

# 序列式 CsBr/PbI<sub>2</sub> 雙層預成核策略提升全無機 CsPbI<sub>2</sub>Br 鈣鈦礦太陽能電池之光伏性能

陳以昇<sup>1</sup>, 郭彥妮<sup>1,2</sup>, 陳達賢<sup>3</sup>, 王信裕<sup>3</sup>, 羅璇<sup>1,3</sup>, 施淳仁<sup>1</sup>, 劉舜維<sup>1,3\*</sup>

<sup>1</sup>明志科技大學 工學院暨有機電子中心

<sup>2</sup>臺灣科技大學電子工程學系

<sup>3</sup>明志科技大學 電子工程系

## 摘要

隨著能源短缺與環境永續議題日益受到重視，發展高效率且穩定之太陽能光伏技術成為重要研究方向。鈣鈦礦材料因具備優異光電特性而展現高度潛力，其中全無機 CsPbI<sub>2</sub>Br 因其較佳之相穩定性受到廣泛關注。然而，其製程中快速成核與高溫退火易導致界面缺陷生成，進而造成非輻射複合與開路電壓損失，限制元件效率表現。本研究提出一種序列式 CsBr/PbI<sub>2</sub> 雙層預成核沉積策略，在鈣鈦礦主動層共蒸鍍前先沉積超薄 CsBr 與 PbI<sub>2</sub> 層，以調控成核動力學與晶體成長行為。材料分析結果顯示，雙層結構可在不改變材料組成與能隙之前提下，顯著提升薄膜結晶性與晶粒尺寸，並降低表面缺陷密度。XRD 結果顯示 (100)、(110) 與 (200) 晶面繞射峰強度提升；PL 強度增加顯示非輻射複合受到抑制；AFM 分析亦證實薄膜表面更為平滑且晶粒更大。在全真空製程之 n-i-p 結構元件中，採用雙層策略之元件展現較佳光伏表現，開路電壓由 1.03 V 提升至 1.08 V，最終光電轉換效率由 7.8% 提升至 8.1%。性能提升主要歸因於缺陷抑制與界面品質改善所帶來之 V<sub>oc</sub> 損失降低。本研究證實序列式預成核雙層工程為提升全無機鈣鈦礦光伏元件性能之有效策略。

## Abstract

With increasing concerns over energy shortages and environmental sustainability, the development of high-efficiency and stable photovoltaic technologies has become essential. Among emerging materials, all-inorganic perovskites such as CsPbI<sub>2</sub>Br have attracted significant attention due to their improved phase stability. However, rapid crystallization during high-temperature processing often induces interfacial defects, leading to enhanced non-radiative recombination and open-circuit voltage (V<sub>oc</sub>) loss, thereby limiting device performance. In this work, we propose a sequential CsBr/PbI<sub>2</sub> bilayer pre-nucleation strategy prior to the co-evaporation of the perovskite active layer. This approach modulates nucleation kinetics and crystal growth behavior. Structural and optical characterizations reveal that the bilayer strategy significantly enhances crystallinity and grain size without altering the material composition or bandgap. X-ray diffraction shows strengthened diffraction peaks at the (100), (110), and (200) planes. Photoluminescence intensity increases, indicating suppressed non-radiative recombination. Atomic force microscopy confirms smoother surfaces and enlarged crystalline domains. Perovskite solar cells with a fully vacuum-deposited n-i-p architecture demonstrate improved photovoltaic performance using the bilayer strategy. The V<sub>oc</sub> increases from 1.03 V to 1.08 V, and the power conversion efficiency improves from 7.8% to 8.1%. The enhanced performance is primarily attributed to reduced surface defect density and suppressed non-radiative recombination. This study demonstrates that the sequential pre-nucleation bilayer engineering is an effective strategy for improving the performance of all-inorganic perovskite solar cells.

