# 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電池之研究

Study of High Efficient Polymer:Quantum Dot Nanostructured Hybrid Solar Cells

計畫編號:1012001INER030

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 : <u>suwf@ntu.edu.tw</u>

核研所聯絡人員:曹正熙

報告日期: 102 年 01 月 24 日

## 目 錄

中	文	摘	要	•	••	••	••	•	••	••	•	• •	•	•	••	•	•	••	•	•	••	•	••	•	••	•	••	•	•••	•	••	•	••	•	••	•	 •	••	•	••	•	1
英	文	摘	要	•	••	••	••	•	••	••	•	••	••	•	•••	•	•	••	•	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	 •	••	•	••	•	3
壹	• •	計	畫	緣	起	痶	目	白	内	••	•	••	• •	•	••	•	•	••	•	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	 •	••	•	••	•	5
濆	•	研	究	方	法	痶	·遥	財	呈	•••	•	••	• •	•	•••	•	•	••	•	•	••	•	••	•	••	•	•••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	 •	•••	•	••	•	6
	-	•	有	機	:#	無材	機	混	掺	<del>ن</del> ک	C P	易	能		E	池	à	••	•	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	 •	••	•	••	•	6
	-	•	高	分	子	太	陽	肓	色气	電	池		•	•	••	•	•	••	•	•	••	•	••	•	••	•	••	•	• •	•	••	•	••	•	••	•	 •	••	•	••	•	8
參	. `	主	要	發	現	與	絵	言	命	••	•	• •	•	•	••	•	•	••	•	•	••	•	••	•	••	•	•••	•	••	•	••	•	••	•	•••	•	 •	••	•	••	1	2
	-	•	有	機	:#	<b>無</b> 材	幾	混	掺	**	C P	易	能		E	池	à	••	•	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	 •	••	•	••	1	2
	-	. `	高	分	子	太	陽	肓	色行	電	池		•	•	••	•	•	••	•	•		•	••	•	••	•	••	•	• •	•	••	•	••	•	••	•	 •	••	•	••	1	5
肆	•	未	來	エ	作	•	••	•	••	••	•	••	•	•	••	•	•	••	•	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	 •	••	•	••	1	6
伍	. •	參	考	文	獻	•	••	•	••	••	•	• •	• •	•	••	•	•	••	•	•		•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	 •	••	••	••	2	7

#### 中文摘要

高分子太陽能電池近年來受到極度重視,由於其有低成本,溶 液製程,質輕,半透明,可撓曲等優點。在 101 年研究成果當中, 我們首先研究了有機無機混摻太陽能電池的能階匹配以及表面型態 的問題,我們所採用的為聚三已基噻吩:二氧化鈦奈米桿的混摻太陽 能電池,不同於較多人採用的吡啶改質法,我們採用二階段改質法, 在第一階段利用不同吡啶衍伸物如二甲基吡啶(lutidine, Lut)及叔丁 基吡啶(tert-butylpyridine, tBP)改質二氧化鈦奈米桿,並在第二階段將 二氧化鈦的表面接附上能接更為匹配的導電小分子 2-cyano-3-(5-(7-(thiophen-2-yl)-benzothiadiazol-4-yl) thiophen-2-yl) acrylic acid (W4)。將TiO<sub>2</sub>-Lut-W4 與TiO<sub>2</sub>-tBP-W4 相比較,電子遷 移率從 tBP 的 8.95×10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/V·s 提升至Lut 的 6.79×10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup>/V·s, 而元件能量轉換效率也由 0.52%提升至 1.36%。

第二部分當中,我們自行合成研發新型的導電高分子並且與富 勒烯衍伸物製程元件,我們研究利用具有 strong acceptor 特性的 isoindigo (ID)和具有 weak donor 特性的 cyclopentadithiophene (CPDT) 經由微波輔助 Stille coupling 合成法,合成出一系列的可溶性低能隙 導電高分子。我們合成了具有直鏈(octyl)及支鏈(2-ethylhexyl)的低能 隙的高分子,並探討側鏈分子對於元件表現以及表面型態的影響。 在順式的元件結構下, isoindigo 接上直鏈 octyl(PCeIe)能取得最好的 效率 4.0%。

此處內容暫時刪除,因成果申請專利中。

最後,我們打算更進一步製作串聯有機高分子太陽能電池得最好的效率。經由初步嘗試的結果,我們的元件開路電壓高達1.5伏特, 此值約等於兩種高分子分別做成元件時開路電壓的總和,代表初步 的測試成果兩個子元件能有效的被串接起來。

