

國立臺灣大學電機資訊學院光電工程學研究所

碩士論文

Graduate Institute of Photonics and Optoelectronics

College of Electrical Engineering and Computer Science

National Taiwan University

Master Thesis

以溶液製程製作低溫鈣鈦礦太陽能電池及結合

軟性基板之研究

Solution-Processed Perovskite Solar Cell on Flexible

Substrates

宇德安

Te-An Yu

指導教授：吳志毅 博士

Advisor: Chih-I Wu, Ph.D.

中華民國 106 年 07 月

July, 2017

誌謝

非常高興能加入這間歡樂又溫暖的實驗室，在大學修專題一年半和碩班兩年間，一路上要感謝的人太多了，那就感謝上帝吧。首先，最要感謝的是我的指導教授，吳志毅博士，在大學時，修老師的「光電導論」課程，讓我對太陽能電池的主題深感興趣，在修專題和研究所期間，感謝老師對我實驗和論文上的指導，讓我能順利完成學位。也感謝口試委員，林恭如老師、陳奕君老師、陳美杏老師，你們在口試時提出的建議，讓我的碩論更加完整。


感謝在專題研究時最一開始帶我進入太陽能電池世界的廷豪，在出國留學(EMSP)的事情上也問了你很多事情，感謝你總是很鉅細靡遺地回覆我。也感謝 solar cell 組的維宣學長和然凱學長，在我修專題和碩一時，分別都增進了我很多對於太陽能電池的了解。感謝薇心帶我進入鈣鈦礦的世界，花很多時間帶我，也細心教導我製程的步驟，希望你未來工作順利。感謝家碩和新偉，在我訂題目時、做實驗時都給我很多幫助和支持，特別是碩哥，在我鈣鈦礦實驗遇到瓶頸時，提供我很多想法，數據不知道怎麼解釋時，也告訴我該怎麼分析，非常感謝你!! 希望你们實驗順利、早日畢業。也感謝新加入實驗室的懿池學長，對我 nanoparticle 的實驗上給了非常多幫助，真希望能跟你多學一些東西。乖巧的靖融在我實驗很忙時，感謝你不只一次幫我配藥，讓我省下不少時間，祝福妳實驗大有進展，鈣鈦礦的未來靠妳了，加油!!也謝謝任勞任怨的丹妮，花了不少心力幫我量測SEM圖，希望你實驗也一切順利!!也祝福Sebastian實驗上有所進展，享受在台灣的日子。新進實驗室的雨恬，很高興看到你已經很融入這個實驗室了，期待你未來不論是做甚麼研究都有所突破!

感謝湘娟，在許多事情上都麻煩妳了，好幾次緊急要找老師簽名，也感謝妳大力相助，恭喜升格為人妻!新婚快樂!國祐學長總是製造許多笑料讓實驗室很歡樂!感謝昂昇學長在我實驗做不出來時，認真坐下來陪我 debug。感謝博涵學長在我把手套箱剪破時的神救援。才子佳人的學謙學長和庭安學姐，很喜歡你們的音樂和表演，祝福你們未來一切平安喜樂。琮欽學長以及在碩二有合作過一段時間的家偉學長，希望你们早日畢業。鈺邴學長和徐蕾學姐，祝福你們實驗順利!新任會長瑞祥，所學會和小 chamber 一併託付給你了。Graphene 組的新生代，活力滿滿等簽博(?)的董莉和傳說中的玩咖(?)兆育，祝福你們未來實驗順利!

一起口試的郁庭和惟裕，首先要感謝你們當初割愛讓我做太陽能電池 TT。郁庭，未來在比利時的一年還請多多指教，一起加油!惟裕(不對應該是阿部寬XD)，很開心碩二這年一起經歷崩潰、奮鬥和畢業的時刻，希望你未來研替、工作一切順利。冰淇淋好友宜臻，很開心看到你提早順利畢業了，希望未來工作一切順利，有空揪吃冰。在美國的惠平，希望上帝帶領妳在那邊的研究和回國的口試。

最後，要感謝我的家人，在我碩班起伏不定經歷許多挫折時，成為我最好的避風港，默默地支持著我和也給我許多力量，我愛你們。

中文摘要

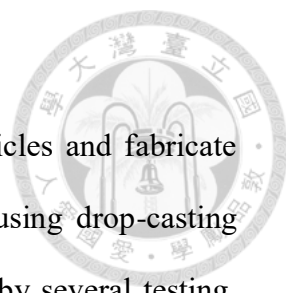


本篇論文第一部份利用 TiO₂ nanoparticle 取代高溫製程 TiO₂，並以快速結晶(Drop-Casting)的溶液製程製作低溫鈣鈦礦太陽能電池，我們接著將從電子傳輸層 TiO₂、主動層 Perovskite 做優化。在優化 TiO₂ 的部分，我們探討元件在不同濃度、層數、轉速、後退火溫度之下 TiO₂ 的表現，而在優化主動層 Perovskite 層的部分，分別測試了 Perovskite 的厚度、後退火溫度這兩個條件，研究過程中我們利用 AFM 量測 perovskite 的厚度，也以 SEM 及來觀測 Perovskite 在不同後退火溫度下的結晶顆粒，分析 Perovskite 結晶的型態及完整度。最後在 Spiro 層以及上電極金完成後，我們製作出填充係數 66.45、轉換效率 13.42%的低溫鈣鈦礦太陽能電池。

在第二部分的研究中，我們嘗試將第一部份所製作的低溫鈣鈦礦太陽能電池製作於軟性基板上，並討論 TiO₂ 不同層數對於元件的影響，透過 SEM 探討 TiO₂ 層數增加對於元件的影響，我們發現隨著層數增加，TiO₂ 覆蓋率上升使得元件表現提升。在 TiO₂ 三層時製作出轉換效率為 6.67%的元件。我們接著對元件進行折彎穩定性測試，發現以曲率半徑 2.5mm 折彎元件 500 次後，元件效率能保有原先效率的 91%。為了改善 ITO 的導電性，我們在 ITO 和 TiO₂ 中間塗佈 Pedot，並分析塗佈 Pedot 對元件的影響。

關鍵字:鈣鈦礦太陽能電池、低溫製程、可撓性鈣鈦礦太陽能電池

Abstract



In the first part of this thesis, We synthesize TiO₂ nanoparticles and fabricate low-temperature Perovskite solar cells in conventional structure using drop-casting solution process. Device performance was sequentially improved by several testing, including concentration, layer number, spin rate and the annealing temperature of TiO₂ nanoparticles which serve as electron transporting layer (ETL) in perovskite solar cell. Annealing temperature and spin rate of Perovskite layer are also discussed in this part by analyzing the Scanning electron microscopy(SEM) figure of Perovskite of different temperature and measuring thickness of Perovskite at different spin rates, respectively. It proves that the drop-casting process, a fast and simple process, is beneficial for complete crystallization of Perovskite . We also discuss the difference between low-temp.($<150^{\circ}\text{C}$) TiO₂ process and high-temp.(550°C) sintering TiO₂ by using AFM to measure the morphology of different TiO₂ film and discussing its impact on the device performance. Finally the power conversion efficiency of the low-temperature Perovskite solar cells in this study has reached 13.42%, with a fill factor (F.F) of 66.45%.

In the second part, we fabricated perovskite solar cell on flexible substrate. We found out that with the increase of TiO₂ layer, the coverage of TiO₂ increases, which is proved by AFM figure of different layer TiO₂. Our best cell with tri-layer TiO₂ has reached a power conversion efficiency of 6.67% . We also tested the bending stability of our flexible devices. After 500 bending cycles with radius of curvature set at 2.5mm, 91% of the original efficiency has remained. In order order to increase the conductivity of ITO on PEN substrate, we use Pedot between ITO and TiO₂ and discuss the effect of Pedot.

Keywords : Perovskite solar cells, low temperature process, Flexible Perovskite
solar cells



目錄



誌謝.....	i
中文摘要.....	ii
Abstract.....	iii
目錄.....	v
表目錄.....	x
第一章 緒論與介紹	- 1 -
1.1 太陽能電池簡介.....	- 1 -
1.2 鈣鈦礦太陽能電池.....	- 3 -
1.3 鈣鈦礦太陽能電池工作原理.....	- 5 -
1.4 太陽能電池等效電路與參數介紹.....	- 7 -
第二章 實驗儀器及材料	- 14 -
2.1 實驗儀器介紹.....	- 14 -
2.1.1 氮氣手套箱.....	- 14 -
2.1.2 太陽能量測模擬器.....	- 14 -
2.1.3 薄膜厚度量測儀 Alpha-step.....	- 15 -
2.1.4 X-光粉末繞射儀(XRD).....	- 16 -
2.2 實驗材料介紹.....	- 17 -
2.2.1 銦錫氧化物-玻璃基板及銦錫氧化物-PEN 基板(ITO-PEN).....	- 17 -
2.2.2 Spiro-OMeTAD (Spiro).....	- 18 -
2.2.3 Methylammonium lead tri-iodide (MAPbI ₃).....	- 18 -
2.2.4 二氧化鈦(TiO ₂).....	- 18 -
2.2.7 上電極材料.....	- 19 -
2.3 溶液製程製備鈣鈦礦太陽能電池之實驗步驟.....	- 20 -

2.3.1 ITO 玻璃基板與 ITO 軟性基板的清洗與準備	- 22 -
2.3.2 正規結構製程.....	- 22 -
2.3.3 量測.....	- 24 -
第三章 低溫鈣鈦礦太陽能電池	- 25 -
3.1 電子傳輸層 TiO ₂ 之優化	- 25 -
3.2 Perovskite 層之優化.....	- 31 -
3.3 TiO ₂ nanoparticle 低溫製程與高溫燒結製程之比較	- 40 -
3.4 結論.....	- 41 -
第四章 鈣鈦礦太陽能電池應用於軟性基板	- 45 -
4.1 以 TiO ₂ nanoparticle 作為電子傳輸層	- 45 -
4.1.1 TiO ₂ 不同層數	- 45 -
4.2 元件彎曲穩定度測試及以 Pedot 增加下電極導電率	- 49 -
4.2.1 元件彎曲穩定度測試.....	- 52 -
4.2.2 以 Pedot 增加下電極導電率	- 52 -
4.3 結論.....	- 53 -
第五章 未來展望	- 54 -
參考資料.....	- 55 -



圖目錄



圖 1.1 各類太陽能電池效率之進展[2].....	2 -
圖 1.2 鈣鈦礦與其結晶結構[3][4].....	2 -
圖 1.3 薄膜太陽能電池效率發展比較圖[7].....	3 -
圖 1.4 共蒸鍍示意圖[11].....	4 -
圖 1.5 正規結構鈣鈦礦太陽能電池.....	5 -
圖 1.6 太陽能電池工作原理示意圖[18].....	5 -
圖 1.7 理想太陽能電池等效電路圖.....	6 -
圖 1.8 實際太陽能電池等效電路圖.....	8 -
圖 1.9 太陽能電池元件電流電壓圖[19].....	9 -
圖 2.1 氮氣手套箱[22].....	14 -
圖 2.2 太陽能量測模擬器 [23].....	15 -
圖 2.3 AM0 與 AM1.5 之太陽光頻譜圖[24].....	15 -
圖 2.4 薄膜厚度量測儀[25] 與工作原理[26].....	16 -
圖 2.5 XRD 之儀器外觀[27].....	17 -
圖 2.6 PEN 分子結構圖[28].....	17 -
圖 2.7 Spiro-OMeTAD 化學結構圖 [30].....	18 -
圖 2.8 玻璃基板之正規結構鈣鈦礦太陽能電池實驗流程示意圖.....	18 -
圖 2.9 軟性基板之鈣鈦礦太陽能電池實驗流程示意圖.....	19 -
圖 2.10 Keithley 2400.....	20 -
圖 3.1 鈣鈦礦太陽能電池元件結構圖.....	27 -
圖 3.2 鈣鈦礦太陽能電池反掃 J-V 曲線示意圖.....	27 -
圖 3.3 鈣鈦礦太陽能電池正掃 J-V 曲線示意圖.....	27 -
圖 3.4 TiO ₂ 不同濃度之元件 J-V 曲線.....	27 -
圖 3.5 TiO ₂ 不同層數之元件 J-V 曲線.....	28 -

圖 3.6 TiO ₂ 不同轉速之元件 J-V 曲線.....	- 31 -
圖 3.7 TiO ₂ 不同退火溫度之元件 J-V 曲線	- 31 -
圖 3.8 快速結晶製程與一般製程比較圖[36].....	- 31 -
圖 3.9 快速結晶製程鈣鈦礦吸收頻譜圖.....	- 32 -
圖 3.10 Perovskite 不同轉速之元件 J-V 曲線.....	- 33 -
圖 3.11 快速結晶製程 Perovskite 1000 轉成膜(左)及 5000 轉的成膜(右)	- 34 -
圖 3.12 不同後退火溫度之 Perovskite(由左至右分別為 70°C、90°C、110°C、130°C).....	- 36 -
圖 3.13 Perovskite 不同後退火之元件 J-V 曲線.....	- 37 -
圖 3.14 後退火溫度為 70°C之 Perovskite 層 SEM 圖	- 38 -
圖 3.15 後退火溫度為 90°C之 Perovskite 層 SEM 圖	- 38 -
圖 3.16 後退火溫度為 110°C之 Perovskite 層 SEM 圖	- 39 -
圖 3.17 後退火溫度為 130°C之 Perovskite 層 SEM 圖	- 39 -
圖 3.18 TiO ₂ 高溫製程與低溫製程之元件 J-V 曲線	- 40 -
圖 3.19 低溫製程 TiO ₂ 之 AFM 圖.....	- 40 -
圖 3.20 低溫製程 TiO ₂ 之 AFM 圖.....	- 40 -
圖 3.21 成長於高溫製程 TiO ₂ 上的 Perovskite 層 SEM 圖	- 40 -
圖 3.22 成長於低溫製程 TiO ₂ 上的 Perovskite 層 SEM 圖	- 41 -
圖 4.1 TiO ₂ 不同層數塗佈於軟性基板之元件 J-V 曲線.....	- 49 -
圖 4.2 軟性基板上 TiO ₂ 塗佈 1 層之 SEM 圖.....	- 49 -
圖 4.3 軟性基板上 TiO ₂ 塗佈 2 層之 SEM 圖.....	- 49 -
圖 4.4 軟性基板上 TiO ₂ 塗佈 3 層之 SEM 圖.....	- 49 -
圖 4.5 軟性基板上 TiO ₂ 塗佈 4 層之 SEM 圖.....	- 49 -
圖 4.6 軟性基板 TiO ₂ 塗佈 1 層上 Perovskite 之 SEM 圖	- 49 -
圖 4.7 不同彎曲次數之元件 J-V 曲線.....	- 49 -

圖 4.8 軟性基板上 ITO 裂痕之光學顯微鏡圖 - 53 -
圖 4.9 在 ITO 和 TiO₂ 之間塗佈不同轉速 Pedot 之元件 J-V 曲線 - 53 -



表目錄

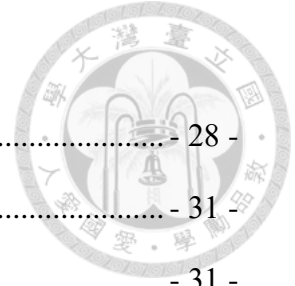


表 3.1	TiO ₂ 不同濃度之元件參數	28 -
表 3.2	TiO ₂ 不同層數之元件參數	31 -
表 3.3	TiO ₂ 不同轉速之元件參數	31 -
表 3.4	TiO ₂ 不同退火溫度之元件參數	31 -
表 3.5	Perovskite 不同轉速之元件參數.....	34 -
表 3.6	不同轉速 Perovskite 之成膜厚度.....	36 -
表 3.7	Perovskite 不同後退火溫度之元件參數.....	40 -
表 3.8	TiO ₂ 高溫製程與低溫製程之元件參數	41 -
表 4.1	不同層數塗佈於軟性基板之元件參數.....	49 -
表 4.2	不同彎曲次數之元件參數.....	49 -
表 4.3	不同折彎次數對於軟性基板上 ITO 和 Pedot/ITO 片電阻值的影響 .	53 -
表 4.4	在 ITO 和 TiO ₂ 之間塗佈不同轉速 Pedot 之元件參數.....	53 -

第一章 緒論與介紹



1.1 太陽能電池簡介

隨著人類社會的演進及科技的進步，人們對於能源的需求也持續增加，在過去的數十年，人類大規模地使用化石燃料，帶來了全球暖化及氣候變遷的警訊，讓許多國家紛紛思考如何減少對化石燃料的依賴性，有些國家投入低碳排的核能發電，但在 2011 年 3 月 11 日的日本福島核災後，許多國家基於安全疑慮轉而投入可再生能源，如太陽能、風力、地熱能、潮汐能等。

可再生能源當中，太陽能無疑是一個重要的選項，太陽能的優勢在於其豐富的蘊藏量遠遠大過其他的再生能源，據估算，一小時內到達地表的太陽能比起全世界一年所使用的能量還多，在日照充足的地區，可以源源不絕的提供能源，此外太陽能在發電時也不會造成額外的汙染。

太陽能電池最早是由 Bell 實驗室在 1954 年所發展出來，最初效率僅有 6%，發展至現代，已經進入第四代。第一代太陽能電池為矽晶太陽能電池，比起其他三代的太陽能電池，是目前商業化最快發展也較為成熟的一代。材料分為單晶矽、多晶矽及非晶矽。其中單晶矽太陽能電池雖然效率最高，但冶煉出高純度的矽需消耗很多能量因此成本較高，相對而言，多晶矽太陽能電池成本較低，因此市占率較高。非晶矽太陽能電池雖然對光的吸收性較好，但在強光照射下容易產生缺陷，而使得供應電流下降，仍有穩定性的問題。

第二代則是薄膜太陽能電池，以無機的半導體材料為主，如非晶矽、III-V 族 (GaAs)、II-VI 族等種類，由於主動層做成薄膜，可以更有效的節省材料，此外，薄膜太陽能電池比起第一代的可撓曲性更好。然而，第二代太陽能電池也有一些缺點，像是仍需要真空及高溫的製程，並且使用的 III-V 族、II-VI 族材料多半包含一些較稀少的元素，導致成本上升。

