

# 中華民國第 55 屆中小學科學展覽會

## 作品說明書

---

高中組 生活與應用科學科

第三名

040814

探討自製有機－無機混合型太陽能電池在不同  
光強度及波長下的特性

學校名稱：臺北市立第一女子高級中學

作者：  高二 李佳蔚  高二 王亦涵	指導老師：  陳祖望  張永佶
---------------------------------	-----------------------------

關鍵詞：太陽能電池、有機－無機、石墨烯量子點

## 摘要

本研究利用低成本的製程，將含有石墨烯量子點之 3,4-乙炔二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸 (PEDOT:PSS) 塗佈在 Si 金字塔微結構，組成有機-無機混合型太陽能電池，以達到在大角度入射的弱光環境下，依然具有高光電轉換效率。此微結構具有優異的光捕捉效果，且可以與 PEDOT:PSS 形成更多異質界面，因此大幅改善有機-無機混合型太陽能電池的短路電流、填充因子與光電轉換效率。在各種入射角度與各種光強度下，摻雜石墨烯量子點之混合型太陽能電池的效率因石墨烯量子點具有超高載子遷移率及降頻轉換效率，使其效能比一般矽基太陽能電池好。這個研究將開創一個低成本、高效率、全方位入射角且弱光環境之太陽能電池的新應用。

## 壹、研究動機

近年來，地球能源枯竭的問題日漸嚴重，因此，許多人希望可以藉由運用可再生能源作為替代。透過高二上基礎化學（二）第三章「化學與能源」之介紹，我們學習到太陽能為目前可再生能源中發展性極高的能源之一。而太陽能電池則是目前最被廣泛研究，且可行性與實際應用成果最高者，於是我們便也投入太陽能電池之研究。我們觀察到，矽基（Silicon based）太陽能電池是當前太陽能市場上的主要產品，不過，這類傳統矽基太陽能電池使用了昂貴的高溫或是離子佈植等製程工法來製作 p-n 接面。上述製程花費與材料價格占了整個太陽能電池模組 30% 左右[1][2]，故許多人都往發展大面積且低成本低溫製程工法之矽基太陽能電池的方向來努力[3 - 9]。其中利用有機材料，例如 3-己烷基噻吩(P3HT) [10]或 3,4-乙炔二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸 (PEDOT:PSS) 等[11]，和矽基板結合形成有機-無機混合型太陽能電池，這是一個具有相當高的成本效益之方法。不過，上述的有機-無機混合型太陽能電池效率依然偏低 (~10%) [1]，所以我們想添加二維材料-石墨烯量子點，利用它的特性[15][16]加以改善，從文獻中提及它具有降頻轉換特性 (downconversion property)，可將吸收到的紫外光轉換成可見光供矽利用，以及超高載子遷移率可以有效提升有機層的導電性來促進載子的傳輸。另一方面，我們看見生活中太陽能電池經常需要結合綠能建築，且必須配合太陽在天空中的運行情況，所以接收的太陽光大部分是以大角度（如清晨與黃昏）以及低光強度入射（如陰天），而一般矽基太陽能電池在大角度入射光下其效率會大幅下降，主要是因為受限於大量的光反射造成整體電池效能減低[1],[4],[12 - 14]，所以我們希望透過添加有機材料與矽基板的奈米結構設計來提升矽基太陽能電池的表現。同時也希望藉由這種低成本有機-無機混合型太陽能電池來取代傳統矽太陽能電池需要利用高真空環境及昂貴鍍膜儀器的製程方式。希望將來只需透過便宜的旋轉塗佈法，就能順利將有機層塗佈到矽基板表面形成有機-無機混合接面，大幅降低製程成本。

