

# CuPc-C60 有機光電元件之製作與特性研究

沈師宇、王立民

E-mail: 9511061@mail.dyu.edu.tw

## 摘要

本實驗主要以熱蒸鍍方式於已鍍有氧化銦錫 (Indium Tin Oxide, ITO) 之導電玻璃上，在壓力 $10^{-5}$  torr以下成長有機材料薄膜，用以製作有機太陽能電池元件(organic solar cell, OSC)。所使用的材料為CuPc(Copper phthalocyanine)與C60，另外搭配BCP(Bathocuproine)做為激子障層(Exciton-blocking layer)，主要以CuPc/C60雙層為基礎結構，加入CuPc : C60混合層、BCP激子障層，探討CuPc與C60不同之厚度以及改變CuPc : C60混合層比例對能量轉換效率(power conversion efficiency,  $\eta$ )之影響。利用X-ray繞射儀，由繞射峰的位置初步鑑定所得有機薄膜結構與晶粒大小，以確定是否有其蒸鍍上之有機薄膜，並利用能量散佈分析儀(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)鑑定CuPc與C60混合層比例，另外使用HP 4155A半導體參數分析儀 (Semiconductor Parameter Analyzer) 進行I-V特性曲線量測，並求出有機太陽能電池能量轉換效率。我們在實驗中首先探討以CuPc/C60有機太陽能電池之結構，其CuPc與C60最佳厚度分別為300 Å與400 Å，對於具混合層之最佳厚度為500 Å。加入BCP激子障層之OSC，我們發現BCP層厚度為100 Å時，具有較高之 $\eta$ ，其 $\eta$  0.2 %。此外我們發現混合層之CuPc與C60之分子莫耳數比為CuPc : C60 = 1 : 2.2時，具有較佳之 $\eta$ ，其 $\eta$  0.26 %，且具有開路電壓 $V_{oc}$  = 0.42 V、短路電流 $I_{sc}$  = 1.19 mA，且其串聯電阻 $R_s$  4.25 k $\Omega$ ，最後我們發現元件之串聯電阻愈小，其能量轉換效率 $\eta$  愈高，此結果說明串聯電阻之大小，確實影響能量轉換效率，因此降低其串聯電阻是極具相當重要之因素。

