



# 鈣鈦礦太陽電池劣化機制及穩定性提升介紹

Introduction to the Degradation Mechanism and Stability Improvement of Perovskite Solar Cells

許瑞允 R. Y. Hsu<sup>1</sup>、童永樑 Y. L. Tung<sup>2</sup>

工研院(ITRI) 綠能與環境研究所 <sup>1</sup>研究員、<sup>2</sup>正研究員/經理

## 摘要/Abstract

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。其轉換效率在短短的10年內提升了6倍可達到25%，相當接近矽晶太陽電池之效率紀錄。雖然其效率進展相當快速，但鈣鈦礦太陽電池在光、濕、熱環境下的穩定性，則是其能否順利進入產業應用最大的關鍵及考驗。本文主要介紹鈣鈦礦太陽電池暴露於濕氣、溫度、照光、氧氣和偏壓下之降解機制，以及各種提高鈣鈦礦太陽電池穩定性的策略及方法。最後將介紹國際團隊在鈣鈦礦太陽電池穩定性之相關進展。

Up to date, the reported conversion efficiency of perovskite solar cells (PSC) is quickly increasing compared to other photovoltaic technologies. Its conversion efficiency has increased by 6 times in the last 10 years to reach 25%, which is approaching the efficiency record of silicon solar cells. Although its efficiency is progressing rapidly, the stability of perovskite solar cells under light, humidity and heat environment is still a big challenge for future applications. This article mainly introduces the degradation mechanism of perovskite solar cells exposed in moisture, temperature, light, oxygen and bias environments, and then methods to improve the stability. Finally, the international progresses in the stability of perovskite solar cells are also introduced.

## 關鍵字/Keywords

鈣鈦礦(Perovskite)、太陽電池(Solar Cells)、穩定度(Stability)、降解(Degradation)



## 前言

太陽電池(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，是目前所有再生能源技術中成長最快的技術之一<sup>(1)</sup>。而在所有太陽電池技術中又以鈣鈦礦太陽電池(Perovskite Solar Cell; PSC)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。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2020年時，其轉換效率就已經達到25.3%，在短短的10年內提升6倍；而矽晶太陽電池由10%以下到達25%，則經歷了40年的時間<sup>(2)</sup>。由於短時間內轉換效率的快速提升，使鈣鈦礦太陽電池成為目前最炙手可熱的太陽電池技術。有機金屬鹵化物鈣鈦礦具有高能隙、極佳的光學吸收特性、優異的載子傳輸特性且材料成本便宜等優勢，並可以利用置換鈣鈦礦中的元素來調整吸收層的能隙，由1.5 eV調整至3 eV，相當適合做為堆疊型太陽電池之應用<sup>(3)</sup>，以矽晶太陽電池與鈣鈦礦太陽電池所形成的堆疊型太陽電池，也是目前相當熱門的發展方向。讀者亦可參考筆者之前關於堆疊型太陽電池的介紹文章〈鈣鈦礦太陽電池於堆疊型太陽電池之應用〉<sup>(4)</sup>。

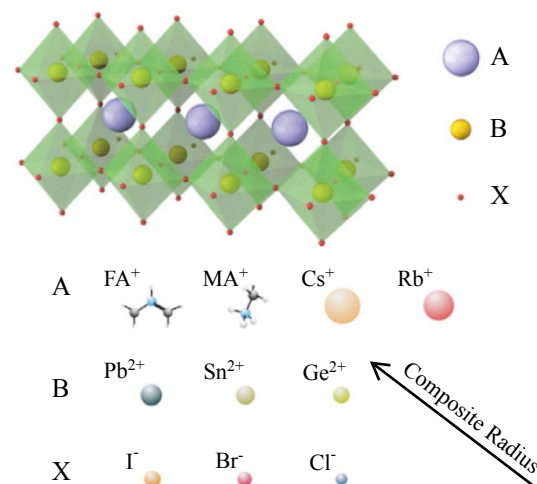
雖然鈣鈦礦太陽電池在轉換效率上的突破相當快速，然而，環境中的濕度、溫度、氧氣以及UV光都會造成有機金屬鹵化物鈣鈦礦太陽電池元件的劣化，進而影響其長期的穩定度(Stability)。雖然要斷言鈣鈦礦太陽電池穩定度足以改變目前光伏

(PV)技術還為時過早，但令人鼓舞的是，在過去六年關於鈣鈦礦太陽電池穩定度的研究中已經取得非常大的進步。在這篇文章中，我們將介紹目前鈣鈦礦薄膜和鈣鈦礦太陽電池暴露於上述各種環境時所造成降解(Degradation)的機制，以及國際研究團隊在提高穩定性方面的努力及進展。

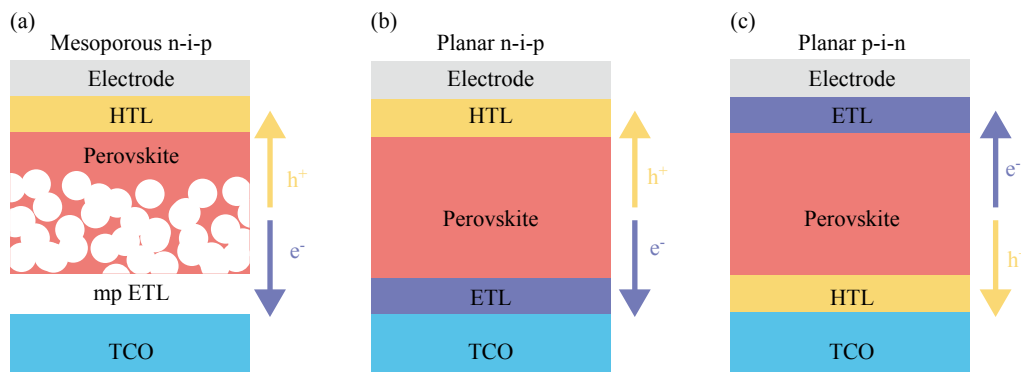
## 鈣鈦礦太陽電池的介紹及發展進程

應用於鈣鈦礦太陽電池中作為吸光層的有機金屬鹵化物鈣鈦礦材料，屬於三維的 $ABX_3$ 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>(5)</sup>。

日本Miyasaka團隊首度將鈣鈦礦材料



▲圖一 鈣鈦礦 $ABX_3$ 八面體結構<sup>(5)</sup>

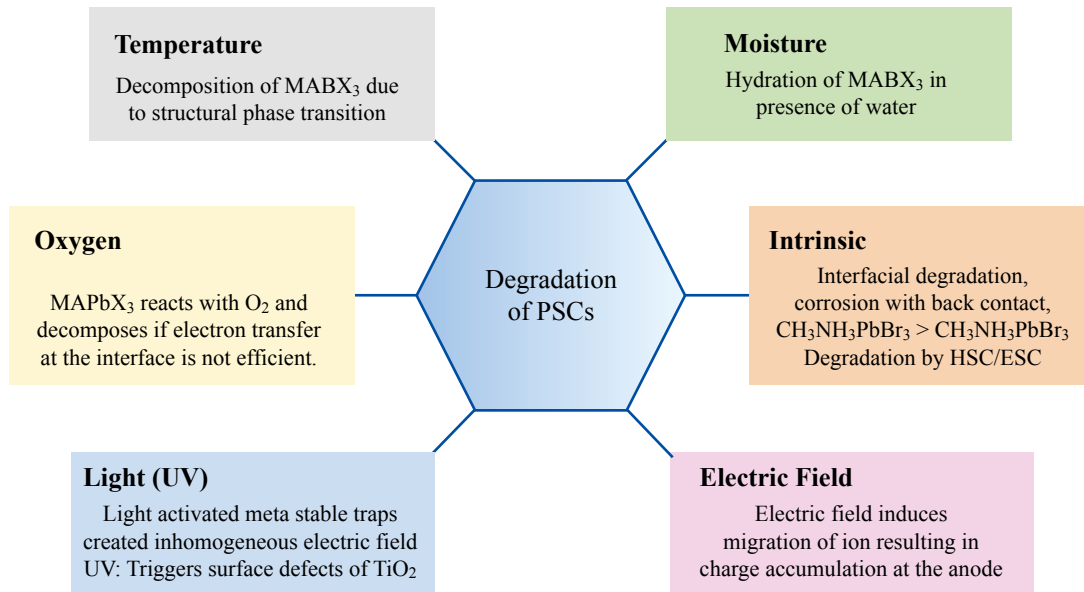


▲圖二 三種主要鈣鈦礦太陽電池結構。(a)中孔型鈣鈦礦太陽電池結構；(b)正式的n-i-p平面型結構；(c)反式的p-i-n平面型結構<sup>(10)</sup>