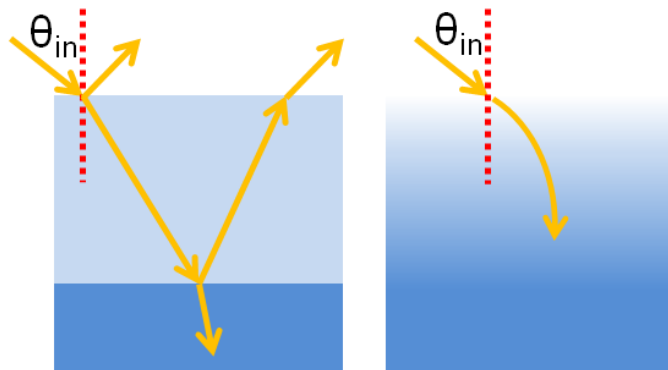
### ◆ 相關課程概念：

基礎物理（一） 第六章 波、第七章 能量、第八章 量子現象、附錄一 現代科技

基礎化學（二） 第三章 化學與能源、第四章 化學與化工

## 貳、研究目的

我們的研究是建立在有機—無機混合型矽太陽能電池技術的基礎上[1],[4]，以 PEDOT:PSS 取代傳統太陽能電池 P-type 的矽，再結合 n-type 的矽，組成有機—無機混合結構，並利用奈米結構的設計，與新穎二維材料（石墨烯量子點）的添加，以達到太陽能電池光學性質和電子特性的提升。其中在光學性質方面，我們主要會透過製作 Si 奈米結構達到漸變折射率的目的，進而有效提升光捕捉能力，形成具有寬頻抗反射的效果（如圖一所示）[17]，加上石墨烯量子點獨特的頻率降轉換特性，來吸收更多紫外光並轉換成可見光供矽來利用；在電子特性提升部分，希望藉由石墨烯量子點添加到有機材料層，利用它的超高載子遷移率有效提升有機層的導電性，促進載子的傳輸。最後，我們會在不同光強度、入射角度及不同波長範圍下，測量我們的有機—無機混合型太陽能電池，並與一般的矽太陽能電池比較，希望藉由上述方法能改善現今太陽能電池的缺點，提供乾淨、便宜、高效率的下一代能源。



圖一 （左）四分之一波長與（右）次波長漸變折射率結構抗反射層示意圖

在我們研究中主要目的為：

- 一、組裝含金字塔結構的有機—無機混合型太陽能電池
- 二、進一步嘗試摻入石墨烯量子點來提升混合型太陽能電池效率
- 三、探討此有機—無機混合型太陽能電池在不同光強度、光入射角下的表現
- 四、探討金字塔結構及石墨烯量子點在太陽能電池中的功效

## 參、研究設備及器材

### 一、MBRAUN Unilab 手套箱工作站

在手套箱裡面塗佈有機材料層於矽機太陽能電池上，以避免水、氧破壞有機材料的光電特性。



圖 二 MBRAUN Unilab 手套箱工作站

### 二、旋轉塗佈機

利用旋轉塗佈機將配置好的有機溶液塗佈在矽基板上。



圖 三 旋轉塗佈機

### 三、濺鍍機(Sputter)

利用濺鍍機在電池的正反兩面鍍上銀電極。



圖 四 濺鍍機(Sputter)

#### 四、太陽光模擬器

一般燈源所發出的光譜跟自然界的太陽光譜是不一樣的，故我們必須使用符合國際標準規範（IEC60904-9）的太陽能模擬器，模擬 AM1.5 的標準光源。我們利用太陽光模擬器調整光強度大小，藉以測量太陽能電池的特性。