第三代太陽能電池為染料敏化太陽能電池及有機太陽能電池，採用有機分子

及聚合物作為主動層材料，這一代的優點在於簡單、快速的製程，可利用溶液製程旋塗的方式成膜，也適合大面積產業化 roll-to-roll(R2R)的製程，使得製程成本下降。此外，由於製程溫度下降，這一代的太陽能電池也可以製作在可撓性基板上。不過，有機太陽能電池的缺點在於效率較低和電池壽命太短及穩定性不好的問題。

第四代太陽能電池為多界面串疊型太陽能電池(Tandem solar cell)，透過串接不同吸光波段的主動層，來提升元件對各波段頻譜的能量轉換效率，元件的開路電壓為串聯的各個太陽能電池開路電壓的總和，然而短路電流會被串聯的太陽能電池的最小短路電流所限制，因此設計各個串聯電池的能隙以達到電流平衡對於此類的太陽能電池十分重要。

下圖為各類製程太陽能電池效率截至 2017 年的紀錄，本篇論文所探討的鈣鈦礦太陽能電池如右下角橘圈黃底的斜線所示。

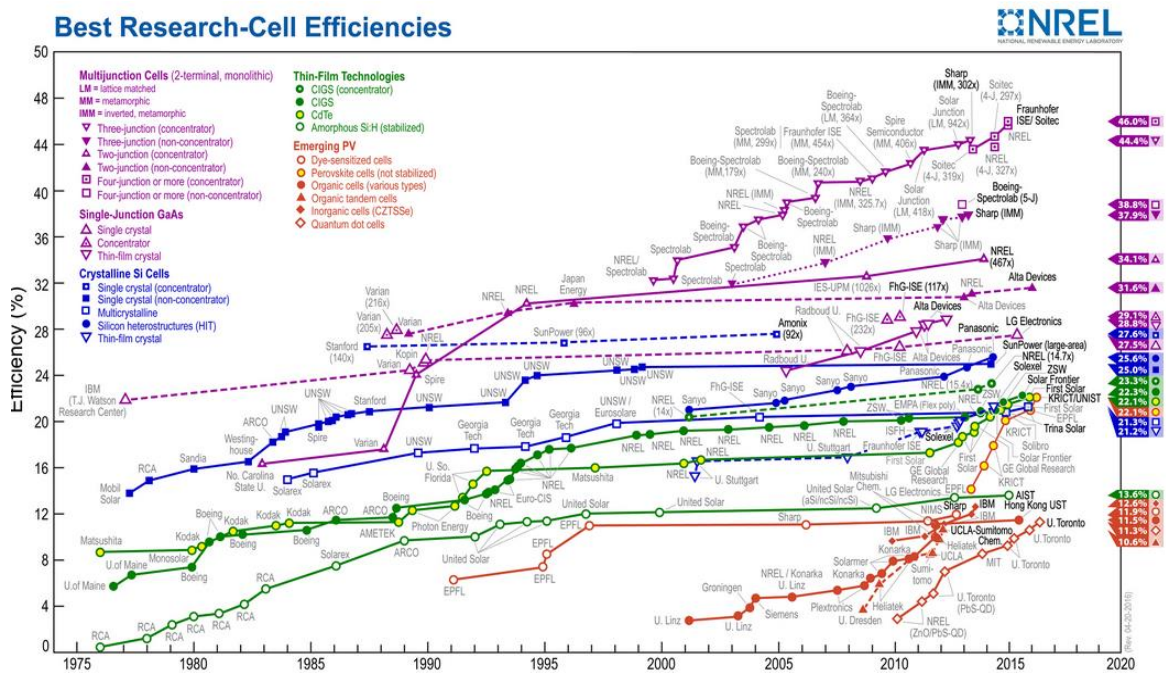


圖 1.1 各類太陽能電池效率之進展[2]

1.2 鈣鈦礦太陽能電池

鈣鈦礦(Perovskite)一開始是指存在於鈣鈦礦中的 CaTiO_3 鈦酸鈣化合物，由 Gustav Rose 於 1839 年所發現，並以一位俄羅斯礦物學家的名字(Lev Perovski) 來命名。其後泛稱與鈣鈦礦有類似晶體結構的化合物，鈣鈦礦的晶體結構為正立方體結構，如下圖所示，而化學通式為 ABX_3 ，其中 A、B 為兩個不同大小的陽離子，X 則為陰離子，在本篇論文中所使用的鈣鈦礦為 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 。

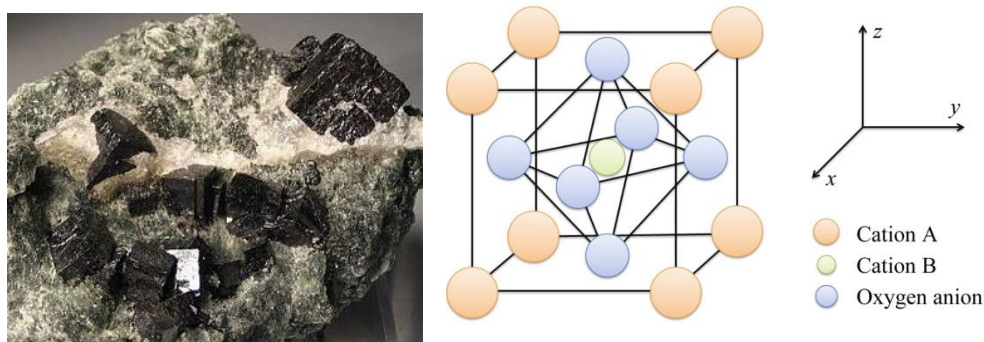


圖 1.2 鈣鈦礦與其結晶結構[3][4]

鈣鈦礦材料的優勢在於受光產生的激子在鈣鈦礦中的擴散長度很長，相較於一般有機太陽能電池激子的擴散長度只有 10nm~20nm 左右[16]，鈣鈦礦中的激子擴散長度可以達到 $1\ \mu\text{m}$ [17]，使得電子和電洞更容易抵達兩端電極，光電流能大幅的提升。經由改變鈣鈦礦鈣鈦礦太陽能電池除了比有機太陽能電池的效率高出許多，也保有有機太陽能電池簡易製程、低成本及可應用於大面積製作的優勢。

鈣鈦礦太陽能電池在近幾年光電轉換效率的發展十分驚人。最初由 Miyasaka 教授於 2009 年在染料敏化太陽能電池上以兩種鈣鈦礦材料 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 以及 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 作為主動層，製作出效率 3.8% 的太陽能電池[5]，開啟了鈣鈦礦太陽能電池的研究。而目前最新的紀錄，KRICT/UNIST 研究團隊於 2016 年成功

做出效率高達 22.1%的鈣鈦礦太陽能電池。

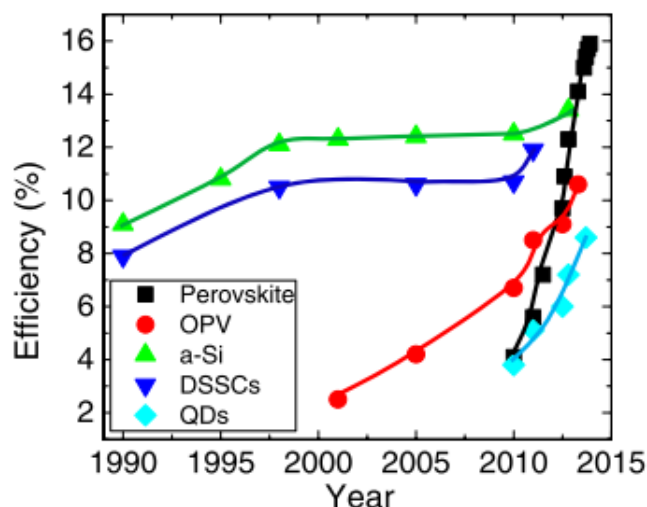


圖 1.3 薄膜太陽能電池效率發展比較圖[7]

其中 Gratzel 教授於 2012 年引入一種有機小分子 spiro-MeOTAD 作為鈣鈦礦太陽能電池的電洞傳輸層，並達到 9% 的光電轉換效率[8]，也使鈣鈦礦太陽能電池從原先的染料敏化太陽能電池分類中獨立出來，此後相關研究數量也迅速上升。接著 Han 教授與 Gratzel 教授也進一步合作發表不需要電洞傳輸層的鈣鈦礦太陽能電池[9]，並且達到在室溫中照光 1000 小時仍然可以穩定運作。

鈣鈦礦的製程也十分多元，在本篇論文中，我們採用的是全濕式的 (Drop-casting) 快速結晶製程，另外也有許多製備鈣鈦礦的方式，例如華裔的楊陽教授在 2014 年使用蒸鍍輔助溶液式 VASP (Vapor-Assisted Solution Process) 的製程達到 12.1% 的光電轉換效率[10]，而 Snath 教授也發表了以共蒸鍍方式得到 15.4% 轉換效率的元件[11]。

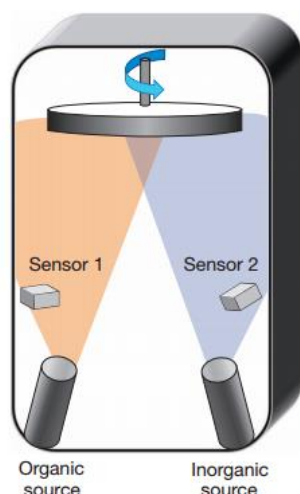


圖 1.4 共蒸鍍示意圖[11]

然而鈣鈦礦太陽能電池也有一些劣勢，像是目前文獻上所使用的鈣鈦礦材料，大部分都含有鉛，而鉛對於人體是有毒的。因此也有一些文獻希望以其他元素來替代鈣鈦礦材料中的鉛，像是採用錫來取代鉛，其中 Feng Hao 教授於 2014 年使用錫的鈣鈦礦材料(Tin Perovskite)做出 5.73%的元件 [12]，Nakita K. Noel 教授也於同年發表用錫的鈣鈦礦材料做出 6.4%的太陽能電池，這也是非鉛鈣鈦礦太陽能電池目前最高的光電轉換效率[13]但由於錫在大氣下很容易從正 2 價氧化為正 4 價，使得形成的鈣鈦礦結構不穩定，含錫的鈣鈦礦材料目前仍有穩定性的問題需要解決。

和一般有機太陽能電池一樣，鈣鈦礦太陽能電池也分為正規結構與倒置結構。大多數元件由銦錫氧化物(ITO)或是摻氟的氧化錫(FTO, Fluoride doped tin oxide)或做為基板和下電極，在下電極上依序加上電子傳輸層(ETL = Electron Transport Layer)、主動層(Active Layer)、電洞傳輸層 (HTL= Hole Transport Layer)、上電極，此為鈣鈦礦太陽能電池的正規結構。反之先在下電極上疊上 HTL、吸光層、ETL、上電極，就是倒置結構。而一般有機太陽能電池的正規及導致結構的認定剛好與上述相反。

本篇論文所製備的鈣鈦礦太陽能電池為正規結構，其中電子傳輸層為 TiO₂，

電洞傳輸層為 spiro-OMeTAD，製程中除了上電極 Au 使用熱蒸鍍成膜，其他包含 ETL、Perovskite 吸光層、HTL 都使用溶液製程採旋轉塗佈的方式成膜。



圖 1.5 正規結構鈣鈦礦太陽能電池

1.3 鈣鈦礦太陽能電池工作原理



以下將鈣鈦礦太陽能電池工作原理分為三個步驟說明。

(1) 光子吸收:

太陽能電池的主動層在受到光照的情況下，若是入射光子的能量高於能帶，則位在價帶的電子就能被激發到導帶，並形成大量電子電洞對，我們稱之為激子。主動層吸光效率與主動層本身吸收頻譜及入射光頻譜之匹配程度有關，另外主動層厚度也會影響到吸光效率。

有機材料的激子束縛能(Binding energy，有機材料約為 0.1eV~1eV)一般比無機材料高上許多[15]，所以在室溫下有機材料無法擁有自由的電子電洞，需藉由 P/N 介面的勢能差來分離電子和電洞。

(2) 激子的擴散與分離:

大量激子在主動層中形成後，它們會在材料中隨機擴散，當激子達到 P/N 界面時，激子會分離成自由載子。若是主動層材料厚度過厚，激子可能在中途就複合。但若是因此降低主動層厚度，也會有吸光效率不好的問題。

鈣鈦礦太陽能電池相較其他有機太陽能電池，在這部分擁有非常大的優勢，一般有機半導體激子擴散長度(diffusion length)大約只有 10~20nm[16]，在鈣鈦礦中的激子卻可達到 1 μ m[17]，這使得複合的機率大大降低，因此鈣鈦礦太陽能電池能達到較高的光電流和光電轉換效率。

(3) 電荷傳輸與收集:

激子成功分離為自由載子後，電子經由電子傳輸層的幫助往陰極移動，電洞則經由電洞傳輸層往陽極移動，移動方式主要透過凡德瓦力的交互作用。接著利用元件的陰極與陽極導出電子及電洞，形成所謂的光電流。

在這個部分，選擇功函數匹配的材料來導出電子電洞是很重要的，適當的材料可以有效降低太陽能電池的串聯電阻，提升轉換效率。

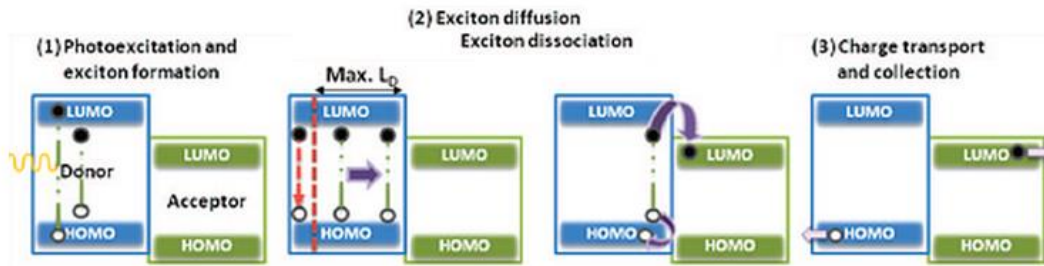


圖 1.6 太陽能電池工作原理示意圖[18]



1.4 太陽能電池等效電路與參數介紹

太陽能電池理想上是一個二極體，等效電路圖如下所示

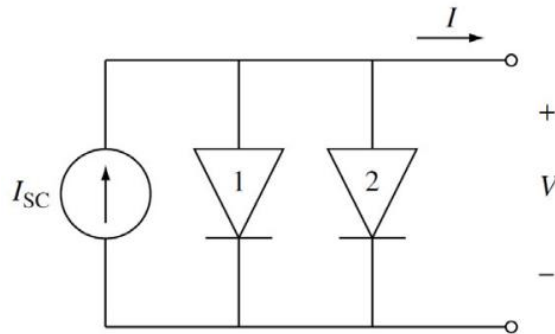


圖 1.7 理想太陽能電池等效電路圖

若在兩端加上偏壓 V ，根據基本 P/N junction 元件所推得照光後的電壓電流關係式如下：

$$I = I_{SC} - I_{01} \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) - I_{02} \left(e^{\frac{qV}{2kT}} - 1 \right)$$

其中 I_{SC} 為照光所形成的光電流， I_{01} 是半導體中性區的暗電流， I_{02} 則為空乏區的複合電流。

圖 1.9 中的理想等效電路並未考慮實際太陽能電池元件的電阻，元件中的電阻分為兩種，串聯電阻和並聯電阻，分別與元件成串聯和並聯的關係，實際上的等效電路在考慮這兩種電阻的影響後如下圖 1.8 所示，其中 R_s 為串聯電阻， R_{sh} 為並聯電阻。

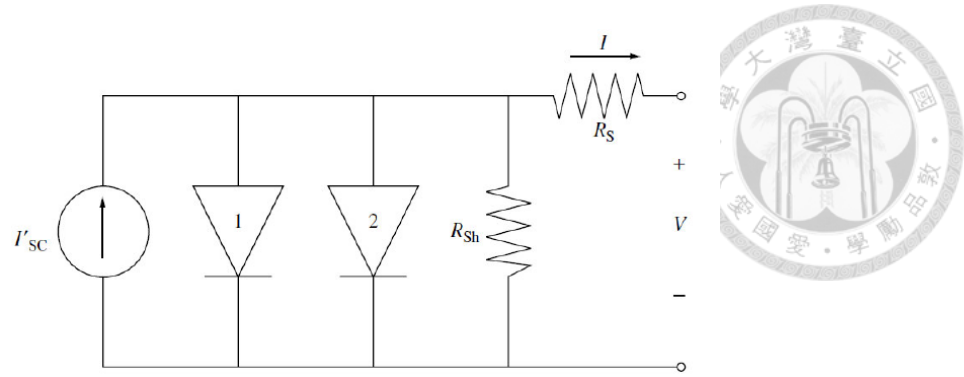


圖 1.8 實際太陽能電池等效電路圖

在圖 1.8 中實際太陽能電池的電壓電流關係為

$$I = I'_{SC} - I_{o1}(e^{q(V+IR_s)/kT} - 1) - I_{o2}(e^{q(V+IR_s)/2kT} - 1) - \frac{(V + IR_s)}{R_{Sh}}$$

另外，我們可以透過元件的 J-V 圖來分析太陽能電池的各項數據，一般太陽能電池元件 J-V 圖如下所示。其中 A2 所代表的是在功率最大值時 J、V 相乘的黃色區域面積，A1 則代表開路電壓及短路電流密度相乘，即為圖中黃色及藍色區域面積的加總。

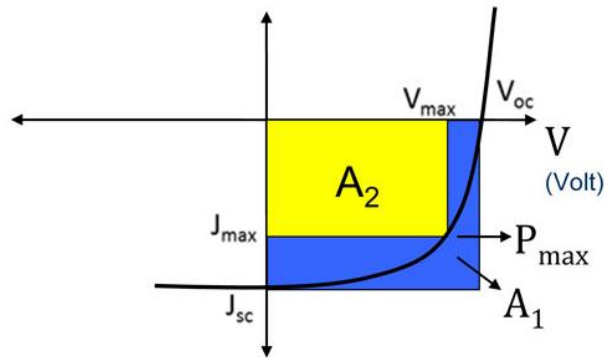


圖 1.91 太陽能電池元件之 J-V 圖[19]

