

三氧化鉬粒子對軟性高分子太陽能電池光電轉換效率的影響

歐珍方

國立勤益科技大學化工與材料工程系

摘 要

於軟性高分子太陽能電池主動層內摻入 PCPDTBT (poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']-dithiophene)-alt-4,7(2,1,3-benzothiadiazole)]) 來提升光電轉換效率。接著將不同濃度 0.35M、0.45M、0.50M、0.55M 之三氧化鉬(MoO_3) 二氯苯溶液插層於電池之 PEDOT:PSS 電洞傳輸層與主動層之間。太陽能電池結構為 PET/ITO/PEDOT:PSS/ MoO_3 /P3HT:PCPDTBT:PC₆₁BM/Ca/Al，主動層之組成 P3HT:PCPDTBT:PC₆₁BM 重量比為 1:0.04:1。由結果知，主動層內添加 PCPDTBT 後，電池之光電轉換效率提升了 8%。插層四種不同濃度三氧化鉬之太陽能電池之短路電流密度、填充因子與光電轉換效率皆比未插層三氧化鉬之電池高。其中以濃度 0.50M MoO_3 製備之電池具有最佳提升效果，此電池具有最高的短路電流密度 9.62 mA/cm² 與最高光電轉換效率 2.94%，與未插層三氧化鉬之電池比較，短路電流密度與光電轉換效率分別提升了 12% 與 49%。

關鍵詞：軟性高分子太陽能電池，三氧化鉬，光電轉換效率

Effect of Molybdenum Oxide Particles on the Efficiency of the Flexible Polymer Solar Cells

Cheng-Fang Ou*

Department of Chemical and Materials Engineering, National Chin-Yi University of Technology

ABSTRACT

The power conversion efficiency (PCE) of the flexible polymer solar cells were increased by PCPDTBT (poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']-dithiophene)-alt-4,7(2,1,3-benzothiadiazole)]) added into the active layer of P3HT:PCBM (1:1 wt/wt). Then, four concentration of MoO_3 solution (0.35M、0.45M、0.50M、0.55M) were incorporated between PEDOT:PSS hole transfer layer (HTL) and active layer (P3HT:PCPDTBT:PCBM=1:0.04:1, weight ratio). The cell structure was PET/ITO/PEDOT:PSS/ MoO_3 /P3HT:PCPDTBT:PCBM/Ca/Al. From these results, we found that the additions of PCPDTBT and the incorporation of MoO_3 can increase the photovoltaic performance of cell. The short circuit current density (J_{sc}), fill factor (FF) and PCE of the cells with MoO_3 layer are always higher than those of cell without MoO_3 . The cell with 0.50M MoO_3 layer has the highest J_{sc} 9.62 mA/cm², an increase of 12%, and the highest PCE 2.94%, an increase of 49%.

Keywords: flexible polymer solar cell, molybdenum oxide, power conversion efficiency

一、前言

伴隨著地球氣候的變化與傳統能源的蘊藏日益耗竭，開發新能源與發展清潔能源是現今經濟發展中最具關注的技術之一。而傳統能源，例如石油、煤、天然氣等資源，因為人類長年大量需求與開採之故，很快的將面臨能源危機；人類意識到石化能源在地球上蘊藏有限的問題，且因長年使用石化能源後排放溫室氣體，對地球造成污染使溫室效應增強，人們意識到能源的開發必須避免環境汙染，便開始尋找與開發替代能源，其中主要以再生能源(renewable resources)和核能(nuclear)為主。雖然核能產業相較於再生能源的發展相對成熟，但是有放射性汙染的核廢料產生也對環境造成了壓力。配合節能減碳政策，發展綠能產業與再生能源成為全球產業新亮點，發展對地球沒有負擔的能源也成為刻不容緩的工作之一。再生能源包括了風力能、水力能、太陽能、地熱能、海洋能等等，這些能源在地球上取之不盡，也不會有環境汙染上的顧慮，其中目前以太陽能最為矚目，與其他再生能源相比，太陽能較不受地形的影響、區域的限制、不需經過運輸，由於隨手可得的優點，使之成為全世界積極發展的方向；太陽輻射穿過大氣層到達地表上的能量每年約為 17×10^{14} 億千瓦[1]，其量為全世界每年平均消費電力的五十萬倍，只要我們能有效利用太陽所帶來的能源，現今能源問題也能獲得一大突破與舒緩。

隨著溫室效應與能源高成本等環境問題漸受重視的時代來臨，太陽能電池的發展也漸受重視。而高分子有太陽能電池近年來發展潛力受到關注，因為其潛在的優點多，例如：可撓性、重量輕薄、製程簡單及可大面積製作元件等優勢下，相信對於改善人類的的生活會有大大的幫助。雖然目前高分子有機太陽能電池的光電轉換效率上還無法與無機太陽能電池相比，但經過許多學者的努力與研究，發現高

