

鈣鈦礦太陽光電模組穩定性之進展與挑戰

The Progress and Challenges in the Stability of Perovskite Solar Modules

吳世雄 S. H. Wu¹、官巧之 Q. Z. Guan²、郭明村 M. T. Kuo³、
林福銘 F. M. Lin⁴

工研院(ITRI) 綠能與環境研究所 ¹研究員、²副研究員、³副組長、⁴正研究員/組長

摘要/Abstract

在過去十年中，鈣鈦礦太陽電池(PSCs)快速發展，目前最高效率紀錄是中國科學院的26.0%轉換效率，面積為0.075 cm²。為了進一步滿足實際應用的商品化需求，如何提升鈣鈦礦太陽光電模組的效率和穩定性已成為熱門的研究主題。對於研究來說，未封裝的微型鈣鈦礦太陽光電模組(PSMs)為一種方便研究的樣品，然目前未封裝PSMs的穩定性遠低於未封裝PSCs，顯示PSMs相較於PSCs存在著更複雜的退化機制。一般實驗室研究採用的未封裝PSMs包含至少一個串聯電路，其中鈣鈦礦薄膜部分接觸金屬電極或暴露在空氣中，會增加造成鈣鈦礦退化的路徑。本文概述PSMs穩定性的進展和挑戰，以及最新的改善方法。

In the past decade, perovskite solar cells (PSCs) have experienced rapid development. Currently, the highest conversion efficiency of PSC with an area of 0.075 cm² is 26.0% achieved by the Chinese Academy of Sciences. To meet the commercialization demands for practical applications, improving the efficiency and stability of perovskite solar modules (PSMs) has become hot research topics. In terms of research, unencapsulated perovskite solar mini-modules are suitable samples for laboratory fabrication. However, the stability of unencapsulated mini PSMs is far inferior to that of unencapsulated PSCs, indicating the presence of more complex degradation mechanisms in PSMs compared to PSCs. Generally, PSMs consist of at least one series circuit, where the perovskite film portion comes into contact with metal electrodes or is exposed to air, thereby increasing the pathways for perovskite degradation. This article overviews the progress and challenges in the stability of PSMs, as well as the latest improvement methods.

關鍵字/Keywords

鈣鈦礦(Perovskite)、鈣鈦礦太陽電池(Perovskite Solar Cells; PSCs)、鈣鈦礦太陽光電微型模組(Perovskite Solar Mini-Modules)、穩定性(Stability)、離子遷移(Ion Migration)、封裝(Encapsulate)



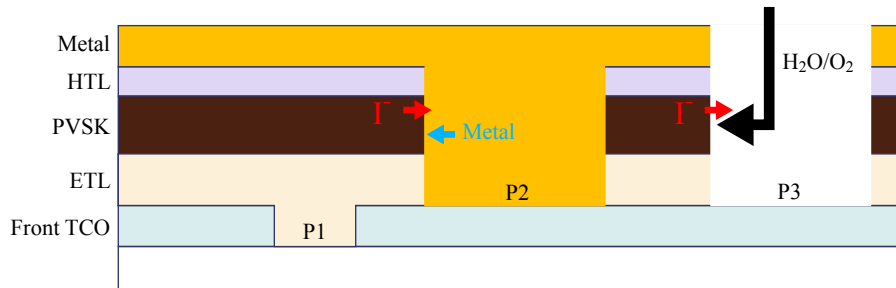
前言

鈣鈦礦太陽電池(Perovskite Solar Cells; PSCs)因其擴散長度長、可調整能隙、高吸收係數及優異的載子遷移速率，加上材料合成與取得容易等優點，因此被認為是未來太陽能產業的一大發展方向。在過去十年中，有效面積小於 0.1 cm^2 的小尺寸PSCs之效率飛速提升，最高轉換效率已達26.0%轉換效率，面積為 0.075 cm^2 ⁽¹⁾。由於目前PSCs的製程難以放大，導致鈣鈦礦太陽光電模組(Perovskite Solar Modules; PSMs)之表現遠遜於其他種類的商業化太陽能模組，因此提升鈣鈦礦太陽光電模組的效率和穩定性(Stability)成為熱門的研究主題。對於實驗室研究，未封裝的小型鈣鈦礦太陽光電微型模組(Perovskite Solar Mini-

Modules; PSMs)是方便的研究樣品。從商業化的關鍵三要素：成本、效率及壽命來觀察，由於鈣鈦礦材料可以藉由低成本非真空製程進行大規模生產，因此可望降低發電的每度電成本；目前中國極電光能的PSMs尺寸達到 809 cm^2 ，效率為18.6%，為大面積化翹楚⁽¹⁾；然而長期穩定性方面的研究進展(如表一整理)，卻遠遠不足目前市場對於矽晶太陽光電模組壽命25~30年的要求。因為藉由延長使用壽命以降低設備攤提成本是太陽光電降低每度電發電成本的重要手段，因此穩定性被認為是PSCs商業化的主要障礙之一。本文將介紹從PSCs到PSMs的關鍵單片集成(Monolithic Integration)製程，以及模組結構如何影響PSMs穩定性，並回顧PSMs穩定性的進展和最新的改善方法。