我們接著介紹太陽能電池六項重要參數。

開路電壓(Voc, Open-circuit Voltage)

開路電壓為元件在開路狀態時，兩端電極的電位差，在 J-V 圖中曲線與 X 軸的交點即為開路電壓。根據 Mihailetchi 等學者的研究，高分子太陽能電池的開路電壓與主動層中 acceptor 的 LUMO (Lowest Unccupied Molecular Orbital) 及 donor 的 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital) 之差值相關[20]，此外也與陽極、陰極之功函數相關。

短路電流密度(Jsc, Short-circuit current density)

元件短路時的電流密度稱為短路電流密度，也是 J-V 圖中為曲線與 Y 軸的交點。一般而言，由於去除面積的影響，短路電流密度(Jsc)較短路電流(Isc)更常被使用，將太陽能電池元件的光譜響應曲限與 AM1.5 光譜輻射曲線相乘並取積分後可計算出短路電流，而短路電流密度與光照強度成正相關。另外，外界溫度越高，短路電流密度也越大[21]。

填充係數(F.F, Fill Factor)

填充係數為元件所能產生的最大功率(Pmax)除上開路電壓與短路電流之乘積，其中，曲線上最大功率點所對應的電壓、電流密度分別為 Vm 及 Jm，又可以寫成下面的公式。若從圖 1.9 來看，填充係數之定義即為 A2/A1。

$$FF = \frac{J_m \times V_m}{J_{sc} \times V_{oc}}$$

填充係數的最大值為 1(100%)，一般來說有機太陽能電池的填充係數介於 50%~70%，若小於 50%，則此元件的短路電流密度較沒有參考價值。

從太陽能電池元件觀點來看，串聯電阻越小及並聯電阻越大能夠使填充係數上升，也就是圖 1.9 中面積 A1 與 A2 能越接近，填充係數越大，代表元件中的代表漏電流的成份越少，介面的電阻也越小，此時太陽能電池的光電轉換效率就越高。



串聯電阻(R_s , Series Resistance)

串聯電阻的計算公式如下

$$R_s = \left(\frac{dJ}{dV} \right)^{-1}_{V=V_{oc}}$$

我們可以利用 J-V 圖的曲線來計算串聯電阻，在開路電壓(電流密度為零)的點做切線，切線斜率的倒數即為串聯電阻。一般而言，各材料之間的電阻越小，串聯電阻也越小，電子電洞也能較順利的被導出，所以我們希望串聯電阻越小越好。

並聯電阻(R_{sh} , Shunt Resistance)

並聯電阻的計算公式如下。

$$R_{sh} = \left(\frac{dJ}{dV} \right)^{-1}_{V=0}$$

同樣，我們可以利用 J-V 圖的曲線來計算並聯電阻，在短路電流(即電壓為零)的點做切線，切線斜率的倒數即為並聯電阻。並聯電阻越小，通常代表元件內部結構缺陷或破洞越多，而造成漏電流上升，此時的短路電流密度就較不具有參考價值。因此，如果希望元件效率表現良好，並聯電阻值是越大越好(通常希望在百位數等級以上)。此外，根據 J-V 曲線，我們可看出填充係數會受到串聯電阻及並聯電阻的影響。

光電轉換效率(PCE, Power Conversion Efficiency)

光電轉換效率可說是太陽能電池最重要的參數，即為元件在單位面積下能將多少入射的光能量(P_{in})轉化為電能(P_{max})，其中入射的光的標準條件為 AM1.5

的光譜且入射強度為 100mW/cm，產生電能的功率則取曲線上最大功率點。計算公式如下。

$$\text{PCE} = \frac{J_m \times V_m}{P_{in}} \times 100\% = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \times 100\%$$



第二章 實驗儀器及材料



2.1 實驗儀器介紹

2.1.1 氮氣手套箱

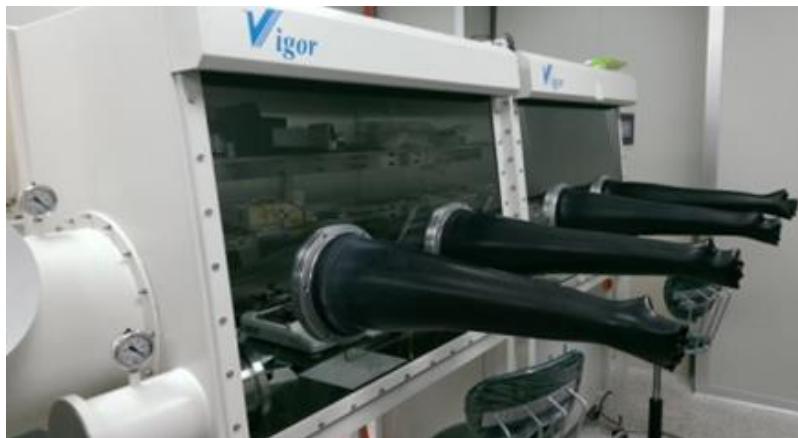


圖 2.1 氮氣手套箱[22]

如上圖，這是我們在製程中所使用的手套箱(圖 2.1)，型號為 Vigor SciLab Double Station Glovebox，手套箱的大小為 240cm (L) × 75cm (W) × 90cm (H)，手套箱左邊有兩個一大一小的 antechamber，在放入實驗器材或物品時，可以做為緩衝區域，使手套箱內的環境維持低水、氧值的狀態。

水氣和氧氣對於鈣鈦礦太陽能電池的製程有很大的影響，在鈣鈦礦結晶的過程中必須維持低水、氧的環境，理想上，水、氧值應該低於 0.5ppm，手套箱旁設置的水觸媒及氧觸媒可用於吸附水氣及氧氣，降低手套箱中的水、氧值。此外，實驗製程中所使用的無水有機溶劑及藥品也必須存放在手套箱中避免變質。

2.1.2 太陽能量測模擬器

我們實驗中所用的太陽能量測模擬器是 Newton Solar Simulators，如下圖 2.2，

使用的功率密度約為 $1000\text{W}/\text{m}^2$ ，並以 AM1.5 為標準，其太陽光頻譜如下圖 2.3 所示。在使用前，我們會利用矽太陽能電池的校正元件，放在與量測元件同樣高度的位置，來校正光強度。若校正元件量測出來的光電流太低，則會調高燈泡的光強度，反之亦然。

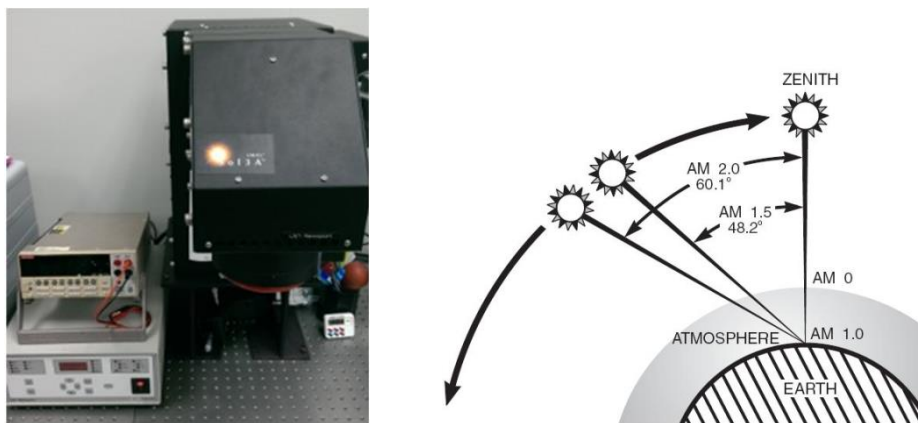


圖 2.2 太陽能量測模擬器 [23]

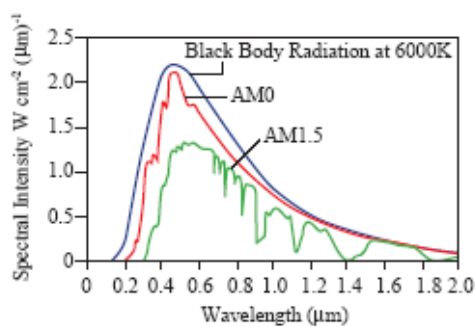


圖 2.3 AM0 與 AM1.5 之太陽光頻譜圖[24]

2.1.3 薄膜厚度量測儀 Alpha-step Profilometer

薄膜厚度量測儀主要的功能是利用探針掃描樣品表面，來得到樣品的表面輪廓資訊。原理是將探針從有鍍膜的區域掃描到未鍍膜的區域，並透過感測器記錄探針的高度變化，就可以得知樣品鍍膜的厚度，此外也可以用來探測鍍膜表面的粗糙程度。

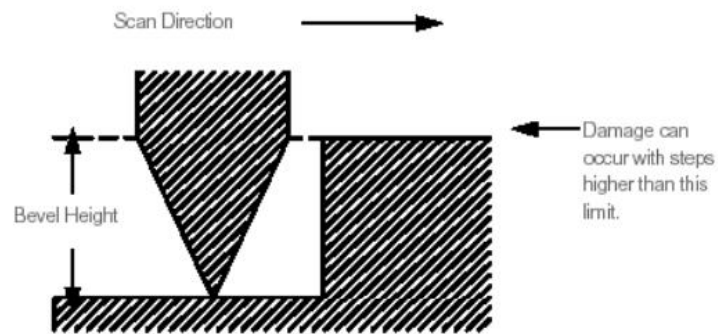


圖 2.4 薄膜厚度量測儀[25] 與工作原理[26]

2.1.4 X-光粉末繞射儀(XRD)

X-光粉末繞射儀 (XRD) 全名為 X-ray powder diffraction，可用以探測元件中的材料和結晶的好壞。主要的原理是利用雷射光打向待測物，透過不同角度入射晶格面，並同時接收反射光的強度來分析待測物中具有那些材料的晶型。

每個材料的晶格不同，在某些特定的角度可能會有較強的反射訊號。透過比較待測物的反射強度和已知材料的反射強度，我們可以找出待測物具有那些材料和其結晶的好壞。



圖 2.5 XRD 之儀器外觀[27]

2.2 實驗材料介紹

2.2.1 銻錫氧化物-玻璃基板及銻錫氧化物-PEN 基板(ITO-PEN)

本篇論文前半部使用銻錫氧化物-玻璃基板(ITO-glass)、後半部分則使用銻錫氧化物-PEN 基板(ITO-PEN)為下電極。銻錫氧化物是目前在太陽能電池製作中很常用到的下電極材料，具有相當好的導電性，穿透率也可達到 86%，但缺點是成本較高。PEN(Polyethylene naphthalate)軟性基板則是在可撓性元件中很常使用的一種基板材料，相較於另一種常見的軟性基板 PET(Polyethylene terephthalate)，PEN 基板阻隔空氣的特性較佳，

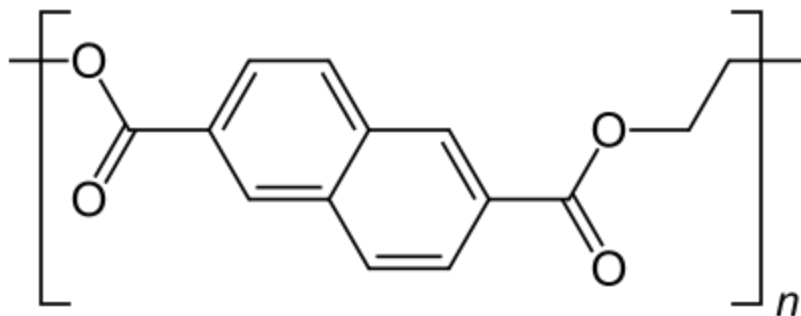


圖 2.6 PEN 分子結構圖[28]

2.2.2 Spiro-OMeTAD (Spiro)

Spiro-OMeTAD(2,2',7,7'-tetrakis(*N,N*-di-*p*-methoxy-phenylamine)-9,9'-spirobifluoren)是目前在鈣鈦礦太陽能電池中，經常用到的一種電洞傳輸層材料，結構如下圖所示。Spiro-OMeTAD 本身的電洞傳導率並不高，一般會參雜 Li-bis(trifluoromethanesulfonyl) imide (Li-TFSI)和 *tert*-butylpyridine (TBP)以提高電洞的傳導率。此外，Spiro-OMeTAD 也有一些問題，像是本身藥品的價格昂貴，和參雜的 Li-TFSI 容易吸附水氣造成鈣鈦礦層的衰敗等。

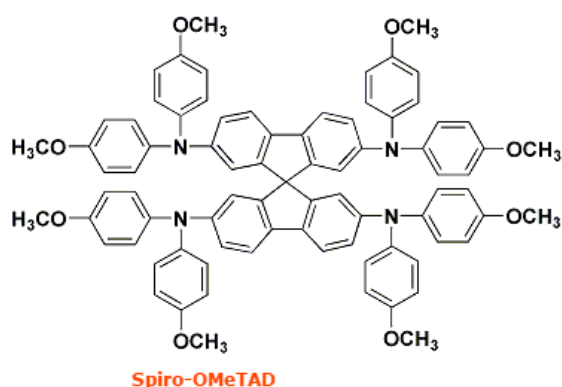


圖 2.7 Spiro-OMeTAD 化學結構圖 [30]

2.2.3 Methylammonium lead tri-iodide (MAPbI₃)

MAPbI₃ 是本篇論文中所使用的鈣鈦礦主動層。我們將兩種前驅物直接溶在同一種溶劑中來合成鈣鈦礦溶液，反應式如式(2.1)所示。第一種前驅物是甲基碘化氫(MAI, Methylammonium iodide)，是透明無色的固體顆粒，甲基碘化氫的化學式為 CH₃NH₃I，第二種前驅物為碘化鉛(PbI₂, lead iodide)，呈現黃色粉末狀。我們使用的使用的溶劑則是二甲基甲醯胺(DMF, Dimethylformamide)，合成出來的鈣鈦礦溶液為黃色澄清溶液。



2.2.4 二氧化鈦(TiO_2)

本篇論文利用二氧化鈦作為電子傳輸層，一般二氧化鈦會透過溶液凝膠法(sol-gel)製備，旋轉塗佈後再經 450°C 以上高溫燒結成膜。本篇論文則是透過二氧化鈦奈米顆粒(TiO_2 nanoparticle)的合成，降低製程溫度至 150°C 以下。

2.2.5 上電極材料

本篇論文利用金(Au)作為上電極材料，透過熱蒸鍍的方法在元件表面鍍出需要的厚度。金作為上電極有高穩定性、不易氧化等優點。

2.3 溶液製程製備鈣鈦礦太陽能電池之實驗步驟

本篇論文製程分為兩種，一種為製作在 ITO 玻璃的正規結構鈣鈦礦太陽能電池，另一種則為製作在軟性基板上的鈣鈦礦太陽能電池，下圖 2.8、2.9 是實驗流程示意圖。



圖 2.8 玻璃基板之正規結構鈣鈦礦太陽能電池實驗流程示意圖

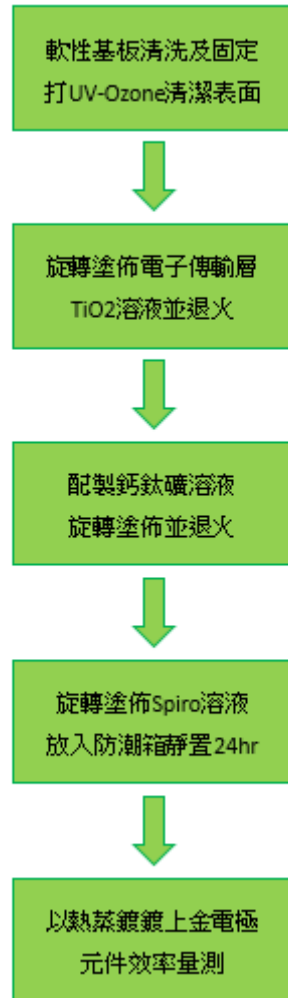


圖 2.9 軟性基板之鈣鈦礦太陽能電池實驗流程示意圖

鈣鈦礦太陽能電池發展至今，製程方法非常多樣化，有全溼式或是全蒸鍍，半濕式搭配半蒸鍍，也有分為鈣鈦礦一階段成膜或二階段成膜的製程，一階段成膜代表直接配置好鈣鈦礦溶液並旋轉塗佈，二階段成膜則是先塗上其中一個鈣鈦礦前驅物(通常是 PbI_2)，接著再塗佈上或是直接浸泡入另一個前驅物(MAI)，使之形成鈣鈦礦結晶，各有其優缺點。

其中本篇論文採用的全濕式製程優點在於製程簡便，除了最後的金屬電極之外均可使用旋轉塗佈的方式完成，但相較於蒸鍍式的鈣鈦礦太陽能電池，其主動層鈣鈦礦結晶性較差，孔洞較多[33]。



2.3.1 ITO 玻璃基板與 ITO 軟性基板的清洗與準備

實驗室訂購的 ITO 玻璃是已經過切割、蝕刻處理過的，玻璃大小為 $2\text{cm}\times 2\text{cm}$ ，其上的 ITO 則為 $0.2\text{cm}\times 2\text{cm}$ 位於玻璃基板中間，此 ITO 的片電阻大約為 $5\Omega/\text{sq}\sim 7\Omega/\text{sq}$ 。ITO-PEN 基板則是整面式的，軟性基板上的 ITO 片電阻大約為 $10\Omega/\text{sq}$ 左右。

兩種基板會都依照中性清潔劑、去離子水、丙酮、甲醇、異丙醇的順序在超音波震洗機中振洗，每一個步驟震洗 10-15 分鐘，以確保基板清潔。

震洗過後，我們先用耐高溫膠帶將軟性基板固定在玻璃上，再利用 UV-Ozone 來清潔基板表面，這個步驟大約持續 10 至 15 分鐘。玻璃基板則是在震洗後直接打 UV-Ozone 做基板的表面清潔。

