

東海大學物理學系
碩士論文

指導教授：簡世森 副教授

有機太陽能電池之 NiO_x 電洞傳輸層經表面修飾對光伏性質
之影響

Photovoltaic response of polymer solar cells to the surface-treated
 NiO_x hole transport layers

研究生：施華偉

中華民國一〇二年七月二十七日

東海大學物理學系

碩士論文

論文題目

(中文) 有機太陽能電池之 NiO_x 電洞傳輸層經表面修飾
對光伏性質之影響

(英文) Photovoltaic response of polymer solar cells to the
surface-treated NiO_x hole transport layers

指導教授：簡世森 副教授

研究生：施華偉

格式化: 最適文字大小: 5.33 字元

中華民國一〇二年七月二十七日

東海大學碩士班研究生

論文指導教授推薦書

物理學系 碩士班 施華偉 君所提之論文

論文題目：

(中文) 有機太陽能電池之 NiOx 電洞傳輸層經表面修飾
對光伏性質之影響

(英文) Photovoltaic response of polymer solar cells to the
surface-treated NiOx hole transport layers

係由本人指導撰述，同意提付審查。

指導教授  (簽章)

102 年 7 月 27 日

東海大學碩士班研究生
論文口試委員審定書

物理學系 碩士班 施華偉 君所提之論文

(中文) 有機太陽能電池之 NiOx 電洞傳輸層經表面修飾
對光伏性質之影響

(英文) Photovoltaic response of polymer solar cells to the
surface-treated NiOx hole transport layers

論文口試委員會

召集人

張靜偉

(簽章)

委員

張源杰

簡世新

中華民國 102 年 7 月 18 日

博碩士論文電子檔案上網授權書

(本聯請隨論文繳回學校圖書館，供國家圖書館做為授權管理用) ID:101THU00198006

本授權書所授權之論文為授權人在 東海 大學(學院) 物理學系 系所 _____ 組 101 學年度第 二 學期取得 碩 士學位之論文。

論文題目：表面修飾對有機太陽能電池電洞傳輸層NiOx薄膜之影響

指導教授：簡世森, Forest Shih-Sen Chien

茲同意將授權人擁有著作權之上列論文全文(含摘要)，提供讀者基於個人非營利性質之線上檢索、閱覽、下載或列印，此項授權係非專屬、無償授權國家圖書館及本人畢業學校之圖書館，不限地域、時間與次數，以微縮、光碟或數位化方式將上列論文進行重製，並同意公開傳輸數位檔案。

- 校外外立即開放
 校內立即開放，校外於 2015 年 07 月 31 日後開放
 校內於 2015 年 07 月 31 日；校外於 2015 年 07 月 31 日後開放
 其他 _____

授權人：施華偉

簽名：施華偉 日期：102年7月27日

博碩士論文電子檔案上網授權書

(本聯請繳回學校圖書館出納櫃檯，供學校圖書館做為授權管理用) ID:101THU00198006

本授權書所授權之論文為授權人在 東海 大學(學院) 物理學系 系所 _____ 組 101 學年度第 二 學期取得 碩 士學位之論文。

論文題目：表面修飾對有機太陽能電池電洞傳輸層NiOx薄膜之影響

指導教授：簡世森, Forest Shih-Sen Chien

茲同意將授權人擁有著作權之上列論文全文(含摘要)，提供讀者基於個人非營利性質之線上檢索、閱覽、下載或列印，此項授權係非專屬、無償授權國家圖書館及本人畢業學校之圖書館，不限地域、時間與次數，以微縮、光碟或數位化方式將上列論文進行重製，並同意公開傳輸數位檔案。

- 校外外立即開放
 校內立即開放，校外於 2015 年 07 月 31 日後開放
 校內於 2015 年 07 月 31 日；校外於 2015 年 07 月 31 日後開放
 其他 _____

授權人：施華偉

簽名：施華偉 日期：102年7月27日

誌謝

很感謝簡老師提供實驗的環境讓我能從這些大大小小的實驗中學習，簡老師總是鼓勵我們把握每一個能夠學習的機會盡可能地充實自己，並且不遺餘力地提供我們實驗上的需求以及想法。待在實驗室的這兩年讓我在奈米光電的領域以及人生價值觀的想法都受益良多。真的是非常感謝您。

感謝鄭承恩學長總是不厭其煩地解答我在實驗上面的疑惑並且帶著我吃吃喝喝，以及蔡正緯在我實驗上面的支援，還有許許多多現在的、曾經的數也數不清的實驗室夥伴們，你們所有人的存在，讓我在研究所生活及日常生活中總是不缺乏歡樂。同樣地也很感謝中興大學電機系的裴老師提供實驗的環境，以及裴老師實驗室的夥伴們對我實驗上面的支援。

最後感謝生育我的父母以及疼愛我的奶奶，每次回家見到你們總是可以暫時遺忘實驗時遇到的瓶頸及挫折，有你們的支持，才能讓我順利完成碩士學位。

摘要

有機太陽電池為近年受矚目的太陽能源，但其材料特性造成其效率無法與固態太陽電池相比擬。近年來有許多透過在有機太陽電池介面進行表面處理之方式：電漿處理、覆蓋自組裝單分子層、成長奈米結構等用以提升太陽電池能量轉換效率。本實驗選用 p 型半導體材料 NiO_x 作為有機太陽電池之電洞傳輸層，以 NiO_x 薄膜做為電洞傳輸層之有機太陽電池比傳統 PEDOT:PSS 電洞傳輸層有較長的使用壽命，並可避免 PEDOT:PSS 塗佈時對透明導電層 ITO 造成損壞。故透過 RF 反應式濺鍍製備 NiO_x 薄膜作為本實驗有機太陽電池之電洞傳輸層。本研究找出最佳化的製備條件為：以氧氣與氬氣為反應氣體(氧氣流量比例 10%)，沉積 15 nm 的 NiO_x 薄膜作為電洞傳輸層之有機太陽電池，可獲得最佳能量轉換效率 2.4%、短路電流 8.6 mA/cm^2 、開路電壓 579 mV。

透過以下四種表面修飾的方式(1)氧電漿清潔、(2) H_2O_2 表面處理、(3)覆蓋自組裝單分子層(MPTMS、APTMS)、(4)自組裝金奈米顆粒等對 NiO_x 薄膜進行表面處理，分別觀察其太陽能電池光伏特性變化。本研究中透過經氧電漿清潔之 NiO_x 薄膜其太陽能電池短路電流提升為 8.8 mA/cm^2 ，能量轉換效率為 2.6%。而 H_2O_2 及自組裝單分子層 MPTMS 經實驗結果發現會對 NiO_x 薄膜造成破壞性的影響，並無能

量轉換效率。使用 APTMS 則沒有此現象發生，因此選用 APTMS 作為 NiO_x 薄膜表面修飾之材料。實驗中發現，將含有 APTMS 修飾之 NiO_x 薄膜製作成太陽能電池後其光電轉換效率下降，推測是 APTMS 影響 NiO_x 與 P3HT 間電洞傳輸所造成。因此利用氧電漿清潔之方式將 APTMS 去除便可改善此問題。

透過穿透光譜可發現利用 APTMS 自組裝 50 nm 的金顆粒於 NiO_x 薄膜上可觀察到表面電漿共振之吸收峰，期望透過 50 nm 的金顆粒之表面電漿共振改善有機太陽能電池光伏特性。實驗中發現，50 nm 的金顆粒極易產生聚集的現象，使得旋轉塗佈主動層薄膜不均勻而造成短路。因此透過濺鍍之方式沉積 3 nm 的 NiO_x 薄膜於 50 nm 的金顆粒上，即可改善主動層塗佈不均勻造成短路之情形。經由改善先前實驗結果後，已成功製作出整合有 50 nm 的金顆粒之 NiO_x 薄膜太陽能電池，但透過其 $J-V$ 特性曲線及 $IPCE$ 結果發現能量、光電轉換效率並沒有得到顯著改善，推測造成此影響的可能原因為：金奈米顆粒覆蓋密度過低，無法產生強烈的表面電漿共振增強主動層對 520 nm 可見光波段的吸收，故無法改善太陽能電池光伏特性。因此，若欲搭配自組裝分子層沉積金奈米顆粒改善有機太陽能電池勢必得改善以上提出的問題，才有機會透過金奈米顆粒小尺寸效應改善有機太陽能電池能量、光電轉換效率。

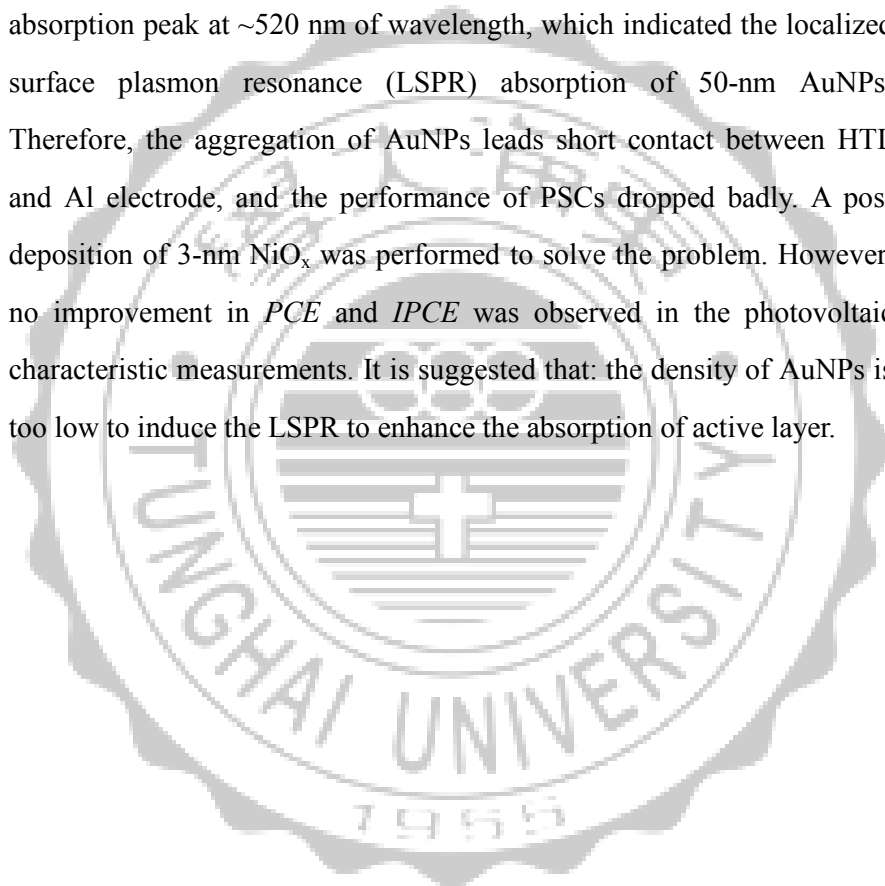
Abstract

Polymer solar cells (PSCs) have attracted great interest in the field of green energy resources. However, the efficiencies of PSCs were relative lower than solid solar cells. In this study, the p-type semiconductor, NiO_x thin films were unitized as hole transport layers (HTLs) for PSCs. The NiO_x HTLs were optimized in terms of the thickness and O₂ flow rate during growth. It was observed that the PSC with 15-nm thick HTL, which was prepared by sputtering with 10% flow rate ratio of O₂/(Ar+O₂), performed the best photovoltaic performance with a 2.4% of power conversion efficiency (*PCE*), 8.6 mA/cm² of short-circuit current density (*J*_{sc}), and a 579 mV of open-circuit voltage.

It has been reported that the surface treatments on solid state HTLs/or electron transport layers lead to significant improvement in *PCE* of PSC. In this study, the surface treatments on NiO_x were employed to improve the *PCEs* of PSCs, including: (1) O₂ plasma treatment; (2) H₂O₂ treatment; (3) Self-assembled monolayer; and (4) AuNPs modification by self-assembled method. From the results of photovoltaic characteristics of PSCs with O₂ plasma treated HTLs, it showed that the *J*_{sc} increased from 8.5 mA/cm² to 8.8 mA/cm² and *PCE* from 2.4% to 2.6%. It is regard that the work function difference between P3HT and HTL was reduced by the plasma treatment. However, corrosion phenomena of NiO_x were observed after the thin film was subject to the H₂O₂ treatment and MPTMS modification. The PSCs with H₂O₂ and MPTMS treated HTL presented poor photovoltaic performance because of the corrosion. On the other hand, it was obtained that the PSC with APTMS treated HTL dropped the

photovoltaic performance due to bad filling factor. Therefore, the post O₂ plasma treatment on APTMS-treated HTL was introduced, and the photovoltaic performance of PSC was improved.

To prepare AuNPs onto HTL, the self-assemble monolayer of APTMS was performed. From the transmittance spectrum, there was a absorption peak at ~520 nm of wavelength, which indicated the localized surface plasmon resonance (LSPR) absorption of 50-nm AuNPs. Therefore, the aggregation of AuNPs leads short contact between HTL and Al electrode, and the performance of PSCs dropped badly. A post deposition of 3-nm NiO_x was performed to solve the problem. However, no improvement in *PCE* and *IPCE* was observed in the photovoltaic characteristic measurements. It is suggested that: the density of AuNPs is too low to induce the LSPR to enhance the absorption of active layer.



