

摘要

在本研究中，我們選用一系列含有苯并呋喃為電子受體之主鏈予體—受體型共軛高分子，應用於總體異質接面太陽能電池製程最佳化之研究。

苯并呋喃(benzooxadiazole, BO)為一具有強拉電子能力的共平面環結構，以其做為共軛高分子之受體，使此系列高分子材料具有許多助於增加元件效率的性質。

與苯并二噻吩(benzodithiophene)共聚合之 PBDTBO 具有良好之熱穩定性，相當高之分子量 ($M_n = 62 \text{ kg mol}^{-1}$)，好的溶解度及較低的 HOMO 能階，在製成太陽能電池元件後，具有好的光電轉換效率 5.7 %。和一系列噻吩衍生物共聚之高分子 PTHBO、PBTTBO、PTTTBO，其具有結晶特性與低的 HOMO 能階，其中 PTHBO 之太陽能電池元件可獲得高的開路電壓 1.02 V，PBTTBO 由於高結晶度特性，可獲得相當高之填充因子($FF = 0.74$)，PTTTBO 在經由熱處理製程後可獲得好的光電轉換效率 5.3 %。與一系列強推電子基團并雙噻吩及其衍生物共聚之高分子 PCyTBO、PCySiTBO、PCyNTBO 具有寬廣之吸收(300 至 700 nm)，有利於吸收較多之光子，其中 PCySiTBO 和 PC₇₁BM 混摻並利用添加劑之製程後，其太陽能電池之光電轉換效率可達到 5.0 %。

ABSTRACT

In this study, we selected a series of main chain donor-acceptor conjugated copolymers which synthesize by BO acceptor and different donor units for application in polymer bulk heterojunction(BHJ) solar cells.

Benzoxadiazole (BO) is a rigid, electron-deficient, coplanar ring structure as an acceptor moiety and this series of polymer materials have many of the characteristics to improve the device efficiency.

PBDTBO with high thermal decomposition temperature, good solubility, high molecular weight ($M_n=62\text{kg mol}^{-1}$), and low HOMO energy level .A BHJ solar cell device provided a high power conversion efficiency(PCE) of 5.7 %. Second, we used a series of thiophene-based conjugated copolymers PTHBO, PBTTBO, and PTTTBO which showed excellent crystallinity. The PTHBO devices showed a high V_{oc} of 1.02 V. With a highly crystallinity, PBTTBO had a high fill factor of 74%. PTTTBO showed a good PCE for 5.3 % with thermal annealing process. Finally, we used a series of conjugated copolymers featuring alternative C-, Si-, and N-bridged dithiophene-based building blocks and BO units. These polymers exhibit broad absorption in the visible range (300–700 nm) to absorb more photon. PCySiTBO blend with PC₇₁BM exhibited a good PCE value of 5.0 % by an additive process.

誌謝

首先，要感謝我的指導教授韋光華老師於碩士班期間的教導，尤其在實驗的材料及設備上提供了非常充裕的資源。此外也感謝朱治偉博士、李連忠博士及余沛慈教授在百忙之中抽空前來參與口試，給學生的論文提供專業的建議與指導。

非常開心能夠來到交通大學深造，兩年的碩士班時光，說長不長說短不短，但是心裡卻裝著滿滿的充實。期間非常感謝實驗室夥伴兼好球友們的照顧，交大材料動物園成員們的扶持以及交大材料系排讓我能夠有機會融入交大材料的大家庭，使疲憊煩悶的實驗生活添加許多的樂趣。

萬分感謝江建銘江博士的照顧，不只是在實驗上的指導與討論，更在生活上給予了相當大的幫助，很開心我們都能夠在今年一同畢業。感謝已經離開實驗室的活寶陳冠宇學長，喜歡電我的袁茂川學長，製程一哥的蘇明鑫學長，電腦資源圖書館的郭芝吟學姐，霸氣十足的宗軒謝老闆，什麼都很罩的阿罩葛格周奕任以及賢慧且心思細膩的鄭宇欣學姐，祝福你們在人生路途上更加順遂。也謝謝實驗室的兩位仙女助理子珊與靜宜，幫忙打理實驗室大大小小的雜事，使我們能心無旁貸的在實驗上。我的好同學，金手指小姑娘王淑民，很開心與你共渡兩年的求學時光，並且能夠一同畢業。總會令我感到驚為天人的陳家閔學長，見面如隔三秋的許昌隆學長，壯碩的籃下中鋒好爸爸劉志明學長，體力無限的陳修成學長，知識廣泛的

藍上哲學長以及想不開的胡任宥學長，希望你們能夠順利的取得博士學位，擁有更美好的生活。很懂得享受的俞嘉珉以及不簽博班罔為人才的好文青蔡明璋，剩下一年學生好時光請善加的利用。周孟潔及黃奎均也希望你們在不同環境能順利的克服各種挑戰。張喬凱及王亭堯，加油好嗎。交接期間的王旭生學長、邱茂源學長、林柏宇學長、劉士彬學長、吳曜璿學長、余璨丞學長、許毓倩學姐、林慧妮學姐，感謝你們所留下的豐沛資源，受益良多。強力的碩一新血們，接我棒的小西瓜林熙貴、林書緯、王怡蓓及盧玥忻，祝福你們在兩年的碩班時光能夠收穫滿囊。

最後，感謝我的父母對你們不才的兒子耗費許多心力栽培，沒有你們的支持與愛護就沒有今天的我，也感謝生命中的許多朋友及過客，都是我人生拼圖不可或缺的一塊。

目 錄

摘要.....	I
英文摘要.....	II
誌謝.....	III
目錄.....	V
表目錄.....	VIII
圖目錄.....	X
第一章 緒論	
1-1 前言.....	1
1-2 太陽能電池簡介.....	2
1-3 高分子太陽能電池原理與文獻回顧.....	4
1-3-1 高分子太陽能電池之簡介.....	4
1-3-2 高分子太陽能電池之原理機制.....	5
1-3-3 高分子太陽能電池元件設計.....	7
1-3-4 高分子太陽能電池之 <i>J-V</i> 曲線與重要參數.....	13
1-3-5 共軛高分子發展歷史及簡介.....	17
1-3-6 共軛高分子的導電原理.....	19
1-3-7 低能隙高分子材料.....	21

1-4 製程參數與元件最佳化	24
1-5 研究動機	29
第二章 實驗步驟與儀器	
2-1 實驗藥品	34
2-2 高分子物理性質分析之實驗儀器	35
2-3 元件製作之流程	37
2-4 元件量測與分析系統	39
第三章 實驗結果與討論	
3-1 高分子物理性質分析	43
3-1-1 分子量量測	43
3-1-2 熱性質量測	44
3-1-3 光學性質量測	45
3-1-4 電化學性質量測	48
3-1-5 X 光繞射 (XRD) 分析	51
3-2 元件最佳化研究	53
3-2-1 PBDTBO 之元件最佳化製程	53
3-2-2 PTHBO、PBTTO、PTTBO 之元件最佳化製程	60
3-2-3 PCyTBO、PCySiTBO、PCyNTBO 之元件最佳	

化製程.....	72
第四章 結論.....	93
參考文獻.....	95



表 目 錄

表一	實驗所用之化學藥品.....	34
表二	各種高分子材料之分子量.....	43
表三	各種高分子材料之熱裂解溫度.....	44
表四	各種高分子材料之光吸收性質.....	45
表五	電化學性質整理.....	49
表六	PBDTBO : PCBM=1 : 1 於不同溶劑中之元件特性.....	54
表七	PBDTBO : PCBM 於不同混摻比例下之元件特性.....	55
表八	PBDTBO 加入不同添加劑之元件特性.....	58
表九	PTHBO : PCBM 於不同混摻比例下之元件特性.....	61
表十	PBTTBO : PCBM 於不同混摻比例下之元件特性.....	62
表十一	PTTTBO : PCBM 於不同混摻比例下之元件特性.....	63
表十二	PTHBO : PCBM 於不同熱退火溫度下之元件特性.....	64
表十三	PBTTBO : PCBM 使用不同含量添加劑下之元件特性...	66
表十四	PTTTBO : PCBM 調整轉速於不同膜厚下之元件特性.....	68
表十五	PTTTBO : PCBM 於不同熱退火溫度下之元件特性.....	69
表十六	PCyTBO : PCBM 最佳化製程條件之元件特性.....	73
表十七	PCyNTBO : PCBM 最佳化製程條件之元件特性.....	74

表十八	PCySiTBO:PCBM 於不同混摻比例下之元件特性.....	78
表十九	PCySiTBO:PCBM 於不同溶劑下之元件特性.....	80
表二十	PCySiTBO:PCBM 於不同含量 CN 下之元件特性.....	82
表二十一	PCySiTBO:PCBM 於不同含量 DIO 下之元件特性.....	83
表二十二	PCySiTBO 和不同 fullerene 材料之元件特性.....	87
表二十三	PCySiTBO 和不同 fullerene 材料之元件特性.....	89



圖目錄

圖 1-1	(a)高分子太陽能電池的結構(b)PEDOT:PSS 分子結構···	5
圖 1-2	高分子太陽能電池操作原理示意圖·····	6
圖 1-3	正型及反型高分子太陽能電池之元件結構·····	8
圖 1-4	高分子太陽能電池的三種結構·····	9
圖 1-5	單層結構示意圖·····	10
圖 1-6	雙層結構示意圖·····	10
圖 1-7	總體異質界面結構示意圖·····	11
圖 1-8	總體異質界面內部結構示意圖·····	12
圖 1-9	太陽能電池 $I-V$ 曲線圖·····	13
圖 1-10	(a)元件 V_{oc} 與 n 型 C_{60} 衍生物的還原電位之關係 (b)不同 p 型高分子與元件 V_{oc} 之關係圖·····	14
圖 1-11	能帶之示意圖·····	19
圖 1-12	聚乙炔(polyacetylene)的共振結構·····	20
圖 1-13	太陽光頻譜圖·····	22
圖 1-14	利用電子予體與電子受體共聚，以增加共軛長度·····	22
圖 1-15	電子予體與電子受體軌域混成示意圖·····	23
圖 1-16	聚合常用之單體·····	23

圖 1-17 由(a) Chlorobenzene (b)Toluene 溶劑製備異質界面之薄膜 AFM 圖.....	25
圖 1-18 在混摻系統內添加劑作用之理論模型.....	27
圖 1-19 添加劑在 PBTTPD/PC ₇₁ BM 混摻系統作用之示意圖.....	28
圖 1-20 元件中 donor 與 acceptor 理想化能階差示意圖.....	30
圖 1-21 本論文使用之高分子材料結構圖.....	31
圖 1-22 BT 及 BO 結構圖.....	32
圖 3-1 TGA 圖.....	44
圖 3-2 PBDTBO 及 PTHBO 之 DCB 溶液及固態薄膜 UV 吸收圖	46
圖 3-3 PBTTBO 及 PTTTBO 之 DCB 溶液及固態薄膜 UV 吸收圖	46
圖 3-4 PCyTBO 及 PCySiTBO 之 DCB 溶液及固態薄膜 UV 吸收 圖.....	46
圖 3-5 PCyNTBO 之 DCB 溶液及固態薄膜 UV 吸收圖.....	47
圖 3-6 固態薄膜下之 UV 吸收強度比較圖.....	48
圖 3-7 各高分子材料之 CV 圖.....	50
圖 3-8 各材料之能階比較圖.....	51
圖 3-9 高分子之結晶面形態示意圖.....	52
圖 3-10 X 光繞射圖.....	52
圖 3-11 PBDTBO : PCBM=1 : 1 於不同溶劑中之 <i>J-V</i> 特性圖.....	54

圖 3-12 PBDTBO:PCBM 於不同混摻比例下之 J - V 特性圖	55
圖 3-13 不同混摻比例下之 AFM 圖	56
圖 3-14 不同混摻比例下之 TEM 圖	57
圖 3-15 加入不同添加劑之 J - V 特性圖	58
圖 3-16 PBDTBO:PCBM 各混摻比例之 EQE 曲線圖	59
圖 3-17 PTHBO:PCBM 於不同混摻比例下之 J - V 特性圖	61
圖 3-18 PBTTO:PCBM 於不同混摻比例下之 J - V 特性圖	62
圖 3-19 PTTTBO:PCBM 於不同混摻比例下之 J - V 特性圖	63
圖 3-20 PTHBO:PCBM 於不同熱退火溫度下之 J - V 特性圖	64
圖 3-21 有無熱退火之 AFM 圖	65
圖 3-22 PBTTO:PCBM 使用不同含量添加劑下之 J - V 特性圖	66
圖 3-23 PBTTO 之 AFM 圖	67
圖 3-24 PTTTBO:PCBM 調整轉速於不同膜厚下之 J - V 特性圖	68
圖 3-25 PTTTBO:PCBM 於不同熱退火溫度下之 J - V 特性圖	69
圖 3-26 有無熱退火之 AFM 圖	70
圖 3-27 最佳化條件下量測得之 EQE 圖	71
圖 3-28 PCyNTBO:PCBM 最佳化製程條件之 J - V 特性圖	73
圖 3-29 PCyNTBO:PCBM 最佳化製程條件之 J - V 特性圖	74
圖 3-30 PCyTBO 之 AFM 圖	75

圖 3-31 PCyTBO 之 TEM 圖	76
圖 3-32 PCyNTBO 之 AFM 圖	77
圖 3-33 PCyNTBO 之 TEM 圖	77
圖 3-34 PCySiTBO:PCBM 於不同混摻比例下之 J - V 特性圖	78
圖 3-35 不同混摻比例下之 AFM 圖	79
圖 3-36 PCySiTBO:PCBM 於不同溶劑下之 J - V 特性圖	80
圖 3-37 PCySiTBO:PCBM 於不同溶劑下之 AFM 圖	81
圖 3-38 PCySiTBO:PCBM 於不同含量 CN 下之 J - V 特性圖	82
圖 3-39 PCySiTBO:PCBM 於不同含量 DIO 下之 J - V 特性圖	83
圖 3-40 PCySiTBO:PCBM 於不同含量 DIO 下之 AFM 圖	85
圖 3-41 PCySiTBO 之 TEM 圖	86
圖 3-42 PCySiTBO 和不同 fullerene 材料之 J - V 特性圖	87
圖 3-43 PCySiTBO 和不同 fullerene 材料之 AFM 圖	88
圖 3-44 PCySiTBO 和不同 fullerene 材料之 J - V 特性圖	89
圖 3-45 PCySiTBO : PC ₇₁ BM 之 AFM 圖	90
圖 3-46 PCySiTBO:PC ₇₁ BM 之 TEM 圖	90
圖 3-47 PCySiTBO:ICBA 之 AFM 圖	91
圖 3-48 最佳化條件下量測得之 EQE 圖	91

第一章 緒論

1-1 前言

人類的生活自工業革命以來，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，因此世界人口也急速增加，相對的，人們對於能源的需求也與日俱增，但這些科技必須依靠足夠的能量來運作。

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）¹，2050 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煤、天然氣及石油等一次性燃料，因此 CO₂ 排放量可能變為 2.3 倍，屆時將造成嚴重的溫室效應問題。

由於燃燒石化能源所產生諸多問題，致使人們也意識到對於綠色、再生性、永續經營性替代能源的開發是刻不容緩的，因此風力、水力、地熱、潮汐、太陽能等類自然且低污染性的能源，被視為可望減緩世界能源消耗與環境保護雙重議題的重要替代方案。

太陽光每年照射至地表的能量高達 3×10^{24} 焦耳，已是目前每年人類能源消耗量的 10 萬倍，且太陽能取得容易、源源不絕的特點，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，故若能有效運用太陽光中的能量，人類將可望創造高科技且低污染的生存環境。

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D. M. Chapin, C. S. Fuller與G. L. Pearson以Si的P-N junction製成，具6%的能量轉換效率²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，根據其使用材料可分成四大類：

（1）矽太陽能電池：

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，因此市佔率上僅次於單晶矽產品。非晶矽（ α -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，因此主要用於手錶、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週期表中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、CuInGaSe₂（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，與太陽光譜是非常匹配的。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：

常簡稱為DSSC（Dye-Sensitized Solar Cells），此種電池採用奈米尺寸的金屬氧化物半導體顆粒，如TiO₂、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，且電解質具有毒性，故要商業化仍有待改進。

(4) 有機半導體太陽能電池：

有機材料對太陽光吸收度高，可再進一步降低材料使用量，且能採用如旋轉塗佈、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，加上可以用人工合成的方式創造出不同性質的化學結構，在生產及使用上將有更大的彈性。有機太陽能電池在吸光的主要使用材料上有小分子材料及高分子材料兩大類，兩者各有其不同之優缺點，但此兩種電池目前轉換效率最高為6.7 %及8.6 %^{3,4}，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。

近年來，以高分子等有機材料製作的太陽能電池，越來越受到研究單位與工業界的重視。高分子太陽能電池（polymer solar cells）以具有類似塑膠特性的高分子材料所製成，其重量輕且具有極佳的可撓性（flexibility），並且耐摔、耐衝擊、低成本，也可製作在軟性塑膠或薄金屬基板上，同時可以旋轉塗佈（spin-coating）或是刮刀塗佈（doctor-blading）等低成本的方式製作，由於這些優點，可望成為新世代的太陽能電池。

1-3 高分子太陽能電池原理與文獻回顧

1-3-1 高分子太陽能電池之簡介⁵

圖 1-1(a)是一般常見的高分子太陽能電池元件結構（normal structure），最底層是透光的基板，如玻璃、塑膠等基材。上層為 ITO（Indium Tin Oxide），為一具導電性的透明金屬氧化物，當作電池的陽極。之後是一層 PEDOT:PSS（圖 1-1 (b)）的薄膜，膜厚約 20—30 nm，主要做為電洞傳輸層

(Hole Transport Layer) 之用，同時也可以修飾 ITO 表面使其更均勻平整。再上面一層是電池的主要作動層(Active Layer)，通常是用 P 型(亦稱 donor) 的高分子材料與 N 型(亦稱 acceptor) 的碳球衍生物所組成。最上層則是金屬電極，常使用鈣 (Ca)、鋁 (Al) 作為陰極。

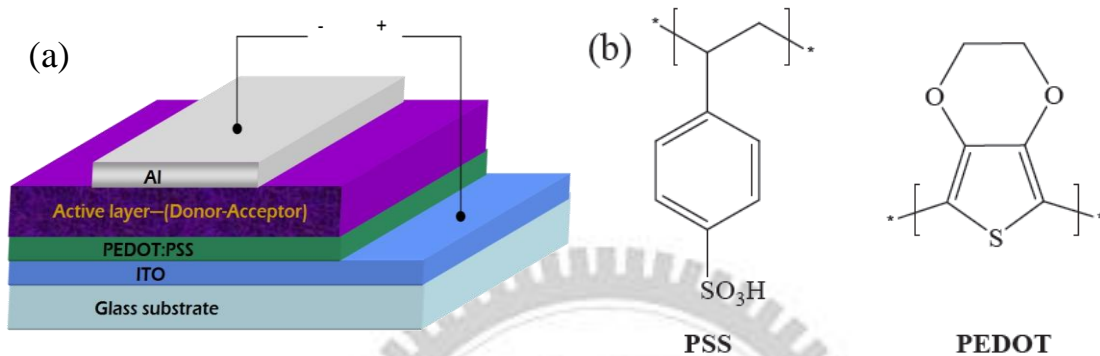


圖 1-1、(a)高分子太陽能電池的結構(b)PEDOT：PSS 分子結構。

1-3-2 高分子太陽能電池之原理機制⁵

高分子太陽能電池的光電轉換機制包含數個步驟，而首先在製作高分子太陽能電池時，主動層在 P 型 (donor) 材料的選擇上，為了造成太陽電池所需要的電荷轉換機制，HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) 及 LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 均比 N 型 (acceptor) 材料來得大，形成能階錯位排列，高分子材料對光能吸收光子後產生激子，以擴散或飄移的方式移動至 donor 與 acceptor 介面，並在介面產生電荷分離，形成電洞電子，而電洞電子各自於內部傳導至兩極後，由外部電路形成一個迴路。

詳細來說，高分子太陽能電池光電轉換的階段(圖 1-2)：

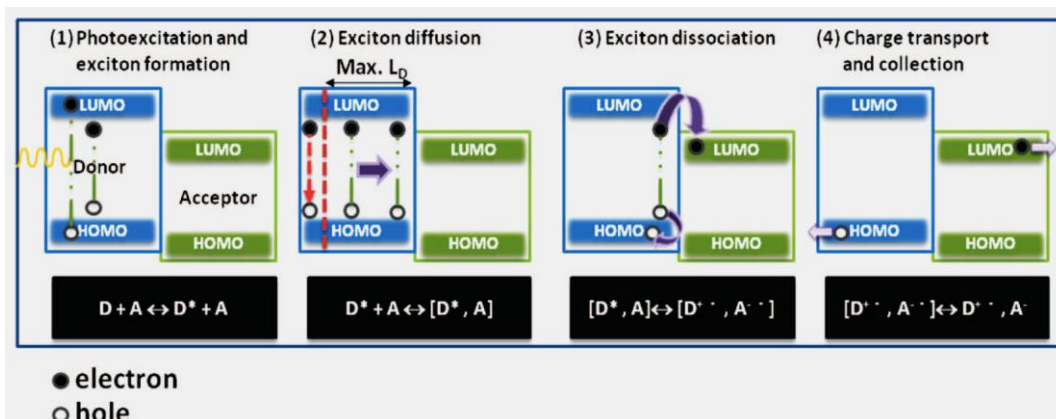


圖 1-2、高分子太陽能電池操作原理示意圖(1)吸光形成激子(2)激子擴散至

介面(3)激子在介面分離(4)載子在內部傳導並傳至外部電路。^{20b}

(1) 光能吸收 (**light absorption**)：當入射光能量大於或等於高分子層的能隙時，存在於 donor 中 HOMO 的電子將被激發至 LUMO，而在高分子層中受光激發所產生之電子、電洞被庫倫作用力所束縛，形成電子電洞對，稱之激子 (exciton)。

(2) 激子擴散 (**exciton diffusion**)：當激子形成後，會以擴散或飄移的方式移動，擴散長度約為 4–20 nm。激子擴散至 donor 與 acceptor 介面後，由於 acceptor 具有較高的電子親和力，使得激發態電子的能量能快速的轉移給 acceptor，而電子電洞將會分開。

(3) 電荷分離 (**charge separation**)：要使光電轉換效率提高，則必須在擴散長度內使激子分離成電子與電洞，並且防止兩者再結合。因此為了減少再結合機率，高分子太陽能電池的主動層材料通常會選用具有較高電子移動率及高電洞遷移率的材料。donor 材料通常會使用有較低之游離能以方便激

子產生；acceptor 材料會選用有較高電子親和力者。

(4) 電荷收集 (charge collection)：當電子、電洞分離後，兩者會因陽極與陰極的功函數差所造成的內建電場而分別經由 donor 與 acceptor 傳遞至陽極和陰極。

1-3-3 高分子太陽能電池元件設計⁵

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、主動層、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界面性質上做文章，但是近年來也開始著重於其他陽極材料（以 Graphene 取代 ITO）以及陽極與主動層間之電洞傳輸層材料（以 MoO_x 、 NiO 、 V_2O_5 、 WO_3 等金屬氧化物取代 PEDOT:PSS）的研究。

電洞傳輸層材料 PEDOT:PSS 的使用已經行之有年，但由於其為親溼性 (hygroscopic) 及酸性 (acidic) 的材料，會對陽極材料如 ITO 進行侵蝕，且在大氣下會逐漸降解，因而造成元件之壽命降低。近年來，許多團隊使用了不同的金屬氧化物進行實驗，希望能夠取代 PEDOT:PSS，而目前有不少成功的案例。^{6,7} 其中效率最高的為 Heeger 團隊使用鉬的氧化物，利用熱蒸鍍的方法，在 ITO 陽極表面鍍上 9 nm 之 MoO_3 ，其元件效率可達到 7.2%，且元件在空氣下放置 720 小時之後仍可維持 50% 以上之效率，顯示

其具有 air-stable 之能力，可望能夠取代 PEDOT:PSS 材料。⁶

高分子太陽能電池的元件結構現今有兩種(圖 1-3)，一是正型 (normal) 結構，另一種則是反型 (inverted) 結構。兩者在操作原理上是相同的，但是電子與電洞在內電路之流向不同，因此又會牽涉到整體元件之能階匹配問題，在各層材料的使用及結構設計上會不盡相同。為何會出現反型結構之設計，在前節有提到，由於電洞傳輸層材料 PEDOT:PSS 為親溼性及酸性的材料，會對陽極材料 ITO 進行侵蝕，降低元件壽命，為避免此種情形，將整體結構逆轉過來後，可避免 PEDOT:PSS 和 ITO 層之接觸，防止 ITO 被侵蝕而降低元件效率。

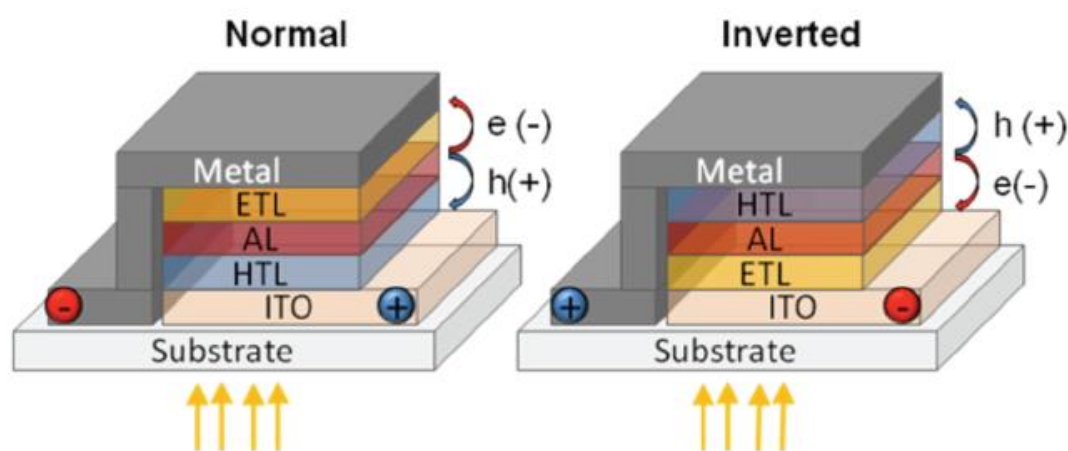


圖 1-3、正型及反型高分子太陽能電池之元件結構。^{5f}

高分子太陽能電池中，最重要的為吸光之主動層材料，而元件結構依主動層構造不同可分成三類，第一種是單層結構 (single-layer device)，第二種是雙層結構 (bilayer devices)，第三種是總體異質接面結構 (bulk heterojunction devices) (圖 1-4)。

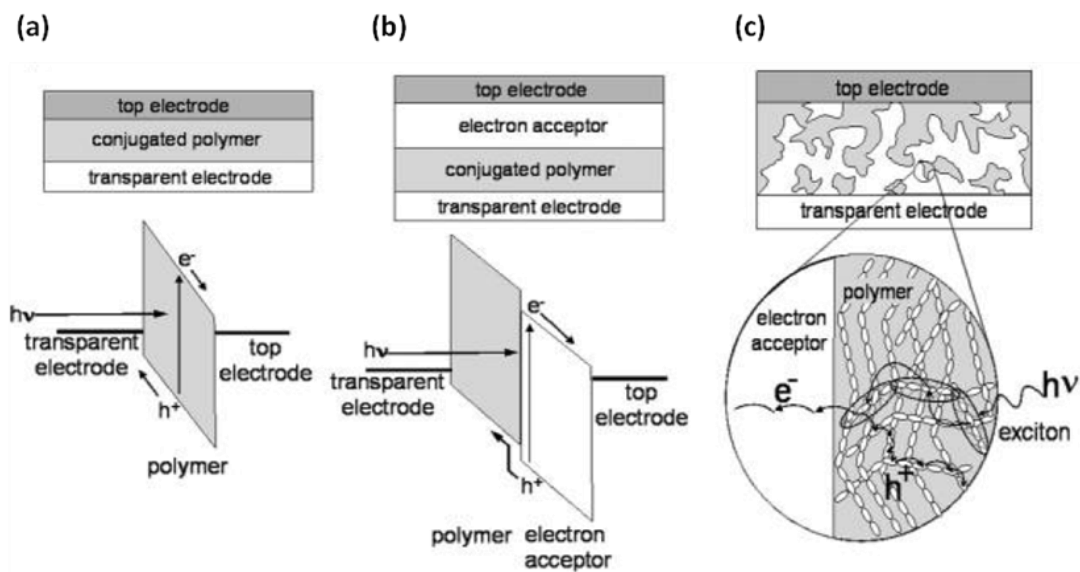


圖 1-4、高分子太陽能電池的三種結構(a)單層結構 (single-layer) ; (b) 雙層結構 (bilayer) ;(c)總體異質界面結構 (bulk heterojunction)。^{5c}

