

# 共軛高分子太陽能電池

陳文豪<sup>1</sup> 潘俊宏<sup>2</sup> 周玉碁<sup>3</sup><sup>1</sup>淡江大學 化學系<sup>2</sup>台北市立介壽國中<sup>3</sup>文化大學 物理系

**摘要：**在本文中闡述共軛高分子太陽能電池其演進史，光電轉換效率與吸光層間的關係。研究上包含了改變主要吸光層結構及應用不同導電性電洞傳導層材料對有機太陽能電池影響的兩項主題；主要吸光層的結構包括單層、電子予體/受體雙層異質界面結構，電子予體摻混受體單層異質界面結構，藉由改變吸光層間 HOMO、LUMO 值對於光電轉換效率有極大的影響。文獻上指出未來新穎有機太陽能材料其光電轉換效率預計將可達 10%，暗示未來配合新材料的開發，有機太陽能電池商業化將是指日可待。

**關鍵詞：**HOMO、LUMO。

## 前言

人類過渡開發，石油過量使用，能源危機及短缺已成為二十一世紀最重大的課題。太陽能有其免費、乾淨、無污染、及幾乎是用之不盡取之不竭等多項特點，使得太陽能成為再生能源的最佳選擇。且照射到地球表面的太陽能量約為地球所需能源的一萬倍以上，對於能源需求日益增高的現代可說是一項助益。太陽能電池同時具備可隨身攜帶、太陽光直接照射由光能轉換成電能、不需添加任何補充物、不受地理限制，及產生能源過程中不會產生任何副產物等優點而受到高度重視。拜今日技術能力的提升、新型材料的研發以及半導體產業的進步，已有效提升太陽能電池之功率轉換效率，故有效利用太陽能電池發電不再只是空談。

有機太陽能電池利用現有發展完備之旋轉塗佈、噴墨列印、滾筒壓印或網版印刷技術製作於塑膠基板達成可繞曲、輕薄、快速製作、大面積製作及常溫製程等優點<sup>1-3</sup>，相對於無機太陽能電池製作成本大幅降低且生產迅速，增加了有機太陽能電池成為未來替代

性能源的潛力。

國外許多產業界知名公司如：Kodak、Sharp、Sony、Siemens、CDT 及 Toshiba 也開始對有機太陽能電池進行研究，其中 Siemens 已於 2005 年以印刷方式製作出效率高達 5% 的可繞曲式有機太陽能電池原型。

## 單層結構

自從 1959 年 H. Kallmann 及 M. Pope 發現單晶 anthracene 具有照光後產生電壓的特性<sup>4</sup>，研究學者展開了一連串對於有機導電性材質，光伏特性的研究，早期關於有機太陽能電池之研究，多以小分子為基材。1978 年 T. Feng 等人提出以光敏性染料-merocyanine 為材料，製作出一單層結構之小分子有機太陽能電池，元件結構如圖一 (a) 所示，由於其單層結構，且陰、陽兩極皆使用金屬材料，因單一種類之小分子所能涵蓋之吸收光波範圍長有限，及陰陽極金屬之穿透度不佳，使其完成之元件在 78 mW/cm<sup>2</sup> (A. M. 1.0) 光源照射下，光電轉換效率只達到 0.62%<sup>5</sup>。

## 電子予體/受體雙層異質界面結構

有機太陽能電池最重大突破為 1986 年, C. W. Tang 首次提出以 CuPC 為電子予體 (donor, D) 及 perylene 衍生物為電子受體 (acceptor, A), 組成電子予體/受體 (D/A) 異質界面的元件結構<sup>6</sup>, 如圖一 (b) 所示。使小分子太陽能電池之光電轉換效率提升至 0.95%, 並受到學界重視, 至此學界對於 (D/A) 異質界面結構小分子太陽能電池的研究及相關材料之開發大幅增加。

