

國立交通大學
材料科學與工程研究所
碩士論文

A). A Low-bandgap Poly(2,7-Carbazole) Derivative for Application in
Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells

低能隙高分子應用於高分子太陽能電池之研究

B). Enhanced Performance of Polymer Bulk Heterojunction Solar
Cells Through the Incorporation of Additives

添加劑對於提升有機高分子太陽能電池光電特性之研究

研究生：林柏宇

指導教授：韋光華 教授

中華民國九十八年七月

中文摘要

本篇論文中係利用兩種新的施體-受體共聚高分子，PCTDBI 與 PBDTPP，混摻不同比例的 PCBM 與 PC₇₁BM 製作出混摻異質界面高分子元件，並藉由改變不同溶劑與加入不同添加劑對表面形貌的影響進行探討，希望能同時以低能隙高分子其對光的吸收範圍增加與不同之元件製程方法，將高分子太陽能電池元件效果提升至最佳化。

使用 PCTDBI 製成之高分子太陽能電池其主動層表面形態隨著使用不同的溶劑有顯著差異，並隨著選用不同沸點之溶劑來改變揮發速率使表面形貌均勻，進而增加共軛高分子與 PCBM 之接觸面積，減少電子電洞對之再結合現象，使元件效率由 1.0% 提升至 1.8%。

使用 PBDTPP 製成的高分子太陽能電池除了選用不同溶劑來製備元件外，並且選用不同添加劑來改善主動層之表面形態。其主動層經由添加劑加入後，元件之填充因子由 0.35% 提升至 0.54%，另因添加劑加入使原本聚集之高分子分散，增加異質界面接觸面積，提升載子移動率，短路電流密度由 4.95 mA/cm² 提升至 10.7 mA/cm²，兩倍電流密度以上的增加，再經過不同混摻比例、膜厚的元件最佳化參數調整過後，元件效率由 1.2% 提升為 3.30%。

Abstract

Two novel polymers, PCDTBI and PBDTPP, based on donor-acceptor copolymers have been designed for application in polymer solar cells (PSCs).

PCDTBI exhibits a band gap of 1.75 eV to match the maximum photon flux of sunlight after incorporating a planar imidazole structure into the polymeric main chain. Electrochemical measurement reveals large enough offset of lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) for efficiently transfer electron to PCBM. The solar cell devices fabricated with PCDTBI/PCBM at blend ratio of 1:2 by weight exhibited a short-circuit current (J_{sc}) of 5.89 mA/cm² and power conversion efficiency of 1.20%. Whereas, PCDTBI/PC₇₁BM at weight ratio of 1:2 exhibited a short-circuit current of 6.46 mA/cm² and power conversion efficiency of 1.84%.

We also fabricated solar cell devices based on PBDTPP /PC₇₁BM, which exhibits an unfavored morphology of aggregation. Thus we incorporating additives into polymer solution in order to control surface morphology. The power conversion efficiency(PCE) of the PSCs based on PBDTPP/PC₇₁BM (1:1, wt/wt) improved from 1.17% to 3.30% which polymer blend dissolve in DCB/DIO system, J_{sc} from 4.95 mA/cm² to 10.7 mA/cm², an open circuit voltage of 0.60 and fill factor from 0.36 to 0.51 under AM 1.5G illumination.

誌 謝

在碩士班兩年的生涯中，首先要感謝我的指導教授韋光華老師，沒有韋老師對我們的支持與提供如此充足的實驗資源，這篇論文就無法完成。此外我還要感謝朱治偉老師，提供我進行實驗之資源以及給我許多實驗上的寶貴意見。此外我還要感謝張豐志教授、黃華宗教授及邱文英教授在百忙之中抽空蒞臨參與學生的口試並提供指導。

這兩年來很感謝陳冠宇學長、袁茂川學長給予我實驗上的幫助，並願意與我討論實驗內容，讓我在實驗進行上更順利。感謝江建銘學長在日常生活中的照顧，讓我在實驗之餘能保持愉悅的心情。也要非常感謝陳家閔學長及許昌隆學長在實驗上的協助，沒有學長們的幫忙此篇論文就無法完整。此外也要感謝鄭孝信學長提供我對於電路方面的知識，以及源源不絕的話題讓我受益匪淺。在實驗室中，知識豐富的茂源學長一直是我學習的對象；旭生學長對遭逢困境時之堅毅讓我銘記在心，在此也恭喜學長即將畢業；碩麟學長對於我的幫助無以回報；芝吟學姊在電腦資訊上提供給我們很大的幫助；感謝明鑫學長帶領我進入元件的世界，教我許多製程上的技巧，讓我受益良多；志明學長在籃球場上無人可及的威力令人難忘；玳儀學姊對研究的熱忱令人印象深刻。實驗室的助理靜宜姊姊與子珊姊姊，感謝她們對於實驗室的打理，讓我們能專心於研究上。

這邊也要感謝一路上陪伴著我一起努力過來的同學們。士彬積極努力

的研究態度值得學習，每當看到你在做實驗時的專注也讓我更努力的做實驗。美食評論家毓倩以及慧妮，只要有你們在一定可以找得到美食。籃球場上的神射手曜璿，把球傳給他幾乎是十拿九穩。感謝你們陪我一同走過這充實的碩士生涯。走在潮流尖端，不管跟你提出什麼要求總是阿魯有的。奔任學弟，感性的宇欣學妹，希望你們能研究順利。

最後感謝我的父母以及女友，謝謝你們的支持，對我的包容與體諒，謝謝你們對我的愛。我能有今日的成就，你們是最大的幕後功臣，謝謝你們。



目 錄

中文摘要	I
英文摘要	II
誌謝	III
目 錄	V
圖目錄	X
表目錄	XIV
第一章 緒論	
1-1 前言	1
1-2 太陽能電池主要類別	2
1-3 研究動機	6
第二章 原理與文獻回顧	
2-1. 共軛高分子的發展	7
2-1.1 發展歷史	7
2-1.2 導電原理	9
2-2. 共軛高分子太陽電池工作原理	11
2-2.1 高分子對光能吸收	12
2-2.2 激子擴散 (exciton diffusion)	13
2-2.3 電荷分離 (charge separation)	13

2-2.4 電荷載子的收集	14
2-3. 共軛高分子太陽電池元件設計	15
2-3.1 單層結構.....	15
2-3.2 電子施體/受體雙層異質接面結構 (bilayer devices)	16
2-3.3 電子施體/受體異質接面結構(bulk heterojunction devices)	18
2-3.4 串聯型太陽能電池(Tandem Solar Cells)	19
2-4. 有機太陽能電池之 $I-V$ 曲線與元件之重要參數	21
2-4.1 開路電壓(V_{oc})	21
2-4.2 短路電流(J_{sc})	22
2-4.3 填充因子(FF)	23
2-4.4 光電轉換效率(η)	25
2-5. 表面型態 (morphology)對元件特性影響	26
2-5.1 溶劑之選擇.....	27
2-5.2 混摻比例之選擇	28
2-5.3 以退火處理法控制表面型態與結晶化過程	29
2-5.4 加入添加劑對表面型態影響 (processing additive).....	30
第三章 實驗步驟與分析儀器	
3-1. 實驗藥品.....	34
3-2. 高分子物理性質分析之實驗儀器	35

3-2.1 凝膠滲透層析儀	35
3-2.2 紫外-可見光吸收光譜儀	35
3-2.3 循環伏特安培計	35
3-2.4 微差掃瞄式卡計	36
3-2.5 熱重分析儀.....	36
3-3. 元件製作之流程.....	36
3-3.1 ITO 玻璃製備	36
3-3.2 旋轉塗佈機.....	37
3-3.3 熱真空蒸鍍機	38
3-4. 元件量測與分析系統	39
3-4.1 太陽光模擬光源校正	39
3-4.2 I-V 曲線量測	39
3-4.3 EQE 量測.....	39
3-4.4 探針式膜厚度量測儀	40
3-4.5 原子力顯微鏡.....	40
 第四章 實驗結果討論	
Part A. 低能隙高分子 PCTDBI 之元件最佳化研究	
A1. 研究動機.....	43
A2. 實驗	44

A3. 結果與討論—高分子物理性質分析	45
A3-1. GPC 量測	45
A3-2. DSC 和 TGA 量測	46
A3-3. 光學性質	47
A3-4. 電化學性質—氧化還原電位量測	48
A4. 元件效率量測	50
A4.1 PCTDBI 混摻 PCBM 之元件特性	50
A4.2 Solvent 對 PCTDBI 混摻 PCBM 之表面型態影響	56
A4.3 Thermal annealing 對 PCTDBI/PCBM 之表面型態影響	59
A4.4 PCTDBI 混摻 PC ₇₁ BM 之元件特性	62
A5. 結論	65
Part B. 添加劑對於有機高分子太陽能電池之表面型態研究	
B1. 研究動機	66
B2. 實驗	67
B3. 結果與討論—高分子物理性質分析	67
B3-1. GPC 量測	67
B3-2. DSC 和 TGA 量測	68
B3-3. 光學性質	69
B3-4. 電化學性質—氧化還原電位量測	70

B4. 元件效率量測與表面型態之研究.....	71
B4.1 PBDTPP 混摻 PC ₇₁ BM 之元件特性.....	71
B4.2 以添加劑 (additive)控制 PBDTPP:PC ₇₁ BM 之表面型態.....	73
B4.3 PBDTPP 混摻 PC ₇₁ BM 不同膜厚之元件特性.....	76
B4.4 添加劑於溶劑中含量對於表面型態與元件特性之影響.....	78
B4.5 添加劑種類對於表面型態與元件特性之影響.....	80
B5. 結論.....	83

參考文獻



圖目錄

Fig. 2-1 : 常見共軛高分子主鏈	8
Fig. 2-2 : 半導體能帶結構示意圖	9
Fig. 2-3 : polyacetylene 的共振結構	10
Fig. 2-4 : (a)常見高分子太陽能電池元件結構(b)PEDOT : PSS 分子結構 ...	11
Fig. 2-5 : 有機高分子太陽能電池光電轉換機制	12
Fig. 2-6 : AM1.5G 太陽光頻譜圖	13
Fig. 2-7 : 高分子太陽能電池之單層結構示意圖	16
Fig. 2-8 : 高分子太陽能電池之雙層結構示意圖	17
Fig. 2-9 : 高分子太陽能電池之異質接面結構與能階示意圖	19
Fig. 2-10 : 串聯型太陽能電池	20
Fig. 2-11 : (a) 元件 V_{oc} 與 n 型 C_{60} 衍生物的還原電位之關係 (b) 不同 p 型高 分子與元件 V_{oc} 之關係圖	22
Fig. 2-12 : 太陽能電池 $I-V$ 曲線圖。虛線為未照光的情況。實線為照光的 情況	25
Fig. 2-13 : 太陽能電池在有串聯與並聯電阻情況之等效電路圖	25
Fig. 2-14 : 由(a) Chlorobenzene (b) Toluene 溶劑 製備異質接面之薄膜 AFM 圖	28
Fig. 2-15 : (A) 使用不同添加劑之主動層薄膜 AFM 圖(B) 添加與未添加	

1,8-octanedithiol 之主動層薄膜 AFM 與 TEM 圖	31
Fig. 2-16 : 在混摻系統內未加入與加入添加劑於旋轉塗佈過程中之理論模型。	32
Fig. A-1 : PCTDBI 之分子結構	44
Fig. A-2 : 元件結構示意圖	45
Fig. A-3 : PCTDBI 熱性質分析。(a) DSC (b) TGA。	46
Fig. A-4 : PCTDBI 在溶液態與薄膜態之 UV-Vis 吸收光譜。	48
Fig. A-5 : PCTDBI 之 CV 量測圖	49
Fig. A-6 : PCTDBI : PCBM=1:1 不同厚度下主動層之 $I-V$ 特性圖	51
Fig. A-7 : 混摻 50%至 80%的 PCBM 與 PCTDBI 組成比例下之(a) J_{sc} , V_{oc} , (b) FF 和 PCE 與其相對應之 $I-V$ 特性圖	53
Fig.A-8 : PCTDBI : PCBM 在不同主動層混摻比例下之 AFM 圖 (a)1:1, (b)1:2, (c) 1:3, (d) 1:4	55
Fig. A-9 : 不同溶劑下 PCTDBI : PCBM= 1:2 之元件 $I-V$ 曲線圖	57
Fig. A-10 : 使用不同溶劑配製 PCTDBI:PCBM= 1:2 主動層之 AFM 圖。(a) chloroform, (b) chlorobenzene, (c) dichlorobenzene.....	58
Fig. A-11 : 不同退火溫度下 PCTDBI 與 PCBM 混摻之元件 $I-V$ 曲線圖	60
Fig. A-12 : 不同退火溫度下之 AFM 圖 (a) as cast, (b) annealing at 90°C, (b) annealing at 120°C, and (d) annealing at 150°C	61

Fig. A-11 : 混摻 50%至 80%的 PC ₇₁ BM 與 PCTDBI 組成比例下之	
(a) J_{sc} , V_{oc} , (b) FF 和 PCE 與其相對應之 $I-V$ 特性圖	63
Figure. A-12 : PCTDBI/PCBM 與 PCTDBI/PC ₇₁ BM 在 1:2 混摻比例下之 EQE	
曲線圖	64
Fig. B-1 : PBDTPP 之分子結構.....	66
Fig. B-2 : PBDTPP 之 TGA 熱性質分析	68
Fig. B-3 : PBDTPP 在溶液態與薄膜態之 UV-Vis 吸收光譜。	69
Fig. B-4 : PBDTPP 之 CV 量測圖	70
Fig. B-5 : 混摻 50%至 80%的 PC ₇₁ BM 與 PBDTPP 組成比例下之 $I-V$ 曲線圖	
.....	71
Fig. B-6:PBDTPP:PC ₇₁ BM 在不同主動層混摻比例下之 AFM 圖(a)1:1, (b)1:2,	
(c) 1:3, (d) 1:4.....	72
Fig. B-7: 以 DCB/DIO (97.5%/2.5%,v/v)製備不同混摻比例之元件 $I-V$ 曲線圖	
.....	75
Fig. B-8 : 以 DCB/DIO (97.5%/2.5%,v/v)製備 PBDTPP : PC ₇₁ BM 不同主動層	
混摻比例下之 AFM 圖(a)1:1, (b)1:2, (c) 1:3, (d) 1:4	76
Fig. B-9 : 以 DCB/DIO (97.5%/2.5%,v/v)製備 PBDTPP : PC ₇₁ BM=1:1 在不同	
厚度下主動層之 $I-V$ 特性圖.....	77
Fig. B-10 : 以不同 DIO 添加含量製備 PBDTPP : PC ₇₁ BM=1:1 元件之 $I-V$ 特	
性圖	79

Fig. B-11 : 以 DCB/DIO (96%/4%,V/V)製備 PBDTPP : PC₇₁BM=1:1 之 EQE
曲線圖 80

Fig. B-12 : 以不同 DT 添加含量製備 PBDTPP : PC₇₁BM=1:1 元件之 *I-V* 特性
圖 81

Fig. B-13 : 以不同 DT 添加含量製備 PBDTPP : PC₇₁BM=1:1 元件之 AFM 圖
..... 82



表目錄

Table 1-1：各類太陽能電池最佳效率發展現況	5
Table A-1：PCTDBI 分子量.....	45
Table A-2：PCTDBI 玻璃轉移溫度與熱裂解溫度.....	47
Table A-3：PCTDBI 吸光性質	48
Table A-4：PCTDBI 氧化還原電位.....	49
Table A-5：PCTDBI：PCBM= 1:1 不同主動層厚度元件特性量測	51
Table A-6：PCTDBI：PCBM 不同混摻比例下元件特性量測	54
Table A-7：PCTDBI：PCBM= 1:2 在不同溶劑下之元件特性量測	57
Table A-8：PCTDBI：PCBM= 1:2 於不同退火溫度下元件特性.....	60
Table A-9：PCTDBI：PC ₇₁ BM 不同混摻比例下元件特性量測.....	64
Table B-1：PBDTPP 分子量	68
Table B-2：PBDTPP 玻璃轉移溫度與熱裂解溫度.....	68
Table B-3：PBDTPP 吸光性質	70
Table B-4：PBDTPP 氧化還原電位	70
Table B-5：PBDTPP：PC ₇₁ BM 不同混摻比例下之元件特性量測	71
Table B-6：添加劑之種類與其沸點.....	73
Table B-7：DCB/DIO (97.5%/2.5%,v/v)製備不同混摻比例元件特性.....	75
Table B-8：以 DCB/DIO (97.5%/2.5%,v/v)製備 PBDTPP：PC ₇₁ BM=1:1 在不	

同主動層厚度下之元件特性..... 78

Table B-9：不同 DIO 添加含量之元件特性..... 79

Table B-10：以不同 DT 添加含量製備 PBDTPP：PC₇₁BM=1:1 元件之 *I-V* 特性..... 82



第一章緒論

1-1 前言

近幾世紀人類文明史的快速演變與能源應用是息息相關的，隨著人口的增加，經濟的發展，與科技生活水準的提高，人們對能源的需求也與日俱增，目前能源主要來源為石油、煤、天然氣等化石燃料，但這些能源都是不可再生性的一次能源，預計未來世界能源消耗量將以每年 1.5% 的速度增加，到 2020 年，世界一次能源消耗總量將達到 200 億~250 億噸標準煤以上。

同時，近年來全球暖化溫室效應(Global warming)是當前世界各國普遍關注的重大民生問題。主要是因為先進國家在工業化過程中消耗化石燃料而產生的溫室氣體 CO_2 、 SO_x 、 NO_x 等所造成的。在過去的一個世紀中，全球平均溫度上升了 $0.3\sim 0.7^\circ\text{C}$ ，根據 2009 年 International Energy Agency (IEA) 能源技術報告 (Energy Technology Perspective 2009) ^[1] 指出，至 2050 年時，人類對於能源需求是現今 1.7 倍， CO_2 排放量是 2.3 倍，全球氣溫將升高 6°C 或更高，如果不對溫室氣體採取任何減量措施，將會嚴重影響人們的身體健康與人類賴以維生的自然環境。因此世界各國代表在 1997 年的京都協議書與 2009 年哥本哈根氣候變遷會議上協議溫室氣體減排目標，以控制全球溫度在本世紀末不會上升超過攝氏兩度。

由於燃燒石化能源所產生諸多問題，致使人們意識到對於開發綠色、再生性、永續經營性替代能源是刻不容緩的，像是利用風力、水力、地熱、潮汐、太陽能等，這類自然且低污染性的能源，是被視為未來可望減緩世界能源消耗與環境保護雙重議題的重要替代方案。

1-2 太陽能電池主要類別^[2]

在上述諸多被提案的替代能源中，太陽能是一個巨大、持久、無害、無止盡的能源。一般估計，太陽每年照射到地球的能量約為目前人類所需電力的數十萬倍，因此只要能有效率地運用這項龐大資源，所有能源問題皆可輕易解決，同時為進入 21 世紀的新能源技術中最被期待的一項。而太陽能發電中的核心便是太陽能電池，最早於 1954 年由美國貝爾實驗室 Chapin 等人^[3]用 Si 的 p-n junction 製成，當時光電轉換效率僅約 6%，歷經數十年來在太陽能電池材料與製作技術上的研究開發，現在實際使用的太陽能電池大都是以矽作原材料製成。要利用光電效應將太陽光能有效的轉換為電能，元件內部必須具備 p-n junction diode、或金屬氧化物-半導體(MOS) diode 的結構。

太陽能電池依照材料的不同可分為 4 大類：

(1) 結晶矽半導體太陽能電池：

以矽材料作為基體的太陽電池。如單晶矽、多晶矽、非晶矽太陽能電池等，單晶矽太陽電池因為發電之電力與電壓範圍較大且使用年限長、較易於製

程過程切割及再加工，因此多用於民生用途，目前單一個矽晶圓電池效率最高約可達 25%；而多晶矽是指材料由許多不同的小單晶所構成。多晶矽薄膜電池只需使用純度等級較低的矽晶並以簡易之熔融加工方法就可製成，既具有晶矽電池的高效、穩定等優勢，又具有節省材料、大幅降低成本之優點，因此成為國際上近幾年開發的熱門研究。非晶矽(α -Si)是矽和氫組成的一種合金，在整個材料中，原子的排列在幾個原子或分子的範圍內具有周期性，而由於其對陽光吸收度高以及沉積溫度低，因此可降低對材料之需求與成本，但由於效率低和穩定性差，所以主要是應用在室內或消費產品上。

(2) 無機化合物半導體薄膜太陽能電池

化合物半導體主要是利用周期表中 III-V 族元素 (Ga、In、P、As 等) 所構成的半導體，以薄膜中產生光電流載子的活性材料，其中 GaAs、CdTe、CuInSe₂ (CIS) 等材料的禁制帶寬在 1~1.6 eV 之間，而為了達到高光電轉換效率，必需整合太陽光譜，太陽能電池材料之禁制帶寬 E_g ，最佳值在 1.4~1.5 eV 左右，因此此類材料與太陽光譜是非常匹配的；化合物半導體太陽能電池，在性能表現上一向是非常突出，但是價格也相對高昂，所以要達到實用化有一定難度。而化合物半導體太陽能電池的 GaAs 大多作為太空用途，其效率為目前太陽能電池中最高者，可達 25~30%^[4]；CIS 薄膜太陽能電池的製作是以玻璃為基材，並採用大面積連續化真空蒸鍍法或蒸發硒化法，

可大幅降低生產成本，不過因為銻和硒屬於稀有元素，因此此類電池之發展必然會受到資源的限制。

(3) 染料敏化太陽能電池

染料敏化太陽能電池(Dye-Sensitized Solar Cells, DSSC)，是新一代太陽電池中具有大規模商業化潛力種類之一，主要是利用金屬染料材料(Ru、Os)或有機小分子染料與寬能隙材料 TiO_2 電極、液態電解質所共同組成之電池，其工作原理為染料分子吸收太陽光產生激發態，使電子電洞對受激分離，電子傳遞至鄰接的導帶(CB) TiO_2 層，進入導電膜後再經由外部電流迴路產生光電流，失去電子的染料則由電池中的電解質獲得回填電子。雖然此類電池具有製備方法簡單、可製造大範圍面積、吸收可見光等優點，但由於其使用液態電解質，有不易封裝、漏液等問題，加上染料分子在高溫下易產生嚴重的裂解現象，因此目前仍在實驗室研發階段中，轉換效率約為 11%左右。

(4) 有機高分子太陽能電池

由於有機高分子對太陽光具有較強之吸收度，可將材料使用量更進一步地降低，並以簡易之加工法如蒸鍍、旋轉塗佈等方式製造出更便宜、輕薄短小之太陽能元件。有機太陽能電池至 2009 年效率約為 5%^[4]，由於其轉換效率偏低，及產品良率與使用壽命等問題，和無機材料相較之下還是有較大差距，因此在未來若能進一步提高有機太陽能電池之光電轉換效率，

將是最有潛力把太陽能推廣至普羅大眾皆能應用之新希望。

Table 1-1：各類太陽能電池最佳效率發展現況^[4]

Classification ^a	Effic. ^b (%)	Area ^c (cm ²)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF ^d (%)	Test centre ^e (and date)	Description
Silicon							
Si (crystalline)	25.0 ± 0.5	4.00 (da)	0.706	42.7	82.8	Sandia (3/99) ^f	UNSW PERL [17]
Si (multicrystalline)	20.4 ± 0.5	1.002 (ap)	0.664	38.0	80.9	NREL (5/04) ^f	FhG-ISE [18]
Si (thin film transfer)	16.7 ± 0.4	4.017 (ap)	0.645	33.0	78.2	FhG-ISE (7/01) ^f	U. Stuttgart (45 μm thick) [19]
Si (thin film submodule)	10.5 ± 0.3	94.0 (ap)	0.492 ^g	29.7 ^g	72.1	FhG-ISE (8/07) ^f	CSG Solar (1–2 μm on glass; 20 cells) [20]
III–V Cells							
GaAs (thin film)	26.1 ± 0.8	1.001 (ap)	1.045	29.6	84.6	FhG-ISE (7/08) ^f	Radboud U. Nijmegen [21]
GaAs (multicrystalline)	18.4 ± 0.5	4.011 (t)	0.994	23.2	79.7	NREL (11/95) ^f	RTI, Ge substrate [22]
InP (crystalline)	22.1 ± 0.7	4.02 (t)	0.878	29.5	85.4	NREL (4/90) ^f	Spire, epitaxial [23]
Thin Film Chalcogenide							
CIGS (cell)	19.4 ± 0.6 ^h	0.994 (ap)	0.716	33.7	80.3	NREL (1/08) ^f	NREL, CIGS on glass [24]
CIGS (submodule)	16.7 ± 0.4	16.0 (ap)	0.661 ^g	33.6 ^g	75.1	FhG-ISE (3/00) ^f	U. Uppsala, 4 serial cells [25]
CdTe (cell)	16.7 ± 0.5 ^h	1.032 (ap)	0.845	26.1	75.5	NREL (9/01) ^f	NREL, mesa on glass [26]
Amorphous/Nanocrystalline Si							
Si (amorphous)	9.5 ± 0.3 ⁱ	1.070 (ap)	0.859	17.5	63.0	NREL (4/03) ^f	U. Neuchatel [27]
Si (nanocrystalline)	10.1 ± 0.2 ^j	1.199 (ap)	0.539	24.4	76.6	JQA (12/97)	Kaneka (2 μm on glass) [28]
Photochemical							
Dye sensitised	10.4 ± 0.3 ^k	1.004 (ap)	0.729	22.0	65.2	AIST (8/05) ^f	Sharp [29]
Dye sensitised (submodule)	8.5 ± 0.3^k	17.13 (ap)	0.669^g	18.9^g	67.1	AIST (6/09)^f	Sony, 8 serial cells [4]
Organic							
Organic polymer	5.15 ± 0.3 ^k	1.021 (ap)	0.876	9.39	62.5	NREL(12/06) ^f	Konarka [30]
Organic (submodule)	3.5 ± 0.3^k	208.4 (ap)	8.620	0.847	48.3	NREL (7/09)	Solarmer [5]
Multijunction Devices							
GaInP/GaAs/Ge	32.0 ± 1.5 ^j	3.989(t)	2.622	14.37	85.0	NREL (1/03)	Spectrolab (monolithic)
GaInP/GaAs	30.3 ^j	4.0 (t)	2.488	14.22	85.6	JQA (4/96)	Japan Energy (monolithic) [31]
GaAs/CIS (thin film)	25.8 ± 1.3 ^j	4.00 (t)	—	—	—	NREL (11/89)	Kopin/Boeing (4 terminal) [32]
a-Si/μc-Si (thin submodule) ^l	11.7 ± 0.4 ^{l,1}	14.23 (ap)	5.462	2.99	71.3	AIST (9/04)	Kaneka (thin film) [33]
Organic (2-cell tandem)	6.1 ± 0.2^k	1.989	1.589	6.18	61.9	FhG-ISE (7/09)	Heliatek [6]

^a CIGS, CuInGaSe₂; a-Si, amorphous silicon/hydrogen alloy.

