

## 第一章 緒論

### 1-1 前言

人類的生活在工業革命以來，發生了非常顯著的變化，拜科技的快速發展所賜，變得更方便、舒適與安全，世界人口也急速增加，但這些科技必須依靠足夠的能量來運作，因此人類社會對能源的依賴與日俱增。根據國際能源總署（International Energy Agency, IEA）在 2009 年發佈的能源技術報告（Energy Technology Perspective 2009）<sup>[1]</sup>，2050 時世界對於電力的需求將是 2005 年的 2.5 倍，然而目前主要的能源多來自於煤、天然氣及石油等一次性燃料，它們在燃燒的過程中伴隨產生各種溫室氣體，其中 CO<sub>2</sub> 排放量屆時可能變為 2.3 倍，將破壞地球的氣候系統而造成嚴重的溫室效應。因此世界各國已於 1997 年簽訂京都議定書，及在 2009 年的哥本哈根會議上達成減少溫室氣體排放的協議，以期望在本世紀末全球溫度的上升幅度可控制在 2°C 以內。

對於減少碳排放及一次性燃料的依賴，尋找替代能源成為重要的手段之一，太陽能由於具有取得容易、源源不絕的特點，且在發電的過程中不會產生溫室氣體，已成為各界最重視的再生性能源。太陽光每年照射至地表的能量高達  $3 \times 10^{24}$  焦耳之譜，已是目前每年人類能源消耗量的 10 萬倍，故一旦能有效運用太陽光中的能量，人類將可望創造高科技且低汙染的生存環境。

## 1-2 太陽能電池簡介

太陽能電池的發展最早可追溯至1839年，法國物理學家Alexandre Edmond Becquerel觀察到光照射到導電溶液，會產生電流-電壓的改變，即為光伏特效應（Photovoltaic Effect）。第一個商業化的太陽能電池是在1954年，由美國貝爾實驗室的Chapin等人以Si的P-N Junction製成，具6%的能量轉換效率<sup>[2]</sup>並在隔年上市。此後太陽能電池的研究快速發展，至今已出現許多不同種類的太陽能電池，根據其使用材料可粗分成四大類<sup>[3]</sup>：

### (1) 矽基太陽能電池：

以矽為主體的太陽能電池，又根據結晶情況可分為單晶矽、多晶矽、非晶矽太陽能電池等。單晶矽太陽能電池因發電電壓範圍較大，且具有穩定而易於切割、加工等優點，故多用於民生用途，目前單一個矽晶圓電池光電轉換效率最高可達25%；多晶矽是指含有多個不同結晶方向的單晶，由於可以使用較低純度的矽晶，或是單晶製程餘下的廢料，製程也為簡單的熔融方式，因此節省材料、成本降低，又具有最高約20%的轉換效率，因此在市佔率上僅次於單晶矽產品。非晶矽( $\alpha$ -Si)是矽和氫組成的一種合金，僅能在幾個原子或分子的長度範圍內呈規則性排列，由於其對於陽光的吸收度高，且製程溫度較低，材料成本可以相當低，但由於效率不高及穩定性差，因此主要用於手表、計算機等這類消費性商品上。

### (2) 無機化合物半導體太陽能電池：

此類電池主要是利用周期表中Ⅲ-V、Ⅱ-VI族元素（Ga、In、P、As等）所構成的半導體作為作用層材料，常見的有GaAs、CdTe、CuInGaSe<sub>2</sub>(CIGS)等，此類材料的能隙在1~1.6 eV 之間，接近1.4~1.5 eV之理想值，與太陽光譜非常匹配。無機化合物半導體太陽能電池有非常好的轉換效率表現，但由於其製程及材料成本高，價格自然較為昂貴，所以要普及化尚有難度。太陽能電池中目前效率最高者即屬此類材料：Multi-junction之GaInP/GaAs/Ge，轉換效率高達32%，但非常昂貴而僅見於太空用途。

### （3）染料敏化太陽能電池（Dye-Sensitized Solar Cells）：

常簡稱為DSSC，此種電池採用奈米尺寸的金屬氧化物半導體顆粒，如TiO<sub>2</sub>、ZnO等，以化學方式使染料分子吸附在其表面(此即敏化，Sensitized)，再將這種顆粒塗布在陽極上成為感光層，而感光層和陰極之間則加上一層電解質用來回填染料失去的電子。此類電池的轉換效率可達約11%，且具有材料安全無害、製程簡單、可大面積製造、高可見光吸收等優勢，但由於使用液態電解質而封裝不易，染料分子在高溫時又十分容易裂解，故要商業化仍有待改進。

### （4）有機高分子太陽能電池：

有機高分子材料對太陽光吸收度高，可再進一步降低材料使用量，且可採用如旋塗、印刷等簡單又大面積的製程，能製造出便宜、輕薄之太陽能電池，再加上可以用人工合成的方式創造出不同性質的有機高分子，在

生產及使用上將有更大的彈性。此種電池目前轉換效率最高為8.3%，明顯仍偏低，且有良率及壽命不佳的問題，但著眼於其便宜的特性，或許在克服諸多問題後能成為最普及的太陽能電池之一。

表1-1：各類太陽能電池最佳效率發展現況<sup>[4]</sup>

**Table 1.** Confirmed terrestrial cell and submodule efficiencies measured under the global AM1.5 spectrum (1000W/m<sup>2</sup>) at 25°C (IEC 60904-3: 2008, ASTM G-173-03 global).

Classification <sup>a</sup>	Effic. <sup>b</sup> (%)	Area <sup>c</sup> (cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF <sup>d</sup> (%)	Test Centre <sup>e</sup> (and Date)	Description
<i>Silicon</i>							
Si (crystalline)	25.0 ± 0.5	4.00 (da)	0.706	42.7 <sup>f</sup>	82.8	Sandia (3/99) <sup>g</sup>	UNSW PERL [17]
Si (multicrystalline)	20.4 ± 0.5	1.002 (ap)	0.664	38.0	80.9	NREL (5/04) <sup>g</sup>	FhG-ISE [18]
Si (thin film transfer)	16.7 ± 0.4	4.017 (ap)	0.645	33.0	78.2	FhG-ISE (7/01) <sup>g</sup>	U. Stuttgart (45 μm thick) [19]
Si (thin film submodule)	10.5 ± 0.3	94.0 (ap)	0.492 <sup>h</sup>	29.7 <sup>h</sup>	72.1	FhG-ISE (8/07) <sup>g</sup>	CSG Solar (1–2 μm on glass; 20 cells) [20]
<i>III–V cells</i>							
<b>GaAs (thin film)</b>	<b>27.6 ± 0.8</b>	<b>0.9989 (ap)</b>	<b>1.107</b>	<b>29.6<sup>i</sup></b>	<b>84.1</b>	<b>NREL (11/10)</b>	<b>Alta Devices [4]</b>
GaAs (multicrystalline)	18.4 ± 0.5	4.011 (t)	0.994	23.2	79.7	NREL (11/95) <sup>g</sup>	RTI, Ge substrate [21]
InP (crystalline)	22.1 ± 0.7	4.02 (t)	0.878	29.5	85.4	NREL (4/90) <sup>g</sup>	Spire, epitaxial [22]
<i>Thin Film Chalcogenide</i>							
<b>CIGS (cell)</b>	<b>19.6 ± 0.6<sup>j</sup></b>	<b>0.996 (ap)</b>	<b>0.713</b>	<b>34.8<sup>k</sup></b>	<b>79.2</b>	<b>NREL (4/09)</b>	<b>NREL, CIGS on glass [5,23]</b>
CIGS (submodule)	16.7 ± 0.4	16.0 (ap)	0.661 <sup>h</sup>	33.8 <sup>h</sup>	75.1	FhG-ISE (3/00) <sup>g</sup>	U. Uppsala, 4 serial cells [24]
CdTe (cell)	16.7 ± 0.5 <sup>h</sup>	1.032 (ap)	0.845	26.1	75.5	NREL (9/01) <sup>g</sup>	NREL, mesa on glass [25]
<b>CdTe (submodule)</b>	<b>12.5 ± 0.4</b>	<b>35.03 (ap)</b>	<b>0.838</b>	<b>21.2<sup>l</sup></b>	<b>70.5</b>	<b>NREL (9/10)</b>	<b>ASP Hangzhou, 8 serial cells</b>
<i>Amorphous/nanocrystalline Si</i>							
Si (amorphous)	10.1 ± 0.3 <sup>k</sup>	1.036 (ap)	0.886	16.75 <sup>l</sup>	67	NREL (7/09)	Oerlikon Solar Lab, Neuchatel [26]
Si (nanocrystalline)	10.1 ± 0.2 <sup>l</sup>	1.199 (ap)	0.539	24.4	76.6	JQA (12/97)	Kaneka (2 μm on glass) [27]
<i>Photochemical</i>							
Dye sensitised	10.4 ± 0.3 <sup>m</sup>	1.004 (ap)	0.729	22	65.2	AIST (8/05) <sup>g</sup>	Sharp [28]
<b>Dye sensitised (submodule)</b>	<b>9.9 ± 0.4<sup>m</sup></b>	<b>17.11 (ap)</b>	<b>0.719<sup>n</sup></b>	<b>19.4<sup>h,l</sup></b>	<b>71.4</b>	<b>AIST (8/10)</b>	<b>Sony, 8 parallel cells [6]</b>
<i>Organic</i>							
<b>Organic polymer</b>	<b>8.3 ± 0.3<sup>m</sup></b>	<b>1.031 (ap)</b>	<b>0.816</b>	<b>14.46<sup>l</sup></b>	<b>70.2</b>	<b>NREL (11/10)</b>	<b>Konarka [7]</b>
Organic (submodule)	3.5 ± 0.3 <sup>m</sup>	208.4 (ap)	8.62	0.847	48.3	NREL (7/09)	Solarmer [29]
<i>Multijunction devices</i>							
GaInP/GaAs/Ge	32.0 ± 1.5 <sup>l</sup>	3.989 (t)	2.622	14.37	85	NREL (1/03)	Spectrolab (monolithic)
GaAs/CIS (thin film)	25.8 ± 1.3 <sup>l</sup>	4.00 (t)	—	—	—	NREL (11/89)	Koplin/Boeing (4 terminal) [30]
<b>a-Si/μc-Si (thin film cell)</b>	<b>11.9 ± 0.8<sup>o</sup></b>	<b>1.227</b>	<b>1.346</b>	<b>12.92<sup>l</sup></b>	<b>68.5</b>	<b>NREL (8/10)</b>	<b>Oerlikon Solar Lab, Neuchatel [8]</b>
a-Si/μc-Si (thin film submodule) <sup>l</sup>	11.7 ± 0.4 <sup>o</sup>	14.23 (ap)	5.462	2.99	71.3	AIST (9/04)	Kaneka (thin film) [31]
<b>Organic (2-cell tandem)</b>	<b>8.3 ± 0.3<sup>m</sup></b>	<b>1.087 (ap)</b>	<b>1.733</b>	<b>8.03<sup>l</sup></b>	<b>59.5</b>	<b>FhG-ISE (10/10)</b>	<b>Heliatek [9]</b>

<sup>a</sup> CIGS = CuInGaSe<sub>2</sub>; a-Si = amorphous silicon/hydrogen alloy.

<sup>b</sup> Effic. = efficiency.

<sup>c</sup> (ap) = a perture area; (t) = total area; (da) = designated illumination area.

<sup>d</sup> FF = fill factor.

<sup>e</sup> FhG-ISE = Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme; JQA = Japan Quality Assurance; AIST = Japanese National Institute of Advanced Industrial Science and Technology.

<sup>f</sup> Spectral response reported in Version 36 of these tables.

<sup>g</sup> Recalibrated from original measurement.

<sup>h</sup> Reported on a 'per cell' basis.

<sup>i</sup> Not measured at an external laboratory.

<sup>j</sup> Spectral response reported in present version of these tables.

<sup>k</sup> Light soaked at Oerlikon prior to testing at NREL (1000 h, 1 sun, 50°C).

<sup>l</sup> Measured under IEC 60904-3 Ed. 1: 1989 reference spectrum.

<sup>m</sup> Stability not investigated. References [32] and [33] review the stability of similar devices.

<sup>n</sup> Stabilised by 1000 h, 1 sun illumination at a sample temperature of 50°C.

<sup>o</sup> Stabilised by 174 h, 1 sun illumination after 20 h, 5 sun illumination at a sample temperature of 50°C.

### 1-3 論文大綱

此論文以有機太陽能電池作為研究對象，採用本實驗室合成之四種施體－受體型共聚高分子應用於作用層，包含PT6TPD、PT8TPD、PCPDTPD、PDTSTPD，並探討不同製程參數對元件表現之影響。

在第一章中簡介不同種類的太陽能電池；第二章針對共軛高分子、有機太陽能電池結構設計、工作原理、各項重要元件特性、低能隙高分子材料、最佳化製程方法等重要原理逐一進行文獻回顧及說明，再闡述本研究之動機；第三章介紹研究中使用之藥品及儀器與實驗流程；第四章開始呈現元件參數調整之過程，並針對結果進行分析討論；最後，第五章總結本研究之重要結果。



## 第二章 原理與文獻回顧

### 2-1 共軛高分子

#### 2-1-1 簡介

傳統的太陽能電池元件，多半是以矽（單晶矽、多晶矽、非晶矽）、III-V族(GaAs、InP)、或是II-VI族(CdTe)等無機材料為主，至今已有相當不錯的能量轉換效率，但應用這些材料時，在製程上具有對環境要求嚴苛、過程複雜、成本太高而不易量產等缺點。科學家們致力於突破這樣的瓶頸，紛紛從改善製程或研發新材料上找尋可能的解決之道，他們發現，共軛高分子材料或許是可行的一條道路。

所謂「共軛 (Conjugation)」，是指在分子的碳-碳主鏈上，具有單鍵與雙鍵連續交錯的結構。回顧共軛高分子的發展歷史，最具代表性的當屬聚乙炔 (Polyacetylene, PA)。在1970年代初，日本化學家白川英樹 (Shirakawa Hideki) 與他的學生在一次失誤中合成出有金屬光澤的全反式聚乙炔 (All-trans-polyacetylene) 薄膜。隨後，白川英樹與正在研究無機導電高分子 (SN)<sub>x</sub> 的化學家麥克戴密 (Alan G. MacDiarmid) 及物理學家希格 (Alan J. Heeger) 相遇，他們發現將聚乙炔曝露於碘蒸氣中進行氧化反應，不僅能使光學性質產生顯著變化，更達到金屬級的導電度至1000 S/cm以上<sup>[5]</sup>。此項研究成果於1977年發表後，引領其後數十年研究高分子聚合物光電特性的風潮，並在2000年三人共同得到諾貝爾化學獎。

到目前為止的研究，有許多共軛高分子（Conjugated Polymer）材料已被合成並實際製成太陽能電池元件，圖2-1列出數種常見的共軛高分子之結構，其中作為 n 型材料的有 MDMO-PPV（poly[2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)]-1,4-phenylenevinylene）、P3HT（poly(3-hexylthiophene)）、perylene 及其衍生物；作為 p 型材料的有 phthalocyanine、PCBM（[6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester）、及其他 C<sub>60</sub>衍生物。由這些材料的結構式中，可以很明顯看到他們都具有一個共同的特徵——單鍵、雙鍵交錯的共軛結構。

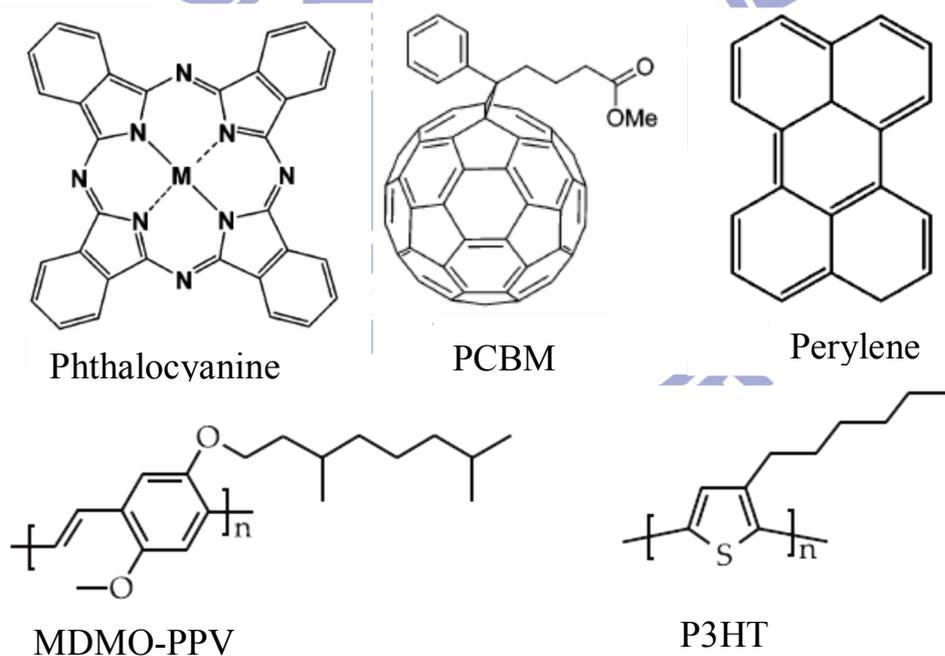


圖2-1：數種常見有機太陽能電池之共軛高分子材料

高分子半導體材料相對於無機材料而言，其吸引人之處首先在於得以在化學結構上大做文章，利用種種合成的方式來創造新的材料，滿足使用或製程上的需求。另一個優點是有機高分子材料易於加工處理，因為這些