目錄

1 簡介	1
1-1 前言	1
1-2 研究背景	2
1-3 有機太陽能電池	4
1-3.1 有機太陽能電池發電機制	4
1-3.2 高分子有機太陽能電池	6
1-3.3 異質結構太陽能電池(Bulk heterojunction solar cell)	7
1-3.4 太陽能電池電洞傳輸層(hole transport layer)	8
1-4 太陽能電池特性曲線	9
1-5 太陽能電池等效電路	11
1-6 自組裝單分子層(Self-assembled monolayer, SAM)	14
1-7 侷域性表面電漿共振(Localized surface plasmon resonance)	14
1-8 文獻回顧	16
1-9 研究動機	19
2 實驗方法	20
2-1 製程儀器介紹	20

2-2	藥品介紹與配置.....	23
2-3	元件製作.....	26
2-4	表面處理.....	28
2-5	量測儀器介紹.....	30
3	實驗結果與討論.....	35
3-1	實驗 I：氧化鎳(NiO_x)薄膜作為有機太陽能電池之電洞傳輸層 條件優化.....	35
3-2	實驗 II：以不同方式對氧化鎳(NiO_x)薄膜進行表面處理.....	39
4	結論.....	52
	參考文獻.....	55



表目錄

註解 [FC1]: 頁碼沒有更新

表 1 - 1 自組裝單分子層對金屬電極之太陽能電池光伏參數。.....	17
表 1 - 2 AuNPs 摻雜在不同結構的有機太陽能電池元件之表現。	18
表 3 - 1 不同厚度 NiO _x 薄膜作為電洞傳輸層之太陽能電池光伏參數。	37
表 3 - 2 不同氧氣流量 NiO _x 薄膜作為電洞傳輸層之太陽能電池光伏 參數。	38
表 3 - 3 NiO _x 薄膜電洞傳輸層經氧電漿處理之太陽能電池光伏參數。	40
表 3 - 4 NiO _x 薄膜電洞傳輸層經不同溫度 H ₂ O ₂ 處理並製作成太陽能電 池光伏參數。	41
表 3 - 5 NiO _x 薄膜電洞傳輸層經 MPTMS 修飾之太陽能電池光伏參數。	42
表 3 - 6 NiO _x 薄膜電洞傳輸層經 APTMS 修飾之太陽能電池光伏參數。	44
表 3 - 7 NiO _x 薄膜作為電洞傳輸層經 APTMS 及氧電漿清潔 APTMS 之太陽能電池照光阻抗頻譜參數。	46
表 3 - 8 NiO _x 薄膜電洞傳輸層其表面自組裝有 50 nm 金顆粒之太陽能 電池光伏參數。	48
表 3 - 9 NiO _x 薄膜電洞傳輸層自組裝金奈米顆粒並再濺鍍沉積 3 nm NiO _x 薄膜之太陽能電池光伏參數。	50

表 3 - 10 金奈米顆粒上濺鍍沉積 3 nm NiO_x 薄膜之太陽能電池阻抗頻
譜數據。51



圖目錄

註解 [FC2]: 1-1-1, 其中兩個“不一致”。

圖 1 - 1 (a)、(b)太陽能供電設備[1, 2]。	1
圖 1 - 2 2006 年太陽能電池的種類市場佔有率[3]。	2
圖 1 - 3 1976~2013 年太陽能電池光電轉換效率的演變[4]。	3
圖 1 - 4 有機太陽能電池發電機制步驟圖(a)激子產生；(b)激子擴散； (c)電荷分離；(d)電荷傳輸與收集。	4
圖 1 - 5 (a)雙層有機太陽能電池結構示意圖[6]，(b)異質太陽能電池結 構示意圖[7]。	7
圖 1 - 6 太陽能電池 $J-V$ 特性曲線。	9
圖 1 - 7 理想的太陽能電池等效電路圖。	11
圖 1 - 8 理想太陽能電池 $J-V$ 曲線圖。	11
圖 1 - 9 實際之太陽能電池等效電路圖。	12
圖 1 - 10 理想與實際太陽能電池之 $J-V$ 特性曲線圖。	13
圖 1 - 11 金屬奈米顆粒表面電漿共振示意圖[11]。	14
圖 1 - 12 太陽能電池能階示意圖(i)ZnO/金屬電極，(ii)ZnO/SAM/金屬 電極，內部偶極化方向朝著金屬電極，(iii)ZnO/SAM/金屬電極， 內部偶極化方向背離金屬電極。	16
圖 1 - 13 (a) AuNPs 摻雜在不同結構的有機太陽能電池的吸收光頻譜 (A：沒有 NPs；B：NPs 只有參雜在 PEDOT:PSS；C：NPs 只	

有參雜在主動層；D：NPs 參雜在 PEDOT:PSS 跟主動層裡)。

(b)AuNP 電漿共振的電荷分布及主動層 TE 偏振的近場分佈圖形。.....	18
圖 2 - 1 本實驗採用之高真空磁控濺鍍系統。.....	20
圖 2 - 2 表面改質機。.....	21
圖 2 - 3 環境控制手套箱。.....	21
圖 2 - 4 熱蒸鍍機。.....	22
圖 2 - 5 P3HT 單體結構[14]。.....	23
圖 2 - 6 PCBM 單體結構[15]。.....	24
圖 2 - 7 DCB 單體結構[16]。.....	24
圖 2 - 8 MPTMS 單體結構[17]。.....	25
圖 2 - 9 APTMS 單體結構[18]。.....	25
圖 2 - 10 H ₂ O ₂ 單體結構[19]。.....	25
圖 2 - 11 NiO _x 薄膜電洞傳輸層有機太陽能電池結構示意圖。.....	26
圖 2 - 12 SEM 儀器裝置圖。.....	30
圖 2 - 13 紫外可見光光譜儀。.....	31
圖 2 - 14 太陽模擬光源。.....	31
圖 2 - 15 空氣質量示意圖[21]。.....	32
圖 2 - 16 太陽能電性量測系統。.....	32

圖 2 - 17 交流阻抗分析儀。.....	33
圖 3 - 1 不同厚度 NiO _x 薄膜作為電洞傳輸層之太陽能電池光電流 $J-V$ 曲線。.....	36
圖 3 - 2 不同氧氣流量 NiO _x 薄膜作為電洞傳輸層之(a)太陽能電池光電流 $J-V$ 曲線。(b)載子濃度及載子遷移率示意圖。.....	38
圖 3 - 3 NiO _x 薄膜電洞傳輸層經氧電漿處理之太陽能電池光電流 $J-V$ 曲線。.....	40
圖 3 - 4 NiO _x 薄膜電洞傳輸層經不同溫度 H ₂ O ₂ 處理之(a)太陽能電池光電流 $J-V$ 曲線(b)穿透光譜。.....	41
圖 3 - 5 NiO _x 薄膜電洞傳輸層經 MPTMS 修飾之(a)太陽能電池光電流 $J-V$ 曲線及(b)穿透光譜。.....	42
圖 3 - 6 NiO _x 薄膜電洞傳輸層經 APTMS 修飾之(a)太陽能電池光電流 $J-V$ 曲線及(b)穿透光譜。.....	44
圖 3 - 7 (a)阻抗頻譜等效電路圖[24, 25]， R_0 ：元件的串聯電阻， R_i ：主動層電洞傳輸電阻， R_{rec} ：主動層電子-電洞對再結合率電阻， C_d ：主動層擴散電容， C_g ：材料之幾何電容。(b)NiO _x 薄膜作為電洞傳輸 APTMS 及氧電漿清潔 APTMS 之太陽能電池照光阻抗頻譜。.....	45
圖 3 - 8 NiO _x 薄膜表面自組裝 50 nm 金奈米顆粒之穿透光譜。.....	47

圖 3 - 9 NiO _x 薄膜電洞傳輸層其表面自組裝有 50 nm 金顆粒(a)太陽能電池光電流 <i>J-V</i> 曲線及(b)SEM 圖。.....	48
圖 3 - 10 NiO _x 薄膜電洞傳輸層自組裝金奈米顆粒並再濺鍍沉積 3 nm NiO _x 薄膜之(a)太陽能電池光電流 <i>J-V</i> 曲線(b) <i>IPCE</i> 能量轉換效率頻譜(c)SEM 圖。.....	49
圖 3 - 11 (a)阻抗頻譜等效電路圖。(b)金奈米顆粒上濺鍍沉積 3 nm NiO _x 薄膜之太陽能電池阻抗頻譜。.....	51



1 簡介

1-1 前言

近年來，因石化能源短缺造成石油的價格一再攀升，加上環保意識高漲，人類不得不尋找替代能源取代之。核能，曾經認為是個穩定且安全的能源，但經歷過車諾比核災事件及日本 311 大地震福島核災事件，突顯核電廠在安全上的顧慮。因此，再生且無污染的能源逐漸受到重視，其中又以安全性高、永續的自然能源、零污染發電的太陽能最具發展潛力。太陽能發電系統初期建置成本雖高，但長期使用下能減少石化能源發電所產生的環境汙染，並且能避免災變所引起的電力短缺等問題，都突顯其發揮之效益遠大於其經濟成本的考量，故太陽能在 21 世紀的替代能源中扮演著重要的角色。[圖 1 - 1 圖 1 - 1](#)為太陽能供電設備。



圖 1 - 1 (a)、(b)太陽能供電設備[1, 2]。

1-2 研究背景

太陽能電池

目前太陽能電池使用的材料大致可分成兩大類：(1)無機太陽能電池：非晶矽太陽能電池、單晶矽太陽能電池、多晶矽太陽能電池、III-V族化合物半導體太陽能電池、I-III-VI₂銅銦硒或銅銦鎳系列太陽能電池。(2)有機太陽能電池：染料敏化系列太陽能電池、高分子有機太陽能電池。然而，目前市面上以無機材料太陽能電池占大多數。圖 1-2 圖 1-2 為 2006 年各種太陽能電池在市場上的佔有率。

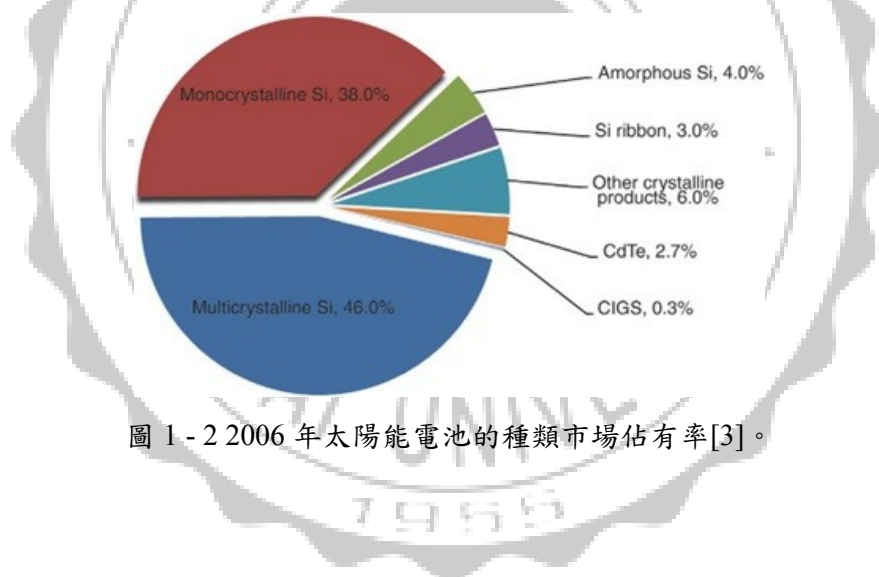


圖 1-2 2006 年太陽能電池的種類市場佔有率[3]。

1-3 有機太陽能電池

1-3.1 有機太陽能電池發電機制

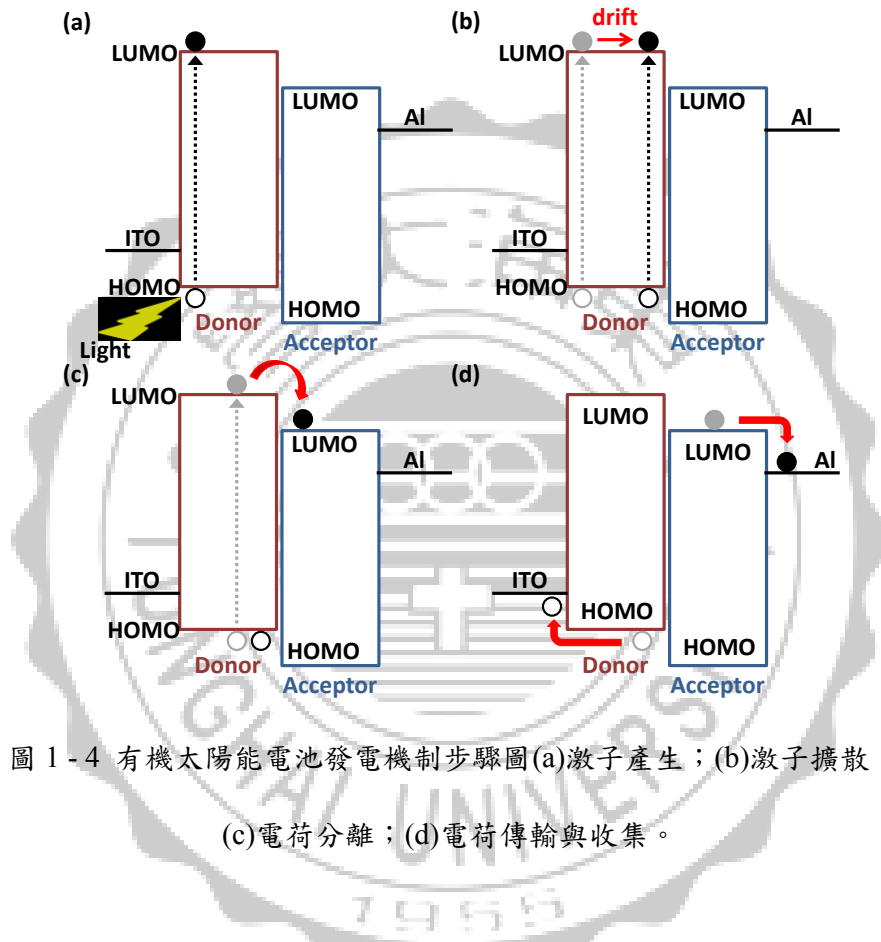


圖 1-4 有機太陽能電池發電機制步驟圖(a)激子產生；(b)激子擴散；
(c)電荷分離；(d)電荷傳輸與收集。

圖 1-4 圖 1-4 為有機太陽能電池發電機制步驟圖，其發電機制可分成四個步驟：(a)激子產生(b)激子擴散(c)電荷分離(d)電荷傳輸與收集。

(a) 激子產生

註解 [FC3]: 提一下接下來(a) (b) (c) (d) 要介紹甚麼。是否該往前移到 1-3.1 節

當入射光能量高於高分子有機材料能隙時，光子會被有機材料吸收並將電子予體材料中之 π -HOMO (Highest occupied molecular orbital, HOMO) 之電子激發至 π^* -LUMO (Lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 而產生電子-電洞對。