圖 五 太陽光模擬器

#### 五、Keithley 4200 電性分析儀

用來量測太陽能電池的電流-電壓（I-V）特性曲線。



圖 六 Keithley 4200 電性分析儀

#### 六、QE-R 太陽能電池全方位量子效率量測儀

用來量測太陽能電池的光電轉化效率（IPCE）。



圖 七 太陽能電池全方位量子效率量測儀

## 七、反射頻譜儀

用來測量反射波頻譜，藉以探討太陽能電池的抗反射效果。

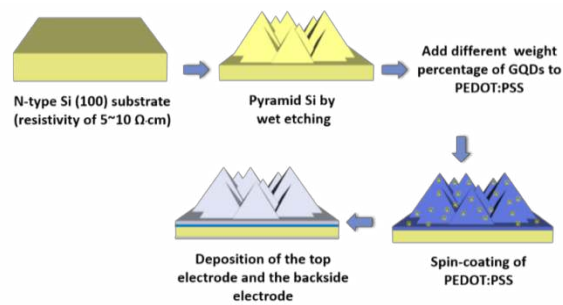


圖八 反射頻譜儀

## 肆、研究過程或方法

### 一、裝置製造

這個部分的實驗主要是建立在我們實驗室已經成熟的矽混合型太陽能電池製程基礎上，其相關步驟主要包含矽基板微金字塔的化學蝕刻、有機高分子溶液的旋轉塗佈、高溫退火及上下電極的濺鍍。矽基板的微金字塔化學蝕刻主要是利用無電極的方式在 45% 體積濃度的氫氧化鉀和異丙醇溶液下蝕刻 20 分鐘。製作出微金字塔結構之後經過標準的試片清洗過程及表面處理，我們便迅速將有機層旋轉塗佈到矽基板上，之後再利用手套箱在加熱板上進行約 10 分鐘、溫度攝氏 165 度的退火。退火完成後便利用濺鍍機濺鍍約 300 - 500 nm 的上下銀電極（以 n-type 矽基板搭配 PEDOT:PSS）。而摻雜石墨烯量子點的元件則是會在調配有機層的過程中加入不同百分比的石墨烯量子點，並同一批製作沒有摻雜石墨烯量子點的對照組以供分析比較。



圖九 矽混合型太陽能電池的製程

## 二、光電特性量測

### (一) 測量不同光強度及入射角度下的特性

我們藉由太陽光模擬器調整入射光強度及入射光角度照射，並用Keithley 4200電性分析儀量測出太陽能電池的開路電壓( $V_{oc}$ )、短路電流( $J_{sc}$ )以及填充因子(FF)等參數，在藉由計算公式的出光電轉換效率(PCE)，並同時繪製出電池的電流－電壓特性曲線圖，藉以分析比較不同電池的光學特性。

### (二) 測量不同入射光波長下的量子效率

藉由太陽能電池全方位量子效率(QE)量測儀，來量測入射的單色光的光電轉化效率IPCE，可定義為：

$$IPCE(\lambda) = \frac{1.25 \times 10^3 \times \text{光電流密度}(\mu\text{A}/\text{cm}^2)}{\text{波長}(\text{nm}) \times \text{光通量}(\text{W}/\text{m}^2)} \times LHE(\lambda) \varphi_{inj} \eta_c$$

其中， $LHE(\lambda)$  為光吸收率;  $\varphi_{inj}$  為注入電子的量子產率;  $\eta_c$  為電荷分離率。

由於各波長單色光所含有的光子數不一定相同，所以必須先將不同波長的光電流做歸一化(normalization)，讓不同波長的以光子比例計算，得出歸一化的光電流。接下來量測不同光波長下的外部量子效率(EQE)數值，也就是由照光所產生而被蒐集到的載子數與照射在太陽能電池上的光子數的比值，看出其光電轉化效率的效果。

### (三) 測量不同光波長下的反射率



由於我們的研究目的希望能讓太陽能電池減少光的反射，所以我們用反射頻譜儀測量在不同光波長下電池的反射率，藉以分析太陽能電池的抗反射效果。

## 伍、研究結果

本研究中所製作出的三種分析比較的太陽能電池如圖七所示，由左到右分別為一般矽基太陽能電池、混合型太陽能電池與摻雜石墨烯量子點之混合型太陽能電池。

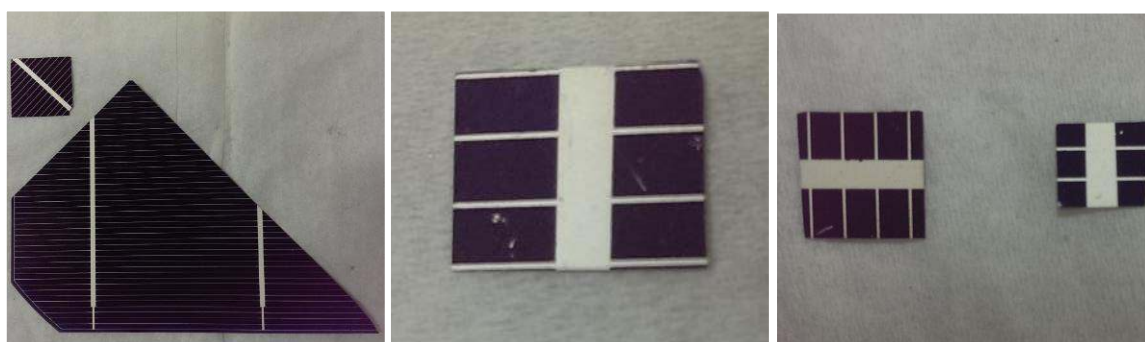


圖 十 實作所完成的太陽能電池照片

矽基太陽能電池、混合型太陽能電池與摻雜石墨烯量子點之混合型太陽能電池的之開路電壓 ( $V_{oc}$ )，短路電流 ( $J_{sc}$ )，填充因子 (FF) 及光電轉換效率 (PCE) 數據如表一所示，可以看出混合型太陽能電池在摻雜石墨烯量子點之後其效能有顯著的提升。