▼表一 鈣鈦礦太陽光電微型模組(>10 cm²)穩定性研究之文獻整理

單位	原效率 (%)	T90 (h)	T80 (h)	存放條件					面積 (cm ²)	參考文獻
				溫度 (°C)	濕度 (%)	照光 (sun)	封裝	其他		
Shanghai Jiao Tong University	15.7	500	N/A	45	N/A	0.1	YES	UV-filtered	36.1	(2)
The University of North Carolina at Chapel Hill	18.0	400	N/A	35	N/A	1	YES	N/A	21.5	(3)
Nanyang Technological University	18.1	100	N/A	N/A	氮氣下	1	NO	N/A	21.0	(4)
Okinawa Institute of Science and Technology Graduate University	9.34	N/A	500	25	氮氣下	1	YES	N/A	91.8	(5)
Okinawa Institute of Science and Technology Graduate University	14.7	N/A	535	N/A	氮氣下	1	NO	N/A	12	(6)
Wuhan University of Technology	12.2	N/A	200	60	30	NO	NO	N/A	41.3	(7)
Wuhan University of Technology	15.2	N/A	1,000	N/A	20	NO	NO	N/A	16.1	(8)
Sichuan University	17.9	5,040	N/A	N/A	N/A	NO	YES	N/A	25.5	(9)
Okinawa Institute of Science and Technology Graduate University	12.0	N/A	515	N/A	氮氣下	1	NO	N/A	22.4	(10)



▲圖一 單片集成結構及劣化機制示意圖

單片集成製程

圖一是一般PSMs常用的單片集成結構 (Monolithic Architecture) 示意圖，PSMs中每個PSCs是透過三道雷射圖樣化製程(P1, P2, P3)完成串聯相鄰的兩個太陽電池。其中P1製程目的是將相鄰兩個太陽電池的透明導電前電極 (如圖中的Front TCO) 分開；P3製程目的則是將相鄰兩個太陽電池的背電極 (如圖中的Metal) 分開；P2製程目的是製造一個通道連接相鄰兩個太陽電池的電極 (此兩個電極極性不同)，形成串聯⁽¹¹⁾。

模組結構引起的劣化路徑

PSMs的劣化主要可以分為兩個方面：

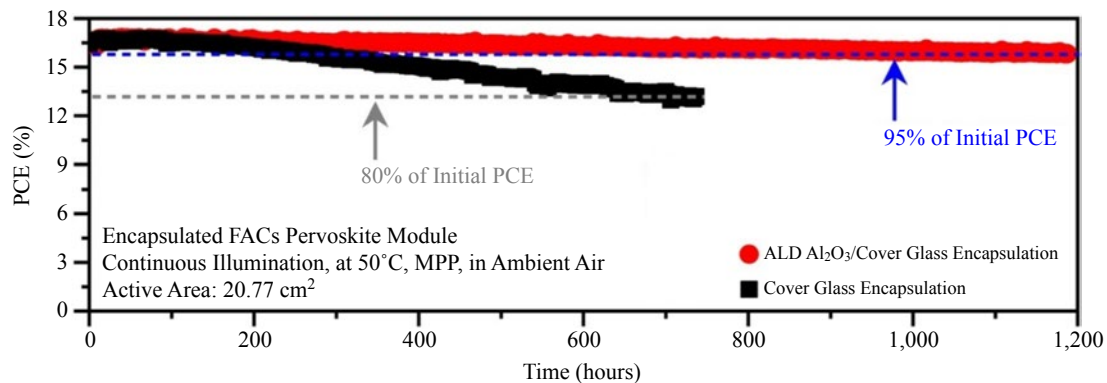
① 單個PSCs內在劣化，包含鈣鈦礦吸收層、載子傳輸層、電極以及膜層接合界面的穩定性；② PSMs結構引起的劣化。許多回顧文獻已針對內在劣化進行整理，顯示濕度、溫度、紫外光及連續照光等環境因素對PSCs的穩定性影響⁽¹²⁻¹⁴⁾，本文不再重複論述。相對於PSCs內在劣化，PSMs結構引起的劣化是PSMs穩定性遠低於PSCs的主因。如圖一，一般PSMs包含一個以上的串

聯電路，其中鈣鈦礦薄膜部分接觸金屬電極或暴露在空氣中，會增加鈣鈦礦退化的路徑。

以PSMs結構形成時討論，雷射加工使被處理物質產生高溫氣化，P2和P3會造成各疊層在溝槽側壁熔混及成分擴散，導致漏電流並引起元件後續的劣化，尤其P3額外須面對高導電性背電極金屬的挑戰。而就PSMs結構形成後討論，引起退化的路徑可分為兩種：① 鈣鈦礦薄膜接觸金屬電極；② 鈣鈦礦薄膜暴露在空氣中，以下分別討論退化機制。

1. 鈣鈦礦薄膜接觸金屬電極 (於P2位置)

鈣鈦礦薄膜接觸金屬電極因電池內建電場，容易引發鈣鈦礦材料中的碘離子遷移，也因此會造成界面的金屬被腐蝕。Yao Zhao等人發表離子遷移(Ion Migration)對鈣鈦礦材料的影響，離子遷移源於鈣鈦礦材料的鬆散結構和離子導體特性⁽¹⁵⁾，當鈣鈦礦吸收層發生離子遷移將會導致化學成分極化，甚至引起相分離，進而形成碘的空位缺陷和間隙缺陷，導致PSCs的性能