^b Effic., efficiency.

^c (ap), aperture area; (t), total area; (da), designated illumination area.

^d FF, fill factor.

^e FhG-ISE, Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme; JQA, Japan Quality Assurance; AIST, Japanese National Institute of Advanced Industrial Science and Technology.

^f Recalibrated from original measurement.

^g Reported on a 'per cell' basis.

^h Not measured at an external laboratory.

ⁱ Stabilised by 800 h, 1 sun AM1.5 illumination at a cell temperature of 50°C.

^j Measured under IEC 60904-3 Ed. 1: 1989 reference spectrum.

^k Stability not investigated.

^l Stabilised by 174 h, 1 sun illumination after 20 h, 5 sun illumination at a sample temperature of 50°C.

1-3 研究動機

一般來說，我們都知道有機高分子太陽電池具備質輕、可撓曲、製程環保、低成本及應用性佳等優點，而為了提升有機太陽能元件光轉換為電的效率，最常被利用之方法有合成新材料、混摻與改變電池元件主動層表面型態三種基本方法。藉由合成高分子過程中改變結構之能隙來調整其吸收太陽光譜中之不同波長，而混摻不同的受體結構（PCBM、PC₇₁BM）亦可改變有機高分子元件主動層吸收波段，另外其元件之主動層結構特性也會對光電特性有很大影響，其主動層表面型態會隨著溶劑之選用、旋轉塗佈參數、退火溫度以及加入添加劑等，而產生大幅變化，進而影響整體太陽能元件特性。

因此本篇論文中利用本實驗室合成之低能隙高分子來製作有機太陽能電池元件，希望以不同之元件製作參數如改變膜厚、比例、濃度等，找出對於一個新穎材料其元件最佳化之流程，並希望藉由使用不同的溶劑，不同之退火溫度及時間與加入添加劑等方式來控制元件主動層之表面型態，透過原子力顯微鏡、UV 吸收光譜儀、穿透式電子顯微鏡來分析主動層之表面型態變化，並希望藉由分析元件之開路電壓、短路電流、填充因子、光電轉換效率與光學性質等變化，與表面型態改變做一相關性之探討，希望找出一個能有效提升以新穎材料製作太陽能電池光電轉換效率之方法。

第二章 原理與文獻回顧

2-1 共軛高分子的發展

2-1.1 發展歷史

高分子材料一般被認為是絕緣體，主要是因為高分子是以 σ 單鍵相連的結構，電子被限制在兩個原子之間，因此電子無法在分子內自由移動。而共軛高分子簡單來說就是分子結構為單鍵、雙鍵相互交替鍵結在一起。p 軌域重疊的 π - π 鍵結形成雙鍵，因此當單鍵-雙鍵交替鍵結時，p 軌域上的電子可沿分子主鏈未定域化(Delocalized)傳輸，也就是說 π 電子具有一定自由度，因而產生導電性。

在共軛高分子發展歷史上，具導電性質的高分子在 1960 年代陸續被研究發現出。1910 年時首次出現無機聚合物，poly(sulphur nitride)^[5]，直到 1962 年被發現為一個半導體高分子^[6]，此材料之後證實為在低溫 0.4°K 時具有導電現象^[7]。在 1971 至 1975 年間，日本人 Shirakawa 和 Ikeda 在溶液中合成全反式聚乙炔(All-Trans-Polyacetylene)，此時高分子導電性已提高至 10^{-2} S/m^[8]，但是並沒有真正成為導體。到了 1977 年，當 Shirakawa 與正在研究共價無機高分子金屬性的 Heeger 和 MacDiarmid 教授相遇後，便在聚乙炔中添加鹵素碘，將導電係數突破性地提高至 1000 S/m^[9]，證實高分子材料可以被改製成電的良導體。由於這篇報導被科學界視為在聚合物的認知上具有重大意義，因此在 2000 年，Alan J. Heeger、Shirakawa 與 Alan G.

MacDiarmid 這三位科學家由於此一傑出貢獻，共同獲得諾貝爾化學獎之榮譽。

高分子主要是藉由 $10^5 \sim 10^6$ 個單體鍵結聚集而成，其分子量分布在數千到數萬的聚合物。其中具有半導體特性以單鍵及雙鍵交替鍵結形式而成稱為共軛高分子。具有這種形式最簡單之共軛高分子是聚乙炔 (polyacetylene, PA) Fig. 2-1 (a)；其他常見之共軛高分子主要有聚噻吩(polythiophene, PT) Fig. 2-1 (b)、聚對位苯基乙烯(poly (phenylenevinylene), PPV) Fig. 2-1 (c)、聚苯胺(polyaniline, PANI) Fig. 2-1(d)等。

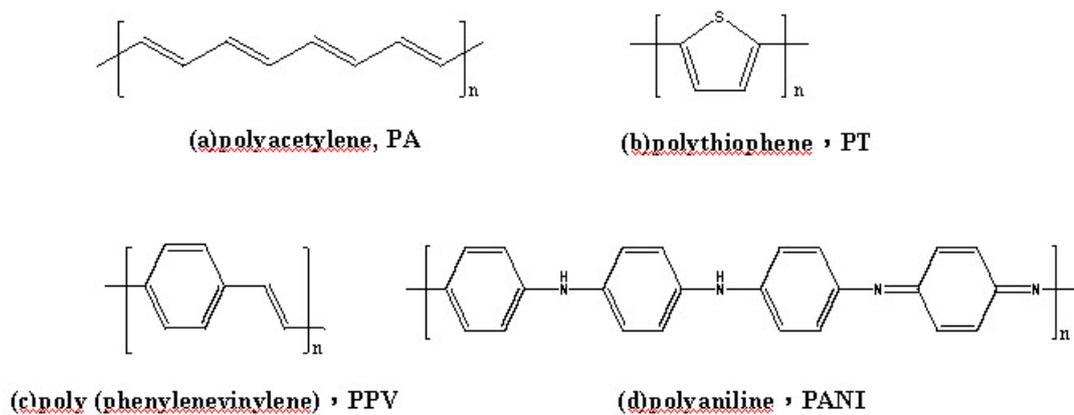


Fig. 2-1：常見共軛高分子主鏈

2-1.2 導電原理

一般而言，能帶(energy band)是指原子鍵結成分子時，隨著鍵結原子數目增加而使提升分子軌域之數量，使得分子能階間距離縮小，最後彼此軌域產生重疊，而引起能階聚集效應，進而致使其生成近似連續性之能帶。在基態時價電子所佔有之能帶稱為價帶(Valance Band, VB)，而未被電子佔據之空能帶則稱為導帶(Conduction Band, CB)，導帶最低能量與價帶最高能量間之差距稱為能隙(Energy gap, E_g)。將電子從 Vacuum level 移到導帶時所釋放出來之能量稱為電子親和力(Electron Affinity, EA)，將電子從價帶激發到 Vacuum level 所需之能量則稱為游離能(Ionization Potential, IP)，如 Fig. 2-2 所示。

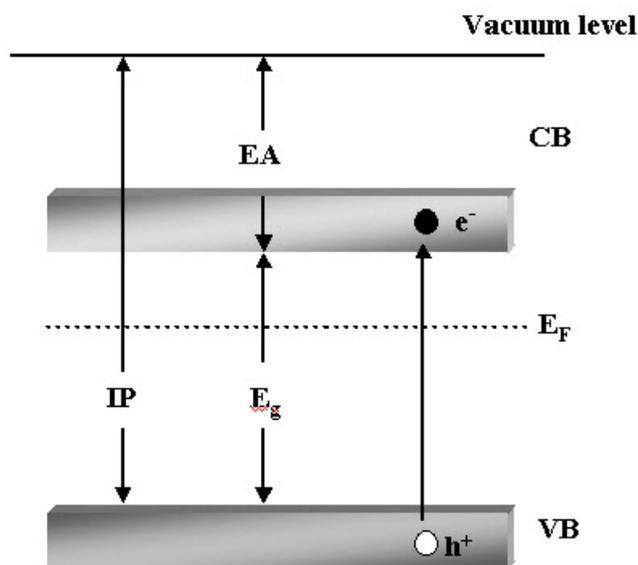


Fig. 2-2：半導體能帶結構示意圖。 E_F ：Fermi level

一般金屬物質($E_g < 0$ eV)因價帶與導帶有部份重疊，故在電子的傳遞方式上較為自由而具有高導電度；而絕緣體的能隙較大($E_g > 3.5$ eV)，室溫時的熱能或一般外加的電場無法提供足夠的能量將電子從價帶激發到導帶，故不導電；至於半導體，其能隙大小介於絕緣體與金屬之間(0 eV $< E_g < 3$ eV)，其價電子可藉由升溫或外加電場等方式，使價電子躍遷至導帶，因而具有導電的能力。

有機共軛高分子，從化學結構來看，高分子的主鏈是由單鍵—雙鍵交替的共軛結構所組成，因為共振效應使得 π 電子在主鏈上呈現非定域化 (delocalization)，Fig. 2-3 中顯示 polyacetylene 的 π 電子可藉由共振在主鏈上做有限的移動。

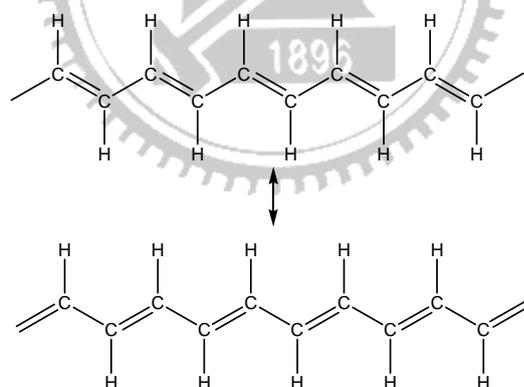


Fig. 2-3：polyacetylene 的共振結構

由於此類有機共軛高分子亦具有一種重覆的晶格結構，根據固態物理學，在 1979 年 Heeger 等人發表了 SHH 模型^[10]，這是目前較廣泛使用的理論模型。其分子主鏈上之 π 電子軌域經混成而形成一連續的分子軌域， π - π^*

能隙隨著 π 電子共軛長度增加而減少，而高分子會因主鏈上的結構缺陷與有限的共軛長度影響內部的電子結構。

2-2 共軛高分子太陽電池工作原理

Fig. 2-4 (a) 是一般常見的高分子太陽能電池元件結構(normal structure)，最底層是透光的基板，如玻璃、塑膠等。接著是 ITO (Indium Tin Oxide)，為一具導電性的透明玻璃，當作電池的陽極。再上去是一層 PEDOT:PSS 的薄膜，膜厚約 20—30 nm，主要用來當作電洞傳輸層(Hole Transport Layer)，同時也可以修飾 ITO 表面使其更均勻平整。再上面一層是電池的主動層(Active Layer)，通常是用 P 型的高分子與 N 型的 C_{60} 衍生物所組成。最上層則是金屬陰電極，常使用鈣(Ca)、鋁(Al)作為陰極。

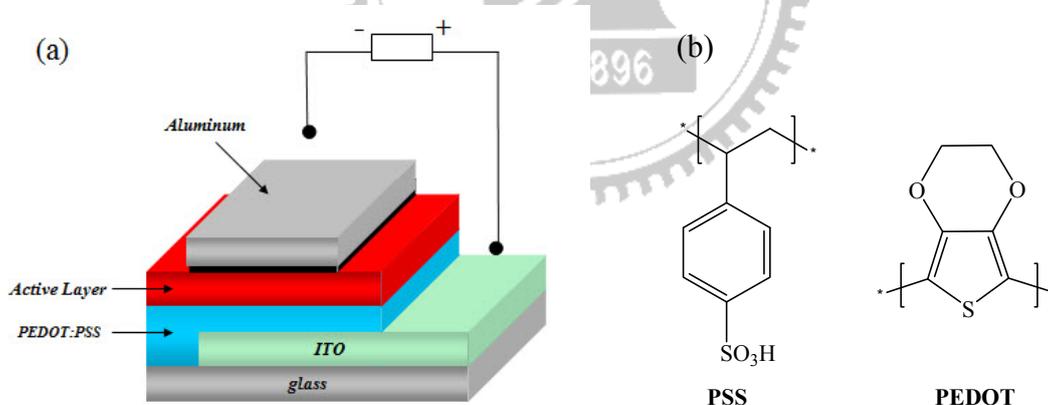


Fig. 2-4: (a)常見高分子太陽能電池元件結構(b)PEDOT:PSS 分子結構^[11]

有機高分子太陽電池的光電轉換運作方式，如 Fig. 2-5 所示，主要有以下幾個關鍵步驟：

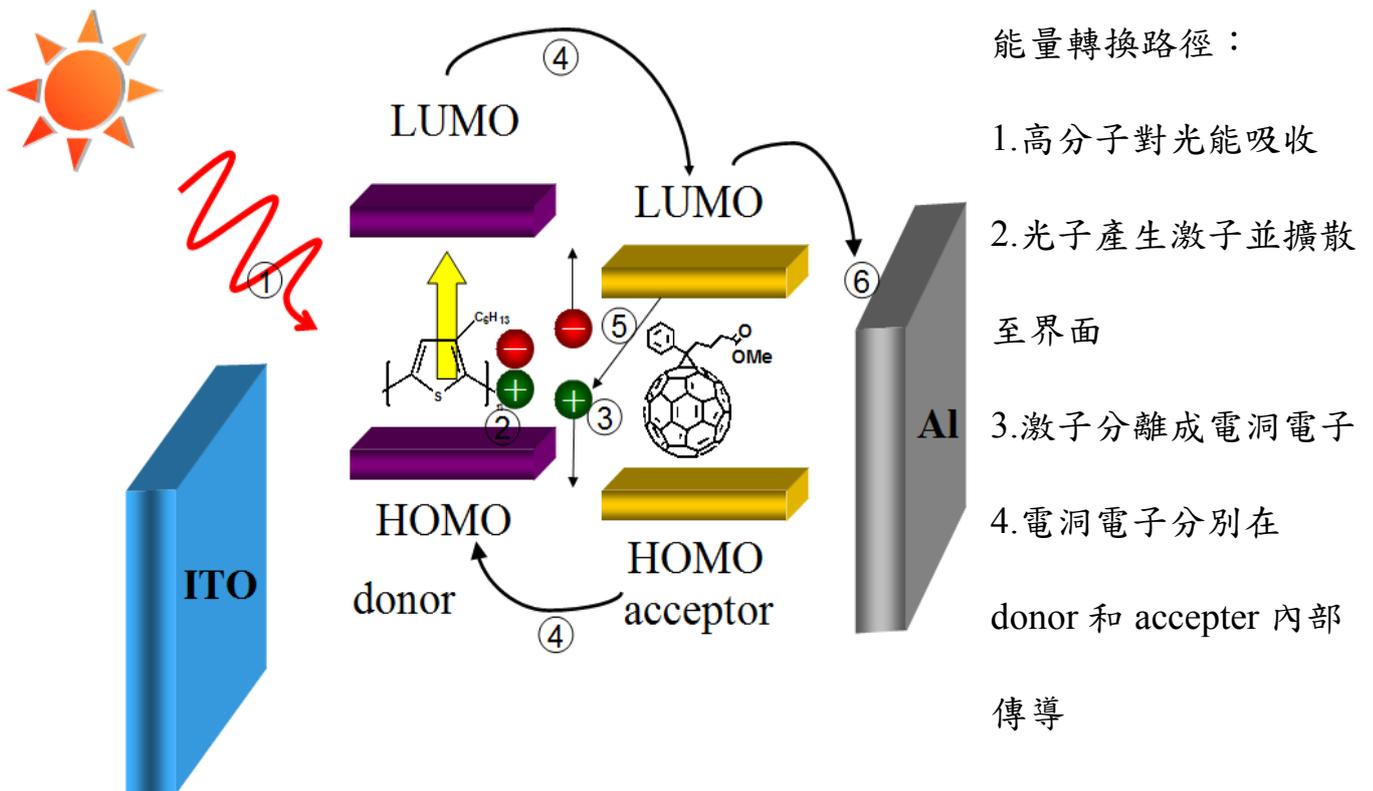


Fig. 2-5：有機高分子太陽電池光電轉換機制

2-2.1 高分子對光能的吸收

一般而言，入射光能量大於或等於有機高分子之能隙就可被吸收。Fig. 2-6 為地球表面所接收到之太陽光光譜(AM 1.5G)，可發現太陽光能量主要集中在可見光區與近紅外光區，在 1.1eV 之能隙下，約可吸收 77% 太陽能輻射，但大部分共軛高分子之能隙都在 2 eV 以上，約只能吸收 30% 之太陽能輻射。但由於共軛高分子之吸收係數都很高，因此在利用可反射之背面電極情形下，只要約 100 nm 之主動層厚度，就可以吸收 60%~90% 之太陽輻射。光被 donor 吸收後，其 HOMO (Highest occupied molecular orbital)

中的電子被激發至 LUMO，激發過程中產生之電子電洞被極小之庫倫作用力（約 0.1eV）^[12]所束縛，形成電子-電洞對，稱之為激子（exciton）。

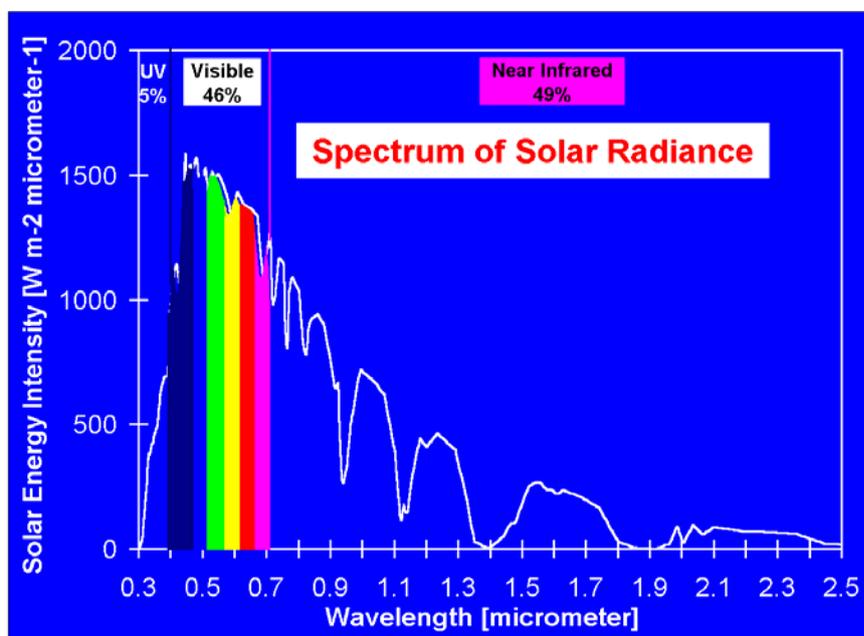


Fig. 2-6：AM1.5G 太陽光頻譜圖

2-2.2 激子擴散 (exciton diffusion)

光吸收產生激子，激子必須在衰減前以擴散或漂移方式傳遞至材料界面處，才有機會被分開為自由電子及電洞，一般認為，激子在有機材料中擴散長度約為 10 nm^[13]。共軛高分子太陽電池裡，可利用異質界面結構的設計，使得整個主動層都可為激子分離界面。

2-2.3 電荷分離 (charge separation)

激子的分離產生在有機材料/金屬界面與電子施體/電子受體接面上，為

了能有效產生光電流，必須在擴散長度內(~10 nm)將激子分離為自由電子與電洞，否則激子會以動能或輻射光能方式散失，或者產生電子電洞再結合現象，因此在材料的選擇上，必須選擇能夠克服激子束縛能的異質能帶結構，才能有效分離激子並防止產生再結合現象。因此在新型有機太陽能電池研究上，主動層主要是使用同時具有電子施體有機材料與電子受體有機材料創造出一個異質界面，藉以增加電荷分離效果，而電子施體材料的選擇上必須有較低游離能以利激子的產生，且電子受體材料必須要有較高的電子親和力。

2-2.4 電荷載子的收集

當激子擴散到達施體/受體界面處或雜質及缺陷處^[14]，隨即分離產生電子、電洞^[15,16,17]，形成帶正電荷之 Polar 在高分子上和帶有負電荷之 Polar 在 fullerene 上^[18]，而其電洞會在施體材料中傳遞且從一高分子鏈跳躍至另一高分子鏈，而電子會在 acceptor PCBM 中以跳躍方式傳遞，最後因為電子及電洞受到由陰極及陽極功函數 (work function) 差異所造成之內建電場，電洞藉由施體材料傳遞至 ITO，而電子則藉由受體材料傳遞至金屬電極，再利用外部電路的電位差將電子、電洞分別傳輸出去，產生電動勢形成電流。此外，為有效降低電子及電洞經由電子受體及電子施體材料傳遞至陰極、陽極時之能障 (energy barrier)，通常於有機太陽能電池當作陽極

之銻錫氧化玻璃上先旋轉塗佈一層利於電洞傳遞之 PEDOT : PSS (polyethylene dioxialthiophene doped with polystyrene sulfonic acid)以降低載子傳遞能障，增進光電流並有效收集電洞，增進光電轉換效率。