表格 一 矽基太陽能電池、混合型太陽能電池與摻雜石墨烯量子點之混合型太陽能電池的

$V_{oc}$ ， $J_{sc}$ ，FF 及 PCE

	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	PCE
Si	0.53	28.29	62.72%	9.48%
Hybrid	0.44	34.47	55.87%	8.51%
Hybrid with GQD	0.54	39.15	62.06%	11.96%

一、不同入射光角度時，各太陽能電池的電流－電壓特性：

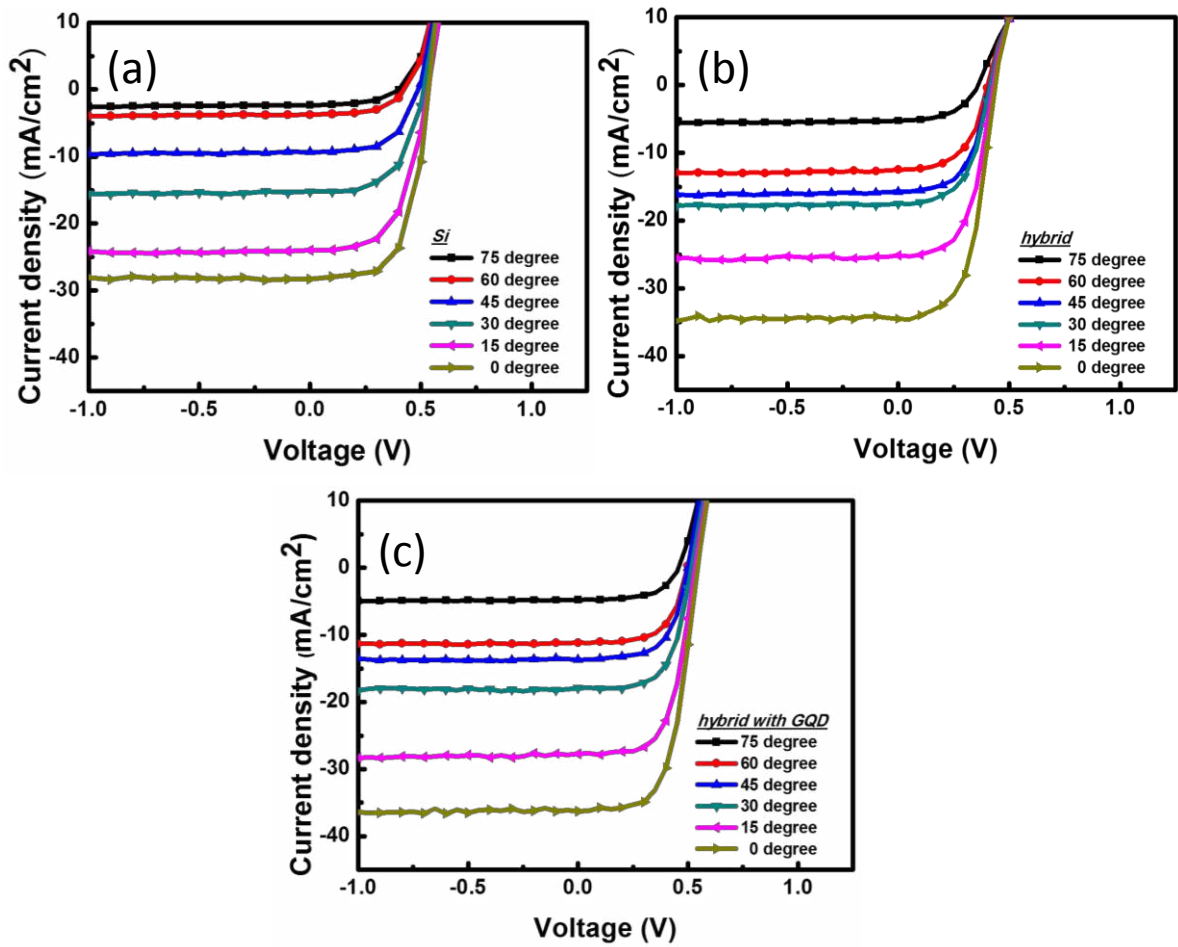
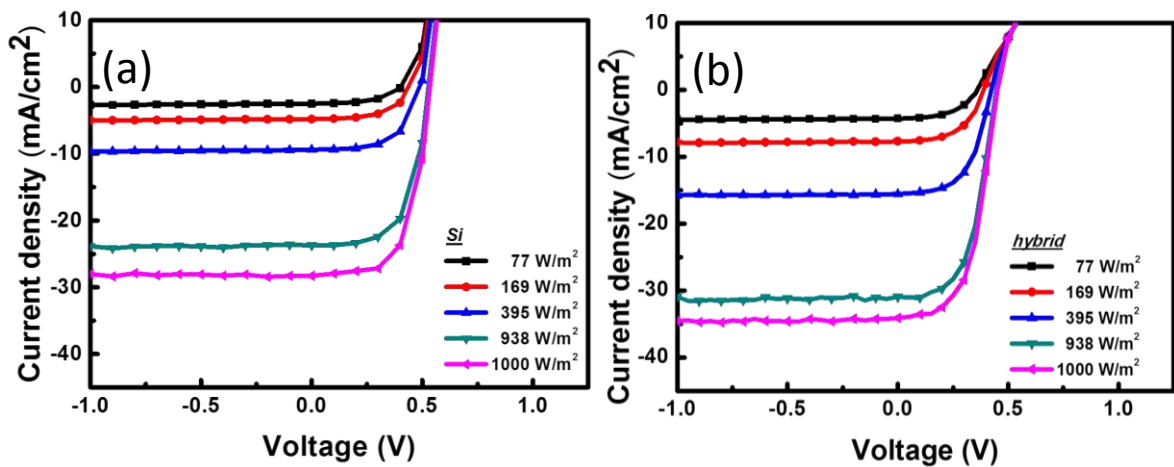


