

逢甲大學學生報告 ePaper

有機 p-n 接面太陽能電池效率的改善

- 作者:鄭銘祥、楊軒任
- 系級:電子四甲
- 學號:D9530332、D9530168
- 開課老師:李景松
- 課程名稱:化合物半導體元件
- 開課系所:電子工程學系

開課學年:98學年度 第一學期



中文摘要

從1973年以後,由於能源危機,各個國家開始發展再生能源, 例如:太陽能、風力、水力等。在眾多的再生能源之中,太陽能的提 供最為充足的。

相較於已知的太陽能電池科技,由有機半導體製成的太陽能電池 提供了相當有前途的可能性。有機太陽能電池最大的潛力在於可預知 的低成本與物理學的適應性。這兩個特性給了太陽能電池一個充滿可 能性的新領域。目前,基本的研究是使太陽能電池商業化的必要工 作。最重要的是太陽能電池在製程上的成本、效率與長期的穩定性。

使用p型與n型有機材料所建成的p-n接面有機光伏(OPV cells) 是相當卓越的。為了達到高效率的有機光伏,使用了許多的方法,如: 增加有機材料的載子遷移率(mobility)、提高對高的吸收力或減少元件 的串聯電阻。串聯電阻的最佳化很困難,因為減少串聯電阻意味著必 須減少所有層(layer)的厚度,所以我們傾向於提高其吸收力與達到較 高的效率。

首先,我們試著找出基本 p-n 接面有機光伏電池的最佳的結構與 設定幾種材質。p-n 接面 OPV cells 元件為 ITO/CuPc/C₆₀/BCP/Al/ LiF,其中 ITO(氧化銦錫)噴在玻璃基板上為陽極,被堆成的 Al(鋁) 為陰極,CuPc 為p型電洞傳導層(HTL),C₆₀為n型電子傳導層(ETL),

1

有機 p-n 接面太陽能電池效率的改善

BCP 為電洞阻擋層(HBL)。

接下來,我們調整CuPc與C₆₀的薄膜層得到最好的短路電流 (short-circuit current)與效率。然後同時加入pentacene為掺雜物到p型電 洞傳導層,發現高的短路電流與效率。最後,調整pentacene濃度到獲 得最好的短路電流與效率。然後加入DCJTB去提高在p型與n型傳導層 之間的吸收力,達到高的短路電流與效率。

關鍵字:有機光伏、氧化銦錫、開路電壓、短路電流、填充因子

目	次

目次			3
表目錄			5
圖目錄			6
第一章	有機 p-n 接面光伏電池		11
	1-1 光伏的原理 1	1	
	1-2 由 p-n 接面產生能量的結構 1	12	
	1-3 光伏電池的量測		16
	1-4 陽極與陰極的材質		17
	1-5 有機光伏元件的設計		18
	1-6 p-n 接面有機光伏電池		20
第二章	有機太陽能電池製程		22
	2-1 元件製程步驟		22
	2-2 預洗氧化銦錫玻璃基板 2	22	
	2-3 氧化銦錫的蝕刻		23
	2-4 紫外臭氧處理		23
	2-5 有機熱蒸鍍 2	28	
第三章	實驗結果		31
	3-1 覆蓋層		31

3

	3-2	元件的結構	34	
	3-3	CuPc 厚度的調整(x nm)	37	
	3-4	C ₆₀ 厚度的調整(y nm)(x=25 nm)	42	
	3-5	調整 DCJTB 在 CuPc 層的濃度		44
	3-6	調整 CuPc 層中 pentacene 的濃度		
		(x= 25 nm, y= 50 nm)		48
	3-7	調整 CuPc 層中 DCJTB 的厚度		
		(x= 25 nm, y= 50 nm, s= 5%)	52	
第四章	結			56
參考文)	獻			58

表目錄

有機 p-n 接面太陽能電池效率的改善

表 1-3 輻射與光度測定的名稱與比較	17
表 2-3.1 第一次紫外臭氧處理下不同時間的 ITO 表面粗糙度	24
表 2-3.2 第二次紫外臭氧處理下不同時間的 ITO 表面粗糙度	24
表 3-1.1 OPV cell 在 100 mW/cm ² 下沒有覆蓋層的量測	32
表 3-1.2 OPV cell 在 100 mW/cm ² 下有 LiF 80 nm 的量測	33
表 3-2 有機材料的 HOMO, LUMO, 載子遷移率與激子擴散長度	34
表 3-3 不同 CuPc 薄膜厚度時的 OPV cell 性能	42
表 3-4 不同 C_{60} 薄膜厚度時的 OPV cell 性能	44
表 3-5 CuPc 層中不同的 DCJTB 濃度時 OPV cell 的性能	48
表 3-6 CuPc 層中不同的 pentacene 濃度時 OPV cell 的性能	52
表 3-7 在 CuPc 與 C60 層之間不同的 DCJTB 厚度時 OPV cell	

的性能

54

圖目錄

有機 p-n 接面太陽能電池效率的改善

圖.1-1 電子在有機材質中的傳輸	12
圖.1-2.1 基本 p-n 接面太陽能電池的結構	13
圖.1-2.2 光伏原理的機制	14
圖.1-2.3 太陽能電池的等效電路	14
圖.1-2.4 I-V 特性曲線與最大的功率點	15
圖.1-5 所有 OPV cells 的元件結構	19
圖.1-6.1 MPcs 系統的分子結構	21
圖.1-6.2 MPcs 系統的電洞遷移率, 激子擴散長度,	
元件效率與吸收能力	21
圖.2-3.1 第一次 AFM 下 ITO 的表面蝕刻	25
圖.2-3.2 第二次 AFM 下 ITO 的表面蝕刻	26
圖.2-4 高真空度的有機熱蒸鍍系統圖	29
圖.3-1.1 p-n 接面 OPV cell 的結構	
$ITO/CuPc(20 \text{ nm})/C_{60}(40 \text{ nm})/BCP(10 \text{ nm})/A1(100 \text{ nm})$	31
圖.3-1.2 照度100 mW/cm ² 下沒有覆蓋層的基本元件特性	

ITO/CuPc(20 nm)/C₆₀(40 nm)/BCP(10 nm)/A1(100 nm) 32

圖.3-1.3 照度100 mW/cm²下有覆蓋層LiF(80 nm)的元件特性

逢甲大學學生報告 ePaper(2009 年)

