



國立臺灣大學工學院機械工程學研究所

碩士論文

Department of Mechanical Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master's Thesis

結合電性量測與等效電路模型於低溫與低頻率之鈣鈦礦太陽
能電池深缺陷分析

Deep Defect Analysis of Perovskite Solar Cells under Low Temperature
and Low Frequency via Electrical Measurements and Equivalent Circuit
Modeling

劉家銘

Chia-Ming Liu

指導教授：劉建豪 博士

Advisor: Chien-Hao Liu, Ph.D.

中華民國 114 年 7 月

July 2025

國立臺灣大學碩士學位論文
口試委員會審定書
MASTER'S THESIS ACCEPTANCE CERTIFICATE
NATIONAL TAIWAN UNIVERSITY

結合電性量測與等效電路模型於低溫與低頻率之鈣鈦礦太陽能電池深缺陷分析

Deep Defect Analysis of Perovskite Solar Cells under Low Temperature and Low Frequency via Electrical Measurements and Equivalent Circuit Modeling

本論文係 劉家銘(R12522534) 在國立臺灣大學機械工程學研究所完成之碩士學位論文，於民國 114 年 7 月 29 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明。

The undersigned, appointed by the Department of Mechanical of Engineering on 29/July/2025 have examined a Master's thesis entitled above presented by Chia-Ming Liu (R12522534) candidate and hereby certify that it is worthy of acceptance.

口試委員 Oral examination committee:

劉建豪

(指導教授 Advisor)

邱彥宏

郭麗

系主任/所長 Director:

莊嘉揚

誌謝

在碩士這段旅程的尾聲，我衷心感謝一路上支持我、幫助我、陪伴我的所有人。首先最深的感謝獻給我的家人，謝謝爸爸媽媽和妹妹們在背後默默支持我，即使我長時間待在台北，無法常常回家，仍然給我最大的包容與愛。你們的理解與支持，是我最穩固的後盾，也是我能堅持下去的動力。接著，我要感謝我的女朋友詠緹。謝謝妳在我最低潮、最無力的時候陪伴在我身邊，給予我溫暖與鼓勵。無論是深夜趕進度的焦慮，還是對未來感到迷惘的時候，妳總是聽我傾訴，陪我吃飯、散步、轉換心情。是妳讓我學會照顧自己，也學會在忙碌中保留喘息的空間。

感謝我的指導教授劉建豪老師，兩年來給予我極大的自由與信任，同時在研究上提供明確的方向與耐心的指導，讓我能逐步建立起自己的研究架構。老師嚴謹卻不失溫度的教學風格，不僅提升了我在實驗與論文撰寫上的能力，也深深影響了我對待工作的態度。也感謝 Mandy 在行政事務上的協助，從文件繳交、時程提醒，到研究與生活上的各種細節，總是有條不紊地幫我們把關，是我能順利畢業的重要推手。此外，特別感謝林彥宏老師的學生 David 和張青青提供樣品，讓我能順利完成電性量測的研究工作。

另外，我也特別想感謝同樣在台大機械所的兩位高中同學，楊智與禹宏。楊智帶我第一次走進棒球場看球，從那之後，棒球成了我研究所生活中最重要的放鬆方式之一。每當心情煩躁時，看看轉播或進球場，總能讓我重新找回平靜的心情。而有時我會到禹宏的實驗室做實驗，這些實驗常常需要長時間等待，他總會在空檔時主動來找我聊天，無論是談天說地還是單純閒聊，都讓那段漫長的等待變得輕鬆許多。

最後，感謝實驗室的所有成員，包括學長彥善、衍安、沅泰、珩育、鼎凱；同屆的渝翔、宸溥、良賢、世瑜；還有學弟祐瑞、愷智、偉宸、亦成、思維、杰霈，你們在我遇到問題時願意幫忙，尤其是做同題目的學長彥善和衍安，兩位學長提供非常多實驗和日常生活的協助。雖然日常話不多，但這份默契與陪伴，讓我在繁重的研究中依然感到安心與踏實。

謝謝所有曾經幫助我、鼓勵我、陪伴我走過這段路的人，因為有你們，我才能完整這段重要的旅程，順利完成碩士論文。

中文摘要

鈣鈦礦太陽能電池 (Perovskite Solar Cells, PSCs) 因其高光吸收係數、可調整的能隙、低製成溫度等優點，在過去十年間受到廣泛關注。然而，其材料內部與面所形成的缺陷，仍嚴重限制元件的穩定性與性能表現。因此，發展一套能在不同溫度與頻率下有效探測與分析缺陷性質之方法，對於未來太陽能電池製成優化與結構設計具有相當關鍵的意義。

本研究針對同一個反式 P-I-N 鈣鈦礦太陽能電池，結合多項電性量測技術與等效電路分析模型，系統性的探討鈣鈦礦太陽能電池於低溫與低頻環境下之缺陷特性。使用之量測方法包含：DLCP (Drive-Level Capacitance Profiling)、CV (Capacitance-Voltage)、TAS (Thermal Admittance Spectroscopy)、DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy)，並利用 IS (Impedance Spectroscopy) 結果建立等效電路模型。所有實驗針對同一元件進行，並於實驗前後分別進行照光之 IV 測試，以確認離子分布不受長時間且重複的電性量測影響。其反向 IV 的光電轉換效率由原來的 18.62% 降為 18.20%，僅變化 1.5%，表示樣品經過多輪測試後仍維持良好穩定性。

TAS 量測透過變溫條件掃描元件的電容頻率響應，並繪製阿瑞尼斯圖 (Arrhenius plot) 後進行擬合，得到缺陷活化能為 45.70 meV，對應之陷阱密度約為 $8.84 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ，屬於較淺層陷阱。DLTS 則是給予元件電壓脈衝，透過電容的瞬態變化觀察到較深的缺陷能階，並成功分離出電子與電洞陷阱，其中電子陷阱能量深度為 511.4 meV，陷阱密度約為 $5.86 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ；電洞陷阱能量深度則為 660.4 meV，陷阱密度約為 $5.35 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 。CV 分析利用 Mott-Schottky 擬合法求得內建電壓值約為 1.076 V，並估算摻雜濃度約為 $2.03 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。進一步透過 DLCP 分析於不同頻率與溫度條件下量測，並與 CV 結果比較，可推得樣品缺陷密度於空間中的分布與界面效應。最後，透過利用等效電路模擬阻抗圖譜，成功擷取鈣鈦礦太陽能電池元件的電路元件參數。阻抗分析顯示樣品於低頻區間出現明顯電荷累積與界面極化，對應之界面電容約為 45.7 nF，電荷轉移電阻則約為 14.4 k Ω 。

綜上所述，本研究建立一套以單一樣品為對象的缺陷量測流程，涵蓋空間、能階深度與頻率響應等。研究結果不僅驗證元件在測試後具有良好穩定性，也提供多項定量參數，對於製程優化與缺陷控制具有重要參考價值。

關鍵字：鈣鈦礦太陽能電池、缺陷密度、光電轉換效率、TAS、CV、DLCP、DLTS、
阻抗分析、電路模擬

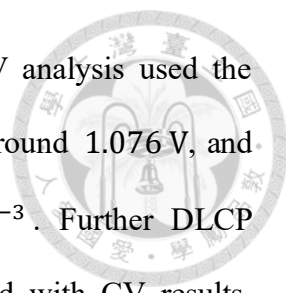


Abstract

Perovskite solar cells (PSCs) have attracted widespread attention over the past decade due to their high light absorption coefficient, tunable bandgap, and low fabrication temperature. However, defects formed within the material and at the interfaces still significantly limit the device's stability and performance. Therefore, developing a method that can effectively detect and analyze defect characteristics under different temperatures and frequencies is critical for future optimization of solar cell fabrication and structural design.

In this study, a single inverted P-I-N perovskite solar cell was investigated using a combination of electrical measurement techniques and equivalent circuit modeling to systematically explore its defect characteristics under low-temperature and low-frequency conditions. The measurement techniques used include DLCP (Drive-Level Capacitance Profiling), CV (Capacitance-Voltage), TAS (Thermal Admittance Spectroscopy), and DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy), while IS (Impedance Spectroscopy) data were used to establish an equivalent circuit model (ECM). All measurements were performed on the same device, with IV tests conducted before and after the experiments. The reverse-scan power conversion efficiency changed only slightly from 18.62% to 18.20%, indicating that the sample maintained good stability after multiple tests.

In the TAS measurement, temperature-dependent capacitance-frequency responses were recorded and fitted using an Arrhenius plot, yielding an activation energy of 45.70 meV and a corresponding trap density of approximately $8.84 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, indicating a shallow trap. DLTS identified deeper trap levels and successfully distinguished between electron and hole traps. The electron trap energy level was 511.4 meV with a density of about $5.86 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, while the hole trap level was



660.4 meV with a density of around $5.35 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. The CV analysis used the Mott-Schottky method to extract the built-in potential, which was around 1.076 V, and the estimated doping concentration was about $2.03 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Further DLCP measurements at different frequencies and temperatures, compared with CV results, provided insights into the spatial distribution of defect density and interfacial effects. Finally, an equivalent circuit was used to simulate the impedance spectrum, allowing extraction of key electrical parameters. The impedance analysis showed clear charge accumulation and interface polarization in the low-frequency region, with an interfacial capacitance of about 45.7 nF and a charge transfer resistance of approximately 14.4 kΩ.

In summary, this study establishes a defect characterization process based on a single device, covering spatial distribution, energy level depth, and frequency response. The results confirm the device's stability after testing and provide various quantitative parameters that are valuable for future process optimization and defect control in perovskite solar cells.

Keywords: Perovskite Solar Cells, Defect Density, Power Conversion Efficiency, TAS, CV, DLCP, DLTS, Impedance Analysis, Circuit Simulation

目次



口試委員審定書.....	i
誌謝	ii
中文摘要.....	iii
Abstract	v
目次	vii
圖次	x
表次	xix
符號表.....	xx
1 第一章 緒論	1
1.1 研究背景與動機.....	1
1.2 文獻回顧	2
1.2.1 電性量測於缺陷分析之應用	3
1.2.2 低溫與低頻條件下之電性行為與缺陷活化能分析	12
1.2.3 等效電路模型於太陽能電池之應用	20
2 第二章 理論	24
2.1 半導體理論	24
2.1.1 太陽能電池之工作原理.....	24
2.1.2 PN 接面與空乏層	25
2.1.3 載子傳輸與復合機制	30
2.2 電容量測理論.....	33
2.2.1 CV	33

2.2.2	DLCP.....	35
2.2.3	TAS	40
2.2.4	DLTS.....	43
2.3	等效電路分析.....	48
2.3.1	阻抗頻譜分析原理	49
2.3.2	基本元件與模擬電路	50
2.3.3	缺陷機制與阻抗響應	55
3	第三章 太陽能電池樣品說明	58
3.1	電池結構與材料組成	58
3.2	效率量測與 IV 分析	60
4	第四章 量測實驗.....	63
4.1	實驗儀器介紹.....	63
4.1.1	SS-X50 太陽光模擬器與 Keithley 2450 多功能電源電錶	63
4.1.2	Agilent E4980A LCR 錶.....	65
4.1.3	溫度控制器與探針座	65
4.1.4	恆電位儀 PGSTAT204.....	67
4.2	實驗流程	68
4.2.1	儀器架設	68
4.2.2	量測流程	71
5	第五章 量測結果、結論與未來展望.....	73
5.1	量測結果與分析.....	73
5.1.1	光電轉換效率與 IV 特性.....	73

5.1.2	CF 與 TAS	76
5.1.3	CV 與 DLCP	80
5.1.4	DLTS	91
5.1.5	IS 與等效電路	93
5.2	結論	98
5.3	未來展望	102
參考文獻		103



圖次



- 圖 1.1 (a) 電子在界面缺陷中復合，降低電子擷取效率[12] (b) β -CsPbI₃ 本體缺陷引起的電子電洞復合現象[14]2
- 圖 1.2 暗室中 $C^2 - V$ 關係圖，其擬合線段與 x 軸的交點為內建電壓[27]。.....4
- 圖 1.3 (a) 鈣鈦礦太陽能電池構造 (b) 摻雜與未摻雜 LiF 的初始 PCE，實心點為反向掃描，空心點為反向掃描 (c) 鈣鈦礦太陽能電池於 85 °C、1500 小時熱處理後之穩定性結果，紅色為摻雜 LiF，藍色為未摻雜[29]。.....5
- 圖 1.4 以 DLCP 方法測得不同熱處理時間的陷阱密度空間分布[29]6
- 圖 1.5 鈣鈦礦太陽能電池兩個界面與鈣鈦礦本體，在不同熱穩定測試期間之陷阱密度統計結果[29]。.....6
- 圖 1.6 添加與未添加 Zn(OOSCF₃)₂ 的鈣鈦礦太陽能電池樣品於陷阱深度為 0.35 eV 之缺陷空間分布[45].....7
- 圖 1.7 陷阱密度與深度關係圖，右上插圖為 MAPbI₃ 的掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) 影像。顯微鏡可見的界面層對應到 DLCT 剖面深度於 18 μ m 處高起的陷阱密度[31]。.....8
- 圖 1.8 在 10 kHz 頻率的條件下，針對不同樣品的 CV (空心點線) 與 DLCP (實心點線) 量測結果：以 (a) 100 μ L 與 (c) 200 μ L 的 20% MgCl₂ 溶液，以及以 (b) 60 μ L 的 50% MgCl₂ 溶液與 (d) 作為對照組的傳統 CdCl₂ 處理的樣品[50]。.....9
- 圖 1.9 不同蝕刻時間樣品之 DLCP (實心點) 與 CV (空心點) 於 1 kHz (上圖) 與 1 MHz (下圖) 之缺陷與摻雜濃度變化[52]。.....10
- 圖 1.10 (a) 在 1 kHz 低頻下 CV 與 DLCP 載子濃度差異，可分析界面缺陷濃度

	(b)在不同頻率下的 DLCP 載子濃度值，可分析本體缺陷濃度[49]。 ..11
圖 1.11	以不同壓力處理之 CZTSSe 太陽能電池 J-V 圖，1.0 大氣壓處理之 PCE 為 12.68%，1.6 大氣壓處理之 PCE 為 14.13%[49]。12
圖 1.12	PVSK 與 PVSK-FA 的 PLQE 與激發功率關係圖[58].....13
圖 1.13	(a) PVSK 和 (b) PVSK-FA 的電容對頻率隨著不同溫度的變化關係 (c) 兩種樣品的 Arrhenius plot，斜率取負值為活化能，分別為 282 meV 和 238 meV (d) 缺陷態密度分布圖，結果顯示 PVSK-FA 的缺陷受到抑制，缺陷態密度在各能量處皆偏低[58]。14
圖 1.14	ZTO 和 CdS 元件的 (a) DLTS 訊號 (b) Arrhenius plot，以及 (c) CdS 和 (d) ZTO 的缺陷密度與能量分布圖[66]。15
圖 1.15	在不同的 DLTS 偏壓條件下對 (a)PJ 與 (b)PK 樣品進行量測，藉由改變偏壓，可以利用 DLTS 分析到不同深度的缺陷能階分布。(c)PJ 與 (d)PK 樣品的缺陷能階圖，圖中整理了由 DLTS 量測所觀察到的各個缺陷能階相對於導帶與價帶的位置[69]。17
圖 1.16	在不同的 DLTS 脈衝寬度條件下，(a)正向偏壓區在 0.2 V 到 0.4 V 與 (b) 反向偏壓區在 -0.6 V 到 -0.4 V 之下，電子缺陷 E1、E2 與電洞缺陷 H1、H2 的 DLTS 響應。(c)對 E1、H1、H2 的響應進行點缺陷模型分析，皆呈現良好線性關係，插圖則為 E2 的放大圖，其響應不具線性關係，因此於(d)特別說明，E2 峰在(d)的延展行缺陷模型呈現良好的線性關係 [69]。18
圖 1.17	作者以清楚的視覺化方法，繪製以 DLTS 分析得到的缺陷能帶圖，分別為 (a)PJ 樣品與 (b)PK 樣品[69]。19

圖 1.18	(a)參考使用之鈣鈦礦太陽能電池之能帶圖 (b)鈣鈦礦太陽能電池在暗態下的等效電路模型 (c)等效電路所模擬之電容隨頻率變化結果[43].20	
圖 1.19	不同 TiO_2 厚度之鈣鈦礦太陽能電池 $J-V$ 特性圖[77].....21	
圖 1.20	(a)鈣鈦礦太陽能電池於暗室下的 Nyquist plot 圖 (b)高頻部分放大圖。圓點代表量測結果，實線則代表電路模擬結果[77]。.....22	
圖 2.1	電子吸收能量後在能帶間的激發過程，分為橫越整個能帶的本徵與經由缺陷的非本徵過程[81]。.....25	
圖 2.2	PN 接面之電荷分布示意圖.....26	
圖 2.3	熱平衡狀態下之 PN 接面能帶示意圖，費米能階各處皆不變。.....27	
圖 2.4	電場分布圖28	
圖 2.5	載子從能帶到能帶的復合過程31	
圖 2.6	載子經由塊材的躍遷過程.....32	
圖 2.7	熱平衡時不同種類的復合過程 (a)電子捕獲 (b)電子發射 (c)電洞捕獲 (d)電洞發射.....33	
圖 2.8	Mott-Schottky 示意圖，實心線對應左軸 $C - 2$ ，空心點線對應右軸 C ，紅色線段延伸線的 x 截距為內建電壓值[21]。.....34	
圖 2.9	CV 與 DLCP 的 (a)對照樣品 (b)加入鈍化處理載子密度分布圖。CV 與 DLCP 結果之差異為表面缺陷，表面缺陷在鈍化處理後的樣品顯著降低 [38]。.....35	
圖 2.10	上圖實線與虛線分別為施加小偏壓前(實線)與後(虛線)的彎曲情形；下圖則為電荷密度施加小偏壓的前後變化[51]。.....36	
圖 2.11	半導體模型接面示意圖，由輕摻雜的 P 型半導體構成，自由電洞濃度為	



	$1.53 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ，存在一個位於價帶上方 0.3 eV 的深層缺陷，其缺陷濃度為 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ；此外存在界面缺陷，其缺陷濃度為 $4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ [51]。.....	37
圖 2.12	電容與交流偏壓變化之關係圖，電容會隨著總壓增加而增加。對每一個曲線進行二次擬合，即可得到 C_0 與 C_1 。.....	39
圖 2.13	DLCP 在不同溫度之載子密度空間分布圖。隨著溫度增加，陷阱密度對於載子密度的貢獻越大[82]。.....	39
圖 2.14	P-I-N 結構的半導體在 (a) $V_{DC} < 0$ (b) $V_{DC} = 0$ (c) $V_{DC} > 0$ 條件下的空乏區變化.....	40
圖 2.15	P 型摻雜的蕭特基接面能帶圖， E_T 為陷阱態的能量位置， E_ω 為特定頻率與溫度下可被偵測到的最深能階極限。.....	41
圖 2.16	TAS 之 $-f \times dC/df$ 與頻率關係示意圖，最大值對應的頻率隨著溫度增加向右移動。.....	42
圖 2.17	TAS 之 tDOS 與能量分布關係示意圖.....	43
圖 2.18	DLTS 之 (a)施加偏壓與 (b)電子、(c)電洞之陷阱電容響應特徵與時間關係圖。.....	44
圖 2.19	(a)電子 (b)電洞陷阱經過脈衝的空乏區變化示意圖，由左到右依序為：反向偏壓階段、施加脈衝、恢復到反向偏壓。.....	45
圖 2.20	單一時間視窗從不同溫度的電容暫態資訊(左側坐標軸)，擷取出 DLTS 訊號(右側座標軸) [83]。.....	46
圖 2.21	Arrhenius plot 結果示意圖.....	47
圖 2.22	(a)同時出現電子與電洞陷阱的 DLTS 訊號示意圖 (b)由正峰與負峰繪製	

	的 Arrhenius plot，數據點為計算 DLTS 訊號的暫態響應所獲得；實線則為數據點的擬合結果[61]。	48
圖 2.23	直流偏壓與交流偏壓於 JV 曲線示意圖，在接近開路電壓時，不適當的交流偏壓會導致量測非線性。	49
圖 2.24	Nyquist plot 示意圖	50
圖 2.25	(a)電容 (b)電感阻抗示意圖，電路中加入 $50\ \Omega$ 的串聯電阻以避免與虛軸重疊	51
圖 2.26	沃伯元件阻抗示意圖，線型為 45° 斜直線。	52
圖 2.27	常相位元件阻抗示意圖，當理想係數 $n = 1$ 實為理想電容， $n = 0.5$ 則是與沃伯元件相同。	53
圖 2.28	基本的蘭德斯電路	53
圖 2.29	蘭德斯電路阻抗示意圖	54
圖 2.30	蘭德斯電路阻抗示意圖，理想電容替換為常相位元件，半圓形隨著理想係數 n 的不同而有所改變。	55
圖 2.31	(a)有 (b)沒有負勾現象的阻抗圖譜，高頻 (HF) 在左側，低頻 (LF) 則位於右側。不同頻率貢獻的半圓大小並不一定[74]。	56
圖 2.32	本研究進行阻抗分析之等效電路	57
圖 2.33	(a)阻擋型邊界的阻抗在低頻區域會趨近於垂直上升 (b)允許電荷轉移的邊界，阻抗在低頻區域形成一個圓弧，圓弧大小會隨著電荷轉移速率增加減小。	57
圖 3.1	鈣鈦礦太陽能電池之材料堆疊示意圖	59
圖 3.2	太陽能電池樣品外觀，橘色部分為具有鈣鈦礦太陽能電池完整結構的區	

	域，此區域面積皆為 0.25 cm^3 ，共有六個區塊。.....	60
圖 3.3	太陽能電池等效電路.....	61
圖 3.4	電流－電壓量測結果示意圖.....	61
圖 4.1	SS-X50 太陽光模擬器.....	64
圖 4.2	參考標準電池 SRC-2020.....	64
圖 4.3	Keithley 2450 多功能電源電錶.....	64
圖 4.4	Agilent E4980A LCR 錶.....	65
圖 4.5	LNP95 與 T95 溫度控制器.....	66
圖 4.6	HFS350EV-PB4 探針座.....	66
圖 4.7	液態氮儲存瓶.....	67
圖 4.8	PGSTAT204 恆電位儀.....	68
圖 4.9	Booster 10A 模組.....	68
圖 4.10	(a)IV 用量測載台 (b) IS 量測使用之簡易彈簧探針.....	69
圖 4.11	儀器與電腦的架設與連接示意圖.....	70
圖 4.12	儀器架設實體圖，主要為照光 IV 區域.....	70
圖 4.13	架設儀器實體圖，主要為電容量測區域.....	71
圖 4.14	真空降溫用真空幫浦之架設圖，透過銀色管路連接到位於桌面的 HFS350EV-PB4 探針座。.....	71
圖 4.15	量測實驗流程與對應量測目標參數.....	72
圖 5.1	測試樣品 A 量測流程圖.....	73
圖 5.2	測試樣品 A 的 (a)正向 (b)反向 IV 圖，量測範圍從 -0.1 V 到 1.2 V ，掃 描速率約為 200 mV/s 。.....	74

圖 5.3	樣品 B 在所有量測之前與之後的 IV 曲線圖.....	76
圖 5.4	TAS 量測之偏壓條件.....	77
圖 5.5	樣品 B 之電容與相位對應頻率之關係圖.....	77
圖 5.6	樣品 B 之 TAS 電容頻率與溫度響應圖 (a)原始資料 (b)平滑後資料...	78
圖 5.7	樣品 B 之頻率負值與電容對頻率之乘積與頻率關係，低頻處圈起部分 有明顯隨溫度增加而向右移動的趨勢。	78
圖 5.8	樣品 B 之 Arrhenius plot.....	79
圖 5.9	樣品 B 之缺陷態密度與能量分布圖.....	80
圖 5.10	樣品 B 之 $C - V$ 與 $C^{-2} - V$ 圖，圖中黑色虛線為線性擬合結果，與橫軸 交點為內建電壓，值為 1.0764 V。	81
圖 5.11	樣品在 (a)不同溫度、頻率固定為 10 kHz 與 (b)不同頻率、溫度固定為 300K 的條件下，根據 CV 量測結果所推算之 N_{CV} 空間分布。	82
圖 5.12	樣品 B 之電容與交流偏壓溫度固定在 300 K，頻率分別為(a)1 kHz (b)5 kHz (c)10 kHz (d)50 kHz (e)100 kHz 的量測結果。	83
圖 5.13	樣品 B 之電容與交流偏壓頻率固定在 10 kHz，溫度分別為(a)300 K (b)260 K (c)220 K (d)180 K 的量測結果	84
圖 5.14	樣品 B 之 DLCP 於 (a)不同溫度、頻率固定為 10 kHz，與 (b)不同頻率 量測結果，溫度固定為 300 K 的量測結果。	85
圖 5.15	樣品 B 之 CV 與 DLCP 於溫度 300 K，且頻率為 (a) 1 kHz (b) 5 kHz (c) 10 kHz (d) 50 kHz (e) 100 kHz 之載子空間分布圖。	86
圖 5.16	樣品 B 之 CV 與 DLCP 於頻率 10 kHz，且溫度為 (a) 300 K (b) 260 K (c) 220 K (d) 180 K 之載子空間分布圖。	87

圖 5.17	樣品 B 之 CV (深色) 與 DLCP (淺色) 於 (a) 固定頻率為 10 kHz , 最低高溫到最低溫與 (b) 固定溫度為 300 K , 最高頻與最低頻之變化 ...	87
圖 5.18	樣品 B 之 DLCP 與 CV 於 300 K、10kHz 之結果與透過 $NCV = NDLC$ 計算得到的界面缺陷密度分布。	88
圖 5.19	樣品 B 在 300 K 條件下, 10 kHz 與 50 kHz 的 DLCP 曲線及其頻率扣除結果 10 kHz – 50 kHz 之陷阱密度空間分布圖。	89
圖 5.20	樣品 B 在 10 kHz 條件下, 300 K 與 180 K 的 DLCP 曲線及其溫度扣除結果 300 K – 180 K 之陷阱密度空間分布圖。	90
圖 5.21	樣品 B 在固定頻率於 10 kHz 改變溫度 (綠線) 與固定溫度 300 K 改變頻率 (紫線) 的條件下, 透過扣除計算得到的陷阱密度空間分布圖。	90
圖 5.22	樣品 B 的電容暫態圖, 正向脈衝偏壓在 $t = 0$ 時移除。	92
圖 5.23	樣品 B 在不同時間視窗設定下之 DLTS 響應訊號。每條曲線表示電容變化量 $\frac{C_1 - C_2}{C_\infty}$ 在不同溫度的變化情形。	92
圖 5.24	樣品 B 之 DLTS 的 Arrhenius plot, 黑色與紅色圓點分別對應電子陷阱與電洞陷阱的峰值; 實線為一階擬合數值。	93
圖 5.25	IS 量測之偏壓條件.....	94
圖 5.26	IS 電路擬合模型 (a) Circuit A 理想電容模型 (b) Circuit B 理想電容元件替換為常相位元件	95
圖 5.27	Circuit A 與 Circuit B 等效電路模型於 ADS 環境之模擬介面與各項參數設定	95
圖 5.28	Circuit A (藍線)、Circuit B (紅線) 電路數值之 Nyquist plot 圖比較, 兩	

	者之間的差別僅有 CPE 元間中的 n 參數。.....	96
圖 5.29	樣品 B (黑線) 之量測與 Circuit A (藍線)、Circuit B (紅線) 電路擬合之 Nyquist plot 圖。.....	97
圖 5.30	不同 DLCP 量測方法所得之缺陷密度空間分布，黑線為 DLCP 與 CV 扣除計算，溫度與頻率為 300 K 與 10 kHz；紅線為 DLCP 的溫度固定在 10 kHz 下量測，並扣除不同溫度；藍線為 DLCP 的頻率固定在 300 K 下量測，並扣除不同頻率。量測結果對應於上方鈣鈦礦太陽能電池的鈣鈦礦結構幾何，其餘結構皆非實際比例。.....	101
圖 5.31	TAS 與 DLTS 所量測之缺陷能階位置與陷阱密度比較圖，橫軸為陷阱密度，縱軸為陷阱能階位置。.....	102

表次



表 1-1	不同 CdCl ₂ 太陽能電池樣品的光電性能參數[50].....	10
表 1-2	不同 Ag-CZTSSe 薄膜太陽能電池之 DLTS 參數整理[66].....	16
表 1-3	DLTS 與 TAS 之數據比較[70].....	19
表 1-4	不同 TiO ₂ 厚度之鈣鈦礦太陽能電池 <i>J-V</i> 參數表[77].....	21
表 1-5	不同 TiO ₂ 厚度之鈣鈦礦太陽能電池等效電路參數表[77].....	23
表 1-6	量測流程與預期得到的參數[78].....	23
表 5-1	測試樣品 A 在不同階段的 IV 量測參數.....	74
表 5-2	測試樣品 A 在不同階段的 IV 量測參數變化率.....	75
表 5-3	樣品 B 在所有量測之前與之後的 IV 參數與變化量	76
表 5-4	Circuit B 等效電路於擬合樣品 B Nyquist plot 圖的各項電子元件參數..	97
表 5-5	樣品 B 之各項電性量測參數整理與參數對應實驗.....	100

符號表



A	元件有效面積	I_D	暗電流
A_W	沃伯係數	I_{SC}	短路電流
c_1	電子熱捕獲率		光電轉換最大功率電流密
c_2	電洞熱捕獲率	J_{max}	度
C_D, C_{dl}	空乏層電容	J_n	電子電流密度
C_g	幾何電容	J_p	電洞電流密度
C_s	寄生電容	J_{SC}	短路電流密度
d	鈣鈦礦太陽能電池厚度	k	波茲曼常數
D_n	電子擴散常數	n	理想因子
D_p	電洞擴散常數	N	以 CV 求得之載子摻雜濃度
e_1	電子熱發射率	N_A	受體摻雜濃度
e_2	電洞熱發射率	N_{CV}	以 CV 測得之載子密度
E_c	導帶能階	N_D	施體摻雜濃度
E_e	臨界能量	N_{DLCP}	以 DLCP 測得之載子密度
E_F	費米能階	N_T	缺陷密度
E_g	能隙	N_V	價電帶有效態密度
E_{light}	光子能量	P_{max}	光電轉換之最大功率
e_p	陷阱電洞發射率	q	基本電荷量
E_T	缺陷能量能階	R_{ct}	電荷轉移電阻
E_v	價帶能階	R_{ec}	復合係數
FF	填充因子	R_H	高頻電阻
G_n	電子產生速率	R_L	低頻電阻
G_p	電洞產生速率	R_{rec}	復合電阻
G_{th}	熱產生速率	R_s	串聯電阻
h	普朗克常數	U	淨躍遷速率
$\tilde{I}$	微小變動電流	U_n	電子復合速率
I_0	飽和電流	U_p	電洞復合速率

ν	頻率
$\tilde{V}$	微小變動電壓
V_{AC}	交流偏壓
V_{bi}	內建電壓
V_{DC}	直流偏壓
V_{max}	光電轉換最大功率電壓
V_{OC}	開路電壓
ν_{th}	載流子熱速率
W_{Dn}	N 型材料的空乏區寬度
W_{Dp}	P 型材料的空乏區寬度
x_e	臨界能量位置
Z	阻抗
Z'	阻抗實部
Z''	阻抗虛部
Z_C	電容阻抗
Z_{CPE}	常相位元件阻抗
Z_L	電感阻抗
Z_R	電阻阻抗
ϵ_0	真空介電係數
ϵ_r	相對介電係數
ϵ_s	半導體介電係數

μ_n	電子移動率
μ_p	電洞移動率
σ_n	電子捕獲截面
σ_p	電洞捕獲截面
τ	等效電路之時間常數
τ_{max}	DLTS 峰值之時間常數
τ_n	電子的載子生命週期
τ_p	電洞的載子生命週期
ν_0	嘗試逃脫頻率
ψ_{bi}	內建位能
ψ_B	費米能階到本質能階能量
ψ_{Bn}	N 型材料之 ψ_B
ψ_{Bp}	P 型材料之 ψ_B
ψ_i	半導體位能
ψ_n	N 型邊緣相對塊材的能量彎曲
ψ_p	P 型邊緣相對塊材的能量彎曲
ω	角頻率



第一章 緒論

1.1 研究背景與動機

隨著能源危機與環保意識的高漲，發展高效率、低成本且環境友善的再生能源技術早已成為全球關注的焦點。其中，太陽能技術因其取之不盡、用之不竭，而備受重視。在太陽能電池的領域中，鈣鈦礦太陽能電池 (Perovskite Solar Cells, PSCs) 憑著優異的光吸收能力、便宜的材料組成，與相對容易的製程，在過去十數年間效率快速提升，已成為極具潛力的下一代光電轉換裝置。

在 2009 年時，鈣鈦礦太陽能電池的光電轉換效率僅有 3.8%[1]，過了十六年後，根據 2025 年最新的報告，鈣鈦礦太陽能電池的光電轉換效率最高已經可達到 26.9 % 的水準[2]，在 0.1 cm^2 的小面積樣品中，甚至可以達到 27.3% 的轉換效率，超過許多不同架構下的矽基太陽能電池。此外，由於鈣鈦礦與矽的能階不同，因此也發展出將鈣鈦礦與矽堆疊串連的多接面結構[3]，如此一來便能夠吸收更完整的太陽光光譜。目前由 LONGi 中央研發機構所製作的 1 cm^2 雙端矽 / 鈣鈦礦串聯太陽能電池的效率則是可達到 34.85%[2]。

然而，儘管鈣鈦礦太陽能電池具備高效率與經濟實惠的製程優勢，其長期穩定性與大面積製造使用的商業化應用仍然面臨諸多挑戰[4-10]。材料中的缺陷是造成這些問題的一大來源，這些缺陷主要來自鈣鈦礦太陽能電池製程中，快速揮發與反應的溶劑，空氣、熱、光、水氣等因素也會加快缺陷的形成[6]。缺陷會導致載子有非輻射復合[7]、電荷累積、離子遷移等現象產生，進而造成元件效率下降[8, 11]。此外，由於鈣鈦礦太陽能電池中的本體與界面缺陷會捕捉電子與電洞，造成電子復合，因此會嚴重降低元件的電子擷取效率，且邊界缺陷帶來的效率損失會比本體缺陷要多[12, 13]。本體缺陷與界面缺陷對於電子電洞的影響示意圖如圖 1.1 所示。

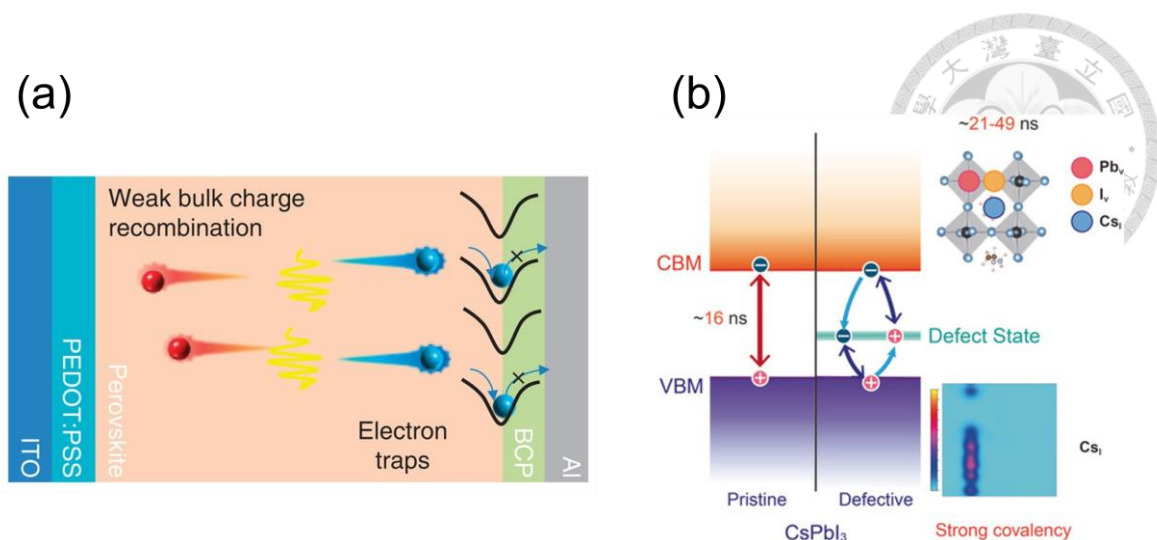


圖 1.1 (a) 電子在界面缺陷中復合，降低電子擷取效率[12] (b) β -CsPbI₃ 本體缺陷引起的電子電洞復合現象[14]

因此，如何準確的量測與分析缺陷的性質與分布，是推進鈣鈦礦太陽能電池成為新一代能源替代方案的關鍵[15, 16]。本研究同時引入驅動電容剖析 (Drive-Level Capacitance Profiling, DLCP)、電容 - 電壓 (Capacitance-Voltage, CV)、熱導納頻譜 (Thermal Admittance Spectroscopy, TAS)、深能級暫態譜 (Deep Level Transient Spectroscopy, DLTS) 等電性量測方法，並以阻抗圖譜 (Impedance Spectroscopy, IS) 之結果建立等效電路模型，希望能夠建立系統性分析鈣鈦礦太陽能電池的方法，使研究者能更全面的理解缺陷行為與其對元件性能之影響，並藉此優化元件製程或材料選擇，為未來高效率、高穩定性元件設計提供參考依據。

1.2 文獻回顧

鈣鈦礦太陽能電池在過去十年中快速發展，已成為光電領域的熱門研究項目，其高效率與低製程成本的優勢使其被視為下一代太陽能電池的有利競爭者[17]。隨著研究的深入，學界逐漸認識到材料與界面中的缺陷對元件性能與穩定性有著關鍵影響。

本章節將依據現有文獻，針對三個層面進行回顧。首先，介紹電性量測在缺陷分析上的應用與限制。之後會探討在低溫與低頻條件下，分別進行量測時對缺陷辨

識的優勢。最後討論等效電路模型於鈣鈦礦太陽能電池中的物理含義，藉此建立對後續分析理論基礎與方法依據。



1.2.1 電性量測於缺陷分析之應用

電性量測技術長期以來被廣泛應用於半導體元件的物理性質分析，特別是在缺陷密度、載子濃度與能階分布等方面，具備非破壞性、高靈敏度與優秀的解析能力等優點。CV 技術是最為基礎且常見的方法，可調整偏壓來控制空乏層厚度，推導出載子濃度與內建電壓[18-27]。然而，由於鈣鈦礦材料本身存在離子導電相關特性，且界面結構較複雜，使得 CV 的結果常受到限制導致量測結果失真，因此需要其他技術例如 DLCP 進行交叉驗證。

在 2024 年時，Junjie Zhou 等人利用 CV 量測，比較新型的電洞傳輸層材料 T2 與傳統材料 spiro-OMeTAD 對於內建電壓的影響，並且以斜率變化探討電洞傳輸層與鈣鈦礦界面是否有電荷累積的現象出現[27]。圖 1.2 為暗室中的 $C^{-2} - V$ 圖，將圖中的直線進行擬合，並延伸到 x 軸，可以得到不同樣品的內建電壓，此部分將會在後續理論部分有更進一步的說明。從圖 1.2 中紅色與黑色的擬合線段可以發現，以 T2 作為 HTL 的紅色區段，其內建電壓為 1.07 V，高於以 spiro-OMeTAD 作為 HTL 元件的 1.01 V。作者指出，由於較高的內建電壓代表更大的電場驅動力，有助於更有效的載子分離與收集，進而能夠降低界面復合，提升開路電壓。以 T2 作為 HTL 的材料在摻雜效率接近的條件下，最高佔據分子軌域能階較低，這個現象與 T2 元件的內建電壓較大結果相輔相成。

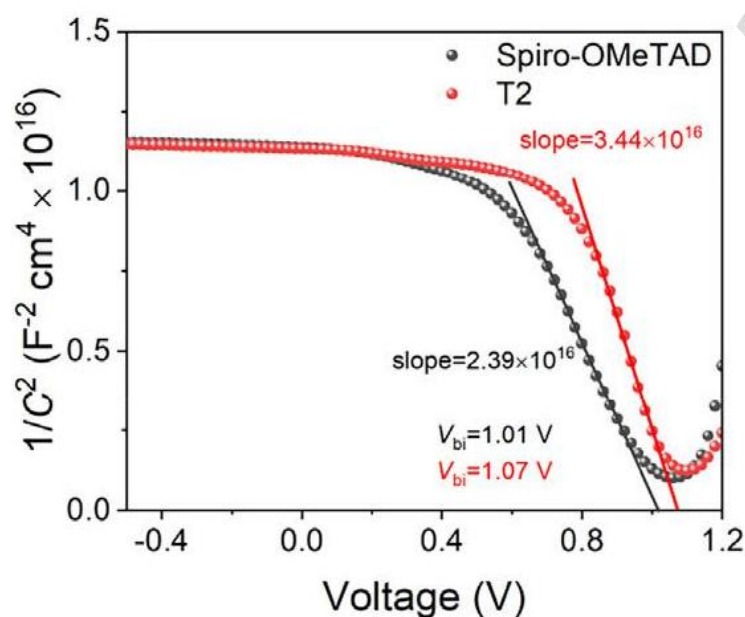


圖 1.2 暗室中 $C^{-2} - V$ 關係圖，其擬合線段與 x 軸的交點為內建電壓[27]。

DLCP 是一種分析半導體能隙中缺陷的空間分布的技術，目的是要解決 CV 方法在深能階且陷阱密度較高的材料中，會因深能階有不同的時間常數而失真。此方法最初由 C.E. Michelson 等人於 1985 年成功分析氫化非晶矽 (a-Si:H) 的能矽缺陷密度[28]。

近十年來，有許多研究使用 DLCP 量測來分析不同樣品的缺陷分布[29-44]。例如，2023 年時，Alan Jiwan Yun 等人探討了在 85 °C 熱退化的條件下，探討 N-I-P 結構鈣鈦礦太陽能電池中的電子陷阱與元件效能之間的關聯性[29]。為了比較這些差異，作者使用未摻雜的 CsFAMA 與摻雜 LiF 的 CsFAMA 進行比較。圖 1.3a 為鈣鈦礦太陽能電池結構圖，圖 1.3 b、c 分別為初始與經過 85 °C 、1500 小時熱退化之 PCE。從圖中可以發現，經過 LiF 摻雜的元件保持初始效能的 91%，而未經摻雜的元件只剩下 81%。

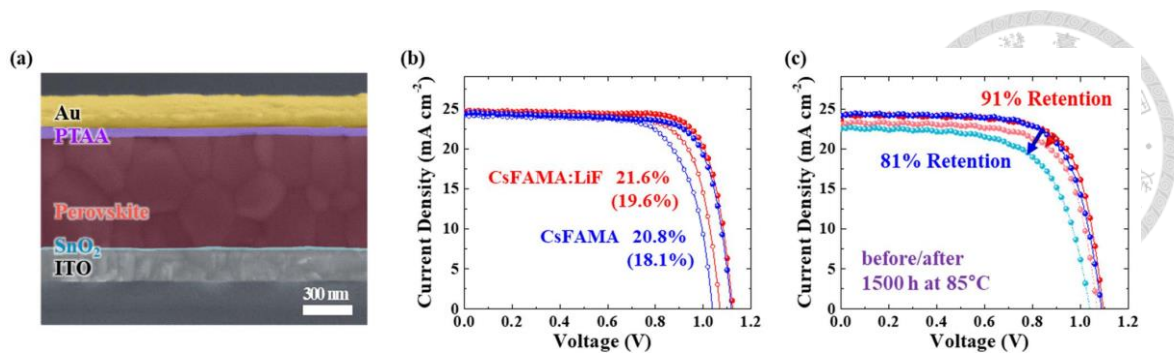


圖 1.3 (a)鈣鈦礦太陽能電池構造 (b)摻雜與未摻雜 LiF 的初始 PCE，實心點為反向掃描，空心點為正向掃描 (c)鈣鈦礦太陽能電池於 85 °C 、1500 小時熱處理後之穩定性結果，紅色為摻雜 LiF，藍色為未摻雜[29]。

