

## 還原氧化石墨烯/氧化鎳雙層對高分子太陽能電池效率之影響

歐珍方\*

國立勤益科技大學化工與材料工程系

### 摘 要

本研究採用還原氧化石墨烯(r-GO, reduced-GO)與氧化鎳( $\text{NiO}_x$ )雙層結構來取代傳統的 PEDOT:PSS(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)作為電洞傳輸層來製備高分子太陽能電池, 太陽能電池結構為 ITO/r-GO/ $\text{NiO}_x$ /P3HT:PC<sub>61</sub>BM/Ca/Al。我們研究以 r-GO/ $\text{NiO}_x$  取代 PEDOT:PSS 對電池光電特性之影響。由結果發現以 r-GO/ $\text{NiO}_x$  製備之高分子太陽能電池, 其短路電流密度( $J_{sc}$ )、填充因子( $FF$ )與光電轉換效率(PCE)都明顯比傳統以 PEDOT:PSS 作為電洞傳輸層之電池高。其中以具有 r-GO/ $\text{NiO}_x$ -2 雙層之電池表現出最佳的光電特性, 它具有最高的短路電流密度( $J_{sc}$ ) 8.34 mA/cm<sup>2</sup>, 填充因子( $FF$ ) 0.59 與光電轉換效率(PCE) 2.93 %, 與傳統參考電池比較, 短路電流密度與光電轉換效率分別提升了 51%及 73 %。

**關鍵詞：**還原氧化石墨烯, 高分子太陽能電池, 氧化鎳, 光電轉換效率

## Effect of Reduced Graphene Oxide/Nickel Oxide Bi-layer on Cell Performance of Polymer Solar Cells

Cheng-Fang Ou

*Department of Chemical and Materials Engineering, National Chin-Yi University of Technology*

### ABSTRACT

This work demonstrates the high performance reduced graphene oxide (r-GO)/nickel oxide ( $\text{NiO}_x$ ) double decked hole transport layer (HTL) in the P3HT: PC<sub>61</sub>BM based bulk heterojunction polymer solar cells (PSCs). The cell structure was ITO/r-GO// $\text{NiO}_x$ /P3HT:PC<sub>61</sub>BM (1:1 weight ratio)/Ca/Al. We study the effect of r-GO/ $\text{NiO}_x$  bi-layer on the photovoltaic performance. From the results, the short circuit density ( $J_{sc}$ ), fill factor ( $FF$ ) and power conversion efficiency (PCE) of the solar cells employing r-GO/ $\text{NiO}_x$  HTL were always higher than those of the reference cell with PEDOT:PSS HTL. The cell employing r-GO/ $\text{NiO}_x$ -2 HTL has the highest  $J_{sc}$  of 8.34 mA/cm<sup>2</sup>, an increase of 51%, and the highest PCE of 2.93%, an increase of 73%, as compared to the reference polymer solar cells.

**Keywords:** reduced-graphene oxide, polymer solar cell, nickel oxide, power conversion efficiency

## 一、前言

再生能源主要包括太陽能、水力能、風力能、地熱能、生質能、海洋能等等，不但取之不盡、用之不竭，更不會有環保方面的顧慮，在這些再生能源中，目前以太陽能最受到矚目。太陽能與其他再生能源相比更有隨手可得的優點，其他再生能源往往受限於區域或地形環境[1]。太陽能電池自 1954 年貝爾實驗室以半導體製程完成並突破 6% 的能量轉換效率以來，隨著製程技術與材料研發的進步，目前太陽能電池大多朝著效率的提升、尺度的縮減及製程的簡化幾個方向進行研究。太陽能電池(solar cell)，依材料大致可分為兩種類型：(1)無機太陽能電池[2]。(2)有機太陽能電池。無機太陽能電池主要包含結晶矽、非晶矽、多晶矽化合物等。有機太陽能電池主要可分成小分子、高分子太陽能電池與染料敏化太陽能電池為主體等類型。若由材料的類型進一步分類，從單晶矽電池到多晶材料再發展到現今的薄膜型無機或有機太陽能電池，元件的設計與材料的選擇上越來越多元化。有機太陽能電池因具有製程簡單、材料的設計較彈性且低成本的優勢，雖然目前效率不高，但在低能量需求或可攜式產品的電力供應上，仍具有應用的潛力。

