

## 利用銀奈米粒子誘導表面電漿共振提升有機太陽能電池之光電轉換效率

# Silver Nanoparticles Induced Surface Plasmon Resonance for Power Conversion Efficiency Enhancement in an Organic Solar Cell

歐珍方、王玉慧

Chen-Fang Ou, Yu-Hui Wang

國立勤益科技大學化工與材料工程系  
Department of Chemical and Materials Engineering,  
National Chin-Yi University of Technology  
E-mail : oucf@ncut.edu.tw  
NSC : 101-2221-E-167-018

### 摘要

將銀奈米粒子旋轉塗佈於電洞傳輸層上來提升有機太陽能電池的光電轉換效率，利用銀奈米粒子本身特殊的光電性質，來觀察銀奈米粒子對於元件中的光電轉換效率提升效果。本研究之有機太陽能電池的結構為ITO/PEDOT:PSS/Ag NPs/P3HT:PC<sub>61</sub>BM/Ca/Al，旋轉塗佈銀奈米溶液的轉速為2000rpm、3000rpm、4000rpm、5000rpm。由結果知，旋轉塗佈轉速為3000rpm時的太陽能電池在功率100mW/cm<sup>2</sup>的太陽能模擬器(AM1.5G)照射下顯示出開路電壓(V<sub>OC</sub>)為0.63V，短路電流密度(J<sub>SC</sub>)為8.49mA/cm<sup>2</sup>，填充因子(FF)為0.61以及最高的光電轉換效率(PCE)為3.27%，光電轉換效率提升了47%。

關鍵字：銀奈米粒子，有機太陽能電池，光電轉換效率

### ABSTRACT

In this study, we spin-coated the silver nanoparticles on the hole transport layer to enhance the power conversion efficiency of organic solar cells. We used the special optoelectronic properties of silver nanoparticles to observe the enhancement of silver nanoparticles on the power conversion efficiency of the devices. The structure of organic solar cells is ITO/PEDOT:PSS/Ag NPs/P3HT:PC<sub>61</sub>BM/Ca/Al. The spin speed for the silver solution are 2000rpm、3000rpm、4000and 5000rpm. From the results, the solar cell of the silver solution spin-coated by 3000rpm exhibited an open circuit voltage (V<sub>OC</sub>) of 0.63V, short-circuit current density (J<sub>SC</sub>) of 8.49mA/ cm<sup>2</sup>, a fill factor (FF) of 0.61, and the maximum power conversion efficiency (PCE) of 3.27% under one sun of simulated air mass 1.5 global (AM1.5G) irradiation (100mW/cm<sup>2</sup>). The increase of PCE is 47%.

Keywords: silver nanoparticles, organic solar cell, power conversion efficiency

### 1. 前言

高分子有機太陽能電池的發展潛力讓人驚豔，尤其在生產成本低、可撓曲、輕薄、製程簡單等等優勢下，相信未來一定可以改善人類的生

活。無機奈米材料具有較高的載子遷移率且可提高光的吸收率以及有較好的化學及物理穩定性，使用無機奈米材料可以保有原有元件特性，

也可擁有無機奈米材料的特性，所以將無機奈米材料應用於高分子有機太陽能電池也是目前的一大趨勢，常用的無機奈米材料分為兩類：一類為金屬化合物奈米粒子，如CdSe、PbS、TiO<sub>2</sub>、PbSe、ZnO及CuInS<sub>2</sub>；另一類則為金屬奈米粒子，如Au、Ag與Pt奈米粒子。本研究主要目的為摻雜銀奈米粒子於高分子元件中，增加對光的吸收，改善元件整體的光電轉換效率及光學性質，提升太陽能元件的光電轉換效率。

## 2. 實驗方法

實驗材料：

ITO (Indium Tin Oxide) glass substrate, 片電阻：7 ohm/□，總厚度：0.7mm，ITO厚度：260nm±20nm，廠商：AimCore Technology Co., Ltd.。

PEDOT:PSS (polyethylene dioxythiophene doped with polystyrene- sulfonic acid)，型號：BATRON P VP.AI 4083，廠商：德商世泰科，H. C. Starck (Bayer AG)。

rr-P3HT, Regioregular poly(3-hexylthiophene)，廠商：美國，Rieke Metals, Inc.。

PCBM，[6,6]-phenyl-C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester，純度：99.5%，廠商：美國，Nano-C.。

