

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

塊材異質接面鈣鈦礦太陽能電池之研究
Study of Bulk-Heterojunction Perovskite Solar Cell

計畫編號：107A006

受委託機關(構)：國立台灣大學 嚴慶齡工業發展基金會和設工業研究中心

計畫主持人：林唯芳

聯絡電話：(02)33664078

E-mail address：suwf@ntu.edu.tw

協同主持人：曹正熙

研究期程：中華民國 107 年 4 月至 107 年 12 月

研究經費：新臺幣 45 萬元

核研所聯絡人員：李敬郁

報告日期： 107 年 11 月 27 日

目錄

中文摘要.....	1
ABSTRACT	3
壹、計畫緣起與目的.....	5
貳、研究方法與過程.....	6
一、材料的合成與製備.....	6
二、鈣鈦礦電池元件製備.....	7
三、鈣鈦礦電池模組製備.....	9
參、主要發現與結論.....	10
一、低濕度環境下(DRY BOX)元件優化.....	10
二、模組雷射切割 P1 線參數調控.....	13
三、模組雷射切割 P2 線參數調控.....	17
四、模組雷射切割 P3 線參數調控.....	24
五、2X2 CM ² 模組元件效率表現.....	29
六、5X5 CM ² 模組元件效率表現.....	29
七、8X8 CM ² 模組元件效率表現.....	30
八、原型產品之展示.....	32

九、 結論.....	34
十、 建議.....	36
肆、 參考文獻.....	37

塊材異質界面鈣鈦礦太陽能電池之研究

李沛寰、田國佑、林唯芳*

國立台灣大學 材料科學與工程學系暨研究所

中文摘要

107 年度的委託研究計畫主要目標為開發出適用於量產環境的製程，並利用單一波長奈秒脈衝雷射切割技術，製備出高效率鈣鈦礦電池模組。鈣鈦礦太陽能電池由於其優異的光電轉換效率在近幾年來受到各方面的關注和研究。除此之外，由於其能夠以濕式製程製備元件，非常適合低成本及卷對卷方式進行量產，因此被認為具有相當大的商業化潛力。而如何製備高效率的模組元件更是商業化過程中重要的議題。本研究藉由溶液添加劑，與鈣鈦礦前驅物形成錯合物，控制鈣鈦礦成膜時的結晶速度，改善薄膜品質，期望能開發出適用於量產環境的製程。而在模組製作上，我們在一般環境下以波長為 532nm 的奈秒脈衝雷射在原件上製備模組的 P1、P2 和 P3 線。透過調整脈衝雷射的入射方向、脈衝能量以及脈衝重疊率，成功以單一波長雷射完成所有線的切割。我們嘗試在面積為 4 cm² 與 25 cm² 的基材上製作分別串聯兩顆、八顆的模組，在考慮有效面積下光電轉換效率分別達到 12.82% 與 12.02% ，是目前以全雷射切割製作模組的最高值。最後，我們成功以鈣鈦礦模組驅動信標與溫濕

感應器，證實其應用於日常生活中的可能性。

Study of Bulk-Heterojunction Perovskite Solar Cell

Pei-Huan Lee, Kuo-Yu Tian and Wei-Fang Su*

Dept. of Materials Science and Engineering, National Taiwan University, Taipei,
Taiwan

Abstract

In our research plan, we focus on developing high efficiency perovskite modules and prototype product by using large-area-compatible perovskite thin film deposition process and nanosecond pulse laser with single wavelength. Perovskite solar cell draws lots of attention due to its outstanding performance. Besides, perovskite solar cell is believed to have potential to be commercialized because of its solution processable property which is very suitable for mass production in a low cost and roll-to-roll manufacture. Up to now, most of high efficiency perovskite photovoltaics are based on ambient sensitive deposition process, which may not be compatible with high throughput large-scale manufacturing. Therefore, developing perovskite thin film deposition with larger working window may help to bring this technology into commercialization. Additionally, the construction of perovskite photovoltaic module needs to be realized. In our work, we will control the crystallization process during the film deposition by adopting solvent additive to form complex adduct with perovskite precursor. We hope this could alleviate the strict requirement of ambient condition when depositing perovskite thin film. For the second challenge, we use nanosecond pulse laser with a wavelength of 532nm to scribe P1,

P2 and P3 line on the devices to make solar module. By changing the inject direction, pulse energy and pulse overlap ratio, we successfully scribe P1, P2 and P3 line using the single wavelength laser. And then, we fabricate perovskite solar module with 2 and 8 sub-cells on 4 cm² and 25 cm² substrate, respectively. The performance of each module is 12.82% and 12.02% calculated under active area. Both are the highest performance reported for perovskite module scribed with a single wavelength pulse laser based on our knowledge. Finally, we successfully use our perovskite solar module to drive beacon and sensor which demonstrate the usage of perovskite solar cell.

壹、計畫緣起與目的

本研究計畫之主要目標為，利用單一波長奈秒脈衝雷射切割開發出高效率鈣鈦礦電池模組與原型產品。有機無機鈣鈦礦太陽能電池是一新穎的光伏材料。該系統源自於染料敏化太陽能電池，甫提出即受到廣泛的注目且深入的研究，因此也跟著開發出許多有別於傳統染料敏化太陽能電池的元件結構，使得元件效率也快速提升至超過 22%^[1]。該系統主要的特色在於利用簡易的可溶液製程即可製備低缺陷高品質多晶薄膜^[2]，因此載子在鈣鈦礦薄膜中的壽命長、遷移率高、移動距離長^[3]，且光激發產生的電子電洞對本身的束縛能也小(約為 50 meV)，因此可以相當有效的傳導至電極，進而表現出優異的光電轉換效率。除此之外由於其能夠以濕式製程製備元件，非常適合低成本及卷對卷的方式進行量產，因此被認為具有相當大商業化潛力。然而目前高效率的鈣鈦礦元件其成膜時多半易受環境中的氣氛影響，成膜條件較為嚴苛。為了能利用量產設備進行低成本大面積的模組製程，開發出製程環境要求較低的鈣鈦礦薄膜製備方式將是此太陽能發電系統是否能進入產業化的關鍵之一。此外，模組的建構亦是邁向商業化會遭遇的主要挑戰。脈衝雷射加工由於能夠切割出微米尺度的線寬，以及依據材料的光學性質做到選擇性切割

等優點，十分適合用於製備模組。然而目前在以脈衝雷射進行鈣鈦礦元件加工的相關研究還不夠完全。目前 P1, P2 以及 P3 線皆以雷射進行加工的團隊只有兩個團隊^[4-5]。此外相關文獻也僅著重於 P1, P2 及 P3 線的其中之一或某個雷射參數的選擇。因此本計畫之目標，即欲藉由波長為 532 nm 的奈秒脈衝雷射，以單一機台完成模組之 P1, P2 以及 P3 線的加工，減少在製程上需要機台的數量進而降低成本。同時建立挑選與分析雷射切割參數之完整系統。製備出在室內光照射下仍能表現出高光電壓的太陽能模組，以作為近年來蓬勃發展之穿戴式電子零件與低功耗電子元件之自主供電裝置。

貳、研究方法與過程

一、材料的合成與製備

(一) NiO_x 凝膠(sol-gel)溶液

氧化鎳凝膠溶液配置步驟如下:將 124.4 毫克(mg)的四水合醋酸鎳溶於 1 毫升(ml)的乙醇溶液配置成 0.5M 的凝膠溶液後，在 70°C 下持溫攪拌 20 分鐘。接著加入 30 微升(μl)的乙醇胺(ethanolamine)後在室溫下再攪拌 20 分鐘。

(二) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 鈣鈦礦前驅物溶液

鈣鈦礦前驅物溶液配置方式如下:在手套箱中秤取 460 mg 的碘化鉛與 160 mg 的甲基碘化胺後,加入 240 μl 的 DMSO 與 600 μl 的 DMF , 配置成濃度約為 42.7wt% 的鈣鈦礦前驅溶液,並於室溫下攪拌至少一天。

(三) [60]PCBM 溶液

PCBM(1.77wt%)溶液配置方法如下:在大氣環境下秤取 20 mg 的 PCBM 後,接著在手套箱中加入 1 ml 的氯苯溶液,並於室溫下攪拌約 10 分鐘。

(四) PEI 溶液

PEI 介面修飾溶液配置方法如下:在手套箱中以塑膠滴管秤取適量之 PEI (average $M_w \sim 25000$) 後,加入適量之無水異丙醇先配成濃度約 8wt% 的溶液。接著再取 10 μl 的 8wt% 溶液與 790 μl 的無水異丙醇進一步稀釋成濃度為 0.1wt% 的 PEI 溶液。

二、鈣鈦礦電池元件製備

由於氧化鎳需在高溫下進行退火處理,因此我們選擇較為耐熱的

FTO 做為基材。為了清潔基材表面我們依序將 FTO 浸泡於超純水、鹼液(超純水、過氧化氫與氨水之混合溶液)、甲醇和異丙醇，每一階段都以超音波震盪清洗 20 分鐘，最後再以臭氧清洗機清除導電玻璃表面上之殘留物並使表面變得較為親水。

接著我們於大氣下進行電洞傳導層 PEDOT:PSS 或氧化鎳的塗布。PEDOT:PSS 之製作步驟如下:以 0.45 微米的濾頭過濾後，以 3000rpm 進行旋轉塗布 30 秒，接著在大氣環境下以 140°C 熱退火(thermal anneal)10 分鐘。而氧化鎳層的製備方式則為:將配好之氧化鎳凝膠溶液以 0.25 微米的濾頭過濾，接著以 4000rpm 進行旋轉塗布 20 秒，塗布完後以甲醇將邊緣之氧化鎳層擦掉使下方之 FTO 裸露出來，避免氧化鎳影響之後的效率量測。接著將元件放置於加熱台上，以 110°C 持溫 5 分鐘、210°C 持溫 5 分鐘的方式逐步提升溫度，最後於 300°C 進行持溫退火 75 分鐘，退火結束後以空冷的方式降溫。