▲圖二 封裝後的PSMs老化結果⁽¹⁹⁾

下降。此外，在光照下，也會增強離子遷移，導致過多的缺陷抑制了電荷的傳輸。對PSCs而言，此碘離子遷移主要為縱向遷移，通常在小面積PSCs中即可觀察到，碘化物縱向遷移到表面，目前已有許多鈍化技術來抑制其縱向遷移⁽¹²⁻¹⁴⁾。而對PSMs而言，除了考慮縱向遷移外，發生在電池之間串聯處的橫向遷移，也會產生更嚴重的穩定性問題，因為當碘離子遷移到金屬電極，會與金屬反應導致嚴重的腐蝕。除此之外，Konrad Domanski等人也證實，金屬元素也會通過電洞傳輸層進入鈣鈦礦吸收層，造成不可逆的劣化⁽¹⁶⁾，此現象對鈣鈦礦薄膜直接接觸金屬電極的PSMs而言更嚴重。因此設計鈣鈦礦薄膜與金屬電極間的側壁阻障層，成為改善PSCs和PSMs劣化的主要研究方向。

2. 鈣鈦礦薄膜暴露在空氣中（於P3位置）

當鈣鈦礦吸收層直接暴露在空氣中，主要的劣化機制來自於空氣中的水氣引起

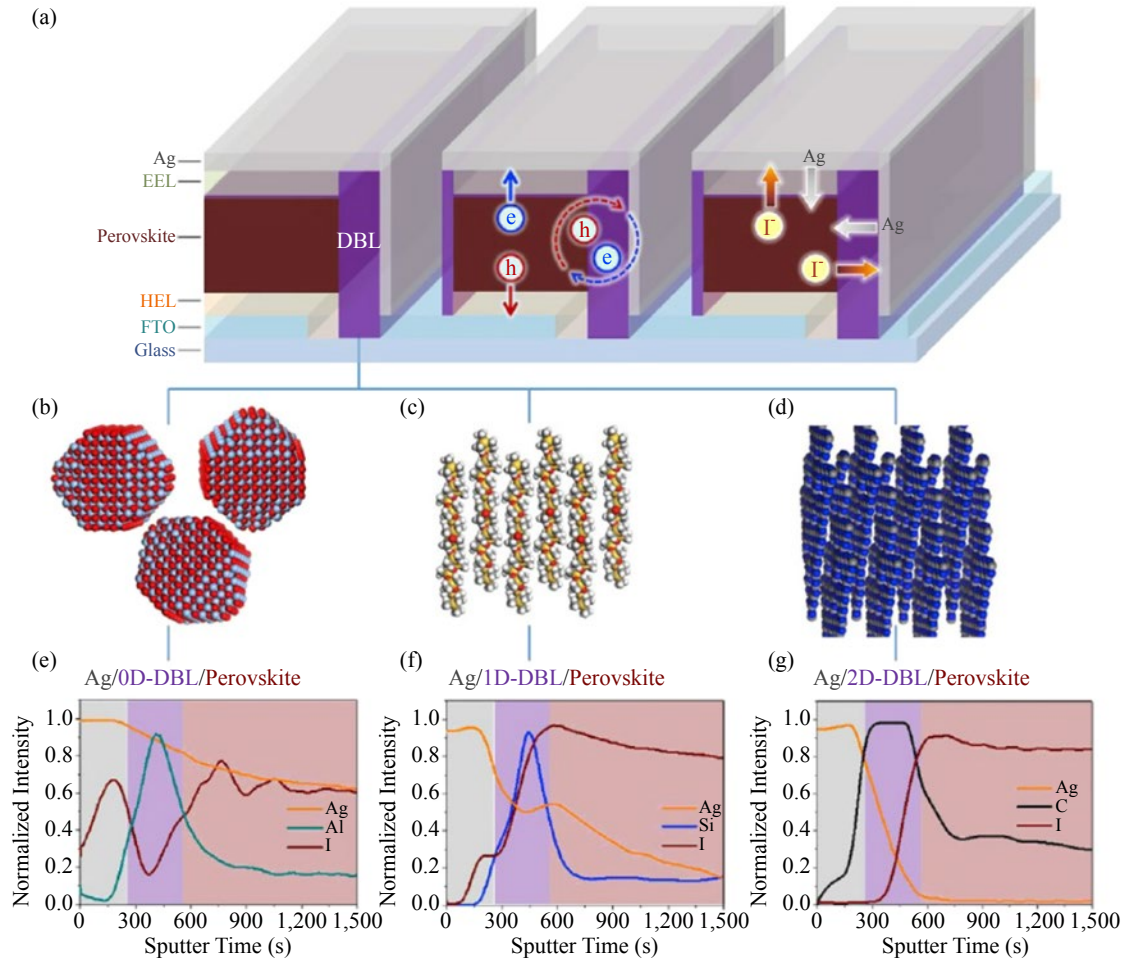
鈣鈦礦材料的降解，然而此情況可透過封裝(Encapsulate)來阻隔空氣中的水氣。如同PSCs的封裝^(12-14,17-19)，圖二是採用玻璃封裝的PSMs結果⁽¹⁹⁾。採用原子層沉積法製作的氧化鋁是半導體及光電元件典型阻水阻氧好方案，因此將其導入會比單純只用玻璃封裝效果還好。

