

行政院原子能委員會  
委託研究計畫研究報告

環保型量子點之高分子太陽能電池製備與多激子效應量測  
Fabrication of Solar Cells of Quantum Dot and Polymer and  
Measurement of Multi-exciton effect

計畫編號：992001INER042

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

核研所聯絡人員：莊智閔

聯絡電話：(02)3366-4078

E-mail address：suwf@ntu.edu.tw

報告日期：中華民國 99 年 11 月 30 日

## 目錄

中文摘要 .....	II
英文摘要 .....	IV
壹、計畫緣起與目的 .....	1
貳、研究方法與過程 .....	2
一、奈米粒子的合成 .....	2
(一) Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 奈米桿的合成 .....	2
(二) Cu <sub>2</sub> S 奈米粒子的合成.....	3
二、有機無機混摻薄膜以及光伏元件的製作 .....	4
三、性質的量測與鑑定分析儀器 .....	6
參、主要發現與結論 .....	7
一、奈米粒子的性質鑑定 .....	7
(一)Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 奈米桿的基本性質鑑定 .....	7
(二)Cu <sub>2</sub> S 奈米粒子的基本性質鑑定.....	13
二、P3HT / Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 及 P3HT / Cu <sub>2</sub> S 混摻薄膜的性質鑑定及元件製作.....	15
(一)P3HT/Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 混摻薄膜的性質鑑定.....	15
(二)P3HT/Cu <sub>2</sub> S 混摻薄膜的性質鑑定.....	18
三、P3HT / TiO <sub>2</sub> 混摻系統順式以及反式結構元件的製作.....	19
四、P3HT/PCBM/Cu <sub>2</sub> S 三元混摻系統元件的製作 .....	23
肆、參考文獻 .....	25

# 環保型量子點之高分子太陽能電池製備與多激子效應量測

## Fabrication of Solar Cells of Quantum Dot and Polymer and Measurement of Multi-exciton effect

(計畫編號：992001INER042)

廖學中(Hsueh-Chung Liao) 林唯芳(Wei-Fang Su)

台灣大學材料科學與工程學系

### 中文摘要

導電高分子與奈米粒子混摻所製作成的元件具有好的物理以及熱穩定性質，在此計畫中，我們試圖開發新穎、環保、高效率及穩定性高的有機 / 無機混摻太陽能電池，分別是用硫化鉍  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  奈米桿或硫化銅  $\text{Cu}_2\text{S}$  奈米粒子，和導電高分子聚 3-己基噻吩 Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) 進行混摻。我們首先調控  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  的成長溫度和成長時間，以得到有最佳結晶性以及最適合元件製作的奈米桿尺寸，反應條件為  $130^\circ\text{C}$  成長 30 分鐘時，可得到長度約 30-40 奈米，寬度為 4-5 奈米的奈米桿，藉由電容電壓特性曲線的量測，我們可鑑定出  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  奈米桿的能隙為 1.4 電子伏特。另一種奈米粒子  $\text{Cu}_2\text{S}$ ，其尺寸約為 4 奈米的圓球，藉由光致螢光光譜的量測，此奈米粒的能隙為 1.3 電子伏特，兩種奈米材料的能階差都小於 1.8 電子伏特，屬

於低能隙的半導體材料，對於光伏元件的吸光將有顯著的幫助。選定穩定的合成條件之後，我們將奈米粒子和導電高分子 P3HT 進行混摻，混摻薄膜的光學以及電學性質也將被有系統的分析，包含吸收光譜的顯著提昇，光致螢光光譜強度的下降，以及照光後負電荷在薄膜表面的累積，最後，我們將兩者分別製作成太陽能電池，P3HT/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 系統所能達到的能量轉換效率為 0.06%，P3HT/Cu<sub>2</sub>S 系統所能達到的效率則為 0.1%。我們同時製作 P3HT/TiO<sub>2</sub> 奈米混摻系統，順式以及反式結構元件，藉由對於 TiO<sub>2</sub> 奈米桿表面的配位基改質，我們將順式結構的能量轉換效率由 0.7% 提升至 1.4%。在反式結構上，我們直接將 TiO<sub>2</sub> 奈米桿以溶液製程旋鍍出薄膜，以不需高溫燒結的製程製作出具孔洞的 TiO<sub>2</sub> 層，元件效率達到 0.9%，接近文獻中利用高溫燒結製程所得到的固態有機光伏元件。最後我們嘗試製作三元混摻系統的光伏元件，即在 P3HT/PCBM 中加入少許 Cu<sub>2</sub>S 奈米粒子，觀察奈米粒子對元件效率的變化，我們發現加入約 5.6X10<sup>-5</sup>% 的硫化銅時，效率可由原先的 3.5% 增加至 3.9%，奈米粒子的效應以及元件製作的最佳化將是未來研究的重點。

關鍵字：高分子太陽電池、聚 3-己基噻吩、奈米晶體、硫化銅、硫化鈹

## 英文摘要

Polymer photovoltaic devices have attracted considerable interest over the past decade owing to the advantages of low-cost, low weight, solution fabrication process, large area and flexibility. The hybrid materials made from conducting polymers and inorganic semiconducting nanocrystals have potential application in solar cell due to their physical stability. We have tried to develop new systems of polymer solar cell based on either P3HT / Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanorods or P3HT / Cu<sub>2</sub>S nanoparticles hybrid. We first tuned the reaction temperature and reaction time to yield the Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanorods with proper size (20-30nm in length and 4-5nm in width) and good crystallinity. The band gap of the semiconductor was also measured to be 1.4 eV. The Cu<sub>2</sub>S nanoparticle with size of 4-5 nm in diameter and band gap of 1.3 eV was also synthesized. The properties of hybrid films of both P3HT / Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanorods and P3HT / Cu<sub>2</sub>S nanoparticles were performed. Type II band alignment between P3HT and low band gap nanocrystals gives opportunities for charge separation at the interfaces. The photovoltaic devices based on P3HT / Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and P3HT / Cu<sub>2</sub>S hybrid exhibit power conversion efficiency of 0.06 % and 0.1% respectively under AM 1.5, 100 mW/cm<sup>2</sup> illumination. We also developed polymer/nanocrystals solar cells based on P3HT and TiO<sub>2</sub> nanorods hybrid in both conventional and inverted device structure. By proper surface modification of the TiO<sub>2</sub> surface, the efficiency was improved from 0.7% to 1.4%. Moreover, in the inverted structure, we directly used TiO<sub>2</sub> nanorod to fabricate the TiO<sub>2</sub> mesoporous layer using

solution process. The efficiency has reached 0.9% which is approaching the literature using process of high temperature sintering. We finally tried the photovoltaic device based on the hybrid from three components, P3HT/PCBM/Cu<sub>2</sub>S. The efficiency significantly improved from 3.5% to 3.9% after we incorporated 5.6X10<sup>-5</sup> % nanoparticle into the activelayer. The effect of the nanoparticles and the optimized processing parameters are both needed for further studied.

Key word: polymer solar cell, P3HT, nanocrystal, Cu<sub>2</sub>S, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

## 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，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)，然而此類半導體氧化物奈米粒子其能隙較大，無法在元件中幫助太陽光的吸收進而提供光電流，因為大部分的太陽光集中在可見光和紅外光部分，當波長來到紫外光區時強度已經非常的弱，因此如果能將半導體的能階差盡可能縮小，將可以吸收更多的太陽光，延伸原件所可以吸收光的範圍，以提供更大的光電流。因此本計畫目標即為合成以及開發新穎、環保、高效率及穩定性高的有機 / 無機混摻太陽能電池。本研究報告內容包括：(1) 兩種選定的  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  及  $\text{Cu}_2\text{S}$  奈米材料的合成與鑑定，及其與 P3HT 混摻材料的性質量測。(2) 製作具有奈米粒子的  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  及  $\text{Cu}_2\text{S}$  的太陽能電池元件，並量測其能量轉換率。(3) 高分子/氧化物奈米材料混成太陽能電池的製作，包含順式以及反式元件

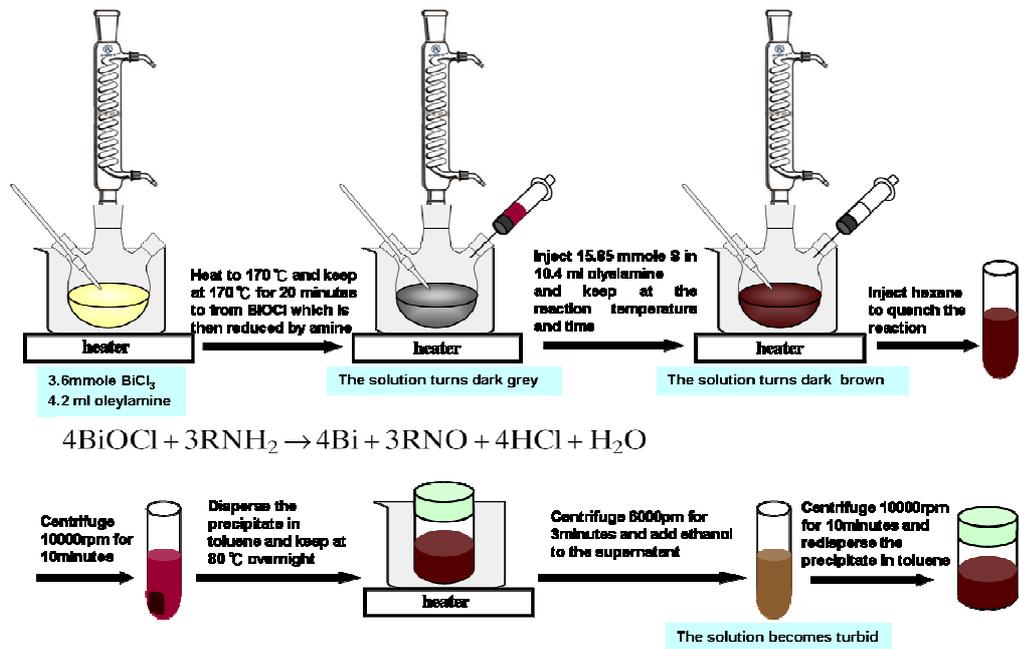
結構，並利用化學方法改質奈米材料的表面以提升其能量轉換效率。(4)高分子/碳六十衍伸物(PCBM)/奈米粒子三元混摻系統元件的製作等。