2-3 共軛高分子太陽電池元件設計

2-3.1 單層結構

使用有機材料製作太陽能電池始源於 1958 年，由 H. Kallmann 及 M. Pope 發現單晶 anthracene 具有照光後產生電壓的特性^[19]，研究學者展開了一連串對於有機導電性材質在光伏特性上的研究。製作有機高分子太陽能電池最簡單的半導體元件為 MIM (Metal Insulator Metal)的單層結構，如 Fig. 2-7 所示，藉由陰、陽電極功函數(Work function)的差異，在正向偏壓下，電洞從高功函數而電子從低功函數電極的一端注入到單一有機分子半導體薄膜層中。在單層結構的大多數研究中，陰、陽金屬電極大多是選用 ITO、TiO₂、Al 等材料，但是由於這些金屬電極其兩者間功函數相差並不夠大，以致於產生不了足夠的光電流載子，導致最終其光電轉換效率侷限在不足的光電流密度，最著名的研究為 A. J. Heeger 團隊於 1994 年提出一類似有機發光二極體之單層光感應元件^[20]，因單一種類分子所能涵蓋之吸光範圍有限，無法有效吸收大部分之太陽光波段，僅僅使用 p-type 之 MEH-PPV 作為吸光層，不利於電子傳遞，無法有效避免電子及電洞的再結合，因此其

光電轉換效率僅 0.03%。

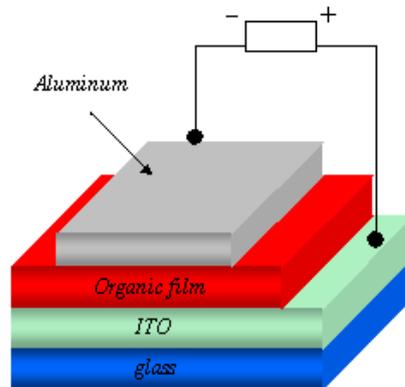


Fig. 2-7：高分子太陽能電池之單層結構示意圖

2-3.2 電子施體/受體雙層異質界面結構 (bilayer devices)

雙層結構係指元件的主動層由一層 P 型材料與一層 N 型材料組合而成，見 Fig. 2-8，此結構常見於矽的太陽能電池，但卻不適用於有機系統。這兩者之間最大的差異在於激子的束縛能 (exciton binding energy)。在大多數無機半導體中，激子的束縛能較小，在室溫時就可因熱能($kT \sim 25 \text{ meV}$)而分離為自由電子和電洞，因此光子在無機半導體中可直接激發自由載子。然而在有機半導體中，激子的束縛能較大於常溫時的熱能，因此光並不能直接激發出自由載子，使得有機太陽電池元件的設計需考慮一個可以讓激子分離的機制。電子施體材料與較高功函數的電極材料(如：ITO)接觸，而電子受體材料則與較低功函數的電極接觸(如：Al)。此結構的優點在於 D/A 界面可提供高效率的電荷分離，而且電子與電洞有各自獨立的傳導層，可

防止分離電荷再結合及確保和正確的電極相連接。雙層結構之有機太陽能電池最大的缺點在於有機材料的激子擴散長度(excitation diffusion length)太短，一般有機物其激子擴散長度大約只有 10—20 nm^[21]，也就是當有機物被激發後，激子在移動 10—20 nm 之後就會從激發態回到基態，但有機薄膜至少要有大約 100 nm 的厚度才能對光進行有效率的吸收。換句話說，造成雙層結構有機太陽能電池在效率上最大的限制因素為 p-n 接面的接觸面積太小。如果激子無法擴散到此接面處，將無法進行電荷分離步驟而產生自由載子，絕大部份的激子將以光或熱的形式降解回到基態，造成元件效率受到了大幅的限制。

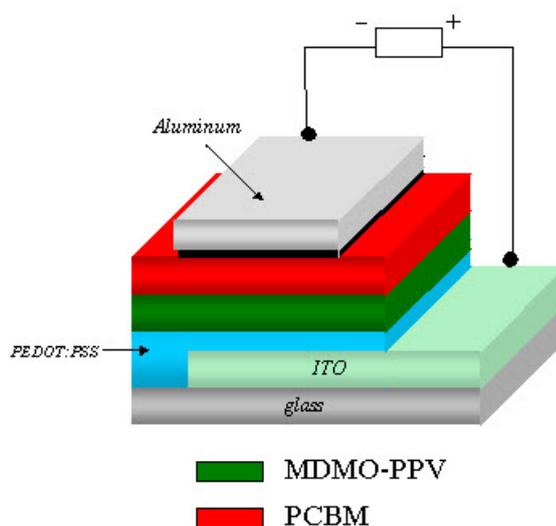


Fig. 2-8：高分子太陽能電池之雙層結構示意圖

2-3.3 電子施體/受體異質界面結構(bulk heterojunction devices)

元件的主動層是由 p 型與 n 型材料混合後形成單一作用層製成的薄膜，此類結構為目前有機太陽能電池的主流，其元件結構如 Fig. 2-9 所示。此結構概念是在 1992 年，A. J. Heeger 與 F. Wudl 團隊發現^[22,23]，當混合 p 型共軛高分子，如 MEH-PPV 與 n 型 PCBM 的有機半導體，MEH-PPV 的激發態會以一非常快速的過程(~psec)轉移電子給鄰近的 PCBM 分子，而生成 Metastable 的陽離子 MEH-PPV 與陰離子 PCBM，這種光誘發電荷分離的現象稱之為光致電荷轉移(Photo-induced Electron Transfer)。

由於共軛高分子是以溶解在有機溶劑中旋轉塗佈成膜，，因此當兩種材料混摻形成異質界面薄膜後可形成無數個 P-N 介面，這樣的結構對於激子的分離很有利，激子在形成後^[24]旋即在介面分離產生自由載子。在雙層的結構下，PPV/C₆₀ 系統的 EQE 為 9%，而 PPV/C₆₀ 的塊材異質結構系統，可將 EQE 提升到 76%以上。異質 界面結構是一個很有效的概念，它解決了有機半導體中激子擴散長度的缺陷，使整個主動層的吸光都可轉換為電流，但由於製程上是混摻電子給予層與電子接收層的材料後旋轉塗佈，使得其主動層中兩種材料的分佈的情況是非均勻性的(heterogeneous)。因此，在異質界面結構中，可能存在路徑直接連接陽極和陰極的情形，這條直接的路徑會使得元件的並聯電阻減少。其次，異質界面結構中可能會形成島狀沒有連接路徑到電極的區域，在這個區域中，即使產生自由電子與電洞，

也可能無法被收集傳遞至外部電路，造成光電流減少。並且由於此兩種材料相互混合，使得主動層缺乏一個完整的內建電場梯度，自由載子生成後只能依著區間的電場變化移動，造成載子在傳遞上缺乏有效路徑，同時也增加電子與電洞再結合的機率，故塊狀異質介面結構的載子收集率較低，但整體而言效率還是高於雙層結構。

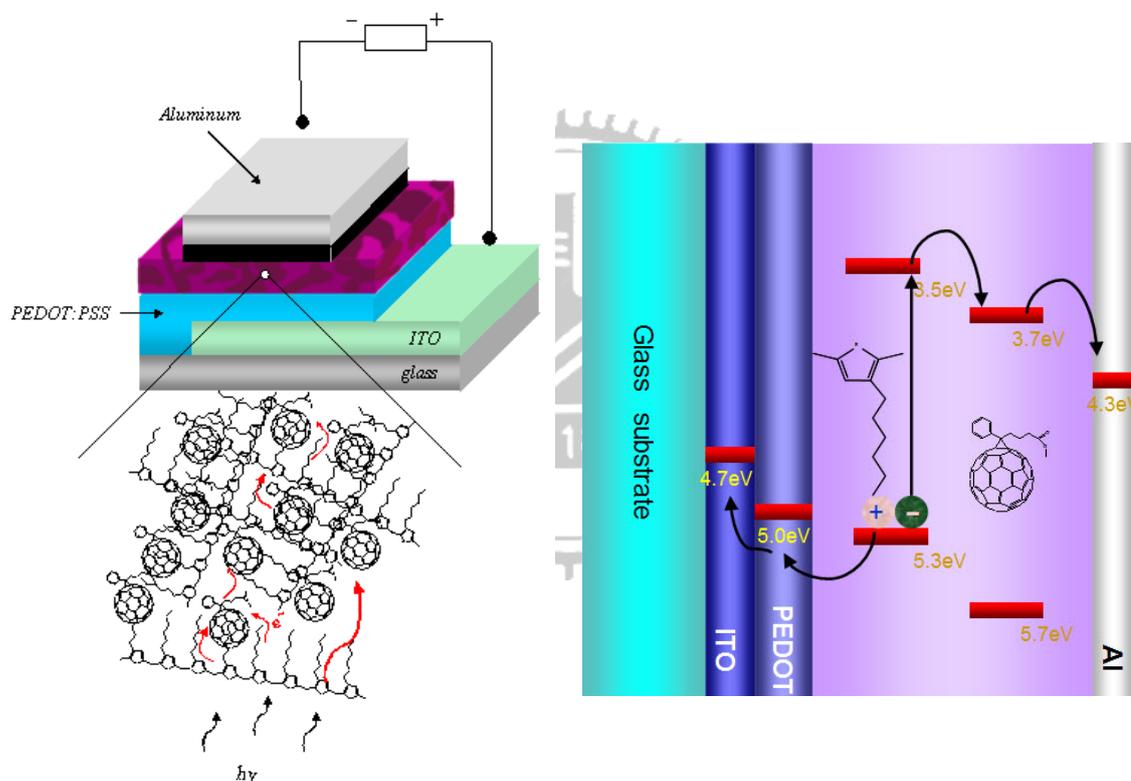


Fig. 2-9：高分子太陽能電池之異質介面結構與能階示意圖

2-3.4 串聯型太陽能電池(Tandem Solar Cells)^[25]

Heeger 與 Lee 於 2007 年在高分子太陽能電池上發現了一新穎串聯式架構。串聯型電池為一種運用新穎元件結構之電池，如 Fig. 2-10 所示，藉由設計多層不同能隙之太陽能電池來達到吸收效率最佳化之結構設計。目前由理論計算可知，如果在結構中放入越多層數的電池，將可把電池效率逐步提升，甚至可達到 50% 的轉換效率。串聯式太陽能電池，藉由串聯起上下兩個具有不同光吸收特性之獨立電池收集範圍較大的太陽輻射光譜包含短波長與長波長，兩電池各別所使用的材料為高分子半導體材料與富勒烯衍生物 (fullerene derivatives) 所組成之大量異質接面。在此讓材料經過溶液，將每一層沈澱到多層次結構上，使得太陽能電池之製造更加便宜。cell 之分割與連結皆經由 TiO_x 此種材料，透明狀氧化鈦。這是多層次系統的關鍵，允許更高程度的效率。 TiO_x 能傳遞電子，也是第一個 cell 之收集 (collecting) 層。此外，它具有穩定之功能，讓第二個 cell 被製造以完成整個串聯式架構。

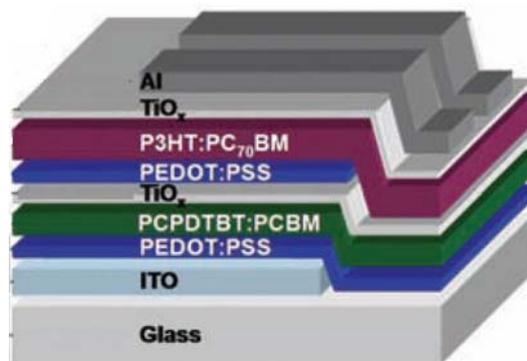
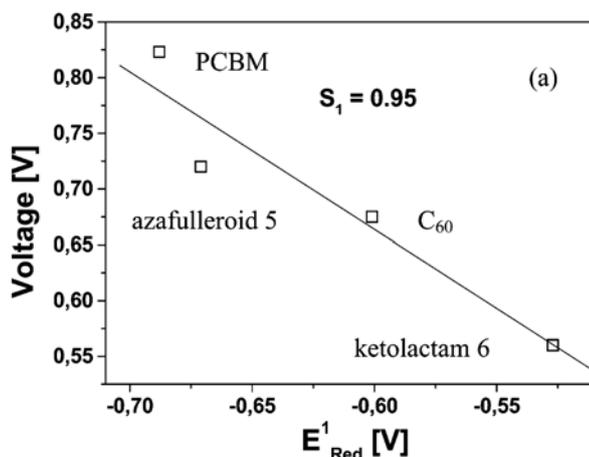


Fig. 2-10：串聯型太陽能電池^[25]

2-4 有機太陽能電池之 I-V 曲線與元件之重要參數

2-4.1 開路電壓(V_{oc})

在太陽能電池中，所能獲得的最大電壓，是由 P 與 N 兩種半導體的準費米能階差(quasi-Fermi level)所決定。目前被廣泛研究之高分子摻混可溶性 Fullerene 衍生物製作單層異質接面太陽能電池中，由於為混摻系統，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接面太陽能電池之開路電壓與溫度、光照強度有關，但最具決定作用的是異質接面的勢能差會受到 P 型的準費米能階係指推電子材料的 HOMO，而 N 型的準費米能階則是拉電子材料的 LUMO，兩者間之能階差值所影響。C. Brabec 等人很清楚的指出^[26]，開路電壓與 N 型材料的 LUMO 能階呈線性關係，見 Fig. 2-11(a)。Scharber 等人也報導了 26 種異質接面的太陽能電池，發現其 V_{oc} 與推電子材料的 HOMO 呈線性關係^[27]，見 Fig. 2-11(b)。



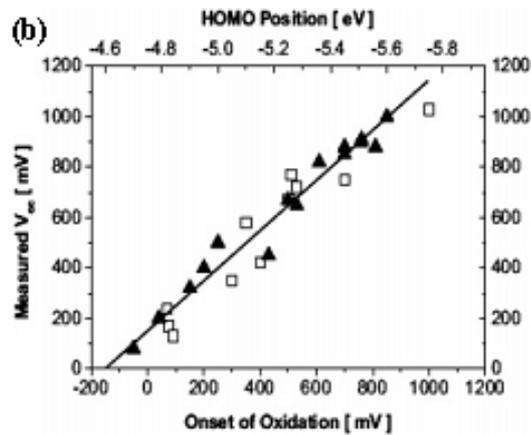


Fig. 2-11 : (a) 元件 V_{oc} 與 n 型 C_{60} 衍生物的還原電位之關係^[26]

(b) 不同 p 型高分子與元件 V_{oc} 之關係圖^[27]

2-4.2 短路電流(J_{sc})

在理想狀態下，短路電流係由光生成的電荷載子(photoinduced charge carrier)密度與載子移動速率(carrier mobility)所決定，可表示成下列公式：

$$I_{sc} = ne\mu E$$

n 是電荷載子的密度， e 是載子電荷量， μ 是載子移動速率， E 是內建電場大小。內建電場則是由 P-N 介面的能階差值所決定。至於載子的移動速率，它不僅是材料本身的性質，同時也是元件的變數。在有機太陽能電池中，載子的傳導速率會因為有機薄膜的奈米形貌(nanomorphology)而有所改變^{[44][45]}。而有機薄膜的奈米形貌通常決定於薄膜的製備方法，其變因大概有幾種，如溶劑的種類、溶劑揮發速率還有基板的溫度及蒸鍍的方法等。

2-4.3 填充因子(FF)

太陽能電池可視為一個二極體，當我們對電池施一外加偏壓並測量電流即可得到一條 $I-V$ 曲線圖，Fig. 2-12 為太陽能電池在不照光和照光兩種情形下的 $I-V$ 曲線圖。可發現當電池未照光時，其 $I-V$ 曲線與普通的二極體無異，但當電池照光後因自身產生電流，導致在未加偏壓時即測得一個數值為負的電流，短路電流(short-circuit current, J_{sc})，係為曲線與 y 軸的交點。隨著偏壓的增加，電流逐漸減少，直至電流歸零時稱此時的偏壓大小為電池的開路電壓(open circuit voltage, V_{oc})，係為曲線與 x 軸的交點。在第四象限的 $I-V$ 曲線中可找到一點，使此點可圍出一個曲線內面積最大的矩形，此點為元件最大功率輸出(maximum power point)。根據上述幾個參數，可計算出電池的填充因子(FF)，其公式如下：

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

V_{mpp} 與 I_{mpp} 係指最大功率之點的電壓跟電流。 FF 表明光電池能夠對外提供最大輸出功率的能力。從光電池伏安特性曲線可知， FF 就是邊長分別為 V_{oc} 、 I_{sc} 的矩形被邊長為 I_m 、 V_m 矩形所填充的份額。填充因子在光電池 $I-V$ 曲線的工作區間內直觀地表示出來。學者指出填充因子主要受到元件串聯電阻 (series resistance: R_S) 及並聯電阻 (shunt resistance: R_{SH}) 影響，如 Fig. 2-13 所示，通常並聯電阻用來定義太陽電池的漏電流大小，也就是

$R_{sh} \equiv V/I_{leak}$ ，並聯電阻越大，就表示漏電流越小。因此一個具有高 FF 值的元件必須具有低串聯電阻及趨近無窮大之並聯電阻，而並聯電阻，串聯電阻和光電流的關係可由等效電路，如下式表示：

$$I = I_s [e^{(V-IR_s)/V_T} - 1] + \frac{V - IR_s}{R_{sh}} - I_L$$

I_s 是飽和電流 (saturation current)， I_L 為漏電流 (leakage current)， $V_T \equiv k_B T/q_0$ ，其中 k_B 代表 Boltzmann 常數， q_0 是單位電量， T 是溫度。在室溫下， $V_T \approx 0.026V$ ， V 為 applied voltage, R_s 為 series resistance, R_{SH} 為 shunt resistance。因此，為了獲得高的短路電流 ($V=0$ 時)，在沒有串聯電阻，且分流電阻無窮大 (沒有漏電流) 時，可以獲得最大的短路電流。意即任何串聯電阻的增加或分流電阻的減少，都會減少短路電流。綜合以上二式，可得知要提高太陽電池的效率，必須同時增加其開路電壓、短路電流 (亦即光電流)，和填充係數 (亦即減少串聯電阻與漏電流)。

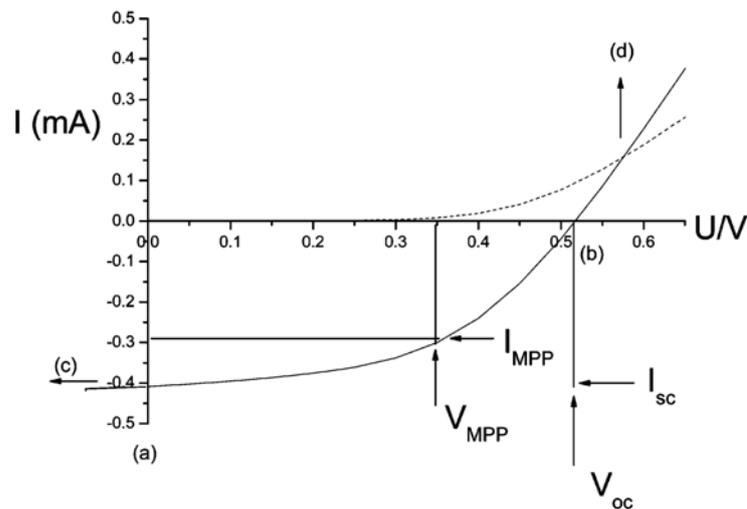


Fig. 2-12：太陽能電池 $I-V$ 曲線圖。虛線為未照光的情況。實線為照光的情況

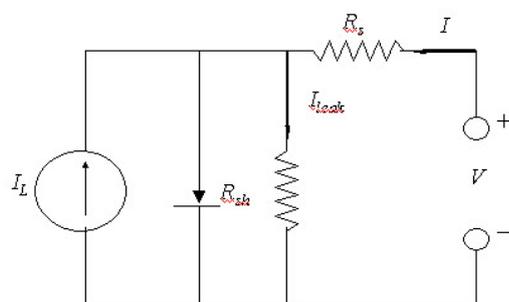


Fig. 2-13：太陽能電池在有串聯電阻與並聯電阻情況之等效電路圖

2-4.4 光電轉換效率(η)

綜合上述之各項有機太陽電池之重要參數，我們可以得到最重要的一項指標，元件之光電轉換效率，如下式表示：

$$\eta_e = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{V_{mpp} \times I_{mpp}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times FF}{P_{in}}$$

P_{in} 為入射光功率， V_{mpp} 與 I_{mpp} 係指最大功率之點的電壓與電流。轉換效率的高低，關係到有機太陽能電池是否能夠大量生產及降低發電成本。從 Fig. 2-12 有機太陽能電池之 $I-V$ 曲線圖中也可由此得知元件會提供輸出功率給外部電路。綜合以上，要有效提高太陽電池的效率，必須同時增加其開路電壓、短路電流，和填充係數(亦即減少串聯電阻與漏電流)。

2-5 表面型態(morphology)對元件特性影響^[28]

近年來研究學者在有機共軛高分子太陽電池研究上，主要採用 Polymer/fullerene 總體異質接面(Bulk heterojunction)的概念，而此種元件所呈現之光電特性和其固態微結構下之表面型態有非常大的關係。一般認為在 polymer/fullerene 混摻系統中需要有一個較佳化的相分離表面型態主要是與有機半導體材料中有限的激子擴散長度有很大的關連。前面提到激子分離之擴散長度約為 10~20 nm，因此在這一區間內必須要有一個較佳的面型態，在有機薄膜層中形成一個連續的電荷網絡以利於電荷傳輸。

Polymer/fullerene 混摻系統之表面型態會受到幾個在製程中處理方式與薄膜形成過程參數的影響，學者指出以下幾個製程參數對於表面型態具有極大的影響力：

- (a) 溶劑之選擇
- (b) polymer/fullerene 之組成比例
- (c) 以退火處理法控制表面相分離與結晶化過程
- (d) 在溶液中加入以添加劑(processing additive)

2-5.1 溶劑之選擇

在第一篇由 Heeger 團隊研究使用異質接面結構製造高分子太陽電池的文獻中就已經提到^[29]，由於 C₆₀ 對於有機溶劑有限的溶解度，使其在薄膜生成過程中產生了 crystallize 的現象因而無法產生一交錯式網路的型態

(Interpenetrating Network)。因此之後通常在 C_{60} 加上側鏈以增加在有機溶劑中的溶解度，預防成膜時造成相分離(Phase Separation)，導致 p-n 接面接觸面積減少與電荷傳輸不良，化合物 PCBM 在一般常見的有機溶劑中都有不錯的溶解度，以 PCBM 製作元件，可避免嚴重的相分離。Shaheen 團隊隨後發現在 MDMO-PPV : PCBM (1:4 blend ratio)系統下分別使用 Toluene 與 Chlorobenzene 作為溶劑在元件光電特性會有很大的提升，其光電轉換效率由 0.9%提升為 2.5%^[30]。在 2004 年 Sariciftci 等人加以證明溶劑效應對表面型態之影響^[31]，Fig. 2-14(a)及(b)分別為使用 Chlorobenzene 與 Toluene 為溶劑以旋轉塗佈方式製作的異質接面薄膜之原子力顯微鏡圖(Atomic Force Microscopy Image)，由圖可知，以 Chlorobenzene 為溶劑可製作出較平整的薄膜，而無嚴重的相分離，因此元件可得到較高的光電流。

