

# 混摻DIO及TBABF<sub>4</sub>提升鈣鈦礦太陽能電池光電轉化效率之研究

歐珍方\* 程士軒

國立勤益科技大學化工與材料工程系

## 摘 要

本研究於鈣鈦礦太陽能電池主動層摻入 4 wt% 1,8-辛二硫醇(1,8-octanedithiol, DIO), 來提高鈣鈦礦結晶的表面覆蓋率。另外於電子傳輸層 PC<sub>61</sub>BM ([6,6]-phenyl-C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester) 中添加三種不同重量百分比 1 wt%、3 wt%、5 wt% 之四丁基四氟硼酸銨(tetrabutylammonium tetrafluoroborate, TBABF<sub>4</sub>), 來提升電池之光電轉換效率。電池結構為 Glass/ITO/PEDOT:PSS/Perovskite: 4 wt% DIO/PC<sub>61</sub>BM: (X wt%) TBABF<sub>4</sub>/Ag。由結果知, 主動層鈣鈦礦內添加 4 wt% DIO 後, 電池之光電轉換效率由 8.31% 提高至 10.04%, 提升了 21%。另於 PCBM 中添加 TBABF<sub>4</sub> 之電池的短路電流密度(J<sub>sc</sub>)、填充因子(FF)與光電轉換效率(PCE)皆比未添加 TBABF<sub>4</sub> 之電池高。其中以添加 3 wt% TBABF<sub>4</sub> 之電池具有最佳提升效果, 此電池具有最高的 J<sub>sc</sub> 23.37 mA/cm<sup>2</sup> 與 PCE 13.60%, 與標準電池比較, J<sub>sc</sub> 與 PCE 分別提升了 31% 及 64%。

**關鍵詞：**鈣鈦礦太陽能電池、1,8-辛二硫醇(DIO)、四丁基四氟硼酸銨(TBABF<sub>4</sub>)、光電轉換效率

## The Study of Efficiency Enhancement of Perovskite Solar Cells by Addition of DIO and TBABF<sub>4</sub>

Cheng-Fang Ou\* and Shih-Hsuan Cheng

*Department of Chemical and Materials Engineering, National Chin-Yi University of Technology*

## ABSTRACT

We improved the surface coverage ratio of perovskite crystalline by adding 4 wt% 1,8-octanedithiol (DIO) into perovskite active layer, and the mobility of the PC<sub>61</sub>BM ([6,6]-phenyl-C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester) electron transport layer (ETL) by adding 1 wt%, 3 wt% and 5 wt% tetrabutylammonium tetrafluoroborate (TBABF<sub>4</sub>), and then the power conversion efficiency (PCE) of the perovskite solar cell was increased. The cell structure was Glass/ITO/PEDOT:PSS/Perovskite: 4 wt% DIO/PC<sub>61</sub>BM: (X wt%) TBABF<sub>4</sub>/Ag. From the results, we found that the additions of DIO and TBABF<sub>4</sub> can increase the photovoltaic performance of cell. The short circuit current density (J<sub>sc</sub>), fill factor (FF) and PCE of the cells with TBABF<sub>4</sub> are always higher than those of cell without TBABF<sub>4</sub>. The cell with 3 wt% TBABF<sub>4</sub> has the highest J<sub>sc</sub> of 23.37 mA/cm<sup>2</sup> and PCE of 13.60%. The increases of J<sub>sc</sub> and PCE were 31% and 64%, compared to standard cell without DIO and TBABF<sub>4</sub>, respectively.

**Keywords:** perovskite solar cell, DIO, TBABF<sub>4</sub>, power conversion efficiency

文稿收件日期 110.1.7; 文稿修正後接受日期 111.3.31; \*通訊作者

Manuscript received January 7, 2021; revised March 31, 2022; \* Corresponding author

## 一、前言

隨著科技的發展，人類對於能源的運用及需求與日遽增，使得石油、煤炭、天然氣、鈾礦等非再生能源原料的用量也隨之增加，根據研究調查顯示，依照現今發展之速度，石油可用40年，一般天然氣可用60年，煤炭可用兩百年，核能使用之鈾礦可用七十多年[1]。其中燃燒化石燃料所產生之二氧化碳、硫氧化物、氟氯化合物等物質會對地球環境帶來的嚴重影響，像是溫室效應、酸雨、氣候劇變等，並非人類所期望，為了避免非再生能源用盡所帶來之能源危機且減少對環境之影響，尋找再生能源勢在必行。