氧化鎳的結晶結構為 NaCl 結構，結晶的氧化鎳薄膜因為具有極佳的化學穩定性、光學性質、電性及磁性故可以應用在各式各樣不同的工業。如：氧化鎳可作為反鐵磁材料、電致發光顯示器元件材料、化學感測器的感測層及 p-type 的透明導電薄膜。氧化鎳薄膜的導電機構，一般認為是由於其鎳氧比偏離化學計量比所造成。符合化學計量比(stoichiometry, Ni:O=1:1)的氧化鎳薄膜是絕緣體，電阻率在常溫下約為  $10^{13}$  ohm-cm，但當其鎳氧比小於 1 時，氧化鎳薄膜便因結構中具  $Ni^{3+}$  離子而變成 p-type 半導體所以大幅提高其導電率。氧化鎳的應用大約可分成三方面：(1)催化劑(2)電池與半導體器件：在鎳鎘電池剛發現的時候，也是使用一氧化鎳作電極，但由於低溫性能不好和製造成本較高，現在已經逐漸被鋰電池取代了[3]。近來，一氧化鎳的 p 型半導體（表面含有多餘正離子）特性開始引起研究者的注意，當一氧化鎳吸附氣體或外加電場後，

其表面的鎳離子數目發生變化，從而改變一氧化鎳的導電性和顏色，因此一氧化鎳薄膜可以被用於製造電阻型半導體氣敏元件和電致變色器件。(3)光吸收材料：奈米氧化鎳在光吸收譜上表現為選擇性光吸收。2010 年 Steirer, K. X., Chesin, J. P 等學者將金屬氧化物氧化鎳(NiOx)作為電洞傳輸層，鎳金屬具有寬的帶隙和價電帶能量較接近 P3HT 的 HOMO，可抑制電子重組作為阻擋層，並且降低串聯電阻提高填充因子[4]。2010 年 Park, S. Y 等學者研究採用磁控濺射 p 型鎳金屬氧化物薄膜作為陽極緩衝層，可增加電池轉化效率和穩定性，光電轉化效率和填充因子分別高達  $2.8 \pm 0.1\%$  和  $0.62 \pm 0.02$ ，且鎳金屬應用壽命比傳統 PEDOT:PSS 高三倍[5]。由前人的研究可以得知，將無機金屬奈米材料應用於有機太陽能電池元件，應用在電洞傳輸層與主動層都可以有效提升太陽能電池元件的穩定性與光電轉換效率。

石墨烯具有非常好的導電、導熱、散熱、強度特性，未來取代現有電子材料的可行性非常大[6-8]。石墨烯既是最薄的材料，也是最強韌的材料，斷裂強度比最好的鋼材還要高出百倍。同時它又有很好的彈性，拉伸幅度能達到自身尺寸的 20%。石墨烯的導電性比銅更好，導熱性遠超一切其他材料。它的電阻只約  $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ，比銅或銀更低，為目前世界上電阻率最小的材料；在室溫下，其電子遷移率(electron mobility)超過  $15000 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ，是矽晶( $1400 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ )的 10 倍以上。石墨烯於高分子太陽能電池的應用可分成三個方向：1.以石墨烯為電子受體(acceptor)，2.以石墨烯為界面物質(interface layer)，3.以石墨烯為電極(anode or cathode)[9]。以石墨烯取代無機氧化銦錫(ITO 透明電極)製作成電池之光電轉換效率不高皆低於 2.0%[10-11]。Ryu 等人[12]將 GO(graphene oxide)水溶液，以 1000 rpm 轉速塗佈於 ITO 電極上，然後於手套箱內 200°C 加熱板熱處理 20 分鐘取代傳統電洞傳輸層 PEDOT:PSS 之電池光電轉換效率由 2.33% 提升至 2.75% 提升了 18%。Kim 等人[13]將 GO 與利用 hydrazine 化學還原之 r-GO 當做 HTL，膜厚 5nm 之 r-GO 之電池光電轉換效率為 2.83%。2013 年 Guo 等人[14]研究以不同 GO 濃度(2 與 5 mg/ml)、不同塗佈轉速、不同熱處

理溫度來製備 HTL，最佳電池光電轉換效率為 2.75%。Jeon 等人[15] 研究以 250°C 熱處理之適當還原 GO 取代傳統電洞傳輸層 PEDOT:PSS 之電池光電轉換效率由 3.85% 提升至 3.98%。2013 Jeon 等人[16] 研究以 100, 200, 300, and 400°C 熱處理適當還原 GO，取代傳統電洞傳輸層 PEDOT:PSS，400°C 熱處理 GO 之電池具有最高之光電轉換效率，效率為 3.71%。2017 Rafique 等人[17] 研究以 GO/PEDOT:PSS 雙層為 HTL，以 PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM 為主動層之電池，具有 4.28% 的光電轉換效率。由上述研究知 GO 當 HTL 對電池光電轉換效率影響之因素很多。

