

鈣鈦礦量子點太陽電池技術簡介

林郁斌/ 工研院 綠能所 太陽光電技術組, 研究員

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，在短短十年的時間其光電轉換效率由 3.8% 大幅提升至 26.1%，相當接近矽晶太陽電池效率。本文首先介紹了鈣鈦礦的歷史及晶體結構，隨後討論了鈣鈦礦量子點太陽電池技術的研究進展，包括不同合成方法的效率比較以及配體工程、添加劑工程和組成混合工程對提升太陽能轉換效率的影響。未來將各種技術優點整合與最佳化是重要的研究方向。

一、鈣鈦礦量子點介紹

1839 年德國礦物學家古斯塔夫·羅斯於俄羅斯烏拉爾山脈發現由鈣和鈦組成的金屬氧化礦石，其成分為鈦酸鈣(Calcium Titanium Oxide, CaTiO_3)，並以俄羅斯礦物學家 Lev Perovski 之名將它命名為鈣鈦礦(Perovskite)[1]。爾後，凡具類似於 CaTiO_3 晶體結構之材料則可被稱之為鈣鈦礦。一般而言，太陽電池使用的鈣鈦礦化學通式為 ABX_3 (A: 有機或無機的一價陽離子，一般選擇甲胺(CH_3NH_3^+ , MA^+)、甲脒($\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$, FA^+)和銫(Cs^+)等一價陽離子；B: 二價的金屬陽離子，一般選擇鉛(Pb^{2+})、錫(Sn^{2+})和鍺(Ge^{2+})等二價陽離子；X: 鹵素陰離子，一般選擇碘(I^-)、氯(Cl^-)和溴(Br^-)等鹵素陰離子)，而 B 和 X 形成一個以 B 為中心的金屬鹵化物 BX_6^{4-} 八面體單元，A 則均勻地分佈於八面體周圍的空隙中，並用以穩定鈣鈦礦結構和保持電中性，晶體結構如圖 1 所示[2]。

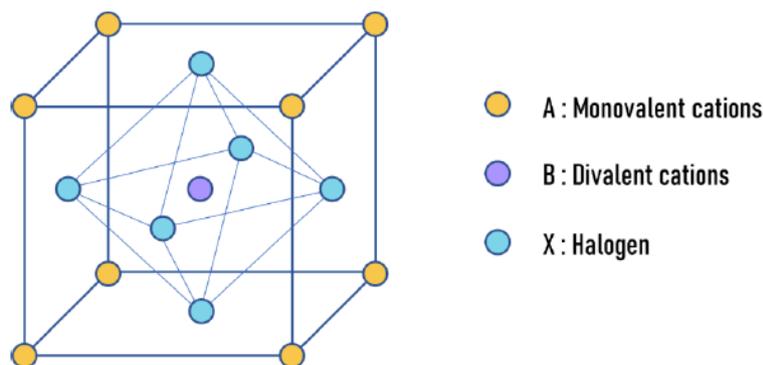


圖 1、鈣鈦礦晶體結構示意圖[2]

鈣鈦礦可依據不同的幾何型態分為三維、二維、一維及零維的結構，分別定義這些不同維度的材料為塊材(Bulk)、量子井(Quantum well)、量子線(Quantum wire)及量子點(Quantum dot)，如圖 2 所示[3]。三維鈣鈦礦是最常見的結構，具有良好光吸收特性、製程容易與成本低廉等優勢，是目前應用於太陽電池上具有最出色的光電特性，2009 年日本桐蔭橫濱大學 Tsutomu Miyasaka 等人，做出首個鈣鈦礦太陽電池，當時轉換效率僅 3.8%[2]，目前鈣鈦礦太陽電池效率已超過 26%[4]。雖然鈣鈦礦太陽電池在短短十幾年間發展迅速，然而三維鈣鈦礦由於晶體結構較大，對於濕度與溫度較敏感，長期暴露在水氣、氧氣與紫外光的照射的環境下，材料容易受潮導致降解，使光電特性及元件穩定性大幅的下降。為了解決此問題，各國研究人員致力於提高鈣鈦礦結構品質與電池的穩定性，然而低維度(量子點)鈣鈦礦材料因具備良好的穩定性，成為有效的策略之一。

