

東海大學化學系碩士論文

以 Carbazole 為核心並以 Amide 為末端受體基團的 A-D-A 型分子作為電洞傳輸材料或介面層應用在鈣鈦礦太陽能電池之研究

The core structure of carbazole and amide group as an acceptor moiety in A-D-A type hole transporting materials or interfacial layer for application in perovskite solar cells

指導教授:張源杰博士

Advisor : Yuan Jay Chang, Ph.D.

王薪畬

Sin-Yu Wang

中華民國一百零八年六月

June, 2019

謝誌

首先我要先感謝明志科技大學的陳志平教授以及鍾冲林同學，在百忙之中為元件下的苦心，使本篇論文能順利完成。還要感謝陳志平教授、陸勤偉教授以及王迪彥教授三位口試委員的指導與認可。

在研究所的三年中，從對有機合成實驗的不熟悉，對太陽能電池的陌生，到現在的熟悉與瞭解，這中間的過程除了自己的努力之外，還要感謝太多太多的人。我要感謝張源杰教授提供這麼好的環境與設備以及這三年來的指導，也要感謝已經畢業的學長姊們：文聖、宜蓁、羿君、昱翔、榮聯、御綸在實驗上的幫助與解答，也要感謝曼伶、叡瑜、昱霖、穎聖四位碩班同學，以及大學部的學弟妹們在這三年的陪伴，我們一起互相討論、學習、成長，是你們讓我在實驗室的生活變得更有趣、歡樂。

最後我要感謝我的家人，從我考上私立東海大學，再到大學畢業後的研究所他們都依然支持我，不論是金錢上的支持還是平常的關心鼓勵，你們是我最強大的後盾，讓我能沒有其他顧慮的完成我的學業。在此再度感謝所有幫助、陪伴我的人，因為有你們我才能更加進步。

中文摘要

我們設計並合成了一系列以Carbazole為核心主體的新型(A- π -D- π -A)分子**SY1-SY4**，以它們作為電洞傳輸材料(Hole Transporting Material, HTM)或界面層來應用在n-i-p或p-i-n結構的鈣鈦礦太陽能電池。在**SY**系列中分別以ethyl cyanoacetate與2-cyano-*N*-hexylacetamide來作為末端受體基團，它們具有良好的熱穩定性與合適的能階，但在溶解性方面表現較不理想。以**SY**系列作為HTM應用在n-i-p鈣鈦礦太陽能電池中，其中**SY1**表現出13.9%最高的光電轉換效率(power conversion efficiency, PCE)。而在p-i-n鈣鈦礦太陽能電池中，**SY2**作為無摻雜劑的空穴傳輸材料表現出12.1%最高的PCE，這與作為標準物的PEDOT:PSS(12.7%)非常接近。經過一系列的形態學研究，**SY**系列表現出良好的平整性、疏水性並獲得品質更高的鈣鈦礦層，而其中特別的是具有醃胺基團的**SY2**和**SY4**相較於具有酯類基團的**SY1**和**SY3**表現出更大的鈣鈦礦晶粒尺寸(1-1.2 μm)。我們試著用**SY**系列作為界面層來修飾作為HTM的NiO_x，在未修飾前NiO_x作為HTM得到17.6%的光電轉換效率，而在經過**SY**系列修飾後，不論是平整性、疏水性還是鈣鈦礦的晶粒尺寸皆有更好的表現，其中**SY2**表現出18.3%最高的PCE。

英文摘要

We demonstrated a novel carbazole-based (A- π -D- π -A) type structures of **SY1-SY4** with two kinds of acceptor, ethyl cyanoacetate and 2-cyano-N-hexylacetamide. We use **SY1-SY4** not only as hole transporting materials (HTMs) but also interfacial layer for application in n-i-p or p-i-n perovskite solar cells. We demonstrated **SY1** as the hole transporting material achieved a power conversion efficiency (PCE) of 13.9% in n-i-p type device of perovskite solar cells. And the perovskite solar cells with inverted dopant-free p-i-n type device structure by using **SY2** as the hole transporting material achieved a power conversion efficiency (PCE) of 12.1%, which is similar to PEDOT:PSS as HTMs (12.7%). We observed the morphology study revealed that the film of **SY1-SY4** was smooth and hydrophobic. Interestingly, **SY2** and **SY4** with the amide group may enhance the grain size of the perovskite. Therefore, we try to modify NiO_x HTM by using **SY2** as the interfacial layer achieved a power conversion efficiency (PCE) of 18.3% in perovskite solar cells, compared to bare NiO_x as HTMs (16.2%).

目錄

謝誌.....	1
中文摘要	2
英文摘要	3
目錄.....	4
第一章 緒論	14
1-1 前言	14
1-2 鈣鈦礦太陽能電池簡介	16
1-3 鈣鈦礦太陽能電池的工作原理.....	19
1-4 太陽能電池重要參數.....	21
1-5 鈣鈦礦太陽能電池的組成結構.....	23
1-5-1 電極材料.....	24
1-5-2 電子傳輸層	24
1-5-3 鈣鈦礦吸光層.....	25
1-5-4 電洞傳輸層	26
1-6 文獻回顧	28
1-7 研究動機	40
第二章 材料合成與元件製作	41
2-1 合成策略	41

2-2 合成步驟.....	42
2-3 n-i-p 鈣鈦礦太陽能電池的製作流程.....	54
2-3-1 ITO 透明導電玻璃清洗.....	54
2-3-2 SnO ₂ 電子傳輸層的製作.....	54
2-3-4 電洞傳輸層與金屬背電極的製作.....	55
2-4 p-i-n 鈣鈦礦太陽能電池的製作流程.....	57
2-4-1 ITO 透明導電玻璃清洗.....	57
2-4-2 電洞傳輸層的製作.....	58
2-4-3 鈣鈦礦吸光層的製作.....	58
2-4-4 電子傳輸層、緩衝層與金屬背電極的製作.....	58
2-5 實驗儀器.....	59
第三章 結果與討論.....	62
3-1 合成實驗探討.....	62
3-2 理論計算.....	63
3-3 熱穩定性分析.....	66
3-4 光化學性質.....	68
3-5 電化學性質.....	71
3-6 n-i-p 結構的元件特性.....	74
3-6-1 光激發螢光光譜與時間解析光激發螢光光譜(Time-	

Resolved Photoluminescence,TRPL)與薄膜剖面形貌.....	75
3-6-2 遲滯現象.....	78
3-7 I 型 p-i-n 結構的元件特性	79
3-7-1 光激發螢光光譜與時間解析光激發螢光光譜(Time-Resolved Photoluminescence, TRPL)及光激發螢光光譜(Photoluminescence, PL).....	82
3-7-2 薄膜形態的研究.....	84
3-8 II 型 p-i-n 結構的元件特性.....	89
3-8-1 光激發螢光光譜與時間解析光激發螢光光譜(Time-Resolved Photoluminescence,TRPL)及光激發螢光光譜(Photoluminescence, PL).....	91
3-8-2 薄膜形態的研究.....	93
3-8-3 X 光吸收近邊緣結構 (X-ray Absorption Near-Edge Structures , XANES) 與 X 光延伸吸收細微結構 (Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS)	97
第四章 結論	99
參考文獻	100
光譜附圖	102

圖目錄

圖 1-1	2019 年美國 NREL 公布的太陽能電池的發展圖[1].....	16
圖 1-2	鈣鈦礦晶格示意圖	17
圖 1-3	Spiro-OMeTAD 分子結構[3].....	18
圖 1-4	鈣鈦礦太陽能電池工作原理.....	19
圖 1-5	鈣鈦礦晶界處的缺陷再結合示意圖	21
圖 1-6	鈣鈦礦太陽能電池結構示意圖 (左) n-i-p (右) p-i-n.....	23
圖 1-7	使用一般方式與快速沉積結晶的差異[5]	26
圖 1-8	Spiro-OMeTAD 分子結構與光電轉換效率[3].....	27
圖 1-9	Spiro 系列 HTM 結構[6]	28
圖 1-10	SFX 系列 HTM 結構[8].....	30
圖 1-11	Yih 系列 HTM 的結構[9].....	31
圖 1-12	TPA-MeOPh 與 FA-MeOPh 的結構[10].....	32
圖 1-13	TPA-CN 與 FA-CN 的結構[11]	34
圖 1-14	KR 系列 HTM 的結構[12].....	35
圖 1-15	SM1 的結構[13]	36
圖 1-16	CZ-TA 的結構[14]	38
圖 1-17	X 系列的結構[15]	39
圖 2-1	SY 系列合成流程圖	41

圖 2-2	SY 系列分子結構.....	42
圖 2-3	電子傳輸層(SnO_2)製作流程圖	54
圖 2-4	鈣鈦礦層($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)製作流程圖	55
圖 2-5	電洞傳輸層與金屬背電極製作流程圖.....	56
圖 2-6	I 型 p-i-n 結構(左) II 型 p-i-n 結構(右)元件組成示意圖	57
圖 3-1	BHGSn 與 PhBOO 的合成流程圖	62
圖 3-2	計算最佳化分子模型	64
圖 3-3	SY 系列的電荷密度分布.....	65
圖 3-4	SY 系列的 TGA 圖	67
圖 3-5	SY 系列的 DSC 圖	67
圖 3-6	SY 系列的 PL 放光光譜.....	69
圖 3-7	SY 系列在 DCM 中的 UV-Vis 吸收光譜	69
圖 3-8	SY 系列在固態薄膜狀態下的 UV-Vis 吸收光譜	70
圖 3-9	SY 系列的循環伏安圖	71
圖 3-10	p-i-n 鈣鈦礦太陽能電池各層材料及 SY 系列的能階	72
圖 3-11	n-i-p 鈣鈦礦太陽能電池各層材料及 SY 系列的能階[9] [17]	73
圖 3-12	SY 系列 n-i-p 結構的 $J-V$ 曲線.....	74
圖 3-13	SY 系列 n-i-p 結構的外部量子效率	74

圖 3-14	Spiro-OMeTAD(上)與 SY1(下) n-i-p 結構 FE-SEM 剖面圖	76
圖 3-15	SY 系列 n-i-p 結構的 TRPL 曲線	77
圖 3-16	SY1 與 Spiro-OMeTAD 的正逆掃 $J-V$ 曲線	78
圖 3-17	SY 系列 I 型 p-i-n 結構的 $J-V$ 曲線	79
圖 3-18	SY 系列 I 型 p-i-n 結構的外部量子效率	79
圖 3-19	SY 系列 I 型 p-i-n 結構的 UV-Vis 吸收光譜	81
圖 3-20	SY2 與 PEDOT:PSS 的正逆掃 $J-V$ 曲線	82
圖 3-21	SY 系列 I 型 p-i-n 結構的 PL 光譜	83
圖 3-22	SY 系列 I 型 p-i-n 結構的 TRPL 曲線	83
圖 3-23	SY 系列 I 型 p-i-n 結構的 AFM 形貌	84
圖 3-24	SY 系列 I 型 p-i-n 結構的 FE-SEM 俯照	85
圖 3-25	SY 系列 I 型 p-i-n 結構的 XRD 圖譜	86
圖 3-26	SY 系列的疏水性測試	87
圖 3-27	SY 系列 I 型 p-i-n 結構元件的穩定性測試	88
圖 3-28	SY 系列 II 型 p-i-n 結構的 $J-V$ 曲線	89
圖 3-29	SY 系列 II 型 p-i-n 結構的外部量子效率	89
圖 3-30	SY2 與 SY4 的正逆掃 $J-V$ 曲線	91
圖 3-31	SY 系列 II 型 p-i-n 結構的 UV-Vis 吸收光譜	91
圖 3-32	SY 系列 II 型 p-i-n 結構的 PL 光譜	92

圖 3-33	SY 系列 II 型 p-i-n 結構的 TRPL 曲線.....	92
圖 3-34	SY 系列 II 型 p-i-n 結構的 AFM 形貌.....	93
圖 3-35	SY 系列 II 型 p-i-n 結構的 FE-SEM 俯照.....	94
圖 3-36	SY 系列 II 型 p-i-n 結構的 XRD 圖譜.....	95
圖 3-37	SY 系列修飾前後的疏水性測試.....	95
圖 3-38	SY 系列 II 型 p-i-n 結構元件的穩定性測試.....	96
圖 3-39	SY1 與 SY2 的 XANES 圖譜.....	97
圖 3-40	SY1 與 SY2 的 EXAFS 圖譜.....	98



表目錄

表 1-1	Spiro 系列 HTM 效率表[6]	28
表 1-2	SFX 系列 HTM 效率表[8]	30
表 1-3	Yih 系列 HTM 的效率表[9]	32
表 1-4	TPA 與 FA 系列 HTM 效率表[10]	33
表 1-5	TPA-CN 與 FA-CN 的效率表[11]	34
表 1-6	KR 系列 HTM 的效率表[12]	36
表 1-7	SM1 的效率表[13]	37
表 1-8	CZ-TA 的效率表[14]	38
表 1-9	X 系列的效率表[15]	39
表 3-1	SY 系列的理論計算結果 TD-DFT(B3LYP/6-31G*)	64
表 3-2	SY 系列的熱穩定性數據	68
表 3-3	SY 系列的光化學數據	70
表 3-4	SY 系列的電化學數據	72
表 3-5	SY 系列 n-i-p 結構的元件效率	75
表 3-6	SY 系列 I 型 p-i-n 的元件效率	80
表 3-7	SY 系列 II 型 p-i-n 的元件效率	90

附圖目錄

附圖 1 化合物 A1 的 ^1H 光譜圖	103
附圖 2 化合物 A1 的 ^{13}C 光譜圖	103
附圖 3 化合物 0 的 ^1H 光譜圖	104
附圖 4 化合物 0 的 ^{13}C 光譜圖	104
附圖 5 化合物 1 的 ^1H 光譜圖	105
附圖 6 化合物 1 的 ^{13}C 光譜圖	105
附圖 7 化合物 2 的 ^1H 光譜圖	106
附圖 8 化合物 2 的 ^{13}C 光譜圖	106
附圖 9 化合物 3 的 ^1H 光譜圖	107
附圖 10 化合物 3 的 ^{13}C 光譜圖	107
附圖 11 化合物 4 的 ^1H 光譜圖	108
附圖 12 化合物 4 的 ^{13}C 光譜圖	108
附圖 13 化合物 5 的 ^1H 光譜圖	109
附圖 14 化合物 5 的 ^{13}C 光譜圖	109
附圖 15 化合物 6 的 ^1H 光譜圖	110
附圖 16 化合物 6 的 ^{13}C 光譜圖	110
附圖 17 化合物 SY1 的 ^1H 光譜圖	111
附圖 18 化合物 SY1 的 ^{13}C 光譜圖	111

附圖 19 化合物 SY2 的 ^1H 光譜圖.....	112
附圖 20 化合物 SY2 的 ^{13}C 光譜圖.....	112
附圖 21 化合物 SY3 的 ^1H 光譜圖.....	113
附圖 22 化合物 SY3 的 ^{13}C 光譜圖.....	113
附圖 23 化合物 SY4 的 ^1H 光譜圖.....	114
附圖 24 化合物 SY4 的 ^{13}C 光譜圖.....	114



第一章 緒論

1-1 前言

隨著科技快速發展以及人類對生活的追求，電能的需求量日漸提升，小至個人隨身的手機，大至工業上的大型機台都需要使用到電力。而這些電力來源主要分為火力、核能以及綠能，其中核能的放射性及其廢料隱患是繞不開的議題。火力發電主要依賴石化燃料，不僅對環境的污染巨大(如溫室效應，空氣污染等)，石化燃料的存量危機也是眾所皆知的。當對石油的需求超過產量時，必然導致油價飆漲，進而連帶造成全球物價提高、通貨膨脹惡化以及貨運成本大幅增加等全球性影響，因此發展綠能是世界各國努力的目標。

綠色能源如風力、水力、地熱、生質柴油及太陽能等可再生能源，其中的太陽能更是取之不盡用之不竭的。太陽輻射傳到地球之後，需要經過吸收、散射及反射等作用，以及扣除其中70%照射在海洋上難以利用的部分。看似所剩不多，但我們如果能將每年抵達地表的太陽能的1%轉換成可用的能量，就足以供應全世界人類將近一年的能源用量。

當然太陽能的應用仍有許多需要克服的地方。天氣與夜間造成間歇性和強弱不一，因此需要好的儲存能源設備。光電轉換效率的不足、大面積、流水線生產的製造問題和穩定性，以及占地空間與其發電能

力之間的性價比等等，這些都是有待提升的地方。不過我們依然能預期太陽能產業是未來發展的重點之一。

太陽能發電的方式主要分為兩種，其一為熱能轉化成電能，從熱力學的觀點來說，這種方式的轉換效率很低沒辦法有效運用。另一種則是透過半導體材料吸收太陽光輻射轉化成電能，即為太陽能電池。半導體材料的能隙介於導體與絕緣體之間，在吸收特定波長的光能時，電子將從價帶躍遷至導帶與原本所留下的空位形成一負一正的電子電洞對，又稱為激子。電子與電洞在導帶與價帶中擴散傳遞至電極迴路進而產生光電流。為了使電子和電洞朝相反方向擴散，太陽能電池在設計時利用不同功函數、費米能階或不同能隙的材料，使電子電洞因能量梯度往不同的方向擴散，而產生的光電流在兩極的電動勢差異即稱為光伏效應。

太陽能電池依照其發展的歷史與材料結構的種類可以歸納成三代。目前市占率最高的仍然是第一代太陽能電池—矽晶太陽能電池，其中又以單晶矽太陽能電池為代表，但由於其成本過高，所以誕生第二代太陽能電池—薄膜太陽能電池，包含 CdTe、CIGS、非晶矽電池等，但隨著矽晶太陽能電池的價格下降也漸漸退出舞台。現如今主要研究的方向則是第三代太陽能電池，其在製程中導入有機物和其他奈米技術，如有機高分子/小分子、染料敏化、鈣鈦礦，奈米結晶等種類

的太陽能電池。圖 1-1 為 2019 年美國 NREL 公布的太陽能電池的發展圖[1]。其中鈣鈦礦太陽能電池以短短幾年的時間，在 2019 年達到 24.2% 的高效率，是目前非常受矚目的太陽能電池之一，也是本篇論文的主題。

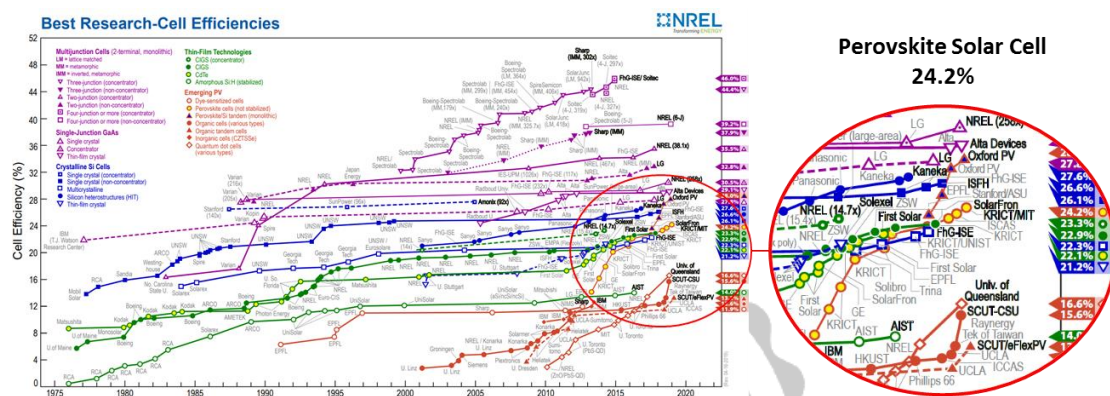


圖 1-1 2019 年美國 NREL 公布的太陽能電池的發展圖[1]

1-2 鈣鈦礦太陽能電池簡介

鈣鈦礦 (Perovskite) 最早為 1839 年德國礦物學家 Gustav Rose 所發現的一種由鈣及鈦所組成的金屬氧化物礦石 (CaTiO_3)，但現如今我們將結構與 CaTiO_3 相同，分子式為 ABX_3 的化合物統稱為鈣鈦礦，其結構則如圖 1-2 所示，其中通常 A 為有機或金屬陽離子，B 為金屬陽離子，X 則為鹵素或氧離子。

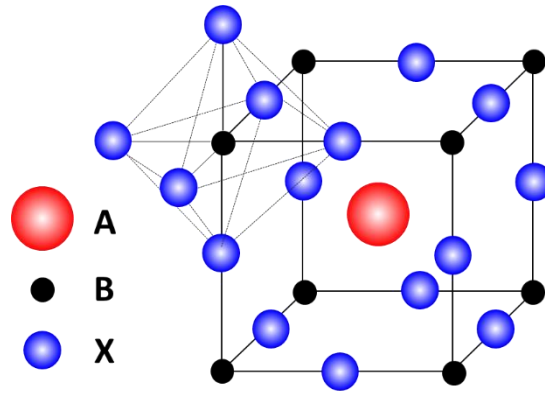


圖 1-2 鈣鈦礦晶格示意圖

鈣鈦礦有豐富的變化性，材料可以通過選擇不同的離子以及不同的比例來進行調整，由於無機半導體在製程中較為複雜，且需要較高溫度退火才能得到良好的品質；而有機物可溶於溶劑中塗佈在基材上，再經過加熱處理(50 °C~200 °C)即可得到良好的薄膜。在導電特性上，則是無機半導體優於有機半導體。有機無機混合鈣鈦礦半導體兼具了製程較簡易及良好的導電性質，其中以 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 最為常見[2]，而後也發展出許多優秀的鈣鈦礦材料。

鈣鈦礦太陽能電池最早源於染料敏化太陽能電池(Dye-Sensitized Solar Cell)，由日本 Tsutomu Miyasaka 教授的團隊在 2009 年將 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 引入染料敏化太陽能電池中作為吸光層，並同樣搭配含 I_3^- 的液態電解液，其光電轉換效率為 3.8%，而缺點則是由於鈣鈦礦中的金屬鹵化物容易在電池的液體電解質發生水解，導致電池穩定性低，壽命短[2]。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**(圖 1-3)取代了液態電解液 I_3^- ，改善了電池的轉換效率，使效率提升到 9.7%，並且提高了電池的穩定度，使元件壽命增長[3]。隨著不斷的研究改進各層材料以及元件製程，在 2019 年韓國化學技術研究所 (KRICT)更是創造了新的最高光電轉換效率 24.2%[1]。

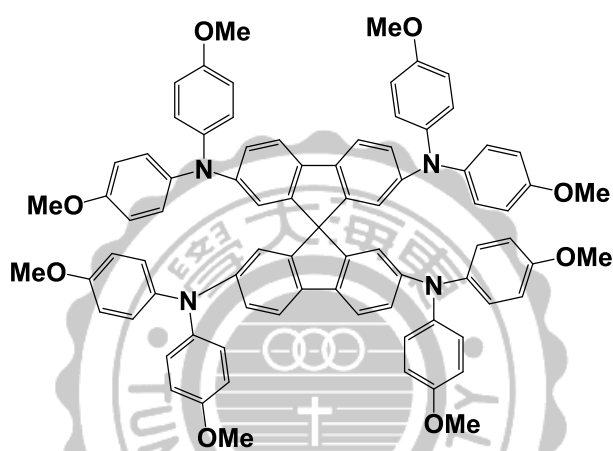
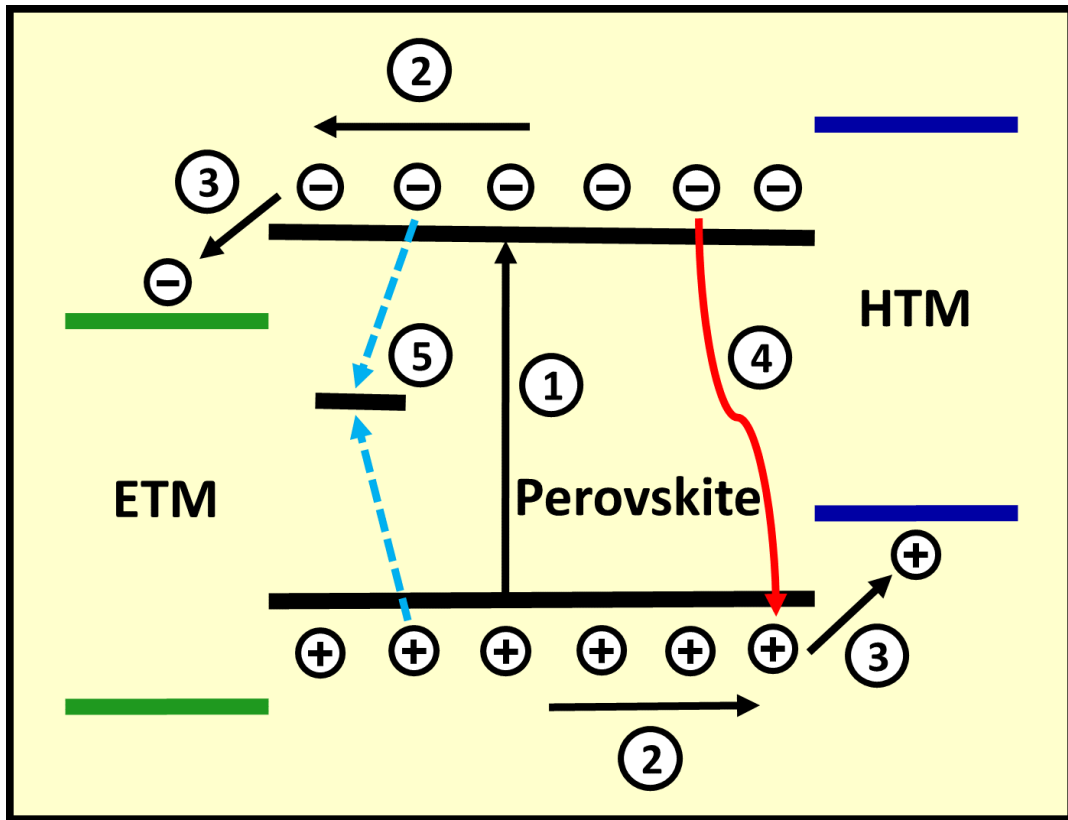


圖 1-3 Spiro-OMeTAD 分子結構[3]

1-3 鈣鈦礦太陽能電池的工作原理



- ① 激子的產生和分離
- ② 自由載流子的傳輸
- ③ 自由載流子的注入
- ④ 鈣鈦礦層中的再結合
- ⑤ 晶界中的缺陷再結合

圖 1-4 鈣鈦礦太陽能電池工作原理

(1) 激子的產生和分離

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 型鈣鈦礦材料作為常見的鈣鈦礦太陽能電池吸光層，經太陽光照射後，鈣鈦礦材料吸收光能使電子從價帶躍遷至導帶，形成電子電洞對，又稱激子，而由於鈣鈦礦材料對激子的束縛能較低，因此激子可以容易地快速分離成自由的電子和電洞。

(2) 自由載流子的傳輸

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 型鈣鈦礦材料具有較長的載流子擴散長度，因此可以確保自由載流子有效的擴散到鈣鈦礦層與電子傳輸層 (e.g.: TiO_2) 或電洞傳輸層 (e.g.: Spiro-OMeTAD) 之間的界面，其中自由電子擴散至鈣鈦礦層與電子傳輸層的界面，接著因為能階差注入電子傳輸層的導帶，再傳輸到陰極；而自由電洞則是擴散至鈣鈦礦層與電洞傳輸層的界面，同樣因為能階差而注入電洞傳輸層的最高占據分子軌域 (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)，再傳輸到陽極，最終電子和電洞經由外電路形成一個完整迴路。

(3) 載流子的再結合

鈣鈦礦太陽能電池在工作時不可避免的會產生載流子的再結合，其中包括在鈣鈦礦層本身(如圖 1-4 中的④)、鈣鈦礦層/電子傳輸層、鈣鈦礦層/電洞傳輸層，以及電子傳輸層/電洞傳輸層等地方的再結合。此外，鈣鈦礦材料本身晶體之間的邊界處有著缺陷態 (Defect state) 的存在，其能階通常介於價帶與導帶之間，當電子與電洞擴散至晶界處時，容易受到能階較低的缺陷捕獲，使得電子與電洞再結合，進而降低元件效率。因此鈣鈦礦層的結晶大小值得重視，在相同擴散長度的狀況下，載子在晶粒較大的鈣鈦礦材料中所經過的晶界較少，元件效率也會相應著提升。如圖 1-5 所示。

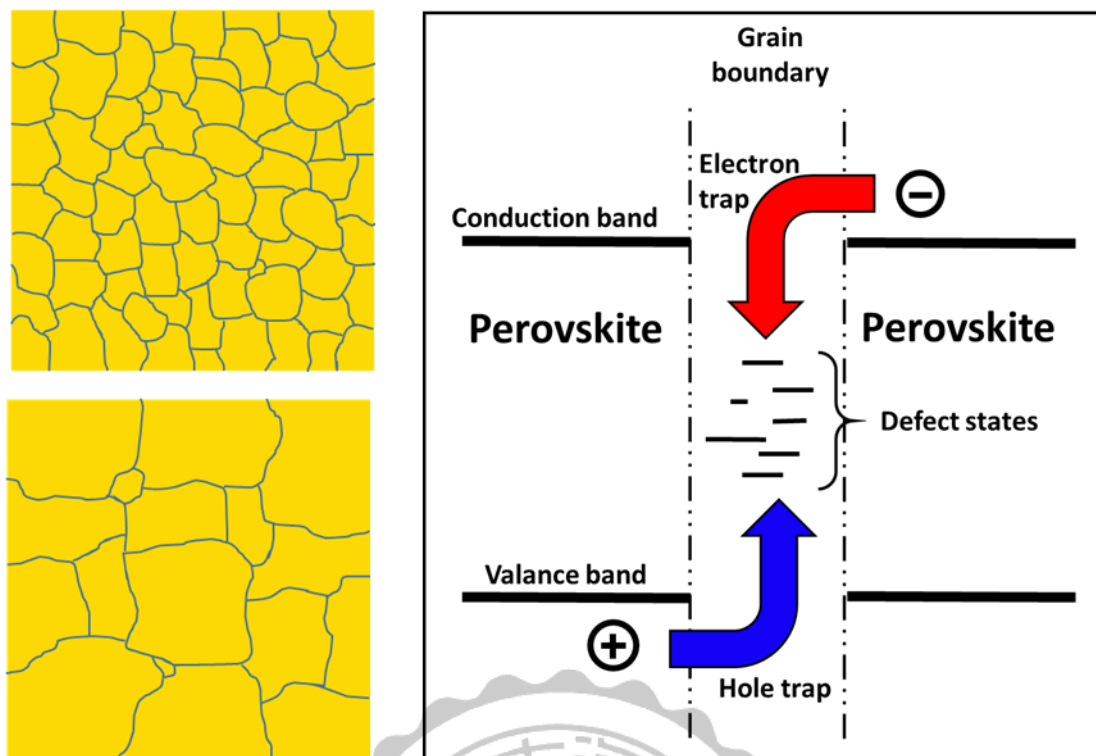


圖 1-5 鈣鈦礦晶界處的缺陷再結合示意圖

1-4 太陽能電池重要參數

1. 開路電壓(Open Circuit Voltage, V_{oc})

開路電壓是太陽能電池在負載無限大的狀況下，當外部電流斷路(輸出電流為 0)時所測量到的電壓。影響其數值的主要因素為電子傳輸層的 LUMO(導帶)與電洞傳輸層的 HOMO(價帶)之間的能階差，以及各層內或各層之間的電子電洞再結合。

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

短路電流是太陽能電池在沒有外加電壓的狀態下，外部電路短路時的輸出電流。影響其數值的主要因素由吸光材料的吸光範圍、莫耳

消光系數、光子轉成電子的效率以及各層電荷傳輸能力的好壞所決定。

3. 填充因子(Fill Factor, FF)

填充因子由 J - V 曲線計算而出，定義為 J - V 曲線中實際最大功率

J_{\max} 與 V_{\max} 的乘積與理想中的 J_{sc} 與 V_{oc} 的乘積之比值：

$$FF = \frac{V_{\max} \cdot J_{\max}}{V_{oc} \cdot J_{sc}}$$

其中 J_{\max} 與 V_{\max} 的乘積為 J - V 曲線內可圍成的最大面積，而填充因子主要由元件製作的好壞所影響，該值越接近 1 就越接近理想狀態。

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

光電轉換效率是太陽能電池中最重要的參數，其定義為太陽能電池的最輸出功率(P_{\max})與入射光功率(P_{in})的比值：

$$PCE(\%) = \frac{P_{\max}}{P_{in}} \times 100\% = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \times 100\%$$

其中 J_{sc} 、 V_{oc} 以及 FF 皆與 $PCE(\%)$ 成正比，因此三個數值都應越大越好。

1-5 鈣鈦礦太陽能電池的組成結構

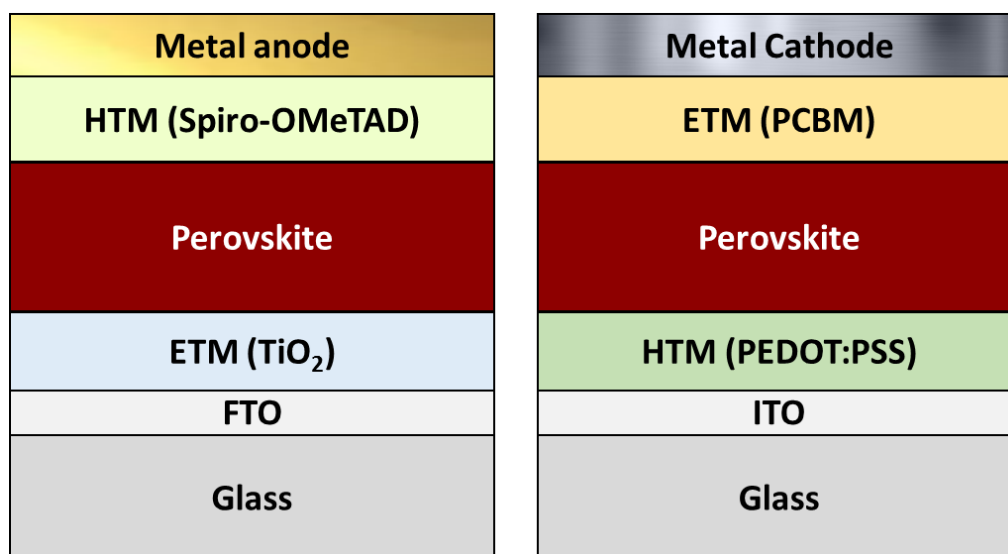


圖 1-6 鈣鈦礦太陽能電池結構示意圖 (左) n-i-p (右) p-i-n

鈣鈦礦太陽能電池分為正式結構(n-i-p)與反式結構(p-i-n)兩種，其中n與p指的是n型材料(電子傳輸層)與p型材料(電洞傳輸層)。目前來說普遍以n-i-p結構效率稍高，但多數都有明顯的遲滯現象發生。遲滯現象指的是在太陽能電池的測試過程中，正向(從負電壓到正電壓)及反向(從正電壓到負電壓)掃描的電流密度-電壓曲線出現不完全重合的現象，這不止影響了測試的準確性，也嚴重降低了實際性能。相對來說，p-i-n結構通常沒有明顯的遲滯現象，且製程所需溫度也大幅降低。