傳統有機高分子太陽能電池之電洞傳輸層為 PEDOT:PSS (polyethylene dioxythiophene doped with polystyrene-sulfonic acid)，然而 PEDOT:PSS 具有高酸性，在高溫環境下會腐蝕電池陽極 ITO (indium tin oxide)，因而使電池劣化及降低性能。本研究將藉由改良式 Hummer 法製備適度還原的氧化石墨烯 (r-GO)，然後將還原的氧化石墨烯添加於電池元件中當作電洞傳輸層取代傳統的 PEDOT:PSS 電洞傳輸層，於我們先前之文章[18]，探討 GO 經不同溫度 150、200 及 250°C 熱處理對電池光電轉換效率之影響。本篇論文，我們另外於還原氧化石墨烯上另外再添加一層氧化鎳 (NiO<sub>x</sub>)，研究 r-GO/NiO<sub>x</sub> 此雙層電洞傳輸層對高分子太陽能電池光電性質之影響與探討其可能產生之原因。

## 二、研究方法

### 2.1 實驗材料

- (1).ITO (indium tin oxide) glass substrate，片電阻：15 ohm/sq，厚度：120 nm，廠商：Lumtec。
- (2).PEDOT:PSS (polyethylene dioxythiophene doped with polystyrene-sulfonic acid)，型號：BATRON P VPAI 4083，廠商：H. C. Starck (Bayer AG)，當作電洞傳輸層。
- (3).P3HT:Regioregular poly(3-hexylthiophene) 廠商：Rieke Metals, Inc，當作電子施體 (donor)。
- (4).PCBM: [6,6]-phenyl-C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester，純度：99.5%，廠商：Nano-C，當作電子受體 (acceptor)。
- (5).石墨：325 mesh，純度 98%，廠商：美國，Alfa Aesar Co, Ward Hill, Massachusetts。

### 2.2 r-GO 溶液之製備

本研究以改良式 Hummer 法將石墨製備成氧化石墨 (graphene oxide, GO)，首先將石墨片置入濃硫酸與濃硝酸混合溶液中攪拌之，緩緩加入過錳酸鉀氧化劑，氧化反應持續 7 天後，加入過氧化氫以終止反應，接著以 5wt% 鹽酸水溶液清洗並移除多餘之硫酸鹽離子，以逆滲透水清洗產物，經由離心法將懸浮溶液純化，所得固態氧化石墨再重複此程序直到懸浮溶液呈中性，接著於室溫下進行真空乾燥以得到棕色粉體。將 GO 棕色粉體以 DMF (N,N-dimethylformamide) 溶液稀釋成濃度 1.0 mg/ml 之溶液。

### 2.3 NiO<sub>x</sub> 溶液之製備

將 2M 之氫氧化鋰溶液加入水中並攪拌以形成 0.5M 醋酸鎳的溶液，直到 pH 為 9.0 為止，將綠色沉澱物從母液中離心分離。然後，利用冰醋酸對該漿料進行膠溶直至 pH 為 4.5 為止。然後於溶液中加入少量的水，以獲得適當的粘度，再將溶液進行超音波震盪處理並過濾。

### 2.4 高分子太陽能電池之製備

#### (1).ITO 玻璃蝕刻與清洗

詳細步驟請參考我們以前之論文[18]。

#### (2).PEDOT:PSS 電洞傳輸層之製備

詳細步驟請參考論文[18]。

#### (3).r-GO/NiO<sub>x</sub> 電洞傳輸層之製備

將製備完成的 r-GO 分散液以 1000rpm 旋轉塗佈於 ITO 玻璃上，塗佈完成後放置於 250°C 加熱板上退火 10 min，加熱板之溫度經表面溫度計量測確認。NiO<sub>x</sub> 分散液以 4000rpm 塗佈於 r-GO 層上，放置於 280°C 加熱板上熱處理 30min。NiO<sub>x</sub> 塗佈之層數分別有 1、2 與 3 層，代號為 NiO<sub>x</sub>-1、NiO<sub>x</sub>-2 與 NiO<sub>x</sub>-3。