接著將試片送進相對濕度控制在 2 到 3% 之乾燥箱中進行鈣鈦礦層製備，這裡我們選擇以溶液工程法^[6]來獲得較佳之鈣鈦礦吸收層。其詳細作法如下:首先將配好之鈣鈦礦前驅溶液塗布於試片表面，以 4500rpm 旋轉塗布 30 秒並於第 15 秒時開始滴入乙醚 300 μ l，滴入時間持續約 2~3 秒。待旋轉塗布結束後立刻將元件放置於加熱台上以

65°C 持溫一分鐘、110°C 持溫兩分鐘方式進行熱退火。接著將完成之元件送至超低濕超低氧充滿氮氣的手套箱中，進行[60]PCBM 電子傳導層與 PEI 公函數修飾層的製作。首先將[60]PCBM 溶液以 1000rpm30 秒旋轉塗布於鈣鈦礦層上，在大約放置 5~10 分鐘後，將 PEI 溶液以 3000rpm、30 秒塗布於電子傳導層上。最後將元件送入蒸鍍機中，以熱蒸鍍法鍍上 100nm 的銀作為上電極，完成元件的製備，元件結構如 **Figure2-1**. 中所示。

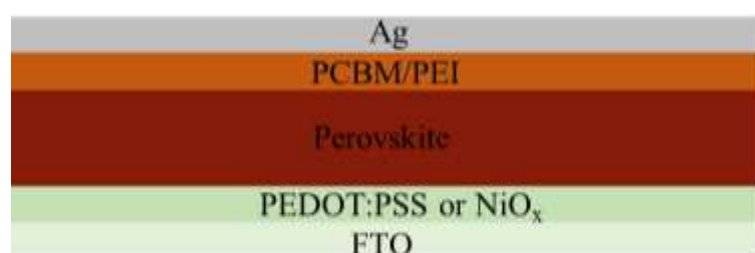


Figure 2-1. Structure of the p-i-n planer perovskite solar cell.

三、鈣鈦礦電池模組製備

我們以波長為 532nm 的奈秒脈衝雷射進行模組製作。首先將基材 FTO 以玻璃面朝上之方式懸空放置於切割載台之上，接著以脈衝能量 200 μJ (fluence 36.8 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$)、切割速度 300mm/s (24%重疊率)參數切割 P1 線。接著依照鈣鈦礦元件製備步驟製作完除銀電極外的所有層之後，從膜側以脈衝能量 16 μJ (fluence 2.3 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$)、切割速度

10mm/s(99%重疊率)的切割參數製備P2線。最後在蒸鍍完銀電極後，一樣從膜側以脈衝能量 16 μJ (fluence 2.3 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$)、切割速度 50mm/s (94%重疊率)的切割參數製備 P3 線，完成模組內部串聯迴路。P1 和 P2、P2 和 P3 線彼此間間距為 0.5mm。

參、主要發現與結論

一、低濕度環境下(dry box)元件優化

考量到未來進行量產時，難以將製備環境維持在如同手套相般的超低濕超低氧，因此我們嘗試在正常氧值、相對濕度約為 2~3%的乾燥箱中製備鈣鈦礦元件。如前面章節中所提到的我們採用溶液工程法來製備我們的鈣鈦礦元件，**Figure 3-1(a)**為我們的元件結構與各層材料組成。然而從 **Figure 3-1(b)**與 **Table 3-1** 中我們可以發現相較於文獻中前驅溶液中 PbI_2 :DMSO 組成莫耳比為 1:1，提高溶液中 DMSO 的莫耳數到為 PbI_2 的 3 倍能夠獲得更高品質的膜與最佳的元件效率表現，此差異特別表現在短路電流的提升從平均 13.4 mA/cm^2 到 16.1 mA/cm^2 。

由於在材料方面大多都使用聚(3,4-乙烯二氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸) (poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate), PEDOT:PSS)作為電洞傳導層、富勒烯衍生物([6,6]-phenyl - C_{61} -butyric

acid methyl ester, PC₆₁BM)做為電子傳導層，因此能夠全程低溫溶液製程且能夠做成可撓式的元件。不過以 PEDOT:PSS 做為電洞傳導層有一些缺點:首先是 PEDOT:PSS 為吸濕性材料且在吸水後會呈現酸性，對元件長期的穩定性上具有負面的影響^[7]；二是考量到鈣鈦礦具有雙極性特性能夠傳導電子與電洞，PEDOT:PSS 缺乏阻擋電子傳遞的能力，容易造成電荷再結合而使元件表現降低^[8]。因此許多團隊著手研發 p 型無機氧化物來取代 PEDOT:PSS 而其中又以氧化鎳(NiO_x)最常被使用、表現也最為出色。

NiO_x 比起 PEDOT:PSS 有更好的穩定度以及阻擋電子的能力。因此為了獲得最佳的元件表現與穩定性，我們嘗試以凝膠法製作 NiO_x 取代 PEDOT:PSS 作為電洞傳導層，元件的 J-V 曲線圖呈現在 **Figure 3-1(b)**中、**Table 3-1** 中則呈現元件效率的各項數值表現。從 **Table 3-1** 中我們可以發現由於 NiO_x 相較於 PEDOT:PSS 與鈣鈦礦有更佳的能階排列(band alignment)^[9]，因此能夠減少電荷在電洞傳輸層與鈣鈦礦吸收層介面傳遞時的能量損失，此外 NiO_x 較高的傳導帶(conduction band, CB)能夠有效阻隔電子的傳輸、減少電子與電洞的再結合，因此元件的 V_{oc} 從 0.878 大幅提升至 1.057，J_{sc} 從 16.1 提升至 17.0。然而其較差的導電度^[10]，使的 FF 表現較差從 77.9% 降低至 70.5%。最

終元件光電轉換效率由 11.0% 提升至 12.7%，並且最高值與手套箱中製作的相差無幾。

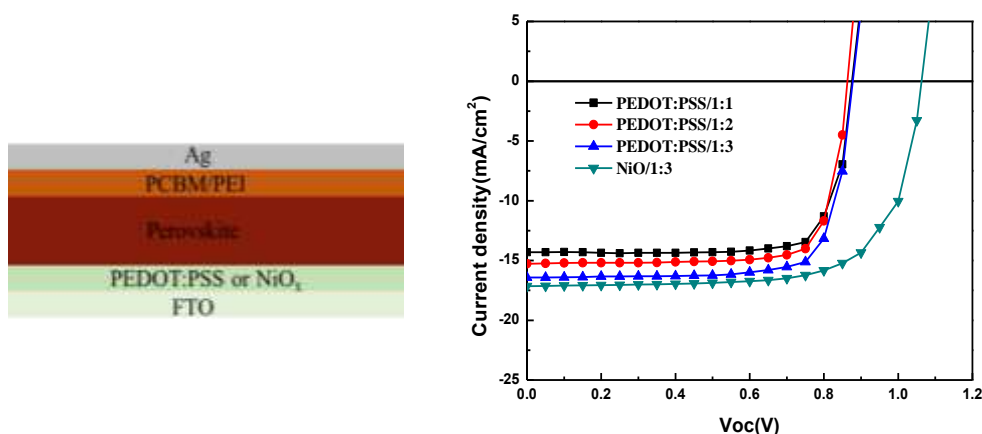


Figure 3-1 (a) Device structure and (b) J-V curves of standard perovskite solar cell with PEDOT:PSS(AI 4083) and NiO_x as HTL.

Table 3-1 Device performance of standard perovskite solar cell with PEDOT:PSS(AI 4083) or NiO_x as HTL.

HTL	Molar ratio of PbI ₂ : DMSO	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
PEDOT:PSS	1:1	0.872 ± 0.006 (0.875)	13.4 ± 0.542 (14.3)	79.5 ± 1.63 (80.6)	9.31 ± 0.417 (10.1)
	1:2	0.854 ± 0.008 (0.863)	15.3 ± 0.593 (15.3)	76.0 ± 2.14 (79.6)	9.92 ± 0.497 (10.5)
	1:3	0.878 ± 0.006 (0.878)	16.1 ± 0.377 (16.4)	77.9 ± 1.18 (77.9)	11.0 ± 0.499 (11.3)
NiO _x	1:3	1.057 ± 0.004 (1.063)	17.0 ± 0.137 (17.1)	70.5 ± 1.64 (71.0)	12.7 ± 0.298 (12.9)
NiO _x (Device fabricated in glove box)	1:3	1.060 ± 0.007 (1.066)	16.3 ± 0.588 (16.8)	68.7 ± 1.93 (70.2)	11.9 ± 0.827 (12.6)

二、模組雷射切割 P1 線參數調控

當脈衝雷射入射透明電極之方向改變時其移除材料的機制也會有所不同。若從透明導電薄膜側入射則其機制主要為熱吸收後揮發；但若是從玻璃側入射，除了原本的熱吸收後揮發還會產生額外的 laser lift-off 的效果^[11]，能夠以更低的能量移除相同厚度的膜並且切割出的線邊緣也會更為平整。然而文獻中所使用之機台波長為 1064nm，而我們所使用的波長則為 532nm 不在 FTO 的主要吸收波段中，因此我們首先嘗試比較從不同方向入射所切割出之點的形貌，呈現在 **Figure 3-2** 中。從 **Figure 3-2** 中我們可以發現從玻璃側入射所得到的切割斑點的邊緣都比從膜處入射來的更為陡峭且平整，表示雷射 lift-off 機制確實夠以波長為 532nm 的奈秒雷射達成。由於 P1 位處於元件的最下方，為了避免影響到後續膜的堆疊，線邊緣因加工而產生的隆起或切除材料的再累積都必須避免、移除乾淨，因此我們選擇從玻璃側入射雷射來獲得好的切割線品質。