## 貳、研究方法與過程

### 一、奈米粒子的合成

#### (一) $\text{Bi}_2\text{S}_3$ 奈米桿的合成

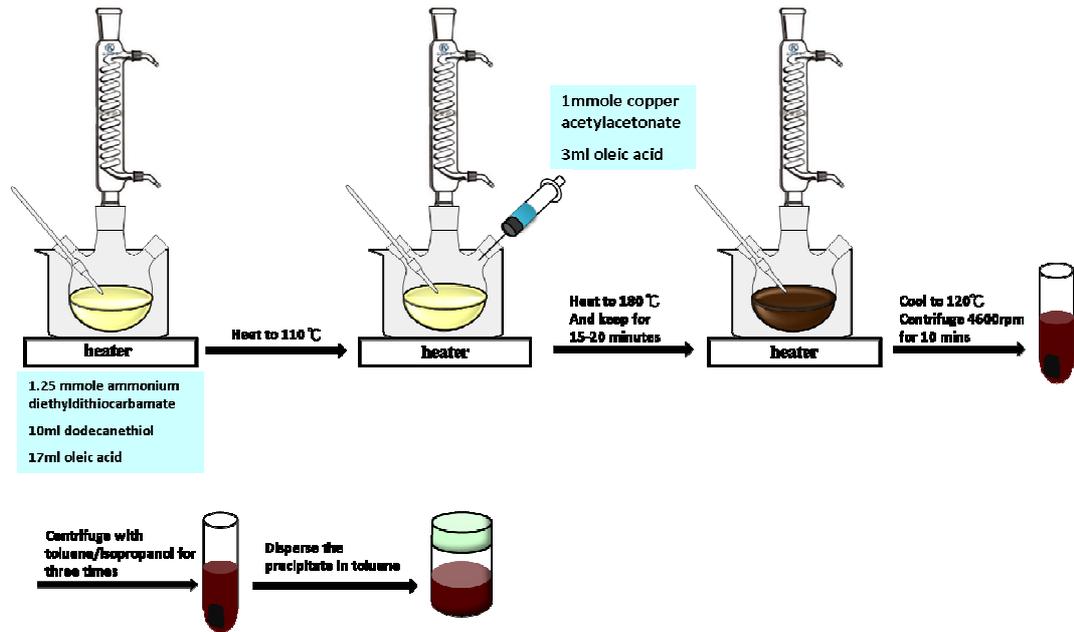
$\text{Bi}_2\text{S}_3$  奈米桿的合成流程圖如圖一所示，流程是參照 Ozin 及其研究團隊於 2006 年發表的研究方法合成[10]，首先，將 3.17 毫莫耳氯化鉍 ( $\text{BiCl}_3$ )，4.2 毫莫耳升的 9-十八烯胺 (oleylamine) 放入 50 毫升的三口瓶當中，一口放置冷凝裝置，一口封閉，一口插入溫度計，將反應在氮氣氣氛下升溫至  $170^\circ\text{C}$  並持溫 20 分鐘，此時，三口瓶內會呈現黑灰色並形成  $\text{BiOCl}$  的錯合物。將配置好的硫前驅物，15.85 毫莫耳硫粉溶於 10.4 毫升 9-十八烯胺，快速注入反應當中使奈米桿開始成長，不同的成長時間以及溫度將會得到不同長度，寬度，以及尺寸分布的奈米桿，我們設定不同的成長溫度以及成長時間，分別是  $110^\circ\text{C}$ ， $130^\circ\text{C}$ ， $150^\circ\text{C}$  反應 30 分鐘以及  $110^\circ\text{C}$  反應 5 分鐘，30 分鐘，120 分鐘，240 分鐘，試圖找出適合用於混摻太陽能電池中的奈米桿尺寸以及材料性質，待奈米桿的成長結束之後，注入正己烷 (hexane) 冷卻反應並離心 10000 轉十分鐘，將離心出的固體溶入甲苯 (toluene) 當中，在烘箱中以  $80^\circ\text{C}$  烘烤隔夜，之後以 6000 轉離心 3 分鐘，並緩慢加入乙醇於上層溶液，直到溶液呈現混著後，進行最後一次 10000 轉 10 分鐘離心，溶於甲苯中。



圖一、 $\text{Bi}_2\text{S}_3$  奈米桿的合成流程圖

## (二) $\text{Cu}_2\text{S}$ 奈米粒子的合成

$\text{Cu}_2\text{S}$  奈米粒子的合成流程圖如圖二，流程是參照 Alivisatos 及其研究團隊於 2008 年發表的研究方法合成[11]，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，將反應在氫氣環境下升溫至 110°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°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 °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劑當中。



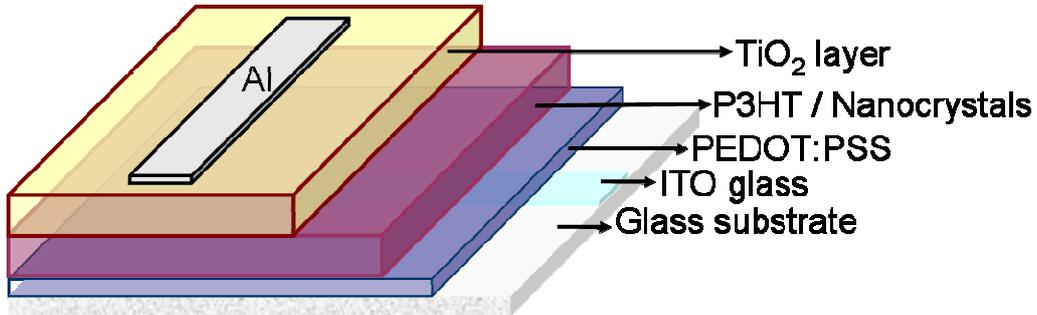
圖二、Cu<sub>2</sub>S 奈米粒子的合成流程圖

## 二、有機無機混摻薄膜以及光伏元件的製作

混摻溶液的配製如下，將導電高分子 poly-(3-hexylthiophene) (P3HT)與奈米粒子的混摻，重量比例為 1 : 1，P3HT/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 系統溶劑為單一溶劑甲苯，P3HT/Cu<sub>2</sub>S 系統溶劑為單一溶劑氯苯，P3HT/TiO<sub>2</sub> 溶劑包含氯苯，吡啶，二氯甲烷，以及三氯甲烷，三系統固體濃度皆為 0.9 毫克溶於 1 毫升溶劑中。P3HT/PCBM/Cu<sub>2</sub>S 三元混摻溶液的配製則為，將 10 毫克 P3HT，8 毫克，0.01 毫克 Cu<sub>2</sub>S 奈米粒子混摻，並使用單一溶劑氯苯於 40°C 下攪拌混摻均勻。

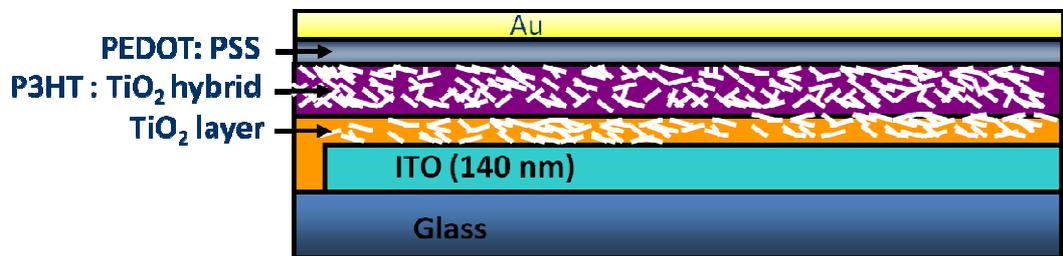
傳統順式元件製作流程為，將蝕刻過後的銦錫氧化物 Indium Tin Oxide (ITO)導電玻璃以丙酮和乙醇反覆清洗，之後以 6000 轉一分鐘旋鍍上電洞傳輸層 PEDOT : PSS，以 120°C 烘烤 20 分鐘之後，旋鍍上主動層，調控旋鍍的轉速與時間使膜厚大約為 120 奈米至 150 奈米間，隨後旋鍍上電子傳輸層（電洞阻擋層）TiO<sub>2</sub> 薄膜，最後在上層蒸鍍上大約 120 奈米的鋁電極，元件結構如圖三。

