

淺談金屬鹵化物鈣鈦礦材料在壓電能量產生及感測器之應用

高宗聖 老師

2009年，由日本 T. Miyasaka 教授研究團隊提出以有機-無機金屬鹵化物鈣鈦礦材料(organic-inorganic metal halide perovskites)沉積於 TiO₂ 表面的方式，作為新型染料敏化太陽能電池(dye-sensitized solar cell)以來，有機金屬鹵化物鈣鈦礦在材料科學以及發展新穎光電子元件的研究中引起了廣泛的注意。近十年來，對於鈣鈦礦太陽能電池(perovskite-based solar cells)的開發延伸出許多鈣鈦礦晶體材料令人感興趣的光電特性和高光電轉換效率特性^[1-5]。此類型材料的典型晶體結構可以 AMX₃ 表示，結構如圖 1 中的示意圖所示。其中，A 主要為有機陽離子的組成，較常見於文獻中的有機陽離子包括了甲基銨 CH₃NH₃⁺ (methylammonium, MA) 和甲脒 CH(NH₂)₂⁺ (formamidinium, FA) 等等。M 則為金屬陽離子，通常為二價的鉛離子(lead, Pb²⁺)或錫離子(tin, Sn²⁺)，X 則為鹵素元素(halides)如氯離子(chlorine, Cl⁻)、溴離子(bromine, Br⁻)、碘離子(iodine, I⁻) 等等。各元素間組成的比例可作調整，改變鹵素元素的組成比例，可得到相對應的能隙由 1.56 eV 改變至約 3.18 eV，因此可進一步地將此鈣鈦礦材料應用在涵蓋可見光和近紅外光波段的各式新穎光電子元件中。同時，透過不同的合成方式，金屬鹵化物鈣鈦礦可製成零維的量子點或奈米球、一維的奈米線或奈米柱、二維的原子層狀結構或奈米薄片到三維的多晶奈米膜或是單晶的塊狀晶體，相對應的材料特性可由尺寸及形貌的改變所調控，而相對應的光學和電子性質也都會因最終尺寸或形貌改變而有所不同，圖 1 簡要顯示在本實驗室製作的各維度金屬鹵化物鈣鈦礦材料及其相關光電特性。

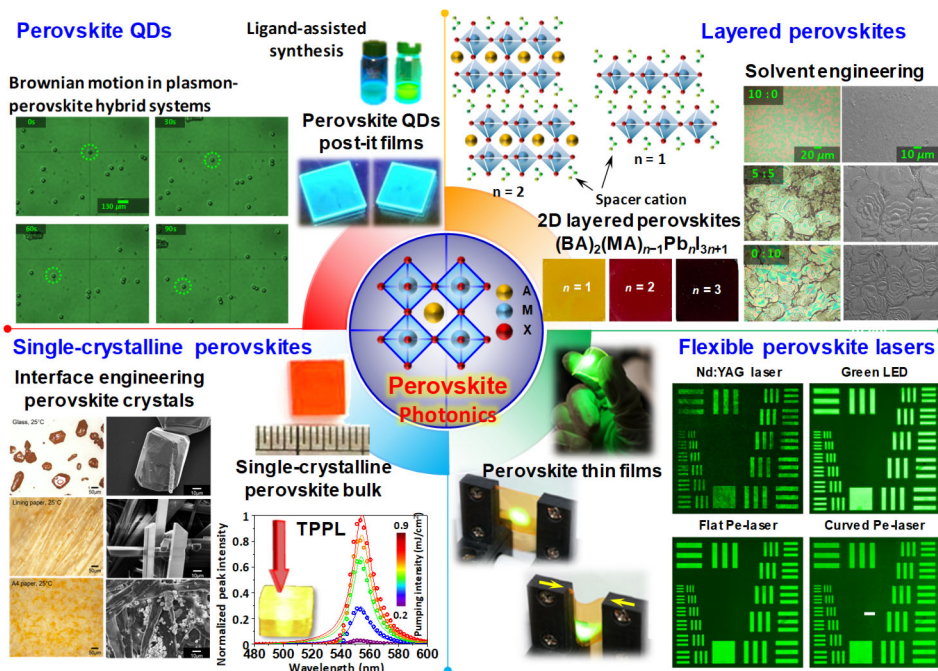
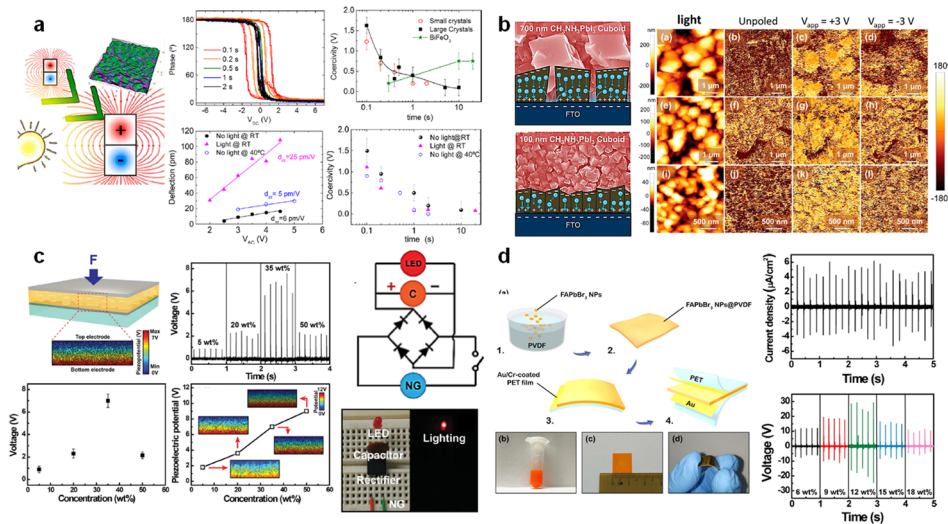