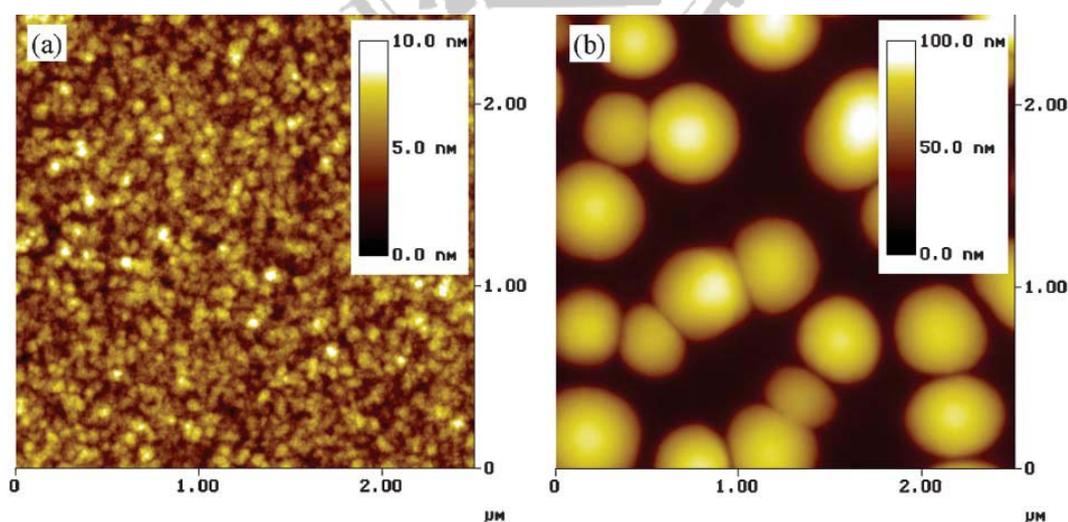


Fig. 2-14：由(a) Chlorobenzene (b)Toluene 溶劑製備異質接面之薄膜 AFM 圖^[31]

2-5.2 混摻比例之選擇

許多 PPV/PCBM 系統的研究中指出，在 PCBM 含量到達 80% 時 (*i.e.* ratio 1:4)，其光電轉換效率為最佳值。而學者也針對為何使用一個對於太陽光吸收無法提供有效貢獻的材料，卻可有助於提升電荷傳輸效率進行探討。van Duren 團隊利用 AFM, TEM, PL, TOF-SIMS 找出混摻比例與表面型態的關聯性，並且指出在含量高於 67% 時才會開始有相分離的情況，提供電子一個理想的傳輸路徑，並增進光電效率^[32]。但是在不同混摻系統下，混摻之最佳比例就必須要再重新確定，如 regio-regular-P3HT/PCBM 異質接面系統其混摻最佳比例只需少量的 PCBM 才可達到元件之光電轉換效率最大值^{[33][34][35]}，這是由於當 PCBM 過量時會和 P3HT 產生嚴重的相分離，使薄膜之表面型態被破壞而非常不均勻，影響載子傳輸造成短路電流大幅降低，因而降低整體元件效率。

2-5.3 以退火處理法控制表面型態與結晶化過程

2003 年 Sariciftci 團隊以具有高電洞載子移動率之 P3HT 摻混具高電子載子移動率之 PCBM 製作高分子太陽能電池，使用 LiF/Al 當作陰極，若在蒸鍍完金屬陰極後，將元件加熱至稍高於高分子之玻璃轉移溫度並同時施加偏壓，能夠將光電轉換效率大幅提升至 3.5%^[36]。隨後研究學者對於 P3HT/PCBM 之異質接面結構元件於退火 (annealing) 過程前後，光電轉換效率提升的原因進行研究，得到諸多結論，包括加熱使得 P3HT 分子鏈間

的作用力增強、及 PCBM 可能影響 P3HT 分子鏈的堆疊排列、熱蒸鍍上陰極金屬後再加熱則由於 polymer/metal 間熱膨脹係數的不同造成金屬對 polymer 產生拉張力，使 polymer 有方向性的排列、元件於退火過程中開路電壓提升等。2005 年由 Y. Yang 領導的團隊同樣使用將元件進行熱退火處理的方式，針對元件於不同熱退火溫度及高分子膜厚下之特性做詳細探討，找出最佳熱退火溫度及高分子膜厚，發現於退火過程中元件串聯電阻大幅下降，推論短路電流及填充因子大幅提升是由於熱退火過程會增進載子移動率，而讓 P3HT/PCBM 元件光電轉換效率提升至 4%^[37]。隨後 Y. Yang 團隊更提出另一有別於傳統的溶液退火法(solvent annealing)，將旋轉塗佈完成的高分子膜置溶劑的飽和蒸氣中，藉此控制薄膜中溶劑的揮發速率，並探討不同溶劑揮發速率下之元件特性，發現元件的串聯電阻隨高分子膜的慢乾時間延長而大幅降低至 $1.6 \Omega\text{cm}^2$ ，且短路電流、填充因子、外部量子效率，以及光電轉換效率均隨高分子膜慢乾時間之延長而大幅增加^[38]。

2-5.4 加入添加劑對表面型態影響(processing additive)

Bazan 團隊於 2006 年發現在 P3HT/PCBM 混摻系統中於旋轉塗佈前在溶液中加入一種硫醇分子(alkyl thiol)，可以讓元件主動層之光導電性強度(photoresponsivity)提升一個級次，並可使元件之電洞載子移動率顯著增加^[39]。隨後 Bazan 與 Heeger 團隊合作，針對不同烷基鏈長度之硫醇分子對於主動層表面型態與元件光電轉換效率之影響進行研究，並將此方法運用在

PCPDTBT/PC₇₁BM 混摻系統中，發現添加 1-8-octanedithiol 之元件效率由 2.8% 大幅提升為 5.5%^{[40][41]}。他們並探討不同種類(i.e. SH, Cl, Br, I, CN, CO₂CH₃)之添加劑對表面型態之影響與元件效率之影響^[42]。Fig. 2-15(A)為使用不同添加劑之 AFM 與 TEM 圖，從圖(A)中之(d)圖可以看出其表面型態相較於其他種類添加劑具有較佳的 domain size，因此也提供一個良好的連續電子傳輸網絡，其元件之電流密度高達 15.73 mA/cm²，其 FF 值與光電轉換效率也是當中最優的。作者同時將 PCBM 從主動層薄膜中移除，僅留下高分子網絡(polymer network)，探討添加劑對於高分子網絡之影響。Fig. 2-15(B)為添加與未添加 1,8-octanedithiol 之主動層薄膜 AFM 與 TEM 圖。在移除 PCBM 後，圖(B)之(a)-(d)可以看出在添加劑加入後，其在整體表面型態具有較大的 Polymer 連結區域以及較大的孔洞範圍，(e)-(f)之 TEM 圖也呈現同樣趨勢。因此作者認為在加入適當添加劑後，在表面型態上較具有較廣的電子傳遞連結網絡，同時提升了電洞傳輸率，因而增進了整體元件特性乃至光電轉換效率。

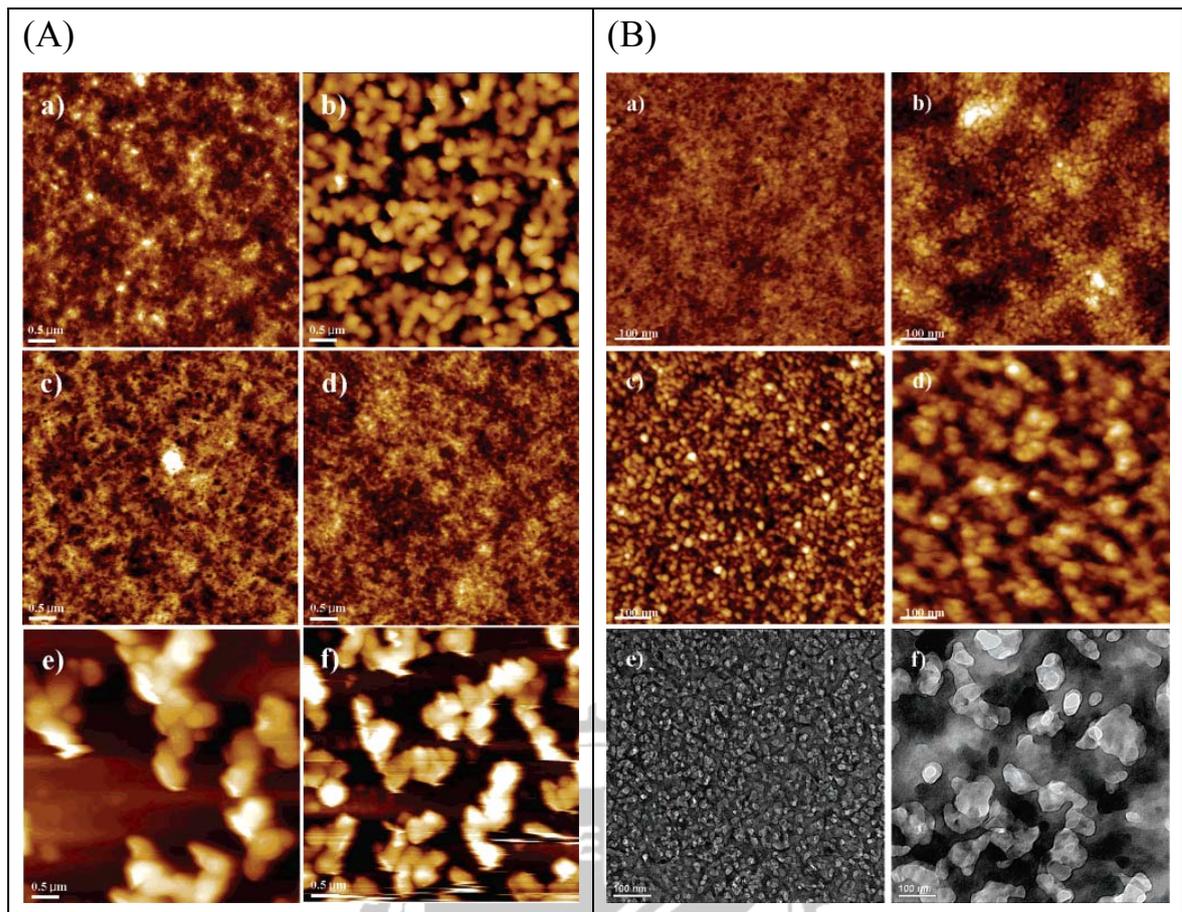


Fig. 2-15 : (A)使用不同添加劑之主動層薄膜 AFM 圖 :

(a) 1,8-octanedithiol, (b) 1,8-dichlorooctane, (c) 1,8-dibromooctane,
(d) 1,8-diiodooctane, (e) 1,8-dicyanooctane, and (f) 1,8-octanediacetate.

(B)添加與未添加 1,8-octanedithiol 之主動層薄膜 AFM 與 TEM 圖。

AFM 圖 : (a)未添加(b)添加 1,8-octanedithiol ; 去除 PCBM 僅有 Polymer
傳遞網絡之 AFM 圖 (c)未添加(d)添加 1,8-octanedithiol ; 去除 PCBM 僅
有 Polymer 傳遞網絡之 TEM 圖 (e)未添加(f)添加 1,8-octanedithiol. ^[42]

Y. Yang 團隊在 2008 年利用 P3HT:PCBM 系統對添加劑改變表面型態之
機制提出一個理論模型^[43]。如 Fig. 2-16 所示, (a)-(c)說明 P3HT 分子鏈在旋

轉塗佈過程中，由於 DCB 溶劑的揮發，會使 PCBM cluster 進入 P3HT 分子鏈中破壞 P3HT 之規則性排列。相反地，在(d)-(f)中，由於 DCB 在室溫下之蒸氣壓為 1,8-octanedithiol (OT)之 200 倍，因此在旋轉塗佈過程中 DCB 揮發速率遠大於 OT，並由於 PCBM 與 OT 之互溶性較低所以在此過程中會產生 PCBM cluster 並聚集在主動層之底部，提供 P3HT 空間可以進行自組裝排列(self-organize)的步驟，此表面型態即可提供電子電洞有一個較佳的垂直傳輸路徑，進而大幅提升整體元件特性。在加入 1,8-octanedithiol 於 P3HT/PCBM 系統中，將電流密度提升為 8.14 mA/cm^2 ，FF 值由 31%增為 63%，使最終光電轉換效率提升為未加入添加劑的十倍。

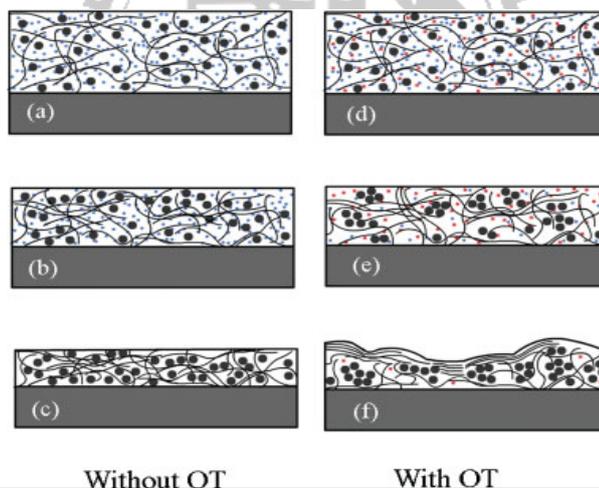


Fig. 2-16：在混摻系統內未加入與加入添加劑於旋轉塗佈過程中之理論模型。Black wire: P3HT polymer chain; Big black dots: PCBM; blue dots: DCB molecules; red dots: 1,8-octanedithiol molecules. (a)-(c) 未加入添加劑於溶液中之旋轉塗佈 3 階段過程(d)-(f)未加入添加劑於溶液中之旋轉塗佈 3 階段過程^[43]

於 Polymer/PCBM 混摻異質界面系統中加入添加劑是近年來研究學者努力的方向之一，近期許多有機共軛高分子太陽電池文獻皆採用此處理方法達成高光電轉換效率^{[44]-[50][54]}。因此對於新開發之高分子系統，除了以退火處理之製程方法外，在溶液混摻系統中加入添加劑將是未來重要之一種控制表面型態進而提升光電效率之方法。



第三章 實驗步驟與方法

3-1. 實驗藥品

名稱	來源
poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothia diazole)]	本實驗室合成
PBDTPP	本實驗室合成
PC ₆₁ BM ; [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester	Nano-C
PC ₇₁ BM ; [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester	Nano-C
ITO(Indium Tin Oxide) glass substrate	Merck, 5Ω
Hydrochloric acid solution	ALDRICH
Chlorobenzene , anhydrous	ALDRICH
Dichlorobenzene , anhydrous	ALDRICH
1,8-Diiodohexane , anhydrous	ALDRICH
1,8-Dithiohexane , anhydrous	ALDRICH
PEDOT:PSS , BATRON 4071	Bayer AG

3-2. 高分子物理性質分析之實驗儀器

本論文中所使用之 P 型共軛高分子皆為本實驗室合成，其物理性質分析使用儀器如下：

3-2.1 凝膠滲透層析儀(Gel Permeation Chromatography, GPC)

使用 Water 410 Differential Refractometer 及 Water 600 Controller (Waters Styragel Column)，以 polystyrene (PS)標準品製作分子量校正曲線。樣品溶液之配製為每 2.0 mg 溶於 1.0 mL Tetrahydrofuran (THF)中並加入一滴的 Toluene。測試時以 THF 為沖提液，流速 1 ml/min 並保持於 40°C 的平衡槽中。

3-2.2 紫外-可見光吸收光譜儀(UV-Vis Absorption spectrometry)

製造商：HP，型號：Agilent-8453，用以瞭解樣品對紫外光及可見光的吸收範圍與強度。在稀薄溶液下，測量物質的光吸收度，代入 Beer's Law 可推算光吸收係數。

3-2.3 循環伏特安培計(Cyclic Voltammetry, CV)

使用 Autolab 的 AVD 164 型電位儀來紀錄氧化-環原電位。配製 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆)的 Acetonitrile 為電解液 3mL，通入氮氣 1 分鐘，將待測的樣品配製為 10mg/mL(溶於 THF 中)的溶液，塗佈於工作電極上，Ag/Ag⁺為參考電極，並以 ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc⁺)為內參考電極，以碳電極為工作電極，白金絲為導電電極，掃瞄速

率為 100m V/S，範圍-200~2000 mV 與-200~-2000 mV。

3-2.4 微差掃描式卡計(Differential Scanning Calorimeter，DSC)

使用 Perkins Elmer Pyris DSC1 及水浴系統。溫度以 indium 及 tin 做校正，實驗秤取樣品 2—5 mg，加熱速率為 10°C/min，用以量測樣品之玻璃轉換溫度(Tg)。

3-2.5 熱重分析儀(Thermal Gravimetric Analyzer，TGA)

使用 Du Pont TGA-2950 熱重分析儀。實驗時秤取樣品 2—10 mg，加熱速率為 10°C/min，並在氮氣流量 100ml/min 下測其熱穩定性。

3-3 元件製作之流程

3-3.1 ITO 玻璃製備

將 ITO 玻璃切成 $1.5 \times 1.5 \text{cm}^2$ 大小，以耐酸鹼膠帶在 ITO 上 pattern 一條 0.5cm 寬的面積後，放入蝕刻液鹽酸 (HCl) 中，浸泡 10 分鐘將未被覆蓋的 ITO 玻璃去除，隨後將蝕刻完的 ITO 浸泡於清潔劑中，以超音波震盪 30 分鐘，接著放入去離子水中震盪 30 分鐘，重複兩次；隨後放入丙酮溶液震盪 10 分鐘，最後置入異丙醇溶液中震盪 10 分鐘。完成以上清洗步驟後以氮氣槍吹乾，並放入烘箱中以 60°C 烘乾。

ITO 於製作元件前皆需使用 UV-Ozone 再做一次表面清潔處理的動作。由於前述之表面清潔方法主要目的為去除表面的油脂與吸附之離子，但表

面存在一些肉眼無法看見的有機分子，會造成表面的缺陷而影響載子的傳輸，因此需要以其他表面處理法除去，而 UV-Ozone 主要是使用高功率的紫外光燈與 O₂ 反應產生臭氧，使之與大部分的有機物反應而游離化，同時使玻璃表面張力變大，降低表面的接觸角度(Contact angle)，是一種必要的表面清潔處理方法。

3-3.2 旋轉塗佈機(Spin Coater)

旋轉塗佈法是將有機溶液塗於 ITO 基板上後，以高轉速將有機材均勻塗佈開來形成薄膜，而薄膜的厚度與其他性質除了取決於高分子的本身性質，如黏度、溶劑揮發速率、溶質濃度及表面張力等，製作參數也是影響最終厚度的關鍵，如轉速及旋轉時間等。

本實驗中使用旋轉塗佈法來將 PEDOT:PSS (AI4071) 均勻塗佈在 ITO 基板上，PEDOT:PSS 是電洞傳輸層，平常以低溫儲藏，使用前必須退冰，並以 0.45 μm 之 filter 過濾，而後利用旋轉塗佈的成膜條件為轉速 5000 rpm 旋轉時間為 60 秒，旋轉塗佈完成之 PEDOT:PSS 置於 Hot plate 上以 120°C 烘烤 30 分鐘，以去除水氣，成膜厚度約為 25~30 nm。而本實驗中製備有機主動層將 Polymer: PCBM 與 PC₇₁BM 以不同重量比例，不同旋轉塗佈轉速來得到最佳化的元件製作條件，主動層之製作皆在低水氧環境下的手套箱內進行。為了研究主動層之表面型態對元件效率的影響，我們也針對不同退火溫度與時間以及在 Polymer blend 中加入 additive 來改變表面型態這兩

方面進行探討。

3-3.3 熱真空蒸鍍機 (Thermal evaporator)

使用熱蒸鍍法蒸鍍電極需要在高真空下執行，由於在加熱蒸鍍電極時金屬粒子至基板距離為一直線，而空氣中有許多氣體分子，這些氣體分子在真空度越高的環境下，分子與分子間的距離(mean free path)會越大，可以有效減少金屬粒子與氣體分子的碰撞造成散射現象，蒸鍍出均勻、高品質的金屬薄膜電極，使主動層與金屬電極之間的缺陷(defect)減至最少，這也是使用熱真空蒸鍍電極的最大優點。

本實驗中主動層製作完成後，將基板置於光罩上 (mask) 後放入熱真空蒸鍍機，經過機械幫浦(mechanical pump)與擴散幫浦(diffusion pump)將真空腔體系統內真空值抽至 8×10^{-6} torr，隨後施予外加電流於鎢舟上，藉由鎢舟因電阻效應產生的熱，將鎢舟與線圈上的鋁錠及鈣加熱至高於熔點，使蒸鍍源由固態轉變為蒸發態原子，待其加熱空噴至鍍率穩定後，開啟蒸鍍機之檔板(shelter)開始蒸鍍鈣、鋁電極，蒸鍍時以石英震盪片偵測其沉積厚度，鈣電極約鍍至 500 Å，鋁電極約鍍至 1000 Å，蒸鍍完畢後降溫 20 分鐘至室溫，開啟氮氣閥將腔體破真空，隨即將元件送入低水氧之手套箱進行電性量測，以免大氣環境下造成電極氧化，影響元件效率。

3-4 元件量測與分析系統

3-4.1 太陽光模擬光源校正

將元件固定於手套箱內之 I - V 曲線量測盒，使用 xenon lamp-based solar simulator (Thermal Oriel 150W) 光源，並搭配 AM 1.5G 之濾光片模擬出符合 AM 1.5G 之太陽光譜，同時調整光源發射出之功率，使量測盒內基座上之 Photo Diode 偵測到功率為 100 mW/cm^2 ，完成光源校正。

3-4.2 I - V 曲線量測

使用 Keithley 4200 semiconductor parameter analyzer 進行元件之 I - V 曲線量測，施加偏壓為 $-0.5\text{V}\sim 1\text{V}$ ，施加偏壓後所量得之電流值除以有效接觸面積以得到電流密度，元件之有效面積定義為 ITO 基板與金屬陰極交叉覆蓋之面積。我們可以從 I - V 曲線圖中得到元件之開路電壓 (V_{oc})，短路電流密度 (J_{sc})，填充因子 (Filling Factor)，以及光電轉換效率 (PCE)。

3-4.3 EQE 量測

外部量子效率 (External Quantum Efficiency, EQE)，定義為太陽能電池的電荷載流子數目與外部入射到太陽能電池表面的一定能量的光子數目之比。換言之，就是反映出太陽能電池元件中主動層對於光的利用率之高低。

一般 EQE 之換算公式為：

$$EQE(\%) = 1240 \times \frac{J_{sc}}{P_{in} \times \lambda}$$

P_{in} ：光入射功率 (mW/cm^2)

λ ：Wavelength (nm)

量測 EQE 時，因為每個波長下會有一個相對應的光強度值，因此也會得到一個對應的電流密度值，而將每個波長的電流密度值積分加總後，就是 $I-V$ 曲線圖中所獲得的電流密度值，一般來說，由 EQE 回推計算出的電流密度值與 $I-V$ 曲線量測所得的值可存在約 10% 的誤差範圍。

3-4.4 探針式膜厚度量測儀(Stylus Profiler)

本實驗中使用 Veeco Dektak 150 來量測有機層薄膜之膜厚，量測模式採用探針式(Stylus Profiler)，此種方式是以探針與試片表面接觸，以固定的移動速率掃瞄試片表面，來獲得試片表面高度的變化。使用探針式量測精確度高、原理簡單，量測資訊直觀，但為接觸式量測，會破壞 sample，量測速度較慢。

3-4.5 原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope)

本研究使用 Digital instrument NS 3a controller with D3100 stage，AFM 用以

觀察高分子成膜後之表面形態(morphology)及粗糙度量測分析。AFM 用以觀察高分子成模之表面型態(morphology)。AFM 是以特製之微小探針偵測探針與樣品表面之間之原子作用力，然後使用一個具有三軸位移之壓電陶瓷掃瞄器(Piezoelectric ceramic scanner)，使探針在樣品表面做左右前後掃描(或樣品做掃描)，並利用此掃瞄器之垂直軸微調能力及回饋電路，讓探針與樣品之交互作用在掃描過程中維持固定，使得兩者間之距離亦保持不變，此距離一般於數埃(\AA ， 10^{-10}m)至數百埃之間，僅需記錄掃描面上每點之垂直微調距離，便能獲得樣品表面之等交互作用圖像，以此資料便可用以得知樣品表面特性。AFM 之操作模式可大約分為三種：接觸式(contact mode)、非接觸式(non-contact mode)及輕敲式(tapping mode)。在接觸式測量中，探針與樣品間之作用力很小，約為 10^{-6} 至 10^{-10} 牛頓(N)，但由於接觸面積極小，因此過大之作用力會損毀樣品。為解決接觸式 AFM 可能損壞樣品之缺點，故非接觸式之 AFM 爾後被成功發展，其乃利用原子間之長距離吸引力-凡得瓦力(vander waals force)運作，由於探針與樣品並無接觸，因此樣品表面並不會被破壞，但凡得瓦力對距離之變化非常小，故必須使用調變技術以增強訊號對雜訊比。而 tapping mode AFM 則是將非接觸式加以改良，其原理為將探針與樣品距離加近，然後增大振幅，使探針在振盪至波谷時接觸樣品，由於樣品表面高度起伏使得振幅改變，再利用類似非接觸式之回饋控制方式，即能取得高度影像。本實驗樣品均以 tapping mode

操作模式測量，並以 1.0 Hz 之掃描速率，掃描直徑尺寸為 5 μm ，觀察其表面形態。



第四章 實驗結果討論

Part A.

