

國立臺灣大學工學院材料科學與工程學研究所

碩士論文

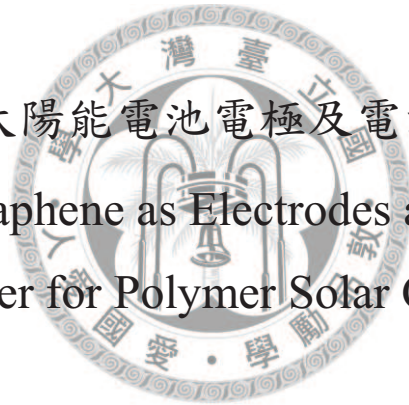
Department of Materials Science and Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

石墨烯於有機太陽能電池電極及電洞傳輸層之應用
Application of Graphene as Electrodes and Hole Transport
Layer for Polymer Solar Cells



楊雅婷

Ya-Ting Yang

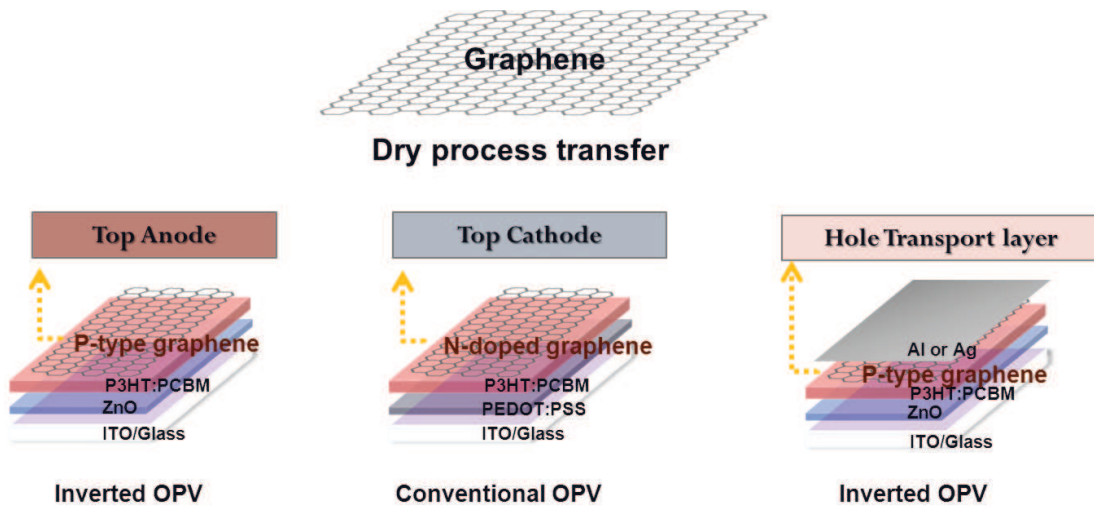
指導教授：陳俊維 博士

Advisor: Chun-Wei Chen, Ph.D.

中華民國 101 年 6 月

June, 2012

石墨烯於有機太陽能電池電極及電洞傳輸層之應用
Application of Graphene as Electrodes and Hole Transport Layer for Polymer Solar Cells



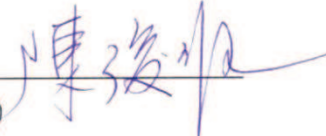
楊雅婷 碩士論文 民國 101 年 6 月

國立臺灣大學碩士學位論文 口試委員會審定書

論文中文題目： 石墨烯於有機太陽能電池電極及電洞傳輸層之應用


論文英文題目： Applications of Graphene as Electrodes and Hole Transport Layer for the Polymer Solar Cells

本論文係楊雅婷(R99527066)在國立臺灣大學材料科學與工程學系、所完成之碩士學位論文，於民國 101 年 6 月 26 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

口試委員： 陳俊維 
(指導教授)

陳學禮 

吳季珍 

系主任、所長 高振宏  (簽名)

誌謝

時光飛逝，從碩一暑假進實驗室至今，已過了兩年。從最初的懵懂無知，慢慢有所成長。一切都要感謝許多人一直以來的幫助與支持。

首先感謝我的指導教授陳俊維老師。老師在研究上的嚴謹態度與熱忱，深深影響了我在做人做事上的態度。非常感謝老師對學生想法的尊重，提出的寶貴意見以及討論，還有提供優良的研究環境，使我在研究學習路上，培養獨立思考的能力，有所成長。也感謝老師提供參加國際研討會的難得機會，讓我從會議中學習到許多寶貴經驗，並拓展視野。另外更感謝老師在生活上的幫助與關心，以及一直以來的耐心指導與鼓勵。

接著感謝口試委員陳學禮教授、吳季珍教授，在口試時不吝嗇地指導。老師們的提問和寶貴建議，引導我用嚴謹與不同觀點重新思考問題，著實受益良多。並感謝溫政彥老師、林招松老師的鼓勵與幫忙。

感謝所有曾經幫助過我的人。首先，感謝林志誠學長一直以來的指導，分享寶貴知識與經驗，並在我實驗遇到瓶頸時，給予我建議與鼓勵。生活上學長的幽默感也時常為實驗室帶來歡樂的氣份。感謝李昱瑩學姊在我碩一時的帶領，學姊總是熱心且耐心地指點我許多實驗上的訣竅，並給予我許許多多的幫助與照顧，是我一直很敬佩與感謝的；還有杜昆樺學長平時的諸多幫忙與提點，讓我受益良多，非常感謝你們。感謝李紹先學長的指導和建議。從實驗量測、海報呈現到論文撰寫以及口試表達，全都多虧學長大力相助，才得以順利地完成。由衷感謝學長的大力幫助，耐心地幫助我加強原本不足的部分，非常感謝學長的辛勞以及平時對大家的照顧。此外，感謝王迪彥學長、葉雲傑學長、王映樵學長的協助與建議；凝態中心黃炯源學長在 SEM 拍攝上的幫忙；陳學禮老師實驗室游振傑學長在光學量測的幫忙；感謝吳明忠學長、林鈺峰學長、黃裕清學長、廖學中學長、還有曾德宸學長、饒孟桓、蘇俐文；以及賴韋仲學長、錢志道學長、陳信安學長、謝孟翔學長、王瑜、何柏勳、邵騰緯、鍾怡萱、吳兆權、劉宜婷，及師大化學的曾紀洋、江宥廷、黃奕盛一直以來給予我的協助和鼓勵，以及實驗室事務上的幫忙。由衷感謝紹先學長、迪彥學長、阿誠學長、雲傑學長、信安學長、映樵學長在實驗室管理上的付出與辛勞。

特別感謝怡萱、紀洋長期提供石墨烯材料與實驗上的協助；宜婷一直以來的貼心幫忙；同屆同學王瑜、騰緯、柏勳在實驗及課業上的協助，分享美好音樂和趣事；另外，特別感謝紹先學長、阿誠學長、迪彥學長、昱瑩學姊、王瑜、騰緯、柏勳、紀洋、宥廷、宜婷、怡萱、兆權在口試前給予我的諸多協助。和大家相處的這些日子，不僅從每個人身上學習到許多優點，生活中也有許多歡笑與樂趣。非常感謝大家。

再來要感謝婷婷、靜如、育涵、淑萍、聖欣、正和、孟芳、孟鈺、錦、倍瑩、小捲還有仔仔幾位好友在我碩士生活中給予我的支持。很幸運能與你們互相勉勵度過這些日子，分享生活中的歡笑和淚水。

最後要謝謝我最重要的家人們，謝謝爸媽一直以來的養育之恩和支持，讓我有良好的學習環境，無後顧之憂。還有謝謝哥哥們從小對我的愛護與包容。謝謝你們一直支持我，沒有你們就沒有現在的我。

兩年碩士班生活即將結束，心中有許許多多感謝。感謝一路上幫助過我的所有人。謝謝你們的幫助！



中文摘要

本研究為石墨烯於有機太陽能電池中電極及電洞傳輸層之應用。主要分為三部分。第一部分延續實驗室—石墨烯透明電極於雙面入光倒置結構太陽能電池之應用。製程加入溶劑蒸氣退火處理，以提升兩面的光電轉換效率。

第二部分透過化學摻雜，藉摻雜物與石墨烯之間表面電荷轉移，改變石墨烯功函數和主要傳輸載子。使用了 PEI、TiO_x、BCP、TPBi 做為 N-摻雜物，F₄-TCNQ 為 P-摻雜物，並將摻雜之石墨烯作為負極與正極。由實驗結果，知 N-摻雜石墨烯作為 P3HT 系統之有機太陽能電池負極目前仍是個挑戰，而 PEI 摻雜之石墨烯是效果最佳之負極。

最後一部分，利用石墨烯作為倒置結構之電洞傳輸層。其乾式轉印製程與有機太陽能電池現有溶液製程具有高的相容性。本研究結果顯示，石墨烯除了可作為一般倒置結構之電洞傳輸層；在使用低功函數鋁作為電極時，可將鋁的費米能階固定在石墨烯費米能階附近，克服了鋁電極功函數與光吸收層材料 P3HT 的 HOMO 能階不匹配導致效率不彰之狀況。這是需水溶性製程、且強酸性的 PEDOT:PSS 電洞傳輸層所無法克服的。而使用鋁電極/石墨烯電洞傳輸層元件具優良的光電轉換效率，達 2.9%。因此，可用成本較低的鋁電極取代原本成本較高的銀電極。

關鍵字：石墨烯、電洞傳輸層、電極、摻雜

ABSTRACT

In this thesis, the graphene was applied as transparent electrodes and the hole transport layer in organic solar cells (OPVs). The first part was the graphene transparent electrode as the top anode of bifacial semitransparent inverted OPVs. Solvent vapor annealing process could enhance power conversion efficiency of both sides. In the second part, by chemical doping of graphene, the surface charge transfer between the dopant and the graphene changed the graphene work function and the majority carrier. The N-dopants PEI, TiOx, BCP, TPBi and P-dopant the F4-TCNQ were used. Furthermore, N-doped and P-doped graphene were applied as cathode and anode respectively. From the experimental results, the N-doped graphene as a cathode of OPVs based on P3HT:PCBM was still a challenge, and PEI-doped graphene was a more effective cathode. The final part was graphene hole transport layer of inverted OPVs. There was high compatibility of dry transfer process of graphene and solution process of OPVs. The results shown that graphene as a hole transport layer of inverted OPVs, not only worked under the general high work function electrode as anode but also worked under low work function aluminum electrode as anode. The aluminum Fermi level was pinned near the graphene Fermi level, which overcame the mismatch of the aluminum electrode work function and light absorption layer material P3HT HOMO energy level that caused low power generation efficiency. And it exhibited a high power conversion efficiency of 2.9%. Therefore, the lower-cost aluminum electrode was available to replace the original high cost of silver electrode.

Keywords: graphene, hole transport layer, electrode, dope

目錄

口試委員會審定書	#
誌謝	I
中文摘要	III
ABSTRACT	IV
目錄	V
圖目錄	VIII
表目錄	XI
第一章 緒論	1
1.1 前言	1
1.2 太陽能電池簡介	2
1.3 有機太陽能電池	4
1.4 混摻異質界面元件	6
1.4.1 一般結構	6
1.4.2 倒置結構	6
1.4.3 光主動層	7
1.4.4 電子傳輸層	8
1.4.5 電洞傳輸層	9
1.4.6 電極	9
1.5 石墨烯	12
1.6 石墨烯在有機太陽能電池上的運用	14

1.7	研究動機	15
1.8	參考文獻	16
第二章 實驗設備		20
2.1	AM 1.5 太陽光譜	20
2.2	外部量子效率(EQE)	22
2.3	片電阻量測	23
2.4	霍爾量測(Hall measurement)	26
第三章 石墨烯於《雙面入光倒置有機太陽能電池》上電極(正極)之應用		28
3.1	石墨烯透明電極	28
3.1.1	石墨烯於銅箔之合成方法	28
3.2	石墨烯電極光學性質及電性	30
3.3	雙面透光半透明倒置結構有機太陽能電池	33
3.3.1	元件製作	33
3.3.2	元件特性	37
3.3.3	溶劑蒸氣退火處理	38
3.4	參考文獻	41
第四章 石墨烯 N-摻雜與 P-摻雜的應用		43
4.1	石墨烯化學摻雜原理	43
4.2	N 摻雜石墨烯於一般結構太陽能電池負極(上電極)之應用	45
4.2.1	PEI 摻雜石墨烯於負極之應用	45
4.2.2	TPBi、BCP 摻雜石墨烯於負極之應用	48

4.2.3	TiO _x 摻雜石墨烯於負極之應用	50
4.3	P 摻雜石墨烯於雙面入光倒置結構正極(上電極)之應用	52
4.4	結論	55
4.5	參考文獻	56
第五章	石墨烯於有機太陽能電池中電洞傳輸層的應用	59
5.1	電洞傳輸層材料	59
5.2	乾式轉印法製備石墨烯電洞傳輸層	60
5.3	石墨烯電洞傳輸層於銀電極倒置元件中的應用	62
5.3.1	元件製備	62
5.3.2	元件效率分析	62
5.4	石墨烯電洞傳輸層於鋁電極倒置元件中的應用	65
5.4.1	鋁電極倒置元件的效率分析	65
5.4.2	載子再結合速率分析	69
5.5	石墨烯電洞傳輸層的層數與元件表現	71
5.6	結論	73
5.7	參考文獻	74
第六章	總結與未來展望	75

圖目錄

圖 1-1	太陽能電池效率演進表[2].....	3
圖 1-2	光電轉換原理 (a)吸光 (b)產生激子 (c)激子擴散 (d)擴散至施體受體界面 (e)電子電洞對分離 (f)電極收集載子.....	4
圖 1-3	表面形貌與載子傳輸行為之關係.....	5
圖 1-4	異質接面太陽能電池一般結構.....	6
圖 1-5	異質接面太陽能電池倒置結構.....	7
圖 1-6	P3HT、PCPDTBT 串疊太陽能電池、外部量子效率、A. M. 1.5 表現[9]8	
圖 1-7	奈米碳材平台(CNT/GO)為正極之 P3HT:PCBM 元件 TEM 剖面圖[19] 10	
圖 1-8	石墨烯上電極於雙面入光太陽能電池之應用[20].....	11
圖 1-9	石墨烯的 E-k 圖[31].....	13
圖 1-10	石墨烯於上電極之應用[20].....	14
圖 2-1	太陽光譜.....	20
圖 2-2	AM0、AM1.5、AM2 光路徑與 zenith 角示意圖.....	21
圖 2-3	外部量子效率量測系統.....	22
圖 2-4	電阻及片電阻定義上的幾何參數.....	23
圖 2-5	兩點探針示意圖.....	23
圖 2-6	四點探針示意圖.....	24
圖 2-7	一般量測電荷濃度裝置圖(以 P 型材料舉例).....	27
圖 3-1	(a)CVD 石墨烯成長示意圖 (b)石墨烯成長流程.....	29
圖 3-2	一、二、三層石墨烯薄膜於玻璃基板之拉曼光譜 [1].....	30
圖 3-3	不同層數石墨烯於玻璃基板上的穿透度.....	31
圖 3-4	不同層數石墨烯於玻璃基板之片電阻 [1].....	32
圖 3-5	四層原生石墨烯(a)表面形貌 (b)功函數對應.....	32
圖 3-6	(a)銀電極倒置元件結構示意圖(b) SEM 截面圖.....	34
圖 3-7	氧化石墨烯的製備.....	35

圖 3-8	(a)利用熱脫膠轉印多層石墨烯 (b)上電極製作方法[1]	36
圖 3-9	(a)《雙面透光半透明倒置結構有機太陽能電池》其結構示意圖 (b)SEM 截面圖[1].....	37
圖 3-10	雙面倒置元件與標準元件在 AM1.5 光源下之表現.....	38
圖 3-11	為溶劑蒸氣處理	39
圖 3-12	P3HT:PCBM 主動層於溶劑蒸氣退火前後之吸收度.....	39
圖 3-13	雙面入光倒置結構元件溶劑蒸氣退火前後石墨烯面元件表現。	40
圖 4-1	石墨烯具 ambipolar 特性	44
圖 4-2	PEI 摻雜石墨烯之電性曲線[4].....	44
圖 4-3	分支聚乙烯亞胺(PEI).....	45
圖 4-4	PEI 逐層摻雜石墨烯步驟.....	45
圖 4-5	四層本質石墨烯 (a)表面形貌與 (b)表面電位對應	46
圖 4-6	四層 PEI 摻雜石墨烯 (a)表面形貌與 (b)表面電位對應	46
圖 4-7	PEI 摻雜石墨烯上電極元件 (a)結構示意圖 (b)能階分布	47
圖 4-8	PEI 摻雜石墨烯上電極元件，與未摻雜石墨烯元件表現	47
圖 4-9	BCP、TPBi (a)分子結構 (b)HOMO LUMO 能階位置[15]	48
圖 4-10	BCP、TPBi 摻雜石墨烯上電極元件結構	49
圖 4-11	BCP、TPBi 摻雜石墨烯上電極元件電性表現	49
圖 4-12	TiO _x N-摻雜石墨烯電晶體 (a) 石墨烯電晶體結構 (b) N-摻雜石墨烯電 性表現 [1].....	50
圖 4-13	為 TiO _x 摻雜石墨烯元件結構.....	51
圖 4-14	TiO _x 摻雜石墨烯元件之電性.....	51
圖 4-15	(a) F ₄ -TCNQ 分子結構 (b) F ₄ -TCNQ HOMO LUMO 與石墨烯之費米能 階	52
圖 4-16	F ₄ -TCNQ 摻雜石墨烯應用於雙面入光倒置元件 (a)結構示意圖 (b)能階 圖	53
圖 4-17	F ₄ -TCNQ 摻雜石墨烯在雙面入光倒置結構元件電性	53
圖 5-1	石墨烯作為倒置結構電洞傳輸層、與銀和鋁電極金屬上電極之應用。60	

圖 5-2	熱脫膠轉印多層石墨烯之步驟	61
圖 5-3	熱脫膠轉印石墨烯至元件	61
圖 5-4	以銀做為上電極之有機太陽能電池元件能階結構	62
圖 5-5	使用不同電洞傳輸層的銀電極倒置有機太陽能電池元件表現	63
圖 5-6	以銀做為上電極之有機太陽能電池元件能階結構	65
圖 5-7	使用不同電洞傳輸層的鋁電極倒置有機太陽能電池元件表現	66
圖 5-8	銀電極/石墨烯電洞傳輸層倒置元件能階關係圖	67
圖 5-9	倒置元件的能階結構示意圖	68
圖 5-10	倒置元件的能階結構示意圖	68
圖 5-11	暫態光伏電位量測技術的原理示意圖	69
圖 5-12	不同電極倒置元件的再結合速率	70
圖 5-13	不同石墨烯層數之元件表現	71



表目錄

表 1-1	太陽能電池依材料分類效率比較[1].....	3
表 3-1	雙面倒置元件與標準元件之效率	38
表 3-2	雙面透光倒置結構元件溶劑蒸氣退火處理前後元件效率比較	40
表 4-1	PEI 摻雜石墨烯上電極元件 ITO、石墨烯面效率.....	48
表 4-2	BCP、TPBi 摻雜與本質石墨烯之載子濃度 (霍爾量測).....	49
表 4-3	TiOx 摻雜石墨烯元件表現.....	51
表 4-4	F ₄ -TCNQ 摻雜與本質石墨烯之載子濃度 (霍爾量測).....	52
表 4-5	F ₄ -TCNQ 摻雜石墨烯在雙面入光倒置結構元件的表現	53
表 5-1	使用不同電洞傳輸層的銀電極倒置有機太陽能電池元件效率量測參數	64
表 5-2	使用不同電洞傳輸層的鋁電極倒置有機太陽能電池元件效率量測參數	66
表 5-3	石墨烯電洞傳輸層倒置有機太陽能電池元件在鋁、銀電極下的表現 ..	68
表 5-4	不同石墨烯層數之元件效率參數	72

第一章 緒論

摘要

近年來，人們對能源的需求量與日俱增，然而傳統能源，如化石燃料使用產生的溫室氣體，卻造成溫室效應及氣候變遷。太陽能具有永續利用和乾淨無污染的優點。其中以共軛高分子為材料的有機太陽能電池具有低成本，可彎曲，質輕，可大面積製作等發展優勢。石墨烯電極具有透明導電、可撓、可滾捲式製程、和有機太陽能電池的相容性等多種優點，可作為透明電極。本章介紹太陽能發展，並介紹異質接面有機太陽能電池的組成與石墨烯介紹及應用。

1.1 前言

能源在人類文明生活中扮演不可或缺的角色。自工業革命後，人們開始大規模使用能源。能源不僅與民生、工業息息相關，也深深影響世界政治、經濟和國家安全。三次的石油危機與多次的能源戰爭都是顯著的例子，顯示能源的開發與使用，一直是世界關注的重要課題。

目前人們使用量最大的能源主要是化石燃料，如：石油、煤、天然氣及鈾礦。然而化石燃料的蘊藏量有限，加上燃燒時產生的二氧化碳等溫室氣體，將加速地球暖化，造成氣候與生態的劇變。另一方面，過度依賴石油等能源，當油價上漲，石油之副產品等原物料價格波動，將會衝擊全球經濟；此外，多次核災，也反應出核能安全的疑慮。有鑑於此，替代能源如太陽能的利用顯得格外重要。

太陽能為永續性利用之替代能源。如何提升產電效率，一直是科學家及工程界關注的。由於其種類繁多，特性、成本及應用限制各有不同。為了提升電池效率、降低成本與突破應用上的限制，除了製程的改良，新材料、新電池結構的開發也是不可缺少的。矽基及三五族半導體太陽能電池發展雖成熟，應用上卻受限於硬式基板，且晶體生長成本昂貴、生產過程耗費大量能源；有機太陽能電池效率雖不比矽基太陽能電池，但有成本低廉，質量輕，可以水溶液方法、大面積製作，可撓性等優點。有其發展之潛力與必要性。

1.2 太陽能電池簡介

太陽能電池運作原理，可由愛因斯坦的光電效應理論解釋，其將光能轉換為電能。此現象稱「光伏現象」，由法國物理學家 A.E.Becquerel 在 1839 年觀察發現。1883 年，Charles Fritts 利用在矽半導體上覆蓋金薄層，形成金屬半導體界面，成功製備出第一個太陽能電池，當時的效率為 1%。經過多年的發展，美國貝爾實驗室 Chapin、Fuller 及 Pearson 三人，於 1954 年發現在矽中摻入定量雜質後可提升對光敏感的現象，發展出第一個單晶矽太陽能電池，效率達 6%，為現代太陽能電池發展奠定基礎。

太陽光譜波長分布主要從 300 奈米的紫外光到數微米的紅外光，其光子能量約為 0.4~4 電子伏特。當入射光子能量大於半導體能隙時，光子能量將被半導體吸收，產生電子電洞對。經由內建電場，使電子電洞對分離，再藉由電極收集自由載子後，產生電流。為有效產生電子電洞對，材料能隙對材料的選擇顯得重要。