材料具有支鏈，可以讓它們溶於一般有機溶劑，再利用旋塗法(Spin-coating)進行大面積的製造，且其工作溫度不如半導體製程一般動輒數百度，通常在低於 $100^{\circ}\text{C}$ 甚至室溫的環境就可處理，因此大大的減少了生產上的成本。尚有一個優勢是，有機高分子的結合比矽更具有延展性與彈性，倘若往後能夠克服技術及材料上的困難，或許可以成為可撓曲的太陽能電池，將會大大的改變人們運用電能的時機與方式。

### 2-1-2 導電原理

在一般人的認知裡，所謂的導體或半導體幾乎都是金屬或矽基材料，有機高分子材料應用在太陽能電池似乎是難以想像的，因此有必要對其傳遞電荷的機制有基本的認識。

根據能帶理論(Band Theory)，原子鍵結後會形成分子軌域，且隨原子數量增加也會提升軌域的數量，造成鄰近的分子能階間距縮小，最後彼此軌域重疊引起能階聚集效應，以致形成連續性之能帶(Energy Band)。其中在基態時電子佔據之能帶稱為價帶(Valance Band, VB)，而未被佔據之空能帶則為導帶(Conduction Band, CB)，此兩者之間的最小能量差距即為能隙(Energy Gap,  $E_g$ )。此外，將電子由 VB 激發至 Vacuum Level 而成為自由電子所需的能量稱為游離能(Ionization Potential, IP)，電子由 Vacuum Level 移至 CB 所釋放的能量則為電子親和力(Electron Affinity, EA)。以上說明如圖 2-2 所示。

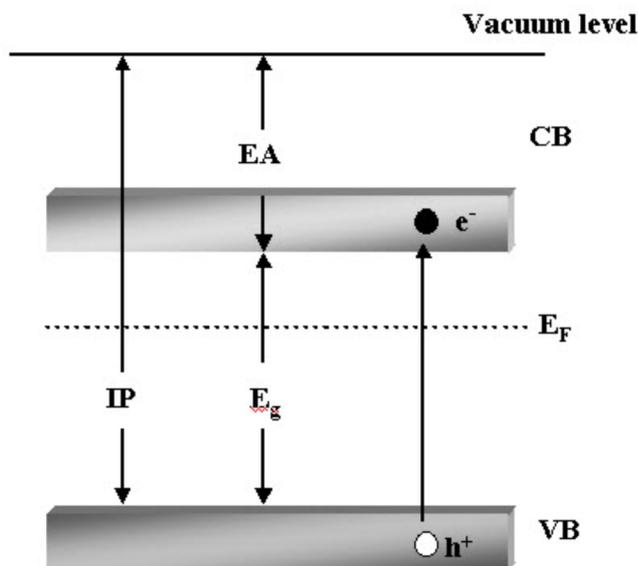


圖 2-2：半導體能帶結構示意圖

所謂導體，因為導帶與價帶有部分重疊，即能隙為負值( $E_g < 0 \text{ eV}$ )，故電子的傳遞十分自由而具高導電度；而絕緣體的能隙多高於3.5電子伏特( $E_g > 3.5 \text{ eV}$ )，在一般的環境下，無法獲得足夠的能量使電子由基態激發至CB，因此視為不導電；至於半導體，其能隙介於絕緣體與金屬之間 ( $0 \text{ eV} < E_g < 3.5 \text{ eV}$ )，一旦加溫或是外加電場，其電子即可得到足夠的能量而躍升至CB，而具導電的能力，故稱為半導體。

一般而言，固態有機材料幾乎全是絕緣體，因為從他們的分子構造來看，主鏈上的碳原子之間皆是以 $\sigma$ 電子形成鍵能很高的共價鍵互相連結，因此自由電子很少而難以導電，但共軛高分子卻是例外。這類高分子的組成中具有「 $\pi$ 電子共軛系統」，是指在分子的碳-碳主鏈上，存在有連續交錯的單鍵與雙鍵，而這樣的結構即稱之為「共軛」。會有這樣的情形，是因為

每個碳僅與三個相鄰原子鍵結，會餘下一個未鍵結的 p 軌域電子，而每個相鄰碳原子的未鍵結電子軌域互相重疊後，就會沿主鏈產生  $\pi$  bonds，再加上共振效應，使整個主鏈上的  $\pi$  電子得以未定域化 (Delocalized) 傳輸，而產生導電性。圖中顯示 polyacetylene 的  $\pi$  電子可藉由共振在主鏈上做有限的移動。

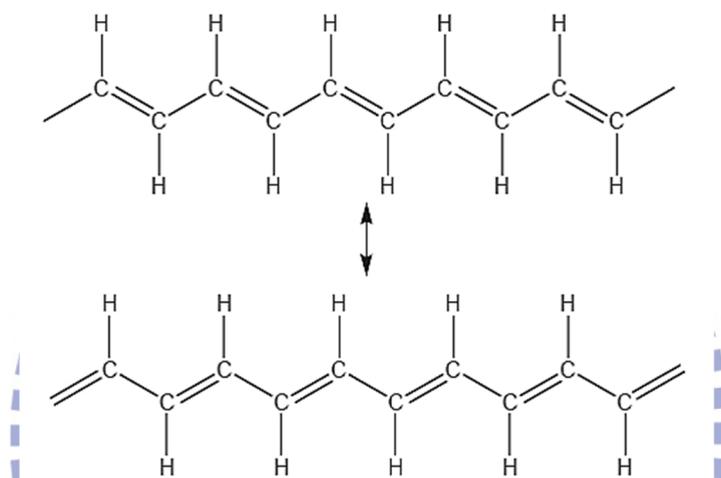


圖 2-3：polyacetylene 之共振結構

由於有機共軛高分子具有重覆規則的結構，因此在 1979 年 Heeger 等人根據固態物理學發表了一種理論模型<sup>[6]</sup>，以反式聚乙炔為例子，研究其共軛結構的特性。模型提到主鏈上之  $\pi$  電子軌域經混成會形成連續的分子軌域， $\pi - \pi^*$  能隙則隨著  $\pi$  電子共軛長度增加而減少，此外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。後來此模型依三位作者之名而稱為 SSH 模型 (Su-Schrieffer-Heeger Model)，為目前研究共軛高分子時最常採用的理論基礎之一。

## 2-2 有機太陽能電池

### 2-2-1 工作原理

一般有機高分子太陽能電池元件的結構如圖 2-4 (a)所示，最底層是透光基板，如玻璃、塑膠。在基板之上為透明導電層 ITO (Indium Tin Oxide)，作為電池的陽極。第三層是電洞傳輸層 (Hole Transport Layer)，最常見為 PEDOT:PSS (摻雜 Polystyrenesulfonic Acid 於 Poly(ethylene-dioxythiophene) 中) 薄膜，厚度約 20~30 nm，作用是改善 ITO 陽極的表面狀況及幫助電洞傳輸。第四層是主動層 (Active Layer)，乃是使光能轉變為電能的核心，通常由作為施體 (Donor) 的 p 型材料及作為受體 (Acceptor) 的 n 型材料組成。最後是作為陰極的金屬電極，常見有鈣(Ca)、鋁(Al)、氟化鋰 (LiF) 等。

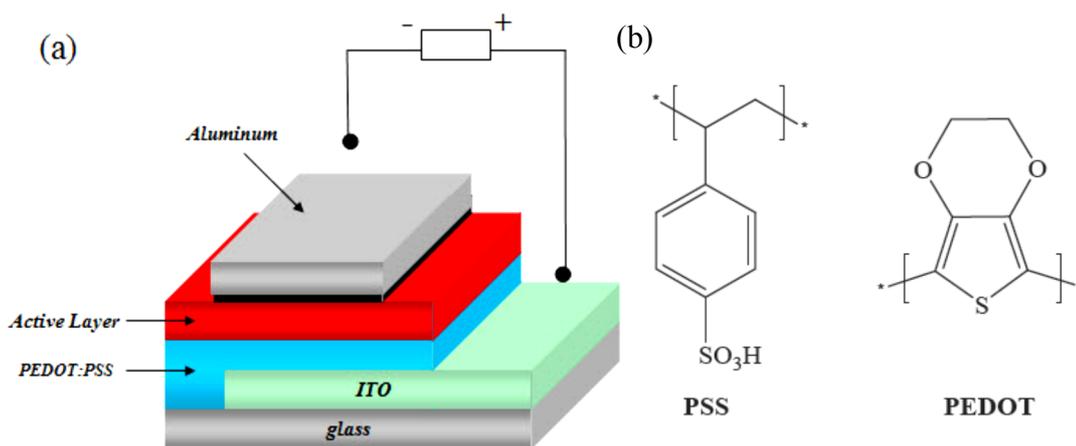


圖2-4：(a)有機太陽能電池之元件結構 (b)PEDOT:PSS分子結構<sup>[7]</sup>

有機太陽能電池吸收光子能量並轉換成電能的過程，是一系列步驟的組合，有許多的因素在影響這個過程，但可以簡單的歸納為四個步驟，如

圖2-5所示。以下分別對各步驟進行說明。

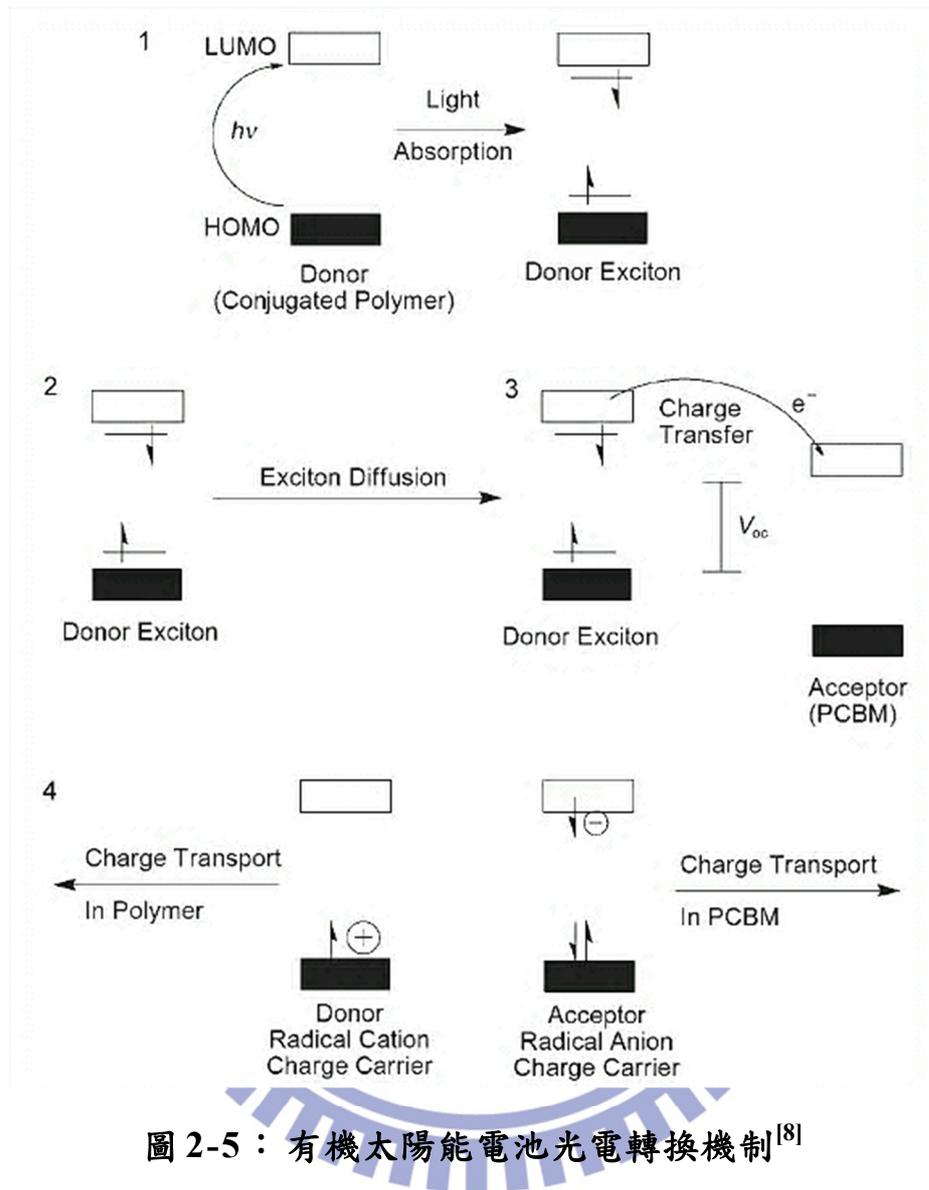


圖 2-5：有機太陽能電池光電轉換機制<sup>[8]</sup>

### 1. 入射光子吸收產生激子 (Excitons)

入射光子進入元件後，一旦其能量等於或大於施體材料的能隙即可被吸收，而使在施體HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) 中的電子被激發至LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)，產生了被一微小庫倫作用力 (約0.1 eV)<sup>[9]</sup>束縛之電子-電洞對，稱為激子 (Exciton)。此過程

牽涉到幾個因素：第一，入射光子在被作用層吸收前，由空氣進入基板時，面對不同的介質會產生反射而使光子未能全數進入元件內，造成能量損失，而損失的量則取決於兩種介質的光折射率差值，因此應該選擇適當的基板材料，使其光折射率差值減少而避免能量損失。第二，吸收能量產生激子的通常是施體，因此其吸收光譜最好能匹配光源的光譜。依據公式：

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \text{ (eV)}$$

其中E為能量、*h*為浦朗克常數、*c*為光速、 $\lambda$ 為波長 (nm)，可以得知材料的吸收光範圍若欲低於某特定波長，則其能隙須小於特定波長之光能，因此低能隙的有機高分子是較為合適的受體材料。理論上能隙為1.1 eV的材料可吸收77%的太陽輻射<sup>[10]</sup>，圖2-6列出數種常見的作用層材料之吸收光範圍。

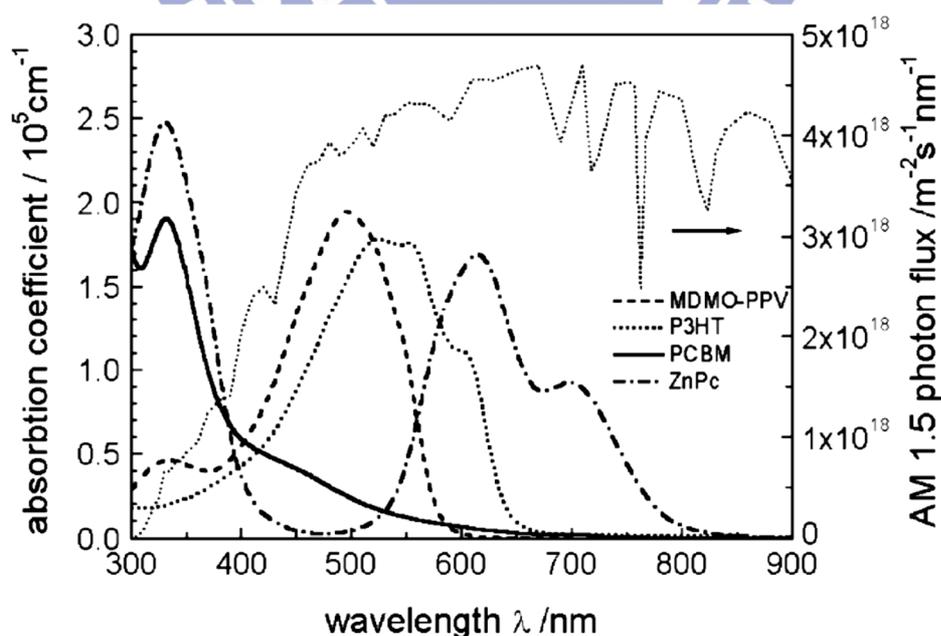


圖2-6：常見作用層材料之光吸收係數與標準AM1.5太陽光譜之比較<sup>[7]</sup>

## 2. 激子遷移 (Exciton Migration)

當激子產生後，並非直接成為可以傳遞能量的自由電荷載子，而僅僅只是能量較高的電子電洞對，此時仍受到庫倫力的限制無法傳遞出去。因此若欲解離成為自由電子與自由電洞，需要提供一個驅動力，而足夠強的電場正好可以扮演這個角色。實際在元件運作上，除了外部施加電場外，內部施體與受體的界面也可提供局部電場，因為在兩者的界面有不連貫的電位 (Potential Energy) 變化存在，而電場等於電位梯度的負值 ( $E = -\text{grad } U$ )，因此只要激子擴散至受體與施體的界面即可電荷解離。不過實際上估計只有約10%的激子可以順利解離為自由電荷載子<sup>[7]</sup>，這是因為激子必須在存在時間 (Lifetime) 內到達受體-施體界面才可解離，而在這段時間內，激子的擴散長度僅約為10~20nm<sup>[11]</sup>。另一方面，激子在擴散的過程中有許多機制可能導致他們衰退為基態，例如發光、發熱、晶格震動或產生聲子，而這也限制了它們的存在時間。因此為了有好的能量轉換效率，作用層常採用異質接面結構，以盡量使激子在衰退消失前到達受體-施體界面，而解離為自由電子電洞。

