

報告題名：

寬能隙電子阻擋層改善有機太陽能電池效率
**Efficiency Improvement in Organic Photovoltaic Cells by
Using Wide-Bandgap electron-Blocking Layer**

作者：歐文家

系級：電子工程學系 四甲

學號：D9670991

開課老師：李景松

課程名稱：微波元件

開課系所：電子工程學系

開課學年： 九十九 學年度 第二 學期



摘要

本篇論文中，我們於單異質接面有機太陽能電池中，藉由寬能隙電子阻擋層設計技術研製高效率的有機太陽能電池(OPV cell)。在製作的過程中我們使用多種材料來比較其特性，藉以提升元件的光電流吸收效率，平衡載子收集於電極之效率並增進元件開路電壓及短路電流，以進而達到提升效率的目的。

首先，我們嘗試最佳化單異質接面有機太陽能電池結構，其結構為ITO/CuPc (X nm)/C₆₀ (Y nm)/BCP (10 nm)/Al (100 nm)。我們先調變CuPc的膜厚到達最高效率；之後再改變C₆₀的膜厚在以達到最佳結構的最高效率，此元件的開路電壓為0.4 V，短路電流密度為3.96 mA/cm²，填充因數為63.1%，功率轉換效率為1.00%。

其次，嘗試使用三種寬能隙的電子阻擋層材料在最佳化的單異質接面太陽能電池的結構，材料分別為1. m-MTDATA；2.MeO-TPD；3.Ir(ppz)₃，並調整各材料其最佳厚度，其結構為ITO/electron blocking layer/CuPc(30 nm)/C₆₀(40 nm) /BCP(10 nm)/Al(100 nm)。其最佳厚度分別為1. m-MTDATA(4 nm)；2.MeO-TPD (3 nm)；3.Ir(ppz)₃(0.5 nm)。

最後，我們選擇了特性最佳的 m-MTDATA 作為電子阻擋層材料，

寬能隙電子阻擋層改善有機太陽能電池效率

另外，在電子受體 CuPc 層用共蒸鍍的方式摻雜高載子遷移率的有機材料 Pentacene，藉由增加 Pentacene 的濃度我們可以發現元件的短路電流以及效率明顯提升。其結構依序如下 ITO/m-MTDATA/CuPc:(R%) Pentacene(30nm)/ C₆₀(40nm)/BCP(10nm)/ Al(100nm)。我們調變了在 5% 的摻雜濃度下並獲致優異之太陽能電池特性，包括:短路電流高達 7.74 mA/cm²，開路電壓為 0.5 V，填充因數為 44.3 %，及效率為 1.72 %。

關鍵字：有機太陽能電池，電子阻擋層



Abstract

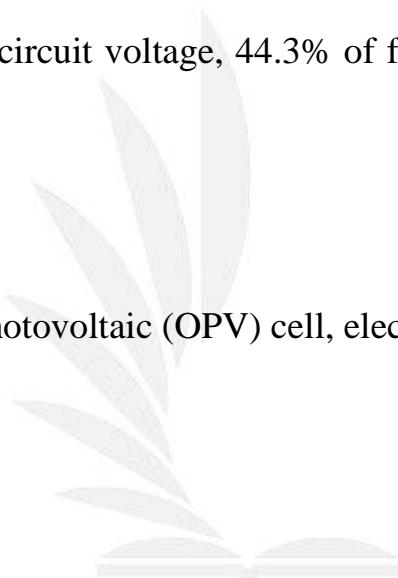
In this thesis, we demonstrate a single heterojunction organic photovoltaic (OPV) cell using wide-bandgap electron-blocking layer, which can improve photocurrent absorption efficiency, balance carrier mobility between acceptor and donor can affect the carrier collection efficiency, and enhance the short-circuit current (J_{SC}), open-circuit voltage (V_{OC}) and the efficiency.

At first, we try to optimize the best structure in OPV cells whose layer in order as glass/ITO/CuPc (X nm)/C₆₀ (Y nm)/BCP (10 nm)/Al (100 nm), and then modulate the thickness of CuPc (electron donor layer) X and C₆₀ (electron acceptor layer) Y to get the highest power conversion efficiency of this structure, which are 0.4 V of open-circuit voltage (V_{OC}), 3.96 mA/cm² of short-circuit current density (J_{SC}), 63.1% of fill factor (FF), and 1.00% of power conversion efficiency (PCE).

Secondly, We choose three wide-bandgap materials as electron-blocking layer, including (1) 4, 4', 4''-tris-(2-methylphenylphenylamino) triphenylamine (m-MTDATA) (2) MeO-TPD, and (3) Ir(ppz)₃, and try to modulate the thickness of electron-blocking layer to optimize the best properties, including photo-current density and open circuit voltage. The structure can reduced electron - hole recombination of OPV cell is ITO / electron-blocking layer / CuPc(X nm) / C₆₀(Y nm) / BCP(10nm) / Al(100nm). The optimal thickness is m-MTDATA (4 nm); MeO-TPD (3 nm); and Ir(ppz)₃ (0.5 nm), respectively.

Finally, we choose the best performance material, m-MTDATA, as an electron-blocking layer. In addition, we doping pentacene into electron donor layer to enhance the mobility of CuPc. By the increasing of concentration on pentacene, we also find short-circuit current density (J_{SC}) and power conversion efficiency (PCE) were increased dramatically. This structure whose layer in order as ITO/CuPc:(R%) Pentacene (30nm)/C₆₀ (40nm)/ BCP (10nm)/ Al (100nm). We tune concentration of Pentacene around 5% in CuPc to acquire excellent characteristics of OPV cell, including: 7.74 mA/cm² of short-circuit current, 0.5 V of open-circuit voltage, 44.3% of fill factor, and 1.72% of efficiency.

Keywords : Organic photovoltaic (OPV) cell, electron-blocking layer



目 錄

摘要	i
目錄.....	iii
圖、表目錄.....	vi
第一章 簡介.....	1
1-1 有機太陽能電池歷史.....	1
1-2 研究動機與計畫.....	4
第二章 有機異質接面太陽能電池.....	6
2-1 太陽光譜.....	6
2-2 無機太陽能電池工作機制.....	7
2-3 無機太陽能電池特性分析.....	8
2-3-1 開路電壓(V_{OC})	8
2-3-2 短路電流(I_{SC}).....	8
2-3-3 功率轉換效率(PCE).....	9
2-3-4 填充因子(FF)	10
2-4 有機太陽能電池的工作機制.....	10
2-5 有機太陽能電池特性與分析.....	12

2-5-1 暗電流特性.....	13
2-5-2 開路電壓(V_{OC})	13
2-5-3 短路電流(I_{SC})	14
2-5-4 轉換效率(PCE)	15
2-5-5 填充因子(FF)	15
2-6 光伏電池的量測.....	15
2-6-1 功率轉換效率(PCE)	15
2-6-2 吸收光譜.....	16
2-6-3 原子力顯微鏡(AFM)	16
第三章 有機太陽能電池的製程.....	17
3-1 預洗玻璃基板.....	17
3-2 氧化銻錫模式製作.....	18
3-3 紫外臭氧處理.....	18
3-4 沉積有機薄膜和 Al 陰極.....	18
第四章 實驗結果與討論.....	20
4-1 元件結構.....	20
4-2 CuPc 厚度的調整(X nm)	21
4-3 C ₆₀ 厚度的調整(Y nm)	22
4-4 電子阻擋層	23

4-4-1 m-MTDATA 厚度的調整(A nm).....	24
4-4-2 MeO-TPD 厚度的調整 (B nm)	25
4-4-3 Ir(ppz) ₃ 厚度的調整(C nm)	26
4-5 調整 CuPc 層中 Pentacene 的濃度.....	27
第五章 結論	29
參考文獻.....	30



表 標 題

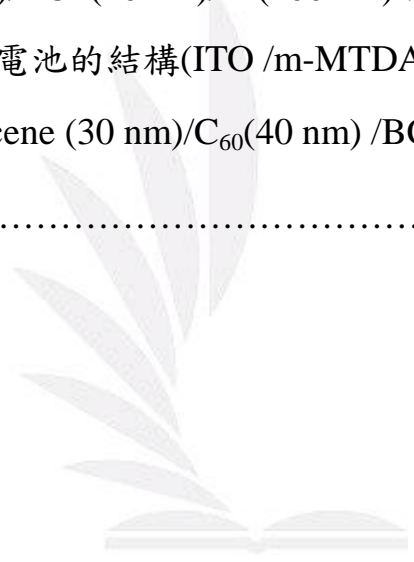
表 4-1	有機物質的基本參數.....	20
表 4-2	有機太陽能電池在不同 CuPc 厚度的表現.....	22
表 4-3	有機太陽能電池在不同 C ₆₀ 厚度的表現.....	23
表 4-4	有機太陽能電池在不同 m-MTDATA 厚度的表現.....	24
表 4-5	有機太陽能電池在不同 MeO-TPD 厚度的表現.....	26
表 4-6	有機太陽能電池在不同 Ir(ppz) ₃ 厚度的表現.....	27
表 4-7	m-MTDATA 的粗糙度與 RMS.....	28
表 4-8	有機太陽能電池在 CuPc 層中 pentacene 的不同濃度表現...	28

圖 標 題

圖.1-1	光伏元件研究的示意圖結構(a)雙層結構，(b)BHJ 結構，(c) P-I-N 類結構.....	34
圖.1-2	Air Mass(AM)示意圖.....	35
圖.2-1	光伏電池的理想等效電路.....	36
圖.2-2	電流電壓曲線和最大功率點.....	36
圖.2-3	光伏電池的非理想等效電路.....	37
圖.2-4	有機太陽能電池的工作機制.....	37
圖.2-5	兩個原子在不同距離之間的相互作用與反應.....	38
圖.3-1	高真空有機熱蒸鍍系統的圖解.....	39
圖.4-1	有機太陽能電池的結構(ITO/CuPc/C ₆₀ /BCP/Al)	40
圖.4-2	有機物質的吸收光譜.....	41
圖.4-3	有機材料的分子結構.....	42
圖.4-4	有機太陽電池的結構(ITO/ Electron-Blocking Layer/CuPc /C ₆₀ /BCP/Al)	43
圖.4-5	有機太陽電池的結構(ITO/m-MTDATA/CuPc: Pentacene (R%)/C ₆₀ /BCP/Al)	44
圖.4-6	ITO /CuPc(20 nm)/C ₆₀ (50 nm)/BCP(10 nm)/Al(100 nm).....	45
圖.4-7	ITO /CuPc(25 nm)/C ₆₀ (40 nm)/BCP(10 nm)/Al(100 nm).....	46
圖.4-8	ITO /CuPc(30 nm)/C ₆₀ (40 nm)/BCP(10 nm)/Al(100 nm).....	47

圖.4-9	ITO /CuPc(35 nm)/C ₆₀ (40 nm)/BCP(10 nm)/Al(100 nm)....	48
圖.4-10	ITO /CuPc(30 nm)/C ₆₀ (30 nm)/BCP(10 nm)/Al(100 nm)...	49
圖.4-11	ITO /CuPc(30 nm)/C ₆₀ (50 nm)/BCP(10 nm)/Al(100 nm)...	50
圖.4-12	電子阻擋層的吸收光譜.....	51
圖.4-13	有機太陽能電池的結構(ITO/m-MTDATA/CuPc/C ₆₀ /BCP /Al).....	52
圖.4-14	ITO /m-MTDATA(7.5 nm)/CuPc(30 nm)/C ₆₀ (40 nm)/BCP (10 nm)/Al(100 nm)	53
圖.4-15	ITO /m-MTDATA(4 nm)/CuPc(30 nm)/C ₆₀ (40 nm)/BCP (10 nm)/Al(100 nm)	54
圖.4-16	有機太陽能電池的結構(ITO/MeO-TPD/CuPc/C ₆₀ /BCP /Al)	55
圖.4-17	ITO /MeO-TPD(7.5 nm)/CuPc(30 nm)/C ₆₀ (40 nm)/BCP (10 nm)/Al(100 nm)	56
圖.4-18	ITO /MeO-TPD(3 nm)/CuPc(30 nm)/C ₆₀ (40 nm)/BCP (10 nm)/Al(100 nm)	57
圖.4-19	有機太陽能電池的結構(ITO/MeO-TPD/CuPc/C ₆₀ /BCP /Al)	58
圖.4-20	ITO /Ir(ppz) ₃ (7.5 nm)/CuPc(30 nm)/C ₆₀ (40 nm)/BCP (10 nm)/Al(100 nm)	59
圖.4-21	ITO /Ir(ppz) ₃ (0.5 nm)/CuPc(30 nm)/C ₆₀ (40 nm)/BCP (10 nm)/Al(100 nm)	60
圖.4-22	m-MTDATA 的原子力顯微鏡圖像(7.5 nm).....	61
圖.4-23	m-MTDATA 的原子力顯微鏡圖像(4 nm)	61

圖.4-24	m-MTDATA 的原子力顯微鏡圖像(3 nm)	62
圖.4-25	ITO /m-MTDATA(4 nm)/CuPc:(R%)pentacene (30 nm)/ C ₆₀ (40 nm)/BCP(10 nm)/Al(100 nm)	63
圖.4-26	ITO/m-MTDATA(4 nm)/CuPc:(3%)pentacene(30 nm)/ C ₆₀ (40 nm)/BCP(10 nm)/Al(100 nm)	64
圖.4-27	ITO /m-MTDATA(4 nm)/CuPc:(5%)pentacene (30 nm)/ C ₆₀ (40 nm)/BCP(10 nm)/Al(100 nm)	65
圖.4-28	ITO /m-MTDATA(4 nm)/CuPc:(7%)pentacene (30 nm)/ C ₆₀ (40 nm)/BCP(10 nm)/Al(100 nm)	66
圖.5-1	有機太陽能電池的結構(ITO /m-MTDATA(4 nm)/ CuPc : (5%) pentacene (30 nm)/C ₆₀ (40 nm) /BCP(10 nm)/ Al (100nm)	67



第一章簡介

隨著社會的發展，對石化能源的消耗增加，人們考慮資源枯竭的問題。自 1973 年第一次能源危機，所有的國家積極開始研究替代能源，例如太陽能，風能，水能。由於供應充足的太陽能，太陽能電池應用提供了一個無限的，無污染的替代。

相對於傳統的無機太陽能電池，太陽能電池由有機半導體提供了許多有前途的可能性。最有潛力的有機太陽能電池(OPV cell)在於成本低，重量輕，高可見光吸收能力的有機材料，相容性與柔性襯底。因此，基礎研究工作是必要的，以便創建一個商業化要求的有機太陽能電池。最重要的因素，為降低太陽能電池的製造成本，效率和長期穩定。

1-1 有機太陽能電池的歷史

第一個結構是 OPV cell (同質界面) 結構。由於只有一個有機主動層裝置，激子的分離率，產生電流和功率轉換效率 (PCE) 非常低。1986 年，C. W. Tang (美國柯達公司)，發明了有機發光二極體，獲得最大突破性發展，OPV cell。他是第一個提出單一的施體/受體的異質結構，它由銅酞菁 (CuPc) 作為電子施體層和芴衍生物

寬能隙電子阻擋層改善有機太陽能電池效率

(perylene-derivatives)作為電子受體層 [1]。在這種結構中的優點為有效分離在施體/受體接面處的激子，之後小分子 OPV cell 的效率可提高到 0.95%，這鼓勵了 OPV cell 研製成功的希望。

2000 年，S. R. Forrest 等人提出了雙異質接面結構小分子 OPV cell [2]。由於減少了酞菁銅厚度和 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic bisbenzimidazole (PTCBI)，它使得在每一種材料激子擴散長度的範圍可以轉化為自由載子。此外，該設備還可以插入簡單的陷阱結構，以提高光設備轉換效率到 2.4%。2001 年，P. Peumans 和 S. R. Forrest，用 C₆₀層作為電子受體以取代 PTCBI，C₆₀激子擴散長度(77 ± 10 Å)和 PTCBI 激子擴散長度(30 ± 3Å)。由於較長的激子擴散長度，C₆₀的厚度可增加吸收更多入射光。導電聚 3,4-二氧乙炔噻吩/聚 4-苯乙炔磺酸(polymer poly (3,4-ethylenedioxythiophene): poly (styrenesulfonate)) (PEDOT : PSS) 對銦錫氧化物 (ITO) 表面可提高轉換效率至 3.6%[3]。2004 年，S. R. Forrest 等人將 OPV cell 的轉換效率提升至 4.2%[4]，然後製造串聯結構 [5]，以擴大吸收光譜，提高開路電壓 (Voc)，提高轉換效率到 5.7%。

不過，有機材料裡，激子擴散長度較短是電池的缺點之一。例如，CuPc 的激子擴散長度，一個 OPV cell 的典型材料，只有約 10nm[6]。CuPc 的性能顯示低光電流密度，在較厚的 CuPc 基底元件，大部分的激子在有機層產生時無法到達接面而產生自由載子。為了克服這個限

制，開發了 bulk hetero-junction (BHJ) 的結構，是由共同沉積電子施體材料和電子受體材料所組成的。由於兩種材料的共同沉積使得電子施體層和電子受體層的接面面積被增加，該元件的激子產生速率和短路電流密度 (J_{SC}) 亦有所增加。例如，在 2003 年 Sullivan et al. 研究了共同沉積 CuPc 和 C_{60} (1:1) BHJ 結構的影響，並與雙層相同結構(CuPc 和 C_{60})的有機材料作比較。該裝置結構顯示圖 1-1(a-b) [7]。BHJ 結構的短路電流密度 J_{SC} (4.6 mA/cm^2) 高於雙層結構 (3.4 mA/cm^2)。由於上述特性，BHJ 的轉換效率(0.87%)明顯高於雙層結構(0.75%)。

為了維持兩者(BHJ 和雙層結構)的優點，一個新的 p-i-n 型結構已大大改善設備的性能，在文獻 [8]。他們也提出了在 p-i-n 型結構插入 CuPc : C_{60} 的混合層在 CuPc 和 C_{60} 之間的傳輸層薄膜，以提高轉換效率，從 0.75% (雙層結構) 和 0.87% (BHJ 結構) 至 1.17% (p-i-n 型結構) 在照明強度為 1 sun (100 mW/cm^2)。

雖然經由修改後的結構可以提高元件的性能，但是有機半導體的缺點，例如其相對低電荷載子傳輸，仍然存在。較短的生命週期和較低的遷移率限制了主動層的最大厚度、光的吸收、載子的聚集。因此，我們利用兩個堆疊的結構和連接無機層半透明電池來解決這些問題。串聯電池的開路電壓(V_{OC})幾乎等於每一個獨自元件的總和，但是，串聯電池的短路電流密度(J_{SC})遠小於每個獨自的元件。整體而

言，串聯電池的功率轉換效率高於單一的獨立元件[8] [9]。

另外，全世界有很多團體提出用有機和無機材料的結構來增加元件的轉換效率，透過利用有機材料的高光學吸收性質和無機材料的良好載子運輸能力特性 [10]。除了修改元件的結構，許多團體也嘗試了多種方法提高功率轉換效率，如摻雜雜質以提高效率[11]，增加夾層以提高載子傳輸 [12] - [14]等。

1-2 研究動機與計劃

傳統的單晶異質界面 OPV cell 使用激子阻擋層（或電洞阻擋層，HBL）阻擋電洞-電子在陰極複合，但它不能平衡陽極和陰極電荷收集效率，因此 PCE 是有限的。在論文[15]裡，研究電子阻擋層，錫(II)酞菁 (SnPc) / C₆₀ 的 OPV cell 反應層，但材料的能帶過於狹窄而不能有效阻擋電子電洞複合。

在這項研究中，我們介紹了一些寬-能帶材料以提高 OPV cell 的效率。起初，我們試圖找到最佳的反應層厚度在單一施體-受體界面的 OPV cell。該元件結構 Glass/ITO / CuPc/C₆₀/BCP/Al，其中以 CuPc 當電子施體層揮發於 ITO 導電玻璃之上和 C₆₀ 作為電子受體層，2,9-二甲基-4,7-聯苯-1,10-鄰菲羅啉(2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) (BCP) 當做激子阻擋層 (HBL)，鋁作為陰極。

其次，我們插入一個寬-能帶電子阻擋層，包括 m-MTDATA，

寬能隙電子阻擋層改善有機太陽能電池效率

MeO-TPD 及 $\text{Ir}(\text{ppz})_3$ 。為了觀察他們的短路電流密度 (J_{SC})，開路電壓 (V_{OC})，填充因子 (FF) 和功率轉換效率 (PCE)。之後，我們選擇了最佳的性能材料作為電子阻擋層。

然後，我們嘗試摻雜 pentacene 在 ITO/m-MTDATA/CuPc/C₆₀/BCP/Al 結構裡的 CuPc 層，以提高電洞的遷移率來平衡在施體與受體之間載子的遷移率，且可以影響載子收集效率。

最後，我們調控在 OPV cell 裡 pentacene 的最佳濃度，觀察的最佳短路電流密度 J_{SC} ，開路電壓 (V_{OC})，和功率轉換效率 (PCE)。



第二章有機異質接面太陽能電池

2-1 太陽光譜

光伏電池的能量來源來自太陽光，其強度和頻譜決定了光伏電池輸出電流與電壓。正如我們知道，在太陽光的照射之下，有兩種形式可接收日光，一個是直接的陽光照射，另一個則是藉由一些粒子散射太陽光到地球的表面。一般來說，光伏電池的所有入射光源的 80% 是來自直接入射太陽光。

