

東海大學應用物理學系
碩士論文

指導教授：簡世森 教授

阻抗分析應用在染料敏化太陽能電池與
鈣鈦礦太陽能電池之研究

Dye Sensitized Solar Cells and Perovskite Solar Cells studied by
Impedance Spectroscopy

研究生：林冠佑

中華民國一〇七年七月

東海大學應用物理學系
碩士論文

論文題目

(中文) 阻抗分析應用在染料敏化太陽能電池與
鈣鈦礦太陽能電池之研究

(英文) Dye Sensitized Solar Cells and Perovskite Solar
Cells studied by Impedance Spectroscopy

指導教授：簡世森 教授

研究生：林冠佑

中華民國一〇七年七月十六日

東海大學碩士班研究生
論文指導教授推薦書

應用物理學系 碩士班 林冠佑 君所提之論文

論文題目：

(中文) 阻抗分析應用在染料敏化太陽能電池與鈣鈦礦
太陽能電池之研究

(英文) Dye Sensitized Solar Cells and Perovskite Solar
Cells studied by Impedance Spectroscopy

係由本人指導撰述，同意提付審查。

指導教授  (簽章)

107 年 7 月 10 日

東海大學碩士班研究生
論文口試委員審定書

應用物理學系 碩士班 林冠佑 君所提之論文

(中文) 阻抗分析應用在染料敏化太陽能電池與鈣鈦礦
太陽能電池之研究

(英文) Dye Sensitized Solar Cells and Perovskite Solar
Cells studied by Impedance Spectroscopy

論文口試委員會

召集人 李元武 (簽章)

委員

簡世壽
林宗欣
吳明忠

中華民國 107 年 7 月 16 日

國家圖書館博碩士學位紙本論文【延後公開】申請書

Application for delayed public release of thesis/dissertation

申請日期：民國 107 年 8 月 14 日

Application Date: 2018 / 08 / 14 (YYYY/MM/DD)

107.04.10版

申請人姓名 Applicant	林冠佑	學位類別 Graduate Degree	<input checked="" type="checkbox"/> 碩士 Master <input type="checkbox"/> 博士 Doctor	畢業年月 Graduation Date (YYYY/MM)	民國 107 年 8 月 2018 / 08
學校名稱 University	東海大學	系所名稱 Schools or Departments	應用物理所 研究		
論文名稱 Thesis/Dissertation Title	阻抗分析應用在染料敏化太陽能電池與鈣鈦礦太陽能電池 Bye Sensitized Solar Cells and Perovskite Solar Cells studied by Impedance Spectroscopy				
延後原因 Reason for delay	<input type="checkbox"/> 已申請專利並檢附證明，專利申請案號： Filing for patent registration. Registration number: _____ <input checked="" type="checkbox"/> 準備以上列論文投稿期刊 Submission for publication			公開日期 Delayed Until	民國 109 年 7 月 31 日 2020 / 07 / 31 (YYYY/MM/DD)

申請人簽名：
Applicant Signature: 林冠佑

指導教授簽名：
Advisor Signature: 謝世輝

研究所所長簽名：
Dean of Graduate School Signature: 趙建池

研究所章戳：
Schools or Department Seal: 東海大學 應用物理學系

學校圖書館章戳：
University Library Seal: 東海大學 流通圖書館

【說明】

1. 以上所有欄位請據實填寫，缺項或簽章不全，恕不受理。
2. 論文尚未送交國家圖書館，請於提送論文時，夾附親筆簽名申請書1份。
3. 論文已送交國家圖書館，請將親筆簽名申請書一式2份掛號郵寄10001臺北市中山南路20號國家圖書館館藏發展及書目管理組，並於信封註明「紙本論文延後公開申請書」。
4. 依「教育部100年7月1日臺高(二)字第1000108377號函文」，延後公開須訂定合理期限，請依實際需求設定延後公開日期，自申請日期起算至多5年，若超過5年或未填寫延後公開日期，將逕以函定5年辦理。
5. 有關電子學位論文之內容更動或延後開放事宜，請向學校權責單位申辦。

【Notes】

1. Please fill in all blanks. The application form will not be accepted for processing until all information, signatures, and stamps are included.
2. If the thesis or dissertation is not yet submitted to the NCL, please attach the signed application form to the thesis or dissertation.
3. If the thesis or dissertation has been submitted to the NCL, please send a REGISTERED letter with 2 copies of the signed application form attached. The letter should be addressed to "Collection Development Division", National Central Library with a note in the envelope indicating "Application for delay of public release" to the following address: No.20, Zhongshan S. Rd., Zhongzheng District, Taipei City 10001, Taiwan (R.O.C.)
4. Following the instructions from the MOE, the delay should be a reasonable period of no more than 5 years. If the applicant fills in a date that creates a period longer than 5 years, the delayed period for public viewing period will be fixed at 5 years.
5. For queries concerning the delayed for public release of an electronic version of thesis, please refer to your guidelines for details.

(以下由國圖填寫 For Internal Use)

承辦單位_館藏組：_____日期/處理狀況：_____

典藏地：_____登錄號：_____索書號：_____

會辦單位_知服組：_____日期：_____ 移送並註記，原上架日期：_____

誌謝

在這段研究生的生涯裡，感謝身旁所有幫助我及鼓勵我的人，令我能堅持到最後，完成碩士學位。首先，感謝我的指導教授簡世森老師，簡老師教導我如何面對問題及解決問題，使我不管是在實驗方面與面對人生的態度都是受益良多，謝謝老師。同時也感謝吳明忠老師與我們合作，提供我們實驗所需的樣品，並在實驗的進行上給予我們諸多的幫助，以及考試委員孫允武老師、林宗欣老師，謝謝您們給予我在實驗與論文方面的寶貴意見。

而實驗室的學長、同學與學弟們，非常感謝你們的幫助。感謝承恩學長與佑鋁學長在我遇到問題時，不厭其煩地為我解惑。感謝正崑學長、弼丞與的宛評的鼓勵，以及共患難的學弟配德、冠宇、銘釗、名元與博士生 Asmida 的幫忙，還有兩位博士後，黃博士與許博士，在您的身上我獲益良多。

最後感謝我的家人，我的父母及妹妹，有您的支持，我才能從挫折中成長，完成我的碩士學位，感謝我摯愛的您們。

中文摘要

關鍵字：染料敏化太陽能電池、白金、碳膠、熱處理、效率、鈣鈦礦
太陽能電池、阻抗

染料敏化太陽能電池(Dye Sensitized Solar Cells, DSCs)具有低成本、高產量的優勢，目前相當地受到矚目，是很有發展潛力的太陽能電池。基於白金(Platinum, Pt)優良的催化能力，對電極大部份即由 Pt 所組成。但是，Pt 為稀有金屬之一，價格也是目前最昂貴的金屬，若要達成普及大面積製作將會提高其製作成本。現今已找到替代材料當作 DSCs 的對電極，主要被廣泛應用的材料為碳基材料。本研究利用碳膠(CP)取代 Pt 做為 DSCs 的對電極，並且對其進行不同溫度的熱處理，觀察其對 DSCs 效能變化的影響。

實驗結果得知，當熱處理溫度為 300 °C 時，電池的總轉換效率可以達到 4.9 %，這與具有 Pt 對電極的電池的 5.7 % 相當。熱處理後，CP 的結晶質量得到改善，導致電池串聯電阻降低，CP 功函數增加。我們還發現，由於 CP 的表面積增加和電解液中三碘化物的

還原電位與 CP 的功函數之間的能量匹配，電解液中三碘化物的還原速率顯著提高。成功地將熱處理後的 CP 應用在 DSCs 的對電極上，達到 100 % 取代傳統 Pt 對電極的目的。

另外，由於鈣鈦礦具有可調整能隙值、極高的吸收係數、低非輻射載子複合率等優點，因此在近年裡，有許多研究學者將其應用於太陽能電池的吸光層當中。本研究使用以 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 作為光吸收材料的鈣鈦礦太陽能電池。

於水氧值低的手套箱中，使用阻抗頻譜來觀察 405 nm、532 nm 與 650 nm 的雷射與不同光功率密度對鈣鈦礦太陽能電池的影響。目前得知，阻抗頻譜中高頻處的曲線與鈣鈦礦主動層的行為有關，而阻抗頻譜中低頻處的曲線則與鈣鈦礦主動層與二氧化鈦層間的電子電洞對再結合有關。實驗結果可以發現，不論是鈣鈦礦主動層的電阻 (R_p) 或是鈣鈦礦主動層與二氧化鈦層間的電子電洞對再結合電阻 (R_{rec}) 的倒數，都與光功率密度成正相關。而 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 鈣鈦礦中的吸收躍遷對於光生電荷的提取至關重要，這會影響鈣鈦礦太陽能電池的光伏性能。實驗上觀察到鈣鈦礦層對 532 nm 激發表現出高的光電導響應。這是由於 532 nm 將電子激發到高導帶，並且在該導帶處的短電子收集時間導致對 532 nm 照射的高光電導響應。

英文摘要

Abstract

Keywords: dye-sensitized solar cells (DSCs) 、 Pt 、 carbon paste (CP) 、
sintering 、 perovskite solar cells 、 impedance spectroscopy

Photoelectrochemical dye-sensitized solar cells (DSCs) have attracted much interest in the field of sustainable green energy. However, their counter electrodes (CEs) usually fabricated by the noble metal Pt. To obtain the alternative Pt-Free CEs for DSCs is desirable for the wide deployment of DSCs. Alternative materials have been found as counter electrodes for DSCs, and the most widely used materials are carbon-based materials. In this study, carbon paste (CP) was used to replace Pt as the CEs of DSCs, and it was subjected to calcination at different thermal treatment temperatures to observe its effect on the performance of DSCs.

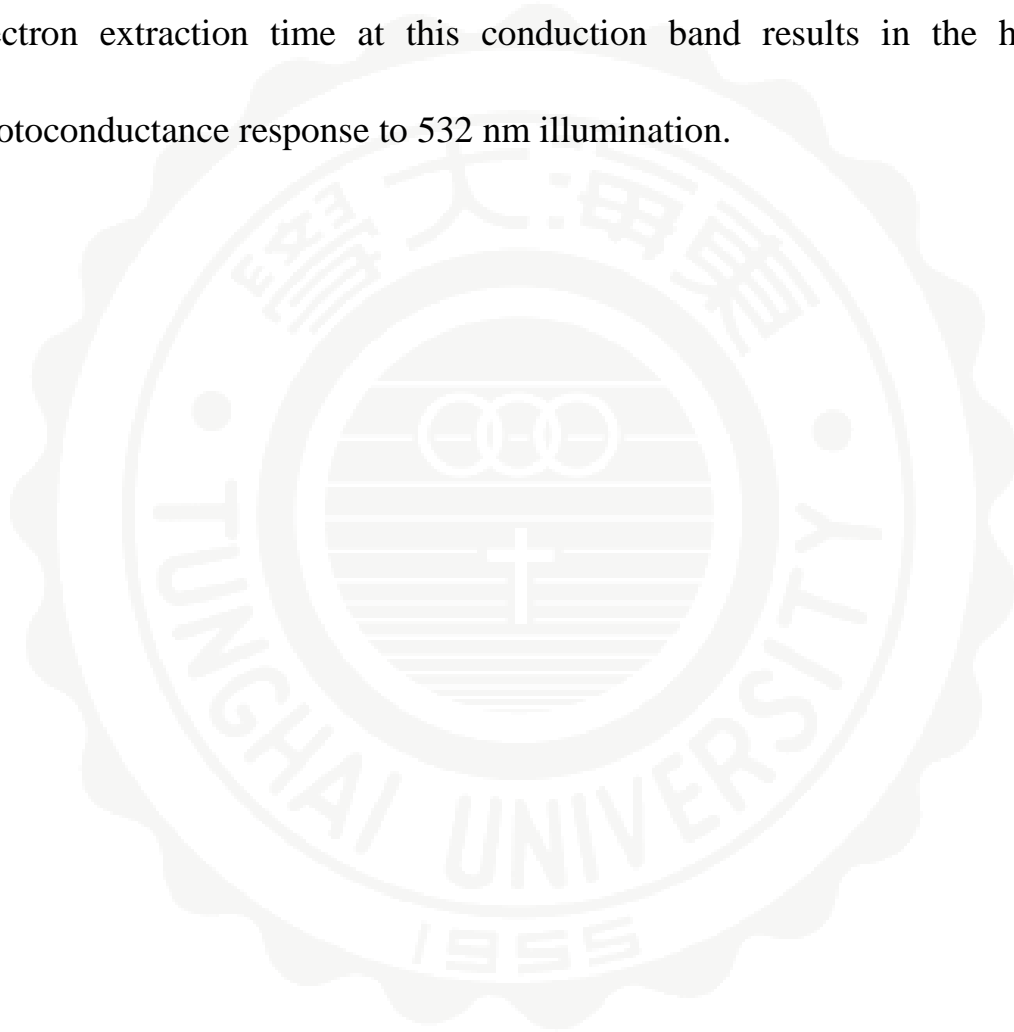
The experimental results showed that when the thermal treatment temperature was 300 °C, the overall conversion efficiency of cells can

reach 4.9%, which is comparable to 5.7% of the cells with counter electrode of platinum. After thermal treatment, crystalline quality of CP was improved, resulting in the decrease of series resistance of cells and the increase of the work function of CP. We also showed that the reduction rate of triiodide is significantly enhanced due to the increase of surface area of CP and the energy matching between the reduction potential of triiodide and the work function of CP.

Due to own the tunable band gap, high absorption coefficient, low non-radiation carrier recombination, perovskite materials received significant attention by many researchers in recent. There are many researchers used perovskite materials as light-harvesting materials for solar cells. This research cooperates with the Department of Chemical and Materials Engineering of Chang Gung University to provide a perovskite solar cells with $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ as light-harvesting material.

In this study, perovskite solar cells were measured inside the glove box under low humidity and oxygen content. The impedance spectroscopy is used to observe the effects of different laser wavelengths and different laser power densities on perovskite solar cells. The first arc at higher frequencies is related to the perovskite layer, the second arc at

lower frequencies is due to the recombination between the perovskite and TiO_2 layer. The experimental results showed that whether R_p and R_{rec} decrease with the increase of the laser power density. In addition, because 532 nm excite electrons to the high conduction band, and the short electron extraction time at this conduction band results in the high photoconductance response to 532 nm illumination.



目錄

誌謝.....	i
中文摘要.....	ii
英文摘要.....	iv
目錄.....	vii
表目錄.....	x
圖目錄.....	xi
第一章 緒論.....	1
1-1 前言	1
1-2 太陽能電池簡介	2
1-3 染料敏化太陽能電池	4
1-4 鈣鈦礦太陽能電池簡介	5
1-4-1 鈣鈦礦(Perovskite)簡介	5
1-4-2 固態鈣鈦礦太陽能電池的簡介.....	7
1-5 研究動機	9
第二章 實驗原理	12
2-1 染料敏化太陽能電池工作原理	12
2-2 鈣鈦礦太陽能電池工作原理	17
2-3 太陽能電池效率量測系統	19

2-4	阻抗頻譜分析原理	23
2-5	分析儀器介紹與原理	29
2-5-1	高真空直流(交流)磁控濺鍍系統	29
2-5-2	手套箱	31
2-5-3	場發射掃瞄式電子顯微鏡	33
2-5-4	X-ray 繞射分析儀	35
2-5-5	光電子激發能譜術	36
第三章	實驗製備與量測	39
3-1	染料敏化太陽能電池的製作	39
3-1-1	製作流程	39
3-1-2	光電極的製作	40
3-1-3	對電極的製作	43
3-1-4	染料敏化太陽能電池組裝	45
3-2	鈣鈦礦太陽能電池的製作	46
3-2-1	二氧化鈦層的製作	46
3-2-2	鈣鈦礦主動層的製作	47
3-2-3	鈣鈦礦太陽能電池組裝	47
3-3	電池特性量測分析	48
第四章	研究結果與討論	51

4-1	不同鍛燒溫度的碳膠對電極染敏電池表現.....	51
4-2	碳膠表面積與鍛燒溫度之間的影響.....	53
4-3	碳膠對電極染敏電池在阻抗頻譜中的表現.....	54
4-4	鍛燒溫度對碳膠對電極的影響.....	58
4-5	鈣鈦礦太陽能電池在阻抗頻譜中的表現.....	60
4-6	鈣鈦礦太陽能電池行為解釋.....	67
4-7	鋅摻雜的有無對鈣鈦礦太陽能電池的影響.....	73
第五章	結論.....	78
參考文獻	80

表目錄

【表 3-1】 P-25 二氧化鈦漿料配方(染料吸附層).....	41
【表 3-2】 R706 漿料配方(散射層).....	42
【表 4-1】 Pt-DSC、CP*-DSC、CP-DSC 照光下之量測結果。.....	52
【表 4-2】 染敏電池照光下阻抗頻譜量測結果。.....	57
【表 4-3】 TRPL 量測後 fitting 結果。.....	77



圖目錄

【圖 1-1】 1976 ~ 2018 年太陽能電池光電轉換效率的演變(NREL)。	.3
【圖 1-2】 DSC 基本結構。	5
【圖 1-3】 (a) 鈣鈦礦晶格結構 (b) 結構三維圖。	6
【圖 2-1】 染料敏化太陽能電池工作原理示意圖。	12
【圖 2-2】 (a) 鈣鈦礦太陽能電池結構圖 (b) 能帶關係圖。	18
【圖 2-3】 一般太陽能電池電壓-電流顯示圖。	21
【圖 2-4】 AM 值示意圖。	23
【圖 2-5】 阻抗 $Z(\omega)$ 在複數平面上。	25
【圖 2-6】 各種電子元件及其組合在電化學交流阻抗頻譜示意圖(a)單一電阻；(b)單一電容器；(c)電阻與電容並聯；(d)電阻與電容並聯再串聯電阻。	28
【圖 2-7】 高真空直流(交流)磁控濺鍍機。	30
【圖 2-8】 手套箱循環系統。	31
【圖 2-9】 (左) CO_2 sensor (右) H_2O sensor。	32
【圖 2-10】 相對溼度與 CO_2 值比較圖。	33
【圖 2-11】 東海大學場發射掃描式電子顯微鏡。	34
【圖 2-12】 布拉格繞射示意圖。	36
【圖 2-13】 以不同光源激發材料，量測內部電子能帶特性，分為 XPS、	

SPEM 與 UPS (ARPES)。	38
【圖 2-14】以紫外光源激發材料，量 cutoff tail 與 valence band 特性作為 UPS 量測材料之功函數之技術來源。	38
【圖 3-1】染料敏化太陽能電池製作流程圖。	39
【圖 3-2】膠帶圍出的工作面積。	40
【圖 3-3】塗佈完成後的光電極架構。	43
【圖 3-4】CP 塗抹完後進行預烘處理。	44
【圖 3-5】高溫管式爐。	44
【圖 3-6】(a) 白金對電極 (b) 碳膠對電極。	45
【圖 3-7】染料敏化太陽能電池組裝完成圖。	46
【圖 3-8】阻抗頻譜量測儀器。	49
【圖 3-9】阻抗頻譜儀量測原理。	50
【圖 3-10】探針座與白金探針架設。	50
【圖 4-1】(1) Pt-CE (白金對電極)，厚度約為 15 nm (2) CP*-CE (未經熱處理碳膠對電極)，厚度約為 5 μm (3) CP-CE (經不同溫度熱處理後的碳膠對電極)，其厚度約為 5 μm 。	51
【圖 4-2】Pt-DSC、CP*-DSC、CP-DSC 照光下之 J-V 曲線。	52
【圖 4-3】對電極的 SEM 圖像。(a) 沒有熱處理；(b) 熱處理 200 $^{\circ}\text{C}$ ；(c) 熱處理 250 $^{\circ}\text{C}$ ；(d) 熱處理 300 $^{\circ}\text{C}$ 。	54

【圖 4-4】 染敏電池的等效電路圖。	55
【圖 4-5】 (a) 具有不同對電極的阻抗 Nyquist plots 圖；(b) (a)圖中中 高頻區域的放大圖。	56
【圖 4-6】 不同熱處理溫度下碳膠的 XRD 圖。	59
【圖 4-7】 (a) 不同熱處理溫度下碳膠對電極的 PES 光譜 (b) 沒有熱 處理和經過熱處理的 CP CE 的電荷轉移過程示意圖。	60
【圖 4-8】 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的吸收光譜。	61
【圖 4-9】 鈣鈦礦太陽能電池阻抗頻譜實驗結果。	62
【圖 4-10】 鈣鈦礦太陽能電池的等效電路圖。	62
【圖 4-11】 不同光功率密度條件，405 nm、532 nm 與 650 nm 雷射的 Nyquist plots 圖。	63
【圖 4-12】 405 nm、532 nm 與 650 nm 雷射在光功率密度為 4 mW/cm^2 時量測所得的 Nyquist plot 圖。	64
【圖 4-13】 405 nm、532 nm 與 650 nm 雷射的 R_p^{-1} 和 C_p 的有效光 子通量密度圖。	65
【圖 4-14】 405 nm、532 nm 與 650 nm 雷射的 R_{rec}^{-1} 和 C_{rec} 的有效光 子通量密度圖。	67
【圖 4-15】 time constant 的關係圖。	68
【圖 4-16】 鈣鈦礦太陽能電池的 JV 曲線圖。	73