## 3. 激子解離 (Exciton Separation)

上面提到激子解離必須有電位梯度造成的電場作為驅動力，而電位梯度是來自於施體與受體的LUMO值差，要促使激子解離，此差值至少要有0.3 eV<sup>[12]</sup>。但在入射光子的吸收上，對一固定的受體LUMO值而言，越大的

LUMO 差值代表施體的能隙越大，也不利於光子吸收，因此施體與受體材料的選擇必須互相配合。此外，為了提供足夠多的受體-施體界面讓激子解離，主動層也必須有適當的結構，這部分將於2-5節介紹。

#### 4. 電荷收集 (Charge Collection)

自由電子與電洞在解離後，一開始電洞會在施體材料中由一個高分子鏈跳至另一高分子鏈，而電子則在受體材料中跳躍傳遞，接著因為陽極與陰極之間的功函數差，會提供一個電場幫助電荷載子漂移，使電子傳遞至金屬電極，電洞至ITO電極。這一連串步驟必須在自由電荷載子的生存時間中完成，因此在此階段，自由電子、電洞的移動能力是決定元件表現的關鍵，而這種性質我們稱之為「載子移動率 (Mobility,  $\mu$ )」。一般來說，在有機高分子中的載子移動率都相當低，再加上在電荷載子移動到電極的過程中，有可能會因為電子與電洞的再結合而降低光電流的量，所以作用層的厚度必須薄到一定程度，才能在電極收集到較多的電子、電洞，但是降低作用層厚度的同時，也可能使光子吸收率下降，因此如何在兩者間取得最佳參數是一個重要課題

在作用層材料將光能轉換為電能後，最後要讓到達正確電極的電子與電洞進入外部電流，也就形成元件的光電流，其效率取決於作用層與電極的能階匹配程度及表面接觸。陰極 (Cathode) 作為收集自由電子的電極，其功函數必須匹配受體的LUMO Level；而陽極 (Anode) 的功函數則應匹

配施體的HOMO Level，以收集自由電洞。另外接面的平整度、接面缺陷的量也會影響收集電荷載子的能力，因此常使用PEDOT:PSS薄膜來改善接面的性質、促進電洞的傳輸。

以上是一般有機太陽能電池大致的工作原理，據此我們可以設計出適當的元件結構，及選擇適合的材料。

### 2-2-2 元件設計<sup>[13]</sup>

一個有機太陽能電池的結構一般為層狀，依光進入的方向依序為：基板、陽極、作用層、陰極等四大部分，其中基板、陽極與陰極皆為簡單的單層結構，因此大多只在材料的選擇及接面性質上做文章，然而作用層依結構的不同可以分成以下幾種：

#### 1. 單層結構

如圖2-7所示，這是最簡單的結構，僅使用一種有機半導體材料作為作用層，因此必須同時扮演電子傳遞及電洞傳遞的角色。其運作必須倚靠夾在作用層兩面的不同功函數之金屬電極提供電場，而這兩個電極的功函數差也大約等於開路電壓（Open Circuit Voltage,  $V_{oc}$ ）的值。雖然開路電壓的值可以很大，但光電流卻總是非常低（最大吸收波長時EQE（External Quantum Efficiency）約為1%），這是因為在這種元件中，光激發的電子電洞有很強的再結合傾向，其主要的原因有二：第一，在室溫下，光激發產生的激子有原因不明但明顯的衰退傾向；第二，即使激子已解離成自由電

子與電洞，但它們十分低的載子移動率使他們在飄移至正確的電極前，有很大的機會發生再結合並衰退。

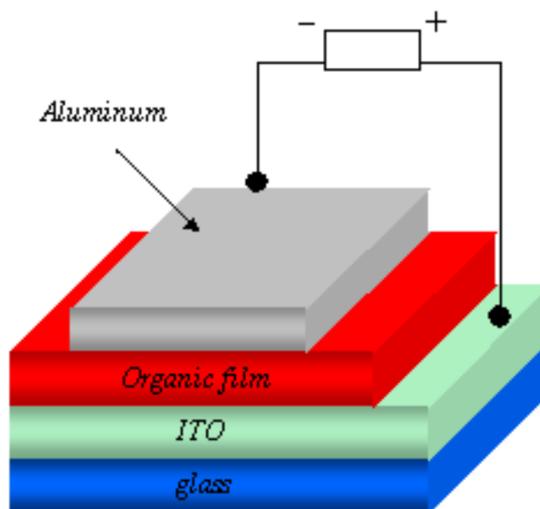


圖2-7：單層結構示意圖

應用這種結構最著名的研究為1944年A. J. Heeger發表一種類似有機發光二極體之單層光感應元件<sup>[14]</sup>，因僅僅使用p-type之MEH-PPV作為吸光層，所能涵蓋之吸光範圍有限，且單一材料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%。如今幾已無人再發表此種結構。

## 2. 雙層異質界面結構

圖2-8是使用兩層不同有機半導體材料的元件結構，原本的共軛高分子作為電子施體，新的一層有機半導體做為電子受體，因為兩種材料提供了一個界面，使激子可以較容易地解離，且當解離後的電荷載子漂移遠離界面後，因為在各自的傳遞材料內移動，遇到少數載子的機會大大減少，使得這些電荷載子復合的機會也隨之減少，改善了光電流的產生。配合適當的材料，在最大吸收波長的EQE值約可達15~25%。不過由於這種結構只

有提供一個簡單的平面界面，造成只有在界面附近產生的激子比較有機會電荷解離，且若作用層太厚也會使得自由電子難以在生存時間內到達電極，因此這種結構的厚度必須配合載子擴散距離（依不同的材料約4~20 nm），才能有最有效率產生的光電流。

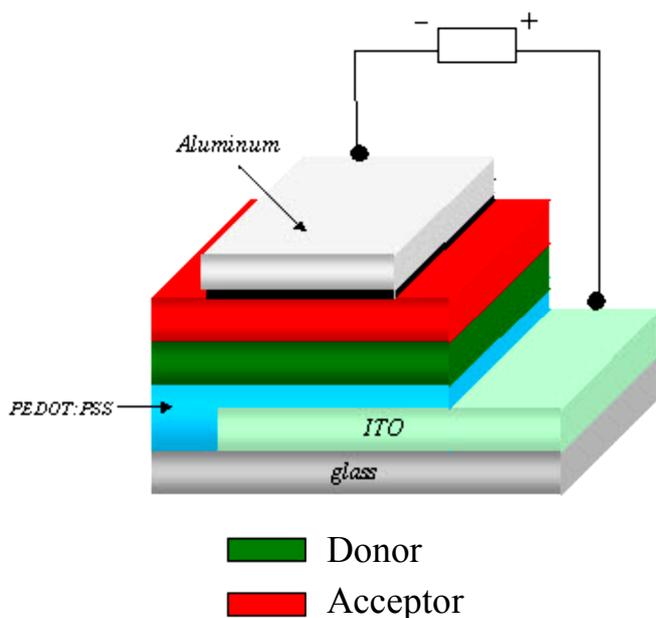


圖2-8：雙層異質界面結構示意圖

### 3. 總體異質界面結構 (Bulk Heterojunction, BHJ)

主動層若太薄會使光子吸收率下降，因此為了解決激子擴散長度對元件厚度的限制，便將兩種不同能隙的共軛高分子獨立混合（兩者不發生化學反應），藉由大量增加施體－受體界面，期待使所有的激子都能在擴散長度內到達界面產生電荷分離，進而突破厚度限制同時提升光子吸收率，其結構如圖2-9所示。此概念是在1992年，A. J. Heeger與F. Wudl團隊發現<sup>[15][16]</sup>，當混合做為p型材料的MEH-PPV與n型的PCBM，MEH-PPV的激發態會非常

快速的( $\sim$ psec)將電子轉移給鄰近的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)。

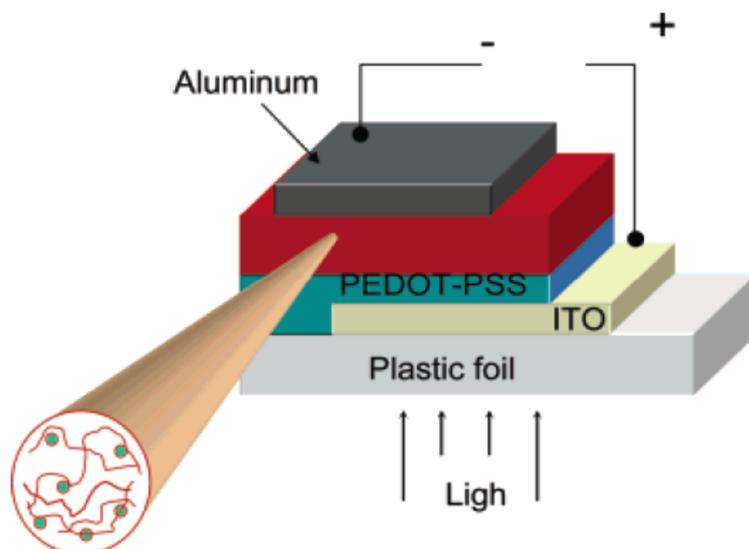


圖2-9：總體異質接面結構示意圖<sup>[7]</sup>

此種結構有效的改善載子擴散長度太短的限制，使整個主動層的吸光都有機會轉換為光電流，但在製程上是混摻施體與受體的材料後旋轉塗佈，故可能使得主動層中兩種材料的分佈是非均勻性的。因此在異質接面結構中，可能存在路徑直接連接陽極和陰極的情形，使得元件的並聯電阻減少；或是形成島狀沒有連接路徑到電極的區域，即使產生自由電子與電洞，仍無法傳遞至電極。並且由於此兩種材料相互混合，使得主動層缺乏完整的內建電場梯度，自由載子生成後只能依著區域性的電場移動，造成缺乏有效傳遞路徑，同時也增加電子與電洞再結合的機率，故主體異質接面結構的載子收集率較低。但整體而言效率還是遠高於前兩種結構，再加上製程

也十分容易，目前已被廣泛的研究實作。

#### 4. 串聯型太陽能電池 (Tandem Solar Cells) <sup>[17]</sup>

Heeger與Lee於2007年發表了一新穎串聯式架構，藉由組合數層不同能隙之太陽能電池，即能同時吸收不同波長範圍的太陽光，來達到吸收效率最佳化。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%之譜。一般串聯式太陽能電池大多設計串聯兩個電池元件，分別使用不同的高分子半導體材料與富勒烯衍生物 (Fullerene Derivatives) 所組成之主體異質界面作為主動層。製程上，除了電極外皆可使用旋塗的方式，形成層次分明之多層結構。與一般太陽能電池元件不同之處在於，上下兩個電池之間必須有界面層 (Interlayer)，用以保護下電池不會在上電池製作過程中被破壞，且提供良好的導電連結，乃是此類結構的關鍵。常見的界面層材料為透明狀氧化鈦 ( $\text{TiO}_x$ )。

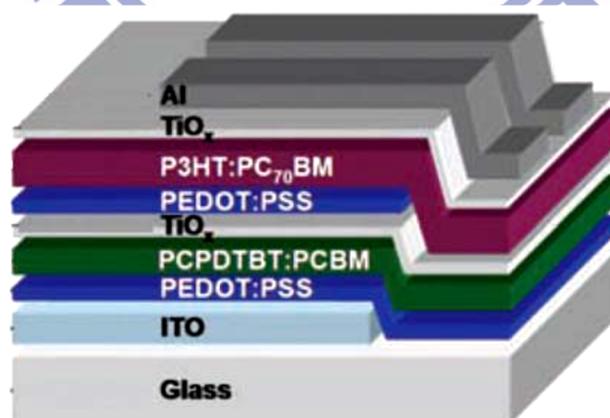


圖2-10：串聯型太陽能電池結構示意圖<sup>[17]</sup>

## 2-3 有機太陽電池元件之 I-V 曲線與重要參數

通常一個光伏特元件製作完成後，我們必須量測其電流-電壓關係，而能得到如圖 2-11 的 I-V 曲線或  $J$ - $V$  曲線 ( $I$  為電流、 $J$  為電流密度、 $V$  為電壓)。從圖表中，我們可以得到幾個重要數據以作為此元件表現的指標，包含短路電流  $I_{sc}$ 、開路電壓  $V_{oc}$ 、填充係數 FF 及能量轉換效率  $\eta$  等。

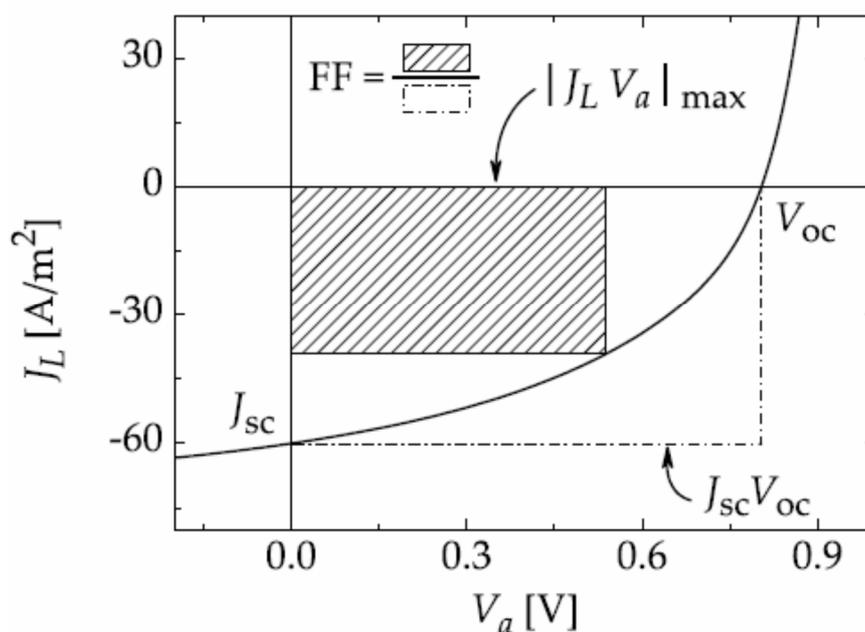


圖2-11：J-V曲線圖範例<sup>[18]</sup>

### 2-3-1 短路電流 $I_{sc}$ (Short-circuit Current)

太陽能電池元件照光後所產生的自由電子、電洞，會因為元件中的內建電場而形成飄移電流，使其在未加偏壓時即能測得一為負值的光電流，即為短路電流  $I_{sc}$ ，係為 I-V 曲線與 y 軸的交點。短路電流由光致電荷載子 (Photoinduced Charge Carrier) 密度與載子移動速率所決定，如下式：

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

$n$  為電荷載子的濃度， $e$  是載子所帶電荷量， $\mu$  是載子移動速率， $E$  是內建電場大小。內建電場是由施體-受體介面的能階差值所決定。至於載子移動速率，受到材料本身性質及元件製程的影響。元件製程中的各項變因，如溶劑種類、溶劑揮發速率、旋塗溫度、蒸鍍的方法等，都會改變有機薄膜的奈米形貌(Nanomorphology)<sup>[19][20]</sup>，而其好壞就決定電荷載子在薄膜中的擴散距離、生存時間等，自然大大影響移動速率。

### 2-3-2 開路電壓 $V_{oc}$ (Open-circuit Voltage)

當施加一偏壓，能使此太陽能電池元件在照光時的電流為零，如同開路一樣，則我們稱此偏壓為開路電壓  $V_{oc}$ ，乃是 I-V 曲線與 x 軸的交點。由能量的觀點來看，開路電壓由 P 型與 N 型材料的準費米能階(Quasi-Fermi Level) 之差值所決定。對於有機系統的太陽能電池，N 型的準費米能階係指推電子材料的 HOMO，而 P 型的準費米能階則是拉電子材料的 LUMO。

C. Brabec 等人指出<sup>[21]</sup>，開路電壓與 P 型材料的還原電位呈線性關係，而還原電位經推算後可求得 LUMO 值，如圖 2-12(a); Scharber 等人也報導了 26 種異質介面的太陽能電池，發現其  $V_{oc}$  與推電子材料的 HOMO 呈線性關係<sup>[22]</sup>，如圖 2-12(b)。

