，光由金屬面入射之穿透率與反射率比較。

穿透率：Au 15 nm(■)、Al 1nm/Au 14 nm(●)。反射率：Au 15 nm(▲)、Al 1 nm/Au 14 nm(▼)

其次，我們由透明電極對表面形貌的影響來分析實驗結果。由左而右，圖 4-5 是有機主動層上分別覆蓋了  $\text{MoO}_3$ 、 $\text{MoO}_3/\text{Au}$  和  $\text{MoO}_3/\text{Al}/\text{Au}$  的表面形貌。當主動層上蒸鍍了一層 5 nm 的  $\text{MoO}_3$  時， $\text{MoO}_3$  會形成島狀結構(island structure)，在有機層表面形成一層非常不均勻的薄膜，其表面的平均粗糙度約為 40.058 nm，非常的不平坦。若我們直接在  $\text{MoO}_3$  上蒸鍍上 15 nm 的 Au，因為 Au 和有機物之間的沾溼性(wettability)並不好，Au 薄膜容易自我聚集而形成島狀分布，由圖(b)中可看出，鍍完 Au 的表面仍然相當的不平坦，表面粗糙度約為 34.678 nm 左右。圖(c)則是在蒸鍍完  $\text{MoO}_3$  之後依序蒸鍍 1 nm Al 和 14 nm Au 的表面，非常明顯地，透明電極

的表面變的非常的平坦，我們認為這是因為 Al 對有機物的沾溼性比較好，蒸鍍在不平坦的  $\text{MoO}_3$  表面時，可以作為平坦層，有效的填補  $\text{MoO}_3$  造成的空隙，在這之後再蒸鍍上 Au，透明電極的表面就不會那麼的崎嶇不平。由量測結果得知 Al/Au 透明電極表面粗糙度大約只有 13.426 nm，相較於前者大幅下降了一半以上。由實驗結果我們可以解釋 Al/Au 透明電極元件穿透度上升的原因(電極平坦化導致光散射減少)，還有電極導電度上升的原因(平坦化使得金屬薄膜空隙減少)。

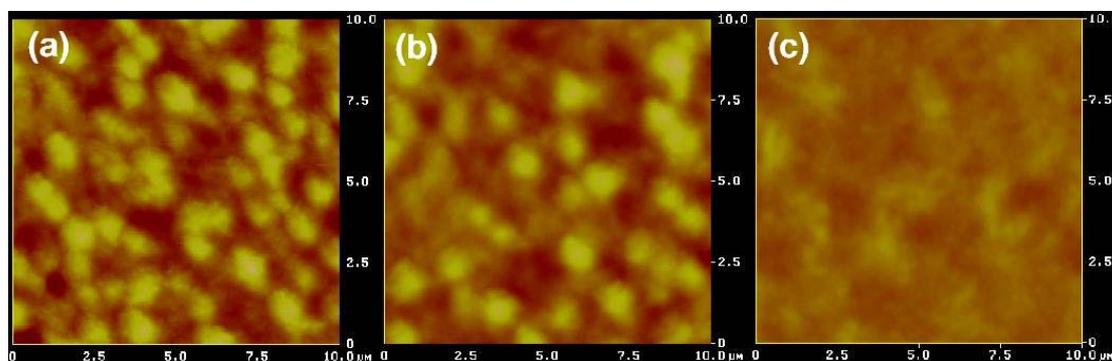


圖 4-5 不同陽極結構的表面形貌(a) $\text{MoO}_3$  5 nm (b) $\text{MoO}_3$  5 nm/Au 15 nm  
(c) $\text{MoO}_3$  5 nm/Al 1 nm/Au 14 nm

### 4.1.3 光場強度模擬

圖 4-6、4-7 是光分別由 ITO 面和透明電極面入射，利用轉換矩陣法模擬出在 ITO(180 nm)/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/P3HT:PCBM (180 nm)/MoO<sub>3</sub>(5 nm)/Metal 結構中光場的強度分佈。因為 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的厚度過薄，實際厚度難以測量，所以在模擬中忽略其對光場分佈的影響。

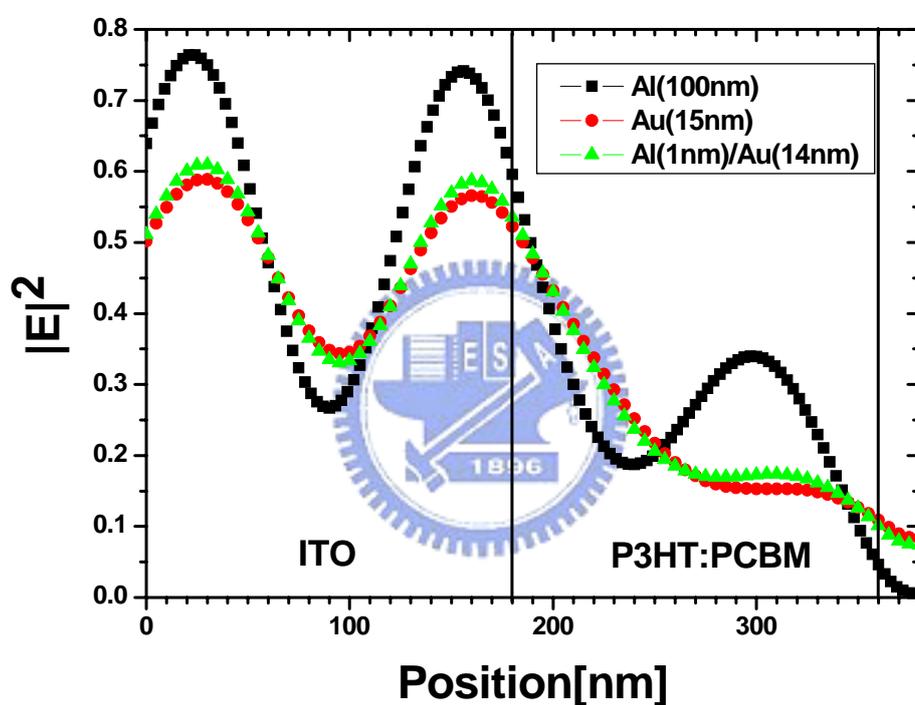


圖 4- 6 透明電極 Au 有無 Al，光由 ITO 面入射之光場分佈：  
Al 100 nm(■)、Au 15 nm(●)、Al 1 nm/Au 14 nm(▲)

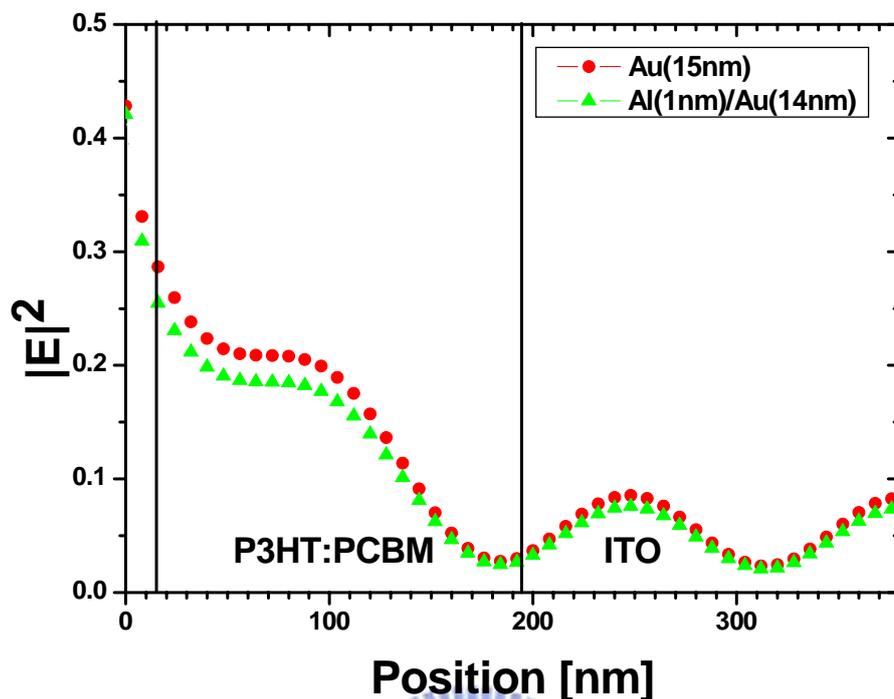


圖 4-7 透明電極 Au 有無 Al，光由透明電極面入射之光場分佈：  
Au 15 nm(●)、Al 1 nm/Au 14 nm(▲)

