

行政院原子能委員會  
委託研究計畫研究報告

高效率奈米結構量子點高分子太陽能電池之研究  
Study of High Efficient Polymer:Quantum Dot Nanostructured Hybrid  
Solar Cells

計畫編號：1002001INER048

受委託機關(構)：國立台灣大學嚴慶齡工業發展基金會合設工業研究中心

計畫主持人：林唯芳

聯絡電話：02-33664078

E-mail address：[suwf@ntu.edu.tw](mailto:suwf@ntu.edu.tw)

核研所聯絡人員：莊智閔

報告日期：100年11月24日

## 目 錄

中文摘要 .....	1
英文摘要 .....	3
壹、計畫緣起與目的 .....	5
貳、研究方法與過程 .....	6
一、奈米粒子的合成與表面改質 .....	6
(一) 二氧化鈦奈米桿的合成與表面改質 .....	6
(二) 硫化銅(Cu <sub>2</sub> S)奈米粒子的合成 .....	8
二、太陽能電池元件的製作 .....	9
(一) 順式 P3HT/PCBM/Cu <sub>2</sub> S 三元元件的製作 .....	9
(二) 反式 P3HT:TiO <sub>2</sub> 元件的製作 .....	9
參、主要發現與結論 .....	11
一、P3HT:TiO <sub>2</sub> 反式元件的製作以及鑑定 .....	11
二、P3HT/PCBM/Cu <sub>2</sub> S 三元混摻系統元件的製作以及鑑定 .....	21
肆、參考文獻 .....	34

## 中文摘要

有機無機混摻太陽能電池為近年來相當被大量研究的太陽能電池系統，在此計畫中，我們成功開發出一個高效率，在大氣下極高穩定，並且全溶液低溫製程的反式結構，聚 3-己烷基噻吩:二氧化鈦奈米桿 (Poly(3-hexylthiophene) (P3HT):TiO<sub>2</sub>)混摻太陽能電池。我們合成出二氧化鈦奈米桿，並且以自行合成的寡聚物 4,5-雙氮-螺環芴分子 (4,5-diaza-9,9'-spirobifluorene copolymerized with diketopyrrolopyrrole (PZFDPP))修飾其表面，此奈米桿用以直接旋鍍成反式元件中的電子傳輸層，因此在元件製作中，並無任何的燒結抑或是複雜的製程步驟，以 PZFDPP 修飾過厚的電子傳輸層具有與和未以 PZFDPP 的系統相比，電子傳輸層和 P3HT:TiO<sub>2</sub> 主動層兩層相接的電子遷移率，由原先的  $1.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  提升至  $6.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，太陽能電池的能量轉換效率則由原先的 0.5% 提升至 1.2%，提升幅度約 140%，此外，元件在無任何封裝並且儲存於大氣環境下，經過一千個小時後能量轉換效率維持在約原先的 90%，為一具有高效率，並且在大氣下極為穩定的混摻太陽能電池。

此外，我們利用適當無機奈米粒子硫化銅( $2.8 \times 10^{-3} \text{ wt}\%$ )引入至 P3HT/PCBM 混和薄膜中，在掠角小角度以及廣角度的散射與繞射分析下，我們發現導入的奈米粒子可有效調控 P3HT/PCBM 異質界面 (bulk heterojunction) 的奈米結構，形成一種由無機奈米粒子所引出的獨特結構，此種結構使得元件效率由原先的 1.1% 進一步提升至 1.7%，若搭配適當的退火處理，元件效率可由 3.5% 提升至 4.3%，提升約 23%，外部量子效率的光譜改變，也有力得提供薄膜結構變化的證據，若換成另外一種奈米粒子碲化鎘，我們發現引入後效率也

由原先的 3.5% 提升至 4.2%，期提升的效果相當類似，在此研究當中，我們提出一種全新的方法可調控異質接面的表面形態結構，並且可進一步有效提升有機太陽能電池元件效率。

## 英文摘要

Hybrid solar cells have been extensively investigated during the past 2-3 years. In the present study, an air-stable and all solution processed poly(3-hexyl thiophene):titanium dioxide nanorods (P3HT:TiO<sub>2</sub> nanorods) bulk heterojunction (BHJ) inverted solar cell is developed in this work. The TiO<sub>2</sub> electron transport layer (ETL) is obtained by directly spin coating the TiO<sub>2</sub> nanorods solution at room temperature. With respect to different surface modifiers (either small molecules pyridine or synthesized oligomer (copolymerize 4,5-diaza-9,9'-spirobifluorene with diketopyrrolopyrrole (PZFDPP)), they are coated on TiO<sub>2</sub> nanorods by refluxed the TiO<sub>2</sub> nanorods in modifier containing solution. The variation of surface features and properties of deposited TiO<sub>2</sub> ETL have been systematically investigated. The photovoltaic device shows promising power conversion efficiency (PCE) of 1.2% which is benefited from improved electron mobility in P3HT:TiO<sub>2</sub> BHJ film and across the ETL/active layer interfaces by PZFDPP modification. Furthermore, the device is extremely stable stored in air without encapsulation (less than 10% loss over 1000 hrs test). The results of this work significantly extend the current technology for developing a high efficient and air-stable polymer/inorganic

nanocrystal hybrid BHJ photovoltaic device.

Additionally, we systematically study the phase-separated nanostructures of P3HT/PCBM/Cu<sub>2</sub>S nanoparticle (NP) hybrid solar cells with different amounts of NPs using the simultaneous grazing incidence small angle and wide angle scattering techniques. The structural characteristics are well correlated to the device performance and photovoltaic properties. The nano-organized nanostructure of the active layer can be remarkably tuned by a certain amount of incorporated NPs, leading to the power conversion efficiency improvement from 1.1% to 1.7%. If combined with proper thermal annealing process, the performance was improved from 3.5% to 4.3%. This result provides an important insight into the fundamental behavior and manipulation of phase separation in the active layer of P3HT/PCBM-based system. Another type of nanoparticles CdSe exhibits similar improvement (from 3.5% to 4.2%) based on the same incorporating amount and thermal annealing process. The NP-tuned P3HT/PCBM BHJ solar cell presented for the first time can extend or combine with the current fabrication approaches. This approach is demonstrated to be potentially universal way beneficial to the design and fabrication of the P3HT/PCBM-based system.

## 壹、計畫緣起與目的

有機高分子太陽能電池系統在過去十年間被大量研究與開發，其優點包含質輕，低成本，製作簡便，可撓曲等，其中，其中，利用導電高分子與無機奈米粒子混摻形成的異質介面 (bulk heterojunction) 元件結構，可提供電子予體與受體間較大的接觸面積，且相較於傳統使用碳六十衍伸物作為電子受體的系統[1-2]，高分子 / 奈米粒子系統有低成本且熱穩定性較佳等優點。氧化物奈米粒子為經常被選用的電子受體，（如二氧化鈦[3-5]，氧化鋅[6-9]等），此系統優勢在於利用熱穩定性高且具有高電荷傳輸效率無機奈米結構或粒子，可有效提升電荷的收集以及傳導效率，因此本計畫目標即為開發新穎、環保、高效率及穩定性高的有機 / 無機混摻太陽能電池。民國一百年工作重點包括：(1)以無機奈米桿二氧化鈦為基礎材料，並且以自行合成以及研發的寡聚物 4,5-雙氮-螺環萘分子 (4,5-diaza-9,9'-spirobifluorene copolymerized with diketopyrrolopyrrole (PZFDPP))修飾二氧化鈦奈米桿表面，製作高效率且在大氣下高穩定性的反式結構，P3HT:TiO<sub>2</sub> 混摻異質介面 (bulk heterojunction) 太陽能電池，(2)導入硫化銅抑或是砷化鎘奈米粒子進入高分子太陽能電池主動層內，以調控並且佳化 P3HT/PCBM 異

質介面的奈米結構與形態，進而提升元件表現以及元件的熱穩定性。

## 貳、研究方法與過程

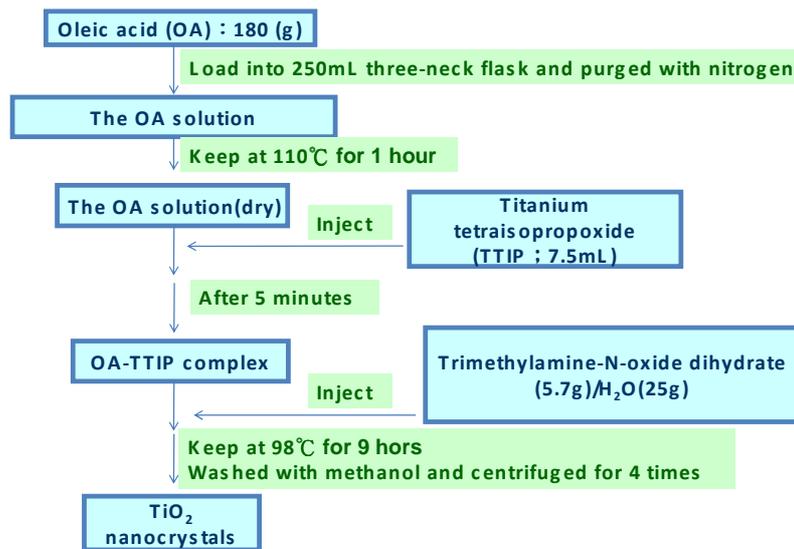
### 一、奈米粒子的合成與表面改質

#### (一) 二氧化鈦奈米桿的合成與表面改質

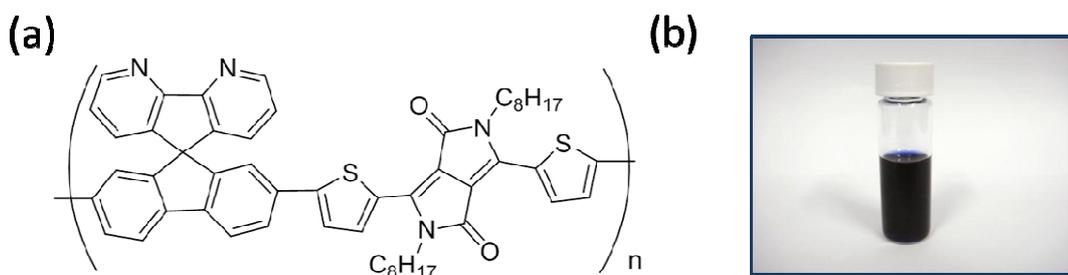
二氧化鈦奈米桿是以 H.Weller 研究群所提出的合成法做修改，首先把油酸(Oleic acid) (180g, Aldrich, 90%)置入三頸瓶中，通入氬氣數分鐘讓瓶內處於惰性環境，藉著把反應瓶加熱至 120°C 持溫一小時將油酸水分除去。待水分除去後將反應瓶降至 98°C，加入四丙氧基鈦(Titanium isopropoxide) (7.5ml, Aldrich, 98%)至反應瓶中反應五分鐘，接著快速注入含有氧化三甲胺(tri-Methylamine-N-oxide dehydrate)(5.7g, Aldrich, 98%)/去離子水(25g)的催化劑，持續反應約九小時後，將反應系統降至室溫，之後再利用甲醇清洗和離心四次(1200rpm)，確保除去反應所用之溶劑與未反應的物質，最後所得到之白色沉澱物即為所需之二氧化鈦奈米桿粉末。反應流程如圖一所示。