為了能夠觀察陷阱在熱處理過程中在空間位置上的變化，作者使用 DLCP 量測來進行分析[29]。圖 1.4 為 DLCP 分析得到的陷阱深度分析圖，作者假設在 1 MHz 高頻下量測到的載子濃度僅來自自由載子，將總載子濃度扣除自由載子濃度，則可以獲得 1 kHz 的低頻條件下的陷阱濃度。從圖中的結果可以發現，無論元件有無摻雜 LiF，經過數小時的熱處理後，元件鈣鈦礦本體內的陷阱濃度皆會顯著增加，而靠近界面處的陷阱，在有摻雜 LiF 的元件中則明顯受到抑制。圖 1.5 為鈣鈦礦太陽能電池分別在兩個界面與鈣鈦礦本體中三個位置的陷阱密度在不同熱退化時間後的變化，從圖中可以發現，鈣鈦礦與電子傳輸層 (Electron Transport Layer, ETL) 界面的陷阱密度逐漸下降，且相較於鈣鈦礦與電洞傳輸層 (Hole Transport Layer, HTL) 的界面高出一個數量級，說明對於 N-I-P 結構的鈣鈦礦太陽能電池，ETL 界面對於元件穩定性更重要。摻雜 LiF 的元件在兩個界面的陷阱密度幾乎都比未摻雜元件低了一個數量級，此研究可以證明，加入 LiF 能夠在鈣鈦礦太陽能電池的製程期間抑制缺陷形成，並且減緩後續劣化的趨勢，同時可以減緩 PEC 的衰退。

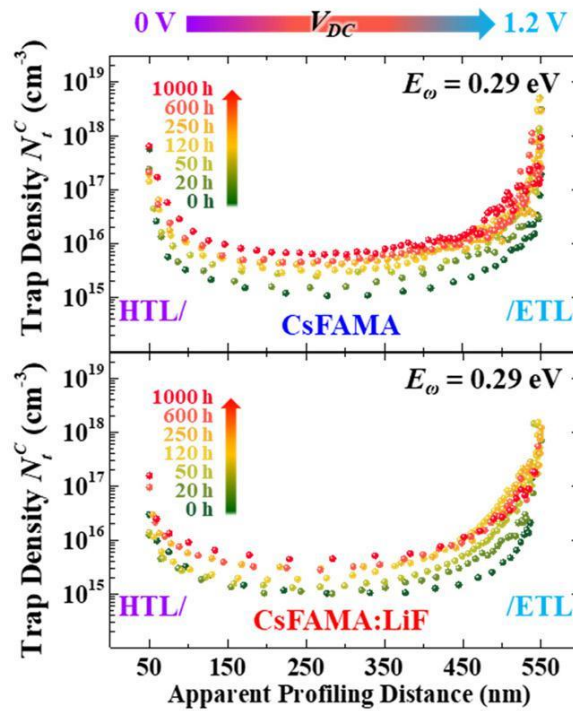


圖 1.4 以 DLCP 方法測得不同熱處理時間的陷阱密度空間分布[29]

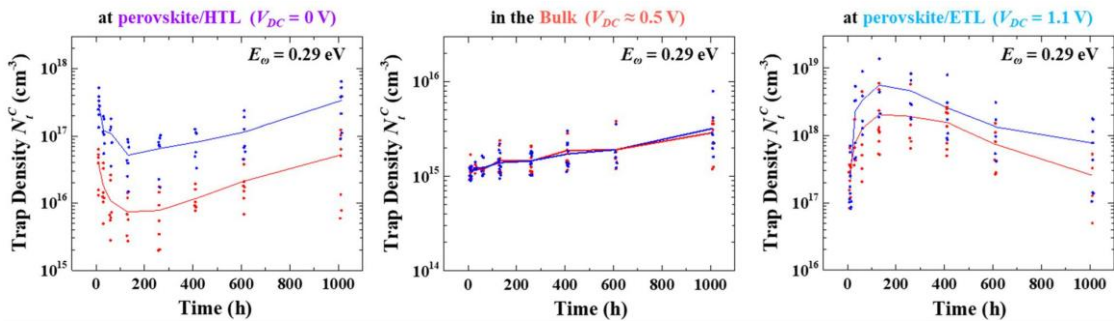


圖 1.5 鈣鈦礦太陽能電池兩個界面與鈣鈦礦本體，在不同熱穩定測試期間之陷阱密度統計結果[29]。

2024 年時 Jinsong Huang 等人以 DLCP 證明在 $\text{FA}_{0.3}\text{MA}_{0.7}\text{PbI}_3$ 多晶薄膜太陽能電池中添加 $\text{Zn}(\text{OOSCF}_3)_2$ 後，除了與碘間隙相關的陷阱密度會稍微下降外，整個鈣鈦礦薄膜的深層陷阱密度都有所下降[45]。圖 1.6 為添加與未添加 $\text{Zn}(\text{OOSCF}_3)_2$ 於陷阱深度為 0.35 eV 之缺陷空間分布，可以明顯發現，無論是在靠近空間兩側的邊界處，或是在鈣鈦礦本體內，陷阱深度皆有顯著下降的趨勢。作者解釋，由於添加物能夠移除多餘的碘離子，因此能夠減少樣品的陷阱密度。

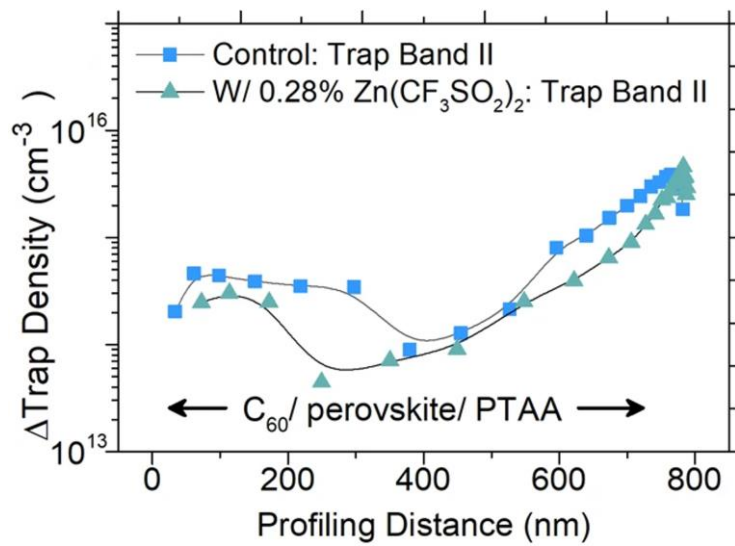


圖 1.6 添加與未添加 $\text{Zn}(\text{OOSCF}_3)_2$ 的鈣鈦礦太陽能電池樣品於陷阱深度為 0.35 eV 之缺陷空間分布[45]

為了證明 DLCP 的剖面深度 (Profiling Distance) 是否確實對應到材料在真實空間中的物理距離, Jinsong Huang 等人於 2020 年以空間限制法, 在已經具備由聚三苯胺 (PTAA) 組成的 HTL 材料和氧化銦錫 (ITO) 的基板上, 合成厚度為 35 μm 的甲基胺碘化鉛鈣鈦礦單晶薄膜材料, 並在其繼續生長之前, 將表面在空氣中暴露一分鐘以製造充滿缺陷的邊界層, 隨後使其繼續生長 18 μm 的材料[31]。這對應到反式 P-I-N 結構太陽能電池, 與本研究後續量測使用的電池樣品相同。由圖 1.7 的結果可以發現, 以上述方法製造的鈣鈦礦太陽能電池, 在掃描式電子顯微鏡 (SEM) 影像中有發現一個明顯的界面層, 且 DLCP 剖面深度在 18 μm 出現一個陷阱密度相對較高的峰值。這個現象足以證明 DLCP 剖面深度在 P-I-N 結構的鈣鈦礦太陽能電池中, 起始位置為位於頂端的 ETL 材料與鈣鈦礦層的界面, 剖面深度另一端則是與鈣鈦礦層與 HTL 材料的界面。

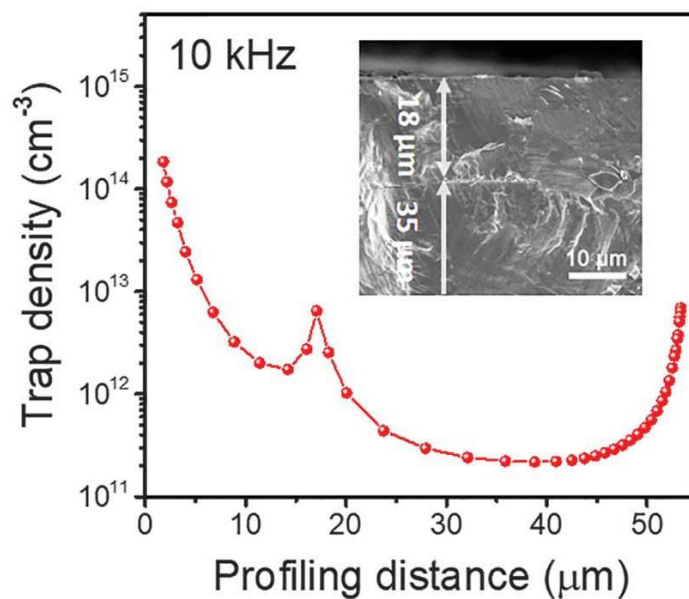


圖 1.7 陷阱密度與深度關係圖，右上插圖為 MAPbI_3 的掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) 影像。顯微鏡可見的界面層對應到 DLCT 剖面深度於 $18\ \mu\text{m}$ 處高起的陷阱密度[31]。

CV 與 DLCP 都是相當實用的量測技術，但是在實務的量測上會有所限制。許多文獻提到，CV 的響應來自於自由載子、本體缺陷與界面缺陷，相較之下，DLCP 則主要來自自由載子與本體缺陷[35-40, 46-49]。因此，我們可以透過估算 CV 與 DLCP 測得的缺陷密度差異值，得到界面缺陷密度。

在 2016 年時，Daniele Menossi 同時利用 CV 與 DLCP 量測，在不同溫度下分析使用低基板溫度進行 CdTe 沉積，並以濕式方式施加 MgCl_2 活化處理所製作的元件的載子濃度以及淺層與深層缺陷的濃度與空間分布，並將其與傳統使用 CdCl_2 活化處理的元件進行比較[50]。由於 CV 提供淺層與深層缺陷行為，而 DLCP 則是對淺層缺陷響應較明顯，因此可以透過比較兩者之間的差異來評估材料深層缺陷的相對濃度[51]。

圖 1.8(a)到(d)為以不同溶液處理之 CdTe 樣品的 CV 與 DLCP 量測結果，當施加 $200\ \mu\text{L}$ 的 20% MgCl_2 溶液，或是更高濃度的處理時，可以觀察到 CdTe 層的電荷濃度超過 $10^{14}\ \text{cm}^{-3}$ 。隨著溶液用量的增加，載子濃度也同步上升，從圖 1.8(d)可以發現載子濃度與圖 1.8(a)相比上升了不少。

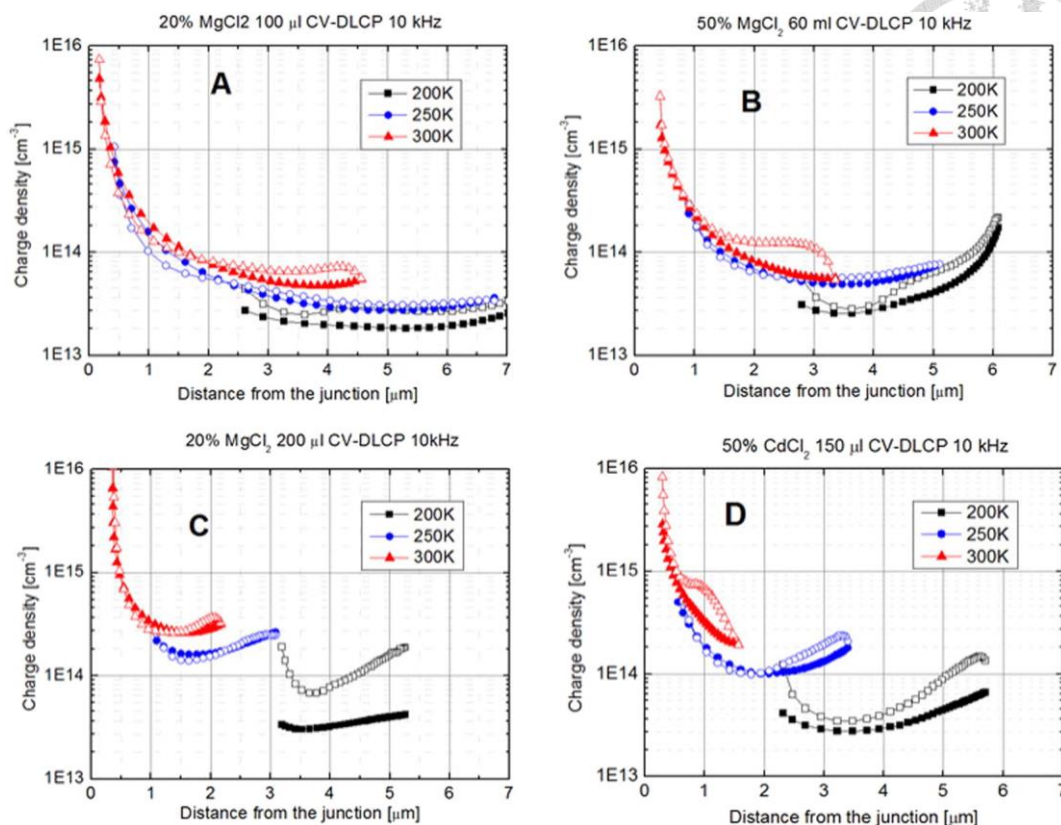


圖 1.8 在 10 kHz 頻率的條件下，針對不同樣品的 CV（空心點線）與 DLCP（實心點線）量測結果：以(a)100 μL 與 (c)200 μL 的 20% MgCl_2 溶液，以及以 (b) 60 μL 的 50% MgCl_2 溶液與 (d)作為對照組的傳統 CdCl_2 處理的樣品[50]。

透過觀察表 1-1 可以發現， MgCl_2 的劑量超過 60 μL 的 50% 濃度時，樣品的開路電壓開始下降，且元件效率降低，作者將這個現象歸因於主動層內部的缺陷濃度變化，對應到圖 1.8(b)中，CV 與 DLCP 差異相對於圖 1.8(a)較大的現象。而使用 100 μL 的 20% 濃度的較少量溶液進行處理，與較大量的 200 μL 、20% 溶液處理的樣品，載子濃度則是從約 $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 上升至約 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ，且 CV 與 DLCP 的曲線會趨於重疊，這代表 MgCl_2 在超過某個劑量時，深層缺陷會被補償。除此之外，使用 20% 的 MgCl_2 濃度處理的樣品，在 300 K 的條件下，CV 曲線低於 DLCP 曲線，同樣可以解釋為深層缺陷已被補償。對於不同溫度的結果，可以發現在更低溫的條件下，CV 與 DLCP 之間的差異會變得更大，作者說明這部分的現象代表缺陷尚未被補償。

表 1-1 不同 CdCl_2 太陽能電池樣品的光電性能參數[50]

MgCl_2 –sample treatment	J_{SC} (mA)	V_{OC} (mV)	FF (%)	η (%)
20% MgCl_2 100 μl , 380°C	23.7	788.9	66.1	12.4
20% MgCl_2 200 μl , 380°C	23.4	760.8	59.8	10.6
50% MgCl_2 60 μl , 380°C	23.7	838.2	65.5	13
50% MgCl_2 200 μl , 395°C	23.2	781.9	62.7	11.4
20% MgCl_2 140 μl , 380°C	23.6	852.3	71.1	14.3

透過以上的分析，可以說明雖然以 CdCl_2 製作的樣品元件效率仍然比以 MgCl_2 製作的元件效率略高，可能與 MgCl_2 樣品中的較低電荷濃度與缺陷結構有關，但作者說明 MgCl_2 還是一種良好的傳統 CdCl_2 替代品。

在 2017 年時，Rimmaudo 等人利用 CV 與 DLCP 的結果分析 Br-MeOH 蝕刻的影響[52]。與 Menossi 等人的研究相同，Rimmaudo 等人將 DLCP 定義為接近價帶的淺層缺陷，CV 則同時反映淺層與深層缺陷的電荷貢獻。CV 與 DLCP 的比較在 10 kHz 和 1 MHz 的條件下進行。從(圖)可以發現在 10 kHz 的量測結果中，經過 40 秒蝕刻的電荷濃度明顯較高，DLCP 相對於其他樣品，位於較高的位置，代表蝕刻會影響淺層缺陷濃度。將頻率提升到 1 MHz 時，則可以發現淺層缺陷的響應下降，代表深層缺陷的貢獻變得更為明顯。

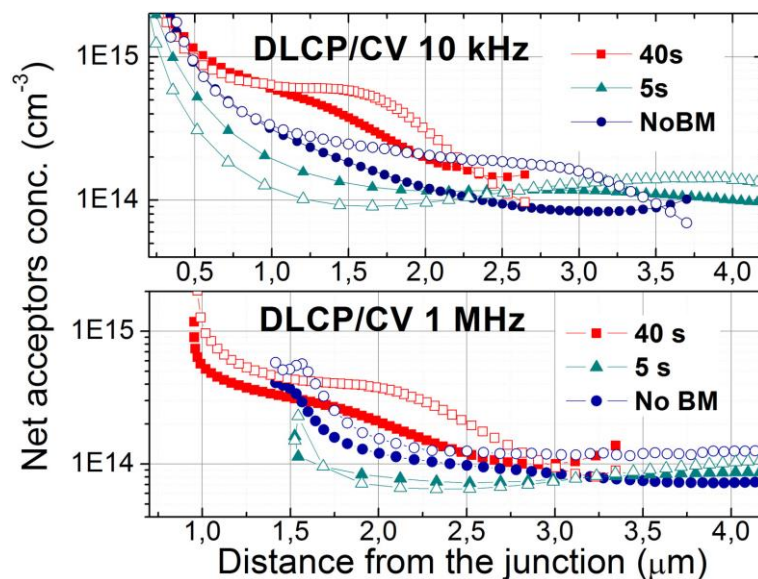


圖 1.9 不同蝕刻時間樣品之 DLCP (實心點) 與 CV (空心點) 於 1 kHz (上

圖) 與 1 MHz (下圖) 之缺陷與摻雜濃度變化[52]。

作者說明，未經過蝕刻的樣品有較小的靜電荷濃度，且當頻率增加時，深層缺陷的反應變小，淺層缺陷響應則保持不變，證明深層缺陷與蝕刻處理有關。

在 2023 年時，Jiazheng Zhou 等人利用 CV 與 DLCP 量測，成功量化出高壓與低壓硒化處理後的銅鋅錫硫硒 (CZTSSe) 太陽能電池的界面與鈣鈦礦本體缺陷差異[49]。圖 1.10 為不同處理方式的元件在 CV 與 DLCP 量測所推導出的載子濃度差異。在 1 kHz 下，1 大氣壓與 1.6 大氣壓元件的界面缺陷由 CV 與 DLCP 結果的差值來決定，界面缺陷分別為 $6.01 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 與 $4.14 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 。本體缺陷濃度則是由低頻 1 kHz 與高頻 100 kHz 的 DLCP 量測結果差值來推算，1 大氣壓與 1.6 大氣壓的本體缺陷濃度分別為 $1.31 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 與 $6.80 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 。從結果來看，在製程中提高腔體壓力，有助於將本體缺陷濃度降低一個數量級，同時也可以降低界面的缺陷濃度。從圖 1.11 可以發現，經由 1.6 大氣壓處理的光電轉換效率 (Power Conversion Efficiency, PCE) 較大，其中 PCE 為入射的太陽光功率與最大輸出功率的比值。因此，此研究提出的製程改良方法可以提高 CZTSSe 太陽能電池的性能。

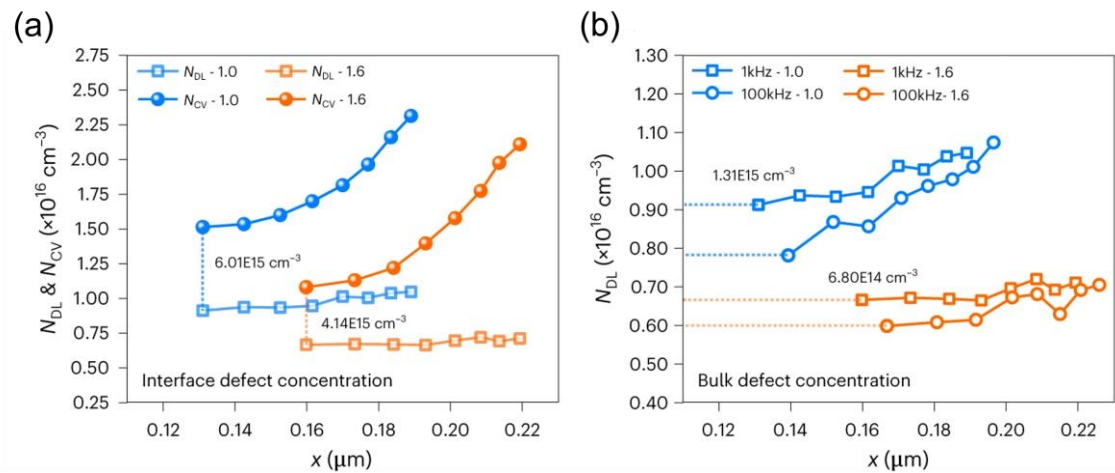


圖 1.10 (a)在 1 kHz 低頻下 CV 與 DLCP 載子濃度差異，可分析界面缺陷濃度

(b)在不同頻率下的 DLCP 載子濃度值，可分析本體缺陷濃度[49]。

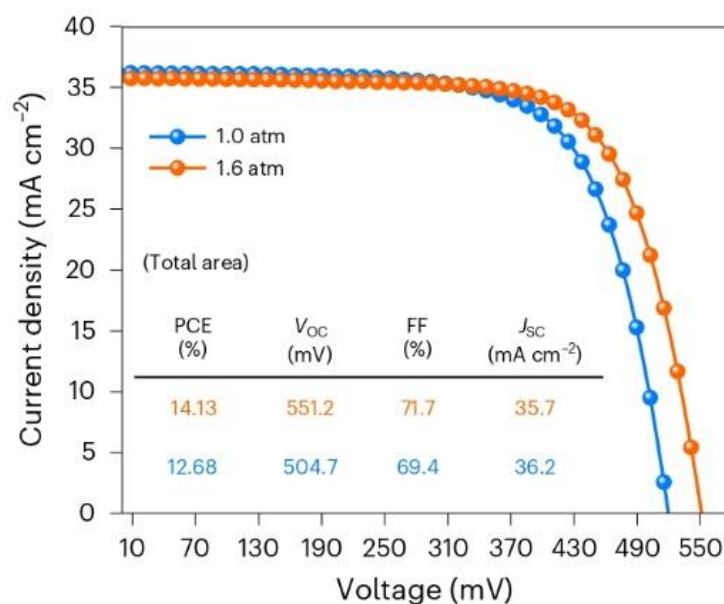


圖 1.11 以不同壓力處理之 CZTSSe 太陽能電池 J-V 圖，1.0 大氣壓處理之 PCE 為 12.68%，1.6 大氣壓處理之 PCE 為 14.13%[49]。

1.2.2 低溫與低頻條件下之電性行為與缺陷活化能分析

鈣鈦礦太陽能電池的研究中，溫度與頻率是影響電性響應與缺陷表現的重要實驗變因。傳統的常溫量測雖能夠提供元件性質的初步評估，但對於深能階缺陷、慢速反應機制或界面陷阱常溫與相對高頻的條件下不容易被觀察出來。透過將量測條件調整至低溫與低頻範圍，可以有效抑制熱與快速量測造成的響應並且改變離子的移動行為，使深層缺陷與界面態特徵得以被放大與觀測，進而提升缺陷辨識與分析的靈敏度。TAS 與 DLTS 能夠透過掃描溫度或頻率來有效的量化陷阱的活化能。IS 則能夠將高頻與低頻特徵區隔出來，提供快速電子轉移與慢速離子漂移的物理作用。

TAS 是藉由在不同溫度下掃頻量測太陽能電池等半導體元件的電容變化，分析元件中缺陷深度的強大工具[12, 53-57]。在 2019 年時，Yihua Chen 等人利用 TAS 量測，證明添加甲脒陽離子為主的弱鹼性添加劑，能夠抑制混合陽離子鈣鈦礦((FA, MA, Cs) Pb(I, Br)₃) 中的深能階缺陷密度[58]。在 Yihua Chen 等人的研究中，一般的 (FA, MA, Cs) Pb(I, Br)₃ 鈣鈦礦薄膜電池命名為 PVSK，添加弱鹼性溶液甲脒乙酸鹽 (FAAc) 的 (FA, MA, Cs) Pb(I, Br)₃ 鈣鈦礦薄膜電池則是稱為 PVSK-FA。圖

1.12 為兩種樣品的光致發光量子效率 (Photoluminescence Quantum Efficiency, PLQE)，隨著激發功率的提升，PVSK-FA 的 PLQE 快速提升，在激發功率為 100 mW/cm^2 時，達到 PVSK 的兩倍以上，表示 PVSK-FA 的深能階缺陷減少。

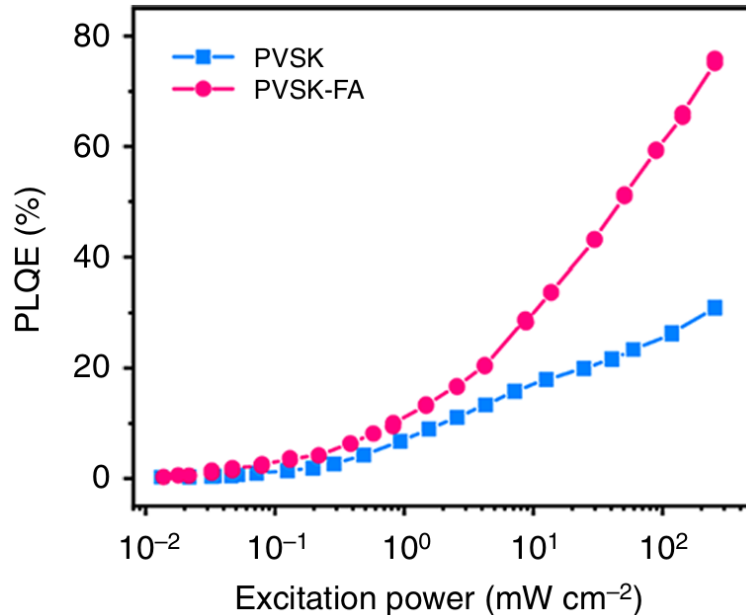


圖 1.12 PVSK 與 PVSK-FA 的 PLQE 與激發功率關係圖[58]

作者為了將深能階缺陷的變化量化出來，進一步進行 TAS 的量測分析，溫度範圍為 250K 到 350K，量測以 10K 為間隔增加。圖 1.13a、圖 1.13b 分別為 PVSK 和 PVSK-FA 的電容對頻率在不同溫度之間的關係圖，作者將此對應的變化關係繪製成圖 1.13c 的 Arrhenius plot，並進行一階的線性擬合，斜率取負號即為元件的活化能，PVSK 和 PVSK-FA 的活化能分別為 282 meV 和 238 meV。計算部分在第二章理論的部分會有更深入的介紹。圖 1.13d 為陷阱態密度 (trap density of states, tDOS) 在能階中的分布圖，從這些結果可以發現，PVSK 在 282 meV 附近出現較高的缺陷態密度，而 PVSK-FA 在 282 meV 附近的缺陷態密度則是大幅降低了一到兩個數量級，在 100 meV 到 200 meV 附近的淺能階缺陷也被顯著抑制。

經過以上分析，作者認為，在鈣鈦礦太陽能電池中加入弱鹼性添加劑能夠抑制缺陷形成，並在製作完成的鈣鈦礦薄膜中得到更小的缺陷活化能。

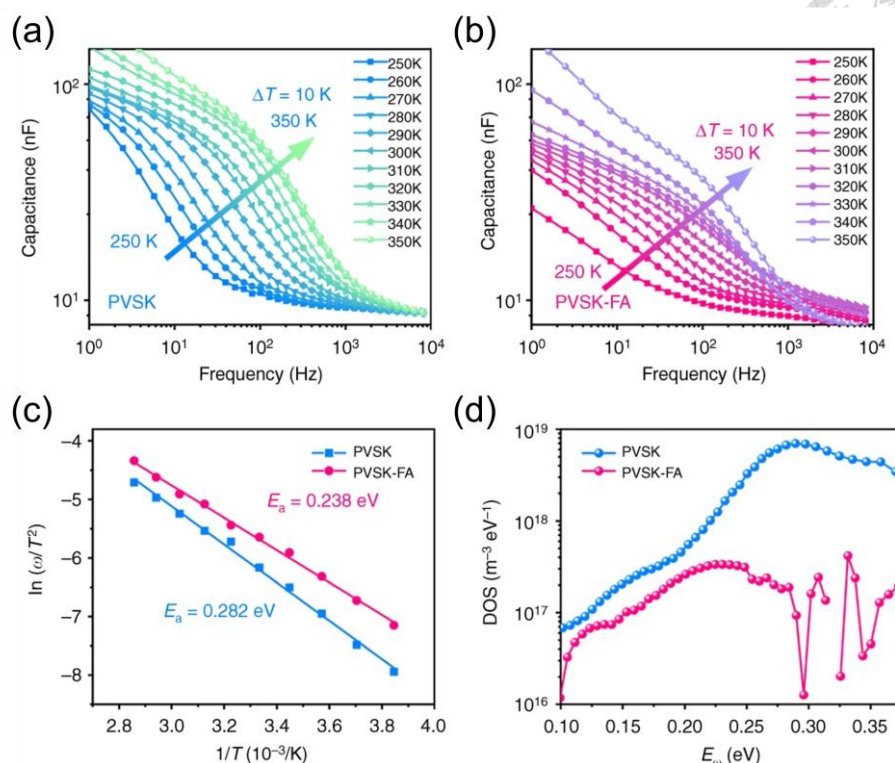


圖 1.13 (a) PVSX 和 (b) PVSX-FA 的電容對頻率隨著不同溫度的變化關係 (c) 兩種樣品的 Arrhenius plot，斜率取負值為活化能，分別為 282 meV 和 238 meV (d) 缺陷態密度分布圖，結果顯示 PVSX-FA 的缺陷受到抑制，缺陷態密度在各能量處皆偏低[58]。

TAS 與 DLTS 都是用不同溫度的電容變化研究半導體缺陷的工具，但是核心概念不盡相同。TAS 是在固定的偏壓下掃描小訊號頻率，量測電容對於頻率的變化，屬於頻率域的方法，但是會同時觀察到載子陷阱與慢速離子與界面的極化。相較於 TAS，DLTS 則是利用施加填充脈衝後，觀察電容暫態隨時間衰減的變化，屬於時間域的方法，可以精確給出單一深層能階的能量[59-65]。

2023 年時，Nafees Ahmad 等人利用 DLTS 說明摻雜銀的銅鋅錫硫硒太陽能電池 (Ag-CZTSSe) 吸收層，以氧化鋅錫 (ZTO) 與傳統的硫化鎘 (CdS) 做為緩衝層的深層缺陷差異，並說明為何使用 ZTO 的元件可以將效率提升到 11.8%[66]，其中 ZTO 和 CdS 緩衝層分別以原子層沉積 (Atomic Layer Deposition, ALD) 和化學浴沉積 (Chemical Bath Deposition, CBD) 製作。圖 1.14a 為 DLTS 在不同溫度的訊號，可以繪製成圖 1.14b 的 Arrhenius plot。從圖 1.14b 的 Arrhenius plot 資訊可以知道，ZTO 元件和 CdS 元件的施體與受體的缺陷活化能和缺陷密度則整理於表

1-2。

從圖 1.14b 和表 1-2 的結果可以發現 ZTO 元件的缺陷活化能和缺陷密度都較 CdS 元件來得低。圖 1.14c 和圖 1.14d 則分別為 CdS 和 ZTO 元件缺陷的示意圖，圖中的黃色區塊為 $\text{Cu}_{\text{Zn}} + \text{Sn}_{\text{Zn}}$ 的陷阱密度群，能量較深的綠色區塊則為 Cu_{Sn} 反位體接受缺陷[67, 68]。圖 1.14c 在深度為 277 meV 和 327 meV 的缺陷，其缺陷密度分別為 $1.11 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 與 $2.14 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ；圖 1.14d 在深度為 257 meV 與 312 meV 的缺陷密度則分別為 $1.07 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 與 $1.99 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 。作者解釋，ALD 沉積過程中的環境可能為吸收層創造低溫退火條件，因此能在以 ZTO 做為緩衝層的太陽能電池中獲得較低的缺陷濃度。由於 ZTO 具有高透明度、能帶相對整齊、寬能隙以及較少的深層缺陷提供減少了界面復合，搭配 ZTO 緩衝層的 Ag-CZTSSe 太陽能電池，能夠展現出 11.8% 的 PCE。

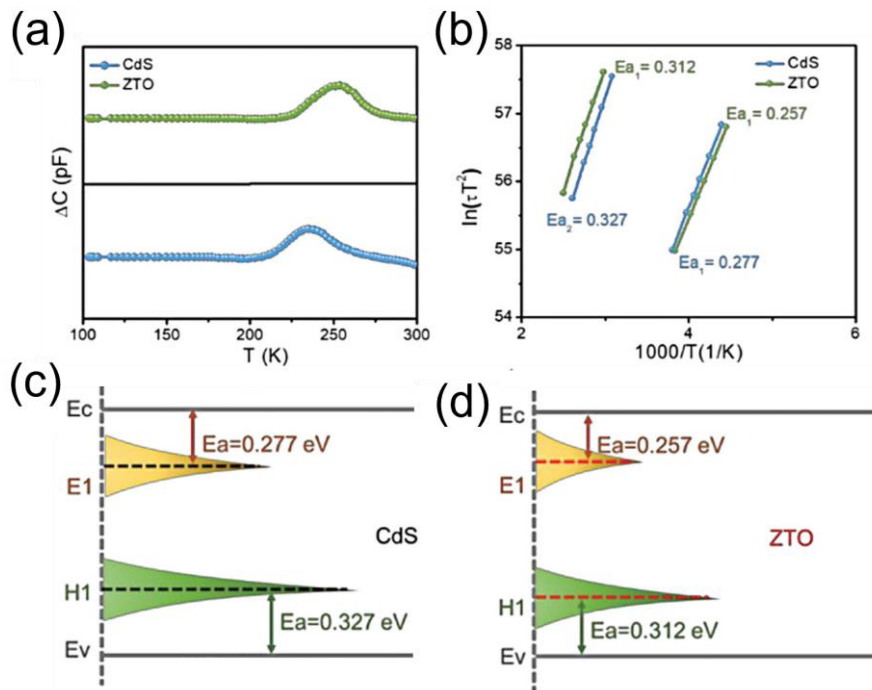


圖 1.14 ZTO 和 CdS 元件的 (a) DLTS 訊號 (b) Arrhenius plot，以及 (c) CdS 和 (d) ZTO 的缺陷密度與能量分布圖[66]。

表 1-2 不同 Ag-CZTSSe 薄膜太陽能電池之 DLTS 參數整理[66]

Device	Defects	E_A [eV]	N_T	Defect type	Possible defect
Ag-CZTSSe/CdS	E1	0.277	1.11×10^{14}	Donor	$[Cu_{Zn} + Sn_{Zn}]$
Ag-CZTSSe/CdS	H1	0.327	2.14×10^{14}	Acceptor	Cu_{Sn}
Ag-CZTSSe/ZTO	E1	0.257	1.07×10^{14}	Donor	$[Cu_{Zn} + Sn_{Zn}]$
Ag-CZTSSe/ZTO	H1	0.312	1.99×10^{14}	Acceptor	Cu_{Sn}

在 2016 年時，Sung Heo 等人利用 DLTS 技術，量測 $Cu(In_{1-x}Ga_x)(Se_{1-y}S_y)_2$ (CIGSS) 薄膜太陽能電池的缺陷深度分布[69]。該研究使用不同的脈衝寬度與電壓，觀察到樣品中存在四種缺陷，分別為兩個電子陷阱：在 140 K 的 0.2 eV 的 E1 與 300 K 的 0.47 eV 處的 E2；以及兩個電洞陷阱：在 100 K 的 0.1 eV 處的電洞陷阱 H1 與 250 K 的 0.4 eV 處的 H2。並以歐傑電子能譜(AES)、X 光光電子能譜(XPS) 與 DLTS 數據來獲得 CIGSS 的能帶結構圖。研究結果發現，當 CIGSS 中的硫含量增加時，價帶位置會下降，另外發現增加 E2 缺陷會導致 V_{oc} 劣化。

作者製作了兩種不同的 CIGSS 樣品，第一種樣品命名為 PK，在 400°C 升溫至 500°C 的過程中，放置在惰性氣體環境，接著再填充硫氣後進行硫化處理；第二種樣品命名為 PJ，則是在硒化處理完成後立即填充硫氣。圖 1.15(a)與圖 1.15(b)為 PJ 與 PK 樣品在不同的反向與正向偏壓條件下，脈衝高度為 0.2 V 的 DLTS 量測結果。從圖中可以發現，透過改變偏壓，耗盡區的深度會隨之變化，因此可以探測到樣品中不同深度的缺陷狀態。例如 PJ 樣品在反向偏壓區，可以得到 H1 與 H2 兩種峰值訊號；在正向偏壓區則是會出現 E1 與 E2 兩種峰值。

圖 1.15(c)與圖 1.15(d)則是結合 AES 能隙剖面、XPS 價帶能譜以及圖 1.15(a)與圖 1.15(b)的 DLTS 量測結果，共同繪製出的 PJ 與 PK 樣品能帶圖與其缺陷對應的能階位置。此研究發現，在正向偏壓區域中，H1 與 H2 的缺陷濃度下降，且能階位置向較高能量位移；反向偏壓的 E1 缺陷則是濃度增加，能階向較低能量處位移，且 E2 峰於耗盡區界面迅速上升。

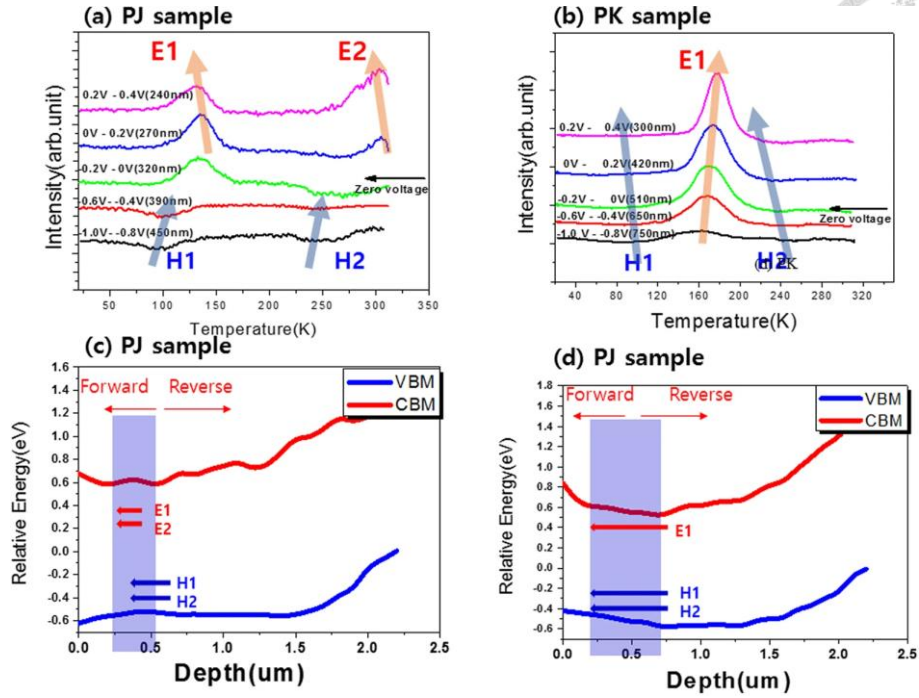


圖 1.15 在不同的 DLTS 偏壓條件下對 (a)PJ 與 (b)PK 樣品進行量測，藉由改變偏壓，可以利用 DLTS 分析到不同深度的缺陷能階分布。(c)PJ 與 (d)PK 樣品的缺陷能階圖，圖中整理了由 DLTS 量測所觀察到的各個缺陷能階相對於導帶與價帶的位置[69]。

圖 1.16(a)與圖 1.16(b)為不同脈衝的寬度條件下，電子缺陷 E1、E2 與電洞缺陷 H1、H2 的 DLTS 圖譜變化，從圖中的結果可以分析在不同填充條件下的響應行為，有助於分辨缺陷的類型，並進一步分析其對元件性能的影響與缺陷對於載子捕獲過程的時間相依性。圖 1.16(c)則為 E1、H1、H2 根據(1.1)做圖的線性關係。其中 ΔC_{∞} 為熱平衡電容， ΔC_t 為時間為 t 時的電容， σ_p 為陷阱捕捉面積， v_{th} 為熱速度， $p(n)$ 為多數（少數）載子的載子密度， t_p 則是脈衝偏壓寬度。圖 1.16(c)可以發現除了 E2 之外均展現出非常良好的線性關係，因此 E1、H1、H2 可以被歸類為點缺陷。然而，E2 無法用(1.1)描述，改以(1.2)描述並繪製如圖 1.16(d)後可以發現 E2 缺陷具有良好的線性關係，因此 E2 可以判斷為延展型缺陷。

$$\frac{\ln((\Delta C_{\infty} - \Delta C_t))}{\Delta C_{\infty}} = \sigma_p \times v_{th} \times p(n) \times t_p \quad (1.1)$$

$$\Delta C_m \propto \ln(t_p)$$

(1.2)

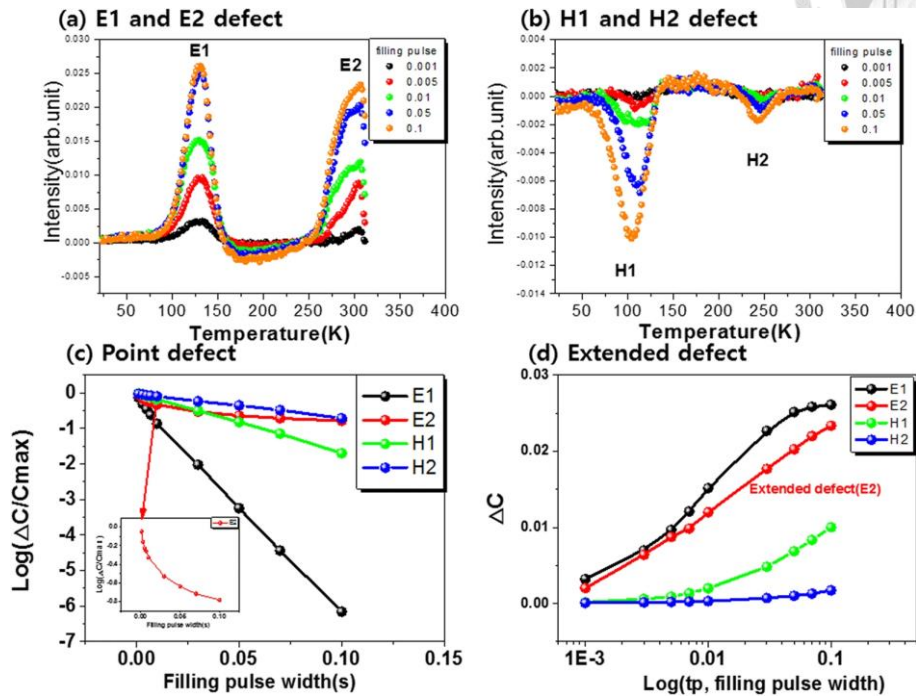


圖 1.16 在不同的 DLTS 脈衝寬度條件下，(a)正向偏壓區在 0.2 V 到 0.4 V 與 (b) 反向偏壓區在 -0.6 V 到 -0.4 V 之下，電子缺陷 E1、E2 與電洞缺陷 H1、H2 的 DLTS 響應。(c)對 E1、H1、H2 的響應進行點缺陷模型分析，皆呈現良好線性關係，插圖則為 E2 的放大圖，其響應不具線性關係，因此於(d)特別說明，E2 峰在 (d)的延展行缺陷模型呈現良好的線性關係[69]。