低能隙高分子 PCTDBI 之元件最佳化研究

A1. 研究動機

由第二章所述，有機太陽能電池若要進一步提升轉換效率，其一是應用在電池中主動層的共軛高分子其對光的吸收範圍必須要更進一步增加，其二是在元件製作上改變不同的元件製程手法，如溶劑的選擇、改變退火溫度 (thermal annealing)、溶劑退火法 (solvent annealing)、加入添加劑 (additive) 改變主動層表面型態等，以 P3HT 為例，使用 regioregular-P3HT/[6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (rr-P3HT/PC₆₁BM) 混摻並且以溶劑退火法所製成的異質接面太陽能電池(BHJ)，其光電轉換效率約為 5%^[38]，但事實上 rr-P3HT 在太陽光譜的吸收是低於 650 nm 的，意即在太陽光譜中強度最強的 700 nm 位置並沒有被吸收轉換成光電流，因此在本實驗中我們利用本實驗室合成之低能隙高分子材料，PCTDBI，此材料設計的概念為使用 Carbazole 當作電子施體來獲得一個較低的 HOMO 值，再與一個較強拉電子受體 Benzothiadiazole 的衍生物來縮短分子能隙與降低 LUMO 值，希望藉由降低分子能隙提升對光的吸收度，以及增長共軛度來增加分子間載子傳遞速率，來提升電池的光電轉換效率，同時，輔以不同的元件製程來將此系統太陽能電池之元件效率最佳化，並對其主動層之

morphology 與元件效率影響作一探討。

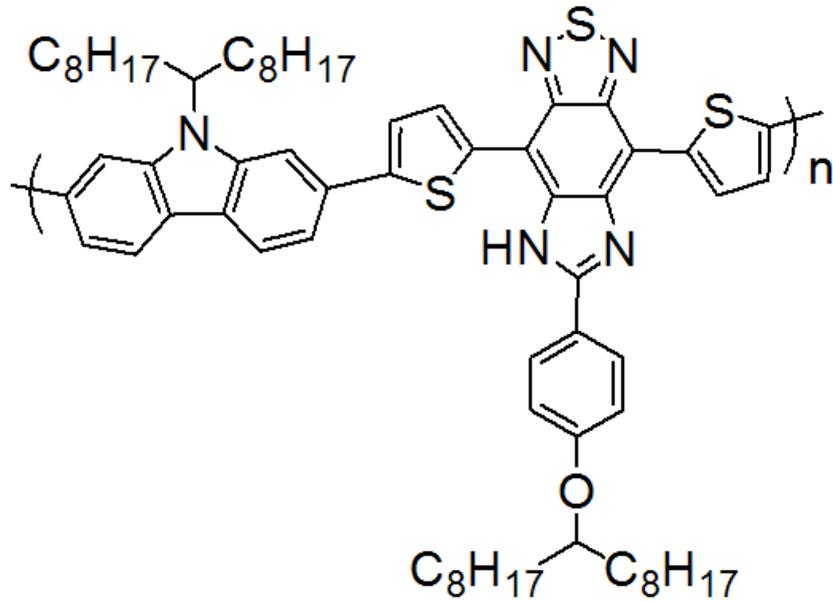


Fig. A-1 : PCTDBI 之分子結構

A2. 實驗

在此實驗研究中，我們將對於新合成之低能隙高分子材料 PCTDBI 對其高分子物理特性作一分析，並以 PCTDBI 與 PCBM 作不同混摻比例與主動層膜厚來探討元件製作參數對於元件效率之影響。有機主動層的製備是將 PCTDBI 與 PCBM(1.5 wt %)以 1:1 到 1:4 的重量百分比濃度溶於 1,2-ortho-dichlorobenzene (ODCB) 溶液中。隨後將主動層以不同轉速均勻塗佈在具有 PEDOT:PSS 的 ITO 玻璃上，最後我們將金屬鈣電極與鋁電極以熱蒸鍍的方式均勻鍍至有機主動層上，其元件結構示意圖如 Fig. A-2，我們同時也將探討置換不同的電子受體如 PC₇₁BM，對於元件效率上影響以及元件主動層吸收太陽光譜之變化。

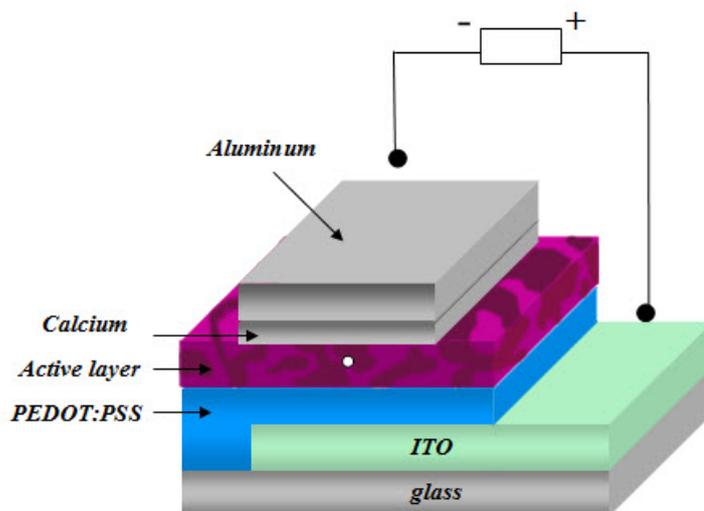


Fig. A-2：元件結構示意圖

A3. 結果與討論—高分子物理性質分析

A3-1. GPC 量測

本實驗所使用之 PCTDBI，數目平均分子量為 25600 Da，重量平均分子量為 32560 Da，而 PDI 為 1.27。

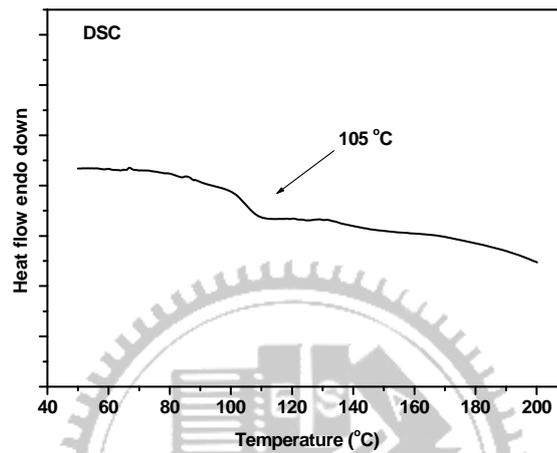
Table A-1：PCTDBI 分子量

	$M_n(10^4)$	$M_w(10^4)$	<i>PDI</i>
<i>PCTDBI</i>	2.56	3.25	1.27
<p>Mw：重量平均分子量</p> <p>Mn：數目平均分子量</p> <p>Mw/Mn (polydispersity)：用以表示分子量分佈寬度</p>			

A3-2. DSC 和 TGA 量測

PCTDBI 的玻璃轉移溫度大約在 105°C ，而熱裂解溫度在大約 396°C 時，重量損失達到 5%，大約至 400°C 後才開始大幅裂解。

(a)



(b)

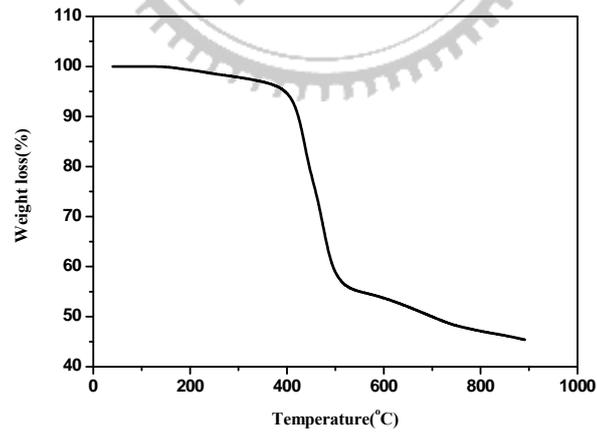


Fig. A-3 : PCTDBI 熱性質分析。(a) DSC (b) TGA。

Table A-2 : PCTDBI 玻璃轉移溫度與熱裂解溫度

	T_g (°C)	T_d (°C)
PCTDBI	105	396
T_g : 玻璃轉移溫度		
T_d : 樣品重量損失百分率溫度		

A3-3. 光學性質

PCTDBI 在溶液態與薄膜態的 UV-Vis 吸收光譜如 Fig. A-4 所示。在溶液態時 PCTDBI 的吸收從紫外光區到可見光區共有兩個主要的吸收帶，在 320—480 nm 和 490—720 nm 之間，位於較短吸收波長的吸收帶主要是來自於電子施體 Carbazole 的吸收貢獻，而較長吸收帶則是來自於 carbazole 與 TDBI 片段的分子內載子轉移吸收所貢獻的，而在較長波長區的最大吸收峰位置約為 596 nm，這主要是來自於 TDBI 片段中 imidazole 增加了整個共軛系統的共平面性進而提升了整個高分子的有效共軛性。而在薄膜態的 UV-Vis 吸收表現上比溶液態更紅位移，這是由於固態的聚集使得薄膜態有較好的 intermolecular interaction 存在。而 PCTDBI 的能隙由 UV 吸收光譜的尾端（705 nm）來計算約為 1.75 eV，與太陽光子被吸收的最大值 1.77 eV 非常接近，顯示 PCTDBI 是一個有潛力可以作為有機太陽能電池的材料。

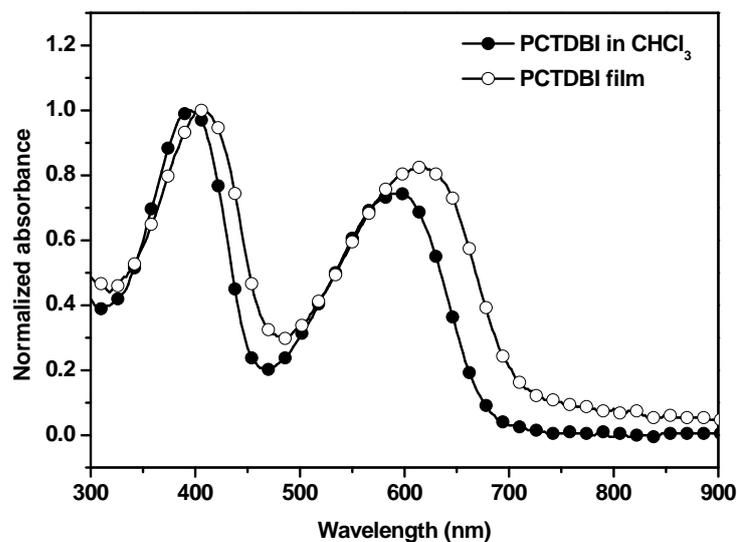


Fig. A-4 : PCTDBI 在溶液態與薄膜態之 UV-Vis 吸收光譜。

Table A-3 : PCTDBI 吸光性質

	λ_{\max} (nm) sol	λ_{\max} (nm) film	E_g^{opt} (eV)
PCTDBI	394, 596	408, 620	1.75

A3-4. 電化學性質—氧化還原電位量測

Fig. A-5 為 PCTDBI 之 CV 量測圖，其 HOMO 能階為 -5.13 eV，LUMO 則為 -2.97 eV，分子能隙為 2.16 eV。

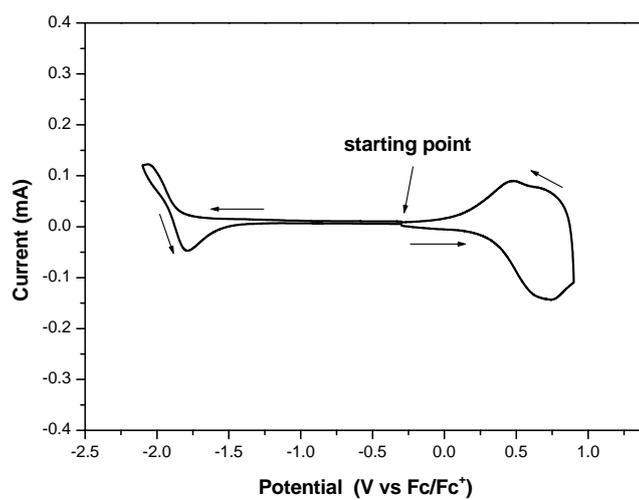


Fig. A-5 : PCTDBI 之 CV 量測圖

Table A-4 : PCTDBI 氧化還原電位

	E_g^{opt}	$E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$	$E_{\text{onset}}^{\text{red}}$	HOMO	LUMO	E_g^{ec}
	(eV)	(V)	(V)	(eV)	(eV)	(eV)
PCTDBI	1.75	0.33	-1.83	-5.13	-2.97	2.16

A4. 元件效率量測

A4.1 PCTDBI 混摻 PCBM 之元件特性

一開始我們將 PCTDBI (10mg)與 PCBM (10mg)以 1:1(wt/wt)比例混摻，配置於 1,2-ortho-dichlorobenzene (ODCB) 溶液中，以調控旋轉塗佈的轉速從 600 rpm 到 3000 rpm 來找出主動層之元件膜厚對於元件效率之影響，其 $I-V$ 曲線圖與厚度的關係 Fig. A-6 所示，從圖中可以看出元件的 V_{oc} 不會受到主動層膜厚改變的影響，大約為 0.7V 左右，但是電流密度和元件效率會隨著主動層膜厚的改變而有較大的變化，當主動層膜厚只有 70 nm 時， J_{sc} 為 3.79 mA/cm^2 ；膜厚增加為 108 nm 時， J_{sc} 也增加到 4.57 mA/cm^2 ；而隨著膜厚上升到 225 nm 時， J_{sc} 則降到只有 2.09 mA/cm^2 ；電流密度的增加主要原因來自於較厚的主動層對光具有較高的吸收度。但是隨著膜厚超過 108 nm 之後 J_{sc} 便呈現下降的趨勢，這主要是因為繼續增加主動層的厚度會造成元件內部之串聯電阻(series resistance)上升並且使電荷傳輸之效果較差，導致電子電洞對產生嚴重的再結合現象^[51]。在主動層膜厚為 108 nm 時，元件之光電轉換效率為 0.88%。

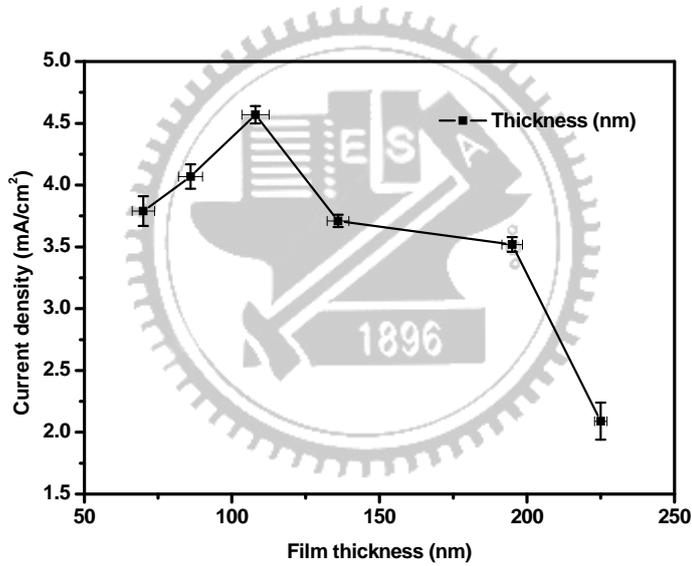
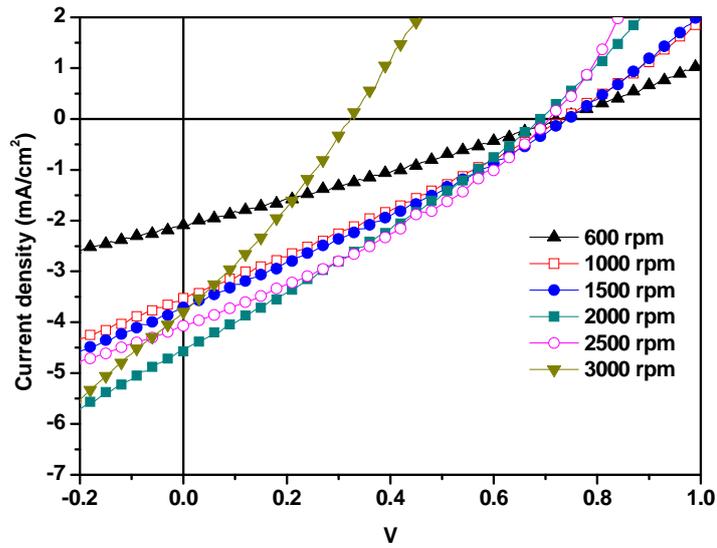


Fig. A-6 : PCTDBI:PCBM= 1:1 不同厚度下主動層之 I - V 特性圖

Table A-5 : PCTDBI:PCBM=1:1 不同厚度下主動層之元件特性量測

Spin Rate	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)	Thickness (nm)
600 rpm	2.09	0.73	0.28	0.43	225 nm
1000 rpm	3.52	0.74	0.27	0.71	195 nm
1500 rpm	3.71	0.72	0.28	0.77	136 nm

2000 rpm	4.57	0.69	0.28	0.88	108 nm
2500 rpm	4.07	0.71	0.31	0.90	86 nm
3000 rpm	3.79	0.33	0.29	0.35	70 nm

一般來說，PCBM 與 Polymer 之組成比例對整體元件特性會產生不同的影響，對於不同系統之 Polymer 其混摻組成比例也會有很大差異，以 P3HT : PCBM 系統為例^[52]，在 PCBM 含量低於 47% 以下，會導致電子垂直傳輸路徑不足，因而造成電流密度降低；相反的 PCBM 含量超過 60% 反而會使 PCBM 形成 cluster，產生嚴重的團聚(aggregation)現象，使 PCBM 與 P3HT 混合介面中產生相分離(phase separation)，因此對於 P3HT : PCBM 系統來說在 1:1 混摻比例時由於具有較佳化的表面型態因此其元件效率表現上也是最好的。但對於 MEH-PPV : PCBM 或 MDMO-PPV : PCBM 等 PPV 系統來說，其在高 PCBM 含量(80%)時反而有較佳的元件效率表現^[32]，主要是因為增加了 PCBM 的比例，使電子更容易由原本的 electronic donor 的 HOMO 躍遷到 electronic acceptor 的 LUMO，增加在介面與介面之間的電子傳輸能力，使元件之電洞傳輸移動率(hole mobility)大幅提升；有鑑於不同系統下其主動層之混摻比例對於元件特性以及表面型態的影響，因此我們將以 Polymer : PCBM 由 1 : 1 到 1 : 4 做一元件特性探討，Fig. A-7 為 PCBM 與 PCTDBI 不同組成比例下之 $I-V$ 特性圖與相對應 J_{sc} ， V_{oc} ，FF 和 PCE 數值。

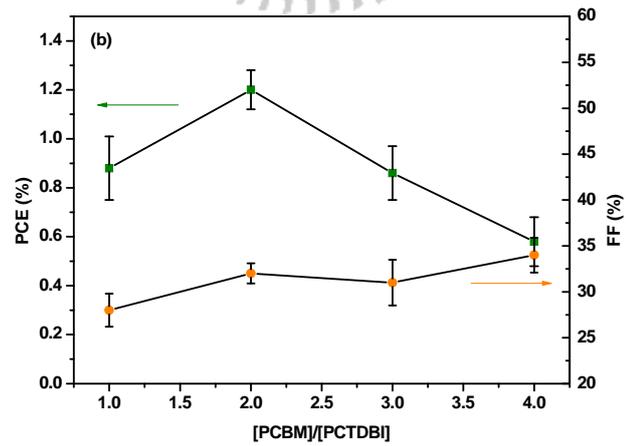
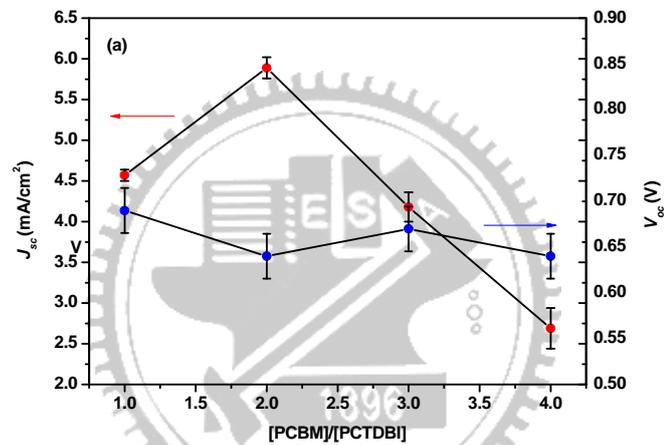
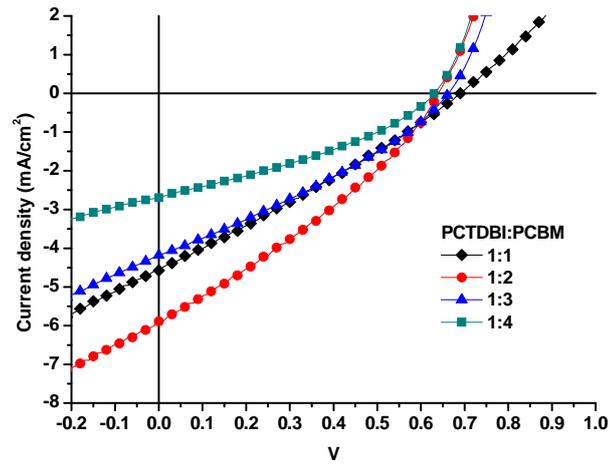


Fig. A-7：混摻 50%至 80%的 PCBM 與 PCTDBI 組成比例下之

(a) J_{sc} 、 V_{oc} (b) FF 和 PCE 與其相對應之 $I-V$ 特性圖

Table A-6: PCTDBI:PCBM 在不同主動層混摻比例下之元件特性量測

Weight ratio of active layer	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	PCE (%)
PCTDBI:PCBM = 1:1	0.69	4.57	0.28	0.88
PCTDBI:PCBM = 1:2	0.64	5.89	0.32	1.20
PCTDBI:PCBM = 1:3	0.67	4.18	0.31	0.86
PCTDBI:PCBM = 1:4	0.64	2.69	0.34	0.58

由 Fig. A-7 我們可以發現，首先電流密度從含有 50% PCBM 的 4.57 mA/cm² 到 66% PCBM 時 J_{sc} 增加為 5.89 mA/cm²，PCBM 含量再往上增加 J_{sc} 就呈現下降趨勢，這代表著高含量的 PCBM 會造成 donor 跟 acceptor 之間不平衡的電荷移動率 (mobility)，因此使電子傳輸受到阻礙，我們也可以合理推測在光激發電子過程中，有部分產生的電子電洞對產生了再結合現象。而 V_{oc} 隨著 PCBM 含量的增加而有略為下降的趨勢，這可能是由於主動層間表面型態的改變而造成，隨著 PCBM 含量上升，造成 PCBM 產生聚集形成 PCBM cluster，關於此一現象我們也針對表面型貌做一探討，Fig. A-8 為 PCTDBI:PCBM 在不同主動層混摻比例下之 AFM 圖，AFM 圖使用 tapping mode 掃描樣品表面 5×5μm² 範圍。由 Fig. A-8 可以發現，隨著 PCBM 含量增加 (50%，66%，75%，80%)，其表面粗糙度也隨著上升，我們認為在較高含量的 PCBM 與 PCTDBI 混摻下具有較粗糙的表面其原因為 PCBM 與