1-5-1 電極材料

在鈣鈦礦太陽能電池中，電極材料主要分為兩種，一種通常是在玻璃基材或其他柔性材料上附著高導電性、高透光性的 FTO(F 摻雜的 SnO_2)或 ITO(In 摻雜的 SnO_2)來作為透明電極，另一種則是最後蒸鍍上去的金屬背電極。其中 ITO 與 FTO 相比，具有較低的電阻與較高的透光性，但 ITO 的耐熱性較差，在高溫下其電阻相較於 FTO 會大幅提升，因此 ITO 多用於 p-i-n 結構的鈣鈦礦太陽能電池，而通常需要高溫燒結 TiO_2 的 n-i-p 結構，則使用耐熱性較好的 FTO 作為透明電極。而背電極一般會使用具有高功函數且活性低的金屬材料，如金(Au)、銀(Ag)、鋁(Al)等，這些金屬通常會在鈣鈦礦太陽能電池製程的最後被蒸鍍上去。

1-5-2 電子傳輸層

在鈣鈦礦太陽能電池中，電子傳輸材料主要用來傳輸電子以及阻擋電洞，通常需要符合以下幾個特性：(1)導帶位置低於吸光材料的導帶，利於電子的注入；(2)價帶位置要比吸光材料的價帶越低越好，利於阻擋電洞傳向陰極；(3)具有較高的電子遷移率，利於電子的傳輸。此外，在n-i-p結構中電子傳輸材料對可見光的吸收越低越好，並且需具有好的透光性以及幫助鈣鈦礦晶體生長的特性，利於吸光材料對光的吸收；而在p-i-n結構中，電子傳輸材料的位置在吸光材料之後，因

此對於透光性要求不高，且不需考慮鈣鈦礦晶體的生長問題。

n-i-p結構中常用 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 等，來作為電子傳輸材料，其中又有致密層與多孔層的差別，致密層的主要功能在於其平整性以及可以完全覆蓋透明電極，隔絕吸光層與電極的接觸，降低電子電洞再結合；而多孔層的主要功能則在於它更大的接觸面積，以便吸附更多吸光材料。在p-i-n結構中常用[6,6]-phenyl- C_{61} -butyric acid methyl ester (PC_{61}BM)作為電子傳輸材料，一般來說 PC_{61}BM 溶於氯苯 (Chlorobenzene, CB)後旋塗在鈣鈦礦層上，它會通過孔洞與晶界滲透/擴散到鈣鈦礦層中，鈍化了鈣鈦礦中的缺陷並提高吸光層與電子傳輸層之間的接觸面積。此外鈣鈦礦中的移動離子與富勒烯會互相作用形成富勒烯鹵化物，這被認為能夠減少電場引起的陰離子遷移。更重要的是，鈣鈦礦和有機物富勒烯之間擁有快速的電荷轉移，利於有效的電荷提取，無機金屬氧化物和鈣鈦礦之間的電荷轉移效率則不高，這可能導致界面處的電荷累積形成電容。因此p-i-n結構的鈣鈦礦太陽能電池多數沒有顯著的遲滯現象。[4]

1-5-3 鈣鈦礦吸光層

在鈣鈦礦太陽能電池中常見以 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 型鈣鈦礦材料作為吸光層，其可吸收可見光譜中大部分波長的光，且具有高的吸光系數、好的自由載子擴散長度、較快的載流子遷移速率以及易於使用溶液法

製備，而本研究使用的則是快速沉積結晶法 (Fast Deposition-Crystallization Procedure, FDC) [5]。

鈣鈦礦前驅液的配製一般使用能更好溶解鈣鈦礦的高極性溶劑 (e.g.: DMF)。在鈣鈦礦層旋塗的過程中，使用難以溶解鈣鈦礦的低極性溶劑 (e.g.: 甲苯或CB) 滴到正在旋塗的表面上。在溶劑迅速甩開的過程中，利用溶解度差異的原理，鈣鈦礦將在極短時間內快速析出晶體或固體而成膜，進而使其成膜更為均勻平整，提高鈣鈦礦層的緻密度及覆蓋率。

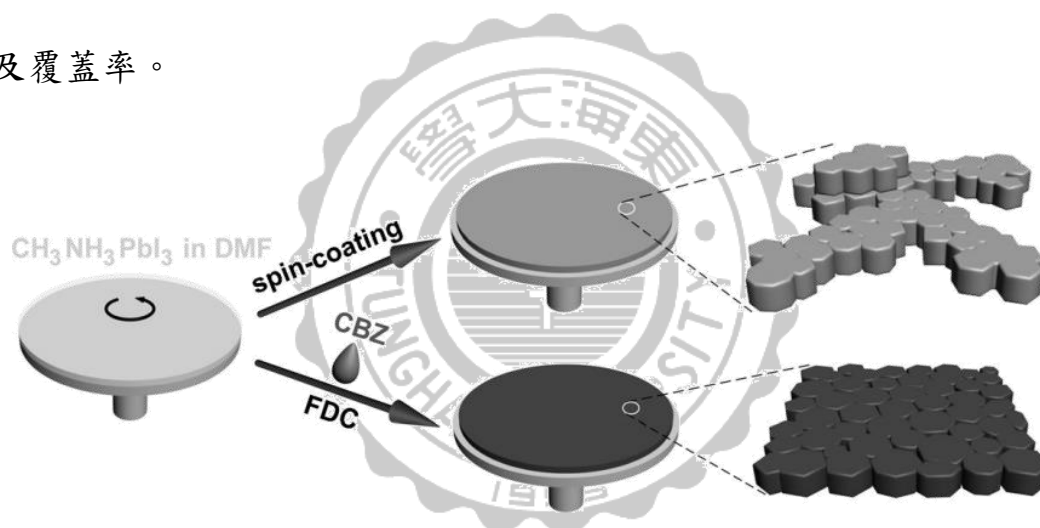


圖 1-7 使用一般方式與快速沉積結晶的差異[5]

1-5-4 電洞傳輸層

電洞傳輸材料為本研究核心，在鈣鈦礦太陽能電池中，電洞傳輸材料與電子傳輸材料相反，主要用來傳輸電洞以及阻擋電子，通常需符合以下幾個特性：(1)價帶位置要略高於吸光材料的價帶，利於電洞的注入；(2)導帶位置要比吸光材料的導帶越高越好，利於阻擋電子

傳向陽極；(3)具有較高的電洞遷移率，利於電洞的傳輸。此外在p-i-n結構中電洞傳輸材料對可見光的吸收越低越好，並且需具有好的透光性以及幫助鈣鈦礦晶體生長的特性，利於吸光材料對光的吸收；而在n-i-p結構中，電洞傳輸材料的位置在吸光材料之後，因此對於透光性要求不高，且不需考慮鈣鈦礦晶體的生長問題。

目前來說常用的電洞傳輸材料可分為有機小分子、有機聚合物以及無機半導體，其中以瑞士Michael Grätzel教授發表的Spiro-OMeTAD最具代表性[3]，是最早也最廣泛應用在n-i-p結構中的電洞傳輸材料。在Spiro-OMeTAD被發表後，研究擁有不同官能基、不同結構的固態有機電洞傳輸材料，成為一個熱門的課題。

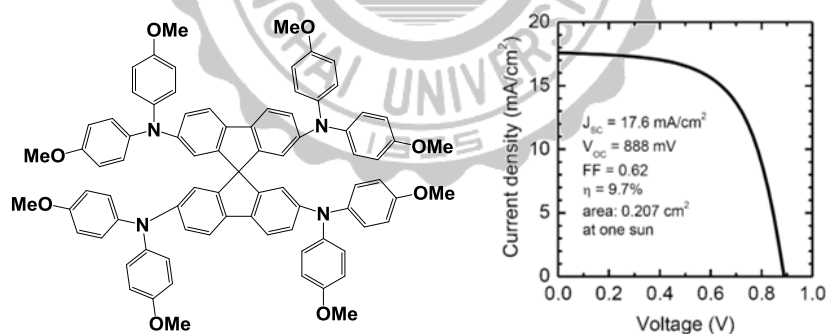


圖 1-8 Spiro-OMeTAD 分子結構與光電轉換效率[3]

此外，PEDOT:PSS 因為具有高導電性、高透光性、易成膜與高延展性等特點，因此被廣泛應用在 p-i-n 結構中。而除了有機物之外，無機電洞傳輸材料因為具有高電洞遷移率、高穩定性及成本低廉等特點，也成為相當有前景的電洞傳輸材料新選擇，如 NiO_x、V₂O₅ 等。

1-6 文獻回顧

關於有機 HTM 的設計，除了前文所敘述的幾個特性之外，我們通常需要非晶體且高熱穩定性的分子，非晶體的特性能使 HTM 薄膜更均勻、緻密並有較好的熱穩定性。而 9,9'-spirobifluorene (Spiro) 這個結構的 sp^3 中心使分子更為剛性且較不易堆疊，進而達成非晶體、高熱穩定性的效果。

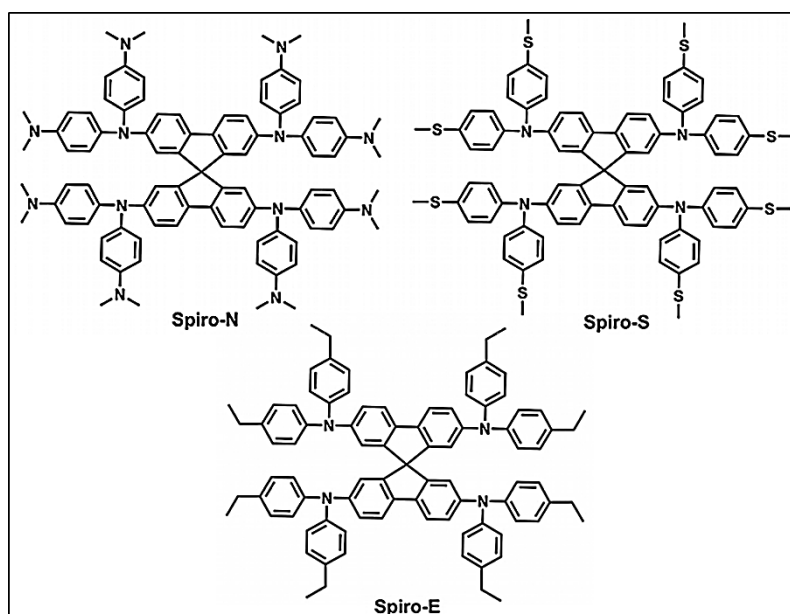


圖 1-9 Spiro 系列 HTM 結構[6]

表 1-1 Spiro 系列 HTM 效率表[6]

Device	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
Spiro-OMeTAD	17.04	1.04	65	11.55
Spiro-E	18.24	1.07	80	15.75
Spiro-N	16.55	0.96	75	11.92
Spiro-S	19.15	1.06	78	15.92

在 2016 年中國的 Hong Meng、Hongzheng Chen 與 Wei Huang 三人合作發表了 3 個以 **Spiro-OMeTAD** 為延伸的 HTM(圖 1-9), 他們希望能保有 Spiro 好的特性, 並透過 C、N 與 S 原子的取代原來的 O 原子以達到調節能階的效果, 研究其在元件表現上的變化。最終得出表 1-1 顯示 **Spiro-E** (15.75%)與 **Spiro-S** (15.92%)表現出遠高於標準物 **Spiro-OMeTAD** (11.55%)的效率, 而最差的 **Spiro-N** (11.92%)也具有略勝於標準物的效率, 這證明雜原子取代是可行的一種方法。[6]

以 Spiro 為核心的 HTM 材料已顯示出優異的性能, 但它的合成困難導致成本較為高昂。Spiro[fluorene-9,90-xanthene] (SFX)與 Spiro 的結構極其相似, 但其合成簡單、成本較低, 因此受到越來越多的關注[7]。



在 2017 年中國的 Qingbo Meng 與 Xiaowei Zhan 兩人合作發表了

4 個以 SFX 為核心的 HTM(圖 1-10)。

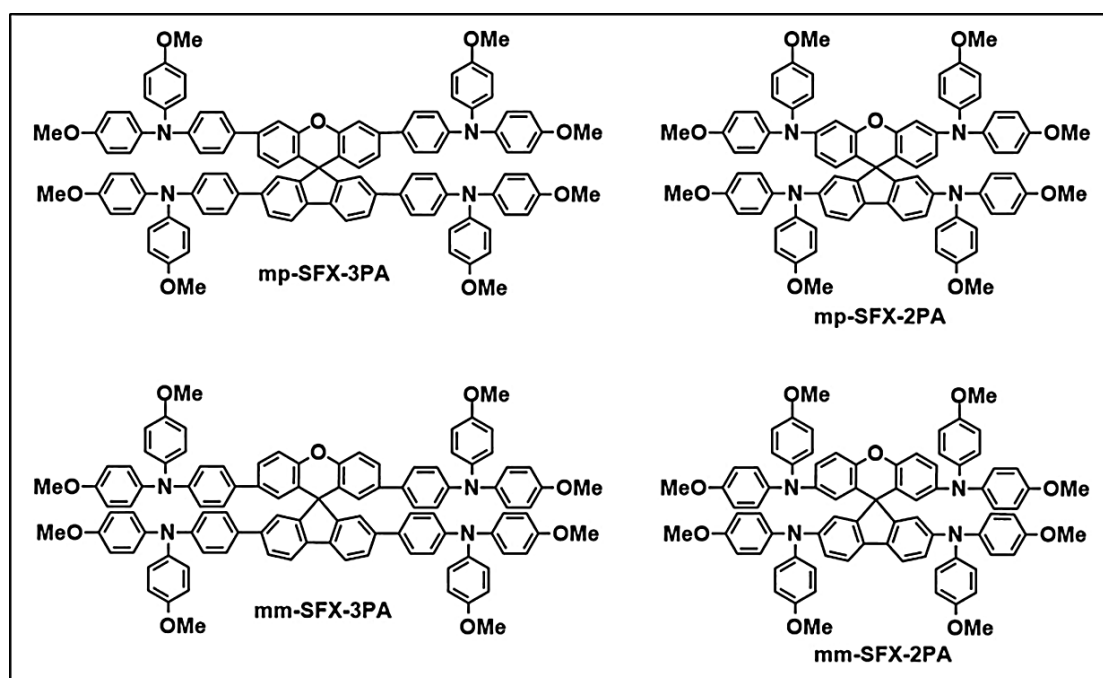


圖 1-10 SFX 系列 HTM 結構[8]

表 1-2 SFX 系列 HTM 效率表[8]

Device	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
Spiro-OMeTAD	20.58	1.012	74.18	15.45
mp-SFX-3PA	18.94	1.001	74.11	14.05
mp-SFX-2PA	21.17	1.023	77.44	16.77
mm-SFX-3PA	18.02	1.012	72.65	13.25
mm-SFX-2PA	19.07	0.970	76.23	14.10

SFX 系列的四個分子分別以不同取代位置的 Diphenylamine (2PA) 與 Triphenylamine (3PA) 作為電子予體，其取代位置對於能階的影響幾乎可以忽略不計，但在 **mp-SFX-2PA** 的例子卻使其電洞遷移率得

到明顯的提升，加上 **SFX** 系列擁有比 **Spiro-OMeTAD** 稍為更深的 HOMO 以及更好的疏水性，證明 SFX 這個結構有取代 Spiro 的潛力，而從表 1-2 中也得知 **mp-SFX-2PA** 表現出 16.77% 的高效率，相對標準物 **Spiro-OMeTAD** 的效率僅有 15.45%。[8]

在 2018 年中華民國的張源杰教授發表了 2 個 **Yih** 系列的 HTM(圖 1-11)。**Yih** 系列以 Spiro 的衍生物 spiro[fluorene-9,9'-phenanthren-10'-one]作為核心，在增加羰基之後，其合成相對變得簡單並且成本大幅降低。羰基的引入還提升了拉電子性使其形成分子中的電子受體，並在兩側接上 Triphenylamine (TPA) 形成 D-A-D 型的結構，希望藉此能穩定 HOMO 並提升其電荷傳輸能力。[9]

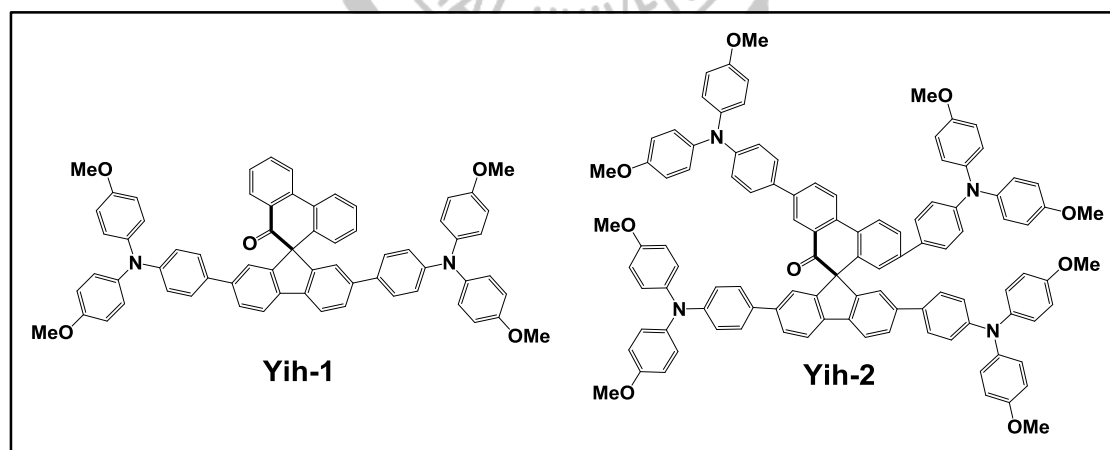


圖 1-11 **Yih** 系列 HTM 的結構[9]

表 1-3 Yih 系列 HTM 的效率表[9]

Device	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
Spiro-OMeTAD	20.94	1.06	73	16.08
Yih-1	20.91	1.03	68	14.72
Yih-2	22.18	1.02	71	16.06

在能階的測量中，Yih-1 (-5.34 eV)與 Yih-2 (-5.35 eV)皆擁有比 Spiro-OMeTAD (-5.13 eV)更低的 HOMO，雖然最終在元件中並未能表現出更高的 V_{oc} ，但從表 1-3 中仍能看到 Yih-2 (16.06%)顯示出足以與標準物 Spiro-OMeTAD(16.08%)競爭的高效率，配以其較為低廉的成本(<30 USD/g)以及更高的 V_{oc} 潛力，這種引入羰基的 Spiro 衍生物核心無疑又是一種良好的新選擇。[9]

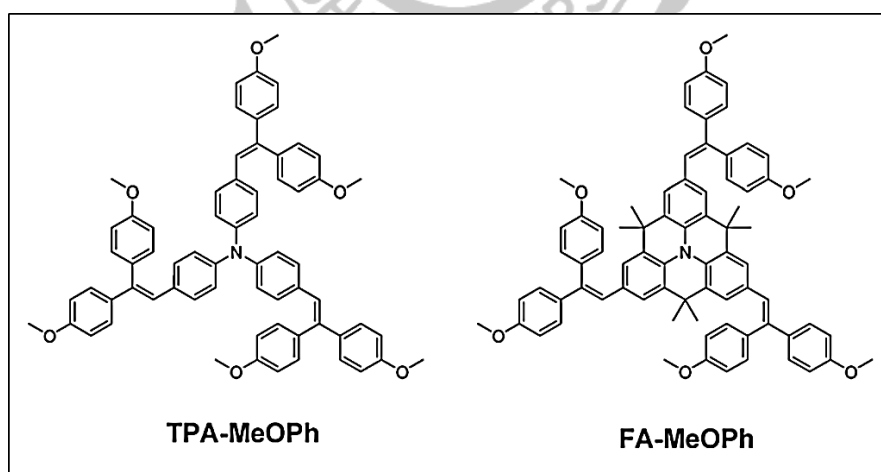


圖 1-12 TPA-MeOPh 與 FA-MeOPh 的結構[10]

表 1-4 TPA 與 FA 系列 HTM 效率表[10]

Device	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
Spiro-OMeTAD	19.87	0.890	72.1	12.75
FA-MeOPh	18.39	0.924	69.8	11.86
TPA-MeOPh	17.33	0.994	62.7	10.79

除了前文所述的 Spiro 衍生物之外，還有許多種被應用在 HTM 核心的結構。在 2014 年韓國的 Jaejung Ko 教授發表了以 TPA 與其衍生物 4,4,8,8,12,12-hexamethyl-8,12-dihydro-4H-benzo[1,9]quinolizino [3,4,5,6,7-*defg*]acridine (FA) 為核心的兩個 HTM(圖 1-12)。TPA 具有星形的三個方向且不完全平面是其重要特色，而 FA 則較為平面。從表 1-4 得知 **FA-MeOPh** (11.86%) 表現出略低於標準物 **Spiro-OMeTAD** (12.75%) 的效率，然而基於 TPA 及 FA 更好的穩定性以及能更簡單的合成與修飾的特性，TPA 及 FA 仍然是一種有潛力的選擇。[10]

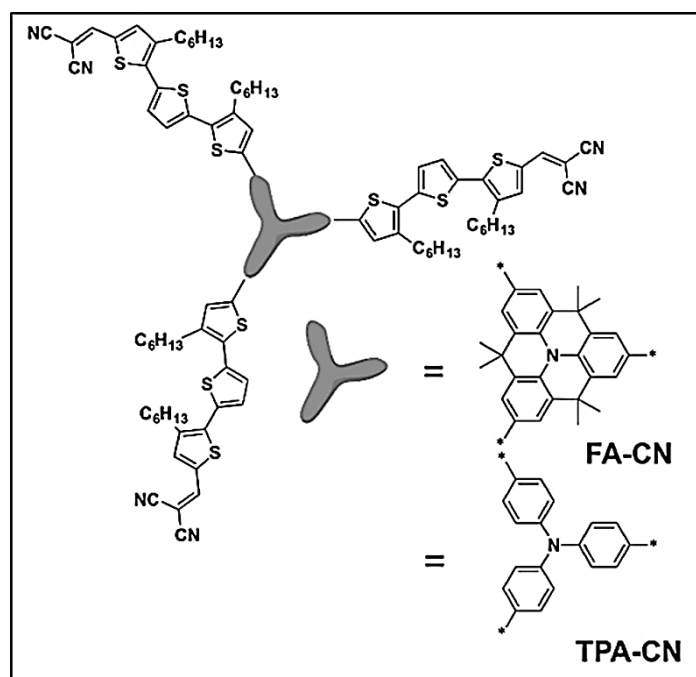


圖 1-13 TPA-CN 與 FA-CN 的結構[11]

表 1-5 TPA-CN 與 FA-CN 的效率表[11]

Device	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
Dopant Spiro-OMeTAD	23.67	1.13	72	19.2
Spiro-OMeTAD	20.1	0.97	38	7.5
FA-CN	21.71	1.13	77	18.9
TPA-CN	20.85	1.09	77	17.5

在 2017 年瑞士的 Mohammad Khaja Nazeeruddin 教授同樣發表了以 TPA 及 FA 為核心的兩個 HTM(圖 1-13)，不同的是他在星形的三個手臂方向以 thiophene 作為 π -bridge 來延長分子共軛系統並接上長碳鏈來增加溶解性，末段接上 malononitrile 作為電子受體，形成三個方向的 A- π -D 系統，這樣的目的是在於希望能增加電荷傳輸能力並利用

malononitrile 較強的拉電子性來穩定 HOMO。

從表 1-5 得知無添加劑的 FA-CN 與 TPA-CN 分別得到 18.9%與 17.5%的高效率，遠勝標準物 Spiro-OMeTAD 的 7.5%，這源於其更為優異的電荷傳輸能力，由於沒有添加劑因此可以延長電池的壽命且大幅降低遲滯現象，相較有添加劑的 Spiro-OMeTAD 的 19.2%也相差不遠，這表示這種引入電子受體的方法是有機 HTM 的重要設計方向之一，能夠使分子具有最佳的電荷傳輸能力進而擺脫添加劑的摻雜。[11]

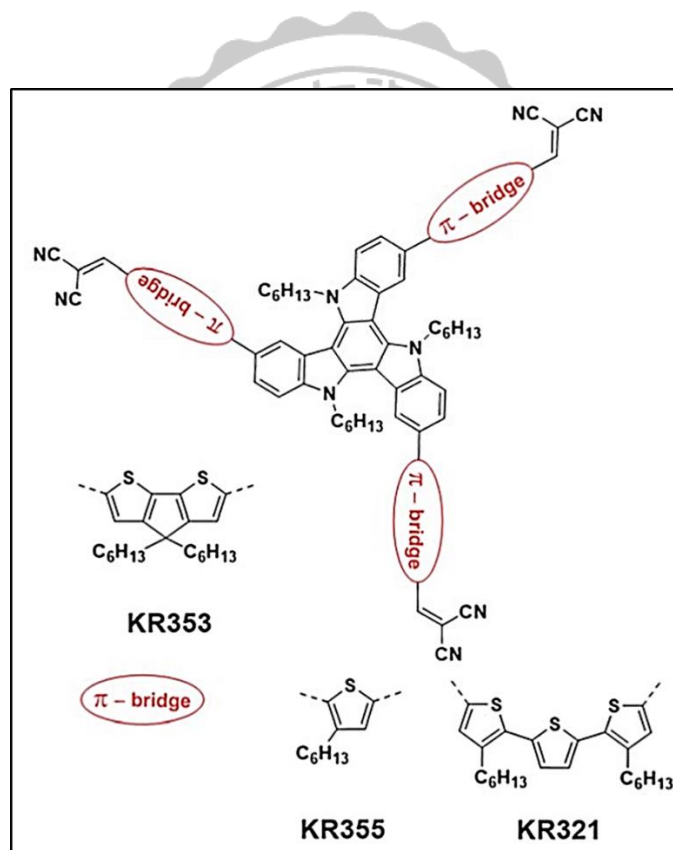


圖 1-14 KR 系列 HTM 的結構[12]

表 1-6 KR 系列 HTM 的效率表[12]

Device	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
Spiro-OMeTAD	22.25	1.12	76	19.01
KR355	16.01	1.05	53	8.88
KR321	21.70	1.13	78	19.03
KR353	19.31	1.11	69	14.87

瑞士的 Mohammad Khaja Nazeeruddin 教授在 2017 年除了 FA-CN 還發表了以 triazatruxene 為核心的三個無添加劑的 KR 系列 HTM(圖 1-14)。Triazatruxene 的特點在利於分子以 Face-on 的形式進行 π - π 堆疊的排列，使其形成一種垂直的傳輸通道，提高電荷傳輸能力。從表 1-6 中可得知無添加劑的 **KR321** (19.03%) 表現出與有添加劑的標準物 **Spiro-OMeTAD** (19.01%) 相當的效率，這是因為 **KR321** 成功的形成垂直通道，提高了電洞傳輸能力。[12]

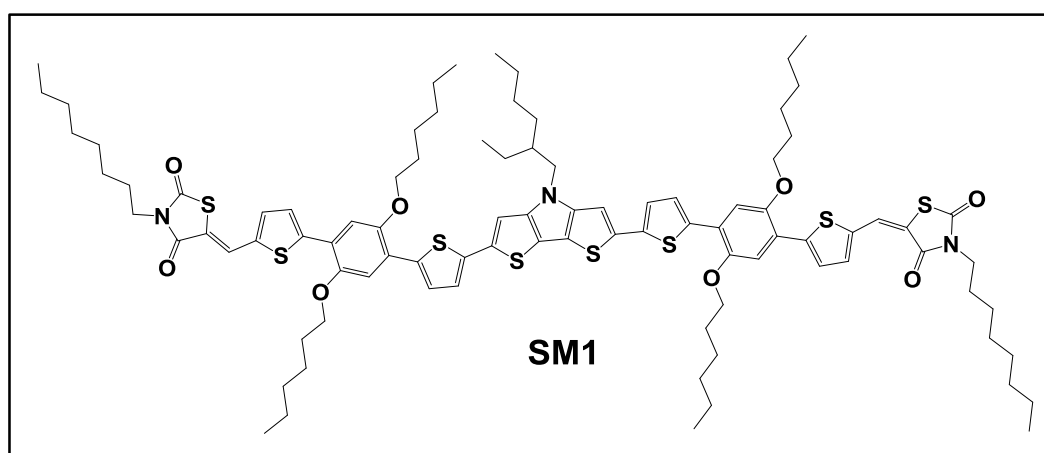


圖 1-15 SM1 的結構[13]

表 1-7 SM1 的效率表[13]

Device	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
Spiro-OMeTAD	17.50	0.96	49.86	7.50
SM-1	19.12	0.95	57.67	10.54

除了前文提到三個方向的 A- π -D 型星形結構之外，在 2018 年韓國的 Sung-Ho Jin 教授發表了一個 A-D-A 型 SM1 的 HTM(圖 1-15)。SM1 以平面 dithienopyrrole 作為核心，Thiophene 與 Benzene 作為 π -bridge 來延長分子的共軛系統，末段接上 2,4 thiazolidinedione 做為電子受體，且在許多位置接上長碳鏈來增加溶解性，這樣的目的與前文一樣在於希望能利用電子受體來增加電荷傳輸能力並穩定 HOMO，且更為平面的分子結構可以使分子間有更好的 π - π 堆疊，同樣有利於電荷傳輸，與前文不同的是 SM1 為 A-D-A 型的結構，而非三個方向的星形結構。而在表 1-7 中無添加劑的 SM1 顯示出 10.54% 的效率，遠勝同樣無添加劑的標準物 Spiro-OMeTAD 的 7.50%，這是因為 SM1 成功實現了更深的 HOMO 以及更高的電洞遷移率。[13]

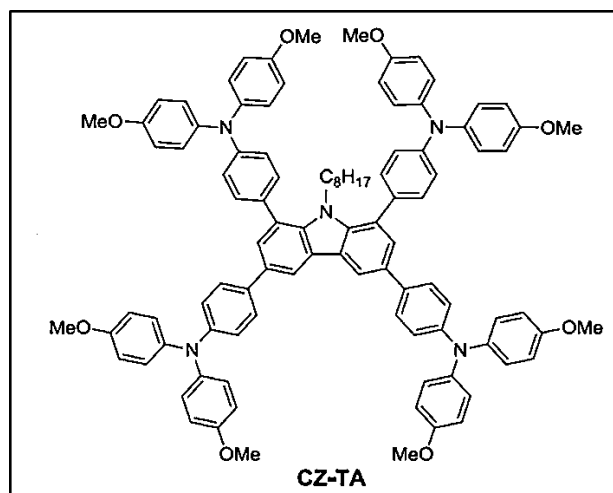


圖 1-16 CZ-TA 的結構[14]

表 1-8 CZ-TA 的效率表[14]

Device	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
Spiro-OMeTAD	21.30	1.113	77.1	18.28
CZ-TA	21.66	1.044	81.0	18.32

在2017年美國的Yanfa Yan與中國的Weihua Tang兩人合作發表了一個以Carbazole為核心的HTM(圖1-16)。Carbazole的特點在於價各較低、具有較深的HOMO能階，並且不論是N的位置或是苯環都非常易於修飾。從表1-8得知以Carbazole為核心的**CZ-TA**表現出18.32%的高效率，略勝於標準物**Spiro-OMeTAD** 18.28%的效率，顯示出Carbazole作為HTM核心的潛力。[14]

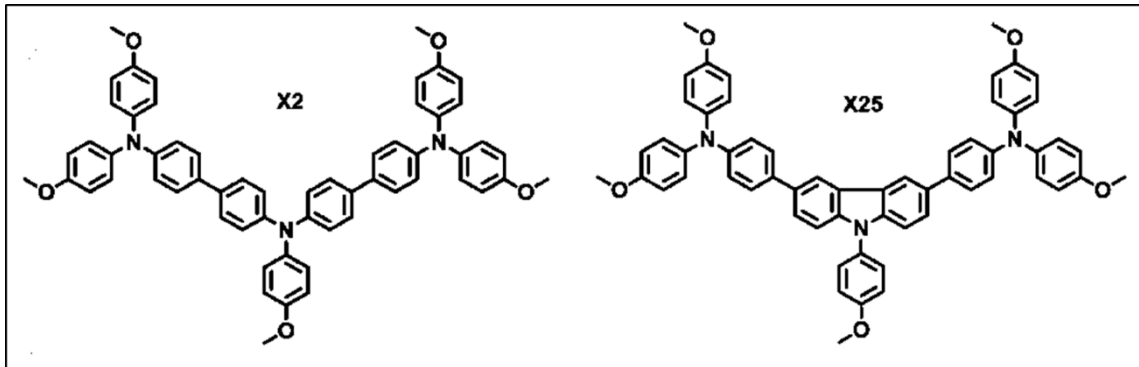


圖 1-17 X 系列的結構[15]

表 1-9 X 系列的效率表[15]

Device	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
X2	21.7	1.055	64	14.7
X25	22.5	1.100	70	17.4

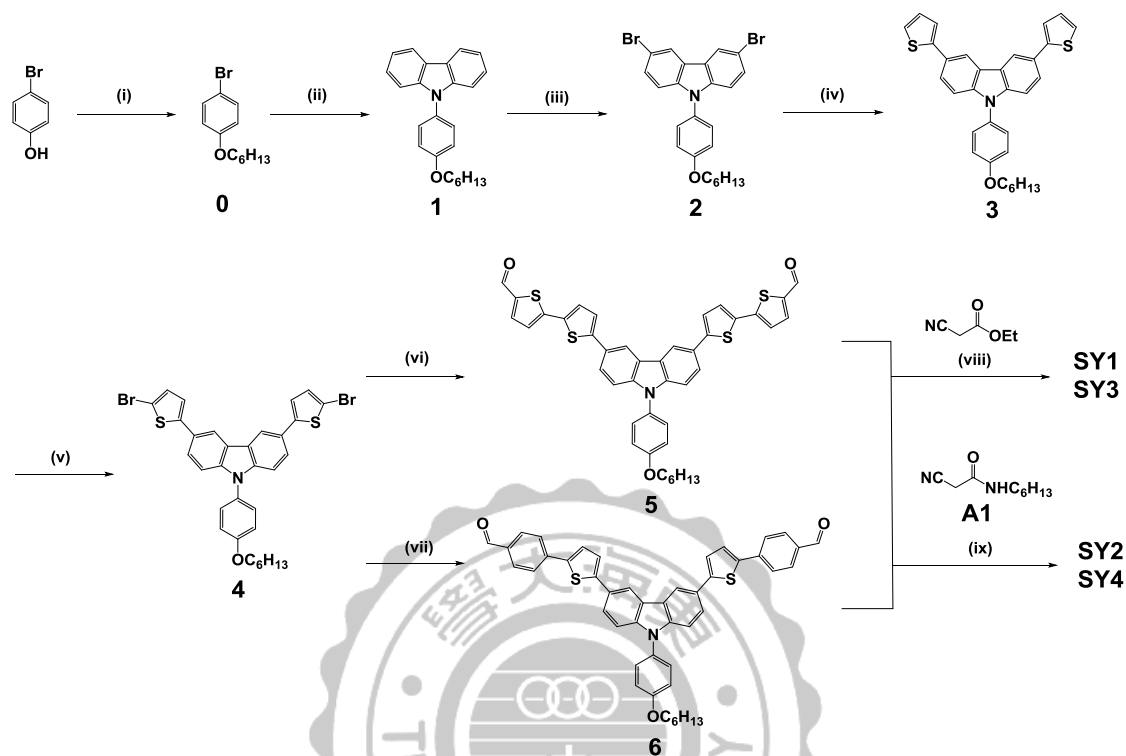
在2016年瑞典的Licheng Sun、Erik M. J. Johansson與瑞士的Anders Hagfeldt教授，三人合作發表了以Triphenylamine與Carbazole為核心的兩個X系列的HTM(圖1-17)，比較其差異。從表1-9得知以Carbazole為核心的X25具有17.4%的高效率，遠勝過X2的14.7%效率。這是因為具有Carbazole的X25有著更深的HOMO能階使 V_{oc} 提升，且作者表示X25具有較為均勻的薄膜，這導致更優異的電荷傳輸能力以及FF。[15]

1-7 研究動機

本研究以設計、合成性能良好且成本較低的 HTM 並應用在鈣鈦礦太陽能電池中，探討其結構對於鈣鈦礦太陽能電池之影響為目的。我們以 Carbazole 為核心，因為它較為便宜且具有較深的 HOMO 以及易修飾的特性。在 Carbazole 的 *N* 位置接上(Hexyloxy)benzene 用以增加多電子性與溶解性。再以 Thiophene 與 Benzene 作為 π -bridge 延長共軛調節能階，最後我們用 2-cyano-*N*-hexylacetamide 與 Ethyl cyanoacetate 作為末端的電子予體，希望能提升其電荷傳輸能力並穩定 HOMO 能階。特別的是 2-cyano-*N*-hexylacetamide 所具有的醯胺官能基幾乎沒有出現在鈣鈦礦太陽能電池的 HTM 應用中，我們以具有酯類官能基的 Ethyl cyanoacetate 作為其參照組，探討具有醯胺官能基的 HTM 對於鈣鈦礦太陽能電池的影響。

第二章 材料合成與元件製作

2-1 合成策略



Synthesis condition of SY-series organic HTMs: (i) 1-Bromohexane, K_2CO_3 , ACN; (ii) 1-Bromo-4-(hexyloxy)benzene, Cu, K_2CO_3 , nitrobenzene, reflux; (iii) NBS, CH_2Cl_2 ; (iv) 2-(Tributylstannyl)thiophene, $PdCl_2(PPh_3)_2$, DMF, 90 °C ; (v) NBS, CH_2Cl_2 ; (vi) (5-(1,3-dioxolan-2-yl)thiophen-2-yl)tributylstannane, $PdCl_2(PPh_3)_2$, DMF, 100 °C; then THF/HCl, rt.; (vii) 4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzaldehyde, $Pd(PPh_3)_4$, K_2CO_3 , THF/toluene.; (viii) Ethyl 2-cyanoacetate, toluene, CH_3COOH , CH_3COONH_4 , 100 °C; (ix) A1, toluene, CH_3COOH , CH_3COONH_4 , 100 °C.

