



Pb-Sn 鈣鈦礦太陽電池之光吸收層技術發展現況及展望

許瑞允 博士 / 工研院 綠能所 太陽光電技術組, 研究員

鈣鈦礦太陽電池為目前光電轉換效率提升最快的太陽電池技術，且與矽太陽電池堆疊可望突破30 %單結太陽電池效率極限。雖然鈣鈦礦太陽電池在轉換效率的提升上進展非常快速，然而鈣鈦礦材料上所使用的鉛元素具有毒性，限制其未來的應用及發展。本文介紹利用錫來部分取代鉛所做成的 Pb-Sn 鈣鈦礦太陽電池的技術發展及挑戰，並利用混合陽離子方式提升 Pb-Sn 鈣鈦礦太陽電池的效率及穩定性。

一、前言

鈣鈦礦太陽電池 (PSC) 為目前光電轉換效率提升最快的太陽電池技術^[1]。由於鈣鈦礦材料具有優異的光學特性及高載子遷移率^[2]，因此將其應用於太陽電池上，在短短十年的時間其功率轉換效率 (PCE) 由2009年的3.8%大幅提升至目前的25.2%^[3]，相當接近矽晶太陽電池之效率，因此引起廣泛的關注^[4]。雖然鈣鈦礦太陽電池在效率轉換上的進展非常快速，然而於材料上所使用的鉛 (Pb) 元素具有毒性，限制了其未來的應用及發展，因此很多應用團隊朝向少鉛的鈣鈦礦太陽電池做研發。

在少鉛的鈣鈦礦太陽電池技術發展中，同族元素中的錫 (Sn) 元素與鉛的離子半徑非常相近且皆存在二價之氧化態，使其成為取代鉛的最佳選擇之一。然而如果利用錫完全取代鉛，仍存在著相當大的挑戰。其中最大的挑戰為 Sn^{2+} 離子極易氧化成更穩定之 Sn^{4+} 氧化態存在，將造成純錫的鈣鈦礦太陽電池在大氣環境中極不穩定且效率不佳^[5]。此時 Pb-Sn 混合的鈣鈦礦太陽電池變成了降低鉛含量及提升穩定性的另一種選擇。2014年 F. Zuo 等人首度開發出 Pb-Sn 鈣鈦礦太陽電池，效率約為10%^[6]。到2020年底，Tan 團隊已經實現最高效率21.7%之 Pb-Sn 鈣鈦礦太陽電池^[7]，由此可見，Pb-Sn 鈣鈦礦太陽電池同時兼顧了降低毒性及高效率之優勢。因此本文首先介紹用 Sn 取代 Pb 時對鈦礦光吸收層特性及穩定性的影響。

1.能隙的改變

利用Sn取代Pb最直接的影響為鈣鈦礦光吸收層能隙上的變化，由圖1所示（以 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$ 為例），Pb-Sn鈣鈦礦薄膜的能隙會隨著Sn的含量上升先減少接著再增加的“弓形分佈”曲線，當n含量為40%~60%時，具有最小能隙約為1.2 eV^[8]。

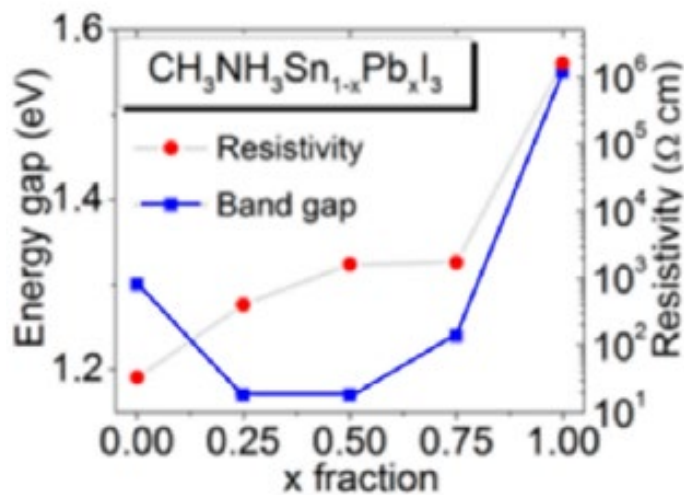
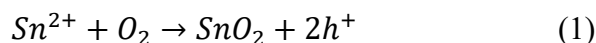