	$ITO/CuPc(20 \text{ nm})/C_{60}(40 \text{ nm})/BCP(10 \text{ nm})/A1(100 n$		
	nm)/LiF(80 nm)	33	
圖.3-2.1	有機材質的吸收能力與分子結構	34	
圖.3-2.2	ITO/CuPc(x nm)/C ₆₀ (y nm)/BCP(10 nm)/A1(100 nm		
)/LiF(80nm)	35	
圖.3-2.3	ITO/(z%)DCJTB: CuPc(x nm)/C ₆₀ (y nm)/BCP(10 nm		
)/A1(100 nm)/LiF(80 nm)	36	
圖.3-2.4	ITO/(w%)pentacene:CuPc(x nm)/C ₆₀ (y nm)/BCP(10		
	nm)/A1(100 nm)/LiF(80 nm)	37	
圖.3-2.5	ITO/(w%)pentacene:CuPc(x nm)/DCJTB(s nm)/C ₆₀ (
	y nm)/BCP(10 nm)/A1(100 nm)/LiF(80 nm)	37	
圖.3-3.1	元件1在暗與照光100 mW/cm ² 的 J-V 特性曲線 ITO		
	/CuPc(20 nm)/C ₆₀ (40 nm)/BCP(10 nm)/A1(100 nm)		
	/LiF(80 nm)	38	
圖.3-3.2	元件2在暗與照光100 mW/cm ² 的 J-V 特性曲線 ITO		
	/CuPc(25 nm)/C ₆₀ (40 nm)/BCP(10 nm)/A1(100 nm)		
	/LiF(80 nm)	39	

圖.3-3.3 元件3在暗與照光100 mW/cm²的 J-V 特性曲線 ITO

逢甲大學學生報告 ePaper(2009 年)

/CuPc(15 nm)/C ₆₀ (40 nm)/BCP(10 nm)/A1(100 nm)	
/LiF(80 nm)	40
元件4在暗與照光100 mW/cm ² 的 J-V 特性曲線 ITO	
/CuPc(30 nm)/C ₆₀ (40 nm)/BCP(10 nm)/A1(100 nm)	
/LiF(80 nm)	41
元件1在暗與照光100 mW/cm ² 的 J-V 特性曲線 ITO	
/CuPc(25 nm)/C ₆₀ (50 nm)/BCP(10 nm)/A1(100 nm)	
/LiF(80 nm)	42
元件2在暗與照光100 mW/cm ² 的 J-V 特性曲線 ITO	
/CuPc(25 nm)/C ₆₀ (60 nm)/BCP(10 nm)/A1(100 nm)	
/LiF(80 nm)	43
元件1在暗與照光100 mW/cm ² 的 J-V 特性曲線 ITO	
/(50%)DCJTB:CuPc(25 nm)/C ₆₀ (50 nm)/BCP(10 nm)	
/A1(100 nm)/LiF(80 nm)	45
元件2在暗與照光100 mW/cm ² 的 J-V 特性曲線 ITO	
/(1%)DCJTB:CuPc(25 nm)/C ₆₀ (50 nm)/BCP(10 nm)/	
A1(100 nm)/LiF(80 nm)	46
	/CuPc(15 nm)/C _∞ (40 nm)/BCP(10 nm)/A1(100 nm) /LiF(80 nm) 元件4 在暗與照光100 mW/cm ² 的 J-V 特性曲線 ITO /CuPc(30 nm)/C _∞ (40 nm)/BCP(10 nm)/A1(100 nm) /LiF(80 nm) 元件1 在暗與照光100 mW/cm ² 的 J-V 特性曲線 ITO /CuPc(25 nm)/C _∞ (50 nm)/BCP(10 nm)/A1(100 nm) /LiF(80 nm) 元件2 在暗與照光100 mW/cm ² 的 J-V 特性曲線 ITO /CuPc(25 nm)/C _∞ (60 nm)/BCP(10 nm)/A1(100 nm) /LiF(80 nm) 元件1 在暗與照光100 mW/cm ² 的 J-V 特性曲線 ITO /(50%)DCJTB:CuPc(25 nm)/C _∞ (50 nm)/BCP(10 nm) /A1(100 nm)/LiF(80 nm) 元件2 在暗與照光100 mW/cm ² 的 J-V 特性曲線 ITO /(1%)DCJTB:CuPc(25 nm)/C _∞ (50 nm)/BCP(10 nm)/ A1(100 nm)/LiF(80 nm)

圖.3-5.3 元件3在暗與照光100 mW/cm²的 J-V 特性曲線 ITO

8

	$/DCJTB(25 \text{ nm})/C_{60}(50 \text{ nm})/BCP(10 \text{ nm})/A1(100 \text{ nm})$	
)/LiF(80 nm)	47
圖.3-6.1	元件1在暗與照光100 mW/cm ² 的 J-V 特性曲線 ITO	
	/(3%)pentacene:CuPc(25 nm)/C ₆₀ (50 nm)/BCP(10	
	nm)/A1(100 nm)/LiF(80 nm)	49
圖.3-6.2	元件2在暗與照光100 mW/cm ² 的 J-V 特性曲線 ITO	
	/(5%)pentacene:CuPc(25 nm)/C ₆₀ (50 nm)/BCP(10	
	nm)/A1(100 nm)/LiF(80 nm)	50
圖.3-6.3	元件3在暗與照光100 mW/cm ² 的 J-V 特性曲線 ITO	
	/(7%)pentacene:CuPc(25 nm)/C ₆₀ (50 nm)/BCP(10	
	nm)/A1(100 nm)/LiF(80 nm)	51
圖.3-7.1	元件1在暗與照光100 mW/cm ² 的 J-V 特性曲線 ITO	
	/(5%)pentacene:CuPc(25 nm)/DCJTB(0.5 nm)/C ₆₀ (
	50 nm)/BCP(10 nm)/A1(100 nm)/LiF(80 nm)	53
圖.3-7.2	元件2在暗與照光100 mW/cm ² 的 J-V 特性曲線 ITO	
	/(5%)pentacene:CuPc(25 nm)/DCJTB(1 nm)/C ₆₀ (50	
	nm)/BCP(10 nm)/A1(100 nm)/LiF(80 nm)	54

圖.4 p-n 接面 OPV cell 的最佳結構 ITO/(4%)pentacene:CuPc

9

 $(25 \text{ nm})/\text{DCJTB}(0.5 \text{ nm})/\text{C}_{60}(50 \text{ nm})/\text{BCP}(10 \text{ nm})/\text{A1}(100 \text{ nm}))$

nm)/LiF(80 nm)

57



第一章 有機 p-n 接面光伏電池 逢甲大學學生報告 ePaper(2009 年)

1-1 光伏的原理

從一般到異質結構(hetero-structure)二極體,有機光伏電池 (OPV cells)的吸收與自然放射特性不同。OPV cells 產生的能量導 致有機分子的電洞與電子分離。電洞與電子分離而傳輸到電極造成了 電流,最後產生能量。[2]