根據聯合國環境規劃署(UNEP)的定義，再生能源指「理論上能取之不盡的天然資源，並在短時間內即可再生，並且不會產生污染。」，再生能源包括了風能、太陽能、地熱能、生質能、潮汐能等，其中以太陽能為主要的發展對象，太陽能與其他再生能源相比，為人類所能利用中含量最豐富的，對環境影響較小且太陽能不受地形影響、無須經過運輸，在陸地海上及太空中均可使用，若能有效利用太陽能，對於現今能源危機等問題會是一大突破。台灣為海島型國家，天生缺乏天然資源，根據經濟部能源局公布，有90%左右之能源原料須仰賴進口，故需尋找有效之替代能源，減少對化石能源的依賴性，因此開發太陽能一直為台灣矚目的焦點之一。1893年德國礦物學家Gustav Rosey在俄羅斯的烏拉山脈(Ural Mount.)上發現了一種由鈣、鈦所組成的金屬氧化物礦石，成分為鈦酸礦(Calcium Titanium Oxide, CaTiO<sub>3</sub>)，並以俄羅斯礦物學家Ler Perovskite之名將其命名為鈣鈦礦(Perovskite)。但目前鈣鈦礦太陽能電池所使用的材料並不是此礦石，而是使用與鈣鈦礦礦石

相似結構ABX<sub>3</sub>的材料所製成，如CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>等，爾後以“鈣鈦礦”通稱之。此結構可分為三個部分：有機或無機陽離子A，如CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>、CH(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>、Cs、Ru等；金屬陽離子B，如Pb<sup>+</sup>、Sn<sub>2</sub><sup>+</sup>等；鹵素陰離子X，如Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>，為八面體結構[2]。太陽能電池元件市面上以單晶矽和多晶矽為主，有成本高、笨重、環境汙染等缺點，在未來需要一種同時擁有高效率、低成本並穩定的元件，所以科學家們相繼開始研究鈣鈦礦材料應用於太陽能電池元件上。鈣鈦礦作為光電材料，有著高載子遷移率、高吸收係數、高載子擴散距離、製成工藝簡單、成本低及結構可設計性等特點。在目前其元件結構及材料上不斷推陳出新，光電轉化效率不斷提升，但鈣鈦礦太陽能電池之轉化效率好壞主要還是取決於鈣鈦礦主動層薄膜的品質[3]，其因素包括：材料的純度、結晶晶粒大小、薄膜厚度、薄膜覆蓋率等。

在2003年，日本東京大學田中健一郎團隊針對CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>以及CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub>等鈣鈦礦結構之光學吸收及磁激子吸收光譜加以研究。接著，日本桐蔭橫濱大學宮坂力團隊，於2008年首次將DSSC中的染料更改為CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>，但轉換效率僅有3.8% [4]。2012年，南韓成均館大學的N. G. Park與Grätzel團隊合作，使用Spiro-OMeTAD結構作為電洞傳輸層(Hole Transporting Layer, HTL)取代原先的電解液，使其效率提升至9% [5]。2012年，牛津大學的Henry Snaith意外的發現，若以Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>取代鈣鈦礦表面的TiO<sub>2</sub>，可從原本的7.6%提升至11% [6]。Snaith團隊在2013年使用真空層積薄膜製程的技術以及鈣鈦礦溶液塗布技術，分別製作出轉換效率15%以及11%的單層薄膜元件，並發現此種鈣鈦礦太陽能電池的效率雖高，在運作時的效率損失也很高

[7-8]。鈣鈦礦太陽能電池在短時間內效率快速提升，快追上單矽太陽能電池的效率，但鈣鈦礦太陽能電池還存有穩定性、元件尺寸放大與封裝等問題，若將這些問題加以解決，鈣鈦礦太陽能電池商業化將指日可待。

1,8-辛二硫醇(1,8-octanedithiol)，簡稱為DIO，為一種雙配位基鹵化物，主要作為太陽能電池的添加劑，在2008年時首次在混層異質接面有機太陽能電池中作為PC<sub>61</sub>BM之添加劑，使其元件效率由3.4%提升至5.1% [9]。在2014年時，由P. W. Liang等人首次以DIO摻入染料敏化太陽能電池助於鈣鈦礦薄膜的形成，此研究證實，DIO能有助於產生出連續且均勻的鈣鈦礦薄膜，提高載子的傳輸效率，光電轉化效率由7.9%提升至10.3%[10]。TBABF<sub>4</sub>為四級銨鹽的一種，其為強電解質具有良好的導電性，可降低鈣鈦礦太陽能電池電阻並提高元件之短路電流密度與光電轉化效率[11]。本研究首先結合此兩種添加劑之效果製備鈣鈦礦太陽能電池，首先藉由將DIO添加至鈣鈦礦主動層中來產生連續且均勻的鈣鈦礦薄膜，提高光吸收度與載子的傳輸效率。其次再於電子傳輸層中添加TBABF<sub>4</sub>來降低鈣鈦礦太陽能電池電阻，希望藉此雙重作用能獲得明顯提升鈣鈦礦太陽能電池的光電轉換效率。