改善方法

目前鈣鈦礦薄膜的側向擴散阻障層(Diffusion Barrier Layers; DBLs)開發，主要分為二種：①低維度材料；②金屬阻擋層。以下分別討論改善方法。

1. 低維度材料

Enbing Bi等人開發低維度擴散阻障層實現高效穩定PSMs⁽²⁰⁾，文獻的DBLs示意圖如圖三(a)所示。其中，圖三(b)是零維(0D) DBL，由具有耐高熱和化學穩定性的 Al_2O_3 奈米顆粒組成；圖三(c)是一維(1D) DBL，為奈米線狀分子結構的聚二甲基矽氧烷(PDMS)，其擁有化學穩定性並且可以

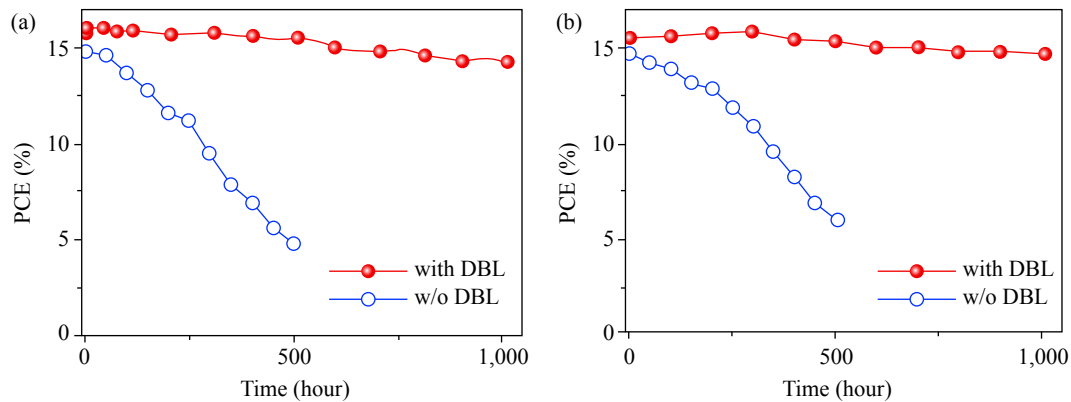


▲圖三 PSMs中擴散屏障的示意圖。(a)PSMs中的Ag擴散、I⁻遷移、載子遷移（實線）和電荷界面復合（虛線圓圈）的示意圖（EEL為電子傳輸層，HEL為電洞傳輸層）；(b) 0D-DBL使用氧化鋁(Al_2O_3)奈米顆粒；(c) 1D-DBL使用聚二甲基矽氧烷(PDMS)；(d)2D-DBL使用石墨態氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)；(e)鋁信號的Ag/0D-DBL/鈣鈦礦薄膜中碘化物和銀的分布深度剖面；(f)矽信號的Ag/1D-DBL/鈣鈦礦薄膜中碘化物和銀的分布深度剖面；(g)碳信號的Ag/2D-DBL/鈣鈦礦薄膜中碘化物和銀的分布深度剖面⁽²⁰⁾（彩圖請見材料世界網）

輕易形成平滑的表面；圖三(d)是二維(2D) DBL，為奈米片狀結構的石墨態氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)。所有的DBLs都可以溶解或分散在溶液中進行低溫處理，並通過陽離子光聚合固化以增強機械性能和附著強度。

為了利於觀察實驗結果差異，選擇穩

定性較差的 MAPbI_3 薄膜進行材料研究，探討哪種材料對阻礙離子遷移或其他成分的擴散有最好的效果。透過檢測老化後的Ag/DBL/鈣鈦礦薄膜中這些元素的分布，量化擴散的程度。圖三(e)顯示了Ag/0D-DBL/鈣鈦礦薄膜中碘化物和銀濃度的深度分布，



▲圖四 封裝後PSMs的性能。(a)在85°C的加熱老化測試，相對濕度約為85%，持續1,000小時；(b)在空氣中60°C下維持在最大功率，以100 mW/cm²的光強度進行曝曬老化監測⁽²⁰⁾

