

2021 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號 030015

參展科別 化學

作品名稱 合成二維錫鈣鈦礦晶體用於提升太陽能電池效率

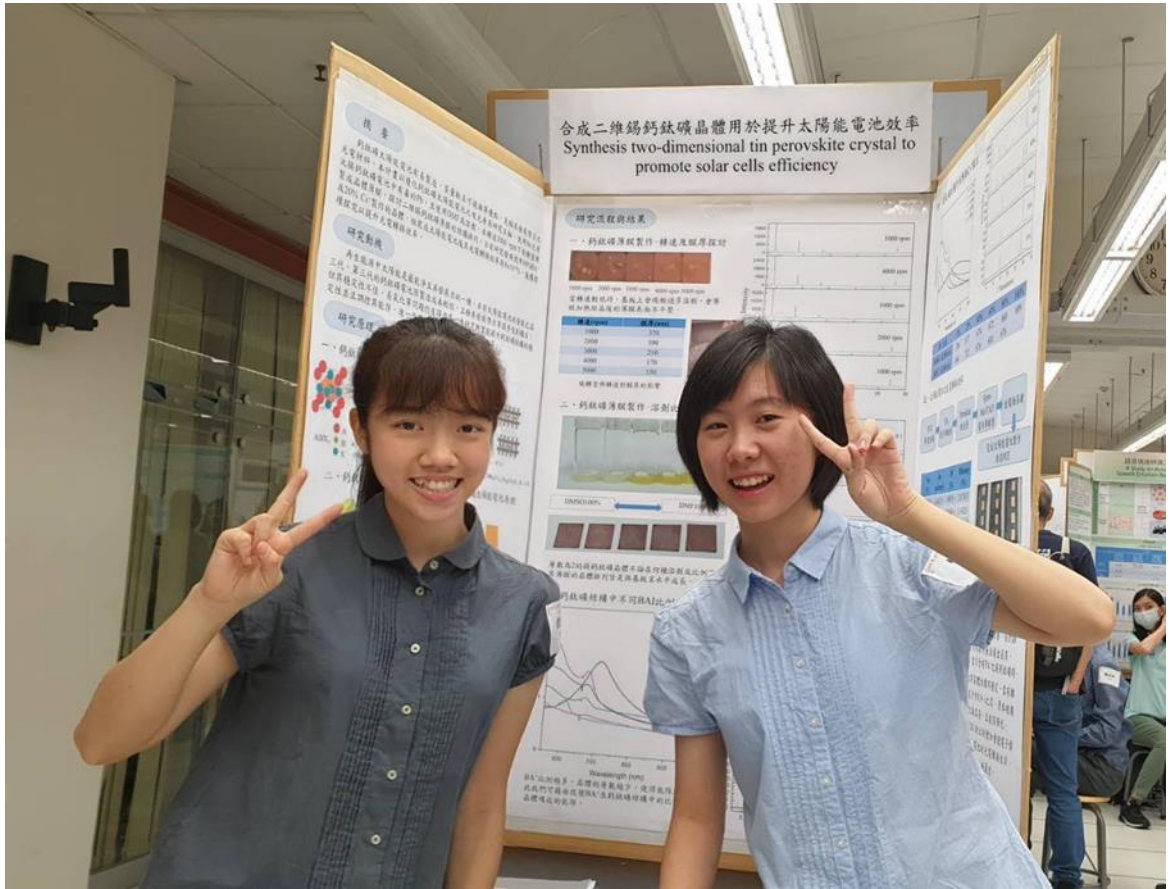
就讀學校 臺北市立第一女子高級中學

指導教師 陳家俊、江慧玉

作者姓名 詹恩綺、鄭詠臻

關鍵詞 錫鈣鈦礦、二維結構、光電轉換效率

作者簡介



我們是北一女中高二的詹恩綺和鄭詠臻，喜歡做實驗與學習知識，很高興有機會能接觸到科學研究，拓展自己的視野。謝謝在研究過程中支持與協助我們的家長、老師、同學、實驗室的教授及學長姐們，陪伴我們一起發現並解決問題，讓我們能完成這項研究，並更加了解科學的世界！

摘要

鈣鈦礦太陽能電池有易製造、質量輕且可撓曲等優點，是極具發展潛力之光電材料。本計畫以優化鈣鈦礦太陽能電池之吸光層為研究主軸，使用錫元素汰換電池中有毒的鉛元素，並以DMF/DMSO=4/1、轉速3000 rpm進行旋轉塗佈以製成晶體薄膜。為了改善晶體能隙，我們使用間隔物改變晶體排列方式，並摻雜銫離子改善材料之吸光性質。本研究發現當間隔物的比例越多，晶體較傾向水平排列且穩定性會提高，且以苯乙銨離子為佳；在間隔物為丁胺離子，若摻雜銫離子則可降低晶體之吸光能隙。目前我們已成功採用60%丁胺離子(間隔物)，並添加20%銫離子合成出錫鈣鈦礦晶體，組裝成電池之光電轉換效率約為 $8.8 \times 10^{-3} \%$ ，後續將持續改變晶體組成，以提升錫鈣鈦礦太陽能電池之光電轉換效率。

Abstract

Perovskite solar cells have the advantages of easy manufacturing, light weight and flexibility, so it rises rapidly and has unlimited potential in optoelectronics industry. Our project focuses on optimizing the light-absorbing layer of perovskite solar cells, using tin element to replace the toxic lead element, as we used dimethylformamide (DMF)/ dimethyl sulfoxide (DMSO)=4/1 as the solvent, spin coating at speed 3000 revolutions per minute to form a crystal cover on conductive glass. In order to improve the energy gap of the crystal, we use spacers to change the arrangement of the crystal, and doped cesium ions to improve the crystal absorption. Our research has found that as the proportion of spacers increase, the crystals inclined to arrange vertically and increased the stability. Phenethylammonium ion as a spacer, the effect is better. When spacer is butylammonium ion, doping cesium ions could lower the light absorption properties of the material. After being assembled into a solar cell, our research has found that a crystal film with 60% butylammonium ion and 20% cesium ion, its power conversion efficiency was about $8.8 \times 10^{-3} \%$, the crystal composition will continue to be changed in the future to improve the power conversion efficiency.

壹、前言

一、研究動機

近年來發展太陽能電池已屆第三代：第一代是以晶矽為主，因製造時產生廢氣、體積龐大且難以回收等缺點，進而發展出第二、三代的太陽能電池。第二代為非晶矽的薄膜電池，具有輕薄可彎曲的應用潛力，但仍因其光電轉換效率低，目前不受市場青睞。第三代太陽能電池為染敏電池、鈣鈦礦電池等，其中鈣鈦礦太陽能電池因製造成本較低，溶劑製程適用於大面積生產，且其電池的光電轉換效率可達25.2% (National Renewable Energy Laboratory, n.d.)，是深具潛力的光電材料。目前鈣鈦礦電池的穩定性不佳，由文獻探討：二維鈣鈦礦結構比三維擁有最佳的穩定性，因此本實驗目標以合成出二維鈣鈦礦作為電池之吸光層，利用錫元素取代結構中的鉛，再摻入銻離子以降低能隙，希冀合成出二維雙陽離子之錫鈣鈦礦，以期製得低毒性且效率高的太陽能電池。

二、研究原理

圖1-1為鈣鈦礦太陽能電池之結構示意圖，包含導電玻璃、電子傳輸層、鈣鈦礦層、電洞傳輸層及電極等構造。圖1-2說明太陽能電池之發光原理。當太陽能電池受到光照後，會產生電子與電洞，分別向電子傳輸層與電洞傳輸層移動，形成電壓及電流。

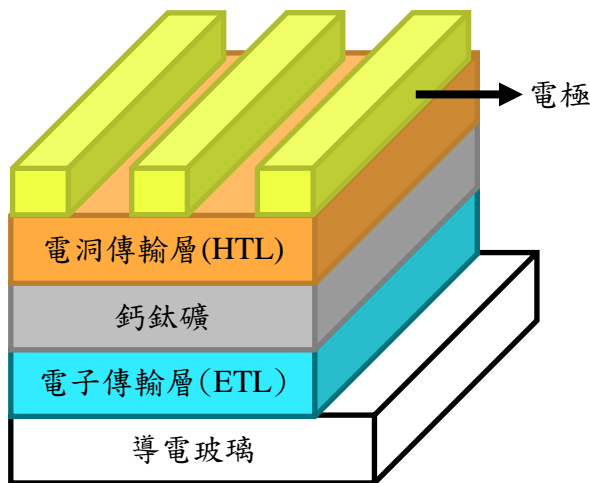


圖1-1 鈣鈦礦太陽能電池結構圖

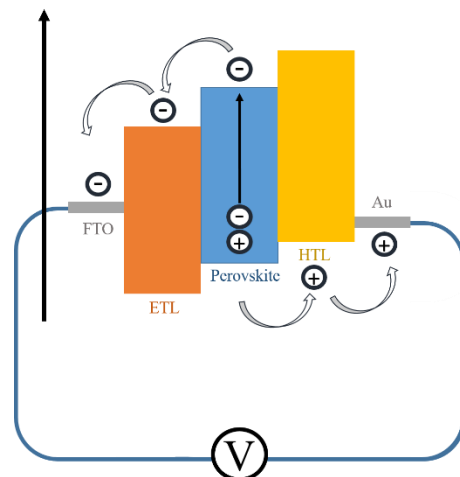


圖1-2 太陽能電池發光原理圖

三、研究目的

- (一) 使用錫元素替換鈣鈦礦結構中較具毒性的鉛成份
- (二) 提升二維錫鈣鈦礦晶體之疏水性與抗氧化性之製程
- (三) 探討調控的吸光材料之能隙改變及吸收光譜範圍
- (四) 優化組裝太陽能電池製程技術，提高其光電轉換效率

