

東海大學化學研究所

碩士學位論文

研究二維結構鈣鈦礦材料於太陽能電池之效能  
並提升轉換效率

**Studies of Two-dimensional Perovskites  
Materials in Solar Cell and Improvement of  
their Conversion Efficiency**

研究生：王斯坦 (Szu-Tan Wang)

指導教授：王迪彥博士

中華民國 108 年 06 月

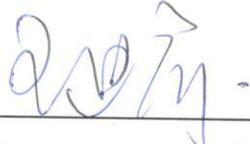
東海大學碩士班研究生  
論文指導教授推薦書

化學系 碩士班 王斯坦 君所提之論文

研究二維結構鈣鈦礦材料於太陽能電池之效能並  
提升轉換效率

Studies of Two-dimensional Perovskites Materials in  
Solar Cell and Improvement of their Conversion  
Efficiency

係由本人指導撰述，同意提付審查。

指導教授  (簽章)

108 年 6 月 27 日

東海大學碩士班研究生  
論文口試委員審定書

化學系 碩士班 王斯坦 君所提之論文

研究二維結構鈣鈦礦材料於太陽能電池之效能並  
提升轉換效率

Studies of Two-dimensional Perovskites Materials in  
Solar Cell and Improvement of their Conversion  
Efficiency

論文口試委員會 召集人 賴英煌 (簽章)

委員 沈偉行  
張明杰  
王心  
郭聰榮

中華民國 108 年 06 月 21 日

## 誌謝

承蒙王迪彥老師的細心指導，在學業理論及實驗方法，耐心地給予諸多建議與教誨，讓專題論文內容更為完整，為日後的實驗實作奠定基礎，在此表達由衷的感謝。另外感謝張源杰老師，不僅提供了實驗上的設備，也給予我很多建議以及方向幫助我完成我的論文。

在實驗的製作過程中，受到實驗室同學嘉哲、奕嘉、延根、天生、Shivaraj、Swathi 以及學長姐柔均、毓斌的耐心教導與協助，幫助我們解決研究過程中所遇到的種種困難。也要感謝張源杰老師實驗室的文聖、羿君、曼伶、薪奮、睿瑜，以及台大的少谷和威辰，感謝你們提供許多鈣鈦礦太陽能電池的知識和技巧。只要提出任何疑問請教，大家都能有耐心不遺餘力的協助，因此能夠讓我們能在有限的時間獲得豐碩的成果，也要感謝學弟妹于婷、家銘、浩平、新仁、政男、紀堯、宇丞、冠璋、雯卉、志賢、珮萱、洛安、家甫 互相幫忙實驗室當中的大小事，再次表達感謝之意。

最後要感謝我的父母和姐姐，在我背後給予支持、鼓勵與包容，使我能順利完成專題製作。謹以此誌謝獻給所有關心我的人。

## 中文摘要

近年來有機-無機鈣鈦礦太陽能電池重屬矚目，由於其極高的吸收係數與極佳的光電轉換效率，並且屬於直接能隙，因此能夠降低太陽能電池的厚度，並且達到滿高的太陽能元件效率。

目前有各類鈣鈦礦電池被發展，許多電子傳輸層、鈣鈦礦主動層和電洞傳輸層相繼的被交換或取代。不過目前高效率的元件主體仍然以高溫燒結的二氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )做為電子傳輸層以及三維沉積甲胺鉛碘( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ )作為吸光層和 Spiro-OMeTAD 作為電動傳輸層為主體。然而這種結構由於二氧太化鈦所需極高的燒結溫度( $550^\circ\text{C}$ )，因此會提高製作元件的難度和成本，三維的鈣鈦礦堆疊的不夠緊密，導致元件的穩定性下降和遲滯效應的發生。

本論文利用不同的低溫方法製作電子傳輸層，並且添加尿素(Urea)在二維的  $\text{BA}_2(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$  鈣鈦礦作為吸光層。  
 $\text{ITO}/\text{SnO}_2/\text{CPTA}/\text{BA}_2(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}/\text{Spiro-OMeTAD}/\text{Au}$  在 AM 1.5 太陽光照射下所得效率 7.9 %。

**關鍵字：**太陽能電池、二維有機-無機鈣鈦礦、n-i-p 是結構、高穩定性、 $\text{SnO}_2$

# ABSTRACT

Inorganic-organic perovskite solar cell are one of the most significant materials because of its high absorption and power conversion efficiency and belongs to the direct bandgap, that can make the solar cell thin and can be high efficiency.

At present, many types of perovskite solar cells have been developed, and many different electron transport layers, perovskite layers and hole transport layers have been exchanged or replaced. However high efficient perovskite solar cells still uses high temperature sintered  $\text{TiO}_2$  as the electron transport layer, 3D perovskite as the perovskite layer and Spiro-OMeTAD as the hole transport layer. However, since  $\text{TiO}_2$  needed this structure is too high sintering temperature ( $550\text{ }^\circ\text{C}$ ), and therefore increase the difficulty and cost of fabrication of the device, and the 3D perovskite is closely stacked, resulting decreased stability and have more hysteresis-free.

In our research, we using different low-temperature to be our electron transport layer, and added urea into 2D perovskite ( $\text{BA}_2(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$ ). The efficiency of 'ITO/ $\text{SnO}_2$ /CPTA/ $\text{BA}_2(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$ /Spiro-OMeTAD/Au' was 7.9 % under AM 1.5 sunlight.

**Key word:** solar cell 、 2D Inorganic-organic perovskite 、 n-i-p structure 、 high stability 、  $\text{SnO}_2$

# 總目錄

誌謝 .....	I
中文摘要 .....	II
abstract .....	III
總目錄 .....	IV
圖目錄 .....	VII
表目錄 .....	X
第一章 緒論 .....	1
1-1 前言 .....	1
1-2 太陽能電池簡介 .....	3
1-2-1 太陽能電池的光電轉換原理 .....	3
1-2-2 太陽電池世代發展 .....	5
1-2-3 太陽能電池的量測及參數介紹 .....	8
1-3 鈣鈦礦(Perovskite)太陽能電池介紹 <sup>[7]</sup> .....	12
1-3-1 鈣鈦礦太陽能電池元件結構 .....	15
1-3-2 奈米材料量子侷限效應 .....	16
1-3-3 三維與二維結構的鈣鈦礦太陽能電池 <sup>[16][17]</sup> .....	18
1-3-4 二維鈣鈦礦 $BA_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ 的晶體結構 <sup>[16]</sup> .....	19
1-4 實驗動機 .....	21

第二章 儀器設備 .....	22
2-1 儀器介紹和原理 .....	22
2-1-1 太陽光模擬器和電流密度-電壓量測設備(J-V Curve) .....	22
2-1-2 X-光粉末繞射儀(X-ray Diffraction, XRD).....	24
2-1-3 紫外光-可見光-近紅外光吸收光譜(UV-Vis-NIR Absorption Spectrometer) .....	26
2-1-4 掃描式電子式顯微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM) .....	27
2-1-5 外部量子效率(External Quantum Efficiency, EQE) .....	28
2-1-6 旋轉塗佈機(Spin Coater).....	29
2-1-7 真空蒸鍍機(Vacuum Evaporation) .....	30
第三章 實驗步驟 .....	31
3-1 實驗流程圖 .....	31
3-2 實驗藥品 .....	32
3-3 合成二維 $\text{BA}_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ 步驟 .....	34
3-3-1 合成 $(\text{BA})_2\text{PbI}_4$ ( $n=1$ ) .....	34
3-3-2 合成 $(\text{BA})_2(\text{MA})\text{Pb}_2\text{I}_7$ ( $n=2$ ) .....	35
3-3-3 合成 $(\text{BA})_2(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$ ( $n=3$ ) .....	36
3-4 元件製作步驟 .....	37

3-4-1 FTO 和 ITO 透明導電玻璃清洗.....	37
3-4-2 電子傳輸層的製備( $\text{TiO}_2$ 和 $\text{SnO}_2$ ).....	38
3-4-3 鈣鈦礦主動層的製備( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 和 $\text{BA}_2(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$ ) .....	39
3-4-4 電動傳輸層的製備與蒸鍍 Au 電極 .....	40
<b>第四章 結果與討論 .....</b>	<b>41</b>
<b>4-1 材料鑑定.....</b>	<b>41</b>
<b>4-2 主動層鈣鈦礦的元件分析.....</b>	<b>42</b>
4-2-1 三維鈣鈦礦 $\text{MAPbI}_3$ 加入添加劑 Urea .....	42
4-2-2 二維鈣鈦礦 $\text{BA}_2(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$ 加入添加劑 Urea.....	44
4-2-3 不同濃度下的二維鈣鈦礦 $\text{BA}_2(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$ .....	50
4-2-4 不同結構的二維鈣鈦礦 .....	53
4-2-5 二維鈣鈦礦結構的穩定性 .....	56
<b>4-3 電子傳輸層 <math>\text{TiO}_2</math> 與 <math>\text{SnO}_2</math> 的元件分析 .....</b>	<b>57</b>
4-3-1 二維鈣鈦礦在不同電子傳輸層 .....	57
<b>4-4 電洞傳輸層元件分析.....</b>	<b>59</b>
<b>第五章 結論與未來工作 .....</b>	<b>61</b>
<b>5-1 結論.....</b>	<b>61</b>
<b>5-2 未來工作.....</b>	<b>62</b>
<b>第六章 參考文獻 .....</b>	<b>64</b>

## 圖目錄

圖 1-1 太陽能能量的路徑圖。.....	2
圖 1-2 2000 年至 2100 年全球未來能源趨勢圖。.....	2
圖 1-3 P-N 接面的二極體元件圖。.....	4
圖 1-4 P-N 接面的二極體能帶圖。.....	4
圖 1-5 太陽能電池種類分類。.....	7
圖 1-6 I-V 曲線圖。.....	8
圖 1-7 填充因子(FF)於 I-V 曲線圖之示意圖。.....	10
圖 1-8 (左)俄羅斯礦物學家 L.A.Perovski(右)鈣鈦礦晶體 $AMX_3$ 。 .....	12
圖 1-9 (左)直接能隙圖(右)吸收係數圖。.....	13
圖 1-10 (左)擴散長度圖(右)Ambipolar character。.....	13
圖 1-11 Spiro-OMe-TAD( $N^2, N^2, N^{2'}, N^{2'}, N^7, N^7, N^{7'}, N^{7'}$ -octakis(4-methoxy-phenyl)-9,9'-spirobi[9H-fluorene]-2,2',7,7'-tetramine)的結構圖。.....	14
圖 1-12 鈣鈦礦太陽能電池形式(左)n-i-p(右)p-i-n。.....	16
圖 1-13 PCBM 的結構圖。.....	16
圖 1-14 不同維度尺寸材料的能階狀態密度與能量關係圖。 <sup>[15]</sup>	17
圖 1-15 三維結構與二維結構 0 天與 40 天下的 XRD 與效率圖比較。.....	18
圖 1-16 不同層狀結構的二維鈣鈦礦結構示意圖和 XRD。.....	19
圖 1-17 不同維數及不同層狀結構的 PL 和 UV-vis 圖。.....	20
圖 2-1 空氣質量(Air Mass, AM)示意圖。.....	23

圖 2-2	太陽能電池效率量測設備。	23
圖 2-3	晶體繞射 X 光時，布拉格方程式之幾何關係。	24
圖 2-4	XRD。	25
圖 2-5	UV-Vis。	26
圖 2-6	掃描式電子顯微鏡。	27
圖 2-7	量測外部量子效率儀器。	28
圖 2-8	旋轉塗佈機。	29
圖 2-9	真空蒸鍍機裝置。	30
圖 4-1	不同層狀結構的二維鈣鈦礦。	41
圖 4-2	二維鈣鈦礦 XRD 圖。	41
圖 4-3	三維鈣鈦礦在有無尿素下的 J-V 圖比較。	43
圖 4-4	二維鈣鈦礦在有無尿素下的 J-V 圖比較。	45
圖 4-5	二維鈣鈦礦在有無尿素下的 SEM 圖比較。	46
圖 4-6	二維鈣鈦礦在有無尿素下的 XRD 圖比較。	47
圖 4-7	二維鈣鈦礦在有無尿素下的 XRD 圖比較。	48
圖 4-8	二維鈣鈦礦在有無尿素下的 UV-Vis 圖比較。	49
圖 4-9	二維結構下不同濃度的元件圖比較。	51
圖 4-10	二維結構下不同濃度的 J-V 圖比較。	52
圖 4-11	不同層狀結構的二維鈣鈦礦 J-V 圖比較。	54
圖 4-12	不同層狀結構的二維鈣鈦礦 UV-vis 圖比較。	55
圖 4-13	三維結構與二維結構的鈣鈦礦長時間效率圖比較。	56
圖 4-14	不同電子傳輸層下的 J-V 圖比較。	58
圖 4-15	PCP 系列之鈣鈦礦太陽能電池電動傳輸層材料。 <sup>[19]</sup>	59

圖 4-16 不同電洞傳輸層下的 J-V 圖比較。 ..... 60

圖 5-1 沒有電子及電洞傳輸層下的 J-V 圖比較。 ..... 63



## 表目錄

表 3-1 製備元件所需藥品。.....	33
表 4-1 三維鈣鈦礦在有無尿素下的太陽能電池性能參數。.....	43
表 4-2 二維鈣鈦礦在有無尿素下的太陽能電池性能參數。.....	45
表 4-3 二維鈣鈦礦有無尿素下的晶粒尺寸大小。.....	48
表 4-4 二維結構下不同濃度的太陽能電池性能參數。.....	52
表 4-5 不同層狀結構的二維鈣鈦礦太陽能電池性能參數。.....	54
表 4-6 不同電子傳輸層下的太陽能電池性能參數。.....	58
表 4-7 不同電洞傳輸層下的太陽能電池性能參數。.....	60
表 5-1 沒有電子及電洞傳輸層下的太陽能電池性能參數。.....	63

# 第一章 緒論

## 1-1 前言

能源是社會和經濟的重要發展基礎，伴隨著人類的科技發展越來越進步，所需要的能源需求也會越來越多，像是生活中的智慧型手機到工業使用的大型機具都需使用到電力，至今人類社會發展仍然主要依賴於化石能源，但化石能源在地球上分布不均，並且終究會枯竭。隨著化石能源使用上越來越廣泛，對於地球環境上影響也越來越巨大，造成地球上嚴重的氣候變化，像是霧霾氣候(PM 2.5)或是溫室效應，因為 CO<sub>2</sub> 等這些會造成溫室效應氣體的增加，使地球的溫度提升，導致海洋溫度上升，海平面上升，冰層以及冰川加速融化，改變整個生態環境，以及危害的低海拔的國家，極端的氣候更是影響了世界各地導致巨大的損失，威脅了人類生活的持續發展，因此尋找零污染綠色能源、可永續使用的能源，是目前世界各國正在努力的目標以及方向。

目前世界上所使用的綠色能源有水能、生物能、風能、地熱能、海洋能和太陽能，這些都是相當受矚目的零污染能源，其中又以太陽能電池因理論計算效率較高且技術發展也相對成熟，是目前最受矚目。太陽傳到地球上的能量高達  $1.7 \times 10^{17}$  W/s，扣除因受到吸收、散涉及反射等作用，僅僅只有 47 %能到大氣層內，這當中又有 70 %照射到海洋當中，無法被利用(圖 1-1)，但是只要將太陽能的 1 %轉化成可用的能量，就足夠供應世界上人類將近一年的能量，因此太陽能為最具有潛力的替代能源(圖 1-2)。

到目前為止，人類對太陽能的使用和研究才正在起步當中，除

了太陽光因照射的角度而有強弱之分，和天氣所造成的間歇性，且還須克服夜間裡沒有太陽光照射的問題，使用太陽能並非是一個能夠穩定供應的能源方法，因此還需要研究如何將能源儲存的設備。像是太陽能這樣的綠色能源，人類應致力於研究以及應用，目前需要的是技術上的突破，光電轉換效率的增加，並且降低生產的成本，以及能源儲蓄的方法，太陽能產業可預期為未來發展的重點之一。

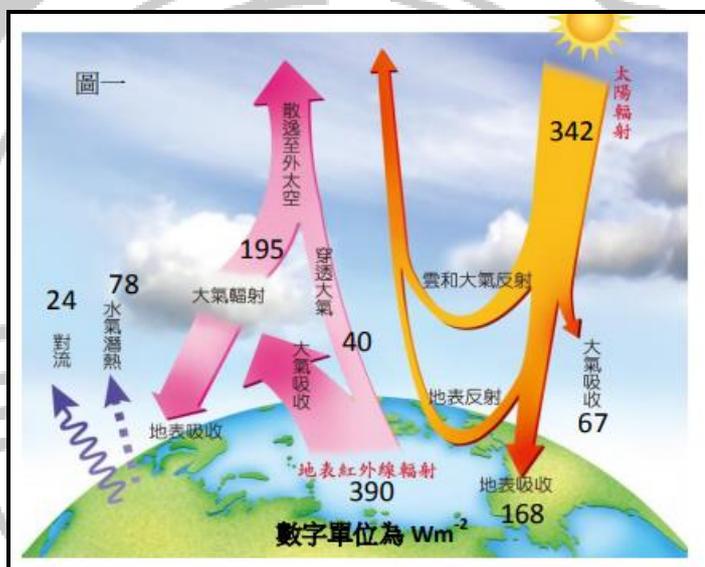


圖 1-1 太陽能能量的路徑圖。

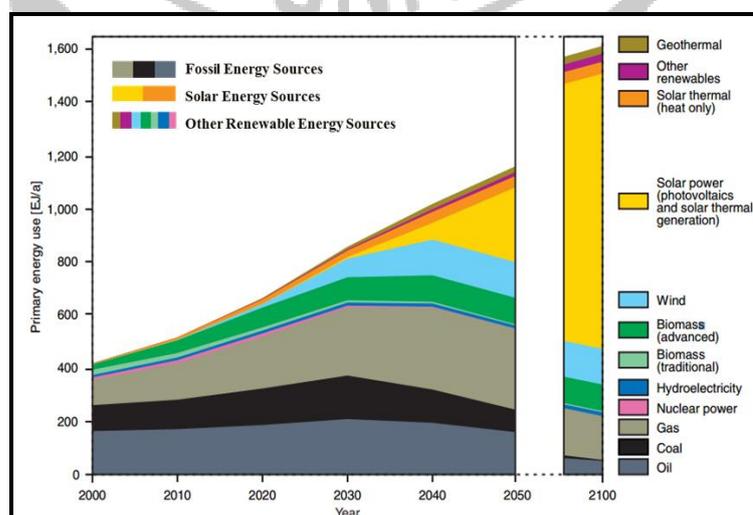


圖 1-2 2000 年至 2100 年全球未來能源趨勢圖。

## 1-2 太陽能電池簡介

太陽能電池是利用光伏打效應(Photovoltaic effect)，當太陽光輻射出不同波長的光，太陽能電池是一種可以直接將太陽光轉換成電能的光電半導體元件，又稱為半導體太陽能電池。

