

國立交通大學
光電工程研究所

碩士論文

利用氧化銦錫奈米柱
提升有機太陽能電池轉換效率

High Efficiency Organic Solar Cells Employing
Indium-Tin-Oxide Nano-Columns



研究生：徐敏翔

指導教授：余沛慈教授

中華民國一百年二月

利用氧化銦錫奈米柱提升有機太陽能電池轉換效率

High Efficiency Organic Solar Cells Employing

Indium-Tin-Oxide Nano-Columns

研究生:徐敏翔

Student: Min-Hsiang Hsu

指導教授:余沛慈 教授

Advisor: Prof. Pei-chen Yu

國立交通大學

光電工程研究所

碩士論文



A Thesis Submitted to Department of Photonics & Institute of Electro-Optical Engineering
College of Electrical Engineering and Computer Science National Chiao Tung University in
partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master in
Electro-Optical Engineering

February 2011

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一〇一年二月

利用氧化銦錫奈米柱提升有機太陽能電池轉換效率

研究生:徐敏翔

指導教授:余沛慈 教授

交通大學光電工程研究所

摘要

在此研究當中，我們發展出一種氧化銦錫的奈米結構作為埋入式的電極應用在有機高分子太陽能電池上。這種氧化銦錫柱乃是利用電子槍斜向蒸鍍法，在體異質界面(bulk heterojunctions)中提供三維電荷傳導路徑，可對低載子遷移率的電洞作有效率的收集，進而達到光電流的增益，及元件壽命的延長。本篇論文分三個部分:(1)氧化銦錫奈米柱材料特性分析 (2)使用「旋塗法」將 PEDOT:PSS 塗佈於氧化銦錫奈米柱製作埋入式電極 (3)和利用「電化學沉積」將 PEDOT 鍍在奈米電極上以完成元件的製作。

第一部分中，我們根據本實驗室之前的成果證實，氧化銦錫奈米柱成長機制乃由 Self-Catalyst VLS 的方式所長成的，藉由內部的錫扮演著催化的角色，使材料本身達到利於生成奈米結構的條件。而由於有機太陽能電池屬於薄膜型元件，因此，我們所選用的奈米柱高度僅僅 100nm~150nm 左右，但根據 TEM 結果顯示，此奈米結構仍然有結晶特性。而根據四點探針的量測，成長在氧化銦錫薄膜上，並不會造成本身電性劣化，另外，我們從事 Conductive AFM 的分析，也證明了 ITO 奈米柱擁有相當程度的導電特性，且由於本身的柱狀結構所產生的局域性(localized)電場，可以增加元件載子的收集效率。所以氧化銦錫奈米結構擁有相當的潛力應用於有機太陽能電池上。

如何有效的將電洞傳輸材料覆蓋在奈米結構上形成奈米電極，是一個關鍵的問題，而本論文比較了旋轉塗佈及電化學沉積的方式，所製成的奈米電極之元件特性。第二部分內，我們選用旋轉塗佈的方式，將 PEDOT:PSS 覆蓋在氧化銦錫奈米柱上，而擁有此結構的元件，在一倍強度(one-sun)及五倍強度(five-sun)的標準光源照射下，其轉換效率分別達到 3.4%及 4.4%；相對於傳統的薄膜平面電極的有機太陽能電池，其轉換效率提昇了 10%及 36%。此外，在五倍強度的光源照射下，元件壽命延長兩倍，達到約 110 分鐘。然而，旋轉塗佈方式易造成 PEDOT:PSS 厚度過厚，將奈米結構給填平，易造成元件無法達到預期的效果，因此我們選用 PEDOT，利用電化學聚合的方式，達到均勻沉積在奈米結構上，形成良好的奈米電極。

而使用電化學沉積法將 PEDOT 均勻覆蓋在奈米柱上，並形成埋入奈米電極的元件，相對於傳統薄膜型電極而言，電流能夠達到 10.1%的提升，而效率擁有 13.1%的改善；根據 SCLC 模型可知，光電流的提升乃是由於電洞遷移率的提升，並達到電子電洞遷移率平衡所致。從 IQE 分析中我們了解，這奈米電極擁有全波段的提升 (400nm~650nm)。且由變角度材料吸收頻譜和變角度效率分析，我們可以證實，此奈米結構更可以解決由於太陽運行所造成元件電荷收集的劣化，並展現此氧化銦錫結構在現實元件應用的潛力。

High Efficiency Polymer Solar Cells Employing Indium-Tin-Oxide Nano-Columns

Student: Min-Hsiang

Advisors: Prof. Peichen Yu

Institute of Electro-Optical Engineering, National Chiao Tung University

Abstract

In this paper, ITO nanorods are employed to serve as buried electrodes for organic solar cells. The embedded nano-electrodes allow three-dimensional conducting pathways for low-mobility holes, offering a highly scaffolded cell architecture in addition to bulk heterojunctions. According to different subjects, this thesis will be classified into three part: (1) The material analysis and characteristics of ITO nano-columns. (2) The properties of the device with embedded nano-electrodes, which are coated by PEDOT:PSS via spin-casting. (3) The results of analysis for the device with ITO nano-columns, uniformly covered by PEDOT via electrochemical deposition.

Firstly, the growth mechanism of ITO nanorods was previously demonstrated to be self-catalyst vapor-liquid-solid (VLS). The tin component in the ITO nanorods plays a catalyst to help the growth of nano-columns. Since the organic solar cells are thin-film photovoltaics, the height of ITO nano-columns is around 100nm~150nm. Despite the short heights, TEM analysis still showed the crystalline inside the ITO rods. Besides, based on the four-point measurement, the ITO nano-columns don't degrade the original electrical performance of ITO film. Moreover, CAFM proved that the ITO nano-columns even show the excellent capability of carrier collection. Hence, ITO nano-columns exhibit great potentials for the application to organic solar cells.

How to effectively cover hole conducting layer onto the nanostructured electrodes is an essential issue. In this thesis, we compare two methods, spin-casting and electrochemical deposition, to fabricate the organic photovoltaics. In the second part, the power conversion efficiency of a organic cell employing spin-coating is increased to about 3.4% and 4.4% under

one-sun and five-sun illumination conditions, respectively, representing an enhancement factor of up to 10% and 36% compared to a conventional counterpart. Also, the corresponding device lifetime is prolonged twice as much to about 110 min under five-sun illumination. However, spin-coating is easy to be planarize the nanostructure, eliminating the benefits of nano-electrodes.

In the last, we present evidence of balanced electron and hole transport in polymer-fullerene based solar cells by means of embedded indium-tin-oxide nano-electrodes. Enabled by a controllable electrochemical deposition, the individual nano-electrodes are uniformly enclosed by a PEDOT hole-conducting layer, allowing a relatively short route for holes to reach the anode and hence increasing the effective hole mobility. Besides, devices with ITO nano-columns show broadband enhancement in IQE against conventional planar electrodes. Moreover, nano-electrodes (NEs) even exhibit the wide-angle carrier collection, proved by higher J_{sc} at large incident angles and slower degradation in angular response of IQE, compared to the conventional planar electrodes. Hence, free-standing ITO NEs can't only overcome the spatial restraint from the location of photo-generated carriers but achieve omnidirectional carrier harvesting, exhibiting the potential for the practical solar cell application.

誌 謝

還記得當初只是抱著嘗試的心態來到這實驗室，甚麼也不懂、甚麼也沒計畫，也運氣很好地遇到對的人事物，讓我在這三年內累積實力，學會了研究生應該要有的方法。回首過去，儘管過程辛苦，但也幸好身邊有許多人的支持與鼓勵，讓我能夠順利畢業。

首先，我得先感謝我的爸爸、媽媽、大姊及我的女友仙蒂，若沒有你們在旁支持我，我恐怕沒有辦法完成許多事情，由於我的個性古怪，往往一有壓力，整個情緒控管就會跟著出問題，因此感謝你們的包容，在新竹求學的過程中，儘管或許無法真正的照顧你們，且我有很多時刻無法一起參與你們的大小事情，但你們的愛讓我放心，讓我能夠無後顧之憂的學習各樣知識，真的謝謝你們，簡單的說是你們成就了我。

另外非常感謝余沛慈老師，謝謝您讓我有幸進入這團隊，也十分感謝您給我的工作與題目，更重要的是你亦師亦友地，不論在研究或者人生上面給予最直接的鼓勵和幫助，有你的指導，我才能盡力朝著自己的目標前進，謝謝您的用心。在您的教導下，我進步也成熟了不少，儘管或許還不能獨當一面，但已比同儕間出眾，我不認為我優秀，我認為我運氣很好，有這樣的指導老師，一切都是您的安排：給我這樣的經歷和研究題材，謝謝。

從大四到碩二這三年中間有幾位老師提點過我，其中包含研究團隊內的郭浩中老師、清大材料的洪銘輝老師及中央研究院應科中心的朱志偉老師。其中感謝郭浩中老師在研究中設備充足的供應，讓我們能夠將自己的想法盡力實現，此外，更加謝謝您平日的關心及照顧，從我們之間許多的談話，我真的是受益良多。而洪銘輝老師的研究熱誠和令人感到興奮的研究經歷，幫助我建立應有的研究態度：唯有這樣熱愛自己的工作，才能夠激發出更多印像深刻的成果。也謝謝朱志偉老師提供有機製成設備讓我使用，並讓我從中學習到許多的知識，也累積了許多好的成果。真的謝謝這些老師，你們提供了各式各樣的知識與智慧，幫助我在未來的人生能夠走得更順更多采多姿。

我也感謝許多博班的學長，其中更包含閔安、家華、亭剛、Michael 和瑞晉學長，謝謝你們這三年的照顧，能夠和你們共事，絕對是很幸運的一件事情，我從你們身上學到了很多，我永遠記得和你們出國遊玩、開會、討論想法、做實驗的過程，我更會記得我們有過好幾個晚上通宵達旦的聊天，就是因為大家都有壓力，所以只能待在實驗室這樣忙裡偷閒，但這些真的是很棒的記憶。

這三年當中，來來往往也有好多同儕，我也不知道要怎麼要細數，我也很怕有遺漏，不過謝謝你們在這枯燥的研究中，能夠給我歡樂，能夠聽我抱怨，能夠忍受我的脾氣，因為你們的可愛和包容，讓我的研究所生涯圓圓滿滿。

目 錄

摘要 (中文).....	i
摘要 (英文).....	ii
誌謝.....	iv
目錄.....	v
圖目錄.....	vii
第一章 序論及實驗動機.....	1
1-1 再生能源的發展.....	2
1-2 有機太陽能電池之發展優勢.....	3
1-3 動機-埋入奈米電極的應用.....	7
第二章 有機太陽能電池原理及量測.....	9
2-1 太陽能電池的基本架構.....	10
2-2 太陽能電池光電轉換原理.....	11
2-3 太陽能電池元件常用參數定義.....	13
2-4 有機太陽能電池原理.....	17
2-5 有機太陽能電池量測.....	21
第三章 氧化銻錫奈米成長與結構特性.....	23
3-1 氧化銻錫奈米柱狀結構成長及生成機制.....	23
3-2 氧化銻錫奈米柱之特性分析.....	27
第四章 利用 PEDOT:PSS 旋轉塗布而成的奈米電極應用於有機太陽能電池.....	32
4-1 元件製作.....	32
4-2 元件效率特性.....	34
4-3 元件壽命分析.....	38
第五章 利用 PEDOT 電化學沉積而成的奈米電極應用於有機太陽能電池.....	40
5-1 利用電化學沉積 PEDOT 於氧化銻錫奈米柱.....	40

5-2 元件製作.....	46
5-3 元件效率特性.....	47
第六章 結論.....	57
參考文獻.....	58
發表成果.....	61



圖 目 錄

圖 1-1.	未來世界能源趨勢.....	1
圖 1-2.	M. A. Green 所提出關於未來太陽能電池發展的趨勢.....	2
圖 1-3.	有機太陽能電池的可撓性.....	3
圖 1-4.	單層有機太陽能電池結構和能階示意圖.....	3
圖 1-5.	雙層有機太陽能電池結構及其能階示意圖.....	4
圖 1-6.	Bulk Heterojunction 結構及其能階示意圖.....	4
圖 1-7.	(左)現實的相分離情形(右)最理想的相分離情形.....	5
圖 1-8.	用 Toluene 當作溶劑所製成試片的 SEM 和 AFM 圖.....	6
圖 1-9.	用 Chlorobenzene 當作溶劑所製成試片的 SEM 和 AFM 圖.....	6
圖 1-10.	退火前(左)與退火後(右)P3HT:PCBM 的情形.....	7
圖 2-1.	太陽能電池的基本元件架構.....	9
圖 2-2.	二極體電場示意圖.....	11
圖 2-3.	p-n 接面之光電轉換示意圖.....	12
圖 2-4.	理想太陽能電池電路模型.....	13
圖 2-5.	單晶矽太陽能電池的電流電壓特性量測結果.....	14
圖 2-6.	(左)光照後產生激子(中) Donor, Accpeter 結構式(右)各材料吸收光譜... 18	18
圖 2-7.	能隙與轉換效率關係圖.....	18
圖 2-8.	各式有機太陽能電池結構.....	19
圖 2-9.	(左)光致電子轉移(中)載子運輸於交錯式網路情形(右)電池結構.....	20
圖 2-10.	太陽能量測機台的架構圖.....	21
圖 2-11.	EQE 頻譜響應量測機台及示意圖.....	22
圖 3-1.	電子槍斜向沉積法腔體結構圖.....	23
圖 3-2.	VLS 成長原理(Ge 奈米線)及相圖.....	24
圖 3-3.	in-situ TEM 觀察 Ge 奈米線成長過程.....	24

圖 3-4.	ITO 奈米柱 self-catalyst VLS 成長機制.....	25
圖 3-5.	銻錫合金三像圖.....	26
圖 3-6.	ITO 奈米柱成長過程.....	26
圖 3-7.	100nm-150nm 高的 ITO 奈米柱應用於有機太陽能電池元件內.....	27
圖 3-8.	ITO 奈米柱的 TEM 圖.....	27
圖 3-9.	ITO 奈米柱成長在 ITO 薄膜與純 ITO 薄膜的穿透率比較圖.....	28
圖 3-10.	次波長結構抗反射層原理示意圖.....	28
圖 3-11.	氧化銻錫奈米柱對於氧化銻錫薄膜霧度的影響.....	29
圖 3-12.	導電性原子力顯微鏡分析結果.....	30
圖 4-1.	元件結構示意圖.....	32
圖 4-2.	PEDOT:PSS 甩上 ITO 奈米柱上的 SEM.....	33
圖 4-3.	元件在一倍及五倍光強下的特性.....	35
圖 4-4.	X 光繞射分析圖形.....	36
圖 4-5.	Spaced charge limit condition 效應在五倍太陽光元件內部的示意圖...37	37
圖 4-6.	元件在五倍太陽光強連續照射下的效率變化圖.....	38
圖 4-7.	造成長時間照射下，元件效率遞減的原理示意圖.....	39
圖 5-1.	電化學沉積或者稱做電化學聚合的架構及原理示意圖.....	40
圖 5-2.	電聚合發生時，每一個反應步驟的細節.....	41
圖 5-3.	本實驗利用三端電鍍裝置電聚合 EDOT 為 PEDOT 於 ITO 奈米柱上.....	41
圖 5-4.	電聚合電量 2 毫庫倫於 300nm 的 ITO 奈米柱上.....	43
圖 5-5.	應用於有機元件的實際 ITO 奈米柱成長 PEDOT 的 SEM 形貌圖.....	43
圖 5-6.	應用於有機元件的實際 ITO 奈米柱成長 PEDOT 的 AFM 形貌圖.....	44
圖 5-7.	500 微庫倫電量的 PEDOT 沉積 ITO 奈米柱上所拍的 TEM，及 EDS 元素分析	45
圖 5-8.	整體元件示意圖.....	46
圖 5-9.	元件特性圖.....	48
圖 5-10.	ITO 奈米電極鍍上 500 與 25 微庫倫厚的穿透率變化.....	49

圖 5-11. PEDOT 對元件穿透率的影響.....	50
圖 5-12. 利用 Hole-only 元件量測 Hole 遷移率.....	51
圖 5-13. J_{sc} 和載子遷移率比例關係圖.....	51
圖 5-14. 利用 RCWA 模擬計算的結果.....	52
圖 5-15. 元件電流與內部量子效應分析量測結果.....	53
圖 5-16. 量測出來的不同入射光吸收頻譜圖.....	54
圖 5-17. 量測及計算出來的不同入射角度之短路電流.....	55
圖 5-18. 用 RCWA 計算出來的 normalized generation rate 在斜角入射的情形.....	56
圖 5-19. 用 RCWA 計算出來的 normalized generation rate 在正向入設的情形.....	56



表 目 錄

表 3-1. ITO 奈米柱成長於 ITO 薄膜與純 ITO 薄膜的片電阻量測.....	30
表 4-1. 元件在一倍與五倍光強下的特性表.....	36
表 5-1. 各元件的電子電洞遷移率比例.....	51



第一章 序論及實驗動機

全球暖化日趨嚴重是目前全世界最矚目的環境問題，為減緩暖化問題，首要是發展能源科技與產業，並從改變能源的供應與使用方面著手節能減碳。目前世界上已有許多先進國家積極推動太陽光電、風力發電等產業，德國、西班牙等，立法對再生能源提供獎勵，成功地帶動相關產業發展。另外依據國際能源總署(IEA)之評估，預估 2005 至 2050 年節能減碳所衍生之新能源產業投資額，累計將可達 4,500 兆美元，前瞻能源技術產業將會是下一個明星產業。如何善用此契機，開發創新技術並創造商機，以快速嵌入全球綠色能源產業之分工布局，已成為國際間各國競相角逐之課題。

過去由於人類大量使用石化能源，因而排放出大量的溫室氣體造成溫室效應，因此目前無污染且能夠永續使用的替代能源成為當前各國能源單位的重要研究課題。近幾年來備受矚目的替代性能源包括地熱、風力、水力、生質能與太陽能等，而其中又以太陽能電池的發展最為多元、完整且成熟，也最符合目前的成本效益，太陽光每天穿透大氣層到地球表面的能量大約有 10^{14} kW，是每年全球平均電力的十萬倍。若我們能夠『有效地』運用這種能源，不僅能解決能源不足的問題，連環境保護的問題也能一併解決。

由於過去的技術水準的關係，使發電成本極高，一直無法得以用在民生用電上。然而，近年來電子科技進步快速，太陽能電池的製作成本已能降低許多，加上傳統能源價格日漸高漲，在這樣的發展趨勢下，太陽能技術作為未來的替代能源的趨勢已銳不可擋。然而目前的調查指出太陽能佔世界所有能源中的比例僅為 0.03%，未來太陽能將會有龐大的發展潛力，預計可成長至 20%以上，如圖 1 所示。

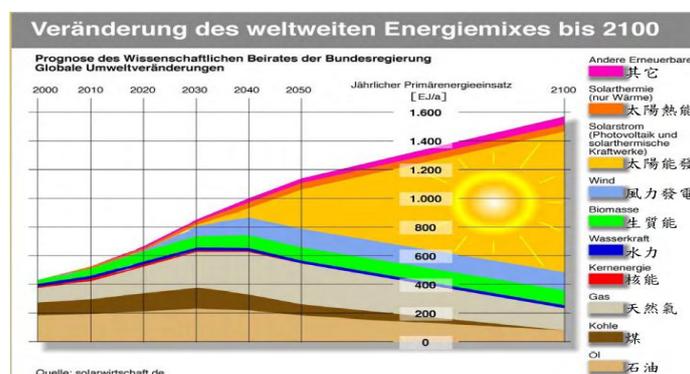


圖 1-1 未來世界能源需求趨勢圖(至 2100 年)。根據推論，在未來人類所仰賴的自然能源會

以太陽能為大宗，因此太陽能各項產業也越來越受到重視，並積極發展。

1-1 再生能源的發展

2003 年由澳洲南威爾斯 Martin A. Green 提出未來第三代太陽能電池的概念 [1]，如圖 1-2 所示。第一代太陽能電池為傳統的矽基板及砷化鎵三五族太陽能電池，此特色為高轉化效率且高製造成本。由於發展此類太陽能電池的時空背景主要是將此產品應用於太空中，並非用於民生當中，因此製造成本並非考量因素。隨著太陽能電池的普及化，漸漸另外發展出第二代薄膜太陽能電池，此設計特色為低成本，但效率也不彰。不過這樣的產品，對於產業將這些電池應用在民生需求上，則表現出相當的潛力。自 1991 年，染料敏化太陽能電池被 Brian O'Regan, Michael Gratzel 所提出以來[2]，有機化合物的太陽能電池開始被人們大幅度的研究，目前的轉化效率大約 10%，但由於其製造成本相較於第一代的太陽能電池大幅降低，約為每瓦電能 1 美元，且不需要半導體產業的昂貴的製程設備，但其轉換效率多年來無法顯著提升，一直是技術發展的瓶頸。跟隨著科技的進步，及替代能源需求的緊迫，新的太陽能電池發展概念隨之而來，也就是同時具備第一代及第二代太陽能電池的優勢，擁有低成本且高轉換效率的優勢，並預計其轉換效率可達到 20~60%；而成本可在每瓦電能 0.2~0.5 美元。而科學家也相信有機太陽能電池潛力也坐落在此第三代太陽能電池之區域。

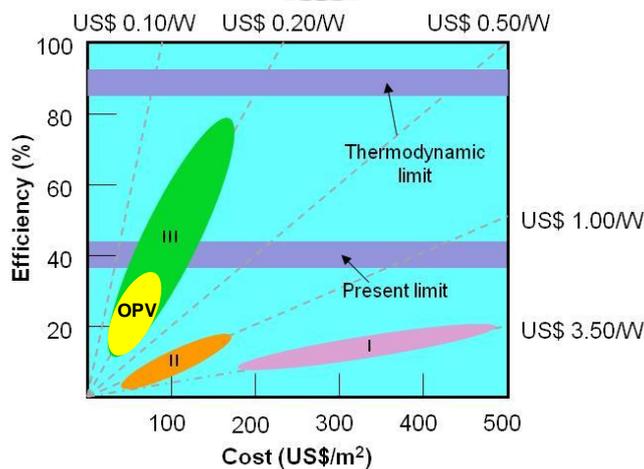


圖 1-2. 第一代的太陽能電池:高轉換效率，製造成本高；第二代的太陽能電池:低製造成本，然而低效率；第三代太陽能電池:高轉換效率，低製造成本。而有機太陽能電池，科學家相信將有潛力座落在第三代太陽能電池區域。

1-2 有機太陽能電池之發展優勢

由於有機太陽能電池擁有 1. 簡易且低成本大規模生產的製程方式 2. 且可應用在可撓式基板上，所以這樣的電池對於美觀或者是經濟層面上都有其發展空間，因此現今已有不少著名公司投身這方面的研究，如圖 1-3 所示。



圖 1-3 有機太陽能電池可撓性

第一顆太陽能電池在 1954 年，美國貝爾實驗室利用無機半導體製成。而在 1959 年便利用有機導電材料，使用單層(single layer)結構製造出第一個有機太陽能電池，但由於其轉換效率過低(0.1%)[3]，因而在當時並沒有受到太大的重視，造成這樣低效率的原因乃由於這樣的結構並沒有任何的 p-n 介面，因而照光過後的激子(exciton)並不能成功的分離，造成電子電洞無法有效的萃取出來，如圖 1-4 所示。

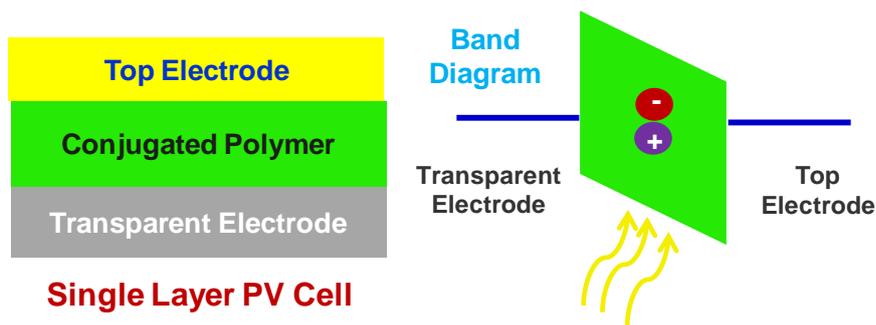


圖 1-4. 單層有機太陽能電池結構(左)及其能階情形(右)，當太陽光照射後，電子電洞對產生，靠外部電場使激子分離並作收集。

然而隨著第三代太陽能電池的發展，各個研究團隊又對於有機太陽能電池這塊領域感到興趣，並在 1986 年美國柯達公司 C. W. Tang 有了重大突破，他們引進了雙層異質介面(bilayer

heterojunction)的概念[4]，此方法即式與無機太陽能電池類似的結構，利用 Electron Donor CuPc 扮演著 p 型材料及選用 electron donor 材料扮演著 n 型材料，當兩者接觸後便 p-n 界面，製作轉換效率為 0.95%的太陽能電池；而雙層結構如圖 1-5 所示。Sarciftci 等人於 1993 年利用 Tang 的方法，並選用更適合的有機導電材料，製造出第一個 polymer/C₆₀ 衍生物電池 [5]，而這樣的材料也開啟了未來對於高分子有機太陽能電池的研究風潮。然而這些材料的遷移率(mobility)及擴散長度(diffusion length)過短，造成照光後的電子電洞對無法有效移動至空乏區，藉由 p-n 內建電場使電子電洞分離，因此大多數的激子在收集的過程中都已經復合掉了，造成無法有效地萃取出來。