我們利用表面改質物以改質二氧化鈦奈米桿的表面。首先，將已合成好的二氧化鈦溶液，也就是以油酸為表面物質包覆在外的二氧化鈦-油酸溶液取出 40 毫升，用甲醇離心 4 次置入 50 毫升的三頸瓶，再加入吡啶(pyridine)(40ml, Aldrich)後，

溫度提升到 70°C 反應 24 小時，即可得到二氧化鈦-吡啶溶液 (TiO<sub>2</sub>-pyridine)。表面改質後 TiO<sub>2</sub>-pyridine 溶液再加入自行合成的 (4,5-diaza-9,9'-spirobifluorene copolymerized with diketopyrrolopyrrole (PZFDPP))寡聚物分子，分子結構式如圖二(a)所示，加熱到 70°C 反應 24 小時，即可得到溶液 TiO<sub>2</sub>-PZFDPP，改質後的溶液照片如圖二(b)所示，此改質後的 TiO<sub>2</sub>-PZFDPP 可直接用於反式太陽能電池元件的電動傳導層塗布，以及 P3HT:TiO<sub>2</sub> 主動層混摻溶液的製備上。



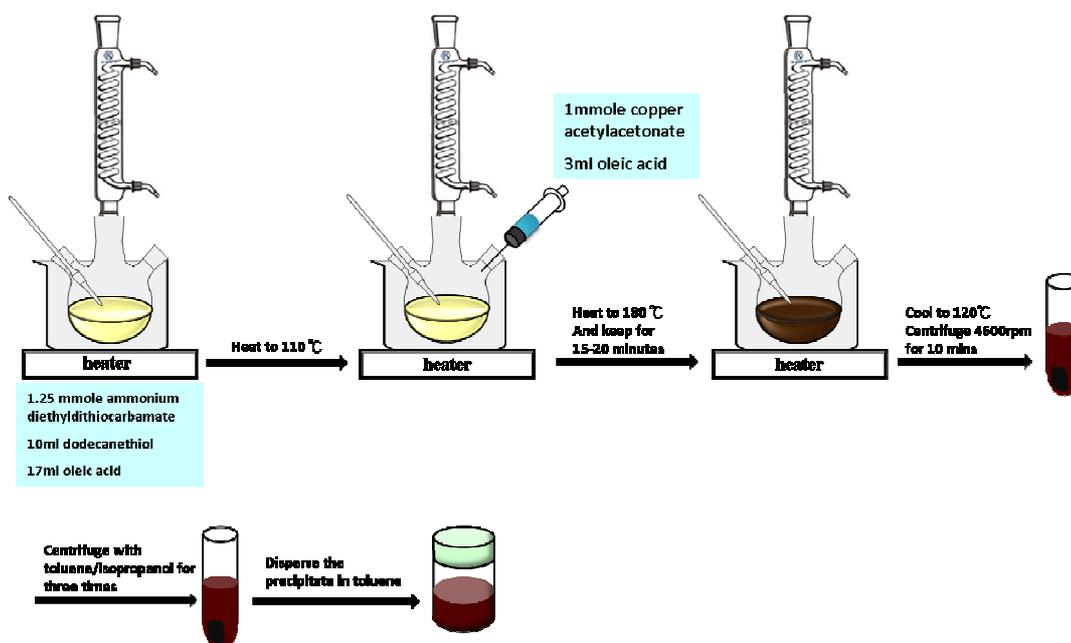
圖一、 TiO<sub>2</sub> 奈米桿之合成反應流程圖。



圖二、 (a)PZFDPP 的化學結構式，(b)TiO<sub>2</sub>-PZFDPP 溶液

## (二) 硫化銅( $\text{Cu}_2\text{S}$ )奈米粒子的合成

$\text{Cu}_2\text{S}$  奈米粒子的合成流程圖如圖三，流程是參照 Alivisatos 及其研究團隊於 2008 年發表的研究方法合成[10]，將 1.25 毫莫耳二乙基二硫代氨基甲酸銨 ( ammonium diethyldithiocarbamate )，10 毫升正十二硫醇 ( dodecanethiol ) 以及 17 毫升的油酸 ( oleic acid ) 加入 50 毫升的三口瓶中，一口裝置冷凝設備，一口插入溫度計，一口封閉，將反應在氬氣環境下升溫至  $110^\circ\text{C}$ ，並將溶於 3 毫升油酸的一毫莫耳乙酰丙酮酸銅 ( copper acetylacetonate ) 注入反應，快速升溫至  $180^\circ\text{C}$  後使奈米粒子成長 15-20 分鐘，待成長完成後將反應自然降溫至  $120^\circ\text{C}$  並離心 4600 轉一分鐘，上層液以標準的溶劑/非溶劑離心清洗方式，去除剩餘的有機物以及前驅物，最後的產物可溶於甲苯或氯苯等有機溶機當中。



圖三、 $\text{Cu}_2\text{S}$  奈米粒子的合成流程圖

## 二、太陽能電池元件的製作

### (一) 順式 P3HT/PCBM/Cu<sub>2</sub>S 三元元件的製作

P3HT/PCBM/Cu<sub>2</sub>S 三元主動層混摻溶液的配製，將 10 毫克 P3HT，8 毫克 PCBM，以 1 毫升的氯苯溶解，加入三種不同濃度 Cu<sub>2</sub>S 奈米粒子，分別為 0.01 毫克，0.05 毫克，0.5 毫克，因此所得 Cu<sub>2</sub>S 重量百分濃度分別為  $5.6 \times 10^{-5}$ ， $2.8 \times 10^{-4}$ ， $2.7 \times 10^{-3}$  wt%，製備好的溶液在氯苯溶劑於 40°C 下攪拌混摻均勻後以旋轉塗布方式鍍成薄膜。我們在以下的討論以 HY\_L，HY\_M 以及 HY\_H 表示三種加入不同濃度 Cu<sub>2</sub>S ( $5.6 \times 10^{-5}$ ， $2.8 \times 10^{-4}$ ， $2.7 \times 10^{-3}$  wt%) 的混摻薄膜，以 BL 表示僅有 P3HT/PCBM 兩種材料的混和薄膜，此外，BL\_A，HY\_L\_A，HY\_M\_A 以及 HY\_H\_A 則表示上述四種薄膜經過 150°C 熱處理後的薄膜。

傳統順式元件製作流程為，將蝕刻過後的銻錫氧化物 Indium Tin Oxide (ITO) 導電玻璃以溶劑清洗，(雙氧水，氨水，甲醇，以及異丙醇)，之後以 6000 轉一分鐘旋鍍上電洞傳輸層 PEDOT:PSS(約 40 奈米厚)，以 120°C 烘烤 20 分鐘之後，旋鍍上主動層，調控旋鍍的轉速與時間使膜厚大約為 120 奈米至 150 奈米間，最後在上層蒸鍍上大約 120 奈米的鋁電極，元件面積大約 0.0625 平方公分。

### (二) 反式 P3HT:TiO<sub>2</sub> 元件的製作

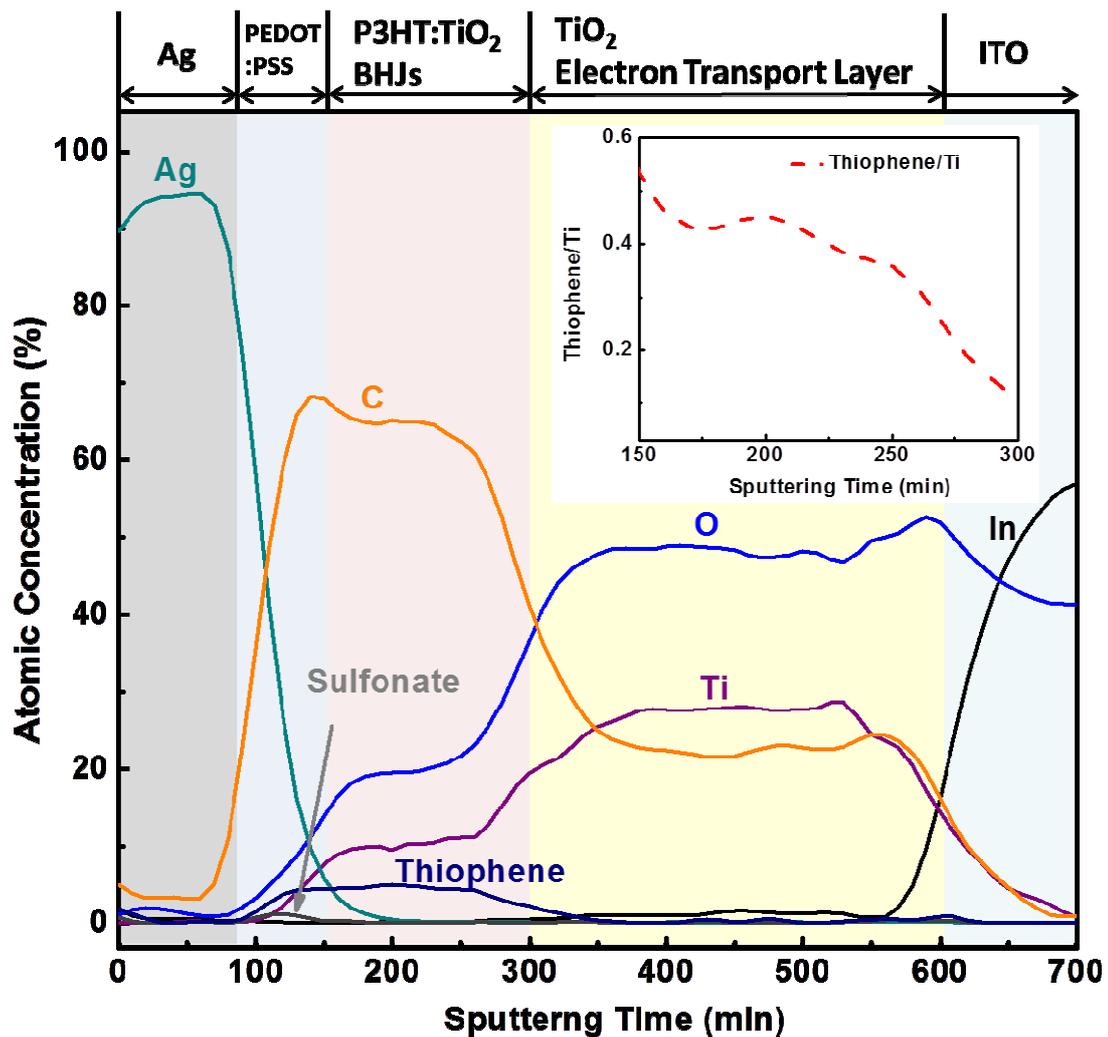
秤取 9 毫克的導電高分子 P3HT，溶在 0.3 毫克的氯苯中，加熱溶解，另外取出置換好的二氧化鈦 15 毫克用 Hexane 離心