理想的太陽能電池材料具備以下特性：

- (1) 直接能隙半導體
- (2) 能隙約在 1.1eV~1.7eV 間
- (3) 光電轉換效率佳
- (4) 具長時間穩定性
- (5) 無毒
- (6) 可大面積製造

太陽能電池的種類繁多，依發展先後分為四個世代：

第一代為矽晶片太陽能電池，種類有單晶矽、多晶矽，與非晶矽等。其發展時間長，技術也相當成熟。主要以單晶矽和多晶矽的應用為主。

第二代為薄膜太陽能電池，主要為碲化鎘(CdTe)、銅銦硒化物(CIS)、銅銦鎳硒化物(CIGS)與砷化鎵(GaAs)等。薄膜製程相較單晶成長成本大幅降低，成為近年發展趨勢。

第三代為有機太陽能電池，將有機物和奈米科技應用在太陽能電池上，可分為光化學太陽能電池、高分子太陽能電池、染料敏化太陽能電池，和奈米結晶太陽能電池。

第四代為複合薄膜太陽能電池，以高分子材料為基底混入奈米粒子，延伸單一複合薄膜電池吸收光範圍。進而運用堆疊多層複合薄膜的方法，提高電池效率、降低成本。

表 1-1 太陽能電池依材料分類效率比較[1]

種類	種類	半導體材料	元件效率(%)	模組效率(%)
矽	結晶矽	單晶矽	25.0	22.9
		多晶矽	20.4	18.2
	非晶矽	非晶矽、微晶矽	10.1	8.2
化合物半導體	二元素	GaAs thin film	28.3	23.5
		CdTe	16.7	12.8
	四元素	CIGS	19.6	15.7
染料敏化		染料敏化	11.0	
有機薄膜太陽能電池		有機半導體	10.0	

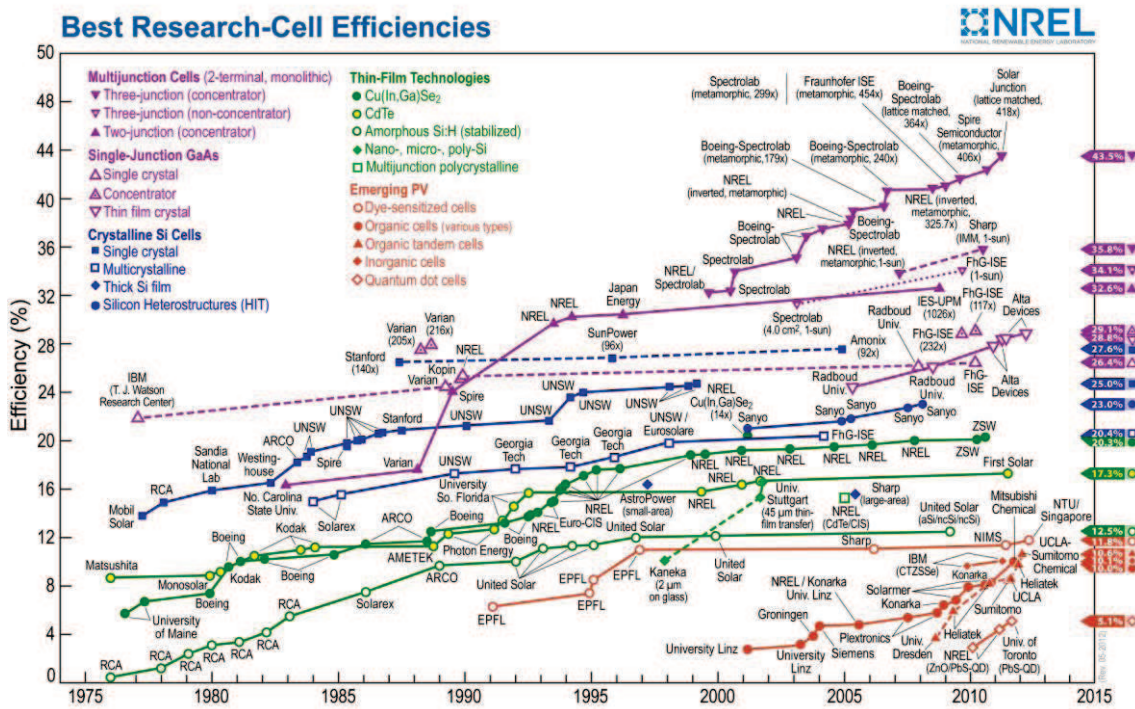


圖 1-1 太陽能電池效率演進表[2]

1.3 有機太陽能電池

有機太陽能電池以共軛導電性高分子為材料，其主鏈上的碳原子以單鍵、雙鍵交錯的方式形成共軛結構。其中單鍵以 σ 鍵構成，雙鍵由 σ 鍵和 π 鍵構成。由於 π 鍵上 sp^2 混成軌域具非定域化電子，使電子能在共軛結構的主鏈上自由移動，因此具導電性。有機半導體—共軛導電高分子軌域中最高填滿分子軌域(the highest occupied molecular orbital, HOMO)相當於無機半導體中的價帶，最低未填滿分子軌域(the lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)相當於無機半導體中的導帶(conduction band, E_c)，而 LUMO 與 HOMO 的能量差為能隙(Band gap, E_g)。有機太陽能電池材料能隙約在 1.1eV。

其運作原理依序為：(如圖 1-2 所示)

激子產生、激子擴散、電子電洞對分離、電荷收集四個部分。當入射光子能量大於有機半導體能隙時，將被吸收並且產生激子[3]。激子並非自由載子，其具有 0.4 電子伏特的束縛能(Binding Energy)[4][5]。激子擴散到電子施體、受體材料界面。由於兩者電負度與游離能差異大，足以克服激子束縛能，使電子電洞對分離。之後利用適當的電極材料收集光誘發載子，產生光伏打效(photovoltaic effect)。其中

光主動層的表面形貌是影響有機太陽能電池的關鍵。如圖 1-3 所示

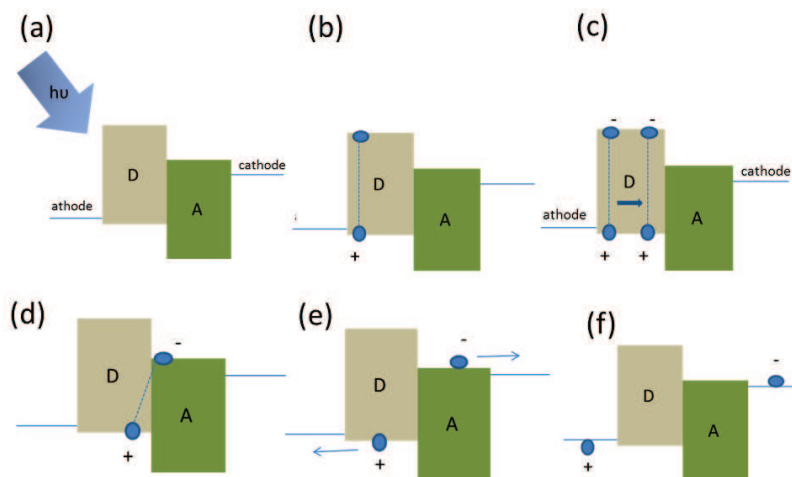


圖 1-2 光電轉換原理 (a)吸光 (b)產生激子 (c)激子擴散 (d)擴散至施體受體界面 (e)電子電洞對分離 (f)電極收集載子

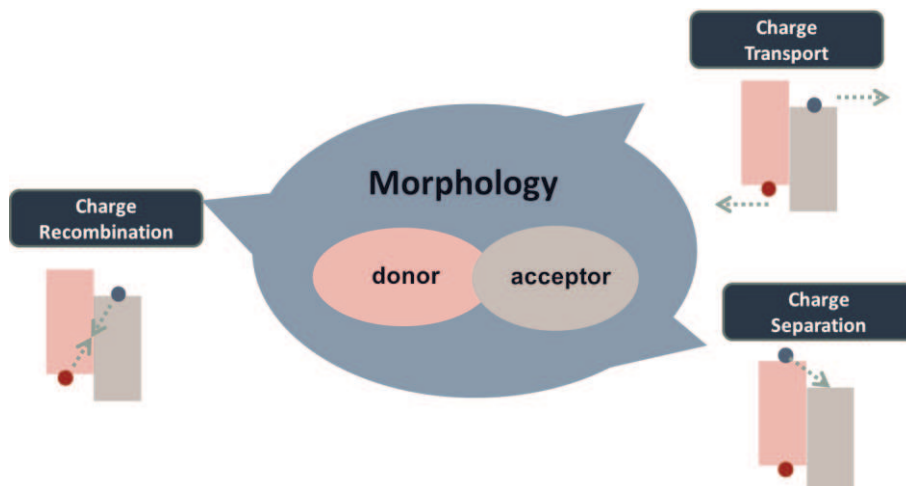


圖 1-3 表面形貌與載子傳輸行為之關係



1.4 混摻異質界面元件

在有機太陽能電池中，異質界面結構有最佳的元件效率。利用共軛高分子和富勒烯(Fullerene)混摻，增加施體受體界面的比表面積，使載子有足夠大的界面面積進行電子電洞對分離。以下為異質界面結構之介紹。

1.4.1 一般結構

在異質界面結構(Bulk Heterojunction)中，分為一般結構與倒置結構。一般結構包含透明導電正極(anode)–氧化銦錫(indium tin oxide, ITO)，電洞傳輸層(hole transport layer, HTL)PEDOT:PSS，可提高功函數，幫助正極有效收集電洞。光主動層由電子施體和電子受體組成。以 P3HT:PCBM 混摻結構為例，P3HT 吸光後產生激子，激子在 P3HT 與 PCBM 界面分離，電子被 PCBM 接受。因此稱 P3HT 為電子施體，PCBM 為電子受體。最上層負極為低功函數的鋁電極。結構如圖 1-4 所示為 glass/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al。

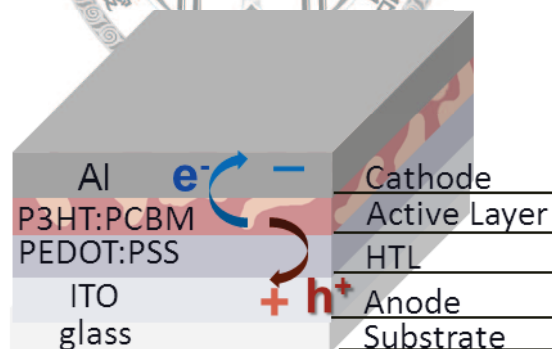


圖 1-4 異質界面太陽能電池一般結構

1.4.2 倒置結構

另一種結構，正負極方向和一般結構顛倒，(如圖 1.5)glass/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag。將透明導電材料氧化銦錫(indium tin oxide, ITO)作為負極，在負極與光主動層之間利用氧化鋅(zinc oxide, ZnO)或二氧化鈦(Titanium oxide, TiO₂)為電子傳輸層/電洞阻擋層，使 ITO 負極更有效收集電子。另一方面利用高功函數金屬，如銀(Ag)或金(Au)為正極，並在主動層和正極之間使用電洞傳輸

層/電子阻擋層幫助電洞收集。

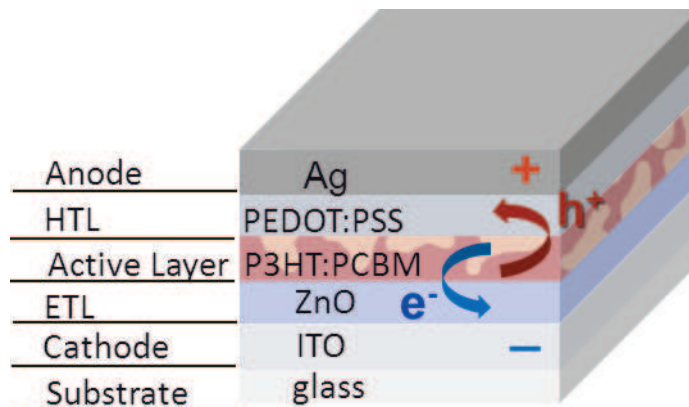


圖 1-5 異質接面太陽能電池倒置結構

1.4.3 光主動層

在有機太陽能電池中，光主動層的功能為吸收光子產生光電流。然而在激子分離成自由載子的過程，需要有足夠驅動力克服束縛能。這時電子施體和電子受體的能階匹配顯得非常重要。

常見的光吸收層材料/電子施體：P3HT(poly(3-hexyl thiophene))有良好的電洞遷移率、結晶性，且吸收光譜涵蓋太陽光譜範圍大，近年來被廣泛研究。作為 P3HT 電子受體的 PCBM 有良好的電子遷移率，並且與 P3HT 相容。許多研究團隊利用熱退火[6]、溶劑退火[7]，電場處理[8]等方法，改善 P3HT:PCBM 異質混摻界面的表面形貌，進而提升光電轉換效率。除了可見光波段吸收之高分子，低能隙之高分子如：PCPDTBT[9]、PSBTBT[10]吸收波段為紅外光，不僅被應用在單一原件上，也被應用於 P3HT 串疊式(Tandem)太陽能電池，延續 P3HT 在太陽光譜中吸收較小的紅外光波段。圖 1-6 為 PCPDTBT 與 P3HT 串疊式太陽能電池。

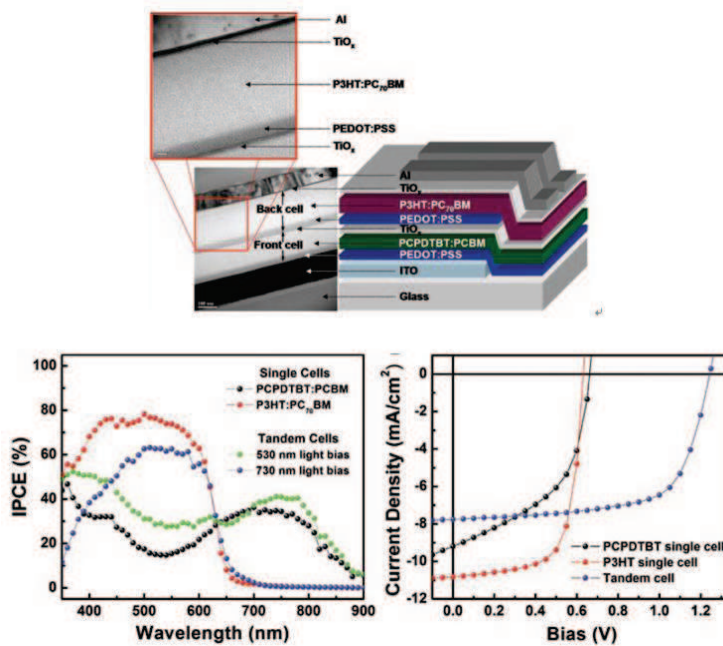


圖 1-6 P3HT、PCPDTBT 串疊太陽能電池、外部量子效率、A. M. 1.5 表現[9]

另一種類型的太陽能電池，有機高分子/奈米結晶(nano crystal)太陽能電池。將無機奈米結晶(nano crystal)材料作為共軛高分子之電子受體。而奈米結晶材料因為量子侷限效應，展現不同光學吸收及光電流產生特性；同時具有相對高的電子遷移率，高電子親和力，及穩定的物理和化學性質。並可藉由控制表面形貌、表面改質等方法改善元件的光電轉換效率。常用的材料有 CdSe[11], PbS, FeS₂, TiO₂[12] 和 ZnO。

1.4.4 電子傳輸層

倒置結構中，常選用氧化鋅(zinc oxide, ZnO)與二氧化鈦(titanium oxide, TiO₂)為電子傳輸層。氧化鋅的導帶底端(conduction band edge)(4.3eV)與 PCBM 的最低未填滿軌域(4.3eV)匹配，易於從高分子:富勒烯混摻層中拉出電子，並且有效地轉移到氧化鋅。而氧化鋅的能隙大，價帶能階低，可有效阻隔電洞傳遞至負極。Waldau 等人也成功利用溶膠法，成功將 TiO_x (titanium suboxide)應用於倒置結構的電子傳輸層[35]。鹼金屬鹽類也被作為界面修飾物，用來調變 ITO 功函數，幫助收集電子。其中，碳酸銫(cesium carbonate, Cs₂CO₃)是用來降低 ITO 功函數最可靠的材料。[13]

倒置結構若使用溶液製程 Cs_2CO_3 效率可達 4.2%。

1.4.5 電洞傳輸層

有機太陽能電池的電洞傳輸層材料中，最被廣泛使用的是 PEDOT:PSS Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate)。它是 PEDOT 和 PSS 兩種聚合物混合離子聚合物，為導電高分子，可利用溶液製程製作電洞傳輸層。因為電性上的非均質性限制阻擋電子的能力，以及容易吸收水氣而降低導電度，其具強酸性也會降低材料空氣穩定度。因此人們希望發展出更好的電洞傳輸層。

P-type 氧化物如 NiO 被拿來取代 PEDOT:PSS 作為有機太陽能電池的電洞傳輸層，除了有突出的效率，也有良好的空氣穩定度[14]。其他材料 V_2O_5 、 MoO_3 也被用來取代 PEDOT:PSS。其中 NiO 利用脈衝雷射沉積 pulsed-laser deposition (PLD) 製備，薄膜品質最優良，成本卻相當昂貴。 V_2O_5 、 MoO_3 除了可利用熱蒸鍍方式製備[15]，近期也有研究團隊利用凝膠(sol-gel)法製備 MoO_3 ，元件效率接近熱蒸鍍製程[16]。蒸鍍方法需要高真空系統，和有機太陽能電池溶液製程和印刷製程不相配。因此目前研究者的目標是要尋找低成本、有用且製程上更相配的電洞傳輸層材料。

氧化石墨烯(grapheme oxide, GO)，為石墨烯衍生物，利用水溶液方式製備，。實驗室先前的研究，已成功利用 2nm 的氧化石墨烯薄層取代 PEDOT:PSS 作為電洞傳輸層。[17]

另外，值得注意的是，製程方式往往在結構的應用上有所限制。如脈衝雷射沉積，沉積時放出高能物質；溶膠法需要高溫製程，兩種方法若應用在高分子上，皆破壞高分子表面，因此僅適用於一般結構。

1.4.6 電極

在太陽能電池中，正極(anode)和負極(cathode)分別收集來自主動層的電洞與電子。在材料能階的考量上，通常正極需要是功函數較高的導電材料，反之亦然，負極功函數較低。光電元件中最常使用的透明電極材料是氧化銦錫(indium tin oxide, ITO)，它具有低片電阻及高穿透度等光電元件需要的特性。然而，由於銦的

供應量衰減，使氧化銻錫的價格日漸增加。

為了降低成本，符合未來需求。鋁摻雜氧化鋅(Aluminum doped ZnO, AZO)的出現，使光電元件透明導電氧化物有了新選擇[18]。鋁摻雜氧化鋅的電性與光學性質和氧化銻錫相當，成本較低，無毒，並且是蘊含量豐富的材料。為滿足未來電子產品可彎曲、大面積製作的需求。而奈米碳材如奈米碳管、石墨烯具有可撓曲，高穿透度、高導電性等特性，近年來被發展作為透明導電電極。實驗室先前成功結合了兩種奈米碳材為平台—奈米碳管透明正極與氧化石墨烯電洞傳輸層，製作太陽能電池，圖 1-7 為應用於奈米碳材平台上的 P3HT:PCBM 太陽能電池之 TEM 剖面圖，其效率可達 3.1%。[19]石墨烯為單原子層之石墨，擁有高導電性、高穿透度，可應用於極薄、可彎曲的太陽能電池中。目前已被應用 P3HT:PCBM 系統之半透明雙面倒置結構之上電極。此半透明元件，可雙面照光，藉此增加太陽光的吸收。圖 1-8 石墨烯上電極之雙面元件示意圖。[20]

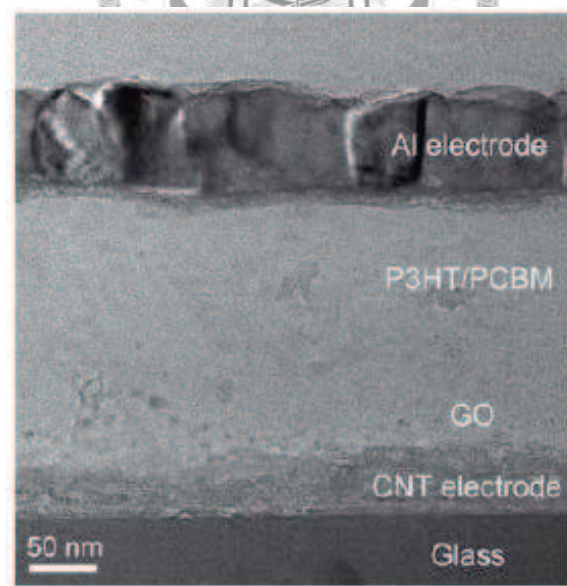


圖 1-7 奈米碳材平台(CNT/GO)為正極之 P3HT:PCBM 元件 TEM 剖面圖[19]

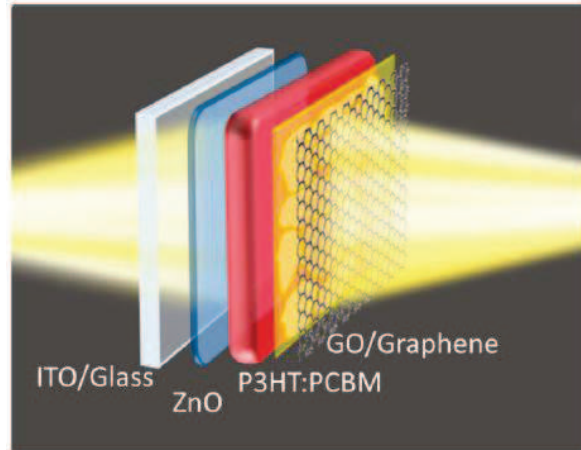


圖 1-8 石墨烯上電極於雙面入光太陽能電池之應用[20]



1.5 石墨烯

石墨烯可視為一單層的石墨，一厚度僅一個原子層厚的新穎二維材料，每個碳原子間皆以 sp^2 bond 鍵結並形成蜂巢狀的 lattice。自從 2004 年 Manchester University 的 Andre Geim 和 Kostya Novoselov 首次以機械剝離的方式得到單層石墨烯之後[21]，至目前為止，已有非常多和石墨烯相關之基礎性質和技術應用上的研究。

和大多數三維材料不同，純石墨烯可視為一種半金屬或零能隙半導體。從石墨烯的能量-動量圖(圖 1-9)可看出，對於低能量電子，在二維六角形的 Brillouin zone 之六個角附近能量和動量的關係為一線性關係，這導致在這些區域，電子和電洞的有效質量為零。另外，此低能量區域的線性色散關係，使得電子電洞在這六個角附近的行為類似於 Dirac 方程式中所描述的相對論性自旋 1/2 的粒子[22]。因此，石墨烯的電子和電洞被稱為 Dirac Fermion，Brillouin zone 的六個角則被稱為 Dirac point 或 Neutral point。