作為染料敏化太陽電池的染料使用，其轉換效率為3.81%<sup>(6)</sup>，這開啓了鈣鈦礦材料在太陽電池領域的應用。但由於鈣鈦礦易溶於碘的電解液中，因而元件效率很快就失效。2012年底，Grätzel團隊利用固態電洞傳輸材料(Spiro-OMeTAD)取代了傳統的液態電解質並使用 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  ( $\text{MAPbI}_3$ )鈣鈦礦材料作為光吸收層，大幅提高光電轉化效率達9.7%，其結構屬於傳統中孔型鈣鈦礦太陽電池(Meso-porous PSC)<sup>(7)</sup>。之後，Snaith團隊提出了利用 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 取代中孔 $\text{TiO}_2$ 作為電子傳輸層(ETL)的平面薄膜型鈣鈦礦太陽電池結構(圖二(b))，效率可達12.3%<sup>(8)</sup>。隨著有機太陽電池相關研究團隊的投入，開始將原本應用於有機太陽電池的電洞及電子傳輸材料應用於鈣鈦礦太陽電池上，例如PEDOT:PSS及PCBM等，這也開啓了反式p-i-n平面型鈣鈦礦太陽電池(Planar PSC)的出現。2014年，效率提升到認證的17.9%，然後是20.1%，到2020年的25.3%<sup>(9)</sup>，這已經接近矽晶太陽電池26.7%

的效率。

除了在轉換效率上的逐步提高，鈣鈦礦太陽電池在結構上也從一開始類似染料敏化太陽電池的中孔型鈣鈦礦太陽電池結構(圖二(a))，慢慢衍生出正式n-i-p平面型結構(圖二(b))及反式的p-i-n平面型結構(圖二(c))。在鈣鈦礦太陽電池的結構中，主要由透明導電氧化物電極(TCO)、電子傳輸層(ETL)、電洞傳輸層(HTL)、鈣鈦礦吸光層和金屬電極所組成。透明導電氧化物電極位於入光側，其主要功用為收集載子並傳導到外部電路，目前常見的透明導電氧化物電極材料為FTO、ITO等。電子傳輸層材料屬於N型半導體，其主要功用為傳導電子使用，目前主要的電子傳輸層材料為孔洞型 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 等。鈣鈦礦吸光層屬於i層，其主要功用為吸收太陽光並產生電子、電洞對。電洞傳輸層材料屬於P型半導體，主要功能為傳導電洞使用，目前主要的電洞傳輸層材料為Spiro-OMeTAD、 $\text{NiO}_x$ 等。而金屬電極則為收集載子使用。隨著鈣鈦礦



▲圖三 造成鈣鈦礦太陽電池元件降解的主要因素<sup>(11)</sup>

太陽電池在效率、結構及材料上的逐漸成熟，研究人員開始關注到鈣鈦礦太陽電池穩定性及相關的壽命問題。下列章節將討論鈣鈦礦太陽電池劣化及降解的機制與其相關穩定性的改善。

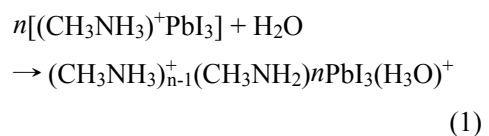
## 鈣鈦礦太陽電池劣化及降解機制的探討

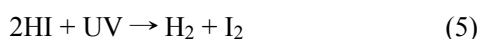
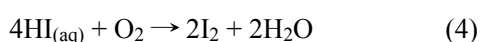
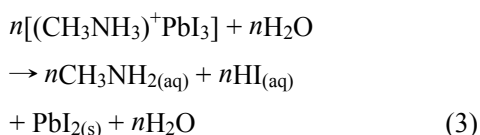
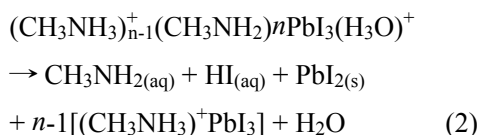
造成鈣鈦礦太陽電池元件的劣化主要可以分成三個部分：①鈣鈦礦吸收層的降解；②有機電洞傳輸層的擴散及劣化；③金屬電極的擴散與反應。其中又以鈣鈦礦吸收層的降解為最關鍵的部分。鈣鈦礦吸收層容易受到濕度、溫度、電場、氧氣及UV光照的影響，導致其分子的降解(圖三)。在本章節我們將介紹在這些因素作用下的相關降解機制。

### 1. 鈣鈦礦吸收層的降解

#### (1) 水/濕氣的影響

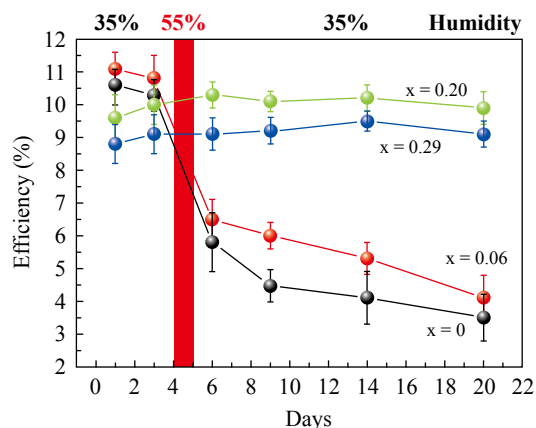
暴露於水/濕氣的環境中，被認為是造成鈣鈦礦降解並破壞元件穩定性的最主要因素之一。在鈣鈦礦層的降解過程中，水分子扮演著催化劑的腳色。Niu等人<sup>(12)</sup>的研究觀察到，鈣鈦礦材料由於對水分子的高敏感特性及極性因素，容易在濕氣環境下進行水解。據文獻報導，當CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>暴露在濕氣中時，會降解形成PbI<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>I和HI等化合物，其分解反應如式(1)~式(5)所述。





由這些反應式顯示出，在鈣鈦礦的降解過程中，水分子扮演路易斯鹼的作用，與鈣鈦礦化學結合並從中接受一個 $\text{H}^+$ 形成 $(\text{CH}_3\text{NH}_2)\text{PbI}_3(\text{H}_3\text{O})^+$ 中間體，導致其通過中間體的降解產生揮發性 $\text{CH}_3\text{NH}_2$ 氣體、 $\text{HI}$ 和最終的 $\text{PbI}_2$ ，其中 $\text{HI}$ 和固體 $\text{PbI}_2$ 可溶於水。若在氧氣的存在以及紫外線的輻射下， $\text{HI}$ 則會持續分解形成 $\text{H}_2\text{O}$ ，加速鈣鈦礦的持續降解。這時鈣鈦礦層的颜色慢慢轉變為 $\text{PbI}_2$ 的黃色。值得注意的是，水分的腳色為關鍵的催化劑作用，且整個降解反應屬於不可逆的分解<sup>(13)</sup>，一旦完全分解後，就無法回復成原先的鈣鈦礦結構。相關研究指出，鈣鈦礦的大量降解會從相對濕度55%開始，這可以透過顏色從深棕色到黃色的變化來證實<sup>(14)</sup>。

為了改善 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+\text{PbI}_3$ 對濕度的敏感性，Seok團隊<sup>(14)</sup>使用混合Br跟I的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ 鈣鈦礦來提升元件對於濕度的穩定性。由不同的Br含量( $x = 0$ 、0.06、0.2和0.29)來比較其對濕度的耐受性。由結果可以觀察到，在Br含量較少時( $x = 0$ 和0.06)，當濕度突然提升到55%且



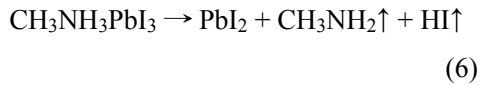
▲圖四 不同比例的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ 鈣鈦礦穩定性比較<sup>(14)</sup>

持續一天，其效率明顯下降；相較之下，當 $x = 0.2$ 和 $0.29$ 比例所製成的元件效率，在濕度為35%和55%範圍內表現出較穩定的性能(圖四)<sup>(14)</sup>。可能的原因為Br與I相比，Br的尺寸更小且具有更多的負電荷。因此，有機和無機成分之間的結合力或吸引力更強，使得其對濕度的耐受性提高。