P3HT/PCBM/Cu<sub>2</sub>S 三元混摻系統元件結構和前述相似，其不需要有 TiO<sub>2</sub> 的電子傳導層，但是製程時需多加一步蒸鍍電極後的後熱處理，條件為 150°C 五分鐘。



圖三、順式結構元件的元件結構示意圖。

我們同時將 P3HT/TiO<sub>2</sub> 系統製作成反式元件結構，在清洗過後的導電玻璃 ITO 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，主動層溶液配製方法和順式元件結構相同。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，金，完成反式元件的製作，元件結構如圖四所示



圖四、反式結構元件的元件結構示意圖。

### 三、性質的量測與鑑定分析儀器

我們利用諸多分析儀器量測材料性質，所使用的分析儀器廠牌與型號如表一。

表一、本研究中所使用的儀器廠牌與量測功能

<b>Instruments</b>	<b>Brand / model</b>	<b>Description</b>
X-ray powder diffraction (XRD)	PANalytical / X'Pert PRO	Analysis the crystalline structure of nanocrystals using filtered Cu K $\alpha$ radiation.
Transmission electron microscope (TEM)	JOEL / FX2000	Observe the shape and size distribution of nanocrystals under 200keV
UV-Vis spectrometer	PerkinElmer / Lambda 35	Measure the optical absorption of nanocrystals and hybrid thin films in ultraviolet-visible regions.
Spectro-fluorometer	PerkinElmer / LS-55	Measure the steady-state photoluminescence spectra of nanocrystals and hybrid thin films.
Kelvin probe force microscope (KPFM)	Digital Instruments / Nanoscopes III	Detect the surface potential variation of hybrid thin film before and after illumination by halogen lamp (Royal Philips Electronics 50 W).
Cyclic voltammetry (CV)	CH Instruments / 611B	Determine the conduction band and valence band of semiconductor with a three-electrode cell in a solution of Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> (0.05 M) in tetrahydrofuran
Solar simulator	New port / 69911	Measure the power conversion efficiency (current density – voltage curves) of solar cells under AM 1.5G irradiation (100 mW cm <sup>-2</sup> ). A UV filter with a cutoff of 400 nm was used to avoid the damage of the materials.

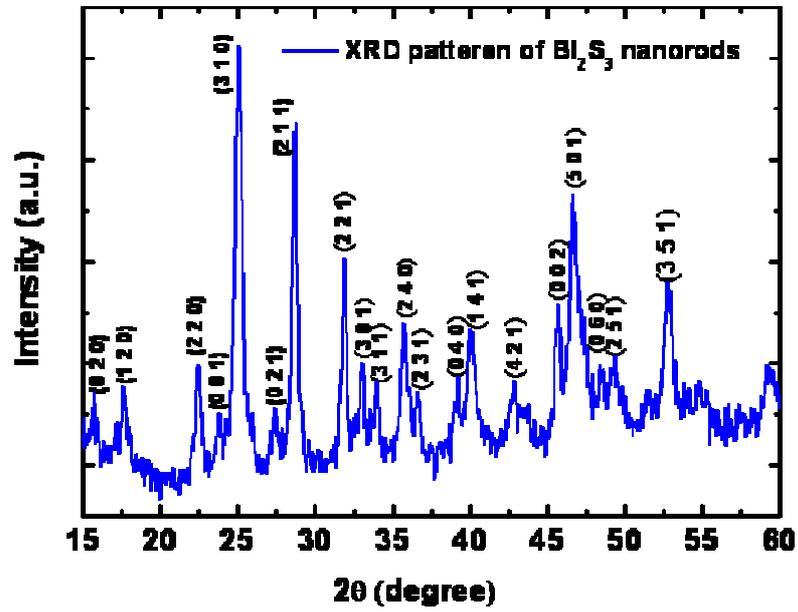
## 參、主要發現與結論

### 一、奈米粒子的性質鑑定

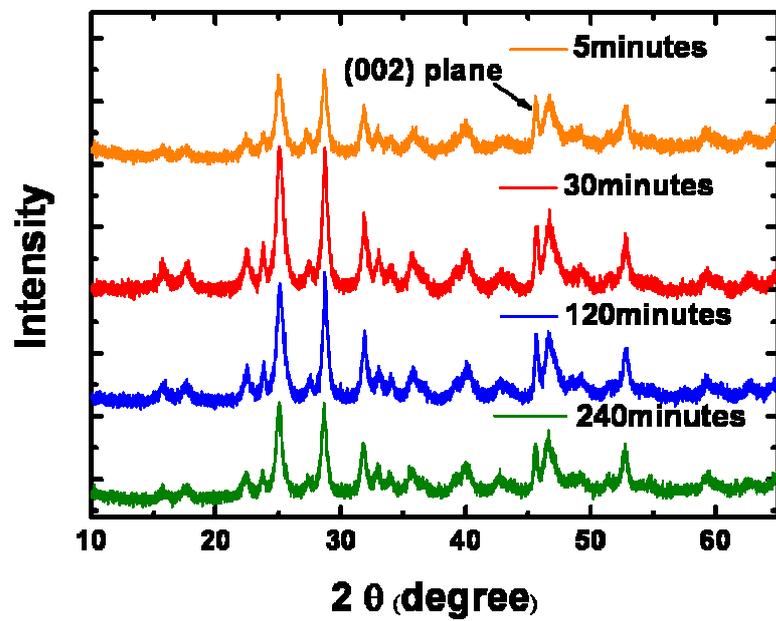
#### (一)Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 奈米桿的基本性質鑑定

我們首先先確認合成出的奈米桿晶相正確，因此將奈米桿粉末進行 X-ray 的繞射圖譜量測，圖五為奈米桿在 130°C 下反應 30 分鐘的奈米桿 X-ray 繞射圖譜，和 Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) 資料庫相比較，可知合成出的奈米桿為 orthorhombic 結構，晶格常數為  $a = 11.15 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.30 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.981 \text{ \AA}$ ; (JCPDS No. 43-1471)，並且沒有鉍或是硫前驅物所造成的額外峰值，每一峰值都有可對應的平面，並且標示在圖中。

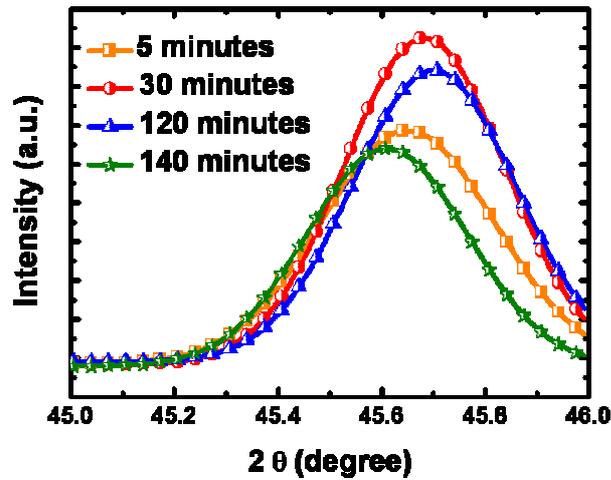
我們首先檢視 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 奈米桿在 130°C 下反應不同時間所形成的奈米桿 (5 分鐘，30 分鐘，120 分鐘，240 分鐘)，圖六顯示為不同成長時間下得到的 X-ray 繞射圖譜，由文獻中可知奈米桿的成長方向為沿著 [002] 方向，因此我們將四條曲線在約 46° 附近的 (002) 平面進行高斯曲線的擬合，顯示於圖七，峰值下所圍出的面積，峰值強度，峰的半高寬，以及利用 Sherrer 方程式所得出的結晶大小如表二所示，我們可以發現四種成長溫度下的晶格大小相似，(24.0 奈米至 25.0 奈米)，但其峰值強度以及所圍出的面積卻有差異，成長 30 分鐘的平面有最強的峰值以及最大的表面積，因此我們可以推測，在 110°C 下反應 30 分鐘可得到有最好結晶度的 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 奈米桿。



圖五、奈米桿在 130°C 下反應 30 分鐘的奈米的繞射圖譜



圖六、不同成長時間下得到的  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  奈米桿 X-ray 繞射圖譜



圖七、不同成長時間的  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  奈米桿，(002)平面進行高斯曲線的擬合

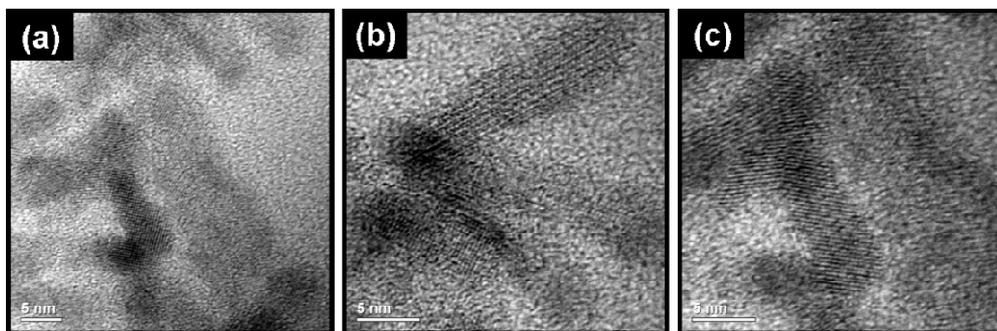
表二、不同成長時間的  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  奈米桿(002)平面的峰值強度，峰值積分面積，峰值半高寬，以及結晶尺寸。