電子傳輸測量結果顯示，在室溫狀況，石墨烯具有驚人的高電子遷移率，其數值超過 $15,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [23]，且從測量得到的電導數據的對稱性顯示，電洞和電子的遷移率大致相等[24]。在 10 K 和 100 K 之間，遷移率與溫度幾乎無關[25][26]，可能是受限於石墨烯內部的缺陷所引發之散射。在室溫和載子密度為 10^{12} cm^{-2} 時，石墨烯的聲子散射體造成的散射將遷移率上限約束為 $200,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [27]。與此數值對應的電阻率為 $10^{-6} \Omega\cdot\text{cm}$ ，稍小於銀的電阻率 $1.59 \times 10^{-6} \Omega\cdot\text{cm}$ [28]。而銀是室溫下電阻率最低的物質，說明了石墨烯是非常優良的導體。對於緊貼在氧化矽基板上面的石墨烯而言，與石墨烯自己的聲子所造成的散射相比，氧化矽的聲子所造成的散射效應比較大，將約束遷移率上限為 $40,000 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [27]。

在石墨烯內嵌入化學摻雜物可能會對載子遷移率產生影響，實驗可以偵測出影響程度。Schedin 團隊將各種各樣的氣體分子（有些是施體有些是受體）摻入石墨烯，發現可利用真空加熱的方式去除氣體摻雜物還原石墨烯未摻雜的性質，甚至當化學摻雜物濃度超過 10^{12} cm^{-2} 時，載子遷移率也可完全回復[29]。Chen 的團

隊將鉀摻入處於超高真空、低溫的石墨烯，他們發現鉀離子的物理行為和預期中帶電雜質在石墨烯中的行為相符合，且遷移率會降低 20 倍[30]。

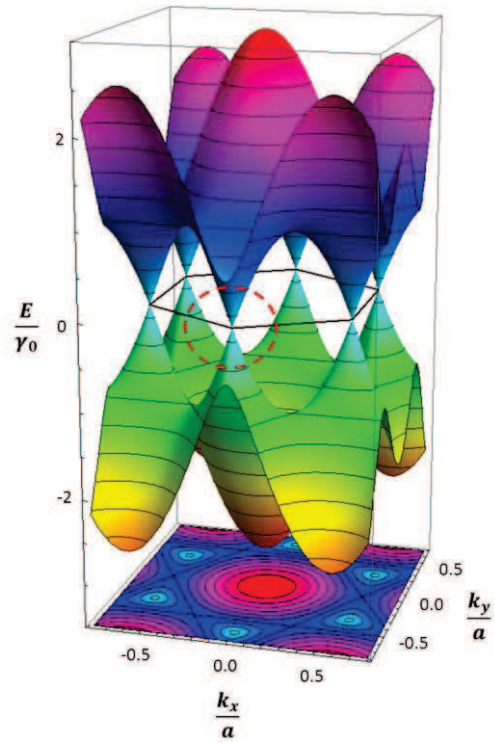


圖 1-9 石墨烯的 E-k 圖[31]

1.6 石墨烯在有機太陽能電池上的運用

石墨烯由於具有高穿透、高導電性，可彎曲等特性，且適合有機太陽能電池之製程，已經有許多應用。

在電極應用方面：Yu, Wang 等人[32]，將石墨烯應用在 P3HT:PCBM 系統之透明下電極(正極)。利用硝酸及鹽酸，改良導電性。使元件效率達 2.5%，Voc 達 0.59 V。另一方面，實驗室先前的研究[20]，利用熱脫膠轉印方法，將石墨烯運用於 P3HT:PCBM 倒置元件之上電極(正極)。熱脫膠轉印方法不破壞底下高分子，轉印石墨烯層狀電極熱脫過程同時有熱退火的效果。元件如圖所示，可從兩面透明電極入光，增加光吸收及光電流，進而增加太陽能電池光電轉換效率，如圖 1-10 所示。

石墨烯也被用作 P3OT[33]、P3HT[34]之電子受體，在經過 phenyl isocyanate 或 butylamine 功能化(functionalized)之後的石墨烯，可與 P3HT 或 P3OT 混摻。P3OT/石墨烯太陽能電池，在移除官能基團後[33]改良後可達 1.4%之效率。

石墨烯衍生物—氧化石墨烯，已被作為電洞傳輸層。利用水溶液方法製備 2nm 厚之氧化石墨烯，取代具強酸 PEDOT:PSS，利用氧化石墨烯作為電洞傳輸層，可減少載子再結合，提升元件效率。[17]

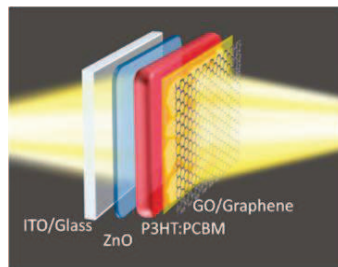


圖 1-10 石墨烯於上電極之應用[20]

1.7 研究動機

有機太陽能電池因為低成本、質輕、可彎曲，具有其發展優勢。共軛高分子：富勒烯混摻系統具高施體受體界面面積。因而選用此系統做研究。石墨烯具有高穿透度，高導電度、可撓曲等特性，且在製備上和有機太陽能電池適合，已被利用於有機太陽能電池電極中。而石墨烯零能隙之能帶結構，可藉由施加電壓或化學摻雜，改變費米能階使其具有 P 或 N 型性質。CVD 成長石墨烯，可利用滾捲式進行可大面積的製程，因此具有發展潛力。CVD 成長之本質石墨烯具有 P 性質，已被應用於有機太陽能正極。希望藉由化學摻雜，使其具有 N 性質，運用在負極上；或藉 P 摻雜改善正極特性。另一種石墨烯衍生物，氧化石墨烯已被成功用於有機太陽能電池之電動傳輸層中，利用石墨烯 P 型性質極高導電度，希望可做為有效電洞傳輸層，改善元件效能。



1.8 參考文獻

1. Solar cell efficiency tables (version 39)
2. National Renewable Energy Laboratory
3. M. Pope, C. E. Swenberg, *Electronic Processes in organic crystals and polymers*, 2nd ed., Oxford University Press, New York 1999
4. S. Barth, H Bassler, *Phys. Rev. Lett.* **1997** 79 4445
5. P. G. Dacosta, E.M. Conwell, *phys. Rev. B* **1993**, 48.
6. Ma, W.; Yang, C.; Gong, X.; Lee, K.; Heeger, A. J., Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology. *Advanced Functional Materials* **2005**, 15 (10), 1617-1622.
7. Li, G.; Yao, Y.; Yang, H.; Shrotriya, V.; Yang, G.; Yang, Y., “Solvent Annealing” Effect in Polymer Solar Cells Based on Poly(3-hexylthiophene) and Methanofullerenes. *Advanced Functional Materials* **2007**, 17 (10), 1636-1644.
8. C. Lin, Y. Lin, S. Li, C. Yu, C. Huabg, S. Lee, C. Du, J. Lee, H. Chen and CC Chen, *Energy environment science* 4,2134-2139, **2011**
9. Kim, J. Y.; Lee, K.; Coates, N. E.; Moses, D.; Nguyen, T.-Q.; Dante, M.; Heeger, A. J., Efficient Tandem Polymer Solar Cells Fabricated by All-Solution Processing. *Science* **2007**, 317 (5835), 222-225.
10. Sista, S.; Park, M.-H.; Hong, Z.; Wu, Y.; Hou, J.; Kwan, W. L.; Li, G.; Yang, Y., Highly Efficient Tandem Polymer Photovoltaic Cells. *Advanced Materials* **2010**, 22 (3), 380-383.
11. Huynh, W. U.; Dittmer, J. J.; Alivisatos, A. P., Hybrid Nanorod-Polymer Solar Cells. *Science* **2002**, 295 (5564), 2425-2427.

12. Chang, C.-H.; Huang, T.-K.; Lin, Y.-T.; Lin, Y.-Y.; Chen, C.-W.; Chu, T.-H.; Su, W.-F., Improved charge separation and transport efficiency in poly(3-hexylthiophene)-TiO₂ nanorod bulk heterojunction solar cells. *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18* (19), 2201-2207.
13. Huang, J.; Li, G.; Yang, Y., A Semi-transparent Plastic Solar Cell Fabricated by a Lamination Process. *Advanced Materials* **2008**, *20* (3), 415-419.
14. Irwin, M. D.; Buchholz, D. B.; Hains, A. W.; Chang, R. P. H.; Marks, T. J., p-Type semiconducting nickel oxide as an efficiency-enhancing anode interfacial layer in polymer bulk-heterojunction solar cells. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2008**, *105* (8), 2783-2787.
15. Shrotriya, V.; Li, G.; Yao, Y.; Chu, C.-W.; Yang, Y., Transition metal oxides as the buffer layer for polymer photovoltaic cells. *Applied Physics Letters* **2006**, *88* (7), 073508.
16. Girotto, C.; Voroshazi, E.; Cheyns, D.; Heremans, P.; Rand, B. P., Solution-Processed MoO₃ Thin Films As a Hole-Injection Layer for Organic Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2011**, *3* (9), 3244-3247.
17. Li, S.-S.; Tu, K.-H.; Lin, C.-C.; Chen, C.-W.; Chhowalla, M., Solution-Processable Graphene Oxide as an Efficient Hole Transport Layer in Polymer Solar Cells. *ACS Nano* **2010**, *4* (6), 3169-3174.
18. Tomita, Y.; May, C.; Toerker, M.; Amelung, J.; Eritt, M.; Loeffler, F.; Lubber, C.; Leo, K.; Walzer, K.; Fehse, K.; Huang, Q., Highly efficient p-i-n-type organic light emitting diodes on ZnO:Al substrates. *Applied Physics Letters* **2007**, *91* (6), 063510-063510-3.
19. Tu, K.-H.; Li, S.-S.; Li, W.-C.; Wang, D.-Y.; Yang, J.-R.; Chen, C.-W., Solution

- processable nanocarbon platform for polymer solar cells. *Energy & Environmental Science* **2011**, 4 (9), 3521-3526.
20. Lee, Y.-Y.; Tu, K.-H.; Yu, C.-C.; Li, S.-S.; Hwang, J.-Y.; Lin, C.-C.; Chen, K.-H.; Chen, L.-C.; Chen, H.-L.; Chen, C.-W., Top Laminated Graphene Electrode in a Semitransparent Polymer Solar Cell by Simultaneous Thermal Annealing/Releasing Method. *ACS Nano* **2011**, 5 (8), 6564-6570.
21. Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Katsnelson, M. I.; Grigorieva, I. V.; Dubonos, S. V.; Firsov, A. A., Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature* **2005**, 438 (7065), 197-200.
22. P. Avouris, Z. Chen, V. Perebeinos, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, 2,605
23. Geim, A. K.; Novoselov, K. S., The rise of graphene. *Nat Mater* **2007**, 6 (3), 183-191.
24. Charlier, J.-C.; Eklund, P.C.; Zhu, J. and Ferrari, A.C.. Electron and Phonon Properties of Graphene: Their Relationship with Carbon Nanotubes. from Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications, Ed. A. Jorio, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus. Berlin/Heidelberg: *Springer-Verlag*. **2008**.
25. Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Katsnelson, M. I.; Grigorieva, I. V.; Dubonos, S. V.; Firsov, A. A., Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature* **2005**, 438 (7065), 197-200.
26. Morozov, S. V.; Novoselov, K. S.; Katsnelson, M. I.; Schedin, F.; Elias, D. C.; Jaszczak, J. A.; Geim, A. K., Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer. *Physical Review Letters* **2008**, 100 (1), 016602.
27. Chen, J.-H.; Jang, C.; Xiao, S.; Ishigami, M.; Fuhrer, M. S., Intrinsic and extrinsic

- performance limits of graphene devices on SiO₂. *Nat Nano* **2008**, 3 (4), 206-209.
28. Physicists Show Electrons Can Travel More Than 100 Times Faster in Graphene,
University of Maryland
29. Schedin, F.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Hill, E. W.; Blake, P.; Katsnelson, M. I.;
Novoselov, K. S., Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nat
Mater* **2007**, 6 (9), 652-655.
30. Adam, S. et al.. A self-consistent theory for graphene transport (free-download pdf).
Proc. Nat. Acad. Sci. USA. **2007**, 104 (47): 18392
31. Wikipedia
32. Wang, Y.; Tong, S. W.; Xu, X. F.; Özyilmaz, B.; Löh, K. P., Interface Engineering
of Layer-by-Layer Stacked Graphene Anodes for High-Performance Organic Solar
Cells. *Advanced Materials* **2011**, 23 (13), 1514-1518.
33. Liu, Z.; Liu, Q.; Huang, Y.; Ma, Y.; Yin, S.; Zhang, X.; Sun, W.; Chen, Y., Organic
Photovoltaic Devices Based on a Novel Acceptor Material: Graphene. *Advanced
Materials* **2008**, 20 (20), 3924-3930.
34. Valentini, L.; Cardinali, M.; Bittolo Bon, S.; Bagnis, D.; Verdejo, R.;
Lopez-Manchado, M. A.; Kenny, J. M., Use of butylamine modified graphene
sheets in polymer solar cells. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, 20 (5),
995-1000.

第二章 實驗設備

2.1 AM 1.5 太陽光譜

太陽輻射非常接近5800K的黑體輻射，圖2.1 顯示了地球大氣層外的太陽光輻射。當太陽輻射通過大氣分子，因為雲和懸浮物而被吸收或散射，有一部分入射能量將散失，並隨著空氣大氣光程的增加，有更明顯的衰減。

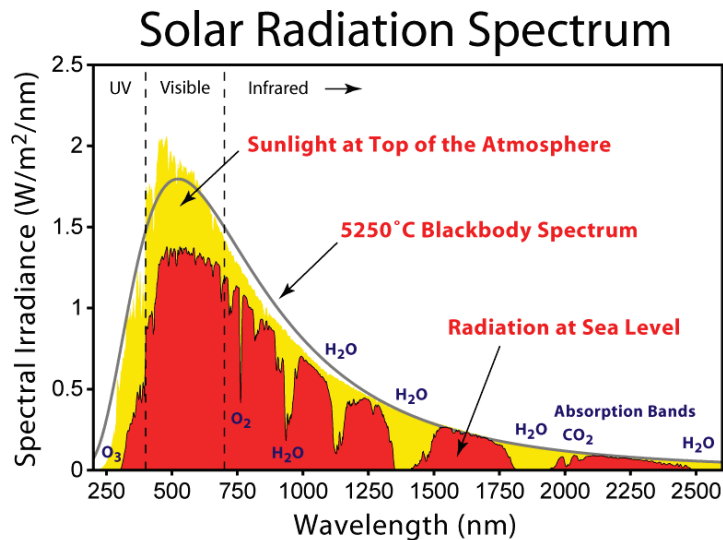


圖 2-1 太陽光譜

(Copyright from: Norwegian University of Science and Technology)

當太陽光入射隨著zenith角增加，空氣大氣光程會增加。(如圖2-2所示)AM(air mass)—空氣大氣光程為太陽光入射大氣時和垂直入射時的光路徑比值。

$$AM = \frac{L}{L_0} = \sec \theta_z$$

式2-1

θ_z ：zenith角，為垂直入射與光線入射間的夾角。

L_0 ：為zenith路徑長度(垂直於地球表面)

而AM1.5表示zenith角為48.2度時太陽光的入射條件。

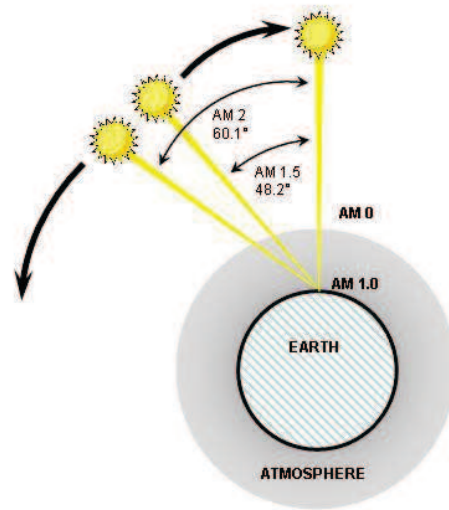


圖 2-2 AM0、AM1.5、AM2 光路徑與 zenith 角示意圖

(Copyright from: Durham Physics Semiconductors and Electroceramics)

實驗使用 Newport-Oriel AM 1.5 模擬太陽光源照射太陽能電池元件(照度 $100\text{mW}/\text{cm}^2$)，並藉由精密電流源 Keithley 2410 測量元件在不同偏壓下的光電流密度-電壓特性 (J-V Characteristic)。

2.2 外部量子效率(EQE)

外部量子效率為太陽能電池重要的量測之一。其定義為一特定波段下，太陽能電池將外部光子轉換成電子的效率。儀器設置主要由 Oriel 500W Xe-Hg 燈源、分光儀組成、電表組成。儀器設置如圖 2-3。分光儀利用光學晶體將白光分光成不同波段，藉由 Keithley2410 電表量測在對應產生的電流。量測範圍為 300-800nm 波段。而光源強度由功率計(Power Meter)定義。

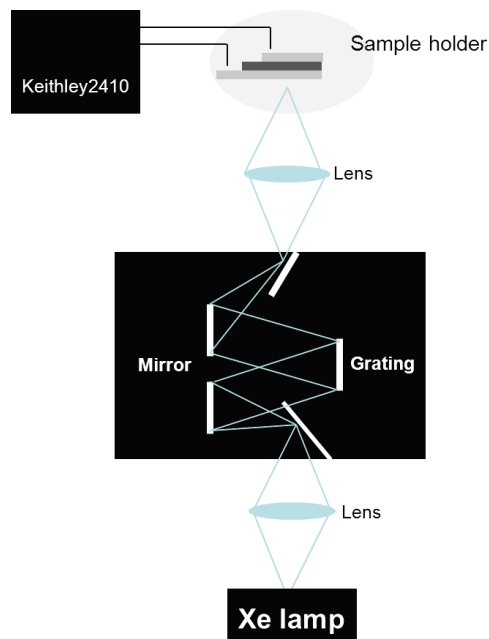


圖 2-3 外部量子效率量測系統

2.3 片電阻量測

當材料極薄時，習慣以片電阻來描述其導電性。而片電阻的的定義可由三維系統的電阻 R 和幾何關係延伸至二維系統。

電阻和片電阻關係可由式 2-2 及圖 2-4 幾何定義推得。

$$R = \rho \frac{L}{A} = \rho \frac{L}{Wt} = \frac{\rho}{t} \frac{L}{W} = R_s \frac{L}{W} \quad \text{式 2-2}$$

其中 ρ 為電阻率、 A 為截面積、 L 為長度、 W 為寬度、 t 為厚度、 R_s 為片電阻。

片電阻單位為 Ω/sq 或 Ω/\square ，因次與電阻相同，但只在片電阻中使用。

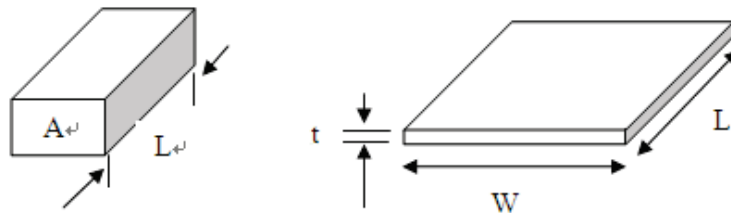


圖 2-4 電阻及片電阻定義上的幾何參數

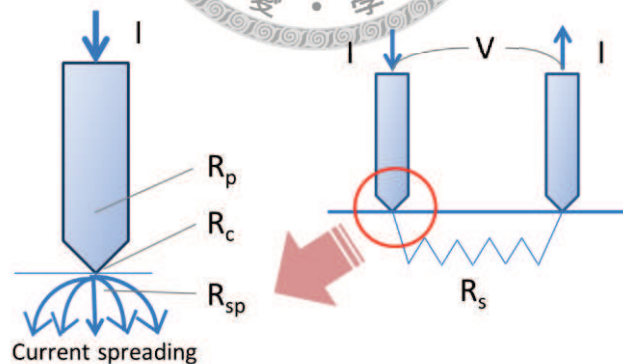


圖 2-5 兩點探針示意圖

測量電阻最簡單的方法是將三用電表的兩支探針點在帶測物兩端，由電表中讀取電阻值，稱為兩點探針。但由於兩探針同時要測量電壓和電流，難以用來量測。兩點探針如圖 2-5 所示，兩探針間的總電阻為：

$$R_T = 2R_p + 2R_c + 2R_{sp} + R_s$$

R_p ：探針電阻

R_c ：探針/半導體接面的接觸電阻

R_{sp} ：試探針下方的spreading resistance

R_s ：半導體的電阻。

於此假設兩個接觸點的 R_c 與 R_{sp} 相同，並而 R_{sp} 可由通電流所測得的，因為對於一般的兩點探針 $R_{sp} \gg R_s$ 。 R_p 可在使兩探針短路的情況下測得，但由於 R_c 與 R_{sp} 無法單獨量測，因此無法由 R_T 式中正確推得 ρ 值。

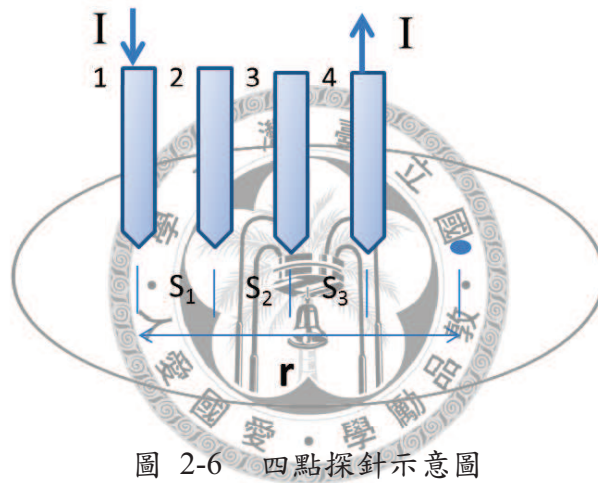


圖 2-6 四點探針示意圖

若使用四點探針(如圖2-6所示)則可解決以上問題。其中兩探針量測電流，另外兩探針量測電壓。在實際量測時，量測電壓的探針，仍有微量電流通過。因此由 R_c 、 R_p 、與 R_{sp} 寄生電阻所產生的壓降還是存在。在四點量測中，因為通過電壓探針的電流比試片中的實際電流小很多，所以這寄生壓降通常可忽略不計。