出來，溶在混合溶液中(Pyridine:Di-Chloromethane:Chloroform = 1:2:3)，混合均勻後取出 0.81 毫升放在 P3HT 溶在氯苯的溶液裡，如此可配置出 P3HT:TiO<sub>2</sub> = 47:53 的最佳化比例。加熱攪拌均勻放置 24 小時後，即得到主動層之溶液。在電子傳輸層溶液的製備上，以 Hexane 離心出約 30 毫克的二氧化鈦奈米桿，溶於 1 毫升的 Pyridine 中，此即為電動阻擋塗覆層之溶液。元件製作上，將蝕刻過後的銻錫氧化物 Indium Tin Oxide (ITO)導電玻璃以鹼液，甲醇，異丙醇反覆清洗，之後旋鍍上由 TiO<sub>2</sub> 奈米桿配製而成的溶液，其濃度為 30 毫克 TiO<sub>2</sub> 奈米桿溶於 1 毫升的吡啶中，隨後鍍上 P3HT/TiO<sub>2</sub> 混摻薄膜作為主動層，待主動層薄膜溶劑乾燥之後，鍍上電動傳導層 PEDOT:PSS，以及上層電極銀，完成反式元件的製作。

## 參、主要發現與結論

### 一、P3HT:TiO<sub>2</sub> 反式元件的製作以及鑑定

反式結構的元件相較於順式結構元件穩定的優點，其電極選用銀，相較於順式所選用的鋁電極，可避免大氣中水氣及氧氣造成的電極氧化，此外，P3HT 以及 TiO<sub>2</sub> 奈米桿在質量密度上有四倍的差距，因此我們推斷在旋轉塗步時，兩種材料會在元件的垂直方向上有濃度梯度的分布，我們首先利用 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)儀器去鑑定 P3HT:TiO<sub>2</sub> 混摻薄膜位於垂直深度的濃度梯度，圖四為元件由上而下的原子百分比分布圖，分析的元素有銀，碳，氧，鈦，銦以及硫，由上而下分別為 Ag/PEDOT:PSS/P3HT:TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/ITO，為了方便辨別主動層內兩種材料的分布情形，我們將硫的訊號去除上鈦的訊號，我們可以很清楚發現，在旋轉塗佈 P3HT:TiO<sub>2</sub> 混摻薄膜的時候，二氧化鈦因為密度較大會比較沉積在底層，而 P3HT 則在接近上層銀電極的地方有較高的濃度，此種濃度梯度顯示，反式元件的結構，亦即電洞由銀電極接收，而電子由透明電極接收的元件結構，將會對於主動層的材料濃度分布有較佳的電荷收集效率，此即為我們發展反式 P3HT:TiO<sub>2</sub> 反式混摻太陽能電池的目的，本工作內容主要就建立在此種 Ag/PEDOT:PSS/P3HT:TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/ITO 的元件結構上。

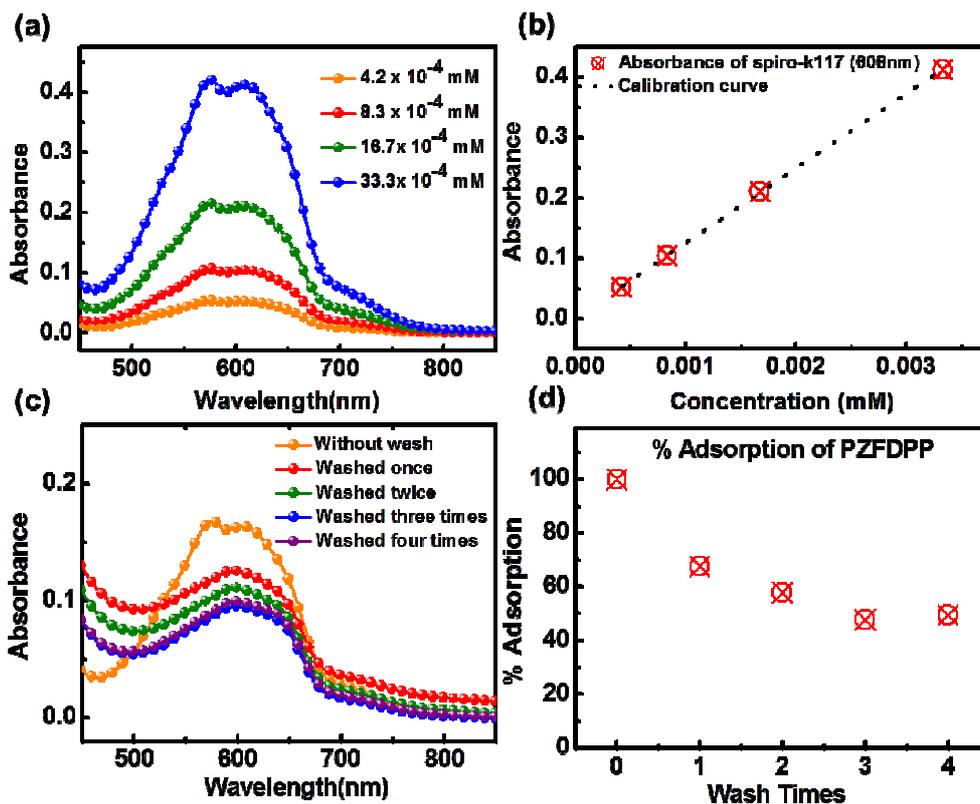


圖四、反式元件 XPS 的縱深量測圖譜。

在反式元件結構當中，電子傳輸層以及電動傳導層對於元件表現扮演非常重要的角色，在本工作當中，我們挑選 TiO<sub>2</sub> 材料作為我們的電子傳導層，一般而言，文獻中的 TiO<sub>2</sub> 薄膜多半使用 TiO<sub>2</sub> 奈米粒子和高分子混摻的黏膠進行塗布並高溫燒結，除去高分子留下孔洞，或是以複雜的製程如 electrospin 等[11-14]，如此耗能並且複雜製程將不利於大面積連續式的太陽能電池製程。在我們的研究當中，我們以熔膠凝膠法所合成出的 TiO<sub>2</sub> 奈米桿，並且利用有效的化學改質，以小分子 pyridine 或是寡分子

PZFDPP 改質奈米桿溶液的表面，之後直接利用旋轉塗布的方式塗布在基材上，並且不需燒結的製程。

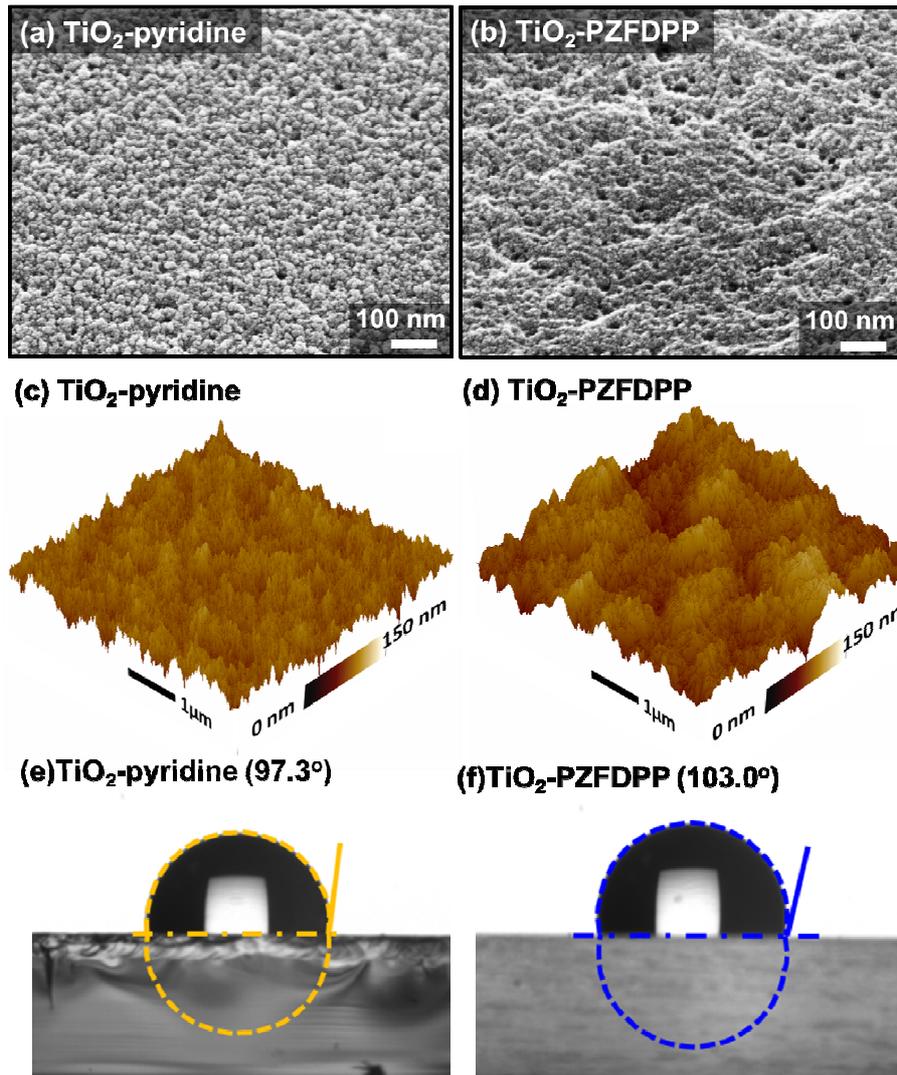
一般而言，對於二氧化鈦的改質，多半以具有 COOH 官能基的分子，進行與二氧化鈦的接合，在此研究中，我們首先以小分子 pyridine 對二氧化鈦奈米桿進行改質，利用 pyridine 分子上面氮原子上的孤對電子，對二氧化鈦進行表面改質，其後再利用第二步的 PZFDPP 分子，相似的，PZFDPP 為一個擁有類 pyridine 結構的分子，我們也預期其氮原子上的孤對電子，可以使寡聚物分子有效接附在二氧化鈦奈米桿上，我們利用紫外光可見光吸收光譜，對於此分子在二氧化鈦奈米桿上的接附量進行鑑定。首先配置出不同濃度的寡聚物溶於 pyridine 溶液內，分別為 0.01mg/ml、0.005mg/ml、0.0025mg/ml 以及 0.00125mg/ml，並將此四種不同溶液的濃度進行紫外光可見光吸收光譜的量測，如圖五(a)，之後將吸收峰的強度與濃度對應做出校正曲線，如圖五(b)所示。將 TiO<sub>2</sub>-PZFDPP 利用 Hexane 清洗一至四次將多餘的 pyridine 以及寡聚物分離出來，以每 5mg 二氧化鈦溶於 1ml Pyridine 的量再去做 UV 的分析測試，由圖五(c)中我們可以發現強度會趨於一個平衡的量，再回到曲線分布的對照，得到圖五(d)，並且算出二氧化鈦上的寡聚物含量，最後我們得到二氧化鈦奈米桿上接附寡聚物的數量為  $9.1 \times 10^{-12}$  mole cm<sup>-2</sup>，相較我們先前利用含有 COOH 官能基的寡聚物來置換二氧化鈦之表面，兩者的吸附量是沒有太大差異的，由此我們可以知道 Pyridine 上之孤對電子基皆有可取代二氧化鈦表面置換物的效果。