關鍵詞：有機太陽能電池，CuPc，C60，BCP，能量轉換效率

## 目錄

目錄 封面內頁 簽名頁 授權書 . . . . .	iii
中文摘要 . . . . .	iv
英文摘要 . . . . .	vi
誌謝 . . . . .	vii
目錄 . . . . .	ix
圖目錄 . . . . .	xii
表目錄 . . . . .	xiv
第一章 緒論 1.1 太陽能電池發展之現況 . . . . .	1
1.1.1 太陽光譜 . . . . .	1
1.1.1.2 無機太陽能電池 . . . . .	3
1.1.3 有機太陽能電池 . . . . .	8
1.1.4 有機材料之介紹 . . . . .	11
1.2 CuPc/C60有機太陽能電池之發展 . . . . .	13
1.3 研究動機與目的 . . . . .	14
1.4 本文架構 . . . . .	15
第二章 有機太陽能電池之原理 2.1 有機太陽能電池之供電原理 . . . . .	16
2.2 有機太陽電池之等效電路 . . . . .	18
2.3 有機太陽能電池之光電轉換特性 . . . . .	20
2.3.1 短路電流 . . . . .	20
2.3.2 開路電壓 . . . . .	20
2.3.3 填充因子 . . . . .	21
2.3.4 能量轉換效率 . . . . .	21
2.4 有機太陽能電池之串聯電阻 . . . . .	22
第三章 實驗方法與實驗儀器 3.1 研究架構 . . . . .	23
3.2 熱蒸鍍系統 . . . . .	26
3.3 實驗步驟 . . . . .	29
3.3.1 氧化銦錫玻璃基板之清洗 . . . . .	32
3.3.2 氧化銦錫玻璃基板之蝕刻 . . . . .	32
3.3.3 有機材料CuPc/C60薄膜元件之成長 . . . . .	33
3.3.4 鋁塊之清洗 . . . . .	36
3.3.5 金屬電極之成長 . . . . .	36
3.4 實驗量測儀器 . . . . .	38
3.4.1 薄膜厚度量測 . . . . .	38
3.4.2 X-ray繞射儀 . . . . .	40
3.4.3 I-V曲線之光電特性量測 . . . . .	40
3.4.4 能量散佈分析儀 . . . . .	41
第四章 結果與討論 4.1 有機薄膜之晶格鑑定 . . . . .	45
4.2 CuPc與C60混合層比例之分析 . . . . .	48
4.3 有機太陽能電池薄膜之I-V特性曲線分析 . . . . .	50
4.3.1 CuPc/C60有機太陽能電池結構之I-V特性 . . . . .	51
4.3.2 CuPc/CuPc : C60/C60有機太陽能電池結構之I-V特性 . . . . .	51
4.3.3 CuPc/CuPc : C60有機太陽能電池結構之I-V特性 . . . . .	54
4.3.4 CuPc/CuPc : C60/BCP有機太陽能電池結構之I-V特性 . . . . .	57
4.3.5 改變CuPc : C60混合層比例之I-V特性 . . . . .	59
4.4 電學特性之計算 . . . . .	62
第五章 結論 . . . . .	70
參考文獻 . . . . .	71
圖目錄 圖1-1. 空氣質量(Air Mass, AM)示意圖 . . . . .	2
圖1-2. 太陽光譜圖 . . . . .	3
圖1-3. CuPc分子結構圖 . . . . .	11
圖1-4. C60分子結構圖 . . . . .	12
圖1-5. BCP分子結構圖 . . . . .	12
圖1-6. ITO/CuPc/C60/BCP/Al有機太陽能電池之薄膜結構圖 . . . . .	15
圖2-1. ITO/CuPc/C60/Al有機太陽能電池之薄膜能帶圖 . . . . .	15

18 圖2-2. ITO/CuPc/C60/BCP/Al有機太陽能電池之薄膜能帶圖	18 圖2-3. 有機太陽能電池之等效電路
19 圖2-4. 有機太陽能電池未受光之I-V特性曲線圖	22 圖2-5. 有機太陽能電池受光之I-V特性曲線圖
23 圖3-1. 研究架構圖	27 圖3-2. 實驗流程圖
28 圖3-3. 蒸鍍系統圖	31 圖3-4. 蒸鍍腔體內部實體圖
31 圖3-5. 氧化銻錫玻璃基板蝕刻後之示意圖	33 圖3-6. 四種有機太陽能電池之結構示意圖
38 圖3-7. -step 膜厚度量測儀	39 圖3-8. -step 量測示意圖
40 圖3-10. 半導體參數分析儀	42 圖3-11. 入射光功率量測示意圖
42 圖3-12. I-V特性曲線量測示意圖	43 圖3-13. 能量散佈分析儀
44 圖4-1. CuPc之XRD繞射圖	46 圖4-2. ITO玻璃之XRD繞射圖
46 圖4-3. CuPc與C60混合薄膜之XRD圖	47 圖4-4. C60之XRD繞射圖
48 圖4-5. CuPc : C60混合層元素比例圖	49 圖4-6. CuPc/C60未受光之I-V 特性曲線圖
52 圖4-7. CuPc/C60受光之I-V 特性曲線圖	53 圖4-8. CuPc/CuPc : C60/C60受光之I-V 特性曲線圖
56 圖4-9. CuPc/CuPc : C60受光之I-V 特性曲線圖	58 圖4-10. CuPc/CuPc : C60/BCP受光之I-V特性曲線圖
61 圖4-11. CuPc/CuPc : C60/BCP不同混合層比例受光之I-V特性曲線圖	63 圖4-12. CuPc/C60結構之Cell 1-2關係圖
64 圖4-13. CuPc/CuPc : C60/C60結構之Cell 6關係圖	65 圖4-14. CuPc/CuPc : C60結構之Cell 11關係圖
66 圖4-15. CuPc/CuPc : C60/BCP結構之Cell 16關係圖	67 圖4-16. CuPc/CuPc : C60 (1 : 2.2)/BCP結構之Cell 20關係圖
68 圖4-17. 能量轉換效率與串聯電阻之關係圖	69 表目錄 表1-1. 空氣質量與單位面積之入射功率
2 表1-2. 無機太陽能電池的種類與能量轉換效率	4 表3-1. 蝕刻參數表
33 表4-1. 電極電流與CuPc : C60之混合比例	49 表4-2. CuPc/C60結構與成長條件
51 表4-3. CuPc/C60結構元件最佳參數表	51 表4-4. CuPc/CuPc : C60/C60 結構與成長條件
54 表4-5. CuPc/CuPc : C60/C60結構元件最佳參數表	54 表4-6. CuPc/CuPc : C60結構與成長條件
57 表4-7. CuPc/CuPc : C60結構元件最佳參數表	57 表4-8. CuPc/CuPc : C60/BCP結構與成長條件
59 表4-9. CuPc/CuPc : C60/BCP結構元件最佳參數表	60 表4-10. CuPc : C60混合層不同比例之成長條件
62 表4-11. CuPc : C60混合層不同比例之最佳參數表	62