PCTDBI 之間的互溶性較差，使 PCBM 產生聚集現象產生了部分的 cluster，因而侷限了電荷的分離導致電流密度下降^[53]。根據 Fig. A-8 中 AFM 圖(C)及(D)我們推測，含有較高 PCBM 含量（75%和 80%）的元件主動層，因其有限的電荷分離性，導致電荷載子傳輸至金屬陰極的效果較差，使元件的電流密度下降。

在元件的 PCE 表現上，由於與以上提及之元件特性是呈正相關性的，因此由 Table A-6 中我們可以得到以 PCTDBI : PCBM 在 1 : 2 比例下之最佳的元件特性為 $J_{sc} = 5.89 \text{ mA/cm}^2$ ， $V_{oc} = 0.64 \text{ V}$ ， $\text{FF} = 0.32$ ， $\text{PCE} = 1.20\%$ ，主動層膜厚約為 100 nm。

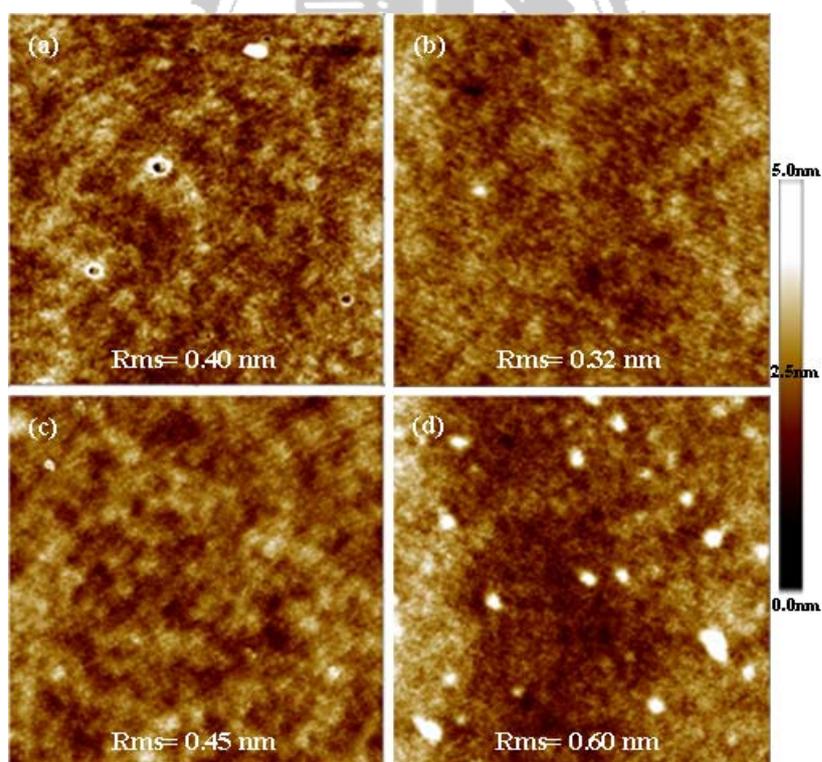


Fig. A-8 : PCTDBI:PCBM 在不同主動層混摻比例下之 AFM 圖
($5 \times 5 \mu\text{m}$)。 (a)1:1, (b)1:2, (c) 1:3, (d) 1:4

A4.2 Solvent 對 PCTDBI 混摻 PCBM 之表面型態影響

在 A4.1 節中提到，表面型態對於元件之電子傳輸以及整體元件特性會產生很大的影響，因此為了控制主動層之表面型態，我們進一步探討使用不同沸點的 solvent 來製備元件主動層薄膜。由 Fig. A-9 可以發現，電流密度從使用 DCB 製備元件之 5.89 mA/cm^2 ，更換 chlorobenzene (CB) 製備元件 J_{sc} 降為 4.76 mA/cm^2 ，chloroform (CF) 製備元件之 J_{sc} 則降低至 2.66 mA/cm^2 ， V_{oc} 變化之趨勢則相反，使用 CF 製備之元件 V_{oc} 為 0.7V ，使用 CB 為 0.68V ，使用 DCB 則為 0.64V ，FF 值則變化不大，約為 $0.28-0.33$ 間。有鑑於改變溶劑對於光電特性上之變化，我們推論與表面型態之改變有相當程度之關聯性，因此將以 AFM 來探討使用不同溶劑對於表面型態變化與光電特性上影響。Fig. A-10 為比較使用 CF，CB 及 DCB 溶液製備主動層薄膜之 AFM 圖，其沸點分別為 60 ， 132 及 198°C 。從圖中可以看出隨著溶液沸點降低，其 Rms 有增加趨勢，Rms 由使用 DCB 的 0.37 nm 增加到 CF 之 2.00 nm 。雖然 chloroform 對於高分子 PCTDBI 來說是一個好的溶劑，但是由於其較低之沸點以及較快的揮發速率，使表面型態具有較粗糙之紋路，推測為 PCBM 聚集形成 cluster 而侷限電荷的分離導致電流密度下降。

綜合以上，Table A-7 整理出使用不同溶劑製備元件之光電特性，並得到以 DCB 製備 PCTDBI : PCBM=1 : 2 之最佳的元件特性為 $J_{sc}= 5.89 \text{ mA/cm}^2$ ， $V_{oc}= 0.64\text{V}$ ，FF= 0.32，PCE= 1.20%。

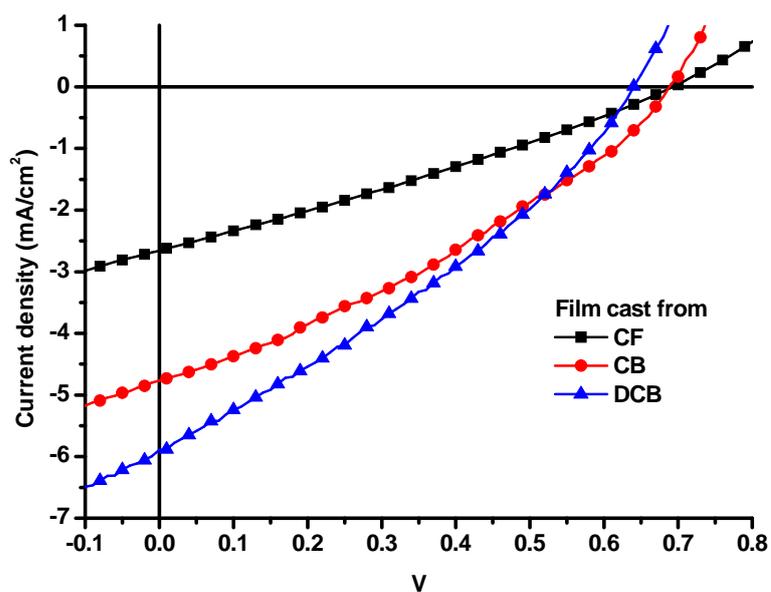


Fig. A-9 : 不同溶劑下 PCTDBI : PCBM= 1:2 之元件 I - V 曲線圖

Table A-7 : PCTDBI : PCBM= 1:2 在不同溶劑下之元件特性量測

solvent	Boiling Point(°C)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	PCE (%)
chloroform (CF)	60	0.70	2.66	0.28	0.52
chlorobenzene (CB)	132	0.68	4.76	0.33	1.07
dichlorobenzene (DCB)	198	0.64	5.89	0.32	1.20

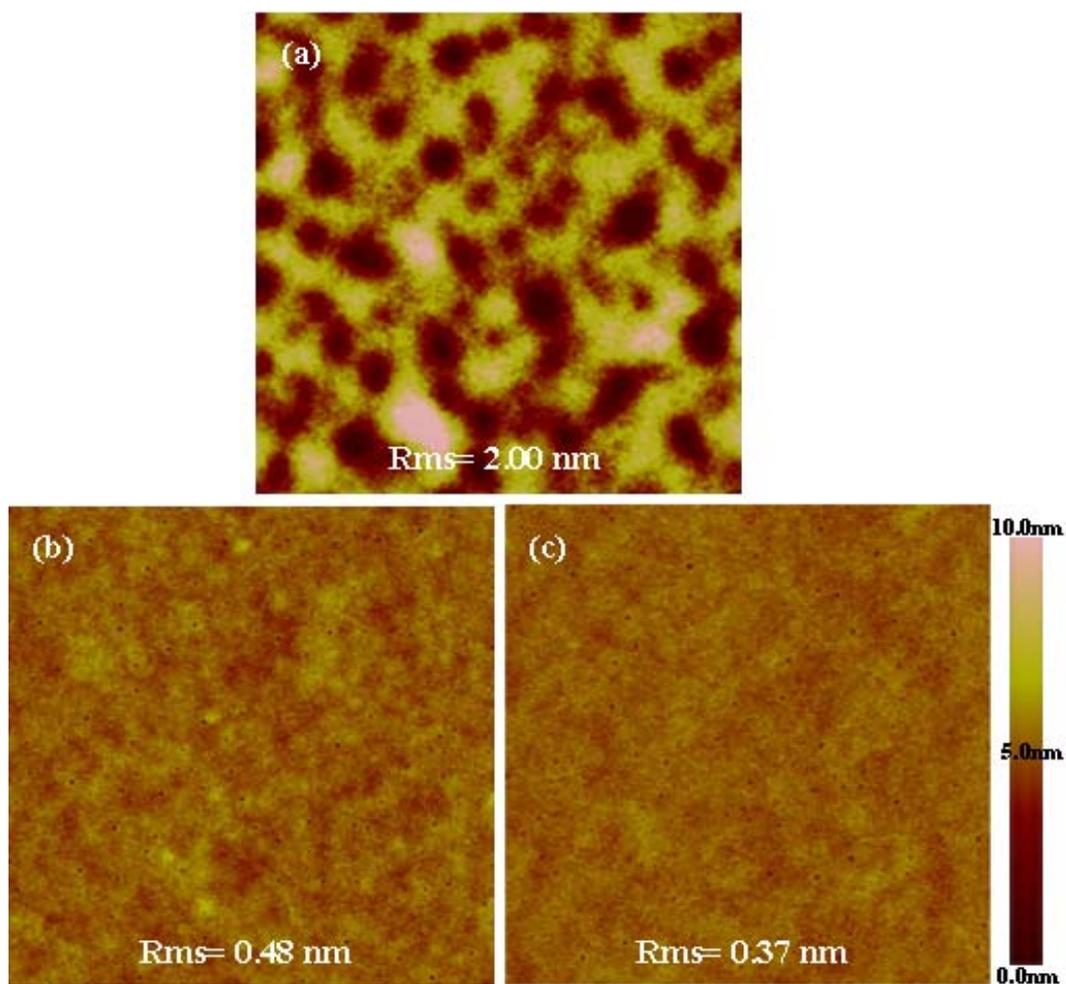


Fig. A-10：使用不同溶劑配製 PCTDBI:PCBM= 1:2 主動層之 AFM 圖 ($5 \times 5 \mu\text{m}$)。 (a) chloroform, (b) chlorobenzene, (c) dichlorobenzene.

A4.3 Thermal annealing 對 PCTDBI 混摻 PCBM 之表面型態影響

在 P3HT 系統中，使用熱退火處理可以使元件的光電特性有大幅的提升。當退火溫度高於 P3HT 的玻璃轉移溫度後，由於 PCBM 的聚集使其元件之主動層之表面型態會形成一 bi-continuous 的電子傳輸路徑，有效提升電荷分離以及傳輸效率，進而使整體元件效率提高。

因此我們也藉由熱退火處理方式來探討退火溫度對於 PCTDBI 與 PCBM 混摻系統之表面型態的影響。由 A.4-1 節中我們得到一個較佳混摻比例以及主動層膜厚，因此我們選用 PCTDBI : PCBM = 1 : 2，spin rate = 2000 rpm 作為固定實驗參數，改變不同退火溫度來進行實驗。Fig. A-11 為不同退火溫度下 PCTDBI 與 PCBM 混摻之元件 $I-V$ 曲線圖，熱退火處理時間為 20 min，從圖表中可以發現，隨著退火溫度的升高，其元件之光電特性有下降的趨勢， V_{oc} 隨退火溫度上升而有些微下降的趨勢，範圍由 0.64 至 0.57V 左右； J_{sc} 從未經退火處理的 5.89 mA/cm²，到 annealing 90°C 的 4.51 mA/cm² 至 annealing 150°C 時降到 2.89 mA/cm²，FF 值也是同樣的隨退火溫度上升由 0.32 降至 0.28。

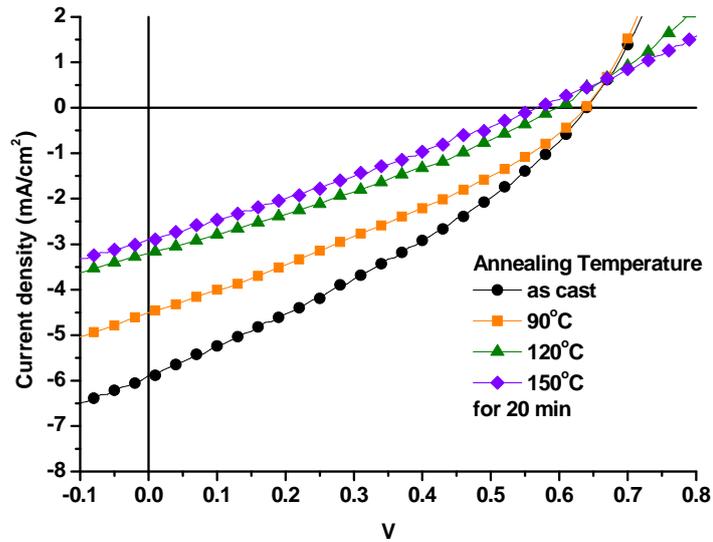


Fig. A-11 不同退火溫度下 PCTDBI 與 PCBM 混摻之元件 I - V 曲線圖

Table A-8：不同退火溫度下 PCTDBI 與 PCBM 混摻之元件特性

Annealing Temperature	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF	PCE (%)
As cast	0.64	5.89	0.32	1.20
90°C	0.64	4.51	0.30	0.89
120°C	0.60	3.20	0.29	0.56
150°C	0.57	2.89	0.28	0.46

對於此一下降趨勢我們同樣使用 AFM 來對其表面型態變化進行探討，Fig. A-12 為不同退火溫度下之 AFM 圖，從圖中可以發現，退火溫度為 90°C 時，主動層之表面型態與未經過熱退火處理的元件並未有太大改變，整體上有些微相分離情形產生；但當退火溫度升至 120°C 時，主動層之表面

型態開始有局部 PCBM cluster 聚集的現象產生；當退火溫度再提高至 150°C 後，其 PCBM cluster 聚集的現象非常明顯，因此我們推論 PCBM cluster 的聚集，使得在分子產生電子後沒有一個好的傳輸路徑將其傳導至金屬陰極，使元件之電流密度大幅下降，進而影響元件光電轉換效率。

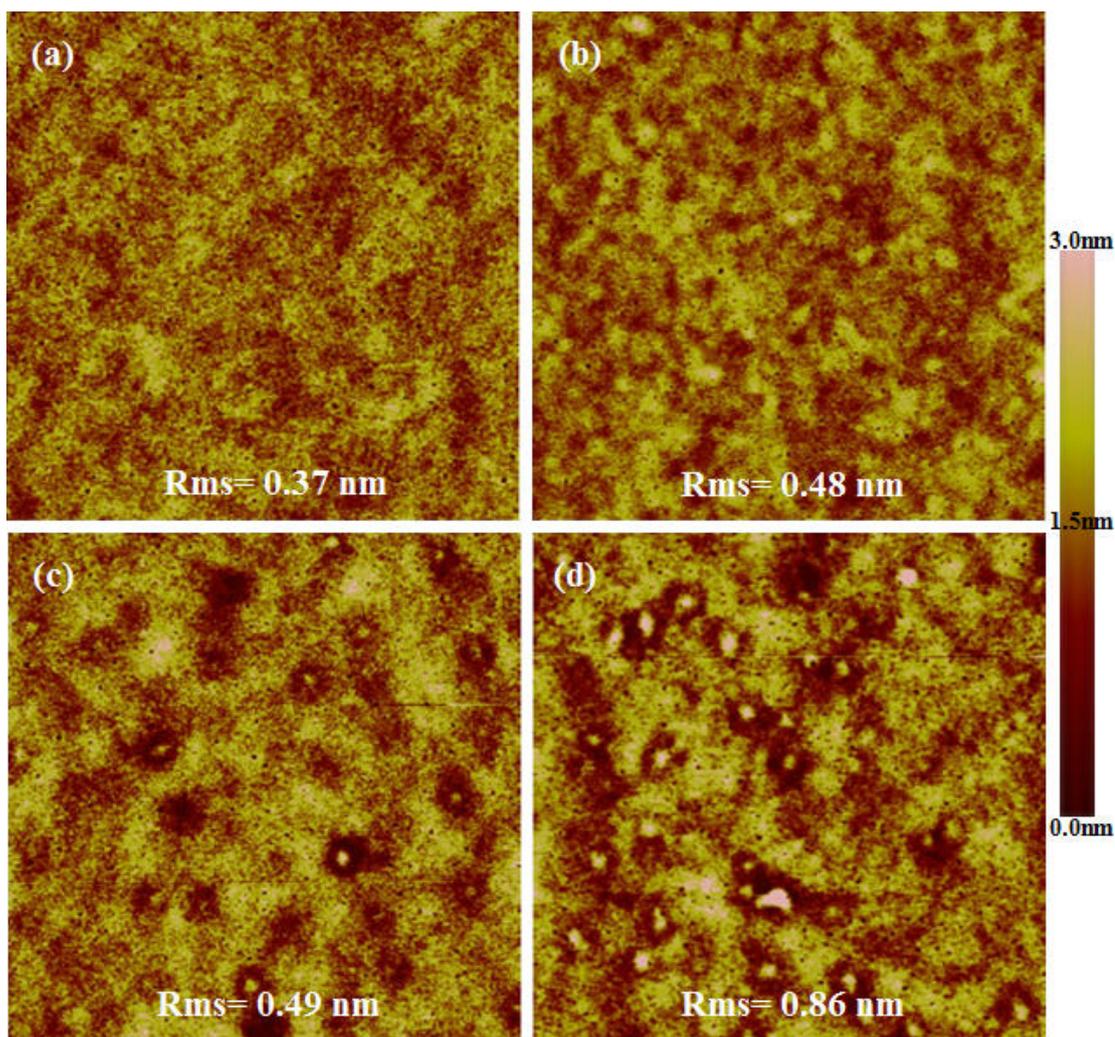


Fig. A-12：不同退火溫度下之 AFM 圖($5 \times 5 \mu\text{m}$)。(a) as cast, (b) annealing at 90°C, (c) annealing at 120°C, and (d) annealing at 150°C

A4.4 PCTDBI 混摻 PC₇₁BM 之元件特性

在前面小節中我們針對 PCTDBI 混摻 PCBM 之系統其表面型態變化進行探討，在這一章節中我們將以 PC₇₁BM 代替 PCBM 作為主動層之電子受體來製作元件。PC₇₁BM 其 UV 最大吸收峰大約在 500 nm 左右，而在短波長 350 nm—550 nm 範圍之間相較於 PCBM 也有較廣的吸收範圍，因此使用 PC₇₁BM 作為 acceptor 可吸收更多太陽光並將其轉換為光電流^[55]。有鑑於此，我們可以預期使用 PC₇₁BM 代替 PCBM 作為 acceptor，會有助於提升整體元件特性，因此我們同時針對 PCTDBI/PC₇₁BM 在不同混摻比例下之光電特性作探討。不同混摻比例下之 $I-V$ 曲線如 Fig. A-13 所示，從圖中可以發現，當 PCTDBI/PC₇₁BM 混摻比例增加為 1:3 與 1:4 時，其 J_{sc} 呈現遞減趨勢，與 PCTDBI/PCBM 之電流密度表現趨勢是相同的，在混摻比例為 1:2 時元件之電流密度表現為最佳，其 $J_{sc} = 6.46 \text{ mA/cm}^2$ ，Fig. A-14 為 PCTDBI/PCBM 與 PCTDBI/PC₇₁BM 在混摻比例為 1:2 下之 EQE 曲線圖，我們可以很明顯的看出在波長 550 nm 以下的區間其 EQE 之吸收效率有很大的提升，在 EQE 吸收上的增加也反映在元件電流密度的提升。另外混摻 PC₇₁BM 後，元件之 FF 值表現上也有些微的提升，這個提升可能來自於一個相較於混摻 PCBM 較佳的表面型態。由於各項元件特性的增加使得最終光電轉換效率由混摻 PCBM 時之 1.20% 增進到了 1.84%。

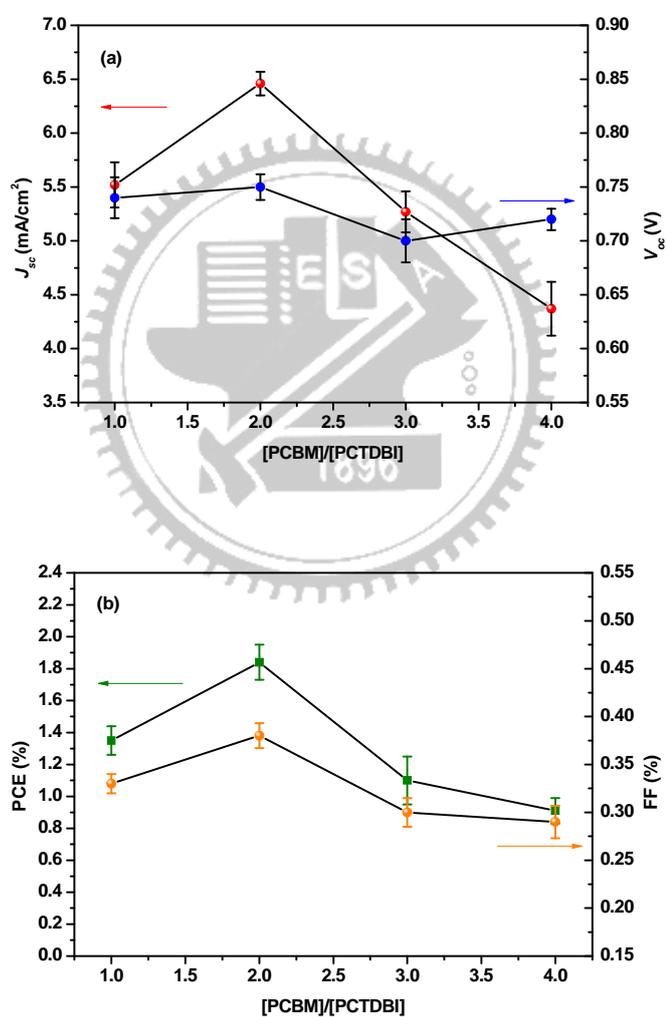
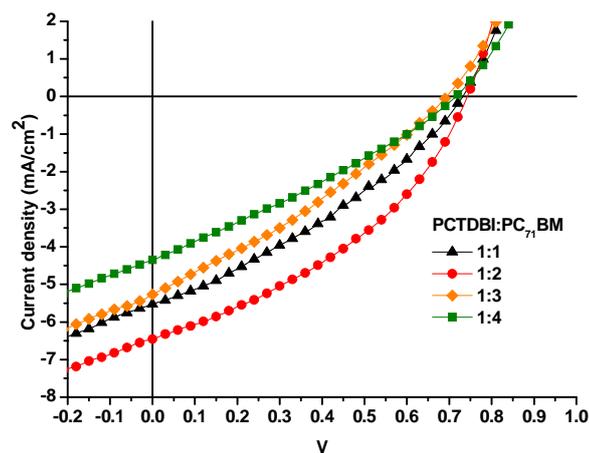