四點探針通常是collinear的形式，四支探針以等間距排列於同一直線上(如圖2-5所示)。推導其電阻率之公式，如圖2-6所示，電流由探針1流入，由探針4流出。而在一電阻率為 ρ 的材料，與電極距離 r 時，電壓與電流的關係式為：

$$V = \frac{\rho I}{2\pi r} \quad \text{式2-3}$$

在圖2-6，探針在半無限(semi-infinite)試片中央量測，其電壓相對於零參考電位為 V_0 。

$$V_o = \frac{\rho I}{2\pi} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_4} \right) \quad \text{式2-4}$$

r_1 、 r_4 分別表示與探針1、4 之距離，負號表示電流方向離開探針，如圖2-6 所示，探針間距為 S_1 ， S_2 ， S_3 ，探針2位置之的電位為 V_2 ：

$$V_2 = \frac{\rho I}{2\pi} \left(\frac{1}{S_1} - \frac{1}{S_2 + S_3} \right) \quad \text{式2-5}$$

同理，探針3位置之的電位為 V_3 ：

$$V_3 = \frac{\rho I}{2\pi} \left(\frac{1}{S_1 + S_2} - \frac{1}{S_3} \right) \quad \text{式2-6}$$

而量測之總電位 $V=V_2-V_3$

$$V = \frac{\rho I}{2\pi} \left(\frac{1}{S_1} - \frac{1}{S_2 + S_3} - \frac{1}{S_1 + S_2} + \frac{1}{S_3} \right) \quad \text{式2-7}$$

可得樣品電阻率為 ρ ，常用單位為ohm-cm。

$$\rho = \frac{2\pi V/I}{\frac{1}{S_1} - \frac{1}{(S_1 + S_2)} - \frac{1}{(S_1 + S_2)} + \frac{1}{S_3}} \quad \text{式2-8}$$

一般的四點探針，探針間距是相等的，由於 $S=S_1=S_2=S_3$ ，電阻率 ρ 為

$$\rho = 2\pi S \left(\frac{V}{I} \right) \quad \text{式2-9}$$

利用四點探針量測(QUATEK/QTI-QT-50)量測片電阻時可避免接觸電阻，在求得片電阻之後可以公式 2-2 求的電阻。

$$R_s = \frac{\pi R}{\ln 2} \quad \text{式 2-10}$$

2.4 霍爾量測(Hall measurement)

自霍爾效應從 1879 年發現以來，依舊是科學界有趣的研究主題，包括量子霍爾效應(quantum Hall effect)及磁場感應器的應用等等。在一般半導體材料中，可以使用霍爾效應來測量其載子行為和性質，像是載子的濃度(carrier concentration)、載子遷移率(mobility)、p 或 n 型。

假設一個 p 型半導體，以一外加電壓通以電流(x 方向)，再以垂直方向加以一磁場(z 方向)，則可發現其電荷載子受到勞倫茲力(Lorentz force)影響朝兩側聚集形成一電場 E_H ，和一電位差 V_H ，稱為霍爾電場、霍爾電壓，如圖 2-7 所示。而多數載子電洞所受到的勞倫茲力為：

$$F_B = qV_d \times B_z \quad \text{式 2-11}$$

由載子電荷(q)及載子速度(V_d)可以推得電流密度為：

$$J_x = nqV_d \quad \text{式 2-12}$$

載子平衡後會和霍爾電場所影響的力相等，得：

$$qE_H = qV_d B_z \quad \text{式 2-13}$$

由公式 2-11、2-12、2-13 整理可得：

$$V_H = E_H W = \frac{J_x B_z W}{nq} = R_H J_x B_z W \quad \text{式 2-14}$$

$R_H = 1/nq$ 為霍爾常數(電洞為正，電子為負)，而電荷濃度 n 為：

$$n = \frac{J_x B_z}{qE_H} \quad \text{式 2-15}$$

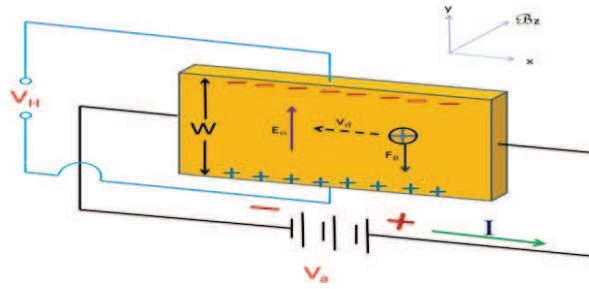


圖 2-7 一般量測電荷濃度裝置圖(以 P 型材料舉例)

藉由量測此半導體的電阻值 (resistivity, ρ)，可以由電阻值和電導 (conductivity, σ) 的關係得到：

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = q\mu_p n \quad \text{式 2-16}$$

μ_p 為電洞遷移率 (hole mobility)，由公式 2-16 及霍爾常數 R_H 整理得：

$$\mu_p = \frac{\sigma}{nq} = \frac{1/\rho}{q(1/qR_H)} = \frac{R_H}{\rho} \quad \text{式 2-17}$$

因此在量測中，我們可以知道此物質的電阻值、載子型態、濃度及遷移率。

第三章 石墨烯於《雙面入光倒置有機太陽能電池》上電極(正極)之應用

摘要

在本章中，我們將石墨烯上電極應用於《雙面入光一半透明倒置有機太陽能電池》(bifacial semitransparent inverted OPV)中[1]。原生態(pristine)石墨烯具透明、高導電和 p 型特性，因此作為倒置結構的透明正極。藉由熱脫膠轉印石墨烯上電極，不僅不傷害底下的光主動層，並且在熱脫過程中也兼具熱退火效果。此半透明倒置結構有機太陽能電池，除了有一般金屬電極元件沒有的優點—可雙面入光，同時也展現了良好的光電轉換效率。由於倒置結構主動層，約為一般結構之兩倍厚，為改善高分子結晶性，選擇以溶劑蒸氣退火處理，可提升石墨烯面入光的效率。利用來滾捲式方法製作石墨烯上電極，可製造低成本、大面積的半透明有機太陽能電池。元件未來可應用在太陽能窗、雙面太陽能電池或多界面(multi-junction)太陽能電池。

3.1 石墨烯透明電極

3.1.1 石墨烯於銅箔之合成方法

實驗中使用的石墨烯，是以化學氣相沉積(chemical vapor deposition, CVD)方式，成長於銅箔(Alrich)上，成長的步驟和文獻的類似。[2][3] 如圖 3-1 所示，步驟如下：將 25 μm 厚的銅箔捲起放入 1.5 英吋的石英管中。前三十分鐘，通入 20sccm 的氫氣並同時升溫至 950 $^{\circ}\text{C}$ 。在石墨烯成長之前的三十分鐘，樣品在固定流速的氫氣和溫度下退火。接著，在原本的氫氣流下，再通入 100sccm 甲烷，石墨烯成長過程為 30 分鐘。之後關掉甲烷，讓系統在氫氣環境下冷卻至室溫。過程皆在低壓中進行，使用機械幫浦維持低壓，成長過程的氣壓約在 500m Torr。

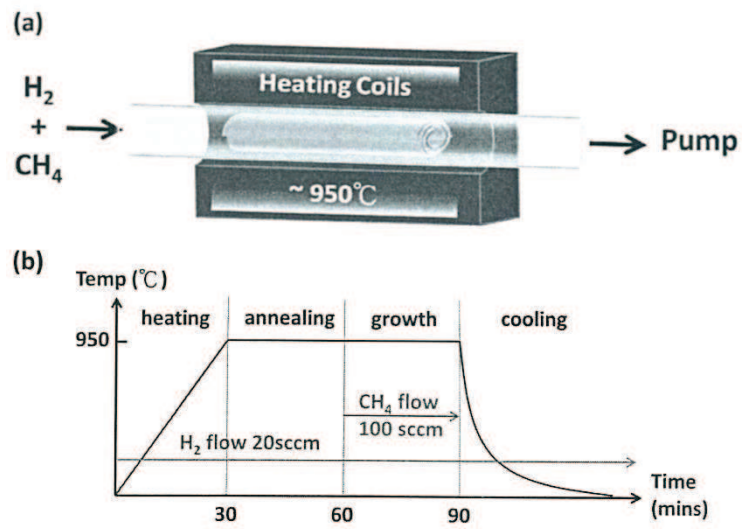


圖 3-1 (a)CVD 石墨烯成長示意圖 (b)石墨烯成長流程



3.2 石墨烯電極光學性質及電性

首先，使用拉曼光譜儀分析不同層數之石墨烯的結晶品質。不同層數的石墨烯被轉印在 300nm 厚氧化層的 SiO₂/Si 基板上。由於石墨烯結構的碳-碳鍵由 sp² 軌域鍵結，並排列成二維蜂巢狀晶格。如圖 3-2 所示，可看到明顯的 G peak (~1583 cm⁻¹)、D peak (~1320 cm⁻¹)與 2D peak (~2642 cm⁻¹)，是石墨烯結構中 sp² 的特徵。

G peak (~1583 cm⁻¹)對應到的是 sp² 原子以 bond stretching 模式振動；而 D peak (~1320 cm⁻¹)則由於 bond breathing 振動模式[4]，是由缺陷造成；在良好結晶性的石墨不會觀察到 D peak。

石墨烯的層數會影響 G peak 峰值和強度。當層數增加時，G peak 將往低頻移動，強度也會增加。[5]而 2D peak 的半高寬和波型和石墨烯層數與堆疊順序 (stacking order)有很大的關連，2D peak 與 G-peak 強度比(I_{2D}/I_G)被用作鑑定層數的依據。在圖 4-4 中(I_{2D}/I_G)並未隨層數增加有明顯改變，顯示經轉印的多層石墨烯堆疊順序為隨機。[5]除此之外，D peak 由缺陷所引起。由 D peak 強度不大可得知實驗中生成態石墨烯(as-grown)結晶品質良好。

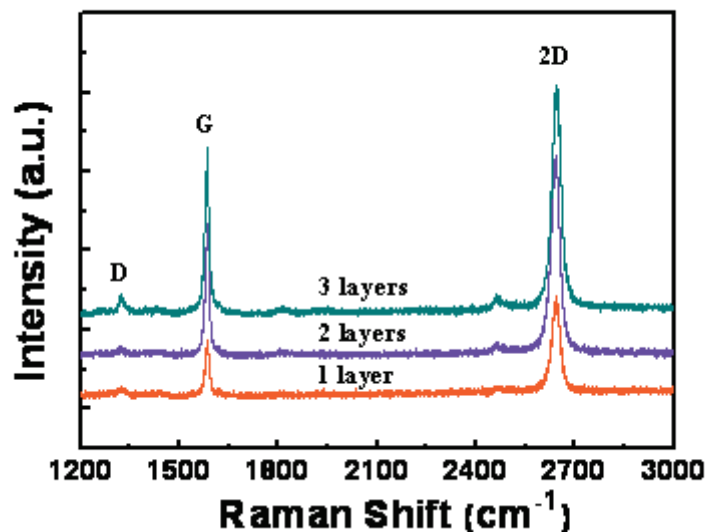


圖 3-2 一、二、三層石墨烯薄膜於玻璃基板之拉曼光譜 [1]

石墨烯在玻璃基板上穿透度表現如圖 3-3 所示，隨層數增加穿透度，在波長 550 奈米的穿透度約減少 1.5~2%。8 層石墨烯在 550 奈米的穿透度，若以玻璃及

8層石墨烯在玻璃上的穿透度(92%及77.5%)做粗略估計約為84.2%。片電阻如圖3-4顯示，隨著層數增加片電阻下降，在八層時的片電阻約為 $90\Omega/\square$ 。而圖3-5為4層原生態(pristine)石墨烯的表面型態和功函數對照圖(由原子力顯微鏡和凱爾文力顯微鏡(Kelvin probe force microscopy)所量測)，功函數為4.63eV。綜合以上，石墨烯具有高穿透、高導電性，是作為透明導電電極材料的好選擇。雖然相較於透明電極ITO，有較高的電阻，但已可滿足許多電子產品的需求，未來可應用在觸控螢幕、平面顯示器上。此外，化學氣相沉積原生態石墨烯具p型特性，因此被應用在有機太陽能電池的正極(anode)。

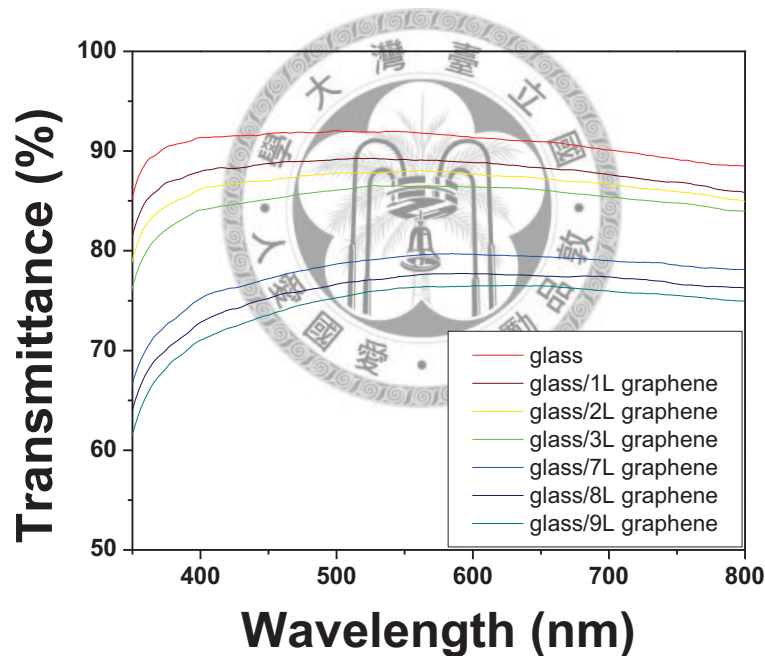


圖 3-3 不同層數石墨烯於玻璃基板上的穿透度

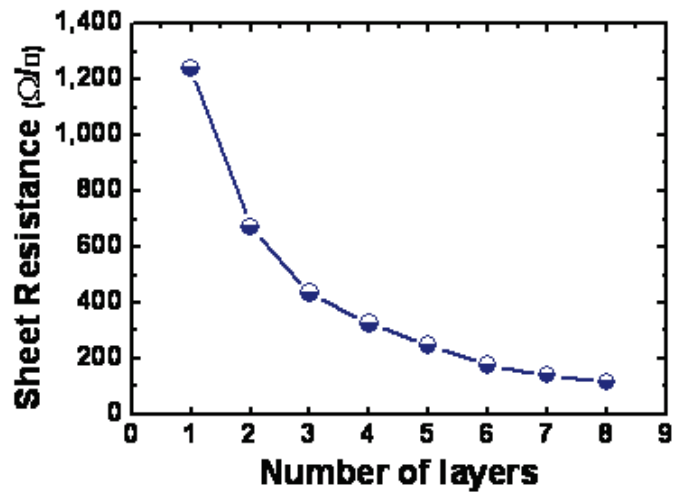


圖 3-4 不同層數石墨烯於玻璃基板之片電阻 [1]

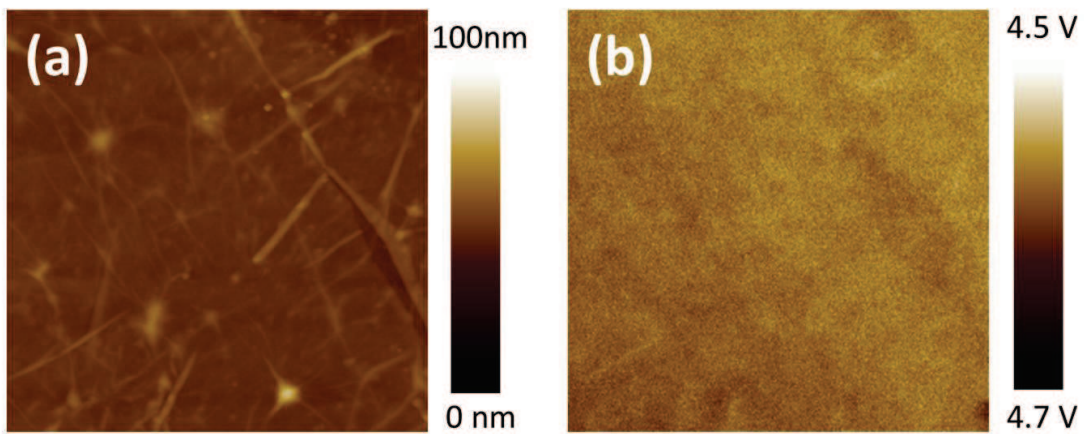


圖 3-5 四層原生石墨烯(a)表面形貌 (b)功函數對應

3.3 雙面透光半透明倒置結構有機太陽能電池

3.3.1 元件製作

銀電極倒置太陽能電池(以下簡稱標準元件)製作步驟如下：

(1) ITO 玻璃的清洗

將樣品依序浸泡於丙酮、甲醇、雙氧水：氨水：去離子水=1:1:5、去離子水、異丙醇等溶劑中，利用超音波震盪器震盪各約十分鐘。利用氮氣槍清潔乾淨並烤乾。

(2) ZnO 製備

配製氧化鋅前驅物溶液：0.02M 醋酸鋅溶液，二水合醋酸鋅(Zinc acetate dehydrate, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$)與氨基乙醇(ethanolamine, $NH_2CH_2CH_2OH$)的莫耳數為 1:1，溶於正丙醇(1-propanol, $CH_3CH_2CH_2OH$)。以 60°C 旋轉攪拌加熱 1 小時。ITO 玻璃清洗好並用氧電漿清潔過後，將氧化鋅前驅物旋鍍於樣品上，並且在加熱板上以 100°C 加熱 5 分鐘，接著再以 200°C 加熱 1 小時。ZnO 厚度約 10nm。

(3) P3HT:PCBM 光主動層

以 P3HT(Rieke Metal):PCBM(Solenne)重量比 1:1，20mg/mL 的濃度溶於氯苯(chlorobenzene)，並旋鍍在製備好的氧化鋅薄膜上。主動層厚度約 250nm。

(4) PEDOT:PSS

PEDOT:PSS 混 IPA=5:4，以 80°C 加熱攪拌 30 分鐘。並以 45 μ m 針頭過濾器過濾，旋鍍元件上，並以 120°C 加熱除去水份。

(5) 銀電極蒸鍍

接著利用高真空蒸鍍系統，蒸鍍上 100nm 的銀電極。並於空氣中以 120°C 退火 20 分鐘。

標準銀電極倒置元件結構示意圖與 SEM 截面圖如圖 3-6(a)(b)。

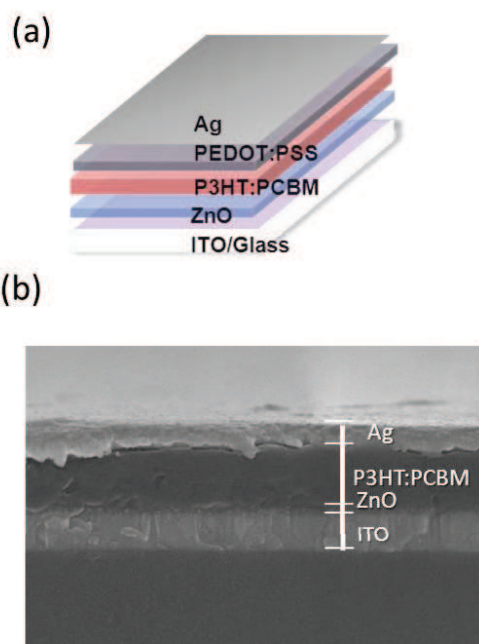


圖 3-6 (a)銀電極倒置元件結構示意圖(b) SEM 截面圖

雙面透光半透明倒置結構有機太陽能電池(以下簡稱雙面倒置元件)製作步驟：

(1)~(3)必驟同標準銀電極倒置元件

(4)氧化石墨烯(graphene oxide, GO)的製備

氧化石墨烯的製備流程如圖 3-7 所示，使用純化後的天然石墨粉末(SP-1, Bay Carbon)，以改良的 Hummers 方法合成[6]，以 8ml/mL 的濃度並分散於水與異丙醇 (Isopropanol)體積比 1:1 的混和溶液中。旋鍍於 P3HT:PCBM 薄膜上，於 100°C 加熱 1 分鐘烤乾。

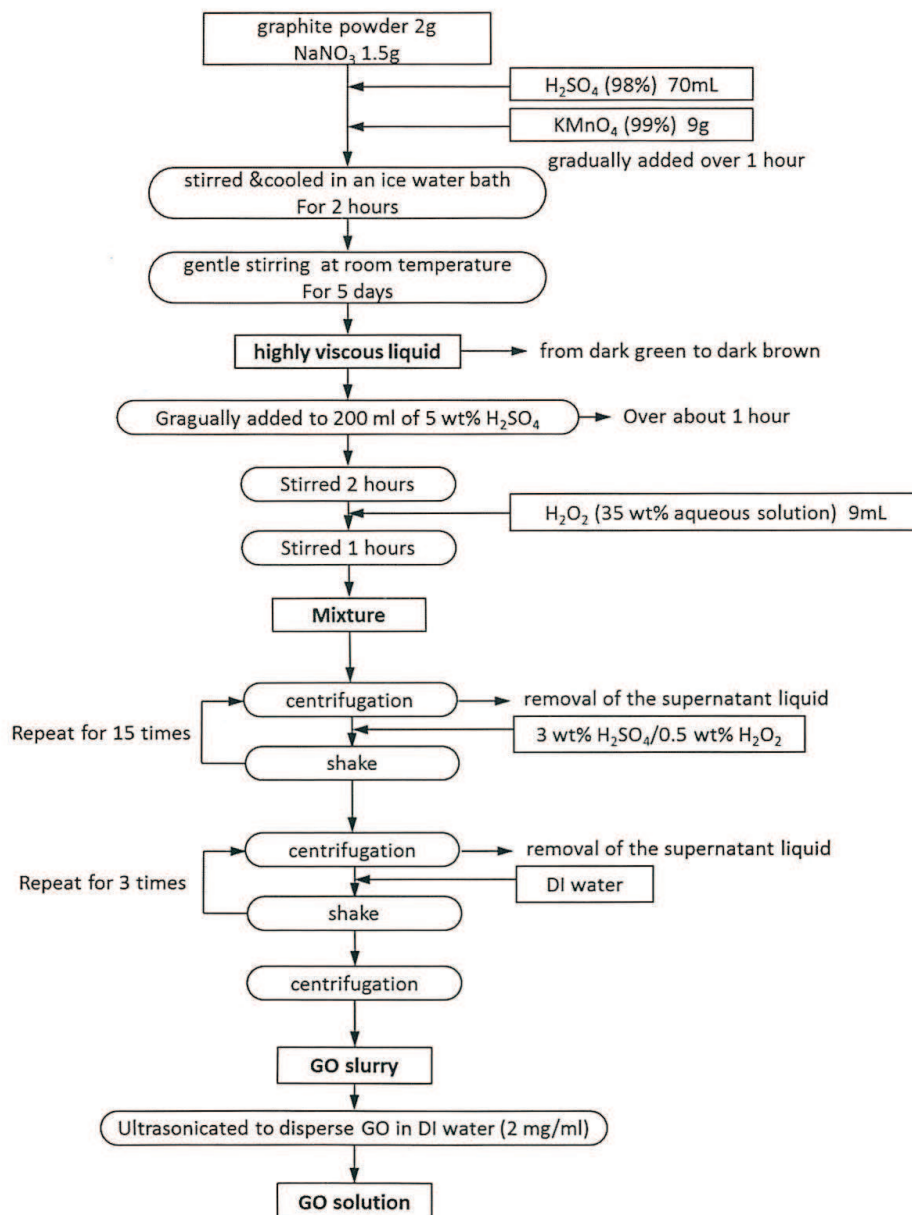


圖 3-7 氧化石墨烯的製備

(5) 石墨烯上電極轉印

我們選用 S. Bae 等人[7]發表過的滾捲式(roll to roll)方式，利用熱脫膠(thermal release tape)(Nitto Denko)轉印石墨烯，實驗室加以改良，可一次轉印多層石墨烯[1]。方法如下：