(b) 激子擴散

高分子有機材料照光後形成之電子-電洞對以擴散或飄移之方式移動，其擴散或飄移有效距離為 10~20 nm，電子-電洞對必須在有效距離內到達予體與受體材料界面，如此電子-電洞對才能有效分離成自由電子與電洞。若產生的電子-電洞對無法有效分離，則會造成能量損失。

(c) 電荷分離

為達到較佳之電荷傳遞及電荷分離，因此予體材料需有較低之游離能使電子-電洞對容易產生，受體材料則須有較高之電子親和力。除此之外，予體材料之游離能和受體材料之電子親和力需有較匹配能階，使予體產生之激子能快速轉移至受體。因此，可利用予體材料及受體材料之能階差將激子分離成電洞及自由電子。

(d) 電荷傳輸與收集

當電子-電洞對分離後即會受到陰極和陽極功函數之差形成之內建電場影響而移動，有機分子層和金屬層之間的接觸情形及功函數匹

配度皆會影響電子-電洞之傳遞效率。本實驗太陽能電池以鋁 (aluminum) 做為陰極，而陽極為銦錫氧化物(indium tin oxide, ITO)。電子會經由受體材料傳遞至鋁電極，電洞則會先傳遞至電洞傳輸層後再到 ITO 電極。

1-3.2 高分子有機太陽能電池[5]

本篇論文採用之主動層材料屬於高分子材料。高分子有機太陽能電池受限於材料特性，如低載子移動率及耐久性差等因素，使其光電轉換效率仍不及矽晶類太陽能電池，因此市占率極低。但高分子有機太陽能電池仍有其製程上之優點存在，如：旋轉塗佈之方式可大面積製作、噴印式可使產量提高、材料費用低可大幅減低成本，並且高分子有機太陽能電池亦可製備於可撓式基板上，使其能夠扭曲，在應用上可方便其攜帶。因此有機太陽能電池在太陽能領域中極具發展潛力。

高分子有機太陽能電池在結構上可分為四種：單層(single-layer)、雙層(bi-layer)、異質結構(bulk-heterojunction)、堆疊結構(tandem)。本篇論文研究之結構為異質結構太陽能電池，僅對其進行簡介。

1-3.3 異質結構太陽能電池(Bulk heterojunction solar cell)

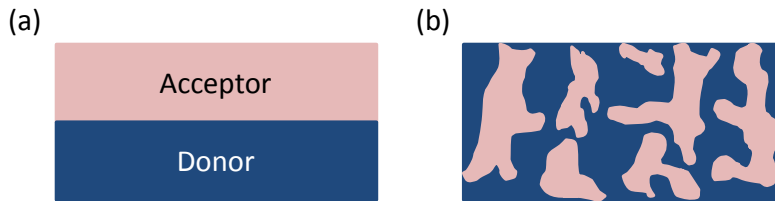


圖 1 - 5 (a)雙層有機太陽能電池結構示意圖[6]，(b)異質太陽能電池結構示意圖[7]。

異質結構太陽能電池是利用電子予體(donor)和電子受體(acceptor)混合製作成主動層。有別於雙層結構太陽能電池，此種混和方式可使予體和受體形成無數個 p-n 接面，使激子(exciton)能有效分離成自由電荷而改善太陽能電池之效率。但此方式混和成的主動層會缺乏完整的內建電場梯度，自由載子生成後只能依著區間的電場變化移動，因載子在傳遞上缺乏有效路徑，使電子-電洞對再結合(Recombination)的機率提升造成能量的損失。為達到較佳之電荷傳遞及載子分離，予體材料需有較低之游離能，受體材料則需有較高之電子親和力，使得電子-電洞對能有效分離成自由電子和電洞。以此概念製成之太陽能電池，其 p-n 接面組成之薄膜型態對於元件特性有極大之影響。受體材料和予體材料混合後接觸面積大小會決定電池元件中自由電子和電洞之有效濃度，而受體材料和予體材料交錯之方式亦會影響電子和電洞的遷移率，故在混成結構之高分子材料中，相分離

程度是相當關鍵之影響因素。

1-3.4 太陽能電池電洞傳輸層(hole transport layer)

電洞傳輸層可作為緩衝層銜接功函數不匹配之主動層及陽極電極，因此電洞傳輸層需具有良好之導電性。電子-電洞對分離後會受到陰極與陽極之內建電場影響而移動，電洞傳輸層可加快電洞的傳輸速度，並可藉著功函數之差，減少電子-電洞對再結合而造成能量損耗。而寬能帶之電洞傳輸層亦可作為電子阻擋層，避免電子在電洞傳輸層與電洞再結合。因此電洞傳輸層在太陽能電池結構裡佔有極重要之角色。

傳統有機太陽能電池電洞傳輸層為 PEDOT:PSS，但其本身酸鹼值呈強酸的特性，並不適合作為本研究中之電洞傳輸層。故本研究採用 p 型透明導電氧化物 NiO_x 作為有機太陽能電池之電洞傳輸層，其本身並無酸鹼值的問題，且 NiO_x 屬於固態材料，適合作為本研究中有機太陽能電池之電洞傳輸層。

1-4 太陽能電池特性曲線[8]

為能判定太陽能電池元件之光伏特性，可藉由測量其 $J-V$ 特性曲線並從中取得光伏特徵參數判斷其優劣。照光下之太陽能電池其 $J-V$ 特性曲線如圖 1-6 圖 1-6 表示：

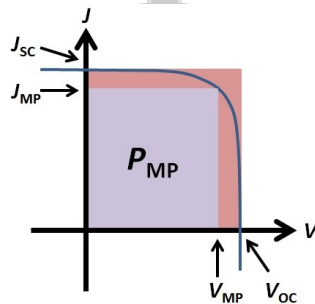


圖 1-6 太陽能電池 $J-V$ 特性曲線。

其中 J_{sc} 為短路電流密度、 J_{MP} 為最大輸出功率之電流密度、 V_{oc} 為開路電壓、 V_{MP} 為最大輸出功率之電壓、 P_{MP} 為最大輸出功率。

短路電流密度(short-circuit current density, J_{sc})

太陽能電池中 p-n 接面空乏區之內建電場是 n 朝向 p，當入射光照射到太陽能電池發電材料後形成電子-電洞對，電子-電洞對會在空乏區被分離成自由電荷，電子因內建電場之影響往 n 型材料擴散，而電洞則會往 p 型材料擴散。若將照光的太陽能電池之兩金屬電極用金屬導線連接，使其形成短路，此時測量到之電流值除上照光面積即為短路電流密度。

開路電壓(open circuit voltage, V_{oc})

當太陽能電池照光時，電子-電洞對與外部電路連接會產生光電流，此時施加一正向電壓，將會產生與光電流反向的電流逐漸將光電流抵銷，而光電流完全被抵銷使得整個電路淨電流值趨近於零時，相當於太陽能電池兩電極端點沒有連接，此時之電壓稱為開路電壓。而開路電壓可表示為：

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{J_{ph}}{J_s} + 1 \right) \quad (\text{式 1-1})$$

其中 k 為波茲曼常數、 T 為絕對溫度、 n 為理想因子、 J_s 為 p-n 接面的逆向飽和電流。

填充因子(filling factor, FF)

最大功率電壓 V_{MP} 及最大功率電流 J_{MP} 所圍成的矩形面積，與開路電壓 V_{oc} 和短路電流 J_{sc} 所圍成面積的比值即定義為填充因子。可表示為式 1-2：

$$FF = \frac{P_{MP}}{V_{oc} \times J_{sc}} \times 100\% \quad (\text{式 1-2})$$

能量轉換效率(Power conversion efficiency, PCE)

太陽能電池之功率轉換效率即為輸出功率跟入射光功率的比值。可表示為式 1-3：

$$PCE(\%) = \frac{P_{MP}}{P_{in}} \times 100\% = \frac{F.F. \times J_{sc} \times V_{oc}}{100 \text{ mW/cm}^2} \times 100\% \quad (\text{式 1-3})$$

1-5 太陽能電池等效電路[8]

理想之太陽能電池未照光時所量測到的 J - V 特性曲線和二極體元件相同，故其電流可表示為：

$$J_d = J_s \left[\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (\text{式 1-4})$$

其中 J_s 為逆向飽和電流、 T 為溫度(K)、 k 為 Boltzmann 常數、 e 為基本電荷、而 V 則為偏壓(Volt)。在穩定光源下之理想太陽能電池等效電路可表示為圖 1-7 圖 1-7：

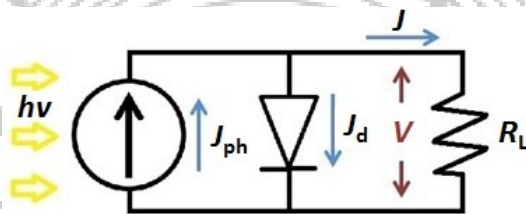


圖 1-7 理想的太陽能電池等效電路圖。

當太陽能電池照光後， J 即會變成式 1-5， J_{ph} 為光電流。

$$J = J_{ph} - J_d = J_{ph} - J_s \left[\exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (\text{式 1-5})$$

理想之太陽能電池照光時之 J - V 特性曲線如圖 1-8 圖 1-8 所示。

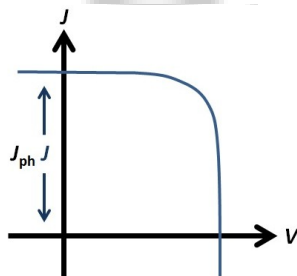


圖 1-8 理想太陽能電池 J - V 曲線圖。

當 $J=0$ 時為開路的狀態，此時的電壓稱為開路電壓(V_{oc})

$$V_{oc} = \frac{nkT}{e} \ln \left[\frac{J_{ph}}{J_s} + 1 \right] \quad (\text{式 1-6})$$

當 $V=0$ 時為短路狀態，此時的電流稱為短路電流(J_{sc})

$$J_{sc} = J_{ph} \quad (\text{式 1-7})$$

太陽能電池之輸出功率可表示為式 1-8

$$P = J_{ph}V - J_sV \left[\exp \left(\frac{eV}{nkT} \right) - 1 \right] \quad (\text{式 1-8})$$

但實際上太陽能電池會受到串聯電阻(Series resistance, R_s)及並聯電阻(Shunt resistance, R_{sh})的影響。串聯電阻是指材料本身、電路接觸電阻及介面電阻等，故稱為串聯電阻；而太陽能電池 p-n 接面的不完全所造成的漏電情形，稱為並聯電阻。故實際太陽能電池等校電路表時為圖 1-9 圖 1-9 所示：

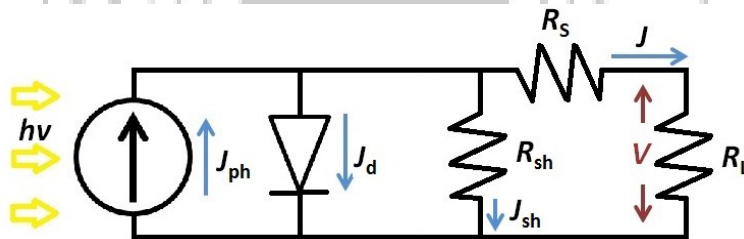


圖 1-9 實際之太陽能電池等校電路圖。

照光後總電流 J 為：

$$J = J_{ph} - J_d - J_{sh} \quad (\text{式 1-9})$$

J_{sh} 可表示為：

$$J_{sh} = \frac{J \times R_s + V}{R_{sh}} \quad (\text{式 1-10})$$

故總電流 J 又表示為：

$$J = J_{ph} - J_s \left[\exp\left(\frac{e(J \times R_s + V)}{nkT}\right) - 1 \right] - \left(\frac{J \times R_s + V}{R_{sh}}\right) \quad (\text{式 1-11})$$