圖1.錫含量與能隙之關係圖^[5]

2.Sn²⁺氧化問題

鈣鈦礦光吸收層中的Sn²⁺離子容易與環境中的氧氣反應，氧化成更穩定之SnO₂（如式1所示），並產生大量電洞及缺陷，進而造成鈣鈦礦光吸收層產生降解反應^[9,10]。這些經由氧化過程中所產生之電洞將使得Pb-Sn鈣鈦礦光吸收層的電性轉變成P型半導體並產生缺陷，將降低薄膜中的載子壽命及元件效率^[11]。



為了提升Pb-Sn鈣鈦礦光吸收層的穩定性及效率，最直接的方法為針對鈣鈦礦材料進行離子置換，並試圖找出較穩定及最佳效率之成份比例。

二、Pb-Sn鈣鈦礦光吸收層成份調整

在討論Pb-Sn鈣鈦礦光吸收層成份調整相關研究前，先簡單介紹一下鈣鈦礦光吸收層的結構。鈣鈦礦結構通式為如圖2所示之 ABX_3 ，其中“A”為有機或無機陽離子、“B”為金屬陽離子、“X”為鹵素陰離子。常見的元素及離子大小（括弧中為離子半徑）如下所示：

- ✚ 有機或無機陽離子A : FA^+ (253 pm) > MA^+ (217 pm) > Cs^+ (188 pm)
- ✚ 金屬陽離子B : Pb^{2+} (119 pm) > Sn^{2+} (110 pm)
- ✚ 鹵素陰離子X : I^- (220 pm) > Br^- (196 pm) > Cl^- (181 pm)

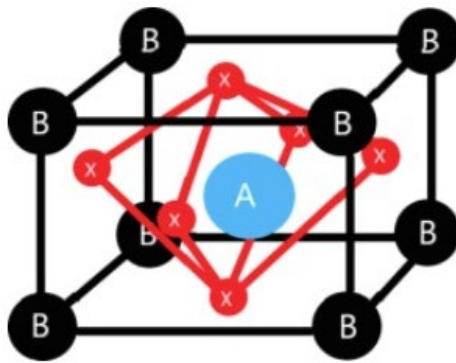


圖2. 鈣鈦礦之結構示意圖^[2]

藉由調控 A、B、X 三位置之元素組成及比例與透過 Goldschmidt 容忍因子 (tolerance factor ; 以 t 表示) 之計算，可幫助確認鈣鈦礦結構之穩定性^[12,13,14]。如公式2所示 (其中 r 為離子半徑)，表1為不同離子比例情況下計算之容忍因子數值範圍與鈣鈦礦晶格結構關係。

$$\text{Goldschmidt tolerance factor}(t) = \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2} (r_B + r_X)} \quad (2)$$

表1.容忍因子 t 與鈣鈦礦晶格結構之關係

	結構	情況
$t < 0.8$	其他	A、B 離子半徑相似
$0.8 < t < 0.9$	斜方	A 離子太小
$0.9 < t < 1$	立方體	A、B 離子大小理想
$t > 1$	六邊形或四邊形	A 離子太大 or B 離子太小

(資料來源：Goldschmidt tolerance factor - wiki)

為了提升 Pb-Sn 鈣鈦礦太陽電池的效率及穩定性，各研究單位針對鈣鈦礦材料內部成份調整做相關研究，其主要可以分成兩部份來討論：(1).A位有機陽離子的置換及(2).X位鹵素陰離子的置換，以下我們將針對這兩個部份作介紹。