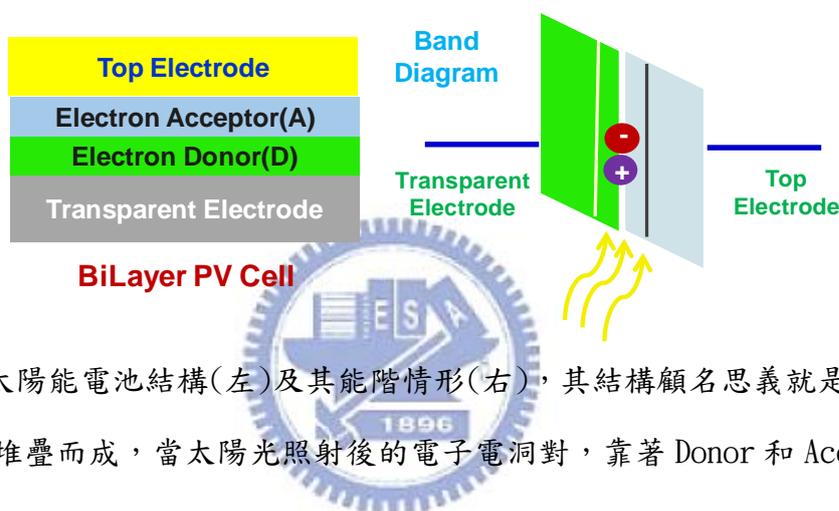


圖 1-5. 雙層有機太陽能電池結構(左)及其能階情形(右)，其結構顧名思義就是以 donor 材料與 acceptor 材料堆疊而成，當太陽光照射後的電子電洞對，靠著 Donor 和 Acceptor 界面作分離，並收集。

到 1994 年 Alan Heeger(2000 年諾貝爾化學獎得主)等人在 Science 發表了 MEH-PPV/C₆₀ Bulk Heterojunction 研究成果[6]，此結構利用 Electron Donor 與 Acceptor 相互混參雜，形成相當多的 p-n 界面，如此一來便能夠解決載子遷移率過低及擴散長度過短的問題，能夠有效地將激子的電子電洞對分離並收集，如圖 1-6 所示。

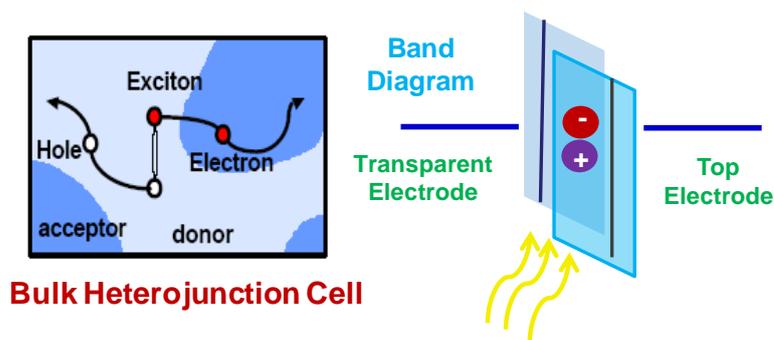


圖 1-6. Bulk Heterojunction 結構(左)及其能階情形(右)，此結構以 donor 與 acceptor 兩材料均勻混合，形成眾多接面，因此照光後的電子電洞對能夠靠著眾多的接面達到有效的載子分離及收集。

在 Bulk Heterojunction 太陽能電池中，目前轉換效率最高的是 P3HT/PCBM 這樣的材料組合，其中 P3HT 扮演著 P 型角色，也就是 Acceptor，負責傳導電洞，而 PCBM 則扮演著 N 型並負責傳遞電子，也就是 Donor。儘管我們可以在電極和傳導層上盡可能的去控制製程參數已達對最佳化條件，但是對於有機太陽能電池來說，最重要的仍然是主動層中的問題。實際上，主動層最根本且必須面對的問題便是 Phase Separation 的情形，由圖二可以知道 Bulk Heterojunction 擁有較佳的電子電洞傳輸收集的效率(圖 1-7 左)，且最理想的情況是如圖 1-7(右)中[7-12]，PCBM 與 P3HT 整齊的排列，當電子電洞分別進入 PCBM 和 P3HT 中，便能以較少障礙的傳輸至電極，以下將簡單敘述控制相分離的常見方法：

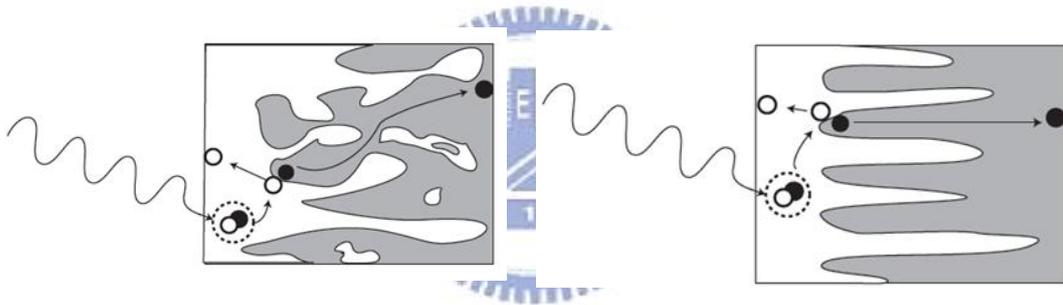


圖 1-7：(左)現實的相分離情形，由於材料混合屬於隨機，因此相的形貌也屬於隨機分布，因此載子在傳輸過程中，容易遭受到阻礙而復合。(右)最理想的相分離情形，因此，為了避免復合，最理想的狀況就是如此圖所示。

N. S. Sariciftci 研究群在 2004 *Advanced Functional Materials* 發表了利用不同溶劑 (Toluene & Chlorobenzene) 不同比例將 MDMO-PPV 及 PCBM 溶在一塊，觀察 phase Morphology 的情形[13]。如圖 1-8、1-9 所示，我們可以從 SEM 側面圖，及 AFM 所量測到的表面粗糙度觀察到利用 Toluene 當作溶劑的樣品，粗糙度遠比用 Chlorobenzene 當溶劑的還要高。另外從表一可以看出，粗糙度較低的 Chlorobenzene 所產生的轉換效率比 Toluene 來的高，這主要是由於較高粗糙度的 Toluene 所形成的相分離已經造成 Interpenetrating network 斷掉的關係，而形成獨立的區域(isolated domain)，因而使得載子傳輸過程中遭受打斷，而無法有

效的收集載子，相反地，粗糙度較低的 Chlorobenzene 可以形成較連續的收集路徑，因此可以有效的收集載子，而避免電子電洞的複合。

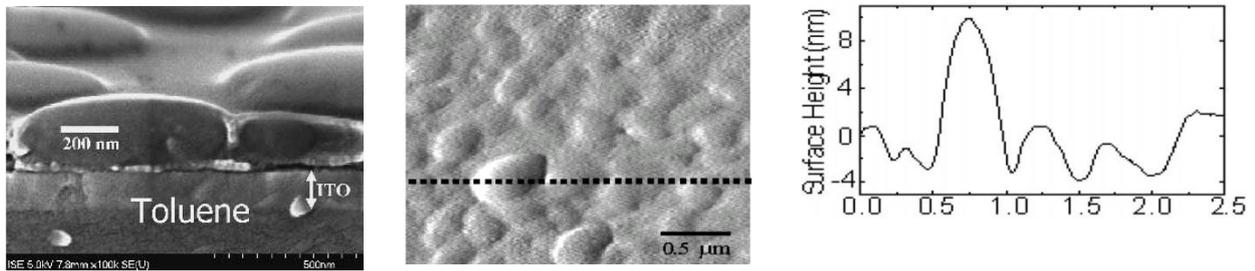


圖 1-8: 左) 由 Toluene 當作溶劑所製成的試片 SEM (中、右) 其 AFM 圖像。可以觀察出，在 Toluene 溶劑內的材料所結晶的形貌較為巨大，然而這樣的相(phase)，容易造成載子困住，而無法能夠連續性的收集，造成損耗。

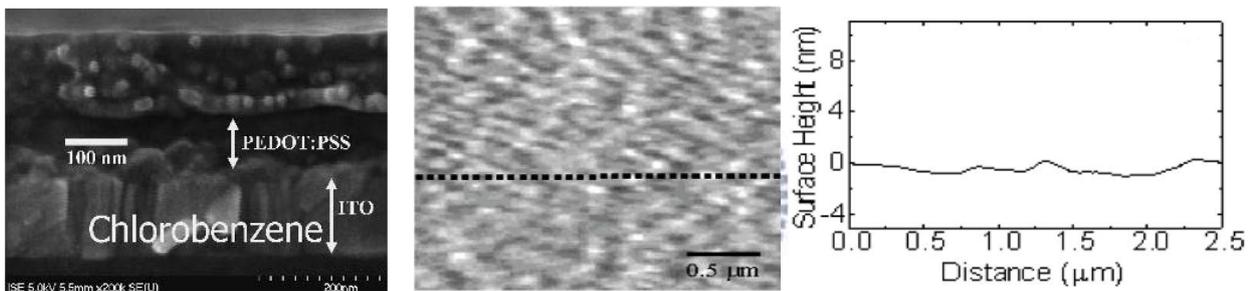


圖 1-9: 左) 由 Chlorobenzene 當作溶劑所製成的試片 SEM (中、右) 其 AFM 圖像。相比於圖 1-8，利用 Chlorobenzene 當作溶劑所形成的相較為連續，因為結晶較為細小，能夠形成連續收集通路的機會大大提高，因此這樣的相(phase)對於元件比較有利。

另外 Janssen 等人於 2005 年 Nanoletters 也發表了利用類似半導體技術熱退火 (annealing) 的動作來改善 Phase Morphology 的情形[14]，由圖 1-10 中的示意圖可以清楚了解低溫熱退火(約 120°C)的確可以使相分離更加清晰並形成明顯的網絡，使電子電洞可以在這樣的通道中進行傳輸，因而將太陽能電池的效率明顯提升。

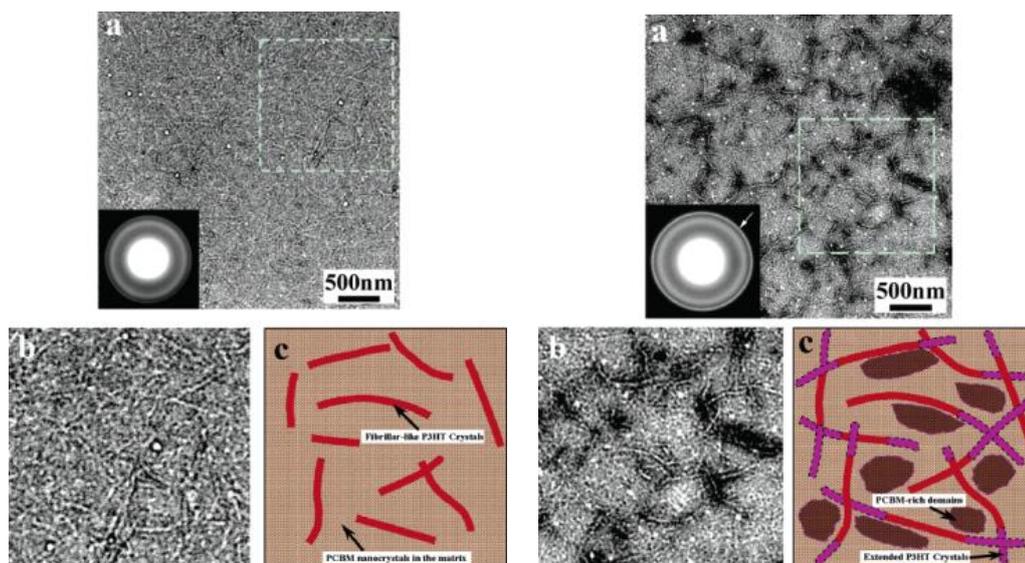


圖 1-10：(左)熱退火前 P3HT/PCBM Phase 的狀況 (右)熱退火後 P3HT/PCBM 的情形

而 UCLA 的 Yang Yang 更是利用 slow dry 的手法將有機太陽能電池的效率大大的提升至 4.4% 並將其成果發表於 Natural Materials [15]。實際上他們研究群也只不過是利用將旋轉塗佈好的試片放在一片玻片上，並用一培養皿蓋住，使其緩慢蒸發，使之置放於室溫約 200 分鐘後在進行下一步驟，這樣主要是要讓 P3HT 分子與 PCBM 能夠藉由其蒸氣分子和內部分子作自組排列，而形成有序的 Morphology，這樣的方式遠比利用熱退火效率提升來的明顯，使有機太陽能電池效率往前邁了一大步，而目前 Polymer-fullerene 太陽能電池大都使用以上介紹的方法，已能夠達到 6% 左右的效率，另外，將此應用於堆疊式 (Tandem) 有機太陽能電池也可將效率推展到 8%。

1-3 動機-埋入奈米電極的應用

由於傳統平面式電極，會受限於載子在光吸收層中的空間分布限制，而造成收集上有些死角，使載子複合無法有效收集。對於大多數的有機材料，其激子的擴散長度往往都在 10nm 以內，這意會著當激子漂移超過 10nm [16-22]，若無法靠電場將電子電洞分離並收集的話，便會馬上複合，而造成光電流的損失。儘管目前我們能夠靠著上述的溶液選擇、熱退火及慢乾的方法，達到有效的 phase separation，促使載子元件內部傳輸路徑中，盡可能地降低復合的可能，已達到相當的效率。不過，材料本身的低遷移率及短擴散長度仍然會影響到元件的特性，因此我們期待利用埋入式立體電極能夠達到 3-D 立體的收集，而不再是平面的收集，進而達到高效率的元件。

且對於大多數的 Polymer-Fullerene 系統的有機太陽能電池而言，在聚合物中的電洞遷移率比 fullerene 的電子遷移率還要來的低兩個級數，因此倘若兩者在元件內相差甚遠，整個元件的運作表現便會受到較慢的電洞所限制。儘管有機太陽能電池材料屬於半導體，但與無機材料相比，仍然相去甚遠，因此，當載子在這樣的材料內傳輸時，其實傳輸過程類似在絕緣體內部工作。當電洞的遷移率與電子的遷移率不平衡時，在傳輸的過程中，電洞會在傳輸路徑中作累積形成空間電荷，而這現象會造成載子內部傳輸受到阻礙，也就是照光分離的電洞與材料內部累積的電洞會互相排斥，而使阻值升高，限制了電流值，這就是 Spaced-Charge Limit Condition (SCLC)[23-28]。因此，在有機太陽能電池的發展中，才會利用上述的製程條件來改善效率，而這些動作通通都是為了要避免 SCLC 的現象，也就是要讓電子電洞遷移率達到平衡。儘管目前已達到相當的元件效率，但是電洞較低的遷移率仍然是個問題，因此，我們決定利用埋入式奈米電極扮演著收集電洞的角色，當奈米電極深入光吸收材料時，電洞到奈米陽極的收集距離比電子到平面陰極的距離還要短，因此讓有效的電洞遷移率提升，更進一步的達到電荷遷移率平衡的目的。假若我們選擇陰極製作奈米電極，或許仍然可以達到電荷的立體收集效果，但是無法做到改善電荷遷移率平衡的部分。

此外，太陽每天不斷的運行，因此太陽能電池的入射光角度也隨之變化，當斜向入射時，受光產生的激子分布也會隨著入射角度變化[29]，對於平面電極而言，載子收集效率與角度相對敏感，且會逐漸變差。但我們藉由埋入式奈米電極空間收集的特性，可以成功減緩入射角度與載子收集效率的敏感度，更改善不同入射角度電荷收集的劣化情形，而這樣的應用相當有幫助在實際太陽能電池運作上。

第二章 有機太陽能電池原理及量測

太陽能光電轉換是將太陽光的光能轉化為電能。太陽能電池吸收了太陽光譜中可利用的光譜能量，轉換成光電壓及光電流，由於太陽能電池內部如同一個電路組，因此這輸出的電壓及電流會因外部負載的大小而改變，與一般電化學電池可以提供固定大小的電壓不同。太陽能電池的使用材料分兩大類：無機和有機半導體，無機半導體又分為元素半導體(矽)及化合物半導體(II-VI, III-V 族)。半導體材料由於本身擁有相當多的原子，有的是晶格，有的是聚合物，這些原子組在內部排列會提供周期性的位能，其電子在材料內部並非與金屬一樣充滿自由電荷或像絕緣體大多數的電荷都被束縛住，實際上，半導體本身具有一定寬度的禁止能隙，其電子能帶結構包含了導帶及價帶。且我們可以藉由材料的參雜，改變半導體內部的電子分布，使其擁有 p-type 和 n-type 的情形，其中 p-type 材料電子濃度較低，而 n-type 材料電子濃度較高。當 p 型材料及 n 型材料接觸時，兩者電子會逐漸趨向平衡，因而形成內建電場，因此當照光時，所產生的電子電洞即靠此電場作分離，並收集至兩端電極作收集，產生光電流。

本章節主要自基本太陽能電池的元件結構開始說明，並逐步介紹太陽光光電轉換的運作原理及有機太陽能電池結構及其工作原理。

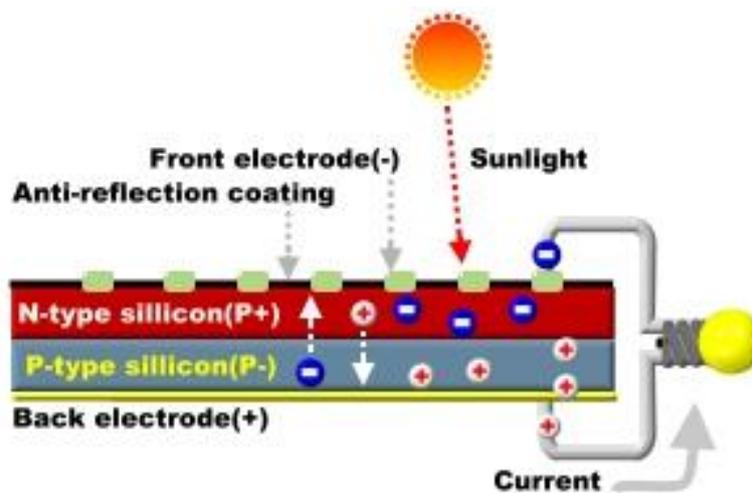


圖 2-1. 太陽能電池的基本元件結構。擁有抗反射層來幫助入射光子數增加，以及 PN 材料所形成的接面，和上下電極。

2-1 太陽能電池的基本架構

一個完整的太陽能電池的結構設計如圖2-1所示[30, 31]，外部有玻璃保護層(Cover glass)、透明接著層(Transparent adhesive)，作用在於固定內部的太陽能電池及保護元件不受到外在環境的水氣及其他物質的破壞。內部的元件結構則可依其功能分為三種，第一種是抗反射層(Antireflection coating)，目的在於提高光能的收集，是藉由光學結構的設計來達到減少光因反射而造成的損失；第二種是p-n接面的光吸收層，由p型半導體(p-type semiconductor)及n型半導體(n-type semiconductor)組成，其中間為p-n接面(p-n junction)的電場，可將擴散到電場作用範圍的電子電洞對分離。第三種則為上下層的電極，上電極(front contact)由於為了讓光能通過，會根據不同電池的需要設計成不同間距及金屬遮蔽率的指狀圖案，下電極(rear contact)為全平面的層狀結構，目的在於將穿透而沒被完全吸收的光反射回去，以增加光電轉換的效率。當太陽光入射時，半導體接面的產生光電流透過外加的負載迴路，可以轉換為功率輸出。為了有效提升太陽能的光電轉換效率，不僅要考慮輸出的負載迴路，電池本身也是主要的考量，關於有效提升太陽能電池的轉換效率，主要有三個關鍵可以進行改善。

- (一) 增加光子收集率(Photon collection)，實行的方法可以在抗反射層結構進行改善，一個能有效應用在太陽能電池上的抗反射層結構應具有寬頻譜響應(broadband response)及大收光角度(omnidirectional)等特性，增加太陽能電池單位面積的收光量。
- (二) 增加光電子的內部量子效率(Internal quantum efficiency, IQE)，實行的方法可以在光電轉換的半導體材料本身進行改善，在製程的過程中減少材料本身的缺陷，使得光電子在收集的過程中不易被缺陷復合，發展高品質的光電轉換材料結構；或者可藉由磊晶製程方法，來製作出最適合太陽光電轉換結構的磊晶結構，提高光子在太陽能電池中的能量轉換比率並具有更寬廣的吸收頻譜。
- (三) 增加電子萃取率(Carrier collection)，實行的方法為發展高品質的電極，透過表面電極圖形的設計找出最佳化的電極遮蔽比率，達到最大收光效益，減少光電流在導出時被復合的可能性，以及形成歐姆接觸降低因半導體與金屬間的串聯電阻造成的電荷損失。

2-2 太陽能電池光電轉換原理

在 p 型半導體內多數載子為電洞，在 n 型半導體內多數載子為電子，當 n 型與 p 型接觸後，則會形成 p-n 接面(p-n junction)，如圖 2-2 所示。接面會因載子濃度梯度不同而產生擴散，p 型半導體的電洞擴散到 n 型區時，與 n 型區的電子復合並在 n 型區留下帶正電的施體離子(N_D^+)，而 p 型區接面附近會有受體離子復合後產生帶負電的受體離子(N_A^-)，這些無法移動的電荷在此形成了一個由 n 型區指向 p 型區的電場，並稱這些無法移動的電荷所在位置為空乏區(depletion region)，又稱為空間電荷區(space charge region)，在空乏區內的電場可以使得 p 型半導體中的少數載子電子漂移到 n 型端，同時也驅使 n 型半導體內的電洞漂移到 p 型端。

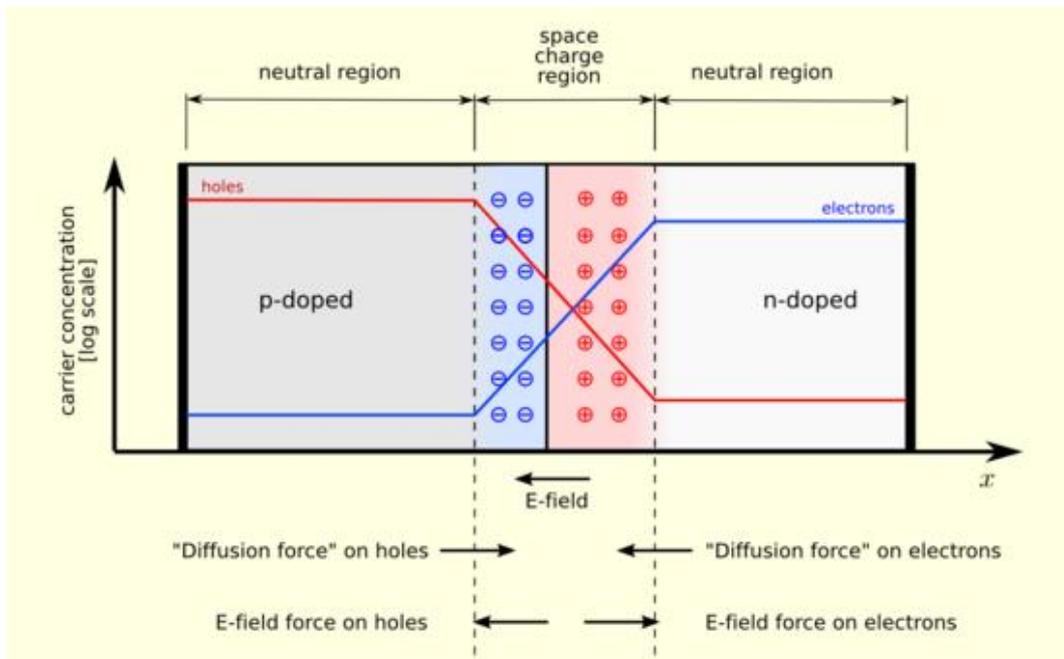


圖 2-2. 二極體電場示意圖，也是半導體太陽能電池的基本元件結構。當 PN 接觸達到平衡，便會產生空乏區，而空乏去的電荷便會誘引出電場，這電場便是幫助太陽光照射後載子分離的重要因素，也是造成漂移電流(drift current)的主要原因。另外，擴散電流(diffusion current)則是來自於元件內部載子濃度梯度所產生的。

如圖 2-3 所示，當一能量高於半導體能隙(energy gap)的光子入射到半導體內，再由光子將價帶(valence Band)上的電子激發躍遷至導帶(conduction band)上，形成了自由的電子

-電洞對(electron-hole pair)，電子和電洞則因內建電場作用而分離，電子與電洞往相反的方向各自傳輸至二端電極來輸出。

光伏特效應中，p-n 接面區空間電荷區的內建電場功用就是使入射光子被吸收產生電子-電洞對在復合 (recombination) 前被分開，而產生光電流。光電流再經由 p-n 二極體金屬接觸傳至負載，這便是太陽電池的基本工作原理。如果將照光的 p-n 二極體二端的金屬接觸用導線連接，就是所謂的短路(short circuit)，金屬線的短路電流(short-circuit current) 就是等於光電流。若照光的 p-n 二極體兩端不相連，就是所謂的開路 (open circuit)，則光電流會在 p 型區累積額外的電洞，n 型區會累積額外的電子，造成 p 端金屬接觸較 n 端金屬接觸有一較高的電位勢，也就是開路電壓 (open-circuit voltage)，這開路電壓也被稱是光電壓 (photovoltage)，所以太陽電池又被稱為光伏特電池 (photovoltaics)。