圖五、(a)不同 PZFDPP 濃度的可見光紫外光吸收光譜，(b)由圖(a)中所獲得的校正曲線，(c)以不同次數 Hexane 清洗二氧化鈦奈米桿之後測得的吸收光譜，(d)PZFDPP 於二氧化鈦奈米桿上的吸附量鑑定。

我們觀察以 TiO<sub>2</sub>-pyridine 以及 TiO<sub>2</sub>-PZFDPP 兩種溶液所旋鍍而成的電子傳輸層其表面，在掃描式電子顯微鏡(Scanning electron microscope, SEM)以及原子力顯微鏡(Atomic force microscopy, AFM)下做膜表面的觀察，結果如圖六所示，SEM 與 AFM 分析出來之結果是可以互相呼應的，由圖六(a)與圖六(b)，我們可以發現 TiO<sub>2</sub>-pyridine 的薄膜，其表面形成非常多球狀的結構，散布在整個薄膜表面，然而在 TiO<sub>2</sub>-PZFDPP 的薄膜上，我們可以發現這些小球以類似被軟物質包覆的形貌下，形成一個一個由小球所聚集而成的團聚，此軟物質所造成的影響

可推測為 PZFDPP 所造成的影響，由 AFM 圖上更可看出 TiO<sub>2</sub>-pyridine 薄膜表面高低形貌呈現許多針狀，然而 TiO<sub>2</sub>-PZFDPP 的薄膜卻呈現一團一團的團聚，這些團聚使得其表面的方均根粗糙度比起 TiO<sub>2</sub>-pyridine 來的大。由於在 TiO<sub>2</sub> 電子傳輸層上面我們即將旋鍍 P3HT:TiO<sub>2</sub> 的混摻溶液，此溶液由氯苯，氯仿等有機溶劑所製備而成，因此我們希望此混摻溶液在塗布時可以與下層有更好的接觸以及可以附著，對於元件內電荷在層與層之間的傳遞會更加順暢，因此，我們將兩種系統的 TiO<sub>2</sub> 電子傳輸層進行水接觸角的測試，我們可以發現水的接觸角由 TiO<sub>2</sub>-pyridine 的 97.3° 上升至 TiO<sub>2</sub>-PZFDPP 的 103.0°，我們推測水接觸角的上升主要來自於兩個原因，其一是表面形貌的改變，TiO<sub>2</sub>-PZFDPP 有許多大型得團聚，造成較大的粗糙度因此會較為疏水，其二為 TiO<sub>2</sub>-PZFDPP 表面披覆著寡聚物 PZFDPP，此寡聚物有疏水的特性，因此造成薄膜整體的水接觸角上升，這個上升的接觸角我們預期可以提升與上層，P3HT:TiO<sub>2</sub> 混摻薄膜有較好的接觸與接合。

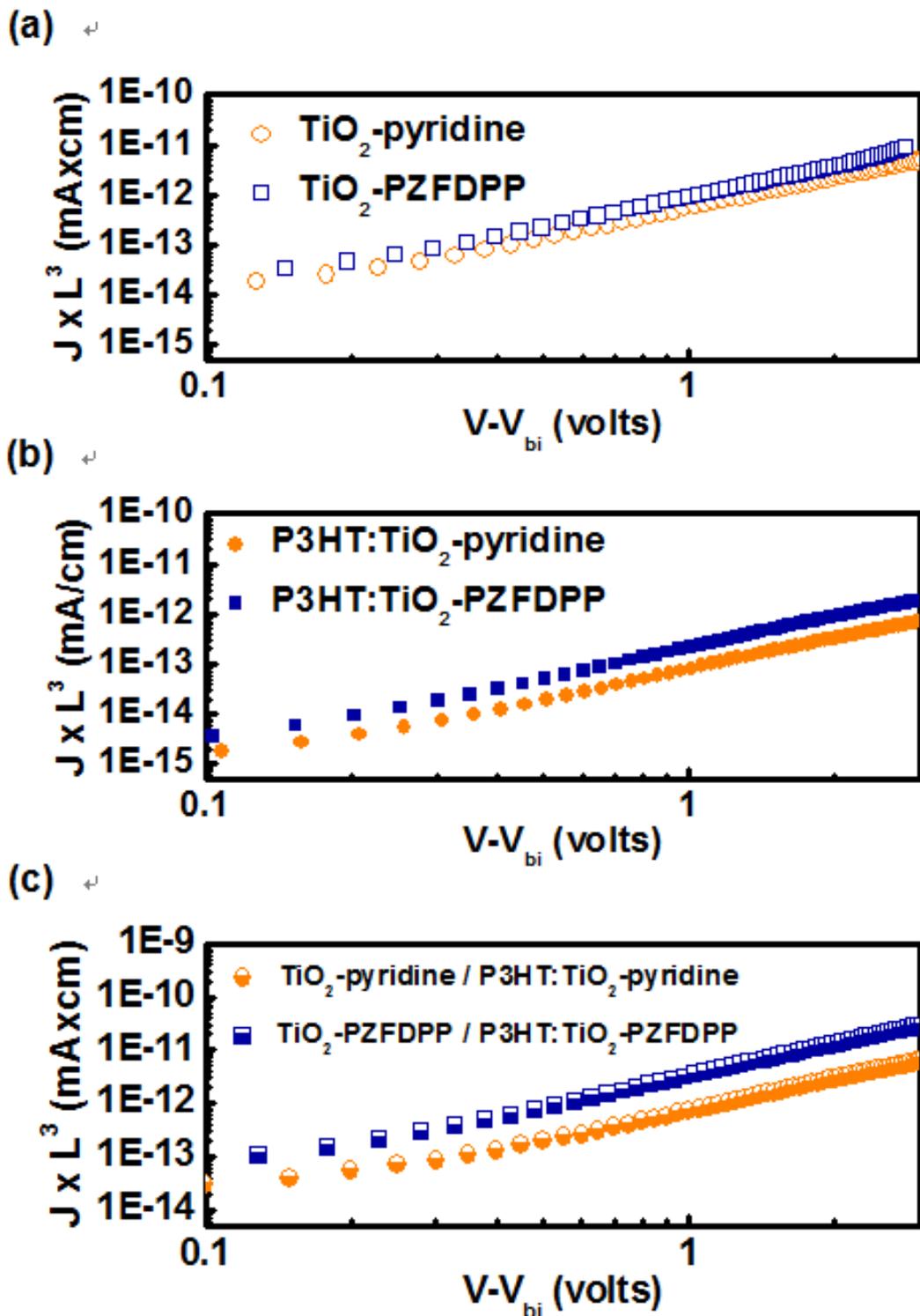


圖六、TiO<sub>2</sub>-pyridine 以及 TiO<sub>2</sub>-PZFDPP 電子傳輸層表面性質以及表面型態的分析，(a-b)掃描式電子顯微鏡圖，(c-d)原子力顯微鏡圖，(e-f)水接觸角測試。

我們以空間限制電荷原理，進行元件的電子遷移率測試，我們將待測的薄膜，上下分別夾鋁製作成以電子為主的元件結構，以以下公式：

$$J = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon \mu \frac{(V_{app} - V_{bi})^2}{L^3}$$