由圖 4-6 可看出，當電極不透光時(Al 100 nm)，在主動層中約 300 nm 處光場會有一高峰，此現象在透明元件中就非常不顯著，推測這個高峰是由於金屬電極的高反射率造成，由此我們可以知道 Al/Au 透明電極在反射率上是比 Au 透明電極要高一點，這也和我們所量測到的透明電極反射率大小相符(圖 4-4)。而在上吸光時，當光一進入金屬，光場的強度便衰減的十分迅速，15 nm 厚的 Au 讓光場下降了大約一半。模擬的結果發現，Au 在穿透度上還是比 Al/Au 要好，但是我們實際量測的結果卻發現 Al/Au 的穿透度比較高，由此推測，Al/Au 透明電極穿透度提升的原因可能是因為表面形貌的改變(平坦化)造成的，而這也和 AFM 圖的結果(圖 4-5)相符。

## 4.2 透明電極

### 4.2.1 Ag 和 Au 透明電極

在使用半透明金屬電極的太陽能電池元件中，我們常遇到的一個問題是，金屬電極本身的穿透度相當的低，為了提升其穿透度，就必須讓金屬薄膜變的很薄，如此一來電極的電阻就會變的很高，反而使得元件的 FF 下降。為了改善這個問題，我們嘗試用 Al/Ag 來取代 Al/Au 透明電極，Ag 的導電度在所有金屬中是最好的，但也導致 Ag 在穿透度上會比 Au 要差，這是因為金屬的集膚深度(skin-depth)的平方和導電度呈反比關係。

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi f \mu \sigma}}$$

集膚深度  $\delta$  表示當電磁波入射該材料，電磁波的強度衰減至  $e^{-1}$  時的深度。其中  $f$  是入射電磁波的頻率， $\mu$  是該金屬的磁導率(permeability)， $\sigma$  是該金屬的導電度。



在比較 Al/Au 和 Al/Ag 透明電極之前，我們先測試以 Ag 為透明電極的元件中，在有機層和金屬之間插入一層 Al 是否會有和 Al/Au 透明電極元件相同的效果。由圖 4-8，單純只用 Ag 作為透明電極的元件其特性已經比 Au 要來的好，加入 Al 之後，其電性只有小幅度的提升，但是在上吸光時，Al/Ag 元件的  $J_{sc}$  明顯的比 Ag 元件高，這也證實了 Al 在提升 Ag 的穿透度上也一樣有效。

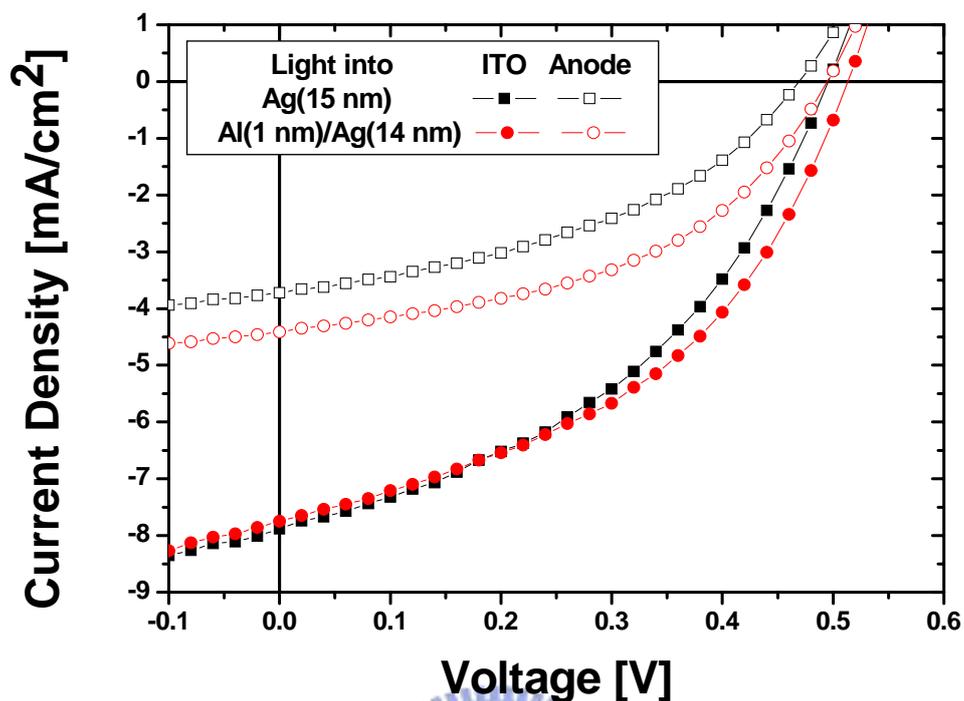


圖 4-8 Ag 和 Al/Ag 透明電極，光分別由 ITO 面和金屬面入射之元件 J-V 曲線圖。ITO 面：Au 15 nm(■)、Al 1 nm/Ag 14 nm(●)；透明電極面：Ag 15 nm(□)、Al 1 nm/Ag 14 nm(○)

表 3 Ag 和 Al/Ag 電極之太陽能電池元件的電性表現(其電性參數的單位： $V_{oc}$  [V]、 $J_{sc}$  [mA/cm<sup>2</sup>]、PCE [%])

光入射方向	ITO 面入射				透明電極面入射			
	$V_{oc}$	$J_{sc}$	FF	PCE	$V_{oc}$	$J_{sc}$	FF	PCE
Ag 15 nm	0.49	7.88	0.424	1.64	0.47	3.72	0.414	0.724
Al 1 nm/Ag 14 nm	0.51	7.75	0.443	1.75	0.49	4.41	0.472	1.02

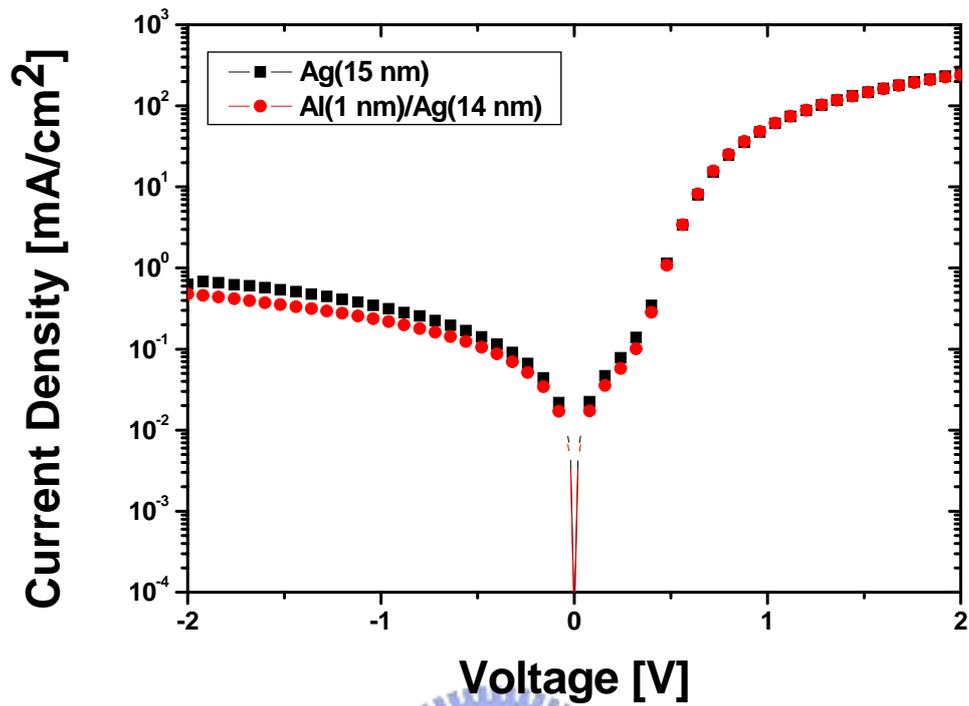


圖 4-9 Ag 和 Al/Ag 透明電極在暗環境下的 J-V 曲線圖：Ag 15 nm(■)、Al 1 nm/Ag 14 nm(●)

表 4 Ag 和 Al/Ag 透明電極之  $R_s$  和  $R_p$  整理

透明電極結構	$R_s$ [ $\Omega\text{-cm}^2$ ]	$R_p$ [ $\Omega\text{-cm}^2$ ]
Ag 15nm	4.540	6.98k
Al 1nm/Ag 14nm	4.729	8.64k

