

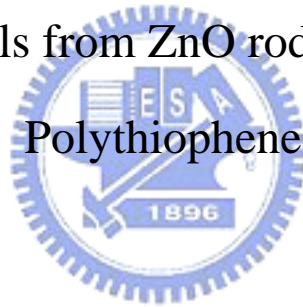
# 國立交通大學

## 材料科學與工程學系

### 碩士論文

氧化鋅奈米棒與高規則度聚噻吩混摻太陽能電池研究

Hybrid Solar Cells from ZnO rod and Regioregular  
Polythiophene



研究生：劉曉文

指導教授：韋光華 博士

中華民國九十六年七月

## 致謝

兩年的碩士生涯即將畫上句號，首先要感謝指導教授韋光華老師在論文研究上的指導與生活上的關懷，在此致以由衷的敬意與感激。感謝口試委員黃華宗老師、邱文英老師及林宏洲老師百忙中撥空蒞臨口試，提供寶貴意見使得本論文更趨完善。

感謝實驗室歷屆的學長姊、同學與學弟妹在實驗與生活上的幫忙與支持，感謝帶我入門的茂源學長在儀器訓練與論文研究上的全力協助，陳振嘉博士積極的研究態度值得我學習，耀德學長親切熱心的幫我解答不少疑惑，阿茂學長的擇善固執令我印象深刻，旭生學長對研究的認真與堅持，冠宇學長的妙語如珠緩和了實驗室的沉悶，阿川學長的好體魄連女生都自嘆不如。感謝實驗室最特別的郭芝吟帶來的歡樂，不會忘記與你互相鼓勵的時光，以及和陳絃揚與紀傑元兩位同屆戰友一起努力的情誼。感謝和我有三分神似的林莉華學妹在生活上的大力幫助，蘇明鑫、劉永盛、余璨丞學弟有你們加入讓實驗室更有活力。還要感謝已經畢業的孝蔚、中斌、琬琪、紹睿、振平和世莉等多位學長學姊的照顧，以及前後兩任助理克瑤和克瑜的諸多幫忙。

最後感激我的家人、朋友們在求學過程中給予我的精神鼓勵與生活上的幫助，使我可以克服實驗上的種種挫折，勇往直前完成我的學業，在此致以誠摯的感激。

## 中文摘要

本篇論文我們藉由氧化鋅奈米棒取代奈米粒子和共軛高分子聚噻吩(P3HT)混摻，減少電子跳躍傳遞的次數，增加短路電流，使光電轉換效率提高 2.2 倍。將濃縮的氧化鋅奈米粒子溶液再加熱，成功使氧化鋅奈米粒子自組裝排列成奈米棒，控制不同加熱時間可以合成不同長度的氧化鋅奈米棒。利用 X 光繞射儀鑑定氧化鋅奈米棒的晶體結構為 wurtzite。選用兩種不同長度的氧化鋅奈米棒與聚噻吩混摻，討論不同混摻比例的光學性質的變化。隨著氧化鋅尺度縮小產生量子侷限效應，其 UV 光譜有藍位移的現象。當氧化鋅加入時除了會造成高分子上的能量轉移使 PL 下降，也會破壞原本 P3HT 的推疊規則度使 PL 上升，這兩個效應會互相競爭，影響著整體 PL 的強度，使我們無法從 PL 趨勢預估元件效率。再對氧化鋅混摻比例、膜厚與退火時間對元件效率造成的影響做一個比較，將所得到最佳化條件應用於不同型態的氧化鋅和 P3HT 混摻的系統，研究氧化鋅型態對元件效率的影響。以短氧化鋅奈米棒(直徑 8nm、長度 20~40nm)和 P3HT 混摻比例為 0.9，最佳光電轉換效率可達 0.5%。最後以原子力顯微鏡(AFM)和穿透式顯微鏡(TEM)分析混摻後的表面型態。

## Abstract

In this work, polymer based solar cell using blend zinc oxide nanorods and regioregular poly(3-hexylthiophene) can increase the power conversion efficiency by almost 220%. Application of nanorods can lead to an improved transport of electrons through the nanoparticle network because less electron hopping steps between individual nanoparticles are needed to bridge the distance to the collecting electrode. ZnO nanorods can be grown from the nanoparticles by heating a concentrated nanoparticle solution. The length of the rods can be tuned varying the heating time. We use high resolution X-ray diffractometer to determine the wurtzite structure of ZnO nanorods. In optical properties, Ultraviolet-visible Spectroscopy of regioregular P3HT blend with ZnO nanorods showed a blue shift in violet emission with a reduction in crystal size and revealed the quantum confinement effect. P3HT polymer chain stacking and conformational disorder caused by mixing with the ZnO nanorods. The photoluminescence intensity is unexpected because the photoluminescence of P3HT is known to be sensitive to the degree of chain order. The photovoltaic effect in devices, made by sandwiching the active ZnO rods : P3HT layer between charge-selective electrodes, has been studied as a function of the ZnO concentration and the thickness of the layer. We also investigated the different shape of the ZnO. Optimized devices have an estimated AM1.5 performance of 0.5%. Atomic force microscopy and transmission electron microscopy have been used to gain insight in the morphology of these blends.

# 目錄

致謝.....	I
中文摘要.....	II
英文摘要.....	III
目錄.....	IV
表目錄.....	VIII
圖目錄.....	IX
第一章 緒論.....	1
1-1 光伏特效應.....	1
1-2 有機太陽能電池工作原理.....	2
1-3 太陽能電池特性分析.....	5
1-4 太陽能電池的等效電路模型.....	6
1-4-1 理想二極體元件.....	7
1-4-2 實際太陽能電池之等效電路.....	8
1-5 太陽光頻譜照度.....	10
第二章 文獻回顧.....	11
2-1 有機太陽能電池結構.....	11
2-1-1 單層有機太陽能電池.....	11

2-1-2	雙層有機太陽能電池.....	11
2-1-3	混摻有機太陽能電池.....	12
2-1-4	有序異質界面太陽能電池.....	12
2-2	混摻有機太陽能電池種類.....	13
2-2-1	高分子-高分子太陽能電池.....	13
2-2-1	電子予體-電子受體高分子太陽能.....	14
2-2-3	導電高分子-碳材太陽能電池.....	14
2-2-4	高分子-無機奈米材料太陽能電池.....	16
2-3	高分子-無機奈米材料太陽能電池發展回顧.....	17
2-4	應用於太陽能電池的導電高分子.....	19
2-4-1	有機共軛高分子簡介.....	21
2-4-2	高規則度聚噻吩(P3HT)合成.....	22
2-5	元件效率的提升.....	22
2-5-1	有機感光層膜厚的影響.....	23
2-5-2	溶劑選擇的影響.....	23
2-5-3	混摻比例的影響.....	23
2-5-4	熱處理(退火)的影響.....	25
2-6	氧化鋅奈米棒發展回顧.....	26
2-7	研究動機.....	27

第三章 實驗架構與方法.....	28
3-1 實驗架構.....	28
3-2 實驗方法.....	29
3-2-1 合成 ZnO 奈米粒子.....	29
3-2-2 合成 ZnO 奈米棒.....	29
3-2-3 混摻 ZnO 和 P3HT.....	30
3-2-4 元件製作.....	30
3-2-5 元件測量.....	31
第四章 藥品及儀器.....	32
4-1 實驗藥品.....	32
4-2 實驗儀器.....	35
第五章 結果與討論.....	39
5-1 氧化鋅奈米棒合成鑑定.....	39
5-2 P3HT 鑑定.....	44
5-3 氧化鋅奈米棒與共軛高分子混摻後之光學性質.....	45
5-3-1 UV-Visible 吸收光譜分析.....	45
5-3-2 螢光光譜分析.....	47
5-4 太陽能電池元件光電轉換效率分析.....	50
5-4-1 氧化鋅混摻比例的選擇.....	50



5-4-2 有機感光層厚度對效率的影響.....	51
5-4-3 退火時間對效率的影響.....	55
5-4-4 氧化鋅混摻比例對短路電流、開路電壓與效率的影響.....	56
5-4-5 不同型態氧化鋅對效率的影響.....	62
5-5 太陽能電池元件結構分析.....	64
5-5-1 元件截面結構分析.....	64
5-5-2 有機感光層內部結構分析.....	65
第六章 結論.....	77
參考文獻.....	79





## 表目錄

表 5-1 初步測試氧化鋅奈米棒添加量範圍.....	52
表 5-2 氧化鋅奈米棒添加量最佳化測試.....	53
表 5-3 不同有機感光層厚度對效率的影響.....	54
表 5-4 不同退火時間對效率的影響.....	56
表 5-5 短氧化鋅奈米棒(8nm×20~40nm)不同添加量對效率的影響..	58
表 5-6 長氧化鋅奈米棒(8nm×40~60nm)不同添加量對效率的影響..	60
表 5-7 三種不同型態氧化鋅對元件效率的影響.....	63
表 5-8 不同摻雜度時的粗糙度變化.....	72



## 圖目錄

圖 1-1 有機太陽能電池照光發電機制.....	4
圖 1-2 電流-電壓(I-V)特性曲線.....	6
圖 1-3 太陽能電池的等效電路.....	10
圖 2-1 四種共軛高分子太陽能元件結構(a)單層結構(b)雙層結構(c) 無序異質界面(d)有序異質界面.....	13
圖 2-2 “Double Cable” 高分子示意圖.....	14
圖 2-3 常見應用在 高分子太陽能電池的共軛高分子及碳 60 衍生物 (PCBM)之結構.....	20
圖 2-4 掃描式電子顯微鏡觀察不同 PCBM 填加量下的元件表面結構	24
圖 2-5 掃描式電子顯微鏡觀察元件切片形態.....	24
圖 2-6 圖 a 為未熱處理的元件(■)，經由熱處理後的元件(○)，經 由外加電場及熱處理的元件(△)之 J-V 特性圖；圖 b 為未熱處 理(anneale)的元件(△)，經由熱處理後的元件(□)，經由外 加電場及熱處理的元件(●)之外部量子效率圖。.....	26
圖 5-1 奈米粒子之穿透式電子顯微鏡影像.....	40
圖 5-2 濃縮後再加熱不同反應時間之穿透式電子顯微鏡影像.....	41
圖 5-3 直徑 8nm 長度 40~60nm 的氧化鋅奈米棒之 X 光繞射峰位置....	43
圖 5-4 高解析度穿透式電子顯微鏡影像.....	43

圖 5-5 P3HT 之 GPC.....	44
圖 5-6 P3HT 混摻不同比例短氧化鋅奈米棒之 UV-Visible 吸收光譜 圖, 直徑 8nm 長度 20~40nm.....	46
圖 5-7 P3HT 混摻不同比例長氧化鋅奈米棒之 UV-Visible 吸收光譜 圖, 直徑 8nm 長度 40~60nm.....	46
圖 5-8 P3HT 混摻不同比例氧化鋅奈米棒之螢光光譜圖(PL).....	49
圖 5-9 初部測試氧化鋅奈米棒添加量範圍.....	52
圖 5-10 氧化鋅奈米棒添加量最佳化測試.....	53
圖 5-11 不同有機感光層厚度對效率的影響.....	54
圖 5-12 不同退火時間對效率的影響.....	56
圖 5-13 短氧化鋅奈米棒(8nm×20~40nm)不同添加量對效率的影響.....	58
圖 5-14 短氧化鋅奈米棒(8nm X 20~40nm)隨不同混摻比例對 Voc、 Jsc、FF 與光電轉換效率的變化.....	59
圖 5-15 長氧化鋅奈米棒(8nm×40~60nm)不同添加量對效率的影響.....	60
圖 5-16 長氧化鋅奈米棒(8nm×40~60nm)隨不同混摻比例對 Voc、Jsc、 FF 與光電轉換效率的變化.....	61
圖 5-17 三種不同型態氧化鋅對元件效率的影響.....	63
圖 5-18 元件截面結構 SEM 圖.....	64
圖 5-19 混摻後有機感光層內氧化鋅分散 TEM 圖.....	66

圖 5-20 以 Tapping-mode AFM 分析 P3HT 表面型態(a)高度差(b)相 差.....	66
圖 5-21 P3HT 混摻氧化鋅奈米棒後之 Tapping-mode AFM 高度差影像 (3 $\mu\text{m}$ X 3 $\mu\text{m}$ )，(a)比例尺範圍 20nm (b)比例尺範圍 100nm.....	67
圖 5-22 P3HT 之 Tapping-mode AFM 影像(1 $\mu\text{m}$ X1 $\mu\text{m}$ )，(a)高度差， 比例尺範圍 20nm (b)相差，比例尺範圍 20° .....	68
圖 5-23：P3HT 混摻氧化鋅奈米棒之 Tapping-mode AFM 影像(1 $\mu\text{m}$ X 1 $\mu\text{m}$ )，(a)高度差，比例尺範圍 100nm (b)相差，比例尺範圍 60° .....	68
圖 5-24 氧化鋅奈米棒之 Tapping-mode AFM 高度差影像(1 $\mu\text{m}$ X1 $\mu\text{m}$ ) 比例尺範圍 100nm，(a)直徑 8nm、長度 20~40nm 之短氧化鋅 奈米棒(b) 直徑 8nm、長度 40~60nm 之長氧化鋅奈米棒...	69
圖 5-25 短氧化鋅奈米棒混摻比例為 0.3 之 Tapping-mode AFM 高度 差影像，(3 $\mu\text{m}$ X3 $\mu\text{m}$ ) 比例尺範圍 100nm.....	70
圖 5-26 短氧化鋅奈米棒混摻比例為 0.5 之 Tapping-mode AFM 高度 差影像，(3 $\mu\text{m}$ X3 $\mu\text{m}$ ) 比例尺範圍 100nm.....	70
圖 5-27 短氧化鋅奈米棒混摻比例為 0.7 之 Tapping-mode AFM 高度 差影像，(3 $\mu\text{m}$ X3 $\mu\text{m}$ ) 比例尺範圍 100nm.....	71

圖 5-28：短氧化鋅奈米棒混摻比例為 0.9 之 Tapping-mode AFM 高度差影像，(3 $\mu\text{m}$ X 3 $\mu\text{m}$ ) 比例尺範圍 100nm.....	71
圖 5-29 短氧化鋅奈米棒混摻比例為 1.5 之 Tapping-mode AFM 高度差影像，(3 $\mu\text{m}$ X 3 $\mu\text{m}$ ) 比例尺範圍 100nm.....	72
圖 5-30 不同奈米結構氧化鋅與 P3HT 摻雜比例為 0.9 之 Tapping-mode AFM 高度差影像(1 $\mu\text{m}$ X 1 $\mu\text{m}$ ) ，(a)氧化鋅奈米粒子，比例尺範圍 30nm (b)短氧化鋅奈米棒 (c)長氧化鋅奈米棒，比例尺範圍 100nm.....	74
圖 5-31 摻雜比例為 0.9 時，有機層內部氧化鋅排列示意圖，(a)氧化鋅奈米粒子 (b)短氧化鋅奈米棒 (c)長氧化鋅奈米棒.	75
圖 5-32 氧化鋅奈米粒子混摻 P3HT 以不同 tapping force 分析之 Tapping-mode AFM (a)高度差圖 (b)重掃相差圖 (c)輕掃相差圖.....	76

# 第一章 緒論

目前太陽能光電產業受到國內外的重視，主要起因於能源短缺，導致近年來國際原油價格屢創新高。依據全球能源相關機構統計，全球石油蘊藏量只夠再使用 40 年，天然氣也只剩 60 年便消耗殆盡。另外溫室效應使全球暖化、氣候變遷，2005 年 2 月 16 日通過的《京都議定書》，規範工業國家降低以二氧化碳為主等六種溫室氣體的排放量。

為了解決能源危機、降低地球暖化速度，太陽能發電技術顯得非常重要。太陽能發電產生的二氧化碳排放量僅有 5 噸/GWh，只有傳統能源發電的不到 1%，屬於乾淨的能量來源。並且太陽光取之不盡、用之不竭，在眾多再生、替代能源中，太陽能電池的成長幅度與未來潛力最為可觀。

第一代與第二代太陽能電池主要是利用半導體科技所發展的矽質太陽能電池，屬於高耗能、昂貴的製程。目前太陽光電技術發展的重點則是引用奈米概念的第三代奈米太陽能電池。有機混成太陽能電池具有製程簡便、價格便宜和容易製造成大面積元件等特色，並且可以做成具有可撓性的產品，所以具有相當大的發展潛力。

## 1-1 光伏特效應<sup>[1]</sup>

光伏特效應一般而言是指光子射到半導體 p-n 二極體後，p-n 二極體的兩端電極產生可輸出功率的電壓伏特值。詳細的過程包含光子射到半導體內產生電子-電洞對(exciton)，電子和電洞因半導體 p-n 接面形成的

內建電場作用而分離，電子和電洞往相反的方向各自傳輸至二端電極來輸出。光伏特效應一般是跟p-n 二極體有關的，有機太陽能電池的工作原理則是據此所演變出來的。

如果將照光的p-n 二極體兩端的金屬接觸用金屬線直接連接，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 二極體兩端的金屬不相連，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)。

## 1-2 有機太陽能電池工作原理<sup>[2]</sup>

一般而言，太陽能電池元件所涉及的物理機制和過程是相當複雜，隨著元件的材料種類和結構的不同而有所差異。以有機太陽能電池來說，其機制大致為下列四個關鍵步驟(圖1-1)：

### (1)入射光被材料吸收(Light absorption)：

當入射光能量大於或等於有機半導體材料的能隙，即可以被吸收。材料吸收入射光子後，將電子自HOMO激發至LUMO，產生電子-電洞對(exciton)。

### (2)電子-電洞對擴散(Exciton diffusion)：

電子-電洞對形成後在同一介質中擴散移動(Diffusion)。一般來說有效

的擴散長度至少要等於吸光層的厚度(以雙層結構太陽能電池為例)，電子-電洞對才不會複合(recombine)。對有機半導體材料來講，其擴散長度約10nm左右。

### (3) 電子-電洞對的分離 (Charge separation) :

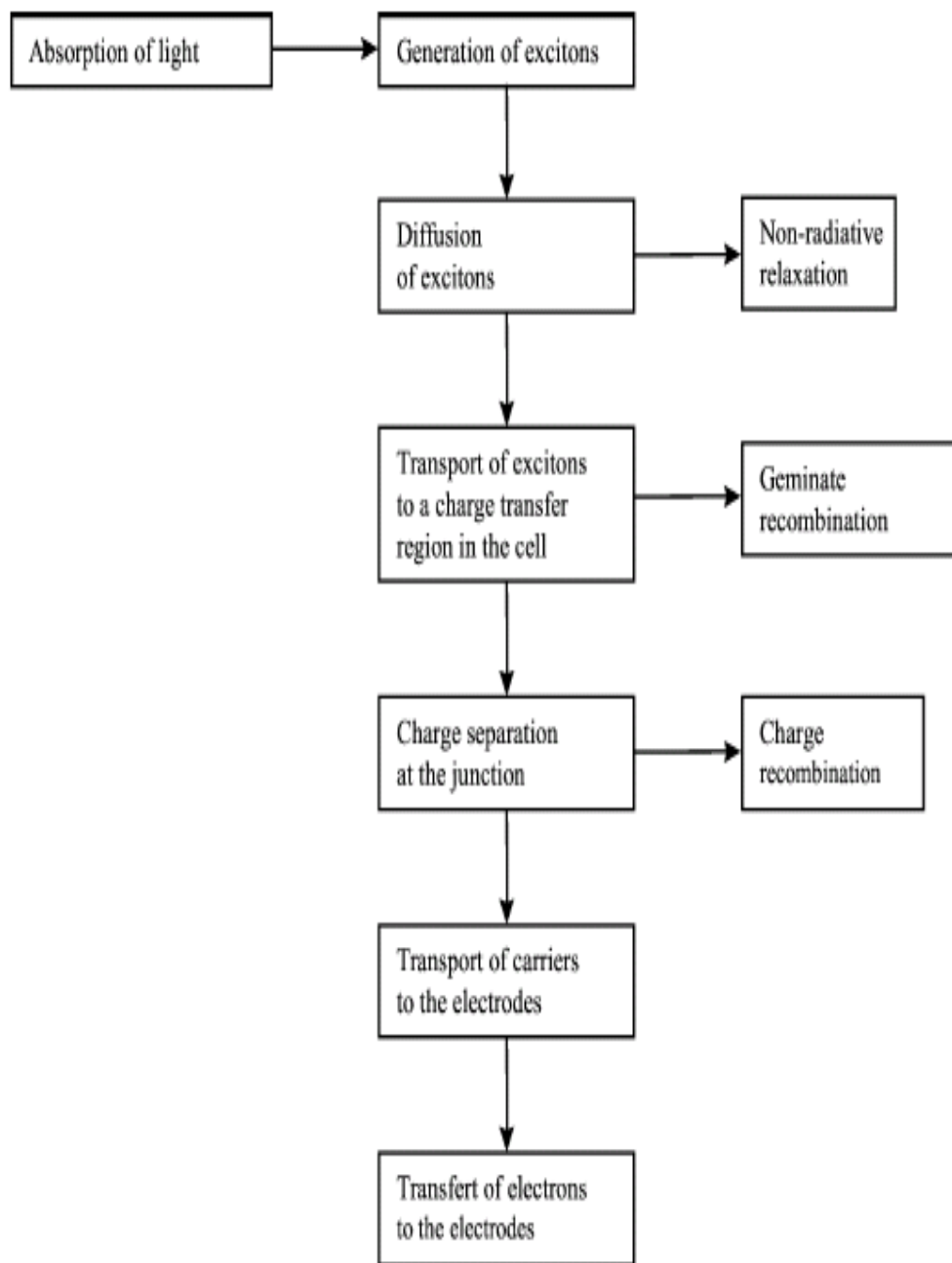
電子-電洞對進行分離，形成獨立的電子與電洞，並且防止再結合發生。此步驟通常在介質界面處因材質之陰電性的差異而造成，以有機混摻太陽能電池而言，幾乎90%以上電子電洞分離的現象均發生在介面處。

要達到良好的電荷載子分離效率，電子予體(Donor)要有較低之游離能 $IP_D$ ，電子受體(Acceptor)必須有較高電子親和力 $E_{AA}$ ，使得在電子予體內生成的激發態分子的能量，大於電子在電子受體內和電洞在電子予體內之能量( $E_{exciton} > IP_D - E_{AA}$ )。當電子-電洞對擴散漂移至兩材料的界面時，才能夠有效克服電子電洞間之束縛能(binding energy)。

### (4) 電荷傳遞至電極(Charge transport and collection) :

前步驟所分離的電子與電洞需有效傳遞到對應電極。通常可搭配對電洞及電子分別有高載子遷移率(mobility)的兩種材料，來提高電荷傳遞的速率。在當作陽極的銦錫氧化玻璃(ITO)上先旋轉塗佈一層利於電洞傳遞之PEDOT:PSS，且使用低功函數之材料當作陰極，都可以降低載子傳遞能障並且增加內建電場，以增進光電轉換效率。





$$\text{Incident solar energy} = \text{Electricity} + \text{Heat}$$

圖 1-1: 有機太陽能電池照光發電機制。

### 1-3 太陽能電池特性分析

光電轉換效率( $\eta$ )是衡量太陽能電池表現的指數，其定義為輸出能量與入射能量之比，可由下列方程式表示：

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{I_{max} \times V_{max}}{P_{in}} = \frac{I_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \quad (1-1)$$

其中  $I_{sc}$  為短路電流， $V_{oc}$  為開路電壓，F.F. (Fill factor) 為填充因子。上述之參數皆可由照光下的電流-電壓(I-V)特性曲線(圖 1-2)中取得。

短路電流為元件照光且施加偏壓為零時的光電流，和入射光強度成正比關係，主要受到材料中載子遷移率(carrier mobility)、載子生存期(carrier lifetime)和載子擴散長度(carrier diffusion length)影響。以上三者直接受到材料特性、電子予體-受體材料間相分離程度、高分子膜和電極接面的表面型態以及膜厚影響，而其中膜厚為有機太陽能電池製作過程中非常重要的參數之一。

若照光的 p-n 二極體兩端不相連，就是所謂開路，光電流會在 p 型區與 n 型區累積電洞與電子，此電位差即為開路電壓，在圖中為電流為零時的電壓。單層異質接面太陽能電池之開路電壓會受到內建電場以及電子予體材料的 HOMO 和電子受體材料之 LUMO 能階差值所影響。

填充因子(fill factor)同時概括串聯電阻( $R_s$ )與並聯電阻( $R_{sh}$ )二個效應，一個具有高填充因子的元件必須具有低串聯電阻及趨近無窮大之並聯電阻，由定義可知當電流-電壓(I-V)特性曲線在第四象限形狀越接近矩