其中  $J$  為微電流密度， $\epsilon_0$  是真空下的電容率， $\epsilon$  是材料的介電常數， $\mu$  是材料所要求的電子遷移率， $V_{app}$  為外界施加的電壓， $V_{bi}$  是元件的內建電壓， $L$  是帶測薄膜的膜厚，我們分別對不同系統  $TiO_2$ -pyridine 以及  $TiO_2$ -PZFDPP 的電子傳輸層，P3HT: $TiO_2$  混摻層，以及電子傳輸層與 P3HT: $TiO_2$  雙層結構進行量測，得到的結果整理於表一，由圖七(a)我們可以發現，兩種電子傳輸層的薄膜，對於電子的遷移率，並沒有明顯的差異，這證明兩種表面改質物對於  $TiO_2$  本質傳輸電子的效率並沒有提供差異性。然而，對於 P3HT: $TiO_2$  混摻層，圖七(b)，PZFDPP 系統相較於 pyridine 系統有較高的遷移率，由  $1.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  上升至  $4.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，約提升了三倍，由於我們已經證明  $TiO_2$  本質對於電子的傳輸上並沒有差異性，因此我們推測此種電子遷移率的提升來自於奈米桿在聚合物薄膜內的分散性有差異，亦即，由於 PZFDPP 為較巨型的分子，其可以提供奈米桿周遭有效的立體障礙，使得奈米桿在薄膜內部有較好的分散性，並且可以建構出較連續的路徑，提供電子的傳導，反之，pyridine 奈米桿較易形成大量的聚集，造成聚集與聚集間的不連續性，最後使得電子遷移率有顯著提升。最後，當我們觀察電子傳輸層與 P3HT: $TiO_2$  雙層結構的電子遷移率，圖七(c)，PZFDPP 系統相較於 pyridine 系統有較高的遷移率，由  $1.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  to  $6.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，約提升了六倍，這個更於顯著的提升，證明了我們先前的推測，由於 PZFDPP 系統的電子傳輸層有較大的水接觸角以及較大的表面粗糙度，因此可以使得電子傳輸層與混摻層之間有很好的接合，造成電子遷移率有大幅度的提升。



圖七、以空間限制電荷原理量測薄膜電子遷移率，(a)  $\text{TiO}_2$ -pyridine 以及  $\text{TiO}_2$ -PZFDPP 的電子傳輸層，(b) P3HT: $\text{TiO}_2$  混摻層，以及(c)電子傳輸層與 P3HT: $\text{TiO}_2$  雙層結構。

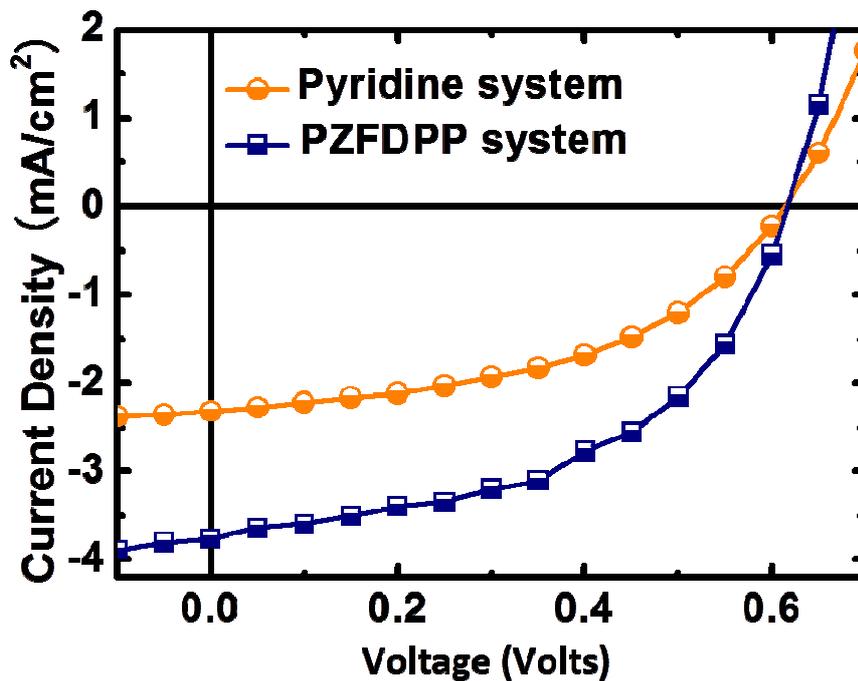
表一、不同表面改質分子於電子傳輸層，P3HT:TiO<sub>2</sub> 混摻層，以及電子傳輸層與 P3HT:TiO<sub>2</sub> 雙層結構的電子遷移率。

System	$\mu_e$ (ETL) (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$\mu_e$ (active layer) (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$\mu_e$ (ETL+active layer) (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
Pyridine	1.1x10 <sup>-4</sup>	1.6x10 <sup>-5</sup>	1.4x10 <sup>-4</sup>
PZFDPP	1.8x10 <sup>-4</sup>	4.8x10 <sup>-5</sup>	6.5x10 <sup>-4</sup>

表二、不同表面改質分子太陽能電池的元件表現

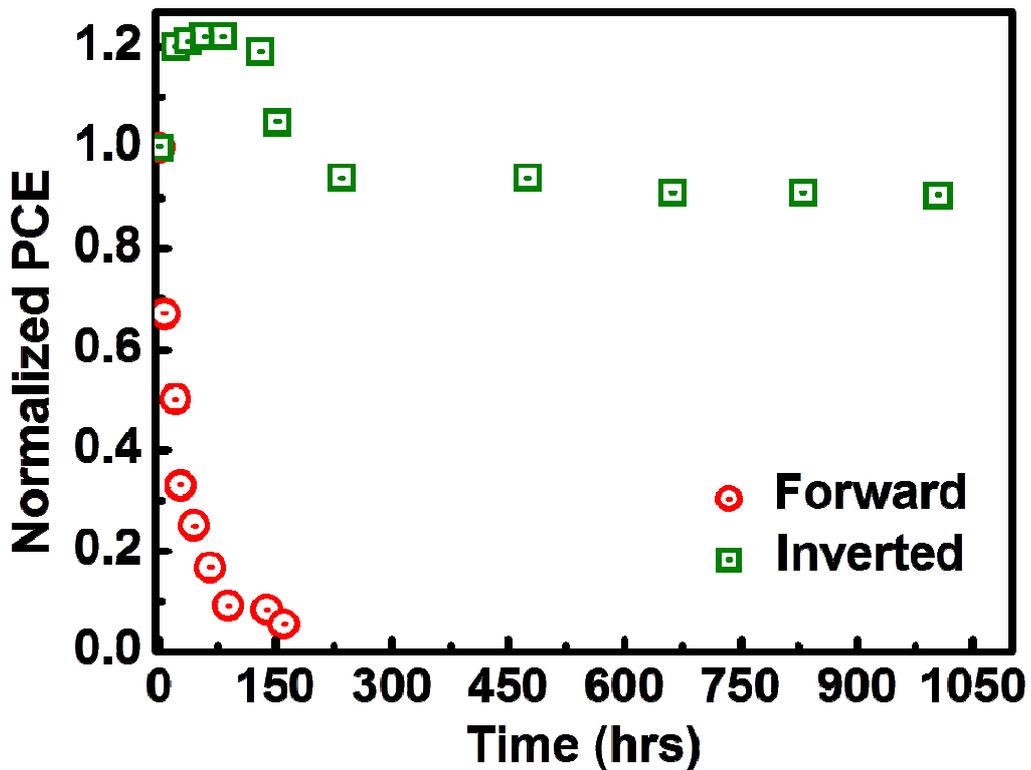
System	V <sub>oc</sub> (volts)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	PCE (%)
Pyridine	0.64	1.5	52	0.6
PZFDPP	0.62	3.8	52	1.2

最後我們將此兩種系統，分別去製作反式元件結構，其光電流密度對於電壓的曲線如圖八所示，效率表現的各項指標整理於表二，我們可以發現以 PZFDPP 改質的系統其能量轉換效率和 pyridine 比較，由原先的 0.5% 提升至 1.2%，此提升的幅度非常顯著，我們歸納原因包含，表面改質物對於奈米桿於導電高分子之前的電荷分離有幫助的效果，此外，混摻層以及電子傳輸層之間的界面，在 PZFDPP 的改善之下，也將幫助光伏元件上效率的表現，尤其在短路電流密度上的提升最佳明顯。



圖八、不同分子改質物製成光伏元件的光電流電壓曲線圖。

最後我們以 PZFDPP 改質的系統為基礎，進行順式元件以及反式元件在穩定度上的表現，兩種不同結構的元件都未經任何的封裝，並且在大氣下保存以及量測，結果如圖九所示，我們發現順式元件在製作完成之後，約在 150 個小時後，其效率即降至原先的 10% 以下，然而，反式元件在歷經 1000 小時後，其能量轉換效率仍有原先的 90%，元件表現非常的穩定，比起一般 P3HT/PCBM 元件的表現都來的更佳。總結而言，我們在這部分的研究當中，成功開發出一個高效率，在大氣下極高穩定，並且全溶液低溫製程的反式結構混摻太陽能電池。



圖九、PZFDPP 系統元件順式以及反式結構的元件穩定度測試。

## 二、P3HT/PCBM/Cu<sub>2</sub>S 三元混摻系統元件的製作以及鑑定

對於將無機奈米粒子加入高分子內，形成高分子/奈米粒子有機無機混摻的太陽能電池有相當多的研究文獻，奈米粒子加入的目的可歸類為：(1)做微電子受體，以及電子的傳導材料，(2)以表面電漿共振或是光散射的原理增加材料對於太陽光的吸收。然而，在本年度工作當中，我們首先提出，以加入奈米粒子 (Cu<sub>2</sub>S，約直徑 4 奈米)以改變原先 P3HT/PCBM 薄膜奈米結構的論點，我們發現不僅在效率表現上有大幅增加，且此種調控出來的結構是很穩定的。

