

銀奈米粒子摻入電洞傳輸層提升高分子太陽能電池之光電轉換效率

歐珍方* 王玉慧

國立勤益科技大學化工與材料工程系

摘要

銀奈米粒子能夠引起局部表面電漿共振效應(LSPR, localized surface plasmon resonance)來提升光電流。我們將粒徑 50 至 80 nm 的圓盤形銀奈米粒子(silver nanodisk)摻入高分子太陽能電池的電洞傳輸層(PEDOT:PSS)來提高電池的性能。電池的結構為 ITO/PEDOT:PSS:Ag NPs/P3HT:PC₆₁BM/Ca/Al, 摻雜之銀奈米溶液體積比為 5%、10%、15%與 20%。由結果發現, 電池的短路電流密度(J_{sc})、填充因子(FF)與光電轉換效率(PCE)隨著銀奈米摻雜量增加而增加, 摻雜量增至 15%時提升至最高值, J_{sc} 由未摻雜時之 7.12 mA/cm² 增加至 8.80 mA/cm², 提升了 23.6%, 填充因子由 0.49 增加至 0.65, 提升了 32.7%, PCE 由 2.23%增加至 3.59%, 提升了 61.0%。由結果顯示於 PEDOT:PSS 電洞傳輸層摻雜銀奈米粒子提升太陽能電池的光電特性, 可歸因於銀奈米粒子的摻雜能夠增加激子(exciton)產生的速率及激子分離之機率, 因此提升了電池的 J_{sc} 與 FF 。

關鍵詞：銀奈米粒子, 高分子太陽能電池, 電洞傳輸層, 光電轉換效率

Silver Nanodisks Doped in Hole Transport Layer to Enhance the Efficiency of Polymer Solar Cells

Cheng-Fang Ou*, Yu-Hui Wang

Department of Chemical and Materials Engineering, National Chin-Yi University of Technology, Taichung, Taiwan 411, R.O.C

ABSTRACT

The silver nanoparticles (Ag NPs) can induce localized surface plasmon resonance (LSPR) to enhance the photocurrent of a polymer solar cell. We use the Ag nanoparticles to enhance the power conversion efficiency of the polymer solar cells. The silver nanodisks were synthesized and added into the poly (ethylene dioxythiophene) (PEDOT)-polystyrene sulfonic acid (PSS) (PEDOT:PSS) hole transport layer (HTL). The cell structure was ITO/PEDOT:PSS:Ag NPs/P3HT:PCBM/Ca/Al. The short-circuit current density (J_{sc}), fill factor (FF) and power conversion efficiency (PCE) of cells increased with increasing silver nanoparticles volume ratio from 5% to 15%. The cell with 15% volume ratio of Ag NPs in the HTL exhibited the highest J_{sc} of 8.80 mA/cm², an increase of 23.6%, the highest FF of 0.65, an increase of 32.7%, and the highest PCE of 3.59%, an increase of 61.0%, compared to the reference cell without Ag NPs. The addition of Ag NPs increased the rate of exciton generation and the probability of exciton dissociation, thereby enhancing the J_{sc} and FF .

Keywords: silver nanoparticles, polymer solar cell, hole transport layer, power conversion efficiency

文稿收件日期 103.6.11;文稿修正後接受日期 103.12.29;*通訊作者: 歐珍方

Manuscript received June 11, 2014; revised December 29, 2014; * Corresponding author: Cheng-Fang Ou

一、前言

隨著人類文明的進步與科技的發展迅速，對能源的需求與依賴亦與日俱增，而傳統的石化能源，例如石油、天然氣與煤等，因為大量開採之故，很快將面臨枯竭危機，汽油價格節節高漲就是明顯的例證。石化能源在地球上須經過數億年時間才能形成，在 1973 年石油危機之後，人們意識到石化能源蘊藏量有限的問題，於是開始尋找替代性的能源，其中以核能（nuclear）或是再生能源（renewable resources）為較可行的方案。雖然目前核能發展較為成熟，但是由於之前大量使用石化能源，對地球環境造成污染如溫室效應與酸雨等，帶來全球暖化的危機，因此讓人們察覺到能源的使用必須避免造成環境污染，而核能由於有產生核廢料的問題，有許多人反對使用核能。因此發展便宜乾淨的再生能源已是刻不容緩的工作。

再生能源主要包括太陽能、水力能、風力能、地熱能、生質能、海洋能等，不但取之不盡、用之不竭，更不會有環保方面的顧慮，在這些再生能源中，目前以太陽能最受到矚目，太陽能與其他再生來源相比更有隨手可得的優點，其他再生能源往往受限於區域或地形環境，但太陽能不管在偏遠地區、海上及太空中都可以使用，且太陽能無害，作為能源不會造成污染，是乾淨的能源。太陽輻射的數值是每平方米 1.366 千瓦(1.366 kW/m²)，相當於每平方公分每分鐘 1.96 卡，整個地球（地球的截面積是 127,400,000 平方公里）得到的能量是 1.740×10^{17} W [1]，如能充分利用太陽能，相信往後能源問題可輕易解決。太陽能不受土地環境限制，可以避免能源被壟斷的問題，有學者指出太陽能電池在未來的確能夠完全取代核能[2]，成為人類未來的能源來源，因此世界各國均致力於太陽能電池發展之研究。

太陽能電池的種類依其材料不同分為四

類，分別為矽半導體、化合物半導體、染料敏化以及有機半導體，有機半導體又分成高分子與低分子兩種。以矽及無機化合物半導體所製成的太陽能電池效率高，但相對材料成本較昂貴，大面積製作也有困難。有機材料的優勢在於相對材料成本較低，可在分子設計及合成過程中調整其能帶間隙，使其能吸收太陽光譜中所有波段，且有機分子對光具有較高的吸收度，可藉此再更進一步減少材料的使用。相較於無機太陽能電池，有機太陽能電池可利用旋轉塗佈、噴墨列印、滾筒壓印或網版印刷等製程技術製作於塑膠基板上，達成可撓曲、輕薄、製程簡易、快速製作、大面積尺寸及常溫製程等優點。儘管目前有機太陽能電池在商業應用上受限於元件效率及材料穩定性，但只要努力克服，相信絕對會比無機太陽能電池更有市場競爭力。經過許多學者的努力研究後，我們可以發現高分子有機太陽能電池的光電轉換效率正慢慢地提升，目前研究的方法包含：合成低能隙材料增加光吸收、運用疊層結構（tandem cell）、不同製程條件……等[3-7]。