圖 2-1 SY 系列合成流程圖

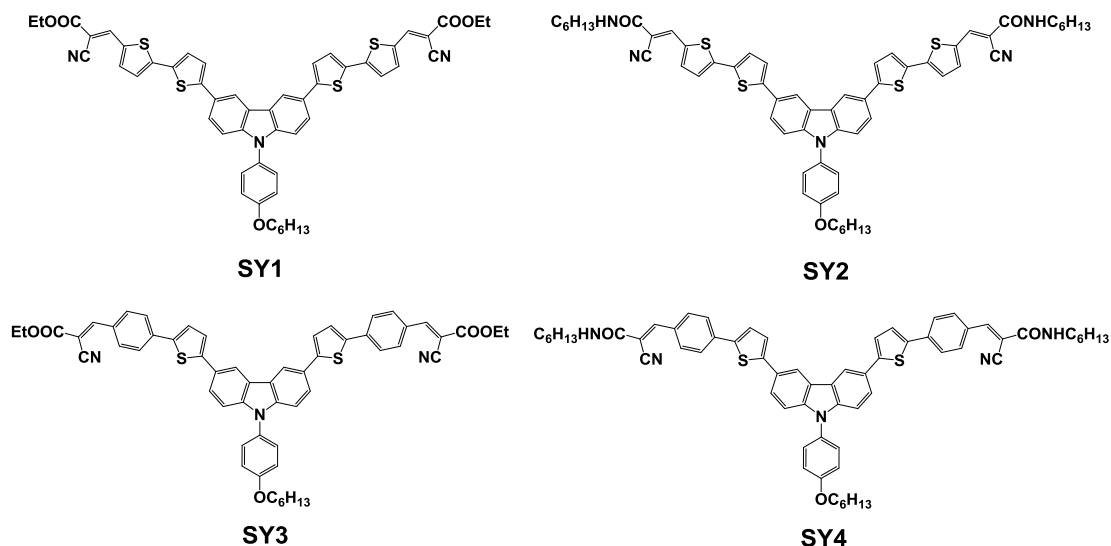
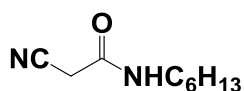


圖 2-2 SY 系列分子結構

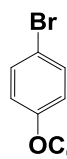
2-2 合成步驟

化合物 A1



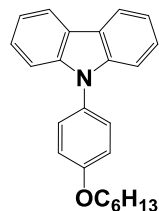
取一 100 mL 雙頸瓶，加入 Ethyl cyanoacetate (5.00 g, 44.2 mmol), 在冰浴下緩慢滴入 Hexylamine (4.38 g, 43.3 mmol)，在冰浴下攪拌直至全部變成固體，以 DCM/Hexane 再結晶，抽氣過濾用 Hexane 沖洗，可得白色透明晶體 (6.46 g, 38.5 mmol)，產率 87.1%，化合物 A1 光譜數據如下：¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 6.19 (br, 1H), 3.36 (s, 2H), 3.29 (q, *J* = 6.68 Hz, 2H), 1.50-1.57 (m, 2H), 1.30-1.34(m, 6H), 0.87-0.90 (m, 3H), ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 160.88, 114.86, 40.41, 31.31, 29.11, 26.40, 25.82, 22.44, 13.91.

化合物 0



取 150 mL 雙頸瓶，加入 4-bromophenol (10.0 g, 57.8 mmol) 再
加入 70 mL ACN 加入，攪拌使其溶解後再加入 1-
Bromohexane (9.8 mL, 58 mmole)，最後加入 K_2CO_3 (20.0 g, 145 mmole)，
加熱攪拌 $90^\circ C$ 反應 4 小時，回到室溫後用 CH_2Cl_2 和水萃取，收集有
機層，加入無水硫酸鎂除水，減壓濃縮，以 Hexane 為沖提液，利用
管柱層析法純化，可得透明液體 (14.7 g, 57.6 mmol)，產率 99.7%，
化合物 0 光譜數據如下： 1H NMR(400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.36 (d, $J = 8.80$,
2H Hz), 6.77 (d, $J = 8.40$ Hz, 2H), 3.91 (t, $J = 6.40$ Hz, 2H), 1.73-1.80 (m,
2H), 1.43-1.48 (m, 2H), 1.31-1.37 (m, 4H). 0.89-0.92 (m, 3H) . ; ^{13}C
NMR(100 MHz, $CDCl_3$): 158.40, 132.31, 116.44, 112.68, 68.41, 31.69,
29.27, 25.81, 22.72, 14.15.

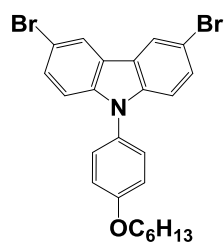
化合物 1



取一 150 mL 雙頸瓶，加入 Carbazole (5.00 g, 29.9 mmol)，
加熱溶於 Nitrobenzene，加入 1-bromo-4-(hexyloxy)benzene
(15.3 g, 59.8 mmol), Cu (1.88 g, 29.9 mmol), K_2CO_3 (16.53 g,
119.6 mmol)，加熱攪拌 $180^\circ C$ 反應 72 小時，矽藻土過濾，進行減壓
蒸餾，回到室溫後用 CH_2Cl_2 和水萃取，收集有機層，加入無水硫酸

鎂除水，減壓濃縮，以 Hexane/CH₂Cl₂ = 6/1 為沖提液，利用管柱層析法純化，可得白色固體 (8.72 g, 25.4mmol)，產率 84.9%，化合物 1 光譜數據如下：¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.16 (d, *J* = 7.76 Hz, 2H), 7.45 (d, *J* = 8.76 Hz, 2H), 7.41 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H), 7.35 (d, *J* = 8.08 Hz, 2H), 7.29 (t, *J* = 7.52 Hz, 2H), 7.11 (dd, *J* = 7.02, 1.88 Hz, 2H), 4.07 (t, *J* = 6.56 Hz, 2H), 1.84-1.91 (m, 2H), 1.51-1.58 (m, 2H), 1.40-1.45(m, 4H), 0.95-0.99 (m, 3H), ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 158.43, 141.36, 130.01, 128.48, 125.79, 123.06, 120.20, 119.57, 115.53, 109.68, 68.35, 31.59, 29.24, 25.75, 22.62, 14.05; MS (FAB, 70 eV): *m/z* (relative intensity) 343 (M⁺, 100); HRMS calcd for C₂₄H₂₅NO:343.1936, found 343.1937.

化合物 2

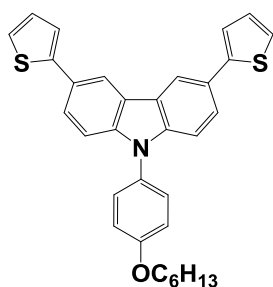


取一 250 mL 單頸瓶，加入化合物 1 (5.00 g, 14.6 mmol)，溶於 CH₂Cl₂，在室溫下分批加入 N-Bromosuccinimide (NBS) (5.19 g, 29.1 mmol)，攪拌 36 小時，加入 CH₂Cl₂

和水萃取，收集有機層，加入無水硫酸鎂除水，減壓濃縮，以 Hexane/CH₂Cl₂ = 8/1 為沖提液，利用管柱層析法純化，可得白色固體 (6.98 g, 14.0 mmol)，產率 95.9%，化合物 2 光譜數據如下：¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.18 (d, *J* = 1.84 Hz, 2H), 7.48 (dd, *J* = 8.72, 1.92 Hz, 2H), 7.33-

7.37 (m, 2H), 7.17 (d, $J = 8.72$ Hz, 2H), 7.07-7.11 (m, 2H), 4.05 (t, $J = 6.52$ Hz, 2H), 1.82-1.89 (m, 2H), 1.48-1.56 (m, 2H), 1.34-1.43 (m, 4H), 0.92-0.96 (m, 3H), ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 158.92, 140.36, 129.29, 129.01, 128.34, 123.67, 123.14, 115.77, 112.79, 111.48, 68.47, 31.61, 29.24, 25.77, 22.65, 14.08; MS (FAB, 70 eV): m/z (relative intensity) 499 (M^+ , 100); HRMS calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{23}^{79}\text{Br}_2\text{NO}$: 499.0146, found 499.0151.

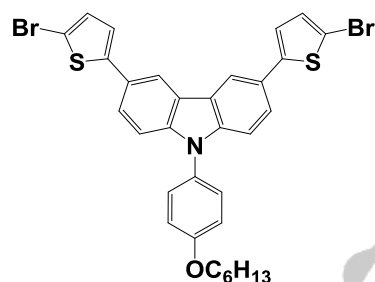
化合物 3



取一 100 mL 雙頸瓶，抽真空用火焰槍烤瓶，在氮氣下加入化合物 2 (4.00 g, 8.02 mmol), 2-(Tributylstannyl)thiophene (15.0 g, 40.1 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0.11 g, 0.16 mmol)，溶於 DMF，加熱攪拌 90 °C 反應 18 小時，回到室溫後用 CH_2Cl_2 和水萃取，收集有機層，加入無水硫酸鎂除水，減壓濃縮，以 Hexane/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 6/1$ 為沖提液，利用管柱層析法純化，可得淡黃綠色固體 (3.17 g, 6.26 mmol)，產率 78.1%，化合物 3 光譜數據如下： ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 8.39 (d, $J = 1.64$ Hz, 2H), 7.68 (dd, $J = 8.96, 1.04$ Hz, 2H), 7.42-7.46 (m, 2H), 7.37 (dd, $J = 3.48, 0.96$ Hz, 2H), 7.32 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.28 (dd, $J = 5.24, 0.92$ Hz, 2H), 7.10-7.14 (m, 4H), 4.07 (t, $J = 6.56$ Hz, 2H), 1.83-1.90 (m, 2H), 1.50-1.57 (m, 2H), 1.36-1.44 (m, 4H), 0.94-0.97 (m, 3H), ^{13}C NMR (100 MHz,

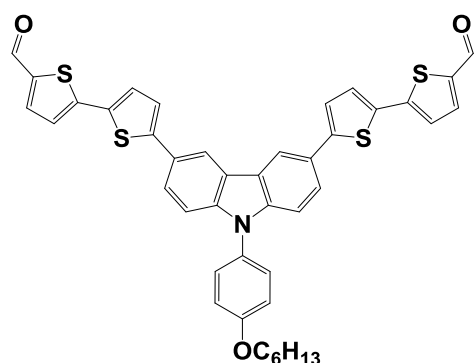
CDCl₃): δ 158.66, 145.5, 141.35, 129.61, 128.31, 128.00, 126.79, 124.83, 123.85, 123.48, 122.28, 117.88, 115.66, 110.24, 68.43, 31.60, 29.26, 25.76, 22.63, 14.05; MS (FAB, 70 eV): m/z (relative intensity) 507 (M^+ , 100); HRMS calcd for C₃₂H₂₉NOS₂:507.1691, found 507.1718.

化合物 4



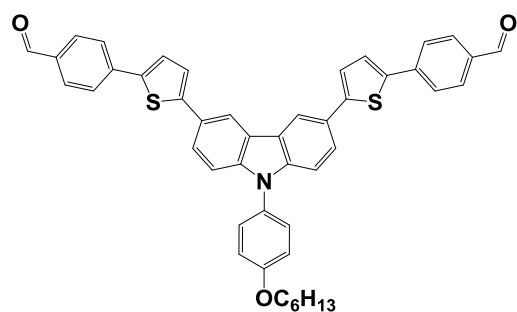
取一 250 mL 單頸瓶，加入化合物 3 (5.00 g, 9.86 mmol)，溶於 CH₂Cl₂，在室溫下分批加入 NBS (3.51 g, 19.7mmol)，攪拌 36 小時，加入 CH₂Cl₂ 和水萃取，收集有機層，加入無水硫酸鎂除水，減壓濃縮，以 Hexane/ CH₂Cl₂ = 6/1 為沖提液，利用管柱層析法純化，可得黃綠色固體 (5.95 g, 8.97 mmol)，產率 91.0%，化合物 4 光譜數據如下：¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.25 (d, J = 1.44 Hz, 2H), 7.56 (dd, J = 4.30, 1.76 Hz, 2H), 7.38-7.42 (m, 2H), 7.29 (d, J = 8.56 Hz, 2H), 7.05-7.12 (m, 6H), 4.06 (t, J = 6.52 Hz, 2H), 1.83-1.90 (m, 2H), 1.37-1.56 (m, 2H), 1.37-1.43(m, 4H), 0.93-0.96(m, 3H), ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 158.76, 146.89, 141.50, 130.82, 129.30, 128.27, 126.08, 124.52, 123.35, 122.38, 117.59, 115.69, 110.43, 110.16, 68.43, 31.59, 29.23, 25.75, 22.62, 14.05; MS (FAB, 70 eV): m/z (relative intensity) 662 (M^+ , 100); HRMS calcd for C₃₂H₂₇⁷⁹Br₂NOS₂:662.9901, found 662.9901.

化合物 5



取一 100 mL 雙頸瓶，抽真空用火焰槍烤瓶，在氮氣下加入化合物 4 (2.00 g, 3.02 mmol), [5-(1,3-Dioxolan-2-yl)thiophen-2-yl]tributylstannane (8.08 g, 18.1 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (0.04 g, 0.06 mmol)，溶於 DMF，加熱攪拌 90 °C 反應 18 小時，回到室溫後用 CH₂Cl₂ 和水萃取，收集有機層，加入無水硫酸鎂除水，減壓濃縮，以 CH₂Cl₂ 為沖提液，利用管柱層析法純化，可得橘紅色固體 (1.36 g, 1.87 mmol)，產率 61.9%，化合物 5 光譜數據如下：¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.87 (s, 2H), 8.39 (d, *J* = 1.56 Hz, 2H), 7.67-7.70 (m, 4H), 7.44-7.45 (m, 2H), 7.38 (d, *J* = 3.84 Hz, 2H), 7.34 (s, 2H), 7.33 (d, *J* = 4.60 Hz, 2H), 7.29 (d, *J* = 3.92 Hz, 2H), 7.11-7.15 (m, 2H), 4.08 (t, *J* = 6.56 Hz, 2H), 1.84-1.91 (m, 2H), 1.50-1.57 (m, 2H), 1.38-1.42 (m, 4H), 0.93-0.96 (m, 3H), ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 182.43, 158.91, 147.55, 147.38, 141.83, 141.28, 137.50, 134.16, 129.19, 128.32, 127.32, 125.97, 124.74, 123.71, 123.47, 123.39, 117.85, 115.79, 110.62, 68.49, 31.62, 29.26, 25.78, 22.64, 14.06; MS (FAB, 70 eV): *m/z* (relative intensity) 727 (M⁺, 100); HRMS calcd for C₄₂H₃₃NO₃S₄: 727.1343, found 727.1350.

化合物 6

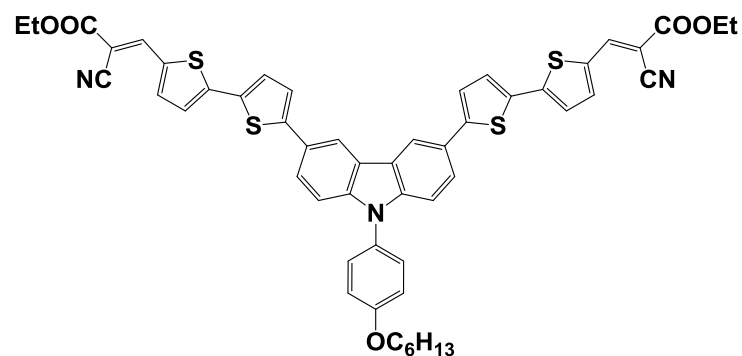


取一 100 mL 雙頸瓶，加入化合物 4 (2.00 g, 3.02 mmol)，溶於 THF/Toluene，加入 4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-

yl)benzaldehyde (2.10 g, 9.06mmol), Pd(PPh₃)₄ (0.07 g, 0.06 mmol), 2M K₂CO₃ 6.8 mL，加熱攪拌 90 °C 反應 18 小時，回到室溫後用 CH₂Cl₂ 和水萃取，收集有機層，加入無水硫酸鎂除水，減壓濃縮，以 CH₂Cl₂ 為沖提液，利用管柱層析法純化，可得黃色固體 (1.58 g, 2.21mmol)，產率 73.2%，化合物 6 光譜數據如下：¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.99 (s, 2H), 8.40 (d, *J* = 1.52 Hz, 2H), 7.88-7.90 (m, 4H), 7.79 (d, *J* = 8.28, 4H), 7.70(dd, *J* = 8.48, 1.80 Hz, 2H), 7.48 (d, *J* = 3.80, 2H), 7.41-7.45 (m, 2H), 7.39 (d, *J* = 3.88 Hz, 2H), 7.33 (d, *J* = 8.52Hz, 2H), 7.10-7.14 (m, 2H), 4.07 (t, *J* = 6.48 Hz, 2H), 1.83-1.91 (m, 2H), 1.50-1.55 (m, 2H), 1.37-1.44(m, 4H), 0.93-0.97(m, 3H), ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 162.77, 158.80, 153.95, 147.26, 141.67, 140.56, 139.18, 132.01, 129.92, 129.25, 128.26, 126.31, 126.22, 125.51, 124.62, 123.62, 123.45, 117.71, 115.90, 115.72, 110.49, 101.45, 68.45, 62.63, 31.60, 29.24, 25.76, 22.63, 14.18, 14.05; MS (FAB, 70 eV): *m/z* (relative intensity) 715 (M⁺, 100); HRMS

calcd for C₄₆H₃₇NO₃S₂: 715.2215, found 715.2208.

化合物 SY1

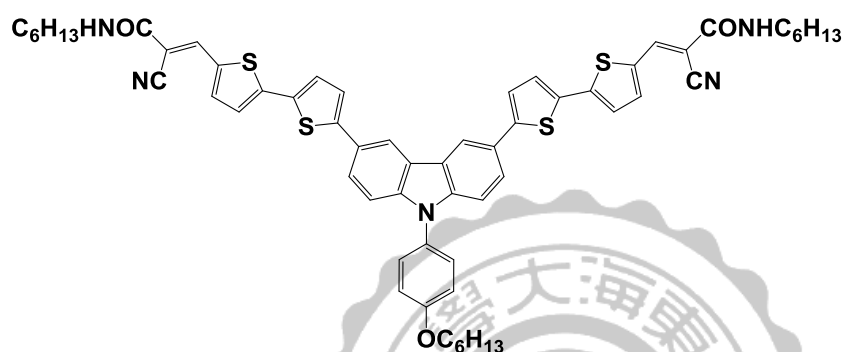


取一 100 mL 雙頸瓶，
加入化合物 5 (1.00 g,
1.38 mmol)，加熱溶於
Toluene，加入 Ethyl

cyanoacetate (0.47 g, 4.1 mmol), Acetic acid (3 滴), Ammonium acetate (0.027 g, 0.35 mmol)，加熱攪拌 120 °C 反應 18 小時，回到室溫後用 CH₂Cl₂ 和水萃取，收集有機層，加入無水硫酸鎂除水，減壓濃縮，以 CH₂Cl₂ 為沖提液，利用管柱層析法純化，可得深紅色固體 (1.06 g, 1.16 mmol)，產率 84.1%，化合物 SY1 光譜數據如下：¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.33 (s, 2H), 8.24 (s, 2H), 7.64 (d, *J* = 4.6 Hz, 4H), 7.39-7.42 (m, 4H), 7.29-7.33 (m, 4H), 7.26 (d, *J* = 3.92 Hz, 2H), 7.12 (d, *J* = 8.72 Hz, 2H), 4.36 (q, *J* = 7.08 Hz, 4H), 4.07 (t, *J* = 6.52 Hz, 2H), 1.83-1.90 (m, 2H), 1.51-1.57 (m, 2H), 1.37-1.43 (m, 10H), 0.93-0.96 (m, 3H), ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 163.07, 158.85, 147.96, 147.76, 146.18, 141.75, 139.42, 133.81, 133.78, 129.11, 128.22, 127.66, 125.83, 124.51, 123.76, 123.44, 117.5, 116.20, 115.73, 110.55, 97.10, 68.46, 62.39, 31.60,

29.68, 29.24, 25.76, 22.63, 14.24, 14.06; MS (FAB, 70 eV): m/z (relative intensity) 917 (M^+ , 100); HRMS calcd for $C_{52}H_{43}N_3O_5S_4$: 917.2086, found 917.2079.

化合物 SY2



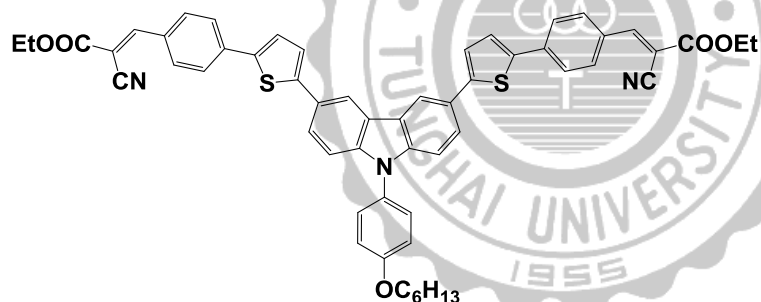
取一 100 mL 雙
頸瓶，加入化
物 5 (1.00 g,
1.38 mmol)，加

熱溶於 Toluene，加入化合物 A1(0.70 g, 4.1 mmol), Acetic acid (3 滴), Ammonium acetate (0.027 g, 0.35 mmol)，加熱攪拌 120 °C 反應 18 小時，回到室溫後用 CH_2Cl_2 和水萃取，收集有機層，加入無水硫酸鎂除水，減壓濃縮，以 CH_2Cl_2 為沖提液，利用管柱層析法純化，可得紅色固體 (1.08 g, 1.05 mmol)，產率 76.1%，化合物 SY2 光譜數據如下：

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 8.34 (d, $J = 1.52$ Hz, 2H), 8.31 (s, 2H), 7.64 (dd, $J = 8.64, 1.60$ Hz, 2H), 7.57 (d, $J = 4.08$ Hz, 2H), 7.39-7.43 (m, 2H), 7.34 (dd, $J = 16.56, 3.84$ Hz, 2H), 7.29 (d, $J = 8.60$ Hz, 2H), 7.23 (d, $J = 4.00$ Hz, 2H), 7.11 (d, $J = 8.84$ Hz, 2H), 6.23 (t, $J = 5.68$ Hz, 2H), 4.07 (t, $J = 6.44$ Hz, 2H), 3.40 (q, $J = 6.2$ Hz, 4H), 1.83-1.90 (m, 2H), 1.51-1.63 (m,

6H), 1.28-1.41(m, 16H), 0.89-0.96(m, 9H), ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 160.61, 158.78, 147.31, 146.47, 144.06, 141.63, 138.48, 134.20, 133.89, 129.13, 128.16, 127.26, 125.84, 124.42, 123.62, 123.41, 123.28, 117.65, 117.53, 115.69, 110.46, 98.61, 68.43, 40.60, 31.60, 31.43, 29.42, 29.24, 26.54, 25.76, 22.62, 22.52, 14.05, 14.00; MS (FAB, 70 eV): m/z (relative intensity) 1027 (M^+ , 100); HRMS calcd for $\text{C}_{60}\text{H}_{61}\text{N}_5\text{O}_3\text{S}_4$: 1027.3657 found 1027.3658.

化合物 SY3

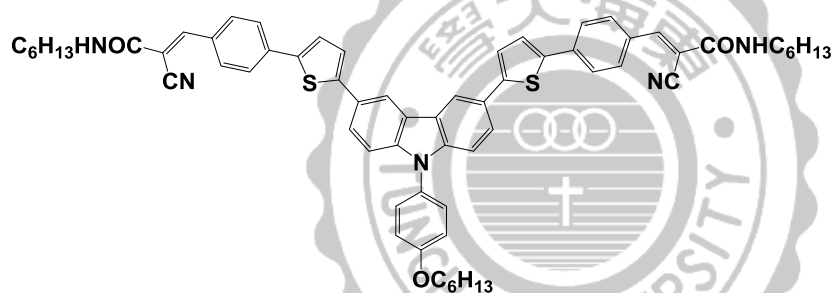


化合物 SY3 的步驟
是參照化合物 SY1，
可得紅色固體，產
率 92.2%，化合物

SY3 光譜數據如下： ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 8.40 (d, $J = 1.4$ Hz, 2H), 8.20 (s, 2H), 8.02 (d, $J = 8.48$ Hz, 2H), 7.75 (d, $J = 8.44$ Hz, 4H), 7.69 (dd, $J = 8.64, 1.56$ Hz, 2H), 7.49 (d, $J = 3.80$ Hz, 2H), 7.43 (d, $J = 8.76$ Hz, 2H), 7.39 (d, $J = 3.84$ Hz, 2H), 7.33 (d, $J = 8.56$ Hz, 2H), 7.12 (d, $J = 8.84$ Hz, 2H), 4.39 (q, $J = 7.20$ Hz, 4H), 4.07 (t, $J = 6.48$ Hz, 2H), 1.83-1.90 (m, 2H), 1.51-1.58 (m, 2H), 1.38-1.43(m, 10H), 0.93-0.96(m, 3H), ^{13}C NMR

(100 MHz, CDCl₃): δ 162.77, 158.80, 153.95, 147.26, 141.67, 140.56, 139.18, 132.01, 129.92, 129.25, 128.26, 126.31, 126.22, 125.51, 124.62, 123.62, 123.45, 117.71, 115.90, 115.72, 110.49, 101.45, 68.45, 62.63, 31.60, 29.24, 25.76, 22.63, 14.18, 14.05; MS (FAB, 70 eV): m/z (relative intensity) 905 (M⁺, 100); HRMS calcd for C₅₆H₄₇N₃O₅S₂:905.2957, found 905.2964.

化合物 SY4



化合物 SY4 的
步驟是參照化
合物 SY2，可得

橘色固體，產率 89.4%，化合物 SY4 光譜數據如下：¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.40 (d, $J = 1.48$ Hz, 2H), 8.29 (s, 2H), 7.96 (d, $J = 8.52$ Hz, 4H), 7.74 (d, $J = 8.40$ Hz, 4H), 7.69 (dd, $J = 8.52, 1.72$ Hz, 2H), 7.47 (d, $J = 3.8$ Hz, 2H), 7.43 (d, $J = 8.76$ Hz, 2H), 7.39 (d, $J = 3.8$ Hz, 2H), 7.32 (d, $J = 8.56$ Hz, 2H), 7.12 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.36 (t, $J = 5.68$ Hz, 2H), 4.07 (t, $J = 6.44$ Hz, 2H), 3.43 (q, $J = 6.20$ Hz, 4H), 1.83-1.90 (m, 2H), 1.50-1.65 (m, 6H), 1.31-1.42(m, 16H), 0.89-0.96(m, 9H), ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 160.31, 158.77, 151.77, 146.96, 141.62, 140.72, 138.58,

131.48, 130.32, 129.27, 128.25, 126.26, 126.03, 125.52, 124.61, 123.56,
123.45, 117.69, 117.48, 115.70, 110.46, 102.65, 68.44, 40.65, 31.60, 31.42,
29.36, 29.24, 26.53, 25.76, 22.63, 22.52, 14.06, 14.00; MS (FAB, 70 eV):
m/z (relative intensity) 1015 (M^+ , 100); HRMS calcd for $C_{64}H_{65}N_5O_3S_2$:
1015.4529, found 1015.4519.



2-3 n-i-p鈣鈦礦太陽能電池的製作流程

2-3-1 ITO 透明導電玻璃清洗

將ITO透明導電玻璃(2 cm×1.5 cm, 7 Ω/sq)分別用中性清潔劑水溶液、去離子水、丙酮以及異丙醇進行超音波震盪各20分鐘來清洗，接著利用去離子水潤洗後，再將導電玻璃取出並用氮氣槍將表面乾燥，放入110 °C的烘箱10分鐘，最後用氧電漿處理導電玻璃表面15分鐘。

2-3-2 SnO₂ 電子傳輸層的製作

取SnO₂ (0.2 mL, 15% SnO₂水溶液)以及去離子水 (1.3 mL)，加入樣品瓶中配製成 SnO₂ 前驅液並攪拌均勻，將ITO導電玻璃放在旋轉塗佈機上，取SnO₂ (60 μL)於ITO導電玻璃上並以3000 rpm旋塗30秒，用棉花棒沾去離子水擦拭出一條電極，將ITO導電玻璃放在150 °C的加熱板上加熱30分鐘，降至室溫後送入手套箱。

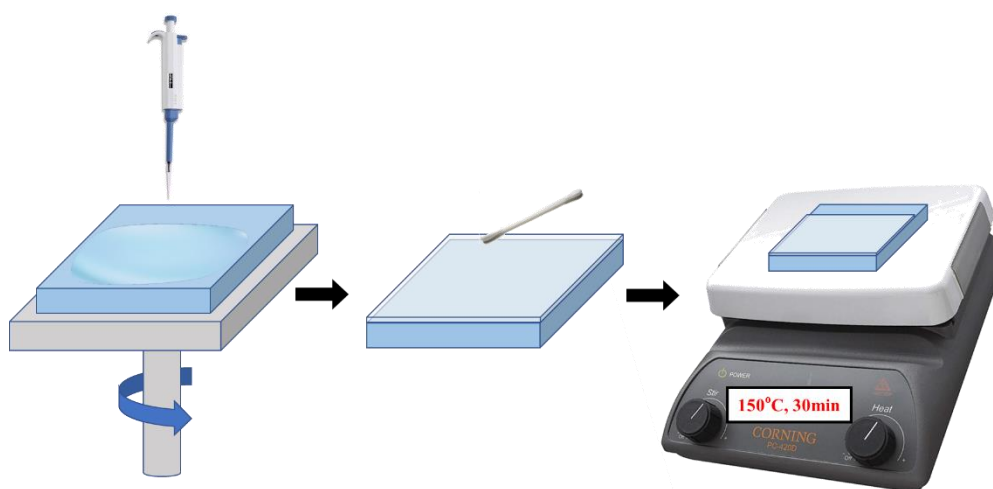


圖 2-3 電子傳輸層(SnO₂)製作流程圖

2-3-3 CH₃NH₃PbI₃ 鈣鈦礦吸光層的製作

取CH₃NH₃I (0.2 g, 1.25 mmol)與PbI₂ (0.576 g, 1.25 mmol)與尿素 (5 mg)於樣品瓶中，其中尿素能與Pb²⁺作用使其結晶速度降低，進而讓鈣鈦礦晶格尺寸提升[16]，加入無水DMF (1 mL)在60 °C加熱攪拌2小時形成透明黃色CH₃NH₃PbI₃前驅液(1.25 M)，將旋塗好SnO₂的玻璃基板放在旋轉塗佈機上，取CH₃NH₃PbI₃前驅液(80 μL)於SnO₂層上，以5000 rpm旋塗30秒，在旋塗過程中加入氯苯(0.2 mL)進行快速沉積結晶法，隨著氯苯的加入薄膜顏色會逐漸變成透明無色，在100 °C的加熱板上加熱10分鐘，CH₃NH₃PbI₃薄膜顏色將由透明無色變為紅黑色，形成約330 nm厚的薄膜，加熱完成後降至室溫。

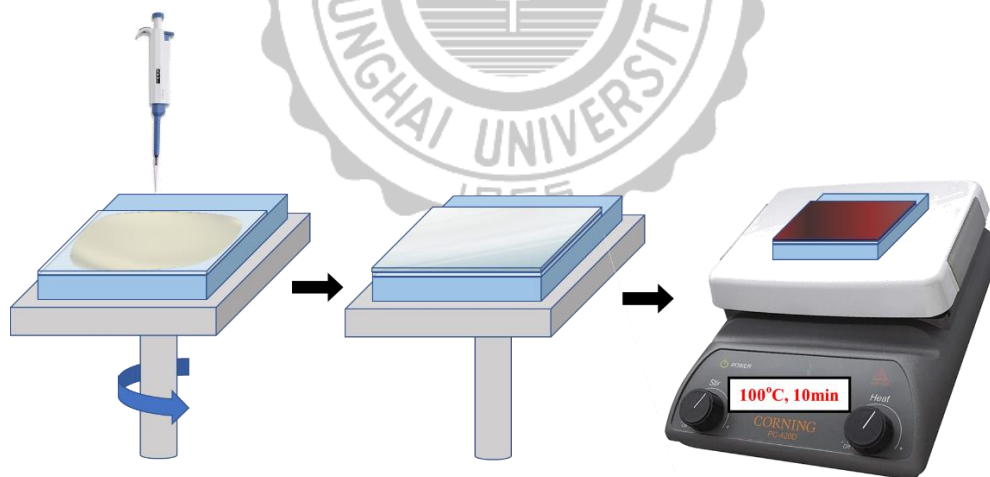


圖 2-4 鈣鈦礦層(CH₃NH₃PbI₃)製作流程圖

2-3-4 電洞傳輸層與金屬背電極的製作

以Spiro-OMeTAD電洞傳輸材料作標準物，取Spiro-OMeTAD (80 mg)於樣品瓶中，加入Chlorobenzene (1 mL)與4-*tert*-Butylpyridine

