

國立臺灣大學工學院應用力學研究所

碩士論文

Graduate Institute of Applied Mechanics

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

常壓介電質放電噴射電漿表面改質 BCP 緩衝層應用

於 p-i-n 倒置鈣鈦礦太陽能電池

Atmospheric-pressure dielectric-barrier-discharge jet
surface modification of bathocuproine (BCP) buffer layer

for p-i-n perovskite solar cell

施忠岳

Chung-Yueh Shih

指導教授：陳建彰 博士

Advisor: Jian-Zhang Chen, Ph.D.

中華民國 111 年 7 月

July, 2021



國立臺灣大學碩士學位論文
口試委員會審定書

常壓介電質放電噴射電漿表面改質 BCP 緩衝
層應用於 p-i-n 倒置鈣鈦礦太陽能電池

Atmospheric-pressure dielectric-barrier-discharge
jet surface modification of bathocuproine (BCP)
buffer layer for p-i-n perovskite solar cells

本論文係施忠岳君(學號:R09543015)在國立臺灣大學
應用力學研究所完成之碩士學位論文,於民國 111 年 7 月 8
日承下列考試委員審查通過及口試及格,特此證明

口試委員:

陳建彰 陳建彰
(指導教授)

陳奕君 陳奕君

徐振哲 徐振哲

所 長 陳國慶

誌謝




就讀碩士的兩年間，經歷過挫折、歡笑也有驚喜，要感謝的人太多了，謝謝你們讓我得以堅持下去完成這篇論文研究。

首先我想謝謝我的家人，感謝父母的一路支持，讓我可以盡情地學習，在求學路上更加順利。再來我想感謝陳建彰博士；謝謝老師讓我有幸進到您的實驗室研究和學習，並提供豐富的研究資源和指引我的研究方向，也感謝老師讓我大膽地嘗試新的實驗並提醒我小心求證才有了好的研究成果。再來我想謝謝陳奕君教授，老師每次提出的問題都讓我受益匪淺，使我不斷反思自己的實驗有哪些不足之處，讓研究成果更加完整。也感謝徐振哲教授撥冗參加我的口試，老師提供的建議讓我受益良多，使我察覺我的實驗有更多的研究課題可以探討。最後謝謝吳志毅教授和陳美杏教授提供儀器資源和實驗環境幫助我順利完成研究。

再來我想謝謝實驗室的大家。謝謝睿軒、子謙和榮憲學長指導我做研究和解決問題的方法。感謝學長姐們家暉、奕璇和光電所學長姐們書銘、祐禎、雨鑫、郁妹平日的照顧。仁傑、錚允、劉蓁和辰燦，很開心能和你們當同學及朋友，我們一同經歷了修課、研討會和玩樂，創造了屬於我們之間的回憶，也感謝光電所的竑儒、善垣、侑廷、致翰和鈞維這兩年的陪伴，祝你們未來的事業順風順水，一帆風順。也祝福應力所學弟妹智麟、定緯、英齊、韋瀚、宏愷、家筠與光電所學弟荻凱、佑鴻、庭維、哲銓、子凡，學業順利。另外我也要感謝北科大郁云、鼎倫、友為、偉軒、如峯、政岳與師大偉禮、珮瑄、佩穎與光電所懿池、健治、毓翔，感謝你們給予實驗的協助。

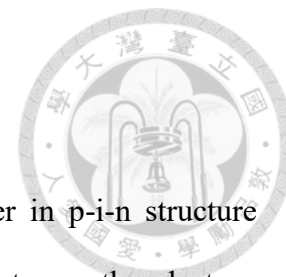
摘要



Bathocuproine (BCP)常用作 PC₆₁BM 和銀電極之間的 p-i-n 倒置結構鈣鈦礦太陽能電池中的電洞阻擋層。在蒸鍍銀電極之前，我們使用低溫(<40°C)大氣壓介質阻擋放電射流(DBDjet)以不同的掃描速率處理 BCP 薄膜。這樣做的主要目的是通過使用 DBDjet 進行表面改質來改變 BCP 薄膜和銀電極之間的接觸電阻。在 2 cm/s 的 DBDjet 掃描速率下實現了 13.11%的最佳功率轉換效率。在氬氣介電質放電噴射電漿處理下，活性氮於 BCP 薄膜形成 C-N 鍵結並在 BCP 薄膜上產生凹坑。這惡化了 BCP 薄膜與銀電極之間的界面。與未在 BCP 薄膜上進行電漿處理之元件相比，於 BCP 薄膜上進行氬氣介電質放電噴射電漿處理可減小光電流遲滯現象，但降低太陽能電池之填充因子和光電轉換效率[1]。

關鍵字：常壓電漿、介質放電、鈣鈦礦太陽能電池、導電高分子、非熱平衡電漿

Abstract



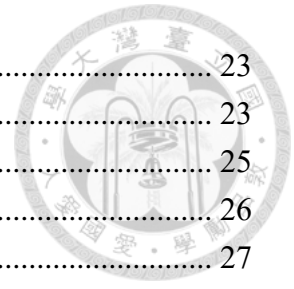
A Bathocuproine (BCP) layer is common hole-blocking layer in p-i-n structure perovskite solar cells (PSCs). In this paper, BCP layer was set between the electron transport layer (PC₆₁BM) and top electrodes (Ag) and treated by a low-temperature (<40 °C) atmospheric-pressure dielectric barrier discharge jet (DBDjet) with different scan rates (3, 2, 1 and 0.5 cm/s). Through surface modification using a He DBDjet, the p-i-n structure PSCs achieved the best power conversion efficiency (PCE) of 13.11% at a DBDjet scan rate of 2 cm/s. In SEM and XPS results, we find the formation of C-N bonds and pits on the BCP layer through the He DBDjet treatment, causing the deterioration of the interface between the BCP and the follow-up deposited-Ag top electrode. Although the photocurrent hysteresis decreased in comparison with the device without the plasma treatment on the BCP layer, the fill factor and the efficiency of the PSCs degraded[1].

Keywords: atmospheric-pressure plasma; dielectric barrier discharge; perovskite solar cell; conductive polymer; non-thermal plasma

目錄

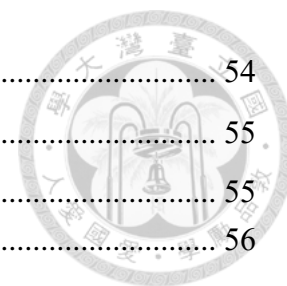


口試委員會審定書	i
誌謝	ii
摘要	iii
Abstract.....	iv
目錄	v
圖目錄	viii
表目錄	xi
第 1 章	1
1.1 前言	1
1.2 研究動機	3
1.3 論文大綱	4
第 2 章	5
2.1 太陽能電池	5
2.1.1 太陽能電池之發展歷史	5
2.1.2 太陽能電池之特性參數	6
2.2 鈣鈦礦太陽能電池	10
2.2.1 三維鈣鈦礦太陽能電池之介紹	10
2.2.2 中孔性結構 (mesoporous structure)	11
2.2.3 平面正規結構 (n-i-p structure)	12
2.2.4 平面倒置結構 (p-i-n structure)	13
2.3 p-i-n 鈣鈦礦太陽能電池各層材料	15
2.3.1 透明導電玻璃基板	15
2.3.2 電洞傳輸層	15
2.3.3 電子傳輸層	16
2.4 常壓電漿	18
2.4.1 電漿介紹	18
2.4.2 電漿之熱平衡	20
2.4.3 常壓電漿於鈣鈦礦太陽能電池之應用	21
第 3 章	22
3.1 實驗材料	22



3.2	製程儀器	23
3.2.1	氮氣手套箱	23
3.2.2	旋轉塗佈機	25
3.2.3	電子束蒸鍍機	26
3.2.4	氮氣介電質放電噴射電漿系統	27
3.3	量測儀器	28
3.3.1	掃描式電子顯微鏡	28
3.3.2	X 光子能譜儀	29
3.3.3	量子效率量測儀	30
3.3.4	太陽光模擬器	31
3.3.5	電化學阻抗分析儀	32
3.4	實驗製作流程	33
3.4.1	FTO 玻璃基板清潔	33
3.4.2	氧化鎳 (NiO) 之調配與塗佈	33
3.4.3	鈣鈦礦之調配與塗佈	34
3.4.4	PC ₆₁ BM 之調配與塗佈	34
3.4.5	BCP 之調配與塗佈	35
3.4.6	常壓電漿處理 BCP 薄膜	35
3.4.7	銀電極	35
第 4 章		36
4.1	氮氣常壓介電質放電噴射電漿之溫度變化	36
4.2	BCP 薄膜之掃描式電子顯微鏡分析	37
4.3	BCP 薄膜之 X 光電子能譜分析	39
4.4	外部量子效率分析	41
4.5	p-i-n 鈣鈦礦太陽能電池之電性分析	42
4.6	p-i-n 鈣鈦礦太陽能電池之電化學阻抗	47
第 5 章		49
附錄 A	氮氣常壓介電質放電噴射電漿表面處理 AgNWs 電極應用於 p-i-n 倒置鈣鈦礦太陽能電池	50
A1	實驗流程	50
A2	實驗結果	51
附錄 B	氮氣常壓介電質放電噴射電漿表面處理石墨紙於紙基鋁空氣電池之應用	52
B1		52
B1.1	前言	52
B1.2	研究動機	53

B1.3	論文架構	54
B2	55
B2.1	金屬空氣電池	55
B2.2	鋁空氣電池	56
B3	58
B3.1	實驗材料	58
B3.2	實驗製作流程	59
B4	61
B4.1	石墨紙之掃描式電子顯微鏡分析與親水性分析	61
B4.2	石墨紙之 X 光電子能譜儀分析	63
B4.3	紙基鋁空氣電池之電化學量測	67
B4.4	紙基鋁空氣電池之電化學阻抗	69
B4.5	紙基鋁空氣電池點亮 LED	71
B5	72
	參考文獻	73
	個人期刊發表	86



圖目錄



圖 1-1 太陽能電池效率演進圖[15].....	2
圖 2-1 太陽能電池等效電路圖[40].....	7
圖 2-2 太陽能電池電流對電壓特性曲線圖[41].....	7
圖 2-3 三維鈣鈦礦單位晶格結構圖[54].....	10
圖 2-4 鈣鈦礦太陽能電池之結構圖[55].....	11
圖 2-5 中孔性結構鈣鈦礦太陽能電池剖面圖[60].....	12
圖 2-6 正規結構鈣鈦礦太陽能電池剖面圖[67].....	13
圖 2-7 倒置結構鈣鈦礦太陽能電池剖面圖[74].....	14
圖 2-8 FTO 表面之掃描式電子顯微鏡圖[81].....	15
圖 2-9 $PC_{61}BM$ 之化學結構圖[100].....	16
圖 2-10 BCP 化學結構圖[106].....	17
圖 2-11 游離化示意圖[107].....	18
圖 2-12 解離示意圖[107].....	19
圖 2-13 激發示意圖[107].....	19
圖 2-14 鬆弛示意圖[107].....	20
圖 2-15 電子與氣體溫度-壓力關係圖[108].....	20
圖 3-1 手套箱示意圖[131].....	24
圖 3-2 旋轉塗佈機示意圖[132].....	25
圖 3-3 電子束蒸鍍機示意圖[133].....	26
圖 3-4 介電質放電噴射電漿系統[129].....	27
圖 3-5 掃描式電子顯微鏡原理圖[136].....	28
圖 3-6 XPS 原理結構圖[137].....	29
圖 3-7 大氣質量示意圖[29].....	31

圖 3-8 電化學阻抗分析之等效電路圖.....	32
圖 4-1 紅外線熱像儀之影像[1].....	36
圖 4-2 0~180 秒之氬氣常壓介電質放電噴射電漿之溫度變化[1].....	36
圖 4-3 BCP 薄膜(a)未處理、BCP 薄膜電漿處理之掃描速率(b)3 cm/s、(c)2 cm/s、 (d)1cm/s 以及(e)0.5 cm/s 之截面 SEM 圖[1].....	37
圖 4-4 BCP 薄膜(a-b)未處理、BCP 薄膜電漿處理之掃描速率(c-d)3 cm/s、(e-f)2 cm/s、 (g-h)1cm/s 以及(i-j)0.5 cm/s 之表面 SEM 圖[1].....	38
圖 4-5 BCP 薄膜(a)未處理、BCP 薄膜電漿處理之掃描速率(b)3 cm/s、(c)2 cm/s、 (d)1cm/s、(e)0.5 cm/s 與(f)疊加光譜之 C1s 軌域 XPS 能譜圖[1].....	40
圖 4-6 BCP 薄膜(a)未處理、BCP 薄膜電漿處理之掃描速率(b)3 cm/s、(c)2 cm/s、 (d)1cm/s、(e)0.5 cm/s 與(f)疊加圖的外部量子效率 (EQE) 和相應之積分光電流曲 線[1].....	41
圖 4-7 掃描式氬氣常壓介電質放電噴射電漿處理 BCP 薄膜之元件特性正掃描數據 統計 (a) V_{oc} (b) J_{sc} (c) F.F. (d) PCE[1].....	43
圖 4-8 掃描式氬氣常壓介電質放電噴射電漿處理 BCP 薄膜之元件特性正掃描數據 統計 (a) V_{oc} (b) J_{sc} (c) F.F. (d) PCE[1].....	43
圖 4-9 BCP 薄膜經由氬氣常壓介電質放電噴射電漿掃描後之正掃描電流-電壓曲線	45
圖 4-10 BCP 薄膜經由氬氣常壓介電質放電噴射電漿掃描後之反掃描電流-電壓曲 線[1].....	45
圖 4-11 BCP 薄膜經由掃描式氬氣常壓介電質放電噴射電漿處理之遲滯現象[1]..	46
圖 4-12 2 cm/s 氬氣常壓介電質放電噴射電漿處理 BCP 薄膜之最佳元件特性曲線	46
圖 4-13 掃描式氬氣常壓介電質放電噴射電漿處理 BCP 薄膜應用於倒置鈣鈦礦太 陽能電池之化學阻抗分析圖[1].....	47

圖 A-1 噴塗機示意圖[157]	50
圖 A-2 奈米銀線經由氬氣常壓介電質放電噴射電漿處理之 p-i-n 鈣鈦礦太陽能電池之電流對電壓曲線(a)正像掃描(b)反向掃描	51
圖 B3-1 紙基鋁空氣電池之實驗製作流程圖	60
圖 B3-2 紙基鋁空氣電池設置圖	60
圖 B4-1 未經電漿處理表面之石墨紙之水接觸角	61
圖 B4-2 石墨紙未處理、石墨紙表面電漿處理時間 30 秒、1 分鐘和 3 分鐘之 SEM 圖	62
圖 B4-3 石墨紙之 XPS-全能譜圖：(a)氬氣電漿處理 0 秒、(b) 30 秒、(c) 1 分鐘和 (d) 3 分鐘	64
圖 B4-4 石墨紙之 XPS-C1s 能譜圖：(a)氬氣電漿處理 0 秒、(b) 30 秒、(c) 1 分鐘和 (d) 3 分鐘	64
圖 B4-5 石墨紙之 XPS-O1s 能譜圖：(a)氬氣電漿處理 0 秒、(b) 30 秒、(c) 1 分鐘和 (d) 3 分鐘	65
圖 B4-6 石墨紙之 XPS-N1s 能譜圖：(a)氬氣電漿處理 0 秒、(b) 30 秒、(c) 1 分鐘和 (d) 3 分鐘	65
圖 B4-7 氬氣常壓介電質放電噴射電漿處理石墨紙(a) 0 秒、(b) 30 秒、(c) 1 分鐘和 (d) 3 分鐘之極化曲線與功率密度曲線	68
圖 B4-8 氬氣常壓介電質放電噴射電漿處理石墨紙 0 秒和 30 秒之鋁空氣電池放電曲線	68
圖 B4-9 等效電路示意圖	70
圖 B4-10 氬氣常壓介電質放電噴射電漿處理石墨紙應用於鋁空氣電池之化學阻抗分析圖	70
圖 B4-11 電漿未處理石墨紙之紙基鋁空氣電池用於點亮 LED	71
圖 B4-12 電漿處理石墨紙 30 秒之紙基鋁空氣電池用於點亮 LED	71



表目錄

表 3-1 實驗材料.....	22
表 4-1 氬氣常壓介電質放電噴射電漿處理 BCP 之 C 元素之鍵結比例[1].....	40
表 4-2 氬氣常壓介電質放電噴射電漿處理 BCP 薄膜之元件特性數據統計[1].....	44
表 4-3 掃描式氬氣常壓介電質放電噴射電漿處理 BCP 薄膜應用於倒置鈣鈦礦太陽能電池之化學阻抗擬合結果[1].....	48
表 A-1 奈米銀線經由氬氣常壓介電質放電噴射電漿處理之 p-i-n 鈣鈦礦太陽能電池之元件特性參數.....	51
表 B3-1 實驗材料.....	58
表 B4-1 氬氣常壓介電質放電噴射電漿處理石墨紙之元素比例.....	66
表 B4-2 氬氣常壓介電質放電噴射電漿處理石墨紙之 C 元素之鍵結比例.....	66
表 B4-3 鋁空氣電池之化學阻抗擬合結果.....	70



第 1 章

1.1 前言

太陽能電池之工作原理是依照光伏效應 (Photovoltaic Effect) 產生電能，因半導體能隙約 0.7~4 eV，而太陽光譜從可見光到紅外光為 1~3 eV，所以半導體適合用作太陽能電池之吸收層，而太陽能電池構造通常為 p 型與 N 型半導體所構成。當光子能量大於半導體能隙時，其光子能量可激發半導體中的電子由價帶 (valence band) 移到導帶 (conduction band) 以產生許多電子電洞對，而因 PN 接面之有效載子濃度差異產生內建電場，該電場會使電子電洞對分離，電子和電洞分別向 N 型與 P 型半導體移動，再經由電極導出，光電流產生。

矽晶太陽能電池現今雖已被廣泛商業化，但因系統裝置成本高，降低太陽能電池之製造成本和實現高光電轉換效率成了目前研究發展目標[2]。新興的太陽能電池，如染料敏化電池和量子點太陽能電池，可以通過低溫溶液處理來製造，這有望實現低成本的大規模應用，但能量轉換效率仍不及商用矽晶太陽能電池[3]。而有機與無機混合之鈣鈦礦太陽能電池近年來發展快速[4-14]，自 2009 年以來，鈣鈦礦太陽能電池的效率從 3.8%[12]增加到如今的世界紀錄 25.5%[15]，顯示出其商業化的淺力。

介電質放電電漿是一種非熱平衡電漿，兩電極中有介電質，用來防止連續電弧放電並穩定電漿。介電質放電噴射電漿是高速噴流系統與介電質放電設計的結合，高速氣流不僅能提高熱傳遞以降低電漿工作溫度，還能在相同之工作距離下產出高能量高活性電漿物質，加速電漿反應[16]。



1.2 研究動機

傳統的 p-i-n 倒置結構太陽能電池由入射光進入功能層來看，其結構依序為電洞傳輸層(HTL)、鈣鈦礦和電子傳輸層(ETL)。PC₆₁BM 為常見的電子傳輸層。其和金屬電極之間因能帶不匹配而有接觸電阻。為了減少電荷複合，BCP、氟化鋰(LiF)和氧化鋅(ZnO)常被放置於電洞傳輸層和金屬電極之間的緩衝層，其厚度為奈米等級。在 2014 年，Jangwon Seo 等人於 PC₆₁BM 層和電極之間加入 LiF 層來優化電子傳輸層厚度，效率能超過 14%。在 2015 年，Weiming Qiu 發現具有 PC₆₁BM/ZnO 雙層的太陽能電池在空氣中短時間儲存可以提升其元件效率[17-27]。在 2017 年，Chuanliang Chen 發現 BCP 作為緩衝層可以減少電子傳輸層與金屬電極之界面處的電荷積累和複合，此外，他們還發現合適厚度的 BCP 緩衝層不僅可以有良好的光電轉換效率，而且還有封裝效果，增強元件之穩定性[28]。雖然 BCP 在太陽能電池中的應用已被廣泛研究，然而，使用電漿對 BCP 層進行表面改質的研究尚未報導，因此本研究透過氬氣常壓介電質放電噴射電漿對 BCP 層做表面改質並觀察其在倒置鈣鈦礦太陽能電池的元件表現。

1.3 論文大綱

第1章 緒論

簡介太陽能電池工作原理和介電質放電電漿並闡述本研究之動機。

第2章 文獻回顧

太陽能電池發展歷史、鈣鈦礦太陽能電池之結構、反結構太陽能電池各層材料與常壓電漿。

第3章 實驗架構與儀器

介紹研究材料與儀器之基本原理，以及製作與分析流程。

第4章 實驗結果與討論

探討不同電漿掃速之BCP薄膜對元件表現之影響，並對其結果作分析。

第5章 結論與未來展望

總結實驗結果並探討研究未來發展性。





第 2 章

2.1 太陽能電池

2.1.1 太陽能電池之發展歷史

太陽能電池之發展已有約 180 年之歷史。在 1839 年，法國物理學家 Alexandre Edmond Becquerel 讓放置於導電溶液中的金屬電極暴露在光線下提升發電量，發現了光伏效應 (Photovoltaic Effect) [29]。在 1876 年，W.G. Adams 和 R.E. Day 發現固態材料 (矽) 也有光伏效應。在 1883 年，美國發明家 Charles Fritts 於金薄膜上覆蓋矽半導體，製造出第一顆太陽能電池，效率接近 1%[30]。在 1904 年，Wilhelm Hallwachs 使用銅和氧化銅製造第一顆半導體接面的太陽能電池。隔年，Albert Einstein 發表一篇論文解釋光電效應。在 1918 年，波蘭科學家 Jan Czochralski 提出了一種生長金屬單晶的方法。幾十年後，該方法適用於生產單晶矽。單晶矽應用於太陽能電池可回溯到 1954 年，美國 Bell labs 研究出一顆矽太陽能電池，效率約 4%，而不久後到達 11%[31]。在 1955 年，Western Electric 授權商業太陽能電池技術，美國公司 Hoffman Electronics Corporation 製造出效率為 2% 的商用太陽能電池，五年後提升至 14%。在 1970 年，俄羅斯物理學家 Zhores Alferov 和他的團隊創造了第一個高效的砷化鎵 (GaAs) 異質結構太陽能電池[32]。在 1976 年，RCA 實驗室的 David Carlson 和 Christopher Wronski 創造了第一批非晶矽太陽能電池，其效率為 1.1%。在 1985 年，新南威爾斯大學光伏工程中心創造了效率 20% 之矽太陽能電池[33]。在 1994 年，美國國家可再生能源實驗室用砷化鎵和磷化銻鎵製造一顆轉換效率超過 30% 之太陽能聚光電池[34]。在 2014 年，因 S-Q 極限理論，串疊型太陽能電池開始受到關注[35, 36]。在 2016 年，新南威爾斯大學創下世界紀錄，讓未聚焦的陽光轉為電能達到 34.5% 轉換效率[37, 38]。

在這約 180 年期間，太陽能電池發展迅速，依發展順序可區分為矽晶太陽能電池、薄膜太陽能電池、有機與奈米材料太陽能電池與串疊型太陽能電池。



矽晶太陽能電池（第一世代）

矽晶太陽能電池之基板為矽晶，其材質可分為非晶矽（Amorphous Silicon）、多晶矽（Polycrystalline Silicon）、單晶矽（Monocrystalline Silicon），因矽在地球上含量豐富，市站率有 80%，所以很早應用於太陽能電池並商業化。已光電轉換效率來比較的話，非晶矽表現最差，而單晶矽可以達到 25%的效率，比其他兩者來的高，但因製造成本高，難以被普遍使用。而相對的多晶矽，其低成本和製作簡易的特性使其可大量生產[39]。

薄膜太陽能電池（第二世代）

太陽能電池的主動層為薄膜，薄膜厚度達微米級，其主要材料有微晶矽（Nanocrystalline Silicon）、非晶矽（Amorphous Silicon）、四元化合物銅銻鎵硒化物（ CuInGaSe_2 ）、三元化合物銅銻硒化物（ CuInSe_2 ）與二元化合物（ CdTe 、 GaAs ），雖然具有毒性和高成本，但有高效率與可撓性之特性，主要發展於太空產業。

有機與奈米材料太陽能電池（第三世代）

有機材料與無機物質組成之太陽能電池，包含燃料敏化太陽能電池（Dye-Sensitized Solar Cell）、量子點太陽能電池（Quantum Dot Solar Cell）、有機小分子太陽能電池（Organic Small Molecule Solar Cell）與有機高分子太陽能電池（Organic Polymer Solar Cell），雖然元件效率低，但低成本、製程簡單、可撓性和能大面積製作等特性，至今仍備受矚目，可望達到低成本和高效率之目標。

串疊型太陽能電池（第四世代）

吸光層為不同能隙材料堆疊而成之太陽能電池。透過增加吸收比例和光譜波段的手段，讓元件效率提升，最高可達 50%。但層與層之間電流不匹配的問題仍需克服，為新一代之太陽能電池。

2.1.2 太陽能電池之特性參數

圖 2-1 為太陽能電池等效電路，由理想二極體（Ideal Diode）、電流源、串聯電阻（Series Resistance）和並聯電阻（Shunt Resistance）所構成。未照光的時，理

想太陽能電池可視為一 P 型與 N 型半導體界面之二極體，而照光時，會產生電子電洞對各別往電子電洞傳輸層移動，形成反向光電流，故量測到的電流對電壓之曲線為理想二極體加上光電流。從等效電路可判斷串聯電阻與光電轉換效率成負相關，串聯電阻變大，光電轉換效率變差；並聯電阻與漏電流成負相關，並聯電阻變大，漏電流變小。

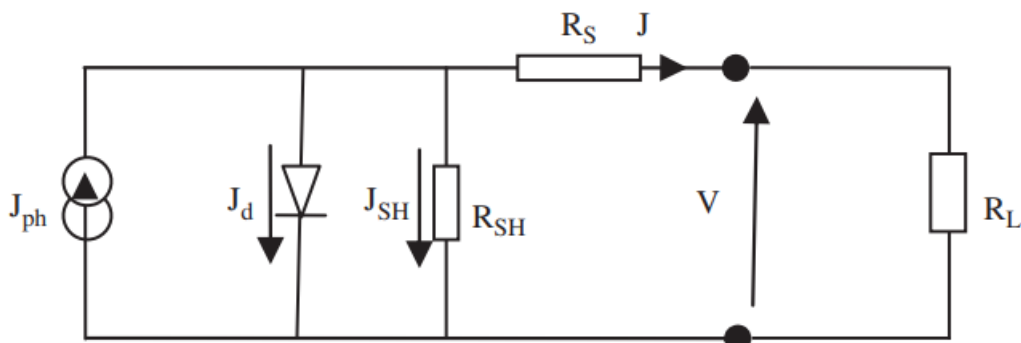


圖 2-1 太陽能電池等效電路圖[40]

圖 2-2 表示了照光下太陽能電池電壓對電流特性關係，由此圖可了解影響太陽能電池特性之重要特性參數，包括了開路電壓 V_{oc} 、短路電流 I_{sc} 、最大功率輸出點 P_{max} (MPP) 與其對應的電壓 V_{mp} 和電流 I_{mp} 。

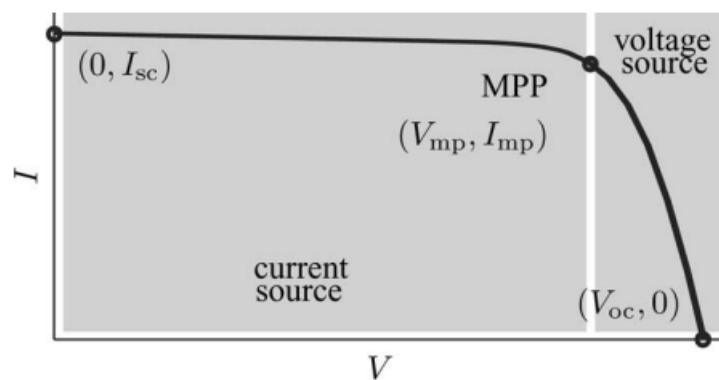


圖 2-2 太陽能電池電流對電壓特性曲線圖[41]

開路電壓 (Open Circuit Voltage, V_{oc})

外加負載為無限大造成無任何電流流過時，該電壓值為開路電壓。由圖 2-2 所示，太陽能電池內之最大能階差落在 $I=0$ 時，電壓值為曲線與 X 軸之相交點。而



吸收層材料、界面性質、薄膜表面型態、電極功函數與載子復合率等因素會影響開路電壓之大小，為了得到更大的開路電壓值，可透過提高吸收層之能隙、界面能階匹配程度或降低薄膜缺陷密度等來達成[42-44]。

短路電流密度 (Short Circuit Current Density, J_{sc})

外加負載趨近於零造成量測電壓為零時，該電流值與單位面積下之比值為短路電流密度。由圖 2-2 所示，該電流值落在曲線與 Y 軸之交點上。而吸收層之吸收頻譜和比例度、載子收集率、量子轉換效率與光子激發數皆會影響短路電流密度 [17, 45, 46]。式(2.1)為開路電壓與短路電流密度之關係。

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{J_{ph}}{I_s} + 1 \right) \approx \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{J_{ph}}{I_s} \right) \quad (2.1)$$

其中 I_s 為二極體飽和電流， J_{ph} 為光電流， q 為電荷量， k 為波茲曼常數， T 為絕對溫度。

填充因子 (Fill Factor, F.F.)