材料進入奈米尺度後，材料的特性會依其尺寸大小的不同而有所不同，其光性、電性、磁性、導熱性和機械性質與巨觀相（bulk phase）相比更是明顯不一樣。無機奈米材料具有較高的載子遷移率且可提高光的吸收率以及有較好的化學及物理穩定性，使用無機奈米材料可以保有原有元件特性，也可擁有無機奈米材料的特性，所以將無機奈米材料應用於高分子有機太陽能電池也是目前的一大趨勢，常用的無機奈米材料分為兩類：一類為金屬化合物奈米粒子，如 CdSe、PbS、TiO₂、PbSe、ZnO 及 CuInS₂[8-11]；另一類為金屬奈米粒子，如 Au、Ag 與 Pt 奈米粒子[12-16]。無機奈米材料應用於有機太陽能電池元件是目前的一大趨勢。當高分子材料與無機材料混摻製備異質界面（bulk heterojunction）太陽能電池時，不但可以保有高分子的溶劑製程，也可

以擁有無機奈米材料的特性。

2009年Chen等學者將金奈米粒子摻入PEDOT:PSS中，發現由於局部表面電漿共振效應，可增加光的吸收並幫助電子-電洞對分離[12]。2010年Yoon等學者合成自組裝銀奈米粒子層塗佈於P3HT:PCBM主動層前，成功利用奈米金屬粒子的局部表面電漿共振效應，增加光的吸收進而提高光電轉換效率[13]。Ginger等學者將銀奈米角柱(silver nanoprism)加入PEDOT:PSS與主動層間可提升光電流[17]。Kotov等學者將銀奈米粒子混摻入P3HT:PCBM主動層內發現可提升光電轉換效率[18]。2014年Ginger等將邊緣鍍金之銀奈米角柱(edge-gold-coated silver nanoprism)摻入P3HT:PCBM主動層內發現可提升主動層之光吸收(light absorption) [19]。2014年Lee等將銀奈米線當作以P3HT:PCBM為主動層之電池的陰極與陽極，由陰極與陽極照光時，分別可得2.3與2.0%之光電轉換效率[20]。

本研究於高分子太陽能電池電洞傳輸層中摻入銀奈米粒子，期望利用銀奈米粒子本身特殊的光電性質，來提升太陽能元件的光電轉換效率。首先合成圓盤型銀奈米粒子，再將圓盤型銀奈米粒子摻入高分子太陽能電池的電洞傳輸層中製備太陽能電池，探討摻入銀奈米粒子後對高分子太陽能電池特性的影響。

二、研究方法

2.1 實驗材料

(1).ITO (Indium Tin Oxide) glass substrate, 片電阻: 7 ohm/sq, 總厚度: 0.7 mm, ITO厚度: 260nm±20nm, 廠商: AimCore Technology Co., Ltd.。

(2).PEDOT:PSS (polyethylene dioxythiophene doped with polystyrene- sulfonic acid), 型號: BATRON P VP.AI 4083, 廠商: H. C. Starck (Bayer AG), 作為電洞傳輸層。

(3).P3HT: Regioregular poly(3-hexylthiophene), 廠商: Rieke Metals, Inc, 作為電子予體(donor)。

(4).PCBM: [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester, 純度: 99.5%, 廠商: Nano-C, 作為電子受體(acceptor)。

(5).硝酸銀 (Silver Nitrate), 純度 99.8%, 廠商: Showa。

(6).硼氫化鈉 (Sodium Borohydride), 純度 99%, 廠商: Acros Organics。

(7).檸檬酸鈉(Sodium Citrate), 廠商: Scharlau。

(8).聚二烯丙基二甲基氯化銨水溶液 (PDDA), 廠商: Aldrich。

2.2 銀奈米圓盤溶液之製備

1.以量筒取 90 mL 濃硝酸加入 510 mL 超純水中，配置清洗器皿用酸液，將使用器材潤洗數次，再以大量去離子水沖洗乾淨，最後以超純水淋洗 3 次。

2.秤取 0.0169 克的硝酸銀，以定量瓶配製 10 mL 硝酸銀水溶液備用；秤取 0.0882 克的檸檬酸鈉，以定量瓶配製 10 mL 檸檬酸鈉水溶液備用；量取 97 mL 超純水加入燒杯中，加入各 1 mL 的硝酸銀及檸檬酸鈉水溶液後，加入一顆磁石後以電磁加熱攪拌器攪拌。

3.取 0.0179 克的硼氫化鈉，以定量瓶配製 100 mL 水溶液，以吸量管取 1 mL 硼氫化鈉水溶液，緩慢滴加入步驟 2 中的溶液中，溶液會由無色轉為淺黃色，硼氫化鈉水溶液加入完畢後，讓球形奈米銀溶液持續攪拌約 5 min，使反應均勻。

4.將球形奈米銀溶液裝至 50 mL 樣品瓶中，將透明樣品瓶置於鈉燈下照光 20 小時後，溶液會由黃色轉為藍色，即可得到三角形平板奈米銀溶液。將三角形平板奈米銀溶液置於 95 °C 的水浴中 1 小時，溶液會由藍色轉為紫色，即可得到圓盤形奈米銀溶液。