形其填充因子越大。串聯、並聯電阻和光電流的關係可由等效電路表示，在 1-4-2 節有詳細說明。

另外，外部量子效率(EQE)其定義為單一波長光源下元件之光電轉換效率，可由方程式(1-2)表示：
$$EQE = \frac{h\nu \times I_{sc}}{\lambda \times P_{in}} \quad (1-2)$$

其中 $h$ 為浦朗克常數、 $\nu$ 為入射光頻率， $\lambda$ 為入射光波長。

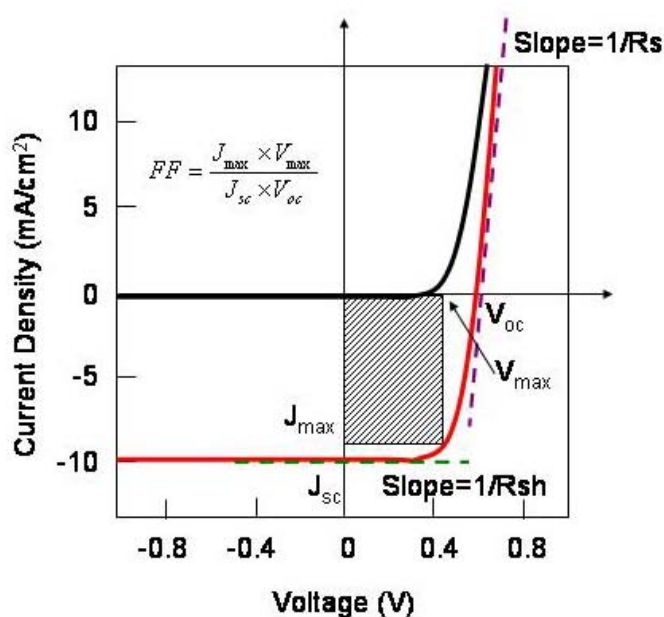


圖 1-2 電流-電壓(I-V)特性曲線。

#### 1-4 太陽能電池的等效電路模型<sup>[2]</sup>

太陽能電池特性為一個p-n 接面的二極體。本章節將針對p-n二極體電性做深入討論。在1-4-1章節裡將先介紹理想二極體中電流和電壓的關係，進而推導出最大輸出功率( $P_{max}$ )以及光電轉換效率( $\eta$ )。然後在1-4-2 章節中考慮到現實情況下，元件會有串聯電阻(series resistance)和並聯電阻(shunt resistance)的存在，將理想二極體之光電轉換效率( $\eta$ )進行修正。

### 1-4-1 理想二極體元件

太陽能電池沒有照光時，它的特性就是一個p-n 接面二極體。而一個理想的二極體其電流-電壓關係可由下列方程式表示：

$$I = I_s (e^{v/v_T} - 1) \quad (1-3)$$

其中I為電流，V為電壓， $I_s$ 是飽和電流(saturation current)， $V_T \equiv k_B T / q_0$ ， $k_B$ 代表波茲曼常數(Boltzmann constant)， $q_0$ 是單位電量，T是溫度。

當太陽能電池照光時，p-n 二極體內就會有光電流產生。需注意的是，p-n 二極體電流的方向是定義在元件內從p型流向n型，而電壓的正負值，則是定義為p型端電壓減去n型端電壓。因此若遵循此定義，太陽能電池工作時，其電壓值為正，電流值為負。因為p-n 接面的內建電場方向是從n型指向p型，因此光子被吸收產生的電子-電洞對，電子會往p型端跑，而電洞會往n型端跑，形成的光電流會由n型流到p型。

相對於原本的理想二極體，太陽能電池照光後產生的光電流乃一向電流 $I_L$ 。因此，太陽能電池的電流-電壓關係可由下列方程式表示：

$$I = I_s (e^{v/v_T} - 1) - I_L \quad (1-4)$$

當太陽能電池短路時，也就是 $V=0$ ，其短路電流(short-circuit current)則為 $I_{sc} = -I_L$ 。也就是說當太陽能電池短路，短路電流就是入射光產生的光電流。若太陽能電池開路時，也就是 $I=0$ ，其開路電壓(open-circuit voltage)

$$\text{則為 } V_{oc} = V_T \ln \left( \frac{I_L}{I_s} + 1 \right) \quad (1-5)$$

開路電壓( $V_{oc}$ )和短路電流( $I_{sc}$ )是太陽電池特性的二個重要參數。太陽能電池輸出的功率就是電流和電壓的乘積，由方程式(1-4)推演可得：

$$P = IV = I_S V (e^{V/V_T} - 1) - I_L V \quad (1-6)$$

很明顯的太陽電池輸出的功率並非是個固定值，它在某個電流-電壓工作點達到最大值，而這最大輸出功率 $P_{max}$ ，則可由來 $dP/dV = 0$ 來決定。

經推導可得最大輸出功率 $P_{max}$ 時輸出電壓為

$$V_{P_{max}} = V_T \ln \left( \frac{I_L / I_S + 1}{V_{P_{max}} / V_T + 1} \right) \quad (1-7)$$

和輸出電流為

$$I_{P_{max}} = I_S \frac{V_{P_{max}}}{V_T} e^{V_{P_{max}}/V_T} \quad (1-8)$$

而太陽電池最大輸出功率就是

$$P_{max} = I_{P_{max}} V_{P_{max}} \quad (1-9)$$

太陽能電池的效率( $\eta$ )為太陽能電池將入射光的功率( $P_{in}$ )轉換成最大輸出功率( $P_{max}$ )的比例，也就是 $\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}}$

### 1-4-2 實際太陽能電池之等效電路

然而實驗上，太陽電池的電流-電壓關係並沒有完全遵循上述的理論描述，這是因為元件本身存在串聯電阻(series resistance) 和並聯電阻(shunt resistance)，如圖1-3。因為任何半導體材料本身，或是半導體與金屬的接觸，無可避免的會有或多或少的電阻，如此就會形成元件的串聯電阻。另一方面，元件的正負電極間，存在非經由理想p-n 二極體的其他

電流通路，都會造成所謂的漏電流(leakage current)。通常，我們使用並聯電阻(shunt resistance)來定義太陽能電池的漏電流大小，也就是

$R_{sh}=V/I_{leak}$ 。當並聯電阻越大，就表示漏電流越小。

如果考慮串聯電阻( $R_s$ )和並聯電阻( $R_{sh}$ )，太陽能電池的電流-電壓關係則可寫成下列方程式：

$$I = I_s \left[ e^{(V-IR_s)/V_T} - 1 \right] + \frac{V - IR_s}{R_{sh}} - I_L \quad (1-10)$$

我們還可以只用一個參數，來同時概括串聯電阻與並聯電阻二個效應，就是所謂的填充因子(fill factor)。

$$\text{其定義為 } FF \equiv \frac{P_{max}}{I_{sc} V_{oc}} \quad (1-11)$$

很明顯的，沒有串聯電阻，且並聯電阻無窮大(沒有漏電流)時，填充因子最大為1。如此一來，太陽電池的效率就可以由三個重要參數：開路電壓( $V_{oc}$ )、短路電流( $I_{sc}$ )和填充因子(F.F.)來表達。

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{I_{max} \times V_{max}}{P_{in}} = \frac{I_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \quad (1-1)$$

由上述方程式(1-1)所知，想要提高太陽能電池的效率，需同時增加其開路電壓、短路電流，以及填充因子(亦即減少串聯電阻與漏電流)。

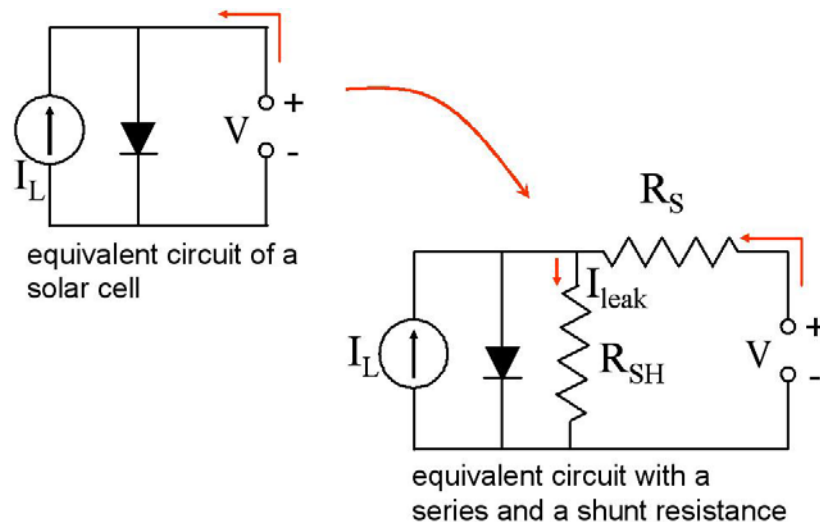


圖1-3：太陽能電池的等效電路。

## 1-5 太陽光頻譜照度<sup>[1]</sup>

入射太陽光的強度(intensity)與頻譜(spectrum)決定了太陽能電池輸出的電流與電壓。太陽光的強度與頻譜，可以用頻譜照度(spectrum irradiance)來表達，也就是每單位面積每單位波長的光照的功率( $W/m^2\mu m$ )。而太陽光的強度( $W/m^2$ )，則是頻譜照度的所有波長之總和。

太陽光的頻譜照度和量測的位置與太陽相對於地表的的角度有關，這是因為太陽光到達地表前，會經過大氣層的吸收與散射。位置與角度這二項因素，一般就用所謂的空氣質(air mass AM)來表示。對太陽光照度而言，AM 0是指在外太空中，太陽正射的情況，其光強度約為 $1353W/m^2$ 。AM 1是指在地表上，太陽正射的情況，其光強度約為 $925 W/m^2$ 。AM 1.5是指在地表上，太陽以45度角入射的情況，其光強度約為 $844 W/m^2$ 。一般我們常使用AM 1.5 來代表地表上太陽光的平均照度。

## 第二章 文獻回顧

### 2-1 有機太陽能電池結構<sup>[3]</sup>

爲了達到更好的光電轉換效率，許多不同結構的有機太陽能電池陸續被發展出來(圖2-1)。從早期只有兩電極與單層的有機分子太陽能電池<sup>[4]</sup>，逐漸發展到以雙層結構增加電荷分離效率<sup>[5]</sup>，目前則以混摻系統大量增加異質接面，提高效率為今日有機太陽能電池結構的主流。

#### 2-1-1 單層有機太陽能電池(Single layer cells)<sup>[2][3]</sup>

單層有機太陽能電池僅由單一種有機半導體材料所構成，電池結構如圖2-1(a)所示。此型結構常被稱為蕭特基型元件(Schottky type devices)或蕭特基二極體(Schottky diodes)，主要是由於此型元件電荷分離發生在有機層和金屬電極的整流接面處(rectifying junction or Schottky junction)，有機層和另一端電極接面則通常為歐姆接觸。此型結構雖然簡單，但是單一種有機分子的吸收特性很難包含較廣的波長範圍，加上正、負電荷又在同一材料中傳遞，很容易產生電子、電洞再結合，使得此型態電池的光電轉換效率受到嚴重的限制。

#### 2-1-2 雙層有機太陽能電池(Double layer cells)

雙層有機太陽能電池針對單層結構的缺點進行改良，是由電子予體(D)和電子受體(A)兩種材料所組成的太陽能電池，電池結構如圖2-1(b)所示。電子予體材料與較高功函數的電極相連，而電子受體材料則與較低



功函數的電極相連，使得電子、電洞在D/A界面產生後，分別在兩種材料中傳遞，減少其再結合的機率。但是對有機半導體材料來說，其產生電子-電洞對後擴散長度約只有10nm左右，也就是說只有在D/A 界面附近生成的電子-電洞對才有機會擴散到界面處，有效分離成電子和電洞。但雙層結構的界面面積有限，有機層厚度也受限於吸光效率不能太薄，使得光電轉換效率仍然不高。

### 2-1-3 混摻有機太陽能電池(Blend or Bulk heterojunction cells)

針對雙層結構的缺點，混摻有機太陽能電池將電子予體和電子受體混摻形成單一有機感光層，大量增加了D/A界面面積，電池結構如圖2-1(c)所示。電子予體和電子受體以微小奈米尺度(10~20nm)相分離，各自連結成一個連續的網狀通路至相對應的電極。如此每個D/A界面間距都小於電子-電洞對可以擴散的長度，而且大量增加界面面積，使得光電轉換效率提升。

### 2-1-4 有序異質界面太陽能電池(Ordered bulk heterojunction)

混摻系統中電子予體和電子受體通常是雜亂無序的排列著，將分離的電子、電洞傳送至相對應電極時，還是有可能因路徑相會而再結合。有序異質界面太陽能電池結構如圖2-1(d)所示，將電子予體和電子受體以等於或小於電子-電洞對的有效擴散距離為間距(通常10~20nm)有序的規則排列。電子、電洞在界面有效分離後，分別循著平行的獨立路徑，將

電荷傳輸至電極。此型結構可以將電子、電洞複合的機率減到最低，為一理想的異質介面結構。

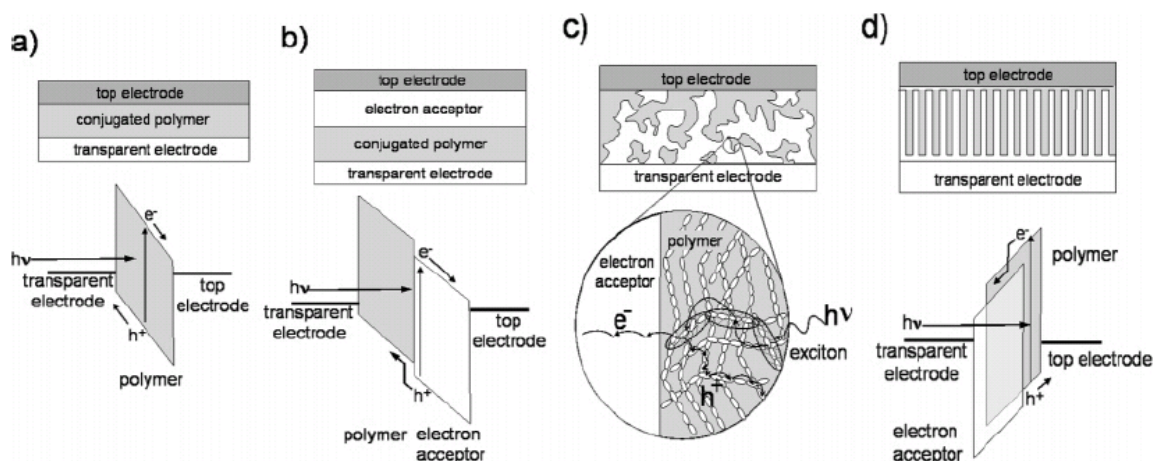


圖 2-1：四種共軛高分子太陽能元件結構(a)單層結構(b)雙層結構(c)無序異質介面(d)有序異質介面<sup>[3]</sup>

## 2-2 混摻有機太陽能電池種類

一般以導電高分子為基本組成的太陽能電池系統又可以依照 n 型材料的差異性，分為高分子-高分子、導電高分子-碳材、高分子-無機奈米材料太陽能電池等。以下我們就不同種類的有機太陽能電池做介紹。

### 2-2-1 高分子-高分子太陽能電池(Polymer/Polymer Solar Cells)

高分子-高分子太陽能電池是由兩種共軛高分子組成異質介面太陽能電池。其優勢在於兩種高分子對太陽光頻譜的吸收波段有互補的效果，且高分子的吸光係數大，對產生較多的電子-電洞對有幫助，還可以藉著調整高分子的結構來調控光學性質、載子傳遞和收集等性質<sup>[6][7]</sup>。但是另一方面，兩種高分子間會傾向存在微米等級的相分離，遠遠大於電子-電

洞對的有效擴散長度(10~20nm)，限制了效率的提升。此系統最大要克服的問題在於如何合成穩定又具有良好電子傳導性的n型高分子材料。

因此，高分子-高分子太陽能電池雖然有著便宜、可以大面積化等優點，但是在效率上卻大大低於其他系統，因此較少被討論和研究。

### 2-2-2 電子予體-電子受體高分子太陽能電池

#### (Donor-Acceptor “Double Cable” Polymers)

其結構概念如圖2-2，將電子受體接在高分子主鏈上，希望做成一個分子等級的異質界面，減少現分離產生<sup>[8]</sup>。光激發後所產生的電子藉由跳躍的方式在”垂吊”的電子受體材料間傳遞，而電洞則靠共軛高分子傳遞到相對電極。但是此種元件其效率不高，有可能是因為載子都在分子鏈內傳遞使電子、電洞結合速度太快所造成的<sup>[9]</sup>。

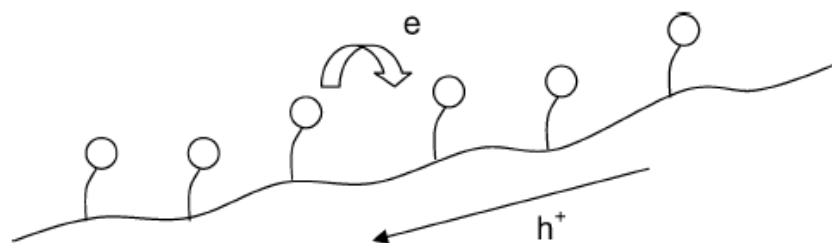


圖2-2：“Double Cable”高分子示意圖<sup>[8]</sup>。

### 2-2-3 導電高分子-碳材太陽能電池

導電高分子-碳材太陽能電池利用導電高分子吸光與傳遞電洞，並以高導電度的碳材(C<sub>60</sub>、PCBM、C<sub>70</sub>)來傳遞電子，擁有較高的光電轉換效率，為目前文獻中常見的系統，但是C<sub>60</sub>衍生物在照光時穩定度不夠、耐熱性不佳，而且需要極高純度才能達到高光電轉換率等問題還需要克服。

C<sub>60</sub>在1985年被發現，由於導電度佳( $10^{-4}\text{Scm}^{-1}$ )且能階符合需求，很快就被應用於太陽能電池。1992年N.S. Sariciftci及A. J. Heeger團隊發現將C<sub>60</sub> 摻混於MEH-PPV中，能有效減低 MEH-PPV之螢光強度，而提出MEH-PPV 和C<sub>60</sub>間會發生電子轉移現象<sup>[10][11]</sup>。並在1993年由A. J. Heeger研究群發表，使用MEH-PPV/C<sub>60</sub>雙層異質接面的概念做出第一個高分子碳材太陽能電池<sup>[12]</sup>。1994由該研究群內Yu. G 發表第一個MEH-PPV/C<sub>60</sub>單層異質接面的太陽能電池<sup>[13]</sup>。由於C<sub>60</sub>溶解度低，且對稱性高對可見光的吸收沒有貢獻，使其在光電流上的貢獻小。後來科學家將C<sub>60</sub>改質，其衍生物PCBM由於溶解度佳且吸收波域較廣，因此被廣為利用。1995年A. J. Heeger研究群在Science發表MEH-PPV/PCBM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%<sup>[14]</sup>。之後的研究都以單層異質界面結構為主，搭配導電高分子與碳材上的變化來提升效率。

在一般的元件中高分子所佔的比例小於百分之二十，而其他大部分都是碳球衍生物，若碳球衍生物可以當電子傳導材料又可吸光，那一定可以大大的提升光電流密度。2003年Janssen團隊提出用對稱性較低的C<sub>70</sub>衍生物(C<sub>70</sub> fullerene Derivative)來取代PCBM的研究，發現改用C<sub>70</sub>衍生物(C<sub>70</sub>- PCBM)後，光電流密度較以PCBM做成的元件大50%<sup>[15]</sup>。

相對於聚苯乙炔(PPV)系列高分子，聚噻吩(Polythiophene)系列高分子具有較高的導電性<sup>[16]</sup>，且具有較小的Band Gap(1.9-2.1eV)，所以在吸收

太陽光上較PPV系列來得多。2003年N. S. Sariciftci研究群使用高規則度P3HT來當吸光層及電洞傳導層，再搭配C<sub>60</sub>衍生物PCBM來當電子傳導層做為太陽能電池，目前已經可以達到70%的外部量子效率(external quantum efficiencies, EQE)<sup>[17]</sup>及5%的高光電轉換率<sup>[18]</sup>。綜合高電洞遷移率及較佳的太陽光吸收範圍，讓聚噻吩(Polythiophene)系列高分子近幾年也成為熱門的研究材料。

#### 2-2-4 高分子-無機奈米材料太陽能電池(Hybrid Solar Cells)

高分子-無機奈米材料太陽能電池其中一相為無機材料，另一相為共軛高分子。高分子材料除了便宜、容易加工外，更可以藉著不同的分子設計(molecular design)和化學合成法來合成出各種符合需求的材料。另一方面無機半導體材料也可用溶液製程和高分子互相配合，提高了製程的方便性<sup>[19]</sup>。藉著調控奈米顆粒的尺寸或形狀，可以改變其能隙(band gap)，進而影響其吸光波長<sup>[20]</sup>。其優勢除了綜合兩種材料的優點達成廣波段的吸收外，在有機、無機材料的接面處，電子-電洞對擁有相當高的分離效率，另外無機半導體材料還可提升電子傳輸效率。

但是，有機材料通常溶解在油相的溶劑中，無機半導體材料則在水相溶劑中溶解度較好，而且微小尺度的無機材料因其表面張力相當大，會傾向聚集成較大的顆粒，所以要怎麼在有機材料中將無機材料均勻分散是一個很重要的問題。目前文獻中常使用不同的有機配位基(ligand)將

無機材料表面改質，使其溶解到油相溶劑中，並均勻分散在高分子中<sup>[19]</sup>。

不過在另外一方面，有機的配位基會阻礙電子在無機材間的傳遞，所以我們必須選用可以移除的有機配位基。

### 2-3 高分子-無機奈米材料太陽能電池發展回顧

由於C<sub>60</sub>衍生物在照光時穩定度不夠、耐熱性不佳以及需要極高純度才能達成高光電轉換率等問題。因此具有高度化學安定性的無機半導體材料開始受到注意，1996年開始以CdSe、TiO<sub>2</sub>和ZnO奈米晶體為電子受體的系統開始廣泛被研究，以下簡單回顧此類系統。

2002年Alivisatos研究群在Science發表以直徑7nm長度60nm的CdSe奈米棒與規則性導電高分子P3HT混合所形成的系統。藉由選擇適當的溶劑(Pyridine/CHCl<sub>3</sub>)可以將CdSe奈米棒均勻分散在P3HT溶液中。在標準太陽模擬光源(AM 1.5)下，其光電轉換效率為1.7%<sup>[21]</sup>。2003年Greenham研究群，利用多足狀的CdSe奈米晶體與MDMO-PPV混摻做成元件，使電荷傳輸效率有所提升<sup>[22]</sup>，2005年更以較高沸點的溶劑取代三氯甲烷，將光電轉換效率提升至2.4%<sup>[23]</sup>。但是合成CdSe奈米晶體需要複雜、高溫的製程又具有毒性，因此不得不尋求可以取代的n型電子受體材料，如TiO<sub>2</sub>和ZnO等透明不具毒性的半導體金屬氧化物，有高電子遷移率並容易製造就是不錯的選擇。受到染料敏化太陽能電池高光電轉化效率的鼓舞( $\eta=10\%$ )，近年來已經有多個研究團隊致力於將導電高分子注入二氧化

鈦( $\text{TiO}_2$ )奈米孔洞的研究。2003年McGehee研究團隊以10nm孔徑具規則性、開放性的二氧化鈦奈米微結構薄膜(厚度約100nm)，在上方塗佈P3HT且加熱至熔點，形成30nm的P3HT覆蓋於P3HT/ $\text{TiO}_2$ 之太陽能電池，其效率約0.45%<sup>[24]</sup>，之後研究其效率無法提升，乃是因為P3HT填入奈米孔洞後方向性不佳所致。除了以規則性奈米微結構半導體製作的異質界面電池，也可以利用混摻方式將 $\text{TiO}_2$ 奈米粒子和導電高分子直接在溶液中混合，形成無序異質界面電池，2004年香港大學的研究群改善了 $\text{TiO}_2$ 奈米粒子團聚的現象，以二甲苯當溶劑，將 $\text{TiO}_2$ 和P3HT混摻做成元件，其光電轉換效率為0.42%<sup>[25]</sup>。