而以高分子為材料之有機太陽能電池, 早期由 Heeger 團隊提出一類似有機發光二極體 (OLED) 之單層光感應元件<sup>7</sup>, 因其為單層結構, 無法有效汲取大部分之太陽光波段, 且僅僅使用 p-type 之 MEH-PPV 作為吸光層, 不利於電子傳遞, 無法有效避免電子及電洞的再結合, 因此其光電轉換效率僅小於 0.03%。之後 R. H. Friend 團隊提出使用 PPV 為電子予體材料, Fullere<sub>n</sub> (C<sub>60</sub>) 為電子受體材料, 形成 D/A 結構之高分子有機太陽能電池<sup>8</sup>, 光電轉換效率提升為 0.5%, 如圖一 (c) 所示。

## 電子予體摻混受體單層異質界面結構

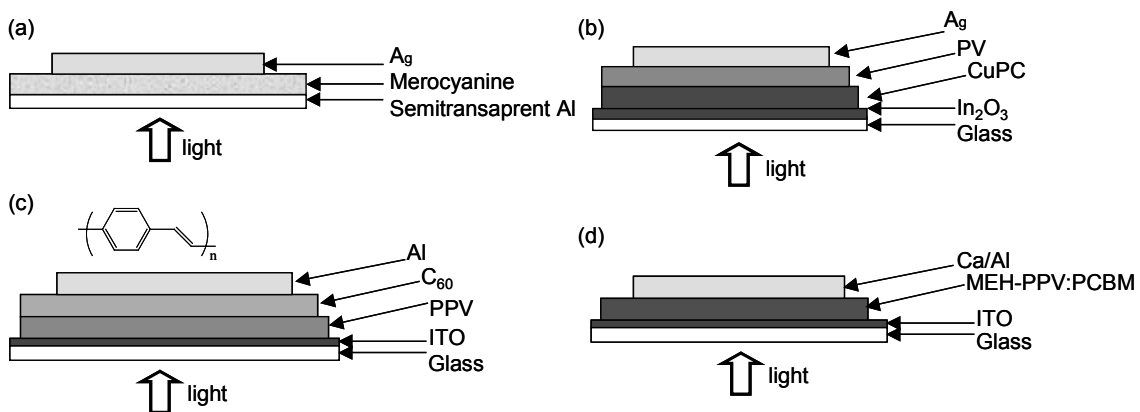
1992 年 Sariciftci 及 Heeger 團隊分別發現將 C<sub>60</sub> 摻混於 MEH-PPV 中, 能有效將 MEH-PPV 之螢光淬熄, 而提出 MEH-PPV 和 C<sub>60</sub> 間會發生電子轉移現象<sup>9,10</sup>。1995 年 Heeger 團隊提出以 MEH-PPV 予體及 PCBM

受體相互摻混, 形成單層異質界面結構<sup>11</sup>, 如圖一 (d) 所示, 電子予體-受體間之接觸面積較大, 使激發態分子形成後能有效被分離, 防止電子、電洞再結合, 其光電轉換效率達到 1.5%。

往後有許多著名學者, 對於使用不同種類共軛高分子材料和可溶性 C<sub>60</sub> 相互摻混形成單層異質界面結構之元件做一連串研究。2001 年 Sariciftci 團隊以 MDMO-PPV 摻混 PCBM 並以 LiF/Al 當作陰極, 將單層異質界面結構之高分子太陽能電池的光電轉換效率提升至 2.5%, 並發現使用不同種類溶劑會影響共軛高分子與 PCBM 間的相分離程度, 以及 PCBM 分子聚集程度, 並改變高分子膜之表面型態, 而表面型態及對於載子移動及傳輸有重大影響, 進而影響元件之光電轉換效率<sup>12</sup>。

於 2003 年 Sariciftci 團隊又以具有高電洞載子移動率之 P3HT 摻混具高電子載子移動率之 PCBM 製作高分子太陽能電池, 使用 LiF/Al 當作陰極, 發現若是蒸鍍完陰極金屬後, 將元件施加偏壓同時適當加熱至稍高於高分子之玻璃轉移溫度, 能夠大幅提升光電轉換效率至 3.5%<sup>13</sup>。

之後有非常多研究學者對於 P3HT 摻混 PCBM 之單層異質界面結構元件於退火 (annealing) 過程前後, 光電轉換效率提升的原因進行研究, 得到許多結論, 包括加熱使得 P3HT 分子鏈間的作用力增強、及 PCBM 可能影響 P3HT 原本分子鏈的排列、熱蒸鍍上陰極金屬後再加熱則由於 polymer/metal 間熱膨脹係數的不同