貳、研究方法與過程

一、研究設備與器材

(一) 儀器設備

粉末 X-光繞射儀 (Powder XRD)	分光光譜儀 (PL spectrometer)	旋轉塗佈機 (Spin coater)	紫外光臭氧處理機 (UV-Ozone)
超音波震盪機 (Ultrasonic cleaner)	蒸鍍機(E-beam Evaporator)	高溫爐(muffle furnace)	薄膜厚度輪廓測量儀 (α -step)

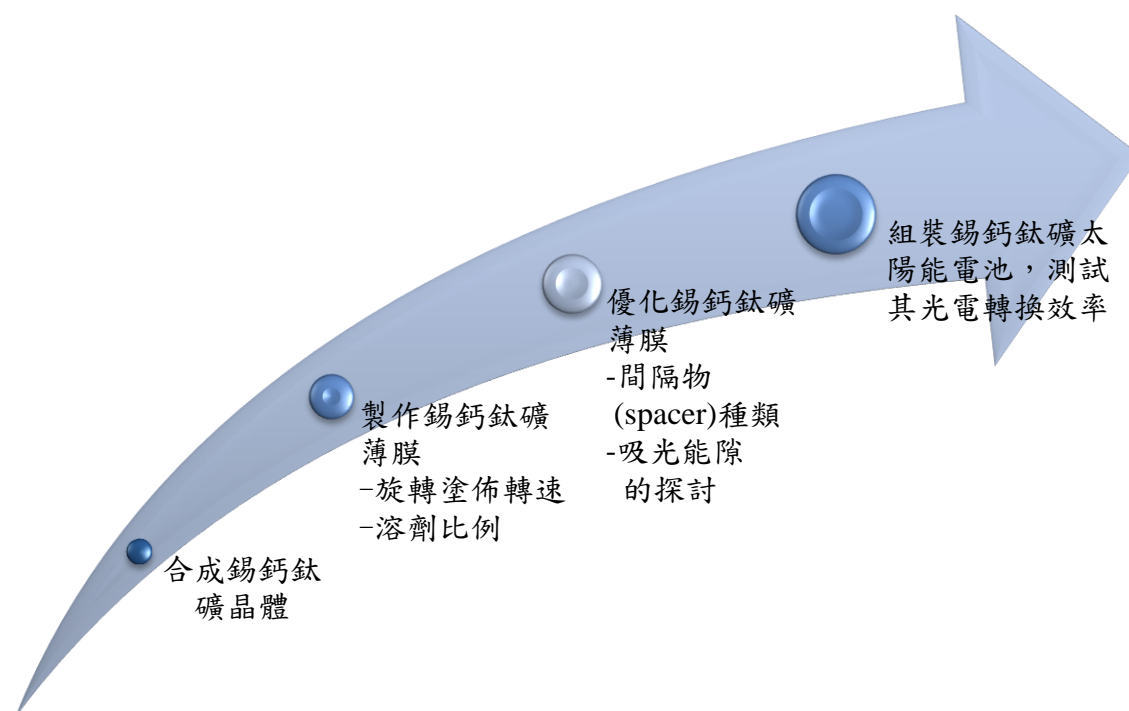
(二) 器材

三頸瓶	三用電表	燒杯
濾紙	微量吸量管	滴管
樣本瓶	加熱包	迴流手套箱管
磁石攪拌子	基板架	方框式塗佈器
加熱板	分度吸量管	耐熱膠帶

(三) 藥品

藥品名稱	化學式	中文名稱	純度
Formamidinium iodide,FAI	CH ₅ N ₂ I	甲脒氫碘酸	>98.0%
n-Butylamine iodide, BAI	C ₄ H ₁₂ NI	碘化丁銨	98%
Phenethylammonium iodide, PEAI	C ₈ H ₁₂ IN	苯乙基碘化銨	98%
Hydroiodic acid	HI	氫碘酸	57 wt. %
Hypophosphorus acid	H ₃ PO ₂	次磷酸	50 wt. %
Tin(II) fluoride	SnF ₂	氟化亞錫	99%
Tin(II) iodide	SnI ₂	碘化亞錫	99.9%
Dimethylformamide, DMF	C ₃ H ₇ NO	二甲基甲醯胺	99.8%
Dimethyl sulfoxide, DMSO	C ₂ H ₆ OS	二甲基亞砜	>99.7%
Cesium iodide	CsI	碘化銫	99.9%
Titanium dioxide	TiO ₂	二氧化鈦溶膠	8wt. %
Spiro-MeOTAD	C ₈₁ H ₆₈ N ₄ O ₈	2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基 苯基)氨基]-9,9'-螺二芴	99.8%

二、研究流程



三、研究方法

(一) 合成錫鈣鈦礦晶體

1. 製備 FASnI_3 晶體

- (1) 量取 3.4 mL 50% H_3PO_2 溶液(31.0 mmol)與 10 mL 57% HI 溶液(76 mmol)，混合兩者攪拌至溶液為黃色澄清狀，再以少量逐次倒入裝有 0.201 克 FACl (2.5mmol)的樣品瓶中，使之預先溶解。
- (2) 秤取 0.564 克 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (25 mmol)裝入燒杯。加入剩餘的 HI / H_3PO_2 混合溶液，攪拌使其完全溶解。
- (3) 將 FACl / HI 溶液注入於燒杯內，升溫至 200 °C 且反應 5 分鐘。待 5 分鐘後停止加熱，使之冷卻至室溫，觀察 FASnI_3 晶體於容器底部析出。過濾取出晶體，於 50 °C 下抽真空烘乾之，存放於手套箱內備用。

2. 製備 $\text{BA}_2\text{FASn}_2\text{I}_7$ 晶體

- (1) 量取 6.8 mL 50% H_3PO_2 溶液(62.0 mmol)與 20 mL 57% HI 溶液(152 mmol)，混合兩者攪拌至溶液為黃色澄清狀，再以少量逐次倒入裝有 0.359 克 FAI (2.085 mmol)與 0.8384 克 BAI (4.17 mmol)的樣品瓶中，使之預先溶解，如圖 2-1。
- (2) 秤取 1.863 克 SnI_2 (5 mmol)裝入三頸瓶。將三頸瓶接上溫度探棒，加入剩餘的 HI / H_3PO_2 混合溶液，攪拌並於充滿 $\text{Ar}(\text{g})$ 的環



圖2-1 預溶解
 FAI 與 BAI

境下加熱至 80 °C，使 SnI₂ 完全溶解。

- (3) 注入 FAI / HI 溶液於三頸瓶內，升溫至 100 °C 且反應 3 分鐘。再注入 BAI/HI 溶液，待 3 分鐘後停止加熱，使之冷卻至室溫，觀察晶體於容器底部析出，如圖 2-2。



圖2-2 晶體在底部析出
/黑色晶體照片

- (4) 過濾取出晶體，於 50 °C 下抽真空烘乾之，存放於手套箱內備用。

3. 製備 PEA₂SnI₄ 晶體

- (1) 量取 3.4 mL 50% H₃PO₂ 溶液(31.0 mmol)與 10 mL 57% HI 溶液(76 mmol)，混合兩者攪拌至溶液為黃色澄清狀，再以少量逐次倒入裝有 0.374 克 PEAI (1.5mmol)的樣品瓶中，使之預先溶解。
- (2) 秤取 0.564 克 SnCl₂·2H₂O(25 mmol)裝入燒杯。加入剩餘的 HI / H₃PO₂ 混合溶液，攪拌使其完全溶解。
- (3) 將 PEAI / HI 溶液注入於燒杯內，升溫至 200 °C 且反應 5 分鐘。待 5 分鐘後停止加熱，使之冷卻至室溫，觀察 PEA₂SnI₄ 晶體於容器底部析出。過濾取出晶體，於 50 °C 下抽真空烘乾之，存放於手套箱內備用。

(二)製作錫鈣鈦礦薄膜

1. 分別以異丙醇、丙酮、去離子水清洗 ITO 玻璃，以超音波震盪 15 min、以氬氣吹乾；再將清洗好的基板放入紫外光臭氧清洗機(UV ozone)中，控制條件為 15 min O₂、20 min N₂ 以及照射 60 min UV。
2. 探討『旋轉塗佈轉速』
 - (1) 秤取 0.264 克 BA₂FASn₂I₇ (0.2 mmol)加入 1.0 mL DMSO 配製成 0.2 M 溶液，於 70 °C 下加熱並攪拌 1 小時。
 - (2) 將上述 0.2 M 錫鈣鈦礦溶液、ITO 基板及所需的器材置入手套袋內，通入氬氣；將 ITO 基板預熱至 100 °C，再置於旋轉塗佈機，取錫鈣鈦礦溶液 200 μL 滴於 ITO 上，塗佈轉速分別設定為 1000、2000、3000、4000、5000 rpm，時間皆為 30 秒。
 - (3) 旋轉塗佈完成的 ITO 烘乾至黑色，放入手套箱保存。
3. 探討『溶劑種類及其比例』
 - (1) 配製 DMF/DMSO 不同比例的溶劑，其混合體積比例如表(一)。
 - (2) 秤取 0.264 克 BA₂FASn₂I₇ (0.2 mmol)加入 1.0 mL DMSO/DMF 混合溶液中配製成 0.2 M 錫鈣鈦礦溶液。