分子有機太陽能電池的轉換效率正在慢慢地提升當中。研究方法很廣泛，如合成低能隙的材料增加對光的吸收、不同製程條件、運用疊層組成(tandem cell).....等[2-5]。

奈米科技被譽為二十一世紀最具有潛力的產業之一，奈米材料的興起在於其可應用於催化反應、感測器、資訊儲存、光觸媒、甚至是日常生活中的保養品和藥品。當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。最明顯的特徵就是表面效應與量子尺寸效應。使用無機奈米材料可以保有原有元件的特性，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 ZnO、CdSe、PbS、TiO₂、PbSe、MoO₃ 及 CuInS₂[6-7]；另一類則為金屬奈米粒子，如 Au、Ag 與 Pt 奈米粒子[8-10]。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與佳的化學及物理穩定性。

三氧化鉬(MoO₃)為鉬金屬中最重要的一種氧化物，一般為層狀 α 結構，屬於斜方結構(orthorhombic)。因為 MoO₃ 的特殊結構與性質，受到了廣泛的運用，包含電致色變元件、催化劑、氣體偵測器、有機發光二極體及有機太陽能電池等。MoO₃ 可以在應用高分子太陽能電池的電洞傳輸層、主動層、輔助層等各層間，可利用溶液法或是蒸鍍的方式來製備[11-13]。MoO₃ 具有高的電洞遷移率，優良的環境穩定性與電性質[12]。MoO₃ 已經被證明是適合作為電洞傳輸層的材料[11-12]，當 MoO₃ 與有機層接觸，電子從有機分子傳遞至 MoO₃ 的導帶邊緣未佔用軌域時，使有機材料成為 p 型摻雜[13-14]。在可取代 PEDOT:PSS 電洞傳輸層之導電金屬氧化物如 MoO₃，V₂O₅ 與

WO₃，獨特的是，由於 MoO₃ 是無毒性，具有高功函數(work function) 5.5~6.7 eV 及可以用溶液法製備，因此最有希望成為電洞傳輸層 [15]。前述論文之電池皆製備於 ITO (indium tin oxide)玻璃上，本論文與前述論文不同之處，在於將三氧化鉬(MoO₃)塗佈插層於電洞傳輸層與主動層之間，以軟性 PET/ITO 基板來製備電池。希望藉由三氧化鉬的特殊結構與性質來提升軟性高分子太陽能電池之光電轉換效率。

太陽光頻譜的能量分布可分為3區塊：紫外光部分大約占9%，可見光占47%，剩下的紅外光約占44%。如只用 P3HT(Poly(3-hexylthiophene))，因其能帶間隙約為1.85eV 吸收可見光，其理論最高轉換效率只有7.2%。因此我們乃利用 PCPDTBT(poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']-dithiophene)-alt-4,7(2,1,3-benzothiadiazole)])來吸收近紅外光，其吸收可延伸至1100nm，最大吸收峰大約在700nm 左右，能隙值小約為1.55 eV，其具有極佳的吸光度和電荷傳輸等特性[16]。因此，我們計畫於主動層P3HT內添加PCPDTBT，利用兩種 donor來吸收太陽光頻譜更廣的能量，P3HT吸收可見光，PCPDTBT吸收紅外光，藉由光吸收度的提升能使電子電洞對在主動層中增加光電流產生，進而有效提升電池之光電轉換效率。

本研究於主動層內添加PCPDTBT與將不同MoO₃濃度分散液插層於電洞傳輸層與主動層之間，探討其對軟性高分子太陽能電池光電性質的影響。

二、研究方法

2.1 實驗材料

(1).ITO (indium tin oxide) PET substrate，片電

阻：60 Ω/sq，厚度：120 nm，廠商：Aldrich。

(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).PCPDTBT(poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']-dithiophene)-alt-4,7(2,1,3-benzothiadiazole)])，廠商：Luminesen，作為電子予體(donor)。

(6).三氧化鉬 (Molybdenum(VI) oxide) 分子式：MoO₃，分子量=143.94 g/mol，純度：99.95%，廠商：Alfa Aesar。

(7).1,2-二氯苯(1,2-Dichlorobenzene)： 分子式：C₆H₄Cl₂，分子量：147.01 g/mol，等級：試藥級 98%，廠商：Aldrich。

2.2 高分子太陽能電池之製備

(1).軟性PET/ITO蝕刻與清洗

將軟性PET/ITO切割大小至1.5×1.5 cm²，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。清洗步驟：將蝕刻後的PET/ITO，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。再以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PET/ITO，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PET/ITO，再以丙酮震盪清洗20 min，目的是

將水份去除，最後以氮氣將表面吹乾備用，接著利用UV ozone進行表面處理。

(2).PEDOT:PSS電洞傳輸層之製備

以針筒取適量 PEDOT:PSS 溶液，並用針筒過濾器(0.45 μ m)過濾較大顆粒，以旋轉塗佈的方式(5000 rpm，50 sec)塗佈於 PET/ITO 基板上，塗佈完成後放置於加熱板在 120 $^{\circ}$ C 下退火 10 分鐘，最後得到 PEDOT:PSS 層厚度約為 40 nm。