#### (4).主動層的製備

P3HT:PC<sub>61</sub>BM 以重量比 1::1 溶於二氯苯中，在 70°C 下加熱攪拌 12 小時以上，以旋轉塗佈 (step1: 5000 rpm, 50 秒；step2: 1600 rpm, 1 秒)，旋塗於 r-GO 上。塗佈完成後，靜置於培養皿 30 分鐘，使溶劑以慢速率狀態揮發，此步驟稱之為溶劑退火，完成後再以 120°C 加熱 30 分鐘，將殘餘的溶劑完全揮發。

#### (5).陰極之製備



詳細步驟請參考論文[18]。製備之高分子太陽能電池結構如圖1。

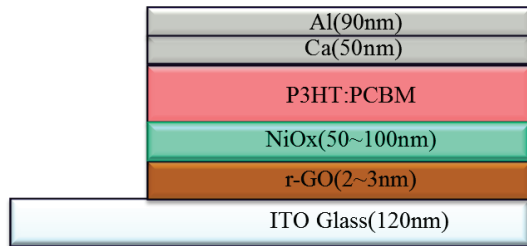


圖 1. 高分子太陽能電池結構圖

## 2.5 高分子太陽能電池之製備儀器測試

紫外光-可見光光譜儀 (UV-vis)，掃描波長範圍：800-300nm，觀察主動層對光的吸收度，儀器型號 Hitachi，U-2900。場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)，利用真空蒸鍍機在待測物表面鍍上金，鍍金時間為 60 秒，儀器型號 JEOL，JSM-7401F。螢光光譜儀(PL)，激發光源波長為 405 nm，掃描波長範圍 550-750nm，儀器型號：Shimadzu，RF-5301PC。太陽光模擬光源系統，系統為 Newport 66901；照光面積：10 mm<sup>2</sup>，測試光源：功率 100 mW/cm<sup>2</sup>、A.M 1.5 G。詳細步驟請參考我們以前之論文[15]。透過太陽光模擬器測量出短路電流密度  $J_{sc}$ 、開路電壓 (open-circuit voltage)  $V_{oc}$ 、填充因子  $FF$  及光電轉換效率。

## 三、結果與討論

### 3.1 紫外光-可見光光譜分析

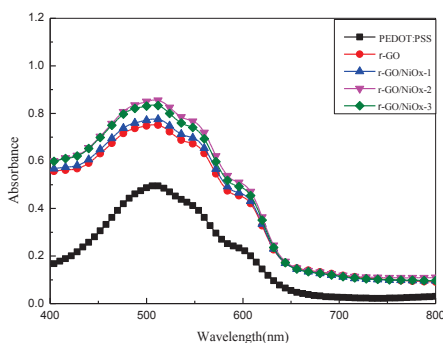


圖2. 還原氧化石墨烯/與氧化鎳之UV-Vis圖

由圖 2 可看出為還原氧化石墨烯與氧化鎳分散液作為電洞傳輸層後的 UV-Vis 圖；圖中 P3HT 的吸收波長約在 450-550 nm，在 525 nm 附近有較強的吸收譜帶，範圍從可見光到紅外光，能使吸光範圍擴大，吸收光越多能產生更多的電子電洞對，增加光電流，且發現在還原氧化石墨烯與氧化鎳的加入可提高吸收度及吸收光範圍。以 PEDOT:PSS 為電洞傳輸層之最大吸收度為 0.51，以 r-GO 為電洞傳輸層之最大吸收度提高至 0.74，提升了 45%。於 r-GO 上再添加 NiOx 又可再提高最大吸收度。其中以 NiOx 塗佈兩層之 r-GO/NiOx-2，具有最大吸收度，與 PEDOT:PSS 為電洞傳輸層比較，提升了 75%。若與 r-GO 比較，則提升了 20.3%。表示於 r-GO 上再添加 NiOx 可提高電池之光吸收度。我們推測於還原氧化石墨烯上添加氧化鎳時，造成吸光度增加之原因，主要是氧化鎳金屬的粒子表面會與 r-GO 相互填補使表面平坦化，因此增加吸收度。同時也因此降低串聯電阻；減少電子電洞在結合。由此結果知，以 r-GO/NiOx-2 為電洞傳輸層，具有最高的吸收度，吸光效果最佳。

表 1. 不同電洞傳輸層之最大光吸收度

| PET/ITO/HTL/P3HT:PCPDTBT:PCBM/Ca/Al |                 |            |
|-------------------------------------|-----------------|------------|
| HTL 成份                              | 最大吸收度<br>(a.u.) | 提升率<br>(%) |
| PEDOT:PSS                           | 0.51            | --         |
| r-GO                                | 0.74            | 45         |
| r-GO/NiOx-1                         | 0.83            | 63         |
| r-GO/NiOx-2                         | 0.89            | 75         |
| r-GO/NiOx-3                         | 0.76            | 49         |