表(一) DMSO/DMF體積比

實驗編號	一	二	三	四	五
DMF/DMSO	1:0	4:1	1:1	1:4	0:1

- (3) 在手套箱內同上述步驟 2 之操作；以旋轉塗佈轉速為 3000 rpm，進行 30 秒。將完成的 ITO 同樣烘乾至黑色，放入手套箱保存。

4. 探討『間隔物(spacer)種類及其比例』

- (1) 精秤 0.1490 克 SnI_2 (0.4 mmol)、0.0063 克 SnF_2 (0.04 mmol)以及不同比例之 BAI 藥品，其克數如表(二)，裝入樣本瓶內。
- (2) 量取 0.5 mL DMF 裝入樣本瓶使藥品完全溶解，於 70 °C 下加熱並攪拌 1 小時。再將上述溶液、ITO 基板及所需器材置入手套箱內。
- (3) 將上述溶液、ITO 基板及所需的器材置入手套箱內，通入氬氣；將 ITO 基板預熱至 70 °C，再置於旋轉塗佈機，取溶液 100 μL 滴於 ITO 上，塗佈轉速設定為 3000 rpm，時間為 30 秒。
- (4) 旋轉塗佈完成的 ITO 烘乾至黑色，放入手套箱保存。

表(二)不同BA⁺比例之實驗組

FAI	BAI	BA ⁺ (%)
0.0668 g (0.4mmol)	0g (0 mmol)	0
0.0550 g (0.32 mmol)	0.0161 g (0.08 mmol)	20
0.0413 g (0.24 mmol)	0.0322 g (0.16 mmol)	40
0.0275 g (0.16 mmol)	0.0483 g (0.24 mmol)	60
0 g (0 mmol)	0.0804 g (0.40 mmol)	100

- (5) 將間隔物 BA⁺改變為 PEA⁺；取不同比例的 FASnI_3 及 PEA_2SnI_4 加入 DMF/DMSO=4/1 之溶劑中，兩種晶體之克數如下表(三)。

表(三) 不同PEA⁺比例之實驗組

FASnI ₃	PEA ₂ SnI ₄	PEA ⁺ 在晶體中所占之比例(%)
0.16335 g (0.3 mmol)	0 g (0 mmol)	0
0.14701 g (0.27 mmol)	0.02612 g (0.03 mmol)	10
0.13068 g (0.24 mmol)	0.05224 g (0.06 mmol)	20
0.11434 g (0.21 mmol)	0.07836 g (0.09 mmol)	30

5. 探討『摻雜 Cs⁺比例』

錫鈣鈦礦薄膜製備方法同步驟(二)，在固定添加 Cs⁺比例為 20%之條件下，調整反應試藥的用量及種類，如表(四)。

表(四)在不同間隔物比例下摻雜Cs⁺

間格物 (%)	FAI	BAI	CsI
0	0.0550 g (0.32 mmol)	0 g (0 mmol)	0.0209 g (0.08 mmol)
20	0.0440 g (0.256 mmol)	0.0161 g (0.08 mmol)	0.0208 g (0.064 mmol)
40	0.0330 g (0.192 mmol)	0.0322 g (0.16 mmol)	0.0125 g (0.048 mmol)
60	0.0220 g (0.128 mmol)	0.0483 g (0.24 mmol)	0.0083 g (0.032 mmol)
100	0 g(0 mmol)	0.0804 g (0.40 mmol)	0 g (0 mmol)

(三) 組裝太陽能電池

1. ETL 層的製作

- (1) 分別以異丙醇、丙酮、去離子水清洗 FTO 玻璃基板，以超音波震盪 15 min、以氮氣吹乾。以三用電表確認 FTO 基板正面後，FTO 長邊貼上耐熱膠帶，將基板放入紫外光臭氧清洗機(UV ozone)中，控制條件為 15 min O₂、20 min N₂ 以及照射 60 min UV。
- (2) 將 FTO 基板、ETL 材料放入手套箱內，通入氫氣；將 FTO 基板置於旋轉塗佈機上，取 55 μL ETL 材料滴於 FTO 上，塗佈轉速設定為 1000 rpm，時間 40 秒。
- (3) 將旋轉塗佈完成的 FTO 放入高溫爐以 600°C 鍛燒 4.5 小時後，放置於室溫 30 分鐘直至冷卻。
2. 塗佈錫鈣鈦礦層：將錫鈣鈦礦溶液預熱至 70°C，FTO 基板預熱至 120°C。取錫鈣鈦礦溶液 80μL 滴於 TiO₂層上，塗佈轉速設定為 3000 rpm，時間 30 秒。基板在 75°C 加熱板上完成塗佈，烘乾 5 分鐘。
3. 塗佈 HTL 層：將上述完成塗佈的錫鈣鈦礦基板放置於旋轉塗佈機上，取 60 μL HTL 材料溶液，設定轉速 2000 rpm，時間 30 秒。
4. 鍍上金電極：將塗佈完成之 FTO 基板以耐熱膠帶黏貼於蒸鍍罩上；將貼好基板的蒸鍍罩固定於晶圓座上，並將晶圓座及盛兩塊金粒之鎢舟送入蒸鍍機進行蒸鍍，見圖 2-3。



圖2-3蒸鍍完成後之太陽能電池

參、研究結果與討論

一、旋轉塗佈的薄膜性質

後續欲作為太陽能電池之組件，我們進行錫鈣鈦礦晶體薄膜的製備。實驗結果確知：當轉速越快，平均膜厚越薄，如右表。轉速為1000 rpm及2000 rpm的薄膜，兩者的厚度分布不均，如圖3-1；我們認為轉速較低時，錫鈣鈦礦材料會殘餘過多溶劑，導致加熱結晶後的薄膜表面不平整。

轉速(rpm)	平均膜厚(nm)
1000	370
2000	390
3000	210
4000	170
5000	150



1000 rpm 2000 rpm 3000 rpm 4000 rpm 5000 rpm

圖3-1 不同轉速旋轉塗佈之薄膜

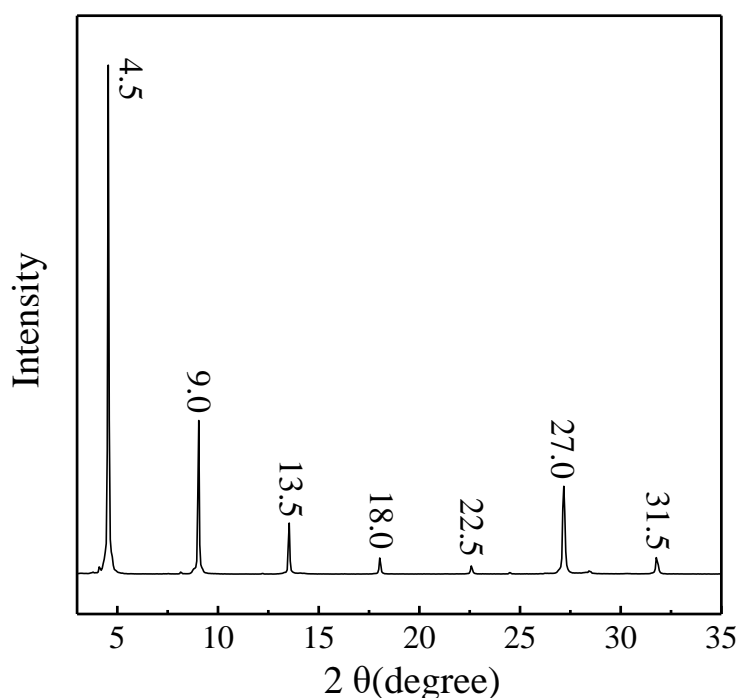


圖3-2 $\text{BA}_2\text{FASn}_2\text{I}_7$ ($L = 2$)旋轉塗佈於基板的薄膜之XRD

圖 3-2為旋轉塗佈於基板所形成之錫鈣鈦礦薄膜，將其進行XRD檢測。等間距的繞射峰顯示合成出的二維錫鈣鈦礦應在基板上以水平方向生長，且不論何種轉速下，其晶體排列方向皆相同，顯示轉速不影響晶體排列。由於轉速快使薄膜較薄，且薄膜表面必須均勻、平整，因此選擇塗佈轉速為3000 rpm作為後續實驗的條件。

二、製備晶體薄膜之溶劑

根據文獻(Duyen H. Cao, 2017)得知：採用DMF作為溶劑，二維錫鈣鈦礦晶體會傾向垂直於基板的方向生長；若採用DMSO，則晶體會沿著平行基板的方向生長。