圖 4-10 是 Al/Au 和 Al/Ag 透明電極元件分別由不同方向照光所得的電流-電壓曲線圖。我們可以由圖中看出，不管是光由 ITO 面入射還是由透明電極面入射，效率上都是 Al/Au 元件比較好，一般而言，因為穿透度的關係，下吸光效率比較好的元件，因為透明電極穿透度較差，在上吸光時的效率會比較差。表 5 是 Al/Au 和 Al/Ag 元件的電性表現整理一覽，我們可以分別由幾個地方來討論：(1)光由 ITO 面入射時，Au 和 Ag 在  $J_{sc}$  的表現上其實差異不大，Au 比 Ag 更加優秀的地方是在於  $V_{oc}$  和 FF 上，由圖 4-11 的 Al/Au 和 Al/Ag 元件的暗電流-電壓曲線圖，我們可以求出兩種不同結構元件的  $R_s$  和  $R_p$ 。由實驗結果得知，Al/Au 元件的  $R_s$  稍微比 Al/Ag 元件小一點點，這便是 Al/Au 元件在 FF 上表現比較好的原因。(2)當光由透明電極面入射時，Al/Au 元件的  $J_{sc}$  明顯的比 Al/Ag 元件高，這是因為 Au 本身透明度就比 Ag 高，有較多的光能夠穿透而被主動層吸收而提高  $J_{sc}$ 。



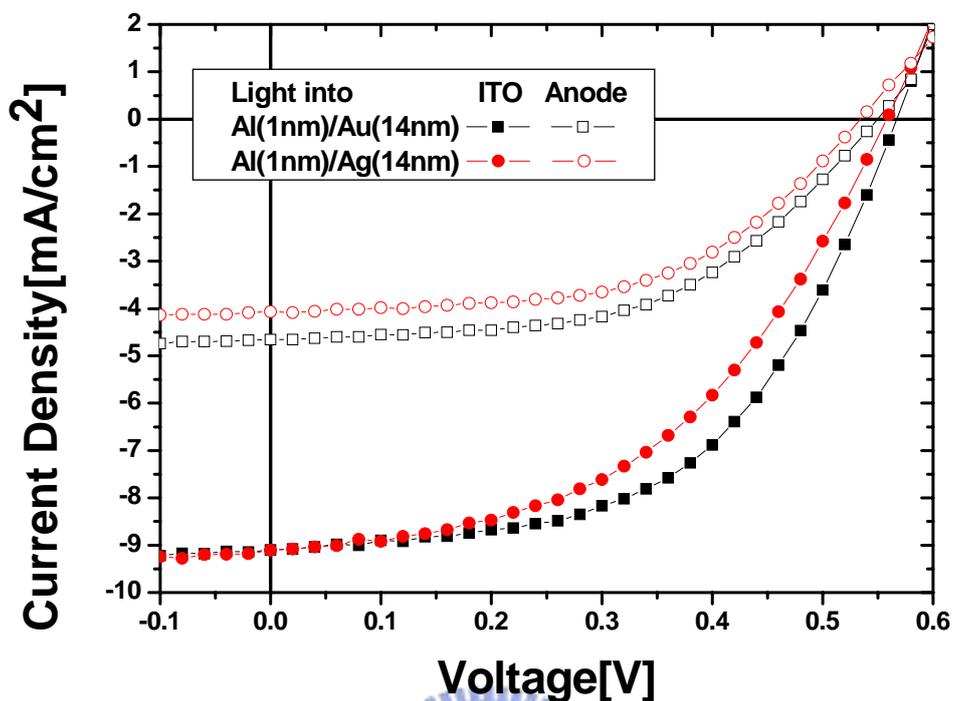


圖 4-10 Al/Au 和 Al/Ag 透明電極，光分別由 ITO 面和金屬面入射之元件 J-V 曲線圖。ITO 面：Al 1 nm/Au 14 nm(■)、Al 1 nm/Ag 14 nm(●)；透明電極面：Al 1 nm/Au 14 nm(□)、Al 1 nm/Ag 14 nm(○)

表 5 Al/Au 和 Al/Ag 電極之太陽能電池元件的電性表現(其電性參數的單位： $V_{oc}$  [V]、 $J_{sc}$  [mA/cm<sup>2</sup>]、PCE [%])

光入射方向	ITO 面入射				透明電極面入射			
	$V_{oc}$	$J_{sc}$	FF	PCE	$V_{oc}$	$J_{sc}$	FF	PCE
Al 1 nm/Au 14 nm	0.57	9.10	0.532	2.76	0.55	4.66	0.523	1.34
Al 1 nm/Ag 14 nm	0.55	9.11	0.519	2.58	0.53	4.07	0.542	1.17

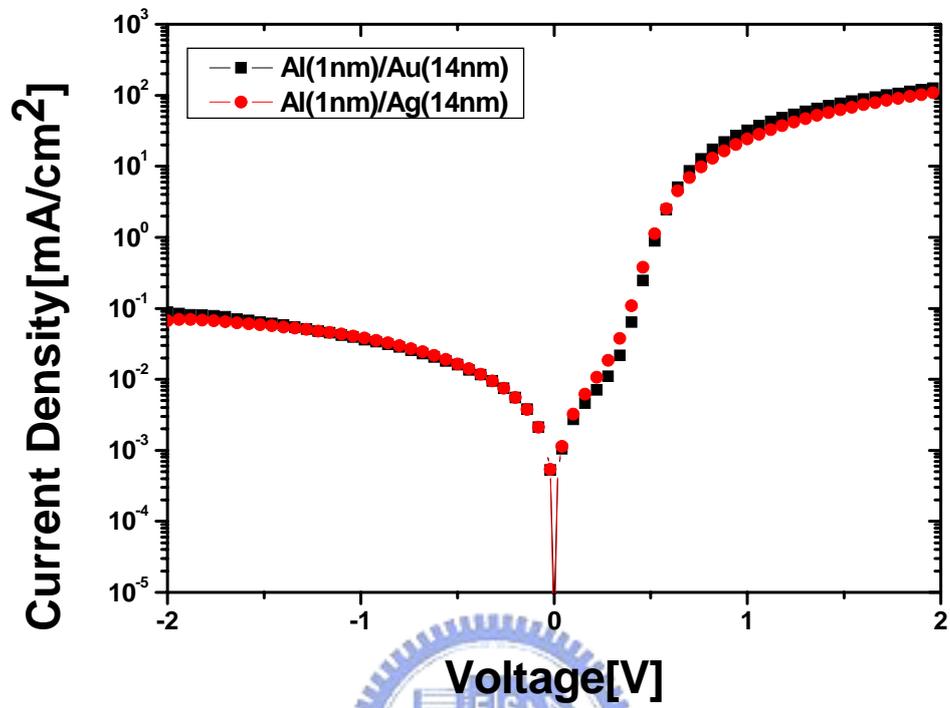


圖 4- 11 Al/Au 和 Al/Ag 透明電極在暗環境下的 J-V 曲線圖：  
Al 1 nm/Au 14 nm(■)、Al 1 nm/Ag 14 nm(●)

表 6 Al/Au 和 Al/Ag 透明電極之  $R_s$  和  $R_p$  整理

透明電極結構	$R_s$ [ $\Omega\text{-cm}^2$ ]	$R_p$ [ $\Omega\text{-cm}^2$ ]
Al 1nm/Au 14nm	9.337	51k
Al 1nm/Ag 14nm	11.32	51k