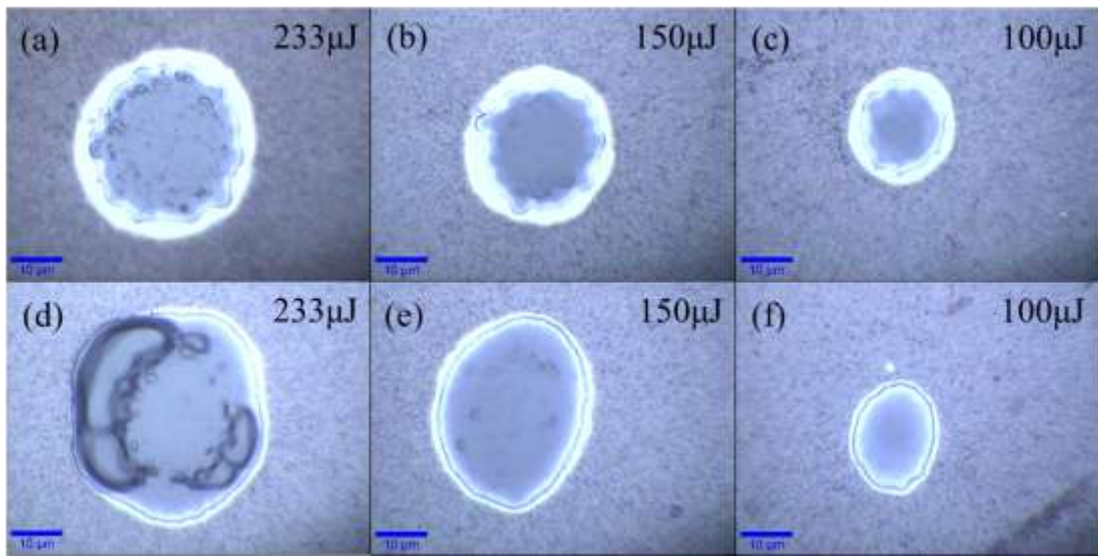


Figure 3-2 OM image of laser inject from (a),(b),(c) film side ; (d),(e),(f) glass side with pulse energy of 233/150/100μJ.

切割速度則會影響脈衝的重疊率(overlap ratio)，其定義方式如下式(1)所示^[12]:

$$overlape\ ratio(\%) = 100 * (1 - \frac{Process\ speed(\frac{m}{s})}{Repetition\ rate(\frac{1}{s}) * Spot\ diameter(m)}) \quad (1)$$

除了切割能量外切割速度亦是決定切線品質的重要因素之一，**Figure 3-3** 中呈現不同切割速度下切割點的連續性，根據式(1)我們能夠計算出不同切割速度提升下的重疊率，列在圖中的右上角處。考慮到雷射的穩定性以及節省製備時間，我們選擇以 300mm/s(24%重覆率)進行切割。

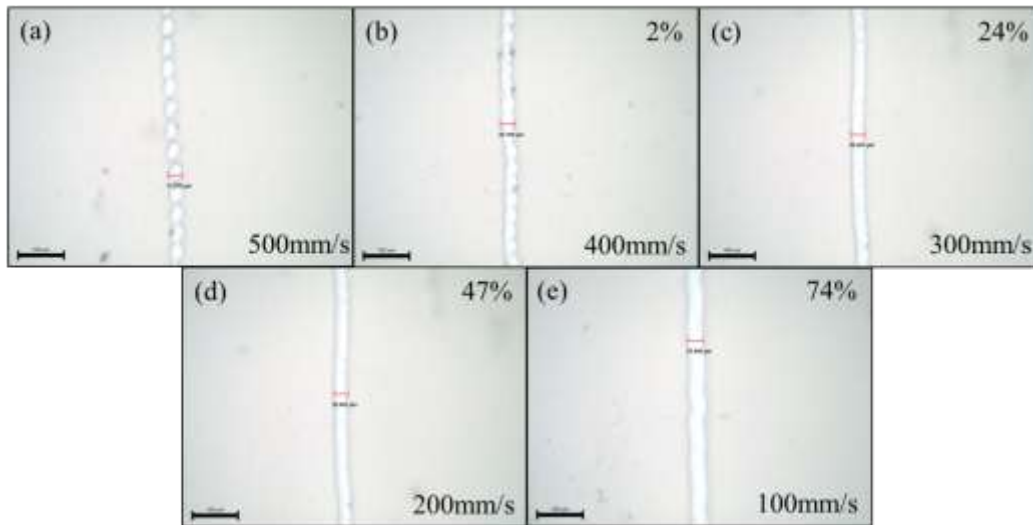


Figure 3-3 OM image of P1 lines ablated with $200\mu\text{J}$ pulse energy and scan rate of (a) 500mm/s , (b) 400mm/s , (c) 300mm/s , (d) 200mm/s and (e) 100mm/s . The overlap ratio of each scan rate is calculated from formula (10) and present at upper right corner.

為了證明以脈衝能量 $200\mu\text{J}$ 、24% 重覆率的切割參數能夠將 FTO 完全移除，除了以三用電表測量切割線兩側之電阻 ($>20\text{M}\Omega$) 外，我們也用能量色散 X-ray 光譜儀 (energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX) 進行切割線的殘留元素分析。從 **Figure 3-4** 中的 EDX 圖譜中完全沒有代表 FTO 的 Sn 的訊號，表示 FTO 確實完全被移除乾淨。

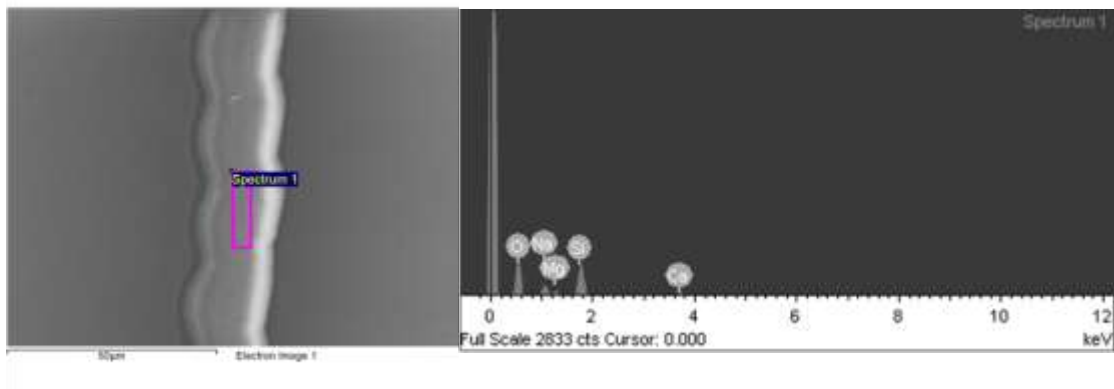


Figure 3-4 (a) SEM image and (b) EDX analysis of P1 line with pulse energy 200 μ J and 24% overlap ratio.

最後我們使用 AFM 檢測切割線邊緣的平整度，從 **Figure 3-5** 中可得知經由此雷射切割參數所得之切割線邊緣無任何凸起，不會影響後續膜的塗布。

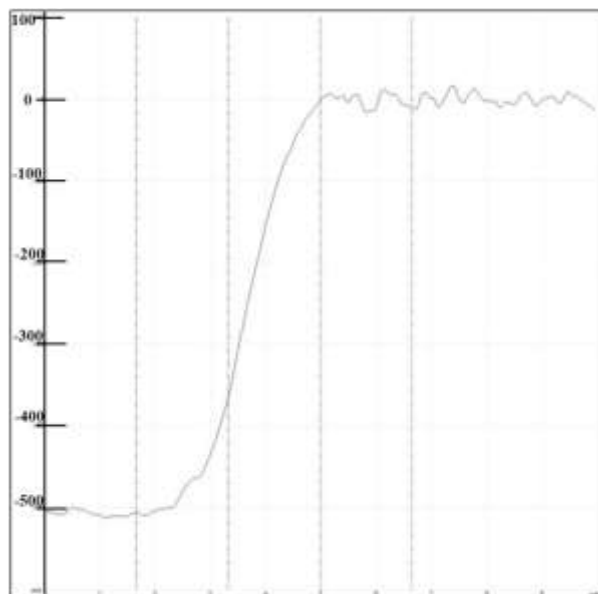


Figure 3-5 AFM image of the edge of P1 line.