### 3.2 螢光放射光強度分析

影響表面增強螢光的原因有螢光物質和金屬之間的共振能量轉移，之後螢光物質和金屬之間的交互作用也會造成放光速率和非放光速率的改變。圖3為不同電洞傳輸層組成之螢光光譜圖，淬熄面積比例如表2所示。在電荷轉移過程中，光由P3HT中誘導激子，接著在P3HT和PC<sub>61</sub>BM之介面間分離，進而產生淬

熄(quenching)現象，當淬熄面積比例增加時，

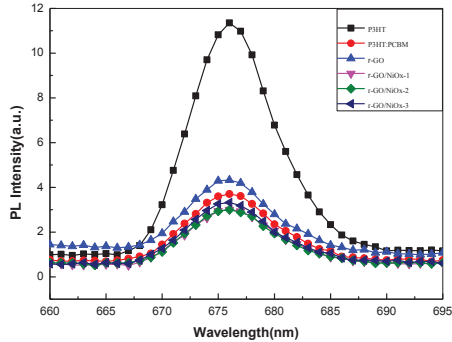


圖3. 不同電洞傳輸層組成之PL螢光光譜圖

表示電荷有效地由P3HT轉移到PC<sub>61</sub>BM，淬熄面積比例為72%，由圖可看出以r-GO為電洞傳輸層，主動層放射光強度會增加，淬熄面積比例稍微遞減至69%。於r-GO塗佈不同層數之NiOx所產生之電洞傳輸層r-GO/NiOx-1、r-GO/NiOx-2、r-GO/NiOx-3，淬熄面積比例分別為76%、77%及75%。皆比PEDOT：PSS為電洞傳輸層之72%高，而r-GO/NiOx-2具有最高淬熄面積比例77%，表現最佳。由此結果知，表示具NiOx之電洞傳輸層，能提高主動層之能量轉換。

表 2. 不同電洞傳輸層之螢光淬熄面積比率

| HTL 成份      | quenching area (%) |
|-------------|--------------------|
| PEDOT：PSS   | 72                 |
| r-GO        | 69                 |
| r-GO/NiOx-1 | 76                 |
| r-GO/NiOx-2 | 77                 |
| r-GO/NiOx-3 | 75                 |

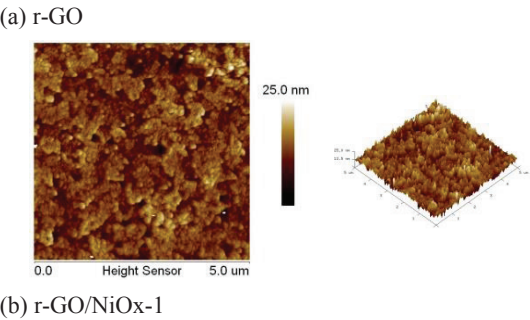
螢光淬熄包含三種機制，第一為能量轉移 (energy transfer)、激態複合物的形成(exciplex formation)和電荷轉移(charge transfer, CT)，在電荷轉移過程中，光於P3HT中誘導產生激子，接著在P3HT和還原氧化石墨烯與金屬氧化鎳異質介面之間分離，導致激子發生輻射衰變因而發生quenching 加入石墨烯能改善 $\pi-\pi^*$ 與 P3HT 分子之間的遷移，並提高電子與電洞數的平衡。還原氧化石墨烯增加螢光放射強度，原因有二，其一 PL 強度增加是由於電荷有效地由還原氧化石墨烯轉移到 P3HT 上，

其二因為當奈米粒子置於一螢光分子附近時，利用光激發螢光物質使其內電子躍遷到激態放射出螢光，其中入射光會與奈米粒子產生交互作用，降低電子-電洞對再結合，奈米粒子其具有很大的吸光係數，能夠大幅吸收入射光達到光捕捉的效應，所以 r-GO 可增強放射螢光強度。

於 r-GO 塗佈 1~3 層之 NiOx，螢光淬熄面積比例比 PEDOT：PSS 高，而 r-GO/NiOx-2 具最高螢光淬熄面積比例，與 PEDOT：PSS 比較由 72%提升至 77%，提升了 5%，而 r-GO/NiOx-3 之螢光淬熄面積比例稍微變小至 75%，這是因為塗佈 3 層 NiOx，使氧化鎳含量過多產生聚集，導致能量轉換效果稍減，但螢光淬熄面積比例還是高於 PEDOT：PSS。