我們利用滾輪將熱脫膠貼附在成長好石墨烯的銅箔上。接著將銅箔浸泡在濃

度 1M 的硝酸鐵(III)(ferric nitrate, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$)水溶液中，蝕刻銅箔。當蝕刻完成後，將貼附著石墨烯的熱脫膠浸泡於去離子水中，清除蝕刻液。利用已附有石墨烯之熱脫膠，再次貼附在長有石墨烯之銅箔上，進行蝕刻。重複此步驟，可得在熱脫膠上的多層石墨烯。之後便可依需要剪裁熱脫膠，轉印至元件或是基板上。轉印至元件的過程會在氮氣環境下進行，利用滾輪將附單層石墨烯的熱脫膠貼附在元件上(在本章中，底下元件結構為 ITO/ZnO/P3HT:PCBM/GO)，接著在 120°C 加熱盤上同時進行熱脫和元件熱退火。約一分鐘之後，就可完成熱脫過程。重複此步驟，即可得多層的石墨烯上電極。製作過程如圖 3-8(a) (b)所示。

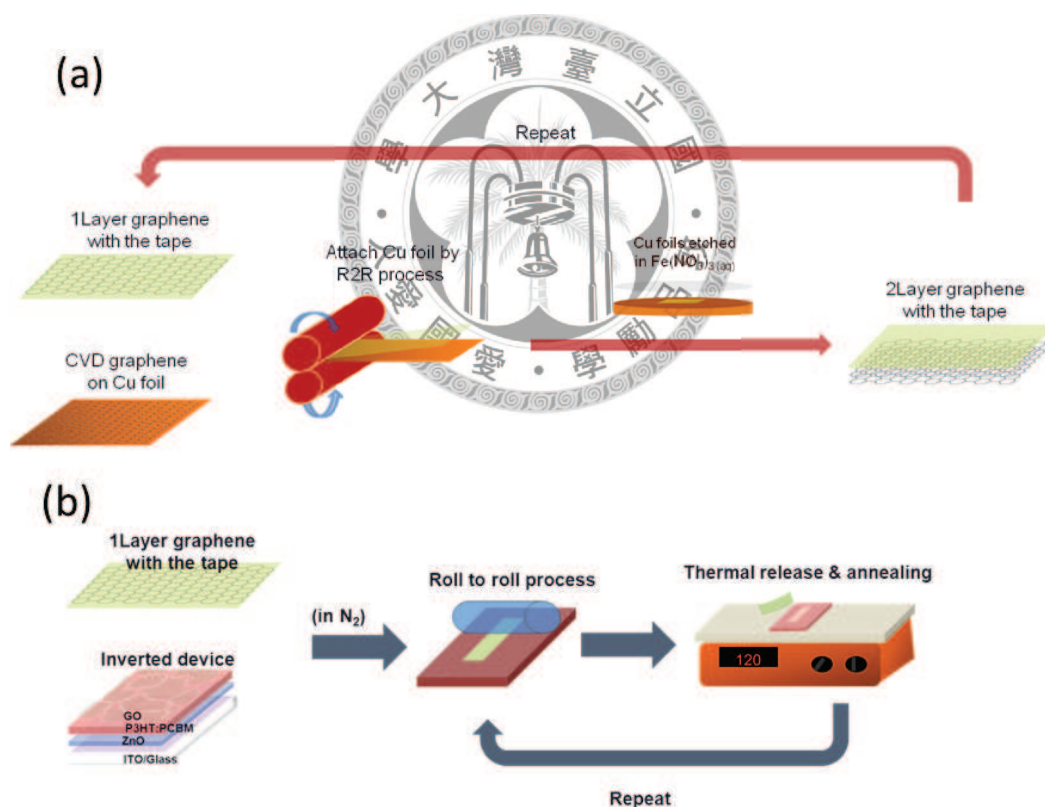


圖 3-8 (a)利用熱脫膠轉印多層石墨烯 (b)上電極製作方法[1]

改良方法轉印石墨烯電極，可大大減少殘膠量，減小元件之電阻，提升元件效率，對元件上電極來說是極有效的轉印方式。值得注意的是，多層石墨烯轉印由於蝕刻總時間的增加，酸性蝕刻液對膠的損害也較大，過甚則影響轉印的品質。因此熱脫膠轉印上仍有層數限制，約為 3~4 層。

最後可得《雙面透光半透明倒置結構有機太陽能電池》，圖 3-9(a)(b)為其結構

示意圖(實際元件為多層石墨烯電極)與 SEM 截面圖。

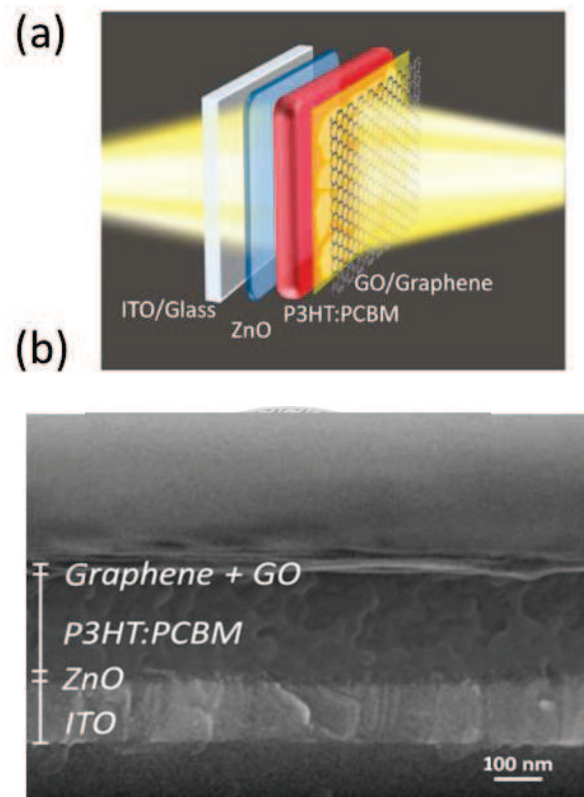
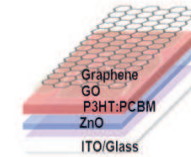
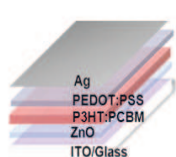


圖 3-9 (a)《雙面透光半透明倒置結構有機太陽能電池》其結構示意圖 (b)SEM 截面圖[1]

3.3.2 元件特性

運用石墨烯上電極之倒置元件，可由石墨烯和 ITO 兩面透明電極入光。當元件同時入光則可增加光吸收。[1]由實驗結果表 3-1 與圖 3-10，8 層石墨烯上電極元件，ITO 面效率表現為 1.8%， V_{oc} 為 0.56V；而石墨烯面效率為 1.5，較 ITO 面低。根據文獻上的解釋，由於 ITO 電極片電阻小於石墨烯面，並且有較高穿透度，在主動層與電極界面處有較大的入射光通量；而在暫態光伏電位分析中，ITO 面有較小的再結合速率，得知 ITO 電極收集載子的效率優於石墨烯電極，因此有此效率不對稱性[1]。

表 3-1 雙面倒置元件與標準元件之效率

	Illuminated Side	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	Efficiency (%)
 Bifacial inverted OPVs	ITO (Bifacial OPV)	0.56	8.7	36	1.8
	Graphene (Bifacial OPV)	0.56	7.6	35	1.5
 Standard inverted OPVs	standard	0.55	9.6	54	2.7

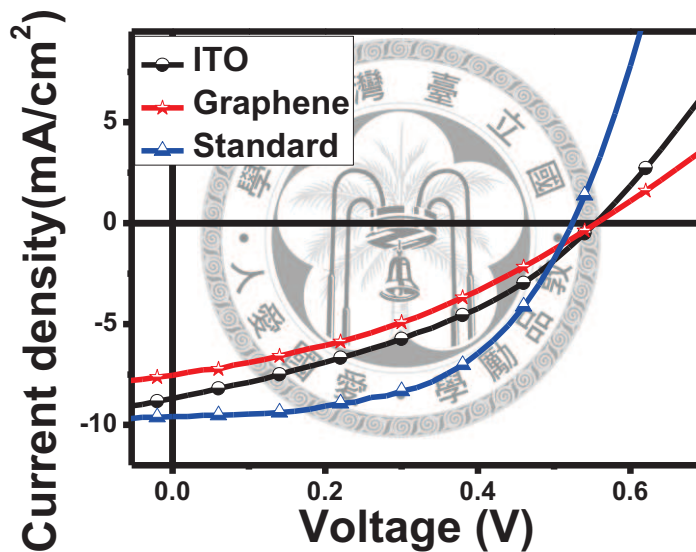


圖 3-10 雙面倒置元件與標準元件在 AM1.5 光源下之表現

3.3.3 溶劑蒸氣退火處理

由於倒置結構主動層膜後較厚，約為一般結構的兩倍。在旋鍍後溶劑揮發過程的快慢，將影響 P3HT:PCBM 結晶。文獻中 Y. Yang 團隊曾以溶劑退火處理(solvent anneal)來改善元件效率[8]，亦有人使用溶劑蒸氣處理[9]。為了改善雙面倒置結構石墨烯面入光的效率，本節選用了溶劑蒸氣方法，對元件上表面作處理，並比較處理前後效率的差異。由於氯仿沸點(61.2 °C)且易揮發，在密閉空間下有較大的蒸氣壓，因此選為處理的溶劑。

如圖 3-11 所示，處理的步驟如下：

如 3.3.1 節—元件製作所示，置備完 ITO/ZnO 元件，在手套箱中(氮氣環境、密閉空

間)旋鍍 P3HT:PCBM，緊接著放入裝有氯仿(chloroform, CHCl_3)的培養皿中。處理的過程中，可明顯發現 P3HT:PCBM 薄膜由淺褐色變成深褐色，類似熱退火過程的顏色轉變，由圖 3-12 吸收光譜可看出吸收強度明顯上升。其他步驟如雙面倒置元件的製作，帶高分子膜完全乾燥後，再旋鍍上氧化石墨烯，並完成石墨烯上電極轉印。

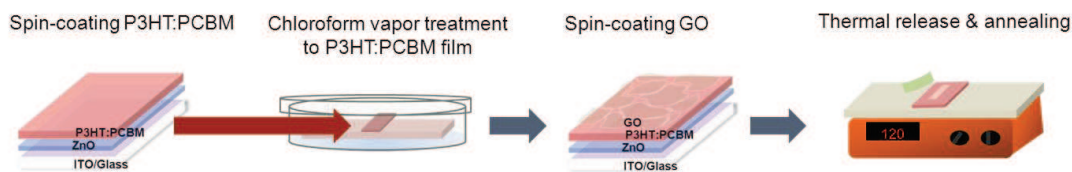


圖 3-11 為溶劑蒸氣處理

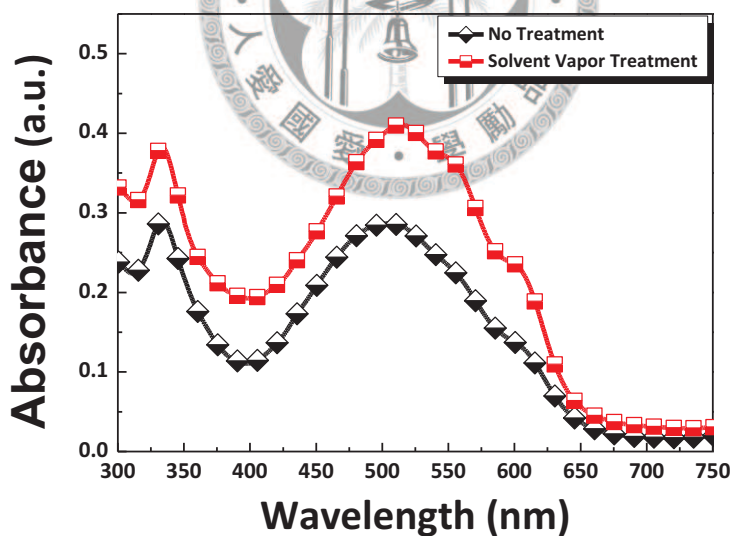


圖 3-12 P3HT:PCBM 主動層於溶劑蒸氣退火前後之吸收度

表 3-2 與圖 3-13 為處理前後元件效率的比較。發現在處理後，石墨烯面入光的填充係數(fill factor)由 35%提升至 41%，效率也得到改善，由 1.5%上升至 1.8。ITO 面在 J_{sc} 和效率也有小幅度增加。推測溶劑蒸氣處理時，高分子膜上表面直接暴露溶劑蒸氣下，對上表面附近結晶性的改善較大，因此石墨烯面效率面有較大的改善。

表 3-2 雙面透光倒置結構元件溶劑蒸氣退火處理前後元件效率比較

Treatment	Illuminated side	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
No treatment	ITO	0.56	11	36	2.3
	Graphene	0.56	9.7	35	1.9
Solvent vapor treatment	ITO	0.54	13	36	2.5
	Graphene	0.54	11	41	2.3

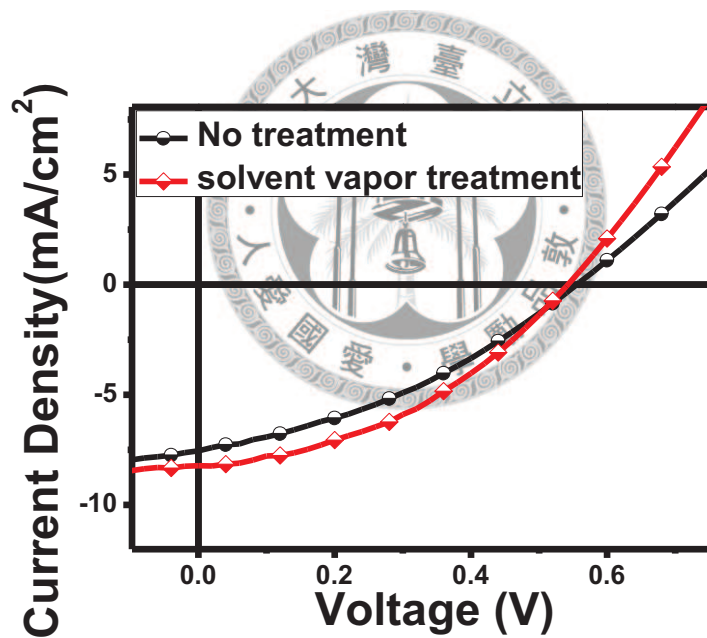


圖 3-13 雙面入光倒置結構元件溶劑蒸氣退火前後石墨烯面元件表現。

3.4 參考文獻

1. Lee, Y.-Y.; Tu, K.-H.; Yu, C.-C.; Li, S.-S.; Hwang, J.-Y.; Lin, C.-C.; Chen, K.-H.; Chen, L.-C.; Chen, H.-L.; Chen, C.-W., Top Laminated Graphene Electrode in a Semitransparent Polymer Solar Cell by Simultaneous Thermal Annealing/Releasing Method. *ACS Nano* **2011**, 5 (8), 6564-6570.
2. Li, X.; Cai, W.; An, J.; Kim, S.; Nah, J.; Yang, D.; Piner, R.; Velamakanni, A.; Jung, I.; Tutuc, E.; Banerjee, S. K.; Colombo, L.; Ruoff, R. S., Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. *Science* **2009**, 324 (5932), 1312-1314.
3. Unidirectional arrays of vertically standing graphenes in reactive plasmas. *Nanoscale* **2011**, 3 (10), 4296.
4. S. Reich and C. Thomsen. "Raman apetroscopy of graphic", *Phil. Trans. R. SOc. Lond. A*, vol. 362, p. 2271-2288, **2004**
5. Ferrari, A. C.; Meyer, J. C.; Scardaci, V.; Casiraghi, C.; Lazzeri, M.; Mauri, F.; Piscanec, S.; Jiang, D.; Novoselov, K. S.; Roth, S.; Geim, A. K., Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Physical Review Letters* **2006**, 97 (18), 187401.
6. Hirata, M.; Gotou, T.; Horiuchi, S.; Fujiwara, M.; Ohba, M., Thin-film particles of graphite oxide 1:: High-yield synthesis and flexibility of the particles. *Carbon* **2004**, 42 (14), 2929-2937.
7. Bae, S.; Kim, H.; Lee, Y.; Xu, X.; Park, J.-S.; Zheng, Y.; Balakrishnan, J.; Lei, T.; Ri Kim, H.; Song, Y. I.; Kim, Y.-J.; Kim, K. S.; Ozyilmaz, B.; Ahn, J.-H.; Hong, B. H.; Iijima, S., Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nat Nano* **2010**, 5 (8), 574-578.

8. Li, G.; Yao, Y.; Yang, H.; Shrotriya, V.; Yang, G.; Yang, Y., "Solvent Annealing" Effect in Polymer Solar Cells Based on Poly(3-hexylthiophene) and Methanofullerenes. *Advanced Functional Materials* **2007**, *17* (10), 1636-1644.
9. Bull, T. A.; Pingree, L. S. C.; Jenekhe, S. A.; Ginger, D. S.; Luscombe, C. K., The Role of Mesoscopic PCBM Crystallites in Solvent Vapor Annealed Copolymer Solar Cells. *ACS Nano* **2009**, *3* (3), 627-636.



第四章 石墨烯 N-摻雜與 P-摻雜的應用

摘要

石墨烯因高穿透及高導電性，可被應用於有機太陽能電池透明電極。而 CVD 成長石墨烯本身具備 P-type 特性，功函數較大，常被作為正極。本章中，透過化學摻雜，藉摻雜物與石墨烯之間表面電荷轉移，改變石墨烯功函數和主要傳輸載子。使用了 PEI、TiO_x、BCP、TPBi 做為 N-摻雜物，F₄-TCNQ 為 P-摻雜物，並將摻雜之石墨烯作為負極與正極。由實驗結果，知 N-摻雜石墨烯作為 P3HT 系統之有機太陽能電池負極目前仍是個挑戰，而 PEI 摻雜之石墨烯是效果最佳之負極。

4.1 石墨烯化學摻雜原理

石墨烯具雙極性電場效應(ambipolar)如圖 4-1 所示[2]，藉由化學摻雜石墨烯，可 N 摻雜或 P 摻雜石墨烯，使其具有不同的載子傳輸性質。而化學摻雜分為表面轉移摻雜(surface transfer doping)[3,4,5]和取代型摻雜(substitution doping)[6,7]。表面轉移型摻雜為石墨烯與表面摻雜物的電荷轉移所造成。而電荷轉移方向與石墨烯費米能階和摻雜物的最高已填滿分子軌域 HOMO、最低未填滿分子軌域 LUMO 的相對位置有關。當摻雜物 LUMO 小於石墨烯費米能階時，石墨烯將電荷轉移給摻雜物，為 P-doping；當摻雜物的 HOMO 大於石墨烯費米能階時，摻雜物則將電荷轉移給石墨烯，為 N-摻雜。N-摻雜石墨烯，費米能階將移動置高於迪拉克點(Dirac point)需要施負偏壓將費米能階移回迪拉克點，圖 4-2 以 PEI 之 N-摻雜為例[4]。反之，p-摻雜則相反。取代型摻雜則以和碳具不同價電子數的原子取代碳原子。如有較多價電子數的氮原子 n 摻雜[7]及較少價電子數的硼原子 P 摻雜[7]。而本章以表面轉移摻雜為主。

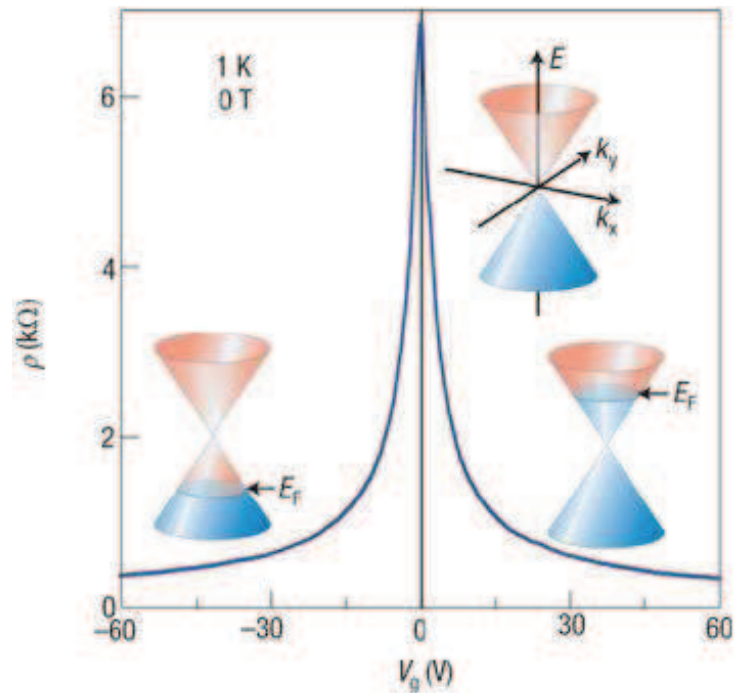


圖 4-1 石墨烯具 ambipolar 特性

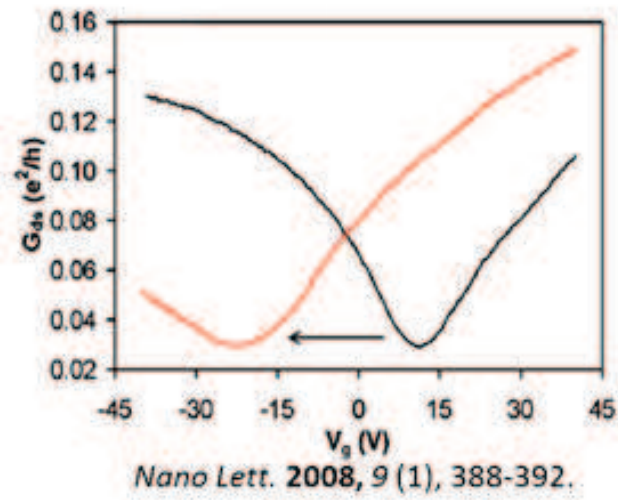


圖 4-2 PEI 摻雜石墨烯之電性曲線[4]