2.3.2 正規結構製程

•電子傳輸層 TiO_2

1. TiO_2 nanoparticle 溶液製備流程如下：

在大氣環境下先吸取 0.8 毫升的四氯化鈦(Titanium tetrachloride)，並一滴一滴緩慢加入 3.2 毫升的無水乙醇中，並事先於乙醇中放入攪拌子，以高轉速旋轉確保沒有局部過熱的情形產生。加完四氯化鈦後，將溶液持續旋轉靜置 20 分鐘，此時容易呈現澄清黃色，接著加入 16 毫升的苯甲醇(Benzyl Alcohol)並將溶液放置於烤箱以 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 加熱 19 小時，加熱後溶液呈現半透明淡白色。等溶液降至室溫後，就可以加入乙醚使 TiO_2 nanoparticle 析出，再透過離心機以 5000 轉的速度離心 2 分鐘，使 TiO_2 沉澱物與上清液分離，接著再用乙醚和乙醇洗掉沉澱物中的溶劑，這個清洗的步驟會重複兩次，最後我們依照不同的濃度將沉澱物溶入最終的溶劑甲醇和氯仿，甲醇與氯仿的比例為 1:1。

配製好的 TiO_2 nanoparticle 則以不同的轉速旋轉塗佈在 ITO 基板上，並在加

熱板上以 150°C 退火 10 分鐘，退火後靜置 10 分鐘即可進行主動層的製備。

2. TiO₂ Sol-gel 高溫製程流程如下：

在手套箱中將 369 μ L 的四異丙烷氧化鈦(Titanium isopropoxide, TTIP) 緩慢溶入 2.53ml 的乙醇中，然後在大氣下將 5.785 μ L 的 37% 鹽酸溶入 2.53ml 的乙醇中，然後送入手套箱，接著緩慢將摻入鹽酸的乙醇加進摻入四異丙烷氧化鈦的乙醇中，這個過程會在加熱版上以 60°C、500 轉的轉速，邊轉邊進行。

經過 UV-Ozone 處理過後的 FTO 基板需要盡速塗上 TiO₂，然後以 60 秒在不同的轉速下，在 FTO 基板上塗佈 TiO₂。然後將元件送入高溫石英爐管以 550°C 的高溫燒結 30~40 分鐘，待元件溫度降至室溫後送入手套箱。

• 塗佈 Perovskite

正規結構的 Perovskite 溶液配置：

以 200mg 的 MAI 加上 578mg 的 PbI₂，溶入 1ml 的 DMF 之中，在加熱板上以 60°C、500rpm 的轉速加熱 12 小時。

正規結構中我們採用 Perovskite 快速結晶(drop-casting)的方式成膜[34]，在手套箱中將元件上面滴上 Perovskite 溶液後，以 5000rpm、30 秒進行旋轉塗佈，在旋轉過程中我們會滴入大約 200 μ l 的 CB 幫助 Perovskite 快速結晶，這種製程可以幫助結晶排列更好且更加快速。然後以 90°C 退火約十分鐘，完成主動層。

• 塗佈 Spiro

Spiro 溶液配製：

將 80mg 的 Spiro-OMeTAD 融入 1ml 的氯苯之中，並加入 28.5 μ l 的 4-叔丁基吡啶(TBP, 4-tert-Butylpyridine)和 17.5 μ l 的鋰鹽溶液後，置於加熱板上以 500rpm 攪拌約 1 小時，攪拌過程中不能加熱。鋰鹽溶液的製備如下，先將 520mg 的鋰鹽(Lithium bis(trifluoromethylsulphonyl)imide, LiTFSI) 溶入 1ml 的乙腈中，置

於加熱板上以 500rpm 攪拌約 1 小時。

Perovskite 層退火後，我們將配製好的 Spiro 在手套箱中以 3000rpm、30 秒旋轉塗佈在元件上，然後將元件移置防潮箱內靜置 20 小時~24 小時，讓 Spiro 層曝氣。

• 蒸鍍上電極

最後一個步驟，將基板送入蒸鍍機內，基板置於直條圖形空洞之載台上，利用我們先前蝕刻好的 ITO 基板圖形，置於載台上，蒸鍍上金電極，金電極厚度約為 80nm，電極與 ITO 交叉，交錯的部分即我們最後的元件面積，約為 0.08 平方公分。

2.3.3 量測

元件完成後，我們使用 Keithley 2400(下圖 2.10)以及太陽光源模擬器。對元件施以需要的量測範圍的偏壓之後，得到 J-V 曲線圖和各項元件參數。



圖 2.10 Keithley 2400

第三章 低溫鈣鈦礦太陽能電池



3.1 電子傳輸層 TiO_2 之優化

隨著鈣鈦礦太陽能電池發展至今，許多元件光電轉換效率已超過 20%，其中大多數都需要高溫燒結(450°C~550°C)的 TiO_2 作為電子傳輸層，然而這種高溫製程提升了太陽能電池的生產成本，也無法使用在軟性基板上面，本篇論文使用 TiO_2 nanoparticle 低溫製程取代需高溫燒結的 TiO_2 作為電子傳輸層。元件結構如下圖所示



圖 3.1 鈣鈦礦太陽能電池元件結構圖

實驗發現 TiO_2 層以及主動層 Perovskite 之間會有種特殊的磁滯效應。在量測元件的時候，我們一般會以 short circuit(SC)到 open circuit (OC)的方向量測，並稱之為正掃，反過來由 open circuit (OC)到 short circuit(SC)的方向量測則是反掃，磁滯效應會使的 OC-SC 的反掃比起 SC-OC 的正掃，明顯有更好的效率，主要在 FF 跟 V_{oc} 上會有明顯差異，而有研究證明了這種結構的太陽能電池真正的轉換效率是表現較好的 FB-SC 的反掃為準[35]。關於鈣鈦礦太陽能電池的磁滯效應，目前並沒有研究找到真正的原因，一般推測可能的原因是元件材料間的介面缺陷態(interfacial trap state)、或者是離子漂移所引起的，而鈣鈦礦本身也具有鐵電性。不同結構、不同材料所製成的鈣鈦礦太陽能電池對磁滯效應也會有影響。

本篇論文研究的正規型鈣鈦礦太陽能電池僅使用 TiO_2 nanoparticle 層，因此在量測元件效率時都以 OC-SC 的反掃為準。下圖 3.2、3.3 為本篇論文正規型鈣鈦礦太陽能電池在正、反掃的 J-V 曲線示意圖。

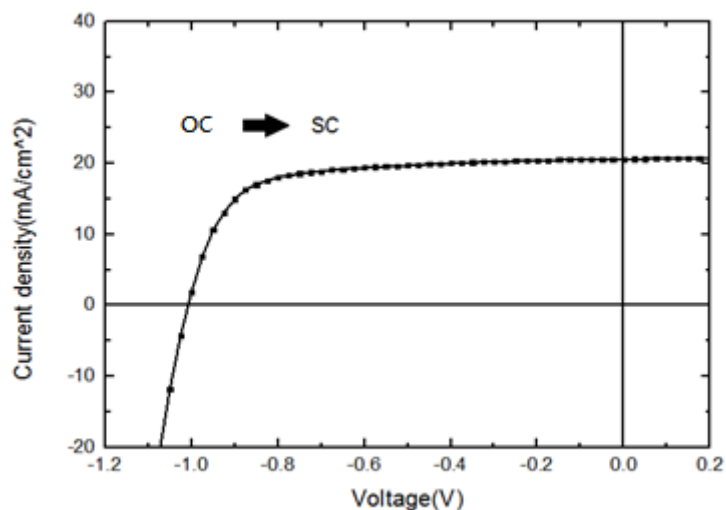


圖 3.2 鈣鈦礦太陽能電池反掃 J-V 曲線示意圖

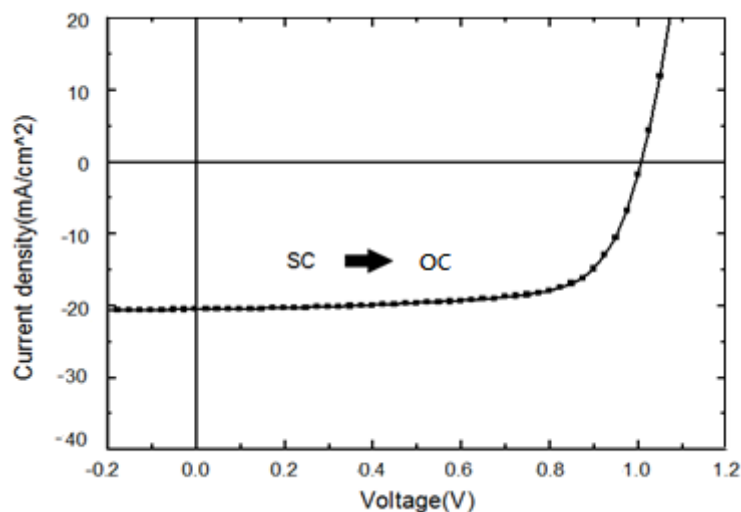


圖 3.3 鈣鈦礦太陽能電池正掃 J-V 曲線示意圖

• 不同的 TiO_2 濃度

我們首先針對 TiO_2 電子傳輸層的濃度做優化，透過旋塗不同濃度的 TiO_2

溶液，如表 3.1 和圖 3.4 所示，在同樣的轉速下隨著 TiO₂ 的濃度從 20mg/ml 增加至 40mg/ml，因為 TiO₂ 厚度上升，我們可以觀察到元件的串聯電阻提升，萃取出來的光電流也大幅下降，使得元件效率下降。濃度從 20mg/ml 降低至 10mg/ml 時，由於 TiO₂ 溶液過於稀薄，造成表面覆蓋率下降，而使並聯電阻下降、FF 下降。因此，在 TiO₂ 濃度為 20mg/ml 下可以得到最好的效率。

Concentration (mg/ml)	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	Rs (Ω-cm ²)	Rsh (Ω-cm ²)
10	0.99	18.10	59.56	10.65	8.15	498.1
20	1.01	18.53	65.22	12.21	8.10	704.7
30	0.99	16.84	65.39	10.93	10.6	500.0
40	0.96	14.25	64.61	8.85	11.3	776.8

表 3.1 TiO₂ 不同濃度之元件參數

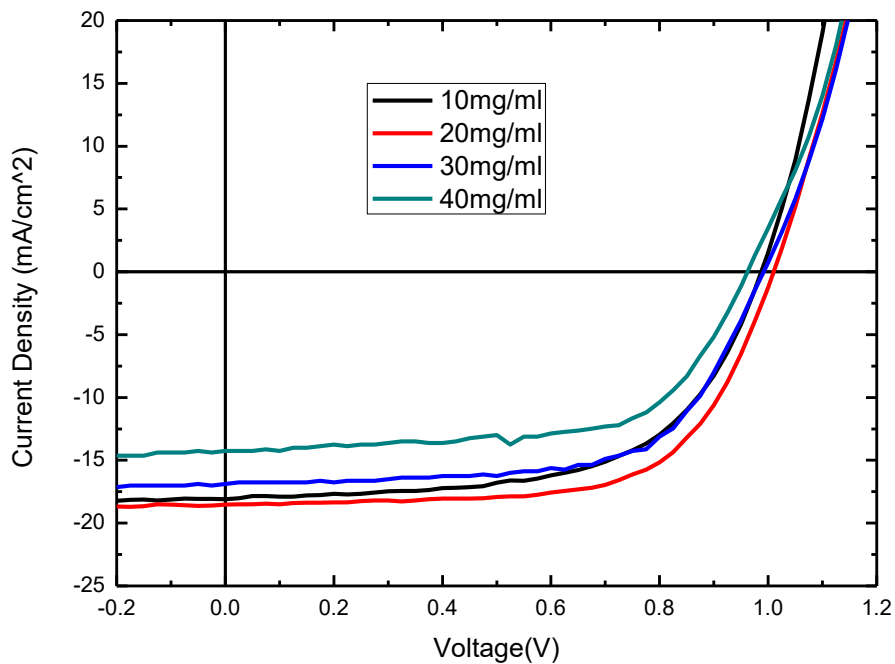


圖 3.4 TiO₂ 不同濃度之元件 J-V 曲線

• 不同的 TiO₂ 層數

由於前面得到濃度 20mg/ml 的情況下，元件有最好的表現。我們接著利用 20mg/ml 的 TiO₂ 溶液，討論單層和多層 TiO₂ 的元件表現情形：隨著 TiO₂ 層數的增加，元件的串聯電阻明顯提升，光電流也略微下降，可能是 TiO₂ 本身的電阻增加影響光電流的產生。從實驗中我們可以看出，TiO₂ 層數為 1 層時，元件效率最好，光電轉換效率可以到達 13.42%。

<i>TiO₂ layer number</i>	<i>V_{oc}</i> (V)	<i>J_{sc}</i> (mA/cm ²)	<i>FF</i> (%)	<i>PCE</i> (%)	<i>R_s</i> (Ω- cm ²)	<i>R_{sh}</i> (Ω- cm ²)
1	1.012	19.96	66.45	13.42	9.42	500.0
2	1.014	18.73	66.34	12.60	13.58	285.7
3	1.010	16.85	65.09	11.07	17.72	333.3

表 3.2 TiO₂ 不同層數之元件參數

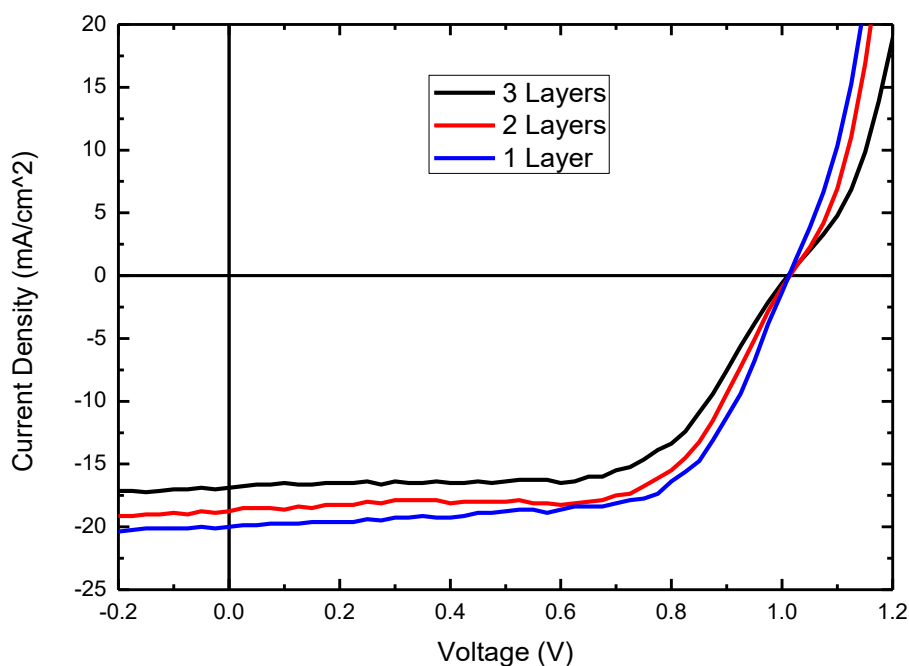


圖 3.5 TiO₂ 不同層數之元件 J-V 曲線

• 不同的 TiO₂ 轉速

在 TiO₂ 不同層數的實驗中發現 TiO₂ 的厚度越厚，元件效率越差。因此，我們同樣的濃度下，提升 TiO₂ 的轉速並探討轉速對於元件效率的影響，結果如下：我們發現在 2000 轉至 4000 轉，元件的光電轉換效率差別不大，大約相差 0.1%，轉速上升至 5000 轉時，短路電流下降



<i>TiO₂ spin rate (rpm)</i>	<i>V_{oc} (V)</i>	<i>J_{sc} (mA/cm²)</i>	<i>FF (%)</i>	<i>PCE (%)</i>	<i>R_s (Ω- cm²)</i>	<i>R_{sh} (Ω- cm²)</i>
<i>2000rpm</i>	0.992	16.84	65.39	10.93	10.36	968.07
<i>3000rpm</i>	0.969	17.25	66.16	11.06	7.56	2205.41
<i>4000rpm</i>	0.971	17.32	65.36	10.99	8.76	785.85
<i>5000rpm</i>	0.958	15.44	64.28	9.51	11.86	286.04

表 3.3 TiO₂ 不同轉速之元件參數

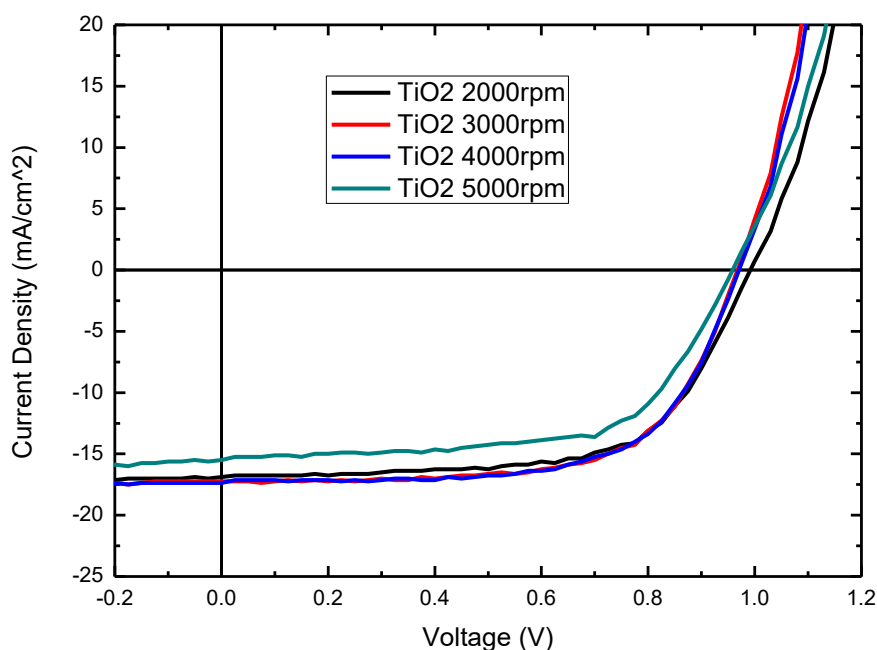


圖 3.6 TiO₂ 不同轉速之元件 J-V 曲線

• 不同的退火溫度

我們接著研究不同後退火溫度對於元件表現的影響，分別以 90°C、150°C、180°C 的溫度後退火 10 分鐘，從實驗結果中，我們發現不同後退火溫度對元件的效率的影響很小，我們認為可能的原因是 TiO₂ nanoparticle 在配製完後已經均勻散佈在溶液中，旋塗後 TiO₂ nanoparticle 均勻分布在 ITO 上成膜，因此後續的後退火溫度並不影響元件的表現。