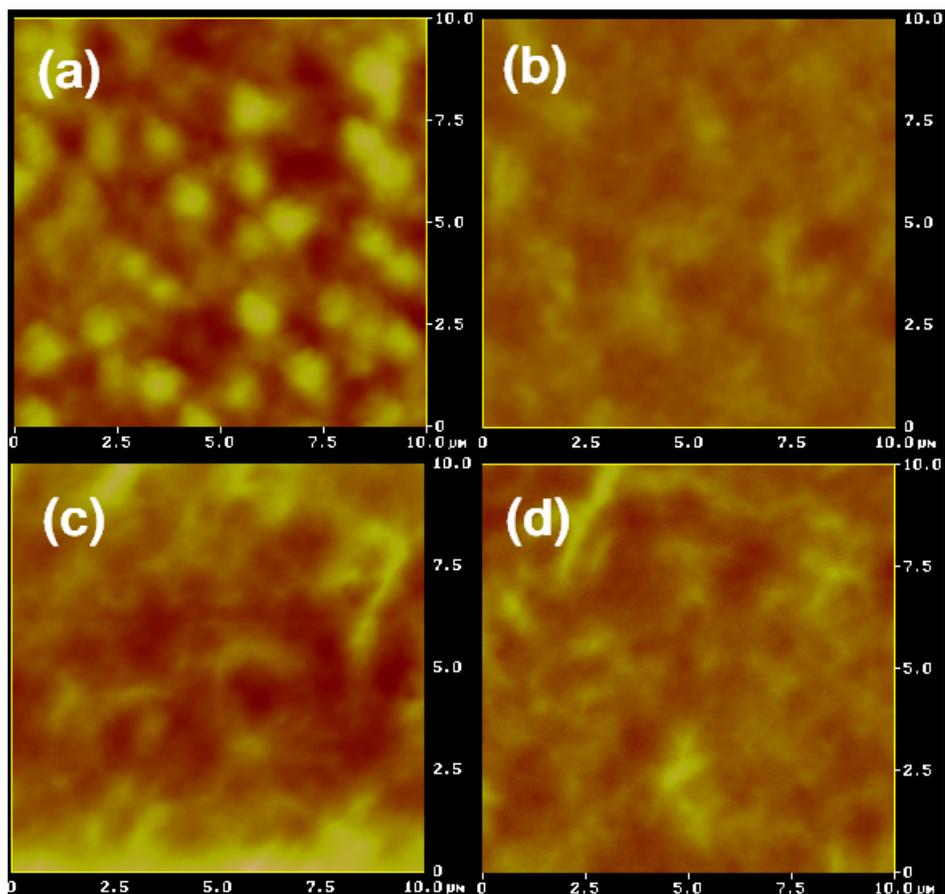


圖 4- 12 不同陽極結構的表面形貌 (a)MoO<sub>3</sub> 5 nm/Au 15 nm  
 (b)MoO<sub>3</sub> 5 nm/Al 1 nm/Au 14nm(c)MoO<sub>3</sub> 5 nm/Ag 15 nm  
 (d)MoO<sub>3</sub> 5 nm/Al 1 nm/Ag 14 nm

表 7 不同陽極結構的表面粗糙度

透明電極結構	方均根粗糙度 [nm]
MoO <sub>3</sub> 5 nm/Au 15 nm	43.125
MoO <sub>3</sub> 5 nm/Al 1 nm/Au 14 nm	17.058
MoO <sub>3</sub> 5 nm/Ag 15 nm	44.334
MoO <sub>3</sub> 5 nm/Al 1 nm/Ag 14 nm	23.888

理論上，Ag 有著比 Au 更好的導電度，但實驗結果卻發現 Al/Au 透明電極元件的  $R_s$  比較低，我們推測有可能是因為 Au、Ag 兩種金屬表面形貌不同的影響。圖 4-12 是不同陽極結構的 AFM 表面形貌圖，(b)和(d)分別是 MoO<sub>3</sub> 上先蒸鍍 1 nm Al 後，再蒸鍍上 14 nm Au 和 Ag 的圖型，和(a)(b)比起來，不論是 Au 或是 Ag，在 MoO<sub>3</sub> 和金屬之間插入一層 Al 都能有效降低表面的粗糙度。從 AFM 圖也可以發現，(a)圖上有一顆顆的島狀結構，而在(b)中卻無此現象，從圖 4-5 的 MoO<sub>3</sub> 表面形貌，我們可以確定島狀的部份是 MoO<sub>3</sub>，這也說明 Au 沉積在 MoO<sub>3</sub> 上時是比較分散而平坦的。Ag 的表面看不到島狀的 MoO<sub>3</sub>，而是長條狀的突起，我們推測這有可能是 Ag 自我聚集而產生的。在金屬和 MoO<sub>3</sub> 之間加入一層 Al 之後，Al 能夠填補 MoO<sub>3</sub> 島群之間的空隙，但是沒辦法降低 Ag 聚集而產生的條狀高地，這讓 MoO<sub>3</sub>/Al/Au 的粗糙度比 MoO<sub>3</sub>/Al/Ag 要低上大約 6 nm 左右，我們認為這是為何 Al/Ag 元件的特性比不上 Al/Au 元件的原因。



圖 4-13 是 Al/Au 和 Al/Ag 透明電極元件內部光場分佈的模擬結果。和前述結果相似，由於 Ag 的反射較 Au 高，因此在下吸光時，在主動層內部的光場會比較大，而在上吸光時恰好相反。雖然模擬結果在下吸光時 Al/Ag 元件在主動層中能有比較大的光場強度，但由前面表面形貌的討論，我們知道 Ag 的成膜特性比 Au 要差，而這也是轉換矩陣法沒有考慮進去的因素，由此再度證明 Al/Ag 元件的缺點並非在於導電度或是穿透度上，而是表面形貌。

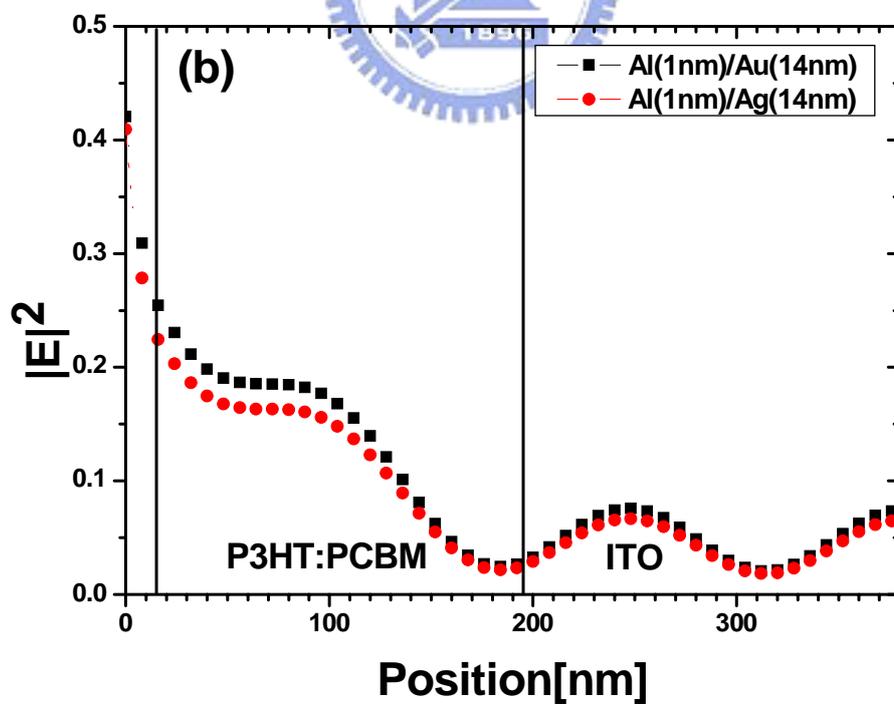
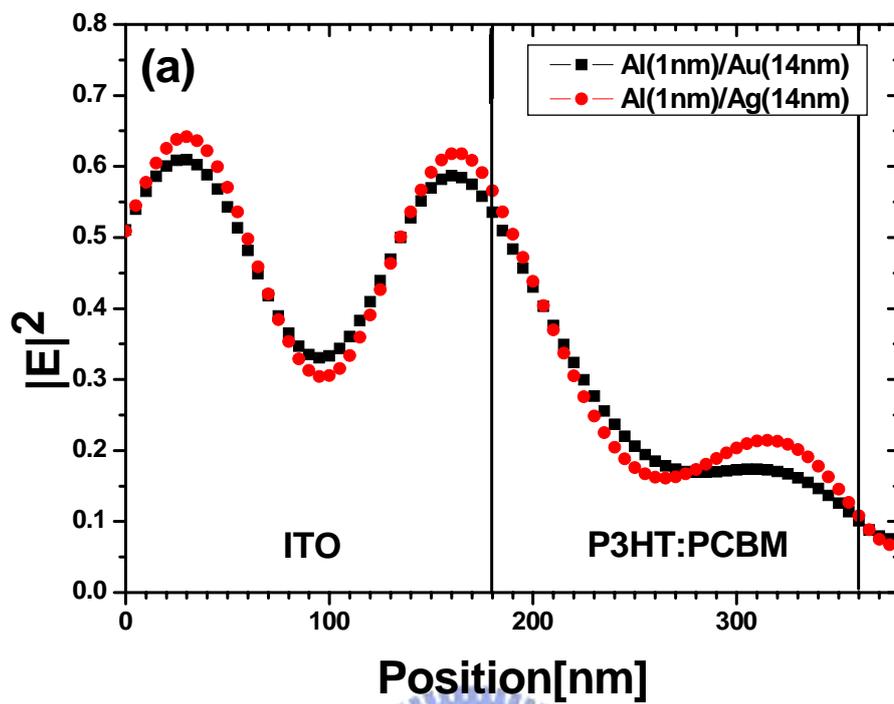