1.A位有機陽離子置換

2014年首先提出以 $\text{MASn}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{I}_3$ 作為吸光層的Pb-Sn 鈣鈦礦太陽電池，其轉換效率為4.18%^[15]，開啟了 Pb-Sn 鈣鈦礦太陽電池的相關研究風潮。A位有機陽離子調整主要可分成下列幾種方式：

(1)單一陽離子置換

以 MA^+ 單一陽離子組成的Pb-Sn鈣鈦礦太陽電池存在著效率及穩定性的問題，因此相關研究人員開始思考利用 FA^+ 取代 MA^+ 來提升鈣鈦礦太陽電池的效率及穩定性。根據T. Leijtens 等人提出，在 $\text{FAPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$ 鈣鈦礦光吸收層中， Sn^{2+} 有助於形成穩定的 $\text{FAPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$ α 相，更可進一步降低 $\text{FAPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$ 中 δ 相到 α 相之轉變所需溫度^[16,17]，並實現高的結晶品質。使用 FA^+ 取代 MA^+ 做成之 $\text{FAPb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{I}_3$ 鈣鈦礦太陽電池轉換效率可達17.25%^[18]。除了 MA^+ 、 FA^+ 可作為有機陽離子外， Cs^+ 也可作為單一A位陽離子，形成“全無機”Pb-Sn 鈣鈦礦光吸收層。但由於 Cs^+ 離子半徑較 MA^+ 及 FA^+ 小，所形成之Pb-Sn鈣鈦礦薄膜存在著能隙過低（介於0.984 eV ~ 1.2 eV之間）及相穩定性不佳的問題，因此相關研究團隊開始朝向混合陽離子的方向開發。

(2)混合陽離子Pb-Sn鈣鈦礦光吸收層

為提升Pb-Sn鈣鈦礦太陽電池的效率及穩定性，相關研究團隊開始朝向混合陽離子的方向進行開發。E. Smecca等人之文獻證實，將 FA^+ 摻入Pb-Sn鈣鈦礦結構中，形成的 $\text{FA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ 二元系統有助於抑制 Sn^{2+} 氧化速度及減少Pb-Sn鈣鈦礦太陽電池的光降解，進而提升薄膜的品質及穩定性^[19]。2019年以 $\text{FA}_{1-y}\text{MA}_y\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$ （ $x=0.5 \sim 0.6$ 、 $y=0.3 \sim 0.5$ ）作為光吸收層之二元Pb-Sn鈣鈦礦太陽電池轉換效率已首次突破20%^[20,21]，且效率持續提升中（目前最高效率以達到21%）^[6,22]。然而 FA^+ 具高吸濕性的缺點，使其在濕度環境下容易產生降解。G. Niu等人的文獻中則指出，添加 Cs^+ 有利於提升濕度穩定性及熱穩定性（ $\sim 120^\circ\text{C}$ ）^[23]，引起後續研究人員朝向 Cs^+ 與 FA^+ 、 MA^+ 結合之三元陽離子Pb-Sn鈣鈦礦太陽電池方向開發。例如L. Ji等人使用 $\text{Cs}_{0.05}\text{FA}_{0.79}\text{MA}_{0.16}\text{Pb}_{0.664}\text{Sn}_{0.336}(\text{I}_{2.48}\text{Br}_{0.52})$ 比例之三元Pb-Sn鈣鈦礦太陽電池，實現了16%光電轉換效率。2020年C. Li等人利用兩步法製程及表面鈍化技術，使得 $\text{Cs}_{0.05}\text{FA}_{0.85}\text{MA}_{0.10}\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{I}_3$ 三元Pb-Sn鈣鈦礦太陽電池轉換效率達到20.4%^[24]。