圖一 (a) 單層結構 (b) 有機予體/受體之雙層異質界面結構 (c) 有機高分子予體/受體太陽能電池 (d) 電子予體摻混受體之單層異質界面結構

造成金屬對 polymer 產生拉張力，使 polymer 有方向性的排列<sup>14</sup>、元件於退火過程中開路電壓提升等。另一方面 P3HT 與 PCBM 之摻混比例，也是影響元件效率的一大原因，研究發現當 PCBM 過多時會和 P3HT 產生嚴重的相分離，使膜的表面型態被破壞而非非常均勻，影響載子傳輸造成短路電流大幅降低，最後由實驗結果得出 P3HT 與 PCBM 最佳的摻混比例為 1:1。

2005 年由 Y. Yang 領導的團隊同樣使用將元件熱退火的製作方式，針對元件於不同熱退火溫度及高分子膜厚下之特性做詳細探討，找出最適熱退火溫度及高分子膜厚，發現於退火過程中元件串聯電阻大幅下降，推論短路電流及填充因子大幅提升是由於熱退火過程會增進載子移動率，而讓 P3HT:PCBM 元件光電轉換效率提升至 4%<sup>14</sup>。之後 Y. Yang 團隊於著名 *Nature Material* 期刊中提出有別於傳統將元件製作完成後以熱退火提升效率的方式，Y. Yang 團隊將旋轉塗佈完成的高分子膜置溶劑的飽和蒸氣中，藉此控制高分子膜的乾燥速率，並探討不同膜乾燥速率下之元件特性，發現元件的串聯電阻隨高分子膜的乾燥時間延長而大幅降低至  $1.6 \Omega\text{cm}^2$ ，且短路電流、填充因子、入射光子對電子轉換率，以及光電轉換效率均隨高分子膜的乾燥時間的延長而大幅增加<sup>15</sup>。

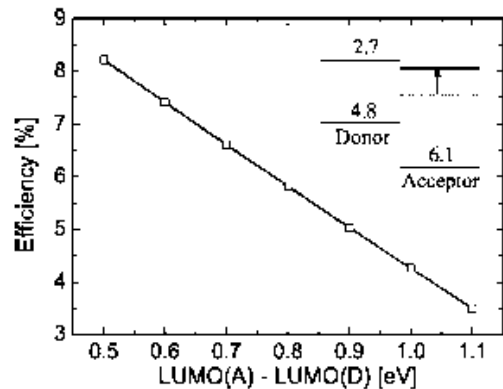
A. J. Heeger 於 2005 年提出若減少 P3HT:PCBM 的比例至 1:0.8 並同時降低溶液濃度，就可降低元件熱退火時因 P3HT:PCBM 間相分離造成對電極/高分子膜界面之破壞，以及 PCBM 的聚集程度，並配合元件製作完成後熱退火，使僅僅以鋁為陰極所製作出的元件光電轉換率達到 5%<sup>16</sup>。

P. W. M. Blom 於 2006 年分別針對未來單層異質界面結構太陽能電池可達到的光電轉換效率做出預測，首先針對電子受體及電子予體材料之 LUMO (A)-LUMO (D) 差值對光電轉換率的影響做探討<sup>17</sup>，提出若固定電子予體材料之 LUMO 並調整電子受體材料之 LUMO 以改變 LUMO (A)-LUMO (D) 間的差值至最低可讓激子分離的限度 (0.5 eV) 時，預估可讓光電轉換效率提升至 8%。如圖二所示。