最大功率輸出點與開路電壓短路電流之比值為填充因子，如 2.2 式，其表示接近理想太陽能電池之程度，而一般太陽能電池受限於元件內電阻、薄膜間的界面、材料導電率和缺陷密度等因素[47, 48]，無法達到實質上的 100% 填充因子。其影響因素可用等效電路中串聯電阻與並聯電阻說明其關係。

電壓對電流特性曲線中 $I=0$ 即開路電壓位置之斜率倒數為串聯電阻值，如 2.3 式。串聯電阻會受到量測探針之電阻、上下電極之電阻、層間界面接觸電阻、吸收層與傳輸層之內電阻與傳輸層之能階匹配程度等影響，尤其能階匹配對串聯電阻的影響甚大，當能階不匹配時，易造成電子電洞傳輸時產生多餘的能量損耗，而降低開路電壓值。

電壓對電流特性曲線中 $V=0$ 即短路電流密度位置之斜率倒數為並聯電阻值，如 2.4 式。並聯電阻反應了電流漏電之程度，主要受到電池內部之缺陷密度影響，

當缺陷密度高時，並聯電阻小，易產生漏電流，而降低太陽能電池元件之短路電流。

$$F.F. = \frac{V_{mp} \times I_{mp}}{V_{oc} \times I_{sc}} \times 100\% \quad (2.2)$$

$$R_s = -\frac{dV_{oc}}{dI_{oc}} \quad (2.3)$$

$$R_{sh} = -\frac{dV_{sc}}{dI_{sc}} \quad (2.4)$$



能量轉換效率 (Power Conversion Efficiency, PCE)

太陽能電池之最大輸出功率 (P_m) 與入射光輸入功率 (P_{in}) 之比值為能量轉換效率，是太陽能電池效率之最基本參數，其公式可換成與開路電壓、短路電流和填充因子之關係式，如 2.5 式。

$$PCE = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{V_{mp} \times I_{mp}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times F.F.}{P_{in}} \quad (2.5)$$



2.2 鈣鈦礦太陽能電池

2.2.1 三維鈣鈦礦太陽能電池之介紹

鈣鈦礦 (Perovskite) 是一複合陶瓷氧化物，化學式為 CaTiO_3 (Calcium Titanium Oxide Mineral)，於 1839 年由德國礦物學家 Gustav Rose 首次發現，並以俄羅斯礦物學家 Lev Perovski 命名為 Perovskite，而現今廣義三維鈣鈦礦之晶體結構組成為 ABX_3 ，其結構為正立方體[49]。A 位在單位晶格中的八個頂點，為 CH_3NH_3^+ (MA) 或 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ (FA) 的含胺基有機陽離子；B 位在單位晶格中的中心，為鉛離子 (Pb^{2+})、錫離子 (Sn^{2+})、鎘離子 (Cd^{2+})、鐵離子 (Fe^{2+})、鈷離子 (Co^{2+}) 或銅離子 (Cu^{2+}) 等二價金屬陽離子；X 位在單位晶格六面中心，為氯離子 (Cl^-)、溴離子 (Br^-)、碘離子 (I^-) 或硫氰酸鹽 (SCN^-) 等鹵素之陰離子。圖 2-3 為其結構圖。鈣鈦礦材料因吸光性強、高載子擴散長度、低表面載子複合率、高電子與電洞遷移率、缺陷耐受性佳及良好的晶界等優勢，適合用於太陽能電池之吸光層[50-52]。

自 2009 年開始，三維鈣鈦礦太陽能電池發展迅速，至目前可達到超過 22% 的光電轉換效率[53]，然而其長時間的不穩定性、對環境濕度敏感性和其含鉛的有毒成分，使得三維鈣鈦礦太陽能電池要能實現商業化還有一定的挑戰。而在近十年的研究下，鈣鈦礦太陽能電池之結構大致能分為中孔性結構、正規結構和倒置結構三項，如所示，會在後面逐一介紹。

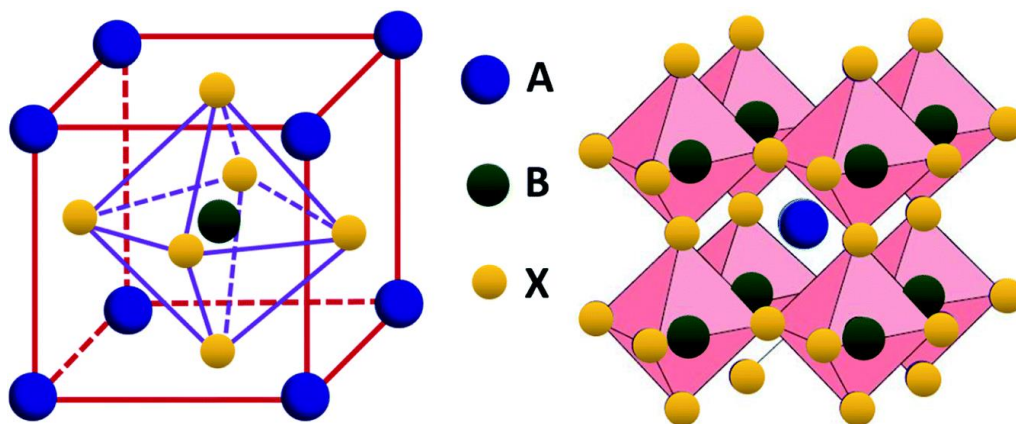


圖 2-3 三維鈣鈦礦單位晶格結構圖[54]

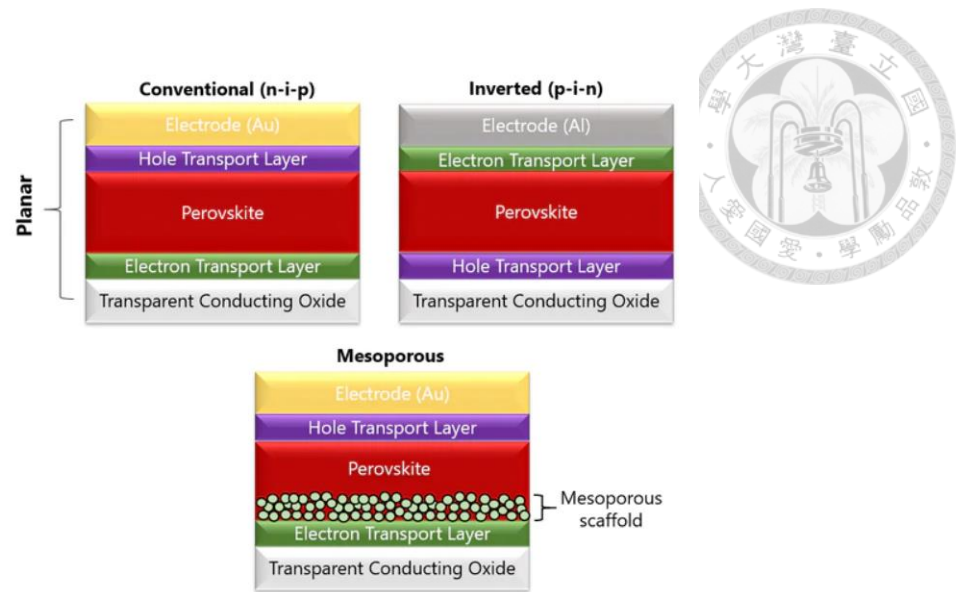


圖 2-4 鈣鈦礦太陽能電池之結構圖[55]

2.2.2 中孔性結構 (mesoporous structure)

中孔性結構為最早開始發展之鈣鈦礦太陽能電池結構，是由透明導電金屬氧化物 (FTO 或 ITO)、電洞阻擋層、多孔之 TiO_2 或 Al_2O_3 支架層、鈣鈦礦吸收層、電洞傳輸層與金屬電極組成，如圖 2-5 所示。此結構能讓鈣鈦礦滲透於支架中，不只幫助鈣鈦礦生長，也當作鈣鈦礦結晶之模板，進而提高太陽能電池效率[56-59]。最早把鈣鈦礦作為吸收層填入 TiO_2 支架層，改善染料敏化太陽能電池之光吸收率是由 T.Miyasaka 等人提出[12]。N.G. Park 和 M. Grätzel 於 2012 年首度提出將固態有機的 Spiro-OMeTAD 加入含有 TiO_2 支架層的鈣鈦礦太陽能電池，效率達到 9.7% 並提升元件穩定性[11]。同年 Snaith 團隊發表使用氧化鋁 (Al_2O_3) 取代 TiO_2 ，提升電荷載子傳輸，效率能達到 10.9%[56]。

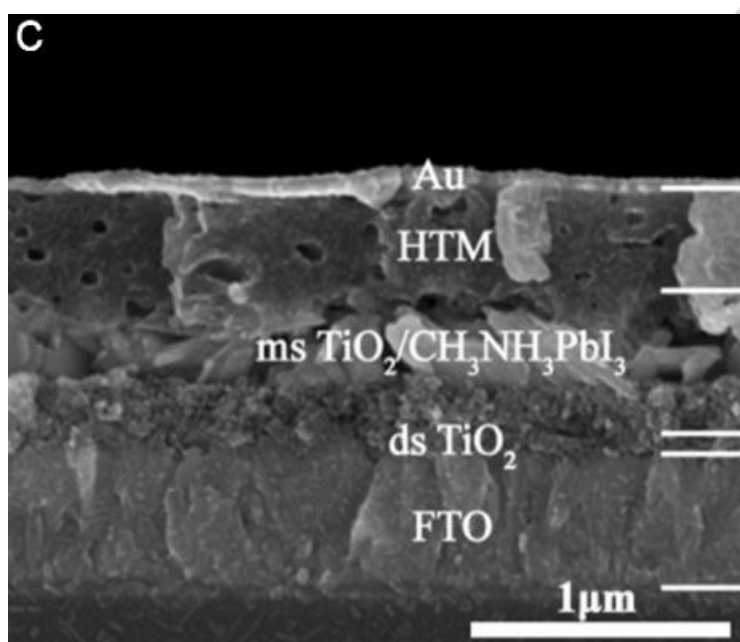


圖 2-5 中孔性結構鈣鈦礦太陽能電池剖面圖[60]

2.2.3 平面正規結構 (n-i-p structure)

平面結構沒有中孔性結構的支架層，依入射光進入的功能層順序可被分為平面正規結構和平面倒置結構，對平面正規結構而言，電洞傳輸層在上方，如圖 2-6 所示。因鈣鈦礦含有 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ 的有機胺離子成分，研究顯示其擁有載子擴散距離長的特性，如 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 之載子擴散距離為 100 nm，而 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ，故可移除支架結構並簡化製成[61, 62]。在 2013 年，H. J. Snaith 團隊用緻密之 TiO_2 作為電子傳輸層製作出平面正規結構之鈣鈦礦太陽能電池[57]。同年，H. J. Snaith 團隊使用雙源共蒸鍍製程 (dual-source vapor deposition method) 沉積鈣鈦礦，效率達到 15.4%[63]。於 2014 年，T. L. Kelly 等人利用 ZnO 薄膜作為電子傳輸層，因 ZnO 不需經高溫燒結，實現低溫製程平面正規結構之鈣鈦礦太陽能電池，效率為 15.7%[64]。而 Y. Yang 等人使用鈮摻雜的 $\text{TiO}_2(\text{Y-TiO}_2)$ 作為電子傳輸層，加上控制環境濕度對鈣鈦礦薄膜進行退火，可有效降低薄膜的缺陷密度，效率最高可達到 19.3%[65]。於 2016 年，J. Correa-Baena 研究團隊利用溶液製程 SnO_2 做電子傳輸層，提升元件之填充因子並有良好的長時間穩定性，元件效率為 20.7%[66]。與倒

置結構相比，正規結構有較大的遲滯現象 (Hysteresis)。

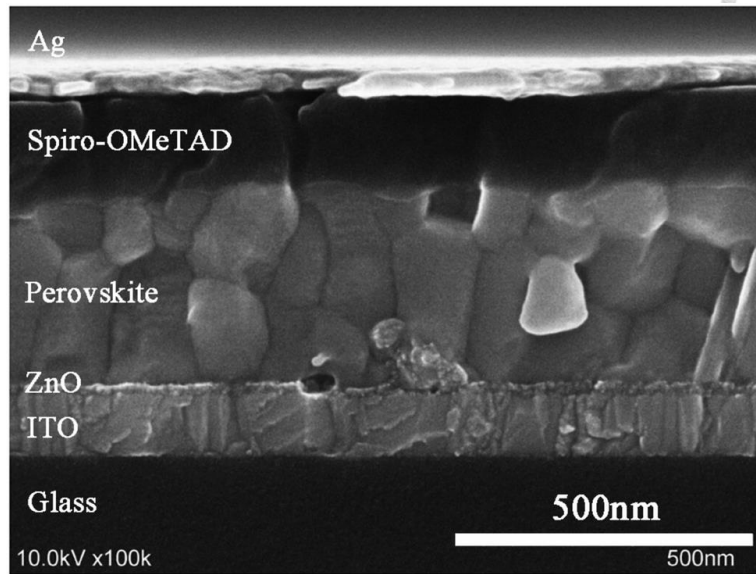


圖 2-6 正規結構鈣鈦礦太陽能電池剖面圖[67]

2.2.4 平面倒置結構 (p-i-n structure)

平面倒置結構為平面正規結構之反向結構，以入射光從元件底部照射，對平面倒置結構而言，電子傳輸層在上方，如圖 2-7 所示。平面倒置結構具有高穩定性、製程簡單和低遲滯現象的特性。聚二氧乙基噻吩：聚苯乙烯磺酸 (Poly (3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate), PEDOT:PSS) 和富勒烯衍生物 (如 6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester, PC61BM) 兩者分別常被應用於倒置結構中作電洞傳輸層與電子傳輸層之材料，而 T.-F. Guo 團隊於 2013 年首次提出倒置鈣鈦礦太陽能電池，效率僅 3.9%[68]。雖然 PEDOT:PSS 常被用作電洞傳輸層使用，但因 HOMO 能階不匹配[69]、酸性性質[70]和吸濕性[71]等缺點降低元件之表現。於是同年 H. J. Snaith 研究團隊首次把 NiO 作為電洞傳輸層而未果[72]。隔年，J. Tang 團隊發表紫外光-臭氧系統能改善 NiO 表面親水性，效率可達 7%以上[73]。

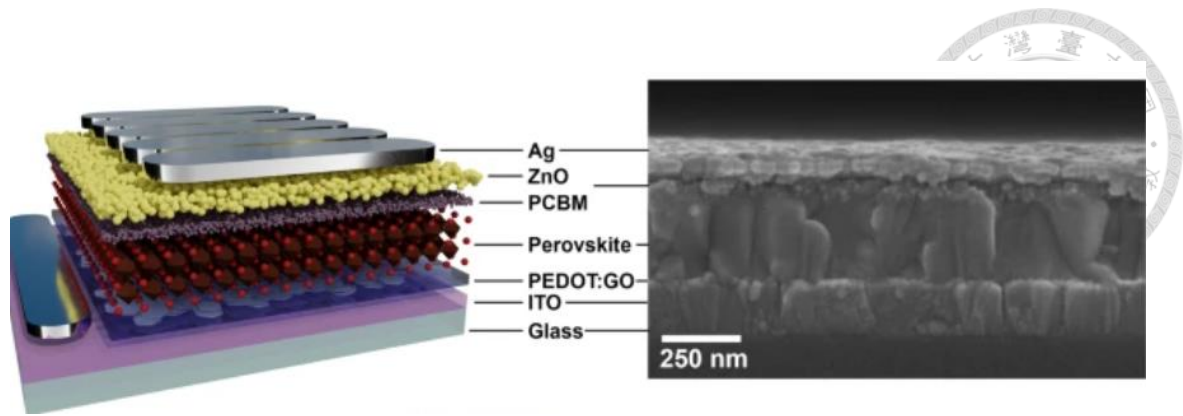


圖 2-7 倒置結構鈣鈦礦太陽能電池剖面圖[74]



2.3 p-i-n 鈣鈦礦太陽能電池各層材料

2.3.1 透明導電玻璃基板

摻氟氧化錫 (Fluorine Doped Tin Oxide, FTO)

摻氟氧化錫為透明導電氧化物 (transparent conducting oxides, TCO)，可以藉由浸塗 (Dip coating) [75]、磁控濺射 (Magnetron Sputtering) [76]、化學氣相沉積法 (Chemical Vapor Deposition) [77]和噴霧熱解法 (Spray Pyrolysis) [78]等方式形成一層導電薄膜在透明玻璃基板上，此玻璃又為 FTO 導電玻璃。因 FTO 導電玻璃具備高機械硬度、高導電率和高化學惰性，使其被廣泛應用在光電產業中[79, 80]。在本實驗製程中，NiO 薄膜製作會需經 325°C 高溫退火，而氧化銦錫 (ITO) 導電玻璃在其高溫下會使導電性下降，所以選用 FTO 導電玻璃用作太陽能電池的透明電極。

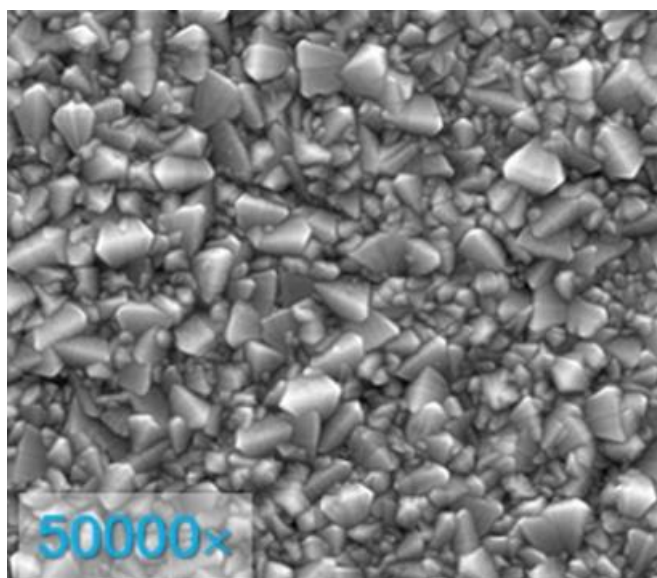


圖 2-8 FTO 表面之掃描式電子顯微鏡圖[81]

2.3.2 電洞傳輸層

氧化鎳 (Nickel Oxide, NiO)

在太陽能電池元件中，電洞傳輸層主要用來阻擋電子並收集和傳輸電洞，為了降低電子電洞複合，電洞傳輸層需有好的界面相容性、能階匹配和透光率。因高功

函數、深價帶和好的化學穩定性，本研究使用氧化鎳做為太陽能電池元件之電洞傳輸層，而其沉積方法可以用溶膠-凝膠法 (Sol-Gel) [82, 83]、脈衝雷射 (Pulsed Laser Deposition) [84, 85]、噴霧熱解法[86, 87]和濺鍍 (Sputtering) [88, 89]達成。因氧化鎳之導電率低加上與鈣鈦礦非良好接觸界面，造成太陽能電池元件之填充係數和短路電流密度較常見的電洞傳輸層材料 PEDOT:PSS 低，但於氧化鎳上摻雜金屬，如鉍、銅、銀與鋰，可提升氧化鎳導電率與更好的能階匹配度[90-95]，或做表面改質讓特定官能基接於氧化鎳表面，進而改善其界面和提高穩定性[96-98]。

2.3.3 電子傳輸層

(a) PC₆₁BM

PC₆₁BM 為富勒烯 (C₆₀) 衍生物，分子式為[6,6]-Phenyl C61 butyric acid methyl ester，圖 2-9 為其化學結構圖。因含有碳鍊和酯基團具高溶解性，常被作為倒置結構鈣鈦礦太陽能電池之電子傳輸層，然而旋塗時，小分子的 PC₆₁BM 因黏度低導致成膜不均無法完全覆蓋鈣鈦礦層之粗糙表面。而研究指出調整轉速來優化厚度[20]或摻雜聚苯乙烯 (PS) 於 PC₆₁BM 中[99]，不僅提高了電子傳輸層的薄膜均勻性，而且減少了電子傳輸層中電子電洞對的複合。本實驗使用摻雜 DMOAP 之 PC₆₁BM 作為電子傳輸層來提高元件之轉換效率[1]。

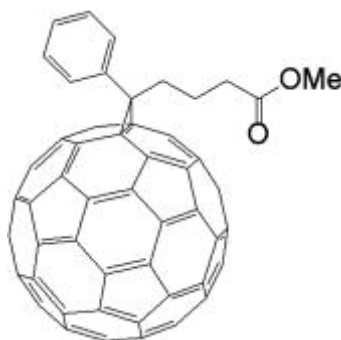


圖 2-9 PC₆₁BM 之化學結構圖[100]

(b) BCP (Bathocuproine)

當富勒烯為電子傳輸層時，因 BCP 的價帶深，可以有效阻擋電洞傳輸，所以

常被用作電洞阻擋層塗在電子傳輸層上[101]。鈣鈦礦晶體表面和晶界處通常存在一些陷阱態 (Trap States)，導致電荷複合而降低填充因子與短路電流密度[100]。而加入 BCP 功能膜於電子傳輸層上可以有效鈍化鈣鈦礦薄膜之陷阱態和堵孔，使元件效能和穩定性提升[102]。此外，研究指出 ZnO、rhodamine 和 3TPYMB 也可達到類似效果[103-105]。

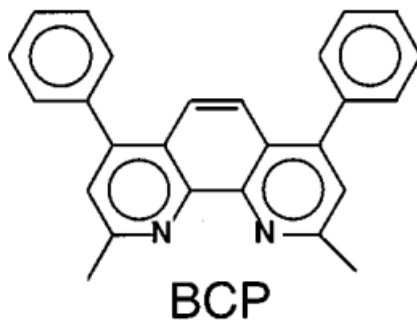


圖 2-10 BCP 化學結構圖[106]



2.4 常壓電漿

2.4.1 電漿介紹

電漿組成含有離子、電子與中性之原子或分子，為一種帶有等量的正電荷與負電荷的離子化氣體。其生成為透過高溫、強力的電場或磁場，使氣體內的電子獲得能量，此時電子溫度會上升遠大於離子和中性粒子溫度，加速電子撞擊中性粒子，使中性粒子變成離子並游離出電子，如此反覆發生進而使氣體崩潰，產生電漿。其中電漿內發生的碰撞又分彈性碰撞和非彈性碰撞，而電漿主要又以三種非彈性碰撞產生，分別是離子化 (Ionization)、解離 (Dissociation) 與激發-鬆弛 (Excitation-Relaxation) [107]。

游離化

游離化為利用高能電子撞擊原子外圍軌域之電子，使外圍軌域之電子獲得能量至大於原子之束縛能，進而游離為自由電子，其反應式如式 2.6。

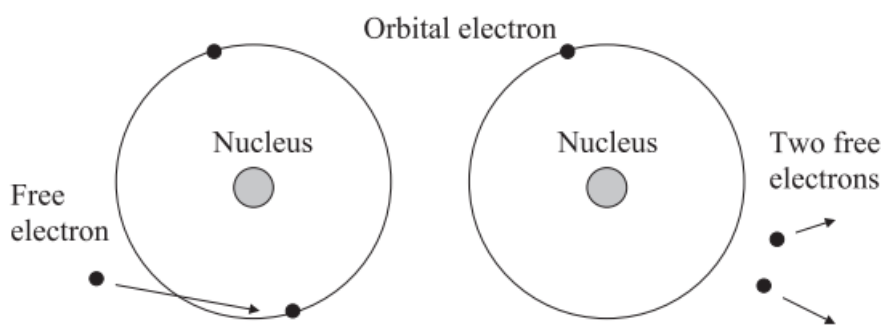
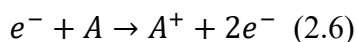


圖 2-11 游離化示意圖[107]

解離

解離為當電子與分子碰撞時，如果撞擊傳遞給分子的能量高於分子的鍵能，其分子之化學鍵被破壞並產生自由基，反應式如式 2.7。

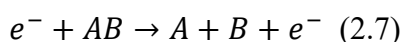




圖 2-12 解離示意圖[107]

激發-鬆弛

當原子外圍軌域之電子無法從外部電子碰撞獲得足夠能量擺脫原子之束縛能時，該能量會使電子躍至更高的能階，此現象為激發，反應式如式 2.8。

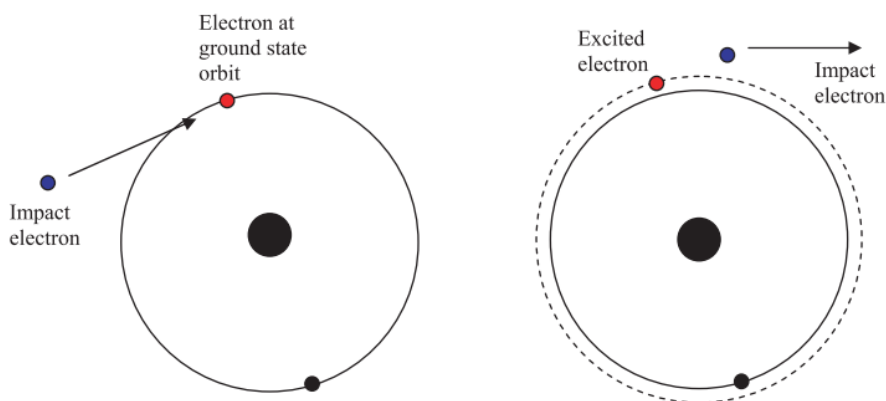
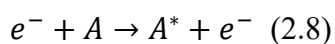
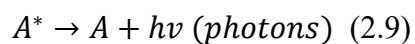


圖 2-13 激發示意圖[107]

被激發的電子不會持續停留在較高的能階，而會以光子的形式釋放從外部電子撞擊獲得的能量，最終回到基態，此現象為鬆弛，反應式如式 2.9。此釋放的光子會因不同分子與原子之不同能階型態，放出不同頻率的光，產生不同顏色的電漿。



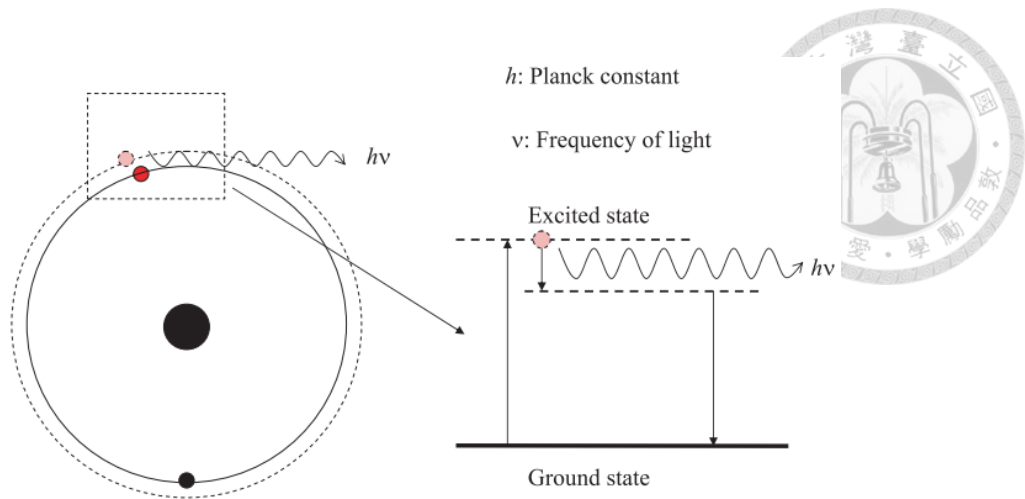


圖 2-14 鬆弛示意圖[107]

2.4.2 電漿之熱平衡

電漿之電子溫度與氣體溫度之關係受環境壓力影響。在低壓的情況下，粒子之平均自由徑 (mean free path) 較大，導致電子與離子之碰撞頻率小，電漿被激發時，電子的能量難以傳遞，使得電子溫度遠大於氣體溫度，此為非熱平衡電漿。隨著壓力上升，粒子之平均自由徑變小，提高電子與離子之碰撞頻率，幫助電子的能量傳遞，最終電子溫度與氣體溫度達到平衡，此為熱平衡電漿。電子與氣體溫度-壓力關係圖如圖 2-15 所示。