(28.5 μL)以及Li-TFSI溶液 (17.5 μL , 520 mg Li-TFSI in 1 mL ACN), 取配製好的Spiro-OMeTAD溶液 (60 μL)於鈣鈦礦層上, 以2000 rpm旋塗30秒, 形成約220 nm厚的薄膜。在SY系列化合物中, 則分別取10 mg (SY1與SY3)以及7.5 mg (SY2與SY4)加熱溶解在1 mL的氯苯中, 再加入4-tert-Butylpyridine (28.5 μL)與Li-TFSI溶液 (20 μL , 170 mg Li-TFSI in 1 mL ACN), 取配製好的SY1-SY4溶液 (60 μL)於鈣鈦礦層上, 分別以3000 rpm (SY1與SY3)以及2000 rpm (SY2與SY4)旋塗30秒。隨後放置在乾燥箱中約18小時後, 將旋塗完電洞傳輸層的玻璃基板放在遮罩中, 以蒸鍍的方式在低於 1×10^{-6} Torr的環境鍍上約90 nm厚的金作為金屬背電極, 再用美工刀與棉花棒清理出一條乾淨的透明電極。

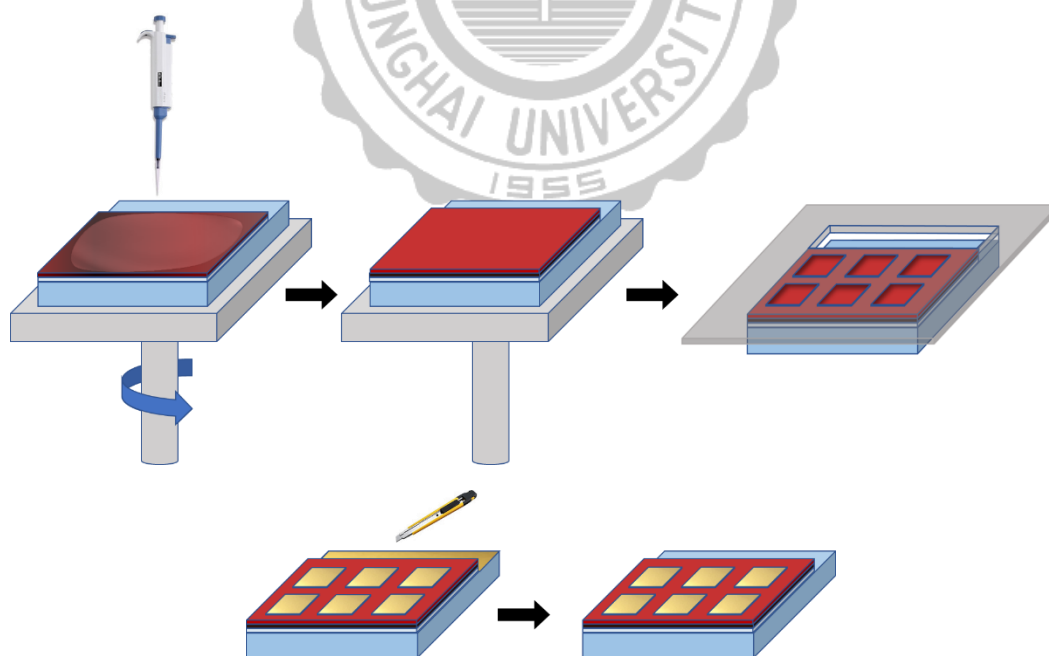


圖 2-5 電洞傳輸層與金屬背電極製作流程圖

2-4 p-i-n鈣鈦礦太陽能電池的製作流程

在 p-i-n 結構的鈣鈦礦太陽能電池製作中，以 SY 系列作為 HTM 與標準物 PEDOT:PSS 作比較，組成圖 2-6(左)的 I 型 p-i-n 結構。此外進一步將 SY 系列作為界面層來修飾 NiO_x 組成圖 2-6(右)的 II 型 p-i-n 結構。(由明志科技大學材料工程系陳志平教授的學生鍾冲林同學製作與測量)

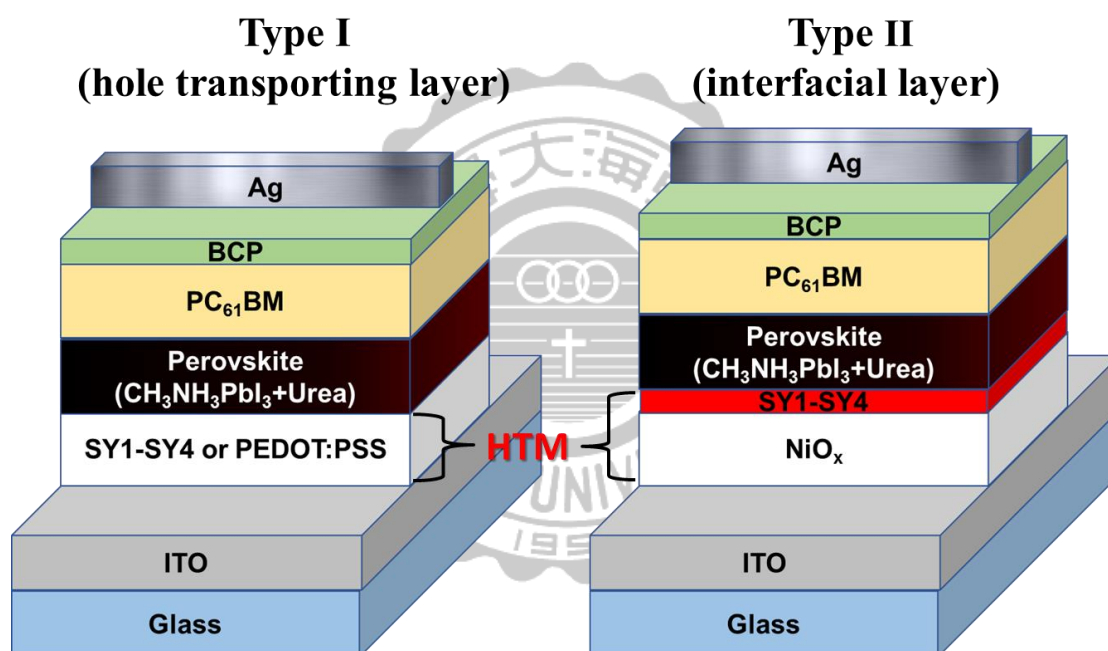


圖 2-6 I 型 p-i-n 結構(左) II 型 p-i-n 結構(右)元件組成示意圖

2-4-1 ITO 透明導電玻璃清洗

將已蝕刻出所需圖案的 ITO 透明導電玻璃分別用中性清潔劑水溶液、去離子水、丙酮以及異丙醇中進行超音波震盪各 20 分鐘來清洗，再用氮氣槍乾燥玻璃表面並以電漿清洗機清洗 5 分鐘。

2-4-2 電洞傳輸層的製作

以 PEDOT:PSS 電洞傳輸材料作為 SY 系列化合物的參照，並且將 SY 系列化合物作為 NiO_x 電洞傳輸材料的修飾層。其中 PEDOT:PSS 以 4000 rpm 旋塗 30 秒，在 120°C 的加熱板上加熱 20 分鐘，形成約 40nm 厚的薄膜；SY 系列化合物以 10 mg/mL 的比例加熱溶解在氯苯中，以 3000 rpm 旋塗 30 秒；NiO_x 以 5000 rpm 旋塗 30 秒，在 250 °C 的加熱板上加熱 25 分鐘接著在 300 °C 加熱 10 分鐘，形成約 10-15nm 厚的薄膜，再將 SY 系列化合物(3 mg/mL)以 8000 rpm 旋塗 30 秒在 NiO_x 電洞傳輸層上進行修飾。

2-4-3 鈣鈦礦吸光層的製作

取CH₃NH₃I(0.192 g, 1.20 mmol)與PbI₂(0.553 g, 1.20 mmol)與尿素(3 mg)於樣品瓶中，加入無水DMF(0.8 mL)與無水DMSO(0.2 mL)在60 °C加熱攪拌2小時形成透明黃色CH₃NH₃PbI₃前驅液 (1.20 M)，以2000 rpm旋塗10秒並接續將轉速提升至4000 rpm繼續旋塗10秒，在4000rpm旋塗的10秒過程中將0.45 mL Toluene沖洗在玻璃基板上，在100 °C的加熱板上加熱10分鐘，形成約450 nm厚的薄膜。

2-4-4 電子傳輸層、緩衝層與金屬背電極的製作

將 PC₆₁BM 以 20 mg/mL 溶於無水氯苯中，取配製好的 PC₆₁BM

溶液於鈣鈦礦層上，以 2000 rpm 旋塗 20 秒，形成約 35 nm 厚的薄膜。將 BCP 以 2 mg/mL 溶於無水異丙醇中，取配製好的 BCP 溶液於 PC₆₁BM 層上，以 6000 rpm 旋塗 10 秒，形成約 2 nm 厚度的薄膜。最後將旋塗完 BCP 的玻璃基板放在遮罩中，以蒸鍍的方式在低於 1×10^{-6} Torr 的環境鍍上約 100 nm 厚的銀作為金屬背電極。

2-5 實驗儀器

1. 核磁共振光譜儀:(Nuclear magnetic resonance spectrum ; NMR) :
Bruker AVIII HD 400MHz 型，其化學位移(δ)單位為 ppm，耦合常數(J)單位為 Hz。溶劑使用 CDCl₃ (¹H δ = 7.26 ppm ; ¹³C δ = 77.16 ppm)為基準。分裂峰表示符號: s 表示單重峰(singlet)，d 表示雙重峰(doublet)，t 表示三重峰(triplet)，m 表示多重峰(multiplet)，用以確認化合物之分子結構。
2. 紫外光-可見光譜儀 : (Ultraviolet & Visible spectrophotometer, UV/Vis)。使用 Jasco V-500 型號、Shimadzu UV-1800 之紫外光-可見光光譜儀，溶劑皆選用光譜級溶劑測量，樣品槽長、寬各一公分，高為五公分，材質為石英，量測吸收範圍在 200-900 nm 之間，用以測量化合物之吸收光譜以得到能隙。
3. 循環伏特安培儀(Cyclic voltammetry, CV): 使用 Zahner Zennium 型號，採用三電極系統，工作電極、輔助電極及鉑電極(工作電極分

別使用 $0.3\ \mu\text{m}$ 及 $0.05\ \mu\text{m}$ 鋁粉拋光研磨)，以 Ag/AgNO_3 (0.1M) 作為輔助電極， 0.1M Tetrabutylammonium-hexafluorophosphate (TBAPF_6) 為輔助電解質，待測物濃度為 10^{-3}M ，以除水過的 DCM 為溶劑，並在室溫下利用氮氣除氧後量測氧化還原電位。起始電位為 0V ，最高電位 1.2V ，掃描速率 0.1V s^{-1} ，靈敏度為 $12\ \mu\text{A V}^{-1}$ 。並採用二茂鐵(Ferrocene)作為內標準來校正氧化還原電位，用以測量化合物之氧化電位以得到 HOMO 能階。

4. 質譜儀(Mass spectrometer)：使用 JMS-700 double focusing mass spectrometer (JEOL, Tokyo, Japan) 型號，以 FAB^+ 與 EI 的方式游離化合物，用以確認化合物之分子量，此部分由中研院化學研究所質譜分析中心測量。
5. 管柱色層分析(Column chromatography)：使用 Merck 製造 Kieselgel Si 60 (230~400 mesh) 之矽膠，以乾、濕式填充管柱，用以純化化合物。
6. 太陽能電池元件 J - V 曲線測量儀：由模擬太陽光的入射光源儀器 AM 1.5，型號為 Oriel Class AAA Solar Simulator (91160A-1000, Newport)，偵測器 Oriel reference solar cell (91150)，及分光儀 Oriel (74110)，用以測量元件之 J - V 曲線與光電轉換效率。
7. 太陽能電池元件單色光效率量測儀：是由多個部分組成，其中包

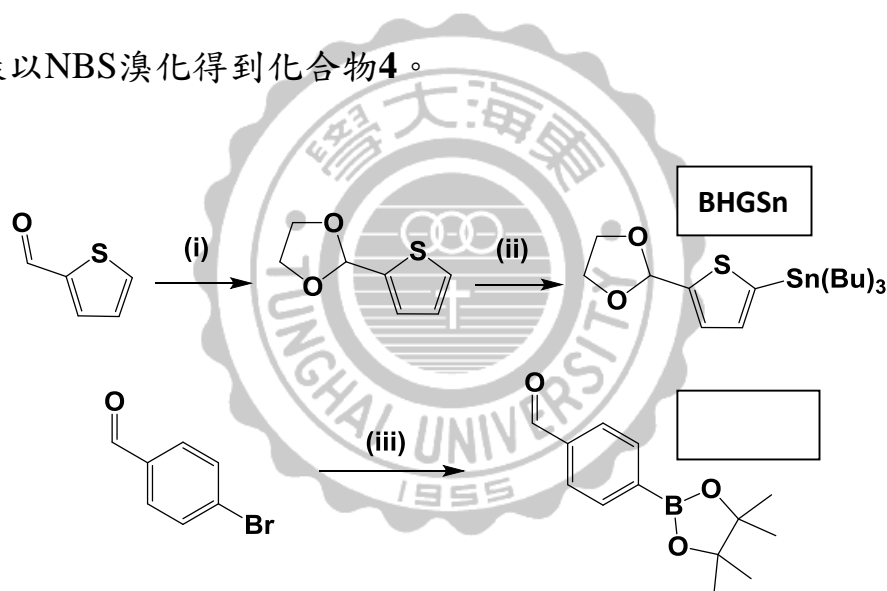
含光源、Water filte、單光分光儀 (monochromator)、電流計、能量計、power detector，其儀器主要用來測量 IPCE，也就是單色光效率。

8. 高解析場發掃描式電子顯微鏡(Field-emission scanning electron microscope, FE-SEM)：使用 JEOL JSM6701F 型號，用以觀察鈣鈦礦層表面晶格，由明志科技大學材料工程系測量。使用 Hitachi SU8010 型號，用以觀察元件各層厚度與剖面形貌，由達興材料股份有限公司測量。
9. 原子力顯微鏡(Atomic Force Microscopy, AFM)：使用 DI3100 型號，用以觀察薄膜表面之平整度，由明志科技大學材料工程系測量。
10. X 光繞射儀(X-ray Diffractometer, XRD)：使用 V-650 型號，用以觀察鈣鈦礦晶格特徵峰與強度，由明志科技大學材料工程系測量。
11. 反應所使用之藥品、溶劑皆購買於 Acros、Aldrich、Merck、Showa、Lancaster、TCI。

第三章 結果與討論

3-1 合成實驗探討

首先將4-bromophenol以雙分子親合取代(S_N2)反應使其烷基化得到化合物**0**，再與Carbazole進行Ullmann reaction得到化合物**1**。在這裡由於反應溫度需求較高(180°C)，所以使用硝基苯作為溶劑進行，在反應結束後以減壓蒸餾的方法去除硝基苯。接著將化合物**1**以NBS溴化得到化合物**2**，再以Stille coupling reaction接上thiophene得到化合物**3**，再一樣以NBS溴化得到化合物**4**。



(i) ethane-1,2-diol, PTSA, Benzene, 110 °C; (ii) n-BuLi, Tributyltin chloride, THF, -78 °C; (iii) Bis(pinacolato)diboron, Pd(dppf)Cl₂·CH₂Cl₂, AcOK, Dioxane/Toluene, 80 °C.

圖3-1 BHGSn與PhBOO的合成流程圖

將化合物**4**分別與圖3-1的BHGSn進行Stille coupling reaction接上thiophene-2-carbaldehyde得到化合物**5**，與圖3-1的PhBOO進行Suzuki reaction接上benzaldehyde得到化合物**6**。在這裡我們發現Suzuki

reaction 所得之產率較高(約70%)且副產物較少，而 Stille coupling reaction 所得產率較低(約60%)、副產物較多且步驟較多，產率較低的原因可能是在進行 Stille coupling reaction 時所使用的 (5-(1,3-dioxolan-2-yl)thiophen-2-yl)tributylstannane 難以純化，因而此藥品是在未經過純化的狀況下用以參與反應造成的。但由於在5號位有Br的5-Bromo-2-thiophenecarboxaldehyde 價格較高，因此我們仍然以圖3-1的方式進行反應。最後化合物5和化合物6分別與 Ethyl 2-cyanoacetate 和 A1 進行 Knoevenagel reaction 得到四個最終產物 SY1-SY4。SY1-SY4 在非極性與弱極性溶劑中溶解度較差，在使用 CB 實驗後發現 10 mg 的 SY1-SY4 溶解在 1 mL 的 CB 中，需加熱至約 60 °C 方能完全溶解。

3-2 理論計算

本篇論文使用 Gaussian 16W 軟體來進行理論計算，以 B3LYP 理論配合 6-31G* 基底函數來作為優化分子結構的條件，將計算模擬出的分子結構進行分子軌域(Molecular orbital, MO)的繪製，幫助瞭解電荷在分子上的分佈情形，能量則藉由 TD-DFT(Time-dependent density functional theory)計算並整理在表3-1中，利用 TD-DFT 可以預測出化合物的電子在不同軌域之間的躍遷的吸收能量及強度，其中 excitation 表示不同能階之間的躍遷以及激發後有效電子的百分比， f 代表振子強

度(oscillator strength)，表示化合物在各能態中的吸收能量的強度，數值越大代表化合物在單一能量下的吸收能力越強， λ_{cal} 則表示能隙以及對應的最大吸收峰。

表 3-1 SY 系列的理論計算結果 TD-DFT(B3LYP/6-31G*)

HTM	State	excitation ^a	λ_{cal} (eV, nm)	f^b B3LYP/631G*	Dipole moment (D)
SY1	S1	70.10% H→L	2.34(530)	1.1224	18.7792
	S2	68.94% H→L+1	2.46(503)	0.2597	
	S3	69.26% H-1→L+1	2.71(457)	0.5962	
SY2	S1	69.78% H→L	2.40(516)	1.1971	19.2521
	S2	69.14% H→L+1	2.53(489)	0.2791	
	S3	65.17% H-1→L+1	2.77(447)	0.5961	
SY3	S1	69.92% H→L	2.45(506)	1.2246	18.4690
	S2	70.26% H→L+1	2.56(484)	0.2285	
	S3	67.80% H-1→L+1	2.88(430)	0.7081	
SY4	S1	69.70% H→L	2.54(488)	1.3139	20.0110
	S2	70.33% H→L+1	2.66(465)	0.2417	
	S3	64.53% H-1→L+1	2.98(416)	0.6848	

^aH=HOMO, L=LUMO; ^bOscillator strengths.

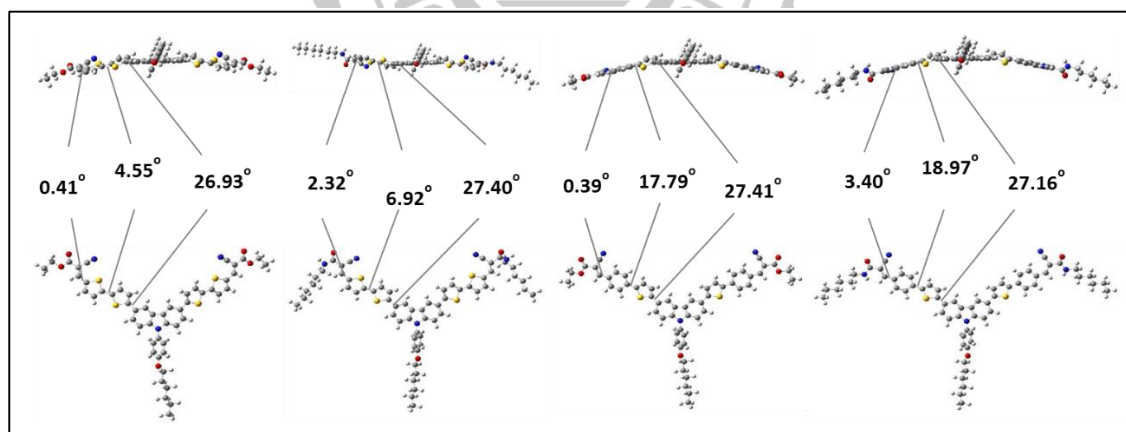


圖 3-2 計算最佳化分子模型

經過最佳化分子模型計算後得到圖3-2，從分子結構的中心到末端分別顯示的二面角為Carbazole/噻吩(thiophene)、 π -bridge/ π -bridge以及 π -bridge/末端電子受體，其中苯環/噻吩之間的夾角明顯大於噻吩/

噻吩，醯胺/ π -bridge之間的夾角相較於酯類則稍微大一點。

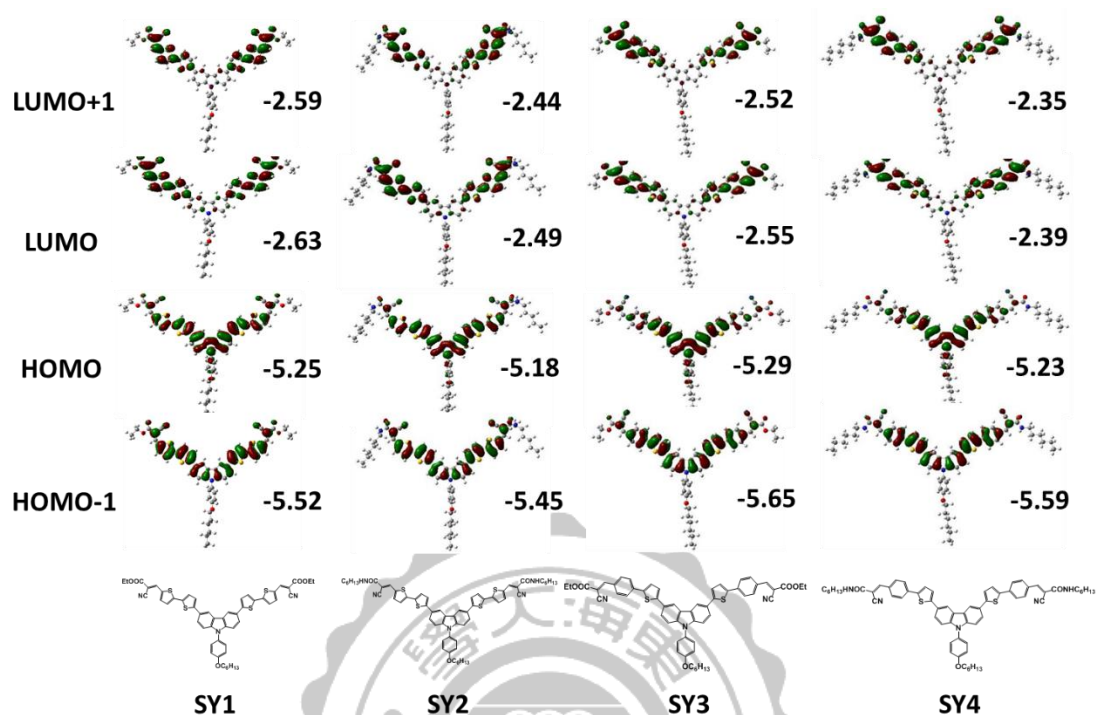


圖 3-3 SY 系列的電荷密度分布

從圖 3-3 電荷密度分布圖可以明顯看到 SY 系列化合物在 HOMO 時，電荷密度分布於 Carbazole 電子予體上，在 LUMO 時則分布於 π -bridge 與醯胺/酯類電子受體上，依照能階的不同，電荷密度的分布也有所不同，可以預測 SY 系列化合物的電荷能夠有效地在分子內遷移。從理論計算的數據可以得知此 SY 系列的 HOMO 能階都略高於 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的 HOMO 能階(-5.40 eV)，LUMO 能階也皆遠高於 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的 LUMO 能階(-3.90 eV)，這表示 SY 系列可能適合作為鈣鈦

礦太陽能電池之電洞傳輸材料，但因為計算的方式為真空中條件下的理論計算，因此還是需要透過實驗才能得到更為準確數據。

3-3 熱穩定性分析

在鈣鈦礦太陽能電池中，作為一個好的電洞傳輸材料必須具有良好的熱穩定性，因為在元件的製作過程中通常會有加熱退火的步驟，且在太陽能電池的工作狀態下以及太陽光的照射下，元件的溫度也會上升，假如我們合成的材料在低溫就產生化學鍵的斷裂，那麼材料便會發生改變進而造成電池壽命減短或是失去作用，因此我們需要量測化合物的 T_d (decomposition temperature) 以確定其熱穩定性。通常是利用熱重分析 (Thermogravimetric analysis, TGA)，隨著溫度改變的同時記錄重量的變化，而 T_d 則定義為重量損失5%時的溫度。而除了TGA之外，我們還進行了差示掃描量熱法 (Differential scanning calorimetry, DSC) 來確定SY系列的玻璃轉換溫度 (glass transition temperature, T_g)。當達到某一溫度時分子鏈會做局部運動，材料會呈現類似橡膠般柔軟可撓的性質，這個溫度稱作 T_g 。假如 T_g 太低的話容易在製作過程或工作時造成薄膜的變形，進而使元件效率降低、壽命減短。我們分別得到圖3-4與圖3-5，並將數據整理在表3-2中。

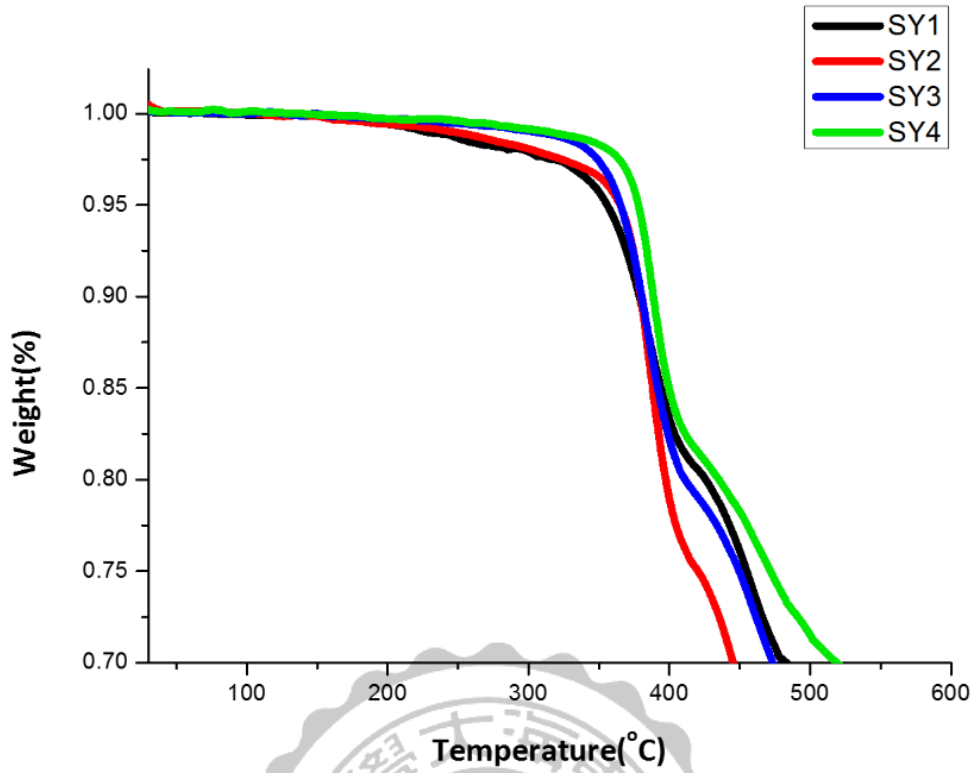


圖 3-4 SY 系列的 TGA 圖

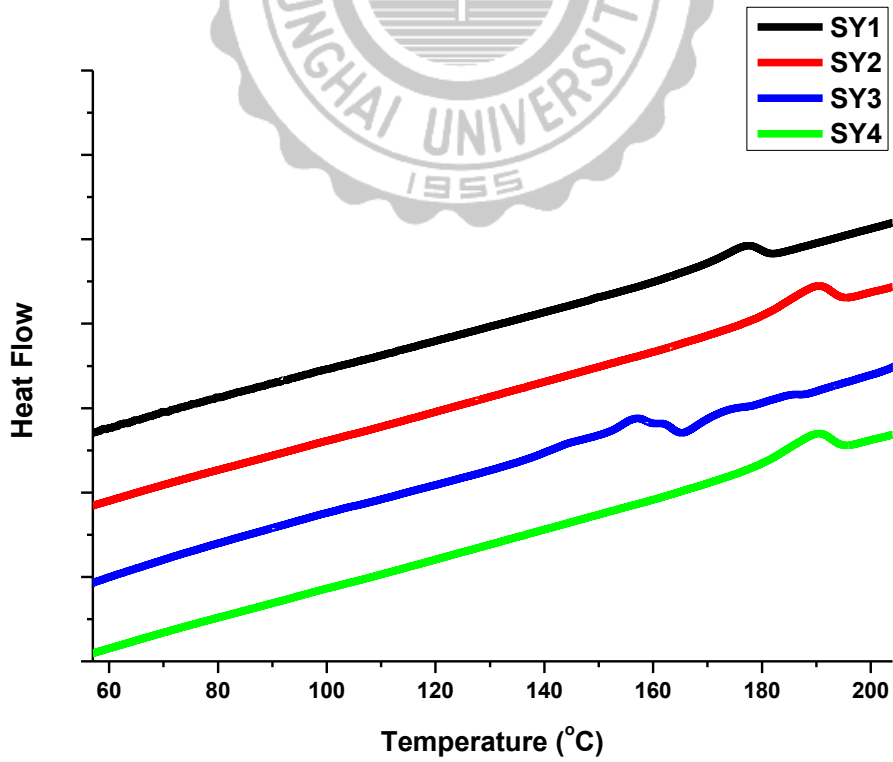


圖 3-5 SY 系列的 DSC 圖

表 3-2 SY 系列的熱穩定性數據

	T _d (°C)	T _g (°C)
SY1	355.8	180.0
SY2	365.0	192.8
SY3	365.2	156.7
SY4	378.0	192.1

從表3-2中能得知SY系列的T_d都在350 °C以上，T_g則都在150 °C以上，表示它們皆有良好的熱穩定性質，其中不論是T_d或T_g，具有醯胺的SY2與SY4，相較於它們各自對應具有酯類的SY1與SY3都來的高。我們推論這可能與分子間的氫鍵(H-bonding)作用力有關。

3-4 光化學性質

我們將化合物 **SY1~SY4** 溶於溶劑中進行光致發光 (Photoluminescence, 簡稱 PL) 與紫外-可見分光光度法(Ultraviolet-visible spectroscopy, 簡稱 UV-Vis)的測量後，分別得到圖 3-6 與圖 3-7。將兩種圖譜疊圖後，取各化合物的吸收與放射曲線之交點，得到一波長值 λ_{onset} ，將此 λ 值代入下列公式可以得到各化合物之能隙 E_g 值。

$$E_g \text{ (eV)} = \frac{1240}{\lambda_{\text{onset}}}$$

化合物 **SY1~SY4** 的 λ_{onset} 依序為 551.2 nm、537.8 nm、519.4 nm、506.8 nm，經由公式計算後可得到 E_g 依序為 2.25 eV、2.31 eV、2.39 eV、2.45 eV，數據整理在表 3-3 中。

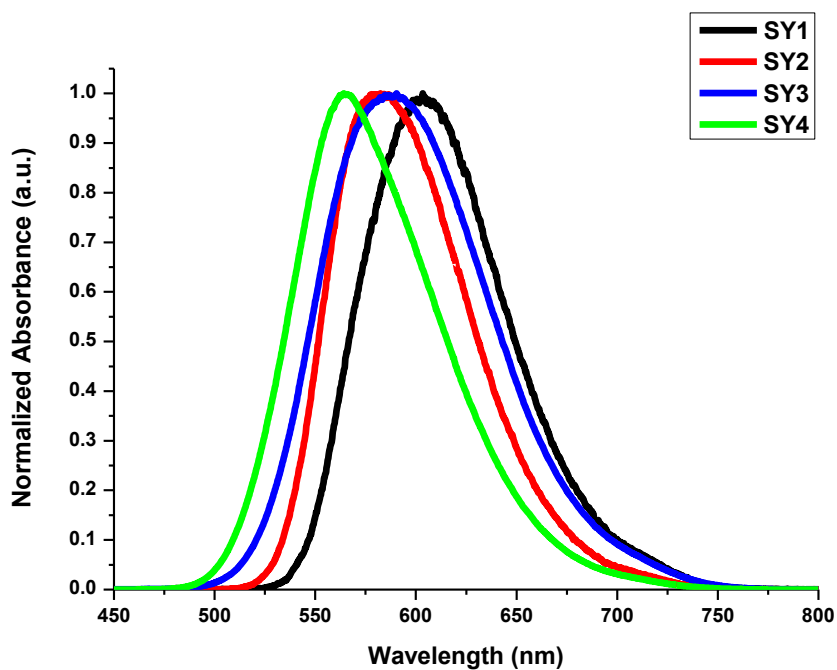


圖 3-6 SY 系列的 PL 放光光譜

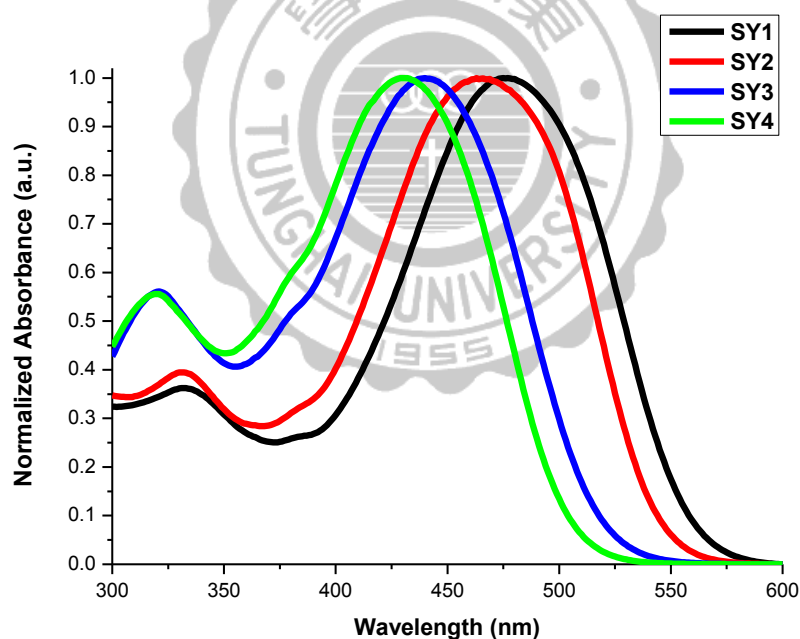


圖 3-7 SY 系列在 DCM 中的 UV-Vis 吸收光譜

從圖 3-7 我們可以看到具有苯環作為 π -bridge 的 SY3 與 SY4，其最大吸收峰相較於只具有噻吩的 SY1 與 SY2 來說較為藍移，這是因為苯環的共振能比噻吩大，所以在電子從 HOMO 躍遷至 LUMO 時需

要更大的能量，而其趨勢與理論計算的部分也都相同。

此外我們將 SY 系列化合物旋塗在玻璃基板上，使其形成固態薄膜並測得該狀態下之 UV-Vis 吸收光譜(圖 3-8)，數據整理在表 3-3 中。

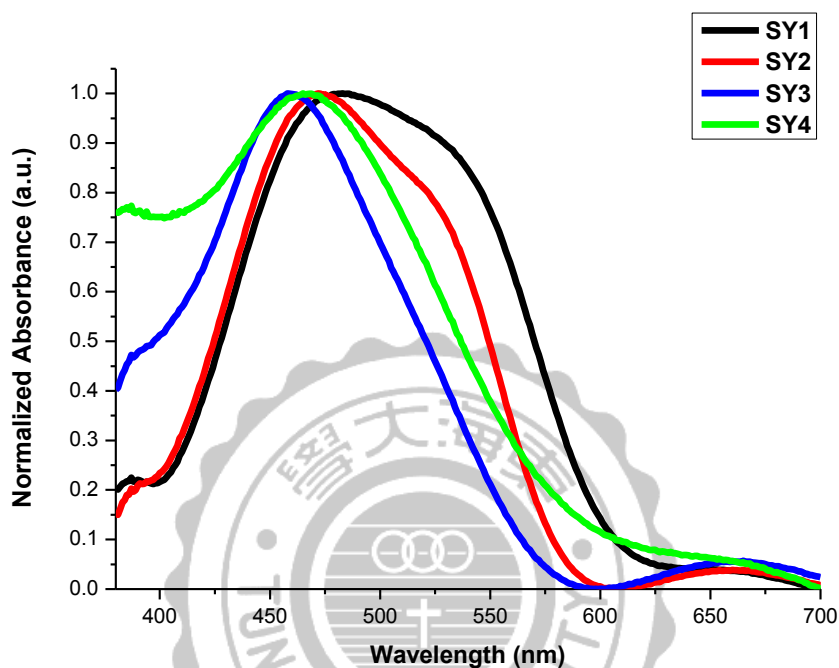


圖 3-8 SY 系列在固態薄膜狀態下的 UV-Vis 吸收光譜

表 3-3 SY 系列的光化學數據

	λ_{\max}^a (nm)	λ_{\max}^b (nm)	λ_{onset} (nm)	E_g (eV)
SY1	475	483	551.2	2.25
SY2	463	472	537.8	2.31
SY3	440	458	519.4	2.39
SY4	431	465	506.8	2.45

^aSY1-SY4 in dichloromethane and ^bthin film.