4.2 N 摻雜石墨烯於一般結構太陽能電池負極(上電極)之應用

4.2.1 PEI 摻雜石墨烯於負極之應用

聚乙烯亞胺(poly(ethyleneimine), PEI)先前被使用在奈米碳管的 N 摻雜[9]，最近也被應用在石墨烯的 N 摻雜上[4]。PEI 是具有胺基的高分子，可提供額外的電子給石墨烯。實驗中選用的是分枝(branched)聚乙烯亞胺、平均分子量約在 ~25000g/mol。結構如圖 4-3 所示。希望藉 N 摻雜，提高石墨烯費米能階，得到低功函數的石墨烯電極。

實驗中選用熱脫膠轉印方法，將帶有單層石墨烯之熱脫膠浸泡到 PEI 水溶液中(20%)約一分鐘。接著將用去離子水清洗熱脫膠，去除多餘的 PEI。之後於手套箱中將 PEI 摻雜石墨烯轉印至一般結構元件上。利用 A. Kasry 和 F. Gunes 逐層轉印概念[10][11]，重複轉印 PEI 摻雜石墨烯至元件上，可得多層 N 摻雜石墨烯電極。步驟如圖 4-4 所示。

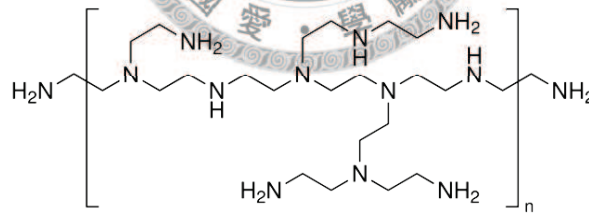


圖 4-3 分支聚乙烯亞胺(PEI)

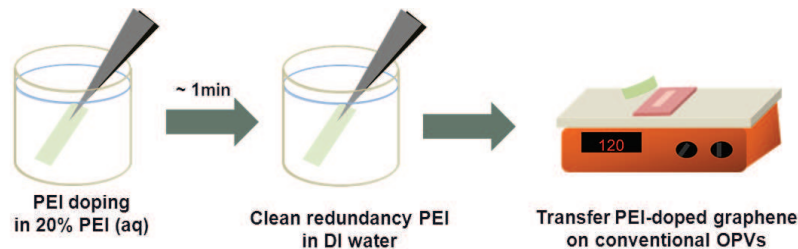


圖 4-4 PEI 逐層摻雜石墨烯步驟

為了觀察 PEI 摻雜石墨烯的效果，我們利用凱爾文力顯微鏡(Kevin probe force

microscopy)，量測石墨烯的表面電位，同時利用原子力顯微鏡，對應摻雜前後之表面形貌。由於凱爾文力顯微鏡所量測之功函數，受基板影響極大。唯有以四層以上石墨烯作測量，才會較接近材料的功函數。圖 4-5、4-6 為四層本質石墨烯與 PEI 摻雜之石墨烯表面形貌與表面電位之對照圖。本質石墨烯的表面電位為 4.63eV，經過 PEI 摻雜後，表面電位降低至 4.32eV。顯示 PEI 為有效 N 摻雜石墨烯方法。而五層石墨烯經過 PEI 逐層摻雜後，片電阻由原本 170 Ω/\square 微微上升至 200 Ω/\square 。在玻璃基板上測量穿透度，在 550 奈米波長由原本 89% 下降至 86%。

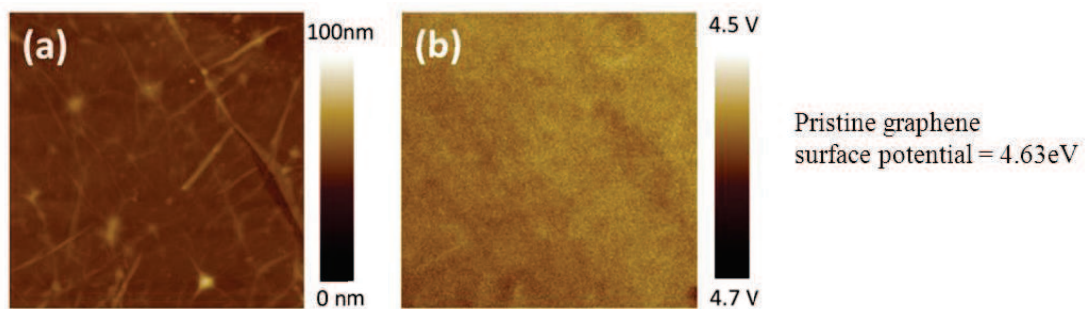


圖 4-5 四層本質石墨烯 (a)表面形貌與 (b)表面電位對應

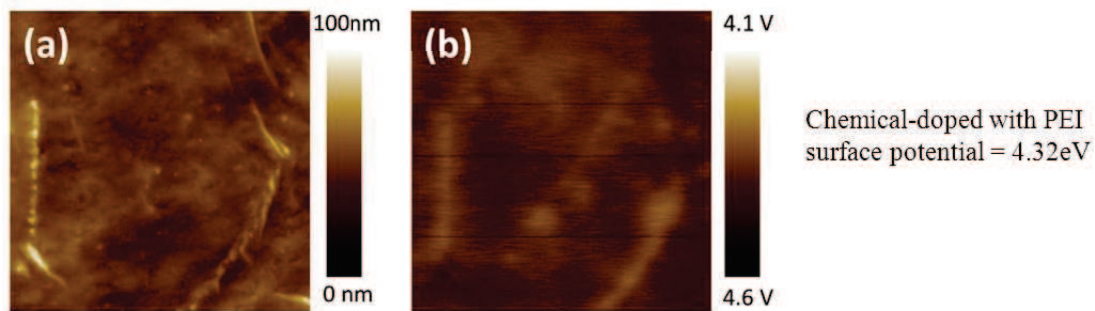


圖 4-6 四層 PEI 摻雜石墨烯 (a)表面形貌與 (b)表面電位對應

一般結構中選用低功函數之鋁電極做為負極，(功函數約 4.3eV)。然而本質石墨烯之功函數約在 4.63eV，能階上不適合做為負極。利用 PEI 摻雜石墨烯，可將功函數降低至 4.32eV，能階上較匹配。實際將 PEI 混摻石墨烯應用在元件上，(結構與能階圖如圖 4-7(a)(b))，可發現 PEI 摻雜前後的元件在 A.M. 1.5 下的表現(如圖 4-8)。從本質石墨烯負極元件的失效，到 PEI 摻雜石墨烯元件光電轉換效率 0.25%，開路電壓 0.24V，有顯著的改變。說明 PEI 摻雜石墨烯可被應用於太陽能

電池的負極。

由於元件上下均為透明電極，因此具有可兩面照光之特性。表 4-1 為 PEI 摻雜石墨烯元件 ITO 面與石墨烯面照光之效率，發現不同電極入光的元件效率並無太大差異。

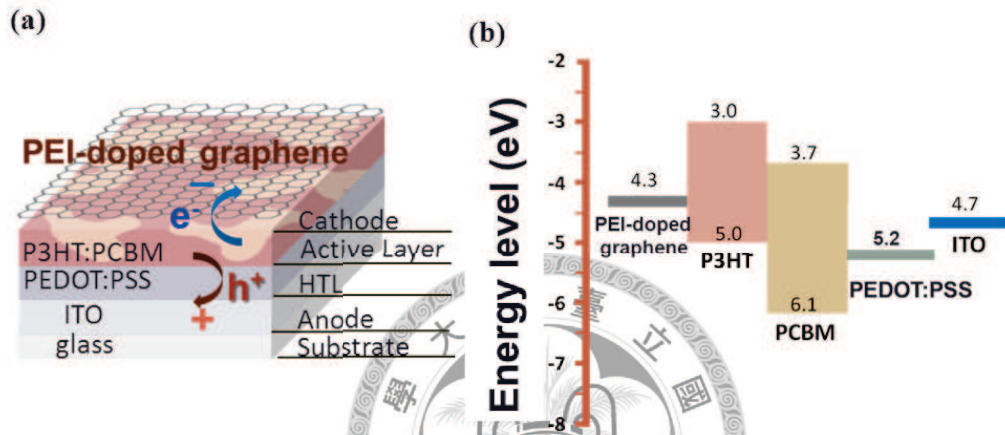


圖 4-7 PEI 摻雜石墨烯上電極元件 (a)結構示意圖 (b)能階分布

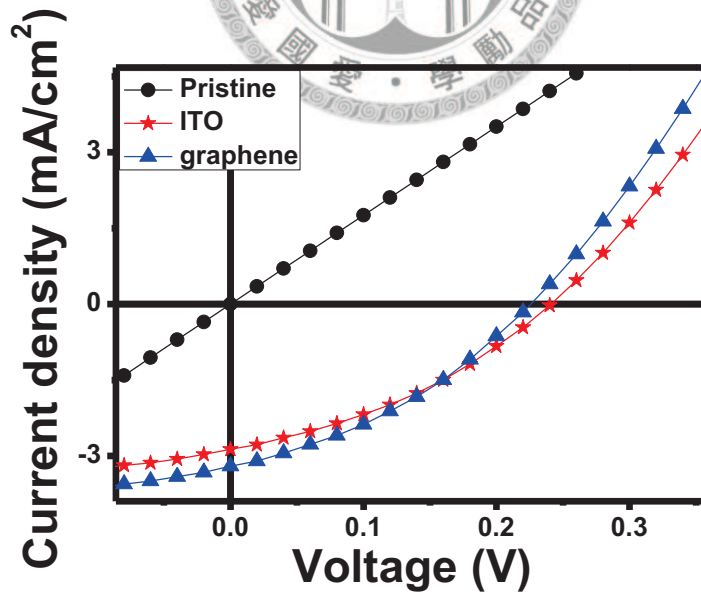


圖 4-8 PEI 摻雜石墨烯上電極元件，與未摻雜石墨烯元件表現

表 4-1 PEI 摻雜石墨烯上電極元件 ITO、石墨烯面效率

Illuminated side	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
ITO	0.24	2.9	36	0.25
Gr	0.23	3.2	35	0.26

4.2.2 TPBi、BCP 摻雜石墨烯於負極之應用

有研究團隊利用 TPBi 與單層石墨烯作為有機太陽能電池負極[16]。因此實驗中選擇 TPBi、BCP(圖 4-9(a))等有機發光二極體中常用的電子注入材料，嘗試 N 摻雜石墨烯。TPBi、BCP 之 HOMO、LUMO 與石墨烯費米能階相對位置[15]如圖 4-9(b)。由圖可知 BCP、TPBi 的 HOMO、LUMO 位置並不符合表面電荷轉移摻雜中的條件。

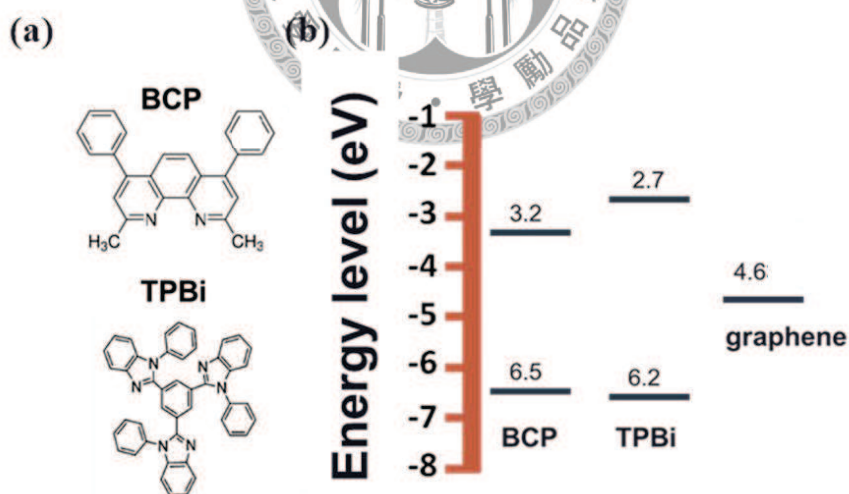


圖 4-9 BCP、TPBi (a)分子結構 (b)HOMO LUMO 能階位置[15]

為了確認這兩種小分子是否有 N 摻雜效果，利用霍爾量測，比較本質石墨烯和小分子摻雜石墨烯之載子極性與載子濃度。元件的製備，在 300nm 氧化層的 SiO₂/Si 基板上轉印石墨烯，蒸鍍上 20nm 的小分子，並點上銀膠作為接點。進行霍爾量測。比較 BCP、TPBi 摻雜與本質石墨烯之載子濃度(表 4-2)，並無明顯的差異，顯示 BCP、TPBi 摻雜石墨烯並無明顯的 N 摻雜現象。

表 4-2 BCP、TPBi 摻雜與本質石墨烯之載子濃度 (霍爾量測)

	BCP/graphene	TPBi/graphene	Pristine graphene
Sheet concentration (/cm ²)	1.9*10 ¹²	2.3*10 ¹²	3.3*10 ¹²

於元件的應用，是將 20nm 的 BCP、TPBi 蒸鍍於一般結構 P3HT:PCBM 層上，再將石墨烯轉印至元件上。元件結構如圖 4-10。元件表現皆無 N 摻雜效應，如圖 4-11 所示，為無效之元件。

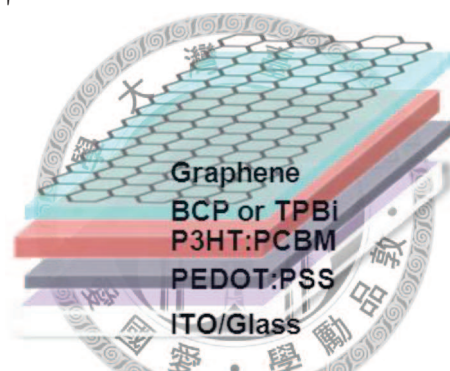


圖 4-10 BCP、TPBi 摻雜石墨烯上電極元件結構

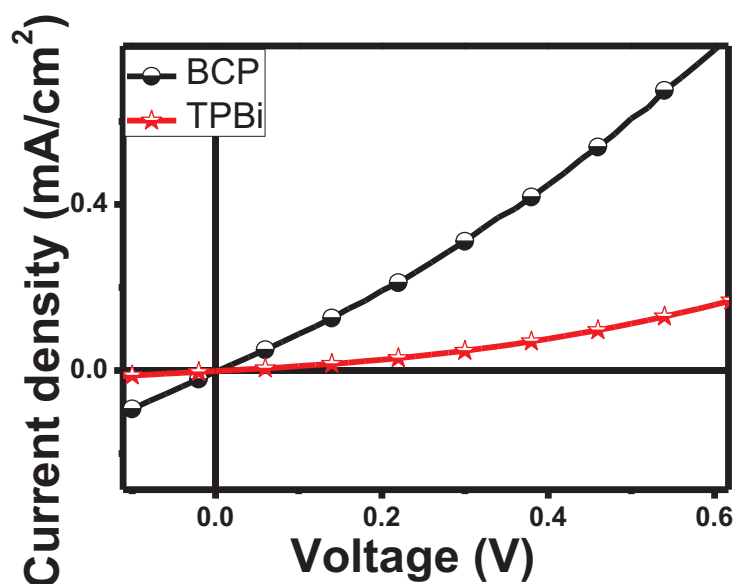


圖 4-11 BCP、TPBi 摻雜石墨烯上電極元件電性表現

4.2.3 TiO_x 摻雜石墨烯於負極之應用

文獻中曾報導鈦原子對石墨烯有 N 摻雜效果[12]。而另一種無機材料 TiO_x，原先被 Alan J. Heeger 團隊以溶膠法方式製備，並作為有機太陽能電池之電子傳輸層[13]。實驗室最近發現 TiO_x 對石墨烯有顯著的 N 摻雜效果[1](圖 4-12)。表面電位的量測上。因此以 TiO_x 摻雜石墨烯電極，降低其功函數，應用於有機太陽能電池負極中。

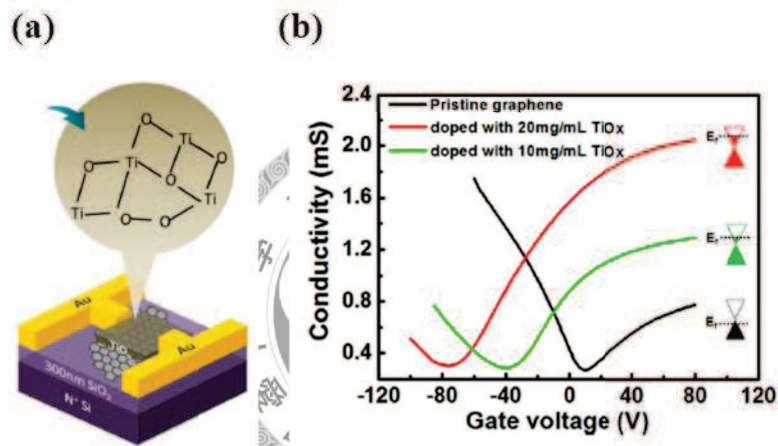


圖 4-12 TiO_x N-摻雜石墨烯電晶體 (a) 石墨烯電晶體結構 (b) N-摻雜石墨烯電性表現 [1]

元件結構如圖 4-13 所示，在一般結構之高分子上轉印單層石墨烯電極後，再利用 sol-gel 法[13]將 TiO_x 前驅物旋鍍於石墨烯上，並且在手套箱中加熱 80°C，10 分鐘使其水解成 TiO_x。雖然單層 TiO_x 摻雜的石墨烯電極，在元件表現中顯示出 N 摻雜特性，開路電壓 0.25V。然而，由圖 4-14 卻發現元件有極大的電阻，因而有過小的光電流 $1.7 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$ ，造成低填充係數 25%，效率不彰 ($1.1 \times 10^{-5} \%$)。推測可能是在石墨烯上成長的 TiO_x 過程，TiO_x 前驅物滲入石墨烯與高分子間，並在水解、TiO_x 成長時，擠壓石墨烯，使電極變得不連續，電阻因而增加。表 4-3 為 TiO_x 摻雜石墨烯負笈元件之元件效率。

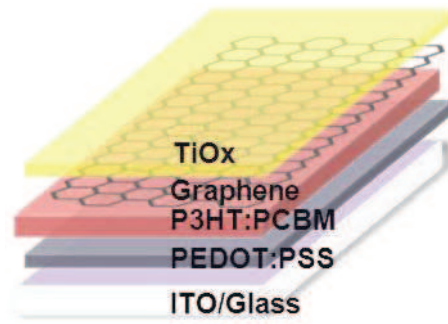


圖 4-13 為 TiO_x 摻雜石墨烯元件結構

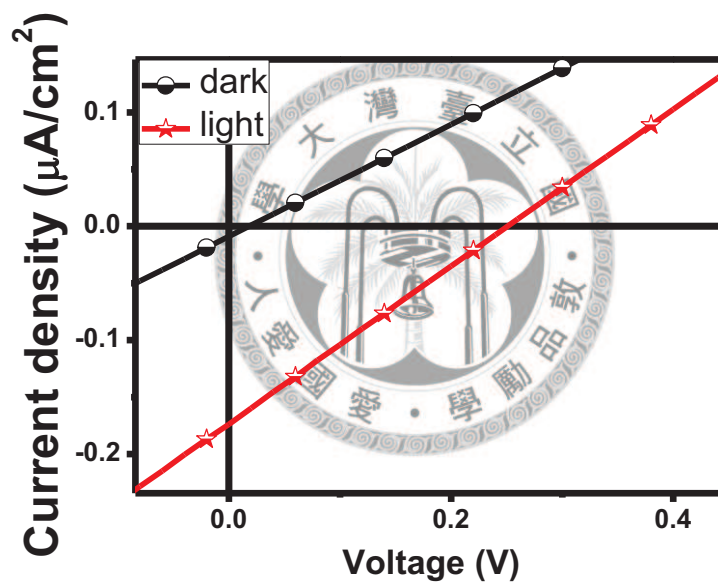


圖 4-14 TiO_x 摻雜石墨烯元件之電性

表 4-3 TiO_x 摻雜石墨烯元件表現

	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
TiO _x /graphene	0.25	1.7*10 ⁻⁴	25	1.1*10 ⁻⁵

4.3 P 摻雜石墨烯於雙面入光倒置結構正極(上電極)之應用

F₄-TCNQ(圖 4-15(a))相對於石墨烯具有較低的 LUMO 能階(5.2eV)[17](圖 4-15(b))，可藉由表面電荷轉移，對石墨烯 P-摻雜[14]，因而被選作實驗的 p-摻雜物。

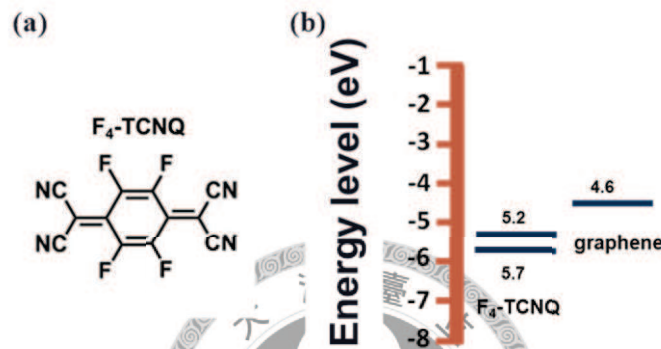


圖 4-15 (a) F₄-TCNQ 分子結構 (b) F₄-TCNQ HOMO LUMO 與石墨烯之費米能階

在霍爾量測結果中(表 4-4)，F₄-TCNQ 摻雜之石墨烯載子濃度相對於本質石墨烯有明顯增加，由原本的 $3.3 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ 增加至 $1.4 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ ，約為原本的四倍，有顯著的 P 摻雜效果。

表 4-4 F₄-TCNQ 摻雜與本質石墨烯之載子濃度 (霍爾量測)

	F ₄ -TCNQ/graphene	Pristine graphene
Sheet concentration (/cm ²)	1.4×10^{13}	3.3×10^{12}

於是利用 F₄-TCNQ，對雙面入光倒置太陽能電池之石墨烯上電極(正極)作 P 摻雜，比較同一元件在摻雜前後之效率表現。而摻雜的方式，在原本雙面入光倒置太陽能電池的石墨烯電極蒸鍍 20nm 的 F₄-TCNQ(如圖 4-16)。P 摻雜後元件開路電壓反而有非預期的下降，並且在熱退火後，下降更多。(表 4-5、圖 4-17)