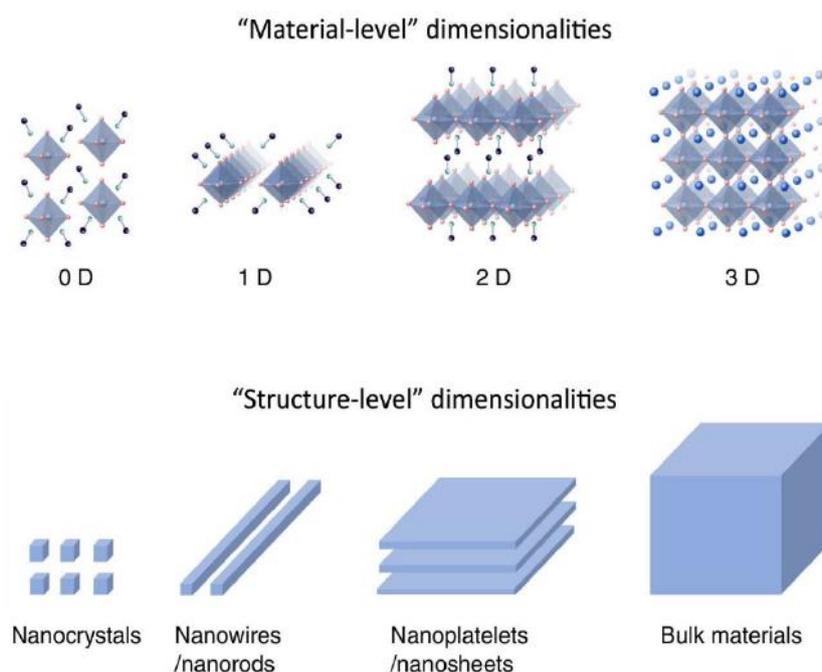


圖 2、不同維度的鈣鈦礦結構[4]

零維結構的鈣鈦礦稱為量子點，亦稱為奈米晶體(Nanocrystals)，由於具備以下優點變得越來越具有吸引力[5]：(1)鈣鈦礦量子點合成所使用的溶劑為較環保的非極性有機溶劑，如辛烷和己烷，而薄膜鈣鈦礦通常由具毒性的極性非質子溶劑如 N,N-二甲基甲醯胺製作而成。(2)鈣鈦礦量子點的結構穩定，因為具備高表面能和量子侷限效應可以有效抑制相變過程，從而延長元件的壽命。(3)鈣鈦礦

量子點的吸收光譜和能隙可以透過尺寸變化調節，用於太陽電池有更好的能隙匹配。(4)鈣鈦礦量子點薄膜厚度、形貌和尺寸可以精確的控制。製程上可利用噴塗技術形成高品質的鈣鈦礦量子點薄膜，材料利用率高，不僅可應用於一般太陽電池基板，亦可應用於軟性基板。

二、鈣鈦礦量子點太陽電池技術

各國研究至今，已成功合成 MAPbX_3 、 FAPbX_3 和 CsPbX_3 以及混合型鈣鈦礦量子點。由文獻得知，採用 MA 材料所合成的鈣鈦礦量子點因低的形成能導致穩定性較差，受限於太陽電池光吸收層的使用。相較之下採用 Cs 和 FA 材料的鈣鈦礦塊狀晶體在室溫下是亞穩定態，當尺寸縮小至量子點時，穩定性反而提升，而使 Cs 及 FA 材料廣泛應用於合成鈣鈦礦量子。2016 年 Luther 等人首度發表以 CsPbI_3 合成鈣鈦礦量子點應用於太陽電池，其效率達 10.8 % [6]，至今採用 $\text{Cs}_{0.25}\text{FA}_{0.75}\text{PbI}_3$ 和 CsPbI_3 所製作的鈣鈦礦量子點太陽電池效率可達 17.4 % [7]。文獻整理了在鈣鈦礦量子點合成之性能與電池效率提升方法[5]，提升鈣鈦礦量子點性能的手段包含調整表面附著配體、添加劑及組成混合，各種方法均可有效獲得高效率太陽電池(如表 1 所示)，以下將簡單介紹這些方法。

表 1、採用不同合成方法所製作之鈣鈦礦量子點效率比較[5]

Methods	PQD type	PCE (%)
Ligand engineering	CsPbI_3	15.2
	CsPbBr_3	4.2
	FAPbI_3	12.7
Additive engineering	CsPbI_3	16.2
	$\text{CsPbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$	9.7
Hybrid composition engineering	$\text{CsPbBr}_{0.6}\text{I}_{2.4}$	12.3
	$\text{Cs}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$	17.4
	$\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$	16.6
	CsPbBrI_2	5.3
	$\text{CsSn}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{I}_3$	2.9

(一) 鈣鈦礦量子點配體工程 (Ligand Engineering)