Reaction time (minute)	Peak intensity (a. u.)	Peak area (a. u.)	FWHM (nm)	Crystalline Grain size (nm)
5	275	105	0.36	24.0
30	380	135	0.34	25.4
120	328	110	0.34	25.4
240	272	101	0.35	24.7

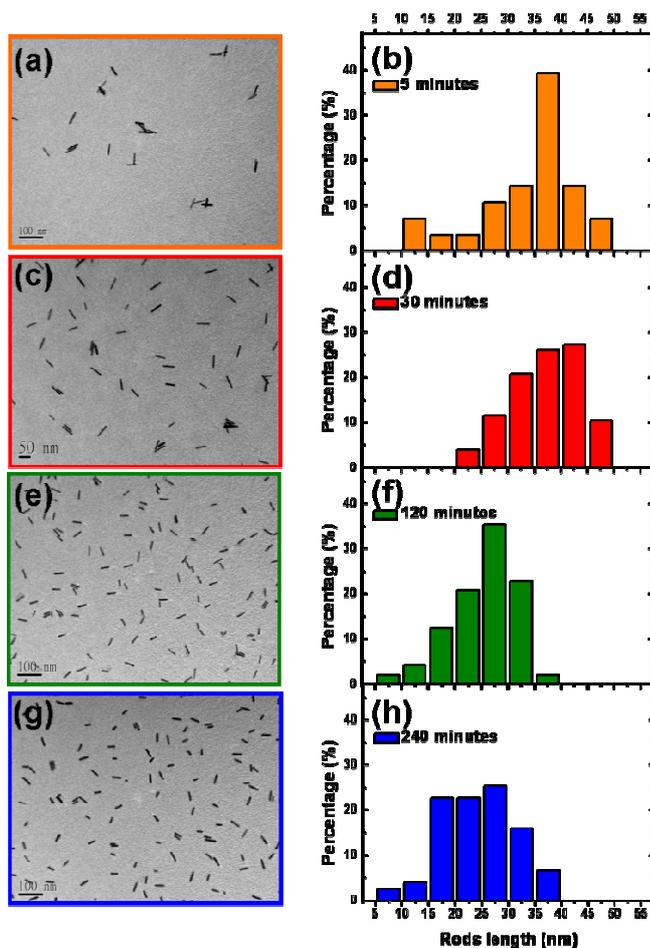
圖八顯示為奈米桿在高解析穿透式顯微鏡所觀察到的影像，顯示奈米桿具有良好的結晶性。圖九為經由穿透式顯微鏡觀察不同成長時間下所得到的奈米桿，以及統計出的奈米桿長度分布，我們將統計出的奈米桿平均長度，尺寸長度分散性（標準差），平均寬度，以及長寬比（aspect ratio），列於表三，我們可以發現，在成長的前五分鐘，奈米桿的平均長度已達到 33.6 奈米，即奈米桿在注入硫的前驅物後在五分鐘之內即可達到一定的長度，接下來的 25 分鐘，奈米

桿的長度只有些微的增加，然而，將成長 5 分鐘和 30 分鐘兩者相比，不同處在於其尺寸分散性隨成長時間拉長較為均一，長度標準差由原先的 9.2 奈米縮小至 6.2 奈米，亦即奈米桿在前三十分鐘的成長過程中，平均長度會落在 30-40 奈米，且尺寸分佈會逐漸變窄。然而，當成長時間拉長到 120 分鐘甚至至 240 分鐘時，雖然奈米桿的寬度都有穩定的增加，奈米桿的長度卻有稍微的減小，部分超過 40 奈米的奈米桿沒有出現，反而出現了部分 5 奈米至 15 奈米的奈米桿，這是非常有趣的現象，這現象可能來自於奈米粒子的再成核，亦或是奈米桿在成長過程當中由奈米桿的端點斷裂，奈米粒子在成長過程中的斷裂在文獻中的報導並不多，部分來自於成長中受到應力作用，此種  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  奈米桿的成長需要更仔細以及深入的探討。

我們同時進行不同溫度下（ $110^\circ\text{C}$ ， $130^\circ\text{C}$ ， $150^\circ\text{C}$ ），成長 30 分鐘的合成參數測試，長度的觀察以及統計如圖十，統計資料同樣列於表三，我們發現在  $110^\circ\text{C}$  成長溫度下，其尺寸分佈相當不均，長度標準差來到 16.5 奈米，且奈米桿的聚集相當嚴重，當溫度提升到  $130^\circ\text{C}$  或是  $150^\circ\text{C}$  時狀況及改善，然而，不同的是， $130^\circ\text{C}$  成長下的奈米桿有較大的長寬比，較利於電荷傳導的方向性，總結以上，我們選定  $130^\circ\text{C}$  成長 30 分鐘的條件，作為往後混摻系統的分析，以及元件製作的合成參數。



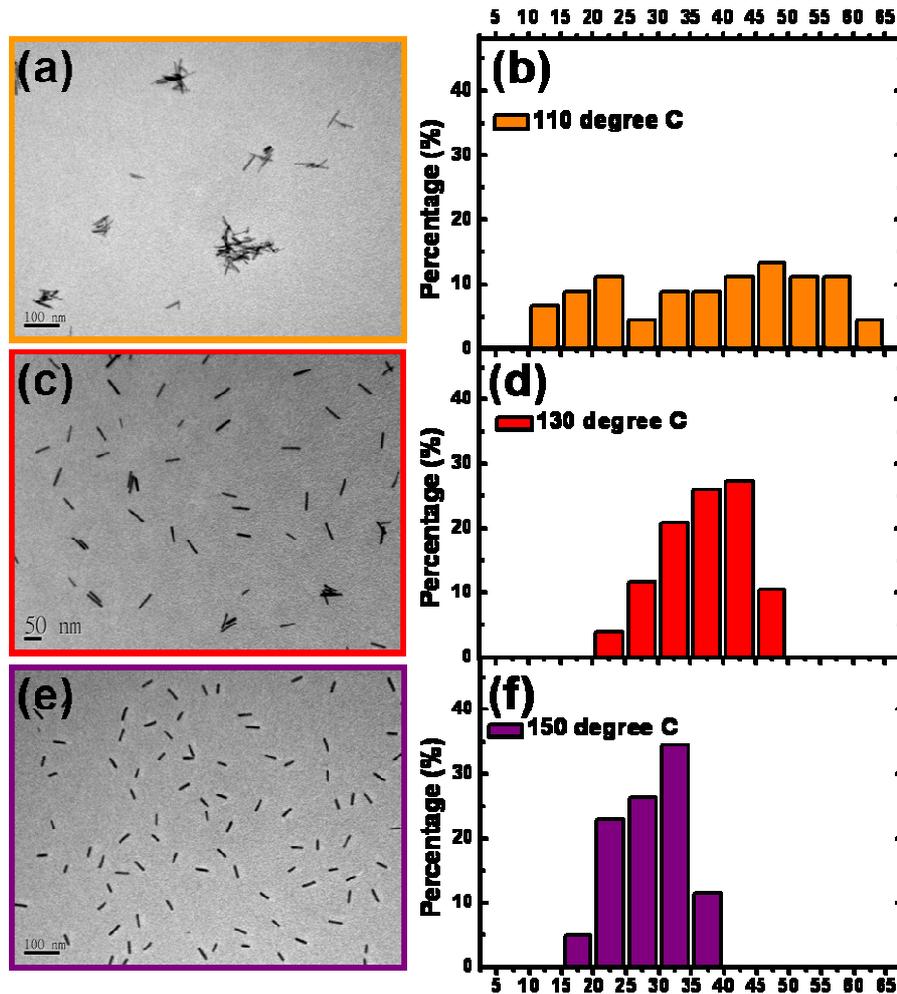
圖八、 $\text{Bi}_2\text{S}_3$  奈米桿在高解析穿透式顯微鏡下觀察到的影像