### 1-2-1 太陽能電池的光電轉換原理

其原理如圖(1-3、1-4)，元件中會因為多出(釋放出)一個自由電子稱為予體，也就是 N 型半導體，反之會因為少一個電子形成一個電洞稱為受體，也就是 P 型半導體。當太陽光照射至太陽能電池 P-N 接面，倘若元件吸收大於或等於其能隙(Band gap)的光能後，激發價帶(Valence band)上的電子躍遷至導帶(Conduction band)上，產生電子-電洞對(electron-hole pair)，擴散至 P-N 接面，電子與電洞都會收到內部電位的影響，電洞往電場的方向移動，而電子則往反方向移動，形成所謂的空乏區(Depletion region)，會因 P-N 接面的內建電場(Build-in electric field)而分開，電子流向 N 型半導體，電洞則會往 P 型半導體移動，最後經由導線形成迴路。在外電路中即有光生電流通過，因此可以將光能轉換成電能。

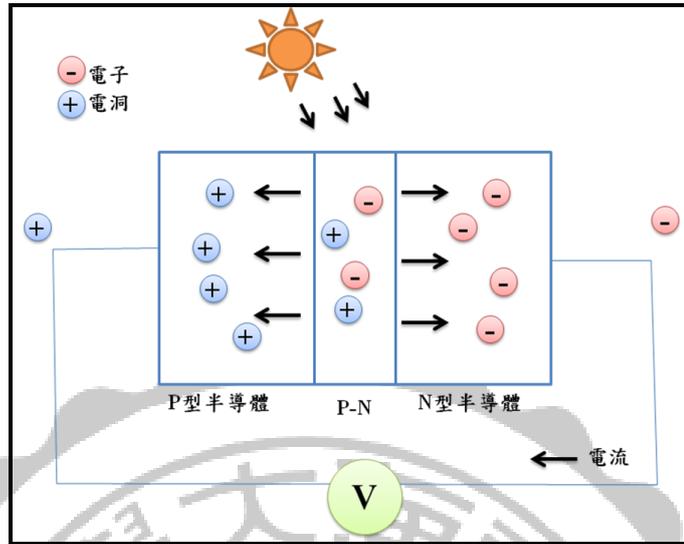


圖 1-3 P-N 接面的二極體元件圖。

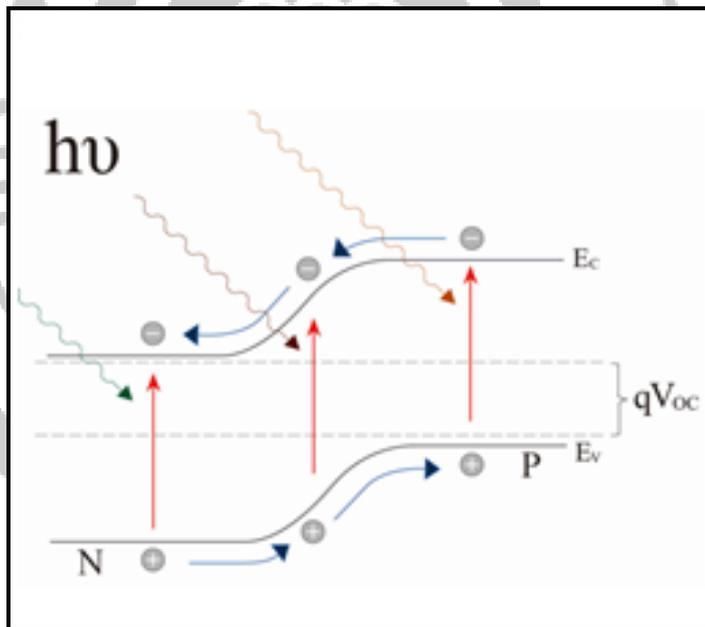


圖 1-4 P-N 接面的二極體能帶圖。

## 1-2-2 太陽電池世代發展

西元 1839 年，法國物理學家 Edmund Becquerel 觀察到將白金電極表面上鍍一層銀並將其浸泡在電解液中，將其照光將會有電流產生，此現象稱之為光伏打效應<sup>[1]</sup>。西元 1876 年，William Adams 與他的學生 Richard Day 發現經由簡易的硒(Se)與兩塊加熱白金(Pt)電極觸碰後，無須施加任何而外能量即可經由光照自發性的產生光電流，此為最早的光伏打電池。西元 1883 年，Charles Fritts 使用硒半導體覆上一層極薄的金屬電極，成功做出第一顆硒太陽能電池，雖然效率僅有 1 %<sup>[2]</sup>。到了 1950 年代相關科學家對半導體物理學逐漸了解，太陽能電池的技術也逐漸發展。而太陽能電池依照使用材料的不同，主要可以分為四個世代如圖(1-5)。

### I. 矽晶半導體太陽能電池<sup>[3]</sup>

#### i. 單晶矽太陽能電池

單晶矽太陽能電池為目前發展最快以及最普及的太陽能電池，以高純度單晶矽棒為主要原料，經過摻雜 3A、5A 族元素得到的太陽能電池，其轉換效率約在 24 % 左右，但是由於所需要高存度的矽晶圓，因此提高了成本。

#### ii. 多晶矽太陽能電池

多晶矽太陽能電池大多是來自廢棄的單晶矽材料和其他矽材所組合而成，因此降低了生產成本，但也導致效率僅只有約 17 % 上下。

## II. 薄膜無機半導體太陽能電池<sup>[4]</sup>

薄膜太陽能電池的發展是因為矽材料的短缺多促使，薄膜太陽能電池的優點包含使用化學氣相沉積法製作，不會有材料短缺問題、能源回收期短、整體發電量高於矽晶太陽能電池、低照度下依然有高效率呈現。薄膜太陽能電池包含了微矽晶( $\mu\text{-Si}$ )、非晶矽( $\text{a-Si}$ )、量子點(Quantum dot)、砷化鎵( $\text{GaAs}$ )等無機半導體材料，不僅降低了生產成本，而且效率可達到 40 % 左右，但由於材料稀有且具有毒性，因而難以普及化，大多使用在航太產業領域。

## III. 有機高分子太陽能電池<sup>[5]</sup>

第三代太陽能電池主要包含有機高分子、染敏太陽能電池(DSSC)，然而染敏電池則主要以染劑作為吸光材料，此方法主要以溶液法製備，大幅降低材料成本，但是由於電解液有外洩或揮發等問題，因此穩定性不佳。

## IV. 有機-無機鈣鈦礦太陽能電池<sup>[6]</sup>

有機-無機鈣鈦礦太陽能電池主要是將染敏電池當中的電解液轉換成固態型式，解決了電解液的問題，且元件效率發展快速，為本次實驗主要的研究方向。

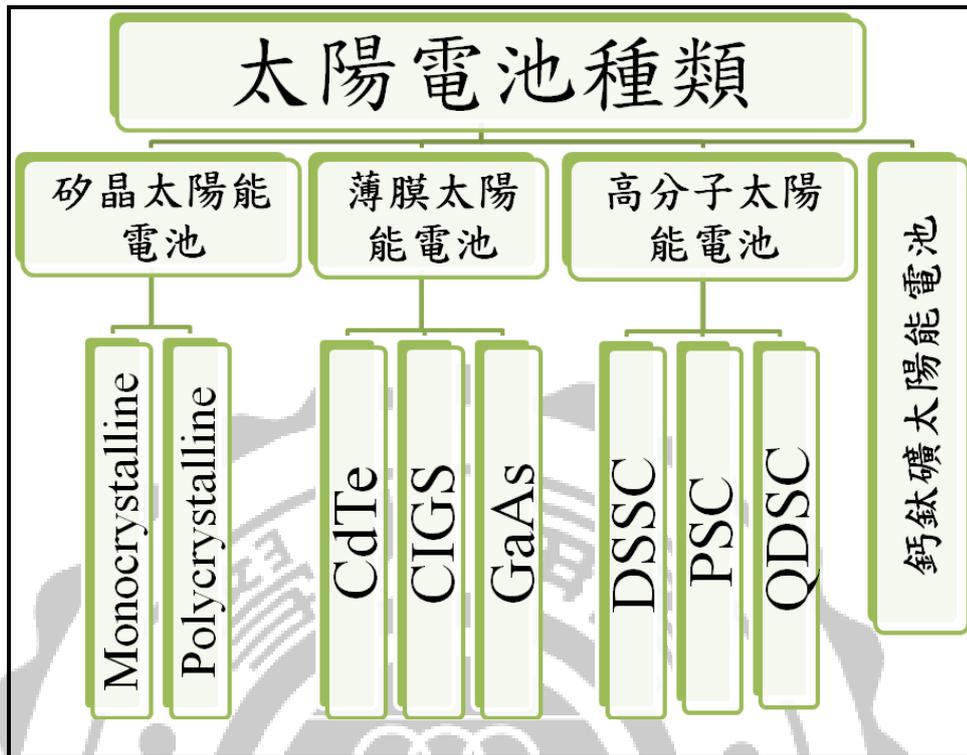


圖 1-5 太陽能電池種類分類。

### 1-2-3 太陽能電池的量測及參數介紹

量測太陽能電池的光電轉換效率，須將製作好的元件接上定電位-定電流儀器，並利用太陽光模擬器在 AM 1.5 的光源下照射，以線性掃描的方向施加順向偏壓，此時產生的光電流與施加偏壓所產生的電流為反方向，兩電流之總和對施加偏壓作圖可得到 I-V 曲線圖(如圖 1-6)。

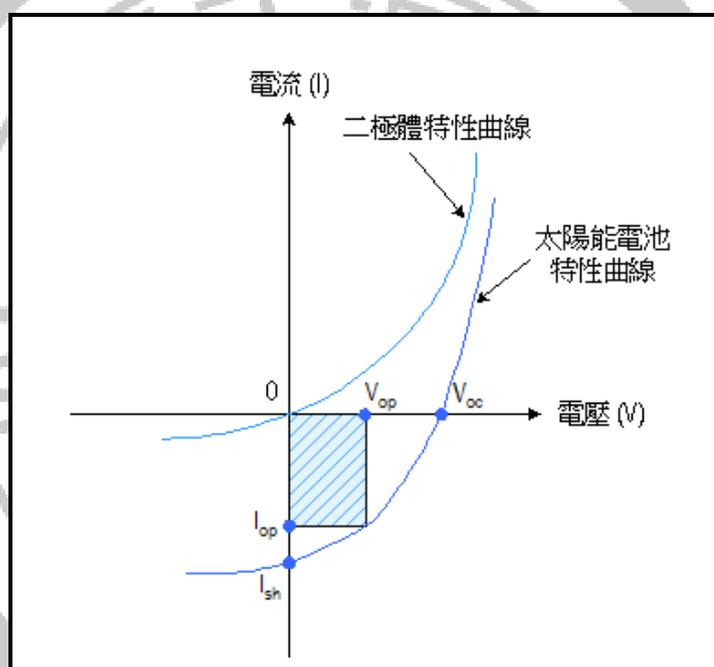


圖 1-6 I-V 曲線圖。

## I. 短路電流(Short Circuit current, $I_{sc}$ )

短路電流即為當電流通過太陽能電池時，當施加於太陽能電池的電壓  $V$  為零(當太陽能電池處於短路狀態)的電流值，稱  $I_{sc}$ ，如圖 1-6，。該短路電流物理意義為光在激發二極體之後，電子電洞對的生成與電子的收集。影響短路電流個主要參數為電子和電洞對的擴散長度和層與層之間的接觸面，當電子和電洞對均勻生成以及接觸面非常完美，短路電流的方程式可以視為：

$$I_{sc}=qG(L_n+L_p)$$

$G$ : 電子電洞對生成的速率

$L_n$ 、 $L_p$ : 分別為電子與電洞的擴散長度

## II. 開路電壓(Open Circuit Voltage, $V_{oc}$ )

開路電壓為太陽能電池於無產生任何光電流時所提供的最大電壓，其物理意義為太陽能電池所施加之偏壓正好抵銷太陽能電池因光所產生之電動勢，稱  $V_{oc}$ 。開路電壓的方程式可以視為：

$$V_{oc}=(nkT/q)\ln(I_L/I_0+1)$$

此電位差會跟電池內 P-N 接面兩端的功函數有關，也會受到元件兩端電極功函數影響，吸光層表面型態與電荷在電極的再結合造成的損失等原因也會影像到開路電壓的高低。

### III. 填充因子(Fill factor, FF)

由以上介紹短路電流和開路電壓為太陽能電池的最大電流及電壓。填充因子將視為一個參數，用來檢測 I-V 曲線圖中所量測短路電流其中包含多少是因為漏電流而造成的超估，所謂的漏電流是並非二極體吸收太陽光而激發出的光電流，而是由於短路或是元件以外的部分流進的旁路電流，而這旁路電流會加大短路電流值而超估真正的工作電流  $I_{max}$ ，因此填充因子被定義為由代表太陽能電池最大功率與  $V_{oc}$  和  $I_{sc}$  的乘積比值。填充因子的方程式可視為：

$$FF = V_{max} * I_{max} / V_{oc} * I_{sc}$$

對於太陽能電池元件，在完全沒有漏電流的發生時，其填充因子為 1，通常填充因子達到 0.6 以上其漏電流為合理範圍，所對應的 I-V 曲線圖如圖 1-7

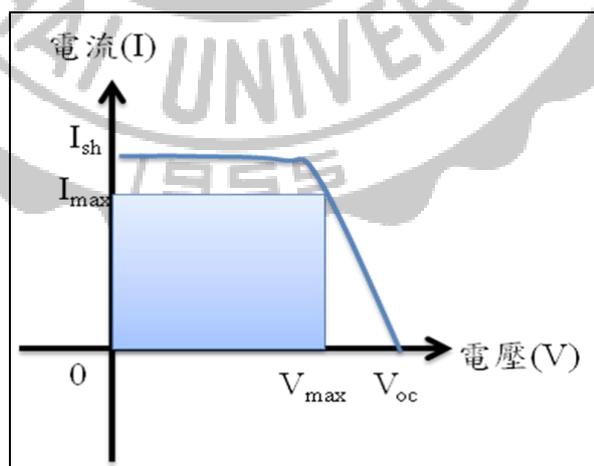


圖 1-7 填充因子(FF)於 I-V 曲線圖之示意圖。

#### IV. 光電轉換效率(Power conversion efficiency, PCE)

光電轉換效率為太陽能電池中最為重要的參數，數值高低主要用於比較太陽能電池的表現，其物理意義為太陽能電池所輸出的最大功率與入射太陽光能量的比值，所代表太陽能電池的總性能。影響光轉換效率的因素除了太陽能電池本身的性能之外，量測時的太陽光譜、太陽光的強度、溫度等都會影響，因此量測效率有一定的規範。若要量測使用於地面的太陽能電池其光源及溫度會控制在 AM 1.5 和 25 °C 下。光電轉換效率的方程式可視為：

$$\eta = I_{sc} * V_{oc} * FF$$

#### V. 內部量子效率(Monochromatic incident photon-to-electron conversion efficiency, IPCE)

內部量子效率的定義是在單位時間內單光時入射下由光子產生的電子數的效率。內部量子效率的方程式可視為：

$$IPCE = N_e / N_p = I_{sc}(A) / P(W) * 1240 / \lambda$$

$N_e$  = 產生電子數

$N_p$  = 入射光子數

$P$  = 功率

$\lambda$  = 入射波長

### 1-3 鈣鈦礦(PEROVSKITE)太陽能電池介紹<sup>[7]</sup>

鈣鈦礦太陽能電池(Perovskite solar cell)為近年來發展迅速的一種新型太陽能電池，從染料敏化太陽能電池所衍生。而鈣鈦礦一開始被發現在鈣鈦礦石當中的鈦酸鈣( $\text{CaTiO}_3$ )化合物，之後再 1839 年俄羅斯礦物學家 L.A.Perovski 命名，而後人們將結構與  $\text{CaTiO}_3$  相同的結構或是分子是為  $\text{AMX}_3$  為結構的化合物統稱為鈣鈦礦(Perovskite)。

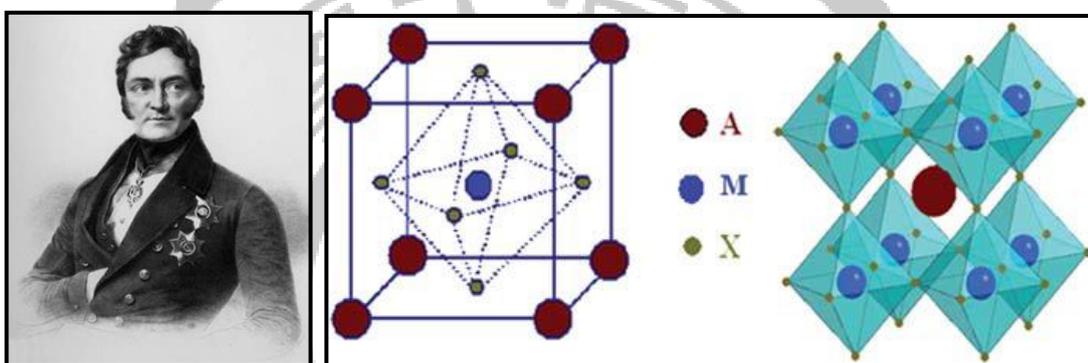


圖 1-8 (左)俄羅斯礦物學家 L.A.Perovski(右)鈣鈦礦晶體  $\text{AMX}_3$ 。

結構為鈣鈦礦之  $\text{CaTiO}_3$  晶體，其中結構 A 位於體心為陽離子金屬鈣，而 M 之陽離子則被 X 陰離子( $\text{O}^{2-}$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ ...等)包圍形成  $\text{MX}_6$  八面體，並以 A 陽離子為中心由八個  $\text{MX}_6$  圍繞形成八面體，此為基本三為鈣鈦礦結構。A 最一開始為金屬陽離子，隨著 A 為取代之陽離子逐漸被發現，後來則也變為有機基團( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$ ...等)，M 為帶正二價金屬離子( $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ )，X 為鹵素離子( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ )，現今使用在太陽能電池的鈣鈦礦材料主要是甲基胺鉛的三鹵化物，化學式是  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbX}_3$ 。