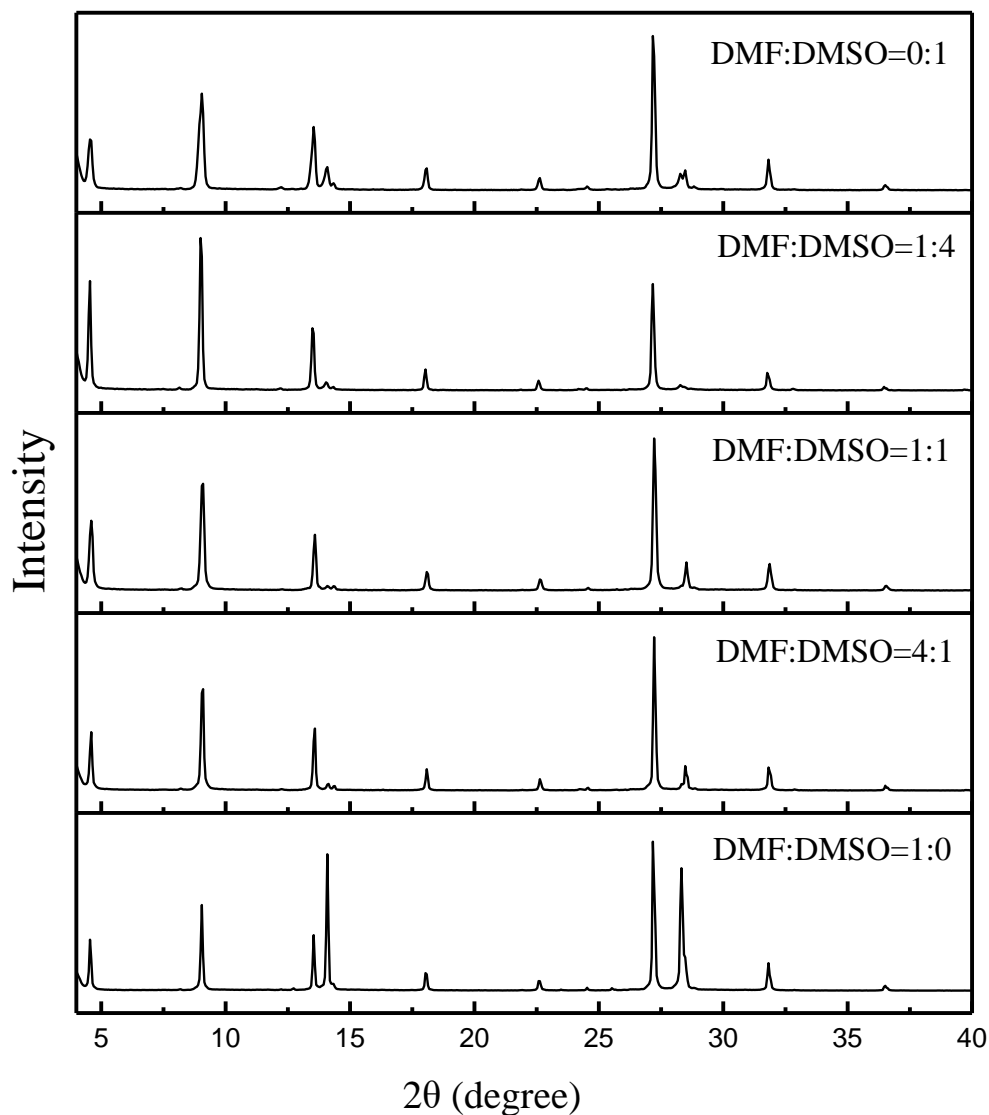


圖3-3 溶劑種類及其不同比例之XRD

依據文獻得知，鈣鈦礦結構之XRD圖若出現 14° 及 28° 兩波峰，主要為3D結構特徵；若呈現等間距之繞射峰則為2D晶體結構。觀察圖 3-3，圖中具有 14° 、 28° 兩波峰，且呈現等間距圖貌，顯示我們合成所得之晶體同時具備垂直以及水平於基板生長之模式。由於2D結構的晶體穩定性較高、3D晶體的能隙較低，考量2D、3D兩者具優勢之效應，因此我們選擇採用DMF/ DMSO為 4/1 作為實驗條件。

三、晶體生長條件及其性質

在本研究中，採用毒性較低的 Sn^{2+} 取代 Pb^{2+} ，然而 Sn^{2+} 易氧化成 Sn^{4+} ，因此實驗條件必須考量晶體的穩定性。此外，在晶體生長過程中，間隔物(spacer)的存在可使晶體沿著水平方向生長，形成趨向2D結構，可提升晶體之穩定性。為進一步應用於太陽能電池，降低晶體能量間隙、增大吸收波長也是主要探討的課題，因此我們添加體積較小的 Cs^+ 以取代部分的 FA^+ ，探討晶體吸光能隙之變化。

(一) 3D晶體 FASnI_3

將合成所得之 FASnI_3 塗佈於ITO基板上，將此基板暴露於空氣中，每隔5分鐘檢測一次XRD訊號，如下圖3-4。

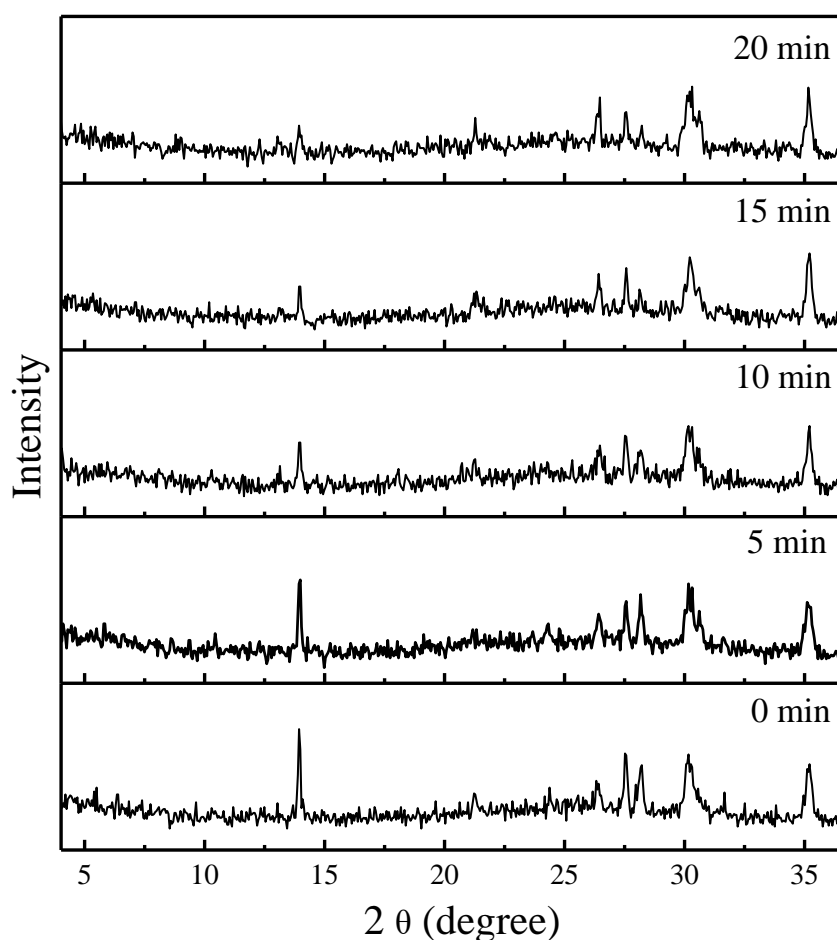


圖3-4 FASnI_3 晶體薄膜隨時間變化之XRD圖

在初始(0分鐘)量測XRD時，可明顯看到代表3D晶體結構的 14° 、 28° 兩個訊號峰，隨著時間增加，此兩個特徵峰的強度逐漸減弱，於20分鐘後幾乎已不甚明顯，顯示3D結構之穩定性確實不佳。

(二) 間隔物種類的影響

1. 丁銨離子 BA^+

- (1) 晶體薄膜的XRD圖：晶體生長的層數越多，其結構越接近3D，且在XRD圖中會出現 14° 及 28° 位置的繞射峰。在合成錫鈣鈦礦晶體的實驗設計當中，使用 BA^+ 作為間隔物，因此當其比例愈高，所生成的晶體層數應會降低。