(3).三氧化鉬分散液製備與塗佈:

將三氧化鉬白色粉末加入水中，配製成不同濃度(0.35M、0.45M、0.50M、0.55M)分散液，將分散液密封，並加熱攪拌 24 小時，以針筒取適量分散液，並使用針筒過濾器(0.45 μ m)過濾較大顆粒，以旋轉塗佈的方式(step1:5000 rpm，50 秒；step2:1600 rpm，1 秒)塗佈於電洞傳輸層上，塗佈完成後放置於加熱板在 120 $^{\circ}$ C 下 10 分鐘，將溶劑蒸發。

(4).主動層的製備

將 P3HT:PCPDTBT:PCBM 以重量比 1:0.04:1(15mg:0.6mg:15mg)溶於 1ml 的二氯苯中，在 70 $^{\circ}$ C 下加熱攪拌 12 小時以上，使用針筒過濾器(μ m)過濾未完全溶解的較大顆粒，以旋轉塗佈(step1: 5000 rpm，50 秒；step2: 1600 rpm，1 秒)，旋塗於三氧化鉬層上。塗佈完成後，靜置於培養皿 30 分鐘，使主動層溶劑以慢速率狀態揮發，由於慢揮發的緣故使得主動層成長形貌結晶度較大，此步驟稱之為溶劑退火，完成後再以 120 $^{\circ}$ C 加熱 30 分鐘，將殘餘的溶劑完全揮發。以上主動層製備步驟於高純度氮氣手套箱進行。

(4).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。

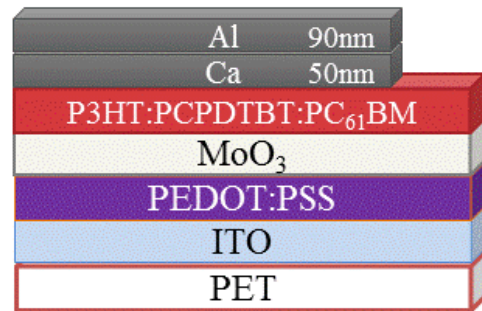


圖 1. 軟性高分子太陽能電池結構圖

2.3 儀器測試

(1).紫外光-可見光光譜儀 (UV-VIS)

掃描波長範圍：800-300nm，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：550-750nm，基準線：塗佈P3HT/PEDOT:PSS之ITO基板。儀器型號：Shimadzu，RF-5301PC。

(4).掃描式原子探針顯微鏡 (SPM)

測試面積：2.5 \times 2.5 cm²，測試旋轉塗佈轉速。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).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 J_{sc} 、開路電壓 (open-circuit voltage) V_{oc} 、填充因子 FF 及光電轉換效率。

三、結果與討論

3.1. 紫外光-可見光光譜分析

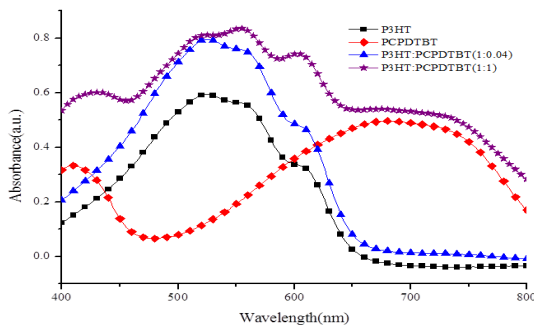


圖 2. P3HT、PCPDTBT 與 P3HT:PCPDTBT 不同重量比之 UV-Vis 圖

圖 2 為純 P3HT、純 PCPDTBT 與 P3HT:PCPDTBT 不同重量比之 UV-Vis 圖。由圖中可得知 P3HT 主要可見光吸收帶為 450-650nm，而 PCPDTBT 主要吸收帶在近紅外光 600-800nm，將 P3HT:PCPDTBT 混摻重量比為 1:1 時，可以明顯看出兩種電子施體的吸收帶波峰出現，證明混摻 PCPDTBT 到主動層內能增加吸收度，也可以吸收近紅外光部分光源。因為 PCPDTBT 與 PCBM 相容性之關係，因此本研究只添加少量 PCPDTBT，混摻 P3HT:PCPDTBT 混摻重量比為 1:0.04。由圖 2 知雖然近紅外光吸收波峰不明顯，吸收波長範圍也稍微增加，但是最大吸收度大幅提升，最

大吸收度由 0.59 提升至 0.79，提升了 34%。顯示主動層內添加 PCPDTBT，可增加光吸收度，進而有效提升電池之光電轉換效率。

由圖 3 之 UV-Vis 光譜圖所示，圖中 P3HT 之吸收波長約在 450~550 nm，在 525 nm 附近有較強的吸收譜帶。光吸收度的提升能使電子電洞對在主動層中增加光電流產生，進而有效提升電池之光電轉換效率。最大吸收度如表 1