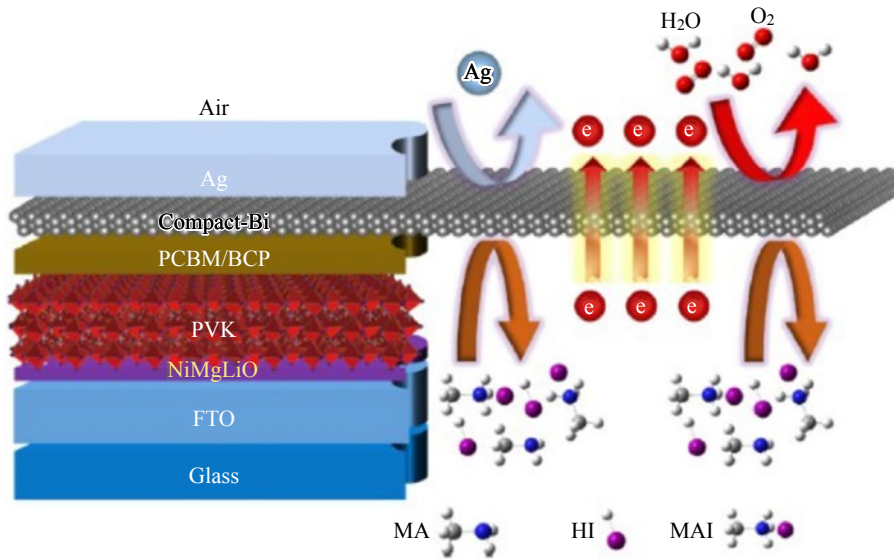
該分布由飛行時間二次離子質譜儀(ToF-SIMS)確定。發現大量碘化物和銀共存於整個薄膜中，這表明即使被0D-DBL阻擋減弱，擴散仍然相當嚴重。而透過Ag/1D-DBL/鈣鈦礦薄膜，碘化物滲透到銀膜中以及銀滲透到鈣鈦礦中的程度大大降低(圖三(f))。最後，對於2D-DBL，碘和銀的擴散程度幾乎可以忽略不計(圖三(g))。

該研究結果顯示，控制碘離子遷移的能力主要取決於阻障材料的結構。0D-DBL由尺寸約為20~50 nm的Al₂O₃奈米顆粒組成，薄膜中可能仍存在奈米級孔隙，其尺寸大於碘離子的尺寸(直徑為0.4 nm)，因此，0D-DBL在控制碘離子遷移能力較差。在1D-DBL中，聚合物隨機交聯形成薄膜，可以減少通道的數量。而對於2D-DBL，g-C₃N₄在化學上是穩定且緻密的，幾乎沒有毛孔和通道(直徑為0.3 nm)，並且小於碘離子的直徑，因此，從鈣鈦礦薄膜中釋出的碘離子其遷移現象能夠被有效地抑制。在85°C加熱1,000小時後，PSMs仍保持

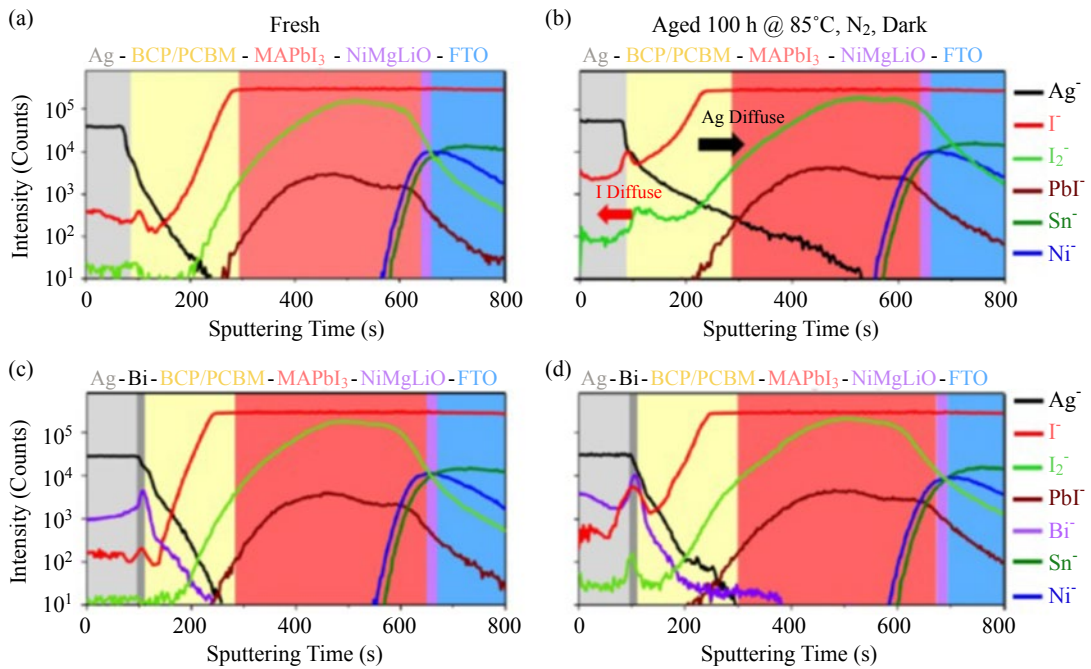
初始效率的95%以上，使用光照AM 1.5 G太陽光照射1,000小時後仍保持初始效率的91%，如圖四。