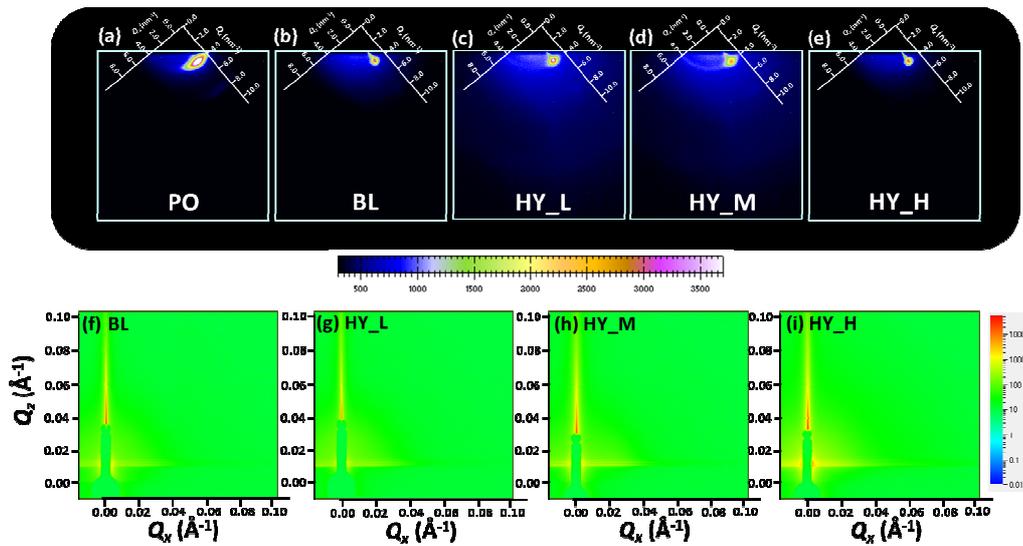
我們以廣角度以及小角度散射去研究三種不同奈米粒子

(Cu<sub>2</sub>S)濃加入 P3HT/PCBM 內(HY\_L, HY\_M, HY\_H)，與純的 P3HT (PO)以及 P3HT/PCBM (BL)混和薄膜相互比較，討論無機奈米粒子對於薄膜的奈米結構的影響，圖十為廣角以及小角掠角散射出來得二維散射圖譜，我們將其積分，轉為廣角以及小角的一維散射曲線如圖十一所示，廣角一維散射曲線位於  $Q$  約為  $4 \text{ 1/nm}$  的位置的峰值為 P3HT (100) 平面的散射訊號，因此由此峰值的位置我們可以算出 P3HT 結晶層狀結構之間的間距 (d-spacing)，結果列於表三，由表三我們可以發現，純的 P3HT 結晶層狀的間距為  $15.8 \text{ \AA}$ ，當加入 PCBM 之後(BL)，其間距上升至  $16.6 \text{ \AA}$ ，表示在加入 PCBM 之後，部分的 PCBM 分子可以和 P3HT 結晶互相交連，亦即 PCBM 塞入 P3HT 的結晶層狀結構當中，但是當我們加入奈米粒子之後，在 HY\_M 的薄膜當中我們發現此現象是消失的，也就是加入奈米粒子之後 P3HT 的結晶層狀間距回到和純的 P3HT 相近，其他兩種比例的奈米粒子添加薄膜，其間距相較於 BL 薄膜只有稍微下降，因此我們在特殊的無機奈米粒子濃度之下，無機奈米粒子會造成 P3HT 在結晶時不易與 PCBM 相互交互作用，而形成較多的 PCBM 聚集球體，這些球體可由小角度掠角散射的圖譜圖十一(b)獲得資訊。在圖十一(b)中，我們以兩個球體模型的相互結合，假設 PCBM 以及 Cu<sub>2</sub>S 球都具有 Schultz 的尺寸分步，依據下列公式去做曲線的耦合：

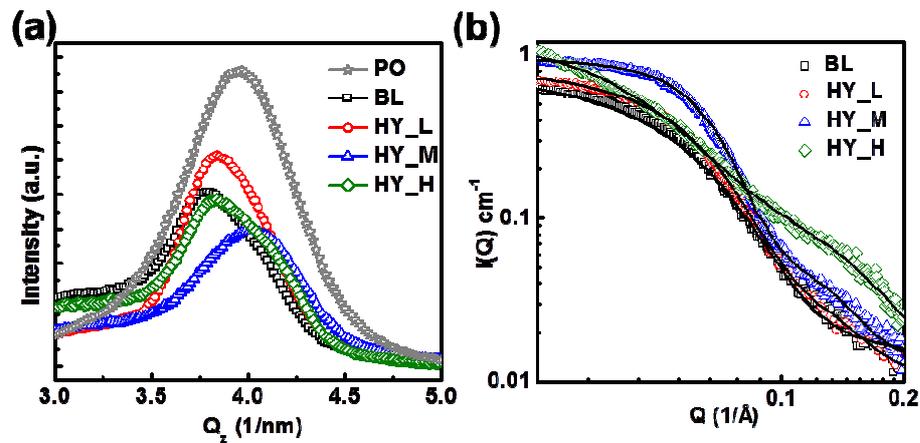
$$I(Q) = I_{PCBM}(Q) + c \cdot \int_0^{\infty} R^6 g(R) F^2(Q, R) dR$$

其中  $c$  是一個牽涉到 Cu<sub>2</sub>S 體積百分率以及散射對比乘積的項，散射曲線的耦合曲線如圖十一(b)中的黑線所示，耦合出的各項參數項列於表三，由表參我們可以清楚發現，未加入硫化銅奈米

粒子之前，PCBM 聚集球體的大小約為半徑 2.8nm，所佔的體積百分率約為 6.1%，然而在加入適量硫化銅之後，可以引導出更多以及更大的 PCBM 球體，體積百分率上升至 11.8%，半徑為 3.9nm，因此結合廣角的結論，我們發現導入奈米粒子進入主動層的溶液時，在旋鍍薄膜時，適當濃度的奈米粒子會驅使 PCBM 在其周遭聚集形成球體。



圖十、PO, BL, HY\_L, HY\_M, HY\_H 的二維廣角散射(a-e)以及小角散射(f-i)圖譜。



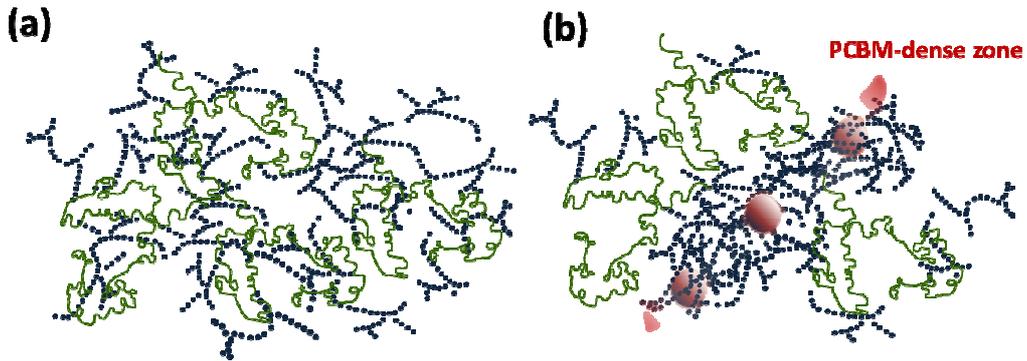
圖十一、PO, BL, HY\_L, HY\_M, HY\_H 的一維廣角散射(a)以及小角散射(b)曲線。

我們推測，當在溶液中加入硫化銅奈米粒子，硫化銅會吸引 PCBM 分子至其周圍，形成一個高濃度區域的 PCBM 區域，這個區域有高濃度的 PCBM 分子，有硫化銅的奈米球，並且纏繞這 P3HT 的高分子鍊，當 PCBM 分子的濃度高到一定程度，就很容易在其周圍成核，並且開始結晶以及聚集，[圖十二](#)為此假設的示意圖，其中 PCBM-dense zone 即為硫化銅奈米粒子所導引出的特殊結構，而此種結構只發生在加入適量比例的奈米粒子，過少(HY\_L)對於薄膜的影響不大，過高(HY\_H)硫化銅本身會形成自己本身的聚集相，無發有效分散在薄膜內對於 PCBM 有有效的吸引以及形成特殊結構。我們推測，無論是形成 PCBM 聚集的球體，抑或是此種含有高濃度 PCBM 的曲帶，都可以對於電子進行傳導。我們以空間限制電流量測個薄膜的電子遷移率，曲線如[圖十三\(b\)](#)，結果節錄於[表三](#)，發現在加入適量硫化銅奈米粒子之後(BL\_M)，薄膜的電子遷移率被大幅提升，由原先的  $2.2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  上升至  $1.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，此顯著的提升可以歸因於加入的奈米粒子，有效將造成 PCBM 的聚集形成球體，球體的 PCBM 將有較為順暢的通路，提供電子進行傳輸。最後我們將這幾種薄膜製作成太陽能電池元件，效率電流電壓如[圖十三\(a\)](#)，效率值整理於[表四](#)，我們發現在加入奈米粒子之後，其元件表現由原先未加入的 1.1% 提升至 1.7%，尤其在於短路電流的大幅提升，我們推測此效率的增長最主要即來自於薄膜內部的結構被有效佳化，提供兩種有效路徑如[圖十四](#)所示，(1) PCBM 聚集成成的球體形成有效通路，([圖十四](#)中的藍色路徑)，類似熱處理的效果，(2)含有高分子鍊，奈米粒子，以及高濃度 PCBM 分子所

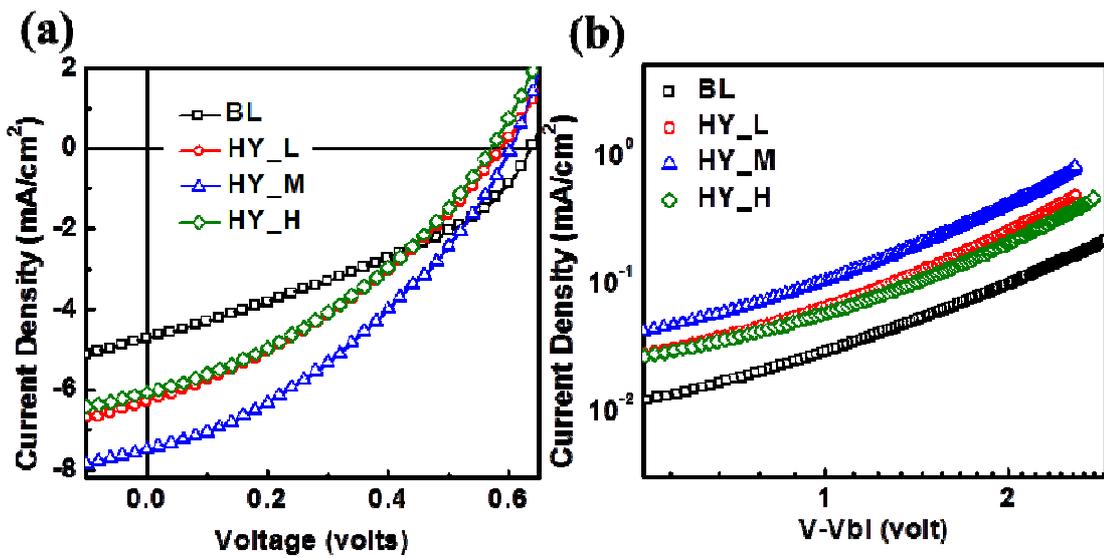
建構出來的另一條傳輸路徑，(圖十四中的藍色路徑)。值得注意的是，此種調控結構方式所造成相對低的效率主要在於，上電極鋁和主動層之間的接合，通常需要熱處理才可以完成，因此我們此處所製成的元件，並無經過熱處理的過程，造成兩層之間的接合並無最佳化，但對於效率的提升趨勢是明顯的。