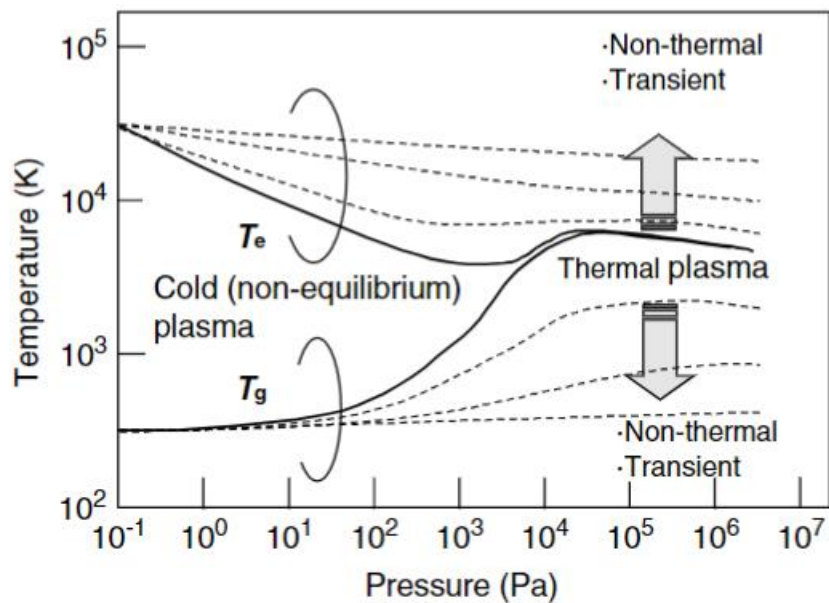


圖 2-15 電子與氣體溫度-壓力關係圖[108]



2.4.3 常壓電漿於鈣鈦礦太陽能電池之應用

常壓電漿 (Atmospheric-pressure plasma, APP) 可以在常規壓力下運行。而典型的大氣常壓電漿技術包括了電暈放電 (corona discharge)、介電質放電 (dielectric barrier discharge, DBD)、電弧放電 (gliding arc)、電弧電漿火炬 (arc plasma torch) 和大氣噴射式電漿[109-111]。在生物醫學[112-114]和農業[115, 116]領域中，因大氣電漿具低溫的特性，可以避免熱損傷而被廣泛使用。在其他應用中，因同時具有高熱傳遞和高活性電漿物質的特性，可以實現對材料之快速加工[117-120]。大氣常壓電漿也被用在處理鈣鈦礦太陽能電池元件。在 2015 年，Sadia Ameen 團隊使用大氣電漿處理 ZnO 量子點，應用於柔性基板之鈣鈦礦太陽能電池[121]。在 2018 年，Florian Hilt 團隊使用噴射電漿處理鈣鈦礦前驅溶液來固化鈣鈦礦[122]。在 2020 年，Tomáš Homola 團隊使用空氣電漿處理中孔性材料 TiO₂，應用於玻璃基板上的鈣鈦礦太陽能電池，效率約 12%[123]。

本實驗室在過去已做過許多常壓電漿應用於鈣鈦礦太陽能電池之研究。如使用表面擴散式介電質放電電漿 (Surface-diffusion dielectric-barrier discharge, SDDBD) 鈍化正規和倒置鈣鈦礦太陽能電池之鈣鈦礦層，在適當的處理時間下可提高元件之轉換效率[124, 125]。同樣也用過 SDDBD 處理鈣鈦礦電池之 PEDOT:PSS 薄膜，藉由電漿處理改變 PEDOT 和 PSS 之比例，降低元件的遲滯現象[126]。用 500°C 之常壓電漿處理電洞傳輸層氧化鎳，效率可達到 15.67%[127]。在常壓介電質放電噴射電漿 (Dielectric barrier discharge jet, DBDjet) 的應用上，也處理過氧化鎳獲得更好的太陽能電池元件性能[128]。同樣的噴射電漿處理奈米銀線，能有效去除奈米銀線外部的聚乙烯吡咯烷酮(Polyvinylpyrrolidone, PVP)[129]，進而提升元件效率。最近也透過 DBDjet 處理 TiO₂ 奈米粒子 (電洞傳輸層)，應用在軟性基板的鈣鈦礦太陽能電池[130]。在本研究中，我們使用掃描式氬氣常壓電漿，以不同掃描速率 (3、2、1 和 0.5 cm/s) 處理倒置鈣鈦礦太陽能電池之 BCP 層，並研究氬氣常壓電漿對 BCP 之影響。

第 3 章

3.1 實驗材料



表 3-1 實驗材料

材料	純度	廠牌	備註
FTO 玻璃	-	Pilkington	TEC 7，片電阻： 8 Ω /square，穿 透率： $>80\%$ ，玻 璃厚度：2.2 mm
Nickel(II) acetate terahydrate (Ni(CH ₃ COO) ₂ · 4H ₂ O)	99.998%	Aldrich	Trace metal basis
Ethanolamine	99.5%	Aldrich	
Ethanol	99%	景明化工	
Dimethylformamide (DMF)	99.8	Aldrich	
Chlorobenzene (CB)	99.8%	Aldrich	
Lead (II) iodide (PbI ₂)	99.999%	Alfa Aesar	Metal basis
Methylammonium iodide (CH ₃ NH ₃ I, MAI)	98.0%	Dyesol	
PC ₆₁ BM	99.5%	nano-C	
DMOAP		Aldrich	42 wt% in methanol
BCP	99.5%	Alfa Aesar	
2-propanol (IPA)	99.5%	Aldrich	
Silver slug	99.99%	Gredmann	



3.2 製程儀器

3.2.1 氮氣手套箱

由於本研究在製作鈣鈦礦太陽能電池中所用到的材料易受環境的水氧影響，尤其鈣鈦礦對水氧極度敏感，因此在製作氧化鎳層（電動傳輸層）之後，鈣鈦礦層、PC₆₁BM 層（電子傳輸層）和 BCP 層的製作都在氮氣手套箱內進行。本實驗使用來自 mBRAUN 公司製造，型號為 UNIlab-B 的手套箱。

透過液態氮氣瓶輸送高純度氮氣進入手套箱，使手套箱內環境維持充滿氮氣，可有效隔絕水氣與氧氣，讓對水氧之高敏材料能在手套箱內進行實驗製作或存放。且經由手套箱進行實驗製程可降低實驗時的安全風險，避免人體吸入或手部接觸到對人體有毒危害之物質。運輸實驗樣品或器材時，會經由大小過渡艙（Antechamber）傳遞，輸送物從外界環境放入大小過渡艙後，會通過真空幫浦先抽真空再充氮氣三次以降低外界對手套箱內環境的污染。一般常規情況下，無人使用的時候，手套箱的運作模式為循環模式（Circulation），含有中高活性之銅觸媒的觸媒清淨器會與手套箱內氣體反應，藉由對流方式沿著管路把氣體帶到觸媒清淨器，讓觸媒吸附氣體中的氧氣與水氣，達到低於 0.5 ppm 以下的環境水氧值標準。為了防止實驗中有機溶劑之揮發物破壞觸媒清淨器，使用手套箱的情況下必須關閉循環模式。等結束實驗後會執行 purge 步驟，先用操作面板控制壓力至 10~14 mbar，再轉開洩氣閥讓壓力控制在 6~8 mbar，讓氮氣持續通入手套箱 15 分鐘以利換氣，把實驗有機溶劑之揮發物排出同時降低水氧值，此步驟結束後才再開回循環模式。

經長時間使用下，觸媒清淨器會逐漸累積吸附的水氣與氧氣造成漸漸失去其功能，因此手套箱每半年到一年會執行一次再生（regeneration）。利用 90~95% 氮氣與 5~10% 氫氣之混合氣體恢復銅觸媒的活性，主要由氮氫混氣中的氫氣來還原氧化銅，進而使其恢復吸附水氧之能力。



圖 3-1 手套箱示意圖[131]



3.2.2 旋轉塗佈機

本研究使用 Laurell 公司製的旋轉塗佈機 (WS-650MZ-23B) 來完成電動傳輸層、鈣鈦礦層、電子傳輸層和 BCP 層薄膜的製作。

旋轉塗佈 (Sping coating) 的操作原理為，開啟抽氣幫浦使試片能吸附在載台上，滴上適量溶液後，旋轉塗佈機按照設定好的轉速、加速度和時間旋轉載台，旋轉時產生的離心力能把試片表面上多餘殘留之溶液甩出，從而形成一均勻平整之薄膜，此製成屬於濕式製程。

旋轉塗佈法具備低成本、操作容易和高再現性之優點，然而成膜的好壞需考量以下幾種可能，例如：溶液之表面張力與黏稠度與沸點、試片之材質與粗糙度、固體含量百分比及製程參數等。製程中屬於旋轉塗佈機可控的變因有加速度、轉速、時間及排氣量等，若加速度與轉速提高、旋塗時間拉長及降低溶液濃度，可使成膜厚度變薄；反之，加速度與轉速降低、旋塗時間縮短及提高溶液濃度，可使成膜厚度變厚。排氣量則能影響成膜之均勻性。



圖 3-2 旋轉塗佈機示意圖[132]



3.2.3 電子束蒸鍍機

本研究的鈣鈦礦太陽能電池之銀電極依靠電子束蒸鍍機（Electric Beam Evaporation）完成，其廠商為高敦科技公司，型號 R-09K18-E。因有良好的成膜品質、可精準控制蒸鍍速率、可鍍的靶材種類限制少及能不加熱基板來成長薄膜，故選用電子束蒸鍍機來蒸鍍銀電極。

電子束蒸鍍機的蒸鍍技術屬於物理氣相沉積（Physical Vapor Deposition, PVD），其運作原理為透過粗抽和細抽將腔體抽至低壓真空狀態下，電流加熱鎢燈絲而游離出電子形成電子束，再經由強力磁場控制來調節電子束轟擊位置與掃瞄範圍，避免打在靶材之外而污染基板，此時坩鍋內的靶材因高能電子束轟擊成局部熔融狀態，進而使其容易蒸發至基板上鍍膜。真空低壓環境不僅能達到飽和蒸汽壓（Saturated Vapor Pressure）的狀態來降低靶材的熔點和沸點，同時增加環境中的粒子平均自由徑（Mean Free Path, MFP）。最終形成薄膜之總厚度可透過石英振盪片之震盪頻率改變來控制。

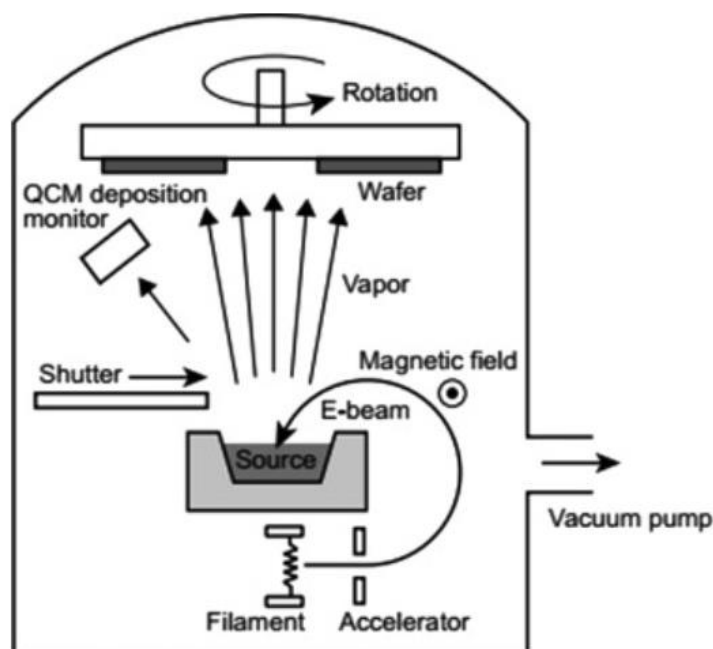


圖 3-3 電子束蒸鍍機示意圖[133]



3.2.4 氦氣介電質放電噴射電漿系統

本研究使用高頻高電壓之交流電源產生介電質放電電漿，是一種非熱平衡電漿，能觀察到絲狀微放電在介電質與電極間產生(Filamentary microdischarge)[134, 135]，而介電質可避免高電流的產生，加上本研究結合氦氣高速噴射氣流的設計，形成一個介電質放電噴射電漿系統，使能於常壓下進行電漿低溫製程。

本研究的介電質放電噴射電漿系統如所圖 3-4 示，石英管的內徑和外徑分別為 8 mm 和 10 mm，將兩個環狀銅電極固定在石英管外部，並控制兩電極的間距為 10 mm，而於下方設置可動式 X-Y 移動平台，用來對試片做路徑掃描處理。在實驗過程中，控制電漿之電壓和頻率為 10 kV 和 20 kHz，並通入流速 3 slm 之氦氣。

此設計不僅能提高熱傳遞以降低電漿工作溫度，還能在相同之工作距離下產出高能量高活性電漿物質，加速電漿反應。

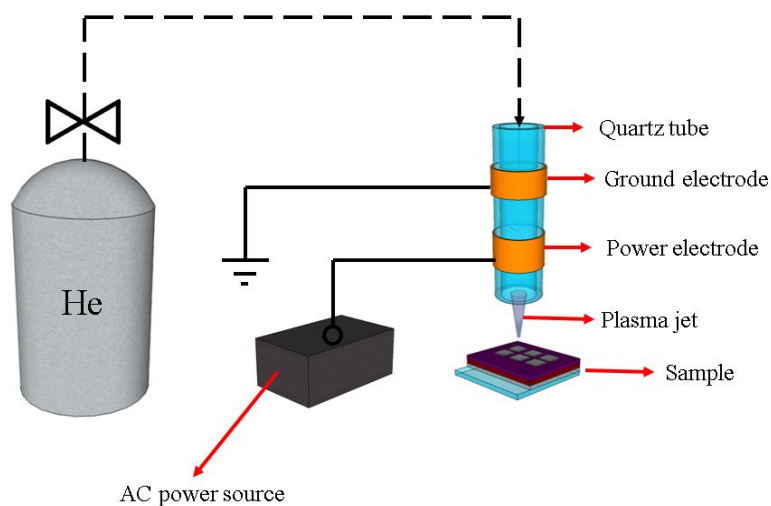


圖 3-4 介電質放電噴射電漿系統[129]



3.3 量測儀器

3.3.1 掃描式電子顯微鏡

掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) 因其高的放大倍率 (奈米等級)、長景深和可觀測不同視角等特點，適合觀察試片材料上微觀的表面與結構型態。本研究委託國立臺灣大學貴重儀器中心協助量測，使用型號為 JOEL, JSM-7800 Prime，此機台是將試片放置於真空的環境下，利用場發射電子槍產生之高能電子束去轟擊試片表面，轟擊後會激發出二次電子 (Secondary Electrons)、背向散射電子 (Back-Scattered Electrons)、歐傑電子 (Auger Electrons) 和特徵 X 光 (Characteristic X-rays) 等電子訊號，經由偵測器接收低能量 (50 eV) 之二次電子訊號產生精確之圖像，其訊號深度約為 5~50 nm，而偵測高能量之背向散射電子訊號可協助提高其影像對比度。

本研究主要用掃描式電子顯微鏡觀察常壓氬氣電漿後處理之 BCP 薄膜表面特徵的變化，為了防止電荷累積於表面影響成像之精確度，會於材料表面鍍上 100 秒的鉑 (Platinum) 增加導電性。

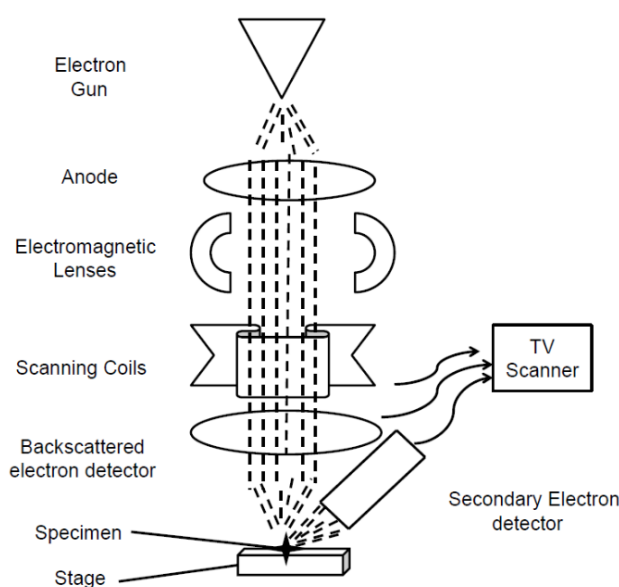


圖 3-5 掃描式電子顯微鏡原理圖[136]



3.3.2 X 光子能譜儀

現今使用的 X 光子能譜儀 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 之技術是由 Kai Siegbahn 博士於 1950 到 1960 年代完成[137]，此技術又稱為化學分析電子能譜儀 (Electron spectroscopy for chemical analysis, ESCA)，主要特點為可偵測除了氫和氦以外之元素和可用來研究材料表面化學組成。運用光電效應的原理，在真空環境下將鎂 (1253.6 eV, Mg-K α) 或鋁 (1486.6 eV, Al-K α) 靶產生的 X 射線照射於材料表面，藉由光子能量把材料中的原子或分子之內層電子或價電子激發至高能態，進而放出光電子(Photoelectron)，然後量測光電子的束縛能(Binding energy)與數量可得到光電子能譜，而束縛能計算公式如式表示，其中 BE 為束縛能， $h\nu$ 為光子能量， KE 為光電子動能， Φ_{spec} 為儀器之功函數。

$$BE = h\nu - KE - \Phi_{spec} \quad (3.1)$$

因本研究的試片導電性不佳，當 X 射線照射試片表面時會造成電荷效應 (Charge Effect)，電荷無法被補償及靜電場產生而降低了光電子動能，導致光電子能譜訊號偏移[138]，所以通常會用 C1s 的 C-C 峰值 (約 284.8 eV) 作為校正值，把其他元素的光電子能譜一起做平移校正。

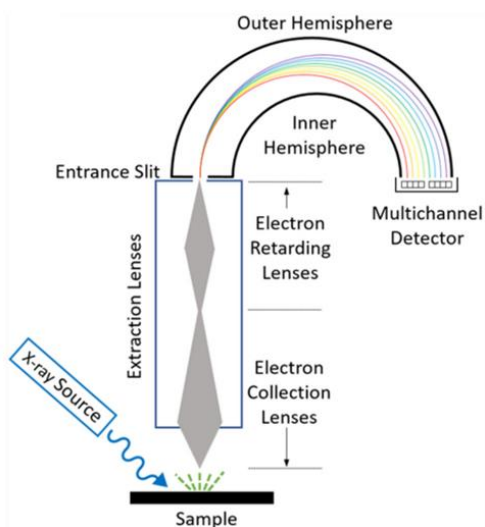
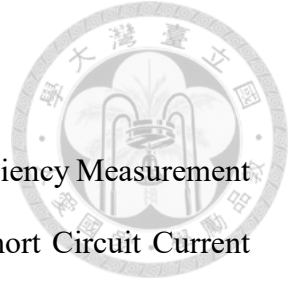


圖 3-6 XPS 原理結構圖[137]



3.3.3 量子效率量測儀

本研究使用 Enlitech 製造的量子效率量測儀 (Quantum Efficiency Measurement Instrument) 量測太陽能電池之集成短路電流密度 (Integrated Short Circuit Current Density) 與外部量子效率 (External Quantum Efficiency, EQE), 型號為 QE-R3011。外部量子效率也可稱作入射光子-電子轉換效率 (Incident Photon-to-electron Conversion Efficiency, IPCE), 用來表現外部不同波長的入射光轉換成外部電路之電子的能力, 其公式表示如式 3.2 和式 3.3

$$SR(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{P(\lambda)} = \frac{q}{hv} \times EQE(\lambda) = \frac{\lambda}{1240} \times EQE(\lambda) \quad (3.2)$$

$$EQE = \frac{\text{產生電荷載子數}}{\text{總入射光子數}} \quad (3.3)$$

$SR(\lambda)$ 為光譜響應, $I(\lambda)$ 為太陽能電池收到不同波段入射光後轉換之電流, $P(\lambda)$ 為各波段入射光之能量, 為 q 電子電量, h 為普朗克常數, v 為光子頻率, λ 為入射光波長, 先輸出不同波段入射光之能量照射到太陽能電池, 偵測轉換之電流得到光譜響應, 再經過換算得到產生電荷載子數與總入射光子數之比值, 也就是外部量子效率。每次使用量子效率量測儀前都會用參考電池來校正光源強度 (波長範圍: 300~1100 nm)。開始量測時, 掃瞄範圍為 300~800 nm, 設 10 nm 為一間距掃描。



3.3.4 太陽光模擬器

本研究使用 Abet Technologies 製造的太陽光模擬器 (Solar Simulator) 來量測鈣鈦礦太陽能電池之電流對電壓特性取線，型號為 Sun 2000 Solar Simulators。量測前會先開啟 550 W 之弧形疝燈等待 30 分鐘，以確保光源電流穩定再開始量測，此光源模擬 AM1.5 之太陽光當作標準，設定偏壓在 -0.5~1.5 V，量測間隔為 25 mV，量測鈣鈦礦太陽能電池之正掃和反掃的電流對電壓曲線。

由於入射光之功率與光譜變化容易反應在太陽能電池之轉化效率上，而太陽光譜需考慮到經過大氣層中之水氣、臭氧、空氣分子與懸浮粒子等造成的吸收、折射和散射現象，甚至所在的地區及海拔高度都會影響光譜變化。因此大氣質量指數 (Air mass, AM) 用作定義大氣層外部與地球表面之太陽光標準光譜，其公式如下：

$$AM = \frac{1}{\cos \theta} \quad (3.4)$$

θ 為太陽入射光與地表法線之夾角，因此屬於大氣層外部之太空光譜的太陽光強度為 AM0，又稱太陽常數；太陽光直射地球表面之光強度為 AM1；而本實驗使用的光強度為 48.19° 之中緯度地區平均日照強度作為太陽光模擬標準，也就是 AM1.5 之太陽光。

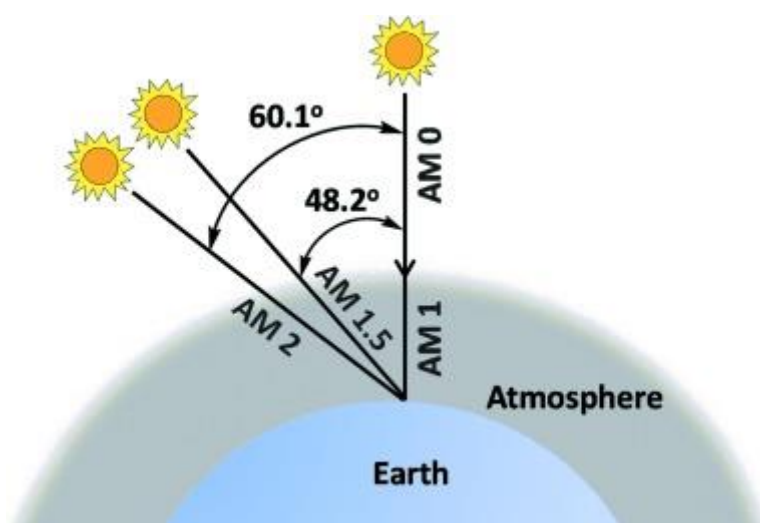


圖 3-7 大氣質量示意圖[29]



3.3.5 電化學阻抗分析儀

本研究使用電化學阻抗分析儀 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) 來分析太陽能電池在 AM1.5 之模擬太陽光照射下的交流電阻抗，使用型號 Metrohm-Autolab, PGSTAT204。量測時使用恆電位模式，輸入 5~50 mV 之交流電壓訊號偵測電流之變化和相位差，而電壓、電流、相位差與阻抗之間有其關係式如下：

$$V_{out} = V_0 \sin(\omega t) \quad (3.5)$$

$$I_{out} = I_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (3.6)$$

$$Z = \frac{V_{out}}{I_{out}} = \frac{V_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \varphi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)} \quad (3.7)$$

$$Z = Z_0 \exp(j\varphi) = Z_0 (\cos \varphi + j \sin \varphi) \quad (3.8)$$

ω 為角頻率， t 為時間， φ 為相位差， V_0 為輸出電壓之振幅， I_0 為輸出電流， Z_0 為元件阻抗之振幅大小， V_{out} 為輸出電壓， I_{out} 為輸出電流， Z 為元件阻抗。透過以上關係式可以繪出奈氏圖 (Nyquist Plot)，x 軸代表元件阻抗之實部阻抗，y 軸代表元件阻抗之虛部阻抗，元件阻抗的大小等於向量長度，相位差即是角度，x 軸由左至右為掃描之高頻到低頻。

量測後得到的奈氏圖會再經由等效電路的計算繪製出擬合的奈氏圖，等效電路圖如圖所示，其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 CPE 分別代表串聯阻抗 (series resistance)、載子傳輸阻抗 (charge transporting resistance)、載子復合阻抗 (recombination resistance) 和恆定相位元素 (constant phase element)。太陽能電池的電化學阻抗分析通常會希望串聯阻抗和載子傳輸阻抗降低，而載子復合阻抗提升，若載子復合阻抗降低說明了有越多的載子電荷在鈣鈦礦層中累積或復合。

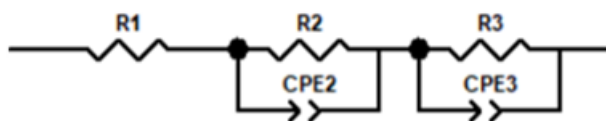


圖 3-8 電化學阻抗分析之等效電路圖



3.4 實驗製作流程

3.4.1 FTO 玻璃基板清潔

本研究的鈣鈦礦太陽能電池之基板為 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 的 FTO 導電玻璃。首先於非導電面上用鑽石畫線筆刻上記號，再放置於鐵氟龍架上一同放入燒杯內，然後倒入去離子水 (DI water)，液體高度需高過 FTO 導電玻璃使 FTO 導電玻璃整個浸泡在溶液裡，之後放入 150W 的超音波震洗機震洗 15 分鐘。按照前述方式依序分別用丙酮 (Acetone) 和異丙醇 (IPA) 去震洗 FTO 導電玻璃。震洗完畢後燒杯內的去離子水可倒入水槽，丙酮和異丙醇則需倒入有機廢液桶存放。

用氮氣槍吹乾清洗後的 FTO 導電玻璃表面之後，為了去除表面的殘留有機物，將吹乾後的 FTO 導電玻璃放入紫外光臭氧清洗機 (UV-ozone cleaner) 內清潔 15 分鐘，最後放置於樣品盒內。

3.4.2 氧化鎳 (NiO) 之調配與塗佈

本實驗所使用的氧化鎳 (Nickel Oxide, NiO) 之前驅物溶液，由 641.45 mg 醋酸鎳、5 ml 乙醇 (Ethanol)、155.6 μl 乙醇胺 (Ethanolamine) 調配而成。將醋酸鎳、乙醇、乙醇胺和攪拌子 ($6\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ ，直棒型) 依序加入樣本瓶裡，接著放在設定好轉速 500 rpm 和溫度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的加熱攪拌機上持續攪拌加熱至隔日 (至少 12 小時)。原本剛調配完之氧化鎳前驅物溶液經加熱均勻攪拌後，外觀顏色由混濁藍綠色轉變為清澈綠色。

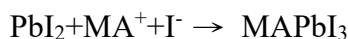
因 FTO 導電玻璃用作本實驗太陽能電池之一電極，會先在 FTO 導電玻璃之導電面上將 Kapton 耐熱膠帶貼在側邊約 0.3 cm 處，再開始使用進行旋轉塗佈步驟，以方便後續量測時使用。在旋轉塗佈的步驟中，先將 80 μl 之氧化鎳前驅物溶液用微量滴管滴在 FTO 導電玻璃表面上，再使用旋轉塗佈機以 3000 rpm/s 加速至 6000 rpm 旋轉 40 秒，旋塗完畢後撕下 Kapton 耐熱膠帶，把 FTO 導電玻璃放在已預先加熱至 $325\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的加熱板上退火 10 分鐘以形成厚度約 30 nm 之氧化鎳薄膜。



3.4.3 鈣鈦礦之調配與塗佈

本實驗之鈣鈦層製作是採用一步法 (one step) 的方式完成，在手套箱內透過混合有機與無機鹽類並加入溶劑，並利用高低極性溶劑沖洗鈣鈦礦，以控制結晶形成鈣鈦礦薄膜，而在後續其他薄膜的製作皆在手套箱內完成。