一般來說,有機材料的吸收力是由紫外UV/Vis-spectrophotometer 量測。根據包利原理,只有兩個電子在相對的單一分子軌道中 旋轉。我們定義電子的最低能量態為最高的分子軌道(HOMO),當作我 們所知道的有機材質的基態。促進電子以反結合態(anti-bonding status)到軌道,我們稱之為有機材質的最低分子軌道(LUMO)。所以 有機材質的能帶(Eg)以式(1)表示:

$$E_g = \left| E_{HOMO} \right| - \left| E_{LUMO} \right| \tag{1}$$

當有機材質吸收光,將會產生帶能量的電子電洞對,其能量以式 (2)表示。

$$E(eV) = hv = \frac{hc}{\lambda_{abs}} = \frac{1241(nm)}{\lambda_{abs}}$$
$$h = 6.62 * 10^{-34} (Js).....Plank's const.$$
(2)

當 E 比 Eg 大且有額外電場時,電子電洞對分離,電子傳輸到較低的電場,電洞傳輸到較高的電場,而產生電流。

逢甲大學學生報告 ePaper(2009 年)

事實上,在有機材質中的載子傳輸是希望在使電子移位的π鍵的 現象。加上順偏壓,在使電子移位的π鍵中的電子被估計在分子的最 低分子軌道的能量等級且希望在另一個分子的最低分子軌道的能量 等級達到傳輸的目的,如圖.1-1 [6]。



圖.1-1 電子在有機材質中的傳輸

1-2 由 p-n 接面產生能量的結構

自從 Dr. Tang 在 1986 年首先研究出高成果的光伏電池以後,有 機 p-n 異質接面的光伏電池在環保能源的製程上是一個被期待的科 技,它的結構如圖.1-2.1[7]。這個結構被歸類在高功函數的氧化銦 錫陽極、有機 p-n 接面層與低功函數的金屬陰極(例如:銀(silver)

與鋁(aluminum)為4.3eV)。



圖.1-2.1 基本 p-n 接面太陽能電池的結構

此光伏原理的結構如圖.1-2.2[8]。當光透過氧化銦錫進入元件 ,有機材質會吸收光子且轉換光子為電子電洞對。由於庫侖定律電子 電洞對與能量互相吸引,此電子電洞對稱為激子。由於激子濃度在有 機層的濃度不同而使得激子擴散,若激子與異質接面介面的距離比激 子的擴散長度小,那麼激子就無法在 p-n 接面的介面下擴散,而會導 致復合(recombine)[9-11]。當激子擴散到 p-n 接面的介面時,內建 電場使得激子分離出電子與電洞。載子由於內建電場而擴散到電極且 有許多不同的濃度,電子聚集在陰極,電洞聚集在陽極,形成電位差, 這是光伏的基本理論。如果我們在陰極與陽極之間加入一個負載,就 會有電流產生[12-14],那麼太陽能電池就能產生能量,如式(3)。

$$P = I * V \tag{3}$$

13



圖.1-2.2 光伏打原理的機制

更詳細的考慮是依據電流產生器與二極體畫出太陽能電池的等 效電路。此等效電路的電流-電壓關係如圖.1-2.3 與式(4)。



圖.1-2.3 太陽能電池的等效電路

其中 I_s為飽和電流。在太陽能電池的應用中,此章節通常反轉電 壓軸。當電路短路(V=0)時,短路電流 I_{sc} 會等於 I_L。當電路開路(I=0) 14 逢^{興大學學}生報告 ePaper(2009年) 時且 I₁ 遠大於飽和電流 I_s時,開路電壓如式(5)。

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \operatorname{Ln}\left(\frac{I_L}{I_s} + 1\right) \cong \frac{kT}{q} \operatorname{Ln}\left(\frac{I_L}{I_s}\right)$$
(5)

太陽能電池在短路(電流 I_{sc})或開路(電壓 V_{oc})時不會產生功率。 電池的工作點在 IV 特性曲線中,乘積的最大值的時候,有最大的功 率(P_{max}),如圖. 1-2.4 與式(6),最大功率點的位置代表著在 IV 特性 曲線所圍的面積。



圖.1-2.4 I-V 特性曲線與最大的功率點

太陽能電池的效率 η 被定義為電池在標準測試條件下,最大功率 點提供最大功率 Pmax 除以入射的輻射,如式(7)。

$$\eta = \frac{I_m V_m}{P_{in}} = \left[V_{oc} - \frac{kT}{q} \operatorname{Ln} \left(1 + \frac{qV_m}{kT} - \frac{kT}{q} \right) \right] / P_{in}$$
(7)

太陽能電池的轉換效率也可以式(8)表示。

$$\eta = \frac{Voc * Isc * FF}{P_{IN}}$$
(8)

其中FF為填充因子,定義如式(9)。

$$FF = \frac{Vm * Im}{Voc * Isc} \tag{9}$$

如果我要們改善效率,必須提高短路電流 I_{sc}、開路電壓 V_{oc}與填充因子 FF。大部份的情形是照光 100 mW/cm²,標準的參考光譜與溫度 25°C。使用此標準的光照值特別方便,因為電池在效率百分比上的數字如同電池在 100 mW/cm² 的輸出功率。

1-3 光伏電池的量測

我們常使用的光伏量測有兩種單位。一般來說,以人類的視覺圖 像來考慮量測設備,使用定義上的光度測定,但是以物理學的觀點, 考慮到所量測實際光源的能量,使用定義上的輻射測定。下面為比較 表1-3[15]。

Radiome	etry	Photometry		
Name Unit		Name	Unit	
Flux of radiation	[W]	Flux of light	[lm]	
Intensity of radiation	[W/m ²]	Luminance	[lm/m ²] or [lux]	
Intensity of radiative	[W/sr]	Intensity of light	[cd]or[lm/sr]	
Radiance	[W/sr×m ²]	Intensity of light-emit	[cd/m ²]or[lm/sr×m ²]	
Efficiency of power [W/W]		Power of luminance	[lm/W]	
		efficiency		

表 1-3 輻射與光度測定的名稱與比較

對有機太陽能電池的量測,我們應該測量在黑暗與明亮時的電流 與電壓曲線。如果在黑暗中的量測,得到的暗電流曲線如同二極體一 般。如果在明亮中的量測,找到在 IV 曲線下最大功率點與利用式(6) (8)(9)估計元件的效率。此 IV 曲線的量測是使用 Keithley 2400 能 源量測單位。太陽能模擬者使用的是 AM1.5G 從 Newport Power Supply 69907 的 150 瓦氙燈 6255,這樣的照明強度為 1 sum (100 mW/cm²)。 這是模擬所貫用的 Newport Power Meter Model 1918-C 之測定。 1-4 陽極與陰極的材質

有機光伏電池的陽極材料是導電層,幾乎被限定要好的導電率、 好的化學穩定性以及在電洞注入的材質中的 HOMO 能量等級有匹配的 功函數。另一個重要的條件是在可見光的部份要有高透明度的品質。 陽極的材質被分類在透明導電的氧化物(TCO)與現有的金屬。前面的

部份如氧化銦錫(ITO)、氧化鋅(ZnO)、氧化鋁鋅(AZO),而後面的部 份為厚度小於15 nm[16-17]的高功函數薄膜,如鎳(Ni)、金(Au)、 鉑(Pt)。