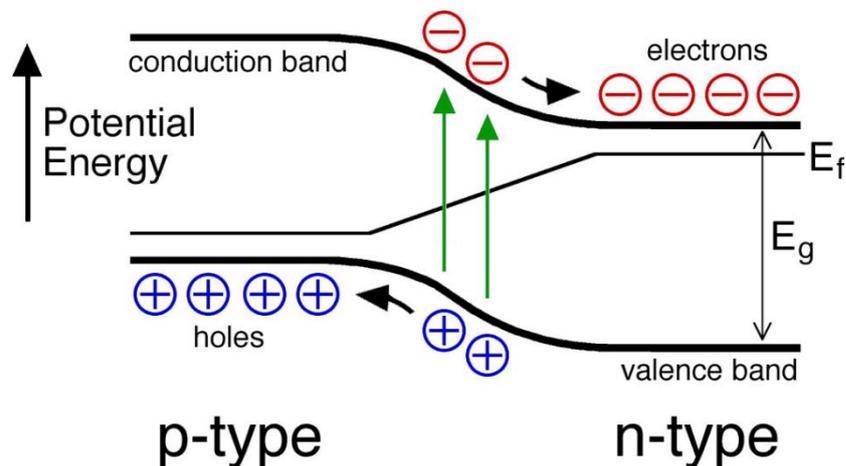


圖2-3. p-n接面之光電轉換示意圖。照光後，在價帶的電子電會受到激發，跳到導帶去，留下電洞於價帶，再藉由內建電場將電子電洞分別掃到n-type及p-type端，再由兩端電極去做收集。

入射光不只在空間電荷區內才被吸收成為光電流。光子在 p-n 二極體的其他區域也會被吸收，就是所謂的準電中性 (quasi-neutral) 區域，也能貢獻光電流。只是準電中性區的光電流是擴散電流，而不是漂移電流，擴散電流由少數載子所決定的，多數載子不參與。也就是說，n 型準電中性區域的少數載子-電洞，其在接近空間電荷區的地方往 p 型區的方向濃度會逐漸降低，因此 n 型準電中性區域的內電洞會形成往 p 型區擴散電流，同理 p 型區的

電子也是。

p-n 二極體的光伏特效應中光電流，其主要來自於三個物理機制：

1. 空間電荷區內電子與電洞的漂移電流
2. n-型準電中性區域少數載子電洞的擴散電流
3. p 型準電中性區域的少數載子電子的擴散電流。

2-3 太陽能電池元件常用參數定義

在實際的太陽能電池中，輸出功率會因為接觸電阻或是系統中有漏電流等原因而消耗，圖 2-4 為太陽能電池的等效電路模型，包含兩個寄生電阻：串聯電阻(series resistance) 與並聯電阻(shunt resistance)，串聯電阻通常是金屬接觸及內部傳導有問題所造成的，；而並聯電阻主要來自於元件的側向漏電路徑，例如當正反兩極因製程造成多餘的傳導路徑。

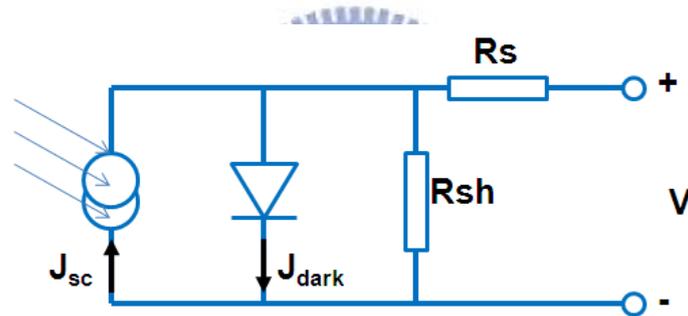


圖 2-4. 理想的太陽能電池等效電路模型。太陽能電池電路模型主要是電流源，而二極體和並聯電阻會由於電流被瓜分造成電流下降，而串連電阻則是阻礙載子收集過成的障礙。

根據柯西荷夫電壓定律(Kirchoff's voltage laws)可以得到等效電路中輸出電流密度 J 與輸出電壓 V 的關係式為

$$J = J_{sc} - J_0 \left(e^{\frac{q(V+JAR_s)}{nkT}} - 1 \right) - \frac{V + JAR_s}{R_{sh}} \quad (2-1)$$

J_{sc} 即為太陽電池照光後所產生的光電流密度減掉元件兩電極端點的表面復合效應； J_0 為二極體的反向飽和電流密度，與中性區及空乏區的復合電流有關，並隨順向偏壓的指數增加而增加，在逆向偏壓時會達到飽和值； A 則為太陽能電池的受光面積， T 為絕對溫度(K)； n 為半

導體理想因子(ideal factor)，當擴散電流主導時， n 會趨向 1，反之當復合電流主導時， n 會趨向 2； k 為波茲曼常數(Boltzmann constant)， J 與 V 則分別為太陽能電池的輸出電流密度、輸出電壓。為了簡化分析，考量一個理想的太陽電池，其串聯電阻非常小($R_s=0$)，幾乎可以忽略，而並聯電阻則非常大($R_{sh}\rightarrow\infty$)，近乎斷路狀態，因此(2-1)式可以簡化成

$$J = J_{sc} - J_0 \left(e^{\frac{qV}{nkT}} - 1 \right) \quad (2-2)$$

在模擬一個太陽光強度的照光條件下，進行電流-電壓(current-voltage, I-V)特性量測，圖 2-5 為一個面積為 100cm^2 的單晶矽太陽能電池量測結果，圖中有幾個相當重要的參數將在以下詳細介紹，如短路電流密度 J_{sc} (short-circuit current density)、開路電壓 V_{oc} (open-circuit voltage)、填充因子 FF(fill factor)、光電轉換效率 η (conversion efficiency)、最大功率輸出電壓 V_{MP} (maximum power voltage)、最大功率輸出電流 I_{MP} (maximum power current)。

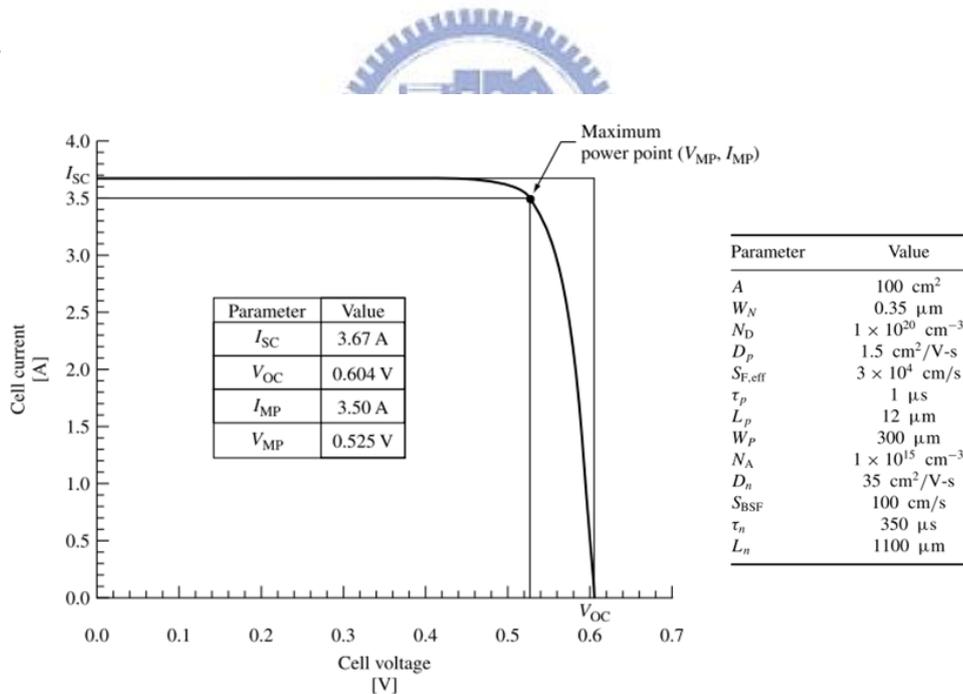


圖2-5. 面積為 100cm^2 的單晶矽太陽能電池的電流電壓特性量測結果，右方表格為此電池適用的模擬參數。

從圖2-5可看出當電壓不大時，基本上電流維持定值，且此定值跟電壓為零時的電流相等，由式(2-1)知道此電流即為短路電流；當電壓持續增加，代表二極體所承受的順向偏壓升高，

則流過二極體的電流將迅速增大(實際情形為順向偏壓會降低空乏區的內建電位，產生少數載子注入效應，也就是p型區的電洞擴散到n型，n型區的電子擴散到p型，與空乏區產生的光電流相抵銷)，太陽電池的輸出電流因此迅速遞減，當輸出電流趨近於零時，相當於兩電極端點沒有連接，也就是開路，稱這個時候的電壓為開路電壓。以下對幾個特別常用的量測參數作討論：

a. 串聯電阻 R_s (Series Resistance)

由公式(2-2)可看出，當電流變大的時候， JAR_s 的值不可忽略，此時對元件特性的影響以 R_s 為主，並聯電阻 R_{sh} 的影響較小，填充因子(FF)也會因此有很大的改變，造成轉換效率的下降，其電壓-電流的公式可以表示為

$$J = J_{sc} - J_0 \left(e^{\frac{q(V+JAR_s)}{nkT}} - 1 \right) - \frac{V + JAR_s}{R_{sh}} \quad (2-1)$$

$$I_{sc} R_s = \frac{nkT}{q} \ln \left[\frac{I_0 e^{\frac{qV_0}{nkT}} - I_{sc}}{I_0} \right] \quad (2-3)$$

串聯電阻對太陽能電池 I-V 特性的影響。當串聯電阻越大時，FF 值會變小，而短路電流會明顯下降，這是因為原來 IR_s 的值增加到不可忽略時所造成。

b. 並聯電阻 R_{sh} (Shunt Resistance)

反之，由公式(2-2)也可看出，當光電流很小時，並聯電阻的效應就變得非常重要，而串聯電阻所產生的功率消耗便可忽略，會造成開路電壓的下降，對元件特性所造成的影響，其關係式可表示為

$$\frac{V_{oc}}{R_{sh}} = I_{sc} - I_0 e^{\frac{qV_0}{nkT}} \quad (2-4)$$

c. 短路電流密度 J_{sc} (short-circuit current density)

短路電流(I_{sc})是太陽電池在負載為零的狀態下，也就是外部電路短路時的輸出電流。此時的輸出電壓 $V = 0$ ，對於理想的太陽電池，也就是串聯電阻 R_s 趨近於 0，並聯電阻 R_{sh} 趨近於無限大時，從(2-2)式可以得到

$$I(V) = I_{sc} - I_0 \left(e^{\frac{qV}{nkT}} - 1 \right) \approx I_{sc} \quad (2-5)$$

即短路電流 I_{sc} 等於太陽電池照光後產生的光電流。如圖 2-5 中，I-V 關係圖曲線與 Y 軸($V=0$) 的交點，其電流值就是 I_{sc} ，除以面積便得短路電流密度 J_{sc} 。

d. 開路電壓 V_{oc} (Open circuit voltage)

開路電壓是太陽電池負載無限大的狀態下，也就是外部電路斷路時的輸出電壓，此時輸出電流 $I = 0$ ，對於理想($n=1$)的太陽電池，從(2-4)式可以得到

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left[1 + \frac{I_{sc}}{I_0} \right] \quad (2-6)$$

由上式中可以得知， V_{oc} 隨著照光電流的增加而升高，同時也隨著二極體的反向飽和電流 I_0 增高而降低，由於 I_0 與元件設計(如摻雜濃度)、材料特性(能隙寬度)有密切的關係，所以 V_{oc} 也受這些因素影響。圖 2-5 中，I-V 關係曲線與 X 軸($I = 0$) 的交點，其電流值就是 V_{oc} ，當偏壓介於 0 V 與 V_{oc} 之間時，太陽能電池產生功率；另外，在 $V < 0$ 時元件就如同光偵測器的原理一樣，根據外部光源強度產生與之對應的光電流，與偏壓無關。

e. 填充因子 FF(fill factor)

填充因子的定義為太陽電池在最大功率輸出時，輸出功率值 P_{MP} ，與 V_{oc} 和 I_{sc} 乘積百分比。如果太陽電池之最大功率輸出點對應其 I-V，關係曲線之 I_{MP} 、 V_{MP} ，則 $P_{MP} = I_{MP} \times V_{MP}$ ，而填充因子 FF 可以表示為

$$FF = \frac{P_{MP}}{V_{oc} \times I_{sc}} \times 100\% = \frac{V_{MP} \times I_{MP}}{V_{oc} \times I_{sc}} \times 100\% \quad (2-7)$$

在圖 2-5 中，太陽電池 I-V 曲線上(V_{MP} , I_{MP})點與原點為頂點構成方形的面積，即是太陽電池最大輸出功率 P_{MP} 。串聯電阻與並聯電阻的影響則是直接反應在填充因子 FF 的大小，我們希望元件中的串聯電阻低同時擁有相當高的並聯電阻斷絕漏電流可能發生的機會，高的 R_s 會明顯影響 I-V 曲線中靠近 V_{oc} 的電阻率，低的 R_{sh} 則會明顯影響靠近 $V=0$ 處的電阻率。

f. 轉換效率 η (Conversion efficiency)

能量轉換效率定義為太陽電池最大輸出功率 P_{MP} 與入射光 P_{in} 的比例，能量轉換效率 η 可表示

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{V_m \times I_m}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times FF}{P_{in}} \quad (2-8)$$

因此我們只要知道太陽電池的 I_{sc} 、 V_{oc} 、 FF 以及入射光的功率 P_{in} 就可以換算出太陽電池的能量轉換效率 η 。

g. 量子效率

半導體太陽能電池另一個重要的參數為量子效率，作為衡量光子轉換為電子的效率，可分為外部量子效率(external quantum efficiency, EQE)及內部量子效率(internal quantum efficiency, IQE)，所謂外部量子效率是指在給一特定波長下，元件收集並輸出光電流的最大電子數目與入射光子數目的比值，它不但是波長的函數更對應到光子的損耗及載子復合損失的效應，外部量子效率與短路電流密度的關係式如下

$$J_{sc} = q \int b_s(E) QE(E) dE \quad (2-9)$$

其中 $b_s(E)$ 為特定能量入射光的光通量(photon flux, $s^{-1}m^{-2}eV^{-1}$)。而內部量子效率(IQE)是指在一給定的特定波長光線照射下，元件內部所能輸出光電流最大的電子數目與所吸收光子數目的比值，單純反應載子復合損失的效應，與 EQE 的關係為

$$IQE(\lambda) = \frac{EQE(\lambda)}{1 - R(\lambda) - T(\lambda)} \quad (2-10)$$

2-4 有機太陽能電池工作原理

在有機太陽能電池當中，材料主要有分成兩類：1. 負責傳導電洞的高分子 Donor (e. g P3HT, MDMO-PPV) 這種材料一般都是以長鏈聚合物為主，這是由於長鏈往往擁有較佳的電洞傳輸的能力。 2. 傳導電子的有機物 Acceptor (e. g C_{60} , C_{70} 衍生物)，而這種材料分子的電子結構中是屬於 sp^2 混成，擁有非侷限(delocalized)的 π 電子，因此可以藉由共振的方式達到很好的傳輸電子的能力。這兩類材料是屬於導電有機材料，結構式如圖 2-6(中)，而他們的電子結構

為分子軌域，我們可以視那些聚合物單體或者原子團如同無機半導體週期性結構的單位晶格，因此它們擁有類似的能帶結構，我們類比半導體中的導帶為有機材料分子中的 LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbitals)，而價帶為 HOMO (Highest Occupied Molecular Orbitals)，因此當兩種材料接觸在一起時，就如同形成 pn 界面，若此刻照光能夠產生激子(exciton)(圖 2-6(左)，再藉由界面處的內建電場使電子電洞對分離至兩端電極進行電荷收集。然而有機材料的激子結合能(binding energy)特別的大，通常達到數百個 meV，而無機半導體的激子如 Si 或者 GaAs 才數十個 meV 而已，這中間的差異主要是由於有機材料的介電常數太低，根據波爾氫原子模型可知有機材料的激子結合能大於無機材料的激子。

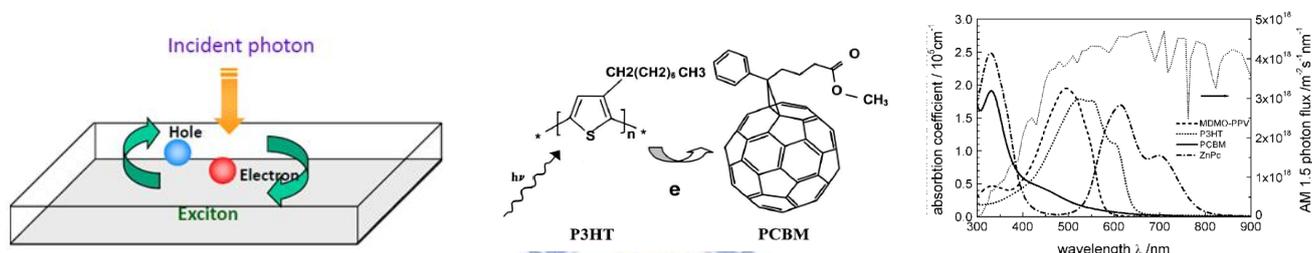
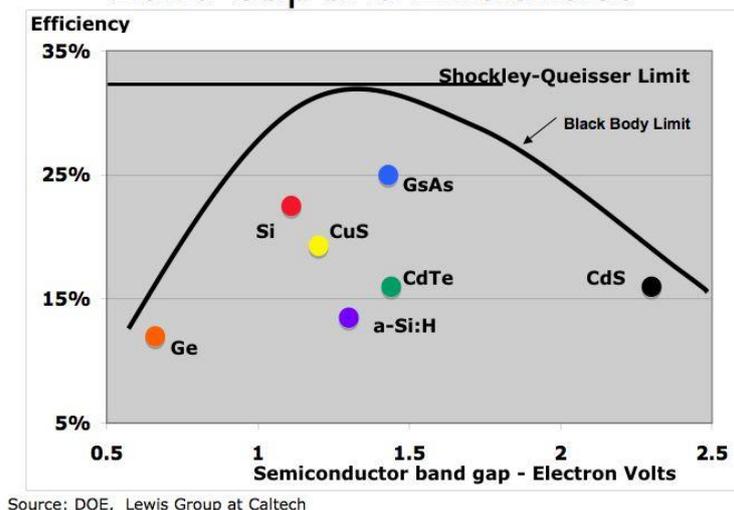


圖 2-6 (左) 光照後產生激子(中) Donor, Accpeter type 結構式(右)各材料吸收光譜

Band Gap and Efficiencies



Source: DOE, Lewis Group at Caltech

圖 2-7 能隙與轉換效率關係圖。這是利用 Detailed Balance 的結果計算出來個能隙寬度所可以達到的最高光電轉化效率關係圖。

有機太陽能電池往往是靠高分子材料做光的吸收，而 C₆₀ 衍生物吸收波段大多是紫外光，因此在進入材料以前便被透明導電電極給吸收殆盡，因此碳化物扮演著幫助形成較強電場的

角色，以提升電子電洞對分離的效率。且高分子材料擁有相當強的光吸收係數($>10^5\text{cm}^{-1}$)(圖 2-6 右)，因此有機太陽能電池的主動層厚度往往小於 300nm，且可以大規模製作在各式各樣的基板上。但在此電池中的高分子能隙約在 2.0eV 附近，遠高於 Si 及 GaAs 的能隙寬度，根據 detailed balance 的計算結果，如圖 2-7，因此這樣的有機太陽能電池無法得到如成熟發展的 Si 及 GaAs 電池擁有高轉換效率，但就因為有機太陽能電池製程便宜、快速，且可應用在可撓式基板(flexible substrates)上，所以有機太陽能電池在應用方面的彈性相當大。然而這些高分子材料以下將介紹各式電池結構：

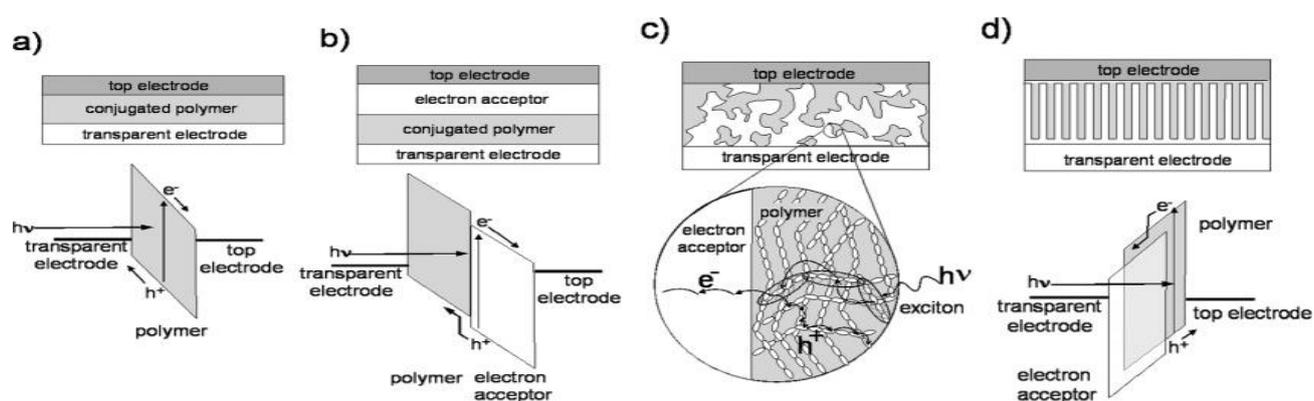


圖 2-8: 各式有機太陽能電池結構(a)單層結構(b)雙層異質界面(c)Bulk Heterojunction (d)最理想電池結構

1. 單層高分子聚合物主動層(圖 2-8 a)

單層有機太陽能電池結構即為”金屬-絕緣體-金屬”，其中上下金屬電極的功函數(work function)必須要相異，如此，當電池照光時，便會因為不同的 quasi-Fermi-level，形成內建電場，並將產生的激子分離至兩端電極。這類的電池所產生的開路電壓就是電極的功函數差，所以單層同質結構能夠有不錯的開路電壓(0.6V)，但短路電流便十分的微弱，這是由於電子電洞 mobility 相當低，造成擴散長度(diffusion length)遠低於主動層的厚度，因此在電子電洞被收集以前就已經被復合，而無法達到有效的載子收集，因而限制了太陽能電池能量轉換效率(0.1%)。

2. 雙層異質界面(圖 2-8 b)

1986 年 C. W. Tang 利用 P-type CuPc 及 N-type PV 製作形成了雙層異質界面的太陽能電

池，這樣的結構大大解決了正負電荷在同一材料上的傳輸，所造成短生命週期載子的問題。當太陽能電池受光產生激子時，藉由 pn 材料接觸後平衡的電場，將電子電洞對分離至各自所屬的電極，如此可改善自由電荷的再結合；然而這樣的結構缺點便是接面的接觸面積很小，因此只要在相當小範圍所產生的 exciton 才能有效的被收集。

3. Bulk Heterojunction Solar Cells (圖 2-8 c)

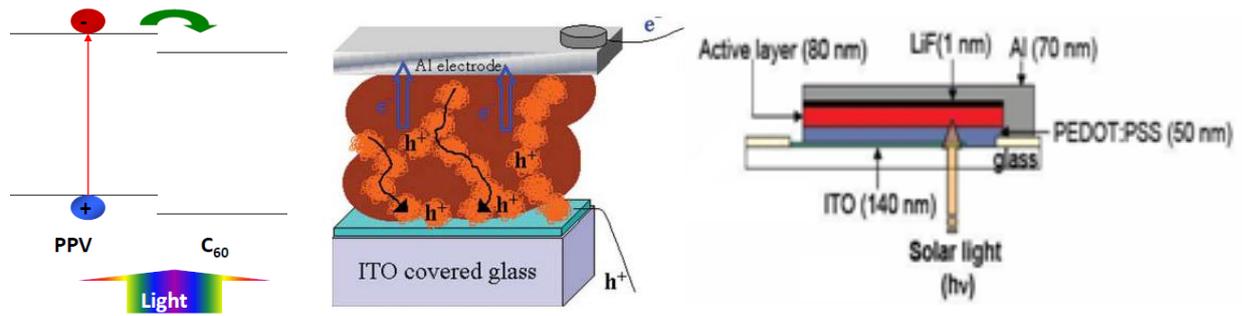


圖 2-9 (左)光致電子轉移 (中) 載子運輸於交錯式網路情形 (右)電池結構

而在 1992 年，諾貝爾化學獎得主 Alan Heeger 利用發現 C₆₀ 衍生物與 P 型高分子材料混合在一起後，照光便會產生快速的「光致電子轉移」現象(photoinduced electron transfer) (如圖 2-9 左)，主要的機制是光所產生的激子由於混雜，使 C₆₀ 與 P 型高分子擁有相當高的接觸面積，且剛好高分子與 C₆₀ 的 LUMO 和 HOMO 符合如圖三的情形(PPV 的 LUMO 高於 C₆₀ 的，C₆₀ 的 HOMO 低於 PPV)，因此可以大面積將電子電洞對作收集，而這樣的發現也將高分子太陽能電池的研究發展往前邁進很大一步。

