



鈣鈦礦太陽電池於堆疊型太陽電池之應用

The Applications of Perovskite in Tandem Solar Cells

許弘儒 H. R. Hsu¹、吳世雄 S. H. Wu¹、童永樑 Y. L. Tung²、
蔡松雨 S. Y. Tsai³

工研院綠能所(GEL/ITRI) ¹研究員、²正研究員/經理、³正研究員/副組長

鈣鈦礦太陽電池是目前光電轉換效率提升最快的太陽電池技術，具有高能隙、低成本及易於製造等優勢。將其與目前主流的矽太陽電池結合形成PVSK/Si堆疊式太陽電池，理論光電轉換效率可達37%，可望大幅提高傳統單接面矽太陽電池的轉換效率。鈣鈦礦不但可以和矽結合使用，亦可取代矽太陽電池，開發更低成本的全鈣鈦礦多重接面太陽電池。本文將討論鈣鈦礦堆疊太陽電池的相關技術原理、研究的進程及此一新興技術未來的前景和挑戰。

The power conversion efficiency of perovskite solar cells has experienced the highest among photovoltaic technologies. Owing to the advantages of wide bandgap, low cost and easy fabrication, the theoretical power conversion efficiency reaches 37% by combining the industrially dominant silicon solar cells with perovskite solar cells into tandem configurations. It is promising to increase the power conversion efficiency of silicon based single-junction solar cells. Perovskites can either be used in combination with or as a substitute for silicon to develop all-perovskite multi-junction tandem solar cells with even lower cost. This article discusses the theory and technology of perovskite tandem solar cells, explores the progress made up-to-date and discusses the perspectives and challenges of this new technology for the future.

關鍵詞/Key Words

鈣鈦礦(Perovskite)、太陽電池(Solar Cells)、堆疊型太陽電池(Tandem Solar Cells)

前言

太陽電池(Solar Cells)的安裝量在過去10年中以年複合成長率44%的速度在增加，是目前所有能源技術中成長最快的技術之一⁽¹⁾。目前已安裝的太陽電池主要為矽晶太陽電池模組，其價格遵循史旺森定律(Swanson's Law)：每增加一倍的太陽電池

模組累計安裝容量，其價格降低22%⁽²⁾，且目前發電成本已低於每瓦特0.40美元⁽³⁾。然而隨著矽晶太陽電池廠商相繼投入開發，目前矽晶太陽電池的轉換效率已經接近其理論效率極限~29.8%⁽⁴⁾。為了突破此極限，達到30%以上效率且大幅降低發電成本，與其他材料搭配開發堆疊型太陽電池(Tandem Solar Cells)之技術逐漸受到關注，其中以矽



晶太陽電池與鈣鈦礦(Perovskite)太陽電池的堆疊最受到矚目。

有機金屬鹵化物鈣鈦礦太陽電池是目前光電轉換效率提升最快的太陽電池技術⁽⁵⁾。在2009年此材料開始應用於太陽電池時，其光電轉換率約為4%左右，而至2017年時，單接面鈣鈦礦太陽電池效率就已經達到22.1%⁽⁵⁾，在短短的7年內提升5倍，這也吸引了許多研究團隊的相繼投入。有機金屬鹵化物鈣鈦礦材料具有高能隙、極佳的光學吸收特性、優異的載子傳輸特性且材料成本便宜等優勢，其另一個重要的特性為可以利用置換鈣鈦礦中的元素來調整吸收層的能隙，可由1.5 eV調整至3 eV，相當適合作為堆疊型太陽電池之應用⁽⁶⁾。

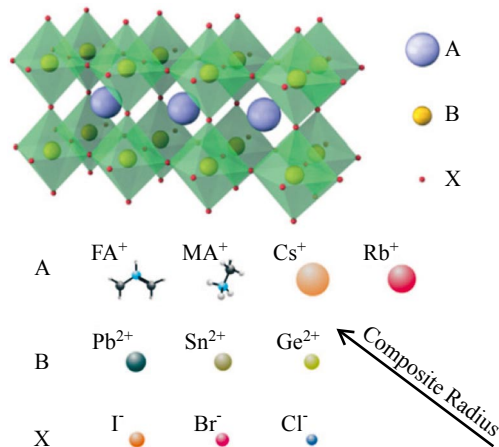
為了突破單接面太陽電池的理論效率極限，許多研究團隊紛紛朝向堆疊型太陽電池技術進行開發。堆疊型太陽電池技術主要是利用不同能隙的吸收層材料來吸收不同波段的太陽光譜，達到減少太陽光電轉換時之能量損耗及提升元件效率的目的。第一個鈣鈦礦堆疊太陽電池於2014年10月發表，其結構為鈣鈦礦/銅鋅錫硫(CZTSSe)二接點(2 Terminal; 2T)堆疊架構，其上電池和下電池是以串聯的方式連接，而當時轉換效率為4.4%⁽⁷⁾。四接點(4 Terminal; 4T)的鈣鈦礦堆疊太陽電池隨即被研發出來，其上電池和下電池的電極採獨立連接方式，下電池可為矽太陽電池⁽⁸⁾或銅銦鎳碲太陽電池(CIGSe)⁽⁹⁾。至2018年，最高紀錄的四接點鈣鈦礦/矽堆疊電池之效率，已經高於單接面矽太陽電池26.6%的效率，來到27.2%⁽¹⁰⁾，而二接點鈣鈦礦/矽堆疊電池之效率亦超越單接面鈣鈦礦太陽電池的最高效率22.1%，達到23.6%⁽⁵⁾。為進一步降低

堆疊型太陽電池成本，開始有研究團隊投入全鈣鈦礦堆疊型太陽電池之開發，全鈣鈦礦堆疊型太陽電池係利用低能隙的鈣鈦礦太陽電池取代矽太陽電池作為底電池，而與高能隙的鈣鈦礦太陽電池結合形成鈣鈦礦/鈣鈦礦的堆疊結構。目前四接點的全鈣鈦礦堆疊型太陽電池效率可達到20%⁽¹¹⁾，而二接點的堆疊型太陽電池效率則可達到18%⁽¹²⁾。全鈣鈦礦堆疊型太陽電池之效率預期在2020年前將可望超越鈣鈦礦單一接面現有的效率紀錄，且預期在2030年前其效率將高於26%⁽¹³⁾。由理論的模擬分析結果可知，堆疊型太陽電池具備有高效率的潛力，是未來可以顯著降低太陽電池模組價格的最佳選擇之一⁽¹⁴⁾。而我們將在接下來的章節中，進一步討論堆疊的原理及各種不同堆疊架構及其相關技術發展。

鈣鈦礦太陽電池介紹與能隙調整

近幾年來金屬鹵化物鈣鈦礦太陽電池的光電轉換效率快速增加，吸引了相當多研究團隊的關注與投入。金屬鹵化物鈣鈦礦結構屬於三維的 ABX_3 八面體結構，A為具有+1電荷的有機或無機陽離子，通常為銫(Cs)、FA (Formamidinium)或MA (Methylammonium)，B為具有+2電荷的金屬陽離子(Sn、Pb或Ge)，而X則為帶一個-1電荷的鹵化物陰離子(Cl、Br或I)，如圖一^(16-17,22)。

鈣鈦礦材料應用於堆疊型太陽電池的最大優勢為可透過不同元素的組合來調整其能隙。第一個產出高轉換效率的鈣鈦礦材料是甲基三碘化鉛(MAPbI₃)，其能隙為~1.6 eV⁽¹⁸⁻¹⁹⁾。在該材料首度披露後，許多研究團隊也開始透過A陽離子、B金屬陽離子及X鹵化物的置換⁽²⁰⁻²¹⁾，來改變該材料的能

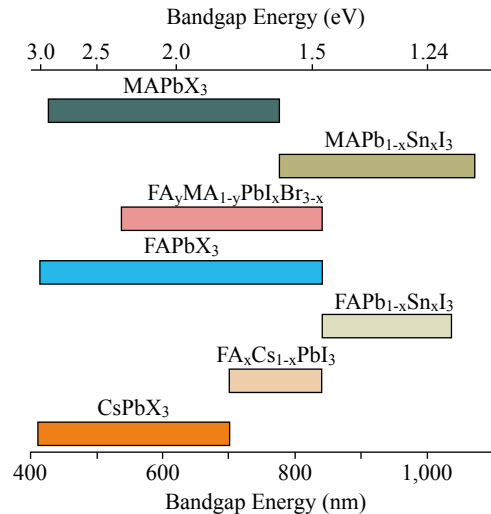


▲圖一 鈣鈦礦 ABX_3 八面體結構⁽²²⁾

隙，使能隙可在1.5~3 eV範圍內做調整⁽⁶⁾，其能隙分佈如圖二⁽²²⁾。

關於鈣鈦礦能隙調整及堆疊應用的相關研究上，主要可以分成兩個方向：①高能隙鈣鈦礦太陽電池開發，目的是作為堆疊電池的上電池使用；②低能隙鈣鈦礦太陽電池開發，目的是朝鈣鈦礦/鈣鈦礦堆疊太陽電池的下電池做應用。