太陽光的光譜和強度可以表現在頻譜輻射上。太陽光的強度 (W/m^2) 是頻譜輻射下所有波長的總合。然而，頻譜輻射和測量的位置是與太陽光入射到地球表面的角度有關。因此，這兩者位置和角度被定義為空氣質量(air mass) (AM)。AM0 的情況是入射角 90° 且太陽光線來自外太空，其強度約為 $1353 \text{ W}/\text{m}^2$ 相當在光源下 5800K 黑體輻射。AM1 是太陽在地平面正上方(入射角 90°)的地面，其強度約 $925 \text{ W}/\text{m}^2$ 時。AM1.5 是情形是太陽在地平面 48° 上方的地面，其強度約為 $844 \text{ W}/\text{m}^2$ 。在一般情況下，我們利用 AM1.5 代表的平均照度陽光下的地球表面，如圖所示 1-2。

2-2 無機太陽能電池工作機制

光伏電池的工作機制是 20 世紀 30 年代初所觀察。他們發現，增加光照條件下，電池電解液的電流會增加，也證明了光伏效應。20 年後，Chapin, Fuller 和 Pearson 在貝爾實驗室在美國生產出第一台以矽為基底的太陽能電池，其 PCE 只有 6%。

最簡單的單結晶矽 (sc-Si) 的光伏電池，採用 sc-Si 意味著所有的矽原子規律排好。一般基板的 sc-Si 太陽能電池是摻雜少量硼原子的 p 型半導體。然後，我們可以利用高溫擴散的方式擴散磷原子，其濃度高於硼，在 p 型基板形成一個 p-n 接面。而且，p-n 接面是由施體離子帶正電荷，受體離子帶負電荷。內建電位的存在形成正負離子的位置，且內建電位不包含可移動的載子，稱謂空間電荷區(S.C.R.)。

被陽光照射到的半導體，光子將提供能量，電子從價電帶激發到導電帶，因而產生電子電洞對。內建電位的功能為在複合之前，分開 p-n 接面的電子電洞對，之後才產生光電流，它可以通過金屬接觸 p-n 接面二極體傳送到負載電路。如上所述，這是光伏電池的基本的工作原則。如果我們連接導線到光伏電池，形成一個循環，產生的電流將通過光伏電池的負載電路並且形成光伏太陽能電池的機制。光伏電池的特點是無光照時像 p-n 二極體，二極體電流電壓的理想方程式可以顯示在方程式(1)

$$I = I_S (e^{\frac{qV}{nkT}} - 1) \quad (1)$$

其中 I_S 是逆向偏壓飽和電流， k 是波茲曼常數， q 為電子電荷， η 是理想的因素， T 是溫度。在室溫下， kT/q 是約 0.026V。

照光後，光伏電池的 p-n 接面二極體產生光電流。由於在 p-n 二極體的內建電位方向是由 p 型向 n 型，電子朝向 p 型，電洞朝向 n 型形成光電流從 n 型端到 p 型端。而光伏電池的電流電壓可以顯示在方程式(2)，其理想的等效電路也可以顯示在圖 2-1。

$$I = I_S (e^{\frac{qV}{kT}} - 1) - I_L \quad (2)$$

2-3 無機太陽能電池特性分析

2-3-1 開路電壓(V_{oc})

如果在光照條件下，陽極與陰極的 p-n 二極體斷開，其效果可形成開路，並在 p 型區裡累積過量電子與在 n 型區裡過量的電洞，導致了在 p 型金屬接觸比在 n 型金屬接觸有較高的電位。然後， V_{oc} 被定義為不同的陽極和陰極之間的電壓，這是所謂的光電壓。當總電流 I 是等於零時，我們可以改變方程式 (2) 到方程式 (3)

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_L}{I_S} + 1\right) \quad (3)$$

2-3-2 短路電流 (I_{sc})

在二極體的空乏區裡，內建電位的方向由 N 型到 P 型。當陽極和

陰極連接在一起，形成短路的情況下，由於內建電位使得電子漂移到 n 型層，電洞漂移到 p 型層。換句話說，在照光的情形下，漂移電流就是所謂的光電流，它是光伏電池的主要電流來源。在短路情況（電壓=0）， I_{SC} 等於 $-I_L$ 。

2-3-3 功率轉換效率(PCE)

光伏電池的輸出功率是由輸出電流和輸出電壓所產生的，顯示在方程式(4)

$$P = IV = I_S V (e^{\frac{qV}{kT}} - 1) - I_L V \quad (4)$$

從方程式 (4)，可知輸出功率不是一個常數，其值可以達到最高的 P_{max} 。我們可以使用極值在 $dP/dV = 0$ 方程式 (4) 以決定 P_{max} 點。我們還可以得到最高輸出電壓方程式 (5) 和最高輸出電流為方程式 (6)。

$$V_{P,MAX} = \frac{kT}{q} \ln \left[\frac{I_L / I_S + 1}{V_{P,MAX} / (kT/q) + 1} \right] \quad (5)$$

$$I_{P,MAX} = I_S \frac{V_{P,MAX}}{kT/q} \exp \left(\frac{qV_{P,MAX}}{kT} \right) \quad (6)$$

此外，我們可以得到最高輸出功率顯示在方程式 (7)。太陽能電池的轉換效率被定義為輸出功率比輸入功率的值，輸入功率是入射太陽光的功率，在方程式 (8)。我們可以找到 J_{SC} ， V_{OC} ， $V_{P,MAX}$ ， $I_{P,MAX}$ 和最大功率點，顯示在圖 2-2。頻率的輸入功率條件為：光強度

寬能隙電子阻擋層改善有機太陽能電池效率

100(mW/cm²), 標準參考光譜, 溫度 25°C。標準照度值的使用是相當的方便, 所以電池百分比效率的數值等於輸出電池功率(mW/cm²)。

$$P_{MAX} = V_{P,MAX} \times I_{P,MAX} \quad (7)$$

$$\eta \equiv \frac{P_{MAX}}{P_{IN}} = \frac{FF \times V_{OC} \times I_{sc}}{P_{IN}} \quad (8)$$

2-3-4 填充因子(FF)

事實上, 所有的光伏電池都存在著串聯電阻 (Rsa) 和並聯電阻 (Rsh)。光伏電池的 Rsa 包括半導體材料的電阻、半導體的接觸、金屬與電極。換句話說, 一些漏電流存在於光伏電池的陽極和陰極之間, 其電流不像理想 p-n 二極體通過一樣, 而是會有減弱的情型, 如產生-複合電流、表面複合電流和不完整的邊緣隔離。在一般情況下, Rsh 可以被定義為在光伏電池的漏電流, 這意味著較高的 Rsh 有較低的漏電流。在考慮 Rsa 和 Rsh 的等效電路圖 2-3 之下, 電流電壓方程式(2) 可以修改成方程式(9)。因此, 我們可以定義一個參數, Fill Factor(FF), 包含 Rsa 和 Rsh 的影響。該方程顯示在方程式 (10)。

$$I = I_s \left[\left(e^{\frac{q(V-IR_{sa})}{kT}} - 1 \right) + \frac{V - IR_{sa}}{R_{sh}} - I_L \right] \quad (9)$$

$$FF \equiv \frac{P_{MAX}}{I_{sc} V_{OC}} \quad (10)$$

2-4 有機太陽能電池的工作機制

OPV cell 的基本工作機制顯示在圖 2.4

1.光吸收：

經過光吸收的有機材料，電子在分子的最高能量佔據軌道（HOMO）可以被激發到分子的最低能量空缺軌道（LUMO）產生一個被束縛的電子電洞對，稱為激子。由於有機材料需具有較高能量的軌道光吸收，有機層的厚度僅有 100nm 能獲得較好的吸收效率(60% 至 90%)。有機材料的最佳厚度應該與有機材料激子擴散長度相同。此外，抗反射塗層的應用可減少光線從元件表面的反射損失，並利用有效的光學設備，如鏡片，可以集中入射光到元件上，達到高濃度並增加電池的功率轉換效率。

2.激子擴散：

理論上，入射光產生激子可以被擴散到界面分離成自由載子。事實上，在有機層的任何地方，激子被產生並且隨意擴散。如果激子產生在有機層的尾端，激子擴散長度至少應等於有機層的厚度，激子複合將會增加，造成激子在擴散過程中無法達到表面。基本上，有機材料的激子擴散長度約為 10 nm[16]。

3.電荷分離：

擴散到電子施體 / 電子受體的表面之後，由於異質界面裡電子施體層和電子受體層內建電位的產生使得激子分離形成自由載子。而內

建電位是由於施體與受體材料的功函數差所構成的。但是，如果電位差和電子親和力不夠大，激子將會退回最內層釋放光與熱，且無法產生任何光電流。雙層元件的特性是單異質界面與相當小的界面面積，因此激子需要擴散有限的距離才可以到達界面，形成自由載子。BHJ結構增加施體/受體的異質界面面積和激子的分離率。然而，有機半導體材料的交界面和金屬電極亦可以使激子分離，但分離率相當低。

4.電荷收集：

電洞的分離之後，內建電位造成自由載子的漂移。電子從電子受體層到陰極，電洞從電子施體層到陽極。一般來說，我們可以旋轉在ITO陽極上的薄聚乙烯二氧噻吩與聚苯乙烯磺酸(polyethylene dioxythiophene doped with polystyrene-sulfonic acid) (PEDOT:PSS) 或陰極上蒸鍍薄LiF薄膜以增加光電流，提高電子和電洞的收集和元件的功率轉換效率。

2-5 有機太陽能電池特性與分析

對任何光伏電池來說，暗電流的特性是一個相當重要因素。OPV cell的性能決定了 V_{OC} ， I_{SC} ，FF，入射光轉換成電流的效率(IPCE)和PCE。

2-5-1 暗電流特性

在沒有照光之下 OPV cell 就像普通的二極體。我們可以定義的 R_{sa} , R_{sh} 和理想係數(n)。首先，我們可以觀察在 $V = \pm 1$ V 之下電池電流的 R_{sh} 變化[17] [18]。然後，我們可以修改暗電流方程式(11)至(12)，當 $V > 0.1$ V，亦可用方程式(13)表示。我們可以藉由材料和薄膜品質得到決定 OPV cell 的理想係數。然後，從方程式(14)，非理想的 I-V 特性，我們可以轉換方程式(14)至(15)和加入串聯電阻 $R_{sa} = R_s \times A$

$$J = J_s [\exp(\frac{qV}{nkT}) - 1] \quad (11)$$

$$J = J_s [\exp(\frac{qV}{nkT})] \quad (12)$$

$$\ln(J) = \ln(J_s) + \frac{1}{n} (\frac{qV}{kT}) \quad (13)$$

$$J = J_s \{ \exp[\frac{q(V - JR_{sa})}{nkT}] - 1 \} \quad (14)$$

$$JR_{sa} = V - \frac{nkT}{q} \ln(\frac{J}{J_s} + 1) \quad (15)$$

2-5-2 開路電壓(V_{OC})

在一些論文中，OPV cell 的 V_{OC} 取決於有機發光二極體不同的陽極和陰極功函數差。許多學者發現，OPV cell 單一施體/受體異質接面的 V_{OC} 是取決於電子施體層以及電子受體層的 LOMO [19] [20]。

2-5-3 短路電流(I_{SC})

在照光之下，不加偏壓，則 OPV cell 是與太陽光的入射強度成正比。在單一施體-受體異質接面的 OPV cell 裡，材料特性、有機層界面、電極和反應層厚度間接影響了 I_{SC} 與載子遷移率、擴散長度、生命週期。OPV cell 的內部量子效率 (IQE) 可以用方程式 (16) 來計算。

$$\eta_{IQE} = \eta_A \eta_{ED} \eta_{CT} \eta_{CC} \quad (16)$$

η_{IQE} 是內部量子效率，它代表的百分比為入射光轉換為自由載子； η_A 為元件的吸收效率； η_{ED} 為激子種類的運動效率； η_{CT} 為電荷分離效率； η_{CC} 為電荷收集效率； d 為有機薄膜厚度。元件的量子效率是由 η_A 、 η_{ED} 、 η_{CT} 、 η_{CC} 所構成的，顯示在方程式(17)-(18)。

$$\eta_A = 1 - e^{-ad} \quad (17)$$

$$\eta_{ED} = e^{-d/L_D} \quad (18)$$

有機材料的厚度影響 OPV cell 的電流效率。正如我們知道，薄膜的吸收深度大於材料的激子擴散長度(LD)。當我們增加有機材料的厚度，材料吸收深度和 η_A 可以被增加。此外， η_{ED} 可能因為部分的激子無法漂移造成分離成電荷效率降低，進而降低了整個 η_{IQE} ，這限制了單一施體受體異質界面 OPV cell 的 PCE。而學者現在的研究重點方向是要提高每一部分的 η 效率。

2-5-4 轉換效率(PCE)

OPV cell 的 PCE 與無機 PV cell 有相同的定義。在輸出功率最高的 P_{MAX} 之下，最高輸出電壓和電流，可用方程式(5)及(6)表示。最高輸出功率顯示在方程式(7)和電池的 PCE 顯示在方程式(8)。

2-5-5 填充因子(FF)

OPV cell 的 FF 與無機 PV cell 亦有相同的定義，其方程式和等效電路，顯示在方程式(10)和圖 2 - 3。正如我們所知，主要影響元件的 FF 的因素為 R_{sa} 和 R_{sh} 。為了獲得較高的 FF 我們必須降低 R_{sa} 且增加 R_{sh} 。在單晶異質接面的 OPV cell 裡，有機分子的高規律排列與高結晶度可以降低載子的陷阱傳遞與元件的 R_{sa} 效應。均勻摻雜與低陷阱的有機薄膜可以降低元件的漏電流且增加 R_{sh} 。

2-6 光伏電池的量測

2-6-1 功率轉換效率(PCE)

OPV cell 的有效量測方法，應該測量在照光時與在黑暗時，電流電壓(I-V)曲線圖。在黑暗時的測量條件下，我們得到與一般的二極體相同的 IV 特性曲線。在光照測量條件下，我們可以找到 IV 特性曲線的最大功率點，並計算出電池的 PCE。

2-6-2 吸收光譜

有機材料的吸收光譜的可用紫外/可見分光光度計來測定 (V- 670)，其波長範圍為 190 至 2700nm。

2-6-3 原子力顯微鏡(AFM)

原子力顯微鏡 (AFM) P7LS 系統可以測量在薄膜表面狀態。

原子力顯微鏡的反應是利用兩個原子之間的凡德瓦力，去呈現樣本表面的特性。原子交互作用會隨著不同距離而改變，如圖 2-5 所示。原子的距離可用方程式 (19) 表示。

$$E^{pair}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (19)$$

σ 是原子的直徑， r 是兩個原子之間的距離，而 ε 是量子井的深度。根據上述方程式，當能量大於零則 r 下降，代表兩個原子之間的距離非常接近，反之，增加 r 會使得能量小於零，代表兩個原子之間的距離相當的遠。因此，我們可以藉由吸引力或排斥力計算出兩個原子之間的距離。

第三章 有機太陽能電池的製程

為了製造這些元件，我們使用標準的清潔過程，以保持在玻璃基板上純化，藉由超聲波在異丙醇酒精(IPA)振動，丙酮，甲醇和去離子水，以去離子水沖洗再用純氮氣吹乾。以下為製作的四個步驟：

- (1) 預洗(pre-clean)氧化銻錫玻璃基板。
- (2) 氧化銻錫的蝕刻。
- (3) 紫外臭氧處理。
- (4) 有機熱蒸鍍。

3-1 預洗玻璃基板

清潔玻璃基板是一個主要影響 OPV cell 性能的因素。由於需要高潔淨度和高透明度的玻璃基板，我們應該使用下列程序清除在玻璃基板表面的所有雜質。首先，將基板放置在 IPA 裡再利用超聲波振動器振動 5 分鐘。其次，放到丙酮再震動到 5 分鐘。再者，基板放到甲醇裡，一樣震動 5 分鐘。接著，把基板放到去離子水裡，振動 5 分鐘，就可以清洗殘留在基板表面的有機溶液。接著，我們吹入純氮氣以乾燥基板。最後，將基板放置在 100°C 的爐管裡，盡可能來蒸發基板表面水分殘餘。

3-2 氧化銦錫模式製作

起初，ITO 玻璃基板需要與 3-1 節的清洗過程相同。其次，我們使用標準光刻技術構成 ITO 表面的陽極和陰極。再者，我們利用 60°C 的熱鹽酸溶液，蝕刻 40 秒以去除用不到的 ITO，其中鹽酸溶液是由去離子水和 37%~38% 的鹽酸以 3:7 比例混合而成。接著，我們將 ITO 玻璃基板浸泡在丙酮溶液以去除 ITO 表面上的光阻。最後，我們在 ITO 玻璃基板表面重做相同的預洗過程已清除有機殘留物與粒子。

3-3 紫外臭氧處理

在蝕刻粗糙的 ITO 表面時必須小心，注意濃度、溫度、蝕刻的時間，且要避免因時間過長造成在發光區出現黑色斑點。不使此情形發生的方法是用更平滑的 ITO 表面與減少表面上的有機粒子。因此，我們在沉積有機薄膜之前需要放置清潔過的 ITO 玻璃基板到紫外臭氧室 15 分鐘以改善 ITO 的表面粗糙度。

3-4 沉積有機薄膜和 Al 陰極

我們選擇可用的有機材料和金屬陰極，並將這些材料放置在 3×10^{-6} Torr 的熱真空室。我們從鎢線圈到石英坩堝加熱且維持蒸鍍速度每秒約 0.5-2Å。有機熱蒸發器系統如圖 3-1 所示。

之後，我們用杓子選擇 m-MTDATA，MeO-TPD，Ir (ppz)₃，

CuPc, C₆₀, 和 BCP, 然後在抽成高度真空之前將他們放到石英坩鍋中。通常, 我們利用關閉物使蒸鍍材料停止直到有穩定蒸鍍的速度, 以得到薄膜的厚度。

薄膜蒸鍍過程中, 我們應該關心的一些東西, 如均勻摻雜和預期的薄膜厚度, 蒸鍍速度、有機物的品質和有機接面以及在高溫時蒸鍍陰極金屬的有機物質表面。我們為了避免這些問題, 盡可能改善真空度, 無機表面的粗糙度、高品質陰極金屬的磊晶。



第四章 實驗結果與討論

4-1 元件結構

我們選擇單異質界面 OPV cell 作為我們的基本結構，並嘗試不同反應層厚度，以找出最佳的效率。我們的結構是 Glass/ITO /CuPc(Xnm)/ C60(Ynm)/BCP(10nm)/鋁(100nm)和元件能帶圖如圖 4-1 所示。我們以 ITO 材料作為陽極，CuPc 層作為電子施體層，C₆₀ 作為電子受體層，BCP 作為激子阻擋層或電洞阻擋層，(m- MTDATA，MeO- TPD 及 Ir (ppz)₃) 為電子阻擋層，鋁作為元件的陰極。CuPc 和 C₆₀ 的吸收光譜，顯示在圖 4-2，其中 C₆₀ 吸收光譜峰值在 450 nm 和 CuPc 吸收光譜峰值 620 nm。所有的特點和有機材料的分子結構如圖 4-3 和表 4-1 所示。

Organic Material	LUMO/ HOMO (eV)	Mobility (cm ² /V s)	Exciton diffusion length (nm)
CuPc	3.5/5.2	7.0×10^{-3}	15
C ₆₀	4.5/6.2	5.0×10^{-1}	40
BCP	3.5/7.0	2.0×10^{-3}	<10

表 4-1 有機物質的基本參數

首先，我們維持 BCP 的厚度為 10nm 和 100nm 的鋁作為我們的結構，調節 CuPc 和 C₆₀ 厚度為我們所預期的最佳效率。其結構為 ITO

寬能隙電子阻擋層改善有機太陽能電池效率

/CuPc(Xnm)/ C₆₀(Ynm)/BCP(10nm)/鋁(100nm)如圖 4-1 所示。其次，我們插入一個寬能隙電子阻擋層在 ITO 和 CuPc 層之間，可以降低在陽極電子-電洞的複合且提高光吸收效率。我們選擇三種不同的材料，包括：(1) 4,4',4"-三-(2-甲基苯胺基(2-methylphenylphenylamino))三苯胺(triphenylamine)(m-MTDATA)(2) MeO-TPD(3) Ir(ppz)₃，並嘗試調節最佳的電子阻擋層厚度以達到最佳性能，包括光電流密度和開路電壓。ITO/電子阻擋層/CuPc(Xnm)/C₆₀(Ynm)/BCP(10nm)/鋁(100nm)，如圖 4-4 所示。此結構可以降低 OPV cell 的電子-電洞複合。

最後，我們選用最好的元件結構，摻雜高遷移率材料，Pentacene，以提高 CuPc 的遷移率與平衡施體與受體之間載子的遷移率，且可以影響載子收集效率。我們調節 CuPc 的濃度，獲得良好的結果。其結構為 ITO/m-MTDATA/CuPc:(R%)Pentacene(Xnm)/C₆₀(Ynm)/BCP(10nm)/鋁(100nm)，如圖 4-5 所示。

4-2 CuPc 厚度的調整(X nm)

首先，我們嘗試固定 CuPc 厚度為 20nm 和 C₆₀ 為 50nm，在論文 [21] [22]。用 Keithley 2400 儀器 100mW/cm² 量測在黑暗時與照光時電壓從 -1V 至 1V。元件的演進變為 V_{OC} 為 0.4 V, J_{SC} 為 3.07 mA/cm², FF 為 55.2%，且 PCE 為 0.68%，如圖 4-6 所示。

其次，我們嘗試增加 CuPc 厚度為 25nm 且獲得元件的最佳效率。結果表明： V_{OC} 保持 0.4 V， J_{SC} 增加至 3.73 mA/cm²，FF 為 59.2%，PCE 最高為 0.88%，如圖 4-7 所示。