而這種材料之所以適合做為光吸收材料主要是因為此鈣鈦礦材料具有適合的能帶，大約在 1.5 eV，與太陽光譜匹配，且具有良好的吸收係數，因此可以吸收大部分的可見光範圍。並且同時具有傳遞電子與電洞的能力，以及電荷的擴散距離長...等優勢。

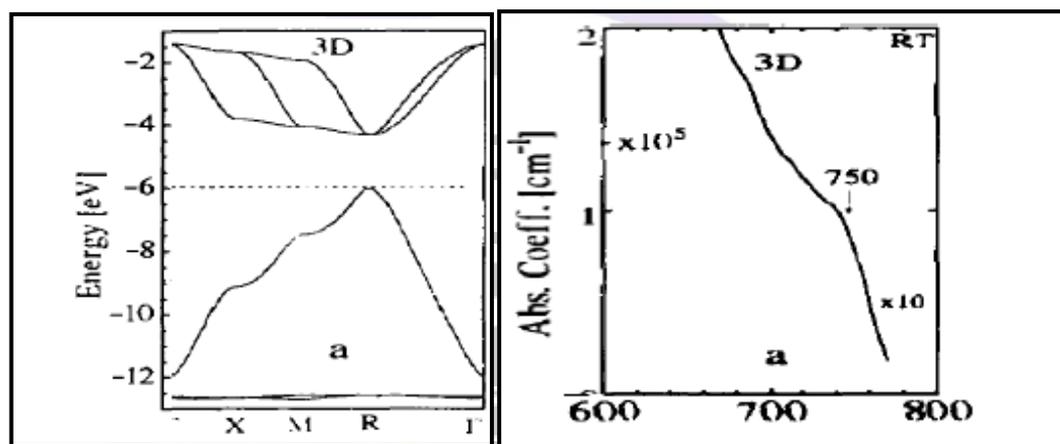


圖 1-9 (左)直接能隙圖(右)吸收係數圖。

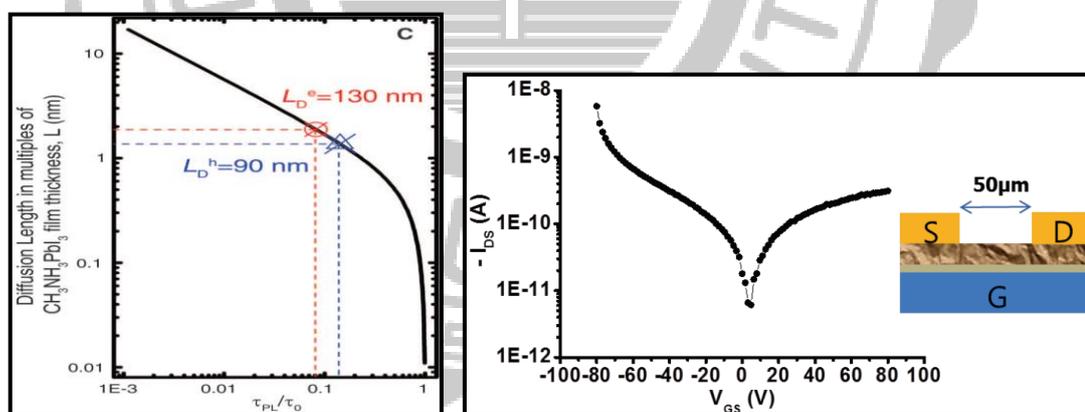


圖 1-10 (左)擴散長度圖(右)Ambipolar character。

最早將其應用於太陽能電池方面的是日本 Tsutomu. Miyasaka 教授的團隊，於 2009 年發表了以  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$  和  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbBr}_3$  所做的鈣鈦礦結構化合物，將其當作吸光層，元件形式則是以染敏化太陽能電池為架構，並且搭配含  $\text{I}_3^-$  的液態電解液，光電轉換效率為 3.8

%<sup>[8]</sup>，而缺點就是使用液態電解液導致元件壽命過短。直到 2012 年南韓 Nam-Gyu Park 教授和瑞士 Michael Grätzel 教授合作，利用固態電洞傳輸材料 Spiro-OMeTAD(結構如圖 1-11)取代液態電解液，改善了電池的轉換效率，效率提升到 9.7%<sup>[9]</sup>，並且改善了電池不穩的情況，使元件壽命增長。至今，相關研究的論文與日俱增，2015 年時，鈣鈦礦太陽能電池光電轉換效率更突破 20%<sup>[10]</sup>，來到 2019 年，現今鈣鈦礦太陽能電池的光電轉效率高達 22% 以上<sup>[11]</sup>。近年來鈣鈦礦太陽能電池研究發展有幾個主軸，(一)元件效率；(二)元件穩定性；(三)降低元件成本；(四)減少元件遲滯效應。

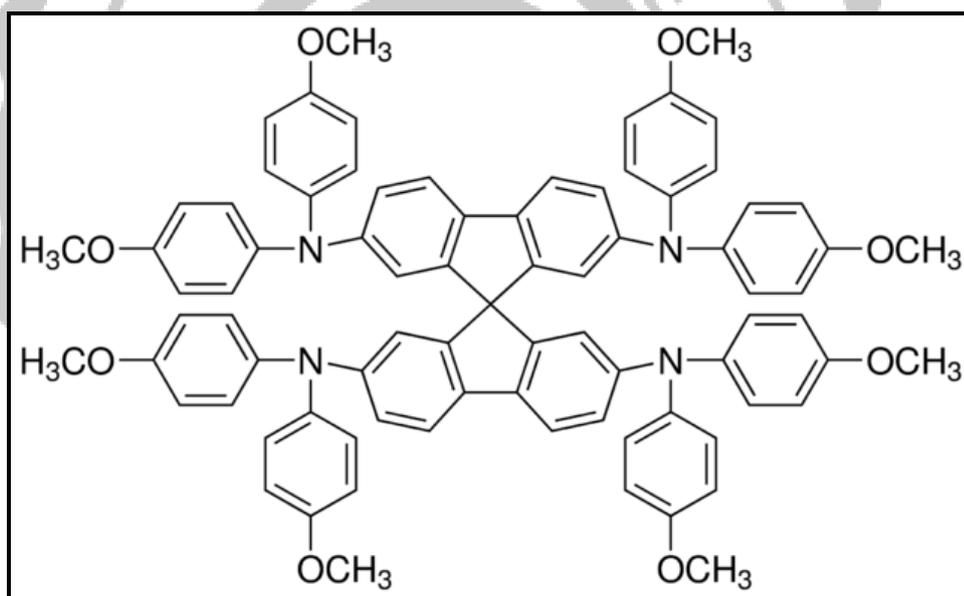


圖 1-11 Spiro-OMe-TAD( $N^2, N^2, N^{2'}, N^{2'}, N^7, N^7, N^{7'}, N^{7'}$ -octakis(4-methoxyphenyl)-9,9'-spirobi[9H-fluorene]-2,2',7,7'-tetramine)的結構圖。

### 1-3-1 鈣鈦礦太陽能電池元件結構

一般文獻中常見的鈣鈦礦太陽能電池結構可分為正式 n-i-p 結構<sup>[12]</sup>以及反式 p-i-n 結構<sup>[13]</sup> (如圖 1-12)。n-i-p 結構是利用寬能隙之電子傳輸材料如 TiO<sub>2</sub> 或 ZnO 以及 SnO<sub>2</sub>，形成除了緻密層(compact layer)外，還多了多孔性結構的介觀氧化層(Mesoscopic oxide later or Scaffold layer)，使鈣鈦礦材料沉積在孔洞中，由於鈣鈦礦材料與電子傳輸材料接觸面積增加，當鈣鈦礦照光產生電子時可以快速傳遞至電極。而緻密層的厚度會影響到元件效率，若厚度太高會使電阻上升，其適合的厚度大約在 80 到 100 奈米之間。與傳統 TiO<sub>2</sub> 相比，SnO<sub>2</sub> 具有更深的導帶和更高的電子遷移率，可以增強從鈣鈦礦到電子傳輸層的電荷轉移，並減少介面處的電荷累積<sup>[14]</sup>。最典型的 p-i-n 結構，最常利用有機材料當電洞傳輸層，如 PEDOT:PSS(poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate)(結構如圖 1-13)，並且以 PCBM 當作電子傳輸層，製造溫度約 150 °C 以下。

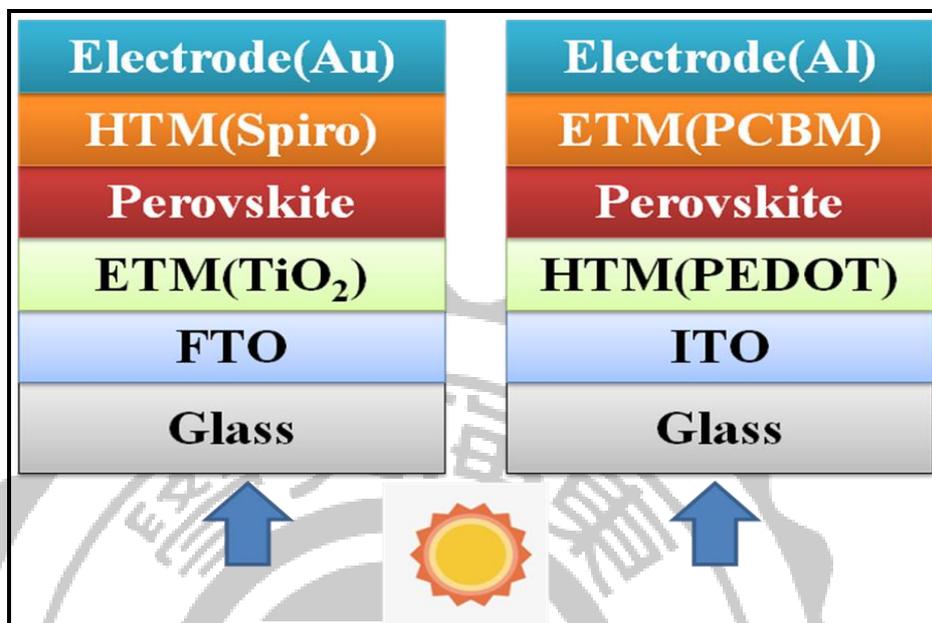


圖 1-12 鈣鈦礦太陽能電池形式(左)n-i-p(右)p-i-n。

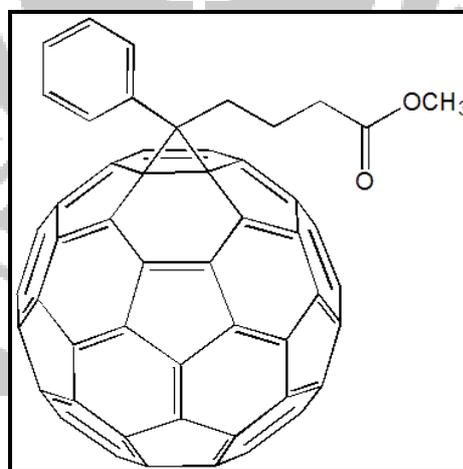


圖 1-13 PCBM 的結構圖。

本篇論文主要使用 n-i-p 型結構的鈣鈦礦太陽能電池，選用比 TiO<sub>2</sub> 更好的電子遷移率的 SnO<sub>2</sub> 作為電子傳輸層，二維的鈣鈦礦作為吸收層，Spiro-OMeTAD 作為電動傳輸層以及金電極。

### 1-3-2 奈米材料量子侷限效應

奈米材料廣義的定義為三個維度中至少有一個維度的尺度為奈米級數，即為  $10^{-9}$  公尺。當奈米粒子尺寸小到某臨界值時，材料中原子數目有限，使得電子能接從原本的連續能階形成不連續能階的原子或分子能階，稱量子侷限效應。能階結構與分佈是主導材料特性的主要因素，所以會探討不同維度奈米尺寸能階狀態密度與能量變化(圖 1-14)，在材料三個維度都小於或等於光波長或電子物質波波長時，出現量子現象，此奈米粒子為零維尺度並且稱之為量子點(quantum dot)，一維尺度和兩個維度都小於或等於光波長稱為量子線(quantum wire)，二維尺度稱為量子薄膜(quantum film)，三維尺度及塊材材料，不同維度有不同的化學與物理特性。

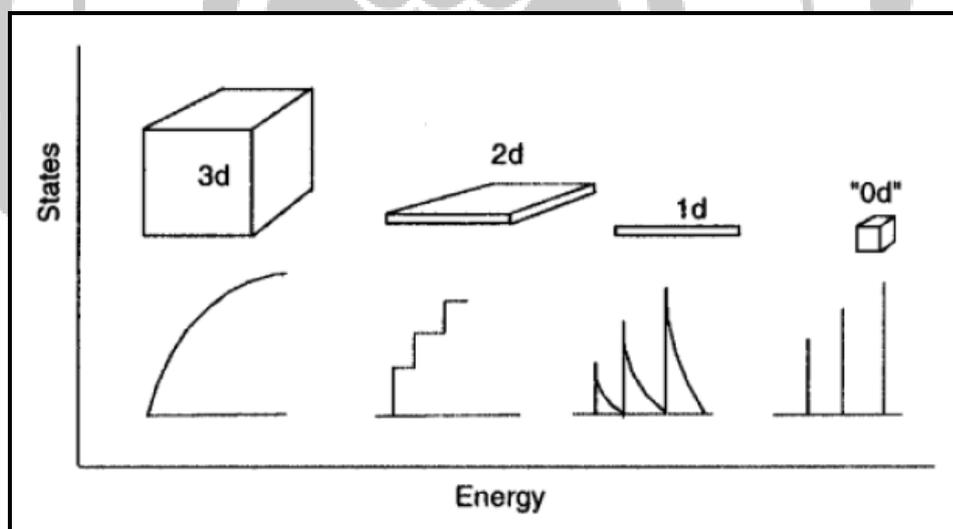


圖 1-14 不同維度尺寸材料的能階狀態密度與能量關係圖。[15]

### 1-3-3 三維與二維結構的鈣鈦礦太陽能電池<sup>[16][17]</sup>

二維結構與三維結構鈣鈦礦的平面薄膜相比，二維結構的鈣鈦礦具有奈米棒形態的薄膜具有改善光吸收和增加電荷收集優點，因為二維結構的鈣鈦礦具有獨特的幾何形狀。

二維結構鈣鈦礦當中含有有機間隔物的疏水性，因此這些層狀的二維結構的鈣鈦礦具有更好的環境穩定性(如圖 1-15)，雖然層狀結構也會有些不好的特性，像是層狀結構的取向會引起電荷傳輸的問題，從而引起電荷累積或電荷的複合。另外降低鈣鈦礦的維數時，其帶隙會增加，導致於偏離鈣鈦礦太陽能電池的理想帶隙，上述兩個缺點都會降低鈣鈦礦太陽能電池元件的效率。

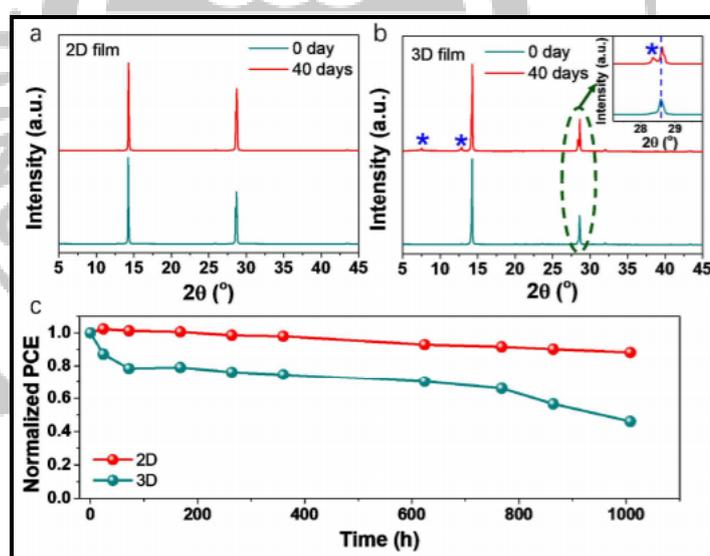


圖 1-15 三維結構與二維結構 0 天與 40 天下的 XRD 與效率圖比較。(a 為二維結構 0 天與 40 天的 XRD 圖、b 為三維結構 0 天與 40 天的 XRD 圖、c 為二維與三維結構下長時間的效率圖)

### 1-3-4 二維鈣鈦礦 $BA_2(MA)_nPb_nI_{3n+1}$ 的晶體結構<sup>[16]</sup>

本論文使用  $BA_2PbI_4$ 、 $BA_2(MA)_1Pb_2I_7$  和  $BA_2(MA)_2Pb_3I_{10}$  進行比較，三者都是  $BA_2(MA)_nPb_nI_{3n+1}$  的層狀鈣鈦礦，其中  $\{(MA)_n-1Pb_nI_{3n+1}\}$  表示晶體三維鈣鈦礦(如圖 1-16)，甲基胺三碘化鉛(MAPbI<sub>3</sub>)的陰離子層通過有機正丁基胺(BA)間隔陽離子彼此分離，該系列可以通過化學計量調整每個鈣鈦礦厚度。透過 UV-vis 以及 PL(如圖 1-17)觀察到當 n 值越高時，會越紅移，因此可以吸收可見光就越多，所以本論文的重點著重在 n=3。

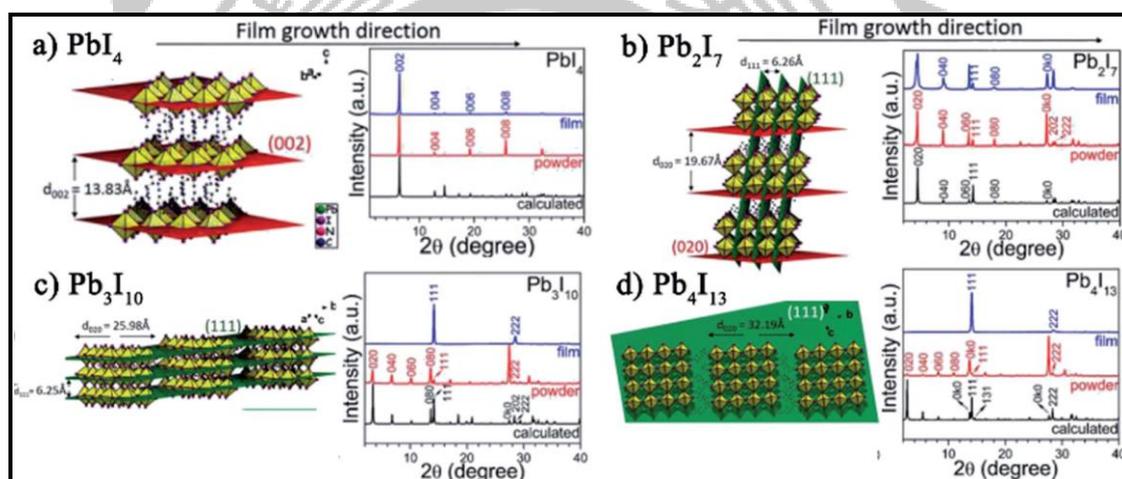


圖 1-16 不同層狀結構的二維鈣鈦礦結構示意圖和 XRD。(a 為 n=1、b 為 n=2、c 為 n=3、d 為 n=4)