圖九、不同成長時間的穿透式顯微鏡觀測圖及其長度統計

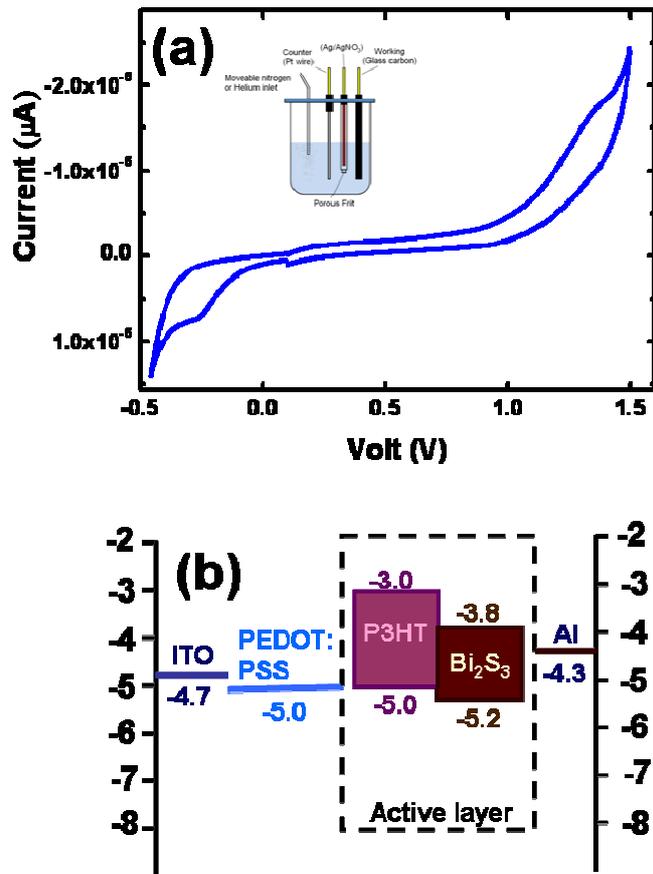
表三、不同合成參數的奈米桿長度，長度分佈，寬度，以及長寬比

Growth temperature (°C)	Growth time (minute)	Average rod length (nm)	Standard deviation of rod length (nm)	Average rod width (nm)	Aspect ratio
130	5	33.6	9.2	4.7	7.1
130	30	37.2	6.2	5.1	7.3
130	120	25.5	6.1	5.4	4.7
130	240	24.5	6.9	7.3	3.4
110	30	39.1	16.5	5.3	7.4
130	30	37.2	6.2	5.1	7.3
150	30	28.8	5.1	6.9	4.2



圖十、不同成長溫度的穿透式顯微鏡觀測圖及其長度統計

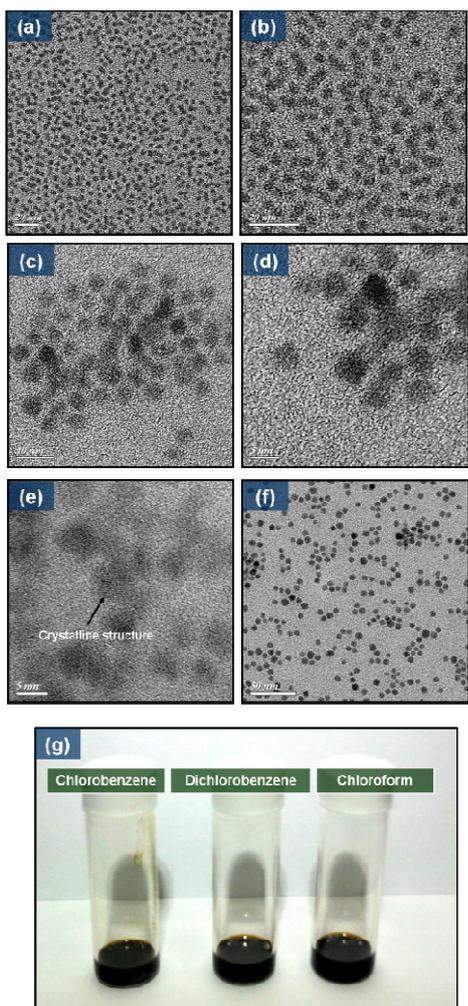
我們利用電容電壓特性曲線去鑑定 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 的能隙，即傳導帶及價帶，曲線如圖十一(a)所示，我們得到 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 的傳導帶約 3.8 電子伏特，價帶為 5.2 電子伏特，能隙約為 1.4 電子伏特，在量子侷限效應下，能隙稍微增加，圖十一(b)顯示為傳統高分子太陽能電池個層的能帶結構圖，我們可推測出 P3HT 和奈米桿可以形成 Type II 的接合，即兩種材料的匹配可提供電荷在介面分離的機會。



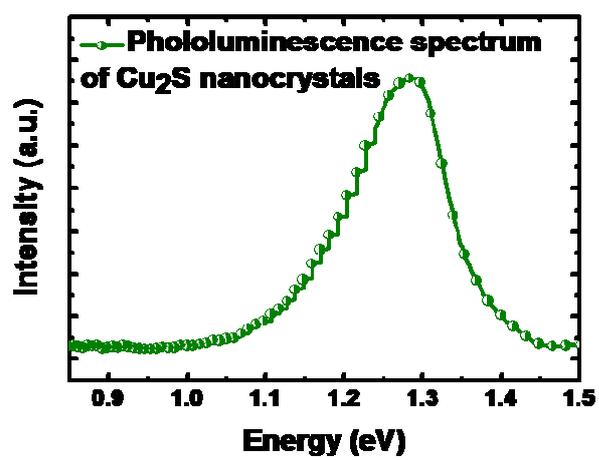
圖十一、(a)Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 電容電壓特性曲線，(b) 傳統高分子太陽能電池各層的能帶結構圖

### (二)Cu<sub>2</sub>S 奈米粒子的基本性質鑑定

另外一種奈米粒子 Cu<sub>2</sub>S 也成功被合成出，由圖十二穿透式電子顯微鏡的觀察可以看出，在奈米粒子表面油酸的幫助下，其分散性相當好，尺寸大約為直徑 4-5 奈米的圓球，且分散性相當良好，可溶於多種有機溶劑當中，包含甲苯，氯苯，雙氯苯，氯仿等，將利於未來元件的製程。Cu<sub>2</sub>S 奈米粒子的能隙我們直接利用光致螢光光譜得出，如圖十三，光致螢光光譜峰值大約落在 1.3 電子伏特，同樣亦為一低能隙的半導體奈米粒子，且螢光峰的形狀尖銳，代表合成出的奈米粒子尺寸分布均一。



圖十二、Cu<sub>2</sub>S 電子顯微鏡影像以及溶於不同溶劑的照片



圖十三、Cu<sub>2</sub>S 奈米粒子光致螢光光譜

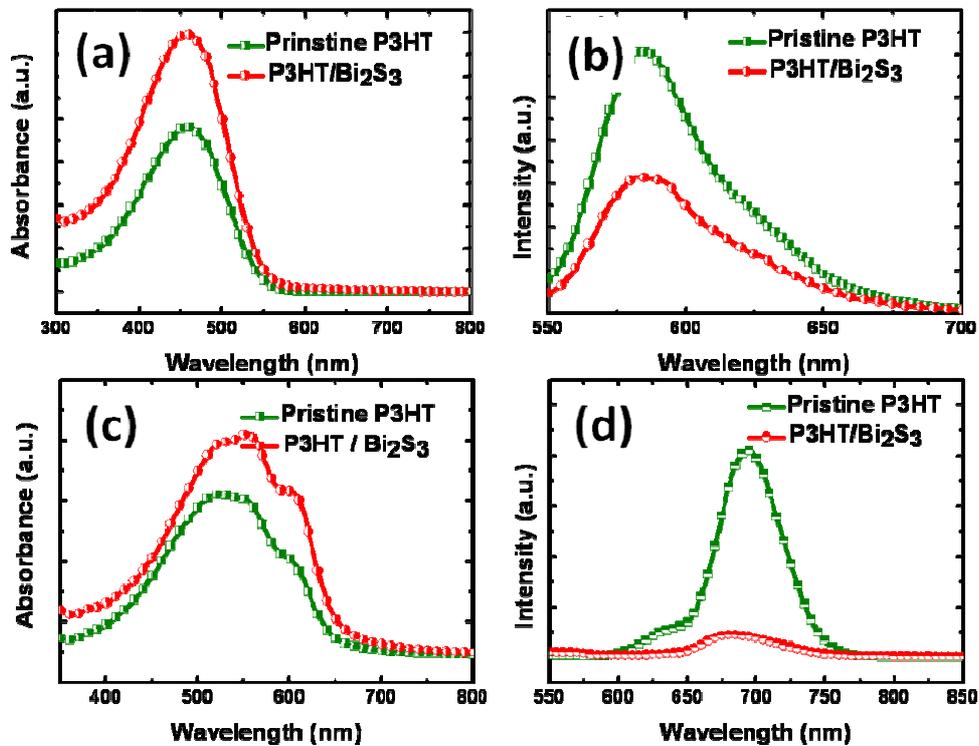
## 二、P3HT / Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 及 P3HT / Cu<sub>2</sub>S 混摻薄膜的性質鑑定及元件製作