在低能隙鈣鈦礦太陽電池開發的部分，為達到與矽晶太陽電池的最佳能隙匹配，有研究團隊於2012年首先利用將 $MAPb(Br_xI_{1-x})$ 系列鈣鈦礦中的Br取代I，來產生高於1.6 eV能隙的鈣鈦礦太陽電池⁽²³⁾，這使得越來越多研究團隊將混合鹵化物鈣鈦礦材料作為堆疊電池的上電池⁽²⁴⁾。然而，大家卻觀察到 $MAPb(Br_xI_{1-x})$ 系列的鈣鈦礦在光照下會產生可逆性的相分離現象，使得吸收層分離成局部多溴(Br-rich)和多碘(I-rich)鈣鈦礦區域⁽²⁵⁾，而這些區域和原來均勻混合鹵化物鈣鈦礦具有不同的能隙，這意味著在鈣鈦礦吸收層內會產生多種不穩定的能隙分佈。由實驗分析可以觀察到，



▲圖二 鈣鈦礦材料能隙的調整及分佈⁽²²⁾

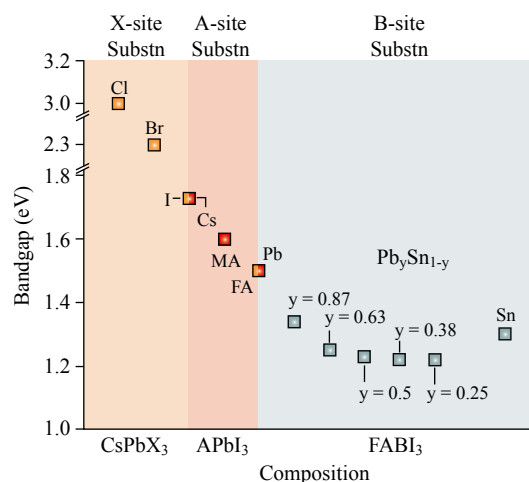
在同質的 $MAPb(Br_{0.4}I_{0.6})$ 薄膜的初始光致發光(PL)峰值為1.85 eV，並隨著照射時間增長而降低，而最後PL峰值則出現在1.68 eV的位置⁽²¹⁾。所以當PL訊號從1.85 eV變為1.68 eV時，這代表鈣鈦礦的相由均勻的混合相分離產生部分I-rich的相，而這也限制了混合鹵化物鈣鈦礦太陽電池元件的電壓及在堆疊太陽電池應用中的效率。為解決 $MAPb(Br_xI_{1-x})$ 系列鈣鈦礦相分離的問題，有研究團隊開始以Cs和FA的混合相取代MA作為陽離子來改善鹵化物的相分離現象，這有利於獲得較高電壓的鈣鈦礦元件⁽²⁶⁾。以純Cs為陽離子的鈣鈦礦薄膜較純MA的薄膜呈現出更寬及穩定的能隙⁽²⁷⁾。亦有相關研究顯示，晶粒越大之混合鹵化物鈣鈦礦薄膜更不容易產生相分離的現象⁽²⁸⁾。其原因為混合鹵化物所產生的相分離現象與鹵化物中的缺陷有關，這說明可透過降低薄膜的缺陷密度使混合鹵化物鈣鈦礦相分離降到最小⁽²⁹⁾。然而，儘管已經使用高能隙

(>1.65 eV)的混合鹵化物鈣鈦礦來達到相對高電壓的元件，但仍會比相似成分的低能隙鈣鈦礦電池元件產生更大之電壓損耗，這在未來仍須透過更多的研究來釐清相關之原因，才能更有效提高其效率。

在低能隙鈣鈦礦太陽電池元件的相關研究中，最初是利用錫完全取代鉛作為金屬陽離子的無鉛鈣鈦礦太陽電池。由於以錫取代鉛可以使能隙降至~1.3 eV左右，但因為Sn具有兩種常見的氧化態 Sn^{2+} 及 Sn^{4+} ，造成以錫為基礎的鈣鈦礦元件在氧化還原的過程中極為不穩定，導致製作過程非常困難且元件穩定性不佳。隨後有相關研究將錫和鉛混合所形成的鈣鈦礦元件，可以將能隙降到~1.2 eV左右，低於純錫或鉛的鈣鈦礦材料能隙⁽³⁰⁾，這代表低能隙鈣鈦礦材料可以達到堆疊元件中底電池所需的低能隙，且利用此錫/鉛混合鈣鈦礦材料可明顯提高元件穩定性，尤其在鉛為主(Pb-rich)的鈣鈦礦薄膜穩定性明顯較錫為主(Sn-rich)的鈣鈦礦薄膜為佳⁽³¹⁾。雖然目前利用鉛/錫混合鈣鈦礦來提升純錫鈣鈦礦元件穩定性並降低其能隙的原理尚不清楚，但顯然是一個非常重要且值得進一步研究的課題。**圖三**為不同元素置換時對鈣鈦礦薄膜能隙影響的整理⁽²¹⁾。

堆疊技術簡介及原理

為了突破單界面太陽電池的理論效率極限，堆疊式太陽電池技術逐漸受到矚目。堆疊式太陽電池主要是利用不同能隙的材料來吸收不同能量的光子，例如利用高能隙的材料作為上電池吸收太陽光譜中的短波長光子產生較高電壓的光電流，而較長波長的光子則穿過上電池傳遞至較低



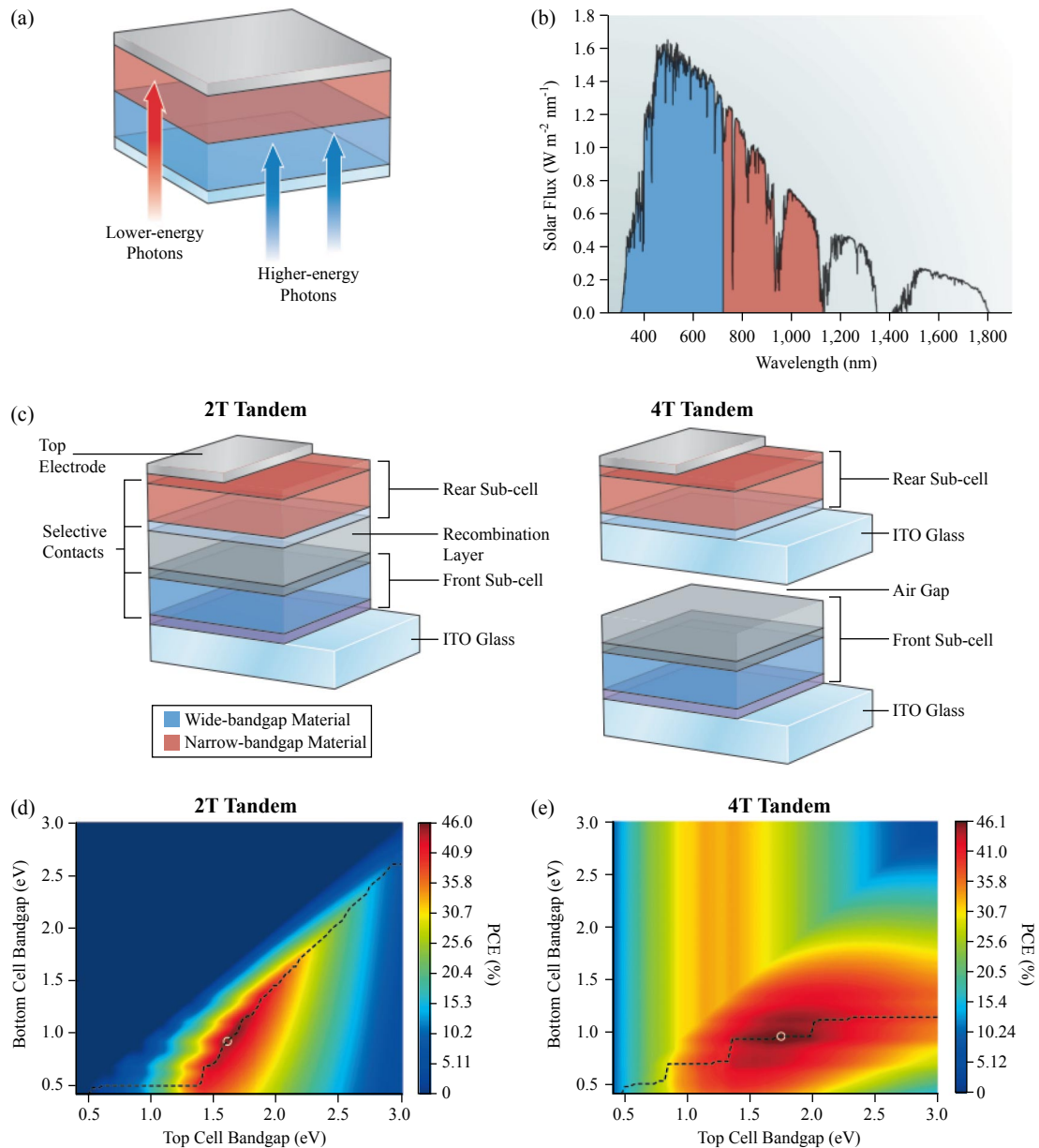
▲圖三 不同元素置換時對鈣鈦礦薄膜能隙影響的整理⁽²¹⁾

能隙的底電池吸收，如**圖四(a)~(b)**。如此便可以更有效率的運用太陽光譜中的短波長光子，並同時減少光電轉換中的熱損耗來大幅提升太陽電池轉換效率。

目前堆疊型太陽電池的設計主要可以分成以下兩種，如**圖四(c)**。

①二接點(2T)堆疊型太陽電池結構：在此設計中主要是將上電池直接堆疊在底電池上面，且中間利用穿隧介面或透明電極做上下電流的連結，所以，只需要兩個外部接觸電極便可以將電流導出來，具有結構簡單及製作成本較低廉之優勢。目前III-V族堆疊型電池和薄膜非晶矽堆疊太陽電池都是以二接點結構為主⁽³²⁾。然而，二接點堆疊型太陽電池是採用串接的方式，其堆疊電池的電流會被次電池中電流較低者所限制，所以，在設計上則需要考量到上下電池的能隙及電流匹配之問題。