3.3 掃描探針顯微鏡(SPM)分析

薄膜表面的形態對電池性能的影響是相當重要的，過於粗糙的表面可能會形成電子的捕抓點，不利於電荷的傳輸，不平整的薄膜也會造成光的損失，使光產生率減少、電子電洞再結合機率增加，圖 4 為不同電洞傳輸層組成之 SPM 表面形態圖。高低差與均方根粗糙度(Rq)彙整於表 3，由表 3 可知 r-GO 之高低差與均方根粗糙度分別為 94 nm 與 3.95 nm。於 r-GO 添加 NiOx 層數 1~3 層，高低差與均方根粗糙度皆降低了，其高低差分別為 37 nm、29 nm、43nm，均方根粗糙度(Rq)分別為 3.53 nm、3.28 nm、3.33 nm。由此可看出，添加 NiOx，可使 r-GO 層平坦化，而 r-GO/NiOx-2，具最小的粗糙度與高低差。但 r-GO/NiOx-3 則高低差與均方根粗糙度皆比 r-GO/NiOx-2 大，因為塗佈 3 層 NiOx，使氧化鎳含量過多產生聚集。



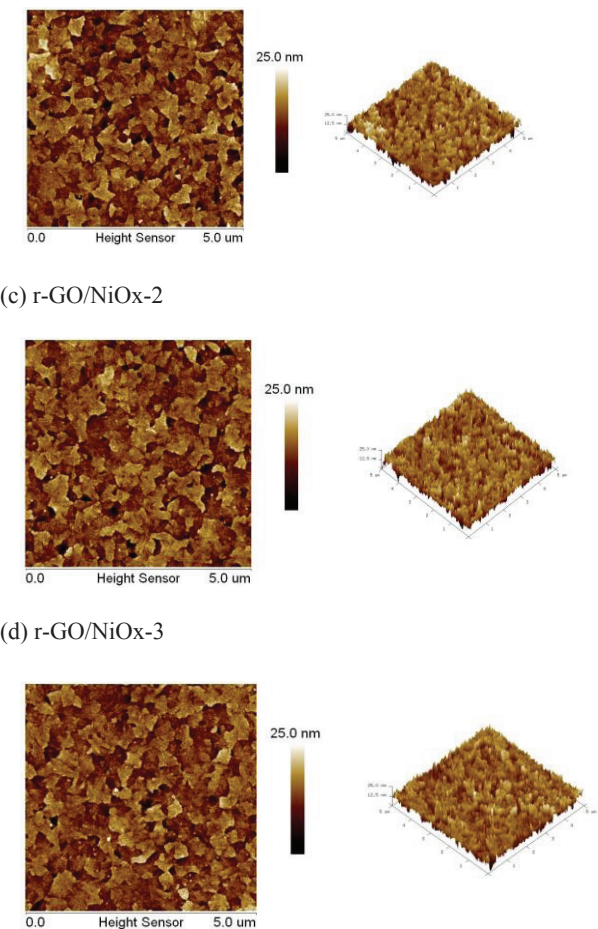


圖 4. 不同電洞傳輸層之 SPM 圖

表 3.不同電洞傳輸層之表面粗糙度及高低差

| 表面粗糙度及高低差   |         |         |
|-------------|---------|---------|
| 成份          | 高低差(nm) | Rq (nm) |
| r-GO        | 94      | 3.95    |
| r-GO/NiOx-1 | 37      | 3.53    |
| r-GO/NiOx-2 | 29      | 3.28    |
| r-GO/NiOx-3 | 43      | 3.33    |