## 二、研究方法

### 2.1 實驗材料

- (1)ITO (indium tin oxide) glass substrate，片電阻：15 Ω/sq，厚度：120 nm，廠商：Lumtec。
- (2)PEDOT: PSS (polyethylene dioxythiophene doped with polystyrene- sulfonic acid)，型號：BATRON P VP.AI 4083，廠商：H. C. Starck (Bayer AG)，作為電洞傳輸層。
- (3)PCBM: [6,6]-phenyl-C<sub>61</sub>-butyric acid methyl

ester，純度：99.5%，廠商：Nano-C，作為電子受體(acceptor)。

- (4)MAI(Methylammonium Iodide)，純度：>98%，廠商：TCI。
- (5)氯化鉛(Lead(II) Chloride)，純度：99%，廠商：Alfa Aesar。
- (6)DIO(1,8-octanedithiol)，純度：99%，廠商：Acros Organics。
- (7)TBABF<sub>4</sub>(Tetrabutylammonium tetrafluoroborate)：廠商：Acros Organics，純度：98%。

### 2.2 鈣鈦礦太陽能電池之製備

本研究之鈣鈦礦太陽能電池製備流程如圖1所示，以下將針對各個流程介紹。

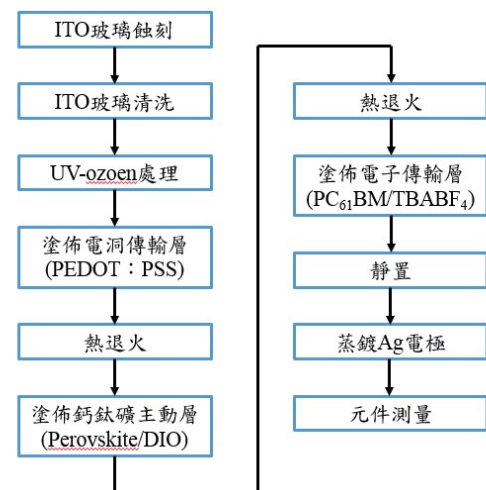


圖1. 鈣鈦礦太陽能電池之製備流程圖

#### (1)鈣鈦礦前軀體溶液之製備

將MAI與PbI<sub>2</sub>以莫耳濃度(1:1)溶於混合溶劑二甲基亞砜(DMSO) 0.5 ml與γ-丁內酯(GBL) 0.5ml(DMSO:GBL之毫升比為1:1)中，再將DIO以重量百分比4 wt%加入溶液中進行混合，再放上加熱攪拌器，於70°C下攪拌10小時，溶液會呈現黃色，即完成。

#### (2)電子傳輸層前軀體溶液之製備

PC<sub>61</sub>BM作為元件的電子傳輸層，其製備方法是將PC<sub>61</sub>BM粉粒以20 mg/ml的比例加

入氯苯(CB)中，並將 TBABF<sub>4</sub> 以重量百分比 1 wt%、3 wt%、5 wt%加入溶液中進行混合，再放置於加熱攪拌器上，以 70°C下攪拌 12 小時，即完成。

### (3)鈣鈦礦電池之製備

將 ITO 玻璃切割大小至  $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ ，使用濃鹽酸蝕刻 ITO 玻璃。將蝕刻後的 ITO 玻璃(面積  $1.5 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$ )，分別以丙酮 20 分鐘、異丙醇 20 分鐘、ITO 清潔劑 20 分鐘、超純水 20 分鐘、丙酮 10 分鐘，進行超音波震盪，最後以氮氣將玻璃表面吹乾，接著利用 UV ozone 進行 ITO 玻璃表面處理。以針筒過濾器( $0.45\mu\text{m}$ )過濾 PEDOT:PSS 來去除較大顆粒的有機材料，並將其滴在 ITO 上以 5000 rpm 之轉速，旋轉 30 秒完成塗佈後，放置在加熱板上以 140°C熱退火 10 min。用微量吸管取定量 40 $\mu\text{l}$  鈣鈦礦前軀體溶液，以 1000 rpm 之轉速，持續 30 s，再以 5000 rpm 之轉速，持續 20 s，並在第二轉時將甲苯快速滴在元件表面，再放置在加熱板上以 120°C熱退火 15 min。再以針筒過濾器( $0.2\mu\text{m}$ )過濾吸取不同添加濃度(TBABF<sub>4</sub>之重量百分比為 1 wt%、3 wt%、5 wt%)的 PC<sub>61</sub>BM 溶液，旋塗於主動層上，以 1250 rpm 之轉速，持續 45 秒，塗佈完成後放置自然乾。最後蒸鍍上銀電極，即完成鈣鈦礦太陽能電池，結構如圖 2 所示。