我們寬泛的使用氧化銦錫(ITO)當作有機光伏電池之陽極,它有 穩定約4.5~4.8eV的功函數與非常高的導電率,並且是現有的材料。 為了達到較好的電洞注入的能力,我們可以試著在陽極的表面上做一 些處理,如紫外臭氧處理或用去離子水沖洗,如此可以減少碳和剩餘 的氫的影響且改善功函數從4.5eV為5.0eV。由於功函數的上升,我 們有較高的電洞注入從陽極表面到有機層接面的機率[19-23]。

有機光伏電池的陰極材料,實際的應用性是低功函數而高抗腐蝕 性的,如銀(Ag)與鋁(Al)的合金。因為以銀為陰極很容易穿過有機材 質,所以我們選擇鋁為元件的陰極。

1-5 有機光伏元件的設計

有機光伏電池的結構分為單一層與多層結構,如圖.1-5。圖.1-5 (a)是基板以上的依序為陽極、p型電洞傳輸層(HTL)、陰極以及它傳 統的單一層蕭特基有機光伏電池。為了增加激子轉換為電子與電洞的 速度,加入了n型電子傳輸層(ETL),如圖.1-5(b)。若我們要有最佳 的發光效率,我們可以在陰極與電子傳輸層(ETL)之間加入電洞阻隔 層(HBL),如圖.1-5(c)。相對的,我們也可以在陽極與電洞傳輸層(HTL)

之間加入電子阻隔層(EBL),如圖.1-5(d)[24-25]。

在極薄的有機層,激子的擴散長度通常會延伸到約10~40 nm [9,26-28],且復合區會接近在以電子和電洞的遷移率為主的兩層之 間的介面。為了減少復合區的抵補效應,如圖.1-5(e),我們可以將 電洞傳輸層與電子傳輸層混合在一起當成一個大的異質接面層。最 後,為了得到更穩定且更高品質的發光效率,我們加入了電洞傳輸層 與電子傳輸層在陽極與陰極的旁邊,如圖.1-5(f)[29-31]。



(c)

逢甲大學學生報告 ePaper(2009 年)

(d)



圖.1-5 所有 OPV cells 的元件結構

1-6 p-n 接面有機光伏電池

近年來,高效率 p-n 接面有機光伏電池(OPV cells)已經有主要 的重要性,例如:p-n 接面有機光伏電池的結構類似於 氧化銦錫(IT 0)/p 型電洞傳輸層(HTL)/n 型電子傳輸層(ETL)/BCP(10nm)/鋁(100 nm)。電洞傳輸層與電子傳輸層之差異在於有機分子的合成,如 MPcs 對於電洞傳輸層,m-MTDATA、MePTCD1、C60 對於電子傳輸層[32-34]。

從圖.1-6.1 與圖.1-6.2,我們仔細考慮了電洞的遷移率、激子 擴散長度、元件的轉換效率以及 MPcs 系統有機材料的吸收力。CuPc 有最好的電洞遷移率、激子擴散長度與 p-n 接面有機光伏電池的結 構。研究效率大的 p-n 接面有機光伏電池時,我們可以試著提高吸收 力、載子遷移率與激子在有機材質的擴散長度而得到高效率的有機光 伏電池[35]。



圖.1-6.2 MPcs 系統的電洞遷移率、激子擴散長度、元件效

率與吸收能力

第二章 有機太陽能電池製程

2-1 元件製程步驟

為了元件的形式,我們使用標準的黃光法與濕蝕刻方法。在有機 薄膜成長在氧化銦錫(ITO)玻璃基板之前,為了水的精純,必須在丙 酮裡以超音波振動器小心的清潔氧化銦錫玻璃基板,以去離子水沖洗 再用高潔淨的氮氣吹乾。以下是製程的四個步驟:

(1) 預洗(pre-clean)氧化銦錫玻璃基板。

- (2) 氧化銦錫的蝕刻。
- (3) 紫外臭氧處理。

(4) 有機的熱蒸鍍。

2-2 預洗氧化銦錫玻璃基板

由於玻璃基板與透明導電的氧化物 ITO,應該在樣品上標註以便 分辨 ITO 在哪個表面,其表面的阻值約 15Ω。首先將 ITO 玻璃基板 浸在異兩醇(IPA)且以超音波振動器振動,然後放入兩酮且以超音波 振動器振動,再來放入甲醇中振動,最後是放入去離子水中振動,然 後以高潔淨的氮氣吹走表面的有機溶液,再置入 120°C 的烤箱使水蒸 發。

逢甲大學學生報告 ePaper(2009 年)

2-3 氧化銦錫的蝕刻

在上述的步驟後,我們使用標準的黃光法使陽極與陰極在氧化銦 錫表面為有機體,然後在 60°C 的熱溶液中蝕刻 30 秒,去除用不到的 氧化銦錫。其中使用的溶液是以兩次蒸餾的去離子水與 37~38%的鹽 酸以體積 7:3 而成。最後我們重做一樣的預洗步驟去除 ITO 表面的光 阻。

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,且要避免電子因時間過長而注入所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。

2-4 紫外臭氧處理(UV Ozone Treatment)

我們不使用氧氣等離子體,使用 UV Ozone 潔淨機除去 ITO 表面 的有機粒子與改善 ITO 的粗糙表面,在不同的 UV Ozone treatment 時間中找尋 ITO 表面的最佳粗糙度。表 2-3.1 與表 2-3.2 顯示在調變 的時間內的粗糙度,圖.2-3.1(a)~圖.2-3.1(d)對於表 2-3.1 與圖.2 -3.2(a)~圖.2-3.2(g)對於表 2-3.2 顯示樣品在很高分辨率的掃描探 測顯微鏡(SPM)種類的原子力顯微鏡(AFM)下不同時間的情形。

有機 p-n 接面太陽能電池效率的改善

Time of UV ozone treatment	Surface roughness	Surface RMS	
(min)	<i>(nm)</i>	(nm)	
0	2.762	3.584	
10	2.110	2.695	
20	2.261	2.871	
30	2.605	3.365	

表 2-3.1 第一次 UV ozone 下不同時間的 ITO 表面粗糙度

Time of UV ozone treatment	Surface roughness	Surface RMS	
(min)	<i>(nm)</i>	(nm)	
8	2.444	3.123	
10	2.211	2.828	
12	2.098	2.532	
15	1.803	2.171	
18	1.970	2.541	
20	2.254	2.816	
22	2.404	3.046	

表 2-3.2 第二次 UV ozone 下不同時間的 ITO 表面粗糙度



(a) 沒有紫外臭氧處理



(b) 紫外臭氧處理(10 mins)



(c) 紫外臭氧處理(20 mins)



(d) 紫外臭氧處理(30 mins)

圖.2-3.1 第一次原子顯微鏡下的 ITO 表面蝕刻



(a) 紫外臭氧處理(8 mins)