【圖 4-17】 405 nm、532 nm 與 650 nm 雷射在光功率密度為 4 mW/cm ² 時量測所得的 Nyquist plot 圖。	74
【圖 4-18】 有無摻雜鋅的鈣鈦礦太陽能電池的 Nyquist plot 圖。	75
【圖 4-19】 不同光功率密度條件下，有無摻雜鋅對鈣鈦礦太陽能電池 R _s 、R _p 和 R _{rec} 的影響。	75
【圖 4-20】 (a) MAPbI ₃ 覆蓋於玻璃基板上 (b) MAPbI ₃ 與玻璃基板中塗抹了一層沒有鋅摻雜的 TiO ₂ (c) MAPbI ₃ 與玻璃基板中塗抹了一層鋅摻雜的 TiO ₂ 。	76
【圖 4-21】 上述三種樣品的 TRPL 量測結果。	76

第一章 緒論

1-1 前言

科技日新月異，人類對於能源的需求與依賴也與日俱增。不過，地球能源儲存量也不是取之不盡，用之不竭，由於人類大量開採，尤其是石化燃料(如：煤炭、石油與天然氣...等)，每年都在持續地銳減中，預估在 21 世紀的前半，石油與天然氣就將日趨枯竭。並且，消耗石化燃料更帶來了許多後遺症，例如：空氣汙染、全球暖化、溫室效應等。應對之道除了節約能源外，更積極的做法就是尋找替代能源。

再生能源(太陽能、地熱、風力、水利、潮汐能...等)存在於大自然中，無汙染且取之不盡，因此再生能源的使用日趨重要。這幾年來也被許多國家重視並致力於研究。大部分的再生能源受限於地形及環境無法有效普及，且能利用區域有限。而太陽能安全性高且普遍存在、不須挖掘，並可長時間提供，是無污染的永續能源。太陽能發電系統可直接利用太陽光轉換成能源，有日照的地方皆能使用，使用中也不會釋放溫室氣體或毒性氣體，不僅解決能源問題以及減少溫室氣體排放的問題。

除此之外，太陽光發電系統，具有解決尖峰用電之不足、被動省

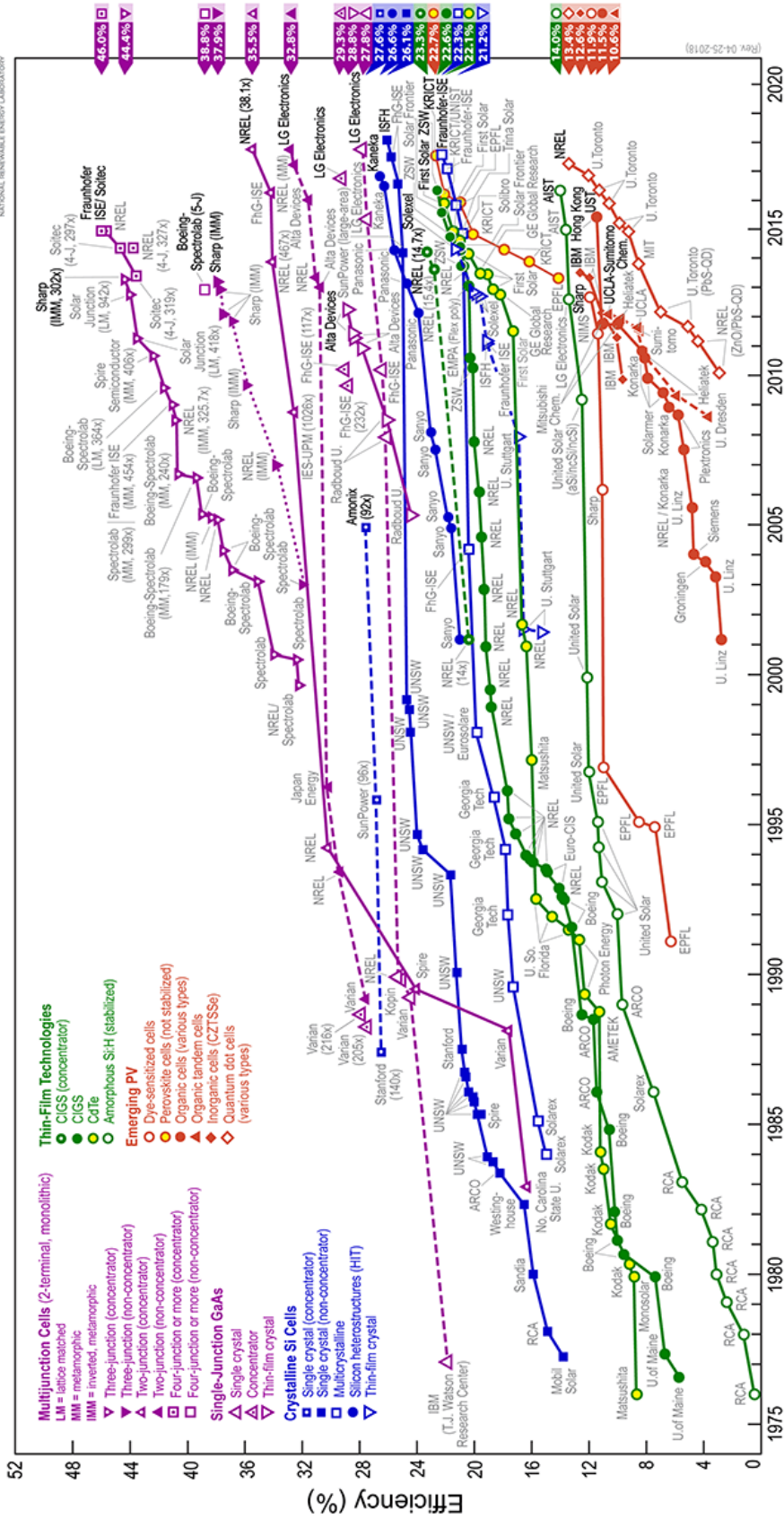
能與主動節能等多項優勢。雖然初期建置成本高，但長遠來看，可以省掉大部分需要付費的電力，況且太陽能光電系統使用在因災變引起的電力短缺，其發揮效益可說高於經濟成本上的考量。由以上敘述，可以得知太陽能電池在 21 世紀扮演著非常重要的角色。

1-2 太陽能電池簡介

太陽能電池依使用材料種類區分成兩大類：無機材料與有機材料。在無機太陽能電池包含：單晶矽太陽能電池、多晶矽太陽能電池、非晶矽太陽能電池、III-V 族化合物半導體太陽能電池、II-VI 族化合物半導體太陽能電池、I-III-VI 銅銦硒或銅銦鎵系列太陽能電池。而有機太陽能電池包含：有機高分子太陽能電池、有機小分子太陽能電池、染料敏化太陽能電池。

無機太陽能電池雖然已經商業化，不過其製作與技術成本、原料成本的投資經費是非常可觀的，而有機太陽能電池可透過旋轉塗佈或噴印式大面積製作，成本上具有較大的優勢，在未來市場上具有相當潛力的。目前以無機太陽能電池的市佔率較高，從【圖 1-1】得知太陽能電池光電轉換效率的演變。下面將對第三代太陽能電池中發展已趨成熟的染料敏化太陽能電池與極具未來性的鈣鈦礦太陽能電池進行更詳細的介紹。

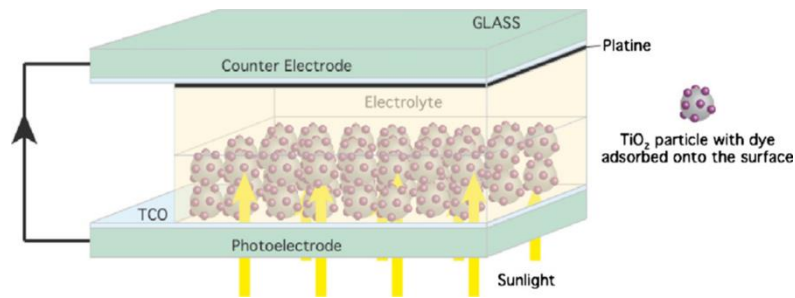
Best Research-Cell Efficiencies



【圖 1-1】1976 ~ 2018 年太陽能電池光電轉換效率的演變(NREL)。

1-3 染料敏化太陽能電池

染料敏化太陽能電池(Dye-Sensitized Solar cell, DSC)不同於以往傳統的 p-n 接面型太陽能電池，是由電化學系統所建構而成的，利用光吸收及氧化還原反應，形成穩定迴路。DSC 最早的研究可以追溯至 1970 年，由 H. Tsubomura 和 M. Matsumura 發表多孔性氧化鋅(ZnO)作為電極的 DSC，但是當時在 563 nm 的波長，效率只有 2.5 % [1]。在 DSC 中，產生電子-電洞對的工作是由染料產生，染料層要做到薄至單分子層，才能使電子-電洞在生命週期內遷移到外部電路。低厚度之染料層具備無法完全吸收入射光的缺點，而染料層厚度增加，雖可克服此缺點；但造成電子電洞對則無法在生命週期內順利傳導到外部電路，導致效率降低。直到 1991 年，瑞士科學家 M. Grätzel 使用二氧化鈦(TiO₂)多孔性結構材料，並且搭配鈦的有機染料光敏化劑，以碘離子(I⁻ / I₃⁻)為電解液，另外一端使用白金(Platinum, Pt)當作對電極，成功地製作效率為 7.1 % ~ 7.9 % 的太陽能電池[2]，可說是第三代的太陽能電池，從此也掀起 DSC 的研究熱潮。時至近三年來，在經過眾多研究後，如中央大學吳春桂教授的團隊，已經可以成功地製作出效率超過 12 % 的染料敏化太陽能電池。



【圖 1-2】DSC 基本結構[3]。

DSC 的基本結構如【圖 1-2】所示，是由玻璃基板、TiO₂ 工作電極、染料光敏化劑、電解質以及對電極(Counter Electrode，CE)所搭配而成。

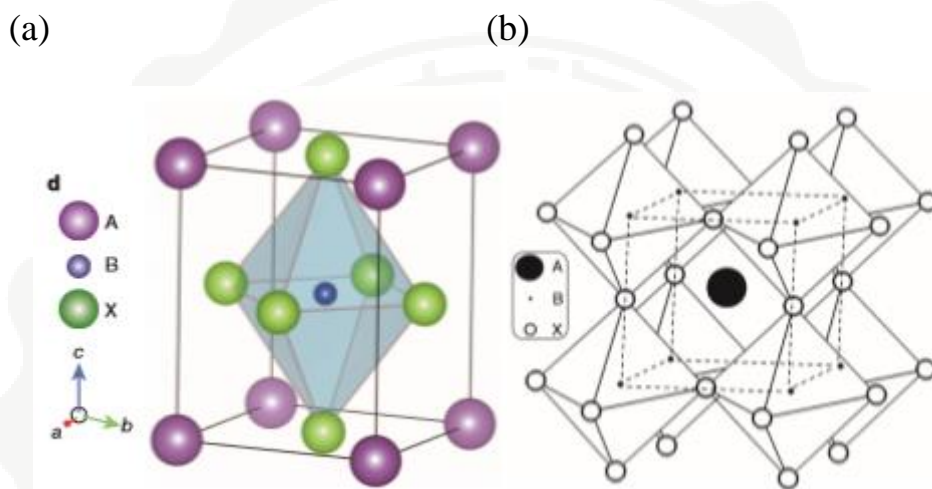
1-4 鈣鈦礦太陽能電池簡介

1-4-1 鈣鈦礦(Perovskite)簡介

鈣鈦礦是對 ABX₃ 分子結構物質的統稱，其中 A 及 B 為陽離子，X 則為陰離子。而此類物質中最早被發現的鈦酸鈣(calcium titanate，CaTiO₃，三氧化鈦鈣)是在西元 1839 年由德國礦物學家 Gustav Rose 在俄羅斯的烏拉爾山發掘，所以中文名稱稱作鈣鈦礦，而英文名稱 Perovskite 則是為紀念俄羅斯礦物學家 Lev Perovski 所命名。

典型的鈣鈦礦結構是由三種不同元素，以 1：1：3 的比例所組

成的方晶晶體結構，因此該結構又可稱為「113 結構」，而其結構如【圖 1-3】所示。如上述，結構中的 A、B 皆代表陽離子，A 分布於晶格角落上，B 分布於晶格中心；X 則代表非金屬陰離子，通常為氧或鹵素元素，分布於晶格面中心位置。[4] [5]



【圖 1-3】 鈣鈦礦 ABX_3 (a) 晶格結構 (b) 結構三維圖。[6][7]

由於可以組成鈣鈦礦結構的元素多元且多變，所以該結構存在的化合物數以百計，並依照其結構的理想性或變形情形，便能夠呈現出截然不同的性質。舉例來說， $CaTiO_3$ 、 $AgZnF_3$ 等理想鈣鈦礦結構物質，其電子被晶體結構所束縛、原子間強化學鍵的作用以及本身結構呈高對稱性的關係，因此具有對電絕緣、硬度高、熔點高和物理性質的等向性(即沿著結構三軸向上的壓縮率與導電度皆相同)等性質。不過，對人工合成的 $BaTiO_3$ 而言，由於 M 離子 (即 Ba^{2+}) 的位

置偏移，產生中心偏移（off-centering）現象，造成鈣鈦礦結構變形、對稱性降低、物性改變，使其具有貯存電荷、壓電性等性質。此外，M 離子的部分取代或混合、A 離子的多元並存、 AMX_3 化學劑量的改變等，皆能夠使鈣鈦礦結構物質具有不同的物理性質，如反鐵磁性、熱電性、半導體性、導電性等，以及著名的高溫超導性質。[8][9]

1-4-2 固態鈣鈦礦太陽能電池的簡介

自 2006 年 Tsutomu Miyasaka 團隊首次將鹵化有機金屬鈣鈦礦材料取代傳統染料敏化太陽能電池中的光敏材料。以本實驗所使用的 $CH_3NH_3PbI_3$ 為例， CH_3NH_3 就是有機的部分，Pb 就是金屬的部分， I_3 就是鹵化物的部分。製作出第一個鈣鈦礦太陽能電池後，鈣鈦礦太陽能電池的結構便隨時間的推演而持續發展。截至目前為止，依結構區分至少包括液態鈣鈦礦太陽能電池（liquid electrolyte type perovskite solar cell）、固態鈣鈦礦多孔結構太陽能電池（solid-state mesostructured perovskite solar cell）、超結構太陽能電池（meso-superstructured solar cell, MSSC）、無電洞傳輸層鈣鈦礦太陽能電池（HTM-free perovskite solar cell）、平面薄膜鈣鈦礦太陽能電池（planar heterojunction perovskite solar cell）以及 OPV 結構鈣鈦礦太陽能電池（OPV-type perovskite solar cell）的六種結構。以下將對固

態鈣鈦礦多孔結構太陽能電池的特色與發展進行介紹。

為解決液態鈣鈦礦太陽能電池的不穩定性，固態的電洞傳輸材料 (hole transport material, HTM) 開始被導入太陽能電池結構組成中，取代液態電解質。2012 年，Nam-Gyu Park 團隊發表了將固態電洞傳輸材料之一的 2,2',7,7'-Tetrakis(N,N-p-dimethoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene (Spiro-OMeTAD) 用於製備固態鈣鈦礦多孔結構太陽能電池的期刊論文。而該鈣鈦礦太陽能電池不僅效率達 9.7 %，其穩定性更獲得驚人的改善，未封裝的太陽能保存於室溫的大氣環境下，效率可穩定維持 500 小時。[\[10\]](#)

此外，固態鈣鈦礦多孔結構太陽能電池中的二氧化鈦多孔層厚度，同樣和液態鈣鈦礦太陽能電池的有所不同之處。前者多孔層的厚度相較於後者超過 2 μm 以上的厚度，其已降至小於 1 μm ，而此一改變與 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 本身的高消光性質適用於更薄的多孔層有關，且擁有較薄多孔層的太陽能電池，效率表現也較好，因為較厚的多孔層會使暗電流以及電子傳輸阻抗增加，導致開路電壓與填充因子的下降。[\[10\]](#) [\[11\]](#)

2013 年 7 月 M. Grätzel 團隊利用兩階段連續沉積的鈣鈦礦吸光層製備技術，將原單步驟沉積以量子點形式存在於二氧化鈦奈

米顆粒表面的鈣鈦礦增感劑，改變成以較為緻密且均勻結晶的形貌沉積於二氧化鈦多孔層頂部及當中，藉此縮減各太陽能電池間的差異，並大幅提升固態鈣鈦礦多孔結構太陽能電池效率至 15 %。[12][13]

1-5 研究動機與成果

染料敏化太陽能電池廣泛地使用對電極材料為白金，但白金為世界上稀有金屬之一，且在價格上相當昂貴，基於成本的考量，大面積製作上就來得困難許多，因此，許多人在找尋替代的材料。目前被廣泛利用的替代材料為碳基材料，碳含量躍居世界元素第十三，其成本低廉，在大面積製作上是可行的。過去這幾年，有研究指出，使用活性碳加入在對電極中的研究[14]，利用活性碳的表面粗糙來增加與電解液的反應，使電荷轉移的電阻大大降低，利用此一效果，使得最後的能量轉換效率從 3.61 % 提升到 3.89 % ；也有研究使用奈米碳管來降低對電極與電解液界面的電荷傳輸阻值[15]，量測的效率也從原本的 3.74 % 提升到 4.73 % 。從以上敘述，碳基材料運用在染料敏化太陽能電池對電極是可以幫助效率的提升。

跟其餘碳基材料如奈米碳管與石墨烯相比，由於碳膠非常容易取得且不需經過太多複雜的處理，希望能夠將碳膠發揮的淋漓盡致。本研究所使用的碳膠為 Alfa Aesar 42465 (alcohol based)。因為沒有經

過任何處理的碳膠於染料敏化太陽能電池的表現並不理想，所以本研究對其進行不同溫度的鍛燒處理，發現其對染料敏化太陽能電池效能的變化有顯著影響，進而研究鍛燒後對其的改善。

另外，鈣鈦礦具備了可調整能隙值、光吸收、載子的產生以及電子電洞的傳遞特性，也具備了全區域可見光吸收能力，這些特性使得鈣鈦礦得以應用在光伏裝置上，且對於今後太陽能電池上有著很大的發展潛力。因此以鈣鈦礦結構材料取代以往有機材料，除了在效能上能有所突破，也得以解決傳統染料敏化太陽能電池在染料上價格較貴的問題。

從鈣鈦礦的吸收光譜中可以看到幾個不同的吸收峰，因此本研究選用了405 nm、532 nm與650 nm三種不同波長的雷射當作激發光源，希望了解不同波長的光會如何影響鈣鈦礦太陽能電池。也增加光功率密度觀察其行為表現，並深入了解載子於電池中的行為。當觀察到其運作原理後，就可以經由這些地方進行鈣鈦礦太陽能電池的改善。

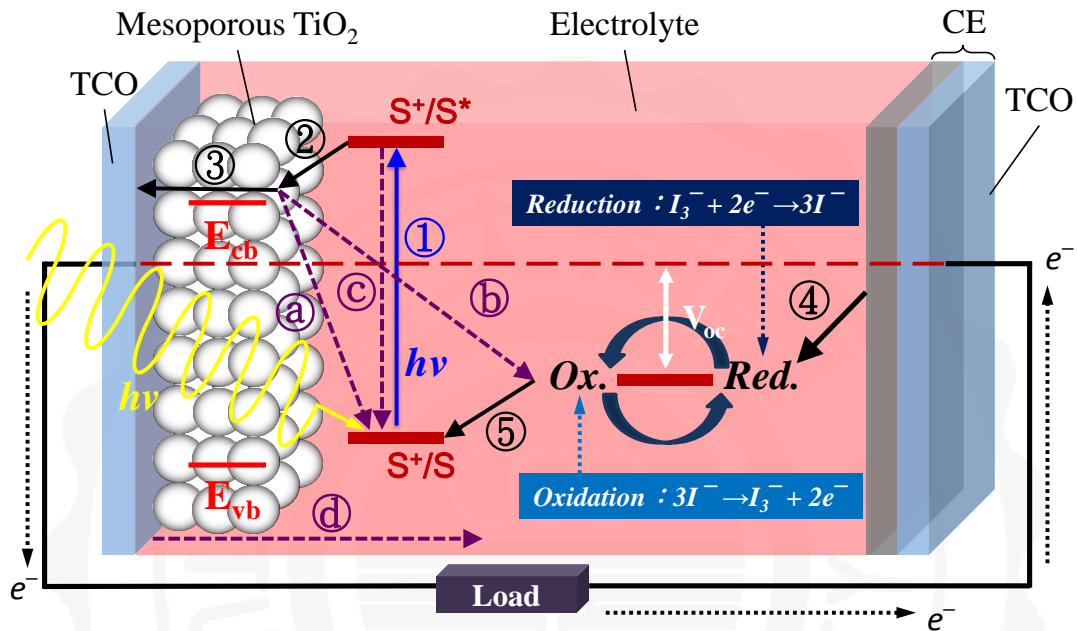
由於染料敏化太陽能電池與鈣鈦礦太陽能電池都是透過電子在各個組件的界面轉移和傳遞來運作，本研究使用了阻抗分析儀 (impedance spectroscopy) 來進行分析。阻抗分析儀早已被廣泛地利用於分析電荷傳遞的性質，對於染料敏化太陽能電池與鈣鈦礦太陽能電