在調配氧化鎳前驅物溶液的同時調配鈣鈦礦前驅溶液，調配方式為混合 578 mg 之碘化鉛 (PbI_2) 和 200 mg 之甲基碘化胺 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, MAI) 於 4 ml 大小的樣本瓶裡並放入攪拌子 (3 mm × 8 mm, 直棒型)，莫爾比為 1:1，然後在手套箱內加入 1 ml 之二甲基甲醯胺 (Dimethylformamide, DMF) 溶解其混合物，其反應式如下。將溫度和轉速控制在 60 °C 及 500 rpm，藉由電磁加熱攪拌器加熱攪拌至少 24 小時，可以得到清澈亮黃色之鈣鈦礦前驅溶液。



接下來進行旋轉塗佈的步驟，用微量滴管取 80 μl 之鈣鈦礦前驅溶液滴在試片表面上，使用旋轉塗佈機以 1200 rpm/s 加速至 5000 rpm 旋轉 30 秒，而在開始旋轉第 5 秒時，於試片的正中央滴上 200 μl 之氯苯 (Chlorobenzene, CB) 以帶走極性溶劑二甲基甲醯胺，此時鈣鈦礦薄膜的顏色會由亮黃色轉為褐色。之後將試片放在事先預熱好的 100 °C 之加熱板上退火 15 分鐘，可觀察到顏色會從褐色轉為深咖啡色，完成厚度約 500 nm 之鈣鈦礦薄膜。

3.4.4 PC_{61}BM 之調配與塗佈

在調配氧化鎳和鈣鈦礦的前驅溶液同時調配 PC_{61}BM 溶液。依序加入 20 mg 之 PC_{61}BM 粉末、攪拌子 (3 mm × 8 mm, 直棒型) 和 1 ml 之氯苯於 4 ml 大小的樣本瓶裡，然後放在溫度和轉速控制在 60 °C 及 500 rpm 的電磁加熱攪拌器上加熱攪拌至少 24 小時。

為了增加鈣鈦礦太陽能電池元件之效率，會在旋轉塗佈前於裝有 PC_{61}BM 溶液的樣本瓶內用微量滴管滴入 2 μl DMOAP，並攪拌混合均勻 15 分鐘。接下來進



行旋轉塗佈的步驟，用微量滴管取 80 μl 之摻雜 DMOAP 的 PC₆₁BM 前驅溶液滴在試片表面上，等待約 10 秒後再開始旋塗，旋轉塗佈機以 1200 rpm/s 加速至 2000 rpm 旋轉 30 秒，完成一深藍色亮面之 PC₆₁BM 薄膜。

3.4.5 BCP 之調配與塗佈

調配 BCP 溶液的步驟為依序加入 0.5 mg 之 BCP 粉末、攪拌子和 1 ml 之異丙醇 (2-propanol, IPA) 於樣本瓶內，之後放在電磁加熱攪拌器上，以常溫和轉速 500 rpm 的設定下攪拌至隔日 (至少 24 小時)，使 BCP 粉末能完全溶解。

接下來進行旋轉塗佈的步驟，用微量滴管取 100 μl 之摻雜 BCP 前驅溶液滴在試片表面上，為了避免對薄膜造成破壞，與旋塗 PC₆₁BM 不同，滴上 BCP 溶液後需立刻開始旋塗，旋轉塗佈機以 3000 rpm/s 加速至 6000 rpm 旋轉 20 秒，然後放在已預熱的 85 °C 之家熱板上退火 15 分鐘完成 BCP 薄膜。

3.4.6 常壓電漿處理 BCP 薄膜

將退火完之 BCP 薄膜對其進行氬氣常壓電漿處理的步驟，電漿處理過程皆在大氣環境與室溫下進行。首先設定電漿掃描路徑如圖所示，開啟氬氣氣瓶並將氬氣流量設為 3 slm，然後把試片放在載台上，調整石英管末端與試片之垂直間距為 1 mm，控制電漿之電壓和頻率為 10 kV 和 20 kHz，使用氬氣介電質放電噴射電漿對 BCP 薄膜做掃描處理，分別用 3、2、1 和 0.5 cm/s 的速率掃描一次。

3.4.7 銀電極

本實驗的鈣鈦礦太陽能電池之銀電極用電子束蒸鍍機蒸鍍完成，並使用遮罩 (Shadow Mask) 定義銀電極面積 0.09 cm² (0.3 mm × 0.3 mm)。蒸鍍 85 nm 銀電極時，電子束蒸鍍機之腔體壓力需抽至低於 3 × 10⁻⁶ torr，鍍率為 0.3~0.6 Å/s。



第 4 章

4.1 氬氣常壓介電質放電噴射電漿之溫度變化

試片在氬氣常壓介電質放電噴射電漿處理過程中，試片周圍環境溫度會產生溫度變化，此溫度變化我們透過紅外線熱像儀 (FLIR, E63900) 拍攝記錄，在電漿定點處理鈣鈦礦太陽能電池元件之 BCP 薄膜表面時，石英管之電漿噴口處溫度影像呈現如圖 4-1 所示，而圖 4-2 統計了 0~180 秒間的溫度變化，每 20 秒紀錄一次，可觀察到過 40 秒之後的溫度變化趨於平緩，而在 3 分鐘內溫度都不超過 40 °C。文獻中記錄了在 85 °C 下長時間加熱 12 小時會增加 BCP 薄膜表面粗糙度，進而導致 p-i-n 鈣鈦礦電池之光電轉換效率降低 5% [139]，而本實驗之電漿處理過程不僅溫度不超過 40 °C，在每次執行下一次的電漿處理前會等待約 15 分鐘讓環境溫度下降回到室溫，避免外部熱能對 BCP 薄膜造成影響。



圖 4-1 紅外線熱像儀之影像[1]

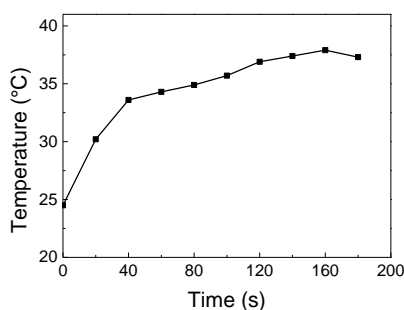


圖 4-2 0~180 秒之氬氣常壓介電質放電噴射電漿之溫度變化[1]



4.2 BCP 薄膜之掃描式電子顯微鏡分析

透過掃描式電子顯微鏡觀察常壓氦氣電漿對 BCP 薄膜表面與結構特徵之影響。圖 4-3 為經過不同電漿掃描速度處理之鈣鈦礦太陽能電池截面圖；圖 4-4 為經過不同電漿掃描速度處理之鈣鈦礦太陽能電池俯視圖。因 BCP 薄膜厚度較薄，無法從截面圖看出變化，但透過俯視圖可以觀察到隨著電漿掃描速度變慢，BCP 薄膜表面開始出現更多的凹洞 (pit)，代表在電漿處理過程中，電漿處理 BCP 薄膜表面之時間越久，可能造成 BCP 薄膜表面之破壞。

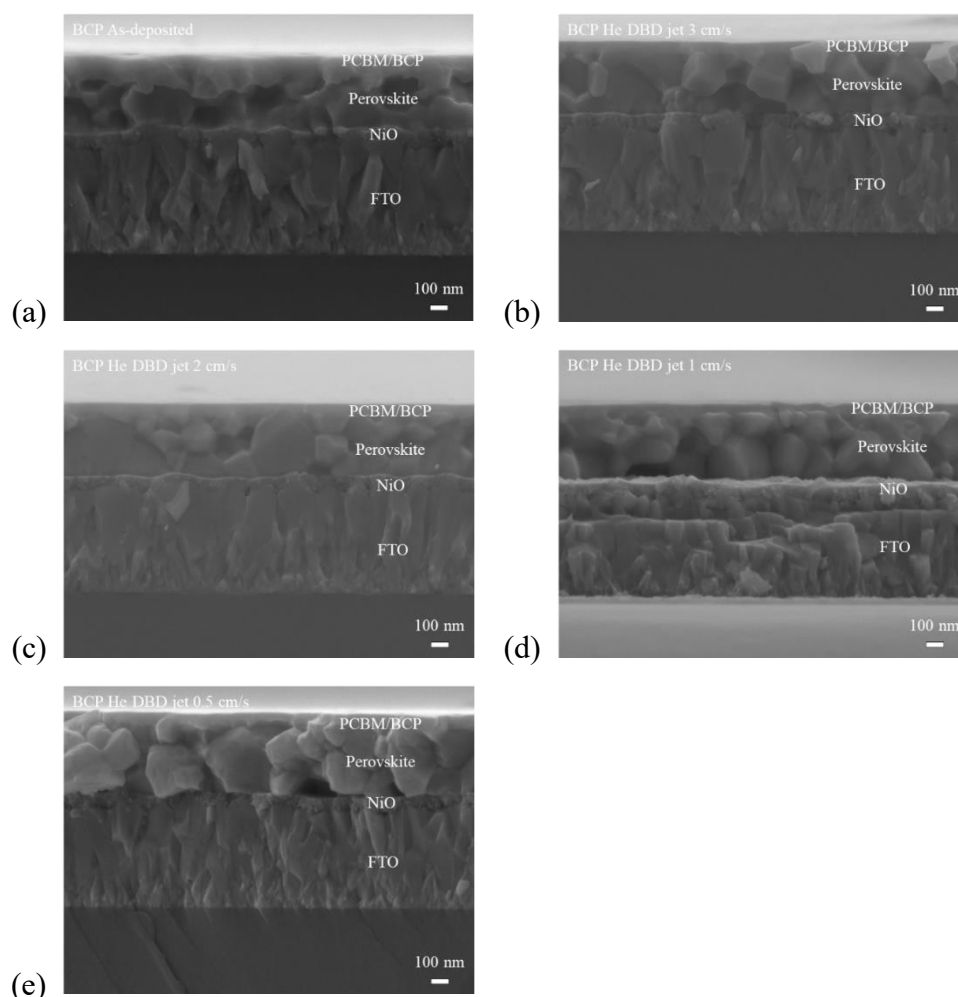


圖 4-3 BCP 薄膜(a)未處理、BCP 薄膜電漿處理之掃描速率(b)3 cm/s、(c)2 cm/s、(d)1cm/s 以及(e)0.5 cm/s 之截面 SEM 圖[1]

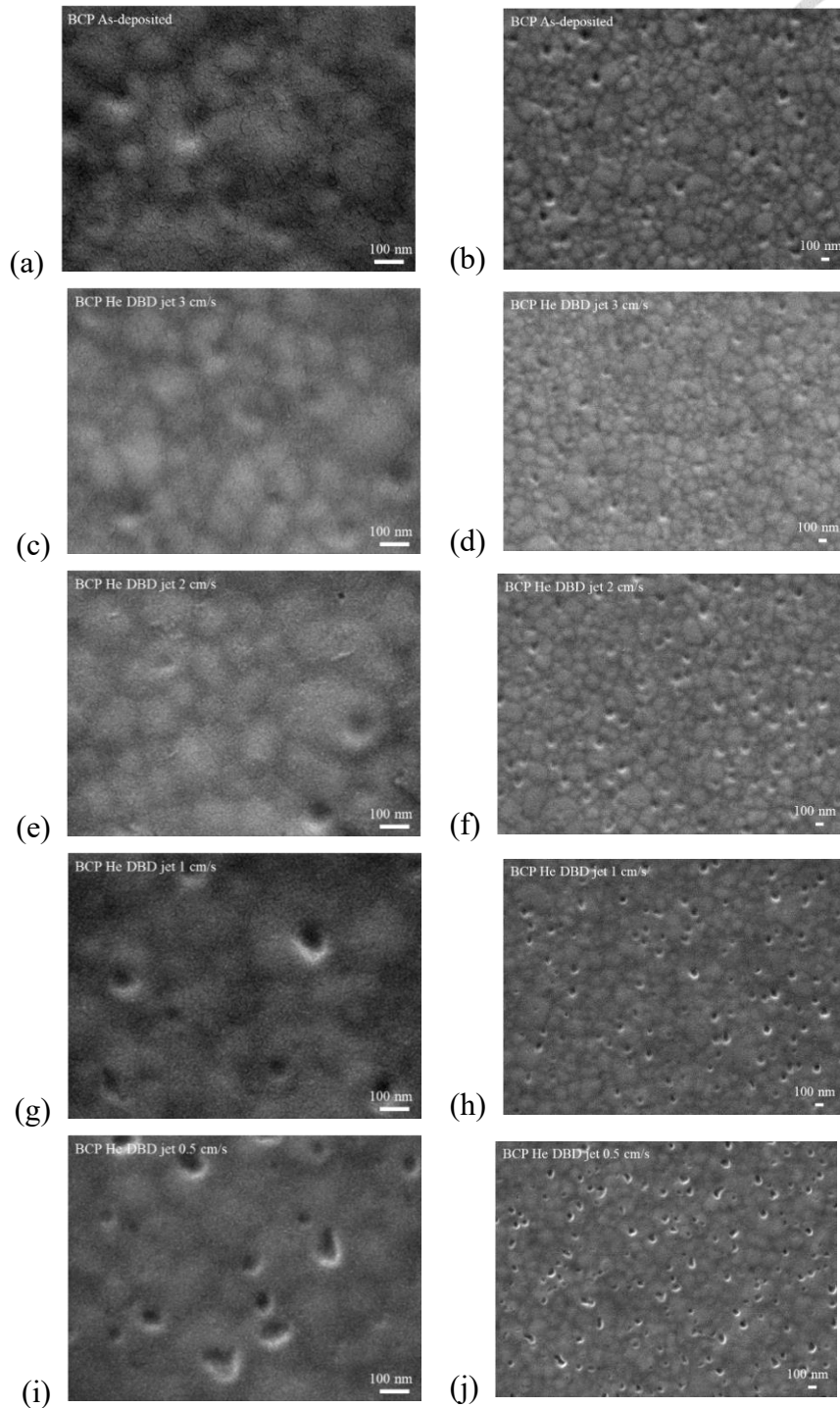
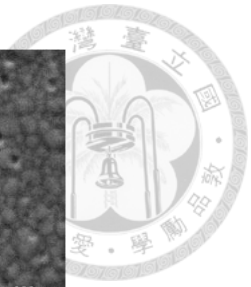
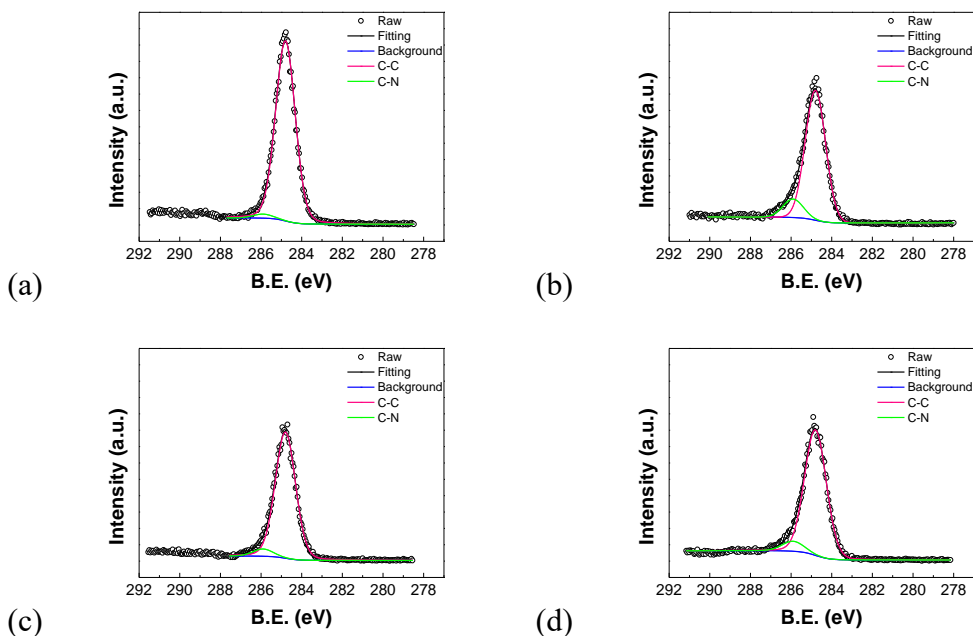


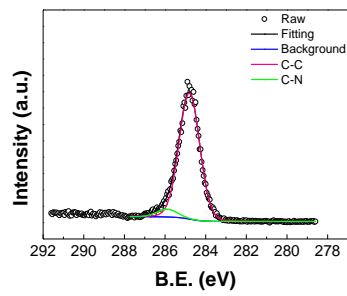
圖 4-4 BCP 薄膜(a-b)未處理、BCP 薄膜電漿處理之掃描速率(c-d)3 cm/s、(e-f)2 cm/s、(g-h)1cm/s 以及(i-j)0.5 cm/s 之表面 SEM 圖[1]



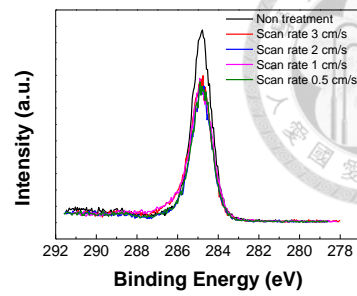
4.3 BCP 薄膜之 X 光電子能譜分析

使用光電子能譜儀量測 FTO/NiO/鈣鈦礦/PC₆₁BM/BCP 之試片，可以進一步探討氮氣常壓電漿處理後之 BCP 薄膜表面化學成分變化。為了防止電荷效應造成光電子訊號偏移，以 C1s 的 C-C 峰值做校正，峰值為 284.8 eV，C-N 峰值為 285.9 eV[140]，圖 4-5 為擬合後之 C1s 軌域 XPS 能譜圖，而表 4-1 顯示出碳元素之鍵結比例。從擬合結果可分析在氮氣常壓電漿的處理下，BCP 薄膜上 C-N 鍵結比例都高於未經電漿處理之 BCP 薄膜。由過去我們的研究結果可得知，藉由放射光譜量測證實了氮氣常壓介電質放電噴射電漿於大氣的環境下，電漿噴射氣流會跟環境空氣發生反應產生含氮的活性物質[128, 141]，因此根據 SEM 與 C1s 軌域 XPS 能譜圖的結果說明在電漿處理過程中含氮的活性物質會先與 BCP 薄膜反應形成 C-N 鍵結，然後隨著電漿處理時間越久，即電漿掃描速率越小，電漿中的活性粒子會對 BCP 薄膜表面造成轟擊形成凹洞，所以 C-N 峰值強度隨之下降。





(e)



(f)

圖 4-5 BCP 薄膜(a)未處理、BCP 薄膜電漿處理之掃描速率(b)3 cm/s、(c)2 cm/s、(d)1cm/s、(e)0.5 cm/s 與(f)疊加光譜之 C1s 軌域 XPS 能譜圖[1]

表 4-1 氦氣常壓介電質放電噴射電漿處理 BCP 之 C 元素之鍵結比例[1]

%	C-C	C-N
BCP as-deposited	97.81	2.19
BCP He DBDjet 3 cm/s	87.56	12.44
BCP He DBDjet 2 cm/s	94.55	5.45
BCP He DBDjet 1 cm/s	92.65	7.35
BCP He DBDjet 0.5 cm/s	94.24	5.76



4.4 外部量子效率分析

圖 4-6 為不同電漿掃描速率的 BCP 薄膜之 p-i-n 太陽能電池之外部量子效率 (EQE) 與相應之積分光電流曲線。從疊加圖可以明顯看出氬氣常壓電漿會降低 p-i-n 太陽能電池之外部量子效率與相應之積分光電流的表現，從入射光波段在 650 nm 到 750 nm 之間可以觀察到，因隨著電漿處理時間越久 (電漿掃描速率越慢到 0.5 cm/s)，原本未處理 BCP 之太陽能電池之積分光電流值 16.387 mA/cm^2 會逐漸下降到 15.031 mA/cm^2 ，同時反應了外部量子效率表現衰退，其衰退原因可能為載子在太陽能電池之各層傳輸期間有電荷累積或復合造成[18, 28]。而在掃描速率為 0.5 cm/s 之太陽能電池量測到的外部量子效率，入射光波段為 300 到 400 nm 時光子-電子轉換效率開始有明顯地衰退。

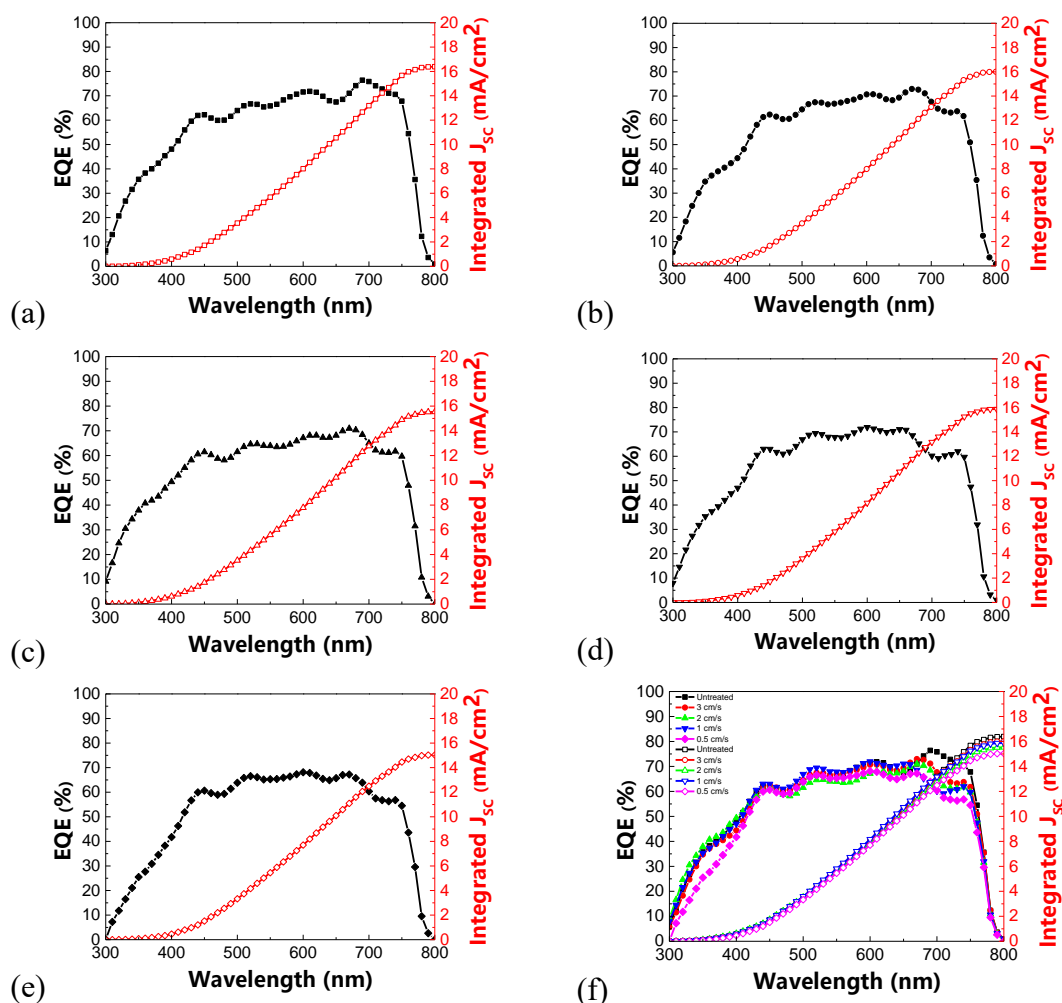


圖 4-6 BCP 薄膜(a)未處理、BCP 薄膜電漿處理之掃描速率(b)3 cm/s、(c)2 cm/s、

(d)1cm/s、(e)0.5 cm/s 與(f)疊加圖的外部量子效率 (EQE) 和相應之積分光電流曲

線[1]



4.5 p-i-n 鈣鈦礦太陽能電池之電性分析

本研究製作了五批條件相同之 p-i-n 鈣鈦礦太陽能電池元件，並利用太陽光模擬器對其進行電性量測及統計分析。主要分析參數有開路電壓 (V_{oc})、短路電流密度 (J_{sc})、填充係數 (F.F.)、光電轉換效率 (PCE) 和遲滯現象 (Hysteresis)。量測時，用 AM1.5 模擬太陽光照射太陽能電池元件，銀電極接負極，FTO 基板接正極，於 -0.5 V~1.5V 之間做正向掃描和反向掃描之量測。

圖 4-7 與圖 4-8 分別為氬氣常壓介電質放電噴射電漿處理 BCP 薄膜之元件特性正掃描與反掃描數據統計而其正、反掃描的光伏特性參數統計列於表 4-2 中。此結構在反掃描量測下有較高之光電轉換效率。可觀察到經電漿處理時間變長時(掃描速率為 0.5 cm/s)，元件平均效率由未處理元件之 12.90% 下降到 9.14%，而開路電壓和短路電流密度大致相同，不受電漿處理影響，但填充因子會隨著電漿處理時間越久有明顯地下降，導致元件效率下降。推測由前面分析結果得知氬氣電漿處理 BCP 薄膜表面會使其表面產生更多凹洞，進而影響電子電洞傳輸，使元件效能下降。

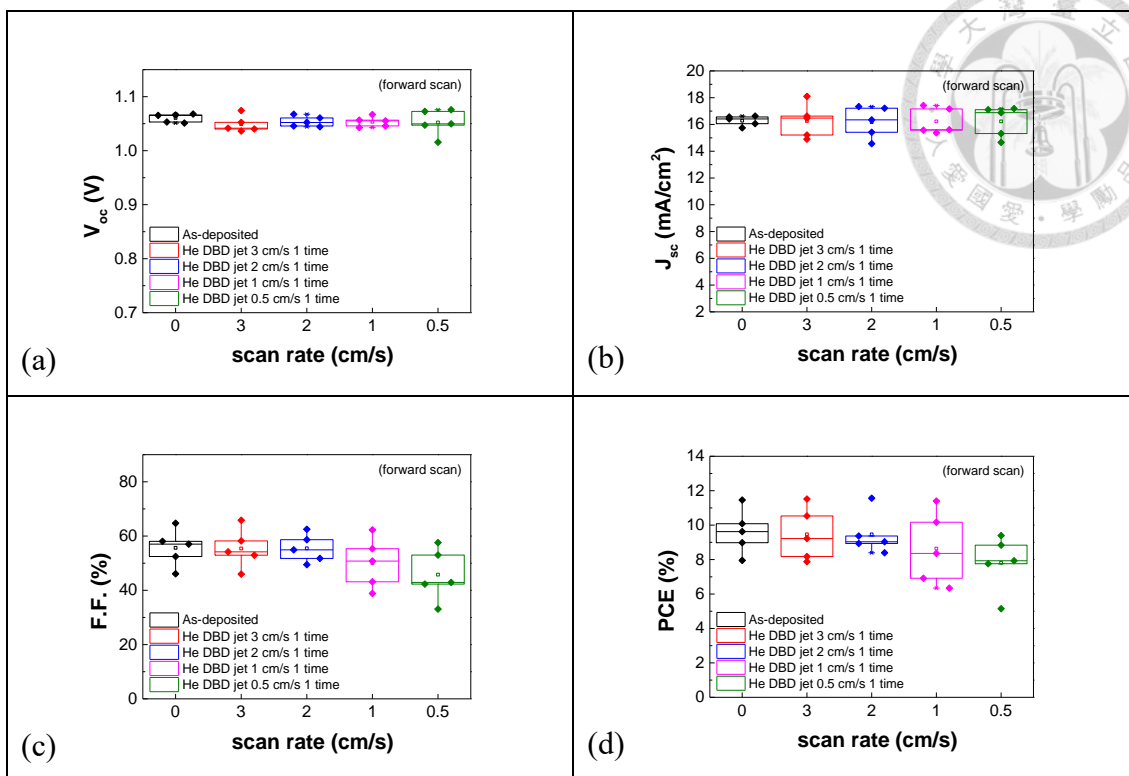


圖 4-7 掃描式氦氣常壓介電質放電噴射電漿處理 BCP 薄膜之元件特性正掃描數據統計 (a) V_{oc} (b) J_{sc} (c) F.F. (d) PCE[1]