②四接點(4T)堆疊型太陽電池結構：兩個次電池是分別在獨立的基板上製造，兩者



▲圖四 (a)堆疊型太陽電池結構；(b)太陽光譜光吸收示意圖；(c)二接點及四接點堆疊型太陽電池結構；(d)二接點堆疊型太陽電池能隙匹配及理論效率分佈；(e)四接點堆疊型太陽電池能隙匹配及理論效率分佈⁽³²⁾

獨立操作並堆疊在彼此上下。而四接點的設計主要是讓每個次電池單獨連接到外部電路，因此一個四接點的堆疊電池需要四個外部接觸電極，在電池的設計上並不需要考

量上下電池電流的匹配，而在光學的設計部分，上電池的電極皆需要為透明電極，才能夠讓光穿透上電池進入下電池吸收。

圖四(d)~(e)顯示了在二接點及四接點堆



疊電池中，假設在沒有損耗的前提之下，利用兩個次電池的能隙匹配來產生的最大理論效率。堆疊太陽電池的運作方法與單界面太陽電池類似，每一個次電池在光照的條件下皆可產生短路電流(J_{sc})和開路電壓(V_{oc})，在二接點的堆疊架構下，每個次電池之間以串聯的方式形成堆疊電池，這意味著堆疊電池的電流與每個次電池的電流相同，而電壓則是每個次電池所產生電壓的相加。依據克希荷夫電路定律(Kirchhoff's Circuit Laws)指出，通過每個次電池的電流必須相同，這意味著光電流會受到次電池中較低電流的次電池所限制，所以每個次電池在太陽光譜的不同吸光波段內，必須有良好的光電流匹配才能達到最佳之匹配效率。在四接點架構中，次電池可以單獨有效地操作並可以以任何方式連接；因此，在這種情況下，避免了電流匹配的限制且不需要具備最佳化的能隙條件(圖四(e))。

鈣鈦礦堆疊型太陽電池介紹

目前鈣鈦礦堆疊型太陽電池元件中，由於鈣鈦礦太陽電池具有較高之能隙，主要作為入光側的上電池使用，並與矽及銅銦鎵銻等下電池做堆疊。近年來窄能隙鈣鈦礦太陽電池的開發，也掀起了全鈣鈦礦堆疊太陽電池的研究。以下將介紹不同種鈣鈦礦堆疊型太陽電池之發展現況及進程。

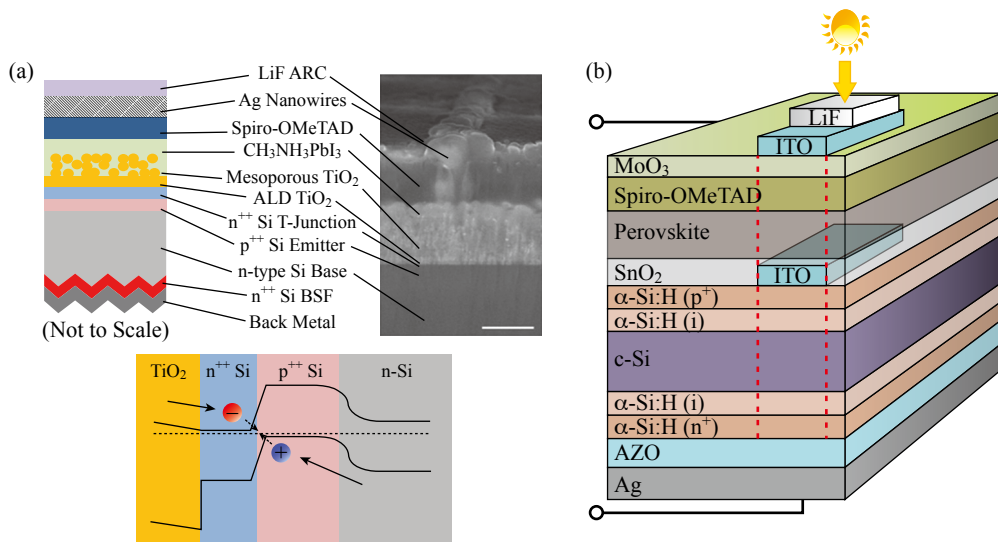
1. 鈣鈦礦/矽堆疊型太陽電池

矽太陽電池在過去幾十年來一直在太陽電池市場中居於主導地位，其商用太陽能模組的平均效率約可達到17%⁽³⁾。此外，在實驗室中的最高轉換效率元件可以達到26.6%的紀錄，這已經非常接近1.1 eV能隙

材料的理論效率上限29.1%⁽³³⁻³⁴⁾。然而為了突破這個理論效率的極限，並將效率提高到30%以上，這時候鈣鈦礦和矽太陽電池的堆疊架構，便吸引了許多研究人員投入開發。

(1) 二接點(2T)鈣鈦礦/矽堆疊型太陽電池

Mailoa等人於2015年3月首先製作二接點鈣鈦礦/矽堆疊太陽電池元件(圖五(a))⁽³⁵⁾，為了解決鈣鈦礦和矽太陽電池之間載子傳輸及電流匹配的問題，他們在矽太陽電池表面 p^{++} Si發射極，利用等離子化學氣相沉積的方法沉積重摻雜的 n^{++} 氫化非晶矽(α -Si:H)層，並與 p^{++} Si射極結合形成介面通道層，這時候載子可以利用穿隧的方式由矽太陽電池傳輸至鈣鈦礦太陽電池。接著在介面層上面沉積 TiO_2 多孔隙電子傳輸層(ETL)、 $MAPbI_3$ 吸光層及Spiro-OMeTAD電洞傳輸層(HTL)，最後利用奈米銀線(AgNWs)作為半穿透電極，而此結構的元件效率可達13.7%，但卻也產生明顯的磁滯現象。由於 α -Si:H/c-Si異質界面(SHJ)製程溫度需低於200°C，否則容易造成非晶矽(α -Si:H)中的氫散失，而造成薄膜品質不佳。2016年Albrecht等人發表了以低溫製程製造鈣鈦礦/矽堆疊元件的方法⁽³⁶⁾，他們在室溫下以原子層沉積法(ALD)沉積 SnO_2 電子傳輸層，取代必須以高於~500°C退火製程製作的 TiO_2 孔洞層，並以ITO膜作為介面載子複合層及上電池的半穿透電極。此外，並利用較為穩定的 $FA_{1-y}MA_{1-y}PbI_xBr_{3-x}$ 取代 $MAPbI_3$ 作為鈣鈦礦吸光層，之後再依序沉積Spiro-OMeTAD/ MoO_3 /ITO前電極來完成鈣鈦礦上電池之製作(圖五(b))。這些材料及製程上的改良將鈣鈦礦/矽堆疊太陽電池的光電轉換效率提高至18.1%。此外，Wer-



▲圖五 不同元件結構之2T鈣鈦礦/矽堆疊太陽電池：(a) Mailloa團隊使用 α -Si:H/c-Si異質界面之元件結構⁽³⁵⁾；(b) Albrecht等人以低溫製程製作 SnO_2 /ITO介面傳輸⁽³⁶⁾