池如此複雜的結構，更是一項不可或缺的分析工具，期望瞭解載子於各個界面間的行為表現。



第二章 實驗原理

2-1 染料敏化太陽能電池工作原理



【圖 2-1】染料敏化太陽能電池工作原理示意圖。[16]

染料敏化太陽能電池由電化學系統所建構而成的：陽極氧化失去電子，陰極還原得到電子，而負責氧化還原作用的媒介則是電解液。以染料作為主動層，其吸收光子轉成電子使其發電，由於染料容易失去電子形成氧化態，因此把它放置陽極，而陰極則需要放置適當的金屬來催化電解液的氧化還原，形成完整電池的構造[17]。染料敏化太陽能電池的元件示意圖如【圖 2-1】所示。其機制可分為以下幾部分：

(1)太陽光照射到染料分子後，染料會吸收太陽光光能，使染料分子

中的電子從基態(Ground state)被激發到激發態(Excited state)，(2)緊接著，由於電子處在激發態不穩定的原因，透過與二氧化鈦的表面接觸作用下，電子會迅速地躍遷至低能量二氧化鈦的導帶(Conduction band)上，失去電子的染料則會變成帶正電的氧化態離子，(3)躍遷到二氧化鈦導帶上的電子，快速的通過二氧化鈦層進入透明導電(Transparent conducting oxide, TCO)玻璃基底，也就是摻有氟的氧化錫(F-doped SnO₂, FTO)的透明導電極，(4)經外電路傳導至對電極，(5)而氧化態的染料分子會被還原態的電解質進行還原，此時染料分子會得到電子；至於氧化態的電解質則會接受對電極的電子被還原，其中對電極會透過白金的觸媒，使電子轉移的氧化還原過程速率變高，而整體染料敏化太陽能電池的電子傳輸過程就完成。

由上段描述電子的流向，這裡可透過化學反應表示並搭配【圖 2-1】，寫成以下幾種化學反應：

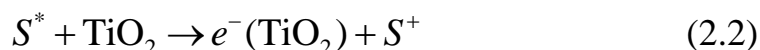
1. 照光下，染料分子 S 吸收太陽光能量，其電子躍遷至激發態 S*：

染料分子吸收光能之後，染料分子內有足夠的能量，從基態躍升到高能階激發態。有效的染料分子通常會吸收太陽光譜內紅外線至紅光範圍之可見光。



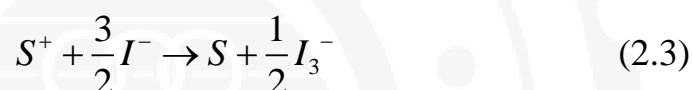
2. 激發態的染料在反應過程形成氧化態的離子 S⁺：

激發態的電子不穩定，很快的躍遷到較低能級的二氧化鈦導帶。而獲得電子的二氧化鈦會形成 N 型半導體，失去電子的染料則會變成帶正電的氧化態離子。



3. 氧化態染料 S^+ 與還原劑反應變回基態的染料，而還原劑被氧化：

失去電子的染料，會從電解液 I^- / I_3^- 碘離子溶液的電子施體 (Electron-donor)(即還原劑)獲取電子，使得染料恢復電荷平衡而回復到基態 S 染料。



或



4. 經過外電路的電子回到正電極，將電解液中的 I_3^- 還原成 I^- ：

二氧化鈦導帶傳導的電子，在二氧化鈦奈米薄膜中互相傳遞並導通，並於透明導電極上匯集，最後透過外部迴路傳遞到對電極基板表面的透明導電極上，因而產生流通的光電流。



上述化學式為理想的正向反應，但是實際上，同時也包含逆向反應(Back reaction)，每一種情況都會使最後的轉換效率降低。以下為染料敏化太陽能電池可能發生的五種逆反應[18][19]並搭配【圖 2-1】

作解釋：

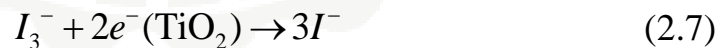
a. 二氧化鈦導帶的電子與氧化態的染料再復合：

導帶中的電子可能被氧化態的染料分子所捕獲，其損失反應過程為 a，由於此過程和反應過程 3 中的電解質 I_3^- 相互競爭還原染料分子，但由於兩者反應速率相差太大，若反應 a 的速率為 k_a ，而反應式(2.3)式的速率為 k_3 ，其 $k_3/k_a = 100$ ，即相差 100 倍，所以此複合損失算是很小。



b. 二氧化鈦導帶的電子與氧化態的電解液 I_3^- 再復合：

但是激發態的染料傳遞電子到二氧化鈦導帶(反應式(2.2)式)的正反應速率大於此逆反應速率，因為染料分子為單一分子層，只有在二氧化鈦表面上的染料受到光激發後光電子才能有效注入二氧化鈦內，而且染料屬於絕緣體，當二氧化鈦表層緊密吸附染料時，等同於有隔絕逆反應發生的功效。



c. 激發態的染料分子直接鬆弛到基態：

若正反應(反應式(2.1)式)的反應速率為 k_1 ，而此反應的反應速率為 k_c ，則 $k_1/k_c = 1000$ ，差距甚大，故此損失可忽略不計。

d. 在光電極的 FTO 與二氧化鈦界面的電子往電解液注入：

此反應發生是因為光電極二氧化鈦無法完全覆蓋在 FTO 表面，導致在二氧化鈦導帶的電子與因為匯集光電流後擁有許多光電子且導電性良好的 FTO 薄膜中得到電子進行還原反應，在所有逆反應中，此種逆反應最嚴重，因為正逆反應速率級數相當[20]。



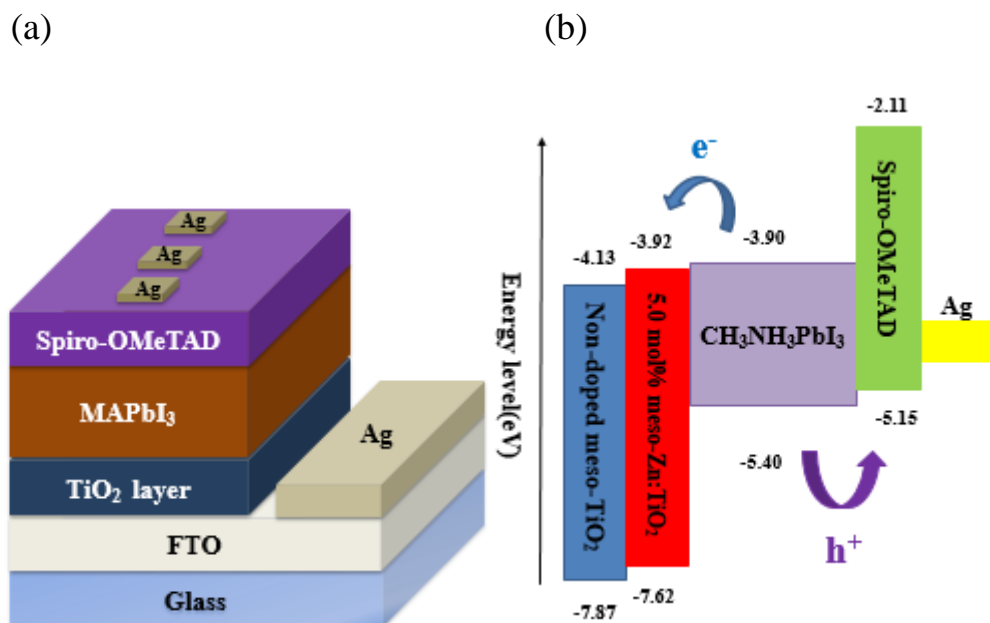
e. 電解液的離子擴散，形成逆方向電流的產生：

此正反應速率大於逆反應速率，且影響較小，所以染敏太陽能電池的總效率，取決於上述各個反應過程，其中又以半導體薄膜及染料的吸收頻譜關係最大。

染料敏化太陽能電池在受光激發後，電子與電洞必須要能夠有效地分離，倘若電子與電洞的產生過程太慢，將會導致電子-電洞對複合，如此將會降低染料敏化太陽能電池的光電轉換效率。最明確的方法是要正確的選擇工作電極之光催化材料、染料光敏化劑以及電解質溶液的種類，重點在於防止傳輸過程中的能量耗損，而且要使染料敏化太陽能電池達到具有較大的開路電壓(Open-circuit voltage, V_{oc})與短路電流(Short-circuit current, J_{sc})。

2-2 鈣鈦礦太陽能電池工作原理

在上述所說的這個基礎下，2009 年時 Miyasaka 和其同事利用 MAPbI_3 和 MAPbBr_3 作為吸收光層取代有機染料，其結構有著和染料敏化太陽能電池相同的光電極和液態電解液，獲得了 3.81 % 的效率[4]。2012 年，Nam-Gyu Park 與 M. Grätzel 團隊將固態電解液 spiro-OMeTAD 引入該元件中，當作元件傳輸電洞的材料[10]。本實驗使用的元件是把 MAPbI_3 塗佈在介孔洞二氧化鈦電極表面上，接著再塗佈 spiro-OMeTAD，使之分布於多孔性結構中，最後將銀當作上電極。元件的結構與能帶關係如【圖 2-2】所示。由此可見到在此結構中，當吸收層 MAPbI_3 吸光後所產生電子-電洞對，因為電子會注入到導帶較低的 TiO_2 中，再繼續於其中傳遞至電極後方的透明導電基板，如 FTO 透明導電基板，進行收集。而電洞則會在 spiro-OMeTAD 處進行傳輸，再往 Ag 上電極傳遞。



【圖 2-2】(a) 鈣鈦礦太陽能電池結構圖 (b) 其能帶關係圖。[21]

由上段的描述，可以將鈣鈦礦太陽能電池的工作原理分為以下三個步驟：

1. 激發光源打到鈣鈦礦太陽能電池上，提供能量將鈣鈦礦材料內部的電子從價帶(Valence band)激發至導帶(Conduction band)中，而價帶上則有電洞留下。
2. 被激發至鈣鈦礦材料導帶內的電子會注入能階較低的電子傳輸層(TiO₂層)之導帶中，再藉由導帶將電子傳遞至陽極。
3. 同時，鈣鈦礦材料價帶內部的電洞則會注入到能階較高的電洞傳輸層(spiro-OMeTAD)之價帶中，並傳遞至陰極。

上述傳遞機制都是載子的有效分離路徑，但其實也有一些暗電流路徑會影響鈣鈦礦太陽能電池的轉換效率，主要有四種暗電流路徑：

- a. 鈣鈦礦材料被光源打到後，電子從價帶被激發至導帶，在傳遞至電子傳輸層前就與價帶中的電洞再結合，但大多數的電子仍會注入成功，完成載子的分離。
- b. 電子在電子傳輸層或鈣鈦礦材料的導帶中傳遞時，也有機會與鈣鈦礦材料或電洞傳輸層價帶中的電洞複合。
- c. 若鈣鈦礦層的品質不好，沒有完整分開電子傳輸層與電洞傳輸層，則兩邊的電子電洞對就有可能再結合。因此，製作鈣鈦礦層時，薄膜的覆蓋率高低將嚴重的影響此暗電流路徑之多寡。
- d. 若電子傳輸層與電洞傳輸層的覆蓋率與連續性不佳，鈣鈦礦就會直接接觸到陽極或陰極，這就導致電子在傳遞時有機會與鈣鈦礦材料中的電洞複合。

2-3 太陽能電池效率量測系統

太陽能電池主要是將入射光轉換成電能，經由電壓-電流量測特性(current-voltage characteristic)可以得到電壓-電流曲線圖。一般太陽能電池的曲線形狀習慣上會將此圖形沿 X 軸上下鏡像 180 度來顯示，

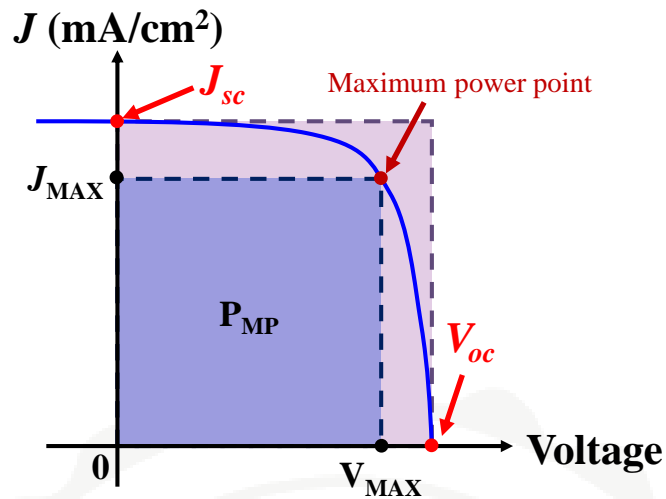
而在圖中有幾項關於太陽能電池特性的資訊在裡面，如【圖 2-3】所示。

電壓-電流曲線與 Y 軸交點的電流值，稱為短路電流(Short circuit current, I_{sc})。與 Y 軸交點，代表電壓為零。太陽能電池與其他電器元件不同的是，太陽能電池是一個定電流，而不是定電壓的裝置，所以不論在短路或是有電阻時，光電流都是固定的，並不會因為電阻太小造成高電流而燒壞電路。因此短路電流代表的是太陽能電池在某個能量的光強照射下所產生光電流的電流值。

而曲線與 X 軸的交點的電壓值，稱為開路電壓(Open circuit voltage, V_{oc})。在此電壓下，電流的輸出為零，形同斷路(或開路)一般，故稱作開路電壓。開路電壓代表的是電池最大驅動電荷的能力，超過此電壓，電荷便無法輸出。

若將電壓值乘上電流值，則可得到功率值。在曲線上乘積最大的點，稱為最大功率點(Maximum Power Point)，代表電池可以輸出的最大功率值，這點的電壓標記為 V_{max} ，電流標記為 I_{max} 。而電池的效率，就是以上各個特徵值換算而得到。

常用到的太陽能電池參數是填充因子(Fill factor, FF)，以下是其定義。



【圖 2-3】一般太陽能電池電壓-電流曲線圖。

$$FF = \frac{I_{\max} \times V_{\max}}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad (2.9)$$

當電壓-電流曲線的形狀愈接近長方形時， FF 值會愈接近 1，代表電池可輸出的最大功率也愈大，其理想值範圍在 0.75 到 0.85 之間。

而電池的最大功率可由填充因子來表示：

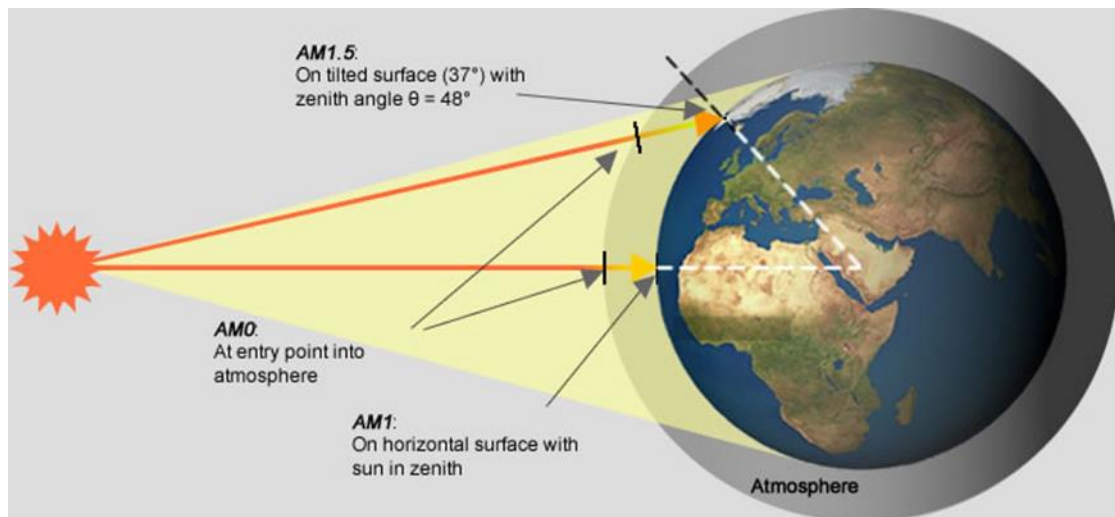
$$P_{\max} = FF \times I_{sc} \times V_{oc} \quad (2.10)$$

而電池的效率 η ，定義為電池最大輸出功率 (P_{\max}) 與光的輸出功率 (P_{in}) 的比值，如(2.11)式所示：

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{in}} \quad (2.11)$$

在測量太陽能電池效率時，必須有一個測試標準，定義光的強度、

光譜分佈和測試溫度。標準相同時，測出的效率值才有比較的意義。一般實驗室的測試標準(Standard test conditions, STC)為(1)1000 W/cm²(或 100 mW/cm²)的光強度，(2)AM 1.5 Global 標準參考太陽光光譜光源，(3)在電池溫度 25 °C 下進行量測。而太陽照射到地球的光強度，大約是 1360 W/cm²，但在太陽光通過大氣層時，會被大氣中的氣體分子(臭氧、氧氣、水蒸氣、二氧化碳...等)及其他粒子藉由散射、反射和吸收等作用而減弱，照射到地表的陽光強度大約剩 970 W/cm²。因此將與其相近的 100 W/cm² 稱為一日光(1 Sun)，並將 1000 W/cm² 作為標準光強度。而太陽光是由太陽 6000 K 的表面所放射出的光子，光的波長範圍從 200 nm 的紫外光到波長為 2000 nm 以上，其放射光譜與 6000 K 黑體輻射光譜分佈相似。而陽光通過大氣層時會被吸收和散射，因此造成光譜分佈的改變，改變程度與穿透的大氣層厚度有關，而穿透的大氣層厚度又與陽光照射至地表的角度有關。當太陽光垂直地表照射，會穿透一層大氣層。而當陽光斜射時，穿透的厚度就會增加。假設與地表垂直處與實際太陽的夾角為 θ ，由簡單的三角關係便可算出陽光穿透的厚度為 $\frac{1}{\cos\theta}$ 層大氣層。如【圖 2-4】所示，當 θ 角度為 48.2° 時，陽光穿過 1.5 層大氣層照至地表，表示為 AM 1.5，其中 AM 為 Air Mass 的縮寫，指的就是大氣層。



【圖 2-4】AM 值示意圖。

資料來源 [Green Rhino Energy Ltd.]