再者，我們設法增加 CuPc 的厚度至 30nm。 J_{SC} 增加至 3.96 mA/cm²、FF 增加至 63.1%、 V_{OC} 為 0.4V。我們得到了最高的 PCE 在 40nm 厚度為 1.00%。電流電壓特性顯示在圖 4-8 所示。

最後，我們嘗試增加 CuPc 的厚度為 35nm。得到最高 J_{SC} 為 4.03mA/cm²。元件的其他參數 V_{OC} 維持在 0.4 V、FF 降為 57.6%，且 PCE 下降到 0.93%，其特性如圖 4-9 所示。因此，我們得到了最好的性能，總和上述三個元件的厚度我們發現 CuPc 為 30nm 時有最佳的效率，將上述結果整理在表 4-2。

CuPc 厚度 (nm)/C ₆₀ (40 nm)	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
25	0.4	3.73	59.2	0.88
30	0.4	3.96	63.1	1.00
35	0.4	4.03	57.6	0.93

表 4-2 有機太陽能電池在不同 CuPc 厚度的表現

4-3 C₆₀ 厚度的調整(Y nm)

在 4-2 節裡，我們得到了 CuPc 的最佳厚度為 30nm。結構為 ITO /CuPc(30nm)/ C₆₀ 的(Ynm)/BCP(10nm)/鋁(100nm)。首先，我們先將 CuPc 的厚度調整為 30nm 和 C₆₀ 為 40nm 在表 4-2，其 J_{SC} 由

寬能隙電子阻擋層改善有機太陽能電池效率

4.03mA/cm² 到 3.96mA/cm²。V_{OC} 為 0.4V，FF 提高到 63.1%。PCE 增加至 1.00%，而其特性如圖 4-8 所示。

之後，我們減少 C₆₀ 的厚度至 30nm。J_{SC} 已經下降到 2.63 mA/cm² 和 FF 下降到 55.9%、V_{OC} 為 0.4V、PCE 為 0.59%。在電流電壓特性顯示在圖 4-10。

最後，我們嘗試 C₆₀ 的厚度為 50nm。由於 C₆₀ 層低載子傳輸與高串聯電阻，J_{SC} 略有下降至 3.39mA/cm² 和 FF 則降至 57.1%。V_{OC} 為 0.4 V 和 PCE 為 0.76%。該元件的特性顯示在圖 4-11。因此，我們得到了最佳的反應層厚度，CuPc 為 30nm 和 C₆₀ 為 40nm。我們將上述結果整理在表 4-3。

如上所述，其結構可變為 ITO/CuPc(30nm)/C₆₀(40nm)/BCP(10nm)/鋁(100nm)。

CuPc (30nm)/ C ₆₀ 厚度 (nm)	V _{OC} (V)	J _{SC} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
30	0.4	2.63	55.9	0.59
40	0.4	3.96	63.1	1.00
50	0.4	3.39	57.1	0.76

表 4-3 有機太陽能電池在不同 C₆₀ 厚度的表現

4-4 電子阻擋層

我們嘗試插入一個寬能隙電子阻擋層在 ITO 與 CuPc 層之間。使用電子阻擋層以減少電子-電洞複合，提高了元件在陽極的光電流密度，我們選擇三種寬能隙電子阻擋層材料，包括 M - MTDATA [23]、MeO-TPD[24]，和 Ir(ppz)₃[25]，吸收光譜材料顯示在圖 4 - 12。其結

寬能隙電子阻擋層改善有機太陽能電池效率

構為 ITO /電子阻擋層/CuPc(30nm)/ C₆₀(40nm)/BCP(10nm)/鋁(100nm)，如圖 4- 4 所示。

4-4-1 m-MTDATA 厚度的調整(A nm)

首先，我們嘗試使用 m- MTDATA 減少在陽極的電子-電洞複合，我們測試厚度為 7.5nm。其結構為 ITO/m- MTDATA(Anm) /CuPc(30nm)/ C₆₀(40nm)/BCP(10nm)/鋁(100nm)，如圖 4-13 所示。在厚度為 7.5nm，我們得到的 V_{OC} 為 0.5V，J_{SC} 為 4.00 mA/cm²，FF 是 25.0%，而 PCE 為 0.50%，如圖 4- 14。我們猜測，厚度太厚導致電洞不能在陽極有效的運輸。

下一步，我們嘗試改變 m-MTDATA 的厚度(5 nm 和 3nm)。在厚度為 3nm，我們得到更好的特性。因此，我們試圖調節 m-MTDATA 的厚度(4 nm 和 3.5nm)。我們得到了最佳厚度的 m-MTDATA 為 4nm。V_{OC} 為 0.5V，J_{SC} 為 7.26 mA/cm²，FF 是 43.1%，而 PCE 為 1.56%，如圖 4-15。我們將上述結果整理在表 4-4。

m-MTDATA 厚度 (nm)	V _{OC} (V)	J _{SC} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
7.5	0.5	4.00	25.0	0.50
5	0.5	6.19	41.1	1.27
4	0.5	7.26	43.1	1.56
3.5	0.4	6.68	49.6	1.33
3	0.4	5.93	54.5	1.29

表 4-4 有機太陽能電池在不同 m-MTDATA 厚度的表現

4-4-2 MeO-TPD 厚度的調整 (B nm)

我們嘗試增加電子阻擋層的載子遷移率，我們使用不同的材料，MeO-TPD。該材料的 LUMO 和 HOMO 與 m-MTDATA

(LUMO/HOMO, 1.9V/5.1V) 相同，但其遷移率優於 m-MTDATA，因此我們猜測，可以提高我們元件的特性。

對於 4-4-1 的結果，我們使用 7.5nm 的厚度。其結構為 ITO /MeO-TPD(B nm)/CuPc(30nm)/ C₆₀(40nm)/BCP(10nm)/鋁(100nm)，如圖 4-16 所示。在厚度為 7.5nm 時，我們得到的 V_{OC} 為 0.5V，J_{SC} 為 4.10 mA/cm²，FF 是 25.9%，而 PCE 為 0.53%，如圖 4-17。相同的，厚度會限制載子在陽極的傳輸。

下一步，我們嘗試改變 MeO-TPD 厚度(5nm，4nm，3nm，和 2.5nm)。在厚度 3nm 時，我們得到了最好的特性是在 V_{OC} 為 0.4V，J_{SC} 為 4.61 mA/cm²，FF 為 61.0%，而 PCE 為 1.12%，如圖 4-18。雖然 FF 已明顯增加，與 M-MTDATA 相比從 43.1%到 61.0%，但其 V_{OC} 已略下降到 0.4 V 和 J_{SC} 下降到 4.61mA/cm²，分別。我們將上述結果整理在表 4-5。

MeO-TPD thickness (nm)	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
7.5	0.5	4.10	25.9	0.53
5	0.4	4.36	59.0	1.03
4	0.4	4.24	61.1	1.04
3	0.4	4.61	61.0	1.12
2.5	0.4	3.95	58.9	0.93

表 4-5 有機太陽能電池在不同 MeO-TPD 厚度的表現

4-4-3 Ir(ppz)₃ 厚度的調整(C nm)

為了提高電子阻擋層的能力，我們使用另一種材料，Ir(ppz)₃，1.6V 的 LUMO 高 m-MTDATA 0.3 伏特，我們預計將會提高電子阻擋層的能力。同時，為 5.0V 的 HOMO 則與 ITO 相同，可以幫助電洞傳輸，可以提高元件的性能。

對於 4-4-1 的結果，我們使用 7.5nm 的厚度。其結構為 ITO /Ir(ppz)₃(C nm)/CuPc(30nm)/ C₆₀(40nm) /BCP(10nm) /鋁(100nm) 如圖 4 - 19 所示。在厚度為 7.5nm，我們得到 V_{OC} 為 0.5V， J_{SC} 為 2.52 mA/cm²，FF 是 54.9%，而 PCE 為 0.55%，如圖 4-20。相同的，厚度限制載子在陽極的傳輸。

下一步，我們嘗試改變 Ir(ppz)₃ 的厚度(5nm, 4nm, 1nm, 0.5nm)。在厚度為 0.5nm，我們得到了最好的特性是在 V_{OC} 為 0.4 V， J_{SC} 為 3.81 mA/cm² 時，FF 為 59.8%，而 PCE 為 0.91%，如圖 4-21 所示。與

m-MTDATA 相比雖然 FF 已明顯增加，從 43.1% 到 59.8%， V_{OC} 輕微下跌到 0.4 V，但 J_{SC} 由 7.26 mA/cm² 電流密度明顯下降到 3.81 mA/cm² 時。我們將上述結果整理在表 4-6。

Ir(ppz) ₃ 厚度 (nm)	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
7.5	0.5	2.52	54.9	0.55
5	0.4	2.96	60.6	0.72
4	0.4	3.05	62.3	0.76
1	0.4	3.39	63.8	0.87
0.5	0.4	3.81	59.8	0.91

表 4-6 有機太陽能電池在不同 Ir(ppz)₃ 厚度的表現

4-5 調整 CuPc 層中 Pentacene 的濃度

對於 4-4 的結果，我們選用最好的材料特性，m-MTDATA。最佳厚度的 m-MTDATA 為 4nm。 V_{OC} 為 0.5V， J_{SC} 為 7.26 mA/cm²，FF 為 43.1%，而 PCE 為 1.56%。m-MTDATA 的高表面粗糙度是造成最高 J_{SC} 7.26 mA/cm² 的原因，且造成光電流增加和 FF 降低。因此，我們透過原子力顯微鏡測量系統來量測，在圖 4-22~4-24，證明了我們的論點。為了提高元件的效率，我們嘗試增加提高電洞的遷移率來平衡在施體與受體之間載子的遷移率，且影響載子收集效率。表 4-7 顯示不同厚度和 RMS 粗糙度。因此，摻雜高遷移率的有機物質，Pentacene (遷移率= 1.5 cm²/V-s)，到 CuPc 層裡，為了測試濃度，

我們摻雜 wt. 3%、5%和 7%的 Pentacene 到 CuPc 裡。我們選擇最佳性能的材料，m-MTDATA。其結構為 ITO /m- MTDATA(4nm)/CuPc : (R%) Pentacene (30nm) / C₆₀ (40nm) /BCP (10nm) /鋁 (100nm) ，如圖 4-25 所示。在濃度的 wt.3%，我們得到了 V_{OC} 為 0.5V，J_{SC} 為 6.26 mA/cm² 時，FF 為 46.6%，而 PCE 為 1.46%，如圖 4-26。在濃度 wt.5%，我們得到了最好的特性是在 V_{OC} 為 0.5V，J_{SC} 為 7.74 mA/cm² 時，FF 是 44.3%，而 PCE 為 1.72%，如圖 4-27。在最後的濃度 wt. 7%，我們得到 V_{OC} 為 0.5V，J_{SC} 為 6.66 mA/cm² 時，FF 是 49.3%，而 PCE 是 1.31%，如圖 4-28。綜合上述結果，推理 OPV cell 的效率與遷移率有關係，整理在表 4-8。

m-MTDATA 厚度 (nm)	Surface roughness (nm)	Surface RMS (nm)
7.5	2.116	2.768
4	2.931	3.723
3	3.008	3.709

表 4-7m-MTDATA 的粗糙度與 RMS

Pentacene concentration (wt. %)	V _{OC} (V)	J _{SC} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
0	0.5	7.26	43.1	1.56
3	0.5	6.26	46.6	1.46
5	0.5	7.74	44.3	1.72
7	0.4	6.66	49.3	1.31

表 4-8 有機太陽能電池在 CuPc 層中 pentacene 的不同濃度表現

第五章 結論

在本論文中，我們使用單異質界面作為 OPV cell 的電子阻擋層。在這裡，我們總結實驗結果及最佳的反應層厚度，插入一個電子阻擋層 (m-MTDATA, MeO-TPD 及 $\text{Ir}(\text{ppz})_3$) 在 ITO 裡和摻雜 Pentacene 的 CuPc 層之中。

首先，我們修改我們的基本結構的反應層厚度。其次，選擇最佳電子阻擋層厚度以增加光的吸收效率，減少電子-電洞複合，以提高在元件的陽極性能。

再者，我們選擇最佳的性能材料，m-MTDATA 作為電子阻擋層。m-MTDATA 的最佳厚度為 4nm。V_{OC} 為 0.5V，J_{SC} 7.26 mA/cm² 時，FF 是 43.1%，而 PCE 為 1.56%。

最後，摻雜 Pentacene 在 CuPc 的主要原因是增加電子施體層的遷移率以及平衡電子-電洞在電極的收集效率。摻雜 Wt.5% pentacene 到 CuPc 裡，OPV cell 從 1.56% 上升至 1.72%。我們的研究的最佳結構為 ITO /m- MTDATA (4nm) /CuPc : (5%) Pentacene (30nm) / C₆₀ (40nm) /BCP (10nm) /鋁 (100nm)，如圖 5-1 所示。

參 考 資 料

- [1] C. W. Tang, "Two-layer organic photovoltaic cell," *Appl. Phys. Lett.* Vol. 48, p. 83 (1986).
- [2] P. Peumans, V. Bulovi and S. R. Forrest, "Efficient photon harvesting at high optical intensities in ultrathin organic double-heterostructure photovoltaic diodes," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 76, p. 2650 (2000).
- [3] P. Peumans and S. R. Forrest, "Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C₆₀ photovoltaic cells," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 79, p. 126 (2001).
- [4] J. Xue, S. Uchida, B. P. Rand and S.R. Forrest, "4.2% efficient organic photovoltaic cells with low series resistances," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 84, p. 3013 (2004).
- [5] J. Xue, S. Uchida, B. P. Rand and S. R. Forrest, "Asymmetric tandem organic photovoltaic cells with hybrid planar-mixer molecular heterojunctions," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 85, p. 5757 (2005).
- [6] T. Osasa, Y. Matsui, T. Matsumura, and M. Matsumura, "Determination of photo-active region in organic thin film solar cells with an organic heterojunction," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Vol. 90, p. 3136 (2006).
- [7] P. Sullivan, S. Heutz, S. M. Schultes, and T.S. Jones, "Influence of codeposition on the performance of CuPc-C60 heterojunction photovoltaic devices," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 84, p. 1210 (2004).
- [8] Bo Yu, Feng Zhu, Haibo Wang, Gao Li, and Donghang Yan, "All-organic tunnel junctions as connecting units in tandem organic solar cell," *J. Appl. Phys.*, Vol. 104, p. 114503 (2008).

- [9] J. Xue, S. Uchida, B. P. Rand, and S. R. Forrest, “Asymmetric tandem organic photovoltaic cells with hybrid planar-mixed molecular heterojunctions,” *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 85, p. 5757 (2004).
- [10] I. A. Levitsky, W. B. Euler, N. Tokranova, B. Xu, and J. Castracane, “Hybrid solar cells based on porous Si and copper phthalocyanine derivatives,” *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 85, p. 6245 (2004).
- [11] M. Y. Chan, S. L. Lai, M. K. Fung, C. S. Lee, and S. T. Lee, “Doping-induced efficiency enhancement in organic photovoltaic devices,” *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 90, p. 023504 (2007).
- [12] P. Peumans and S. R. Forrest, “Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C60 photovoltaic cells,” *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 79, p. 126 (2001).
- [13] I. Yoo, M. Lee, C. Lee, D. W. Kim, I. S. Moon, and D. H. Hwang, “The effect of a buffer layer on the photovoltaic properties of solar cells with P3OT:fullerene composites,” *Synt. Meta.*, Vol. 153, p. 97 (2005).
- [14] V. Shrotriya, E. H. E. Wu, G. Li, Y. Yao, and Y. Yang, “Efficient light harvesting in multiple-device stacked structure for polymer solar cells,” *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 88, p. 064104 (2006).
- [15] Ning Li, Brian E. Lassiter, Richard R. Lunt, Guodan Wei, and Stephen R. Forrest, “Open circuit voltage enhancement due to reduced dark current in small molecule photovoltaic cells,” *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 94, p. 023307 (2009).
- [16] D. I. K. Petritsch, “Organic Solar Cell Architectures,” TUG, Austria

(2000).

- [17]J. Xue, S. Uchida, B. P. Rand, and S. R. Forrest, “4.2% efficient organic photovoltaic cells with low series resistances,” *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 84, p. 3013 (2004).
- [18]V. D. Mihailetschi, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, and M. T. Rispens, “Cathode dependence of the open-circuit voltage of polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells,” *J. Appl. Phys.*, Vol. 94, p. 6849 (2003).
- [19]C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, T. Fromherz, M. T. Rispens, L. Sanchez, J. C. Hummelen, “Origin of the Open Circuit Voltage of Plastic Solar Cells,” *Adv. Fun. Mater.*, Vol. 11, p. 374 (2001).
- [20]J. C. Bernède, Y. Berredjem, L. Cattin, and M. Morsli, “Improvement of organic solar cell performances using a zinc oxide anode coated by an ultrathin metallic layer,” *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 92, p. 083304 (2008).
- [21]I. C. Chen, “Improved Efficiency of p-n Junction Organic Photovoltaic Cell,” NCKU (2008).
- [22]K. H. Hsiao, “Study of Silver Oxide Anode of Single Donor-Acceptor Heterojunction Photovoltaic Cell,” NCKU (2009).
- [23]L.L. Chen, W.L. Li, H.Z. Wei, B. Chu, B. Li, “ Organic ultraviolet photovoltaic diodes based on copper phthalocyanine as an electron acceptor,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Vol. 90, p. 1788 (2006).
- [24]J. Drechsel, B. Mannig, F. Kozłowski, D. Gebeyehu, A. Werner, M. Koch, K. Leo, M. Pfeiffer, “ High efficiency organic solar cells based

on single or multiple PIN structures,” *Thin Solid Films*, 451-452, p. 515 (2004).

[25] Hiroshi Kanno, Yiru Sun, and Stephen R. Forrest, “High-efficiency top-emission white-light-emitting organic electrophosphorescent devices,” *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 86, p. 263502 (2005).

[26] Wei-Bing Chen, Hai-Feng Xiang, Zong-Xiang Xu, Bei-Ping Yan, “Improving efficiency of organic photovoltaic cells with pentacene doped-CuPc layer,” *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 91, p. 191109 (2007).



Figure

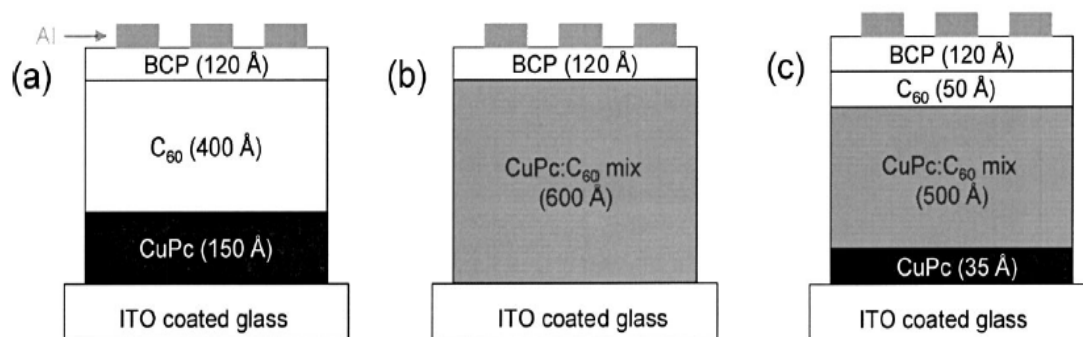


圖. 1-1 光伏元件研究的示意圖結構 (a) 雙層結構, (b) BHJ 結構, (c) P-I-N 類結構 (From *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 84, p. 1210, 2004.)