<i>Annealing temperature</i>	<i>V_{oc}</i> (V)	<i>J_{sc}</i> (mA/cm ²)	<i>FF</i> (%)	<i>PCE</i> (%)	<i>R_s</i> (Ω- cm ²)	<i>R_{sh}</i> (Ω- cm ²)
90 °C	0.983	18.00	64.97	11.50	10.67	1557.02
150 °C	0.993	17.76	67.75	11.95	12.23	751.43
180 °C	0.985	18.23	64.21	11.53	11.44	161.92

表 3.4 TiO₂ 不同退火溫度之元件參數

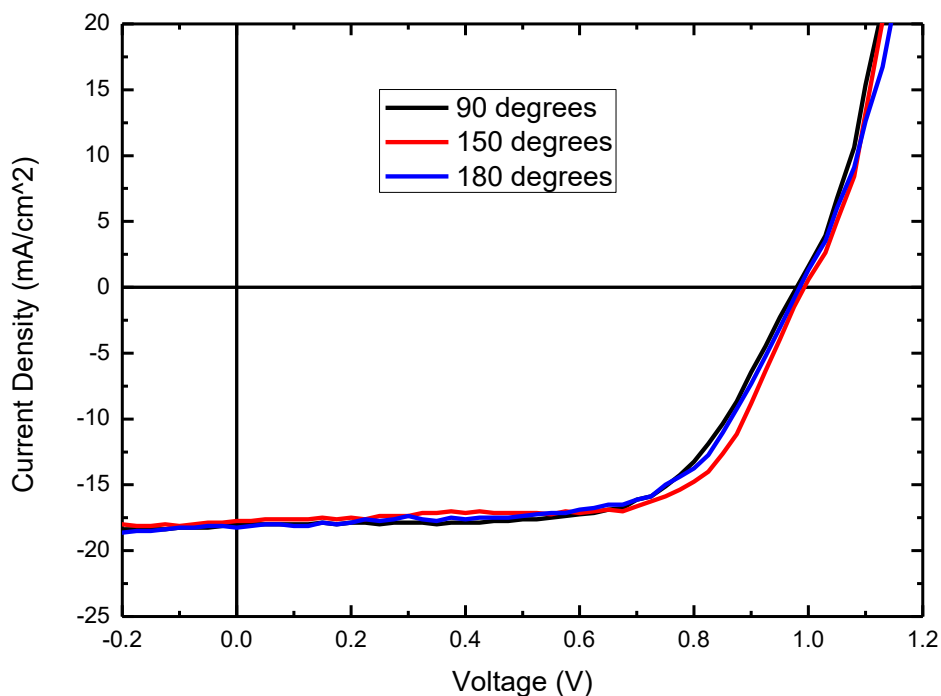
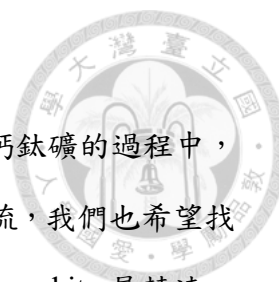


圖 3.7 TiO₂ 不同退火溫度之元件 J-V 曲線



3.2 Perovskite 層之優化

Perovskite 在鈣鈦礦太陽能電池中是相當關鍵的一層，成長鈣鈦礦的過程中，必須提升鈣鈦礦的覆蓋率，以減少主動層的破洞所造成的漏電流，我們也希望找出 Perovskite 層的最佳厚度來提升元件效率，以下我們針對 Perovskite 層轉速、後退火溫度兩個變因做研究。

本篇論文使用快速結晶(Drop-casting)製程，首先，我們在元件表面滴上 Perovskite 溶液，開始旋轉之後等待 6~8 秒後，手動滴下第二個溶劑 CB(Chlorobenzene)，滴入時必須正對著元件正中心垂直滴入，此時 Perovskite 對於 DMF 的溶解度會迅速下降並達到過飽和狀態，進而促使 Perovskite 原先的溶劑 DMF 迅速揮發，達成快速結晶成膜的效果。

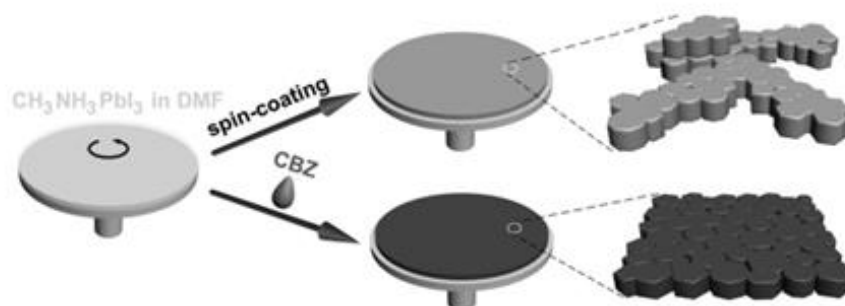


圖 3.8 快速結晶製程與一般製程比較圖[34]

在這裡，我們較詳盡地來解釋快速結晶製程中，為何需在開始旋轉後等待 6~8 秒才滴入 CB 的原因：在旋轉塗佈 Perovskite 的過程中，可分為三個階段，第一階段為塗上 Perovskite 溶液並開始旋轉後的 1~4 秒，由於塗上 Perovskite 後，元件表面會有過多的溶液，在開始旋轉後的 1~4 秒，轉速逐漸提升，表面上過多的 Perovskite 溶液會被甩掉，我們曾嘗試在這個階段滴下第二個溶劑(CB)，雖然 Perovskite 仍有快速結晶，但從實驗中觀察到 Perovskite 表面相當粗糙，成膜性不佳。第二階段為塗上 Perovskite 溶液並開始旋轉後的 6~8 秒，這個時候元件上

多餘的溶液已被甩掉，剛開始形成 Perovskite 結晶，若在這個階段滴下 CB 可以使得 Perovskite 對於 DMF 的溶解度迅速降低，並使 DMF 能快速揮發而達到 Perovskite 快速結晶的效果，從實驗中可觀察到成膜十分光滑。第三階段為塗上 Perovskite 溶液並開始旋轉後的 10 秒之後，這個時候 Perovskite 結晶已大致形成，若在此時滴下 CB 也會造成 Perovskite 成膜粗糙。

使用 Drop-Casting 快速結晶製程之鈣鈦礦吸收頻譜圖如下圖所示，圖中所使用的量測片 Perovskite 厚度為 325nm。

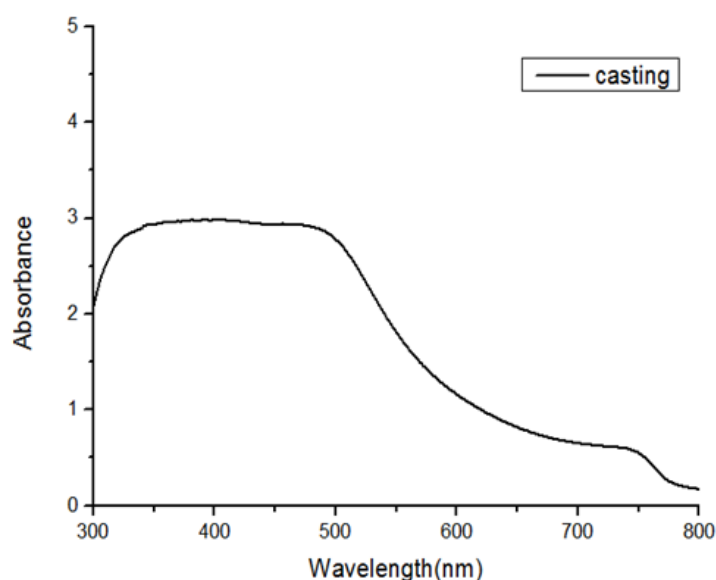


圖 3.9 快速結晶製程鈣鈦礦吸收頻譜圖

• 不同的 Perovskite 層轉速

Perovskite 主動層是元件中的吸光層，主動層的厚度十分重要，厚度太薄會造成吸光不足，短路電流密度因此會下降，厚度過厚並大於激子的擴散長度，會造成激子在主動層中的複合機率上升，太薄太厚都會使元件效率下降。一般研究鈣鈦礦太陽能電池的文獻中，主動層 Perovskite 膜厚約於 300nm~400nm 會有最好的效率表現，於是在本篇論文中我們調變 Perovskite 不同轉速並測試

Perovskite 在不同厚度下所製作出的元件，結果如下圖 3.10 及表 3.5 所示。

<i>Perovskite</i>	<i>Voc</i>	<i>Jsc</i>	<i>FF</i>	<i>PCE</i>	<i>Rs</i>	<i>Rsh</i>
<i>Spin rate</i>	(V)	(mA/cm ²)	(%)	(%)	(Ω- cm ²)	(Ω- cm ²)
1000 rpm	0.56	16.93	32.78	3.13	23.08	90.7
3000 rpm	1.02	18.84	54.46	10.42	15.58	2598
5000 rpm	0.98	18.23	65.57	11.74	10.87	1404
7000 rpm	1.00	19.04	60.01	11.43	9.65	1034

表 3.5 Perovskite 不同轉速之元件參數

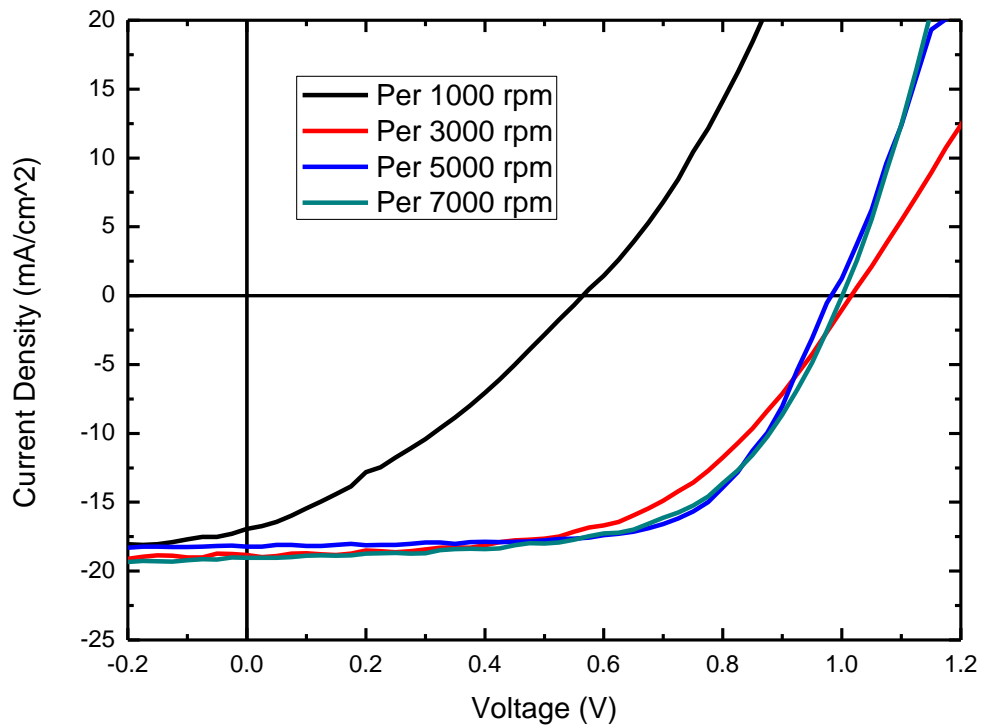


圖 3.10 Perovskite 不同轉速之元件 J-V 曲線

可以發現元件在 Perovskite 為 5000 轉的時候達到最好的效率 11.74%。其中值得注意的是，1000 轉相較 3000 轉~7000 轉的元件有明顯落差，1000 轉的元件表現幾乎像是個電阻。

在 1000 轉的時候，雖然 Perovskite 的膜透過快速結晶製程成長仍呈現深褐

色，但以肉眼觀察就可看出元件表面並不像 5000 轉的 Perovskite 膜那樣光滑，在 1000 轉的 Perovskite 表面有明顯的白色顆粒和凹凸不平的痕跡，代表 Perovskite 在這種條件下結晶不佳、表面孔洞過多且十分粗糙。圖 3.11 中可以看出 1000 轉的 Perovskite 成膜與 5000 轉成膜的差異，這也說明了 1000 轉的元件表現接近電阻的原因。

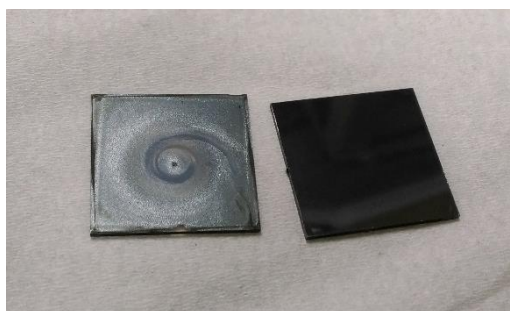


圖 3.11 快速結晶製程 Perovskite 1000 轉成膜(左)及 5000 轉的成膜(右)

此外，隨著轉速降低，Perovskite 層逐漸變厚，吸光量增加因此光電流略為上升，下面我們量測不同轉速下 Perovskite 層的膜厚度，如表 3.4 所示。1000 轉的膜厚其粗糙程度已經約等於膜厚，因此無法量測，除此之外可以發現 5000 轉和 7000 轉的膜厚相差 71nm，膜厚差異不是很大，然而 3000 轉和 5000 轉的膜厚差距較大，厚度相差 117nm。

PER 轉速(rpm)	厚度(nm)
1000	--
3000	523
5000	406
7000	335

表 3.6 不同轉速 Perovskite 之成膜厚度

相較一般使用溶液製程旋轉塗佈成膜的方式，我們實驗所使用的 Drop-casting 快速結晶製程，事實上更容易因為人為因素造成實驗上的誤差，從先前的實驗中我們發現，手動滴下第二個溶劑 CB 這個步驟十分關鍵，如果滴下位置不在元件正中心或滴下時沒有垂直元件表面，就容易使 CB 在 Perovskite 表面分布不均，如此一來，元件表面上 Perovskite 形成結晶的時間也因此不同，Perovskite 成膜會因此變得較為粗糙。此外，手動滴下 CB 的時間也必須精準掌握，即便與滴下的標準秒數相差 1 秒，也可能使鈣鈦礦的結晶不均勻，主動層的粗糙度上升。若要降低這部分人為造成的誤差，在實驗中我們須盡量避開上述失誤的情形。

• 不同的 Perovskite 層後退火溫度

以快速結晶 Drop-casting 的方式旋轉塗佈完 Perovskite 層後，我們以不同溫度將元件至於加熱版上加熱 10~20 分鐘，並探討不同後退火溫度對於 Perovskite 成膜的影響，以下我們測試 70°C、90°C、110°C、130°C 四種後退火溫度對於元件的影響，如下圖 3.12 所示，在後退火 10 分鐘之後，我們以肉眼觀察發現，Perovskite 在不同後退火溫度下的成膜都呈現深褐色且表面十分光滑。我們接著從元件參數來討論不同後退火溫度對於元件的影響，結果如下圖 3.13 及表 3.7 所示。

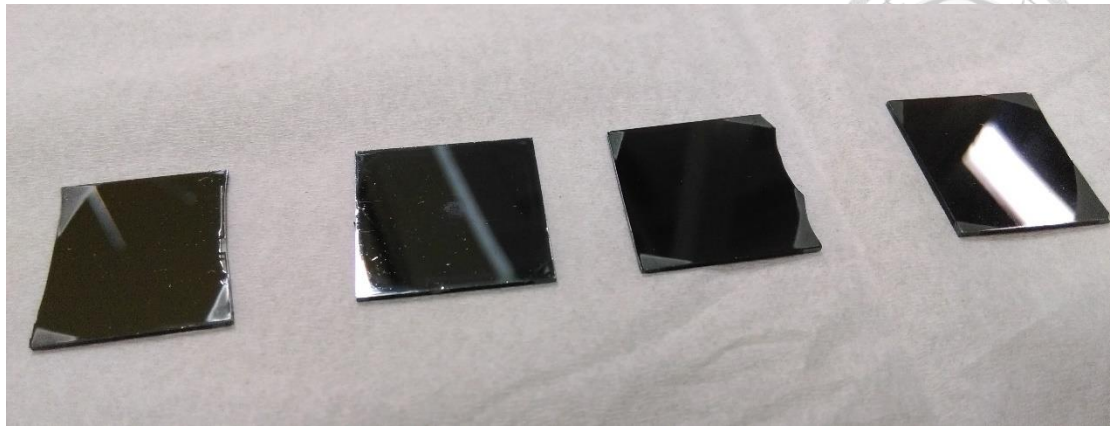


圖 3.12 不同後退火溫度之 Perovskite(由左至右分別為 70°C、90°C、110°C、130°C)

隨著後退火溫度升高，我們發現 Voc 與 FF 逐漸下降，在 90°C 時，達到 Voc 0.98V，Jsc 18.23mA/cm²，FF 65.57，此時元件效率為 11.74%，但當溫度繼續上升到 130°C 時，由於並聯電阻下降、串聯電阻上升使得 FF 下降，因此元件效率不升反降。

Anneal temperature	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	Rs (Ω- cm ²)	Rsh (Ω- cm ²)
70°C	0.98	18.04	65.60	11.59	8.73	7887
90°C	0.98	18.23	65.57	11.74	11.08	1404
110°C	0.97	18.30	59.67	10.54	11.87	1010
130°C	0.93	17.24	59.45	9.54	12.03	984