2-4 阻抗頻譜分析原理

交流阻抗(AC-Impedance)，又稱為電化學交流阻抗頻譜分析法(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)；電化學交流阻抗頻譜法是利用變頻之交流弦波訊號來偵測兩電極間的阻抗值，經常被使用於研究材料傳導性質或其表面電化學反應，具有將系統中的載子遷移、複雜反應或同時發生的多重反應以不同頻率範圍分離，進而獨立表現的能力，並將所得到之各種材料特性，以電子元件訊號來模擬。使用此分析法有下列幾項優點：

1. 可避免系統因直流電流產生極化現象，使檢測更精準而不受干擾，並維持系統的正常運作。

2. 可以將電化學系統以一個等效電路模擬來進行分析。
3. 可探討電化學系統的主要阻抗分佈，並針對重點部分進行效率改善。
4. 探討電極上動力學的行為。
5. 可獲得極高的靈敏度、檢測成本低和檢測程序簡便過程。
6. 可以達到測定電荷傳遞反應之電極過程與濃差極化、電化學極化時所產生之 Faraday 阻抗等過程

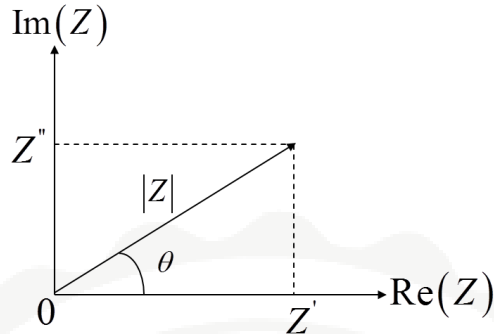
使用電化學交流阻抗頻譜分析系統，是對系統施加小振幅(≤ 50 mV)，頻率(rad/s)為 $f(= \frac{\omega}{2\pi})$ 的正弦交流電壓 $V(t) = V_0 \sin(\omega t)$ ，當這正弦交流電壓施於系統時，因系統本身有抗阻，使得系統產生遲滯現象，故輸出的交流電壓與輸出的交流電流間會有相位差 θ 產生，輸出的交流電流為 $I(t) = I_0 \sin(\omega t - \theta)$ 。相位差會因為使用不同電子元件而不同，如下：

$$\theta = \begin{cases} 0 & \text{(電阻)} \\ -\frac{\pi}{2} & \text{(電容)} \\ +\frac{\pi}{2} & \text{(電感)} \end{cases} \quad (2.12)$$

為了探討輸入訊號與輸出訊號之間的關係，首先定義阻抗複數函數 $Z(\omega)$ ，利用實數軸和虛數軸的關係來探討其位相的變化，其表示如下：

$$Z = Z' + iZ'' \quad (2.13)$$

將其繪製於複數平面上，如【圖 2-5】所示。



【圖 2-5】阻抗 $Z(\omega)$ 在複數平面上。

其中，實部 Z' 代表電阻，虛部 Z'' 代表電容阻抗或電感阻抗之和，

以下為各分量之定義、絕對值大小及相位角等值：

$$\text{Re}(Z) \equiv Z' = |Z| \cos(\theta) \quad (2.14)$$

$$\text{Im}(Z) \equiv Z'' = |Z| \sin(\theta) \quad (2.15)$$

$$|Z| = \left[(Z')^2 + (Z'')^2 \right]^{1/2} \quad (2.16)$$

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{Z''}{Z'} \right) \quad (2.17)$$

交流阻抗頻譜會在複數平面上對應某特定頻率所測得阻抗值 $Z(\omega)$ 構成圖形。而不同的電子元件間的組合，在交流阻抗頻譜中所代表的圖形會有所差異，像是如下電子元件：

1. 電阻：

當一個電壓施於一個純電阻時，根據歐姆定律 ($V = IR$) 來產

生電流，而電流表示如下：

$$I = \frac{V_0}{R} \sin(\omega t) \quad (2.18)$$

電流與電壓無相位差，相位角 $\theta = 0$ ，而元件本身的電阻等於其阻抗值 ($Z = R$)，與頻率無關，複數平面只有在實軸上有貢獻，距離原點為 R 的一點，如【圖 2-6】(a)所示。

2. 電容：

對一個純電容而言，電容與電荷的累積有關，電荷累積會產生電流的改變，如下式所示：

$$I = C \frac{dV}{dt} \quad (2.19)$$

若施予電壓為 $V = V_0 \sin(\omega t)$ ，代入(2.19)式可得到電流，如下：

$$I = \omega C E_0 \cos(\omega t) = \omega C E_0 \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) = \frac{V_0}{X_c} \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) \quad (2.20)$$

故阻抗如下所示：

$$Z = \frac{E}{I} = \frac{E_0 e^{i\omega t}}{\omega C E_0 e^{i\omega t + \theta}} \quad (2.21)$$

相位角 $\theta = \pi/2$ ，其阻抗值為 $1/i\omega C$ 與頻率有關， C 為電容值。

當電容值較大或頻率 $f (= \omega/2\pi)$ 較高時，阻抗會變小，因為是頻率的函數，在阻抗頻譜上為一條位置與虛軸重疊的直線，如【圖 2-6】(b)所示。

3. 電阻與電容並聯：

對於一個並聯系統，阻抗如下：

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C} = \frac{1}{R} + i\omega C \quad (2.22)$$

$$Z = \frac{R}{1+i\omega RC} = Z' + iZ'' \quad (2.23)$$

$$\text{因此 } Z' = \frac{R}{1+(\omega RC)^2}, \quad Z'' = \frac{-\omega R^2 C}{1+(\omega RC)^2}$$

其圖形為一通過原點的曲線，如【圖 2-6】(c)所示。

4. 電阻與電容並聯元件再串聯電阻：

將電阻($Z = R$)，與電阻與電容並聯元件($Z = \frac{R}{1+i\omega RC}$)相加，

如下所示：

$$Z = R + \frac{R}{1+i\omega RC} = Z' + iZ'' \quad (2.24)$$

$$\text{其中， } Z' = R + \frac{R}{1+(\omega RC)^2}, \quad Z'' = \frac{-\omega R^2 C}{1+(\omega RC)^2}。$$

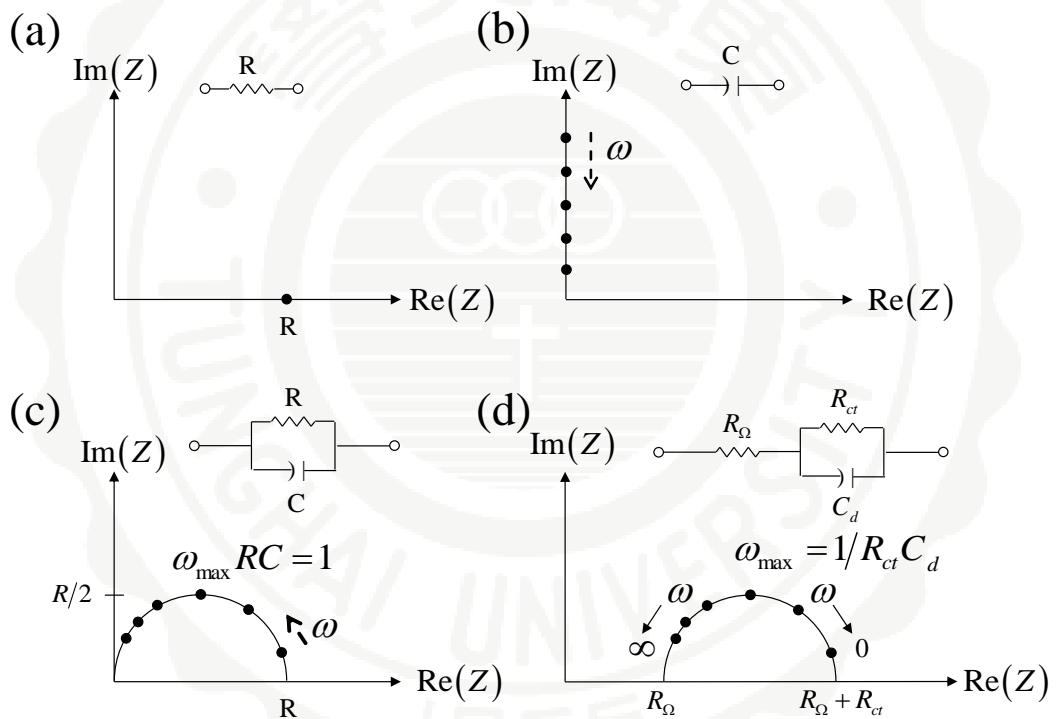
電阻與電容並聯組成的元件再串聯電阻的電路圖如下所示：

此方程式在阻抗頻譜上的圖形為直徑 R ，且緊貼實軸的半圓，如

【圖 2-6】(d)所示。若半圓最高點的角頻率為 ω_{\max} ，此時的電阻值與

電容值的阻抗相等，為 $R = \frac{1}{\omega_{\max} C}$ ，可求出 C 值。

電化學交流阻抗頻譜以 Nyquist 圖呈現，其所呈現出來的訊號為
 阻抗及容抗的響應，雖然無法由 Nyquist 圖中得到頻率所產生的效應，
 但經由此種圖譜曲線的變化，可以假設出代表檢測目標溶液的電路模
 型。



【圖 2-6】各種電子元件及其組合在電化學交流阻抗頻譜示意圖(a)單一電阻；(b)單一電容器；(c)電阻與電容並聯；(d)電阻與電容並聯再串聯電阻。[22]

2-5 分析儀器介紹與原理

2-5-1 高真空直流(交流)磁控濺鍍系統

實驗中所使用的白金對電極是透過高真空直流磁控濺鍍機(High Vacuum DC Magnetron Sputtering)來濺鍍白金薄膜於基板上；其機台結構分成兩部分，分別為高真空抽氣系統、直流磁控濺鍍系統。

高真空抽氣系統主要是維持腔體內部真空度與環境清潔，由前級的機械幫浦與後級的擴散幫浦兩大部分組成。前級機械幫浦主要是利用轉子和靜子連續接觸進行進氣、壓縮及排氣之行程來抽氣使腔體達到真空，其壓力可由一大氣壓(760 Torr)抽至 10^{-3} Torr，而後級擴散幫浦的原理是真空油被加熱之後，獲得極高的熱能，分子的熱運動帶著相當大的運動速度，緊接著分子被類似煙囪的幾何架構所導引然後由噴嘴向下噴射，由於該分子具有極大的運動速度(接近音速)，當分子噴出後，倘若周圍附近有氣體分子，則經過碰撞後，會有動量轉移的現象，結果該氣體分子便有向下運動的趨勢。之後再由出口處的前級機械幫浦，將這些聚集在幫浦出口處的氣體分子帶走，如此一來擴散幫浦的入口處與出口處會因氣體分子數的濃度不同而產生擴散現象，本實驗擴散幫浦工作壓力範圍在 $10^{-3} \sim 10^{-6}$ Torr。

另一部分直流(交流)磁控濺鍍系統主要是提供適當的離子源及

濺鍍靶材。利用一高壓電場使通入之惰性氣體離子化並利用靶材周圍產生一封閉的環狀磁場控制其靶材附近的離子，使之更有效率的來撞擊靶材表面，進而增加離子與氣體分子碰撞機會，並提高氣體分子解離度與增加濺鍍率。

濺鍍(Sputtering)其原理是將靶材至於陰極，在真空腔體中通入低壓氣體，此氣體經過高壓放電產生電漿(plasma)，其中正離子受陰極的吸引，向陰極靶碰撞，將靶材上的原子濺鍍出來，沉積到欲濺鍍的樣品基板上，如【圖 2-7】為實驗中所使用的高真空磁控濺鍍機。



【圖 2-7】高真空直流(交流)磁控濺鍍機。

2-5-2 手套箱

在實驗中鈣鈦礦太陽能電池需要盡量避免水、氧氣，因此必須在充滿安定氣體的液態氮保護下的手套箱中儀器架設與樣品量測等動作。手套箱的構造，如【圖 2-8】所示，手套箱的構造包含一個可以傳送儀器與樣品的傳送腔、機械真空幫浦、中性橡膠手套、 H_2O sensor、 CO_2 sensor 等，另外配合液態氮氣瓶補充液態氮，其液態氮純度為 4N (99.99 % 以上)。

手套箱需要一個循環系統，液態氮氣瓶保持在一定的壓力下將純淨的液態氮輸入到手套箱中，將手套箱中多餘的粉塵或水氣吸附後，經由卸壓閥把骯髒的氣體排除，重複循環這個步驟，使手套箱持續保持在一個固定壓力之下。



【圖 2-8】手套箱循環系統。

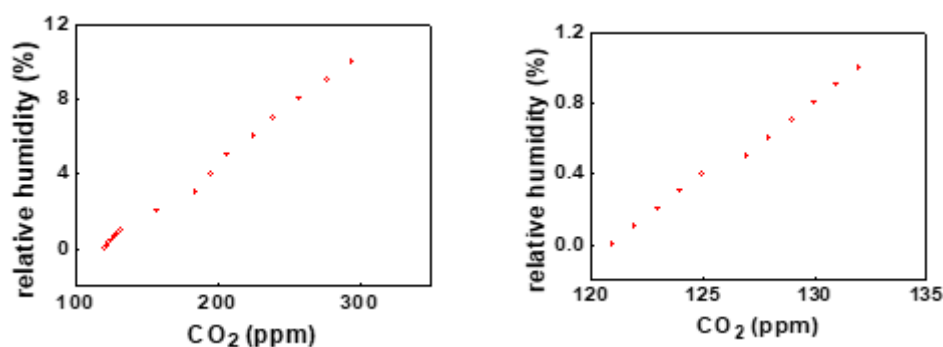
此外，為了使手套箱保持在最佳的工作條件下，有時候必須將液態氮氣瓶的壓力加大，再以機械真空幫浦幫助排除，達到加速循環的目的。因此，藉由 H₂O sensor 與 CO₂ sensor，如【圖 2-9】所示，來進行一個測試，確保手套箱內的水氣值 H₂O 小於相對溼度 1 % 以下，二氧化碳值 CO₂ 約為 100 ppm 左右。



【圖 2-9】(左) CO₂ sensor (右) H₂O sensor。

一開始還沒通入液態氮時，手套箱的溼度為 40 %，CO₂ 值為 643 ppm，當固定壓力的液態氮開始通入，手套箱濕度降至 10 % 時，CO₂ 值為 295 ppm。為了更詳細的觀察，濕度每降低 1 % 就記錄一次，直到溼度降至 1 % 後，為了使手套箱內的環境更加優良，將液態氮氣瓶的壓力加大，以機械真空幫浦幫助排除，直到濕度顯示為 0 %，實

驗測得的溼度與 CO₂ 值如【圖 2-10】所示。雖然 0.5 % 以後的溼度準確度可能並不可信，但根據溼度與 CO₂ 值的比率，仍可以大致估算改善了多少。



【圖 2-10】相對溼度與 CO₂ 值比較圖。

2-5-3 場發射掃瞄式電子顯微鏡

場發射掃瞄式電子顯微鏡 (Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy, FEG-SEM) 主要是用來觀察物體的表面型態，其原理為電子槍產生電子束，由約 0.2 ~ 40 kV 的電壓加速，在經過通常包含三個電磁透鏡所組成的電子光學系統，使電子束聚集成一微小的電子束而照射至試片表面。掃瞄線圈是用來偏折電子束，使其在試片表面作三度空間的掃瞄，並且此掃瞄動作，與陰極射線管(Cathode ray tube, CRT)上的掃瞄動作同步。電子束與試片相互作用，激發出二次電子

與背向散射電子，這些電子被偵測器偵測到後，經過訊號處理放大後送到 CRT，CRT 上的亮度與對比則根據所偵測到電子訊號的強度而調變。由於試片表面任意點所產生訊號的強度，是一一對應到 CRT 螢光幕上對應點的亮度，因此，試片表面的形貌、特徵...等，可藉由此種亮點同步成像的方式表現出來。

SEM 的試片準備容易，加上影像解析度極高，放大倍率可輕易達到一萬倍以上，並有景深的特點，可以清晰觀察起伏程度較大的物體。因此，SEM 是功能強大且使用非常普遍的材料分析設備。實驗上利用的 SEM 整體架構，如【圖 2-11】。



【圖 2-11】場發射掃描式電子顯微鏡 SEM。

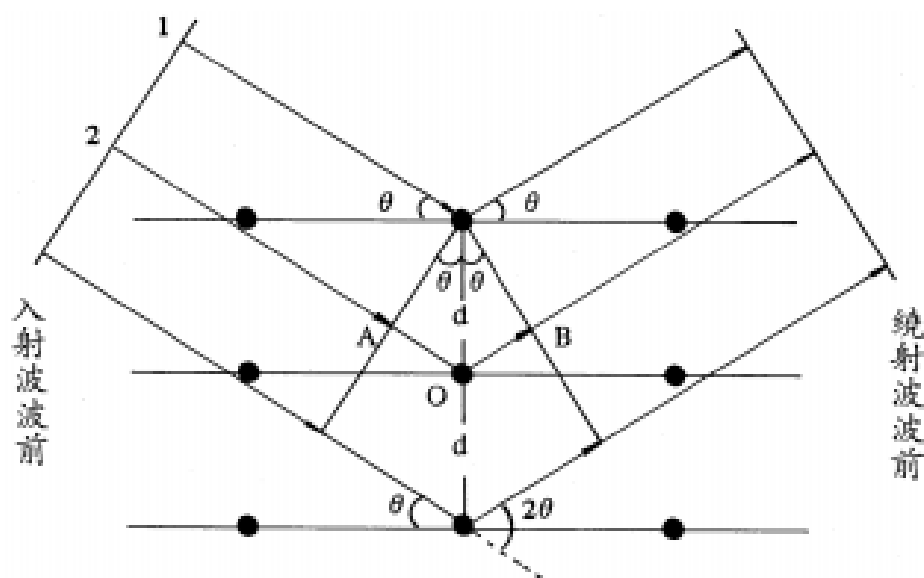
2-5-4 X-ray 繞射分析儀

X-ray 繞射分析儀 (X-ray diffractometer, XRD) 是利用 X-ray 繞射原理研究物質內部結構的一種大型分析儀器，是一種功能強大的非破壞性分析技術。令一束 X-ray 和樣品交互，用生成的繞射圖譜來分析物質結構。是在 X-ray 晶體學領域中在原子尺度範圍內研究材料結構的主要儀器，也可用於研究非晶體。

因為可見光的半波長遠大於原子間距，所以在檢測樣品時需要以 X 光或高能電子束來進行檢測。1912 年德國物理學家 Max Von Laue 提出，由於 X-ray 的波長和晶體內部原子面之間的間距相近，晶體可以作為 X-ray 的空間繞射光柵，X-ray 照射到樣品後，受到樣品中原子的散射，每個原子都產生散射波，這些波互相干涉，結果就產生繞射。繞射波疊加的結果使射線的強度在某些方向上加強，在其他方向上減弱。分析繞射結果，便可以獲得晶體結構。

1913 年 W. L. Bragg 父子在晶體結構分析實驗中，從 X 光散射的分佈情形，他們認為可以將繞射現象視為入射光被晶面反射，此種反射如同鏡面反射，入射角等於反射角。在某些散射角下，從相鄰晶面散射的波相位相同，光程差為波長的整數倍，因此產生建設性干涉。滿足此條件產生的繞射即為布拉格方程: $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$ ，如【圖 2-12】

所示。不同晶體結構的晶面間距 d_{hkl} 會有所差異，因此會有不同組合之繞射角 $2\theta_{hkl}$ 。其中 d 為反射原子面(hkl)之間距， θ 為入射光和反射光與原子面之夾角， n 為繞射階次， λ 為 X 光之波長。



【圖 2-12】布拉格繞射示意圖。[23]

2-5-5 光電子激發能譜術

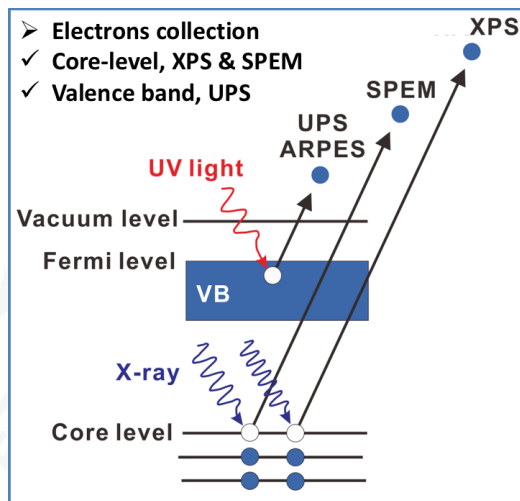
光電子激發能譜術(photoemission spectroscopy)自二十世紀六零年代迅速發展起來，並成為研究固態材料非常重要且有效的分析技術，主要又分為三種方式，分別為 X 射線光電子能譜學(X-ray Photoemission spectroscopy, XPS)、掃描光電子激發能譜術(Scanning Photoemission spectroscopy, SPEM)和紫外光電子能譜學(Ultraviolet

Photoelectron spectroscopy, UPS)。依各項技術之特色與優點，可分為三種技術，依序為能量最高之 XPS，空間解析度最高之 SPEM 與能量解析度最高之 UPS。

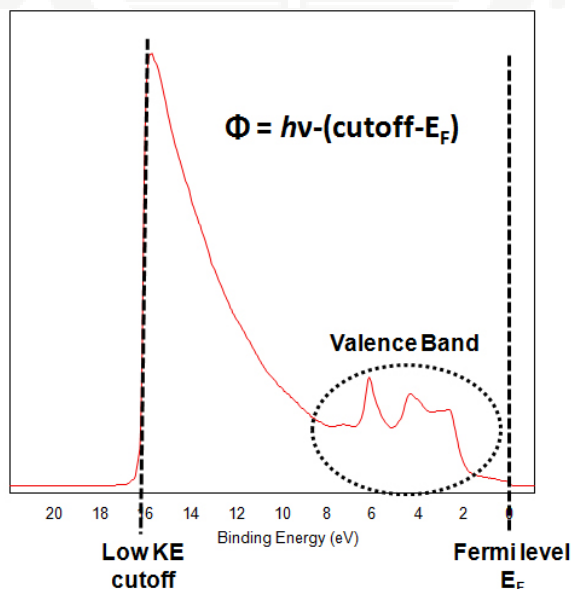
其中，以紫外光(ultraviolet, UV)作為激發源，的探測深度最淺，主要量測來自於電子能帶當中的價電子訊號。當 UV 光入射到材料後，價電帶上的價電子就會被激發出來，透過收集這樣的價電子訊號，就成為 UPS 技術的訊號來源。而此項非破壞之光譜技術，已廣泛地被應用在量測材料不同物理性質。除材料內部之價電子外，於低電子動能處之 cutoff tail，可作為材料功函數量測的訊號來源的依據。【圖 2-14】是一個 UPS 實際量測的光電子的價電子能譜，在低電子動能的地方(左方)，黑色線即為我們所關心的 cutoff tail，由此可成功將材料的 work function 數值成功量測出來。此一操作手法，符合近代物理光電效應中，對於功函數之定義，即為當 UV 光打到量測樣品後，將樣品價帶中的第一個價電子激發出來所需的最小能量即稱之。

簡單來說，當 UV 光打到待測樣品上後，將樣品價電帶中的第一個價電子激發出來所需的最小能量即為功函數。通過量測 Fermi-level 與光譜低動能末端的 cutoff tail 之間的差異，並從入射光子能量中減去該值，即可獲得功函數。如【圖 2-13】所示，此為一個 UPS 實際量測的光電子的價電子能譜。為了方便觀察，Fermi-level 都已 pin 在

原點，因此當總能量扣掉 cutoff binding energy 即為 cutoff kinetic energy，也就是【圖 2-13】上的黑色線 cutoff，work function 值。



【圖 2-13】以不同光源激發材料，量測內部電子能帶特性分為 XPS，SPEM 與 UPS (ARPES)。[國家同步輻射研究中心]