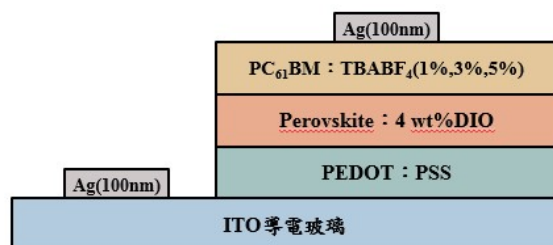


圖 2. 鈣鈦礦太陽能電池結構圖

## 2.3 儀器測試

### (1)紫外光-可見光光譜儀 (UV-VIS)

掃描波長範圍：800-300 nm，測試目的：觀

察主動層對光的吸收度。儀器型號：Hitachi，U-2900。

### (2)場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)

利用真空蒸鍍機在表面鍍上金，鍍金時間為60秒，電流強度10安培，倍率為5000倍。儀器型號：JEOL，JSM-7401F。

### (3)螢光光譜儀(PL)

激發光源波長為 678 nm，掃描波長範圍：550-750 nm，儀器型號：Shimadzu，RF-5301PC。

### (4)掃描式原子探針顯微鏡 (SPM)

測試面積：2.5×2.5 cm<sup>2</sup>，測試旋轉塗佈轉速。測試目的：測量塗層之表面粗糙度。儀器型號：Digital Instruments NS3a controller，DI-3100。

### (5)太陽光模擬光源系統

系統為Newport 66901；照光面積：10 mm<sup>2</sup>，測試光源：功率100 mW/cm<sup>2</sup>、A.M 1.5 G。半導體參數分析儀 (semiconductor Characterization System，KEITHLEY，4200-SCS)。光電流對電位(I-V) 曲線的量測是利用模擬太陽光AM 1.5G照射下，紀錄光電流隨電位變化關係。透過太陽光模擬器測量出短路電流密度 J<sub>sc</sub>、開路電壓 (open-circuit voltage) V<sub>oc</sub>、填充因子FF及光電轉換效率。

## 三、結果與討論

### 3.1 紫外光-可見光(UV-vis)吸收光譜分析

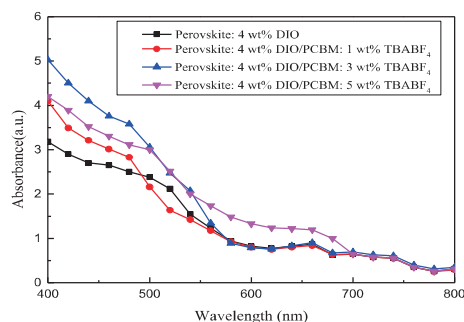


圖3. 添加不同濃度TBABF<sub>4</sub>之元件的UV-vis圖

如圖 3 所示，圖中可觀察出 TBABF<sub>4</sub>之添加濃度增加，元件整體的吸光範圍及吸收度也隨之提升，由表 1 得知，標準元件之吸收度為 2.34，當 TBABF<sub>4</sub>添加濃度為 3 wt%時，具最大吸收度 5.03，與標準元件比較，提升了 115%。當添加濃度為 5 wt%時，吸收度下降至 4.19，但還是比標準元件高。由上述結果可知當主動層 DIO 添加量固定為 4 wt%且電子傳輸層添加不同濃度 TBABF<sub>4</sub> 能更提高吸光範圍及吸光度，並在添加濃度為 3 wt%，具有最佳之吸光效果。

表1. 電子傳輸層添加不同濃度TBABF<sub>4</sub>之元件的最大吸收度

| ITO/PEDOT : PSS/Perovskite : 4wt%<br>DIO/PC <sub>61</sub> BM : (0~5wt%) TBABF <sub>4</sub> |           |        |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|--------|
| 成份                                                                                         | 吸收度(a.u.) | 提升率(%) |
| Standard*                                                                                  | 2.34      | --     |
| 0 wt%TBABF <sub>4</sub> **                                                                 | 3.18      | 36     |
| 1 wt%TBABF <sub>4</sub>                                                                    | 4.10      | 75     |
| 3 wt%TBABF <sub>4</sub>                                                                    | 5.03      | 115    |
| 5 wt%TBABF <sub>4</sub>                                                                    | 4.19      | 79     |