圖 1. 各種維度下的鈣鈦礦晶體結構與生成物。

除了在太陽能電池、發光二極體(light-emitting diodes, LED)及雷射元件研究領域

的應用外，鈣鈦礦材料也展現出獨特的壓電(piezoelectric)能量擷取特性。壓電效應具有廣泛的應用範圍，從能量收集到動作感測等等。壓電效應是一個可逆的過程，可由直接施加的機械能產生電荷，亦可反向操作壓電效應，利用施加電場對機械應力改變產生響應。對於壓電材料的研究在過去十年中迅速發展，如具有高壓電係數的鈦酸鉛(PbTiO_3 , PZT)與鈦酸鋇(BaTiO_3)等等^[6,7]。通過理論計算和實驗量測結果也發現金屬鹵化物鈣鈦礦中也具備特殊的鐵電(ferroelectric)與壓電特性。2015年，M. Coll 等人研究團隊首先對於 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜的鐵電性質進行探討，在入射光照射下，鈣鈦礦材料的壓電產生特性可以增加^[8]。同年，H. S. Kim 等人研究團隊利用 500 nm 厚的 MAPbI_3 鈣鈦礦薄膜製作第一個壓電能源擷取元件^[9]。元件為將 MAPbI_3 活性壓電層夾在 ITO/PET 和 Au 兩個電極之間。在高電場下極化後，鈣鈦礦壓電薄膜的無序極化範圍趨向於沿著施加的電場方向排列。透過在週期性施加 0.5 MPa 在 1 cm^2 活性區域內，連接 10 M Ω 的負載電阻，可以產生輸出 2.7 V 電壓和 140 nA/cm^2 電流密度。然而，這樣的多晶鈣鈦礦薄膜是不具可撓性的，對於實際應用來說，無法與因機械應力產生的形變相容。因此 2016 年，R. Ding 等人研究團隊將甲脒溴基鈣鈦礦(formamidinium lead bromide, FAPbBr_3)奈米晶體分散到聚二甲基矽氧烷(Polydimethylsiloxane, PDMS)聚合物中形成奈米複合材料^[10]。此奈米複合材料製作成的壓電產生元件可有 8.5 V 的壓電輸出電壓及 $3.8 \text{ }\mu\text{A/cm}^2$ 的電流密度。再進一步利用聚偏二氟乙烯(Polyvinylidene, PVDF)壓電聚合物作為聚合物基體，利用 PVDF 的高楊氏係數，結合 FAPbBr_3 奈米晶體可散佈的優點，實現 30 V 的輸出電壓和 $6.2 \text{ }\mu\text{A/cm}^2$ 的電流密度^[11]。圖 2