### 英文摘要

Polymer bulk heterojunction (BHJ) solar cells have attracted great attention due to low cost, solution processibility, light weight, flexibility and semi-transparency. In the present work, we first studied the interface engineering of poly-3-hexylthiophene (P3HT)/TiO<sub>2</sub> nanorods hybrid solar cells. We developed a two-stage surface modification instead of widely used pyridine surface modification. In the first stage, we adopted pyridine derivatives including 2,6-lutidine (Lut) and 4-tert-butylpyridine (tBP) to modify the surface of TiO<sub>2</sub> nanorods. Subsequently, we injected small conducting molecule

2-cyano-3-(5-(7-(thiophen-2-yl)-benzothiadiazol-4-yl)thiophen-2-yl) acrylic acid (W4) into the aforementioned solution. We found out that the amount of adsorbed small molecule W4 in the second stage would be affected by the residual oleic acid in the first stage. Consequently, as compared to TiO<sub>2</sub>-Lut-W4, the electron mobility of TiO<sub>2</sub>-tBP-W4 increased from  $8.95 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/V · s to  $6.79 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/V · s, and resultant power conversion efficiency was also improved from 0.52% to 1.36%.

In the second part of the present work, we investigated a series of soluble low band gap isoindigo based polymers (PCI) with cyclopentadithiophene (CPDT) as donor unit and isoindigo (I) as acceptor unit, decorated with two kinds of side chains, octyl (8) and 2-ethylhexyl (e). The molecular structure effect of the side chain on the optical, electrochemical and photovoltaic properties have been quantitatively studied. The PCE of 4.0% has been achieved based on the PCeIe/PC<sub>71</sub>BM bulk heterojunction in forward device structure.

Finally, we set our goal to fabricate series tandem polymer solar cell device. The current results show the  $V_{oc}$  of 1.45 volts which is the summation of those of the sub-cells. This suggests that the two sub-cells are efficiently stacked together into a tandem polymer solar cell.

#### 壹、計畫緣起與目的

高分子太陽能電池具有低成本、可撓性、製成相對簡單等等特 性,因此在綠色能源科技方面,具有相當大的市場潛力。本工作目 標在於開發新型導電高分子,藉由改變共軛導電高分子中電子施體 與電子受體的強度,調控該高分子的最高佔據分子軌域(HOMO)及 最低未佔據分子軌域(LUMO)和該高分子的能隙[1],以期能與被廣 泛使用的電子受體材料 PCBM 之能階互相匹配,並擁有廣泛吸光範 圍,藉此提升元件的能量轉換效率。我們並嘗試使用反式的元件結 構,改善傳統順式結構時,銦錫氧化物易被 PEDOT:PSS 侵蝕以及 低功函數金屬所做之上電極容易氧化等缺點,希望能增加高分子太 陽能電池的穩定度及壽命[2]。並利用串接等元件結構,增強元件 的吸光範圍以及開路電壓。此外,由於在高分子/富勒烯異質接面 元件中,富勒烯衍生物在加熱時容易聚集,且穩定性不佳。因此有 些研究團隊將採用無機奈米粒子取代異質接面元件中的富勒烯衍生 物,包括硫化鎘、硫化鉛、銻化鎘[3]、氧化鋅[4-7]、二氧化鈦 [8-10]等等無機奈米粒子,希望利用無機奈米粒子熱穩定性佳的特 性以打造出穩定且壽命長的有機:無機混摻太陽能電池。本計畫另 一目標即在於開發新穎、環保、高效率、及穩定性高的有機:無機 混掺太陽能電池,改善有機無機混摻接面的能階差及相分離問題, 以進一步改善此系統的表面型態及元件表現。

#### 貳、研究方法與過程

一、有機:無機混摻太陽能電池

#### (一) 二氧化鈦奈米桿的合成與二階段表面改質

首先把油酸(Oleic acid) (180 g, Aldrich, 90%)置入三頸瓶 中,通入氯氯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) (7.5 mL, 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)(5.7 g, Aldrich, 98%)/去離子水(25 g)的催化劑,持續反應約9小時 後,將反應系統降至室溫,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。由上述反應得到的二氧化鈦奈米 桿表面包覆有長碳鏈的油酸。為了要移除不導電的油酸分 子,使二氧化鈦奈米桿間的電子傳導更順利,我們對經由上 述過程製備出的二氧化鈦奈米桿進行二階段表面改質。首 先, 取出約 20 mL 分散於油酸的二氧化鈦奈米桿, 加入等量 的甲醇使其沉澱,離心後倒掉上層液,再加入甲醇離心。如 此反覆四次以去除沒有鍵結在二氧化鈦表面的油酸。最後, 使二氧化鈦分散於吡啶衍生物 20 mL,在氮氯環境中升溫至 70℃,持温 24 小時而得到澄清的二氧化鈦吡啶衍生物溶