由於有機太陽能電池載子的擴散長度十分的短(小於 20nm)，因此若是用 bilayer 的結構，當主動層中 P 型材料與 N 型材料厚度超過 20nm 時，電子電洞被電極收集前便會復合，如此一來便限制了光電轉換效率；然而若厚度小於 20nm 便會使的光無法有效的被吸收，因此為了解決這樣的問題便採用 Alan Heeger 的方式，將 P-type 的高分子聚合物與 N-type 的 C₆₀ 衍生物混參，形成 bulk heterojunction 太陽能電池，這樣的結構可以使 PN 接面的面積增加，且電荷收集的問題也由於混參分子所形成的交錯式網路(interpenetrating network)得以解決(如圖 2-9 中)。當激子(exciton)照光產生時，便會受到 PN 材料的界面產生的電場作分離，之後便藉由一連串通道到達電極作收集，但假若通道受阻(e.g 相分離, phase separation,

不夠完整)載子便無法有效收集，使效率變低(這類的情形在稍後會作詳細介紹)，所以最理想的內部混參相(phase)情形為圖 2-8(d)的情形，這是由於電子電洞在這樣的結構運動中，並不會受到任何阻礙，因此所有科學家都以這樣的 phase 情形為目標。

2-5 有機太陽能電池量測

1. 效率量測

本實驗室在太陽能電池元件特性的量測與分析，透過自行架設完整的量測機台整合架構，我們使用美國 Newport 公司所製造 1000W Class A 的 AM1.5G 標準太陽能光量測機台，經美國 NREL 再生能源實驗室校正後與國際上所制訂的標標準太陽能光譜的各波段皆只有 2% 以內的誤差，在實際量測時我們以 Newport 校正過後的標準太陽能電池去校正光源強度，並搭配 Keithley 2400 數位電源電表去進行電性的 I-V 量測，透過 labview 電腦程控系統進行控制，以下是我們量測機台的架構：

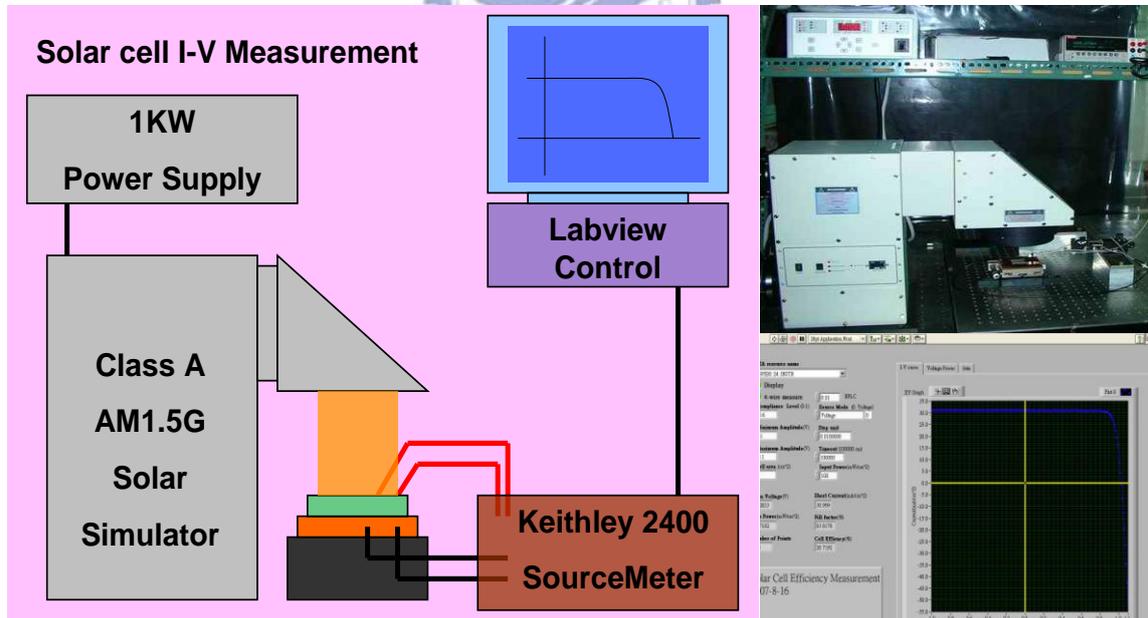


圖 2-10. 太陽能量測機台的架構圖。我們利用 labview 來控制 Keithley 電源，並擷取 data 還分析。

本實驗即利用此太陽能模擬器量測元件的效能，我們利用經國美國國家再生能源實驗室

校準過後的單晶矽太陽能電池(PVM-154)使太陽光模擬器達到 AM1.5G 的量測標準，並在上覆蓋一個濾波器(KG-5)使 350nm 到 700nm 的光順利通過，之所以選用這波段主要是由於 P3HT/PCBM 有機太陽能電池材料本身工作範圍即在此。

2. 外部量子效應量測

圖 2-11 為一外部量子效應儀器架構的機台。這機台的架構主要包含有 450W 氙(Xe)燈做為光源，透過單光儀的系統進行分光，此處必須考量到波長的解析度，以減少量測上的誤差，由於分光後的光源強度較弱，設計上採用鎖相放大器去增強量測的精準度。量測光源大小為 1mm X 3mm，而元件大小為 2mm X 5mm，在量測過程中，我們確認光點完全座落在元件內，以確保量測的精準度。

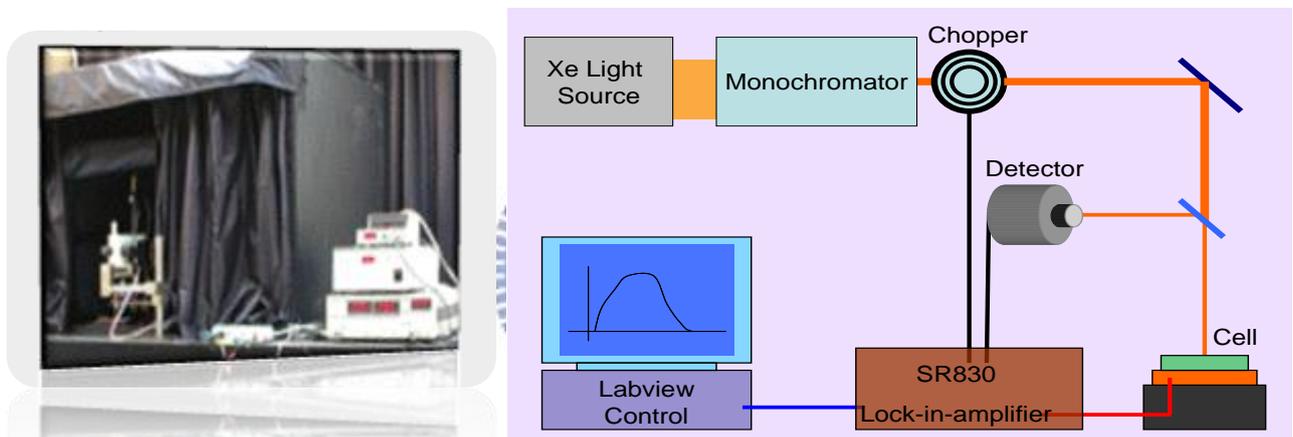


圖 2-11 EQE 頻譜響應量測機台及示意圖。

第三章 氧化銦錫奈米柱成長與結構特性

3-1 氧化銦錫奈米柱狀結構成長及生成機制

我們製作氧化銦錫奈米柱是利用電子槍蒸鍍機，其內部架構如圖 3-1 所示。我們選用含有 95% 的 In_2O_3 與 5% 的 SnO_2 當作靶材，利用高壓電子束去做轟擊 ITO 靶材表面，使其氣化蒸鍍於試片基板上。另外，我們在基板放置處設計一個斜角 [32-36]，並於 250 度以上的環境下成長，使其能夠在傾斜某個角度上成長 ITO 奈米柱。相較於傳統 ITO 製程大多通入氧氣來幫助成長，我們成長 ITO 時我們通入氮氣，使其在缺氧的環境下做成長，這主要是因為大多數的氧化物熔點都相當高，但為了要成長奈米結構，我們必須要讓外界溫度高於熔點，使材料處在熔融狀態，因此我們必須使熔點下降，因而必須提供缺氧的環境。

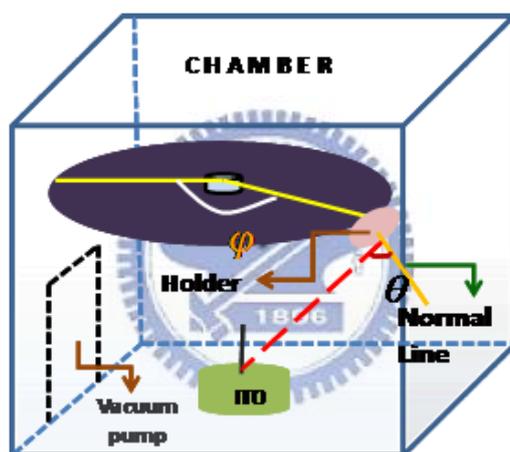


圖 3-1 電子槍斜向沉積法腔體結構圖，其中特別之處在於我們放置試片的基座可以調變角度，控制 ITO 分子入射的角度。

而此 ITO 奈米柱狀結構的成長機制主要是 Self-Catalyst Vapor-Liquid-Solid(VLS)。由柏克萊大學的 Pedong Yang 研究團隊所發表的 Ge 奈米線成長機制中，可以利用 TEM 直接觀察其成長過程。實際上 VLS 成長機制可以分成三階段 [37-38]，如圖 3-2 所示，(1)成合金 (2)成核 (3)生長。製程時，先用 Au 當作催化劑，並將之沉積在 Ge 基板上，形成奈米顆粒如圖 3-3 (a)，當溫度達到熔點時，便會開始慢慢成液態，然後 Au 及 Ge 會漸漸形成合金，也就是第一期，可以同時觀察圖 3-3 中的 (b) (c)；在下個階段，Ge 與 Au 接觸處便會不斷吸收外在的 Ge 蒸氣，而隨著 Ge 的含量越高，熔點便會不斷提升，直到製成環境低於熔點，這時

就會凝固，而將 Ge 漸漸往上堆疊上去，而不斷重複這樣的過程就能夠長成奈米柱狀，如圖 3-3 中的(d)-(f)描述，基本上此種製程方式及方法不會有成長的上限，而圖 3-2 中的第三階段與圖 3-3 (a)-(f)可以相互對應。而圖(g)為不同的成核情形，以及(h)和(i)代表著一個奈米顆粒，以不同方向成長奈米線的特別情形。實際上，利用 VLS 成長奈米結構，材料的相圖必須要符合如圖 3-2 所表示的，要擁有的特性才可以達到成長奈米結構的條件。

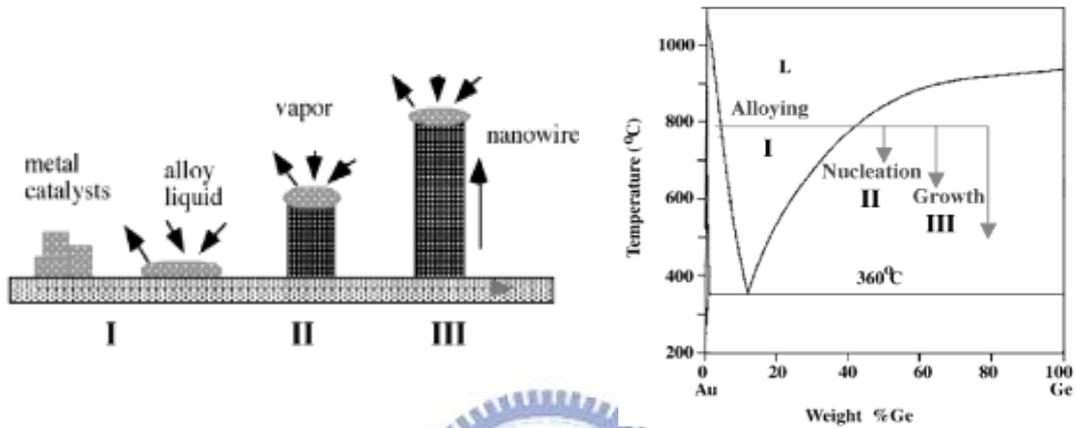


圖 3-2 VLS 成長原理(Ge 奈米線)及相圖。分三階段，(1)成合金 (2)成核 (3)開始生長，而這兩個成長階段也可以直接反易在相圖上面。

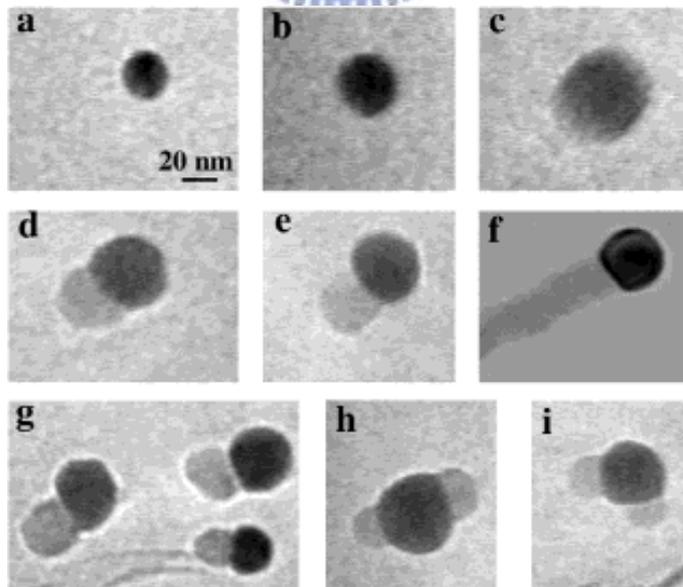


圖 3-3 in-situ TEM 觀察 Ge 奈米線成長過程。(a)主要是金奈米顆粒在 500 度時呈現固體狀態；(b)而當溫度來到 800 度時，合金變慢慢形成，而金也漸漸有些溶解，但大多數還是以

固體存在。(c)開始形成液體的 Au/Ge 合金。(d)在合金的表面上開始形成 Ge 的奈米晶體 (e) Ge 的奈米晶體隨著 Ge 的固化逐漸變長變大，最後形成奈米線的形式，如圖(f)所示；(g)顯示其他成核的過程，而(h)與(i)則顯示出成長過程也有可能形成雙頭成核的情形。

然而對於我們的 ITO 奈米柱成長而言，與傳統的 VLS 機制稍稍不同，因為利用斜向沉積法長成的 ITO 奈米結構並無明顯的催化劑於結構頭上，實際上，扮演這催化劑的角色便是錫氧化物，因此我們稱做這樣的成長過程為 Self-Catalyst VLS，如圖 3-4 所示，這樣的成長過程主要也包含兩步驟：(1)成核(2)奈米柱的生長。從圖 3-5 相圖中的紅色線可以觀察到，銻氧化物與錫氧化物所成的合金相也有符合 VLS 成長的條件，雖然這相圖是指一大氣壓下的情形，並非直接描述成長過程的環境，但仍然可以定性的說明。根據圖 3-8(b)的 TEM 圖顯示此奈米柱狀結構擁有一層薄膜結構在外部，因此我們推測其成長機制為在成核初期，核狀物外部會先形成一層液態薄膜，並藉此不斷吸收外界的氣化的分子，而在當吸收的錫化物達到熔點的臨界值時，便會開始固化形成結晶，也就是圖 3-4 所示的第二階段。然而，因為此成長過程中接受外界分子成長是四面八方的，與圖 3-2 中集中上方接受外界材料不同，因此其生長方向是屬於隨機生成，並無固定的方向性。

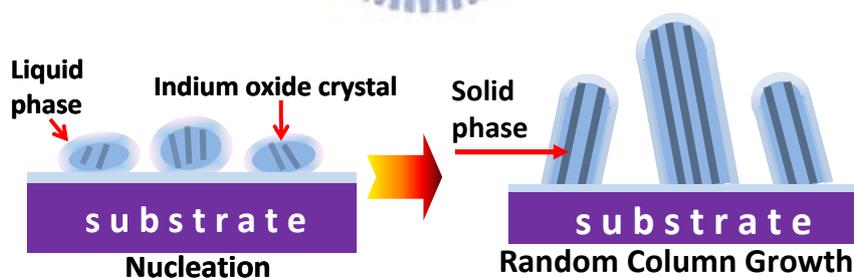


圖 3-4 ITO 奈米柱 self-catalyst VLS 成長機制。我們所成長的 ITO 奈米柱主要是根據 catalyst-free VLS 這樣一個機制。由於我們奈米柱成長是在高溫的環境下，因此在成長初期 ITO 核狀結構外部呈現液態狀態，隨著成長時間過去，液狀的核不斷吸收外界的 InO 及 SnO，此時奈米柱便不斷的往低自由能的方向成長，也就是向上成長。因為不斷的吸收外界物質，造成奈米柱內部成分比例不同，使熔點略下降，讓這樣的成長過程能夠一直不斷不間斷。一般 VLS 必須藉由催化劑來降低其熔點，但實際上 ITO 中的 tin 其實就是扮演這樣的角色，因此我們才稱這樣的成長機制為 Catalyst-free 或 self-catalyst VLS。

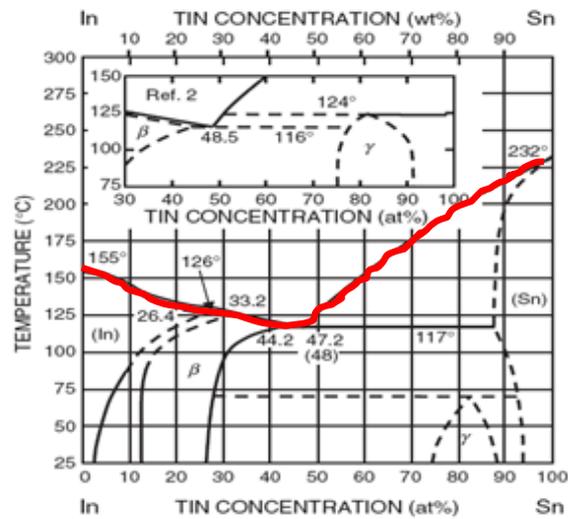


圖 3-5 銻錫合金三像圖

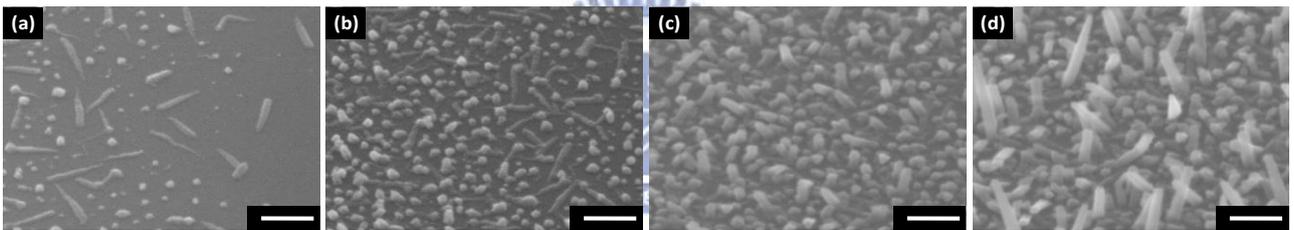


圖 3-6 ITO 奈米柱成長過程(a)如同一攤水(b)開始成核(c)逐漸成長(d)漸漸形成奈米柱
scale bar 代表著 200nm

圖 3-6 所顯示的就是各階段的 ITO 奈米柱成長過程。在成長初期(a)與(b)會先形成核狀物，我們可以觀察到它的形貌如同一攤液體凝固在基板上，而(c)便漸漸的吸收由電子槍轟擊出的 ITO 分子成長，而圖(d)便場出了奈米柱出來。

由於有機太陽能電池元件屬於薄膜太陽能電池，因此主動層厚度約 200nm。對於埋入式奈米電極而言，不宜太長，以免穿出光吸收層而造成電路短路，如此一來不僅無法增加光電流的吸收，反而更降低了效率。所以本實驗控制 ITO 奈米柱高度只有 100nm~150nm，而圖 3-7 即為此結構的 SEM 上視及側視圖。

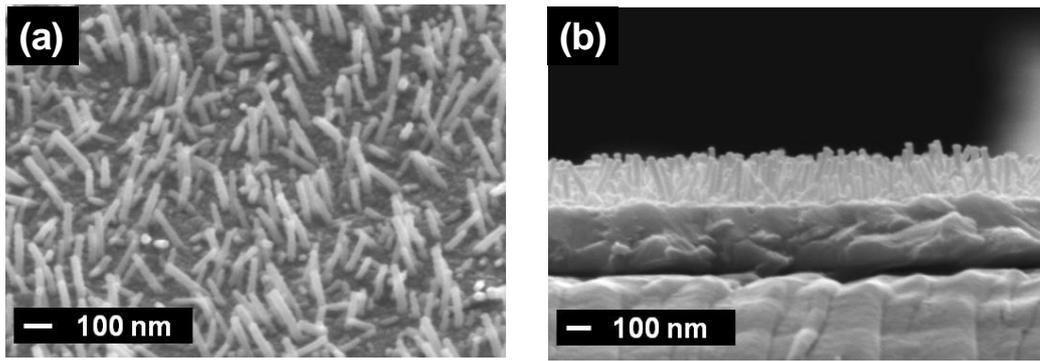


圖 3-7 100nm-150nm 高的 ITO 奈米柱應用於有機太陽能電池元件內(a)SEM 上視圖(b)SEM 側視圖。這些奈米柱成長在 260nm 厚的 ITO 薄膜上。

雖然奈米柱狀結構只有 100nm-150nm，但從 TEM 結果顯示，奈米柱內部與表層仍然有明顯的界線，對於奈米柱表面形成類似薄膜的結構，而內部以晶體形式存在，根據我們的推論，我們相信其成長機制及遵循著圖 3-4 所示。

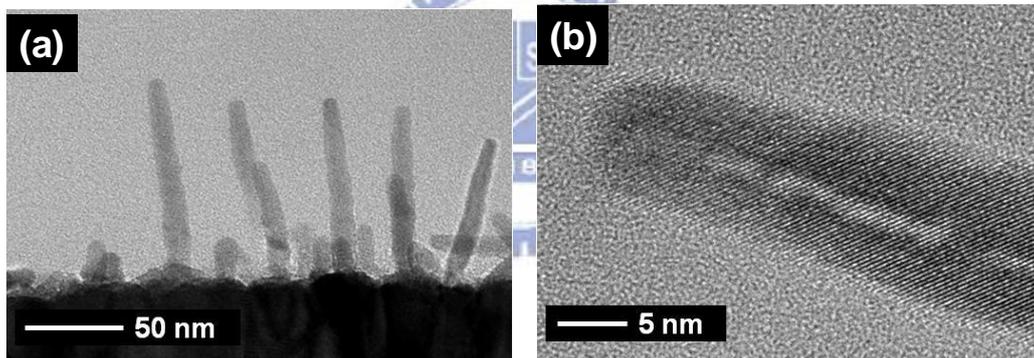


圖 3-8 ITO 奈米柱的 TEM 圖，可以觀察奈米柱擁有 core shell 的結構。

3-2 氧化銻錫奈米柱之特性分析

我們利用積分球量測氧化銻錫的穿透率，可以發現 ITO 奈米柱成長在 ITO 薄膜上改善了穿透率，如圖 3-9 所示，造成這樣的原因是由於光行經這樣的微小的結構時(光的波長大於此結構尺度)，光無法完全分辨這樣的結構，光只能認定這層結構是屬於有效介質(effective medium)。由於我們的奈米結構下寬上窄，我們利用誇張的方式來解釋穿透率改善的原因，如圖 3-10 所示，由於這結構下寬上窄成現金字塔形，因此造成有效折射率(effective refractive index)的變化如圖所描述呈現連續性變化 [39-40]，當光行經這樣的結構時，根

據 Fresnel 公式可知，反射率會因此降低，但無法完全降至為零的原因是由於尺度過小，造成光只能認定結構是有效介質而已。因此當我們的結構造成反射率降低時，穿透率也就提升了，但提升的效果有限。

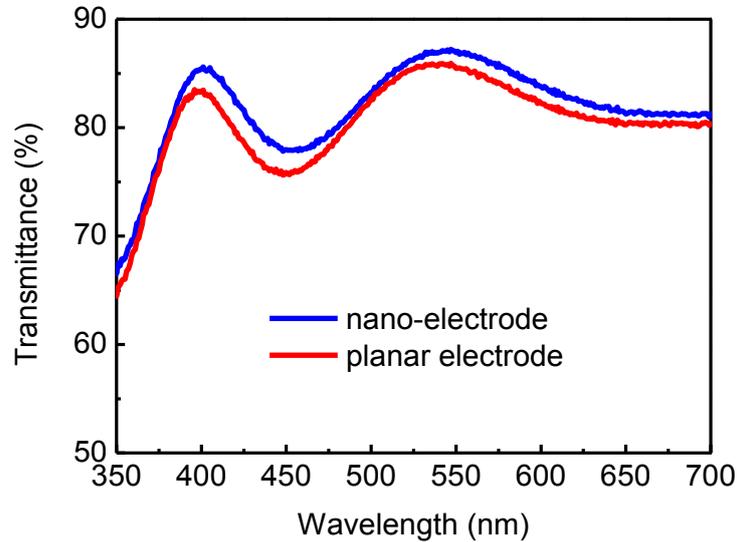


圖 3-9 ITO 奈米柱成長在 ITO 薄膜與純 ITO 薄膜的穿透率比較圖，我們可以觀察到 ITO 奈米柱可以降低反射率，並提升穿透率。

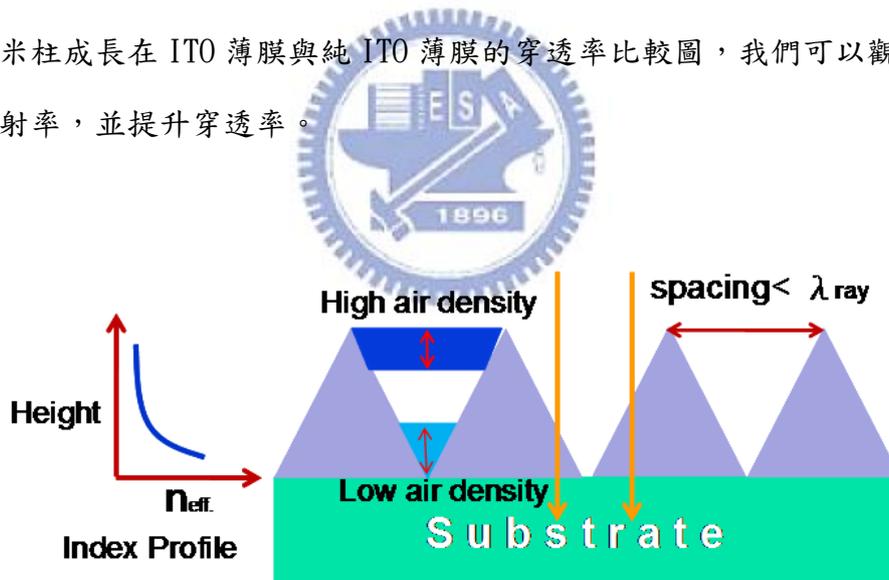


圖 3-10 次波長結構抗反射層原理示意圖。由於材料本身擁有上窄下寬的幾何形狀，因此當光波行經這樣的結構時，他所看到的有效折射率(effective refractive index)為連續性變化，根據 Fresnel 反射公式可以知道，這樣連續性變化的折射率可以降低反射率，大大的降低，因而幫助更多的光入射到光吸收材料內部。