## (2) 溫度的影響

常見的 $\text{MAPbI}_3$ 鈣鈦礦材料對溫度非常敏感，隨著溫度的變化，鈣鈦礦的相會從低溫( $T < -110.94^\circ\text{C}$ )的扭曲斜方晶態(Distorted Orthorhombic State)連續相變化到中溫( $-110.94 \sim 54.25^\circ\text{C}$ )的四方晶相(Tetragonal Phase)，然後是更高溫度( $>54.25^\circ\text{C}$ )的理想立方相(Cubic Phase)。隨著溫度再進一步升高，鈣鈦礦會分解為揮發性的 $\text{CH}_3\text{NH}_2$ 和 $\text{HI}$ 化合物<sup>(15-16)</sup>。Coning et al.等研究指出， $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的相變發生在 $85^\circ\text{C}$ 且在氧氣及濕度( $\text{RH} \sim 50\%$ )的環境下會加速其降解。其溫度所引起的降解反應如式(6)。

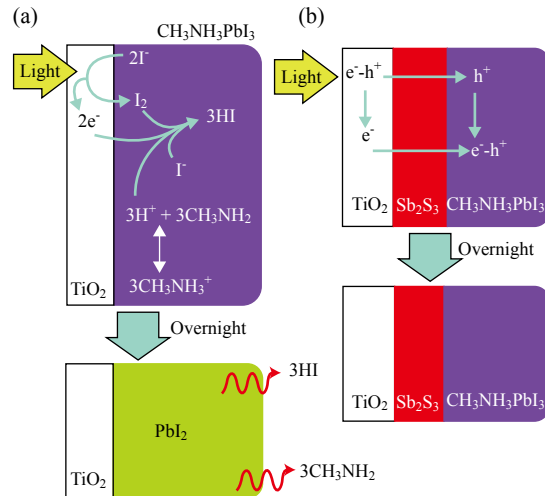




Philippe等人<sup>(16)</sup>使用光電光譜儀(Photoelectric Spectroscopy)偵測鈣鈦礦吸收層內I/Pb和N/Pb之比例的變化來確定溫度的影響。其溫度變化為先加熱到100°C持續20分鐘，最後再逐漸將溫度升高到200°C並觀察其比例的變化。隨著溫度的逐漸升高至100°C持溫150 min時，I/Pb比率線性下降至2.0，這顯示PbI<sub>2</sub>逐漸生成，當溫度再升高時，N/Pb比率線性下降至0，這證實了樣品已全部轉化為副產物PbI<sub>2</sub>。

### (3) UV光和氧氣引起的鈣鈦礦降解

太陽光譜中的紫外線(UV)波段也是造成鈣鈦礦太陽電池不穩定的因素之一。紫外線造成鈣鈦礦太陽電池不穩定性主要是由下列兩個現象所造成：①緻密TiO<sub>2</sub> (c-TiO<sub>2</sub>)或中孔-TiO<sub>2</sub> (mp-TiO<sub>2</sub>)中產生的光催化現象，及②由光催化所引起之TiO<sub>2</sub>與鈣鈦礦層界面產生之降解反應。在①TiO<sub>2</sub>中產生的光催化現象(如圖五所示)<sup>(20)</sup>，由於TiO<sub>2</sub>本身的晶體缺陷造成其結構中存在許多空位(Vacancies)缺陷，特別是當分子氧(O<sub>2</sub>)從周圍被吸附到TiO<sub>2</sub>表面上時，由於空位是帶正電荷的，它會吸收O<sub>2</sub>分子並從TiO<sub>2-x</sub>轉移電子，形成Ti(IV)<sup>+</sup>O<sup>2-</sup>錯合物，這是屬於深層缺陷，因而容易導致深層的復合。而在②TiO<sub>2</sub>與鈣鈦礦層界面之降解機制方面，根據Ito et al.的研究報告指出，當結構為(FTO/TiO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/CuSCN/Au)的鈣鈦礦元件其降解機制如下：在紫外光的照射下，會在(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>PbI<sub>3</sub>和TiO<sub>2</sub>層之

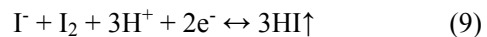


▲圖五 TiO<sub>2</sub>與鈣鈦礦層界面之降解示意圖<sup>(17)</sup>

界面上發生降解反應(圖五)<sup>(17)</sup>。其降解反應主要包含以下反應步驟(式(7)~式(9))。

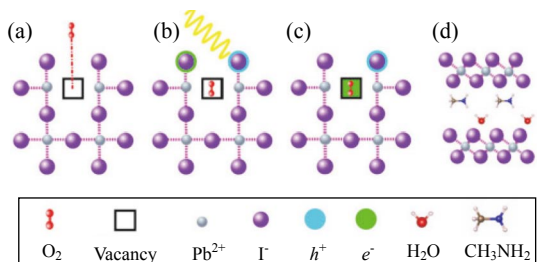


在TiO<sub>2</sub>和(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>PbI<sub>3</sub>界面上，



當紫外線照射到鈣鈦礦元件上時，TiO<sub>2</sub>會激發並從鹵素離子(I<sup>-</sup>)提取電子，從而破壞鈣鈦礦層的晶體結構，導致副產物I<sub>2</sub>的形成(式(7))，這時鈣鈦礦層中的CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>會逐步放出CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>與H<sup>+</sup>離子(式(8))，在式(9)中，提取的電子從TiO<sub>2</sub>返回到鈣鈦礦層開始與I和H<sup>+</sup>反應，完成後產生揮發性HI和作為副產物的H<sup>+</sup>連續釋放。隨著CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>的蒸發和H<sup>+</sup>的連續釋放，造成鈣鈦礦層的逐漸降解。

在光解的過程中，如果有O<sub>2</sub>分子的存在



▲圖六 O<sub>2</sub>分子加速鈣鈦礦層降解之示意圖<sup>(18)</sup>  
(彩圖請見材料世界網<https://www.materials-net.com.tw>)

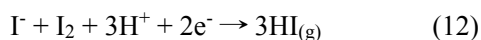
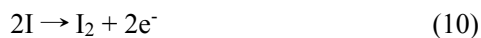
則會加速鈣鈦礦層的降解現象，使MAPbI<sub>3</sub>鈣鈦礦層的顏色從深褐色變為黃色，當然鈣鈦礦元件的性能也將大大降低。而其原因為O<sub>2</sub>分子容易擴散到鈣鈦礦層中並被碘空缺捕獲，當鈣鈦礦層在光線照射後會產生電子-電洞對(如圖六(a~b)所示)，這時電子將轉移到O<sub>2</sub>位置，產生高反應性的超氧化物(O<sub>2</sub><sup>-</sup>)。此類O<sub>2</sub><sup>-</sup>的活性很大，將侵蝕鈣鈦礦層並從光激發的鈣鈦礦層中提取H<sup>+</sup>，導致PbI<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>和I<sub>2</sub>的形成，因此分解了活性鈣鈦礦層(如圖六(c~d)所示)<sup>(18)</sup>。O<sub>2</sub>在TiO<sub>2</sub>中產生缺陷，這是導致器件在運行過程中退化的主要原因之一。

#### (4) 電場造成鈣鈦礦材料中離子的分離

電場造成有機-無機鈣鈦礦材料中離子的遷移，使得能帶結構及空穴和電子擴散能障高度改變，也是造成鈣鈦礦降解的因素之一。這可以由鈣鈦礦元件在電流-電壓(I-V)測量中產生的磁滯現象觀察到。鈣鈦礦層中離子如此容易受到電場影響的主要因素為鈣鈦礦中的鹵化物、甲基陽離子和Pb離子的活化能(E<sub>a</sub>)低，所以，在沒有電場的情況下，室溫下會存在大量的I<sup>-</sup>、

CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>和Pb<sup>2+</sup>離子，這些離子會隨機擴散形成空缺(Vacancy)<sup>(19)</sup>。

在沒有照光及電場的情況下，上述離子可在鈣鈦礦層中自由移動。當鈣鈦礦元件照光時，光生電場將迫使自由離子向HTL(例如Spiro-OMeTAD)和ETL(例如TiO<sub>2</sub>)側移動。其中光生電場(V<sub>ph</sub>)將吸引I<sup>-</sup>轉向ETL，而MA<sup>+</sup>將向HTL遷移。結果，I<sup>-</sup>和MA<sup>+</sup>遷移離子分別堆積在ETL和HTL上，於是這些離子產生與光生電場相反方向上的內建電場(E<sub>in</sub>)，進而抵銷光生電場的作用，這將產生兩種效應：①I<sup>-</sup>和MA<sup>+</sup>遷移離子在ETL和HTL兩端的累積，將造成鈣鈦礦元件磁滯的現象<sup>(20)</sup>；②I<sup>-</sup>將累積在TiO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>界面處，加速TiO<sub>2</sub>提取電子的反應，這將加速鈣鈦礦的降解，其反應式如下：