2.3 高分子太陽能電池之製備

(1).ITO玻璃蝕刻與清洗

將ITO玻璃切割大小至 $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ ，使用濃鹽酸蝕刻ITO玻璃，貼上耐酸鹼膠帶保留ITO玻璃設計圖形避免被侵蝕，接著以濃鹽酸蝕刻約13 min後，利用三用電錶測量ITO玻璃蝕刻部份，確認蝕刻部分無ITO層。清洗的步驟：將蝕刻後的ITO導電玻璃，以異丙醇震盪清洗20 min，目的是洗去親水性的髒污，再以丙酮震盪清洗20 min，目的是洗去親油性的髒污，以ITO清潔劑(以蒸餾水稀釋3~5%)超音波震盪清洗20 min，目的為增加潔淨度，接著將ITO玻璃，以超純水震盪清洗10 min(重複兩次)，目的是避免ITO玻璃清潔劑殘留於ITO玻璃，再以丙酮震盪清洗20 min，目的是將水份去除，最後以氮氣將玻璃表面吹乾備用。

(2).PEDOT:PSS電洞傳輸層之製備

將乾淨的ITO玻璃以UV-Ozone處理10 min，目的為增加ITO表面附著性。配製PEDOT:PSS:Ag solution以體積比1:0~20%於超音波震盪30min，使用針筒過濾器過濾，將過濾後帶有銀奈米粒子的PEDOT:PSS電洞傳輸層溶液使用旋轉塗佈的方式(5000 rpm, 50 秒)塗佈於ITO玻璃上，塗佈完成後放置於加熱板在 120°C 下退火10 min，最後得到PEDOT:PSS層厚度約為40 nm。

(3).主動層之製備

將P3HT:PCBM以重量比1:1溶於溶劑(二氯苯)中，使用超音波震盪1小時，再以加熱攪拌器在 70°C 下攪拌24小時以上，以500 rpm旋轉塗佈於已塗佈PEDOT:PSS的ITO玻璃上作為主動層，塗佈完成後，使用加熱板在 150°C 下退火30 min。

(5).鋁陰極之製備

主動層烘烤完成後將元件置入設計之圖形金屬罩(shadow mask)中，並立刻送入真空蒸鍍機，先用幫浦壓力抽至 3×10^{-2} torr以下，再

使用擴散幫浦將壓力抽至 6×10^{-6} torr以下，以鍍率 $1 \sim 3 \text{ \AA}/\text{sec}$ 蒸鍍Ca金屬，當Ca膜厚度達到50 nm後，即將電流調至零，接著再以鍍率 $1 \sim 3 \text{ \AA}/\text{sec}$ 蒸鍍Al金屬，當Al膜厚度達到90 nm後，即將電流調至零，待冷卻30分鐘後將元件取出，接著進行光電特性之量測量。製備之高分子太陽能電池結構如圖1。

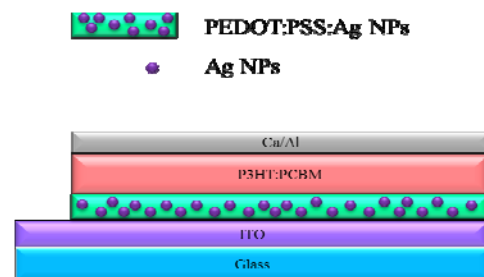


圖 1. 高分子太陽能電池結構圖。

2.4 儀器測試

(1).紫外光-可見光光譜儀 (UV-VIS)

掃描波長範圍： $800 \sim 300 \text{ nm}$ ，基準線：塗佈P3HT/PEDOT:PSS之ITO基板。測試目的：觀察主動層對光的吸收度。儀器型號：Hitachi, U-2900。

(2).場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)

利用真空蒸鍍機在表面鍍上金，鍍金時間為60秒，電流強度10安培，倍率為5000和50000倍。儀器型號：JEOL, JSM-7401F。

(3).螢光光譜儀(PL)

激發光源波長為 405 nm ，掃描波長範圍： $550 \sim 750 \text{ nm}$ ，基準線：塗佈P3HT/PEDOT:PSS之ITO基板。儀器型號：Shimadzu, RF-5301PC。

(4).掃描式原子探測顯微鏡 (SPM)

測試面積： $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ ，測試旋轉塗佈轉速：主動層 500 rpm。測試目的：測量塗層之表面粗糙度。儀器型號：Digital Instruments NS3a controller, DI-3100。

(5).穿透式電子顯微鏡 (Transmission electron microscope, TEM)

將裝有銀奈米粒子溶液的樣本瓶置入超音波震盪器發中(震盪十分鐘)使其均勻分佈後,再以塑膠滴管取出溶液滴在銅網上,待其溶劑揮發後,即可進行 TEM 分析。測試目的:觀察球形、三角型平板、圓盤形銀奈米粒子和油酸-銀奈米粒子的形狀和粒徑大小。廠牌及型號為:JEOL, JEM-1400。

(6).高解析 X 光繞射儀(High Resolution X-ray Diffractometer, HR-XRD)

將含有銀奈米粒子的試片固定於試片座,利用 X 光繞射分析儀,其電壓為 40 kV,電流為 40 mA,以銅靶產生 X-ray,波長為 1.5406 Å,對試片進行掃描。其中設定掃描角度範圍為 30°-80°,掃描速度為 2θ = 0.02° 自動記錄 X-ray 的強度。;廠牌及型號為:BRUKER, D8 Discover

(7).太陽光模擬光源系統

系統為Newport 66901;照光面積:10 mm²,測試光源:功率100 mW/cm²、A.M 1.5 G。光電流對電位(I-V) 曲線的量測是利用模擬太陽光 AM 1.5G照射下,紀錄光電流隨電位變化關係。透過太陽光模擬器測量出短路電流密度(short-circuit current density) J_{sc} 、開路電壓(open-circuit voltage) V_{oc} 、填充因子(fill factor) FF 及光電轉換效率(power conversion efficiency) PCE參數值,其中 J_{sc} 代表未接負載時(亦即端電壓為零)的電流密度值。填充因子的大小可以由下式求得。

$$FF = \frac{V_{max} I_{max}}{V_{oc} I_{sc}} \quad (1)$$

式中 $V_{max} I_{max}$ 為最大輸出功率(power)。光電轉換效率(PCE)為 V_{oc} 、 J_{sc} 、 FF 及 P_{in} 所構成的函數,如下式。而 P_{in} 在標準情況(AM 1.5G)下為100 mW/cm²,頻譜為太陽光頻譜。

$$\eta_{power} = \frac{V_{oc} J_{sc} FF}{P_{in}} \quad (2)$$

P_{in} 為太陽光的輸入功率密度(power density)