關鍵詞：全真空蒸鍍製成、全無機鈣鈦礦、光伏電池

## 1. 前言

近年來，石化能源短缺與環境保育的議題逐漸受到關注，進而引發對擁抱高科技便利的我們，對於未來生活的永續性作出深刻省思。為回應上述挑戰，如何有效利用被廣泛視為潔淨能源的太陽光，已被認為是永續利用的關鍵。因此，能夠實現將光能轉換成電力的光伏打電池 (photovoltaic, PV) 無疑是最具有潛力的新興技術之一。在眾多吸收太陽光能的材料中，具有化學式為 ABX<sub>3</sub> 晶體結構之鈣鈦礦材料，憑藉其優異之光電特性而備受矚目。其特性包括：長載子擴散長度 [1,2]、於太陽光譜範圍內之高吸收係數 [3,4]、可調控能隙 [5,6]、優異載子遷移率 [7]，以及低激子束縛能 [8,9]，使其於 PV 元件中展現前所未有的光電轉換效能表現。目前，有機-無機混成鈣鈦礦中，化學組成為 Cs<sub>0.05</sub>(FAPbI<sub>3</sub>)<sub>0.85</sub>(MAPbBr<sub>3</sub>)<sub>0.15</sub> 的薄膜具有 1.53 eV 之能隙，且其 PV 元件經認證之光電轉換效率 (power conversion efficiency, PCE) 已達 26.9% [10,11]。然而，甲脞 (formamidinium, FA<sup>+</sup>) 與甲胺 (methylammonium, MA<sup>+</sup>) 等有機銨鹽本質上具有較低之化學反應活化能障，且特別容易發生去質子化反應，進而生成揮發性分解產物，加速鈣鈦礦晶體本質產生降解，導致嚴重的降低其本身及相關光電元件之表現以及長期的運作穩定性 [12]。

因此，為改善對元件表現的限制，另一可行策略為發展全無機金屬鹵化物鈣鈦礦，以銻 (Cs<sup>+</sup>) 或鉀 (Rb<sup>+</sup>) 等無機陽離子來取代有機銨陽離子 [13,14]。鹼金屬陽離子於鈣鈦礦晶格 A 位點具有各向同性之電荷分布，且相較於有機銨鹽，其偶極矩較小，因此極化率亦較低 [13,15]。此種較弱的內部電場有助於提升材料之熱穩定性與光電穩定性 [13,15]。目前，CsPbI<sub>3</sub> 因其具有理想能隙的 1.73 eV，進而達成了 21.8% 之高 PCE 表現，被認為是具有高度潛力的替代方案 [16]。然而，由於銻陽離子之離子半徑較小，導致其容忍因子偏低，使材料在熱力學上傾向由具對光主動活性之  $\alpha$  相轉變為不具光主動活性之  $\delta$  相 [17]。為改善此相穩定性問題，以溴離子部分取代碘離子可提升容忍因子，並穩定鈣鈦礦晶體結構。在此背景下，CsPbI<sub>2</sub>Br 組成之鈣鈦礦因具較佳之相穩定性而受到關注，其 PCE 目前也可以達 17.8% 的效率表現 [18]。然而，全無機鹵化物鈣鈦礦在製程上通常需經高溫且短時間之後退火處理，此過程伴隨快速成核與結晶，往往產生不可避免地於界面缺陷。此類缺陷將顯著提高激子發生非輻射複合機率，進而導致開路電壓

(open-circuit voltage,  $V_{oc}$ ) 的損失 [18]，限制了 PV 元件的光電轉換效率表現。

PV 元件之核心目標在於最大化 PCE 表現，其關鍵取決於短路電流密度 (short-circuit current density,  $J_{sc}$ )、 $V_{oc}$  及填充因子 (fill factor, FF) 的參數協同提升。因此，PV 應用中之鈣鈦礦主動層除需具備優異光吸收能力外，更須兼顧高結晶品質、低缺陷密度與有效載子傳輸特性，來降低非輻射複合損失並提升光生載子的收集效率，而上述因素均與鈣鈦礦薄膜之結晶性與微觀形貌密切相關。過去研究指出，元件的基板特性在調控鈣鈦礦薄膜的沉積成長行為上扮演關鍵角色。Tobias Abzieher 的研究團隊發現，非極性基板有助於在鈣鈦礦晶體成核階段促進晶粒均勻排列，並引導晶體沿垂直於基板表面方向連續成長，進而形成具高度一致晶體的取向性 [19]。此種垂直取向之晶粒排列有助於縮短載子傳輸路徑，降低橫向晶界阻礙，對提升  $J_{sc}$  與 FF 具有正面影響。近期，Michael 等人提出於主動層沉積前引入超薄種子層之策略，可以減緩基板對晶體成長之干擾 [20]。該方法可有效提升鈣鈦礦薄膜之晶粒尺寸與整體結晶性，進而降低晶界密度與缺陷濃度。結晶品質之提升有助於抑制陷阱輔助之非輻射複合途徑，來改善  $V_{oc}$  損失，並改善載子擴散與傳輸動力學。此外，界面工程亦為提升 PV 元件效能之關鍵因素。相較於僅沉積 PbI<sub>2</sub> 所形成之緻密薄膜形貌，CsBr 呈現島狀結構，有利於 PbI<sub>2</sub> 滲入 CsBr 薄膜中，增加反應界面積 [21]。透過 CsBr 與 PbI<sub>2</sub> 之序列沉積，可改變鈣鈦礦成核系統之 Gibbs 自由能分佈，促進較大晶粒之成長，同時減少晶界數量與表面缺陷 [21]。晶界與表面缺陷之降低可有效抑制非輻射複合中心的形成，減少界面電荷複合損失，從而提升  $V_{oc}$  與 FF，並提升光生載子之提取能力，最終改善整體 PV 元件的 PCE 表現。