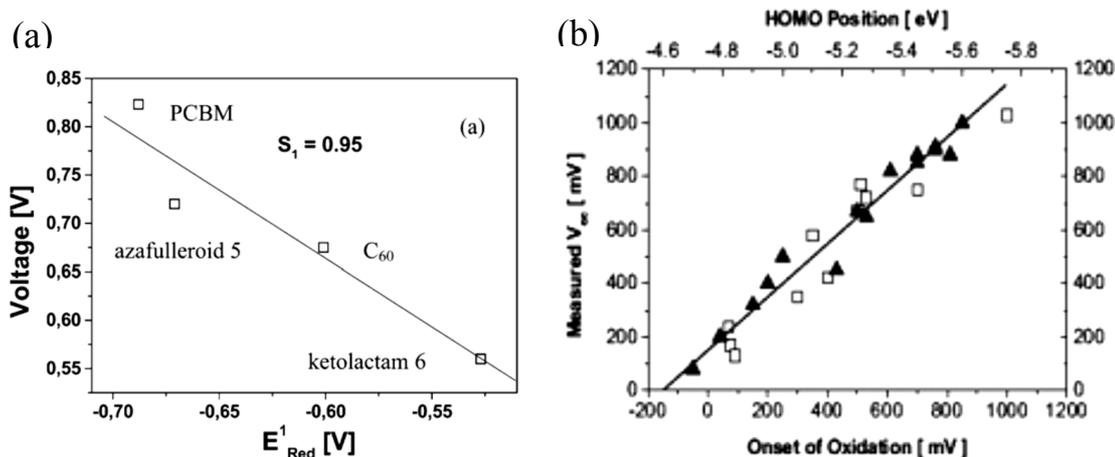


圖 2-12：(a)  $V_{oc}$  與 P 型材料之還原電位（LUMO 能階）關係圖<sup>[21]</sup>

(b)  $V_{oc}$  與 N 型材料之氧化電位（HOMO 能階）關係圖<sup>[22]</sup>

### 2-3-3 填充係數 FF (Fill Factor)

對光伏特元件來說，存在著兩個主要的損耗效應：串聯電阻（Series Resistance,  $R_s$ ）和並聯電阻（Shunt Resistance,  $R_{sh}$ ）<sup>[23]</sup>。串聯電阻是指一個光伏特元件內的各種不同材料，可能本身或是彼此的接觸間，難免會有或多或少的電阻，如此一來整個系統就像有許多電阻串聯在一起，而形成光伏特元件的串聯電阻。而並聯電阻是指在電流傳遞時，可能不全經由理想二極體所形成的通道傳遞，而存在許多其他的傳遞路徑，例如產生-復合電流（Generation-recombination Current）、表面復合（Surface Recombination）電流、元件的邊緣隔離（Edge Isolation）不完全、金屬穿透 p-n 接面接觸等，這些都會形成所謂的「漏電流（Leakage Current）」，而此現象通常以分流電阻表示漏電流的大小，即  $R_{sh} = V/I_L$ ，當漏電流（ $I_L$ ）越大， $R_{sh}$  就會越小。

考慮串聯電阻和並聯電阻的效應，光伏特電池的電流-電壓關係可以表

示為：

$$I = I_S \left( e^{(V-IR_s)/V_T} - 1 \right) + \frac{V - IR_s}{R_{sh}} - I_L$$

$I_S$ 是飽和電流 (Saturation 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 $V_T \approx 0.026V$ ， $V$ 為外加電壓。而又可以用FF來概括兩種效應下的元件表現，表明光電池對外提供最大輸出功率的能力，其定義為：

$$FF = \frac{P_{\max}}{I_{sc} V_{oc}} \quad (P_{\max} = I_{p_{\max}} V_{p_{\max}} \text{ 為元件的最大輸出功率})$$

綜合以上兩式可以得知，對短路電流而言，當串聯電阻趨近於零、並聯電阻無窮大時，可以獲得最好的電流表現，填充係數也最大。

至於FF在實際上的量測方式，如圖2-11所示，我們可以在曲線上找到一點，使此點圍出一個曲線內最大面積的矩形，而此矩形與在x軸與y軸上的頂點分別為 $V_{p_{\max}}$ 與 $I_{p_{\max}}$ ，而FF就是邊長分別為 $V_{p_{\max}}$ 、 $I_{p_{\max}}$ 的矩形與邊長為 $V_{oc}$ 、 $I_{sc}$ 的矩形之面積比值。

#### 2-3-4 能量轉換效率 $\eta$ (Power Conversion Efficiency)

太陽能電池的能量轉換效率是元件將光能轉換成電能的能力，以輸出的最大電功率 ( $P_{\max}$ ) 與入射光功率 ( $P_{in}$ ) 的比值來表示，即每射入一單位的光能所可以得到的最大電能。又在太陽能電池中，輸出功率就是電壓與

電流的乘積，且前文提到，一個光伏特元件可能會受到串聯電阻效應和分流電阻效應的影響，因此我們將 FF 代入，則太陽能電池的能量轉換效率即可由三個重要參數：短路電流  $I_{sc}$ 、開路電壓  $V_{oc}$ 、和填充係數 FF 來表達

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{in}} = \frac{V_{p_{\max}} \times I_{p_{\max}}}{P_{in}} = \frac{FF \times I_{sc} \times V_{oc}}{P_{in}}$$

由此可知，若想提高太陽能電池的能量轉換效率，必須從增加開路電壓、短路電流（即光電流）、以及填充係數（即減少串聯電阻或增加分流電阻）三個方向著手。

### 2-3-5 外部量子效率 EQE (External Quantum Efficiency)

除了能量轉換效率外，外部量子效應也是一個評斷元件工作表現的重要參數，但與前者不同的是，後者僅考慮在某特定波長  $\lambda$  的入射光照射下，元件產生光電流的能力，可以下式表之：

$$EQE(\lambda) = \frac{\text{electrons / sec}}{\text{photons / sec}} = \frac{I_{sc}}{\lambda \cdot P_{in}} \times \frac{hc}{q_0} \approx 1240 \times \frac{I_{sc}}{\lambda \cdot P_{in}} \left( \frac{W \cdot nm}{A} \right)$$

其中  $h$  是蒲朗克常數 (Planck constant)， $c$  是光速。值得注意的是，EQE 乃是針對某一特定波長的光能-電能轉換表現的參數，因此倘若對所有太陽光譜的外部量子效率作積分，將可推估此元件在「白光」照射下所能產生的電流值。

## 2-4 低能隙高分子材料

2-2節中提到，太陽能電池工作的第一步驟是吸收光子，又根據太陽光頻譜圖，太陽光能量多集中於可見光區及近紅外光區附近。以最常見之P3HT為例，使用rr-P3HT/PCBM混摻並且以溶劑退火法所製成的總體異質界面太陽能電池，其光電轉換效率可達4.37%<sup>[24]</sup>，但根據圖2-6，P3HT在太陽光譜的吸收是低於650nm的（能隙約1.9 eV），意即在太陽光譜中近紅外光區的光子無法被吸收轉換成光電流。為了讓共軛高分子吸收光譜能涵蓋這些區域，有必要發展低能隙之材料以盡可能的吸收較長波長區段的光子能量。

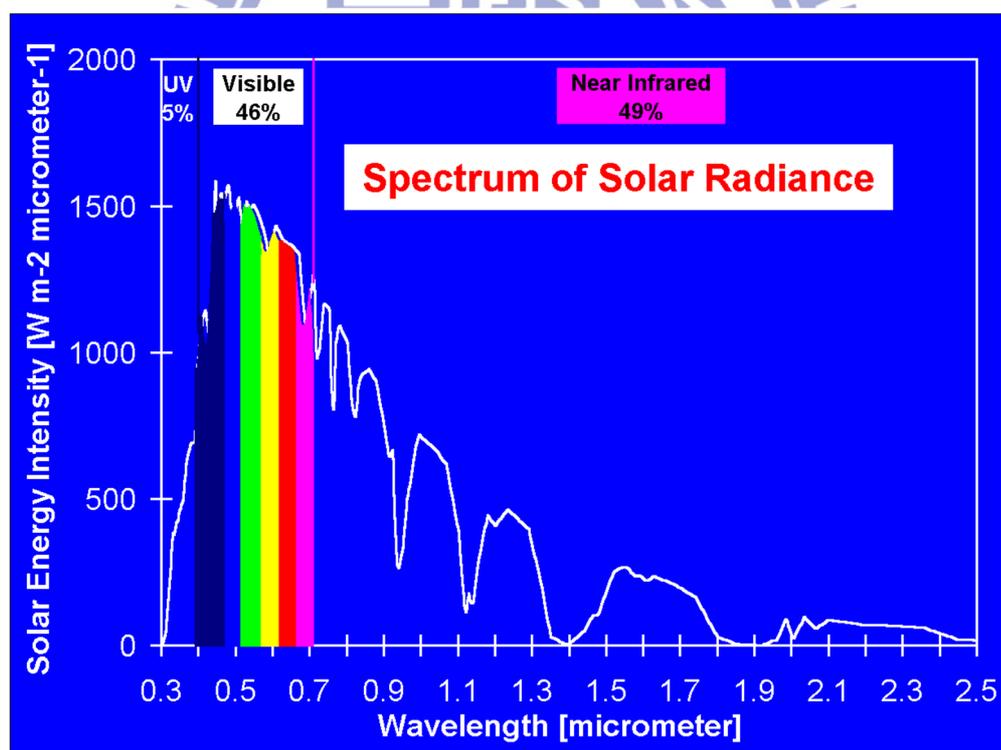


圖 2-13：AM1.5G 太陽光頻譜圖<sup>[25]</sup>

## 2-4-1 聯環系統

為了縮小共軛高分子的能隙，研究學者們利用聯環（Fused Ring）的芳香族分子做為單體，成功合成出許多超低能隙的共軛高分子，如 Isothianaphthene<sup>[26,27,28]</sup>、Thieno[3,4-b]pyrazine<sup>[29]</sup>、Thieno[3,4-b]thiophene<sup>[30,31]</sup>，其結構式如圖2-14。

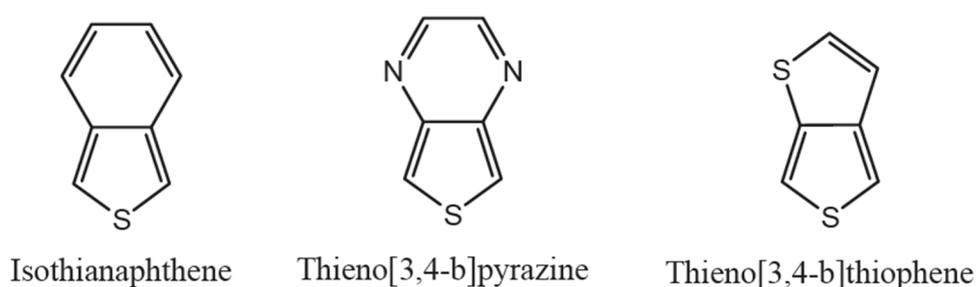


圖2-14：三種超低能隙共軛高分子之結構式

此想法最早於1984年被F. Wudl等人所提出，其低能隙原理如圖2-15所示，由於Benzene和Thiophene的共振穩定能( $E_r$ )分別為1.56 eV與1.26 eV<sup>[32]</sup>，而由兩者組成的Isothianaphthene會因Benzene的共振穩定能較大，使聚合後的Poly(isothianaphthene)易於形成Quinoid Form，實驗結果指出其能隙約1.0 ~ 1.2 eV<sup>[27][28]</sup>，遠低於P3HT。

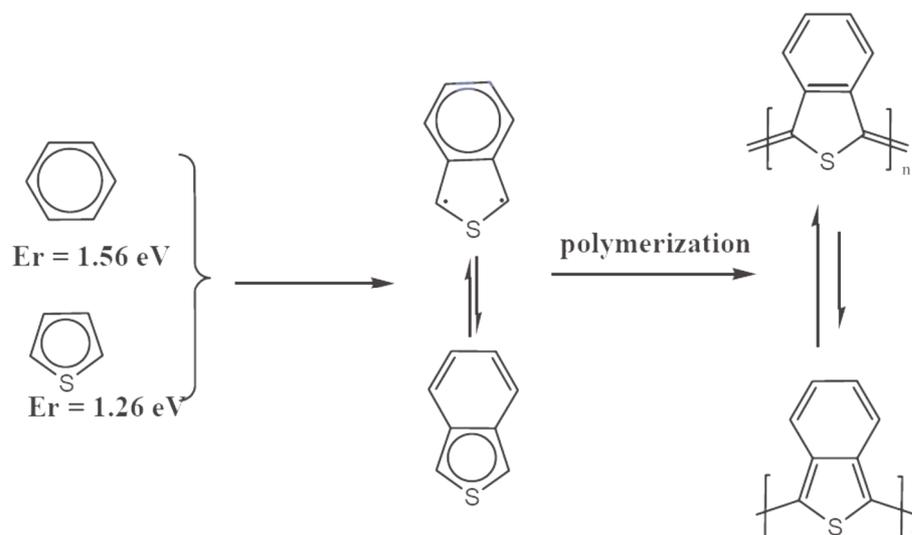


圖2-15：poly(isothianaphthene)低能隙原理示意圖

#### 2-4-2 施體-受體共聚高分子

當電子施體與電子受體共聚，由於電子施體相對而言具推電子基團的特性，而受體則為拉電子基團，藉由一推一拉的特性，使電子易在兩者間共振，而能增加共軛長度、降低分子能隙<sup>[33]</sup>，如圖2-16 (a)所示。再從分子混成軌域的原理來看，因為推電子之施體分子具有較高的HOMO能階，拉電子之受體分子具有較低的LUMO能階，所以當兩分子的軌域混成後，會如圖2-16 (b)所示，混成分子的HOMO能階會比原本施體分子的高，而新的LUMO能階則比原來受體分子的低，因而混成分子能隙大大降低。

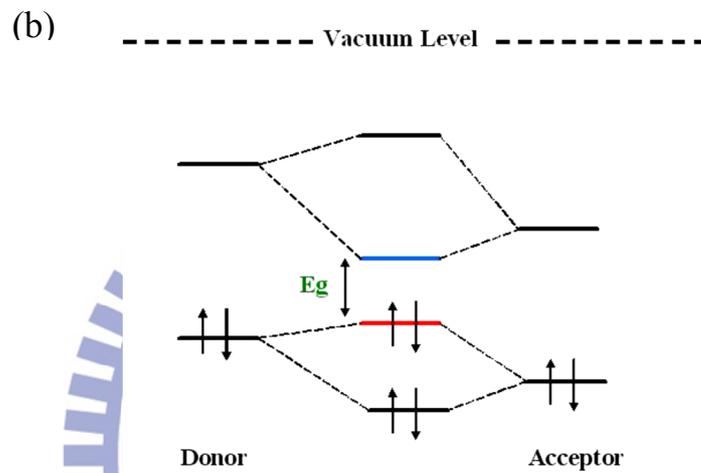
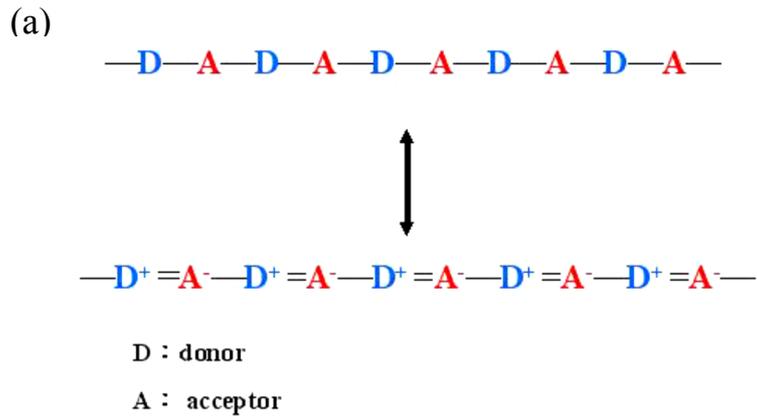


圖2-16：(a)推電子施體與拉電子受體共聚，增加共軛長度

(b)推電子施體與拉電子受體軌域混成示意圖

目前施體-受體共聚高分子中常見的施體材料有Thiophene、Pyrrole、Fluorene、Carbazole等，結構式如圖2-17，受體材料則以2-3-1中介紹的聯環分子為主。

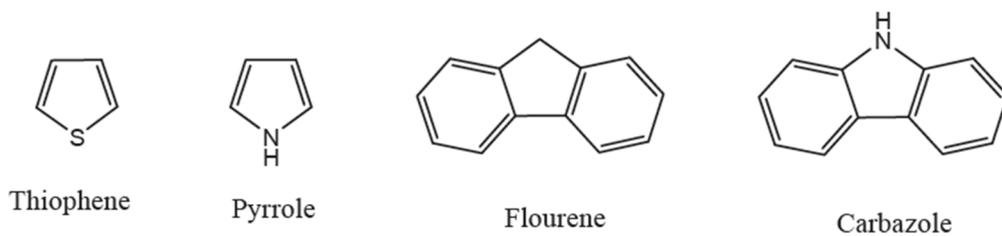


圖 2-17：施體-受體共聚高分子中常見的施體材料結構式

在現今低能隙高分子池材料研究上，主要以施體－受體共聚高分子較為常見，相較於單以芳香族聯環分子聚合之高分子，容易有能隙過低或是在大氣下易氧化等問題，此種高分子能利用合成兩種分子基團來調控能階的位置與能隙的大小，而能保有適宜的光吸收性質及穩定度。但施體－受體聚合高分子仍然有著電洞傳輸速率過低的問題，因此若欲達到顯著的效率提升，尚須解決此問題。

## 2-5 製程參數與元件最佳化<sup>[34]</sup>

近年來有機太陽能電池領域的研究中，主要應用 Polymer/Fullerene 混摻系統之主體異質接面結構，此結構的好處在於能使整個主動層皆為施體與受體的異質接面，在均勻分布的理想情況下，能大大增加激子解離為自由電荷載子的機率。然而實際上，此類元件的光電轉換表現，大受其固態微結構之表面形貌的影響。一般認為，由於激子的擴散長度約只有 10~20nm，因此必須在主動層中建構最佳的相分離形貌，且能形成連續之網路以利電荷在其中的傳輸。