圖 十一 在不同入射光角度之 (a) 一般矽基太陽能電池、(b) 混合型太陽能電池和 (c) 摻雜石墨烯量子點混合型太陽能電池的電流－電壓特性圖。(0 度入射代表正向入射)

二、不同入射光強度時，各太陽能電池的電流－電壓特性：



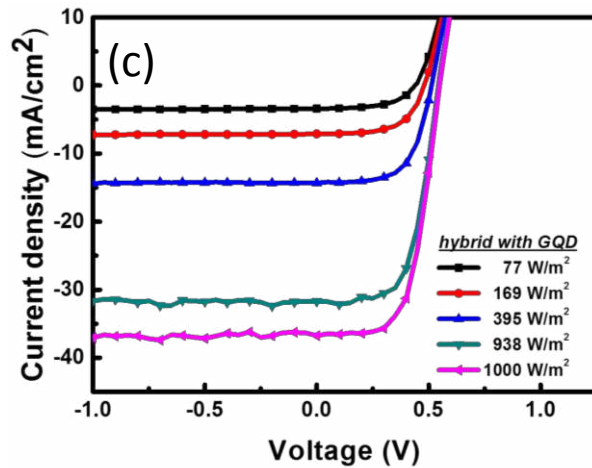


圖 十二 不同入射光強度之 (a) 一般矽基太陽能電池、(b) 混合型太陽能電池和 (c) 摻雜石墨烯量子點混合型太陽能電池的電流-電壓特性圖。(入射角度皆為 0 度)