三、模組雷射切割 P2 線參數調控

P2 線的目的為讓上電極能在此處與下方透明電極做良好連接，因此必須將下方透明電極上的所有層都盡可能的移除乾淨，同時也要避免切除到透明電極影響電流傳輸。對我們的元件結構來說即是要將 NiOx、鈣鈦礦和 PC61BM 清除乾淨，但不能傷到 FTO。因此我們需要先得到各層材料的切割閾值，並從中央定適宜的切割能量範圍。**Figure 3-6** 為鈣鈦礦太陽能元件各層的單點切除閾值測量實驗的數據圖，根據式(1)我們可以計算出從元件各層的單點切除閾值，列在 **Table 3-2**。

$$D^2 = 2w_0^2 \ln \left(\frac{E_{pulse}}{E_{th}} \right) \quad (1)$$

其中 w_0 為雷射光斑在試片表面且能量為中心能量的 $1/e^2$ 的半徑大小， E_{th} 為閾值的脈衝能量。因此若將切割點直徑平方與脈衝能量取對數進行作圖並取回歸線，則回歸線與 x 軸的交點即是該材料的切割閾值。

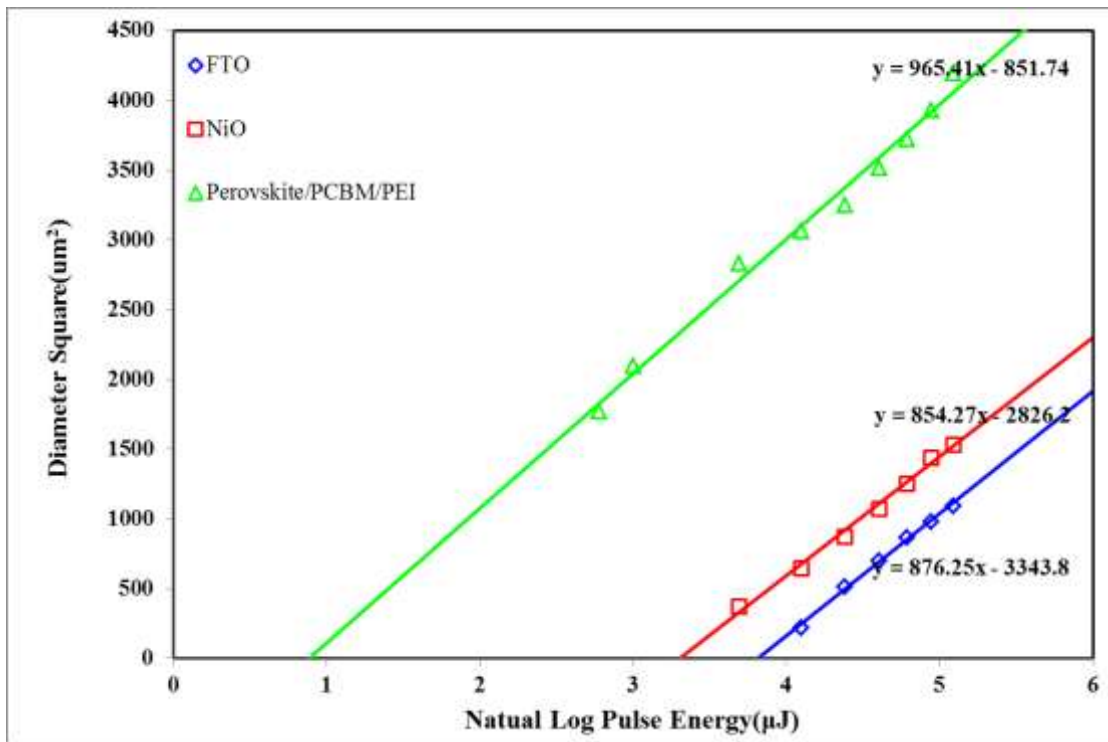


Figure 3-6 Single spot ablation threshold measurement of all layer used in our perovskite solar cell and here all experiments are carried out with laser injected from film side.

Table 3-2 Values of single spot ablation threshold for each layer obtained from the experiment and beam waist is 21µm.

Layer	Ablation threshold(µJ)	Threshold fluence (J/cm ²)
FTO	45.4	6.55
NiO _x	27.3	3.94
Perovskite/PCBM/PEI	2.42	0.349

從 **Table 3-2** 中可以知道若要將 FTO 以上的薄膜移除乾淨但又不傷害到 FTO，理論上雷射脈衝能量需介於 NiO_x 的切割閾值 27.3µJ (fluence 3.94 µJ/cm²)和 FTO 的切割閾值 45.4µJ (fluence 6.55 µJ/cm²)。

Figure 3-7 為在重疊率 99%下，分別以脈衝能量為 11、16、20、25

和 30 μJ 所切割出之 P2 線的 OM 圖。從 **Figure 3-7** 可以發現當能量大於 20 μJ 之上時，P2 線中央都存在著另一破裂線。以三用電錶測量 P2 線兩側 FTO 間的電阻，發現當脈衝能量為 25 和 30 μJ 時電阻大於 20 $\text{M}\Omega$ ，表示 P2 線中的 FTO 有被移除導致絕緣，此結果與我們的預期相違背。

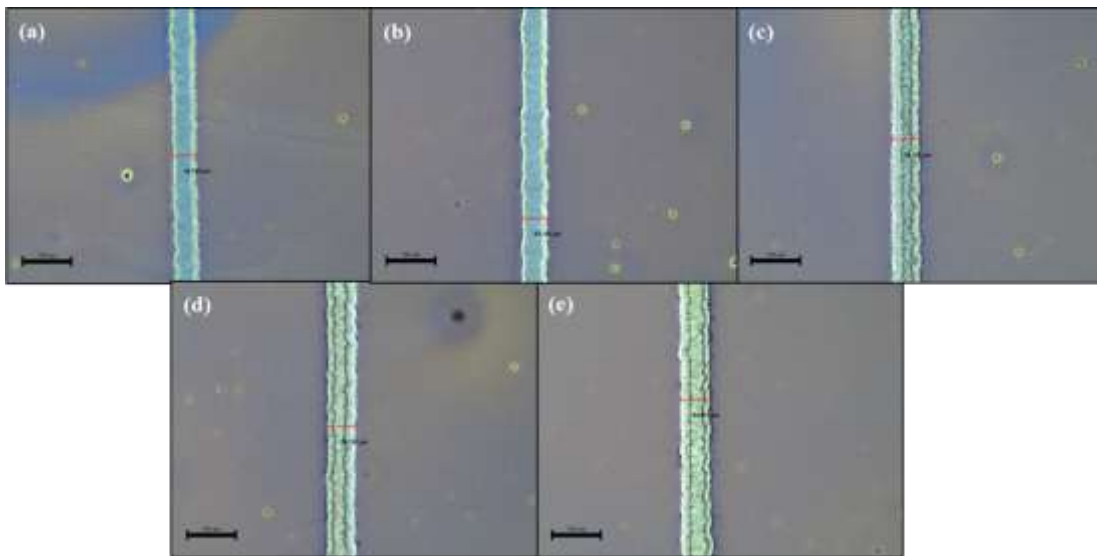


Figure 3-7 OM image of P2 line scribed with (a) 11, (b) 16, (c) 20, (d) 25, (e) 30 μJ pulse energy and 99% overlap ratio.

相違背發生的理由可能源於當雷射脈衝彼此重疊時產生的孵化效果(incubation effect)。當脈衝能量低於切割閾值時雖然無法切除材料，但有可能會在材料表面產生缺陷而改變其機械或化學性質，使下一發脈衝能夠以比切割閾值更低的脈衝能量完成切割。因此我們才能用比 FTO 切割閾值還低的 25 和 30 μJ 脈衝能量來切除 FTO。我們進一步以 TLM 法測量此三種不同脈衝能量下製備的 P2 線的接觸

電阻率，**Figure 3-8** 中呈現不同接觸環境下所測得的電阻對電極間距圖，而根據式(2)與式(3)能夠計算出各個接觸環境下的接觸電阻率，列在 **Table 3-3** 中。

$$R_{\text{Total}} = R_{\text{TCO}} + 2 \cdot R_c = \frac{R_{\text{SH}}}{W} \cdot d + 2 \cdot R_c \quad (2)$$

從式(2)可以得知下電極電阻值(R_{TCO})取決於下電極的寬度(W)與兩相鄰電阻之間的距離(d)，因此若在下電極寬度固定下測量不同間距的相鄰上電極間的電阻，並依此作電阻與間距圖，則 y 軸截距即是串接電阻(R_c)的兩倍。

同樣由於串聯電阻會因為上、下電極的接觸面積改變而改變，因此將計算出之接觸電阻除以接觸面積得到接觸電阻率(ρ_c)，如下式(3)所示^[13]。

$$R_c = \frac{\lambda_T \cdot R_{\text{SH}}}{W} \cdot \coth\left(\frac{w_{\text{P2}}}{\lambda_T}\right) = \frac{\sqrt{\rho_c \cdot R_{\text{SH}}}}{W} \cdot \coth\left(\frac{w_{\text{P2}}}{\lambda_T}\right)$$

with,

$$\lambda_T = \sqrt{\frac{\rho_c}{R_{\text{SH}}}} \quad (3)$$

其中 R_{SH} 為下電極之片電阻(sheet resistance)， λ_T 為傳輸距離(transfer length)， w_{P2} 為上電極之寬度或是 P2 線的寬度。以此方法我們能夠測得不同切割參數下的 P2 線的接觸電阻率，若其值與上、下電極直接連結時之接觸電阻率越接近就表示此 P2 線之切割參數越適

宜。對照 **Table 3-3** 的結果，可以知道脈衝能量為 $20\mu\text{J}$ 時，因為 FTO 部分被移除影響了電流的傳遞，所以其接觸電阻率最高為 FTO/Ag 的 50 倍。