鈣鈦礦量子點的合成方法最常採用熱注射法[8、9]，如圖 3 所示。因為此技術可產出高品質的鈣鈦礦量子點且易於調整尺寸分佈。在鈣鈦礦量子點的合成中，長鏈有機部分如油酸(Oleic acid, OA)和油胺(Oleic amine, OAm)等是不可或缺的。因為它們可以透過參與複分解(Metathesis reaction)反應來調節反應動力學，並作為封端配體吸附在鈣鈦礦量子點表面上，透過抑制聚集和相變來維持穩定分散性。而較長的絕緣有機配體可以在鈣鈦礦量子點表面形成大的電位能障，從而防止相鄰鈣鈦礦量子點之間的載子傳輸/跳躍。因此，合成後一般均需進行多道後處理製程，主要是為了調節封端配體，即配體工程，同時確保鈣鈦礦量子點的完整性及尺寸的分散性[10]。



圖 3、熱注射法示意圖[9]

(二) 鈣鈦礦量子點添加劑工程 (Additive Engineering)

加入添加劑是控制薄膜光電特性的方法，可以利用添加劑將離子摻雜在鈣鈦礦量子點中，目前已被證實如鑰系離子 Zn^{2+} 、 Sr^{2+} 的摻雜可增加鈣鈦礦量子點光致發光的量子效率[5]。而在光電應用，2019 年 Shi 等人[11]在 $CsPbI_3$ 鈣鈦礦量子點中摻雜 20% 的鐿(Yb)，證明可透過填充晶格空位和提高結晶性來有效降低缺陷，從而提高鈣鈦礦量子點的電荷傳輸能力和熱穩定性，以 Yb: $CsPbI_3$ 量子點所製作之太陽電池可獲得 13.1% 轉換效率。2020 年 Zhang 等人[12]採用鹵化鋅 (ZnI_2 和 $ZnCl_2$) 作為添加劑合成 Zn: $CsPbI_3$ 鈣鈦礦量子點，由實驗結果顯示，添加 10% Zn 所合成的鈣鈦礦量子點具有較優異的穩定性(如圖 4(a)與(b)所示)，最後製作成鈣鈦礦量子點太陽電池其效率可達 16%(如圖 4(c)所示)。

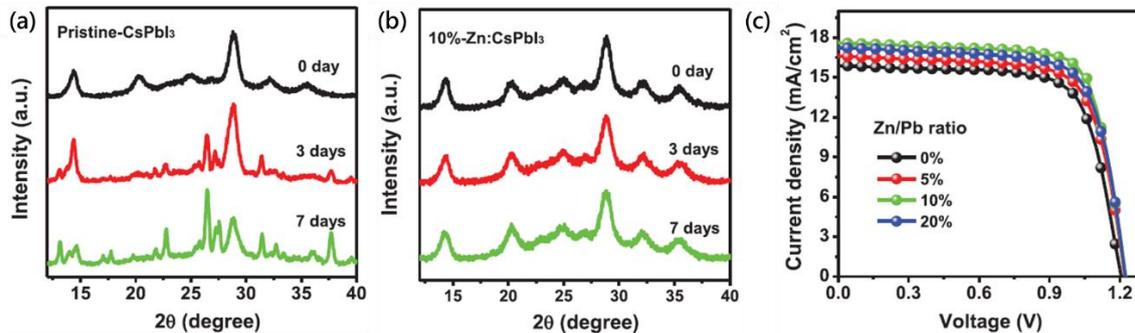


圖 4、(a) CsPbI₃ 和(b) 10%-Zn:CsPbI₃ 鈣鈦礦量子點放置不同天數的 XRD 分析圖與(c)鈣鈦礦量子點太陽電池 $J-V$ 曲線。[12]

(三) 鈣鈦礦量子點組成混合工程 (Hybrid Composition Engineering)

對鈣鈦礦量子點的化學成分進行調節，形成混合組成，與單一組成相比，可有效提升結構與光學的特性。理論研究顯示 I⁻ 被 Br⁻ 離子取代時，可以穩定鈣鈦礦的結構[13]。混合型鈣鈦礦量子點可以透過混合鹵化物鹽前驅液來實現。2015 年 Nedelcu 等人[14]透過調節前驅液中鹵化鉛的組成合成了 CsPbX₃ (X=Cl、Cl/Br、Br/I 和 I) 鈣鈦礦量子點，其發光光譜可含蓋整個可見光區 410–700 nm，如圖 5 所示。Ghosh 和 Liu 等人[15、16]合成 CsPbBr_xI_{3-x} (x=3-1) 鈣鈦礦量子點，以一定比例添加 PbBr₂ 和 PbI₂，在不同的 Br 與 I₂ 比例下，其發光光譜可含蓋 510-690 nm(如圖 6(a)所示)，從電池效率發現，雖然 CsPbI₃ 鈣鈦礦量子點太陽電池具有最佳初始效率 9.47%，但在空氣中的降解速度快，當暴露在空氣 30 min，光電轉換效率只剩 0.9%。當合成比例為 CsPbBr_{1.5}I_{1.5} 的鈣鈦礦量子點太陽電池初始效率為 7.94%，暴露於空氣 30 min 效率依然可維持在 7.8%，相較於其他添加比例，具有最佳的環境穩定性及壽命，如圖 6(b)所示。