(1) 單層結構 (single-layer device)

自從 1959 年 H. Kallmann 及 M. Pope 發現單晶 anthracene 具有照光後產生電壓的特性⁸，研究學者展開了一連串對於有機導電性材質，光伏特性的研究，早期關於有機太陽能電池之研究，多以小分子為基材。1978 年 T. Feng 等人提出以光敏性染料—merocyanine 為材料，製作出一單層結構之小分子有機太陽能電池，元件結構如圖 1-5 所示。

由於其單層結構，且陰、陽兩極皆使用金屬材料，因單一種類之小分子所能涵蓋之吸收光波範圍長有限，及陰陽極金屬之穿透度不佳，使其完成之元件在 78 mW/cm^2 (A. M. 1.0) 光源照射下，光電轉換效率只達到 0.62%。⁹

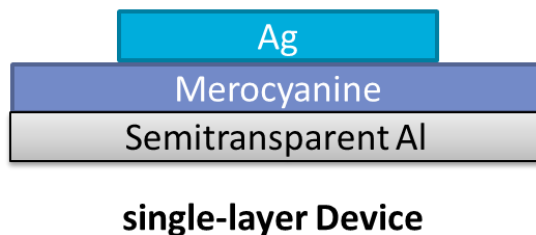


圖 1-5、單層結構示意圖。

(2) 雙層結構 (bilayer devices)

有機太陽能電池下一個重大突破為 1986 年，C.W. Tang 首次提出以 CuPc 為電子施體 (donor) 及 perylene 衍生物為電子受體 (acceptor)，組成電子施體—受體 (donor—acceptor) 異質接面的元件結構¹⁰，使小分子太陽能電池之光電轉換效率提升至 0.95 %。

此類元件的主動層由一層 P 型材料與一層 N 型材料所組合而成(圖 1-6)，此結構常見於矽的太陽能電池，但卻不適用於有機系統。主要是由於有機材料的激子擴散長度 (exciton diffusion length) 太短，一般有機物其激子擴散長度大約只有 10—20 奈米。¹¹

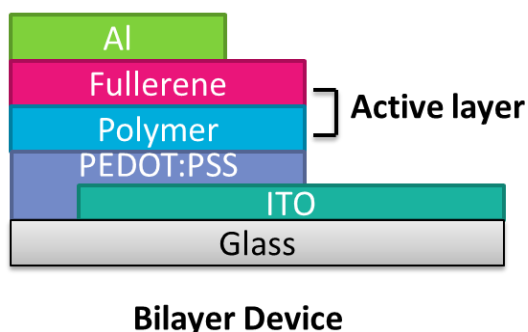


圖 1-6、雙層結構示意圖。

當有機物分子被激發後，激子在移動 10—20 奈米之後就會回到基態，

但有機薄膜至少要有 100—200 奈米的厚度才能將光做有效率的吸收。換而言之對於雙層結構，整個元件的作用區只有在 P-N 介面的 40 奈米區間內，激子才有能力移動到 P-N 介面進行電荷分離而產生自由載子，其餘絕大部份的激子都以光或熱的形式降解回到基態，而元件效率也受到了大幅的限制，因此現今有機太陽能電池少有關於雙層結構的研究。

(3)總體異質界面結構 (bulk heterojunction devices)

總體異質界面結構指元件的主動層是由 P 型與 N 型材料混合後製成的薄膜(圖 1-7)，此結構在 1995 年由 Heeger 團隊提出，以 MEH-PPV 予體與 PCBM 受體相互摻混，形成單層異質界面結構，其光電轉換效率達到 1.5%。¹²

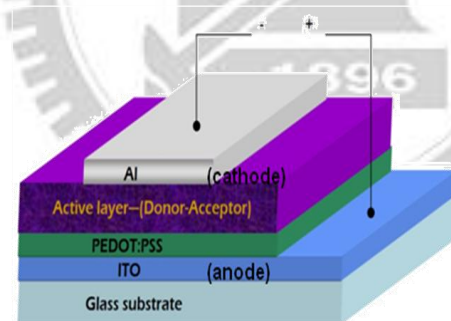


圖 1-7、總體異質界面結構示意圖。

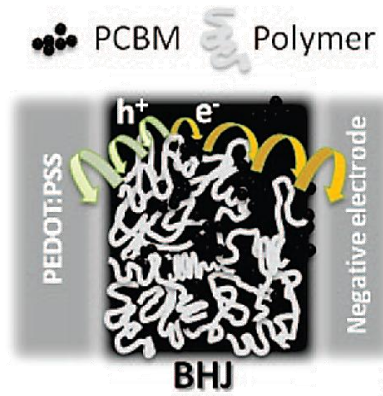


圖 1-8、總體異質界面內部結構示意圖。

此類結構為目前高分子太陽能電池的主流，其優點是當兩種材料混合後可形成無數個 P-N 介面，當光激發於 P 型之高分子與 N 型的 PCBM 之間，高分子的激發態會以一非常快速的過程 (\sim psec) 轉移電子給鄰近的 C_{60} 分子，此快速的電子轉移現象稱為光致電荷轉移 (photo induced charge transfer) 的過程。¹³

但由於此兩種材料相互混合，使得主動層缺乏一個完整的內建電場梯度，自由載子生成後只能依著區間的電場變化移動，造成載子在傳遞上缺乏有效路徑，同時也增加電子與電洞再結合的機率，故總體異質界面結構的載子收集率較低，但整體而言效率還是高於雙層結構。因載子只能依著區間電場移動，主動層的微結構會是影響元件效率的重要因素，有序結構與適當的相分離有助於元件的效率提升，例如 P3HT/PCBM 的系統，當元件經過退火後會因 P3HT 結晶而與 PCBM 產生些微相分離，以達成自組裝之效果，可將效率從 3% 提升到 5%。¹⁴

1-3-4 高分子太陽能電池之 $J-V$ 曲線與重要參數

太陽能電池可視為一個二極體，當我們對電池施加外偏壓並測量電流即可得到一條 $I-V$ 曲線圖（或常稱 $J-V$ 曲線圖），圖 1-9 為太陽能電池在不照光和照光兩種情形下的 $I-V$ 曲線圖。⁵

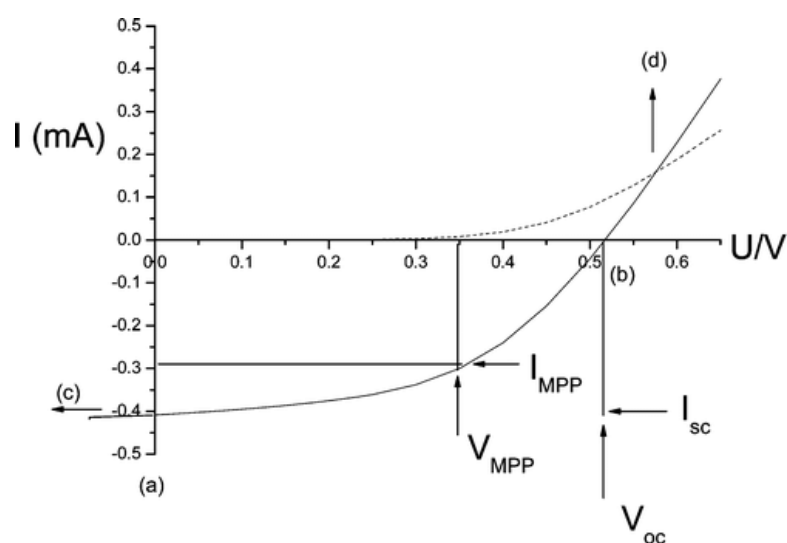


圖 1-9、太陽能電池 $I-V$ 曲線圖，虛線為未照光的情況。實線為照光的情況。

觀察電池的 $J-V$ 曲線圖，當電池未照光時，其與普通的二極體無異，但電池照光後因自身產生電流，導致在其未加偏壓時，即有一個數值為負的電流，短路電流（short circuit current, J_{sc} ），為曲線與 y 軸的交點。隨著偏壓的增加，電流逐漸減少，直至電流歸零時時的偏壓為電池的開路電壓（open circuit voltage, V_{oc} ），為曲線與 x 軸的交點。在第四象限的 $J-V$ 曲線中可找到一點，此點可圍出一個曲線內面積最大的矩形，此點為元件最大功率輸出（maximum power point）。而在太陽能電池的量測中，以下幾個

參數為比較元件表現時重要的指標：

(1)開路電壓 (V_{oc}):

在太陽能電池中，所能獲得的最大電壓，是由 P 與 N 兩種半導體的準費米能階差 (quasi Fermi level) 所決定。對於有機系統的太陽能電池，P 型的準費米能階指推電子材料的 HOMO，而 N 型的準費米能階則是拉電子材料的 LUMO。

C.Brabec 團隊很清楚的指出¹⁵，開路電壓與 N 型材料的 LUMO 能階呈線性關係(圖 1-10(a))。Scharber 團隊也報導了 26 種異質接面的太陽能電池，發現其 V_{oc} 與推電子材料的 HOMO 呈線性關係(圖 1-10(b))。¹⁶

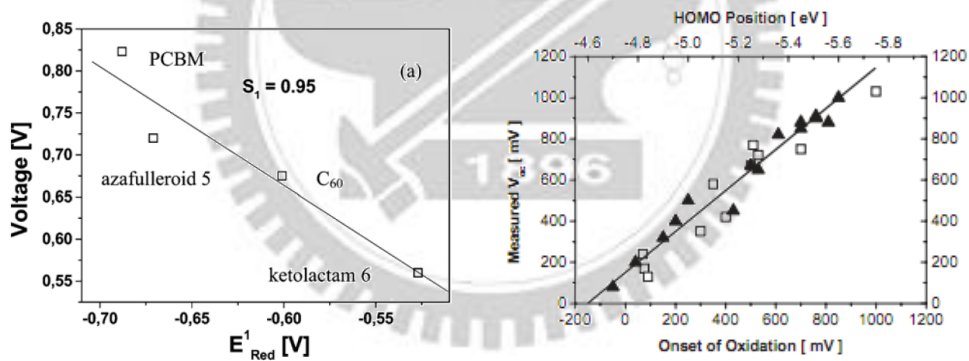


圖 1-10、(a)元件 V_{oc} 與 n 型 C₆₀ 衍生物的還原電位之關係

(b)不同 p 型高分子與元件 V_{oc} 之關係圖。

(2)短路電流 (J_{sc}):

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

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

n 是電荷載子的密度， e 是載子電荷量， μ 是載子移動速率， E 是內建電場大小。內建電場則是由 P-N 介面的能階差值所決定。至於載子的移動速率，它不僅是材料本身的性質，同時也是元件的變數。在有機太陽能電池中，載子的傳導速率會因為有機薄膜奈米尺度的形貌 (morphology) 而有所改變。^{16,17} 而有機薄膜的奈米形貌通常決定於薄膜的製備方法，其變因大概有幾種，如溶劑的種類、溶劑揮發的速率、基板的溫度及蒸鍍的方法等。

(3) 填充因子 (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})。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 $R_{sh} = V/I_{leak}$ ，當漏電流越大， R_{sh} 就會越小。

而又可以用填充因子—FF 來概括兩種效應下的元件表現，表明電池對

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，填充因子也最大。

至於FF實際上的量測方式，如圖1-9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} 、 J_{sc} 的矩形之比值。

(4) 能量轉換效率 η (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，即每入射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，因此我們將填充係數 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）、以及填充因子（即減少串聯電阻或增加分流電阻）三個方向著手。

(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 λ 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。

1-3-5 共軛高分子發展歷史及簡介

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，但實際上要有很好的表現，在製程上對環境要求嚴苛、過程複雜、成本太高而不易量產。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) 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)_x 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。¹⁸ 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的肯定。

高分子半導體材料相對於無機材料而言，其吸引人之處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，滿足我們使用或製程上的需求，擁有無限可能。另一個優點是有機高分子材料易於加工處理，因為這些高分子材料具有支鏈，可讓其溶於一般有機溶劑，而利用旋轉塗佈法 (spin-coating) 進行大面積的製造，且其工作溫度不用像半導體製程一般動輒好幾百度，通常在低於 100 度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，有機高分子比矽更具有延展性與彈性，製成可撓曲的太陽能電池，大大的改變人們運用電能的時機與方式。

1-3-6 共軛高分子的導電原理

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，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)，而未被佔據之空的能帶則為導帶 (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，將電子由價帶激發至 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 移至導帶所釋放的能量則為電子親和力 (Electron Affinity, EA)，如圖 1-11 所示。

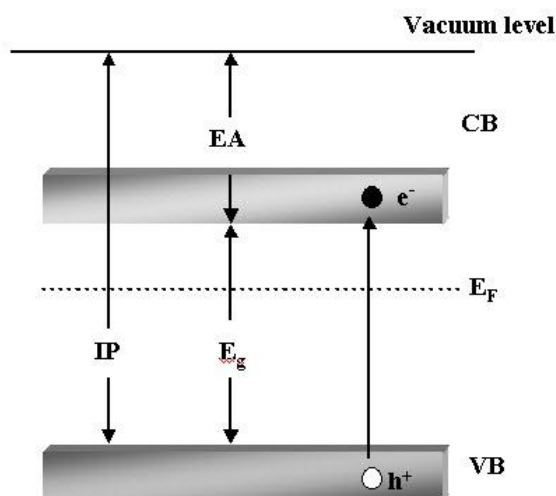


圖 1-11、能帶之示意圖。

所謂的導體，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；而絕緣體的能隙皆大於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導帶，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導帶，而具導電的能力。

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 σ 電子形成鍵能很高的共價鍵互相連結，因此很少自由電子的存在而難以導電，但在共軛高分子中卻不是如此。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，就會沿主鏈產生 π bonds，再加上共振效應，使整個主鏈上的 π 電子得以未定域化 (delocalized) 傳輸，而產生導電性。圖1-12中顯示polyacetylene的 π 電子可藉由共振在主鏈上做有限制的移動。

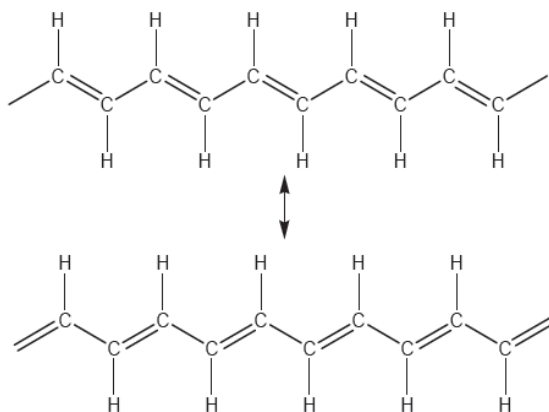


圖 1-12、聚乙炔(polyacetylene)的共振結構。

由於有機共軛高分子亦具有重覆規則的結構，因此以反式聚乙炔為例，在1979年Heeger等人根據固態物理學發表了一種理論模型，研究其共軛結構的特性。¹⁹模型提到主鏈上之 π 電子軌域經混成會形成連續的分子軌域， π - π^* 能隙則隨著 π 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。此模型依三位作者之名稱為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。

1-3-7 低能隙高分子材料²⁰

太陽能電池運作的第一步驟是吸收光子，而根據太陽光頻譜圖(圖1-13)，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約 5 %¹⁴，但 P3HT 在太陽光譜的吸收是低於 650 nm 的 (能隙約 1.9eV)，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。

因此為了吸收更多的光子，共軛高分子的吸收光譜需要涵蓋紅光與近遠紅外光範圍，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，故發展具寬廣吸光範圍與高吸收係數 (extinction coefficient) 之低能隙共軛分子已成目前研究主流。

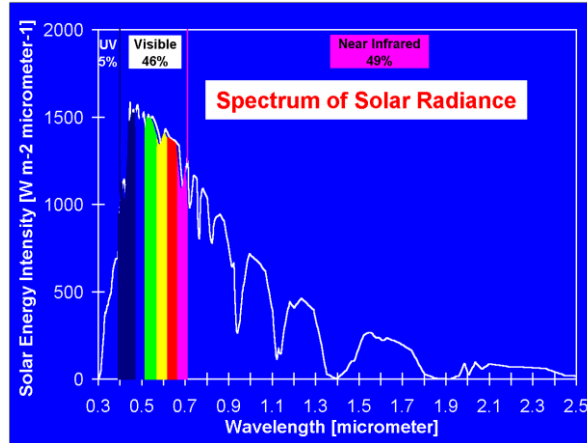


圖 1-13、太陽光頻譜圖。

因此在高分子材料的設計概念上，通常是利用電子予體 (donor) 與電子受體 (acceptor) 共聚。由於電子予體相對來說是推電子基團的特性，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 (圖1-14)。

從分子混成軌域原理來看，因為電子予體具有較高的HOMO能階，電子受體具有較低的LUMO能階，所以當兩分子的軌域混成後，會如圖1-15所示，混成分子的HOMO能階會比原本予體分子的高，而新的LUMO能階則比原來受體分子的底，因而混成後的分子能隙大大降低。

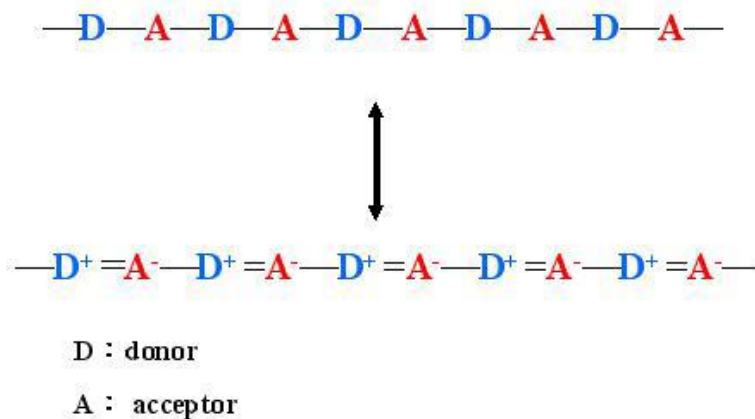


圖 1-14、利用電子予體與電子受體共聚，以增加共軛長度。

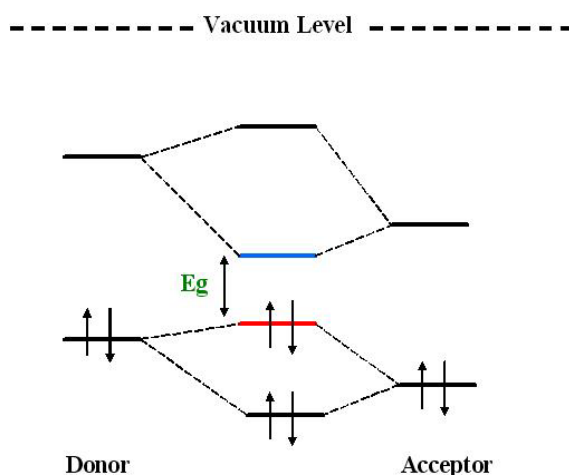


圖 1-15、電子予體與電子受體軌域混成示意圖。

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，在現今低能隙高分子池材料研究上，主要以主鏈予體—受體共聚高分子較為常見。利用兩種分子基團共聚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。但予體—受體共聚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。圖 1-16 為常見到的電子予體或受體之聚合單體。

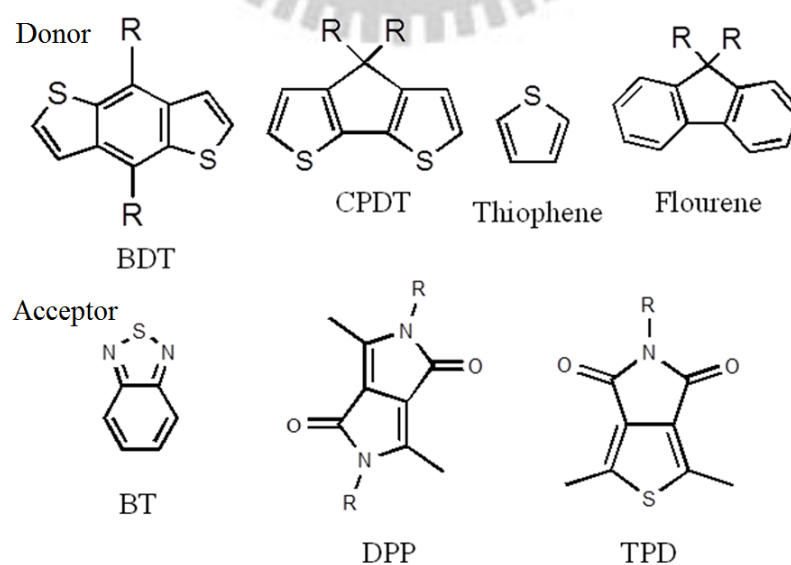


圖 1-16、聚合常用之單體。

1-4 製程參數與元件最佳化^{5,21}

近年來有機太陽能電池領域主要在研究應用 polymer/fullerene 混摻系統之總體異質接面結構，此結構的好處在於整個主動層皆為予體受體所組成的異質接面，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，因此必須在主動層中建構最佳的相分離形貌，且能形成連續網路以利電荷傳輸。

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：

(1) 溶劑種類：

在一篇由 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提到¹²，由於 C_{60} 在有機溶劑中的溶解度十分有限，使其在薄膜生成過程中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-butyric acid methyl ester) 是最常見的 N 型材料，因其在一般有機溶劑中都有不錯的溶解度，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 %。²² 在 2004 年 Sariciftci 等人

利用原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscopy) 觀測主動層，證明不同溶劑對表面型態確有重大影響²³，以 Chlorobenzene 為溶劑可製作出較平整的薄膜，而無嚴重的相分離，因此元件可產生較高的光電流(圖 1-17)。

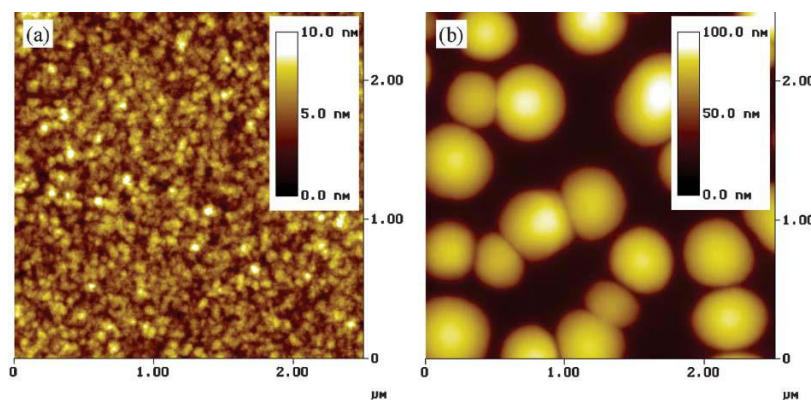


圖1-17、由(a) Chlorobenzene (b)Toluene 溶劑製備異質界面之薄膜

AFM圖。²³

(2) Polymer/Fullerene 之混摻比例：

在不同材料的混摻系統下，其 polymer 與 fullerene 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。例如對 PPV / PCBM 系統而言，許多研究指出當 PCBM 含量約 80 wt%時(*i.e.* 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。²⁴但對 rr-P3HT / PCBM 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，可達到元件光電轉換效率之最大值。^{14,25}

(3) 退火 (annealing) 處理：

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遷移率，而讓P3HT / PCBM元件光電轉換效率提升至4 %。²⁶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延長而大幅增加。²⁷

(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。²⁸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 %。^{29,30} 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(圖1-18)。

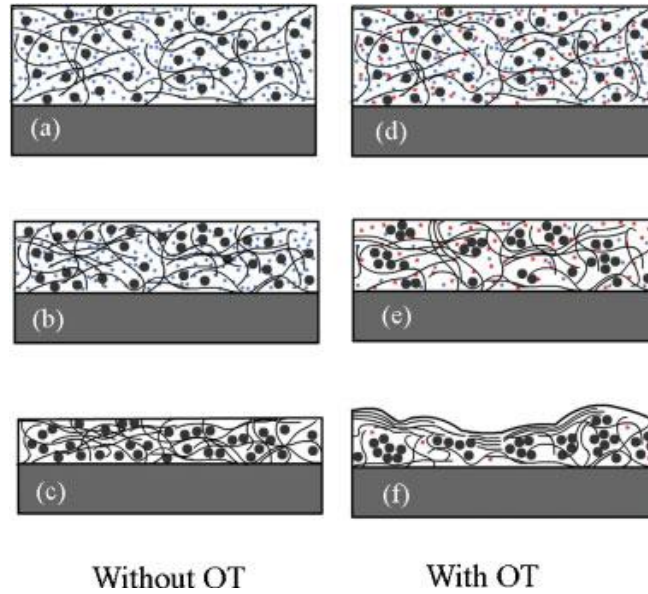


圖1-18、在混摻系統內添加劑作用之理論模型。(a)-(c)未加入(d)-(f)加入添加劑於溶液中之旋轉塗佈階段過程。³¹

如圖 1-18 所示，(a)-(c)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 mA/cm^2 ，FF 值由 31% 增為 63%，使最終光電轉換效率提升了將近十倍之多。

而我們的實驗室團隊也使用了不同長短烷基鏈段之添加劑 DIB

(Diiodobutane)、DIH (Diiodohexane) 及 DIO (Diiodooctane)，進行對於 PBTTPD/PC₇₁BM 混摻系統之研究，並且利用小角 X-ray 分析 (grazing-incidence small-angle X-ray scattering, GISAXS) 以及廣角 X-ray 分析 (grazing-incidence wide-angle X-ray scattering, GIWAXS) 進一步探討成膜之後的固態微結構。實驗結果發現在未加入添加劑的情形之下，PC₇₁BM 彼此之間會共聚形成一個尺度較大之碳球結構，而在加入添加劑之後，可使 PC₇₁BM 的聚集改善，與高分子之間有更多的接觸以增加界面(圖 1-19)，有效將電流密度由 9.1 mA/cm² 提升至 12 mA/cm² 以上，進而將效率由 5.0 % 大幅提高至 7.3 %。³²

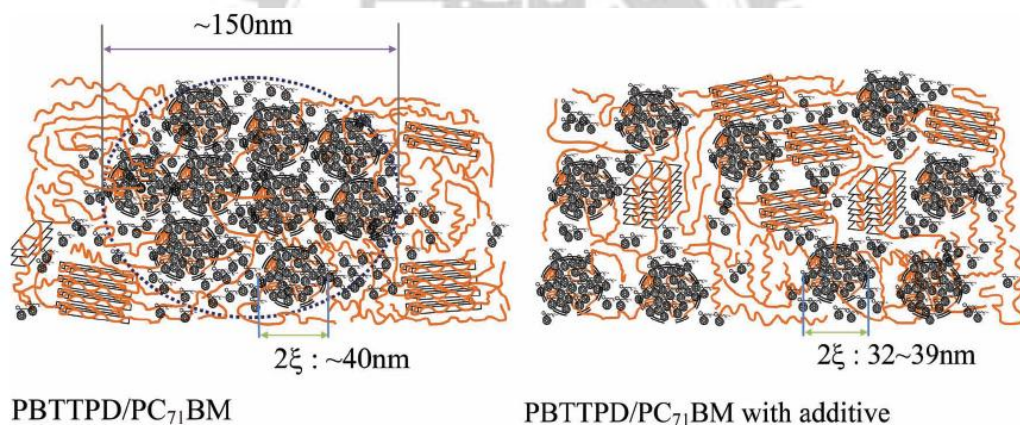


圖1-19、添加劑在PBTTPD / PC₇₁BM混摻系統作用之示意圖。

以上簡單介紹的各項製程參數，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，來進行不同材料之最佳化製程，故在本研究中，為了求得最好而穩定的元件表現，也會循序漸進，利用這些條件進行太陽能電池元件之最佳化調整。