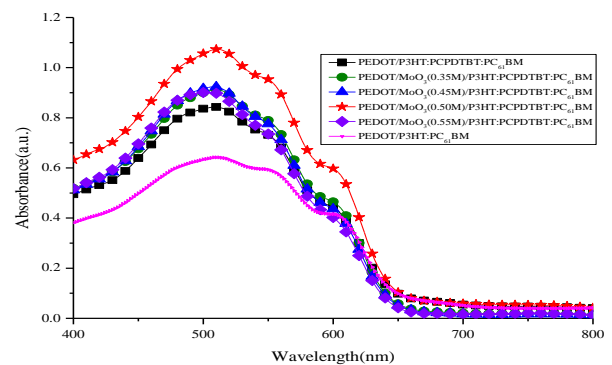


圖 3. 不同濃度 MoO₃ 插層之 UV-Vis 圖

所示，主動層內添加 PCPDTBT 後最大吸收度由 0.64 提高到 0.84，提升了 31%。再插層 MoO₃ 於電洞傳輸層與主動層間，最大吸收度更提高了。插層不同濃度 0.35M、0.45 M、0.50M、0.55M MoO₃ 後，最大吸收度分別提升至 0.89、0.92、1.07 及 0.90，提升幅度分別為 39%、44%、67% 與 41%。插層 MoO₃ 濃度為 0.50M 時，具有最高的最大吸收度為 1.07，提升率為 67%。而當濃度增加至 0.55M 時，最大吸收度反而降低，這是因為太高濃度的 MoO₃ 導致產生聚集現象，阻擋光線穿透，影響了吸光效果，因此最大吸收度變小。由結果知，主動層內添加 PCPDTBT 及插層 MoO₃ 於電洞傳輸層與主動層間可提高電池之光吸收度，增加光電流產生，進而有效提升電池之光電轉換效率。

表 1. 不同濃度 MoO₃ 插層之光最大吸收度

PET/ITO/PEDOT:PSS/MoO ₃ /P3HT:PCPDTBT:PCBM/Ca/Al		
成份	最大吸收度 (a.u.)	提升率 (%)
Standard*	0.64	--
0 M	0.84	31
0.35M	0.89	39
0.45M	0.92	44
0.50M	1.07	67
0.55M	0.90	41

*電池結構:PET/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC₆₁BM/Ca/Al

3.2 螢光放射光強度分析

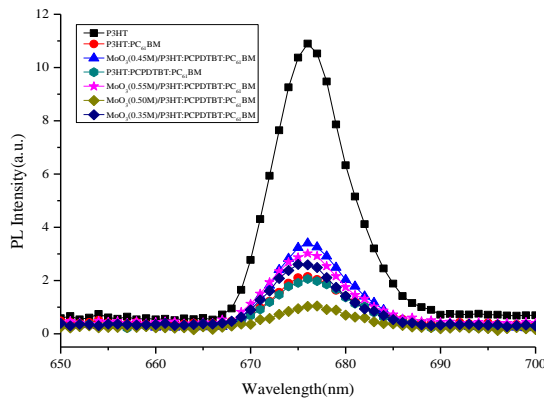


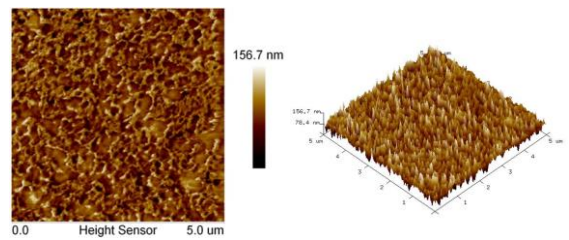
圖4. 不同濃度MoO₃插層之螢光光譜圖

如圖4之螢光光譜圖所示，在電荷轉移過程中，光由P3HT中誘導激子，接著在P3HT和PC₆₁BM之介面間分離，進而產生淬熄(quenching)現象，當淬熄比率增加時，表示電荷有效地由P3HT轉移到PC₆₁BM，淬熄面積比例為87%。主動層內添加PCPDTBT後，淬熄面積比例由87%小幅提高到88%。插層不同濃度0.35M、0.45 M、0.50M、0.55M MoO₃後，淬熄面積比例分別為84%、80%、94%及82%。插層MoO₃濃度為0.50M時，具有最高淬熄面積比例94%，表現最佳。而當濃度到達0.55M時，淬熄率明顯變差了，這可能是因為高濃度的