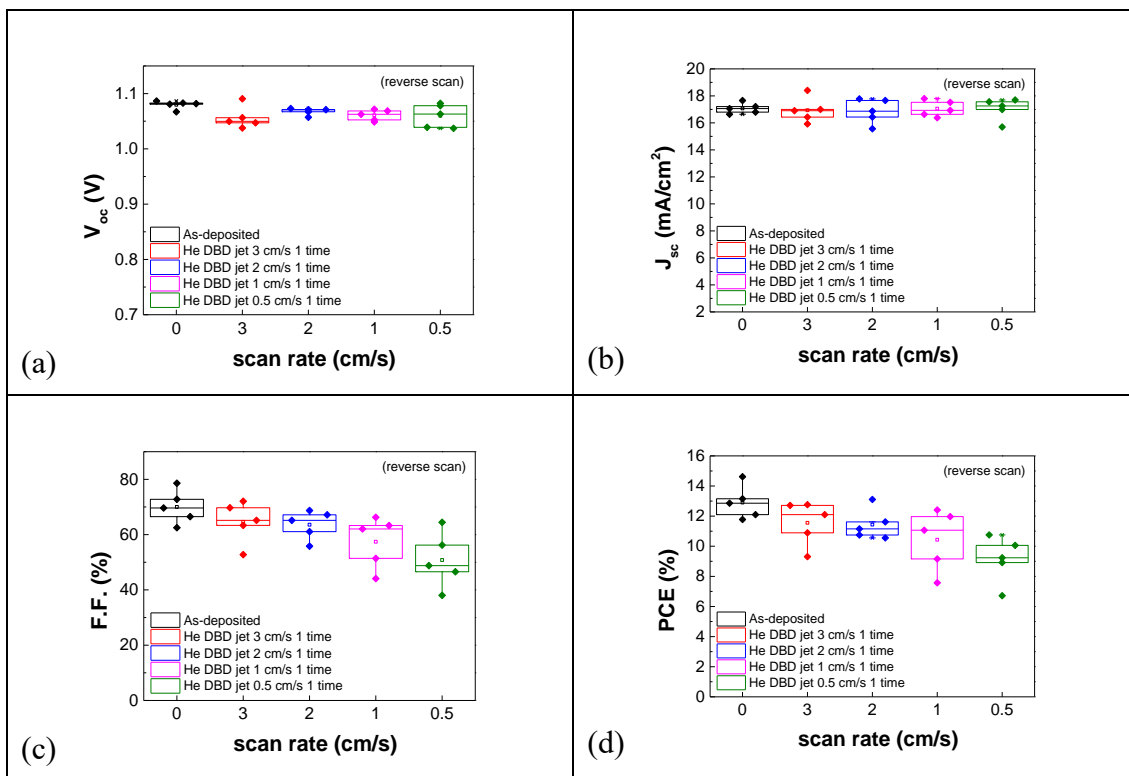


圖 4-8 掃描式氦氣常壓介電質放電噴射電漿處理 BCP 薄膜之元件特性正掃描數據統計 (a) V_{oc} (b) J_{sc} (c) F.F. (d) PCE[1]

表 4-2 氬氣常壓介電質放電噴射電漿處理 BCP 薄膜之元件特性數據統計[1]

Scan rate		V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	F.F. (%)	PCE (%)
No plasma treatment	Forward	1.061±0.007	16.280±0.347	55.666±9.040	9.620±1.841
	Reverse	1.080±0.007	17.073±0.584	70.007±8.593	12.901±1.719
3 cm/s	Forward	1.049±0.025	16.262±1.834	55.428±10.400	9.466±2.051
	Reverse	1.056±0.034	16.932±1.471	64.611±7.465	11.554±1.204
2 cm/s	Forward	1.054±0.013	16.175±1.160	55.463±7.038	9.460±2.105
	Reverse	1.068±0.005	16.860±0.917	63.584±5.136	11.436±1.671
1 cm/s	Forward	1.053±0.013	16.227±1.189	50.071±12.184	8.637±2.763
	Reverse	1.031±0.011	17.053±0.744	57.422±8.836	10.435±1.974
0.5 cm/s	Forward	1.052±0.024	16.230±0.955	45.772±11.801	7.814±1.579
	Reverse	1.060±0.022	17.040±0.656	50.802±13.637	9.135±1.616

圖 4-9 和圖 4-10 為不同電漿掃描條件下元件之電流-電壓曲線。圖 4-11 為 BCP 薄膜經由掃描式氬氣常壓介電質放電噴射電漿處理之遲滯現象之統計，遲滯現象之計算公式如式 4.1。

$$Hysteresis = \frac{PCE(\text{forward scan}) - PCE(\text{reverse scan})}{PCE(\text{forward scan})} \quad (4.1)$$

研究指出掃描電壓範圍、掃描方向、掃描速率和元件組成架構等會影響量測後產生之遲滯現象[142-151]。在本研究中，對未經電漿處理之鈣鈦礦太陽能電池來說，不平衡之電子與電洞傳輸速率和元件內界面之表面缺陷都有可能導致遲滯現象產生[152-154]。而可以注意到經電漿表面處理 BCP 薄膜，其遲滯現象都較未處理來的小。圖 4-12 為本研究之最佳元件效率圖，在電漿掃速為 0.2 cm/s 的條件下，開路電壓可達 1.073 V，短路電流密度達 17.776 mA/cm²，填充因子達 0.687，能量轉換效率達 13.108 %。

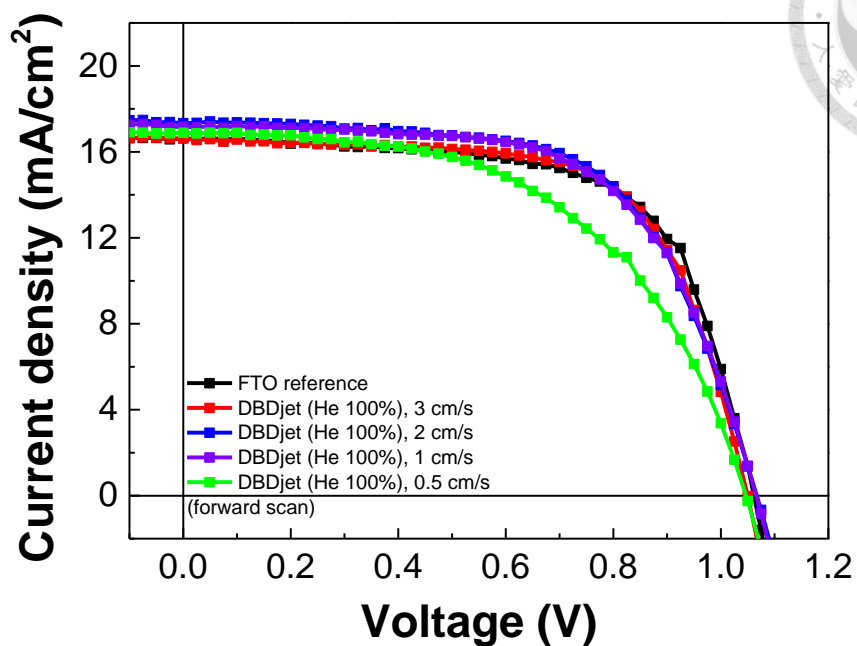


圖 4-9 BCP 薄膜經由氦氣常壓介電質放電噴射電漿掃描後之正掃描電流-電壓曲線

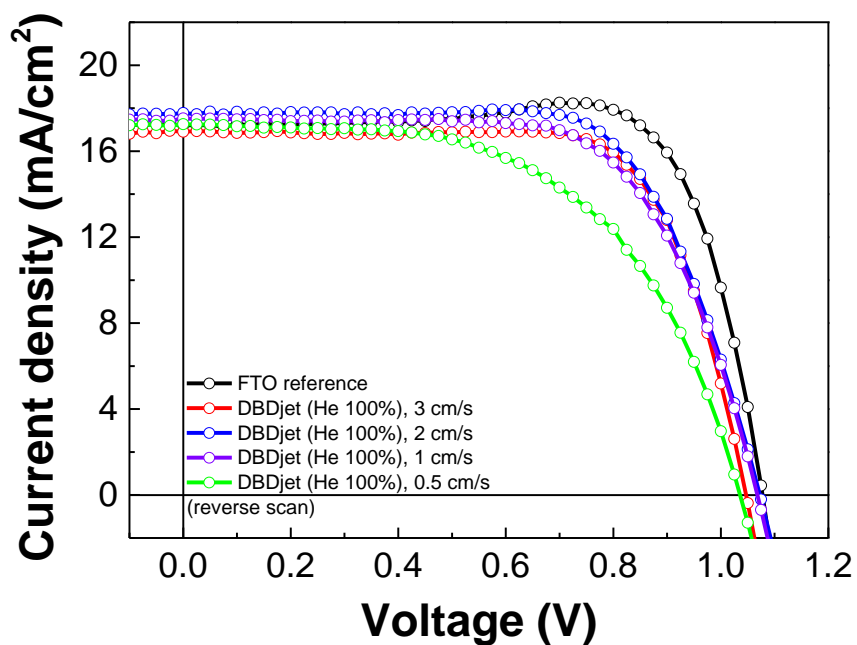


圖 4-10 BCP 薄膜經由氦氣常壓介電質放電噴射電漿掃描後之反掃描電流-電壓曲

線[1]

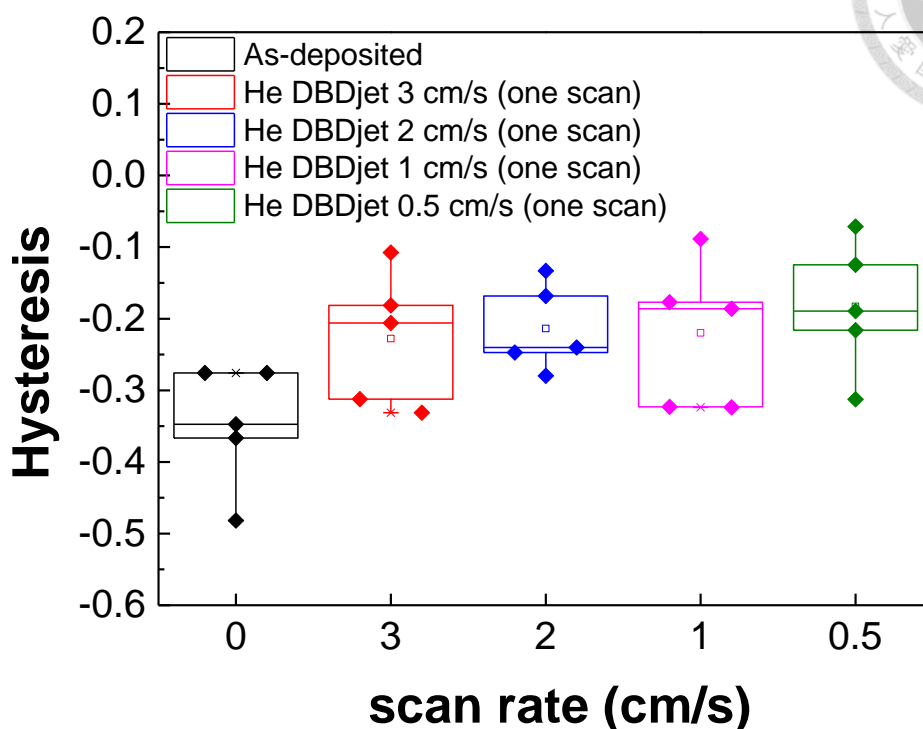


圖 4-11 BCP 薄膜經由掃描式氦氣常壓介電質放電噴射電漿處理之遲滯現象[1]

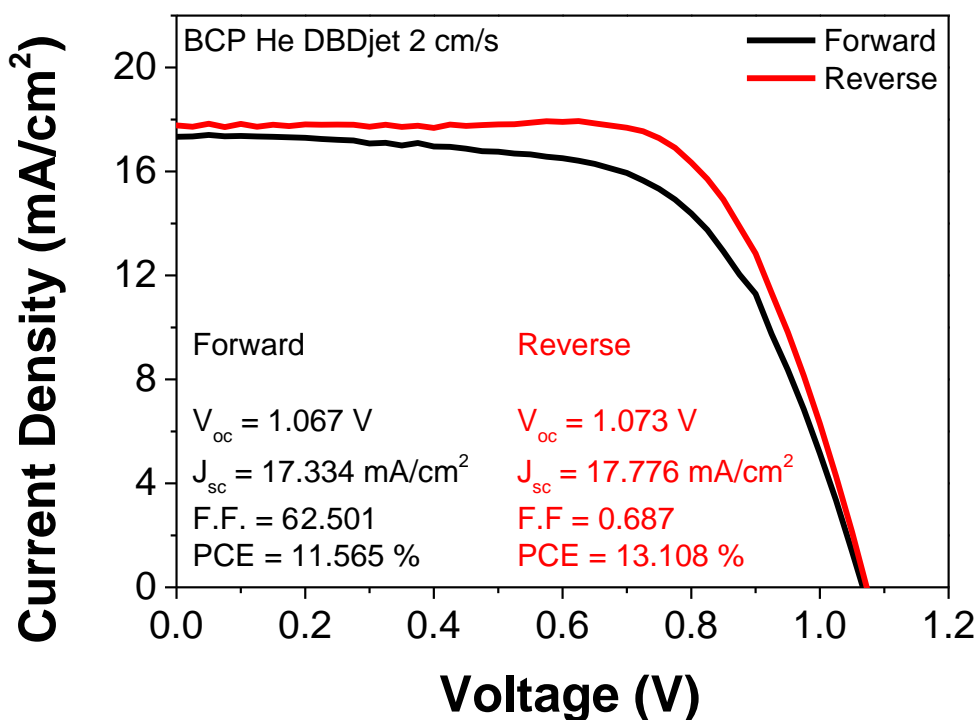


圖 4-12 2 cm/s 氦氣常壓介電質放電噴射電漿處理 BCP 薄膜之最佳元件特性曲線



4.6 p-i-n 鈣鈦礦太陽能電池之電化學阻抗

最後分析 p-i-n 鈣鈦礦太陽能電池之元件阻抗。量測時，AM1.5 模擬太陽光照射太陽能電池，銀電極接負極，FTO 基板接正極，無外加偏壓，交流電振幅為 10 mV，掃瞄範圍由 1MHz 掃到 1 Hz。量測後的數據配合等效電路(圖 3-8)做擬合。從擬合結果分析串聯電阻 (R_1)、載子傳輸阻抗 (R_2, CPE_2) 與載子複合阻抗 (R_3, CPE_3) 之變化[127, 155]。

圖 4-13 為掃描式氦氣常壓介電質放電噴射電漿處理 BCP 薄膜應用於倒置鈣鈦礦太陽能電池之化學阻抗分析圖，而表 4-3 是其擬合後的結果。由於元件都使用相同的基板和電極，因此串聯阻抗大小幾乎相同，當串聯阻抗和載子傳輸阻抗越小，代表有良好的電子電洞傳輸率，進而提升元件效率[156]，從表 4-3 可看出只要經電漿處理 BCP 薄膜表面， R_2 提升(較大的電荷傳輸阻抗)，而隨著電漿掃描速率越慢(電漿處理時間越久)， R_2 越大(越大的電荷傳輸阻抗)，由 530 Ω 升至 1145 Ω ，此結果與元件效率統計上的結果相吻合。

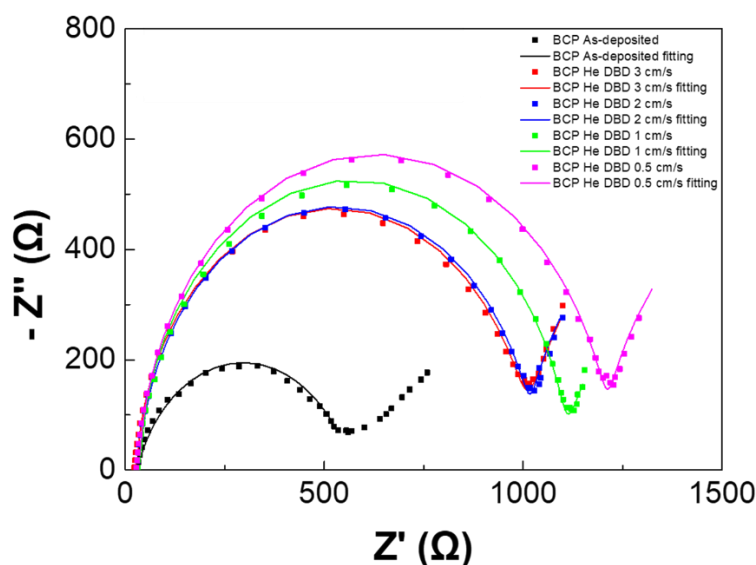


圖 4-13 掃描式氦氣常壓介電質放電噴射電漿處理 BCP 薄膜應用於倒置鈣鈦礦太陽能電池之化學阻抗分析圖[1]

表 4-3 掃描式氦氣常壓介電質放電噴射電漿處理 BCP 薄膜應用於倒置鈣鈦礦太陽

陽能電池之化學阻抗擬合結果[1]

BCP processing condition	R1 (Ω)	R2 (Ω)	CPE2-T (F)	CPE2-P	R3 (Ω)	CPE3-T (F)	CPE3-P
As-deposited	30	530	1E-7	0.8	150	5E-7	1.2
3 cm/s He DBDjet	29.3	940	6.31E-9	1	9000	1.32E-5	0.72
2 cm/s He DBDjet	35.69	946.4	6.40E-9	1	2588	5.62E-6	0.82
1 cm/s He DBDjet	37.34	1050	6.29E-9	1	1850	1.35E-5	0.81
0.5 cm/s He DBDjet	34.75	1145	6.21E-9	1	2500	7.2E-6	0.82



第 5 章

本研究利用掃描式氦氣常壓介電質放電噴射電漿處理 BCP 薄膜進行表面改質，並應用於 p-i-n 倒置結構鈣鈦礦太陽能電池中之電洞阻擋層，進而探討是否能改善 BCP 薄膜和銀電極之界面，減少接處電阻。

由 SEM 可看出電漿處理後，BCP 薄膜表面產生更多凹洞。透過 XPS 分析，在電漿處理過程時，電漿噴射氣流會跟環境空氣發生反應產生含氮的活性物質，使 BCP 薄膜上的 C-N 鍵比例增加，而處理時間變長時，C-N 鍵比例又會下降，可推測因電漿產生的粒子轟擊造成 BCP 薄膜表面出現凹洞，影響銀電極沉積之界面。藉由外部量子分析和電化學阻抗分析接證實電荷傳輸能力下降，與元件之電性分析相呼應。

本研究調查氦氣常壓介電質放電噴射電漿對 BCP 薄膜之影響。在 2 cm/s 的掃描速率條件下，倒置鈣鈦礦太陽能電池能達到 13.11% 的效率。此外發現電漿處理後能減少光電流遲滯現象，只是填充因子下降影響元件效能表現，所以仍有許多進步空間，在同樣電漿條件下，後續可嘗試透過跟換電子阻擋層材料或調整 BCP 薄膜厚度來提高元件表現率。

附錄 A 氬氣常壓介電質放電噴射電漿表面處理 AgNWs 電極應用於 p-i-n 倒置鈣鈦礦太陽能電池

A1 實驗流程

從 FTO 玻璃基板清洗到 BCP 薄膜塗佈之步驟皆如章節 3.4.1 到章節 3.4.5 所述，主要是對電極換成奈米銀線 (AgNWs)，然後再用氬氣常壓介電質噴射電漿處理奈米銀線，觀察其元件效能變化。奈米銀線是用噴塗機以噴塗方式塗佈在鈣鈦礦太陽能電池上，首先 3 ml 之奈米銀線會以 6 ml 之無水異丙醇 (2-propanol) 稀釋，然後在震洗機中震洗 3 分鐘將溶液混合均勻，而噴塗機之加熱板先加熱至 65 °C，為了在噴塗時能減少奈米銀線之溶劑無水異丙醇停留在鈣鈦礦電池上的時間，降低對試片的傷害。使用遮罩定義奈米銀線電極面積 0.09 cm²，調整噴嘴與試片之間距為 7 公分，將配置好的奈米銀線裝入噴灌內進行噴塗，重複噴塗 15 次完成奈米銀線之沉積。之後在用氬氣常壓介電質噴射電漿處理奈米銀線，其步驟如章節 3.4.6，分別以 3、2、1 和 0.5 cm/s 的速率掃描一次。

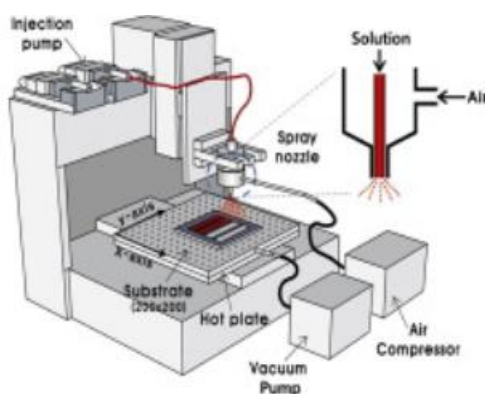


圖 A-1 噴塗機示意圖[157]



A2 實驗結果

過去我們研究得出低溫常壓電漿能有效去除奈米銀線上的聚乙炔吡咯烷酮 (Polyvinylpyrrolidone, PVP)，降低奈米銀線之片電阻以提升正規結構鈣鈦礦太陽能電池之效率[129]，而本實驗將其應用在倒置結構鈣鈦礦太陽能電池，一樣用低溫常壓電漿處理奈米銀線對電極，觀察不同電漿掃描速率下對元件效率之影響。從圖 A-2 和表 A-1 結果可觀察到，經電漿處理奈米銀線之倒置鈣鈦礦太陽能電池效率並無明顯提升，反而在電漿掃描速率為 0.5 cm/s 時，效率及整體參數皆比未電漿處理之元件低，從本文研究結果可推論，可能為電極下方之 BCP 薄膜也受到電漿處理影響導致元件效率下降。

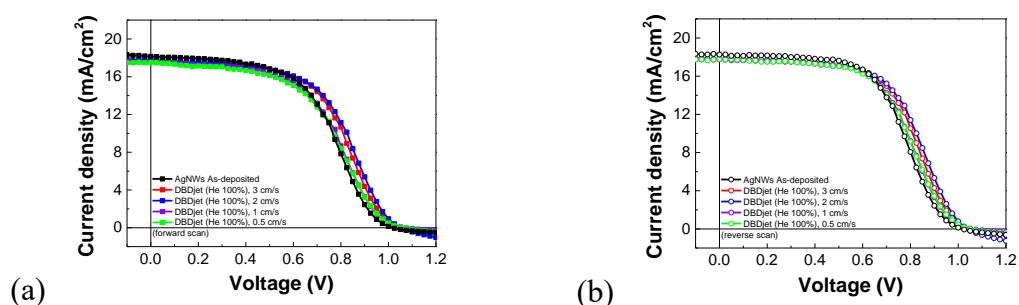


圖 A-2 奈米銀線經由氬氣常壓介電質放電噴射電漿處理之 p-i-n 鈣鈦礦太陽能電池之電流對電壓曲線(a)正像掃描(b)反向掃描

表 A-1 奈米銀線經由氬氣常壓介電質放電噴射電漿處理之 p-i-n 鈣鈦礦太陽能電池之元件特性參數

		V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	F.F. (%)	PCE (%)
No plasma treatment	Forward	1.01	18.15	52.30	9.60
	Reverse	1.01	18.26	54.86	10.16
Scan rate 3 cm/s	Forward	1.06	17.71	54.16	10.12
	Reverse	1.05	17.78	56.54	10.52
Scan rate 2 cm/s	Forward	1.05	17.75	55.08	10.27
	Reverse	1.04	17.80	57.84	10.66
Scan rate 1 cm/s	Forward	1.06	17.59	50.62	9.44
	Reverse	1.05	17.79	54.45	10.16
Scan rate 0.5 cm/s	Forward	1.05	17.50	50.05	9.23
	Reverse	1.05	17.79	54.17	10.07

附錄 B 氬氣常壓介電質放電噴射電漿表面處理

石墨紙於紙基鋁空氣電池之應用



B1

B1.1 前言

現今物聯網 (Internet of thing, IoT) 蓬勃發展，同時增進了小型電子產品的市場，應用範圍涵蓋醫療、工業和生活[158-160]，而目前主要以鋰離子電池作為其小型電子設備的電力來源，但因為鋰的成本高和電池製造過程中對環境的破壞，因此需要替代能源能達到低成本、環境污染低和高能量密度來提供小型電子設備的能量[161, 162]。金屬空氣電池因使用空氣中的氧氣作為主要反應物之一，能實現體積小和高能量密度，所以金屬空氣電池適合應用於小型電子設備上，常見的有鋁空氣電池、鋅空氣電池和鎂空氣電池等，而鋁是地殼中含量最豐富的金屬元素，佔 8.1 wt%，成本較其他金屬低，且鋁的環保特性加上鋁空氣電池有高理論比能量密度 8.1 kWh/kg 和高理論電壓值 2.7 V 使其具備發展潛力[163-168]。



B1.2 研究動機

在不同種類的金屬空氣電池中，鋁空氣電池是極具發展性的金屬空氣電池之一，因為其具備低成本、好的電池性能及高能量密度等優勢，然而鋁空氣電池中，鹼性電解液會讓鋁電極與氫氧根離子發生劇烈反應，造成鋁電極自腐蝕降低電池效能和電池壽命。研究指出由於紙為纖維素纖維 (Cellulose fiber) 交叉堆疊和相互連接而成，導致紙的結構為分層的多孔結構，其結構可讓液體進入紙內形成一層穩定的液體薄膜，適合讓分析物或電解質運送到電極表面，使其成為可攜式或一次性的電化學裝置的理想基材[169-171]。在 2019 年，Yifei Wang 等人使用纖維素紙來輸送電解液，發現其可以抑制鋁空氣電池之鋁電極的腐蝕，且透過反覆的量測發現陰極材料碳紙 (Carbon paper) 表面會越來越親水，而量測到的功率密度也會隨之增加[172]。因此本實驗使用紙基的鋁空氣電池，已定性濾紙作為運輸電解液的通道，減少鋁電極的腐蝕效應，並利用氬氣常壓介電質放電噴射電漿處理陰極材料石墨紙表面，觀察其親水性變化及鋁空氣電池的性能表現。



B1.3 論文架構

第1章 緒論

簡介鋁空氣電池優勢並闡述本研究之動機。

第2章 文獻回顧

簡介金屬空氣電池發展與鋁空氣電池之結構與材料。

第3章 實驗架構

介紹研究材料與製作流程。

第4章 實驗結果與討論

探討不同電漿處理時間之石墨紙對鋁空氣電池表現之影響，並對其結果作分析。

第5章 結論與未來展望

總結實驗結果。



B2

B2.1 金屬空氣電池

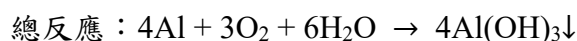
金屬空氣電池根據可充電性可分為三類，一次電池（Primary Batteries）、二次電池（Secondary Batteries）和機械式充電式電池（Mechanically Rechargeable Batteries）。而根據電解質的不同形式和電池配置，它們還可以分為四種類型，包括水性（Aqueous）、非水性（Nonaqueous）、混合（Hybrid）和固態（Solid state）電解質的金屬空氣電池[173]。一次電池，顧名思義為只能使用一次的電池，無法被充電，通常中性或鹼性的水性電解質之金屬空氣電池為一次電池。二次電池則能將電能轉化為化學能，使其能被充電而重複使用。機械式充電式電池為能通過跟換新的金屬陽極和電解質讓電池能持續使用。

在 1996 年，KM Abraham 等人首次研發一種在純氧環境下可充電的固態鋰氧電池，包括鋰箔電極、導電有機固態電解質和碳複合電極，並可達成三個充放電循環[174]。在 2002 年，J. Read 研究了電解質和空氣電極對鋰氧電池的放電容量（discharge capacity）和可充電性的影響[175]。在 2006 年，Peter G. Bruce 團隊成功開發了能在空氣中放電的鋰空氣電池[176]。如果把所有的電池組件之重量納入計算，鋰空氣電池的比能量密度（specific energy density）可達 400~800 Wh/kg，為最先進的鋰離子電池能量的 2~10 倍[177]。由於鋅、鋁、鎂和鈉在地球上有著豐富的資源且低成本，因此也被常使用於金屬空氣電池。在 2011 年，S.Avshalomov 等人首次發表鈉空氣電池的研究[178]。近年來，因為低成本、環境污染低和高能量密度，鋁空氣電池被大量研究，但其充電能力差和陽極腐蝕是目前仍待克服的挑戰[179-181]。



B2.2 鋁空氣電池

本實驗的鋁空氣電池主要由鋁電極（陽極）、空氣電極（陰極）和氫氧化鉀電解液之間產生電化學反應而放電。電池放電時，鋁電極被氧化並釋放電子流向外部電路，同時，來自空氣中的氧氣擴散到陰極，並接受來自陽極的電子被還原成氫氧根離子（OH⁻）。解離的鋁離子和氫氧根離子在電解液中遷移並結合形成氫氧化鋁（Al(OH)₃），其反應式如下。