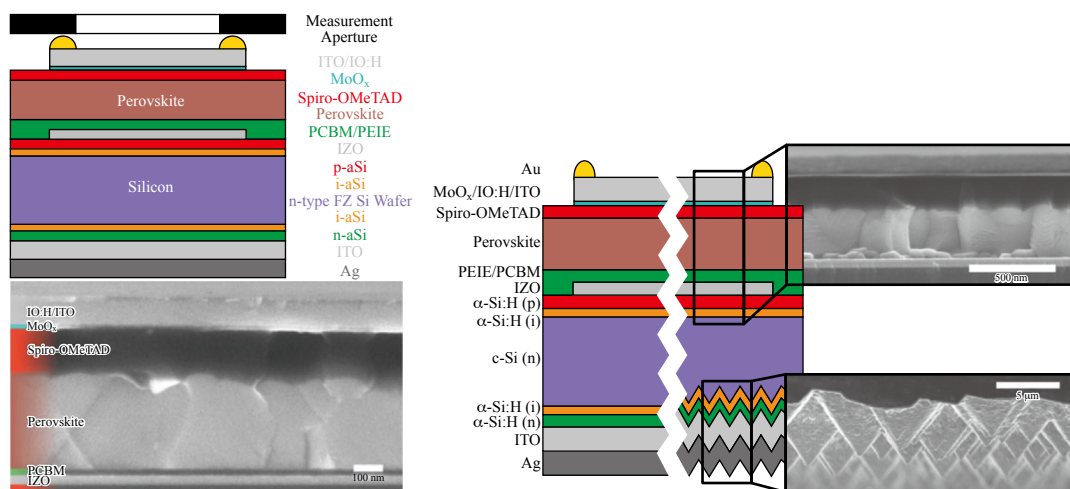
ner等人利用低溫有機PCBM/PEIE電子傳輸層取代標準的 TiO_2 電子傳輸層，並利用氧化銦鋅(IZO)作為鈣鈦礦和SHJ次電池之間複合層的元件⁽³⁷⁾，由於利用ITO/IO:H作為透明電極且利用PCBM/PEIE作為電子傳輸層，所以可以產生較高之電流密度且無磁滯現象，其效率可達19.2%。Werner等人再利用處理結晶矽(c-Si)表面粗化來增加底層光的反射及光在矽太陽電池中行進的光路徑，這樣可使鈣鈦礦/矽堆疊元件的效率從19.2%提高到20.5% (圖六)⁽³⁸⁾。在2017年，Bush等人利用 $\text{Cs}_{0.17}\text{FA}_{0.83}\text{Pb}(\text{Br}_{0.17}\text{I}_{0.83})$ 鈣鈦礦成分製作穩定性最佳的鈣鈦礦光吸收層⁽³⁹⁾，並利用ALD的方式成長高品質且無孔洞的 SnO_2 /ZTO緩衝層，降低濺射過程對鈣鈦礦吸光層的傷害，如圖七所示。由於此研究並優化了鈣鈦礦及矽太陽電池之能隙匹配，使得鈣鈦礦/矽堆疊太陽電池的效率

可達到23.6%，為目前2T2J堆疊太陽電池的最高效率。

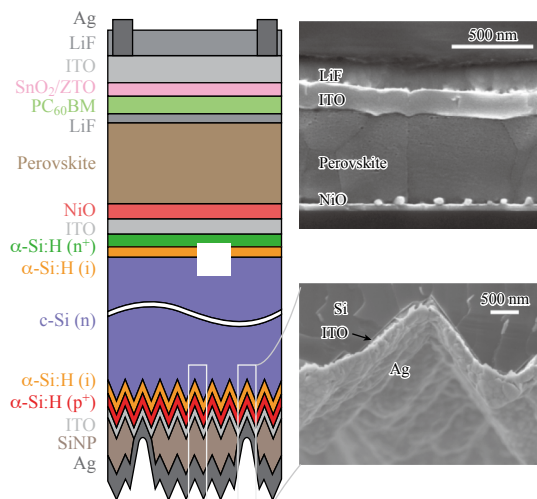
(2) 四接點(4T)鈣鈦礦/矽堆疊型太陽電池

4T鈣鈦礦/矽堆疊型太陽電池的製作方式，主要是先分別獨立製備上下兩個次電池，再以物理機械結合的方式堆疊在一起。由於兩個次電池分別是獨立製備及堆疊，因此不需要考慮次電池間的電流匹配。以下將針對幾個較具代表性的4T鈣鈦礦/矽堆疊型太陽電池作介紹。

4T鈣鈦礦堆疊矽太陽電池架構於2014年被提出。Bailie團隊⁽⁴⁰⁾使用傳統鈣鈦礦結構 $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{Perovskite}/\text{Spiro-OMeTAD}$ ，並使用奈米銀線當背電極，做成半穿透鈣鈦礦太陽電池。而奈米銀線是利用旋轉塗佈的方式沉積於電洞傳輸層Spiro-OMeTAD之上，可取代傳統金電極結構並同時兼具透光及導電之功用，此時半穿透鈣鈦礦太陽



▲圖六 (a) Werner團隊用ITO/IO:H作為透明電極且利用PCBM/PEIE作為電子傳輸層之2T堆疊結構；(b)增加結晶矽(c-Si)底電池表面粗化，提升光吸收⁽³⁷⁻³⁸⁾

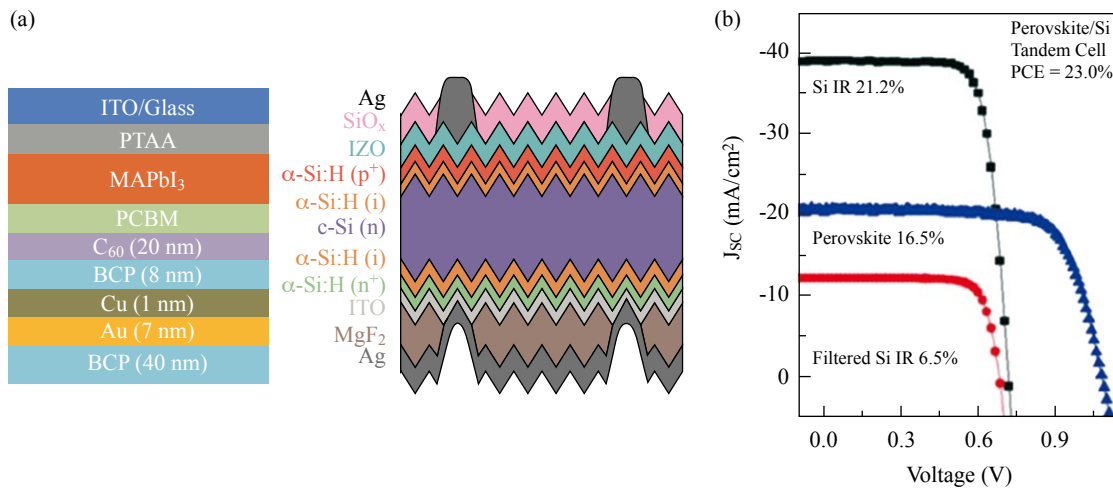


▲圖七 Bush等人利用 $\text{Cs}_{0.17}\text{FA}_{0.83}\text{Pb}(\text{Br}_{0.17}\text{I}_{0.83})$ 鈣鈦礦材料開發之2T鈣鈦礦/矽堆疊太陽電池結構⁽³⁹⁾

電池效率可達12.7%，且在波長800~1,200 nm有60~77%的穿透。如與11.4%的矽底電池堆疊後，整體效率可達17%。有研究團隊開始利用透明導電層TCO取代Au電極當背

電極使用，然而傳統的透明導電層TCO製程是利用濺鍍的方式沉積，所以容易造成對鈣鈦礦吸收層的損害。Löper團隊⁽⁴¹⁾在沉積ITO透明導電層前使用 MoO_x 當緩衝層，整體的4T堆疊電池效率為13.4%。而Bush團隊⁽⁴²⁾則是開發AZO奈米粉體當緩衝層減少濺鍍ITO時的電漿損傷，整體堆疊型太陽電池效率達18%。Huang團隊⁽⁴³⁾利用蒸鍍的方式開發超薄的Cu/Au金屬電極，可兼具良好的光穿透性及導電性，取代傳統用濺鍍沉積氧化物透明電極的方式，其結構如圖八(a)所示，這種方式可以避免傳統濺鍍製程對於鈣鈦礦吸收層之傷害。使用超薄金屬電極製作半穿透鈣鈦礦電池效率可達16.5%，有效面積為 0.75 cm^2 ，與原效率21.2%的矽晶下電池採取4T堆疊後，下電池效率為6.5%，整體元件堆疊後效率為23%，如圖八(b)。