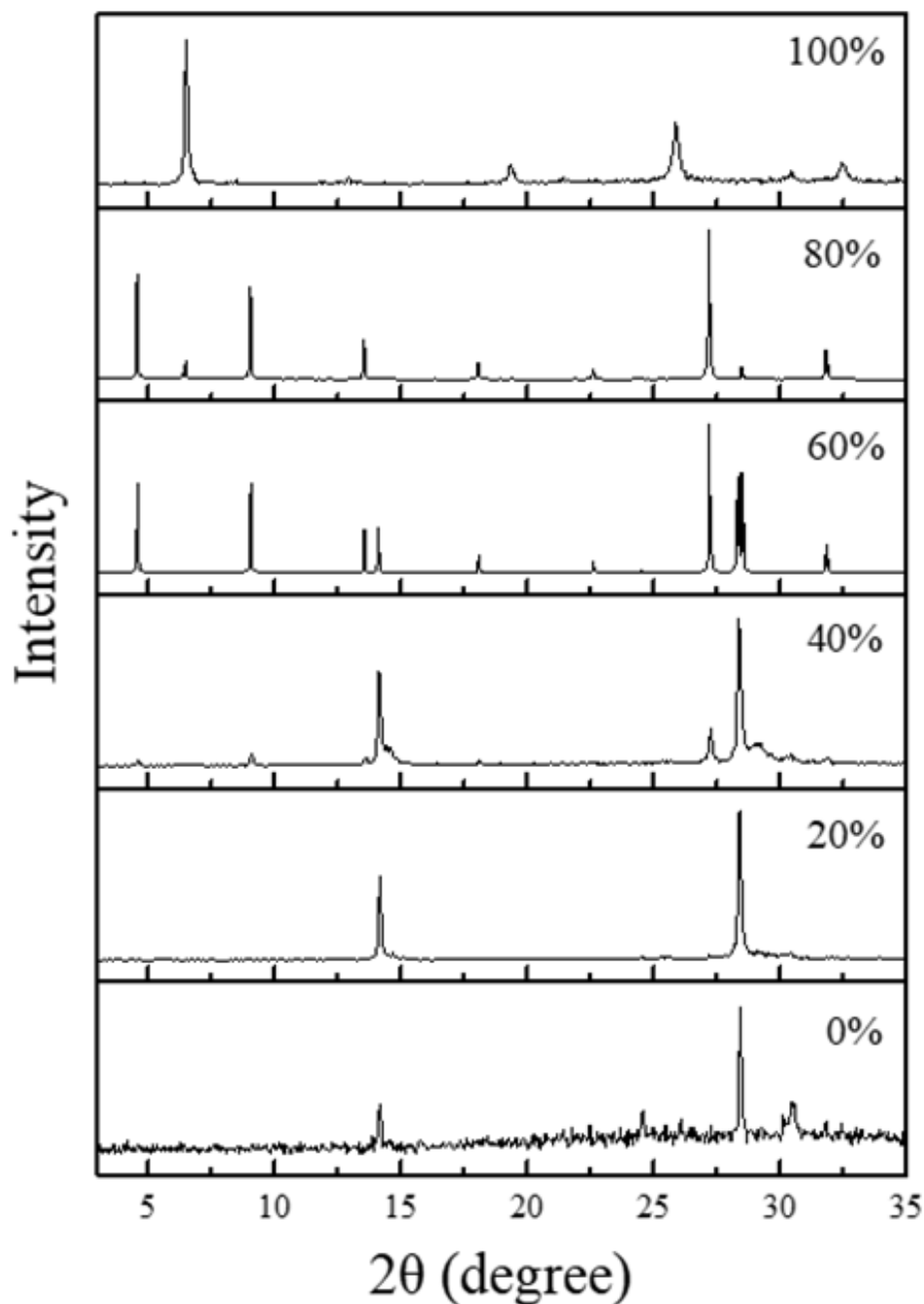


圖3-5 不同 BA^+ 比例之XRD圖

觀察圖3-5，在0% BA⁺條件下，圖譜呈現垂直基板生長的3D結構；隨著BA⁺比例漸多，圖譜明顯與三維結構不同，呈現出水平排列的二維結構。當BA⁺比例達60%時，XRD會呈現等間距分佈的波峰圖，可知晶體生長含有水平基板的排列，此時產生2D與3D的混相。

(2) 晶體薄膜的吸收光譜：由圖3-6可看出，當晶體中BA⁺比例越多，其吸收波長會逐漸藍位移。由於BA⁺作為晶體生長的間隔物，當其比例增加會使晶體結構片斷化(不夠連續)，造成電子移動受到阻礙、能隙增加，直接影響組裝成電池的光電轉換效率。

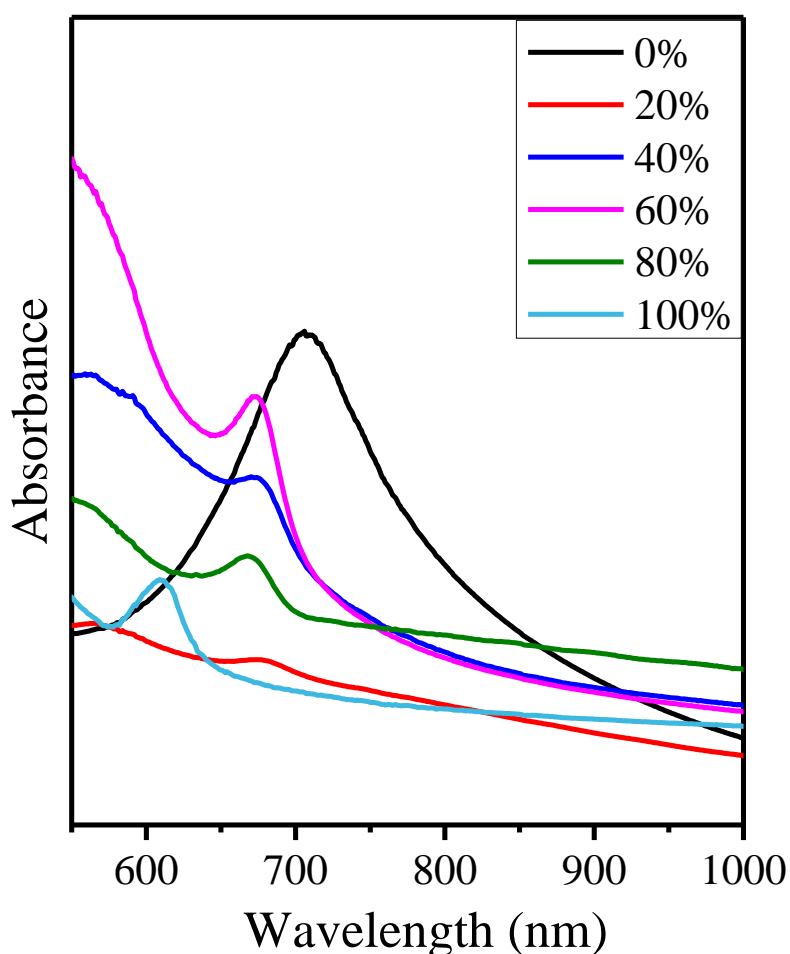


圖 3-6 不同 BA⁺比例之 晶體 吸收光譜

依據上述實驗結果，間隔物比例越多，晶體愈發以水平排列之2D結構呈現，且為同時考慮晶體之穩定性及吸光能隙等條件，依據上述實驗結果，我們選擇60% BA⁺。

2. 苯乙銨離子PEA⁺

(1) 晶體薄膜的XRD圖：

圖3-7為不同比例PEA⁺之XRD圖。在0%時，圖譜明顯為3D結構。在10%PEA⁺中出現14°及28.2°位置的繞射峰，且波峰3.9°後依序出現的7.9°、11.9°及15.9°的等間距峰，顯示其具有水平方向排列。我們運用布拉格繞射公式，推算出具有10% PEA⁺之晶體層數約為3 (L=3)，表示此結構主要仍為3D但具有二維 (L=3) 的混相晶體。

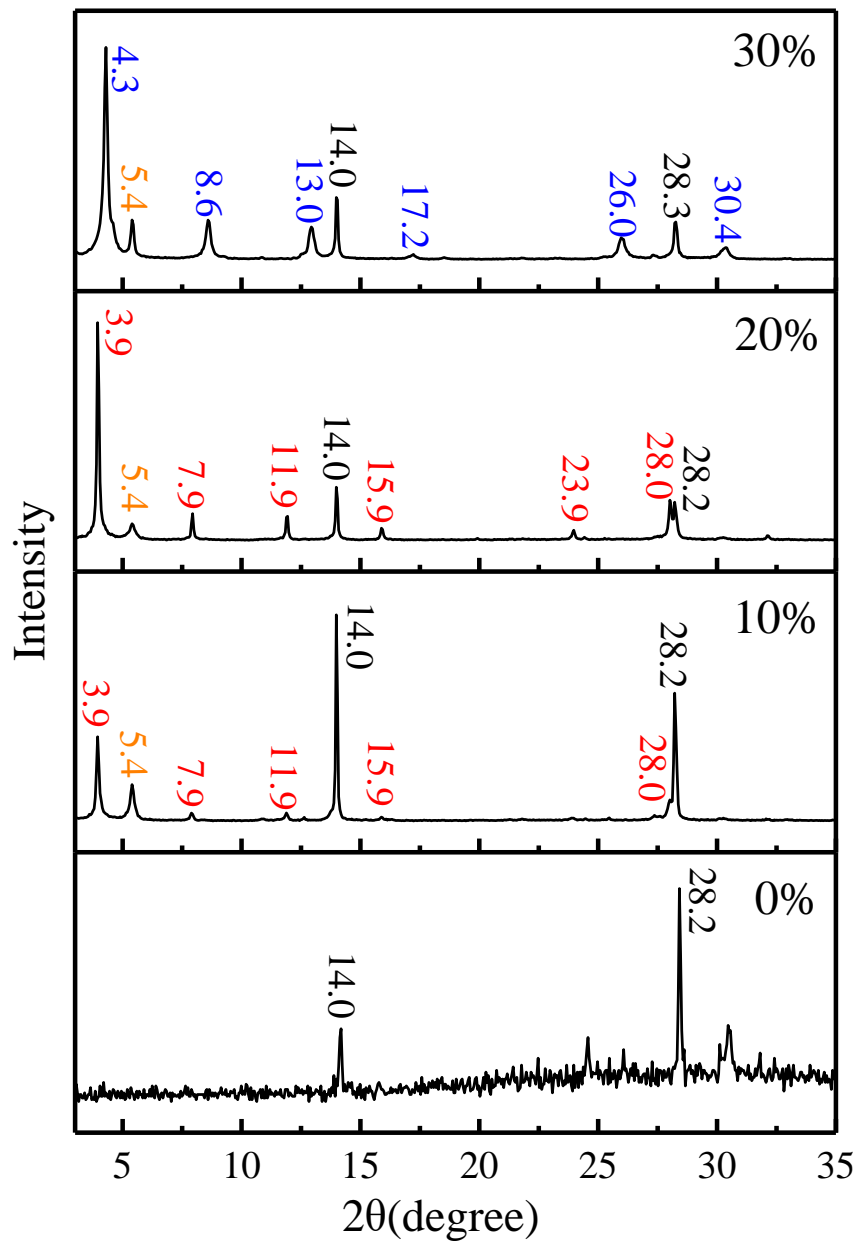


圖3-7 不同PEA⁺比例之XRD圖

同樣的，20% PEA⁺之XRD出現二維層數L=3的結構，且表示3D結構的14°、28.2°波峰強度明顯減小，可合理推測其為垂直於基板且具有水平排列之二維結構。當PEA⁺之比例為30%時，仍出現等間距波峰圖譜，由第一個波峰4.3°經計算後，顯示此為2D層數介於2~3的混相晶體。由上述實驗結果，隨著PEA⁺比例增加，晶體生長的層數會降低，符合文獻探究結果。

(2) 晶體薄膜的吸收光譜

當晶體中PEA⁺比例越多，吸收波長會有漸小的趨勢，此現象與BA⁺相同。如圖3-8，我們發現在PEA⁺為10%、20%時出現兩個吸收峰，若以0% PEA⁺作為3D晶體基準、100% PEA⁺為2D單層結構，我們發現隨著PEA⁺比例越多，吸收波峰有呈現3D訊號漸減、2D漸增的趨勢，表示間隔物的確可決定晶體生長的排列模式。