(b) 紫外臭氧處理(10 mins)



(c) 紫外臭氧處理(12 mins)



(d) 紫外臭氧處理(15 mins)



(e) 紫外臭氧處理(18 mins)



(f) 紫外臭氧處理(20 mins)



(g) 紫外臭氧處理(22 mins)

圖.2-3.2 第二次原子顯微鏡下 ITO 表面蝕刻

2-5 有機熱蒸鍍

我們選定所需要的有機材料且將它們置入抽成低於2*10⁻⁶ torr 的有機熱真空室。從鎢線圈到石英熔鍋加熱並且維持每秒0.5~3Å的蒸 鍍速度,如圖.2-4。



Control system

圖.2-4 高真空度的有機熱蒸鍍系統圖

例如,我們使用杓子選了CuPc, C₆₀, BCP, A1, LiF, 然後在抽 成高度真空前將它們放入石英熔鍋中。通常我們利用關閉物使蒸鍍材 料停止直到有穩定的蒸鍍速度。在加速轉片極板後,注意感應器上的

薄膜厚度到我們所要的。

有些主題應該仔細考慮,如均勻的薄膜厚度、有機與無機接面的 品質以及在更高溫的蒸鍍陰極金屬的有機材質表面。我們應該儘可能 的避免那些問題,利用改善真空度、無機表面的粗糙度、高品質陰極 金屬的磊晶。



第三章 實驗結果

3-1 覆蓋層

我們選定基本的p-n接面有機光伏電池為結構,然後試著使以所 有有機材質層的厚度的最佳化效率。主要p-n接面有機光伏電池的結 構為ITO/CuPc(20 nm)/ C₆₀(40 nm)/BCP(10 nm)/A1(100 nm),如圖. 3-1.1。



Device active area = 0.09 cm^2



圖.3-1.1 p-n 接面 OPV cell 的結構

ITO/CuPc(20 nm)/ C₆₀(40 nm)/BCP(10 nm)/A1(100 nm) 31 逢甲大學學生報告 ePaper(2009 年) 在量測下,我們發現一個效率下降很快的問題,因為我們的實驗 在空氣中,所以猜想有機材料對於環境很敏感。當元件被測量時,模 擬的光與I-V量測的單位提供有機材質熱與能量,有機材料在空氣中 很容易與濕度和氧氣相互作用。量測的資料如圖.3-1.2與表3-1.1。

Measure	J_{SC}	V _{OC}	FF	η	Increase
	(mA/cm2)	(V)	(%)	(%)	(%)
1 st	3.41	0.22	45.1	0.337	
2nd	2.99	0.14	39.0	0.163	-51.6
3rd	2.60	0.11	38.6	0.109	-67.7

表3-1.1 OPV cell在100 mW/cm²下沒有覆蓋層的量測



圖.3-1.2 照度100 mW/cm²下沒有覆蓋層的基本元件特性 ITO/CuPc(20 nm)/ C₆₀(40 nm)/BCP(10 nm)/A1(100 nm)

我們在陰極上方加入了一個覆蓋層LiF 80 nm去保護有機層來解 決這個問題,免於空氣中濕度與氧氣的影響。其量測的結果如圖.3-1 .3與表3-1.2。

Measure	J_{SC}	V _{OC}	FF	η	Increase
	(<i>mA/cm2</i>)	(V)	(%)	(%)	(%)
1 st	3.76	0.43	52.0	0.856	
2nd	3.86	0.43	52.9	0.887	+2.5
3rd	3.73	0.44	52.3	0.876	+2.3

表3-1.2 OPV cell在100 mW/cm²下有LiF 80 nm的量测



圖.3-1.3 照度100 mW/cm²下有覆蓋層LiF(80 nm)的元件特性 ITO/CuPc(20 nm)/ C₆₀(40 nm)/BCP(10 nm)/A1(100 nm)/LiF(80 nm)

3-2 元件的結構

我們在此工作中使用一些有機材料,例如,我們使用了CuPc與 pentacene為電洞傳輸層、C₆₀為電子傳輸層、BCP為電洞阻隔層以及 以DCJTB為掺雜物去增加元件的吸收力。所有有機材料的特性與分子 結構如圖.3-2.1與表3-2。

Material	LUMO	НОМО	Mobility	Exciton diffusion length
	(eV)	(eV)	(cm ² /V s)	(<i>nm</i>)
CuPc	3.5	5.2	7.0*10 ⁻³	15
Pentacene	3.0	4.9	1.5*100	65
C60	4.5	6.2	5.0*10 ⁻¹	40
BCP	3.5	7.0	2.0*10 ⁻³	<10
DCJTB	3.0	5.1	~1.0*10-6	<10

表3-2 有機材料的HOMO、LUMO、載子遷移率與激子擴散長度



CuPc copper phthalocyanine



C₆₀ Buckminster fullerene



BCP 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl -1,10-phenanthroline





DCJTB 4-(Dicyanomethylene)-2-tert-butyl -6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidin -4-yl-vinyl)-4H-pyran

Pentacene

(a) 有機材料的分子結構



(b) 有機材質的吸收度

圖.3-2.1 有機材質的吸收能力與分子結構

首先使用厚度10 nm的BCP、100 nm的A1以及80 nm的覆蓋層彼此 匹配,然後調整CuPc和C₆₀的厚度。這樣元件的結構為ITO/CuPc(x nm)/ C_{60} (y nm)/BCP(10 nm)/A1(100 nm)/LiF(80 nm),如圖.3-2.2。



圖.3-2.2 ITO/CuPc(x nm)/ C₆₀(y nm)/BCP(10 nm)/A1(100 nm)

/LiF(80 nm)

逢甲大學學生報告 ePaper(2009 年)

然後,我們摻雜有機材料來增加元件的吸收力與提高有機材質的 載子遷移率。為了增加元件吸收力,我們摻雜4-(Dicyanomethylene) -2-tert-buty1-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidin-4-yl-vinyl)-4 H-pyran(DCJTB)來得到最高的效率。我們調整DCJTB在CuPc層的濃度 ,但結果並不理想。估計DCJTB使得載子傳輸到陽極與陰極的遷移率 太低。此增加有機光伏電池吸收力的結構為ITO/CuPc:(z%)DCJTB(x nm)/ C_{ω} (y nm)/BCP(10 nm)/A1(100 nm)/LiF(80 nm),如圖.3-2.3。



圖.3-2.3 ITO/(z%)DCJTB: CuPc(x nm)/ C₆₀(y nm)

/BCP(10 nm)/A1(100 nm)/LiF(80 nm)

之後,使用具有高載子遷移率的材料pentacene來增加CuPc的載 子遷移率,調整CuPc裡pentacene的濃度並且得到一個好的結果。此 增加電洞傳輸層(HTL)載子遷移率的結構為ITO/(s%)pentacene:CuPc $(x nm)/C_{00}(y nm)/BCP(10 nm)/A1(100 nm)/LiF(80 nm),如圖.3-2.4$ 。