有部分研究則是聚焦在改變鈣鈦礦上電池的能隙，因為傳統 MAPbI_3 能隙只有



▲圖八 (a)使用超薄金屬之鈣鈦礦結構；(b)堆疊型電池之下電池結構堆疊型電池電流-電壓圖⁽⁴³⁾

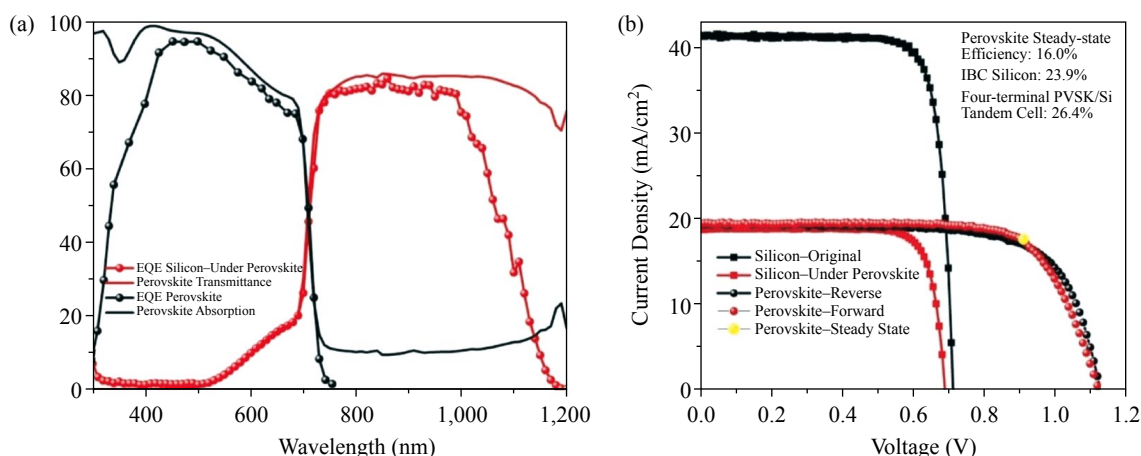
1.6 eV，而最佳化的能隙則是要在1.75 eV左右。因此McMeekin團隊⁽⁴⁴⁾提出利用1.74 eV的 $\text{FA}_{0.83}\text{Cs}_{0.17}\text{Pb}(\text{I}_{0.6}\text{Br}_{0.4})_3$ 當上電池，結合矽晶下電池後堆疊電池效率可達22.4%。Duong團隊⁽⁴⁵⁾是第一個將鈣鈦礦/矽堆疊型太陽電池效率逼近矽太陽電池最高效率26.6%的團隊，他們利用幾個方面的改善來提高了整個鈣鈦礦/矽堆疊型太陽電池的效率及穩定性：①添加銣(Rb)陽離子至 $\text{CsFAMAPb}(\text{IBr})_3$ 系統鈣鈦礦中，來改善鈣鈦礦結晶性且減少缺陷的遷移，可製作出具有高能隙(1.73 eV)且幾乎沒有磁滯現象的鈣鈦礦元件，其穩定輸出效率為17.4%；②提高長波長的透光性及穩定性，其團隊所製作出的半穿透太陽電池在長波長720~1,100 nm有84%平均穿透度，且其穩定效率可達16%；③提高鈣鈦礦元件的穩定性，利用Cs和Rb的摻雜可以大幅改善鈣鈦礦薄膜的穩定性。圖九為矽晶太陽電池、鈣鈦礦太陽電池及鈣鈦礦/矽堆疊型電池

的電流-電壓曲線，從圖中可估算出矽晶太陽電池及鈣鈦礦太陽電池的穩定效率分別為23.9%及16%，堆疊後之效率則可達26.4%。

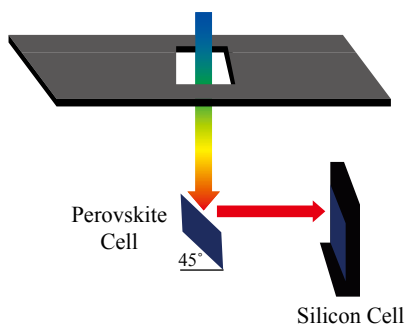
Duong團隊⁽⁴⁶⁾也開發另一種4T的堆疊方式。主要原理為使鈣鈦礦上電池同時具有光譜分光器的作用，可在短波長的光吸收產生電流的同時，將長波長的光反射進入矽底電池，如圖十所示，鈣鈦礦上電池的旋轉角度為45°。此方法較傳統使用獨立分光器將光譜分光成長波長與短波長的方式相比，可節省一個分光器的成本。利用此堆疊方式所製作的鈣鈦礦太陽電池為正面入光，其效率可達15.2%，而長波長光經反射後進入矽太陽電池，其效率為9.1%，堆疊後鈣鈦礦/矽堆疊型太陽電池的效率達23.1%。

2. 鈣鈦礦/銅銦鎵硒(CIGS)堆疊型太陽電池

鈣鈦礦太陽電池除了與矽太陽電池



▲圖九 鈣鈦礦電池、矽晶電池及鈣鈦礦/矽堆疊型電池(a)量子效率圖；(b)電流-電壓圖⁽⁴⁵⁾

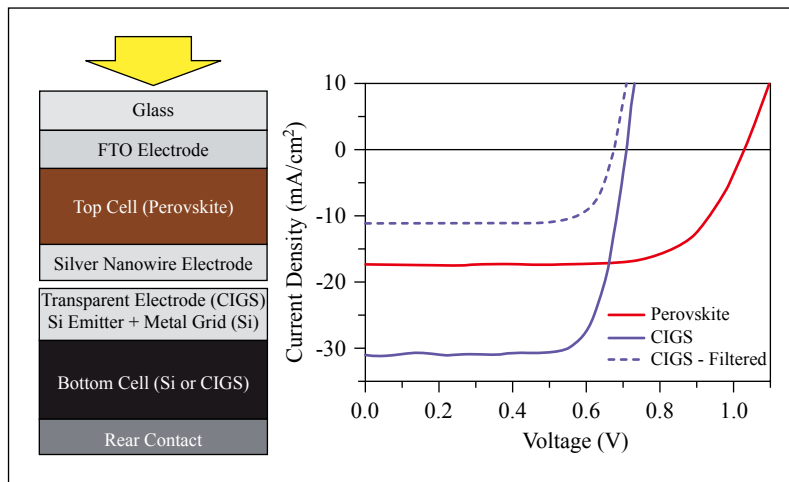


▲圖十 4T堆疊元件示意圖(旋轉角度為45°)⁽⁴⁶⁾

堆疊外，有些研究團隊開始尋找其他能與鈣鈦礦太陽電池能隙匹配之低能隙太陽電池。其中銅銦鎵硒(CIGS)太陽電池具有高的光吸收係數，薄膜厚度遠較傳統矽晶太陽電池薄，且能隙約為1.02 eV與矽太陽電池接近等特性，可與鈣鈦礦太陽電池達到良好的能隙匹配。由於CIGS太陽電池可以成長在不鏽鋼基板上，所以未來有機會與鈣鈦礦太陽電池結合，實現可撓式的鈣鈦礦/CIGS堆疊型太陽電池模組。

在鈣鈦礦/CIGS堆疊型太陽電池中，依堆疊方式亦可以區分為2T及4T方式堆疊。在2T堆疊的相關研究方面，Todorov團隊⁽⁴⁷⁾在2015年時發表了第一個鈣鈦礦/CIGS 2T堆疊型太陽電池，藉由最佳化 $\text{MAPbI}_x\text{Br}_{3-x}$ 吸收層能隙得到1.72 eV的鈣鈦礦上電池，再與CIGS底電池堆疊後之堆疊電池效率為10.98%。雖然效率不高，但是成功實現了2T的鈣鈦礦/CIGS堆疊結構。

在4T的堆疊結構中，由於不需考慮能隙匹配且製程相對容易，所以吸引了較多研究團隊的投入。McGehee團隊⁽⁴⁸⁾利用高透光性的奈米銀線電極製作半穿透鈣鈦礦太陽電池，再與CIGS太陽電池以4T方式堆疊，其結構如圖十一。利用奈米銀線電極製作的半穿透鈣鈦礦太陽電池效率可達12.7%，而CIGS效率為17%經堆疊分光後則降為5.9%，最終整體鈣鈦礦/CIGS堆疊元件效率可達18.6%。之後Lee團隊⁽⁴⁹⁾同樣使用奈米銀線做透明電極，其不同處為開發全溶液製程的鈣鈦礦與CIGS堆疊型太陽電



▲圖十一 4T鈣鈦礦/CIGS堆疊型電池結構及電流-電壓圖⁽⁴⁸⁾

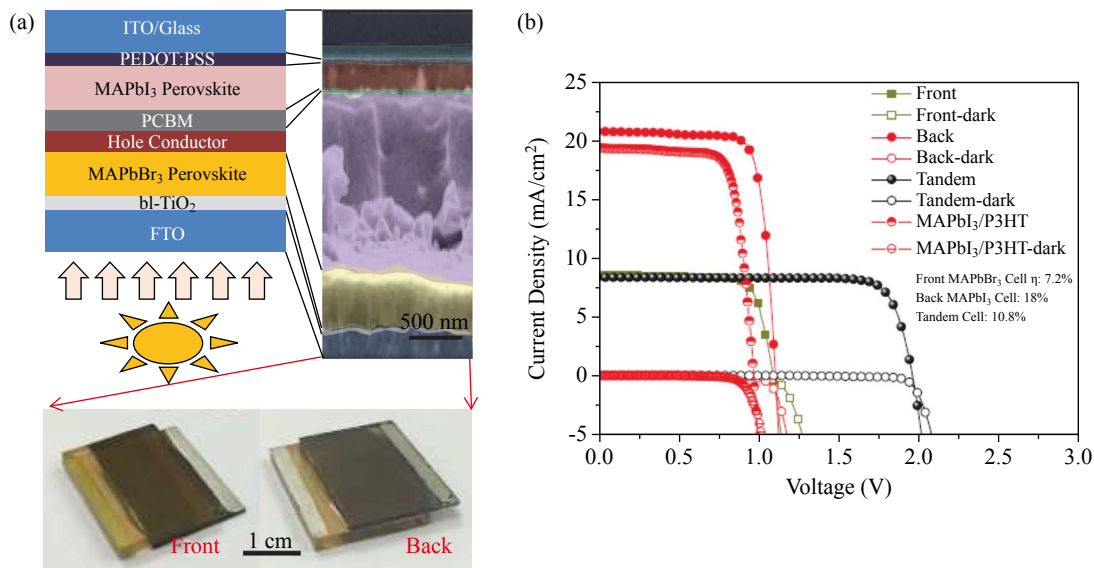
池。此方法雖然較具備成本優勢，但效率僅有10%，主要因為溶液法製程穩定性差，需要再進一步改善。