以氧化鋅( $\text{ZnO}$ )取代 $\text{TiO}_2$ 或有毒的CdSe，其優勢在於可由低溫製程生長氧化鋅奈米粒子或不同長度的奈米棒，而且可以在無介面活性劑存在下，均勻分散於一般的有機溶劑中，將可有效且容易的混摻到導電高分子中。2004年A. J. Janssen研究群，利用5nm的氧化鋅奈米粒子與MDMO-PPV在適當摻雜比例(26Vol%)與溶劑系統( $\text{MeOH}:\text{CHCl}_3=5:95$ ，體積比)下，在ITO玻璃與PEDOT:PSS上以旋轉塗佈製程做出100nm左右的奈米混摻薄膜，最後鍍上鋁電極做成太陽能電池元件，其光電轉換效率可達1.6%<sup>[26]</sup>，2006年該研究團隊改用氧化鋅奈米粒子與P3HT做成的元件，其光電轉換效率為0.9%<sup>[27]</sup>。相較於相似的方法的 $\text{TiO}_2$ 混成的太陽能電池，具有兩倍以上的改善。

由以上文獻可知，雖然由規則性奈米微結構半導體製作的異質界面 (Bulk heterojunction) 電池，可以完全控制其奈米型態，但至目前為止，最佳光電轉換效率的電池，仍然是以導電高分子和無機奈米晶體隨意混摻的系統為主流。

## 2-4 應用於太陽能電池的導電高分子

要製作一個高效率的有機太陽能電池，所使用材料的特性如：吸光性質、載子遷移率、純度及穩定性皆會大幅影響元件之特性。目前有機共軛高分子太陽能電池通常使用摻混方式將電子予體與受體以適當比例混摻，為了有效分離電子及電洞並防止其再結合，通常電子予體及受體皆須分別對電洞及電子有高遷移率。除此之外，電子及電洞之遷移率又必須保持平衡，以防止空間電荷效應產生。

在 高 分 子 太 陽 能 電 池 的 應 用 上 可 將 高 分 子 材 料 的 種 類 分 成 三 大 類：  
聚 苯 乙 炔 (phenylenevinylene)、聚 噻 吩 (Polythiophene)、聚 芴 (polyfluorenes) 及 相 關 衍 生 物 系 列 高 分 子<sup>[28]</sup>，其 結 構 如 圖 2-3。以 MDMO-PPV 當 作 電 子 予 體 搭 配 具 有 高 電 子 移 動 率 ( $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) 之 PCBM 當 作 電 子 受 體，因 兩 者 個 別 之 HOMO 及 LUMO 能 階 相 差 較 大，所 以 兩 者 搭 配 能 做 出 具 有 高 開 路 電 壓 (Voc) 的 元 件，而 目 前 則 以 使 用 具 有 高 電 洞 移 動 率 ( $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )，且 具 有 較 低 能 隙 之 P3HT 搭 配 PCBM 為 主 流，雖 然 製 作 出 之 元 件 開 路 電 壓 較 低，但 因 其 吸 光 度 增 加 以 及 和 PCBM 間 搭 配 兩 者 之 載 子 移 動 率 較 為 平 衡，相



對於使用MDMO-PPV 有較佳之短路電流與光電轉換效率。為了同時達成高開路電壓又兼顧短路電流及吸光性，新材料也不斷被開發，2003 年 M. Svensson 以及J.C. Hummelen 等人合成出polyfluorene之共聚合物 PFDTBT<sup>[29]</sup>，其能隙約同等於P3HT，吸光性佳，且其HOMO和PCBM 之 LUMO差異較較P3HT大，因此和PCBM 摻混後所製作出之元件能夠具有高開路電壓，近幾年來開始受到重視，未來在太陽能電池的應用上也相當被看好<sup>[29][30]</sup>。

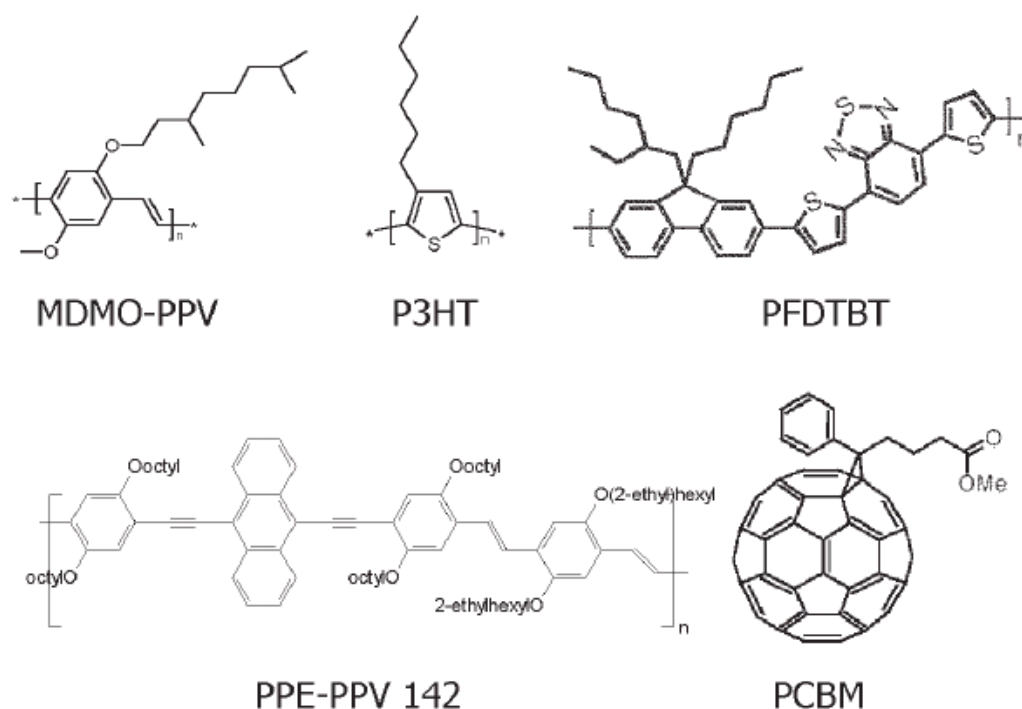


圖2-3：常見應用在 高分子太陽能電池的共軛高分子及碳60衍生物(PCBM) 之結構

## 2-4-1 有機共軛高分子簡介

有機共軛高分子從化學結構看來，高分子主鏈是由單鍵、雙鍵交錯的共軛結構所組成，單鍵由 $\sigma$ 軌域所組成，雙鍵由 $\sigma$ 軌域及 $\pi$ 軌域所組成，其中 $\sigma$ 鍵上的電子為定域化而 $\pi$ 鍵上的電子為非定域化，所以 $\pi$ 鍵上的電子可以在整個共軛分子鏈上自由移動造成導電機制。P 軌域間因鍵結狀態及填滿、未填滿電子的不同其能態也不同，於被填滿電子的鍵結軌域中具有最高能量者稱為最高被佔據分子子軌域(HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital)，而未被填滿電子的非鍵結軌域中具有最低能量者則被稱為最低未被佔據分子軌域(LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital)，HOMO-LUMO相當於無機半導體之價帶(valance band)及導電帶(conduction band)，兩者間之能量差稱為能隙(band gap)，通常有機半導體材料的能隙介於1~4 eV之間，因此其吸收光譜可涵蓋可見光之所有波段。

因為有機半導體能隙偏高，導致可以吸收的入射光比例不高，以2.0eV能隙為例，大約只能吸收30%的入射光。所以在高分子材料的研究上，希望降低電子予體材料之能隙，來提升元件吸光性。但是增加HOMO能階之能量會降低開路電壓，減少LUMO能階之能量會降低電子及電洞分離之驅動力，何製造出最佳化之材料仍是努力的方向。還好有機材料的吸收係數遠比矽半導體高，因此有機層的厚度僅需約100nm，即可有60~90%左右的吸收效率，使高分子材料有機會應用在太陽能電池上。

## 2-4-2 高規則度聚噻吩(P3HT)合成

目前常見的Poly(3-hexylthiophene) (P3HT)合成法有兩種：

一種為Richard D. McCullough在1991年所提出用在3位置取代的thiophene單體在2的位置做溴化，之後控制聚合條件，成功合成出，91%規則性的Poly(3-alkylthiophenes)。目前文獻中認為越高的規則性(Head to Tail)，其導電性越佳<sup>[20]</sup>，但用此方法來合成P3HT，由於單體的製備困難，再加上反應時間很長，所以不容易合成。McCullough 團隊於2000年時改使用Grignard試劑來取代其中一邊的Br來做反應端，此法可以提高合成效率及控制規則度，又易於一般實驗室來進行實驗，因此目前採用McCullough法來合成P3HT多參考此文獻<sup>[31]</sup>。除了使用McCullough法來合成P3HT，另一種常用的合成法是Rieke在1995年所提出使用Rieke Zn來當觸媒合成高規則度P3HT<sup>[32]</sup>，Rieke metal是一種高反應性的金屬觸媒(Mg, Ca, Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, In.)被廣泛的應用在各種合成上<sup>[33]</sup>，目前商業化的P3HT產品多採用此法進行合成。

## 2-5 元件效率的提升

除了2-4節所提到材料選擇會影響效率外，元件的製程條件如膜厚、溶劑的種類、退火條件與混摻比例也會大大影響元件效率。以下我們深入介紹各項變因對元件效率造成的影響與文獻回顧。

### 2-5-1 有機感光層膜厚的影響

相較於無機半導體材料，有機半導體內之載子移動率較小、激子生存時間較短，因此在製作有機太陽能電池元件時有機感光層膜厚不能太大，才能使電荷受內建電場分離後，能有效的傳輸至電極，但是減少其厚度卻會使元件的光吸收強度減低，限制了光電轉換效率。如何選取一個最佳厚度是必要的研究，綜合文獻的研究膜厚以200nm以下為佳，不同材料其最佳膜厚會有些許差異。

### 2-5-2 溶劑選擇的影響

使用不同種類溶劑會影響兩種材料間的相分離程度以及無機分子聚集程度，並改變高分子膜之表面型態(morphology)，而表面型態及對於載子移動及傳輸有重大影響，進而影響元件之光電轉換效率。2001年N. S. Sariciftci 團隊分別使用甲苯及氯苯來當溶劑，發現使用氯苯的元件效率增加3倍之多，主要就是由於溶劑造成元件奈米結構的差異所造成，且在MDMO-PPV與PCBM混摻比1:4時，以LiF/Al當作陰極其太陽能電池的效率可提升至2.5%<sup>[34]</sup>。

### 2-5-3 混摻比例的影響

不同的混摻比例除了會影響n型與P型材料的介面面積與高分子薄膜表面型態外，也會改變電子、電洞傳輸速度的平衡。如果要將此兩種材料應用在太陽能電池上時，必須將兩者的電子、電洞遷移率調整到接近。

目前文獻上皆是增加PCBM的添加量來使MDMO-PPV的電洞遷移率增加，主要是由於PCBM的增加使得缺陷變多，進而讓電子、電洞的傳輸速度達到平衡<sup>[35][36]</sup>，若電子、電洞傳輸速度不一樣快時，會造成空間電荷效應(Space-Charge Limited Photocurrent)影響元件效率。在對高分子薄膜表面的影響方面，2004年N. S. Sariciftci<sup>[37]</sup>團隊使用掃描式電子顯微鏡觀察不同PCBM填加量對元件材料形態的影響，如圖2-4、圖2-5可以看出PCBM的聚集和高分子分佈的形態。

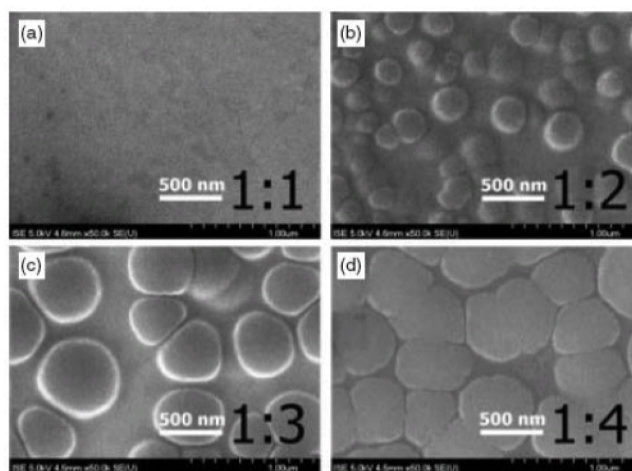


圖2-4：掃描式電子顯微鏡觀察不同PCBM填加量下的元件表面結構<sup>[37]</sup>。

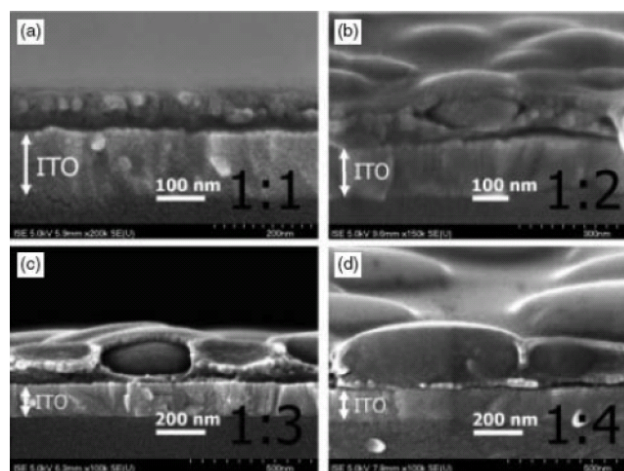


圖2-5：掃描式電子顯微鏡觀察元件切片形態<sup>[37]</sup>

#### 2-5-4 熱處理(退火)的影響

加熱過程可使高分子分子鏈間的作用力增強，增加電洞的遷移率，提高短路電流。2003年N. S. Sariciftci團隊以P3HT摻混PCBM製作高分子太陽能電池，使用LiF/Al當作陰極，在蒸鍍完陰極金屬後將元件施加偏壓同時適當加熱至稍高於高分子之玻璃轉移溫度，能夠大幅提升光電轉換效率至3.5%<sup>[17]</sup>。這是因為在熱蒸鍍上陰極金屬後再加熱過程，因為高分子和金屬間熱膨脹係數的不同，造成金屬對高分子產生拉張力，使P3HT分子可以做有方向性規則的排列，提升元件的短路電流與開路電壓(如圖2-6)。2005年M. Al Ibrahim等人使用不同溶劑研究熱處理效應對元件吸收的影響<sup>[38]</sup>，發現使用dichlorobenzene的元件在退火前後其吸光能力及元件效率並沒有顯著的提升，而用三氯甲烷(chloroform)時，未退火前吸光及元件效率皆不及使用dichlorobenzene的元件，但退火後元件效率大幅提升並超越dichlorobenzene的元件。2005年Yang Yang 團隊於Nature Material 期刊中發表有別於傳統熱退火製程，將旋轉塗佈完成的高分子膜置於溶劑的飽和蒸氣中，藉此控制高分子膜的乾燥速率，並探討不同膜乾燥速率下之元件特性<sup>[39]</sup>，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，且短路電流、填充因子以及光電轉換效率均隨高分子膜的乾燥時間的延長而大幅增加。

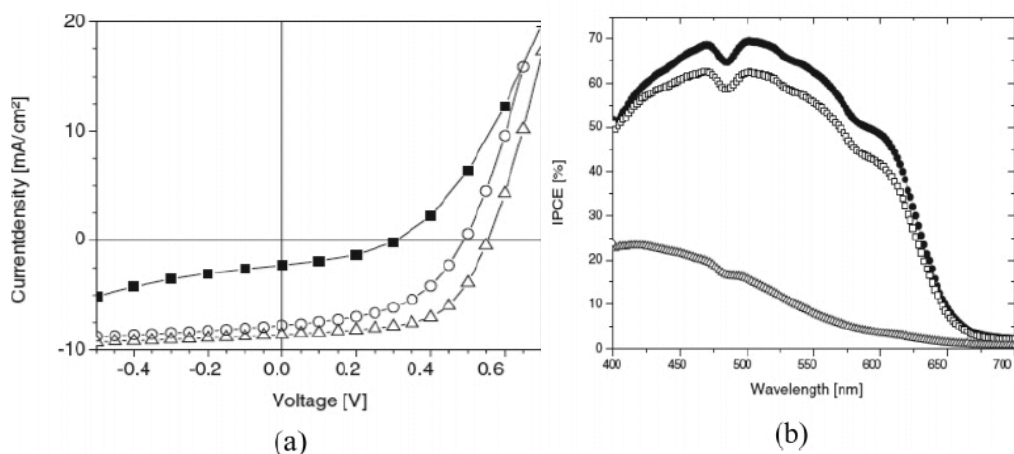


圖2-6：圖a為未熱處理(annealed)的元件(■)，經由熱處理後的元件(○)，經由外加電場及熱處理的元件(△)之J-V特性圖；圖b為未熱處理(annealed)的元件(△)，經由熱處理後的元件(□)，經由外加電場及熱處理的元件(●)之外部量子效率圖。



## 2-6 氧化鋅奈米棒發展回顧

1991年M. A. Anderson研究團隊首先利用醋酸鋅(Zinc acetate)與氫氧化鈉(NaOH)，在80°C的乙醇中合成出氧化鋅奈米粒子，並且在該研究中，初步建立了水溶液法合成氧化鋅奈米材料的理論架構<sup>[40]</sup>。2002年H. Weller研究團隊加熱濃縮後的氧化鋅奈米粒子溶液，藉由加熱使其自組裝排列成棒狀，以降低奈米粒子的表面能(surface energy)，沿著C軸的表面會隨著成長過程漸漸平滑，最後合成氧化鋅奈米棒<sup>[41]</sup>。控制加熱時間可以合成不同長度的奈米棒，建立了以水溶液法合成氧化鋅奈米棒的架構。在聚合物-氧化鋅奈米棒混摻系統的太陽能電池研究中，大多是參考此篇方法合成奈米棒再加以改進。2005年A. J. Janssen研究團隊以醋酸鋅與氫氧

化鉀(KOH)合成氧化鋅奈米棒後加入少量n-propylamine幫助氧化鋅分散的更均勻，並發現在以氯苯當溶劑至少需要4Vol.%才可達到此效果，而在三氯甲烷中只需要2Vol.%<sup>[26]</sup>。2005年Baoquan Sun研究團隊改變不同醋酸鋅與氫氧化鉀的莫耳比，發現當氫氧化鉀/醋酸鋅比值為1.62時電子遷移率可達 $2.3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，並應用在場效應電晶體上<sup>[42]</sup>。2006年Baoquan Sun研究團隊比較不同碳鏈長度的胺類(butylamine和octylamine)對氧化鋅奈米棒分散的影響，發現長碳鏈的胺類可使氧化鋅奈米棒順向性的均勻分散<sup>[43]</sup>。2006年Y. S. Kang研究團隊比較甲醇與乙醇當溶劑的差異，發現以低沸點溶劑(甲醇)合成出來的氧化鋅奈米棒有較大的長寬比(aspect ratio)<sup>[44]</sup>。



## 2-7 研究動機

由於 Fullerene 衍生物在照光時穩定度不夠、耐熱性不佳以及需要極高純度才能達成高光電轉換率，所以有許多學者以具有高度化學安定性之無機半導體材料如 CdSe、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub> 及 ZnO 等，來取代 Fullerene 衍生物當作有機太陽能電池中之電子受體。其中氧化鋅(ZnO)可在低溫下以簡單溶液法製備，便宜又不具有毒性為不錯的選擇。我們希望藉由氧化鋅奈米棒取代奈米粒子和高分子 P3HT 混摻做成太陽能電池元件，藉由減少電子跳躍傳遞的次數(hopping)，增加短路電流，提升光電轉換效率。



# 第三章 實驗架構與方法

## 3-1 實驗架構

合成氧化鋅奈米粒子  
及不同長度的奈米棒

### 結構鑑定

- 穿透式電子顯微鏡(TEM)
- 高解析度穿透式電子顯微鏡(HRTEM)
- X光繞射儀(XRD)

各種型態的氧化鋅(ZnO)與  
高分子 rr-P3HT 以不同比例混摻

### 結構鑑定

- 穿透式電子顯微鏡(TEM)
- 原子力顯微鏡(AFM)

### 性質分析

- 紫外光-可見光吸收光譜儀
- 光激發光光譜儀(PL)

在導電玻璃 ITO 上旋轉塗佈  
混摻溶液，熱蒸鍍上鋁電極  
做成太陽能電池元件。

### 結構鑑定

- 掃描式顯微鏡(SEM)

### 電性分析

- J-V 特性曲線量測  
(太陽光模擬器、  
Keithley236 source meter)

## 3-2 實驗方法

### 3-2-1 合成 ZnO 奈米粒子

1. 取818.2 mg  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 溶解於42 ml 甲醇中，置於雙頸瓶以磁石攪拌並加熱到60°C。
2. 取404.32 mg KOH溶解於23mL 甲醇中，逐滴加入 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 反應瓶中  
(此過程15分鐘)。
3. 在60°C通氮氣迴流2小時15分鐘合成5nm的ZnO奈米粒子。
4. 清洗步驟:取出溶液並靜置60分鐘後，移除上層溶液。加入50ml 甲醇均勻攪拌5分鐘，再靜置30分鐘後移除上層溶液，重覆此步驟二次。第二次清洗過程可以用4000rpm離心10分鐘取代。


### 3-2-2 合成 ZnO 奈米棒

1. 先合成氧化鋅奈米粒子(nc-ZnO)，進行到第3步驟後，將溶液在35°C下濃縮到10ml。
2. 再在60°C下通氮氣迴流加熱反應一到三天，可以合成不同長度的氧化鋅奈米棒(ZnO rod)。
3. 清洗步驟:停止反應後加入50ml 甲醇使ZnO奈米棒沉澱下來，移除上層溶液，再加入50ml 甲醇均勻攪拌5分鐘，靜置30分鐘後移除上層溶液，重覆此步驟二次。第二次清洗過程可以用4000rpm離心10分鐘取代。

### 3-2-3 混摻 ZnO 和 P3HT

1. P3HT 以 20mg/ml 的比例溶解在三氯甲烷( $\text{CHCl}_3$ )中，均勻攪拌一天，最後以  $0.2 \mu\text{m}$  濾塞過濾後備用。
2. ZnO 溶解在三氯甲烷( $\text{CHCl}_3$ ): 甲醇( $\text{MeOH}$ )的混合溶液中( $v:v = 90:10$ )，2Vol%的 n-propylamine 可以幫助 ZnO 分散的更均勻。先添加少量甲醇可以讓 ZnO 溶解的更好，但總比例不宜超過 10%，因為過多的甲醇在混摻後會影響到 P3HT 的溶解度。
3. 依比例加入不同濃度的 ZnO 溶液，使最後 P3HT 濃度達到 10mg/ml。均勻攪拌一天，接著可以製作元件。

### 3-2-4 元件製作

1. 清洗 ITO 基板和 ITO 表面處理
  - (1) 將預先經過蝕刻圖形化的 ITO 導電玻璃，使用 ITO 清潔劑超音波震盪 30 分鐘，取出以清水洗淨。
  - (2) 再放入超音波震盪器，依序以甲醇、丙酮、異丙醇各清洗 30 分鐘後，以高純度氮氣吹乾清潔。
  - (3) 使用紫外光-臭氧產生機進行表面處理，可以增加 ITO 表面親水性，以利於 PEDOT:PSS 附著於 ITO。
2. 旋轉塗佈 PEDOT:PSS 層
  - (1) PEDOT:PSS 以  $0.45 \mu\text{m}$  的濾塞過濾備用。

(2) 在表面處理過後的 ITO 上，立即以 6000rpm 轉速旋轉塗佈一層 PEDOT:PSS。

(3) 使用加熱板以 140°C 烘烤一個小時。

3. 以 1200rpm 轉速旋轉塗佈 ZnO/P3HT 有機感光層。

4. 熱蒸鍍 120nm 金屬鋁電極

(1) 將圖形化之遮罩(mask)覆蓋於 ZnO/P3HT 有機感光層上。當蒸鍍機內真空值達  $2 \times 10^{-6}$  torr 以下，開啟熱電阻加熱電源，將置於鎢舟上的鋁錠加熱到開始蒸發一小段時間後，打開擋板開始蒸鍍，當石英震盪測厚儀測量蒸鍍金屬厚度達到 120nm 後，關閉擋板。

(2) 熱蒸鍍完成後冷卻到室溫，破真空，取出進行量測。

### 3-2-5 元件測量

(1) 使用 Oriel 150 W 太陽光模擬器，配合 AM 1.5G 之濾光鏡，調整量測基座與光源機之距離，使其入射光功率達  $100 \text{ mW/cm}^2$ ，準備進行照光時之 I-V 特性曲線之量測。