Fig. A-13：混摻 50%至 80%的 PC₇₁BM 與 PCTDBI 組成比例下之

(a) J_{sc} , V_{oc} (b) FF 和 PCE 與其相對應之 I - V 特性圖

Table A-9 : PCTDBI:PC₇₁BM 於不同混摻比例下元件特性量測

Weight ratio of active layer	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	PCE (%)
PCTDBI: PC ₇₁ BM = 1:1	0.74	5.52	0.33	1.35
PCTDBI: PC ₇₁ BM = 1:2	0.75	6.46	0.38	1.84
PCTDBI: PC ₇₁ BM = 1:3	0.70	5.27	0.30	1.10
PCTDBI: PC ₇₁ BM = 1:4	0.72	4.37	0.29	0.91

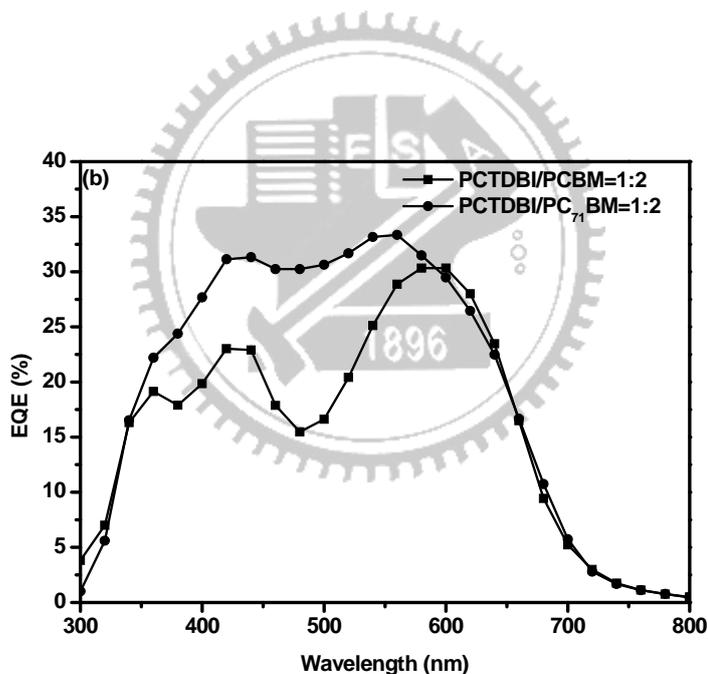


Fig. A-14 : PCTDBI/PCBM 與 PCTDBI/PC₇₁BM 在 1:2 混摻比例下之

EQE 曲線圖

A5. 結論

1. 得到最適合 PCTDBI/PCBM 之主動層膜厚條件為 90-100 nm
2. PCTDBI/PCBM 之混摻比例為 1：2 (wt/wt)時具有較佳元件特性表現。
3. 最適合 PCTDBI/PCBM 混摻系統之溶劑為 1,2-dichlorobenzene (DCB)，並具有較佳之表面型態。
4. 對元件施以退火處理方法(Thermal annealing)，由於造成 PCBM cluster 聚集使表面型態較差，無法幫助提升光電特性。
5. 以 PC₇₁BM 置換 PCBM 由於短波長之吸光強度增加，使元件在光電特性上有明顯提升。
6. 將 PCTDBI 與 PCBM 以 1:2 (wt/wt)之比例混合製成高分子太陽能電池，得到元件效率 1.20%，其中 $V_{oc}=0.64V$ ， $J_{sc}=5.89 \text{ mA/cm}^2$ ， $FF=0.32$ 。而以 PC₇₁BM 代替 PCBM 與 PCTDBI 混摻，同樣在 1:2 之混摻比例下製作高分子太陽能電池，得到元件效率 1.84%，其中 $V_{oc}=0.75V$ ， $J_{sc}=6.46 \text{ mA/cm}^2$ ， $FF=0.38$ 。

B2. 實驗

在此實驗研究中，我們將對於新合成之低能隙高分子材料 PBDTPP 對其高分子物理特性作分析，並將 PBDTPP 與 PC₇₁BM 以不同混摻比例配製，比較加入添加劑前後以及加入不同含量與不同種類之添加劑對於元件表面型態與光電特性之影響。有機主動層的製備是將 PBDTPP 與 PC₇₁BM (1.5 wt %) 以 1:1 到 1:4 的重量百分比濃度溶於 1,2-ortho-dichlorobenzene (ODCB) 溶液中。隨後將主動層以旋轉塗佈法均勻塗佈在具有厚度為 30 nm 之 PEDOT:PSS 薄膜的 ITO 玻璃上，最後我們將金屬鈣電極與鋁電極以熱蒸鍍的方式均勻鍍至有機主動層上，元件結構示意圖同 Fig. A-2。我們將探討加入添加劑前後對於元件主動層吸收太陽光譜是否產生變化，同時我們將利用 AFM 以及 TEM (Transmission Electron Microscopy) 來對表面型態變化進行研究，並對其表面型態變化與光電特性作一連結性探討。

B3. 結果與討論—高分子物理性質分析

B3-1. GPC 量測

本實驗所使用之 PBDTPP，數目平均分子量為 22.1×10^4 Da，重量平均分子量為 56.3×10^4 Da，而 PDI 為 2.54。

Table B-1 : PBDTPP 分子量

	$M_n(10^4)$	$M_w(10^4)$	PDI
PBDTPP	22.1	56.3	2.54
Mw : 重量平均分子量 Mn : 數目平均分子量 Mw/Mn (polydispersity) : 用以表示分子量分佈寬度			

B3-2. DSC 和 TGA 量測

PBDTPP 的熱裂解溫度在大約 330°C 時，重量損失達到 5%，大約至 360°C 後才開始大幅裂解。而玻璃轉移溫度無法偵測到。

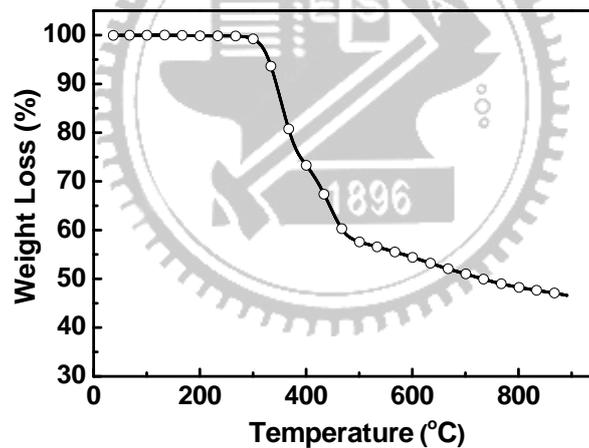


Fig. B-2 : PBDTPP 之 TGA 熱性質分析。

Table B-2 : PBDTPP 玻璃轉移溫度與熱裂解溫度

	T_g (°C)	T_d (°C)
PBDTPP	undetectable	330
T_g : 玻璃轉移溫度 T_d : 樣品重量損失百分率溫度		

B3-3. 光學性質

PBDTPP 在溶液態與薄膜態的 UV-Vis 吸收光譜如 Fig. B-3 所示。在溶液態時 PBDTPP 的吸收從紫外光區到可見光區共有兩個主要的吸收帶，在 400—480 nm 和 500—660 nm 之間，而在薄膜態的 UV-Vis 吸收表現上比溶液態更紅位移，從最大吸收峰來看，從溶液態之 616 nm 紅位移至薄膜態之 634 nm，這是由於固態的聚集使得薄膜態有較好的 intermolecular interaction 存在。而 PBDTPP 的能隙由 UV 吸收光譜的尾端 (750 nm) 來計算約為 1.60 eV，且在整個紫外光區到可見光區之吸收非常廣，有助於吸收較多光子，也可以預期 PBDTPP 是一個有潛力可以作為有機太陽能電池的材料。

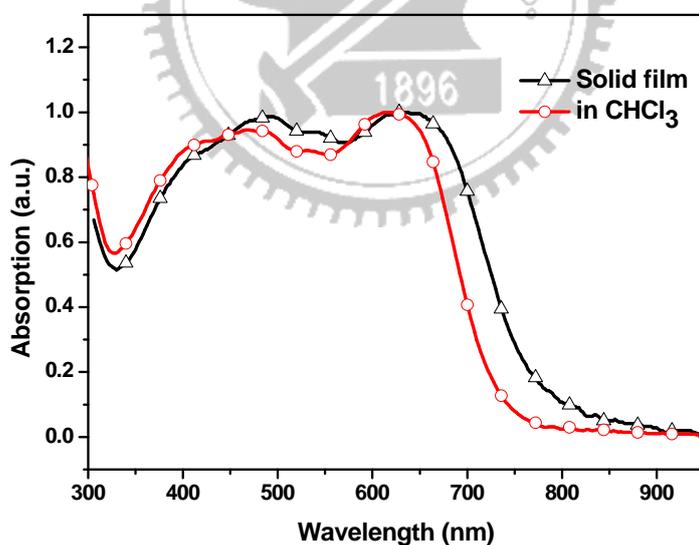


Fig. B-3 : PBDTPP 在溶液態與薄膜態之 UV-Vis 吸收光譜。

Table B-3 : PBDTPP 吸光性質

	λ_{\max} (nm)	λ_{\max} (nm)	E_g^{opt}
	sol	film	(eV)
PBDTPP	468, 616	494, 634	1.60

B3-4. 電化學性質—氧化還原電位量測

Fig. B-4 為 PBDTPP 之 CV 量測圖，其 HOMO 能階為 -5.20 eV，LUMO 則為 -3.28 eV，分子能隙為 1.92 eV。

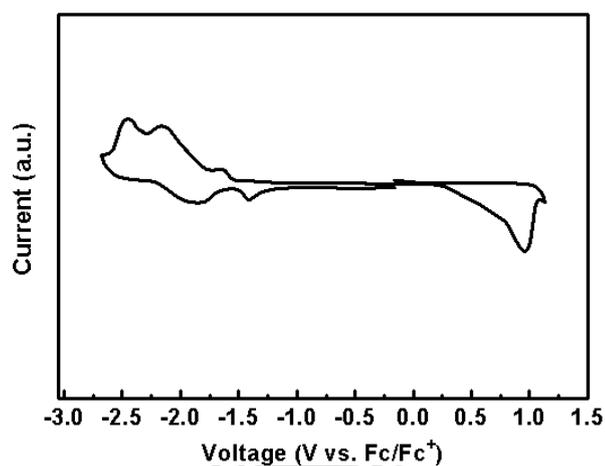


Fig. B-4 : PBDTPP 之 CV 量測圖

Table B-4 : PBDTPP 氧化還原電位

	E_g^{opt}	$E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$	$E_{\text{onset}}^{\text{red}}$	HOMO	LUMO	E_g^{ec}
	(eV)	(V)	(V)	(eV)	(eV)	(eV)
PBDTPP	1.60	0.40	-1.52	-5.20	-3.28	1.92

B4. 元件效率量測與表面型態之研究

B4.1 PBDTPP 混摻 PC₇₁BM 之元件特性

一開始我們將 PBDTPP (10 mg)與 PC₇₁BM (10 mg)以 1:1 至 1:4 (wt %) 比例混摻，配製於 1,2-ortho-dichlorobenzene (ODCB) 溶液中，並固定旋轉塗佈轉速為 1500 rpm 來製作主動層薄膜，其 $I-V$ 曲線圖如 Fig. B-5 所示。

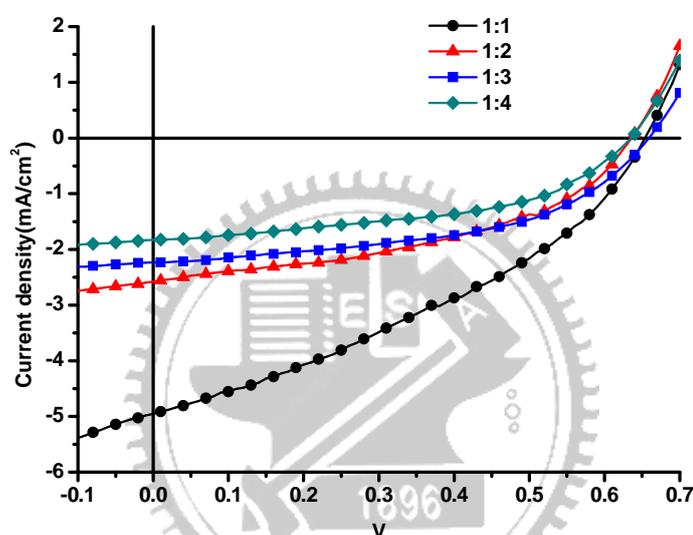


Fig. B-5：混摻 50%至 80%的 PC₇₁BM 與 PBDTPP 組成比例下之 $I-V$ 曲線圖

Table B-5：PBDTPP:PC₇₁BM 在不同混摻比例下之元件特性量測

ratio	Spin rate	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)	thickness (nm)
1:1	1500 rpm	4.95	0.66	0.36	1.17	112 nm
1:2	1500 rpm	2.58	0.64	0.44	0.72	105 nm
1:3	1500 rpm	2.23	0.66	0.50	0.74	116 nm
1:4	1500 rpm	2.69	0.62	0.40	0.67	93 nm

由 1:1 比例下製作之元件光電特性較佳，其電流密度較大，可能是由於 Polymer 含量較多，可產生較多電子電洞對因而增進電流密度。

同時也針對不同混摻比例下之主動層薄膜以 AFM 獲得其表面型態，如 Fig. B-6 所示。從 AFM 圖可以發現在 1:1 混摻比例下，具有較平坦之表面型態，而混摻比例提高為 1:2、1:3 與 1:4 時，其表面型態變為具有較大的紋路，這可能是 PCBM 聚集所致，因而使電子電洞對生成後沒有一個好的傳輸路徑而使電流密度降低。

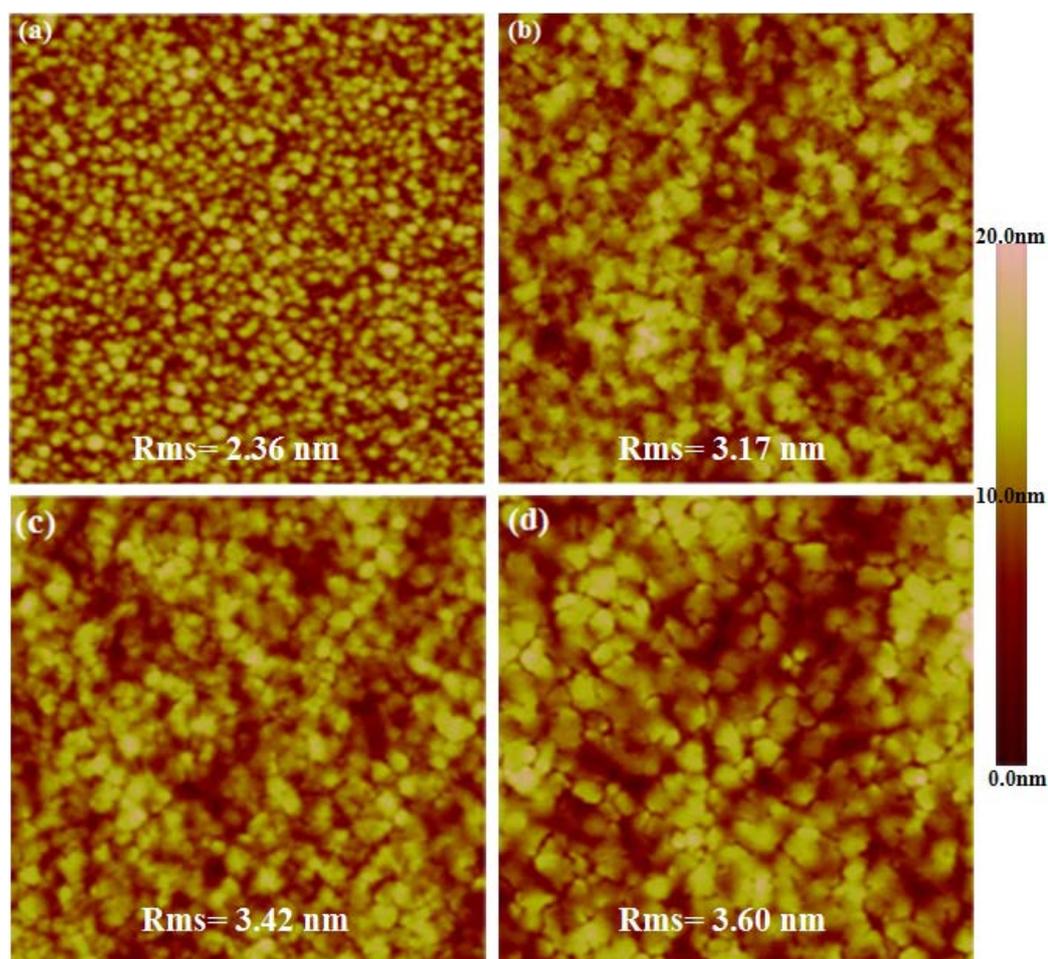


Fig. B-6 : PBDTPP : PC₇₁BM 在不同主動層混摻比例下之 AFM 圖

(5 × 5 μm) 。 (a)1:1, (b)1:2, (c) 1:3, (d) 1:4

B4.2 以添加劑 (additive)控制 PBDTPP:PC₇₁BM 之表面型態

前一小節提到，由於 PBDTPP:PC₇₁BM 之主動層表面型態為一較粗糙的形貌，因此我們希望以加入添加劑來改變其表面型態，進而提升光電特性。

在添加劑之選擇上，有兩大要點^[54]：

- (1) 選用添加劑之沸點必須高於所選用之溶劑
- (2) 選用之添加劑對於 polymer 之溶解度較差而對 PCBM 之溶解度較佳。

Table B-6 整理出近期文獻中發表作為添加劑之結構及其沸點：

Table B-6：添加劑之種類與其沸點	
Solvent & Processing Additives	Boiling Points (°C /760 mmHg)
Dichlorobenzene	198
1,8-di(SH)octane	269~270
1,8-di(Cl)octane	243
1,8-di(Br)octane	270~272
1,8-di(I)octane	332
1,8-di(CN)octane	199~200
1,8-di(CO ₂ CH ₃)octane	268

根據上述兩大重點，首先我們選用 dichlorobenzene (DCB)作為溶劑，添加劑則選用 1,8-diiodooctane (DIO)，符合添加劑之沸點高於溶劑之準則，溶劑:添加劑以 97.5%/2.5%(v/v)之容積比例配製主動層溶液，並選用 PBDTPP:PC₇₁BM=1:1 之混摻比例來製作主動層，Fig. B-7 為以 DCB/DIO (97.5/2.5, v/v)製備之 1,8-diiodooctane 於 PBDTPP:PC₇₁BM 不同混摻比例下之元件 *I-V* 曲線圖。從元件特性表現上也可以發現，在加入 DIO 後，元件特性與未加入 DIO 時一樣是 1:1 混摻比例較佳，且在加入 DIO 後，使 1:1 比例下之元件光電特性大幅提升， J_{sc} 由未加入 DIO 的 4.95 mA/cm² 提升為 8.79 mA/cm²，FF 由 0.36 增為 0.49， V_{oc} 則由 0.66V 略降為 0.59V，使光電轉換效率由 1.17%增為 2.55%，足足提升了一倍之多，為了證實於光電轉換效率上的提升是來自於表面型態的改變，我們也使用 AFM 來觀察其表面型態，Fig. B-8 為加入 2.5%DIO 之主動層 AFM 圖，比較 Fig. B-6 (a)與 Fig. B-8 (a)同樣混摻比例為 1:1 下加入與未加入 DIO 之 AFM 圖，加入 DIO 之表面型態較未加入 DIO 之圖像紋路平坦許多，且 Rms 由 2.36 nm 降為 1.10 nm，並具有較少 donor 與 acceptor 間異質接面特徵(heterogeneous feature)，因而增進了光電轉換效率。

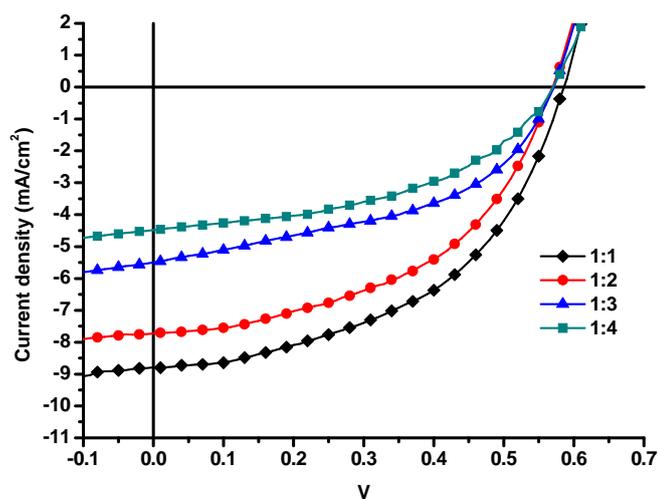


Fig. B-7 : 以 DCB/DIO(97.5%/2.5%,v/v)製備不同混摻比例之元件 I - V

曲線圖

Table B-7 : 以 DCB/DIO (97.5/2.5%,v/v)製備不同混摻比例之元件特性

ratio	Spin rate	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)	Thickness (nm)
1:1	1500 rpm	8.79	0.59	0.49	2.55	80 nm
1:2	1500 rpm	7.72	0.58	0.48	2.16	75 nm
1:3	1500 rpm	5.50	0.58	0.46	1.46	73 nm
1:4	1500 rpm	4.48	0.58	0.46	1.19	72 nm

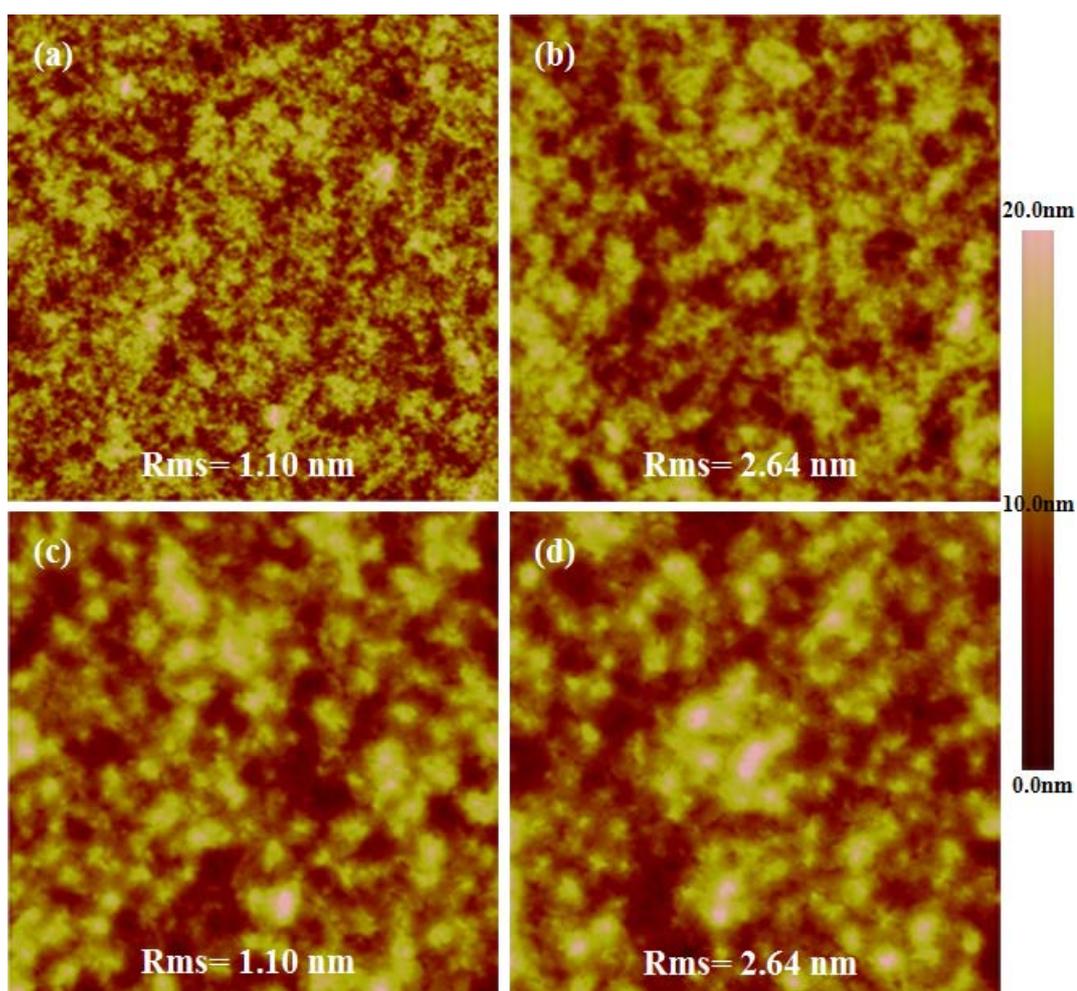


Fig. B-8 : 以 DCB/DIO (97.5%/2.5%,v/v)製備 PBDTPP:PC₇₁BM 不同主動層混摻比例下之 AFM 圖(5 × 5μm)。 (a)1:1, (b)1:2, (c) 1:3, (d) 1:4