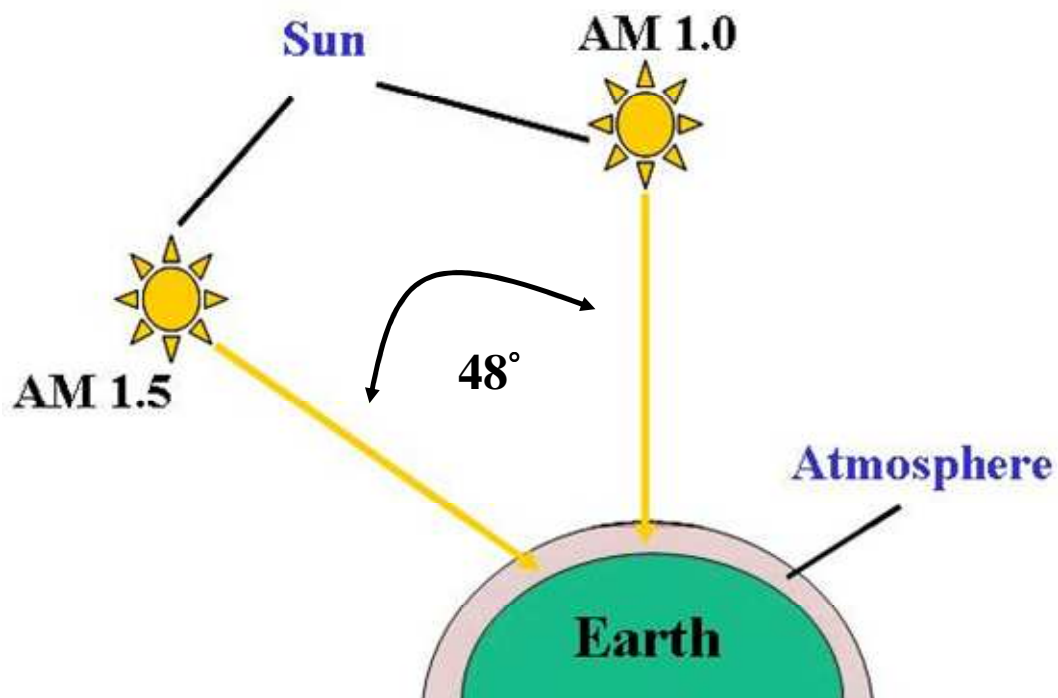


圖. 1-2 Air Mass(AM)示意圖

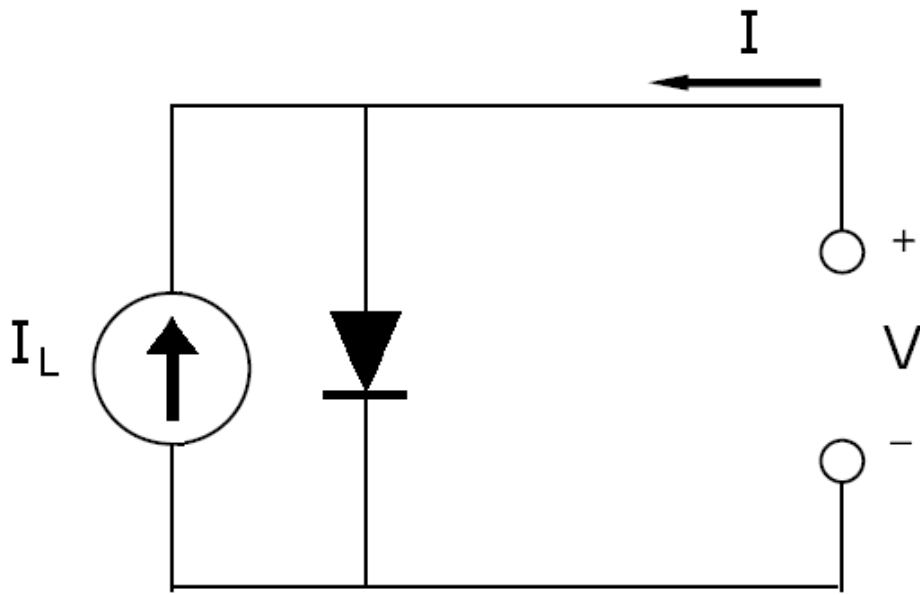


圖. 2-1 光伏電池的理想等效電路

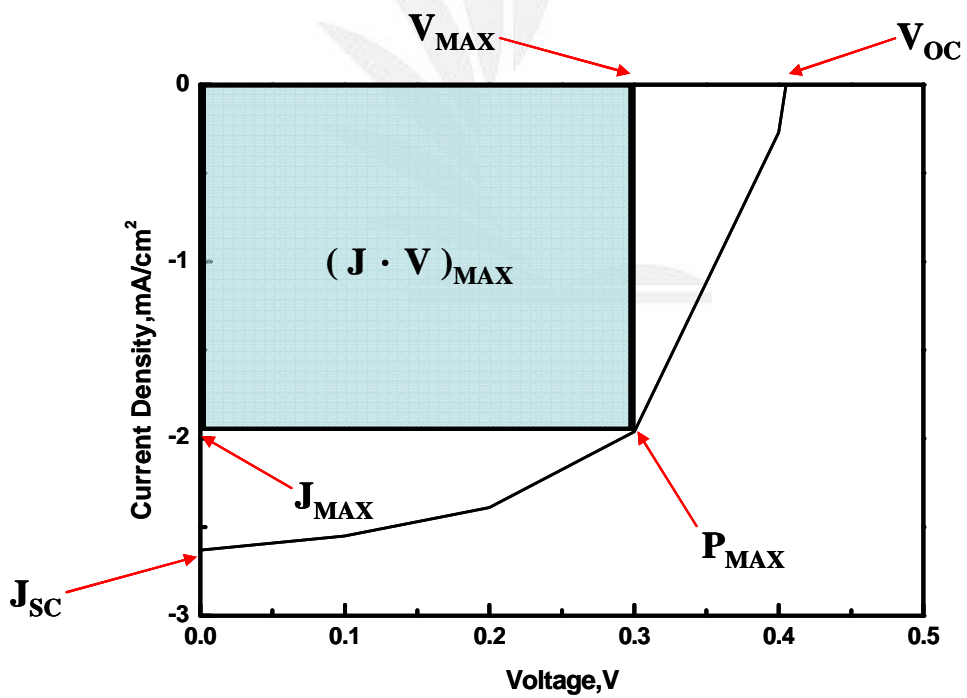


圖. 2-2 電流電壓曲線和最大功率點

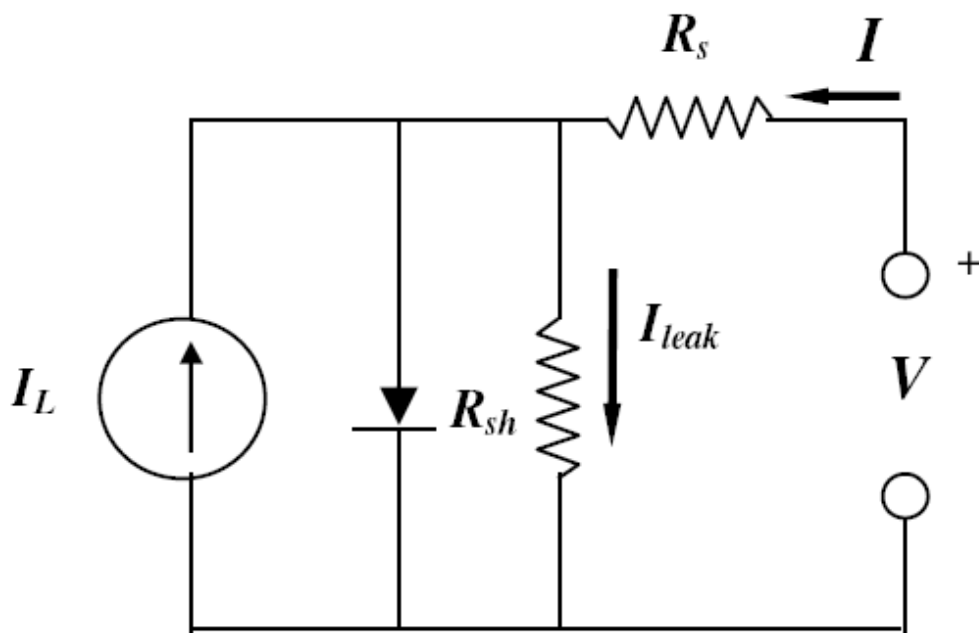


圖. 2-3 光伏電池的非理想等效電路

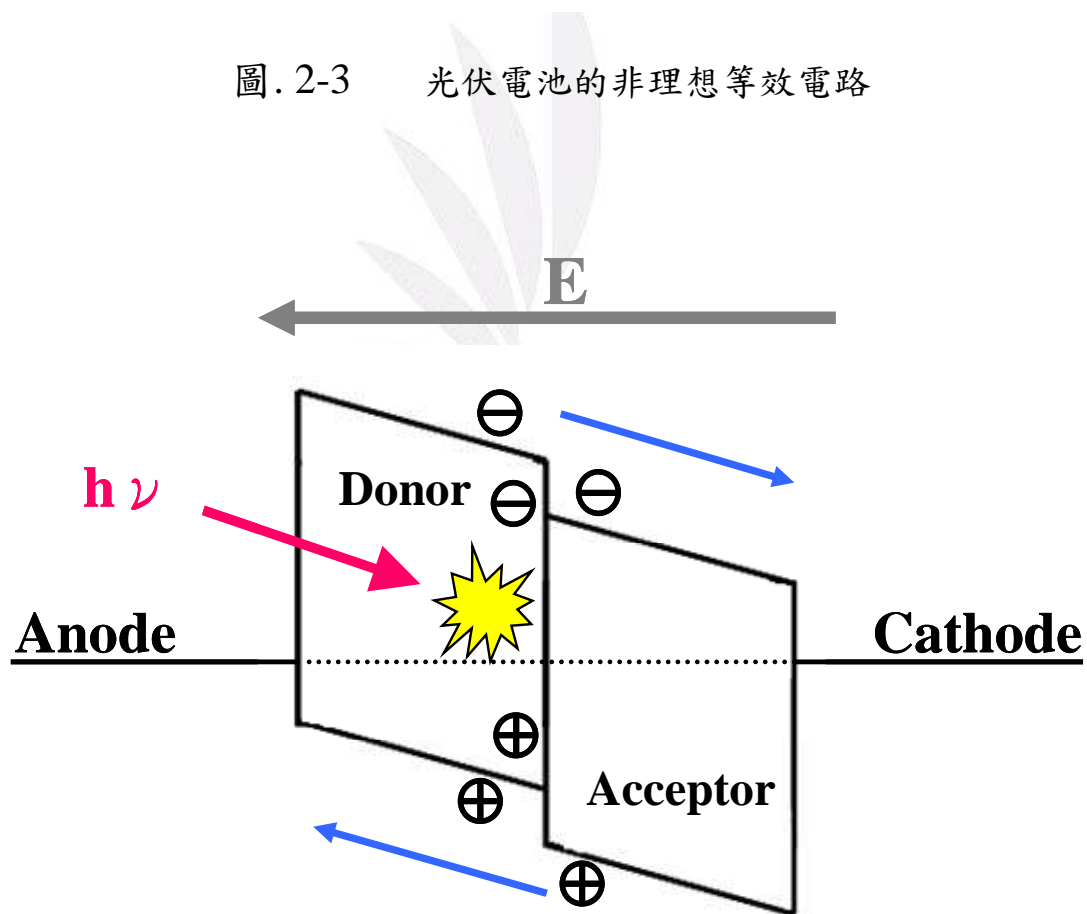


圖. 2-4 有機太陽能電池的工作機制

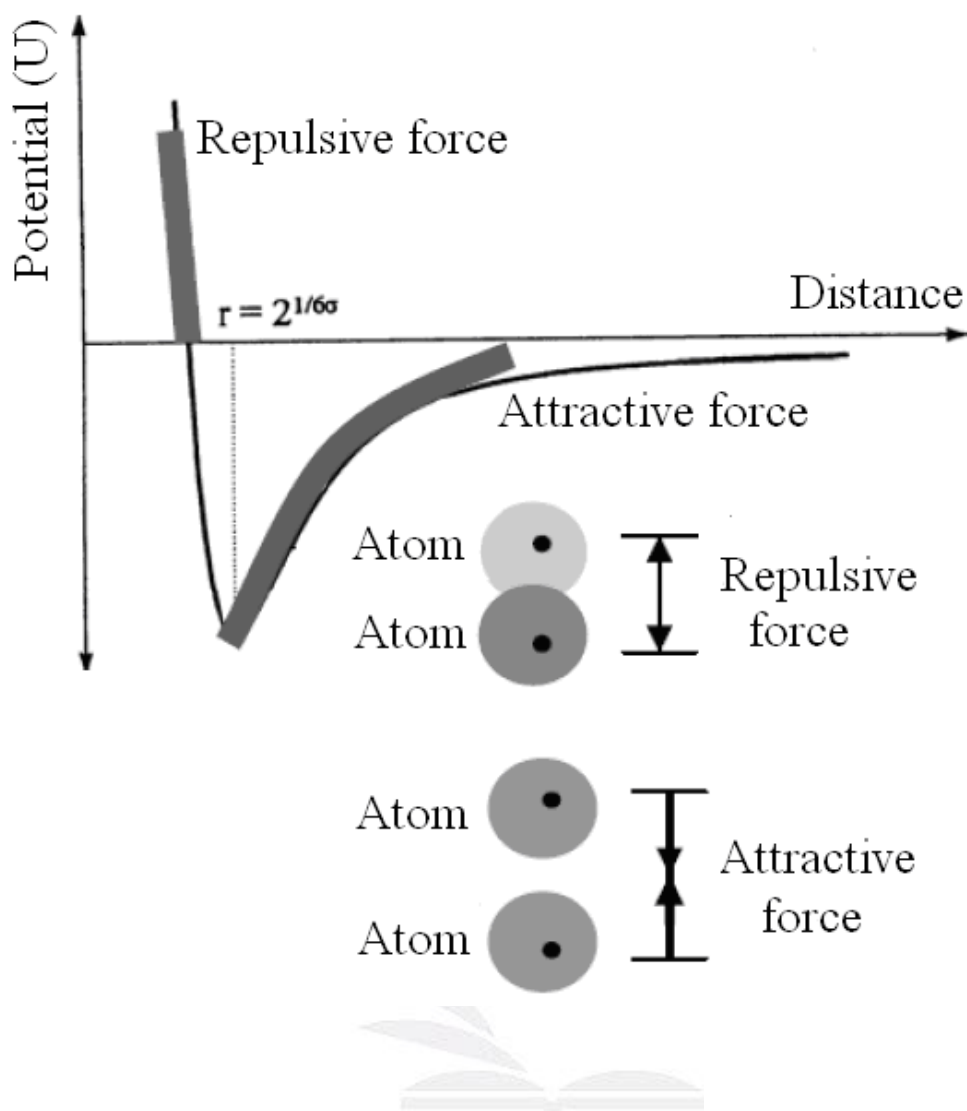


圖. 2-5 兩個原子在不同距離之間的相互作用與反應

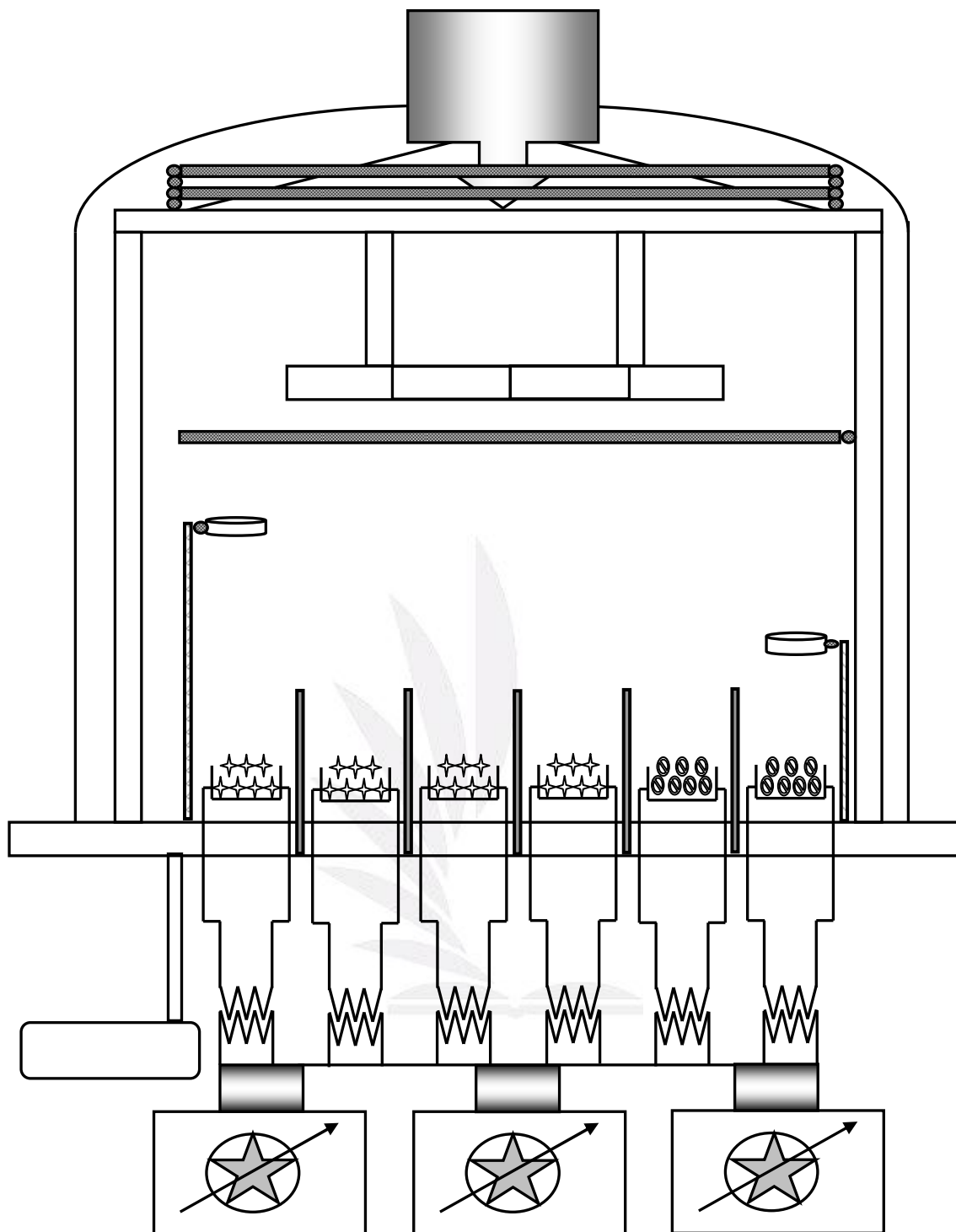


圖.3-1 高真空有機熱蒸鍍系統的圖解

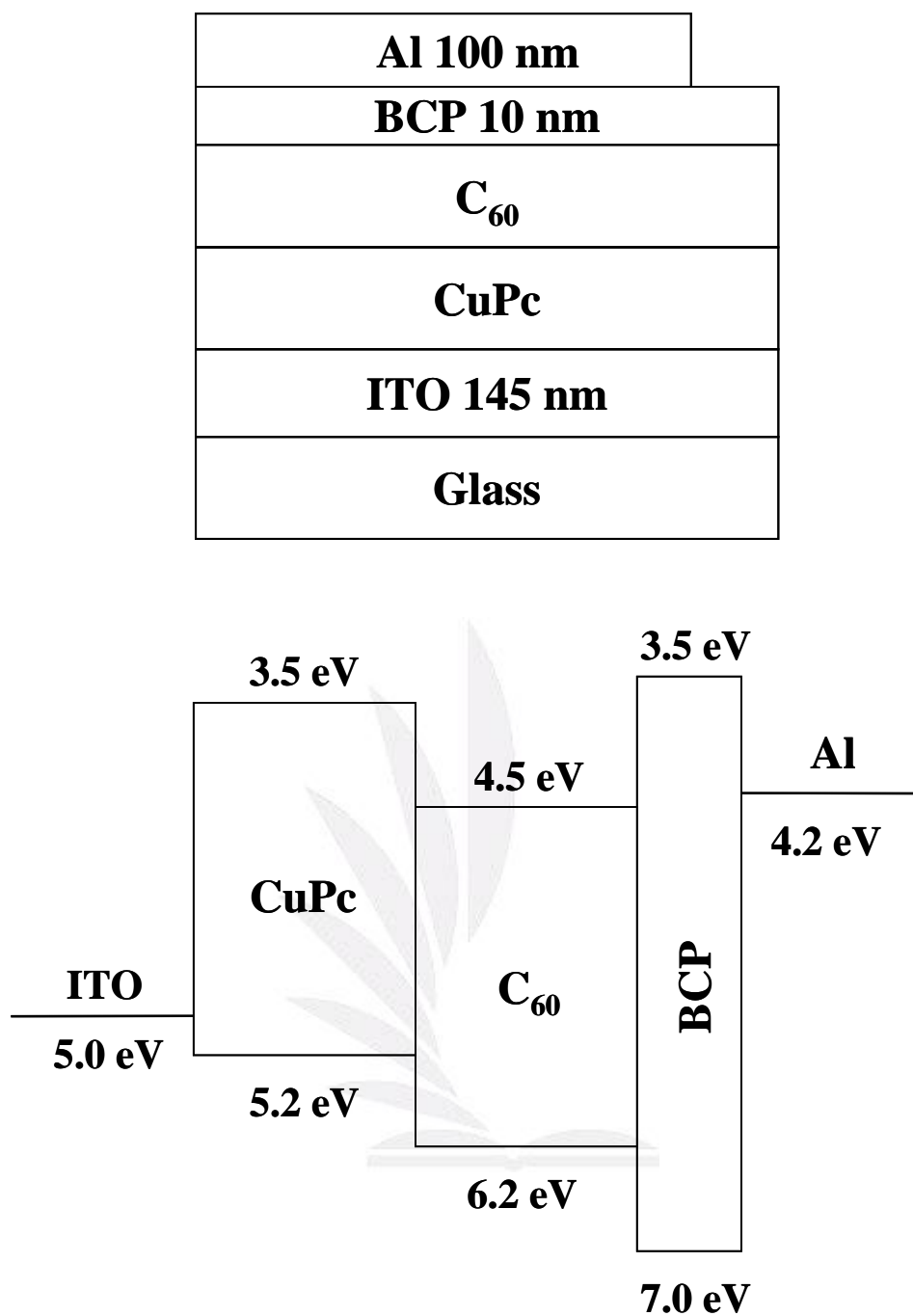


圖. 4-1 有機太陽能電池的結構(ITO/CuPc/C₆₀/BCP/Al)