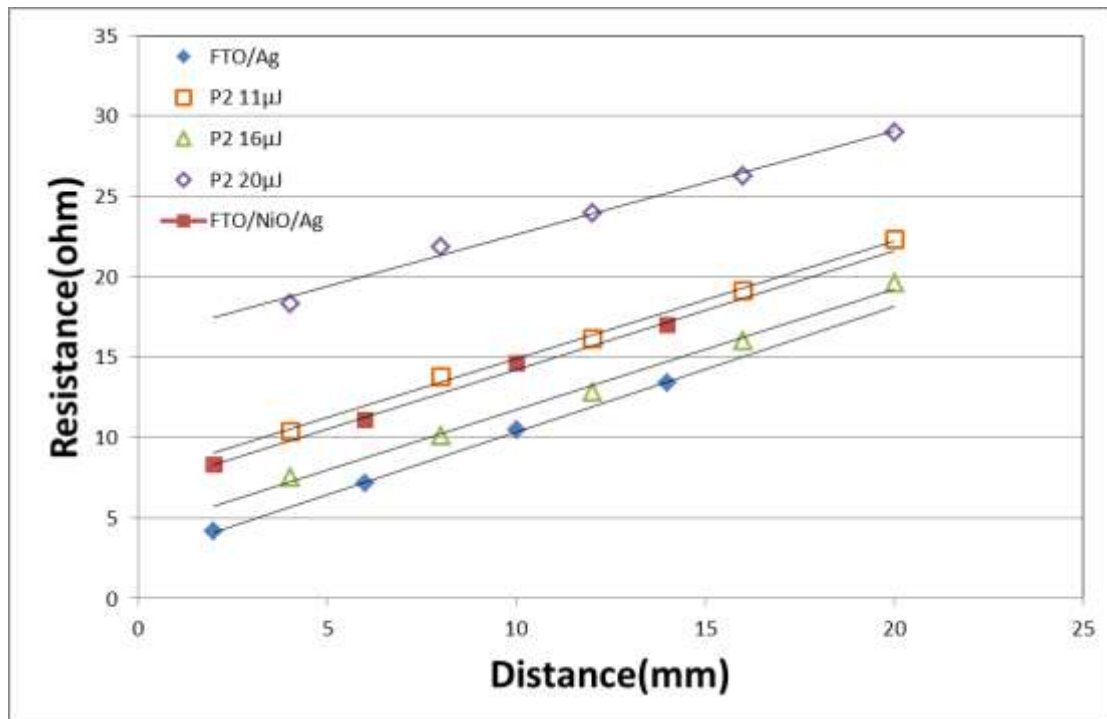


Figure 3-8 TLM measurement of different contact condition: FTO/Ag, FTO/NiO_x/Ag and FTO/P2 line/Ag. P2 lines are scribed with pulse energy of 11/16/20 μJ under 99% overlap ratio. The black line is linear fit of each TLM measurement.

Table 3-3 TLM parameters calculated from formula (2) and (123WQA3) for each contact condition.

	λ_T (mm)	R_c (Ω)	ρ_c ($\Omega \cdot \text{mm}^2$)
FTO*/Ag	1.66	1.29	20.4
FTO*/NiO/Ag	4.63	3.43	151
11 μ J	5.21	3.81	188
16 μ J	2.83	2.13	57.1
20 μ J	12.6	8.09	970

在決定完適合之脈衝能量後，我們嘗試改變雷射切割速度，觀察是否能以更快的速度達到相同的切割效果以及不同切割速度對 P2 線邊緣的影響。**Figure 3-9** 呈現不同切割速度下的 OM 圖，我們可以觀察到隨著切割速度的提升，切割線的寬度越細、切割線邊緣的白色殘留物也越寬，而當切割速度提升至 300mm/s (66% 重覆率)時殘留物已經阻礙到下電極裸露的連續性，因此我們可以知道在脈衝能量為 16 μ J 下，適宜的重覆率約須高於 66%。

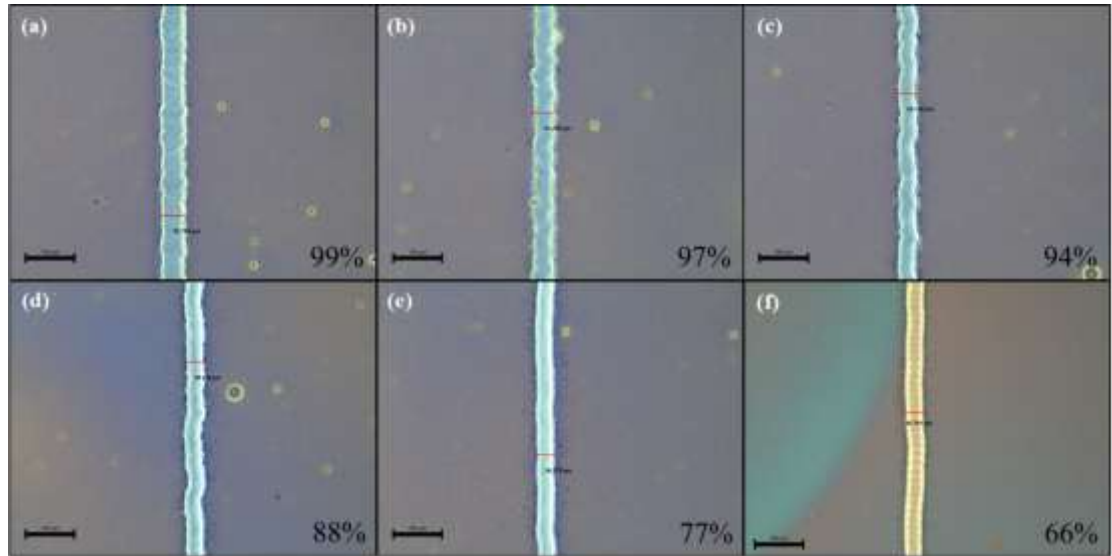


Figure 3-9 OM image of P2 lines scribed with $16\mu\text{J}$ pulse energy and scan rate of (a) 10mm/s , (b) 25mm/s , (c) 50mm/s , (d) 100mm/s , (e) 200mm/s and (f) 300mm/s . The overlap ratio of each scan rate is calculated from formula (10) and present at lower right corner.

最後我們以 AFM 檢測不同切割速度對切割邊緣高度的影響，

Figure 3-10 中呈現不同重疊率下 P2 線邊緣的 3D 圖以及高度圖。從圖中可以知道當重覆率為 99% 時邊緣高度約 40nm ，而隨著切割速率的提升、重覆率下降，邊緣高度有越來越高的趨勢。當重覆率下降至 77% 時，邊緣高度甚至達到約 200nm 。考慮到接下來需蒸鍍上電極銀，為了避免影響銀的連續性邊緣的隆起越低越好，因此 99% 重疊率是較佳的選擇。綜合以上分析結果我們選擇以 $16\mu\text{J}$ (fluence $2.3\mu\text{J}/\text{cm}^2$)、99% 重疊率的切割參數製備 P2 線。

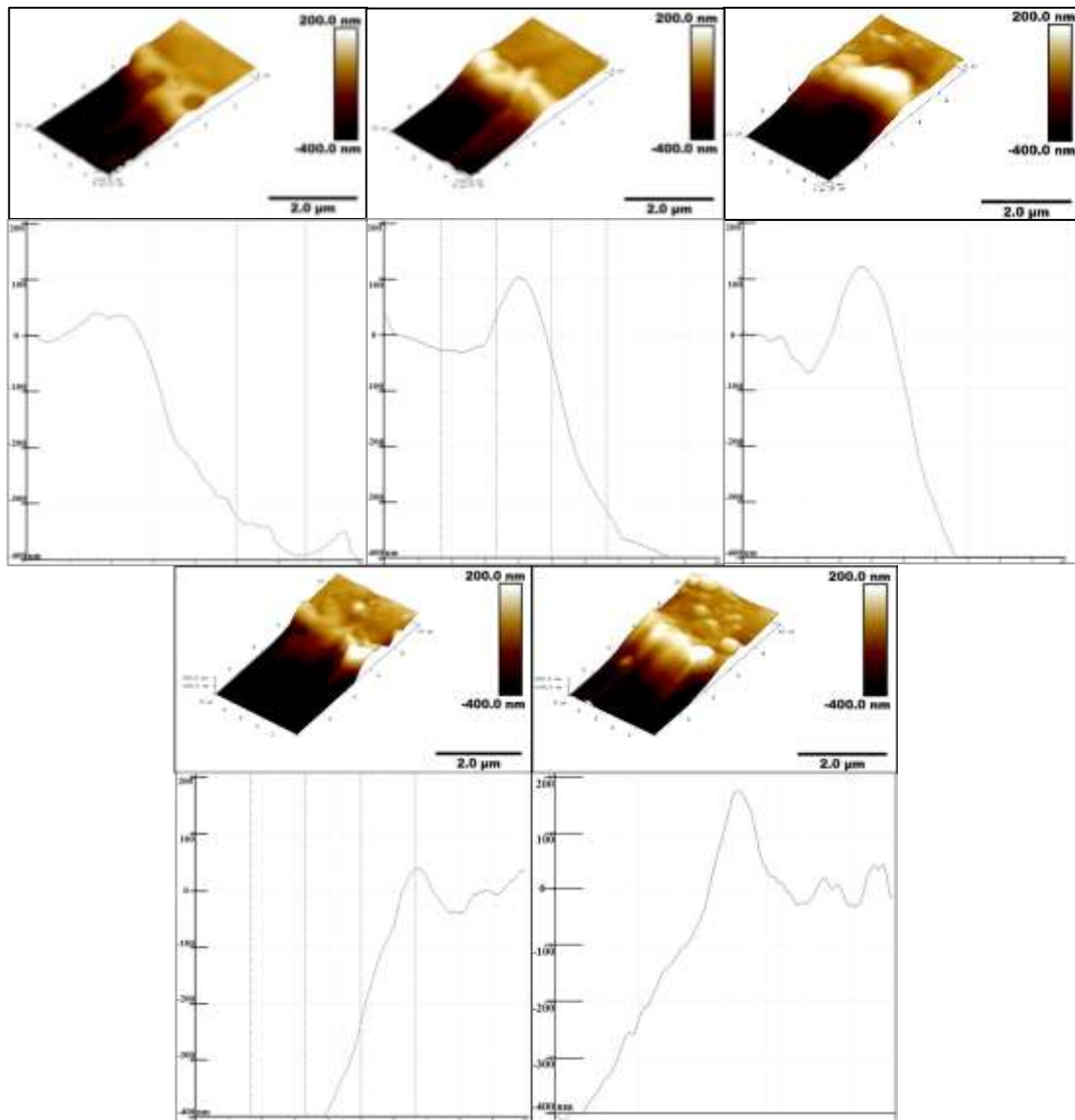


Figure 3-10 AFM 3D image and height profile of the edge of P2 line with (a)10mm/s, (b)25mm/s, (c)50mm/s, (d)100mm/s, (e)200mm/s and (f)300mm/s scan rate.