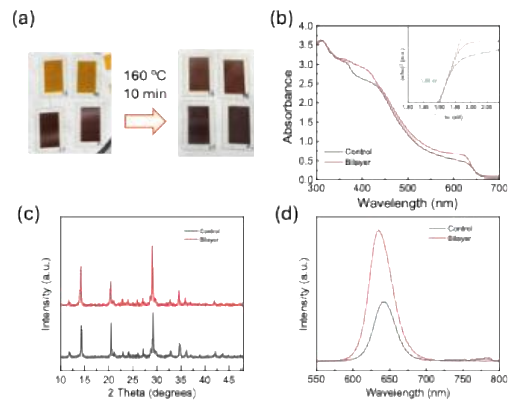
本研究於鈣鈦礦主動層進行共蒸鍍前，採用序列式沉積方式先後沉積 CsBr 與 PbI<sub>2</sub> 薄層，以建構預成核的雙層結構。相較於對於傳統的直接共蒸鍍薄膜，此策略可有效提升晶粒尺寸，並在鈣鈦礦表面形成較無針孔之緻密形貌的微觀結構。該 CsBr/PbI<sub>2</sub> 雙層結構於初始退火階段能夠促進較大晶種之形成，進而在後續熱處理過程中引導連續且垂直方向之晶體成長。此外，預成核之 CsBr/PbI<sub>2</sub> 雙層亦可有效降低基板與鈣鈦礦主動層之間直接交互作用，進一步優化薄膜結晶品質與界面完整性。最終，在此策略下，我們發展全真空製成之 n-i-p 結構的鈣

鈦礦光伏元件，最終可以獲得 8.1 % 的 PCE 表現。

## 2. 結果與討論

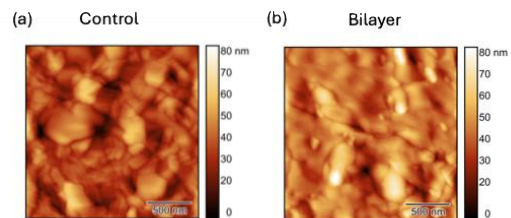
高品質之 CsPbI<sub>2</sub>Br 鈣鈦礦薄膜係採用熱蒸鍍製程進行沉積，蒸鍍速率比例控制為 0.9:1.1，相關製備條件依循本研究團隊先前之報導[22]。為驗證雙層沉積策略在提升晶體品質與抑制暗電流方面之有效性，本研究製備兩種不同薄膜結構進行比較，分別為雙層結構 ITO/CsBr (10 nm)/PbI<sub>2</sub> (10 nm)/CsPbI<sub>2</sub>Br (300 nm)，以及對照組單層結構 ITO/CsPbI<sub>2</sub>Br (300 nm)。如圖一、(a) 所示，於退火處理前即可由肉眼觀察到，雙層結構薄膜呈現較為深黑之色澤，顯示其可有效誘導鈣鈦礦之前期成核行為，進而降低成核所需之自由能。兩種薄膜經 160 °C 退火 10 分鐘後，皆可轉變為具有光學活性之  $\alpha$  相鈣鈦礦結構。其中，具雙層結構之鈣鈦礦薄膜呈現較為深色且均勻之膜面外觀，推測其可能具有較佳之薄膜品質。為進一步釐清兩者在薄膜品質上的實質差異，本研究遂進行一系列光物理特性分析，以深入探討其材料特性與載子行為。