為了形成最好的固態微結構形貌以提升光電轉換效率，針對一個新材料我們常會調整幾個製程參數，以下分別介紹各項參數的影響。

### 2-5-1 溶劑種類

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提到<sup>[35]</sup>，由於 C<sub>60</sub> 在有機溶劑中的溶解度十分有限，使其在薄

膜生成過程中即結晶化而無法產生一交錯式網路的型態 (Interpenetrating Network)，因此之後通常在  $C_{60}$  加上側鏈以增加溶解度，預防成膜時產生嚴重相分離(Phase Separation)，導致 p-n 接面面積過少與電荷傳輸不良。目前在有機太陽能電池研究中， $C_{60}$  衍生物 PCBM( [6,6]-phenyl-C61-butyrac acid methyl ester) 是最常見的受體材料，因其在一般有機溶劑中都有不錯的溶解度，以之製作元件可避免嚴重的相分離。Shaheen 團隊隨後在 MDMO-PPV : PCBM 系統下分別使用 Toluene 與 Chlorobenzene 作為溶劑，發現其元件表現能有顯著提升，光電轉換效率由 0.9% 提升為 2.5%<sup>[36]</sup>。在 2004 年 Sariciftci 等人利用原子力顯微鏡(Atomic Force Microscopy, AFM)觀測主動層，證明不同溶劑對表面型態確有重大影響<sup>[37]</sup>，由圖 2-18 可知，以 Chlorobenzene 為溶劑可製作出較平整的薄膜，因此元件可產生較高的光電流。

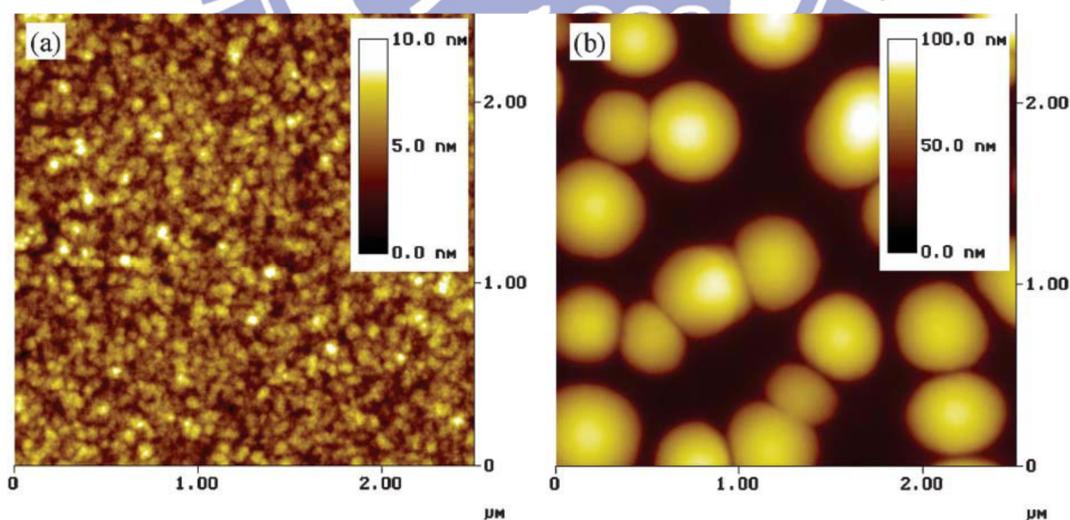


圖2-18：以(a)Chlorobenzene (b)Toluene 溶劑製備

之主體異質接面薄膜AFM圖<sup>[39]</sup>

## 2-5-2 Polymer/Fullerene 之混摻比例

在不同混摻系統下，其最佳比例皆不相同，須視成膜後的相分離程度與表面形貌而定。對 PPV/PCBM 系統而言，許多研究指出當 PCBM 含量約 80 wt % 時(即 Ratio 1:4)，有最佳的光電轉換效率。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，明確指出在含量高於 67 wt % 時 PCBM 才會開始形成交錯網絡，提供電子足夠的傳輸路徑，並增進光電轉換效率<sup>[38]</sup>。但對 Regio-regular-P3HT/PCBM 異質接面系統而言，當 PCBM 超過 50% 時，就會和 P3HT 產生嚴重的相分離使薄膜表面形貌非常不均勻，因此在文獻上 P3HT:PCBM 的最佳比例約在 1:0.8~1 之間，即可達到元件光電轉換效率之最大值<sup>[39,40,41]</sup>。

## 2-5-3 退火 (Annealing) 處理

2003 年 Sariciftci 團隊在 P3HT/PCBM 系統之太陽能電池元件的研究中，將蒸鍍完全金屬陰極後的元件加熱至稍高於高分子的玻璃轉移溫度 (Glass Transition Temperature,  $T_g$ )，並同時施加偏壓，發現能夠將光電轉換效率由 2.5% 大幅提升至 3.5%<sup>[42]</sup>。隨後研究學者對此現象的原因進行研究，得到諸多結論，包括加熱使得 P3HT 吸收光波長範圍增加<sup>[43]</sup>、P3HT 分子鏈間的作用力增強<sup>[43]</sup>、PCBM 與 P3HT 擴散形成更好的交錯網絡及改善內部缺陷<sup>[44]</sup>等，這些因素造成各項元件的重要參數皆有所提升。2005 年 Y. Yang 團隊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，發現於退火過程

中串聯電阻大幅下降，而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%<sup>[45]</sup>。隨後他們更提出另一有別於傳統的溶液退火法(Solvent Annealing)，將旋轉塗佈高分子膜完成的元件置於溶劑的飽和蒸氣中，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乾燥時間延長而大幅降低至 $1.6 \Omega\text{cm}^2$ ，這是因為溶劑揮發的時間增加，主動層材料有足夠的時間自組裝排列 (Self-organization) 成理想的交錯網絡，因此短路電流、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<sup>[24]</sup>。

#### 2-5-4 使用添加劑

Bazan團隊於2006年發現，若在P3HT/PCBM混摻溶液中加入一種硫醇分子(Alkyl Thiol)，則可以讓元件主動層之光導電強度(Photoresponsivity)提升一個級次，並可使電洞移動速率顯著增加<sup>[46]</sup>。隨後Bazan與Heeger團隊合作，更發現在PCPDTBT/PC71BM混摻系統中添加1-8-octanedithiol，可讓效率由2.8%大幅提升為5.5%<sup>[47,48]</sup>。為何有如此可觀的改變，許多研究學者紛紛加以探討，其中Y. Yang團隊在2008年針對P3HT/PCBM混摻系統加入添加劑而改善效率之機制提出一個理論模型<sup>[49]</sup>。如圖2-19所示，其中黑線代表P3HT分子鏈、黑色圓球為PCBM分子、藍點為DCB分子、紅點即1,8-octanedithiol分子，(a)-(c)圖說明P3HT分子鏈在旋轉塗佈過程中，由於

DCB溶劑揮發快速，會使PCBM cluster進入P3HT分子鏈中而破壞其規則性排列；相反地，在(d)-(f)中，由於1,8-octanedithiol (OT) 在室溫下之蒸氣壓較DCB小200倍，因此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進行自組裝排列的空間，故形成之主動層型態對電荷傳輸來說提供了較佳的垂直傳輸路徑，進而大幅提升整體元件表現。在加入1,8-octanedithiol 於P3HT/PCBM 系統中，將電流密度提升為 $8.14 \text{ mA/cm}^2$ ，FF值由31%增加為63%，使最終光電轉換效率提升了近十倍之多。

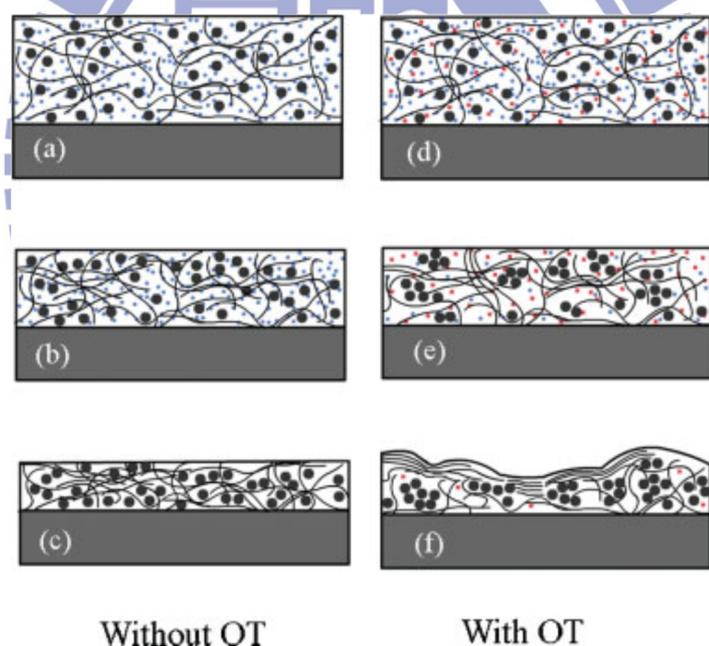


圖2-19：在混摻系統內添加劑作用之理論模型。(a)-(c)未加入  
(d)-(f)加入 添加劑於溶液中之旋轉塗佈階段過程<sup>[49]</sup>

以上簡單介紹各項重要的製程參數，在現今有機太陽能電池領域研究中，不管是何種混摻系統，研究團隊都會針對這些參數進行調整，故在本

研究中，為了求得最好而穩定的元件表現，也將考量這些條件進行最佳化調整。

## 2-6 研究動機

在本研究中，採用了施體－受體型聚合高分子製作總體異質界面結構之太陽能電池元件。在電子受體方面，thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione (TPD) 分子由於具有堅固、拉電子能力強的共平面雙環結構，故在導入施體高分子主鏈後，可以提供不易熱裂解、增加高分子鏈間及鏈內相互作用力、增加光吸收波段、降低 HOMO 能階等優點。2010 年陸續幾篇文章，報導了一個以 TPD 為受體及 benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene (BDT) 為施體之低能隙共聚高分子，具有低 HOMO 能階 (-5.43~-5.56 eV)、高  $V_{oc}$  (0.85 V) 之優勢，進而擁有約 4~6% 的光電轉換效率表現<sup>[50]</sup>。此外，本實驗室日前也發表以 TPD 為受體及 bi(dodecyl)thiophene (BDT) 為施體之主鏈共聚高分子 PBTPD，同樣具有好的熱穩定性及較低的 HOMO 能階，且有高度結晶性，可達到 0.95 V 之開路電壓及 4.7% 之光電轉換效率<sup>[51]</sup>。

在本研究中，我們首先採用由 N 型之 Thiophene 與 P 型之 TPD 合成的共聚高分子，PT6TPD 及 PT8TPD，來作為有機太陽能電池之主動層材料，我們期望這個組合能夠提升高分子鏈內的電荷傳輸及鏈間的作用力，以獲得好的熱穩定性及結晶性之優點。

再者，根據文獻<sup>[52]</sup>，推電子基團 Cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophene

(CPDT) 導入高分子主鏈後，具有高度共平面、光吸收波長範圍大、電洞移動速率高等優點，故我們也採用 TPD 為受體、CPDT 為施體所合成之 PCPDTPD 共聚高分子，期望得到增加吸光範圍之效果。

從有機薄膜電晶體 (OTFT) 之相關文獻中，發現許多具有 Dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole (DTS) 基團的 P 型共軛高分子常被應用<sup>[53]</sup>，因其同樣具有高的電洞移動速率及良好的結晶性。DTS 結構與 CPDT 十分類似，故我們也以之作為施體，與 TPD 受體合成為低能隙共軛高分子 PDTSTPD 並以之為主動層材料，希望能有好的元件表現。

對任何有機太陽能電池之主動層材料而言，不論其物理特性如何，皆須配合適當的製程條件方能展現在真實元件上的表現，因此在本研究中，我們將會適當調整在 2-5 節中所提的各種參數，以找到最佳化之元件效率。

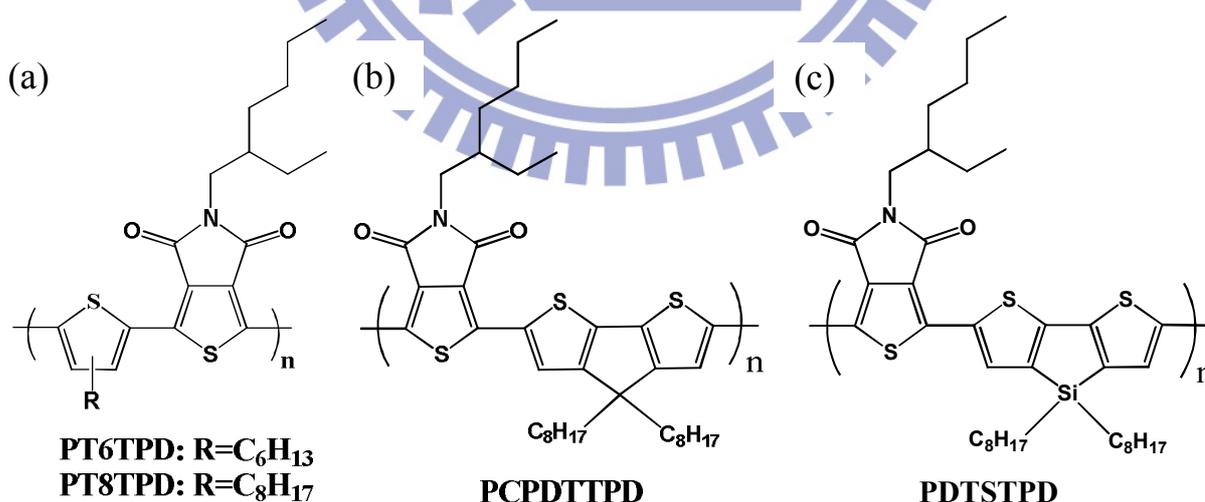


圖 2-20：(a)PT6TPD 及 PT8TPD (b)PCPDTPD (c)PDTSTPD 之結構式

### 第三章 實驗步驟與儀器

#### 3-1 實驗藥品

名稱	來源
PT6TPD	實驗室合成
PT8TPD	實驗室合成
PCPDTTPD	實驗室合成
PDTSTPD	實驗室合成
PC <sub>61</sub> BM ; [6,6]-phenyl-C <sub>61</sub> -butyric acid methyl ester	Nano-C
PC <sub>71</sub> BM ; [6,6]-phenyl-C <sub>71</sub> -butyric acid methyl ester	Nano-C
ITO(Indium Tin Oxide) glass substrate	Merck, 5Ω
ITO 無磷鹼性清潔液 MA03	Merck
ITO 蝕刻液 (主成分: HNO <sub>3</sub> / HCl)	
Chloroform , anhydrous	ALDRICH
Chlorobenzene , anhydrous	ALDRICH
Dichlorobenzene , anhydrous	ALDRICH
1,8-Diiodohexane , anhydrous	ALDRICH
1-chloronaphthalene , 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Toluene。測試時以THF為沖提液，流速1 ml/min 並保持於40°C的恆溫槽中。

#### 3-2-2 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100 ml/min下測其熱穩定性。

#### 3-2-3 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，秤取實驗樣品2~5 mg裝入鉑Cell中，在通入氮氣流速20 ml/min的環境下，以加熱速率為10°C/min量測樣品之玻璃轉換溫度(Tg)。

#### 3-2-4 紫外—可見光吸收光譜儀(UV-Vis Absorption spectrometry)

使用HP出產之Agilent-8453，用以瞭解樣品對紫外光及可見光的吸收範圍與強度。在本研究中包含溶液態及薄膜態的量測，溶液態部分是將高分

子材料溶於 $\text{CHCl}_3$ ，配製出濃度為 $1 \times 10^{-5}$  M的稀薄溶液進行量測；薄膜部分則是以Dichlorobenzene (DCB) 配製1 wt %之溶液，再將之旋塗至石英玻璃而成薄膜態。

### 3-2-5 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 (TBAPF<sub>6</sub>)的Acetonitrile為電解液10 ml，通入氮氣5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<sup>+</sup>為參考電極，並以Ferrocene/Ferrocenium (Fc/Fc<sup>+</sup>) 為內參考電極，以碳電極為工作電極，鉑絲為輔助電極，掃瞄速率為100 mV/S，範圍-200~2000 mV與-200~-2000 mV。

## 3-3 元件製作之流程

### 3-3-1 ITO玻璃基板製備與清潔

自Merck購入 $3 \times 3 \text{ cm}^2$ 之ITO玻璃，先以ITO清潔液與去離子水簡單清洗，確定表面無明顯可見之髒汙，再貼上乾式光阻後以光罩及曝光機形成元件的電路圖形，之後再用1.5 wt %之 $\text{NaCO}_3$ 水溶液去除未曝光區域之光阻，接著浸泡至 $80^\circ\text{C}$ 之ITO蝕刻液2分鐘形成不導電區域，最後用5 wt % NaOH水溶液超音波震盪移除所有光阻，以去離子水清洗、氮氣槍吹乾後即完成基板之製備。

在正式製作元件前，須依序使用ITO清潔液、去離子水、甲醇、丙酮、

異丙酮在超音波震盪器中清洗，目的是洗去表面可能沾附的油污、金屬離子、有機分子等汙染，避免造成表面缺陷的可能而影響電荷載子傳輸。但此時可能仍有殘存之有機分子，故在旋塗前會使用UV-Ozone再做一次表面清潔處理的動作。UV-Ozone主要是利用高功率的紫外光與氧氣反應產生臭氧，使之與大部分的有機物反應而游離化，同時可讓玻璃表面張力變大，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 旋轉塗佈電洞傳輸層與主動層