另外我們也利用積分球去計算 ITO 奈米柱對於試片霧度的影響，而霧度的定義如下：

$$\text{Haze} = \left(\frac{T_{\text{total}} - T_{\text{normal}}}{T_{\text{total}}} \right) \times 100\% \quad (3-1)$$

其中 T_{total} 與 T_{normal} 分別代表著全部穿透率及垂直出射的穿透率，因此霧度所代表的物理意義即是一個結構所造成的散射情形，而將一個會散射的結構應用在薄膜太陽能電池上，可以增加光路徑而提高光的吸收效率，進而改善光電流及轉換效率。從圖 3-11 可知擁有奈米結構的霧度來的比純平面要來的明顯，會造成這樣的原因是由於奈米結構會造成光的散射，但其程度只有 1-2% 左右。會造成光性如圖 3-9 的抗反射及圖 3-11 的霧度並非明顯的差距，這是因為結構太過微小，如果當結構增加到數百奈米到數微米時，其效果會更加明顯，這在我們研究團隊的研究成果中有提過。

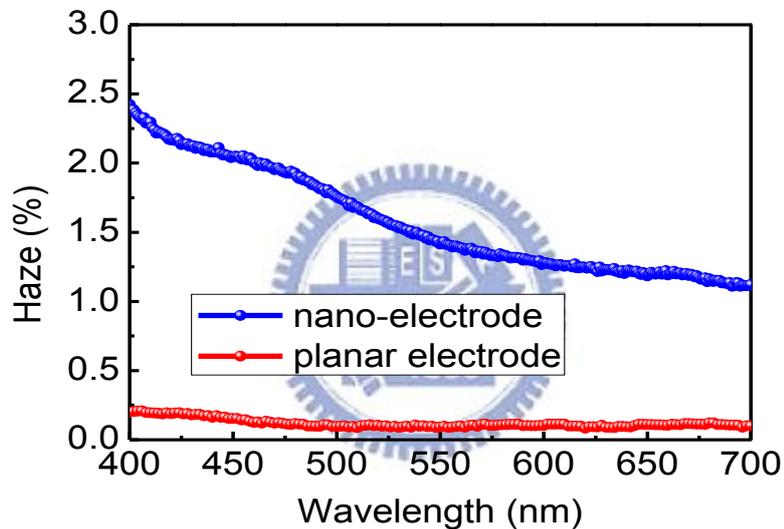


圖 3-11 氧化銦錫奈米柱對於氧化銦錫薄膜霧度的影響。

另外，我們也有從事四點探針的量測觀察 ITO 奈米柱是否會造成 ITO 薄膜本身的電性劣化，而結果如表 3-1 顯示，我們可以觀察到 ITO 奈米柱不但不會造成薄膜的片電阻的降低，反而有稍微提升的現象，會有這樣的原因，我們推測是由於成長 ITO 奈米柱如同再加上一薄膜情形，使的 ITO 薄膜片電阻得到稍微的改善。由這樣的量測結果我們可以認定成長 ITO 奈米柱不會破壞原本本身 ITO 薄膜的電性，而造成有機太陽能電池元件特性的降低。

Sample	1	2	3	Average
Film (Ω/\square)	4.26	4.27	4.31	4.28
ITO Rod (Ω/\square)	4.17	4.15	4.19	4.17

表 3-1 ITO 奈米柱成長於 ITO 薄膜與純 ITO 薄膜的片電阻量測

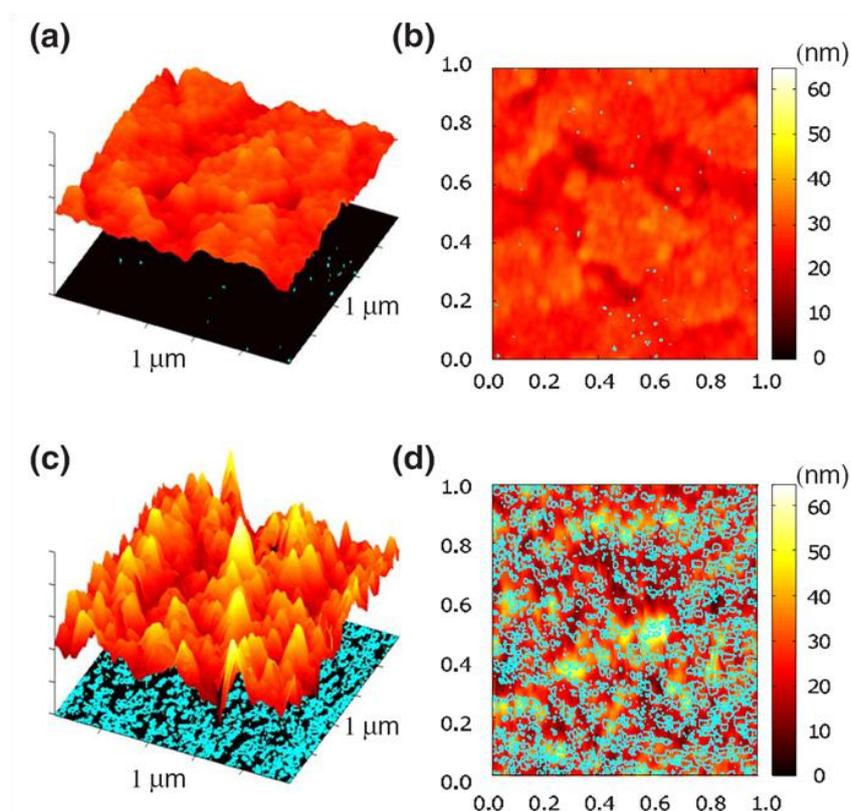


圖 3-12 導電性原子力顯微鏡分析結果, 氧化銦錫薄膜結構(a)量測的表面高度圖及表面電流的投影圖, (b)表面電流的分布圖, 藍色的圖區域表示該區域的電流達到 34.1nA 以上; 氧化銦錫奈米柱狀結構(c) 量測的表面高度圖及表面電流的投影圖, (d) 表面電流的分布圖, 可發現其藍色區域較(b)圖來得多。

在製作完氧化銦錫的奈米電極後, 我們利用導電性的原子力顯微鏡(Conductive-Atomic Force Microscopy, C-AFM)去進行此種奈米結構電特性量測, 將外加電壓定為 10mV, 我們採用導電探針去量測電極表面的電流分布, 並與電極表面的結構圖進行比對。如圖 3-12 所示, 傳統的薄膜結構其表面較為平整, 而在表面電流分布中, 將表面電流達 34.1nA 以上的區域以

圓圈標記。相對於奈米結構電極的結果，如圖 3-12 所示，其表面的起伏較大，且表面電流超過 34.1nA 的區域大幅增加，其電流最高達 113.7nA，這是由於此種奈米結構擁有類似尖端放電的效果，可以在奈米柱周圍產生較強的局域性電場，因此這類的電極可以靠這較強的電場，來助於電流的傳導。應用於有機太陽能電池元件中，此種埋入式的電極有助於提供較多電荷收集路徑，可提升電極對低載子遷移率的電洞收集特性。



第四章 利用 PEDOT:PSS 旋轉塗布而成的奈米電極應用於有機太陽能電池

4-1 元件製作

圖 4-1 所顯示的就是元件結構的示意圖，我們選用擁有 260nm 厚、片電阻只有 $4 \Omega/\text{square}$ 的 ITO 玻璃，並利用 e-gun 斜向沉積法製作奈米電極。ITO 奈米柱長度約略 100nm-150nm，成長環境是在 250°C ，開始啟動蒸鍍前的真空度為 10^{-6} torr，而蒸鍍過程為 10^{-4} torr，成長過程通入 1sccm 的純氮氣，以提供缺氧的環境以利 VLS 成長。之後，利用清潔劑、DI water、DI water 置於超音波震盪器清洗我們已長成的 ITO 奈米柱試片，各 30 分鐘，結束後放入烘箱直到乾。再來利用 UV ozone 將 ITO 表面做些表面處理 15 分鐘，以讓基板擁有更好的親水性，之後，利用 spin-coater 將 PEDOT:PSS 甩在 ITO 奈米柱上，而轉速是 4000 轉每分鐘，持續 40 秒，並用 Hot plate 烤 30 分鐘 120°C ，將內部水氣蒸散掉，以方便進入手套箱完成後續製程。而甩完 PEDOT:PSS 後的 SEM 圖如圖 4-2 所示。再來就是在充滿氮氣的手套箱作業，一來是避免有毒溶劑直接吸入對身體有害，二來避免材料因為空氣中的氧和水而造成特性劣化，我們利用 1:1 2% 的重量百分濃度，用 Dichlorobenzene 當作溶劑製造 P3HT:PCBM 的材料當作光吸收層，以每分 600 轉持續一分鐘，在用 4000 轉 1 秒，將主動層材料甩在 PEDOT:PSS 上。第一步主要是將材料均勻甩在試片上，然後第二步是削薄。之後用培養皿罩住使其達到慢乾的效果，約略 30 分鐘，之後再送到 hot plate 上以 130°C 烤 30 分鐘 aneal，最後送出手套箱，將半成品送進熱蒸鍍機，分別鍍上 30nm 的 Ca 與 60nm 的 Al 完成試片，並量測 IV 及 EQE。

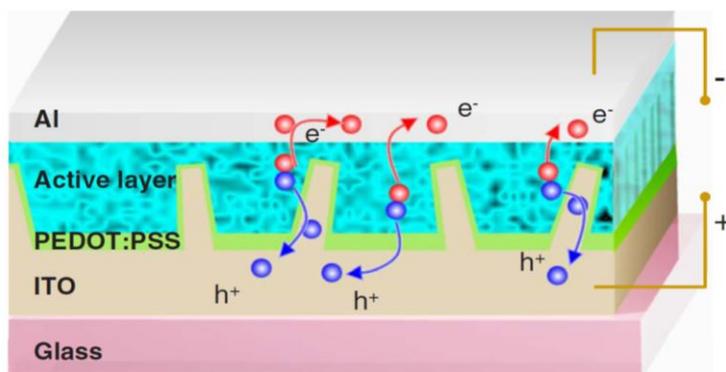


圖 4-1 元件結構示意圖，可以看到埋入式奈米電極深入主動層，使電洞收集路徑變短，提升

有效遷移率，進而提升了電子電洞的遷移率平衡，以達到效率及光電流收集的改善。

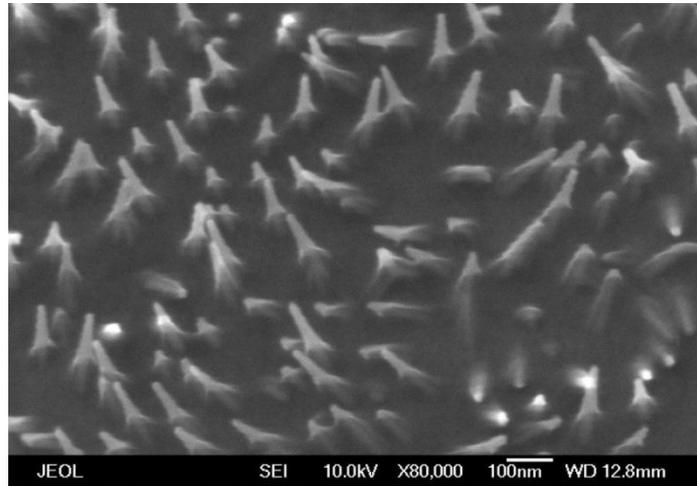
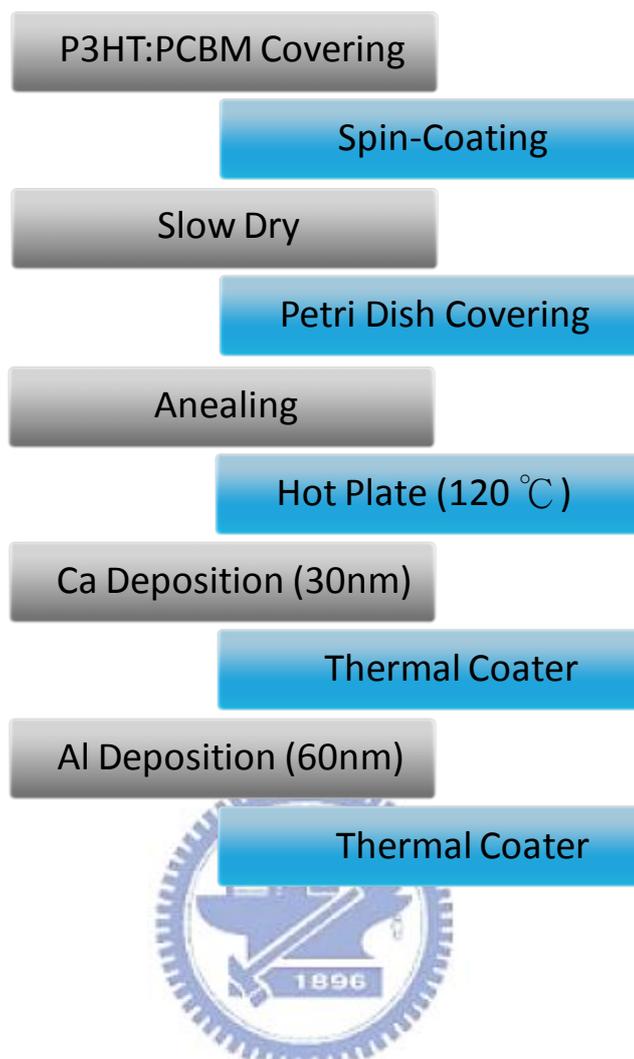


圖 4-2 利用 Spin coater 將 PEDOT:PSS 甩上 ITO 奈米柱上的 SEM，雖然可以看到奈米柱的確有覆蓋一層 PEDOT:PSS，但是是否是完全覆蓋，無法從此圖得知。

而以下即是我元件製程的流程。





4-2 元件效率特性

為了能驗證此種氧化銦錫奈米結構電極在有機太陽能中的特性，我們分別在一倍(1X sun)標準光源(Air Mass 1.5 Globe, AM1.5G, 100mW/cm²)的條件下及五倍聚光光源(5X suns, 500mW/cm²)的強度下，進行了元件轉換效率的分析，並在相同的製程條件下與傳統的氧化銦錫薄膜電極的有機太陽能電池作比較。其量測曲線，如圖4-3 所示，分析結果列於表4-1。根據電流密度(Current density)對電壓(Voltage)的分析，在一倍的標準光源照射下，埋入式電極的有機太陽能電池其光電流較薄膜電極的有機太陽能電池增加了14%。這是由於兩種原因：(1)埋入式電極優異的立體收集的效果 (2)埋入式電極，深入了光吸收層，因此對於收集電洞的 PEDOT:PSS/ITO 電極，收集的路徑減短，因而增加了電洞的有效遷移率，使其與原先較高的電子遷移率達到更加平衡的情形，因此更提升了效率，然而在本實驗，我們並未針對此可能性去設計實驗驗證，不過在使用電鍍方式形成 PEDOT 的元件有完整的實驗佐證。埋入式電極具有較高的電荷收集率，從圖 3-12 中的 CAFM 中，我們可以觀察到奈米柱附近擁有

較強的局域性電場，而這電場可以幫助載子的收集，並使得串連電阻(Series resistance, R_s)下降了 38%，因此提升了元件的光電流特性。不過，此種埋入式電極的有機太陽能電池元件在填充因子(Filling factor, FF)有少許下降，這乃是由於並聯電阻的下降(Shunt resistance, R_{sh})，而下降的原因仍然不明，或許有可能在製造 PEDOT:PSS 或 P3HT:PCBM 薄膜時，無法完美的包覆奈米柱，造成 ITO 電極直接與背電極接觸，造成額外的電路提供載子做複合。總體來看，此種埋入式電極有機太陽能電池在一倍的標準光源照射下，仍提升了元件轉換效率達 10%。(其中表 4-1 內部所有串聯電阻與並聯電阻的計算，我是根據圖 4-3 的曲線，利用多項式 fitting 的方法，將四條曲線用多項式表示，並分別取一次微分後，對於串聯電阻就是 V_{oc} 點的一次微分導數值 $\left(\frac{dV}{dI}\right)$ at V_{oc} ，而並聯電阻就是在零伏特的位置得到一次微分導數之結果 $\left(\frac{dV}{dI}\right)$ at $V = 0$ 。)

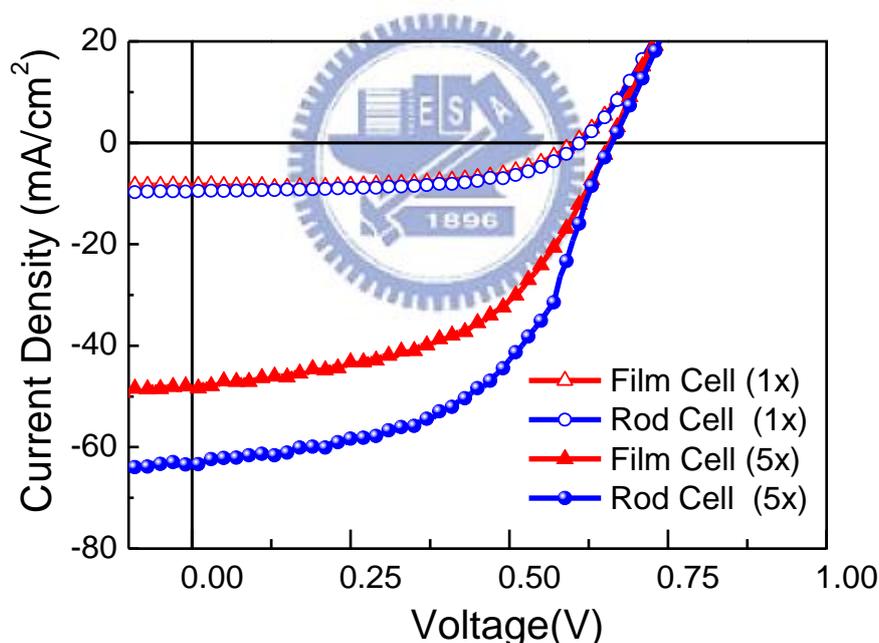


圖 4-3 元件在一倍及五倍光強下的特性

Device(suns)	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF(%)	PCE(%)	Rs (Ωcm ²)	Rsh(Ωcm ²)
Film Cell (1x)	8.35	0.6	62.13	3.11	10.3	250
Rod Cell (1x)	9.53	0.61	58.7	3.41	6.4	212.2
Film Cell (5x)	48.08	0.66	50.99	3.24	4.5	66
Rod Cell (5x)	67.88	0.66	49.3	4.41	4	49.6

表 4-1 元件在一倍與五倍光強下的特性表

而為了瞭解奈米結構是否會造成 P3HT:PCBM 的結晶改變，我們特別去從事了 X 光繞射分析，希望藉由這樣的量測得知 ITO 奈米柱是否會影響其形貌結構。而如圖 4-4 所示，所量測的數據並沒有顯現出對於 P3HT 結晶特性有明顯的差距，而 PCBM 的部分由於他是屬於小分子，因此並不會有結晶性存在，因此這數據所意涵的是 P3HT 為主。而會造成晶體結構沒有重大變化的原因主要是因為 ITO 奈米柱的間距大概是數十到數百個奈米，這尺度已經遠大於 P3HT 自己本身的晶格長度，因此我們不認為這奈米結構會帶給 P3HT 有甚麼特別的影響，而這數據也支持我們的想法。然而，X 光繞射分析只能針對晶體情況給個大概的估計，倘若要真正的去分析這一部份，我們必須選用高解析度的穿透式電子顯微鏡的辦法來觀測，可惜我們當時沒有這類的技術支援。

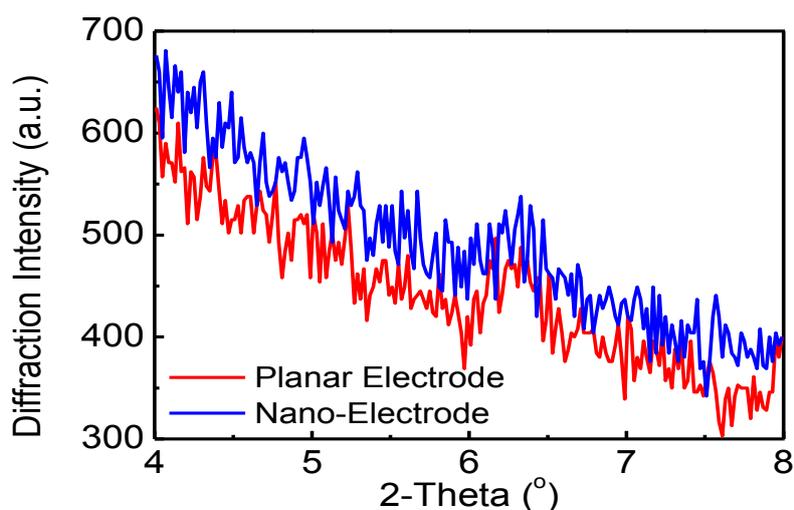


圖 4-4 X 光繞射分析圖形，藉此我們可以觀察到擁有 ITO 奈米柱的元件並不會給予 P3HT:PCBM

晶體上明顯的差異，相比於傳統 ITO 薄膜元件。

為了更進一步的分析此種埋入式電極對於載子收集的特性，利用光學系統聚光 5 倍進行元件轉換效率的量測(如圖 4-3 及表 4-1 所示)，在聚光的條件下，對於傳統平面電極元件而言，只能上升 4%，但對有擁有埋入式奈米電極卻擁有高達 36%的改善，擁有這樣的差別主要是在於奈米電極可以緩和 Spaced charge limit condition 的效應。

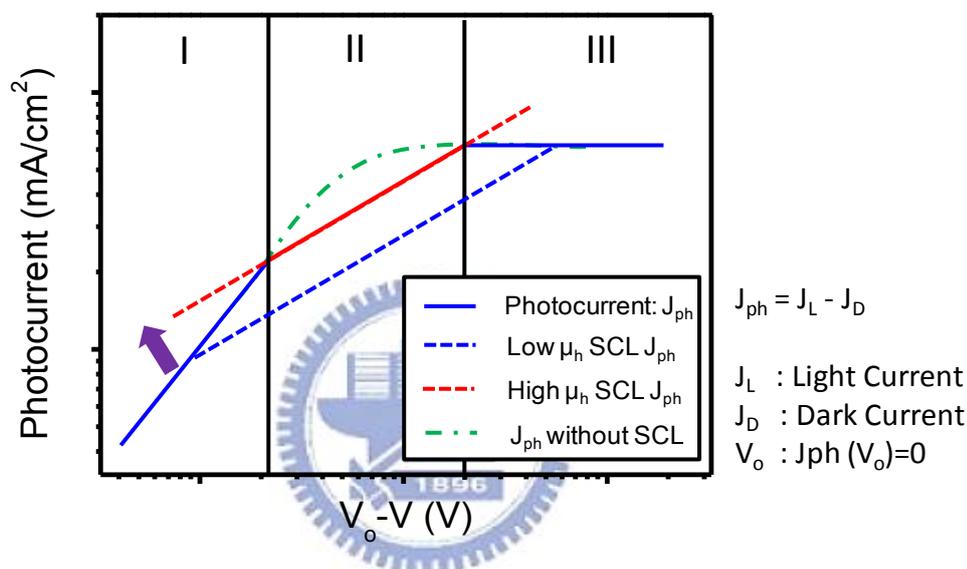


圖 4-5 Spaced charge limit condition 效應在五倍太陽光元件內部的示意圖，其中 Low μ_h ，代表著傳統平面薄膜電極的元件，而 High μ_h 則表示擁有埋入式奈米電極的元件。可以看到奈米電極可以改善 Spaced charge limit condition 的效應。