表 3.7 Perovskite 不同後退火溫度之元件參數

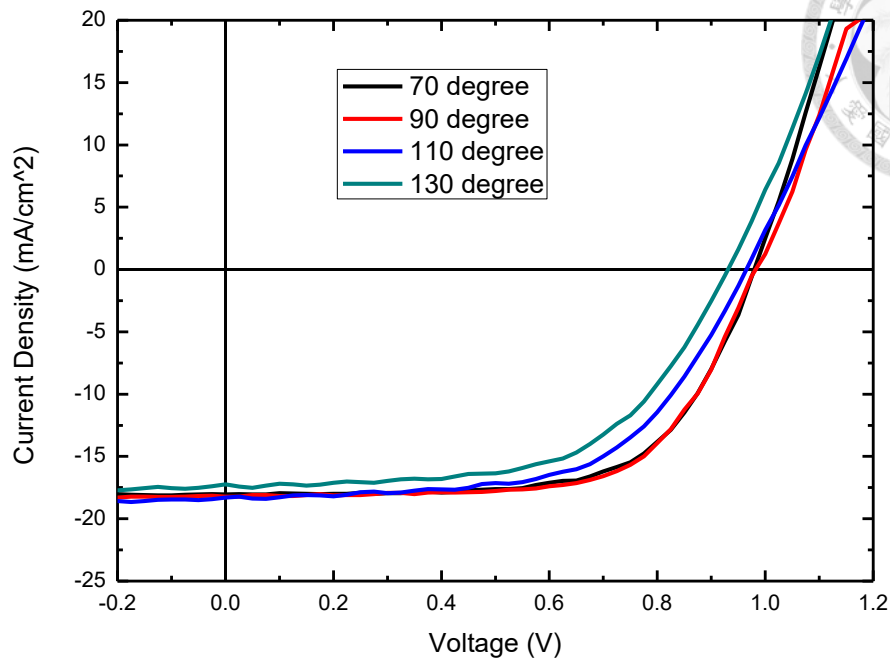


圖 3.13 Perovskite 不同後退火之元件 J-V 曲線

為了瞭解不同後退火溫度對 Perovskite 層的影響，我們接著以 SEM 觀察其結晶樣貌，下圖 3.14、圖 3.15、圖 3.16 以及圖 3.17 分別為後退火溫度為 70°C、90°C、110°C、130°C 之 Perovskite 層 SEM 圖。

可以發現後退火溫度為 70°C 和 90°C 時，結晶的樣貌並沒有相差很多，結晶顆粒較小的 Perovskite 占了大多數，當後退火溫度上升到 110°C 和 130°C 時，結晶明顯開始變大，有接近 μm 大小的結晶顆粒出現，我們推測後退火溫度的不同可以對結晶顆粒大小產生影響。

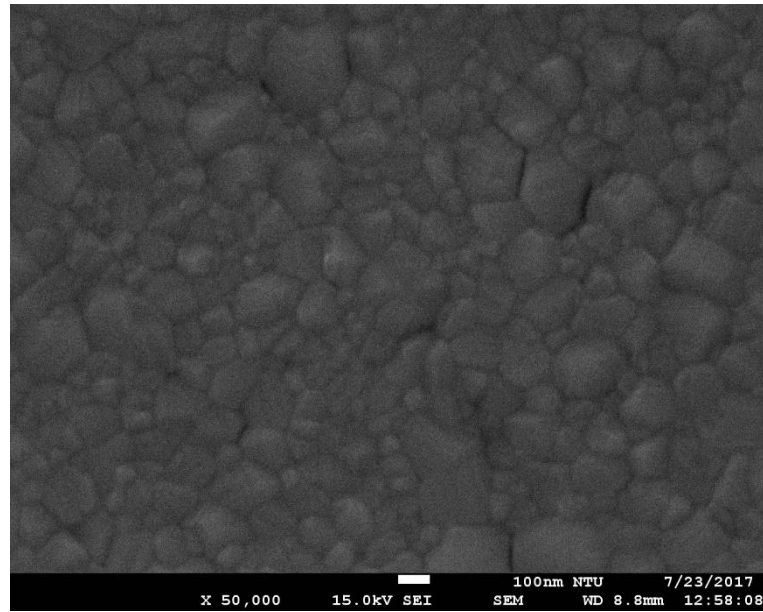


圖 3.14 後退火溫度為 70°C 之 Perovskite 層 SEM 圖

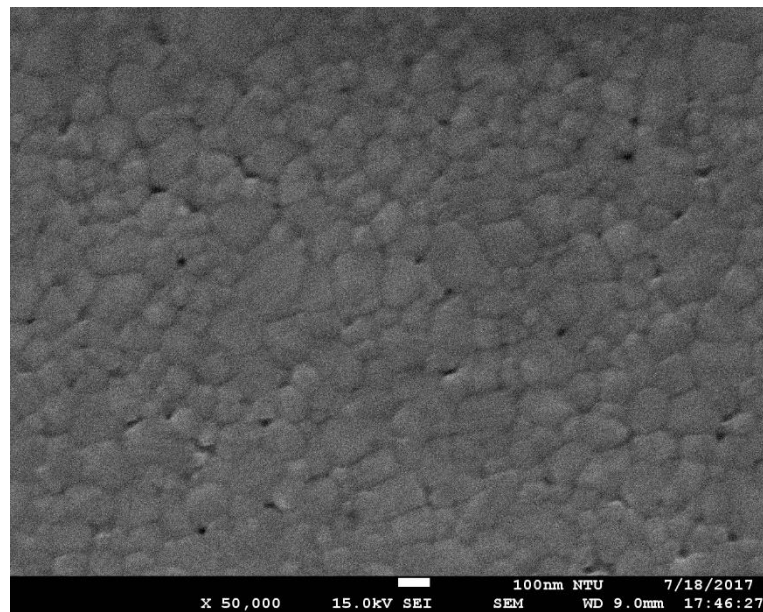


圖 3.15 後退火溫度為 90°C 之 Perovskite 層 SEM 圖

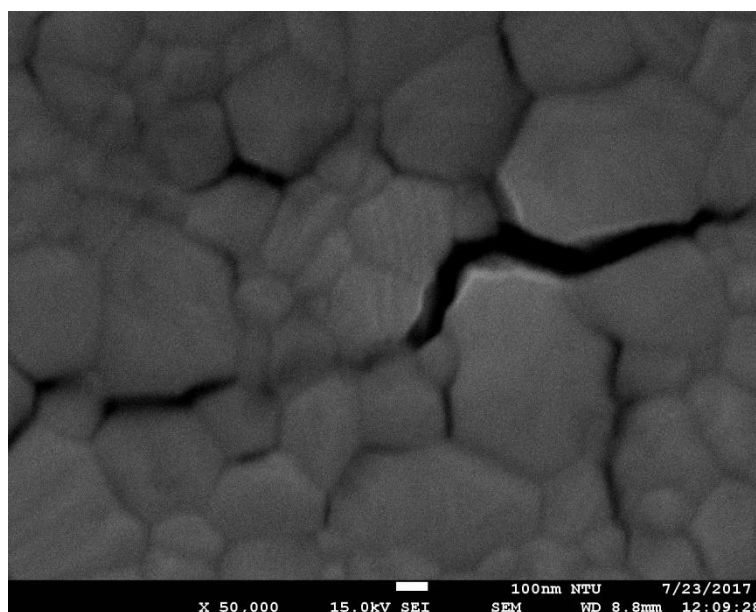


圖 3.16 後退火溫度為 110°C 之 Perovskite 層 SEM 圖

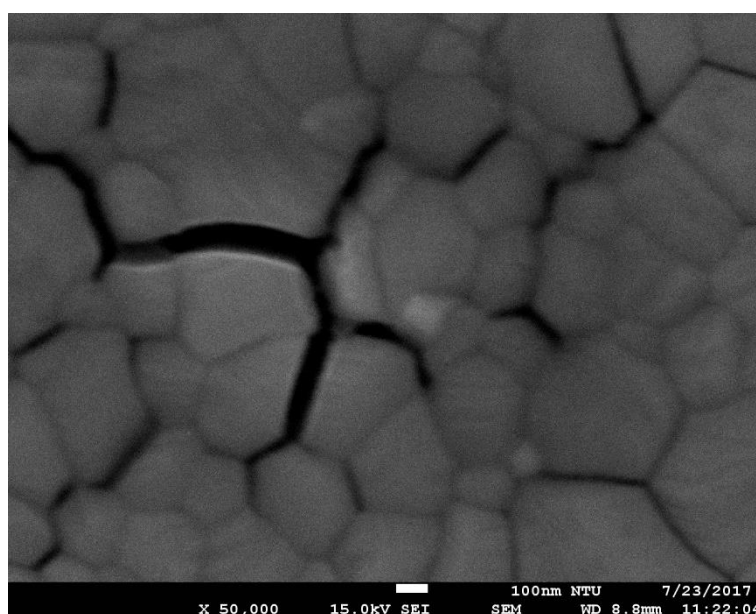


圖 3.17 後退火溫度為 130°C 之 Perovskite 層 SEM 圖

Perovskite 結晶顆粒的緻密程度、結晶顆粒大小、甚至結晶顆粒的均勻度都會影響到覆蓋率進而影響到元件的表現，Perovskite 層的覆蓋越完整就越不容易有破洞。雖然後退火溫度為 110°C、130°C 時產生的平均結晶較大，但從 SEM 圖中我們可以看出表面有明顯的破洞，相較於 90°C 的其緻密程度及覆蓋率較差，

其結晶表面的平整度可能也較差，因此在元件的表現上，串聯電阻和並聯電阻都較後退火溫度 90°C 差，導致最終元件效率為後退火溫度 90°C 時最高。



3.3 TiO₂ nanoparticle 低溫製程與高溫燒結製程之比較

在這一節，我們試圖探討低溫製程 TiO₂ nanoparticle 與利用高溫製程製備的 TiO₂ 的成膜差異與對元件效率的影響，兩種製程如同前面 2.3.2 所示，TiO₂ 奈米微粒經由 spin coater 塗佈後，需後退火 150°C，將溶劑烤乾，利用 Sol-gel 高溫製程製備的 TiO₂ 則需要透過高溫爐管以 550°C 高溫燒結。

以下我們針對兩種製程的元件效率參數，TiO₂ 的 AFM 圖、片電阻，TiO₂ 上 Perovskite 的 SEM 圖做討論。

• 元件參數比較

首先，我們比較兩種製程元件參數，在兩種製程的 TiO₂ 分別以不同轉速、層數優化後，我們選出效率最高的元件進行比較：我們可以從下表 3.8 和圖 3.18 看出以高溫製程 TiO₂ 為電子傳輸層製作出的元件效率較高，兩個元件的差別主要在於短路電流密度，此外低溫製程元件串聯電阻較高、並聯電阻較低使 FF 比起高溫製程的 TiO₂ 來的低。

<i>TiO₂</i>	<i>V_{oc}</i> (V)	<i>J_{sc}</i> (mA/cm ²)	<i>FF</i> (%)	<i>PCE</i> (%)	<i>R_s</i> (Ω- cm ²)	<i>R_{sh}</i> (Ω- cm ²)
<i>Low-T</i>	1.012	19.96	66.45	13.42	9.42	500.0
<i>High-T</i>	0.987	22.71	68.2	15.28	6.6	750

表 3.8 TiO₂ 高溫製程與低溫製程之元件參數

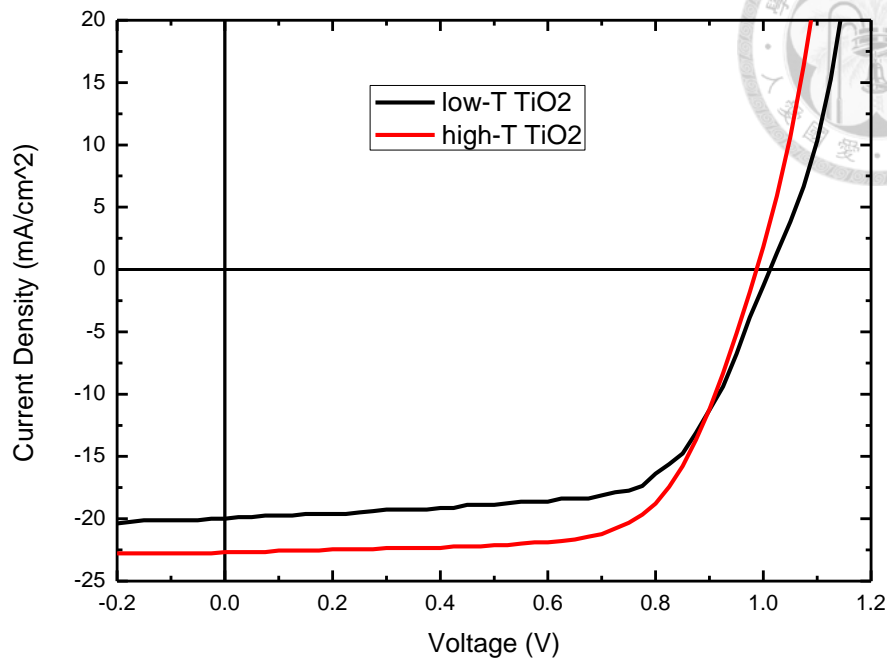


圖 3.18 TiO₂ 高溫製程與低溫製程之元件 J-V 曲線

• TiO₂ AFM 圖比較

我們首先比較兩種製程的 TiO₂ 的 AFM 圖，如下圖 3.19 和 3.20，低溫製程所成長出的 TiO₂ 粗糙度較低，粗糙度為 6.06nm，高溫製程 TiO₂ 的表面粗糙度較高，量測出來為 45.93nm，雖然低溫製程 TiO₂ 粗糙度較低但元件表現卻比高溫製程元件來的差，我們推測可能的原因是，高溫製程 TiO₂ 較為粗糙的表面反而增加 TiO₂ 與主動層 Perovskite 的接觸面積，使電子更容易被傳導出來，因此在表 3.X 的元件參數中，TiO₂ 高溫製程的元件短路電流密度明顯優於 TiO₂ 低溫製程的元件。

此外，我們從 AFM 圖中可以看到低溫製程的 TiO₂ 表面比起高溫製程的 TiO₂ 有較多的孔洞，因此 Perovskite 可能通過孔洞直接接觸到下電極，造成電子電洞於 ITO 複合，相較來說，高溫製程 TiO₂ 表面的破洞較少，使元件參數中並聯電

阻較高、漏電流較少，因此比低溫製程 TiO₂ 所製作出的元件好。

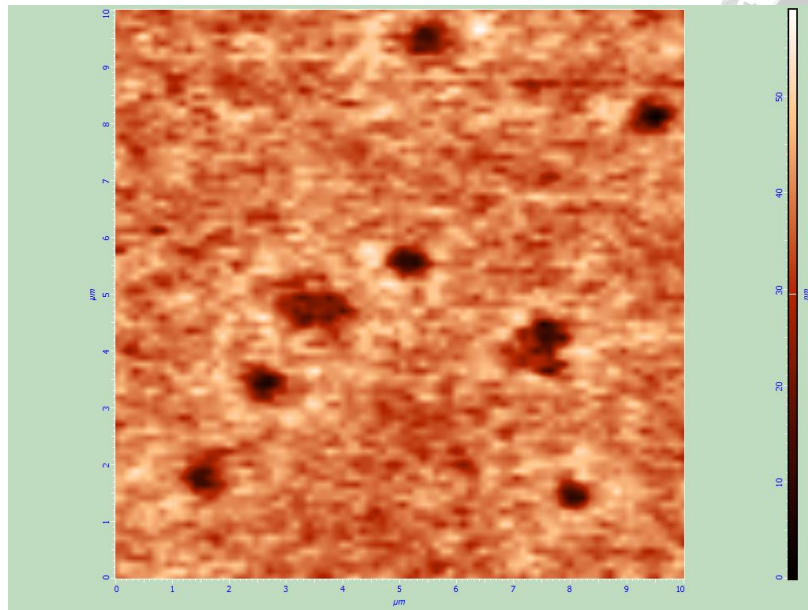


圖 3.19 低溫製程 TiO₂ 之 AFM 圖

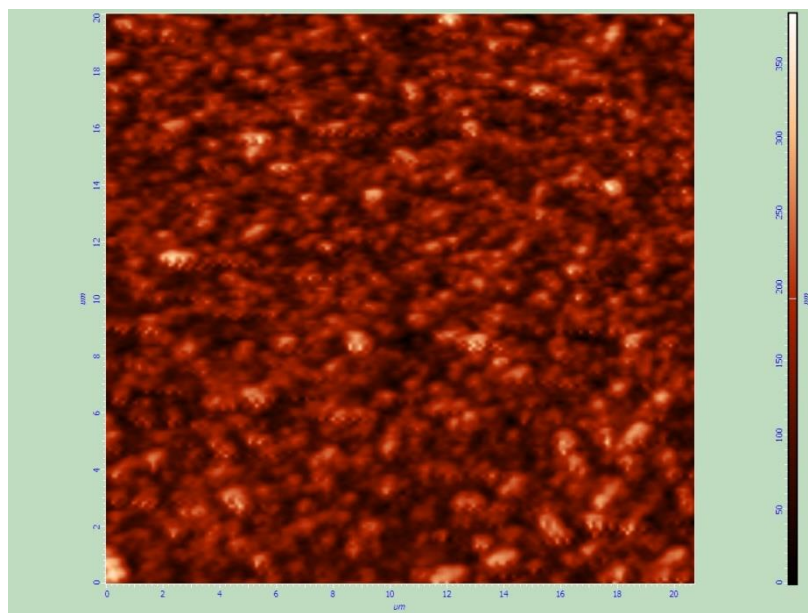


圖 3.20 高溫製程 TiO₂ 之 AFM 圖

• TiO₂ 上 Perovskite 的 SEM 圖比較

從上述 AFM 的量測中，可以看出高溫製程與低溫製程 TiO₂ 表面型態有差異，由於 Perovskite 在形成結晶時容易受到下層 TiO₂ 表面型態的影響，若 TiO₂

的覆蓋率不好、表面有過多孔洞，可能造成 Perovskite 結晶不均勻，表面粗糙等問題，因此我們接著將兩種製程的 TiO₂ 上 Perovskite 的 SEM 圖來做比較：