四、模組雷射切割 P3 線參數調控

為了要能切斷銀、完成內部電流迴路，我們首先進行上電極銀的單點切除閾值測量實驗來決定適宜的切割能量，**Figure 3-11** 呈現

實驗的數據圖，根據式(1)我們能夠計算出銀的單點切除閾值，列在 Table 3-4 中。

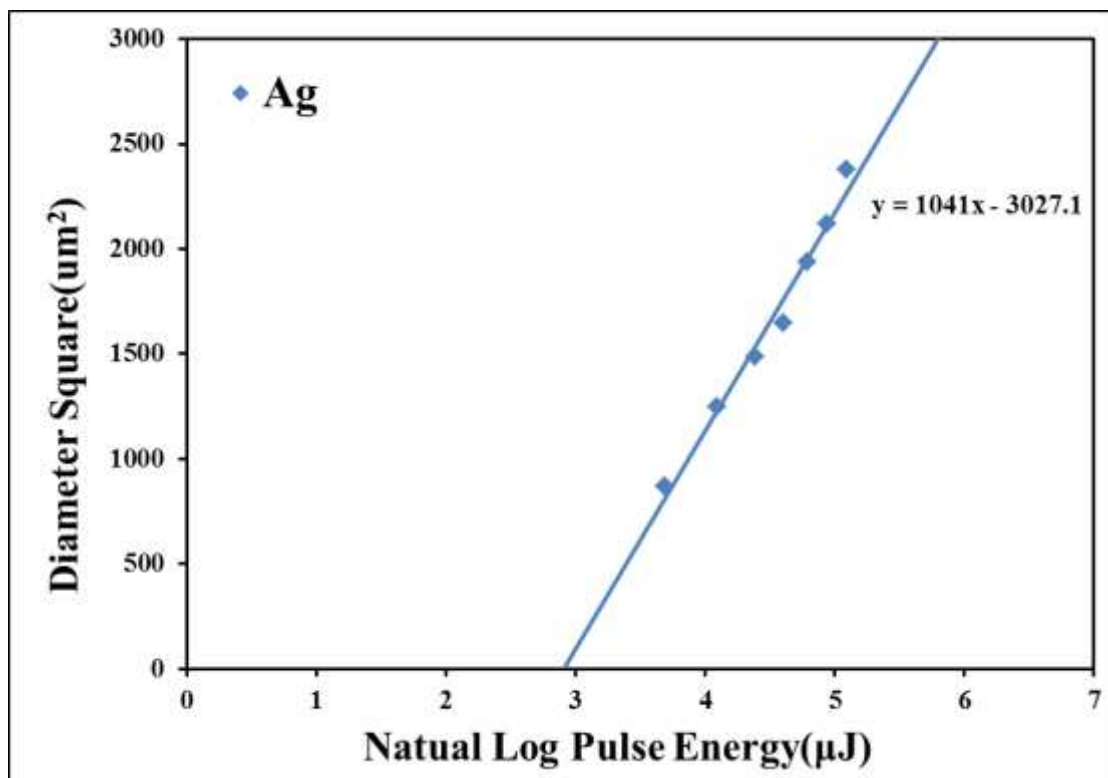


Figure 3-11 Single spot ablation threshold measurement for silver electrode.

Table 3-4 Values of the single spot ablation threshold obtained from the experiment and beam waist is 21μm.

	Ablation threshold(μJ)	Threshold fluence (J/cm ²)
Ag	18.3	2.64

根據 Table 3-4 以及考量到在複數脈衝下會有的 incubation effect，P2 的切割脈衝能量 $16\mu\text{J}$ 足以拿來做為 P3 線的切割參數使用。決定完切割能量之後，我們同樣逐步增加切割速度，檢測 P3 線適宜的重疊率的範圍。由於當重覆頻率小於 77% 時會有 P3 線不連續的情況，因此 Figure 3-12 中僅呈現重複頻率介於 77% 到 99% 的 P3 線的 OM 圖。從 Figure 3-12 中可以觀察到隨著重疊率的提升 P3 線寬度越寬，邊緣凸起的銀破片也越來越少。

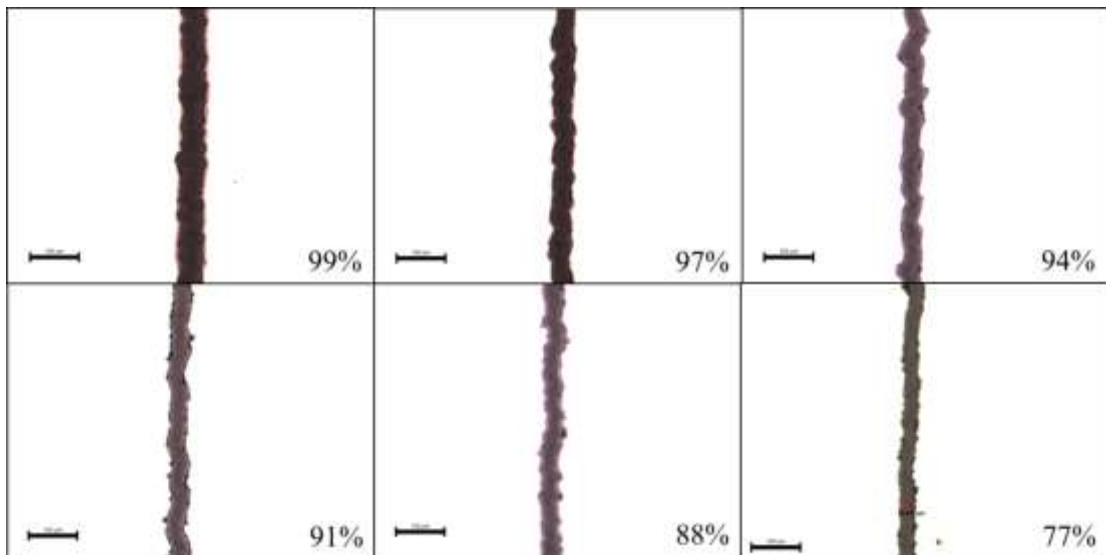


Figure 3-12 OM image of P3 lines scribed with $16\mu\text{J}$ pulse energy and scan rate of (a) 10mm/s , (b) 25mm/s , (c) 50mm/s , (d) 75mm/s , (e) 100mm/s and (f) 200mm/s . The overlap ratio of each scan rate is calculated from formula (10) and present at lower right corner.

接著我們嘗試將不同重疊率的 P3 線與前面選定的 P1、P2 線切割參數搭配製作小型模組(基材面積為 $2\times 2\text{cm}^2$)來檢驗不同重疊率的

切割效果。我們發現當重疊率為 97% 與 99% 時模組呈現導通，無法測得元件光電效率。為了尋找元件導通的成因，我們進一步以 SEM 觀察切割線的形貌，**Figure 3-13** 呈現重疊率為 99%、97% 與 94% 時 P3 線邊緣的 SEM 圖，從中可以觀察到當重複率大於 97% 時，切割線邊緣的銀呈現熔融態，而重複率為 94% 時邊緣銀則只有頂端稍微呈現融熔的情況。由此我們推測元件短路起源於過高的重疊率使的邊緣銀完全熔融軟化，軟化的銀沿著邊緣向下垂而接觸到下電極，使的電流流動路徑為銀電極-FTO-銀電極而非原先設計的內部電流迴路：銀電極-元件-FTO-元件-銀電極，如 **Figure 3-14** 中所示，因此我們無法測得小型模組元件的光電轉換效率。

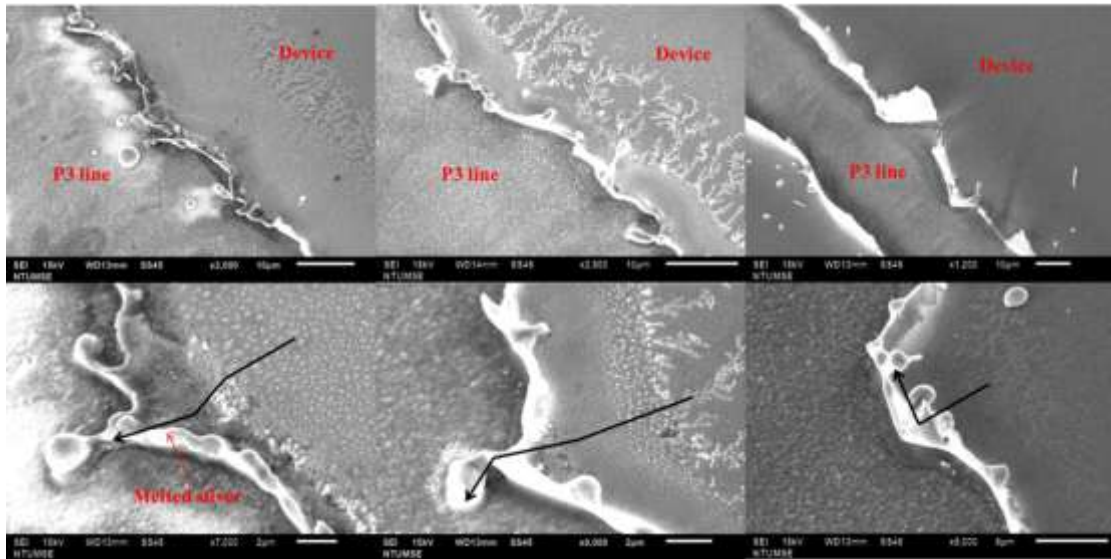


Figure 3-13 SEM images of P3 line scribed with $16\mu\text{J}$ and (a)(d) 99%, (b)(e) 97%, (c)(f)94% overlap ratio. The P3 line is at lower left corner and device is at upper right corner in all pictures.