紫外-可見光吸收光譜 (Ultraviolet-visible spectroscopy, UV-vis) 顯示兩組樣品具有相近之吸收曲線 (圖一)，說明雙層結構策略並未改變鈣鈦礦 CsPbI<sub>2</sub>Br 之材料組成。薄膜在進行 X 光繞射 (X-ray diffraction, XRD) 的量測與分析則可以看到顯著差異。如圖 X 所示，沉積於 CsBr/PbI<sub>2</sub> 雙層基底上的鈣鈦礦薄膜在 (100)、(110) 與 (200) 晶面方向之繞射峰強度明顯增強，顯示其結晶性提升且相純度更佳[22]。此外，光致發光 (photoluminescence, PL) 結果顯示，相較於對照組薄膜，沉積於 CsBr/PbI<sub>2</sub> 基底上的鈣鈦礦薄膜具有顯著較高之 PL 強度 (圖一)。此結果證實雙層結構有助於降低表面缺陷密度並抑制非輻射復合途徑，從而減少光生載子損失並提升薄膜品質。



圖一、對照組與雙層結構的鈣鈦礦薄膜 (a) 退火前後示意圖 (b) 吸收光譜圖 (c) XRD 光譜圖 (d) PL 光譜圖

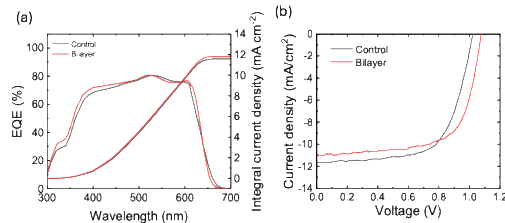
為了研究採用和未採用雙層策略製備的鈣鈦礦薄膜的晶粒形貌和表面均勻性，我們進行了原子力顯微鏡 (atomic force microscope, AFM) 測量，在輕敲模式下的 AFM 結果表明，雙層處理後的薄膜表面光滑度略有提高，且與對照薄膜相比，雙層處理後的薄膜具有明顯更大的晶體形貌。這項觀察結果表明，雙層策略不僅提高了薄膜的結晶度 (圖二)，而且提高了薄膜表面晶粒生長的均勻性。整體而言，CsBr/PbI<sub>2</sub> 雙層沉積策略可在不改變材料組成之前提下，有效改善結晶特性與缺陷狀態，為後續元件性能優化奠定良好基礎。



圖二、(a) 對照組與 (b) 雙層結構的鈣鈦礦薄膜 AFM 圖

基於這些發現，我們接續製備了一種採用 n-i-p 異質結結構的全真空氣相沉積鈣鈦礦 PV，其層序如下：ITO / CN-T2T:C<sub>60</sub> (10 nm)/C<sub>60</sub> (10 nm) / CsBr (10 nm) / PbI<sub>2</sub> (10 nm) / CsPbI<sub>2</sub>Br (300 nm) / TaTm (10 nm) / MoO<sub>3</sub> (10 nm) / Ag (100 nm)。為了評估 CsBr/PbI<sub>2</sub> 雙層對光電流提取的影響，我們測量了其外部量子效率 (EQE) 光譜，如圖三、(a) 所示。與對照組相比，雙層處理後的元件與 EQE 沒有顯著差異，且吸收起始點與紫外-可見光光譜的吸收起始點高度吻合，顯示該雙層並未改變鈣鈦礦層的光學帶隙。圖三、(b) 展示了兩種元件在光照下的電流密度-電壓 (J-V) 特性曲線。雙層處理的 PV 元件上

表現出更優異的光伏性能，其  $V_{oc}$  為 1.08 V，短路電流密度  $J_{sc}$  為 11.32 mA cm<sup>-2</sup>，FF 為 66.07%，最終得到 PCE 為 8.1%。相較之下，對照元件的  $V_{oc}$  為 1.03 V， $J_{sc}$  為 11.67 mA cm<sup>-2</sup>，FF 為 65.61%，PCE 則為 7.8%。元件表現的提升主要歸因於雙層結構的元件能夠具有更高的  $V_{oc}$ ，這源於表面缺陷密度的降低和非輻射複合的抑制，從而減少了  $V_{oc}$  損失。