圖.3-2.4 ITO/(w%)pentacene:CuPc(x nm)/ C_{60} (y nm)

/BCP(10 nm)/A1(100 nm)/LiF(80 nm)

最後在CuPc與C₆₀之間加入一個非常薄的覆蓋層(DCJTB)來提高 吸收力。這樣元件的結構為ITO/(s%)pentacene:CuPc(x nm)/DCJTB $(1 \text{ nm})/C_{60}(y \text{ nm})/BCP(10 \text{ nm})/A1(100 \text{ nm})/LiF(80 \text{ nm}), 如圖. 3-2.5$ 。



圖.3-2.5 ITO/(w%)pentacene:CuPc(x nm)/DCJTB(s nm)

C₆₀(y nm)/BCP(10 nm)/A1(100 nm)/LiF(80 nm)

3-3 CuPc厚度的調整(x nm)

先試著使用厚度為20 nm的CuPc薄膜與固定厚度為40 nm的C₆₀,
 然後量測黑暗時與100 mW/cm² by Keithley 2400明亮時外加電壓從-1
 37 逢甲大學學生報告 ePaper(2009年)

伏特到1伏特的結果。確定短路電流為3.90(mA/cm²)、開路電壓為 0.43(V)、填充因子為52.9%以及最大效率為0.887%,如圖.3-3.1。



(a) 黑暗中J-V特性曲線



(b) 照度100 mW/cm² 中J-V特性曲線

圖.3-3.1 元件1在暗與照光100 mW/cm²的 J-V 特性曲線 ITO/CuPc(20 nm)/C₆₀(40 nm)/BCP(10 nm)/A1(100 nm)/LiF(80 nm)

然後,使用厚度為25 nm的CuPc而且得到此元件的最高效率,短 路電流為4.18(mA/cm²),開路電壓為0.44(V),填充因子為52.3%,最 大效率為0.961%,如圖.3-3.2。



(a) 黑暗中J-V特性曲線



(b) 照度100 mW/cm² 中J-V特性曲線

圖.3-3.2 元件2 在暗與照光100 mW/cm²的 J-V 特性曲線 ITO/CuPc(25 nm)/C₆₀(40 nm)/BCP(10 nm)/A1(100 nm)/LiF

(80 nm)

再量測其他厚度如15 nm與30 nm,但無法得到更好的結果,所以 就使用25 nm厚度的CuPc薄膜。在使用15 nm厚度的薄膜時,得到的短 路電流為3.79(mA/cm²),開路電壓為0.43(V),填充因子為51.8%以及 最大效率為0.845%,如圖.3-3.3。



(a) 黑暗中J-V特性曲線



(b) 照度100 mW/cm² 中J-V特性曲線

圖.3-3.3元件3在暗與照光100 mW/cm²的 J-V 特性曲線

ITO/CuPc(15 nm)/C₆₀(40 nm)/BCP(10 nm)/A1(100 nm)/LiF(80 nm) 40 逢甲大學學生報告 ePaper(2009 年) 在厚度為30 nm的薄膜所得到的結果為短路電流3.79(mA/cm²),

開路電壓0.44(V),填充因子50.4%以及最大效率0.840%,如圖.3-3.4。



(a) 黑暗中J-V特性曲線



(b) 照度100 mW/cm² 中J-V特性曲線

圖.3-3.4 元件4 在暗與照光100 mW/cm²的 J-V 特性曲線 ITO/CuPc(30 nm)/C₆₀(40 nm)/BCP(10 nm)/A1(100 nm)/LiF(80 nm)

CuPc depth (nm)	J _{SC} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF (%)	η (%)
15	3.79	0.43	51.8	0.845
20	3.90	0.43	52.9	0.887
25	4.18	0.44	52.3	0.961
30	3.79	0.44	50.4	0.840

我們發現CuPc在25 nm時表現出較好的特性,整理如表3-3。

表3-3 不同CuPc薄膜厚度時的OPV cell性能

3-4 C₆₀厚度的調整(y nm)(x=25 nm)

在3-3中,我們量測的元件結構為ITO/CuPc(25 nm)/C₆₀(40 nm)/ BCP(10 nm)/A1(100 nm)/LiF(80 nm)。我們改變C₆₀的厚度為50 nm且 固定CuPc薄膜的厚度為25 nm,得到此元件的最高效率,短路電流為 4.78(mA/cm²),開路電壓為0.44(V),填充因子為51.2%以及最大效率 為1.094%,如圖.3-4.1。



(a) 黑暗中J-V特性曲線

42



(b) 照度100 mW/cm² 中J-V特性曲線

圖.3-4.1 元件1 在暗與照光100 mW/cm²的 J-V 特性曲線 ITO/CuPc(25 nm)/C₆₀(50 nm)/BCP(10 nm)/A1(100 nm)/LiF(80 nm)

然後再試C₆₀其他厚度如60 nm,但無法得到比厚度50 nm更好的 結果。在C₆₀薄度厚度為60 nm時,得到的短路電流為3.99(mA/cm²) ,開路電壓為0.43(V)),填充因子為52.6%以及最大效率為0.902%, 如圖.3-4.2。



(a) 黑暗中J-V特性曲線

43



(b) 照度100 mW/cm² 中J-V特性曲線

圖.3-4.2 元件2 在暗與照光100 mW/cm²的 J-V 特性曲線 ITO/CuPc(25 nm)/C₆₀(60 nm)/BCP(10 nm)/A1(100 nm)/LiF(80 nm)

我們發現在CuPc厚度為25 nm與C $_{60}$ 厚度為50 nm時,表現出最好的特性,整理如表3-4。

C ₆₀ depth	J_{SC}	V_{OC}	FF	η
<i>(nm)</i>	(mA/cm ²)	(V)	(%)	(%)
40	4.18	0.44	52.3	0.961
50	4.78	0.44	51.2	1.094
60	3.99	0.43	52.6	0.902

表3-4 不同C₆₀薄膜厚度時的OPV cell性能

3-5 調整DCJTB在CuPc層的濃度

為了使有機光伏電池有高吸收力,我們在3-4討論的最佳結構(CuPc厚度25 nm, C₆₀厚度50 nm)中加入DCJTB。我們摻雜wt. 50% DCJTB

逢甲大學學生報告 ePaper(2009 年)

到CuPc層,得到很低的短路電流1.2(mA/cm²),開路電壓為0.50(V),





(a) 黑暗中J-V特性曲線



(b) 照度100 mW/cm² 中J-V特性曲線

圖.3-5.1 元件1 在暗與照光100 mW/cm²的 J-V 特性曲線 ITO/(50%)DCJTB:CuPc(25 nm)/C₆₀(50 nm)/BCP(10 nm)

/A1(100 nm)/LiF(80 nm)