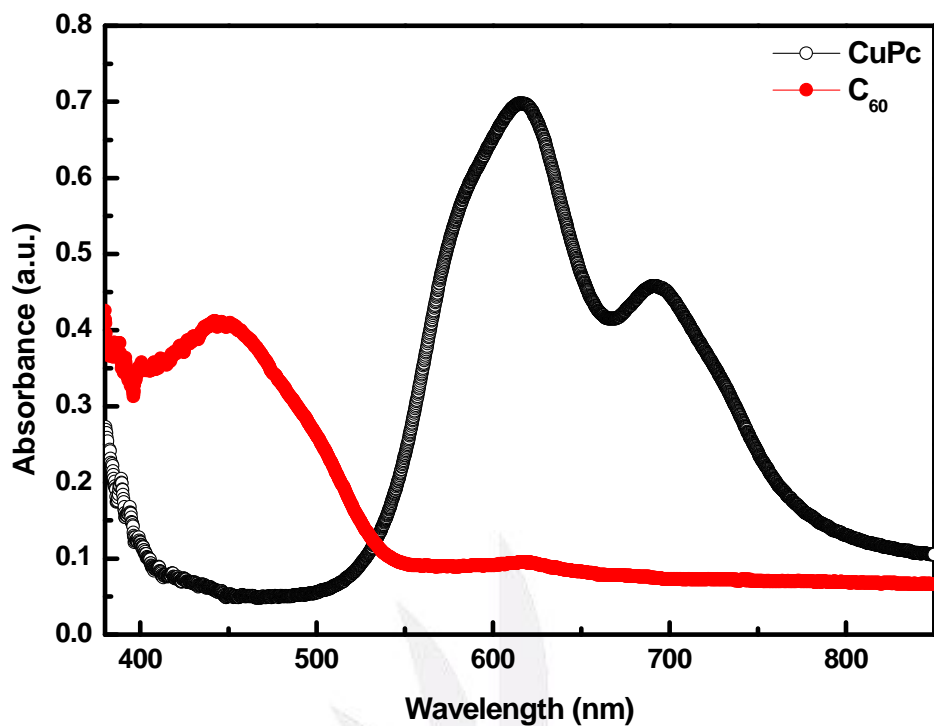


圖. 4-2 有機物質的吸收光譜

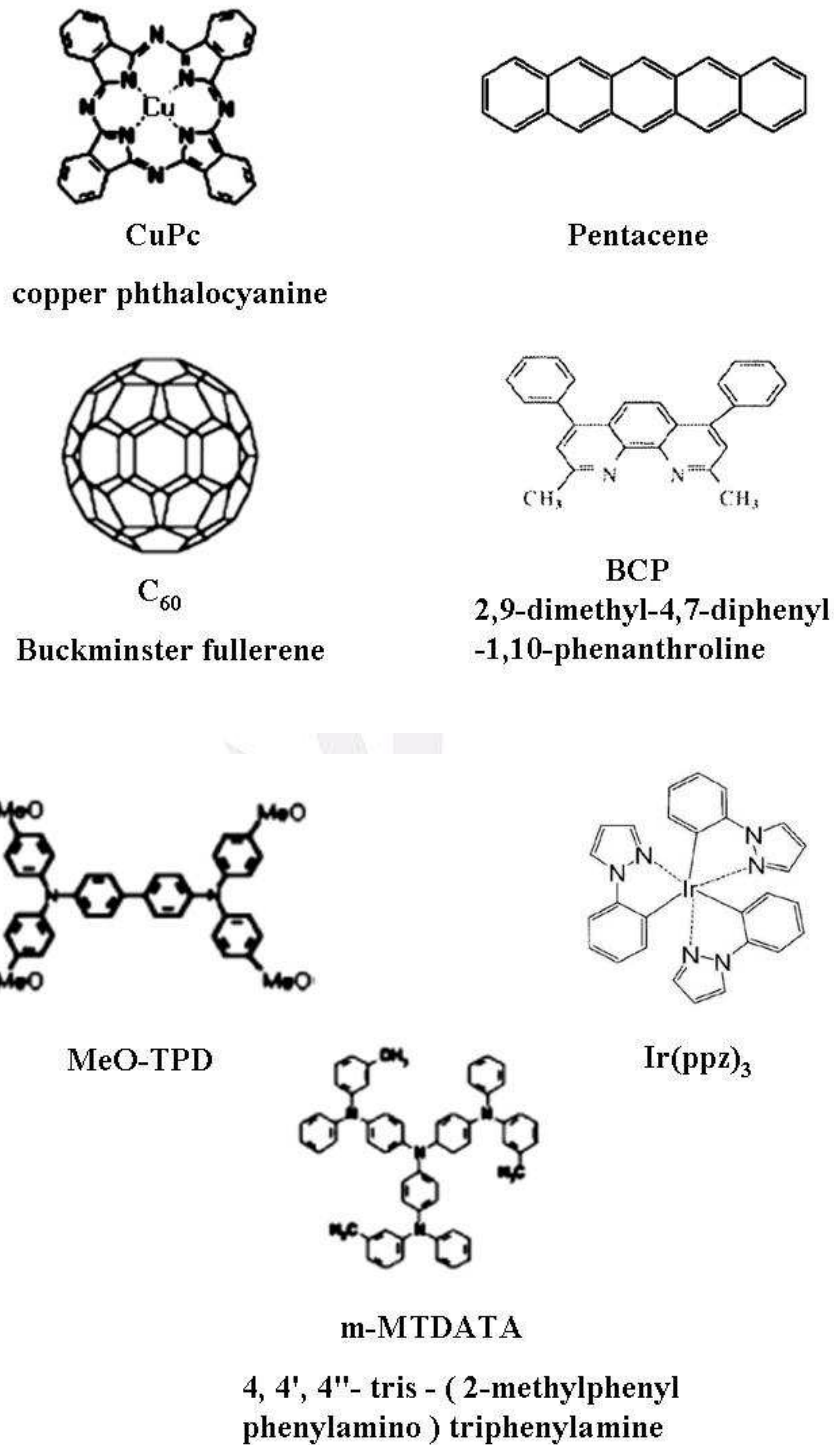


圖. 4-3 有機材料的分子結構

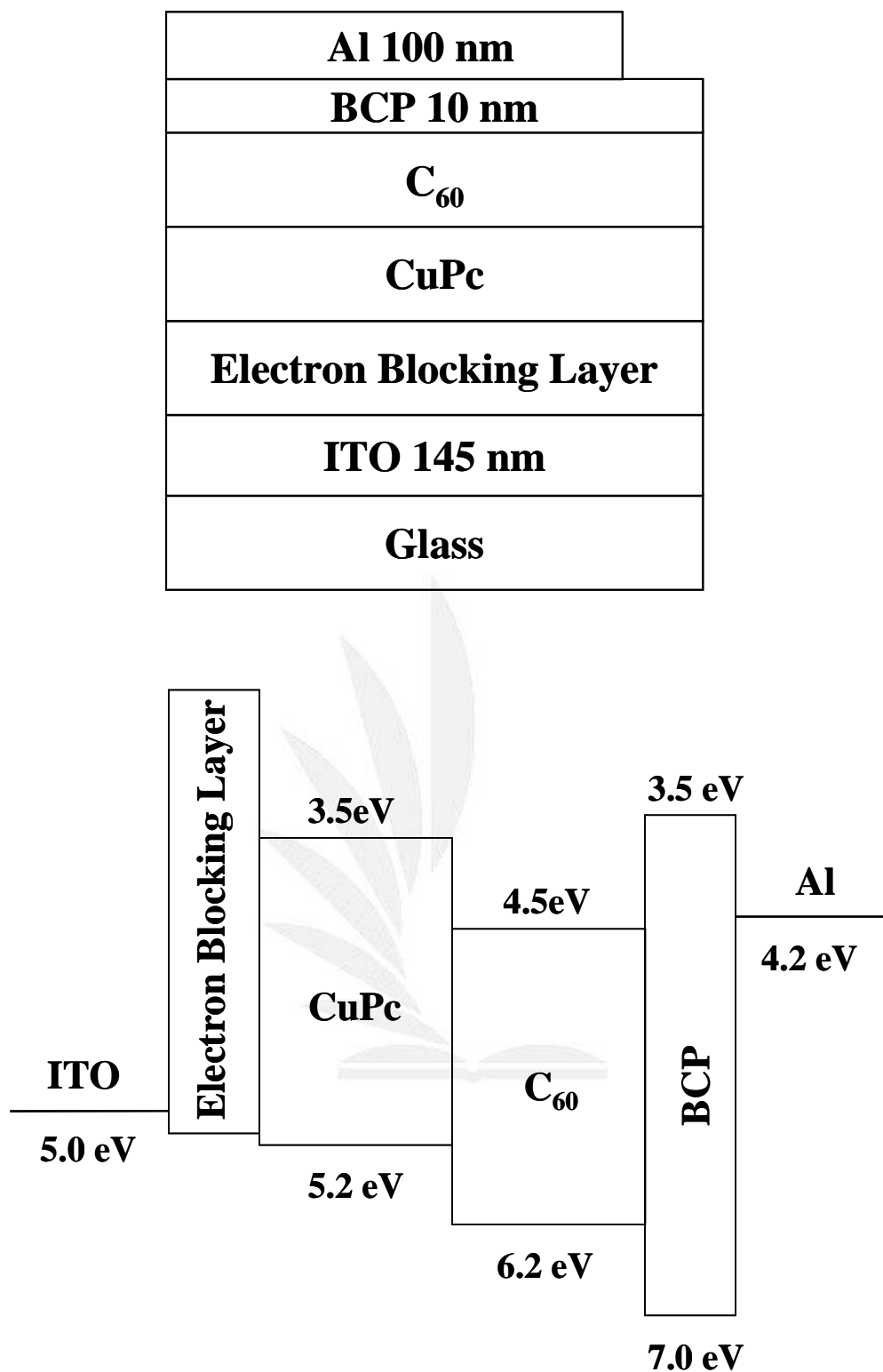


圖. 4-4 有機太陽電池的結構(ITO/ Electron-Blocking Layer/CuPc /C₆₀/BCP/Al)

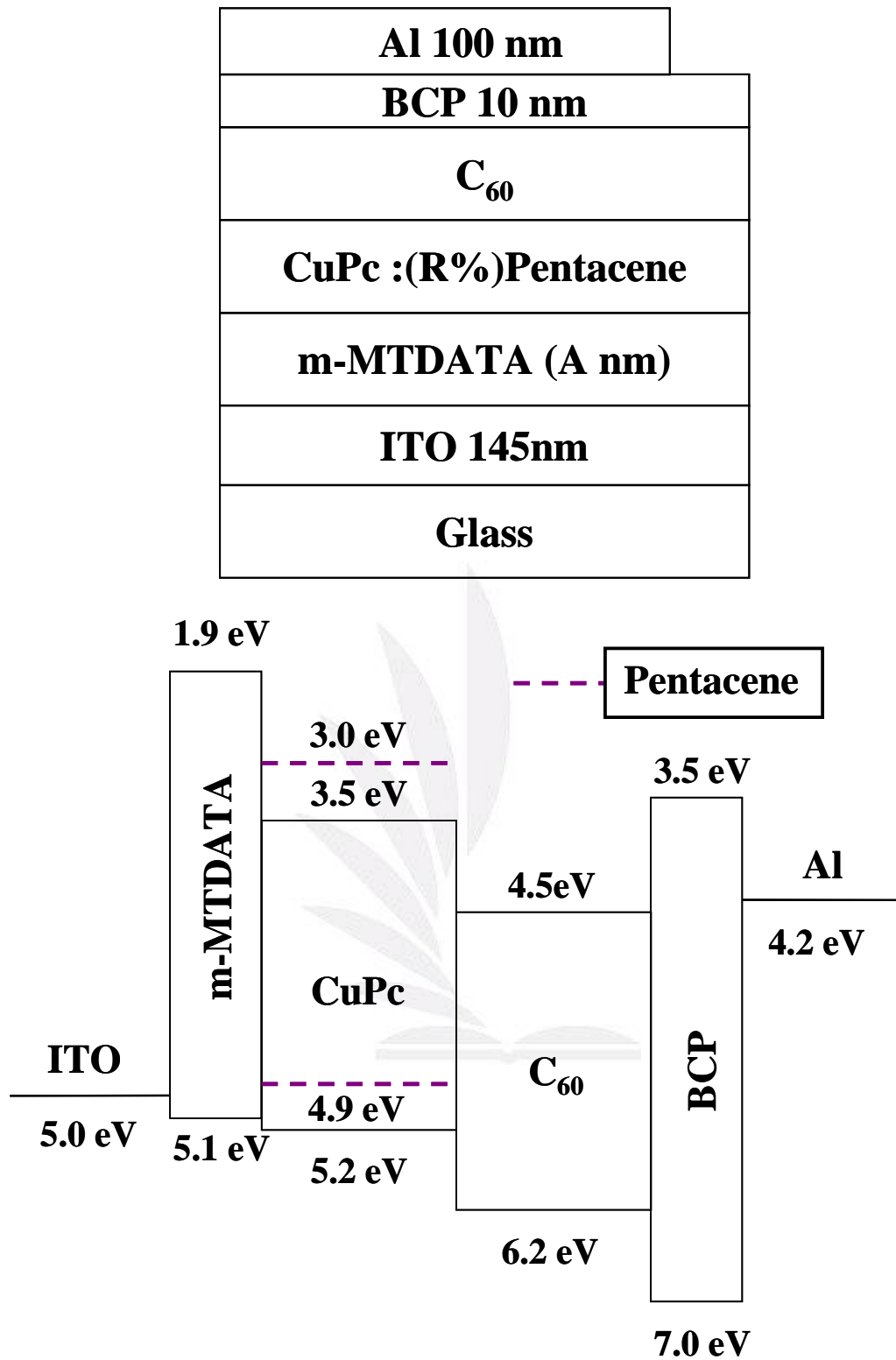
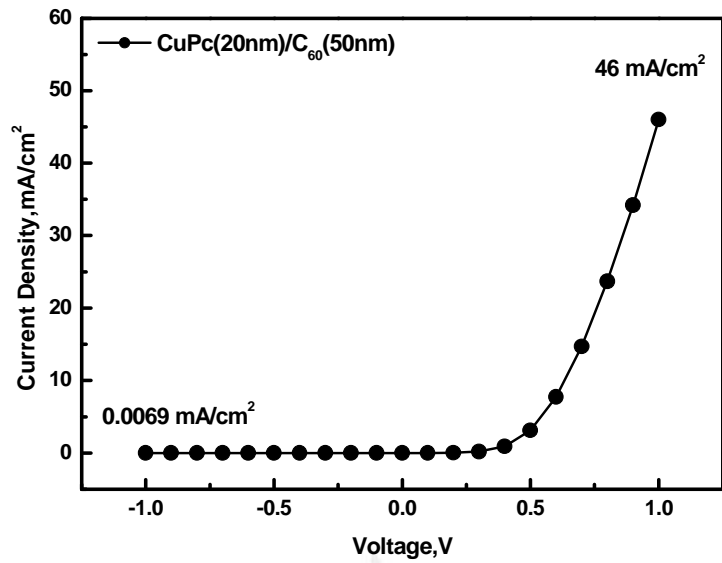
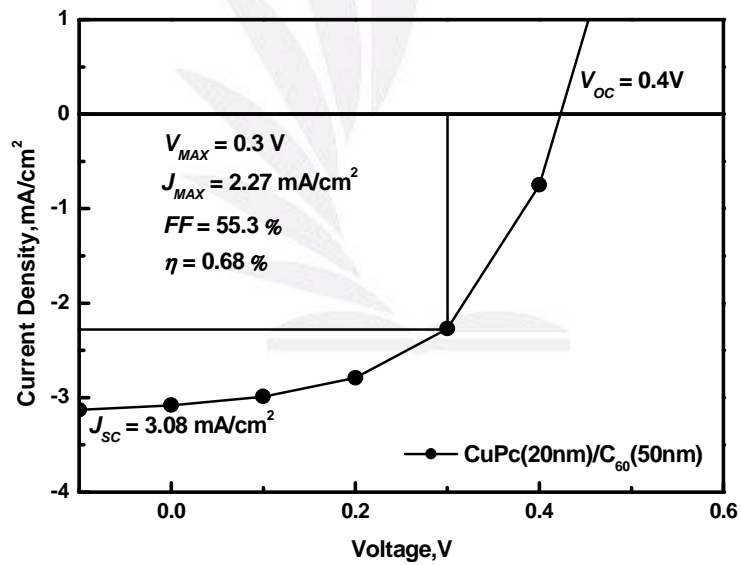


圖. 4-5 有機太陽能電池的結構(ITO/m-MTDATA/CuPc:

Pentacene (R%)/C₆₀/BCP/Al)

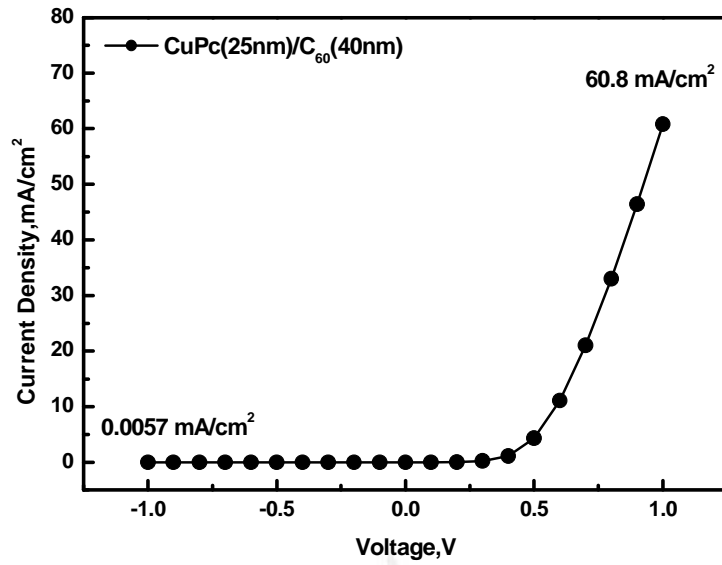


(a) J-V characteristic @ dark

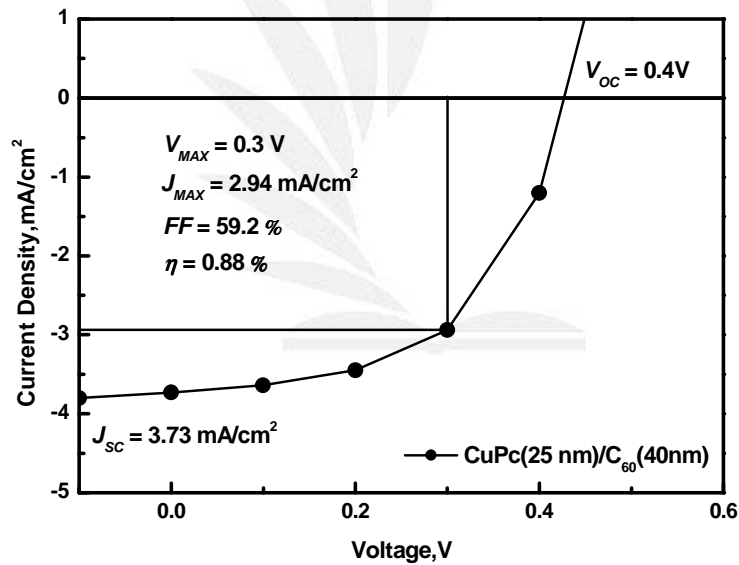


(b) J-V characteristic @ 100 mW/cm²

圖. 4-6 ITO/CuPc(20 nm)/C₆₀(50 nm)/BCP(10 nm)/Al
(100nm)

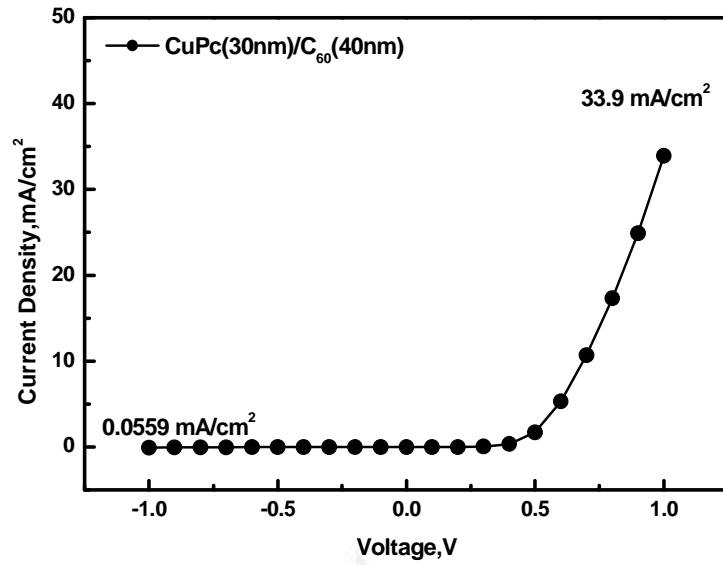


(a) J-V characteristic @ dark

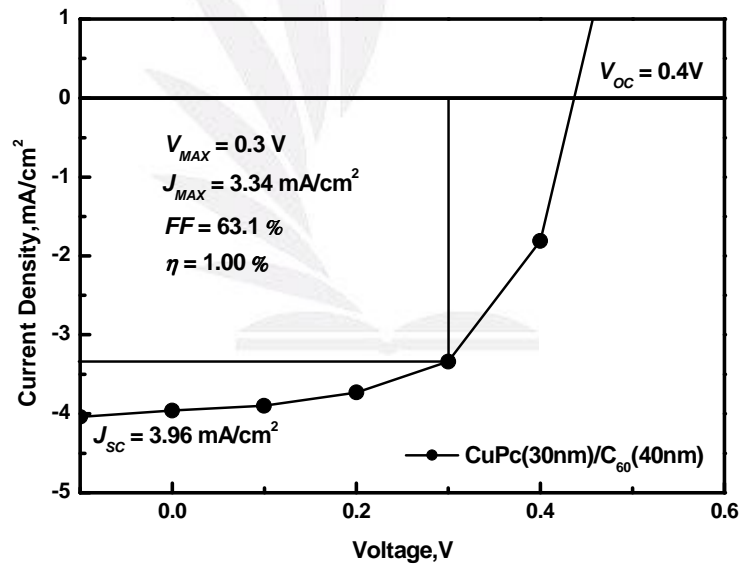


(b) J-V characteristic @ 100 mW/cm²

圖. 4-7 ITO/CuPc(25 nm)/C₆₀(40 nm)/BCP(10 nm)/Al
(100nm)