當 $V=0$ ， $J=J_{sc}$

$$J_{sc} = J_{ph} - J_s \left[\exp\left(\frac{e(J_{sc} \times R_s)}{nkT}\right) - 1 \right] - \left(\frac{J_{sc} \times R_s}{R_{sh}}\right) \quad (\text{式 1-12})$$

當 $J=0$ ， $V=V_{oc}$

$$J_{ph} - J_s \left[\exp\left(\frac{eV_{oc}}{nkT}\right) - 1 \right] - \left(\frac{V_{oc}}{R_{sh}}\right) = 0 \quad (\text{式 1-13})$$

因此實際太陽能電池之 $J-V$ 特性曲線即會變為圖 1-10 圖 1-10 所示：

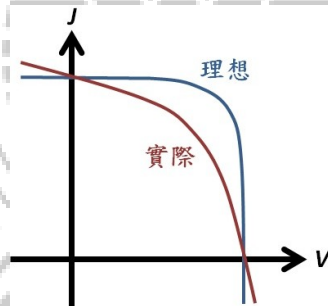


圖 1-10 理想與實際太陽能電池之 $J-V$ 特性曲線圖。

由上述之內容可得知，理想太陽能電池須有極小之串聯電阻，使其電流輸出至外部電路不會產生損耗。並且擁有無限大之並聯電阻，使其產生之電流能全部輸出至外部電路。

1-6 自組裝單分子層(Self-assembled monolayer, SAM)[9]

自組裝是在平衡條件下，通過共價鍵或非共價鍵相互作用，自發地形成穩定的、結構完美的二維或三維分子的過程。自組裝技術具有設備簡單、操作方便、適用於製造大面積的薄膜，同時又解決了功能材料與基板電極之間的接界問題。

自組裝單分子層是分子通過化學鍵相互作用自發吸附在基板介面而形成熱力學穩定的能量最低的有序膜，當吸附分子存在的狀況下，局部已形成的無序單層可以自我再生成更完善的、有序的自組裝膜，其主要特徵有原位自發形成、熱力學穩定、無論基底形狀如何，其表面均可形成均勻一致的覆蓋層、高密度堆積與低缺陷濃度、分子有序排列、可設計分子結構和表面結構。

1-7 侷域性表面電漿共振(Localized surface plasmon resonance)[1049]

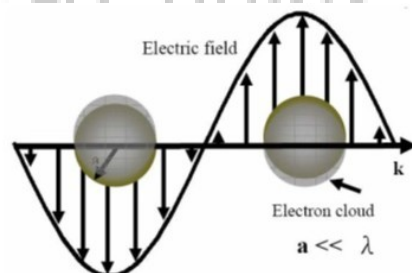


圖 1-11 金屬奈米顆粒表面電漿共振示意圖[1111]。

對金屬而言，位於金屬表面的自由電子，在電磁波的作用下表面

格式化: 字型: (中文) 標楷體, 非粗體

格式化: 字型: (中文) 標楷體

電子會集體運動，此即為金屬的表面電漿振盪。這些表面自由電子的集體運動也形成所謂的表面電漿子(surface plasmon)，並且隨著表面電漿振盪所展生的電磁波亦具有特定的色散關係與共振頻率。

若考慮之金屬為有限大小之金屬奈米粒子，其半徑遠小於入射電磁波波長，在這樣的系統中，表面電漿共振將會被侷限在此奈米金屬結構附近，因此這樣的表面電漿共振被稱呼為侷域性表面電漿共振(Localized surface plasmon resonance)。侷域性表面電漿的共振模態與其奈米金屬結構大小及幾何形狀有關，且侷域性表面電漿共振之電磁場被限制在微小的空間中，其電磁場強度有增強的現象。此性質可應用於近場光學顯微術(Near-field optical microscopy)、表面增強拉曼光譜(Raman spectrum)、太陽能電池(Solar cell)製作等技術的前沿發展與改良。

1-8 文獻回顧

文獻回顧 I

標題：Self-assembled monolayer modified ZnO/metal bilayer cathodes for polymer/fullerene bulk-heterojunction solar cells

作者/年份/文獻來源：H.-L. Yip 等人/2008/Apl. Phys. Lett. [[1242](#)]

格式化: 字型: (中文) 標楷體

文獻內容：

本篇文獻電池結構為：ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/ZnO/Metal，分別使用三種自組裝單分子層對 ZnO 薄膜進行表面處理，利用自組裝單分子層偶極化的方向，可降低金屬電極的功函數，[圖 1-12 圖 1-12](#) 所示。

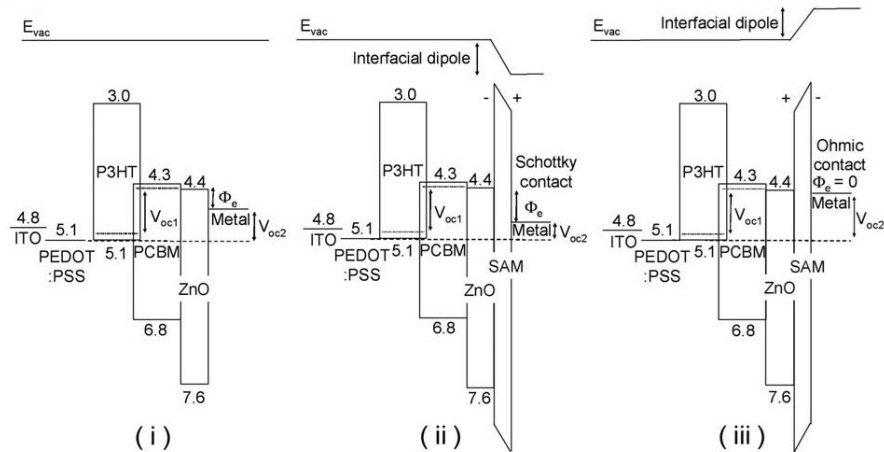


圖 1-12 太陽能電池能階示意圖(i)ZnO/金屬電極，(ii)ZnO/SAM/金屬電極，內部偶極化方向朝著金屬電極，(iii)ZnO/SAM/金屬電極，內部偶極化方向背離金屬電極。

觀察發現，不同自組裝單分子層與 ZnO 薄膜的鍵結方法不同，其偶極化方向也不同。本文獻使用其中一種自組裝單分子層 MUA(mercaptoundecanoic acid)，其偶極化方向朝著 ZnO 薄膜，此偶極化方向可使金屬電極之功函數下降與 ZnO 薄膜為歐姆接觸，提升金屬電極的電子收集能力，進而改善太陽能電池光電轉換效率。

表 1 - 1 自組裝單分子層對金屬電極之太陽能電池光伏參數。

Cathode configuration	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	PCE (%)	R_{sh} (Ω cm ²)	R_s (Ω cm ²)
Al	0.63	8.0	0.48	2.4	475.3	4.7
ZnO/Al	0.60	11.3	0.47	3.2	392.5	3.1
ZnO/MUA/Al	0.65	11.1	0.63	4.6	1163.1	1.8
ZnO/LA/Al	0.64	10.6	0.39	2.6	216.6	7.9
ZnO/PFTDA/Al	0.33	9.5	0.33	1.0	84.9	12.5
Ag	—	—	—	—	—	—
ZnO/Ag	0.54	8.8	0.37	1.7	174.4	9.6
ZnO/MUA/Ag	0.65	11.1	0.61	4.4	1046.7	2.1
ZnO/LA/Ag	0.62	8.4	0.24	1.2	98.1	14.3
ZnO/PFTDA/Ag	0.16	5.6	0.29	0.3	37.8	12.8
Au	0.17	7.8	0.31	0.4	38.5	10.9
ZnO/Au	0.57	5.5	0.23	0.7	94.2	28.7
ZnO/MUA/Au	0.65	10.7	0.61	4.3	779.2	2.7
ZnO/LA/Au	0.64	9.7	0.53	3.3	937.0	4.2
ZnO/PFTDA/Au	0.28	8.4	0.28	0.7	49.8	15.2

文獻回顧 II

標題：Improving the efficiency of polymer solar cells by incorporating gold nanoparticles into all polymer layers

作者/年份/文獻來源：F. X. Xie 等人/2011/Appl. Phys. Lett. [1313]

格式化: 字型: (中文) 標楷體

文獻內容：

本篇文獻研究內容在於將奈米金顆粒(AuNPs)加入至有機太陽能

電池中，欲利用其表面電漿共振之特性增強主動層(P3HT:PCBM)對入射光的吸收已達到轉換效率提升的目的，[圖 1-13 圖 1-13\(a\)](#)所示。在主動層內部，電子的傳輸能力優於電洞的傳輸能力，不均衡的傳輸能力會影響太陽能電池元件的表現。然而，加入 AuNPs 後可以有效改善電洞的傳輸能力。由表可知，有 AuNPs 的太陽能電池其 J_{sc} 有所提升，但 V_{oc} 卻不變，其原因為 AuNPs 改善了電洞的傳輸能力，使其效率得以提升。

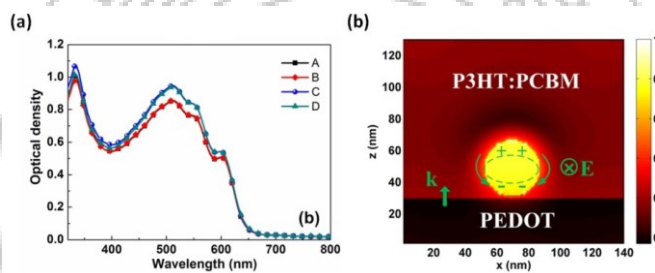


圖 1-13 (a) AuNPs 摻雜在不同結構的有機太陽能電池的吸收光頻譜 (A：沒有 NPs；B：NPs 只有參雜在 PEDOT:PSS；C：NPs 只有參雜在主動層；D：NPs 參雜在 PEDOT:PSS 跟主動層裡)。(b)AuNP 電漿共振的電荷分布及主動層 TE 偏振的近場分佈圖形。

表 1-2 AuNPs 摻雜在不同結構的有機太陽能電池元件之表現。

Device	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	R_s (Ω cm ²)
A	0.61 ± 0.00	8.35 ± 0.09	61.92 ± 0.33	3.16 ± 0.04	3.05 ± 0.03
B	0.61 ± 0.01	9.41 ± 0.28	62.52 ± 0.66	3.61 ± 0.08	2.11 ± 0.06
C	0.61 ± 0.00	8.85 ± 0.27	63.56 ± 0.53	3.41 ± 0.11	2.92 ± 0.13
D	0.61 ± 0.01	9.74 ± 0.57	65.00 ± 1.02	3.85 ± 0.20	1.93 ± 0.04

1-9 研究動機

有文獻提出對電洞傳導層或是電子傳導層進行表面處理，可以改善電極與電洞傳導層及電子傳導層間功函數的匹配度，提升電子或電洞的傳輸能力，改善太陽能電池光電轉換效率[1242]。傳統有機太陽能電池採用 PEDOT:PSS 作為電洞傳輸層，此種材料製備簡單、短期時間內性能良好。但 PEDOT:PSS 屬於弱酸性，會有腐蝕相鄰薄膜的可能性，不利於在其上進行表面處理。本實驗採用 p 型半導體材料 NiO_x 作為有機能太陽能電池的電洞傳輸層，針對 NiO_x 薄膜電洞傳輸層之厚度及濺鍍時氧流量比例進行條件優化，再對優化後之 NiO_x 薄膜進行不同方法之表面處理。本實驗共採用四種表面處理方法，包含：(1) 氧電漿對 NiO_x 薄膜表面進行改質、(2) 利用 H_2O_2 修補 NiO_x 薄膜表面缺陷、(3) 覆蓋自組裝單分子層於 NiO_x 表面、(4) 利用自組裝單分子層的自組裝技術，將金奈米顆粒組裝於 NiO_x 薄膜表面。期望這些表面處理方式能改進 NiO_x 與主動層介面的性質，以利電洞的傳遞，減少電子-電洞對再結合的機率，藉此改善太陽能電池光伏特性。

格式化: 字型: (中文) 標楷體

2 實驗方法

2-1 製程儀器介紹

高真空磁控式濺鍍系統



圖 2 - 1 本實驗採用之高真空磁控濺鍍系統。

高真空磁控濺鍍系統主要分為高真空抽氣系統與磁控式濺鍍系統。濺鍍方法又分為直流濺鍍法(DC power)及射頻濺鍍法(RF power)。當高真空磁控濺鍍系統腔體內部達到高真空環境時，通入所需之氣體並調整壓力值達到濺鍍所需之壓力值，此時於樣品和靶材之間施加高電壓，氣體即會被離子化成電漿，離子化之氣體因為電場作用而不斷轟擊陰極靶材，使得靶材上的粒子脫離靶材而沉積在陽極的待鍍物上。本實驗使用射頻濺鍍電源供應器為 HÜTTINGER 公司 PFG 300 RF，

最大輸出功率 300 W，操作頻率為 13.56 MHz \pm 0.05%。

表面改質機



圖 2-2 表面改質機。

表面改質機利用加速電子將通入之反應氣體游離形成電漿，而各種氣體離子電漿可對試片表面進行清潔、改質等作用。本實驗使用表面改質機為 Harrick 公司的 PDC001 系列表面改質機，High power 為 29.6 W。

環境控制手套箱



圖 2-3 環境控制手套箱。

本實驗過程中使用的手套箱系統為國立中興大學電機系光電所裴靜偉老師實驗室所架設的，如圖 2-3 圖 2-3 所示。手套箱內部環境由通入氮氣並以水、氧控制系統手套箱內水、氧值濃度維持，可使手套箱內部的水、氧值控制在 0.1 p.p.m. 以下，故此可存放或是製作對於水氣及氧氣敏感之材料與元件。水、氧控制系統的純銅會不斷地與手套箱內的氧氣產生反應藉此將氧氣排除，至於水氣則是由分子篩去除。