## 參考文獻

- 參考文獻 [1] T. Markvart, Solar Electricity, P8~P9、P42, 1994.
- [2]國立交通大學電子物理系博士論文, “ GaNAs材料磊晶成長與AlAs濕氧化膜之研究”, 2001.
- [3] Teaching the physical principles of photovoltaics or Solar cell as a quantum converter, Tom Markvart.
- [4] D.M. Chapin, C.S. Fuller, G.L. Pearson, “ A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power”, J. Appl. Phys. 25, 676, 1954.
- [5]國立成功大學電機工程研究所碩士論文, “ 多功能單相三線式光 伏能量轉換系統之研究”, 1998.
- [6] R. Woodyard and G.A. Camdoes, Solar Cells, 31(1991),297.
- [7] N.Chu and D.Honemam, Solar Cells, 31 (1991) 197.
- [8] Ramanathan, K., et al., Properties of 19.2% efficiency ZnO/CdS/CuInGaSe<sub>2</sub> Thin-film solar cell. Prog. Photovolt: Res. Appl.,2003. 11: p. 225-230.
- [9] V. Y. Merritt. and H. J. Hovel, “ Organic solar cell of hydroxy squarylium”, Appl. Phys. Lett., 29, 414, 1976.
- [10] C. W. Tang, “ Two-layer organic photovoltaic cell”, Appl. Phys. Lett. 48, 183, 1986.
- [11] P. Peumans, V. Bulovic, and S. R. Forrest, “ Efficient photon harvesting at high optical intensities in ultrathin organic double-heterostructure photovoltaic diodes”, Appl. Phys. Lett. 76, 2650, 2000.
- [12] P. Peumans, and S. R. Forrest, “ Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C60 photovoltaic cells”, Appl. Phys. Lett., 79, 126, 2001.
- [13] J. Xue, S. Uchida, B. P. Rand, and S. R. Forrest, “ 4.2% efficient organic photovoltaic cells with low series resistances”, Appl. Phys. Lett., 84, 3013, 2004.
- [14] F. Padinger, R. S. Rittberger, and N. S. Sariciftci, Adv. Funct. Mater. 13, 85, 2003.
- [15] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Muller, P. Lisja, N. Vlachopoulos, M. Gratzel, “ Conversion of Light to Electricity by cis-X<sub>2</sub>Bis(2,2 - bipyridyl-4,4 -dicarboxylate)ruthenium ( Charge-Transfer Sensitizers (X=Cl-,Br-,I-,CN-,and SCN-) on Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Electrodes”, J. Am. Chem. Soc, 115, 6382, 1993.