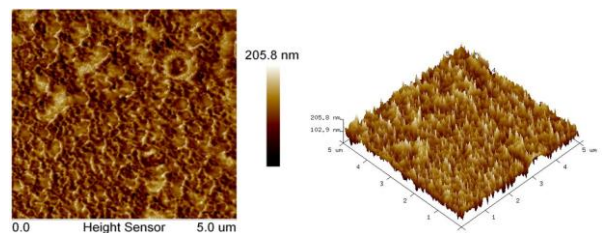
MoO₃，使得一部分的光受到阻擋，而無法傳遞至主動層進行光電轉換。

3.3 掃描探針顯微鏡(SPM)分析

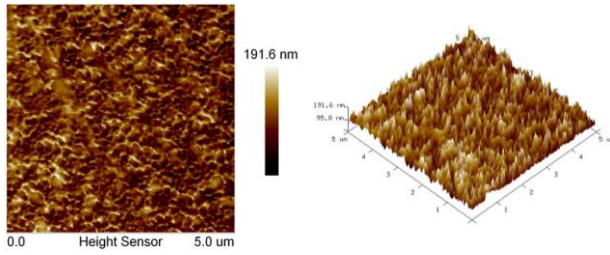
薄膜表面的形態對電池性能的影響是相當重要的，過於粗糙的表面可能會形成電子的捕抓點，不利於電荷的傳輸，不平整的薄膜也會造成光的損失，使光產生率減少、電子電洞再結合機率增加。圖5為不同濃度 MoO₃ 插層之 SPM 表面形態圖。高低差與均方根粗糙度(Rq)彙整於表 2，由表 2 知 MoO₃ 插層之高低差與均方根粗糙度大致隨著 MoO₃ 濃度增加而提高，不同濃度 0.35M、0.45 M、0.50M、0.55M MoO₃ 插層的高低差分為 197 nm、242 nm、234 nm 與 272 nm，均方根粗糙度分別為 21.1 nm、28.5 nm、27.7 nm 與 30.1 nm。因為金屬顆粒較為粗糙，塗佈於電洞傳輸層上，造成平均高低差與粗糙度變大。



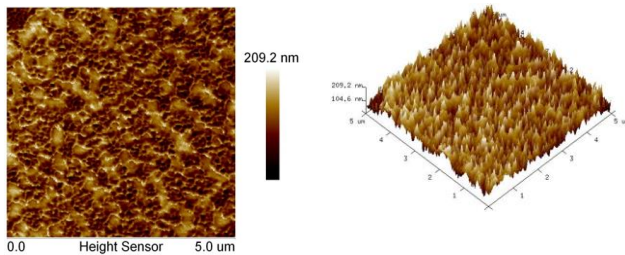
(a) 0.35M MoO₃ 插層之表面形態圖



(b) 0.45M MoO₃ 插層之表面形態圖



(c) 0.50M MoO₃ 插層之表面形態圖



(d) 0.55M MoO₃ 插層之表面形態圖

圖 5. 不同濃度 MoO₃ 插層之表面形態圖

表 2. 不同濃度 MoO₃ 插層之高低差與表面粗糙度

不同濃度 MoO ₃ 插層		
成份	高低差 (nm)	Rq (nm)
0.35M	197	21.1
0.45M	242	28.5
0.50M	234	27.7
0.55M	272	30.1

3.4 場發射掃描式電子顯微鏡分析 (FE-SEM)

利用場發射掃描式電子顯微鏡觀察不同濃度插層，MoO₃ 粒子分散於電洞傳輸層上的情況，了解成分對 MoO₃ 粒子大小與粒子分散的影響，拍攝倍率為 5000 倍。由圖 6 中可觀察到，隨著 MoO₃ 濃度增加，MoO₃ 粒子越多，平均粒徑也越大。MoO₃ 濃度為 0.55M 時，MoO₃ 顆粒最大(圖 6(d))，也出現聚集現象，這也是造成表面粗糙度與高低差增加的原因。