2. 金屬阻擋層

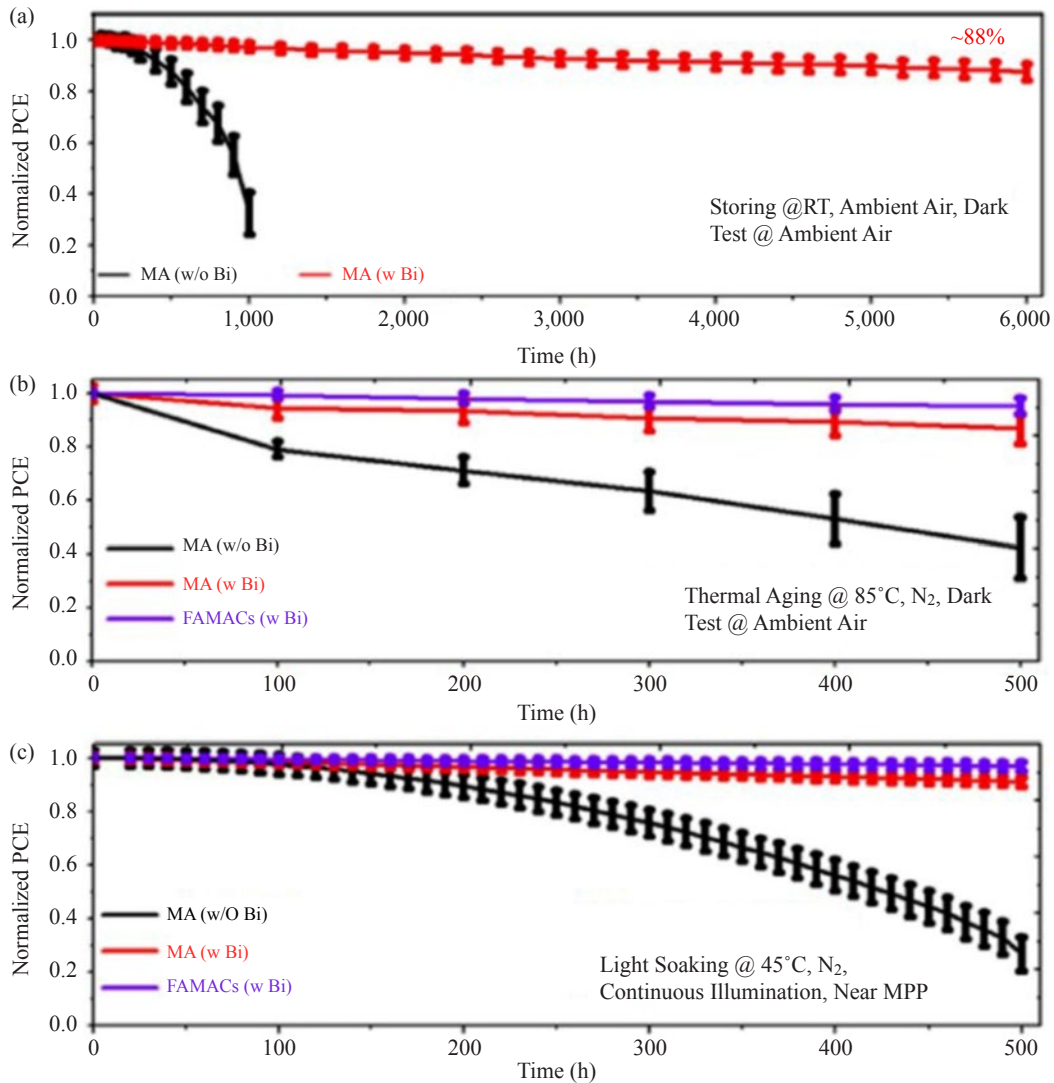
Shaohang Wu等人使用薄而緻密的金屬鈹(Bi)薄膜充當堅固的滲透屏障⁽²¹⁾。由於Bi需要溫度達150°C時才會與氣態碘發生化學反應，形成碘化鈹，所以Bi既能隔絕鈣鈦礦免受外部濕氣侵入，又能保護金屬電極不受碘腐蝕。圖五是該研究的PSCs結構，採用蒸鍍方式在BCP和Ag之間沉積Bi中間層，厚度約為150 nm，Bi中間層擁有阻擋離子擴散的作用，但同時並不影響電荷傳輸。ToF-SIMS顯示在85°C下存放100小時後，每層元素的分布變化，如圖六(a~b)所示，沒有Bi中間層的結構，老化後檢測到銀離子向鈣鈦礦層擴散以及碘離子向銀電極層擴散；對於具有Bi中間層的結構(圖六(c~d))，顯示銀離子和碘離子的擴散得到有效阻擋。圖七比較在不同測試環境下，



▲圖五 PSCs結構示意圖：FTO/NiMgLiO/PVK/PCBM/BCP/Bi/Ag；Bi中間層具有優異的屏蔽能力，阻止了內外的滲透⁽²¹⁾（彩圖請見材料世界網）



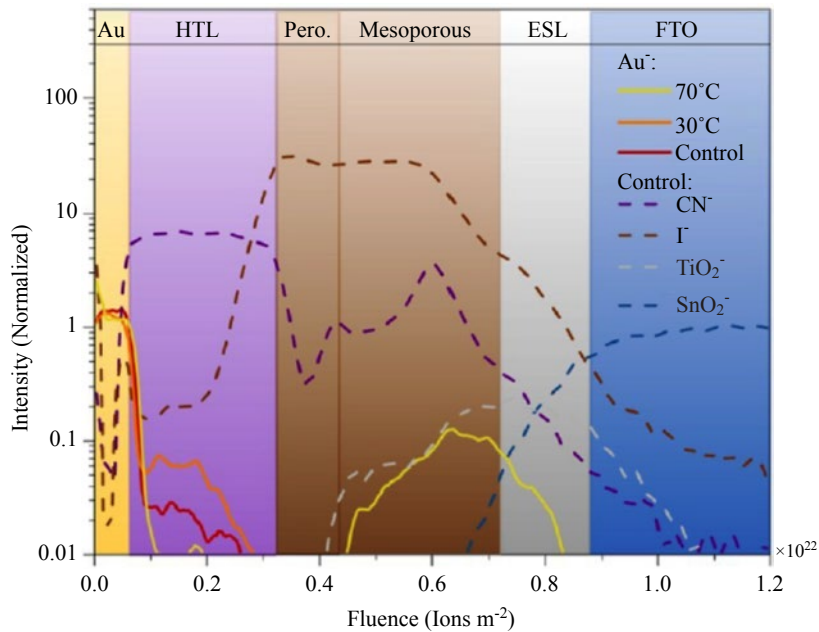
▲圖六 PSCs中的元素分布圖。(a)和(c)分別是具有和不具有20 nm厚度的Bi中間層的PSCs；(b)和(d)是這兩個PSCs在黑暗的N₂環境下以85°C經過100小時加速老化測試⁽²¹⁾（彩圖請見材料世界網）