從表3-3中可得知在固態薄膜狀態下，SY系列化合物的最大吸收峰相較於在溶液狀態皆較為紅移，這是因為在固態薄膜狀態下分子間

的 π - π 堆疊作用力所造成。而具有醯胺的SY2與SY4，相較於它們各自對應的具有酯類的SY1與SY3來說皆有稍微較大的紅移，我們推測這可能與分子間的氫鍵(H-bonding)作用力有關，使其堆疊能力更強。

3-5 電化學性質

藉由循環伏安法 (cyclic voltammetry, CV) 的方法得到氧化電位，再經由參考標準物 Ferrocene 的電位換算可得到各化合物的 HOMO 值。將從 CV 得到的 HOMO 值及 UV-Vis 圖所得到的 E_g 代入公式 $LUMO = HOMO + E_g$ 可以算出 LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 值。

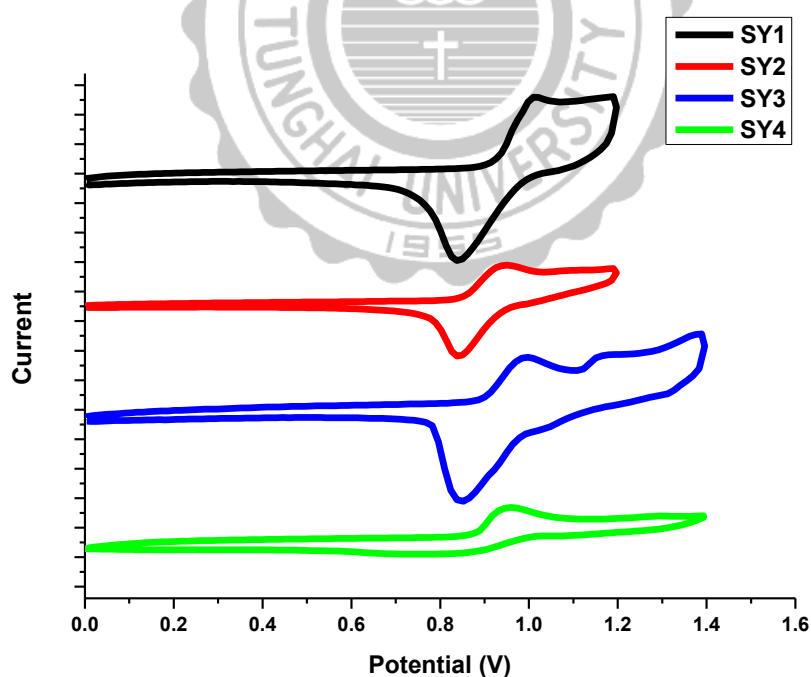


圖 3-9 SY 系列的循環伏安圖

從圖 3-9 中可以得到 SY1、SY2、SY3、SY4 的氧化半電位($E_{ox}^{1/2}$)分別為-0.924 eV、-0.894 eV、-0.925 eV、-0.855 eV，按照上述的方法

能計算出其 HOMO 與 LUMO 值。數據整理在表 3-4 中，並以能階形式呈現 SY 系列化合物以及本研究之 p-i-n 與 n-i-p 結構中各層材料的能階在圖 3-10 與 3-11 中。

表 3-4 SY 系列的電化學數據

	E_g (eV)	$E_{ox}^{1/2}$ (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
SY1	2.25	0.924	-5.29	-3.03
SY2	2.31	0.894	-5.26	-2.95
SY3	2.39	0.925	-5.28	-2.89
SY4	2.45	0.855	-5.21	-2.76

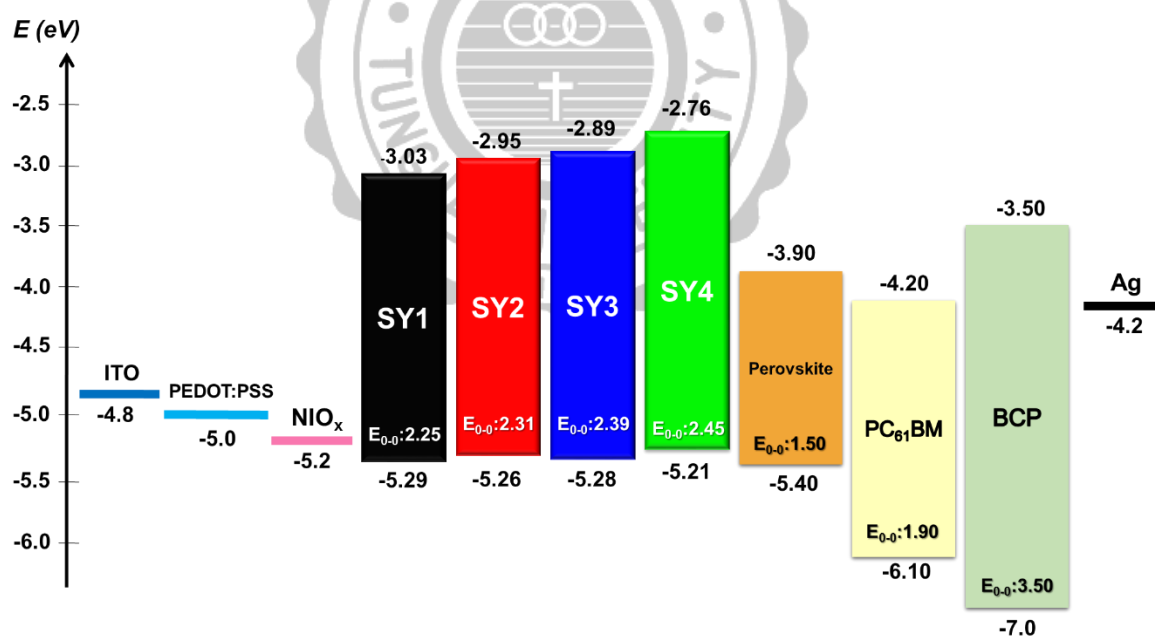


圖 3-10 p-i-n 鈣鈦礦太陽能電池各層材料及 SY 系列的能階

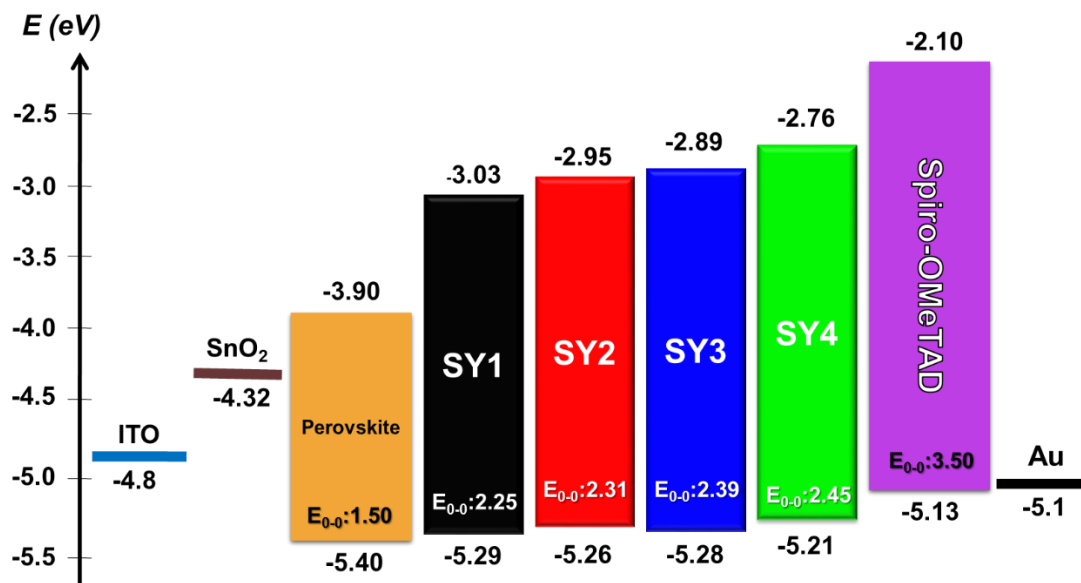


圖 3-11 n-i-p 鈣鈦礦太陽能電池各層材料及 SY 系列的能階[9] [17]

在鈣鈦礦太陽能電池中，作為一個良好的電洞傳輸材料必須具有合適的 HOMO 與 LUMO 能階。由於影響 V_{oc} 的大小主要取決於電子傳輸材料的導帶以及電洞傳輸層的 HOMO 值的差距，因此在電動勢可運作的能階範圍內，當電洞傳輸材料的 HOMO 值越接近 Perovskite 價帶時，其基礎的 V_{oc} 值也會越大。從化合物 SY 系列的 HOMO 值我們可以推測化合物 SY1~SY4 皆具有良好的 V_{oc} 值，其中根據 HOMO 值的高低可以推測具有酯類官能基的 SY1 與 SY3，相較於具有醯胺官能基的 SY2 與 SY4 擁有較高的 V_{oc} 值。而化合物 SY1~SY4 的 LUMO 值皆遠高於 Perovskite 主動層，此結果可以防止電子從吸光層傳向陽極，進而降低電子-電洞對再結合的現象。

3-6 n-i-p結構的元件特性

將製作完成的n-i-p結構元件 (ITO/SnO₂/Perovskite/HTM/Au) 進行*J-V*曲線的測量，得到圖3-12與圖3-13，並將各項數據列於表3-5。

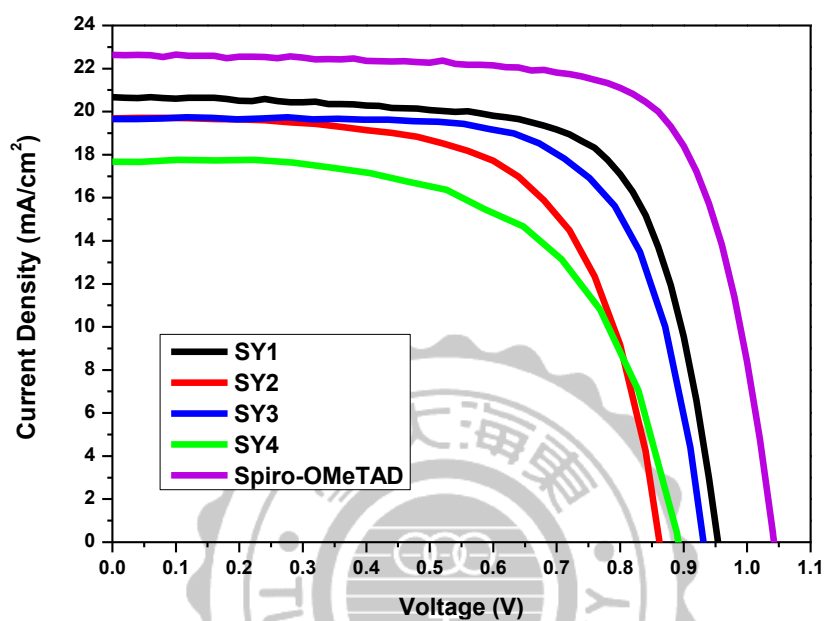


圖 3-12 SY 系列 n-i-p 結構的 *J-V* 曲線

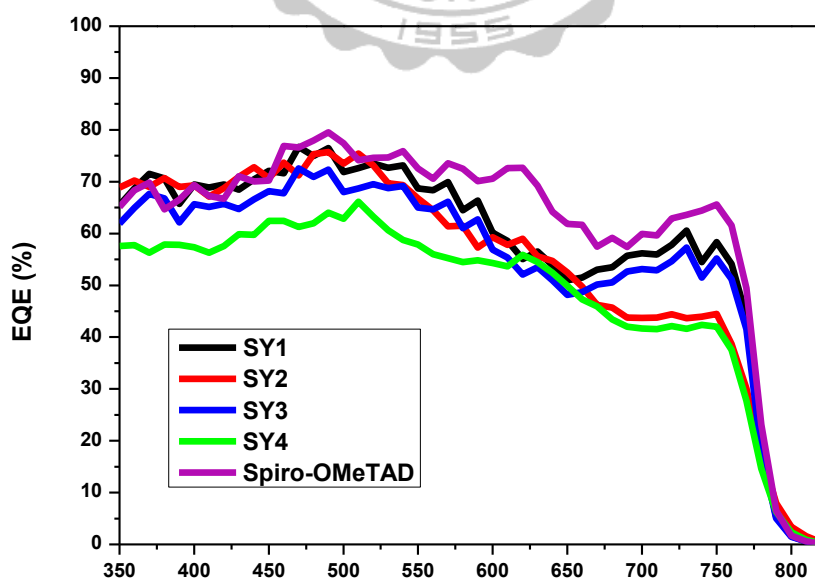


圖 3-13 SY 系列 n-i-p 結構的外部量子效率

表 3-5 SY 系列 n-i-p 結構的元件效率

Device	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF(%)	PCE (%)
Spiro-OMeTAD	22.638	1.044	72.8	17.200
SY1	20.671	0.958	70.3	13.924
SY2	19.678	0.882	62.7	10.870
SY3	19.655	0.951	68.0	12.712
SY4	17.672	0.913	58.9	9.491

在n-i-p結構的元件中，標品物Spiro-OMeTAD具有17.20%的效率，SY1則具有SY系列中最高的轉換效率13.92%， J_{sc} 為20.67 mA/cm²， V_{oc} 為0.958 V，FF為70.3%。

圖 3-13 中顯示的外部量子效率(EQE)與圖 3-12 的 J_{sc} 趨勢相同，而在表 3-5 中我們發現具有酯類的 SY1 與 SY3 相較於各自對應具有醯胺的 SY2 與 SY4 皆有更高的效率。SY1 與 SY3 的 V_{oc} 皆高於它們各自對應的 SY2 與 SY4，這可能跟 SY1 與 SY3 具有更低的 HOMO 能階有關，而在元件製作的過程中，我們發現原本就因為具有氫鍵而在 CB 中溶解性相對較差的 SY2 與 SY4，在添加了 Li-TFSI 後可能因為與 Li⁺的配位形成離子態，進而使在 CB 中的溶解度進一步下降，造成薄膜不平整以及較低的 FF。

3-6-1 光激發螢光光譜與時間解析光激發螢光光譜(Time-Resolved Photoluminescence, TRPL)與薄膜剖面形貌

為了進一步了解元件的特性，我們將製作完成的n-i-p結構元件 (ITO/SnO₂/Perovskite/HTM/Au) 以高解析場發掃描式電子顯微鏡 (Field-emission scanning electron microscope, FE-SEM)，並以Perovskite/HTM的結構進行TRPL的測量，分別得到圖3-14與圖3-15。

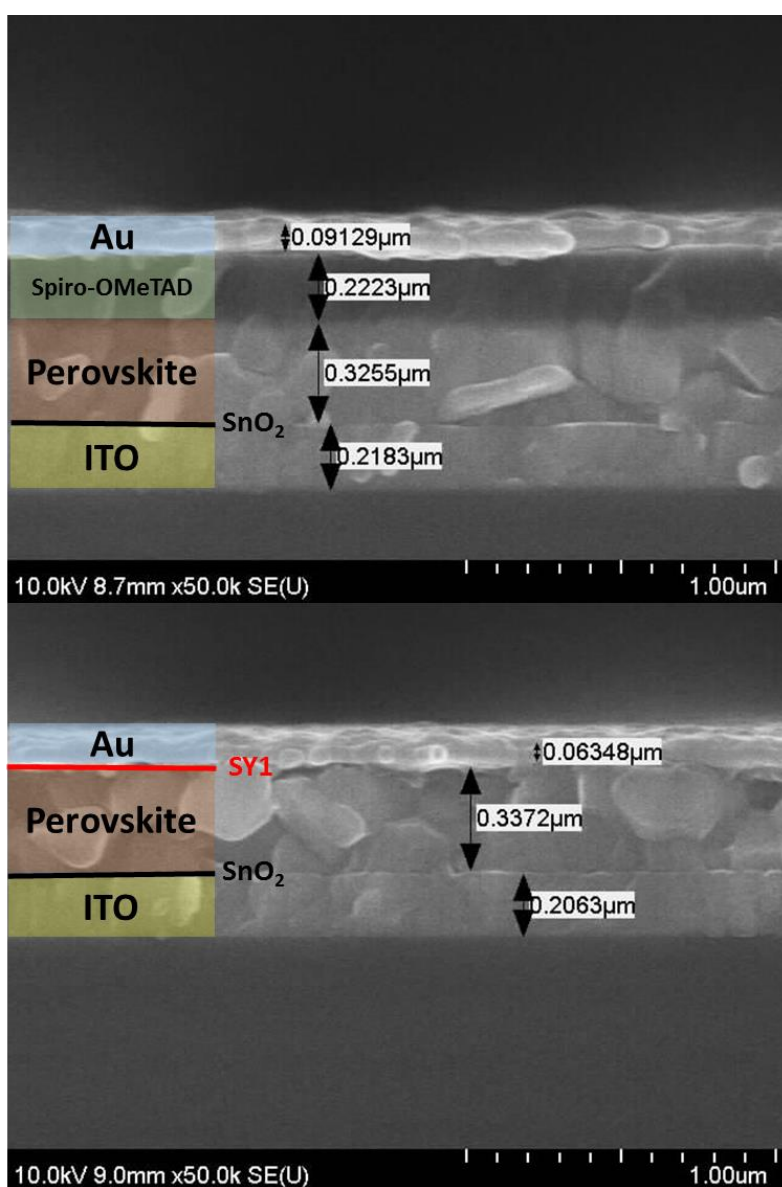


圖 3-14 Spiro-OMeTAD(上)與 SY1(下) n-i-p 結構 FE-SEM 剖面圖

從圖3-14能得到元件中的每一層厚度，此外我們觀察到它們的平

整性都還不錯，鈣鈦礦層也沒有明顯的針孔，但由於 SnO_2 因為成膜太薄，SY系列因為溶解度較差，濃度太低所形成的薄膜也太薄，因此難以被觀察與記錄。

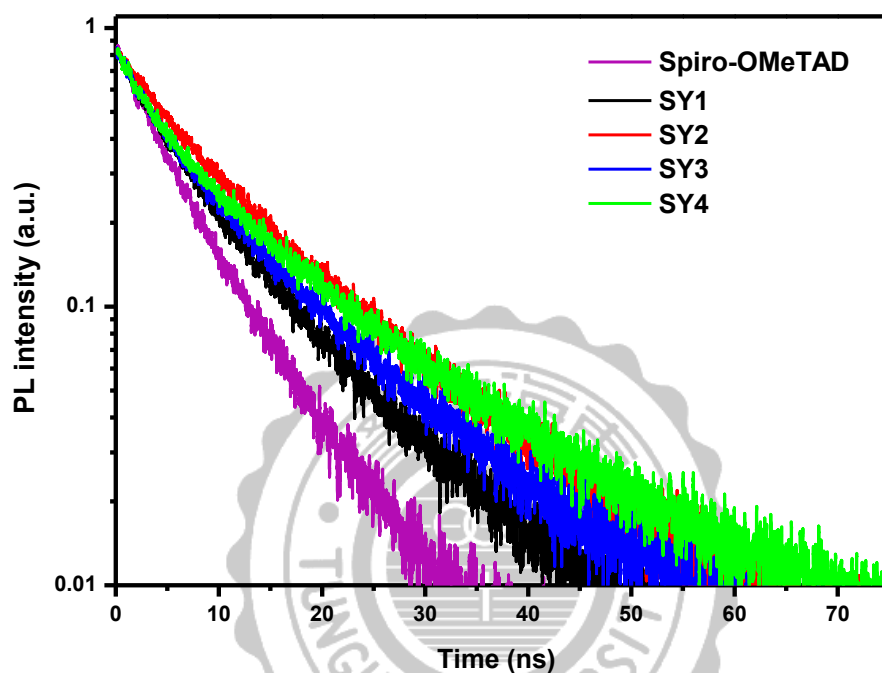


圖 3-15 SY 系列 n-i-p 結構的 TRPL 曲線

圖 3-15 顯示出 SY 系列與標準物的電洞提取能力與速度，可以看到 Spiro-OMeTAD 具有最快的電洞提取速度，而 SY 系列則以 SY1 最好 SY3 次之，這與表 3-5 有相同的趨勢。

3-6-2 遲滯現象

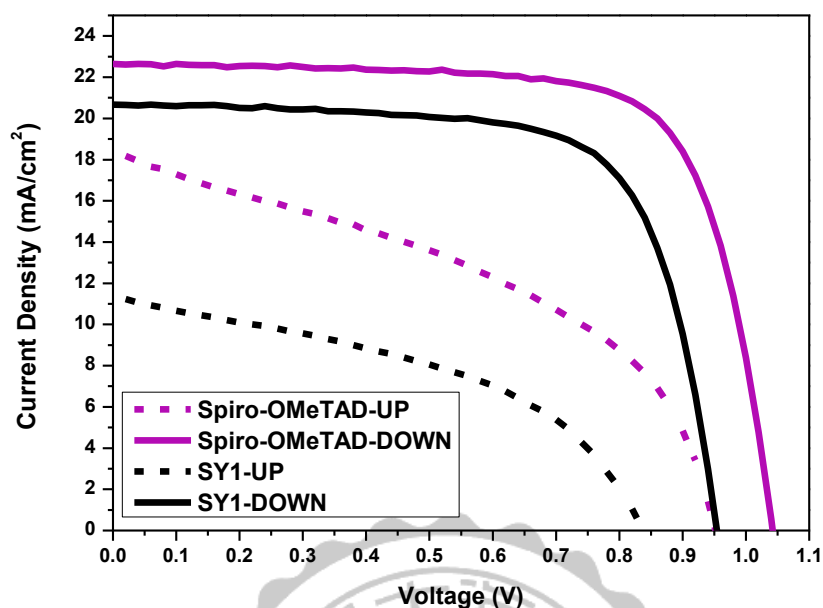


圖 3-16 SY1 與 Spiro-OMeTAD 的正逆掃 $J-V$ 曲線

在前文(1-4)便有提到n-i-p結構的鈣鈦礦太陽能電池，常出現正逆掃的 $J-V$ 曲線差異巨大的結果，這被稱為遲滯現象。圖3-16所顯示的虛線與實線分別表示正掃與逆掃，可以明顯看出正逆掃所測得的結果有很大的差異，這代表電池元件在工作時將達不到預期的光電轉換效率，因此除了n-i-p結構以外我們也嘗試將SY系列應用在無添加劑p-i-n結構的鈣鈦礦太陽能電池中。

3-7 I型 p-i-n 結構的元件特性

將p-i-n結構元件 (ITO/HTM/Perovskite/PC₆₁BM/BCP/Ag) 進行 J - V 曲線的測量，得到圖3-17與圖3-18，並將各項數據列於表3-6。

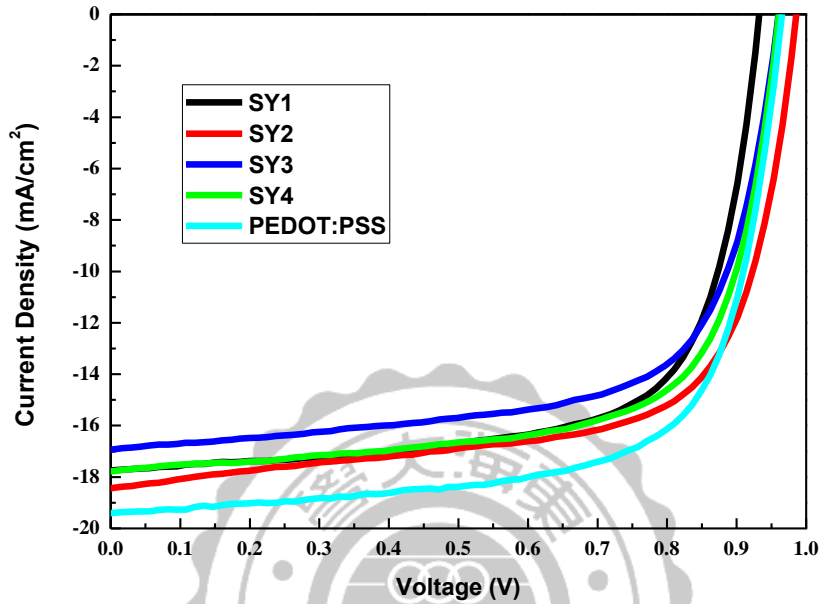


圖 3-17 SY 系列 I 型 p-i-n 結構的 J - V 曲線

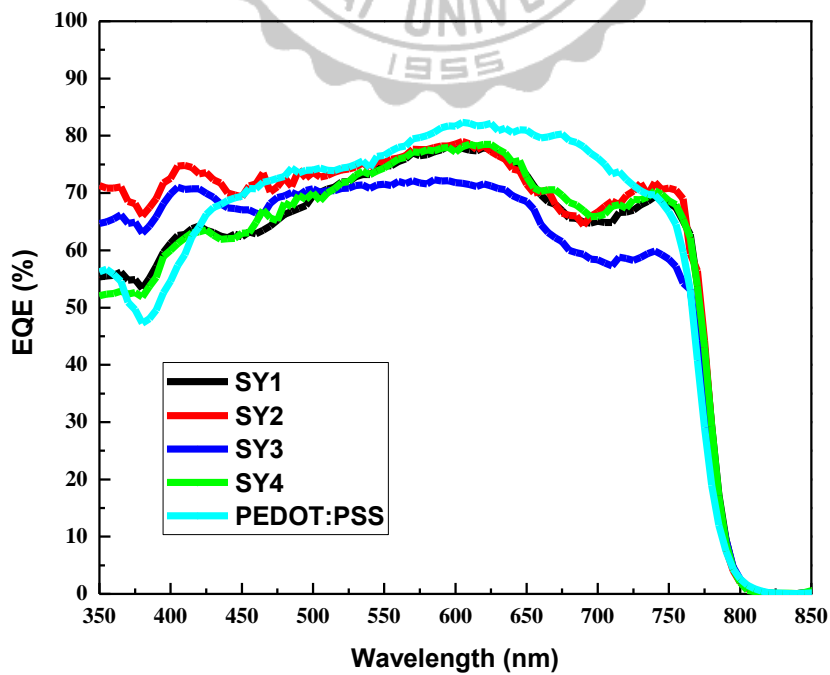


圖 3-18 SY 系列 I 型 p-i-n 結構的外部量子效率

表 3-6 SY 系列 I 型 p-i-n 的元件效率

Device	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF(%)	PCE (%)
PEDOT:PSS	19.08	0.945	70.6	12.723
SY1	17.74	0.917	70.2	11.423
SY2	18.42	0.983	67.3	12.192
SY3	16.92	0.995	67.5	10.900
SY4	17.77	0.950	69.3	11.693

在p-i-n結構的元件中，標品物PEDOT:PSS具有12.72%的效率，SY2則具有SY系列中最高的轉換效率12.19%， J_{sc} 為18.42 mA/cm²， V_{oc} 為0.983 V，FF為70.2%，與PEDOT:PSS非常接近。圖3-18中顯示的外部量子效率(EQE)與圖3-17的 J_{sc} 趨勢相同，而在表3-6中我們發現具有醯胺的SY2與SY4相較於各自對應的SY1與SY3皆有更高的效率，這與n-i-p結構中的趨勢是截然相反的，其中SY2與SY4的FF提高可能與沒有添加Li-TFSI進而使溶解度提高有關，而 V_{oc} 與 J_{sc} 的趨勢也與n-i-p結構的元件有所差異。

此外以ITO/HTM/Perovskite的結構進行UV-Vis的測量，並且以完整的I型p-i-n結構(ITO/HTM/Perovskite/PC₆₁BM/BCP/Ag)進行正逆掃的*J-V*曲線測量，分別得到圖3-19與圖3-20。

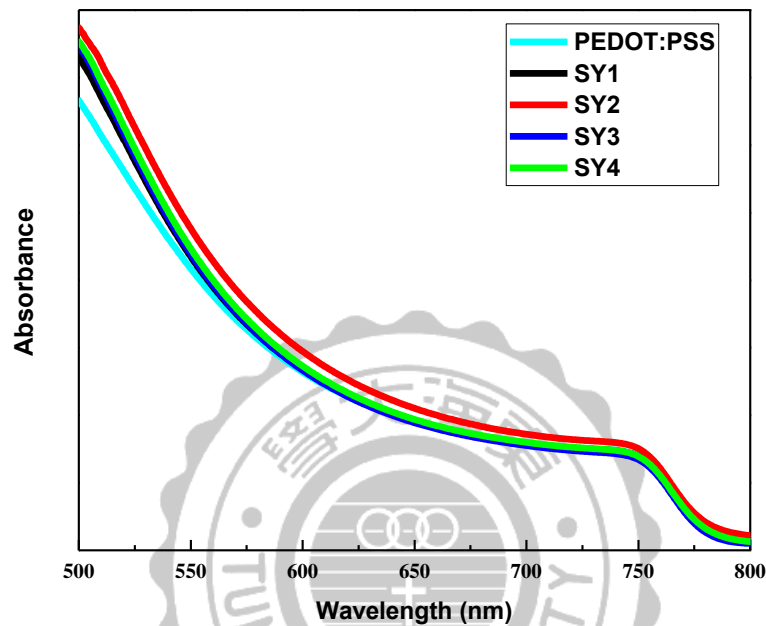


圖 3-19 SY 系列 I 型 p-i-n 結構的 UV-Vis 吸收光譜

透過圖 3-19 我們能觀察到，相較於標準物 PEDOT:PSS，以 SY 系列作為 HTM 不只是有不下於 PEDOT:PSS 的吸光度，還隱隱比其更高。而在 SY 系列中，具有醯胺的 SY2 與 SY4 比其各自對應的 SY1 與 SY3 更高，其中又以 SY2 表現最好。

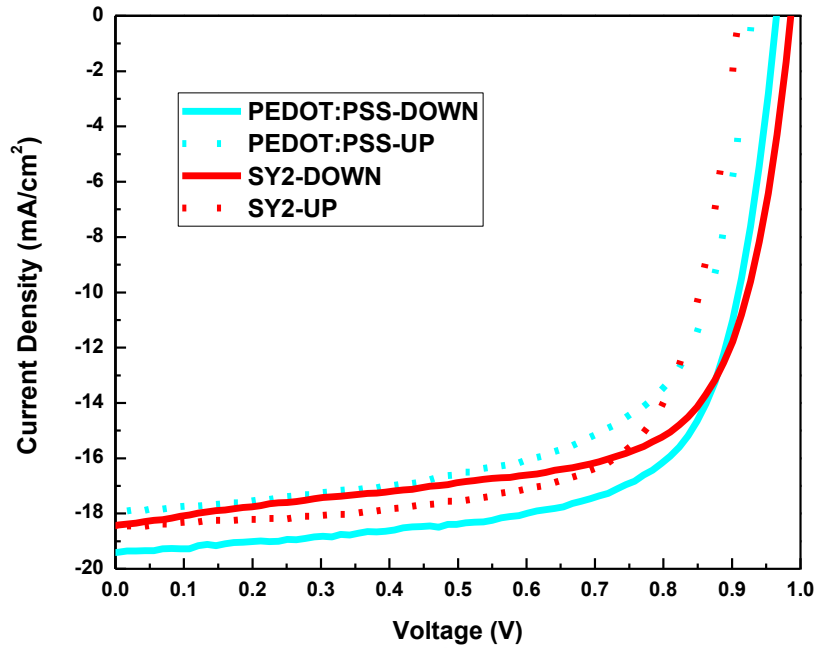


圖 3-20 SY2 與 PEDOT:PSS 的正逆掃 $J-V$ 曲線

我們以 SY 系列中效率最高的 SY2 與標準物 PEDOT:PSS 作為代表，可以發現相較於 n-i-p 結構它們沒有明顯的遲滯現象，這可能與 PC₆₁BM/Perovskite 之間更快的電荷傳輸以及無添加劑有關。

3-7-1 光激發螢光光譜與時間解析光激發螢光光譜(Time-Resolved Photoluminescence, TRPL)及光激發螢光光譜(Photoluminescence, PL)