## 2. 有機載子傳輸層的劣化

除了鈣鈦礦吸收層在光、濕度跟溫度的條件下產生裂解外，有機電洞傳輸材料在濕度及溫度的環境下，亦容易產生裂解造成元件效率的急速下降。在鈣鈦礦太陽電池中最常用作電洞傳輸材料的聚合物和小分子為PTAA、Spiro-OMeTAD和PEDOT，其應用於鈣鈦礦太陽電池元件中，可以得到極高的轉換效率(>22%)，然而有機電洞傳輸材料卻有熱不穩定性及添加劑



容易吸濕的問題<sup>(21)</sup>。造成其劣化的問題主要可以分成幾個部分：①添加劑所造成的劣化：為提高P型有機電洞傳輸材料的導電性並降低鈣鈦礦元件的串聯電阻，會在Spiro-OMeTAD和PTAA中使用添加劑4-叔丁基吡啶(4-*tert*-Butylpyridine; tBP)及Li-TFSI鹽(Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl) imide; Li-TFSI)。Li-TFSI鹽具有高度吸濕性，因此使用該添加劑的鈣鈦礦太陽電池會因水分而迅速降解。另外，Li陽離子會擴散到鈣鈦礦層中，導致離子傳輸和遲滯現象的發生<sup>(22)</sup>。而添加劑tBP則在85°C的溫度下便會開始蒸發。這些都會造成元件效率的明顯下降。②有機電洞傳輸材料本身的劣化：Malinauskas等人表示，Spiro-OMeTAD可以在100°C的幾個小時內產生結晶，因而降低了太陽電池的效率<sup>(23)</sup>。③鈣鈦礦層鹵素離子的擴散：相關研究指出，鈣鈦礦層在85°C的氬氣環境中加熱50個小時，碘會遷移到Spiro-OMeTAD中，從而減少了Spiro-OMeTAD的氧化並降低載子傳輸層的電導率<sup>(24)</sup>。這些問題促使人們使用更穩定的氧化物載子傳輸層或替代性不含摻雜劑的有機傳輸層。

### 3. 鈣鈦礦材料與金屬電極的互相擴散

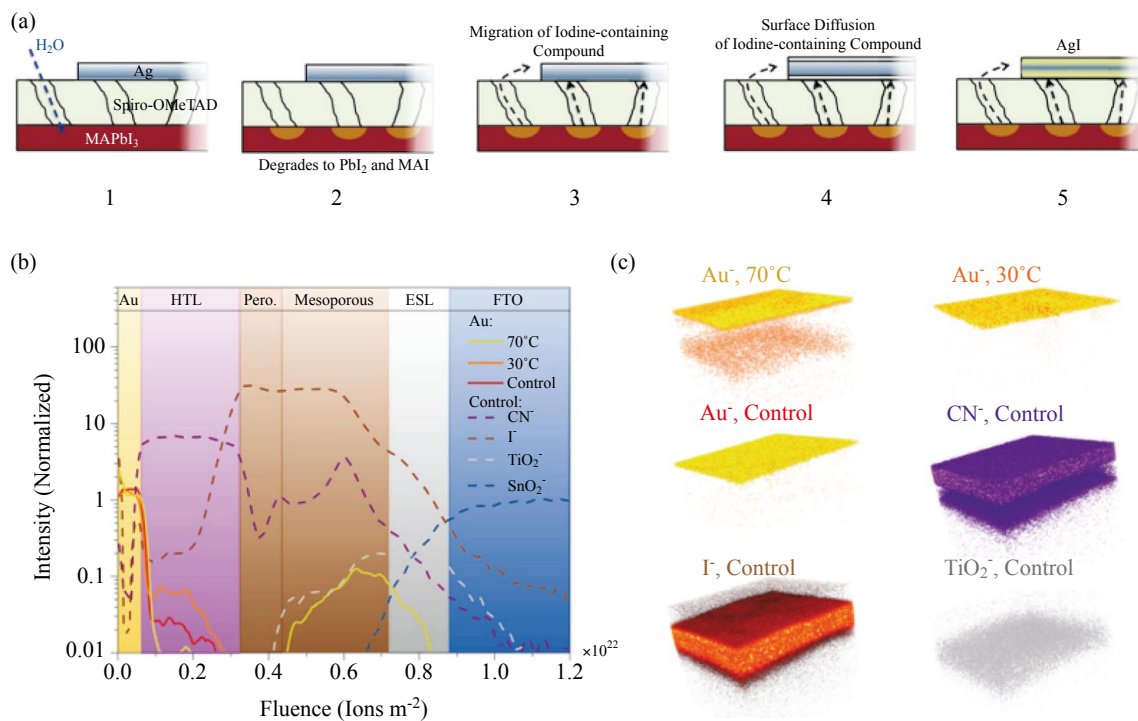
對於鈣鈦礦型太陽電池的長期穩定性而言，鈣鈦礦太陽電池與金屬電極接觸及相互擴散所引起的降解亦是相當值得注意的部分。其主要可分成下列三個部分，這都會導致元件性能顯著下降：①鈣鈦礦中鹵素的擴散，例如鈣鈦礦降解所產生的鹵化物陰離子，會擴散到金屬電極，造成金

屬電極的腐蝕與鈣鈦礦吸收層鹵化物的缺乏(圖七(a))<sup>(25)</sup>；②金屬電極接觸點與鈣鈦礦膜中與Pb<sup>2+</sup>形成氧化還原對，加速了鹵化物的流失並形成Pb<sup>0</sup><sup>(26)</sup>；③金屬原子在熱和/或光的激活下擴散到鈣鈦礦吸收層中，將在鈣鈦礦界面形成絕緣金屬鹵化物或缺陷狀態(圖七(b~c))<sup>(27-28)</sup>。Han等人報導，封裝後的鈣鈦礦型太陽電池在85°C和50%RH於1個陽光(100 mW/cm<sup>2</sup>)照射下500小時後會在銀電極界面形成AgI<sup>(29)</sup>。Kato等人進行了更深入的研究，詳細說明了鈣鈦礦裂解產生的MAI，HI或I<sub>2</sub>會通過Spiro-OMeTAD電洞傳輸層與銀電極反應。值得注意的是，他們在沉積一小時內的銀電極以及金電極表面上都觀察到了碘。因此，由光、熱、濕氣、氧氣甚至是施加電場所引起的鈣鈦礦鹵化物或鹵素的遷移會與金屬電極產生反應<sup>(30)</sup>，這不僅會在金屬電極界面形成導電性差的金屬鹵化物，而且還透過將Pb<sup>2+</sup>還原為Pb<sup>0</sup>的氧化還原反應加速鈣鈦礦層的降解。有研究團隊針對目前常用的鈣鈦礦電極材料做模擬計算指出，Pd<sup>+</sup>、Cu、Ag、Au、Co和Ni在鈣鈦礦中的擴散阻礙非常低<sup>(31)</sup>。幾乎所有上述金屬材料應用於鈣鈦礦太陽電池中，都會和鈣鈦礦反應形成金屬鹵化物。這也凸顯了金屬阻礙層應用在鈣鈦礦中的必要性，我們將在下一部分中進行討論。

### 鈣鈦礦太陽電池穩定性的進展

造成鈣鈦礦太陽電池元件劣化的原因主要有：①鈣鈦礦吸收層降解；②有機電洞傳輸層的劣化；③金屬電極的擴散與鹵





▲圖七 鈣鈦礦材料與金屬電極的擴散示意圖<sup>(25, 27-28)</sup> (彩圖請見材料世界網<https://www.materialsnet.com.tw>)

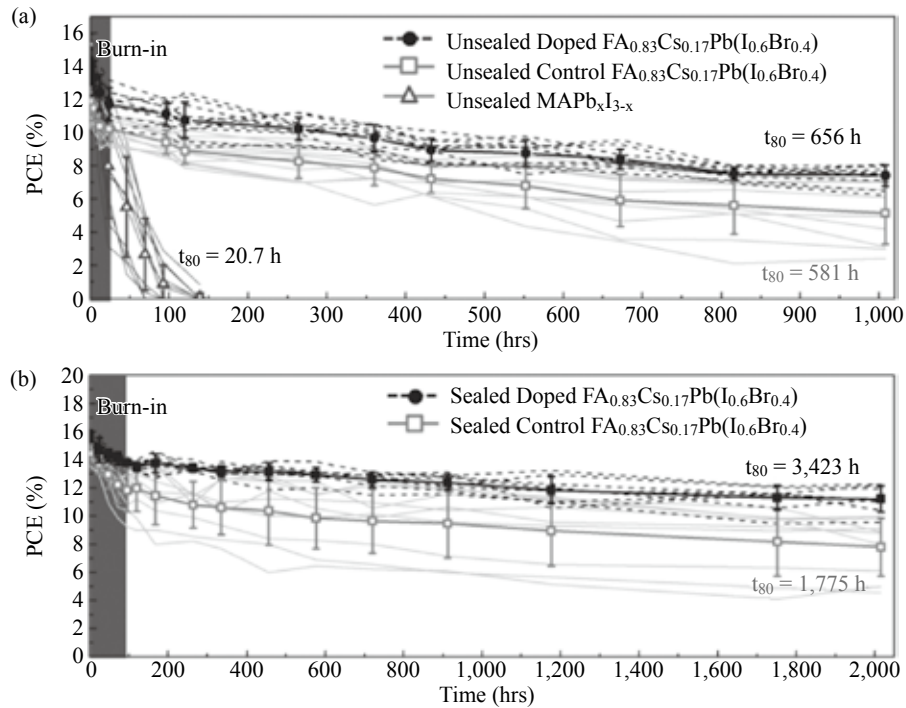
素原子的反應。為改善上述的問題、提高鈣鈦礦太陽電池元件的穩定性，研究人員做了許多相關的努力，將在下列做介紹。