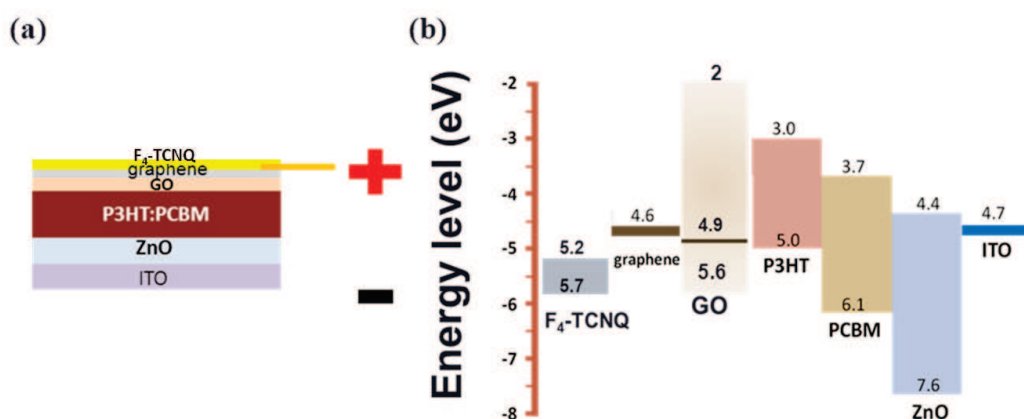


圖 4-16 F₄-TCNQ 摻雜石墨烯應用於雙面入光倒置元件 (a)結構示意圖 (b)能階圖

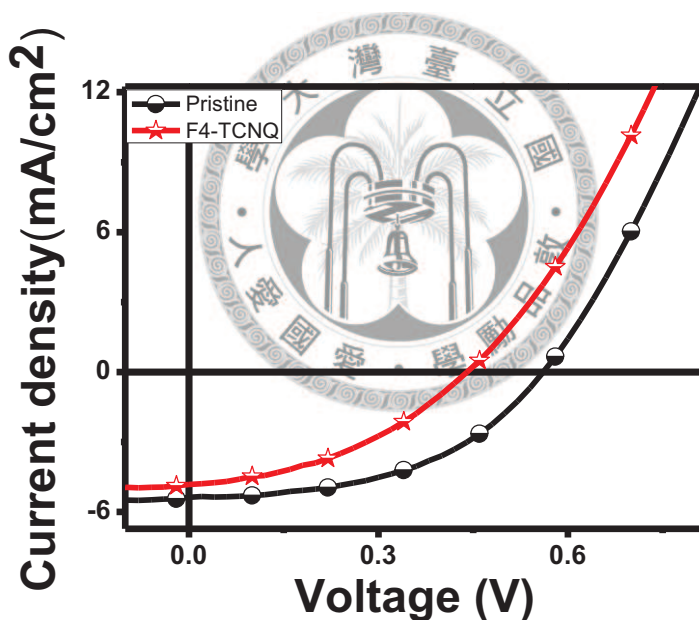


圖 4-17 F₄-TCNQ 摻雜石墨烯在雙面入光倒置結構元件電性

表 4-5 F₄-TCNQ 摻雜石墨烯在雙面入光倒置結構元件的表現

	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
Pristine	0.56	5.3	48.5	1.46
F4-TCNQ-doped	0.44	4.8	40	0.85

雖然元件 Voc 下降的原因未明，但提出可能的原因：

F₄-TCNQ 具有較低 LUMO 能階(圖 4-16(b))，是一強電子受子，其常被用來 P-摻雜

小分子[17]。在元件中，F₄-TCNQ 的 LUMO 相較於石墨烯費米能階、或是 P3HT 的 HOMO 都是較低的。這樣的能階分布，不僅如前述結果可對石墨烯 P 摻雜；也有可能造成 P3HT 中 HOMO 電子轉移至 F₄-TCNQ 的 LUMO，進而對 P3HT 造成 P 摻雜。由於石墨烯電極極薄，F₄-TCNQ 容易擴散至 P3HT 界面。因此和 P3HT 作用。有可能是 F₄-TCNQ 對 P3HT 有 P 摻雜，使其能階在元件上較不匹配。



4.4 結論

本章透過化學摻雜，藉摻雜物與石墨烯之間表面電荷轉移，改變石墨烯功函數和主要傳輸載子。使用了 PEI、TiO_x、BCP、TPBi 做為 N-摻雜物，F₄-TCNQ 為 P-摻雜物，並將摻雜之石墨烯作為負極與正極。由實驗結果，石墨烯的 N 摻雜具有相當難度，加上空氣中水氣與氧氣會對石墨烯造成的 P 摻雜，一般 N 摻雜於空氣中並不太穩定。在幾個 N 摻雜物中，PEI 摻雜是最適合也最有效的方法。BCP 和 TPBi 無 N 摻雜效果。TiO_x 雖然是很好的 N-摻雜材料，但溶膠法水解過程可能已破壞石墨烯之完整度，造成電阻遽增。而 F₄-TCNQ 之 P-摻雜效果顯著，但 F₄-TCNQ 可能和光主動層的高分子作用，造成元件開路電壓下降。



4.5 參考文獻

1. Ho, P.-H.; Yeh, Y.-C.; Wang, D.-Y.; Li, S.-S.; Chen, H.-A.; Chung, Y.-H.; Lin, C.-C.; Wang, W.-H.; Chen, C.-W., Self-Encapsulated Doping of n-Type Graphene Transistors with Extended Air Stability. *ACS Nano* **2012**.
2. Geim, A. K.; Novoselov, K. S., The rise of graphene. *Nat Mater* **2007**, *6* (3), 183-191.
3. Chen, J. H.; Jang, C.; Adam, S.; Fuhrer, M. S.; Williams, E. D.; Ishigami, M., Charged-impurity scattering in graphene. *Nat. Phys.* **2008**, *4* (5), 377-381.
4. Farmer, D. B.; Golizadeh-Mojarad, R.; Perebeinos, V.; Lin, Y.-M.; Tulevski, G. S.; Tsang, J. C.; Avouris, P., Chemical Doping and Electron–Hole Conduction Asymmetry in Graphene Devices. *Nano Lett.* **2008**, *9* (1), 388-392.
5. Chen, W.; Chen, S.; Qi, D. C.; Gao, X. Y.; Wee, A. T. S., Surface Transfer p-Type Doping of Epitaxial Graphene. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10418-10422.
6. Guo, B.; Liu, Q.; Chen, E.; Zhu, H.; Fang, L.; Gong, J. R., Controllable N-Doping of Graphene. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4975-4980.
7. Usachov, D.; Vilkov, O.; Grüneis, A.; Haberer, D.; Fedorov, A.; Adamchuk, V. K.; Preobrajenski, A. B.; Dudin, P.; Barinov, A.; Oehzelt, M.; *et al.* Nitrogen-Doped Graphene: Efficient Growth, Structure, and Electronic Properties. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 5401-5407.
8. Panchakarla, L. S.; Subrahmanyam, K. S.; Saha, S. K.; Govindaraj, A.; Krishnamurthy, H. R.; Waghmare, U. V.; Rao, C. N. R., Synthesis, Structure, and Properties of Boron- and Nitrogen-Doped Graphene. *Adv. Mater.* **2009**, *21* (46),

- 4726-4730.
9. Mistry, K. S.; Larsen, B. A.; Bergeson, J. D.; Barnes, T. M.; Teeter, G.; Engtrakul, C.; Blackburn, J. L., n-Type Transparent Conducting Films of Small Molecule and Polymer Amine Doped Single-Walled Carbon Nanotubes. *ACS Nano* **2011**, *5* (5), 3714-3723.
 10. Kasry, A.; Kuroda, M. A.; Martyna, G. J.; Tulevski, G. S.; Bol, A. A., Chemical Doping of Large-Area Stacked Graphene Films for Use as Transparent, Conducting Electrodes. *ACS Nano* **2010**, *4* (7), 3839-3844.
 11. Güneş, F.; Shin, H.-J.; Biswas, C.; Han, G. H.; Kim, E. S.; Chae, S. J.; Choi, J.-Y.; Lee, Y. H., Layer-by-Layer Doping of Few-Layer Graphene Film. *ACS Nano* **2010**, *4* (8), 4595-4600.
 12. LeeEduardo, J. H.; Balasubramanian, K.; Weitz, R. T.; Burghard, M.; Kern, K., Contact and edge effects in graphene devices. *Nat Nano* **2008**, *3* (8), 486-490.
 13. Kim, J. Y.; Kim, S. H.; Lee, H. H.; Lee, K.; Ma, W.; Gong, X.; Heeger, A. J., New Architecture for High-Efficiency Polymer Photovoltaic Cells Using Solution-Based Titanium Oxide as an Optical Spacer. *Advanced Materials* **2006**, *18* (5), 572-576.
 14. Chen, W.; Chen, S.; Qi, D. C.; Gao, X. Y.; Wee, A. T. S., Surface Transfer p-Type Doping of Epitaxial Graphene. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129* (34), 10418-10422.
 15. Kulkarni, A. P.; Tonzola, C. J.; Babel, A.; Jenekhe, S. A., Electron Transport Materials for Organic Light-Emitting Diodes. *Chemistry of Materials* **2004**, *16* (23), 4556-4573.
 16. Cox, M.; Gorodetsky, A.; Kim, B.; Kim, K. S.; Jia, Z.; Kim, P.; Nuckolls, C.; Kymissis, I., Single-layer graphene cathodes for organic photovoltaics. *Applied*

Physics Letters **2011**, 98 (12), 123303-123303-3.

17. Design of new anchored p-dopants for high power efficiency OLEDs Proc. of SPIE

Vol. 7415 741505-1



第五章 石墨烯於有機太陽能電池中電洞傳輸層的應用

摘要

本章利用石墨烯作為倒置結構之電洞傳輸層。其乾式轉印製程與有機太陽能電池現有溶液製程具有高的相容性。本研究結果顯示，利用石墨烯作為一電洞傳輸層，元件效率可與 PEDOT:PSS 電洞傳輸層匹敵；在使用低功函數鋁作為電極時，可將鋁的費米能階固定在石墨烯費米能階附近，克服了鋁電極功函數與光吸收層材料 P3HT 的 HOMO 能階不匹配導致效率不彰之狀況。這是需水溶性製程、且強酸性的 PEDOT:PSS 電洞傳輸層所無法克服的。而使用鋁電極/石墨烯電洞傳輸層元件具優良的光電轉換效率，達 2.9%。因此，可用成本較低的鋁電極取代原本成本較高的銀電極。

5.1 電洞傳輸層材料

有機太陽能電池的電洞傳輸層材料中，最被廣泛使用的是 PEDOT:PSS Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate) 導電高分子，可利用溶液製程製作電洞傳輸層。其缺點是易吸收水氣而降低導電度，其具強酸性也會降低材料空氣穩定度。

其他材料如 P-type 氧化物如 NiO、V₂O₅、MoO₃ 也被用來做電洞傳輸層。MoO₃ 利用熱蒸鍍和凝膠(sol-gel)法製備，皆有良好的效率。氧化石墨烯(graphene oxide, GO)，為石墨烯衍生物，已被利用水溶液方式製備，在元件上的應用，可取代 PEDOT:PSS。

蒸鍍方法需要高真空系統，成本高，和有機太陽能電池溶液製程和印刷製程不相配。另外，值得注意的是，製程方式往往在結構的應用上有所限制。如脈衝雷射沉積，沉積時放出高能物質；溶膠法需要高溫製程，兩種方法若應用在高分子上，皆破壞高分子表面，因此僅適用於一般結構。

因此目前研究者的目標是尋找低成本、有用且與有機太陽能電池製成更相配的電洞傳輸層材料。

5.2 乾式轉印法製備石墨烯電洞傳輸層

在本節中，介紹利用石墨烯應用在倒置結構電洞傳輸層，取代原本 PEDOT:PSS 導電高分子。元件如圖 5-1 所示。

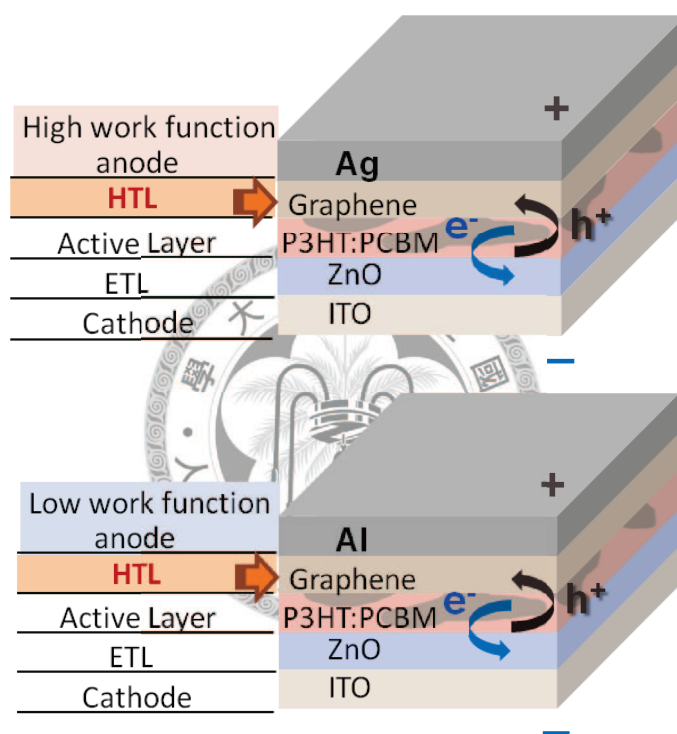


圖 5-1 石墨烯作為倒置結構電洞傳輸層、與銀和鋁電極金屬上電極之應用。

如同前二章提到的，實驗中使用的石墨烯是利用化學氣相沉積(chemical vapor deposition, CVD)方法成長在銅箔上。我們利用熱脫膠貼在成長好石墨烯的銅箔上。接著將銅箔浸泡在硝酸鐵(III)(ferric nitrate, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$)水溶液中，蝕刻銅箔。當蝕刻完成後，可得黏有單層石墨烯的熱脫膠。若要一次轉印多層石墨烯，須將此熱脫膠重複貼附在成長好石墨烯的銅箔上，並進行蝕刻。即可得於熱脫膠上之多層石墨烯。(如圖 5-2)

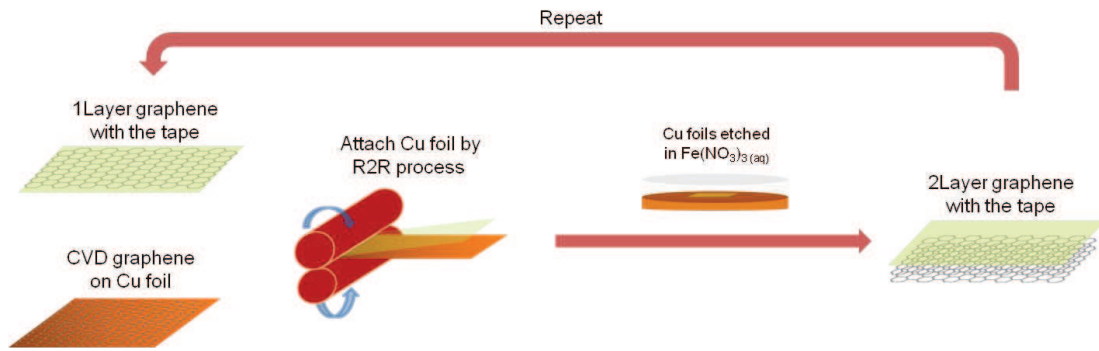


圖 5-2 熱脫膠轉印多層石墨烯之步驟

接著，我們在氮氣環境下，利用滾捲式(roll to roll)方法，將附有石墨烯的熱脫膠貼附在已置備好氧化鋅及 P3HT:PCBM 混摻主動層薄膜的倒置結構元件上。隨後，將元件放置在 120°C 的加熱板上，同時進行熱退火(thermal anneal)及熱脫層(thermal release)。約莫一分鐘，石墨烯電洞傳輸層便置備完成。由於熱脫膠黏貼石墨烯層數受限於黏著劑厚度(3~4 層)，當需要更多層數之電洞傳輸層時，會藉由多次脫層方式置備。

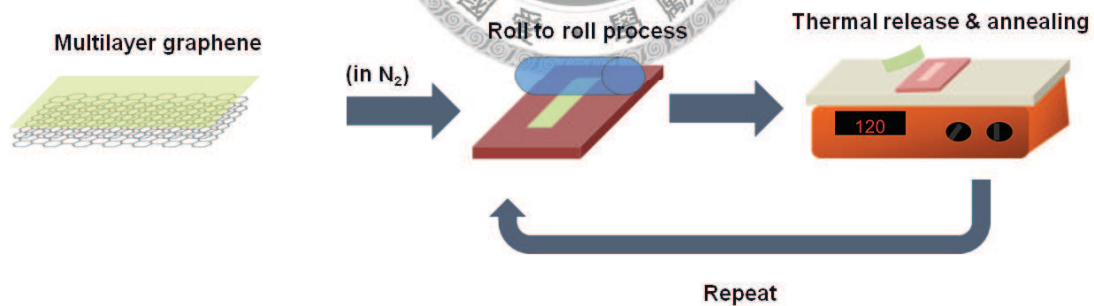


圖 5-3 熱脫膠轉印石墨烯至元件

相對於其他種電洞傳輸層的製備方法，如真空高溫沈積，或水溶液方式沈積，常伴隨高溫退火過程；此種新開發之乾式轉印製程來製備石墨烯電洞傳輸層不會破壞高分子表面，因此非常適合用於倒置結構的有機太陽能電池的製備。

5.3 石墨烯電洞傳輸層於銀電極倒置元件中的應用

一般倒置結構有機太陽能電池中，電子由下電極 ITO 接收，而電洞則傳上電極接收，與一般傳統結構有機太陽能電池不同，因此其上電極金屬之選擇通常為相對較高功函數的金屬，如金或是銀。但由於使用金來做為電極的成本過高所以銀是最常用來做為倒置結構有機太陽能電池的上電極，其元件能階結構如圖 5-4 所示。在本節中，我們將利用乾式轉印法將石墨烯取代有機電洞傳輸層 PEDOT:PSS，並探討其元件的表現。

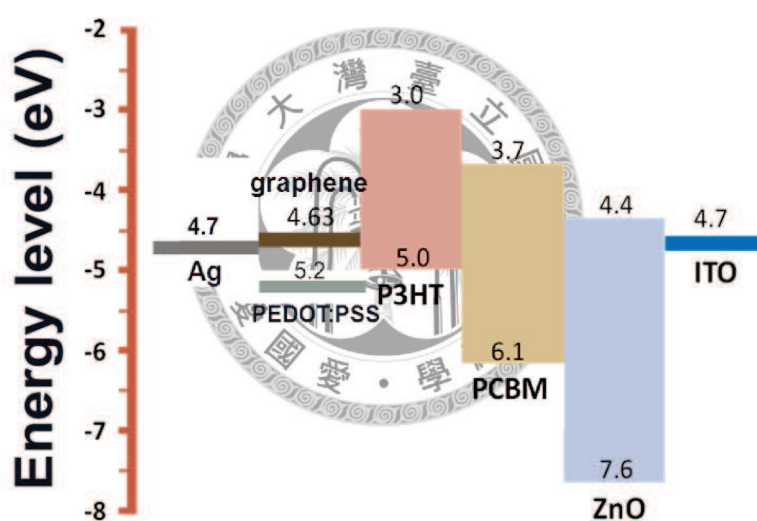


圖 5-4 以銀做為上電極之有機太陽能電池元件能階結構

5.3.1 元件製備

元件的製備過程如同前兩章所描述，我們使用 sol-gel 法在透明導電電極上沈積電子傳輸層氧化鋅，再使用旋鍍法鍍上約 250 奈米厚的光反應層，接下來再分別利用乾式轉印及溶液旋鍍方式，把石墨烯或有機半導體 PEDOT:PSS 製備於有機光反應層上，再由熱蒸鍍鍍上銀電極。為了比較電洞傳輸層之效應，本研究同時製備了不包含電洞傳輸層的元件做為對照。

5.3.2 元件效率分析

圖 5-5 為不同電洞傳輸層的元件效率表現，當倒置有機太陽能電池不使用任一

種電洞傳輸層時，其元件的開路電位為 0.33V，短路電流密度為 9.8mA/cm²，填充因子為 46%，所以光電轉換效率為 1.5%。當我們使用有機半導體 PEDOT:PSS 來做為電洞傳輸層時，元件的表現大幅地提升，其光電轉換效率可達 2.7%，其中開路電位為 0.52V，短路電流密度為 9.6 mA/cm²，填充因子 54%。PEDOT:PSS 改善了有機光反應層與銀電極之間的界面不匹配性，同時提供了一個電洞傳輸能階上的階梯，因此使得電洞在光反應層及跟電極間的傳導更有效率，減少了原本的損失，所以元件效率被大幅的改善。當我們使用石墨烯做為電洞傳輸層時，從元件表現來看，開路電位為 0.54V，短路電流密度 10 mA/cm²，填充因子 44%。與 PEDOT:PSS 做為電洞傳輸層的元件做比較，開路電位及短路電流密度均有被提升，而填充因子則明顯地下降，其效率與 PEDOT:PSS 相當接近，可達 2.5%，此結果顯示以石墨烯來做為銀電極與有機光反應層間的電洞傳輸層，亦可有效地降低電洞的損耗，增加其傳輸效果，增進元件的表現。元件效率的量測參數整理於表 5-1 中。

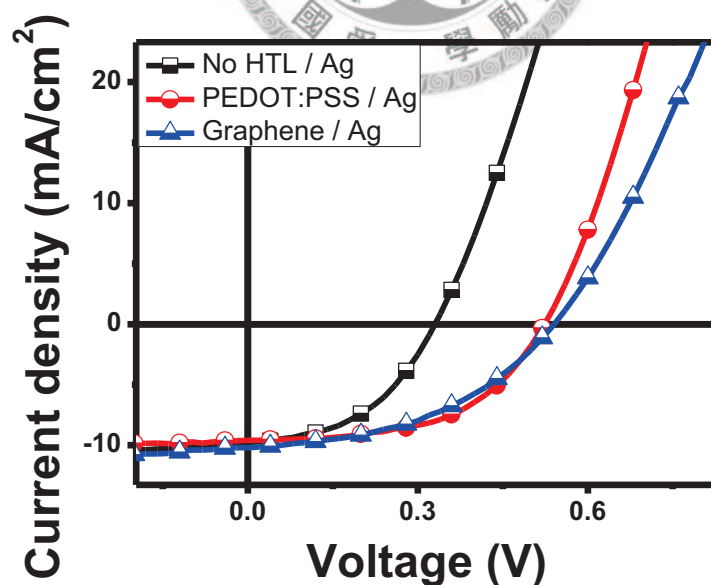


圖 5-5 使用不同電洞傳輸層的銀電極倒置有機太陽能電池元件表現

表 5-1 使用不同電洞傳輸層的銀電極倒置有機太陽能電池元件效率量測參數

Ag	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
No HTL / Ag	0.33	9.8	46	1.5
PEDOT:PSS / Ag	0.52	9.6	54	2.7
Graphene / Ag	0.54	10	44	2.5

另一方面，PEDOT:PSS 為水相溶液，要在油相高分子的表面成膜較為困難，通常會以一親油相的有機溶劑與 PEDOT:PSS 混摻來增加其附著性，但油相溶劑同時也有可能破壞有機光反應層，損壞元件結構，造成元件製作上的困難也減少了此一做法的良率；但若以乾式製程轉印石墨烯來做為電洞傳輸層，則可以完全避免這些問題，乾式轉印不會有附著性的問題同時也不會破壞有機光反應層，大大減少了元件製備上難度，因此在做為電洞傳導層的角色上仍有製備及良率上的優勢。