為了瞭解 SY 系列的電洞提取能力，我們以 ITO/HTM/Perovskite 的結構進行 PL 與 TRPL 的測量，得到圖 3-21 與圖 3-22。

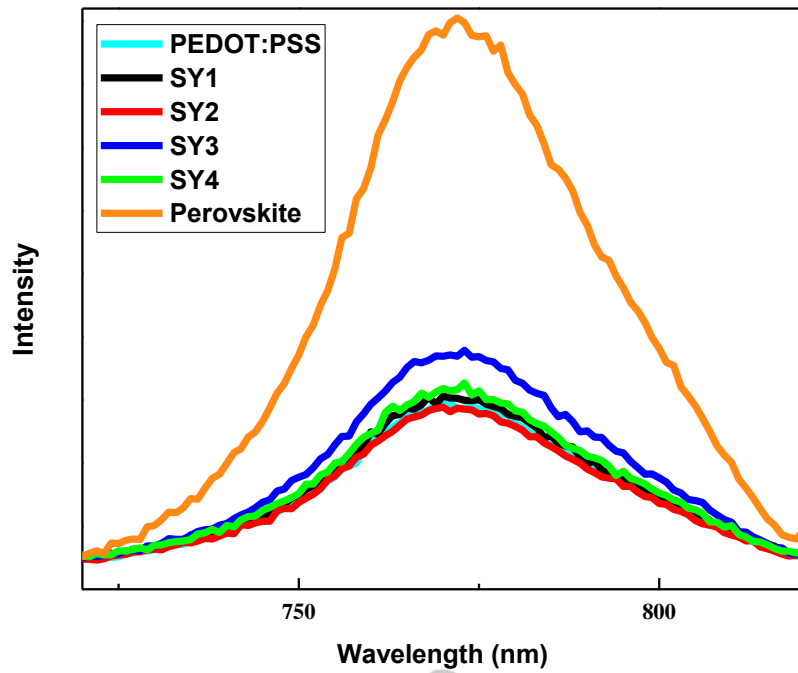


圖 3-21 SY 系列 I 型 p-i-n 結構的 PL 光譜

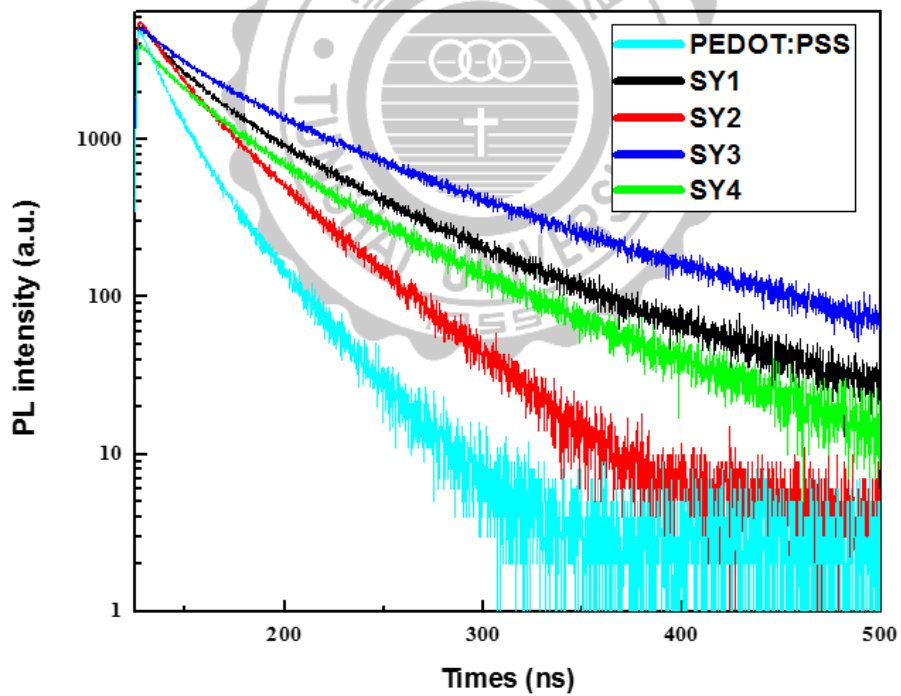


圖 3-22 SY 系列 I 型 p-i-n 結構的 TRPL 曲線

從圖 3-21 能看到 SY 系列與表準物 PEDOT:PSS 皆能有效的提取電洞，也就是傳遞電子至 Perovskite 的 HOMO，而圖 3-22 則代表 HTM

提取電洞的速度，其中在 SY 系列中皆以 SY2 表現最好，與前文有相同的趨勢。

3-7-2 薄膜形態的研究

為了進一步探討 SY 系列對元件特性的影響，我們以 ITO/HTM/Perovskite 的結構進行了原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope, AFM)、高解析場發掃描式電子顯微鏡 (Field-emission scanning electron microscope, FE-SEM) 與 X 射線繞射儀 (X-ray Diffractometer, XRD) 的測量，並測試 SY 系列的疏水性，分別得到圖 3-23、圖 3-24、圖 3-25 與圖 3-26。

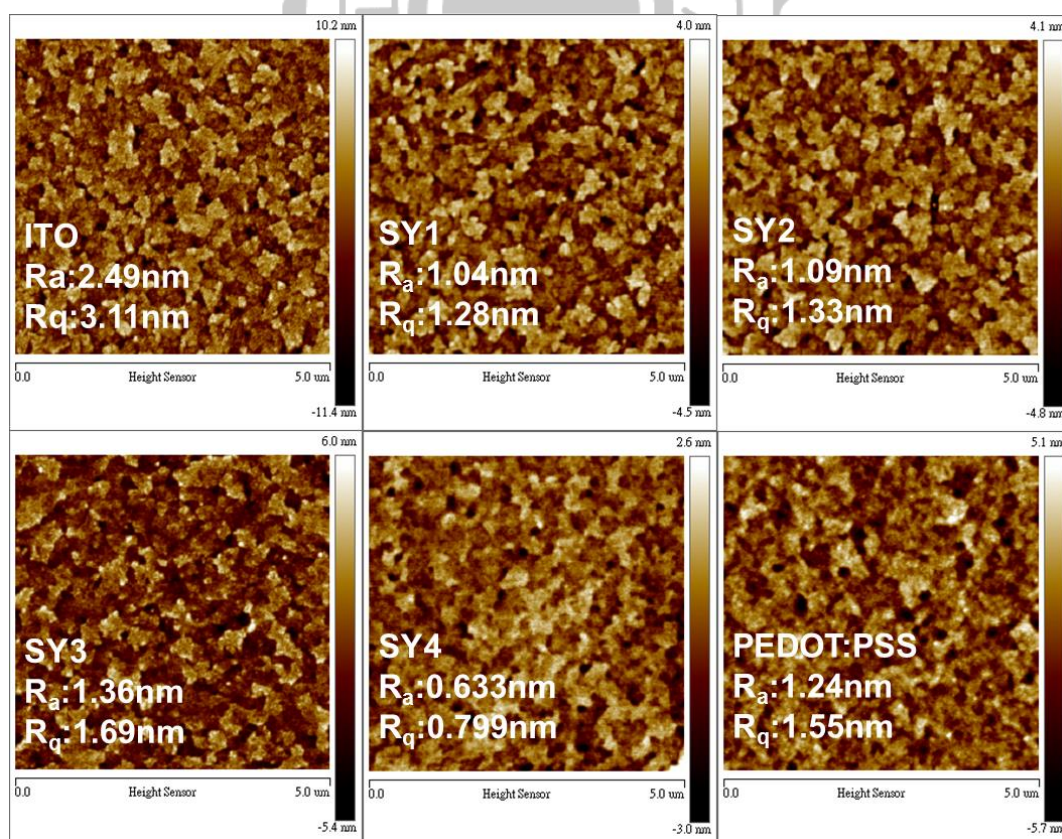


圖 3-23 SY 系列 I 型 p-i-n 結構的 AFM 形貌

我們使用 AFM 觀察在不同的 HTM 材料上的鈣鈦礦層的平整性，由圖 3-23 可以得知，在以 SY 系列作為 HTM 後，鈣鈦礦層皆有良好的平整性，其中 SY1、SY2 與 SY4 具有比標準物 PEDOT:PSS 更好的平整性。

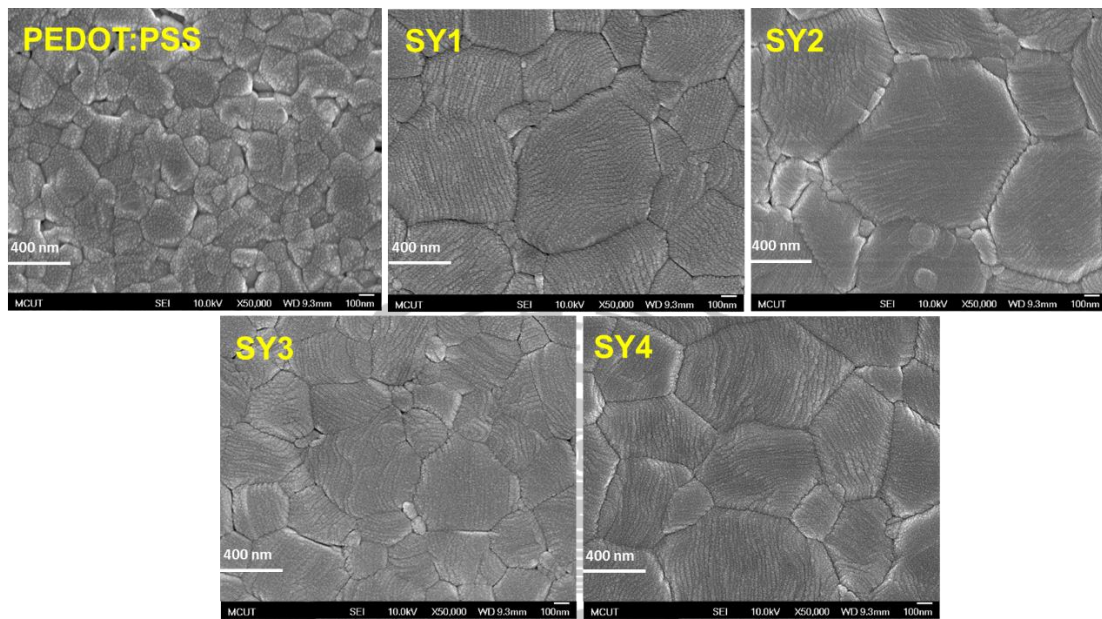


圖 3-24 SY 系列 I 型 p-i-n 結構的 FE-SEM 俯照

我們以 FE-SEM 觀察在不同的 HTM 材料上的鈣鈦礦晶格，由圖 3-24 可以得知，與標準物 PEDOT:PSS 相比，在以 SY 系列作為 HTM 後，鈣鈦礦層品質有明顯的提升，更均勻、更大的粒徑尺寸(直徑約 0.7-1.2 μm)並且沒有明顯的孔洞，其中 SY2 與 SY4 相較於各自對應的 SY1 與 SY3 的提升幅度更大，這可能與醯胺官能基有關。在前文(圖 1-5)便有提到，隨著鈣鈦礦粒徑尺寸的增大可以提升電池元件的效率，而這裡所觀察到的結果也印證了表 3-6，此外圖 3-19 中吸光度

的增強也可能與此有關。

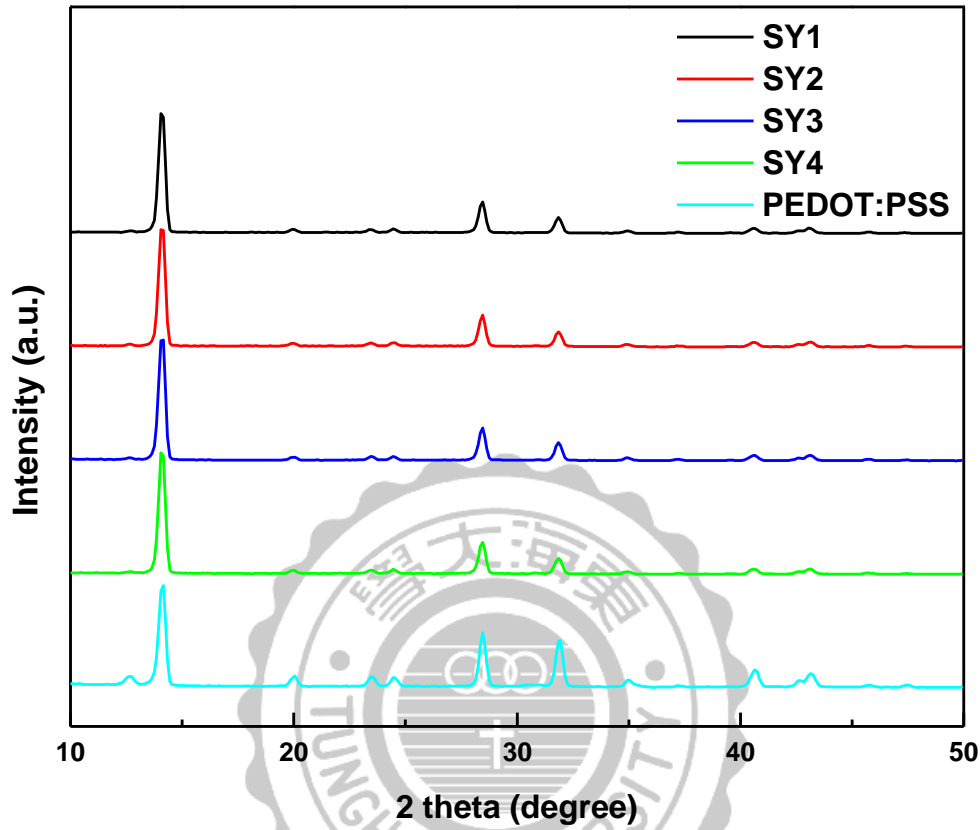


圖 3-25 SY 系列 I 型 p-i-n 結構的 XRD 圖譜

我們以 XRD 觀察鈣鈦礦晶格的特徵峰，可以看出 SY 系列與標準物 PEDOT:PSS 的特徵峰位置皆相同且訊號更強。這表示 SY 系列的晶形與 PEDOT:PSS 相同且晶體更大，此結果與圖 3-24 互相印證。另外 PEDOT:PSS 在“*”位置顯示出較為明顯的 PbI_2 的特徵峰，代表著鈣鈦礦晶格生長的不完全。

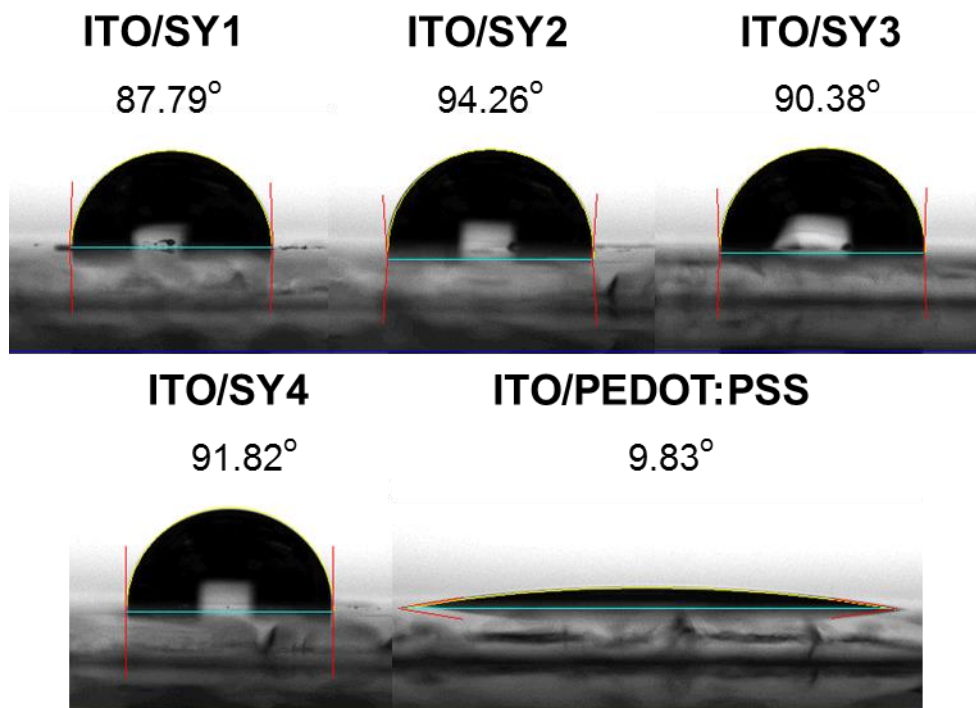


圖 3-26 SY 系列的疏水性測試

我們針對 SY 系列進行疏水性的測試，從圖 3-26 得知 SY1-SY4 薄膜表面與水的接觸角依序為 87.79°、94.26°、90.38° 以及 91.82°，而標準物 PEDOT:PSS 則為 9.83°，這表示 SY 系列皆有良好的疏水性質，而其中以具有醯胺的 SY2 與 SY4 表現更好。

基於上述薄膜形態的研究，包括了良好的平整性、有助於鈣鈦礦晶格生長的特性與優異的疏水性質，我們決定將 SY 系列作為界面層來修飾與其能階匹配的 NiO_x 來作為電洞傳輸層。

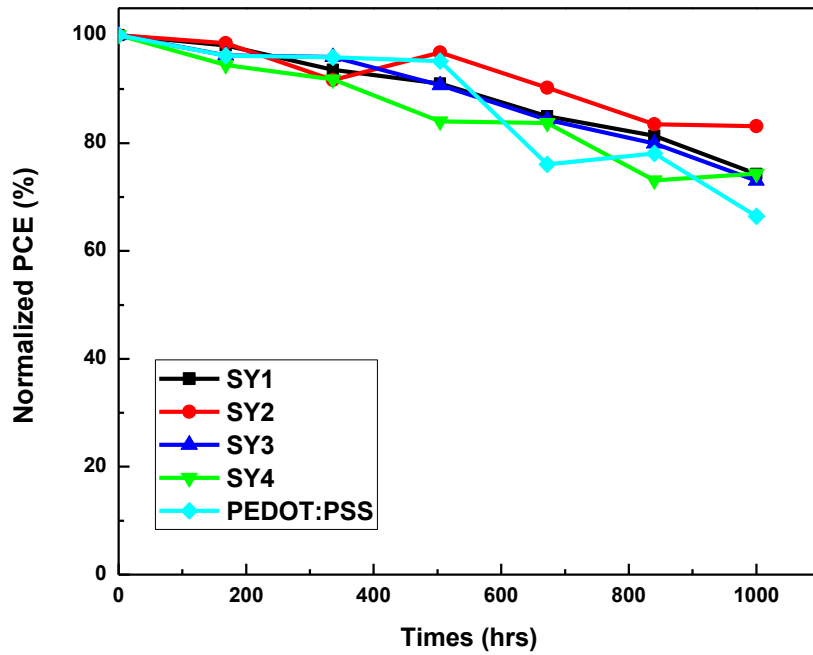


圖 3-27 SY 系列 I 型 p-i-n 結構元件的穩定性測試

此外我們將元件置於氫氣環境下 1000 小時進行穩定性測試，從圖 3-27 得知 SY 系列的穩定性比 PEDOT:PSS 好一些，這可能是因為 PEDOT:PSS 具有酸性，會腐蝕其他層材料。其中 SY2 在 1000 小時後仍保有原來效率的 83%，而 PEDOT:PSS 僅剩原來效率的 66%。

3-8 II型 p-i-n 結構的元件特性

將p-i-n結構元件 (ITO/HTM/(SY series)/Perovskite/PC₆₁BM/BCP/Ag) 進行*J-V*曲線正逆掃以及EQE的測量，分別得到圖3-28、圖3-29與圖3-30，並將各項數據列於表3-7，此外以ITO/HTM/Perovskite的結構進行UV-Vis的測量，得到圖3-31。

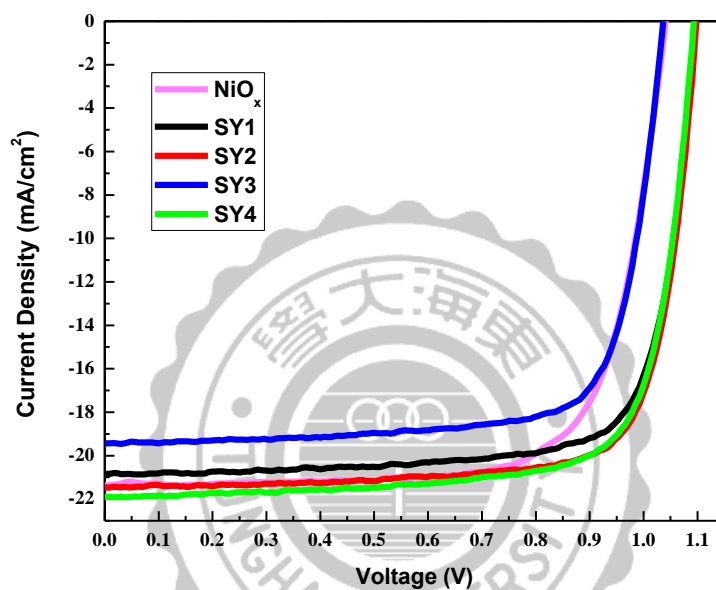


圖 3-28 SY 系列 II 型 p-i-n 結構的 *J-V* 曲線

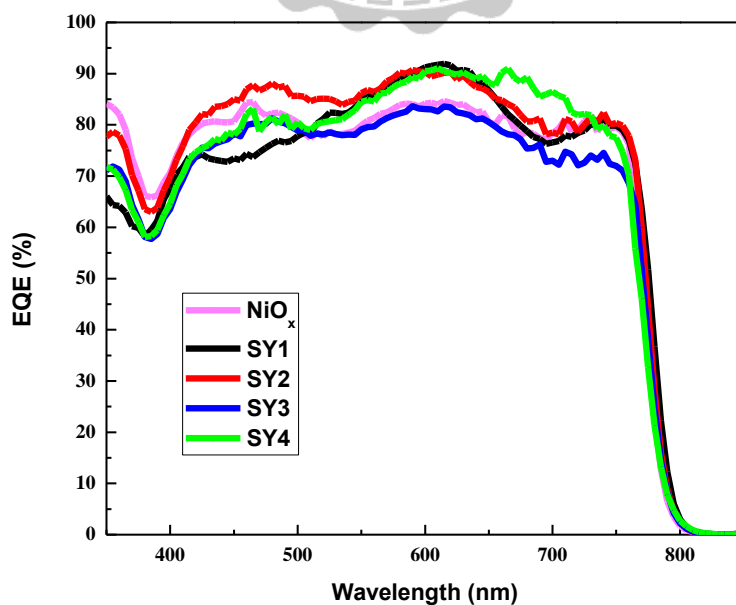


圖 3-29 SY 系列 II 型 p-i-n 結構的外部量子效率

表 3-7 SY 系列 II 型 p-i-n 的元件效率

Device	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
NiO _x	21.37	1.042	72.9	16.241
NiO _x /SY1	20.85	1.099	76.7	17.565
NiO _x /SY2	21.44	1.102	77.5	18.308
NiO _x /SY3	20.14	1.060	71.7	15.305
NiO _x /SY4	21.91	1.097	75.5	18.159

在p-i-n結構的元件中，未經修飾的NiO_x具有16.24%的效率，而在經過SY系列修飾之後，除了SY3之外其它效果都非常好，SY4具有18.16%的光電轉換效率，而SY2具有SY系列中最高的轉換效率18.31%， J_{sc} 為21.44 mA/cm²， V_{oc} 為1.102 V，FF為77.5%。從表3-7可以觀察到SY2與SY4的 J_{sc} 稍微有所提升，與圖3-29的EQE趨勢相同，FF的部分除了SY3之外也都明顯變高，代表元件具有更高的品質，而 V_{oc} 更是全部都明顯的提高。其中具有醃胺的SY2與SY4依舊顯示出比SY1與SY3更高的效率，與I型p-i-n結構有相同的趨勢，說明它們可能確實發揮出增長鈣鈦礦晶體的特性。

此外從圖3-31能觀察到經過SY系列修飾後，吸光度都有提升，其中以SY2提升最多，這應該與前文一樣是因為鈣鈦礦晶格的成長所造成。從圖3-30則可以得知II型p-i-n結構依然沒有明顯的遲滯現象，代表測量出的光電轉換效率貼近實際效果。

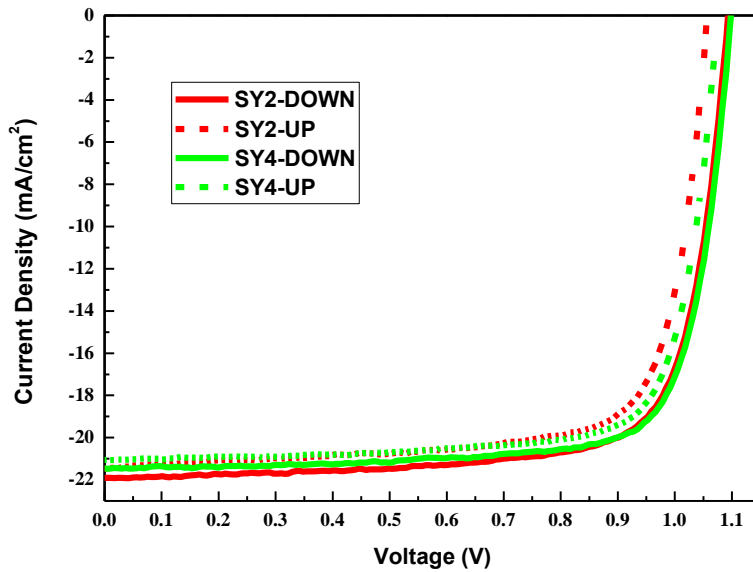


圖 3-30 SY2 與 SY4 的正逆掃 J - V 曲線

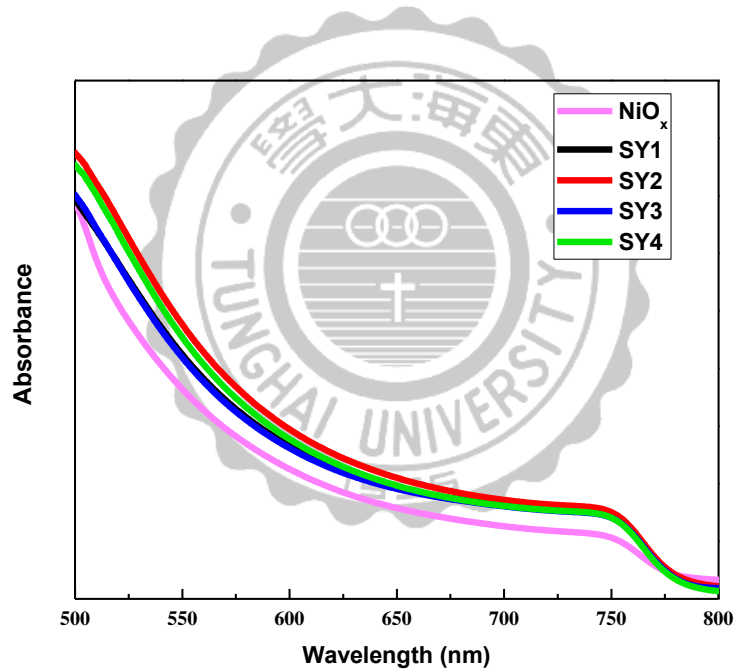


圖 3-31 SY 系列 II 型 p-i-n 結構的 UV-Vis 吸收光譜

3-8-1 光激發螢光光譜與時間解析光激發螢光光譜(Time-Resolved Photoluminescence, TRPL)及光激發螢光光譜 (Photoluminescence, PL)

為了瞭解經過SY系列修飾後的電洞提取能力是否發生改變，我

們以ITO/NiO_x/(SY series)/Perovskite的結構進行PL與TRPL的測量，分別得到圖3-32與圖3-33。

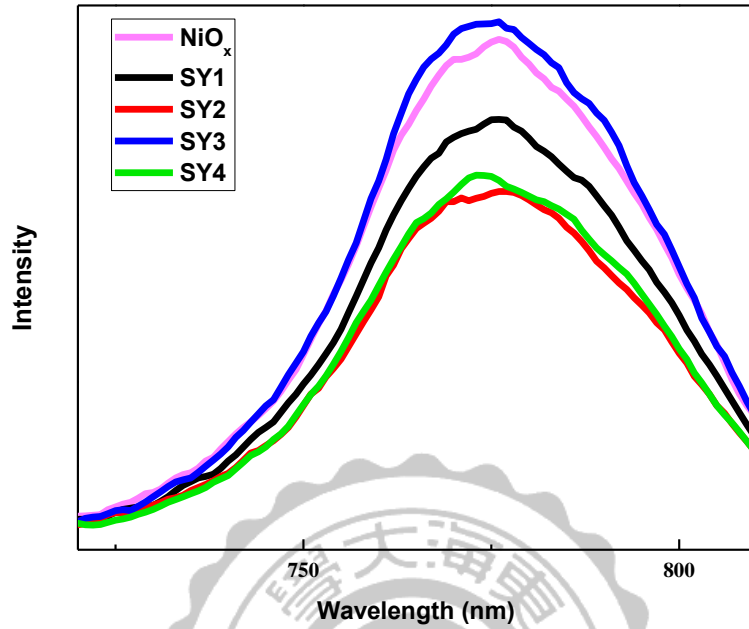


圖 3-32 SY 系列 II 型 p-i-n 結構的 PL 光譜

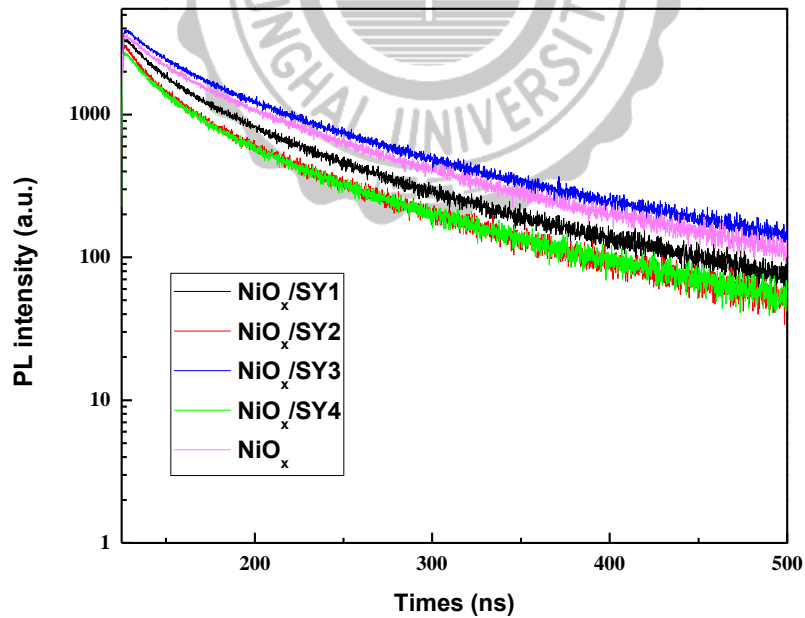


圖 3-33 SY 系列 II 型 p-i-n 結構的 TRPL 曲線

從圖 3-32 與圖 3-33 能觀察到在經過修飾後，除了 SY3 之外皆有更有效的提取電洞能力以及更快的提取速度，其中在 SY 系列中皆以

SY2 表現最好，與前文有相同的趨勢。

3-8-2 薄膜形態的研究

為了進一步探討經過 SY 系列修飾後對元件特性的影響，我們以 ITO/NiO_x/(SY series)/Perovskite 的結構進行了原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope, AFM)、高解析場發掃描式電子顯微鏡 (Field-emission scanning electron microscope, FE-SEM) 與 X 射線繞射儀 (X-ray Diffractometer, XRD) 的測量，並測試修飾前後的疏水性，分別得到圖 3-34、圖 3-35、圖 3-36 與圖 3-37。

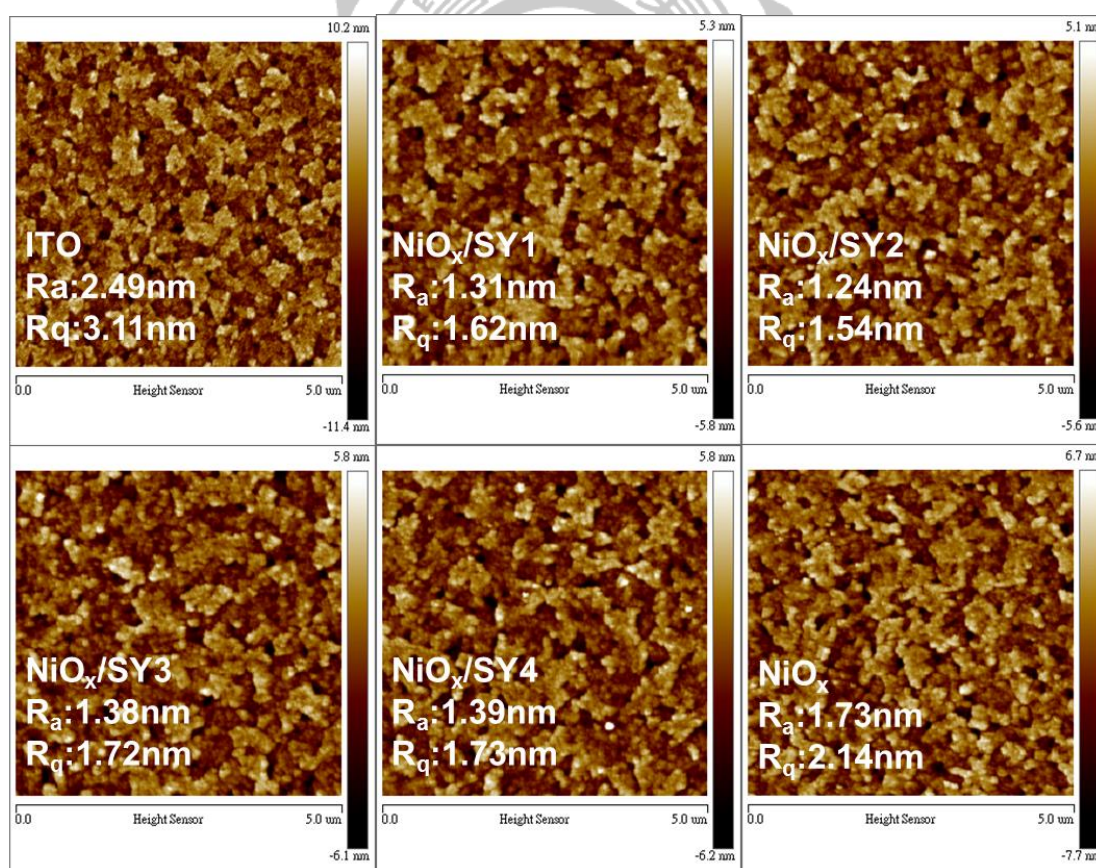


圖 3-34 SY 系列 II 型 p-i-n 結構的 AFM 形貌

我們使用 AFM 觀察經過 SY 系列修飾前後的鈣鈦礦層平整性，

由圖 3-34 可以得知，與未修飾前相比，在以 SY 系列修飾後鈣鈦礦層的平整性皆有些微的提升。

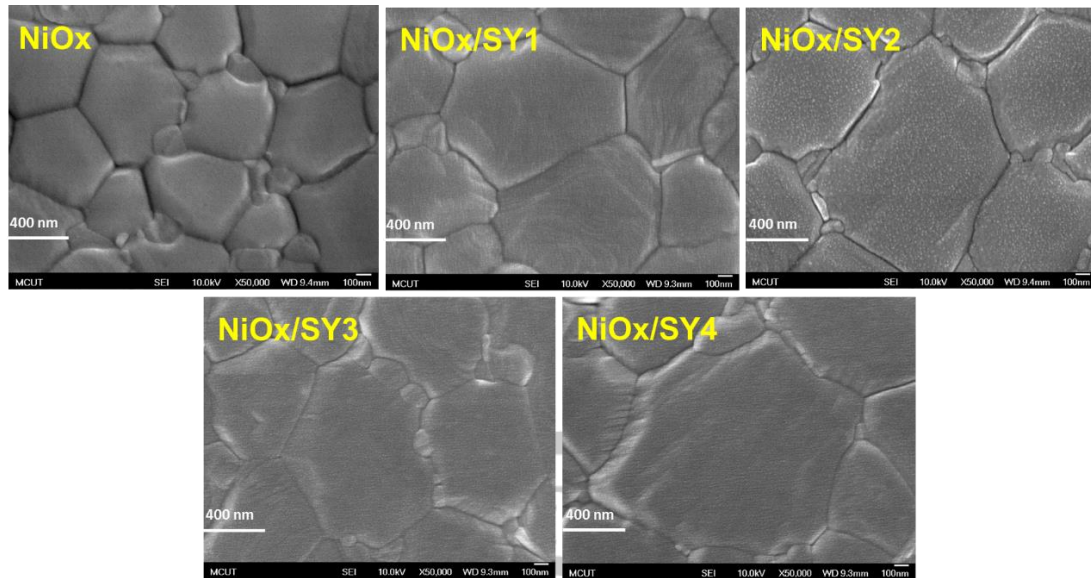


圖 3-35 SY 系列 II 型 p-i-n 結構的 FE-SEM 俯照

我們以 FE-SEM 觀察經過 SY 系列修飾前後的鈣鈦礦晶格，由圖 3-35 可以得知，與未修飾前相比，在以 SY 系列修飾後鈣鈦礦層品質有明顯的提升，具有更均勻、更大的粒徑尺寸，其中一樣以 SY2 與 SY4 相較於各自對應的 SY1 與 SY3 的提升幅度更大，而這裡所觀察到的結果也印證了表 3-7。