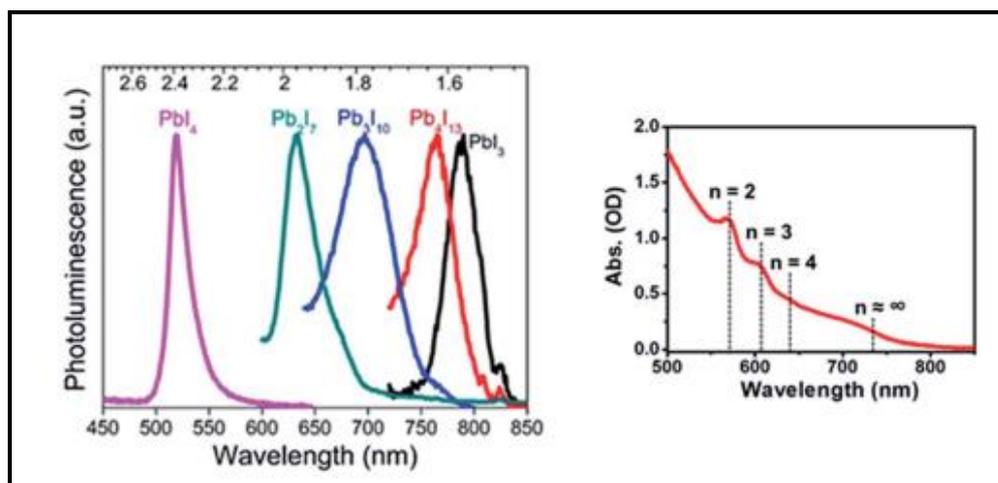


圖 1-17 不同維數及不同層狀結構的 PL 和 UV-vis 圖。(左圖為  $MAPbI_3$  和  $BA_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$  化合物的 PL 圖、右圖為  $MAPbI_3$  和  $BA_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$  化合物的 UV-vis 圖)

## 1-4 實驗動機

鈣鈦礦太陽能電池的發展近 10 年內從 3.8 % 躍升至 22 % 的效率，並且持續的進步當中，鈣鈦礦材料在未來的發展可是無可限量的。

透過前面敘述我們了解到，目前有機-無機鈣鈦礦太陽能電池最穩定且高效率結構為 n-i-p 型結構，但此結構的缺點在於  $\text{TiO}_2$  電子傳輸層製程溫度太高 ( $550^\circ\text{C}$ )，導致太陽能電池元件製作過程複雜且耗時，並且提高大量的成本且無法大量製造，因此我們選用低溫製造  $\text{SnO}_2$  電子傳輸層的方法來改善，且還可以提升效率。

另外由於三維結構的鈣鈦礦太陽能電池雖然具有良好的效率，但其環境穩定性不佳，因此我們選用環境穩定性較好的二維結構鈣鈦礦。在正式 n-i-p 型結構下的二維鈣鈦礦太陽能電池效率普遍不高，因此我們想辦法優化正式 n-i-p 結構二維鈣鈦礦的太陽能電池元件。

## 第二章 儀器設備

### 2-1 儀器介紹和原理

本次實驗在製作元件時會使用到的儀器有旋轉塗佈機、真空蒸鍍機。而最後鑑定上會使用到太陽光模擬器和電流密度-電壓量測設備、XRD、UV-Vis、SEM 以及 EQE 等設備。

#### 2-1-1 太陽光模擬器和電流密度-電壓量測設備(J-V Curve)

太陽能電池元件量測主要以 AM 1.5 的太陽光模擬器下進行量測。空氣質量(Air Mass, AM)定義維太陽光穿越大氣層的實際路徑與太陽光垂直地球平面時所行徑的路徑比(圖 2-1)。本實驗使用 Newport-Oriel AM 1.5 模擬太陽光源(照度  $100 \text{ mW/cm}^2$ )，並且使用精密電流源 keithley2410 量測不同偏壓下(圖 2-2)，光電流密度-電壓特性(J-V Curve)，並且會得到元件的填充因子及效率。實驗操作參數為起始電壓 1.5 V、結束電壓-0.2 V、掃描速度 0.02 V/S、單位面積  $0.09 \text{ cm}^2$ 。

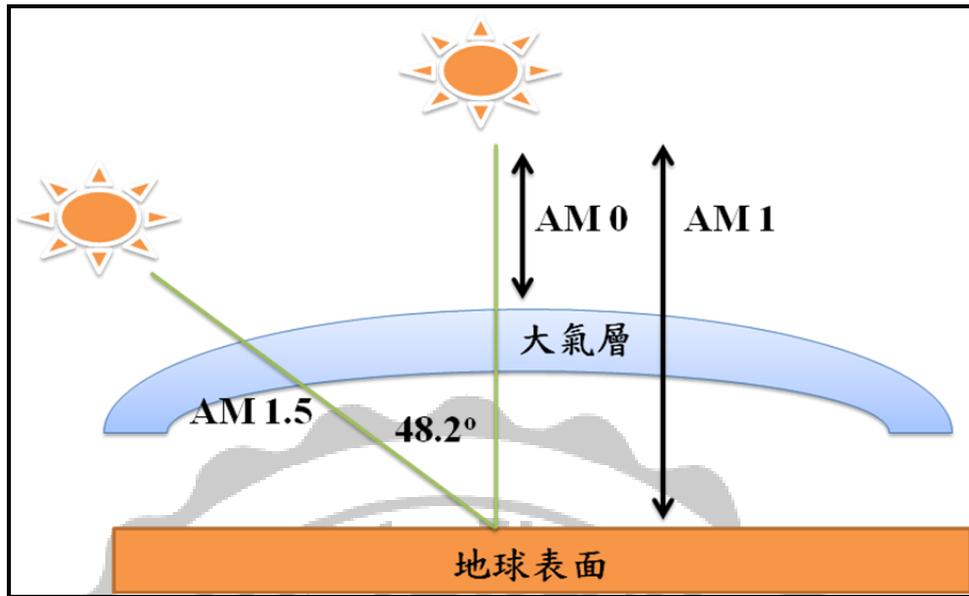


圖 2-1 空氣質量(Air Mass, AM)示意圖。

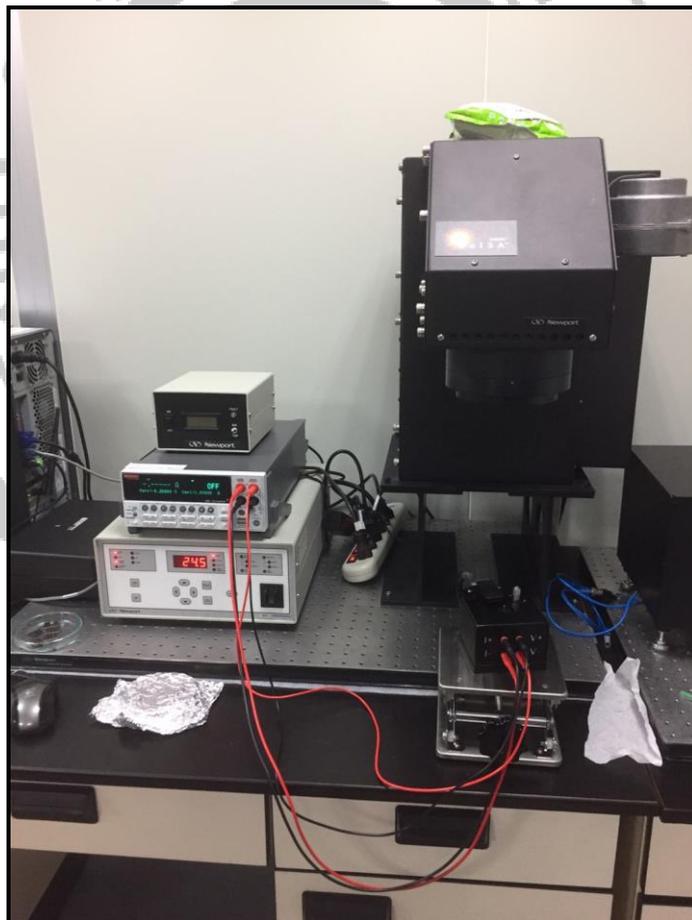


圖 2-2 太陽能電池效率量測設備。

## 2-1-2 X-光粉末繞射儀(X-ray Diffraction, XRD)

X-粉末繞射分析儀是利用單色 X 光照射試片，對試片進行組成與結構上的定性、定量分析。其原理為，在某些散射角下，從相鄰晶面散射的波彼此相位相同，光程差為波長的整數倍，因為而產生建設性干涉。滿足此條件便可產生繞射，稱布拉格定律(圖 2-3)， $n\lambda = 2d \sin \theta$  ( $\lambda$ :入射光的波長、 $d$ :結晶平面間的距離、 $\theta$ :光束的入射角度、 $n$ :  $\lambda$  的整數倍)。不同的晶體結構晶面間距  $d$  會有所差異，因此會有不同組合之繞射角  $2\theta$ 。圖 2-4 為本實驗所使用 XRD。使用儀器的型號為 MiniFlex 600，操作電壓 40 kV、電流 15 mA、掃描角度 3-90 deg、掃描速度 100 deg/min，將所測得知繞射峰與 JCPDS Card 資料比對，進而確定樣品的結晶結構與成分組成。

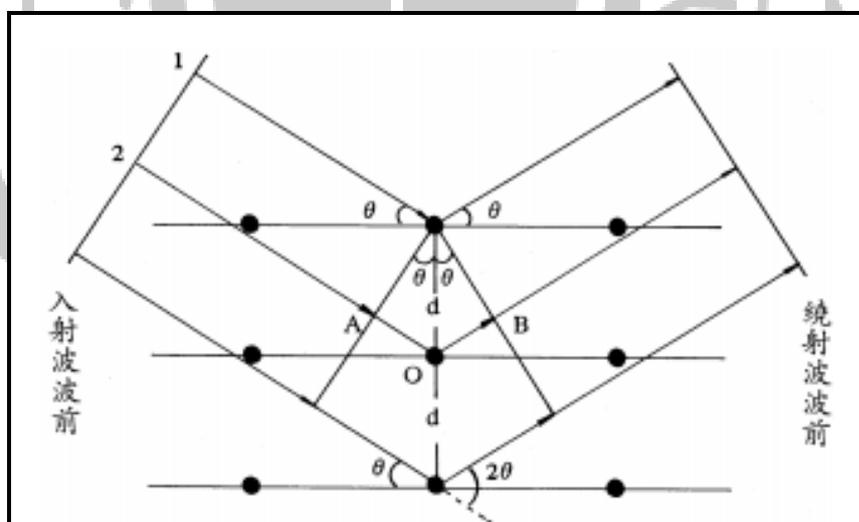


圖 2-3 晶體繞射 X 光時，布拉格方程式之幾何關係。



圖 2-4 XRD。

### 2-1-3 紫外光-可見光-近紅外光吸收光譜(UV-Vis-NIR Absorption Spectrometer)

紫外光-可見光-近紅外光吸收光譜(圖 2-5)是用來偵測分子的軌域中，電子被激發而產生躍遷的能量，所以吸收峰的波長就和物質內的電子結構有關聯，以此來記錄分子吸收光後，並且得到光的吸收強度所對應的波長。使用儀器的型號為 Jasco V-770，操作所量測的波長從 800 nm 至 200 nm、掃瞄速度 200 nm/min，所使用光源 340 nm 以下為 D2 燈源、340 nm 至 850 nm 為 WI 燈源。

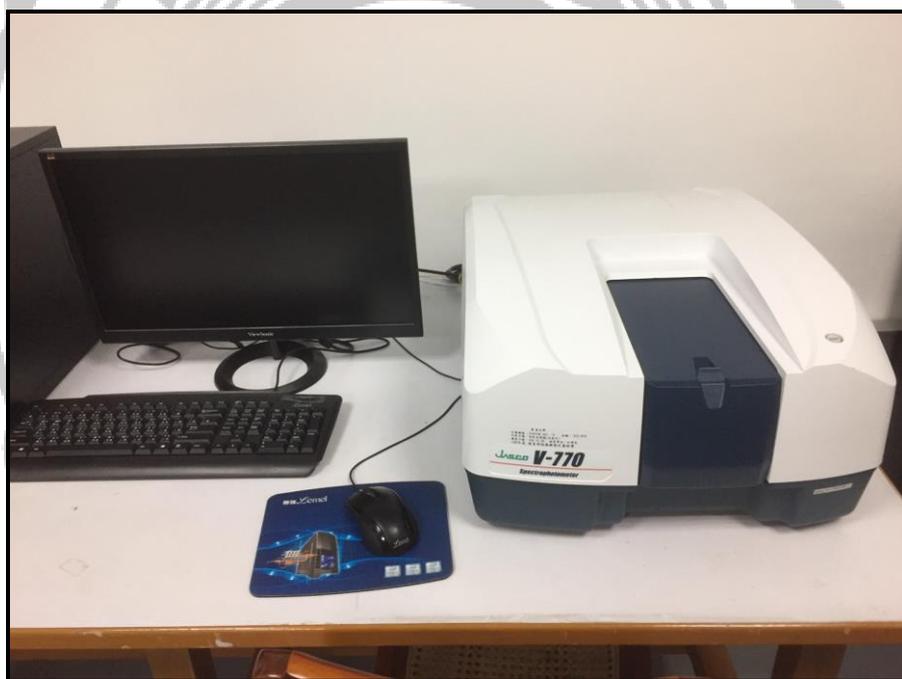


圖 2-5 UV-Vis。

#### 2-1-4 掃描式電子式顯微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM)

掃描式電子顯微鏡(SEM)主要可用來觀察材料的表面型態至奈米尺寸，工作原理為電子槍透過熱游離或場發射產生高能之電子束，經過電磁透鏡組後將電子束聚焦至試片上，再利用掃描線圈偏折電子束並偵測二次電子及背向散射電子成像且可以在試片表面上做二度空間的掃描，來觀察物品的表面型態。使用儀器的型號為 JEOL JSM-7800F，其解析度可達 0.8 nm(15 kV)、1.2 nm(1 kV)。

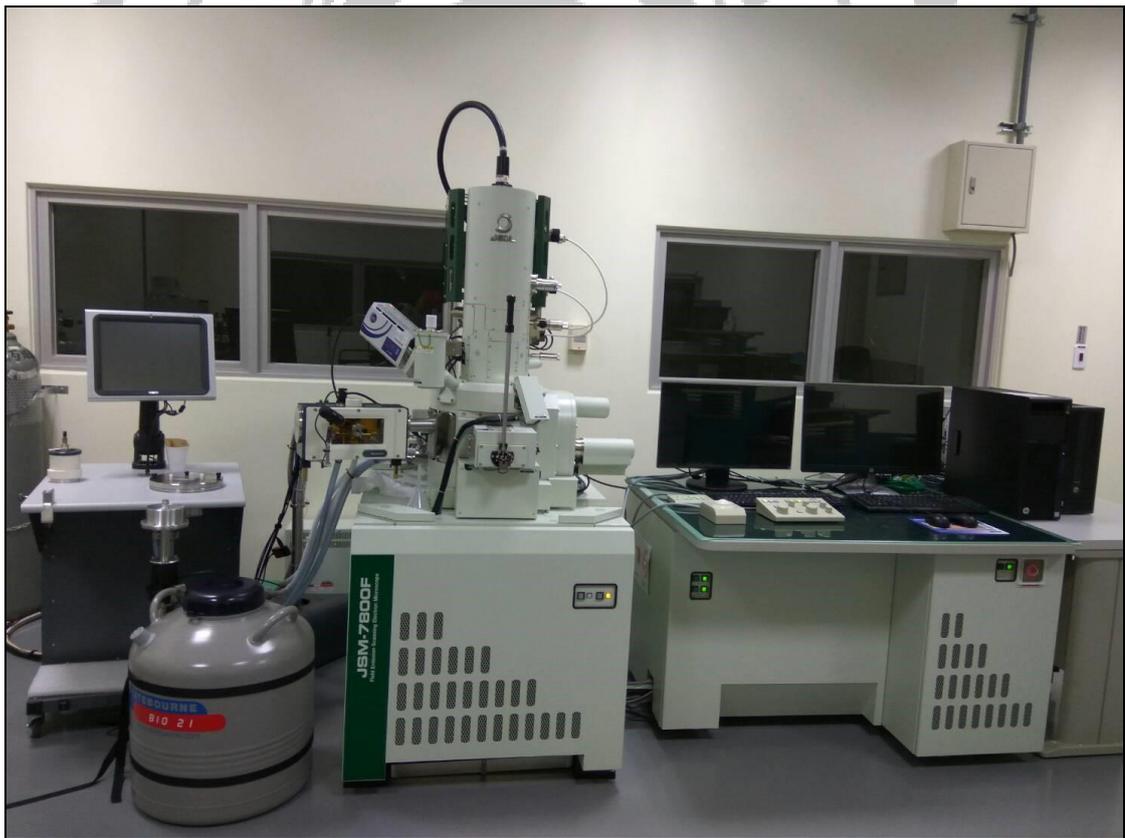


圖 2-6 掃描式電子顯微鏡。

### 2-1-5 外部量子效率(External Quantum Efficiency, EQE)

外部量子效率是太陽能電池的外部量子效率，是由照光所產生而被收集到的載子數與照射在太陽能電池的光子數的比值。

**EQE=照光所產生被收集的載子數/照射在太陽能電池上的光子數**

太陽能電池的量子效率為波長的函數，量測時是以單色光入射，擷取相對應的光電流。量子效率為光子波長的函數，如果一個光子被吸收轉換成一個載子，並有效的被收集，那這樣子光子波長下，量子效率就等於 1。當光子能量小於太陽能電池材料的能隙能量 (energy band gap) 光子波長下，量子效率等於 0。理論上，光子能量大於太陽能電池材料的能隙能量時，應該會完全被吸收並且轉換為載子，量子效率應該為 1。操作參數為起始波長 350 nm、結束波長 860 nm、掃描速度 10 nm/s。