$I_{sc} = A \times J_{sc}$ 其中 A 為太陽能電池的照光面積。

三、結果與討論

3.1 圓盤形銀奈米粒子的合成與鑑定

金屬奈米粒子在紫外光-可見光光譜中的特性吸收峰波帶稱為局部表面電漿共振波帶,最大吸收峰位置及波形隨著溶液中金屬材料不同而有所差異,並且與粒子的形狀和大小分佈有關。穿透式電子顯微鏡可用來觀察銀奈米粒子的形狀、粒子大小與粒徑分佈。

3.1.1 紫外光-可見光光譜分析

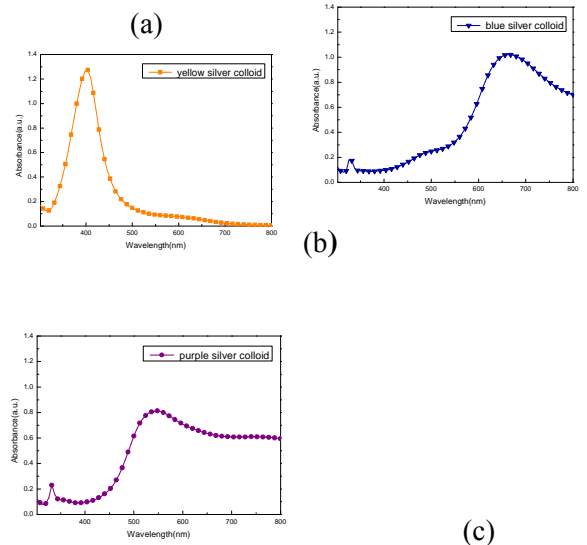
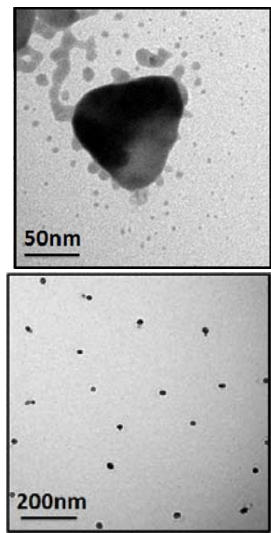


圖2. 銀奈米粒子的紫外光-可見光吸收光譜: (a)球形, (b)三角平板形, (c)圓盤形。

球形銀奈米粒子在吸收光譜中有一特性吸收譜帶,稱為表面電漿子共振譜帶(Surface Plasmon resonance, SPR),奈米銀在球形型態時,因為其幾何結構具有空間等方向性(isotropy)的緣故,所以只有一種表面電漿子共振的模式,消光光譜只會出現一個波峰,由圖



2(a)得知，吸收波長位於 400 nm 附近，此溶液為淺黃色膠體溶液[21]。

三角平板的二維結構它的特性譜帶主要有三[22-24]，330 nm 附近的出平面四極電漿子共振 (out-of-plane quadrupole plasmon resonance)、490 nm 附近的平面四極電漿子共振 (in-plane quadrupole plasmon resonance)、650 nm 附近的平面偶極電漿子共振 (in-plane dipole plasmon resonance)，由圖 2(b)可證實，此溶液為藍色膠體溶液。

在水浴中加熱三角型平板銀奈米溶液，可以觀察到溶液的顏色會隨著加熱的時間不同而呈現不同的顏色，這是由於加熱老化使三角形平板奈米銀的尖端被截角，使平板形狀發生改變，所對應的 SPR 訊號也隨之改變，圓盤形銀奈米粒子吸收波長位於 550 nm 附近，平板加熱老化產生蝕刻作用而截角，使得長徑比 (aspect ratio) 發生改變，影響電漿子的共振頻率，變成圓盤後相較於原先的三角平板長徑比變小，於是平面偶極電漿子震盪頻率上升使得波峰產生了藍位移現象，由圖 2(c) 得知，此溶液為紫色膠體溶液。

3.1.2 穿透式電子顯微鏡 (TEM) 分析

將合成的球形、三角平板形和圓盤形銀奈米粒子進行TEM分析，由圖3的穿透式電子顯微鏡影像可以顯示出球型粒子粒徑平均粒徑約為 20 nm，三角平板形銀奈米的平板邊長約 70至100 nm，圓盤形銀奈米粒子的粒徑約為50至80 nm。由圖3(d)可看到球型銀奈米粒子之分布及大小大致是均勻的。

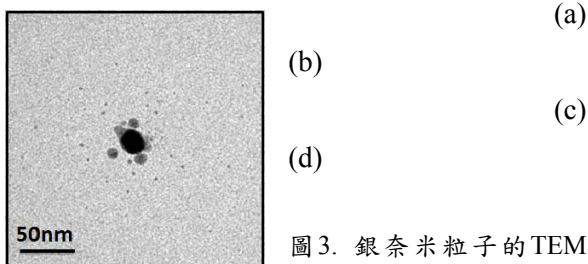


圖 3. 銀奈米粒子的 TEM 影像圖 :(a) 球形 (×

400k) ，(b)三角平板形 (× 400k) ，(c)圓盤形 (× 400k) ，(d) 球形 (× 100k) 。

3.1.3 X光繞射 (XRD) 分析

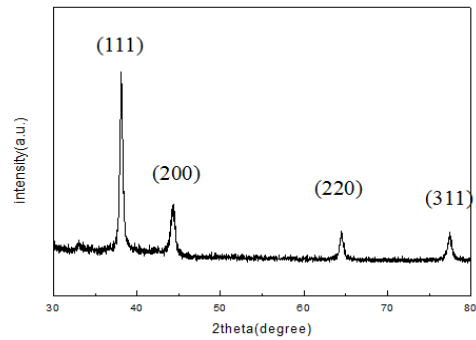


圖 4. 銀奈米粒子的 X 光繞射 (XRD) 分析圖。

將銀奈米粒子樣品進行 X 光繞射 (XRD) 分析，可鑑定是否成功還原出銀奈米粒子，並可了解銀奈米粒子的結晶型態。分析結果如圖 4，在 $2\theta=38.04^\circ(111)$ 、 $44.37^\circ(200)$ 、 $64.17^\circ(220)$ 、 $77.55^\circ(311)$ 處有繞射峰出現，對照 JCPDS card，可知為銀的特性峰，且晶體結構為面心立方。