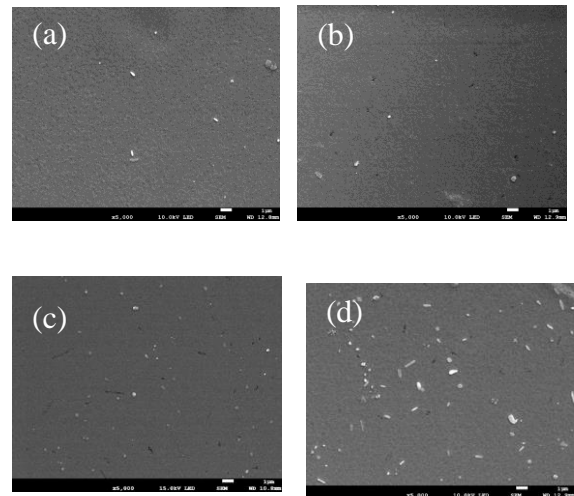


圖 6. 不同濃度 MoO₃ 插層之 SEM 圖(x5000)
(a)0.35M (b)0.45M (c)0.50M (d)0.55M

3.5 J-V 特性曲線分析

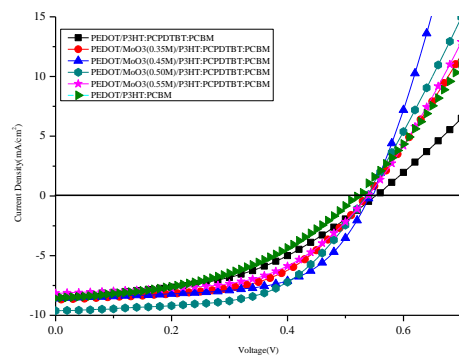


圖 7. 不同軟性高分子太陽能電池之 J-V 曲線圖

表 3. 不同濃度 MoO₃ 插層對電池光電特性之影響

PET/ITO/PEDOT:PSS/MoO ₃ /P3HT:PCPDTBT:PCBM/Ca/Al				
Device	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	PCE (%)
Standard*	0.52	8.57	0.44	1.97
0M	0.55	8.41	0.46	2.13
0.35M	0.53	8.66	0.54	2.47
0.45M	0.54	8.60	0.61	2.84
0.50M	0.54	9.62	0.57	2.94
0.55M	0.54	8.32	0.58	2.41

*電池結構:PET/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC₆₁BM/Ca/Al

一般由太陽電池J-V曲線上(VMPP·IMPP)點,與原點所構成的最大矩形面積可判斷效率好壞,由圖7可看出含0.50M MoO₃插層之電池具有較大的矩形面積,因此效率也較其他濃度來的高,其光電特性如表3所示。由表3可知當電池於主動層內添加PCPDTBT之電池(0M),開路電壓、FF與PCE提升了。原因在於主動層內添加PCPDTBT後,改變了主動層高分子的HOMO (highest occupied molecular orbital) 能階與 LOMO (lowest unoccupied molecular orbital) 能階,因此開路電壓改變。主動層內添加PCPDTBT後,PCPDTBT可吸收近紅外光,光最大吸收度由0.64提高到0.84(圖2),因此光電轉換效率也提升了。

於主動層內添加PCPDTBT後,再添加MoO₃插層之電池, J_{SC} 、FF與PCE皆再明顯的提升,而開路電壓並無明顯改變,推測其原因為,開路電壓主要受兩極間功函數及高分子的HOMO能階與LOMO能階的影響,所以將MoO₃插層至電池構中,並不會改變電池整體的能帶結構,因此開路電壓沒有明顯變化。而短路電流密度、填充因子與光電轉換效率皆有明顯的提升,顯示插層MoO₃於電洞傳輸層與主動層間皆能有效提高電池之光電性質。

插層MoO₃可再提升高電池之短路電流密度、填充因子與光電轉換效率。四種濃度中以0.50M具最佳提升效果,因為此電池具有最高的短路電流密度與光電轉換效率,分別為9.62 mA/cm²與2.94%,與標準電池(未含PCPDTBT與MoO₃插層)電池比較,分別提升了12%與49%。由上述結果得知以含0.50M MoO₃插層提升效果最高,其效率的提升主要源自 J_{SC} 的貢獻。因為MoO₃具有取代PEDOT:PSS作為電洞傳輸層的潛力,如今於傳統PEDOT:PSS電洞傳輸層上多增加一層MoO₃,強化了電池之電洞傳輸層功能,因此

提升了高分子太陽能電池之光電性質。

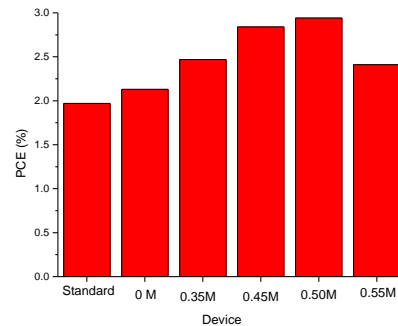


圖8. 不同濃度MoO₃插層對電池光電轉換效率的影響

圖8為於電洞傳輸層與主動層間插層不同濃度MoO₃對電池光電轉換效率的影響。由圖可知當電池於主動層內添加PCPDTBT但未插層MoO₃之電池(0M),光電轉換效率由1.97%提高至2.13%提升了8%。其原因主要來自於PCPDTBT可吸收近紅外光,光吸收度由0.64提高到0.84(圖2)。再增加了MoO₃插層後,光電轉換效率又都有有效的提升,不同濃度0.35M、0.45M、0.50M、0.55M MoO₃層之PCE皆有明顯地提升,比未插層MoO₃之電池(0M)之光電轉換效率高,它們的PCE分別為2.47%、2.84%、2.94%、2.41%,隨著MoO₃之濃度增加而提升,至濃度為0.50M時達最高值2.94%,提升了49%。濃度為0.55M時,PCE稍微減小至2.41%。其可能原因,由前述之分析知,具MoO₃濃度為0.50M之電池,由UV-Vis分析(圖3)可知具有最大光吸收度,由螢光光譜圖(圖4)可知具有最大螢光淬熄面積比例,由SEM圖(圖6)可知MoO₃塗層之顆粒大小最均勻分散性也最好所致。MoO₃濃度為0.55M時,MoO₃顆粒最大且有聚集現象,因此具有最大的高低差與表面粗糙度,光吸收度與螢光淬熄面積比例減小,光電轉換效率因此隨著降低。