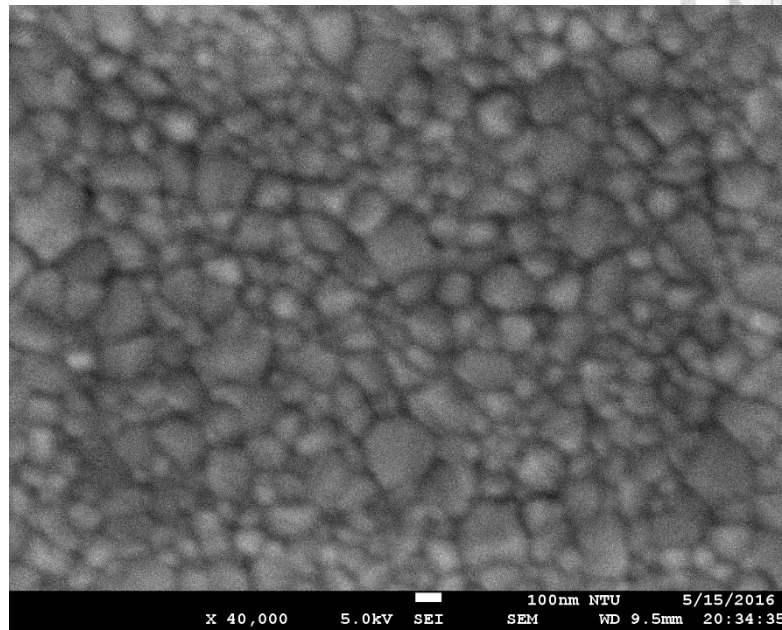


圖 3.21 成長於高溫製程 TiO₂ 上的 Perovskite 層 SEM 圖

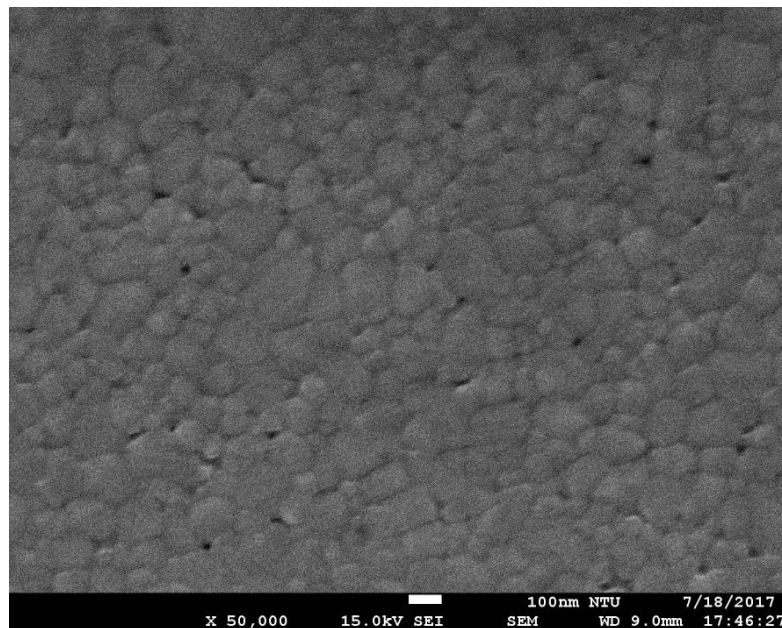


圖 3.22 成長於低溫製程 TiO₂ 上的 Perovskite 層 SEM 圖

由上圖 3.21 及 3.22 可以看出在兩種製程的 TiO₂ 上，Perovskite 的結晶都相當緻密，結晶大小也相差不多，約在 100~200nm 左右，我們可以推得出雖然兩種製程 TiO₂ 表面粗糙度、孔洞率不同，但就兩種量測出來的 Perovskite SEM 圖

來判斷，看起來並不影響 Perovskite 的成膜性。



3.4 結論

本章主旨為利用 TiO₂ nanoparticle 溶液製作低溫鈣鈦礦太陽能電池並加以優化且比較 TiO₂ 低溫製程與 TiO₂ 高溫製程的元件參數差異和可能的原因，我們從電子傳輸層 TiO₂ 層、主動層 Perovskite 層進行優化。優化 TiO₂ 電子傳輸層的部分，我們發現在濃度 20mg/ml、單層的 TiO₂ 有較好的表現，並且在 TiO₂ 為 2000 轉時達到 13.42%。而在優化主動層 Perovskite 層的部分，分別實驗並分析了 Perovskite 的厚度、後退火溫度對於元件的影響。發現在塗佈 Perovskite 轉速為 5000 轉，也就是對應膜厚為 480nm 時，元件有較好的表現。以 Drop-casting 快速結晶製程製備 Perovskite 主動層，有結晶完全和快速製程的優點，在優化 TiO₂ 層、Perovskite 層後，我們製作出光電轉換效率 13.42%的元件

我們接著比較 TiO₂ nanoparticle 低溫製程與 TiO₂ 以 Sol-gel 高溫製程的差別，從 TiO₂ AFM 圖發現高溫製程 TiO₂ 孔洞率較低、粗糙度較高使 TiO₂ 與鈣鈦礦接觸面積增加，造成 J_{sc} 上升、元件效率較低溫製程元件高。

第四章 鈣鈦礦太陽能電池應用於軟性基板



4.1 以 TiO₂ nanoparticle 作為電子傳輸層

由於軟性基板一般沒辦法承受太高的溫度，像常見的 PEN 或 PET 基板，耐受溫度約為 150°C，許多鈣鈦礦太陽能電池製程中所使用高溫燒結的 TiO₂ 製程溫度大於 450°C，因此不能使用在軟性基板上，在本篇論文中，我們使用 TiO₂ nanoparticle 取代高溫燒結製程的 TiO₂，也希望將同樣的製程應用於軟性基板上鈣鈦礦太陽能電池的製作。

4.1.1 TiO₂ 不同層數

我們首先探討 TiO₂ 不同層數對於元件效率的影響，結果如下表 4.1 和圖 4.1 所示，從實驗數據可以看出 TiO₂ 的層數對於元件效率影響十分大，隨著層數上升，並聯電阻也顯著提升，我們認為主要的原因是 TiO₂ 的覆蓋率上升使表面破洞減少，漏電流也因此下降，FF 也逐漸提高。

<i>TiO₂ layer number</i>	<i>V_{oc}</i> (V)	<i>J_{sc}</i> (mA/cm ²)	<i>FF</i> (%)	<i>PCE</i> (%)	<i>R_s</i> (Ω- cm ²)	<i>R_{sh}</i> (Ω- cm ²)
1	0.110	3.97	35.42	0.16	138.45	34.22
2	0.744	12.51	37.69	3.51	27.21	85.14
3	0.988	13.02	51.82	6.67	27.24	262.41
4	0.900	12.71	42.33	4.85	25.03	207.96

表 4.1 TiO₂ 不同層數塗佈於軟性基板之元件參數

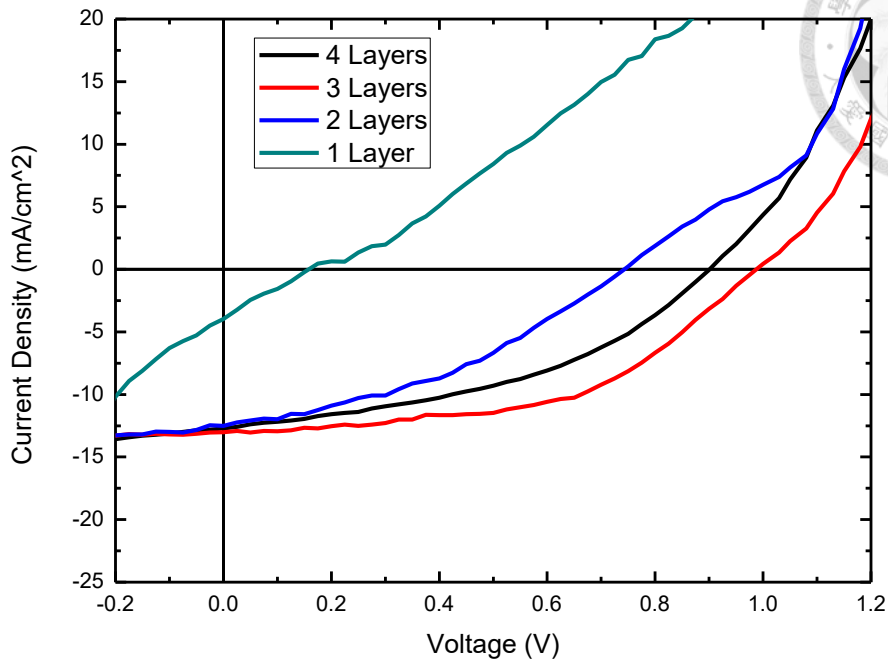


圖 4.1 TiO₂ 不同層數塗佈於軟性基板之元件 J-V 曲線

為確認 TiO₂ 的覆蓋性是否隨著塗佈的層數而上升，我們透過 SEM 去量測 TiO₂ 在塗佈不同層數的表面型態，結果如下圖 4.2 至 4.5 所示，我們發現以 2000 rpm 的轉速塗佈僅一層的 TiO₂，從 SEM 圖來看，其表面明顯有較大的破洞，造成漏電流也因此導致元件效率大幅下降。隨著塗佈層數從 1 層上升至 3 層，可從 SEM 圖看出 TiO₂ 的覆蓋率逐漸上升，元件並聯電阻、FF 也跟著上升，光電轉換效率也因此提升。

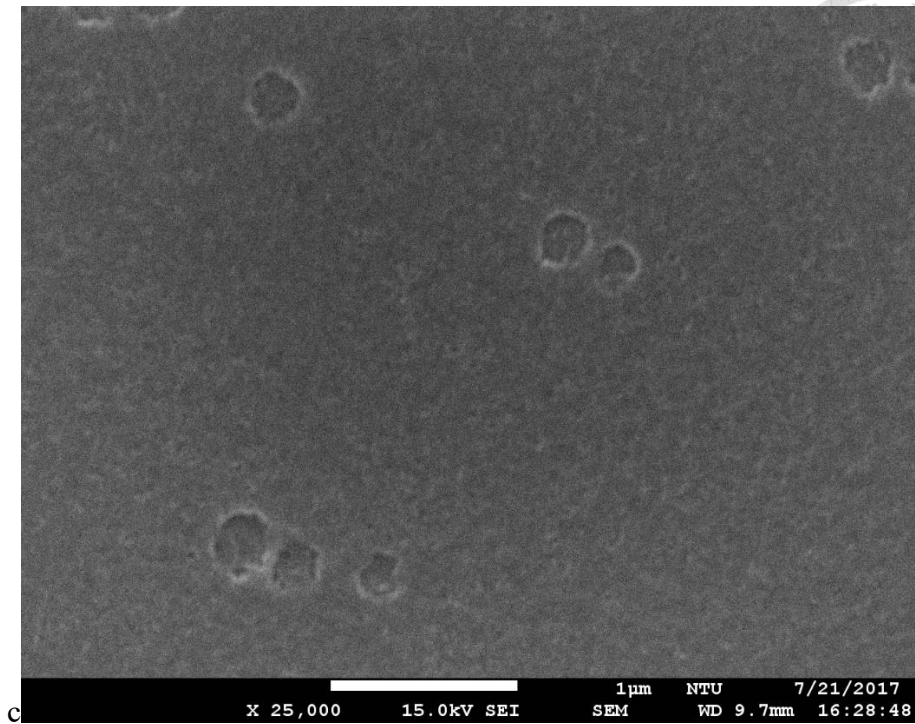


圖 4.2 軟性基板上 TiO₂ 塗佈 1 層之 SEM 圖

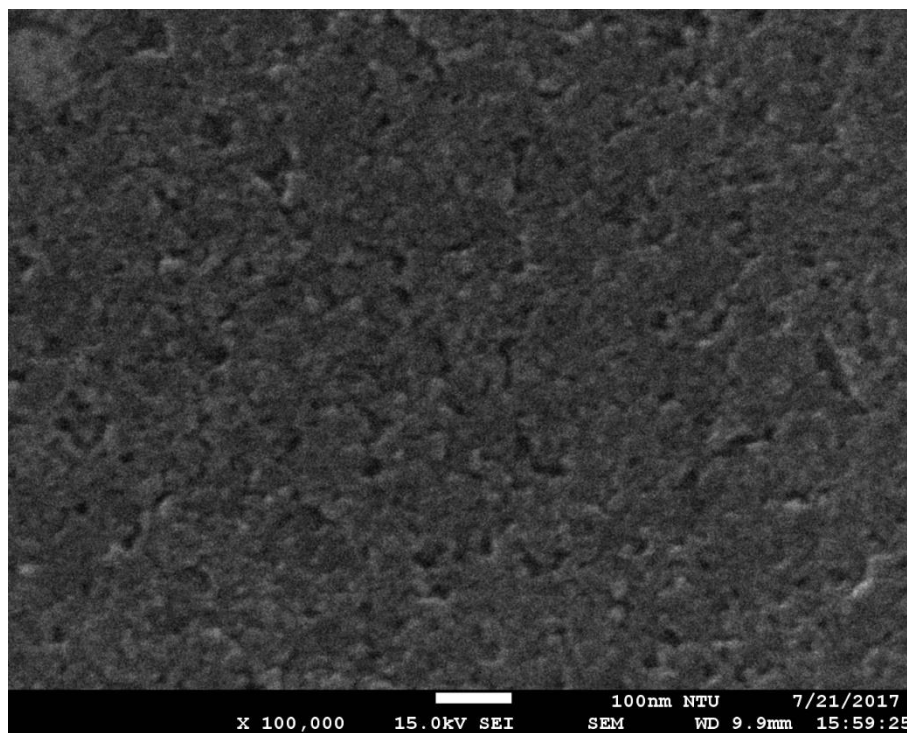


圖 4.3 軟性基板上 TiO₂ 塗佈 2 層之 SEM 圖

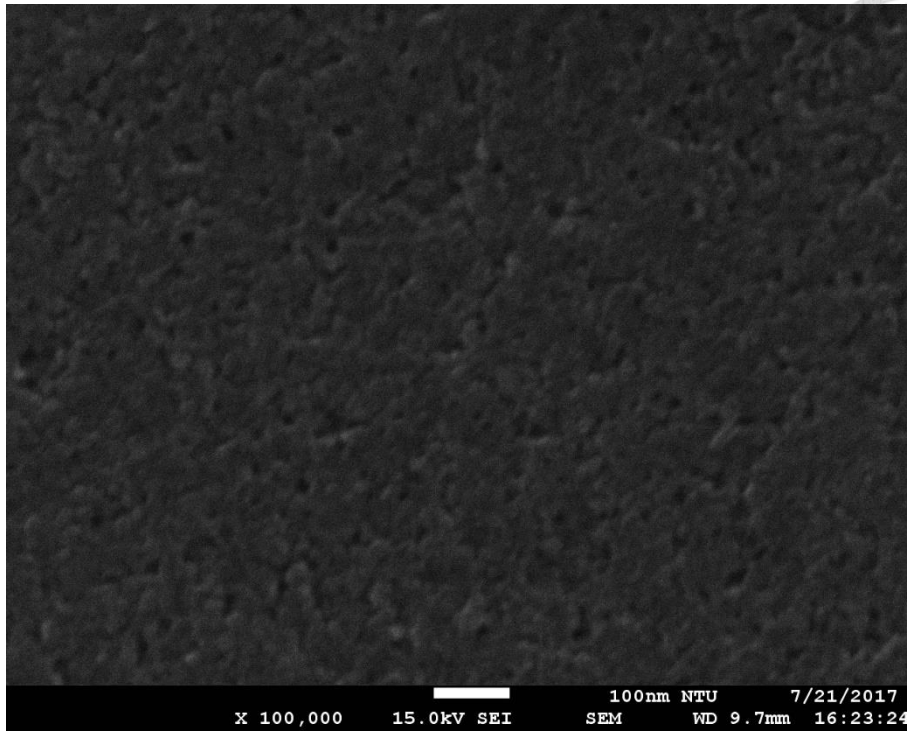


圖 4.4 軟性基板上 TiO₂ 塗佈 3 層之 SEM 圖

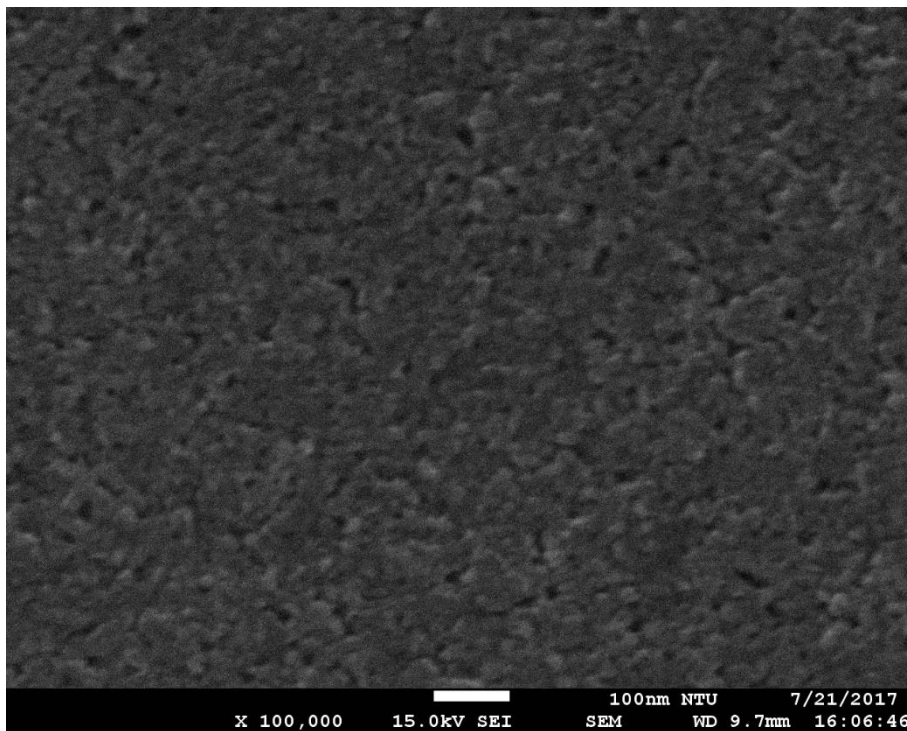


圖 4.5 軟性基板上 TiO₂ 塗佈 4 層之 SEM 圖

我們也針對軟性基板 TiO₂ 上的 Perovskite 層做 SEM 量測，下圖為塗佈於單層 TiO₂ 上的 Perovskite，可以看到 Perovskite 表面有明顯的破洞，我們推測受到 TiO₂ 表面破洞影響，使 Perovskite 結晶性和成膜性較差。