\*: ITO/ PEDOT : PSS/ Perovskite / PC<sub>61</sub>BM/

\*\* : ITO/ PEDOT: PSS/ Perovskite: 4wt%DIO/ PC<sub>61</sub>BM/

### 3.2 螢光光譜(PL)分析

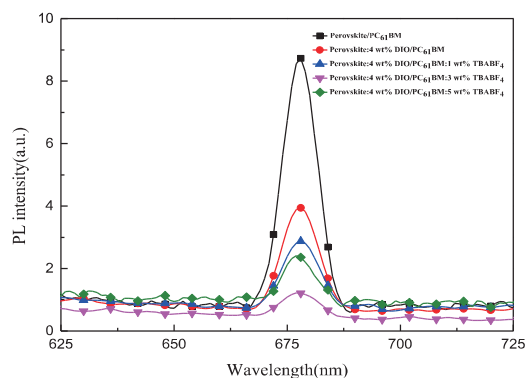


圖4. 添加不同濃度TBABF<sub>4</sub>之元件的PL圖

如圖 4 所示，激發光波長均為 678 nm，由圖觀察出添加 TBABF<sub>4</sub> 濃度愈高，淬熄面積

比例也隨之提升，由表 2 得知，標準元件之淬熄面積比例為 40%，當添加濃度為 3 wt%時，淬熄面積比例提升至 84%，與標準元件比較，提升了 110%。當添加濃度為 5 wt%時，淬熄面積比例下降至 68%，但還是比標準元件高。由上述結果可知，電子傳輸層添加 TBABF<sub>4</sub> 能有效提高淬熄面積比例，其原因為添加 TBABF<sub>4</sub> 會有類似於 n 型添加劑的作用，增加了 PC<sub>61</sub>BM 之電子遷移率，並使主動層與電子傳輸層緊密的結合，能更有效的提取電子，防止電子與電洞再結合，進而使元件能有效地傳遞能量[12-13]。

表2. 電子傳輸層添加不同濃度TBABF<sub>4</sub>之元件的螢光淬熄面積比率

| ITO/PEDOT : PSS/Perovskite : 4wt%<br>DIO/PC <sub>61</sub> BM : (0~5wt%) TBABF <sub>4</sub> |           |        |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|--------|
| 成份                                                                                         | 淬熄面積比率(%) | 提升率(%) |
| Standard                                                                                   | 40        | --     |
| 0 wt%TBABF <sub>4</sub>                                                                    | 64        | 60     |
| 1 wt%TBABF <sub>4</sub>                                                                    | 68        | 70     |
| 3 wt%TBABF <sub>4</sub>                                                                    | 84        | 110    |
| 5 wt%TBABF <sub>4</sub>                                                                    | 68        | 70     |

### 3.3 掃描探針顯微鏡(SPM)分析

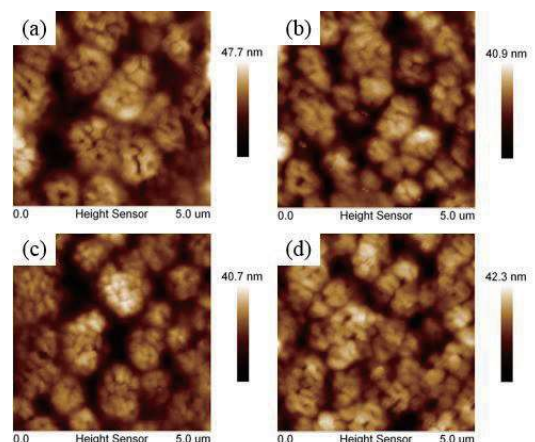


圖5. 添加不同濃度TBABF<sub>4</sub>之元件的SPM圖  
(a) 0 wt% TBABF<sub>4</sub> (b) 1 wt% TBABF<sub>4</sub> (c) 3 wt% TBABF<sub>4</sub> (d) 5 wt% TBABF<sub>4</sub>

圖 5 為電池元件電子傳輸層添加不同濃度的 TBABF<sub>4</sub> 之元件表面形態圖測量，由表 3 中得知，混摻不同 TBABF<sub>4</sub> 濃度(1 wt%、3 wt%、5 wt%)之元件，其表面形態高低差分別為 41.3 nm、37.3 nm、41.4 nm；均方根粗糙度分別為 6.20 nm、5.80 nm、6.15 nm，當添加濃度為 3 wt%時可得最小粗糙度及高低差分別為 5.80 nm 及 37.3 nm。其原因為添加 TBABF<sub>4</sub> 可填補鈣鈦礦主動層缺陷及孔隙，使主動層與電子傳輸層更緊密結合，製備出比未添加之元件更低之粗糙度及高低差之元件。