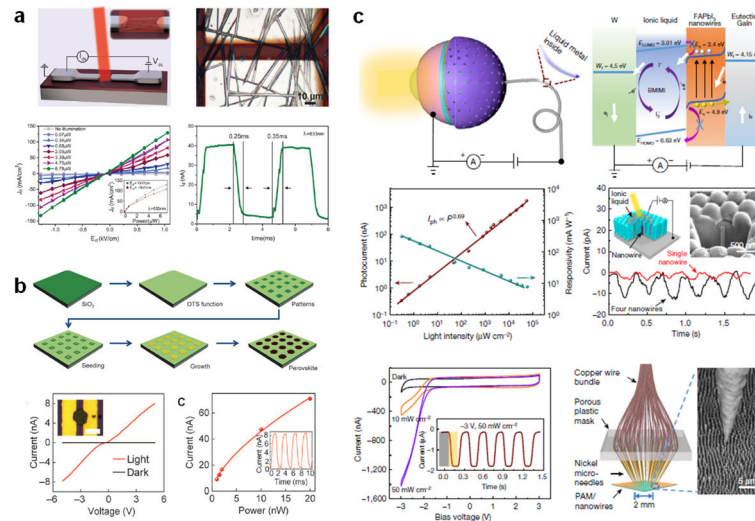


簡略顯示以鈣鈦礦材料為基礎的壓電能量擷取元件結果。

圖 2. 鈣鈦礦晶體材料用於壓電特性之研究^[8-11]。

此外，就感測器應用而言，由於鈣鈦礦晶體材料對於可見光波段的高敏感度及高光電轉換效率，使得此材料也被廣泛地應用在新式鈣鈦礦光電偵測器(perovskite photo-detectors)元件發展。其中，當利用低維度單晶鈣鈦礦材料作為光電探測器中的光吸收區域可以改善因晶格邊界或是薄膜缺陷所造成的低效率、低響應度

低等問題。如圖 3 所示，E. Horvath 等人的研究團隊展示了第一個利用 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 奈米線結構的光電探測器^[12]，其響應時間小於 $500 \mu\text{s}$ ，與其他使用二維材料製成的光電偵測器元件相當，但在製作成本上則大幅下降。通常光電探測器會應用於成像裝置的實際應用，因此需要大量的像素陣列來獲得最終目標成像。為此，G. Wang 等人的研究團隊利用鈣鈦礦微米薄片選擇性成長在預製圖案化的電極陣列上，製作可獨立定址的光電探測器陣列^[13]。2020 年，L. Gu 等人的研究團隊即利用鈣鈦礦奈米線陣列作為仿生的人眼結構作為一種具有半球形視網膜的電化學



眼，該眼球可模仿人類視網膜上的感光器，具有實現高成像分辨率的潛力^[14]。

圖 3. 各式鈣鈦礦光偵測器元件及其效率比較^[12-14]。

參考文獻

1. A. Kojima, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050 (2009)
2. M. M. Lee, *et al.*, *Science* **338** 643 (2012)
3. J. You, *et al.*, *Nature Nanotech.* **11** 75 (2016)
4. G. Xing, *et al.*, *Nature Mater.* **13** 476 (2014)
5. T. S. Kao, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **105** 231108 (2014)
6. C. R. Bowen, *et al.*, *Energy Environ. Sci.* **7** 25 (2014)
7. S. Dunn, *et al.*, *Nanotech.* **13** 456 (2002)
8. M. Coll, *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 1408 (2015)
9. H. S. Kim, *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 1729 (2015)
10. R. Ding, *et al.*, *Adv. Func. Mater.* **26** 7708 (2016)
11. R. Ding, *et al.*, *Nano Energy* **37** 126 (2017)
12. E. Harvath, *et al.*, *Nano Lett.* **14** 6761 (2014)
13. G. Wang, *et al.*, *Sci. Adv.* **1** e1500613 (2015)
14. L. Gu, *et al.*, *Nature* **581** 278 (2020)