### (一)P3HT/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 混摻薄膜的性質鑑定

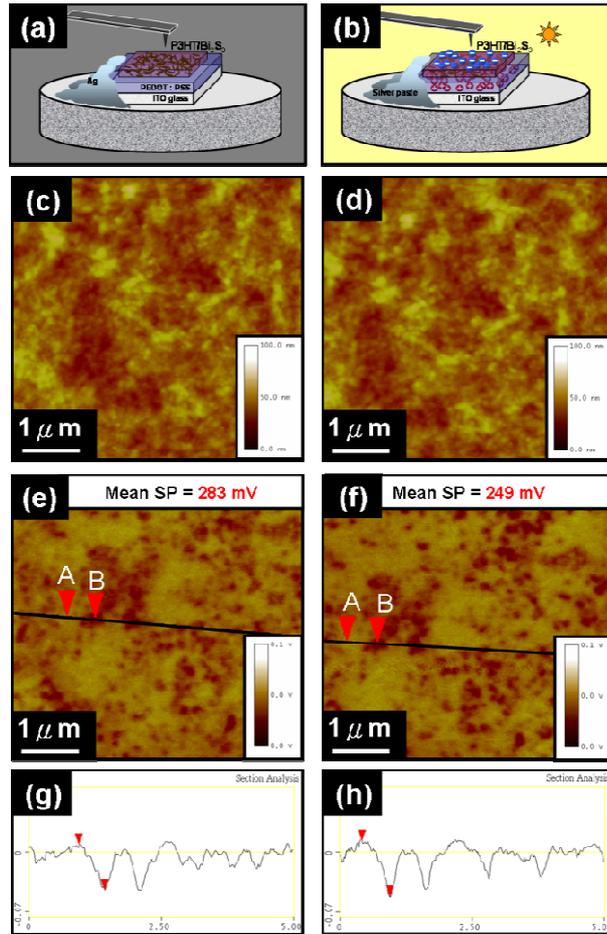
P3HT / Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 混摻薄膜膜的光學以及光電行為利用各種儀器進行分析，首先，如預期的，高分子在加入奈米粒子之後，相較於同濃度以及同膜厚的純高分子，對於光的吸收皆有顯著提升，尤其在可見光波長的部分，包含溶液態以及固態，如圖十四(a)、(c)所示。值得注意的是，此光譜的強度雖然有增強，但其形狀仍然由 P3HT 高分子主導，我們推測，這和 P3HT 以及 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 的吸收系數大約仍相差一個數量級有關。圖十四(b)、(d)顯示兩者材料混摻之後的光致螢光光譜強度，和純高分子的光致螢光光譜比較有大幅度的下降，溶液態達到 48%，固態達到 90%，代表兩者材料在混摻之後，存在有某種機制和激子的再接合競爭，這機制可能包含電荷的分離或是其他形式能量的傳遞。此外，我們也將此薄膜進行以 Kelvin probe force microscope 進行其表面電位的探測，膜的表面高度圖以及表面電位圖在照光前後如圖十五所示，我們發現，相較於純 P3HT 高分子薄膜在照光前後電位幾乎不變 (<2mV)，混摻薄膜在照光前後，整體的表面電為大約下降了 34mV，橫截面的分析更加顯示，薄膜表面電位的差值在照光之後為 67mV，比起沒有照光的 53mV 差值更大，這些分析都指出，混摻奈米桿進入高分子確實會造成電荷分離並累積至表面，將有利於未來元件上的製作。

最後將混摻薄膜製作成太陽能電池元件並進行電流電壓曲線量測，如圖十六內所示，元件 A 為基本 P3HT/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 混摻薄膜的結構，即 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/Al，此系統元件的開路電壓較一般的其他高分子太陽能電池比較大，約 0.8-0.9 伏特，這其實和 P3HT /Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

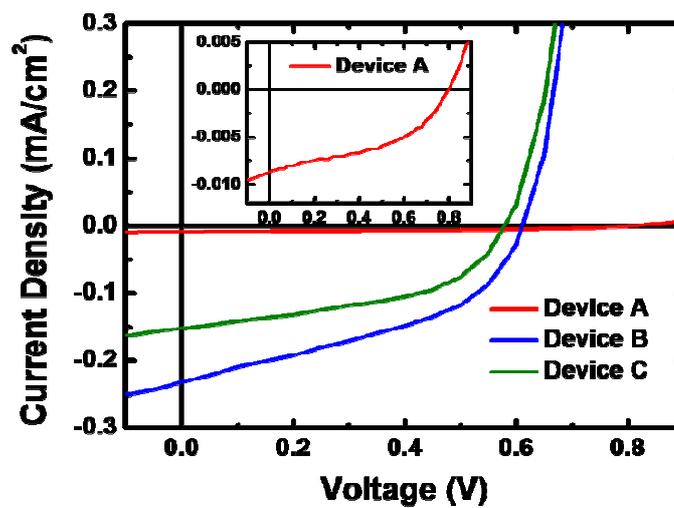
的能帶圖是互相符合的，亦即導電高分子的 HOMO 和奈米粒子的 LUMO 差反映了此系統較大的開路電壓。然而，較低的短路電流 ( $0.008 \text{ mA/cm}^2$ ) 並沒有反應出在表面電位上得到負電荷累積的結果，因此，我們加了一層電子傳導層  $\text{TiO}_2$  在主動層以及電極之間，希望藉由此層的加入，有利於累積在表面負電荷傳導至上電極，元件 B 即為此元件，我們發現元件電流和原先相比增加了兩個數量級達到  $0.23 \text{ mA/cm}^2$ ，能量轉換效率為 0.064%，開路電壓為 0.62 伏特，填充因子為 42%。為了深入了解此電流增加的貢獻，我們試圖去排除 P3HT/ $\text{TiO}_2$  兩者材料搭配所造成的光電流，因此我們做了純 P3HT/ $\text{TiO}_2$  雙層的元件結構，如元件 C，我們發現和元件 B 相比較，我們仍可推斷有部分的電流貢獻來自於低能隙半導體奈米粒子的貢獻。



圖十四、P3HT/ $\text{Bi}_2\text{S}_3$  溶液態以及固態的吸收以及光致螢光光譜圖



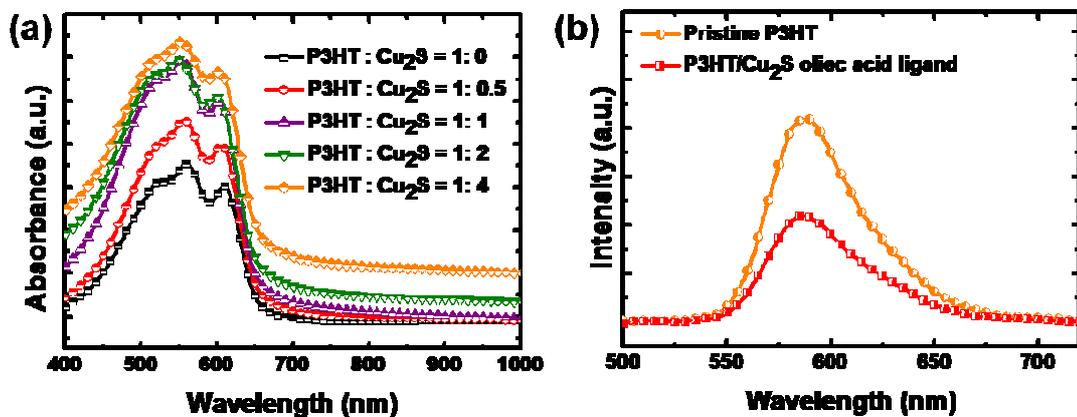
圖十五、P3HT/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 薄膜的表面高度圖以及表面電位圖在照光前後比較



圖十六、P3HT/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 系統元件電流電壓曲線圖

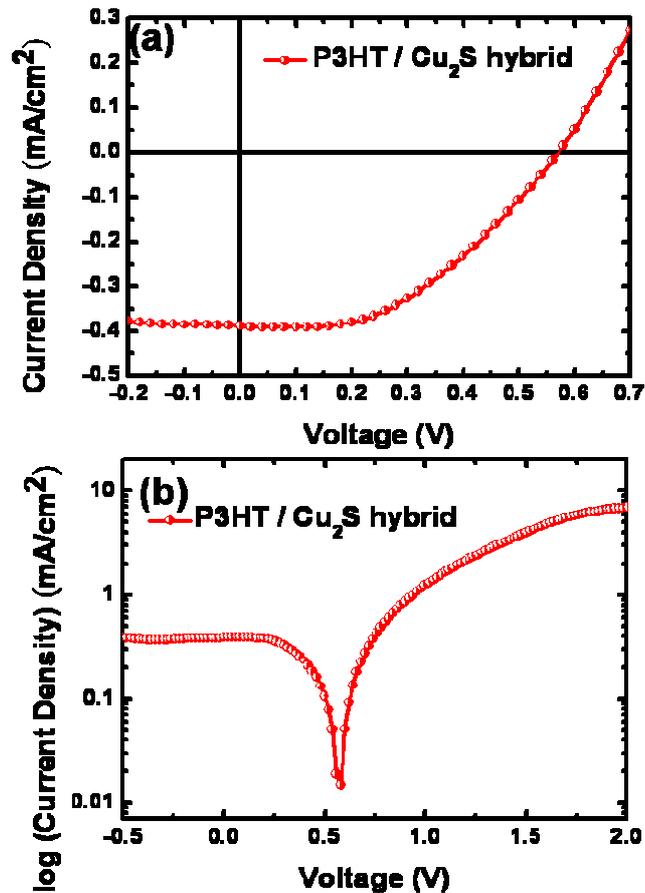
## (二)P3HT/Cu<sub>2</sub>S 混摻薄膜的性質鑑定

另外一種奈米粒子 Cu<sub>2</sub>S 由於其形狀為圓球狀並非桿狀，因此我們首先必須去調整其與導電高分子的混摻比例，我們發現，混摻材料的吸收光譜，如圖十七，在加入低能隙奈米粒子後也有明顯強度的增強，同樣的由於吸收係數的差異，吸收圖形還是由 P3HT 來主導，我們發現，在 P3HT:Cu<sub>2</sub>S 混摻重量比例為 1:1 或以下時，才可避免長波長光散射的發生，並且有效提升混摻材料在可見光的吸收。因此，我們對混摻比例為 1:1 的材料進行光致螢光光譜的量測，發現導電高分子其光致螢光峰值在混摻入奈米粒子後，也有大幅度的下降，和 P3HT/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 系統類似，導入的奈米粒子接有效抑制電荷再結合的發生。