在有機太陽能電池的研究中，旋轉塗佈法是最常用的製程方式，因為此類電池的材料皆可溶於有機溶劑，藉由此方式能在巨觀上均勻地形成薄膜，且可利用不同轉速及時間來控制其厚度，但必須考慮高分子的本身性質，如黏滯度、溶劑揮發速率、溶質濃度、溶液溫度及表面張力等，以在厚度及成膜的好壞中找到最佳解。

本實驗中將電洞傳輸層，即PEDOT:PSS，在5000 rpm的轉速下塗佈40秒，使之均勻地塗佈在ITO基板上，隨後置於加熱板上以140°C烘烤15分鐘，以除去多餘水分而形成穩固的薄膜，成膜厚度約20 nm。為了排除大氣中水、氧的影響，在形成電洞傳輸層後，將ITO基板移入氮氣氣氛之手套箱中，進行製備主動層的步驟。

主動層的製備是本研究的重點，我們改變溶劑的種類、高分子與PCBM或PC<sub>71</sub>BM的比例、不同塗佈轉速等參數來找到最佳成膜條件。此外我們也

利用退火處理，以及在Polymer Blend中加入添加劑，來最佳化元件表現。

### 3-3-3 熱蒸鍍金屬電極

使用熱蒸鍍法蒸鍍電極時，金屬粒子至基板的理想路線應為一直線，倘若之間存在其他氣體分子，金屬粒子將會受到碰撞而散射，使蒸鍍出的電極存在許多缺陷（Defect）甚至厚度不均，會嚴重影響電荷傳輸的效率，因此若想達成高品質的金屬薄膜電極，則必須在高真空的環境下執行熱蒸鍍。

在製備完成主洞層後，將整個元件放入光罩（Mask）後移入蒸鍍機（ULVAC, Japan），經機械幫浦（Mechanical pump）與冷凍幫浦（Cryo Pump）抽氣至 $4 \times 10^{-7}$  torr以下的真空度後，開啟自動鍍膜程序，藉由施加高電流以使鎢舟因電阻效應產生的熱，讓其上之金屬靶材加熱至高於熔點，使蒸鍍源變為蒸發態原子而開始蒸鍍。此時石英震盪片將會偵測其沉積厚度，一旦達到設定的厚度即自動關閉遮板，停止金屬的沉積。在本研究中，因鋁的能階與PCBM的LUMO匹配，十分適於傳輸電子，又其性質穩定而易於掌握蒸鍍速率，故皆蒸鍍100 nm厚的鋁作為陰極。

蒸鍍完成後，待施加電流歸零即可關閉鍍膜程序，開啟氮氣閥將腔體破真空，隨即將元件移回手套箱進行電性量測，避免大氣環境下電極快速氧化，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

將元件放置於手套箱內之I-V曲線量測平台，使用Xenon Lamp-based Newport 66902 150W Solar Simulator光源，並搭配濾光片模擬出符合AM 1.5G之太陽光譜，同時調整光源發射出之功率，並利用光二極體（Photo Diode）偵測到功率為 $100 \text{ mW/cm}^2$ ，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-1 V~2 V，再將所量得之電流值除以有效作用面積以得到電流密度，元件之有效作用面積定義為ITO電路與金屬陰極交叉覆蓋之面積，在本研究中皆為 $0.04 \text{ cm}^2$ 。我們可以從I-V曲線圖中得到元件之開路電壓、短路電流密度、填充因子、以及光電轉換效率等重要參數。

#### 3-4-3 外部量子效率量測

外部量子效率對於描述太陽能電池元件表現也是十分重要的參數，越高即代表此元件越能有效利用入射光子的能量，而轉換出較高的光電流。本研究中使用可在300~900 nm波長範圍內響應的單晶矽二極體作為基準，利用SRF50 system（Optosolar, Germany）來量測元件EQE。

#### 3-4-4 探針式膜厚度量測儀（Stylus Profiler）

本研究中使用Veeco Dektak 150來量測有機層薄膜之膜厚，量測模式採

用探針式。此種方式是藉由探針與試片表面接觸，以固定的移動速率掃瞄，則表面高度的變化會直接反應在探針的垂直位置上。使用探針式量測具有精確度高、原理簡單、對量測環境要求低、量測資訊直觀等優點，但因為是接觸式量測，可能會破壞試片，且量測速度較慢。

### 3-4-5 原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope)

前文提到，有機太陽能電池中主動層的表面形貌 (Morphology) 及粗糙度對元件表現至關重大，因此本研究中使用AFM來探討這個問題，型號為Digital NS IIIa instrument。AFM的運作機制是藉由能夠三軸位移之壓電陶瓷掃瞄器 (Piezoelectric Ceramic Scanner)，來控制奈米級探針在樣品表面來回掃描，為了使兩者間的距離或是交互作用保持固定，掃描器必須隨時微調探針在垂直方向的移動，如此只要記錄每一點的微調距離，即可得到樣品表面之特性圖樣。依工作時探針與樣品接觸的情形，AFM具有三種工作模式：接觸式 (Contact mode)、非接觸式 (Non-contact mode) 及輕敲式 (Tapping mode)。

接觸式讓探針在掃描的過程中與樣品表面接觸，適合較堅硬的材料，優點是其量測圖像應最符合表面形貌，缺點是探針易磨損、或樣品可能被刮傷。非接觸式是讓探針與表面保持一定距離，利用原子間長距離的凡得瓦力 (Van Der Waals Force) 運作，優點是探針壽命增長、樣品不受破壞，但訊號較微弱必須用調變技術以增強訊號對雜訊比。輕敲式綜合前兩種的

優點，探針在垂直方向不斷作微小幅度的振動，而每次振動週期的最低點即與樣品表面接觸，由於定時與表面接觸，故其精準度與接觸式相去不遠，又可用於軟性材料，如高分子材料。在本研究中皆使用輕敲式模式來量測，掃描速率1.0 Hz，掃描範圍 $5 \times 5 \mu\text{m}$ ，得到之表面形態圖像，包含Topographic Image與Phase Image。

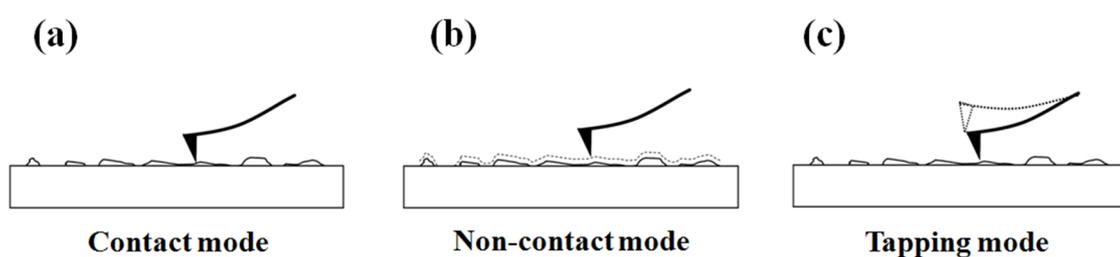


圖3-1：AFM三種工作模式示意圖 (a)接觸式 (b)非接觸式 (c)輕敲式



## 第四章 實驗結果與討論

### 4-1 實驗

在本研究中，首先針對新合成之低能隙高分子 PT6TPD、PT8TPD 及 PCPDTTPD、PDTSTPD 之物理特性作分析比較，包含分子量、玻璃轉換溫度、光吸收強度、能隙等。之後進入元件實作，首先找出最適合的溶劑，再將各材料與 PCBM 以不同比例混摻找出最佳者，接著調整主動層膜厚至適當程度，最後再加入添加劑尋求最佳化。主動層的製備是將實驗室合成之高分子，與 PCBM 以 1:1 到 1:4 的混摻比例溶於適配之溶劑中，濃度為 3 wt %。隨後將主動層以不同轉速均勻塗佈在具有 PEDOT:PSS 的 ITO 玻璃基板上，最後將金屬鋁電極以熱蒸鍍的方式均勻鍍至主動層上，其元件結構示意如圖 4-1。此外也將探討置換不同的電子受體，如 PC<sub>71</sub>BM，對元件效率上的影響。

### 4-2 高分子物理性質分析

#### 4-2-1 分子量量測

使用凝膠滲透層析儀（GPC）針對本實驗採用之四種施體－受體共軛高分子進行量測，得知其分子量結果如表 4-1。可以發現四者的分子量差異不大，數目平均分子量（Mn）落在 10000 Da 至 12000 Da 之間，分子量分布指數（Polydispersity Index，PDI）也在 1.63~2.0 之間。對於元件製作而言，分子量大小將會影響其溶於有機溶劑之容易程度及黏滯度，進而影響

成膜時的厚度變化。而根據量測結果，可以推測在製備旋塗有機主動層薄膜之溶液時，我們將能選擇同一濃度來進行元件製作，並方便四者間之參考比較。

表 4-1：PT6TPD、PT8TPD、PCPDTPD、PDTSTPD 之分子量

	$M_n (10^4)$	$M_w (10^4)$	PDI
<b>PT6TPD</b>	1.15	1.87	1.63
<b>PT8TPD</b>	1.1	1.88	1.71
<b>PCPDTPD</b>	1.0	1.7	1.7
<b>PDTSTPD</b>	1.2	2.4	2.0

#### 4-2-2 熱性質量測

使用 DSC 及 TGA 來獲得高分子之熱性質，其結果如表 4-2 及圖 4-2~圖 4-4， $T_c$ 、 $T_m$ 、 $T_d$  分別代表結晶溫度 (Crystallization Temperature)、熔解溫度 (Melting Temperature) 與熱裂解溫度 (Decomposition Temperature)。四種材料之  $T_d$  皆高於  $450^\circ\text{C}$ ，均有相當好的熱穩定性。

表 4-2：四種高分子之結晶溫度、熔解溫度與熱裂解溫度

	$T_c (^\circ\text{C})$	$T_m (^\circ\text{C})$	$T_d (^\circ\text{C})^a$
<b>PT6TPD</b>	228	241	454
<b>PT8TPD</b>	227	238	450
<b>PCPDTPD</b>	228	236	466
<b>PDTSTPD</b>	307	332	465

<sup>a</sup>重量損失5%時之溫度

比較四者之  $T_c$  與  $T_m$ ，可以發現 PT6TPD、PT8TPD 與 PCPDTTPD 只有約 5 度內的差距，而 PDTSTPD 的  $T_c$  較其他三者高了約 80 度，而  $T_m$  則高了 90 度以上，據此可以推論 PDTSTPD 具有較好的結晶性。對元件而言，若主動層材料之結晶性大，通常代表有較佳的電荷載子傳輸速率，能夠提高電流密度及光電轉換效率。

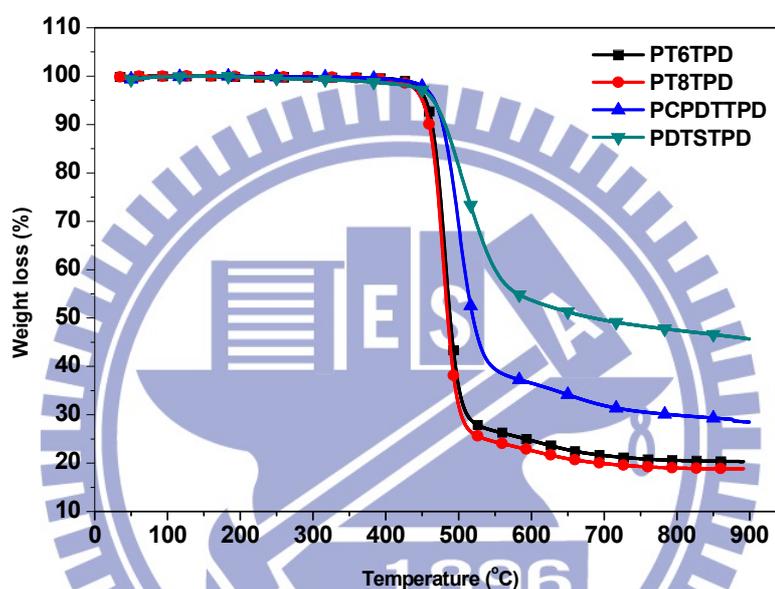


圖 4-2：四種高分子之 TGA 量測結果

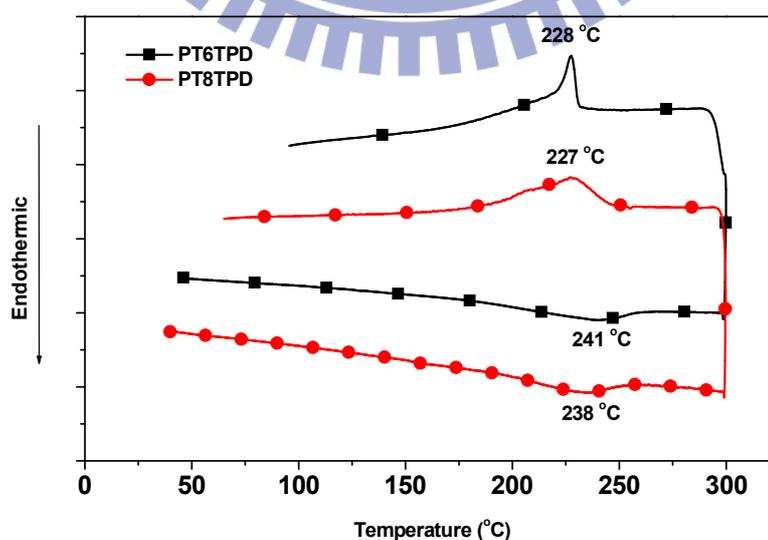


圖 4-3：PT6TPD 與 PT8TPD 之 DSC 量測結果

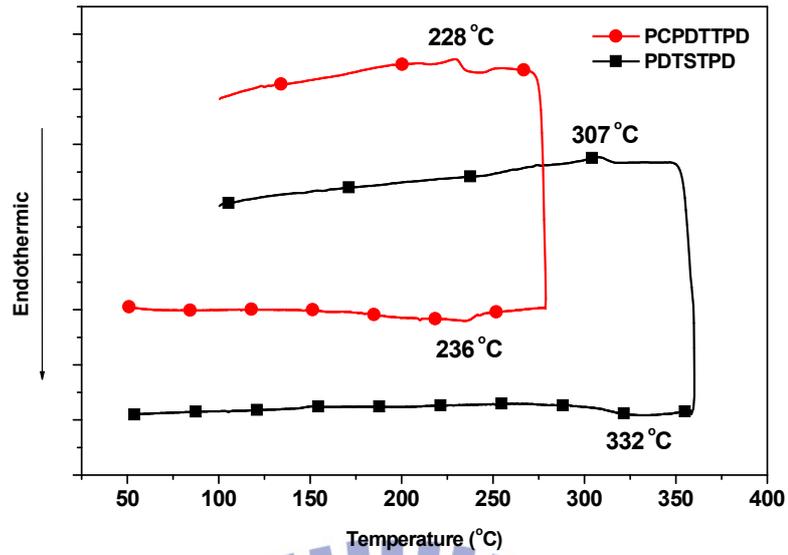


圖 4-4：PCPDTPD 與 PDTSTPD 之 DSC 量測結果

#### 4-2-3 X 光繞射 (XRD) 分析

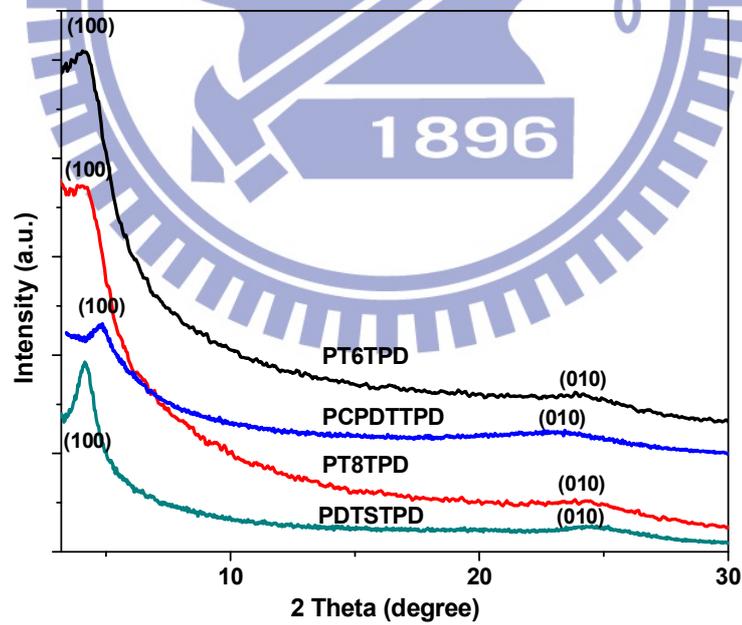


圖 4-5：四種高分子之 X 光繞射圖

表 4-3：四種高分子 XRD 量測之結晶峰與面間距離

	(100) plane		(010) plane	
	Diffraction Peak	<i>d</i> -spacing	Diffraction Peak	<i>d</i> -spacing
<b>PT6TPD</b>	4.1°	21.6 Å	24.6°	3.6 Å
<b>PT8TPD</b>	3.9°	22.7 Å	24.2°	3.7 Å
<b>PCPDTPD</b>	4.8°	18.4 Å	23.4°	3.8 Å
<b>PTDSTPD</b>	4.1°	21.5 Å	24.5°	3.6 Å