由式 2-1 我們可以得知照光下所得到的電流值，是光子轉換電流減去暗電流。因此倘若我們要分析光子轉換電流的特性，我們必須要減去暗電流，而雖然從一般的 IV 曲線觀察在零伏特附近的電流曲線時，看似只是一條水平線，但是其中我們可以藉此分析電流損耗的機制及原理，因此特別針對零伏特以下的電流數據取對數來分析。而圖 4-5 即是將照光電流減去暗電流對應反向電壓所作的 log-scale 圖，在理想的元件而言，此曲線會以綠色曲線的形式呈現，但是當發生了 spaced-charge limit condition 效應時，元件的曲線會遭遇到限制，

如圖紅色線及藍色線所示。對於一倍太陽光強下的元件而言，幾乎不會造成電流限制的情形，因此 Fill Factor 都能夠保持相當良好，但是當光強提升至五倍強度時，元件內部會產生相當對的載子(照理說我是原來的五倍)，然後在第二章有提過有機材料儘管會導電，但傳導特性仍然不良，因此過多的載子假設無法在一瞬間順利導出的話，便會在內部產生累積，而產生了 spaced-charge limit 的現象。這也是為何，當不論擁有奈米電極或傳統平面電極的元件遭受到五倍光強照射時，Fill Factor 會下降的如此嚴重，因為內部載子產生累積，並發生嚴重的複合，使的並聯電阻變小，讓整體的 Fill Factor 劣化。然而，雖然兩者不同電極的元件 Fill Factor 都只有 50%左右，但是擁有奈米電極的元件電流收集卻改善許多，這以圖 4-5 的模型來解釋相當合理。因為擁有奈米電極的元件，電洞遷移率較高，且收集載子的效率也較優異，因此可以減緩元件內部載子的累積，進而舒緩了 Space charge 所造成的電流限制，所以能夠收集的光電流也就因此增加了。這也是為什麼擁有奈米電極的元件在五倍太陽光強下可以有較明顯的效率及電流的改善。

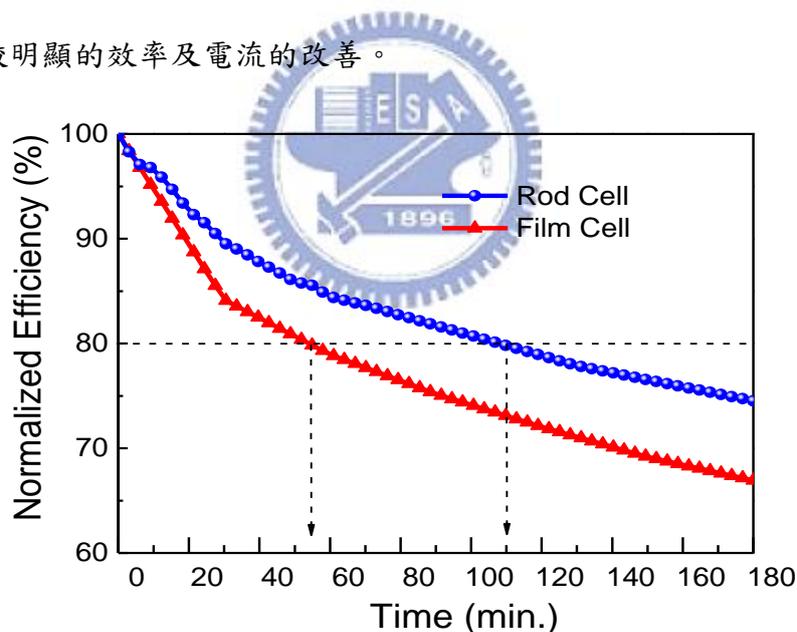


圖 4-6 元件在五倍太陽光強連續照射下的效率變化圖，顯示出擁有奈米柱電極的元件，其元件效率劣化速度來的比傳統電極慢上一倍。

4-3 元件壽命分析

此外，我們也針對元件在聚光條件下的元件壽命進行量測。如圖 4-6 顯示，埋入式電極的有機太陽能電池元件在五倍太陽光強下量測，其輸出效率衰減到 80% 的時間較薄膜式電極

的有機太陽能元件增加了一倍。這個元件壽命提升的原因可能是來自奈米結構電極提升了載子收集的速度，進而減少元件內部電荷累積所產生的影響。之所以會造成元件效率的遞減，是因為長期在高光強的光照下，載子無法有效的疏解，因此易在電極與光吸收材料界面處，或者光吸收材料內部作累積，因而容易產生反向電場，或造成更大的光復合，造成光電流的耗損，及效率的減少，如圖 4-7 所示。而奈米電極靠著本身局部性電場所提升的電荷收集能力，以及深入材料內部造成載子遷移率更加平衡，這兩項因素使的元件在長時間光照下仍可保有相當不錯的元件特性。

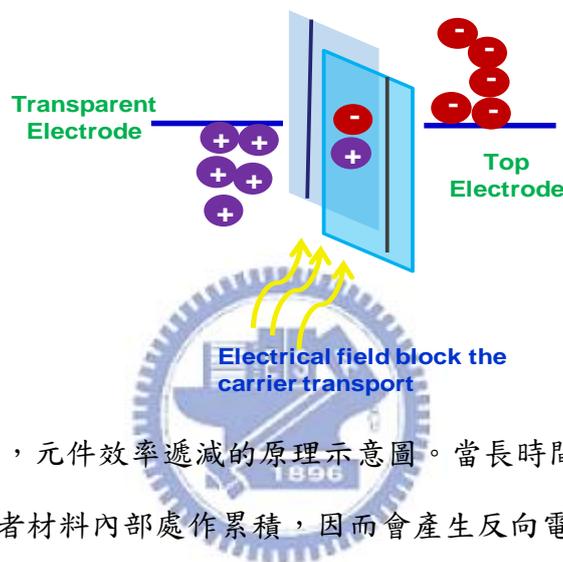


圖 4-7 造成長時間照射下，元件效率遞減的原理示意圖。當長時間照光時，載子在材料內部傳輸緩慢，容易在電極或者材料內部處作累積，因而會產生反向電場和嚴重複合，阻礙電荷的收集，因而造成效率下降。

第五章 利用 PEDOT 電化學沉積而成的奈米電極應用於有機太陽能電池

5-1 利用電化學沉積 PEDOT 於氧化銻錫奈米柱

我們之所以選用這樣的方式電鍍電洞傳輸層，是因為利用成長的方式使的材料能夠更加均勻性的覆蓋在奈米電極上，假若使用 spin-coating 的方式，雖然從我們的實驗結果來看，也是有辦法做到，但是成功的條件太過嚴苛，因此重複性很低，這對於產業製程來說是一大致命傷，且利用旋塗時，有百分之 70 以上的材料通通都浪費掉了，這也是缺點。就是因為如此，我們才特別選用電化學沉積或者是電化學聚合的方式來製作奈米電極上的電洞傳輸層。

其實所謂電化學沉積 PEDOT，就是提供電能使溶液內的 EDOT 單體，逐步作聚合的動作。圖 5-1 及是電聚合實驗架構，我們使用一個 power supply 提供電壓電流，並架設一個類似電鍍的設備，其中包含參考電極(reference electrode)、工作電極(working electrode)和對等電極(counter electrode)。並且我們會選定好溶劑，然後加入易游離的材料進去，使整個液體形成電解液，之後放入單體 EDOT，在開始實施電聚合時，所有的反應會在電極附近開始運作，因此最後 PEDOT 即會生成在電極附近，如圖 5-1(b)所示。

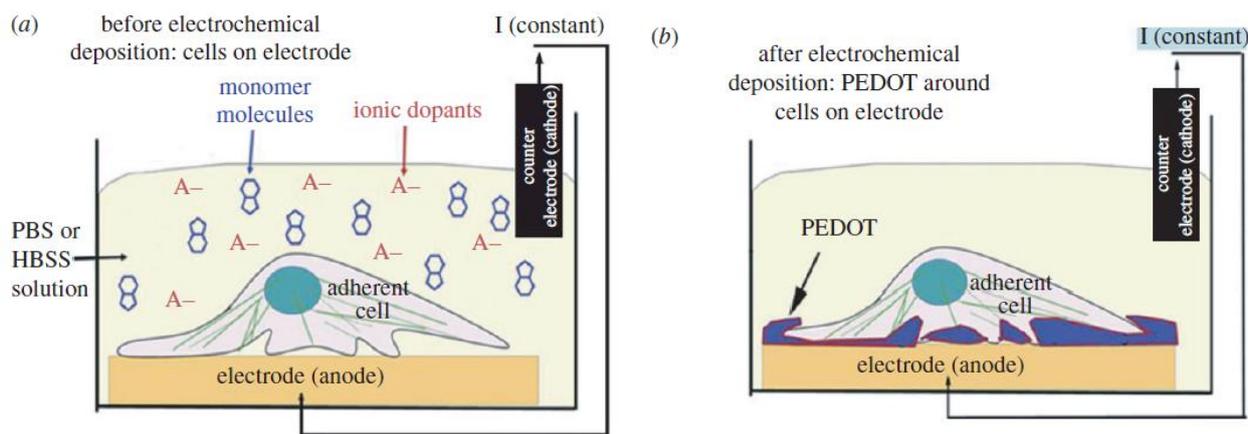


圖 5-1 電化學沉積或者稱做電化學聚合的架構及原理示意圖。我們會使用類似電鍍金屬的器材，並在電解液中加入單體 EDOT，而反應基本原理即是靠電能使材料本身形成氧化還原反應，讓 EDOT 聚合成 PEDOT，而這些反應會在電極附近完成。

圖 5-2 所描述的就是電聚合發生時，每一個反應步驟的細節。第一步是先靠電壓把內部雙鍵打斷，第二部便是將兩氫離子丟棄最聚合的動作，在不斷的重複，一變二、二變四如此下去，便形成 PEDOT 的結構。

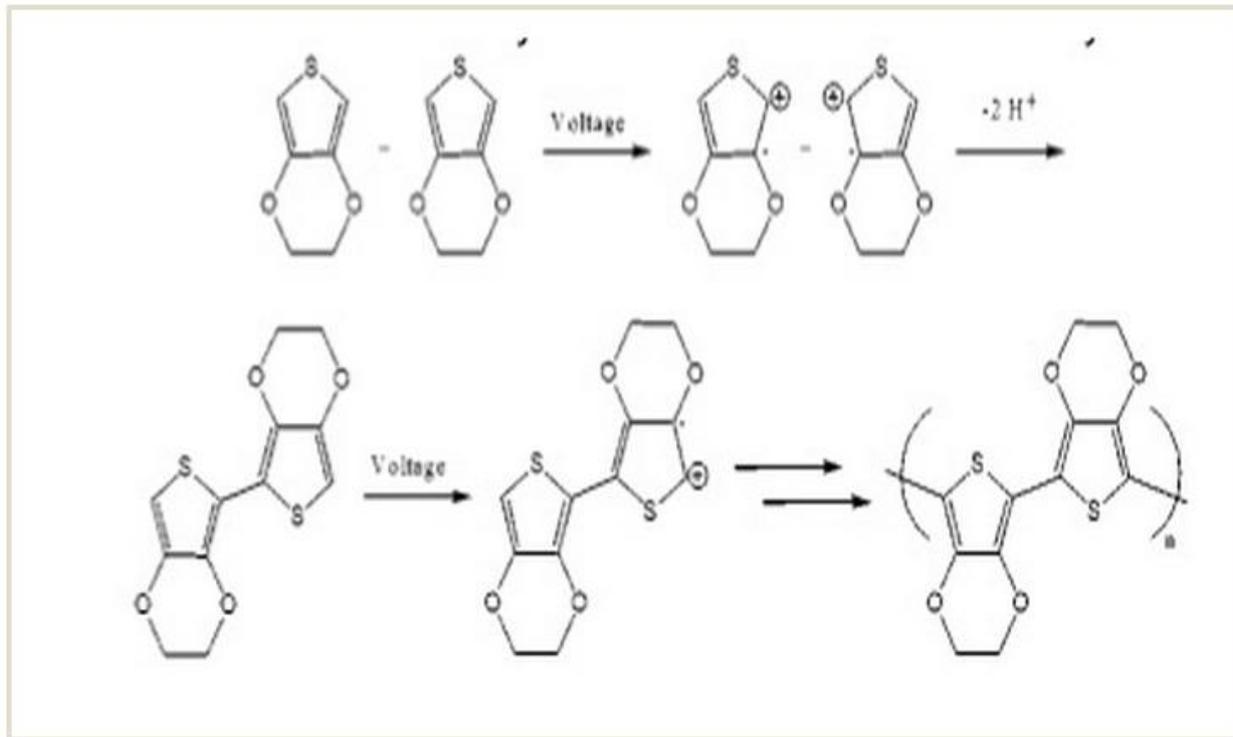


圖 5-2 電聚合發生時，每一個反應步驟的細節。第一步是先靠電壓把內部雙鍵打斷，第二部便是將兩氫離子丟棄最聚合的動作，在不斷的重複，一變二、二變四如此下去，便形成 PEDOT 的結構。

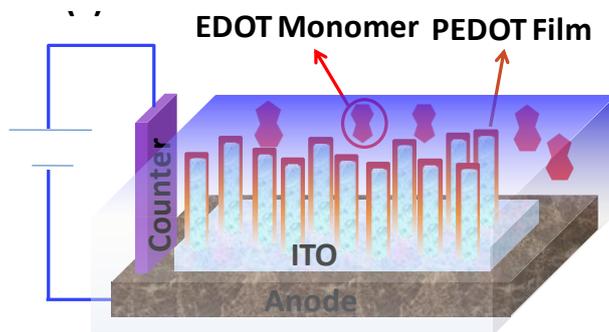


圖 5-3 本實驗利用三端電鍍裝置電聚合 EDOT 為 PEDOT 於 ITO 奈米柱上。三電極分別是:工作電極(working electrode)、參考電極(reference electrode)，及對等電極(counter electrode)。

本研究用來電聚合 PEDOT 的結構示意圖如圖 5-3 所示。我們用 0.01M 的單體 EDOT 溶於 0.1M 的 LiClO_4 與 Acetonitrile 的溶液中，並用鉑金當作對等電極(counter electrode)、 Ag/Ag^+ 的參考電極(reference electrode) (用 0.01M AgNO_3 與 0.1M TBAClO_4 以 Acetonitrile 溶之)，並用 ITO 奈米柱成長在 ITO 薄膜的試片當作工作電極(working electrode)。而整個實驗我們是給定電壓 1.1 伏特，控制不同的電荷數來達到不同厚度的 PEDOT 薄膜。

在電聚合的過程中，聚合電壓代表著聚合時所提供的能量，由於任何化學反應都有著所謂的活化能，也就是必須要突破某個位能障礙，才能夠讓反應繼續進行，而對於此 PEDOT 聚合實驗而言，電壓即是扮演著突破位能的角色。假若電壓設定過小，則反應無法進行；但如果電壓過大，反應雖然會進行，但可能伴隨著其他反應夾雜其中(因為同時也啟動了其他化學反應：比如說電解到水，而產生了氫氣)，如此一來，內部的材料可能會變質，而無法達到良好的電性，甚至實驗無法控制，造成每次結果不一樣的情形。而電量扮演的角色就是控制不同厚度的 PEDOT 薄膜，由於在一般的電鍍反應式當中也會有電荷轉移的情形，因此電荷的轉移多寡，決定了反應的量，因此也控制了薄膜形成的厚度。而電流則是決定了反應了快慢，由於我們所設定的電量都是數百微庫倫，頂多數毫庫倫，因此假設電流大小過大時，反應一瞬間就結束，也代表著反應速度極快，這其中的壞處就是，我們無法好好的控制這樣的製程，包括薄膜的厚度，甚至是包覆的均勻性影響更是嚴重。如何有效的將 PEDOT 電化學沉積在奈米結構上，必須要控制其成長速度，讓他緩慢成長，然而太慢又會造成外界的擾動使出來的元件效果不彰，一般而言，我們控制的成長時間約略 5~30 秒左右。另外，在電鍍元件內部所產生的電力線密度也決定了速度快慢，也就是電場越強時，所能夠提供的單位位能(或者是聚合能量)就越高，因此，造成聚合速度過快，而圖 5-4 即是由於成長速度過快，造成覆蓋率不佳的結果。此試片是 300nm 的 ITO 奈米柱成長在 260nm 的 ITO 薄膜上，並以 1 秒的時間成長 2 毫庫倫厚度的 PEDOT 上去，我們可以觀察到在 ITO 奈米柱之間形成相當多的連結網狀結構，造成這樣的結果，是源自於 ITO 奈米柱在尖端電場較密集，因此在電化學沉積時，ITO 奈米柱頭附近的電場使反應速度太快，造成在 ITO 奈米柱底端尚未完整覆蓋時，上方便已經形成孔洞形網狀結構了。這樣的結果對於元件效率而言，可能會造成上方的 P3HT:PCBM 無法均勻覆蓋整個奈米電極結構，如此一來，便不會有埋入式電極的任何效果。因此對於成長 PEDOT

時，聚合的速度控制是相當重要的。

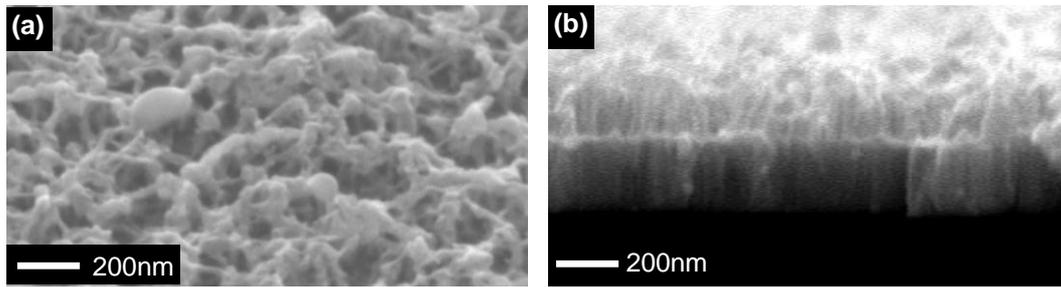


圖 5-4 電聚合電量 2 毫庫倫於 300nm 的 ITO 奈米柱上。我們可以觀察到 PEDOT 在 ITO 奈米柱頭上形成網狀結構，相互連結，造成這樣的結果是由於 ITO 奈米柱在尖端電場較於密集，因此電聚合時的成長速度也較快，造成柱頭上形成交互織節的情形。

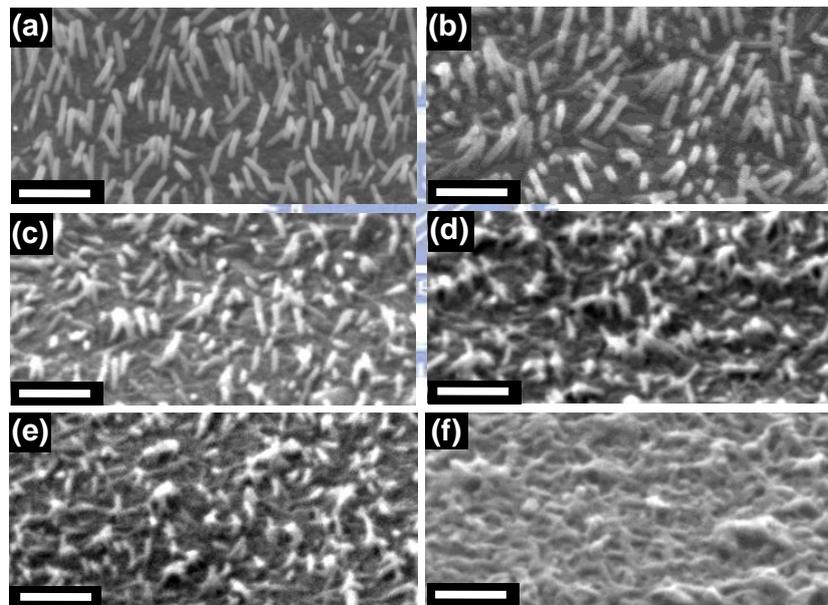


圖 5-5 應用於有機元件的實際 ITO 奈米柱成長 PEDOT 的 SEM 形貌圖。(a)沒有任何 PEDOT 的奈米柱 (b)設定電聚合電量為:25 微庫倫 (c) 50 微庫倫 (d) 250 微庫倫 (e) 500 微庫倫 (f) 500 微庫倫成長在傳統 ITO 薄膜電極上。圖中的 Scale bar 為 200nm。

在實際的元件應用，我們利用不同聚合電量來優化擁有奈米電極及傳統平面電極的元件，而不同電量所形成的 SEM，如圖 5-5 所示。圖(a)單純就是 ITO 奈米柱，並無 PEDOT；(b)是以 25 微庫倫電鍍而成，我們可以觀察形貌幾乎沒變，但是可以感覺的出來 ITO 奈米柱上

面已經有另外一個物質存在；(c)是 50 微庫倫，可以看出鍍上去量稍稍有變多，且可以看到電聚合對奈米結構所造成的平坦化；(d)是 250 微庫倫，可以看到奈米柱頭上形成的網狀結構的情形越來越明顯；(e)則是 500 微庫倫，而(f)是 500 微庫倫成長在平面 ITO 薄膜上，(e)與(f)相比之下，表面形貌越來越像，這代表著 ITO 奈米柱逐漸被電聚合成的 PEDOT 平坦化，當電量逐漸升高時，由於奈米柱頭附近因為尖端放電的原理造成局域性的電場較強，因而成長的速度來的比底下的還要快，最後隨著電量的增加，有無奈米電極的差別也就逐漸變小，對於元件而言奈米電極的效果就逐漸減低。

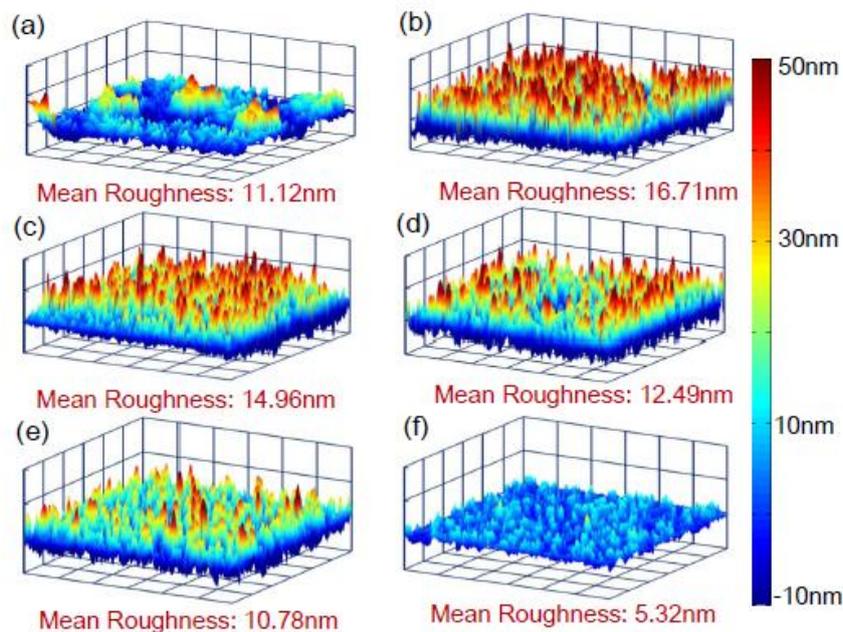


圖 5-6 應用於有機元件的實際 ITO 奈米柱成長 PEDOT 的 AFM 形貌圖。(a)沒有任何 PEDOT 的奈米柱 (b)設定電聚合電量為:25 微庫倫 (c) 50 微庫倫 (d) 250 微庫倫 (e) 500 微庫倫 (f) 500 微庫倫成長在傳統 ITO 薄膜電極上。

而圖 5-6 即是圖 5-5 的 AFM 對應圖。由於 AFM 探針反應時間的關係，對於高深寬比(aspect ratio)的結構，量測探針會因此失真。意思就是，假設結構太密，或者太過細高，探針就無法隨著奈米結構的表面起伏去做上下的量測，因此所得出來的形貌就會低估，這現象如同圖 5-6(a)所顯示，儘管 ITO 奈米柱高達 100nm 以上，roughness 卻只有 11.2 奈米。然而，當鍍

上了 PEDOT 以後，便改變了奈米柱之間的密度(因為有些較短的奈米柱被 PEDOT 覆蓋過去)，使的奈米柱間的距離拉大，因而越來越能夠反應真實形貌，如圖 5-6(b)所示，其平均 roughness 高達 16.71 奈米。而從圖 5-6(c)-(e)，我們可以觀察到，隨著 PEDOT 的厚度越厚，平均 roughness 也越少，這也代表著 ITO 奈米柱越來越平坦，而(e)與(f)比較可以知道，兩者 roughness 也越來越接近。

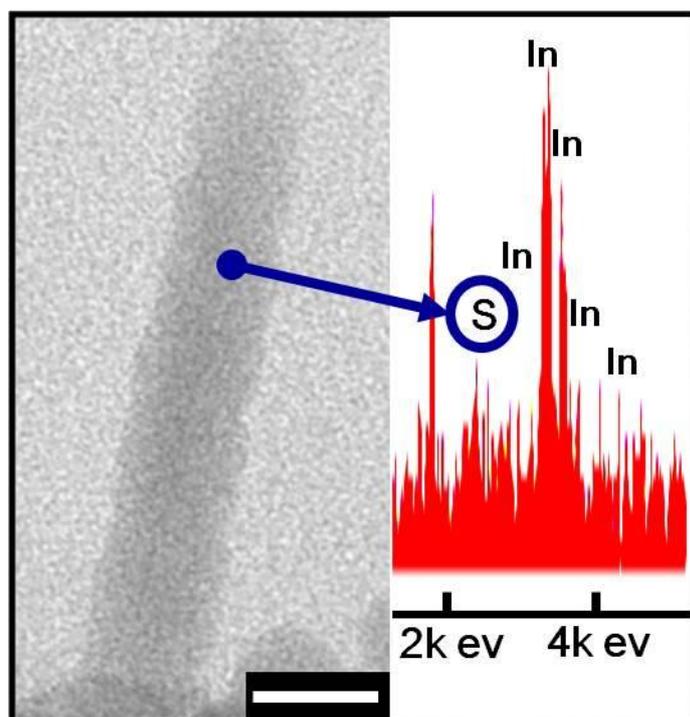


圖 5-7 500 微庫倫電量的 PEDOT 沉積在 ITO 奈米柱上所拍的 TEM，以及 EDS 元素分析，我們可以看到在奈米柱上頭的確有 PEDOT 的存在(因為 EDS 出現硫 S 訊號)，因此我們相信這樣的製程，的確有將 ITO 奈米柱作均勻的包覆。而 scale bar 是 20nm。