液。如此完成第一階段的表面改質。在第一階段的改質過程 中,有部分的油酸能夠被吡啶衍生物取代掉。接著進行第二 階段改質,將適量的 W4 小分子溶入二氧化鈦吡啶衍生溶 液,在氮氟環境下升溫至 70°C,持溫一天反應。最後,用 過量的正已烷沉澱經過二階段表面改質後的二氧化鈦,並洗 去未接附上二氧化鈦的 W4 小分子。二階段改質之流程圖如 圖一所示。



圖一、(a) 各種二氧化鈦改質相關之材料。(b) 二階段改質示意圖。

(二)、有機:無機混摻太陽能電池元件的製作與量測

在 P3HT:TiO<sub>2</sub> 混掺太陽能電池元件的製作如下:將經由 0.2 微米 PVDF 濾頭濾過的 PEDOT 鍍在清洗乾淨的 ITO 玻 璃上,放到 120°C 加熱台上 40 分鐘以除去 PEDOT:PSS 上的 水氣。接著,我們在 PEDOT:PSS 上先鍍一層 30 奈米的 P3HT 當緩衝層,防止元件短路。然後將以 47:53 比例混掺而得的 P3HT:TiO<sub>2</sub>溶液鍍在緩衝層上,得到約 120 奈米的混掺層。 之後,在鍍上 20 奈米的二氧化鈦做為電洞阻擋層。最後, 在 5×10<sup>-6</sup> 的真空環境下熱蒸鍍 100 奈米的鋁金屬,完成 P3HT:TiO<sub>2</sub>有機無機混掺元件。

二、高分子太陽能電池

(一) 新穎性低能階高分子 PCele 的合成及元件製作

PCeIe 為利用 Stille 合成發法所得到的高分子,合成方 法如圖二。所得之高分子分子量約為 36 kDa。順式元件製作 方法為先將 30 奈米的 PEDOT:PSS,以 120°C 烤乾後,將



圖二、PCI 導電高分子的合成示意圖。

PCeIe/PC<sub>71</sub>BM 混和氯苯溶液(1:1.5,25mg/ml,添加劑 1,8-diiodooctane 3%)以2200 rpm旋鏡,之後鍍上上電極鈣(40 奈米)以及鋁(100 奈米)。

(二) 反式太陽能電池元件的製作

將大小約5 奈米之 ZnO 奈米粒子旋鍍在 ITO 基材上。 ZnO 奈米粒子的合成步驟如下:將醋酸鋅的甲醇溶液加熱至 60 ℃,緩慢滴入含有氫氧化鉀的甲醇溶液,持溫二小時完 成反應。旋鍍上的 ZnO 經由 150 ℃ 烘烤十分鐘後,接著將 主動層 P3HT/PC<sub>61</sub>BM、PCPDTBT/PC<sub>71</sub>BM 或 PCeIe/PC<sub>71</sub>BM 旋鍍在 ZnO 上,完成之後將樣品送至蒸鍍機,以熱蒸鍍的 方式鍍上7奈米之氧化鉬及 100 奈米之銀做為上電極。

(三) 市售之導電高分子太陽能電池之元件製作

市售之導電高分子太陽能電池元件製作如下: PCPDTBT/PCBM(1:3.6)溶於加入3 wt% 1,8-二碘辛烷之氯苯 中、PCDTBT/PCBM(1:4)溶於氯苯/鄰二氯苯(v/v 1:3)中、 PBDTTT-C/PCBM(1:1.5)溶於 3 wt% 1,8-二碘辛烷之氯苯 中、P3HT/ICBA(1:1) 溶 於 鄰 二 氯 苯 中 , 旋 鍍 在 PEDOT:PSS/ITO 的基材上,最後再以熱蒸鍍方法鍍上鈣(40 奈米)以及鋁(100 奈米)以完成太陽能電池。其中, PCPDTBT、PCDTBT、PBDTTT-C 以及 ICBA 之化學結構式 顯示於圖三中。