利用低掠角入射之 X 光繞射圖取得高分子晶格排列之訊息，量測結果如圖 4-5 並整理於表 4-3。可以發現四種高分子之繞射圖中各自出現兩個峰，分別代表 (100) 面與 (010) 面之訊號。對高分子而言，(100) 面為主鏈之間的有序排列，而其面間距離 (*d*-spacing) 受到烷基側鏈的限制；而 (010) 面則是  $\pi$ - $\pi$  堆疊方向之平面，面間距離為上下鏈間之距離。另外根據繞射峰的半高寬可得知結晶性的相對強弱，越窄表示結晶性越好，由圖中可以觀察到 PDTSTPD 在 4.1° 有最窄的 (100) 面繞射峰半高寬，表示有明顯的此方向有序排列的情形最佳，而 PT6TPD、PT8TPD、PCPDTPD 的繞射峰皆不大突出，此結果與 4-2-2 中結晶溫度及溶解溫度的量測結果符合。總體而言此四種高分子皆具有結晶性，對太陽能電池來說代表著較佳的電荷載子傳遞速率。

#### 4-2-4 光學性質量測

以紫外-可見光吸收光譜儀得知各材料對光吸收之範圍及強弱資訊，結果整理於表 4-4，而圖 4-6~圖 4-9 依序為 PT6TPD、PT8TPD、PCPDTPD、PDTSTPD 之吸收光譜圖，包含溶液態及薄膜態下的量測。

PT6TPD 與 PT8TPD 在溶液態的吸收峰最大值皆為 478 nm，是來自 Thiophene 施體及 TPD 受體間之分子內電荷轉移 (Intramolecular Charge Transfer) 的貢獻。而在薄膜態下的吸收峰最大值則分別為 568 nm 及 570 nm，相較於溶液態有高達 90 nm 以上的差距，可見固態時十分強烈的分子間作用力使聚集情況明顯，造成如此大的紅位移 (Red-shifted)。此外，約在 630 nm 的位置出現些微振盪波肩的現象 (Vibronic Shoulder)，這是因為分子鏈間具有  $\pi$ - $\pi$  堆疊的特性，此結果與圖 4-5 的 XRD 在 (010) 平面出現一個小波峰的現象相符。根據 PT6TPD 與 PT8TPD 薄膜態吸收波的末端位置 (約 680 nm)，計算出能隙皆為 1.82 eV。

PCPDTPD 及 PDTSTPD 在溶液態的吸收峰最大值分別於 634 nm 及 611 nm，來自施體與受體間之分子內電荷轉移作用的貢獻。值得注意的是，此兩種高分子在溶液態時即明顯有振盪波肩，PCPDTPD 的位於 685 nm 而 PDTSTPD 的位於 665 nm，且當溶液由 25°C 加熱至 55°C 時，振盪波肩的高度大為下降，表示在溶液態時高分子已有聚集的現象，且  $\pi$ - $\pi$  堆疊的程度受溶液溫度狀態的影響。在固態薄膜態的吸收波峰位置，不同於 PT6TPD、

PT8TPD 的大幅變化，PCPDTPD 與 PDTSTPD 分別只有 8 nm 與 3 nm 的紅位移，顯示不管在液態或固態，此兩種高分子都存在一定程度的分子間作用力。由光譜圖中可以觀察到，固態時的振盪波肩遠高於液態時，顯示分子鏈間  $\pi - \pi$  堆疊的程度加劇。而光學能隙方面，由 PCPDTPD 與 PDTSTPD 薄膜態吸收波的末端位置（分別為 740 nm 與 730 nm），計算得到前者為 1.67 eV，後者為 1.7 eV。

由於 PCPDTPD 與 PDTSTPD 導入了高度共平面的 CPDT 與 DTS 推電子基團，使其光學能隙能夠低於 PT6TPD 及 PT8TPD，且具有 350 nm 至 750 nm 之寬廣光吸收範圍，因此我們預期在實際元件上 PCPDTPD 與 PDTSTPD 之光吸收能力應優於 PT6TPD 及 PT8TPD。

表 4-4：各高分子之吸光性質整理

	$\lambda_{\max}$ (nm) solution	$\lambda_{\max}$ (nm) film	$E_g^{\text{opt}}$ (eV) <sup>a</sup>
<b>PT6TPD</b>	478	568, 630 <sup>b</sup>	1.82
<b>PT8TPD</b>	478	570, 630 <sup>b</sup>	1.82
<b>PCPDTPD</b>	634, 685 <sup>b</sup>	626, 683 <sup>b</sup>	1.67
<b>PDTSTPD</b>	611, 665 <sup>b</sup>	614, 667 <sup>b</sup>	1.70

<sup>a</sup> 由 Film 的吸收光譜之 Onset 波長計算

<sup>b</sup> 振盪波間之波長

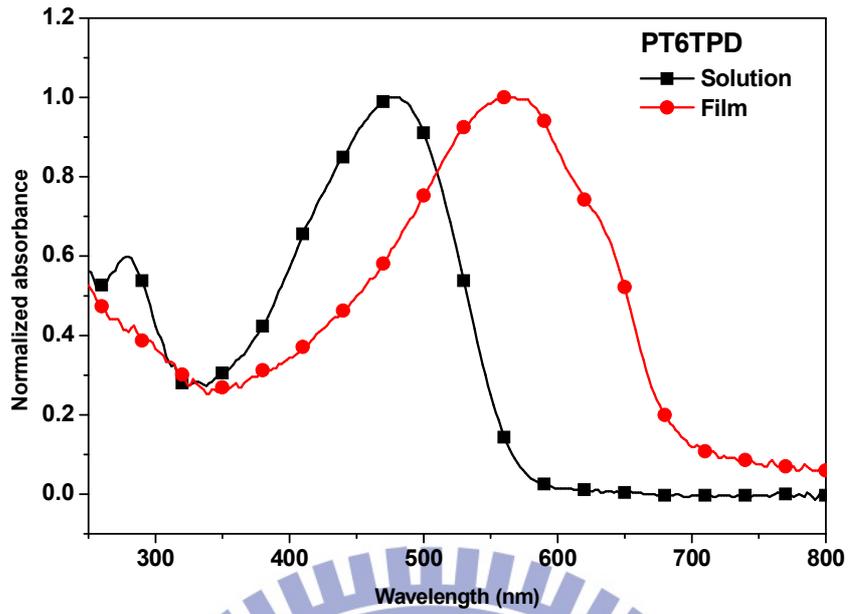


圖 4-6：PT6TPD 之溶液態與薄膜態吸收光譜

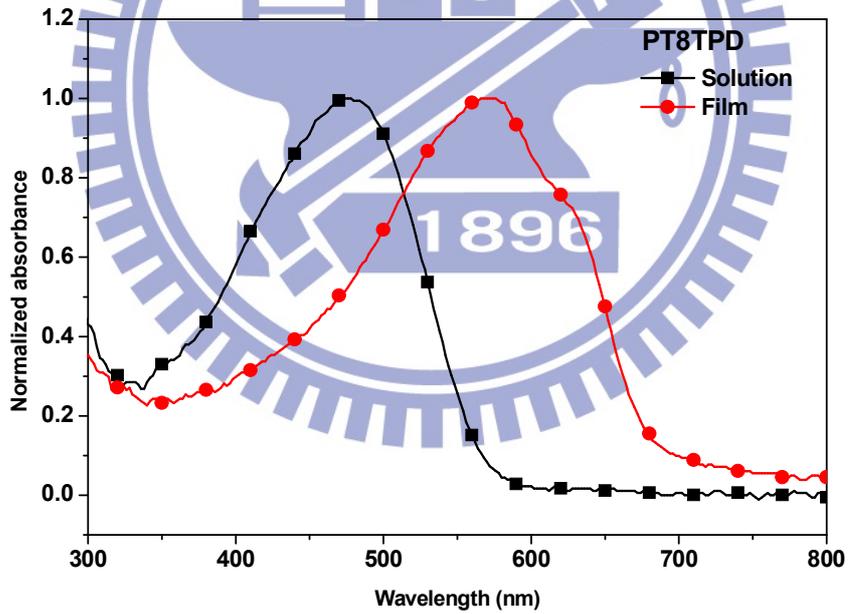


圖 4-7：PT8TPD 之溶液態與薄膜態吸收光譜

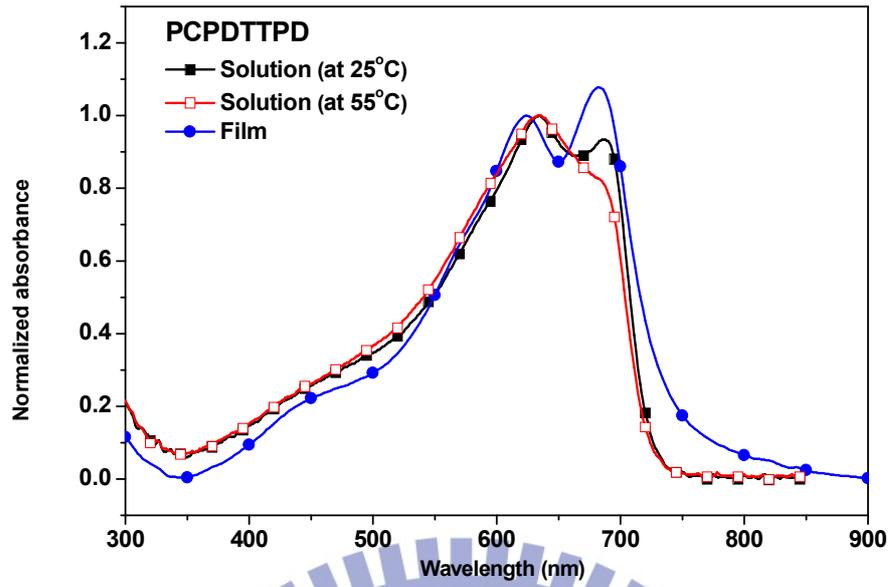


圖 4-8：PCPDTTPD 之溶液態與薄膜態吸收光譜

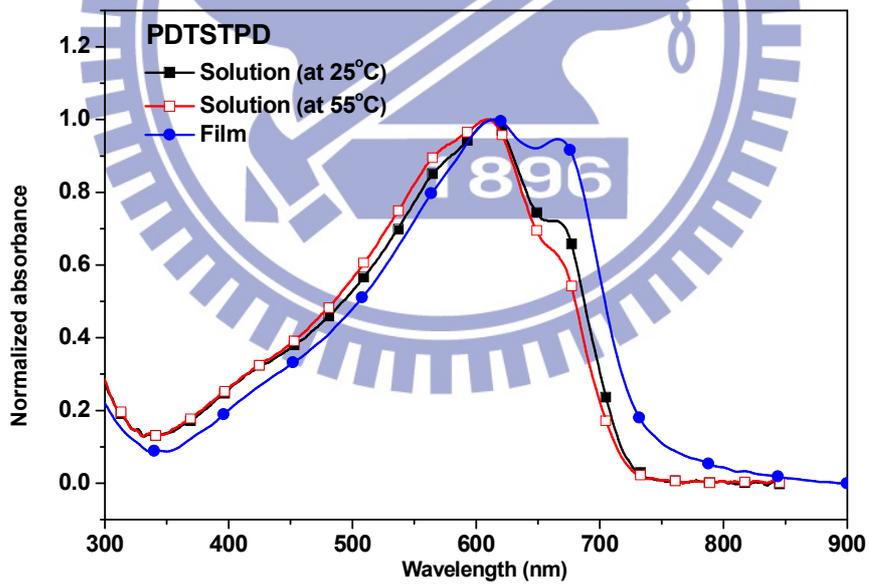


圖 4-9：PDTSTPD 之溶液態與薄膜態吸收光譜

#### 4-2-5 電化學性質量測

使用 CV 來量測材料之氧化與還原電位，並可得知 HOMO 與 LUMO 能階之值，量測結果整理於表 4-5，圖 4-10(a)~(d)分別為 PT6TPD、PT8TPD、PCPDTPD、PDTSTPD 之 CV 圖。由圖中可以看出，此四種共聚高分子皆具有半可逆之氧化過程，並能根據氧化電位推算出其 HOMO 能階依序為 -5.62、-5.55、-5.38、-5.46 eV，如此低的 HOMO 能階是來自強拉電子能力之 TPD 基團的貢獻，而低於 -5.2 eV 表示在大氣下具有相當好的抗氧化能力<sup>[54]</sup>。另一方面，四種高分子都具有半可逆之還原過程，由還原電位推算出之 LUMO 能階依序為 -3.07、-3.02、-3.14、-3.15 eV，與 PCBM 的 LUMO 能階有足夠的差值得以克服激子之結合能而產生電荷分離<sup>[55]</sup>。PT6TPD、PT8TPD、PCPDTPD、PDTSTPD 的電化學能隙 ( $E_g^{ec}$ ) 可由 LUMO 能階減去 HOMO 能階得知，依序為 2.55、2.53、2.24、2.31 eV，相較於個別之光學能隙 ( $E_g^{opt}$ ) 明顯較大，推測是因為在電極與材料間有一能障存在而使電荷注入變得困難所致<sup>[56]</sup>，類似的現象也曾在其他施體—受體共聚高分子文獻中被報導<sup>[57]</sup>。

表 4-5：各高分子之電化學性質整理

	$E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ (V)	$E_{\text{onset}}^{\text{red}}$ (V)	HOMO (eV) <sup>a</sup>	LUMO (eV) <sup>b</sup>	$E_g^{\text{ec}}$ (eV) <sup>c</sup>
<b>PT6TPD</b>	0.82	-1.73	-5.62	-3.07	2.55
<b>PT8TPD</b>	0.75	-1.78	-5.55	-3.02	2.53
<b>PCPDTPD</b>	0.58	-1.66	-5.38	-3.14	2.24
<b>PDTSTPD</b>	0.66	-1.65	-5.46	-3.15	2.31

<sup>a</sup> HOMO determined from onset of oxidation

<sup>b</sup> LUMO determined from onset of reduction

<sup>c</sup> Electrochemical bandgap  $E_g^{\text{ec}} = \text{LUMO} - \text{HOMO}$

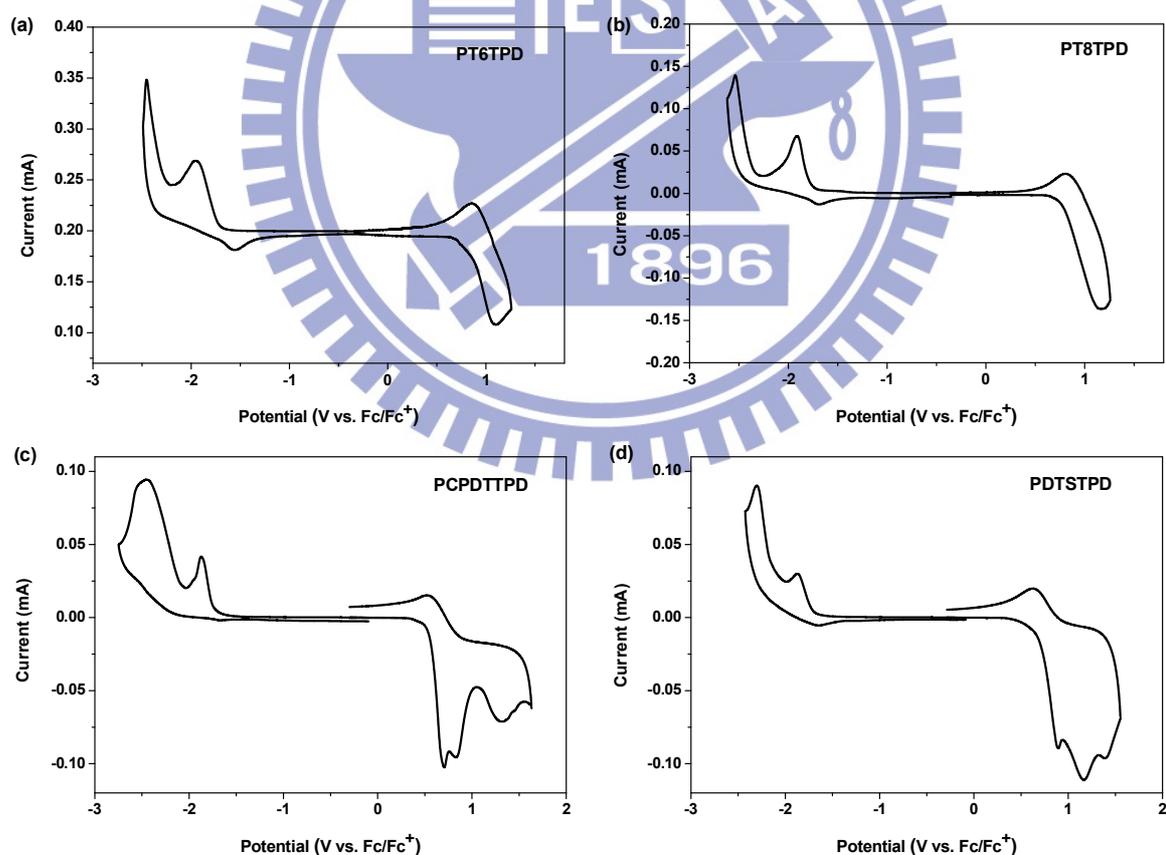


圖 4-10：(a)PT6TPD (b)PT8TPD (c)PCPDTPD (d)PDTSTPD 之 CV 圖

### 4-3 元件最佳化研究

以下各小節依序採用 PT6TPD、PT8TPD、PCPDTPD、PDTSTPD 混摻 PCBM 或 PC<sub>71</sub>BM 作為主動層材料，探討各施體－受體共軛高分子在實際元件上的光電轉換表現，並進行最佳化之研究。以下元件皆採用 ITO/PEDOT:PSS/polymer:PCBM/Al 之結構，並在 AM 1.5G 及強度為 100 mW/cm<sup>2</sup> 之太陽光模擬光源下進行量測。