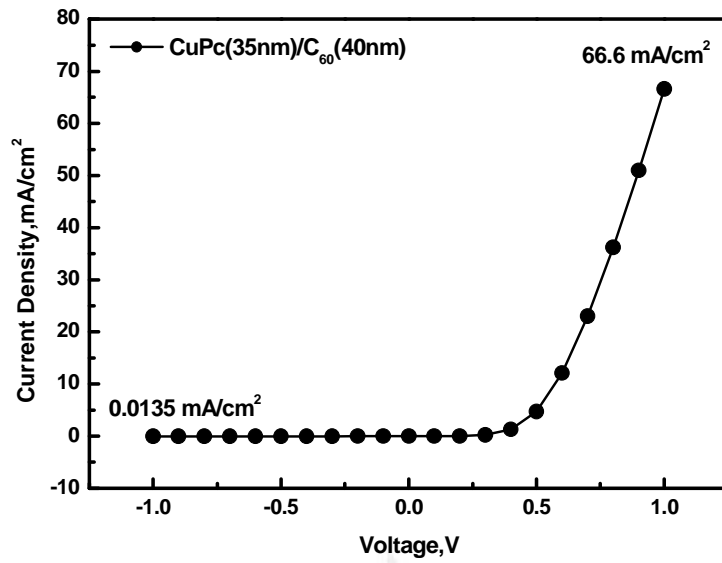


(a) J-V characteristic @ dark

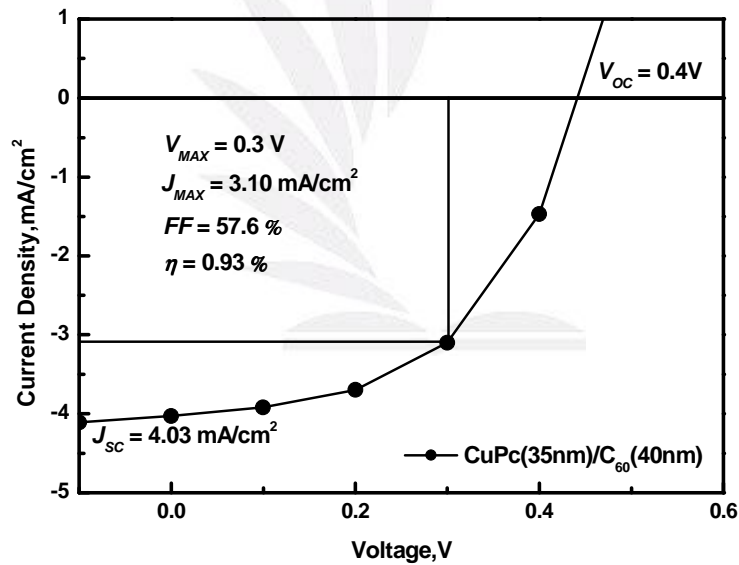


(b) J-V characteristic @ 100 mW/cm²

圖. 4-8 ITO/CuPc(30 nm)/C₆₀(40 nm)/BCP(10 nm)/Al
(100nm)

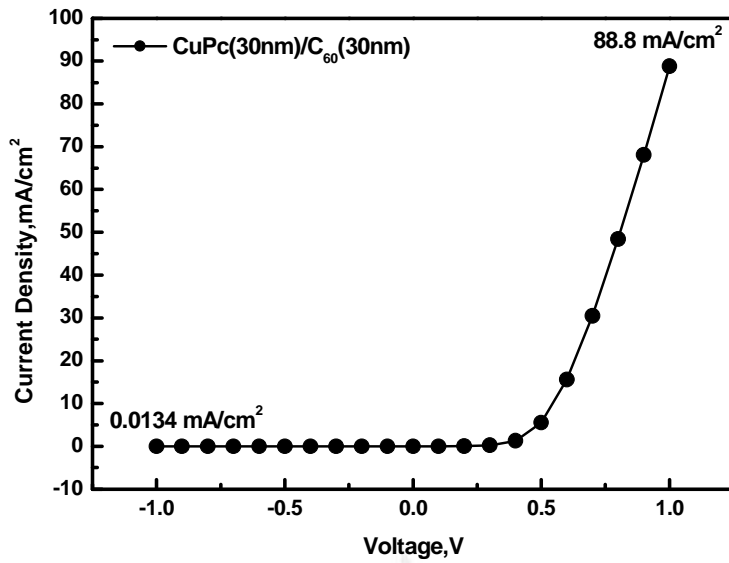


(a) J-V characteristic @ dark

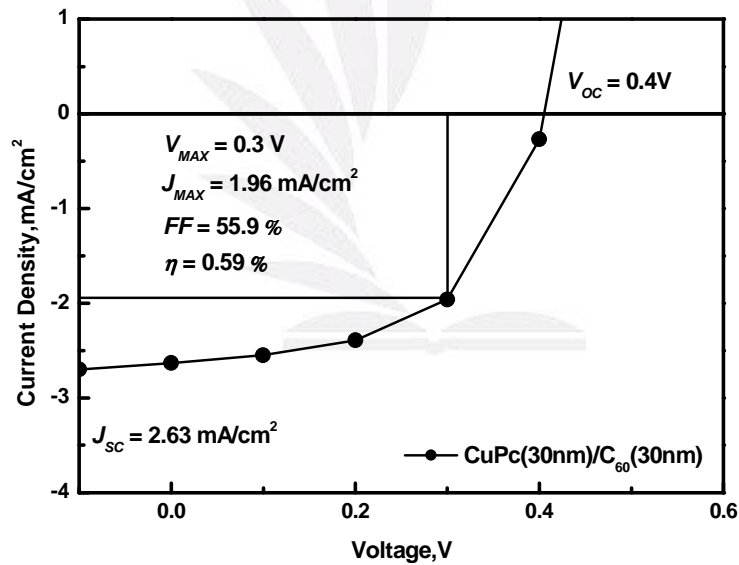


(b) J-V characteristic @ 100 mW/cm²

圖. 4-9 ITO/CuPc(35 nm)/C₆₀(40 nm)/BCP(10 nm)/Al (100nm)

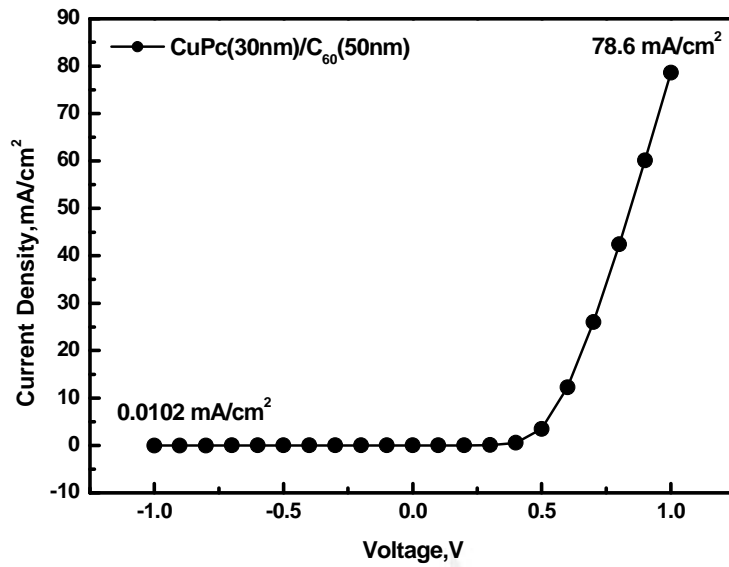


(a) J-V characteristic @ dark

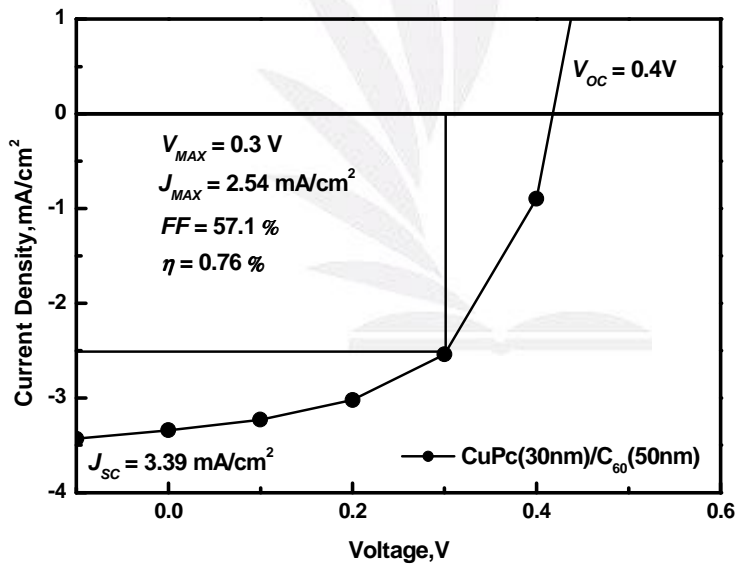


(b) J-V characteristic @ 100 mW/cm²

圖. 4-10 ITO/CuPc(30 nm)/C₆₀(30 nm)/BCP(10 nm)/Al
(100nm)



(a) J-V characteristic @ dark



(b) J-V characteristic @ 100 mW/cm²

圖. 4-11 ITO/CuPc(30 nm)/C₆₀(50 nm)/BCP(10 nm)/Al (100nm)

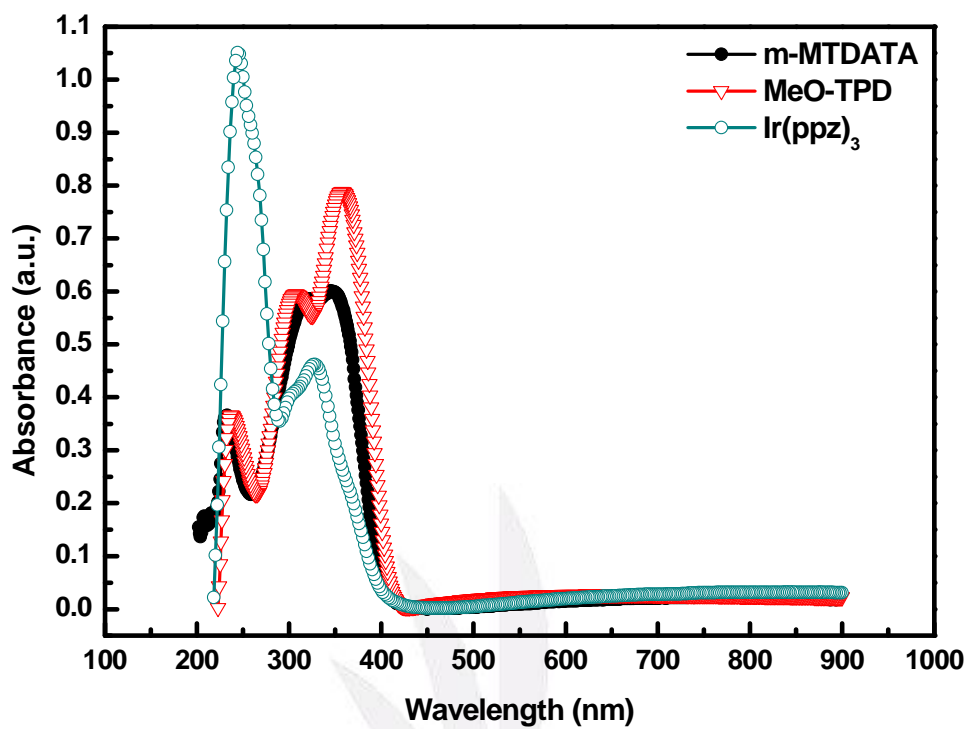


圖. 4-12 電子阻擋層的吸收光譜

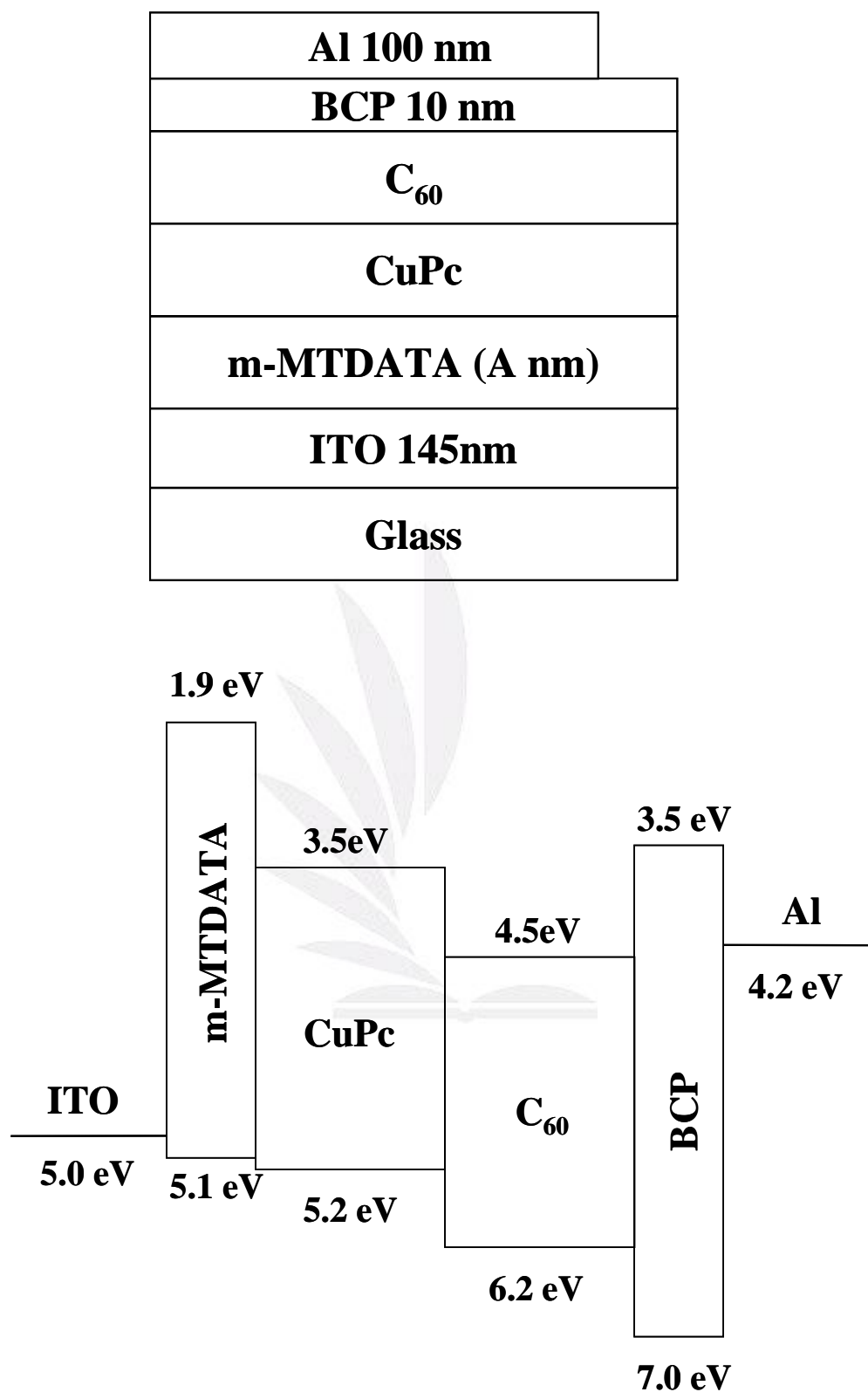
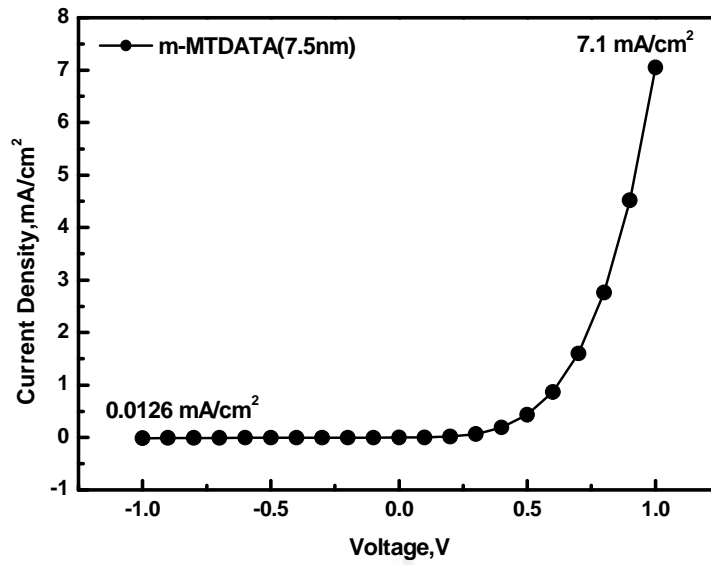
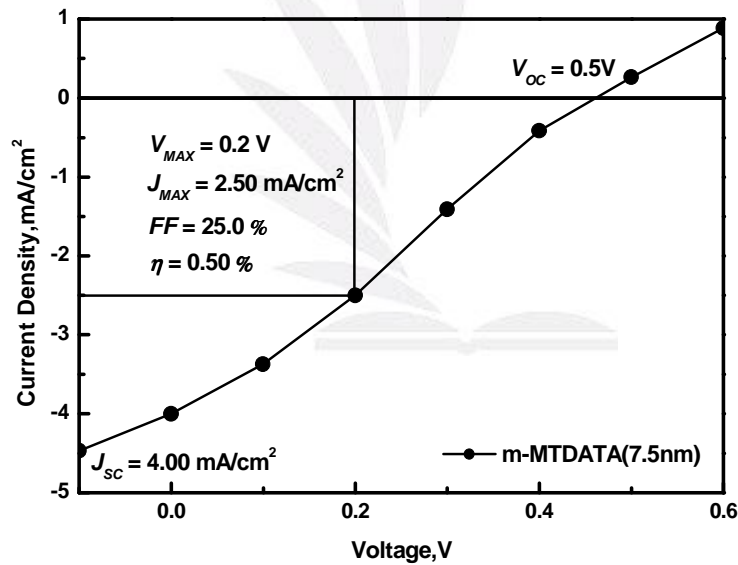


圖. 4-13 有機太陽能電池的結構(ITO/m-MTDATA/CuPc/C₆₀
/BCP/Al)

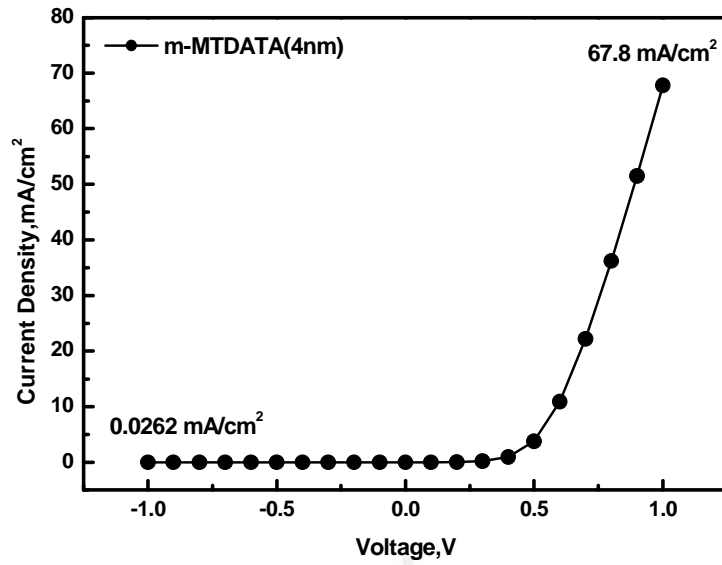


(a) J-V characteristic @ dark

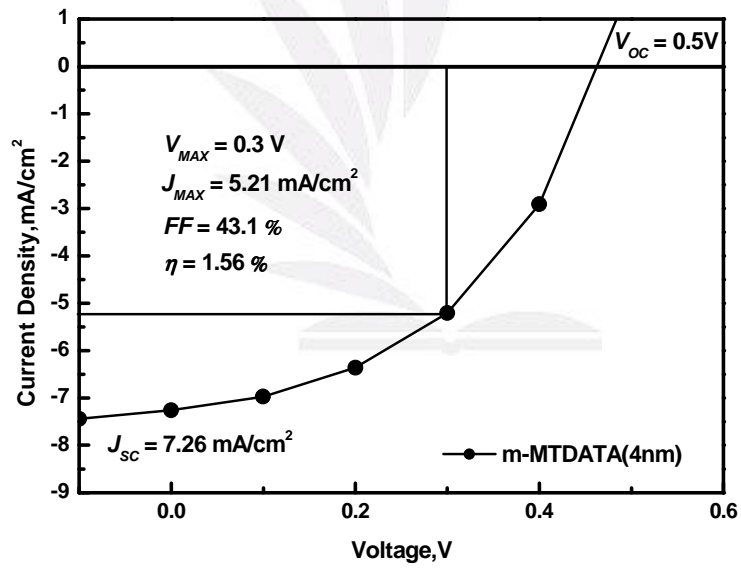


(b) J-V characteristic @ 100 mW/cm²

圖. 4-14 ITO/m-MTDATA(7.5 nm)/CuPc(30 nm)/C₆₀(40 nm)/BCP(10 nm)/Al(100nm)



(a) J-V characteristic @ dark



(b) J-V characteristic @ 100 mW/cm²

圖. 4-15 ITO/m-MTDATA(4 nm)/CuPc(30 nm)/C₆₀(40 nm)/BCP(10 nm)/Al(100nm)