(2) 使用以 labview 撰寫之程式控制 Keithley 236 對元件施加不同偏壓 (-2V~2 V)，得到不同偏壓下之光電流值及 J-V 特性曲線。

(3) 將電流值除以元件實際運作面積換算成電流密度，元件實際運作面積由 ITO 和熱蒸鍍上金屬陰極之交接面積所定義。

## 第四章 藥品及儀器

### 4-1 實驗藥品

1. Zinc acetate dihydrate

分子式： $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

分子量：219.5      純度：99 %

製造商：SHOWA

2. Potassium hydroxide

分子式：KOH

分子量：56.11      純度：85 %

製造商：SHOWA

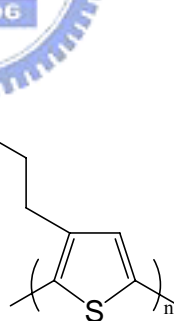
3. Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) , regioregular

分子式：P3HT      結構式：

分子量：42081 (GPC)

熔點：238°C

製造商：ALDRICH



4. n-propylamine

分子式： $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

分子量：59.11      純度：99 %

沸點：48 °C      密度：0.719(g/ml)

製造商：Fluka

## 5. butylamine

分子式： $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$

分子量：73.14      純度：98 %

沸點：78 °C      密度：0.74(g/ml)

製造商：Fluka

## 6. Methanol

分子式： $\text{CH}_3\text{OH}$

分子量：32.04      純度：99.8 %

沸點：64.7°C      密度：0.791(g/ml)

製造商：TEDIA(配藥用)、ECHO、景明化工(ITO 清洗製程用)

## 7. Chloroform

分子式： $\text{CHCl}_3$

分子量：119.36      純度：99.9 %

沸點：60.5~61.5°C      密度：1.492(g/ml)

製造商：TEDIA

## 8. Acetone

分子式： $\text{CH}_3\text{COCH}_3$

分子量：58.08      純度：99.685 %

沸點：56 °C      密度：0.791(g/ml)

製造商：ECHO、景明化工



## 9. 2-propanol

分子式： $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$

分子量：60.10      純度：99.5 %

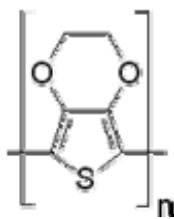
沸點：82 °C      密度：0.785(g/ml)

製造商：ECHO、景明化工

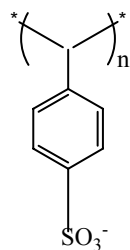
## 10. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrene sulfonate)

PEDOT 分子式： $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{S})_n$

PEDOT 結構式：



PSS 結構式：



PEDOT:PSS ratio：1：6(by weight)

沸點： $\approx 100$  °C      work function： $\approx 5.0$  eV

製造商 BAYTRON®

## 11. Aluminum

元素符號：Al

原子量：26.98      純度：99.99 %

熔點：660.37 °C      密度：2.7(g/ml)

製造商：鈺光科技

## 12. ITO 導電玻璃

電阻：5~10Ω

製造商：默克光電

## 4-2 實驗儀器

### 1. 穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM)

製造商：Hitachi                      型號：H-600

簡介功能：用以分析樣品形狀與結構。電子束由機台頂端的熱鎢絲中射出，經過電子聚焦透鏡後，產生近似平行之電子束穿透樣品(此樣品厚度必須小於 100nm)，再透過電子物鏡和投影物鏡將電子束投影至螢光屏上，形成影像。



分析條件：加速電壓 75KeV

樣品製備：

- 分析合成氧化鋅奈米棒的尺寸：將 10mg/ml 溶液直接滴在銅網上。
- 分析氧化鋅和高分子混摻後的分散情形：將有旋轉塗佈 PEDOT:PSS 和有機感光層的基材泡入水中，PEDOT:PSS 會溶於水中，將漂起的有機感光層用銅網撈起觀察。
- 分析元件截面：以超薄切片機切片後，用銅網撈起觀察。



## 2. 低溫高解析度穿透式電子顯微鏡 (Cryo-High-resolution Transmission Electron Microscope , HRTEM)

製造商：JOEL

型號：JEM-2010

簡介功能：在奈米晶體研究中，提供極高的放大倍率以利晶體結構觀察。

分析條件：加速電壓 200KeV

樣品製備：配置溶液 10mg/ml 直接滴在銅網上，在常溫下抽乾後觀察。

## 3. 高解析度 X 光繞射儀 (High Resolution X-ray Diffractometer)

製造商：Bede

型號：D1

簡介功能：以銅靶產生  $K_{\alpha}$  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，藉由這些訊號鑑定晶體的結構。利用低掠角 X 光入射的方式可以明顯增強薄膜材料之繞射訊息，因此被廣泛應用於薄膜分析。

分析條件：工作電壓 40KeV      電流 2mA

繞射角度 20~80 度(分析 ZnO)    2~40 度(分析 ZnO 和 P3HT 混摻)

靶材：銅靶(Cu- $K_{\alpha}$  ,  $\lambda=1.54056\text{\AA}$  )

樣品製備：

- 分析 ZnO：40mg/ml ZnO 溶液以 1000rpm 旋轉塗佈在玻璃片上，反覆多次，直到玻璃片成全白。
- 分析 ZnO 和 P3HT 混摻：和元件製作條件相同。

#### 4. 紫外光-可見光光譜儀 (Ultraviolet-visible Spectroscopy)

製造商：HP

型號：Agilent-8453

簡介功能：用以了解樣品對紫外光及可見光的吸收強度。由樣品對光的吸收度代入 Beer's law，得到樣品在 300~800 nm 之間的光吸收圖譜。

分析條件：300~800 nm

樣品製備：10mg/ml 的 P3HT/ZnO 以 1200rpm 旋轉塗佈在 ITO 玻璃上。

#### 5. 光激發光光譜圖 (Photoluminescence Spectroscopy, PL)

製造商：Hitachi

型號：F-4500

簡介功能：樣品經吸收一特定波長之激發光後，電子受激發躍遷至激發態，而後重回基態所釋放的能量以光的形式表現，以光激發光光譜測量其放射波長與能量。在太陽能電池的研究裡，我們藉由 PL 強度的下降，推測有能量轉移到其他地方(電或熱...)，做為發展太陽能電池元件潛能的評估方式之一。

分析條件：依吸收光譜選擇激發波長，測量其發光位置與強度。

掃描速度 240(nm/min)，ex slit=10mm，em slit=10mm，voltage=700

樣品製備：10mg/ml 的 P3HT/ZnO 以 1200rpm 旋轉塗佈在 ITO 玻璃上。

#### 6. 原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope, AFM)

製造商：Digital Instrument

型號：Digital Instrument Multimode Scanning Probe Microscope

簡介功能：用以了解樣品的表面型態、粗糙度以及厚度。

分析條件：Tapping Mode AFM

樣品製備：

- 表面型態分析：將 10mg/ml 的 P3HT/ZnO 旋轉塗佈在有 PEDOT:PSS 的 ITO 玻璃上。
- 高度分析：用尖銳物在高分子膜上切出溝槽，以 90 度進行掃描溝槽深度，掃描數次取其平均值和表面形態分析中的  $\Delta Z$  交叉應證。

#### 7. 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM)

製造商：JOEL

型號：JSM-6500

簡介功能：在此用以分析元件的剖面結構。利用電子束撞擊試片表面，使表面原子激出電子，收集這些二次電子轉譯成表面影像。

工作距離 10mm~8mm

加速電壓：15keV

#### 8. 元件測量設備

Keithley236 source measure unit

光源：150W oriel solar simulator

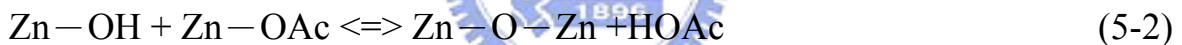
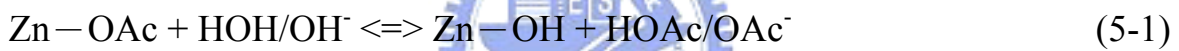
AM 1.5G filter

分析條件：架設 AM 1.5 太陽光模擬器，以  $100\text{mw}/\text{cm}^2$  強度照射在元件上，利用 Keithley236 供給 -2V~2V 的電壓，讀取相對應的電流值。

## 第五章 結果與討論

### 5-1 氧化鋅奈米棒合成鑑定

本實驗先合成直徑 5nm 的氧化鋅奈米粒子，濃縮後再加熱不同時間來合成不同長度之氧化鋅奈米棒。雖然氧化鋅奈米粒子在溶解步驟的成長機制目前還不清楚，但藉由一些中間產物的確定，目前已可以推論由式(5-1)表示滴入 KOH 後的氧化水解過程，式(5-2)表示成長過程<sup>[45]</sup>。奈米棒的合成主要是藉由加熱高濃度的奈米粒子溶液，使其自組裝排列成棒狀，以降低(002)奈米粒子的表面能(surface energy)，沿著 C 軸的表面會隨著成長過程漸漸平滑，最後合成氧化鋅奈米棒<sup>[41]</sup>。



本節先以穿透式電子顯微鏡觀察不同合成時間的氧化鋅奈米棒長度，再利用 X 光繞射儀與高解析度的穿透式電子顯微鏡鑑定其晶體結構。

在合成氧化鋅奈米粒子的過程，觀察到隨著 KOH 的加入，一開始溶液由透明漸漸變白，當 KOH 添加量超過 2/3 後溶液又漸漸轉為透明。當 KOH 完全注入後，隨著加熱反應時間接近兩小時溶液才慢慢轉為白色。我們由式(5-1)、式(5-2)來解釋這一連串的現象，一開始加入 KOH 時 OH<sup>-</sup> 離子濃度上升，式(5-1)偏向右反應產生 Zn-OH，當 Zn-OH 濃度足夠和 Zn-OAc 反應生成 Zn-O-Zn 溶液逐漸變白(在此為 Zn(Ac)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 溶解

後的表示<sup>[45]</sup>)。當 KOH 添加量超過 2/3 後，隨著越來越多的 Zn—O—Zn 生成，HOAc 的濃度提高、Zn—OAc 的濃度降低，使得式(5-2)反應傾向左方，溶液又漸漸轉為透明。隨著加熱時間接近兩小時，氧化鋅奈米粒子(ZnO)生成，溶液又變回白色。

圖 5-1 為 KOH 滴入 Zn(Ac)<sub>2</sub> 反應兩小時十五分鐘後所合成出直徑 5nm 的氧化鋅奈米粒子之 TEM 圖。加入 2Vol % 的 n-propylamine 可以使氧化鋅粒子更加均勻的分散，配成溶液後也可以保持兩個星期不沉澱。

將奈米粒子溶液濃縮再加熱不同時間，可以合成出不同長短的奈米棒。由於其成長機制為粒子相接連成棒狀，所以長短不是很均一，大約只能落在一定範圍內。圖 5-2(a)為濃縮後再反應一天之穿透式電子顯微鏡影像，合成出直徑 8nm、長度 20~40nm 的氧化鋅奈米棒(b)兩天後，直徑 8nm、長度 40~60nm(c)三天後，直徑 8nm、長度 80~100nm。

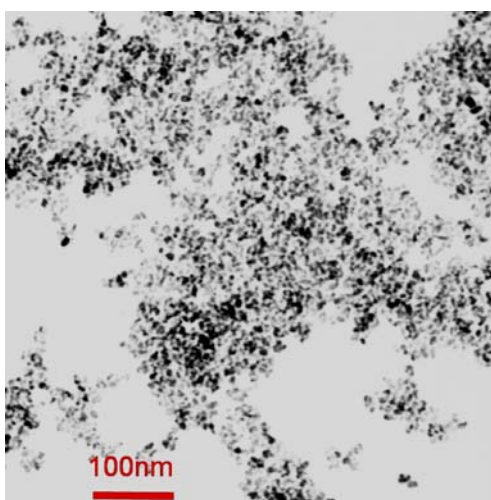


圖 5-1：奈米粒子之穿透式電子顯微鏡影像。

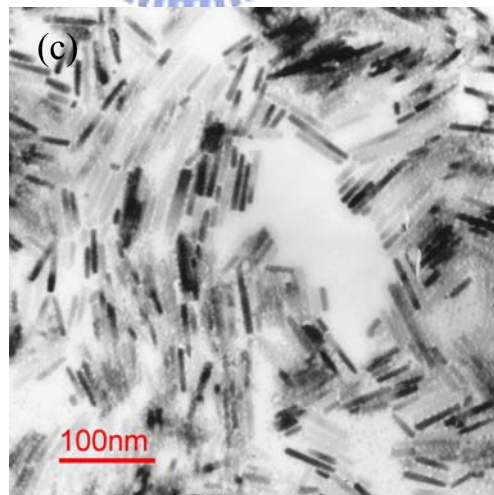
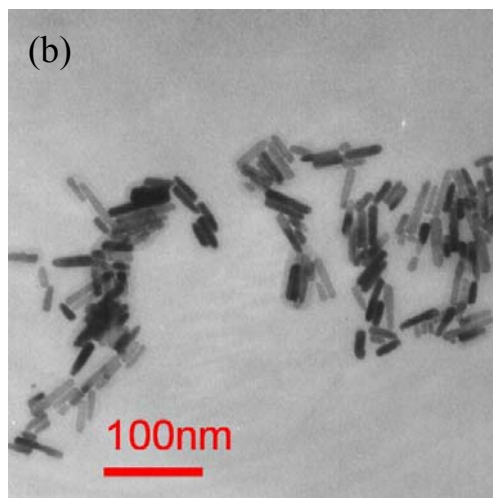
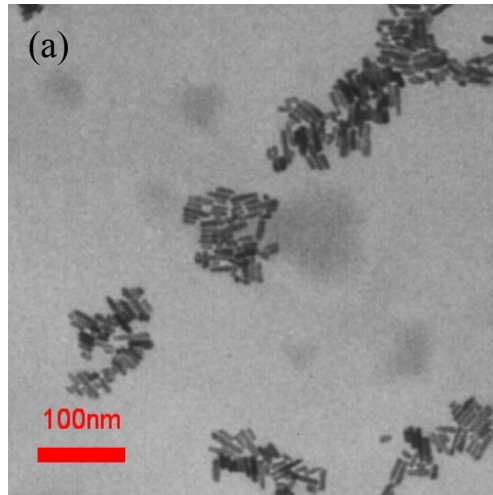


圖 5-2：濃縮後再加熱不同反應時間之穿透式電子顯微鏡影像，(a)直徑 8nm 長度 20~40nm 的氧化鋅奈米棒(b)直徑 8nm 長度 40~60nm 的氧化鋅奈米棒(c)直徑 8nm 長度 80~100nm 的氧化鋅奈米棒。

我們可以藉由 X 光繞射儀和高解析度穿透式電子顯微鏡鑑定其晶體結構。奈米晶體的形狀發展和晶體結構有關，若晶體為 wurtzite 結構，由於其(002)之表面能大於其他方向，所以在高單體濃度的情況下，容易朝其方向形成一維結構之奈米棒。圖 5-3 為直徑 8nm 長度 40~60nm 的氧化鋅奈米棒之 XRD，其繞射峰位置和 JCPDS card (no.36-1451)中 wurtzite 結構的氧化鋅晶體符合。我們可以看到(002)繞射峰強度明顯比一般氧化鋅晶體高，且半高寬(full width at half maximum, FWHM)狹小，此為朝(002)面成長為一維氧化鋅奈米棒的有力證明。繞射峰之半高寬與晶粒大小有關，其關係可用 Scherrer 方程式表示(式 5-3)。

$$D_{\text{XRD}}=0.9 \lambda /(\beta \cos \theta) \quad (5-3)$$

$D_{\text{XRD}}$ ：晶粒大小， $\lambda$ ：所使用的 X 光波長， $\beta$ ：繞射峰之半高寬， $\theta$  繞射角度。所以球形晶體(100)、(002)和(101)各面粒徑都小，則半高寬都大，造成繞射峰間互相干擾，形成較寬廣的繞射峰。而一維形狀之晶體，其各面成長速度差異大，本實驗中朝(002)面方向形成氧化鋅奈米棒，所以在繞射圖譜中可以看到(002)面的半高寬特別狹小。

利用 Braggs's law 公式(式 5-4)可以計算出原子距離( $d_{hkl}$ -spacing)，與圖 5-4 為氧化鋅奈米棒經由高解析度穿透式電子顯微鏡所得到之晶格影像相符合，說明拍攝的影像為沿著(002)面成長的結晶結構。

$$n \lambda =2 d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{in most case, the first order of diffraction, } n=1) \quad (5-4)$$

另外，將(100)繞射角度與半高寬代入 Scherrer 方程式(式 5-3)，可以求得氧化鋅奈米棒的(100)方向直徑約 8nm，此結果和穿透式電子顯微鏡觀察結果相符合。

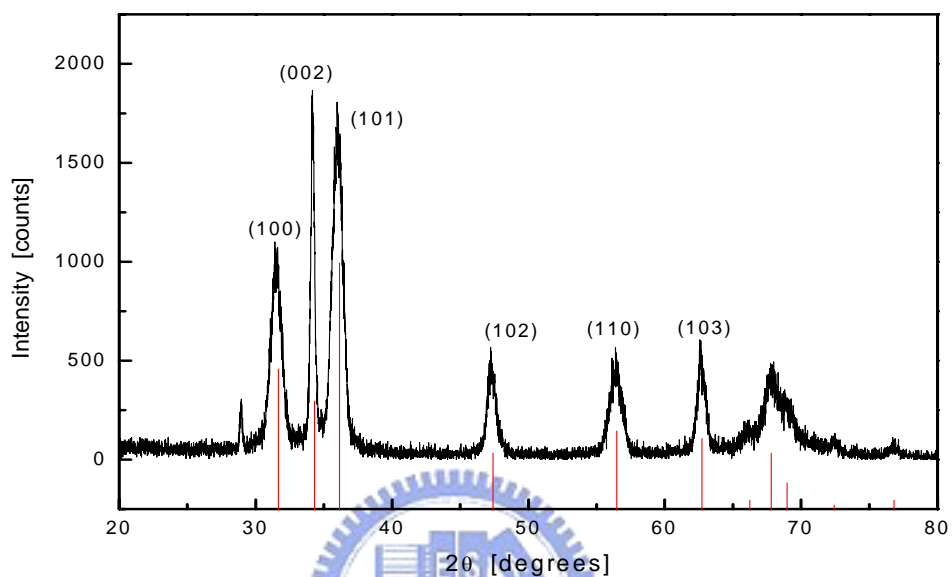


圖 5-3：直徑 8nm 長度 40~60nm 的氧化鋅奈米棒之 X 光繞射峰位置。

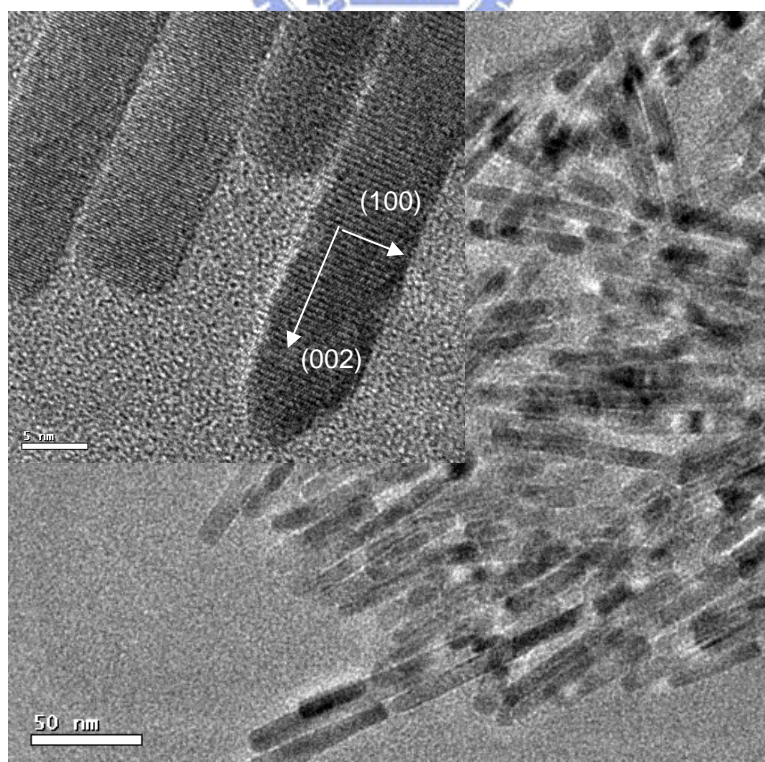
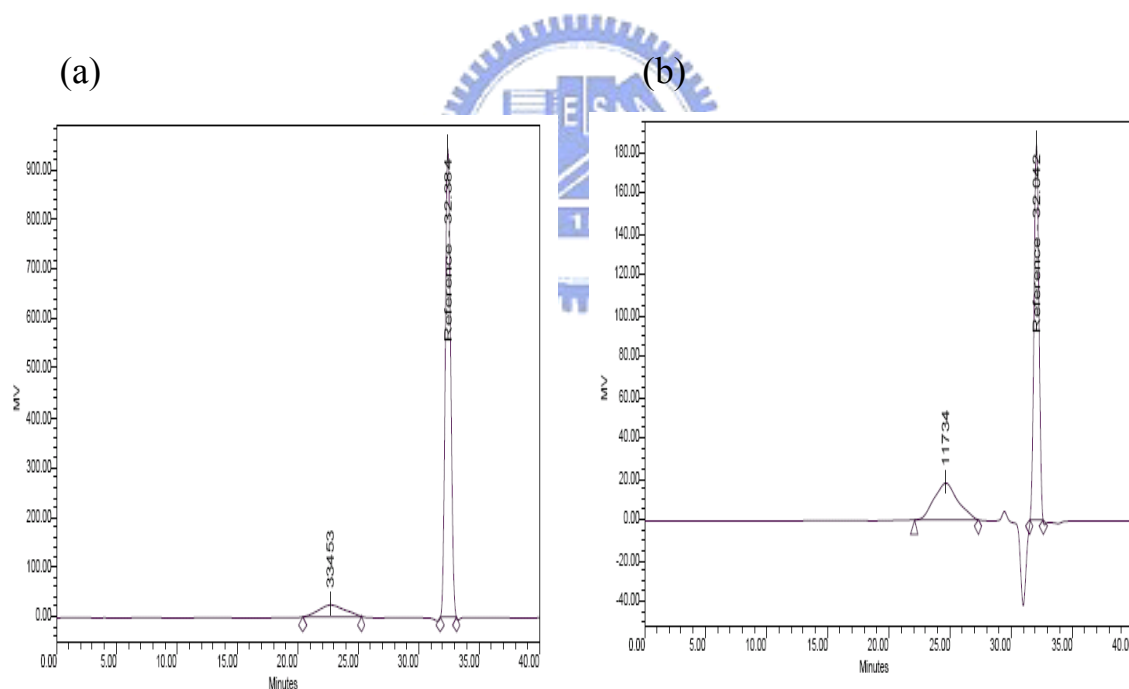


圖 5-4：高解析度穿透式電子顯微鏡影像



## 5-2 P3HT 鑑定

雖然使用 McCullough 法來合成 P3HT 其分子量做不大，但其分子量分佈比較均勻、PDI 較小。本實驗所使用的 P3HT 有兩種，其一是向 ALDRICH 購買的 P3HT，其二是實驗室學長以 McCullough 法來合成的高規則度 P3HT。我們分別對此兩種 P3HT 做 GPC 分析其分子量與 PDI。由圖 5-5(a)可知 ALDRICH 購買的 P3HT 重量平均分子量約 42000，PDI 為 1.97。圖 5-5(b)可知以 McCullough 法合成的 P3HT 重量平均分子量約 14000，PDI 為 1.57。



P3HT	Mn	Mw	PDI
(a) ALDRICH	21306	42081	1.975
(b) McCullough	8934	14054	1.573

圖 5-5：P3HT 之 GPC

### 5-3 氧化鋅奈米棒與共軛高分子混摻後之光學性質

本節我們選用兩組不同長度的氧化鋅奈米棒，分別討論在 P3HT 裡混摻不同比例氧化鋅奈米棒之光學性質的變化。

(a)短氧化鋅奈米棒：直徑 8nm 長度 20~40nm

(b)長氧化鋅奈米棒：直徑 8nm 長度 40~60nm。

#### 5-3-1 UV-Visible 吸收光譜分析

我們將 P3HT 與不同重量比氧化鋅奈米棒混摻在一起，旋轉塗佈成膜後測量。圖 5-6、圖 5-7 為其吸收光譜圖，362nm 左右的吸收是由於氧化鋅奈米棒所造成，可以看見隨著氧化鋅比例增加此波長的吸收強度也增加。另外，巨觀結構的氧化鋅晶體 UV-Visible 吸收約在 392nm<sup>[46]</sup>，由於量子侷限效應使得氧化鋅奈米棒吸收波長位移到約 362nm，表示和 P3HT 混摻後氧化鋅奈米棒仍然有奈米級的分散。400~650nm 的吸收是由於 P3HT 的  $\pi - \pi^*$  stacking 所造成，隨著氧化鋅比例增加 610nm 另有一個吸收波產生，此現象代表 P3HT 分子間排列於添加氧化鋅過程中發生改變，比較圖 5-6、圖 5-7 發現長的氧化鋅奈米棒對 P3HT 分子間排列影響較大。