圖三、對照組與雙層結構的鈣鈦礦 PV 之 (a) EQE (b) J-V 特性圖

### 3. 結論

本研究成功建立序列式 CsBr/PbI<sub>2</sub> 雙層預成核沉積策略，以改善全無機 CsPbI<sub>2</sub>Br 鈣鈦礦薄膜之結晶品質與界面特性。實驗結果顯示，該策略能有效促進晶粒成長、提升結晶性、降低表面與晶界缺陷密度，並抑制非輻射複合行為。在不改變材料能隙與光學吸收特性的前提下，元件開路電壓與整體光電轉換效率均獲得提升。

此研究說明，透過界面與成核工程調控鈣鈦礦晶體生長動力學，是提升全無機鈣鈦礦太陽能電池性能的重要途徑。未來若能進一步優化雙層厚度比例與退火條件，並結合界面鈍化策略，有望持續提升元件效率與長期穩定性，為高穩定性全無機鈣鈦礦光伏技術發展奠定基礎。

### 4. 參考文獻

1. Waleed, A.; Tavakoli, M. M.; Gu, L.; Hussain, S.; Zhang, D.; Poddar, S.; Wang, Z.; Zhang, R.; Fan, Z. (2020), "All inorganic cesium lead iodide perovskite nanowires with stabilized cubic phase at room temperature and nanowire array-based photodetectors." *Nano Letters*, 17 (8), 4951-4957.
2. Zhang, H.; Debroye, E.; Vina-Bausa, B.; Valli, D.; Fu, S.; Zheng, W.; Di Virgilio, L.; Gao, L.; Frost, J. M.; Walsh, A.; Hofkens, J.; Wang, H. I.; Bonn, M. (2023), "Stable mott polaron state limits the charge density in lead halide perovskites." *ACS Energy Letters*, 8 (1), 420-428.
3. Yang, D.; Yang, R.; Wang, K.; Wu, C.; Zhu, X.; Feng, J.; Ren, X.; Fang, G.; Priya, S.; Liu, S. (2018), "High efficiency planar-type perovskite solar cells with negligible hysteresis using EDTA-complexed SnO<sub>2</sub>." *Nature Communications*, 9 (1), 3239.

4. Zheng, X.; Hou, Y.; Bao, C.; Yin, J.; Yuan, F.; Huang, Z.; Song, K.; Liu, J.; Troughton, J.; Gasparini, N.; Zhou, C.; Lin, Y.; Xue, D.-J.; Chen, B.; Johnston, A. K.; Wei, N.; Hedhili, M. N.; Wei, M.; Alsalloum, A. Y.; Maity, P.; Turedi, B.; Yang, C.; Baran, D.; Anthopoulos, T. D.; Han, Y.; Lu, Z.-H.; Mohammed, O. F.; Gao, F.; Sargent, E. H.; Bakr, O. M. (2020), "Managing grains and interfaces via ligand anchoring enables 22.3%-efficiency inverted perovskite solar cells." *Nature Energy*, 5 (2), 131-140.
5. Protesescu, L.; Yakunin, S.; Bodnarchuk, M. I.; Krieg, F.; Caputo, R.; Hendon, C. H.; Yang, R. X.; Walsh, A.; Kovalenko, M. V. (2015), "Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX<sub>3</sub>, X = Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut." *Nano Letters*, 15 (6), 3692-3696.
6. Min, L.; Tian, W.; Cao, F.; Guo, J.; Li, L. (2021), "2D ruddlesden-popper perovskite with ordered phase distribution for high-performance self-powered photodetectors." *Advanced Materials*, 33 (35), 2101714.
7. Stranks, S. D.; Eperon, G. E.; Grancini, G.; Menelaou, C.; Alcocer, M. J. P.; Leijtens, T.; Herz, L. M.; Petrozza, A.; Snaith, H. J. (2013), "Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber." *Science*, 342 (6156), 341-344.
8. Grätzel, M. (2014), "The light and shade of perovskite solar cells." *Nature Materials*, 13 (9), 838-842.
9. Baek, S.-D.; Yang, S. J.; Yang, H.; Shao, W.; Yang, Y.-T.; Dou, L. (2025), "Exciton dynamics in layered halide perovskite light-emitting diodes." *Advanced Materials*, 37 (25), 2411998.
10. Liu, L.; Zheng, D.; Du, M.; Liu, J.; Liu, J.; Li, Z.; Dong, X.; Xu, C.; He, Y.; Wang, K.; Liu, S. (2024), "Advancements and challenges in wide-bandgap perovskite solar cells: from single junction to tandem solar cells." *Solar RRL*, 8 (17), 2400359.
11. Siliavka, E.; Pandelides, T.; Shilovskikh, V. V.; Wrzesinska-Lashkova, A.; Zhang, Z.; Ji, R.; Rivkin, B.; Vaynzof, Y. (2025), "Additive engineering of sequentially evaporated FAPbI<sub>3</sub> solar cells." *Advanced Energy Materials*, 15 (30), 2500963.
12. Lee, M. H.; Kim, D. W.; Noh, Y. W.; Kim, H. S.; Han, J.; Lee, H.; Choi, K. J.; Cho, S.; Song, M. H. (2024), "Controlled crystal growth of all-inorganic CsPbI<sub>2</sub>Br via sequential vacuum deposition for efficient perovskite solar cells." *ACS Nano*, 18 (27), 17764-17773.
13. Shen, C.; Ye, T.; Yang, P.; Chen, G. (2024), "All-inorganic perovskite solar cells: defect regulation and emerging applications in extreme environments." *Advanced Materials*, 36 (25), 2401498.
14. Zhu, L.; Zhang, J.; Xu, F.; Cao, B. (2024), "Simultaneous defect passivation and electric level regulation with rubidium fluoride for high-efficiency