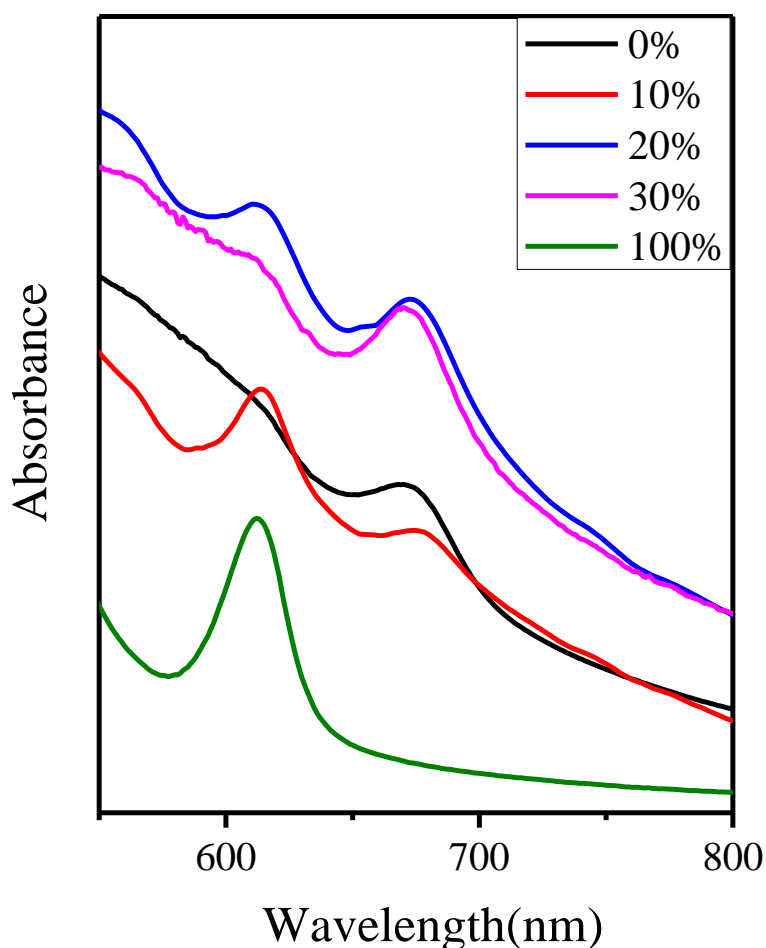


圖 3-8 不同 PEA⁺比例之晶體吸收光譜

(三) 間隔物(spacer)之比較

我們將合成所得的晶體放置於空氣中，每隔五分鐘檢測其XRD，以了解晶體結構組成是否穩定。比較兩種間隔物之生長晶體，由圖3-9可看出，間隔物為BA⁺之XRD圖，隨著晶體暴露在空氣中且檢測時間增加，其圖譜變化較大，顯示晶體穩定性較差；反之，間隔物為PEA⁺之晶體，其XRD圖譜幾乎一致，表示此晶體之抗水氧性較佳、穩定性較好。

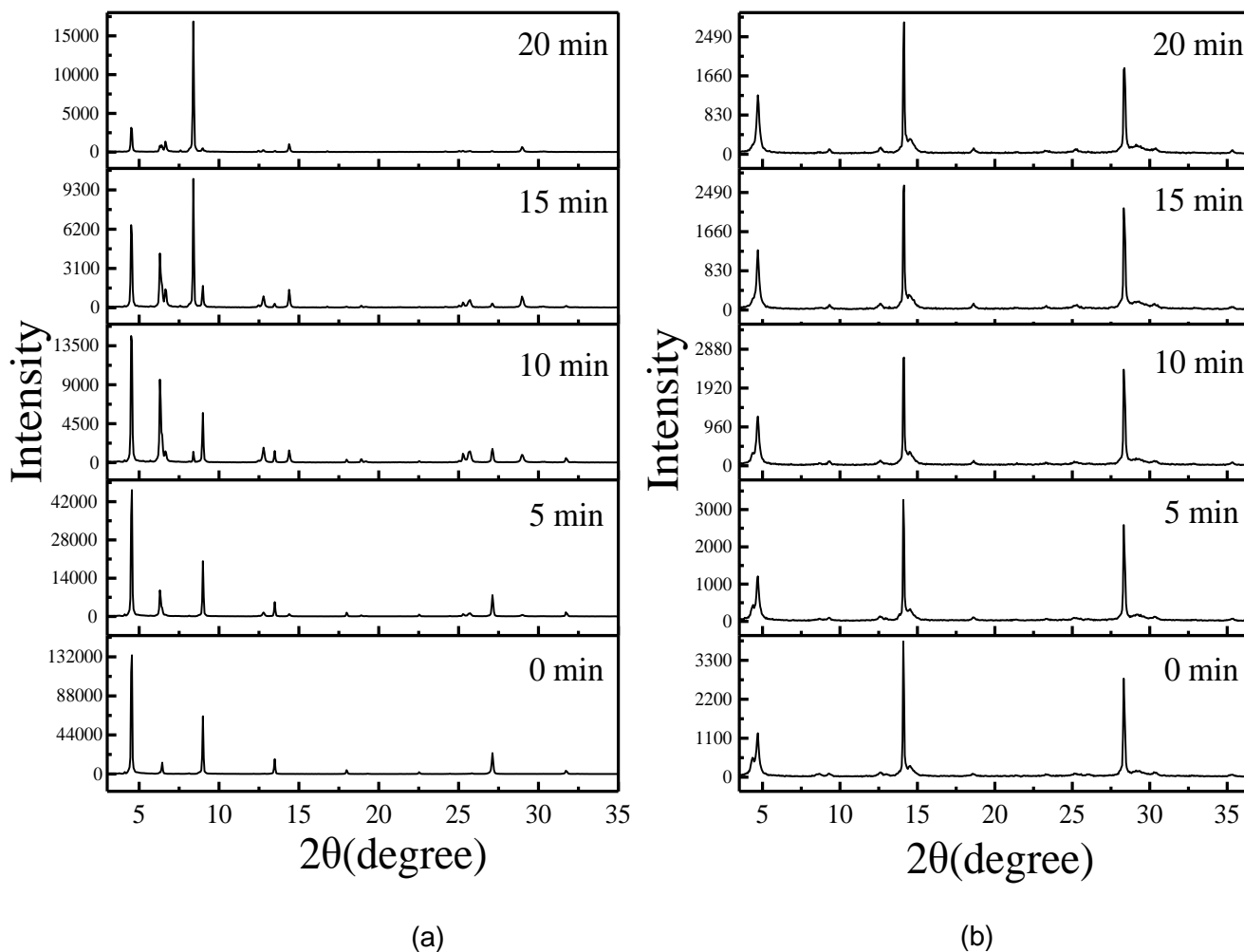
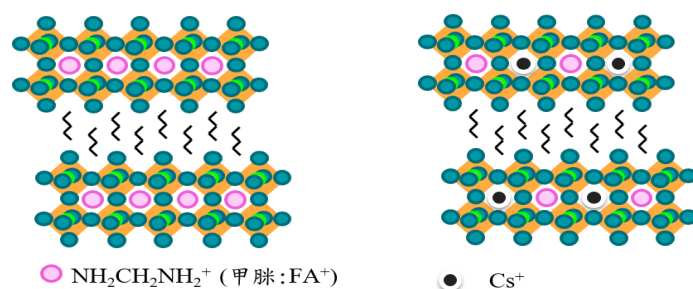


圖3-9 不同間隔物之穩定度比較 (a) 60%BA⁺ ; (b) 20%PEA⁺

四、添加Cs⁺之影響

我們在合成品體過程中添加少量Cs⁺，將鈣鈦礦晶體ABX₃中A處有機陽離子FA⁺進行部分取代，如下圖示意，以了解其對晶體結構與吸光性質之影響。



(一) 添加不同比例 Cs⁺ 離子(60%BA⁺)

由圖 3-10，XRD 圖譜具有 3D 特徵的 14°、28.2°繞射峰，也有等間距訊號峰，且不同比例 Cs⁺ 離子的 XRD 圖差異不大；為考慮晶體之吸光能隙，我們選擇 20%Cs⁺作為後續實驗條件。