圖 4-13 Al/Au 和 Al/Ag 透明電極，光分別由(a)ITO 面和(b)透明電極面入射之光場分佈：Al 1nm/Au 14nm(■)、Al 1nm/Ag 14nm(●)

## 4.2.2 不同 Au 厚度之透明電極

由前面 Au 和 Ag 電極的比較，我們可以發現，雖然 Ag 的擁有比較好的導電度，但是 Ag 成膜的特性卻不佳，導致 Al/Ag 元件的電性表現沒有 Al/Au 元件好。另一個簡單提升金屬薄膜導電度的方式則是增加金屬的厚度，但是增加厚度卻容易讓穿透度有大幅度的下降，因此如何拿捏正確的金屬厚度在半透明太陽能電池元件中往往是個難題。在本實驗中我們固定 MoO<sub>3</sub> 和 Al 的厚度分別為 5 nm 和 1 nm，調整 Au 的厚度來實驗是否犧牲穿透度提升導電度而能夠得到比較好的元件特性。

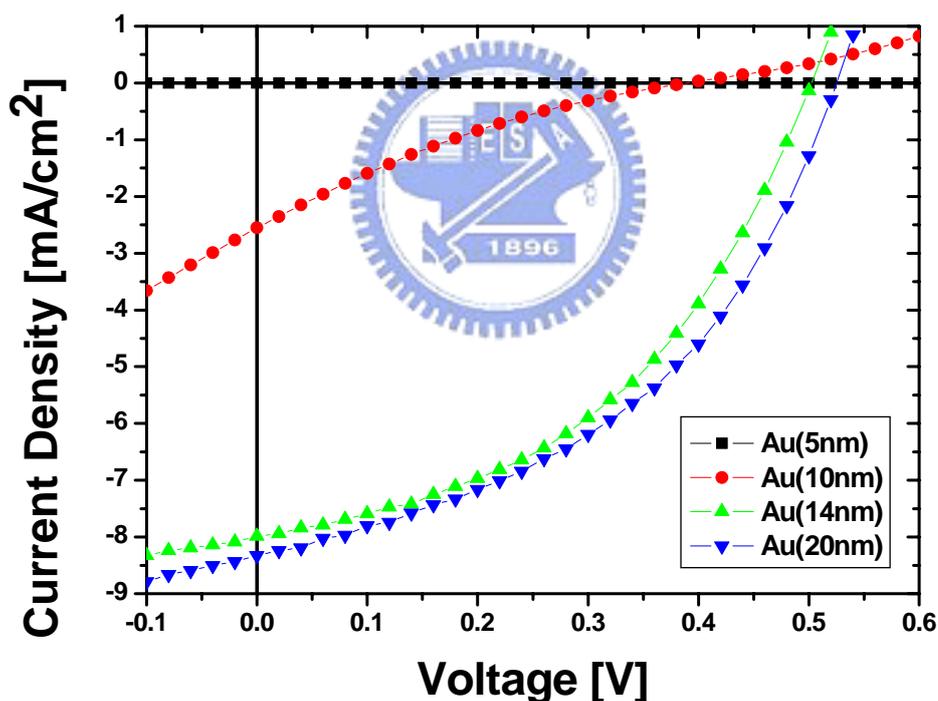


圖 4-14 不同 Au 厚度，光由 ITO 面入射之元件 J-V 曲線圖：Au 5 nm(■)、Au 10 nm(●)、Au 14 nm(▲)、Au 20 nm(▼)

圖 4-14 是光由 ITO 面入射的元件 J-V 圖，我們預期在厚度比較大的 Au 電極條件下，下吸光的元件會得到比較高的 PCE，實驗結果發現，Au 的厚度在提升之後  $J_{sc}$  和 PCE 都只有小幅度的提升。當光由透明電極面入射，Au 變厚的影響就比較明顯，從圖 4-15 我們可以看出當 Au 過厚，元件的  $J_{sc}$  就下降的很快，這也證明在上吸光元件中，穿透度的影響是非常大的，而在下吸光中則不然。不論在上吸光還是下吸光，5 nm 和 10 nm Au 的元件特性都十分的差，顯然透明電極的金屬並沒有辦法無下限的降低厚度來增加穿透度。

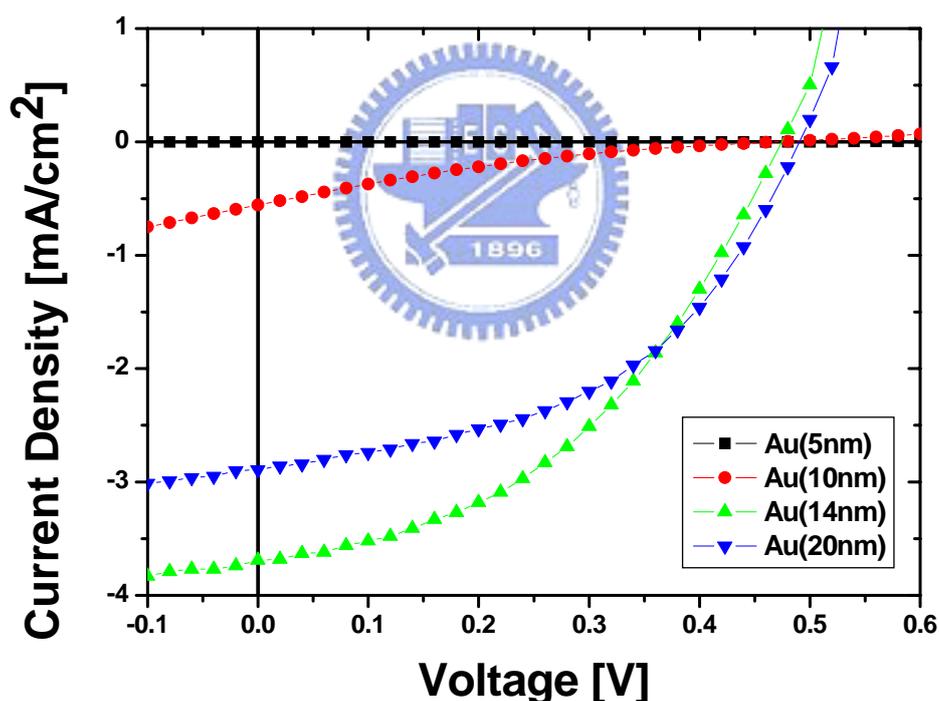


圖 4-15 不同 Au 厚度，光由透明電極面入射之元件 J-V 曲線圖：  
Au 5 nm(■)、Au 10 nm(●)、Au 14 nm(▲)、Au 20 nm(▼)

表 8 不同 Au 厚度下太陽能電池元件的電性表現(其電性參數的單位： $V_{oc}$  [V]、 $J_{sc}$  [mA/cm<sup>2</sup>]、PCE [%])

光入射方向	ITO 面入射				透明電極面入射			
透明電極結構	$V_{oc}$	$J_{sc}$	FF	PCE	$V_{oc}$	$J_{sc}$	FF	PCE
Au 5 nm	0.25	$1.00 \times 10^{-3}$	0.238	$5.69 \times 10^{-5}$	0.23	$7.56 \times 10^{-4}$	0.257	$4.47 \times 10^{-5}$
Au 10 nm	0.39	2.55	0.179	0.178	0.47	0.557	0.169	$4.42 \times 10^{-2}$
Au 14 nm	0.51	7.99	0.438	1.79	0.47	3.69	0.434	0.753
Au 20 nm	0.53	8.33	0.438	1.93	0.49	2.89	0.476	0.675