2015年，Tiwari團隊⁽⁵⁰⁾與Yang團隊⁽⁵¹⁾發表取代奈米銀線的方法。Tiwari使用濺鍍AZO透明電極，堆疊結構為FTO/TiO₂/MAPbI₃/Spiro/MoO₃/AZO堆疊CIGS太陽電池，整體的堆疊效率可達到19.5%，後來更進一步發展透光性較高的In₂O₃:H透明電極，並開發低溫製程的半穿透鈣鈦礦太陽電池技術，其在ZnO電子傳輸層上沉積PCBM來提升載子的傳輸及元件的外部量子效率，由效率的量測可以得到，半穿透鈣鈦礦電池效率為14.1%，如與原效率18.3%的CIGS下電池堆疊後，下電池效率變為6.3%，而整體鈣鈦礦/CIGS 4T堆疊元件效率可達20.5%⁽⁵²⁾。堆疊電池效率達20.5%，如果將AZO與In₂O₃同時當作半穿透鈣鈦礦太陽電池的前電極與背電極，則可以再提升其長波長穿透率，使4T堆疊電池的效率達22.1%⁽⁵³⁾。Yang團隊則是開發介電層-金

屬-介電層(DMD)透明電極結構，其堆疊結構為DMD/Spiro-OMeTAD/MAPbI₃/TiO₂/ITO + CIGS太陽電池，最終4T堆疊電池效率為15.5%⁽⁵¹⁾。最近Guchhait團隊⁽⁵⁴⁾則發表三種陽離子摻雜的半穿透鈣鈦礦電池，來改善原來較不穩定的MAPbI₃系統鈣鈦礦材料，以增加其穩定性，其與CIGS底電池堆疊，整體的4T堆疊電池效率可達20.7%。

3. 鈣鈦礦/鈣鈦礦堆疊型太陽電池

由於鈣鈦礦材料本身可以透過陽離子及鹵素離子的置換來調整能隙，且其具有低成本的優勢，所以開始有研究團隊研究鈣鈦礦電池/鈣鈦礦電池堆疊型太陽電池。全鈣鈦礦堆疊型太陽電池亦可分成4T及2T兩種堆疊方式，在4T的堆疊技術中，由於不需考慮電流匹配且元件是獨立製作，所以只需單純考量能隙匹配部分。至於2T的堆疊方式，由於需將上電池直接製作於下電池之上，所以必須考量介面的電流匹配及相關製程整合。一般而言，全鈣鈦礦堆疊的介面電荷複合層必須符合幾個條件：①電荷複合層本身要比上電池及下電池的表面功函數大，才能有效收集電子與電洞；②製備電荷複合層必須是低溫製程，因為高溫會損害下電池的鈣鈦礦吸收層。因此鈣鈦礦電池常用的TiO₂電子傳輸層須經過高溫燒結，就不適合用在堆疊型太陽電池上；③使用溶液法製備電荷複合層時，



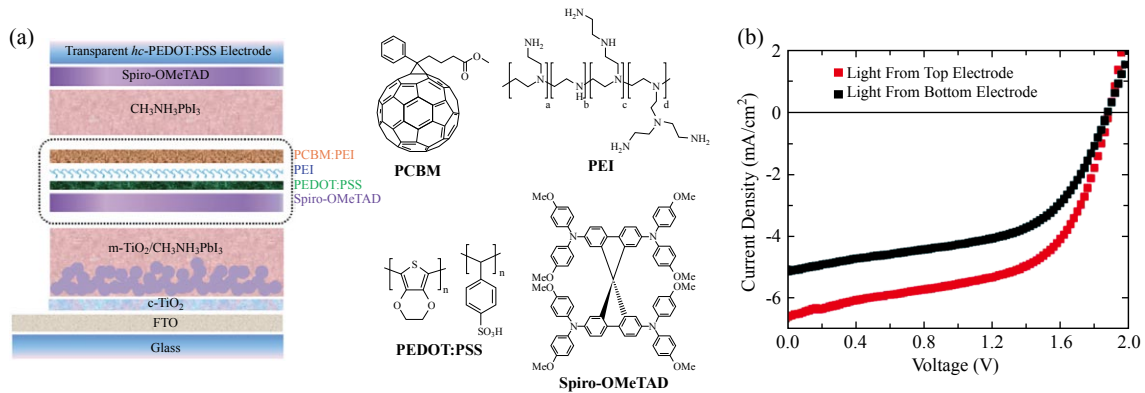
▲圖十二 (a) 2T三明治堆疊元件結構與示意圖；(b)上下電池與堆疊元件之電流-電壓圖⁽⁵⁶⁾ (彩圖請見材料世界網<https://www.materialsnet.com.tw>)

溶劑選擇要避免會溶解下電池的材料；④由於上下皆採用相似製程的鈣鈦礦吸收層，在製備上方的鈣鈦礦層時，要避免溶劑穿透滲入下方的鈣鈦礦層。因此，在2T全鈣鈦礦堆疊型太陽電池的相關研究中，大多數都是著重在開發解決介面電荷複合層的相關技術。

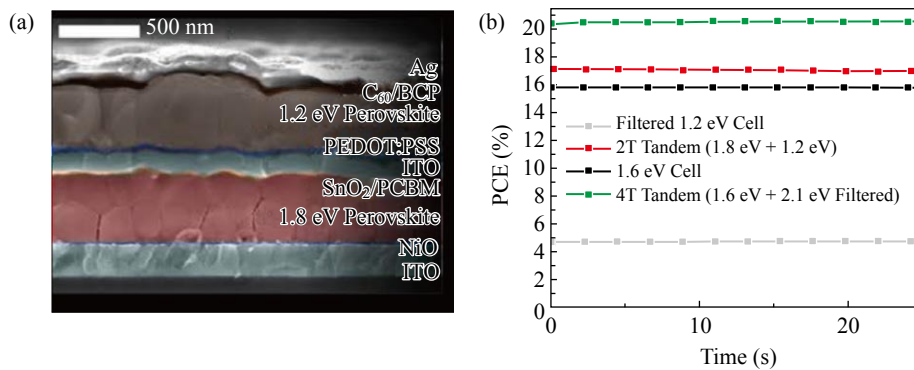
Chen團隊⁽⁵⁵⁾在2014年首先發表全鈣鈦礦堆疊型太陽電池。因為上下電池都是使用同樣MAPbI₃系列鈣鈦礦，所以在光吸收表現不佳，影響了最後堆疊元件的效率，但其開路電壓卻可達到2 V，這也開發了一條新的應用方向。隨後，Im團隊⁽⁵⁶⁾分別製作高能隙的MAPbBr₃與相對低能隙的MAPbI₃，分別扮演上下電池的腳色，並透過在MAPbBr₃吸收層上方塗佈P3HT或PTAA，與MAPbI₃下電池的PCBM端壓合，形成類似三明治結構的2T堆疊型太陽電

池，如圖十二(a)。結果顯示單獨的MAPbBr₃上電池效率為7.2%，而單獨的MAPbI₃下電池效率為18%，但接合後之2T堆疊元件效率只有10.8%，如圖十二(b)。雖然堆疊效率不盡理想，但提供一種更便利的三明治堆疊製程。

Zhou團隊⁽⁵⁷⁾開發一種新的電荷複合層（包含Spiro-OMeTAD/PEDOT:PSS/PEI/PCBM:PEI），整體堆疊元件結構如圖十三(a)。此電荷複合層是使用低溫溶液法製備，無需後續加熱製程且可有效避免上層電池製作時溶劑穿透滲入底層。結果顯示單獨的平面型鈣鈦礦上電池效率為11.4%，而孔洞型鈣鈦礦下電池效率為11.7%，使用2T堆疊後其效率僅有7%，如圖十三(b)所示。主要原因為上下鈣鈦礦層使用同一材料，導致上電池與下電池的吸收波段沒有匹配，因此效率比單獨次電池為低。若進