 $\blacksquare =$  (a) PCPDTBT  $\circ$  (b) PCDTBT  $\circ$  (c) PBDTTT-C  $\circ$  (d) ICBA  $\circ$ 

(四) 串接太陽能電池元件的製作

串接太陽能電池製作方式如下,將 P3HT/PCBM(1:1)氣 苯溶液旋鍍在 PEDOT:PSS/ITO 的基才上,之後以 150°C 進 行熱處理十分鐘,以旋鍍方法鍍上二氧化鈦奈米粒子,以及 PEDOT:PSS 做為兩個子元件的中間連接層,上方再旋鍍上 PCeIe/PC71BM 異質接面薄膜,最後再以熱蒸鍍方法鍍上鈣 (40 奈米)以及鋁(100 奈米)以完成串接太陽能電池。

#### **參、主要發現與結論**

一、有機:無機混摻太陽能電池

有機無機混掺太陽能電池最關鍵的特性在於其有機無機之 間的介面以及有機無機混摻的相容性。我們在此研究中利用二 階段表面改質的方式改善有機無機之間的介面。在第一階段的 改質過程,我們利用具有不同 pKa 值的吡啶衍生物,吡啶、二 甲基吡啶、叔丁基吡啶來改質二氧化鈦奈米桿的表面,各種配 位基的特性詳列於表一。在經過第一階段改質後,殘留油酸的 比例及接附上的吡啶衍生物的比例均各有不同,且吡啶衍生物 的吸附與油酸的脫附同時發生。由實驗分析發現,二甲基吡啶

Property	Oleic Acid	Pyridine	2, 6-lutidine	4-tertbutyl-
				Pyridine
Molecular formula	$C_{18}H_{34}O_2$	$C_5H_5N$	C7H9N	$C_9H_{13}N$
b.p (°C)	360	115.2	144	196
Surface tension	32.8	38.0	33.2	29.9
(dyne:cm)				
Dipole moment	1.55	2.38	1.56	3.03
(Debye) <sup>(a)</sup>				

表一、油酸及三種吡啶衍生物的性質。

因為具有較高的 pKa 值,在與二氧化鈦進行路易士酸鹼反 應時較有利,故在吡啶衍生物中,接附上二氧化鈦的量是最多 的。另一方面,叔丁基吡啶有著較低的表面張力,因此經過第 一階段表面改質後,能脫附較多二氧化鈦表面油酸。接著,利 用 W4 小分子進行第二階段改質。實驗結果發現,W4 接附上二 氧化鈦表面的數量與二氧化鈦上留有的配位基數量有關。二氧 化鈦接附的配位基越少,W4 能接附上二氧化鈦的數量越多。因 此經過二階段表面改質後,利用叔丁基吡啶進行第一階段改質 的二氧化鈦上接附著數量最多的 W4 小分子。

我們利用空間電荷限制電流模型(Space charge limited current model, SCLC)來測量 P3HT:TiO<sub>2</sub> 混摻薄膜的電子遷移率,結果顯示於圖四。同樣的,由於 W4 接附量最多的原因, 在二階段改質之後,利用叔丁基吡啶做第一階段改質的二氧化 鈦在與 P3HT 混掺之後展現出最高的電子遷移率(6.79×10<sup>4</sup> cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>),而吡啶和二甲基吡啶分別只有 1.68×10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>及 8.95×10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>。這個結果也反應在元件效率上。利用叔丁基 吡啶做第一階段改質的元件效率可達 1.36%,是吡啶及二甲基吡 啶的 43%和 162%。總結而言,我們設計與二氧化鈦及 P3HT 能 階相匹配的小分子 W4,並利用二階段改質幫助 W4 有效的接附 上二氧化鈦表面,證明其確實能夠改善有機無機的接面,增加 電荷在介面分離及傳遞的能力,並且幫助二氧化鈦在 P3HT 中的 分散,以達到最好的元件效率,也給了有機無機接面配位基分 子設計一個明確的方向。



圖四、(a) 空間電荷限制電流量測元件結構示意圖。(b) 二氧化鈦在 不同配位基下的電子遷移率。(c) 聚三己基噻吩:二氧化鈦奈米桿混 摻薄膜的電子遷移率。

二、高分子太陽能電池

早在2006年 Heeger 等人即利用模擬預告做為主動層的導電 高分子,其最低未填滿分子軌域(LUMO)即其能隙(band gap)應落 在-3.9 電子伏特與 1.5 電子伏特[11]。順帶一提,當時最高效率 的高分子 P3HT 其 LUMO 與 band gap 約分別為 3.0 電子伏特及 2.0 電子伏特。接著,Wei You 等人利用理論推導,發現藉由 strong acceptor 與 weak donor 組成的共軛高分子,能夠降低 HOMO 及 LUMO,連帶造成開路電壓的提升以及 band gap 的縮小[1],提 供了設計高光電轉換效率高分子的一個方向。