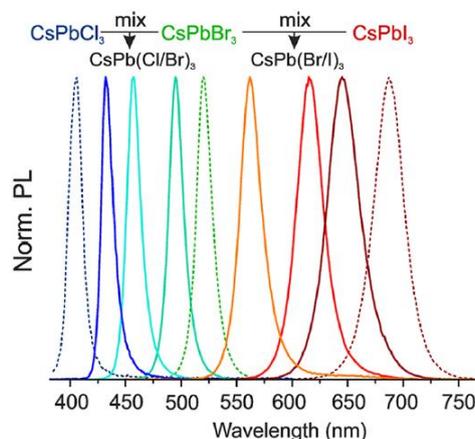


圖 5、不同混合比例之發光光譜[14]

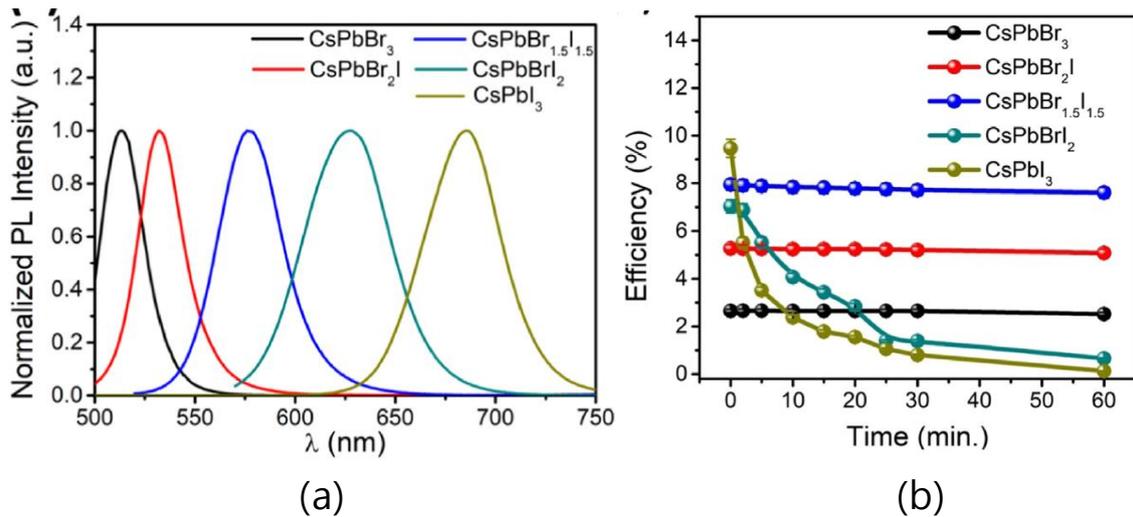


圖 6、不同 Br/I 比例所合成鈣鈦礦量子點之(a)發光光譜與(b)太陽電池效率及老化測試[15、16]

除了陰離子可以混合組成外，陽離子也可以混合組成。2020 年 Park 等人 [17] 採用固態離子交換反應，將 CsPbI₃ 鈣鈦礦量子點薄膜堆疊在 FAPbI₃ 鈣鈦礦量子點薄膜上，藉由離子交換，形成具有梯度的能帶結構 Cs_xFA_{1-x}PbI₃ 鈣鈦礦量子點，電池最高效率可達 16.07%。Luther 等人則提出採用 CsPbI₃ 和 FAPbI₃ 鈣鈦礦量子點液態陽離子交換方法，可形成 Cs_{1-x}FA_xPbI₃ 鈣鈦礦量子點混合物，用 FA⁺ 取代 Cs⁺ 可以增加鈣鈦礦量子點中的載子壽命和電荷載子遷移率 [5]。目前由韓國 UNIST 研究單位發表於今 2024 年 nature energy 期刊 [18]，採用配體輔助陽離子交換法合成鈣鈦礦量子點應用於太陽電池，最高效率可達 18.1%，在開路條件下照光可維持 1200 hrs 穩定性，而在 80°C 高溫老化測試具有 300 hrs 穩定性。