圖十七、P3HT/Cu<sub>2</sub>S 系統吸收以及光致螢光光譜圖

我們直接將 P3HT/Cu<sub>2</sub>S 混摻薄膜進行太陽能電池元件的製作，同樣在其上加上電子傳輸層 TiO<sub>2</sub>，其元件能量轉換效率可達 0.1%，開路電壓為 0.58V，短路電流為 0.39 mA/cm<sup>2</sup>，填充因子為 45%，電流電壓曲線圖如圖十八。

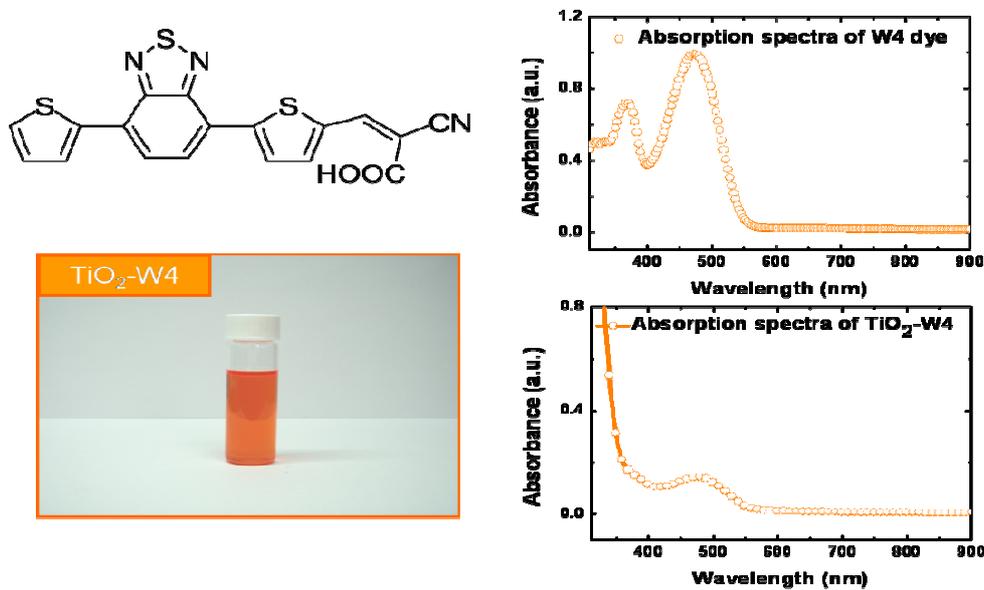


圖十八、P3HT/Cu<sub>2</sub>S 系統元件電流電壓曲線圖

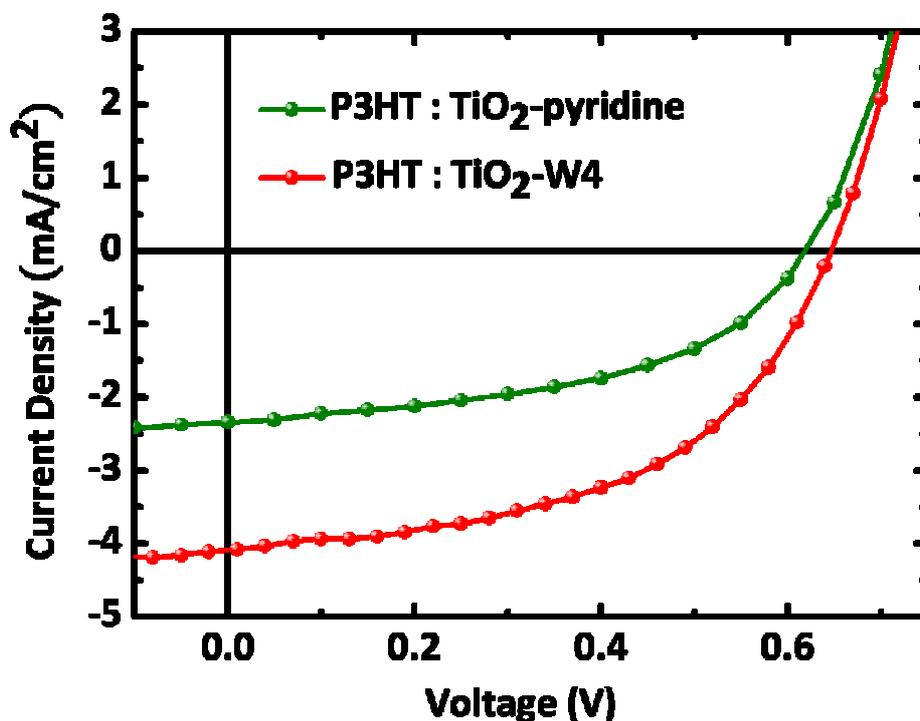
### 三、P3HT / TiO<sub>2</sub> 混摻系統順式以及反式結構元件的製作

在嘗試高分子與新穎、低能隙半導體奈米粒子混摻系統的同時，我們仍然努力提升傳統高分子/氧化物奈米粒子混摻太陽能電池系統效率，我們利用不同的表面改質物去修飾 TiO<sub>2</sub> 奈米桿的表面，試圖讓這些小分子可以置換掉原先在 TiO<sub>2</sub> 奈米桿表面的非導電配位基-油酸，使高分子與奈米粒子間的電荷分離可以更加有效率。在順式的元件結構當中，我們利用吡啶，以及我們實驗室自行合成的小分子 W4，兩種分子去進行 TiO<sub>2</sub> 奈米桿的表面改質並製作成元件，圖十九所示為 W4 小分子的分子結構式及其光學性質的量測，包含

吸收光譜，我們同時也測量利用化學製換得到的 TiO<sub>2</sub> 奈米桿，外吸附有 W4 小分子的吸收光譜，我們發現確是有部分 W4 小分子的吸收訊號出現，證明有 W4 在至換過程上利用 COOH 官能基接上 TiO<sub>2</sub> 奈米桿表面。最後製作成的元件，其電流電壓曲線圖如圖二十所顯示，相較於置換前以油酸為配位基的 TiO<sub>2</sub> 製作成的元件，能量轉換效率有顯著的增加，由原先的 0.3% [13] 增加至吡啶系統的 0.7%，(開路電壓 0.62V，短路電流 2.3mA/cm<sup>2</sup>，填充因子 49%) 以及 W4 系統的 1.4% (開路電壓 0.64V，短路電流 4.1 mA/cm<sup>2</sup>，填充因子 52%)，顯示經過表面修飾的 TiO<sub>2</sub> 奈米桿可有效抑制電荷的再結合並且提升元件的光電流以及能量轉換效率，目前此效率人略低於傳統由 P3HT/PCBM 混合的系統，然而，藉由我們對於表面改質的努力，元件效率已經到了相同的數量級，找尋其他更有效的表面改質小分子，相信會對未來元件效率有更大的圖破。