實驗步驟：

將ITO玻璃切割大小至1.5×1.5cm<sup>2</sup>，使用濃鹽酸蝕刻ITO玻璃。將蝕刻後的ITO玻璃，分別以ITO清潔劑、超純水、丙酮和異丙醇清洗，最後以氮氣將玻璃表面吹乾，接著利用UV ozone進行玻璃表面處理。使用旋轉塗佈方式，在處理完成之ITO玻璃上塗佈電洞傳輸層PEDOT:PSS，接著將OA-Ag solution旋轉塗佈於電洞傳輸層上，有機主動層方面將P3HT:PCBM以重量比1:1溶於溶劑(二氯苯)中，以加熱攪拌器在70°C下攪拌24小時以上，使用針筒過濾器過濾，將過濾後的有機材料塗佈於帶有油酸-銀奈米粒子的ITO玻璃上作為主動層，塗佈完成後將電極靜置使用溶劑退

火(solvent annealing)直到顏色從澄色變為暗紫色，使用加熱板退火處理(thermal annealing)在150°C下烘烤30min。玻璃於烘烤完後先熱蒸鍍鈣層接著蒸鍍鋁陰極，進行光電轉換效率測量。

實驗儀器：

太陽光模擬光源系統 (Solar simulator, Newport, 66901；條件：照光面積：0.1cm<sup>2</sup>，測試光源：功率100 mW/cm<sup>2</sup>、A.M 1.5 G)。半導體參數分析儀 (Semiconductor Characterization System, KEITHLEY, 4200-SCS)。紫外光-可見光光譜儀 (UV-VIS, Hitachi, U-2900；條件：掃描波長範圍：800-300nm，基準線：塗佈P3HT/PEDOT:PSS之ITO基板)。螢光光譜儀 (PL, Shimadzu, RF-5301PC；條件：激發光源波長為405 nm，掃描波長範圍：550-750nm，基準線：塗佈P3HT/PEDOT:PSS之ITO基板)。掃描式原子探測顯微鏡 (SPM, D3100 stage；條件：測試面積：2.5×2.5 cm<sup>2</sup>，測試轉速：主動層500 rpm。高解析場發射掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM, JEOL JSM-7401F；條件：鍍金時間30秒，電流強度10 安培，倍率為10000倍和50000倍)。

## 3. 結果與討論

### 3.1 UV-Vis吸收光譜分析

Fig.3 為油酸-銀溶液使用不同轉速旋轉塗佈的紫外光-可見光 (UV-Vis) 吸收光譜圖，由圖可看出旋轉塗佈油酸-銀奈米溶液的轉速 3000rpm 時有最好的吸收度，但轉速增加到 4000rpm 時，吸收度明顯變差了，這是因為隨著轉速變快，油酸-銀奈米粒子變少，導致吸收度降低。

### 3.2 PL 放射光強度分析

由Fig.4可以觀察到隨著旋轉塗佈油酸-銀奈米溶液的轉速在3000rpm時有最好的放射光強度，但轉速增加到4000rpm時，放射光強度明顯變差了，這是因為隨著轉速變快，油酸-銀奈米粒子的量變少，導致放射光強度變小。推測當旋轉

塗佈油酸-銀奈米溶液的轉速在2000rpm時，由於油酸-奈米粒子分散性不佳，造成使一部分的可見光吸收，無法做出有效的能量傳遞。

### 3.3 FE-SEM 分析

Fig.5 為油酸-銀溶液使用不同轉速旋轉塗佈的 FE-SEM 影像，使用 2000rpm 旋轉塗佈油酸-銀奈米溶液的 FE-SEM 影像，由小倍率發現油酸-銀奈米粒子均勻分散在薄膜中，但由大倍率可看出油酸-銀奈米粒子有部分聚集，使用 3000rpm 旋轉塗佈油酸-銀奈米溶液的 FE-SEM 影像，由小倍率和大倍率皆可發現油酸-銀奈米粒子均勻分散在薄膜中，使用 4000rpm 和 5000rpm 旋轉塗佈油酸-銀奈米溶液的 FE-SEM 影像，由小倍率和大倍率看出由於轉速太快，導致油酸-銀奈米粒子的數量變少。

### 3.4 SPM 分析

Fig.6 為油酸-銀溶液使用不同轉速旋轉塗佈的 SPM 所觀察到的表面形貌與 3D 圖，分別使用 2000、3000、4000、5000rpm 旋轉塗佈油酸-銀奈米溶液可由 Table.1 比較出隨著油酸-銀奈米溶液旋轉塗佈轉速變大，表面粗糙度逐漸變小，從 17.7 nm 減少到 2.54nm，這是因為由於轉速增加導致油酸-銀奈米粒子的數量變得極少使得表面粗糙度減小，其結果與 FE-SEM 的結果是相符的。

