

# CIGS、CZTS、PSCs 半导体薄膜电池的显微光致发光及时间分辨光致发光测量

作者

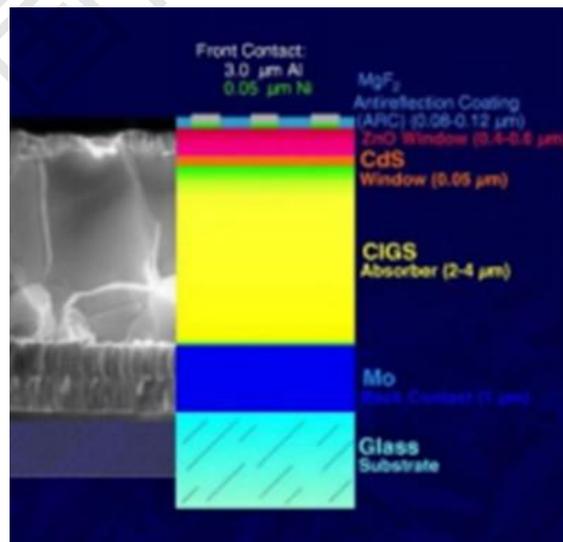
(北京卓立汉光仪器有限公司, 北京 101102)

**摘要:** 对于半导体薄膜太阳能电池, 荧光寿命的表征有助于研究载流子扩散长度/距离, 而在钙钛矿型太阳能电池里, 钙钛矿半导体层作为器件组成的重要“基石”, 针对材料本身进行 TRPL 甚至是显微 TRPL 的表征, 有利于评估其材料质量及缺陷。

**关键词:** 半导体材料; 荧光寿命; 载流子; 显微光致发光

CIGS 是 Copper indium gallium selenide 的缩写, 中文简称铜铟镓硒, CIGS 是由 IV 族化合物衍生而来。CIS 是一种直接带隙的半导体材料, 其能隙为 1.04 eV (77 K), 当掺入适当的 Ga 以替代部分 In 成为  $\text{CuInSe}_2$  和  $\text{CuGaSe}_2$  的固溶晶体为  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ , 薄膜的禁带宽度可在 1.04-1.7eV 范围内调整。

另外其光吸收系数高达  $10^5\text{cm}^{-1}$ , 是已知的半导体材料中光吸收系数高的, 对于太阳能电池基区光子的吸收、少数载流子的收集 (即对光电流的收集) 是非常有利的条件。这就是 CdS/CuInSe<sub>2</sub> 太阳能电池 ( $39\text{ mA/cm}^2$ ) 具有这样高的短路电流密度的原因。电池吸收层的厚度可以降低到 2-3 $\mu\text{m}$ , 大大降低原材料的消耗。目前由 NREL 记录的高转换效率为 20% 左右。



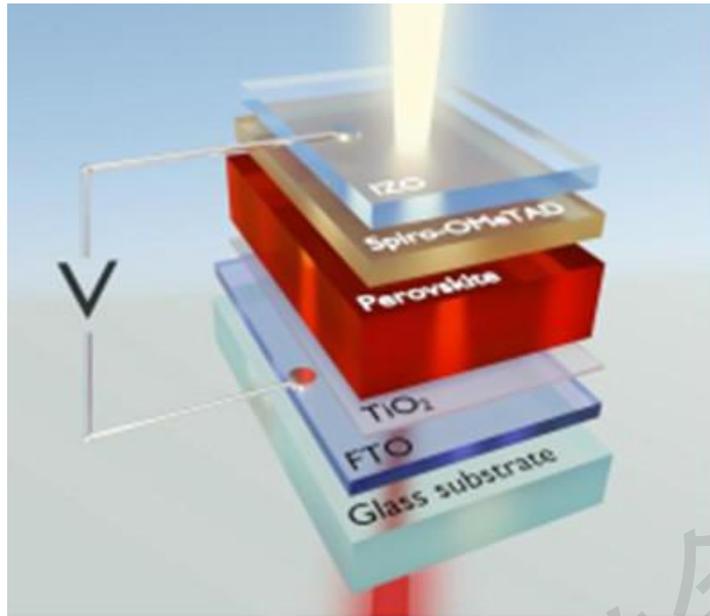
CIGS 基太阳能电池的典型架构

**CZTS** 是 Copper zinc tin sulfide 的缩写, 组分为:  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , 中文简称铜锌锡硫电池, 铜锌锡硫化合物为一种直接带隙半导体, 可用于薄膜太阳能电池的吸收层。禁带宽度为 1.4-1.5eV。基于此类材料还衍生出 CZTSe 和 CZTSSe, 与 CIGS 有类似的光学和电学性能。目前其转换效率仍远低于 CIGS 和 CdTe, 实验室目前记录的效率是 11.0% 基于 CZTS 和 12.6% 基于 CZTSSe。