▲圖十三 (a) 2T鈣鈦礦/鈣鈦礦堆疊元件結構圖；(b)元件電流-電壓圖⁽⁵⁷⁾



▲圖十四 (a) 2T鈣鈦礦/鈣鈦礦堆疊元件結構圖；(b) 2T與4T電流電壓⁽⁵⁸⁾

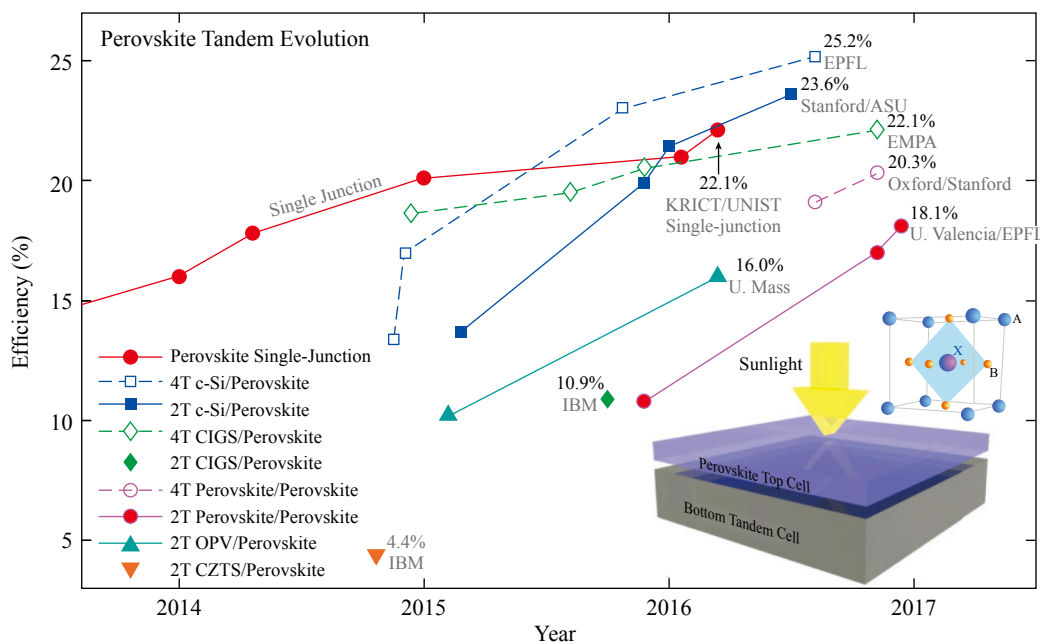
一步改善吸收層能隙之匹配，可望改善其堆疊元件之效率。

Eperon團隊⁽⁵⁸⁾藉由不同的陽離子摻雜比例來製備不同能隙的鈣鈦礦吸收層，如1.2 eV的 $\text{FA}_{0.75}\text{Cs}_{0.25}\text{Sn}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{I}_3$ 、1.6 eV的 $\text{FA}_{0.83}\text{Cs}_{0.17}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$ 及1.8 eV的 $\text{FA}_{0.83}\text{Cs}_{0.17}\text{Pb}(\text{I}_{0.5}\text{Br}_{0.5})_3$ ，各別獨立元件效率分別為14.8%、15.8%及9.5%。並使用氧化銻錫作為電荷複合層，將1.2 eV元件的上電池與1.8 eV元件的下電池堆疊成2T全鈣鈦礦堆疊元件，結構如圖十四(a)，效率可達

17%，開路電壓達1.66 V。另外將1.2 eV鈣鈦礦元件當上電池與1.6 eV鈣鈦礦元件作下電池，並以4T方式堆疊，其元件效率可達20.3%，如圖十四(b)。由此可知，透過能隙匹配的設計，有機會製作高效率全鈣鈦礦堆疊型太陽電池。

總結與未來展望

堆疊型太陽電池為突破單界面太陽電池效率的最佳方法。由於鈣鈦礦太陽電池的主要吸光波段為可見光區，非常適合作



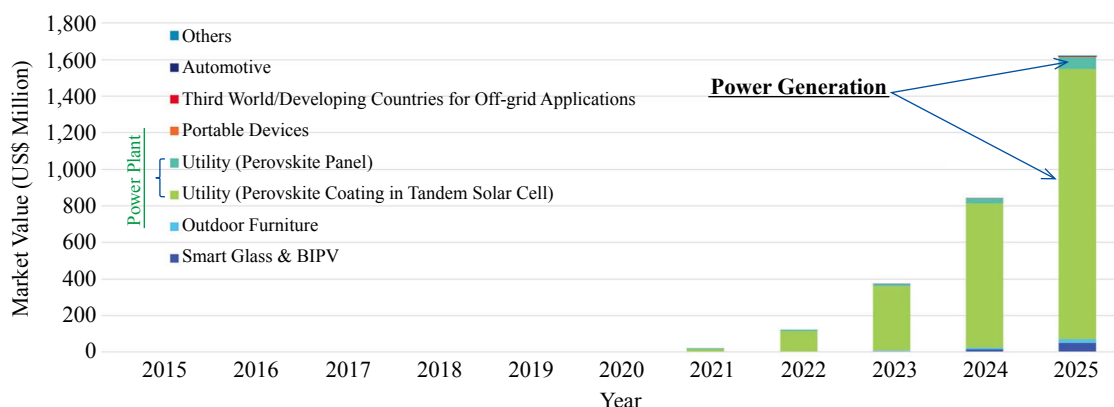
▲圖十五 鈣鈦礦堆疊型太陽電池效率演進⁽¹³⁾

為堆疊型太陽電池的上電池使用，其與矽或CIGS太陽電池搭配可以補足紅外光區域內的光吸收。而鈣鈦礦也可以透過改變自身的陽離子及鹵素的摻雜比例來調整能隙，因此也有研究團隊開發鈣鈦礦/鈣鈦礦堆疊型太陽電池相關技術。圖十五顯示，在鈣鈦礦/矽堆疊型太陽電池中，以2T的堆疊方式效率可達到23.6%；而以4T的堆疊方式，效率目前超過單界面矽太陽電池26.6%的效率，來到27.2%。預計鈣鈦礦/矽堆疊型太陽電池之效率很有可能在2025年突破30%的轉換效率。而在鈣鈦礦/鈣鈦礦堆疊型太陽電池技術開發中，目前利用2T及4T的堆疊方式其效率分別已經達到18.1%及20.3%。預計全鈣鈦礦堆疊型太陽電池之效率，將在2020年前超越鈣鈦礦單一界面現有的效率紀錄，且預期在2030年前其效率

將高於26%。

在市場應用的未來發展走向方面，由IDTechEx的2015~2025年鈣鈦礦太陽電池市場預測報告可以看到，堆疊型鈣鈦礦太陽電池在未來十年的產值預估有13億美元，主要是應用在與矽太陽電池結合的堆疊型太陽電池模組市場，如圖十六。

在未來展望部分，目前鈣鈦礦/矽晶堆疊太陽電池之轉換效率雖已高於單一矽晶太陽電池之最高轉換效率，但堆疊型太陽電池目前仍在實驗室階段，還需通過大面積化、耐用性以及環境穩定性測試，才能逐漸走向市場的應用。在台灣鈣鈦礦太陽電池技術的發展仍以學校及學術單位研究為主，期望未來能結合台灣在矽太陽電池上所累積之深厚技術能量及市場，吸引更多業界廠商投入開發大面積及相關堆疊技



資料來源：IDTechEX

▲圖十六 鈣鈦礦太陽電池市場預測圖 (彩圖請見材料世界網<https://www.materialsnet.com.tw>)

術，讓台灣能在鈣鈦礦/矽晶堆疊太陽電池領域領先全世界。☞

誌謝

本研究感謝經濟部能源局「新及再生能源前瞻技術掃描評估及研發推動—新能源創新前瞻計畫」(107-D0101-1)經費支持。

參考文獻

1. A. J. Sangster, Green Energy Technol., 2014, 194, 145-172.
2. R. M. Swanson, Prog. Photovoltaics Res. Appl., 2006, 14, 443-453.
3. PvXchange, <http://www.pvxchange.com> (accessed: September, 2016).
4. T. Tiedje, E. Yablonovitch, D. G. CODY and B. G. Brooks, IEEE ON ELECTRON DEVICES, 1984, 31, 5.
5. M. A. Green, Y. Hishikawa, W. Warta, D. Ewan, Dunlop, H. D. Levi, J. Hohl - Ebinger and Anita W.Y. Ho - Baillie, Prog Photovolt Res Appl., 2017, 25, 668-676.
6. Pellet, N. et al., Angew. Chem. Int. Ed., 2014, 53, 3151-3157.
7. T. Todorov, T. Gershon, O. Gunawan, C. Sturdevant and S. Guha, Appl. Phys. Lett., 2014, 105, 173902.
8. C. D. Bailie, M. G. Christoforo, J. P. Mailoa, A. R. Bowring, E. L. Unger, W. H. Nguyen, J. Burschka,