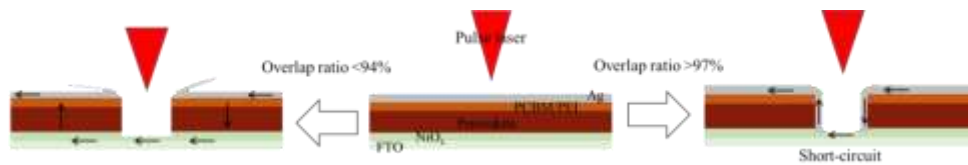


Figure 3-14 Current loop under different overlap ratio condition.

總結以上所述，為了能夠完成內部電流迴路，適宜的重疊率介於 77%~94% 間。考量到切割上的穩定性，我們選擇以 94% 重疊率搭配脈衝能量 $16\mu\text{J}$ (fluence $2.3\mu\text{J}/\text{cm}^2$) 來製備 P3 線。

五、2x2 cm² 模組元件效率表現

我們首先在面積為 4 平方公分(2x2cm²)上的基材上製作兩顆元件串連的小型模組，測試選定好的 P1、P2 和 P3 線的切割參數實際製作成元件後的效率表現，Table 3-5 中呈現標準元件與三顆模組的元件表現的各項參數，從表中可以發現模組的開路電壓(V_{oc})值恰好約為標準元件的兩倍，電流密度(J_{sc})約為標準元件的二分之一，填充因子(FF)與標準片相同，表示 P1、P2 和 P3 線的參數選擇沒有問題，並未因為切割導致串聯電阻的提升或者元件短路。

Table 3-5 Device performance of standard perovskite solar cell and 4cm² substrate area module. The J_{sc} and PCE are performed under active area. The champion performance of standard device is showed in bracket.

	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF(%)	PCE(%)	Active area(cm ²)
standard	1.066±0.007	16.29± 0.232	67.5±2.02	11.73±0.553	0.09
	(1.075)	(16.58)	(69.7)	(12.43)	
Module	2.122	8.86	68.1	12.82	0.96
	2.106	8.53	69.9	12.56	0.96
	2.119	8.47	68.8	12.34	0.96

六、5x5 cm² 模組元件效率表現

考量到在實際應用情境下，輸出電壓僅有兩伏僅能驅動非常簡易的電子元件，像是實驗室用的計時器。為了增加應用範圍我們嘗試在更大的基材(5x5cm²)上製作鈣鈦礦模組元件，Figure 3-15 中呈現模組照片以及元件 J-V 曲線圖，詳細元件各項數值表現則列在 Table

3-6。比較各次元件(sub-cell)與模組的 V_{oc} 與 J_{sc} 表現，可以知道模組一樣有成功串聯。

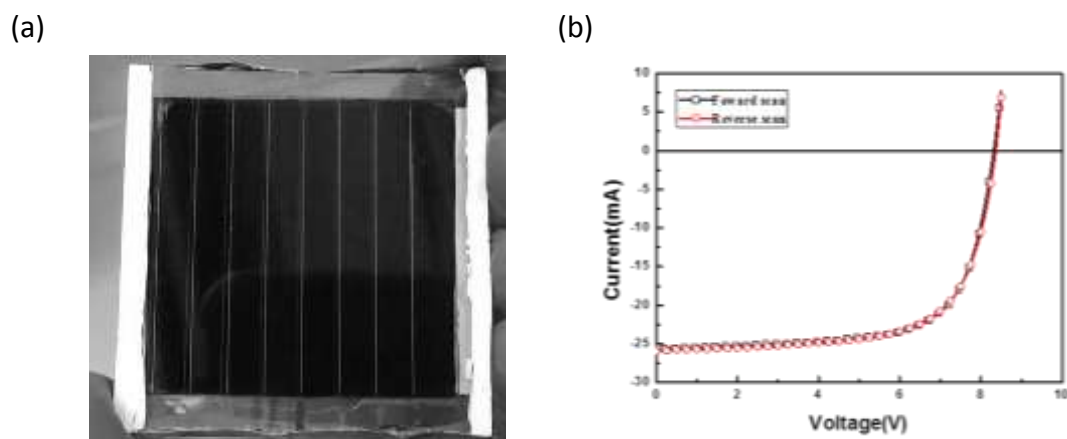


Figure 3-15 (a) Photograph and (b) J-V curves of 25cm² substrate area perovskite solar module.

Table 3-6 Device performance of standard perovskite solar cell and 25cm² substrate area module. The J_{sc} and PCE are performed under active area.

	Voc(V)	Isc(mA)	FF(%)	PCE(%)	Active area (cm ²)
Sub-cell 1	1.033	22.20	--	--	1.56
Sub-cell 2	1.031	23.98	--	--	1.56
Sub-cell 3	1.067	23.56	--	--	1.56
Sub-cell 4	1.051	23.84	--	--	1.56
Sub-cell 5	1.054	24.72	--	--	1.56
Sub-cell 6	1.040	25.37	--	--	1.56
Sub-cell 7	1.069	24.23	--	--	1.56
Sub-cell 8	1.060	24.29	--	--	1.56
module	8.380	25.98	68.9	12.02	12.48

七、8x8 cm² 模組元件效率表現

接著我們嘗試進一步測試更大型模組的製備，我們發現基材變

大後沒辦法使用旋轉塗佈的方法進行鈣鈦礦層的製備，原因有二：(1) 旋塗機沒辦法抓住那麼大片的基材，基材會在旋轉的過程中被甩出去；(2) 在本研究中，所使用的鈣鈦礦薄膜製程為溶劑工程法，主要是透過前驅物在旋塗過程中滴入反溶劑，強迫鈣鈦礦形成中間相，使其形成緻密且均勻之薄膜，但因基材過大，造成部分部位沒辦法被反溶劑沖洗到，進而造成很多區塊的鈣鈦礦成膜性不佳。因上述兩種原因，使得 $8 \times 8 \text{ cm}^2$ 模組元件效率表現很差。儘管 $8 \times 8 \text{ cm}^2$ 模組效率不佳，但從數據看來雷射切割技術是沒問題的，因為我們還是成功將 10 顆 sub-cell 串聯起來，如 **Table 3-7** 所示。因此未來若要進行更大面積之模組元件製備首先必須克服鈣鈦礦薄膜之製程障礙。

Table 3-7 Device performance of standard perovskite solar cell and 64 cm^2 substrate area module. The J_{sc} and PCE are performed under active area.

	Voc(V)	Isc(mA)	FF(%)	PCE(%)
Sub-cell 1	0.97	12.64	--	--
Sub-cell 2	0.87	8.10	--	--
Sub-cell 3	0.84	7.25	--	--
Sub-cell 4	0.74	4.86	--	--
Sub-cell 5	0.86	6.05	--	--
Sub-cell 6	0.98	8.80	--	--
Sub-cell 7	0.72	7.48	--	--
Sub-cell 8	0.82	7.10	--	--
Sub-cell 9	1.11	15.64	--	--
Sub-cell 10	1.08	9.13	--	--
Sub-cell 11	--	--	--	--
module	8.31	14.94	36.20	1.17

八、原型產品之展示

我們將製作完成之鈣鈦礦模組與前創公司設計之信標與溫濕感應器結合，展示鈣鈦礦未來作為能源的可行性。信標與溫濕感應器的介紹如下。

(一) 信標

信標的連接組件含有幾個零組件，分別為殼體、藍芽無線訊號收發裝置、鈣鈦礦太陽能面板、聚合物鋰電池儲能單元與電路控制單元，如 **Figure 3-16** 所示，圖中顯示鈣鈦礦太陽能模組正在透過電路控制單元將電能傳輸給信標系統，並且信標系統透過藍芽無線通訊裝置與手機軟體進行互動，手機上面的綠色多邊形狀物即為該信標，結果證明與鈣鈦礦光伏元件連接之信標，實際操作正常可用。

(二) 溫濕感應器

感應器的連接組件含有幾個零組件，分別為 RF 無線訊號收發裝置、鈣鈦礦太陽能面板、電容、偵測單元、電路控制單元以及電腦監控軟體，如 **Figure 3-17** 所示，圖中跟鈣鈦礦太陽能版連接的是訊號發射端，結合電容、感應器以及 RF 無線發射裝置，每當鈣鈦礦太陽能電池將電容電壓提升至 3.6V 之後，就會主動驅動感應器以及 RF 無線發射裝置發射出溫度以及濕度之資訊，訊號接收端經由 RF 無線訊號接收器接收之後再經由 RS232 線路傳遞至電腦，隨著應用情境之光照不同，訊號發射時間隨之變化，適合做為農漁溫室資訊蒐集使用，實際操作正常可用。

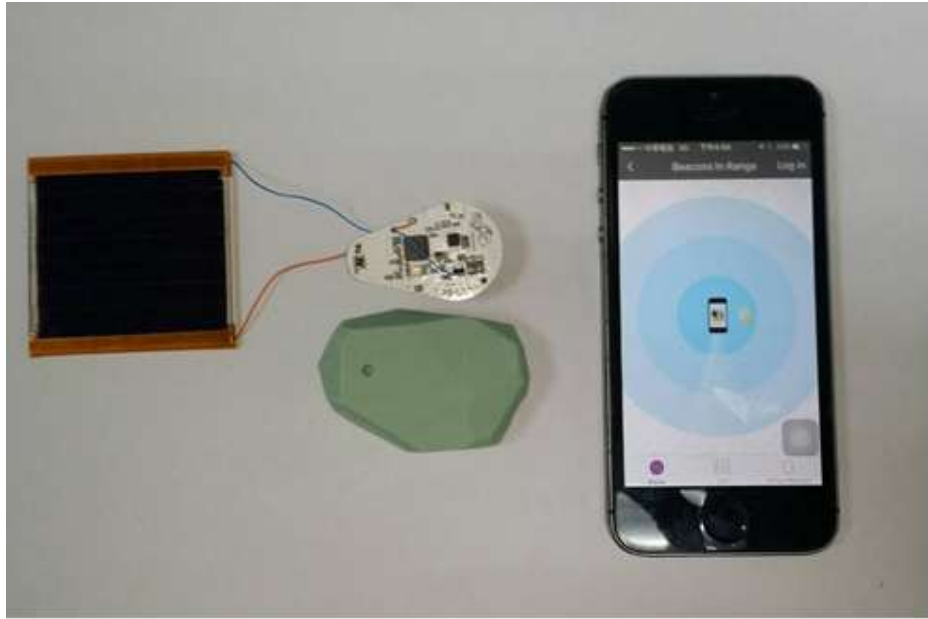


Figure 3-16 Picture of perovskite module and component of beacon.