三、不同入射光角度與不同入射光強度時，各太陽能電池的光電轉換效率關係：

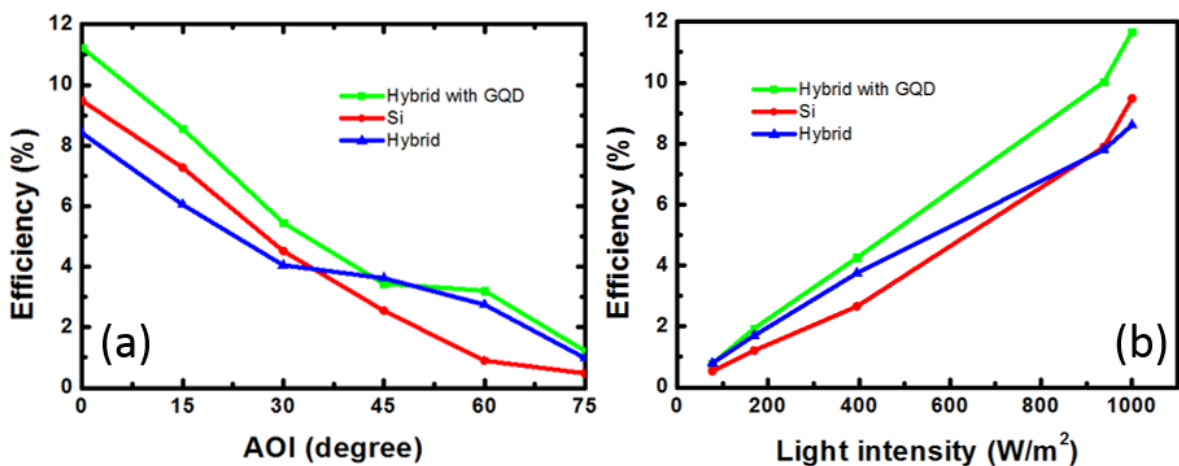


圖 十三 光電轉換效率 (PCE) 與 (a) 不同入射角，(b) 不同光強度之關係圖

四、不同入射光波長，與各太陽能電池反射率的關係：

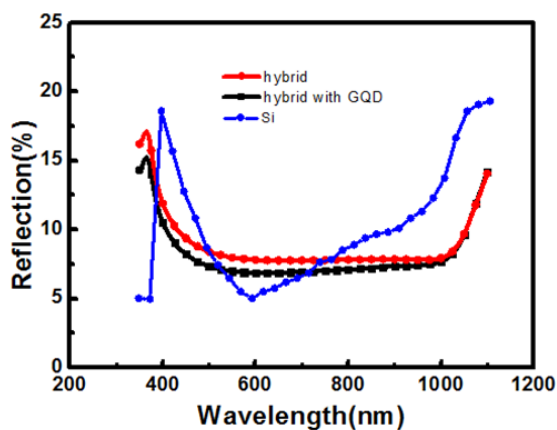


圖 十四 不同波長與反射率關係圖

五、不同入射光波長，各太陽能電池的外部量子效率關係：

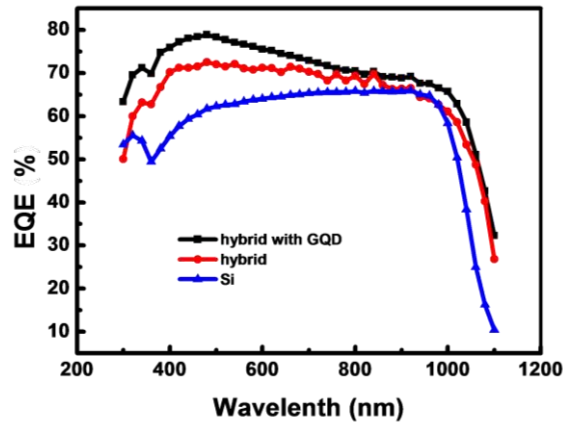


圖 十五 不同波長的光與其外部量子效率的關係圖

## 陸、討論

一、不同入射光角度時，各太陽能電池的電流－電壓特性：

我們想藉由不同角度的照射來模擬太陽光的日出日落特性，從圖八結果發現其  $J_{sc}$  會隨著入射光角度變大而減少，這是因為光電子的產生是與單位面積的入射光量成正相關的，隨著入射角度變大其單位光量會愈來愈小。不過值得注意的是不管是大角度入射或是正向入射，摻雜石墨烯量子點混合型太陽能電池的  $J_{sc}$  都比一般矽基太陽能電池或是混合型太陽能電池來的大。我們初步推測這是因為微米金字塔對於全方向角的抗反射效果所致。

二、不同入射光強度時，各太陽能電池的電流－電壓特性：

為了確認不同光強度下的特性，我們也量測了此三種電池在不同光強度下之電壓－電流特性圖，如圖九所示。在不同入射光強度之電流－電壓特性圖中可以發現，不論是在入射光為  $1000 \text{ W/m}^2$  的強光時，或是在入射光為  $77 \text{ W/m}^2$  的弱光時，混合型太陽能電池的  $J_{sc}$  都比一般矽基太陽能電池大，可看出我們組裝的太陽能電池比一般太陽能