另外，為了要驗證 PEDOT 有均勻的鍍在 ITO 奈米柱上，我們利用 TEM 中的 EDS (energy dispersive spectroscopy)來分析其中的元素，觀察是否有硫的存在，因為硫是 PEDOT 中特別的元素，且能夠與其他的背景訊號有很大的區別。而圖 5-7 即是我們針對 PEDOT 以 50 微庫倫電量聚合在 ITO 奈米柱，並觀察中間部分看看是否有硫的訊號，結果的確有發現其存在，因此我們可以證明，這樣電聚合的方式，的確可以將 PEDOT 很均勻的覆蓋在 ITO 奈米柱上，形成良好的奈米電極。

5-2 元件製作

圖 5-8 所顯示的就是元件結構的示意圖，我們一樣選用擁有 260nm 厚、片電阻只有 4 Ω /square 的 ITO 玻璃，並利用 e-gun 斜向沉積法製作奈米電極。ITO 奈米柱長度約略 100nm~150nm，成長環境是在 250°C，開始啟動蒸鍍前的真空度為 10^{-6} torr，而蒸鍍過程為 10^{-4} torr，成長過程通入 1sccm 的純氮氣，以提供缺氧的環境以利 VLS 成長。之後，利用清潔劑、DI water、DI water 置於超音波震盪器清洗我們已長成的 ITO 奈米柱試片，各 30 分鐘，結束後放入烘箱直到乾。再來利用 UV ozone 將 ITO 表面做些表面處理 15 分鐘，以讓基板擁有更好的親水性，之後，利用電化學沉積方式將 PEDOT 沉積在 ITO 奈米柱上，我們用 0.01M 的單體 EDOT 溶於 0.1M 的 LiClO_4 與 Acetonitrile 的溶液中，並用鉑金當作對等電極(counter electrode)、 Ag/Ag^+ 的參考電極(reference electrode) (用 0.01M AgNO_3 與 0.1M TBAClO_4 以 Acetonitrile 溶之)，並用 ITO 奈米柱成長在 ITO 薄膜的試片當作工作電極(working electrode)。而整個實驗我們是給定電壓 1.1 伏特，控制不同的電荷數來達到不同厚度的 PEDOT 薄膜。由於我們是使用電聚合的方式，為了避免聚合成的 PEDOT 會因為加熱而又再裂解，此元件並「無高溫加熱」。

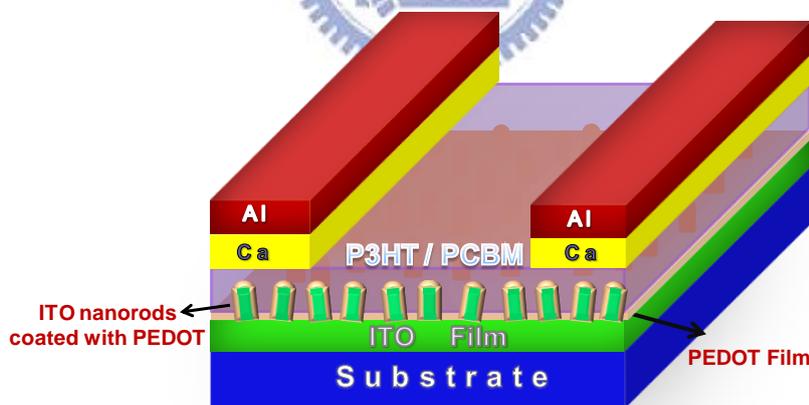
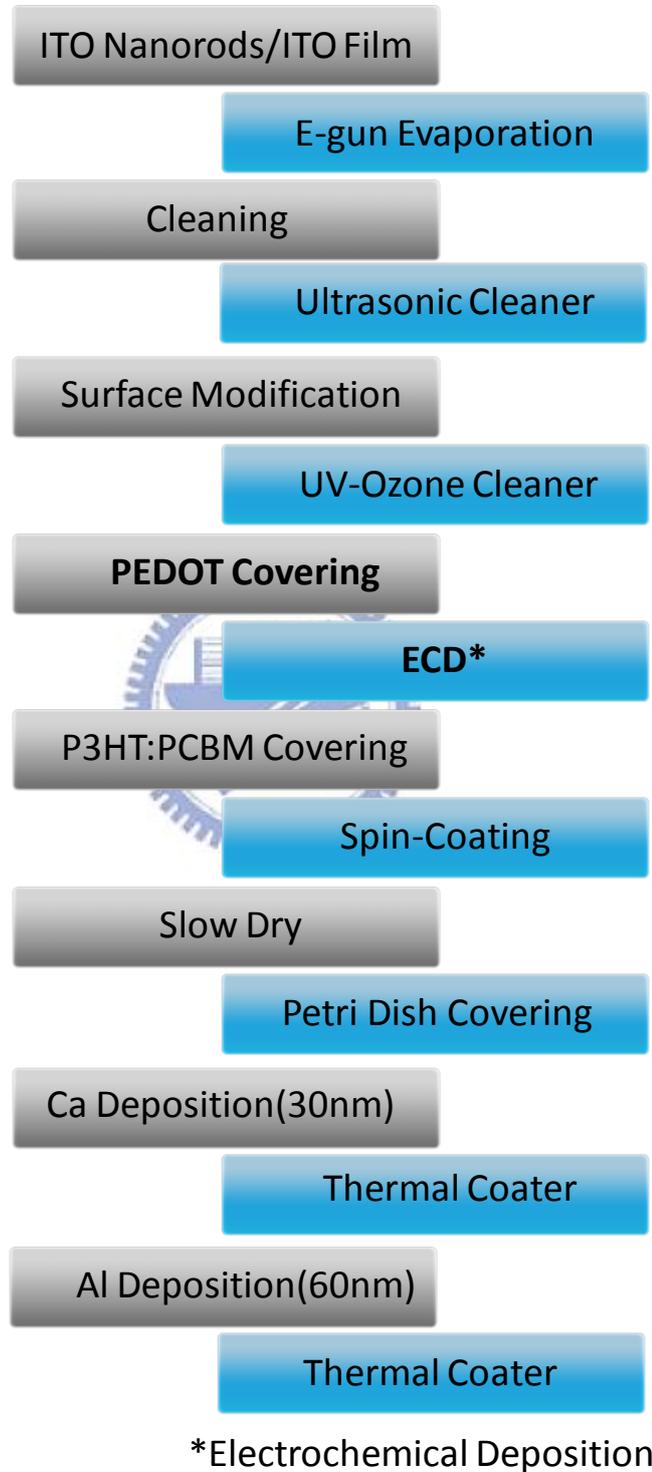


圖 5-8 整體元件示意圖

而沉積完 PEDOT 後的 SEM 圖即如圖 5-5 所示。再來就是在充滿氮氣的手套箱作業，一來是避免有毒溶劑直接吸入對身體有害，二來避免材料因為空氣中的氧和水而造成特性劣化，我們利用 1:1 2% 的重量百分濃度，用 Dichlorobenzene 當作溶劑製造 P3HT:PCBM 的材料當作光吸收層，以每分 600 轉持續一分鐘，在用 4000 轉 1 秒，將主動層材料甩在 PEDOT:PSS 上。

第一步主要是將材料均勻甩在試片上，然後第二步是削薄。之後用培養皿罩住使其達到慢乾的效果，約略 30 分鐘，最後送出手套箱，將半成品送進熱蒸鍍機，分別鍍上 30nm 的 Ca 與 60nm 的 Al 完成試片，並量測 IV 及 EQE。而元件示意圖如圖 5-8。



5-3 元件效率特性

擁有不同 PEDOT 薄膜厚度的元件電流電壓特性關係圖如圖 5-9 所示，而(a)-(d)分別顯示：

短路電流、開路電壓、Fill Factor 以及光電轉換效率。擁有傳統 ITO 薄膜平面電極元件，PEDOT 薄膜的厚度優化在 500 微庫倫，並把這樣的元件效率當作對照組。從圖 5-9(a)，在 25 微庫倫，對於擁有埋入式 ITO 奈米電極的元件，光電流最高可以高達 9 毫安培每平方公分，然後再隨著 PEDOT 膜厚越厚，慢慢的下降，這是由於隨著電聚合 PEDOT 的設定電荷量越高，PEDOT 的膜厚越厚，所造成的就是形貌逐漸平坦化，讓原本的奈米結構電極沒有用處。

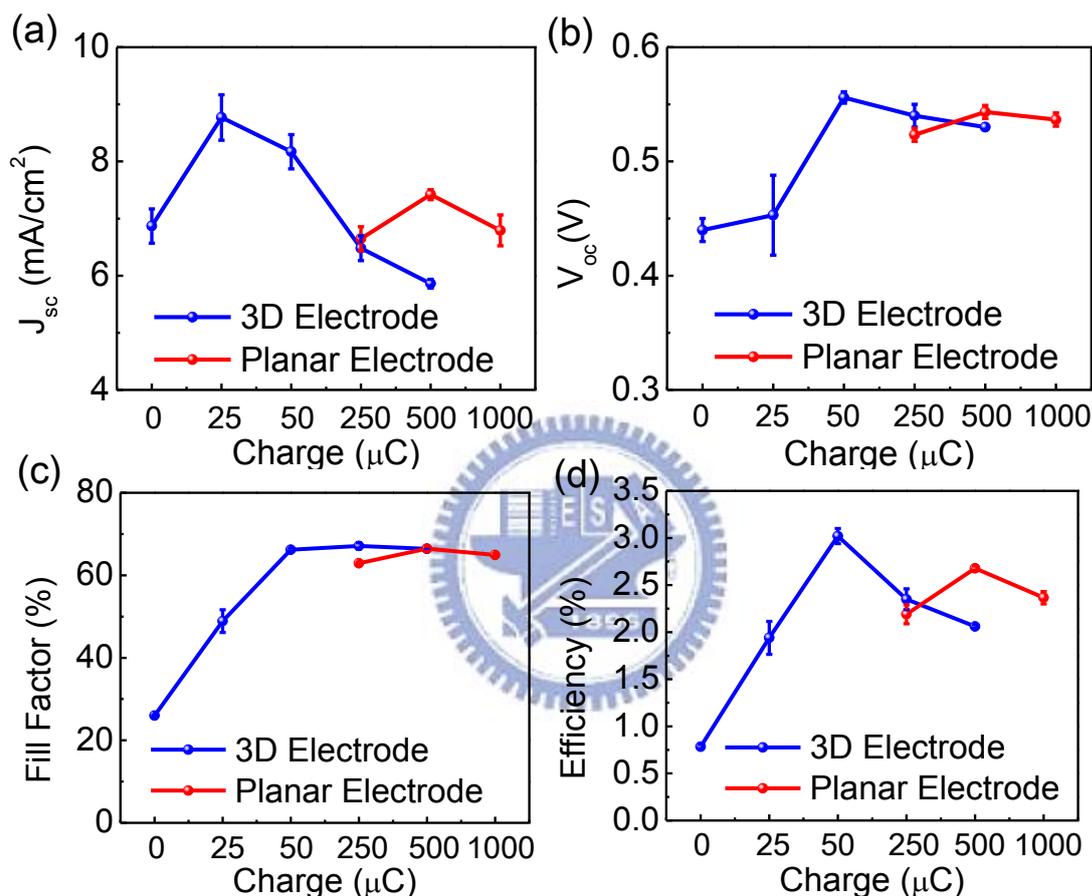


圖5-9 元件特性圖 (a) J_{sc} (b) V_{oc} (c) Fill Factor (d) Efficiency。

另外，造成下降還有一個原因就是，由於 PEDOT 會吸收光，因此當厚度越厚時，穿透率越低，而根據圖 5-10 穿透率計算光電流損耗，由公式 5-1 可以得知下降的電流只有 0.3 毫安培每平方公分。(其中計算是假設公式 5-1 內的 IQE 為百分百。)因此我們可以推論，形貌平坦化是造成光電流下降的主要因素。比較圖 5-5(c)及(d)的 SEM，我們也可以知道用 50 微庫倫所形成的 PEDOT 厚度是 critical 的厚度，因為在這樣的厚度下面，PEDOT 長在 ITO 奈米柱上不會有網狀結構造成平坦化，且可以保持高光電流。

$$\Delta J_{sc} = q \int [T_1(\lambda) - T_2(\lambda)] \times b_s(\lambda) \times IQE(\lambda) d\lambda \quad (5-1)$$

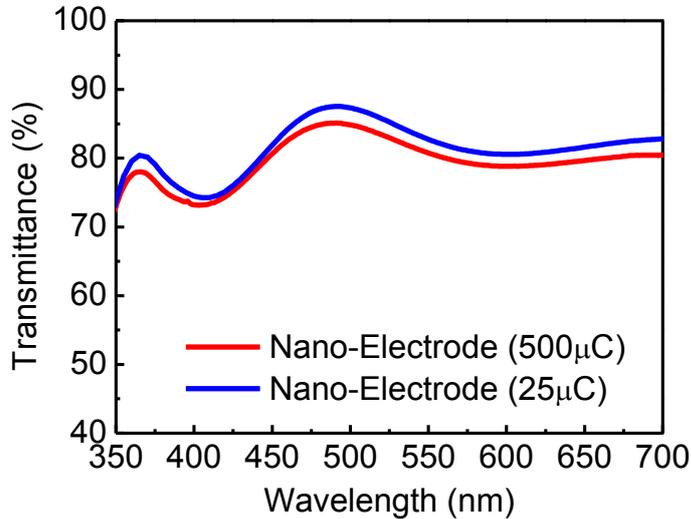


圖 5-10 ITO 奈米電極鍍上 500 與 25 微庫倫厚的穿透率變化

從圖 5-9(a)可知，用電化學沉積的 PEDOT 可以相當薄並同時保持高光電轉化電流，然而在 PEDOT 聚合初期也就是在 25 微庫倫的位置，其奈米電極與光吸收材料的接觸是屬於蕭基特接觸，因此增加了式(2-1)逆向飽和電流 J_0 和串聯電阻，進而造成 V_{oc} 和 Fill Factor 的下降，而隨著 PEDOT 厚度增厚，接面處的電型就轉變成歐姆接觸，因此才會讓 50 微庫倫的元件成為轉換效率最優化的條件，效率可達 3.02%，比參考對照組的平面傳統電極所製作的元件還要高。另外，對於 ITO 平面奈米電極與埋入式電極所造成的優化條件不同是因為：在相同電量下，奈米電極所能夠聚合成的 PEDOT 比平面的還要多（這是因為他的電場密度較為密集），如圖 5-11 組圖所示，(a)在沉積 PEDOT 前的 ITO 奈米電極與 ITO 薄膜的穿透率 (b)以 500 微庫倫的設定電量聚合 PEDOT 於 ITO 奈米電極和 ITO 薄膜上之穿透率 (c) PEDOT 單層穿透率，是由圖(b)的數據除以圖(a)的數據，我們可以觀察到，擁有奈米電極厚的 PEDOT 單層穿透率來的比傳統平面電極低，代表著奈米電極所聚合成的 PEDOT 厚度較厚的關係。因此只要用較少的電荷量就可以足夠讓元件效率達到最高，這也是為何奈米電極的優化電件是 50 微庫倫，而平面電極是在 500 微庫倫之原因。整體而言，擁有奈米電極的元件在效率及收集電流可以分別改善 10.1%及 13.1%。

另外，相較於利用旋塗方式所製成的元件，用電化學沉積的元件擁有 Fill Factor 高達 66.2%，高於旋塗的 58.7%，而這樣的提升主要是來自於，PEDOT 的聚合是一個分子一個分子堆疊在奈米電極上，因此可以形成較為完整的界面，而達到高 Fill Factor 的元件。

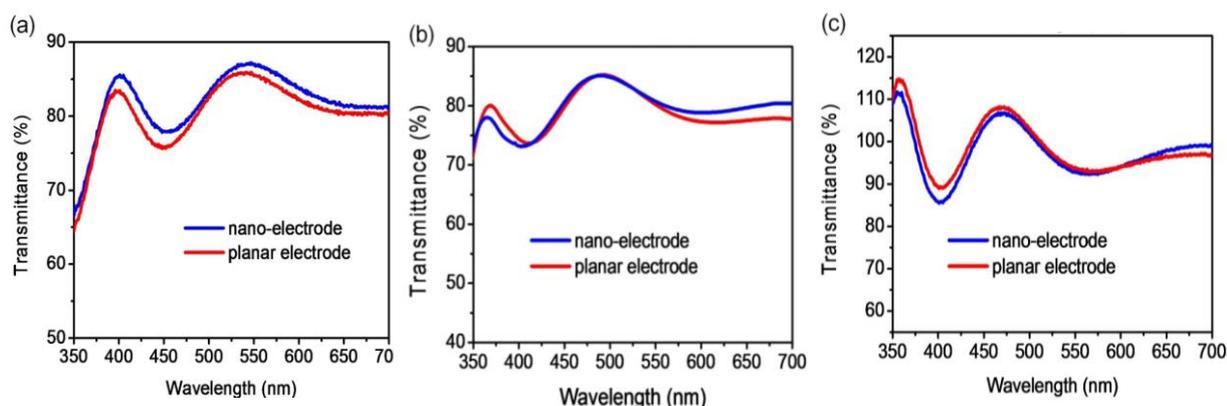


圖 5-11 (a)在沉積 PEDOT 前的 ITO 奈米電極與 ITO 薄膜的穿透率 (b)以 500 微庫倫的設定電量聚合 PEDOT 於 ITO 奈米電極和 ITO 薄膜上之穿透率 (c) PEDOT 單層穿透率，是由圖(b)的數據除以圖(a)的數據，我們可以觀察到，擁有奈米電極厚的 PEDOT 單層穿透率來的比傳統平面電極低，代表著奈米電極所聚合成的 PEDOT 厚度較厚的關係。

ITO 奈米電極埋在光吸收層內部，提供電洞較短的路徑到電極端，因此，電洞要漂移到電極的時間就變短了，進而提升了有效電洞遷移率，使得電子與電洞的遷移率達到一致。儘管對於大多數元件而言，平面電極元件內部的載子遷移率平衡並不一定有利於元件，但是，由於本實驗是屬於奈米電極，因此，當載子遷移率達到平衡時，對於元件的表現有正面的影響。

為了能夠得到元件內部載子遷移率的值，我們利用 Unipolar 的元件以 Spaced charge limit condition 的模型來計算。要製作 Hole-only 元件，我們將 MoO_3 代替 Ca 電極；而製作 Electron-only 元件則是以 Cs_2CO_3 溶進 2-ethoxyethanol 用旋塗的方式覆蓋在 ITO 奈米柱上代替 PEDOT。然後將這樣的元件，以不照光的方式量測其電壓電流圖，如圖 5-12，之後再以公式 5-2 去做 fitting 得到載子的遷移率。

$$J = \frac{9}{8} \epsilon \mu \frac{V^2}{L^3} \quad (5-2)$$

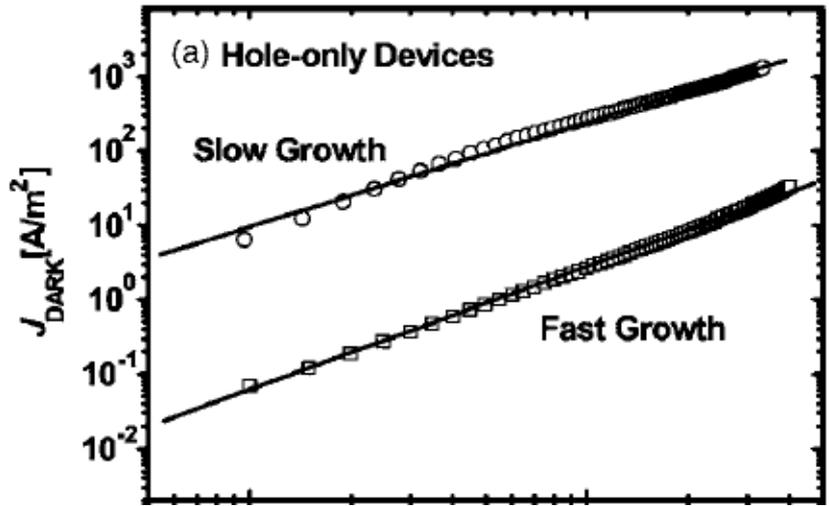


圖 5-12 利用 Hole-only 元件量測 Hole 遷移率

sample	0 μ C	25 μ C	50 μ C	250 μ C	400 μ C	500 μ C
μ_h ($m^2V^{-1}s^{-1}$)	1.89×10^{-7}	2.49×10^{-7}	3.14×10^{-7}	1.94×10^{-7}	1.43×10^{-7}	1.06×10^{-7}
μ_e ($m^2V^{-1}s^{-1}$)	2.84×10^{-7}					
μ_e/μ_h	1.5	1.14	0.90	1.46	1.98	2.68

表 5-1 各元件的電子電洞遷移率比例

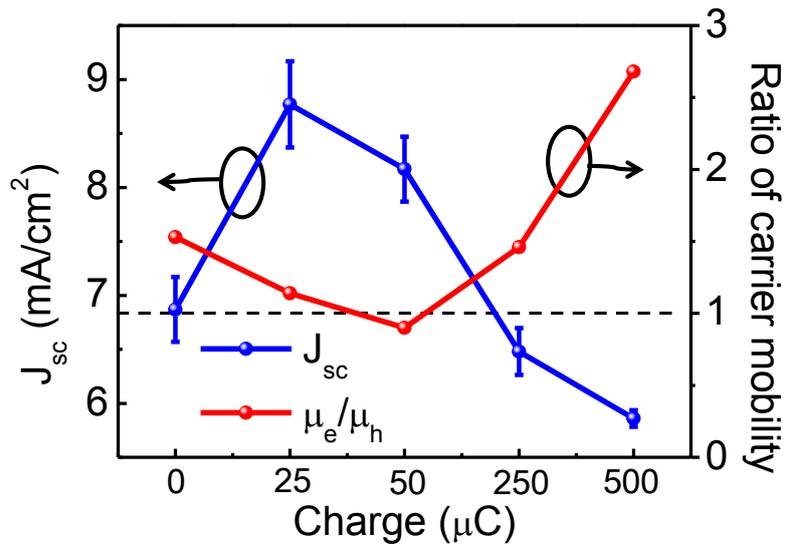


圖 5-13 J_{sc} 和載子遷移率比例關係圖。我們可以觀察到，奈米電極元件的短路電流與載子遷移率的平衡，有很大的關係。

表 5-1 是各載子遷移率在不同厚度的 PEDOT 沉積於含有 ITO 奈米柱的元件，而將此表與圖 5-9(a)，搭配在一起後即成圖 5-13。我們可以觀察到，短路電流的確與電子電洞遷移率比例有很大的關係，最高的兩個電流產生在 25 與 50 微庫倫的位置，而這樣兩元件的遷移率比也越接近”一”。因此從圖 5-13 可以相信，奈米電極對於內部載子傳輸的路徑的確有很大的改善，且能夠針對擁有奈米電極之元件在光電流收集上面有很大提升，為了要能夠更了解其中內部的傳輸機制，我們特別使用 RCWA (Rigorous Coupled-Wave Analysis)與量測的 EQE 搭配，計算得到內部量子效應(IQE)，以利分析各波段的載子傳輸的情形。

從公式(2-10)我們可以知道，為了要計算 IQE，我們必須要先得到 P3HT:PCBM 的吸收，然而利用實驗的方式所得到的數據只能是整體元件的吸收，其中除了光吸收層的吸收外，更包含了電極的吸收，相是 ITO、PEDOT 和背電極的 Ca 及鋁都被考慮進去。所以直接將量測出來的 EQE 除去量測出來的吸收，會造成嚴重低估的現象，且這些電極載短波段吸收更大，這往往會照常很大的誤差。因此，我們使用 RCWA 理論計算光吸收層的吸收。