### 3.5 J-V 特性曲線分析

Fig.7 為油酸-銀溶液使用不同轉速旋轉塗佈於 PEDOT:PSS 電洞傳輸層上的 J-V 特性曲線圖，從 Table.2 可看出，當轉速為 3000 rpm 時，有最佳的效率，短路電流密度可以從 7.12 mA/cm<sup>2</sup> 提升至 8.49 mA/cm<sup>2</sup>，開路電壓為 0.63V，填充因子由 0.49 提升至 0.61，光電轉換效率可從 2.23 % 提升至 3.27 %，可以使有機高分子太陽能元件的光電轉換效率提升 47 %。顯然地，由圖 Fig.8、Fig.9 的趨勢可看出油酸-銀奈米

粒子可以有效地增加短路電流密度和填充因子，使元件光電轉換效率明顯上升。然而，當轉速超過 3000rpm 時光電轉換效率逐漸減少，短路電流密度也逐漸減小，這是因為轉速太快把銀奈米粒子甩出去了，導致油酸-銀奈米粒子的數量變很少。

## 4. 結論

使用適當的轉速旋轉塗佈銀奈米粒子於有機太陽能電池電洞傳輸層與主動層之間可提升電池之短路電流、填充因子和光電轉化效率，當油酸-銀溶液使用3000rpm的轉速旋轉塗佈時具最高光電轉換效率3.27 %，此結果是因為銀奈米粒子產生的局部表面電漿共振效應能有效的增加光電流，使有機高分子太陽能元件的光電轉換效率提升約47%。

## 5. 致謝

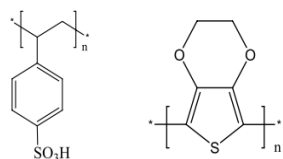
本研究為國科會編號 NSC101-2221-E-167-018之計畫，由於國科會的支持，使本計畫得以順利進行，特此致上感謝之意。

## 6. 參考文獻

- (1) Seok-Soon Kim, Seok-In Na, Jang Jo, Dong-Yu Kim, Plasmon enhanced performance of organic solar cells using electrodeposited Ag nanoparticles, Applied Physics Letters 93, 073307 (2008)
- (2) Woo-Jun Yoon, Kyung-Young Jung, Ji-wen Liu, Plasmon-enhanced optical absorption and photocurrent in organic bulk heterojunction photovoltaic devices using self-assembled layer of silver nanoparticles, Solar Energy Materials & Solar Cells 94, 128-132 (2010)
- (3) Lin-fang Qiao, Dan Wang, Li-jian Zuo, Yu-qian Ye, Jun Qian, Localized surface plasmon resonance enhanced organic solar

cell with gold nanospheres, Applied Energy 88, 848–852 (2011)

- (4) Yu-yuan Shi, Bin Sun, Zhe Zhou, Yong-tao Wu, Mei-fang Zhu, Size-controlled and large-scale synthesis of organic-soluble Ag nanocrystals in water and their formation mechanism Materials International 21, 447–454 (2011)



PEDOT : PSS

Fig.1 電洞傳輸層之結構圖。

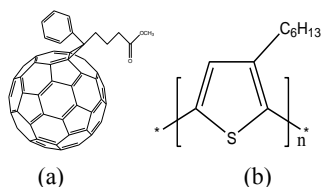


Fig.2 主動層之結構圖 (a)PCBM (b) P3HT。

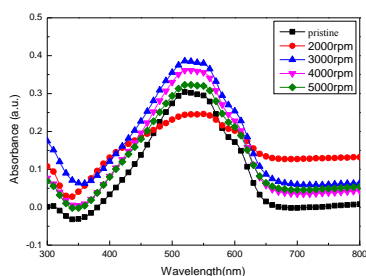


Fig.3 ITO/PEDOT:PSS/OA-Ag NPs/P3HT 的紫外光-可見光 (UV-Vis) 吸收光譜圖

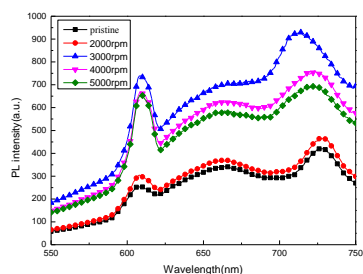
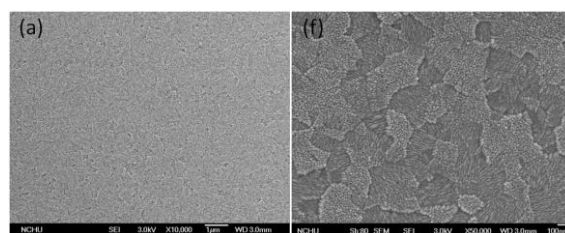
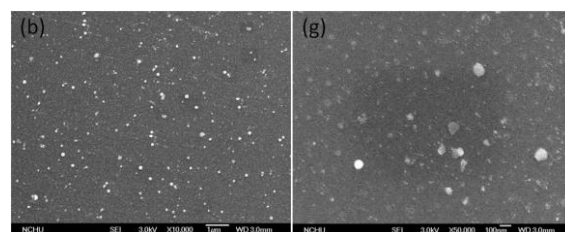