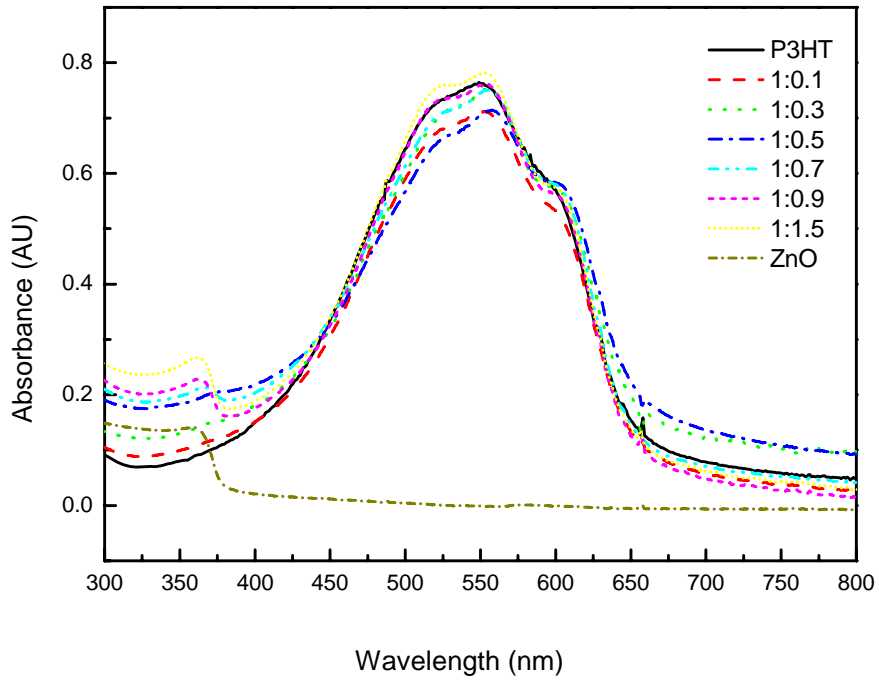


圖 5-6：P3HT 混摻不同比例短氧化鋅奈米棒之 UV-Visible 吸收光譜圖，直徑 8nm 長度 20~40nm。

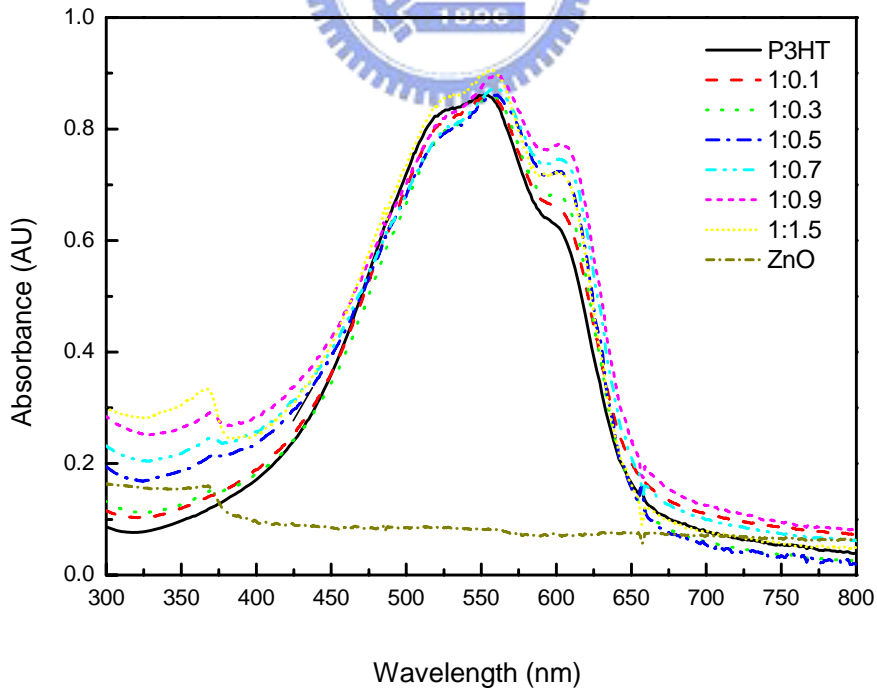


圖 5-7：P3HT 混摻不同比例長氧化鋅奈米棒之 UV-Visible 吸收光譜圖，直徑 8nm 長度 40~60nm。

### 5-3-2 螢光光譜分析

螢光光譜儀是利用一特定波長的光激發材料所產生的光譜。在太陽能電池的應用上，當特定波長的入射光能量大於高分子的 band gap 時，會產生激發光、熱或電子-電洞對，由於能量不減定律，當電子-電洞對沒有再結合或有能量轉移時，螢光光譜的強度會降低(PL quenching)。在其他相似的太陽能電池系統中，會藉由螢光光譜強度來初步分析其電荷產生情況，再從其減低的極限來得到最佳的無機材料添加量比例。

由圖 5-8(a)可以發現 P3HT : ZnO 重量比小於 1 : 0.3 時的螢光光譜強度隨著氧化鋅的增加有明顯的下降。這是因為電子從高分子 P3HT 轉移到氧化鋅奈米棒上，造成螢光光譜的強度降低。但是當 P3HT : ZnO 重量比大於 1 : 0.5 後螢光光譜的強度卻增加了。再比較兩組不同長度的氧化鋅奈米棒，由圖 5-8(b)可以發現 P3HT : ZnO 重量比 1:0.1 與 1:0.3 兩組添加量的光譜強度幾乎相同，並沒有隨著氧化鋅的增加有下降的趨勢，且 P3HT : ZnO 重量比為 1:0.5 的螢光光譜增加的幅度比短氧化鋅奈米棒更明顯。此結果和 MDMO-PPV 系統並不相同<sup>[26]</sup>，由 UV 吸收光譜結果，我們推測可能和添加氧化鋅奈米棒後會影響 P3HT 分子鏈堆疊的規則度有關。我們知道 P3HT 的螢光光譜對其分子鏈堆疊的規則度相當敏感，當 P3HT 分子鏈排列規則性被破壞時，其螢光光譜強度會上升<sup>[27]</sup>。所以當氧化鋅加入時，除了會造成高分子上的電子轉移使 PL 下降，也會破壞

原本 P3HT 的堆疊規則度使 PL 上升，這兩個效應會互相競爭，影響著整體 PL 的強度。

在後續的研究中，我們將其做成元件量測其效率，發現並沒有隨著 PL 強度降低效率越高的趨勢，所以在 P3HT 的系統中由於 PL 會受高分子鏈堆疊的規則度影響，我們並不能藉由 PL 光譜減低的極限來得到最佳的無機材料添加量比例。



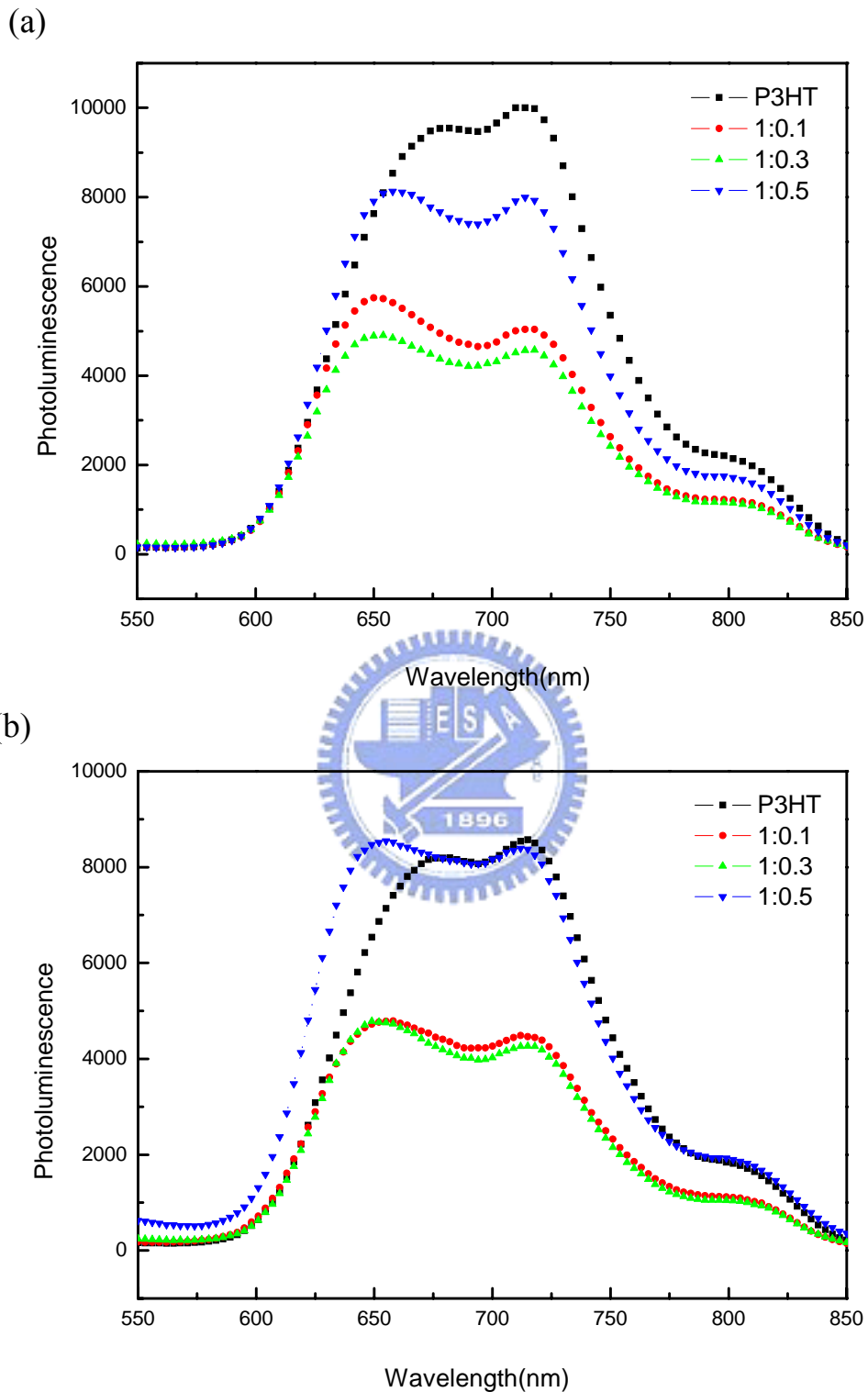


圖 5-8：P3HT 混摻不同比例氧化鋅奈米棒之螢光光譜圖(PL)，

(a)直徑 8nm 長度 20~40nm ZnO rod (b)直徑 8nm 長度 40~60nm ZnO rod。

## 5-4 太陽能電池元光電轉換效率分析

在此章節裡我們先對膜厚、退火條件和氧化鋅混摻比例對元件效率造成的影響做一個比較，再將所得到最佳化條件應用於不同型態的氧化鋅和 P3HT 混摻的系統，研究氧化鋅型態對元件效率的影響。

### 5-4-1 氧化鋅混摻比例的選擇

首先我們參考 PL 強度下降趨勢(圖 5-8)，將短氧化鋅奈米棒 ZnO : P3HT 重量比 0.1、0.3 和 0.5 做成元件測量其效率，發現隨著氧化鋅的增加光電轉換效率會上升，並沒有和 PL 強度下降比例有相對關係。所以我們分別做 ZnO : P3HT 重量比 0.1~4 的七組元件，來尋找最適合 P3HT 與氧化鋅的混摻比例，其結果如圖 5-9 所示。我們發現 ZnO : P3HT 重量比為 0.7 時有著最佳的效率。當氧化鋅添加過多時會和 P3HT 產生嚴重的相分離，使膜的表面型態被破壞，影響載子傳輸造成短路電流  $J_{sc}$  下降，如圖 5-9 中 ZnO : P3HT=1 : 1 組。再添加更多的氧化鋅，由圖 5-9 中可發現 ZnO:P3HT 重量比大於 2 後，其並聯電阻( $R_{sh}$ )急遽下降、短路電流( $J_{sc}$ )急遽上升，說明摻雜比例過高後經由非理想二極體路線的漏電流急遽增加，使得光電轉換效率變低，甚至其 I-V 曲線已經接近歐姆特性，已經不是一個良好的二極體元件；當添加比例高達 4 時，其效率為 0 無法計算出其他特性因子。

由表 5-1 的趨勢我們發現最佳 ZnO : P3HT 的混摻比例可能存在 0.7

到 1 的範圍內，所以我們縮小區間更進一步的研究(圖 5-10)，發現 0.9 為最佳混摻比例。配合下兩節所篩選出的最佳化膜厚與退火條件 ZnO:P3HT 重量比為 0.9 時，可得到最佳光電轉換效率 0.387%。

所以在後續研究中我們選擇 ZnO : P3HT 重量比 0.3~1.5 做長、短氧化鋅奈米棒隨不同混摻比例對開路電壓(Voc)、短路電流(Jsc)、填充因子(FF)與光電轉換效率影響的研究。

#### 5-4-2 有機感光層厚度對效率的影響

相較於無機半導體材料，有機半導體內之載子移動率較小，因此在製作有機太陽能電池元件時，有機感光層厚度不能太厚，才能使電荷受內建電場分離後，有效的傳輸至電極，但減少其厚度卻會使元件的光吸收強度減低，限制了光電轉換效率。所以我們先選擇此系統最佳化的膜厚條件，再進行後續的研究討論。

在我們的實驗裡選用三種不同轉速來旋轉塗佈有機感光層，再分別測量其膜厚；2000rpm 旋轉塗佈出約 80nm 有機感光層、1500rpm 旋轉塗佈出約 120nm 有機感光層、1000rpm 旋轉塗佈出約 180nm 有機感光層。由元件照光後的 I-V 曲線(圖 5-9)可以發現，隨著轉速越慢、膜厚增加其光電轉換效率上升。因為隨著有機感光層厚度增加，元件的光吸收強度也會增加，使得短路電流(Jsc)上升，進而提高光電轉換效率。但是由於本系統在轉速低於 1000rpm 以下所成膜的均勻性不佳，固在之後研究上



選擇 1200rpm 來旋轉塗佈有機感光層，其膜厚約 140nm。

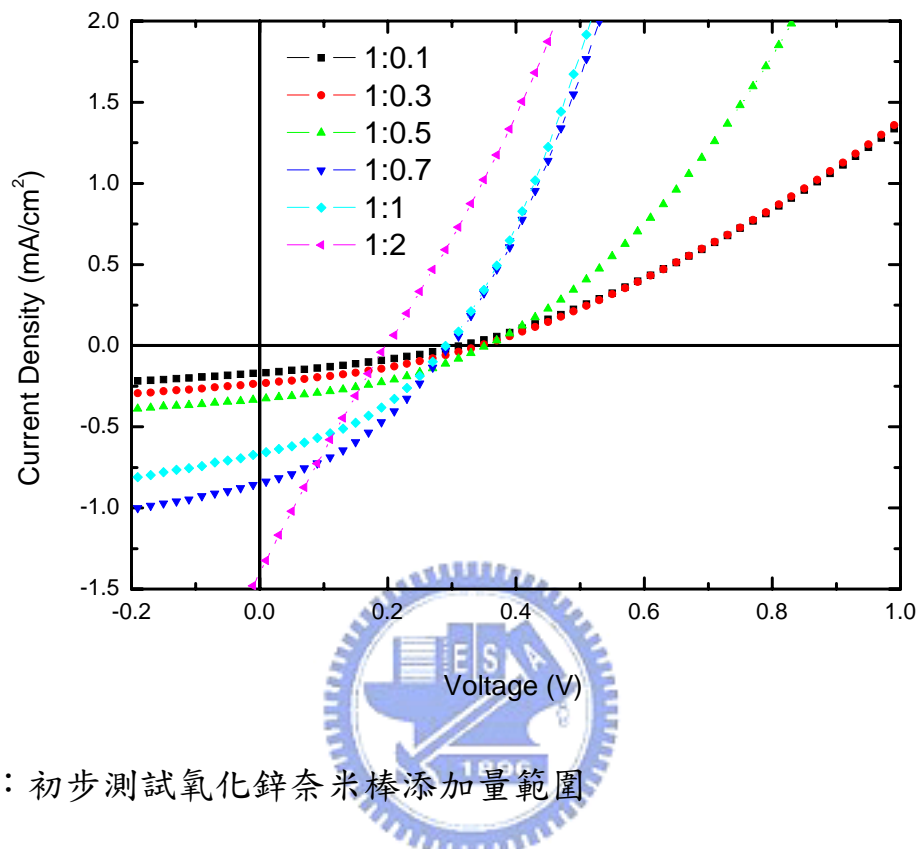


圖 5-9：初步測試氧化鋅奈米棒添加量範圍

表 5-1：初步測試氧化鋅奈米棒添加量範圍

P3HT:ZnO (2000rpm)	1:0.1	1:0.3	1:0.5	1:0.7	1:1	1:2	1:4
Jsc[mA/cm <sup>2</sup> ]	0.169	0.233	0.329	0.85	0.66	1.397	N
Voc [V]	0.31	0.34	0.35	0.3	0.29	0.2	N
FF	0.331	0.339	0.379	0.355	0.362	0.234	N
η[%]	0.0174	0.0268	0.0437	0.0907	0.0734	0.0654	0
Rs[Ω]	168.82	153.8	42.788	15.305	18.768	28.47	N
Rsh [Ω]	3112.3	2594.9	2491.5	791.1	969.3	136.1	N

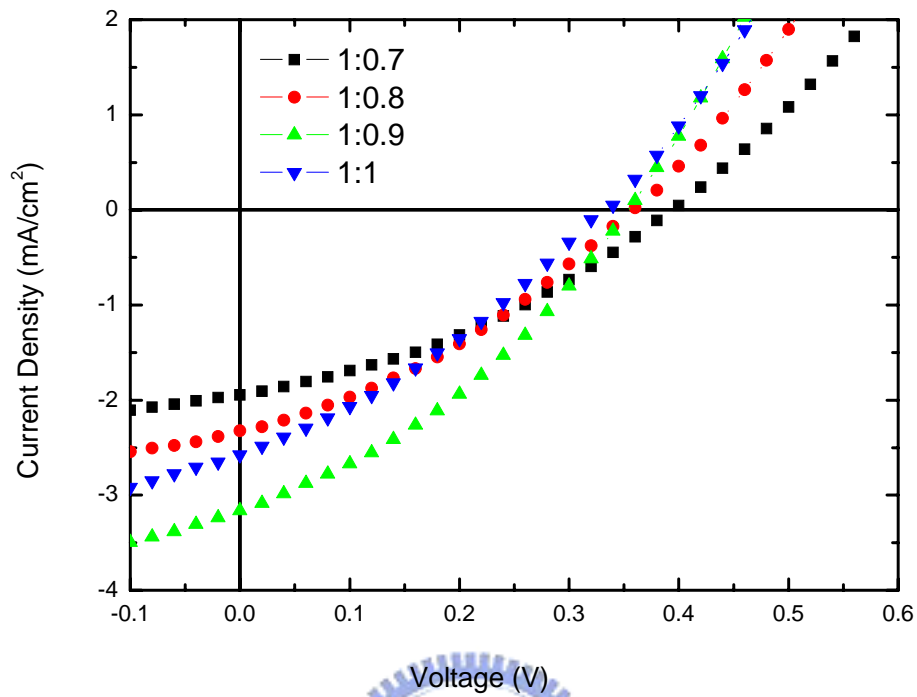


圖 5-10：氧化鋅奈米棒添加量最佳化測試

表 5-2：氧化鋅奈米棒添加量最佳化測試

P3HT:ZnO (1200rpm)	1:0.7	1:0.8	1:0.9	1:1
Jsc[mA/cm <sup>2</sup> ]	1.94	2.32	3.16	2.57
Voc [V]	0.39	0.36	0.35	0.33
FF	0.355	0.337	0.35	0.319
η[%]	0.269	0.282	0.387	0.272
Rs[Ω]	14.2	11.88	11.47	5.81
Rsh [Ω]	466.03	326.35	230.12	116.55

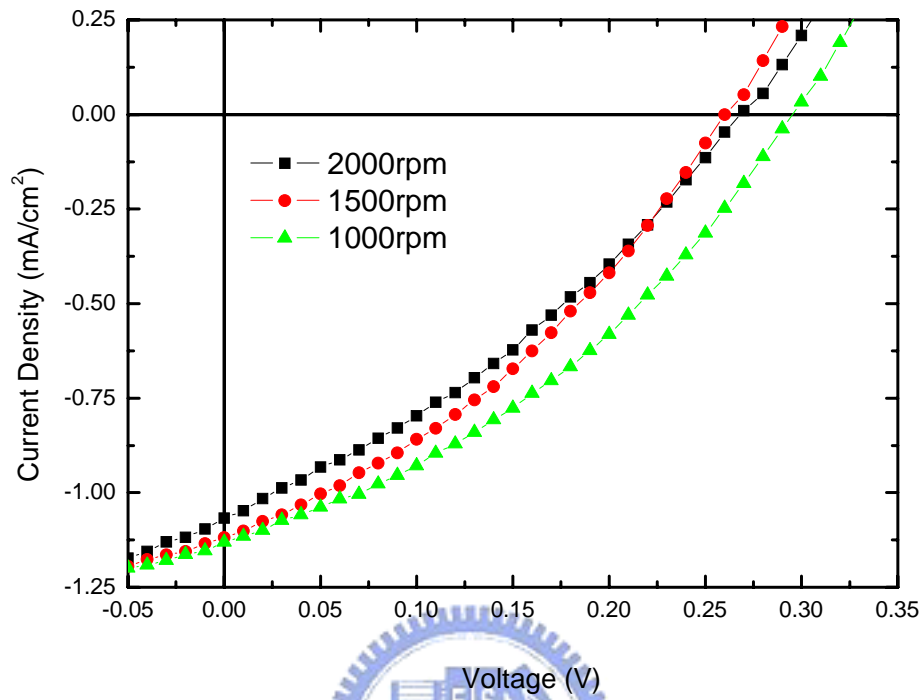


圖 5-11：不同有機感光層厚度對效率的影響

表 5-3：不同有機感光層厚度對效率的影響

P3HT:ZnO=1:0.7	2000rpm(80nm)	1500rpm(120nm)	1000rpm(180nm)
Jsc[mA/cm <sup>2</sup> ]	1.067	1.119	1.131
Voc [V]	0.27	0.26	0.3
FF	0.324	0.346	0.354
$\eta$ [%]	0.093	0.1	0.12

### 5-4-3 退火時間對效率的影響

我們先熱蒸鍍上一層鋁電極後再加熱，利用高分子與金屬間熱膨脹係數的差異讓金屬對高分子產生拉張力，使高分子有方向性的排列。通常會選用略高於 Tg 點的溫度來做退火，但是在目前文獻中對 P3HT 的 Tg 點看法不一，75°C<sup>[17]</sup>和 110°C<sup>[47]</sup>都有文獻報導，會有如此不同可能和分子量、分子量分佈和位置規則度(regioregularity)的差異有關。所以我們先在 80~140°C 持溫五分鐘，發現以 120°C 對元件效率的提升最為顯著。之後我們固定溫度 120°C 改變退火時間，由圖 5-10 可以發現退火時間小於四分鐘前，隨著退火時間的增加，其短路電流(Jsc)、填充因子(FF)、開路電壓(Voc)都有增加，使得光電效率有顯著的提升。這是因為加熱會使得 P3HT 分子鏈間的作用力增強，而有較規則的分子堆疊會使結晶性增加<sup>[48]</sup>，進而提升載子移動率。另外根據串聯電阻定義： $R_s = \lim_{V_{out} \rightarrow \infty} \left\{ \frac{dV_{out}}{dI_{out}} \right\}$ ，我們可以由圖 5-10 大於 Voc 後的曲線斜率倒數，發現於退火過程中元件的串聯電阻會下降，推論是由於載子移動率增加，造成短路電流(Jsc)、填充因子(FF)的提升。然而加熱時間過長，反而會使高分子性質劣化，光電轉換效率降低。所以在之後研究的元件製程上，我們選擇 120°C 持溫退火四分鐘的條件。