## 1. 鈣鈦礦吸收層的優化

### (1) 鈣鈦礦吸收層的元素取代

如前述鈣鈦礦結構為 $ABX_3$ ，A為具有+1電荷的有機或無機陽離子，B為具有+2電荷的金屬陽離子，X則為帶一個-1電荷的鹵化物陰離子。傳統的 $MAPbI_3$ 鈣鈦礦材料在濕度、溫度及光照的條件下容易產生降解反應。為改善材料上的限制，開始有團隊利用「陽離子取代」和「鹵化物取代」的方法來提高鈣鈦礦材料的穩定度<sup>(32)</sup>。

在「陽離子取代」部分，利用A位陽離子的取代可對濕度穩定性產生明顯改善並獲得更穩定的結構。例如用較大的Formamidinium ( $FA^+$ )部分取代Methylammonium ( $MA^+$ )陽離子，可大幅度減少水分引起的有機物陽離子揮發，這是由於FA的偶極矩比MA小10倍且共振穩定<sup>(33)</sup>，因此氫鍵較弱，FA發生質子化的可能性亦較小。 $FAPbI_3$ 中的Cs合金化可增強鈣鈦礦薄膜和太陽電池在高達90%RH的各種濕度環境下之存儲穩定性。Saliba團隊使用多元A位陽離子配方將Rubidium ( $Rb^+$ )陽離子摻入鈣鈦礦結構中，並實現了穩定的PCE~21.6%<sup>(34)</sup>。且由J-V曲線得知，在 $J_{SC}$ ~22.8 mA/cm<sup>2</sup>，FF~81%和



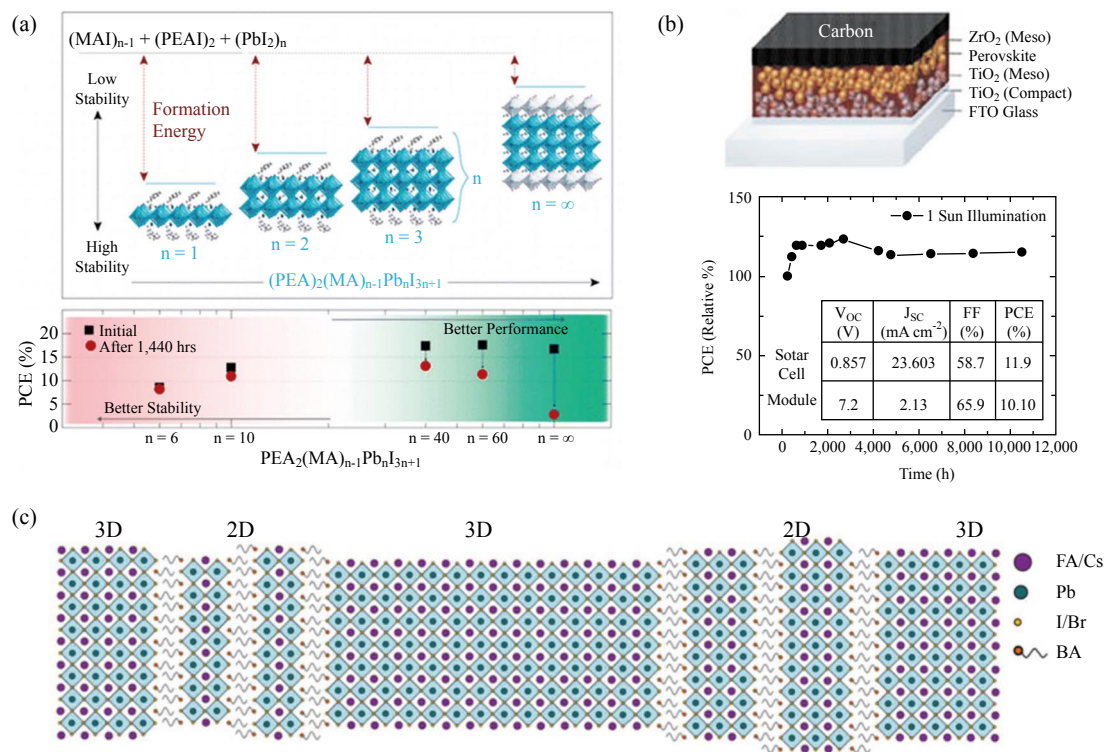
▲圖八  $\text{FA}_{0.83}\text{Cs}_{0.17}\text{Pb}(\text{I}_{0.6}\text{Br}_{0.4})_3$ 與 $\text{MAPbI}_3$ 鈣鈦礦元件穩定性比較<sup>(32)</sup>

$V_{OC}$ ~1,180 mV的情況下達到了21.6%的穩定功率輸出，且電位損失僅為~0.39 V，這是任何PV材料中報告的最高 $V_{OC}$ 之一，顯示出非常小的非輻射復合損失。

鹵化物的取代是一種有效提高水分穩定性的結構調整方式。Noh等人發現，與溴含量較低的電池相比，溴含量在20%至29%之間的 $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ 太陽電池具有更好的元件性能及儲存穩定性。他們證明，用較小的溴化物代替碘化物會縮小鈣鈦礦晶格常數，並導致更穩定的立方鈣鈦礦結構。這種晶格的收縮可以增強有機陽離子-鹵化鉛間的鍵結，並降低水分通過鈣鈦礦的滲透性。也有研究顯示，用硫氰酸鹽(SCN)進行鹵化物取代可提升未封裝鈣鈦礦型太陽電池的

濕氣穩定性，這是由於 $\text{Pb}^{2+}$ 和SCN之間的相互作用比 $\text{Pb}^{2+}$ 和I更強，使得水更難以在硫氰酸鹽-鈣鈦礦晶體結構中形成水合物相。

Wang等<sup>(32)</sup>團隊利用 $\text{FA}_{0.83}\text{Cs}_{0.17}\text{Pb}(\text{I}_{0.6}\text{Br}_{0.4})_3$  (其中 $\text{FA} = \text{HC}(\text{NH}_2)_2$ ) 取代 $\text{MAPbI}_3$ 並研究在沒有封裝的情況下其穩定性的比較(空氣濕度為55%)。基於 $\text{FA}_{0.83}\text{Cs}_{0.17}\text{Pb}(\text{I}_{0.6}\text{Br}_{0.4})_3$ 和n摻雜的 $\text{C}_{60}$  ETL層的未封裝元件在650 h後仍保持其80%的效率，而封裝後可以達到3,400 h。相較之下， $\text{MAPbI}_x\text{Cl}_{3-x}$ 的元件效率在最初的50小時內降至0%。由此看出，以混合FA/Cs陽離子為主的元件可大大改善其抗老化性，而傳統元件則顯示出快速降解的現象(如圖八)。



▲圖九 不同2D鈣鈦礦摻入3D鈣鈦礦結構的方式<sup>(38)</sup> (彩圖請見材料世界網<https://www.materialsnet.com.tw>)

## (2) 2D/3D混合鈣鈦礦吸收層

在 $\text{ABX}_3$ 鈣鈦礦中A的有機陽離子位置上，若以更大的有機陽離子加以取代，將會使3D鈣鈦礦撐開而轉變形成2D鈣鈦礦結構，其通式為 $\text{A}_2\text{MA}_{n-1}\text{MX}_{3n+1}$  ( $n$ 為整數)。由於大陽離子的2D結構具有疏水性和鈣鈦礦層的二維方向性，使2D鈣鈦礦以其優異的濕度穩定性而著稱。但也由於其具有較寬的能隙和橫向電荷傳輸方向，使得用全2D鈣鈦礦來製作太陽電池元件的光電轉換性能明顯較差。為了兼具效率及高濕度下的元件穩定性，有研究團隊採用將2D鈣鈦礦摻入3D鈣鈦礦結構中，目前主要有列