**CZTSSe 基太阳能电池的典型架构**

**PSCs** 是 Perovskite Solar Cells 的简称, 中文简称钙钛矿型太阳能电池, 钙钛矿是对活性层材料的结构统称, 经典的材料是卤化铅甲胺( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  perovskites, 其中 X 代表卤族元素,  $\text{X}=\text{I,Br,Cl}$ )。其发展极为迅速, 光电转换效率在短短的 10 年间从 3.8% 到 25%, 更有各个领域的专家推出钙钛矿/硅基叠层太阳能电池, 钙钛矿/铜基薄膜叠层电池以及全无机钙钛矿型太阳能电池等多元化的基于“钙钛矿”概念的太阳能电池, 有望成为下一代太阳能电池的主力产品。



钙钛矿型太阳能电池的结构图

## 1 试验方法

### 1.1 半导体薄膜电池的光致发光（以下简称 PL）及时间分辨光致发光（以下简称 TRPL）表征意义

#### 1.1.1 铜基半导体薄膜太阳能电池在 PL 表征意义—表征材料带隙：1-1.5(2)eV

材料通过掺杂之后，会呈现不同的 PL 图谱（不同的带隙），对于研究材料的物理机理（直接带隙、间接带隙、缺陷）具有基本及重要的表征意义。

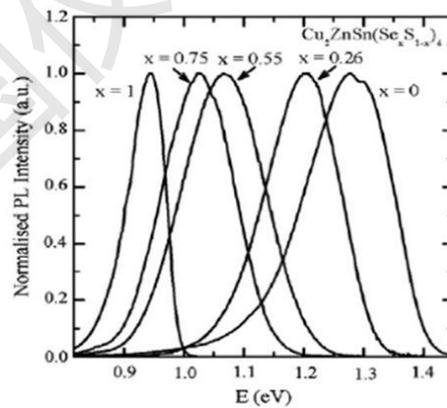
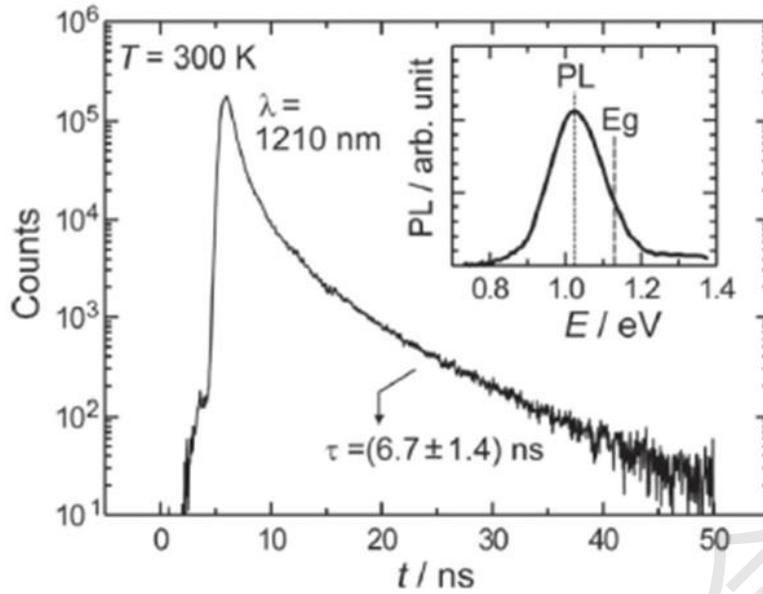


Fig. 3. Normalised low-temperature photoluminescence spectra of the  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_4$  solid solutions with different Se/S concentration ratios. A nearly linear shift of the PL emission towards higher energies with increasing S concentration was observed up to a total value of 0.4 eV.