表三、廣角以及小角掠角散射所得到的結構參數以及電子遷移率。

BHJ films	Lamellar spacing (Å)	$\eta_p$ (%)	R (nm)	$\mu_e$ (cm <sup>2</sup> /Vs)
PO	15.8	--	--	--
BL	16.6	6.1	2.8	2.2X10 <sup>-7</sup>
HY_L	16.4	6.5	3.3	6.4X10 <sup>-7</sup>
HY_M	15.7	11.8	3.9	1.0X10 <sup>-6</sup>
HY_H	16.4	5.4	3.2	4.8X10 <sup>-7</sup>
BL_A	15.9	20.0	4.9	1.6X10 <sup>-5</sup>
HY_L_A	16.4	13.2	5.0	1.0X10 <sup>-4</sup>
HY_M_A	16.5	11.9	5.2	1.3X10 <sup>-4</sup>
HY_H_A	16.6	9.3	4.8	6.7X10 <sup>-5</sup>

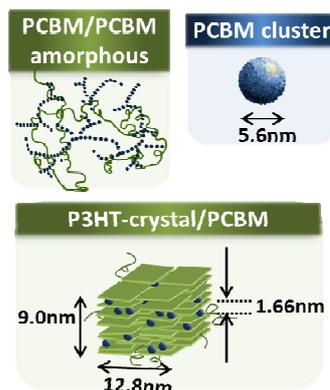
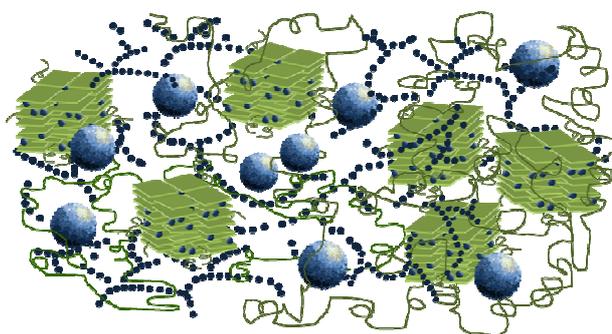


圖十二、(a)未加入奈米粒子 PCBM 分子與高分子鍊所形成的結構，(b)由硫化銅奈米粒子所形成的具有高濃度 PCBM 分子的區帶。

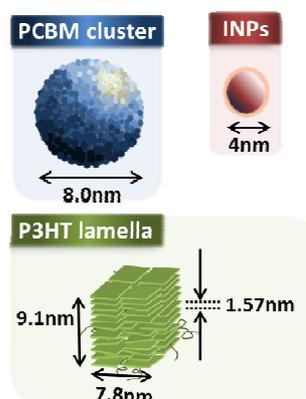
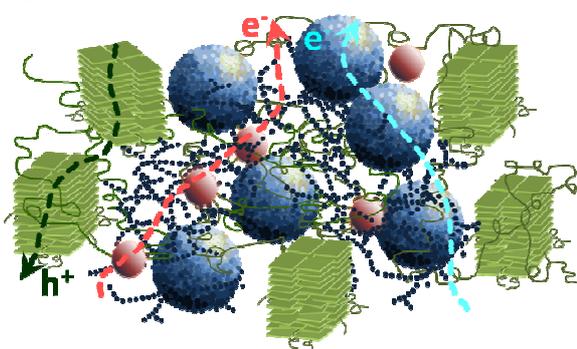


圖十三、(a)加入各種不同濃度奈米粒子的薄膜製成的太陽能電池電流電壓曲線圖，(b)以空間侷限電流測量薄膜的電子遷移率。

(a) BL film



(b) HY\_M film

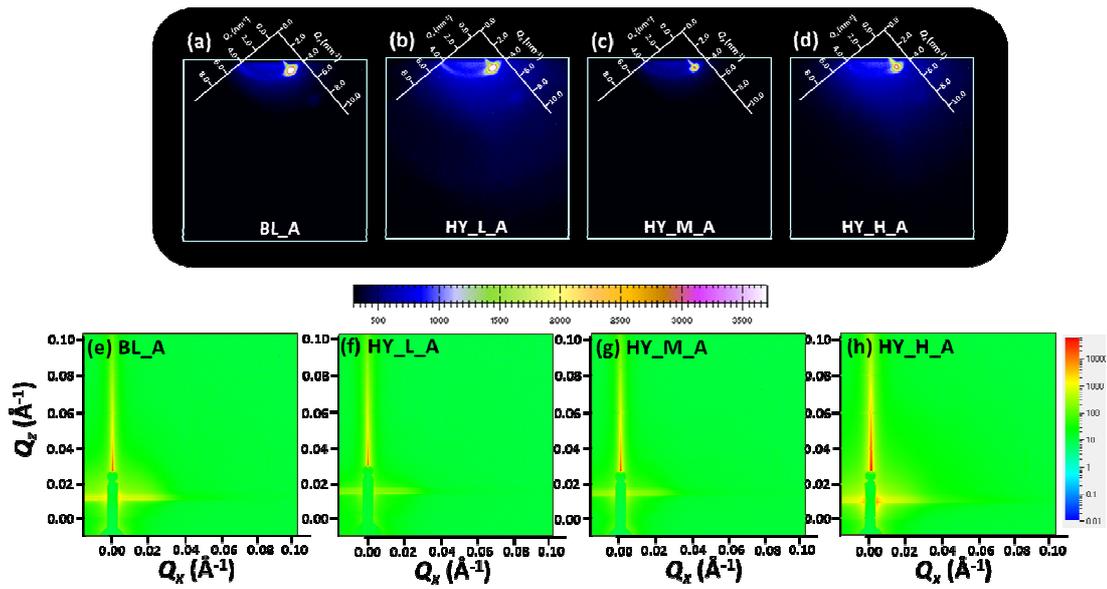


圖十四、依據結構分析所預測 BL 薄膜以及 HY\_M 薄膜內部的奈米結構示意圖。

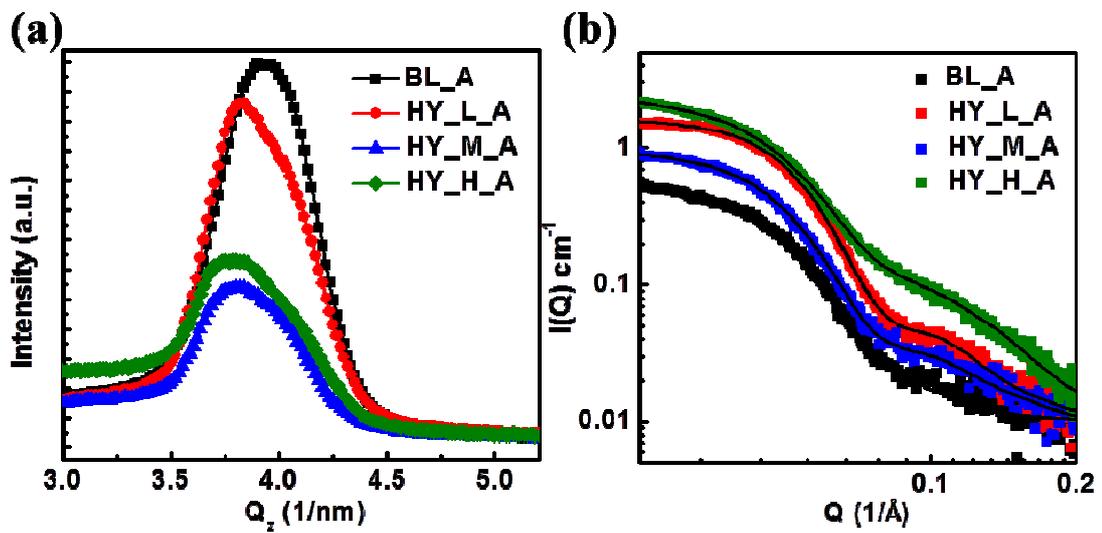
我們嘗試另外加熱處理程序，並且也進行小角以及廣角度散射分析其結構，廣角以及小角的二為散射以及一維曲線如圖十五，圖十六所示，結構參數以及電子的遷移率結果列於表三，由於主動層以及上電極之間的接合在熱處理之後變好，因此相較於沒有熱處理的薄膜其電子遷移率都有大幅的提升，對於 P3HT/PCBM 的薄膜，其在熱處理之後會有大幅度的 PCBM 分子擴散形成 PCBM 聚集球體，其體積百分比由原先的 6.1% 提升至 20.0%，因此在熱處理之後膜的電子遷移率會大幅增加，然而，我們發現，對於加入適當奈米粒子的薄膜(HY\_M)，其結構在熱

處理之後非常的穩定，熱處理之後 PCBM 球體的體積百分率幾乎維持相同，若將其作成元件，電流電壓曲線如圖十七(a)，效率結果如表四，我們發現元件表現可由未加硫化銅的 3.5% 提升至加硫化銅的 4.3%，推測效率的增長及來自於：相較於傳統電子傳輸主要靠 PCBM 球體（圖十四中的藍色路徑），加入奈米粒子的薄膜提供另外一種電子傳輸路徑：含有高分子鍊，奈米粒子，以及高濃度 PCBM 分子所建構出來的，如圖十四中的紅色路徑。由外部量子效率圖譜(圖十七(b))，我們發現在短波長，即 PCBM 貢獻的光電流訊號，在 P3HT/PCBM 的薄膜內主要來自於大顆的球體，因此有一個峰值在接近 400nm 的位置，但在 HY 系列的元件當中，峰值向左邊偏移至 350nm，可以推斷這些光電流的貢獻來自於較於小尺寸的 PCBM 分子，才会有此藍移的現象，在可見光部分由於結構的改變，由 P3HT 所貢獻的光電流可以更有效的在另種路徑中傳導至電極，因此在可見光部分的外部量子效率也在加入無機奈米粒子後有顯著提升。