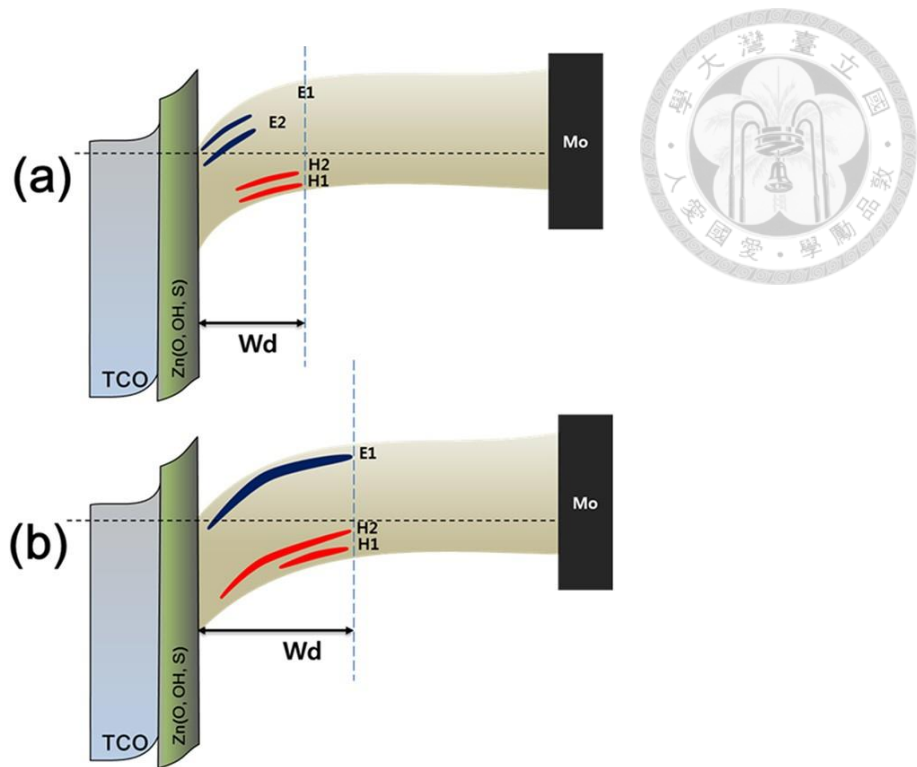


圖 1.17 作者以清楚的視覺化方法，繪製以 DLTS 分析得到的缺陷能帶圖，分別為 (a)PJ 樣品與 (b)PK 樣品[69]。

2024 年時，陳衍安利用 DLTS 分析，比較在鈣鈦礦層中加入與未加入添加物的鈣鈦礦太陽能電池，其命名為 Sample A 與 Sample B。並利用 TAS 分析，比較老化與未老化之鈣鈦礦太陽能電池的缺陷深度，其命名為 Sample E 與 Sample F [70]。表 1-3 為陳衍安的研究中，所有 DLTS 與 TAS 的量測參數，其中 DLTS 為時間比 0.1 之數據。從表中的資訊可以發現，DLTS 量測得到的缺陷深度較 TAS 深很多，且缺陷密度較低。

表 1-3 DLTS 與 TAS 之數據比較[70]

樣品	實驗	變因	缺陷密度(cm^{-3})	缺陷深度(meV)
Sample A	DLTS	無添加劑	2.64×10^{13}	461
Sample B	DLTS	有添加劑	2.22×10^{13}	557
Sample E	TAS	無老化	9.69×10^{14}	49
Sample F	TAS	老化	1.35×10^{15}	20

1.2.3 等效電路模型於太陽能電池之應用

在進行鈣鈦礦太陽能電池的光電特性研究時，若是能夠同時掌握電性參數與難以直接觀察出來的物理過程，即能夠對太陽能電池的元件效能與損失機制進行更深入的分析。等效電路模型（Equivalent Circuit Models, ECMs）是能夠將這兩個關鍵因素串連起來的實用工具，研究者們可以利用不同等效電路的元件數值，將不同現象，例如低頻範圍出現的電極極化，或高頻範圍的介電響應，以實際的電子元件參數量化出來[55, 71-76]。

由於現今的先進鈣鈦礦太陽能電池多使用非常薄的 ETL 與 HTL，因此在 2022 年時，Thomas Kirchartz 等人建立簡單的多層模型，將鈣鈦礦太陽能電池視為由多層的幾何電容與電壓相關電阻串並聯而成的電路結構[43]。圖 1.18(b)為多層幾何電容串連而成的等效電路模型，只考慮最基本的電荷注入機制與各層的幾何電容，HTL、ETL 與鈣鈦礦本體結構對應底色為淺藍、淺黃、淺灰的區域，每一個部分的幾何電容與對應的電壓相依電阻並聯。作者接著透過圖 1.18(b)的電路模型，分析圖 1.18(c)的電容變化。從圖 1.18(c)的結果，可以發現三個串連起來的電容電阻並聯部分，可以對應到三個位於不同頻率的平台，詳細推導可以參考[43]的補充資料。

作者解釋，當模擬電路的三組電阻電容串聯的時間常數彼此之間分離時，可以利用如圖 1.18(b)單純的電路模型，對具有較高電阻值選擇性接觸的鈣鈦礦太陽能電池元件進行初步的分析。

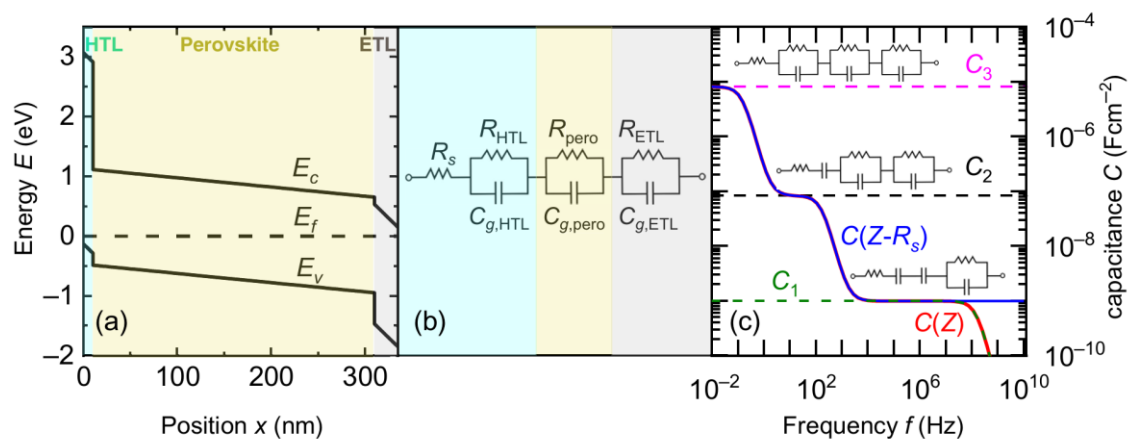


圖 1.18 (a)參考使用之鈣鈦礦太陽能電池之能帶圖 (b)鈣鈦礦太陽能電池在暗態下的等效電路模型 (c)等效電路所模擬之電容隨頻率變化結果[43]

在本研究後續的 5.1.5 中，將會使用更為複雜的電路模型進行模擬，可以更深入了解各項元件對應的物理現象。在 2023 年時，T.M. Mukametkali 等人透過阻抗圖譜與等效電路分析，探討緻密 TiO_2 層厚度對於鈣鈦礦太陽能電池內部電荷轉移行為的影響[77]。由於 TiO_2 電子傳輸層的厚度減少會使得電阻下降，但同時也會增加電荷復合並且改變缺陷密度，因此作者調整製程階段的旋轉速率來控制 TiO_2 層的厚度。圖 1.19 與表 1-4 為不同厚度的 TiO_2 對應的電流－電壓曲線，從圖中可以發現， TiO_2 厚度為 60 nm 的元件效能表現最佳，光電轉換效率達到 9.83 %。

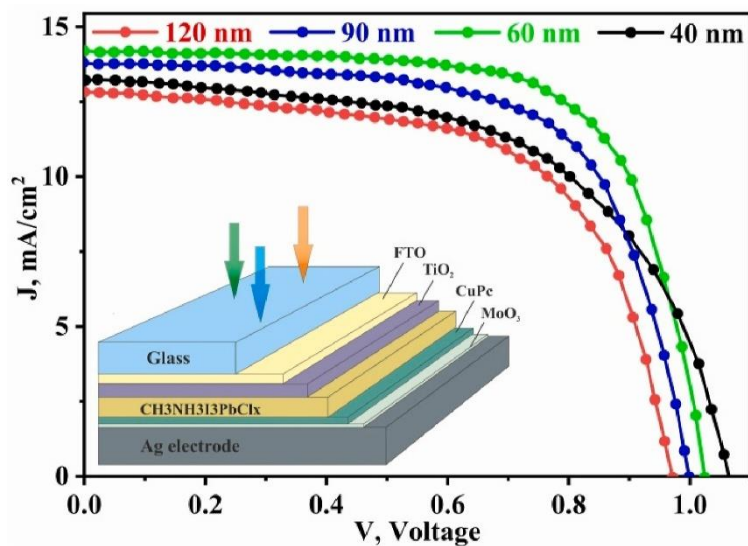


圖 1.19 不同 TiO_2 厚度之鈣鈦礦太陽能電池 J - V 特性圖[77]

表 1-4 不同 TiO_2 厚度之鈣鈦礦太陽能電池 J - V 參數表[77]

t , nm	J_{sc} mA/cm ²	V_{oc} V	J_{max} mA/cm ²	V_{max} V	FF %	η %
120	12.88	0.97	10.05	0.76	61.14	7.64
90	13.88	1.00	11.19	0.80	64.50	8.95
60	14.25	1.02	11.69	0.84	67.62	9.83
40	13.31	1.06	10.00	0.80	56.77	8.01

為了進一步確定不同的 TiO_2 厚度對鈣鈦礦太陽能電池的電荷轉移過程造成的影響，作者使用阻抗圖譜的技術，在暗室與 0.6 V 直流偏壓的條件中進行量測。圖 1.20(a) 為阻抗圖譜的 Nyquist 形式，圖中的電路圖則是進行模擬所使用的擬合電路，

實心圓點與實線分別對應於阻抗圖譜的量測與電路模擬結果；圖 1.20(b)則是將圖 1.20(a)在高頻的結果放大觀察，放大後可以很容易地發現阻抗圖譜結果是由兩個半圓特徵混合而成，這兩個圓弧分別對應於高頻區段與低頻區段。

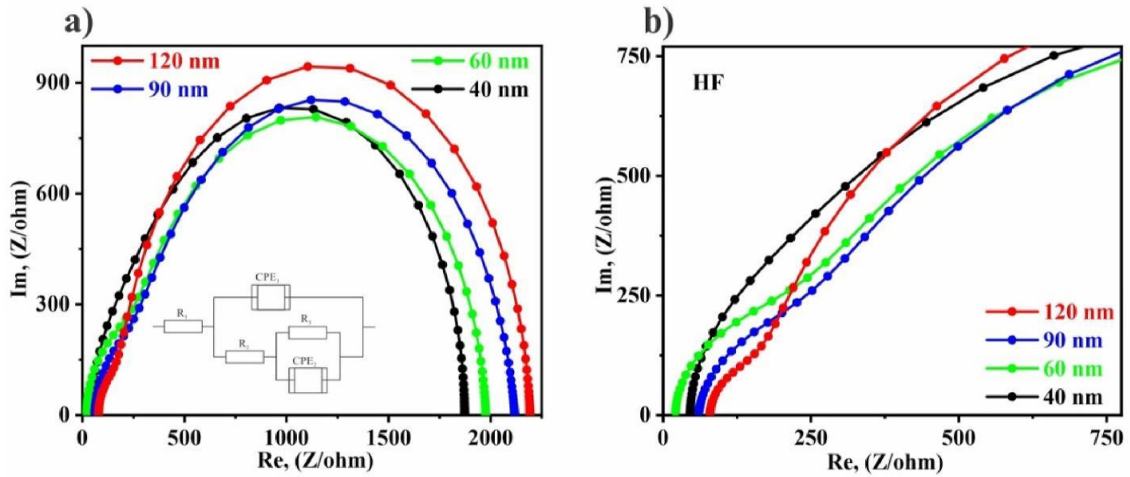


圖 1.20 (a)鈣鈦礦太陽能電池於暗室下的 Nyquist plot 圖 (b)高頻部分放大圖。圓點代表量測結果，實線則代表電路模擬結果[77]。

在圖 1.20a 中插圖中，理想電容電容 C 將全部以更接近真實元件的的常相位元件 (Constant Phase Element, CPE) 來代替，兩者之間的差異會在後續理論章節介紹。圖中的 R_1 為串聯電阻，主要來自外部電極、電洞傳輸層與電子傳輸層的電阻； R_2C_2 是鈣鈦礦與選擇性接觸層之間的界面行為，與此文獻討論的 TiO_2 有關； R_3C_3 則是由鈣鈦礦吸收層內部的慢速電化學過程所影響。表 1-5 為基於阻抗圖譜的結果以等效電路模擬出來的參數，作者觀察 R_1 與 R_2 ，發現 TiO_2 厚度降低時， R_1 隨之減少，並在厚度為 60 nm 時達到最小值 20.8Ω ，若是進一步降低厚度， R_1 反而會上升。 R_1 減少的趨勢與表 1-4 所記錄的短路電流 (Short-Circuit Current Density, J_{sc}) 變化一致，其中 J_{sc} 為太陽能電池在完全短路下，外部電壓為 0 時的條件下所產生的最大電流。 R_2 則反映鈣鈦礦層與 TiO_2 界面的電荷轉移速率，作者推測隨著厚度減少而增加可能與導帶能階上升，或是 Ti^{+3} 的缺陷密度增加有關。作者在這個研究，透過阻抗圖譜與電路模擬，證明在使用的鈣鈦礦太陽能電池元件中，60 nm 的 TiO_2 有最小的薄膜電阻。

表 1-5 不同 TiO₂ 厚度之鈣鈦礦太陽能電池等效電路參數表[77]

Thickness, nm.	R ₁ , Ohm	R ₂ , Ohm	R ₃ , Ohm	p ₁	n ₁	p ₂	n ₂
120	83.5	233.4	1991.6	$4 \cdot 10^{-9}$	1	$1.8 \cdot 10^{-8}$	0.94
90	59.6	325.9	1714.0	$7.2 \cdot 10^{-9}$	0.94	$4.3 \cdot 10^{-8}$	0.88
60	20.8	449.7	1505.7	$2.7 \cdot 10^{-8}$	0.99	$1.5 \cdot 10^{-8}$	0.94
40	41.5	563.2	1324.5	$2.3 \cdot 10^{-7}$	0.99	$3.7 \cdot 10^{-7}$	0.9

在 2021 年時，Khan 等人提出一套實驗流程對 P-I-N 鈣鈦礦太陽能電池進行系統性的分析[78]。在完成第一天的太陽能電池製作流程後，作者提出的量測流程順序與預期得到的材料資訊整理如表 1-6 所示。其中要注意的是，進行變溫量測時，若發現量測結果有較大的變化，或是在進行 IS 量測前後，都需要將樣品重新進行照光的 IV 測試。若是得到的 V_{oc} 差異超過 5%，則需要從製作電池的步驟開始重複整個流程，以確保數據的可靠性。

表 1-6 量測流程與預期得到的參數[78]

Measurement		Expected outcomes
Day 2	IV measurement	Short-circuit current (J_{sc})
		Open-circuit voltage (V_{oc})
		Fill factor (FF)
		Power conversion efficiency (PCE)
Day 3	Temperature dependence CF measurement	Distribution of density of states
		Attempt-to scape frequency
		Traps activation energy
Day 3	Mott-Schottky analysis	Dopant density (N)
		Distribution of trap density
		Depletion layer width (W)
		Built-in potential (V_{bi})
Day 4	Impedance analysis	Charge transfer resistance
		Recombination resistance
		Interfacial charge exchange time constant
		Interfacial double layer capacitance
		Bulk capacitance
		Dielectric constant
		Time constant

第二章 理論



2.1 半導體理論

為了深入探討鈣鈦礦太陽能電池在低溫與低頻綠條件下的缺陷行為，本章將建立本研究所需之物理理論基礎與量測模型。鈣鈦礦材料具備獨特的半導體性質，其能隙、摻雜濃度、缺陷態分布皆會影響光致載子的產生及復合行為，進而主導元件的光電轉換效率。

首先，本章將在 2.1 節從半導體的角度說明太陽能電池如何透過光能激發電子，從價帶躍遷至導帶，並形成電子電洞對以產生光電流。接著介紹 PN 接面的形成與空乏區的建立，以及其與摻雜濃度、內建電壓之間的關聯。最後將介紹載子在半導體中因飄移與擴散所形成的電流機制與非輻射復合對效率的影響，作為後續分析電荷累積與載子壽命的重要背景。

接著在 2.2 節將探討本研究使用之電容量測技術，包括 CV、DLCP、TAS、DLTS。這些方法各自具有特定的敏感範圍與解析對象，各方法的頻率響應與量測條件皆不同，因此對應缺陷的解析能力亦各有所差異，本節將詳細介紹其原理，為後續多重技術比較奠定基礎。

最後在 2.3 節將介紹 IS 與等效電路模型建立之理論依據，透過建構能夠反映太陽能電池元件物理行為的等效電路，可將阻抗頻譜中不同的頻率響應對應至實際材料中的電荷傳輸、界面極化或離子遷移等現象。該節將介紹常見的電路元素如電阻、電容、常相位元件與沃伯元件（Warburg element），並說明其在 Nyquist plot 上的特徵表現，進一步建立頻率與缺陷行為之間的對應關係。

本章將奠定完整的理論基礎，使本研究在後續的實驗數據解析時，能具備嚴謹的物理解釋與模型依據，進而能夠精準的探討低溫與低頻環境太陽能電池內部缺陷的性質與其對電性行為的影響。

2.1.1 太陽能電池之工作原理

太陽能電池是一種能夠將太陽輻射能直接轉換為電能的裝置，其核心原理為光伏打效應（Photovoltaic Effect）。一般太陽能電池的基礎結構為 PN 接面，其中 N

型半導體為摻雜五族元素，使其具有帶負電的電子。而 P 型半導體則摻雜三族元素，使其具有帶正電的電洞。

太陽能電池在將光能轉換為電能的過程中，主要分為三個步驟[79, 80]。首先，當入射光的光子能量 $E_{light} = h\nu$ 大於半導體材料的能隙 E_g 時，價帶 E_v 中的電子將吸收光子的能量躍遷而至導帶 E_c ，同時在價帶中留下帶正電的電洞。若光子的能量超過能隙，超出的部分將以熱能的形式在半導體材料中耗散。

接著，若是將太陽能電池與外部電路連接，電洞可從 P 型半導體區域離開，而電子從 N 型區域離開，形成電流，即所謂的光電流。最後，流入外部電路的電子可提供外部負載所需的電能。電子經過電路回到太陽能電池內部後，會與電洞重新結合，完成整個電路循環。這一個持續的過程確保了光能夠被有效的轉化為電能，實現供給電能的目的。

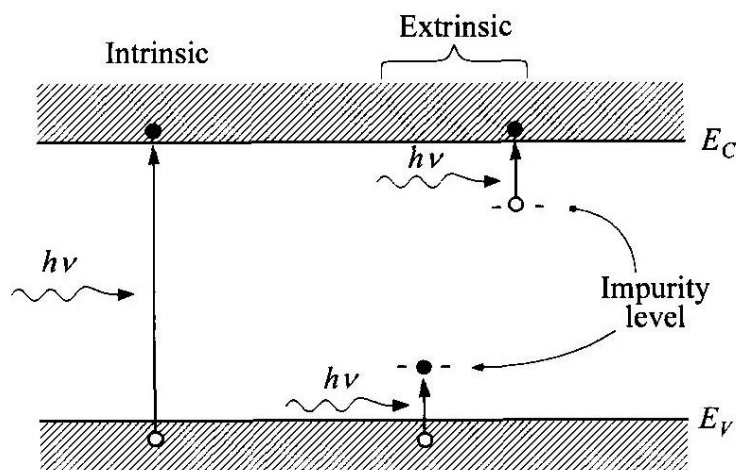


圖 2.1 電子吸收能量後在能帶間的激發過程，分為橫越整個能帶的本徵與經由缺陷的非本徵過程[81]。

2.1.2 PN 接面與空乏層

在理解太陽能電池吸收光子能量後的電子與電洞運作模式後，本節將介紹 PN 接面與伴隨而生的空乏層。透過研究 PN 接面的空間電荷分布，我們可以更加瞭解後續電容相關的電性量測基礎。

圖 2.2 為一 PN 接面之電荷分布示意圖，左側為 P 型區，摻雜濃度為 N_A ；右

側為 N 型區，摻雜濃度為 N_D 。在熱平衡狀態，由於淨電流為 0，因此電子與電洞的電流密度皆為 0，可以得到(2.1)與(2.2)的關係式，其中 J_p 、 J_n 為電洞與電子的電流密度， μ_p 、 μ_n 為電洞與電子的移動率， E_F 為費米能階。



$$J_p = \mu_p p \frac{dE_F}{dx} = 0 \quad (2.1)$$

$$J_n = \mu_n n \frac{dE_F}{dx} = 0 \quad (2.2)$$

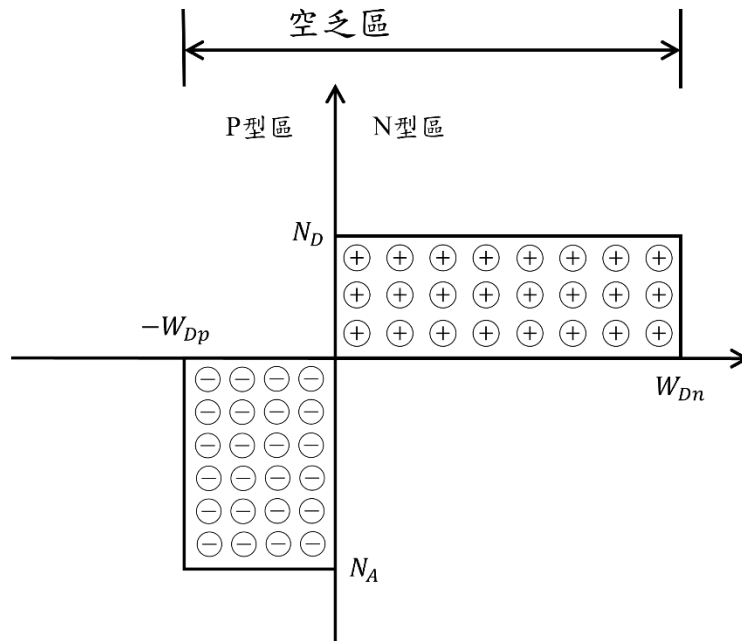


圖 2.2 PN 接面之電荷分布示意圖

由(2.1)與(2.2)可知，當 PN 接面處於熱平衡，且淨電流為 0 時的條件下，費米能階在接面各處皆維持固定不變，因此其斜率為 0，使得 $\frac{dE_F}{dx} = 0$ 。此時的能帶結構如圖 2.3 所示。此外，由於圖 2.2 摻雜濃度差異所造成的內建電位，可表示為(2.3)，內建電壓為導帶在兩個區域的差值。

$$q\psi_{bi} = E_g - (q\phi_n + q\phi_p) = q\psi_{Bn} + q\psi_{Bp} \quad (2.3)$$

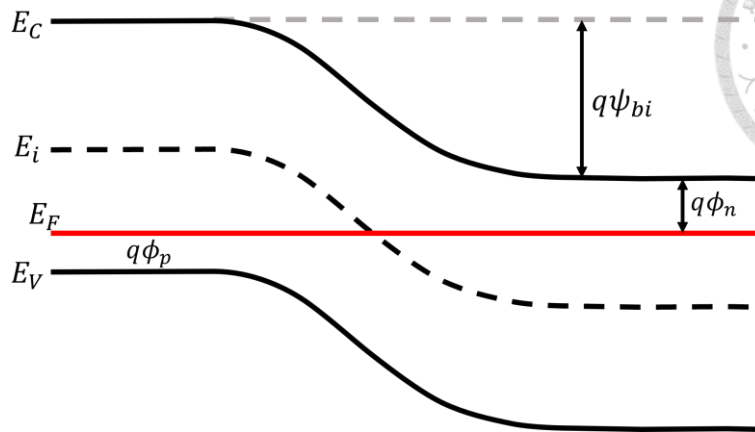


圖 2.3 熱平衡狀態下之 PN 接面能帶示意圖，費米能階各處皆不變。

在熱平衡的條件下，半導體內部遠離接面的中性區域，其電場必定為 0。因此 P 型區內每單位面積的總負電荷量，必須與 N 型區域每單位面積的總正電荷量相等，也就是圖 2.2 中，兩側區域內的正負電荷總量相等且互相抵消，以(2.4)表示。根據此電荷平衡原則，以浦松方程式推導可以得到(2.5)，可進一步描述空乏區內的電荷分布情形。此外，在空乏區中，由於自由載子濃度極低， $n(x) \approx p(x) \approx 0$ ，且假設離子完全游離化的情況下，可在不同的摻雜區域分別得到相應的電位與電場分布公式(2.6)與(2.7)。

$$N_A W_{Dp} = N_D W_{Dn} \quad (2.4)$$

$$-\frac{d^2\psi_i}{dx^2} = \frac{dE}{dx} = \frac{\rho(x)}{\epsilon_s} = \frac{q}{\epsilon_s} [N_D^+(x) - n(x) - N_A^-(x) + p(x)] \quad (2.5)$$

$$\frac{d^2\psi_i}{dx^2} \approx \frac{qN_A}{\epsilon_s} \quad -W_{Dp} \leq x \leq 0 \quad (2.6)$$

$$\frac{d^2\psi_i}{dx^2} \approx \frac{qN_D}{\epsilon_s} \quad 0 \leq x \leq W_{Dn} \quad (2.7)$$

將(2.6)和(2.7)進行積分後，可以得到空乏區內的電場分布(2.8)和(2.10)，進一步再積分可得到電位能分布(2.9)和(2.11)，電場分布圖如圖 2.4 所示。根據圖中的電場分布可知，電場在 $x = 0$ 處達到最大值，其最大電場以(2.12)表示。

$$E(x) = -\frac{qN_A}{\epsilon_s}(W_{Dp} + x) \quad -W_{Dp} \leq x \leq 0 \quad (2.8)$$

$$\psi_i(x) = \frac{qN_A}{2\epsilon_s}(W_{Dp} + x)^2 \quad -W_{Dp} \leq x \leq 0 \quad (2.9)$$

$$E(x) = -\frac{qN_D}{\epsilon_s}(W_{Dn} - x) \quad 0 \leq x \leq W_{Dn} \quad (2.10)$$

$$\psi_i(x) = \psi_i(0) + \frac{qN_D}{\epsilon_s}\left(W_{Dn} - \frac{x}{2}\right)x \quad 0 \leq x \leq W_{Dn} \quad (2.11)$$

$$|E_{max}| = \frac{qN_D W_{Dn}}{\epsilon_s} = \frac{qN_A W_{Dp}}{\epsilon_s} \quad (2.12)$$

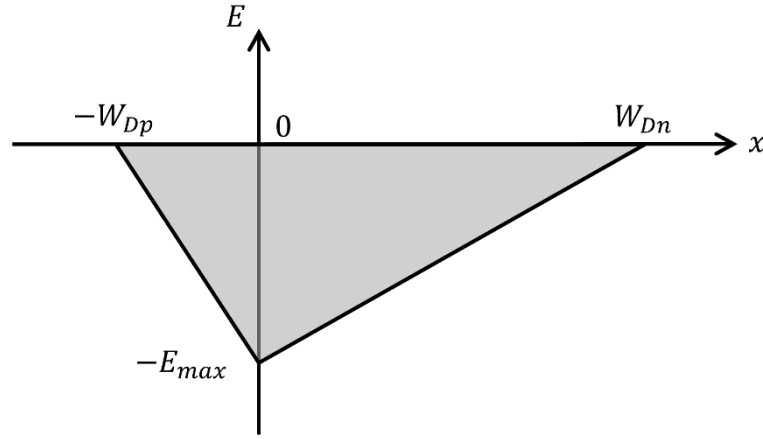


圖 2.4 電場分布圖

根據上述關係式，可以推導出 PN 接面中兩個區域內連續的靜電位分布，其電位大小分別為(2.13)與(2.14)。內建電位則定義為整個接面內電位的總變化，同時對應於電場分布圖下區域面積的總和，以(2.15)表示。在已知內建電位與最大電場的對應關係後，我們可以進一步將最大電場以簡單的(2.16)來表示與內建電位相關的函數。

$$\psi_p = \frac{qN_A}{2\epsilon_s} W_{Dp}^2 \quad (2.13)$$

$$-\psi_p = \frac{qN_D}{2\epsilon_s} W_{Dn}^2 \quad (2.14)$$

$$\psi_{bi} = |\psi_p| + |\psi_n| = \psi_i(W_{Dn}) = \frac{|E_{max}|}{2}(W_{Dp} + W_{Dn}) \quad (2.15)$$



$$|E_{max}| = \sqrt{\frac{2qN_A\psi_p}{\epsilon_s}} = \sqrt{\frac{2qN_D\psi_n}{\epsilon_s}} \quad (2.16)$$

最後，我們整理電荷守恆條件(2.4)與內建電位的關係式(2.15)後，可分別求得PN接面中兩側空乏區的寬度，P型區為(2.17)，N型區為(2.18)。整體空乏區寬度則為兩者相加，即(2.19)。對於單邊陡峭的 p^+n 或 n^+p 半導體，內建電位可以直接由(2.3)計算得到。在此情況下，由於空乏區主要區域集中於摻雜較輕的那一側，因此(2.19)可進一步簡化為(2.20)，其中 N 為摻雜較少的 N_A 或 N_D 。

$$W_{Dp} = \sqrt{\frac{2\epsilon_s\psi_{bi}}{q} \frac{N_D}{N_A(N_A + N_D)}} \quad (2.17)$$

$$W_{Dn} = \sqrt{\frac{2\epsilon_s\psi_{bi}}{q} \frac{N_A}{N_D(N_A + N_D)}} \quad (2.18)$$

$$W_D = W_{Dp} + W_{Dn} = \sqrt{\frac{2\epsilon_s}{q} \frac{N_A + N_D}{N_A N_D} \psi_{bi}} \quad (2.19)$$

$$W_D = \sqrt{\frac{2\epsilon_s\psi_{bi}}{qN}} \quad (2.20)$$

每單位面積的空乏層電容與平行板電容相同，定義為(2.21)。對於摻雜濃度懸殊的半導體而言，單位面積的空乏層則為(2.22)，由此關係式可以發現空乏層電容與內建電壓有平方倒數之關係，可將其改寫為(2.23)。若是將(2.23)對電壓微分，可以得到(2.24)，由此式可得到電容平方倒數與電壓的直線關係式，由斜率可以得到摻雜較多一方的摻雜濃度，且在直線外插至 $\frac{1}{C_D^2} = 0$ 的 x 軸截距，則是可以得到內建電壓。

$$C_D = \frac{dQ_D}{dV} = \frac{\epsilon_s}{W_D} \quad (2.21)$$

$$C_D = \frac{\epsilon_s}{W_D} = \sqrt{\frac{q\epsilon_s N}{2}} \left(\psi_{bi} - V - \frac{2kT}{q} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (2.22)$$

$$\frac{1}{C_D^2} = -\frac{2}{q\epsilon_s N} \left(\psi_{bi} - V - \frac{2kT}{q} \right) \quad (2.23)$$

$$\frac{d(1/C_D^2)}{dV} = -\frac{2}{q\epsilon_s N} \quad (2.24)$$



2.1.3 載子傳輸與復合機制

半導體中的電流主要由兩個部分所組成，一個是電場驅動的漂移電流，另一個是載子濃度所造成的擴散電流。電子與電洞的電流密度分別由(2.25)與(2.26)來表示，其中 D_n 與 D_p 分別為電子與電洞的擴散常數，可以由愛因斯坦關係式確認其與移動率的關係為 $D_n = \frac{kT}{q} \mu_n$ 、 $D_p = \frac{kT}{q} \mu_p$ 。總電流密度則是兩個電流密度的總和。

$$J_n = q\mu_n nE + qD_n \nabla n \quad (2.25)$$

$$J_p = q\mu_p pE - qD_p \nabla p \quad (2.26)$$

$$J = J_n + J_p \quad (2.27)$$

在電流密度處於穩定條件下，可以由連續方程式處理與時間有關的現象。P 型與 N 型半導體的連續方程式為(2.28)與(2.29)，其中 G_n 與 G_p 分別為電子和電洞的產生速率， $U_n = \frac{\Delta n}{\tau_n}$ 與 $U_p = \frac{\Delta p}{\tau_p}$ 則是電子和電洞的復合速率。

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G_n - U_n + \frac{1}{q} \nabla \cdot J_n \quad (2.28)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = G_p - U_p + \frac{1}{q} \nabla \cdot J_p \quad (2.29)$$

當半導體的熱平衡條件被外來因素打亂時，會經由某些過程，使系統能夠回到熱平衡狀態。圖 2.5 為電子電洞從能帶到能帶的復合過程，由於電子吸收能量後，從導電帶躍遷至價電帶後必須維持能量守恆，因此多出來的能量可以藉由放出光子的輻射過程（Radiative process），或是將能量傳給另一個電子或電洞的歐傑過程（Auger process）來釋放多餘的能量。

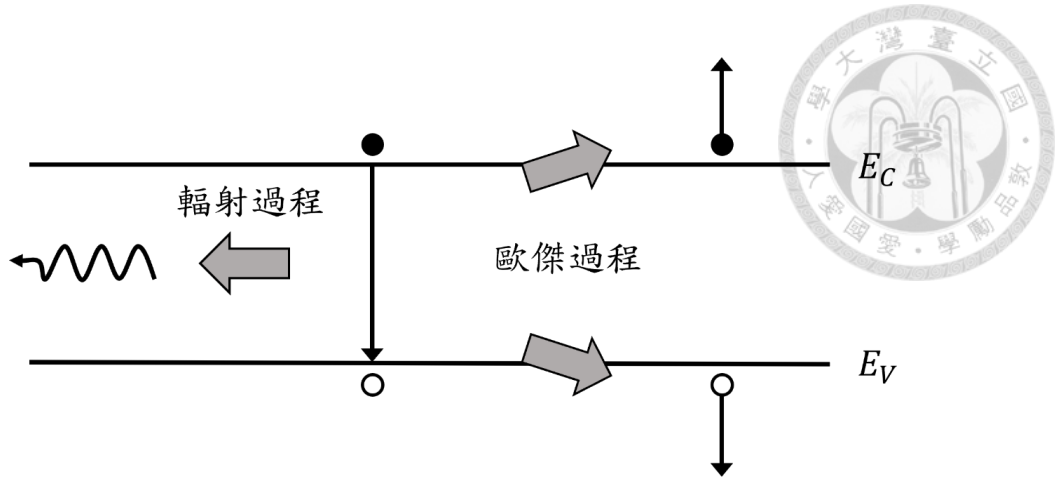


圖 2.5 載子從能帶到能帶的復合過程

對於三五族半導體的能帶到能帶的躍遷，復合速率與電子電洞濃度有關，可以表示為(2.30)，其中 $R_{ec} = \frac{G_{th}}{n_i^2}$ 為復合係數，與熱產生係數 G_{th} 有關。

$$R_e = R_{ec}pn \quad (2.30)$$

在熱平衡時， $pn = n_i^2$ ，且 $R_e = G_{th}$ ，則淨躍遷速率可以寫為(2.31)。若是在過量載子濃度比多數載子小很多的條件下，對於 N 型半導體，載子濃度會變為 $p_n = p_{n0} + \Delta p$ ， $n_n \approx N_D$ ，淨躍遷速率可以改寫為(2.32)。(2.33)與(2.34)的 τ_p 為 N 型半導體之電洞載子生命期， τ_n 為 P 型材料的電子載子生命期。

$$U = R_e - G_{th} = 0 \quad (2.31)$$

$$U = R_e - G_{th} = R_{ec}(pn - n_i^2) \approx R_{ec}\Delta p N_D = \frac{\Delta p}{\tau_p} \quad (2.32)$$

$$\tau_n = \frac{1}{R_{ec}N_D} \quad (2.33)$$

$$\tau_p = \frac{1}{R_{ec}N_A} \quad (2.34)$$

圖 2.6 為載子經由本體中的缺陷復合的過程，是間接能隙半導體最主要的躍遷方式，可以分為電子捕獲和電洞捕獲兩種過程。假設缺陷在能階中的能量為 E_t ，密度為 N_t ，淨躍遷速率可以用蕭德基－里德－霍爾統計（Schottky-Read-Hall

statistics) 來描述。

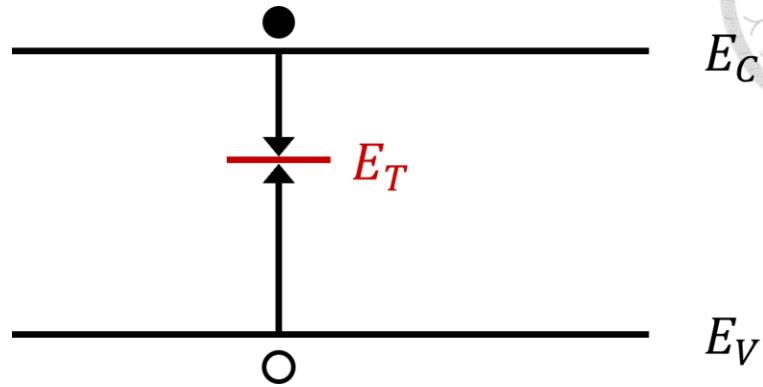


圖 2.6 載子經由塊材的躍遷過程

圖 2.7 為電子與電洞透過復合中心所發生的躍遷行為示意圖，在熱平衡條件下， F 為在缺陷所在的能量 E_t 處被電子佔據的機率，可寫為(2.35)。在熱平衡時，電子發射速率與電子捕獲速率相等，因此可以表示發射機率为(2.36)，且電子濃度為(2.37)，因此可以整理得到(2.38)。對於電洞發射，我們可以透過相同的推導，得到電洞發射機率可以表示為(2.39)。

$$F = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_t - E_F}{kT}\right)} \quad (2.35)$$

$$e_n = \frac{v_{th}\sigma_n n(1 - F)}{F} \quad (2.36)$$

$$n = n_i \exp\left(\frac{E_F - E_i}{kT}\right) \quad (2.37)$$

$$e_n = v_{th}\sigma_n n_i \exp\left(\frac{E_t - E_i}{kT}\right) \quad (2.38)$$

$$e_n = v_{th}\sigma_p n_i \exp\left(\frac{E_i - E_t}{kT}\right) \quad (2.39)$$

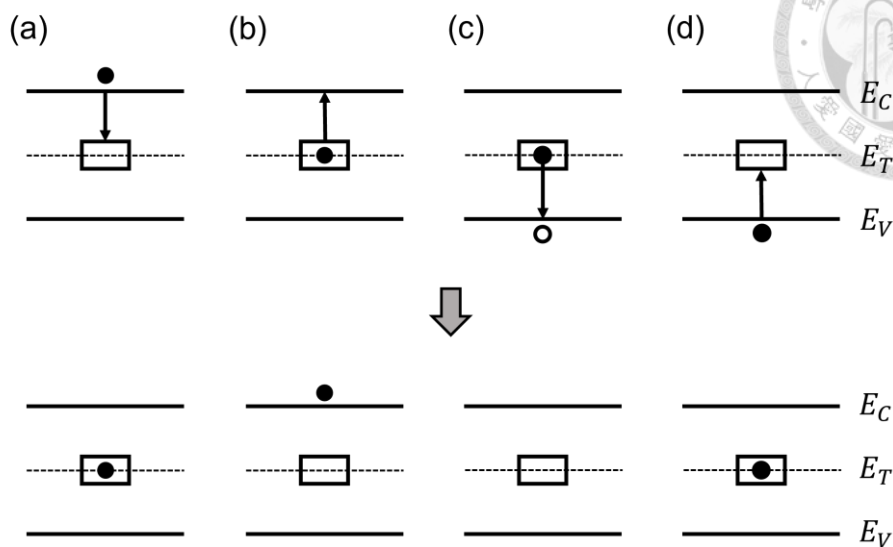


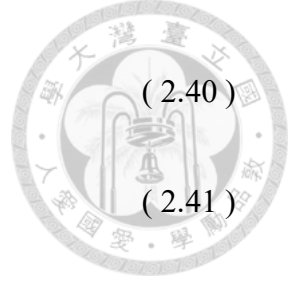
圖 2.7 熱平衡時不同種類的復合過程 (a)電子捕獲 (b)電子發射 (c)電洞捕獲 (d)電洞發射

2.2 電容量測理論

2.2.1 CV

CV 量測是一種常見且成熟的半導體量測技術，此量測在暗室環境下，對半導體施加微幅交流訊號 V_{AC} 並同步掃描直流偏壓 V_{DC} ，量測電容對偏壓的響應。CV 量測結合 Mott-Schottky 分析，可以求得載子摻雜濃度 N 以及內建電位 V_{bi} 等參數，是評估鈣鈦礦太陽能電池與傳統 P-N 元件的重要技術。

當在 P-I-N 或 P-N 接面上施加反向偏壓時，元件內部被耗盡而形成空乏區，在此區域內幾乎沒有可自由移動的載子，只有靠近空乏區邊界的載子會因外加的小交流電壓 V_{ac} 而微幅震盪。因此整個接面可視為一組可隨偏壓大小不同而伸縮的平行板電容，其中空乏區寬度如(2.40)所示，電容可視為隨空乏區寬度不同而改變大小的平行板電容，如(2.41)所示。其中 ϵ_0 為真空介電係數，其值為 8.854×10^{-14} F/cm， ϵ_r 為鈣鈦礦電池的相對介電係數， V_{bi} 為內建電壓， q 為電荷，其值為 1.6×10^{-19} C， N 為少數載子摻雜濃度， A 為樣品的截面面積。



$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon_r(V_{bi} - V)}{qN}} \quad (2.40)$$

$$C = \frac{\epsilon_0\epsilon_r A}{W} \quad (2.41)$$

若將(2.40)與(2.41)聯立，可以得到 Mott-Schottky 關係式，如(2.42)所示。將掃描偏壓實驗得到的 $C-V$ 結果，轉換成 $1/C^2-V$ 的形式，可以進行 Mott-Schottky 分析。將轉換後的結果繪製成圖 2.8，可以發現有三個明顯的區間：在圖形左側範圍內，電容為幾何電容 C_g ，一般位於反向偏壓區域內，空乏區在此範圍內展開至最大，因此電容趨近於飽和， $1/C^2$ 不會對 V 產生響應。在圖形中間區域內，可以觀察到 $1/C^2$ 對 V 有一個線性趨勢，這段趨勢是由空乏電容 C_D 所主導，電容隨空乏區大小而改變。我們可以根據(2.42)對這個區域的線性做擬合，擬合結果外插至 $1/C^2 = 0$ 對應的電壓即為內建電壓 V_{bi} ，而斜率則為摻雜濃度 N 。在圖形右側的高偏壓區域內，電容對應到的是寄生電容 C_s ，主要是由離子極化與接觸界面的反應而產生。在進行 C_D 的直線區間擬合時，應該避免讀取到這個範圍的電容[21]。