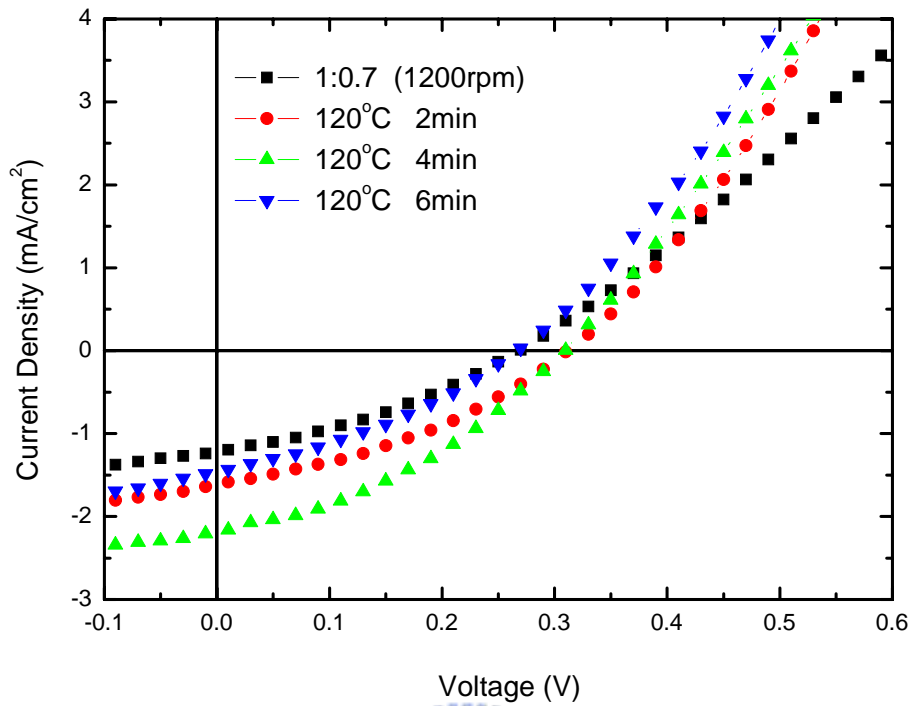


圖 5-12：不同退火時間對效率的影響

表 5-4：不同退火時間對效率的影響

P3HT:ZnO	1:0.7	120°C 2min	120°C 4min	120°C 6min
Jsc[mA/cm <sup>2</sup> ]	1.216	1.616	2.185	1.448
Voc [V]	0.27	0.31	0.32	0.27
FF	0.328	0.352	0.363	0.341
η[%]	0.107	0.176	0.253	0.133

#### 5-4-4 氧化鋅混摻比例對短路電流、開路電壓與效率的影響

配合上兩節所篩選出的最佳化膜厚與退火條件，研究長、短氧化鋅奈米棒隨不同混摻比例對開路電壓(Voc)、短路電流(Jsc)與光電轉換效率影響的研究，圖 5-13、圖 5-15。

由圖 5-14(a)、圖 5-16(a)我們發現當 ZnO:P3HT 重量比小於 0.9 前，隨著氧化鋅的摻雜比例增加，短路電流( $J_{sc}$ )上升，這是因為無機材料與高分子的接面增加，使更多的電子-電洞對有效分離，電荷傳輸至電極數目增加所造成。當 ZnO:P3HT 重量比為 1 時短路電流下降，這是由於氧化鋅和 P3HT 產生嚴重的相分離，使膜的表面型態被破壞，影響載子傳輸。再添加更多的氧化鋅，ZnO:P3HT 重量比為 1.5，其並聯電阻急遽下降、短路電流急遽上升，I-V 曲線已經接近歐姆特性，已經不是一個良好的二極體元件，可能是過量的氧化鋅破壞了高分子膜，使其上下電極短路所造成，在 5-5 節我們會對混摻後的表面型態做一系列的研究。

由圖 5-14(b)、圖 5-16(b)發現隨著氧化鋅的摻雜比例增加，開路電壓 ( $V_{oc}$ )略為下降，我們可以由以下理論合理解釋。在 2-5-3 節我們知道隨著電子受體比例增加，高分子的電洞遷移率增加<sup>[35][36]</sup>，藉此達到電子、電洞傳輸速度平衡。當電荷遷移率上升的時候，電荷越容易傳至元件外，造成元件內的電荷密度下降，其內建電場與電荷密度相近於未照光的情況，開路電壓降低<sup>[49][50]</sup>。開路電壓的物理意義為空間電荷區中電子和電洞間的 Fermi 能差，當元件內電荷密度減少其 Fermi 能階差變小，開路電壓自然降低。另外整體開路電壓不高，可能和用來幫助氧化鋅奈米棒均勻分散的胺類未完全清除所導致。

綜合以上結果，發現氧化鋅和 P3HT 最佳混摻比例為 0.9。

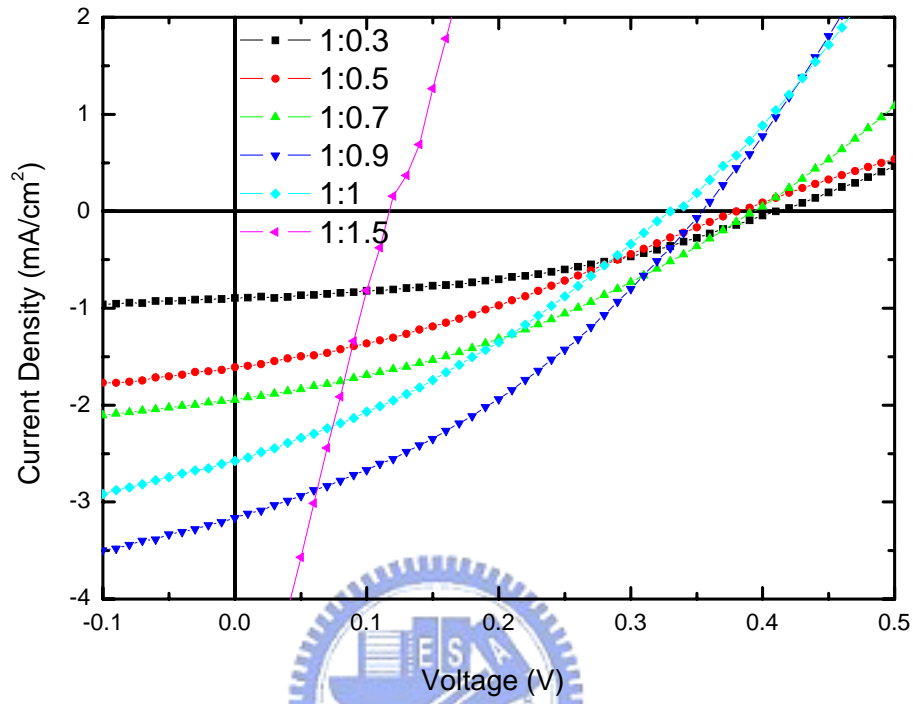


圖 5-13：短氧化鋅奈米棒(8nm X 20~40nm)不同添加量對效率的影響。

表 5-5：短氧化鋅奈米棒(8nm X 20~40nm)不同添加量對效率的影響。

P3HT:ZnO (1200rpm)	1:0.3	1:0.5	1:0.7	1:0.9	1:1	1:1.5
Jsc[mA/cm <sup>2</sup> ]	0.89	1.61	1.94	3.16	2.57	6.3
Voc [V]	0.41	0.38	0.39	0.35	0.33	0.12
FF	0.39	0.338	0.355	0.35	0.319	0.23
η[%]	0.142	0.206	0.269	0.387	0.272	0.18
Rs[Ω]	45.74	28.91	14.2	11.47	5.81	3.62
Rsh [Ω]	1461.7	462.78	466.03	230.12	116.55	30.38

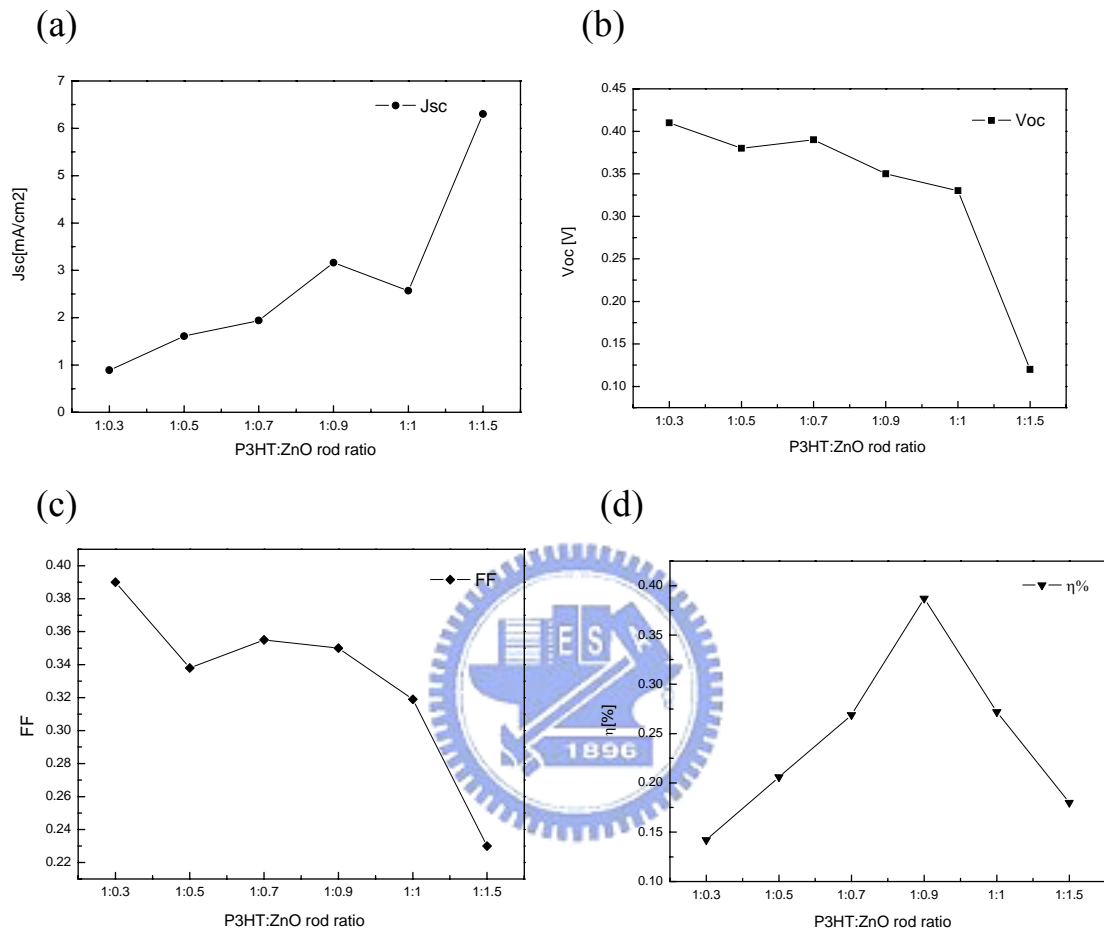


圖 5-14 短氧化鋅奈米棒(8nm X 20~40nm)隨不同混摻比例對  $V_{oc}$ 、 $J_{sc}$ 、 $FF$  與光電轉換效率的變化。



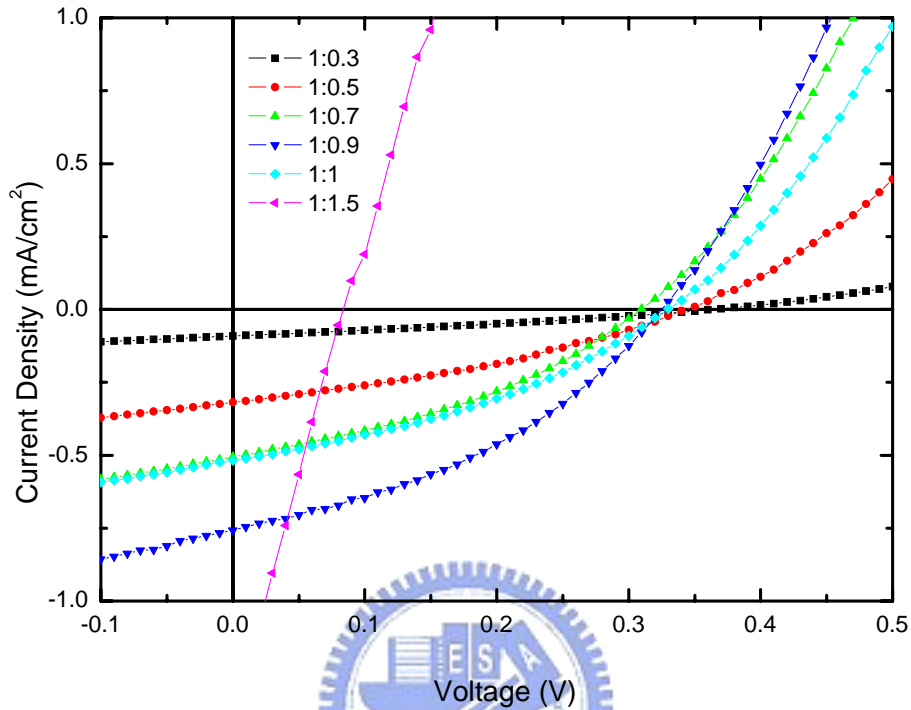


圖 5-15：長氧化鋅奈米棒(8nm X 40~60nm)不同添加量對效率的影響。

表 5-6：長氧化鋅奈米棒(8nm X 40~60nm)不同添加量對效率的影響。

P3HT:ZnO (1200rpm)	1:0.3	1:0.5	1:0.7	1:0.9	1:1	1:1.5
Jsc[mA/cm <sup>2</sup> ]	0.091	0.318	0.506	0.757	0.518	1.447
Voc [V]	0.36	0.34	0.31	0.33	0.33	0.08
FF	0.303	0.344	0.362	0.371	0.358	0.256
η[%]	0.0099	0.0373	0.056	0.093	0.061	0.029
Rs[Ω]	179.27	36.98	19	16.25	20.71	11.03
Rsh [Ω]	5021.03	1745.99	1123.58	877.93	1170.88	50.68

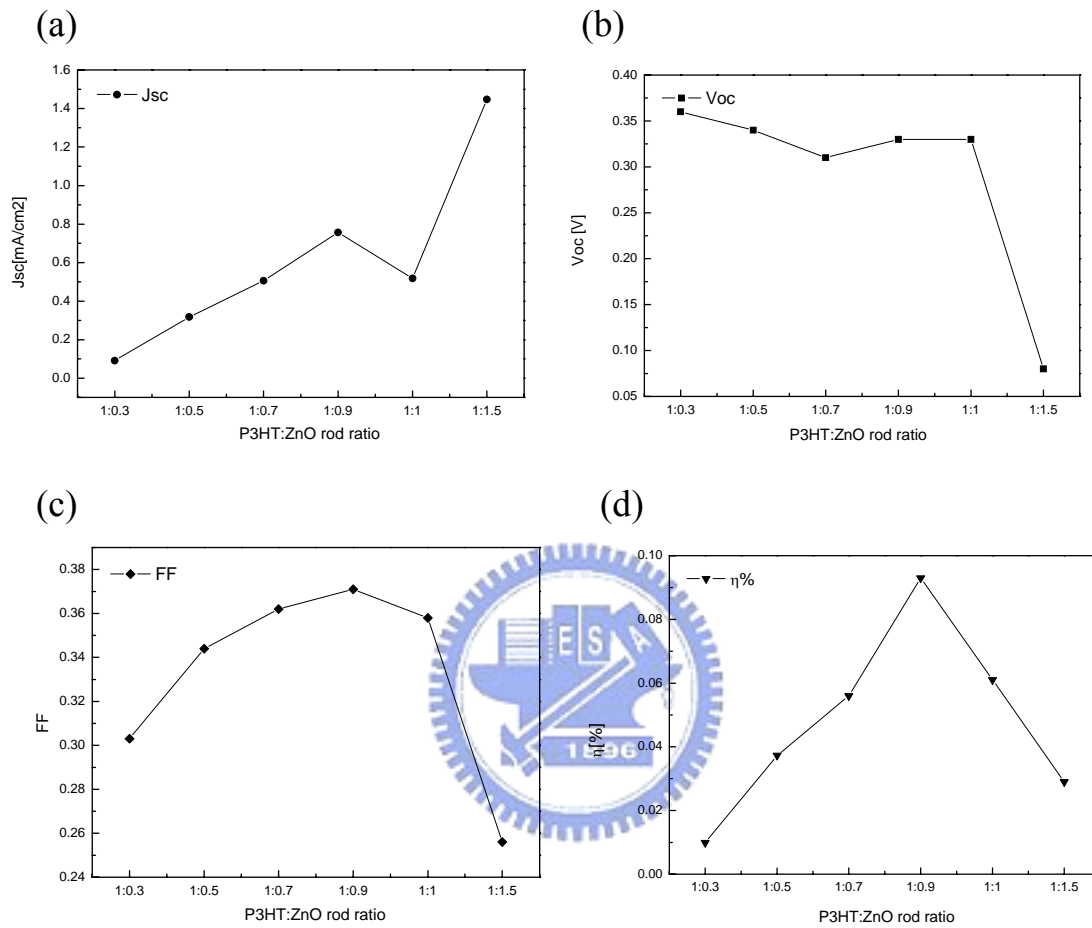


圖 5-16：長氧化鋅奈米棒(8nm X 40~60nm)隨不同混摻比例對  $V_{oc}$ 、 $J_{sc}$ 、 $FF$  與光電轉換效率的變化。

### 5-4-5 不同型態氧化鋅對效率的影響

我們希望藉由奈米棒取代奈米粒子和高分子混摻，減少電子跳躍傳遞的次數(hopping)，增加短路電流，提升光電轉換效率。配合前面所篩選出的最佳化膜厚、退火條件與最佳混摻比例，在手套箱裡重做三組不同氧化鋅型態的元件，比較奈米粒子、短奈米棒與長奈米棒三種不同型態的氧化鋅對光電轉換效率的影響，圖 5-17。

根據並聯電阻定義  $R_{sh} \approx \frac{dV_{out}}{dI_{out}}(V=0)$ ，我們可以從 I-V 特性曲線中(圖 5-17)電壓為零時的切線斜率倒數得到並聯電阻，發現並聯電阻隨著氧化鋅長度增加而上升。可能和奈米棒增長後，提供電荷獨立傳輸的路徑，減少跳躍傳遞的次數，因而減低了電子、電洞在傳輸至電極過程再結合機率有關。比較短氧化鋅奈米棒和奈米粒子，發現短路電流確實有提升。但是，短氧化鋅奈米棒在任何混摻比例下，其短路電流都遠大於長的氧化鋅奈米棒，如表 5-5、表 5-6 所示，此結果和文獻並不符合<sup>[21]</sup>。我們發現串聯電阻  $R_s$  隨著氧化鋅 C 軸長度增長而上升，推測可能是由於較長奈米棒交錯排列破壞了高分子的結晶性，使電子遷移率下降導致短路電流降低。在 5-5 節我們會分析元件的表面型態，深入了解其混摻後的型態對太陽能電池元件效率造成的影響。

由圖5-17知道三種型態的光電轉換效率以短氧化鋅奈米棒最佳，配合最佳化膜厚(140nm)、退火條件(120°C, 4分鐘)，我們以短氧化鋅奈米棒(直

徑8nm、長度20~40nm)和P3HT混摻比例為0.9時，在手套箱裡做的元件，最佳光電轉換效率可達0.5%。

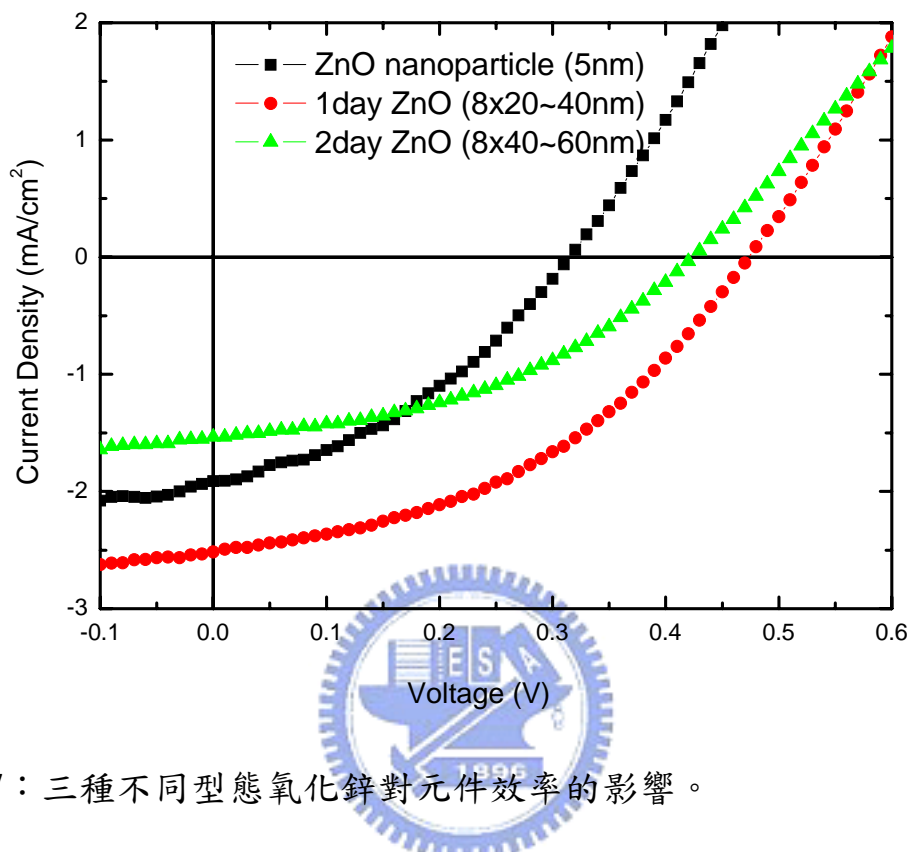


圖 5-17：三種不同型態氧化鋅對元件效率的影響。

表 5-7：三種不同型態氧化鋅對元件效率的影響

P3HT:ZnO	nc-ZnO	短 ZnO rod	長 ZnO rod
Jsc[mA/cm <sup>2</sup> ]	1.913	2.515	1.53
Voc [V]	0.31	0.47	0.42
FF	0.377	0.423	0.425
$\eta$ [%]	0.223	0.5	0.27

\*\* P3HT:ZnO=1:0.9，1200rpm

## 5-5 太陽能電池元件結構分析

由前面幾節的討論知道氧化鋅和 P3HT 相分離的程度、感光層表面型態、感光層吸光度、高分子膜結晶性與載子遷移率皆會影響元件的串聯電阻和填充因子，進而對元件的光電轉換效率造成影響。所以我們在此節分析元件的內、外部結構，來解釋與應證前面所提出的假設。

### 5-5-1 元件截面結構分析

利用掃描式電子顯微鏡(SEM)分析元件截面的結構，由圖 5-18 可以得知 ITO 厚度有 300nm，在上面旋轉塗佈一層 40nm 的 PEDOT:PSS 後再加上 130~150nm 有機感光層，最後熱蒸鍍 120nm 的鋁電極做成太陽能電池元件。PEDOT:PSS 在這裡除了當做電洞傳輸層，還可以降低 ITO 表面的粗糙度，使接面的接觸提高，有利於光電轉換效率的提升。

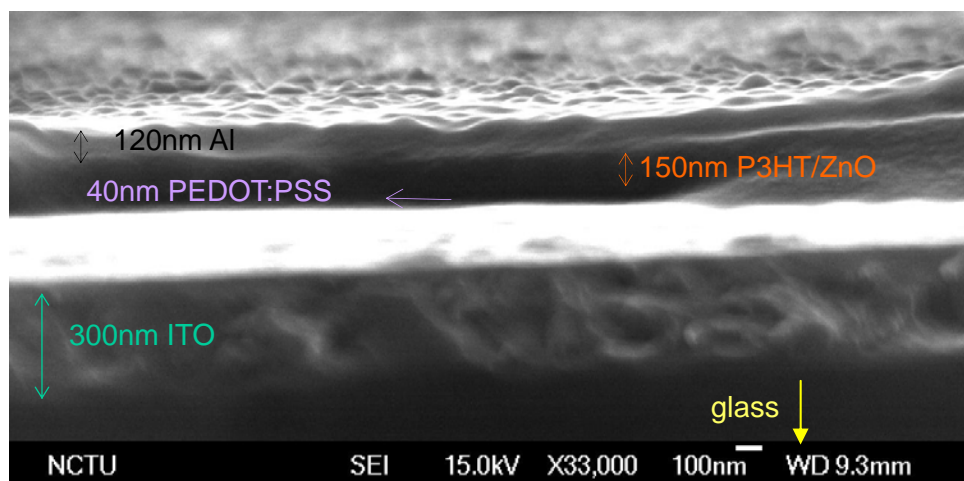


圖 5-18：元件截面結構 SEM 圖

## 5-5-2 有機感光層內部結構分析

以 Tapping-mode AFM 分析退火後的 P3HT 表面型態，如圖 5-20 可以看見高分子薄膜的平整度在 20nm 以下，且不論高低差和相差皆有條狀的紋理影像，這代表 P3HT 在熱退火後擁有良好結晶性。