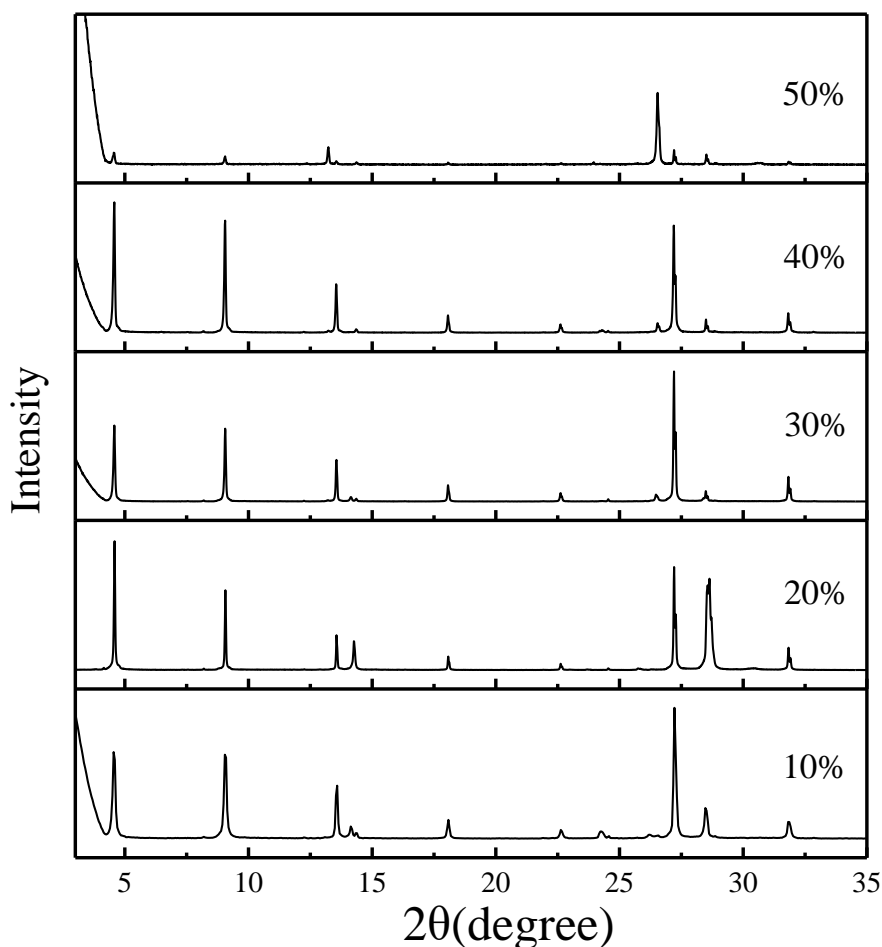


圖3-10 不同Cs⁺ 比例之XRD圖(60%BA⁺)

(二) 固定摻雜 20% Cs⁺，不同間隔物 BA⁺比例

我們比較圖 3-6 與圖 3-11，發現摻入 Cs⁺ 離子後，晶體的吸收光譜會有紅位移的現象，見表(五)。原本晶體組成中，有機陽離子 FA⁺ 的體積較大，使得八面體結構 (Sn²⁺ 及 I⁻) 被擴撐，造成晶體變形；當摻入半徑較小的 Cs⁺ 則可取代部分的 FA⁺，使晶體結構排列較為整齊，亦可使晶體能階及能隙發生變化，改變吸收波長。

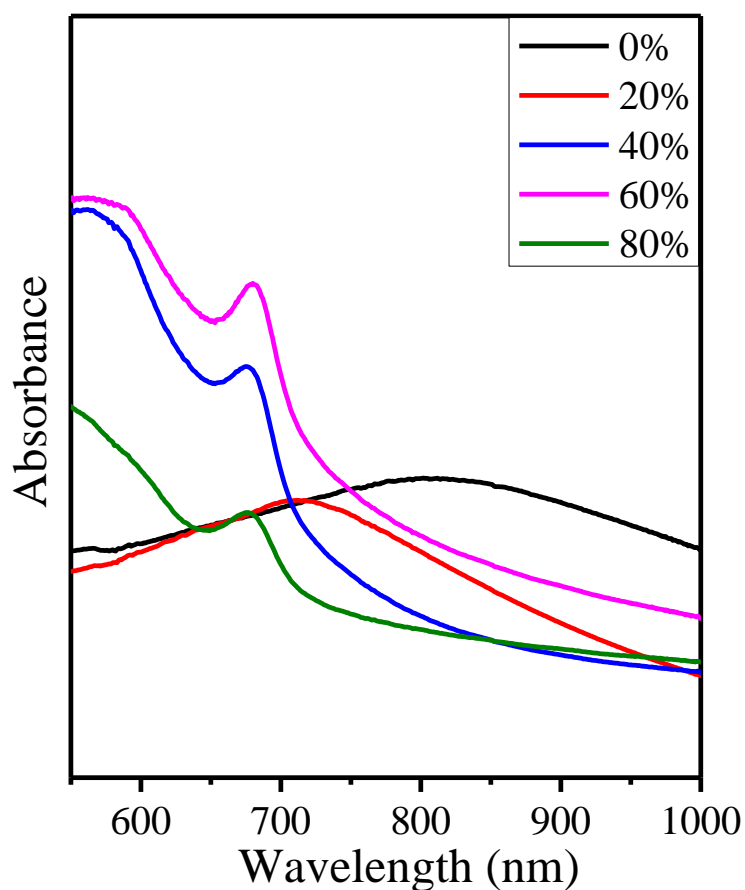


圖 3-11 摻雜 20% Cs⁺，不同 BA⁺比例之吸收光譜

表(五) 不同條件下晶體吸收圖譜之波峰波長

BA ⁺ 含量	0%	20%	40%	60%	80%	100%
沒有Cs ⁺ 波峰(nm)	706	677	674	672	668	609
摻雜Cs ⁺ 波峰(nm)	716	712	680	676	674	

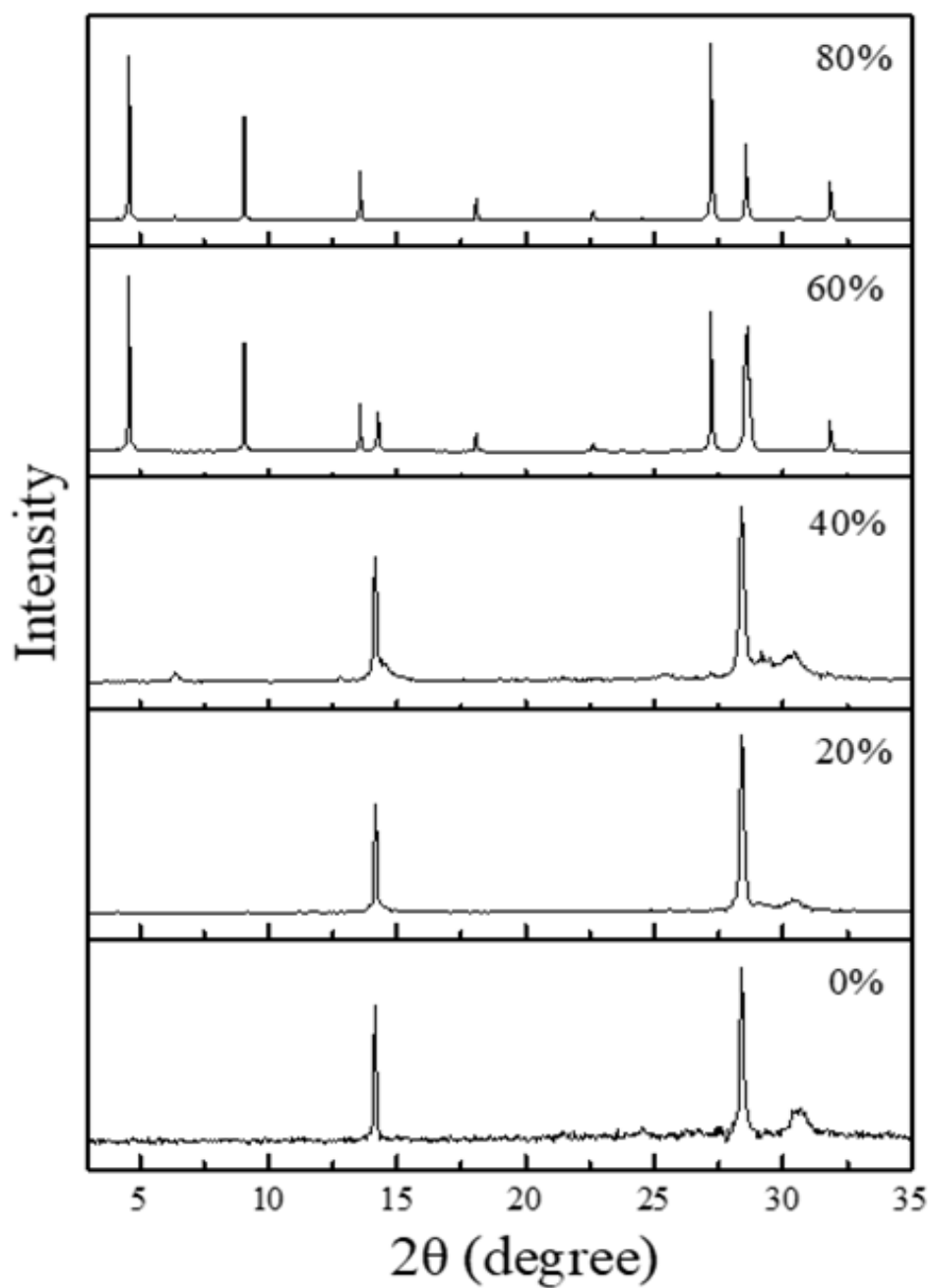


圖3-12 摻雜20% Cs⁺，不同BA⁺比例之XRD圖

比較圖 3-5 與 3-12，同樣是間隔物為 60%BA⁺之圖譜，不論有無添加 Cs⁺離子，兩者的 XRD 圖皆沒有太大變化，顯示 Cs⁺離子不影響晶體之生長。

(三) 間隔物固定為 20%PEA⁺，添加不同比例 Cs⁺ 離子

從圖 3-13 之 XRD 圖可看出，在沒有添加 Cs⁺ 離子時，晶體排列仍呈現等間距 2D 與 3D 之圖譜，隨著 Cs⁺ 離子比例愈多，其 XRD 圖越顯紊亂，且有漸呈 3D 晶體的趨勢。

測量此系列晶體之吸收光譜時，我們同樣發現 Cs⁺ 離子比例愈多，其吸收效能漸差，且於 Cs⁺ 比例為 10% 時，幾乎沒有吸收，如圖 3-14。由實驗結果可知，使用間隔物為 PEA⁺，雖能調控晶體堆積排列方式，但添加 Cs⁺ 離子同樣會影響晶體生長之排列，且無法得知對於晶體吸光能隙之影響。