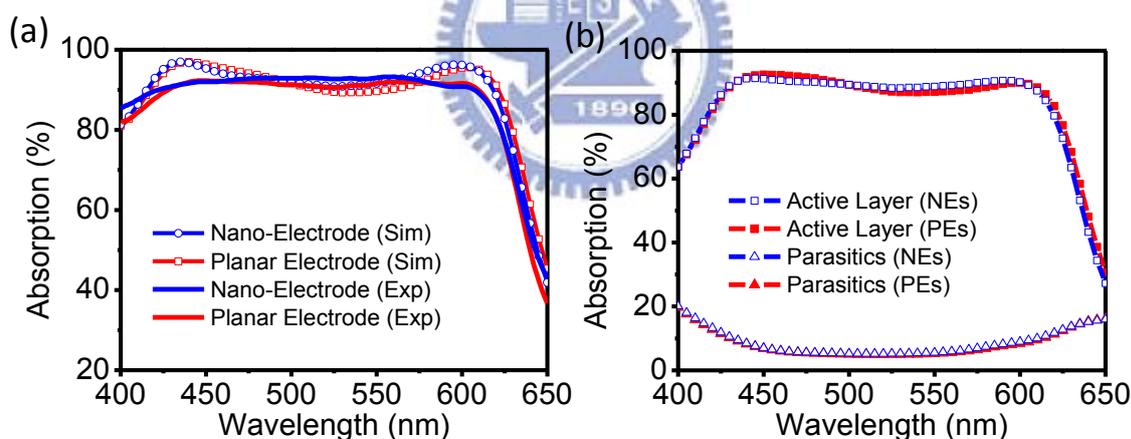


圖 5-14 (a)用積分球量測正打下的元件吸收率，和使用 RCWA 模擬算出的結果比較，可看到大致上還算符合。(b)利用 RCWA 模擬算出主動層的吸收(active layers)及其他各層的吸收(parasitics)之結果，可以觀察到擁有奈米柱與平面的 ITO，對於光性的影響不大。

由於我們量測材料吸收是使用積分球在一般是內量測，為了要避免量測上因為電極氧化所帶來的誤差，製作試片時，我們將 Ca 給除去。由於我們試片擁有奈米結構，因此必須利用積分球量測，如此才可以收集所有被反射會散射掉的光子。圖 5-14(a)，我們可以觀察到利

用 RCWA 模擬計算出來的結果與實驗的結果相當的符合，在圖 5-14(a)中，量測實驗的數據在 425nm-625nm 波段顯相出平的趨勢，這是由於在真實元件中，各層的表面中都有起伏，而這些起伏會抵銷光學的干涉，造成原本該有的 fabry-perot 震盪不見，然而，在模擬軟體內，卻可以看到這樣的震盪，這也是在圖(a)中所顯現的差距，倘若我們可以按照真實形貌製作光學模型，我們預期可以跟實驗更像。另外，實驗和模擬的差距也來自於折射率 nk 的不準，這是由於材料的 nk 和 P3HT:PCBM 混合的比例和材料的形貌有很大的相關性。實際上，量測的元件吸收不只有光吸收層，也包含了其他各層的吸收，我們直接統稱為 parasitic absorption，這些吸收並不能貢獻任何的光電流。因此，為了要得到正確的元件的 IQE，我們計算傳統平面電極與奈米電極的各層吸收，如圖 5-14(b)所示。由於 ITO 奈米柱高度只有 100nm 到 150nm 而已，而寬度也只有數十奈米，因此 ITO 奈米結構只會對光學特性有些許的改變，這也是為什麼在圖 5-14 中，兩者元件的光學特性如此相像了。

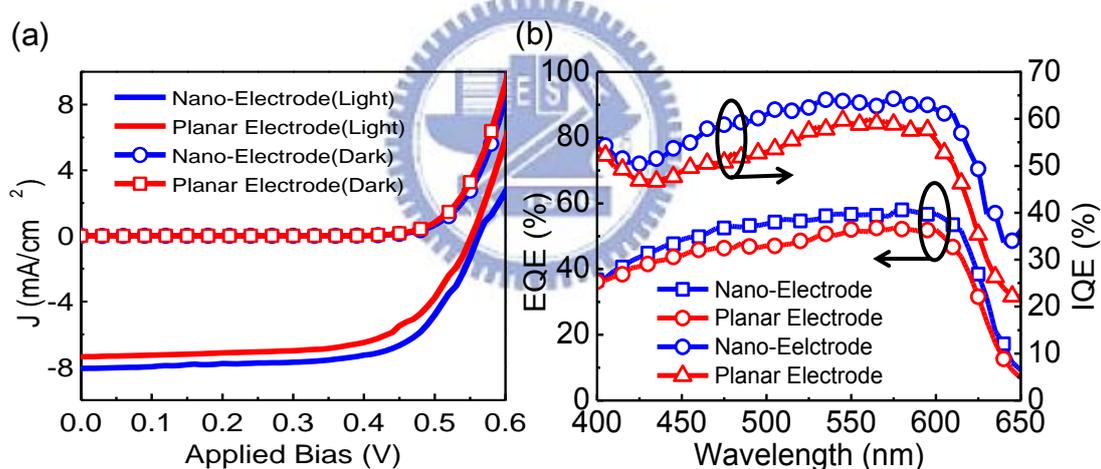


圖 5-15 (a)元件的 IV 曲線 (b)所量測的元件 EQE 及計算出來的 IQE。

圖 5-15(a)是利用電聚合 PEDOT 製作而成的 ITO 奈米柱元件的 IV 曲線，其中包含照光與無照光的條件下的情形，我們可以觀察到，在無照光的狀況下，有無 ITO 奈米電極影響不大，但是當照光作用時，ITO 奈米柱即扮演了優良的光電流收集特行，這主要也是由於照光後，內部載子濃度變高，使得奈米電極的效果更加明顯。另外，根據光吸收層的吸收及針對圖 5-15(a)的元件量測 EQE，我們可以計算其內部電子效率(IQE)及奈米電極元件所帶來的 IQE 改善率，如圖 5-15(b)所示。由圖 31 中的討論可知，有無 ITO 埋入式電極都不太會改變光的

特性，因此對於有埋入式電極的元件 EQE 所改善的情形，即反應在 IQE 的改善上面，因此，從圖(b)我們可以得知 ITO 奈米電極可以克服廣波段的太陽光，而達到寬頻普的電荷收集之能力。

另外，在實際應用太陽能電池元件時，太陽光是不斷的變動，不論是季節或者是一天都是如此，因此如何確保太陽能電池不會隨著大角度入射而有效率的劣減就是相當重要的。我們實驗室自己設計了 15 公分半徑的積分球，並在內放置可以用電動馬達旋轉的試片座，去量測擁有傳統薄膜和 ITO 奈米電極的元件的吸收，如圖 5-16(a)跟(b)所分別表示。從 color bar 可以知道，奈米電極與傳統電極的吸收差異很小，為了要更清楚知道其資訊，我們定義了加權平均吸收<A>:

$$\langle A \rangle = \frac{\int_{400nm}^{700nm} A(\lambda, \theta) I_{AM1.5G}(\lambda) d\lambda}{\int_{400nm}^{700nm} I_{AM1.5G}(\lambda) d\lambda} \quad (5-3)$$

其中 $A(\lambda, \theta)$ 是用積分球量測的吸收頻譜， θ 是入射角，而 $I_{AM1.5G}$ 是太陽光頻譜，我們忽略太陽光頻譜所帶來的角度變化，好更好觀察其中的意義。圖 5-16(c) 顯示，ITO 奈米柱在 0 度到 70 度的入射角度中，都能夠有些微的增加光子量進入元件裡面，因此這樣更證明電流的改善主要是來自於電荷收集的能力增加。

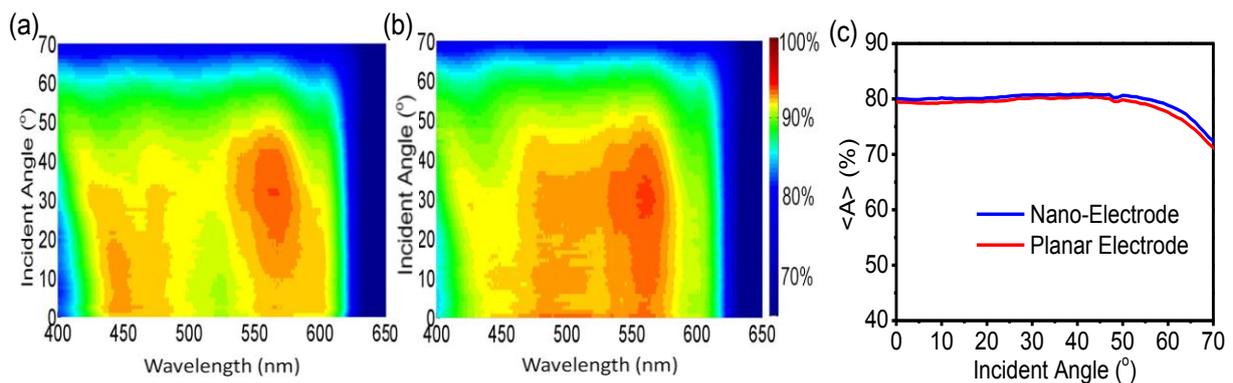


圖 5-16 量測出來的不同入射光吸收頻譜圖，(a)傳統平面電極 (b)ITO 奈米電極，而圖(c)是元件針對太陽光頻譜最加權平均的吸收率

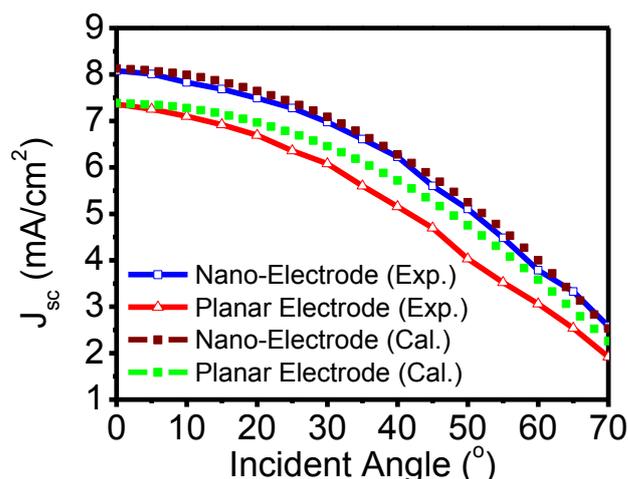


圖 5-17 量測及計算出來的不同入射角度之短路電流。我們可以看到對於奈米電極元件的結果，計算與實驗幾乎吻合，然後平面電極卻不然，這中間的差異就在於，ITO 奈米柱擁有全方位的吸收，對於角度的敏感度較低。

此外，我們搭配圖 5-17(a)和(b)計算出 J_{sc} 與入射光角度的關係：

$$J_{sc}(\theta) = \frac{e}{hc} \int_{400\text{nm}}^{650\text{nm}} \text{IQE}(\lambda, \theta) \times A(\lambda, \theta) \times I_{AM1.5}(\lambda) \times \cos(\theta) d\lambda \quad (5-4)$$

在公式(5-4)中 $A(\lambda, \theta)$ 和 $I_{AM1.5}$ 都是已知，而 IQE 我們做了假設就是 $\text{IQE}(\theta) = \text{IQE}(0)$ ，其中 $\text{IQE}(0)$ 是由圖 5-15 所計算得來的，接下來將計算結果與實驗真實量測作比較，如圖 5-17 所示。我們可以觀察到對於奈米電極元件的結果，計算與實驗幾乎吻合，然後平面電極卻不然，這中間的差異就在於，ITO 奈米柱擁有全方位的吸收，對於角度的敏感度較低，意會著，擁有 ITO 奈米柱的元件在大角度的入射當中，仍然可以保有相當良好的載子收集能力，IQE 整體而言不會隨著角度改變而有太多的變化。

而會有這些差異主要是來自於大角度入射也會改變元件內部的載子分布情形，從圖 5-18 中，我們可以觀察到，元件傾斜一角度時，載子分布情形也會有所改變，這是由於光模態形成共振的條件改變所造成的結果，此現象如同改變光吸收層厚度，正向入射後的載子分布情形，如圖 5-19 所示：當厚度越來越厚時，可以看到載子的峰值也正隨著空間作移動，因而造成 IQE 會隨著光吸收層厚薄而做改變。因此我們也認為 IQE 會隨著角度作改變也是由於載子分布會和入射角度不同而有所變化。

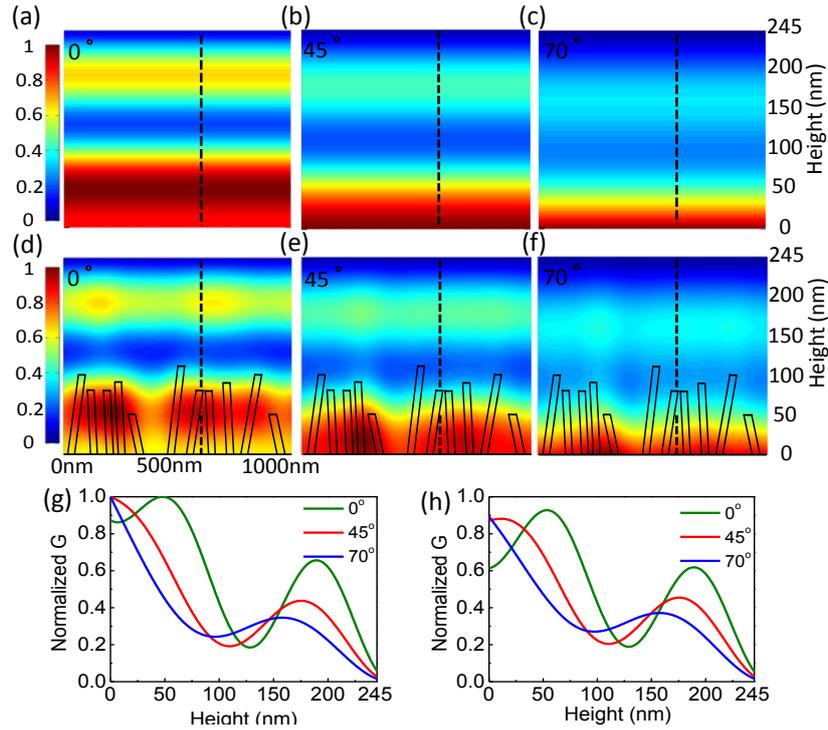


圖 5-18 用 RCWA 計算出來的 normalized generation rate 在斜角入射的情形(a)-(c)傳統平面電極元件分別在 0° 45° 70° 的分布情形 (d)-(f)擁有奈米電極的元件分別在 0° 45° 70° 。(g)與(h)分別是平面電極與奈米電極的 2-D 平面分部，截面為黑色虛線。

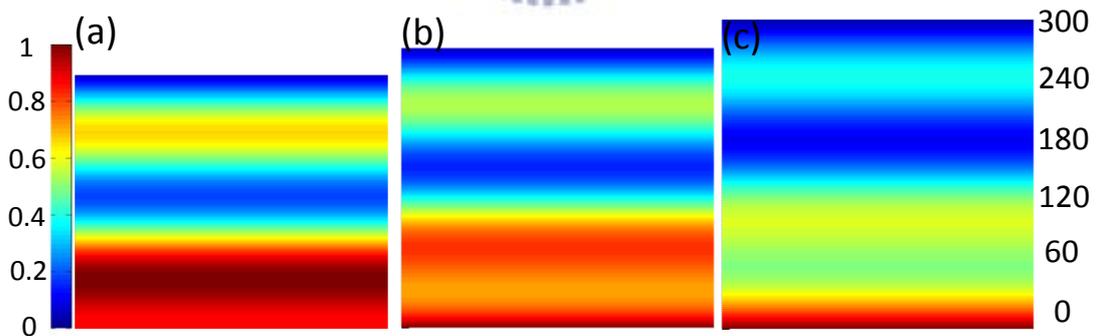


圖 5-19 用 RCWA 計算出來的 normalized generation rate 在正向入設的情形 (a) 245nm (b) 275nm (c) 300nm 的光吸收層內部 generation rate 分佈。

第六章結論

我們利用電子槍斜向沉積法製作 ITO 奈米柱，並將這樣的 ITO 奈米結構應用在有機薄膜太陽能電池內，並使其扮演著埋入式電極的角色。而這論文當中有 8 項重要的結果：

1. 從 CAFM 量測結果得知，ITO 奈米柱能夠產生強的局域性電場，並藉此達到優異的載子收集能力。
2. 我們利用 spin-coating 的方式將 PEDOT:PSS 覆蓋在 ITO 奈米柱，並成功製作出高效率的有機太陽能電池元件，在一倍太陽光強與五倍強度下，元件效率分別改善了 10% 及 36%。
3. 並在這樣的元件中發現，埋入式奈米電極能夠延長元件在五倍太陽光強度下的壽命高達 100%。
4. 我們改進了製作奈米電極的方法，選用電化學沉積法將 EDOT 電聚合在 ITO 奈米柱上，並藉由電量來控制 PEDOT 薄膜的厚度。
5. 而利用電聚合方式製造的奈米電極應用在元件上，在光電流有 10% 的改善。
6. 我們利用 Spaced Charge Limit Condition 的理論計算載子遷移率，證明對於擁有奈米電極元件的載子遷移率平衡程度與光電流大小有直接的關係。
7. 利用 Rigorous Coupled Wavelength Analysis(RCWA)計算出的 IQE 證實埋入式 ITO 奈米電極可以達到寬頻譜的載子收集。
8. 另外搭配 RCWA 計算和改變入射光角度的吸收率及短路電流量測，我們也證明了擁有埋入式奈米電極元件，IQE 對於入射角度所造成的劣化影響不大，因此可以證明該結構的優異收集載子的能力。

參考文獻

1. M. A. Green, *Third Generation Photovoltaics: Advanced Solar Electricity Generation*, Springer-Verlag, Berlin, **2003**, pp.1-3.
2. Brian O'Regan, Michael Gratzel, *Nature*, **353**, 737-740 (1991).
3. H. Kallmann, M. Pope, *J. Chem. Phys.* **30**, 585 (1959)
4. C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 183 (1986)
5. N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, D. Braun, G. Srdanov, V. Srdanov, F. Wudl, A. J. Heeger, *Synth. Met.* **59**, 333(1993)
6. G. Yu, K. Pakbaz, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 3422(1994)
7. K. M. Coakley, M. D. McGehee, *Chem. Mater.* **16**, 4533 (2004).
8. H. Hoppe, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Res.* **19**, 1924 (2004).
9. L. M. Chen, Z. Hong, G. Li, Y. Yang, *Adv. Mater.* **14**, 1434 (2009).
10. G. Dennler, M. C. Scharber, C. J. Brabec, *Adv. Mater.* **21**, 1323 (2009)
11. S. Gunes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.* **107**, 1324 (2007).
12. T. L. Benanti, D. Venkataraman, *Photosynth. Res.* **87**, 73 (2006).
13. H. Hoppe, M. Niggemann, C. Winder, J. Kraut, R. Hiesgen, A. Hinsch, D. Meissner, N. S. Sariciftci, *Adv. Func. Mater.* **14**, 1005 (2004)
14. X. Yang, J. Loos, S. C. Veenstra, W. J. H. Verhees, M. M. Wienk, J. M. Kroon, M. A. J. Michels, R. A. J. Janssen, *Nano Lett.* **5**, 579 (2005).
15. G. Li, V. Shrotriya, J. S. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *Nat. Mater.* **4**, 864 (2005).
16. H. Hoppe, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Chem.* **16**, 45 (2006).
17. S. Yoo, B. Domercq, B. Kippelen, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5427 (2004).
18. T. Stubinger, W. Brutting, *J. Appl. Phys.* **90**, 3632 (2001)
19. Y. Shao, Y. Yang, *Adv. Mater.* **17**, 2841 (2005)

20. C. Goh, S. R. Scully, M. D. McGehee, **101**, 114503 (2007).
21. D. E. Markov, E. Amsterdam, P. W. M. Blom, A. B. Sieval, J. C. Hummelen, J. Phys. Chem. A. **109**, 5266 (2005).
22. P. Hermans, D. Cheyns, B. P. Rand, Account Chem. Reas. **42**, 1740 (2009).
23. P. W. M. Blom, V. D. Mihailetschi, L. J. A. Koster, D. E. Markov, Adv. Mater. **19**, 1551 (2007).
24. C. Melzer, E. J. Koop, V. D. Mihailetschi, P. W. M. Blom, Adv. Func. Mater. **14**, 865 (2004).
25. J. Nelson, Phys. Rev. B **67**, 155209 (2003).
26. D. Chirvase, Z. Chiguvare, M. Knipper, J. Paris, V. Dyakonov, J. C. Hummelen, J. Appl. Phys. **93**, 3376 (2003).
27. J. E. Parmer, A. C. Mayer, B. E. Hardin, S. R. Scully, M. D. McGehee, M. Heeney, I. McCulloch, Appl. Phys. Lett. **92**, 113309 (2008).
28. C. Dridi, V. Barlier, H. Chaabane, J. Davenas, H. Ben Ouada, Nanotechnology, **19**, 375201 (2008).
29. G. F. Burkhard, E. T. Hoke, S. R. Scully, and M. D. McGehee, Nano Lett. **9** 4037 (2009).
30. Jeffery L. Gray, "The Physics of the Solar Cell," in *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, John Wiley & Sons, New York, 61-111, (2003).
31. Sze S, *Physics of semiconductor Devices, 3rd Edition*, John Wiley & Sons, New York, 719-741, (2007).
32. D. A. Rider, R. T. Tucker, B. J. Worfolk, K. M. Krause, A. Lalany, M. J. Brett, J. M. Buriak, K. D. Harris, Nanotechnology **22**, 085706 (2011).j
33. A. Kolmakov, M. Moskovits, Annu. Rev. Mater. Res. **34**, 151 (2004).
34. K. Robbie, J. C. Sit, M. J. Brett, J. Vac. Sci. Technol. B **16**, 1115 (1998).
35. J. Q. Xi, M. F. Schubert, J. K. Kim, E. F. Schubert, M. F. Chen, S. Y. Lin, W. Liu,

- J. A. Smart, Nat. Photonics **1**,167 (2007).
36. Y. P. Zhao, D. X. Ye, G. C. Wang, T. M. Lu, Nano Lett. **2**, 351 (2002).
37. P. Yu, C. H. Chang, C. H. Chiu, C. S. Yang, J. C. Yu, H. C. Kuo, S. H. Hsu, Y. C. Chang, Adv. Mater. **21** 1 (2009).
38. Y. Wu, P. Yang, J. Am. Chem. Soc. **123**, 3165 (2001).
39. Y. Kanamori, M. Sasaki, and K. Hane, Opt. Lett., **24**, 1422-1424 (1999).
40. Y. Kanamori, E. Roy, Y. Chen, Microelectron. Eng. **78**, 287-293, (2005).



發表成果

Journal

1. **M. H. Hsu**, P. Yu, J. H. Huang, C. H. Chang, C. W. Wu, Y. C. Cheng, C. W. Chu “Balanced Carrier Transport in Organic Solar Cells Employing Embedded Indium-Tin-Oxide Nano-Electrodes”, *App. Phys. Lett.* (Accepted)
2. **M. H. Hsu**, P. Yu, J. H. Huang, C. H. Chang, C. W. Chu “ Omnipresent Carrier Harvesting Enabled by Embedded Indium-Tin-Oxide Nano-Electrodes for Organic Solar Cells” (In Preparation)
3. C.H. Chang, P. Yu, **M. H. Hsu**, P. C. Tseng, W. L. Chang, W. C. Sun, W. C. Hsu, S. H. Hsu and Y. C. Chang , “Combined micro- and nano-scale surface textures for enhanced near-infrared light harvesting in silicon photovoltaics” *Nanotechnology*, vol.22, 095201 (2011).
4. P. Yu, C. H. Chang, M. S. Su, **M. H. Hsu**, K. H. Wei, “Embedded indium-tin-oxide nanoelectrodes for efficiency and lifetime enhancement of polymer-based solar cells”, *Appl. Phys. Lett.* 96, 153307 (2010)
5. C. H. Chiu, P. Yu, C. H. Chang, C. S. Yang, **M. H. Hsu**, H. C. Kuo, and M. A. Tsai, “Oblique Electron-Beam Evaporation of Distinctive Indium-Tin-Oxide Nanorods for Enhanced Light Extraction from InGaN/GaN Light Emitting Diodes”, *Optics Express*, vol. 17, pp. 21250-21256 (2009)
6. P. C Tseng, **M. H. Hsu**, M. A Tsai, C. W. Chu, H. C. Kuo and P. Yu “Enhanced Omnidirectional Photon Coupling via Quasi-Periodic Patterning of Indium-Tin-Oxide for Organic Thin-Film Solar Cells”, *Organic Electronics* (In Progress)
7. P. C. Tseng, **M. H. Hsu**, M. A. Tsai, C. W. Chu, H. C. Kuo, P. Yu “Indium-Tin-Oxide Quasi-Periodic Photon Couplers for Organic Solar Cells” (In Preparation)
8. C. H. Chang, **M. H. Hsu**, P. C. Tseng, P. Yu, W. L. Chang, W. C. Sun, and W. C. Hsu, “Enhanced Angular Characteristics of Nanowhisker-Coated Silicon Solar Cells” (In

Preparation)

9. J. H. Huang, **M. H. Hsu**, Y. S. Hsiao, P. Chen, P. Yu, and C. W. Chu “Performance of Electrochromic Devices Employing Indium Tin Oxide Nanorod Optical Amplification” Nano Research (In Progress)
10. 張家華、**徐敏翔**、楊勁生、蔡閔安、余沛慈、邱清華、郭浩中, “氧化銦錫奈米柱應用於碲化鎳太陽能電池”, 科儀新知 第三十卷第二期 97.10, pp.14-20. (獲選為當期封面)

專利申請中

1. Method of Forming Three Dimensional Indium-Tin-Oxide Electrode for Enhanced efficiency and lifetime in Organic devices

Author: Chia-Hua Chang, Peichen Yu, Min-Hsiang Hsu, Kung-Hwa Wei, Ming-Shin Su
(US 12/585,641, JP2009-149977, TW98119016)

2. Nano-structure electrode applied on ion-sensor device

Author: Peichen Yu, Bing-Mau Chen, Chia-Hua Chang, Min-Hsiang Hsu, Chan-Hung Huang, Chen-Hao Kuo
(TW 99129471) (US Patent is in the modification)