然後改變DCJTB的濃度為wt.1%以及wt.100%(即沒有CuPc),DCJTB 濃度為wt.1%時,得到的短路電流為3.16(mA/cm²),開路電壓為0.49(V),填充因子為35.3%以及最大效率為0.549%,如圖.3-5.2。



(a) 黑暗中J-V特性曲線



(b) 照度100 mW/cm² 中J-V特性曲線

圖.3-5.2 元件2在暗與照光100 mW/cm²的 J-V 特性曲線 ITO/(1%)DCJTB:CuPc(25 nm)/C_m(50 nm)/BCP(10 nm)

/A1(100 nm)/LiF(80 nm)

當濃度為wt.100%時(使用DCJTB完全取代CuPc),得到的短路電流為1.24(mA/cm²),開路電壓為0.46(V),填充因子為18.5%以及最大效率為0.105%,如圖.3-5.3。



(a) 黑暗中J-V特性曲線



(b) 照度100 mW/cm² 中J-V特性曲線

圖.3-5.3 元件3 在暗與照光100 mW/cm²的 J-V 特性曲線 ITO/DCJTB(25 nm)/C₆₀(50 nm)/BCP(10 nm)/A1(100 nm)/LiF(80 nm) 對於這樣的結果,估計原因在於摻雜層的載子遷移率太低。當 DCJTB(載子遷移率<1.0*10⁻⁶ cm²/V-s)摻雜到CuPc(載子遷移率=7.0* 10⁻³ cm²/V-s)時,摻雜層的載子遷移率下降並且得到較低的短路電流 和填充因子,導致元件的效率減少,整理如表3-5。

DCJTB concentration	J_{SC}	V _{OC}	FF	η
(wt. %)	(mA/cm ²)	(V)	(%)	(%)
0	4.78	0.44	51.2	1.094
1	3.16	0.49	35.3	0.549
50	1.20	0.50	20.6	0.124
100	1.24	0.46	18.5	0.105

表3-5 CuPc層中不同的DCJTB濃度時OPV cell的性能

3-6 調整CuPc層中pentacene的濃度(x=25 nm, y=50 nm)

對於3-5的結果,我們猜測載子遷移率的增加也導致了效率的提 升,所以我們用高載子遷移率的有機材料pentacene(載子遷移率=1.5 $cm^2/V-s$)摻雜到CuPc層。在測試濃度時,我們摻雜wt.3%,5%和7%的 pentacene到CuPc層。結構為ITO/(s%)pentacene:CuPc(25 nm)/C₆₀(50 nm)/BCP(10 nm)/A1(100 nm)/LiF(80 nm)。在濃度為wt.3%時,得到 短路電流為6.00(mA/cm²),開路電壓為0.44(V),填充因子為47.6% 以及最大效率為1.258%,如圖.3-6.1。



(a) 黑暗中J-V特性曲線



(b) 照度100 mW/cm² 中J-V特性曲線

圖.3-6.1 元件1 在暗與照光 100 mW/cm²的 J-V 特性曲線

ITO/(3%)pentacene:CuPc(25 nm)/ $C_{60}(50 nm)$

/BCP(10 nm)/A1(100 nm)/LiF(80 nm)

在濃度wt.5%有最佳特性,短路電流為6.52(mA/cm²),開路電壓為0.44(V),填充因子為48.3%以及最大效率為1.386%,如圖.3-6.2。



(a) 黑暗中J-V特性曲線



(b) 照度100 mW/cm² 中J-V特性曲線

圖.3-6.2元件2在暗與照光100 mW/cm²的 J-V 特性曲線

ITO/(5%)pentacene:CuPc(25 nm)/C₆₀(50 nm)

/BCP(10 nm)/A1(100 nm)/LiF(80 nm)

在濃度為wt.7%時,得到的短路電流為6.08(mA/cm²),開路電壓為0.44(V),填充因子為49.0%以及最大效率為1.309%,如圖.3-6.3。



(a) 黑暗中J-V特性曲線



(b) 照度100 mW/cm² 中J-V特性曲線

圖.3-6.3元件3在暗與照光100 mW/cm²的 J-V 特性曲線

ITO/(7%)pentacene:CuPc(25 nm)/C₆₀(50 nm)

 $/BCP(10 \ nm)/A1(100 \ nm)/LiF(80 \ nm)$

由結果來推理有機光伏電池的效率由載子移動率來決定,整理如 表3-6。

pentacene concentration	J_{SC}	Voc	FF	η
(wt. %)	(mA/cm ²)	(V)	(%)	(%)
0	4.87	0.44	51.2	1.094
3	6.00	0.44	47.6	1.258
5	6.52	0.44	48.3	1.386
7	6.08	0.44	49.0	1.309

表3-6 CuPc層中不同的pentacene濃度時OPV cell的性能 3-7 調整CuPc層中DCJTB的厚度(x=25nm, y=50nm, s=5%)

我們試著加入一層DCJTB來增加元件的吸收力,所以我們在CuPc 層與C₆₀之間加入了0.5 nm和1 nm厚度的DCJTB層。因為DCJTB的載子 遷移率低,所以DCJTB層應該要很薄,結構為ITO/(5%)pentacene:CuPc (25 nm)/DCJTB(1 nm)/ C₆₀(50 nm)/BCP(10 nm)/A1(100 nm) /LiF(80 nm)。在DCJTB厚度為0.5 nm時,得到的最好特性為短路電流6.80 (mA/cm²),開路電壓為0.44(V),填充因子為49.0%以及最大效率為 1.465%,如圖.3-7.1。



(a) 黑暗中J-V特性曲線



(b) 照度100 mW/cm² 中J-V特性曲線

圖.3-7.1 元件1 在暗與照光100 mW/cm²的 J-V 特性曲線

ITO/(5%)pentacene:CuPc(25 nm)/DCJTB(0.5 nm)

/C₆₀(50 nm)/BCP(10 nm)/A1(100 nm)/LiF(80 nm)

在厚度為1 nm時,得到的最好特性為短路電流5.34(mA/cm²),開 路電壓為0.43(V),填充因子為51.1%以及最大效率為1.171%,如圖.3 -7.2,整理如表3-7。

DCJTB thickness	J_{SC}	V_{OC}	FF	η
(nm)	(mA/cm ²)	(V)	(%)	(%)
0	6.52	0.44	48.3	1.386
0.5	6.80	0.44	49.0	1.465
1	5.34	0.43	51.1	1.171

表3-7 在CuPc與C₆₀層之間不同的DCJTB厚度時OPV cell的性能



(a) 黑暗中J-V特性曲線

有機 p-n 接面太陽能電池效率的改善



(b) 照度100 mW/cm² 中J-V特性曲線

圖.3-7.2 元件 2 在暗與照光 100 mW/cm²的 J-V 特性曲線

ITO/(5%)pentacene:CuPc(25 nm)/DCJTB(1 nm)

/C₆₀(50 nm)/BCP(10 nm)/A1(100 nm)/LiF(80 nm)