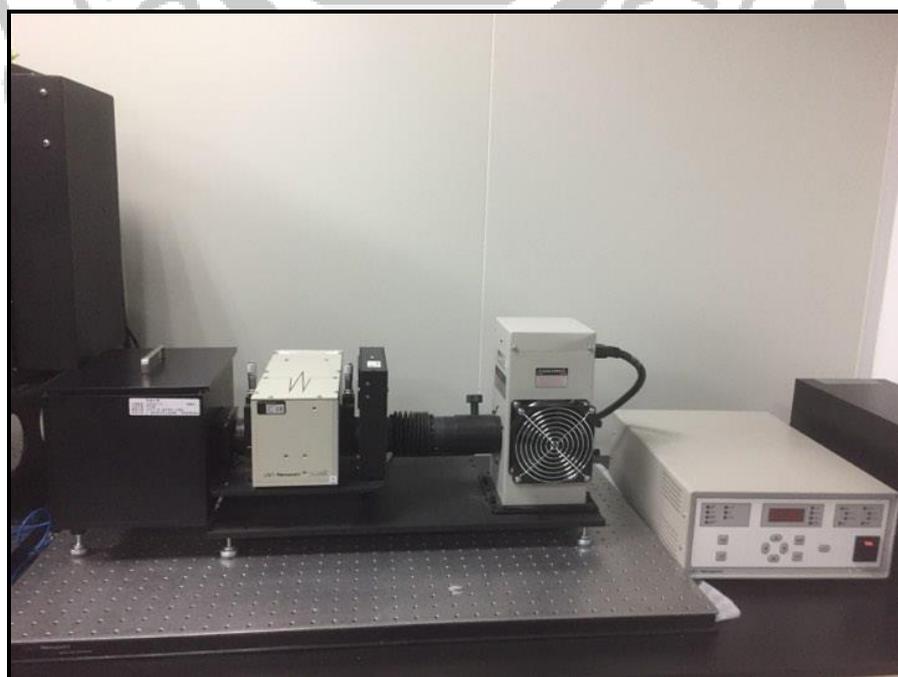


圖 2-7 量測外部量子效率儀器。

## 2-1-6 旋轉塗佈機(Spin Coater)

旋轉塗佈機的工作原理是利用高速旋轉基板，利用離心力將滴在試片上的溶液均勻的分佈在試片表面上形成薄膜。薄膜的厚度除了受到材料本身的黏性(Viscosity)有關，也會受到旋轉的速度以及溶液的濃度影響。



圖 2-8 旋轉塗佈機。

## 2-1-7 真空蒸鍍機(Vacuum Evaporation)

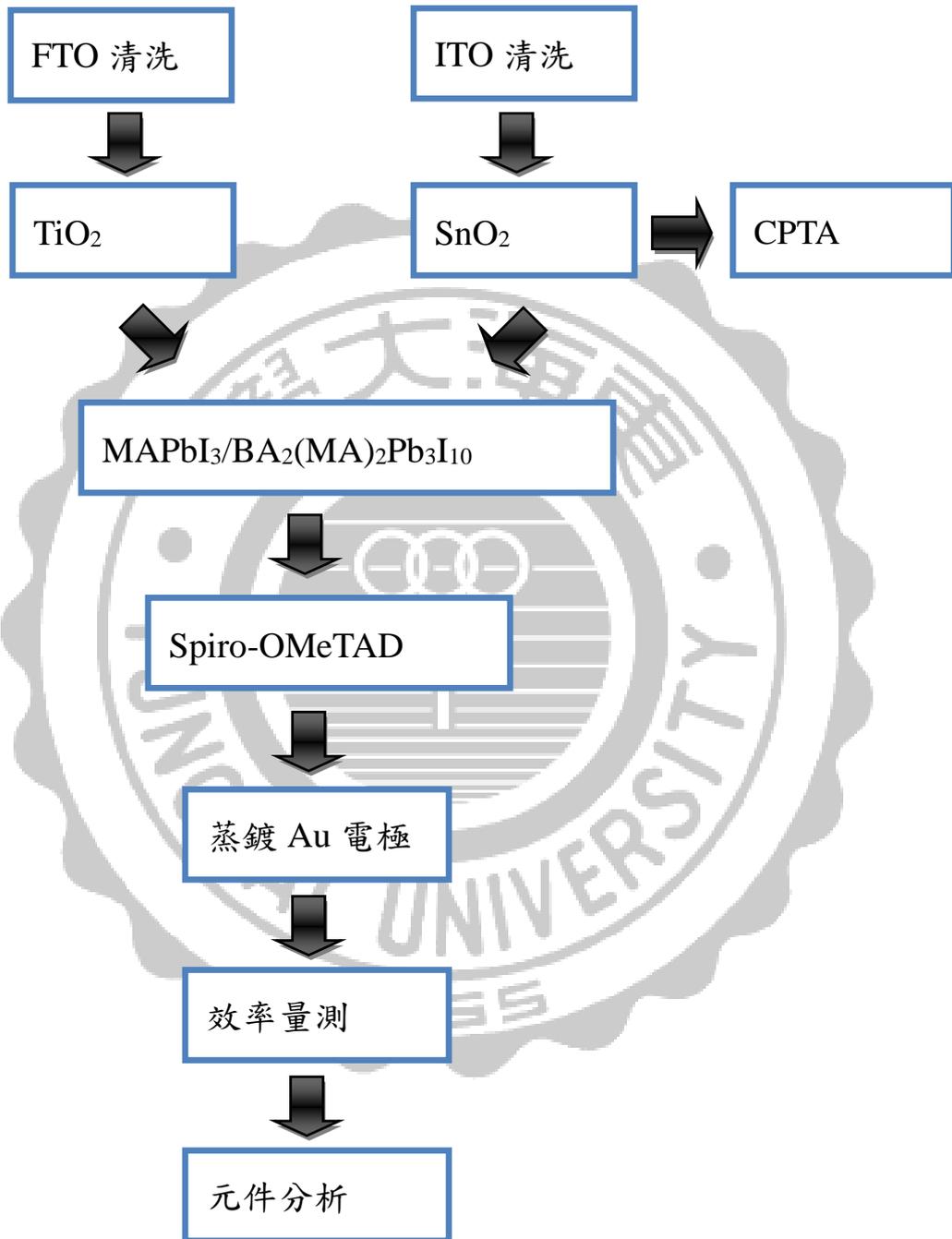
真空蒸鍍機主要是利用真空度高時，被蒸發的金屬分子可以自由離開金屬表面，增快薄膜沉積速率，且不易與氣體分子反應，其薄膜品質比較高。操作參數為  $1 \text{ \AA}/\text{s}$ ，膜厚度為  $100 \text{ nm}$ 。



圖 2-9 真空蒸鍍機裝置。

### 第三章 實驗步驟

#### 3-1 實驗流程圖



### 3-2 實驗藥品

藥品名稱	藥品結構	製造商
FTO 透明導電玻璃( $\Omega/\text{sq}:7$ )	F:SnO <sub>2</sub>	Starek
ITO 透明導電玻璃( $\Omega/\text{sq}:7$ )	I:SnO <sub>2</sub>	Starek
Titanium isopropoxide 95 %	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> Ti	Alfa Aesar
Isopropyl alcohol 99.5 % (IPA)	CH <sub>3</sub> CHOHCH <sub>3</sub>	J.T Baker
Hydrochloric acid 37 %	HCl	Honeywell
Tin(IV) oxide 15 % in H <sub>2</sub> O	SnO <sub>2</sub>	Alfa Aesar
C <sub>60</sub> Pyrrolidine tris-acid 97 % (CPTA)	C <sub>66</sub> O <sub>6</sub> NH <sub>7</sub>	Aldrich
Lead(II) iodide 99 %	PbI <sub>2</sub>	Acros
Methylammonium Iodide 98 % (MAI)	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> I	Greatcell solar
N,N-Dimethylformamide 99.8 % (DMF)	HCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Aldrich
Spiro-OMeTAD 99.8 %	C <sub>61</sub> H <sub>68</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	Lumtec

Lithium bis(Trifluoromethanesulfonyl)imide 98+%	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$	Alfa Aesar
Tert-butylpyridine 96 % (TBP)	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}$	Aldrich
Acetonitrile 99.8 % (ACN)	$\text{CH}_3\text{CN}$	Aldrich
Chlorobenzene 99.5 % (CB)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	Aldrich

表 3-1 製備元件所需藥品。



### 3-3 合成二維 $\text{BA}_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ 步驟

#### 3-3-1 合成 $(\text{BA})_2\text{PbI}_4$ ( $n=1$ )

##### 配置A溶液

將 2.232 g PbO 放入三頸瓶中，並加入 10 mL HI 和 1.7 mL  $\text{H}_3\text{PO}_2$ ，接著加熱至  $80^\circ\text{C}$  直到 PbO 完全溶解。

##### 配置B溶液

將 0.924 mL Butylamine 緩慢滴入在冰浴中 5 mL HI 反應 20 mins。

待溶液A中的PbO完全溶解後，將溶液B快速的滴入溶液A中，並維持  $80^\circ\text{C}$  反應 3mins，接著將三頸瓶移出加熱包，使其緩慢降至室溫。

待晶體析出，進行抽氣過濾將溶劑去除，接著放入真空烘箱  $40^\circ\text{C}$  2hr 直到晶體完全乾燥，再將晶體放入低水氧的手套箱保存。

### 3-3-2 合成(BA)<sub>2</sub>(MA)Pb<sub>2</sub>I<sub>7</sub> (n=2)

#### 配置A溶液

將 2.232 g PbO 放入三頸瓶中，並加入 10 mL HI 和 1.7 mL H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>，接著加熱至 80°C 直到 PbO 完全溶解。

#### 配置B溶液

將 0.694 mL Butylamine 緩慢滴入在冰浴中 5 mL HI 反應 20 mins。

將 0.338 g MAI 加入溶液A中，並升溫至 120°C 直到 MAPbI<sub>3</sub> 完全溶解。

待溶液A中的MAPbI<sub>3</sub>完全溶解後，將溶液B快速的滴入溶液A中，並維持 120°C 反應 3 mins，接著將三頸瓶移出加熱包，使其緩慢降至室溫。

待晶體析出，進行抽氣過濾將溶劑去除，接著放入真空烘箱 40°C 2 hr 直到晶體完全乾燥，再將晶體放入低水氧的手套箱保存。

### 3-3-3 合成(BA)<sub>2</sub>(MA)<sub>2</sub>Pb<sub>3</sub>I<sub>10</sub> (n=3)

#### 配置A溶液

將 2.232 g PbO 放入三頸瓶中，並加入10 mL HI 和 1.7 mL H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>，接著加熱至 80°C 直到 PbO 完全溶解。

#### 配置B溶液

將 0.327 mL Butylamine 緩慢滴入在冰浴中 5 mL HI 反應 20 mins。

將 0.450 g MAI 加入溶液A中，並升溫至120°C 直到 MAPbI<sub>3</sub> 完全溶解。

待溶液A中的MAPbI<sub>3</sub>完全溶解後，將溶液B快速的滴入溶液A中，並維持 120°C 反應 3 mins，接著將三頸瓶移出加熱包，使其緩慢降至室溫。

待晶體析出，進行抽氣過濾將溶劑去除，接著放入真空烘箱 40°C 2 hr 直到晶體完全乾燥，再將晶體放入低水氧的手套箱保存。

### 3-4 元件製作步驟

本論文製作太陽能電池元件主要使用旋轉塗佈機將液體均勻的鋪在基本上形成薄膜。

#### 3-4-1 FTO 和 ITO 透明導電玻璃清洗

取面積為  $2\text{ cm} \cdot 2\text{ cm}$  的 FTO 或 ITO 透明導電玻璃作為太陽能電池元件的基板。取 95 mL 的去離子水加入 5 mL 的介面活性劑製成清潔液，並且將透明導電玻璃置入容器中進行超音波震盪 20 分鐘，結束後將透明導電玻璃以水將多餘的清潔劑去除，再將透明導電玻璃依序放入去離子水、丙酮以及異丙醇進行超音波震盪 20 分鐘，最後在使用去離子水潤洗，然後使用氮氣槍將表面乾燥，在使用 Ozone 電漿處理透明導電玻璃表面 15 分鐘。

### 3-4-2 電子傳輸層的製備( $\text{TiO}_2$ 和 $\text{SnO}_2$ )

**$\text{TiO}_2$** ：取 1 mL Isopropyl Alcohol、1 mL 0.046 M Hydrochloric acid(0.046 M Hydrochloric acid in Isopropyl Alcohol)、146  $\mu\text{L}$  Titanium isopropoxide，加入樣本品當中製成  $\text{TiO}_2$  前驅液並放入磁石均勻攪拌，將透明導電玻璃放置在旋轉塗佈機上，取 70  $\mu\text{L}$  的前驅液於透明導電玻璃上以 2000 rpm/60s 進行旋轉塗佈，後放置加熱板上加熱 180  $^\circ\text{C}$  持續 5 分鐘，再將透明導電玻璃放入高溫爐中於 550  $^\circ\text{C}$  燒結 30 分鐘，靜置降溫至室溫後取出。

**$\text{SnO}_2$** ：取 200  $\mu\text{L}$   $\text{SnO}_2$  加入 1300 mL 的去離子水，加入樣本瓶中配製成  $\text{SnO}_2$  前驅液並且放入磁石均勻攪拌，將透明導電玻璃放置在旋轉塗佈機上，取 60  $\mu\text{L}$  的前驅液於透明導電玻璃上以 3000 rpm/30s 進行旋轉塗佈，後使用去離子水擦拭電極，並放置加熱板上加熱 150  $^\circ\text{C}$  持續 30 分鐘，降至室溫後送入手套箱。將透明導電玻璃放置旋轉塗佈機上，取 60  $\mu\text{L}$   $\text{C}_{60}$  Pyrrolidine tris-acid(2 mg  $\text{C}_{60}$  Pyrrolidine tris-acid in 1 mL N,N-Dimethylormamide)以 4000 rpm/30s 進行旋轉塗佈，並加熱 140  $^\circ\text{C}$  持續 10 分鐘。

### 3-4-3 鈣鈦礦主動層的製備( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 和 $\text{BA}_2(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$ )

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ：取 0.576 g Lead(II) iodide 和 0.2 g

Methylammonium Iodide 與 1 mL N,N-Dimethylformamide 於樣本瓶中加熱 70 °C 放入磁石攪拌 1 小時形成透明清澈淡黃色  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  前驅液，將沉積上  $\text{TiO}_2$  或  $\text{SnO}_2$  的透明導電玻璃放置旋轉塗佈機上，滴入 80  $\mu\text{L}$  的前驅液進行旋轉塗佈，當玻璃基板在進行旋轉塗佈時，滴入 Chlorobenzene， $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  的薄膜顏色會漸漸的轉變成透明無色，再將導電玻璃放置於加熱板上加熱 100 °C 持續 10 分鐘，此時薄膜顏色會從透明轉變成黑色類鏡面，並且將透明導電玻璃冷卻至室溫。

$\text{BA}_2(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$ ：取 0.3195 g  $\text{BA}_2(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$  和 5 mg Urea 與 1 mL N,N-Dimethylformamide 於樣本瓶中放入磁石加熱 70 °C 均勻攪拌形成透明清澈淡黃色  $\text{BA}_2(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$  前驅液，將沉積上  $\text{TiO}_2$  或  $\text{SnO}_2$  的透明導電玻璃先行預熱 130 °C 持續 10 分鐘後放置旋轉塗佈機上，滴入 80  $\mu\text{L}$  的前驅液以 5000 rpm/30s 下進行旋轉塗佈，透明導電玻璃會從透明漸漸轉變成紅褐色，再將是騙放置加熱板上加熱 130 °C 持續 10 分鐘，冷卻至室溫。

### 3-4-4 電動傳輸層的製備與蒸鍍 Au 電極

首先取 520 mg Lithium bis(Trifluoromethanesulfonyl)imide(1.80 mmol)於樣本瓶並且加入 1 mL Acetonitrile 配製成溶液(1.80 M)，取 80 mg Spiro-OMeTAD 於樣本瓶中加入 1 mL Chlorobenzene、28.5  $\mu$  L Tert-butylpyridine 和 17.5  $\mu$  L Li-TFSL 溶液放入磁石均勻攪拌形成 Spiro-OMeTAD 溶液，將沉積上鈣鈦礦薄膜的導電玻璃放置在旋轉塗佈機上，滴入 60  $\mu$  L 的 Spiro-OMeTAD 溶液，以 2000 rpm/30s 下進行旋轉塗佈。隨後將製備完成的太陽能電池元件存放在乾燥箱中靜至 18 小時以上，最後以蒸鍍的方式鍍上對電極 100 nm Au 即完成鈣鈦礦太陽能電池元件的製作。

## 第四章 結果與討論

### 4-1 材料鑑定

將合成出來的不同層狀結構的二維鈣鈦礦(圖 4-1)拿去做 XRD(圖 4-2)的鑑定，發現與文獻<sup>[18]</sup>上主要的主繞射峰之  $2\theta$  角吻合。

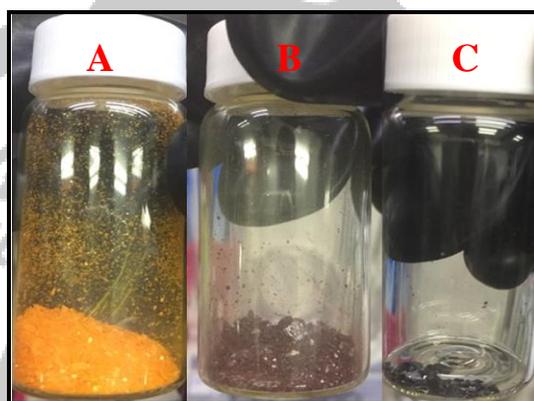


圖 4-1 不同層狀結構的二維鈣鈦礦。(A：n=1、B：n=2、C：n=3)