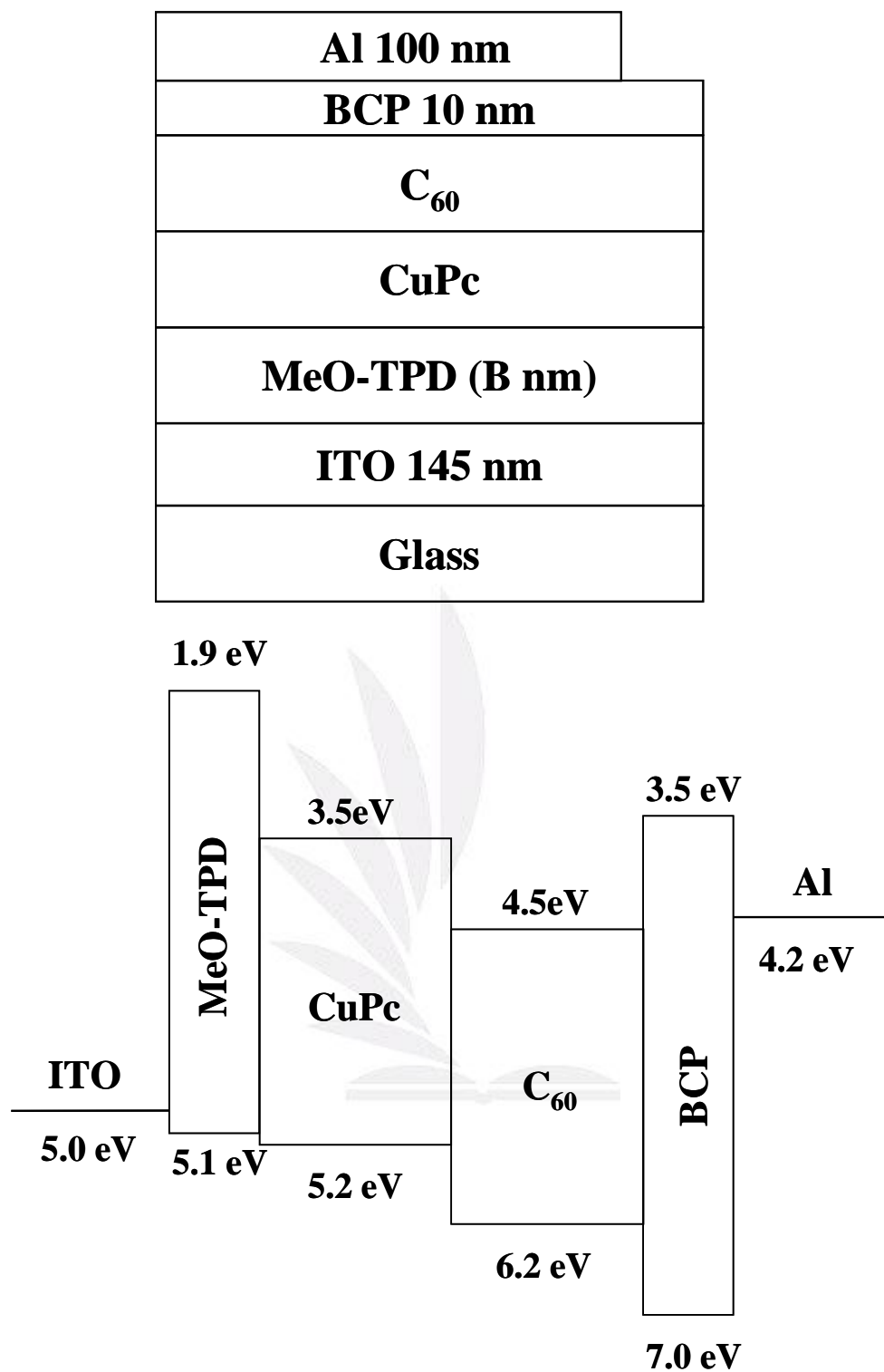
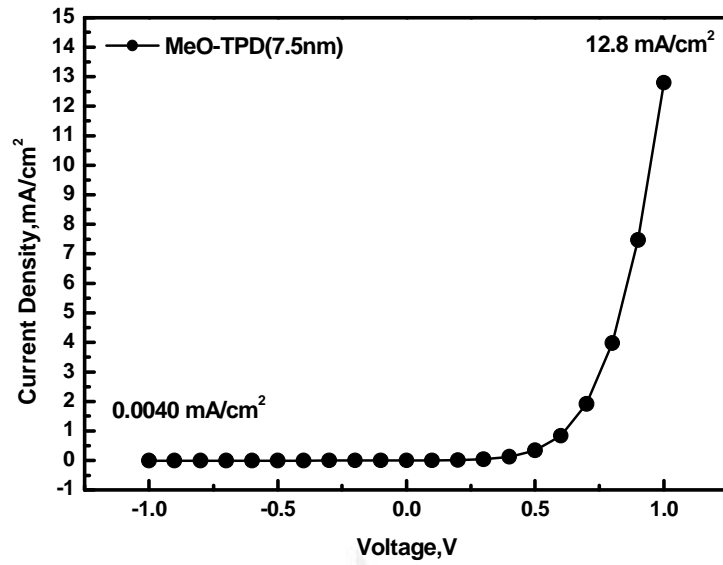
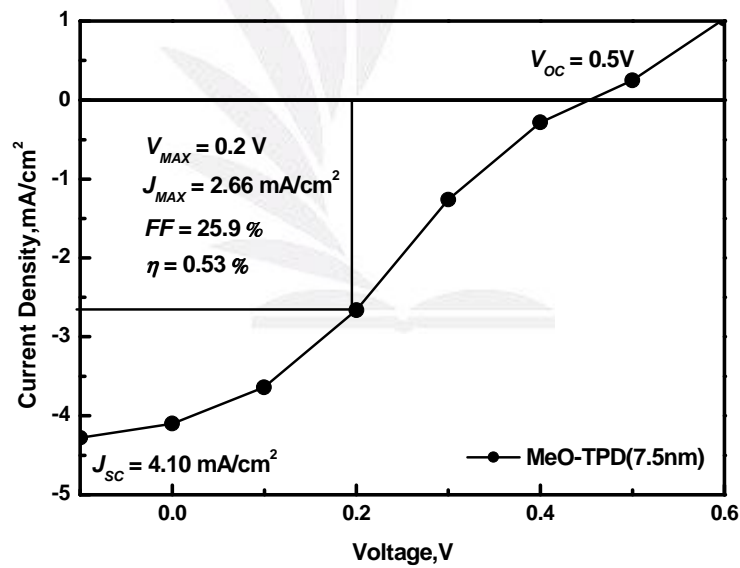


圖. 4-16 有機太陽能電池的結構(ITO/MeO-TPD/CuPc/C₆₀
/BCP/Al)

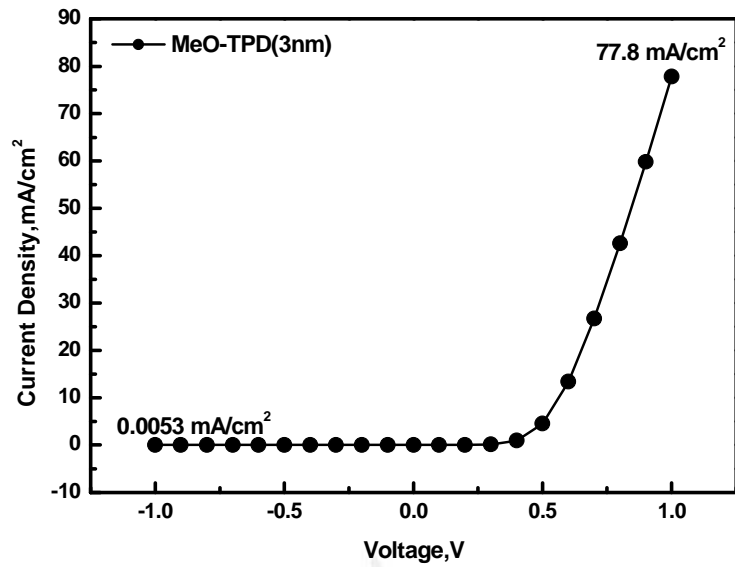


(a) J-V characteristic @ dark

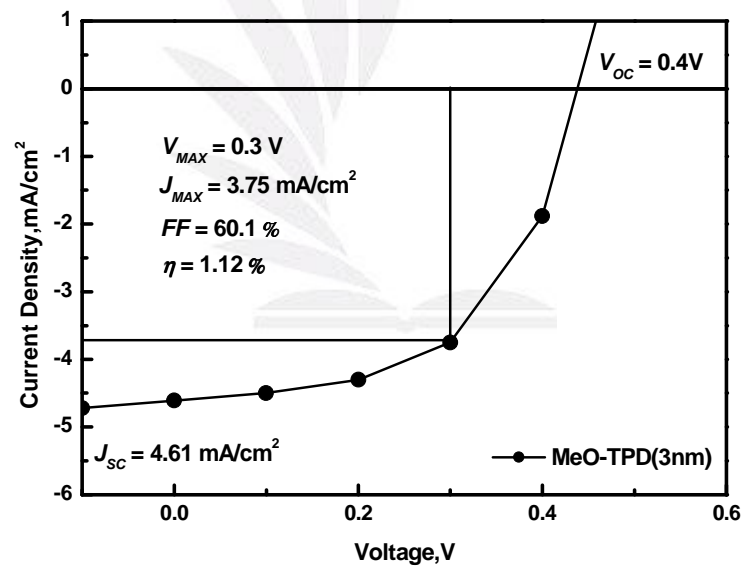


(b) J-V characteristic @ 100 mW/cm²

圖. 4-17 ITO/MeO-TPD(7.5 nm)/CuPc(30 nm)/C₆₀(40 nm)/BCP(10 nm)/Al(100nm)



(a) J-V characteristic @ dark



(b) J-V characteristic @ 100 mW/cm²

圖. 4-18 ITO/MeO-TPD(3 nm)/CuPc(30 nm)/C₆₀(40 nm)/BCP(10 nm)/Al(100nm)

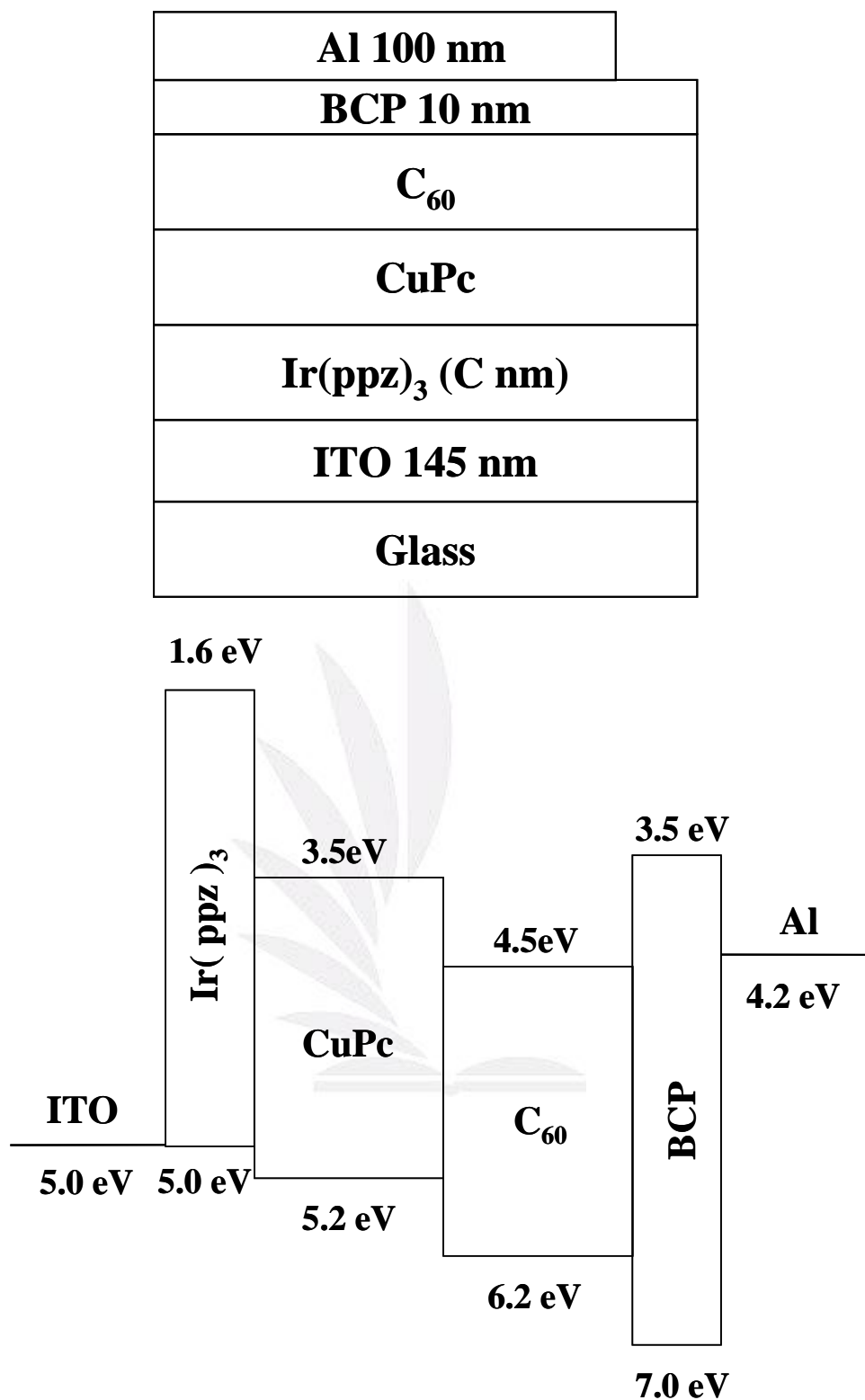
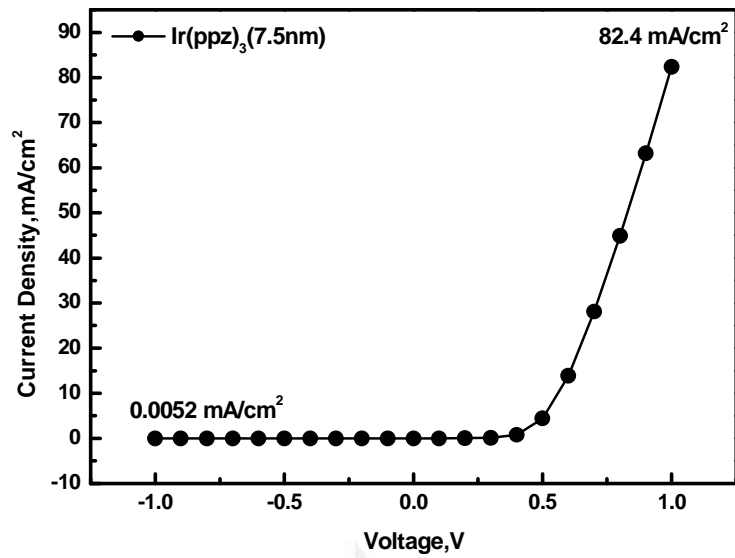
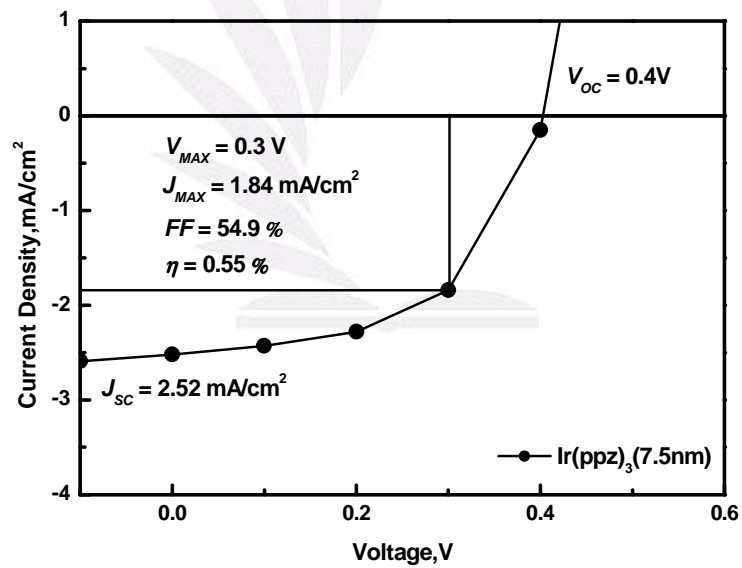


圖. 4-19 有機太陽能電池的結構(ITO/Ir(ppz)₃/CuPc/C₆₀/BCP /Al)

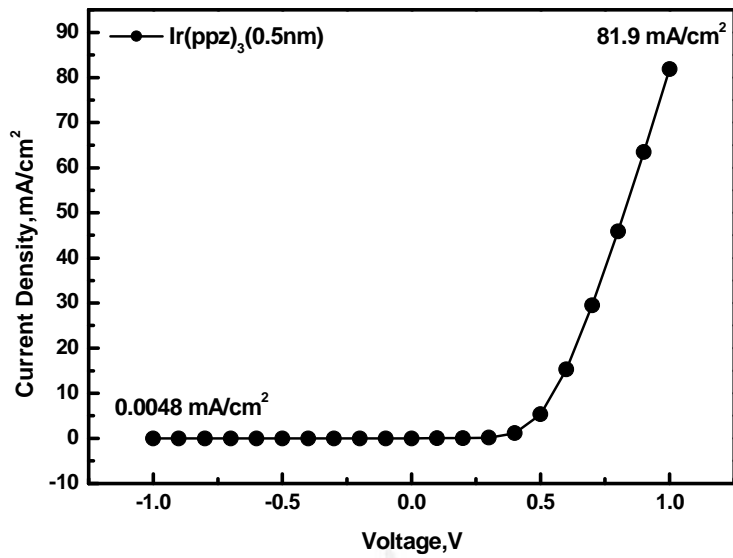


(a) J-V characteristic @ dark

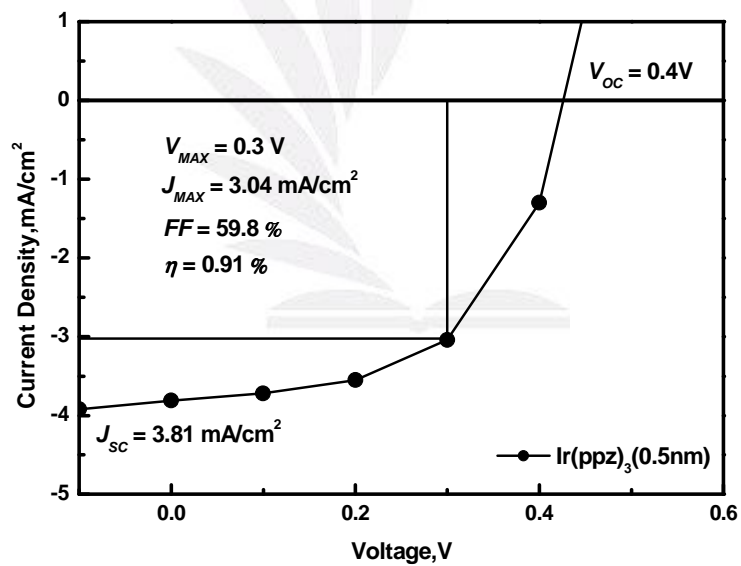


(b) J-V characteristic @ 100 mW/cm²

圖. 4-20 ITO/Ir(ppz)₃(7.5 nm)/CuPc(30 nm)/C₆₀(40 nm)/BCP(10 nm)/Al(100nm)



(a) J-V characteristic @ dark



(b) J-V characteristic @ 100 mW/cm²

圖 . 4-21 ITO/Ir(ppz)₃(0.5 nm)/CuPc(30 nm)/C₆₀(40 nm)/BCP(10 nm)/Al(100nm)

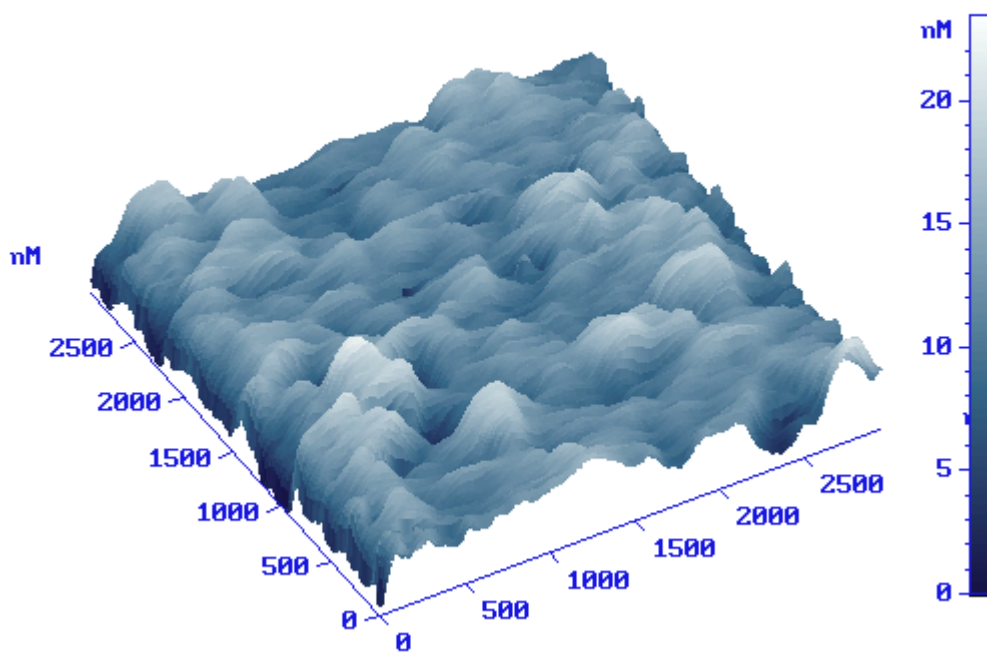


圖. 4-22 m-MTDATA 的原子力顯微鏡圖像(7.5 nm)