2.X位鹵素陰離子置換與能隙之調整

X位鹵素陰離子的置換直接影響鈣鈦礦光吸收層的能隙。如圖3所示，當 $\text{MAPb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}(\text{I}_{1-y}\text{Br}_y)_3$ 鈣鈦礦薄膜中溴 (Br) 的比例從 $y=0\%$ 增加至 $y=100\%$ 時，其能隙將由 1.35 eV 提升到 2.03 eV 。除了調整能隙外，摻入的Br有助於鈍化晶界，提升電流之收集。由L. Ji等人所提出之 $\text{Cs}_{0.05}\text{FA}_{0.79}\text{MA}_{0.16}\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_{2.48}\text{Br}_{0.52}$ 三元Pb-Sn鈣鈦礦太陽電池轉換效率可達 16.10% ^[25]。除了使用Br的取代技術外，Zhao等人還利用摻入 2.5% 之Cl形成 $\text{FA}_{0.6}\text{MA}_{0.4}\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}(\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ 來改善鈣鈦礦薄膜品質，減少薄膜缺陷，提高載子壽命，使Pb-Sn鈣鈦礦太陽電池轉換效率達 18.4% ^[26]。

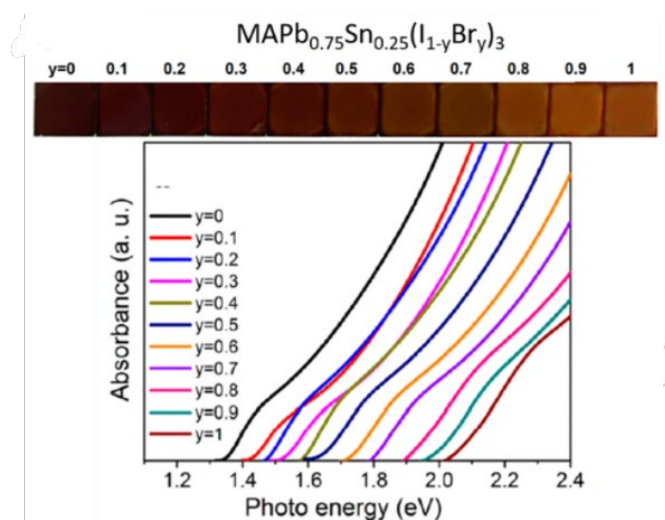


圖3.調整 $\text{MAPb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}(\text{I}_{1-y}\text{Br}_y)_3$ 鹵化物中溴含量所得之能隙數值^[5]

表2.Pb-Sn 鈣鈦礦太陽電池結構與轉換效率進展整理^[5]

年份	Pb-Sn 混合 PSC 結構	光電轉換效率
2014	ITO/ SnO_2 / TiO_2 / $\text{MASn}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{I}_3$ /P3HT	4.18%
2014	ITO/PEDOT:PSS/ $\text{MAPb}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{Cl}_3$ /PCBM/Bis-Salt/Ag	10.10%
2016	ITO/PEDOT:PSS/ $\text{Cs}_{0.1}\text{MA}_{0.9}\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{I}_3$ /PCBM/Bis-C60/Ag	14.55%
2016	ITO/PEDOT:PSS/ $\text{Cs}_{0.25}\text{FA}_{0.75}\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{I}_3$ /C60/BCP/Ag	14.80%
2016	ITO/PEDOT:PSS/ $\text{FA}_{0.6}\text{MA}_{0.4}\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{I}_3$ /C60/BCP/Ag	15.08%
2017	ITO/PEDOT:PSS/ $\text{MAPb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{I}_3$ /PCBM:C60/ZrAcac/Ag	15.20%
2017	ITO/PEDOT:PSS/ $\text{FA}_{0.6}\text{MA}_{0.4}\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{I}_3$ /C60/BCP/Ag	17.60%
2017	ITO/PEDOT:PSS/ $\text{MAPb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}(\text{I}_{0.8}\text{Br}_{0.2})_3$ /C60/ICBA/Bis-C60/Ag	17.63%

