

# 钙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. Hsu<sup>1</sup>、吴世雄 S. H. Wu<sup>1</sup>、童永樑 Y. L. Tung<sup>2</sup>、 蔡松雨 S. Y. Tsai<sup>3</sup> 工研院緑能所(GEL/ITRI)<sup>1</sup>研究員、<sup>2</sup>正研究員/經理、<sup>3</sup>正研究員/副組長

钙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 multijunction 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)



★ 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<sup>(1)</sup>。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 模組累計安機容量,其價格降低22%<sup>(2)</sup>,且 目前發電成本已低於每瓦特0.40美元<sup>(3)</sup>。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%<sup>(4)</sup>。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 <sup>(5)</sup>。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%<sup>(5)</sup>,在短短的7年内提升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目 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<sup>(6)</sup>。

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%<sup>(7)</sup>。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<sup>(8)</sup>或銅銦鎵 硒太陽電池(CIGSe)<sup>(9)</sup>。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%<sup>(10)</sup>,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%<sup>(5)。</sup>為進一步降低 堆疊型太陽電池成本,開始有研究團隊投 入全钙鈦礦堆疊型太陽電池之開發,全钙 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 钛礦/钙钛礦的堆疊結構。目前四接點的全 钙钛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)。全钙鈦礦堆疊型太陽電池之效率預 期在2020年前將可望超越钙钛礦單一接面 現有的效率紀錄,目預期在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<sub>3</sub>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<sup>(16-17,22)</sup>。

钙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(MAPbI<sub>3</sub>),其能隙為~1.6 eV<sup>(18-19)</sup>。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<sup>(20-21)</sup>,來改變該材料的能





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

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。

在高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<sub>x</sub>I<sub>1-x</sub>)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<sup>(23)</sup>, 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<sup>(24)</sup>。然 而,大家卻觀察到MAPb(Br<sub>x</sub>I<sub>1-x</sub>)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<sup>(25)</sup>,而這些區域和原來均 匀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,



在同質的MAPb(Br<sub>04</sub>I<sub>06</sub>)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<sup>(21)</sup>。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匀的混 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<sub>x</sub>I<sub>1-x</sub>)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<sup>(29)</sup>。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<sup>2+</sup>及Sn<sup>4+</sup>, 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 困難日元件穩定性不佳。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 钙鈦礦材料能隙(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,目利用此錫/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钙钛礦薄膜能隙 影響的整理<sup>(21)</sup>。

## 堆疊技術簡介及原理

為了突破單接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<sup>(21)</sup>

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<sup>(32)</sup>。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<sup>(32)</sup>

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 接面太陽電池類似,每一個次電池在光照 的條件下皆可產生短路電流(Jsc)和開路電壓 (Voc),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内,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 鎵硒等下電池做堆疊。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%<sup>(3)</sup>。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%<sup>(33-34)</sup>。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等人在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<sup>++</sup> 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<sup>++</sup>氫化非晶矽 (α-Si:H)層,並與p<sup>++</sup> 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。多孔隙電子傳輸 層(ETL)、MAPbI3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異質接面(SHJ)製 程温度需低於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SnO2電子 傳輸層,取代必須以高於~500°C退火製程 製作的TiO2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<sub>v</sub>MA<sub>1-v</sub>PbI<sub>x</sub>Br<sub>3-x</sub>取代 MAPbI<sub>3</sub>作為鈣鈦礦吸光層,之後再依序沉 積Spiro-OMeTAD/MoO<sub>3</sub>/ITO前電極來完成 钙鈦礦上電池之製作(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/砂堆疊太陽電池: (a) Mailoa團隊使用α-Si:H/c-Si異質接面之元件結構 <sup>(35)</sup>; (b) Albrecht等人以低溫製程製作SnO<sub>2</sub>/ITO介面傳輸<sup>(36)</sup>

ner等人利用低溫有機PCBM/PEIE電子傳輸 層取代標準的TiO2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<sup>(37)</sup>,由於利用ITO/IO:H作為 透明電極目利用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)<sup>(38)</sup>。在2017年, Bush等人利用Cs0.17FA0.83Pb(Br0.17I0.83)钙鈦 礦成分製作穩定性更佳的鈣鈦礦光吸收層 <sup>(39)</sup>,並利用ALD的方式成長高品質且無孔 洞的SnO<sub>2</sub>/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钙鈦礦/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钙鈦 礦/矽堆疊型太陽電池作介紹。

4T钙鈦礦堆疊矽太陽電池架構於2014 年被提出。Bailie團隊<sup>(40)</sup>使用傳統鈣鈦礦結 構FTO/TiO<sub>2</sub>/Perovskite/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<sup>(37-38)</sup>



▲圖七 Bush等人利用Cs<sub>0.17</sub>FA<sub>0.83</sub>Pb(Br<sub>0.17</sub>I<sub>0.83</sub>) 钙鈦礦材料開發之2T钙鈦礦/矽堆疊太陽電池結構<sup>(39)</sup>

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<sup>(41)</sup>在沉 積ITO透明導電層前使用MoOx當緩衝層, 整體的4T堆疊電池效率為13.4%。而Bush 團隊<sup>(42)</sup>則是開發AZO奈米粉體當緩衝層減 陽電池效率達18%。Huang團隊<sup>(43)</sup>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,這種方式可以避冤傳統濺 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钙鈦礦電池效率可 達16.5%,有效面積為0.75 cm<sup>2</sup>,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<sub>3</sub>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<sup>(43)</sup>