1-5 研究動機

在有機高分子裡，化學結構上如聚乙炔等主鏈單雙鍵交替的共軛結構高分子，往往因為熱運動或氧化物的影響，而導致分子鏈在基態的狀況下自動裂解斷裂，降低了材料的實用性。相對於此類材料，芳香環的高分子聚合物在熱裂解和氧化電位上就具有較良好的穩定性。而為了使元件效率提升，並參照前節所提之原理，製作的共軛高分子必須滿足有下列幾項條件：

1. 為了使光吸收區域範圍增加，要有較低的能隙，因高分子在吸收光的時，光子之能量低於能隙，此光將不會被吸收，故有低能隙之高分子可吸收較多波段波長的光。
2. 使高分子具有結晶性，結晶會使整個材料內分子排列具對稱性，故電子在移動上不會因缺陷或排列上不整齊使載子移動速率下降，由此可知結晶性可使載子移動速率有較好的表現。
3. 高分子材料若為低HOMO能階則可增加 V_{oc} 。根據圖1-20可知， V_{oc} 的大小主要由donor之HOMO與acceptor之LUMO能階差決定，故必須有較低的HOMO值。
4. 合適的LUMO可使電子更有效率的移動到碳球上，由於高分子之LUMO與碳球之LUMO相近，會使電子在移動上產生競爭反應，造成載子移動速率下降；若高分子之LUMO過高，則會使電子在移動上損失較多的能量。

根據文獻，選擇高分子之LUMO須高於碳球之LUMO值約0.3eV才能使激子中的電子電洞產生分離（克服其庫侖引力）。

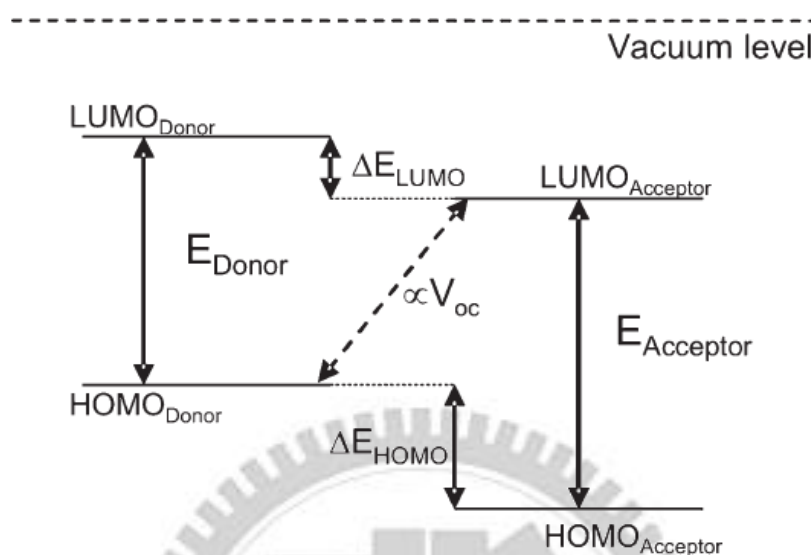


圖1-20、元件中donor與acceptor理想化能階差示意圖。

在本研究中，我們採用了 Benzooxadiazole 為 acceptor，與各種不同 donor 進行共聚合成出一系列主鏈予體—受體型共聚高分子來製作總體異質界面結構之太陽能電池元件(圖 1-21)。

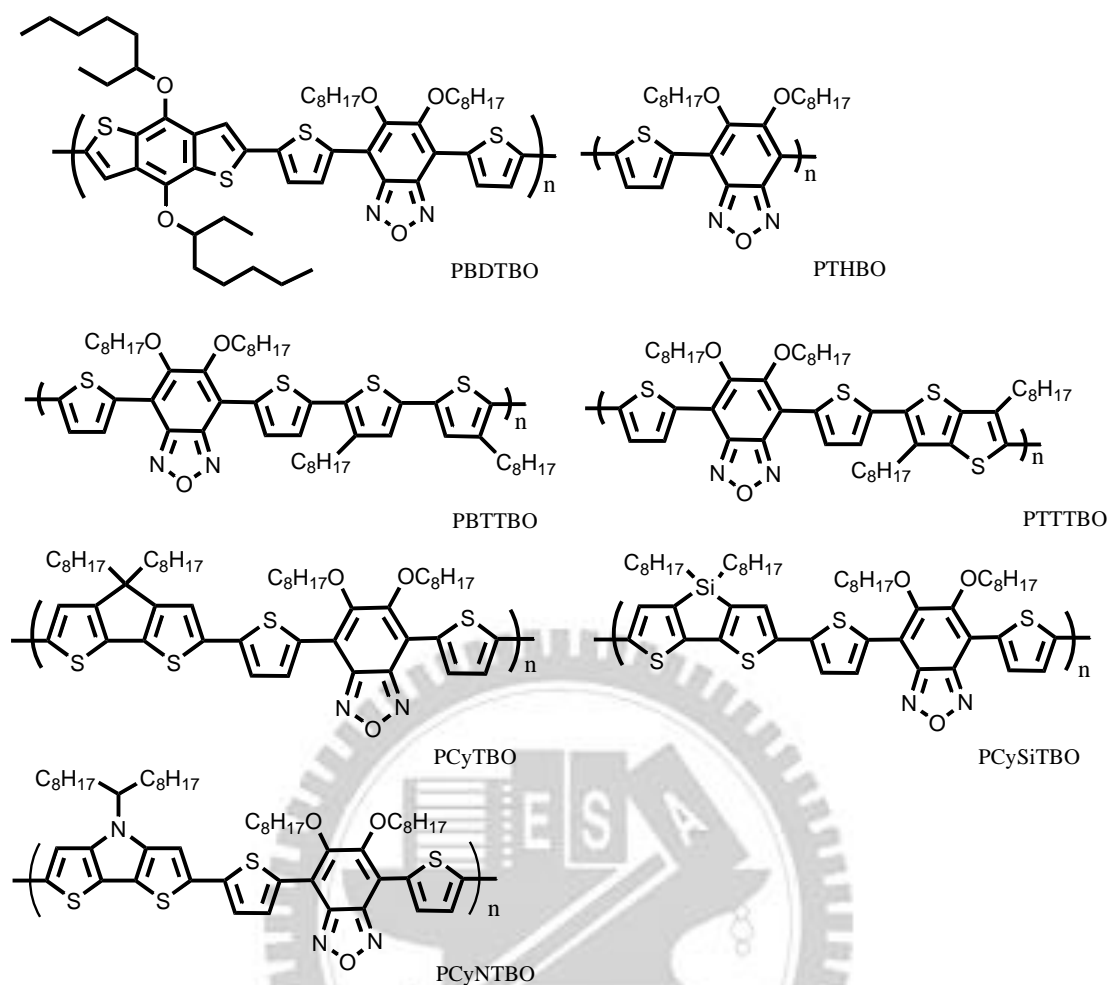


圖 1-21、本論文使用之高分子材料結構圖。

在電子受體方面，我們使用一個與 benzothiadiazole (BT) 相似的結構 benzooxadiazole (BO) (圖 1-22)。BT 之結構是一個強拉電子基，並且具有良好的平面特性。根據文獻，BT 擁有適合之低能隙，使 BT 應用於高分子太陽能電池效率可達 5~6%³³，故將此結構進行修改，可望藉由 Bo 較低之 HOMO 能階，提高元件之 V_{oc} 表現，提高元件效率。根據文獻報導，相似的結構當把硫原子換成氧原子後，改良後分子的 HOMO 和 LUMO 均會比原先低，並且擁有較大的 V_{oc} ³⁴，且仍保有 BT 的平面特性。R. A. J. Janssen

團隊對一系列結構類似於 BT 的高分子所做的研究指出，BO (V_{oc} , 0.78eV) 相較於 BT (V_{oc} , 0.66eV) 的 V_{oc} 高出 0.12eV，並且在 FF 上，BO (FF, 0.6) 的表現也優於 BT (FF, 0.44)，雖然有以上的優點，但此結構效率卻低於 BT，是由於聚合後的分子量較低且溶解度低。^{35,36} 為了解決此問題，我們利用辛氧基對有機溶劑良好的溶解性，在結構上於 BO 之環上接上兩支辛氧基，目的是為了增加高分子對有機溶劑的溶解度並且提高高分子之分子量，以提高 J_{sc} 。^{37, 38}



圖 1-22、BT 及 BO 結構圖。

我們使用含有噻吩之各種衍生物單體作為電子予體，其為一電子豐盈之芳香環，在許多文獻中，都能看到使用這些 doner，與其共組成結構之單元可形成一強推電子基，且噻吩結構具有優良之電子遷移速率，助於高分子太陽能電池的電荷轉移，提升光電轉換效率。多噻吩環的結構之平面性也相當良好的，有助於使高分子具有結晶性，降低電子在移動上因缺陷或排列不整齊而使載子移動速率下降的機率，從而能形成好的固態微結構形貌以提升光電轉換效率。此外，Cyclopentadithiophene 系列之噻吩雜環更具

有寬廣之吸光範圍。^{5, 20}

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，在實際進行製程時皆須配合適當的製程條件，元件才能有最佳的表現。因此在本研究中，我們將會適當調整在 1-4 節中所提的各種參數，以找到最佳化之元件效率。



第二章 實驗步驟與儀器

2-1 實驗藥品

表一、實驗所用之化學藥品。

名稱	來源
PBDTBO	實驗室合成
PTHBO	實驗室合成
PBTTBO	實驗室合成
PTTTBO	實驗室合成
PCyTBO	實驗室合成
PCySiTBO	實驗室合成
PCyNTBO	實驗室合成
PCBM ; [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester	Nano-C
PC ₇₁ BM ; [6,6]-phenyl-C71-butyric acid methyl ester	Nano-C
ThCBM ; [6,6]-thieno-C61-butyric acid methyl ester	Nano-C
IC ₆₀ BA ; indene-C60 bisadduct	
<i>bis</i> -PCBM ; [6,6]-phenyl-C61- <i>bis</i> -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 ₃ / HCl)	
Chloroform, anhydrous	Aldrich
Chlorobenzene, anhydrous	Aldrich
Dichlorobenzene, anhydrous	Aldrich
1,2,4-Trichlorobenzene, anhydrous	Aldrich
1,8-Diiodooctane, anhydrous	Aldrich
1-Chloronaphthalene, anhydrous	TCI
PEDOT : PSS, BATRON 4071	Bayer AG

2-2 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：

1. 凝膠滲透層析儀 (Gel Permeation Chromatography, GPC) : Water 410 Differential Refractometer型及Water 600 Controller (Waters Styragel Column)。

以polystyrene (PS) 標準品製作分子量校正曲線。樣品溶液之配製為每2.0 mg溶於1.0 mL Tetrahydrofuran (THF) 中並加入一滴的Toluene。測試時以THF為沖提液，流速1 ml/min 並保持於40°C的恆溫槽中。

2. 熱重分析儀 (Thermal Gravimetric Analyzer, TGA) : TA Instrument Q500型。

實驗時將待測之樣品秤重在2~10毫克之間，加熱速率為10°C/min，並在氮氣流量40ml/min下測其熱穩定性，可獲得溫度改變時待測樣品的質量變化，得知化合物的裂解溫度 (T_d)。

3. 紫外-可見光吸收光譜儀 (UV-Vis Absorption spectrometry) : Agilent-8453型。

紫外光-可見光吸收光譜可以用來偵測軌域中之電子被激發而產生躍遷的情況，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溶劑，配製出濃度為 1×10^{-5} M 的稀薄溶液進行量測；薄膜部分是以不同溶劑配製 1 wt% 之溶液，再將之旋塗至石英玻璃而成薄膜態。

4. 循環伏特安培計 (Cyclic Voltammetry, CV) : AVD-164型電位儀。

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

掃瞄速率為100 mV/S，範圍-200 ~ 2000 mV與-200 ~ -2000 mV。

5. 高解析度X-ray繞射分析儀 (High Resolution X-ray Diffractometer, XRD) : Bruker D8型。

以銅靶產生 K_{α} 之X光，具有結晶結構的樣品會對X光進行繞射，在特定角度產生訊號來分析高分子材料是否具有結晶之性質。試片的準備為將配製好高分子溶液滴於矽晶圓上，待其膜乾後放置機台中測量。

2-3 元件製作之流程

(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 NaCO_3 水溶液去除未曝光區域之光阻，接著浸泡至 80°C 之ITO蝕刻液2分鐘形成不導電區域，最後用 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。

(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。

首先將電洞傳輸層，即PEDOT:PSS，在5000rpm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130°C烘烤20分鐘，以除去多餘水分而形成穩固的薄膜，成膜厚度約20—30 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、高分子與碳球材料的比例、不同塗佈轉速等參數來找到最佳成膜條件。並且也利用熱處理，加入添加劑等條件，來最佳化元件表現。

(3) 熱蒸鍍金屬電極：ULVAC CRTM-6000型。

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。

在前一步的主動層製作完成後，將基板置於光罩上（mask）對準後放入熱真空蒸鍍機，經過機械幫浦（Mechanical pump）與冷凍幫浦（Cryo pump）將真空腔體系統內真空值抽至 8×10^{-6} 以下，隨後施予外加電流於鎢舟上，藉由鎢舟因電阻效應產生的熱，將鎢舟上的鋁錠及鈣加熱至高於熔點，使蒸鍍源由固態轉變為蒸發態原子，待其加熱空噴至鍍率穩定後，開啟蒸鍍機之檔板開始蒸鍍鈣、鋁電極。蒸鍍時以石英震盪片偵測其沉積厚度，鈣電極約鍍至 300\AA ，鋁電極約鍍至 1000\AA 。蒸鍍完畢後降溫20分鐘至室溫，開啟氮氣閥將腔體破真空，隨即將元件送入低水氧之手套箱進行電性量測，以免大氣環境下造成電極氧化，影響元件效率。

2-4 元件量測與分析系統

1. 太陽光模擬光源校正：Nespot, 66902-150W Xenon Lamp Solar Simulator。

將元件放置於手套箱內之*I-V*曲線量測平台，並搭配AM 1.5G之濾光片模擬出符合AM 1.5G之太陽光譜，同時調整光源發射出之功率，並利用Photo Diode偵測到功率為 100 mW/cm^2 ，完成光源校正。

2. *I-V*曲線量測：Keithley 4200 型。

使用Keithley 4200 semiconductor parameter analyzer進行元件之*J-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，在本研究中有效作用面積皆為0.04 cm²。我們可以從J-V曲線圖中得到元件之開路電壓 (V_{oc})、短路電流密度 (J_{sc})、填充因子 (FF) 以及光電轉換效率 (Power Conversion Efficient, η) 等重要參數。

3. 外部量子效率 (EQE) 量測

為了反映出太陽能電池元件中主動層對於光的利用率之高低，我們會將已製備完成之太陽能電池元件封裝，避免金屬電極之氧化，之後進行EQE之量測。量測時，因為每個波長下會有一個相對應的光強度值，因此也會的到一個對應的電流密度值，而將每個波長的電流密度值積分加總後，就是J-V曲線圖中所獲得的電流密度值。一般來說，由EQE回推計算出的電流密度值與J-V曲線量測所得的值存在約10%的誤差範圍。

4. 探針式膜厚度量測儀 (Stylus Profiler, α -step) : Veeco Dektak 150型。

我們使用探針式膜厚度量測儀量測有機層薄膜之膜厚，量測模式採用探針式(Stylus Profiler)。此種方式是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。

5. 原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope, AFM) : Veeco diInnova型。

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，因此在元件效率量測完成之後，我們使用原子力顯微鏡 (AFM)，使用tapping mode 掃描樣品表面 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ 範圍，來觀察高分子成膜後之表面形態 (morphology) 及進行粗糙度 (Rms) 量測分析。AFM的運作機制是藉由能夠三軸位移之壓電陶瓷掃描器 (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，掃描得到之表面形態圖像，包含height image與phase image。

6. 穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscope, TEM): EFI T12 型。

穿透式電子顯微鏡是利用把經加速和聚集的電子束穿透試片樣品，電子束和試片內的各種原子晶格會產生不同程度的散射及繞射現象，從而產生立體角散射，散射後的電子以不同的路徑通過後續的透鏡和透鏡光圈，其與散射角的大小與樣品的密度、厚度相關，因此可以形成明暗不同的影像，再藉由螢光板或是CCD來呈現為結構現象。當利用原子力顯微鏡觀察的表面形貌無法得知太多的訊息時，我們會嘗試使用穿透式電子顯微鏡(TEM)來進行表面分析。樣品的準備是將已製備完成元件上之高分子薄膜直接切割並將元件浸到水中，由於PEDOT:PSS為水溶性，高分子薄膜為非水溶性，因此高分子薄膜會浮起，我們再將薄膜撈至銅網上，再置入真空烘箱抽乾即完成樣品。由於材料的電子散射密度不同，因此TEM圖上較暗的區塊通常代表電子雲密度較高，亮區則是電子雲密度較低，藉由此明暗之對比了解兩材料在膜之中的分布情形。

第三章 實驗結果與討論

在本研究中，首先針對新合成之主鏈予體－受體共軛高分子材料物理特性包含分子量、熱裂解溫度、光吸收強度、能隙、電化學、結晶性等作分析。物理性質分析完之後將會進入元件實作及分析。

3-1 高分子物理性質分析

3-1-1 分子量量測

對於元件製作而言，分子量大小將會影響其溶解度及黏滯度，進而影響成膜時的膜厚變化，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，以及進行溶劑的選擇。使用凝膠滲透層析儀（GPC）進行量測，得知其分子量結果如表二。

表二、各種高分子材料之分子量。

	M_w (KDa)	M_n (KDa)	PDI
PBDTBO	254.2	62.1	4.1
PTHBO	52.8	35.2	1.5
PBTTBO	72.4	42.6	1.7
PTTTBO	74.7	41.5	1.8
PCyTBO	36.5	22.8	1.6
PCySiTBO	45.4	25.2	1.8
PCyNTBO	45.2	23.8	1.9

3-1-2 熱性質量測

我們利用熱重分析儀 (TGA) 來測量各高分子材料之熱穩定性，因熱裂解而有失重之溫度為thermal decomposition temperature (T_d)， T_d 越高則表示分子不容易裂解成其他較小的單元，則分子之熱穩定性愈好，通常高分子之分子量越大或結構越剛硬，其熱裂解溫度較高。

一般材料文獻中多以熱重損失達5%時的溫度作為熱裂解之溫度 (T_d)，熱穩定性對高分子及元件的穩定性相當的重要，由於元件操作過程中會長期暴露於陽光照射下，因此熱穩定性高可使元件之壽命加長，有助於維持穩定的光電轉換效率。熱裂解溫度結果如表三，各高分子之熱裂解溫度均高於300°C，有助於材料及製程之穩定性。

表三、各種高分子材料之熱裂解溫度。

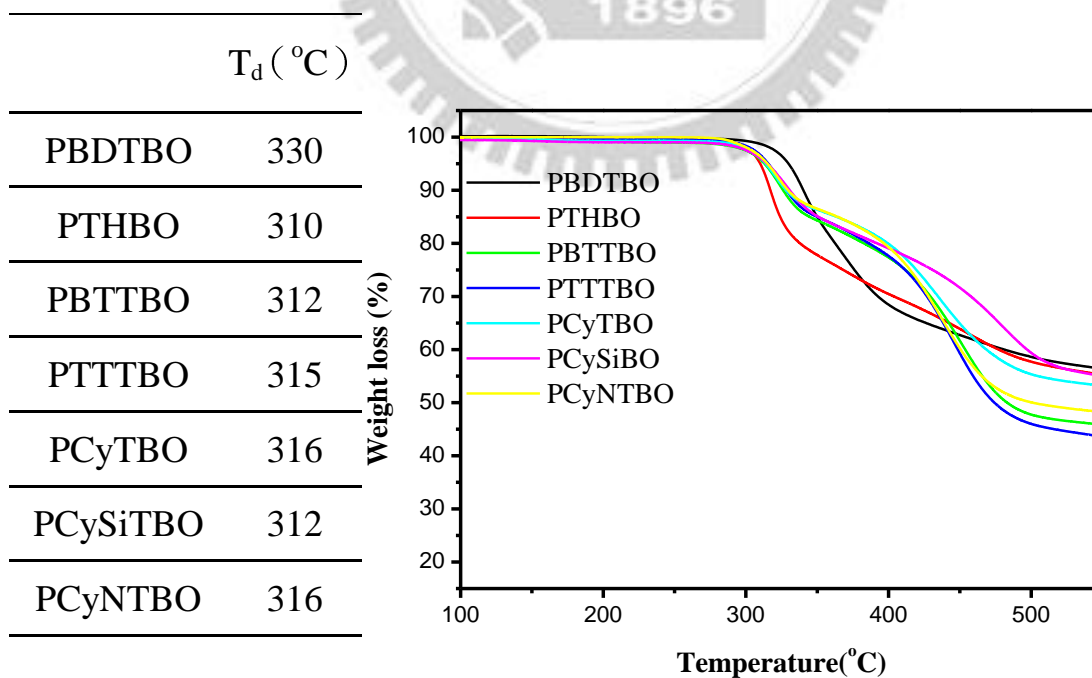


圖3-1、TGA圖。

3-1-3 光學性質量測

以紫外-可見光吸收光譜儀得知材料對光吸收之範圍及強弱，包含溶液態及薄膜態下的量測，並且根據薄膜態吸收波的末端位置，計算出光學能隙 (optical bandgap, E_g^{opt})，結果整理於表四，而圖 3-2、圖 3-3、圖 3-4 及圖 3-5 為各高分子在 DCB (10^{-5} M) 溶液及固態薄膜之吸收光譜圖。

由吸收光譜可看出，各高分子之吸收光波長都有涵蓋 300—700 nm，可望能有效的利用太陽光譜的可見光波段。

表四、各種高分子材料之光吸收性質。

	λ_{max} (nm)		λ_{max} (nm)	λ_{onset} (nm)	E_g^{opt} (eV) ^a
	solution				
	RT	Heating	film		
PBDTBO	415, 575		416, 578	712	1.74
PTHBO	605, 660	602, 650	605, 662	724	1.71
PBTTBO	574	558	600	726	1.70
PTTTBO	596	558	600	720	1.72
PCyTBO	640		645	777	1.59
PCySiTBO	611		623, 678	756	1.64
PCyNTBO	631		632	777	1.59

a：由 Film 的吸收光譜之 onset 波長計算。

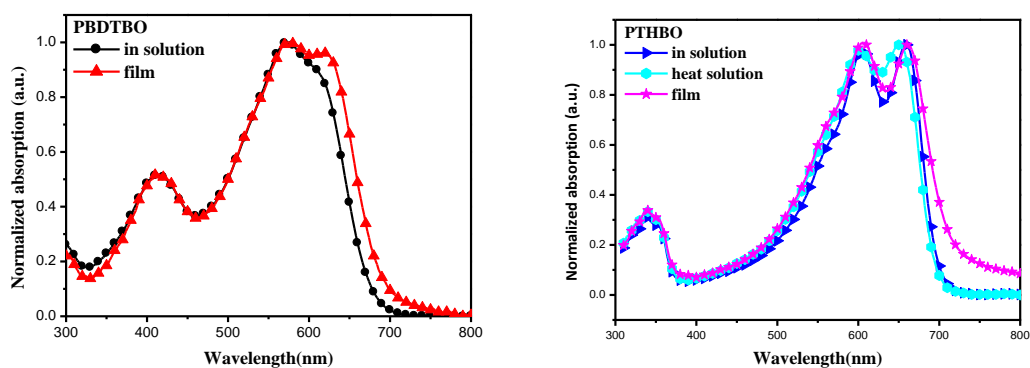


圖 3-2、PBDTBO 及 PTHBO 之 DCB 溶液及固態薄膜 UV 吸收圖。

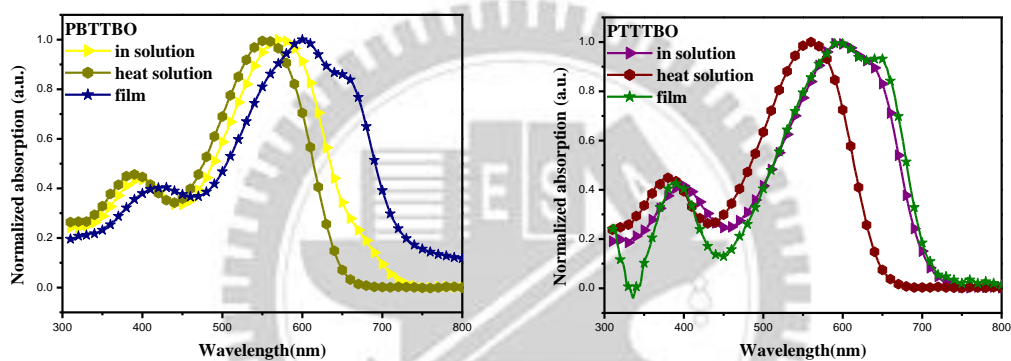


圖 3-3、PBTTBO 及 PTTTBO 之 DCB 溶液及固態薄膜 UV 吸收圖。

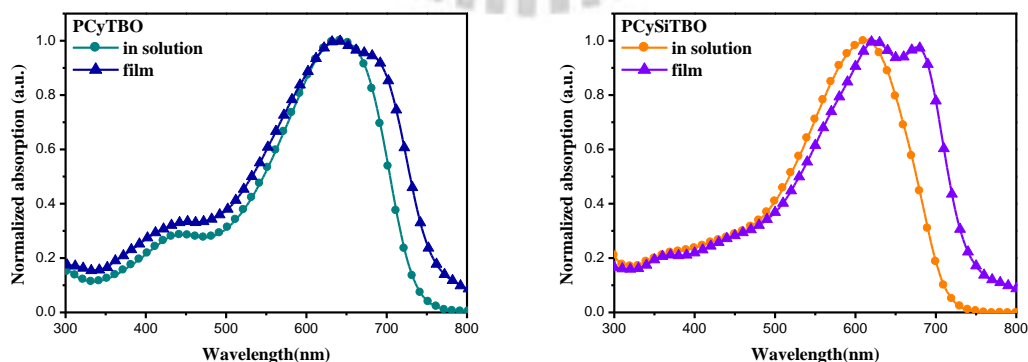


圖 3-4、PCyTBO 及 PCySiTBO 之 DCB 溶液及固態薄膜 UV 吸收圖。

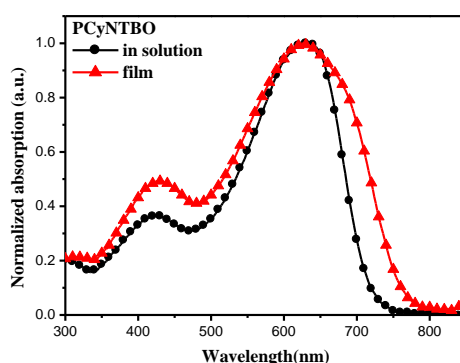


圖 3-5、PCyNTBO 之 DCB 溶液及固態薄膜 UV 吸收圖。

從圖 3-2 至圖 3-5 的吸收光譜中可觀察到，各材料靠近 400 nm 有一定域化 (localized) 之 π - π^* 的躍遷或電荷轉移 (charge transfer) 吸收，而最大吸收的區段皆來自電子予體至電子受體單元之分子內電荷轉移 (ICT, intramolecular charge transfer) 吸收貢獻。PBTBTO、PTTBTO 及 PCySiTBO 之溶液態吸收和固態吸收之間有較大之紅位移 (red-shifted)，顯示高分子在固態成膜時，分子有聚集 (aggregation) 或分子間有較強的 π - π 堆疊 (π - π stacking) 形成結晶態的薄膜，其中 PBTBTO 及 PTTBTO 的溶液態在加熱 60°C 下量測發現比在室溫時有明顯的藍位移 (blue-shifted)，顯示其在加熱溶液中分散，相對其在固態時有較強的聚集或有較強的 π - π stacking。其他高分子之溶液態吸收和固態吸收之間的紅位移不明顯，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，成膜時形成非晶態的薄膜，因此沒有明顯之聚集或分子間的 π - π stacking 之現象。PBDTBO 在 650 nm 附近出現些微振盪波肩的現象 (vibronic shoulder)，可能是高分子分