2018	ITO/PCP-Na/FAPb _{0.5} Sn _{0.5} I ₃ /C60/BCP/Al	16.27%
2018	ITO/NiO _x /FAPb _{0.75} Sn _{0.25} I ₃ /PCBM/BCP/Ag	17.25%
2018	ITO/PEDOT:PSS/FA _{0.6} MA _{0.4} Pb _{0.4} Sn _{0.6} I ₃ /C60/BCP/Ag	18.40%
2019	ITO/PEDOT:PSS/FA _{0.6} MA _{0.4} Pb _{0.4} Sn _{0.6} I ₃ /C60/BCP/Ag	18.60%
2019	ITO/PEDOT:PSS/FA _{0.6} MA _{0.4} Pb _{0.4} Sn _{0.6} I _{2.82} Br _{0.18} /C60/BCP/Ag	19.03%
2019	ITO/PEDOT:PSS/FA _{0.6} MA _{0.4} Pb _{0.4} Sn _{0.6} I ₃ /C60/BCP/Ag	20.50%
2020	ITO/PEDOT:PSS/Cs _{0.05} FA _{0.85} MA _{0.1} Pb _{0.5} Sn _{0.5} I ₃ /C60/BCP/Ag	20.40%
2020	ITO/PEDOT:PSS/FA _{0.5} MA _{0.5} Pb _{0.5} Sn _{0.5} I ₃ (3AMP)/PCBM/BCP/Ag	20.90%
2020	ITO/PEDOT:PSS/FA _{0.7} MA _{0.3} Pb _{0.5} Sn _{0.5} I ₃ /C60/BCP/Cu	21.70%

三、結論及未來發展方向

取代鈣鈦礦太陽電池中鉛含量一直是研究人員努力的方向。其中同族的錫元素具有與鉛非常相近的離子半徑及電子族態，使其成為取代鉛的最佳選擇。然而Pb-Sn鈣鈦礦光吸收層中的Sn²⁺ 容易與氧氣反應，產生大量的電洞及缺陷，並造成鈣鈦礦光吸收的降解。為改善Pb-Sn鈣鈦礦太陽電池的效率，相關研究人員利用混合有機陽離子及鹵素陰離子的方式來提升Pb-Sn 鈣鈦礦太陽電池的效率及穩定性，使其光電轉換效率由起初的4.18%提升至21.7%。雖然轉換效率仍較傳統的純Pb鈣鈦礦太陽電池25.2%低，但已經得到很大的進展及突破。相信假以時日，在成分組成優化、鈍化層技術及相關長晶技術的開發下，有機會使鈣鈦礦太陽電池技術達到高效率及低毒性的目標。

四、參考資料

1. 許瑞允、童永樑, “鈣鈦礦太陽能電池劣化機制及穩定性提升介紹”, 工業材料, 2020/09
2. RanbirSingh, et. al., “ The effects of crystal structure on the photovoltaic performance of perovskite solar cells under ambient indoor illumination ” Solar Energy, 220 (2021) 43-50.
3. Jyoti Rani, et. al., “ Advancement in CsPbBr₃ inorganic perovskite solar cells: Fabrication, efficiency and stability ” Solar Energy, 221 (2021) 197-205
4. Shusheng Zhu, et. al., “ Performances of perovskite solar cells at low-intensity light irradiation ” Solid-State Electronics, 173 (2020) 107903.
5. S. Ravi P. Silva, et. al., “ Progress of Pb-Sn Mixed Perovskites for Photovoltaics : A Review ” Energy Environmental Materials. 2021, 0,1-31
6. F. Zuo, et. al., “ Binary-metal perovskites toward high-performance planar-heterojunction hybrid