3.2 高分子太陽能電池之特性分析

3.2.1 UV-Vis 吸收光譜分析

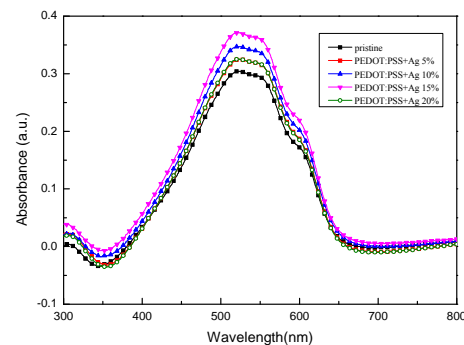


圖 5. ITO/PEDOT:PSS:Ag NPs/P3HT 的紫外光-可見光吸收光譜圖。

由圖 5 的紫外光-可見光 (UV-Vis) 吸收光譜圖可看出吸收度隨著銀奈米溶液摻雜體

積比增加而變大，摻雜體積比 15%時達到最大值，但摻雜 20%時，吸收度反而變小了，這是因為 PEDOT:PSS 摻雜太多銀奈米溶液導致膜之結構改變，可由圖 7(e)獲得證實。分子排列的規則度會改變吸收光譜 (absorption spectrum)、吸光效果以及電荷傳輸特性。

3.2.2 PL 放射光強度分析

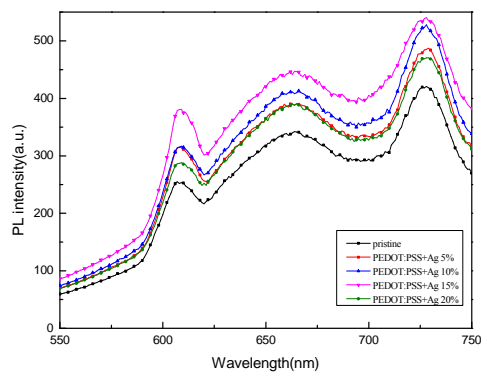


圖 6. ITO/PEDOT:PSS+Ag NPs/P3HT 層的螢光光譜圖。

由圖 6 可以觀察到隨著銀奈米溶液摻雜體積比增加放射光強度有明顯增加，這是因為金屬奈米粒子增加，使侷域場 (Local field) 增強的影響，使激發電場增強，位於基態的電子受到電磁場增強的作用，會有較多的電子吸收能量躍遷到激發態，因為被激發的電子數目增加，相對的放出螢光回到基態的電子數也會增加，使得量測到的螢光放射強度便會增強 [14]。但隨著銀奈米溶液摻雜到 20%時，放射光強度變小了，這是因為摻雜較多的金屬奈米粒子，局部表面電漿共振對於螢光放光的增強效果不顯著，銀奈米粒子反而將入射光能量吸收造成螢光放光減弱，使非發光放射速率提升，造成螢光放光強度減弱的可能性，也就是造成螢光淬熄。

3.3.3 FE-SEM 分析

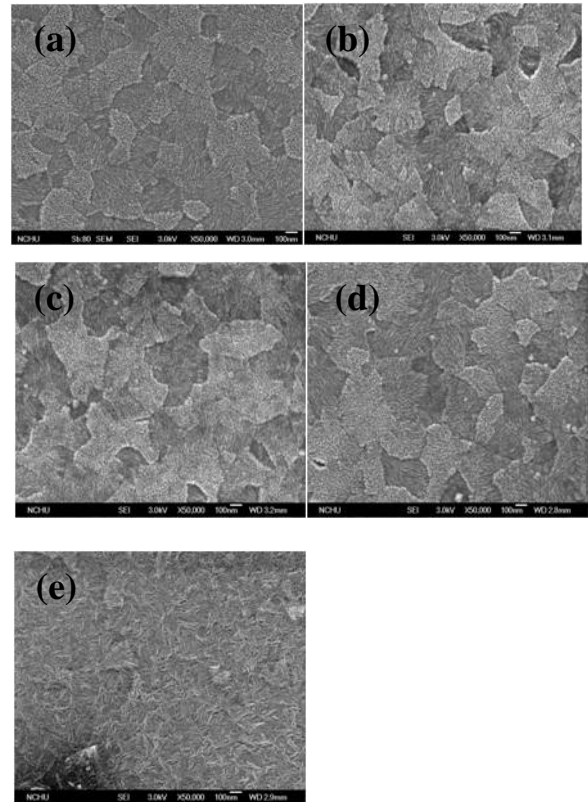
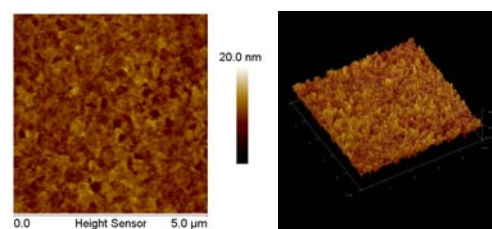


圖 7. ITO/PEDOT:PSS:Ag NPs 的 SEM 影像，($\times 50k$): (a) 0% (b) 5% (c) 10% (d) 15% (e) 20%。