我們將元件上的有機感光層取下，以穿透式電子顯微鏡(TEM)分析混摻後內部氧化鋅奈米棒的分散情形，如圖 5-19 發現氧化鋅有均勻和高分子混摻。但是由於 TEM 的電子無法穿透超過 100nm 厚度的部分，其影像會如圖中最深色部分，我們無法由 TEM 影像判斷其為氧化鋅同平面的聚集還是垂直方向的排列。所以後面我們使用原子力顯微鏡(AFM)觀察，利用調整不同的比例尺範圍，畫出氧化鋅在有機層中排列的示意圖。如圖 5-21(a)、(b)為同一個地方的 AFM 影像，我們先將 data scale 調低，觀察氧化鋅在下層的排列，再依序調高 data scale 觀察每一層中氧化鋅的分散與排列方式，畫出如圖 5-31 的示意圖。由於良好結晶性的 P3HT 會有類似棒狀的影像，為了怕和氧化鋅奈米棒影像混淆，我們比較純氧化鋅奈米棒(圖 5-24)與 P3HT 混摻氧化鋅奈米棒(圖 5-23)的高低差和相差影像都明顯比純 P3HT 大(圖 5-22)，且棒狀影像以純 P3HT 較為細緻，不至於會誤認。

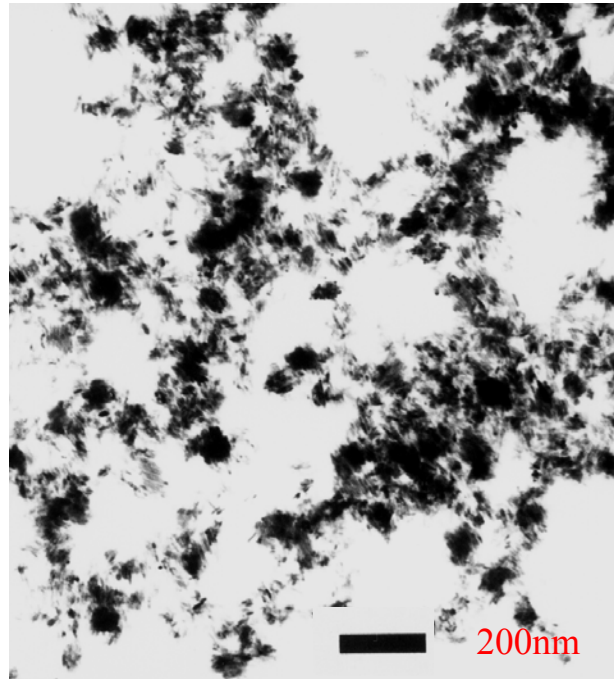


圖 5-19：混摻後有機感光層內氧化鋅分散 TEM 圖

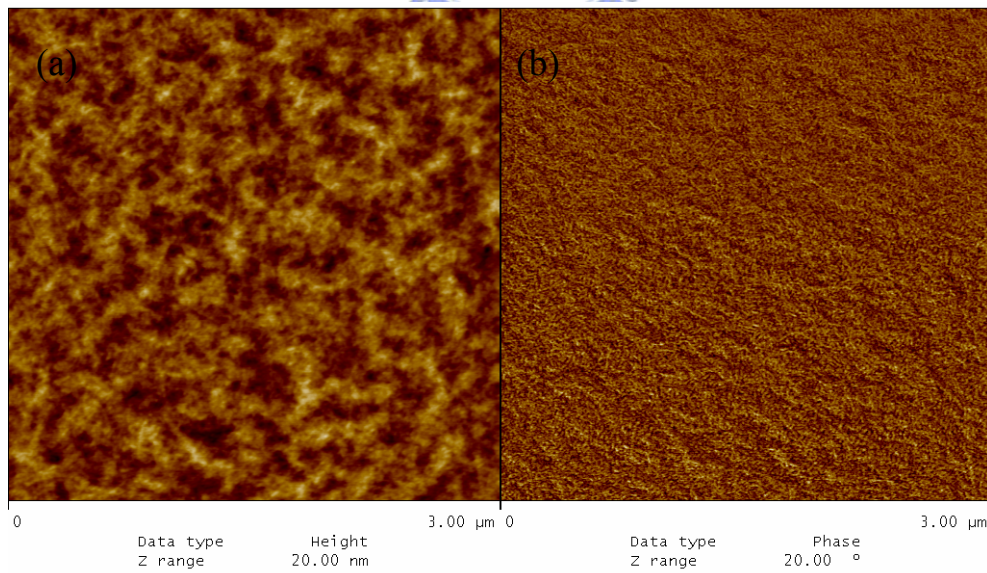
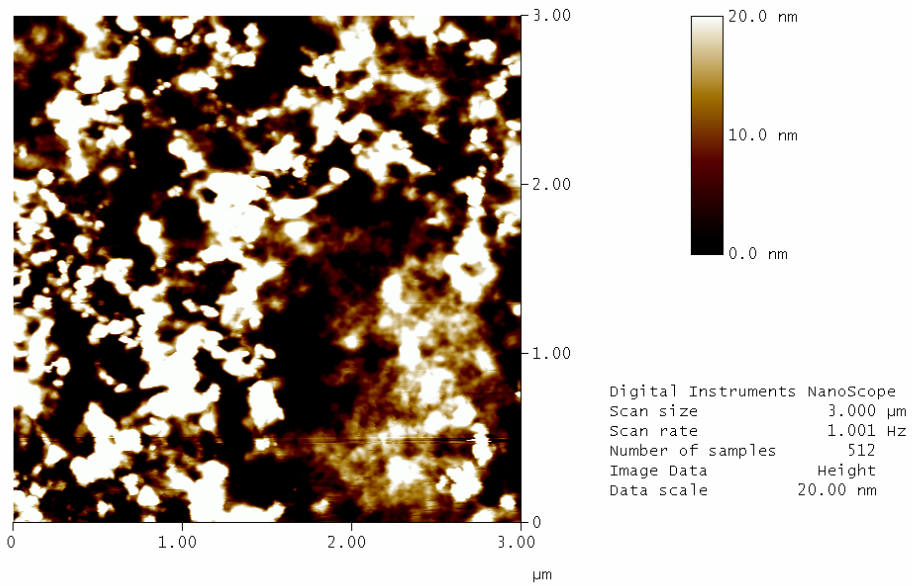


圖 5-20：以 Tapping-mode AFM 分析 P3HT 表面型態(a)高度差(b)相差。

(a)



(b)

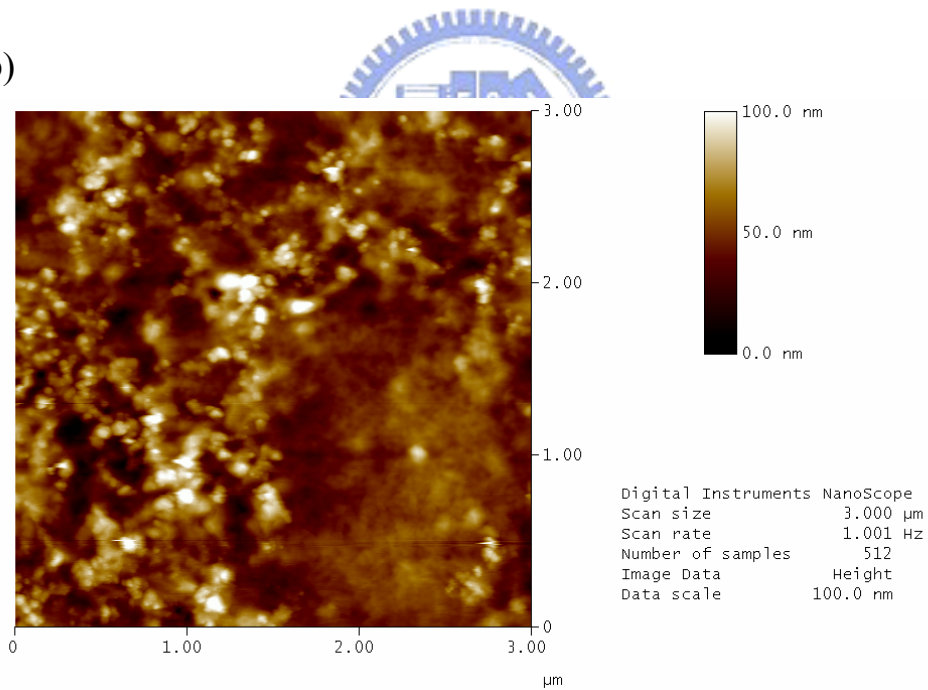


圖 5-21：P3HT 混摻氧化鋅奈米棒後之 Tapping-mode AFM 高度差影像 (3  $\mu\text{m}$  X 3  $\mu\text{m}$ )，(a)比例尺範圍 20nm (b)比例尺範圍 100nm。



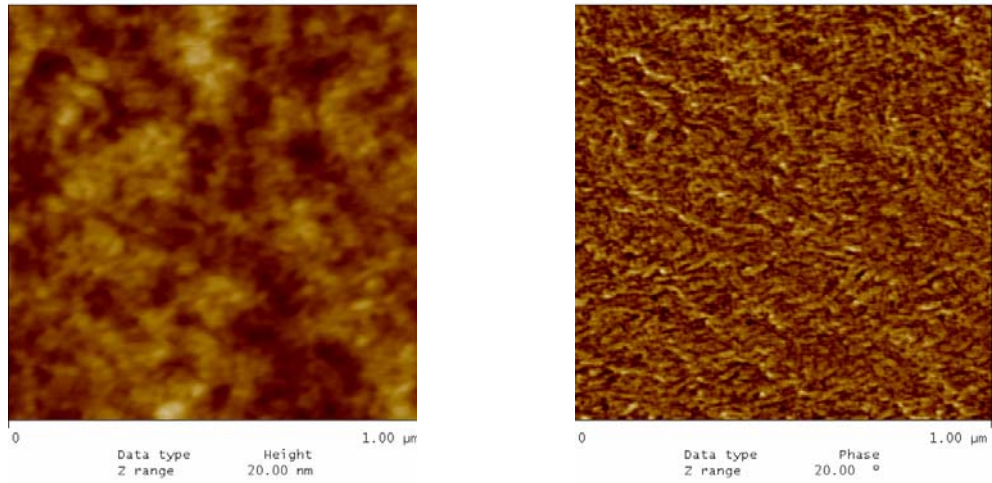


圖 5-22：P3HT 之 Tapping-mode AFM 影像( $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ )，(a)高度差，比例尺範圍 20nm (b)相差，比例尺範圍  $20^\circ$

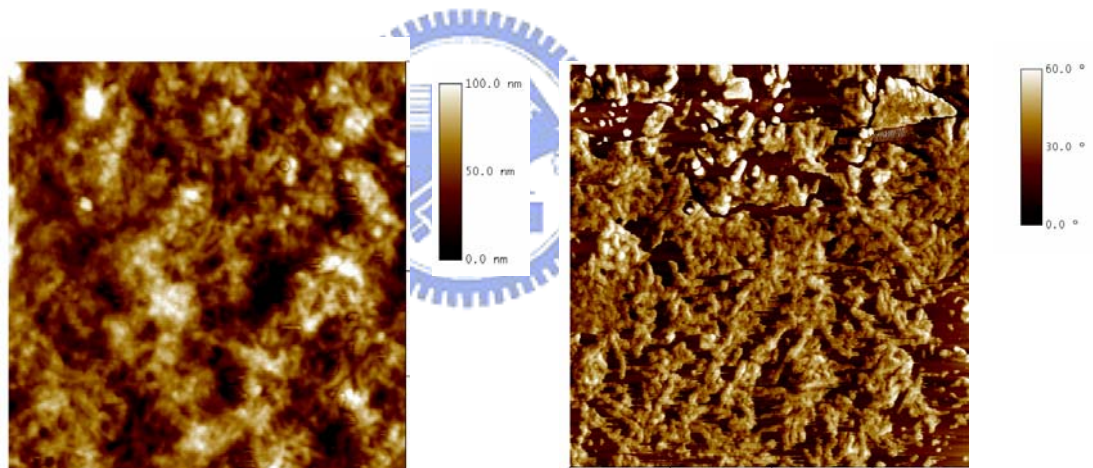


圖 5-23：P3HT 混摻氧化鋅奈米棒之 Tapping-mode AFM 影像 ( $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ )，(a)高度差，比例尺範圍 100nm (b)相差，比例尺範圍  $60^\circ$

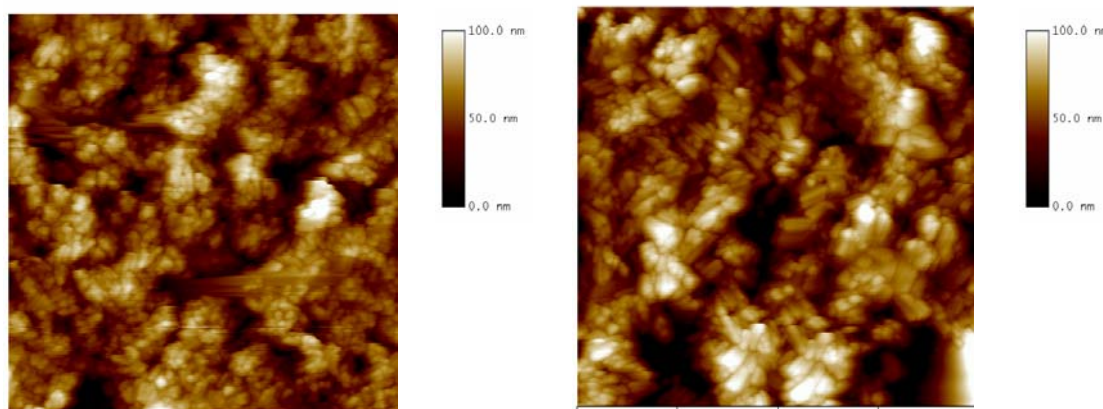


圖 5-24：氧化鋅奈米棒之 Tapping-mode AFM 高度差影像( $1\ \mu\text{m}\times 1\ \mu\text{m}$ )  
 比例尺範圍 100nm，(a)直徑 8nm、長度 20~40nm 之短氧化鋅奈米棒(b) 直  
 徑 8nm、長度 40~60nm 之長氧化鋅奈米棒。



在 5-4-4 節我們解釋氧化鋅的混摻比例會影響光電轉換效率時，提出一些有機層內部型態的假設，在此我們分析不同比例氧化鋅摻雜的薄膜表面粗糙度、膜厚與氧化鋅奈米棒在有機層內的排列示意圖。圖 5-25 到 5-29 為原子力顯微鏡(AFM)高度圖，圖中淺色區代表高度較高，在此多為氧化鋅奈米棒，我們發現隨著氧化鋅摻雜比例提高，圖中淺色亮點越多，表示介面隨摻雜比例提高而增加，提高了電子-電洞對分離效率。由表 5-8 發現隨著氧化鋅摻雜比例上升，平均粗糙度(Rms)由 8.3nm 增加到 15.1nm；較大的粗糙度代表可以和蒸鍍上的鋁電極有更好的接觸，利於感光層和金屬電極間載子的收集。以上兩者都會造成短路電流增加。另

外我們可以利用 AFM 高低峰的高度差 $\Delta Z$  (peak-to-peak height difference)

來再次確認膜厚，由表 5-8 得知有機感光層厚度在 130~150nm。

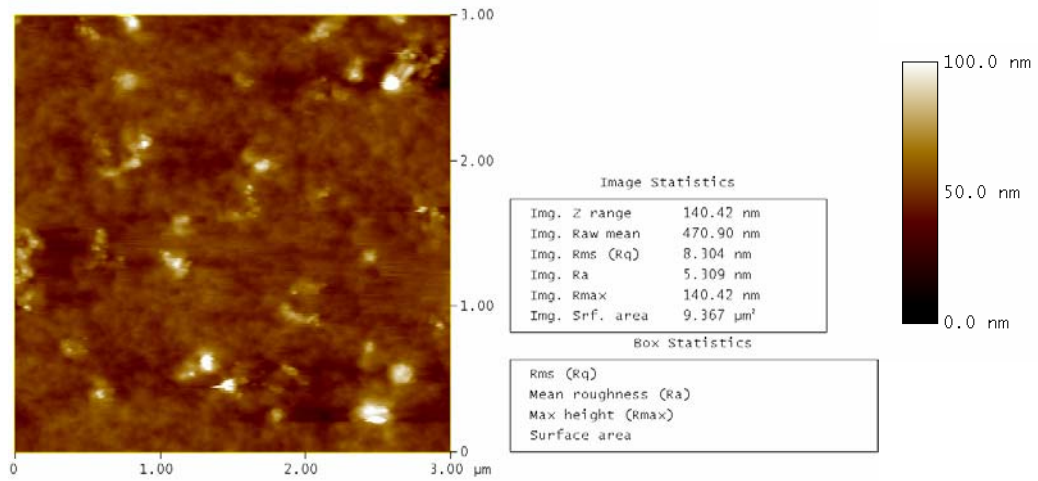


圖 5-25：短氧化鋅奈米棒混摻比例為 0.3 之 Tapping-mode AFM 高度差影像，(3  $\mu\text{m}$  X 3  $\mu\text{m}$ ) 比例尺範圍 100nm。

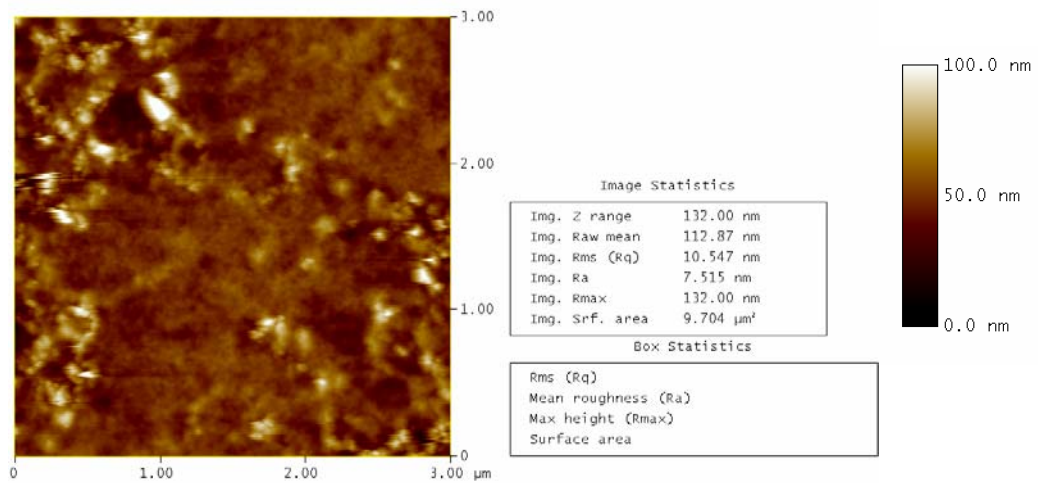


圖 5-26：短氧化鋅奈米棒混摻比例為 0.5 之 Tapping-mode AFM 高度差影像，(3  $\mu\text{m}$  X 3  $\mu\text{m}$ ) 比例尺範圍 100nm。

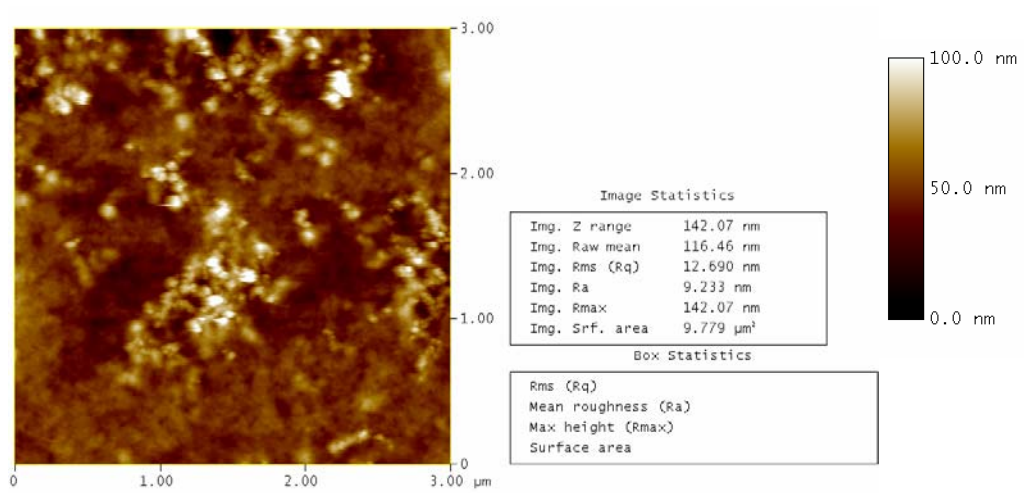


圖 5-27：短氧化鋅奈米棒混摻比例為 0.7 之 Tapping-mode AFM 高度差影像，(3  $\mu\text{m}$  X 3  $\mu\text{m}$ ) 比例尺範圍 100nm。

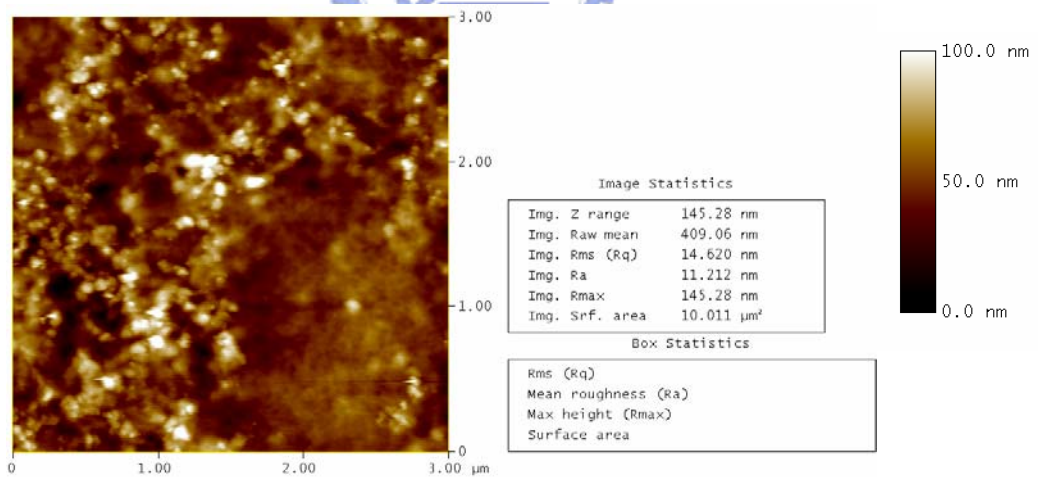


圖 5-28：短氧化鋅奈米棒混摻比例為 0.9 之 Tapping-mode AFM 高度差影像，(3  $\mu\text{m}$  X 3  $\mu\text{m}$ ) 比例尺範圍 100nm。

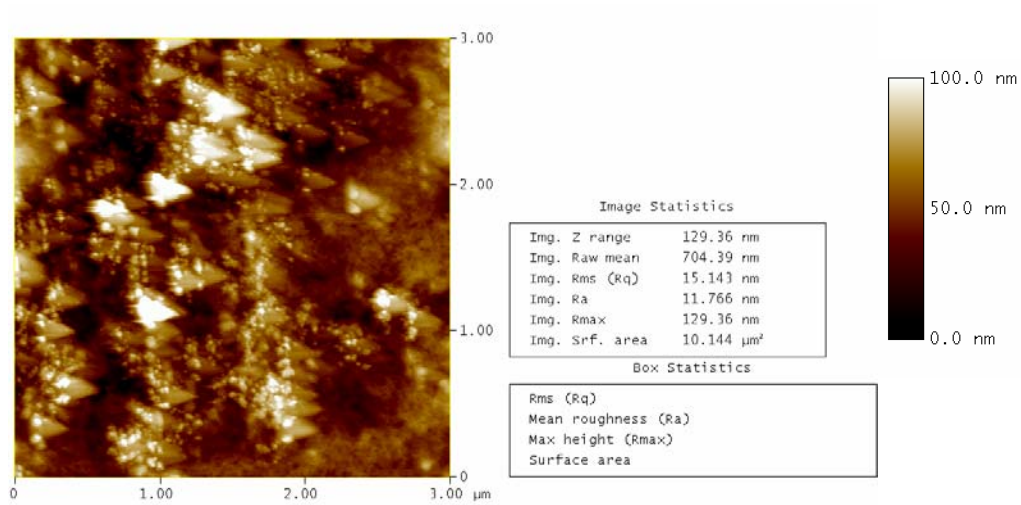


圖 5-29：短氧化鋅奈米棒混摻比例為 1.5 之 Tapping-mode AFM 高度差影像，(3  $\mu\text{m}$  X 3  $\mu\text{m}$ ) 比例尺範圍 100nm。