表3. 電子傳輸層添加不同濃度TBABF<sub>4</sub>之元件的高低差及表面粗糙度

| ITO/ PEDOT : PSS/ Perovskite : 4wt% DIO/ PC <sub>61</sub> BM : (0~5 wt%)TBABF <sub>4</sub> |         |        |  |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|---------|--------|--|
| 成份                                                                                         | 高低差(nm) | Rq(nm) |  |
| Standard                                                                                   | 72.5    | 11.1   |  |
| 0 wt%TBABF <sub>4</sub>                                                                    | 49.9    | 6.75   |  |
| 1 wt%TBABF <sub>4</sub>                                                                    | 41.3    | 6.20   |  |
| 3 wt%TBABF <sub>4</sub>                                                                    | 37.3    | 5.80   |  |
| 5 wt%TBABF <sub>4</sub>                                                                    | 41.4    | 6.15   |  |

### 3.4 掃描式電子顯微鏡(SEM)分析

圖 6 為鈣鈦礦主動層添加 4 wt% DIO 與未添加之 SEM 圖(×5000)。由圖 5 可觀察到未添加 DIO 之薄膜結晶較小且晶體間隙較大，但隨著添加 4 wt% DIO，薄膜結晶顆粒變大且表面變得緻密，表面覆蓋率增加，其原因為 DIO 混摻至鈣鈦礦前軀體溶液中，會與溶液中之 Pb<sup>2+</sup>暫時螯合，並提高 PbI<sub>2</sub>之溶解度，並加強 PbI<sub>2</sub>與 MAI 之鍵結，在退火時改變表面結晶形態，使其生長出大結晶顆粒且緻密的鈣鈦礦薄膜[14]。主動層內添加 4 wt% DIO 後，電池之光電轉換效率由 8.31%提高至 10.04%，提升了 21%之原因為鈣鈦礦結晶表面覆蓋率增加所致。

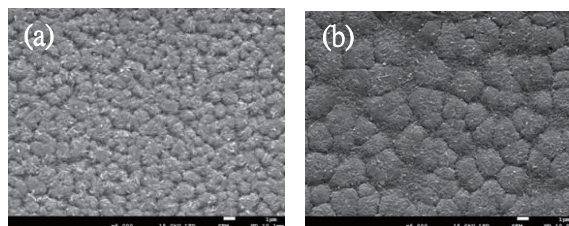


圖6. 鈣鈦礦主動層未添加與添加4 wt% DIO 之FE-SEM圖(×5000) (a)未添加(b)添加 DIO

### 3.5 外部量子效率(EQE)分析

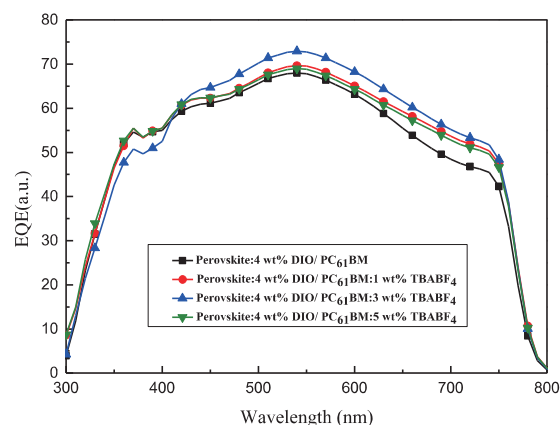


圖7. 添加不同濃度TBABF<sub>4</sub>之元件的EQE圖

由圖 7 所示，圖中可觀察出鈣鈦礦太陽能電池元件之主要波長工作範圍約在 400~700 nm，當波長在 540 nm 為量子效率之最大值。隨著添加 TBABF<sub>4</sub> 濃度增加，元件之外部量子效率也隨之增加，由表 4 得知，標準元件之量子效率為 53%，當 TBABF<sub>4</sub> 添加濃度為 3 wt% 時，量子效率提升至 73%，與標準元件比較提升了 38%。當 TBABF<sub>4</sub> 添加濃度為 5 wt% 時，量子效率下降至 69%，但還是比標準元件的量子效率高。其原因為添加 TBABF<sub>4</sub> 增加了 PC<sub>61</sub>BM 之電子遷移率，並填補了鈣鈦礦主動層缺陷及孔隙，在主動層與電子傳輸層之界面能更有效的提取電子，防止電子與電洞再結合，進而使電子能有效的傳輸至外部電路 [15]。