電池好，我們推測是石墨烯量子點超高載子遷移率的功效。

三、不同入射光角度與不同入射光強度時，各太陽能電池的光電轉換效率關係：

為了進一步量化不同入射角度與光強度對一般矽基太陽能電池、混合型太陽能電池和摻雜石墨烯量子點混合型太陽能電池之效能影響，故藉由光電轉換效率（PCE）與不同入射角和不同光強度之關係圖來加以探討，如圖十（a）與（b）所示。

由圖十三（a）與（b）可以發現，隨著光入射角度增加，進入到弱光範圍(入射角大於 45 度)時，混合型太陽能電池和摻雜石墨烯量子點的混合型太陽能電池的光電轉換效率其減少幅度不像一般矽基太陽能電池一樣迅速下降；而在入射光強度對效能作圖中，摻雜石墨烯量子點的混合型太陽能電池在各個光強度區段都較一般矽基太陽能電池好。由此可見，摻雜石墨烯量子點混合型的太陽能電池適合運作在大角度環境下（入射角度大於 45 度），同時在各種光強度下都有良好的效能。這是因為摻雜石墨烯量子點混合型太陽能電池具有微米金字塔結構減少光反射與石墨烯量子點增加載子傳輸效率所致。

四、不同入射光波長，與各太陽能電池反射率的關係：

為了進一步確認具金字塔微米結構之混合型太陽能電池與摻入石墨烯量子點的混合型太陽能電池之抗反射效果，我們量測了不同波長與反射率的關係圖，如圖十四所示。由圖中可以看出在 350 nm~1000 nm 的波長範圍中，兩者具有結構的混合型太陽能電池其反射率都在 10%以下，顯示出其微米結構之優異的寬頻譜抗反射效果，且加入石墨烯量子點不但沒有影響其抗反射效果，反而相較於無添加石墨烯量子點的混合型太陽能電池，在紫外光區因為利用降頻轉換特性，成功吸收紫外光，因此減少了光的反射。再與一般矽基太陽能電池比較，可以發現在大部分波長範圍下，我們的電池反射率較低且整體趨勢也較於穩定，便是所謂的「寬頻譜」抗反射。至於少部分波段的反射率較一般矽基太陽能電池高，我們推測是因為一般矽基太陽能電池上塗有抗反射

層，我們希望未來能在金字塔結構上再嘗試加上化學性質的抗反射，同時利用物理與化學性質，增加光的吸收。

五、不同入射光波長，各太陽能電池的外部量子效率關係：

至於不同光波長對摻雜石墨烯量子點的太陽能電池的影響，我們也量測不同波長的光與其外部量子效率的關係圖，如圖十五所示。我們發現在紫外光波長範圍(300~400 nm)，摻雜石墨烯量子點的混合型太陽能電池的外部量子效率遠比一般矽基太陽能電池好，這最主要的原因除了是摻雜石墨烯量子點的混合型太陽能電池具有石墨烯量子點之頻率降轉特性，可以幫助吸收紫外光波長區段光線轉換成光電流，再加上石墨烯量子點也可以幫助導電度的上升因此加強了載子的傳輸。而不管是在短波長或是長波長區域的外部量子效率也都比一般矽基太陽能電池好，其最主要的原因在於微米金字塔之全方位角與寬頻譜之抗反射結構增加了光吸收所致。

另外，在圖十四中，雖然摻雜石墨烯量子點的混合型太陽能電池在紫外光波段反射率較一般矽基太陽能電池高，但外部量子效率還是較一般矽基太陽能電池好，代表摻雜石墨烯量子點的混合型太陽能電池雖然反射出較多光線，卻也利用剩餘的光線轉換成可見光利用，而一般矽基太陽能電池雖然吸收較多紫外光，卻無法成功利用其轉換成光電流。

## 柒、結論

一、在 AM1.5 G 的照射下，具有微米金字塔結構與摻雜石墨烯量子點之矽基有機－無機混合型太陽能電池的光電轉換效率已被提升至 11.96%，其開路電壓（VOC）為 0.54 V，短路電流（JSC）為  $39.15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，且填充因子（FF）為 62.06%。