表 5-8：不同摻雜度時的粗糙度變化

	1:0.3	1:0.5	1:0.7	1:0.9	1:1
Rms (nm)	8.3	10.5	12.7	14.6	15.1
$\Delta Z$ (nm)	140	132	142	145	130

由於電子及電洞分離後，電洞藉由 P3HT 傳遞至 ITO/PEDOT 所形成之電極，而電子則藉由氧化鋅傳遞至鋁電極，若是讓 P3HT 及 ZnO 均勻混合，將造成電子及電洞分離後無方向性之傳遞。電子、電洞若無法於有限之生存期以及擴散長度內傳遞至其相對之電極，會造成載子衰減與再結合機率增加，降低元件之光電流並增加串聯電阻；相反的，若是能夠讓 P3HT 及 ZnO 間有效產生垂直方向之相分離，則能夠幫助電子及電洞傳遞至相對電極，增加載子移動率。從圖 5-25 到 5-29 可發現很多垂直站立的短氧化鋅奈米棒，且隨著摻雜比例提高數目越多，這是在長氧化鋅奈米棒中所未見的，圖 5-30(c)。這可能是表 5-5、表 5-6 中短氧化鋅奈米棒的串聯電阻小於長氧化鋅奈米棒，且隨著氧化鋅摻雜比例增加其串聯電阻下降的原因之一。另外我們根據不同奈米結構氧化鋅與 P3HT 摻雜比例為 0.9 時之 Tapping-mode AFM 高度差影像(圖 5-30)，畫出氧化鋅在有機感光層內的排列型態，見圖 5-31。發現長氧化鋅奈米棒是交錯傾倒的排列著，除了沒有垂直單獨傳輸電子的路徑外，還破壞了高分子的結晶性，使電子遷移率下降。這可能是造成長氧化鋅奈米棒的短路電流遠小於短氧化鋅奈米棒的原因之一。

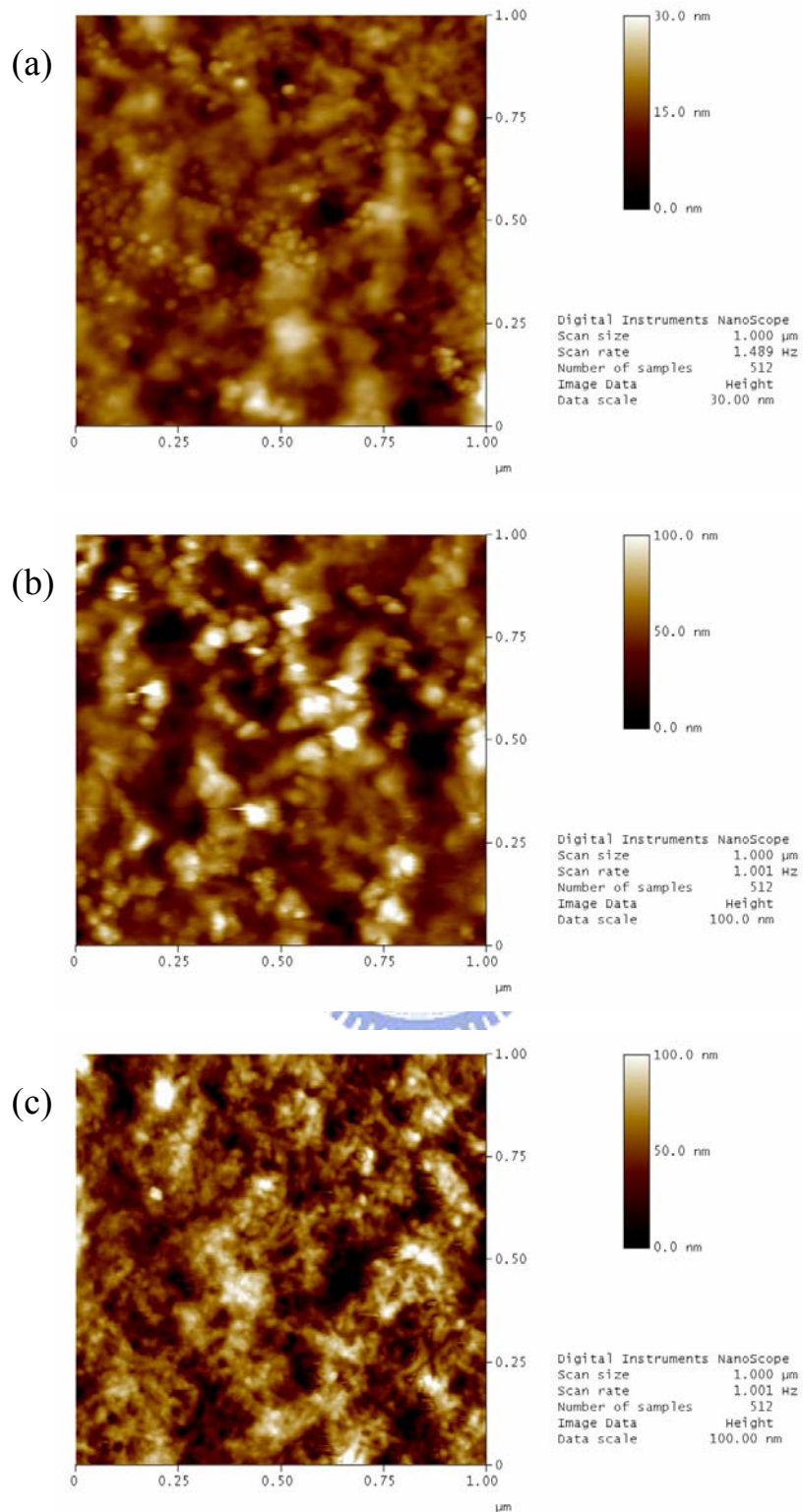


圖 5-30：不同奈米結構氧化鋅與 P3HT 摻雜比例為 0.9 之 Tapping-mode AFM 高度差影像( $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ )，(a)氧化鋅奈米粒子，比例尺範圍 30nm (b)短氧化鋅奈米棒 (c)長氧化鋅奈米棒，比例尺範圍 100nm。

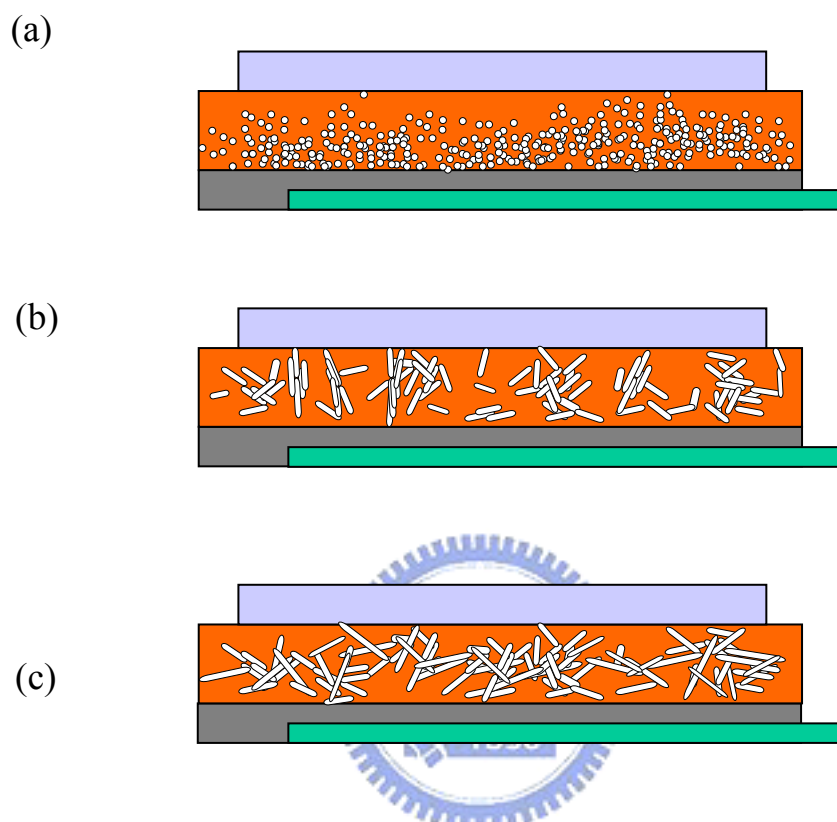


圖 5-31：摻雜比例為 0.9 時，有機層內部氧化鋅排列示意圖，  
(a) 氧化鋅奈米粒子 (b) 短氧化鋅奈米棒 (c) 長氧化鋅奈米棒。



圖 5-32 為不同敲打力(tapping force)下的原子力顯微鏡相差圖，輕掃時大部分顯示軟的材料(在此為 P3HT)，漸漸增加敲打力(tapping force)時硬的材料才會越來越明顯(在此為 ZnO)。這是因為加大針敲力量後，針會穿透軟材料使下層的硬質材料影像更明顯，這 1~2nm 的差距不可能為半徑 5nm 的氧化鋅粒子，所以推測在氧化鋅奈米粒子與 P3HT 均勻混摻的有機感光層上還有一層 1~2nm 的純 P3HT，因而使短路電流較低、串聯電阻升高(FF 值小)，如表 5-7。

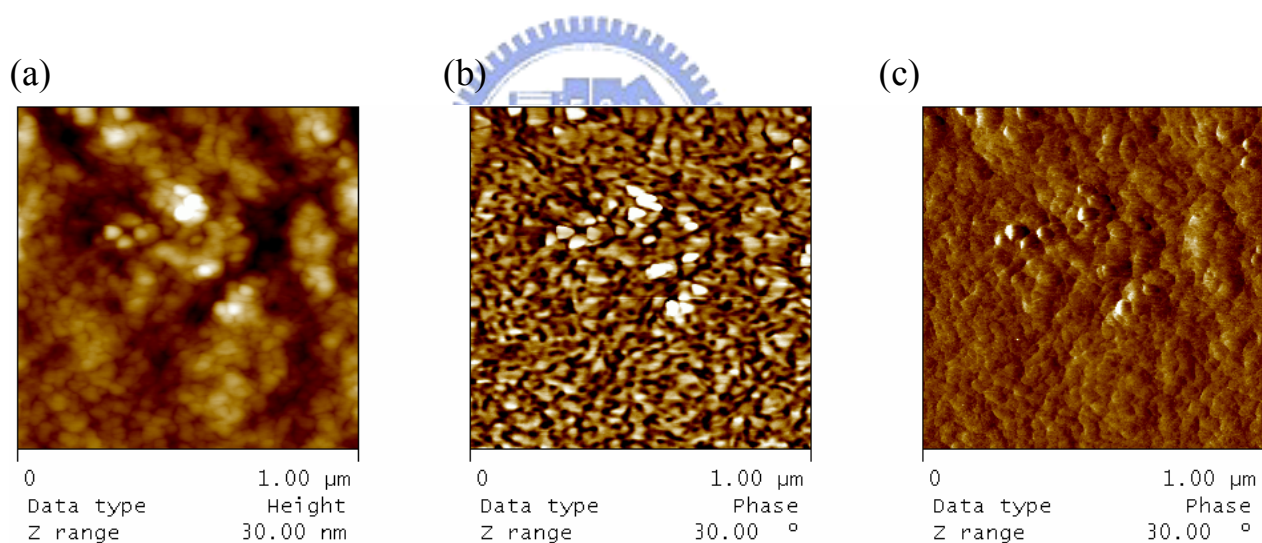


圖 5-32：氧化鋅奈米粒子混摻 P3HT 以不同 tapping force 分析之 Tapping-mode AFM (a)高度差圖 (b)重掃相差圖 (c)輕掃相差圖。

## 第六章 結論

在低溫液相中，成功使氧化鋅奈米粒子自組裝排列成 wurtzite 晶體結構的奈米棒，藉由再加熱時間不同，可以合成不同長度。將氧化鋅奈米棒溶解在三氯甲烷( $\text{CHCl}_3$ ): 甲醇( $\text{MeOH}$ )的混合溶液中( $v:v = 90:10$ )並加入 2Vol%的 n-propylamine 可以使其和 P3HT 混摻後更加均勻分散，並應用於有機太陽能電池的研究。

首先討論 P3HT 混摻不同比例氧化鋅奈米棒後的光學性質變化，並將其做成元件量測效率，發現在 P3HT 的系統中由於 PL 強度會受高分子鏈堆疊規則度的影響，並不能藉由 PL 光譜減低趨勢得到最佳的無機材料添加量比例。

太陽能電池元件研究方面，先對有機層膜厚、退火條件和氧化鋅混摻比例對元件效率造成的影響做一系列比較，再將所得到最佳化條件應用於不同型態的氧化鋅和 P3HT 混摻的系統，研究不同氧化鋅型態對元件效率的影響。發現以短氧化鋅奈米棒(直徑 8nm、長度 20~40nm)和 P3HT 混摻元件的光電轉換效率是奈米粒子與 P3HT 混摻元件的兩倍多，配合篩選出的最佳膜厚(140nm)、退火條件(120°C，4 分鐘)，短氧化鋅奈米棒和 P3HT 混摻比例為 0.9 時，最佳光電轉換效率可達 0.5%。以 SEM 分析元件截面結構，由下而上為 300nm ITO，40nm PEDOT:PSS，130~150nm (ZnO/P3HT)，120nm Al。

最後以 AFM 分析有機感光層的內部結構，合理解釋不同條件下短路電流、串聯電阻、並聯電阻與光電轉換效率的變化如下。

1. P3HT 在熱退火後不論高低差和相差皆有條狀的紋理影像，擁有良好結晶性，有利於降低串聯電阻，提升元件短路電流。
2. 隨著氧化鋅摻雜比例增加，有機、無機材料介面變大且其平均粗糙度 (Rms) 上升，會提升元件短路電流。
3. 長氧化鋅奈米棒是交錯傾倒的排列著，除了沒有垂直單獨傳輸電子的路徑外，還破壞了高分子的結晶性，使電子遷移率下降，增加串聯電阻。可能是造成長奈米棒的短路電流遠小於短奈米棒的原因之一。



## 參考文獻

- [1] 蔡進譯,「超高效率太陽能電池-從愛因斯坦的光電效應談起」, 物理雙月刊, 第二十七卷第五期, 701~719 頁, 2005 年。
- [2] J. M. Nunzi, “Organic photovoltaic materials and devices”, *C.R. Physique* **3** (2002), 523.
- [3] K. M. Coakley, M. D. McGehee, “Conjugated polymer photovoltaic cells”, *Chem. Mater.* **16** (2004), 4533.
- [4] A. K. Ghosh, T. Feng, “Merocyanine organic solar cells”, *J. Appl. Phys.* **49** (1978), 5982.
- [5] C.W. Tang, “Two-layer organic photovoltaic cell”, *Appl. Phys. Lett.* **48** (1986), 183.
- [6] J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, “Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks”, *Nature* **376** (1995), 498.
- [7] G. Yu, A. J. Heeger, “Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions”, *J. Appl. Phys.* **78** (1995), 4510.
- [8] A. Cravino, N. S. Sariciftci, “Double-cable polymers for fullerene based organic optoelectronic applications”, *J. Mater. Chem.* **12** (2002), 1931.
- [9] A. Cravino, N. S. Sariciftci, “Molecules as bipolar conductors”, *Nat. Mater.* **2** (2003), 360.
- [10] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, “Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminster fullerene”, *Science* **258** (1992), 1474.

- [11] N. S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V. I. Srdanov, A. J. Heeger, G. Stucky, F. Wudl, “ Semiconducting polymer-buckminsterfullerene heterojunctions: Diodes, photodiodes, and photovoltaic cells ”, *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993), 585.
- [12] H. S. Woo, O. Lhost, S. C. Graham, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, C. Quattrocchi, J. L. Brédas, R. Schenk, K. Müllen, “ Optical spectra and excitations in phenylene vinylene oligomers ”, *Synth. Met.* **59** (1993), 13.
- [13] G. Yu, K. Pakbaz, A. J. Heeger “ Semiconducting polymer diodes: Large size, low cost photodetectors with excellent visible-ultraviolet sensitivity ”, *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994), 3422.
- [14] G. Yu, J. Gao, J. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, “ Polymer photovoltaic cells: Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions ”, *Science* **270** (1995), 1789.
- [15] M. Wienk, J. M. Kroon, W. J. H. Verhees, J. Krol , J.C. Hummelen, P. V. Haal, A. J. Janssen , “ Efficient methano[70]fullerene /MDMO-PPV bulk heterojunction photovoltaic cells ”, *Angew. Chem., Int. Ed.* **42** (2003), 3371.
- [16] C.D. Dimitrakopoulos, P.R.L. Malenfant, “ Organic thin film transistors for large area electronics ”, *Adv. Mater.* **14** (2002), 99.
- [17] F. Padinger, R. Rittberger, N. S. Sariciftci, “ Effects of postproduction treatment on plastic solar cells ”, *Adv. Funct. Mater.* **13** (2003), 85.
- [18] J. Kim, S. Kim, H. Lee, K. Lee, W. Ma, X. Huong, A. J. Heeger, “ New architecture for high\_efficiency polymer photovoltaic cells using solution-based Titanium Oxide as an optical spacer ”,

- Adv. Mater.* **18** (2006), 572.
- [19] E. Arici, N. S. Sariciftci, D. Meissner, “ Hybrid solar cells based on nanoparticles of CuInS<sub>2</sub> in organic matrices ”, *Adv. Funct. Mater.* **13** (2003), 165.
- [20] H. Weller, “ Colloidal semiconductor Q-particles: chemistry in the transition region between solid state and molecules ”, *Angew. Chem., Int. Ed.* **32** (1993), 41.
- [21] W. U. Huynh, J. J. Dittmer, A. P. Alivisatos, “ Hybrid nanorod-polymer solar cells ”, *Science* **295** (2002), 2425.
- [22] B. Sun, E. Marx, N. C. Greenham , “ Photovoltaic devices using blends of branched CdSe nanoparticles and conjugated polymers ”, *Nano Lett.* **3** (2003), 961.
- [23] B. Sun, H. J. Snaith, A. S. Dhoot, S. Westenhoff, N. C. Greenham, “ Vertically segregated hybrid blends for photovoltaic devices with improved efficiency ”, *J. Appl. Phys.* **97** (2005), 014914.
- [24] K. M. Coakley, Y. Liu, M. D. McGehee, K. L. Frindell, G. D. Stucky “ Infiltrating semiconducting polymers into self-assembled mesoporous Titania films for photovoltaic applications ”, *Adv. Funct. Mater.* **13** (2003), 301.
- [25] C. Y. Kwong, A. B. Djurisic, P. C. Chiu, K.W. Cheng. W. K. Chan, “ Influence of solvent on film morphology and device performance of poly(3-hexylthiophene):TiO<sub>2</sub> nanocomposite solar cells ”, *Chem. Phys. Lett* **384** (2004), 372.
- [26] W. J. E. Beek, M. M. Wienk, M. Kemerink, X. Yang, René A. J. Janssen, “ Hybrid Zinc Oxide conjugated polymer bulk heterojunction solar cells ”, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005), 9505.

- [27] W. J. E. Beek, M. M. Wienk, René A. J. Janssen, “ Hybrid solar cells from regioregular polythiophene and ZnO nanoparticles ”, *Adv. Funct. Mater* **16** (2006), 1112
- [28] H. Hoppe, N. S. Sariciftci, “ Morphology of polymer / fullerene bulk heterojunction solar cells ”, *J. Mater. Chem.* **16** (2006), 45.
- [29] M. Svensson, F. Zhang, S. C. Veenstra, W. J. H. Verhees, J. C. Hummelen, J. M. Kroon, O. Ingana's, M. R. Andersson, “ High performance polymer solar cells of an alternating polyfluorene copolymer and a fullerene derivative ”, *Adv. Mater.* **15** (2003), 988.
- [30] T. Yohannes, F. Zhang, M. Svensson, J. C. Hummelen, M. R. Andersson, O. Inganas, “ Polyfluorene copolymer based bulk heterojunction solar cells ”, *Thin Solid Films* **449** (2004), 152.
- [31] R. S. Loewe, S. M. Khersonsky, R. D. McCullough, “ A simple method to prepare head-to-tail coupled, regioregular Poly (3-alkylthiophenes) using grignard metathesis ”, *Adv. Mater.* **11** (2000), 250.
- [32] T.A. Chen, X. Wu, R. D. Rieke, “ Regiocontrolled synthesis of Poly(3-alkylthiophenes) mediated by Rieke Zinc: Their characterization and solid-state properties ”, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995), 233.
- [33] R. D Rieke, “ Preparation of organometallic compounds from highly reactive metal powders ”, *Science* **246** (1989), 1260.
- [34] S. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J. C. Hummelen, “ 2.5% efficient organic plastic solar cells ”, *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001), 841.

- [35] V. Mihailetschi, K. K. Van Duren, P. Blom, J. C. Hummelen, R. Janssen, J. Kroon, M. Rispens, W. Verhees, M. Wienk, “ Charge transport and photocurrent generation in poly (3-hexylthiophene) : methanofullerene bulk-heterojunction solar cells ”, *Adv. Funct. Mater.* **16** (2006), 699.
- [36] A. Pivrikas, G. Juska, A. J. Mozer, M. Scharber, A. Karlauskas, N. S. Sariciftci, H. Stubb, R. Osterbacka, “ Bimolecular recombination coefficient as a sensitive testing parameter for low-mobility solar cell materials ”, *Phys. Rev. Lett.* **94** (2005), 176806.
- [37] H. Hoppe, M. Niggemann, C. Winder, J. Kraut, R. Hiesgh, A. Hinsch, D. Meissner, N. S. Sariciftci, “ Nanoscale morphology of conjugated polymer / fullerene-based bulk-heterojunction solar cells ”, *Adv. Funct. Mater.* **14** (2004), 1005.
- [38] M. Al Ibrahim, O. Ambacher, S. Sensfuss, G. Gobsch, “ Effects of solvent and annealing on the improved performance of solar cells based on poly.3-hexylthiophene:Fullerene ”, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005), 201120.
- [39] G. Li, V. Shortriya, J. Huang, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, “ High-efficiency solution processible polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends ”, *Nat. Mater.* **4** (2005), 864.
- [40] L. Spanhel, M. A. Anderson, “ Semiconductor clusters in the sol-gel process: quantized aggregation, gelation, and crystal growth in concentrated ZnO colloids ”, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991), 2826.
- [41] C. Pacholski, A. Kornowski, H. Weller, “ Self-assembly of ZnO from nanodots to nanorods ”, *Angew. Chem., Int. Ed.* **41** (2002), 1188.



- [42] B. Sun, H. Siringhaus, “ Solution-processed Zinc Oxide field effect transistors based on self-assembly of colloidal nanorods ”, *Nano Lett.* **5** (2005), 2408.
- [43] B. Sun, H. Siringhaus, “ Surface tension and fluid flow driven self-assembly of ordered ZnO nanorod films for high performance field effect transistors ”, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006), 16231.
- [44] X. L. Zhang, Y. H. Kim, Y. S. Kang, “ Low-temperature synthesis and shape control of ZnO nanorods ”, *Current Applied Physics* **6** (2006), 796.
- [45] E. A. Meulenkaamp, “ Synthesis and growth of ZnO nanoparticles ”, *J. Phys. Chem. B* ,**102** (1998), 5566.
- [46] N. S. Pesika, K. J. Stebe, P. C. Searson, “ Relationship between absorbance spectra and particle size distributions for quantum sized nanocrystals ”, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003), 10412.
- [47] Y. Kim, S. A. Choulis, J. Nelson, D. D. C. Bradley, S. Cook, J. R. Durrant, “ Device annealing effect in organic solar cells with blends of regioregular Poly 3-hexylthiophene and soluble fullerene ”, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005), 063502.
- [48] G. Li, V. Shortriya, Y. Yao, Y. Yang, “ Investigation of annealing effects and film thickness dependence of polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene) ”, *J. Appl. Phys* **98** (2005), 043704.
- [49] L. J. A. Koster, V. D. Mihailetschi, R. Ramaker, P. W. M. Blom, “ Light intensity dependence of open-circuit voltage of polymer : fullerene solar cells ”, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005), 123509.

- [50] L. J. A. Koster, W. J. van Strien, W. J. E. Beek, P. W. M. Blom  
“ Device operation of conjugated polymer / Zinc Oxide bulk  
heterojunction solar cells ”, *Adv. Funct. Mater.* **17** (2007), 1297.