表4. 電子傳輸層添加不同濃度TBABF<sub>4</sub>之元件在540 nm的外部量子效率

| ITO/PEDOT : PSS/Perovskite : 4wt%<br>DIO/PC <sub>61</sub> BM : (0~5wt%) TBABF <sub>4</sub> |            |         |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|------------|---------|
| 成份                                                                                         | 外部量子效率 (%) | 提升率 (%) |
| Standard                                                                                   | 53         | --      |
| 0 wt%TBABF <sub>4</sub>                                                                    | 68         | 28      |
| 1 wt%TBABF <sub>4</sub>                                                                    | 70         | 32      |
| 3 wt%TBABF <sub>4</sub>                                                                    | 73         | 38      |
| 5 wt%TBABF <sub>4</sub>                                                                    | 69         | 30      |

### 3.6 光電特性分析

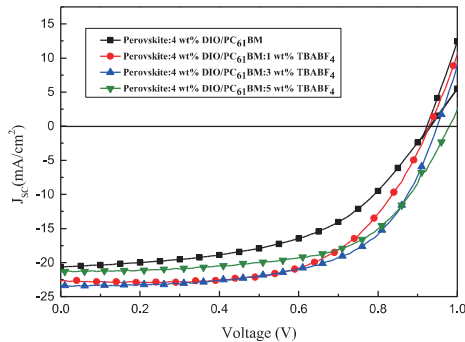


圖8. 添加不同濃度TBABF<sub>4</sub>之元件的J-V曲線圖

如圖8所示，可由 J-V 曲線圖上之曲線與原點所構成的最大矩形面積判斷元件之優劣，圖中觀察得知當電子傳輸層添加 TBABF<sub>4</sub> 濃度為3 wt%，相較於其他添加濃度，有著較大的矩形面積，即有較佳的效率。由表5得知，標準元件之 PCE 為8.31%，在電池元件於鈣鈦礦主動層摻入4 wt% DIO 後，PCE 由提升至10.04%。於電子傳輸層中再添加 TBABF<sub>4</sub>可使元件之 J<sub>sc</sub>、FF 與 PCE 更為提升，以添加濃度為3 wt%時提升最多，此元件之 J<sub>sc</sub>、FF、PCE 分別為23.37 mA/cm<sup>2</sup>、0.61與13.6%，與標準元件比較，分別提升了31%、25%與64%，其主要原因為添加 TBABF<sub>4</sub>可以提升 PCBM 的電子遷移率，電子傳輸層之載子遷移率越高，可以有效提升 J<sub>sc</sub> 及 PCE。

表5. 電子傳輸層添加不同濃度TBABF<sub>4</sub>之電池的光電特性

| ITO/PEDOT : PSS/Perovskite : 4wt%<br>DIO/PC <sub>61</sub> BM : (0~5wt%) TBABF <sub>4</sub> |                     |                                       |      |         |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|---------------------------------------|------|---------|
| Device                                                                                     | V <sub>oc</sub> (V) | J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> ) | FF   | PCE (%) |
| Standard                                                                                   | 0.93                | 17.87                                 | 0.49 | 8.31    |
| 0wt%TBABF <sub>4</sub>                                                                     | 0.93                | 20.64                                 | 0.52 | 10.04   |
| 1wt%TBABF <sub>4</sub>                                                                     | 0.93                | 22.61                                 | 0.61 | 12.81   |
| 3wt%TBABF <sub>4</sub>                                                                     | 0.95                | 23.37                                 | 0.61 | 13.60   |
| 5wt%TBABF <sub>4</sub>                                                                     | 0.96                | 21.09                                 | 0.61 | 12.46   |

## 四、結 論

綜合歸納上一節的實驗測試數據分析，我們在本論文中所獲致的結論，簡扼敘述如下幾點：

1. 於鈣鈦礦太陽能電池主動層摻入 4 wt% DIO，改變鈣鈦礦之結晶形態，增加了表面覆蓋率，因此提升了太陽能電池之光電轉換效率，未添加之標準元件比較提升了21%。
2. 於電子傳輸層添加不同重量百分比 1 wt%、3 wt%、5 wt%之四丁基四氟硼酸銨 TBABF<sub>4</sub> 後，鈣鈦礦太陽能電池的填充因子與轉換效率皆比未添加時高，顯示添加 TBABF<sub>4</sub> 能有效提高光電性質與光電轉換效率。
3. 於電子傳輸層添加不同重量百分比 TBABF<sub>4</sub>之效應，以3 wt%具最佳提升效果，因為此電池具有最高的J<sub>sc</sub>與光電轉換效率，分別為23.37 mA/cm<sup>2</sup> 與13.60%，與標準電池比較分別提升了31%與64%。其可能原因為，具有3 wt% TBABF<sub>4</sub>添加之電池具有最大光吸收度、最大螢光淬熄面積比與最高的外部量子效率，因此使J<sub>sc</sub>與光電轉換效率提升效果最好。