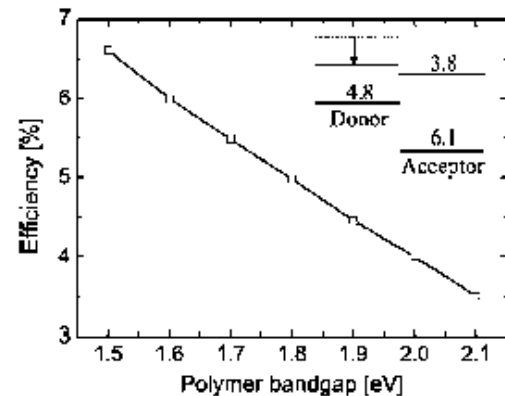
藉由固定電子受體之 LUMO 並調整電子予體材料之 LUMO 來改變能隙時，發現光電轉換效率會隨能隙降低，材料吸光度改善而提升光電轉換效率可達 8%。

以上如圖三所示。

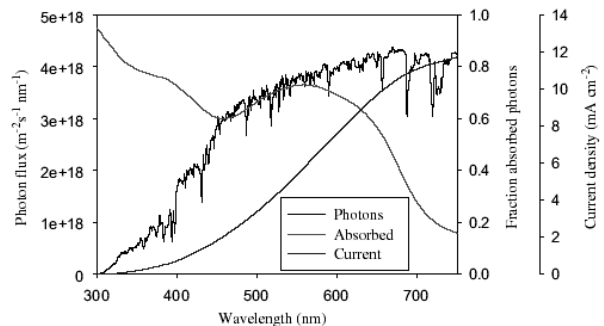
改變電子予體材料之 LUMO 並調整電子受體材料之 LUMO，使其 LUMO (A)-LUMO (D) 間的差值固定為 0.5 eV，此時改變其材料之能隙，發現雖然低能隙的材料具有光子吸收的能力如圖四<sup>18</sup>，但其光電轉換效率僅為 6.2%。如圖五所示，能隙值介於 1.9~2.0 eV



圖二 電子予體及電子受體材料之 LUMO 差值對光電轉換率影響圖<sup>17</sup>



圖三 電子予體材料能隙值改變對光電轉換率之影響圖<sup>17</sup>



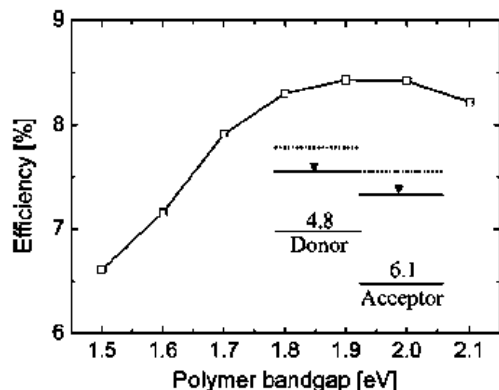
圖四 高分子聚合物能隙與光子吸收能力圖<sup>18</sup>

時具最高光電轉換效率預估約為 8.6%。

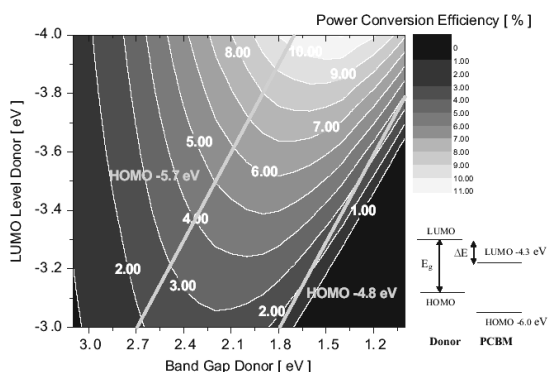
另一方面 A. J. Heeger 及 C. J. Brabec 分別使用一系列具有不同 HOMO 及 LUMO 能階的材料當作電子予體，配合 PCBM 當作電子受體，由實驗結果找出電子予體材料之 HOMO 及能隙對光電轉換率的影響。如圖六所示，發現若電子予體材料之 HOMO 約等於 -5.7 eV，能隙約等於 1.8 eV，LUMO 約等於 -4 eV 時，此單層異質界面結構太陽能電池的光電轉換效率預計將可達 10%<sup>19</sup>，暗示未來配合新材料的開發，有機太陽能電池商業化將是指日可待。A. J. Heeger 團隊並於 2007 年發表於 *Science* 期刊上，成功使用多層串聯之有機太陽能電池，其元件在 200 m W/cm<sup>2</sup> 光源照射下，光電轉換效率已達到 6.0%<sup>20</sup>。