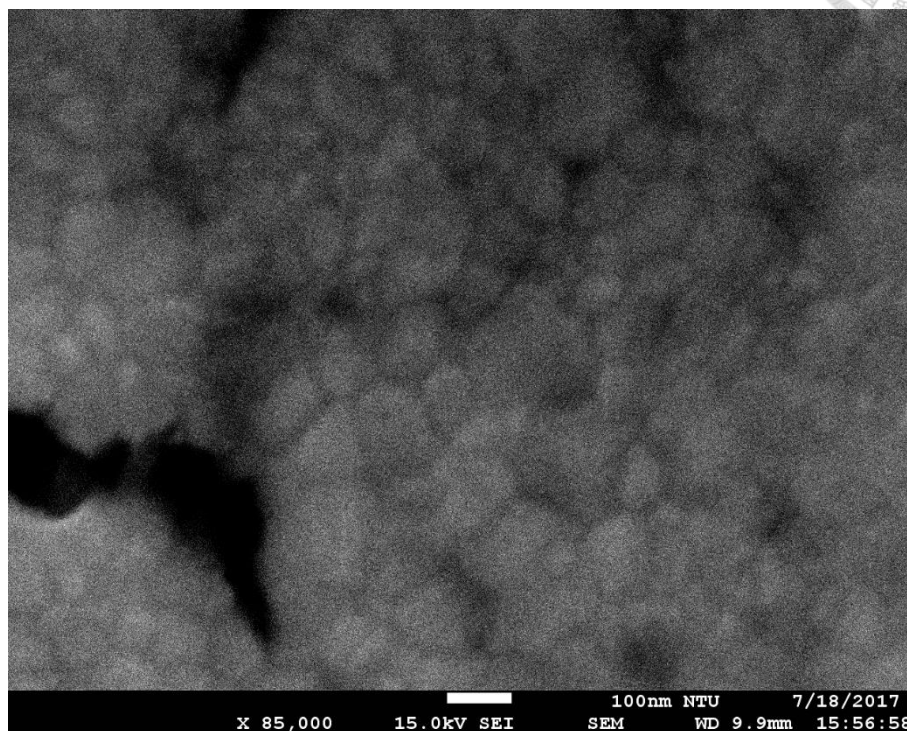


圖 4.6 軟性基板 TiO₂ 塗佈 1 層上 Perovskite 之 SEM 圖

4.2 元件彎曲穩定度測試及以 Pedot 增加下電極導電率

4.2.1 元件彎曲穩定度測試

我們接著對元件做彎曲穩定度測試，我們對元件以曲率半徑 2.5mm 進行折彎，我們發現在折彎 100 次後效率反而上升，主要是短路電流密度上升所致。在繼續對元件進行折彎，Voc 逐漸下降而串聯電阻則有逐漸上升的趨勢。

TiO ₂ layer number	<i>V_{oc}</i> (V)	<i>J_{sc}</i> (mA/cm ²)	<i>FF</i> (%)	<i>PCE</i> (%)	<i>R_s</i> (Ω- cm ²)	<i>R_{sh}</i> (Ω- cm ²)
<i>Initial</i>	0.88	9.77	40.02	3.46	32.9	252.5
<i>100</i>	0.84	11.96	36.75	3.68	36.0	189.7
<i>200</i>	0.78	12.34	34.86	3.37	35.3	138.5
<i>300</i>	0.78	11.94	34.21	3.19	35.7	133.4
<i>500</i>	0.76	11.87	34.88	3.16	38.7	160.37

表 4.2 不同彎曲次數之元件參數

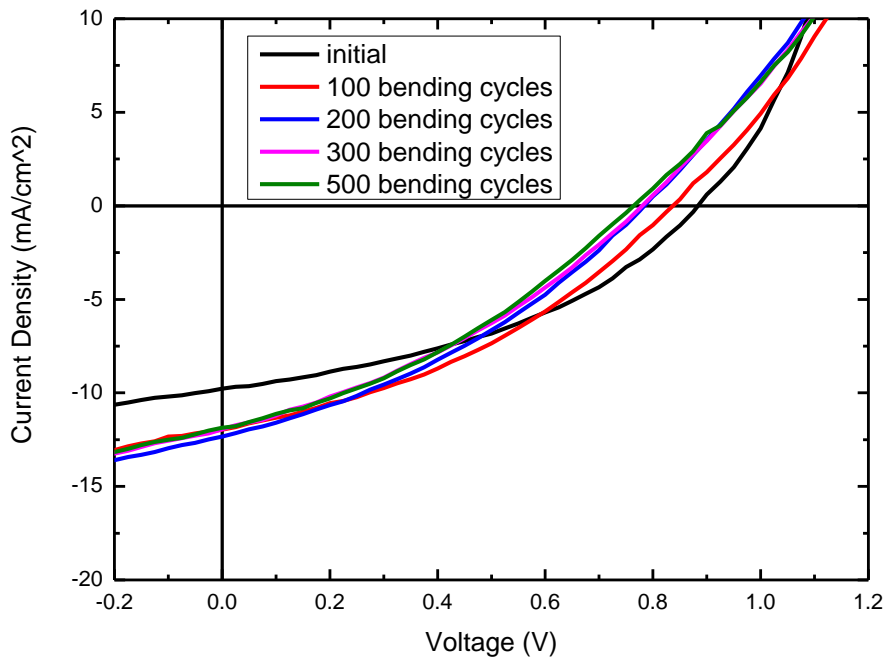


圖 4.7 不同彎曲次數之元件 J-V 曲線

在實驗中我們發現若將 ITO-PEN 軟性基板折彎，ITO 表面會有明顯的裂痕，圖 4.8 為光學顯微鏡下拍到 ITO 在折彎後 ITO 表面的裂痕，我們進一步利用四點探針量測軟性基板上 ITO 片的電阻值，在折彎之前，軟性基板上 ITO 的片電阻值為 12Ω/sq，以曲率半徑 2.5mm 折彎，如下表所示，片電阻值逐漸上升，我們

認為這也是元件參數中串聯電阻隨著折彎次數而逐漸上升的原因。

Sheet resistance(Ω /sq)	initial	100	200	300	500
ITO/PEN	12.0	13.2	16.0	21.6	34.0
With Pedot	12.0	12.0	12.1	12.1	16.2

表 4.3 不同折彎次數對於軟性基板上 ITO 和 Pedot/ITO 片電阻值的影響



圖 4.8 軟性基板上 ITO 裂痕之光學顯微鏡圖

4.2.2 以 Pedot 增加下電極導電率

我們比較在 Pedot 不同轉速下對於元件的影響，發現在只塗佈 TiO₂ 時，元件短路電流密度為 5.98mA/cm²，在 ITO 與 TiO₂ 之間依不同轉速塗佈一層 Pedot 後，短路電流密度上升，我們推測可能的原因為 Pedot 改善了 ITO 的導電度。此外，在 J-V 曲獻中可以明顯觀察到在塗佈有 Pedot 的元件中，串聯電阻明顯上升，且轉速降低、厚度提高後，上升幅度更為明顯，我們認為主要的原因為 Pedot 與

TiO₂ 的能階不匹配所造成。



<i>Pedot</i> <i>spin rate</i>	<i>Voc</i> (V)	<i>Jsc</i> (mA/cm ²)	<i>FF</i> (%)	<i>PCE</i> (%)	<i>Rs</i> (Ω- cm ²)	<i>Rsh</i> (Ω- cm ²)
<i>X</i>	0.923	5.98	41.29	2.28	42.27	824.38
<i>3000 rpm</i>	0.926	11.70	27.33	2.96	344.19	308.94
<i>1000 rpm</i>	0.848	12.49	28.18	2.99	2922.22	227.39

表 4.4 在 ITO 和 TiO₂ 之間塗佈不同轉速 Pedot 之元件參數

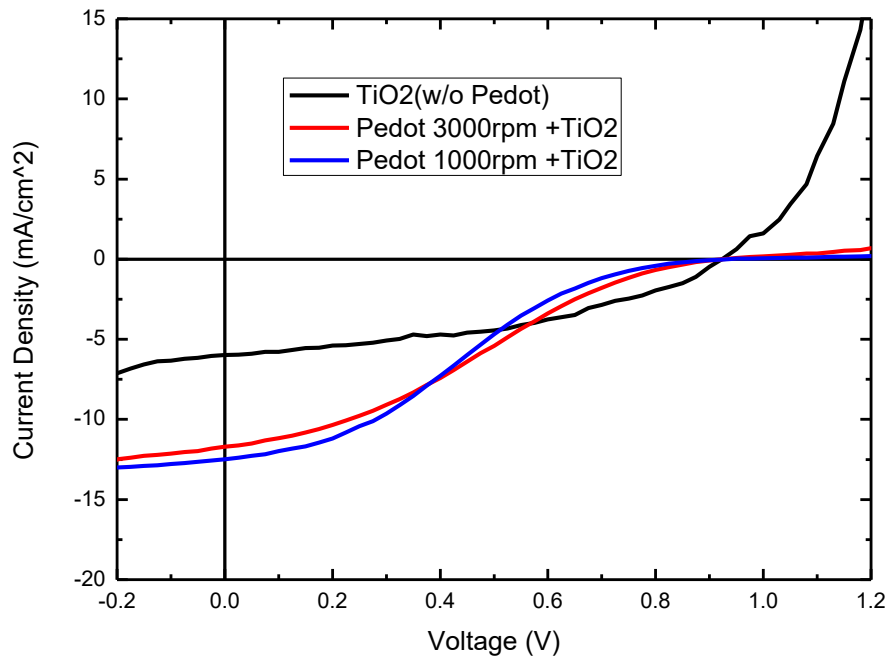


圖 4.9 在 ITO 和 TiO₂ 之間塗佈不同轉速 Pedot 之元件 J-V 曲線



4.3 結論

本章主旨為製作鈣鈦礦太陽能電池於軟性基板上，我們採正規結構用 TiO₂ nanoparticle 作為電子傳輸層，並討論 TiO₂ 不同層數對於元件的影響，透過 SEM 圖發現塗佈 3 層 TiO₂ 比起 1、2 層的 TiO₂ 有更好的覆蓋率進而提升元件效率，轉換效率達 6.6%。

我們進一步測試元件在多次彎曲下的穩定性，我們以曲率半徑 2.5mm 折彎元件 500 次，發現元件效率仍保有原先效率的 91%。我們也利用 Pedot 塗佈在 ITO 和 TiO₂ 之間，試圖改善 ITO 之導電性，但由於 Pedot 與 TiO₂ 能階不匹配，導致元件效率不佳。

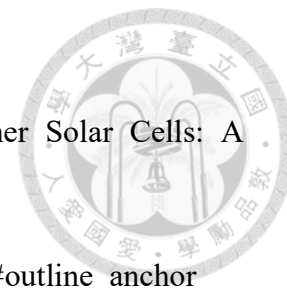
第五章 未來展望



本篇論文探討的兩大主題，一是製作低溫鈣鈦礦太陽能電池並加以優化，二是在軟性基板上製作鈣鈦礦太陽能電池。低溫製程固然有助於降低生產成本，但如果更進一步商業化發展，需要提升元件效率的再現性。本篇論文所製作的太陽能電池元件均為小面積(0.08cm^2)，期待未來可以朝向大面積的元件製作。而製作於軟性基板上的鈣鈦礦太陽能電池，則需要更進一步的釐清與製作於玻璃基板上元件的差異，並加以優化才能有更好的光電轉換效率。

本篇論文使用的為含鉛的鈣鈦礦，期望未來可以有替代元素取代鉛，降低環境污染，此外鈣鈦礦太陽能電池在大氣下易水解，穩定性不佳，也是日後相關研究的主題之一。

參考資料



- [1] "Polythiophenes Comprising Conjugated Pendants for Polymer Solar Cells: A Review" *Materials* 2014, 7(4), 2411-2439
- [2] <http://www.nrel.gov/ncpv/>
- [3] http://www.jim.org.cn/article/2014/1000-324X-2014-0237.html#outline_anchor
- [4] <http://baike.baidu.com/view/135771.htm>
- [5] Akihiro Kojima, Kenjiro Teshima, Yasuo Shirai and Tsutomu Miyasaka. (2009). Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 131 (17), pp 6050–6051.
- [6] Saliba M, Matsui T, Seo J-Y, Domanski K, Correa-Baena J-P, Nazeeruddin MK, Zakeeruddin SM, Tress W, Abate A, Hagfeldt A, Grätzel M. Cesium-containing Triple Cation Perovskite Solar Cells: Improved Stability, Reproducibility and High Efficiency. *Energy and Environmental Science* 16 March 2016
- [7] Jiandong Fan, Baohua Jia, and Min Gu "Perovskite-based low-cost and high-efficiency hybrid halide solar cells" *Photonics Research* Vol. 2, Issue 5, pp. 111-120 (2014)
- [8] Hui-Seon Kim, Chang-Ryul Lee, Jeong-Hyeok Im, Ki-Beom Lee, Thomas Moehl, Arianna Marchioro, Soo-Jin Moon, Robin Humphry-Baker, Jun-Ho Yum, Jacques E. Moser, Michael Grätzel, and Nam-Gyu Park. (2012). Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%. *Scientific Reports*, Sci Rep. 2012; 2: 591. Published online 2012 Aug 21. doi:10.1038/srep00591.
- [9] A. Mei, X. Li, L. Liu, Z. Ku, T. Liu, Y. Rong, M. Xu, M. Hu, J. Chen, Y. Yang, M. Grätzel, H. Han, *Science*. 2014, 345, 295
- [10] Qi Chen, Huanping Zhou, Ziruo Hong, Song Luo, Hsin-Sheng Duan, Hsin-Hua Wang, Yongsheng Liu, Gang Li, and Yang Yang. (2014). Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells via Vapor-Assisted Solution Process. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136 (2), pp 622–625.
- [11] Mingzhen Liu, Michael B. Johnston and Henry J. Snaith. (2013). Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature* 501, 395–398 (19 September 2013).
- [12] F. Hao, C. C. Stoumpos, D. H. Cao, R. P. H. Chang, M. G. Kanatzidis, *Nat. Photonics* 2014, 8, 489.
- [13] Noel, N.K., et al., Lead-free organic–inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications. *Energy & Environmental Science*, 2014. 7(9): p. 3061-3068
- [15] http://www.pida.org.tw/optolink/optolink_pdf/1030511134.pdf
- [16] Dipl. Ing. Klaus Petritsch, "Organic solar cell Architectures," PhD Thesis (2000)

[17] Victoria Gonzalez-Pedro, Emilio J. Juarez-Perez, Waode-Sukmawati Arsyad, Eva M. Barea, Francisco Fabregat-Santiago, Ivan Mora-Sero, and Juan Bisquert. (2014). General Working Principles of CH₃NH₃PbX₃ Perovskite Solar Cells. *Nano Letters*, 2014, 14, 888–893.

[18] <http://highscope.ch.ntu.edu.tw/wordpress/?p=8467>

[19] http://www.mem.com.tw/article_content.asp?sn=1103040014

[20] V. D. Mihailechi, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen and M. T. Rispens” Cathode dependence of the open-circuit voltage of polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells” *J. Appl. Phys.* **94**, 6849 (2003).

[21] E. A. Katz, D. Faiman, and S. M. Tuladhar, J. M. Kroon and M. M. Wienk et al. “Temperature dependence for the photovoltaic device parameters of polymer-fullerene solar cells under operating conditions, ” *journal of applied physics*, vol. 90, p.5343, 2001.

[22] http://nanost.ntu.edu.tw/ch_get_equ.asp?id=89

[23] http://nanost.ntu.edu.tw/ch_get_equ.asp?id=90

[24]<http://www.materialsnet.com.tw/DocPrint.aspx?id=7004>

[25] <http://www.mse.ntu.edu.tw/~sma/equip/as.htm>

[26] <http://140.135.72.1/~MSLab/Slides/>

[27] http://nanost.ntu.edu.tw/ch_get_equ.asp?id=8

[28]<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=10400551> By Roland

Mattern -Roland 1952 , Public Domain,

[29] <http://www.google.com/patents/CN104347640A?cl=zh>

[30] <http://www.zossin.com/ProductShow.asp?ID=1162>

[31] Alexander H. Ip, Li Na Quan, Michael M. Adachi, Jeffrey J. McDowell, Jixian Xu, Dong Ha Kim, and Edward H. Sargent.(2015). A two-step route to planar perovskite cells exhibiting reduced hysteresis. *Applied Physics Letters* 106, 143902 (2015); doi: 10.1063/1.4917238.

[32] Kung-Shih Chen, José-Francisco Salinas, Hin-Lap Yip, Lijun Huo, Jianhui Houc and Alex K.-Y. Jen “Semi-transparent polymer solar cells with 6% PCE, 25% average visible transmittance and a color rendering index close to 100 for power generating window applications” *Energy Environ. Sci.*, 2012,5, 9551-9557

[33] Paifeng Luo, Zhaofan Liu, Wei Xia, Chenchen Yuan, Jigui Cheng, and Yingwei Lu. (2015). Uniform, Stable, and Efficient Planar-Heterojunction Perovskite Solar Cells by Facile Low-Pressure Chemical Vapor Deposition under Fully Open-Air Conditions. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7 (4), pp 2708–2714. DOI: 10.1021/am5077588

[34] Manda Xiao, Dr. Fuzhi Huang, Wenchao Huang, Yasmina Dkhissi, Dr. Ye Zhu,

Prof. Dr. Joanne Etheridge, Dr. Angus Gray-Weale, Prof. Dr. Udo Bach, Prof. Dr. Yi-Bing Cheng, Prof. Dr. Leone Spiccia.(2014) A Fast Deposition-Crystallization Procedure for Highly Efficient Lead Iodide Perovskite Thin-Film Solar Cells.

Angewandte Chemie, Volume 126, Issue 37, Version of Record online: 22 JUL 2014

[35] Henry J. Snaith,* Antonio Abate, James M. Ball, Giles E. Eperon, Tomas Leijtens, Nakita K. Noel, Samuel D. Stranks, Jacob Tse-Wei Wang, Konrad Wojciechowski, and Wei Zhang “Anomalous Hysteresis in Perovskite Solar Cells” J. Phys. Chem. Lett., 2014, 5 (9), pp 1511–1515

[36] Dianyi Liu, Jinli Yang and Timothy L. Kelly* “Compact Layer Free Perovskite Solar Cells with 13.5% Efficiency” J. Am. Chem. Soc., 2014, 136 (49), pp 17116–17122

[37] Giles E. Eperon, Victor M. Burlakov, Pablo Docampo, Alain Goriely, Henry J. Snaith “Morphological Control for High Performance, Solution-Processed Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells” Advanced Functional Materials 24(1):151-157 · January 2014