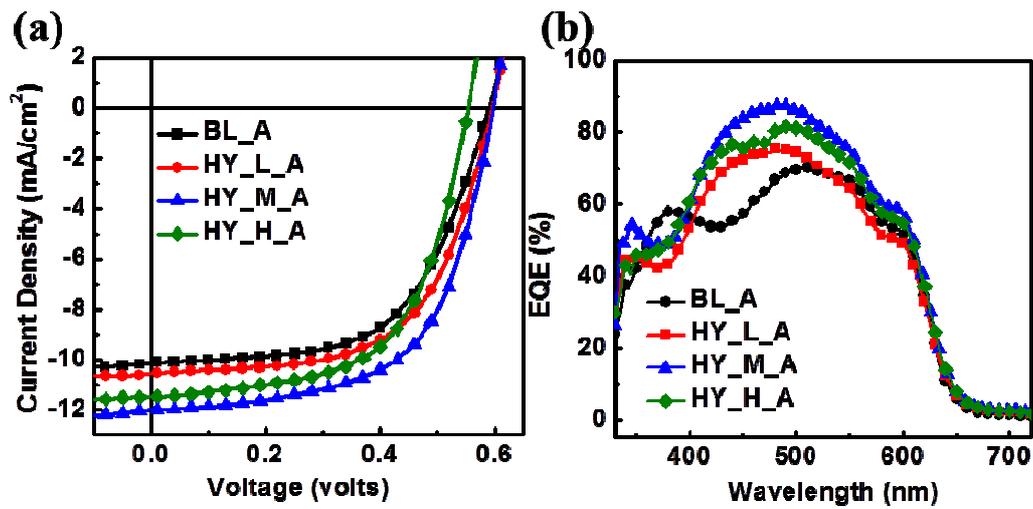
最後我們也利用另外一種具有相同尺寸的奈米粒子 CdSe 驗證我們的理論，太陽能電池的電流電壓曲線以及效率表現如圖十八以及表五，我們發現，效率可由 3.5 提升至 4.2，其提升的幅度和硫化銅是類似的，表示我們的所提出來利用奈米粒子調控薄膜結構的理論為一普遍可利用在奈米粒子的方法。



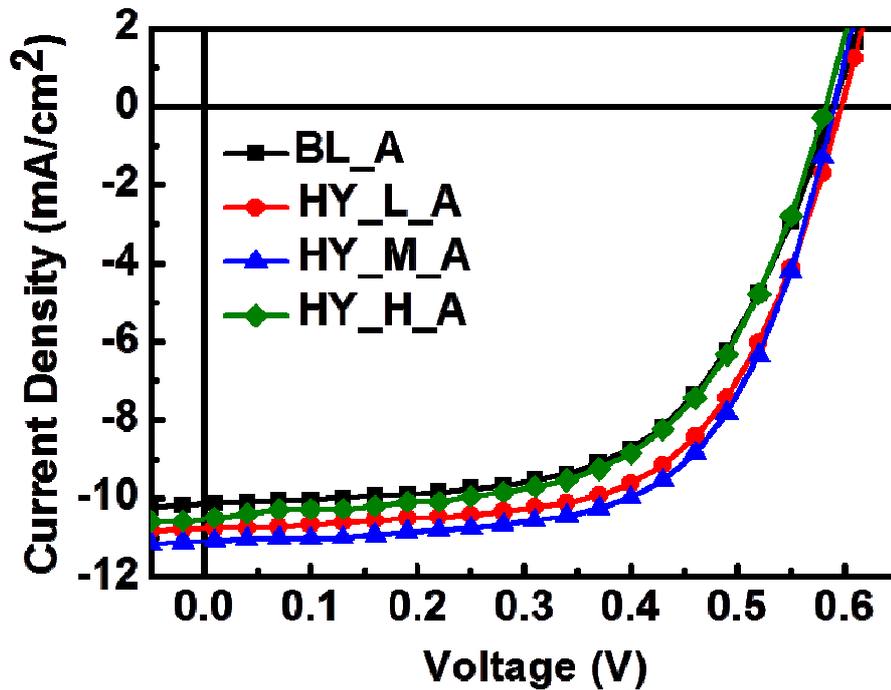
圖十五、BL\_A, HY\_L\_A, HY\_M\_A, HY\_H\_A 的二維廣角散射(a-d) 以及小角散射(e-h)圖譜。



圖十六、BL\_A, HY\_L\_A, HY\_M\_A, HY\_H\_A 的一維廣角散射(a)以 及小角散射(b)曲線。



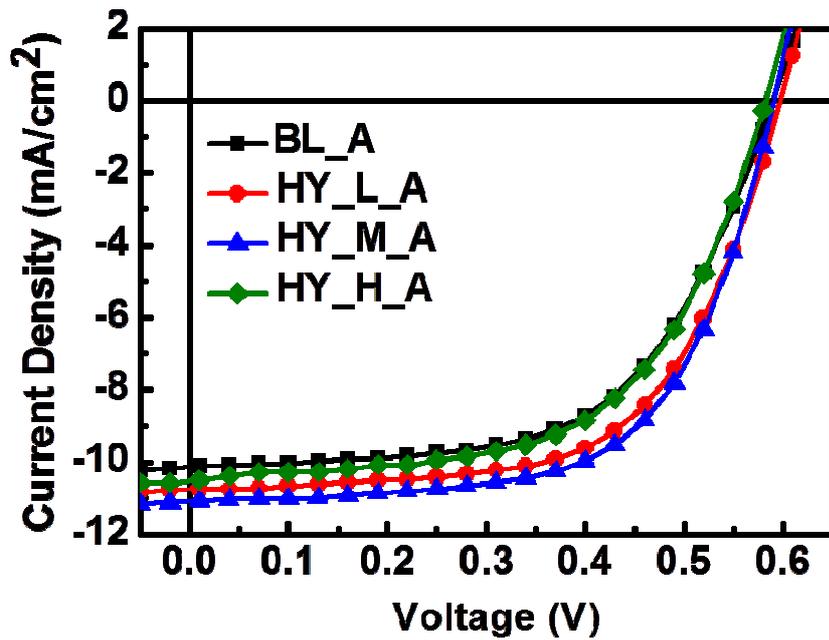
圖十七、(a)加入各種不同濃度奈米粒子的薄膜製成的太陽能電池電流電壓曲線圖及(b)外部量子效應曲線圖。



圖十八、加入各種不同濃度 CdSe 奈米粒子的薄膜製成的太陽能電池電流電壓曲線圖。

表四、各種不同薄膜所製作成太陽能電池的效率表現。

BHJ films	$V_{oc}$	$J_{sc}$	FF	PCE
	(volts)	(mA/cm <sup>2</sup> )	(%)	(%)
PO	--	--	--	--
BL	0.64	4.7	37	1.1
HY_L	0.59	6.3	35	1.3
HY_M	0.60	7.5	38	1.7
HY_H	0.57	6.1	37	1.3
BL_A	0.59	10.1	59	3.5
HY_L_A	0.59	10.5	60	3.7
HY_M_A	0.59	11.8	61	4.3
HY_H_A	0.54	11.4	60	3.8



圖十八、加入各種不同濃度奈米粒子的薄膜製成的太陽能電池電流電壓曲線圖。

表五、各種不同添加 CdSe 濃度的薄膜，所製作成太陽能電池的效率表現。

BHJ films	$V_{oc}$	$J_{sc}$	FF	PCE
	(volts)	(mA/cm <sup>2</sup> )	(%)	(%)
BL_A	0.59	10.1	59	3.5
HY_L_A	0.60	10.7	62	4.0
HY_M_A	0.60	11.1	63	4.2
HY_H_A	0.57	10.5	58	3.6

總結而言，在第一部分工作上，我們成功開發出一個高效率，在大氣下極高穩定，並且全溶液低溫製程的反式太陽能電池，以 PZFDPP 修飾過後，電子傳輸層和 P3HT:TiO<sub>2</sub> 主動層兩層相接的電子遷移率，由原先的  $1.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  提升至  $6.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，太陽能電池的能量轉換效率則由原先的 0.5% 提升至 1.2%，提升幅度約 140%，此外，元件在無任何封裝並且儲存於大氣環境下，經過一千個小時後能量轉換效率維持在約原先的 90%，為一具有高效率，並且在大氣下極為穩定的混摻太陽能電池。第二部分的工作，我們發現導入的奈米粒子可有效調控 P3HT/PCBM 異質接面的奈米結構，形成一種由無機奈米粒子所引出的獨特結構，此種結構使得元件效率由原先的 1.1% 進一步提升至 1.7%，若搭配適當的退火處理，元件效率可由 3.5% 提升至 4.3%，提升約 23%，我們提出一種全新的方法可調控異質接面的表面形態結構，並且可進一步有效提升有機太陽能電池元件效率。

## 肆、參考文獻

- [1] Li G, Sgrotriya V, Huang J, Yao Y, Moriarty T, Emery K and Yang Y, *Nat. Mater.*, 2005, **4**, 864
- [2] Ma W, Yang C, Gong X, Lee K and Heeger AJ, *Adv. Funct. Mater.*, 2005, **15**, 1617
- [3] Zeng TW, Lin YY, Chen CW, Su WF, Chen CH, Liou SH and Huang HY, *Nanotechnology*, 2006, **17**, 5387
- [4] Lin YY, Chu TH, Chen CC and Su WF, *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**, 053312.
- [5] Lin YY, Chu TS, Li SS, Chuang CH, Chang CH, Su WF, Chang CP, Chu MW and Chen CW, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 3644
- [6] Ravirajan P, Peiró AM, Nazeeruddin MK, Graetzel M, Bradley DDC, Durrant JR and Nelson J, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 7635
- [7] Wong HMP, Wang P, Abrusci A, Svensson M, Andersson MR and Greenham NC, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 5244
- [8] Beek WJE, Slooff LH, Wienk MM, Kroon JM and Janssen RAJ, *Adv. Funct. Mater.*, 2005, **15**, 1703
- [9] Beek WJE, Wienk, MM and Janssen RAJ, *Adv. Mater.*, 2004, **16**, 1009
- [10] Wu Y, Wadia C, Ma W, Sadtler B, Alivisatos AP, *Nano Lett.*, 2008, **2**, 2551-2555.
- [11] Li CY, Wen TC, Lee TH, Guo TF, Huang JCA, Lin YC, Hsu YJ, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 1643.
- [12] Yu BY, Tsai A, Tsai SP, Wong KT, Yang Y, Chu CW, Shyue JJ, *Nanotechnology* , 2008, **19**, 255202.
- [13] Mor GK, Shankar K, Paulose M, Varghese OK, Grimes OA, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**, 152111.
- [14] Tai QD, Zhao XZ, Yan F, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 7366.