- CsPbI<sub>2</sub>Br perovskite solar cells." ACS Applied Materials & Interfaces, 16 (19), 24683-24690.
15. Guo, Z.; Jena, A. K.; Kim, G. M.; Miyasaka, T. (2022), "The high open-circuit voltage of perovskite solar cells: a review." Energy & Environmental Science, 15 (8), 3171-3222.
16. Leijtens, T.; Eperon, G. E.; Noel, N. K.; Habisreutinger, S. N.; Petrozza, A.; Snaith, H. J. (2015), "Stability of metal halide perovskite solar cells." Advanced Energy Materials, 5 (20), 1500963.
17. Sun, Q.; Yin, W.-J. (2017), "Thermodynamic stability trend of cubic perovskites." Journal of the American Chemical Society, 139 (42), 14905-14908.
18. Liu, X.; Lian, H.; Zhou, Z.; Zou, C.; Xie, J.; Zhang, F.; Yuan, H.; Yang, S.; Hou, Y.; Yang, H. G. (2022), "Stoichiometric dissolution of defective CsPbI<sub>2</sub>Br surfaces for inorganic solar cells with 17.5% efficiency." Advanced Energy Materials, 12 (14), 2103933.
19. Abzieher, T.; Feeney, T.; Schackmar, F.; Donie, Y. J.; Hossain, I. M.; Schwenzler, J. A.; Hellmann, T.; Mayer, T.; Powalla, M.; Paetzold, U. W. (2021), "From groundwork to efficient solar cells: on the importance of the substrate material in co-evaporated perovskite solar cells." Advanced Functional Materials, 31 (42), 2104482.
20. Yan, S.; Patel, J. B.; Lee, J. E.; Elmestekawy, K. A.; Ratnasingham, S. R.; Yuan, Q.; Herz, L. M.; Noel, N. K.; Johnston, M. B. (2023), "A templating approach to controlling the growth of coevaporated halide perovskites." ACS Energy Letters, 8 (10), 4008-4015.
21. Lee, M. H.; Kim, D. W.; Noh, Y. W.; Kim, H. S.; Han, J.; Lee, H.; Choi, K. J.; Cho, S.; Song, M. H. (2024), "Controlled crystal growth of all-inorganic CsPbI<sub>2</sub>Br via sequential vacuum deposition for efficient perovskite solar cells." ACS Nano, 18 (27), 17764-17773.
22. Chen, Y.-S.; Lee, C.-C.; Kuo, Y.-N.; Ali Septian, M. R.; Hsu, I. S.; Luo, D.; Liu, S.-W. (2025), "Bilayer-assisted substrate engineering for fully vacuum-deposited CsPbI<sub>2</sub>Br perovskite photodetectors." ACS Applied Materials & Interfaces, 17 (39), 55131-55142.