圖 7 為 PEDOT:PSS 溶液中摻雜不同體積比銀奈米溶液的 FE-SEM 圖，圖 7 (a) 為純 PEDOT:PSS 薄膜結構，由圖 7(b)-(d) 可看到銀奈米粒子分散在薄膜中，顆粒大小大致不變但數量有隨著銀奈米溶液的摻雜量增加而變多的趨勢，當摻雜體積比 20%時，膜之分子排列結構與規則度和純 PEDOT:PSS 薄膜之排列明顯不同，如圖 7 (e) 所示。

3.3.4 SPM 分析



PEDOT:PSS

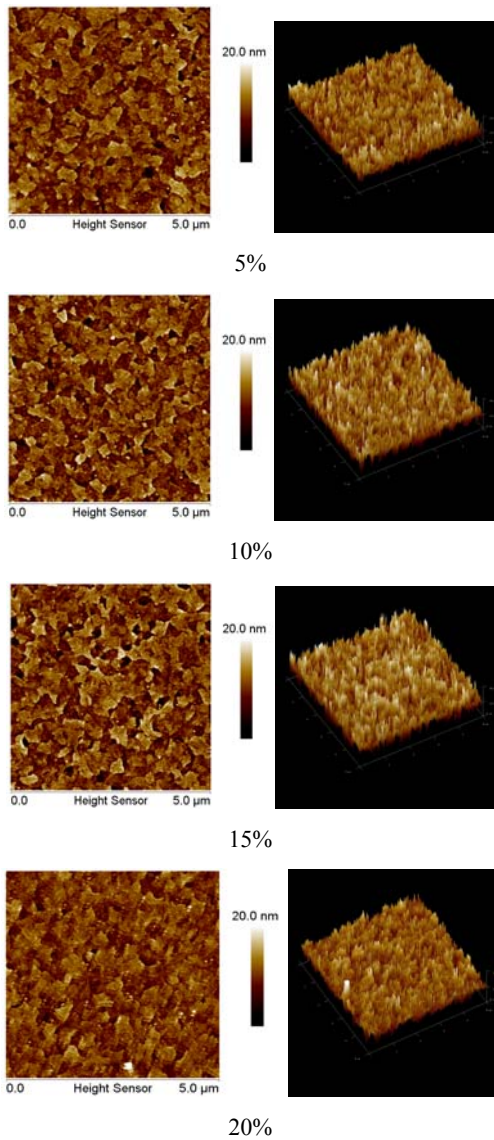


圖 8. PEDOT:PSS:Ag NPs 層的 SPM 圖。

圖 8 為 PEDOT:PSS 溶液中摻雜不同體積比銀奈米溶液的的表面形貌與 3D 圖，由表 1 知隨著銀奈米摻雜量變多，表面之均方根 (RMS, root mean square) 粗糙度 (roughness) 從未摻雜的 1.26 nm 增加到 15% 的 2.94 nm，當 PEDOT:PSS 中摻雜 20% 體積比銀奈米溶液，表面粗糙度變小了 (2.08 nm)，可由圖 7(e) 之 FE-SEM 圖可看出是因為摻雜太多銀奈米溶液影響了 PEDOT:PSS 成膜後的結構與形貌。

表 1. ITO/PEDOT:PSS:Ag NPs (不同摻雜比) 電洞傳輸層之 RMS 粗糙度。

電洞傳輸層 (PEDOT:PSS:Ag NPs)

Ag NPs 摻雜比	粗糙度 (nm)
0%	1.26
5%	2.54
10%	2.72
15%	2.94
20%	2.08

3.3.5 J-V 特性曲線分析

圖 9 為 PEDOT:PSS 溶液中摻雜不同體積比銀奈米溶液製備之高分子太陽能電池的 J-V 特性曲線圖，特性參數整理於表 2，從表 2 可看出，銀奈米溶液摻雜不同比例於 PEDOT:PSS 電洞傳輸層中，開路電壓大致不變，由於開路電壓是由主動層內電子受體 (acceptor) 之 LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 能階與電子予體 (donor) 之 HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) 能階差異決定，本研究所用之電子受體與電子予體是相同的。短路電流密度、填充因子與光電轉換效率隨著摻雜量的增加而提升，至 15% 時達最高值，短路電流密度由未摻雜時的 7.12 mA/cm² 增加至 8.80 mA/cm²，提升了 23.6%，填充因子由 0.49 增加至 0.65，提升了 32.7%，

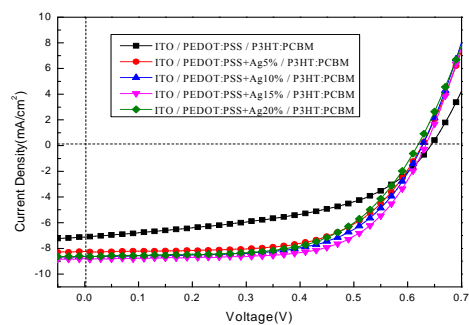


圖 9. 不同高分子太陽能電池之 J-V 曲線圖。

表 2. 摻雜不同比例銀奈米溶液於電洞傳輸層之高分子太陽能電池的光電特性

Active layer (P3HT:PCBM=1:1)				
Composition (HTL)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	PCE (%)
PEDOT:PSS	0.64	7.12	0.49	2.23
5% AgNPs	0.63	8.26	0.62	3.23
10% AgNPs	0.63	8.64	0.62	3.36
15% AgNPs	0.63	8.80	0.65	3.59
20% AgNPs	0.62	8.47	0.61	3.23