子鏈之間存在 π - π stacking 所產生，而 PTHBO 在 605 nm 及 660 nm 有明顯的雙峰吸收，顯示其分子鏈之間有較強的 π - π stacking。

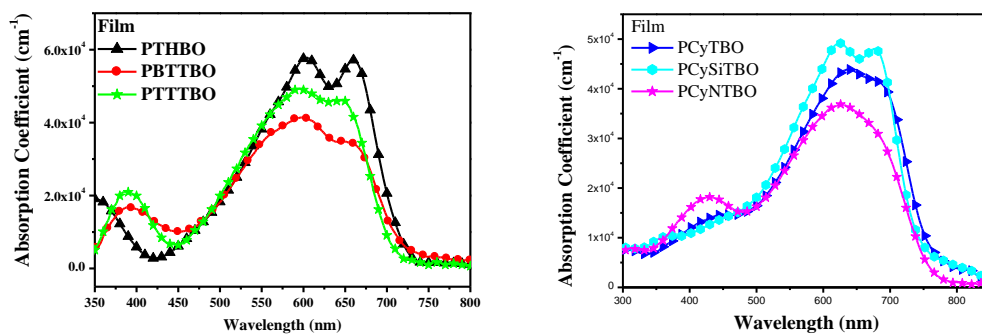


圖 3-6、固態薄膜下之 UV 吸收強度比較圖。

由圖 3-6 可得知各材料間在成膜後之吸收係數大小，此強弱關係與在製備成太陽能電池元件時之光電流輸出大小有關。

3-1-4 電化學性質量測

我們利用循環伏安儀 (Cyclic Voltammeter, CV) 來量測化合物之氧化與還原電位，藉以瞭解化合物之電子親和力 E_a (Electron Affinity) 與游離能 I_p (Ionization Potential)，並可得知高分子的 HOMO 與 LUMO 之能階，量測結果整理於表五，圖 3-7 為各高分子的電化學氧化還原圖。

表五：電化學性質整理。

	$E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ (V)	$E_{\text{onset}}^{\text{red}}$ (V)	HOMO (eV) ^a	LUMO (eV) ^b	E_{g}^{ec} (eV) ^c
PBDTBO	0.47	-1.64	-5.27	-3.16	2.11
PTHBO	0.67	-1.21	-5.47	-3.59	1.88
PBTTBO	0.33	-1.80	-5.13	-3.00	2.13
PTTTBO	0.48	-1.74	-5.28	-3.06	2.22
PCyTBO	0.18	-1.76	-4.98	-3.04	1.94
PCySiTBO	0.22	-1.76	-5.02	-3.04	1.98
PCyNTBO	0.09	-1.99	-4.89	-2.81	2.08

^a HOMO determined from onset of oxidation
^b LUMO determined from onset of reduction
^c Electrochemical bandgap $E_{\text{g}}^{\text{ec}} = \text{LUMO} - \text{HOMO}$

經由循環伏安法測得了氧化及還原電位，接著利用下列公式來計算 HOMO、LUMO 值，其中氧化起始電位 ($E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$) 採用伏特為單位 (vs. Fc/Fc⁺)，常數 4.8 為 ferrocene 相對於真空狀態時之能階。

$$\text{HOMO} = -4.8 - E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$$

$$\text{LUMO} = -4.8 - E_{\text{onset}}^{\text{red}}$$

引入 BO 基團有效的降低了高分子材料之 HOMO 能階，且低於 -5.2 eV 的 HOMO 能階有助於高分子材料在大氣下具有良好的抗氧化能力。³⁹ 此外，由於太陽能電池之元件 V_{oc} 取決於高分子材料 HOMO 能階與碳球材料

LUMO 能階之差，因此 PBDTBO、PTHBO 及 PTTTBO 材料之低 HOMO 能階應有助於元件 V_{oc} 之提升。

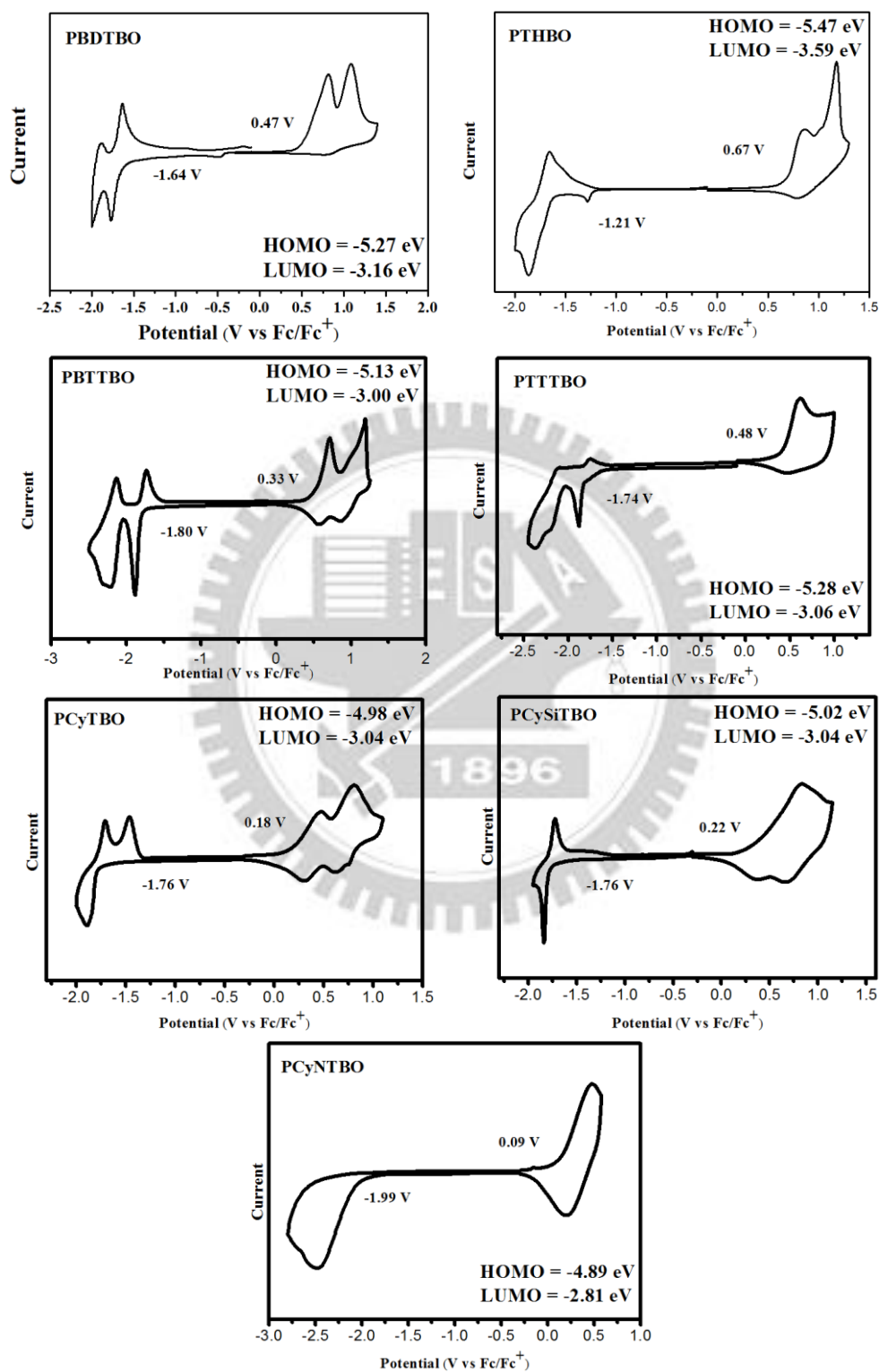


圖 3-7、各高分子材料之 CV 圖。

利用循環伏安法測得之電化學能隙 (E_g^{ec}) 皆大於其之光學能隙 (E_g^{opt})，可能是因電極介面存在著電荷注入所需克服的能障所致^{40,41b}，此現象類似於一些文獻中所報導之予體-受體型共聚高分子。⁴¹圖3-8為本論文所使用材料之能階相對比較圖。

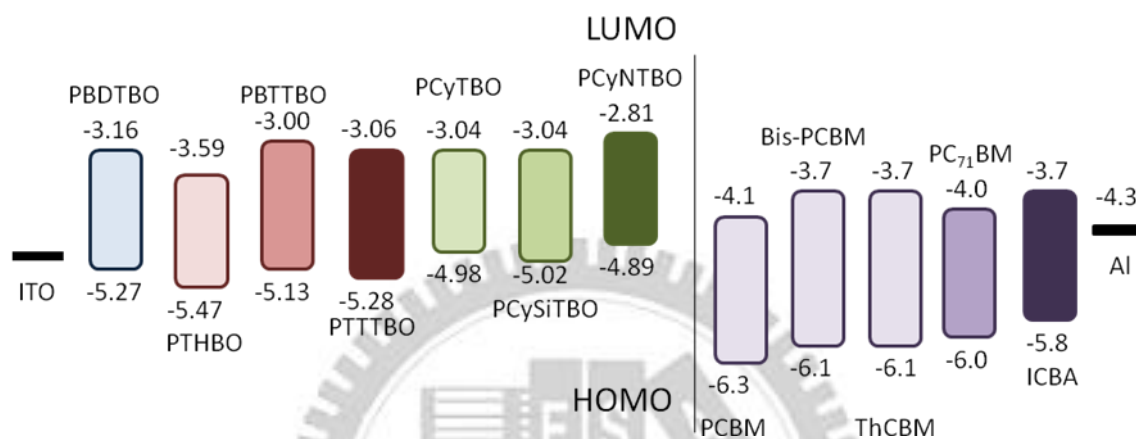


圖3-8、各材料之能階比較圖。

3-1-5 X 光繞射 (XRD) 分析

我們以高解析度 X-ray 光譜繞射儀取得高分子晶格排列之訊息。利用低掠角入射之 X 光繞射圖發現，高分子材料之繞射圖中有兩種峰，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，其面間距離 (d -spacing) 受到烷基側鏈的限制；而(010)面則是 π - π 堆疊方向之平面，面間距離為上下鏈間之距離(圖 3-9)。另外根據繞射峰的半高寬得知結晶性的相對強弱，越窄表示結晶性越好。

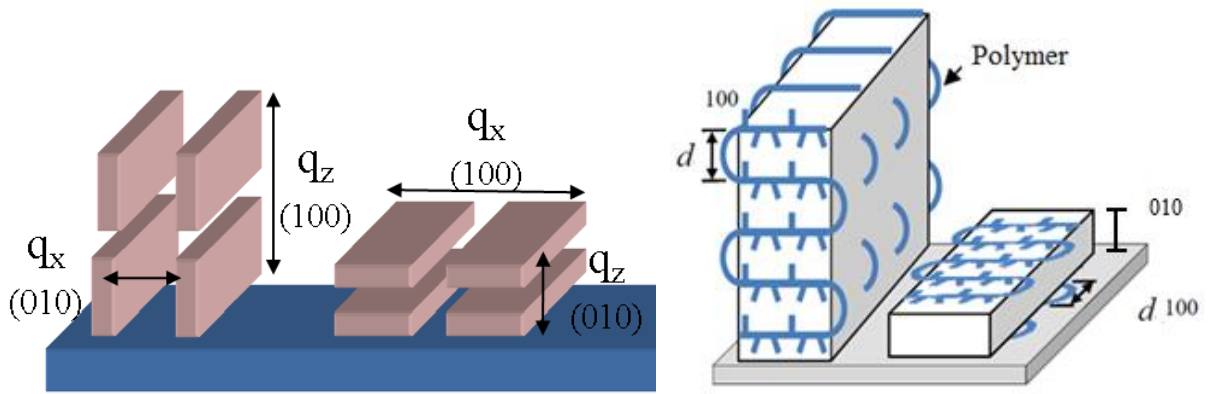


圖 3-9、高分子之結晶面形態示意圖。

由圖3-10可發現每種高分子均有(010)之訊號，表示其成膜後都具有 π - π 方向堆疊之平面。而PBTTBO、PTTTBO及PCySiTBO可看到在 4° 左右皆有(100)面繞射峰，表示此方向有序排列的情形最佳，其中PBTTBO更可觀測到(200)及(300)繞射峰，顯示其排列更有序。總體而言此三種高分子均有結晶性，尤其以PBTTBO之結晶性最佳，在製備太陽能電池可望有不錯的電荷載子傳遞速率。

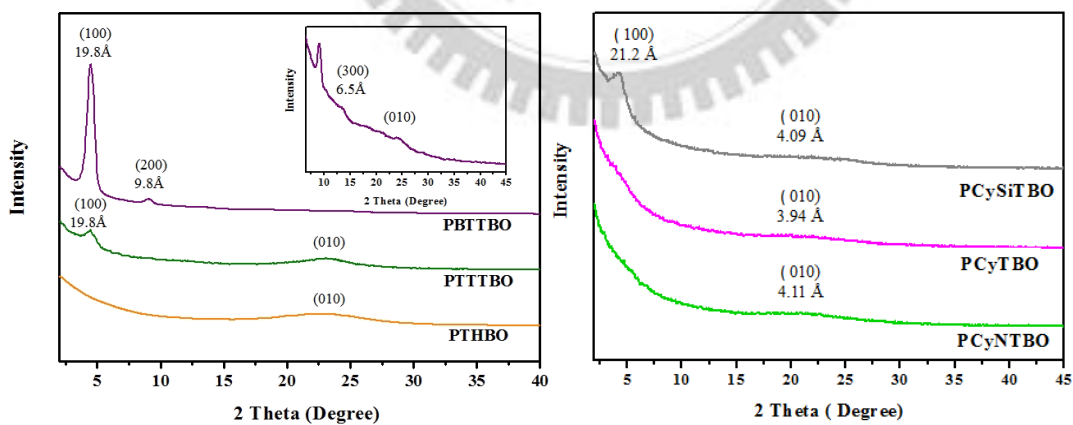


圖 3-10、X 光繞射圖。

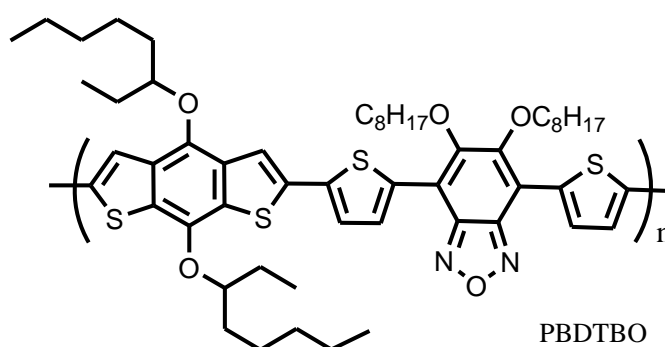
3-2 元件最佳化研究

在分子物理性質的量測完畢之後，我們將高分子材料混摻 PCBM 作為主動層材料，探討各予體－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。

一新材料之元件製程大概會參照以下流程來進行。首先必須配製旋轉塗佈之溶液，因此我們的製程參數會先以找到適當的混摻比例及溶劑為目標。溶解度能夠影響成膜品質，而依各種高分子不同的溶解度可能選用 Chloroform (CF)、Chlorobenzene (CB)、*ortho*-Dichlorobenzene (DCB) 或 1,2,4-Trichlorobenzene (TCB) 等溶劑進行實作，以確定最適合者。在比例及溶劑皆確定後，我們會再次將主動層以不同之轉速調整出最佳之膜厚，之後才會輔以熱退火、添加劑、不同碳球材料之置換等參數進行最佳化。

以下我們會依不同時期所合成出的材料分成三個部份，以上述之過程，個別討論：

3-2-1 PBDTBO 之元件最佳化製程



我們先選用 CF 及 DCB 兩種對 PBDTBO 溶解度不錯之溶劑，以相同的

製程參數進行元件實作，以確定最適合者。

表六、PBDTBO：PCBM=1：1 於不同溶劑中之元件特性。

Solvent	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	PCE (%)	FF
CF	0.86	10.0	3.4	0.39
DCB	0.80	8.7	3.8	0.55

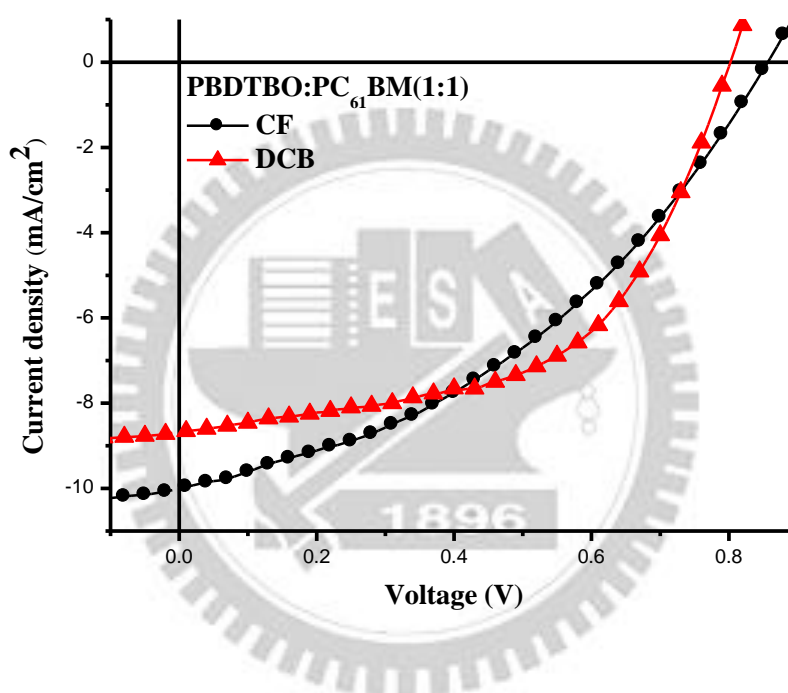


圖 3-11、PBDTBO：PCBM=1：1 於不同溶劑中之 J - V 特性圖。

J - V 曲線圖與結果整理於表六及圖 3-11 中，可得知不同溶劑對於元件是有顯著差異的，以 DCB 作為溶劑之元件效率較好，推測是由於 CF 為沸點較低的溶劑，其在高分子旋轉塗佈成膜的過程中就已經揮發，致使高分子的組裝尚不夠完備，此可從較低的 FF 值推知，在 DCB 有較高的沸點，使成膜的時間較久，成膜後的表現較好，FF 值較佳，但在電流方面的表現較差，因此接下來的製程選用 DCB 為溶劑，並使用其他條件來增加電流之

表現。

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，不同的混摻系統，其最佳混摻比例也不盡相同，因此接下來將由 1:1 到 1:4 的比例製作元件，並在調整膜厚後來探討不同 PCBM 含量下的元件表現關係，量測之 $J-V$ 曲線圖與結果整理於表七及圖 3-12 中。

表七、PBDTBO : PCBM 於不同混摻比例下之元件特性。

比例	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	PCE (%)	FF
1:1	0.86	10.4	5.7	0.64
1:2	0.81	9.7	4.5	0.57
1:3	0.80	8.5	4.0	0.59
1:4	0.80	7.1	3.2	0.57

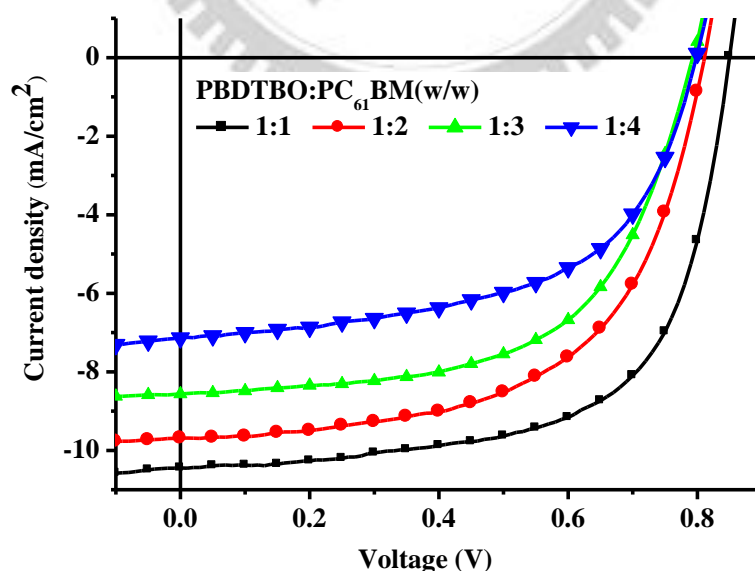


圖 3-12、PBDTBO : PCBM 於不同混摻比例下之 $J-V$ 特性圖。

由結果可以得知，當 PCBM 的混摻比例由 1：1 增加到 1：4 時，光電轉換效率開始驟降，除了 V_{oc} 些微下滑，主要還是受到 J_{sc} 由 $10.4\text{mA}/\text{cm}^2$ 降至 $7.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的影響，此情形推測是由於主動層表面型貌的改變而造成，因此我們利用原子力顯微鏡來進行固態微表面分析。

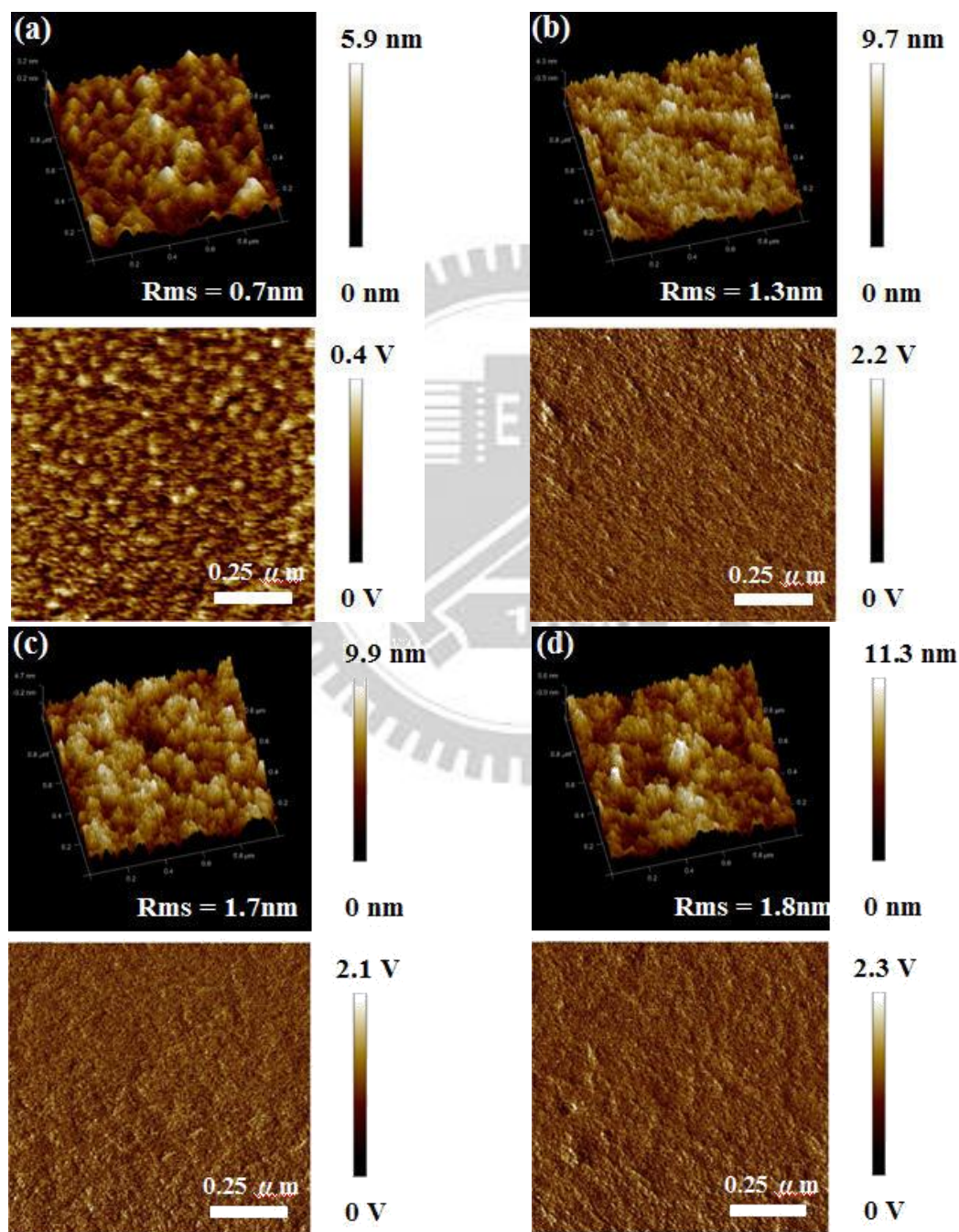


圖 3-13、不同混摻比例下之 AFM 圖：(a)1:1(b)1:2(c)1:3(d)1:4。

圖3-13為PBDTBO:PCBM在不同主動層混摻比例下之AFM圖。由AFM圖可以看出，當PCBM含量50%時，表面粗糙度Rms值最低，顯示其表面最為平滑，而伴隨著PCBM的含量上升，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。

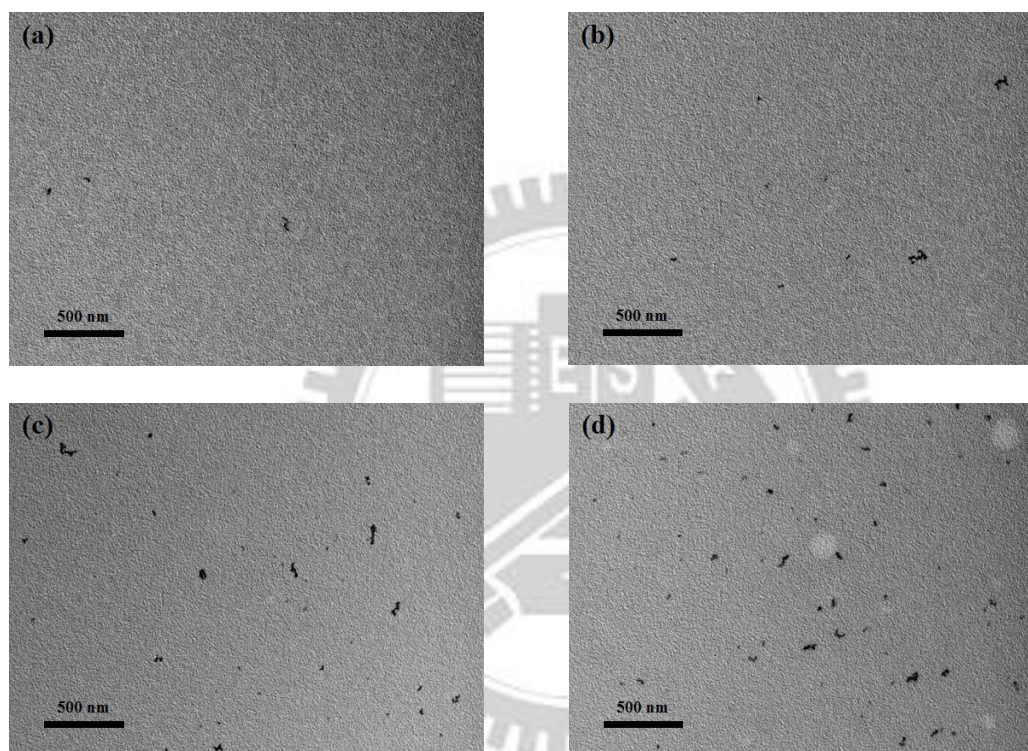


圖3-14、不同混摻比例下之TEM圖：(a)1:1(b)1:2(c)1:3(d)1:4。

由於材料的電子散射密度不同，因此TEM圖上較暗的區塊代表碳球材料，亮區則是高分子材料，由PBDTBO:PCBM在不同主動層混摻比例下之TEM圖(圖3-14)可觀察到，當PCBM含量提高後，開始出現較多的黑色塊區，也可印證PCBM可能發生團聚現象。因此由AFM及TEM的分析結果，最佳混摻比例為1:1。