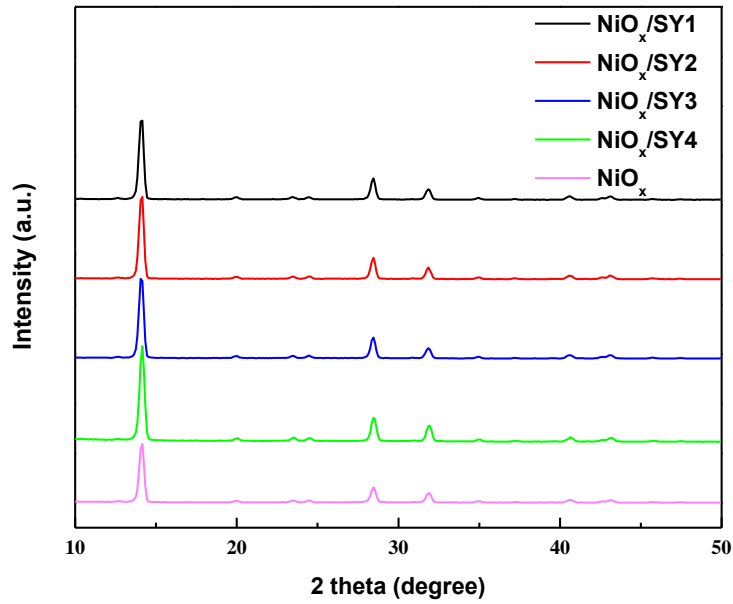


圖 3-36 SY 系列 II 型 p-i-n 結構的 XRD 圖譜

我們以 XRD 觀察鈣鈦礦晶格的特徵峰，從圖 3-36 可以看出經過 SY 系列修飾前後的特徵峰位置皆相同且修飾後的訊號更強。此結果能與圖 3-35 互相印證。

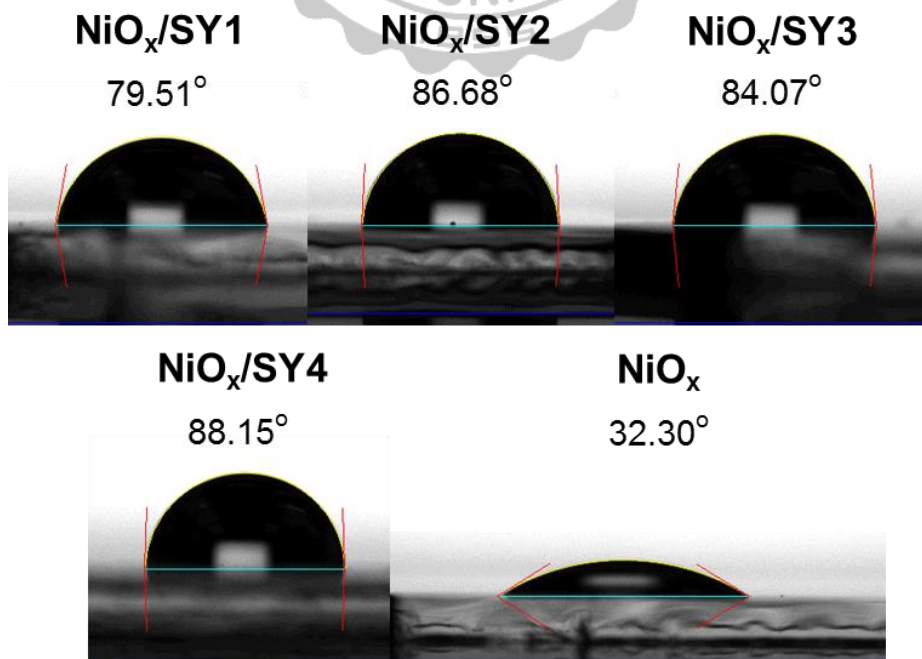


圖 3-37 SY 系列修飾前後的疏水性測試

我們測量 NiO_x 被 SY 系列修飾前後的疏水性變化，從圖 3-37 得知以 SY1-SY4 修飾後，表面與水的接觸角依序為 79.51° 、 86.68° 、 84.07° 以及 88.15° ，未經修飾的 NiO_x 則為 32.30° ，這表示修飾後疏水性得到大幅的提升，而其中依然以具有醯胺的 SY2 與 SY4 表現更好。

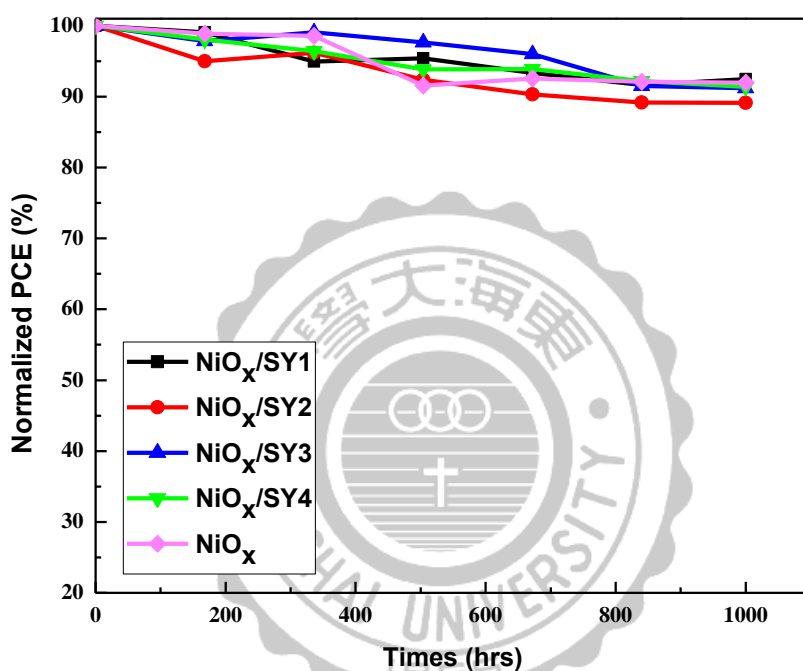


圖 3-38 SY 系列 II 型 p-i-n 結構元件的穩定性測試

從圖 3-38 可以看到 SY 系列 II 型 p-i-n 結構的元件，在 NiO_x 修飾前後的穩定性沒有太大的改變，但都顯示出非常優異的穩定性，在氬氣環境經過 1000 小時後都還保有原來效率 90%，這主要是因為 NiO_x 身為無機氧化物本身便有很好的穩定性。

3-8-3 X 光吸收近邊緣結構 (X-ray Absorption Near-Edge Structures, XANES) 與 X 光延伸吸收細微結構 (Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS)

為了進一步探討與證明醃胺官能基與鈣鈦礦晶格生長之間的關係，我們以 ITO/SY1(SY2)/Perovskite 的結構，針對 Perovskite 中的鉛 (Pb) 進行 X 光吸收細微結構 (X-ray absorption fine structure, XAFS) 的測量，分別經過計算分別得到 XANES(圖 3-39)與 EXAFS(圖 3-40)。

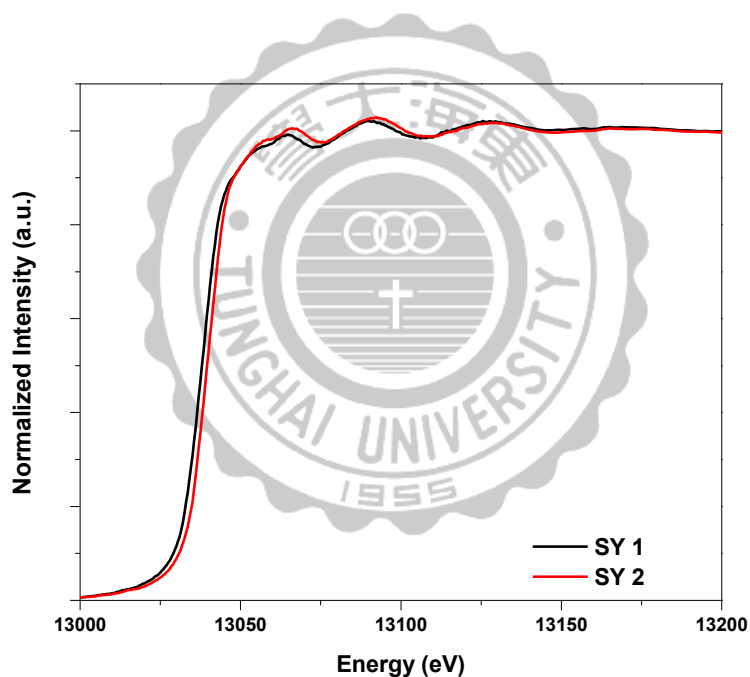


圖 3-39 SY1 與 SY2 的 XANES 圖譜

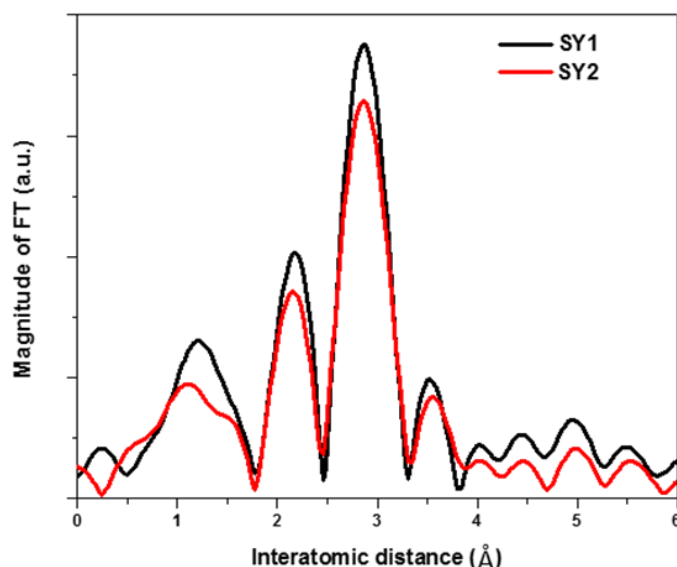


圖 3-40 SY1 與 SY2 的 EXAFS 圖譜

圖 3-39 代表的是在 SY1 與 SY2 作為 HTM 的兩種案例中 Pb 的氧化態，可以看出 SY2 的氧化電位要比 SY1 更大，這代表在 SY2 案例中 Pb 的氧化態更高，我們推測 SY2 的醯胺官能基使其成為一種路易斯鹼進而和 Pb 互相作用，因此能降低鈣鈦礦晶格的缺陷使其生長得更好。圖 3-40 代表的則是 Pb 與其周圍原子的距離，能看到在 0-2 Å 範圍的區域 SY2 比 SY1 多出不同的特徵峰，代表在 SY2 案例中 Pb 的附近有更多不同的原子與它作用，與圖 3-39 互相印證。

我們推測上述在 p-i-n 結構中發生的情形沒有在 n-i-p 結構發生，這可能是因為兩者旋塗順序不同所造成的結果，在 p-i-n 結構中我們取 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 前驅液於 SY 系列上並進行旋塗、熱退火，使其沉積、結晶成為薄膜。而在 n-i-p 結構中卻是在鈣鈦礦層結晶完成後才將 SY 系列旋塗其上，因此難以達成相同效果。

第四章 結論

我們設計、合成了SY1-SY4四個電洞傳輸材料並應用在鈣鈦礦太陽能電池中，它們具有良好的熱穩定性以及合適的能階，其中在n-i-p結構中我們得到以SY1為最高的光電轉換效率13.92%， J_{sc} 為20.67 mA/cm²， V_{oc} 為0.958 V，FF為70.3%。

在p-i-n結構中，我們得到以SY2為最高的光電轉換效率12.19%， J_{sc} 為18.42 mA/cm²， V_{oc} 為0.983 V，FF為70.2%，與標準物PEDOT:PSS (12.72%)非常接近。我們發現SY系列具有良好的疏水性與平整性，其中具有醯胺官能基的SY2與SY4更是表現出能增長鈣鈦礦晶格粒徑尺寸的特性。因此我們以NiO_x作為電洞傳輸層，並用SY系列作為界面層來進行修飾，大幅提升了疏水性質，其中未經修飾的NiO_x表現出的光電轉換效率為16.24%，而在經過SY系列的修飾後以SY2的18.31%最高， J_{sc} 為21.44 mA/cm²， V_{oc} 為1.102 V，FF為77.5%，此外SY4的效率也高達18.16%，這樣的結果無疑是非常成功的。

我們發現醯胺官能基作為一種路易斯鹼能夠與CH₃NH₃PbI₃中的Pb互相作用，因此能降低鈣鈦礦晶格的缺陷使其生長得更好，大幅提升鈣鈦礦層薄膜的品質，這顯示出醯胺官能基在HTM設計中的巨大潛力。

參考文獻

- [1] <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
- [2] A. Kojima , K. Teshima , Y. Shirai and T. Miyasaka. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 6050.
- [3] H. -S. Kim, C. -R. Lee, J. -H. Im, K. -B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S. -J. Moon, H. -B. Robin, J. -H. Yum, J. E. Moser, M. Grätzel and N. -G. Park. *Scientific Reports*, **2012**, *2*, 591
- [4] L. Meng , J. You , T.-F. Guo and Y. Yang. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 155.
- [5] M. Xiao, F. Huang, W. Huang, Y. Dkhissi, Y. Zhu, J. Etheridge, A. G. -Weale, U. Bach, Y. -B. Cheng, and L. Spiccia. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 1.
- [6] Z. Hu, W. Fu, L. Yan, J. Miao, H. Yu, Y. He, O. Goto, H. Meng, H. Chen and W. Huang. *Chem. Sci.*, **2016**, *7*, 5007.
- [7] L.-H. Xie, F. Liu, C. Tang, X.-Y. Hou, Y.-R. Hua, Q.-L. Fan and W. Huang. *Org. Lett.*, **2006**, *8*, 2787.
- [8] K. Liu, Y. Yao, J. Wang, L. Zhu, M. Sun, B. Ren, L. Xie, Y. Luo, Q. Meng and X. Zhan, *Mater. Chem. Front.*, **2017**, *1*, 100.
- [9] Y.-C. Chen, S.-K. Huang, S.-S. Li, Y.-Y. Tsai, C.-P. Chen and Y. J. Chang. *ChemSusChem*. **2018**, *11*, 3225.
- [10] H. Choi, S. Park, S. Paek, P. Ekanayake, M. K. Nazeeruddin and J. Ko. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*, 19136.
- [11] S. Paek, P. Qin, Y. Lee, K. T. Cho, P. Gao, G. Grancini, E. Oveisi, P. Gratia, K. Rakstys, S. A. Al-Muhtaseb, C. Ludwig, J. Ko and M. K. Nazeeruddin. *Adv. Mater.*, **2017**, *29*, 1606555.

- [12] K. Rakstys, S. Paek, P. Gao, P. Gratia, T. Marszalek, G. Grancini, K. T. Cho, K. Genevicius, V. Jankauskas, W. Pisula and M. K. Nazeeruddin. *J. Mater. Chem. A*, **2017**, *5*, 7811.
- [13] K. Kranthiraja, H. Kwon, Y.-S. Gal, J. W. Lee and S.-H. Jin. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2018**, *660*, 54.
- [14] X. Yin, L. Guan, J. Yu, D. Zhao, C. Wang, N. Shrestha, Y. Han, Q. An, J. Zhou, B. Zhou, Y. Yu, C. R. Grice, R. A. Awni, F. Zhang, J. Wang, R. J. Ellingson, Y. Yan and W. Tang, *Nano Energy*, **2017**, *40*, 163.
- [15] J. Zhang, B. Xu, M. B. Johansson, N. Vlachopoulos, G. Boschloo, L. Sun, E. M. J. Johansson and A. Hagfeldt, *ACS Nano* **2016**, *10*, 6816.
- [16] C. -M. Hsieh, Y. -S. Liao, Y. -R. Lin, C. -P. Chen, C. -M. Tsai, E. W. -G. Diau and S. -C. Chuang, *RSC Adv.*, **2018**, *8*, 19610.
- [17] Y. Lee, S. Lee, G. Seo, S. Paek, K. T. Cho, A. J. Huckaba, M. Calizzi, D. -w. Choi, J. -S. Park, D. Lee, H. J. Lee, A. M. Asiri and M. K. Nazeeruddin. *Adv. Sci.* **2018**, *5*, 1800130.

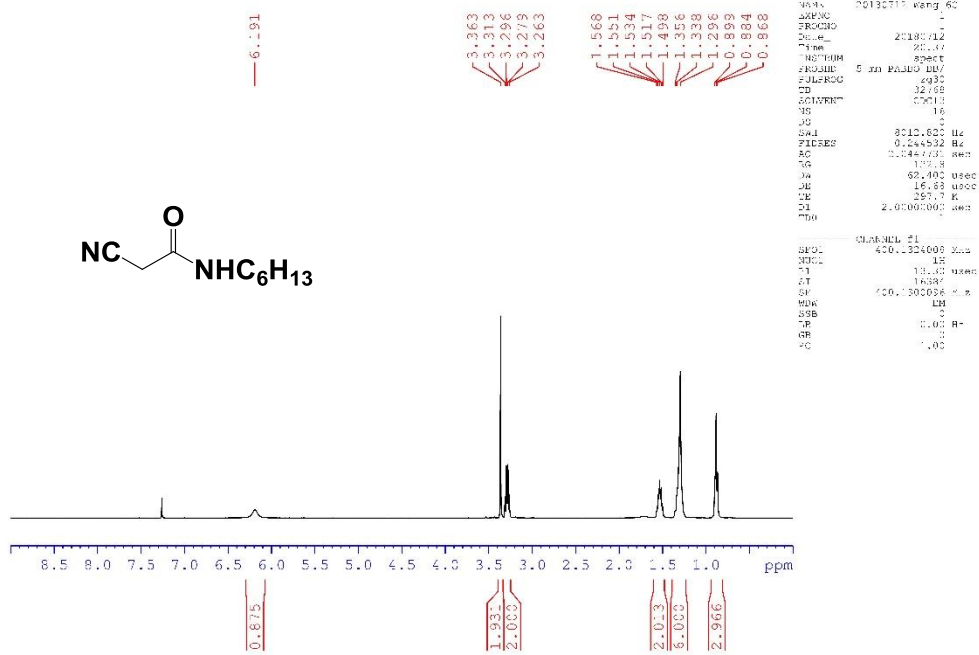
光譜附圖

核磁共振光譜

^1H and ^{13}C NMR spectra

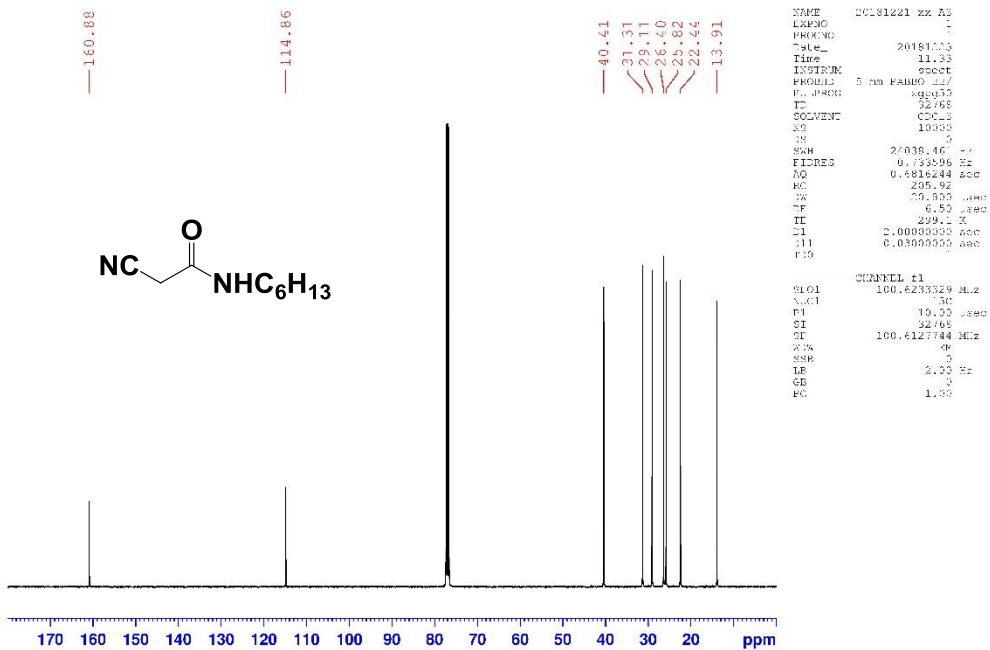


20180712-xxxx-60



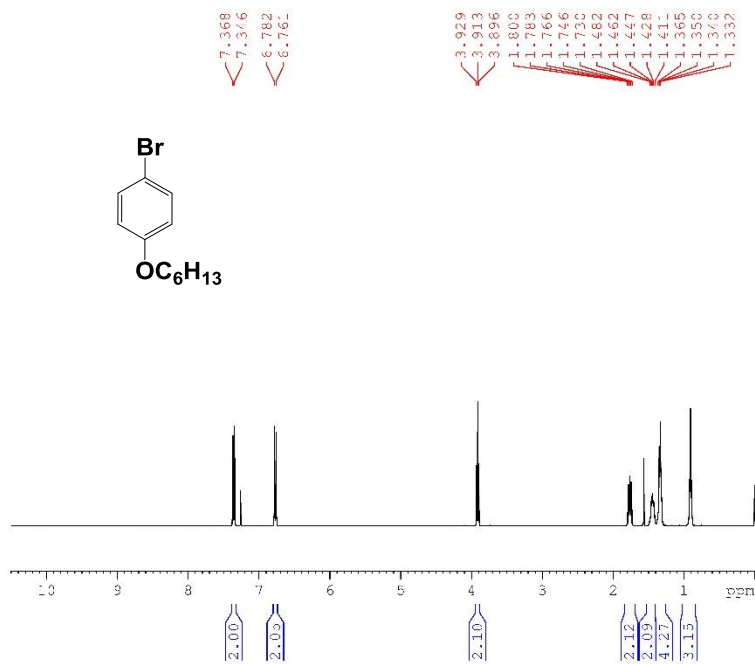
附圖 1 化合物 A1 的 ¹H 光譜圖

20181221-xx-A3



附圖 2 化合物 A1 的 ¹³C 光譜圖

20190220-ru-530

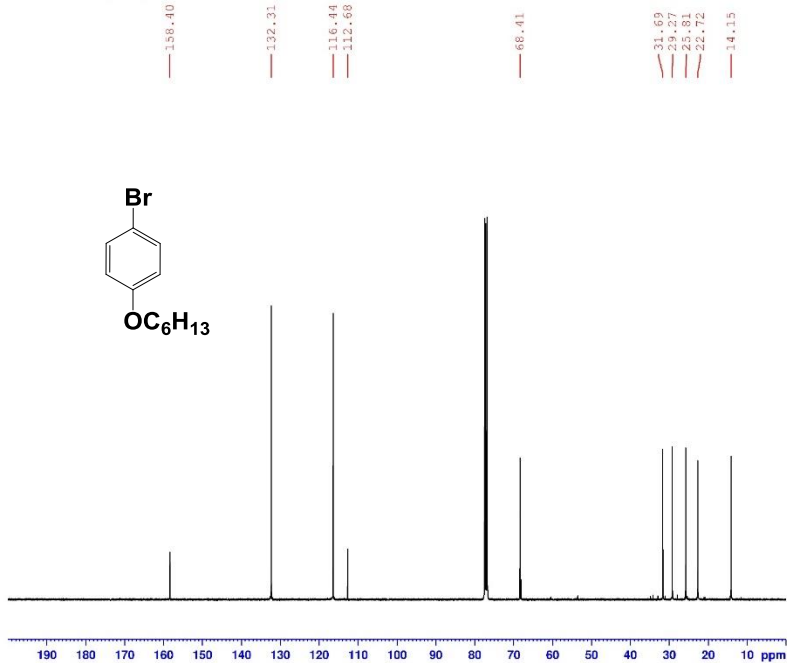


```

NAME      20190220-ru-530
EXPNO    1
PROCNO   1
Date_    20 09 2011
Time     7.27
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm PABBO BB/
PULPROG  zgpg30
TD        32768
SOLVENT  CDCl3
NS        0
DS        0
SWH       602.826 Hz
FIDRES    0.227532 Hz
AQ         2.0467931 sec
RG         128.00
DE         52.400 usec
TE         300.2 K
D1         2.0000000 sec
DELTA     0.0000000 sec
===== CHANNEL f1 =====
NUC1      13C
NUC2      1H
PC        1.00
  
```

附圖 3 化合物 0 的 ¹H 光譜圖

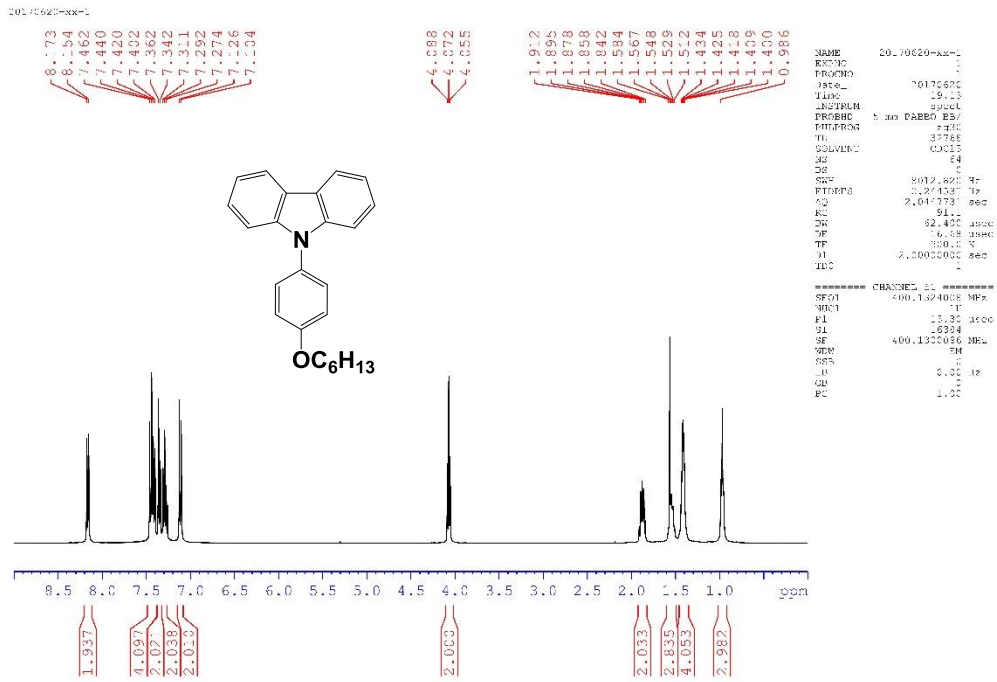
20181212-ru-530



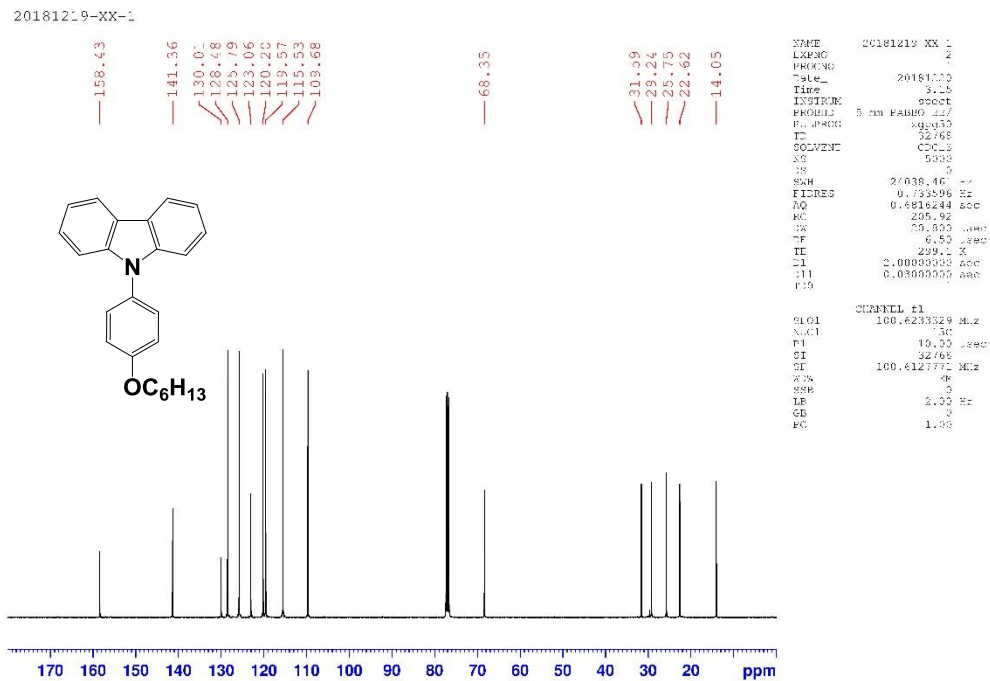
```

NAME      20181212-ru-530
EXPNO    2
PROCNO   1
Date_    20181214
Time     1.36
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm PABBO BB/
PULPROG  zgpg30
TD        32768
SOLVENT  CDCl3
NS        0
DS        0
SWH       24038.461 Hz
FIDRES    0.133395 Hz
AQ         0.6816244 sec
RG         205.92
DE         20.800 usec
TE         299.9 K
D1         2.0000000 sec
DELTA     0.0300000 sec
===== CHANNEL f1 =====
NUC1      13C
NUC2      1H
PC        1.00
  