三種不同的2D/3D混合鈣鈦礦方式：①直接將2D結構與3D結構做混合(圖九(a))<sup>(35)</sup>，Quan等人將2D的PEAI (Phenethylammonium Iodide)材料結合於3D鈣鈦礦中作為覆蓋層使用；②2D鈣鈦礦塗佈在介孔 $\text{TiO}_2$ 上面，減少界面的電子復合(圖九(b))<sup>(36)</sup>；③利用2D鈣鈦礦鈍化3D鈣鈦礦的晶界(圖九(c))<sup>(37)</sup>。Wang等人證明2D鈣鈦礦在晶界形成板狀微晶結構，從而改善鈣鈦礦的結晶性並減少了晶界的缺陷，可使鈣鈦礦元件在環境日光照射下效率達到17.5%。利用2D/3D鈣鈦礦太陽電池，其厚度在1 mm的碳電極和保護玻璃覆蓋下的太陽電池，在環境溫



▼表一 鈣鈦礦吸收層表面保護層材料<sup>(38)</sup>

Passivation Layer	Stability Test	Initial PCE/% Degradation
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,680 h 40~70%RH	18%/30~40%
Alkylalkoxysilane	600 h 45%RH	13.7%/10%
Hydrophobic Thiols	250 h 45%RH	12%/25%
Oleic Acid	672 h 76%RH	9.1%/Improved 8%

度為55°C和1個太陽光照下可持續一年(圖九(b))的穩定性。

### (3) 鈣鈦礦吸收層晶界鈍化與介面保護層

由濕度引起的鈣鈦礦降解，是因為水氣由鈣鈦礦表層的晶界滲入，開啓了降解的化學反應。所以，有研究團隊開始利用：①鈍化鈣鈦礦晶界；②開發鈣鈦礦表層的阻水保護層，來有效減少水分進入及後續所引發的降解反應<sup>(39)</sup>。Wang等人研究指出，具有較大晶粒的鈣鈦礦因為具有較低的表面積/體積比和較少的晶界缺陷，從而減少了水分引起降解可能發生的區域<sup>(40)</sup>。除如前所述，利用2D鈣鈦礦鈍化晶界外，在溶液中添加絕緣分子(例如Tetraethyl Orthosilicate; TEOS)，可以在水分已經存在時保護鈣鈦礦晶粒。具有TEOS的太陽電池在1個陽光下於環境大氣中經過1,200小時後仍可保持其性能的85%<sup>(41)</sup>。另一個降低水氣進入鈣鈦礦層的方法，是利用塗覆保護層在鈣鈦礦吸收層表面。該保護層一方面可以讓電荷順利穿隧，另一方面卻又可以減少鈣鈦礦表面的濕氣進入。如表一所示<sup>(38)</sup>，已證明幾種中間層或表面處理技術可增強鈣鈦礦型太陽電池的濕度穩定性。

本節的總結結果顯示，成分調整以及疏水性元件結構的調整在鈣鈦礦太陽電池

的濕度穩定性方面有助其明顯的提升。另外，優良的封裝技術也是相當必要的，這將在後面部分進行介紹。

## 2. 無機電洞傳輸層及擴散阻擋層

如前所述，在鈣鈦礦太陽電池元件的劣化機制部分，除了鈣鈦礦吸光層本身在光、濕、熱下所產生的降解，另一個造成元件劣化的因素為：有機電洞傳輸層的劣化及元件各層之間元素的互相擴散，例如鈣鈦礦中的鹵素容易透過有機電洞傳輸層擴散至金屬電極且與其反應形成高阻值的金屬鹵化物，這將造成電極的失效。為改善上述問題，研究人員開始往全無機電子/電洞傳輸層及電極阻擋層的方向做開發。無機材料具有極佳的熱穩定性及與鈣鈦礦吸光層能達到良好的能階匹配，所以，利用無機材料作為電子、電洞傳輸層材料取代傳統的有機電子/電洞傳輸材料便引起許多研究人員的關注。無機載子傳輸材料可依照其電性分為N型半導體及P型半導體，分別做為電子傳輸層及電洞傳輸層使用。由於其為無機材料且大部分為氧化物材料，所以在氧氣、溫度及照光的條件下都擁有相當好的穩定度。常見做為鈣鈦礦元件的無機電子傳輸層及電洞傳輸層材料如



▼表二 常見鈣鈦礦元件的無機電子傳輸層及電洞傳輸層材料<sup>(42)</sup>

CTL	Inorganic Materials	Device Configuration	Optimal PCE	Stability
HTL	NiO <sub>x</sub>	ITO/NiO <sub>x</sub> /P/PCBM/Al	15.35%	>80%, 40 Days, Nitrogen Glove Box, Dark
	Cu:NiO <sub>x</sub>	ITO/Cu:NiO <sub>x</sub> /P/PC <sub>61</sub> BM/C <sub>60</sub> /Ag	17.74%	>90%, 240 Hours. In Air
	CuI	FTO/TiO <sub>2</sub> /P/CuI/Au	6.0%	2 Hours, Maximum Power Output. Continuous Illumination
	GO	ITO/GO/P/PCBM/ZnO/Al	12.4%	–
	RGO	ITO/RGO/P/PCBM/BCP/Ag	10.80%	>62%, 140 Hours. In Air
	Cu <sub>2</sub> O	ITO/Cu <sub>2</sub> O/P/PCBM/Al	8.2~11%	–
	CuSCN	ITO/CuSCN/P/C <sub>60</sub> /BCP/Ag	16.6%	Almost Invariable, 28 Hours. Ambient Air, Dark
	CoO <sub>x</sub>	ITO/CoO <sub>x</sub> /P/PCBM/Ag	14.5%	>90%, 1,000 Hours. Nitrogen Glove Box, Dark
ETL	ZnO	ITO/ZnO/P/spiro-/Ag	15.7%	–
	SnO <sub>2</sub>	FTO/SnO <sub>2</sub> /P/spiro-/Ag	18.4%	Stable for 30 Days. Dry Air
	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FTO/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /P/spiro-/Ag	14.83%	–
	WO <sub>x</sub>	FTO/WO <sub>x</sub> /P/spiro-/Au	10.0%	20%, 10 Hours. AM 1.5G Illumination
	W(Nb)O <sub>x</sub>	ITO/W(Nb)O <sub>x</sub> /P/spiro-/Ag	15.65%	–
	CeO <sub>x</sub>	FTO/CeO <sub>x</sub> /P/spiro-/Ag	17.04%	>85%, 300 Min. In Air, AM 1.5 Illumination
	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	FTO/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /P/spiro-/Au	10.3%	–
	Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>	FTO/ZnSnO <sub>4</sub> /P/spiro-/Au	13.4%	10%, One Month. Ambient Air
BaSnO <sub>3</sub> :La	FTO/BaSnO <sub>3</sub> :La/P/PTAA/Au	21.2%	>90%, 100 Hours. AM 1.5G Illumination	

表二<sup>(42)</sup>所示。由於無機的電子/電洞傳輸材料大部分為氧化物材料，所以在電荷的傳導上較傳統的有機載子傳輸層材料差，因此在鈣鈦礦元件效率的表現上稍差，但在元件的壽命及環境的耐受度上，則顯現出明顯的優勢。

另一方面，針對鈣鈦礦與電極之間元素的互相擴散所產生之元件劣化問題，研究人員則是在鈣鈦礦與金屬電極之間，使用穩定的擴散阻擋層來抑制鈣鈦礦鹵素的擴散及與金屬電極產生的反應<sup>(28)</sup>。目前文獻中報導效果較佳的擴散阻擋層及沉積方法如下：利用ALD沉積氧化錫做阻擋層可

使元件於N<sub>2</sub>氣環境中及溫度60°C下、經過3,000小時後，元件效率仍維持初始效率99%<sup>(43)</sup>；在PCBM電子傳輸層上沉積雙層Ti(Nb)O<sub>x</sub>並用玻璃作封裝，可在85°C下保持500小時元件的穩定性<sup>(44)</sup>；用ALD沉積摻雜Al的ZnO在85°C的環境下、照光1個太陽下持續500小時，元件效率維持初始效率的87%<sup>(45)</sup>。相關研究成果可以參考表三<sup>(38)</sup>。所以，利用無機電洞傳輸材料或擴散阻擋層可明顯改善鈣鈦礦太陽電池元件照光及熱的穩定性，然而這必須結合封裝技術來防止水氣及氧氣的進入，才能夠真正地達到穩定的鈣鈦礦太陽電池元件。所以在下