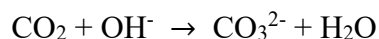
空氣電極（陰極）

來自空氣中的氧氣經催化劑催化加速電化學反應，使氧氣還原成氫氧根離子，此行為是氧氣還原反應（oxygen reduction reaction, ORR），其為主要影響金屬空氣電池性能的因素。由於氧在電解液中的溶解度通常較低，需由催化劑來促進其還原，因此陰極電化學反應通常發生在液-氣-固界面，即所謂的三相區（three phase zone）。而空氣電極多為多孔性的導電固體能讓電解液和氣體滲透進去，以增大整體接觸面積提升氧氣還原反應效率[182]。本實驗使用石墨紙作為電流收集器（current collector）將電流導出，於石墨紙上滴上一層 Pd/C 作為催化劑，並再加上一層 Nafion 離子交換膜來阻擋氫氧化物的沉積，提高空氣電極的性能[183]。

電解液

常用的鹼性電解液有氯化鈉、氫氧化鈉和氫氧化鉀等，研究顯示在室溫下，金屬空氣電池中的鹼性電解液比酸性電解液一般有更好的氧氣還原反應及產生更低的過電位（overpotential）。過電位由金屬空氣電池兩電極之電化學反應產生，也就是電極被極化（polarization），陰陽兩極電位偏離其初始電位，而過電位越大代表會造成更多的能量損失。雖然酸性電解液比鹼性電解液更容易產生氫氣和大量熱能，導致加速陽極之腐蝕效應和降低電池之穩定性，但鹼性電解液有一主要缺點，

二氧化碳與氫氧化物之間的反應會產生碳酸鹽 (carbonate)，而因碳酸鹽不溶於鹼性電解液，造成電極上會有碳酸鹽沉澱，其反應式如下[179, 182]。



本實驗使用濾紙作為流道運輸氫氧化鉀電解液，讓鋁空氣電池之電解液持續維持流動狀態，可以減緩碳酸鹽的沉澱且持運運送氧氣進入陰極加速氧化還原反應。

鋁電極 (陽極)

鋁空氣電池放電時，鋁電極表面會因陽極反應產生剝離 (stripping)，但鹼性鋁空氣電池的實際工作電壓遠低於理論電池電壓，其原因與鋁電極界面發生鈍化 (passivation) 和產氫反應有關[180, 184]。鋁電極之鈍化原因為放電時產出之氫氧化鋁沉積在鋁電極表面形成緻密的氧化膜，雖然氧化膜可以部分溶解在鹼性電解液中，但仍有氧化鋁附著在鋁電極表面上影響離子傳輸。此氧化膜不僅阻礙鋁電極剝離，也導致電荷累積於陽極使之極化和工作電壓下降[165]。由於鋁的還原電位比氫的還原電位大，故其在鹼性電解液中會導致嚴重的產氫反應[185]。此反應使得鋁電極界面上的產生額外的氫氧根離子導致鋁表面腐蝕，而不均勻的離子濃度會讓鋁電極表面剝離成粗糙表面，進而加劇腐蝕反應[186]。此反應會降低鋁空氣電池的容量和陽極利用率，使電池壽命下降[165]。根據以上論述，避免鋁電極的自腐蝕和氧化膜形成為改善鋁空氣電池性能的因素之一。

B3

B3.1 實驗材料



表 B3-1 實驗材料

材料	純度	廠牌	備註
Graphite foil		FAR EAST CARBON Co., Ltd	0.5 mm thickness
Palladium 10% on carbon (Pd/C)		Alfar Aesar	type 487
Nafion®D-520 dispersion		Aldrich	5% w/w in water and 1-propanol, ≥1.00 meq/g exchange capacity
potassium hydroxide	85%	Aldrich	
Aluminum foil	99%	GoodFellow	0.05 mm thickness
Filter paper		Whatman	grade 4, 0.205 mm thickness, pore size: 20~25 μm
Ethanol	95%	景明化工	



B3.2 實驗製作流程

圖 B3-1 為鋁空氣電池製作流程圖。首先將石墨紙 (graphite foil) 裁成 8 mm × 25 mm 之大小，然後放入玻璃結晶皿內並加入酒精 (95% ethanol)，使石墨紙整個浸泡在酒精裡，再將其玻璃結晶皿整個放入 150W 的超音波震洗機震洗 15 分鐘。震洗完後，把酒精倒入廢液桶，再用去離子水 (DI water) 仿照上一步驟震洗一次。震洗完之石墨紙先用微弱的氮氣槍其表面大致吹乾，之後放在乾淨的玻璃培養皿上，一起置於已預熱好 70 °C 之烘箱內烤乾 15 分鐘。

將烤乾的石墨紙用氮氣常壓介電質放電噴射電漿做表面處理，石英管末端與石墨紙表面之垂直間距為 5 mm，氮氣流量設為 3 slm，控制電漿之電壓和頻率為 10 kV 和 20 kHz，於石墨紙的一端做定點電漿處理，分別處理 30 秒、1 分鐘和 3 分鐘。然後用微量滴管小心地滴取 24 μ l 之催化劑 (Pd/C in DI water, 20 mg/ml) 在被電漿處理過之石墨紙表面上，其催化劑之涵蓋面積控制在 8 mm × 5 mm，等待至少 45 分鐘使催化劑在室溫下自然風乾。接下來用微量滴管滴取 4 μ l 之 Nafion 溶液在催化劑上以防止催化劑從石墨紙上脫落，並也靜置於室溫下自然風乾至少 30 分鐘。

本研究的紙基鋁空氣電池是三明治結構，電池設置如圖 B3-2 所示，陰極和陽極皆用耐熱膠帶固定在壓克力 (PMMA) 基板上，兩電極的有效面積為 8 mm × 5 mm。陰極材料由石墨紙與催化劑組成，而石墨紙作為電流收集器 (current collector) 把電流導出，陽極材料為鋁箔 (8 mm × 25 mm)，兩電極之間夾著一張定性濾紙 (filter paper, 80 mm × 10 mm)，其濾紙當作運送電解液 (1.5M KOH) 的通道，一端浸入電解液瓶內，電解液通過毛細現象沿著濾紙流動，讓電解液與兩極之間可發生氧化還原反應，進而產生電流放電。在電池放電時，濾紙之通道末端上放置 10 層 40 mm × 30 mm 大小的濾紙以來吸收電解液，使兩極之間的電解液持續保持流通的狀態。

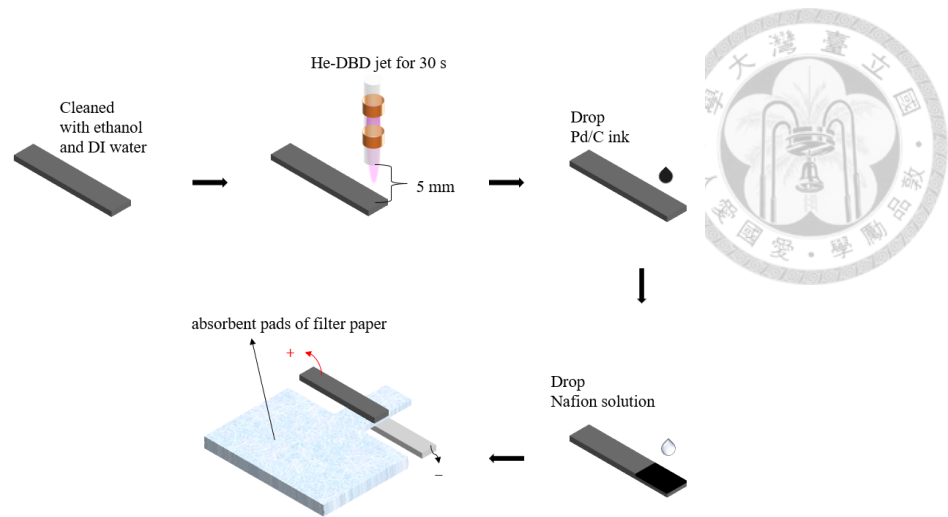


圖 B3-1 紙基鋁空氣電池之實驗製作流程圖

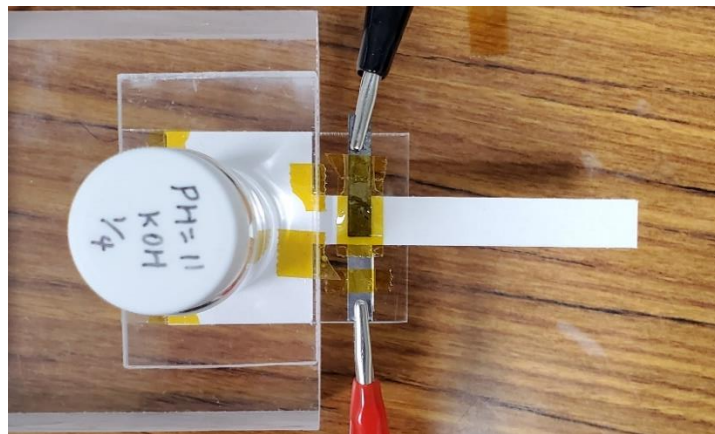


圖 B3-2 紙基鋁空氣電池設置圖



B4

B4.1 石墨紙之掃描式電子顯微鏡分析與親水性分析

圖 B4-2 顯示了處理前和經氬氣介電質放電噴射電漿處理後的石墨紙之 SEM 圖。從圖中可以觀察到電漿處理 30 s 後，石墨紙表面上產生一些石墨碎片。而石墨紙之電漿處理時間越長，其表面損傷越多，這可能為石墨紙表面在電漿處理過程中受到離子轟擊，導致石墨紙表面結構遭嚴重破壞[187]。為了觀察經電漿處理表面後石墨紙之親水性，分別在未處理與電漿處理時間 30 秒之石墨紙上滴上去離子水做水接觸角分析，結果發現未經電漿處理之石墨紙本身親水，其水接觸角為 65.15° ，如圖 B4-1 所示。而經電漿處理 30 秒後之石墨紙變得更加親水，一滴上去離子水後，液珠直接滲入表面。

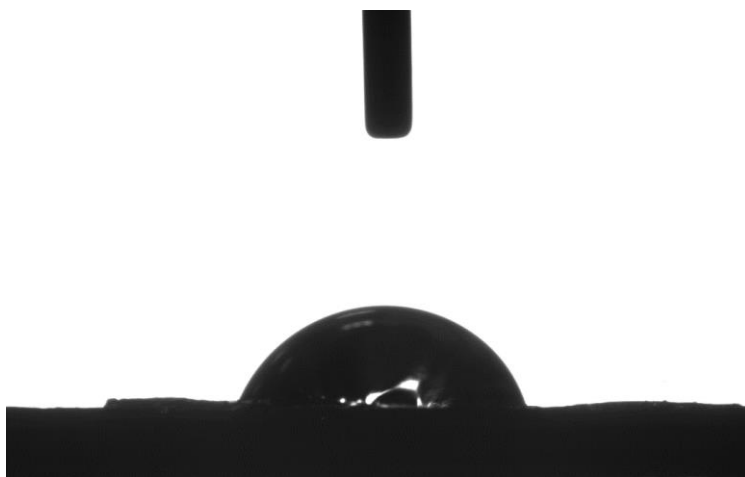


圖 B4-1 未經電漿處理表面之石墨紙之水接觸角

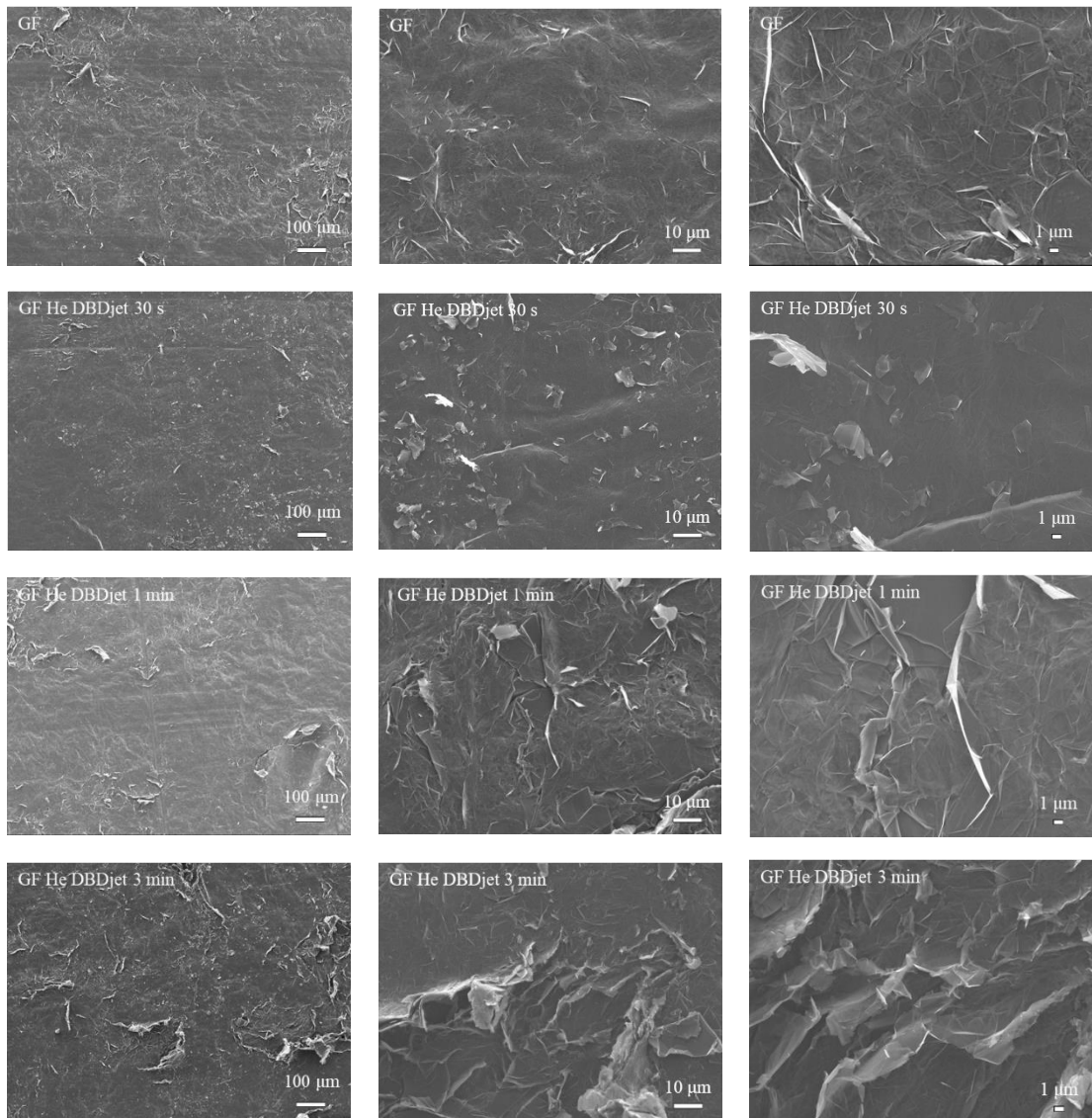


圖 B4-2 石墨紙未處理、石墨紙表面電漿處理時間 30 秒、1 分鐘和 3 分鐘之 SEM

圖



B4.2 石墨紙之 X 光電子能譜儀分析

為了研究經氬氣常壓介電質放電電漿後石墨紙表面元素的組成變化，因此本研究也做了石墨紙之 X 光電子能譜儀分析。圖 B4-3 為 XPS 之全能譜圖，表 B4-1 為石墨紙之元素比例，其結果顯示石墨紙上主要含有 C 和 O 元素，而電漿表面處理時間越久，可以觀察到 O 訊號的強度明顯上升，O 元素的占比從 2.38 % 上升到 11.96 %，也就是 C 訊號從 97.62 % 降到 88.04 %，此結果說明了電漿造成的離子轟擊破壞石墨紙表面導致 C 訊號變弱，與 SEM 結果相呼應[187]。在 X 光電子能譜之局部掃描中，我們分析了 C1s、O1s 和 N1s 三種能譜，如圖 B4-4、圖 B4-5 和圖 B4-6 所示。在 C1s 能譜中，sp² 軌域的 C (C=C) 之峰能量為 284.5 eV，sp³ 軌域的 C (C-C) 之峰能量為 285.3 eV，羥基 (C-OH) 之峰能量為 286.2 eV，環氧基 (C-O-C) 之峰能量為 286.8 eV[188, 189]。從 C1s 能譜的結果可以看出，石墨紙經電漿表面處理後羥基 (C-OH) 和環氧基 (C-O-C) 的比例皆有提高，而羥基屬於親水性基團，換句話說，電漿處理過程中，環境中的氧原子接合於石墨紙表面形成羥基，所以使石墨紙變得更加親水，與水接觸角量測結果一致。在 O1s 能譜中也證實石墨紙表面的氧訊號經電漿處理後變得更強，而 N1s 能譜顯示電漿處理不會使活性 N 於石墨紙表面發生反應。

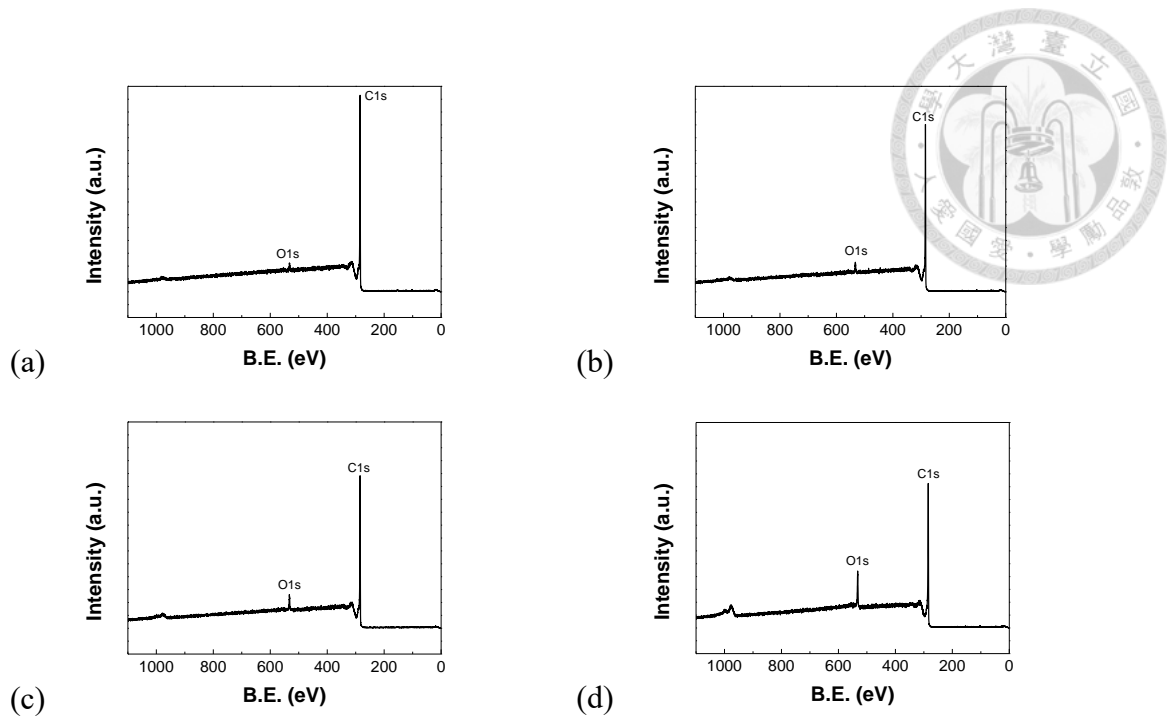


圖 B4-3 石墨紙之 XPS-全能譜圖：(a)氮氣電漿處理 0 秒、(b) 30 秒、(c) 1 分鐘和 (d) 3 分鐘

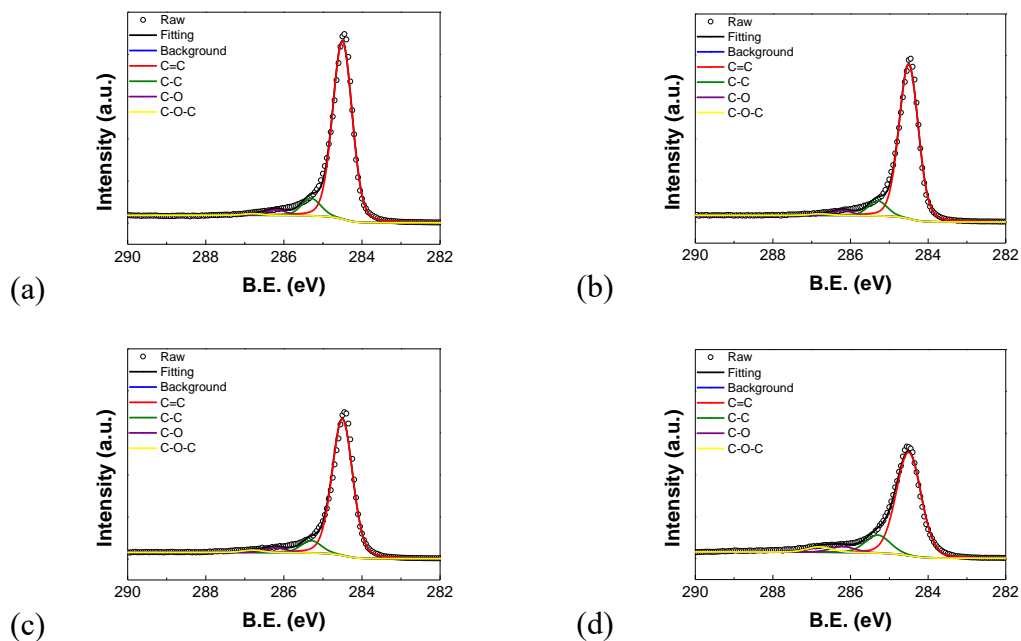
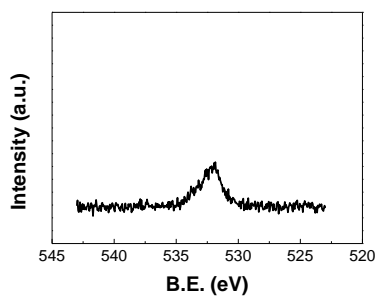
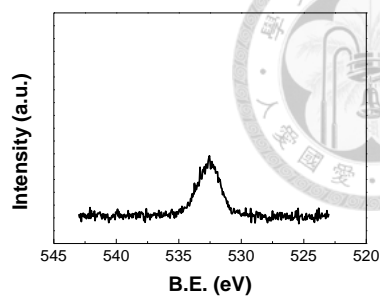


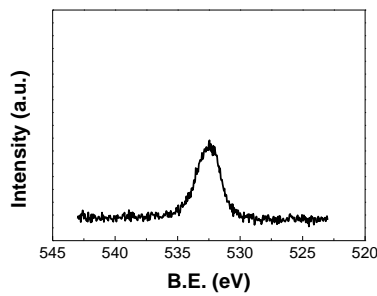
圖 B4-4 石墨紙之 XPS-C1s 能譜圖：(a)氮氣電漿處理 0 秒、(b) 30 秒、(c) 1 分鐘和(d) 3 分鐘



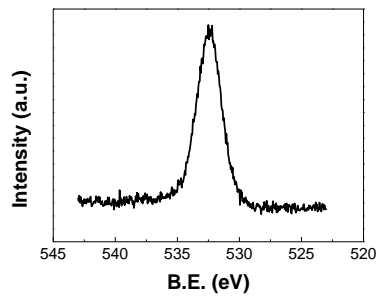
(a)



(b)

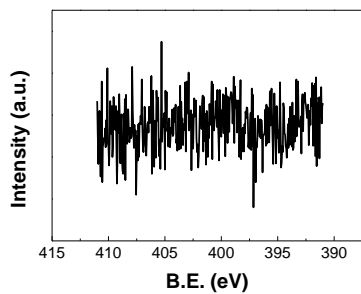


(c)

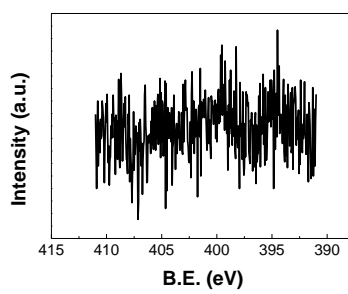


(d)

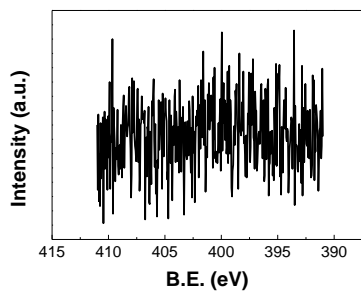
圖 B4-5 石墨紙之 XPS-O1s 能譜圖：(a) 氮氣電漿處理 0 秒、(b) 30 秒、(c) 1 分鐘
和(d) 3 分鐘



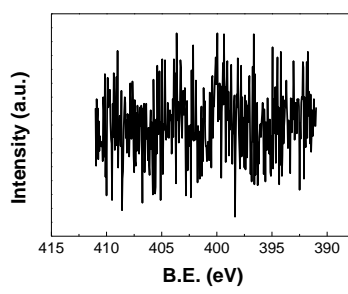
(a)



(b)



(c)



(d)

圖 B4-6 石墨紙之 XPS-N1s 能譜圖：(a) 氮氣電漿處理 0 秒、(b) 30 秒、(c) 1 分鐘
和(d) 3 分鐘

表 B4-1 氦氣常壓介電質放電噴射電漿處理石墨紙之元素比例

%	C	O
No plasma treatment	97.62	2.38
He DBDjet 30 s	96.64	3.36
He DBDjet 1 min	94.08	5.92
He DBDjet 3 min	88.04	11.96

表 B4-2 氦氣常壓介電質放電噴射電漿處理石墨紙之 C 元素之鍵結比例

%	C=C	C-C	C-OH	C-O-C
No plasma treatment	87.73	8.62	2.86	0.79
He DBDjet 30 s	87.66	8.51	2.93	0.90
He DBDjet 1 min	87.33	7.96	3.19	1.52
He DBDjet 3 min	77.87	13.58	4.43	4.12



B4.3 紙基鋁空氣電池之電化學量測

極化曲線

為了解經氬氣常壓介電質放電噴射電漿處理石墨紙表面之鋁空氣電池其電池性能，本實驗透過線性掃描伏安法（Linear Sweep Voltammetry, LSV）量測鋁空氣電池的極化曲線。設定掃描電壓範圍由開路電壓（Open circuit voltage, OCV）掃到 0V，掃描速率為 5 mV/s 紀錄量測到的電流值，濾紙利用毛細現象運輸 1.5 M 氫氧化鉀電解液，而當位於電池工作區域的濾紙充滿電解液時，開始量測並重複量測 9 次。錯誤！找不到參照來源。為不同電漿處理時間之鋁空氣電池之極化曲線與功率密度曲線，每個箭頭表示每條曲線對應道的電壓或功率密度，鋁空氣電池之工作面積 40 mm²，將量測到的電流除以工作面積得到電流密度，再將其乘上量測時對應的電壓得到功率密度，可以發現電漿處理 30 秒之鋁空氣電池有較高的功率密度，且當掃描到第 9 次時有最高的功率密度 40.98 mW/cm²。而電漿處理 1 分鐘和 3 分鐘之鋁空氣電池都在掃描第 9 次時，量測訊號產生不穩定，其可能為鋁電極之自腐蝕性變強，導致鋁消耗迅速，降低電池穩定性和功率密度。