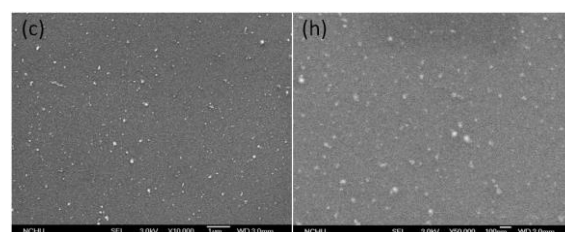
Fig.4 ITO/PEDOT:PSS/OA-Ag NPs/P3HT 的螢光光譜 (PL) 圖



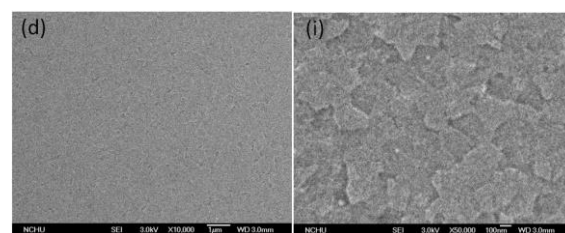
PEDOT:PSS



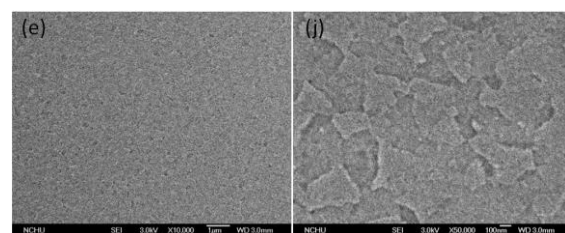
2000rpm



3000rpm



4000rpm



5000rpm

Fig.5 ITO/PEDOT:PSS/OA-Ag NPs (不同轉速旋轉塗佈) 的 SEM 影像, ( $\times 10k$ ): (a) 無 (b) 2000rpm (c) 3000rpm (d) 4000rpm (e) 5000rpm, ( $\times 50k$ ): (f) 無 (g) 2000rpm (h) 3000rpm (i) 4000rpm (j) 5000rpm