▼表三 利用擴散阻擋層改善鈣鈦礦太陽電池穩定性<sup>(38)</sup>

Barrier	Metal	Stability Tests	Glass Encapsulation	Ave. % of Initial PCE
ITO	Ag	100°C in Ambient, 1 Sun MPPT, 124 h	No	80%
ITO	Ag	80°C, N <sub>2</sub> , Dark, 1,000 h	No	100%
Graphene-PCBM/ Carbon Quantum Dots	Ag	85°C, 50%RH, Dark, 500 h; 1 Sun, Ambient, 1,000 h	Yes	98%; 88%
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Au	MPPT 1 Sun, Ambient, 194 h	No	64%
CuPC	Au	85°C, N <sub>2</sub> , Dark, 1,100 h; 50 Cycles, -40 to 85°C	No	97%; 98%
MoO <sub>x</sub> /(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )Al	Al	Resistive Load, 0.77 Suns, Actively Cooled to 30°C, 10~20%RH, 1,000 h	No	88%
AZO/SnO <sub>x</sub>	Ag	25°C, 60%RH, Dark, 1,000 h; 60°C, N <sub>2</sub> , Dark, 3,000 h	No	92%; 99%
Cross-linked HATNA	Ag	70°C, N <sub>2</sub> , Dark, 900 h; 70°C, 1 Sun, Ambient, 100 h	No	100%; 86%
PDCBT/Ta-WO <sub>x</sub>	Au	1 Sun, N <sub>2</sub> , Room Temp, 1,000 h	No	95%
ALD AZO	Al, Ag	85°C, 1 Sun, Ambient, 500 h	No	87%

個章節我們將介紹影響鈣鈦礦太陽電池元件穩定性的關鍵—封裝技術。

### 3. 通過封裝提高穩定性

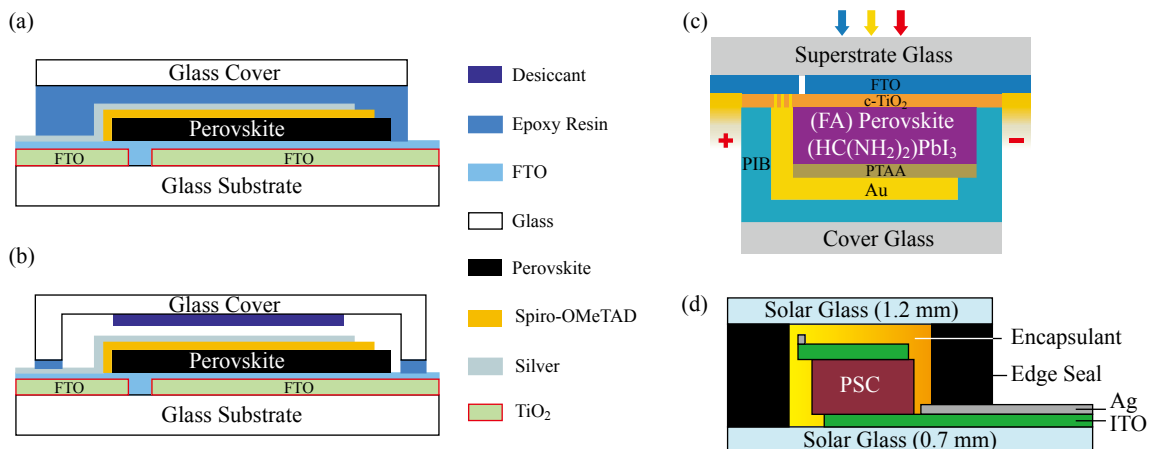
改善鈣鈦礦太陽電池元件穩定性最重要的部分之一是封裝技術。它可以防止鈣鈦礦元件暴露在氧氣和濕氣環境中，進而防止由於因為暴露所導致的不可逆揮發性有機鹵化物的損失。除此之外，封裝還有能承受外部機械衝擊等優點。所以，好的封裝材料及技術對於鈣鈦礦太陽電池能否商業化應用是相當重要的。封裝後的鈣鈦礦太陽電池模組主要包含四個部分：入光側的太陽電池部分、太陽電池上面的保護玻璃、邊緣的密封區域以及填充在兩層之間的封裝膠。邊緣密封的主要作用是阻止空氣和濕氣進入。而良好及適合的密封材料則是相當關鍵的部分，其需具備能將元件固定、提供電絕緣、具有良好的透光

性、保護組件免受腐蝕及防止邊緣密封後濕氣的進入<sup>(46)</sup>。在一些早期的鈣鈦礦太陽電池封裝嘗試中，將玻璃基板置於頂層，利用沉積薄膜如Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或帶有黏合劑的多層無機/有機薄膜完成封裝(Thin Film Encapsulation; TFE)。各種有機薄膜和混合薄膜如表四<sup>(54,38)</sup>所示。利用TFE封裝鈣鈦礦型太陽電池具有多種優勢，它可以在低溫下沉積，有助於抑制揮發性有機物逸出鈣鈦礦，並且其水蒸氣透過率(WVTR)低於10<sup>-5</sup> g/m<sup>2</sup>/day<sup>(47)</sup>。然而由於各層的熱膨脹係數不同，其熱穩定性最高僅到50°C，並隨著太陽電池經歷溫度循環而引起分層，因此較適合應用於較低溫的柔性鈣鈦礦太陽電池。

TFE封裝有溫度上的限制，所以，研究團隊嘗試用環氧樹脂(Epoxy)作為鈣鈦礦太陽電池的封裝材料，應用在玻璃與鈣鈦礦太陽電池基板黏合與邊緣密封使用。相關研究指出其具有出色的耐濕氣和耐氧氣

▼表四 各種鈣鈦礦型太陽電池TFE封裝材料<sup>(38)</sup>

TFE Materials	Thickness	Stability Test/% Degradation of Solar Cells
Teflon	N/A	168 h 50%RH/9%
Adamantane Nanocomposite	200 nm	216 h 85%RH/27%
UV Curable Fluoropolymer	5 $\mu\text{m}$	2,190 h Outdoor/5%; 730 h 95%RH/5%; 2,190 h UV 50%RH/0%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /pv3D3	800 nm	300 h 50°C–50%RH/3%
Viewbarrier	240 $\mu\text{m}$	500 h 30–80%RH/0%
Organosilicate	200 nm	150 h 85°C–85%RH/45%; 3,176 h 85°C–25%RH/8%

▲圖十 不同鈣鈦礦太陽電池封裝方式示意圖<sup>(49, 51-52)</sup> (彩圖請見材料世界網<https://www.materialsnet.com.tw>)

侵入，且在潮濕及高溫環境下能保持數千小時的穩定<sup>(48)</sup>。然而在封裝的使用上，Han 團隊建議應該避免將環氧樹脂直接放在鈣鈦礦的頂部（圖十(a)）而僅在邊緣使用（圖十(b)），其目的為減少紫外線固化過程中，從環氧樹脂中逸出的蒸氣與鈣鈦礦層之間的反應<sup>(49)</sup>。Dong 等比較了不同固化方式的三種環氧樹脂密封劑，即使用①A膠及B膠混合的環氧樹脂；②可熱固化的環氧樹脂和③可UV固化的環氧樹脂<sup>(48)</sup>。他們發現，可UV固化的環氧樹脂經處理後效率最高，

可達15%並且具最佳的穩定性。Li 團隊在裝有Surlyn密封劑和UV環氧邊緣密封劑的玻璃之間密封鈣鈦礦型太陽電池，他們發現太陽電池在80~85°C下老化3個月後，仍能保持其92%的性能<sup>(50)</sup>。

除了環氧樹脂外，丁基橡膠(Butyl Rubber)作為邊緣密封的候選材料亦提供了極佳的防潮性能。據報導指出，使用丁基橡膠作為覆蓋層<sup>(51)</sup>（圖十(c)）或邊緣密封層<sup>(52)</sup>（圖十(d)）有效地減少了鈣鈦礦型太陽電池中水分的進入。Shi 等使用丁基橡膠做邊緣密封



材料結合聚異丁烯(Polyisobutylene; PIB)作為頂部覆蓋層(圖十(c))，並指出PIB覆蓋層封裝的太陽電池在85°C、85%相對濕度下可穩定540小時，並在-40至85°C之間的200個熱循環後仍保留120%的初始性能<sup>(51)</sup>。