有關PCPDTBT之報告,2013年Liu等學

者以 PCPDTBT 為 Donor，PCBM 為 Acceptor 作為主動層材料，製備於聚亞醯胺(PI)基板上，以反式結構軟性高分子太陽能電池製作元件，此元件最高光電轉換效率可達 2.38%[17]。2016 年 M. Wright 等學者利用 P3HT 和 Si-PCPDTBT 作為電子 Donor 增加吸光範圍，PC₇₁BM 為 Acceptor，探討不同重量比例主動層對元件性能的影響，此結構最佳之元件光電轉換效率為 3.60%[18]。將 MoO₃ 插層於電洞傳輸層與主動層間之電池相關文獻報告尚無發現。較多之文獻為將 MoO₃ 層作為電洞傳輸層，或與 PEDOT:PSS 混摻作為電洞傳輸層，且報告之基板主要為玻璃基板，在 PET/ITO 軟板上支應報告尚無。這些文獻報導如下；2012 年 Zilberberg 等學者利用鈿金屬氧化物 MoO_x 作為電洞傳輸層於有機太陽能電池元件上，並探討退火時間及溫度，光電轉換效率達 3.3%[19]。2013 年 Ryan 等學者利用 MoO₃ 製備於 ITO 玻璃上作為電洞傳輸層，並利用方酸(Squaraine)作為 Donor，並控制其薄膜厚度來提升開路電壓，結果顯示開路電壓由 0.55 V 提升至 0.84 V[20]。2012 年 Chen 等學者使用 MoO₃ 與 PEDOT:PSS 混摻作為有機太陽能電池的電洞傳輸層， J_{sc} 達 10.67 mA/cm²， V_{oc} 為 0.63 V，光電轉換效率達 3.94%[21]。2015 年 Wang 等學者利用 PEDOT:PSS 水溶液和氧化鈿乙醇懸浮液簡單混合製備混合 MoO₃ : PEDOT:PSS，使其形成核心-殼結構，MoO₃ : PEDOT:PSS 的混合中 PEDOT 鏈作為核心，以 PSS 鏈連接 MoO₃ 奈米顆粒為複合殼體，使溶液成膜性更好，作為反式有機太陽能電池的電洞傳輸層，在經過厚度控制，光電轉換效率達 3.10%[15]。2015 年 Lee 等學者使用 MoO₃ 與 PEDOT:PSS 混摻作為有機太陽能電池的電洞傳輸層，顯示電池之穩定性增加，目前之文獻似乎尚無不良效應之報導。一般以玻璃基板製備之高分子有太陽能電池之光電轉

換效率比較性高分子有太陽能電池高，主要原因在於玻璃基板具有較高透光率與導電層具有較低的電阻所致。

四、結論

綜合歸納上一節的實驗測試數據分析，我們在本論文中所獲致的結論，簡扼敘述如下：

- (1)主動層內添加 PCPDTBT 可提升高分子太陽能電池之光電轉換效率，電池之光電轉換效率提升了 8%。
- (2)傳輸層與主動層間插層不同濃度 0.35M、0.45 M、0.50M、0.55M MoO₃ 後，高分子太陽能電池的填充因子與轉換效率皆比未插層時高，顯示插層 MoO₃ 能有效提高光電性質與光電轉換效率。
- (3)傳輸層與主動層間插層不同濃度 MoO₃ 之效應，以 0.50M 具最佳提升效果，因為此電池具有最高的 J_{sc} 與光電轉換效率，分別為 9.62 mA/cm² 與 2.94%，與標準電池比較分別提升了 12% 與 49%。其可能原因為，具 0.50M MoO₃ 插層之電池具有最大光吸收度與最大螢光淬熄面積比，因此使 J_{sc} 與光電轉換效率提升效果最高。