- N. Pellet, J. Z. Lee, M. Grätzel, R. Noufi, T. Buonassisi, A. Salleo and M. D. McGehee, Energy Environ. Sci., 2015, 8, 956-964.
9. J. Werner, L. Barraud, A. Walter, M. Bräuninger, F. Sahli, D. Sacchetto, N. Tétreault, B. Paviet-Salomon, S. J. Moon, C. Allebé, M. Despeisse, S. Nicolay, S. De Wolf, B. Niesen and C. Ballif, ACS Energy Lett., 2016, 1, 474-480.
10. <https://technews.tw/2018/07/03/oxford-pv-sets-world-record-for-perovskite-solar-cell/>
11. G. E. Eperon, T. Leijtens, K. A. Bush, R. Prasanna, T. Green, J. T.-W. Wang, D. P. McMeekin, G. Volonakis, R. L. Milot, R. May, A. Palmstrom, D. J. Slotcavage, R. A. Belisle, J. B. Patel, E. S. Parrott, R. J. Sutton, W. Ma, F. Moghadam, B. Conings, A. Babayigit, H.-G. Boyen, S. Bent, F. Giustino, L. M. Herz, M. B. Johnston, M. D. McGehee and H. J. Snaith, Science, 2016, 354, 6314, 861-865.
12. D. Forgács, L. Gil-Escrig, D. Pérez-Del-Rey, C. Momblona, J. Werner, B. Niesen, C. Ballif, M. Sessolo and H. J. Bolink, Adv. Energy Mater., 2017, 7, 8, 1602121.
13. N. N. Lal, Y. Dkhissi, W. Li, Q. Hou, Y. B. Cheng and U. Bach, Adv. Energy Mater., 2017, 7, 1602761-1602769.
14. R. M. Swanson, Prog. Photovoltaics Res. Appl., 2006, 14, 5, 443-453.
15. G. Eperon, M. Hoerantner, NATURE REVIEWS CHEMISTRY, 2017, 1, 0095,1-19.
16. D. B. Mitzi, Wiley, 1999, Vol.48, Ch.1.
17. G. Kieslich, S. Sun and T. Cheetham, Chem. Sci., 2015, 6, 3430-3433.
18. M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Muraka-



- mi and H. J. Snaith, *Science*, 2012, 338, 643-647.
19. A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai and T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 6050-6051.
20. G. E. Eperon, et al., *Energy Environ. Sci.* 2014, 7, 982-988.
21. J. H. Noh, S. H. Im, J. H. Heo, T. N. Mandal and S. Seok, *Nano Lett.*, 2013, 13, 1764-1769.
22. M. Anaya, G. Lozano, M. E. Calvo and Hernán Míguez, *Joule* 1, 2017, 769-793.
23. M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami and H. J. Snaith, *Science*, 2012, 338, 643-647.
24. H. J. Snaith, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, 4, 3623-3630.
25. E. T. Hoke, et al., *Chem. Sci.*, 2015, 6, 613-617.
26. D. P. McMeekin, et al., *Science*, 2016, 351, 151-155.
27. R. E. Beal, et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, 7, 746-751.
28. M. Hu, C. Bi, Y. Yuan, Y. Bai and J. Huang, *Adv. Sci.*, 2016, 3, 1500301.
29. A. J. Barker, et al., *ACS Energy Lett.*, 2017, 2, 1416-1424.
30. F. Hao, C. C. Stoumpos, R. P. H. Chang and M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 8094-8099.
31. G.E. Eperon, et al., *Science*, 2016, 354, 861-865.
32. A. Reinders, P. Verlinden, W. Sark and A. Freundlich, Wiley, 2016.
33. N. R. EL chart. <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>.
34. K. Yoshikawa, H. Kawasaki, W. Yoshida, T. Irie, K. Konishi, K. Nakano, T. Uto, D. Adachi, M. Kanematsu, H. Uzu, et al., *Nat. Energy*, 2017, 2, 17032.
35. J. P. Mailoa, C. D. Bailie, E. C. Johlin, E. T. Hoke, A. J. Akey, W. H. Nguyen, M. D. McGehee and T. Buonassisi, *Appl. Phys. Lett.*, 2015, 106, 121105.
36. S. Albrecht, M. Saliba, J. P. Correa-Baena, F. Lang, L. Kegelmann, M. Mews, L. Steier, A. Abate, J. Rappich, L. Korte, *Energy Environ. Sci.*, 2016, 9, 81-88.
37. J. Werner, C. H. Weng, A. Walter, L. Fesquet, J. P. Seif, S. De Wolf, B. Niesen and C. Ballif, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, 7, 161-166.
38. J. Werner, L. Barraud, A. Walter, M. Bräuninger, F. Sahli, D. Sacchetto, N. Tétreault, B. Paviet-Salomon, S.-J. Moon, C. Allebé, et al., *ACS Energy Lett.*, 2016, 1, 474-480.
39. K. A. Bush, A. F. Palmstrom, Z. J. Yu, M. Boccard, R. Cheacharoen, J. P. Mailoa, D. P. McMeekin, R. L. Z. Hoyer, C. D. Bailie, T. Leijtens, et al., *Nat. Energy*, 2017, 2, 17009.
40. C. D. Bailie, M. G. Christoforo, J. P. Mailoa, A. R. Bowring, E. L. Unger, W. H. Nguyen, J. Burschka, N. Pellet, J. Z. Lee, M. Grätzel, *Energy Environ. Sci.*, 2015, 8, 956-963.
41. P. Löper, S.-J. Moon, Martén de Nicolas, S. Niesen, B. Ledinsky, M. Nicolay, S. Bailat, J. Yum, J.-H., S. De Wolf and C. Ballif, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, 17, 1619-1629.
42. K. A. Bush, C. D. Bailie, Y. Chen, A. R. Bowring, W. Wang, W. Ma, T. Leijtens, F. Moghadam and M. D. McGehee, *Adv. Mater.*, 2016, 28, 3937-3943.
43. B. Chen, Y. Bai, Z. Yu, T. Li, X. Zheng, Q. Dong, L. Shen, M. Boccard, A. Gruverman, Z. Holman, J. Huang, *Adv. Energy Mater.*, 2016, 6, 1601128.
44. M. Meekin, D. P. Sadoughi, G. Rehman, W. Eperon, G. E. Saliba, M. Horantner, M. T. Haghighirad, A. Sakai and N. Korte, *Science*, 2016, 351, 151-155.
45. T. Duong, Wu Y, Shen H, Peng J, Fu X, Jacobs D, *Adv. Energy Mater.* 2017, 7, 1700228.
46. T. Duong, D. Grant, S. Rahman, A. Blakers, K.J. Weber, K.R. Catchpole, *IEEE J Photovolt.*, 2016, 6, 1432-9.
47. T. Todorov, T. Gershon, O. Gunawan, Y. S. Lee, C. Sturdevant, L. Y. Chang and S. Guha, *Adv. Energy Mater.*, 2015, 5, 1500799.
48. C.D. Bailie, M.G. Christoforo, J.P. Mailoa, A.R. Bowring, E.L. Unger, W.H. Nguyen, *Energy Environ. Sci.*, 2015, 8, 956-963.
49. M. Lee, S. J. Park, Y. J. Hwang, Y. Jun and B. K. Min, *Adv. Opt. Mater.*, 2016, 4, 2102-2108.
50. L. Kranz, A. Abate, T. Feurer, F. Fu, E. Avancini, J. Löckinger, P. Reinhard, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, S. Buecheler, and A. N. Tiwari, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, 6 (14), pp 2676-2681.
51. Y. M. Yang, Q. Chen, Y. T. Hsieh, T. B. Song, N. De Marco, H. Zhou and Y. Yang, *ACS Nano.*, 2015, 9, 7714-7721.
52. F. Fu, T. Feurer, T. Jager, E. Avancini, B. Bissig and S. Yoon, *Nat. Commun.*, 2015, 6, 8932.
53. F. Fu, T. Feurer, T. P. Weiss, S. Pisoni, E. Avancini, C. Andres, S. Buecheler and A. N. Tiwari, *Nat. Energy.*, 2016, 2, 16190.
54. A. Guchhait, H. A. Dewi, S. W. Leow, H. Wang, G. Han, F.B. Suhaimi, S. Mhaisalkar, L.H. Wong and N. Mathews, *ACS Energy Lett.*, 2017, 2, 807-812.
55. C. W. Chen, S. Y. Hsiao, C. Y. Chen, H. W. Kang, Z. Y. Huang and H. W. Lin, *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 9152-9159.
56. J. H. Heo and S. H. Im, *Adv. Mater.*, 2016, 28, 5121-5125.
57. F. Jiang, T. Liu, B. Luo, J. Tong, F. Qin, S. Xiong, Z. Li and Y. Zhou, *J. Mater. Chem. A*, 2016, 4, 1208-1213.
58. G.E. Eperon, T. Leijtens, K.A. Bush, T. Green, J.T.-W. Wang, D.P. McMeekin, *Science*, 2016, 354, 861-865.