為了再進一步提升光電轉換效率，接著選用1,8-diiodooctane (DIO) 以及1-chloronaphthalene (CN) 兩種常見的添加劑，加入PBDTBO:PCBM=1:1之溶液中以旋轉塗佈為主動層薄膜，希望能夠使主動層薄膜最佳的組成。量測之 J - V 曲線圖與結果整理分別於表八及圖3-15。

表八、PBDTBO 加入不同添加劑之元件特性。

添加劑	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	PCE (%)	FF
DIO 2%	0.83	10.99	4.66	0.51
CN 2%	0.85	10.40	5.53	0.63

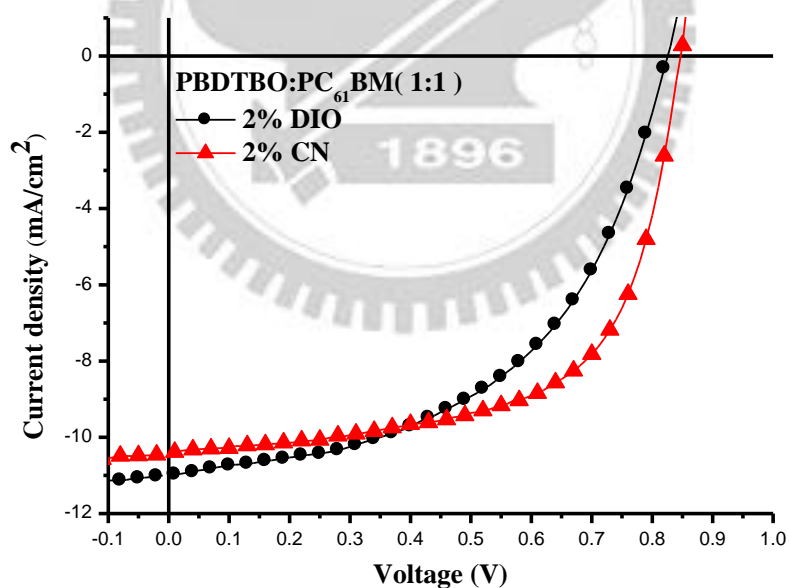


圖 3-15、加入不同添加劑之 J - V 特性圖。

使用添加劑進行製程的元件比較，加入DIO之最大的差異在於 J_{sc} 有所提升，但是 V_{oc} 與FF皆下降，推測可能因添加劑之沸點較高，而DCB揮發較快，

但PCBM和DIO互溶性很好，所以在此過程中產生不好的相分離，阻斷連續的電荷載子傳遞路徑，從而降低了效率。加入CN之後，元件的整體效率和未添加CN之元件效率差異不大，推測因未加入添加劑時，主動層內PBDTBO與PCBM已形成不錯程度的相分離，因此在使用CN後沒有太大影響。

圖3-16為PBDTBO/PCBM各種混摻比例之EQE曲線圖，可以發現在比例1：1之時，EQE曲線接近紫外可見光之吸收光譜，在1：1比例所量測到的光電流積分為 9.7 mA/cm^2 ，誤差為6%。由EQE也印證了確實在不同比例下，混摻比例為1：1之元件效率最佳。

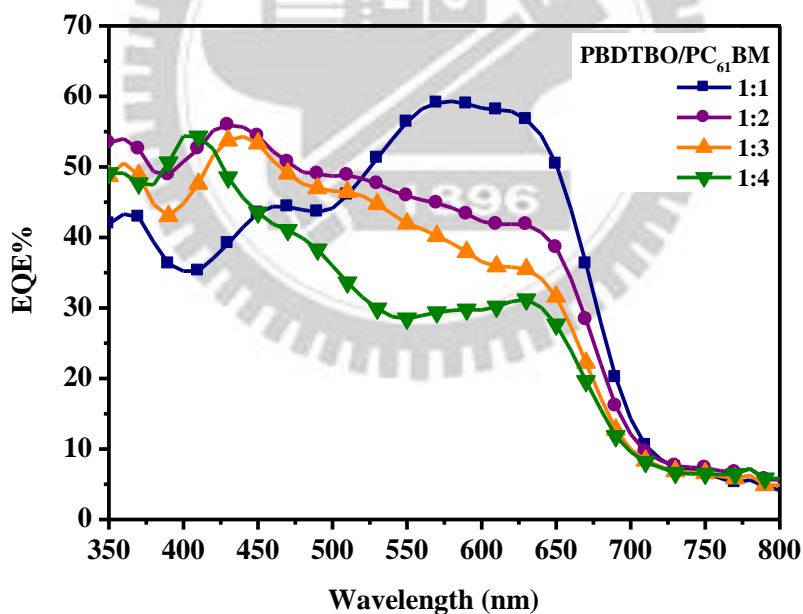
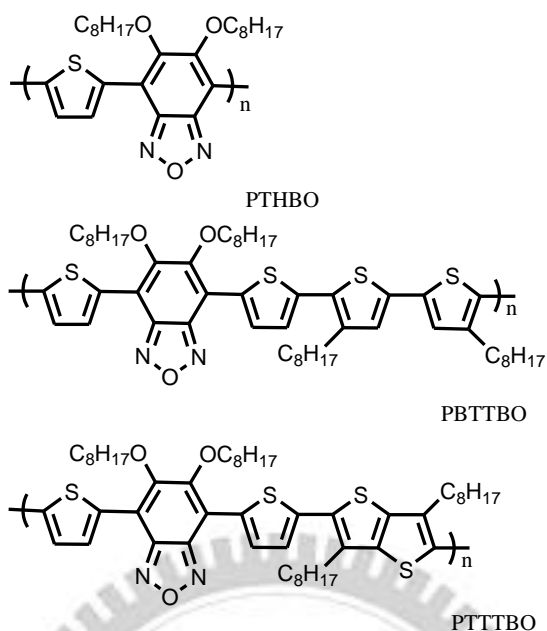


圖 3-16、PBDTBO：PCBM 各混摻比例之 EQE 曲線圖。

3-2-2 PTHBO、PBTTBO、PTTTBO 之元件最佳化製程



利用噻吩(thiophene)和其衍生物做為單體的優點為由於噻吩為電子豐盈的基團，和 BO 單體共聚成高分子可能具有較低之能隙，並且利用噻吩單元不錯之平面性，期許其有結晶之性質而有好的電子遷移率。此節探討利用 thiophene、bithiophene、thienothiophene 所共聚之主鏈予體—受體共軛高分子在太陽能電池之元件特性。

和前節之 PBDTBO 不同，高分子結構中具有噻吩環結構的 PTHBO、PBTTBO 與 PTTTBO 對 CF 之溶解度較差，因此我們直接選擇以 DCB 做為溶劑來進行製程。首先以不同混摻比例來製作元件，量測之結果與 $J-V$ 曲線圖整理於表九、表十、表十一及圖 3-17、圖 3-18、圖 3-19 中。

表九、PTHBO：PCBM 於不同混摻比例下之元件特性。

比例	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	PCE (%)	FF
1:1	0.96	-7.5	3.3	0.45
1:2	0.99	-4.3	1.4	0.34
1:3	0.92	-2.6	0.9	0.39
1:4	0.91	-1.6	0.6	0.38

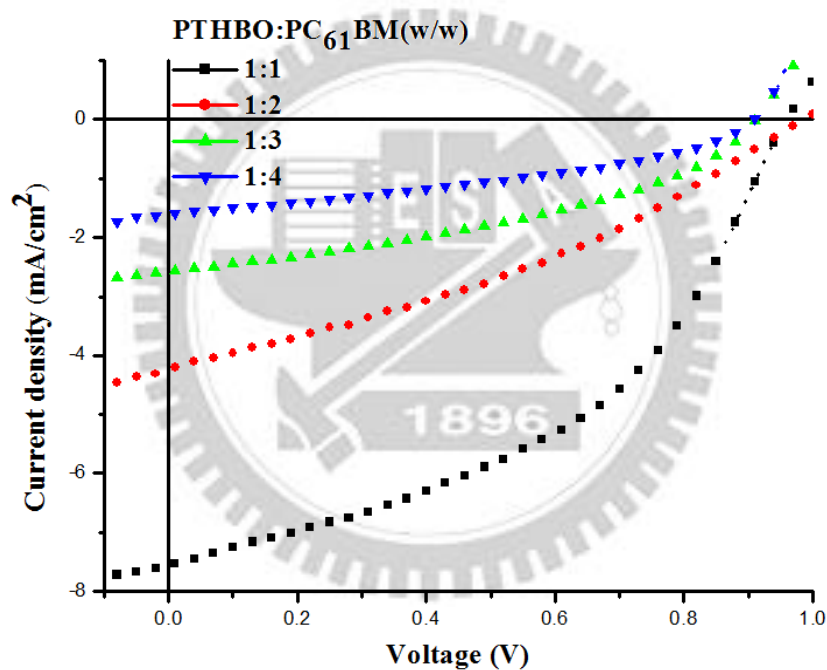


圖 3-17、PTHBO：PCBM 於不同混摻比例下之 J - V 特性圖。

表十、PBTTBO：PCBM 於不同混摻比例下之元件特性。

比例	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	PCE (%)	FF
1:1	0.74	-7.0	3.7	0.72
1:2	0.73	-5.0	2.3	0.64
1:3	0.68	-3.7	1.1	0.46
1:4	0.72	-3.3	1.0	0.43

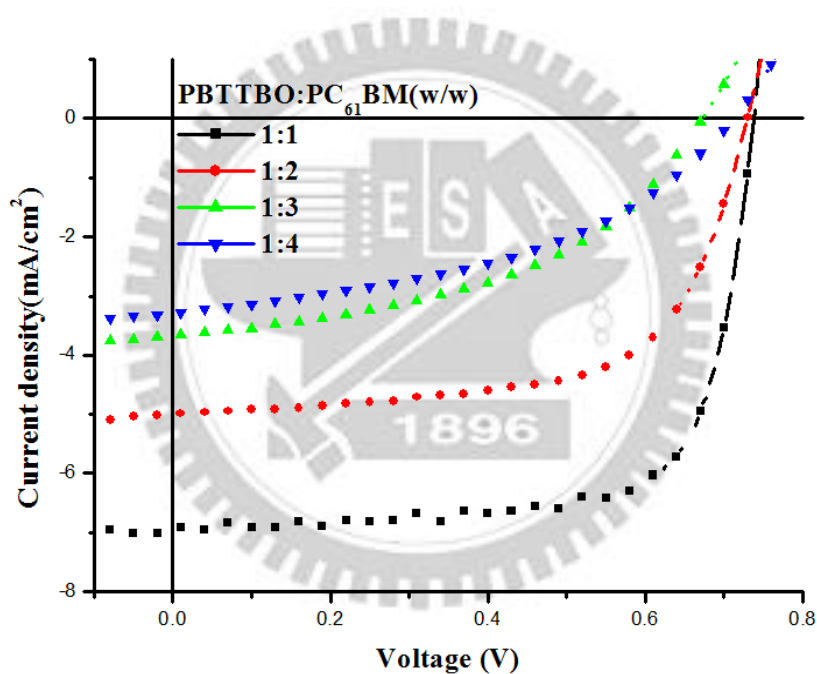


圖 3-18、PBTTBO：PCBM 於不同混摻比例下之 J - V 特性圖。

表十一、PTTTBO：PCBM 於不同混摻比例下之元件特性。

比例	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	PCE (%)	FF
1:1	0.85	-8.3	4.5	0.63
1:2	0.83	-6.4	3.7	0.68
1:3	0.82	-5.8	2.8	0.58

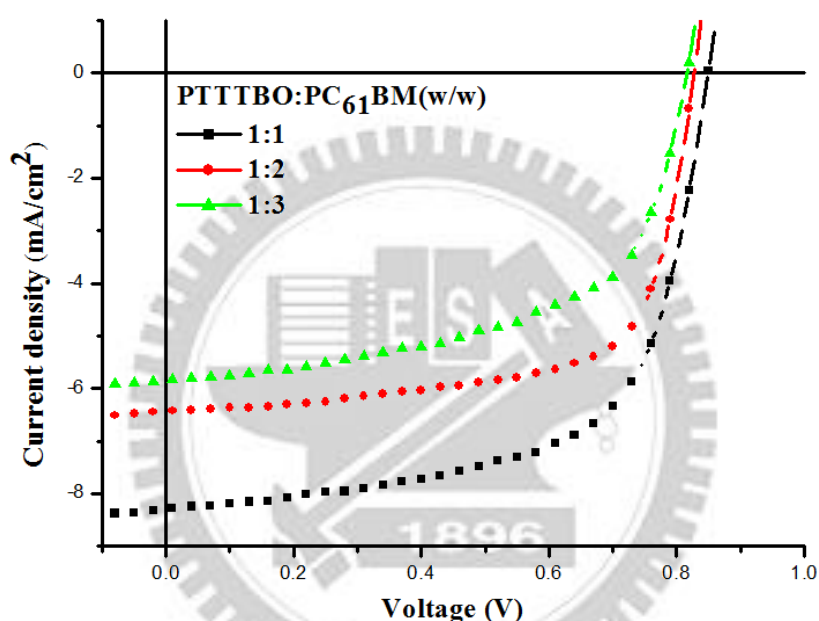


圖 3-19、PTTTBO：PCBM 於不同混摻比例下之 J - V 特性圖。

由以上初步獲得之數據可得知，開路電壓 V_{oc} 之大小與電化學量測所獲得的 HOMO 能階大小趨勢相符，且 PTTTBO 及 PTTTBO 擁有不錯的 FF，而隨著 PCBM 比例增加，效率都有逐漸消滅的趨勢，三種材料都以混摻比例 1：1 可得到最佳之太陽能光電轉換效率。

因此接下來的製程，皆以 1：1 的混摻比例來進行元件製備，在調整適當膜厚之後利用熱處理及添加劑等不同條件嘗試提升各材料之電流輸出來

提升效率。

最初所使用的 PTHBO 由於合成上的溶解度問題，分子量稍低，之後修改條件合成的高分子，數量平均分子量為 35.2 kDa，最佳之效率可達到 4.2%。在最佳化製程發現，最佳化的條件為使用熱處理預退火(pre-anneal)，量測得結果與 J - V 曲線圖整理於表十二及圖 3-20 中。

表十二、PTHBO：PCBM 於不同熱退火溫度下之元件特性。

溫度	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	PCE (%)	FF
None anneal	0.99	-9.4	4.2	0.45
90°C	1.02	-8.3	4.3	0.50
100°C	1.02	-9.0	4.5	0.49
110°C	1.02	-8.4	4.3	0.50

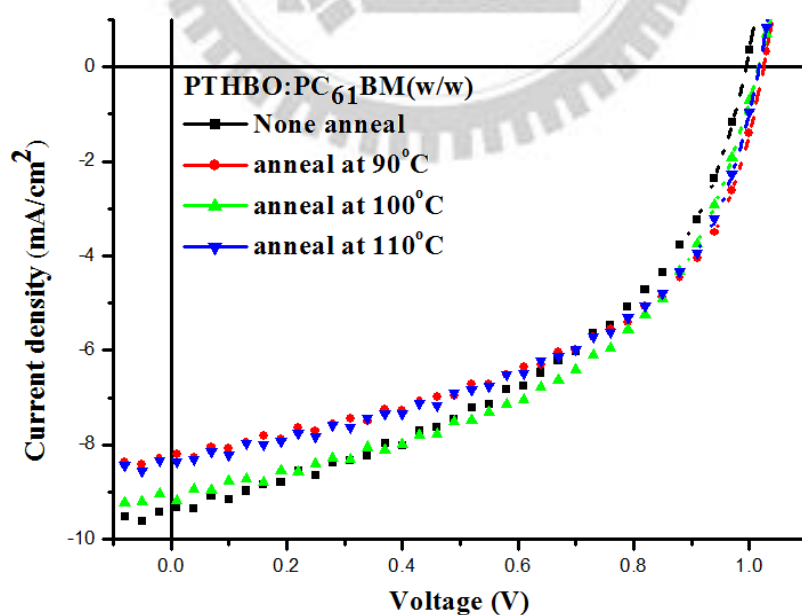


圖 3-20、PTHBO：PCBM 於不同熱退火溫度下之 J - V 特性圖。

經過 90–110°C 的預退火 20 分鐘之後發現在 100°C 時可以得到最佳的效率 4.5 %，相較無進行熱退火增加了約 7 % 左右。在熱退火的製程中，雖然會造成電流下降，但可使開路電壓穩定提升至 1.02 V，FF 也可些微提升，我們利用 AFM 圖(圖 3-21) 進一步分析發現，在沒有熱退火時 Rms 為 9.3 nm，經過熱退火之後降低為 8.8 nm，顯示其表面變得較為平整。從 phase 圖中也可看出固態微表面有變化，本來的塊狀區塊消失而變成爬藤狀，顯示在熱退火之後，高分子與 PCBM 應具有較好的分散，因此形成更佳之載子傳輸路徑，使得效率提升。

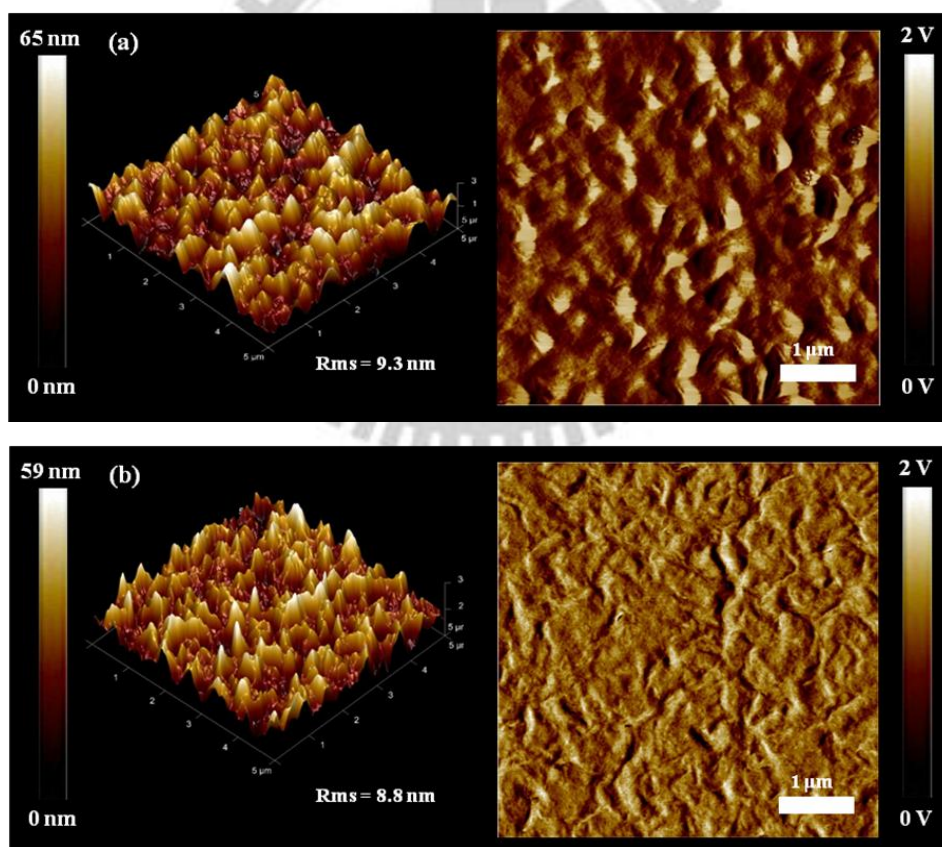


圖 3-21、有無熱退火之 AFM 圖：(a) none anneal (b) pre-anneal。

經由 XRD 的量測，我們知道 PBTTO 具有不錯之結晶性，因此在製

程上可能需要適當的時間來組裝成膜，藉由溶劑及添加劑不同的沸點及對高分子與碳球材料有溶解度差異造成組裝成膜時間不一致而有適當的相分離，我們使用不同種類的添加劑並且以不同的含量做比較，希望能夠獲得更佳的微固態表面形貌，量測結果與 J - V 曲線圖整理於表十三及圖 3-22 中。

表十三、PBTBTO : PCBM 使用不同含量添加劑下之元件特性。

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	PCE (%)	FF
None add.	0.74	-7.0	3.7	0.72
1%CN	0.73	-8.0	4.3	0.73
2%CN	0.72	-7.5	3.8	0.70
1%DIO	0.72	-6.7	3.6	0.74
2%DIO	0.70	-6.5	3.3	0.72

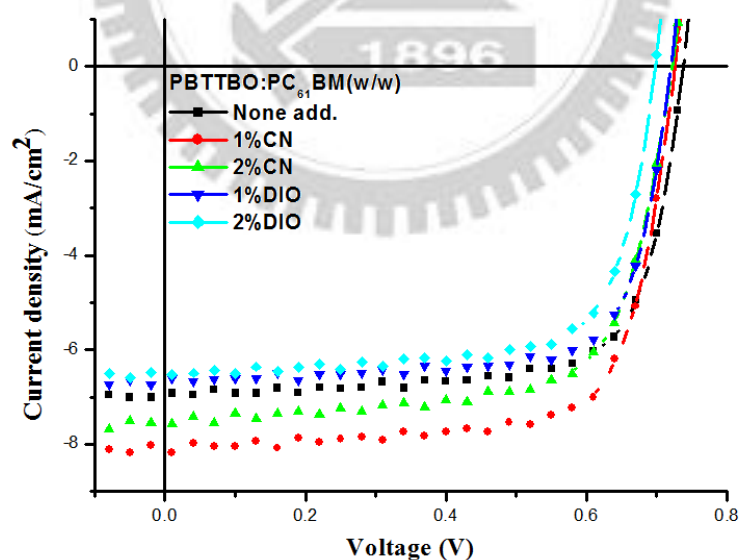


圖 3-22、PBTBTO : PCBM 使用不同含量添加劑下之 J - V 特性圖。

我們在配製主動層溶液時加入不同含量的CN及DIO進行製程，發現使用1%CN添加劑可有效的提升電流，從7.0 mA/cm²提升至8.0 mA/cm²，進而

將效率由3.7 %提升至4.3 %，但隨著添加劑含量比例提高後，反而造成效率降低，可能在加入微量的CN時，可使主動層有好的表面形貌，使其具有好的電子傳遞路徑，增加電流的輸出，但是若太多量則會造成過於相分離，使PCBM無法均勻的散佈在主動層中，阻斷電子傳遞的路徑，因此電流明顯下降。使用DIO添加劑使元件效率降低的原因，推測和加入較多量的CN時狀況相同。AFM圖(圖3-23)可觀察加入添加劑時，主動層內PBTTO與PCBM之表面形貌。

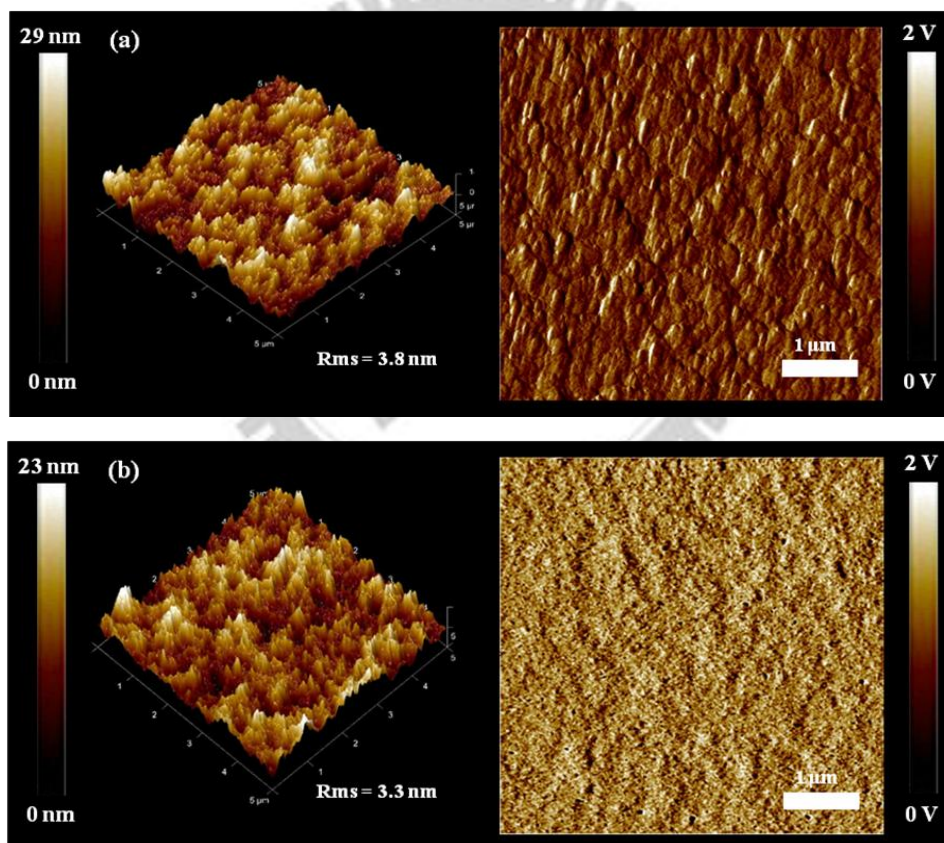


圖 3-23、PBTTO 之 AFM 圖：(a) 無添加劑(b) 1%CN。

使用適量添加劑後，Rms 由 3.8 nm 降至 3.3 nm，從 height 圖也可觀察到較無明顯的高低起伏，顯示表面較為平整；從 phase 圖中可看到加入添加

劑後較沒有凸起的區塊，較為平坦。綜合以上兩點可得知在加入添加劑之後有較好的表面形貌，因此得到了較好的元件效率。

最後 PTTTBO 之元件製作，我們首先將先進行膜厚之調整，結果與 $J-V$ 曲線圖整理於表十四及圖 3-24 中，發現在 100 nm 左右可得到較好之效率 5.04 %。

表十四、PTTTBO：PCBM 調整轉速於不同膜厚下之元件特性。

轉速 (rpm)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	PCE (%)	FF	膜厚 (nm)
1000	0.85	-8.3	4.5	0.63	130
1200	0.86	-10.4	4.8	0.55	115
1400	0.85	-10.7	5.0	0.55	103
1600	0.84	-10.5	4.5	0.51	86

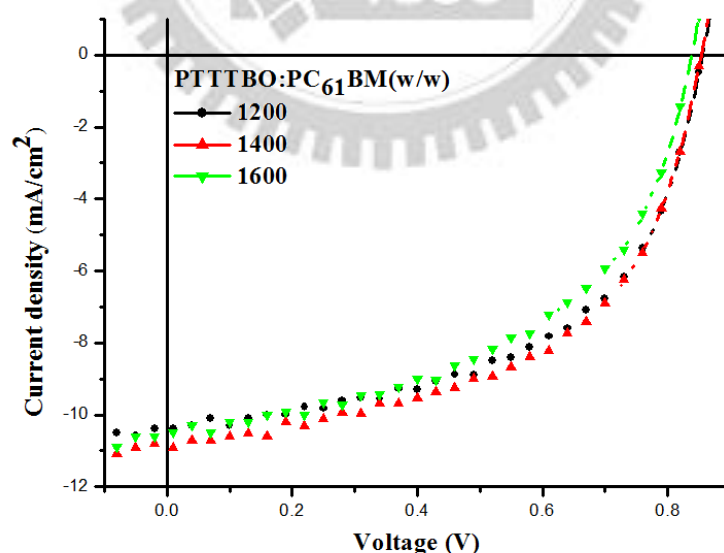


圖 3-24、PTTTBO：PCBM 調整轉速於不同膜厚下之 $J-V$ 特性圖。

抓到適當的膜厚條件後，開始選用其他最佳化條件進行製程。最後結

果發現最佳化的條件和 PTHBO 相同（進行 pre-anneal 20 分鐘），量測得結果與 J - V 曲線圖整理於表十五及圖 4-25 中。

表十五、PTTTBO：PCBM 於不同熱退火溫度下之元件特性。

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	PCE (%)	FF
None anneal	0.85	-10.7	5.0	0.55
90°C	0.85	-11.5	5.1	0.52
100°C	0.85	-11.6	5.3	0.54
110°C	0.85	-11.1	4.7	0.50