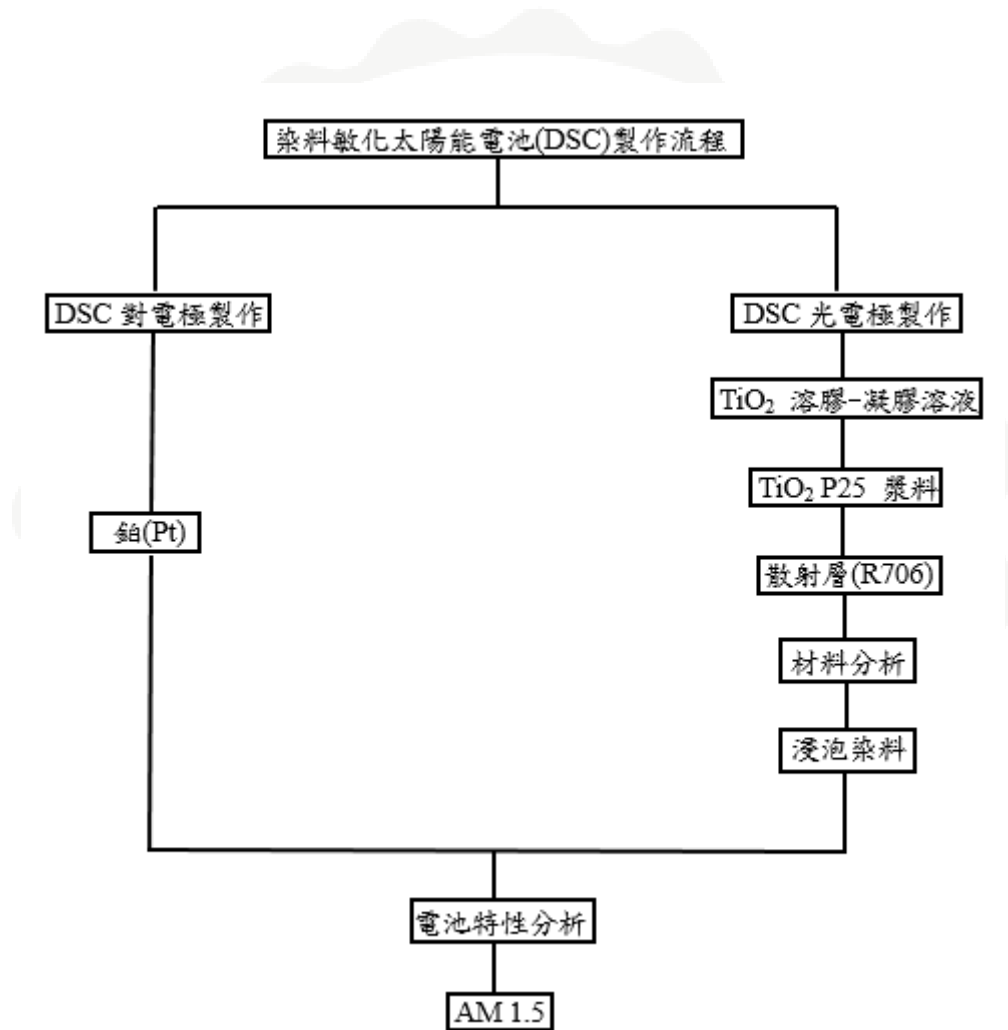


【圖 2-14】以紫外光源激發金，量 cutoff tail 與 valence band 特性作為 UPS 量測材料功函數之技術來源。[Thermo Fisher Scientific Ltd.]

第三章 實驗製備與量測

3-1 染料敏化太陽能電池的製作

3-1-1 製作流程



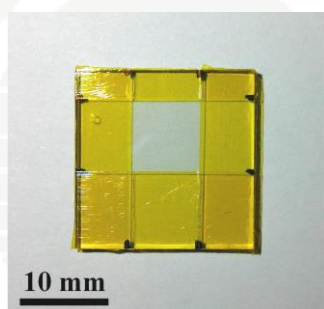
【圖 3-1】 染料敏化太陽能電池製作流程圖。

染料敏化太陽能電池的製作流程如【圖3-1】，大致上分為：光電極(Photo-anode)製作、對電極(Counter electrode, CE)製作、電池組

裝與光電特性量測這幾部分。光電極的製作中又包含了染料吸附層(P-25)與散射層(R706)的製備。所使用的材料及化學藥品皆與臺灣友和貿易股份有限公司購買。

3-1-2 光電極的製作

首先清洗乾淨FTO導電玻璃基板，接著再使用膠帶圍出工作面積(8 mm×8 mm)，如【圖3-2】所示。



【圖 3-2】膠帶圍出的工作面積。

染料吸附層(Dye absorption layer-TiO₂)製作，首先以平均粒徑為21 nm，Uni-Region公司的二氧化鈦P-25奈米顆粒調配成P-25二氧化鈦漿料，其餘成分為去離子水(溶劑)、Acetyl Acetone(乙醯丙酮)為分散劑、Triton X100(界面活性劑)，將配置好的漿料放入玻璃瓶內並加入磁石，利用磁石攪拌機將漿料均勻分散，持續攪拌五天。調配量如下頁【表3-1】所示。

【表3-1】 P-25二氧化鈦漿料配方(染料吸附層)

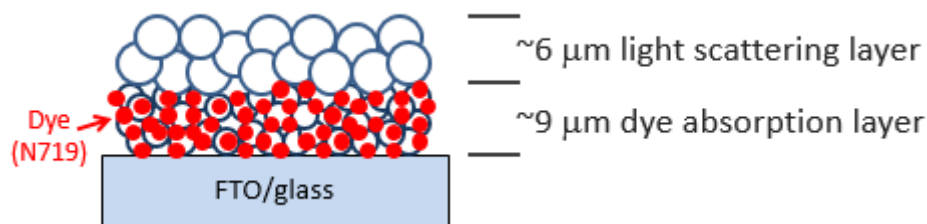
原料	劑量	
P-25 TiO ₂ particles	3.0	g
DI water (溶劑)	5.0	ml
Acetyl Acetone (分散劑)	0.1	ml
Triton X100 (界面活性劑)	0.05	ml

散射層(Light Scattering Layer, LSL)漿料製作，實驗上使用 R706-TiO₂二氧化鈦奈米顆粒，平均粒徑為360 nm，其餘成分為去離子水(溶劑)、乙醯丙酮(分散劑)，將配置好的漿料放入玻璃瓶內並加入磁石，利用磁石攪拌機將漿料均勻分散，攪拌一天後，以比例為P-25 二氧化鈦漿料：散射層漿料=1：2的比例，把P-25二氧化鈦漿料加入散射層漿料，持續攪拌四天。調配量如下頁【表3-2】所示。

【表3-2】 R706漿料配方(散射層)

原料	劑量	
R706 TiO ₂ particles	0.2	g
DI water (溶劑)	2.0	ml
Acetyl Acetone (分散劑)	0.16	ml
P-25 二氧化鈦漿料	1.0	ml

光電極製作上以達到優化染敏太陽能電池為目的，方法如下
條件：利用旋轉塗佈法以900 rpm/s將染料吸附層漿料塗佈在FTO
導電玻璃基板上30秒而形成一層染料吸附層，接著進行簡單烘乾，
可以得到其厚度約9 μm的P25-TiO₂，冷卻後接著再次利用旋轉塗
佈法以1400 rpm/s，將散射層劑量塗佈在染料吸附層之上，得到
其厚度約6 μm的R706-TiO₂，最後放入鍛燒爐以400 °C鍛燒30分鐘
後，即完成實驗所需的光電極片。如【圖3-3】。



【圖 3-3】塗佈完成後的光電極架構。

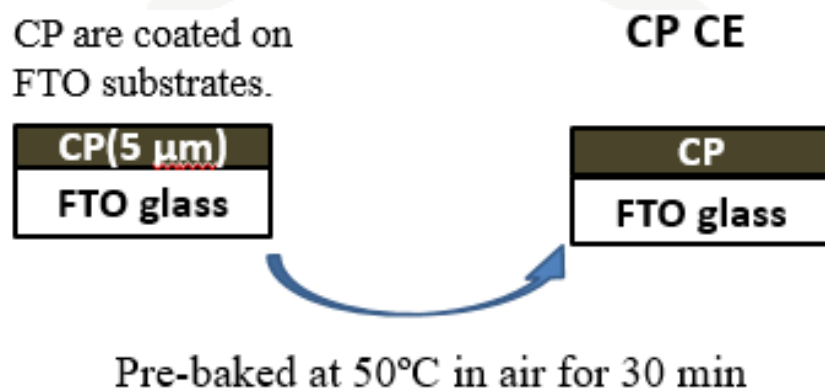
3-1-3 對電極的製作

對電極部分將清洗好的FTO導電玻璃基板以高真空直流磁控濺鍍系統鍍約5 nm厚度的Pt於基板表面當作電池的正極，在本次實驗以Pt-5 nm當作實驗的標準對電極片，如【圖3-6】(a)。

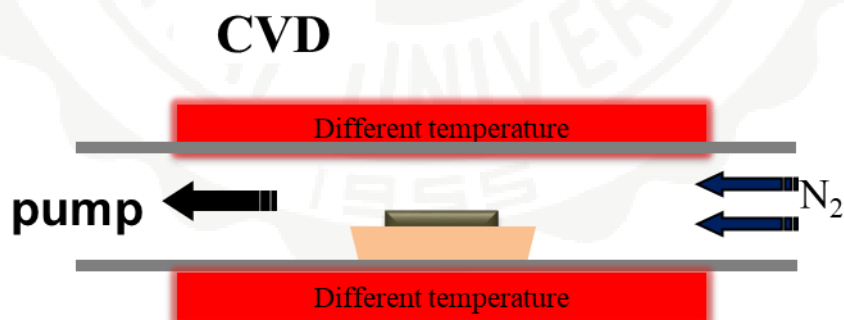
另一對電極則是使用碳膠(CP)當作對電極。所使用的碳膠為Alfa Aesar 42465 (alcohol based)，是由Alfa Aesar公司出產，以醇類為基底的碳膠。此種碳膠是一種非常容易塗抹的塗層，主要是在為非導電材料提供高潤滑性、導電性和優異的脫模性能。當塗抹完成後，在空氣中可以在5分鐘內乾燥，30分鐘內就可以使用。風乾後，以70~80℃烘烤5分鐘，可以在較短的固化週期內獲得最佳的塗層質量。而碳膠的成分為70 %的異丙醇、15 %的Graphite、5 %的1-丁醇、5 %的2-甲基-2,4-戊二醇與5%的丙二醇甲醚，總共包含了80 %的有機溶劑和15 %的Graphite。

為了研究鍛燒溫度對使用CP當作對電極的DSSC所造成的影響，

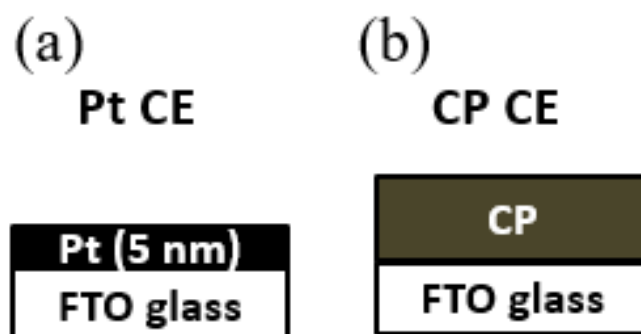
我們將CP塗抹於清洗好的FTO導電玻璃基板上，並在空氣中以50 °C預烘30分鐘，如【圖3-4】所示，待其乾燥後，放入高溫管式爐(CVD)，如【圖3-5】所示，進行不同溫度的鍛燒。在充滿氮氣的環境下進行200、250和300 °C的鍛燒，鍛燒完後製備成的CP膜厚約為5 μm。



【圖 3-4】CP 塗抹完後進行預烘處理。



【圖 3-5】高溫管式爐 CVD。



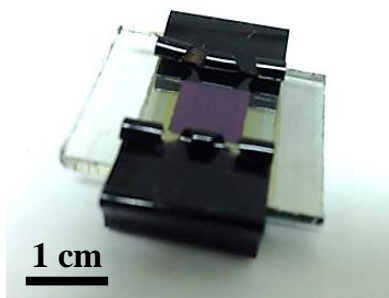
【圖 3-6】(a) 白金對電極 (b) 碳膠對電極。

3-1-4 染料敏化太陽能電池組裝

將製作好的染料敏化太陽能電池光電極泡入濃度為 5.33×10^{-4} M 的UR-N719染料溶液中，並且在外部包覆鋁箔紙，與外在光源隔絕，接著浸泡約16小時後取出，以無水酒精將多餘的染料沖洗乾淨後放入真空箱保存。

電解液是碘(I_2) 5×10^{-2} M加碘化鋰(LiI) 5×10^{-1} M，並以MPN (3-Methoxypropionitrile)為溶劑均勻混合而成。

將染料敏化太陽能電池之光電極與對電極以導電層面對面的方式疊放，並在兩電極的中間放入挖空的塑膠膜(Spacer)，而不與光電極上浸泡過染料的二氧化鈦接觸到。接著用夾子將兩片導電玻璃夾緊後，利用毛細現象在挖空的塑膠膜內注入電解液，即完成染敏太陽能電池的簡單組裝。電池組裝及組裝完之後，如【圖3-7】所示。



【圖3-7】染料敏化太陽能電池組裝完成圖。

3-2 鈣鈦礦太陽能電池的製作

本研究所使用的鈣鈦礦太陽能電池由長庚大學化工與材料工程學系的吳明忠教授製作提供。[\[24\]](#)下面將分為三個部份來解釋鈣鈦礦太陽能電池的製成，首先是有無摻雜鋅(Zn)的 TiO_2 層的製作，接著是其餘所需材料的製備，最後則是電池的組裝合成。

3-2-1 二氧化鈦層的製作

本實驗使用的二氧化鈦層分成兩種，有 Zn 摻雜的跟沒有 Zn 摻雜的。首先，將 12.5 g 的異丙醇鈦($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ ，>97%，Sigma-Aldrich)加到 5.0 mL 的異丙醇中($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ ，IPA，>99.8%，STAREK)。接著，在另一個燒杯準備 90.0 mL 濃度 3.5 M 的醋酸(CH_3COOH ，>99.7%，Sigma-Aldrich)，如果是要製備有 Zn 摻雜的二氧

化鈦層，則要先於其中溶入硝酸鋅六水合物($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, >97 %, ECHO)。然後，把一開始製備好的溶液滴入其中並拿去冰浴且持續攪拌 12 小時，結束後，再以 80 °C 加熱 8 小時直到溶液的顏色變為白色半透明狀。

再來，把白色半透明狀的溶液放入 170 °C 的熱壓器中處理 6 小時，離心分離後就可以得到二氧化鈦奈米粒子(TiO_2 NPs)。最後，將 23.0 wt% 的 TiO_2 NPs 與 α -terpineol ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, 90 %, Merck)和 ethyl cellulose (EC, ethoxyl content 48 %, 22 cps, Acros)進行混合，通過旋轉蒸發除去過量的溶劑即可得到所需的二氧化鈦層。

3-2-2 鈣鈦礦主動層的製作

本實驗中使用的鈣鈦礦主動層為 MAPbI_3 ，又稱為 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 。製作方法是將 MAI 和碘化鉛(PbI_2 , 99.9985 %, Alfa Aesar)加入到 1.70 M 的 dimethyl sulfoxide (DMSO, 99.9 %, ECHO) 和 γ -butyrolactone (GBL, ≥ 99 %, Sigma-Aldrich)的混合溶劑中，以 35 °C 持續攪拌 12 小時，即可得到所需的鈣鈦礦主動層溶液。

3-2-3 鈣鈦礦太陽能電池組裝

將 FTO 導電玻璃基板(7 Ω , Ruilong)依序以甲醇、2-丙醇和 UV 臭

氧進行清潔後，在 450 °C 的條件下把二氧化鈦緻密層塗抹於 FTO 上，接著再以 500 °C 鍛燒 30 分鐘。鍛燒完後，以旋轉塗佈的方式將鈣鈦礦主動層塗抹於二氧化鈦緻密層上，等待 17 秒後，把 100 μ L 的甲苯($C_6H_5CH_3$, 99.8 %, Sigma-Aldrich)滴在鈣鈦礦主動層頂端拿去在 95 °C 的條件下鍛燒 10 分鐘。然後，再把作為電洞傳輸層的 spiro-OMeTAD 以 2500 rpm 旋塗 30 秒於鈣鈦礦主動層上。最後，以熱蒸鍍法將銀蒸鍍在電池的最頂端，每一個銀電極的大小為 0.09 cm^2 。

3-3 電池特性量測分析

AM 1.5 用來表示地面平均照度，是指陽光透過大氣層後，與地表成 45° 時的光強度，功率約為 844 W/m^2 ，在國際規範(IEC 891、IEC904-1)將 AM 1.5 的功率定義為 1000 W/m^2 。本實驗是使用自組裝太陽能光電量測系統，利用 Xe-lamp 外加濾片(filter)模擬出 AM 1.5(1000 W/m^2)的光源。

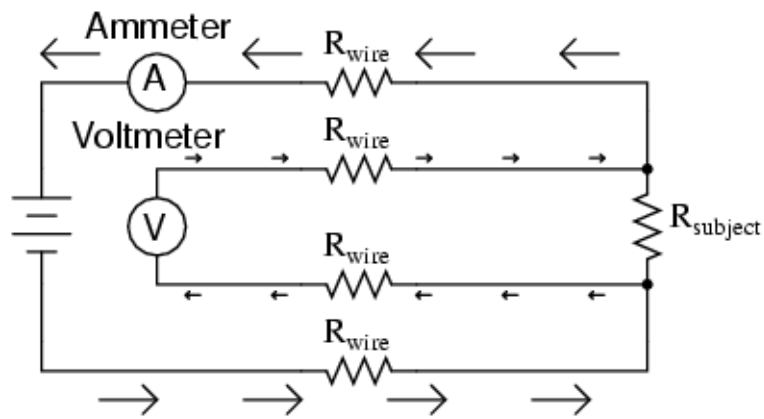
本實驗室所使用的阻抗頻譜量測儀器型號為 HIOKI 3522-50 LCR HiTESTER，如【圖 3-8】所示，並且搭配電腦軟體 Zware 進行量測。主要就是在元件上加一個 AC 電壓，透過頻率的變化去看阻抗值的行為，再根據數據去跟物理模型去比較看看是否吻合。量測原理

如【圖 3-9】所示，類似於四點探針量測原理，可以得知 $V \cos(\omega t)$ 與 $I \cos(\omega t)$ ，因此就可以得到所需的阻抗。

值得注意的是，樣品為鈣鈦礦太陽能電池時，量測的夾具不可以是一般隨處可見的鱷魚夾，否則會破壞樣品的結構。因此，為了避免此種情況的發生，我們引入了探針座與白金探針來進行鈣鈦礦太陽能電池的量測。探針座與白金探針的架設如【圖 3-10】所示。將探針座與白金探針架設於手套箱中，整個鈣鈦礦太陽能電池的量測也都在手套箱中進行。



【圖 3-8】阻抗頻譜量測儀器(HIOKI 3522-50 LCR HiTESTER)。



【圖 3-9】阻抗頻譜儀量測原理。

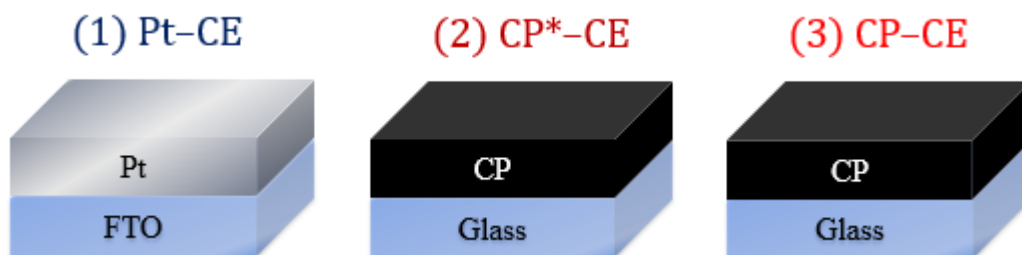


【圖 3-10】探針座與白金探針架設。

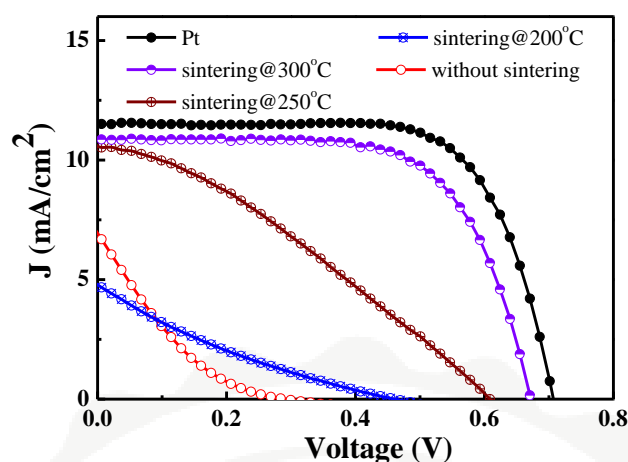
第四章 研究結果與討論

4-1 不同熱處理溫度碳膠對電極染敏電池表現

將碳膠塗抹至染料敏化太陽能電池的對電極上，在 3-1-3 小節中提到，為了觀察不同溫度的熱處理對使用碳膠對電極的染料敏化太陽能電池的影響，我們先將塗抹過碳膠的 FTO 基板在大氣環境中以 50 °C 預烘 30 分鐘，之後再將其放入高溫管式爐做不同溫度的熱處理。此部分研究準備五個對電極樣品，分別為 Pt-CE(標準白金對電極)、CP*-CE(未經熱處理碳膠對電極)、CP-CE(經不同溫度熱處理碳膠對電極)，如【圖 4-1】所示，熱處理溫度分別為 200 °C、250 °C 與 300 °C。接著與標準製成的光電極組裝再注入電解液進行量測，實驗結果如【圖 4-2】所示。