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(V_{bi} - V)}{q\epsilon_0\epsilon_r A^2 N} \quad (2.42)$$

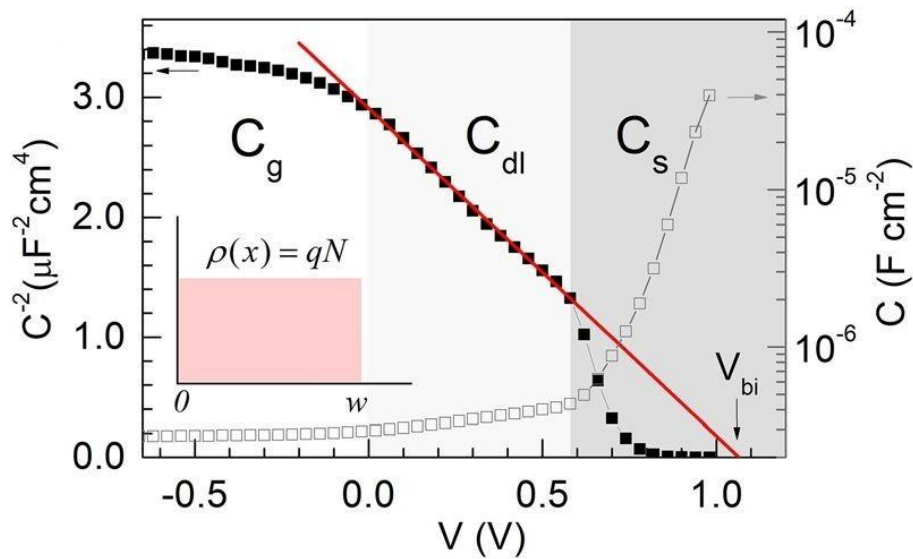


圖 2.8 Mott-Schottky 示意圖，實心線對應左軸 C^{-2} ，空心點線對應右軸 C ，紅

色線段延伸線的 x 截距為內建電壓值[21]。

除了透過 Mott-Schottky 計算內建電壓 V_{bi} 和摻雜濃度 N 以外，CV 量測可以計算載子密度與空間位置 W 的關係，其中 CV 的載子密度在本研究中以 N_{CV} 表示，與後續 DLCP 量測得到的 N_{DLCP} 做出區隔。 N_{CV} 之計算公式如(2.43)所示，而載子的空間關係可利用空乏層與電容的關係式改寫為(2.44)。透過以上關係，我們可以將結果繪製成載子密度與位置的關係圖，如圖 2.9 所示。

$$N_{CV} = \frac{-2}{q\epsilon_0\epsilon_r A^2} \left(\frac{dC^{-2}}{dV} \right)^{-1} \quad (2.43)$$

$$W = \frac{\epsilon_0\epsilon_r A}{C} \quad (2.44)$$

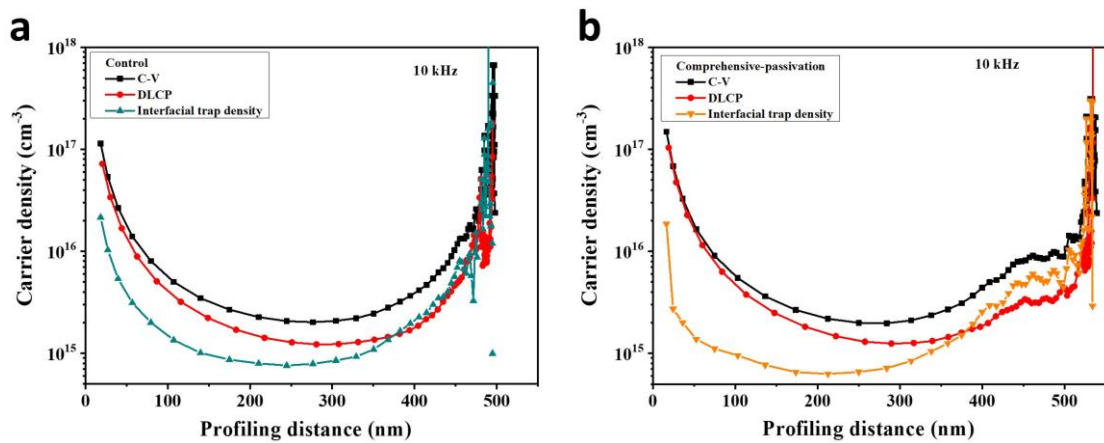


圖 2.9 CV 與 DLCP 的 (a)對照樣品 (b)加入鈍化處理載子密度分布圖。CV 與 DLCP 結果之差異為表面缺陷，表面缺陷在鈍化處理後的樣品顯著降低[38]。

2.2.2 DLCP

傳統的 CV 量測方法，在樣品有大量深能階缺陷或界面態存在時，這些缺陷會對交流偏壓做出響應，很容易導致高估自由載子濃度。DLCP 是一種基於 CV 的量測技術，可以分析能階內的缺陷的空間分布。除了量測元件在不同直流偏壓下的電容行為，還可以觀察不同交流偏壓下的電容變化，從而獲得比傳統 CV 技術更精確的缺陷響應。

DLCP 的量測條件非常重要，量測時所使用的角頻率 ω 和溫度 T 將會共同決定臨界能量 E_e ，其關係式如(2.45)。在

圖 2.10 中，位置 x_e 則由耗盡區內的能帶彎曲決定，被定義為能使得 $E_e = E_F - E_V$ 成立的位置。

$$E_e = -kT \ln \left(\frac{\omega}{2\pi\nu_0 T^2} \right) \quad (2.45)$$

在界面處 ($x = 0$) 與 x_e 之間的區域，因為 $E_e < E_F - E_V$ ，缺陷能階太深，響應速度會來不及跟上交流偏壓的變化，因此在這個範圍內的缺陷不會造成電容變化。而在比 x_e 更遠的區域，因為能帶彎曲較小， $E_e > E_F - E_V$ ，此區域的缺陷可以跟上交流偏壓的變化，會對電容產生貢獻，可以從 DLCP 分析中得出。

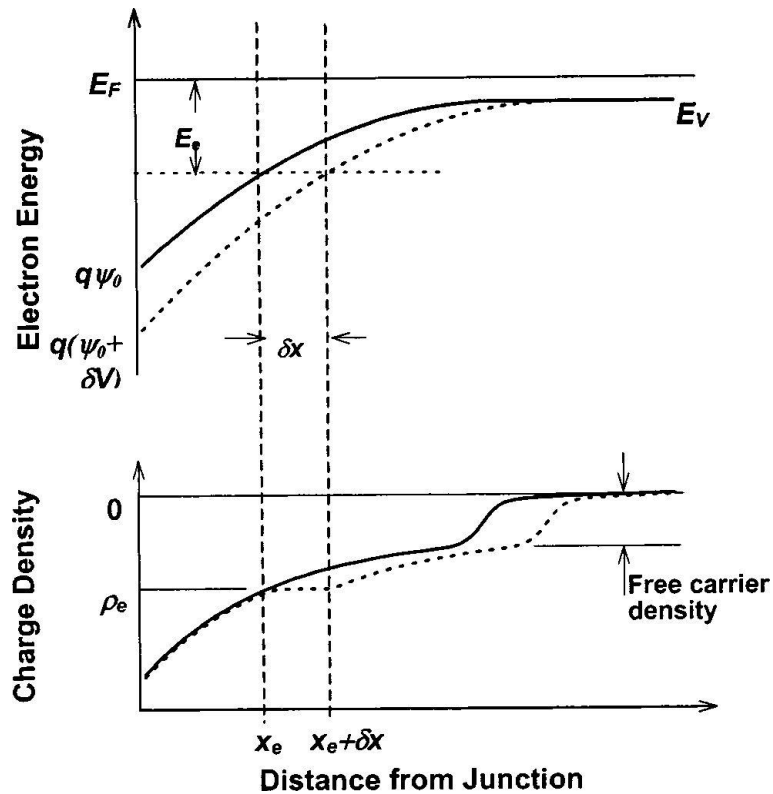


圖 2.10 上圖實線與虛線分別為施加小偏壓前（實線）與後（虛線）的彎曲情形；下圖則為電荷密度施加小偏壓的前後變化[51]。

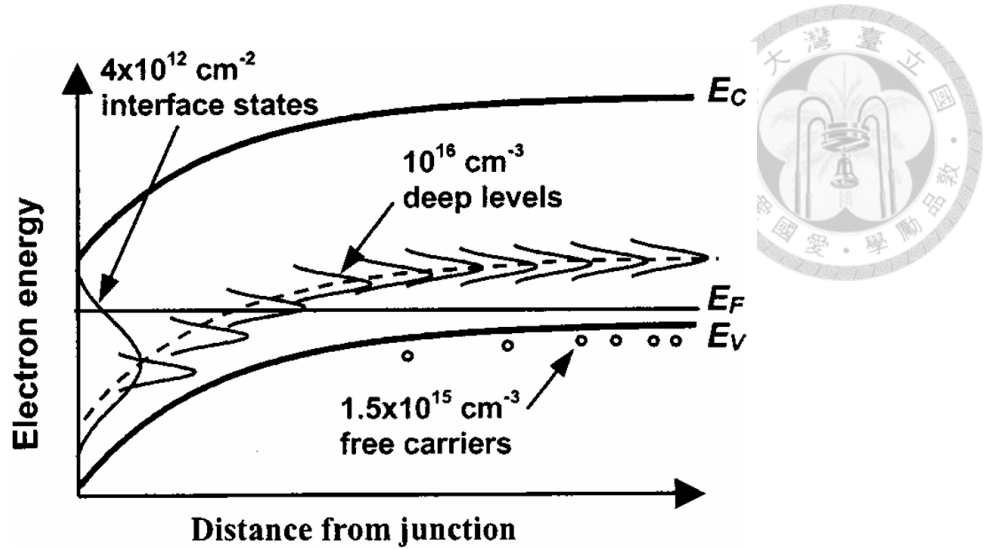


圖 2.11 半導體模型界面示意圖，由輕摻雜的 P 型半導體構成，自由電洞濃度為 $1.53 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ，存在一個位於價帶上方 0.3 eV 的深層缺陷，其缺陷濃度為 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ；此外存在界面缺陷，其缺陷濃度為 $4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ [51]。

當施加一個小電壓 dV 時，因為界面電位會改變，因此滿足 $E_e = E_F - E_V$ 的 x_e 會變得更遠，從 x_e 移動到 $x_e + \delta x$ ，如

圖 2.10 的虛線部分所示。如果 δx 相較於整個長度尺度變化不大，則(2.46)的第二項積分會與(2.47)的第三項積分相同。因此施加 δV 後而造成的耗盡區電荷變化，只有包含位於 x_e 與 $x_e + \delta x$ 區間的電荷量，此變化的電荷量即為(2.48)。同時可將(2.47)改寫成(2.49)。

$$\psi_0(0) = \int_0^{x_e} x \frac{\rho_0(x)}{\epsilon_0 \epsilon_r} dx + \int_{x_e}^{\infty} x \frac{\rho_0(x)}{\epsilon_0 \epsilon_r} dx \quad (2.46)$$

$$\psi(0) = \int_0^{x_e} x \frac{\rho_0(x)}{\epsilon_0 \epsilon_r} dx + \int_{x_e}^{x_e + \delta x} x \frac{\rho_e}{\epsilon_0 \epsilon_r} dx + \int_{x_e + \delta x}^{\infty} x \frac{\rho(x)}{\epsilon_0 \epsilon_r} dx \quad (2.47)$$

$$\delta Q = A \rho_e \delta x \quad (2.48)$$

$$\begin{aligned} \psi(0) = & \int_0^{x_e} x \frac{\rho_0(x)}{\epsilon_0 \epsilon_r} dx + \frac{\rho_e}{2\epsilon} [(x_e + \delta x)^2 - x_e^2] \\ & + \int_{x_e + \delta x}^{\infty} x \frac{\rho_0(x - \delta x)}{\epsilon_0 \epsilon_r} dx \end{aligned} \quad (2.49)$$

整合(2.46)與(2.49)，我們可以得到額外施加的 δV 為(2.50)，並且可以改寫成(2.51)，如此一來，我們可以得到 δx 與 δV 的關係式(2.52)

$$\delta V = \psi(0) - \psi_0(0) = \frac{\rho_e}{2\epsilon} [(x_e + \delta x)^2 - x_e^2] + \int_{x_e}^{\infty} \delta x \frac{d^2\psi}{dx^2} dx \quad (2.50)$$

$$\delta V = \frac{\rho_e}{2\epsilon} [(x_e + \delta x)^2 - x_e^2] - \delta x \left| \frac{d\psi}{dx} \right|_e \quad (2.51)$$

$$\delta x \approx \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{(\epsilon_0 \epsilon_r F_e - \rho_e x_e)} \delta V - \frac{(\epsilon_0 \epsilon_r)^2 \rho_e}{2(\epsilon_0 \epsilon_r F_e - \rho_e x_e)^3} \delta V^2 + \dots \quad (2.52)$$

最後可以得到如(2.53)的結果，並將其常數部分分別用符號代替，可以得到(2.54)， C_0 與 C_1 如(2.55)與(2.56)所示。

$$\frac{\delta Q}{\delta V} = \frac{A \epsilon_0 \epsilon_r \rho_e}{(\epsilon_0 \epsilon_r F_e - \rho_e x_e)} - \frac{A (\epsilon_0 \epsilon_r)^2 \rho_e^2}{2(\epsilon_0 \epsilon_r F_e - \rho_e x_e)^3} \delta V + \dots \quad (2.53)$$

$$\left| \frac{\delta Q}{\delta V} \right| = C_0 + C_1 \delta V + C_2 \delta V^2 + \dots \quad (2.54)$$

$$C_0 = \frac{A \epsilon_0 \epsilon_r |\rho_e|}{(\epsilon_0 \epsilon_r F_e - |\rho_e| x_e)} \quad (2.55)$$

$$C_1 = -\frac{A (\epsilon_0 \epsilon_r)^2 \rho_e^2}{2(\epsilon_0 \epsilon_r F_e - |\rho_e| x_e)^3} \quad (2.56)$$

相較於 CV 量測使用微小交流訊號配合掃描直流偏壓，量測元件內部的載子分布，DLCP 透過改變交流偏壓的幅度，在總偏壓 ($V_{AC} + V_{DC} = \text{const.}$) 固定的條件下，觀察電荷 ΔQ 與擾動電壓之間的非線性關係。在單一頻率、不同總電壓之下的交流偏壓與電容關係如圖 2.12。

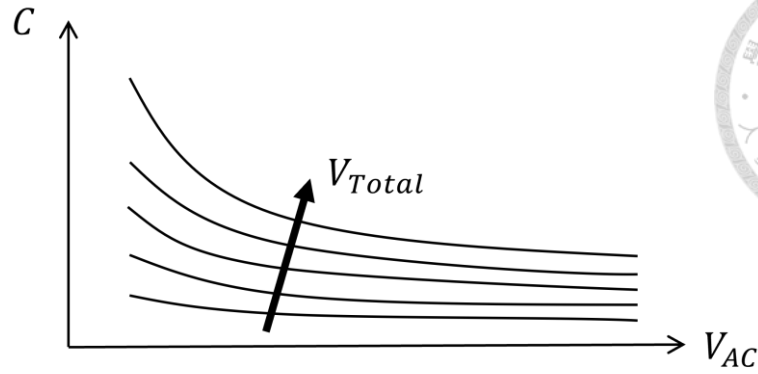


圖 2.12 電容與交流偏壓變化之關係圖，電容會隨著總壓增加而增加。對每一個曲線進行二次擬合，即可得到 C_0 與 C_1 。

在得到所有量測結果後，我們可以利用多項式擬合相同總壓下電容－交流偏壓結果來得到 C_0 與 C_1 。經過上述推導，由 (2.57) 與 (2.58) 兩式可以計算一組總壓下的位置與其電荷密度關係。只要對合適的總壓範圍進行掃描，即可得到一條完整的電荷密度在空間上不同位置的分布圖，分布圖如圖 2.13 所示。

$$N_{DLCP} \equiv -\frac{C_0^3}{2q\epsilon_0\epsilon_r A^2 C_1} \quad (2.57)$$

$$W = \frac{\epsilon_0\epsilon_r A}{C_0} \quad (2.58)$$

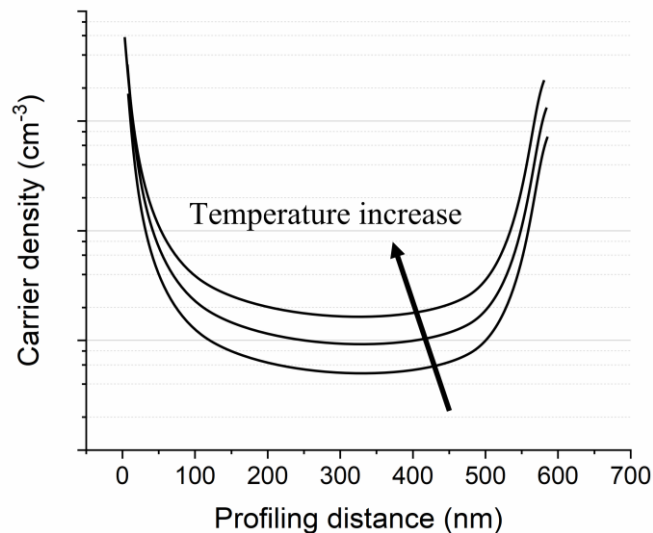


圖 2.13 DLCP 在不同溫度之載子密度空間分布圖。隨著溫度增加，陷阱密度對於載子密度的貢獻越大[82]。

同時由(2.45)可知，溫度和頻率是決定臨界能量 E_c 的重要因素，因此我們可以透過改變溫度或頻率來改變量測的深度位置。當量測的頻率提高，或是降低溫度時，臨界能量減小，此時只能量測到較淺的能階上的自由載子，原來的陷阱無法對載流子做出貢獻。我們可以利用這個原理，量測時逐步的提高頻率或降低溫度，來觀察不同頻率或溫度的載子差異，所得即為陷阱密度。

2.2.3 TAS

TAS 是一種在小交流偏壓下，透過利用掃描頻率加上掃描溫度的方式來解析半導體陷阱參數的一種技術[54]。TAS 可以利用電容的量測結果，得到缺陷在能階上的深度與捕獲面積。

在一個理想且無缺陷的 P-I-N 結構中，元件在零偏壓或小的反向偏壓時，空間電荷區可以視為平行板電容，如圖 2.14 所示。平行板電容的寬度隨外加偏壓 V 而變化，因而改變累積於其中的電荷量 Q 。此小訊號分析可以定義微分電容為(2.59)。

$$C = \frac{\delta Q}{\delta V} \quad (2.59)$$

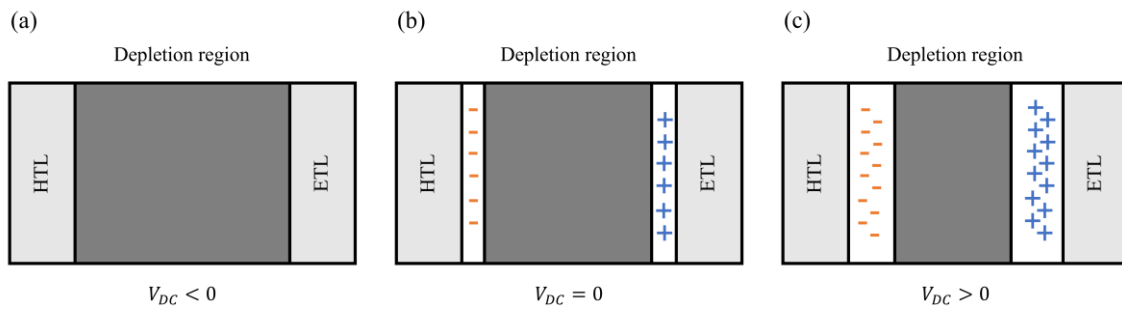


圖 2.14 P-I-N 結構的半導體在 (a) $V_{DC} < 0$ (b) $V_{DC} = 0$ (c) $V_{DC} > 0$ 條件下的空乏區變化

當半導體的能隙內存在不同的陷阱時，陷阱的捕捉與釋放行為會對小訊號電容造成額外貢獻，圖 2.15 為 P 型半導體與金屬的蕭特基界面為例說明。能量位於 E_T 的陷阱因為能帶彎曲而在位置 x_T 與費米能級 E_F 相交。若是在元件施加很小的

交流偏壓 V_{AC} ，能帶會微幅震盪，且只有位於 x_T 附近，且發射率 e_p 滿足 $e_p \geq \omega$ 的陷阱才跟得上 V_{AC} 帶來的震盪。其中， ω 為 V_{AC} 的角頻率，對 P 型材料而言， e_p 為陷阱向價帶發射電洞的發射率，可以寫成 (2.60)。

$$e_p = v_0 e^{-\left(\frac{E_T}{kT}\right)} = v_{th} \sigma_p N_V e^{-\frac{E_T}{kT}} \quad (2.60)$$

其中， v_0 為嘗試逃脫頻率， k 為波茲曼常數， v_{th} 為載流子的熱速率， σ_p 為電子捕獲截面， N_V 為價帶有效態密度。由於 $v_{th} \propto T^{1/2}$ 且 $N_V \propto T^{3/2}$ ，(2.60) 可改寫為 (2.61)，其中 ξ 為縮減嘗試逃出頻率，此時與溫度無關。對於限定陷阱態，定義界限角頻率 ω_0 為 (2.62)，當 $\omega < \omega_0$ 時，陷阱態可以跟隨交流信號響應，對電容信號做出貢獻，反之則不然。

$$e_p = \xi T^2 e^{-\left(\frac{E_T}{kT}\right)} \quad (2.61)$$

$$\omega_0 = 2\pi f_0 \quad (2.62)$$

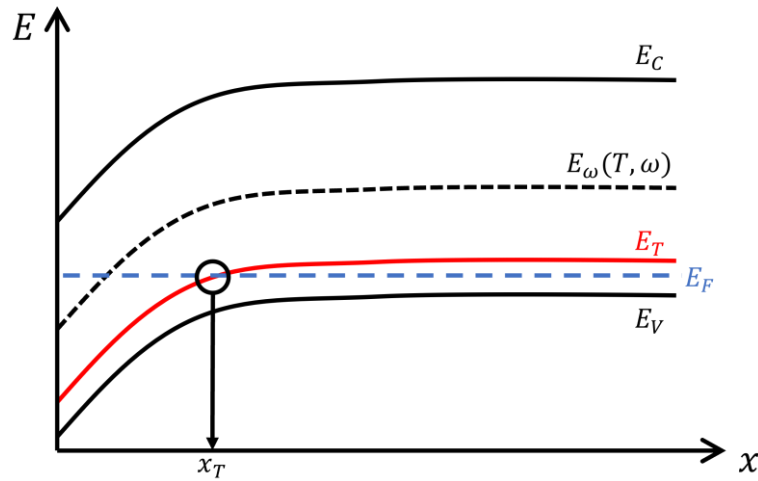


圖 2.15 P 型摻雜的蕭特基接面能帶圖， E_T 為陷阱態的能量位置， E_ω 為特定頻率與溫度下可被偵測到的最深能階極限。

當 $e_p = \omega_0$ 時，我們可以根據 (2.60) 推算出界限能量 E_ω (2.63)。界限能量定義在特定頻率或溫度下能對 AC 訊號產生反應的最深能階，透過改變頻率或溫度，可將界限能量從接近價帶頂端掃描至能隙中間。



$$E_{\omega} = -kT \ln \left(\frac{\omega_0}{v_{th} \sigma_p N_V} \right) \quad (2.63)$$

若陷阱態 N_T 會依不同能量分布在各處，每個分散的陷阱都會對電容提供一點影響，若是把這些增加的電容對能量做積分，即可得到陷阱引起的所有電容增量。在特定能量的陷阱密度可由(2.64)估算，其中 V_{bi} 為內建電壓， d 為元件厚度。

$$N_T(E_{\omega}) = -\frac{\omega}{qkT} \frac{dC}{d\omega} \frac{V_{bi}}{d} \quad (2.64)$$

在介紹完 TAS 的理論後，接下來介紹如何利用先前提到的公式，取得如陷阱態分布、陷阱活化能、陷阱捕或面積等參數。在得到不同溫度的 C-F 曲線後，TAS 的數據處理主要分為三個步驟。首先，如圖 2.16 所示，將每一個溫度的 C-F 結果轉化成 $-f \frac{dC}{df}$ ，並尋找每一個溫度下的曲線峰值。

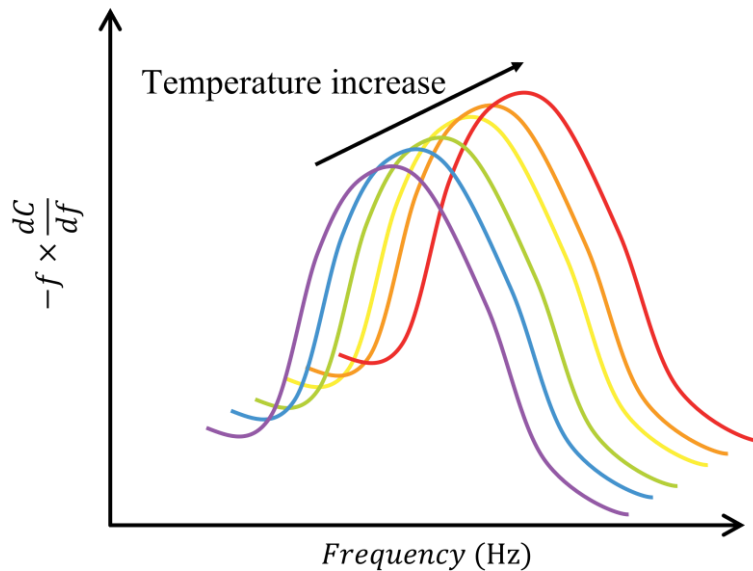


圖 2.16 TAS 之 $-f \times \frac{dC}{df}$ 與頻率關係示意圖，最大值對應的頻率隨著溫度增加向右移動。

接下來，從圖 2.16 可以發現，這個峰值有溫度依賴性，並且會隨著溫度的下降而往低頻移動，這個對應的峰值頻率。此時可以將(2.63)改寫為(2.65)。我們可

以透過這個公式，將峰值頻率與對應溫度繪製成 $\ln\left(\frac{\omega}{T^2}\right)$ 與 $\frac{1}{T}$ 的關係圖，即為 Arrhenius plot，如圖 2.21 所示。其中 Arrhenius plot 中的斜率即為 $\frac{E_T}{k}$ ，對結果進行一階線性擬合後，我們可以透過這個斜率關係得到缺陷能量 E_T 。最後可以透過 (2.63) 和 (2.64)，配合先前 CV 實驗得到的內建電壓 V_{bi} 等參數，得到特定溫度下缺陷態密度 $tDOS$ 與能量 E_ω 的關係圖，如圖 2.17。

$$\ln\left(\frac{\omega}{T^2}\right) = -\frac{E_T}{kT} - \ln(2\pi\nu_0) \quad (2.65)$$

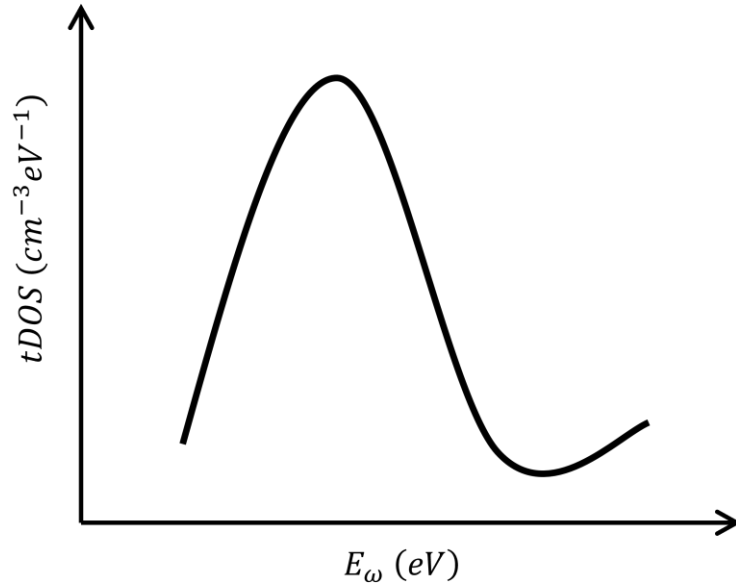


圖 2.17 TAS 之 $tDOS$ 與能量分布關係示意圖

2.2.4 DLTS

深層能階暫態譜 (Deep-Level Transient Spectroscopy, DLTS) 是 1974 年由貝爾實驗室的 Lang 等人提出的半導體陷阱分析技術，能夠用來觀察半導體中的各種陷阱，且與 TAS 相同，可以分析陷阱能量深度、濃度分布，以及電子與電洞的捕捉面積。

DLTS 的量測條件如圖 2.18(a) 所示，先施加固定的反向偏壓，使陷阱位於耗盡區且維持平衡狀態；接著施加短暫脈衝偏壓，以改變耗盡區寬度，將目標量測的陷阱填滿；最後恢復原來的反向偏壓，同時記錄電容隨時間衰減，如圖 2.18(b) 或圖

2.18(c)，直到電容恢復平衡，這個衰減的速率與溫度高度相關。

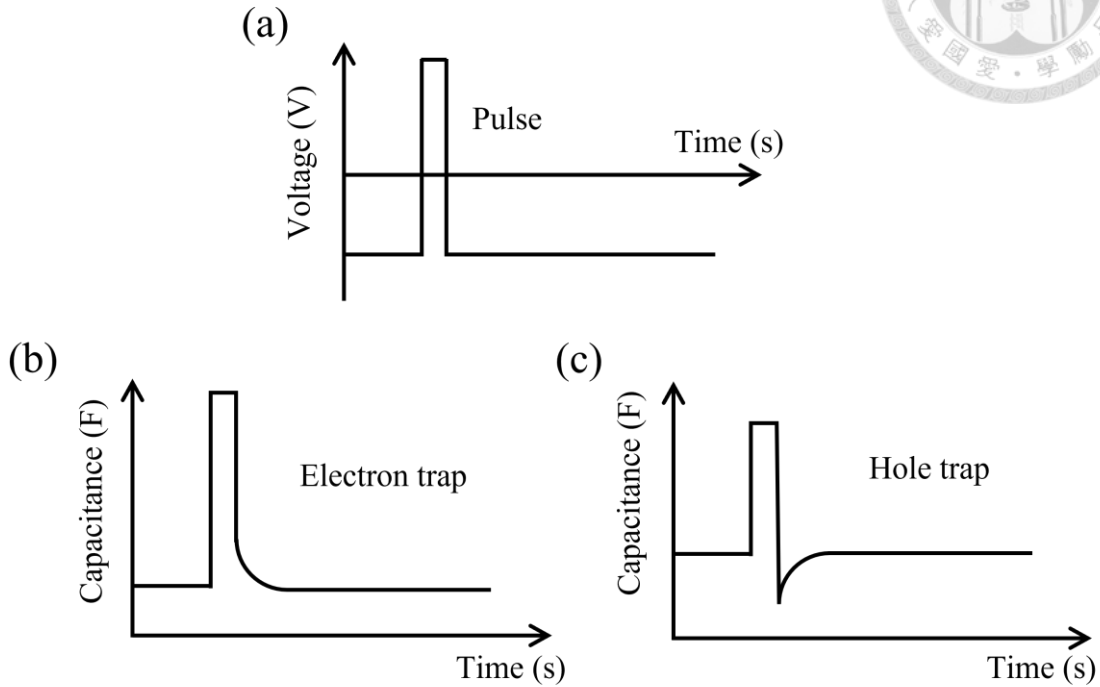


圖 2.18 DLTS 之 (a)施加偏壓與 (b)電子、(c)電洞之陷阱電容響應特徵與時間關係圖。

DLTS 透過觀察 PN 接面耗盡區內的陷阱能階從一開始的非平衡狀態，經由熱平衡回到穩態狀態的熱平衡過程，可以獲得陷阱的相關資訊。以下以 N^+P 二極體中的 P 型材料為例，少數載子為電子，多數載子為電洞，兩者的捕獲率與熱發射率分別定義為 c_1 、 e_1 與 c_2 、 e_2 。在量測的第一個階段，施加一定時間的反向偏壓後，陷阱位於耗盡區內，此時捕獲速率趨近於零，穩態的電子佔據數量為(2.66)，其中 N_T 為陷阱密度。

$$n_1 = \frac{e_2}{(e_1 + e_2)} N_T \quad (2.66)$$

若當陷阱在穩態下幾乎沒有電子佔據，也就是 $n_1 \approx 0$ 的情況，陷阱將可以捕捉電子，稱為電子陷阱。反之，若陷阱幾乎被電子佔據 ($n_1 \approx N_T$)，則可以捕捉電洞使得電子與電洞復合，此時為電洞陷阱。由以上兩種情境，可以知道電子陷阱與

電洞陷阱分別需要滿足 $e_1 \gg e_2$ 與 $e_1 \ll e_2$ 。電子或電洞的發射速率與波茲曼因子成正比，且與導帶或價帶的能級差隨指數變化，因此電子陷阱通常較接近導帶，而電洞陷阱通常接近價帶。

在進行 DLTS 量測時，會發現偏壓脈衝後的電容值有時會隨時間遞增或遞減回到穩態值，如圖 2.18(b)與圖 2.18(c)所示，這取決於脈衝造成陷阱的少數載子是增加還是減少。若脈衝後的陷阱捕獲到的電子（少數載子）較多，電容值會從較穩態大的值遞減回到穩態值，示意圖如圖 2.18(b)所示。反之，主要由電洞陷阱（多數載子）引起的電容暫態，電容值在脈衝結束後會降到更低的值後，慢慢隨時間變化遞增回到穩態值，如圖 2.18(c)所示。

圖 2.19(a)、圖 2.19(b)分別為電子與電洞陷阱在脈衝過程的運作原理，以圖 2.19(a)的電子陷阱為例說明，在初始的負偏壓階段，位於費米能階以下的深能階陷阱預設為被電子佔據，費米能階以上則是由電洞佔據。當施加脈衝時，由於空乏區縮短，電容值會劇烈上升，相當於圖 2.18(b)高起的電容部分，此時載子將會迅速捕獲到陷阱中。脈衝結束時，偏壓恢復為原先的反向偏壓，但陷阱中的少數載子需要一些時間才能從陷阱中被釋放，而這個釋放速率則是和溫度有關。圖 2.19(b)為電洞陷阱，其主要原理與電子陷阱相同[61, 83]。

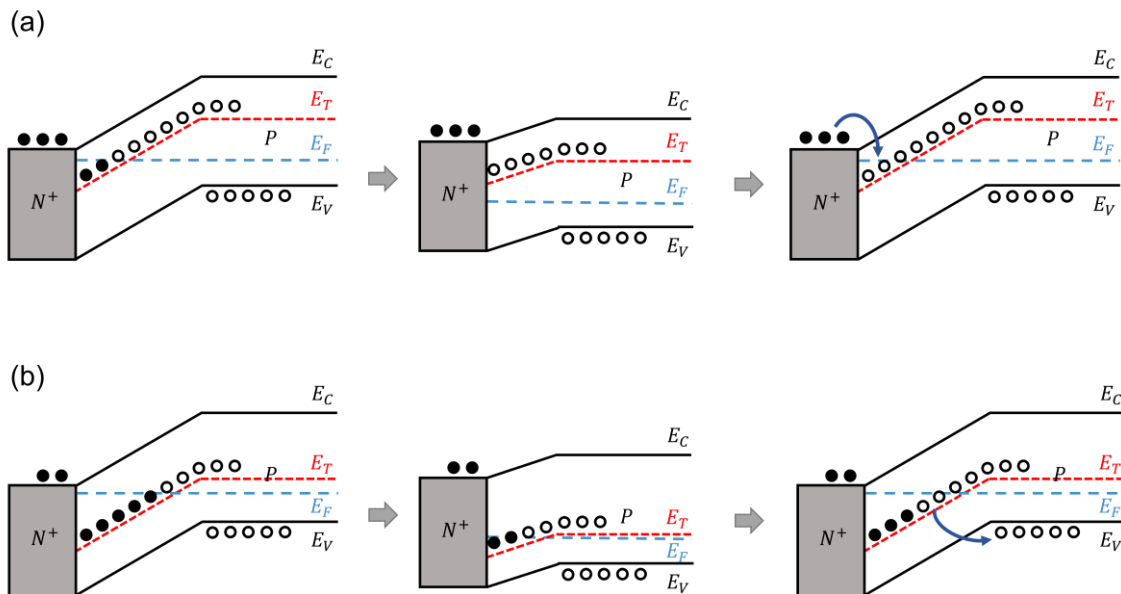


圖 2.19 (a)電子 (b)電洞陷阱經過脈衝的空乏區變化示意圖，由左到右依序為：

反向偏壓階段、施加脈衝、恢復到反向偏壓。

DLTS 的其中一個特色是需要設定一個時間相關的發射率視窗，在不同溫度的電容對時間結果，設定擷取資料的時間視窗 t_1 與 t_2 ，與其對應的電容 $C(t_1)$ 與 $C(t_2)$ ，如圖 2.20 所示。透過這個發射率視窗，量測系統會針對這個視窗內的暫態做出響應。

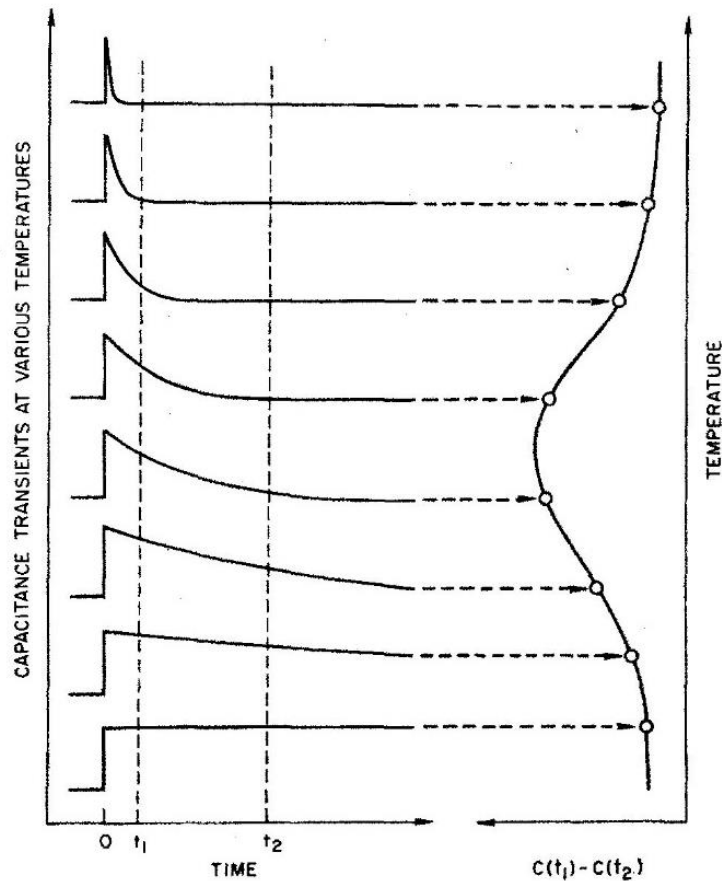


圖 2.20 單一時間視窗從不同溫度的電容暫態資訊（左側坐標軸），擷取出 DLTS 訊號（右側座標軸）[83]。

對於一組 t_1 與 t_2 ，定義標準化 DLTS 訊號為(2.67)，其中 $C(\infty)$ 為電容暫態在 $t = \infty$ 的穩定電容值。對於指數變化的暫態電容，可將 DLTS 訊號(2.67)改寫為(2.68)，並進一步整理為(2.69)，其中 $\Delta t = t_1 - t_2$ 。

$$S(T) = \frac{C(t_1) - C(t_2)}{C(\infty)} \quad (2.67)$$

$$S(T) = e^{-\frac{t_1}{\tau}} - e^{-\frac{t_2}{\tau}} \quad (2.68)$$

$$S(T) = e^{-\frac{t_1}{\tau}} \left(1 - e^{-\frac{\Delta t}{\tau}} \right) \quad (2.69)$$



我們最後對 DLTS 訊號進行微分，在 DLTS 訊號等於零的結果，可以找出訊號峰值所對應的時間常數 τ_{max} ，如(2.70)所示。

$$\tau_{max} = (t_1 - t_2) \left[\ln \left(\frac{t_1}{t_2} \right) \right]^{-1} \quad (2.70)$$

峰值的時間常數與發射率的關係為 $e = 1/\tau_{max}$ ，利用上式得到時間常數後，搭配出現最大值所對應的溫度，可以畫成 Arrhenius plot 的其中一個點，重複掃描不同的時間視窗可以得到更多資料點，如圖 2.21。得到 Arrhenius plot 後，與 TAS 相同，可以利用(2.65)與溫度倒數的關係，斜率負值為缺陷深度，而與 y 軸的截距即為缺陷捕捉深度。

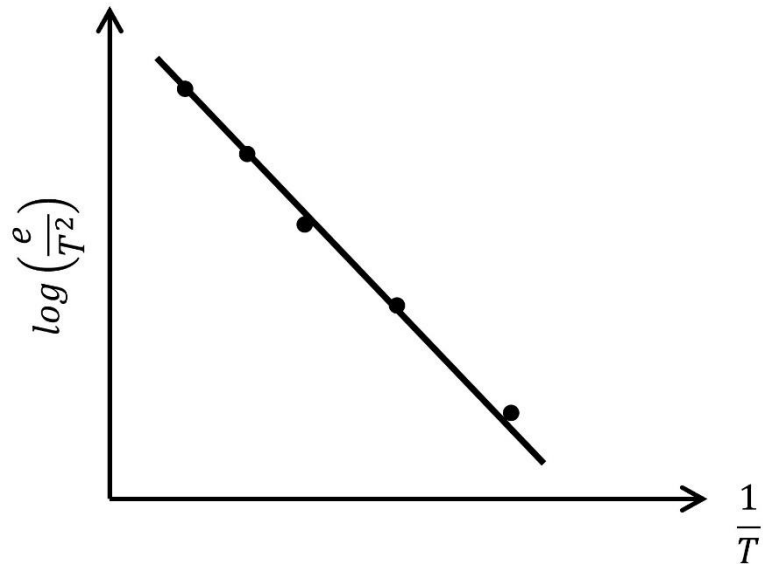


圖 2.21 Arrhenius plot 結果示意圖

在圖 2.18(b)的電子陷阱對應的電容瞬態響應中，由於脈衝後的電容值隨著時間增加而遞減，因此(2.67)中的時間訊號為負值；在圖 2.18(c)的電洞陷阱的電容瞬態響應，(2.67)則是為正值。若是不同溫度的 DLTS 量測中發現 $S(T)$ 出現如圖

2.22(a)正負兩個方向的峰值，則代表樣品中同時存在電子與電洞陷阱，且可以繪製出兩條 Arrhenius plot，如圖 2.22(b)的紅色與黑色 Arrhenius plot[61]。