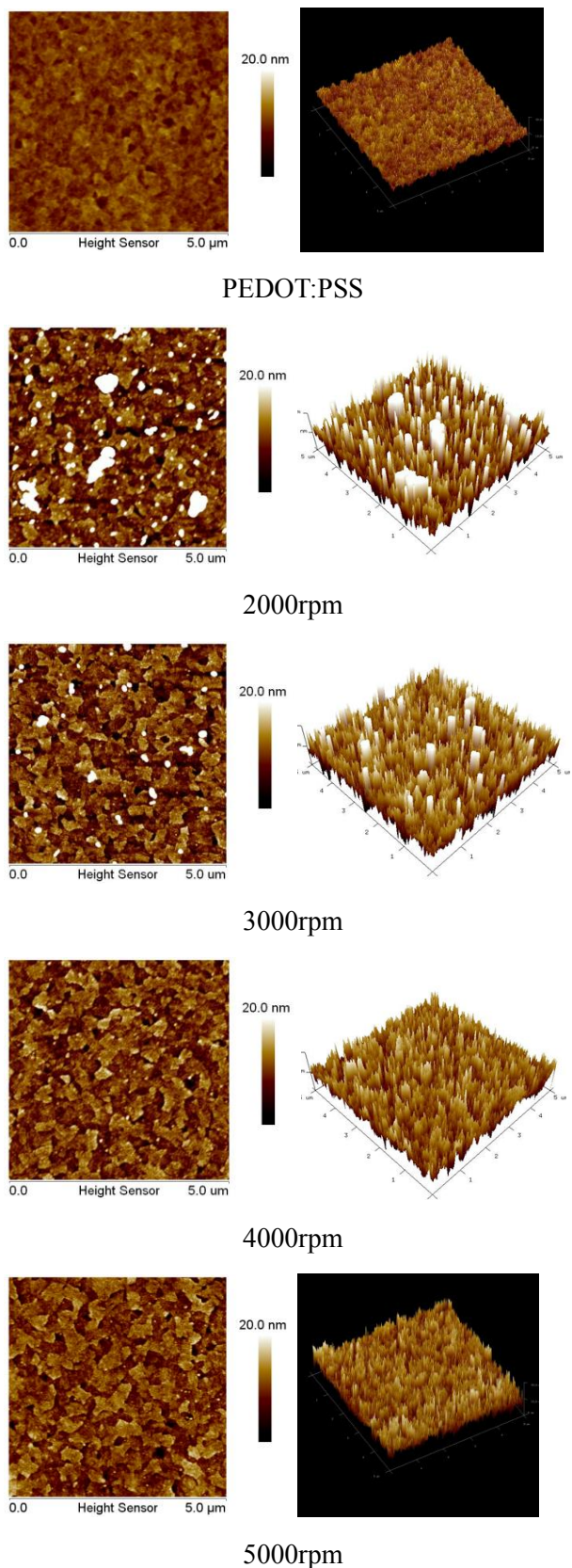


Fig.6 ITO/PEDOT:PSS/OA-Ag NPs (不同轉速旋轉塗佈) 的 SPM 影像, 2D 圖及 3D 圖

Table.1 ITO/PEDOT:PSS/OA-Ag NPs (不同轉速旋轉塗佈) 的成膜 RMS 比較

轉速	RMS(nm)
0	1.26
2000rpm	17.7
3000rpm	7.37
4000rpm	2.82
5000rpm	2.54

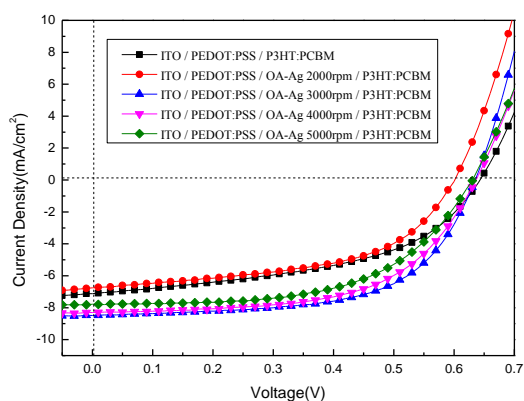


Fig.7 油酸-銀奈米溶液改變轉速旋轉塗佈於 PEDOT:PSS 電洞傳導層上之元件電流密度-電壓特性曲線

Table.2 油酸-銀奈米溶液改變轉速旋轉塗佈於 PEDOT:PSS 電洞傳導層上 (元件結構: ITO/PEDOT:PSS/OA-Ag NPs/P3HT:PCBM/ Ca/Al)

Device	Voc (V)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	PCE (%)	PCE提升率 (%)
Standard	0.64	7.12	0.49	2.23	-
2000rpm	0.60	6.76	0.53	2.14	-
3000rpm	0.63	8.49	0.61	3.27	47%
4000rpm	0.64	8.30	0.58	3.08	38%
5000rpm	0.63	7.78	0.57	2.79	25%

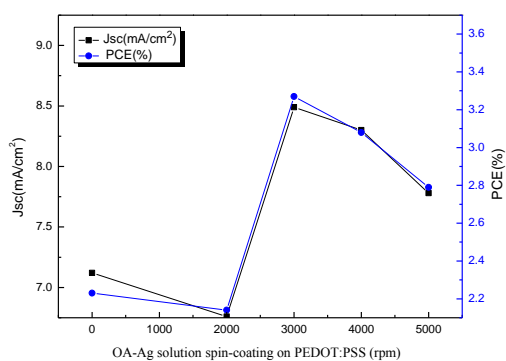


Fig.8 油酸-銀奈米溶液改變轉速旋轉塗佈於 PEDOT:PSS 電洞傳導層上之短路電流密度 (Jsc) 與光電轉換效率 (PCE) 關係圖

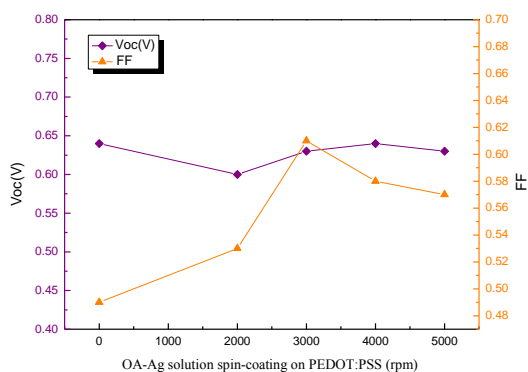


Fig.9 油酸-銀奈米溶液改變轉速旋轉塗佈於 PEDOT:PSS 電洞傳導層上之開路電壓 (Voc) 與填充因子 (FF) 關係圖