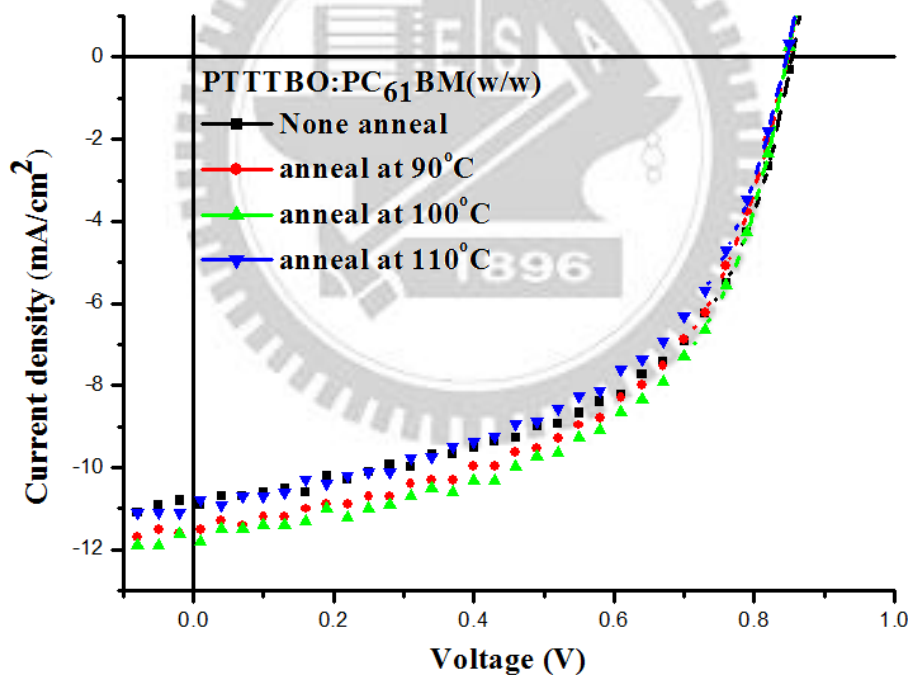


圖 3-25、PTTTBO：PCBM 於不同熱退火溫度下之 J - V 特性圖。

經過 90–110°C 的預退火 20 分鐘後發現，在 100°C 時可得到最佳的效率 5.3 %。與 PTHBO 不同的是，PTTTBO 進行熱退火後電流上升，但 FF 卻些微下降，可能因 PTTTBO 具有結晶性，進行熱退火之後，高分子會些

微的擾動，自組裝為更具規則性，形成了良好的傳遞路徑能傳遞電子，使得電流大幅提升，但若溫度過高，高分子的擾動影響了原本 PCBM 較好的分佈，使得 FF 下降，元件之效率降低。利用 AFM 圖(圖 3-26)分析發現，在沒有熱退火時 Rms 為 3.3 nm，經過熱退火之後大幅降低為 1.0 nm，從 height 圖也觀察到較無明顯的高低起伏，phase 圖中可看到經過退火之後看起來相當平坦，可證明在熱退火之後，因高分子具有結晶性，組裝排列的較有規則性，形成了較好的表面形貌，提升了元件效率。

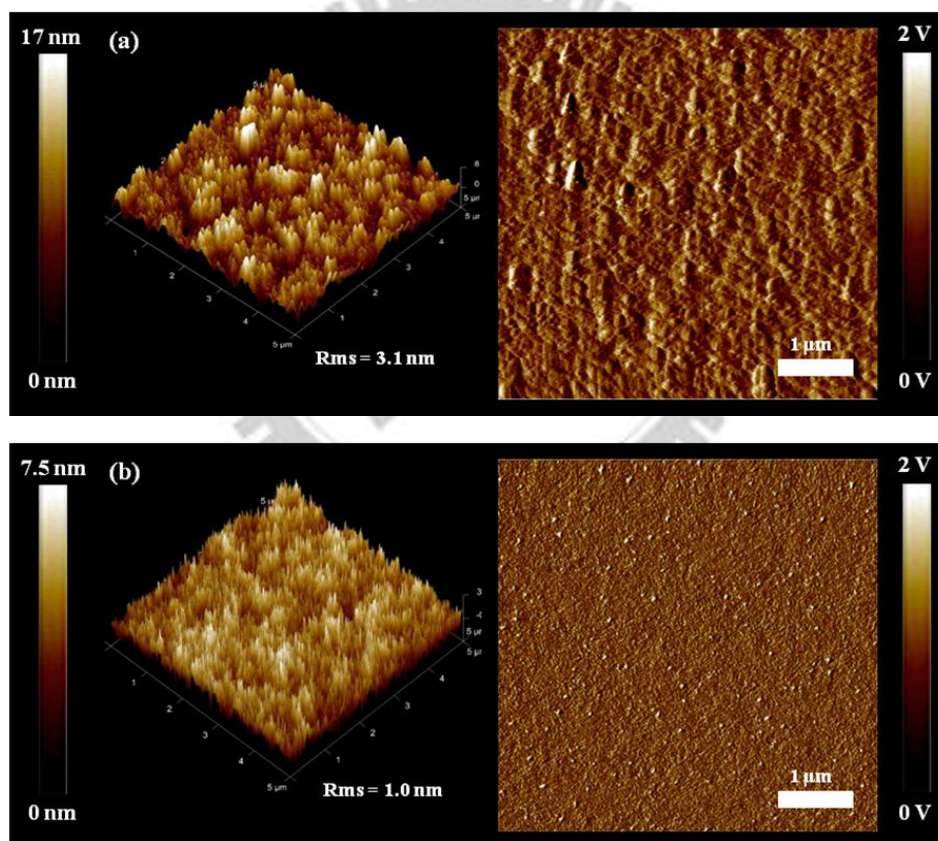


圖 3-26、有無熱退火之 AFM 圖：(a) none anneal (b) pre-anneal 。

圖 3-27 為各材料在最佳化條件下量測得之 EQE 圖，其中 PTHBO 和 PTTTBO 在其材料的主要吸光波段擁有有不錯的電流轉換效率，其中

PTTTBO 在 580 nm 有最高的 60 % 轉換效率，由圖 3-6 可知道 PBTTBO 在薄膜態時吸收強度較低，可能因為材料本身吸光係數較差，因此高分子材料貢獻之電流較低。PTHBO、PBTTBO 和 PTTTBO 利用 *EQE* 所量測到的光電流積分為 8.6 mA/cm^2 、 7.5 mA/cm^2 及 11.1 mA/cm^2 ，皆在合理的誤差範圍以內。

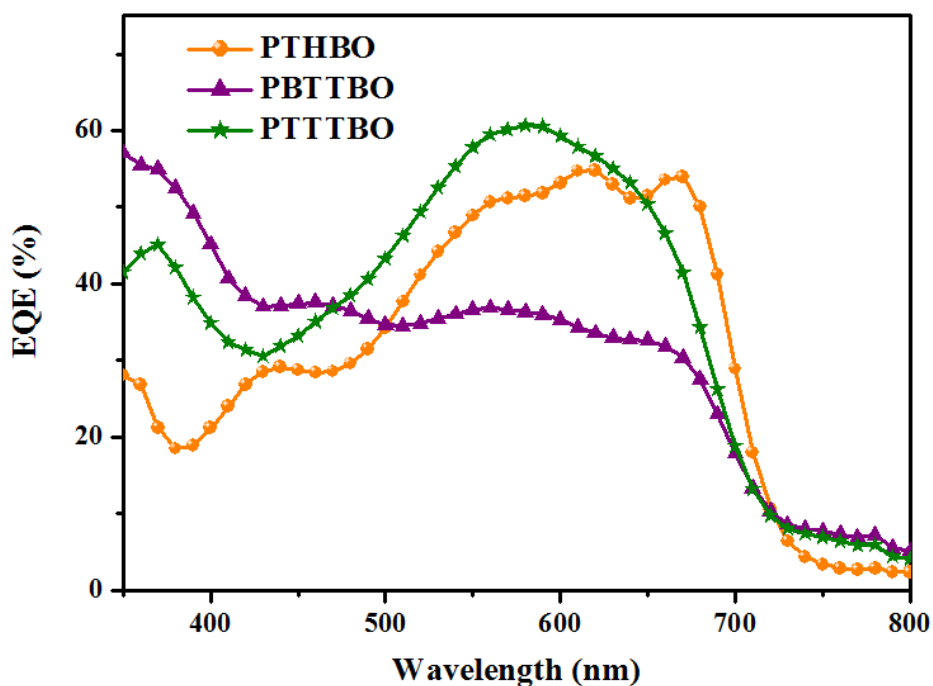
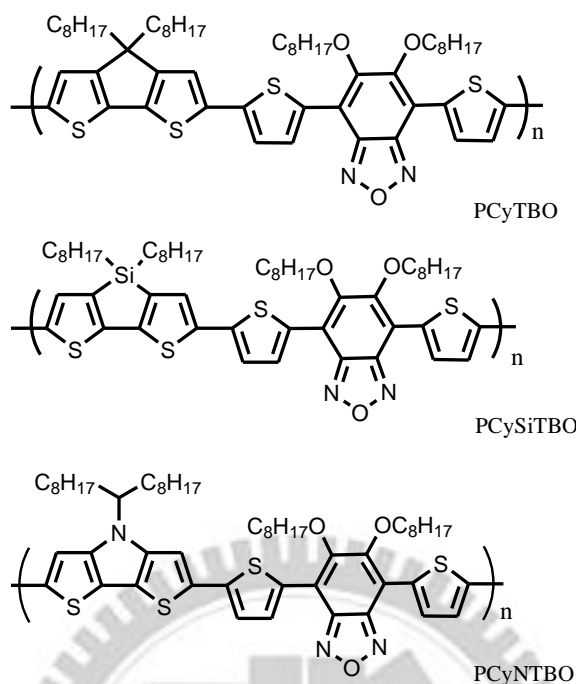


圖 3-27、最佳化條件下量測得之 EQE 圖。

經過最佳化調整後，各材料皆能夠獲得 4 % 以上的光電轉換效率，且在 V_{oc} 、 J_{sc} 及 FF 的表現上，彼此各有其優異之處，且具有不錯的熱穩定性及結晶性，顯示噻吩衍生物單體和 BO 單體共聚之高分子材料在太陽能電池之特性上有不錯之結果。

3-2-3 PCyTBO、PCySiTBO、PCyNTBO 之元件最佳化製程



利用兩個噻吩架橋形成雙并噻吩（cyclopentadithiophene）的優點就是和此 donor 共聚之高分子可能具有較為寬廣的吸收，可望能使光電流有所增加。因此在此部分探討利用 C、Si、N 在兩個噻吩之間架橋所共聚之主鏈予體—受體共軛高分子應用於總體異質接面太陽能電池之元件特性。

我們使用和前節相同之製程方法及流程進行此三種材料之最佳化，其中 PCySiTBO 之光電轉換效率最好，此章節我們會著重於討論其最佳化之過程。而 PCyTBO 與 PCyNTBO 之最佳化製程之量測結果與 *J-V* 曲線圖整理於表十六、圖 3-28 及表十七、圖 3-29 中。

表十六、PCyTBO : PCBM 最佳化製程條件之元件特性。

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	PCE (%)	FF	膜厚 (nm)
PCyTBO:PCBM 1:2	0.63	-8.0	2.8	0.56	85
Anneal at 100°C	0.64	-7.4	2.4	0.50	95
0.5%CN	0.63	-8.6	3.0	0.56	87
1%CN	0.62	-8.6	2.8	0.52	87

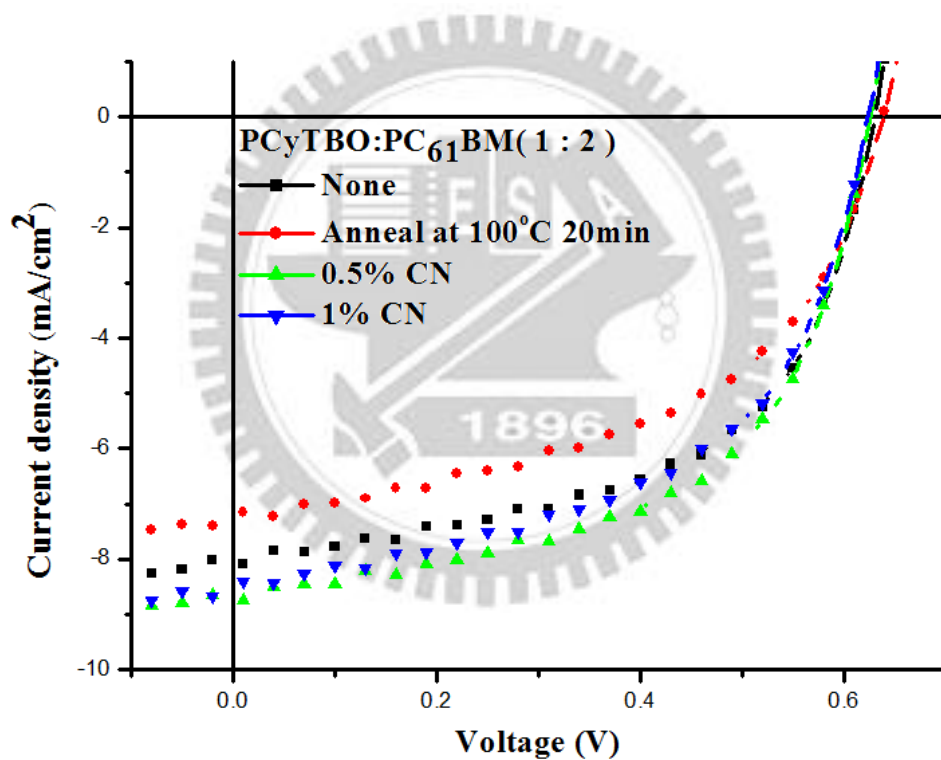


圖 3-28、PCyNTBO : PCBM 最佳化製程條件之 J-V 特性圖。

表十七、PCyNTBO：PCBM 最佳化製程條件之元件特性。

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	PCE (%)	FF	膜厚 (nm)
PCyNTBO:PCBM 1:1	0.49	-5.1	1.0	0.38	94
Anneal at 100°C	0.50	-3.6	0.6	0.32	86
0.5% CN	0.58	-5.1	1.2	0.40	95

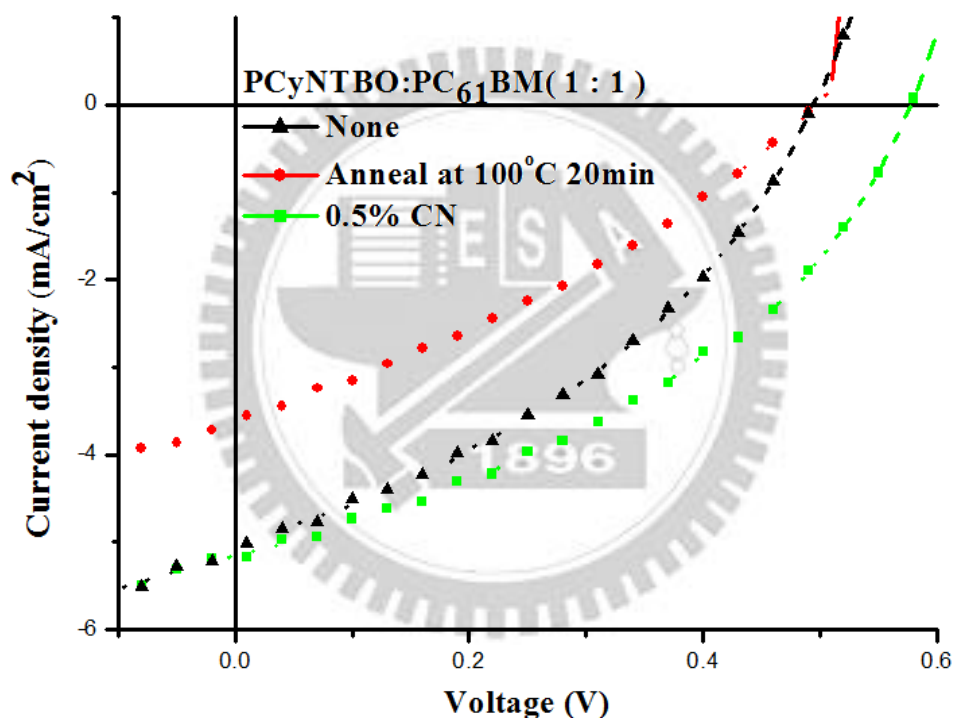


圖 3-29、PCyNTBO：PCBM 最佳化製程條件之 J - V 特性圖。

PCyTBO 之最佳混摻比例為 1:2，膜厚控制在 90 nm 可得到好的效率。

進一步利用熱退火及添加劑的製程後，從表十六的數據中可觀察到加入 CN 之後，元件之電流可從 8.0 mA/cm² 增加到 8.6 mA/cm²，因而提升了效率，從 AFM 圖(圖 3-30)中我們可以發現，雖然在加入添加劑之後，height 及 phase

圖相似，Rms 卻從 0.89 nm 增加到 1.03 nm，顯示微固態表面之粗糙度有了些微增加，然而效率卻有所提升，因此我們猜測應是在加入了添加劑之後，主動層除了均勻分布也擁有適當的相分離，所以提升了效率。

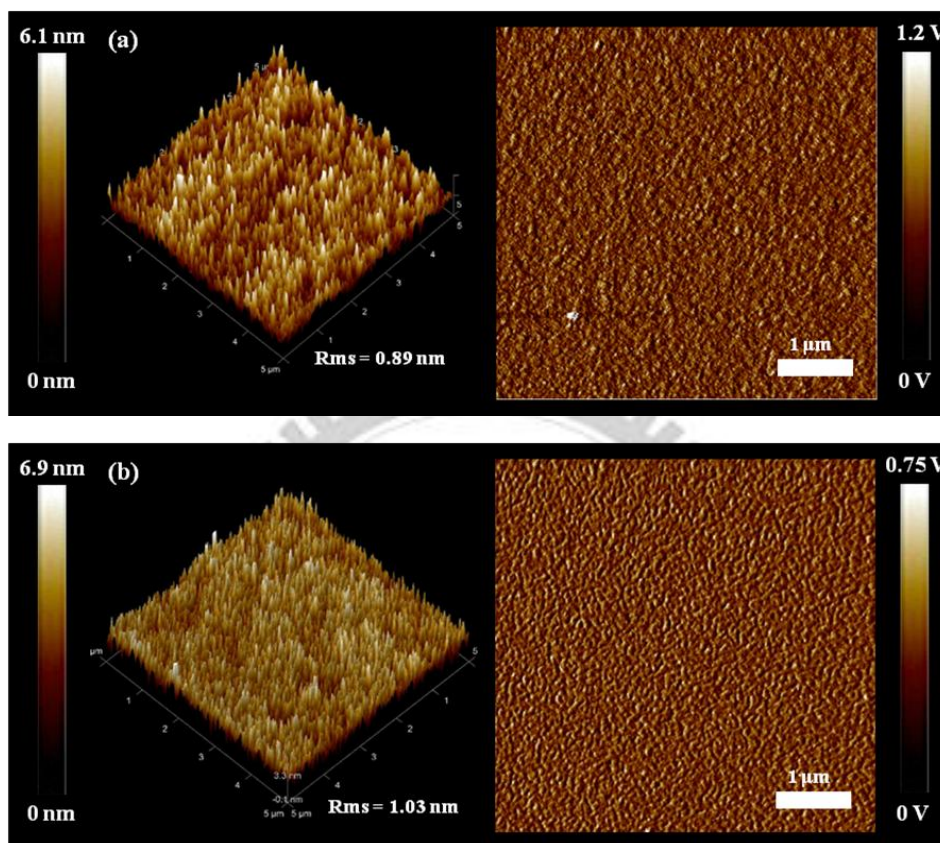


圖 3-30、PCyTBO 之 AFM 圖(a) 無添加劑(b) 0.5%CN。

我們利用 TEM 進一步的證明此觀點，於 TEM 圖(圖 3-31)中發現沒有使用添加劑時，TEM 圖中有明顯的明暗分佈，有許多的黑色島狀顯示可能有聚集的 PCBM cluster 情形發生，產生較嚴重的相分離，但是在加入添加劑之後，TEM 圖中則看不到明顯的島狀聚集，顯示 PCBM 均勻的分佈在主動層中並有了適當的相分離，因此獲得較好的光電轉換效率。

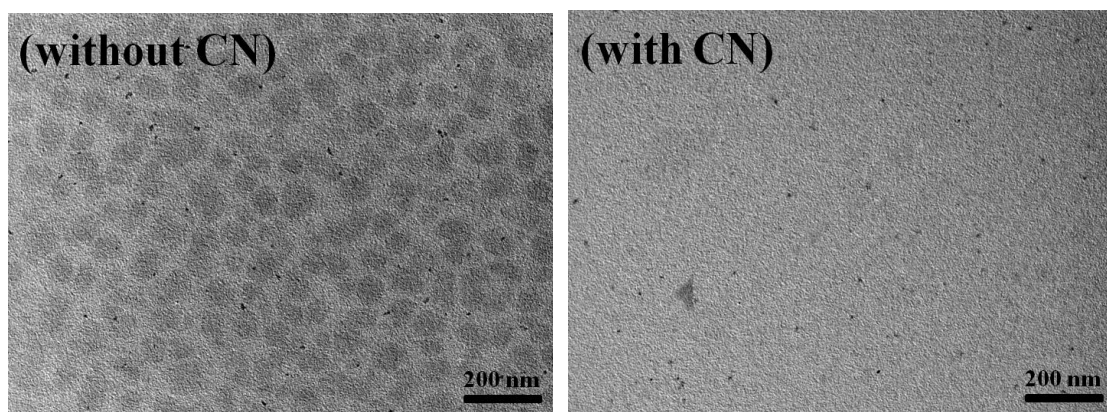


圖 3-31、PCyTBO 之 TEM 圖。

PCyNTBO 之最佳混摻比例為 1:1，膜厚控制在 90 nm 左右可得到好的效率。最佳化的製程參數也是使用 0.5%CN，和 PCyTBO 相仿，但由於 HOMO 能階較高， V_{oc} 只有 0.5 V，且由於吸光係數較差，導致電流較小，效率較差。從 AFM 圖(圖 3-32)中可以發現和 PCyTBO 相同，在加入添加劑之後，表面形貌差異不大，Rms 卻有些微增加，效率也是增加，因此我們猜測可能是相同原因而拍攝了 TEM。觀察 TEM 圖(圖 3-33)我們發現 PCyNTBO 雖然沒有像 PCyTBO 明顯的黑色島狀出現，加入添加劑之後相比，也沒有較明顯的明暗對比，因此光電轉換效率僅由 1.0 % 提升至 1.2 %。由於從 TEM 圖中沒有顯示嚴重相分離的情形發生，因此加入添加劑後，光電轉換效率的提升有限。

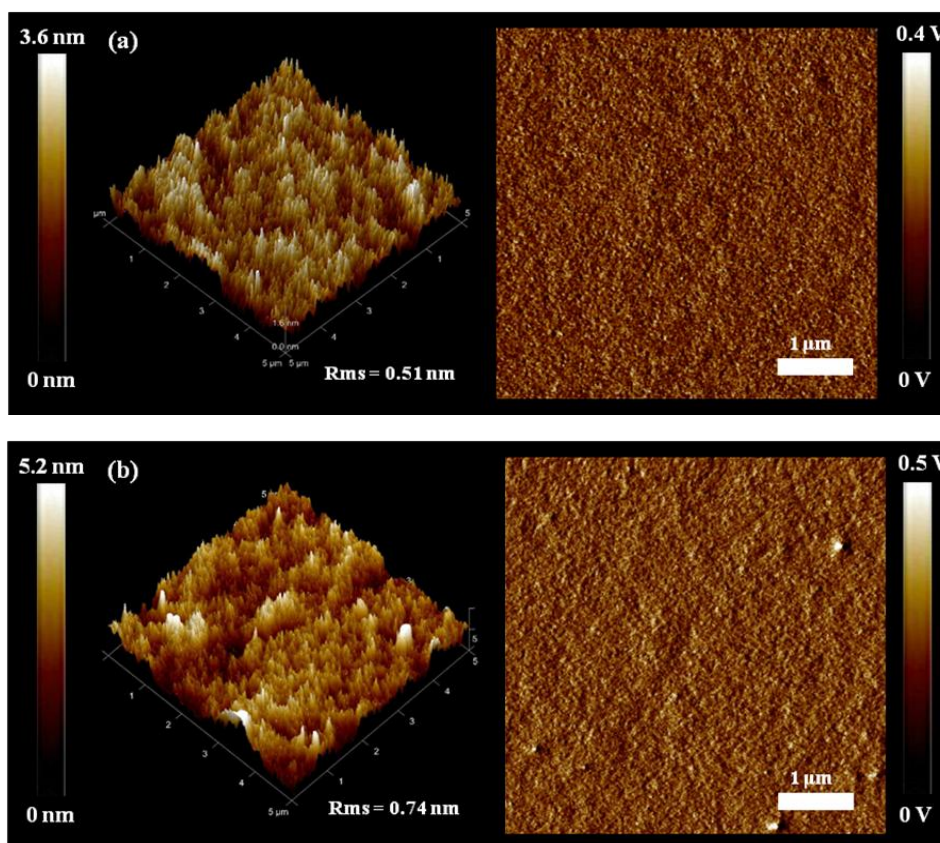


圖 3-32、PCyNTBO 之 AFM 圖(a) 無添加劑(b) 0.5%CN。

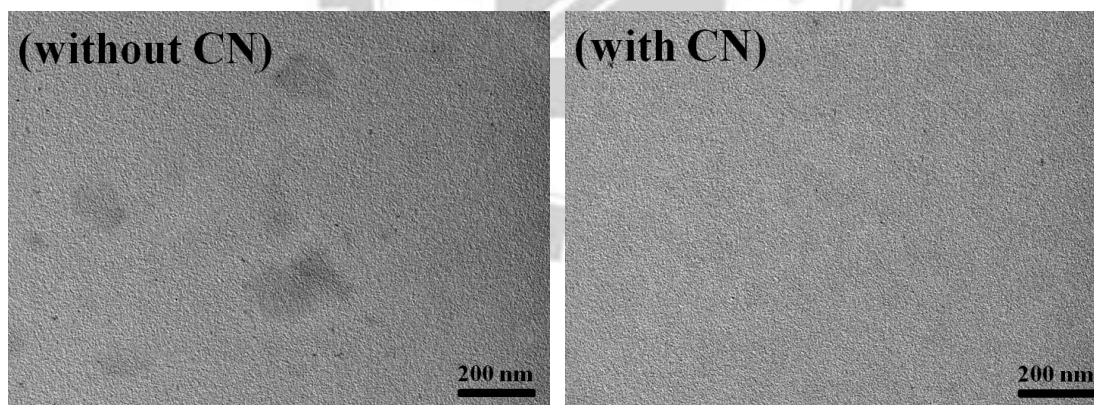


圖 3-33、PCyNTBO 之 TEM 圖。

和 PCyTBO 及 PCyNTBO 相比，PCySiTBO 在這系列材料中擁有最低的 HOMO 能階及最強的吸光係數，應有機會得到較大的 V_{oc} 及 J_{sc} ，經 XRD 量測也發現其具有結晶性，可預期有不錯之 FF，並且利用 Si 在兩 thiophene 間架橋，具備不錯之電子遷移率。以下就開始介紹我們對 PCySiTBO 材料