```

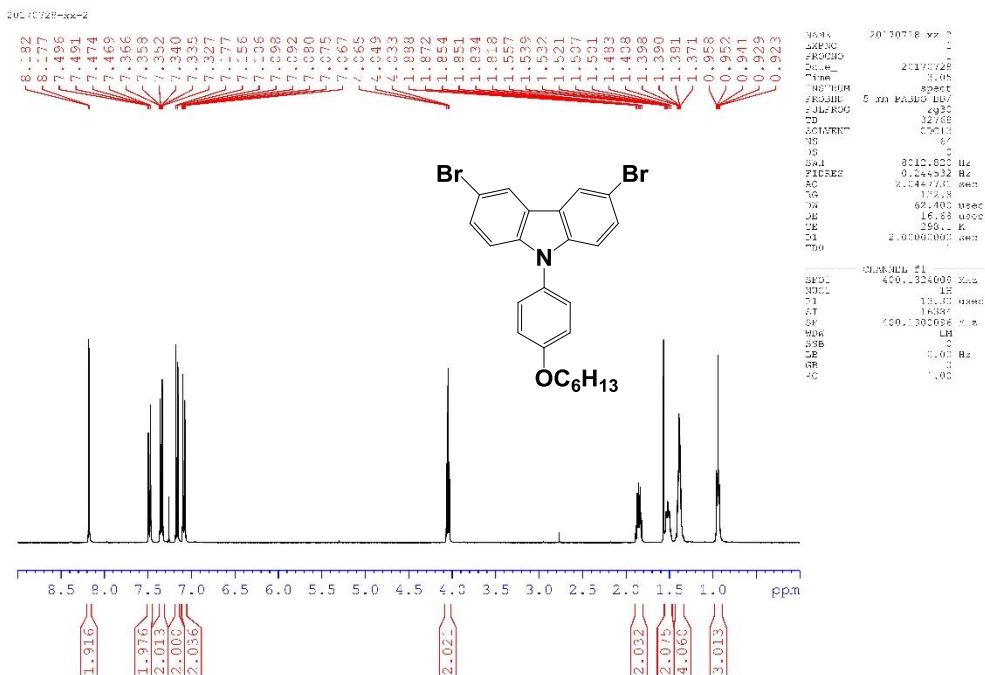
附圖 4 化合物 0 的 ¹³C 光譜圖



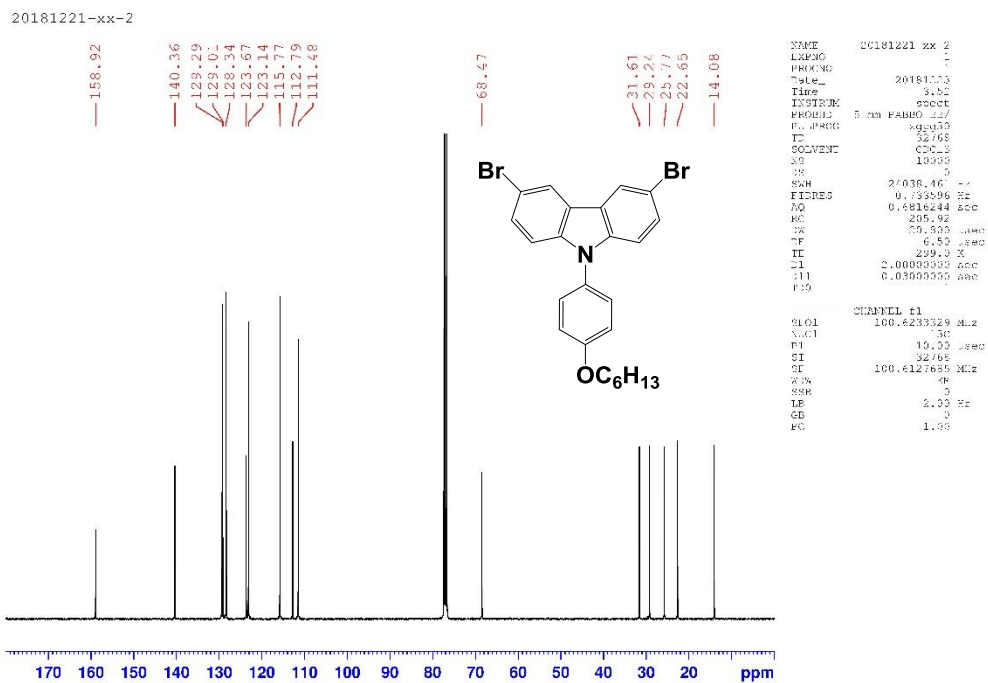
附圖 5 化合物 1 的 ^1H 光譜圖



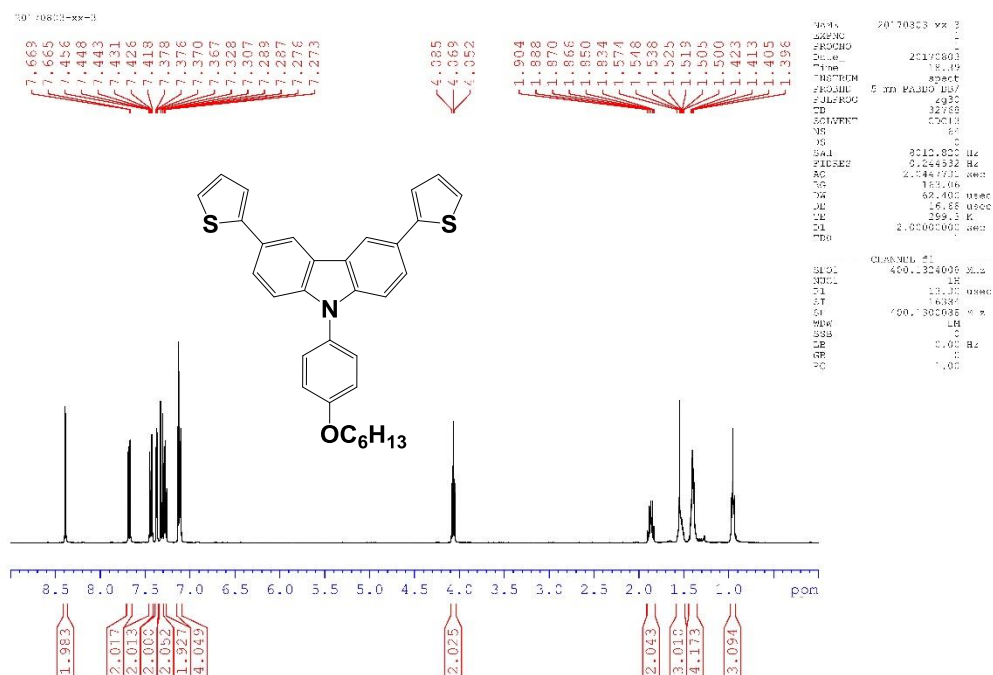
附圖 6 化合物 1 的 ^{13}C 光譜圖



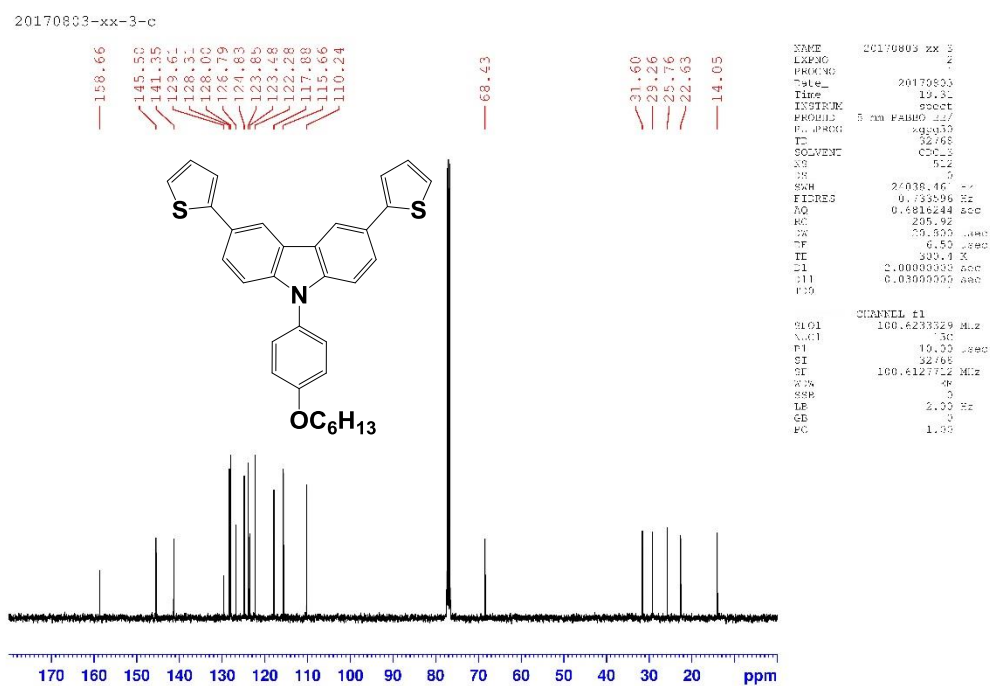
附圖 7 化合物 2 的 ^1H 光譜圖



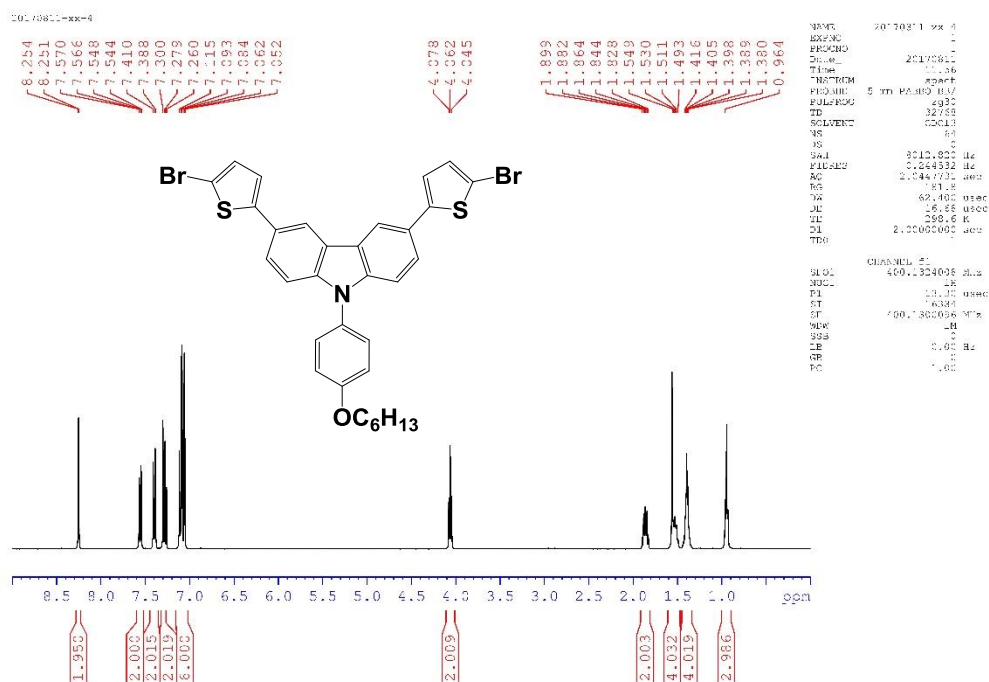
附圖 8 化合物 2 的 ^{13}C 光譜圖



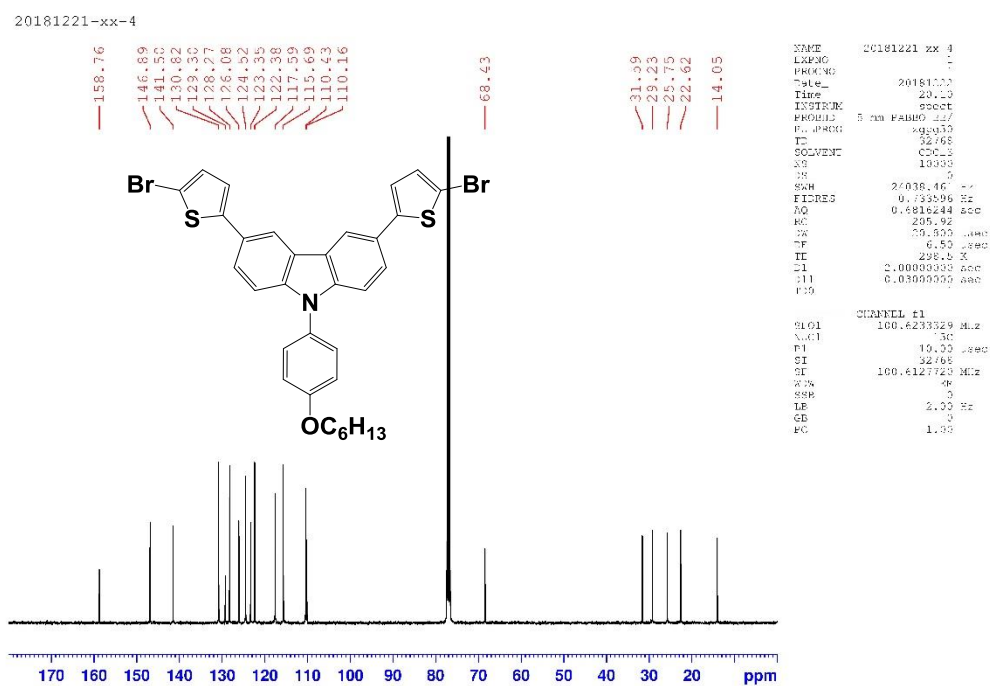
附圖 9 化合物 3 的 ¹H 光譜圖



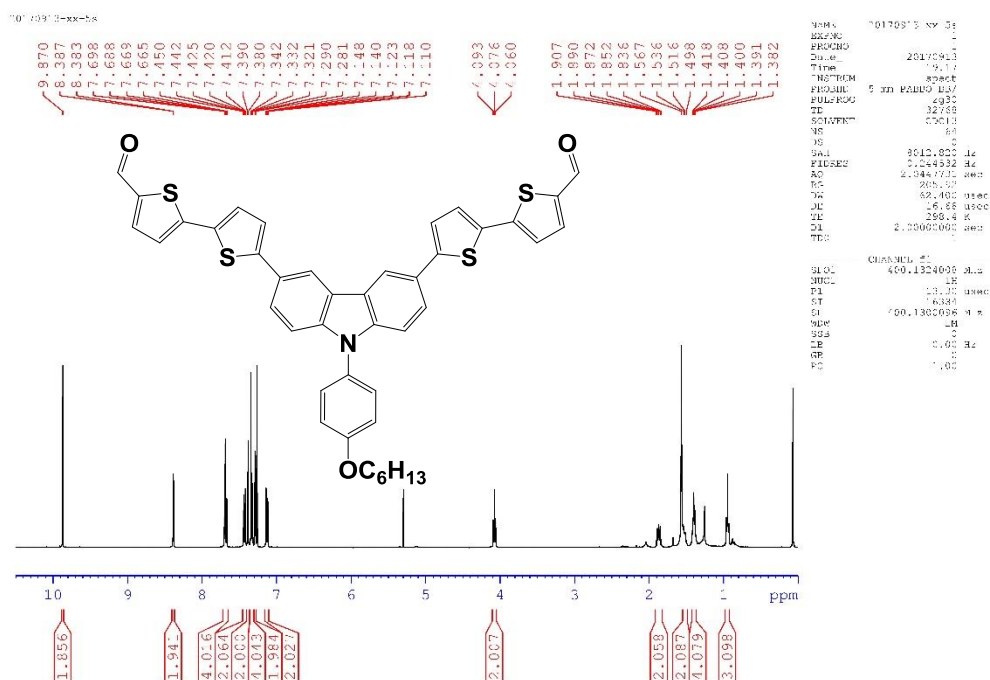
附圖 10 化合物 3 的 ¹³C 光譜圖



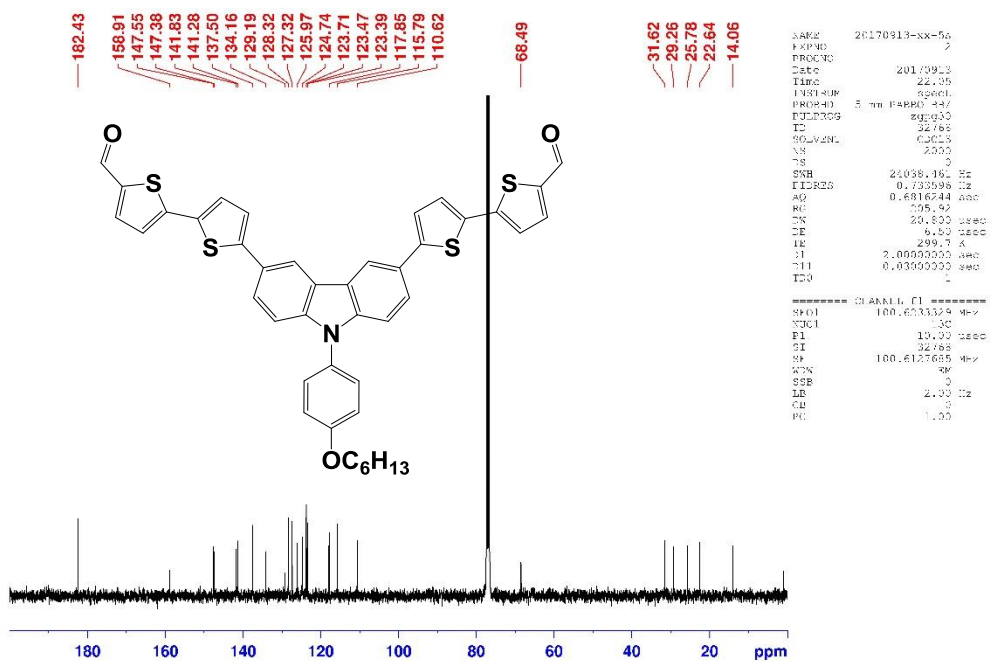
附圖 11 化合物 4 的 ^1H 光譜圖



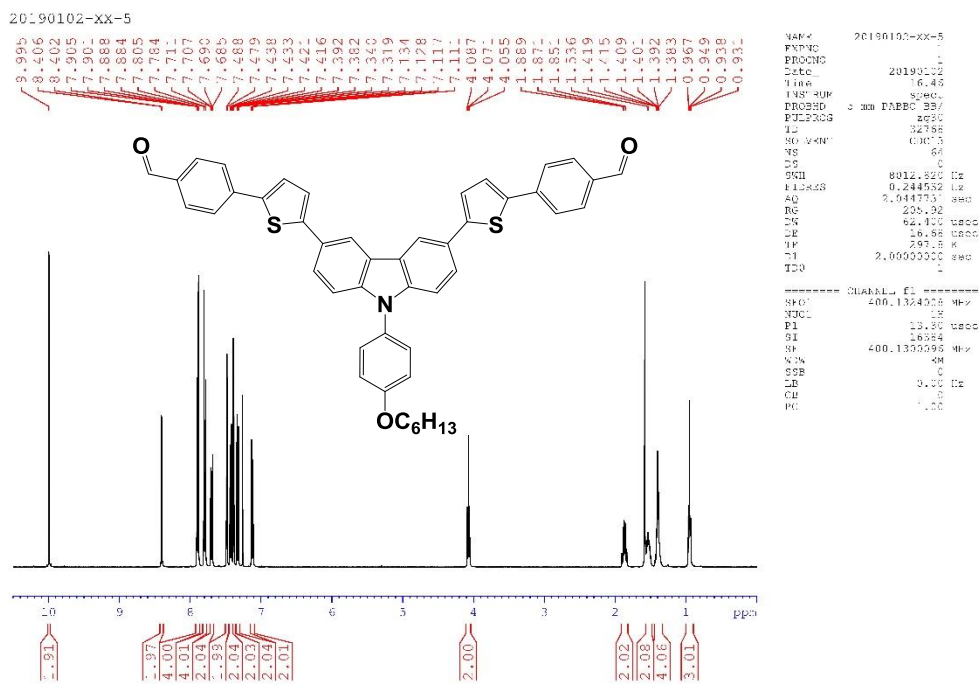
附圖 12 化合物 4 的 ^{13}C 光譜圖



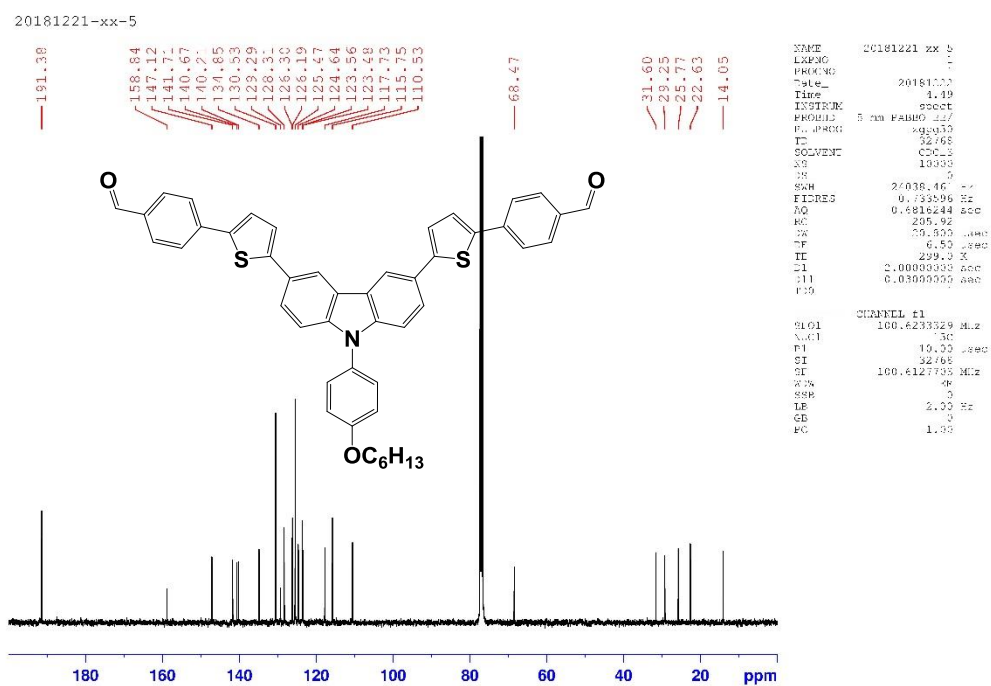
附圖 13 化合物 5 的 1H 光譜圖



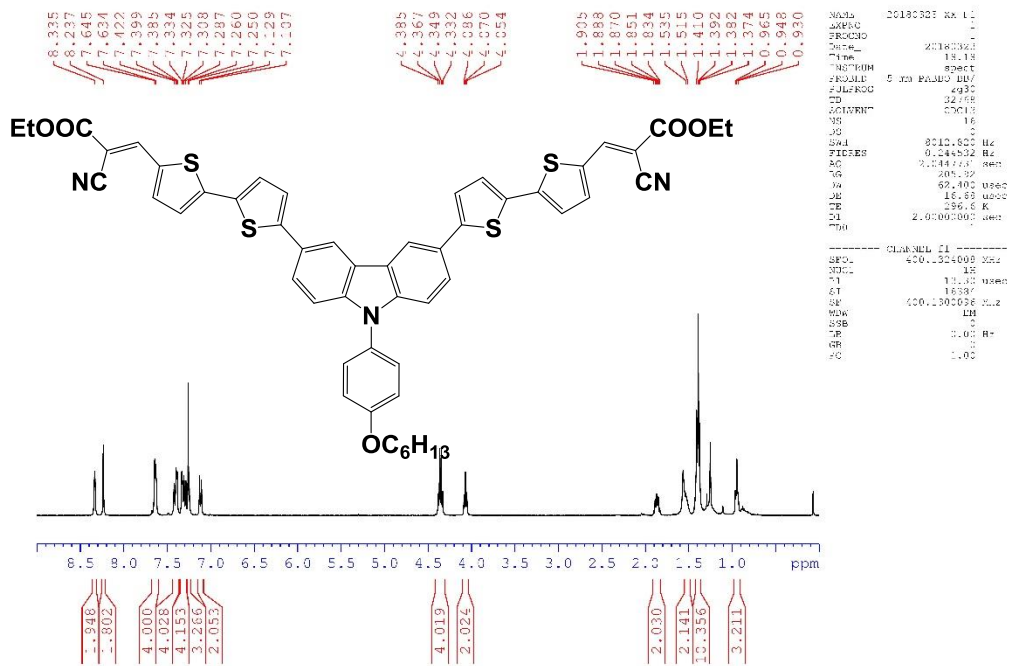
附圖 14 化合物 5 的 ^{13}C 光譜圖



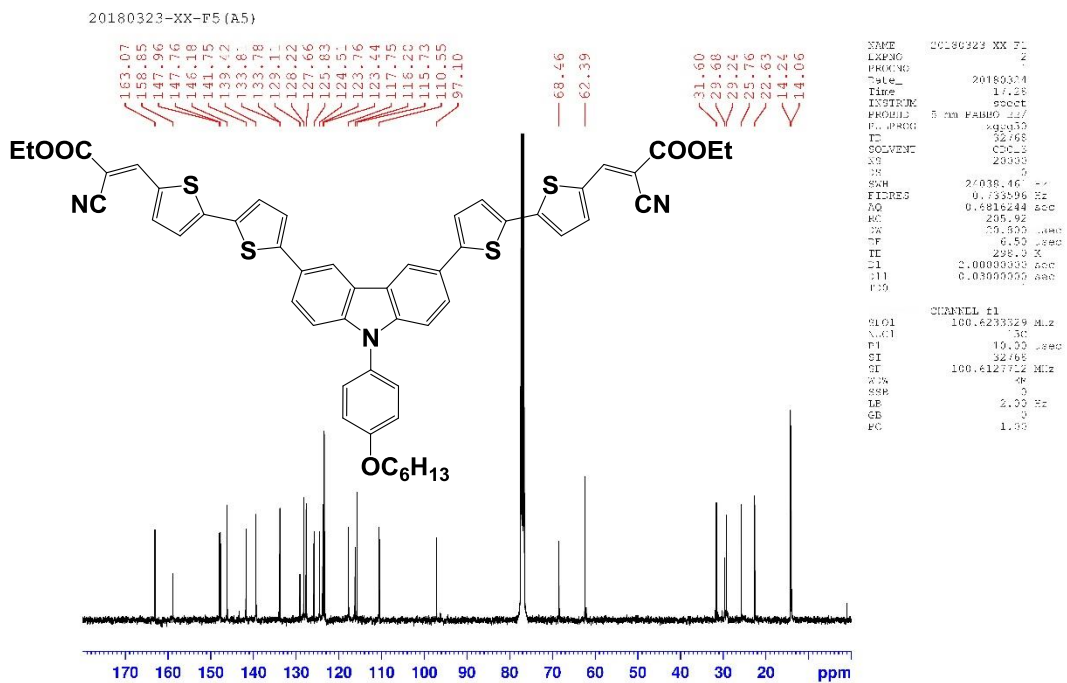
附圖 15 化合物 6 的 ¹H 光譜圖



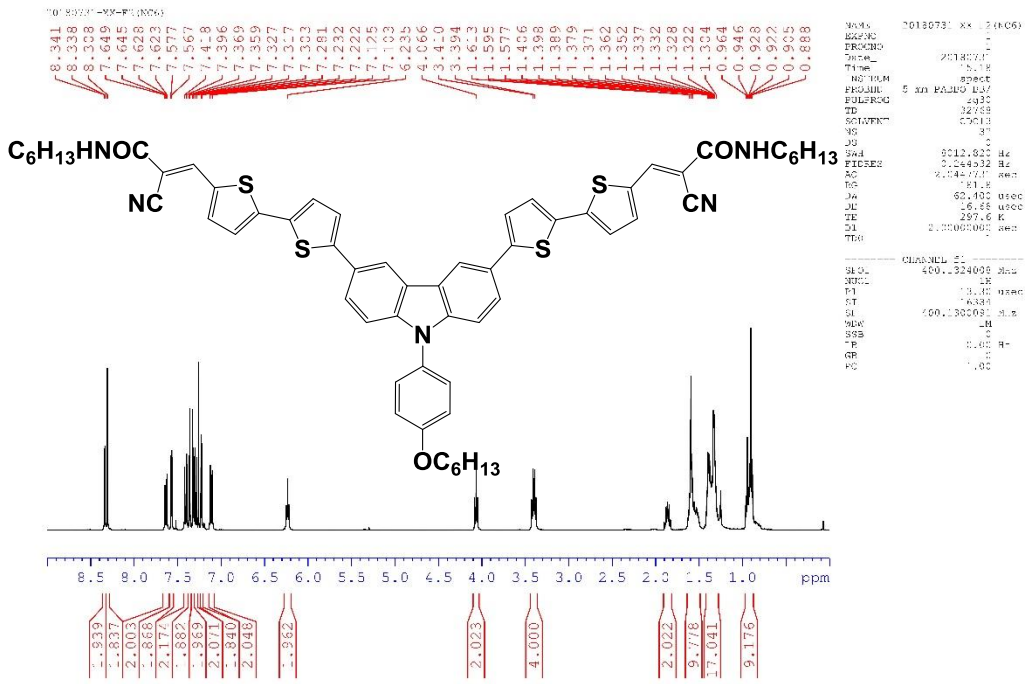
附圖 16 化合物 6 的 ¹³C 光譜圖



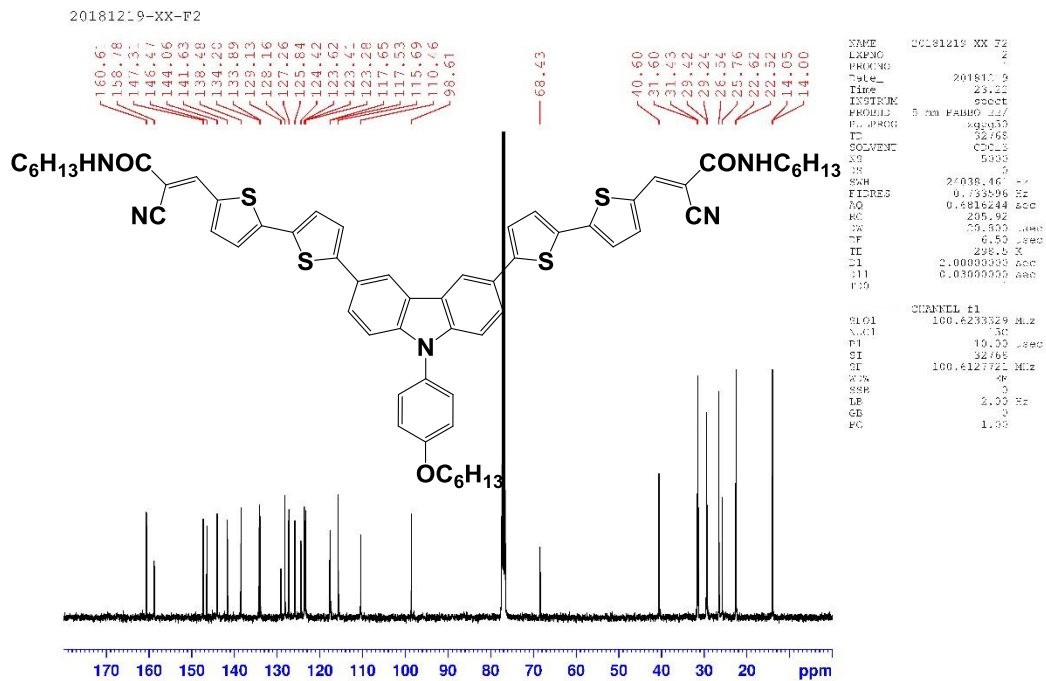
附圖 17 化合物 SY1 的 ¹H 光譜圖



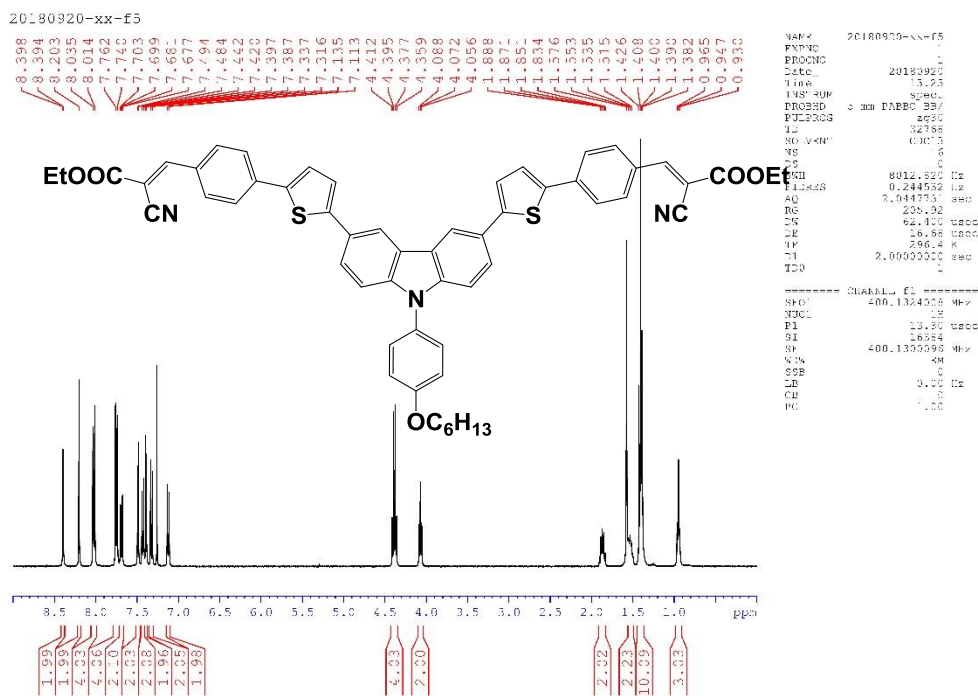
附圖 18 化合物 SY1 的 ¹³C 光譜圖



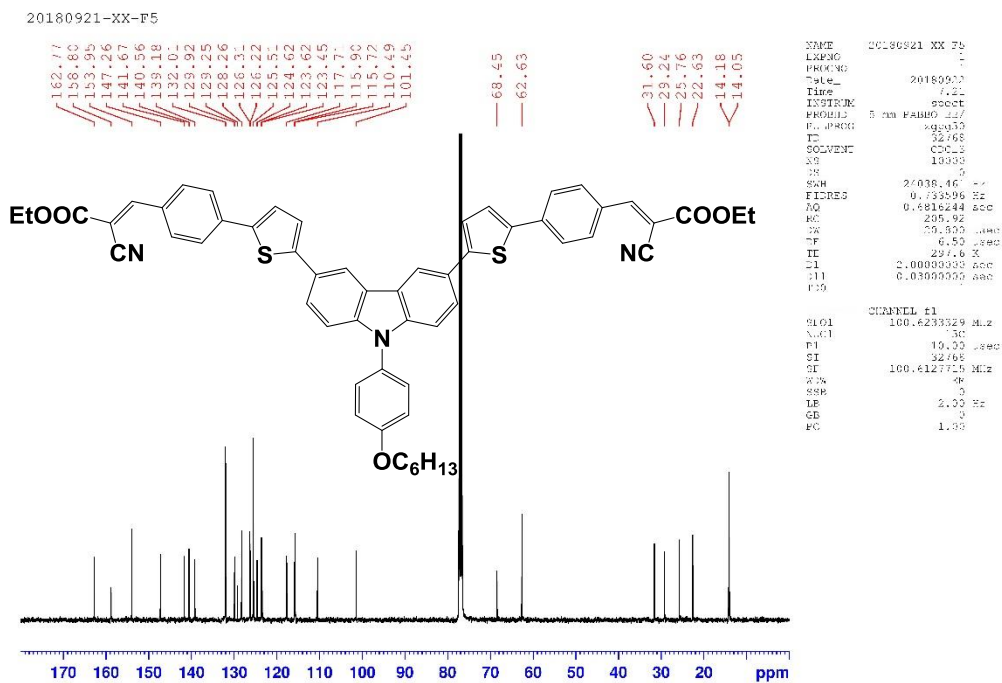
附圖 19 化合物 SY2 的 ¹H 光譜圖



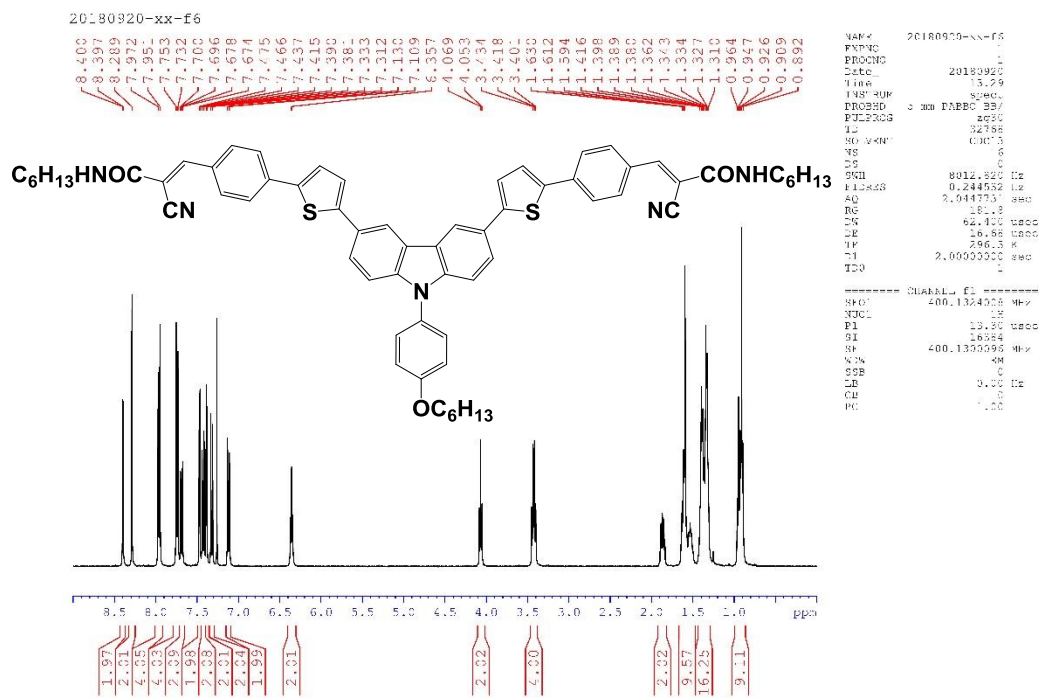
附圖 20 化合物 SY2 的 ¹³C 光譜圖



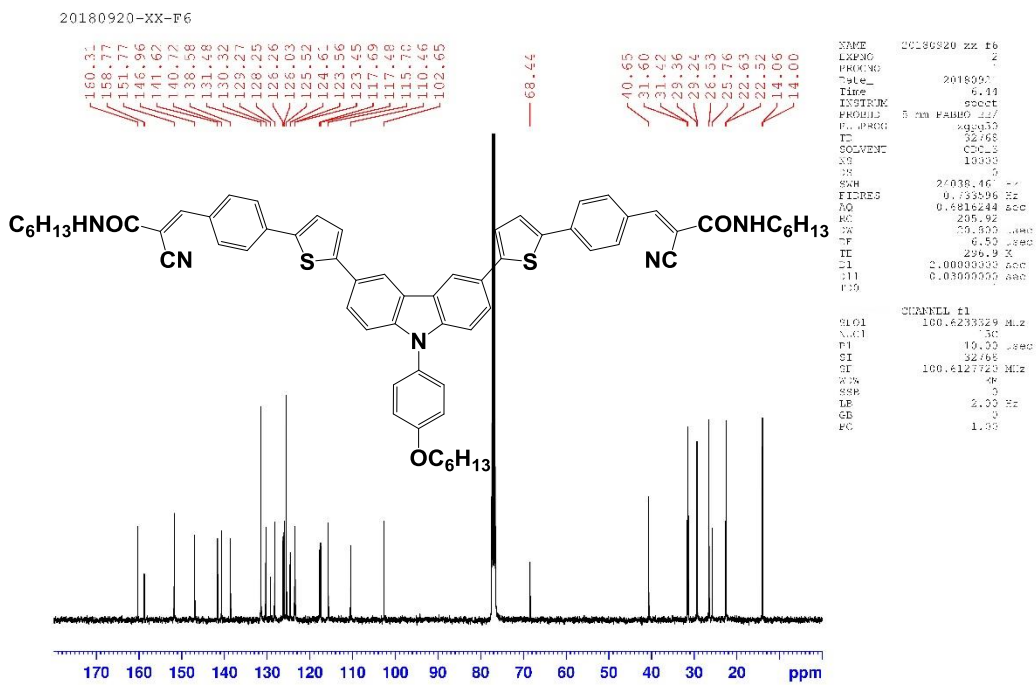
附圖 21 化合物 SY3 的 ¹H 光譜圖



附圖 22 化合物 SY3 的 ¹³C 光譜圖



附圖 23 化合物 SY4 的 ^1H 光譜圖



附圖 24 化合物 SY4 的 ^{13}C 光譜圖