▲圖七 未封裝的PSCs穩定性。(a)在常溫且黑暗的環境中儲存；(b)於黑暗中以85°C的溫度在N₂中老化；(c)於溫度45°C下，在N₂中連續照光⁽²¹⁾

使用Bi中間層與沒有使用Bi中間層的PSCs老化程度。在未封裝下進行存放的穩定性評估，如圖七(a)所示，使用Bi中間層的PSCs在經過6,000小時後仍保持其初始PCE (Power Conversion Efficiency)的88%，而沒有Bi中間層的PSCs在經過1,000小時後僅保

持其初始PCE的33%。接著對未封裝的PSCs進行在85°C加速老化測試，經500小時後，使用Bi中間層的PSCs保持其初始PCE的87%，沒有Bi中間層的PSCs僅保持其初始PCE的42%，如圖七(b)。最後比較光照條件下的加速老化測試，在500小時後，使用Bi



▲圖八 PSCs的ToF-SIMS元素分布圖⁽¹⁶⁾ (彩圖請見材料世界網)

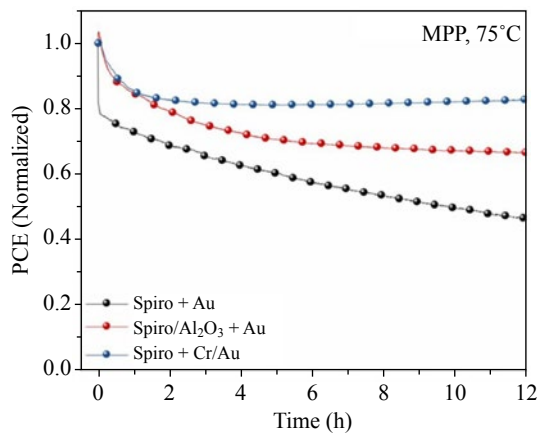
中間層的PSCs保持其初始PCE的91%，沒有Bi中間層的PSCs僅保持其初始PCE的27%，如圖七(c)。證明Bi中間層的強大屏蔽能力可顯著改善的熱穩定性及光照穩定性。

Konrad Domanski等人的研究發現，當PSCs暴露在70°C的溫度下，將引起金屬(金)通過電洞傳輸層，進入鈣鈦礦材料，進而造成PSCs劣化⁽¹⁶⁾。如圖八所示，比較PSCs老化前後的ToF-SIMS，結果顯示在70°C老化後，在鈣鈦礦層中出現Au⁺信號(以黃色顯示)，該信號在接近TiO₂/SnO₂界面的位置達到峰值，這種高Au峰值顯示金屬從電極遷移擴散至鈣鈦礦層內部。當Au進入鈣鈦礦層後，可能會造成鈣鈦礦吸收層出現漏電路徑，降低填充因子(FF)。此外，Au也可能在鈣鈦礦內部形成深層能

階缺陷，增強非輻射復合，導致降低開路電壓(V_{oc})和短路電流密度(J_{sc})。該研究比較①Spiro-MeOTAD與Al₂O₃奈米顆粒混合，以及②在Spiro-MeOTAD和Au之間插入10 nm的鉻(Cr)作為擴散屏障，此兩者的加速老化曲線。結果顯示，在75°C照光下，Cr可幫助PCE穩定在初始值的83%，顯著優於其他結構，如圖九所示，說明Au在進入鈣鈦礦前已被Cr層有效阻止。

總 結

鈣鈦礦太陽電池技術的商業化預期會到來，然而穩定性問題卻阻礙了其商業化進程。同時隨著尺寸規模放大，伴隨而來的均勻性問題及P1、P2、P3雷射燒蝕引起的缺陷，提升了製作高品質鈣鈦礦太



▲圖九 PSCs的老化結果，在75°C和N₂中照光下進行⁽¹⁶⁾

陽光電模組的難度。與鈣鈦礦太陽電池不同，鈣鈦礦太陽光電模組必須考慮單片集成P2和P3製程以及結構衍生的側向劣化問題。然而，相較於封裝可以改善P3的劣化路徑，目前P2的側向阻障層開發研究仍不多，為了進一步提高鈣鈦礦太陽光電模組穩定性，達到矽晶太陽電池水平，仍需仰賴更多研究團隊努力。☒