熱蒸鍍機

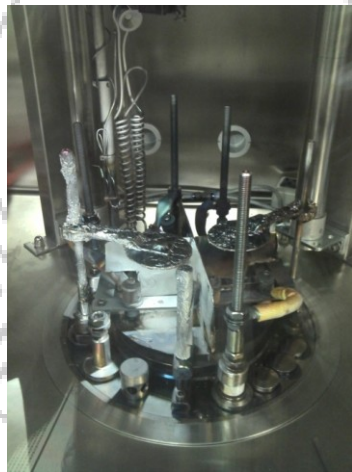


圖 2-4 熱蒸鍍機。

本實驗使用架設在手套箱內部的蒸鍍機，型號為 Edward Auto 306。蒸鍍時腔體環境壓力值須低於 10^{-6} torr 以下。其原理為施加電流通過鎢舟使鎢舟溫度超過欲鍍金屬靶材之蒸發溫度，金屬靶材遇熱蒸發後形成蒸氣並附著於欲鍍物表面。鍍膜厚度則是使用石英震盪器

來量測。

2-2 藥品介紹與配置

(a) Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl), P3HT

化學式： $C_{10}H_{14}S$

分子量：766

玻璃轉換溫度：214°C

P3HT 為聚噻吩(Polythiophene, 簡稱 PT)的衍生物, 導電為非定域化電子沿著 PTs 之 π 共軛系統之骨架傳遞, 形成填滿之價帶(valence band), 藉由添加電子至 π^* 系統中(n-doping), 或是從 π 系統中移除電子(p-doping), 可形成極化子對(bi-polaron)。本實驗使用 P3HT 作為電子予體材料。

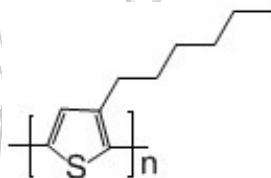


圖 2 - 5 P3HT 單體結構[1414]。

格式化: 字型: (中文) 標楷體

(b) 6,6-phenyl-C61 butyric acid methyl ester, PC₆₁BM

化學式： $C_{74}H_{14}O_2$

分子量：934

PCBM 為 C₆₀ 巴克球富勒烯(Fullerene)之衍生物。巴克球由於是碳簇結構的陰電性化合物, 具有高度吸收電子的能力。本實驗使用

PCBM 作為電子受體材料。

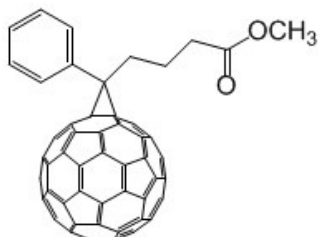


圖 2 - 6 PCBM 單體結構[1545]。

格式化: 字型: (中文) 標楷體

(c) 1,2 Dichlorobenzene anhydrous , DCB

蒸氣壓：1.2 mmHg(20°C)

自燃溫度：1198°F

本實驗主動層使用 DCB 作為 P3HT 與 PCBM 的溶劑。

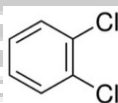


圖 2 - 7 DCB 單體結構[1646]。

格式化: 字型: (中文) 標楷體

主動層溶液配法：

P3HT、PCBM 各取 0.02 g 放置攪拌瓶中，在環境控制手套箱內將 1 mL 的 DCB 加入置攪拌瓶內，並以磁石攪拌超過 36 小時，此目的為希望主動層溶液能攪拌均勻。

(d) (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilane , MPTMS

化學式：HS(CH₂)₃Si(OCH₃)₃

沸點：213~215°C

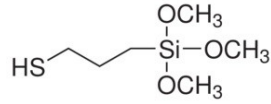


圖 2 - 8 MPTMS 單體結構[1747]。

格式化: 字型: (中文) 標楷體

本實驗使用自組裝分子層 MPTMS 作為修飾 NiO_x 薄膜表面之材料。濃度為 MPTMS 與甲醇溶液混和成 0.25 M 混和溶液。

(e) (3-Aminopropyl)trimethoxysilane, APTMS

化學式： $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

沸點：91~92°C/15 mmHg

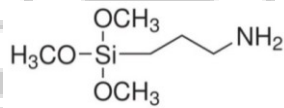


圖 2 - 9 APTMS 單體結構[1848]。

格式化: 字型: (中文) 標楷體

本實驗使用自組裝分子層 APTMS 作為修飾 NiO_x 薄膜表面之材料。濃度為 APTMS 與乙醇溶液混和成 3.33 M 混和溶液。

(f) Hydrogen peroxide solution

化學式： H_2O_2

蒸氣壓：23.3 mmHg(30°C)

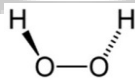


圖 2 - 10 H₂O₂ 單體結構[1949]。

格式化: 字型: (中文) 標楷體

2-3 元件製作

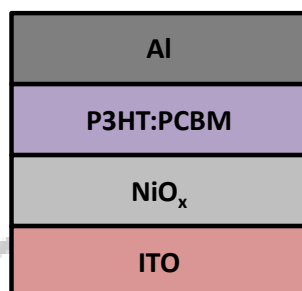


圖 2 - 11 NiO_x 薄膜電洞傳輸層有機太陽能電池結構示意圖。

本實驗使用 15 Ω/□ 的 ITO 基板(向機光科技購買)，並為在實驗時確保基板之潔淨度，所有製作成太陽能電池之 ITO 基板皆需清洗乾淨，以下為清洗步驟：

- (1) 以去離子水在超音波震盪機中震洗 10 分鐘。
- (2) 以乙醇在超音波震盪機中震洗 10 分鐘。
- (3) 以丙酮在超音波震盪機中震洗 10 分鐘。
- (4) 以乙醇在超音波震盪機中震洗 10 分鐘。
- (5) 以去離子水在超音波震盪機中震洗 10 分鐘。
- (6) 將基板從燒杯取出並用氮氣吹乾。

將清洗乾淨之 ITO 基板放入磁控濺鍍機內，利用射頻濺鍍的方式沉積氧化鎳(NiO_x)薄膜在基板上。本實驗使用的靶材為 NiO_x 靶材，靶材規格為 2" * 3 mm。濺鍍時通入氣體為氧氣及氬氣之混和氣體，氧氣與氬氣總流量為 30 SCCM，根據不同氧氣流量調整流量比例(氧氣

流量/總流量)。濺鍍條件為 2.7×10^{-2} torr，RF 功率為 100 W。

太陽能電池的製作環境需要在高度無塵的環境中，故以下步驟之製作環境皆在無塵室裡的手套箱中進行：

- (1) 利用旋轉塗佈法將主動層 P3HT:PCBM 以 600 rpm、60 秒塗佈在前述製作之基板上。
- (2) 將塗佈完成之基板置放於培養皿中進行主動層慢成長 30 分鐘 [2029]。
- (3) 接著以熱蒸鍍機蒸鍍鋁電極 100 nm。
- (4) 於手套箱內之加熱平台(Hot Plate)上進行熱退火 150°C、30 分鐘。

格式化: 字型: (中文) 標楷體

2-4 表面處理

氧電漿清潔方式為：將 NiO_x 薄膜放入表面改質機裡，通入反應氣體(氧氣)，腔體壓力值為 2.7×10^{-1} torr，使用 high power 對 NiO_x 薄膜進行表面改質，根據實驗條件調整氧電漿清潔所需時間。

H_2O_2 表面處理之方式為：將 NiO_x 薄膜放入 H_2O_2 溶液中隔水加熱 30 分鐘， H_2O_2 溶液分別採用 40、60、80 $^\circ\text{C}$ 三種溫度，接著將基板取出並吹乾。

自組裝分子溶液 MPTMS 對 NiO_x 薄膜表面處理方式為：將沉積有 NiO_x 薄膜之 ITO 基板浸泡入 0.25 M MPTMS 溶液中，放置時間須超過 12 個小時，使讓自組裝分子層能均勻覆蓋 NiO_x 薄膜，到達浸泡時間後將基板取出並用甲醇及去離子水沖洗吹乾。

自組裝分子溶液 APTMS 對 NiO_x 薄膜表面處理方式為：將沉積有 NiO_x 薄膜之 ITO 基板浸泡入 3.33 M APTMS 溶液中放置超過 12 個小時，將基板取出並用乙醇及去離子水震洗，若有多餘 APTMS 未能震洗乾淨，則容易造成後續金奈米顆粒吸附不均勻，因此清洗殘餘 APTMS 的步驟相當重要。

金奈米顆粒組裝於 NiO_x 薄膜表面方法為：將覆蓋有 APTMS 之 NiO_x 薄膜浸泡入 50 nm 金奈米顆粒溶液中，依據實驗參數調整浸泡時間，時間到後將基板取出並吹乾。本實驗使用之 50 nm 金顆粒為東

華大學物理系曾賢德老師實驗室所提供。



2-5 量測儀器介紹

掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscopy, SEM)



圖 2 - 12 SEM 儀器裝置圖。

SEM 包含真空系統、電子束系統及成像系統三大部分。SEM 成像原理為當電子束經由電磁透鏡聚焦後照射在試片上，入射電子在試片裡經彈性碰撞及非彈性碰撞後會放出二次電子、背向散射電子、歐傑電子、X 光等信號，各信號由不同偵測器接收後轉換成影像成像出來。SEM 影像解析度極高，且具有景深的特點，故適合用於觀察試片表面的形態。

紫外可見光光譜儀 (UV-Visible, UV-VIS)



圖 2 - 13 紫外可見光光譜儀。

當光線照射在分子上時，分子中的電子會吸收特定的能量，不同波長的光線會造成不同的電子躍遷，當範圍落在紫外光及可見光間即形成 UV-VIS 光譜。利用物質的分子或離子對紫外光及可見光的吸收所產生的紫外可見光光譜及吸收程度可以對物質的組成、含量、結構進行分析。

太陽能電池電性量測系統

本實驗太陽能電池量測系統分為以下兩部分：

太陽模擬光源



圖 2 - 14 太陽模擬光源。

型號：Newport 69907。

瓦數範圍：50~200 W。

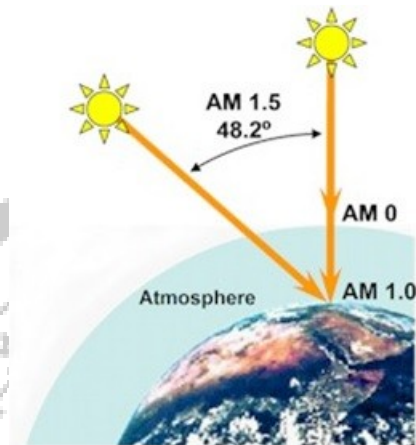


圖 2 - 15 空氣質量示意圖[21]。

太陽光通過大氣層時會有散射及吸收，其光譜變化與照射至地表角度有關，稱為空氣質量(air mass, AM)。本實驗使用光源為氙燈搭配 AM1.5G 的濾鏡，照射強度為 100 mW/cm^2 。AM1.5 是指太陽光以入射角 48° 照射在地表上的光強度 963 W/m^2 。

電性量測系統



圖 2 - 16 太陽能電性量測系統。

本實驗使用之電化學量測裝置即藉由控制程式軟體量測太陽能

電池 $J-V$ 曲線，經由程式換算可得各項太陽能電池之光伏參數。

IPCE(Incident Photon Conversion Efficiency)量測系統

IPCE 是指入射單色光子轉換成電子之轉換效率，定義為單位時間內外電路產生的電子數與單位時間內入射單色光子數之比值。可用下式表達：

$$IPCE = \frac{1240 \times I_{sc}}{\lambda \times P_{in}} \times 100\%$$

本實驗使用的 IPCE 量測系統為國立中興大學電機系光電所裴靜偉老師實驗室所架設。用以量測太陽能電池對各波段入射光響應之能量轉換效率。

交流阻抗分析儀(AC Impedance instrument)[5]

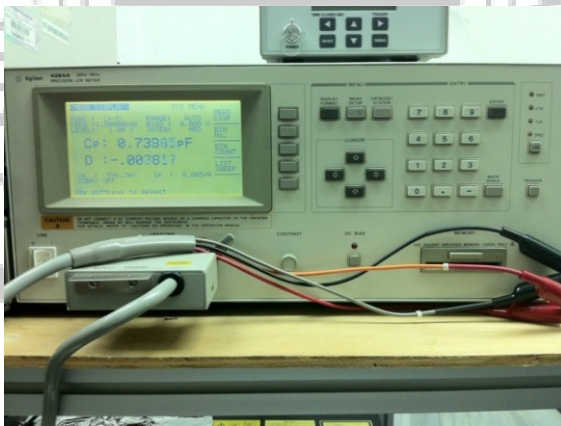


圖 2 - 17 交流阻抗分析儀。

阻抗被定義為：在特定交流頻率下，元件的電流總阻礙。稱為阻抗頻譜法(Impedance Spectroscopy, IS)。交流擾動的訊號極小，故對有機太陽能電池的結構並不會造成破壞，可用其計算介面參數與時間