【圖 4-1】(1)Pt-CE(白金對電極)，厚度約為 5 nm (2)CP*-CE(未經熱處理碳膠對電極)，厚度約為 5 μm (3)CP-CE(經不同溫度熱處理後的碳膠對電極)，其厚度約為 5 μm 。



【圖 4-2】Pt-DSC、CP*-DSC、CP-DSC 照光下之 J - V 曲線。

【表 4-1】Pt-DSC、CP*-DSC、CP-DSC 照光下之量測結果。

CE	Sintering temp. (°C)	Eff. (%)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)
Pt	–	5.7	11.5	701	71.1
CP	–	0.3	6.9	284	15.9
CP	200	0.4	4.7	454	19.1
CP	250	2.1	10.5	609	32.0
CP	300	4.9	10.9	670	67.2

從照光下 J - V 曲線(【圖 4-2】)及量測結果(如【表 4-1】)，明顯地發現，相比於其他電池，沒有經過熱處理與經過 200 °C 熱處理的碳膠對電極染敏電池的 J_{sc} 、 V_{oc} 、 FF 及 PCE 皆大幅的下降。 J_{sc} 從白金標準片染敏電池的 11.5 mA/cm² 降至 6.9 與 4.7 mA/cm²； V_{oc} 從白金標準片染敏電池的 701 mV 降至 284 與 454 mV； FF 從白金標準片染敏

電池的 71.1 % 降至 15.9 與 19.1 % ; *PCE* 從白金標準片染敏電池的 5.7 % 降至 0.3 與 0.4 % 。推測是歸因於碳膠與 FTO 間的不良黏附性和石墨片之間不良電接觸。

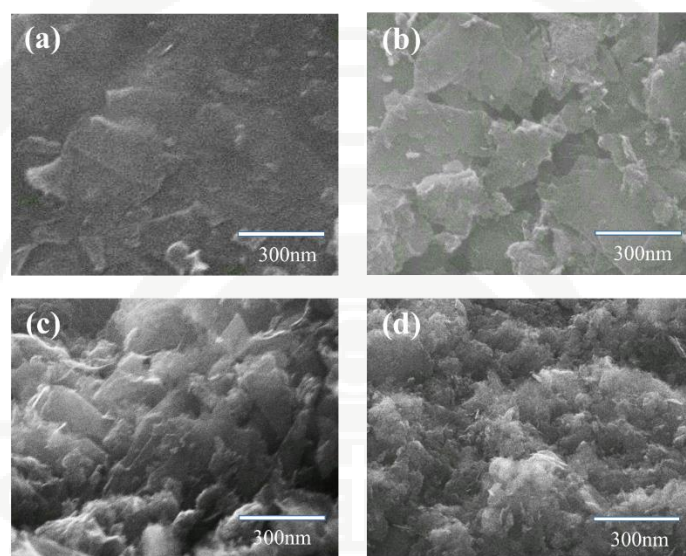
在經過 250 °C 熱處理後的碳膠對電極染敏電池與經過 300 °C 熱處理後的碳膠對電極染敏電池間做比較，較高的熱處理溫度導致 J_{sc} 從 10.5 mA/cm² 升至 10.9 mA/cm²， V_{oc} 從 609 mV 升至 670 mV，*FF* 從 32.0 % 升至 67.2 %；在 *PCE* 方面從 2.1 % 升至 4.9 %。

實驗結果得知，將碳膠對電極經 300 °C 熱處理後，其染敏電池與白金標準片染敏電池表現上差異不大；不過，在更高溫度條件 (≥350 °C) 進行熱處理時，碳膠薄膜會剝落，猜測可能是由於熱膨脹的巨大差異導致。

4-2 碳膠表面積與熱處理溫度之間的影響

在多次實驗結果發現，經過熱處理並且提高熱處理溫度，可以使對電極 FTO 基板上碳膠中的其餘物質跑掉，使材料純化且表面積增加，【圖 4-3】顯示出了有沒有經過熱處理的碳膠薄膜的俯視 SEM 圖像。可以清楚地看到，沒有經過熱處理的碳膠薄膜在大面積上是連續的，如【圖 4-3】(a)。但在 200 °C 下熱處理後出現粗糙的表面，如【圖 4-3】(b)。而當熱處理溫度升高至 250 °C 後，碳膠薄膜的表面型態經

歷了劇烈的變化，表面開始形成具有孔隙的開放的分層結構，如【圖 4-3】(c)。最終，由於在 300 °C 時團聚增加，碳膠薄膜形成較粗糙的薄膜，如【圖 4-3】(d)。因此，由於表面積變大，還原速率顯著提高 [25] [26] [27]。



【圖 4-3】對電極的 SEM 圖像(a)沒有熱處理 (b)熱處理 200 °C (c)熱處理 250 °C (d)熱處理 300 °C。

4-3 碳膠對電極染敏電池在阻抗頻譜中的表現

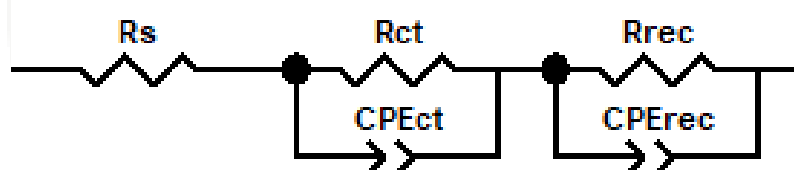
此部分將透過阻抗頻譜搭配等效電路來分析染敏電池在各界面其元件內部載子傳輸的行為。染敏電池的等效電路中，阻抗為電阻與電容組成的並聯系統，其各元件所代表的物理意義為： R_s 為電極及材料的串聯電阻， R_{ct} 為對電極與電解液界面電子傳輸電阻， R_{rec} 為染料

吸附層與電解液界面的電子電洞對再結合的電阻；其中考慮到材料粗糙面及非等向性的問題，因此，在對電極與電解液的界面及染料吸附層與電解液的界面引入 Constant Phase Element (CPE) 來表示各界面電容， CPE_{ct} 為對電極與電解液的界面電容， CPE_{rec} 為染料吸附層與電解液界面的界面電容。染敏電池的等效電路圖，如【圖 4-4】所示。

一般而言，CPE 的阻抗可表示為：

$$Z_{CPE} = \frac{1}{B(i\omega)^P} \quad (4.1)$$

其中 B 為 CPE 的大小， P 為相位參數。



【圖 4-4】染敏電池的等效電路圖。

為了方便探討染敏電池各界面載子傳輸的行為，這裡引入特徵頻率。其來源可以由時間常數(τ)來推導，其推導如下：

$$\tau = (R \times B)^{1/P}, \quad (4.2)$$

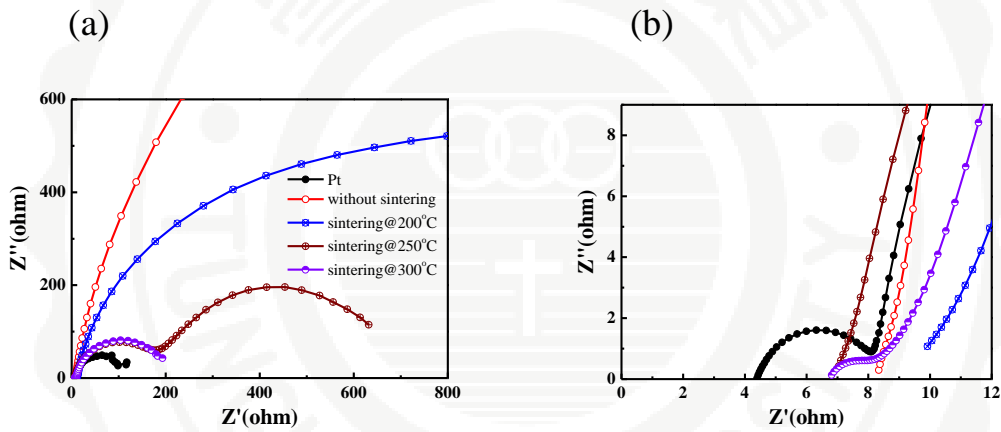
$$\text{其中 } \tau = \frac{1}{\omega} = \frac{1}{2\pi f}, \quad (4.3)$$

由(4.2)及(4.3)兩式得知，特徵頻率表示如下：

$$f = (2\pi\tau)^{-1} = \frac{1}{2\pi} (R \times B)^{-1/P} \quad (4.4)$$

其中 R 為電阻值。

將不同溫度熱處理的碳膠與白金分別作為對電極製成染敏電池，進行阻抗頻譜量測，並透過等效電路模擬載子於染敏電池中的傳輸行為，其實驗結果如【圖 4-5】及【表 4-2】所示。



【圖 4-5】 (a)具有不同對電極的阻抗 Nyquist plots 圖。(b) (a)中高频區域的放大圖。

【表4-2】 染敏電池照光下阻抗頻譜量測結果。

CE	Sintering temp. (°C)	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	f_{ct} (Hz)	R_{rec} (Ω)	f_{rec} (Hz)
Pt	–	4.4	3.8	3038	102	1.1
CP	–	11.4	2288	6.7	372	0.8
CP	200	10.1	607	26.2	2004	1.0
CP	250	7.1	171.6	139	524	0.7
CP	300	7.0	1.5	1526	206	0.9

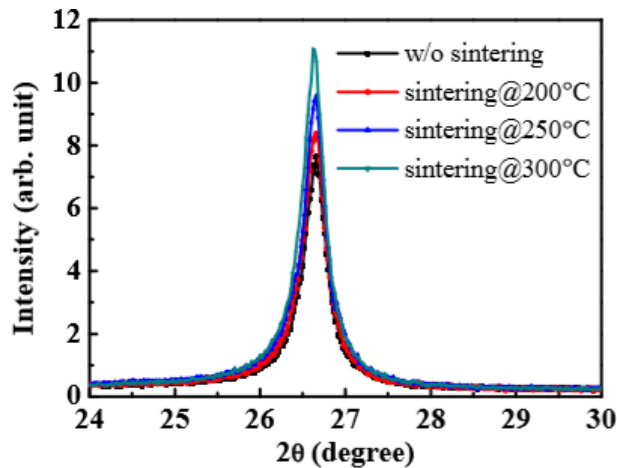
為了評估熱處理溫度如何影響 DSC 的性能，採用有和沒有熱處理的 DSC 的 EIS 頻譜來確定它們的電化學行為。【圖 4-5】(a)顯示了具有不同對電極的阻抗 Nyquist plots 圖，【圖 4-5】(b)顯示了高頻區域的放大圖，而我們的頻率量測範圍為 0.1 Hz 至 100 kHz。整個電池元件的內部電阻主要由串聯電阻 (R_s) 和電荷傳輸電阻 (R_{ct}) 組成。可以發現，隨著碳膠對電極熱處理溫度的升高， R_s 明顯下降。熱處理 300 °C 後獲得的 7.0 Ω 值，僅為沒有熱處理的碳膠對電極的 11.4 Ω 的 61 %。在對電極與電解液界面，熱處理 300 °C 的碳膠對電極染敏電池與沒有經熱處理的碳膠對電極染敏電池其 f_{ct} 值分別為 6.7 Hz 及 1526 Hz，熱處理 300 °C 的碳膠對電極染敏電池的 f_{ct} 比沒有經熱處理的碳膠對電極染敏電池的 f_{ct} 高出 228 倍，這反映了較高

溫度下的熱處理使得石墨薄片更緊湊，這將有利於電子在大部分對電極上的傳輸。使得其在此界面，對電極與電解液中的 I_3^- 離子的還原速率相對頻繁，因此在 f_{ct} 的表現上大幅地提升。

從電子電洞對再結合的特徵頻率(f_{rec})來看，熱處理 300 °C 的碳膠對電極染敏電池與白金染敏電池其 f_{rec} 值分別為 0.9 Hz 及 1.1 Hz，熱處理 300 °C 的碳膠對電極染敏電池的 f_{rec} 比白金染敏電池的 f_{rec} 低，顯示熱處理 300 °C 的碳膠對電極染敏電池在染料吸附層與電解液介面的漏電程度比白金染敏電池低，因此太陽能光伏表現越好。

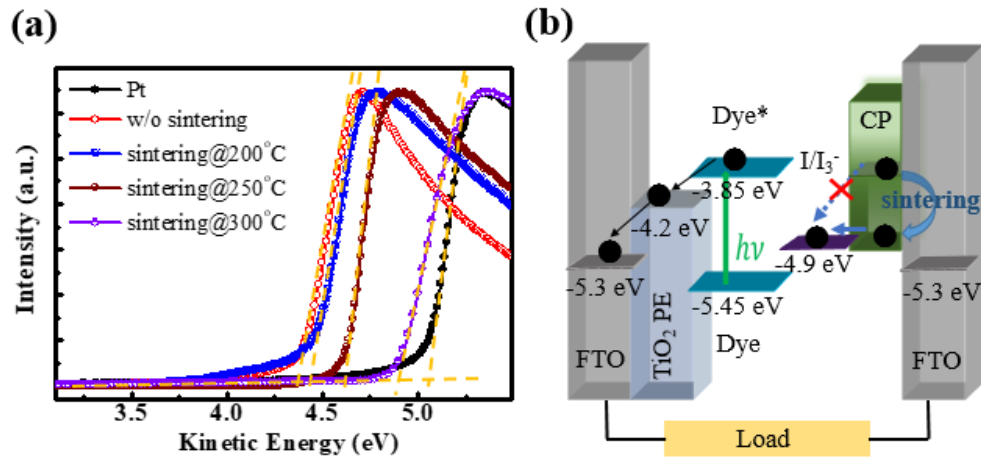
4-4 熱處理溫度對碳膠對電極的影響

為了更加瞭解熱處理溫度對碳膠對電極的影響，以 XRD 與 PES 分析來進行更進一步的討論。【圖 4-6】顯示了不同熱處理溫度下碳膠對電極的 XRD 圖。可以發現，對應於石墨的(002)面上，有強烈的峰值發生在約 26.5°的地方。隨著熱處理溫度的增加，(002)峰的強度也跟著增加，代表符合繞射條件的情況變多，結晶樹也變多。一開始，沒有經過熱處理所製備的碳膠薄膜是有缺陷的，因為實驗所用的碳膠裡面含有其餘材料。但隨著熱處理溫度的增加，其餘的材料慢慢被燒掉，使碳膠膜與膜之間的貼合更加緊湊，結晶的堆疊也更加完美，這有助於 R_s 的改善。



【圖 4-6】不同熱處理溫度下碳膠的 XRD 圖。

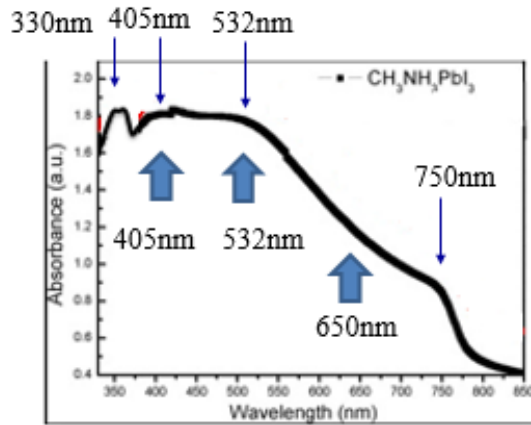
在使用 UPS 技術的量測下觀察到，沒有經過熱處理時，碳膠薄膜的功函數約為 4.32 eV，但經過 300 °C 熱處理 30 分鐘後，其功函數增加到約 4.85 eV，如【圖 4-7】(a)所示。因此，可以認為碳膠結晶的改善導致功函數(Φ)的增加， Φ 增加的作用可以通過【圖 4-7】(b)來解釋。由於 iodide/triiodide (~4.90 eV)與碳膠對電極之間功函數的差異，從對電極傳輸到電解液時，電子將提供一個電阻。一般而言，兩種材料之間的功函數差異越大會導致接觸電阻的增加。所以，根據【圖 4-7】(a)所示，隨著熱處理溫度增加，碳膠對電極與 iodide/triiodide (~4.90 eV)之間的功函數差異就越小，有助於減少接觸電阻的產生。



【圖 4-7】(a) 不同熱處理溫度下碳膠對電極的 PES 光譜。(b) 沒有熱處理和熱處理的 CP CE 的電荷轉移過程的示意圖。

4-5 鈣鈦礦太陽能電池在阻抗頻譜中的表現

鈣鈦礦主動層的吸收光譜，如【圖 4-8】所示，於 330 nm、405 nm、532 nm 與 750 nm 處都有一個吸收峰。本研究選擇了三種不同波長的雷射當作激發光源，分別為 405 nm、532 nm 以及 650 nm 的雷射。目前 330 nm 的雷射本研究並沒有納入考慮，此外，因為沒有 750 nm 的雷射，以最相近的 650 nm 雷射作為替代方案。

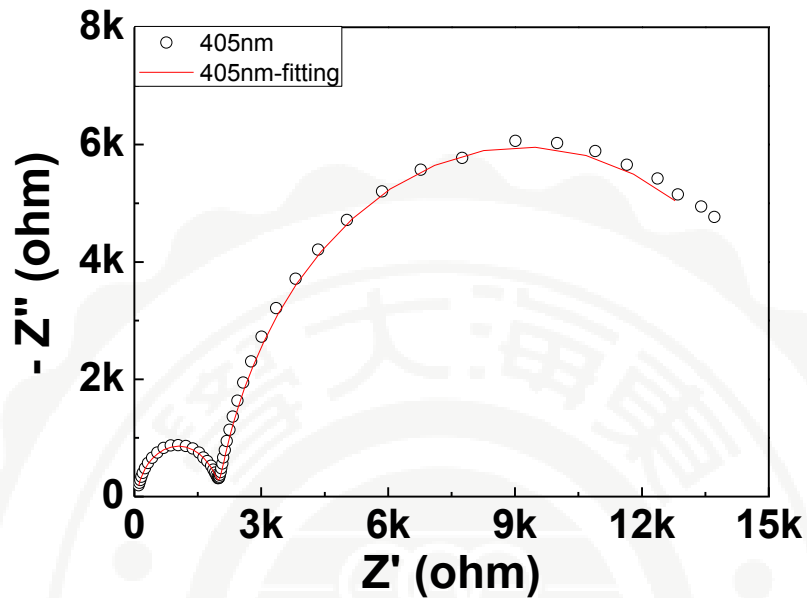


【圖 4-8】 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的吸收光譜。 [28]

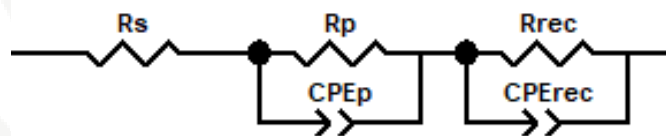
接著，在此部分將透過阻抗頻譜搭配等效電路來分析鈣鈦礦太陽能電池在各界面其元件內部載子傳輸的行為。【圖 4-9】為 405 nm 的雷射在 $4 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 時量測所得的 Nyquist plot 圖，頻率範圍為 0.1 Hz 至 100 kHz。阻抗頻譜所表現出的兩個半圓分別為兩對電阻與電容組成的並聯系統，如【圖 4-10】鈣鈦礦太陽能電池的等效電路所示，其中各元件所代表的物理意義為： R_s 為電極及材料的串聯電阻， R_p 為鈣鈦礦主動層本身的電阻， R_{rec} 為鈣鈦礦主動層與 TiO_2 層界面的電子電洞對再結合的電阻；其中考慮到材料粗糙面及非等向性的問題，因此，引入 Constant Phase Element (CPE) 來表示各界面電容， CPE_p 為鈣鈦礦主動層本身的界面電容， CPE_{rec} 為鈣鈦礦主動層與 TiO_2 層界面的界面電容。一般而言，CPE 的阻抗可以表示為：

$$Z_{CPE} = \frac{1}{B(i\omega)^P} \quad (4.5)$$

其中 B 為 CPE 的大小， P 為相位參數



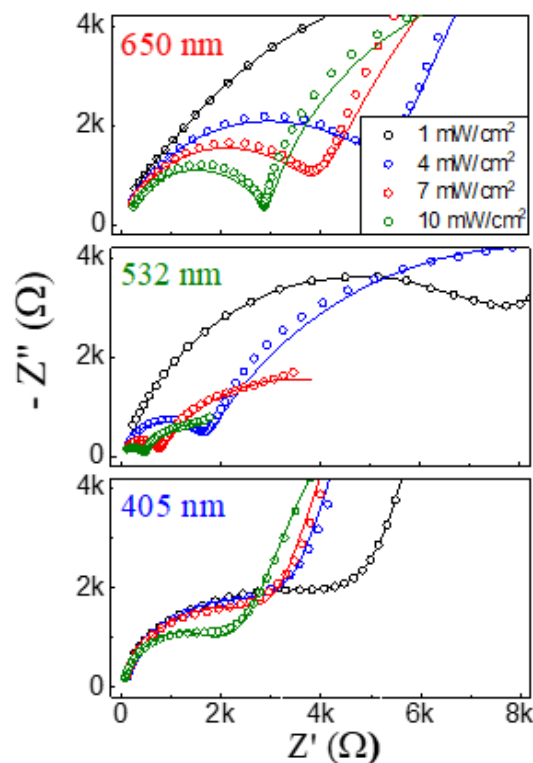
【圖 4-9】405 nm 的雷射在 4 mW/cm^2 時量測所得的 Nyquist plot 圖。