1.6 eV,而最佳化的能隙則是要在1.75 eV 左右。因此McMeekin團隊<sup>(44)</sup>提出利用1.74 eV的FA<sub>083</sub>Cs<sub>017</sub>Pb(I<sub>06</sub>Br<sub>04</sub>)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<sup>(45)</sup>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 CsFAMAPb(IBr)<sub>3</sub>系統鈣鈦礦中,來改善 钙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、 钙鈦礦太陽電池及钙鈦礦/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<sup>(46)</sup>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

钙鈦礦太陽電池除了與矽太陽電池







▲圖十 4T堆疊元件示意圖(旋轉角度為45°)<sup>(46)</sup>

堆疊外,有些研究團隊開始尋找其他能與 钙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,目能隙約為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<sup>(47)</sup> 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MAPbI<sub>x</sub>Br<sub>3-x</sub> 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 隙匹配目製程相對容易,所以吸引了較多 研究團隊的投入。McGehee團隊<sup>(48)</sup>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<sup>(49)</sup>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







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

2015年, Tiwari團隊<sup>(50)</sup>與Yang團隊<sup>(51)</sup> 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/TiO<sub>2</sub>/ MAPbI<sub>3</sub>/Spiro/MoO<sub>3</sub>/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In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: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%<sup>(52)</sup>。堆疊電池效率達20.5%, 如果將AZO與In<sub>2</sub>O3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%<sup>(53)</sup>。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/ MAPbI<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/ITO + CIGS 太陽電池,最終4T堆疊電 池效率為15.5%<sup>(51)</sup>。最近 Guchhait團隊<sup>(54)</sup>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MAPbI<sub>3</sub>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,目其具有 低成本的優勢,所以開始有研究團隊研究 钙鈦礦電池/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<sup>(56)</sup>(彩圖請見材料世 界網https://www.materialsnet.com.tw)

溶劑選擇要避兒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,要避兒溶 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<sup>(55)</sup>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MAPbI<sub>3</sub>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<sup>(56)</sup>分 別製作高能隙的MAPbBr<sub>3</sub>與相對低能隙的 MAPbI<sub>3</sub>,分別扮演上下電池的腳色,並 透過在MAPbBr<sub>3</sub>吸收層上方塗佈P3HT或 PTAA,與MAPbI<sub>3</sub>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MAPb-Br<sub>3</sub>上電池效率為7.2%,而單獨的MAPbI<sub>3</sub>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<sup>(57)</sup>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%, 而乳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<sup>(57)</sup>



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

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<sup>(58)</sup>藉由不同的陽離子 掺雜比例來製備不同能隙的鈣鈦礦吸收 層,如1.2 eV的FA<sub>0.75</sub>Cs<sub>0.25</sub>Sn<sub>0.5</sub>Pb<sub>0.5</sub>I<sub>3</sub>、1.6 eV的FA<sub>0.83</sub>Cs<sub>0.17</sub>Pb(I<sub>0.83</sub>Br<sub>0.17</sub>)<sub>3</sub>及1.8 eV的 FA<sub>0.83</sub>Cs<sub>0.17</sub>Pb(I<sub>0.5</sub>Br<sub>0.5</sub>)<sub>3</sub>,各別獨立元件效率 分別為14.8%、15.8%及9.5%。並使用氧化 銦錫作為電荷複合層,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接面太陽電 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

工業材料雜誌

381期

2018/09

太陽光電技術

特別報導





▲圖十五 鈣鈦礦堆疊型太陽電池效率演進<sup>(13)</sup>

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 域内的光吸收。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, 在钙鈦礦/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,效率目前超過單接面矽太陽電池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接面現 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値預估有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



▲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

工業材料雜誌

381期

2018/09

太陽光電技術

特別報道

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一新能源 創新前瞻計畫」(107-D0101-1)經費支持。

#### 參考文獻

- A. J. Sangster, Green Energy Technol., 2014, 194, 145-172.
- R. M. Swanson, Prog. Photovoltaics Res. Appl., 2006, 14, 443-453.
- PvXchange, http://www.pvxchange.com (accessed: September, 2016).
- T. Tiedje, E. Yablonovitch, D. G. CODY and B. G. Brooks, IEEE ON ELECTRON DEVICES, 1984, 31, 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.
- Pellet, N. et al., Angew. Chem. Int. Ed., 2014, 53, 3151-3157.
- T. Todorov, T. Gershon, O. Gunawan, C. Sturdevant and S. Guha, Appl. Phys. Lett., 2014, 105, 173902.
- 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.

- 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.
- https://technews.tw/2018/07/03/oxford-pv-setsworld-record-for-perovskite-solar-cell/
- 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.
- 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.
- N. N. Lal, Y. Dkhissi, W. Li, Q. Hou, Y. B. Cheng and U. Bach, Adv. Energy Mater., 2017, 7, 1602761-1602769
- 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.
- 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.

- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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. Hoye, C. D. Bailie, T. Leijtens, et al., Nat. Energy, 2017, 2, 17009.
- 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.

- 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.
- 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.
- 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.
- 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, KJ. Weber, KR. 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.
- CD. Bailie, MG. Christoforo, JP. Mailoa, AR. Bowring, EL. Unger, WH. 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.
- 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.
- 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.
- GE. Eperon, T. Leijtens, KA. Bush, T. Green, JT-W. Wang, DP. McMeekin, Science, 2016, 354, 861-865.