參考文獻

- [1] Duan, C. H., Hu, X. O., Chen, K. S., Yip, H. L., Li, W., Huang, F., Jen, A. K. Y., and Y. Cao., "Fully Visible-Light-Harvesting Conjugated Polymers with Pendant Donor- π -Acceptor Chromophores for Photovoltaic Applications," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 97, pp. 50-58, 2012.
- [2] Li, G., Shrotriya, V., Huang, 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, No. 11, pp. 864-869, 2005.
- [3] Bian, L., Zhu, E., Tang, J., Tang, W., and Zhang, F., “Recent Progress in the Design of Narrow Bandgap Conjugated Polymers for High-Efficiency Organic Solar Cells.” *Progress in Polymer Science*, Vol. 37, No.9, pp. 1292-1331, 2012.
- [4] 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, No. 8, pp. 2371-2379, 2011.
- [5] Meiss, J., Hummert, M., Petrich, A., Pfuetzner, S., Leo, K., and 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.
- [6] 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.” *Chemical Physics Letters*, Vol. 384, No. 4, pp. 372-375, 2004.
- [7] McDonald, S. A., Konstantatos, G., Zhang, S., Cyr, P. W., Klem, E. J., Levina, L., and Sargent, E. H., “Solution-Processed PbS Quantum Dot Infrared Photodetectors and Photovoltaics.” *Nature Materials*, Vol. 4, No. 2, pp. 138-142, 2005.
- [8] Liu, H., Goh, W. P., Leung, M. Y., Li, Y., 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.
- [9] Chang, M. Y., Chen, Y. F., Tsai, Y. S., and Chi, K. M., “Blending Platinum Nanoparticles into Poly(3-Hexylthiophene):[6,6]-Phenyl-C61-Butyric Acid Methyl Ester Enhances the Efficiency of Polymer Solar Cells,” *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 156, No. 2, pp. B234-B237, 2009.
- [10] Yoon, W. J., Jung, K. Y., Liu, J., Duraisamy, T., Revur, R., Teixeira, F. L., Sengupta, S., and Berger, Paul 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, No. 2, pp. 128-132, 2010.
- [11] Giroto, C., Voroshazi, E., Cheyns, D., Heremans, P., and Rand, B. P., “Solution-Processed MoO₃ Thin Films As a Hole-Injection Layer for Organic Solar Cells,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 3, pp. 3244-3247, 2011.
- [12] Wang, G., Jiu, T., Li, P., Li, J., Sun, C., Lu, F., and Fang, J., “Preparation and Characterization of MoO₃ Hole-Injection Layer for Organic Solar Cell Fabrication and Optimization,” *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 120, pp. 603-609, 2014.

- [13] Irfan, M., Zhang, H., Ding, C. W., Gao, Y. T., "Strong Interface p-Doping and Band Bending in C₆₀ on MoOx," *Organic Electronics*, Vol. 12, pp. 1588-1593, 2011.
- [14] He, Y. J., Chen, H. Y., Zhao, G. J., Hou, J. H., and Li, Y. F., "Biindene-C₆₀ Adducts for the Application as Acceptor in Polymer Solar Cells with Higher Open-Circuit-Voltage," *Solar Energy Materials & Solar cells*, Vol. 95, pp. 899-903, 2011.
- [15] Wang, Y., Luo, Q., Wu, N., Wang, Q., Zhu, H., Chen, L., Li, Y. Q., Luo, L., and Ma, C. Q., "Solution-Processed MoO₃:PEDOT:PSS Hybrid Hole Transporting Layer for Inverted Polymer Solar Cells," *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 7, pp. 7170-7179, 2015.
- [16] Palanisamy, S. K., Kannappan, S., and Ochia, S., "Effect of Additive on the Structure, Nanomorphology and Efficiency of PCPDTBT:PC₇₁BM Solar Cell," *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 61, pp. 464-469, 2012.
- [17] Hansen, R. M., Liu, Y., Madsen, M., and Nanosyd, H. G. R., "Flexible PCPDTBT:PCBM Solar Cells with Integrated Grating Structures," *Organic Photovoltaics XIV*, Vol. 8830, pp. 883021-883027, 2013.
- [18] Wright, M., Lin, R., Tayebjee, M. J. Y., Veettil, B. P., Jiang, Y., Liang, X., Uddin, A., and Conibeer, G., "Effect of Blend Composition on Ternary Blend Organic Solar Cells Using a Low Band Gap Polymer," *Synthetic Metals*, Vol. 212, pp. 142-153, 2016.
- [19] Zilberberg, K., Gharbi, H., Behrendt, A., Trost, S., and Riedl, T., "Low-Temperature, Solution-Processed MoOx for Efficient and Stable Organic Solar Cells," *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 4, pp. 1164-1168, 2012.
- [20] Ryan, J. W., Kirchartz, T., Viterisi, A., Nelson, J., and Palomares, E., "Understanding the Effect of Donor Layer Thickness and a MoO₃ Hole Transport Layer on the Open-Circuit Voltage in Squaraine/C60 Bilayer Solar Cells," *ACS The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 117, pp. 19866-19874, 2013.
- [21] Chen, L., Wang, P., Li, F., Yu, S., and Chen, Y., "Efficient Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells Using PEDOT:PSS Doped with Solution-Processed MoO₃ as Anode Buffer Layer," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 102, pp. 66-70, 2012.
- [22] Lee, S. J., Kim, B. S., Kim, J., Yusoff, A. R. B. M., Jang, J., "Stable Organic Photovoltaic with PEDOT:PSS and MoOx Mixture Anode Interfacial Layer Without Encapsulation," *Org Electron*, Vol. 19, pp. 140-146, 2015.