## 鈣鈦礦太陽電池穩定性 之未來展望

鈣鈦礦太陽電池穩定性的改善在過去六年中，已經有長足的進步。例如透過使用混合陽離子和陰離子的鈣鈦礦吸收層及其晶粒界面的鈍化，明顯地改善鈣鈦礦結構上穩定性和降解穩定性的問題，也同時提升了元件的光電轉換效率。此外，利用無機載子傳輸層及擴散阻擋層的方法結合封裝技術，可以避免水分和氧氣進入及金屬電極擴散所引發的降解，這些結果讓鈣鈦礦太陽電池即使在高溫下也具有長期穩定性。

最近兩年國際上在鈣鈦礦太陽電池穩定性方面取得了重大的突破，包括英國的Oxford PV<sup>(53)</sup>、中國的紆納光電<sup>(54)</sup>及澳洲安妮塔·霍貝利(Anita Ho-Baillie)教授團隊<sup>(55)</sup>陸續地發表其鈣鈦礦太陽電池已經能通過嚴格的國際電工委員會(International Electrotechnical Commission; IEC)訂定的國際太陽光電模組標準(IEC 61215)，測試項目中包括嚴格的：紫外線(UV)測試(15 kWh/m<sup>2</sup>)、熱循環測試(從-40~85°C/持續200循環)、濕冷凍測試(-40~85°C及相對濕度85%/持續10循環)。這顯示出在材料及封裝技術上的精進，已經能夠使得鈣鈦礦太陽電池模組通過高濕度及高溫度下的冷熱衝擊而不裂

解。然而由於鈣鈦礦太陽電池的特殊材料性質，目前文獻普遍報導鈣鈦礦電池的實際操作壽命僅有1~2年，遠低於商用要求的20~25年壽命。加上不同實驗室採用不同的測試條件、對照組的非唯一性，以及統計方法上的差異，使得現有的穩定性數據難以直接進行比較。所以，國際上許多著名研究團隊也開始呼籲是否應該建立統一的鈣鈦礦穩定性測試標準<sup>(56)</sup>，相信不久的將來，在鈣鈦礦太陽電池的國際測試標準上將更臻完整。

工研院綠能與環境研究所在能源局經費的支持下，開發鈣鈦礦太陽電池的相關技術並建立相關專利共14件。目前所開發的全無機載子傳輸層鈣鈦礦太陽電池技術，在照光強度0.8 Sun、溫度60°C及濕度55~60%環境下，經過1,140個小時的老化測試，仍可以維持初始效率的95%以上。也希望未來能結合國內從事太陽電池相關技術開發的廠商及研究單位，共同合作開發，使台灣這個太陽光電大國，在新興的太陽電池技術發展中，能占有重要的一席之地。☒

## 誌謝

本研究承蒙經濟部能源局計畫(109-D0104)及工研院綠能所支持，謹此致謝。

## 參考文獻

1. E.T. Hoke, et al., Chem. Sci., 2015, 6, 613-617.
2. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
3. F. Hao, C. C. Stoumpos, et al., J. Am. Chem. Soc., 2014, 136, 8094-8099.
4. 許弘儒、吳世雄、董永樑、蔡松雨，“鈣鈦礦太陽電池於堆疊型太陽電池之應用”，工業材料，20180905



5. M. Anaya, G. Lozano, et al., *Joule*, 2017, 1, 769-793.
6. Akihiro Kojima, Kenjiro Teshima, et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 6050-6051.
7. Lioz Etgar, Peng Gao, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 17396-17399.
8. James M. Ball, Michael M. Lee, et al., *Energy Environ. Sci.*, 2013, 6, 1739-1743.
9. [https://www.wikiwand.com/en/Perovskite\\_solar\\_cell](https://www.wikiwand.com/en/Perovskite_solar_cell)
10. Caleb C. Boyd, Rongrong Cheacharoen, et al., *Chem. Rev.*, 2019, 119, 3418-3451.
11. Z.H. Bakr, Q. Wali, et al., *Nano Energy*, 2017, 34, 271-305.
12. G. Niu, X. Guo, et al., *J. Mater. Chem.*, 2015, 3, 8970-8980.
13. T.A. Berhe, W. N. Su, et al., *Energy Environ. Sci.*, 2016, 9, 323-356.
14. J.H. Noh, S.H. Im, et al., *Nano Lett.*, 2013, 13, 1764-1769.
15. Z. Cheng, J. Lin, *CrystEngComm*, 2010, 12, 2646-2662.
16. B. Philippe, B.-W. Park, et al., *Chem. Mater.*, 2015, 27, 1720-1731.
17. S. Ito, S. Tanaka, K. Manabe, H. Nishino, *J. Phys. Chem.*, 2014, C 118, 16995-17000.
18. N. Aristidou, C. Eames, et al., *Nat. Commun.*, 2017, 8, 15218.
19. J.M. Azpiroz, E. Mosconi, et al., *Energy Environ. Sci.*, 2015, 8, 2118-2127.
20. C. Eames, J.M. Frost, et al., *Nat. Commun.*, 2015, 6, 497.
21. M. Jørgensen, K. Norrman, et al., *Adv. Mater.*, 2012, 24, 580-612.
22. Z. Li, C. Xiao, Y. Yang, et al., *Energy Environ. Sci.* 2017, 10, 1234-1242.
23. T. Malinauskas, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7, 11107-11116.
24. S. Kim, S. Bae, et al., *Sci. Rep.*, 2017, 7, 1200.
25. Y. Kato, L. K. Ono, et al., *Adv. Mater. Interfaces*, 2015, 2, 1500195.
26. L. Zhao, R. A. Kerner, et al., *ACS Energy Lett.*, 2016, 1, 595-602.
27. K. Domanski, J. P. Correa-Baena, et al., *ACS Nano*, 2016, 10, 6306-6314.
28. C. C. Boyd, R. Cheacharoen, et al., *ACS Energy Lett.* 2018, 3, 1772-1778.
29. Y. Han, S. Meyer, et al., *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 8139-8147.
30. H. Lee, C. Lee, et al., *Adv. Energy Mater.*, 2018, 8, 1702197.
31. W. Ming, D. Yang, et al., *Adv. Sci.*, 2018, 1700662.
32. Z. Wang, D.P. McMeekin, et al., *Adv. Mater.*, 2017, 29.
33. T. Leijtens, K. A. Bush, et al., *Nat. Energy*, 2018, 3, 828-838.
34. M. Saliba, T. Matsui, et al., *Science*, 2016, 354, 206-209.
35. L. N. Quan, M. Yuan, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138, 2649-2655.
36. G. Grancini, C. Roldán-Carmona, et al., *Nat. Commun.*, 2017, 8, 15684.
37. Z. Wang, Q. Lin, et al., *Nat. Energy*, 2017, 2, 17135.
38. C. B. Caleb, C. Rongrong, et al., *Chem. Rev.*, 2019, 119, 3418-3451.
39. J. S. Yun, J. Kim, et al., *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28, 1705363.
40. Q. Wang, B. Chen, et al., *Energy Environ. Sci.*, 2017, 10, 516-522.
41. B. A. deCarvalho, S. Kavadiya, et al., *IEEE J. Photovoltaics*, 2017, 7, 532-538.
42. Faming Li and Mingzhen Liu, *J. Mater. Chem. A*, 2017, 5, 15447-15459.
43. L. Hoffmann, K. O. Brinkmann, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018, 10, 6006-6013.
44. W. Chen, Y. Wu, et al., *Science*, 2015, 350, 944-948.
45. S. Seo, S. Jeong, et al., *Adv. Mater.*, 2018, 30, 1801010.
46. Kempe, M., In *Photovoltaic Solar Energ*: John Wiley & Sons, Ltd: Chichester UK, 2017; pp 478-490.
47. D. Yu, Y. Q. Yang, et al., *Opt. Commun.*, 2016, 362, 43-49.
48. Q. Dong, F. Liu, et al., *ChemSusChem*, 2016, 9, 2597-2603.
49. Y. Han, S. Meyer, et al., *J. Mater. Chem., A* 2015, 3, 8139-8147.
50. X. Li, M. Tschumi, et al., *Energy Technol.*, 2015, 3, 551-555.
51. L. Shi, T. L. Young, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9, 25073-25081.
52. R. Cheacharoen, C. C. Boyd, et al., *Energy Fuels*, 2018, 2, 2398-2406.
53. <https://technews.tw/2018/12/27/oxford-pv-perovskite-solar-cell-efficiency/>
54. <http://www.pvmen.com/article/12440.html>
55. <https://techxplore.com/news/2020-05-next-generation-perovskite-solar-cells-strict.html>
56. <https://kknews.cc/zh-tw/science/g4romg8.html>