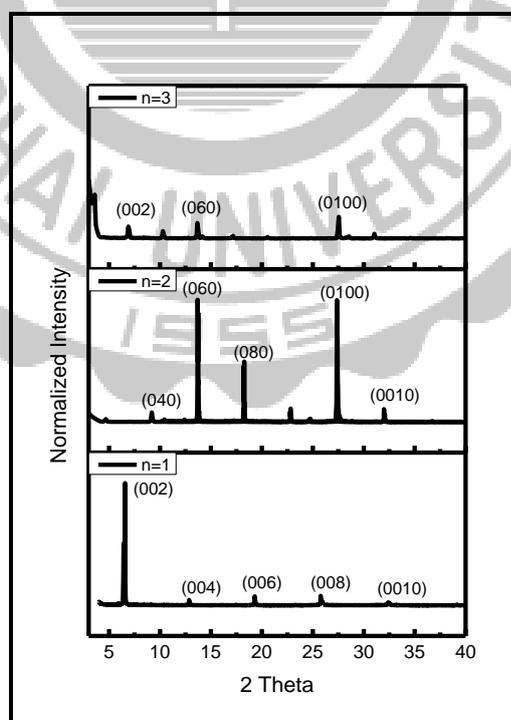


圖 4-2 二維鈣鈦礦 XRD 圖。

## 4-2 主動層鈣鈦礦的元件分析

以二維鈣鈦礦當作我們元件的主動層，分別有添加添加劑 Urea、鈣鈦礦濃度以及不同層數結構的二維鈣鈦礦下進行比較，另外還有將二維與三維結構的鈣鈦礦做長時間量測的比較。

### 4-2-1 三維鈣鈦礦 $\text{MAPbI}_3$ 加入添加劑 Urea

首先先將尿素加入進三維結構的鈣鈦礦  $\text{MAPbI}_3$ ，觀察其變化，元件經過 AM 1.5 模擬太陽光光源照射後(照度  $100 \text{ mW/cm}^2$ )，量測其電流-電壓及元件效率，所得表格與圖(如圖 4-3 和表 4-1)。

觀察到有無尿素的元件，其電流從  $21.6 \text{ mA}$  上升至  $25.1 \text{ mA}$ ，導致於元件整體效率上升，從  $15.9\%$  上升至  $17.9\%$ ，且我們量測了 50 個元件，都有一樣的效果跟穩定性，我們從整體平均效率來看，在沒有尿素的元件效率平均正負  $2.1\%$ ，再添加尿素下平均正負  $1.9\%$ ，再添加尿素的再現性比沒有添加尿素的更加穩定，因此將此方法應用在二維鈣鈦礦結構。

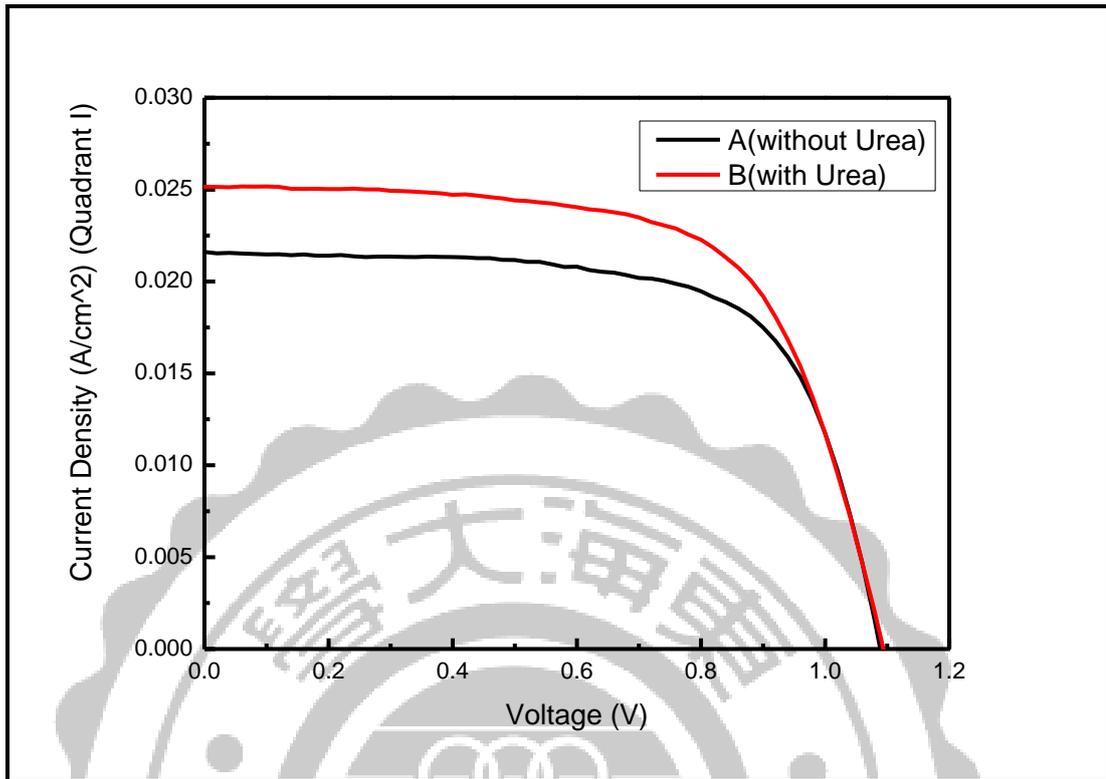


圖 4-3 三維鈣鈦礦在有無尿素下的 J-V 圖比較。(A 為三維鈣鈦礦沒有尿素、B 為三維鈣鈦礦含尿素)

	Jsc(mA)	Voc(mV)	FF(%)	$\eta$ (%)
A(without Urea)	21.6±1.6	1089±23.9	67.70±3.7	15.9±2.1
B(with Urea)	25.1±1.2	1095±25.6	64.94±3.2	17.9±1.9

表 4-1 三維鈣鈦礦在有無尿素下的太陽能電池性能參數。(A 為三維鈣鈦礦沒有尿素、B 為三維鈣鈦礦含尿素)

A 結構為 FTO/TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/Spiro-OMeTAD/A(沒有添加尿素元件)

B 結構為 FTO/TiO<sub>2</sub>/ MAPbI<sub>3</sub>+Urea/Spiro-OMeTAD/Au(添加尿素元件)

#### 4-2-2 二維鈣鈦礦 $\text{BA}_2(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$ 加入添加劑 Urea

將尿素(Urea)添加進二維結構的鈣鈦礦  $\text{BA}_2(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$ ，將元件經過 AM 1.5 模擬太陽光光源照射後(照度  $100 \text{ mW/cm}^2$ )，量測其電流-電壓及元件效率，所得表格與圖(如圖 4-4 和表 4-2)。

發現二維結構的鈣鈦礦添加尿素有增加電流的效果，從表 4-2 中，當添加尿素的元件電流有明顯的上升從  $8.1 \text{ mA}$  上升至  $10.0 \text{ mA}$ ，使元件光電轉換效率整體提升，從  $3.9 \%$  提升至  $5.1 \%$ 。



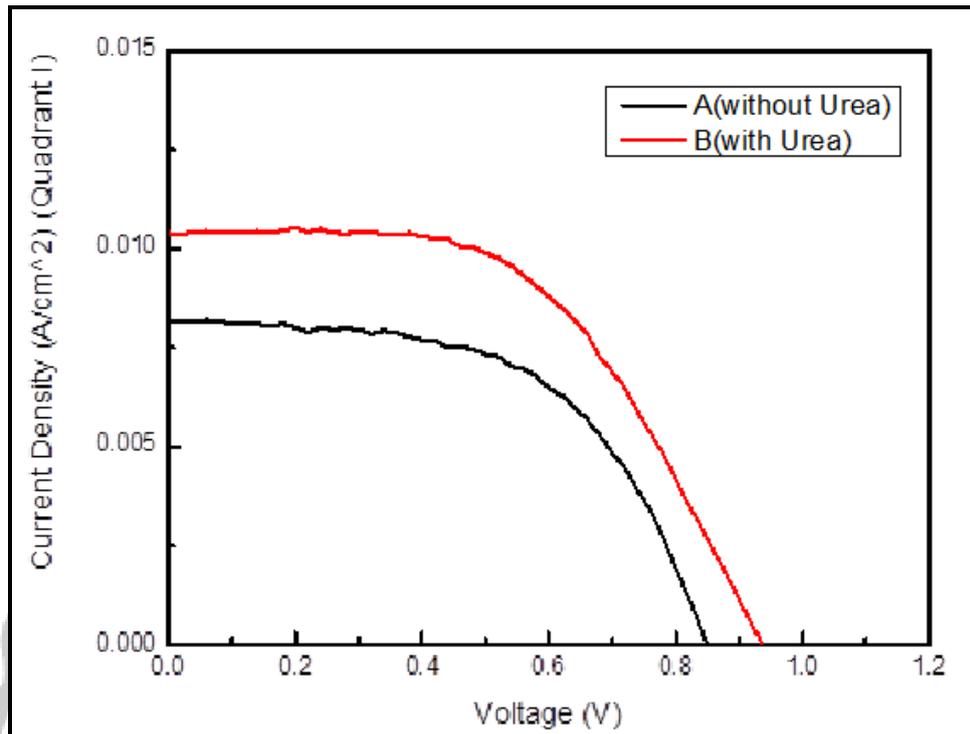


圖 4-4 二維鈣鈦礦在有無尿素下的 J-V 圖比較。(A 為二維鈣鈦礦沒有尿素、B 為二維鈣鈦礦含尿素)

	Jsc(mA)	Voc(mV)	FF(%)	$\eta$ (%)
A(without Urea)	8.1±0.03	849.5±13.7	59.95±2.7	3.9±0.2
B(with Urea)	10.0±0.05	820.2±12.2	62.16±1.7	5.1±0.2

表 4-2 二維鈣鈦礦在有無尿素下的太陽能電池性能參數。(A 為二維鈣鈦礦沒有尿素、B 為二維鈣鈦礦含尿素)

A 結構為 FTO/TiO<sub>2</sub>/ BA<sub>2</sub>(MA)<sub>2</sub>Pb<sub>3</sub>I<sub>10</sub>/Spiro-OMeTAD/A(沒有添加尿素元件)

B 結構為 FTO/TiO<sub>2</sub>/ BA<sub>2</sub>(MA)<sub>2</sub>Pb<sub>3</sub>I<sub>10</sub>+Urea/Spiro-OMeTAD/Au(添加尿素元件)

透過 SEM 表面觀察，可以發現到鈣鈦礦層在含有尿素(如圖 4-5B)的晶粒尺寸比沒有含有尿素(如圖 4-5A)的晶粒尺寸大上許多，導致於整個元件的覆蓋率提升，透過添加 1 % 尿素，促使晶粒成長，減少晶界，使更多電子電洞對更有效的轉換，導致於在含有尿素的元件當中電流提升。

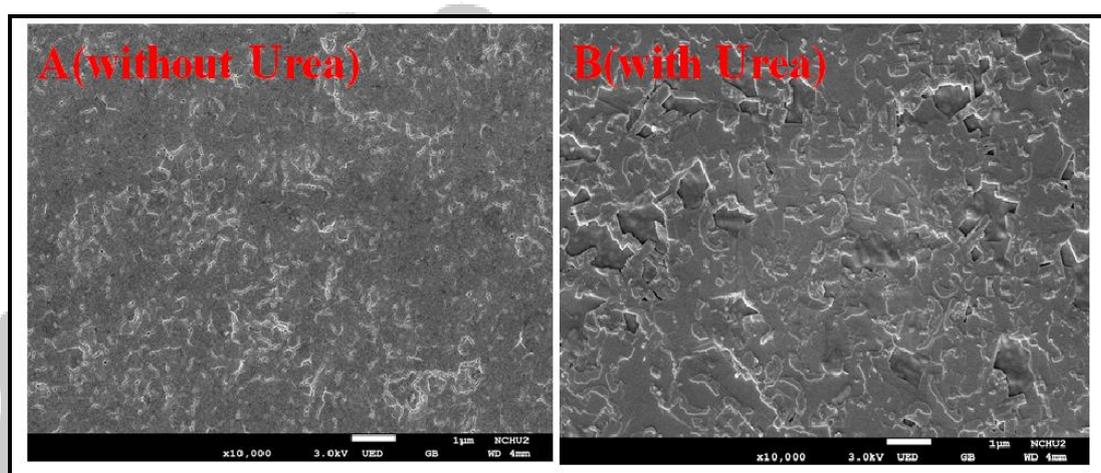


圖 4-5 二維鈣鈦礦在有無尿素下的 SEM 圖比較。(A 為二維鈣鈦礦沒有尿素、B 為二維鈣鈦礦含尿素)

可以從 XRD 發現到當含有尿素的二維鈣鈦礦元件比沒有含有尿素的二維鈣鈦礦元件強度來得強(圖 4-6)，可以證明了在添加尿素下的元件會增強結晶質量，使得薄膜的樣貌更加平整，因此此方法也有助於改善整體的缺陷，使再現性大幅提升。

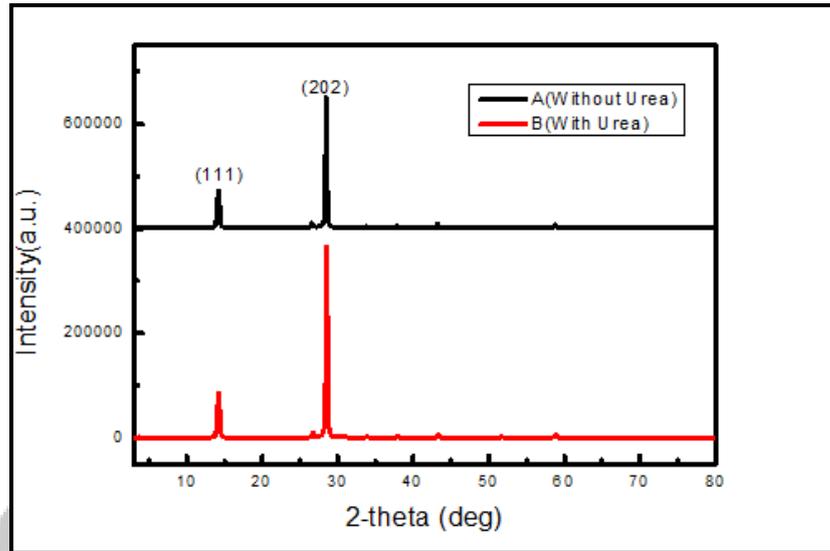


圖 4-6 二維鈣鈦礦在有無尿素下的 XRD 圖比較。(A 為二維鈣鈦礦沒有尿素、B 為二維鈣鈦礦含尿素)

將最主要的(202)峰放大來看(如圖 4-7)，可以發現到在含有尿素的元件的峰的半高寬相比與沒有尿素的元件來的窄上許多，並且帶入以下公式，可以得知在含有尿素的元件的晶粒大小確實比沒有尿素的元件大上許多(如表 4-3)。

$$D = k\lambda / \beta \cos \theta$$

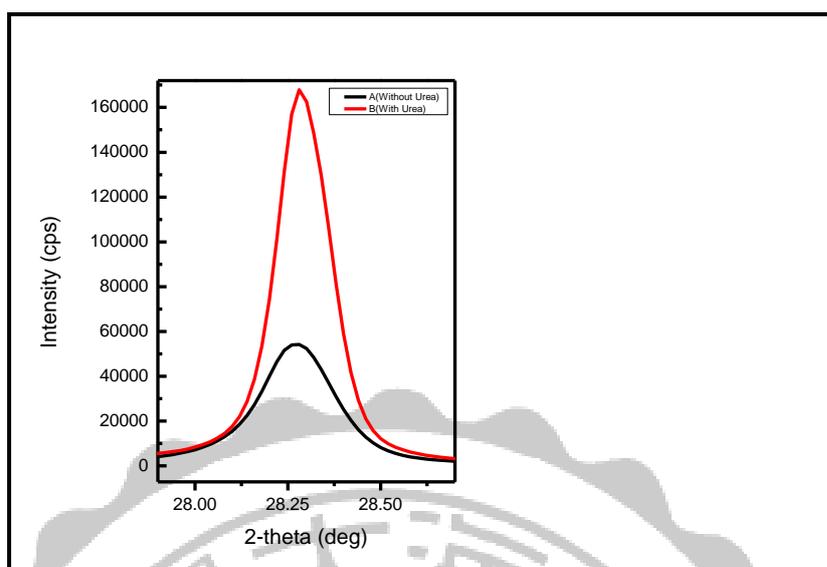


圖 4-7 二維鈣鈦礦在有無尿素下的 XRD 圖比較。(A 為二維鈣鈦礦沒有尿素、B 為二維鈣鈦礦含尿素)

	A(without Urea)	B(with Urea)
Particle size	37.6nm	50.3nm

表 4-3 二維鈣鈦礦有無尿素下的晶粒尺寸大小。(A 為二維鈣鈦礦沒有尿素、B 為二維鈣鈦礦含尿素)

從吸收光譜觀察(圖 4-8)，在二維鈣鈦礦當中添加尿素的吸收強度確實比沒有含有尿素的二維鈣鈦礦來的強，這也是當添加尿素比沒有尿素的元件電流高的原因，導致於添加尿素的元件效率比較高的原因。

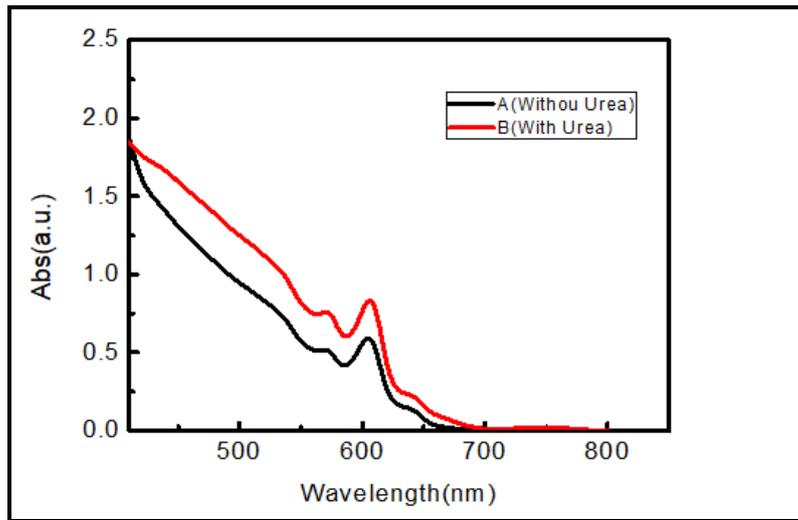


圖 4-8 二維鈣鈦礦在有無尿素下的 UV-Vis 圖比較。(A 為二維鈣鈦礦沒有尿素、B 為二維鈣鈦礦含有尿素)