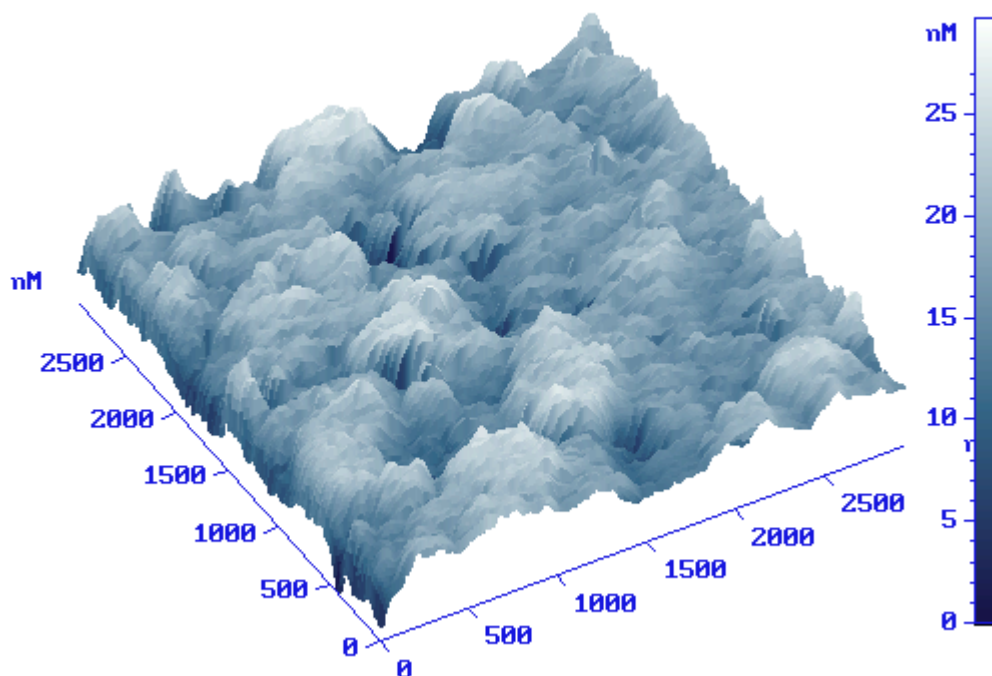


圖. 4-23 m-MTDATA 的原子力顯微鏡圖像(4 nm)

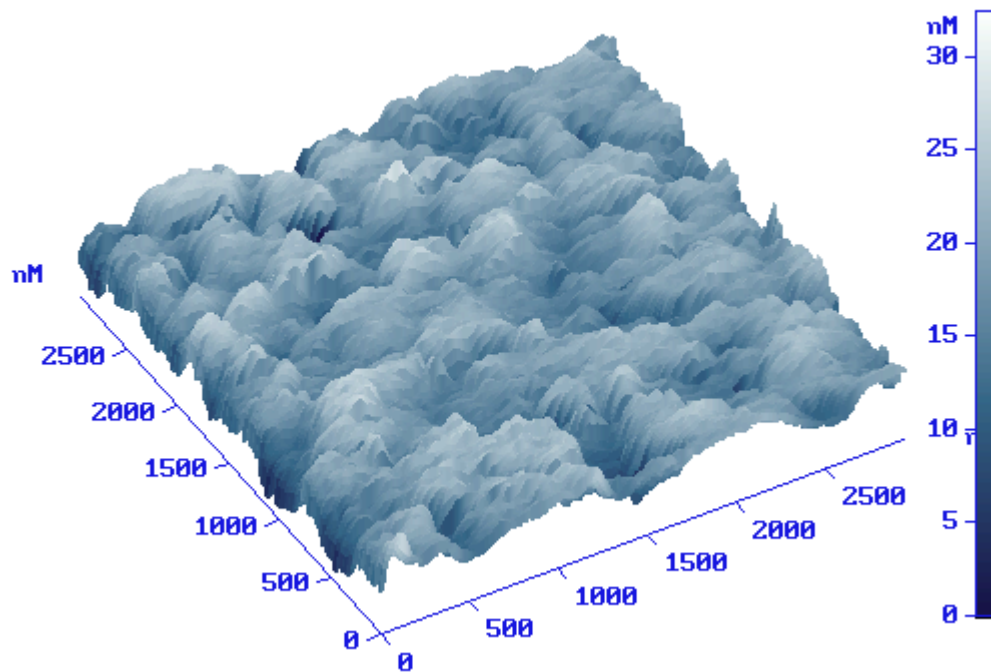


圖. 4-24 m-MTDATA 的原子力顯微鏡圖像(3 nm)

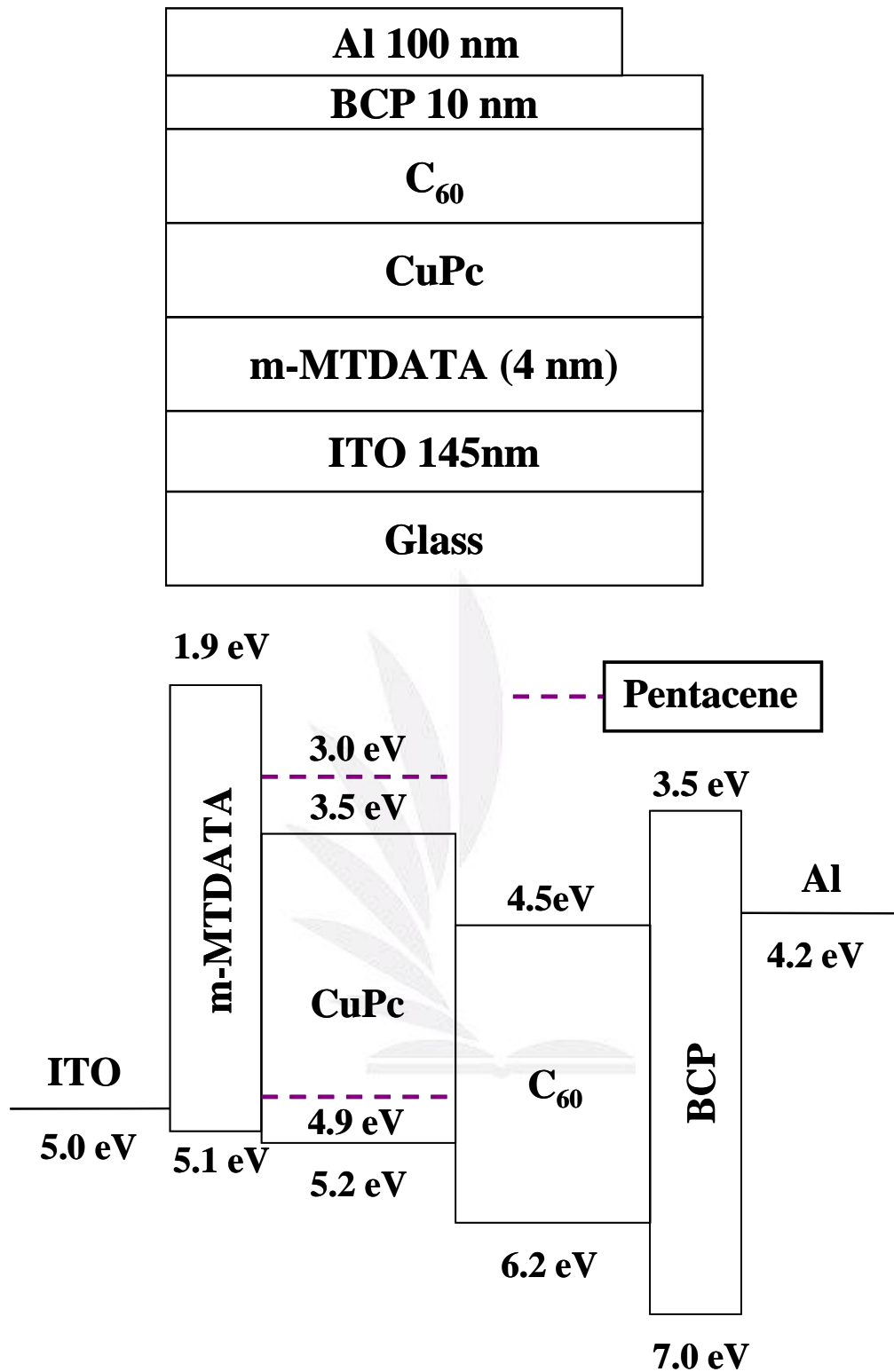
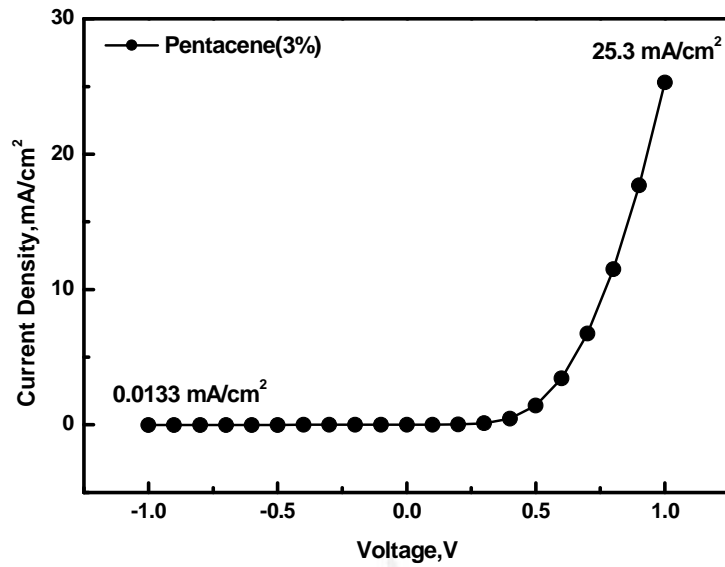
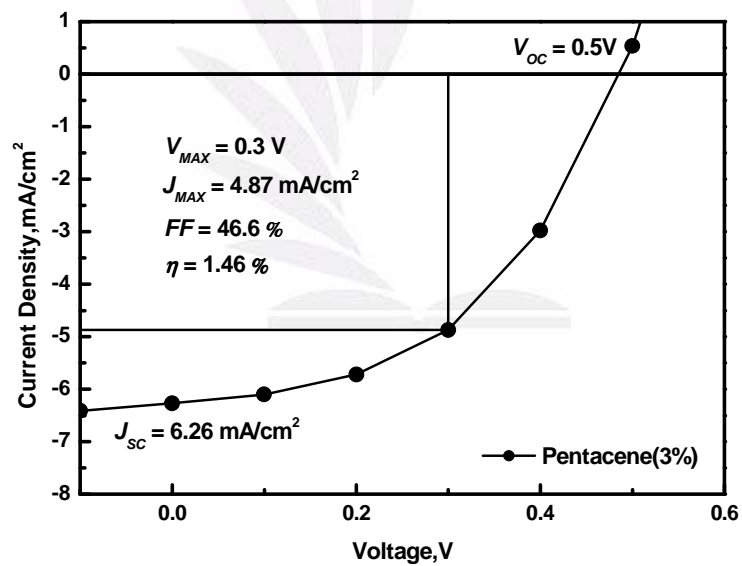


圖. 4-25 ITO/m-MTDATA(4 nm)/CuPc:(R%)Pentacene (30 nm)/C₆₀(40 nm)/BCP(10 nm)/Al(100nm)

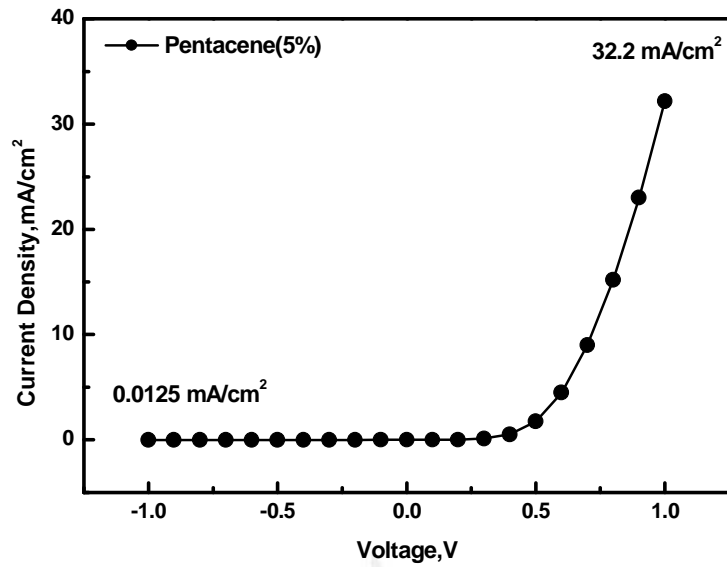


(a) J-V characteristic @ dark

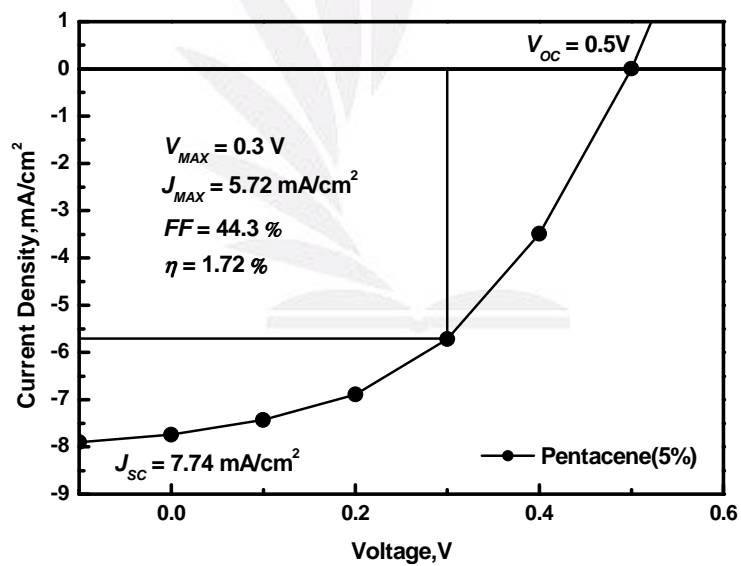


(b) J-V characteristic @ 100 mW/cm²

圖. 4-26 ITO/m-MTDATA(4 nm)/ CuPc:(3%)Pentacene (30 nm)/C₆₀(40 nm)/BCP(10 nm)/Al(100nm)

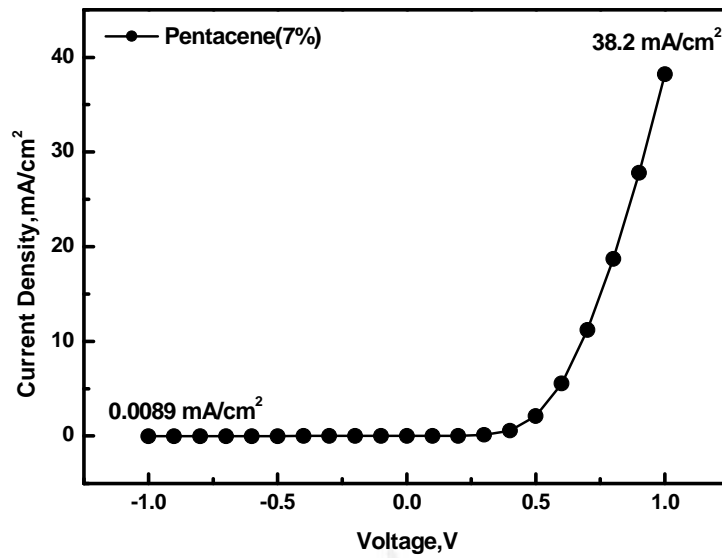


(a) J-V characteristic @ dark

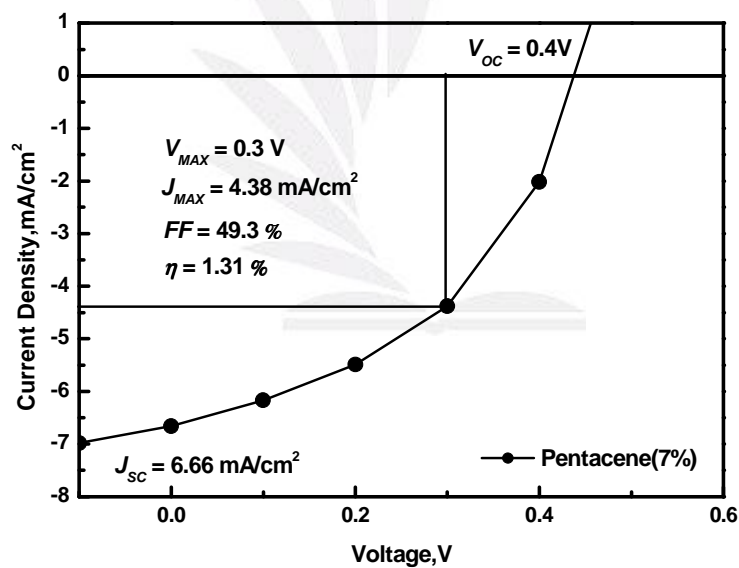


(b) J-V characteristic @ 100 mW/cm²

圖. 4-27 ITO/m-MTDATA(4 nm)/CuPc:(5%)Pentacene (30 nm)/C₆₀(40 nm)/BCP(10 nm)/Al(100nm)



(a) J-V characteristic @ dark



(b) J-V characteristic @ 100 mW/cm²

圖. 4-28 ITO/m-MTDATA(4 nm)/CuPc:(7%)Pentacene (30 nm)/C₆₀(40 nm)/BCP(10 nm)/Al(100nm)

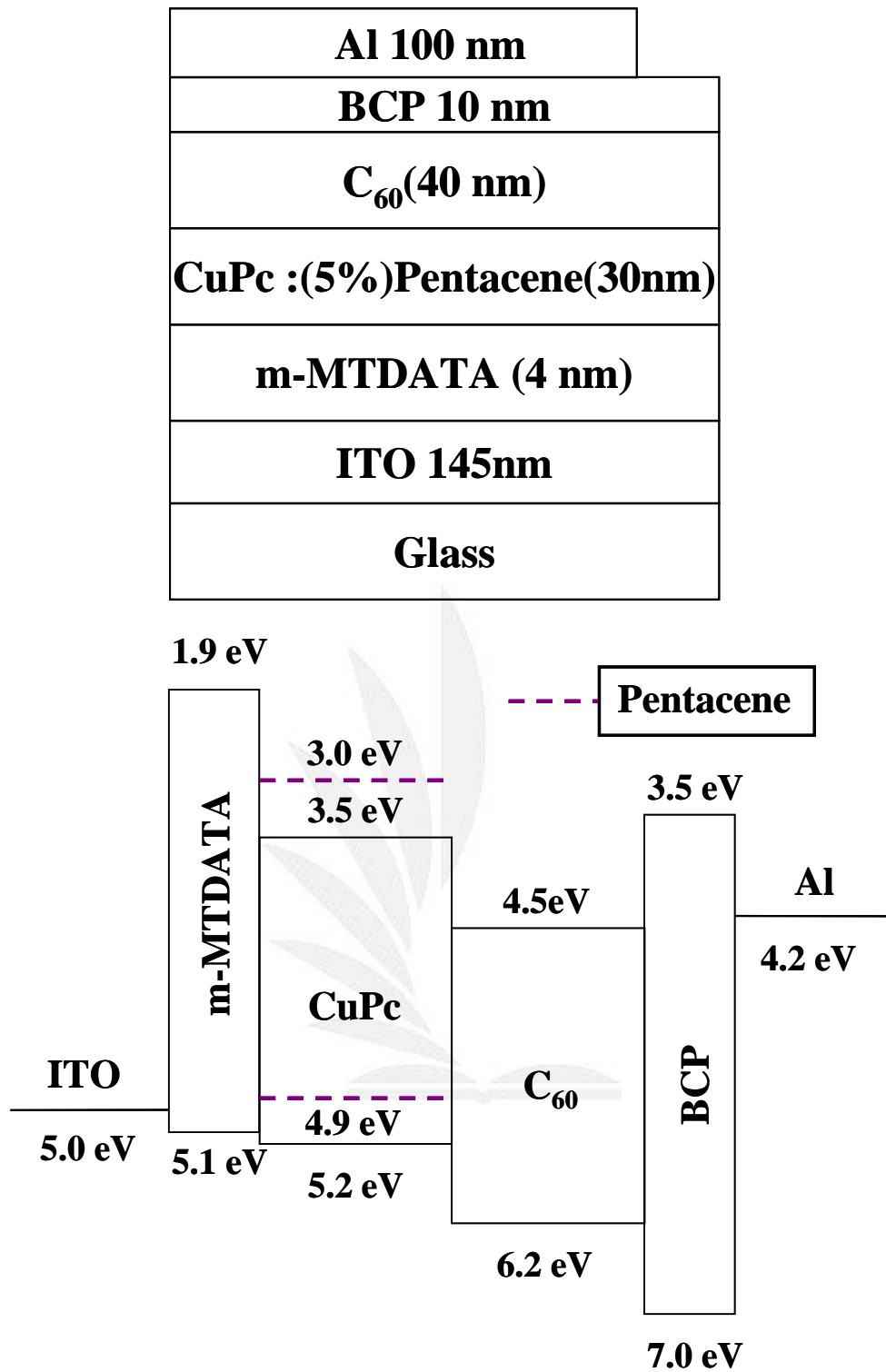


圖. 5-1 有機太陽能電池的結構(ITO/m-MTDATA(4 nm)/
CuPc:(5%)Pentacene (30 nm)/C₆₀(40 nm)/BCP(10
nm)/Al(100nm))