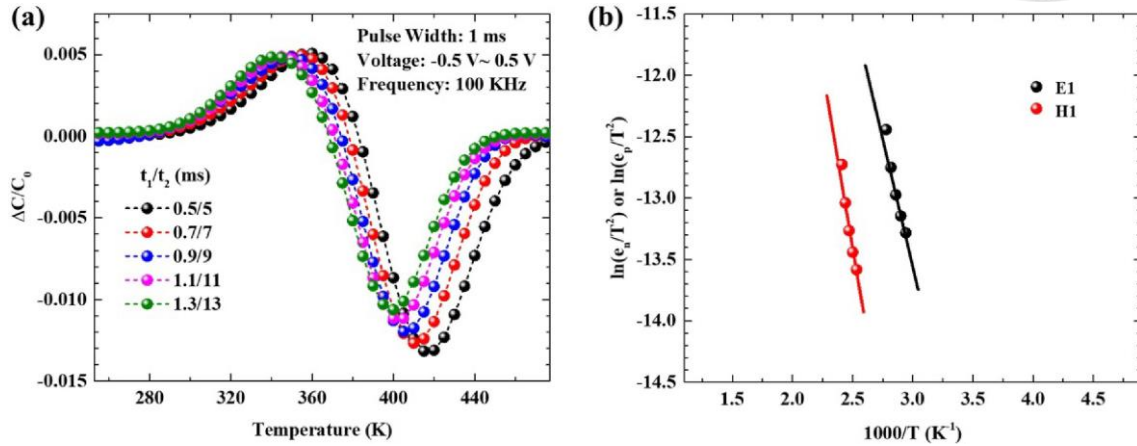


圖 2.22 (a)同時出現電子與電洞陷阱的 DLTS 訊號示意圖 (b)由正峰與負峰繪製的 Arrhenius plot，數據點為計算 DLTS 訊號的暫態響應所獲得；實線則為數據點的擬合結果[61]。

2.3 等效電路分析

在先前章節，我們已透過 CV、DLCP、TAS 與 DLTS 等方法解析鈣鈦礦太陽能電池在不同頻率、溫度、直流偏壓，與經過脈衝偏壓後的時域變化。然而，元件在工作狀態下的輸出行為往往同時受到界面傳輸阻抗、電荷累積、串並聯寄生路徑與寄生電容的交互影響。為了能夠在頻域中量化這些複雜機制，最直觀且實務的做法是以等效電路模型，將元件的物理過程轉化為電阻、電容、電感、沃伯元件或常相位元件等電路元件，再藉由阻抗頻譜擬合出各項電路參數。如此不僅能從宏觀角度快速判讀元件的界面阻抗、鈍化的成效與串聯／並聯損耗等關鍵指標，也為後續的數值模擬與性能預測建立可視化基礎。

本節將先總結阻抗頻譜的理論，接著說明實際 IS 量測的掃描條件與建立等效電路的標準，最後示範如何利用擬合參數進行元件的電路模擬。



2.3.1 阻抗頻譜分析原理

與先前章節的電容量測有關的實驗相同，阻抗頻譜除了對待測物施加直流偏壓 V_{DC} ，還會額外施加一個小的交流偏壓 $\tilde{V}(\omega) = V_0 \sin(\omega t)$ ，其中角頻率 $\omega = 2\pi f$ ，施加在待測物上的總電壓為 $V(\omega) = V_{DC} + \tilde{V}(\omega)$ 。施加的交流偏壓需要大到足夠消除噪聲，同時必須使量測滿足線性條件。

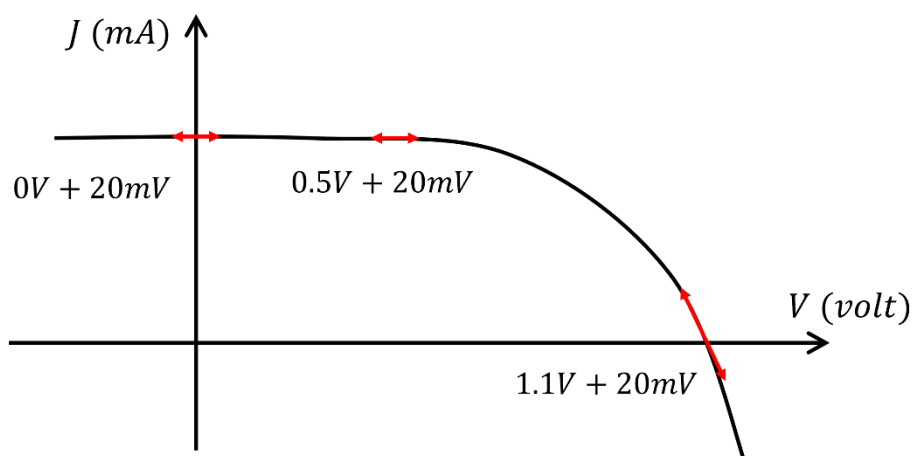


圖 2.23 直流偏壓與交流偏壓於 JV 曲線示意圖，在接近開路電壓時，不適當的交流偏壓會導致量測非線性。

經由外加電壓，我們會量測到對應的微小變動電流 $\tilde{I}(\omega) = I_0 \sin(\omega t + \phi)$ ，可觀察電流隨著頻率變化的響應，將阻抗定義為(2.71)。由於電流 $\tilde{I}(\omega)$ 與 $\tilde{V}(\omega)$ 有相位差 ϕ ，因此阻抗為複數，可拆分成實部與虛部，如(2.72)。

$$Z(\omega) = \frac{\tilde{V}(\omega)}{\tilde{I}(\omega)} \quad (2.71)$$

$$Z(\omega) = Z' + iZ'' \quad (2.72)$$

阻抗圖譜的交流偏壓頻率通常會使用橫跨多個數量級的量測頻率，通常涵蓋 1 MHz 到 10 mHz，這個頻率範圍會決定能夠從量測結果分析的物理參數類型。量測通常從高頻開始，一路往低頻量測。在高頻時，電容接近於短路，因此阻抗很小，通常對應到接近負數阻抗圖的原點附近。在中高頻範圍，交流偏壓主要影響的是電

子移動與偶極鬆弛，而在低頻區域，則是主要會影響到離子接觸現象與電化學反應。

量測得到的阻抗結果可繪製在複數阻抗圖上，同時擬合等效電路模型之各項參數，可以將系統的快速過程如電荷轉移、電子飄移，或是慢速過程如離子擴散、界面極化等現象分離，再利用等效電路擬合結果，進而解析太陽能電池內部的界面機制與物理現象。複數阻抗圖又可稱為 Nyquist plot，如圖 2.24，其中 x 軸為阻抗實部 $Z'(\Omega)$ ，代表電阻性； y 軸為負數的阻抗虛部 $Z''(\Omega)$ ，阻抗虛部代表的是電抗，由電容性與電感性共同組成。其電子元件與阻抗響應之關係會在後續章節做詳細的介紹。

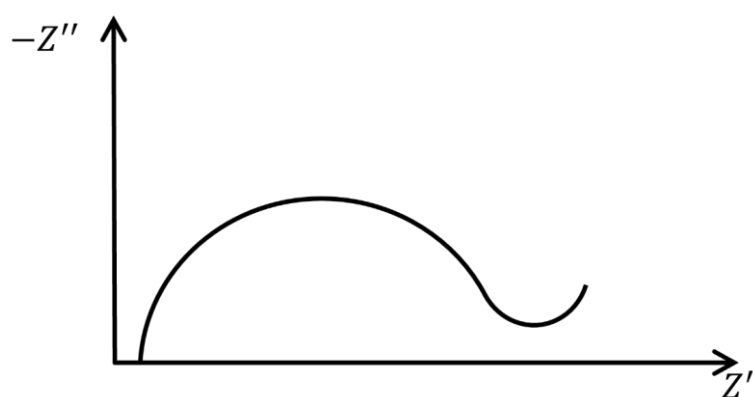


圖 2.24 Nyquist plot 示意圖

2.3.2 基本元件與模擬電路

圖 2.25 是單一的電阻、電容與電感分別在 Nyquist plot 上的阻抗響應。對於理想的電阻元件，其阻抗表示式如(2.73)所示，由於相位為 0° ，因此會位於 Nyquist plot 圖的實軸上。而理想電感與理想電容，其對於阻抗的響應分別為(2.74)與(2.75)，相位為 $+90^\circ$ 與 -90° ，因此會坐落在 Nyquist plot 圖的虛軸上，示意圖分別對應於圖 2.25 a、圖 2.25 b。由於 Nyquist plot 圖的 y 軸通常以負數阻抗虛部為正向，因此理想電感在負數方向，理想電容位於正數方向。由電感或電容組成的阻抗，在 Nyquist plot 圖上會隨著頻率不同而改變在虛軸上的位置。電感阻抗 $Z_L(\omega)$ 會隨著頻率增加，從實軸下往虛軸下方移動；電容阻抗 $Z_C(\omega)$ 的方向則是與電感阻抗相同，隨著頻率增加往下方移動，但是不會越過實軸。



$$Z_R(\omega) = R \quad (2.73)$$

$$Z_L(\omega) = j\omega L \quad (2.74)$$

$$Z_C(\omega) = \frac{1}{j\omega C} \quad (2.75)$$

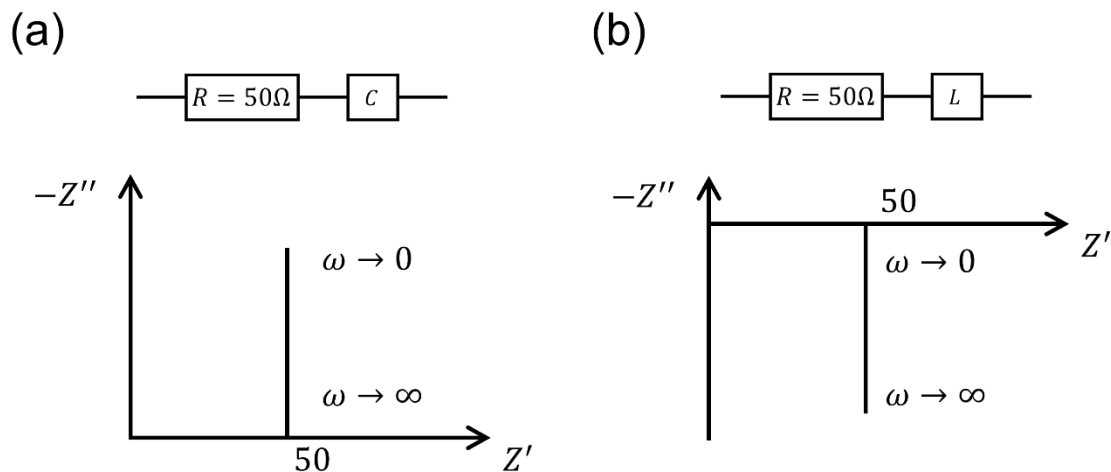


圖 2.25 (a)電容 (b)電感阻抗示意圖，電路中加入 50Ω 的串聯電阻以避免與虛軸重疊

沃柏元件用來描述離子於低頻的擴散過程中所遇到的阻抗響應，其阻抗表示式為(2.76)，其中 A_W 為沃伯係數，與離子對交流偏壓的擴散係數有關。由沃伯元件組成的阻抗，在 Nyquist plot 圖上為正向 45° 的斜直線，如圖 2.26 所示。

$$Z_W(\omega) = \frac{A_W}{(j\omega)^{0.5}} \quad (2.76)$$

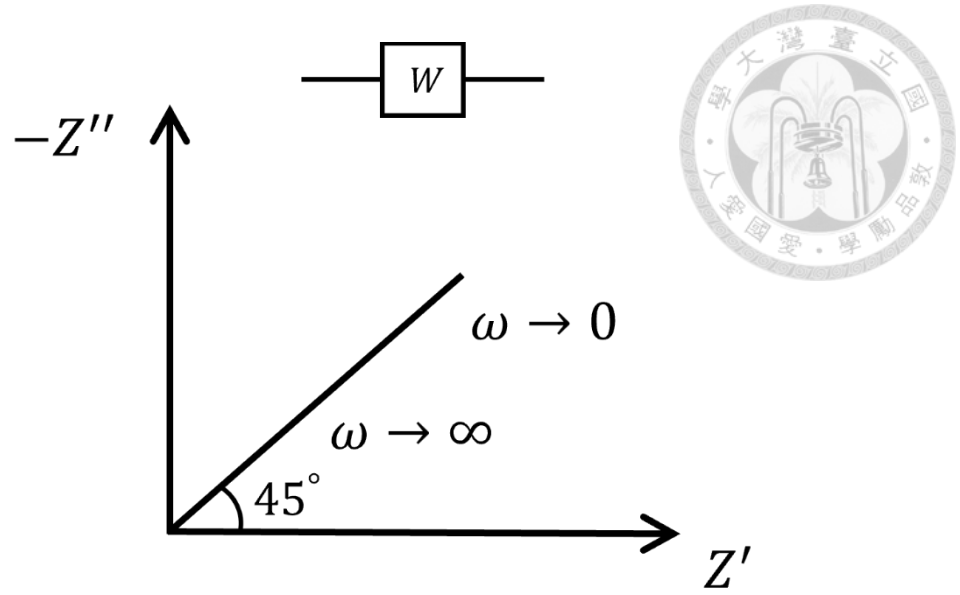


圖 2.26 沃伯元件阻抗示意圖，線型為 45° 斜直線。

常相位元件可以是一種更廣義的阻抗元件，常用來取代理想電容元件，在特殊情況下與沃伯元件相同。通常被用來模擬非均質層或粗糙界面造成的電容行為[74]。常相位元件代表電壓與電流之間存在一個與頻率無關的相位差，介於電容與電阻之間，阻抗表示式為(2.77)。其中 $0 \leq n \leq 1$ ，為一理想係數，此係數表示元件系統偏離理想電容的程度，與相位角的偏移有(2.78)的關係，其阻抗響應與不同理想係數的關係可從圖 2.27 觀察。理想係數 n 的數值大小決定了 Q 的物理意義，舉例來說，若是 $n = 1$ ，則 $Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{j\omega Q}$ ，此時 $Q = C$ ，可將 CPE 元件視為理想電容器。若是 $n = 0$ ，則 $Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{Q}$ ，此時 $Q = \frac{1}{R}$ ，可將 CPE 元件視為理想電阻器。若是 $n = 0.5$ ，則 $Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{Q\sqrt{j\omega}}$ ，此時 $Q = \frac{1}{A_W}$ ，可將 CPE 元件視為沃伯元件。

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad (2.77)$$

$$\theta = 90^\circ(1 - n) \quad (2.78)$$

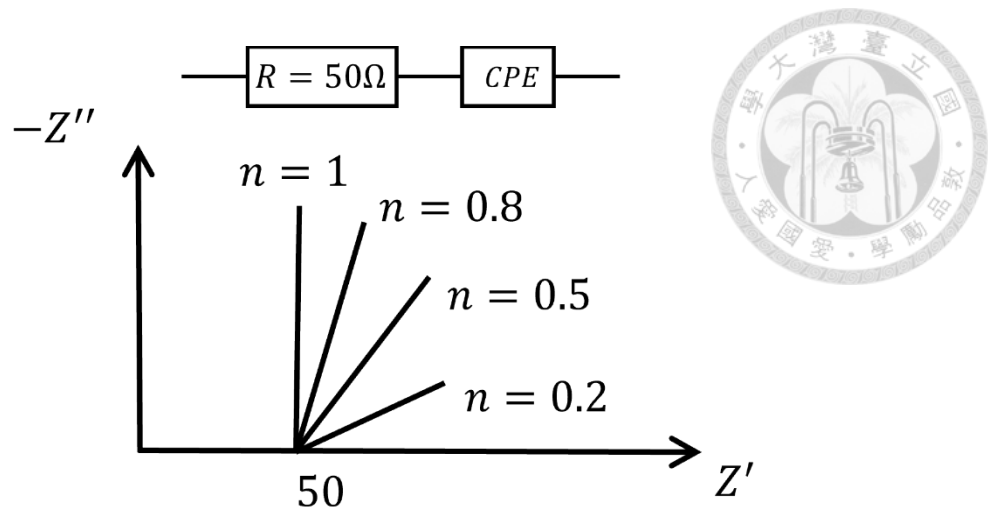


圖 2.27 常相位元件阻抗示意圖，當理想係數 $n = 1$ 實為理想電容， $n = 0.5$ 時則是與沃伯元件相同。

在選擇分析的電路模型前，需要了解不同電路模型所代表的物理意義，與其在 Nyquist plot 圖上的特徵。最基本的電路模型範例是簡化版本的蘭德爾斯電路 (Randles circuit) [84, 85]。圖 2.28 為蘭德爾斯電路的基本形式，包含一個串聯電阻 (Series Resistance, R_s)，代表導線或接觸電阻。電荷轉移電阻 (Charge-Transfer Resistance, R_{ct}) 代表的物理現象是電子或電洞從鈣鈦礦吸收層像傳輸層注入或提取，或是在界面處發生復合的阻抗。界面電容 (Double-Layer Capacitance, C_{dl}) 通常對鈣鈦礦與傳輸層界面處所形成的耗盡層電容，反映界面載流子累積與陷阱充放電行為，主要影響中低頻段的相位與中頻半圓大小。

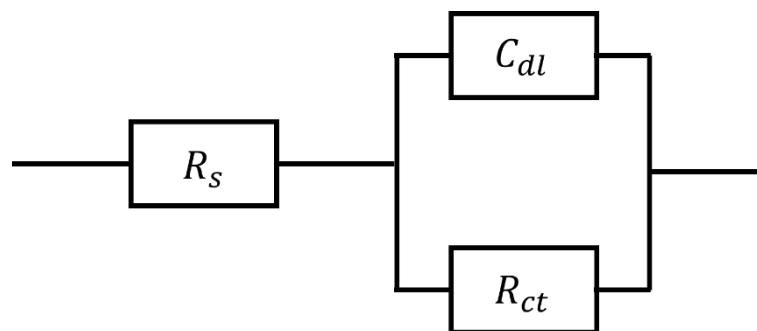


圖 2.28 基本的蘭德斯電路

根據阻抗相關公式，可以將蘭德爾斯電路的總阻抗寫為 (2.79)，可將此式進一步整理成 (2.80)，圖 2.29 為蘭德爾斯電路在 Nyquist plot 圖上的阻抗曲線。仔細

觀察阻抗式(2.80)的結構，可以發現其阻抗可分為三個部分，第一部分由串聯電阻單獨組成，與頻率無關；第二部分為電荷轉移電阻與界面電容共同組成，與頻率有關，且坐落在實軸上；第三部分與第二部分非常類似，同樣為電荷轉移電阻與界面電容組成，與頻率有關，主要不同是位於虛軸。因此在適當的頻率範圍進行掃描，可以得到圖 2.29 中的半圓形。

$$Z = R_s + \frac{1}{\frac{1}{R_{ct}} + j\omega C_{dl}} \quad (2.79)$$

$$Z = R_s + \frac{R_{ct}}{1 + \omega^2 C_{dl}^2 R_{ct}^2} - j \frac{\omega C_{dl} R_{ct}^2}{1 + \omega^2 C_{dl}^2 R_{ct}^2} \quad (2.80)$$

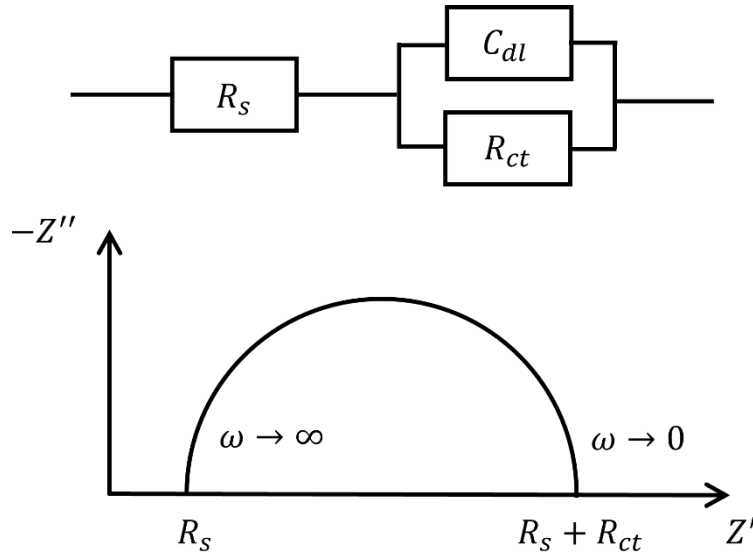


圖 2.29 蘭德斯電路阻抗示意圖

在圖 2.29 的弧形中，隨著頻率增加，曲線會沿著圓弧以逆時針方向移動。在頻率值為最大的時候，(2.80)的第二與第三部分皆趨近於 0，因此電路阻抗僅由串聯電阻提供。此時與原點的距離恰好為串聯電阻所提供的阻抗值 $Z = R_s$ ，且位於實軸上。當頻率降到非常低，(2.80)的第二部份趨近於 R_{ct} ，第三部分趨近於 0，因此此時的阻抗值為 $Z = R_s + R_{ct}$ ，且同樣位於實軸上。

除了頻率非常高或非常低的情況，當角頻率恰好為 $\omega = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{R_{ct}C_{dl}}$ ，剛好會對

應到半圓形弧線的頂點，可以由此得知此等效電路的時間常數 τ 。

$$\tau = RC \quad (2.81)$$

在實際的量測中，常常可以發現 Nyquist plot 圖上的弧形不是完美的半圓，反而比較類似圓弧被拉寬，這個現象的原因可能是待測物中具有非均質結構，例如表面粗糙、摻雜不均勻等因素，此時可以改用常向為元件作為不完美電容器的替代方案。圖 2.30 為將圖 2.28 中的界面電容改為常相位元件的電路與對應的 Nyquist plot 圖，阻抗計算邏輯與上一個部分相同，因此不多作介紹。與圖 2.28 不同的是，改用常相位元件的電路，在 Nyquist plot 圖中，圓弧會隨著常相位元件中的係數 n 減小，有越平坦的趨勢。

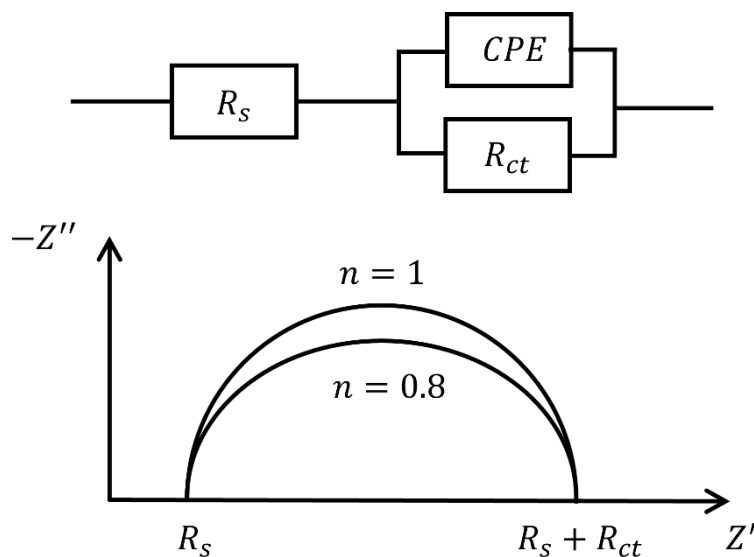


圖 2.30 蘭德斯電路阻抗示意圖，理想電容替換為常相位元件，半圓形隨著理想係數 n 的不同而有所改變。

2.3.3 缺陷機制與阻抗響應

在電化學阻抗分析中，頻率響應的不同區段對應太陽能電池中各種物理機制所造成的影響。為了更進一步的理解這些響應所代表的物理含意，通常會將量測結果轉換為可分析參數的等效電路模型。這些模型可藉由元件相關的參數變化，對應到材料系統內不可能存在的缺陷、界面效應與電荷傳輸行為。

電路模擬是阻抗分析中最重要的一個步驟，但是問題點在於，對於一組量測數據，不存在唯一對應的電路模型[85-87]。有些電路模型在數學上為等價相同，或是元件為了呈現不同的物理特徵，僅適用於部分量測系統。因此我們必須對系統的物理現象有深入的認識，才能選擇合適的電路與參數組合。

圖 2.31 為一個典型的阻抗頻譜圖，從圖中可以發現阻抗特徵主要由兩個半圓所組成，有時會在圖形的右側出現負向勾狀結構。若是進一步觀察數據與圖形，可以發現左半邊的半圓與右半邊的半圓，在頻率的數量級上有非常大的差異，這種能被高低頻分離的訊號，是理解鈣鈦礦太陽能電池電子與離子動態行為的重要依據。雖然不同頻率區域對應的物理關係尚未有統一的定義，但是最近許多文獻指出，高頻區域與電子傳輸相關，而低頻區域則是與離子動態有關[74, 88, 89]。

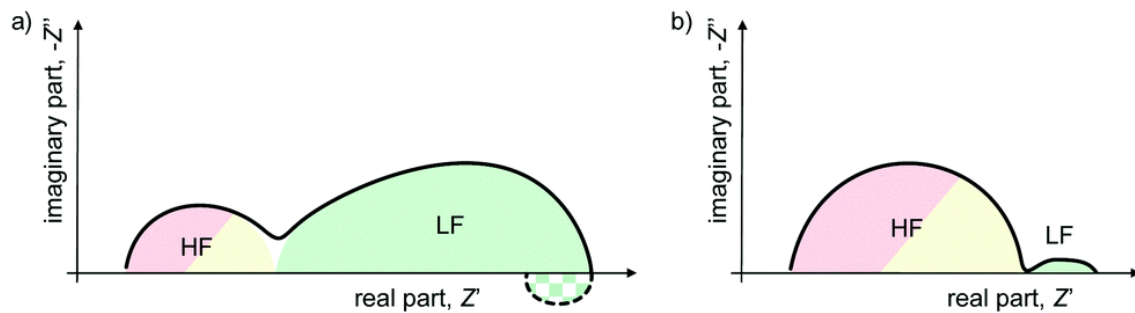


圖 2.31 (a)有 (b)沒有負勾現象的阻抗圖譜，高頻（HF）在左側，低頻（LF）則位於右側。不同頻率貢獻的半圓大小並不一定[74]。

圖 2.32 為本研究在後續分析中使用的模擬電路，此電路在許多文獻中被廣泛使用[74, 78, 86, 90-94]。本研究的鈣鈦礦元件量測得到的 Nyquist plot，只會有一到兩個阻抗圓弧，因此不需要使用太複雜的模擬電路，使用圖 2.32 的簡易電路即可進行分析。

此模型中， R_s 對應到導線或電荷收集層相關的電阻，被稱為串聯電阻，前一小節有提到判別方式，可以直接從圖中與 x 軸最左側的焦點讀取數值。圖 2.31 的兩個圓弧，分別對應到兩個電阻，靠近右邊的低頻圓弧對應到低頻電阻 R_L ，靠近左邊的高頻圓弧則是對應到高頻電阻 R_H 。

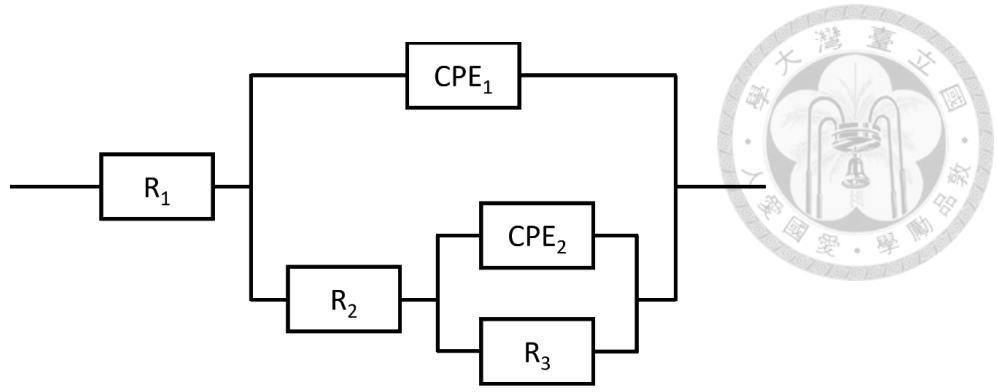


圖 2.32 本研究進行阻抗分析之等效電路

電阻的意義取決於照光條件，本研究的阻抗量測僅在黑暗中進行，在黑暗中，高頻阻抗圓弧來自於鈣鈦礦本體的導電度與漏電電阻；低頻圓弧則是來自於鈣鈦礦與電極的接觸界面，尤其是離子相關的遷移與累積效應[95]。圖 2.33 為不同邊界的阻抗行為，在低頻時，若離子無法進入接觸層，會累積於界面，此時阻抗為電容性，呈現為一條垂直線，對應於化學電容，相近於零直流偏壓的條件。若是材料界面允許離子轉移或擴散，則在低頻區域會出現一個圓弧特徵，其電阻由注入過程的電荷轉移速率決定，且會同時影響圓弧大小。電阻與直流偏壓的關係如(2.82)所示，因此若是電壓越大，電阻越小，則圓弧會越小。

$$R_{rec} = \frac{mk_B T}{qj_0} e^{\frac{-qV}{mk_B T}} \quad (2.82)$$

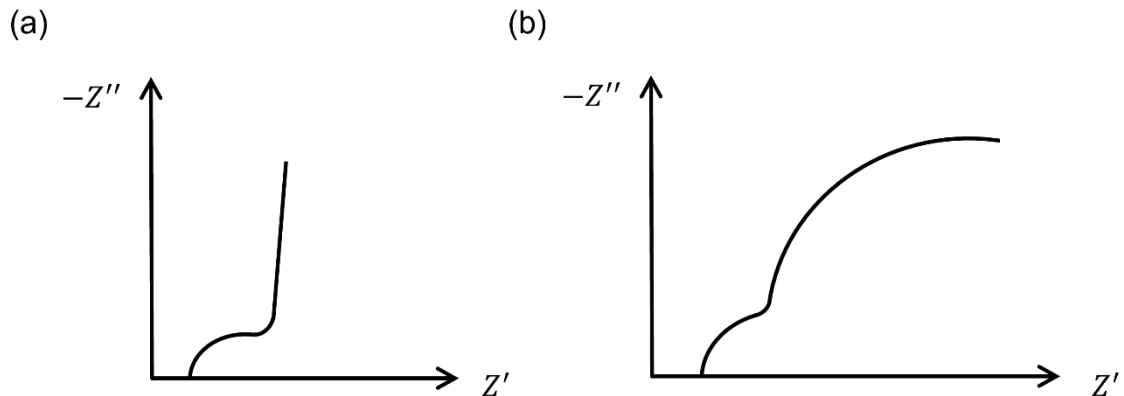


圖 2.33 (a)阻擋型邊界的阻抗在低頻區域會趨近於垂直上升 (b)允許電荷轉移的邊界，阻抗在低頻區域形成一個圓弧，圓弧大小會隨著電荷轉移速率增加減小。

第三章 太陽能電池樣品說明

本章節將詳細介紹本研究所使用太陽能電池樣本，並探討結構與基本電流－電壓相關的電性行為。太陽能電池的轉換效率與材料結構息息相關，尤其在鈣鈦礦材料中，各層材料的選擇與結構設計將直接影響到電池的性能表現。此外，電流－電壓曲線的分析是評估太陽能電池效率的重要工具，可以從中得到如開路電壓 V_{oc} 、短路電流 J_{sc} 、填充因子 (Fill factor, FF)、光電轉換率 (Power Conversion Efficiency, PCE) 等關鍵參數。本章首先介紹太陽能電池的結構與樣品設計，接著會介紹效率量測相關的分析技術，為後續的缺陷分析奠定基礎。

3.1 電池結構與材料組成

本研究量測使用的鈣鈦礦太陽能電池樣本屬於典型的反式 PIN 結構，圖 3.1 為太陽能電池樣品的結構示意圖。相較於傳統 PN 結構，此結構具有優良的穩定性與界面匹配特性，可以更有效的抑制界面缺陷的產生與電子電洞的復合。

在材料組成方面，從底部往上將材料堆疊，依序為玻璃基板、透明導電層 (Indium Tin Oxide, ITO)、電洞傳輸層 (Hole Transport Layer, HTL)、鈣鈦礦層、修飾層、電子傳輸層 (Electron Transport Layer, ETL)、電極。太陽光線應從玻璃基板面進入太陽能電池內部，透明導電層允許光穿透進入太陽能結構內，電洞或電子傳輸層可以促進電洞或電子的傳輸，並且減少界面復合損失。鈣鈦礦層負責吸收光

能並且產生電子電洞對，電極則負責收集電子。

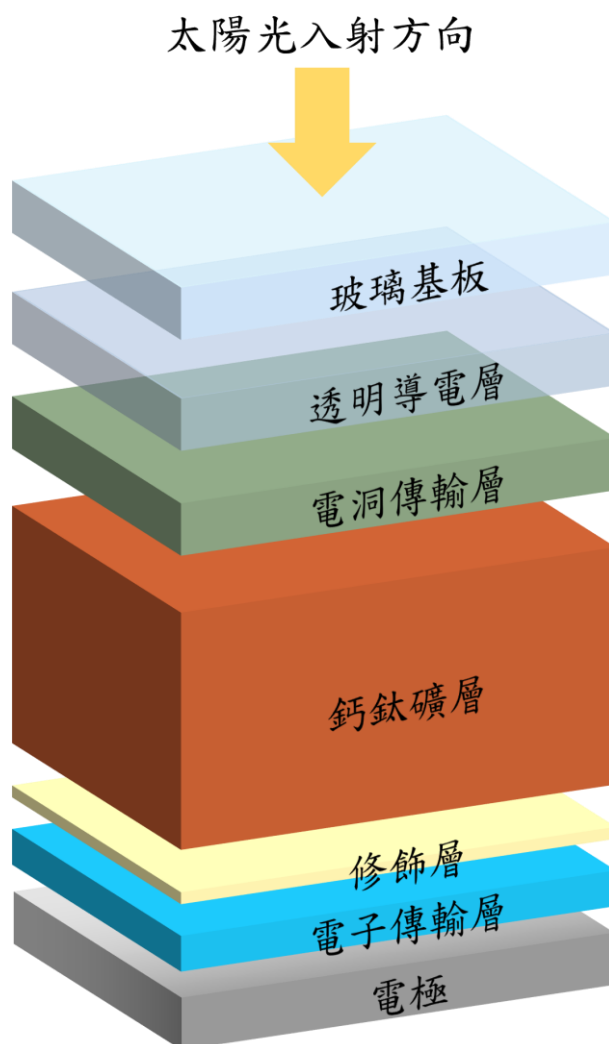


圖 3.1 鈣鈦礦太陽能電池之材料堆疊示意圖

本研究使用的鈣鈦礦太陽能電池樣品如圖 3.2 所示，電池邊長皆為 2 cm。為方便量測與分析，有六個面積同樣為 0.25 cm^2 的子電池，在圖中以橘色特別標示出來，這些子電池以共用的正電極相連，並透過背面金屬電極設計，使得量測時能夠靈活選擇單獨或共同使用，滿足實驗需求。此外，為確保電池樣品能夠在長時間下維持性能穩定，樣品皆經過適當的封裝處理，使內部敏感結構免於環境中的水氣、氧氣與污染物之破壞，有效延長樣品的穩定使用壽命。

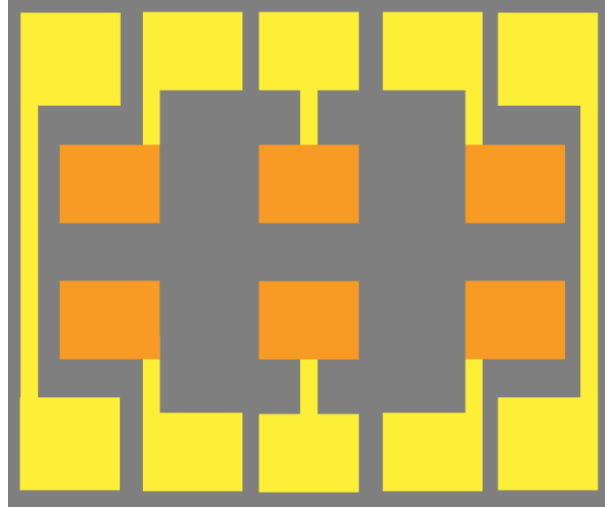


圖 3.2 太陽能電池樣品外觀，橘色部分為具有鈣鈦礦太陽能電池完整結構的區域，此區域面積皆為 0.25 cm^2 ，共有六個區塊。

3.2 效率量測與 IV 分析

光電轉換效率 (Power Conversion Efficiency, PCE) 是最基本且最廣泛使用的指標，許多文獻皆以此方法做為評估太陽能電池效率優劣的依據[96-104]。其定義為將入射電池的光能轉換為可用電能的比率。為準確分析鈣鈦礦太陽能電池的效能表現，本研究透過電流 - 電壓 (IV) 曲線量測取得關鍵特性參數，包括開路電壓 (V_{oc})、短路電流 (J_{sc}) 及填充因子 (Fill factor, FF)、最大功率等 (P_{max})。

圖 3.3 為 IV 量測常見的等效電路圖，電路中的串聯電阻 R_s 與並聯電阻 R_{sh} ，對於電池的性能表現有相當大的影響[105-107]。在暗室無光的條件下，暗電流可寫為(3.1) 其中 I_D 為暗電流，且 I_0 為飽和電流， n 為理想性因子。當外加偏壓足夠大時，因為 $\exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) \gg 1$ ，(3.1) 可以改寫為(3.2)。

$$I_D = I_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (3.1)$$

$$I_D = I_0 \exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) \quad (3.2)$$

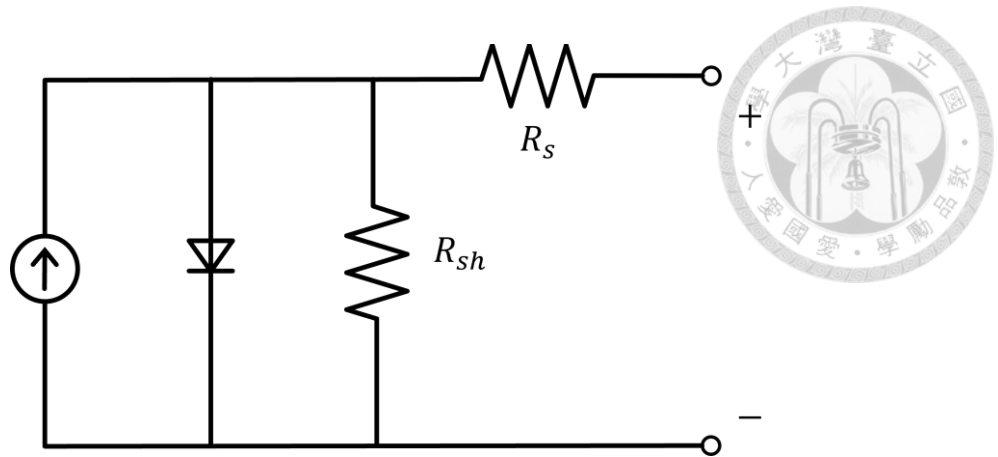


圖 3.3 太陽能電池等效電路

在照光條件時，由於太陽能電池吸收光能後也會產生電流，因此相較於暗室電流，照光條件會多出光電流，與暗電流合寫成(3.3)，示意圖如圖 3.4 所示。其中 I_{sc} 為在照光條件下，太陽能電池的短路電流。

$$I_L = I_D - I_{sc} = I_0 \exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) - I_{sc} \quad (3.3)$$

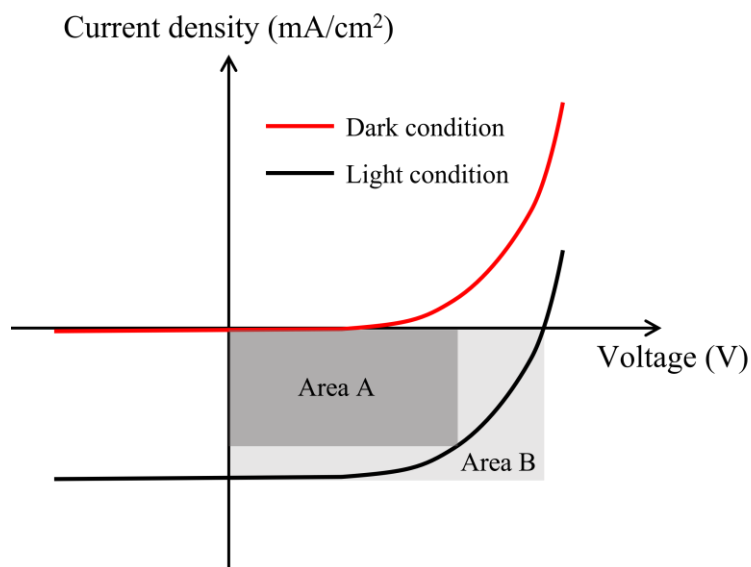


圖 3.4 電流 - 電壓量測結果示意圖

圖 3.4 為典型的電流 - 電壓量測結果示意圖，其中，開路電壓為照光狀態下，能夠使得電流為零的電壓值，同時代表樣品的光生電壓最大值；短路電流為太陽能

在短路狀態時的電流值，代表太陽能電池在光照下能產生的最大電流。最大功率表示太陽能電池將太陽光轉換為電能的最大功率，而填充因子則是最大輸出功率與理論最大功率的比值，其定義如(3.4)，可以對應圖 3.4 中的灰色區域面積比值。光電轉換效率定義為光電元件經由光照後，有多少百分比的能量能夠被轉換成電能，定義如(3.5)所示。

$$FF = \frac{Area\ A}{Area\ B} = \frac{J_{max}V_{max}}{J_{sc}V_{sc}} \quad (3.4)$$

$$PCE = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{J_{sc}V_{oc}FF}{P_{in}} \quad (3.5)$$

第四章 量測實驗

本章將介紹本研究所進行之各項電性量測實驗，包含儀器的架設方式、量測流程及各項量測結果，後續詳細分析將於第五章進行。為了深入探討鈣鈦礦太陽能電池於低溫與低頻率條件下之缺陷行為，實驗中採用多種分析技術，包含 CV、DLCP、TAS、DLTS、IS。透過這些方法的交互比對，可以進一步釐清不同缺陷能階與其對元件電性表現的影響。

4.1 實驗儀器介紹

4.1.1 SS-X50 太陽光模擬器與 Keithley 2450 多功能電源電錶

為評估鈣鈦礦太陽能電池樣品在標準光照條件下之光電轉換效率，本研究使用 Enlitech 公司的 SS-X50 太陽光模擬器作為光源，並搭配 Keithley 2450 多功能電源電錶進行電流－電壓（I-V）特性量測。SS-X50 為符合 AM1.5G 標準光譜之光源系統，具備 100 mW/cm^2 的光照強度，且在光譜分布、均勻性、穩定性三個指標上，均具有 A 級以上的評分，可在穩定的照光條件下進行量測。在每次使用前，皆會使用校正過的參考標準電池 SRC-2020 進行太陽光照強度標定，以確保量測的一致性。

Keithley 2450 Source Meter 具備精密電壓掃描與即時電流量測能力，可快速取得元件在光照條件下的電流－電壓曲線。在照光量測過程中，透過設定掃描電壓範圍，可取得樣品之出開路電壓（ V_{OC} ）、短路電流密度（ J_{SC} ）、最大功率點（ P_{max} ）及填充因子（ FF ）等相關參數，進而計算元件的能量轉換效率。



圖 4.1 SS-X50 太陽光模擬器



圖 4.2 參考標準電池 SRC-2020



圖 4.3 Keithley 2450 多功能電源電錶

4.1.2 Agilent E4980A LCR 錶

Agilent E4980A LCR 錶為一台高精度阻抗分析儀，被廣泛應用於電容性元件與半導體元件之電性量測。該儀器具備 20 Hz 至 2 MHz 之頻率掃描範圍，能涵蓋大多數材料於中低頻間的電性響應行為，並提供最高 0.05% 的基本精確度，可對小電容與微弱電導進行高精確度的量測。