5.4 石墨烯電洞傳輸層於鋁電極倒置元件中的應用

在上一節中，我們使用了銀做為倒置元件的上電極，雖然銀電極是此系統中目前最普遍使用的金屬，但銀仍然是貴重金屬，成本較高。為了改善這問題，本研究提出了使用低功函數的金屬鋁(鋁為 4.2eV，銀為 4.7eV)來取代傳統銀電極，鋁是地球上蘊藏量非常高的金屬，並且純化成本低，因此選用作為替代電極。

5.4.1 鋁電極倒置元件的效率分析

鋁電極元件的製備流程與銀電極元件相同，金屬都是使用熱蒸鍍沈積法。圖 5-6 是以銀做為上電極之有機太陽能電池元件能階結構，圖 5-7 為是其元件效率的表現，我們一樣比較了 PEDOT:PSS、石墨烯及沒有任一種電洞傳輸層的元件結構。其結果得知，只有當以石墨烯來做為電洞傳輸層時，元件的效率才有顯著地提升，其效率可達到 2.9%，開路電位 0.52V，短路電流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ ，填充因子 53%。一般常用的有機電洞傳輸材料 PEDOT:PSS 以及不使用電洞傳導層在鋁電極倒置元件中，光電轉換效率非常低，皆為 0.28%，各種倒置元件的光電轉換效率及其參數整理於表 5-2。圖 5-7 同時也發現倒置元件以 PEDOT:PSS 做為電洞傳導層會導致相當低的整流效果，元件的串聯電阻也比其他兩種元件來得高。

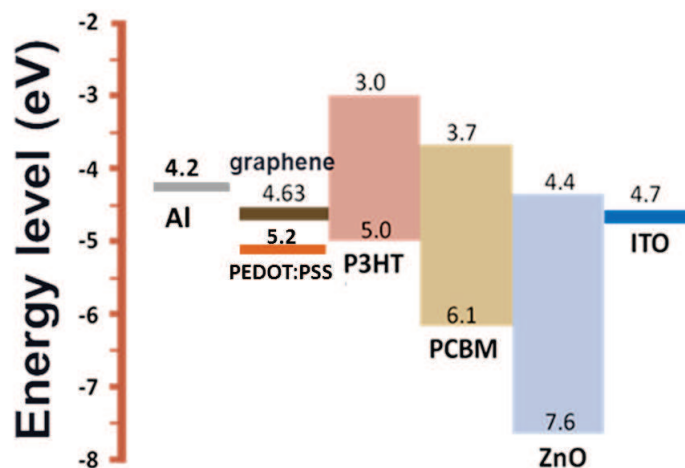


圖 5-6 以銀做為上電極之有機太陽能電池元件能階結構

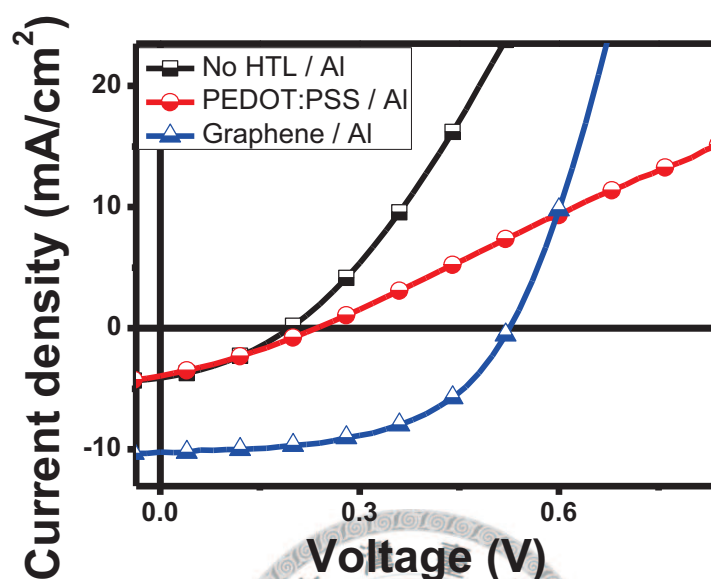


圖 5-7 使用不同電洞傳輸層的鋁電極倒置有機太陽能電池元件表現

表 5-2 使用不同電洞傳輸層的鋁電極倒置有機太陽能電池元件效率量測參數

HTL	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
No HTL / Al	0.19	4.1	33	0.28
PEDOT:PSS / Al	0.23	4.0	30	0.28
Graphene / Al	0.52	10	53	2.9

倒置結構中通常會選用高功函數之金屬如銀或金作為金屬正極(anode)來收集電洞，由於其與光吸收層材料 P3HT 之 HOMO 接近，使元件能有效收集電洞。在使用低功函數鋁電極，且無電洞傳輸層時，由於鋁電極與光吸收材料 P3HT 之 HOMO 不匹配，元件效率明顯比使用銀電極時低(銀電極無電洞傳輸層元件 1.5%、鋁電極無電洞傳輸層元件 0.28%)。這樣的情形在使用了 PEDOT:PSS 為電洞傳輸層時，仍無法克服這個問題。主要原因在於溶液製程的 PEDOT:PSS 本身帶有酸性，pH 值接近 1，因此有可能會使鋁電極表面氧化進而增加了元件的串聯電阻。另一方面，在使用石墨烯電洞傳輸層後，則可克服這個問題。圖 5-8 銀電極/石墨烯電

洞傳輸層倒置元件能階關係圖，石墨烯電洞傳輸層將鋁金屬費米能階(Fermi level) 固定在石墨烯費米能階附近。因此能克服使元件在能階更有利電洞傳輸，更有效收集電洞[4]。

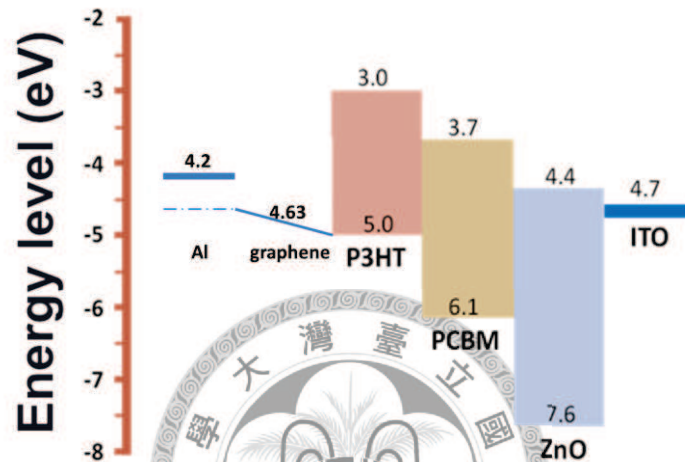


圖 5-8 銀電極/石墨烯電洞傳輸層倒置元件能階關係圖

圖 5-9 為倒置元件能階示意圖，在使用石墨烯電洞傳輸層後，鋁金屬費米能階被固定在石墨烯費米能階附近，克服了低功函數鋁原本能階不匹配之問題，並有良好 Voc 及元件表現。跟使用銀電極/石墨烯電洞傳輸層倒置元件做比較。圖 5-10、表 5-3 為石墨烯電洞傳輸層倒置有機太陽能電池元件在鋁、銀電極下的表現。在倒置元件使用石墨烯電洞傳輸層，使用高功函數金屬銀或低功函數金屬鋁作為正極，皆有良好效率表現和相近的 Voc。銀電極/石墨烯電洞傳輸層元件效率 2.5%，Voc 為 0.54V。鋁電極/石墨烯電洞傳輸層元件效率 2.9%，Voc 為 0.52V。顯示使用石墨烯電洞傳輸層之倒置元件，對正極金屬的功函數是沒有選擇性的。

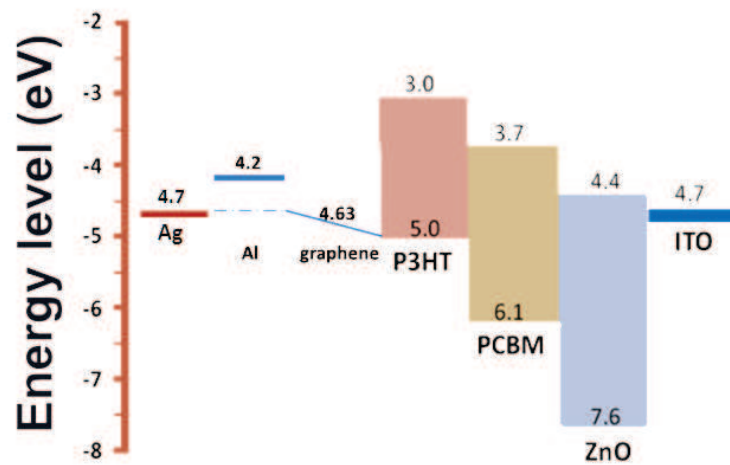


圖 5-9 倒置元件的能階結構示意圖

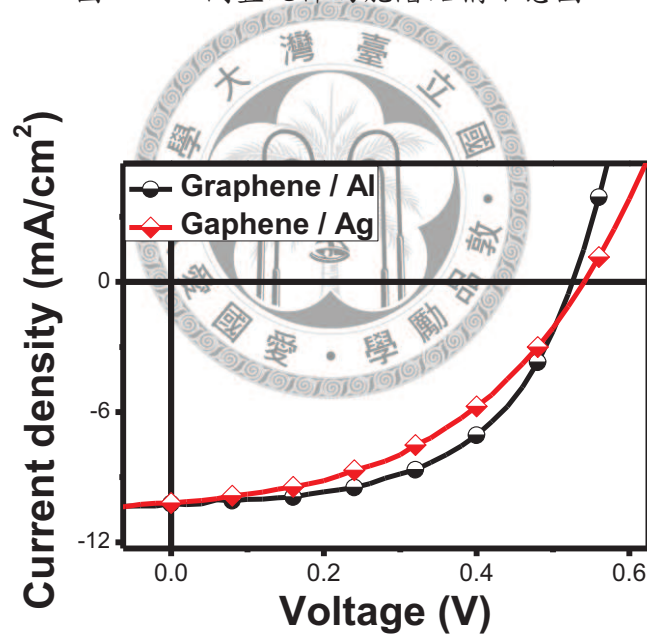


圖 5-10 倒置元件的能階結構示意圖

表 5-3 石墨烯電洞傳輸層倒置有機太陽能電池元件在鋁、銀電極下的表現

	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
Graphene / Al	0.52	10	53	2.9
Graphene /Ag	0.54	10	44	2.5

5.4.2 載子再結合速率分析

不同電極對於元件的表現也可由載子的傳輸特性來探討，本研究使用了暫態光伏電位的量測技術來討論不同電極對載子傳導的再結合率影響。此技術被廣範應用在染料敏化及固態高分子太陽能電池中[1, 2, 3]。此種量測方法主要是量測載子的再結合行為，其優勢在於其所量測之對象為一真正可運作的光伏元件，因此可以很直接地了解元件之運作，且對於後序的改善有相當大的助益。此量測方法是將太陽能電池曝露於一連續光源下，使其產生平衡的光載子濃度，並施加一等同開路電位的電壓，使元件運作於開路電位下，此時元件施體(donor)與受體(acceptor)處於平帶狀態(flat band condition)，若再施與一脈衝式光源則可激發出非平衡的過量載子，此過量的非平衡載子濃度即為暫態光伏電位的來源，觀察此暫態光伏電位的衰減即可得知元件中光載子的再結合行為。其原理如圖 5-11 所示。

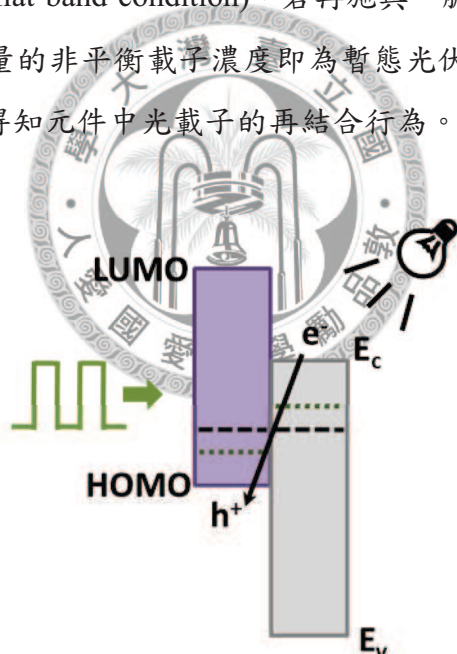


圖 5-11 暫態光伏電位量測技術的原理示意圖

圖 5-12 是使用暫態光伏電位量測技術的結果，藉由改變連續光源的強度，我們可量測在不同開路電位下的載子再結合率。由於載子的再結合能力會與整體光載子的濃度有關，載子濃度高較易有高再結合能力，因此必須仔細控制非平衡態過量載子的濃度，以免高估載子的再結合率。從圖我們可以得知，在相似的開路電位之下，以鋁電極的元件有著比銀電極元件較低的再結合速率，顯示載子在鋁電極與石墨烯系統中有較長的生命週期及較佳傳輸能力，這結果也符合我們在元件效率量測中鋁電極有較高效率及較高填充因子相符合。

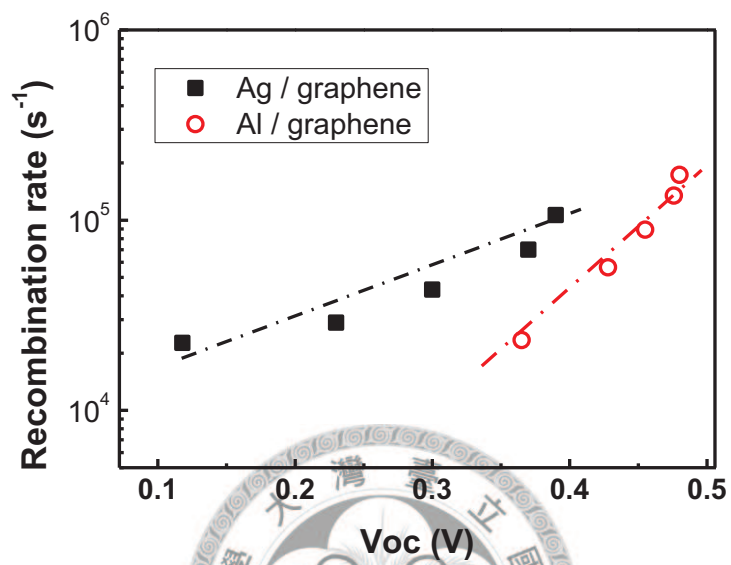


圖 5-12 不同電極倒置元件的再結合速率

5.5 石墨烯電洞傳輸層的層數與元件表現

為了使 graphene/金屬電極元件效率最佳化，我們嘗試了不同層數的石墨烯作為電洞傳輸層。實驗中選擇了 graphene / Al 的系統作最佳化。元件效率和電流電壓曲線如圖 5-13 與表 5-4。由結果可知在一到四層的元件，隨著層數增加，電流和開路電壓(open circuit voltage, Voc)有增加的趨勢，四層石墨烯為電洞傳輸層可得到最佳效率。在少於四層的元件中，隨著層數增加，石墨烯電洞傳輸層有較低的電阻，使得元件效率隨著石墨烯電洞傳輸層層數增加；然而在五層石墨烯的元件中，雖然電洞傳輸層有較佳的導電度，但因多層石墨烯轉印和堆疊於元件上時，有殘膠因素，使石墨烯表面形貌較粗糙，與金屬電極的界面缺陷較多，元件因而有較大串聯電阻，所以元件效率也降低，故使用四層石墨烯來做為電洞傳導層有佳的效果。

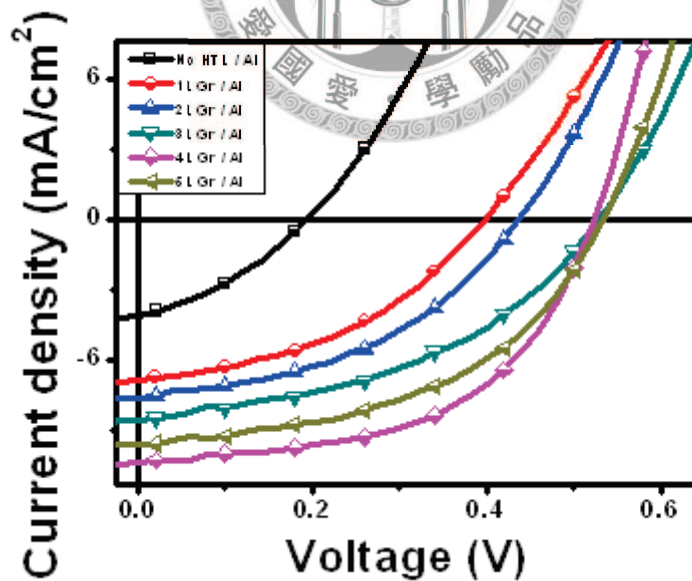


圖 5-13 不同石墨烯層數之元件表現

表 5-4 不同石墨烯層數之元件效率參數

	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
No HTL / Al	0.19	4.1	33	0.28
PEDOT:PSS / Al	0.23	4.0	30	0.28
1L Graphene / Al	0.40	6.9	42	1.1
2L Graphene / Al	0.44	7.6	43	1.5
3L Graphene / Al	0.53	8.6	43	2.0
4L Graphene / Al	0.52	10	53	2.9
5L Graphene / Al	0.53	9.6	48	2.5



5.6 結論

在本節中，我們在一般的倒置有機太陽能電池中(銀電極)，使用了石墨烯來做為電洞傳輸層，從研究結果中發現，石墨烯可有效地做為一電洞傳輸層，其元件的光電轉換效率可與傳統有機半導體 PEDOT:PSS 相匹敵。在利用低功函數鋁作為電極時，使用石墨烯電洞傳輸層，可將鋁的費米能階固定在石墨烯費米能階附近，克服了鋁電極功函數與光吸收層材料 P3HT 的 HOMO 能階不匹配導致效率不彰之狀況。其效率可達到 2.9%，開路電位 0.52V，短路電流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ ，填充因子 53%。這是需水溶性製程、且強酸性的 PEDOT:PSS 電洞傳輸層所無法克服的。

此外，從石墨烯層數對元件的影響來看，當石墨烯少於四層時，導電性不佳，所以元件串聯電阻大，而超過四層時雖然有很好的導電性，但因轉印過程所殘留的殘膠會使石墨烯與金屬電極界面較粗糙，造成缺陷而增加了元件串聯電阻，所以四層石墨烯電洞傳輸層有最佳的效率。

而乾式製程之石墨烯電洞傳輸層，鋁電極/石墨烯電洞傳輸層元件 (ITO/ZnO/P3HT:PCBM/graphene/Al) 效率 2.9% 優於一般倒置元件 (ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag) 的效率 2.7%，因此可利用此鋁電極/石墨烯電洞傳輸層，取代原本成本較高的銀電極。

5.7 參考文獻

1. Goh, C.; Scully, S. R.; McGehee, M. D., Effects of molecular interface modification in hybrid organic-inorganic photovoltaic cells. *Journal of Applied Physics* **2007**, *101* (11), 114503-114503-12.
2. O'Regan, B. C.; Scully, S.; Mayer, A. C.; Palomares, E.; Durrant, J., The Effect of Al₂O₃ Barrier Layers in TiO₂/Dye/CuSCN Photovoltaic Cells Explored by Recombination and DOS Characterization Using Transient Photovoltage Measurements. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109* (10), 4616-4623.
3. Li, S.-S.; Tu, K.-H.; Lin, C.-C.; Chen, C.-W.; Chhowalla, M., Solution-Processable Graphene Oxide as an Efficient Hole Transport Layer in Polymer Solar Cells. *ACS Nano* **2010**, *4* (6), 3169-3174.
4. Li, G.; Chu, C.-W.; Shrotriya, V.; Huang, J.; Yang, Y., Efficient inverted polymer solar cells. *Applied Physics Letters* **2006**, *88* (6), 253503-253503-3.

第六章 總結與未來展望

本研究為石墨烯於有機太陽能電池中電極及電洞傳輸層之應用。第一部分延續了實驗室—石墨烯透明電極於雙面入光倒置結構太陽能電池之應用。並在製程加入溶劑蒸氣退火處理，以提升兩面的光電轉換效率，並且在石墨烯面填充係數有明顯的提升。

第二部份透過化學摻雜，藉摻雜物與石墨烯之間表面電荷轉移，改變石墨烯功函數和主要傳輸載子。使用了 PEI、TiO_x、BCP、TPBi 做為 N-摻雜物，F₄-TCNQ 為 P-摻雜物，並將摻雜之石墨烯作為負極與正極。由實驗結果，石墨烯的 N 摻雜具有相當難度，加上空氣中水氣與氧氣會對石墨烯造成的 P 摻雜，一般 N 摻雜於空氣中並不太穩定。在幾個 N 摻雜物中，PEI 摻雜是最適合也最有效的方法。BCP 和 TPBi 無 N 摻雜效果。TiO_x 雖然是很好的 N-摻雜材料，但溶膠法水解過程可能已破壞石墨烯之完整度，造成電阻遽增。而 F₄-TCNQ 之 P 摻雜效果顯著，但 F₄-TCNQ 可能和光主動層的高分子作用，造成元件開路電壓下降。在化學摻雜石墨烯之應用，在摻雜過程不能破壞元件本身及石墨烯的電性與穿透度，以及須考量摻雜物與光反應層之間的作用。

最後一部分，在一般的倒置有機太陽能電池中(銀電極)，使用了石墨烯來做為電洞傳輸層，從結果中發現，石墨烯可有效地做為一電洞傳輸層，其元件的光電轉換效率可與傳統有機半導體 PEDOT:PSS 相匹敵。在利用低功函數鋁作為電極時，使用石墨烯電洞傳輸層，可將鋁的費米能階固定在石墨烯費米能階附近，克服了鋁電極功函數與光吸收層材料 P3HT 的 HOMO 能階不匹配導致效率不彰之狀況。其效率可達到 2.9%，開路電位 0.52V，短路電流密度 10mA/cm²，填充因子 53%。這是需水溶性製程、且強酸性的 PEDOT:PSS 電洞傳輸層所無法克服的。而乾式製程之石墨烯電洞傳輸層，鋁電極/石墨烯電洞傳輸層元件(ITO/ZnO/P3HT:PCBM/graphene/Al)效率 2.9%優於一般倒置元件(ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag)的效率 2.7%，因此可利用此鋁電極/石墨烯電洞傳輸層，取代原本成本較高的銀電極。

利用石墨烯電洞傳輸層，及石墨烯可透過化學摻雜改變費米能階及主要傳輸載子的特性，未來可發展可調變之電洞傳輸層之元件。另一方面，在鋁電極/石墨

烯電洞傳輸層的結構，因為結合高功函數和低功函數兩種材料，未來將可運用在串疊式太陽能電池的中間層，達到增加光吸收，以及開路電位的效果。