首先我們先由透明電極的穿透度和反射度來分析。隨著 Au 的厚度的變化，在可見光波段的穿透度幾乎是平行的下降，但在 10~14 nm 之間穿透度下降卻沒有其他條件那麼明顯。但是反射度就不同了，隨著 Au 厚度上升，反射度卻沒有明顯上升，甚至在 14~20 nm 之間反射度只上升了大約 5%，穿透度下降了卻有 20% 之多，這有可能是光在穿過 Au 時被不平坦的表面散射，才讓穿透度有著大幅度的下降。從圖 4-17 暗電流-電壓曲線圖和求出的  $R_s$ 、 $R_p$  值，增加 Au 厚度的確能夠有效的提升透明電極的導電度，隨著 Au 厚度上升， $R_s$  值也隨之下降。在 Au 只有 5 nm 和 10 nm 時，不論  $R_s$  還是  $R_p$  都相當的大，在這個狀況下，元件雖然仍然能有光伏效應，但因為過大的  $R_s$  值，下降的  $V_{oc}$  和 FF 使得 PCE 幾乎趨近於零，由此我們也可以知道 Au 的厚度下限必須大於 10 nm。總合以上兩點，我們可以確定 Au 電極的最佳厚度大約是在 14 nm 左右，此時在穿透度和導電度的權衡之中達到最佳化。

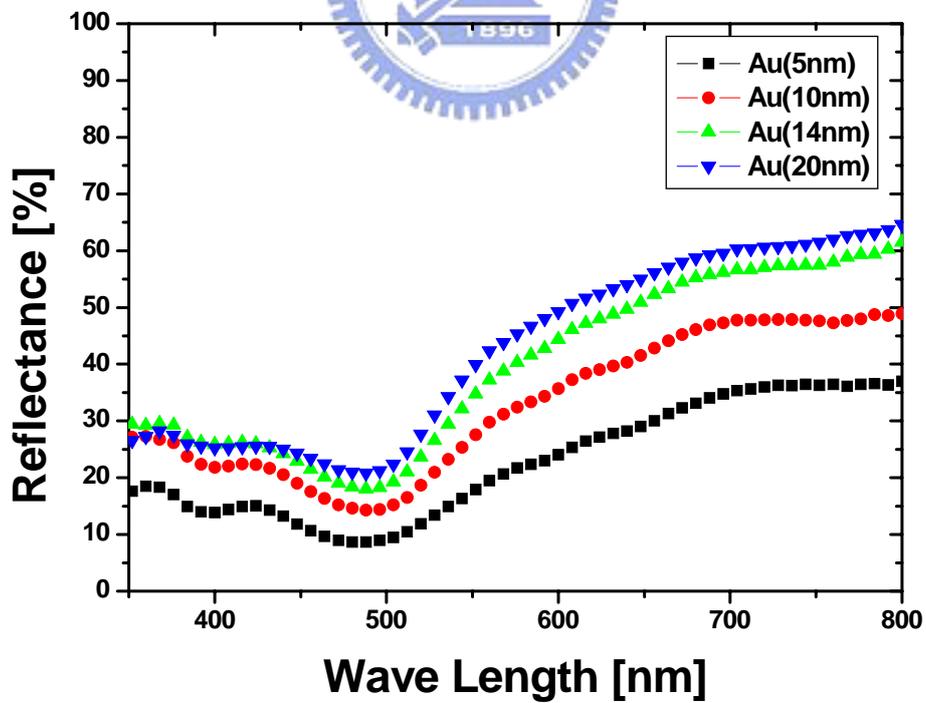
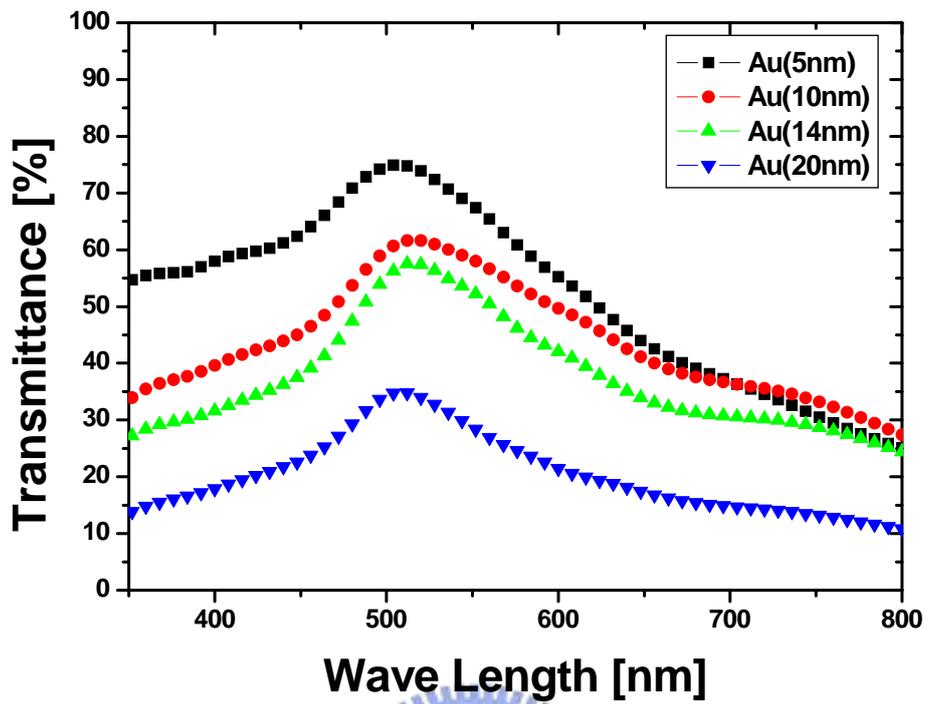


圖 4-16 不同 Au 厚度下，透明電極的反射率與穿透率：Au 5 nm(■)、Au 10 nm(●)、Au 14 nm(▲)、Au 20 nm(▼)

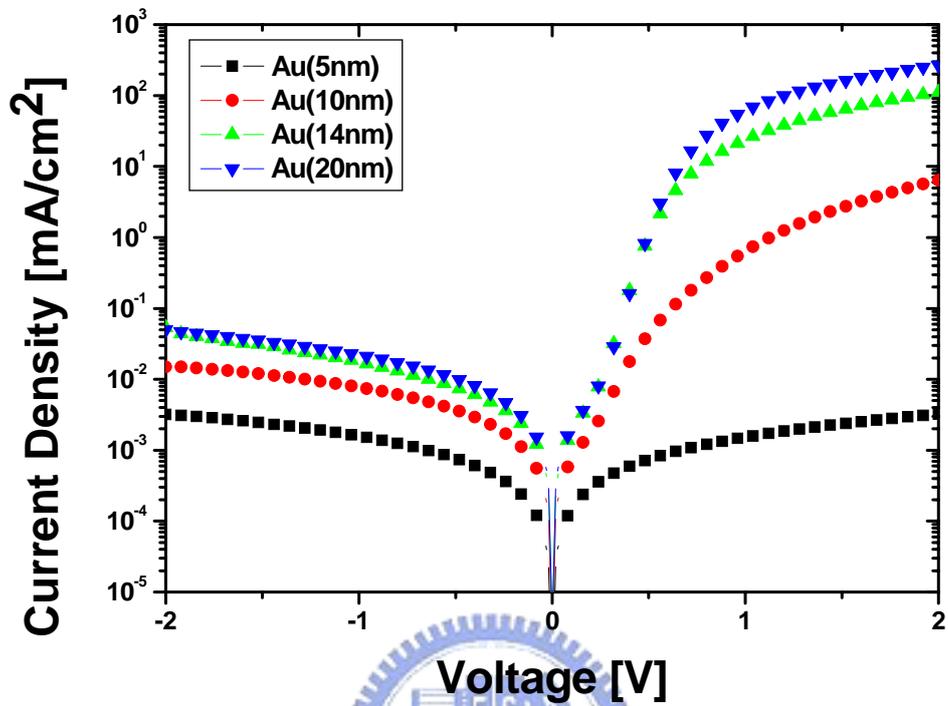


圖 4-17 不同 Au 厚度，暗環境下之元件 J-V 曲線圖：Au 5 nm(■)、Au 10 nm(●)、Au 14 nm(▲)、Au 20 nm(▼)

表 9 不同 Au 厚度元件之  $R_s$  和  $R_p$  整理

透明電極結構	$R_s$ [ $\Omega\text{-cm}^2$ ]	$R_p$ [ $\Omega\text{-cm}^2$ ]
Au 5 nm	192.0k	3.99M
Au 10 nm	198.0	155k
Au 14 nm	7.064	20.7k
Au 20 nm	4.470	326k