之最佳化製程。

首先利用 DCB 作為溶劑，進行不同混摻比例之製程以尋求最佳混摻比例，製程之量測結果與 J - V 曲線圖整理於表十八與圖 3-34 中。

表十八、PCySiTBO：PCBM 於不同混摻比例下之元件特性。

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	PCE (%)	FF	膜厚 (nm)
1:1	0.68	-9.2	4.0	0.64	101
1:2	0.68	-5.2	2.2	0.63	108
1:3	0.70	-3.3	1.4	0.61	94

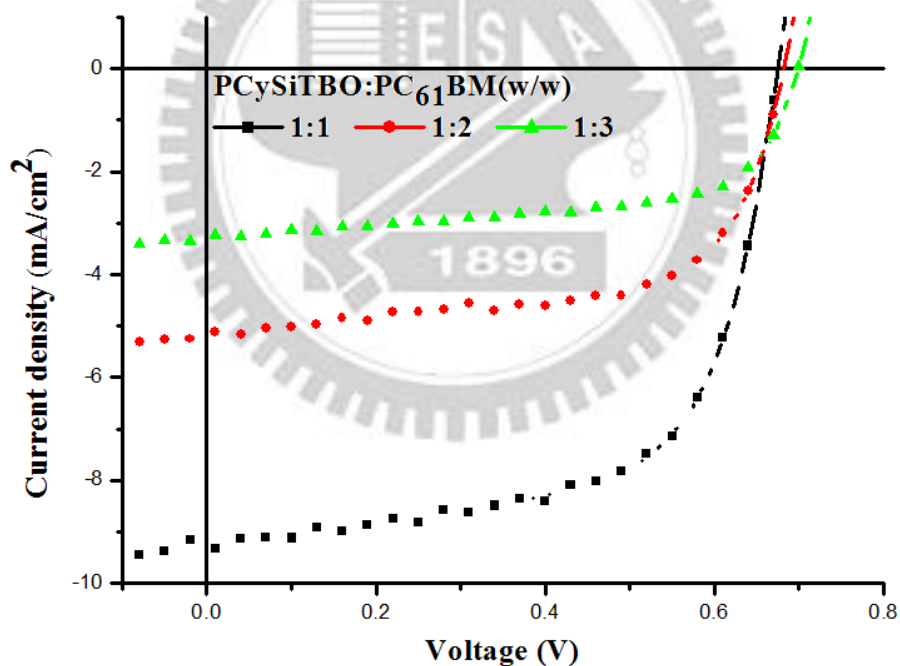


圖 3-34、PCySiTBO：PCBM 於不同混摻比例下之 J - V 特性圖。

經由初步的實驗結果發現，以 1：1 的混摻比例可獲得最佳的光電轉換效率，且相較同系列的另外兩種材料，PCySiTBO 確實得到了較好的 V_{oc} 、 J_{sc} 及 FF，符合我們對此材料之預測。利用 AFM(圖 3-35)觀察也可發現，隨

混摻比例增加，表面形貌也有所改變，Rms 值由 0.96 nm 增加至 2.81 nm，導致光電轉換效率降低。

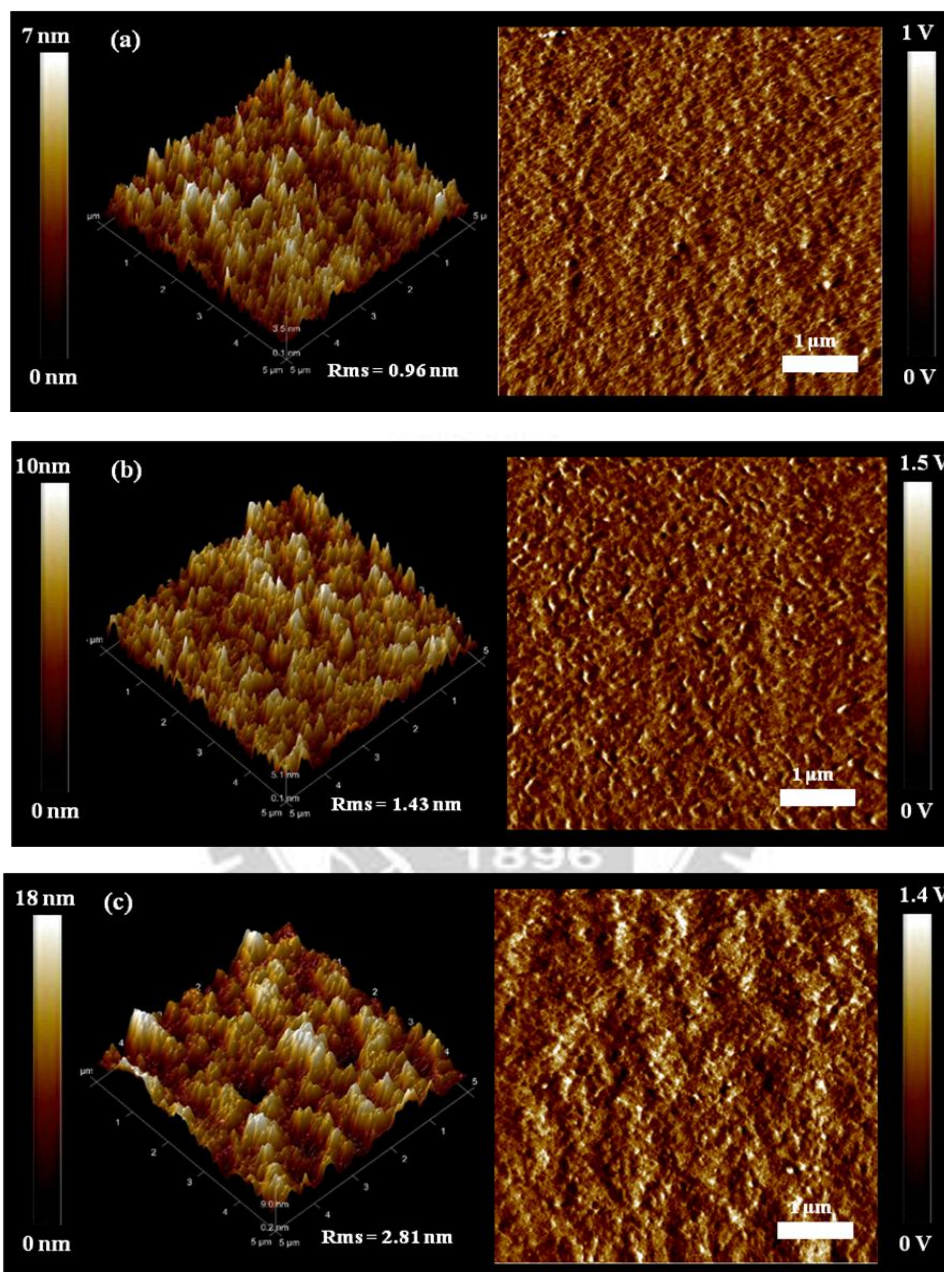


圖 3-35、不同混摻比例下之 AFM 圖：(a) 1:1 (b) 1:2(c) 1:3。

接下來我們將嘗試利用 TCB 及 CB，以 1:1 的混摻比例來進行元件之製程，希望可以獲得更好的固態微表面，製程之量測結果與 $J-V$ 曲線圖整理於表十九與圖 3-36 中。

表十九、PCySiTBO：PCBM 於不同溶劑下之元件特性。

	V_{oc}	J_{sc}	PCE	FF
	(V)	(mA/cm ²)	(%)	
DCB	0.68	-9.2	4.0	0.64
TCB	0.70	-6.1	2.2	0.51
CB	0.70	-4.1	1.3	0.45

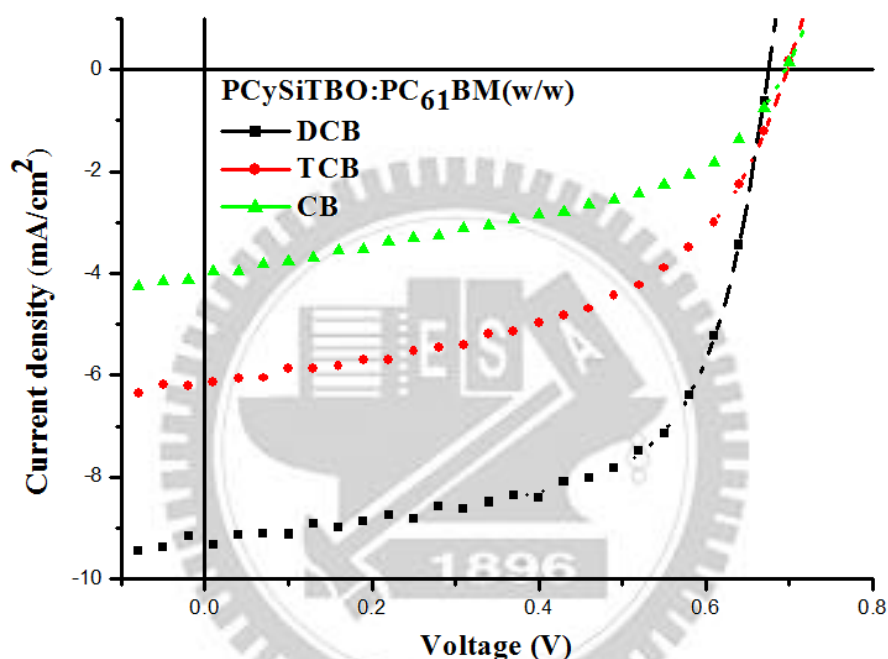


圖 3-36、PCySiTBO：PCBM 於不同溶劑下之 J - V 特性圖。

使用不同溶劑進行元件製程之後，可發現依然是使用 DCB 可得到最佳之效率。利用 AFM 圖(圖 3-37)我們發現 CB 製程的 phase 圖可以看到有塊狀的凸起物，可能是有聚集的狀況產生。而利用 TCB 的製程雖然 phase 和 DCB 製程相似，但 Rms 較大，且因為 TCB 之沸點較高，塗佈成膜之後 TCB 的揮發時間較長，且高分子及碳球對 TCB 溶解度不同，導致兩相可能互相排擠，影響了本來的介面，因此效率較低。

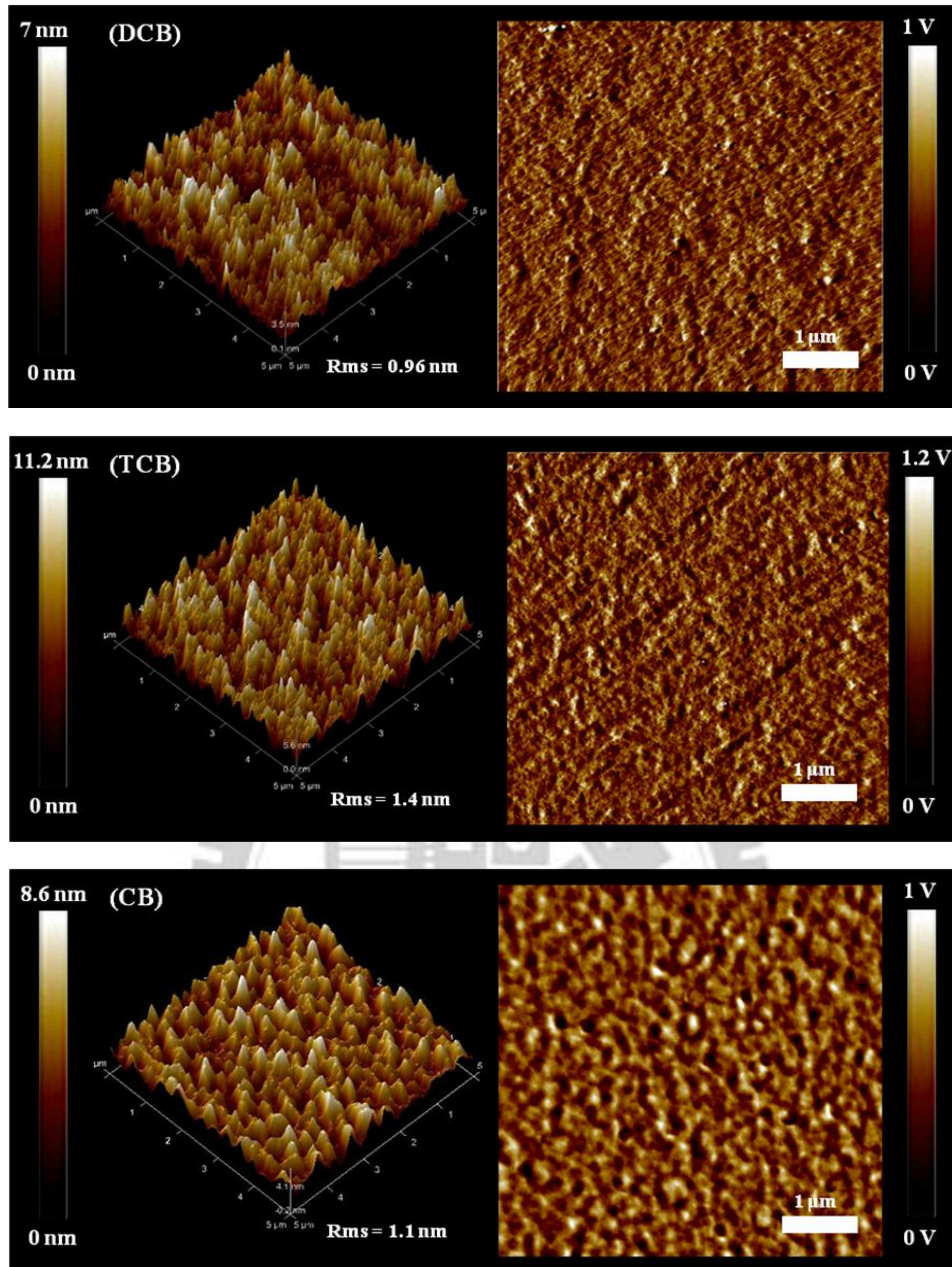


圖 3-37、PCySiTBO：PCBM 於不同溶劑下之 AFM 圖。

在確定了進行製程的溶劑與比例之後，我們進一步使用 CN 及 DIO 添加劑的製程，量測結果與 J - V 曲線圖整理於表二十、圖 3-38 及表二十一、圖 3-39 中。

表二十、PCySiTBO : PCBM 於不同含量 CN 下之元件特性。

	V_{oc}	J_{sc}	PCE	FF
	(V)	(mA/cm ²)	(%)	
None	0.68	-9.2	4.0	0.64
0.5%CN	0.67	-10.0	4.1	0.61
1%CN	0.68	-9.2	4.2	0.67
2%CN	0.68	-9.5	4.3	0.66

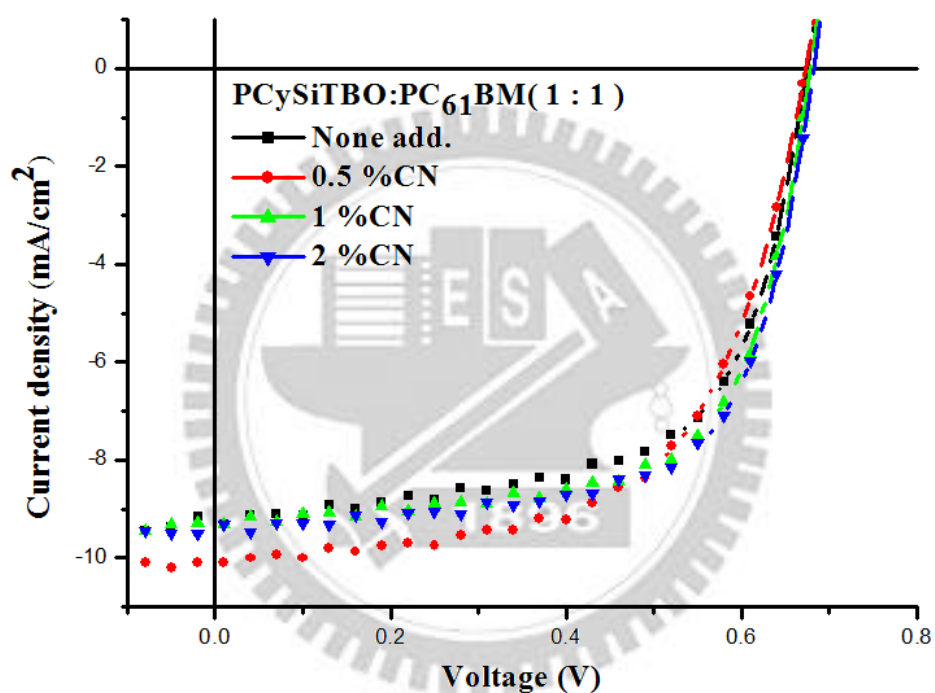


圖 3-38、PCySiTBO : PCBM 於不同含量 CN 下之 J - V 特性圖。

表二十一、PCySiTBO：PCBM 於不同含量 DIO 下之元件特性。

	V_{oc}	J_{sc}	PCE	FF
	(V)	(mA/cm ²)	(%)	
None	0.68	-9.2	4.0	0.64
0.5%DIO	0.67	-10.3	4.5	0.65
1%DIO	0.67	-10.3	4.6	0.66
2%DIO	0.66	-10.8	4.7	0.66
4%DIO	0.67	-8.9	3.9	0.65

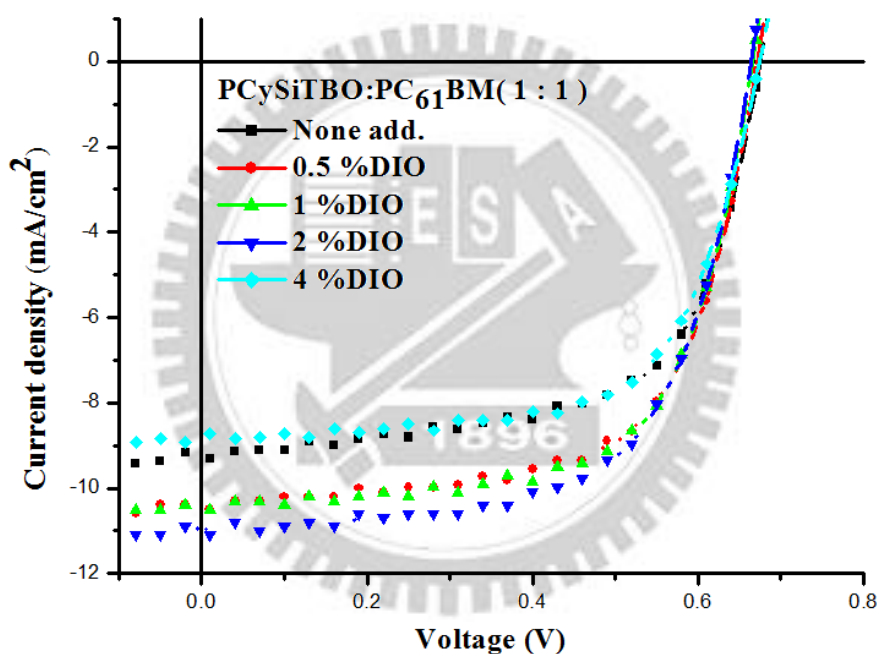


圖 3-39、PCySiTBO：PCBM 於不同含量 DIO 下之 J - V 特性圖。

在進行實驗時，有鑒於先前製程的經驗，先以 CN 進行製程，而在更換條件使用 DIO 後，發現在電流的增加上比 CN 顯著很多，由實驗結果也可看到，無論是加入 CN 或 DIO 後，都可以使元件效率提升，但由於 DIO 的效果較顯著，因此我們將著重於 DIO 的製程與討論。

隨著 DIO 的含量增加至 2% 時，可發現電流從 9.15 mA/cm² 提升至 10

mA/cm^2 以上，效率由 4.0 % 提升至 4.7 %。利用 AFM 圖(圖 3-40)觀察表面形貌，發現除了 Rms 增加之外，height 及 phase 圖所顯示之差異不大，可推斷 DIO 使得 PCBM 分散的更佳均勻，且由於高分子材料具有結晶性，藉由加入添加劑之後，有適當的時間來組裝成膜而有適當的相分離，所以獲得了更佳的面貌。

進一步利用 TEM 來證明上述所論，發現了和 PCyTBO 一樣的結果，於 TEM 圖(圖 3-41)中發現沒有使用添加劑時，TEM 圖中有明顯的明暗分佈，有許多的黑色島狀顯示 PCBM 可能有聚集的情形發生，造成嚴重的相分離，但是在加入添加劑之後，則看不到明顯的聚集，顯示 PCBM 均勻的分佈在主動層，因此能夠有效提升光電轉換效率。

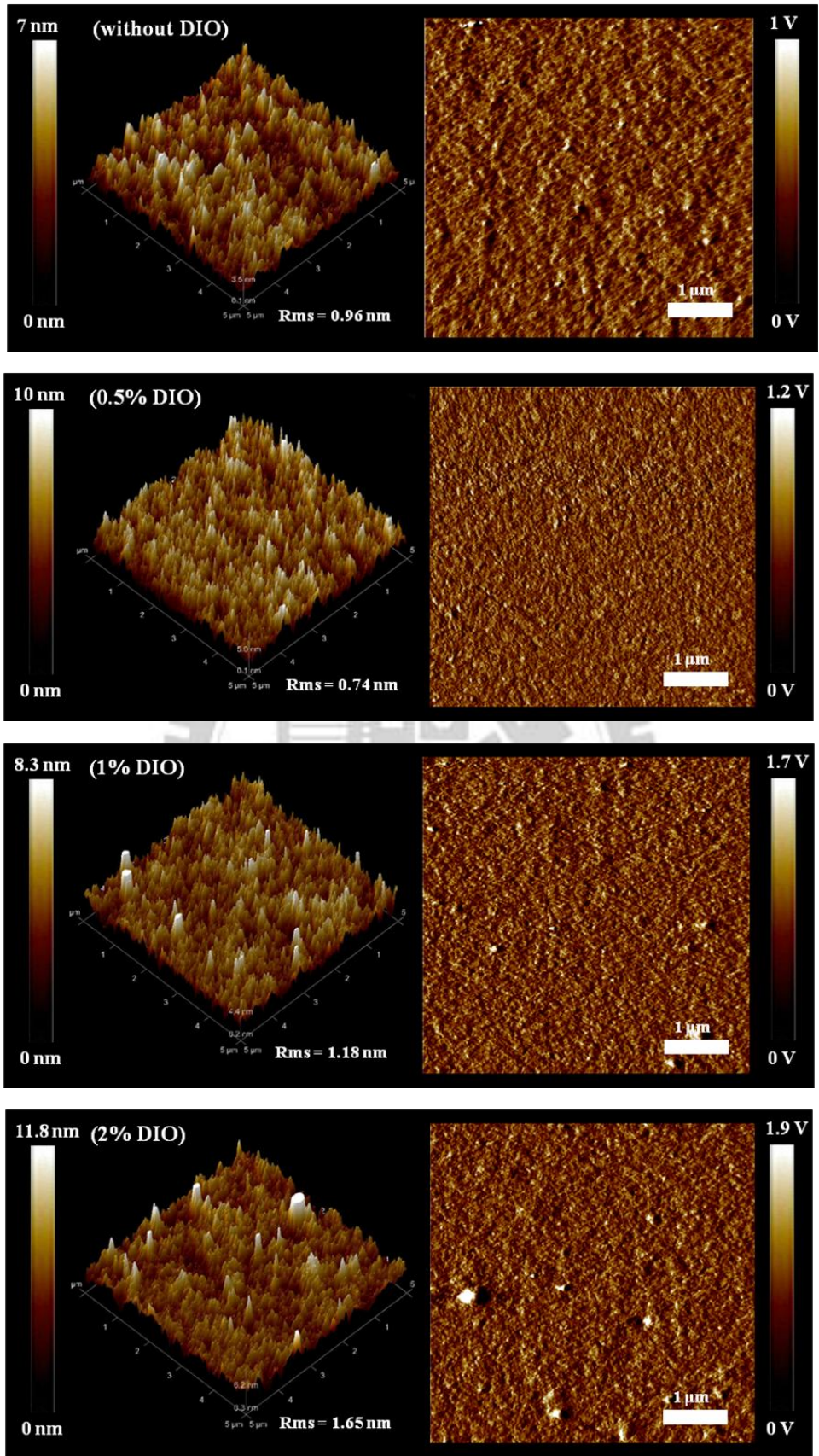


圖 3-40、PCySiTBO : PCBM 於不同含量 DIO 下之 AFM 圖。

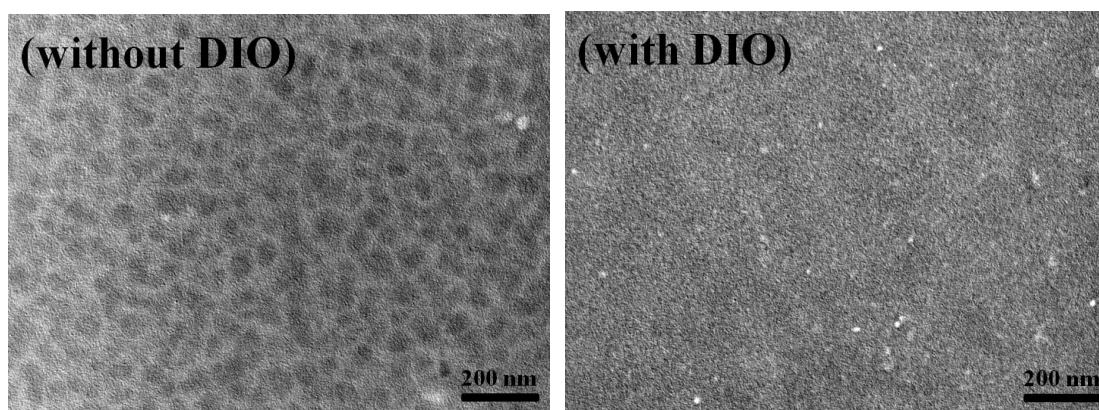


圖 3-41、PCySiTBO 之 TEM 圖。

因此初步的最佳化參數為利用 2%DIO 加入我們所配製的溶液中，接下來要利用和 PCBM 相似之 Bis-PCBM 及 ThCBM 來取代 PCBM，希望能夠再進一步增加 V_{oc} 或是 J_{sc} 。量測結果與 $J-V$ 曲線圖整理於表二十二、圖 3-42 中。

由結果可看出 Bis-PCBM 雖然 LUMO 能階較高，因此得到較高的 V_{oc} 值 0.8 V，但由於多了一邊的烷基鏈，電子遷移率較 PCBM 差，導致整體的電流下降，效率降低。⁴²而因為多了一邊的烷基鏈，溶解度會比 PCBM 好，表面形態應該有所差異，從 AFM 圖(圖 3-43)觀察到 phase 圖有所差異，Rms 也增加許多，或許 PCBM 的最佳化製程參數不適用於 Bis-PCBM 的製程。而 ThCBM 和 PCBM 相比，電子遷移率雖然較佳，從 AFM 圖(圖 3-43)觀察也無太大差異，可能還是因碳球結構上有些微差異，製程條件不盡相同，須再進行調整。

表二十二、PCySiTBO 和不同 fullerene 材料之元件特性。

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	PCE (%)	FF
PCBM	0.66	-10.8	4.7	0.66
Bis-PCBM	0.80	-7.6	2.8	0.45
ThCBM	0.65	-10.7	4.1	0.60