## 參考文獻

- [1] 蔡信行, “替代燃料與再生能源”, 科學發展, 第365期, 第62-67頁, 2003。
- [2] Wang, D., Wright, M., Elumalai, N. K., and Uddin, A., “Stability of Perovskite Solar Cells,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol.147, pp. 255-275, 2016.
- [3] Jeon, Y. J., Lee, S., Kang, R., Kim, J. E., Yeo, J. S., Lee, S. H., Kim, S. S., Yun, J. M. D., and Kim, Y., “Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells with Superior Reproducibility,” *Scientific Reports*, Vol. 4, 6953, 2014.
- [4] 林建翰, “進化後的敏化染料電池-鈣鈦礦太陽能電池”, 光臨雙月刊, 第114期, 第11-15頁, 2014。
- [5] Kim, H. S., Lee, C. R., Im, J. H., Lee, K. B., Moehl, T., Marchioro, A., Moon, S. J., Humphry-Baker, R., Yum, J. H., Moser, J. E., Grätzel, M., and Park. N. G., “Lead Iodide Perovskite Sensitized All-solid-state Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%,” *Scientific Reports*, Vol. 2(1), 591, 2012.
- [6] Lee, M. M., Teuscher, J., Miyasaka, T., Murakami, T. N., and Snaith, H. J., “Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-superstructured Organometal Halide Perovskites,” *Science*, Vol. 338, pp. 643-647, 2012.
- [7] Liu, M., Johnston, M. B., and Snaith, H. J., “Efficient Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells by Vapour Deposition,” *Nature*, Vol. 501, pp. 395-398, 2013. Vol. AES-30, No. 1, pp. 521-529, 2002.
- [8] Stranks, S. D., Eperon, G. E., Grancini, G., Menelaou, C., Alcocer, M. J., Leijtens, T., Herz, L. M., Petrozza, A., and Snaith, H. J., “Electron-hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber,” *Science*, Vol. 342, pp. 341-344, 2013.
- [9] Lee, J. K., Ma, W., Brabec, L. C., Yuen, J. J., Moon, J. S., Kim, J. Y., Lee, K. G., Bazan, C., and Heeger. A. J., “Processing Additives for Improved Efficiency from Bulk Heterojunction Solar Cells,” *J Am Chem Soc*, Vol. 130, pp. 3619-3623, 2008.
- [10] Liang, P. W., Liao, C. Y., Chueh, C. C., Zuo, F., Williams, S. T., Xin, X., Lin, K. J., and Jen, A. K. Y., “Additive Enhanced Crystallization of Solution-processed Perovskite for Highly Efficient Planar-heterojunction Solar Cells,” *Adv. Mater*, Vol. 26, pp. 3748-3754, 2014.
- [11] Yan, P. R., Huang, W. J., and Yang, S. H., “Incorporation of Quaternary Ammonium Salts Containing Different Counterions to Improve the Performance of Inverted Perovskite Solar Cells,” *Chemical Physics Letters*, Vol. 669, pp. 143-149, 2017.
- [12] Kuang, C., Tang, G., Jiu, T., Yang, H., Liu, H., Li, B., Luo, W., Li, X., Zhang, W., Lu, F., Fang, J., and Li. Y., “Highly Efficient Electron Transport Obtained by Doping PCBM with Graphdiyne in Planar-heterojunction Perovskite Solar Cells,” *Nano letters*, Vol. 15, pp. 2756-2762, 2015.
- [13] Kim, S. S., Bae, S., and Jo, W. H., “Performance Enhancement of Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells by N-doping of the Electron Transporting Layer,” *Chemical Communications*, Vol. 51, pp. 17413-17416, 2015.
- [14] Colella, S., Mosconi, E., Fedeli, P., Listorti, A., Gazza, F., Orlandi, F., Ferro, P., Besagni, T., Rizzo, A., Calestani, G., Gigli, G., Angelis, F. D., and Mosca, R., “MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> Mixed Halide Perovskite for Hybrid Solar Cells: The Role of Chloride as Dopant on the Transport and Structural Properties,” *Chem. Mater*, Vol. 25, pp. 4613-4618, 2013.
- [15] Chang, C. Y., Huang, W. K., Chang, Y. C., Lee, K. T., and Chen, C. T., “A Solution-processed n-doped Fullerene Cathode Interfacial Layer for Efficient and Stable Large-area Perovskite Solar Cells,” *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 4, pp. 640-648, 2016.