【圖 4-10】鈣鈦礦太陽能電池的等效電路圖。

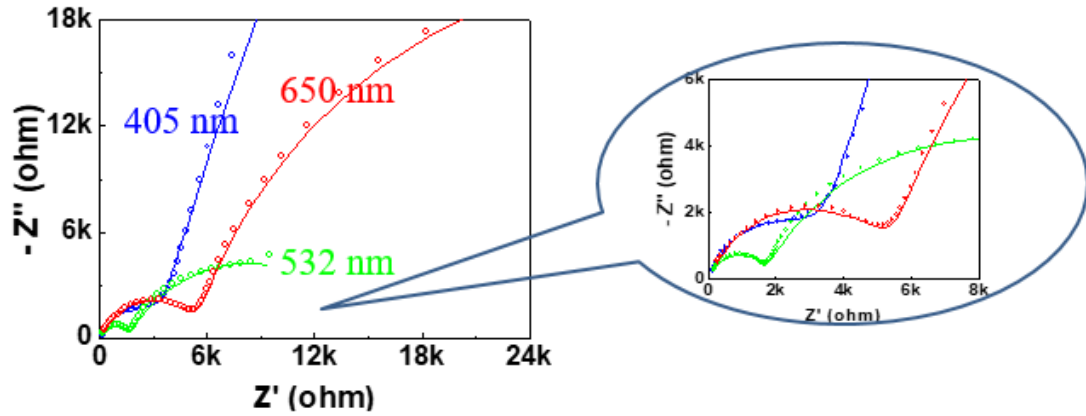
本研究於頻率範圍 0.1 Hz 至 100 kHz 的條件下，在同一個電池，將三支雷射從光功率密度 0 mW/cm^2 慢慢增加到 10 mW/cm^2 ，如【圖 4-12】所示。首先可以發現，鈣鈦礦太陽能電池的阻抗頻譜受到雷射波長非常大的影響，可以很明顯的看出鈣鈦礦太陽能電池在 532 nm

雷射的照射下表現出最低的阻抗。



【圖 4-11】不同光功率密度條件，405 nm、532 nm 與 650 nm 雷射的 Nyquist plot 圖。

如果只單純把同一個光功率密度抓出來比較，也可以更明確的看出相同的阻抗行為表現，【圖 4-12】為 405 nm、532 nm 與 650 nm 雷射在 4 mW/cm² 時量測所得的 Nyquist plot 比較圖。



【圖 4-12】405 nm、532 nm 與 650 nm 雷射在光功率密度為 4 mW/cm^2 時量測所得的 Nyquist plot 圖。

接著探討 405 nm、532 nm 與 650 nm 雷射的阻抗頻譜與光功率密度大小的影響。如【圖 4-11】所示，阻抗頻譜圖中的半圓半徑隨著光功率密度的增加而減小。為了更加深入的探討，藉由【圖 4-10】的等效電路來對實驗取得的阻抗頻譜做 fitting，從而得到等效電路中各項參數的值。

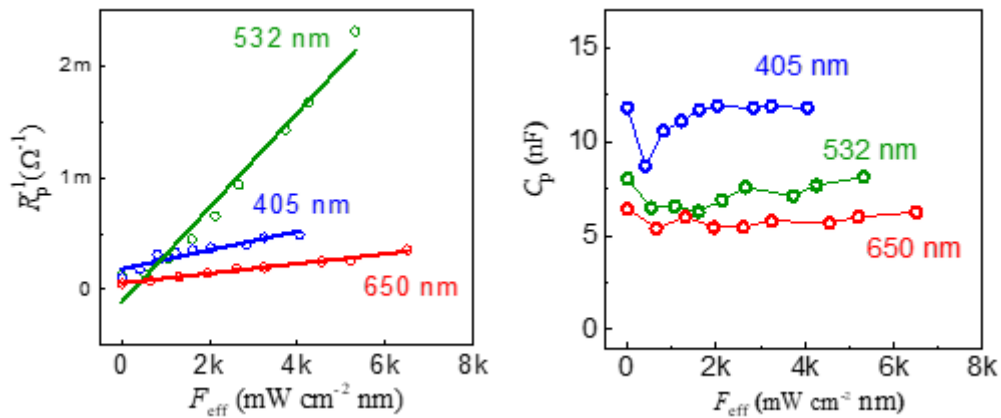
【圖 4-13】為 R_p^{-1} 和 C_p 的有效光子通量密度圖 (F_{ph} 等於光功率密度與波長的乘積)，其中 C_p 是化學電容，定義為：

$$C_p = \frac{\tau_p}{R_p} \quad (4.6)$$

而 τ_p 是 R_p 和 CPE_p 的時間常數，可以寫成：

$$\tau_p = (R_p B_p)^{1/\phi_p} \quad (4.7)$$

從【圖 4-13】中可以發現 R_p^{-1} 與 F_{ph} 呈線性關係，而 C_p 則幾乎不變。過去的研究已經證明了鈣鈦礦層的光電導率是光功率密度的線性函數[29]，與實驗後在 R_p^{-1} 上觀察到的結果相同。



【圖 4-13】405 nm、532 nm 與 650 nm 雷射的 R_p^{-1} 和 C_p 的有效光子通量密度圖。

這裡引入下列電容關係式：

$$C = \epsilon_0 \epsilon \frac{A}{d} \quad (4.8)$$

ϵ_0 為真空介電係數， ϵ 為介電常數， A 為電池的面積， d 為寬度。

因為真空介電係數為 8.85×10^{-12} F/m，MAPbI₃ 的介電常數為 32 [30]，每一個鈣鈦礦太陽能電池的面積為 9×10^{-6} m²，鈣鈦礦主動層的厚度為 320 nm [31]。根據關係式(4.8)與可以計算出電容值為 8.6 nF，

與【圖 4-13】中電容的平均值 8 nF 幾乎完全一致，因此， R_p 和 C_p 可以認為是 perovskite 本身的電阻和電容。然而，從 R_p^{-1} 與 F_{ph} 的斜率上可以發現，波長在其中扮演了非常重要的角色。532 nm 雷射的斜率相較於 405 nm 與 650 nm 雷射，分別大了 5 倍與 10 倍，這表示 532 nm 雷射的光電流要比其他兩支波長雷射大。

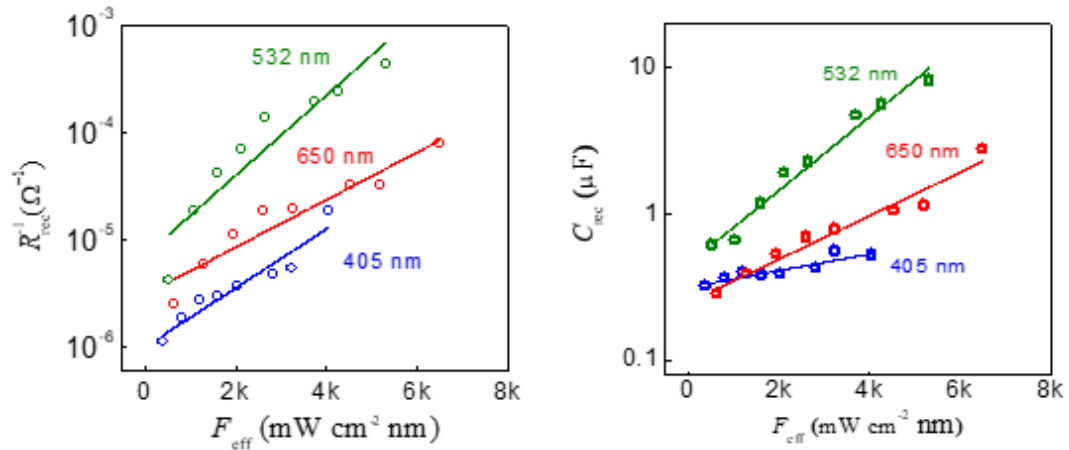
【圖 4-14】為 R_{rec}^{-1} 和 C_{rec} 的有效光子通量密度圖，其中 C_{rec} 是 CPE_{rec} 的相對應電容。從中可以發現到 R_{rec} 和 C_{rec} 對 F_{ph} 有強烈的反應。並且因為本研究所使用的鈣鈦礦主動層為 p type 的鈣鈦礦，如此一來空乏區應該就是在 perovskite 與 TiO_2 間的界面，recombination 也就在這裡。因此， R_{rec} 和 C_{rec} 可以認為是 perovskite 與 TiO_2 界面間的電阻和電容。

光電流 (I_{ph}) 會在 R_s 上引起壓降 (ΔV)，因此 ΔV 就充當為 perovskite 與 TiO_2 間 p-n junction 的正向偏壓。所以，假設 p-n junction 的電流遠小於 I_{ph} 時，p-n junction 的電導 R_{rec}^{-1} 就會隨著 ΔV 的增加而增加，可以寫成下列關係：

$$R_{rec}^{-1} \propto e^{e\Delta V/2kT} \quad (4.9)$$

關係式(4.5)解釋了 $\log(R_{rec}^{-1})$ 和 F_{ph} 之間的關係，如【圖 4-14】所示。相對的， C_{rec} 也會隨著光功率密度的增加而增加，因為空乏區會在正向偏壓下減小。同樣的，532 nm 雷射對 R_{rec} 和 C_{rec} 的影響大於其

他兩支波長雷射。

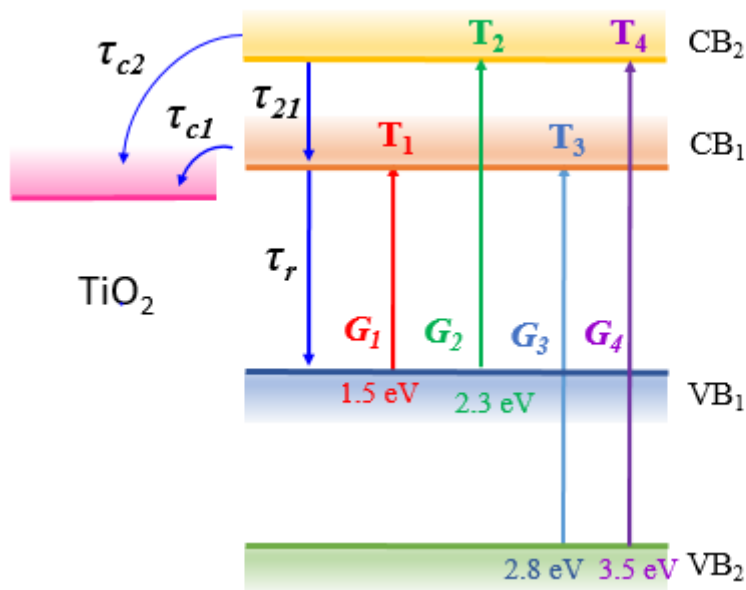


【圖 4-14】405 nm、532 nm 與 650 nm 雷射的 R_{rec}^{-1} 和 C_{rec} 的有效光子通量密度圖。

4-6 鈣鈦礦太陽能電池行為解釋

為了解釋 R_p 會隨著單位面積瓦數的增加而減少，此處引入了 time constant(τ)來進行探討。三支雷射與 time constant 的關係圖[32]，如

【圖 4-15】所示。



【圖 4-15】time constant 的關係圖。

其中本研究 650 nm 雷射、532 nm 雷射和 405 nm 雷射激發，分別激發出 T₁、T₂ 和 T₃ 的吸收躍遷。並將載子從第一個價帶激發至第一個導帶的過程以 G₁ 代表，從第一個價帶激發至第二個導帶的過程以 G₂ 代表，從第二個價帶激發至第一個導帶的過程以 G₃ 代表。從第二個導帶掉回第一個導帶的 relaxation time constant 和從第一個導帶掉回第一個價帶的 recombination time constant，則分別以 τ_{21} 和 τ_r 作為代表。另外，在兩個導帶都有一些載子會跑到 TiO₂ 層進行收集，它們的 time constant 分別以 τ_{c2} 和 τ_{c1} 作為代表。下面關係式的推導是在本校吳桂光教授的幫忙下所得到的。

為了不要讓式子過於冗長，可以先定義以下關係式：

$$\frac{1}{\tau''} = \frac{1}{\tau_{21}} + \frac{1}{\tau_{c2}} \quad (4.10)$$

$$\frac{1}{\tau'} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{c1}} \quad (4.11)$$

然後，分別從 conduction band 2 和 conduction band 1 進行探討，
可以寫成下列關係式：

$$\frac{dn_2}{dt} = G_2 - \frac{n_2}{\tau''} \quad (4.12)$$

$$\frac{dn_1}{dt} = G_1 + \frac{n_2}{\tau_{21}} - \frac{n_1}{\tau'} \quad (4.13)$$

假設 $n_2(0) = n_{20}$ 並根據關係式(4.12)可以得到：

$$n_2 = n_{20}e^{-t/\tau''} + \tau''G_2 \quad (4.14)$$

把關係式(4.14)代回關係式(4.13)後，可以寫成：

$$\frac{dn_1}{dt} = \left(G_1 + \frac{\tau''}{\tau_{21}}G_2\right) + \frac{n_{20}}{\tau_{21}}e^{-t/\tau''} - \frac{n_1}{\tau'} \quad (4.15)$$

接著，分成兩種情況來進行討論，在 complementary function 的
情況下：

$$n_1 = Ae^{-t/\tau'} \quad (4.16)$$

在 particular solution 的情況下：

$$n_1 = a + be^{-t/\tau''} \quad (4.17)$$

把關係式(4.17)代回關係式(4.15)後，可以得到：

$$\frac{-b}{\tau''} e^{-t/\tau''} = \left(G_1 + \frac{\tau''}{\tau_{21}} G_2 \right) + \frac{n_{20}}{\tau_{21}} e^{-t/\tau''} - \frac{(a+be^{-t/\tau''})}{\tau'} \quad (4.18)$$

$$a = \tau' \left(G_1 + \frac{\tau''}{\tau_{21}} G_2 \right) \quad (4.19)$$

$$\frac{-b}{\tau''} = \frac{n_{20}}{\tau_{21}} - \frac{b}{\tau'} \quad (4.20)$$

接著，一樣為了式子不要過於冗長，定義下列關係式：

$$\frac{1}{\tau_0} = \frac{1}{\tau'} - \frac{1}{\tau''} \quad (4.21)$$

根據關係式(4.16)與(4.17)，可以得到：

$$b = n_{20} \frac{\tau_0}{\tau_{21}} \quad (4.22)$$

根據關係式(4.16)、(4.19)與(4.22)，可以寫成：

$$n_1 = A e^{-t/\tau'} + n_{20} \frac{\tau_0}{\tau_{21}} e^{-t/\tau''} + \tau' \left(G_1 + \frac{\tau''}{\tau_{21}} G_2 \right) \quad (4.23)$$

假設 $n_1(0) = n_{10}$ ：

$$A + n_{20} \frac{\tau_0}{\tau_{21}} + \tau' \left(G_1 + \frac{\tau''}{\tau_{21}} G_2 \right) = n_{10} \quad (4.24)$$

$$A = n_{10} - n_{20} \frac{\tau_0}{\tau_{21}} - \tau' \left(G_1 + \frac{\tau''}{\tau_{21}} G_2 \right) \quad (4.25)$$

將關係式(4.23)與(4.25)合併後，在所有情況下可以得到：

$$n_1 = \left[n_{10} - n_{20} \frac{\tau_0}{\tau_{21}} - \tau' \left(G_1 + \frac{\tau''}{\tau_{21}} G_2 \right) \right] e^{-t/\tau'} + n_{20} \frac{\tau_0}{\tau_{21}} e^{-t/\tau''} + \tau' \left(G_1 + \frac{\tau''}{\tau_{21}} G_2 \right) \quad (4.26)$$

得到所有情況下的條件下，分成兩種情況討論，先是暫態：

在此處，可以把 G_1 與 G_2 視為 0，

因此，根據假設，可以把關係式(4.26)寫為：

$$n_1 = \left(n_{10} - n_{20} \frac{\tau_0}{\tau_{21}} \right) e^{-t/\tau'} + n_{20} \frac{\tau_0}{\tau_{21}} e^{-t/\tau''} \quad (4.27)$$

暫態討論完後換討論穩定態：

根據穩定態的情況可以寫出下列關係式：

$$\frac{dn_2}{dt} = G_2 - \frac{n_2}{\tau''} = 0 \quad (4.28)$$

$$\frac{dn_1}{dt} = G_1 + \frac{n_2}{\tau_{21}} - \frac{n_1}{\tau'} = 0 \quad (4.29)$$

然後，根據關係式(4.28)與(4.29)，可以得出：

$$n_2 = \tau'' G_2 \quad (4.30)$$

$$n_1 = \tau' \left(G_1 + \frac{\tau''}{\tau_{21}} G_2 \right) \quad (4.31)$$

因此，載子在穩定態的整體關係式可以寫成：

$$n = \tau'' G_2 + \tau' \left(G_1 + \frac{\tau''}{\tau_{21}} G_2 \right) \approx \tau'' G_2 + \tau' G_1 \quad (4.32)$$

當得到載子與 time constant 的關係式後，為了解釋章節 4-5 所觀察到的現象，引入了 apparent relaxation times (τ_{ap}) 來做進一步的闡述。
 τ_{ap} 其實是結合了 τ_{21} 、 τ_r 、 τ_{c1} 和 τ_{c2} 。當然，如果要更完整且精確的解釋，需要進一步研究以及描述相關時間常數對 τ_{ap} 的定量分析，這裡僅僅只是提供了時間常數影響的定性說明。

一般來說，鈣鈦礦通常會表現出很長的 τ_r (> 100 ns)，這也造就了高的光電荷濃度[29] [33]。此外，可以藉由 TiO_2 層快速的收集光生電子，因為 τ_c (約為 10 ns) 相比於 τ_r 是非常小的，這也造就了非常高的光電荷收集效率[34]。因此，若符合上述所說情況， τ_c 遠小於 τ_r 時， τ_{ap} 就幾乎可以說是由 τ_c 貢獻。那麼由於 CB_2 的能量比較高，可以料想到 τ_{c2} 會比 τ_{c1} 要來的小，而 τ_{c2} 和 τ_{c1} 又分別是從 CB_2 和 CB_1 貢獻給 τ_{ap} 。

從使用的三種波長的雷射來看，650 nm 雷射只能通過 T_1 激發電子到 CB_1 ，因此，受到 650 nm 激發的 τ_{ap} 只會跟 τ_{c1} 有關。反觀 532 nm 與 405 nm 雷射，都可以藉由 T_2 激發電子到 CB_2 ， τ_{ap} 就會跟 τ_{c1} 與 τ_{c2} 都有關，這也造就了他們的 τ_{ap} 會比受 650 nm 激發的 τ_{ap} 要小。也就是說， CB_2 處的電子濃度越高， τ_{ap} 就越小。從實驗上猜測，532 nm 激發的 τ_{ap} 比 405 nm 激發的要小，這意味著 532 nm 光子通過 T_2 激發到 CB_2 的概率更高。藉由 τ_r 與 τ_{ap} ，可以把鈣鈦礦的光電流定義成下列關係式[35]：

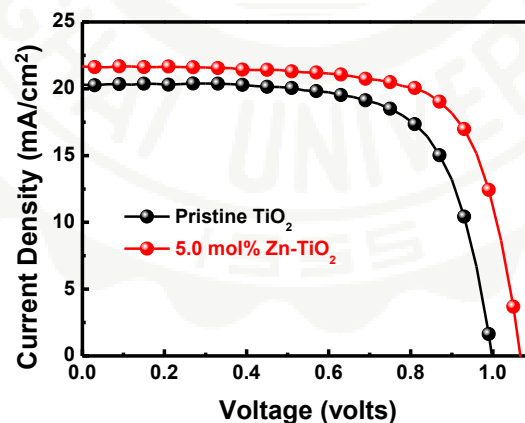
$$I_{ph} = eGAd\tau_r/\tau_{ap} \quad (4.33)$$

其中 G 是光電荷的產生率，主要是受鈣鈦礦的吸收光譜影響，對波長並不敏感， τ_r 也不隨波長變化。因此， CB_2 處非常小的 τ_{c2} 解釋了對 532 nm 雷射的光電導響應。這對於鈣鈦礦太陽能電池的設計提

供了一個非常重要的信息。隨著更多的電子被激發到 CB_2 ，鈣鈦礦的光伏性能可以得到增強。這可以通過增加 T_2 吸收躍遷的橫截面，並在 CB_2 處產生更多的電子態密度來實現，以促進 T_2 的概率。