#### $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_4$ 薄膜的 PL 图谱

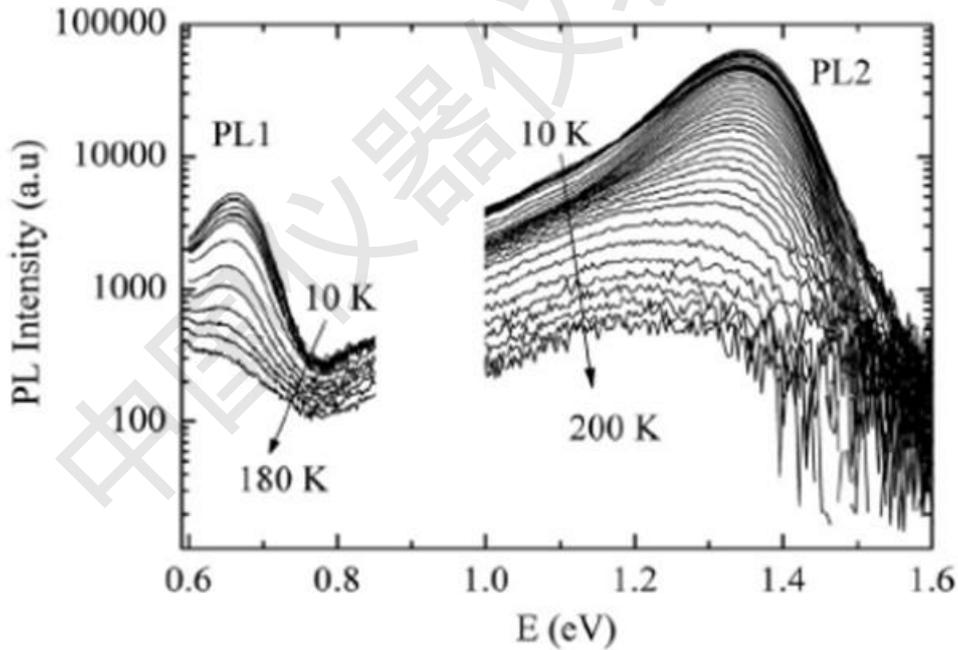
TRPL（时间分辨光致发光）表征意义—测量少数载流子寿命，推算载流子扩散长度。



**Figure 6.** Time-resolved photoluminescence (PL) for device C1. Inset: The PL spectrum, with a peak that occurs at a smaller energy value than the bandgap (as determined from the EQE curve).

用 TRPL 的方式测试 CZTSSe 的少子寿命

TDPL (温度依赖光致发光) 表征意义—变温 PL 看材料的缺陷



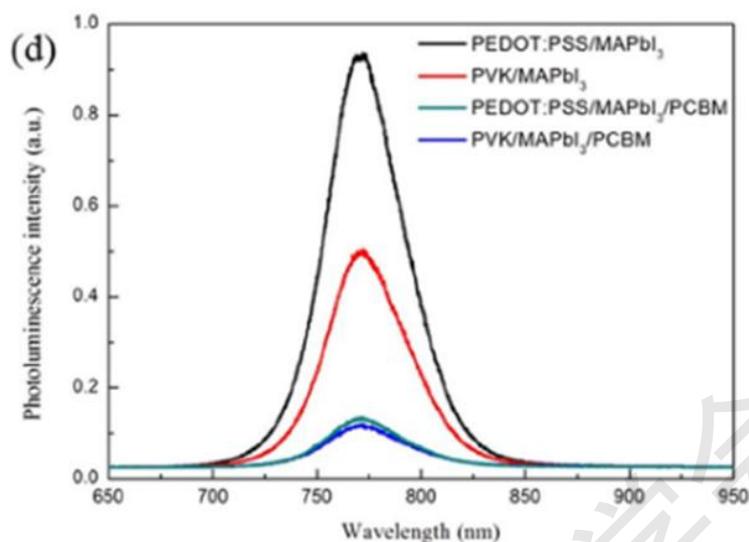
**Fig. 3.** Temperature dependence of the PL spectra of CZTS polycrystals.