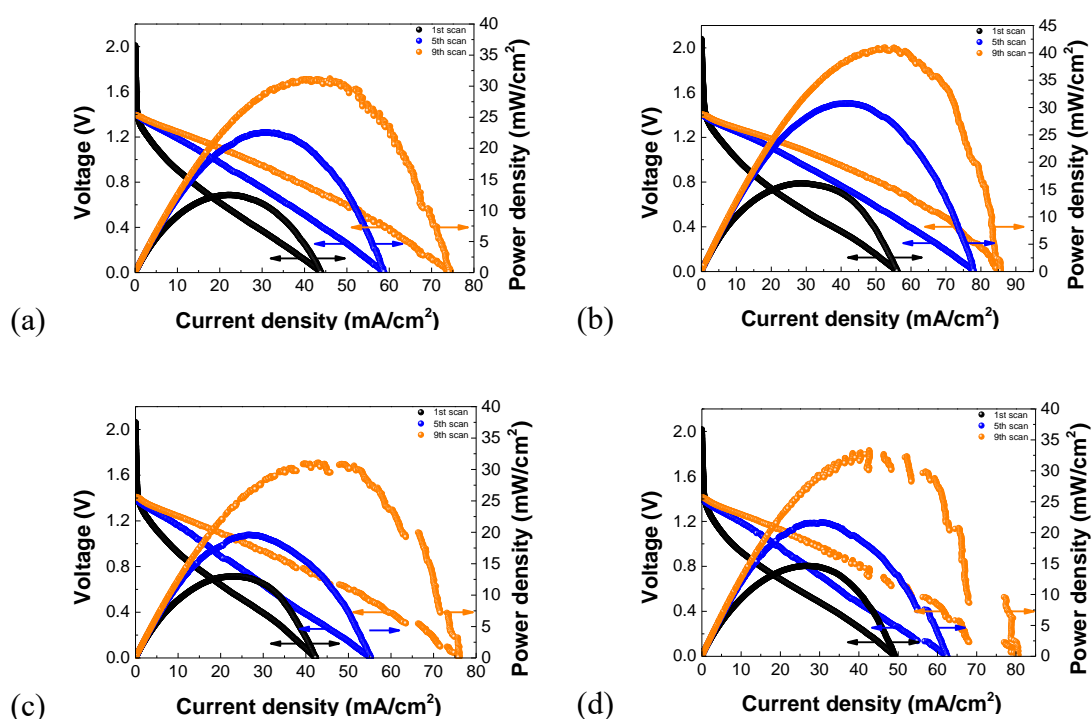


圖 B4-7 氦氣常壓介電質放電噴射電漿處理石墨紙(a) 0 秒、(b) 30 秒、(c) 1 分鐘
和(d) 3 分鐘之極化曲線與功率密度曲線



放電曲線

由於電漿處理 30 秒之鋁空氣電池有較高的功率密度，因此我們透過量測放電曲線比較其和未電漿處理之鋁空氣電池的容量(capacity)變化，設定固定電流 0.008 A，即為 20 mA/cm^2 之電流密度，每 0.1 秒記錄一次電壓，量測電池放電的電壓對時間的變化，量測前會在電池工作區域上的濾紙充滿電解液時靜置 1 分鐘，讓開路電壓穩定後再開始量測。圖 B4-8 為電漿處理石墨紙 0 秒和 30 秒之鋁空氣電池放電曲線，容量的計算為時間乘上電流 0.008 A 再除以鋁箔總克重 0.015 g，可以觀察到電漿處理 30 秒之鋁空氣電池其放電時間從 1.4 小時增加到 1.51 小時，能量密度 (energy density) 又可透過計算得到，為容量與電壓的乘積，其能量密度從 701 Wh/kg 上升至 721 Wh/kg。

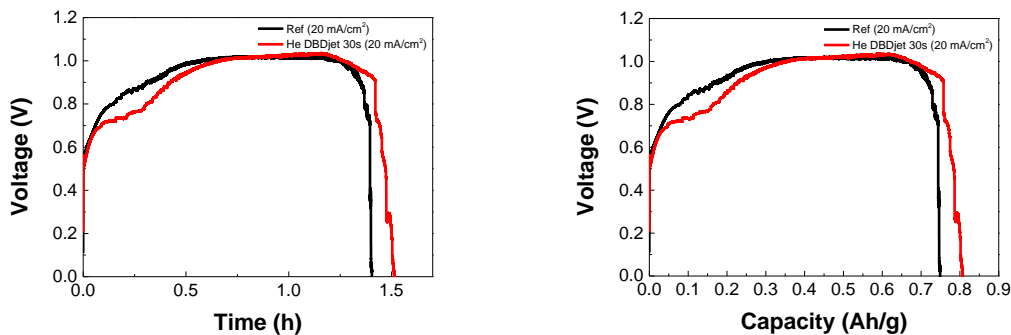


圖 B4-8 氦氣常壓介電質放電噴射電漿處理石墨紙 0 秒和 30 秒之鋁空氣電池放電
曲線



B4.4 紙基鋁空氣電池之電化學阻抗

最後藉由量測紙基鋁空氣電池之電化學阻抗分析電極之間的阻抗變化。量測設定上，給定開路電壓偏壓，頻率範圍為 100 kHz 至 0.01 Hz，振幅為 10 mV，此量測為接續量測 9 次線性循環伏安法之後之電化學阻抗。量測後之數據可繪製出奈氏圖，並配合等效電路圖做擬合，等效電路圖如圖 B4-9 所示。

圖 B4-10 為擬合後之奈氏圖，而表 B4-3 為其擬合結果之相關參數， R_s (solution resistance) 為電解液之阻抗， R_{pa} (anode polarization resistance) 和 CPE1 代表陽極極化阻抗， R_{pc} (cathode polarization resistance) 和 CPE2 則為陰極極化阻抗，陽極極化阻抗落在高頻區，其包括了陽極之電荷轉移電阻、擴散電阻和電荷累積電阻，而陰極極化阻抗則落在低頻區，也包括了陰極之電荷轉移電阻、擴散電阻和電荷累積電阻[190, 191]。透過電化學阻抗擬合參數可以分析因電解液濃度不變，且陽極都使用鋁箔，故 R_s 和 R_{pa} 沒有明顯的變化，然而可觀察到電漿處理 30 秒之鋁空氣電池之陰極極化阻抗下降到 21.57 Ω ，從鋁空氣電池之電化學量測結果得知，陰極極化阻抗之變化反應在電池之功率密度上，即為陰極極化阻抗越小，電池功率密度越大。

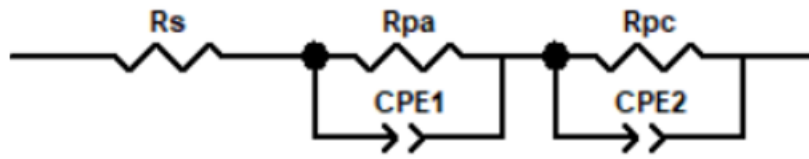


圖 B4-9 等效電路示意圖

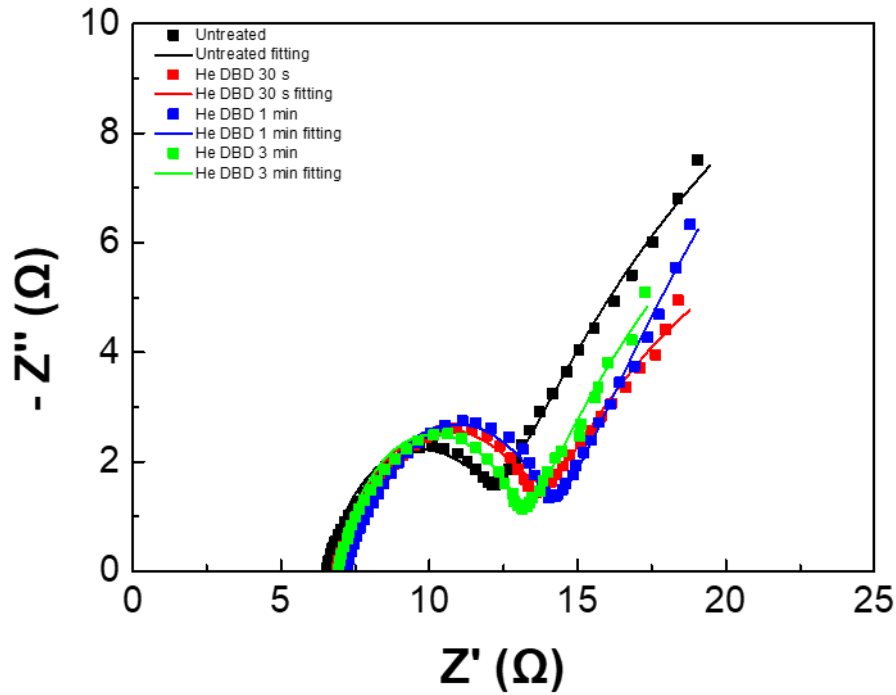


圖 B4-10 氦氣常壓介電質放電噴射電漿處理石墨紙應用於鋁空氣電池之化學阻抗分析圖

表 B4-3 鋁空氣電池之化學阻抗擬合結果

Graphite foil processing condition	R_s	R_{pa}	CPE1-T	CPE1-P	R_{pc}	CPE2-T	CPE2-P
No treatment	6.58	5.35	1.62E-4	0.81	38.03	0.01	0.64
He DBDjet for 30 s	6.94	6.58	1.54E-4	0.80	21.57	0.02	0.64
He DBDjet for 1 min	7.29	6.73	9.47E-5	0.82	56.92	0.02	0.64
He DBDjet for 3 min	6.99	5.95	8.87E-5	0.86	31.80	0.02	0.64



B4.5 紙基鋁空氣電池點亮 LED

本實驗透過實際點亮 LED 燈來證實紙基鋁空氣電池可實際應用在電子元件上。圖 B4-11 和圖 B4-12 顯示有無電漿處理石墨紙之紙基鋁空氣電池皆能點亮 LED 燈，在 1.5 M 氫氧化鉀電解液經由濾紙通過電池之工作區域時開始放電。

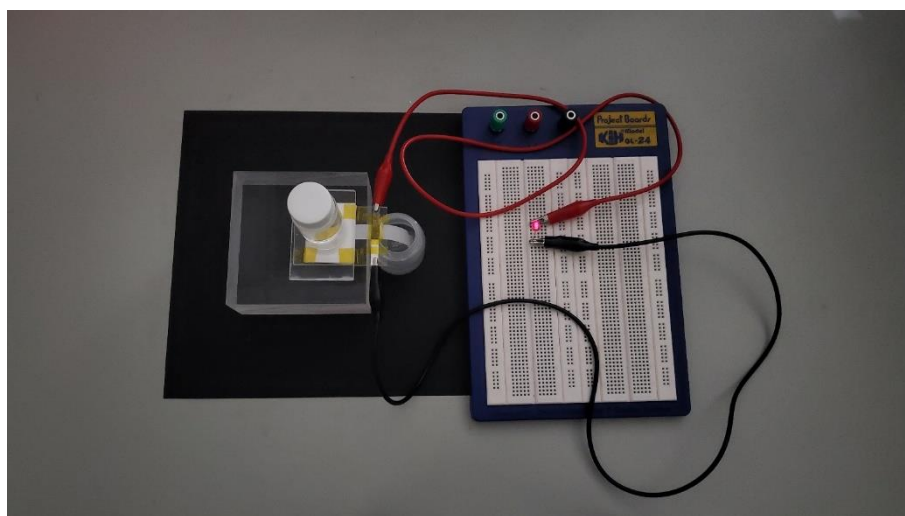


圖 B4-11 電漿未處理石墨紙之紙基鋁空氣電池用於點亮 LED

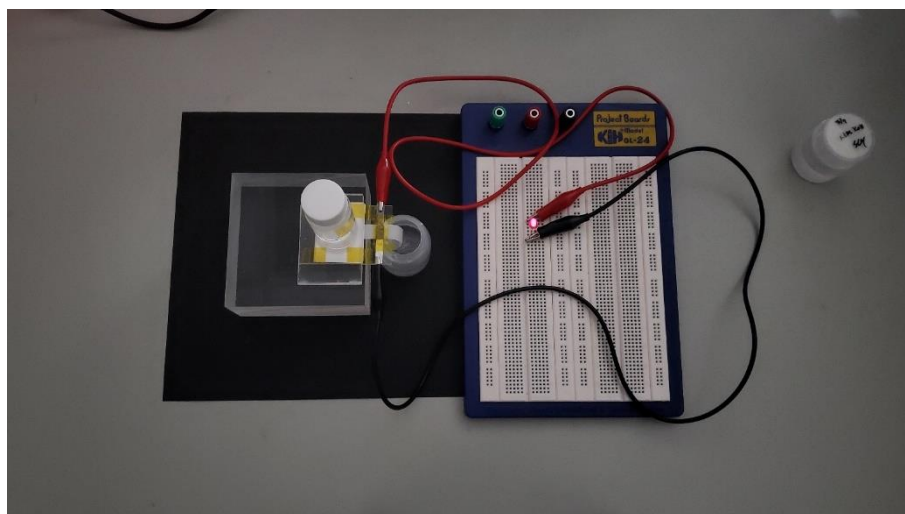
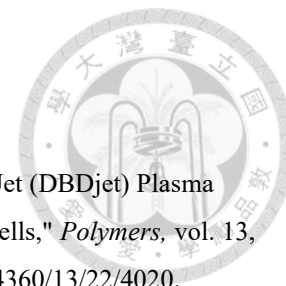


圖 B4-12 電漿處理石墨紙 30 秒之紙基鋁空氣電池用於點亮 LED

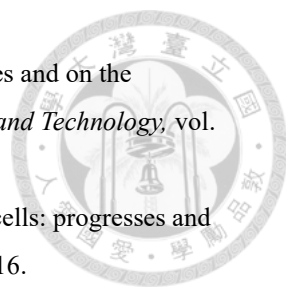
B5

本研究使用氬氣常壓介電質放電噴射電漿對石墨紙進行表面處理改善其親水性，並將其作為陰極材料應用於紙基鋁空氣電池上。透過光學和化學分析觀察到越長的電漿處理時間會破壞石墨紙之表面結構，而提升陰極極化電阻，當電漿處理時間縮短為 30 秒時，陰極極化電阻下降，功率密度和能量密度皆比未電漿處理之鋁空氣電池來得高。最後用紙基鋁空氣電池點亮 LED 燈證實其有機會應用在小型電子設備上。

參考文獻

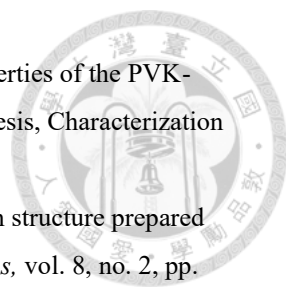


- [1] C.-Y. Shih *et al.*, "The Influence of Helium Dielectric Barrier Discharge Jet (DBDjet) Plasma Treatment on Bathocuproine (BCP) in p-i-n-Structure Perovskite Solar Cells," *Polymers*, vol. 13, no. 22, p. 4020, 2021. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/2073-4360/13/22/4020>.
- [2] C. Wadia, A. P. Alivisatos, and D. M. Kammen, "Materials availability expands the opportunity for large-scale photovoltaics deployment," *Environmental science & technology*, vol. 43, no. 6, pp. 2072-2077, 2009.
- [3] P. K. Nayak and D. Cahen, "Updated assessment of possibilities and limits for solar cells," *Advanced Materials*, vol. 26, no. 10, pp. 1622-1628, 2014.
- [4] P. Gao, M. Grätzel, and M. K. Nazeeruddin, "Organohalide lead perovskites for photovoltaic applications," *Energy & Environmental Science*, vol. 7, no. 8, pp. 2448-2463, 2014.
- [5] P. P. Boix, K. Nonomura, N. Mathews, and S. G. Mhaisalkar, "Current progress and future perspectives for organic/inorganic perovskite solar cells," *Materials today*, vol. 17, no. 1, pp. 16-23, 2014.
- [6] H. Choi *et al.*, "Cesium-doped methylammonium lead iodide perovskite light absorber for hybrid solar cells," *Nano Energy*, vol. 7, pp. 80-85, 2014.
- [7] J.-P. Correa-Baena *et al.*, "Promises and challenges of perovskite solar cells," *Science*, vol. 358, no. 6364, pp. 739-744, 2017.
- [8] D. B. Mitzi, K. Chondroudis, and C. R. Kagan, "Organic-inorganic electronics," *IBM journal of research and development*, vol. 45, no. 1, pp. 29-45, 2001.
- [9] D. B. Mitzi, "Solution-processed inorganic semiconductors," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 14, no. 15, pp. 2355-2365, 2004.
- [10] J. Burschka *et al.*, "Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells," *Nature*, vol. 499, no. 7458, pp. 316-319, 2013.
- [11] H.-S. Kim *et al.*, "Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%," *Scientific reports*, vol. 2, no. 1, pp. 1-7, 2012.
- [12] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, "Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells," *Journal of the american chemical society*, vol. 131, no. 17, pp. 6050-6051, 2009.
- [13] J.-H. Im, C.-R. Lee, J.-W. Lee, S.-W. Park, and N.-G. Park, "6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell," *Nanoscale*, vol. 3, no. 10, pp. 4088-4093, 2011.
- [14] S. P. Senanayak *et al.*, "Understanding charge transport in lead iodide perovskite thin-film field-effect transistors," *Science advances*, vol. 3, no. 1, p. e1601935, 2017.
- [15] "N. R. E. Lab. "Research Cell Record Efficiency Chart." [Online]. Available: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.

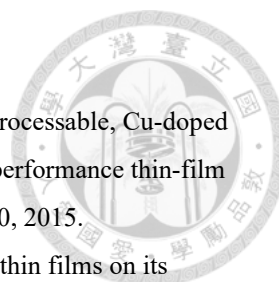
- 
- [16] R. Brandenburg, "Dielectric barrier discharges: progress on plasma sources and on the understanding of regimes and single filaments," *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 26, no. 5, p. 053001, 2017.
- [17] T. Liu, K. Chen, Q. Hu, R. Zhu, and Q. Gong, "Inverted perovskite solar cells: progresses and perspectives," *Advanced Energy Materials*, vol. 6, no. 17, p. 1600457, 2016.
- [18] S. Castro-Hermosa *et al.*, "Efficient fully blade-coated perovskite solar cells in air with nanometer-thick bathocuproine buffer layer," *Nano Research*, vol. 14, no. 4, pp. 1034-1042, 2021.
- [19] N. Shibayama, H. Kanda, T. W. Kim, H. Segawa, and S. Ito, "Design of BCP buffer layer for inverted perovskite solar cells using ideal factor," *APL Materials*, vol. 7, no. 3, p. 031117, 2019.
- [20] J. Seo *et al.*, "Benefits of very thin PCBM and LiF layers for solution-processed p-i-n perovskite solar cells," *Energy & Environmental Science*, vol. 7, no. 8, pp. 2642-2646, 2014.
- [21] X. Liu *et al.*, "Triple cathode buffer layers composed of PCBM, C60, and LiF for high-performance planar perovskite solar cells," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 7, no. 11, pp. 6230-6237, 2015.
- [22] L. Duan *et al.*, "Dopant-free X-shaped DA type hole-transporting materials for pin perovskite solar cells," *Dyes and Pigments*, vol. 178, p. 108334, 2020.
- [23] B. Wang, Q. Zeng, Z. Sun, S. Xue, and M. Liang, "Molecularly engineering of truxene-based dopant-free hole-transporting materials for efficient inverted planar perovskite solar cells," *Dyes and Pigments*, vol. 165, pp. 81-89, 2019.
- [24] Q. Chen *et al.*, "Tetrathiafulvalene derivative as a new hole-transporting material for highly efficient perovskite solar cell," *Dyes and Pigments*, vol. 147, pp. 113-119, 2017.
- [25] X. Feng *et al.*, "A series of porphyrins as interfacial materials for inverted perovskite solar cells," *Organic Electronics*, vol. 77, p. 105522, 2020.
- [26] W. Qiu *et al.*, "High efficiency perovskite solar cells using a PCBM/ZnO double electron transport layer and a short air-aging step," *Organic electronics*, vol. 26, pp. 30-35, 2015.
- [27] B. He *et al.*, "Alkyl chain engineering on tetraphenylethylene-diketopyrrolopyrrole-based interfacial materials for efficient inverted perovskite solar cells," *Organic Electronics*, vol. 69, pp. 13-19, 2019.
- [28] C. Chen *et al.*, "Effect of BCP buffer layer on eliminating charge accumulation for high performance of inverted perovskite solar cells," *RSC advances*, vol. 7, no. 57, pp. 35819-35826, 2017.
- [29] A. Mishra and P. Bäuerle, "Small molecule organic semiconductors on the move: promises for future solar energy technology," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 51, no. 9, pp. 2020-2067, 2012.
- [30] L. Etgar, "Semiconductor nanocrystals as light harvesters in solar cells," *Materials*, vol. 6, no. 2, pp. 445-459, 2013.
- [31] A. Chodos, "April 25, 1954: Bell labs demonstrates the first practical silicon solar cell," *APS*

- News-This month in Physics history*, 2009.
- [32] Z. I. Alferov, V. Andreev, M. Kagan, I. Protasov, and V. Trofim, "Solar-energy converters based on pn Al_xGa_{1-x}As-GaAs heterojunctions," *Sov. Phys.-Semicond. (Engl. Transl.); (United States)*, vol. 4, no. 12, 1971.
- [33] A. G. Aberle, "Overview on SiN surface passivation of crystalline silicon solar cells," *Solar energy materials and solar cells*, vol. 65, no. 1-4, pp. 239-248, 2001.
- [34] L. M. Fraas, "History of solar cell development," in *Low-cost solar electric power*: Springer, 2014, pp. 1-12.
- [35] J. P. Mailoa *et al.*, "A 2-terminal perovskite/silicon multijunction solar cell enabled by a silicon tunnel junction," *Applied Physics Letters*, vol. 106, no. 12, p. 121105, 2015.
- [36] F. Lang *et al.*, "Perovskite solar cells with large-area CVD-graphene for tandem solar cells," *The journal of physical chemistry letters*, vol. 6, no. 14, pp. 2745-2750, 2015.
- [37] X. Li *et al.*, "A vacuum flash-assisted solution process for high-efficiency large-area perovskite solar cells," *Science*, vol. 353, no. 6294, pp. 58-62, 2016.
- [38] M. A. Green, "Australian Photovoltaics Research and Development," *ACS Energy Letters*, vol. 1, no. 3, pp. 516-520, 2016.
- [39] J. Zhao, A. Wang, and M. A. Green, "24· 5% Efficiency silicon PERT cells on MCZ substrates and 24· 7% efficiency PERL cells on FZ substrates," *Progress in photovoltaics: research and applications*, vol. 7, no. 6, pp. 471-474, 1999.
- [40] A. Cheknane, H. S. Hilal, F. Djeflal, B. Benyoucef, and J.-P. Charles, "An equivalent circuit approach to organic solar cell modelling," *Microelectronics Journal*, vol. 39, no. 10, pp. 1173-1180, 2008.
- [41] M. G. Villalva, J. R. Gazoli, and E. Ruppert Filho, "Comprehensive approach to modeling and simulation of photovoltaic arrays," *IEEE Transactions on power electronics*, vol. 24, no. 5, pp. 1198-1208, 2009.
- [42] V. Mihaileti, P. Blom, J. Hummelen, and M. Rispens, "Cathode dependence of the open-circuit voltage of polymer: fullerene bulk heterojunction solar cells," *Journal of Applied Physics*, vol. 94, no. 10, pp. 6849-6854, 2003.
- [43] B. C. O'Regan *et al.*, "Catalysis of recombination and its limitation on open circuit voltage for dye sensitized photovoltaic cells using phthalocyanine dyes," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no. 10, pp. 2906-2907, 2008.
- [44] F. Zhang, M. Ceder, and O. Inganäs, "Enhancing the photovoltage of polymer solar cells by using a modified cathode," *Advanced Materials*, vol. 19, no. 14, pp. 1835-1838, 2007.
- [45] Z. He *et al.*, "Simultaneous enhancement of open-circuit voltage, short-circuit current density, and fill factor in polymer solar cells," *Advanced Materials*, vol. 23, no. 40, pp. 4636-4643, 2011.
- [46] J. Bisquert, "Physical electrochemistry of nanostructured devices," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 10, no. 1, pp. 49-72, 2008.
- [47] B. Qi and J. Wang, "Fill factor in organic solar cells," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol.

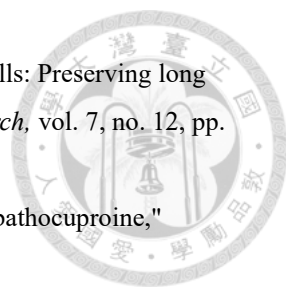
- 15, no. 23, pp. 8972-8982, 2013.
- [48] D. Bartesaghi *et al.*, "Competition between recombination and extraction of free charges determines the fill factor of organic solar cells," *Nature communications*, vol. 6, no. 1, pp. 1-10, 2015.
- [49] S. C. Watthage, Z. Song, A. B. Phillips, and M. J. Heben, "Evolution of perovskite solar cells," in *Perovskite Photovoltaics*: Elsevier, 2018, pp. 43-88.
- [50] M. He, D. Zheng, M. Wang, C. Lin, and Z. Lin, "High efficiency perovskite solar cells: from complex nanostructure to planar heterojunction," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 17, pp. 5994-6003, 2014.
- [51] T.-B. Song *et al.*, "Perovskite solar cells: film formation and properties," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, no. 17, pp. 9032-9050, 2015.
- [52] V. Gonzalez-Pedro *et al.*, "General working principles of CH₃NH₃PbX₃ perovskite solar cells," *Nano letters*, vol. 14, no. 2, pp. 888-893, 2014.
- [53] X. Zheng *et al.*, "Managing grains and interfaces via ligand anchoring enables 22.3%-efficiency inverted perovskite solar cells," *Nature Energy*, vol. 5, no. 2, pp. 131-140, 2020.
- [54] Z. Yi, N. H. Ladi, X. Shai, H. Li, Y. Shen, and M. Wang, "Will organic-inorganic hybrid halide lead perovskites be eliminated from optoelectronic applications?," *Nanoscale Advances*, vol. 1, no. 4, pp. 1276-1289, 2019.
- [55] "Perovskite Solar Cell Structure, Efficiency & More." [Online]. Available: <https://www.ossila.com/pages/perovskites-and-perovskite-solar-cells-an-introduction>.
- [56] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, and H. J. Snaith, "Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites," *Science*, vol. 338, no. 6107, pp. 643-647, 2012.
- [57] J. M. Ball, M. M. Lee, A. Hey, and H. J. Snaith, "Low-temperature processed meso-superstructured to thin-film perovskite solar cells," *Energy & Environmental Science*, vol. 6, no. 6, pp. 1739-1743, 2013.
- [58] S. Guarnera *et al.*, "Improving the long-term stability of perovskite solar cells with a porous Al₂O₃ buffer layer," *The journal of physical chemistry letters*, vol. 6, no. 3, pp. 432-437, 2015.
- [59] M. Habibi, F. Zabihi, M. R. Ahmadian-Yazdi, and M. Eslamian, "Progress in emerging solution-processed thin film solar cells-Part II: Perovskite solar cells," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 62, pp. 1012-1031, 2016.
- [60] Y. Hou *et al.*, "Enhancement of photovoltaic performance of perovskite solar cells by modification of the interface between the perovskite and mesoporous TiO₂ film," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 155, pp. 101-107, 2016.
- [61] G. Xing *et al.*, "Long-range balanced electron-and hole-transport lengths in organic-inorganic CH₃NH₃PbI₃," *Science*, vol. 342, no. 6156, pp. 344-347, 2013.
- [62] S. D. Stranks *et al.*, "Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber," *Science*, vol. 342, no. 6156, pp. 341-344, 2013.

- 
- [63] F. Abbassi, M. Mbarek, M. Almoneef, and K. Alimi, "Photophysical Properties of the PVK-MEH-PPV/PCBM Composite for Organic Solar Cells Application: Synthesis, Characterization and Computational Study," *Polymers*, vol. 13, no. 17, p. 2902, 2021.
- [64] D. Liu and T. L. Kelly, "Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques," *Nature photonics*, vol. 8, no. 2, pp. 133-138, 2014.
- [65] H. Zhou *et al.*, "Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells," *Science*, vol. 345, no. 6196, pp. 542-546, 2014.
- [66] E. H. Anaraki *et al.*, "Highly efficient and stable planar perovskite solar cells by solution-processed tin oxide," *Energy & Environmental Science*, vol. 9, no. 10, pp. 3128-3134, 2016.
- [67] J. Song, L. Liu, X.-F. Wang, G. Chen, W. Tian, and T. Miyasaka, "Highly efficient and stable low-temperature processed ZnO solar cells with triple cation perovskite absorber," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, no. 26, pp. 13439-13447, 2017.
- [68] J. Y. Jeng *et al.*, "CH₃NH₃PbI₃ perovskite/fullerene planar-heterojunction hybrid solar cells," *Advanced Materials*, vol. 25, no. 27, pp. 3727-3732, 2013.
- [69] K. G. Lim, H. B. Kim, J. Jeong, H. Kim, J. Y. Kim, and T. W. Lee, "Boosting the power conversion efficiency of perovskite solar cells using self-organized polymeric hole extraction layers with high work function," *Advanced materials*, vol. 26, no. 37, pp. 6461-6466, 2014.
- [70] D. Zhao, M. Sexton, H. Y. Park, G. Baure, J. C. Nino, and F. So, "High-efficiency solution-processed planar perovskite solar cells with a polymer hole transport layer," *Advanced Energy Materials*, vol. 5, no. 6, p. 1401855, 2015.
- [71] J. You *et al.*, "Low-temperature solution-processed perovskite solar cells with high efficiency and flexibility," *ACS nano*, vol. 8, no. 2, pp. 1674-1680, 2014.
- [72] P. Docampo, J. M. Ball, M. Darwich, G. E. Eperon, and H. J. Snaith, "Efficient organometal trihalide perovskite planar-heterojunction solar cells on flexible polymer substrates," *Nature communications*, vol. 4, no. 1, pp. 1-6, 2013.
- [73] L. Hu *et al.*, "Sequential deposition of CH₃NH₃PbI₃ on planar NiO film for efficient planar perovskite solar cells," *Acs Photonics*, vol. 1, no. 7, pp. 547-553, 2014.
- [74] J. C. Yu *et al.*, "Highly efficient and stable inverted perovskite solar cell employing PEDOT: GO composite layer as a hole transport layer," *Scientific reports*, vol. 8, no. 1, pp. 1-9, 2018.
- [75] A. Banerjee, S. Kundoo, P. Saha, and K. Chattopadhyay, "Synthesis and characterization of nano-crystalline fluorine-doped tin oxide thin films by sol-gel method," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 28, no. 1, pp. 105-110, 2003.
- [76] Z. Y. Banyamin, P. J. Kelly, G. West, and J. Boardman, "Electrical and optical properties of fluorine doped tin oxide thin films prepared by magnetron sputtering," *Coatings*, vol. 4, no. 4, pp. 732-746, 2014.
- [77] C. Borman and R. Gordon, "Reactive pathways in the chemical vapor deposition of tin oxide films by tetramethyltin oxidation," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 136, no. 12, p.