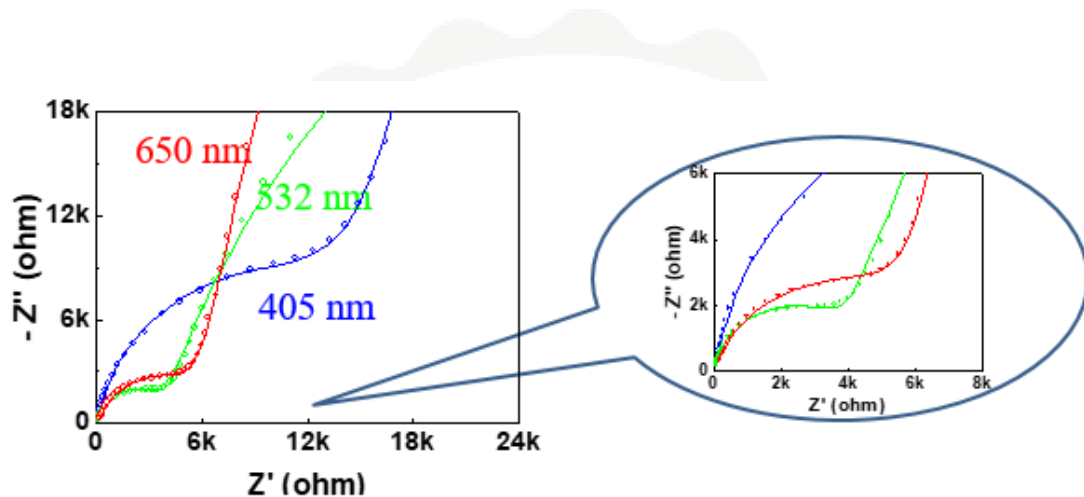
4-7 鋅摻雜的有無對鈣鈦礦太陽能電池的影響

首先，根據長庚大學化工與材料工程學系提供的 JV 曲線圖，如【圖 4-16】所示，可以觀察到，從沒有 Zn 摻雜的鈣鈦礦太陽能電池到有 Zn 摻雜的鈣鈦礦太陽能電池，幾乎所有的行為都有顯著的提升。 J_{sc} 從 20.30 mA/cm^2 升至 21.66 mA/cm^2 ， V_{oc} 從 1.00 V 升至 1.07 V ， FF 從 69.40% 升至 71.70% ；在 PCE 方面從 14.05% 升至 16.56% 。



【圖 4-16】不同 TiO_2 層鈣鈦礦太陽能電池的 JV 曲線圖。

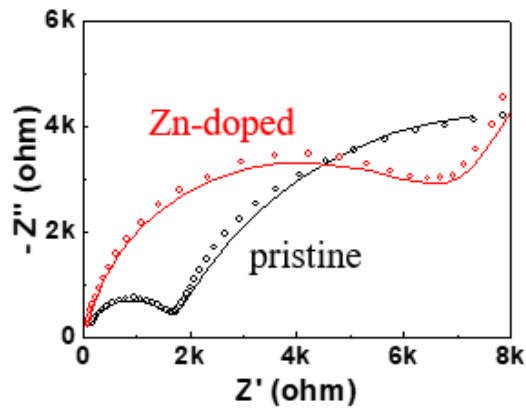
【圖 4-17】為 405 nm、532 nm 與 650 nm 雷射在 4 mW/cm^2 時量測所得的 Nyquist plot 比較圖。可以很明顯的看出有摻鋅的鈣鈦礦太陽能電池在 532 nm 雷射的照射下也表現出最低的阻抗。



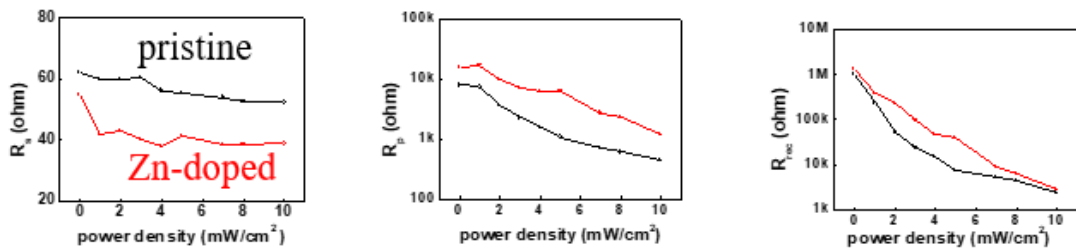
【圖 4-17】405 nm、532 nm 與 650 nm 雷射在光功率密度為 4 mW/cm^2 時量測所得的 Nyquist plot 圖。

【圖 4-18】為有無摻雜鋅的鈣鈦礦太陽能電池在 4 mW/cm^2 時的 Nyquist plot 比較圖，以 532 nm 的雷射為代表。並且比較了在不同光功率密度條件下時，有無摻雜鋅對鈣鈦礦太陽能電池 R_s 、 R_p 和 R_{rec} 的影響，一樣以 532 nm 的雷射為代表，如【圖 4-19】所示。可以發現到有摻雜鋅的鈣鈦礦太陽能電池的 R_p 比沒有摻雜鋅的鈣鈦礦太陽能電池要來的大， R_s 則是沒有摻雜鋅的鈣鈦礦太陽能電池要比較大，

而 R_{rec} 則相差不大。



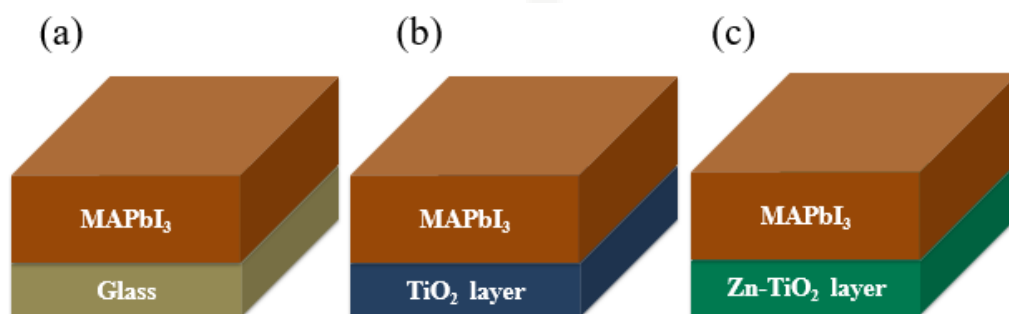
【圖 4-18】有無摻雜鋅的鈣鈦礦太陽能電池的 Nyquist plot 圖。



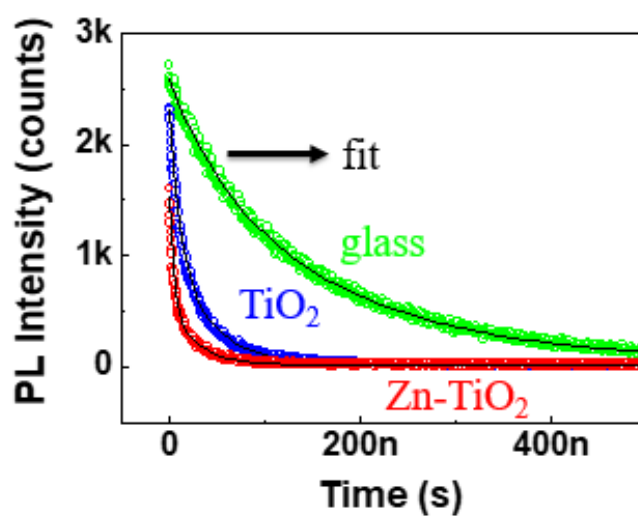
【圖 4-19】不同光功率密度條件下，有無摻雜鋅對鈣鈦礦太陽能電池 R_s 、 R_p 和 R_{rec} 的影響。

為了更深入的瞭解上述觀察到的情況，麻煩長庚大學的詹順翔同學準備了下列三種結構的樣品：(a) MAPbI_3 覆蓋於玻璃基板上 (b) MAPbI_3 與玻璃基板中塗抹了一層沒有鋅摻雜的 TiO_2 (c) MAPbI_3 與玻

玻璃基板中塗抹了一層鋅摻雜的 TiO_2 ，如【圖 4-20】所示。並以 440 nm 的雷射對此三種樣品進行 Time-Resolved Photoluminescence (TRPL) 的量測，量測結果如【圖 4-21】所示。



【圖 4-20】(a) MAPbI_3 覆蓋於玻璃基板上 (b) MAPbI_3 與玻璃基板中塗抹了一層沒有鋅摻雜的 TiO_2 (c) MAPbI_3 與玻璃基板中塗抹了一層鋅摻雜的 TiO_2 。



【圖 4-21】上述三種樣品的 TRPL 量測結果。

量測完後，以下列關係式分別對其 fitting：

$$y = y_0 + A_1 e^{-x/\tau'} + A_2 e^{-x/\tau''} \quad (4.34)$$

fitting 後所得到的各項參數數值如【表 4-3】所示。

【表4-3】TRPL量測後fitting結果。

Compact layer	τ'		τ''	
	A1	(ns)	A2	(ns)
Glass	1872	66	2310	180
TiO ₂	2.8×10^5	10	4277	40
Zn-TiO ₂	3.4×10^6	6	2614	31

單純從定性分析上來看，根據下述關係式：

$$\tau_{ap} = \frac{A_1 \tau' + A_2 \tau''}{A_1 + A_2} \quad (4.35)$$

可以計算出當接觸面為 Glass、TiO₂ 與 Zn-TiO₂ 時， τ_{ap} 分別為 128 ns、10 ns 與 6 ns。根據關係式(4.33)可以得知，當 τ_{ap} 越小時， I_{ph} 就越大， R_p 也就越大。因此有摻雜鋅的鈣鈦礦太陽能電池的 R_p 就會比沒有摻雜鋅的鈣鈦礦太陽能電池要來的大。至於為甚麼 R_s 是有摻雜鋅的鈣鈦礦太陽能電池比較小，猜測可能是下述兩點原因。第一種可能，因為 I_{ph} 比較大，改善了鈣鈦礦與 spiro-OMeTAD 之間的界面。第二種可能則是 TiO₂ 層的電阻變小了。

第五章 結論

本研究觀察到了使用 CP CE 的 DSC 的光伏性能會隨著鍛燒溫度的升高而提高。在 300 °C 下鍛燒可提高 CP 膜的結晶質量，因此 CE 體積中的載流子輸送更有效，從而導致 R_s 的改善。此外，SEM 和 PES 的結果表明，鍛燒後 CP 的粗糙度和功函數均增加。CP CE 中三碘化物的高還原率歸因於表面積的增加和 CP 的功函數與三碘化物的還原電位之間的能量匹配。因此，CP 非常適合作為 CE 替代品的潛在候選者。

鈣鈦礦太陽能電池的部分，使用阻抗頻譜來觀察不同光波長的雷射與不同光強度的雷射對鈣鈦礦太陽能電池的影響。實驗結果可以發現，不論是鈣鈦礦主動層的電阻(R_p)或是鈣鈦礦主動層與二氧化鈦層間的電子電洞對再結合電阻(R_{rec})，都會隨著單位面積瓦數的增加而減少。 R_p 與 R_{rec} 變小的原因主要是因為 I_{ph} 變大所致，分別受到 τ_{ap} 變小與 ΔV 變大的影響。根據阻抗的光功率依賴性，鈣鈦礦層對 532 nm 激發表現出高的光電導響應，鈣鈦礦的多個能級之間的光吸收躍遷解釋了光電導響應的波長依賴性。532 nm 光子通過 T_2 躍遷激發更多電子到 CB_2 ，並且 CB_2 處的 τ_{c2} 比較小導致對 532 nm 照射的高光電導響應。

另外，摻雜 Zn 之後的鈣鈦礦太陽能電池， R_p 比沒有摻雜 Zn 的

鈣鈦礦太陽能電池來的大，主要是因為當 τ_{ap} 變小時， I_{ph} 就變大， R_p 也比較大。至於為甚麼 R_s 是有摻雜鋅的鈣鈦礦太陽能電池比較小，猜測可能是下述兩點原因。第一種可能，因為 I_{ph} 比較大，改善了鈣鈦礦與 spiro-OMeTAD 之間的界面。第二種可能則是 TiO_2 層的電阻變小了。



參考文獻

- [1] H. Tsubomura, M. Matsumura, Y. Nomura, T. Amamiya, Dye sensitized zinc oxide: aqueous electrolyte: platinum photocell. *Nature*, 1976. 261: p. 402-403.
- [2] B. O'Regan, M. Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 1991. 353: p. 737-740.
- [3] Md. K. Nazeeruddin, Etienne Baranoff, M. Grätzel, Dye-sensitized solar cells: A brief overview. *Solar Energy*, 2011. 85:p. 1172-1178.
- [4] Akihiro Kojima, Kenshiro Teshima, Yasuo Shirai, Tsutomu Miyasaka, Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 2009. 131(17): p. 6050-6051.
- [5] Julian Burschka, Norman Pellet, Soo-Jin Moon, Robin Humphry-Baker, Peng Gao, Mohammad K. Nazeeruddin, M. Grätzel, Sequential deposition as a route to high-performance perovskite sensitized solar cells. *Nature*, 2013. 499: p. 316-319.
- [6] Mingzhen Liu, Michael B. Johnston, Henry J. Snaith, Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature*, 2013. 501: p. 395-398.
- [7] Michael M. Lee, Joël Teuscher, Tsutomu Miyasaka, Takuro N. Murakami, Henry J. Snaith, Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. *Science*, 2012. 338: p. 643-647.
- [8] Y. Maeno, H Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. G. Bednorz, F. Lichtenberg, Superconductivity in a layered perovskite without copper. *Nature* 1994. 372: p. 532-534.
- [9] J. M. Tarascon, L. H. Greene, P. Barboux, W. R. McKinnon, G. W. Hull, 3d-metal doping of the high-temperature superconducting perovskites La-Sr-Cu-O and Y-Ba-Cu-O. *Physical Review B*, 1987. 36(16): p. 8393-8401.

- [10] Hui-Seon Kim, Chang-Ryul Lee, Jeong-Hyeok Im, Ki-Beom Lee, Thomas Moehl, Arianna Marchioro, Soo-Jin Moon, Robin Humphry-Baker, Jun-Ho Yum, Jacques E. Moser, M. Grätzel, Nam-Gyu Park, Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%. *Scientific Reports*, 2012. 591(2): 00591.
- [11] Jeong-Hyeok Im, Jaehoon Chung, Seung-Joo Kim, Nam-Gyu Park, Synthesis, structure, and photovoltaic property of a nanocrystalline 2H perovskite-type novel sensitizer (CH₃CH₂NH₃)PbI₃. *Nanoscale Research Letters*, 2012. 353(7): p. 1-7.
- [12] Hao Hu, Bo-Lei Chen, Cheng-Hao Bu, Qi-Dong Tai, Feng Guo, Sheng Xu, Jun-Hua Xu, Xing-Zhong Zhao, Stability study of carbon-based counter electrodes in dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 2011. 56(24): p. 8463-8466.
- [13] Jin Hyuck Heo, Sang Hyuk Im, Jun Hong Noh, Tarak N. Mandal, Choong-Sun Lim, Jeong Ah Chang, Yong Hui Lee, Hi-jung Kim, Arpita Sarkar, Md. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, Sang Seok, Efficient inorganic-organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors. *Nature Photonics*, 2013. 7: p. 486-491.
- [14] Kiyooki Imoto, Kohshin Takahashi, Takahiro Yamaguchi, Teruhisa Komura, Jun-ichi Nakamura, Kazuhiko Murata, High-performance carbon counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2003. 79(4): p. 459-469.
- [15] Ming-Yu Yen, Chuan-Yu Yen, Shu-Hang Liao, Min-Chien Hsiao, Cheng-Chih Weng, Yu-Feng Lin, Chen-Chi M. Ma, Ming-Chi Tsai, Ay Su, Kuan-Ku Ho, Po-Lan Liu, A novel carbon-based nanocomposite plate as a counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Composites Science and Technology*, 2009. 69(13): p. 2193-2197.
- [16] 邱冠迪，「斜角蒸鍍二氧化鈦薄膜之光學性質與在染料敏化太陽能電池的運用」，國立東華大學，碩士論文，民國 100 年。

- [17] M. Grätzel, The Advent of Mesoscopic Injection Solar Cells. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 2006. 14: p. 429-442.
- [18] S. Y. Huang, G. Schlichthörl, A. J. Nozik, M. Grätzel, and A. J. Frank, Charge Recombination in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells. *J. Phys. Chem. B*, 1997. 101(14): p. 2576-2582.
- [19] Alison B. Walker, L. M. Peter, K. Lobato and P. J. Cameron, Analysis of Photovoltage Decay Transients in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. B*, 2006. 110: p. 25504-25507.
- [20] P. J. Cameron and L. M. Peter, How Does Back-Reaction at the Conducting Glass Substrate Influence the Dynamic Photovoltage Response of Nanocrystalline Dye-Sensitized Solar Cells?. *J. Phys. Chem. B*, 2005. 109(15): p. 7392-7398.
- [21] Ming-Chung Wu, Shun-Hsiang Chan, Kun-Mu Lee, Shih-Hsuan Chen, Meng-Huan Jao, Yang-Fang Chene and Wei-Fang Su, Enhancing the efficiency of perovskite solar cells using mesoscopic zinc-doped TiO₂ as the electron extraction layer through band alignment. *J. Mater. Chem. A*, 2018.
- [22] Liyuan Han, Naoki Koide, Yasuo Chiba, Takehito Mitate, Modeling of an equivalent circuit for dye-sensitized solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 2004. 84(13): p. 2433-2435.
- [23] 奈米通訊 2008 年第 15 卷第 4 期 NDL 國家奈米實驗室。
- [24] Ming-Chung Wu, Shun-Hsiang Chan, Meng-Huan Jao, Wei-Fang Su, Enhanced short-circuit current density of perovskite solar cells using Zn-doped TiO₂ as electron transport layer. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016. 157: p. 447-453.
- [25] Jikun Chen, Kexin Li, Yanhong Luo, Xiaozhi Guo, Dongmei Li, Minghui Deng, Shuqing Huang, Qingbo Meng, A flexible carbon counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Carbon* 2009. 47(11): p. 2704-2708.
- [26] Mingxing Wu, Xiao Lin, Tonghua Wang, Jieshan Qiu, Tingli Ma, Low-cost dye-sensitized solar cell based on nine kinds of carbon counter electrodes. *Energy Environ. Sci.*, 2011. 4: p. 2308-2315.

- [27] Soumyendu Roy, Reeti Bajpai, Ajay Kumar Jena, Pragyensh Kumar, Neha kulshrestha, D. S. Misra, Plasma modified flexible bucky paper as an efficient counter electrode in dye sensitized solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 2012. 5: p. 7001-7006.
- [28] D. K. Chaudhary, P. Kumar, L. Kumar, Impact of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -PCBM bulk heterojunction active layer on the photovoltaic performance of perovskite solar cells. *Chemical Physics Letters*, 2017. 685: p. 210-216.
- [29] Zhaodong Chu, Mengjin Yang, Philip Schulz, Di Wu, Xin Ma, Edward Seifert, Liuyang Sun, Xiaoqin Li, Kai Zhu and Keji Lai, Impact of grain boundaries on efficiency and stability of organic-inorganic trihalide perovskites. *Nature Communications*, 2017. 8: 2230.
- [30] Qingfeng Dong, Yanjun Fang, Yuchuan Shao¹, Padhraic Mulligan, Jie Qiu, Lei Cao, Jinsong Huang, Electron-hole diffusion lengths $>175 \mu\text{m}$ in solution grown $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ single crystals. *Scienceexpress*, 2015. 1126(10): p. 1-4.
- [31] Yang Li, Li Ji, Rugeng Liu, Chengxi Zhang, Chun Hong Mak, Xingli Zou, Hsin-Hui Shen, Shao-Yuan Leu and Hsien-Yi Hsu, A review on morphology engineering for highly efficient and stable hybrid perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A*, 2018. 6: p. 12842-12875.
- [32] Hsin-An Chen, Ming-Hsien Lee and Chun-Wei Chen, Wavelength-dependent optical transition mechanisms for light-harvesting of perovskite MAPbI_3 solar cells using first-principles calculations. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016. 4(23): p. 5248-5254.
- [33] Yong Hui Lee, Jingshan Luo, Min- Kyu Son, Peng Gao, Kyung Taek Cho, Jiyoun Seo Shaik, M. Zakeeruddin, Michael Grätzel and Mohammad Khaja Nazeeruddin, Enhanced Charge Collection with Passivation Layers in Perovskite Solar Cells. *Advanced Materials*, 2016. 28(20): p. 3966-3972.
- [34] Jiangjian Shi, Yanhong Luo, Huiyun Wei, Jianheng Luo, Juan Dong, Songtao Lv, Junyan Xiao, Yuzhuan Xu, Lifeng Zhu, Xin Xu, Huijue

Wu, Dongmei Li and Qingbo Meng, Modified Two-Step Deposition Method for High-Efficiency $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Heterojunction Solar Cells. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014. 6(12): p. 9711-9718.

[35] Chuang, S.L., Physics of Optoelectronic Devices. 1995: Wiley.