Agilent E4980A LCR 錶提供多種可選擇的量測參數，包括電容、電感、阻抗、相位角、電導、電納、損耗因子、品質因子，可因應不同量測模式與樣品性質進行切換。該儀器支援 AC 交流電壓調整，範圍為 5 mV 至 2 V。也可支援直流偏壓輸入，最高可達 ± 40 V，可適用於不同偏壓條件下的半導體行為分析。本研究除 IS 與 IV 量測之外，其他所有實驗皆使用 Agilent E4980A LCR 錶進行主要量測。



圖 4.4 Agilent E4980A LCR 錶

4.1.3 溫度控制器與探針座

為能夠進行溫度相關電性量測，本研究使用 Linkam 公司之 LNP95 與 T95 溫度控制器，搭配 HFS350EV-PB4 探針座，以穩定控制低溫中的溫度變化與電性接觸。實驗中透過溫度控制器系統搭配低溫樣品平台，以液態氮儲存瓶輸入液態氮進行降溫與溫度穩定操作，由於探針座空間相當小，因此在探針座內可以保有非常精確且穩定的操作環境。



圖 4.5 LNP95 與 T95 溫度控制器



圖 4.6 HFS350EV-PB4 探針座



圖 4.7 液態氮儲存瓶

4.1.4 恆電位儀 PGSTAT204

本研究使用 Autolab 公司之 PGSTAT204 恆電位儀作為阻抗分析之儀器。PGSTAT204 具備模組化設計，本研究搭配 Booster 10A 模組，能夠在 10mHz 至 100kHz 的頻率範圍內提供高精度的電壓與電流控制，適用於多種不同性質之太陽能電池樣品。本研究中，PGSTAT204 主要應用於阻抗分析之量測，藉由施加小訊號擾動，並掃描不同頻率，紀錄樣品之阻抗響應，以觀察樣品於不同頻率響應下的電荷傳輸與缺陷之相關現象。本儀器由國立台灣大學鄭憶中教授所主持之實驗室提供借用，並由其研究生賴禹宏協助完成儀器操作與量測設定。



圖 4.8 PGSTAT204 恆電位儀



圖 4.9 Booster 10A 模組

4.2 實驗流程

4.2.1 儀器架設

由於本研究中進行 IV 量測時，需要在太陽光模擬器底下之照光範圍進行，需要將電池翻轉量測，因此使用特製量測載台，由香港科技大學林彥宏教授團隊提供，如圖 4.10(a)所示。該載台搭配的切換開關可以控制所欲量測的子電池編號；同時

為了確保照光條件一致穩定，必須將元件固定於距離光源 23cm 的位置，以維持光強度與光譜的一致性，因此需要搭配使用固定增高架。IS 量測搭載 Booster 10A 模組的 PGSTAT204 恆電位儀進行量測，並使用圖 4.10(b)之簡易彈簧探針進行樣品與儀器的連接。其他所有實驗皆使用同一個 HFS350EV-PB4 探針座搭配 E4980A LCR 錶進行，其規格已在前一章節有詳細介紹。

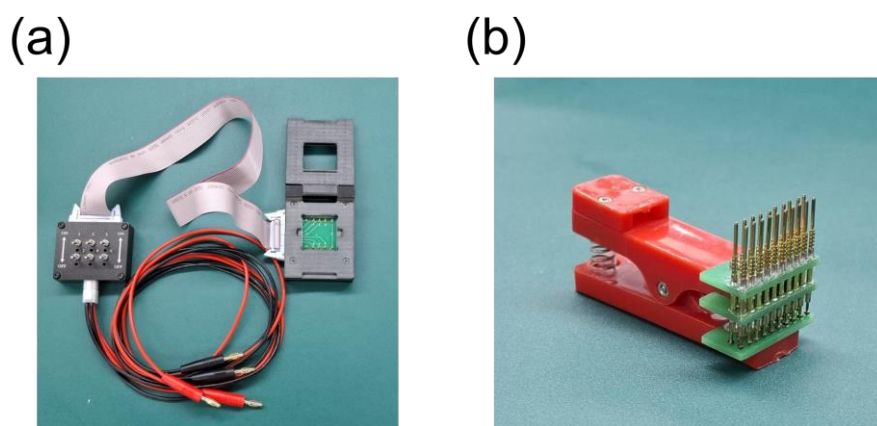


圖 4.10 (a)IV 用量測載台 (b) IS 量測使用之簡易彈簧探針

圖 4.11 為所有儀器與控制電腦的架設位置與連接關係示意圖，圖 4.12 與圖 4.13 為儀器的實際架設圖。圖 4.12 為照光 IV 實驗的主要區域，包含太陽光模擬器的氙氣燈與蓄電池以及電流電壓量測使用的 Keithley 2450 多功能電源電錶。圖 4.13 則主要為電容量測區域，包含 Agilent E4980A LCR 錶、LNP95 與 T95 溫度控制器，與 HFS350EV-PB4 探針座，搭配兩台電腦分別控制溫度和電容量測。

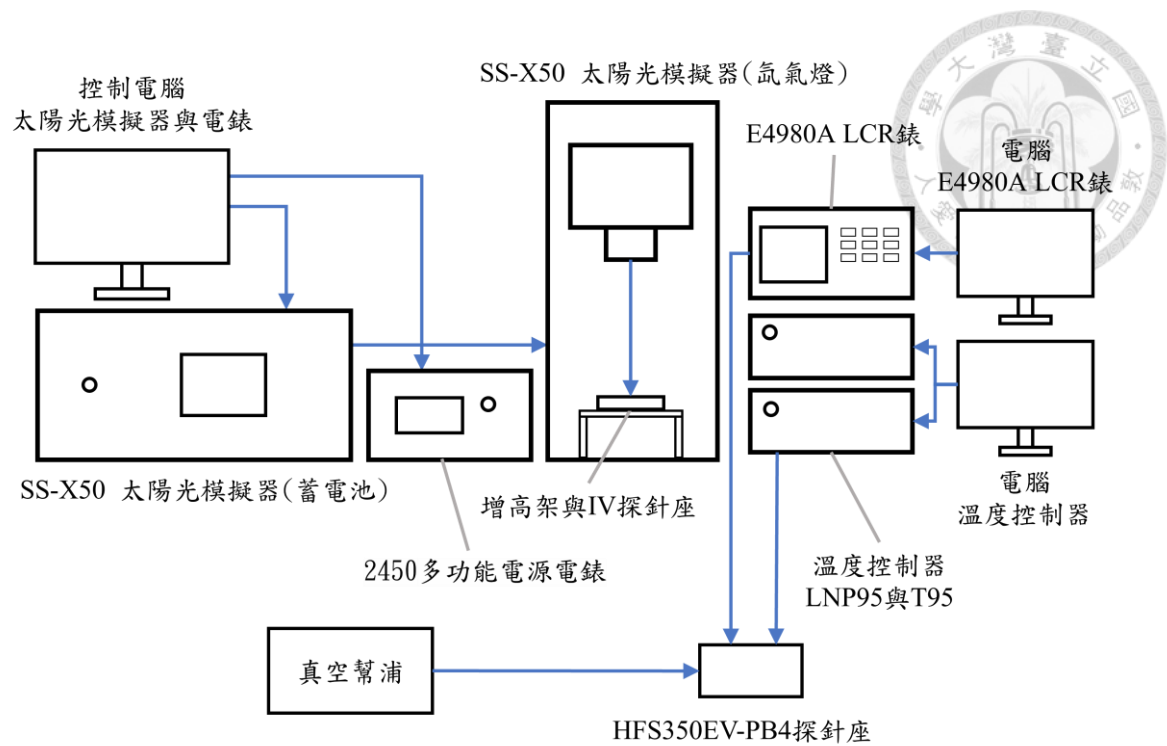


圖 4.11 儀器與電腦的架設與連接示意圖



圖 4.12 儀器架設實體圖，主要為照光 IV 區域



圖 4.13 架設儀器實體圖，主要為電容量測區域



圖 4.14 真空降溫用真空幫補之架設圖，透過銀色管路連接到位於桌面的 HFS350EV-PB4 探針座。

4.2.2 量測流程

為確保太陽能電池樣品在經過所有量測之後，性能能夠與一開始維持一致，且為了避免量測過程中重複將樣品取出探針座，本研究後續章節介紹的各項電性量測，僅在測試的最一開始與完成時各進行一次照光的 IV 量測。

圖 4.15 為本研究之量測流程圖，同時列出各項量測實驗的步驟與對應分析目標：首先以 IV 確認元件開路電壓與整體性能，接著依序進行 TAS、CV、DLCP 與 DLTS 等量測，針對相對介電係數、缺陷深度、載子濃度分布與缺陷密度等關鍵資

訊進行分析，再透過第二次 IV 測試確認元件經過約三到四小時的長時間量測後，是否能維持原始性能。最後進行 IS 實驗搭配電路模擬，以建立與量測結果相符的阻抗模型，能夠分析元件在不同頻率下之響應特性與電性機制。

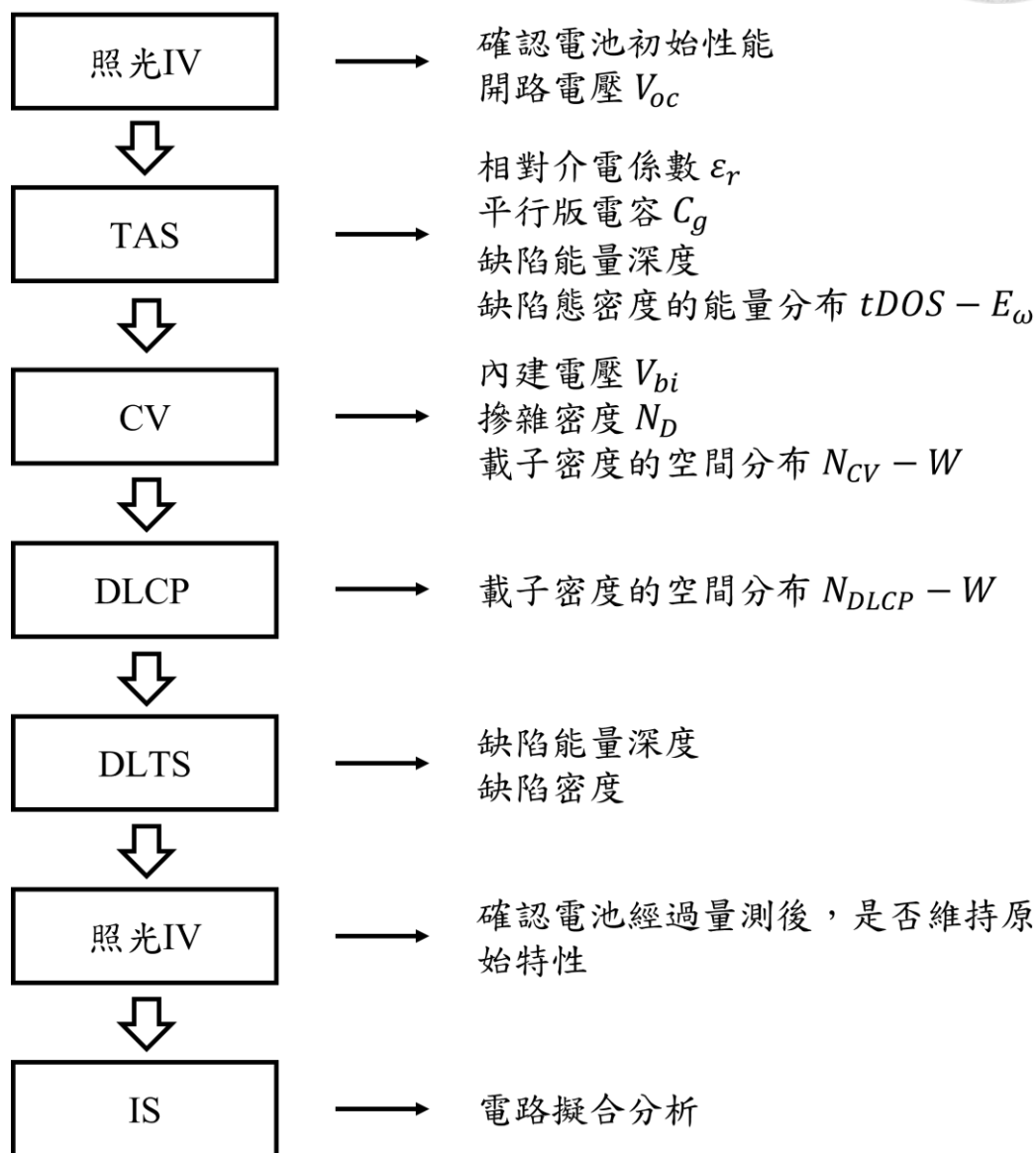


圖 4.15 量測實驗流程與對應量測目標參數

第五章 量測結果、結論與未來展望



5.1 量測結果與分析

5.1.1 光電轉換效率與 IV 特性

為確保後續在 TAS、CV、DLCP、DLTS 等量測過程不會對元件本身的光電性能造成不可逆的影響，本研究在首先在不同電性測試之間加入一次照光的光電轉換效率測試，同時重點觀察 PCE 、 V_{OC} 、 J_{SC} 、 FF 四項重要參數的變化。

圖 5.1 為測試流程圖，每次電性量測之間進行 IV 測試的樣品命名為樣品 A，量測流程與 4.2.2 的圖 4.15 大致相同，差別在於圖 5.1 在各項電性測試之間加入照光 IV 測試，且只進行常溫的 CF 量測、未進行降溫的 TAS。圖 4.15 與圖 5.1 流程圖中的 IV 量測，電壓範圍皆為 -0.2 V 到 $+1.2\text{ V}$ ，正向掃描結束後，再進行一次反向掃描。電壓量測步進為 20 mV ，掃描速率約為 200 mV/s 。表 5-1 為測試樣品 A 在每次 IV 測試中獲得的參數，圖 5.2 則是樣品在每次 IV 測試中的 IV 曲線圖。

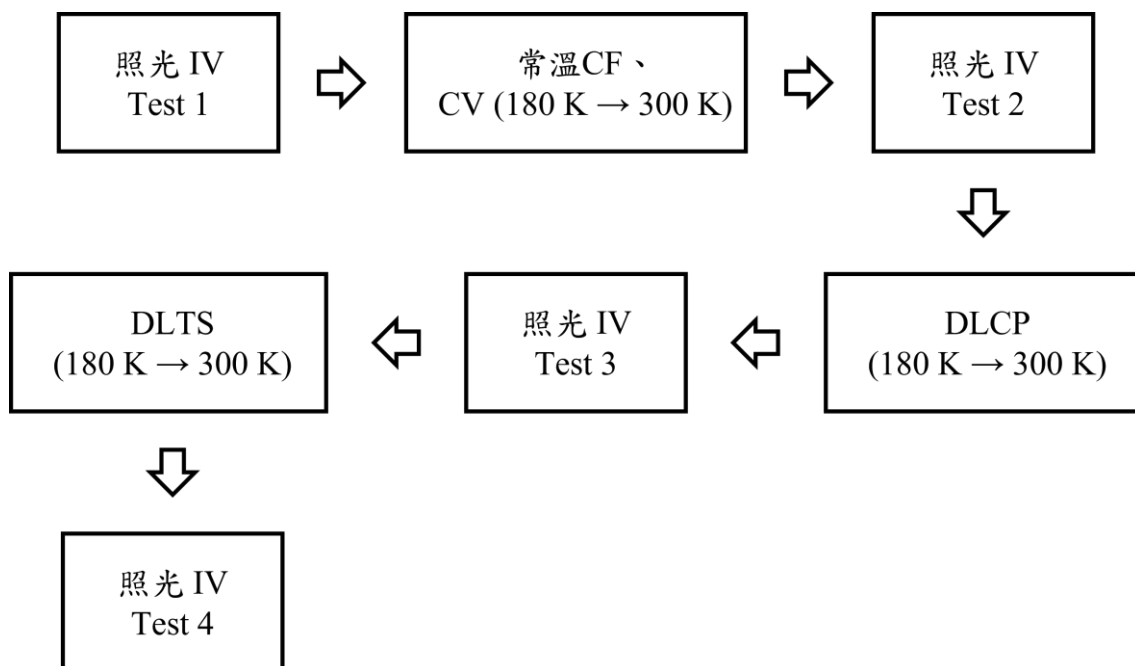


圖 5.1 測試樣品 A 量測流程圖

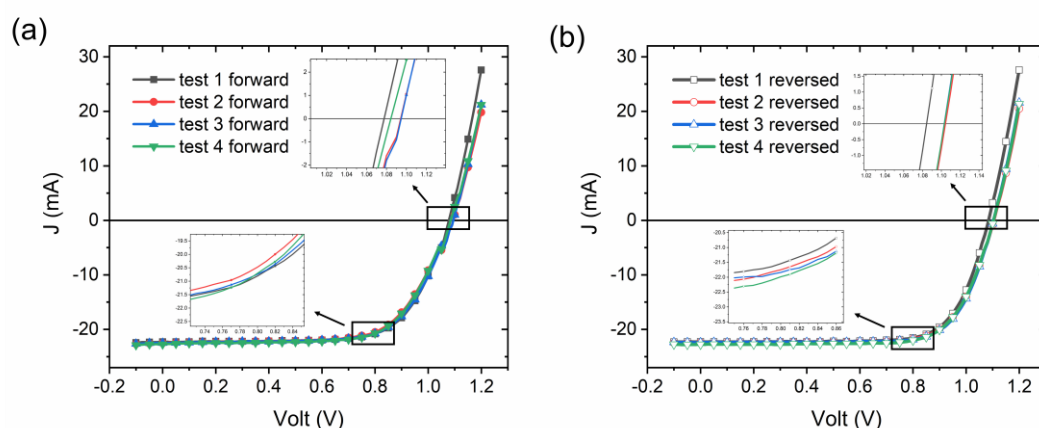


圖 5.2 測試樣品 A 的 (a)正向 (b)反向 IV 圖，量測範圍從 -0.1 V 到 1.2 V ，掃描速率約為 200 mV/s 。

表 5-1 測試樣品 A 在不同階段的 IV 量測參數

	Test 1		Test 2		Test 3		Test	
	正向	反向	正向	反向	正向	反向	正向	反向
$PCE\ (\%)$	16.787	17.760	16.408	18.065	16.702	18.205	16.623	18.234
$V_{OC}\ (\text{V})$	1.077	1.084	1.094	1.104	1.095	1.103	1.084	1.103
$J_{SC}\ (\text{mA})$	22.351	22.268	22.503	22.411	22.458	22.381	22.726	22.756
$FF\ (\%)$	69.728	73.543	66.634	72.986	67.934	73.741	67.450	72.631

從表 5-1 的數值可以發現，在不同量測之間，所有的反向 PCE 結果均高於正向 PCE ，約高出 5%~9% 之間，這個結果與許多文獻所發現的現象相同[108-110]。仔細觀察表 5-2 的參數變化表可以發現，儘管每個階段得到的參數略有起伏，但相對變動幅度皆控制在 $\pm 5\%$ 以內，正向 PCE 初始值的 99%，反向 PCE 則是稍微上升至原先的 103% 左右。而 FF 在 Test 1 和 Test 2 之間稍微下降 4%，隨後經過 DLCP 量測時回彈，最後稍微下降至原始值的 96.6% 與 98.7%， V_{OC} 與 J_{SC} 的變化則普遍低於 2%。

表 5-2 測試樣品 A 在不同階段的 IV 量測參數變化率

	Test 1 → Test 2		Test 2 → Test 3		Test 3 → Test 4		Test 1 → Test 4	
	正向	反向	正向	反向	正向	反向	正向	反向
PCE	-2.31	-2.31	1.76	0.77	-0.48	0.16	-0.99	2.60
V_{OC}	1.55	1.55	0.09	-0.09	-1.01	0.00	0.65	1.72
J_{SC}	0.68	0.68	-0.20	-0.13	1.18	1.65	1.65	2.14
FF	-4.64	-4.64	1.91	1.02	-0.72	-1.53	-3.38	-1.26

單位：%

總結來說，各項電性量測之間的光電轉換參數差異不大，測試樣品 A 的參數除了 FF 外， PCE 、 V_{OC} 、 J_{SC} 變化均穩定在 $\pm 2\sim 3\%$ 之間。由於各階段電性量測對於元件的光電性能影響極小，後續量測工作將只會於一系列的電性測試開始前與完成後各進行一次照光 IV 測試，完整流程如圖 4.15，確認元件在經過量測後無顯著性能變化的同時，減少過程中進行照光量測所造成的影響。

先前的樣品 A 雖經過完整量測流程，但為了盡可能排除接觸金屬疲勞或額外 IV 量測造成的離子堆積記憶效應等潛在因素干擾，本研究在後續的量測工作中使用另一個經過封裝的新鮮樣品 B。

量測前後的 IV 參數如表 5-3 與圖 5.3 所示，正向量測的結果由 18.62% 稍微降低至 18.31%，減少了 1.7%；而反向掃描則是由 18.20% 略升至 18.49%，增加了 1.5%，兩者誤差皆在 $\pm 2\%$ 誤差範圍內。對於其他參數， V_{OC} 分別提升 2.43% 與 2.84%，而 J_{SC} 則是分別下降 1.64% 與 1.77%，而 FF 則是分別小幅下滑 2.55% 與微幅增加 0.4%，仍維持在接近 73% 的水準。整體而言，這四項光電轉換參數的最大變化量均在 $\pm 3\%$ 以內，這足以代表樣品 B 在完整量測前後的光電性能基本保持一致，驗證本研究使用之量測條件未對元件造成不可逆的損傷，可由此證明，後續電性分析結果可反映材料本身特徵，而非量測歷程所引起的額外衰退。

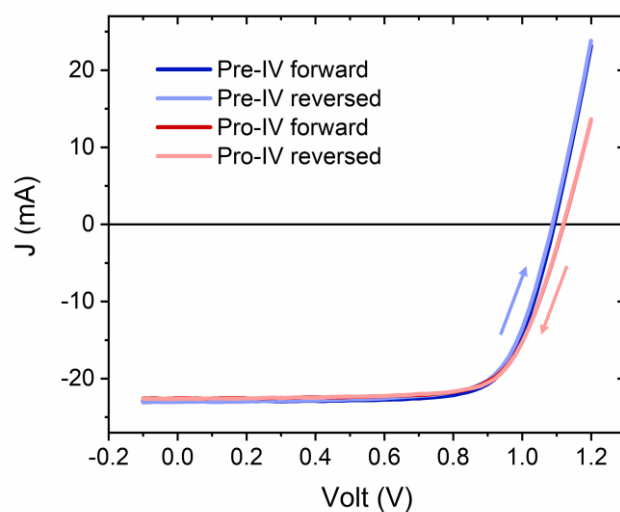


圖 5.3 樣品 B 在所有量測之前與之後的 IV 曲線圖

表 5-3 樣品 B 在所有量測之前與之後的 IV 參數與變化量

	量測前		量測後		變化量	
	正向	反向	正向	反向	正向	反向
PCE (%)	18.618	18.204	18.307	18.485	-1.70%	1.52%
V_{OC} (V)	1.092	1.0872	1.1198	1.1189	2.43%	2.84%
J_{SC} (mA)	22.886	23.017	22.516	22.618	-1.64%	-1.77%
FF (%)	74.452	72.744	72.603	73.039	-2.55%	0.40%

5.1.2 CF 與 TAS

TAS 基本的量測方法為在不同溫度下進行 CF 量測，而對鈣鈦礦太陽能電池特性相當重要的相對介電係數 ϵ_r 取得方式為在 CF 相位最接近 -90° 的電容平台值，再以平行板電容公式(2.41)計算，因此首先進行 TAS 量測可以同時取得相對介電係數、缺陷密度深度與缺陷態密度。

首先，TAS 的量測條件為 20 Hz~2 MHz，交流偏壓為 20 mV，直流偏壓固定為 0 V，量測條件如圖 5.4 所示。圖 5.5 為樣品 B 在室溫條件的電容與相位的頻率響應圖，從圖中可以發現，在頻率為 15 kHz 附近有最小的相位值 -83.64° ，此時對應的電容值為 15.154 nF，且樣品 B 的厚度與面積分別為 $d = 600$ nm、 $A =$

25 cm²，透過(2.41)計算得到的相對介電系數則為 38.56。

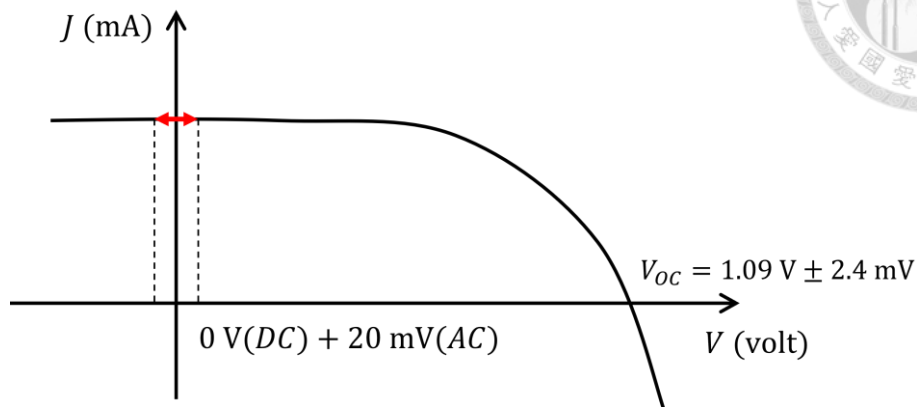


圖 5.4 TAS 量測之偏壓條件

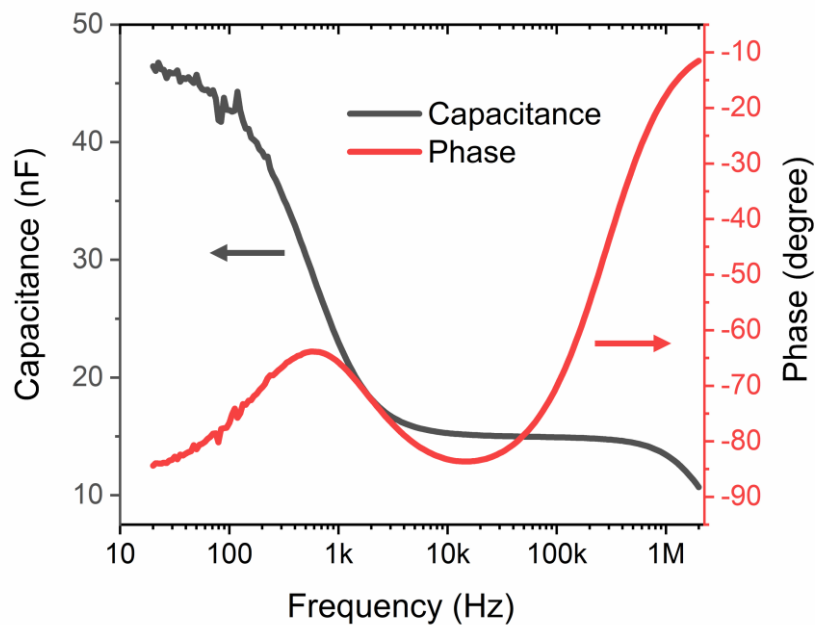


圖 5.5 樣品 B 之電容與相位對應頻率之關係圖

接著探討 TAS 的量測結果，量測參數與先前的 CF 測試相同：交流偏壓為 20 mV，直流偏壓為 0 V，頻率範圍為 20 Hz~2 MHz，溫度從 300 K 降低至 180 K，間隔為 10 K。為確保系統能夠維持溫度穩定，每次達到目標溫度後皆靜置五分鐘，待系統穩定後才進行量測。

圖 5.6 為在不同溫度下的 TAS 量測結果，從圖中可以明顯觀察到，電容的頻率響應隨著溫度變化產生顯著差異，特別是在中低頻的部分，電容隨著溫度降低而

降低。在高頻部分則幾乎不受影響，響應趨於一致，這些趨勢與[54, 111]的結果相同。然而，低頻訊號受雜訊所影響，導致數值波動較大，為提升資料品質並確保後續計算的準確性，本研究利用平均平滑法進行數據處理，如圖 5.6 所示。

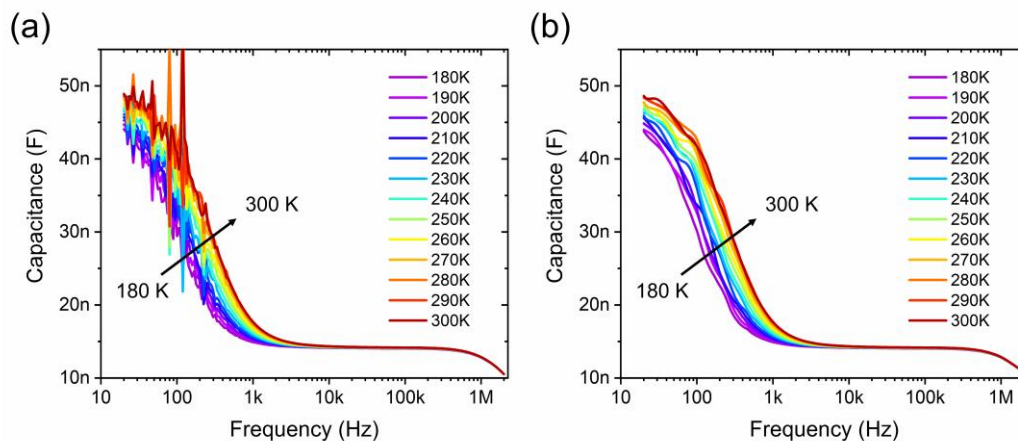


圖 5.6 樣品 B 之 TAS 電容頻率與溫度響應圖 (a)原始資料 (b)平滑後資料

接著進行 TAS 的數值處理，根據前面 TAS 理論章節 2.2.3 的說明，需要先計算頻率負值與電容對頻率微分之結果，結果呈現如圖 5.7。從圖中可以發現，在高低頻各有一個區域最大值，且低頻圈起部分有明顯隨溫度向右移動的趨勢，與前面提到的[54, 111]同樣一致。

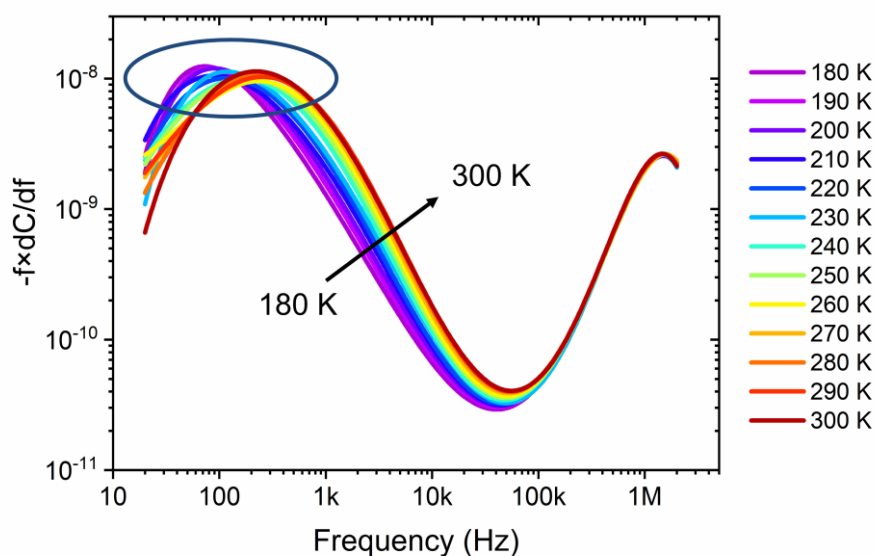


圖 5.7 樣品 B 之頻率負值與電容對頻率之乘積與頻率關係，低頻處圈起部分有

明顯隨溫度增加而向右移動的趨勢。



得到每個溫度的最大值對應頻率後，與前面相同，依照 2.2.3 的流程來計算 Arrhenius plot，再藉由一次多項式擬合 Arrhenius plot，得到如圖 5.8 的結果。根據 (2.65)，由於 Arrhenius plot 的橫軸為 $1/T$ ，且縱軸為 $\ln\left(\frac{\omega}{T^2}\right)$ ，其對應的圖形斜率為 $-\frac{E_T}{k}$ ，其中 k 為波茲曼常數，數值為 $8.6173 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$ 。 E_T 則為缺陷能量深度，在樣品 B 的結果中， E_T 為 45.70 meV。

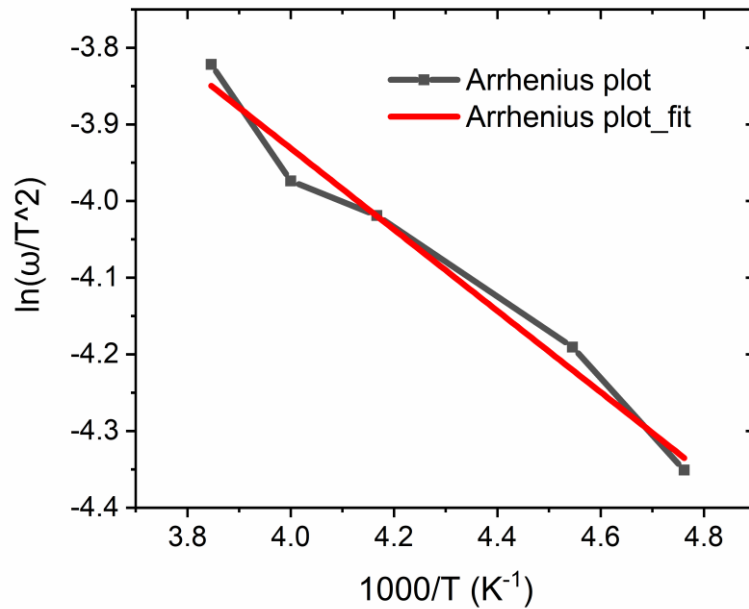


圖 5.8 樣品 B 之 Arrhenius plot

最後，我們可以從 TAS 的結果得到缺陷態密度與能量的分布關係，樣品 B 的內建電壓值經過分析後為 1.0764 V，詳細的計算在後面 5.1.3 節會有詳細說明。根據 (2.63) 和 (2.64) 進行缺陷態密度與能量分布的分析結果如圖 5.9 所示。根據文獻指出，經由 Arrhenius plot 計算分析得到的陷阱深度，應該與峰值位置接近[33]，而圖 5.9 的峰值位置約位於 45 meV，與 Arrhenius plot 得到的缺陷深度結果一致。最後可以將樣品 B 缺陷態分布的峰值進行積分，便能夠得出缺陷密度，由 TAS 量測所得到的缺陷密度為 $8.83 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 。

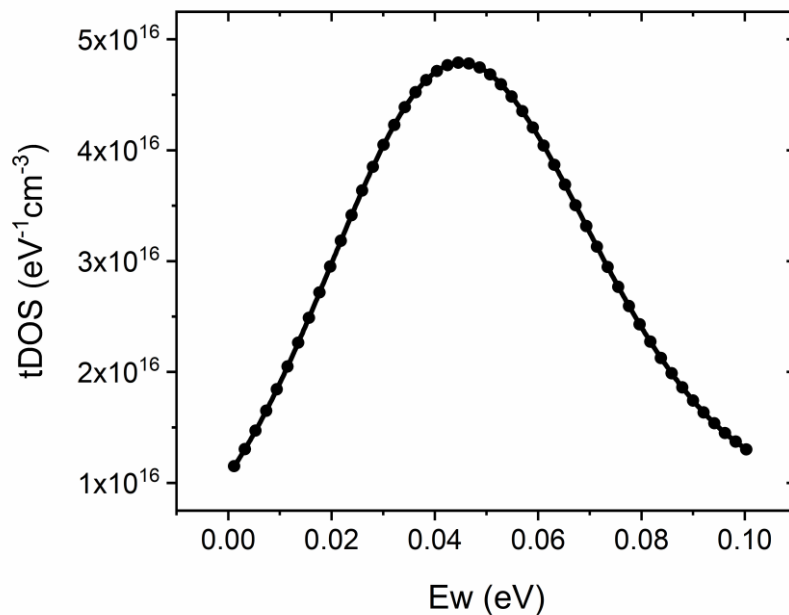


圖 5.9 樣品 B 之缺陷態密度與能量分布圖

5.1.3 CV 與 DLCP

為了進一步探討樣品中缺陷態的空間分布特性，本研究利用 CV 與 DLCP 兩種方法進行比較分析。CV 量測可用來評估整體空間電荷區的內建電壓、摻雜濃度等資訊。然而其結果同時受到自由載子、本體缺陷與界面缺陷所影響，因此容易高估實際濃度。相對於 CV，DLCP 技術藉由改變 AC 偏壓，能夠提供更接近真實缺陷的資訊。本節將透過兩種量測方法的缺陷響應差異，分析樣品 B 的載子分布與缺陷分布情形。

本節首先對樣品 B 進行 CV 量測的結果分析，根據圖 5.5 的平台頻率，CV 的量測頻率選擇在較為接近的 10 kHz 進行，交流偏壓同樣固定為 20 mV。由於樣品 B 的開路電壓為大約為 1.1 V，因此將直流偏壓範圍設為 1.2 V 到 -0.2 V，以確保量測範圍涵蓋開路電壓。在量測開始時，先將直流偏壓固定在 1.2 V，停留 30 秒後才進行直流偏壓掃描，掃描結果如圖 5.10 的黑實線。從(2.42)的推導可以知道，做一個延伸線對應於 $\frac{1}{C^2} = 0$ 時的結果即為內建電壓，斜率為摻雜濃度。延伸線為圖 5.10 中擬合紅實線的黑虛線，以這條黑虛線計算出的內建電壓與摻雜濃度，兩者分別為 $V_{bi} = 1.076 \text{ V}$ 與 $N = 2.03 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。

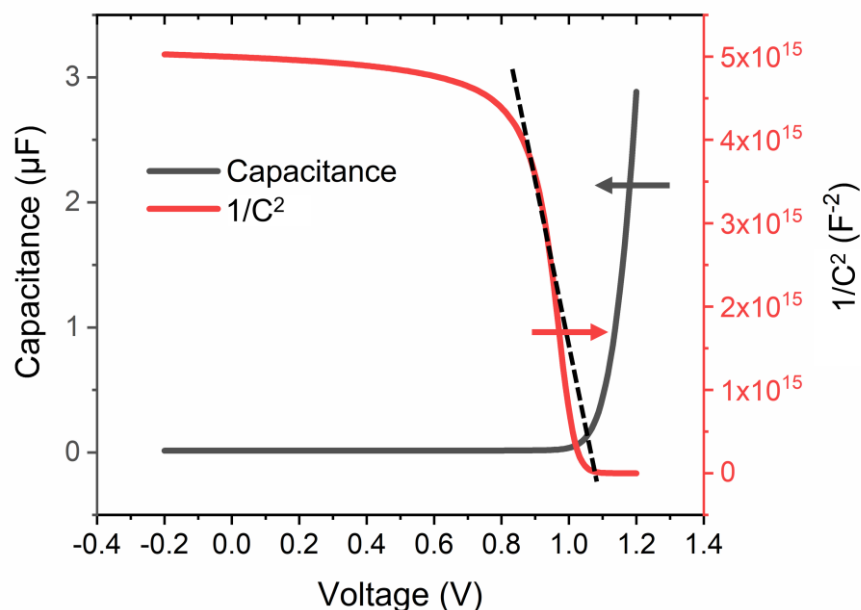


圖 5.10 樣品 B 之 $C-V$ 與 $\frac{1}{C^2}-V$ 圖，圖中黑色虛線為線性擬合結果，與橫軸交點為內建電壓，值為 1.0764 V。

得到 CV 的量測結果後，亦可利用(2.43)與(2.44)進行載子密度的空間分布分析。圖 5.11(a)為樣品 B 在不同溫度、頻率固定為 10 kHz 的 N_{CV} 載子密度空間分布圖；圖 5.11(b)則是不同頻率、溫度固定為 300 K 的 N_{CV} 空間分布。橫軸最左側為 ETL 與鈣鈦礦層界面開始的距離，接近 600 nm 處為 HTL 與鈣鈦礦材料之界面。

從圖 5.11(a)可以發現，固定頻率且改變溫度的載子分布曲線彼此之間相當重疊，表示 CV 的溫度依賴性較弱。這個結果表示樣品在選擇的溫度範圍內，主導導電機制的載子濃度幾乎不隨溫度變化，表示樣品摻雜濃度穩定，且深能階陷阱對 CV 響應的影響有限。

另一方面，圖 5.11(b)在改變頻率後，雖然載子濃度有隨著頻率增加而稍微下降的趨勢，但是由於改變頻率後會偏離圖 5.5 描述的電容平台，因此 N_{CV} 的變動幅度較大，這個現象在部分文獻也有發現[50, 51]。此外，在所有溫度與頻率下量測得到的 N_{CV} 曲線皆呈現中間低、兩側高的趨勢，此結果與許多文獻相當符合[26, 30, 47, 50]。

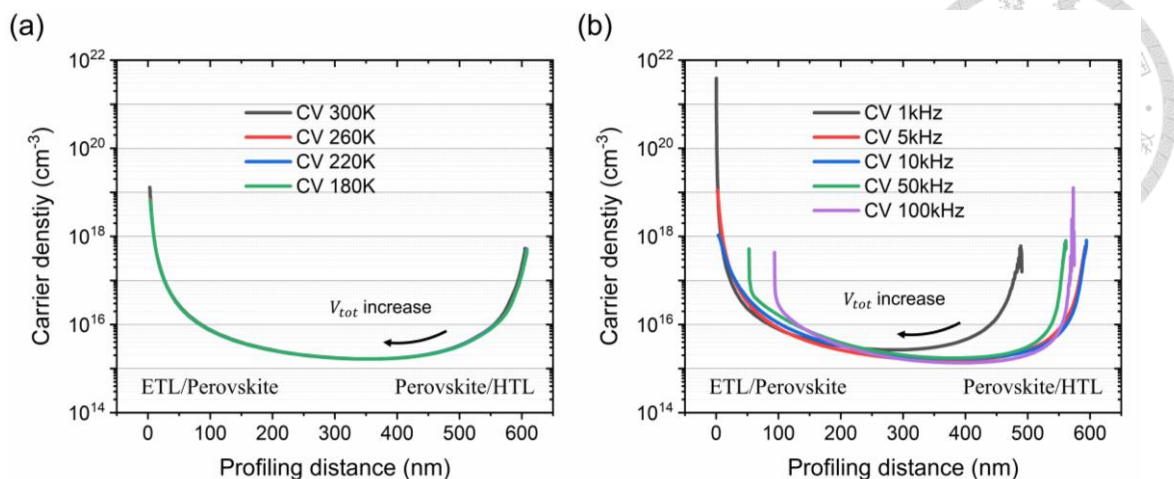


圖 5.11 樣品在 (a)不同溫度、頻率固定為 10 kHz 與 (b)不同頻率、溫度固定為 300K 的條件下，根據 CV 量測結果所推算之 N_{CV} 空間分布。

本研究中，DLCP 量測使用的交流偏壓設定為 20 mV 到 200 mV，其步進間格為 20 mV，以降低曲線擬合誤差並提升數據解析度。直流與交流的總合電壓與 CV 使用的直流偏壓範圍相似，設定為 -0.1 V 到 1.2 V，量測間格為 20 mV，以確保兩者之間具有良好的可比性，並提高量測結果的精確度。在固定於 300 K 的條件下，量測頻率分別為 1 kHz、5 kHz、10 kHz、50 kHz 與 100 kHz；而低溫分析則是分別在 300 K、260 K、220 K 與 180 K 下進行，此時頻率固定為 10 kHz。

圖 5.12 樣品 B 的 DLCP 溫度固定在 300 K，改變頻率的量測結果，圖 5.13 則是頻率固定在 10 kHz，改變溫度的量測結果。從改變頻率的圖 5.12 與圖 5.13 可以發現，隨著總壓的增加，電容與交流偏壓的曲線隨之上升。我們將這個結果利用 (2.54) 進行分析，得到 C_0 與 C_1 後，再透過 (2.57) 與 (2.58) 計算，可以得到如圖 5.14(a) 與 5.14(b) 的 N_{DLCP} 空間分布結果。