- 3820, 1989.
- [78] E. Shanthi, A. Banerjee, and K. Chopra, "Dopant effects in sprayed tin oxide films," *Thin Solid Films*, vol. 88, no. 2, pp. 93-100, 1982.
- [79] E. Elangovan and K. Ramamurthi, "Optoelectronic properties of spray deposited SnO₂: F thin films for window materials in solar cells," *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 5, no. 1, pp. 45-54, 2003.
- [80] H. Liu, V. Avrutin, N. Izyumskaya, Ü. Özgür, and H. Morkoç, "Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices," *Superlattices and Microstructures*, vol. 48, no. 5, pp. 458-484, 2010.
- [81] F. T. Moreira, L. A. Truta, and M. G. F. Sales, "Biomimetic materials assembled on a photovoltaic cell as a novel biosensing approach to cancer biomarker detection," *Scientific reports*, vol. 8, no. 1, pp. 1-11, 2018.
- [82] Z. Zhu *et al.*, "High-performance hole-extraction layer of sol-gel-processed NiO nanocrystals for inverted planar perovskite solar cells," *Angewandte Chemie*, vol. 126, no. 46, pp. 12779-12783, 2014.
- [83] Z. Hu *et al.*, "Sol-gel-processed yttrium-doped NiO as hole transport layer in inverted perovskite solar cells for enhanced performance," *Applied Surface Science*, vol. 441, pp. 258-264, 2018.
- [84] J. H. Park *et al.*, "Efficient CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells employing nanostructured p-type NiO electrode formed by a pulsed laser deposition," *Advanced Materials*, vol. 27, no. 27, pp. 4013-4019, 2015.
- [85] Z. Qiu *et al.*, "Enhanced physical properties of pulsed laser deposited NiO films via annealing and lithium doping for improving perovskite solar cell efficiency," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 5, no. 28, pp. 7084-7094, 2017.
- [86] Y. Qin *et al.*, "High-quality NiO thin film by low-temperature spray combustion method for perovskite solar cells," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 810, p. 151970, 2019.
- [87] I. Tomac and M. Sauter, "A review on challenges in the assessment of geomechanical rock performance for deep geothermal reservoir development," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 82, pp. 3972-3980, 2018.
- [88] J. Cui *et al.*, "CH₃NH₃PbI₃-based planar solar cells with magnetron-sputtered nickel oxide," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 6, no. 24, pp. 22862-22870, 2014.
- [89] K.-C. Wang *et al.*, "Low-temperature sputtered nickel oxide compact thin film as effective electron blocking layer for mesoscopic NiO/CH₃NH₃PbI₃ perovskite heterojunction solar cells," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 6, no. 15, pp. 11851-11858, 2014.
- [90] W. Chen, F. Z. Liu, X. Y. Feng, A. B. Djurišić, W. K. Chan, and Z. B. He, "Cesium doped NiOx as an efficient hole extraction layer for inverted planar perovskite solar cells," *Advanced Energy Materials*, vol. 7, no. 19, p. 1700722, 2017.
- [91] K. Yao *et al.*, "A copper-doped nickel oxide bilayer for enhancing efficiency and stability of hysteresis-free inverted mesoporous perovskite solar cells," *Nano Energy*, vol. 40, pp. 155-162,

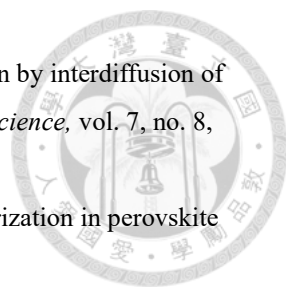


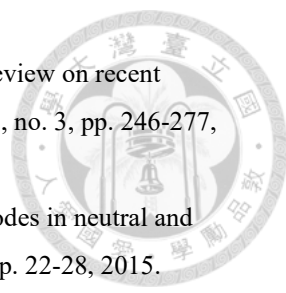
- 2017.
- [92] J. W. Jung, C. C. Chueh, and A. K. Y. Jen, "A low-temperature, solution-processable, Cu-doped nickel oxide hole-transporting layer via the combustion method for high-performance thin-film perovskite solar cells," *Advanced materials*, vol. 27, no. 47, pp. 7874-7880, 2015.
- [93] T. Dutta, P. Gupta, A. Gupta, and J. Narayan, "Effect of Li doping in NiO thin films on its transparent and conducting properties and its application in heteroepitaxial pn junctions," *Journal of Applied Physics*, vol. 108, no. 8, p. 083715, 2010.
- [94] J. Zheng *et al.*, "Solution-processed, silver-doped NiO_x as hole transporting layer for high-efficiency inverted perovskite solar cells," *ACS Applied Energy Materials*, vol. 1, no. 2, pp. 561-570, 2018.
- [95] L. Xu *et al.*, "Inverted perovskite solar cells employing doped NiO hole transport layers: A review," *Nano Energy*, vol. 63, p. 103860, 2019.
- [96] Q. Xue *et al.*, "Dual interfacial modifications enable high performance semitransparent perovskite solar cells with large open circuit voltage and fill factor," *Advanced Energy Materials*, vol. 7, no. 9, p. 1602333, 2017.
- [97] R. A. Hatton, S. R. Day, M. A. Chesters, and M. R. Willis, "Organic electroluminescent devices: enhanced carrier injection using an organosilane self assembled monolayer (SAM) derivatized ITO electrode," *Thin Solid Films*, vol. 394, no. 1-2, pp. 291-296, 2001.
- [98] S. F. Appleyard, S. R. Day, R. D. Pickford, and M. R. Willis, "Organic electroluminescent devices: enhanced carrier injection using SAM derivatized ITO electrodes," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 10, no. 1, pp. 169-173, 2000.
- [99] Y. Bai *et al.*, "High performance inverted structure perovskite solar cells based on a PCBM: polystyrene blend electron transport layer," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, no. 17, pp. 9098-9102, 2015.
- [100] K. Akaike *et al.*, "Ultraviolet photoelectron spectroscopy and inverse photoemission spectroscopy of [6, 6]-phenyl-C 61-butyric acid methyl ester in gas and solid phases," *Journal of Applied Physics*, vol. 104, no. 2, p. 023710, 2008.
- [101] Y. Wang *et al.*, "BCP as additive for solution-processed PCBM electron transport layer in efficient planar heterojunction perovskite solar cells," *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 7, no. 2, pp. 550-557, 2017.
- [102] D.-X. Yuan *et al.*, "A solution-processed bathocuproine cathode interfacial layer for high-performance bromine-iodine perovskite solar cells," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, no. 40, pp. 26653-26658, 2015.
- [103] J. Ciro *et al.*, "Optimization of the Ag/PCBM interface by a rhodamine interlayer to enhance the efficiency and stability of perovskite solar cells," *Nanoscale*, vol. 9, no. 27, pp. 9440-9446, 2017.
- [104] O. Malinkiewicz *et al.*, "Metal-oxide-free methylammonium lead iodide perovskite-based solar cells: the influence of organic charge transport layers," *Advanced Energy Materials*, vol. 4, no. 15, p. 1400345, 2014.

- 
- [105] S. Bai *et al.*, "High-performance planar heterojunction perovskite solar cells: Preserving long charge carrier diffusion lengths and interfacial engineering," *Nano Research*, vol. 7, no. 12, pp. 1749-1758, 2014.
- [106] I. Hill and A. Kahn, "Organic semiconductor heterointerfaces containing bathocuproine," *Journal of Applied Physics*, vol. 86, no. 8, pp. 4515-4519, 1999.
- [107] H. Xiao, *Introduction to Semiconductor Manufacturing Technology, Second Edition*. 2012.
- [108] K. Tachibana, "Current status of microplasma research," *IEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering*, vol. 1, no. 2, pp. 145-155, 2006.
- [109] A. Schutze, J. Y. Jeong, S. E. Babayan, J. Park, G. S. Selwyn, and R. F. Hicks, "The atmospheric-pressure plasma jet: a review and comparison to other plasma sources," *IEEE transactions on plasma science*, vol. 26, no. 6, pp. 1685-1694, 1998.
- [110] M. Laroussi and T. Akan, "Arc-free atmospheric pressure cold plasma jets: A review," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 4, no. 9, pp. 777-788, 2007.
- [111] J. Winter, R. Brandenburg, and K. Weltmann, "Atmospheric pressure plasma jets: an overview of devices and new directions," *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 24, no. 6, p. 064001, 2015.
- [112] D. B. Graves, "Low temperature plasma biomedicine: A tutorial review," *Physics of Plasmas*, vol. 21, no. 8, p. 080901, 2014.
- [113] J. Choi, A. A. H. Mohamed, S. K. Kang, K. C. Woo, K. T. Kim, and J. K. Lee, "900-MHz nonthermal atmospheric pressure plasma jet for biomedical applications," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 7, no. 3-4, pp. 258-263, 2010.
- [114] L.-C. Rusu, L. C. Ardelean, A.-A. Jitariu, C. A. Miu, and C. G. Streian, "An insight into the structural diversity and clinical applicability of polyurethanes in biomedicine," *Polymers*, vol. 12, no. 5, p. 1197, 2020.
- [115] M. Ito, J. S. Oh, T. Ohta, M. Shiratani, and M. Hori, "Current status and future prospects of agricultural applications using atmospheric-pressure plasma technologies," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 15, no. 2, p. 1700073, 2018.
- [116] V. Štěpánová *et al.*, "Atmospheric pressure plasma treatment of agricultural seeds of cucumber (*Cucumis sativus* L.) and pepper (*Capsicum annuum* L.) with effect on reduction of diseases and germination improvement," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 15, no. 2, p. 1700076, 2018.
- [117] Y.-C. Hao *et al.*, "Application of atmospheric-pressure-plasma-jet modified flexible graphite sheets in reduced-graphene-oxide/polyaniline supercapacitors," *Polymers*, vol. 12, no. 6, p. 1228, 2020.
- [118] P.-Y. Cheng, N.-H. Lu, Y.-S. Lu, C.-H. Chen, Y.-L. Lee, and J.-Z. Chen, "Surface modification of FeCoNiCr medium-entropy alloy (MEA) using octadecyltrichlorosilane and atmospheric-pressure plasma jet," *Polymers*, vol. 12, no. 4, p. 788, 2020.
- [119] J.-Z. Chen, C. Wang, C.-C. Hsu, and I.-C. Cheng, "Ultrafast synthesis of carbon-nanotube counter electrodes for dye-sensitized solar cells using an atmospheric-pressure plasma jet,"

- Carbon*, vol. 98, pp. 34-40, 2016.
- [120] T.-J. Wu, C.-Y. Chou, C.-M. Hsu, C.-C. Hsu, J.-Z. Chen, and I.-C. Cheng, "Ultrafast synthesis of continuous Au thin films from chloroauric acid solution using an atmospheric pressure plasma jet," *Rsc Advances*, vol. 5, no. 121, pp. 99654-99657, 2015.
- [121] S. Ameen, M. S. Akhtar, H.-K. Seo, M. K. Nazeeruddin, and H.-S. Shin, "An insight into atmospheric plasma jet modified ZnO quantum dots thin film for flexible perovskite solar cell: optoelectronic transient and charge trapping studies," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 19, pp. 10379-10390, 2015.
- [122] F. Hilt, M. Q. Hovish, N. Rolston, K. Brüning, C. J. Tassone, and R. H. Dauskardt, "Rapid route to efficient, scalable, and robust perovskite photovoltaics in air," *Energy & Environmental Science*, vol. 11, no. 8, pp. 2102-2113, 2018.
- [123] T. s. Homola *et al.*, "Perovskite solar cells with low-cost TiO₂ mesoporous photoanodes prepared by rapid low-temperature (70° C) plasma processing," *ACS Applied Energy Materials*, vol. 3, no. 12, pp. 12009-12018, 2020.
- [124] J.-H. Tsai, I.-C. Cheng, C.-C. Hsu, C.-C. Chueh, and J.-Z. Chen, "Feasibility study of atmospheric-pressure dielectric barrier discharge treatment on CH₃NH₃PbI₃ films for inverted planar perovskite solar cells," *Electrochimica Acta*, vol. 293, pp. 1-7, 2019.
- [125] Z.-C. Chen *et al.*, "In-situ atmospheric-pressure dielectric barrier discharge plasma treated CH₃NH₃PbI₃ for perovskite solar cells in regular architecture," *Applied Surface Science*, vol. 473, pp. 468-475, 2019.
- [126] T.-E. Li, J.-H. Tsai, I.-C. Cheng, C.-C. Hsu, and J.-Z. Chen, "Atmospheric-pressure surface-diffusion dielectric-barrier discharge (SDDBD) plasma surface modification of PEDOT: PSS," *Synthetic Metals*, vol. 256, p. 116114, 2019.
- [127] C.-I. Lin, J.-H. Tsai, and J.-Z. Chen, "Scanning atmospheric-pressure plasma jet treatment of nickel oxide with peak temperature of ~ 500° C for fabricating p-i-n structure perovskite solar cells," *RSC Advances*, vol. 10, no. 19, pp. 11166-11172, 2020.
- [128] J.-H. Tsai, I.-C. Cheng, C.-C. Hsu, and J.-Z. Chen, "Low-temperature (< 40° C) atmospheric-pressure dielectric-barrier-discharge-jet treatment on nickel oxide for p-i-n structure perovskite solar cells," *ACS omega*, vol. 5, no. 11, pp. 6082-6089, 2020.
- [129] C.-F. Fan, J.-H. Tsai, Y.-C. Liao, I.-C. Cheng, C.-C. Hsu, and J.-Z. Chen, "Low temperature (< 40° C) atmospheric-pressure dielectric-barrier-discharge-jet (DBDjet) plasma treatment on jet-sprayed silver nanowires (AgNWs) electrodes for fully solution-processed nip structure perovskite solar cells," *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 9, no. 5, p. 055016, 2020.
- [130] M. S. Mallela *et al.*, "Dielectric barrier discharge jet processed TiO₂ nanoparticle layer for flexible perovskite solar cells," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 55, no. 3, p. 034003, 2021.
- [131] "BRAUN - LABstar Glove Box Workstation." [Online]. Available:

- <https://trends.medicalexpo.com/mbraun/project-108344-412592.html>.
- [132] "Spin Coater." [Online]. Available: <https://www.memphis.edu/imc/materials-science/spin-coater.php>.
- [133] T. I. A. Almas Bashir, Aqsa Tehseen, Muhammad Bilal Tahir, Mohsin Ijaz, "Chapter 3 - Interfaces and surfaces," *Chemistry of Nanomaterials*, vol. Fundamentals and Applications, pp. 51-87, 2020.
- [134] E. Moreau, "Airflow control by non-thermal plasma actuators," *Journal of physics D: applied physics*, vol. 40, no. 3, p. 605, 2007.
- [135] B. Eliasson and U. Kogelschatz, "Nonequilibrium volume plasma chemical processing," *IEEE transactions on plasma science*, vol. 19, no. 6, pp. 1063-1077, 1991.
- [136] M. Tare, O. R. Puli, S. M. Oros, and A. Singh, "Drosophila adult eye model to teach Scanning Electron Microscopy in an undergraduate cell biology laboratory," *Drosophila Information Service*, vol. 92, 2009.
- [137] F. A. Stevie and C. L. Donley, "Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 38, no. 6, p. 063204, 2020.
- [138] F. Ténégal *et al.*, "Structural determination of sintered Si₃N₄/SiC nanocomposite using the XPS differential charge effect," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 109, no. 3, pp. 241-248, 2000.
- [139] X. Zheng *et al.*, "Enhanced thermal stability of inverted perovskite solar cells by interface modification and additive strategy," *RSC Advances*, vol. 10, no. 31, pp. 18400-18406, 2020.
- [140] Y.-L. Huang *et al.*, "Self-assembly of graphene onto electrospun polyamide 66 nanofibers as transparent conductive thin films," *Nanotechnology*, vol. 22, no. 47, p. 475603, 2011.
- [141] P.-Y. Cheng, J.-H. Tsai, and J.-Z. Chen, "Hydrophilic patterning of octadecyltrichlorosilane (OTS)-coated paper via atmospheric-pressure dielectric-barrier-discharge jet (DBDjet)," *Cellulose*, vol. 27, no. 17, pp. 10293-10301, 2020.
- [142] H.-S. Kim *et al.*, "Control of I–V hysteresis in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cell," *The journal of physical chemistry letters*, vol. 6, no. 22, pp. 4633-4639, 2015.
- [143] H. J. Snaith *et al.*, "Anomalous hysteresis in perovskite solar cells," *The journal of physical chemistry letters*, vol. 5, no. 9, pp. 1511-1515, 2014.
- [144] W. Tress, N. Marinova, T. Moehl, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, "Understanding the rate-dependent J–V hysteresis, slow time component, and aging in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells: the role of a compensated electric field," *Energy & Environmental Science*, vol. 8, no. 3, pp. 995-1004, 2015.
- [145] B. Chen *et al.*, "Impact of capacitive effect and ion migration on the hysteretic behavior of perovskite solar cells," *The journal of physical chemistry letters*, vol. 6, no. 23, pp. 4693-4700, 2015.
- [146] J. Wei *et al.*, "Hysteresis analysis based on the ferroelectric effect in hybrid perovskite solar cells," *The journal of physical chemistry letters*, vol. 5, no. 21, pp. 3937-3945, 2014.

- 
- [147] Z. Xiao *et al.*, "Efficient, high yield perovskite photovoltaic devices grown by interdiffusion of solution-processed precursor stacking layers," *Energy & Environmental Science*, vol. 7, no. 8, pp. 2619-2623, 2014.
- [148] B. Chen *et al.*, "Interface band structure engineering by ferroelectric polarization in perovskite solar cells," *Nano Energy*, vol. 13, pp. 582-591, 2015.
- [149] H.-W. Chen, N. Sakai, M. Ikegami, and T. Miyasaka, "Emergence of hysteresis and transient ferroelectric response in organo-lead halide perovskite solar cells," *The journal of physical chemistry letters*, vol. 6, no. 1, pp. 164-169, 2015.
- [150] B. Chen, M. Yang, S. Priya, and K. Zhu, "Origin of J–V hysteresis in perovskite solar cells," *The journal of physical chemistry letters*, vol. 7, no. 5, pp. 905-917, 2016.
- [151] T. Umeyama, D. Matano, S. Shibata, J. Baek, S. Ito, and H. Imahori, "Thermal Precursor Approach to Pristine Fullerene Film as Electron Selective Layer in Perovskite Solar Cells," *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 6, no. 6, p. M3078, 2017.
- [152] C. Ren *et al.*, "Double electron transport layers for efficient and stable organic-inorganic hybrid perovskite solar cells," *Organic Electronics*, vol. 70, pp. 292-299, 2019.
- [153] D. H. Kang and N. G. Park, "On the current–voltage hysteresis in perovskite solar cells: dependence on perovskite composition and methods to remove hysteresis," *Advanced Materials*, vol. 31, no. 34, p. 1805214, 2019.
- [154] C.-G. Wu, C.-H. Chiang, Z.-L. Tseng, M. K. Nazeeruddin, A. Hagfeldt, and M. Grätzel, "High efficiency stable inverted perovskite solar cells without current hysteresis," *Energy & Environmental Science*, vol. 8, no. 9, pp. 2725-2733, 2015.
- [155] W. Chen *et al.*, "Hybrid interfacial layer leads to solid performance improvement of inverted perovskite solar cells," *Energy & Environmental Science*, vol. 8, no. 2, pp. 629-640, 2015.
- [156] W. Hu *et al.*, "High open-circuit voltage of 1.134 V for inverted planar perovskite solar cells with sodium citrate-doped PEDOT: PSS as a hole transport layer," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 11, no. 24, pp. 22021-22027, 2019.
- [157] J.-W. Kang *et al.*, "Fully spray-coated inverted organic solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 103, pp. 76-79, 2012.
- [158] M. Safdar, J. Jänis, and S. Sanchez, "Microfluidic fuel cells for energy generation," *Lab on a Chip*, vol. 16, no. 15, pp. 2754-2758, 2016.
- [159] S. Chou, W. Yang, K. Chua, J. Li, and K. Zhang, "Development of micro power generators—a review," *Applied Energy*, vol. 88, no. 1, pp. 1-16, 2011.
- [160] Y. Koo, J. Sankar, and Y. Yun, "High performance magnesium anode in paper-based microfluidic battery, powering on-chip fluorescence assay," *Biomicrofluidics*, vol. 8, no. 5, p. 054104, 2014.
- [161] A. Raj and D. Steingart, "Power sources for the internet of things," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 165, no. 8, p. B3130, 2018.
- [162] X. Fan, X. Liu, W. Hu, C. Zhong, and J. Lu, "Advances in the development of power supplies for the internet of everything," *InfoMat*, vol. 1, no. 2, pp. 130-139, 2019.

- 
- [163] Y. Liu, Q. Sun, W. Li, K. R. Adair, J. Li, and X. Sun, "A comprehensive review on recent progress in aluminum–air batteries," *Green Energy & Environment*, vol. 2, no. 3, pp. 246-277, 2017.
- [164] L. Fan, H. Lu, and J. Leng, "Performance of fine structured aluminum anodes in neutral and alkaline electrolytes for Al-air batteries," *Electrochimica Acta*, vol. 165, pp. 22-28, 2015.
- [165] Q. Li and N. J. Bjerrum, "Aluminum as anode for energy storage and conversion: a review," *Journal of power sources*, vol. 110, no. 1, pp. 1-10, 2002.
- [166] S. Yang and H. Knickle, "Design and analysis of aluminum/air battery system for electric vehicles," *Journal of power sources*, vol. 112, no. 1, pp. 162-173, 2002.
- [167] N. Jayaprakash, S. Das, and L. Archer, "The rechargeable aluminum-ion battery," *Chemical Communications*, vol. 47, no. 47, pp. 12610-12612, 2011.
- [168] D. J. Kim *et al.*, "Rechargeable aluminium organic batteries," *Nature Energy*, vol. 4, no. 1, pp. 51-59, 2019.
- [169] Y. Zhang *et al.*, "Flexible electronics based on micro/nanostructured paper," *Advanced Materials*, vol. 30, no. 51, p. 1801588, 2018.
- [170] H. Zhu, Z. Fang, C. Preston, Y. Li, and L. Hu, "Transparent paper: fabrications, properties, and device applications," *Energy & Environmental Science*, vol. 7, no. 1, pp. 269-287, 2014.
- [171] N. Lavoine, I. Desloges, A. Dufresne, and J. Bras, "Microfibrillated cellulose—Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review," *Carbohydrate polymers*, vol. 90, no. 2, pp. 735-764, 2012.
- [172] Y. Wang, H. Y. Kwok, W. Pan, H. Zhang, X. Lu, and D. Y. Leung, "Parametric study and optimization of a low-cost paper-based Al-air battery with corrosion inhibition ability," *Applied energy*, vol. 251, p. 113342, 2019.
- [173] M. A. Rahman, X. Wang, and C. Wen, "High energy density metal-air batteries: a review," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 160, no. 10, p. A1759, 2013.
- [174] K. Abraham and Z. Jiang, "A polymer electrolyte-based rechargeable lithium/oxygen battery," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 143, no. 1, p. 1, 1996.
- [175] J. Read, "Characterization of the lithium/oxygen organic electrolyte battery," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 149, no. 9, p. A1190, 2002.
- [176] T. Ogasawara, A. Débart, M. Holzapfel, P. Novák, and P. G. Bruce, "Rechargeable Li₂O₂ electrode for lithium batteries," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, no. 4, pp. 1390-1393, 2006.
- [177] L. Li, Z. w. Chang, and X. B. Zhang, "Recent Progress on the Development of Metal-Air Batteries," *advanced sustainable systems*, vol. 1, no. 10, p. 1700036, 2017.
- [178] E. Peled, D. Golodnitsky, H. Mazor, M. Goor, and S. Avshalomov, "Parameter analysis of a practical lithium-and sodium-air electric vehicle battery," *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 16, pp. 6835-6840, 2011.
- [179] M. Mokhtar *et al.*, "Recent developments in materials for aluminum–air batteries: A review,"

- Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 32, pp. 1-20, 2015.
- [180] J. Ryu, M. Park, and J. Cho, "Advanced technologies for high-energy aluminum–air batteries," *Advanced Materials*, vol. 31, no. 20, p. 1804784, 2019.
- [181] P. Goel, D. Dobhal, and R. Sharma, "Aluminum–air batteries: A viability review," *Journal of Energy Storage*, vol. 28, p. 101287, 2020.
- [182] F. Cheng and J. Chen, "Metal–air batteries: from oxygen reduction electrochemistry to cathode catalysts," *Chemical Society Reviews*, vol. 41, no. 6, pp. 2172-2192, 2012.
- [183] L. Jiang, A. Hsu, D. Chu, and R. Chen, "A highly active Pd coated Ag electrocatalyst for oxygen reduction reactions in alkaline media," *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 15, pp. 4506-4511, 2010.
- [184] Q. Liu, Z. Pan, E. Wang, L. An, and G. Sun, "Aqueous metal-air batteries: Fundamentals and applications," *Energy Storage Materials*, vol. 27, pp. 478-505, 2020.
- [185] H. Jiang, S. Yu, W. Li, Y. Yang, L. Yang, and Z. Zhang, "Inhibition effect and mechanism of inorganic-organic hybrid additives on three-dimension porous aluminum foam in alkaline Al-air battery," *Journal of Power Sources*, vol. 448, p. 227460, 2020.
- [186] N. Mahmood, Y. Yao, J. W. Zhang, L. Pan, X. Zhang, and J. J. Zou, "Electrocatalysts for hydrogen evolution in alkaline electrolytes: mechanisms, challenges, and prospective solutions," *Advanced Science*, vol. 5, no. 2, p. 1700464, 2018.
- [187] W. Huang and S. Ptasińska, "Functionalization of graphene by atmospheric pressure plasma jet in air or H₂O₂ environments," *Applied Surface Science*, vol. 367, pp. 160-166, 2016.
- [188] J. Ederer *et al.*, "Determination of amino groups on functionalized graphene oxide for polyurethane nanomaterials: XPS quantitation vs. functional speciation," *RSC advances*, vol. 7, no. 21, pp. 12464-12473, 2017.
- [189] Y. Song, D.-Y. Feng, T.-Y. Liu, Y. Li, and X.-X. Liu, "Controlled partial-exfoliation of graphite foil and integration with MnO₂ nanosheets for electrochemical capacitors," *Nanoscale*, vol. 7, no. 8, pp. 3581-3587, 2015.
- [190] H. Wen *et al.*, "High energy efficiency and high power density aluminum-air flow battery," *International Journal of Energy Research*, vol. 44, no. 9, pp. 7568-7579, 2020.
- [191] R. N. Mutlu and B. Yazıcı, "The behavior of chemical and electrochemical Ag deposition on FeNi-mesh cathodes in Al-air battery," *International Journal of Energy Research*, vol. 43, no. 12, pp. 6256-6268, 2019.



個人期刊發表

本篇主文(常壓介電質放電噴射電漿表面改質 BCP 緩衝層應用於 p-i-n 倒置鈣鈦礦太陽能電池)之實驗結果接來自個人期刊發表”The Influence of Helium Dielectric Barrier Discharge Jet (DBDjet) Plasma Treatment on Bathocuproine (BCP) in p-i-n-Structure Perovskite Solar Cells”，此期刊論文在 2021 年發表於 Polymers 期刊上[1]。