- solar cells " *Adv. Mater.* 2014, 26, 6454.
7. K. Xiao, R. Lin, Q. Han, Y. Hou, Z. Qin, H. T. Nguyen, J. Wen, M. Wei, V. Yeddu, M. I. Saidaminov, Y. Gao, X. Luo, Y. Wang, H. Gao, C. Zhang, J. Xu, J. Zhu, E. H. Sargent, H. Tan, *Nat. Energy* 2020, 5, 870.
 8. F. Hao, C. C. Stoumpos, R. P. H. Chang, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 8094.
 9. J. Fan, C. Liu, H. Li, C. Zhang, W. Li, Y. Mai, *Chemsuschem* 2017, 10, 3839.
 10. T. Leijtens, R. Prasanna, A. Gold-Parker, M. F. Toney, M. D. McGehee, *ACS Energy Lett.* 2017, 2, 2159.
 11. D. Zhao, C. Chen, C. Wang, M. M. Junda, Z. Song, C. R. Grice, Y. Yu, Li, B. Subedi, N. J. Podraza, X. Zhao, G. Fang, R.-G. Xiong, K. Zhu, Y. Yan, *Nat. Energy* 2018, 3, 1093.
 12. G. Kieslich, et. al., " An extended tolerance factor approach for organic–inorganic perovskites " *Chem. Sci.*, 6 (2015) 3430–3433
 13. M. Saliba, T. Matsui, et. al., " Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance " *Science.*, 354 (2016) 206
 14. C.J. Yu, " Advances in modelling and simulation of halide perovskites for solar cell applications " *J. Phys. Energy*, 2 (2019/01)
 15. Z. Yang, A. Rajagopal, C.-C. Chueh, S. B. Jo, B. Liu, T. Zhao, A.- K.-Y. Jen, *Adv. Mater.* 2016, 28, 8990.
 16. J. Liu, G. Wang, Z. Song, X. He, K. Luo, Q. Ye, C. Liao, J. Mei, *J. Mater. Chem. A* 2017, 5, 9097.
 17. F. Cao, J. Chen, D. Yu, S. Wang, X. Xu, J. Liu, Z. Han, B. Huang, Y. Gu, K.L. Choy, H. Zeng, *Adv. Mater.* 2020, 32, 1905362.
 18. D. Chi, S. Huang, M. Zhang, S. Mu, Y. Zhao, Y. Chen, J. You, *Adv. Funct. Mater.* 2018, 28, 1804603.
 19. E. Smecca, Y. Numata, I. Deretzi, G. Pellegrino, S. Boninelli, T. Miyasaka, A. La Magna, A. Alberti, *Phys.Chem.Chem.Phys.* 2016, 18, 13413.
 20. R. Lin, K. Xiao, Z. Qin, Q. Han, C. Zhang, M. Wei, M. I. Saidaminov, Y. Gao, J. Xu, M. Xiao, A. Li, J. Zhu, E. H. Sargent, H. Tan, *Nat. Energy* 2019, 4, 864.
 21. T. Jiang, Z. Chen, X. Chen, T. Liu, X. Chen, W. E. I. Sha, H. Zhu, Y. Yang, *Sol. RRL* 2020, 4, 1900467.
 22. X. Zhou, L. Zhang, X. Wang, C. Liu, S. Chen, M. Zhang, X. Li, W. Yi, B. Xu, *Adv. Mater.* 2020, 32, 1908107.
 23. G. Niu, W. Li, J. Li, X. Liang, L. Wang, *RSC Adv.* 2017, 7, 17473.
 24. C. Li, Z. Song, C. Chen, C. Xiao, B. Subedi, S. P. Harvey, N. Shrestha, K. Subedi, L. Chen, D. Liu, Y. Li, Y. W. Kim, C. Sheng Jiang, M. J. Heben, D. Zhao, R. J. Ellingson, N. J. Podraza, M. Al-Jassim, Y. Yan *Nat. Energy* 2020, 5, 768.
 25. L. Ji, X. Zhang, T. Zhang, Y. Wang, F. Wang, Z. Zhong, Z. D. Chen, Z. Xiao, L. Chen, S. Li, *J. Mater. Chem. A* 2019, 7, 9154.
 26. D. Zhao, C. Chen, C. Wang, M. M. Junda, Z. Song, C. R. Grice, Y. Yu, Li, B. Subedi, N. J. Podraza, X. Zhao, G. Fang, R.-G. Xiong, K. Zhu, Y. Yan, *Nat. Energy* 2018, 3, 1093.