二、根據各個光電性質的關係圖所示，我們所製備的摻雜石墨烯量子點之有機－無機混合型太陽能電池，在不同入射光角度及強度下，效能都比一般傳統矽基太陽能電池好，

特別在弱光下更為效能更明顯提升。同時由於石墨烯量子點的頻率降轉特性，造成石墨烯量子點之有機－無機混合型太陽能電池在紫外光區域下，效能比一般傳統矽基太陽能電池佳。

綜合以上所述，我們相信這種具低成本，高效能與全方位寬頻譜抗反射之設計將可以為發展下一世代高效能太陽能電池帶來新的契機。

## 捌、參考資料及其他

- [1]. W. R. Wei, M. L. Tsai, S. T. Ho, S. H. Tai, C. R. Ho, S. H. Tai, C. W. Liu, R. J. Chung, and J. H. He, *Nano Letters* 13, 3658–3663 (2013) .
- [2] \$1/W Photovoltaic Systems; U.S. Department of Energy: Washionton, DC, 2010.
- [3] T. Mishima, M. Taguchi, H. Sakata and E. Maruyama, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95, 18–21 (2011) .
- [4]. H. P. Wang, T. Y. Lin, C. W. Hsu, M. L. Tsai, C. H. Huang, W. R. Wei, M. Y. Huang, Y. J. Chien, P. C. Yang, C. W. Liu, L. J. Chou, and J. H. He, *ACS Nano* 7, 9325–9335 (2013) .
- [5]. L. Tang, R. Ji, X. Cao, J. Lin, H. Jiang, X. Li, K. S. Teng, C. M. Luk, S. Zeng, J. Hao, and S. P. Lau, *ACS Nano* 6, 5102–5110 (2012) .
- [6]. J. K. Kim, M. J. Park, S. J. Kim, D. H. Wang, S. P. Cho, S. Bae, J. H. Park, and B. H. Hong, *ACS Nano* 7, 7202–7212 (2013) .
- [7]. C. Y. Huang, D. Y. Wang, C.H. Wang, Y. T. Chen, Y. T. Wang, Y. T. Jiang, Y. J. Yang, C. C. Chen, and Y. F. Chen, *ACS Nano* 4, 5849–5854 (2010) .
- [8]. C. R. Ho, M. L. Tsai, H. J. Jhuo, D. H. Lien, C. A. Lin, S. H. Tsai, T. C. Wei, K. P. Huang, S. A. Chen, and J. H. He, *Nanoscale* 5, 6350–6355 (2013) .
- [9]. C, A, Lin, K. P. Huang, S. T. Ho, M. W. Huang, and J. H. He, *Applied Physics Letters* 101, 123901 (2012) .
- [10] S. Avasthi, S. Lee, Y. L. Loo and J. C. Sturm, *Adv. Mater.* 23, 5762–5766 (2011) .
- [11] S. Jeong, E. C. Garnett, S. Wang, Z. Yu, S. Fan, M. L. Brongersma, M. D. McGehee and Y.

Cui, *Nano Lett.* 12, 2971–2976 (2012) .

[12] L. K. Yeh, K. Y. Lai, G. J. Lin, P. H. Fu, H. C. Chang, C. A. Lin, and J. H. He, *Advanced Energy Materials* 1, 506–510 (2011) .

[13] Y. C. Chao, C. Y. Chen, C. A. Lin, and J. H. He, *Energy & Environmental Science* 4, 3436–3441 (2011) .

[14] H. C. Chang, K. Y. Lai, Y. A. Dai, H. H. Wang, C. A. Lin, and J. H. He, *Energy & Environmental Science* 4, 2863–2869 (2011) .

[15] H. P. Wang, T. Y. Lin, M. L. Tsai, W. C. Tu, M. Y. Huang, P. C. Yang, Y. J. Chien, C. W. Liu, Y. L. Chueh and J. H. He, *ACS Nano* (2014 accepted) .

[16] X. Li, S. P. Lau, L. Tang, R. Jic and P. Yang, *J. Mater. Chem. C* 1, 7308–7313 (2013) .

[17] D. S. Tsai, C. A. Lin, W. C. Lien, H. C. Chang, Y. L. Wang and J.H. He, *ACS Nano* 5, 7748–7753 (2011) .



## 【評語】 040814

1. 本實驗加入量子點效益概念，頗為創新，對太陽電池品質之改進，找出一新方向。
2. 實驗設計創新，思慮周詳，分析詳實。