3.4 J-V 特性曲線分析

圖 5 為各種電池之 J-V 曲線圖，其光電特性參數如表 4 所示。由表可觀察到，傳統以 PEDOT:PSS 為電洞傳輸層之參考電池的光電

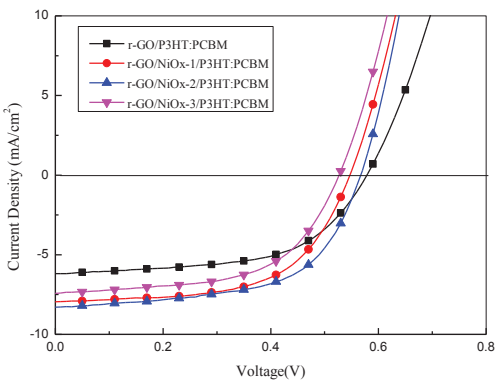


圖 5. 各種電池之 J-V 曲線圖

轉換效率 PCE(%) 為 1.69%。當以 r-GO 為電洞傳輸層之電池的光電轉換效率提升至 2.07%。於 r-GO 添加 NiOx 後，在表 4 可觀察到含 r-GO/NiOx 電池的  $J_{sc}$  (mA/cm<sup>2</sup>)、填充因子(FF)與 PCE(%)皆有明顯的再提升。由結果得知，以 r-GO/NiOx-2 具有最佳提升效果，因為此電池具有最高的  $J_{sc}$  與光電轉換效率，分別為 8.34mA/cm<sup>2</sup> 與 2.93%，與 r-GO 當電洞傳輸層之電池比較分別提升了 34%與 42%。若與傳統參考電池比較，短路電流密度與光電轉換效率分別提升了 51%及 73%。

表 4.各種電池之光電特性

| 不同電洞傳輸層比較   |                     |                                       |      |        |
|-------------|---------------------|---------------------------------------|------|--------|
| Device      | V <sub>oc</sub> (V) | J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> ) | FF   | PCE(%) |
| PEDOT:PSS   | 0.56                | 5.53                                  | 0.55 | 1.69   |
| r-GO        | 0.58                | 6.23                                  | 0.57 | 2.07   |
| r-GO/NiOx-1 | 0.55                | 7.94                                  | 0.58 | 2.64   |
| r-GO/NiOx-2 | 0.57                | 8.34                                  | 0.59 | 2.93   |
| r-GO/NiOx-3 | 0.53                | 7.43                                  | 0.56 | 2.33   |

由上述結果知，以 r-GO/NiOx-2 雙層當電洞傳輸層時可得到最高的光電轉換效率。因為含 r-GO/NiOx-2 雙層之電池，由 UV-Vis 分析(圖 2)可知具有最大光吸收度，由螢光光譜圖(圖 3)可知具有最大螢光淬熄面積比例，由 SPM 圖(圖 4)知具有最小的粗糙度與高低差。由 ref[12]之內文討論知，於 r-GO 上添加 NiOx



後提升光電轉換效率之主要原因，是 NiOx 平坦化了 r-GO 層，由粗糙度可知此結果。因平坦化可降低串聯電阻而提升了 FF。另一方面，由於 NiOx 之高透光率及能階(energy level)很相配於 P3HT，因此提升了  $J_{sc}$  與  $V_{oc}$ ，光電轉換效率也就提升了。

由上述結果發現以 r-GO/NiOx 取代 PEDOT:PSS 製備之高分子太陽能電池，其短路電流密度、填充因子與光電轉換效率都有明顯提升。主要可能原因是 NiOx 金屬粒子會使得還原氧化石墨烯表面平坦化，因此增加光吸收度，也因此降低了串聯電阻而提升了 FF；減少電子電洞再結合，因此提升了  $J_{sc}$  與光電轉換效率。

#### 四、結論

綜合歸納上一節的實驗測試數據分析，我們在本論文中所獲致的結論，簡扼敘述如下幾點：

- (1) 以 r-GO/NiOx 取代傳統 PEDOT:PSS 作為電洞傳輸層，可提高電池之短路電流密度、填充因子與光電轉換效率。
- (2) 以含有 r-GO/NiOx-2 之電池，具有最高短路電流密度、填充因子與光電轉換效率。與傳統參考電池比較，短路電流密度與光電轉換效率分別提升了 51% 及 73%。因為此電池具有最大光吸收度，最大螢光淬熄面積比例與最小的粗糙度與高低差。
- (3) 於 r-GO 層添加 NiOx 可提升電池的性能，主要之原因是 NiOx 可以改善 r-GO 的表面，使得表面平坦化，粗糙度變小，提高了光吸收度，減少電子-電洞對再結合，降低串聯電阻，因此而提高電池之短路電流密度與光電轉換效率。