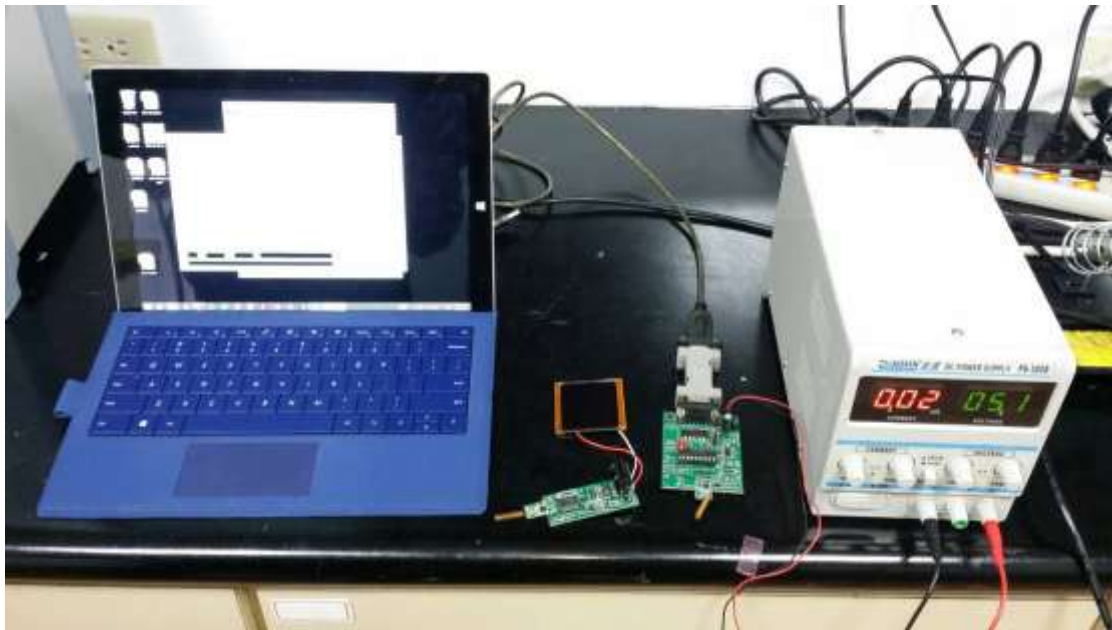


Figure 3-17 Picture of perovskite module and component of sensor.

九、結論

在本研究中我們首先在正常氧值、溼度控制在 2~3% 的乾燥箱製備元件。相較於文獻中 PbI_2 與 DMSO 在鈣鈦礦前驅溶液中莫耳比為 1:1，我們增加 DMSO 的莫耳數至 PbI_2 的三倍以獲得更好的薄膜品質，使得 J_{sc} 由 $14.3\text{mA}/\text{cm}^2$ 上升至 $16.4\text{mA}/\text{cm}^2$ ，效率由 10.1% 提升至 11.3%。接著我們以 NiO_x 取代 PEDOT:PSS 作為元件的電洞傳導層，來獲得更加好的元件表現與元件穩定度，最終製備出轉換效率為 12.9% 的光伏元件，並且與在手套箱中製備之元件效率相同。成功開發出適用於量產環境的製程。在雷射切割的參數選擇上，入射方向、切割能量與重疊率是主要的改變參數。在 P1 的研究中，我們發現波長 532nm 的奈秒雷射若從玻璃側的方向入射也能誘發 laser lift-off，得到邊緣非常平整的切割線。在 P2 的實驗中，我們首先以單點切除閾值實驗決定適合的脈衝能量範圍。接著考量到在複數脈衝下會產生 incubation effect，我們選擇以比閾值稍低的脈衝能量達成切割。雖然 EDX 圖譜中仍有 Ni 的訊號，但從 TLM 的分析結果我們可以知道在 $16\mu\text{J}$ 的脈衝能量、99% 重疊率的切割參數下， NiO_x 已經不連續使 FTO 能與 Ag 直接相連。另外從 AFM 圖中可以知道隨著重疊率的下降 P2 切割線邊緣有增高的趨勢。在 P3 的實驗中我們則發現當重

疊率大於 97% 時，雖然從 OM 圖中可觀察到銀有被分開，但從 SEM 圖中可發現邊緣的銀呈現融熔態並與下方的透明導電層相連形成迴路而導致元件短路。最後我們在面積為 4cm^2 與 25cm^2 的基材上製備鈣鈦礦太陽能模組，效率分別達到 12.82% 與 12.02% 與標準元件的轉換效率 12.9% 相接近，顯示我們選定的切割參數是可行的。此外我們在室內光照環境下成功以鈣鈦礦模組驅動信標與溫濕感應器，顯示鈣鈦礦太陽能電池在未來做為能源使用是十分具有前景。

十、建議

在元件製作上目前我們使用的 NiO_x 為透過 sol-gel 法製備，必須在 300°C 下進行熱退火，十分耗能不利於未來量產。因此我們必須開發能夠低溫製程的 NiO_x 來取代目前的製程，可行的方法像是先行合成高結晶度的 NiO 奈米粒子再分散於適當的溶劑中進行塗布，並透過混摻金屬陽離子來改善其電性。而在模組方面我們製作的模組的幾何填充因子大約為 80%，表示仍舊有 20% 的能量因為切割而損失。因此我們需要能夠精準對位的雷射機台，減少 P1、P2 和 P3 的間距來改善此缺點。此外目前 P2 線的參數無法將 NiO_x 清除乾淨，且切線邊緣約有 40nm 的隆起。或許可以嘗試透過如切割 P1 般改從玻璃側入射脈來改善此兩缺點。最後，本研究的成果已經能夠有效的使用雷射切割製作鈣鈦礦模組元件，然而受限於大面積的鈣鈦礦薄膜製備技術，使得目前大面積模組還不能有好的元件效率，因此開發大面積鈣鈦礦製程是未來的主要方向之一。

肆、參考文獻

- [1] W. S. Yang, J. H. Noh, N. J. Jeon, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo, and S. I. Seok, *Science*, 2015, 348, 1234-1237.
- [2] J. Huang, Y. Shao, and Q. Dong, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, 6, 3218-3227
- [3] S. D. Stranks, G. E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M. J. P. Alcocer, T. Leijtens, L. M. Herz, A. Petrozza, H. J. Snaith, *Science*, 2013, 342, 341-344.
- [4] S. J. Moon, J. H. Yun, L. Löfgren, A. Walter, L. Sansonne, M. Benkhaira, S. Nicolay, J. Bailat and C. Ballif, *IEEE J. Photovolt.*, 2015, 5 1087.
- [5] G. D. Spyropoulos, C. O. R. Quiroz, M. Salvador, Y. Hou, N. Gasparini, P. Schweizer, J. Adams, P. Kubis, N. Li, E. Spiecker, T. Ameri, H. J. Egelhaaf and C. J. Brabec, *Energy Environ. Sci.* 2016
- [6] N. Ahn, D. Y. Son, I. H. Jang, S. M. Kang, M. Choi and N. G. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137, 8696.
- [7] M. Jørgensen, K. Norrman and F. C. Krebs, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells*, 2008, 92, 686.
- [8] H. Yan, P. Lee, N. R. Armstrong, A. Graham, G. A. Evmnenko, P. Dutta and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 3172.
- [9] K. C. Wang, J. Y. Jeng, P. S. Shen, Y. C. Chang, E. W. G. Diao, C. H. Tsai, T. Y. Chao, H. C. Hsu, P. Y. Lin, P. Chen, T. F. Guo and T. C. Wen, *Sci. Rep.*, 2014, 4, 4756.
- [10] W. Chen, Y. Wu, Y. Yue, J. Liu, W. Zhang, X. Yang, H. Chen, E. Bi, I. Ashraful, M. Grätzel and L Han, *Science*, 2015, 350, 944.
- [11] G. Heise, M. Domke, J. Konrad, S. Sarrach, J. Sotrop and H. P Huber, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2012, 45, 315303.

- [12] D. Cantelia, I. Torresa, J. J. Garcia-Ballesteros^b, J. Carabea, C. Molpeceres^b and J. J. Gandia^a, *Appl. Surf. Sci.* 2013, 271, 223.
- [13] B. Turan and S. Haas, *J. Laser Micro Nanoeng.* **3** (2013) 234.