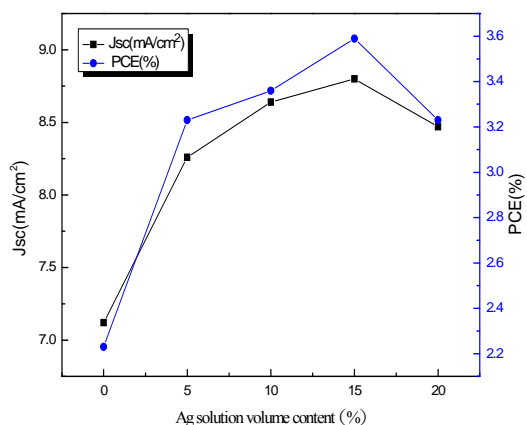
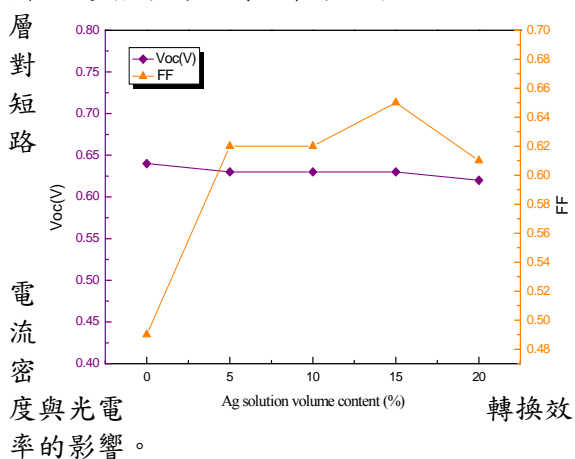


圖 10. 摻雜不同比例銀奈米溶液於 PEDOT:PSS



層對短路電流密度與光電轉換效率的影響。

圖 11. 摻雜不同比例銀奈米溶液於 EDOT:PSS 層對開路電壓與填充因子的影響。

光電轉換效率則由 2.23% 增加至 3.59%，提升了 61.0%，趨勢由圖 10、圖 11 的顯示可知，但摻雜量至 20% 時，短路電流密、填充因子與光電轉換效率稍微下降，但還是比未摻雜時高，例如光電轉換效率雖下降至 3.23%，但還是比未摻雜之 2.23% 提升了 44.8%。由結果顯示於 PEDOT:PSS 電洞傳導層摻雜銀奈米粒子可以有效的增加短路電流密度和填充因子，使元件效率明顯上升，效率隨摻雜體積比增加而增加，摻雜比為 15% 時，具有最高光電轉換效率，當摻雜比為 20% 時，短路電流密度明顯減少，填充因子也減少，使得光電轉換效率下降。若與類似製程之文獻做比較，如 Berger 等人[13]於 PEDOT:PSS 與主動層間導入一層銀奈米粒子層，製備成 ITO/PEDOT:PSS/Ag NPs/P3HT:PCBM/Ca/Al 太陽能電池之光電轉換效率只有 1.2%，低於本論文之最高轉換效率 3.59%。Tian 等人[14]於 ITO 與 PEDOT:PSS 導入一層銀奈米圓盤(nanodisk)層，製備成 ITO/Ag nanodisks/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca/Al 太陽能電池，光電轉換效率與銀奈米圓盤生成時間有關，15 分鐘與 30 分鐘分別可獲得不錯的轉換效率 3.04% 與 3.46%，稍低於本研究。由研究結果知太陽能電池之光電轉換效率的提升主要來自於 J_{sc} 與 FF 的提升， J_{sc} 之提升來自於銀奈米粒子的摻雜產生光散射(light scattering)而使得光學路徑長度(optical path length)的增加與電漿近場吸收增強效應(plasmonic near-field absorption enhancement effects) [14]。而 FF 的提升來自於奈米粒子局部表面電漿場(local surface plasmon field)促進共軛高分子對光的吸收及激子分離成自由電荷載子的機率(probability of exciton dissociated into free charge carrier)提高[14]。但當摻雜比為 20% 時，短路電流密度的減少可能來自於過量的銀奈米粒子造成過多的回散射(backward scattering)所致[12]，此

結果可與圖 5 的紫外光-可見光 (UV-Vis) 吸收光譜圖相驗證。

五、結論

摻雜銀奈米粒子於高分子太陽能電池之 PEDOT:PSS 電洞傳輸層，電池之短路電流、填充因子和光電轉化效率皆有提升效果，且隨著摻雜體積比增加而增加，摻雜體積比為 15% 時電池具最高短路電流、填充因子和光電轉化效率， J_{sc} 提升了 23.6%，填充因子提升了 32.7%，PCE 提升了 61.0%，這些結果可歸因於銀奈米粒子產生的局部表面電漿共振效應能夠增加激子(exciton)產生的速率及激子分離之機率，因此提升了電池的 J_{sc} 與 FF ，也相對的提升了電池的光電轉換效率。當摻雜量至 20% 時，短路電流密度、填充因子與光電轉換效率比 15% 時稍微下降但都還是比未摻雜時高，其短路電流密度的減少可能來自於過量的銀奈米粒子造成過多的回散射所致。

誌謝

本文承行政院國科會提供經費補助(計畫編號 NSC101-2221-E-167-018)，特此誌謝。

參考文獻

- [1] 莊嘉琛，太陽能工程-太陽電池篇，全華科技圖書股份有限公司，2005。
- [2] Barnham, K. W. J., Mazzer, M., and Clive, B., "Resolving the Energy Crisis: Nuclear or Photovoltaics," *Nature Materials*, Vol. 5, pp. 161-164, 2006.
- [3] Bian, L. Y., Zhu, E. W., Tang, J., Tang, W. H., and Zhang, F. J., "Recent Progress in the Design of Narrow Bandgap Conjugated Polymers for High-efficiency Organic Solar Cells," *Progress in Polymer Science*, Vol. 37, pp. 1292-1331, 2012.
- [4] Meiss, J., Hummert, M., Petrich, A., Pfuetzner, S., Leo, and K., Riede, M., "Tetrabutyl-tetraphenyl-diindenoperylene Derivatives as Alternative Green Donor in Bulk Heterojunction Organic Solar Cells," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 95, pp. 630-635, 2011.
- [5] Chang, C. L., Liang, C. W., Syu, J. J., Wang, L., and Leung, M. K., "Triphenylamine-substituted Methanofullerene Derivatives for Enhanced Open-circuit Voltages and Efficiencies in Polymer Solar Cells," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 95, pp. 2371-2379, 2011.
- [6] Shrotriya, G. Li., Huang, V. J., Yao, Y., Morlarty, T. Emery, K., and Yang, Y., "High-efficiency Solution Processable Polymer Photovoltaic Cells by Self-organization of Polymer Blends," *Nature Materials*, Vol. 4, pp. 864-869, 2005.
- [7] Wang, Y., Chen, X., Zhong, Y., Zhu, F., and Loh, K. P., "Large Area, Continuous, Few-layered Graphene as Anodes Inorganic Photovoltaic Devices," *Applied Physics Letters*, Vol. 95, 063302. 2009.
- [8] Kwong, C. Y., Djurišić, A. B., Chui, P. C., Cheng, K. W., and Chan, W. K., "Influence of Solvent on Film Morphology and Device Performance of Poly(3-hexylthiophene):TiO₂ Nanocomposite Solar Cells," *Chem Phys Lett*, Vol. 384, pp. 372-375, 2004.
- [9] McDonald, S. A., Konstantatos, G., Zhang, S., Cyr, P. W., Klem, E. J. D., Levina, L., and Sargent, E. H., "Solution-processed PbS Quantum Dot Infrared Photodetectors and Photovoltaics," *Nature Materials*, Vol. 4,