#### 參考文獻

- [1] Barnham, K. W. J., Mazzer, M., and Clive, B., "Resolving the Energy Crisis: Nuclear or Photovoltaics," *Nature. Materials*, Vol. 5, pp. 161-164, 2006.
- [2] Chang, C. L., Liang, C. W., Syu, J. J., Wang, L., and Leung, M. k., "Triphenylamine-Substituted Methanofullerene Derivatives for Enhanced Open-Circuit Voltages and Efficiencies in Polymer Solar Cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 95, pp. 2371-2379, 2011.
- [3] Nakaoka, K. J., and Ogura, K., "Semiconductor and Electrochromic Properties of Electrochemically Deposited Nickel Oxide Films," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 571, No. 1, pp. 93-99, 2004.
- [4] Xerxes Steirer, K., Chesin, Jordan. P., Widjonarko, Edwin., Berry, Joseph. J., Miedaner, Alex., Ginley, David. S., and Olson, Dana. C., "Solution Deposited NiO Thin-films as Hole Transport Layers in Organic Photovoltaics," *Organic Electronics*, Vol. 11, pp. 1414-1418, 2010.
- [5] Park, Sun-Young., Kim, Hye. Ri., Kang, Yong. Jin., Kim, Dong. Ho., and Kang, Jae. Wook., "Organic Solar Cells Employing Magnetron Sputtered P-type Nickel Oxide Thin Film as the Anode Buffer Layer," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 94, pp. 2332-2336, 2010.
- [6] Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., and Hone, J., "Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene," *Science.*, Vol. 321, pp. 385-388, 2008.
- [7] Neto, A. H. C., Guinea, F. Peres, N. M. R., Novoselov, K. S., and Geim, A. K., "The Electronic Properties of Graphene," *Review of Modern Physics*, Vol. 81, pp. 109-162, 2009.
- [8] Schwierz, F., "Graphene Transistors," *Nature. Nanotechnology*, Vol. 5, pp. 487-496, 2010.
- [9] Wang, X., Zhi, L., Tsao, N., Tomovic, Z., Li, J., and Müllen, K., "Transparent Carbon Films as Electrodes in Organic Solar Cells," *Angewandte. Chemie. International. Edition*, Vol. 47, pp. 2990-3002, 2008.
- [10] Wang, Y., Chen, X., Zhong, Y., Zhu, F., and Loh, K. P., "Large Area, Continuous, Few-layered Graphene as Anodes Inorganic Photovoltaic Devices," *Applied. Physics. Letters*, Vol. 95, pp. 063302/1-3, 2009.
- [11] Wu, Z. S., Ren, W., Gao, L., Zhao, J., Chen, Z., and Liu, B., "Synthesis of Graphene Sheets with High Electrical Conductivity and Good Thermal Stability by Hydrogen Arc Discharge Exfoliation," *ACS. Nano*, Vol. 3, pp. 411-417, 2009.
- [12] Ryu, M. S., Jang, J., "Effect of Solution Processed Graphene Oxide/nickel Oxide Bi-layer on Cell Performance of Bulk-heterojunction Organic Photovoltaic," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol.

- 95, pp. 2893-2896, 2011.
- [13] Yun, J. M., Yeo, J. S., Kim, J., Jeong, H. J., Kim, D. Y., Noh, Y. J., Kim, S. S., Ku, B. C., and Na, S. I., "Solution-Processable Reduced Graphene Oxide as a Novel Alternative to PEDOT:PSS Hole Transport Layer for Highly Efficient and Stable Polymer Solar Cells," *Advanced. Materials*, Vol. 23, pp. 4923-4928, 2011.
- [14] Liu, X., Kim, H., and Guo, L. J., "Optimization of Thermally Reduced Graphene Oxide for an Efficient Hole Transport Layer in Polymer Solar Cells," *Organic. Electronics*, Vol. 14, pp. 591-598, 2013.
- [15] Jeon, Y. J., Yun, J. M., Kim, D. Y., Na, S. I., and Kim, S. S., "High-performance Polymer Solar Cells with Moderately Reduced Graphene Oxide as an Efficient Hole Transporting Layer", *Solar Energy Materials & Solar cells*, Vol. 105, pp. 96-102, 2012.
- [16] Jeon, Y. J., Yun, J. M., Kim, D. Y., Na, S. I., and Kim, S. S., "Moderately Reduced Graphene Oxide as Hole Transport Layer in Polymer Solar Cells via Thermal Assisted Spray Process" *Applied. Surface. Science*, Vol. 296, pp. 140-146, 2014.
- [17] Rafique, S., Abdullah, S. M., Shahid, M. M., Ansari, M. O., and Sulaaman, K., "Significantly Improved Photovoltaic Performance in Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells with Graphene Oxide/PEDOT:PSS Double Decked Hole Transport Layer", *Scientific. Reports*, Vol. 7, pp. 39555, 2017.
- [18] Ou, C. F., and Chen, S. Y., "High-Performance Polymer Solar Cells with Graphene Oxide as a Hole Transport Layer," *Journal of Chung Cheng Institute of Technology*, Vol. 44, No. 1, pp. 75-86, 2015.