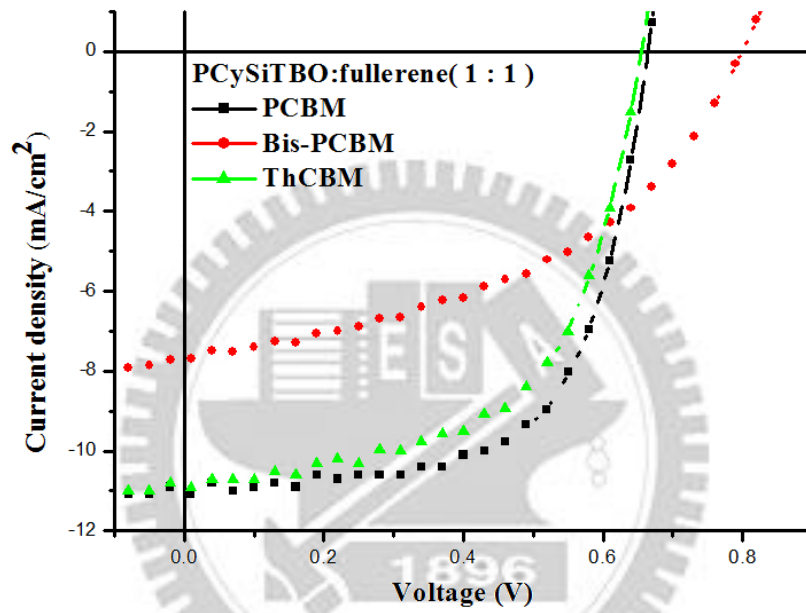


圖 3-42、PCySiTBO 和不同 fullerene 材料之 J-V 特性圖。

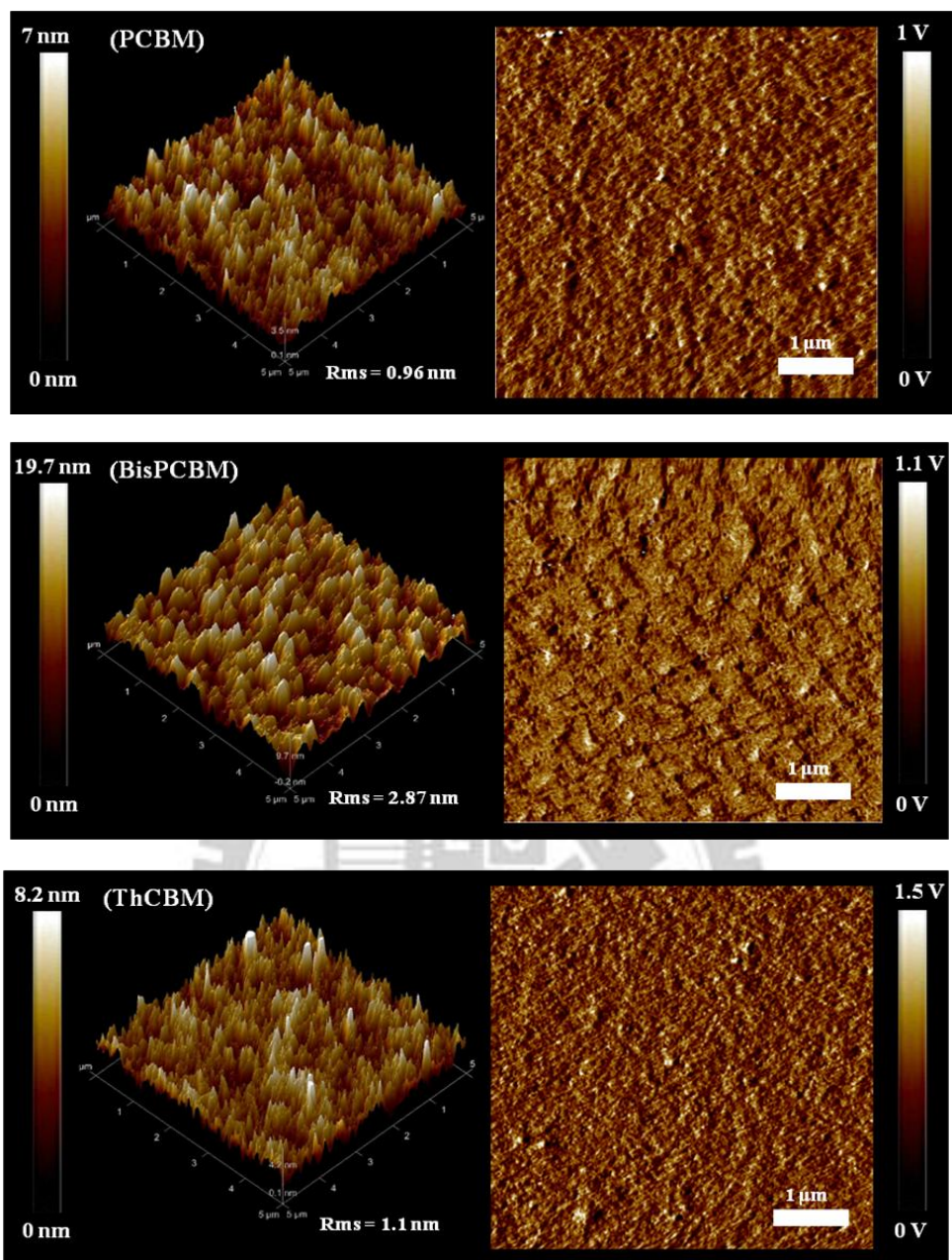


圖 3-43、PCySiTBO 和不同 fullerene 材料之 AFM 圖。

接下來我們嘗試使用 PC₇₁BM 及 ICBA 兩種碳球材料來進行製程。C₇₀ 有著比 C₆₀ 較好的電子遷移率，希望可以提高電流的輸出。而 ICBA 則是有更高的 LUMO 能階與更好的溶解性，希望能得到更高的 V_{oc} 及更好的表面形態。量測結果與 J-V 曲線圖整理於表二十三、圖 3-44 中。

表二十三、PCySiTBO 和不同 fullerene 材料之元件特性。

	V_{oc}	J_{sc}	PCE	FF
	(V)	(mA/cm ²)	(%)	
PC ₇₁ BM	0.64	-6.7	2.3	0.53
PC ₇₁ BM 2%DIO	0.64	-13.8	5.0	0.57
ICBA	0.87	-3.2	1.4	0.50
ICBA 2%DIO	0.84	-5.0	1.8	0.43

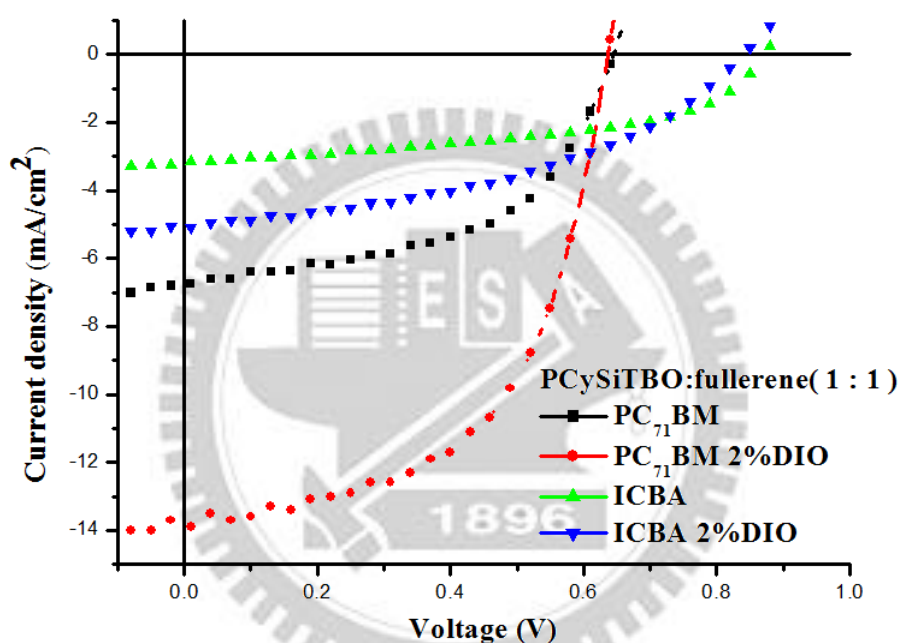


圖 3-44、PCySiTBO 和不同 fullerene 材料之 J - V 特性圖。

從得到的元件量測結果可看出，不論是 PC₇₁BM 或 ICBA 的製程，都需要加入 2% 的 DIO 才能夠的到好的效率。其中 PC₇₁BM 在加入 DIO 後，電流的輸出甚至能夠增加至兩倍之多，我們同樣利用 AFM(圖 3-45)及 TEM(圖 3-46)來觀察表面形貌之面貌，發現在 AFM 圖之 height 圖看起來有較明顯的高低落差，加入添加劑後則較為均勻，TEM 圖中也可看到，未加入添加劑時有相當嚴重的相分離，而在加入添加劑後也是有明顯之改善，可看出變

成均勻分散之形貌，所以加入添加劑之後效率有了大幅度的提升。

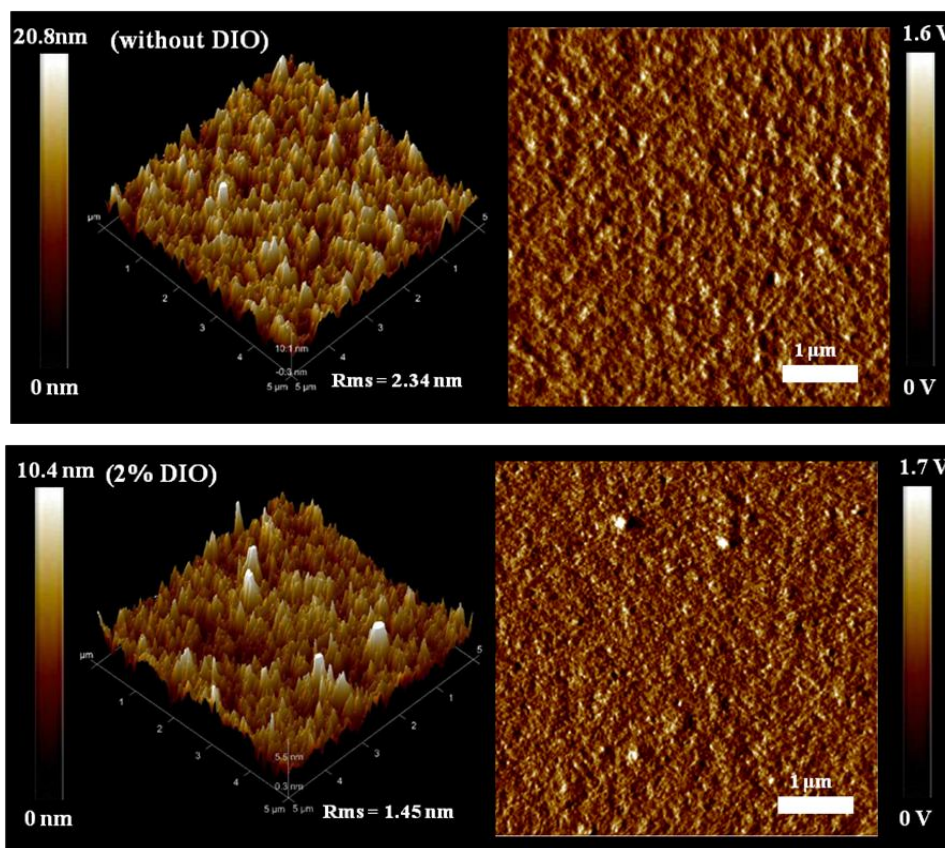


圖 3-45、PCySiTBO : PC₇₁BM 之 AFM 圖。

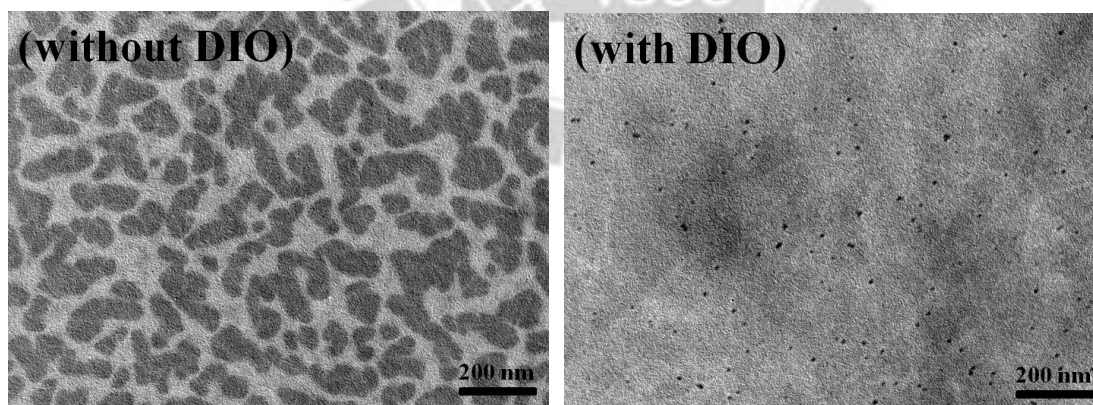


圖 3-46、PCySiTBO : PC₇₁BM 之 TEM 圖。

ICBA 相較 PCBM 或 PC₇₁BM，雖然 V_{oc} 有所提升，但效率都有段大幅的差距，並沒有達到預期之結果。利用 AFM 圖(圖 3-47)可看到在有無加入添加劑時，兩者的表面形貌差異甚大，Rms 從 4.3 nm 降至 1.91 nm，phase

圖的許多塊狀聚集也因添加劑的加入，變成平整的形貌，顯示有了均勻的分佈，因此可以顯示為何效率為何能夠增加。

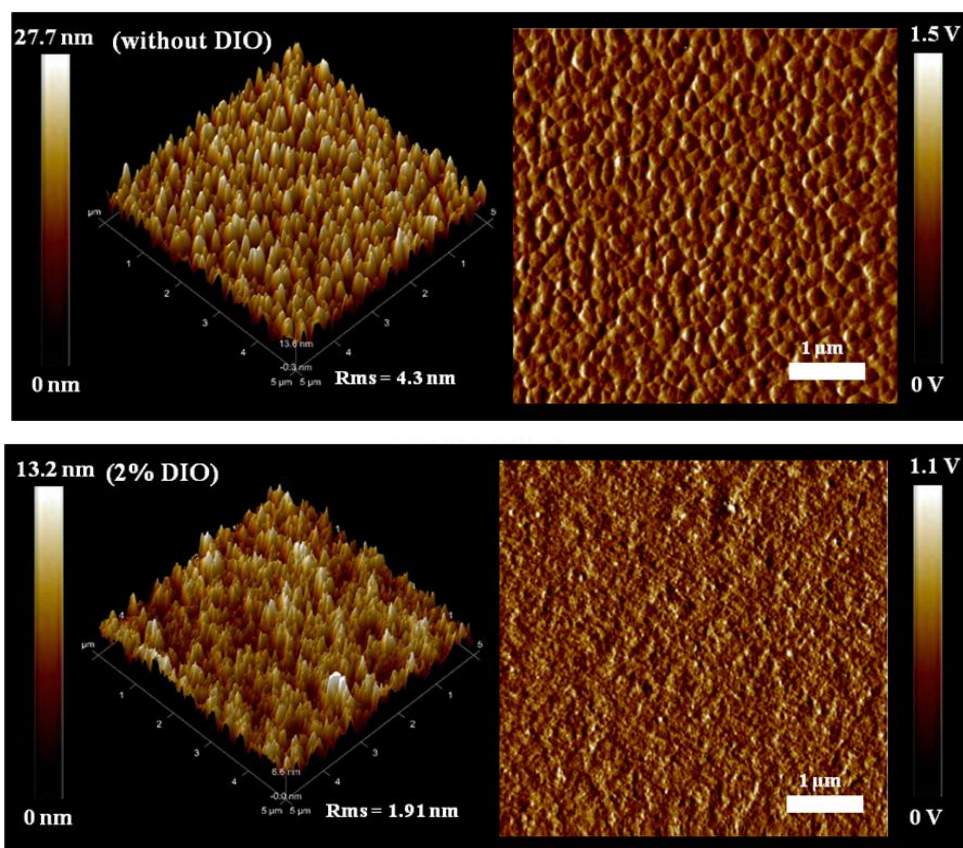


圖 3-47、PCySiTBO : ICBA 之 AFM 圖。

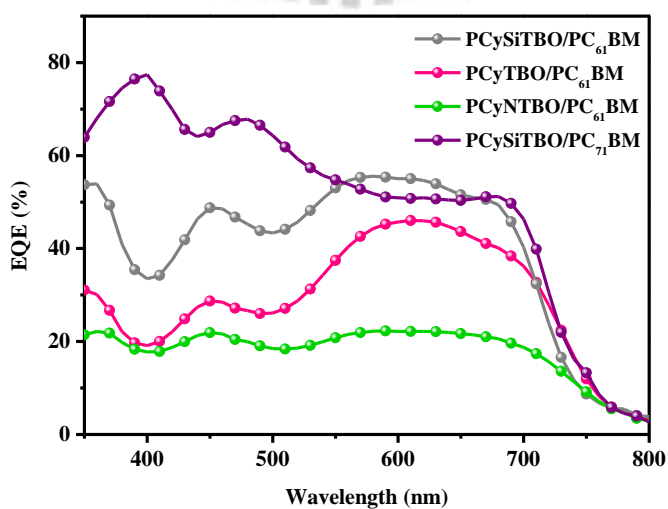


圖 3-48、最佳化條件下量測得之 EQE 圖。

圖 3-48 為各材料在最佳化條件下量測得之 *EQE* 圖，可看到 PCySiTBO 材料由 PCBM 置換成 PC₇₁BM 的製程後，在 350 nm~450 nm 的區段也有電流貢獻，也驗證為何電流能有所增加。雖然此系列高分子皆具有不錯的寬廣吸收範圍，但因各材料之吸收係數強弱不同，能夠產生的電流有所差異，從 *EQE* 圖中也可看出各材料之電流轉換效率得到相同的趨勢。PCyTBO、PCySiTBO 及 PCyNTBO 利用 *EQE* 所量測到的光電流積分為 8.2 mA/cm²、10.2 mA/cm² 及 4.9 mA/cm²，誤差皆在合理範圍以內。

經過最佳化製程，此系列材料以 PCySiTBO 有最好之效率，搭配 PC₇₁BM 及 2%DIO 之製程最佳可獲得 5% 的光電轉換效率。



第四章 結論

在本研究中，基於能提供最多 p-n 介面以產生光電流，我們選用一系列含有電子受體苯并呋喃 (benzooxadiazole, BO) 此強拉電子能力的共平面環結構之受體所合成的主鏈予體—受體型共軛高分子，和碳球材料混摻並旋轉塗佈為主動層薄膜，探討其應用於總體異質界面太陽能電池之最佳化過程。

在太陽能元件效率的表現方面，嘗試利用混摻比例、溶劑、熱退火、添加劑、置換 N 型材料等等不同製程參數進行調整與最佳化製程，並利用 AFM 或 TEM 等電子顯微鏡進行表面分析。

PBDTBO 有相當高之分子量 ($M_n=62\text{kg mol}^{-1}$)，良好之熱穩定性、溶解度，及較低的 HOMO 能階，以 DCB 為溶劑，與 PCBM 之混摻比例為 1:1 製成太陽能電池元件後，可得到 V_{oc} 為 0.86 V， J_{sc} 為 10.4 mA cm^{-2} ，FF 為 0.64，最佳效率為 5.7 %。

噻吩衍生物共聚之高分子 PTHBO、PBTTBO、PTTTBO，其具有低的 HOMO 能階，且 PBTTBO 與 PTTTBO 具有良好之結晶特性。三種高分子材料皆以 DCB 為溶劑，與 PCBM 之混摻比例為 1:1。PTHBO 經過預熱退火 100°C 20 分鐘後可得到最佳光電轉換效率 4.5 %，其 V_{oc} 為 1.02 V， J_{sc} 為 9.0 mA cm^{-2} ，FF 為 0.49。PBTTBO 在配製溶液時加入 1%CN，可得到最佳元件效率 4.3 %，其 V_{oc} 為 0.73 V， J_{sc} 為 8.0 mA cm^{-2} ，FF 為 0.73。PTTTBO

經過預熱退火 100°C 20 分鐘後，其太陽能電池元件 V_{oc} 為 0.85 V， J_{sc} 為 11.6 mA cm^{-2} ，FF 為 0.54，效率為 5.3 %。

與強推電子基團并雙噻吩及其衍生物共聚之高分子 PCyTBO、PCySiTBO、PCyNTBO 具有寬廣之吸收(300 至 700 nm)，有利於吸收較多之光子。PCyTBO 與 PCBM 之混摻比例為 1：2，以 DCB 為溶劑，在配製溶液時加入 0.5%CN，可得到最佳效率 3.0 %，其 V_{oc} 為 0.63 V， J_{sc} 為 8.6 mA cm^{-2} ，FF 為 0.56。PCyTBO 與 PCBM 以 DCB 為溶劑，混摻比例為 1：1，在配製溶液時加入 0.5%CN，可得到最佳效率 1.2 %，其 V_{oc} 為 0.85 V， J_{sc} 為 5.1 mA cm^{-2} ，FF 為 0.40。PCySiTBO 與 PC₇₁BM 以 1：1 之比例混摻，以 DCB 作為溶劑，在配製溶液時加入 2%DIO，可得到最佳效率 5.0 %，其 V_{oc} 為 0.64 V， J_{sc} 為 13.8 mA cm^{-2} ，FF 為 0.57。

文獻回顧

-
1. (Energy Technology Perspective 2009)
http://www.iea.org/weo/index_chinese.asp
 2. D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, *J. Appl. Phys.* **1954**, 25, 676.
 3. Y. Sun, G. C. Welch, W. L. Leong, C. J. Takacs, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *Nat. Mater.* **2012**, 11, 44.
 4. L. Dou, J. You, J. Yang, C. C. Chen, Y. He, S. Murase, T. Moriarty, K. Emery, G. Li, Y. Yang, *Nature photo.* **2012**, 6, 180.
 5. (a) S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1324. (b) E. Bundgaard, F. C. Krebs, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2007**, 91, 954. (c) K. M. Coakley, M. D. McGehee, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4533. (d) G. Li, R. Zhu, Y. Yang, *Nature photo.* **2012**, 6, 153. (e) P. T. Boudreault, A. Najari, M. Leclerc, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 456. (f) M. Jørgensen, K. Norrman, S. A. Gevorgyan, T. Tromholt, B. Andreasen, F. C. Krebs, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 580. (g) 蔡進譯, 物理雙月刊, **2005**, 廿七卷五期, 709.
 6. Y. Sun, C. J. Takacs, S. R. Cowan, J. H. Seo, X. Gong, A. Roy, A. J. Heeger, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 2226.
 7. (a) M. D. Irwin, D. B. Buchholz, A. W. Hains, R. P. H. Chang, T. J. Marks, *PNAS* **2008**, 105, 8, 2783. (b) S. Han, W. S. Shin, M. Seo, D. Gupta, S. J. Moon, S. Yoo, *Organic Electronics* **2009**, 10, 791.
 8. H. Kallmans, M. J. Pope, *Chem. Phys.* **1958**, 30, 585.
 9. A. K. Ghosh, T. J. Feng, *Appl. Phys.* **1978**, 49, 5982.
 10. C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48, 183.
 11. J. M. Nunzi, *Physique* **2002**, 3, 523.

-
12. G. Yu, J. Gao, J. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science* **1995**, 270, 1789.
13. N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science* **1992**, 258, 1474.
14. W. Ma, C. Y. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 1617.
15. C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, T. Fromherz, M. Minse, L. Sanchez, J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, 11, 374.
16. M. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 789.
17. (a) H. Y. Chen, J. Hou, S. Zhang, Y. Liang, G. Yang, Y. Yang, L. Yu, Y. Wu, G. Li, *Nat. Photonics* **2009**, 3, 649.
18. H. Shirakwa, E. J. Lousi, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Commun.* **1977**, 578.
19. W. P. Su, J. R. Schrieffer, A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* **1979**, 42, 1689.
20. (a) J. Kürti, P. R. Surján, M. Kertesz, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9865. (b) Y. J. Cheng, S. H. Yang, C. S. Hsu, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 5868. (c) P. M. Beaujuge, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 20009. (d) H. J. Son, F. He, B. Carsten, L. Yu, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 18934. (e) E. Bundgaard, F. C. Krebs, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2007**, 91, 954.
21. (a) E. E. Havinga, W. Hove, H. Wynberg, *Polym. Bull.* **1992**, 29, 119. (b) A. W. Hains, Z. Liang, M. A. Woodhouse, B. A. Gregg, *Chemical Reviews*, **2010**, 110, 11.
22. S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J. C. Hummelen, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 841.
23. H. Hoppe, M. Niggemann, C. Winder, J. Kraut, R. Hiesgen, A. Hinsch, D. Meissner, N. S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, 14, 1005.

-
24. J. K. J. van Duren, X. Yang, J. Loos, C. W. T. Bulle-Lieuwma, A. B. Sieval, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, 14, 425.
25. M. Al-Ibrahim, O. Ambacher, S. Sensfuss, G. Gobsch, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 201120.
26. G. Li, V. Shortriya, Y. Yao, Y. Yang, *J. Appl. Phys.* **2005**, 98, 043704
27. G. Li, V. Shortriya, J. Huang, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *Nat. Mater.* **2005**, 4, 864.
28. J. Peet, C. Soci, R. C. Coffin, T. Q. Nguyen, A. Mikhailovsky, D. Moses, G. C. Bazan, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89, 252105.
29. D. Mühlbacher, M. Scharber, M. Morana, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, Brabec, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 2884.
30. J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger, C. Bazan, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 497.
31. Y. Yao, J. Hou, Z. Xu, G. Li, Y. Yang, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, 1783.
32. M. S. Su, C. Y. Kuo, M. C. Yuan, U.S. Jeng, C. J. Su, K. H. Wei. *Adv. Mater.* **2011**, 23, 3315.
33. G. Dennler, M. C. Scharber, and C. J. Brabec, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 1323.
34. M. Svensson, F. Zhang, S. C. Veenstra, W. J. H. Verhees, J. C. Hummelen, J. M. Kroon, O. Ingans, M. R. Andersson, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 988.
35. J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger and G. C. Bazan, *Nature Mater.* **2007**, 6, 497.
36. N. Blouin, A. Michaud, D. Gendron, S. Wakim, E. Blair, R. N. Plesu, M. Belletete, G. Durocher, Y. Tao and M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 732.
37. J. C. Bijleveld, M. Shahid, J. Gilot, M. M. Wienk and R. A. J. Janssen, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 3262.
38. R. Qin, W. Li, C. Li, C. Du, C. Veit, H. F. Schleiermacher, M. Andersson, Z.

-
- Bo, Z. Liu, O. Inganas, U. Wuerfel and F. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14612.
39. (a) W. Ma, C. Yong, X. Gong, K. Lee, A. J Heeger, *Adv Funct. Mater.* **2005**, 15, 1617. (b) A. L. Ayzner, D. D. Wanger, C. J. Tassone, S. H. Tolbert, B. J. Schwartz, *J. Phys. Chem. C.* **2008**, 112, 18711. (c) T. Erb, U. Zhokhavets, G. Gobsch, S. Raleva, B. StÜ hn, P. Schilinsky, C. Waldauf, C. J. Brabec, *Adv Funct. Mater.* **2005**, 15, 1193.
40. Z.-K. Chen, W. Huang, L.-H. Wang, E.-T. Kang, B. J. Chen, C. S. Lee, S. T. Lee, *Macromolecules*, **2000**, 33, 9015.
41. (a) J. Hou, H.-Y. Chen, S. Zhang, G. Li, Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 16144. (b) P. T. Wu, F. S. Kim, R. D. Champion, S. A. Jenekhe, *Macromolecules*, **2008**, 41, 7021.
42. (a) M. Lenes, G.-J. A. H. Wetzelaer, F. B. Kooistra, S. C. Veenstra, J. C. Hummelen, P. W. M. Blom, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 2116. (b) M. Lenes, S. W. Shelton, A. B. Sieval, D. F. Kronholm, J. C. Hummelen, P. W. M. Blom, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, 19, 3002.