我們成功利用具有 strong acceptor 特性的 isoindigo (ID)和具 有 weak donor 特性的 cyclopentadithiophene (CPDT)經由微波輔 助 Stille coupling 合成法,合成出一系列的可溶性低能隙導電高 分子,為了比較導電高分子 PCPDT-ID 上不同側鏈對於混掺有機 太陽能電池的表現有何影響,我們改變其側鏈,包括具有直鏈 (octyl) (8)或支鏈(2-ethylhexyl) (e) 的低能隙的高分子,互相搭配 之下共有 PC8Ie, PCeI8, PC8I8 以及 PCeIe 四種高分子。我們 利用循環伏安法及紫外-可見光吸收光譜測量,發現此系列高分 子的最高填滿分子軌域(HOMO)落在約-5.23 eV 的範圍,最低未 填滿分子軌域(LUMO)落在-3.67~-3.77 eV,能階差約為 1.5 eV, 如圖五及表二所示。



圖五、以循環伏安法及紫外可見光吸收儀測量 PC8Ie, PCeI8, PC8I8 以及 PCeIe 之特性圖。

表二、PCI系列高分子其 HOMO、LUMO、以及 band gap。

Polymer	номо	LUMO	<b>Band Gap</b>
PC8I8	-5.24	-3.89	1.37
PC8Ie	-5.31	-3.88	1.42
PCeI8	-5.33	-3.85	1.47
PCeIe	-5.47	-3.98	1.48

圖六、圖七及圖八及說明內容暫時刪除,因成果申請專利中。

#### 肆、未來工作

在過去的六到七年間,化學科學家利用不同的分子結構設計並且 合成出能吸收到更長波長太陽光的分子,使元件能量轉換效率不斷 突破,然而,高分子的設計對於能量轉換效率仍有其上限,原因來 自於在能階差縮小以及短路電流增加的同時,會犠牲元件的開路電 壓,因此若要達到高於 10%的能量轉換效率,則勢必必須倚賴串疊 型太陽能電池結構。高分子串疊型太陽能電池在 2000 年開始被提 出,然而,一直到 2006 年 Heeger 團隊才發表了較為成功製作成的 高分子串疊太陽能電池,其能量轉換效率為 6.5%[12],之後,美國 加州大學洛杉磯分校的 Yang 團隊緊接著進行此領域的研究,目前保 持著學術期刊上最高效率的 8.0% [13] 以及認證的最高效率 10%[14],此外,於今年於德國所舉辦的歐洲太陽能光伏會議中,報 告者說明歐洲目前已有多個大型的整合型計畫,結合20家以上的廠 商共同合作於發展串疊型高分子太陽能電池,如 X10D 計畫以及 Sunflower 計畫[15-16],從材料合成,材料研發,電池製程,模組製 作,電池模組測試,至市場評估等研究方向由各廠商分工整合,由 此可見國際間對於串疊型高分子太陽能電池的重視及其未來性,然 而,在台灣目前無任何一下廠商投資於此領域,即便在學術團隊對 於串疊高分子太陽能電池的研究也極少,這可歸因於其在元件製程 上的複雜性以及高門檻。

高分子串疊型太陽能電池分為兩種,其一為串聯型,另一為並聯 型,其元件的示意圖如圖九,在串聯型的結構當中,兩個子元件被 以串聯的形式堆疊在一起,中間夾有結合層,其中一個子元件的電 洞會與另外一個子元件的電子在這此中間層中再結合,因此此類型 的元件結構理想上會表現出兩個子元件開路電壓的總和,而總體電 流會受限於較小的子元件電流。對於另外一種並聯型的太陽能電

池,則是短路電流會由兩個子元件相加,而開路電壓受限於較小的 子元件。在兩種結構相比較之下,目前研究上仍以串聯型太陽能電 池較為成功,其中中間層的製作以及特性扮演重要的角色。