由光場分佈圖，下吸光時不同 Au 厚度元件主動層內部的光場分佈幾乎沒有太大的差異性，單純只有反射度影響主動層內部的光場強度，且影響並不大，此時透明電極的導電度的重要性比穿透度要高，但實驗結果卻發現元件在 Au 20 nm 時效率並沒有有效的提升，這有可能是因為 Au 厚度越厚，所需的蒸鍍時間也越長，Au 粒子有更多的機會滲透進入主動層而破壞它，所以 Au 增加到 20 nm 時  $R_s$  僅僅有小幅度的下降，而沒辦法有更大的提升。在上吸光時，隨著穿透度的下降，主動層內部的光場強度也隨之下降，此時透明電極的穿透度便比導電度更加重要。總結模擬和實驗結果，不論在下吸光或是上吸光，透明電極的都必須有一定的厚度來維持導電度，而在上吸光時穿透度則是決定效率的重要參數。

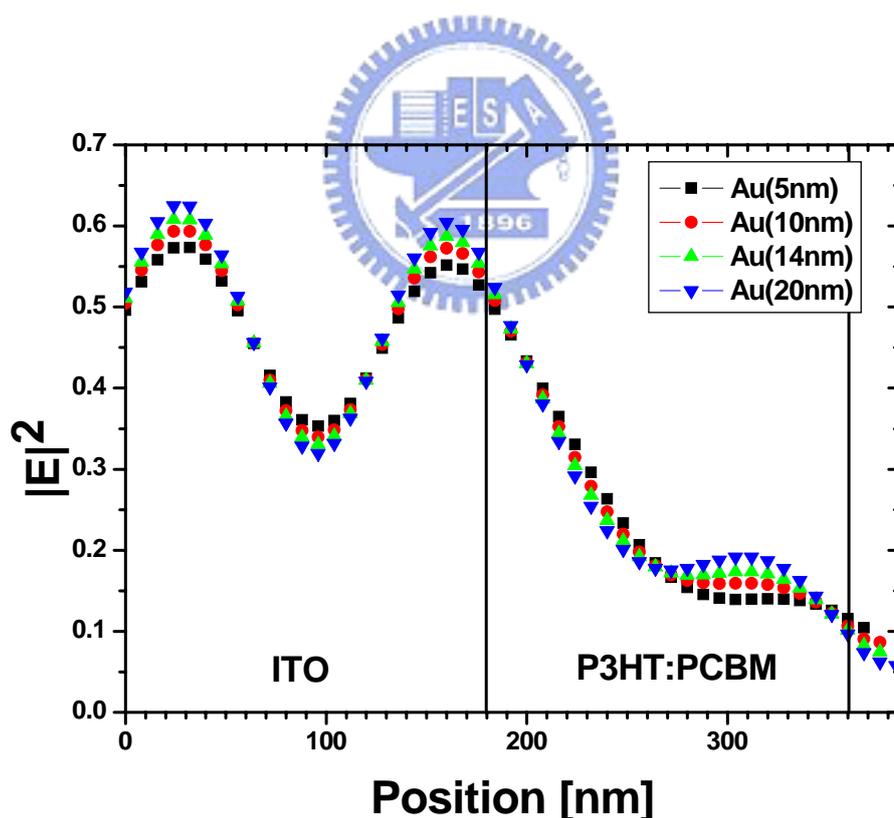


圖 4- 18 不同 Au 厚度透明電極，光由 ITO 面入射之光場分佈：  
Au 5 nm(■)、Au 10 nm(●)、Au 14 nm(▲)、Au 20 nm(▼)

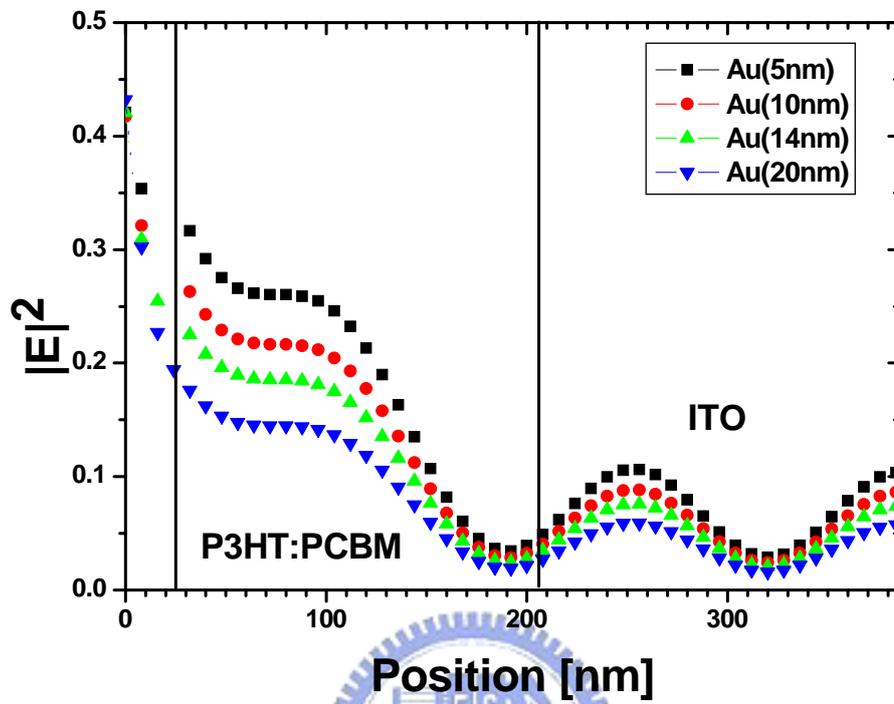


圖 4-19 不同 Au 厚度透明電極，光由透明電極面入射之光場分佈：  
 Au 5 nm(■)、Au 10 nm(●)、Au 14 nm(▲)、Au 20 nm(▼)

## 第五章 結論與未來展望

### 5.1 結論

本實驗成功的製作出高效率的透明太陽能電池元件，下吸光時元件的電性及效率可以達到  $V_{oc} = 0.57 \text{ V}$ 、 $J_{sc} = 8.63 \text{ mA/cm}^2$ 、 $FF = 0.565$  以及  $PCE = 2.78 \%$ ，這個結構是由 Glass/ITO(180 nm)/ $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ /P3HT:PCBM(180 nm)/ $\text{MoO}_3$ (5 nm)/Al(1 nm)/Au(14 nm)組成。此透明電極在可見光波段穿透度約可達到 50%，且元件的  $R_s$ 、 $R_p$  仍可維持在不錯的範圍。將來可以將我們的透明電極運用在串疊或是堆疊結構上，來提升有機太陽能電池的效率。在商業應用上，我們可以將此透明有機太陽能電池製作在大樓玻璃上，便可以達到最有效的空間利用，同時降低室內溫度和產生能源。在可撓式基板的應用上，我們的透明有機太陽能電池可以選用不透明的金屬基板，相較於一般透明的塑膠基板，在水氧隔絕性和基板耐熱度上能夠有比較好的表現。



### 5.2 未來展望

本研究所表達的是利用目前現有的 P3HT: PCBM 材料來製作高效率的透明有機太陽能電池，以及其延伸應用探討。但同樣的也因為 P3HT: PCBM 的透光性不佳，將來若是發展出新的材料，其吸收光譜能夠不涵蓋可見光的光譜，同時又具有很好的紅外光或是紫外光的吸收率，便可以在不降低其效率的同時，增加透明太陽能元件應用在建築物表面的效應，達到最大的空間應用。

雖然就目前高分子有機太陽能電池之光電轉換效率來說，已經可以達到相當好的光電轉換效率，但由於 P3HT 能帶寬為 1.9eV，主要吸收在 600 nm 光譜以下，而就太陽光譜來看，由圖 5-1 所示，有相當大的部份是在大於 600 nm 波長的能量分佈，因此，開發出新的低能帶寬高分子材料，且能階與 acceptor 相匹配，擁有高的載子遷移率是未來該領域的趨勢。