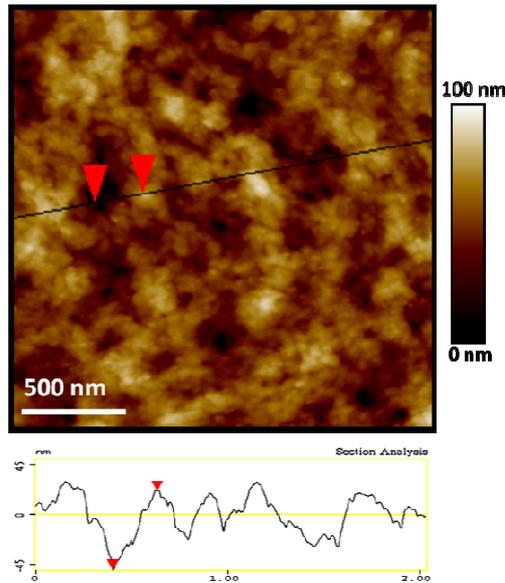
圖十九、W4 小分子的分子結構式及其光學性質的量測



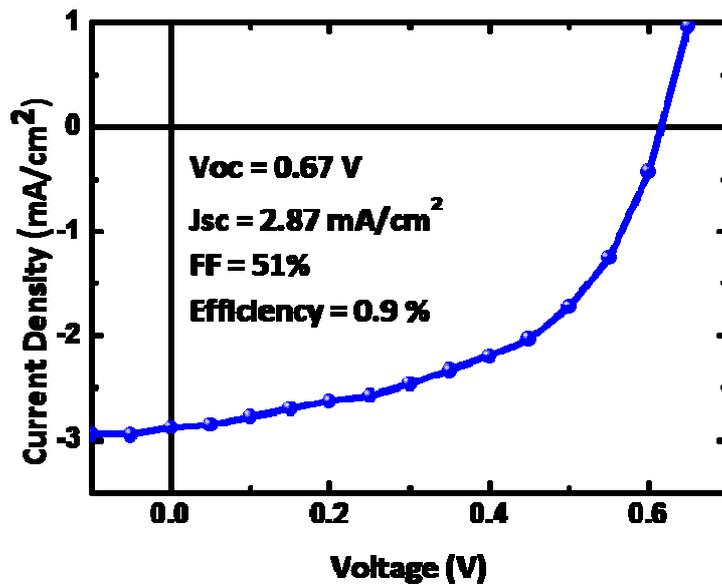
圖二十、P3HT/TiO<sub>2</sub> 混摻系統元件之電流電壓曲線圖

反式結構的元件相較於順式結構元件穩定的優點，其電極選用銀或是金，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，反式結構元件可使製程順序為，先無機後有機，可避免有機小分子或是高分子參予高溫的製程而受到破壞。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燒結，除去高分子留下孔洞，在我們的實驗當中，我們以熔膠凝膠法所合成出的 TiO<sub>2</sub> 奈米桿，直接利用旋轉塗佈的方式塗布在基材上，我們發現，形成的薄膜表面即可分布孔洞，不需要任何的燒結過程，由原子力顯微鏡觀察可發現孔洞深度可達 70-80 奈米，寬度可達 100 奈米，如圖二十一所示，因此此種表面可使上

層的高分子滲入，我們在此含有孔洞的表面上塗布上 P3HT / TiO<sub>2</sub> 奈米桿混摻薄膜，達到的元件轉換效率為 0.9% (開路電壓 0.67V，短路電流 2.87mA/cm<sup>2</sup>，填充因子 51%)，電流電壓曲線圖如圖二十二，此效率已經接近文獻以高溫燒結製作 TiO<sub>2</sub> 孔洞層的能量轉換效率。



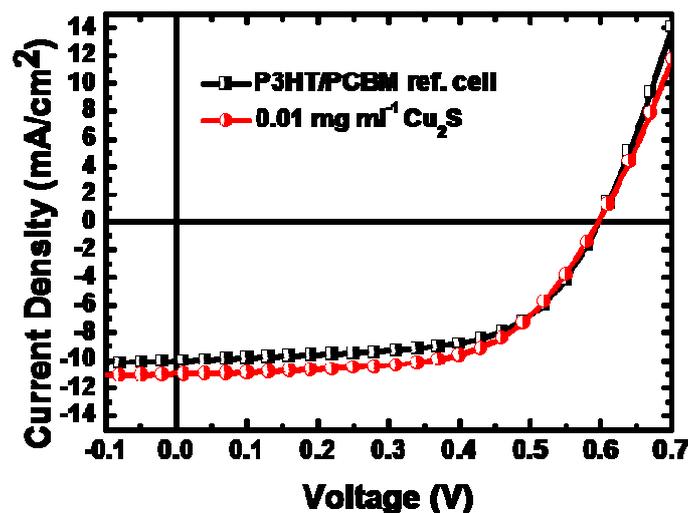
圖二十一、以 TiO<sub>2</sub> 奈米桿旋鍍成的 TiO<sub>2</sub> 層之原子力顯微鏡圖



圖二十二、P3HT/TiO<sub>2</sub> 於反式元件結構中所得到的效率

#### 四、P3HT/PCBM/Cu<sub>2</sub>S 三元混摻系統元件的製作

P3HT/PCBM 二元的混摻系統為高分子太陽能電池中最被廣泛討論的系統，其可以達到接近 5% 的效率[1-2]，但其吸光材料仍主要來自於 P3HT，因此我們同樣構想藉由導入低能隙半導體奈米粒子，去延長元件的吸光光譜，以及增加元件的能量轉換效率，但我們在實驗中發現，加入和原先 P3HT 抑或是 PCBM 相同數量級濃度的奈米粒子在主動層溶液中，會造成元件的效率有很大幅度的下降，這和文獻中所報導的相同[12]，然而，當我們加入非常微量的奈米粒子 Cu<sub>2</sub>S 進入 P3HT/PCBM 主動層溶液中，和加入前的做比較，我們發現效率由原先的 3.5% 增加至 3.9%，如圖二十三所示，奈米粒子的效應以及元件製作的最佳化將是未來研究的重點。



圖二十三、P3HT/PCBM/Cu<sub>2</sub>S 三元混摻系統元件電流電壓曲線圖

總結而言，在本年度的工作當中，我們試圖開發新的混摻太陽能電池系統，分別是用  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  奈米桿或  $\text{Cu}_2\text{S}$  奈米粒子和導電高分子 P3HT 混摻，此兩種奈米材料的能階差都小於 1.8 電子伏特，屬於低能階差的半導體材料，對於光伏元件的吸光將有顯著的幫助。我們首先利用化學方法合成出兩種奈米粒子，並且對其基本性質進行分析，選定穩定的合成條件之後將奈米粒子和導電高分子 P3HT 進行混摻，混摻薄膜的光學以及電學性質也將被有系統的分析，最後，我們將兩者分別製作成太陽能電池，P3HT /  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  系統所能達到的能量轉換效率為 0.06%，P3HT /  $\text{Cu}_2\text{S}$  系統所能達到的效率則為 0.1%，此研究開發出了兩個對環境無害，且低成本的太陽能電池混摻系統。我們同時進行 P3HT 與高能隙半導體奈米粒子  $\text{TiO}_2$  混摻的元件改良，利用表面改質將效率由原先的 0.3% 提升至以 pyridine 改質的 0.7%，以及以 W4 改質的 1.4%，此外，此系統也被做在反式的元件結構上，利用實驗室合成的  $\text{TiO}_0$  奈米桿，以純溶液製程製作  $\text{TiO}_2$  孔洞層，效率達到 0.9%。最後，我們將三元材料 P3HT/PCBM/ $\text{Cu}_2\text{S}$ ，混摻再一起，進行太陽能電池元件的製作，我們發現加入約  $5.6 \times 10^{-5}\%$  的硫化銅時，效率可由原先的 3.5% 增加至 3.9%，奈米粒子的效應以及元件製作的最佳化將是未來研究的重點。

## 肆、參考文獻

- [1] Li G, Sgrotriya V, Huang J, Yao Y, Moriarty T, Emery K and Yang Y, “High Efficiency Solution Processable Polymer Photovoltaic Cells by Self-Organization of Polymer Blends,” *Nat. Mater.*, 2005, **4**, 864
- [2] Ma W, Yang C, Gong X, Lee K and Heeger AJ, “Thermal Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology,” *Adv. Funct. Mater.*, 2005, **15**, 1617
- [3] Zeng TW, Lin YY, Chen CW, Su WF, Chen CH, Liou SH and Huang HY, “A Large Interconnecting Network within Hybrid MEH-PPV/TiO<sub>2</sub> Nanorod Photovoltaic Devices,” *Nanotechnology*, 2006, **17**, 5387
- [4] Lin YY, Chu TH, Chen CC and Su WF, “Improved Performance of Polymer/TiO<sub>2</sub> Nanorods Bulk Heterojunction Photovoltaic Devices by Interface Modification,” *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, “Interfacial Nanostructuring on the Performance of Polymer/TiO<sub>2</sub> nanorod Bulk Heterojunction Solar Cells,” *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 3644
- [6] Ravirajan P, Peiró AM, Nazeeruddin MK, Graetzel M, Bradley DDC, Durrant JR and Nelson J, “Hybrid Polymer / Zinc Oxide Photovoltaic Devices with Vertically Oriented ZnO Nanorods and an Amphiphilic Molecular Interface Layer,” *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 7635
- [7] Wong HMP, Wang P, Abrusci A, Svensson M, Andersson MR and Greenham NC, “Donor and Acceptor Behavior in a Polyfluorene for Photovoltaics,” *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 5244
- [8] Beek WJE, Slooff LH, Wienk MM, Kroon JM and Janssen RAJ, “Hybrid Solar Cells Using a Zinc Oxide Precursor and a Conjugated Polymer,” *Adv. Funct. Mater.*, 2005, **15**, 1703
- [9] Beek WJE, Wienk, MM and Janssen RAJ, “Efficient Hybrid Solar Cells from Zinc Oxide Nanoparticles and a Conjugated Polymer,” *Adv. Mater.*, 2004, **16**, 1009
- [10] Malakooti IR, Cademartiri L, Akçakir Y, Petrov S, Migliori A and Ozin GA, “Shape-Controlled Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Nanocrystals and Their Plasma Polymerization into Flexible Films,” *Adv. Mater.*, 2006, **18**, 2189
- [11] Wu Y, Wadia C, Ma W, Sadtler B and Alivisatos AP, “Synthesis and

- Photovoltaic Application of Copper(I) Sulfide Nanocrystals,” *Nano Lett.*, 2008, **8**, 2551
- [12] Topp K, Borchert H, Johnen F, Tunc AV, Knipper M, Hauff EV, Parisi J and Shamery KL, “Impact of the Incorporation of Au Nanoparticles into Polymer/Fullerene Solar Cells,” *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 3981