誌謝

本研究工作承蒙112年度經濟部能源局「高效率、智慧型太陽光電產品開發計畫-2/3」（契約編號：112-S0102）經費支持，特此致謝。

參考文獻

1. M. A. Green, E. D. Dunlop, M. Yoshita, N. Kopidakis, K. Bothe, G. Siefer, X. Hao, *Prog Photovolt Res Appl.*, 31, 651-663. (2023)
2. H. Chen, F. Ye, W. Tang, J. He, M. Yin, Y. Wang, F. Xie, E. Bi, X. Yang, M. Gratzel, L. Han, *Nature*, 550, 92-95. (2017)
3. Y. Deng, Z. Ni, A. F. Palmstrom, J. Zhao, S. Xu, C. H. Van Brackle, X. Xiao, K. Zhu, J. Huang, *Joule*, 4, 1949-1960. (2020)
4. J. Li, H. Wang, X. Y. Chin, H. A. Dewi, K. Vergeer, T. W. Goh, J. W. M. Lim, J. H. Lew, K. P. Loh, C. Soci, T. C. Sum, H. J. Bolink, N. Mathews, S. Mhaisalkar, A. Bruno, *Joule*, 4, 1035-1053. (2020)
5. L. Qiu, S. He, Y. Jiang, D.-Y. Son, L. K. Ono, Z. Liu, T. Kim, T. Bouloumis, S. Kazaoui, Y. Qi, *J. Mater. Chem. A*, 7, 6920-6929. (2019)
6. Y. Jiang, M. Remeika, Z. Hu, E. J. Juarez-Perez, L. Qiu, Z. Liu, T. Kim, L. K. Ono, D.-Y. Son, Z. Hawash, M. R. Leyden, Z. Wu, L. Meng, J. Hu, Y. Qi, *Adv. Energy Mater.*, 9, 1803047. (2019)
7. L. Luo, Y. Zhang, N. Chai, X. Deng, J. Zhong, F. Huang, Y. Peng, Y.-B. Cheng, Z. Ku, *J. Mater. Chem. A*, 6, 21143-21148. (2018)
8. T. Bu, J. Li, F. Zheng, W. Chen, X. Wen, Z. Ku, Y. Peng, J. Zhong, Y.-B. Cheng, F. Huang, *Nat. Commun.*, 9, 4609. (2018)
9. A. Ren, H. Lai, X. Hao, Z. Tang, H. Xu, B. M. F. Yu Jeco, K. Watanabe, L. Wu, J. Zhang, M. Sugiyama, J. Wu, D. Zhao, *Joule*, 4, 1263-1277. (2020)
10. L. Qiu, Z. Liu, L. K. Ono, Y. Jiang, D.-Y. Son, Z. Hawash, S. He, Y. Qi, *Adv. Funct. Mater.*, 29, 1806779. (2018)
11. 吳世雄，面積大於2 cm²鈣鈦礦-矽晶堆疊太陽光電模組之發展現況，*工業材料*，2022/09。
12. D. Wang, M. Wright, N. K. Elumalai, A. Uddin, *Sol. Energy Mater Sol. Cells*, 147, 255-275. (2016)
13. M. I. Asghara, J. Zhang, H. Wang, P. D. Lund, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 77, 131-146. (2017)
14. S. Zhang, Z. Liu, W. Zhang, Z. Jiang, W. Chen, R. Chen, Y. Huang, Z. Yang, Y. Zhang, L. Han, W. Chen, *Adv. Energy Mater.*, 10, 2001610. (2020)
15. Y. Zhao, W. Zhou, Z. Han, D. Yu, Q. Zhao, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 23, 94-106. (2021)
16. K. Domanski, J.-P. Correa-Baena, N. Mine, M. K. Nazeeruddin, A. Abate, M. Saliba, W. Tress, A. Hagfeldt, M. Grätzel, *ACS Nano*, 10, 6306-6314. (2016)
17. Z. Liu, L. Qiu, L. K. Ono, S. He, Z. Hu, M. Jiang, G. Tong, Z. Wu, Y. Jiang, D.-Y. Son, Y. Dang, S. Kazaoui, Y. Qi, *Nat. Energy*, 5, 596-604. (2020)
18. N. Li, X. Niu, Qi Chen, H. Zhou, *Chem. Soc. Rev.*, 49, 8235-8286. (2020)
19. Z. Yang, W. Zhang, S. Wu, H. Zhu, Z. Liu, Z. Liu, Z. Jiang, R. Chen, J. Zhou, Q. Lu, Z. Xiao, L. Shi, H. Chen, L. K. Ono, S. Zhang, Y. Zhang, Y. Qi, L. Han and W. Chen, *Sci. Adv.*, 7, 3749. (2021)
20. E. Bi, W. Tang, H. Chen, Y. Wang, J. Barbaud, T. Wu, W. Kong, P. Tu, H. Zhu, X. Zeng, J. He, S. Kan, X. Yang, M. Grätzel, L. Han, *Joule*, 3, 2748-2760. (2019)
21. S. Wu, R. Chen, S. Zhang, B. Hari Babu, Y. Yue, H. Zhu, Z. Yang, C. Chen, W. Chen, Y. Huang, S. Fang, T. Liu, L. Han, W. Chen, *Nat. Commun.*, 10, 1161. (2019)