### 4-2-3 不同濃度下的二維鈣鈦礦 $\text{BA}_2(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$

從肉眼觀察製作完成的元件(圖 4-9)，可以發現在鈣鈦礦主動層在低濃度下元件的透光度太高，導致吸收光的量不多，因此嘗試了不同濃度下的二維鈣鈦礦  $\text{BA}_2(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$ (如圖 4-10 表 4-4)

觀察到不同濃度下二維鈣鈦礦太陽能電池的整體表現，當低濃度下的 A 元件當中電流只有 10.3 mA，導致於效率只有 5.2%，而且透過肉眼觀察即可發現到期鈣鈦礦的厚度不足，導致於吸光量不夠，所以慢慢將濃度往上調整，可以發現到元件 B 和 C 的電流也會逐漸提升，試出最好條件下的濃度為 178 mg/ml( $6.3 \times 10^{-5}$ ) M，其電流到達 13.3 mA，因此效率有大幅的上升，上升至 7.6%。濃度過高時會導致於鈣鈦礦層過厚，使得電阻過高，因此電流及電壓下降，造成元件效率不好的主因。所以本篇論文將會以 178 mg/ml( $6.3 \times 10^{-5}$ ) M 的濃度下進行元件的製作。

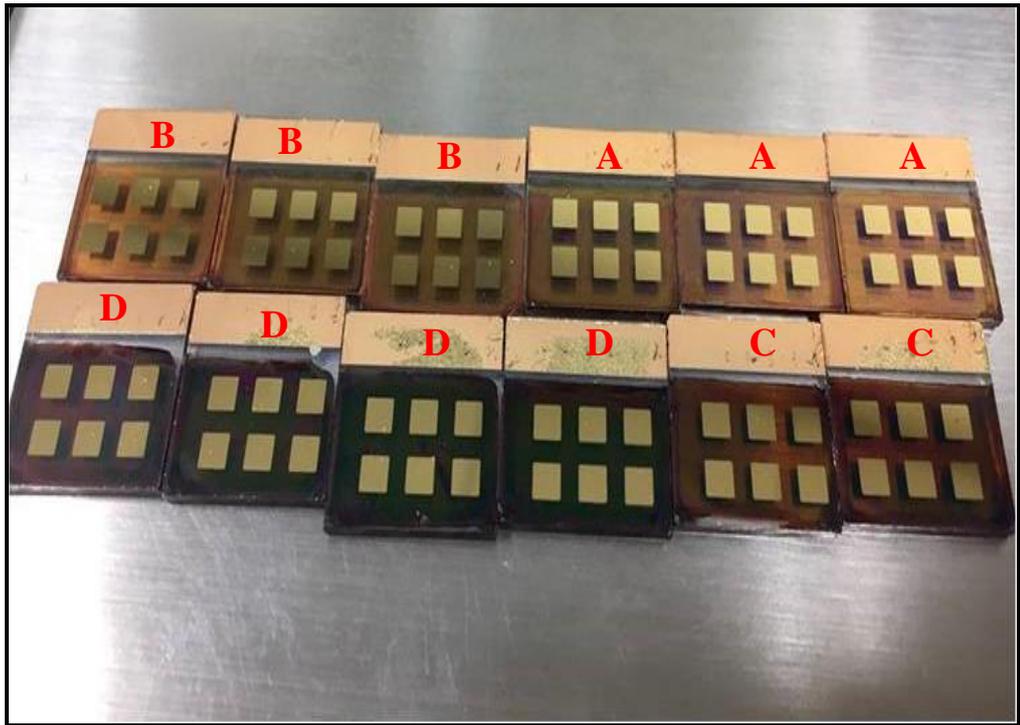


圖 4-9 二維結構下不同濃度的元件圖比較。(A 為 71 mg/ml、B 為 106 mg/ml、C 為 178 mg/ml、D 為 284 mg/ml)

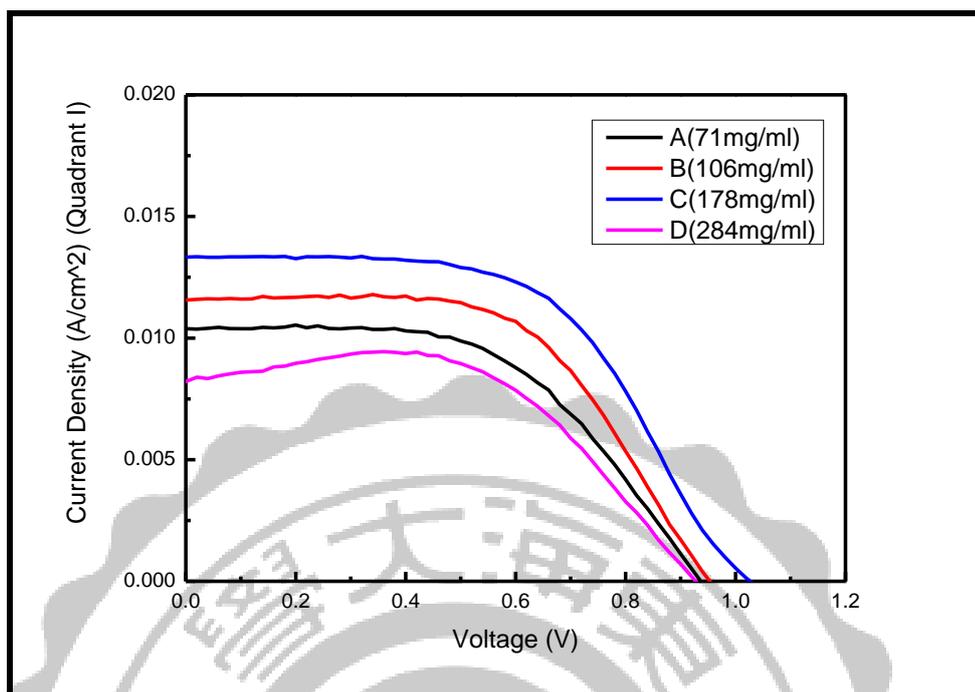


圖 4-10 二維結構下不同濃度的 J-V 圖比較。(A 為 71 mg/ml、B 為 106 mg/ml、C 為 178 mg/ml、D 為 284 mg/ml)

	<b>Jsc(mA)</b>	<b>Voc(mV)</b>	<b>FF(%)</b>	<b>η(%)</b>
A(71 mg/ml)	10.3	938.1	54.10	5.2
B(106 mg/ml)	11.5	954.8	58.20	6.4
C(178 mg/ml)	13.3	1029.0	55.98	7.6
D(284 mg/ml)	8.2	929.7	61.77	4.7

表 4-4 二維結構下不同濃度的太陽能電池性能參數。(A 為 71 mg/ml、B 為 106 mg/ml、C 為 178 mg/ml、D 為 284 mg/ml)

上表結構都為 FTO/TiO<sub>2</sub>/ BA<sub>2</sub>(MA)<sub>2</sub>Pb<sub>3</sub>I<sub>10</sub>+Urea/Spiro-OMeTAD/Au，只有主動層鈣鈦礦濃度差異

#### 4-2-4 不同結構的二維鈣鈦礦

將嘗試不同層狀結構的二維鈣鈦礦 $\{BA_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}\}$ 系列，以  $n=1$ 、 $n=2$ 、 $n=3$  分別為  $BA_2PbI_4$ 、 $BA_2(MA)_1Pb_2I_7$  和  $BA_2(MA)_2Pb_3I_{10}$  的結構下進行元件的量測(圖 4-11 表 4-5)

觀察到在相同濃度下不同的層狀結構的二維鈣鈦礦的變化，發現到  $n=1$ 、 $n=2$  結構下所製作的元件效率都很低，因此選用  $n=3$  的層狀結構作為本次論文的核⼼。



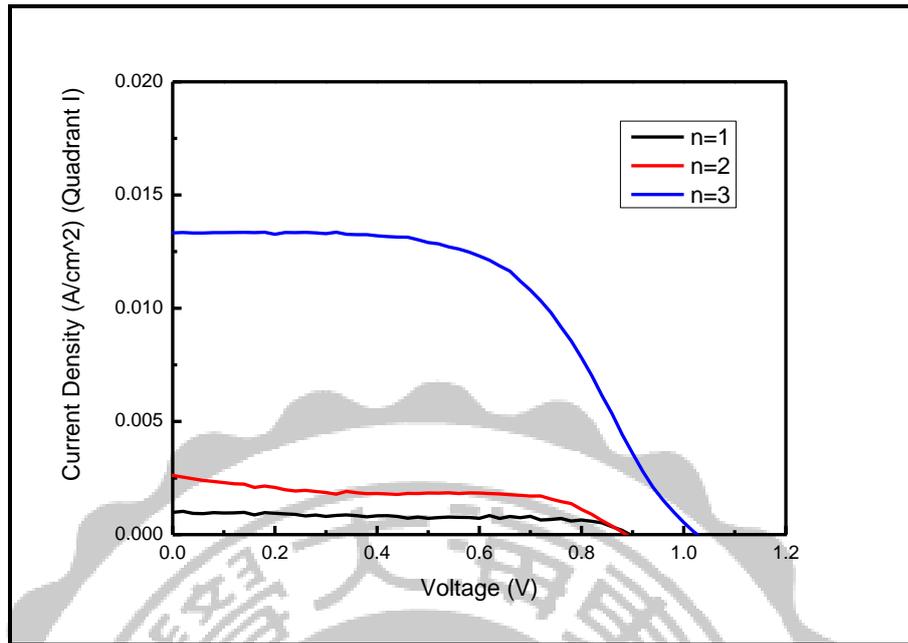


圖 4-11 不同層狀結構的二維鈣鈦礦 J-V 圖比較。(n=1 為  $\text{BA}_2\text{PbI}_4$ 、n=2 為  $\text{BA}_2(\text{MA})\text{Pb}_2\text{I}_7$ 、n=3 為  $\text{BA}_2(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$ )

	Jsc(mA)	Voc(mV)	FF(%)	$\eta$ (%)
n=1	0.9	894.6	64.11	0.6
n=2	2.6	888.3	52.84	1.2
n=3	13.3	1029.2	55.98	7.6

表 4-5 不同層狀結構的二維鈣鈦礦太陽能電池性能參數。(n=1 為  $\text{BA}_2\text{PbI}_4$ 、n=2 為  $\text{BA}_2(\text{MA})\text{Pb}_2\text{I}_7$ 、n=3 為  $\text{BA}_2(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$ )

n=1 結構為 FTO/TiO<sub>2</sub>/  $\text{BA}_2\text{PbI}_4$ +Urea/Spiro-OMeTAD/Au

n=2 結構為 FTO/TiO<sub>2</sub>/  $\text{BA}_2(\text{MA})\text{Pb}_2\text{I}_7$ +Urea/Spiro-OMeTAD/Au

n=3 結構為 FTO/TiO<sub>2</sub>/  $\text{BA}_2(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$ +Urea/Spiro-OMeTAD/Au

將元件拿去測量吸收光譜(如圖 4-12)，觀察到當  $n$  值越大時，越往紅移，這可以說明了為什麼  $n$  越大效率越好，因為當  $n$  值越大時，可吸收的可見光就越多，因此效率越好。

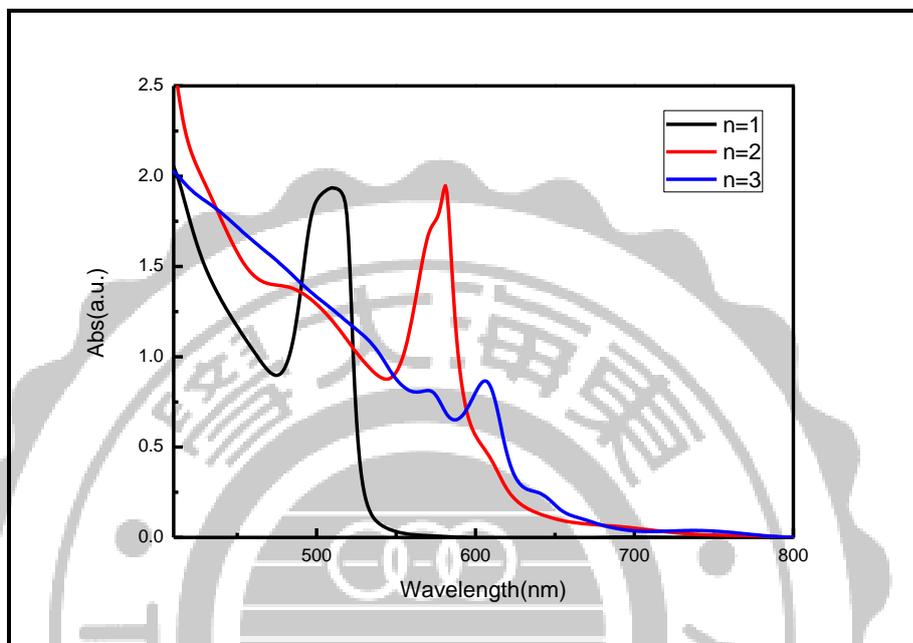


圖 4-12 不同層狀結構的二維鈣鈦礦 UV-vis 圖比較。(n=1 為  $\text{BA}_2\text{PbI}_4$ 、n=2 為  $\text{BA}_2(\text{MA})\text{Pb}_2\text{I}_7$ 、n=3 為  $\text{BA}_2(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$ )

#### 4-2-5 二維鈣鈦礦結構的穩定性

透過長時間觀察(如圖 4-13)，縱軸為當下效率除以原始效率、橫軸為天數，可以發現到二維的鈣鈦礦太陽能電池元件的斜率比三維鈣鈦礦太陽能電池元件的斜率來的平滑許多，這也表明的二維鈣鈦礦太陽能電池元件的環境穩定性確實比較優秀，所以下滑的速度比較慢，因此未來在產品量化中，二維鈣鈦礦太陽能電池將會是主要的吸光材料。在這當中，也可以發現到，相同結構的鈣鈦礦太陽能電池元件，在含有尿素的穩定性又來得更高一點，這也歸功於先前所提到的，再添加尿素的元件有助於增加結晶質量，改善當中的缺陷。

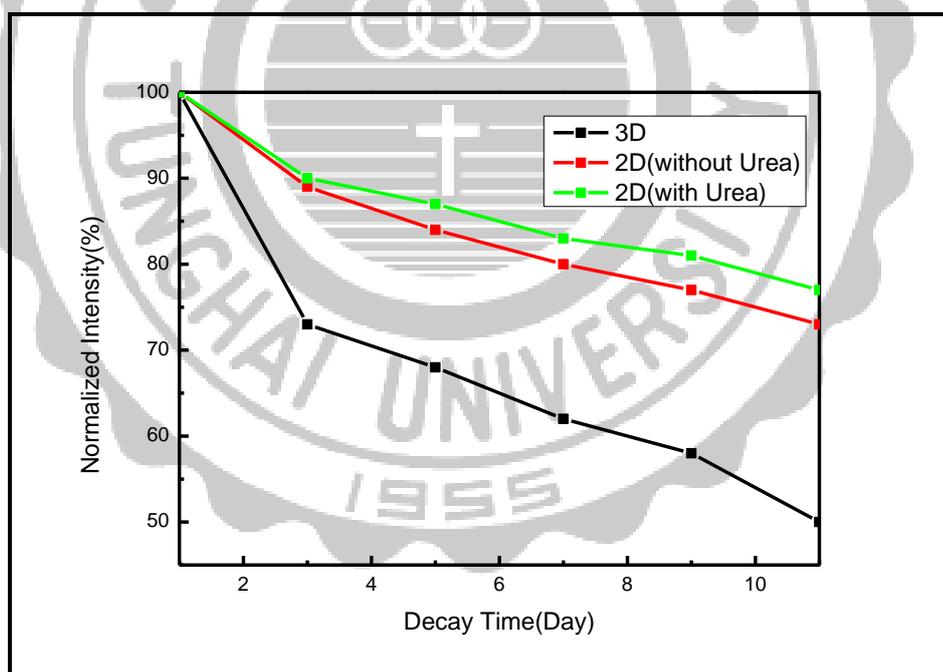


圖 4-13 三維結構與二維結構的鈣鈦礦長時間效率圖比較。(黑為三維鈣鈦礦含有尿素、紅為二維鈣鈦礦(without Urea)、綠為二維鈣鈦礦(with Urea))

## 4-3 電子傳輸層 TiO<sub>2</sub> 與 SnO<sub>2</sub> 的元件分析

### 4-3-1 二維鈣鈦礦在不同電子傳輸層

使用 SnO<sub>2</sub> 這種方法可以省去 TiO<sub>2</sub> 高溫製成，節省大量的成本與時間，而且效率也比以往的高，因此嘗試此種做法(如圖 4-14 表 4-6)

透過下表觀察到，當使用 SnO<sub>2</sub> 當我們元件的電子傳輸層，SnO<sub>2</sub> 的電壓 1103 mV 比使用 TiO<sub>2</sub> 的 1029 mV 高，歸功於 C60 Pyrrolidine tris-acid 可部分填充 SnO<sub>2</sub> 表面的缺陷，並且鈍化鈣鈦礦和電子傳輸層的界面，因此可以延緩電子傳輸層光注入的電子與鈣鈦礦層的空穴之間的反應時間，從而有效的抑制電荷的複合，從而提升元件的 Voc，另外也發現到使用 SnO<sub>2</sub> 的填充因子(FF)也比使用 TiO<sub>2</sub> 高上許，從 55 % 提升至 62 %，進而提升整體元件的效率。另外值得一提的事使用 TiO<sub>2</sub> 的電流 13.3 mA 比 SnO<sub>2</sub> 的電流 11.4 mA，是需要再去詳細去了解課題。