的關係。電阻的阻抗值不隨頻率變化而變化，但電容容抗及電感感抗卻並非如此。因此，若施加一固定振幅、不固定頻率的電壓於電極上，根據電容特性便可得知整個電路所具有之電阻和電容的成分。一般以複數平面來表示阻抗值(Z)，阻抗值由一實部 R (Resistance, 電阻)及虛部(Reactance, 電抗)所構成，即 $Z=R+iX$ 。交流電是因電位(V)或電流(I)隨頻率(f)變化而為頻率的函數。交流電的頻率為零時，便等於直流電，此時 I 、 V 、 R 便滿足歐姆定律 $V=I*R$ ；當頻率不為零時，可以相似的方程式 $V=I*Z$ 表示，其中 Z 為阻抗(impedance)。阻抗與電阻都表示為對抗電流或電子流的抵抗能力，在直流電時為電阻，但在交流電時還包含電容及電感的阻力。因此在交流電下，實數部分代表為電阻元件，虛數部分則包含電容及電感的元件。

阻抗通常以倒數形式表示，例如： $1/Z=Y=G+iB$ (Y 、 G 、 B 分別為導納(admittance)、電導(conductance)及電納(susceptance))。一般而言，在元件電路為串聯情況下使用阻抗(Z)表示電路阻抗值，在元件電路為並聯情況下使用導納(Y)來表示電路阻抗值。

3 實驗結果與討論

本實驗探討利用 NiO_x 薄膜作為有機太陽能電池之電洞傳輸層，對 NiO_x 薄膜電洞傳輸層進行薄膜條件優化後，再對 NiO_x 薄膜進行不同方法之表面處理，觀察經表面修飾過後之 NiO_x 薄膜有機太陽能電池光伏特性的變化。表面修飾的方式有以下幾種：(1)利用氧電漿清潔的方式對 NiO_x 薄膜表面進行改質、(2)利用 H_2O_2 修補 NiO_x 薄膜表面缺陷、(3)覆蓋自組裝單分子層於 NiO_x 薄膜表面、(4)利用自組裝單分子層的自組裝技術，將金奈米顆粒組裝於 NiO_x 薄膜表面上。故本實驗共分成兩部分：

3-1 實驗 I：氧化鎳(NiO_x)薄膜作為有機太陽能電池之電洞傳輸層條件優化

本實驗以 NiO_x 薄膜取代 PEDOT:PSS 作為有機太陽能電池之電洞傳輸層。有機太陽能電池結構為：ITO/ NiO_x /P3HT:PCBM/Al。欲使太陽能電池達到最佳效率，必須針對 NiO_x 薄膜製備條件進行優化。

NiO_x 厚度優化

本實驗使用氧氣進行反應式濺鍍(氧氣流量比例為 10%)沉積 NiO_x 薄膜，分別其厚度分別為：5 nm、10 nm、15 nm 及 20 nm。由 [圖 3-1](#) [圖 3-1](#) 及 [表 3-1](#) [表 3-1](#) 可得知，當 NiO_x 薄膜厚度增加時短路電流密度也隨著增加，填充因子也有增加的趨勢，因此能量轉換效

率也隨之增加；厚度超過 15 nm 時，短路電流密度即下降，能量轉換效率因此減少。由於電洞傳輸層的厚度過薄可能會導致電洞無法有效收集，造成能量損耗；然而，當電洞傳輸層的厚度過厚時，則可能會使電洞無法有效傳遞，造成電子電洞再結合率提升，致使效率降低。由實驗結果得知，以厚度為 15 nm 之 NiO_x 薄膜作為電洞傳輸層之太陽能電池能量轉換效率為最佳，其各項光伏參數為短路電流密度： 9.1 mA/cm^2 、開路電壓： 580 mV 、填充因子： 48% 、能量轉換效率： 2.5% 。故往後之實驗皆以沉積 15 nm 厚度之 NiO_x 薄膜作為太陽能電池之電洞傳輸層。

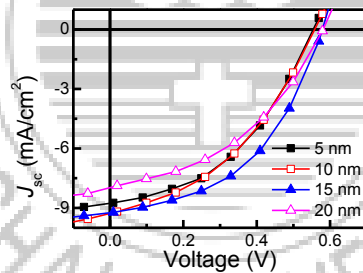


圖 3 - 1 不同厚度 NiO_x 薄膜作為電洞傳輸層之太陽能電池光電流 J - V 曲線。

表 3 - 1 不同厚度 NiO_x 薄膜作為電洞傳輸層之太陽能電池光伏參數。

NiO _x 厚度	PCE (%)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (mV)	FF (%)	R _s (Ω)	R _{sh} (kΩ)
5 nm	2.0±0.1	8.3±0.4	544±11	43±3	276±36	4.9±3
10 nm	1.7±0.4	8.6±0.6	552±7	35±6	444±130	1.9±0.2
15 nm	2.5±0	9.1±0.3	571±9	47±1	218±2	4.0±1.3
20 nm	1.9±0	7.8±0.1	576±5	43±1	304±5	3.1±1.1

濺鍍 NiO_x 之反應氣體氧氣流量比例之優化

以反應式濺鍍沉積 NiO_x 薄膜時，通入不同流量氧氣反應氣體會使濺鍍沉積之 NiO_x 薄膜產生缺陷，對於 NiO_x 薄膜導電性會產生影響 [2222]。而此缺陷密度與反應氣體濃度有關，故本實驗透過反應式濺鍍沉積 NiO_x 薄膜同時，通入氧氣流量比例為 10%、20%、40%、80% 作為反應氣體，並分別使用其作為有機太陽能電池之電洞傳輸層。由 [錯誤! 找不到參照來源。圖 3 - 2\(a\)](#)及 [表 3 - 2 表 3 - 2](#) 結果顯示，使用氧氣流量比例 10%濺鍍沉積的 NiO_x 薄膜做為電洞傳輸層之太陽能電池能量轉換效率最高，其各項光伏參數：短路電流密度：8.6 mA/cm²、開路電壓：579 mV、填充因子：48%、能量轉換效率：2.4%。實驗中發現，隨著通入的氧氣流量比例減少，並聯電阻有增加的趨勢，代表電子-電洞對再結合率隨氧流量減少而下降。從霍爾量測結果 [圖 3 - 2 圖 3 - 2\(b\)](#)得知，載子濃度有隨著氧氣流量比例增加而提升的趨勢，

格式化: 字型: (中文) 標楷體

載子濃度高有助於電洞的傳輸，使得氧氣流量比例 10% 濺鍍沉積之 NiO_x 薄膜作為電洞傳輸層其串聯電阻亦有不錯之表現。故採用氧氣流量比例 10% 濺鍍沉積 15 nm 厚度的 NiO_x 薄膜電洞傳輸層製作有機太陽能電池作為本篇所有研究中之參考電池。

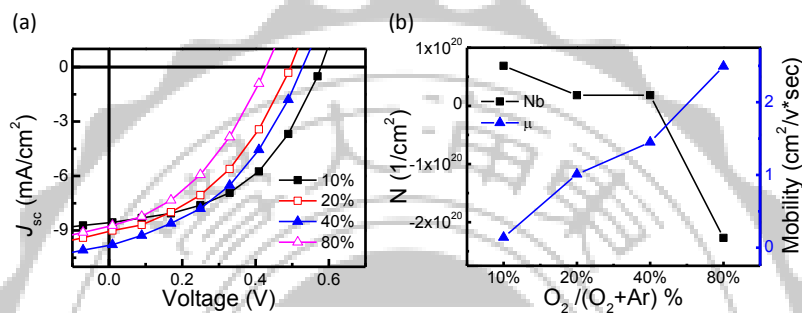


圖 3-2 不同氧氣流量 NiO_x 薄膜作為電洞傳輸層之(a)太陽能電池光電流 J - V 曲線。(b)載子濃度及載子遷移率示意圖。

表 3-2 不同氧氣流量 NiO_x 薄膜作為電洞傳輸層之太陽能電池光伏

參數。

氧流量	PCE (%)	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (mV)	FF (%)	R_s (Ω)	R_{sh} ($\text{k}\Omega$)
10%	2.3 ± 0.1	8.2 ± 0.4	571 ± 8	47 ± 1	249 ± 50	5.2 ± 2.7
20%	1.8 ± 0.1	8.9 ± 0.1	484 ± 15	42 ± 1	243 ± 8	2.4 ± 0.7
40%	2.0 ± 0.1	9.4 ± 0.4	525 ± 5	42 ± 1	239 ± 16	2.2 ± 0.4
80%	1.4 ± 0.1	8.6 ± 0.1	419 ± 12	40 ± 1	258 ± 3	2.4 ± 0.4

3-2 實驗 II：以不同方式對氧化鎳(NiO_x)薄膜進行表面處理

實驗 II 為對 NiO_x 薄膜進行表面處理，分別採用氧電漿清潔、H₂O₂ 處理、覆蓋自組裝單分子層、自組裝金奈米顆粒於 NiO_x 薄膜表面等方式對 NiO_x 薄膜進行表面處理，觀察經表面修飾處理之 NiO_x 薄膜作為電洞傳輸層其太陽能電池其光伏特性之變化。

氧電漿處理

文獻提出[2323]，若將濺鍍完之 NiO_x 薄膜放置於大氣中，其功函數會衰減一段時間後才會趨於穩定，而利用氧電漿對功函數已穩定之 NiO_x 薄膜進行處理，可使其功函數回升到接近最初的狀態，經此方式處理之 NiO_x 薄膜製作成太陽能電池，其能量轉換效率較原本功函數已穩定的 NiO_x 薄膜製作出的太陽能電池為高。圖 3-3 圖 3-3 及表 3-3 表 3-3 的結果顯示，NiO_x 薄膜電洞傳輸層經氧電漿清潔 30 分鐘後，NiO_x 薄膜功函數提升[2323]，因此推測 NiO_x 薄膜功函數上升使得電洞更易經電洞傳輸層傳輸，使得太陽能電池串聯電阻下降，短路電流密度提升，能量轉換效率有所增加，其各項光伏參數為：短路電流密度：8.8 mA/cm²、開路電壓：592 mV、填充因子：49%、能量轉換效率：2.6%。由實驗結果顯示，氧電漿處理有助於提升 NiO_x 薄膜功函數，藉此改善太陽能電池能量轉換效率。

格式化: 字型: (中文) 標楷體

格式化: 字型: (英文)Times New Roman, (中文) 標楷體, 14 點

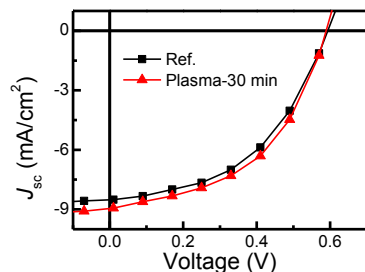


圖 3-3 NiO_x 薄膜電洞傳輸層經氧電漿處理之太陽能電池光電流 J - V 曲線。

表 3-3 NiO_x 薄膜電洞傳輸層經氧電漿處理之太陽能電池光伏參數。

元件	PCE (%)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	R_s (Ω)	R_{sh} (kΩ)
Ref.	2.4±0.1	8.4±0.1	586±9	48±1	224±13	2.8±1.2
O ₂ plasma 30 min	2.5±0.1	8.6±0.2	587±5	50±1	189±8	3.3±1.2

H₂O₂ 處理

本實驗採用隔水加熱 H₂O₂ 的方式對 NiO_x 薄膜進行表面處理，加熱時間為 30 分鐘，加熱溫度分別為 40 °C、60 °C、80 °C。由圖 3-4 圖 3-4(a)及表 3-4 表 3-4 結果得知，經過 H₂O₂ 處理之 NiO_x 薄膜太陽能電池各項光伏參數表現皆為不佳，短路電流密度幾乎為 0。從圖 3-4 圖 3-4(b)穿透光譜結果分析，經過不同溫度 H₂O₂ 處理後之 NiO_x 薄膜其穿透率有顯著的提升，隨著 H₂O₂ 溫度的升高其穿透率越接近 ITO 之穿透率，因此推測弱酸性的 H₂O₂ 將 NiO_x 薄膜造成破壞，使得電洞傳輸層厚度過薄，電洞無法經電洞傳輸層傳遞，致使太陽能電池

並無能量轉換效率。由實驗結果顯示 H_2O_2 並不適合對 NiO_x 薄膜進行表面處理。

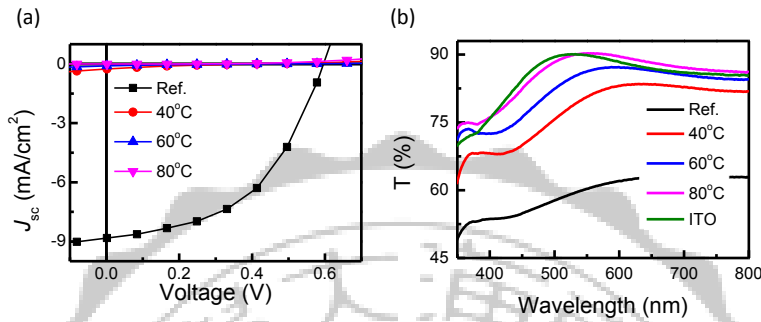


圖 3 - 4 NiO_x 薄膜電洞傳輸層經不同溫度 H_2O_2 處理之(a)太陽能電池光電流 $J-V$ 曲線(b)穿透光譜。

表 3 - 4 NiO_x 薄膜電洞傳輸層經不同溫度 H_2O_2 處理並製作成太陽能電池光伏參數。

H_2O_2 溫度	PCE (%)	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (mV)	FF (%)	R_s (Ω)	R_{sh} ($k\Omega$)
Ref.	2.5 ± 0.1	8.7 ± 0.1	588 ± 9	47 ± 3	224 ± 13	5.6 ± 1
40°C	-	0.1 ± 0.1	439 ± 5	16 ± 0	-	-
60°C	-	0.1 ± 0	439 ± 7	15 ± 0	-	-
80°C	-	0.0	181 ± 41	29 ± 1	-	-