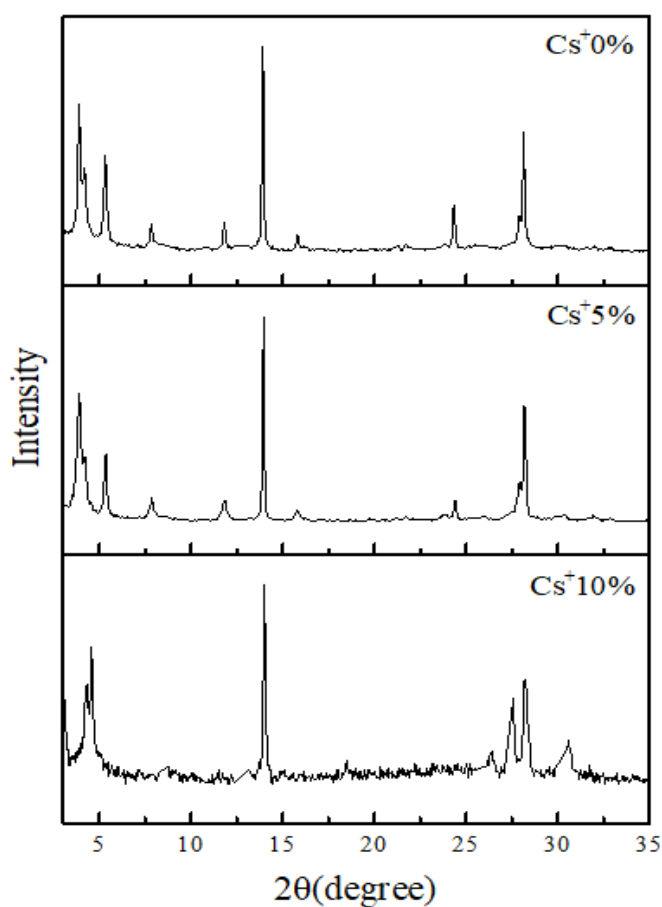


圖3-13 不同Cs⁺ 比例之XRD圖(20%PEA⁺)

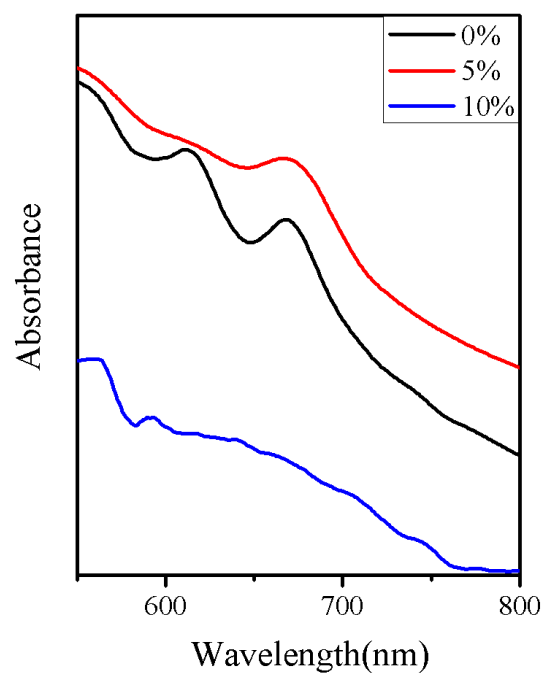


圖3-14 不同比例Cs⁺之晶體吸收光譜

我們進一步由容忍因子(t)來探討摻雜 Cs^+ 離子的影響。由鈣鈦礦晶體之通式 ABX_3 ，容忍因子(t)的關係式如下：

$$\text{容忍因子 } t = \frac{r_A + r_x}{\sqrt{2}(r_B + r_x)}$$

其中 r_A 為有機陽離子 (FA^+ 或 Cs^+) 半徑， r_x 為鹵素離子 (I^-) 半徑、 r_B 為 Sn^{2+} 離子半徑。當有機陽離子僅為 FA^+ 之錫鈣鈦礦晶體時，因其離子半徑較大，其 t 值會大於 1，使得結構不穩定。當摻入離子半徑較小的 Cs^+ 離子後， r_A 減少使得 t 值約介於 0.9~1 之間，原本被擴撐的晶體可以變得堆積有序且緊密，使電子移動或轉移較為容易，因而降低能隙。

表(六) 各離子之有效離子半徑

	離子	有效離子半徑(Å)
r_A	FA^+	2.79
	Cs^+	1.74
r_B	Sn^{2+}	1.18
r_x	I^-	2.06

FASnI_3 的容忍因子：

$$t_{\text{FASnI}_3} = \frac{2.79 + 2.06}{\sqrt{2}(1.18 + 2.06)} = 1.055$$

CsSnI_3 的容忍因子：

$$t_{\text{CsSnI}_3} = \frac{1.74 + 2.06}{\sqrt{2}(1.18 + 2.06)} = 0.829$$

四、電池之光電轉換效率

依據實驗設計，我們選擇不同實驗組條件所製成的晶體薄膜，進一步組裝成電池，並量測其光電轉換效率，如表(七)所示。

表(七) 錫鈣鈦礦太陽能電池之光電轉換效率(Efficiency)

間隔物	添加 Cs ⁺	Voc(V)	Jsc(mA/cm ²)	FF(%)	Efficiency(%)	
BA ⁺	0%	0%	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00
	60%	0%	1.0402E-03	-6.8434E-03	5.6204E+01	4.0010E-04
		20%	4.5194E-02	-7.4090E-01	2.6368E+01	8.8292E-03
PEA ⁺	10%	0%	2.9757E-01	-2.2193E-03	8.3610E+01	5.5216E-04
		10%	1.0927E-01	-2.1119E-03	4.0280E+01	9.2955E-05
	20%	0%	4.1919E-01	-2.5460E-03	4.3821E+01	4.6767E-04
		5%	1.0000E-01	-6.0425E-07	1.5612E+05	9.4338E-05
		10%	1.5627E-01	-4.3111E-03	3.7833E+01	2.5488E-04

我們共組裝了七組電池，目前測得電池的最佳光電轉換效率為 $8.8 \times 10^{-3} \%$ ；此電池中，錫鈣鈦礦組成為間隔物 60%BA⁺且添加 20%Cs⁺。在研究過程中，我們發現影響晶體生長之間隔物以 PEA⁺ 效果較佳，然而添加 Cs⁺ 明顯使以 BA⁺ 為材料之電池效率提升，卻使 PEA⁺ 者效率降低，因此在合成錫鈣鈦礦晶體薄膜之選擇上，有更多可能及組合；同時因目前組裝電池之技術仍有極大的改善空間；後續我們將持續探討合成錫鈣鈦礦晶體，以期再次提高錫鈣鈦礦光電池之能量轉換率。

在技術層面上，由於使用旋轉塗佈法製作錫鈣鈦礦薄膜，在有水氣及氧氣的環境下薄膜容易氧化，儘管我們盡可能讓每個步驟皆在手套箱內完成，然而，蒸鍍金電極以及測量光電轉換效率時仍需配合檢測儀器，使錫鈣鈦礦暴露在空氣中。這些都是影響電池效率之因素，後會注意這些技術細節，以提升能量轉換效率為目標。

肆、結論與應用

本研究目前已成功使用塗佈轉速3000 rpm及溶劑 DMF/DMSO=4/1，探討以60% BA⁺且摻雜20% Cs⁺合成之晶體，組裝成錫鈣鈦礦太陽能電池之光電轉換效率達 $8.8 \times 10^{-3} \%$ 。比較間隔物，PEA⁺使晶體有較高層數，如此使能隙降低。Cs⁺在間隔物BA⁺時較有降低能隙的效果。後續我們將持續探討合成晶體的組成條件，期能改善晶體的耐水氧性，提升錫鈣鈦礦太陽能電池之光電轉換效率。

本研究之錫鈣鈦礦太陽能電池不但取代原本毒性較高的鉛，且我們改良晶體薄膜製作方式，改以混合晶體後旋轉塗佈於基板的製程，如此可大幅降低合成晶體所需之藥品用量。此外，我們也探討得知間隔物與添加物之影響，顯示此類電池富有極大的發展空間，有望取代較為昂貴的晶矽太陽能電池。

伍、參考文獻

- 一、Best Research-Cell Efficiency Chart (n.d.)。National Renewable Energy Laboratory，民 109 年 2 月 19 日，取自：<https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
- 二、Cao, D. H., Stoumpos, C. C., Yokoyama, T., Logsdon, J. L., Song, T.-B., Farha, O. K., . . . Kanatzidis, M. G. (2017). Thin Films and Solar Cells Based on Semiconducting Two-Dimensional Ruddlesden–Popper (CH₃(CH₂)₃NH₃)₂(CH₃NH₃)_{n-1}Sn_nI_{3n+1} Perovskites. *ACS Energy Letters*, 2(5), 982-990. doi:10.1021/acsenergylett.7b00202
- 三、Diau, E. W.-G., Jokar, E., & Rameez, M. (2019). Strategies To Improve Performance and Stability for Tin-Based Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Letters*, 4(8), 1930-1937. doi:10.1021/acsenergylett.9b01179
- 四、Xu, Y., Wang, M., Lei, Y., Ci, Z., & Jin, Z. (2020). Crystallization Kinetics in 2D Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 10(43), 2002558.
- 五、Gupta, S., Cahen, D., & Hodes, G. (2018). How SnF₂ impacts the material properties of lead-free tin perovskites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(25), 13926-13936.

【評語】 030015

由錫取代鉛製成的鈣鈦礦晶體，是最近太陽能電池的發展重點之一。各種晶型鑑定都要解釋清楚。最終的光電轉換率不高，也應討論可能原因。