**圖十及說明內容暫時刪除,因成果申請專利中。** 

我們也將對於目前發展較少的並聯型太陽能電池進行研 究,我們將對最關鍵的中間層的電極端進行材料以及製程的探 討,我們將合成及製備具有高導電度,同時具有高穿透度的材 料,其中包含,PEDOT:PSS,具有參雜物的ZnO,抑或是銀奈米 線,銀奈米線為近年來被認為非常有潛力的高透光電極材料,如 圖十一所示,其有溶液製程,可撓曲,高透明度以及高導電度的 優勢,目前已有許多應用包含顯示器,觸控面板等將利用銀奈米 現取代傳統的氧化銦錫透明電極,然而目前並無研究利用此材料 作為太陽能電池的中間傳導層。此材料仍有一些限制需要克服, 其中最大的困難點為銀奈米線構成的薄膜表面相當不均勻,會有 高低起伏以其凸點,這將會造成元件的短路,因此,我們也將就 這個困難點進行研究,如利用複合材料等方式使銀奈米線的電極 表面可以均匀化, 並應用在並聯型串疊太陽能電池上, 我們目標 期望此結構太陽能電池可以與串聯型有相當的能量轉換效率。



圖 十一 (a) 銀奈米線溶液的照片 (b) 此溶液可以以溶液塗布 的方式進行成膜 (c) 銀奈米線的薄膜具有一定的可撓曲姓 (d) 銀奈米線薄膜的掃描式電子顯微鏡圖[19]。

#### 伍、參考文獻

- H. Zhou, L. Yang, S Stonekind, and W. You, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2010, 2, 1377.
- [2] S. Chen, J. R. Manders, S.-W. Tsang, and F. So, J. Mater. Chem., 2012, 22, 24202.
- [3] H. C. Chen, C. W. Lai, I. C. Wu, H. R. Pan, I. W. P. Chen, Y. Peng, C. L. Liu, C. Chen and P. T. Chou, *Adv. Mater.*, 2011, 23, 5451.
- [4] P. Ravirajan, A. M. Peiró, M. K. Nazeeruddin, M. Graetzel, D. D. C. Bradley, J. R. Durrant and J. Nelson, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 7635.
- [5] H. M. P. Wong, P. Wang, A. Abrusci, M. Svensson, M. R. Andersson and N. C. Greenham, J. Phys. Chem. C, 2007, 111, 5244.
- [6] W. J. E. Beek, L. H. Slooff, M. M. Wienk, J. M. Kroon and R. A. J. Janssen, *Adv. Funct. Mater.*, 2005, **15**, 1703.
- [7] W. J. E. Beek, M. M. Wienk, and R. A. J. Janssen, Adv. Mater., 2004, 16, 1009.
- [8] T.-W. Zeng, Y.-Y. Lin, C.-W. Chen, W.-F. Su, C.-H. Chen, S.-H. Liou and H.-Y. Huang, *Nanotechnology*, 2006, **17**, 5387.
- [9] Y.-Y. Lin, T.-H. Chu, C.-C. Chen and W.-F. Su, Appl. Phys. Lett., 2008, 92, 053312.
- [10] Y.-Y. Lin, T.-S. Chu, S.-S. Li, C.-H. Chuang, C.-H. Chang, W.-F. Su, C.-P. Chang, M.-W. Chu and C.-W. Chen, J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 3644.
- [11] M. C. Scharber, D. Muhlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, and C. J. Brabec, *Adv. Mater.* 2006, 18, 789.
- [12] J. Y. Kin, K. Lee, N. E. Coates, D. Moses, T. Q. Nguyen, M. Dante, A. J. Heeger *Science* 2007, **317**, 222.
- [13] L. Dou, J. You, J. Yang, C.-C. Chen, Y. He, S. Murase, T. Moriaty, K. Emery, G. Li, and Y. Yang, *Nature Photonics* 2012, 6, 180.

[14] UCLA engineers create tandem polymer solar cells that set record for energy-conversion, UCLA News, http://newsroom.ucla.edu

- [15] <u>http://www.x10d-project.eu/public</u>
- [16] http://www.sunflower-fp7.eu/
- [17] M. C. Scharber, D. Muhlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger,

C. L. Brabec, Advanced Materials 2006, 18, 789.

- [18] H. X. Zhou, L. Q. Yang, S. Stoneking, W. You, ACS Applied Materials & Interfaces 2010, 2, 1377.
- [19] L. Hu, H. S. Kim, J. Y. Lee, P. Peumans, Y. Cui, ACS Nano 2010, 4, 2955.