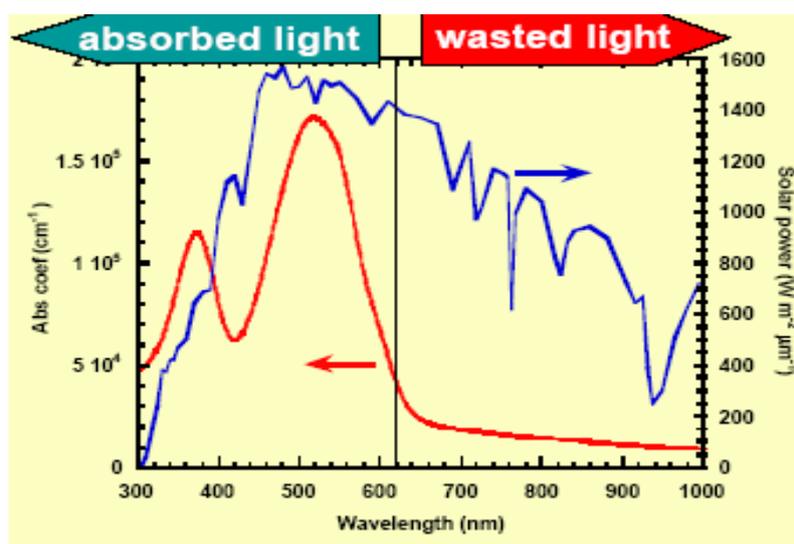


圖 5-1 P3HT:PCBM 高分子薄膜的吸收光譜與太陽放射光譜的比較圖

另一方面，在追求高轉換效率的同時，材料本身的耐熱性、持久性及穩定性勢必也將成為未來有機太陽能電池符合商品實際應用上所必須面對的問題。最後，希望本研究內容所提出的透明電極論點對國內外學術界與相關產業將有所貢獻，並且在未來發展結合上述兩個提升轉換效率的方法，期許有機太陽能電池能夠在日常生活中更普及化與更廣泛地應用。

## 第六章 參考文獻

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

- 13 Siemens, from <http://www.siemens.com/>.
- 14 A. Moliton and J. M. Nunzi, *How to model the behaviour of organic photovoltaic cells*. Polymer International, 2006. **55**(6): p. 583-600.
- 15 J. J. M. Halls, K. Pichler, R. H. Friend, S. C. Moratti and A. B. Holmes, *Exciton diffusion and dissociation in a poly(p-phenylenevinylene)/C<sub>60</sub> heterojunction photovoltaic cell*. Applied Physics Letters, 1996. **68**(22): p. 3120.
- 16 S. M. Sze, *SEMICONDUCTOR DEVICES Physics and Technology 2nd Edition*. 2002: p. 108.
- 17 C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, T. Fromherz, M. T. Rispens, L. Sanchez and J. C. Hummelen, *Origin of the Open Circuit Voltage of Plastic Solar Cells*. Advanced Functional Materials, 2001. **11**(5): p. 374-380.
- 18 B. P. Rand, J. Genoe, P. Heremans and J. Poortmans, *Solar cells utilizing small molecular weight organic semiconductors*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2007. **15**(8): p. 659-676.
- 19 B. O'Connor, K. H. An and K. P. Pipe, *Enhanced optical field intensity distribution in organic photovoltaic devices using external coatings*. Applied Physics Letters, 2006. **89**(23): p.233502
- 20 J. Y. Kim, S. H. Kim, H. H. Lee, K. Lee, W. Ma, X. Gong and A. J. Heeger, *New architecture for high-efficiency polymer photovoltaic cells using solution-based titanium oxide as an optical spacer*. Advanced Materials, 2006. **18**(5): p.572-576
- 21 L. A. A. Pettersson, L. S. Roman and O. Inganäs, *Modeling photocurrent action spectra of photovoltaic devices based on organic thin-films*. Journal of Applied Physics, 1999. **86**(1): p. 487
- 22 A. K. Ghosh and T. Feng, *Merocyanine organic solar cells*. Journal of Applied Physics, 1978. **49**(12): p. 5982.
- 23 G. Yu, C. Zhang and A. J. Heeger, *Dual-function semiconducting polymer devices: Light-emitting and photodetecting diodes*. Applied Physics Letters, 1994. **64**(12): p. 1540.
- 24 N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger and F. Wudl, *Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene*. Science, 1992. **258**(5087): p. 1474-1476.
- 25 A. Yakimov and S. R. Forrest, *High photovoltage multiple-heterojunction organic solar cells incorporating interfacial metallic nanoclusters*. Applied Physics Letters, 2002. **80**(9): p. 1667.

- 26 V. Shrotriya, E. H. Wu, G. Li, Y. Yao and Y. Yang, *Efficient light harvesting in multiple-device stacked structure for polymer solar cells*. Applied Physics Letters, 2006. **88**(6): p. 064104.
- 27 G. M. Ng, E. L. Kietzke, T. Kietzke, L. W. Tang, P. K. Liew and F. Zhu, *Optical enhancement in semitransparent polymer photovoltaic cells*. Applied Physics Letters, 2007. **90**(10): p. 103505.
- 28 T. Oyamada, Y. Sugawara, Y. Terao, H. Sasabe, and C. Adachi, *Top light-harvesting organic solar cell using ultrathin Ag/MgAg layer as anode*. Japanese Journal of Applied Physics. 2007. **46**: p. 1734-1735.
- 29 G. Li, C. W. Chu, V. Shrotriya, J. Huang and Y. Yang, *Efficient inverted polymer solar cells*. Applied Physics Letters, 2006. **88**(25): p. 253503.
- 30 D. U. Jin, J. K. Jeong, H. S. Shin, M. K. Kim, T. K. Ahn, S. Y. Kwon, J. H. Kwack, T. W. Kim, Y. G. Mo and H. K. Chung, *5.6-inch flexible full color top emission AMOLED display on stainless steel foil*. SID 2006, vol. XXXVII, Book II, p. 1855.
- 31 A. Chwang, R. Hewitt, K. Urbanik, J. Silvernail, K. Rajan, M. Hack, J. Brown, J. P. Lu, C. Shih, J. Ho, R. Street, T. Ramos, L. Moro, N. Rutherford, K. Tognoni, B. Anderson, D. Huffman, *Full color 100dpi AMOLED displays on flexible stainless steel substrate*. SID 2006, vol. XXXVII, Book II, p. 1858.
- 32 Y. Hong, G. Heiler, R. Kerr, A. Z. Kattamis, I. C. Cheng, S. Wagner, *Amorphous silicon thin-film transistor backplane on stainless steel foil substrates for AMOLEDs*. SID 2006, vol. XXXVII, Book II, p. 1862.
- 33 J. H. Cheon, S. H. Kim, T. J. Park, Y. K. Lee, J. H. Jur, and J. Jang, *A 2.2-in. top-emission AMOLED on flexible metal foil with SOG planarization*. SID 2006, vol. XXXVII, Book II, p. 1354.
- 34 KONARKA, from <http://www.konarka.com>.
- 35 J. Huang, G. Li and Y. Yang, *A semi-transparent plastic solar cell fabricated by a lamination process*, *Advanced Materials*, 2007. **20**(3): p.415-419.
- 36 T. Chen, X. Wu and R. D. Rieke, *Regiocontrolled Synthesis of Poly(3-alkylthiophenes) Mediated by Rieke Zinc: Their Characterization and Solid-State Properties*. J. Am. Chem. Soc., 1995. **117**(1): p. 233-244.
- 37 V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao, C. W. Chu, Y. Yang, *Transition metal oxides as the buffer layer for polymer photovoltaic cells*. Applied Physics Letters, 2006. **88**(7): p.073508.
- 38 PerkinElmer, from <http://www.perkinelmer.com/>.
- 39 V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery and Y. Yang, *Accurate Measurement and Characterization of Organic Solar Cells*. *Advanced Functional Materials*, 2006. **16**(15): p. 2016-2023.

- 40 International Electrotechnical Commission, Geneva, Switzerland,  
*Photovoltaic devices Part 1: Measurement of Photovoltaic Current-Voltage  
Characteristics Standard IEC 60904-1.*
- 41 V. Shrotriya, Y. Yao, G. Li and Y. Yang, *Effect of self-organization in  
polymer/fullerene bulk heterojunctions on solar cell performance.* Applied  
Physics Letters, 2006. **89**(6): p. 063505.
- 42 G. Li, Y. Yao, H. Yang, V. Shrotriya, G. Yang and Y. Yang, "*Solvent Annealing*"  
*Effect in Polymer Solar Cells Based on Poly(3-hexylthiophene) and  
Methanofullerenes.* Advanced Functional Materials, 2007. **17**(10): p.  
1636-1644.
- 43 G. Li, V. Shrotriya, Y. Yao and Y. Yang, *Investigation of annealing effects and  
film thickness dependence of polymer solar cells based on  
poly(3-hexylthiophene).* Journal of Applied Physics, 2005. **98**(4): p. 043704.
- 44 H. E. Wu, S. H. Li, C. W. Chen, G. Li, Z. Xu and Y. Yang, *Controlling optical  
properties of electrodes with stacked metallic thin films for polymeric  
light-emitting diodes and displays.* IEEE/OSA Journal of display technology,  
2005. 1(1): p. 105-111