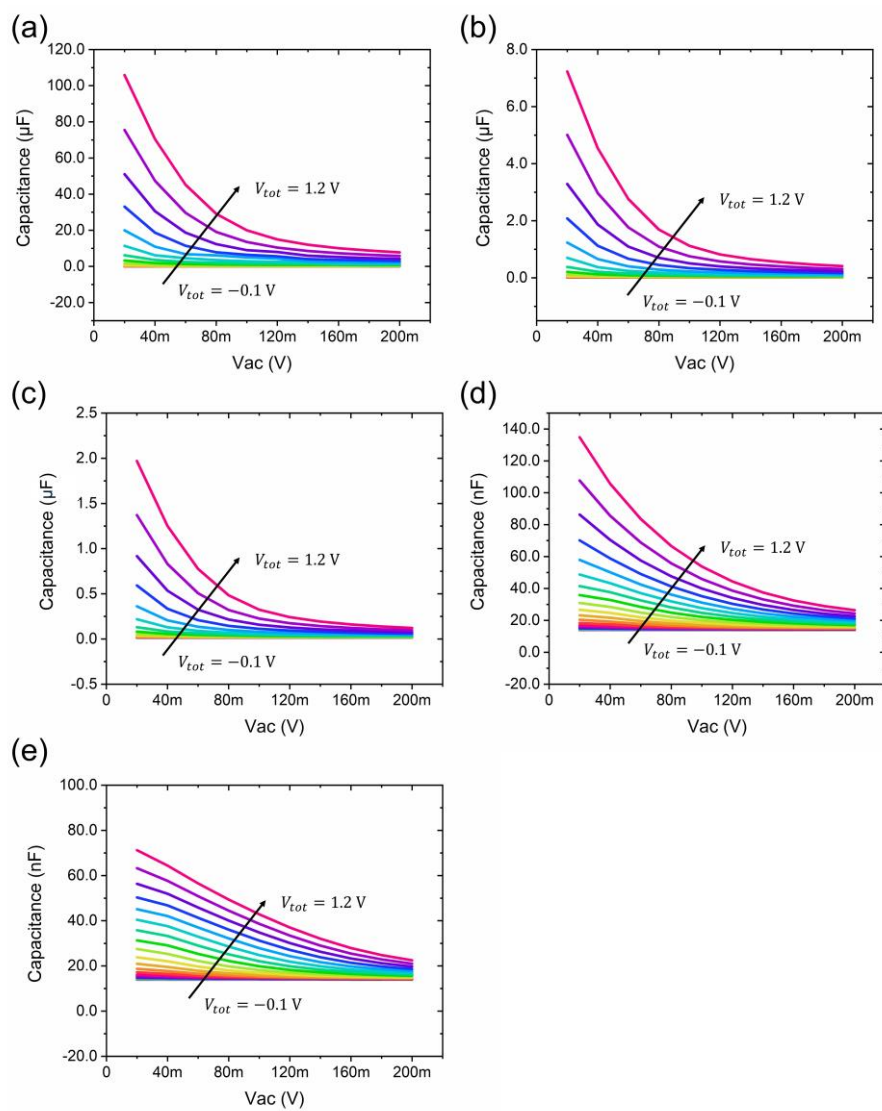


圖 5.12 樣品 B 之電容與交流偏壓溫度固定在 300 K，頻率分別為 (a) 1 kHz (b) 5 kHz (c) 10 kHz (d) 50 kHz (e) 100 kHz 的量測結果。

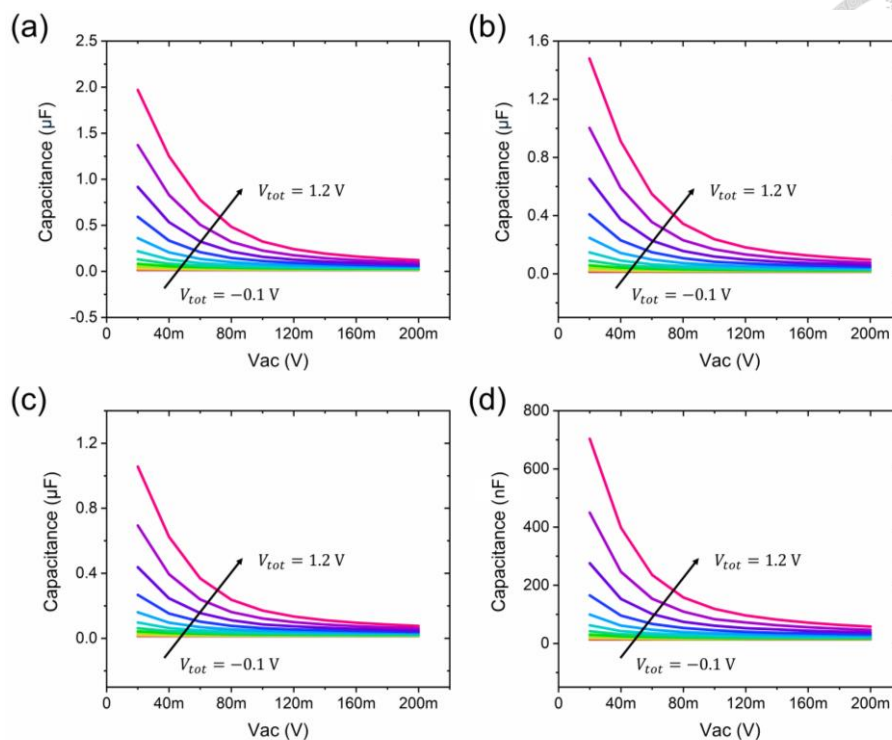


圖 5.13 樣品 B 之電容與交流偏壓頻率固定在 10 kHz，溫度分別為(a)300 K (b)260 K (c)220 K (d)180 K 的量測結果

若是仔細觀察圖 5.12 與圖 5.13 的趨勢，可以發現圖 5.12 的電容對 V_{AC} 的響應變化較圖 5.13 來的更大，這個結果會影響到 (2.54) 取得 C_0 和 C_1 的結果，這是 N_{DLCP} 的空間分布結果在不同頻率會偏移的主因，也對應到圖 5.14(b) 在不同頻率有較大寬度差異的趨勢。從圖 5.14(a) 與圖 5.14(b) 的結果可以發現，樣品 B 的 N_{DLCP} 分布在降低溫度或提高頻率後，大致皆呈現下降趨勢。此現象與 (2.45) 所描述的 DLCP 原理相符，即量測使用的頻率與溫度會共同決定陷阱態。在高頻率或低溫條件下，深能階陷阱的載子無法對交流訊號產生響應，導致 DLCP 測得的載子濃度主要來自自由載子的貢獻，陷阱貢獻被抑制，從而產生較低的數值結果。此結果不僅與理論預期一致，也與 Z. Su[36]、N. Liu[112] 等人的研究結果相符。

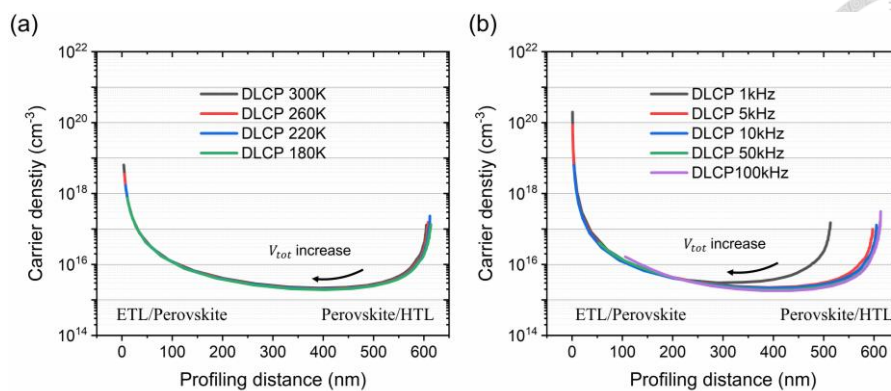


圖 5.14 樣品 B 之 DLCP 於 (a)不同溫度、頻率固定為 10 kHz，與 (b)不同頻率量測結果，溫度固定為 300 K 的量測結果。

圖 5.15 與圖 5.16 為相同條件的 CV 與 DLCP 結果比較，圖 5.15 為溫度固定為 300 K、不同頻率之比較；圖 5.16 則為固定頻率為 10 kHz，不同溫度之比較。由於 CV 量測會得到吸收層中的自由載子、本體缺陷、界面陷阱態，而 DLCP 只含自由載子與本體缺陷[35-40, 42, 46-49, 66]，因此 CV 與 DLCP 的差異會特別明顯。在圖 5.15 與圖 5.16 中可以觀察到，所有在相同條件下量測的 CV 與 DLCP 的差異趨勢都非常接近。

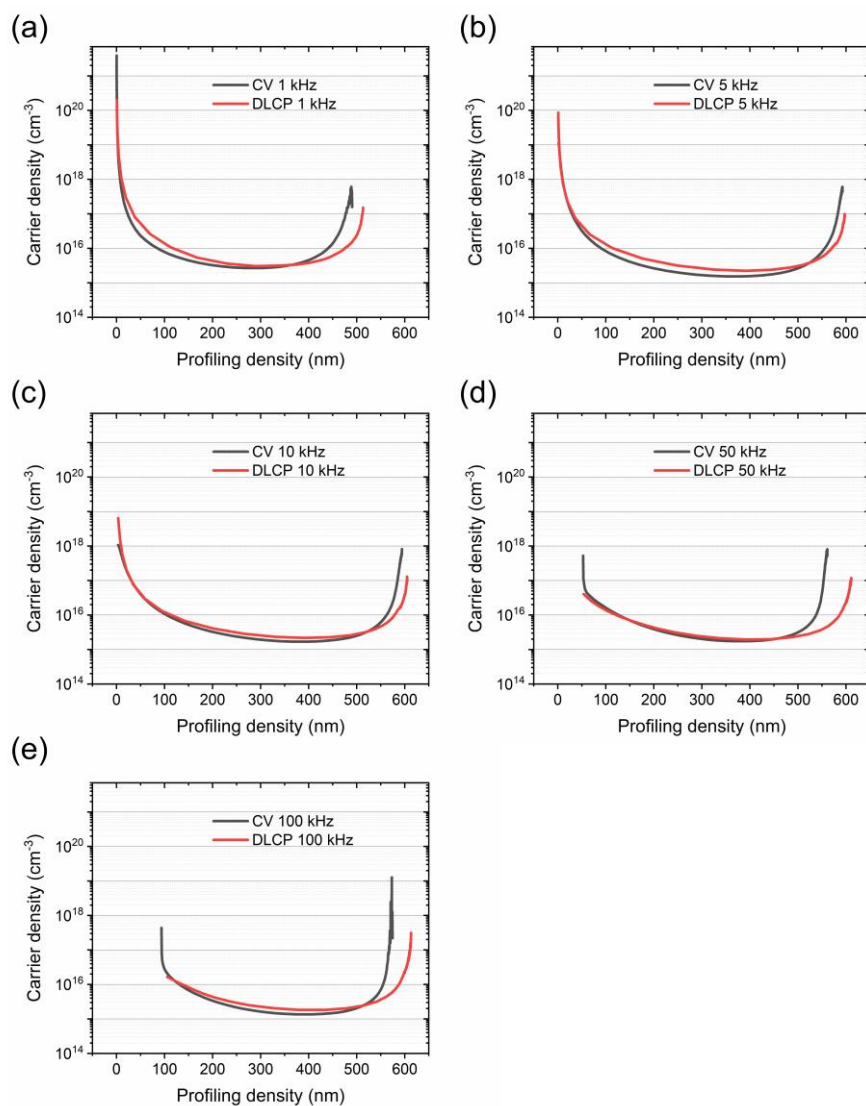


圖 5.15 樣品 B 之 CV 與 DLCP 於溫度 300 K，且頻率為 (a) 1 kHz (b) 5 kHz (c) 10 kHz (d) 50 kHz (e) 100 kHz 之載子空間分布圖。

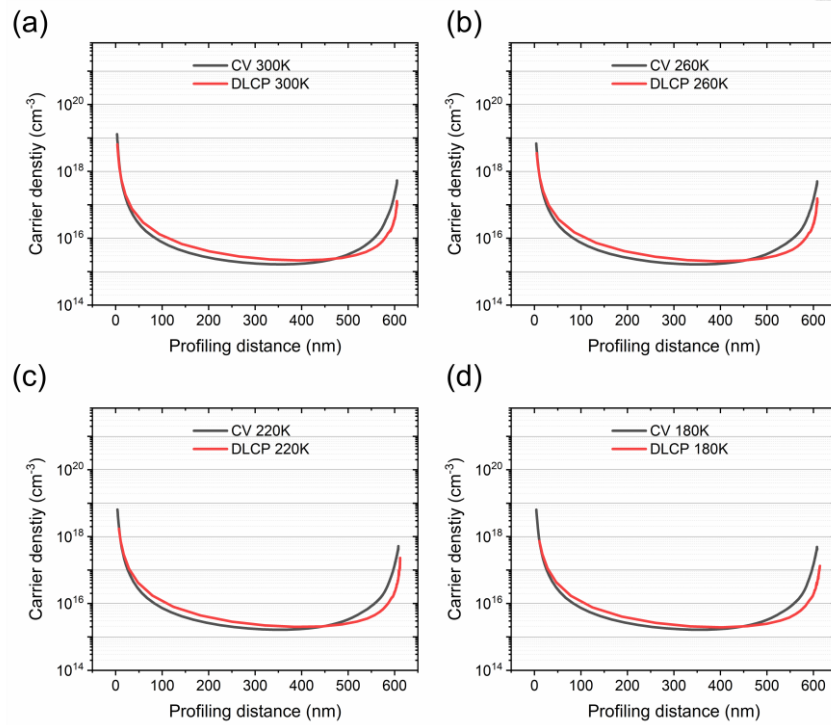
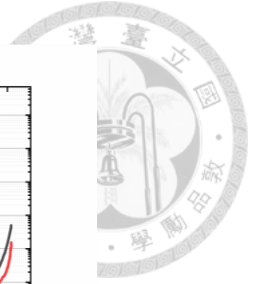


圖 5.16 樣品 B 之 CV 與 DLCP 於頻率 10 kHz，且溫度為 (a) 300 K (b) 260 K (c) 220 K (d) 180 K 之載子空間分布圖。

圖 5.17 為 CV 與 DLCP 在量測範圍內的最高溫與最低溫，以及最高頻與最低頻之比較，從圖中可以發現 CV 與 DLCP 隨著溫度降低或頻率增加，載子濃度皆有相同的下降趨勢，表示可利用改變頻率或改變溫度之間的量測差異來推測陷阱濃度的分布。

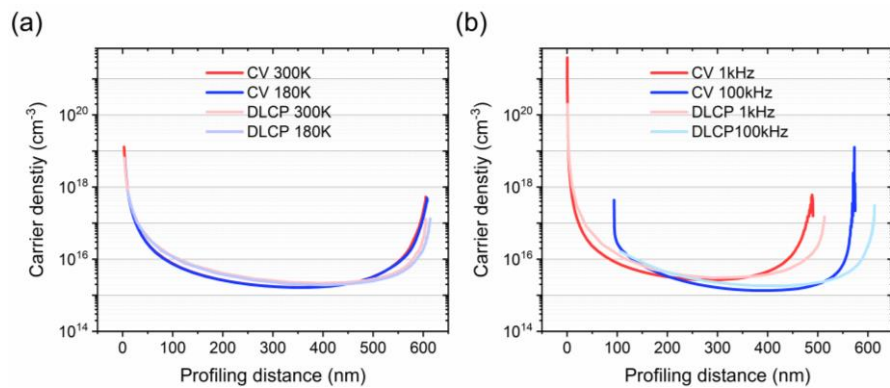


圖 5.17 樣品 B 之 CV (深色) 與 DLCP (淺色) 於 (a) 固定頻率為 10 kHz，最低高溫到最低溫與 (b) 固定溫度為 300 K，最高頻與最低頻之變化



為了進一步分析陷阱態在空間中的分布情形，本研究選用最為穩定且接近電容平台的 300 K、10 kHz 的條件進行 CV 與 DLCP 的載子分布的詳細計算。圖 5.18 比較樣品 B 在 300 K、10 kHz 的條件下，分別以 CV 與 DLCP 兩者相扣 ($N_{interface} = N_{CV} - N_{DLCP}$) 所推算的界面陷阱分布[38, 47]。整體而言， N_{CV} 與 N_{DLCP} 的分布區現在中間區段的本體區域相當接近，表示樣品 B 的材料本體缺陷濃度較低，結構均勻性良好。

然而靠近元件兩端的部分， N_{CV} 則是明顯高於 N_{DLCP} ，表示這個區域存在能夠被 CV 量測出來的界面陷阱，而這些陷阱無法在 DLCP 的激發條件下釋放載子，因而不被 DLCP 偵測到。較值得注意的是，兩側的界面陷阱分布存在明顯的不對稱性：在靠近層 ETL 接面（左側）的界面陷阱分布範圍相對於 HTL 接面（右側）小了非常多。這個現象可以歸因於在 ETL 接面施加了修飾層，而 HTL 則無，可以參考圖 3.1 的結構堆疊圖。這個結果可以說明對界面進行修飾處理對於陷阱形成有相當重要的影響。

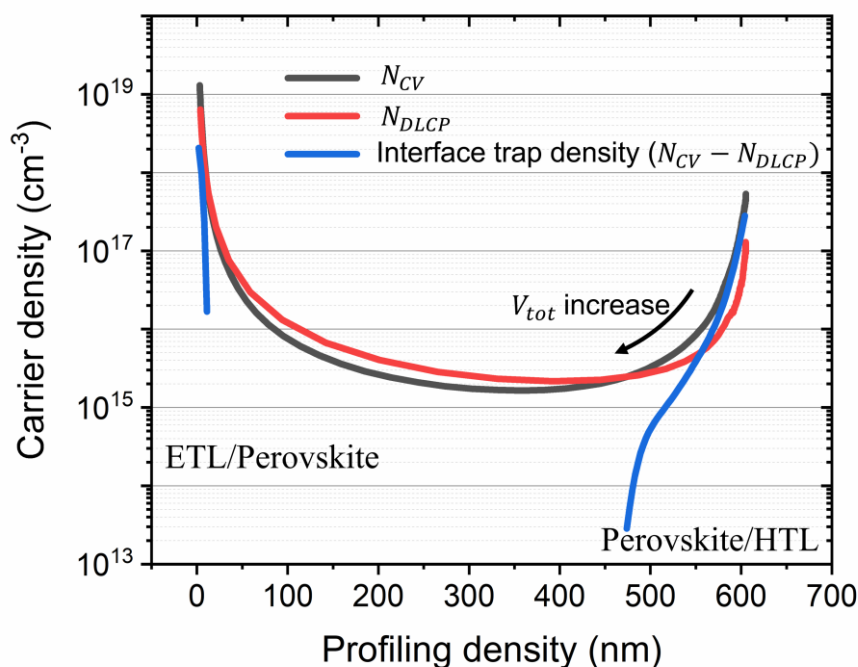


圖 5.18 樣品 B 之 DLCP 與 CV 於 300 K、10kHz 之結果與透過 $N_{CV} - N_{DLCP}$ 計算得到的界面缺陷密度分布。

接下來針對固定溫度、不同頻率與固定頻率、不同溫度的 DLCP 結果進行分析。圖 5.19 為樣品 B 的溫度固定在 300 K，分別以 10 kHz（黑線）與 50 kHz（藍線）進行量測後進行扣除的結果（紫線）；圖 5.20 則是將頻率固定在 10 kHz，分別在 300 K（黑線）與 180 K（紅線）的條件下進行量測，並且扣除計算後的結果（綠線）。圖 5.21 則是透過兩種方法得到的陷阱密度分布，從圖 5.21 可以發現，用兩種方法得到的陷阱密度在距離 ETL 350 nm 到 600 nm 的部分有相當高度的重疊。在 350 nm 處的部分對應到鈣鈦礦本體接近中間處，缺陷密度約為 $2.4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ；在靠近 HTL 界面處約為 $4.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ；以溫度差計算出，在 ETL 界面處的缺陷密度則是約為 $7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 。

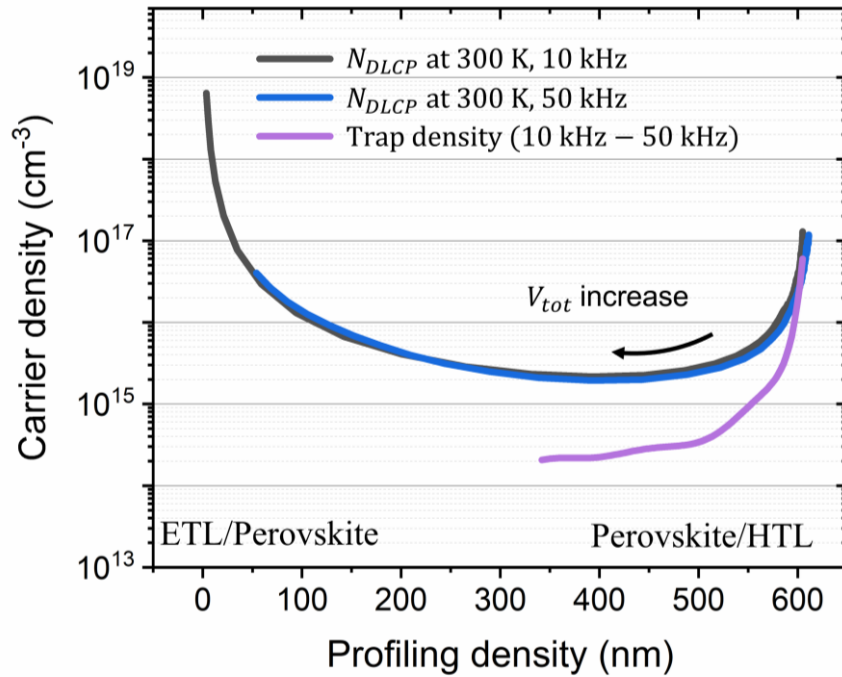


圖 5.19 樣品 B 在 300 K 條件下，10 kHz 與 50 kHz 的 DLCP 曲線及其頻率扣除結果 (10 kHz - 50 kHz) 之陷阱密度空間分布圖。

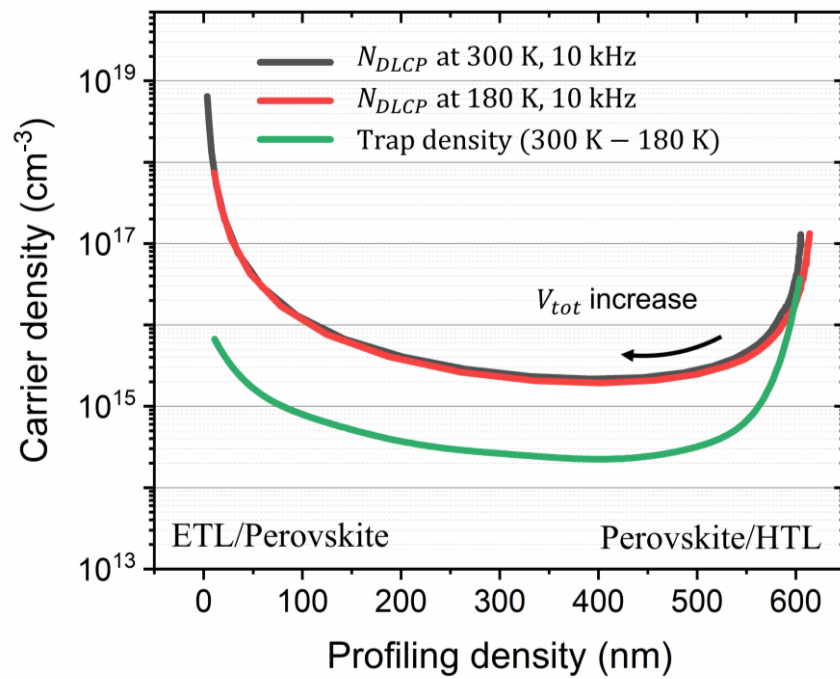


圖 5.20 樣品 B 在 10 kHz 條件下，300 K 與 180 K 的 DLCP 曲線及其溫度扣除結果 (300 K - 180 K) 之陷阱密度空間分布圖。

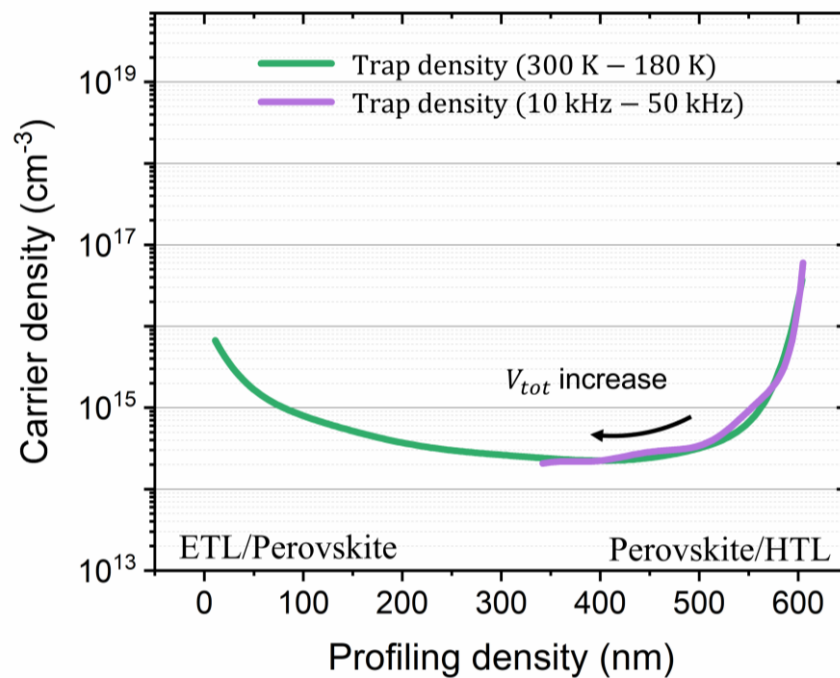


圖 5.21 樣品 B 在固定頻率於 10 kHz 改變溫度 (綠線) 與固定溫度 300 K 改變頻率 (紫線) 的條件下，透過扣除計算得到的陷阱密度空間分布圖。

由以上的結果可以確定，DLCP 量測能夠透過計算降低溫度或增加頻率後的差值找到缺陷密度分布，且結果相當接近，且與各文獻所指出的數量級接近[33, 49, 70]。不過要注意的是，由於增加頻率後，量測時的相位會偏離圖 5.5 描述的幾何電容頻率，因此在增加偏壓的條件下，可能會有較大的電阻值影響量測結果，造成如圖 5.21 的左半部特徵消失。

5.1.4 DLTS

為探討樣品中深能階缺陷的能量位置，本研究進一步進行 DLTS 量測分析。DLTS 透過觀察電容隨時間變化的暫態響應行為，分析陷阱態在不同溫度下的載子捕捉與釋放速率，進而推算出缺陷的能階深度。與前面量測相同，繼續使用樣品 B 進行 DLTS 量測，並在不同溫度進行量測時驗，其溫度範圍為從一開始的 180 K 至 300 K，每次增加 5 K，並在每次達到目標溫度後靜置 3 分鐘，以確保系統溫度穩定。基本的量測條件與前述 5.1.2 節與 5.1.3 節相同，將頻率與交流偏壓分別固定為 10 kHz 與 20 mV。

在直流偏壓方面穩態偏壓與正向脈衝偏壓皆由 E4980ALCR 錶提供，量測 200 個資料點，每個資料點的量測間隔約為 200 ms。量測以 -1V 的穩態偏壓為基礎，約經過 6 秒的穩定時間後，再施加一個 $+1\text{V}$ 的正向脈衝偏壓，隨後回到穩態偏壓 -1V ，並且記錄其電容暫態變化。

圖 5.22 為樣品 B 於不同溫度下的電容對時間暫態結果，其中偏壓在時間為 $t = 0$ 時移除。圖中可以觀察到兩種不同的電容暫態行為：在低溫時電容隨時間下降，而在高溫時，則呈現電容隨著時間上升的趨勢。電容暫態響應隨著溫度變化而改變的現象，對應到圖 2.18(b) 與圖 2.18(c) 的陷阱特徵，分別代表電子陷阱與電洞陷阱在不同溫度下的行為。

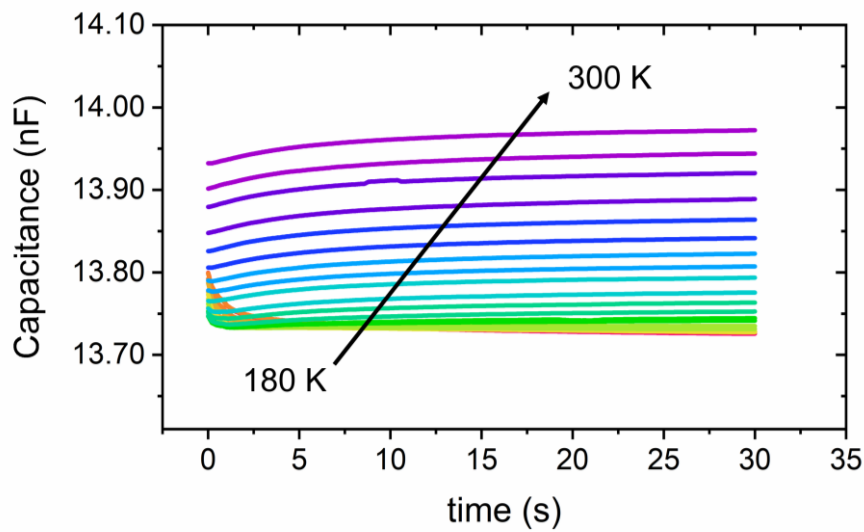


圖 5.22 樣品 B 的電容暫態圖，正向脈衝偏壓在 $t = 0$ 時移除。

得到所有溫度的電容對時間暫態響應後，接著透過設定不同的時間視窗取得 DLTS 訊號以進行後續分析。圖 5.23 為樣品 B 在溫度範圍 180 K 到 300 K 下的 DLTS 訊號曲線，時間比固定為 $\frac{t_1}{t_2} = 3$ ，並以 0.3 秒為間隔遞增 t_1 值。從圖中可以觀察到，各組時間視窗對應的 DLTS 訊號曲線皆呈現類似的趨勢，並分別在低溫區與高溫區出現正峰值的電子陷阱，與負峰值電洞陷阱特徵。藉由擷取所有時間比的最大值與最小值的對應溫度，並以 (2.70) 計算，即可獲得樣品 B 的 Arrhenius plot。

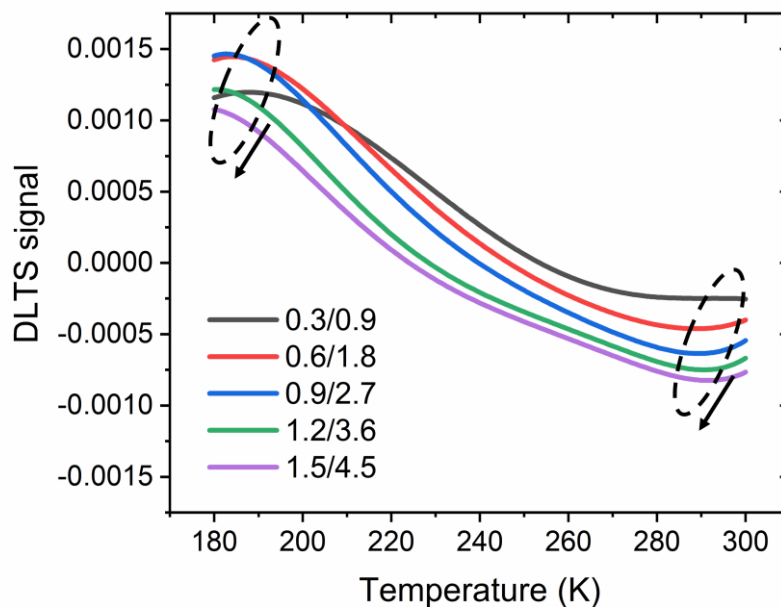


圖 5.23 樣品 B 在不同時間視窗設定下之 DLTS 響應訊號。每條曲線表示電容變

化量 $\frac{C_1-C_2}{C}$ 在不同溫度的變化情形。

由於在樣品 B 的 DLTS 訊號中同時發現電子與電洞陷阱，因此能夠計算出兩組 Arrhenius plot 曲線，如圖 5.24 所示。其中低溫區出現的正向峰值訊號表示電子陷阱，其缺陷深度與缺陷密度分別為 511.4 meV 與 $5.862 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 。位於高溫區的負向峰值訊號則是代表電洞陷阱，缺陷深度與缺陷密度分別為 660.4 meV 與 $5.354 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 。

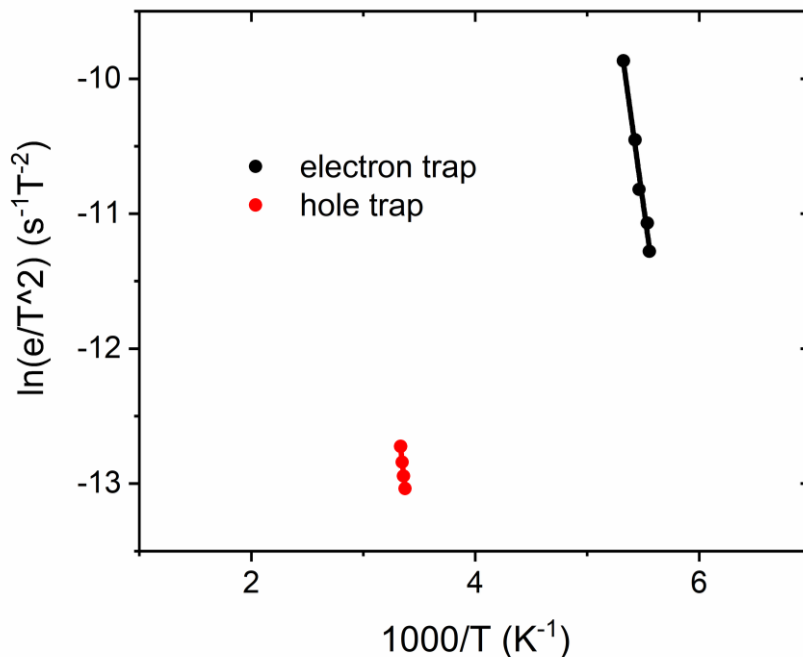


圖 5.24 樣品 B 之 DLTS 的 Arrhenius plot，黑色與紅色圓點分別對應電子陷阱與電洞陷阱的峰值；實線為一階擬合數值。

5.1.5 IS 與等效電路

為了深入了解樣品 B 在實際工作條件下的電性行為，本研究於接近最大功率點對應的偏壓條件下進行 IS 量測。其量測條件設定為 $V_{DC} = 0.8 \text{ V}$ 、 $V_{AC} = 20 \text{ mV}$ ，量測頻率則為 0.1 Hz 到 1 MHz，量測使用的偏壓示意圖圖 5.25 如所示。為了能夠在低頻條件下進行量測，IS 實驗使用 4.1.4 介紹的恆電位儀進行。後續等效電路分析則於 ADS 環境中執行，並以圖 2.32 所示之電路模型為基礎，擬合併解析各元件參數。

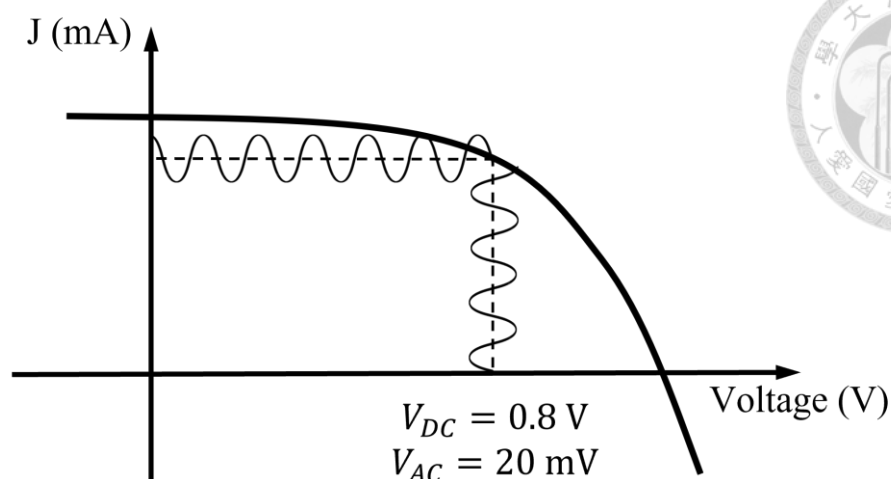
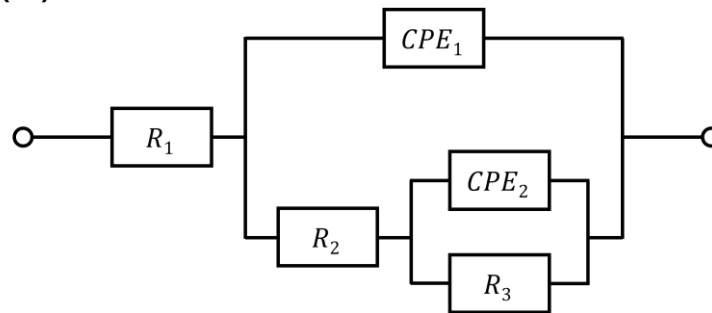
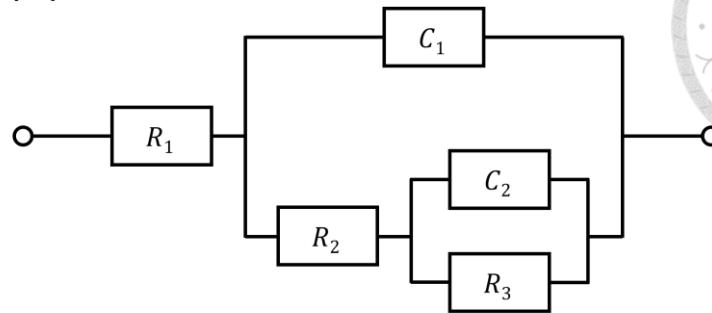


圖 5.25 IS 量測之偏壓條件

本研究先以圖 5.26(a)與圖 5.26(b)兩個電路圖比較理想電容 C 與等相位元件 CPE 的差異，兩者之間的差異僅有圖 5.26(a)的電容在圖 5.26(b)中完全被等相位元件取代，圖 5.26(b)的電路與圖 2.32 相同。圖 5.26 中的等相位元件阻抗值如(2.77)所示，其中不同位置的 CPE 對應的 Q 與原位置的 C 相同。圖 5.27 為兩種不同電路在 ADS 中模擬的完整參數配置，電路元件相關各項參數統一由圖 5.27 左下角的變數控制。為確認在更極端的頻率條件下不會出現其他圓弧，電容與常相位元件之電路模型比較模擬頻率為 1 mHz 到 1 THz。數值結果僅供元件差異比較，不具有實際物理意義。



S-PARAMETERS

S_Param
SP1
Start=0.001 Hz
Stop=1000.0 GHz
Step=

Zin
Zin1
Zin1=zin(S11,PortZ1)

Zin
Zin2
Zin2=zin(S22,PortZ2)

VAR
VAR1
C1=1.3182567385564e-010 {t}
C2=1.3182567385564e-007 {t}
R1=15848.931924611 {t}
R2=199526.23149689 {t}
R3=398107.1705535 {t}
n1=0.81 {t}
n2=0.83 {t}

doi:10.6342/NTU202503213



圖 5.27 的模擬結果如圖 5.28 所示，出現兩個圓弧的趨勢與文獻一致，且分別對應高頻與低頻特徵[77, 94, 113-116]。左邊圓弧對應高頻區間，右邊圓弧對應低頻區間，圖 5.27 使用的量測參數中，低頻圓弧的最高點約在 0.2 Hz 出現，高頻圓弧則是約在 10 Hz，兩個圓弧的轉折點約在 5 Hz 附近。從圖中趨勢可以發現，使用理想電容的 Circuit A 相較於使用較接近真實條件的等相位元件的 Circuit B，高低頻對應的圓弧均較高。

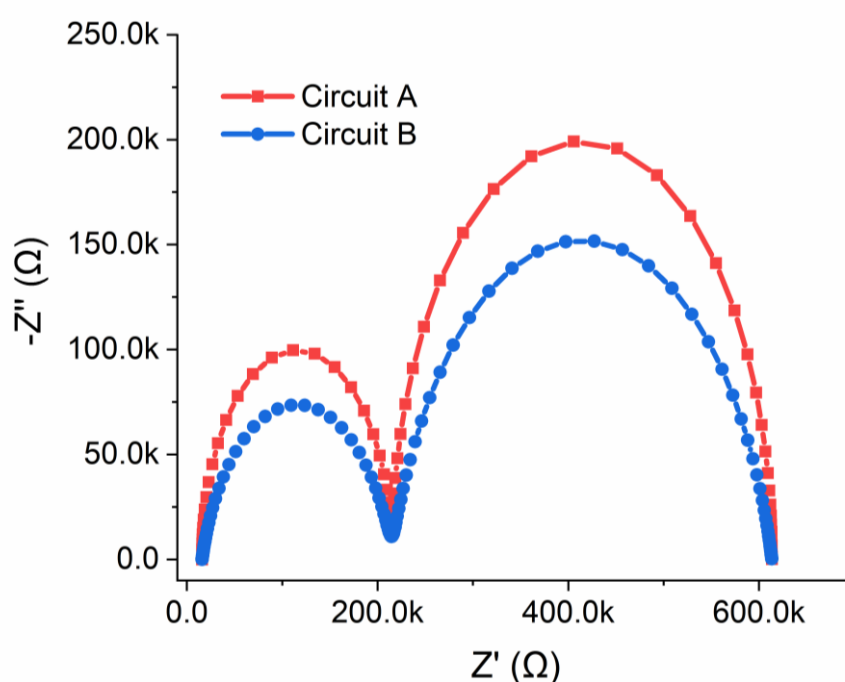


圖 5.28 Circuit A (藍線)、Circuit B (紅線) 電路數值之 Nyquist plot 圖比較，兩者之間的差別僅有 CPE 元間中的 n 參數。

對兩個圓弧而言，圖 5.26 中的 R_1 僅影響曲線最左側的高頻起始位置，不影響曲線形狀，增加 R_1 僅會將整個圖形向右平移。 C_1 為幾何電容值，因此數值固定； C_2 可以在 C_1 固定的條件下，影響兩個圓弧的分離程度， C_2 值越大，兩個圓弧之間的交界會更明顯。 R_2 和 R_3 則是會影響圓弧的大小， R_2 和 R_3 越大，會分別增加高頻與低頻圓弧的大小。最後， n_1 和 n_2 則是分別影響高頻圓弧與低頻圓弧的扁平程度， n_1 和 n_2 越高，圓弧會越接近半圓形，當 $n = 1$ 時，則是會與理想電容完全一致。

在確認等相位元件可以透過調整 n_1 、 n_2 更彈性的調整阻抗響應後，接著對樣品 C 的阻抗量測結果進行擬合與分析。圖 5.29 為樣品 B 的量測結果（黑線）與 Circuit A（紅線）、Circuit B（藍線）擬合結果，阻抗實軸與阻抗虛軸為 1:1 呈現。各項電子元件參數如表 5-4 所示，其中 $R_1 = 1.9 \text{ k}\Omega$ 為串聯對阻，對應外部電阻、接觸電阻等與內部性質無關之電阻值； R_2 為 $27.55 \text{ k}\Omega$ ， C_1 為樣品 B 之幾何電容，數值為 15.1 nF ； R_2 與 C_1 共同描述鈣鈦礦與選擇性接觸層之間的界面特性； R_3 與 C_2 分別為 $14.4 \text{ k}\Omega$ 與 45.7 nF ，兩者的並聯關係則是對應於鈣鈦礦吸收層內部的慢速電化學過程[77]。