- pp.138-142, 2005.
- [10] Qi, D., Fischbein, M., Drndic, M., and Selmic, S., "Efficient Polymer-nanocrystal Quantum-dot Photodetectors," *Applied Physics Letters*, Vol. 86, 093103, 2005.
- [11] Arici, E., Sariciftci, N. S., and Meissner, D., "Hybrid Solar Cells Based on Nanoparticles of CuInS₂ in Organic Matrices," *Adv Funct. Mater*, Vol. 13, pp. 165-171, 2003.
- [12] Chen, F. C., Wu, J. L., Lee, C. L., Hong, Y., Kuo, C. H., and Huang, M. H., "Plasmonic-enhanced Polymer Photovoltaic Devices Incorporating Solution-processable Metal Nanoparticles," *Applied Physics Letters*, Vol. 95, 013305, 2009.
- [13] Yoon, W. J., Jung, K. Y., Liu, J. W., Duraisamy, T., Revur, R., Teixeira, F. L., Sengupta, S., and Berger, P. R., "Plasmon-enhanced Optical Absorption and Photocurrent in Organic Bulk Heterojunction Photovoltaic Devices Using Self-assembled Layer of Silver Nanoparticles," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 94, pp. 128-132, 2010.
- [14] Pei, J. N., Tao, J. L., Zhou, Y. H., Dong, Q. F., Liu, Z. Y., Li, Z. F., Chen, F. P., Zhang, J., Xu, W. Q., and Tian, W. J., "Efficiency Enhancement of Polymer Solar Cells by Incorporating a Self-assembled Layer of Silver Nanodisks," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 95, pp. 3281-3286, 2011.
- [15] Qiao, L. F., Wang, D., Zuo, L. J., Ye, Y. Q., Qian, J., Chen, H. Z., and He, S. L., "Localized Surface Plasmon Resonance Enhanced Organic Solar Cell with Gold Nanospheres," *Applied Energy*, Vol. 88, pp. 848-852, 2011.
- [16] Liu, H. J., Goh, W. P., Leung, M. Y., Li, Y. N., and Norsten, T. B., "Effect of Nanoparticle Stabilizing Ligands and Ligand-capped Gold Nanoparticles in Polymer Solar Cells," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 96, pp. 302-306, 2012.
- [17] Kulkarni, A. P., Noone, K. M., Munechika, K., Guyer, S. R., and Ginger, D. S., "Plasmon-enhanced Charge Carrier Generation in Organic Photovoltaic Films Using Silver Nanoprisms," *Nano Lett*, Vol. 10, pp. 1501-1505, 2010.
- [18] Kim, C. H., Cha, S. H., Kim, S. C., Song, M., Lee, J., Shin, W. S., Moon, S. J., Bahng, J. H., Kotov, N. A., and Jin, S. H., "Silver Nanowire Embedded in P3HT: PCBM for High-Efficiency Hybrid Photovoltaic Device Applications," *ACS Nano*, Vol. 5, pp. 3319-3325, 2011.
- [19] Shahjamali, M. M., Salvador, M., Bosman, M., Ginger, D. S., and Xue, C., "Edge-Gold-Coated Silver Nanoprisms: Enhanced Stability and Application in Organic Photovoltaics and Chemical Sensing," *J Phys Chem C*, Vol. 118, pp. 12459-12468, 2014.
- [20] Yim, J. H., Joe, S. Y., Pang, C., Lee, K. M., Jeong, H., Park, J. Y., Ahn, Y. H., Mello, J. C., and Lee, S., "Fully Solution-Processed Semitransparent Organic Solar Cells with a Silver Nanowire Cathode and a Conducting Polymer Anode," *ACS Nano*, Vol. 8, pp. 2857-2863, 2014.
- [21] Tang, B., Xu, S., An, J., Zhao, B., Xu, W., and Lombardi, J. R., "Kinetic Effects of Halide Ions on the Morphological Evolution of Silver Nanoplates," *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 11, pp. 10286-10292,

2009.

- [22] Jin, R. C., Cao, Y. W., Mirkin, C. A., Kelly, K. L., Schatz, G. C., and Zheng, J. G., “Photoinduced Conversion of Silver Nanospheres to Nanoprisms,” *Science*, Vol. 294, pp. 1901-1903, 2001.
- [23] Jin, R. C., Cao, Y. C., Hao, E., Mdttraux, G. S., Schatz, G. C., and Mirkin, C. A., “Controlling Anisotropic Nanoparticle Growth Through Plasmon Excitation,” *Nature*, Vol. 425, pp. 487-490, 2003.
- [24] Kelly, K. L., Coronado, E., Zhao, L. L., and Schatz, G. C., “The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment,” *J Phys Chem B*, Vol.107, pp. 668-677, 2003.