### 結語

由於上述研究者的努力，無論在有機太陽能電池



圖五 電子予體能隙值改變對光電轉換率之影響圖<sup>17</sup>



圖六 單層異質界面結構太陽能電池的光電轉換效率圖<sup>12</sup>

之結構上或有機材料的使用上都具有非凡的創新與突破，才能讓後續的研究者持續製作出令人注目的高效能有機太陽能電池。儘管有機太陽能電池在商業上的應用，目前是受限於元件效率值及其材料之穩定性，仍不及以矽為主所製作之太陽能電池元件，但若其元件效率達成可等同或僅稍低於無機太陽能電池，必定會比無機太陽能電池更具有市場競爭力，符合我們尋求下一世代替代性能源的努力方向。

### 參考文獻

1. Shaheen, S. E.; Radspinner, R.; Peyghambarian, N.; Jabbour, G. E. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 2996.
2. Bharathan, J.; Yang, Y. *Appl. Phys. Lett.* **1988**, *72*, 2660.
3. Brabec, C. J.; Padinger, F.; Hummelen, J. C.; Janssen, R. A.; Sariciftci N. S. *Synth. Met.* **1999**, *102*, 861.
4. Kallmans, H.; Pope, M. *J. Chem. Phys.* **1958**, *30*, 585.
5. Ghosh, A. K.; Feng, T. *J. Appl. Phys.* **1978**, *49*, 5982.
6. Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183 (1986).
7. Yu, G.; Zhang, C.; Heeger, A. J. *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *64*, 1540.
8. Halls, J. J. M.; Pichler, K.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 3120.
9. Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Science* **1992**, *258*, 1474.
10. Sariciftci, N. S.; Braun, D.; Zhang, C.; Srdanov, V. I.; Heeger, A. J.; Stucky, G.; Wudl, F. *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *62*, 585.
11. Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J.; Wudl, F.; Heeger, A. J. *Science* **1995**, *270*, 1789.
12. Shaheen, S. E.; Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Padinger, F.; Fromherz, T.; Hummelen, J. C. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 841.
13. Padinger, F.; Rittberger, R. S.; Sariciftci, N. S. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 85.
14. Li, G.; Shortriya, V.; Yao, Y.; Yang, Y. *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 043704.
15. Li, G.; Shortriya, V.; Huang, J.; Moriarty, T.; Emery, K.; Yang, Y. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 864.
16. Ma, W.; Yang, C.; Gong, X.; Lee, K.; Heeger, A. J. *Adv.*

- Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1617.
17. Koster, L. J. A.; Mihailetschi, V. D.; Blom, P. W. M. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 093511.
18. Bundgaard, E.; Krebs, F. C. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2007**, *91*, 954.
19. Scharber, M. C.; Muhlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. J. *Adv. Mater* **2006**, *18*, 789.
20. Kim, J. Y.; Lee, K.; Coates, N. E.; Moses, D.; Nguyen, T.-Q.; Dante, M.; Heeger, A. J. *Science* **2007**, *317*, 222.

## Conjugated Polymer-based Solar Cells

Wen-Hao Chen<sup>1</sup>, Jiunn-Hung Pan<sup>2</sup> and Yu-Ma Chou<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Tamkang University, Tamsui 251, Taiwan

<sup>2</sup>Municipal JieShou Junior High School, Taipei, Taiwan

<sup>3</sup>Department of Physics, Chinese Culture University, Taipei 110, Taiwan

### ABSTRACT

In this paper, we introduce the evolution of the photo-voltaic (PV) cells with conjugated (A/D) polymer layers, and the efficiency of their photo-electric transitions associated with the absorption layer. Our studies are focused on organic PV cells with various structures of absorption layers and different electron-hole conduction materials; including single absorption layer, double organic conjugated (A/D) layers, single combined conjugated (A/D) layer. The transition efficiency improves with different HOMO and LUMO energies on the absorption layer. Subsequent literature has revealed that with proper new improved materials, the photo-electric efficiency can be raised up to 10%, and the organic PV cells might be commercialized in the near future.

**Key words:** HOMO、LUMO.

---