#### 4-3-1 PT6TPD 之元件

首先必須說明的是，由於 PT6TPD 之結構是替換文獻[53]中 PBTPD 之 Bithiophene 變為 Thiophene，因此在本節實驗中暫且參考 PBTPD 之元件製程而採用在 90°C 下預退火 (Pre-annealing) 20 分鐘之熱處理。

製作元件時首先必須配製旋轉塗佈之溶液，因此選擇適當的溶劑相當重要。一般而言，溶解度能夠影響成膜品質，但並非完全正相關，故我們選用數種常見的溶劑，包含 Chloroform (CHCl<sub>3</sub>)、Chlorobenzene (CB)、Dichlorobenzene (DCB)，先以相同的製程參數進行實作，以確定最適合者。

表 4-6：PT6TPD：PCBM=1:1 於不同溶劑中之元件特性

Solvent	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	FF	$\eta$ (%)	Thickness (nm)
<b>CHCl<sub>3</sub></b>	1.02	1.08	0.41	0.45	89
<b>CB</b>	0.98	1.55	0.36	0.55	91
<b>DCB</b>	0.94	4.15	0.36	1.40	87

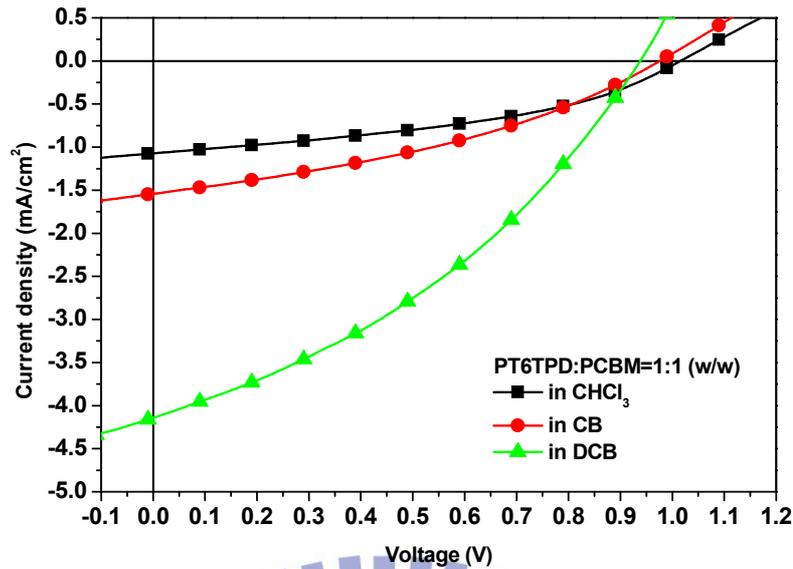


圖 4-11：PT6TPD：PCBM=1:1 於不同溶劑中之  $J$ - $V$  特性圖

$J$ - $V$  曲線圖與結果整理於圖 4-11 及表 4-6 中，可以看出不同溶劑對於  $V_{oc}$  沒有特別顯著的影響；而在  $J_{sc}$  方面，以 DCB 作為溶劑之元件明顯有高於另外兩種溶劑 2 倍以上的表現，推測是由於 PT6TPD 在 DCB 中有較好的溶解程度，使分子能均勻地散布於溶液中，而使成膜後的表現較佳。因此在後續的實驗中，皆以 DCB 作為溶劑。

於 2-5-2 小節中曾提到，高分子與 PCBM 的混摻比例將會影響主動層中相分離的情況及電荷傳輸路徑，而不同的混摻系統，其最佳混摻比例也不盡相同，因此接下來我們以 PT6TPD：PCBM 由 1：1 到 1：4 的比例製作元件，探討不同 PCBM 含量下的元件表現關係，量測得  $J$ - $V$  曲線圖與結果整理於圖 4-12 及表 4-7 中。

由結果可以得知，當 PCBM 的含量由 50%、66%、75% 升至 80% 時，

光電轉換效率依序為 2.12%、1.7%、1.33%、0.91%，有明顯降低的趨勢，主要受到  $J_{sc}$  由 5.64 mA/cm<sup>2</sup> 降至 2.61 mA/cm<sup>2</sup> 的影響，而此情形推測是由於主動層表面型貌的改變而造成。圖 4-13 為 PT6TPD : PCBM 在不同主動層混摻比例下之 AFM 圖，使用 Tapping mode 掃描樣品表面 5×5 μm<sup>2</sup> 範圍。由 AFM 圖可以看出，當 PCBM 含量 50% 時表面最為平滑，可能是因為 PT6TPD 與 PCBM 的互溶性不佳，因此隨著 PCBM 含量上升，PCBM 可能發生團聚 (Aggregation) 形成 PCBM cluster，進而阻礙了自由電荷載子的傳輸，電子電洞再結合機率增加，使電流密度大幅下降<sup>[58]</sup>。至於  $V_{oc}$  與 FF 的變化，並沒有隨 PCBM 的含量改變有明顯趨勢。總而言之，最佳混摻比例為 1 : 1。

表 4-7：不同 PT6TPD : PCBM 混摻比例之元件特性

PT6TPD:PCBM	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	$\eta$ (%)	Thickness (nm)
<b>1:1</b>	0.92	5.64	0.40	2.12	97
<b>1:2</b>	0.95	4.38	0.41	1.70	93
<b>1:3</b>	0.90	3.59	0.40	1.33	82
<b>1:4</b>	0.90	2.61	0.41	0.91	82

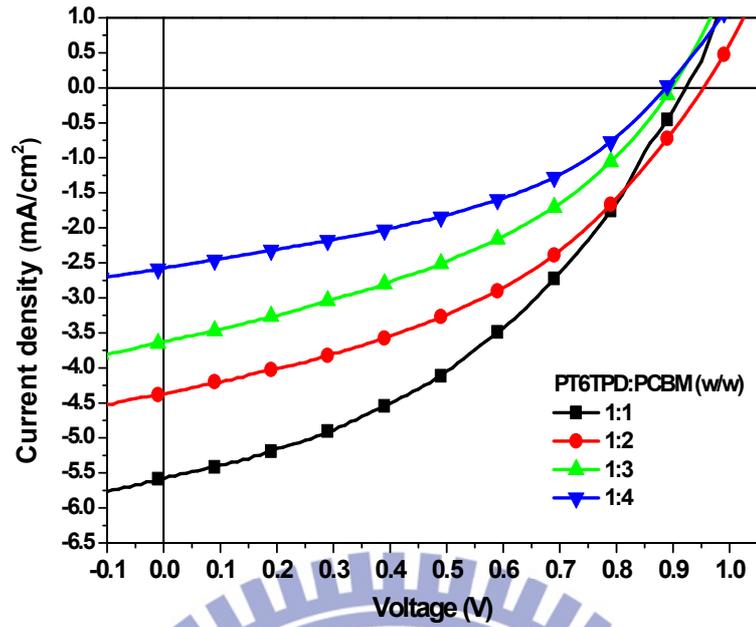


圖 4-12：不同 PT6TPD：PCBM 混摻比例之  $J-V$  特性圖

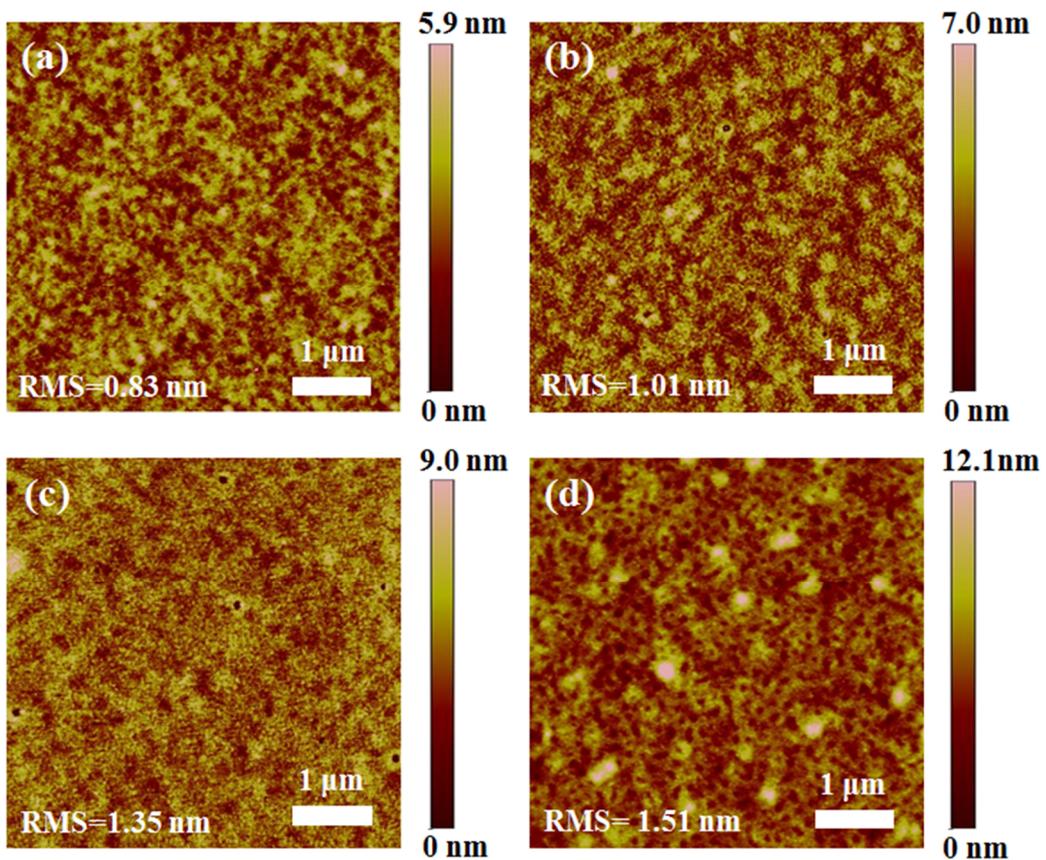


圖 4-13：PT6TPD:PCBM 在不同主動層混摻比例下之 AFM 圖

(Topographic images,  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ )。 (a)1:1, (b)1:2, (c) 1:3, (d) 1:4

為了再進一步提升光電轉換效率，接著選用 1,8-diiodooctane (DIO) 作為添加劑，以不同添加量加入 PT6TPD:PCBM=1:1 之溶液中以旋轉塗佈為主動層薄膜。量測得  $J-V$  曲線圖與結果整理分別於圖 4-14 及表 4-8。與未加添加劑的元件比較，最大的差異在於  $J_{sc}$  有明顯提升，推測是由於 DIO 與 PCBM 有很好的互溶性，故在溶劑揮發的過程中會幫助 PCBM 均勻地散佈在主動層內，促使 PT6TPD 與 PCBM 形成較佳程度的相分離，而提供連續的電荷載子傳遞路徑<sup>[59]</sup>，使  $J_{sc}$  大為提升。由此部分實驗可以得知，當加入 4% 的 DIO 時，有最大程度的光電轉換效率提升，達到 2.4%。

表 4-8：不同 DIO 添加量之元件特性

PT6TPD:PCBM=1:1	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	$\eta$ (%)	Thickness (nm)
DIO 2%	0.94	5.44	0.40	2.05	95
DIO 4%	0.98	6.45	0.38	2.40	96
DIO 6%	0.97	5.54	0.42	2.26	89
DIO 8%	0.96	5.62	0.41	2.22	91

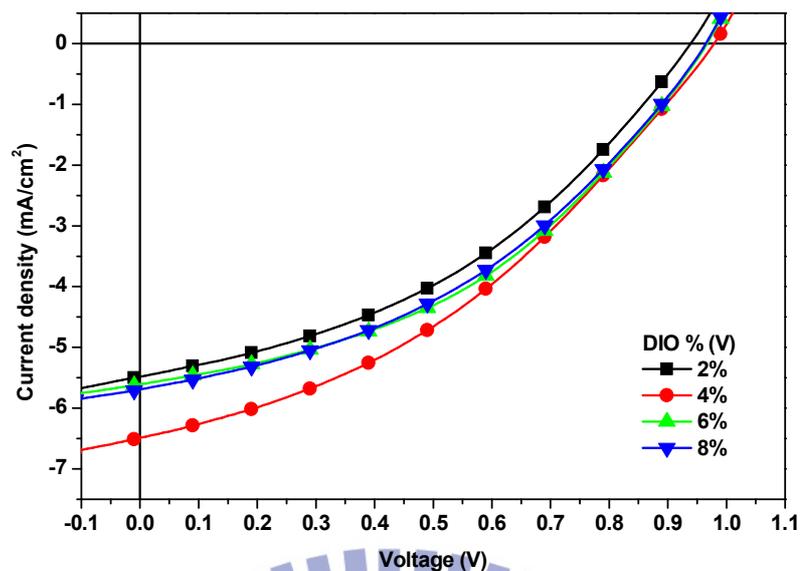


圖 4-14：不同 DIO 添加量之  $J-V$  特性圖

根據文獻<sup>[60]</sup>，PC<sub>71</sub>BM在短波長（350 nm~550 nm）區域較PCBM有較廣的吸收範圍，因此使用PC<sub>71</sub>BM作為電子受體將可望吸收更多太陽光而轉換為光電流，因此接下來將替換PCBM為PC<sub>71</sub>BM，再與PT6TPD混摻來製作元件，而元件製程參數將沿用前述的結果：以DCB作為溶劑、加入4 vol %之DIO、PT6TPD/PC<sub>71</sub>BM混摻比例為1:1。另外，在本節開頭曾說明，上述實驗皆採用在90°C下預退火之熱處理，然而為了確定元件最佳化之製程，在此也將一併討論不同退火溫度下之影響，實驗結果整理於圖4-15及表4-9。

由結果來看，90°C的退火溫度對PT6TPD來說是最適宜的，雖然各項指標的變化趨勢不甚明朗，但在此溫度下確實取得了最佳平衡。同時，替換PCBM為PC<sub>71</sub>BM後，在 $J_{sc}$ 方面稍有提升。圖4-16為PT6TPD/PCBM與

PT6TPD/PC<sub>71</sub>BM混摻比例為1:1之EQE曲線圖，可以發現在350 nm~550 nm的區段中EQE稍有提高，與前述之理論相符，證明混摻PC<sub>71</sub>BM的較廣吸收光範圍的確有所助益，也使效率由2.4 %微幅增加至2.56 %。至此，應達到應用PT6TPD作為主動層材料之元件之最佳化。

表 4-9：PT6TPD：PC<sub>71</sub>BM=1:1 不同退火溫度下之元件特性

Temperature (°C)	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	$\eta$ (%)	Thickness (nm)
No annealing	0.98	6.48	0.31	1.97	92
70 °C	0.94	6.35	0.34	2.04	89
90 °C	0.96	6.59	0.40	2.56	95
110 °C	0.94	5.9	0.43	2.41	92
130 °C	0.95	5.48	0.45	2.33	88

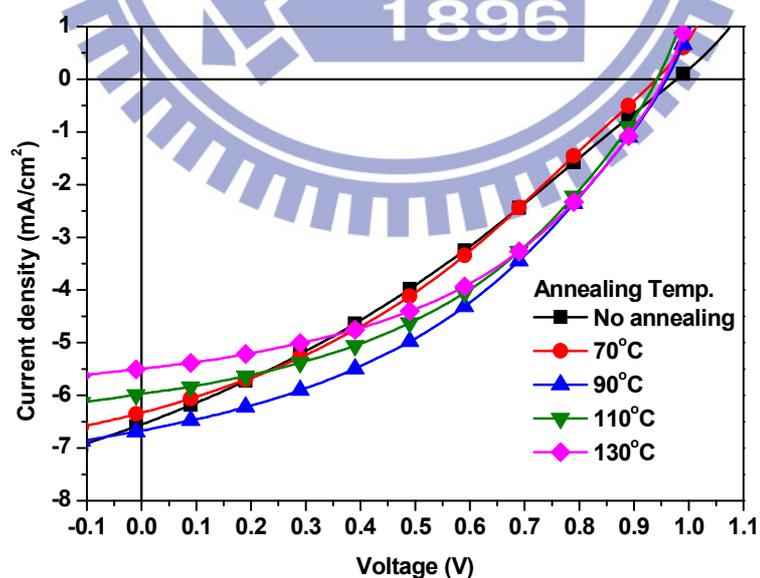


圖 4-15：不同退火溫度下 PT6TPD：PC<sub>71</sub>BM 之  $J$ - $V$  特性圖