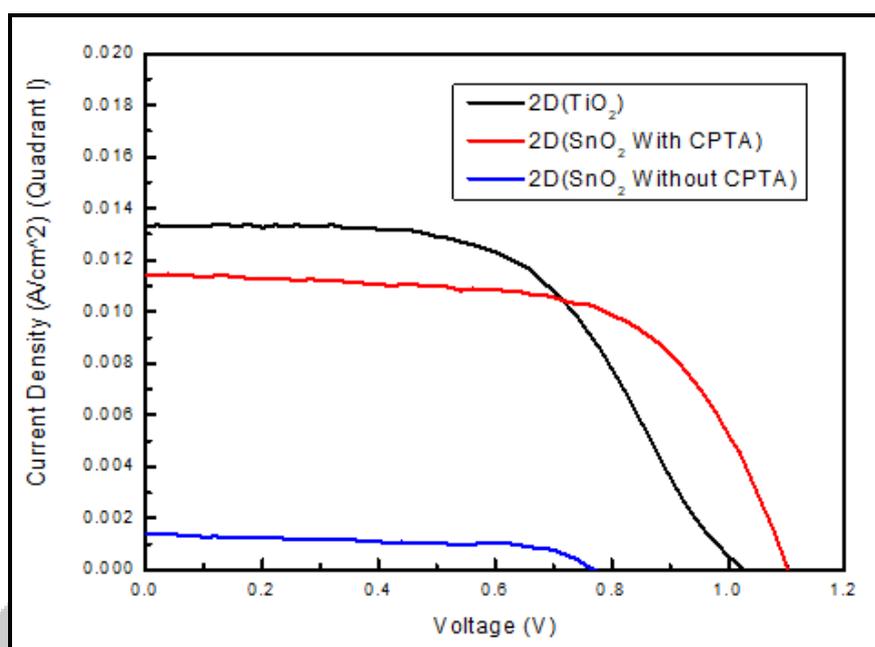


圖 4-14 不同電子傳輸層下的 J-V 圖比較。(黑為二維鈣鈦礦( $\text{TiO}_2$ )、紅為二維鈣鈦礦( $\text{SnO}_2$  with CPTA)、藍為二維鈣鈦礦( $\text{SnO}_2$  without CPTA))

	Jsc(mA)	Voc(mV)	FF(%)	$\eta$ (%)
2D( $\text{TiO}_2$ )	13.3±0.9	1029.2±19.2	55.98±0.4	7.6±0.3
2D( $\text{SnO}_2$ With CPTA)	11.4±0.4	1103.6±25.7	62.82±3.2	7.9±0.2
2D( $\text{SnO}_2$ Without CPTA)	1.4	771	59.08	0.64

表 4-6 不同電子傳輸層下的太陽能電池性能參數。(2D 為二維鈣鈦礦( $\text{TiO}_2$ )、2D 為二維鈣鈦礦( $\text{SnO}_2$  with CPTA)、2D 為二維鈣鈦礦( $\text{SnO}_2$  without CPTA))

2D( $\text{TiO}_2$ )結構為 FTO/ $\text{TiO}_2$ /  $\text{BA}_2(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}+\text{Urea}/\text{Spiro-OMeTAD}/\text{Au}$

2D( $\text{SnO}_2$  with CPTA)結構為 ITO/ $\text{SnO}_2$ /CPTA/

$\text{BA}_2(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}+\text{Urea}/\text{Spiro-OMeTAD}/\text{Au}$

2D( $\text{SnO}_2$  without CPTA)結構為 ITO/ $\text{SnO}_2$ / $\text{BA}_2(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}+\text{Urea}/\text{Spiro-OMeTAD}/\text{Au}$

## 4-4 電洞傳輸層元件分析

我們將余文聖學長所合成的化合物(如圖 4-15)應用在電洞傳輸層上，並且優化整體元件，使效率比以往的更高。

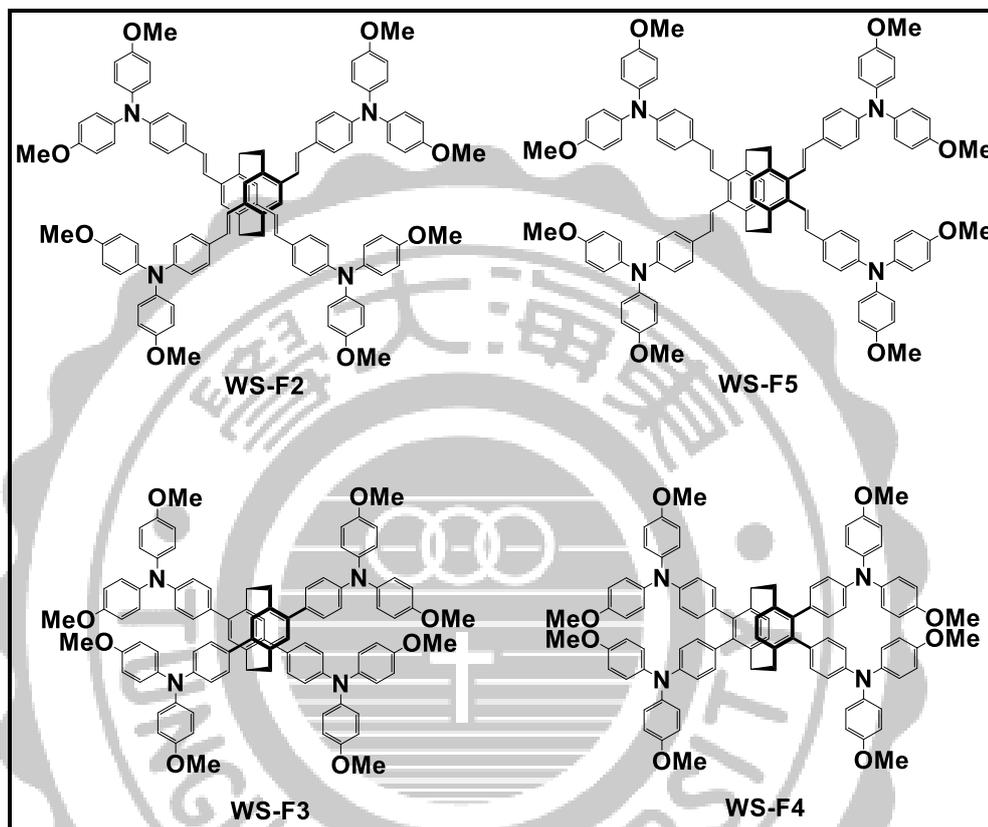


圖 4-15 PCP 系列之鈣鈦礦太陽能電池電洞傳輸層材料。<sup>[19]</sup>

由於 Ws-F5 無法有效的提生產率，因此我們只針對 Ws-F2、Ws-F3 和 Ws-F4，進行以下的實驗(如圖 4-16 表 4-7)。

透過圖 4-14，可以發現到 WS-F2 與 WS-F3 差別在 WS-F2 多了一對雙鍵，而 WS-F3 與 WS-F4 差別在 WS-F4 是屬於同邊。

經過量測後，化合物 Ws 系列中，以 Ws-F2 具有最高的轉換效率達到 17.7%，短路電流為 24.4 mA，開路電壓為 1.06 V，FF 為 67.86%，效率以及 FF 皆高於參考物 Spiro-OMeTAD。

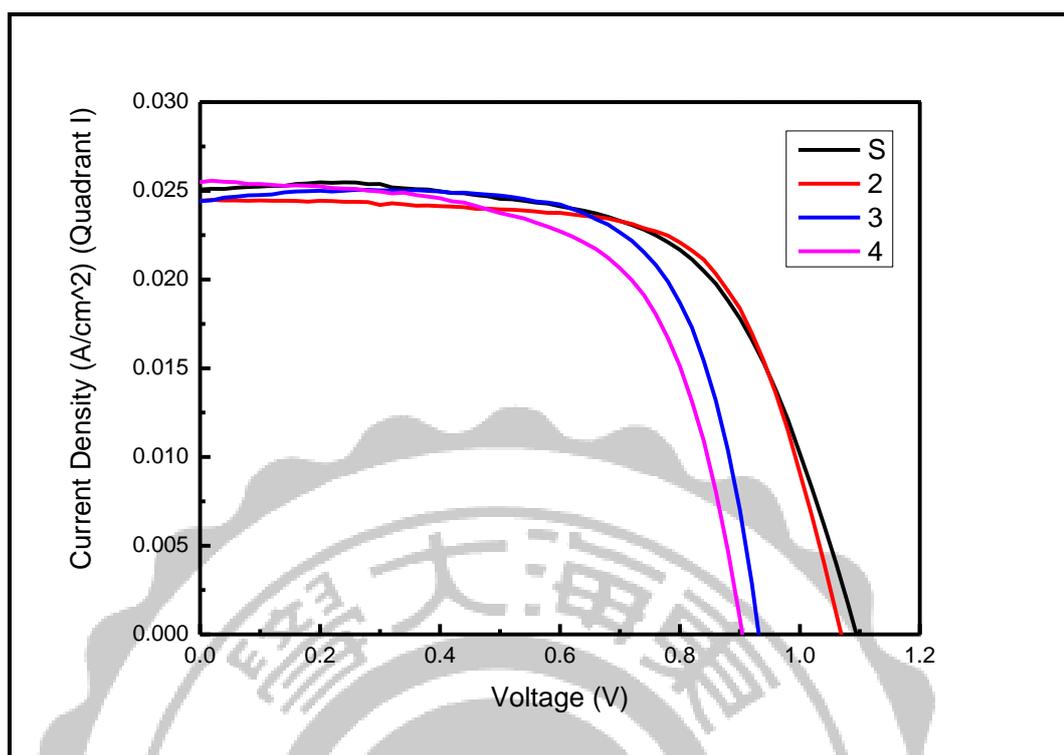


圖 4-16 不同電洞傳輸層下的 J-V 圖比較。(S 為 Spiro-OMeTAD、2 為 Ws-F2、3 為 Ws-F3、4 為 Ws-F4)

	<b>Jsc(mA)</b>	<b>Voc(mV)</b>	<b>FF(%)</b>	<b>η(%)</b>
S	25.0	1096.0	63.11	17.3
2	24.4	1069.5	67.86	17.7
3	24.4	936.2	69.80	15.9
4	25.4	905.5	62.57	14.4

表 4-7 不同電洞傳輸層下的太陽能電池性能參數。(S 為 Spiro-OMeTAD、2 為 Ws-F2、3 為 Ws-F3、4 為 Ws-F4)

S 結構為 FTO/TiO<sub>2</sub>/ MAPbI<sub>3</sub>+Urea/Spiro-OMeTAD/Au

2 結構為 FTO/TiO<sub>2</sub>/ MAPbI<sub>3</sub>+Urea/WS-F2/Au

3 結構為 FTO/TiO<sub>2</sub>/ MAPbI<sub>3</sub>+Urea/WS-F3/Au

4 結構為 FTO/TiO<sub>2</sub>/ MAPbI<sub>3</sub>+Urea/WS-F4/Au

## 第五章 結論與未來工作

### 5-1 結論

成功的將二維結構鈣鈦礦  $\text{BA}_2(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$  透過添加物 Urea，增加其電流且增加效率，效率從 5.9 % 提升至 7.6 %。另外通過不同的電子傳輸層  $\text{SnO}_2$  添加少許 C60 Pyrrolidine tris-acid 來增加其電壓及填充因子(FF)，使效率更高，從 7.6 % 提升至 7.9 %，其短路電流為 11.4 mA、開路電壓為 1.1 V、填充因子(FF)為 62.82 %。

也發現到二維結構的鈣鈦礦環境穩定性比三維結構的鈣鈦礦來得穩定很多，元件放置在防潮箱長達 10 天，效率也維持在原始的 8 成以上，相比三維結構的鈣鈦礦，放置 10 天，效率只剩下原始的 6 成初。

也成功將 WS-F2 化合物取代參考物 Spiro-OMeTAD 當作電洞傳輸層，WS-F2 元件效率比參考物高，目前轉換效率到達 17.7 %，短路電流為 24.4 mA、開路電壓為 1.07 V、填充因子(FF)為 67.86 %。

## 5-2 未來工作

我們先嘗試使用三維結構鈣鈦礦去除電子以及電洞傳輸層，量測其元件(如圖 5-1 表 5-1)。

首先觀察到在沒有電子傳輸層以及電洞傳輸層，尿素對鈣鈦礦的重要性，從 3.7 % 上升至 8.5 %。再來我們另外添加不同比例的 C60 Pyrrolidine tris-acid 進我們的鈣鈦礦溶液，發現到在含有 0.2 % C60 Pyrrolidine tris-acid 有最好的效率 9.4 %。

此系統雖然效率大不如有電子傳輸層和電洞傳輸層的元件，但此系統可以省去大量製作的時間以及成本，目前還在優化整體元件，未來將會把這套系統應用在二維結構的鈣鈦礦。

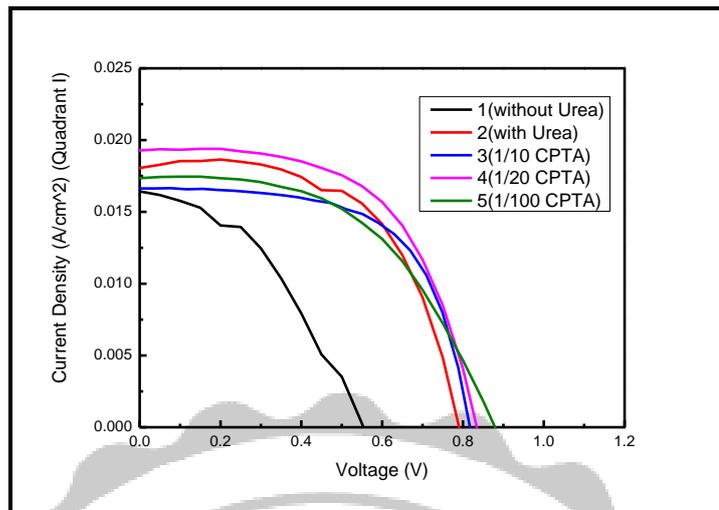


圖 5-1 沒有電子及電洞傳輸層下的 J-V 圖比較。(1 為三維鈣鈦礦沒加尿素、2 為三維鈣鈦礦含尿素、3 為三維鈣鈦礦含尿素且加 0.1 %CPTA、4 為三維鈣鈦礦含尿素且加 0.2 %CPTA、5 為三維鈣鈦礦含尿素且加 0.01 %CPTA)

	Jsc(mA)	Voc(mV)	FF(%)	$\eta$ (%)
1(without Urea)	16.4	562.9	40.43	3.7
2(with Urea)	18.0	809.3	58.67	8.5
3(1/10 CPTA)	16.6	829.9	61.38	8.4
4(1/20 CPTA)	19.2	853.9	57.18	9.4
5(1/100 CPTA)	17.3	874.9	51.84	7.8

表 5-1 沒有電子及電洞傳輸層下的太陽能電池性能參數。(1 為三維鈣鈦礦沒加尿素、2 為三維鈣鈦礦含尿素、3 為三維鈣鈦礦含尿素且加 0.1 %CPTA、4 為三維鈣鈦礦含尿素且加 0.2 %CPTA、5 為三維鈣鈦礦含尿素且加 0.01 %CPTA)

1 結構為 ITO/MAPbI<sub>3</sub>/Au

2 結構為 ITO/ MAPbI<sub>3</sub>+Urea/Au

3 結構為 ITO/ MAPbI<sub>3</sub>+Urea+0.1 %CPTA/Au

4 結構為 ITO/ MAPbI<sub>3</sub>+Urea+0.2 %CPTA/Au

5 結構為 ITO/ MAPbI<sub>3</sub>+Urea+0.01 %CPTA/Au

## 第六章 參考文獻

- [1] A. Harb, "Energy harvesting: State-of-the-art," *Renewable Energy*, vol. 36, no. 10, pp. 2641-2654, 2011.
- [2] C. E. Fritts, "On a new form of selenium cell, and some electrical discoveries made by its use," *AM J SCI*, no. 156, pp. 465-472, 1883.
- [3] A. Goetzberger, J. Knobloch, and B. Voss, "Crystalline silicon solar cells," *editorial John Wiley & Sons Ltd*, vol. 1, 1998.
- [4] M. A. Green, "Thin-film solar cells: review of materials, technologies and commercial status," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 18, no. 1, pp. 15-19, 2007.
- [5] M. Grätzel, "Dye-sensitized solar cells," *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 4, no. 2, pp. 145-153, 2003.
- [6] J. M. Frost and A. Walsh, "What is moving in hybrid halide perovskite solar cells?," *ACCOUNTS CHEM RES*, vol. 49, no. 3, pp. 528-535, 2016.
- [7] M. A. Green, A. Ho-Baillie, and H. J. Snaith, "The emergence of perovskite solar cells," *NAT PHOTONICS*, vol. 8, no. 7, p. 506, 2014.
- [8] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, "Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells," *JAM CHEM SOC*, vol. 131, no. 17, pp. 6050-6051, 2009.
- [9] H.-S. Kim *et al.*, "Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state

- submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%," *SCI REP-UK* vol. 2, p. 591, 2012.
- [10] W. Chen *et al.*, "Efficient and stable large-area perovskite solar cells with inorganic charge extraction layers," *Science*, vol. 350, no. 6263, pp. 944-948, 2015.
- [11] A. J. Huckaba *et al.*, "Inkjet-Printed Mesoporous TiO<sub>2</sub> and Perovskite Layers for High Efficiency Perovskite Solar Cells," *ENERGY TECHNOL-GER*, vol. 7, no. 2, pp. 317-324, 2019.
- [12] W. S. Yang *et al.*, "High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange," *Science*, vol. 348, no. 6240, pp. 1234-1237, 2015.
- [13] Q. Dong, Y. Yuan, Y. Shao, Y. Fang, Q. Wang, and J. Huang, "Abnormal crystal growth in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> using a multi-cycle solution coating process," *ENERG ENVIRON SCI*, vol. 8, no. 8, pp. 2464-2470, 2015.
- [14] Q. Jiang, X. Zhang, and J. You, "SnO<sub>2</sub>: a wonderful electron transport layer for perovskite solar cells," *Small*, vol. 14, no. 31, p. 1801154, 2018.
- [15] A. P. Alivisatos, "Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 100, no. 31, pp. 13226-13239, 1996.
- [16] J. Yan, W. Qiu, G. Wu, P. Heremans, and H. Chen, "Recent progress in 2D/quasi-2D layered metal halide perovskites for solar cells," *J MATER CHEM A*, vol. 6, no. 24, pp. 11063-11077, 2018.

- [17] H. Lai *et al.*, "Two-dimensional Ruddlesden–Popper perovskite with nanorod-like morphology for solar cells with efficiency exceeding 15%," *JAM CHEM SOC*, vol. 140, no. 37, pp. 11639-11646, 2018.
- [18] D. H. Cao, C. C. Stoumpos, O. K. Farha, J. T. Hupp, and M. G. Kanatzidis, "2D homologous perovskites as light-absorbing materials for solar cell applications," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 24, pp. 7843-7850, 2015.
- [19] 余文聖，以新穎材料[2,2]paracyclophane 為主體應用於鈣鈦礦太陽能電池，2018 年七月