自組裝分子層處理

本實驗最初採用 MPTMS 作為修飾 NiO_x 薄膜表面之自組裝單分子層，由圖 3-5 圖 3-5(a)及表 3-5 表 3-5 結果顯示， NiO_x 薄膜電洞傳輸層經 MPTMS 修飾其太陽能電池光電流密度為 0，並無能量轉

換效率。從圖 3-5 圖 3-5(b) 穿透率光譜結果分析，經 MPTMS 處理後之 NiO_x 薄膜穿透率極為接近 ITO 的穿透率，推測 MPTMS 分子式中的硫會與 NiO_x 或是 Ni 起反應，致使 NiO_x 薄膜被腐蝕，導致電洞傳輸層厚度過薄，電洞無法經由電洞傳輸層傳遞，致使太陽能電池能量轉換效率為 0%。從實驗結果得知 MPTMS 並不適合做為對 NiO_x 薄膜表面處理之材料。

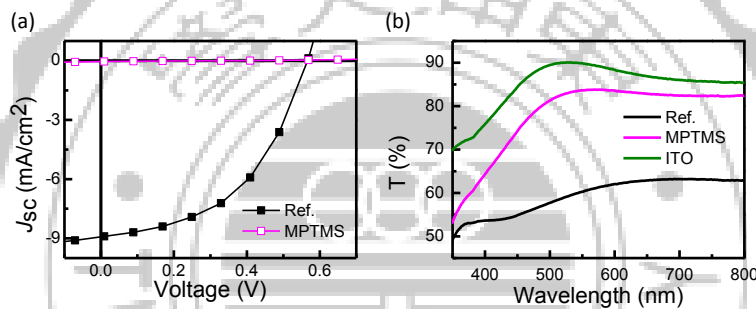


圖 3-5 NiO_x 薄膜電洞傳輸層經 MPTMS 修飾之(a)太陽能電池光電流 J - V 曲線及(b)穿透光譜。

表 3-5 NiO_x 薄膜電洞傳輸層經 MPTMS 修飾之太陽能電池光伏參數。

元件	PCE (%)	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (mV)	FF (%)	R_s (Ω)	R_{sh} ($\text{k}\Omega$)
Ref.	2.5±0.1	8.7±0.2	561±8	50±1	206±4	5.8±2.2
MPTMS	-	0±0	316±17	19±1	-	-

由於 MPTMS 並不適合對 NiO_x 薄膜進行表面處理，因此改採用

APTMS 自組裝單分子層對 NiO_x 薄膜進行表面修飾。由圖 3-6 圖 3-6(a)及表 3-6 表 3-6 實驗結果發現，經 APTMS 表面處理後之 NiO_x 薄膜電洞傳輸層其太陽能電池其光伏特性變差，各項參數為：短路電流密度： 9.8 mA/cm^2 、開路電壓： 525 mV 、填充因子： 43% 、能量轉換效率： 2.2% 。圖 3-7 圖 3-7(b)及表 3-7 表 3-7 阻抗頻譜結果分析，經 APTMS 處理之 NiO_x 薄膜其 R_{rec} 變小，代表電子-電洞對再結合率提升，推測原因為：(1)APTMS 改變 NiO_x 薄膜之功函數，致使電洞不易由電洞傳輸層 NiO_x 薄膜傳遞，提升電子-電洞對再結合率，增加能量損耗，使得能量轉換效率降低。(2)APTMS 覆蓋在 NiO_x 薄膜其偶極化方向不利於電洞的傳輸，使得電洞傳遞困難，能量轉換效率降低。穿透光譜的實驗結果發現，經過 APTMS 處理過之 NiO_x 薄膜穿透率提升，推測可能原因為：(1)APTMS 覆蓋在 NiO_x 薄膜表面會改變 NiO_x 薄膜之折射率進而使其穿透率提升，但因 APTMS 不利於主動層與電洞傳輸層間電洞的傳輸，因此太陽能電池能量轉換效率無法提升。(2)APTMS 會對 NiO_x 薄膜造成輕微腐蝕，使得 NiO_x 薄膜厚度變薄，因此太陽能電池能量轉換效率降低。

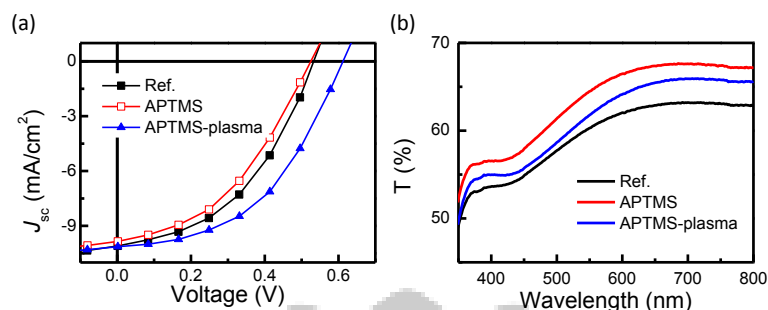


圖 3 - 6 NiO_x 薄膜電洞傳輸層經 APTMS 修飾之(a)太陽能電池光電流 J - V 曲線及(b)穿透光譜。

表 3 - 6 NiO_x 薄膜電洞傳輸層經 APTMS 修飾之太陽能電池光伏參數。

元件	PCE (%)	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (mV)	FF (%)	R_s (Ω)	R_{sh} ($\text{k}\Omega$)
Ref.	2.3 ± 0.1	9.9 ± 0.1	535 ± 10	44 ± 1	229 ± 20	2.8 ± 0.8
APTMS	2.1 ± 0.1	9.8 ± 0.1	529 ± 18	40 ± 3	320 ± 54	2.7 ± 0.5
APTMS plasma	2.8 ± 0.2	10 ± 0.1	601 ± 12	44 ± 1	249 ± 5	8.3 ± 2.2

本實驗成功的利用 APTMS 對電洞傳輸層 NiO_x 薄膜進行處理，但其太陽能電池光伏特性不慎理想，故欲採用後處理，利用 APTMS 自組裝單分子層其自組裝的技術，將金奈米顆粒透過 APTMS 自組裝於電洞傳輸層 NiO_x 薄膜上，希望藉由金奈米顆粒的小尺寸效應改善太陽能電池光伏特性，並且為避免未吸附有金奈米顆粒之 APTMS 造成電洞不易傳輸的影響，因此嘗試利用前述實驗氧電漿清潔的方式將

覆蓋在 NiO_x 薄膜上之 APTMS 清除。由圖 3-6 圖 3-6(a) 及表 3-6 表 3-6 結果顯示，經氧電漿清潔 APTMS 30 分鐘之電洞傳輸層 NiO_x 薄膜，其太陽能電池串聯電阻表現較氧電漿清潔前優異，而並聯電阻上升的情形推測為太陽能電池元件製作時主動層內部 p-n 介面缺陷較其他元件少，使得開路電壓提升。其各項光伏參數：短路電流密度： 10.1 mA/cm^2 、開路電壓：613mV、填充因子：48%、能量轉換效率：3.0%。由阻抗頻譜結果顯示(圖 3-7 圖 3-7(b))，經氧電漿清潔後 R_{rec} 有所提升，表示電子-電洞對再結合率下降，減少能量損耗，使得太陽能電池能量轉換效率有所改善。

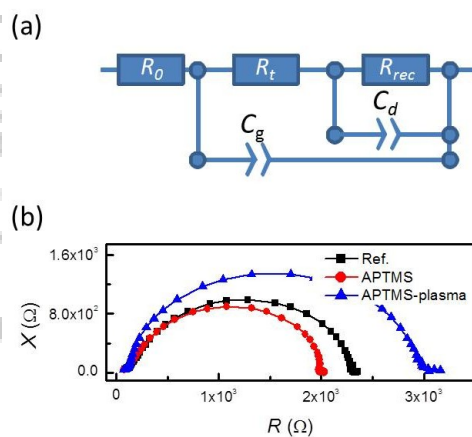


圖 3-7 (a) 阻抗頻譜等效電路圖 [2424, 2525]， R_0 ：元件的串聯電阻， R_t ：主動層電洞傳輸電阻， R_{rec} ：主動層電子-電洞對再結合率電阻， C_d ：主動層擴散電容， C_g ：材料之幾何電容。(b) NiO_x 薄膜作為電洞傳輸 APTMS 及氧電漿清潔 APTMS 之太陽能電池照光阻抗頻譜。

格式化: 字型: (中文) 標楷體

格式化: 字型: (中文) 標楷體

表 3 - 7 NiO_x 薄膜作為電洞傳輸層經 APTMS 及氧電漿清潔 APTMS

之太陽能電池照光阻抗頻譜參數。

元件	R_0 (Ω)	R_t (Ω)	R_{rec} ($k\Omega$)	C_d (nF)	C_g (nF)
Ref.	60.5	164	2.1	32	12
APTMS	57.1	150	1.8	33	16
APTMS-plasma	49.1	130	2.8	12	15



自組裝金奈米顆粒

上述實驗利用自組裝分子溶液 APTMS 處理電洞傳輸層 NiO_x 薄膜表面並製作成太陽能電池，但其光伏特性不慎理想，能量轉換效率並未獲得提升。故本實驗欲採用自組裝分子層的自組裝技術，將金奈米顆粒自組裝在 NiO_x 薄膜上，製作成有機太陽能電池，觀察其光伏特性是否得到改善。由圖 3-8 圖 3-8 穿透光譜可觀察到，利用 APTMS 自組裝金奈米顆粒於 NiO_x 薄膜上有表面電漿共振之吸收峰產生，期望透過 50nm 的金奈米顆粒產生之表面電漿共振增強主動層對 520 nm 可見光波段吸收，以達到改善有機太陽能電池光伏特性之目的。

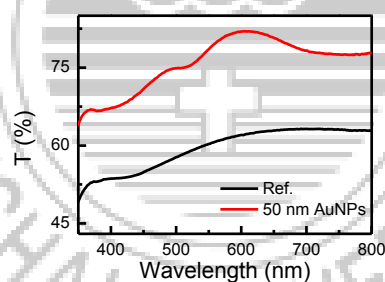


圖 3-8 NiO_x 薄膜表面自組裝 50 nm 金奈米顆粒之穿透光譜。

太陽能電池結構為：ITO/15 nm NiO_x /APTMS-50 nm AuNPs / P3HT:PCBM/Al，由圖 3-9 圖 3-9(a)及表 3-8 表 3-8 可得知自組裝有 50 nm 金奈米顆粒於 NiO_x 薄膜表面之太陽能電池其各項光伏參數表現極差：短路電流密度：0.3 mA/cm²、開路電壓：62 mV、填充因

子：31%、能量轉換效率幾乎為 0。圖 3-9 圖 3-9(b)SEM 圖所示，金奈米顆粒有聚集的現象，導致金奈米顆粒接觸到鋁電極形成短路。

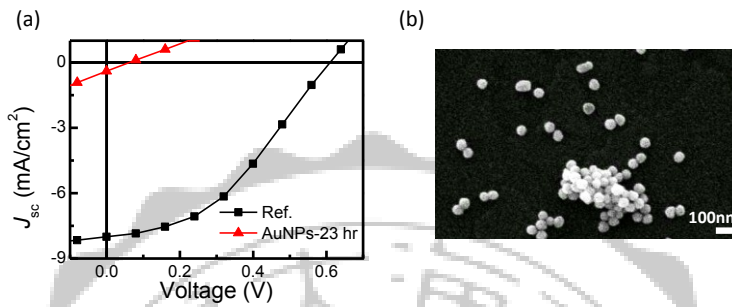


圖 3-9 NiO_x 薄膜電洞傳輸層其表面自組裝有 50 nm 金顆粒(a)太陽能電池光電流 J - V 曲線及(b)SEM 圖。

表 3-8 NiO_x 薄膜電洞傳輸層其表面自組裝有 50 nm 金顆粒之太陽能電池光伏參數。

元件	PCE (%)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	R_s (Ω)	R_{sh} (kΩ)
Ref.	2.0±0	7.8±0.2	614±5	42±1	551±6	9.2±3.1
AuNPs-23 hr	-	0.6±0.3	62±3	32±1	-	-

因此將電池結構改善為：ITO/15 nm NiO_x/APTMS-50 nm AuNPs/3 nm NiO_x/P3HT:PCBM/Al，並且為了防止 APTMS 所造成太陽能電池光伏特性的表現不佳，自組裝金奈米顆粒後，使用氧電漿清潔 10 分鐘將未有金奈米顆粒覆蓋之 APTMS 清除。由圖 3-10 圖 3-10(a)及表 3-9 表 3-9 結果得知，濺鍍一層 3 nm NiO_x 薄膜可改善金奈米顆

粒聚集所造成之短路情形，但串聯電阻有增加的趨勢，因此推測太陽能電池整合金奈米顆粒後造成電洞傳輸層與主動層間介面態改變，電洞無法順利從電洞傳輸層傳遞，使得短路電流密度下降，能量轉換效率無法提升。其各項光伏參數為：短路電流密度： 7.8 mA/cm^2 、開路電壓： 608 mV 、填充因子： 41% 、能量轉換效率： 1.9% 。