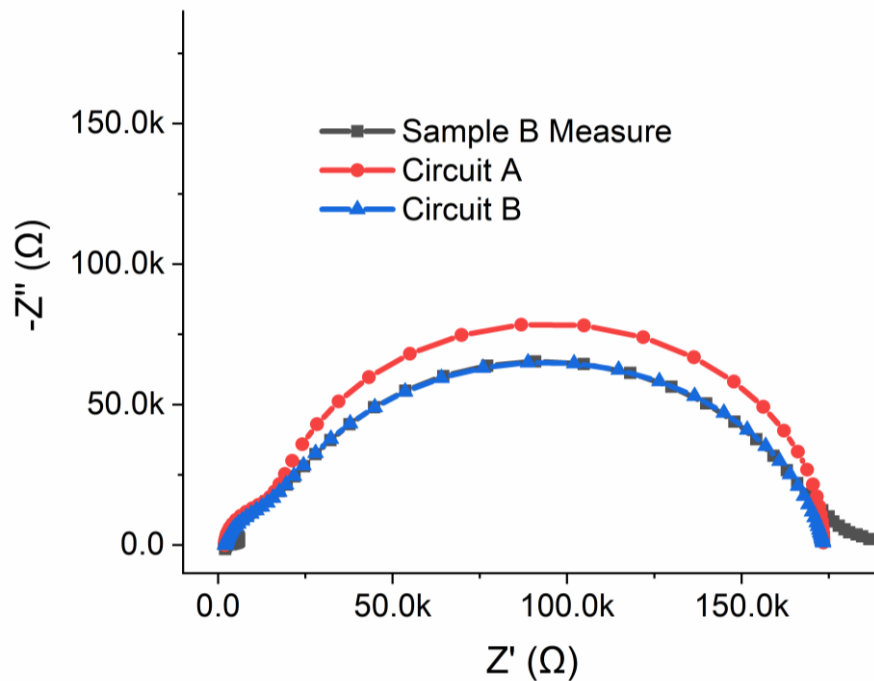


圖 5.29 樣品 B（黑線）之量測與 Circuit A（藍線）、Circuit B（紅線）電路擬合之 Nyquist plot 圖。

表 5-4 Circuit B 等效電路於擬合樣品 B Nyquist plot 圖的各項電子元件參數

R_1	R_2	R_3	C_1	C_2	n_1	n_2
1.9 k Ω	27.55 k Ω	14.4 k Ω	15.15 nF	45.7 nF	0.89	0.865

Circuit B 的擬合曲線與樣品 B 的量測結果幾乎完全重合，樣品 B 量測在最低頻的部分出現一個較平坦的尾部，這部分可能與鈣鈦礦在低頻下的非理想離子極

化或界面電荷滯留有關。由於本研究使用的等效電路最多僅能表現兩個圓弧特徵，因此無法重合的部分可能需要更複雜的等效電路進行擬合。

從擬合參數可以觀察到，兩組 CPE 的 n 值分別為 0.89 與 0.865，皆低於理想電容值的 1，代表該區域的電容行為受到界面不均勻性或電場分布影響，呈現非理想的響應。當 n 值小於 1 時，代表 CPE 元件不再只是純電容，其阻抗值受到材料內部的離子遷移、界面層鈍化效果不一致、陷阱態所影響。

整體而言，Circuit B 模型在擬合樣品 B 的表現相當優異，表示 Circuit B 能在等效電路具備良好的物理意義。雖然在低頻區域存在些微不匹配，但已足以描述樣品在工作偏壓下的主要響應特性，為後續低頻缺陷與極化效應進一步分析建立可靠的電性基準。

5.2 結論

本研究已在 5.1 透過系統性之 IV、TAS、CV、DLCP 與 DLTS 量測，結合變溫與變頻分析，針對鈣鈦礦太陽能電池之缺陷態進行探討。首先透過樣品 A 確認相同結構的鈣鈦礦太陽能電池能夠在一系列的測試之間，各項性能參數如 PCE 、 V_{oc} 、 J_{sc} 、 FF 均能維持在 $\pm 3\%$ 的範圍內，確認量測流程對元件本身光電特性無明顯破壞。接著本研究以樣品 B 為主要對象，進行包含 TAS、CV、DLCP 與 DLTS 的量測分析。

首先在 TAS 量測中，觀察到電容於中低頻隨溫度衰減的趨勢，並透過電容頻率微分與 Arrhenius plot 擬合方法，計算出較淺層的缺陷能階深度約為 45.7 meV ，且其對應之陷阱態密度的能量分布峰值亦落在相同能量位置，證明數據處理與物理模型一致。

接著在 CV 與 DLCP 分析中，樣品 B 於不同溫度與頻率下所得到的載子濃度空間分布呈現穩定趨勢。CV 得到的 N_{CV} 數值在元件接面區域高於 DLCP 所推算得到的 N_{DLCP} ，表示存在大量無法於 DLCP 響應頻率下釋放載子的深層能階或界面缺陷。兩者相扣之 $N_{interface} = N_{CV} - N_{DLCP}$ 則進一步說明 HTL 的界面與 ETL 界面相比，存在範圍更大的界面陷阱密度，推測此不對稱性來自於 ETL 界面有加入修飾層的陷阱鈍化效果，HTL 則無。

此外，進一步分析 DLCP 在不同頻率與不同溫度下的載子濃度分布結果，可以發現其響應特性隨量測條件而有明顯差異。當頻率由 1 kHz 提高至 100 kHz 時，載子濃度整體呈現下降的趨勢，表示深能階缺陷在高頻條件下無法及時響應交流訊號，導致 DLCP 僅能反應自由載子濃度。同樣的，當溫度由 300 K 降低至 180 K 時，載子濃度也有明顯下降趨勢，表示深能階陷阱於低溫下的載子釋放速率較慢，導致其電容貢獻受限而無法被有效量測。這些結果與 DLCP 的原理相符，並與文獻報導的缺陷響應行為一致，說明 DLCP 能夠有效用來區分自由載子與陷阱態之貢獻，並提供缺陷空間分布在頻率與溫度的相依特性。

DLTS 量測則是進一步提供陷阱的種類資訊。在相同時間常數比，並以不同 $\frac{t_1}{t_2}$ 組合，取得 $\Delta C - time$ 曲線，觀察不同組合的時間視窗對應的峰值訊號。經過 Arrhenius plot 的擬合後得到不同種類的陷阱能階，分別得到深度為 511.4 meV 的電子陷阱與深度為 660.4 meV 的電洞陷阱。

在 IS 的部分，本研究針對樣品 B 在最大功率點的偏壓條件下進行量測，並透過圖 5.26 中兩組等效電路模擬進行擬合與分析。Circuit A 使用理想電容元件 C_1 、 C_2 ，而 Circuit B 則將其替換為等相位元件 CPE，以模擬實際界面的非理想性。根據擬合結果，Circuit B 在整體頻率範圍內與樣品 B 的時測數據高度吻合，兩組 CPE 元件中的 n 值分別為 0.89 與 0.865，表示元件中存在明顯的非理想電容行為。

本研究將各項電性量測技術所得到的關鍵參數整理於表 5-5。該表涵蓋樣品 B 的相對介電係數、幾何電容、內建電壓、摻雜濃度、載子空間分布、陷阱能階深度、缺陷密度等物理量，並對應各自所屬的實驗方法與圖號。此表有助於呈現各項數據間的互補性與數據一致性，亦凸顯本研究透過多種的量測方式，成功建立具缺陷能量與空間解析度之缺陷分析架構。

表 5-5 樣品 B 之各項電性量測參數整理與參數對應實驗

實驗名稱	參數	值	參考圖表
CF (TAS, 300 K)	ϵ_r ，相對介電係數	38.56	圖 5.5
CF (TAS, 300 K)	C_g ，幾何電容	15.154 nF	圖 5.5
CV (300 K)	V_{bi} ，內建電壓	1.0764 V	圖 5.10
CV (300 K)	N_D ，摻雜濃度	$2.03 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	圖 5.10
CV	N_{CV} ，載子空間分布		圖 5.11
DLCP	N_{DLCP} ，載子空間分布		圖 5.14
TAS	缺能量深度	45.70 meV	圖 5.8
TAS	缺陷密度	$8.84 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$	圖 5.9
TAS	缺陷態密度能量分布		圖 5.9
DLTS	電子缺陷能量深度	511.4 meV	圖 5.24
DLTS	電洞缺陷能量深度	660.4 meV	圖 5.24
DLTS	電子缺陷密度	$5.86 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$	圖 5.24
DLTS	電洞缺陷密度	$5.35 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$	圖 5.24
IS	等效電路元件參數		表 5-4

最後整合本研究中各項電性量測的分析結果，分別整理 DLCP 與 CV 之分析結果，以及利用 TAS 與 DLTS 所獲得的缺陷空間分布與能階位置，以提供不同實驗條件下之缺陷性質的綜合比較。圖 5.30 中整合本研究中提到三種有關 DLCP 的計算方式得到的缺陷關係，包含 DLCP 與 CV 在 300 K、10 kHz 之下的量測結果，扣除得到的界面缺陷結果（黑線），對應到圖 5.18；DLCP 溫度固定在 10 kHz，將 300 K 與 180 K 的量測結果，扣除計算得到的缺陷（紅線），對應圖 5.20；與 DLCP 頻率固定在 300 K，頻率為 10 kHz 與 50 kHz 的量測結果，扣除計算得到的缺陷（藍線），對應圖 5.19。圖 5.30 的缺陷密度的空間分布直接對應到圖中上方的鈣鈦礦太陽能電池幾何結構，配色與結構排列與圖 3.1 一致。

從圖 5.30 的整理結果可以看出，無論是哪種分析方法，主要的陷阱皆集中於靠近 ETL 與 HTL 的界面處，表示界面區域為元件中影響缺陷較關鍵的部分。而本體區域則是呈現相對平緩的響應，表示其摻雜濃度分布就為均勻。較為值得注意的

是，無論是透過改變頻率或改變溫度進行 DLCP 量測，所獲得的缺陷輪廓趨於一致，能夠進一步確認 DLCP 分析的穩定性與可靠性。

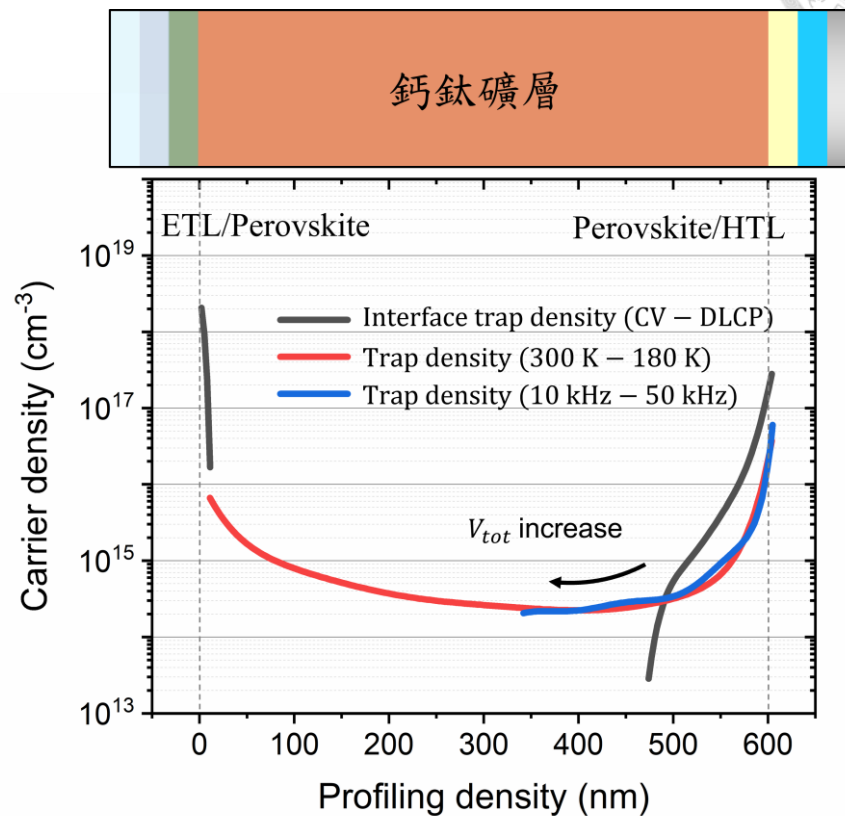


圖 5.30 不同 DLCP 量測方法所得之缺陷密度空間分布，黑線為 DLCP 與 CV 扣除計算，溫度與頻率為 300 K 與 10 kHz；紅線為 DLCP 的溫度固定在 10 kHz 下量測，並扣除不同溫度；藍線為 DLCP 的頻率固定在 300 K 下量測，並扣除不同頻率。量測結果對應於上方鈣鈦礦太陽能電池的鈣鈦礦結構幾何，其餘結構皆非實際比例。

圖 5.31 統整 TAS 與 DLTS 所量測的陷阱能階與對應的缺陷密度資訊。從結果可以說明，TAS 所偵測之陷阱能階相對較淺僅有 45.7 meV，並且具有較高的缺陷密度 $8.84 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ；而 DLTS 則能夠區分出不同的載子類型所對應的陷阱態，電子陷阱與電洞陷阱皆位於能隙中較深的位置。TAS 與 DLTS 的能量深度與缺陷密度，以及相對的差異，皆與[70]一致。

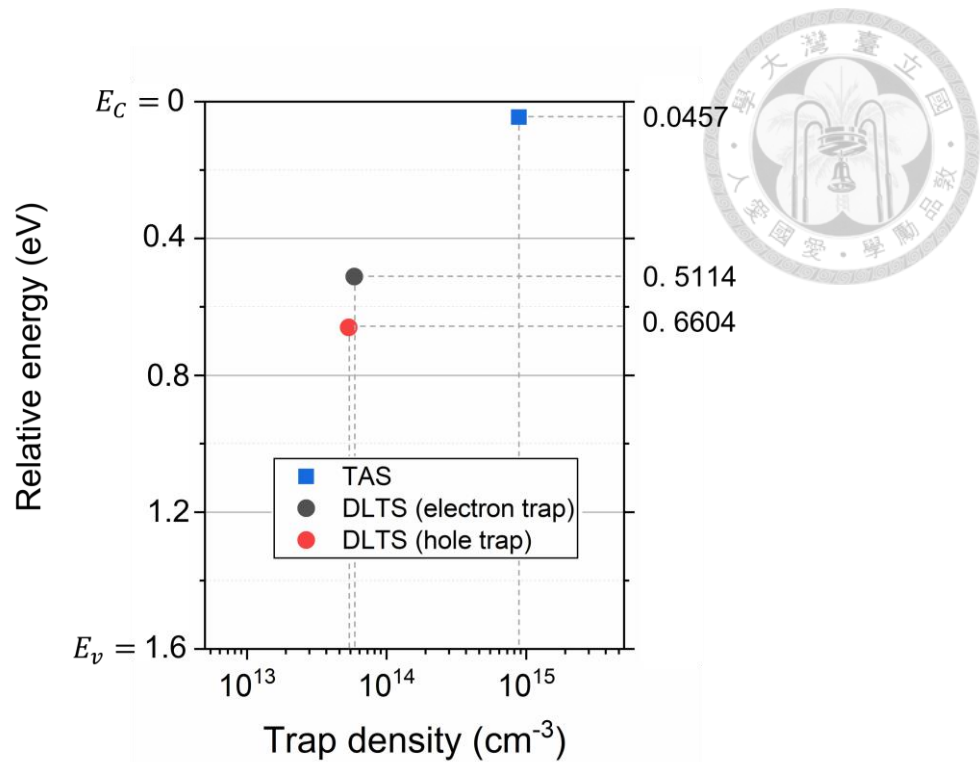


圖 5.31 TAS 與 DLTS 所量測之缺陷能階位置與陷阱密度比較圖，橫軸為陷阱密度，縱軸為陷阱能階位置。

5.3 未來展望

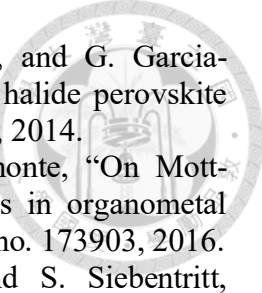
本研究透過結合 IV、TAS、CV、DLCP、DLTS 與 IS 等多種電性量測方法，系統性的探討鈣鈦礦太陽能電池在低溫與低頻條件下的缺陷行為與界面響應，並藉由等效電路模型對其頻率響應進行擬合與分析。然而，依然有許多方面值得進一步探索，例如可以嘗試在照光條件下進行變溫量測，使缺陷與極化行為更接近元件實際運作時的物理狀態，彌補本研究主要於暗室條件為主的限制。

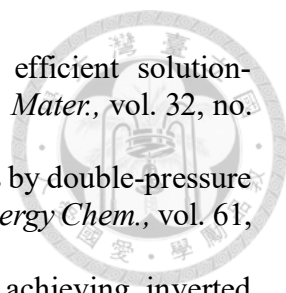
此外，由於本研究主要針對單一樣品進行分析，若是能夠延伸至不同結構設計或材料組成之鈣鈦礦太陽能電池樣品，並應用相同的電性量測與電路擬合流程，將有助於釐清材料與界面設計對缺陷分布與電容頻率響應的影響。隨著量測項目與資料處理的工作量增加，未來亦可設計一套自動量測系統，整合軟硬體以簡化操作流程，並且提高量測重現性，使缺陷分析能以更高的效率進行。

最後，若是能夠將量測結果與半導體模擬軟體整合，如 SCAPS，將有助於進一步驗證缺陷模型與材料參數的合理性，並能夠對缺陷機制有更深入的理解。

參考文獻

- [1] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, "Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 17, pp. 6050-6051, 2009.
- [2] M. A. Green *et al.*, "Solar cell efficiency tables (version 66)," *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, pp. 1-16, 2025.
- [3] E. Raza and Z. Ahmad, "Review on two-terminal and four-terminal crystalline-silicon/perovskite tandem solar cells; progress, challenges, and future perspectives," *Energy Rep.*, vol. 8, pp. 5820-5851, 2022.
- [4] A. Babayigit, A. Ethirajan, M. Muller, and B. Conings, "Toxicity of organometal halide perovskite solar cells," *Nat. Mater.*, vol. 15, no. 3, pp. 247-251, 2016.
- [5] J.-P. Correa-Baena *et al.*, "Promises and challenges of perovskite solar cells," *Science*, vol. 358, no. 6364, pp. 739-744, 2017.
- [6] Y. Lei, Y. Xu, M. Wang, G. Zhu, and Z. Jin, "Origin, influence, and countermeasures of defects in perovskite solar cells," *Small*, vol. 17, no. 26, Art. no. 2005495, 2021.
- [7] Z. Zhang *et al.*, "Over 12% efficient CsSnI₃ perovskite solar cells enabled by surface post-treatment with bi-functional polar molecules," *Chem. Eng. J.*, vol. 490, Art. no. 151561, 2024.
- [8] Y. Chen *et al.*, "In situ management of ions migration to control hysteresis effect for planar heterojunction perovskite solar cells," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 32, no. 1, Art. no. 2108417, 2022.
- [9] Y. Rong *et al.*, "Challenges for commercializing perovskite solar cells," *Science*, vol. 361, no. 6408, Art. no. eaat8235, 2018.
- [10] S. Reichert, Q. An, Y.-W. Woo, A. Walsh, Y. Vaynzof, and C. Deibel, "Probing the ionic defect landscape in halide perovskite solar cells," *Nat. Commun.*, vol. 11, no. 1, Art. no. 6098, 2020.
- [11] X. Liu *et al.*, "Full defects passivation enables 21% efficiency perovskite solar cells operating in air," *Adv. Energy Mater.*, vol. 10, no. 38, Art. no. 2001958, 2020.
- [12] Y. Shao, Z. Xiao, C. Bi, Y. Yuan, and J. Huang, "Origin and elimination of photocurrent hysteresis by fullerene passivation in CH₃NH₃PbI₃ planar heterojunction solar cells," *Nat. Commun.*, vol. 5, Art. no. 5784, 2014.
- [13] B. Chen, M. Yang, S. Priya, and K. Zhu, "Origin of J-V hysteresis in perovskite solar cells," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 7, no. 5, pp. 905-917, 2016.
- [14] W. Chu, W. A. Saidi, J. Zhao, and O. V. Prezhdo, "Soft lattice and defect covalency rationalize tolerance of β -CsPbI₃ perovskite solar cells to native defects," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 59, no. 16, pp. 6435-6441, 2020.
- [15] S. Srivastava *et al.*, "Advanced spectroscopic techniques for characterizing defects in perovskite solar cells," *Commun. Mater.*, vol. 4, no. 1, Art. no. 52, 2023.
- [16] J. Chen *et al.*, "Unveiling full-dimensional distribution of trap states toward highly efficient perovskite photovoltaics," *eScience*, vol. 5, no. 2, Art. no. 100326, 2025.
- [17] S. Khatoon *et al.*, "Perovskite solar cell's efficiency, stability and scalability: A review," *Mater. Sci. Energy Technol.*, vol. 6, pp. 437-459, 2023.
- [18] T. Kirchartz *et al.*, "Sensitivity of the Mott-Schottky analysis in organic solar cells," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 14, pp. 7672-7680, 2012.
- [19] W. A. Laban and L. Etgar, "Depleted hole conductor-free lead halide iodide heterojunction solar cells," *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 11, pp. 3249-3253, 2013.

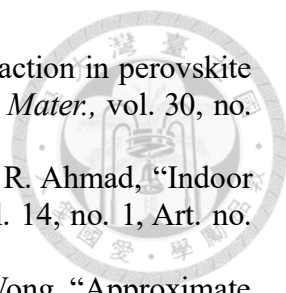
- 
- [20] A. Guerrero, E. J. Juarez-Perez, J. Bisquert, I. Mora-Sero, and G. Garcia-Belmonte, "Electrical field profile and doping in planar lead halide perovskite solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, no. 13, Art. no. 133902, 2014.
 - [21] O. Almora, C. Aranda, E. Mas-Marzá, and G. Garcia-Belmonte, "On Mott-Schottky analysis interpretation of capacitance measurements in organometal perovskite solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 109, no. 17, Art. no. 173903, 2016.
 - [22] F. Babbe, H. Elanzeery, M. Melchiorre, A. Zelenina, and S. Siebentritt, "Potassium fluoride postdeposition treatment with etching step on both Cu-rich and Cu-poor CuInSe₂ thin film solar cells," *Phys. Rev. Mater.*, vol. 2, no. 10, Art. no. 105405, 2018.
 - [23] I. M. Dharmadasa, Y. Rahaq, A. A. Ojo, and T. I. Alanazi, "Perovskite solar cells: A deep analysis using current–voltage and capacitance–voltage techniques," *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, vol. 30, no. 2, pp. 1227-1235, 2018.
 - [24] M. Fischer, K. Tvingstedt, A. Baumann, and V. Dyakonov, "Doping profile in planar hHybrid perovskite solar cells identifying mobile ions," *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 1, no. 10, p. 5129–5134, 2018.
 - [25] O. Almora, M. García-Batlle, and G. Garcia-Belmonte, "Utilization of temperature-sweeping capacitive techniques to evaluate band gap defect densities in photovoltaic perovskites," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 10, no. 13, pp. 3661-3669, 2019.
 - [26] E. Regalado-Pérez, E. B. Díaz-Cruz, and J. Villanueva-Cab, "Impact of the hole transport layer on the space charge distribution and hysteresis in perovskite solar cells analysed by capacitance–voltage profiling," *Sustain. Energy Fuels*, vol. 9, no. 5, pp. 1225-1235, 2025.
 - [27] J. Zhou *et al.*, "Highly efficient and stable perovskite solar cells via a multifunctional hole transporting material," *Joule*, vol. 8, no. 6, pp. 1691-1706, 2024.
 - [28] C. E. Michelson, A. V. Gelatos, and J. D. Cohen, "Drive-level capacitance profiling: Its application to determining gap state densities in hydrogenated amorphous silicon films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 47, no. 4, pp. 412-414, 1985.
 - [29] A. J. Yun, S. Ryu, J. Lim, J. Kim, and B. Park, "Thermal degradation of the bulk and interfacial traps at 85°C in perovskite photovoltaics," *Nanoscale*, vol. 15, no. 9, pp. 4334-4343, 2023.
 - [30] E. Artégiani, D. Menossi, A. Salavei, S. di Mare, and A. Romeo, "Analysis of the influence on the performance degradation of CdTe solar cells by the front contact," *Thin Solid Films*, vol. 633, pp. 101-105, 2017.
 - [31] Z. Ni *et al.*, "Resolving spatial and energetic distributions of trap states in metal halide perovskite solar cells," *Science*, vol. 367, no. 6484, pp. 1352-1358, 2020.
 - [32] W. Q. Wu *et al.*, "Reducing surface halide deficiency for efficient and stable iodide-based perovskite solar cells," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 142, no. 8, pp. 3989-3996, 2020.
 - [33] Z. Ni *et al.*, "Evolution of defects during the degradation of metal halide perovskite solar cells under reverse bias and illumination," *Nat. Energy*, vol. 7, no. 1, pp. 65-73, 2021.
 - [34] S. Ravishankar, T. Unold, and T. Kirchartz, "Comment on 'Resolving spatial and energetic distributions of trap states in metal halide perovskite solar cells'," *Science*, vol. 371, no. 6532, Art. no. eabd8014, 2021.
 - [35] J. Liu *et al.*, "A near-infrared colloidal quantum dot imager with monolithically integrated readout circuitry," *Nat. Electron.*, vol. 5, no. 7, pp. 443-451, 2022.

- 
- [36] Z. Su *et al.*, “Device postannealing enabling over 12% efficient solution-processed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells with Cd^{2+} substitution,” *Adv. Mater.*, vol. 32, no. 32, Art. no. 2000121, 2020.
 - [37] P. Fan *et al.*, “High-efficiency ultra-thin $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells by double-pressure sputtering with spark plasma sintered quaternary target,” *J. Energy Chem.*, vol. 61, pp. 186-194, 2021.
 - [38] F. Zhang *et al.*, “Comprehensive passivation strategy for achieving inverted perovskite solar cells with efficiency exceeding 23% by trap passivation and ion constraint,” *Nano Energy*, vol. 89, Art. no. 106370, 2021.
 - [39] X. Liu *et al.*, “Over 28% efficiency perovskite/ $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ tandem solar cells: Highly efficient sub-cells and their bandgap matching,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 16, no. 11, pp. 5029-5042, 2023.
 - [40] U. Farooq *et al.*, “Defects passivation by solution-processed titanium doping strategy towards high efficiency kesterite solar cells,” *Chem. Eng. J.*, vol. 451, Art. no. 139109, 2023.
 - [41] S. Ryu, B. Gil, B. Kim, J. Kim, and B. Park, “Understanding the trap characteristics of perovskite solar cells via drive-level capacitance profiling,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 15, no. 49, p. 56909–56917, 2023.
 - [42] Y. Zhao *et al.*, “Over 12% efficient kesterite solar cell via back interface engineering,” *J. Energy Chem.*, vol. 75, pp. 321-329, 2022.
 - [43] S. Ravishankar, Z. Liu, U. Rau, and T. Kirchartz, “Multilayer capacitances: How selective contacts affect capacitance measurements of perovskite solar cells,” *PRX Energy*, vol. 1, no. 1, Art. no. 013003, 2022.
 - [44] Y. Sui *et al.*, “Understanding the role of crown ether functionalization in inverted perovskite solar cells,” *ACS Energy Lett.*, vol. 9, no. 4, pp. 1518-1526, 2024.
 - [45] M. A. Uddin *et al.*, “Iodide manipulation using zinc additives for efficient perovskite solar minimodules,” *Nat. Commun.*, vol. 15, no. 1, Art. no. 1355, 2024.
 - [46] J. T. Heath, J. D. Cohen, and W. N. Shafarman, “Distinguishing metastable changes in bulk CIGS defect densities from interface effects,” *Thin Solid Films*, vol. 431-432, pp. 426-430, 2003.
 - [47] W. Li *et al.*, “Reactive plasma deposition of ito as an efficient buffer layer for inverted perovskite solar cells,” *Adv. Mater.*, vol. 37, no. 12, Art. no. e2417094, 2025.
 - [48] Y. Li *et al.*, “Defect-level trap optimization in $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ photovoltaic materials via Sb^{3+} -doping for over 13% efficiency solar cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 12, no. 17, pp. 10260-10268, 2024.
 - [49] J. Zhou *et al.*, “Control of the phase evolution of kesterite by tuning of the selenium partial pressure for solar cells with 13.8% certified efficiency,” *Nat. Energy*, vol. 8, no. 5, pp. 526-535, 2023.
 - [50] D. Menossi, E. Artigiani, A. Salavei, S. Di Mare, and A. Romeo, “Study of MgCl_2 activation treatment on the defects of CdTe solar cells by capacitance-voltage, drive level capacitance profiling and admittance spectroscopy techniques,” *Thin Solid Films*, vol. 633, pp. 97-100, 2017.
 - [51] J. T. Heath, J. D. Cohen, and W. N. Shafarman, “Bulk and metastable defects in $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ thin films using drive-level capacitance profiling,” *J. Appl. Phys.*, vol. 95, no. 3, pp. 1000-1010, 2004.
 - [52] I. Rimmaudo *et al.*, “Improved stability of CdTe solar cells by absorber surface etching,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 162, pp. 127-133, 2017.
 - [53] A. Y. Polyakov *et al.*, “Trap states in multication mesoscopic perovskite solar cells:

- A deep levels transient spectroscopy investigation,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 113, no. 26, Art. no. 263501, 2018.
- [54] S. Wang, P. Kaienburg, B. Klingebiel, D. Schillings, and T. Kirchartz, “Understanding thermal admittance spectroscopy in low-mobility semiconductors,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 18, pp. 9795-9803, 2018.
- [55] M. T. Khan, M. Salado, A. Almohammed, S. Kazim, and S. Ahmad, “Elucidating the impact of charge selective contact in halide perovskite through impedance spectroscopy,” *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 21, Art. no. 1901193, 2019.
- [56] J. Xue *et al.*, “Diagnosis of electrically active defects in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells via admittance spectroscopy measurements,” *Appl. Opt.*, vol. 59, no. 2, pp. 552-557, 2020.
- [57] H.-S. Duan *et al.*, “The identification and characterization of defect states in hybrid organic-inorganic perovskite photovoltaics,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 1, pp. 112-116, 2015.
- [58] Y. Chen *et al.*, “Impacts of alkaline on the defects property and crystallization kinetics in perovskite solar cells,” *Nat. Commun.*, vol. 10, no. 1, Art. no. 1112, 2019.
- [59] A. A. Vasilev, D. S. Saranin, P. A. Gostishchev, S. I. Didenko, A. Y. Polyakov, and A. Di Carlo, “Deep-level transient spectroscopy of the charged defects in p-i-n perovskite solar cells induced by light-soaking,” *Opt. Mater.: X*, vol. 16, Art. no. 100218, 2022.
- [60] A. Urbaniak, A. Czudek, J. Dagar, and E. L. Unger, “Capacitance spectroscopy of thin-film formamidinium lead iodide based perovskite solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 238, Art. no. 111618, 2022.
- [61] Y. Jia *et al.*, “A new lock-in amplifier-based deep-level transient spectroscopy test and measurement system for solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 244, pp. 507-515, 2022.
- [62] H.-C. Hsieh *et al.*, “Analysis of defects and traps in n-i-p layered-structure of perovskite solar cells by charge-based deep level transient spectroscopy (Q-DLTS),” *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 31, pp. 17601-17611, 2018.
- [63] S. Heo *et al.*, “Deep level trapped defect analysis in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells by deep level transient spectroscopy,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 10, no. 5, pp. 1128-1133, 2017.
- [64] M. H. Futscher, M. K. Gangishetty, D. N. Congreve, and B. Ehrler, “Quantifying mobile ions and electronic defects in perovskite-based devices with temperature-dependent capacitance measurements: Frequency vs time domain,” *J. Chem. Phys.*, vol. 152, no. 4, Art. no. 044202, 2020.
- [65] A. R. Peaker, V. P. Markevich, and J. Coutinho, “Tutorial: Junction spectroscopy techniques and deep-level defects in semiconductors,” *J. Appl. Phys.*, vol. 123, no. 16, Art. no. 161559, 2018.
- [66] N. Ahmad *et al.*, “Cadmium-free kesterite thin-film solar cells with high efficiency approaching 12%,” *Adv. Sci.*, vol. 10, no. 26, Art. no. 2302869, 2023.
- [67] X.-Y. Chen *et al.*, “Ag, Ti dual-cation substitution in $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ induced growth promotion and defect suppression for high-efficiency solar cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 10, no. 42, pp. 22791-22802, 2022.
- [68] G.-X. Liang *et al.*, “Optimizing the ratio of Sn^{4+} and Sn^{2+} in $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ precursor solution via air environment for highly efficient solar cells,” *Solar Rrl*, vol. 5, no. 11, Art. no. 2100574, 2021.
- [69] S. Heo *et al.*, “Defect visualization of $\text{Cu}(\text{InGa})(\text{SeS})_2$ thin films using DLTS

- measurement,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, Art. no. 30554, 2016.
- [70] 陳衍安, “電性量測應用於太陽能電池之缺陷分析,” 碩士論文, 國立臺灣大學機械工程學研究所, 2024.
- [71] M. T. Khan, N. H. Hemasiri, S. Kazim, and S. Ahmad, “Decoding the charge carrier dynamics in triple cation-based perovskite solar cells,” *Sustain. Energy Fuels*, vol. 5, no. 24, pp. 6352-6360, 2021.
- [72] H. Dhifaoui, N. H. Hemasiri, W. Aloui, A. Bouazizi, S. Kazim, and S. Ahmad, “An approach to quantify the negative capacitance features in a triple-cation based perovskite solar cells,” *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 22, Art. no. 2101002, 2021.
- [73] E. Ghahremanirad, O. Almora, S. Suresh, A. A. Drew, T. H. Chowdhury, and A. R. Uhl, “Beyond protocols: Understanding the electrical behavior of perovskite solar cells by impedance spectroscopy,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 13, no. 30, Art. no. 2204370, 2023.
- [74] E. von Hauff and D. Klotz, “Impedance spectroscopy for perovskite solar cells: Characterisation, analysis, and diagnosis,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 10, no. 2, pp. 742-761, 2022.
- [75] A. J. Riquelme, K. Valadez-Villalobos, P. P. Boix, G. Oskam, I. Mora-Sero, and J. A. Anta, “Understanding equivalent circuits in perovskite solar cells. Insights from drift-diffusion simulation,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 24, no. 26, pp. 15657-15671, 2022.
- [76] A. R. Pascoe, N. W. Duffy, A. D. Scully, F. Huang, and Y.-B. Cheng, “Insights into planar $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells using impedance spectroscopy,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 9, pp. 4444-4453, 2015.
- [77] T. Mukametkali *et al.*, “Effect of the TiO_2 electron transport layer thickness on charge transfer processes in perovskite solar cells,” *Phys. B: Condens. Matter*, vol. 659, Art. no. 414784, 2023.
- [78] M. T. Khan, P. Huang, A. Almohammed, S. Kazim, and S. Ahmad, “Protocol for deciphering the electrical parameters of perovskite solar cells using immittance spectroscopy,” *STAR Protoc.*, vol. 2, no. 2, Art. no. 100510, 2021.
- [79] D. Sharma, R. Mehra, and B. Raj, “Comparative analysis of photovoltaic technologies for high efficiency solar cell design,” *Superlattices Microstruct.*, vol. 153, Art. no. 106861, 2021.
- [80] A. S. Al-Ezzi and M. N. M. Ansari, “Photovoltaic solar cells: A review,” *Appl. Syst. Innov.*, vol. 5, no. 4, Art. no. 67, 2022.
- [81] S. M. Sze, Y. Li, and K. K. Ng, *Physics of semiconductor devices*. Hoboken, NJ: Wiley, 2006.
- [82] H. S. Duan, W. Yang, B. Bob, C. J. Hsu, B. Lei, and Y. Yang, “The role of sulfur in solution-processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ and its effect on defect properties,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, no. 11, pp. 1466-1471, 2013.
- [83] D. V. Lang, “Deep-level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors,” *J. Appl. Phys.*, vol. 45, no. 7, pp. 3023-3032, 1974.
- [84] X. Shan, J. Li, M. Chen, T. Geske, S. G. R. Bade, and Z. Yu, “Junction propagation in organometal halide perovskite-polymer composite thin films,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 8, no. 11, pp. 2412-2419, 2017.
- [85] A. C. Lazanas and M. I. Prodromidis, “Electrochemical impedance spectroscopy—a tutorial,” *ACS Meas. Sci. Au*, vol. 3, no. 3, pp. 162-193, 2023.
- [86] A. Guerrero, J. Bisquert, and G. Garcia-Belmonte, “Impedance spectroscopy of metal halide perovskite solar cells from the perspective of equivalent circuits,”

- Chem. Rev.*, vol. 121, no. 23, pp. 14430-14484, 2021.
- [87] E. von Hauff, "Impedance spectroscopy for emerging photovoltaics," *J. Phys. Chem. C*, vol. 123, no. 18, pp. 11329-11346, 2019.
- [88] M. T. Neukom *et al.*, "Consistent device simulation model describing perovskite solar cells in steady-state, transient, and frequency domain," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 26, pp. 23320-23328, 2019.
- [89] D. Moia *et al.*, "Ionic-to-electronic current amplification in hybrid perovskite solar cells: Ionically gated transistor-interface circuit model explains hysteresis and impedance of mixed conducting devices," *Energy Environ. Sci.*, vol. 12, no. 4, pp. 1296-1308, 2019.
- [90] A. Guerrero *et al.*, "Properties of contact and bulk impedances in hybrid lead halide perovskite solar cells including inductive loop elements," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 15, pp. 8023-8032, 2016.
- [91] A. R. Bredar, A. L. Chown, A. R. Burton, and B. H. Farnum, "Electrochemical impedance spectroscopy of metal oxide electrodes for energy applications," *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 3, no. 1, pp. 66-98, 2020.
- [92] J. Bisquert, A. Guerrero, and C. Gonzales, "Theory of hysteresis in halide perovskites by integration of the equivalent circuit," *ACS Phys. Chem. Au*, vol. 1, no. 1, pp. 25-44, 2021.
- [93] C. Aranda, J. Bisquert, and A. Guerrero, "Impedance spectroscopy of perovskite/contact interface: Beneficial chemical reactivity effect," *J. Chem. Phys.*, vol. 151, no. 12, Art. no. 124201, 2019.
- [94] I. Zarazua *et al.*, "Surface recombination and collection efficiency in perovskite solar cells from impedance analysis," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 7, no. 24, pp. 5105-5113, 2016.
- [95] W. Peng, C. Aranda, O. M. Bakr, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, and A. Guerrero, "Quantification of ionic diffusion in lead halide perovskite single crystals," *ACS Energy Lett.*, vol. 3, no. 7, pp. 1477-1481, 2018.
- [96] Y. Wang *et al.*, "Reliable measurement of perovskite solar cells," *Adv. Mater.*, vol. 31, no. 47, Art. no. e1803231, 2019.
- [97] I. Mesquita, L. Andrade, and A. Mendes, "Temperature impact on perovskite solar cells under operation," *ChemSusChem*, vol. 12, no. 10, pp. 2186-2194, 2019.
- [98] J.-F. Liao, W.-Q. Wu, J.-X. Zhong, Y. Jiang, L. Wang, and D.-B. Kuang, "Enhanced efficacy of defect passivation and charge extraction for efficient perovskite photovoltaics with a small open circuit voltage loss," *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 15, pp. 9025-9033, 2019.
- [99] 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," *Adv. Mater.*, vol. 31, no. 34, Art. no. 1805214, 2019.
- [100] Q. Jiang *et al.*, "Surface passivation of perovskite film for efficient solar cells," *Nat. Photonics*, vol. 13, no. 7, pp. 460-466, 2019.
- [101] R. Brenes, M. Laitz, J. Jean, D. W. deQuilettes, and V. Bulović, "Benefit from photon recycling at the maximum-power point of state-of-the-art perovskite solar cells," *Phys. Rev. Appl.*, vol. 12, no. 1, Art. no. 014017, 2019.
- [102] F. Yang *et al.*, "Magnesium-doped MAPbI₃ perovskite layers for enhanced photovoltaic performance in humid atmosphere," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 29, pp. 24543-24548, 2018.
- [103] X. Wen *et al.*, "Vapor transport deposition of antimony selenide thin film solar cells with 7.6% efficiency," *Nat. Commun.*, vol. 9, no. 1, Art. no. 2179, 2018.

- 
- [104] D. Wei *et al.*, “Ion-migration inhibition by the cation- π interaction in perovskite materials for efficient and stable perovskite solar cells,” *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 31, Art. no. e1707583, 2018.
 - [105] C. J. Q. Teh, M. Drieberg, K. N. M. Hasan, A. L. Shah, and R. Ahmad, “Indoor PV modeling based on the one-diode model,” *Appl. Sci.*, vol. 14, no. 1, Art. no. 427, 2024.
 - [106] J. Ma, K. L. Man, T. Ting, N. Zhang, S.-U. Guan, and P. W. Wong, “Approximate single-diode photovoltaic model for efficient i-v characteristics estimation,” *Sci. World J.*, vol. 2013, no. 1, Art. no. 230471, 2013.
 - [107] M. Čalasan, S. H. A. Aleem, and A. F. Zobaa, “On the root mean square error (RMSE) calculation for parameter estimation of photovoltaic models: A novel exact analytical solution based on Lambert W function,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 210, Art. no. 112716, 2020.
 - [108] E. H. Balaguera and J. Bisquert, “Accelerating the assessment of hysteresis in perovskite solar cells,” *ACS Energy Lett.*, vol. 9, no. 2, pp. 478-486, 2024.
 - [109] J. Wang *et al.*, “Enhancing photostability of Sn-Pb perovskite solar cells by an alkylammonium pseudo-halogen additive,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 13, no. 15, Art. no. 204115, 2023.
 - [110] I. M. Dharmadasa, Y. Rahaq, and A. E. Alam, “Perovskite solar cells: Short lifetime and hysteresis behaviour of current–voltage characteristics,” *J. Mater. Sci.*, vol. 30, no. 14, pp. 12851-12859, 2019.
 - [111] M. Taukeer Khan, F. Khan, A. Al-Ahmed, S. Ahmad, and F. Al-Sulaiman, “Evaluating the capacitive response in metal halide perovskite solar cells,” *Chem. Rec.*, vol. 22, no. 7, Art. no. e202100330, 2022.
 - [112] N. Liu *et al.*, “Recycling single-crystal perovskite solar cells with improved efficiency and stability,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 34, no. 52, Art. no. 2410631, 2024.
 - [113] S.-M. Yoo, S. J. Yoon, J. A. Anta, H. J. Lee, P. P. Boix, and I. Mora-Seró, “An equivalent circuit for perovskite solar cell bridging sensitized to thin film architectures,” *Joule*, vol. 3, no. 10, pp. 2535-2549, 2019.
 - [114] X. Chen, Y. Shirai, M. Yanagida, and K. Miyano, “Effect of light and voltage on electrochemical impedance spectroscopy of perovskite solar cells: An empirical approach based on modified randles circuit,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 123, no. 7, pp. 3968-3978, 2019.
 - [115] J. Bisquert, L. Bertoluzzi, I. Mora-Sero, and G. Garcia-Belmonte, “Theory of impedance and capacitance spectroscopy of solar cells with dielectric relaxation, drift-diffusion transport, and recombination,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 33, pp. 18983-18991, 2014.
 - [116] D. Klotz, D. S. Ellis, H. Dotan, and A. Rothschild, “Empirical in operando analysis of the charge carrier dynamics in hematite photoanodes by PEIS, IMPS and IMVS,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 34, pp. 23438-23457, 2016.