第四章 結論

我們總結以上的實驗並且推論了部份的ITO紫外臭氧處理的論述 和LiF覆蓋層和摻雜pentacene的濃度以及DCJTB的厚度。ITO 紫外處 理的論述是克服能階不匹配的有效程序,在濕蝕刻後有更好的表面粗 糙度,明確的清潔ITO介面。

使用LiF的主要原因在於可以預防有機材料免於氧氣與濕度之中,並且在量測時有更穩定的數據。

然後摻雜pentacene到CuPc層的主要原因是要增加在電洞傳輸層 中載子的遷移率與激子的擴散長度。由摻雜wt.4% pantacene到CuPc 層,有機光伏電池的效率就由1.094%增加到1.386%,提升約26.7%。

之後我們在CuPc與C₆₀之間加入一個吸收力提升層DCJTB,有機光 伏電池的效率也從1.386%增加到1.465%。

最後,此有機光伏電池的最佳結構為ITO/(5%)pentacene:CuPc (25 nm)/DCJTB(0.5 nm)/C₆₀(50 nm)/BCP(10 nm)/A1(100 nm)/LiF(80 nm),如圖.4。一般來說,pentacene掺雜濃度與DCJTB的厚度會直接 的影響短路電流與效率。



圖.4 p-n 接面 OPV cell 的最佳結構

ITO/(4%)pentacene:CuPc(25 nm)/DCJTB(0.5 nm)

/ C₆₀(50 nm)/BCP(10 nm)/A1(100 nm)/LiF(80 nm)



參考文獻

- [1] G. Dennler, C. Lungenschmied, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, M.Latre'che, G.Czeremuszkin and M. R. Wertheimer, *Thin Solid Films*, 511-512 (2006) 349.
- [2] F. A. Castro, A. Faes, T. Geiger, Carlos F. O. Graeff, M. Nagel, F. Nuesch and R. Hany, Synth. Met. 156 (2006) 973.
- [3] M.Pope, H. Kallmann, P. Magnante, J. Chem. Phys., 38, 2024 (1963).
- [4] W. Helfrich, W. G. Schneider, Phys. Rev. Lett., 14, 299 (1965).
- [5] W. D. Gill, J. Appl. Phys., 43, 5033, (1972).
- [6] Y. Liu, M. S. Liu, A. K.-Y. Jen, Acta Polym. 50, 105 (1999).
- [7] C. W. Tang, Appl. Phys. Lett. 48 (1986) 183.
- [8] J. Xue, S. Uchida, B. P. Rand, and S. R. Forrest, *Appl. Phys.* 84, 16, (2004).
- [9] Y. TERAO, H. SASABE, C. ADACHIA, Appl. Phys. 90, (2007).
- [10] O. V. Molodtsova, I. Schwieger, M. Knupter, *Appl. Surt. Sci.* 252 (2005) 143.
- [11] M. L. Wang, Q. L. Song, H. R. Wu, B. F. Ding, X. D. Gao, X. Y. Sun, X. M. Ding, and X. Y. Hou, *Org. Electron.* 8 (2007) 445.
- [12] B. P. Rand, J. Xue, S. Uchida, and S.R. Forrest, *J. Appl. Phys.* 98 (2005)124902.
- [13] J. Xue, B. P. Rand, S. Uchida, and S.R. Forrest, J. Appl. Phys. 98 (2005)124903.
- [14] J. Xue, B. P. Rand, S. Uchida, and S.R. Forrest, Adv. Mater. 17 (2005) 66.
- [15] J. Kido, M. Kohda, K. Okuyama, K. Nagai, Applied Physics Lett., 61, 761(1992).
- [16] J. Cui, A. Wang, N. L. Edleman, J. Ni, P.Lee, N. R. Armstrong, T. J. Marks, *Adv. Master.*, 13, 1476 (2001).
- [17] F. O. Adurodija, H. Izumi, T. Ishihar, *Thin Solid Films*, 350, 79, (1999).
- [18] H. J. Kim, J. W. Bae, J. S. Kim, Surf. Cont. Technol., 131, 201 (2000).
- [19] J. Matsuo, H. Katsumata, E. Minami, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 161, 952 (2000).
- [20] M. Ishii, T. Mori, H. Fujikawa, S. Tokito, Y. Taga, *Journal of Luminescence*, 871165 (2000).

- [21] J. S. Kim, M. Granström, R. H. Friend, N. Johansson, W. R. Salaneck, R. Daik, W. J. Feast, F. Cacialli, J. Appl. Phys., 84, 6859 (1998).
- [22] S. K. So1, W. K. Choi, C. H. Cheng, L. M. Leung, C. F. Kwong, *Appl. Phys A.*, 68, 447 (1999).
- [23] M. G. Mason, L. S. Hung, C. W. Tang, S. T. Lee, K. W. Wong, M Wang, J. Appl. Phys., 86, 1688 (1999).
- [24] M. Y. Chen, S. L. Lai, K. M. Lau, C. S. Lee, and S. T. Lee, Appl. Phys. Lett. 89(2006) 163515.
- [25] Q. L. Song, C. M. Li, M. L. Wang, X. Y. Sun, and X. Y. Hou, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 071109.
- [26] A. L. Burin, M. A. Ratner, J. Phys. Chem. A, 104, 4704 (2000).
- [27] P. Peumans, A. Yakimov, and S. .R. Forrest, J. Appl. Phys. 93 (2003) 3693.
- [28] T. Stubingera and W. Brutting, J. Appl. Phys. 90 (2001) 3632.
- [29] S. Uchida, J. Xue, B. P. Rand, and S. R. Forrest, *Appl. Phys.* 84, 21, (2004).
- [**30**] V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao, C. W. Chu, and Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* 88(2006) 073508.
- [31] M. Rusu, S. Wiesner, T. Mete, H. Blei, N. Meyer, M. Heuken, M. Ch.Lux-Steiner, K. Fostiropoulos, "Renewable Energy".
- [32] J. Drechsel, B. Männig, F. Kozlowski, M. Pfeiffer, and K. Leo, and H. Hoppe, *Appl. Phys. Lett.* 86, 244102 (2005)
- [33] M. Reyes-Reyes, K. Kim, and D. L. Carroll, Appl. Phys. Lett. 877, 083506(2005).
- [34] B. Maennig, J. Drechsel, D. Gebeyehu, P. Simon, F. Kozlowski, A. Werner, F. Li, S. Grundmann, S. Sonntag, M. Koch, K. Leo, M. Pfeiffer, H. Hoppe, D. Meissner, N. S. Sariciftci, I. Riedel, V. Dyakonov, J. Parisi, *Appl. Phys.* 79, 1–14 (2004)
- [35] W. B. Chen, H. F. Xiang, Z. X. Xu, B. P. Yan, V. A. L. Roy, C. M. Che, and P. T. Lai, *Appl. Phys.* 91, (2007)