由上述文獻成果可發現，鈣鈦礦量子點應用於太陽電池可藉由改變表面附著配體、添加劑和組成混合來調整能隙、降低缺陷密度及增強載子的傳輸能力並提高電池光電轉換效率及穩定性，各種方式均可以獲得高效率鈣鈦礦量子點太陽電池，如何將各技術優點整合與最佳化是各研究單位持續開發的重點方向。



三、結論

鈣鈦礦量子點太陽電池技術是一個充滿潛力的領域，它基於鈣鈦礦量子點的獨特性質，包括其穩定性、可調性和高效能，已經成為太陽能轉換技術中的一個重要研究方向。鈣鈦礦量子點的結構可以通過調整配體、添加劑和組成混合等方法進行優化工程，以提高其光電轉換效率和穩定性。儘管如此鈣鈦礦量子點太陽電池仍處於起步階段，但各國研究人員已經取得了顯著進展，合成了各種高效率的鈣鈦礦量子點材料，並且不斷優化製程以實現更高的效率和更長的穩定性。未來，整合各種優化策略並進一步提高鈣鈦礦量子點太陽電池的效率和穩定性將是持續努力的方向。



四、參考資料

- [1] A. Navrotsky and D. J. Weidner, Washington DC American Geophysical Union Geophysical Monograph Series 45 (1989).
- [2] Y. Chen, L. Zhang, Y. Zhang, H. Gao, and H. Yan, RSC Advances 8(19), 10489-10508 (2018).
- [3] P. C. Zhu and J. Zhu, InfoMat 2, 341-378 (2020).
- [4] H. Wang, Y. Zheng, G. Zhang, P. Wang, X. Sui, H. Yuan, Y. Shi, G. Zhang, G. Ding, Y. Li, T. Li, S. Yang, Y. Shao, Adv. Mater., 2307855 (2023).
- [5] L. Liu, A. Najjar, K. Wang, M. Du, S. Liu, Adv. Sci., 9, 2104577 (2022).
- [6] A. Swarnkar, A. R. Marshall, E. M. Sanehira, B. D. Chernomordik, D. T. Moore, J. A. Christians, T. Chakrabarti, J. M. Luther, Science 354, 92 (2016).
- [7] Q. Zhao, A. Hazarika, X. Chen, S. P. Harvey, B. W. Larson, G. R. Teeter, J. Liu, T. Song, C. Xiao, L. Shaw, M. Zhang, G. Li, M. C. Beard, J. M. Luther, Nat. Commun., 10, 2842 (2019).
- [8] L. Protesescu, S. Yakunin, M. I. Bodnarchuk, F. Krieg, R. Caputo, C. H. Hendon, R. X. Yang, A. Walsh, M. V. Kovalenko, Nano Lett., 15, 3692 (2015).
- [9] X. Wang, W. Liu, J. He, Y. Li, Y. Liu, Catalysts, 13 (2023).
- [10] Y. Bai, M. Hao, S. Ding, P. Chen, L. Wang, Adv. Mater., 2105958 (2021).
- [11] J. Shi, F. Li, J. Yuan, X. Ling, S. Zhou, Y. Qian, W. Ma, J. Mater. Chem. A, 7, 20936 (2019).
- [12] L. Zhang, C. Kang, G. Zhang, Z. Pan, Z. Huang, S. Xu, H. Rao, H. Liu, S. Wu, X. Wu, X. Li, Z. Zhu, X. Zhong, A. K. Y. Jen, Adv. Funct. Mater., 31, 2005930 (2020).
- [13] C. Lin, S. Li, W. Zhang, C. Shao, Z. Yang, ACS Appl. Energy Mater., 1, 1374 (2018).
- [14] G. Nedelcu, L. Protesescu, S. Yakunin, M. I. Bodnarchuk, M. J. Grotevent, M. V. Kovalenko, Nano Lett., 15, 5635 (2015).
- [15] D. Ghosh, M. Y. Ali, D. K. Chaudhary, S. Bhattacharyya, Sol. Energ. Mat. Sol. C., 185, 28 (2018).
- [16] Y. Liu, Q. Li, W. Zhang, Z. Yang, S. Zhao, W. Chen, ACS Appl. Energy Mater., 4, 6688 (2021).
- [17] S. Y. Park, H. C. Shim, ACS Appl. Mater. Interfaces 12, 57124 (2020).
- [18] H. Aqoma, S.H. Lee, I.F. Imran, J.H. Hwang, S.H. Lee, S.Y. Jang, Nature Energy 1-9 (2024).