- [16] Sung Woo Hur, Hyun Seok Oh, Yong Cheul Oh, Dong Hoe Chung, Joon Ung Lee, Jong Wook Park, and Tan Kim, *Synthetic Metals* 154 (2005) 49-52.
- [17] “上海化工半月刊”, 劉佩華, 田禾, 第11期, 1999 [18] C. M. Joseph, K. N. Narayanan Unni, C. S. Menon, “*Mater. Letts.*”, 50 (2001) 18-20.
- [19] Masahiro Hiramoto, Hiroyuki Kumaoka, Masaaki Yokoyama, “*Synthetic Metals*”, 91 (1997) 77-79.
- [20] Z. G. Ji, K. W. Wong, P. K. Tse, R. W. M. Kwok, W. M. Lau, *Thin Solid Films* ,402 (2002) 79-82.
- [21] J. D. Anderson, E. M. McDonald, P. A. Lee, M. L. Anderson, E. L. Ritchie, H. K. Hall, T. Hopkins, E. A. Mash, J. Wang, A. Padias, S. Thayumanavan, S. Barlow, S. R. Marder, G. E. Jabbour, S. Shaheen, B. Kippelen, N. Peyghambarian, R.M. Wightman, N. R. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, (1998) 9646.
- [22] A. B Djuricic, C. Y Kwong and P. C. Chui, W. K. Chan, “*Journal Of Applied Physics*”, 93, (2003) 5472.
- [23] Soichi Uchida, Jiangeng Xue, Barry P. Rand, and Stephen R. Forrest “*Applied Physics Letters*”, 84, (2004) 4218.
- [24] H. Hoppe et al., *J. Mater. Res.* 19, 1924 (2004).
- [25] 王文義, 林怡君, “*高分子太陽能電池技術*”, *工業材料*. 203, 156, 2003.
- [26] 國立交通大學電子物理系博士論文, “*GaNAs材料磊晶成長與AlAs濕氧化膜之研究*”, 2001.
- [27] L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkotter, K. Mullen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. MacKenzie, “*Self-Organized Discotic Liquid Crystals for High-Efficiency Organic Photovoltaics*”, *Science* 293 10 (2001) 1119.
- [28] Holger Spanggaard\*, Frederik C. Krebs, “*A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics*”, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 83 (2004) 125-146.
- [29] Stefan A. and Andreia M. “*Electrical Properties of The ITO/CuPc/(CuPc+TpyP)/TpyP/Al Cells*”, *IEEE Trans. Appl. Sup.* 76900(1997) and *IEEE Trans. Appl. Sup.* 72996 (1997).
- [30] S. Antohe, L. Ion, N. Tomozeiu, T. Stoica, E. Barna., “*Sol. Energy Mater. & Sol. Cells*”, 62 (2000) 207-216.
- [31] 大葉大學電機工程研究所碩士論文, “*有機太陽能電池之成長與光電特性之研究*”, 2004.
- [32] Jiangeng Xue, Barry P. Rand, Soichi Uchida, and Stephen R. Forrest, “*A Hybrid Planar-Maxed Molecular Heterojunction Photovoltaic Cell*”, *Advanced Materials*. 10, 1002, 2004.
- [33] G. Sanon, R. Rup, A. Mansingh, *Thin Solid Films*, 190 (1990) 287.
- [34] L. Sagalowicz, G. R. Fox, *J. Mater. Res.*, Vol. 14, No. 5 (1999) 1876.
- [35] S. Uchida, J. Xue, B. P. Rand, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* 2004, 84, 4218.
- [36] Peter Peumans, Aharon Yakimov, and Stephen R. Forrest, “*Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cell*”, *Appl. Phys. Lett.* 2003, 93, 3693.