B4.3 PBDTPP 混摻 PC₇₁BM 不同膜厚之元件特性

前一小節我們發現以 PBDTPP/PC₇₁BM=1:1 比例下加入 2.5% DIO 會有較佳元件特性表現，因此我們對於 1:1 混摻比例下之膜厚作一探討，希望找出一個製作元件主動層之最佳厚度，從 Fig. B-9 可以看出元件之 V_{oc} 不會受到主動層膜厚改變之影響，大約為 0.6 V 左右，但電流密度與填充因子會隨著主動層膜厚的改變而有變化，進而影響元件效率之表現。當主動層膜厚

只有 45 nm (3000 rpm)時， J_{sc} 為 6.53 mA/cm^2 ；膜厚增加為 76 nm 時， J_{sc} 大幅增加至 9.76 mA/cm^2 ，膜厚增加至 92 nm 時，電流密度則呈現下降趨勢，在膜厚僅 45 nm 時可能由於厚度較薄對光吸收較為不足，無法產生足夠之電子電洞對，因而電流密度較低；隨後電流密度增加的主因是來自於較厚的主動層對光具有較高的吸收度。而我們推論由於加入 DIO 使表面型態較為平整，加上 PBDTPP 較廣之 UV 吸收範圍，所以僅需 70-80 nm 之膜厚便可達到最佳元件表現，以轉速 2000 rpm 下製作之元件 $V_{oc}=0.58\text{V}$ ， $J_{sc}=9.76 \text{ mA/cm}^2$ ， $\text{FF}=0.53$ ， $\text{PCE}=2.98\%$ 。我們將以此膜厚條件來進行後續之研究。

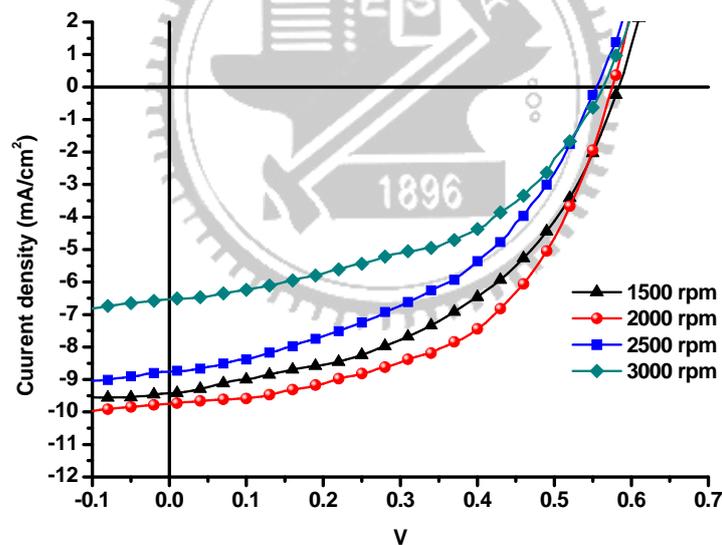


Fig. B-9：以 DCB/DIO(97.5%/2.5%,v/v)製備 PBDTPP：PC₇₁BM=1:1

在不同厚度下主動層之 $I-V$ 特性圖

Table B-8 : 以 DCB/DIO (97.5%/2.5%,v/v)製備 PBDTPP : PC₇₁BM= 1:1

在不同主動層厚度下之元件特性

ratio	Spin rate	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)	Thickness (nm)
1:1	1500 rpm	9.42	0.59	0.46	2.58	92 nm
1:1	2000 rpm	9.76	0.58	0.53	2.98	76 nm
1:1	2500 rpm	8.77	0.56	0.45	2.20	51 nm
1:1	3000 rpm	6.53	0.57	0.47	1.75	45 nm

B4.4 添加劑於溶劑中含量對於表面型態與元件特性之影響

我們以 PBDTPP : PC₇₁BM=1:1，轉速固定為 2000 rpm，改變 DIO 於 DCB 中之含量，希望找出一個最適當之添加量來調控表面型態至最佳狀態，Fig. B-10 為添加 2%至 5%之元件 $I-V$ 曲線圖，從圖中可以發現添加量由 2%增加至 4%時在元件特性表現上有所提升， J_{sc} 由 8.6 mA/cm² 提升到 10.7 mA/cm²，PCE 則由 2.70%提升為 3.30%，而進一步增加 DIO 含量至 5%後， J_{sc} 則呈現大幅下降趨勢，同樣也反映在 PCE 上，推測可能是由於添加劑含量過多使表面型態之微結構產生變化，進而降低元件特性。Fig. B-11 為添加 DIO 含量為 4%之元件 EQE 圖，我們可以從圖中看到在 400 至 600 nm 區段存在 40%以上之外部量子轉換效率，而吸收由 350 至 750 nm 左右還有吸收，表示 PBDTPP 這個高分子材料存在相當不錯之外部量子效率，以得到之 EQE 值回推此元件之 J_{sc} 則為 9.71 mA/cm²，與 $I-V$ 量測而得之 10.7

mA/cm^2 ，兩者誤差小於 10%，符合一般文獻中提及之誤差範圍。

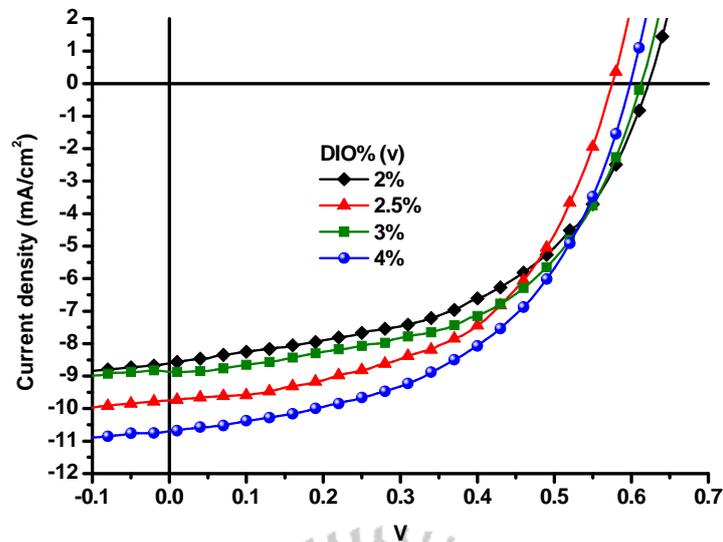


Fig. B-10：以不同 DIO 添加含量製備 PBDTPP：PC₇₁BM=1:1 元件之

I-V 特性圖

Table B-9：不同 DIO 添加含量之元件特性

DIO (vol%)	Spin rate	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF	η (%)	Thickness (nm)
2%	2000 rpm	8.6	0.63	0.50	2.70	88 nm
2.5%	2000 rpm	9.76	0.58	0.53	2.98	76 nm
3%	2000 rpm	8.88	0.62	0.53	2.92	73 nm
4%	2000 rpm	10.7	0.60	0.51	3.30	81 nm
5%	2000 rpm	7.09	0.60	0.50	2.14	77 nm

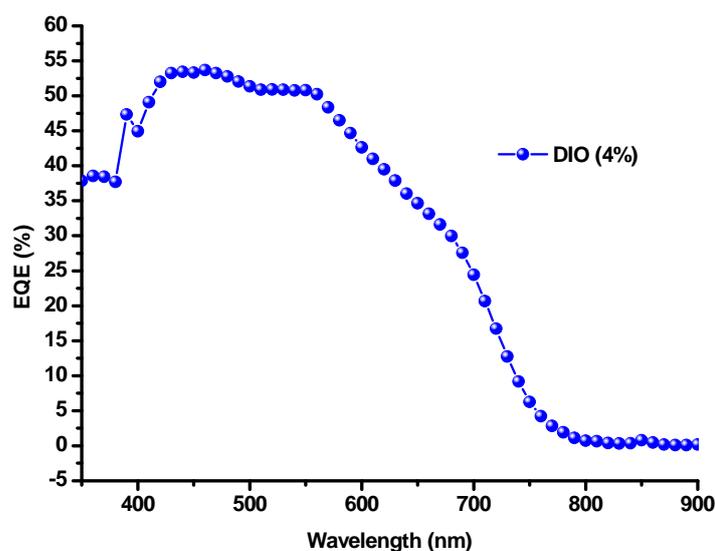


Fig. B-11：以 DCB/DIO(96%/4%,V/V)製備 PBDTPP：PC₇₁BM=1:1 之 EQE 曲線圖

B4.5 添加劑種類對於表面型態與元件特性之影響

在 B4.1 中提到，近期文獻中也探討不同種類添加劑對於表面型態之影響，因此我們也選用另一種添加劑 1,8-dithiooctane (DT)來製作元件，此種添加劑於文獻中報導加入後可使主動層之表面型態趨於平整，增加其異質界面，進而大幅提升元件效率^[49]。我們將使用此種添加劑加入 PBDTPP：PC₇₁BM 系統中，對其表面型態之改變與元件效率之影響作一探討。Fig. B-12 為使用 2.5%與 4%之 DT 與 DCB 溶液混合製備主動層溶液，從表中可以發現在使用在加入 2.5%與 4% DT 所對應之 J_{sc} 分別為 5.67 mA/cm² 與 8.92 mA/cm²，PCE 則為 1.95%與 2.77%，與加入 DIO 相同含量製作之元件相較

之下特性皆較差，由 Fig. B-13 不同 DT 含量之 AFM 圖中可以看出，在加入 2.5% 以及 4% 其表面型態存在較大之區塊，與 Fig. B-8(a) 相較之下明顯較為粗糙，從 Rms 上來看也較使用 DIO 來得粗糙，因此我們推測使用 DT 可能對於 PBDTPP : PC₇₁BM 系統之分散效果較差，無法產生大區域性平坦之表面型態，以致電流密度提升不及加入 DIO 效果顯著。

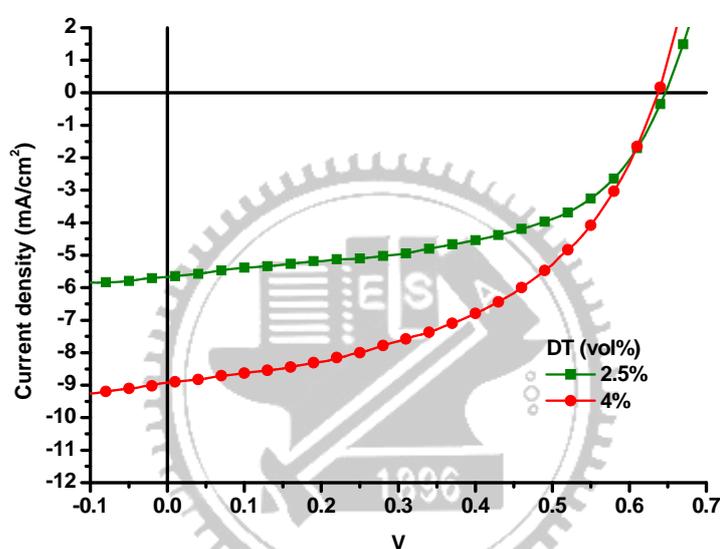


Fig. B-12 : 以不同 DT 添加含量製備 PBDTPP : PC₇₁BM=1:1 元件之 *I-V* 特性圖

Table B-10：以不同 DT 添加含量製備 PBDTPP：PC₇₁BM=1:1 元件之

I-V 特性

DT (vol%)	Spin rate	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)	Thickness (nm)
2.5%	2000 rpm	5.67	0.65	0.53	1.95	72 nm
4%	2000 rpm	8.92	0.64	0.49	2.77	75 nm

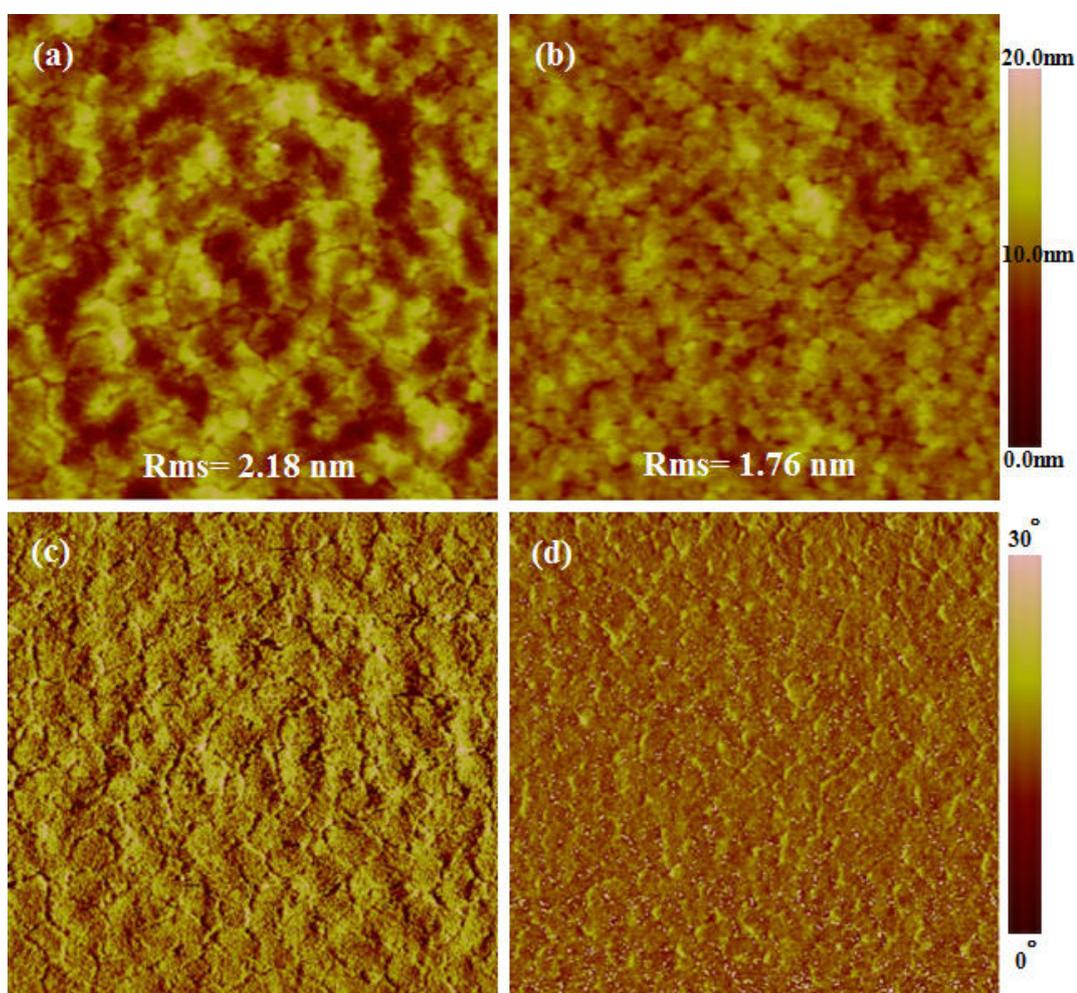


Fig. B-13：以不同 DT 添加含量製備 PBDTPP:PC₇₁BM=1:1 元件之 AFM 圖(5 × 5 μ m)。Height image：(a) 2.5%DT (b) 4%DT。Phase image：(c) 2.5% DT (d) 4% DT。

B5. 結論

1. 將 PBDTPP 與 PC₇₁BM 以 1 : 1 (wt/wt) 之比例混合製成高分子太陽能電池，得到元件效率 1.17%，其中 $V_{oc} = 0.66V$ ， $J_{sc} = 4.95 \text{ mA/cm}^2$ ，FF= 0.36。
2. 於 PBDTPP 與 PC₇₁BM 混摻溶液中加入微量之添加劑，1-8-diiodooctane，可有效使主動層之表面型態形成一較為平坦之形貌，增加異質界面，大幅提升元件之電流密度。
3. 將 PBDTPP 與 PC₇₁BM 以 1 : 1 (wt/wt) 之比例混合並加入 DIO 添加含量為 4% 製成高分子太陽能電池，得到元件效率 3.30%，其中 $V_{oc} = 0.60V$ ， $J_{sc} = 10.7 \text{ mA/cm}^2$ ，FF= 0.51。
4. 以不同添加劑 1-8-octanedithiol 添加含量 4% 製備 PBDTPP : PC₇₁BM=1:1 元件，由於對於表面型態之分散效果較使用 1-8-diiodooctane 差，得到之元件效率為 2.77%，其中 $V_{oc} = 0.64V$ ， $J_{sc} = 8.92 \text{ mA/cm}^2$ ，FF= 0.49。由此可見，對於不同高分子異質界面系統，添加劑種類之選擇足以影響表面型態之變化乃至最終元件光電特性。

參考文獻

- [1] (Energy Technology Perspective 2009)
http://www.iea.org/weo/index_chinese.asp
- [2] 鐘松秦, 多立面倍半矽氧烷寡聚物在分子太陽能元件之研究, 碩士論文, 國立台北科技大學, 台北, (96 年).
- [3] D.M. Chapin, C.S. Fuller, G.L. Pearson, *J. Appl. Phys.* **1954**, 25, 676.
- [4] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2010**, 18, 144.
- [5] Burt, *J. Chem. Soc.* **1910**, 1171.
- [6] P. L. Kronick, H. Kaye, E. F. Chapman, S. B. Maintha, M. M. Labes, *J. Chem. Physics.* **1962**, 36, 2235
- [7] D. Chapman, R. J. Warn, A. G. Fitzgerald, A. D. Yoffe, *Trans. Faraday Soc.* **1964**, 294.
- [8] H. Shirakwa, S. Ikeda, *Polymer*, **1971**, 2, 231.
- [9] H. Shirakwa, E. J. Lousi, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Commun.* **1977**, 578.
- [10] W. P. Su, J. R. Schrieffer, A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* **1979**, 42, 1689.
- [11] S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1324.
- [12] J. Nelson, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2002**, 6, 87.
- [13] Ing. Klaus Petritsch, “Organic Solar Cell Architectures”, Cambridge and Graz, **2000**.
- [14] L. A. A. Pettersson, L. S. Roman, O. Inganäs, *Synthetic Metals* **1999**, 102, 1107.
- [15] D. Gebeyehu, B. Maennig, J. Drechsel, K. Leo, M. Pfeiffer, *Solar Energy*

Materials & Solar Cells **2003**, 79, 81.

- [16] D. Gebeyehu, M. Pfeiffer, B. Maennig, J. Drechsel, A. Werner, K. Leo, *Thin Solid Films* **2004**, 451, 29.
- [17] L. H. S. Martijn, M. Wienk, J. M. Kroon, *Thin Solid Films* **2004**, 451, 634.
- [18] J. Nelson, S. A. Choulis, J. R. Durrant, *Thin Solid Films* **2004**, 451, 508.
- [19] H. Kallmans, M. J. Pope, *Chem. Phys.* **1958**, 30, 585.
- [20] G. Yu, C. Zhang, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, 64, 1540.
- [21] J. M. Nunzi, *C. R. Physique*, **2002**, 3, 523.
- [22] Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Science* **1992**, 258, 1474.
- [23] N. S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V. I. Srdanov, A. J. Heeger, G. Stucky, F. Wudl, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, 62, 585.
- [24] K. M. Coakley, M. D. McGehee, *Chem Mater.* **2004**, 16, 4533.
- [25] J. Y. Kim, K. Lee, M. Dante, A. J. Heeger, *Science* **2007**, 317, 222.
- [26] C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, T. Fromherz, M. Minse, L. Sanchez, J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, 11, 374.
- [27] M. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 789.
- [28] H. Hoppe, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 45.
- [29] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science* **1995**, 270, 1789.
- [30] S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J. C. Hummelen, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 841.
- [31] H. Hoppe, M. Niggemann, C. Winder, J. Kraut, R. Hiesgen, A. Hinsch, D. Meissner, N. S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, 14, 1005.
- [32] J. K. J. van Duren, X. Yang, J. Loos, C. W. T. Bulle-Lieuwma, A. B. Sieval,

- J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, 14, 425.
- [33] M. Al-Ibrahim, O. Ambacher, S. Sensfuss, G. Gobsch, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 201120.
- [34] M. Reyes-Reyes, K. Kim, D. L. Carrolla, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87,083506.
- [35] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 1617.
- [36] F. Padinger, R. S. Rittberger, N. S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13, 85.
- [37] G. Li, V. Shortriya, Y. Yao, Y. Yang, *J. Appl. Phys.* **2005**, 98, 043704
- [38] G. Li, V. Shortriya, J. Huang, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *Nat. Mater.* **2005**, 4, 864.
- [39] J. Peet, C. Soci, R. C. Coffin, T. Q. Nguyen, A. Mikhailovsky, D. Moses, G. C. Bazan, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89, 252105.
- [40] D. Mühlbacher, M. Scharber, M. Morana, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, Brabec, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 2884.
- [41] J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger, C. Bazan, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 497.
- [42] J. K. Lee, W. L. Ma, C. J. Brabec, J. Yuen, J. S. Moon, J. Y. Kim, K. Lee, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 3619.
- [43] Y. Yao, J. Hou, Z. Xu, G. Li, Y. Yang, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, 1783.
- [44] H. Y. Chen, J. Hou, S. Zhang, Y. Liang, G. Yang, Y. Yang, L. Yu, Y. Wu, G. Li, *Nat. Photonics* **2009**, 3, 649.
- [45] R. Qin, W. Li, C. Li, C. Du, C. Veit, H. F. Schleiermacher, M. Andersson, Z. Bo, Z. Liu, O. Inganäs, U. Wuerfel, F. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**,

- 131, 14612.
- [46] J. Hou, H. Y. Chen, S. Zhang, R. I. Chen, Y. Yang, Y. Wu, G. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 15586.
- [47] J. C. Bijleveld, A. P. Zoombelt, S. G. J. Mathijssen, M. M. Wienk, M. Turbiez, D. M. de Leeuw, and R. A. J. Janssen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 16616.
- [48] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S. T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, L. Yu, *Adv. Mater.* **2010**, 22, E135.
- [49] S. H. Chan, Y. S. Hsiao, L. I Hung, G. W. Hwang, H. L. Chen, C. Ting, C. P. Chen, *Macromolecules* **2010**, 43, 3399.
- [50] C. Piliago, T. W. Holcombe, J. D. Douglas, C. H. Woo, P. M. Beaujuge, J. M. J. Fre'chet, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 7595.
- [51] J. H. Huang, Z. Y. Ho, D. Kekuda, C. W. Chu, K. C. Ho, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 19125.
- [52] D. Chirvase, J. Parisi, J. C. Hummelen, V. Dyakonov, *Nanotechnology* **2004**, 15, 1317.
- [53] J. H. Huang, Z. Y. Ho, D. Kekuda, Y. Chang, C. W. Chu, K. C. Ho, *Nanotechnology*, **2009**, 20, 025202.
- [54] C. V. Hoven, X. D. Dang, R. C. Coffin, J. Peet, T. Q. Nguyen, G. C. Bazan, *Adv. Mater.* **2010**, 22, E63.
- [55] M. M. Wienk, J. M. Kroon, W. J. H. Verhees, J. Knol, J. C. Hummelen, P. A. van Hal, R. A. J. Janssen, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, 42, 3371.