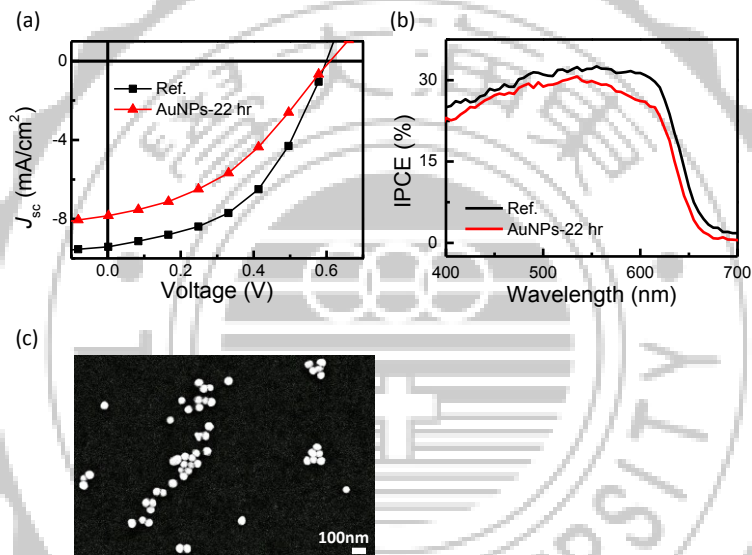


圖 3 - 10 NiO_x 薄膜電洞傳輸層自組裝金奈米顆粒並再濺鍍沉積 3 nm NiO_x 薄膜之(a)太陽能電池光電流 J - V 曲線(b)IPCE 能量轉換效率頻譜 (c)SEM 圖。

表 3 - 9 NiO_x 薄膜電洞傳輸層自組裝金奈米顆粒並再濺鍍沉積 3 nm

NiO_x 薄膜之太陽能電池光伏參數。

元件	<i>PCE</i> (%)	<i>J_{sc}</i> (mA/cm ²)	<i>V_{oc}</i> (mV)	<i>FF</i> (%)	<i>R_s</i> (Ω)	<i>R_{sh}</i> (kΩ)
Ref.	2.6±0.1	9.2±0.2	594±6	48±1	237±6	4.4±0.7
AuNPs-22 hr	1.9±0.1	7.9±0.1	591±17	40±1	516±9	3.8±1.3

從圖 3 - 11 圖 3 - 11(b)及表 3 - 10 表 3 - 10 阻抗頻譜結果發現，*R_t* 變小，代表金奈米顆粒有助於主動層電洞的傳輸，但因為主動層與電洞傳輸層間介面態改變，因此電洞無法有效由電洞傳輸層傳遞出去，由 *R_{rec}* 及並聯電阻得知電子-電洞對再結合率仍舊嚴重影響太陽能電池的能量轉換效率，致使能量轉換效率無法有效提升。而從 *IPCE* 量測結果發現(圖 3 - 10 圖 3 - 10(b))，50 nm 金奈米顆粒並未產生表面電漿共振的吸收峰增加主動層對 520 nm 可見光波段的吸收，推測造成此影響的可能原因：金奈米顆粒覆蓋密度過低，無法產生強烈的表面電漿共振增強主動層對 520 nm 可見光波段的吸收，使得太陽能電池光伏特性無法得到改善。

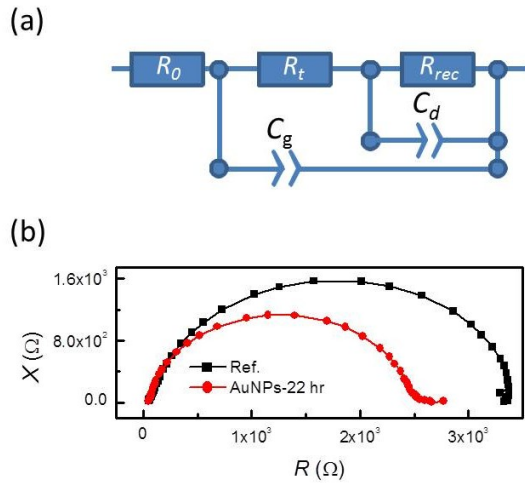


圖 3 - 11 (a)阻抗頻譜等效電路圖。(b)金奈米顆粒上濺鍍沉積 3 nm NiO_x 薄膜之太陽能電池阻抗頻譜。

表 3 - 10 金奈米顆粒上濺鍍沉積 3 nm NiO_x 薄膜之太陽能電池阻抗頻譜數據。

元件	R_0 (Ω)	R_t (Ω)	R_{rec} ($k\Omega$)	C_d (nF)	C_g (nF)
Ref.	49.8	226	3.2	13	11
APTMS-22hr	45.4	85.6	2.3	15	6.3

4 結論

有機太陽能電池具備極高的發展力，且有文獻提出利用表面處理的方式可以改善電洞(電子)的傳遞能力，進而改善太陽能電池能量轉換效率。本研究希望透過對 NiO_x 薄膜電洞傳輸層進行表面處理的方式，改善 P3HT:PCBM 與 NiO_x 薄膜的介面傳導，藉此改善太陽能電池能量轉換效率，並利用電性分析來探討電洞傳輸層經表面處理之太陽能電池其光伏特性的變化。

實驗第一部分針對 NiO_x 薄膜厚度及濺鍍時通入氧氣流量的比例進行優化。實驗中發現，15 nm NiO_x 薄膜電洞傳輸層之太陽能電池其光伏特性相較於其他厚度有較佳之表現，能量轉換效率為最高(2.5%)。而濺鍍沉積 NiO_x 薄膜時通入不同氧流量比例可以改善 NiO_x 薄膜的導電性。由串聯電阻及並聯電阻結果顯示，電洞在氧氣流量比例 10% 濺鍍沉積的 NiO_x 薄膜之傳導能力較佳，電子-電洞對再結合率最低，能量轉換效率為 2.4%。因此採用 10% 氧流量濺鍍沉積 15 nm 厚度之 NiO_x 薄膜作為往後研究中參考電池之電洞傳輸層。

實驗第二部採用各種表面處理的方法對 NiO_x 薄膜進行表面處理，觀察表面處理後之 NiO_x 薄膜電洞傳輸層其太陽能電池光伏特性的變化。文獻提出利用氧電漿清潔的方式可以改善 NiO_x 薄膜的功函數，進而提升太陽能電池能量轉換效率，而實驗結果顯示，經氧電漿清潔

30 分鐘之 NiO_x 薄膜電洞傳輸層其太陽能電池串聯電阻下降，電洞的傳遞能力變佳，因此短路電流從 8.5 mA/cm^2 提升至 8.8 mA/cm^2 ，能量轉換效率提升為 2.6%。

接著採用不同溫度 H_2O_2 對 NiO_x 薄膜進行表面處理，實驗結果顯示， H_2O_2 對 NiO_x 薄膜會造成破壞性的影響，電洞無法經由電洞傳輸層傳遞，致使太陽能電池並無能量轉換效率。再來分別利用兩種自組裝單分子層(MPTMS、APTMS)對 NiO_x 進行表面處理，從實驗結果得知，MPTMS 同樣會對 NiO_x 薄膜造成破壞性的影響，導致太陽能電池並無能量轉換效率。因此改用 APTMS 對 NiO_x 薄膜表面進行處理，從 $J-V$ 曲線得知，太陽能電池串聯電阻增大，電洞的傳輸變困難，導致短路電流下降，能量轉換效率降低為 2.2%，推測效率下降的原因為(1)APTMS 降低電洞傳輸層 NiO_x 薄膜的功函數。(2)APTMS 偶極化方向不利於電洞的傳輸，因此能量轉換效率無法提升。經氧電漿清除覆蓋在 NiO_x 薄膜表面的 APTMS 後，即可改善此情形。

最後利用自組裝單分子層的自組裝技術，將 50 nm 的金奈米顆粒自組裝在 NiO_x 薄膜上，希望透過金奈米顆粒的表面電漿共振增加主動層對 520 nm 可見光波段的吸收，改善太陽能電池能量轉換效率。從穿透光譜的結果顯示，自組裝有 50 nm 金奈米顆粒的 NiO_x 薄膜在 520 nm 波段有表面電漿共振的吸收峰，將其製作成太陽能電池卻發

現，金奈米顆粒會產生聚集而使得太陽能電池形成短路；因此濺鍍一層 3 nm NiO_x 薄膜於金奈米顆粒其上改善先前實驗結果短路之情形，由阻抗頻譜及串聯電阻結果顯示，電洞從主動層的傳遞出來的能力有得到改善，但因電洞傳輸層及主動層間介面態改變，使得電洞無法有效由電洞傳輸層傳遞，因此造成電子-電洞對再結合率提升，進而影響太陽能電池的能量轉換效率，使得短路電流降低，能量轉換效率無法提升。而 *IPCE* 的結果同樣顯示並沒有表面電漿吸收峰的產生。推測造成此影響的可能原因為：金奈米顆粒覆蓋密度過低，無法產生強烈的表面電漿共振增強主動層對 520 nm 可見光波段的吸收，故無法改善太陽能電池光伏特性。

本研究成功的利用反應式濺鍍沉積 NiO_x 薄膜作為太陽能電池之電洞傳輸層，並將其條件最佳化。但經各方法表面處理指實驗結果顯示，太陽能電池之電洞傳輸層 NiO_x 薄膜在電洞的傳遞能力及電子-電洞對再結合率兩方面仍舊有許多因素需要探討及克服，才能透過對電洞傳輸層 NiO_x 薄膜表面處理的方式改善電洞的傳輸能力，進而提升太陽能電池能量轉換效率。

參考文獻

1. www.riteksolar.com.tw/tc/p2-solar_modules-4.asp
2. <http://centerpole.diytrade.com/>
3. R. W. Miles, G. Zoppi, I. Forbes, *Materialstoday*10, 11 (2007)
4. <http://www.nrel.gov/ncpv/>
5. 余政德, “後退火對 P3HT:PCBM 有機太陽能電池物理特性的影響”, 東海大學物理系研究所碩士論文 (2012)
6. B. Yang, Y. Yuan, P. Sharma, S. Poddar, R. Korlacki, S. Ducharme, A. Gruverman, R. Saraf, and J. Huang, , “Tuning the energy level offset between donor and acceptor with ferroelectric dipole layers for increased efficiency in bilayer organic photovoltaic cells”, *Adv. Mater.* 24, 1455-1460 (2012)
7. G. Yu, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, “Polymer photovoltaic cells: Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions”, *Science* 270, 1789-1791 (1995)
8. 黃惠良, 蕭錫鍊, 周明奇, 林堅揚, 江雨龍, 曾百亨, 李威儀, 李世昌, 林唯芳, “太陽能電池”, 五南圖書出版股份有限公司
9. 刘海林, 马晓燕, 袁莉, 黄韵, “分子自组装研究进展”, *材料科学与工程学报* 廿二卷二期, 308-311 (2004)
10. 邱國斌, 蔡定平, “金屬表面電漿簡介”, *物理雙月刊* 廿八卷二期, 472-485 (2006)
11. 何符漢, 蔡定平, 劉威志, “什麼是左手系(Left-handed)介質?”,

物理雙月刊 廿四卷四期, 558-565 (2002)

12. H. L. Yip, S. K. Hau, N. S. Baik, A. K. Y. Jen, “Self-assembled monolayer modified ZnO/metal bilayer cathodes for polymer/fullerene bulk-heterojunction solar cells”, Appl. Phys. Lett. 92, 193313 (2008)
13. F. X. Xie, W. C. H. Choy, C. C. D. Wang, W. E. I. Sha, D. D. S. Fung, “Improving the efficiency of polymer solar cells by incorporating gold nanoparticles into all polymer layers”, Appl. Phys. Lett. 99, 153304 (2011)
14. <http://www.lumtec.com.tw/product1.asp?id=81>
15. <http://www.lumtec.com.tw/product1.asp?id=80&page=1>
16. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/240664?lang=en®ion=TW>
17. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/Aldrich/175617?lang=en®ion=TW>
18. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/Aldrich/281778?lang=en®ion=TW>
19. <https://zh.wikipedia.org/wiki/過氧化氫>
20. G. Li, V. Shrotria, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, “High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends”, Nature materials 4, 864-868 (2005)
21. <http://www.eyesolarlux.com/Solar-simulation-energy.htm>
22. H. L. Chen, Y. S. Yang, “Effect of crystallographic orientations on electrical properties of sputter-deposited nickel oxide thin films”,

- Thin Solid Film 516, 5590-5596 (2008)
23. N. E. Widjonarko, E. L. Ratcliff, C. L. Perkins, A. K. Sigdel, A. Zakutayev, P. F. Ndione, D. T. Gillaspie, D. S. Ginley, D. C. Olson, J. J. Berry, "Sputtered nickel oxide thin film for efficient hole transport layer in polymer-fullerene bulk-heterojunction organic solar cell", Thin Solid Film 520, 3813-3818 (2012)
24. G. Garcia-Belmonte, A Munar, E. M. Barea, J. Bisquert, I. Ugarte, R. Pacios, "Charge carrier mobility and lifetime of organic bulk heterojunctions analyzed by impedance spectroscopy", Organic Electronics 9, 847-851 (2008)
25. J. Bisquert, "Theory of the impedance of electron diffusion and recombination in a thin layer", Chem. B 106, 325-333 (2002)