CZTS 多晶的温度依赖 PL 图谱

1.1.2 钙钛矿太阳能电池在显微 PL 表征意义—表征材料的响应及器件荧光猝灭特性

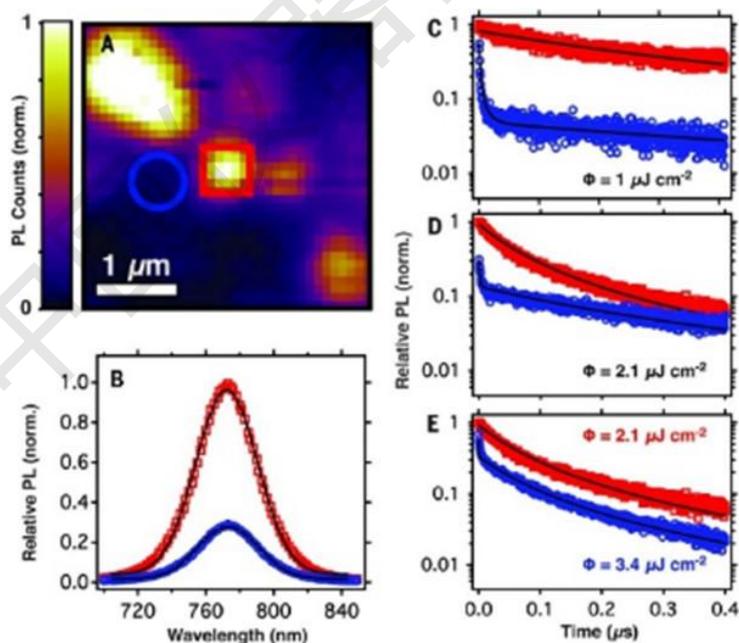
测钙钛矿太阳能电池器件的荧光强度，此时还有参与工作的电子传输层和空穴传输层，很多课题组都会研究替换电子/空穴传输层的材料，来提高对电子/空穴的抽取，此时就产生

荧光猝灭，荧光强度衰减，荧光寿命减短，IPCE 提高；由于显微 PL 具备足够高的灵敏度，可以明显区分荧光猝灭后的强度变化；



PVK 与不同传输层组成的异质结的 PL 图谱

对于半导体薄膜太阳能电池，荧光寿命的表征有助于研究载流子扩散长度/距离，而在钙钛矿型太阳能电池里，钙钛矿半导体层作为器件组成的重要“基石”，针对材料本身进行 TRPL 甚至是显微 TRPL 的表征，有利于评估其材料质量及缺陷。

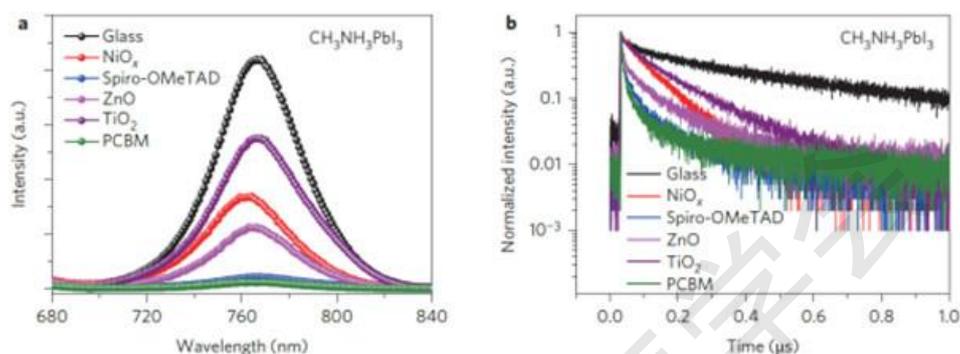


CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>(Cl) 薄膜的荧光成像及取点 PL&TRPL 测量

载流子重组过程，即自由电子-空穴发光是钙钛矿太阳能电池里最常被研究的，也是最直接关乎其性能的过程<sup>[6]</sup>。平面异质结钙钛矿太阳能电池除了钙钛矿层具有强大的光电性能，还需要电子传输层和空穴传输层为电子和空穴提供了独立的运输通道。组成的结构又分

为 n-i-p 型和 p-i-n 型两种，其中钙钛矿层分别与电子传输层和空穴传输层形成两个界面，在这两个界面上实现电子和空穴的快速分离。通过 PL 相对强度（或是量子产率）以及 TRPL 的衰减时间变化，可以佐证通过替换电子传输层、空穴传输层材料，电子空穴被快速抽取，IPCE 得以改良的结果。

测钙钛矿太阳能电池器件的寿命，此寿命在几十几百纳秒，以皮秒脉冲激光器搭配时间相关单光子计数器（TCSPC），可以完美覆盖亚纳秒到 10 $\mu$ s 时间尺度的荧光寿命测量。



用 PL 和 TRPL 反馈 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 与不同材料传输层的相互作用

### 1.1.3 PL mapping 测量功能

配置电动位移台及阵列探测器如 CCD，看材料生长缺陷，便于研究制备工艺的改善；

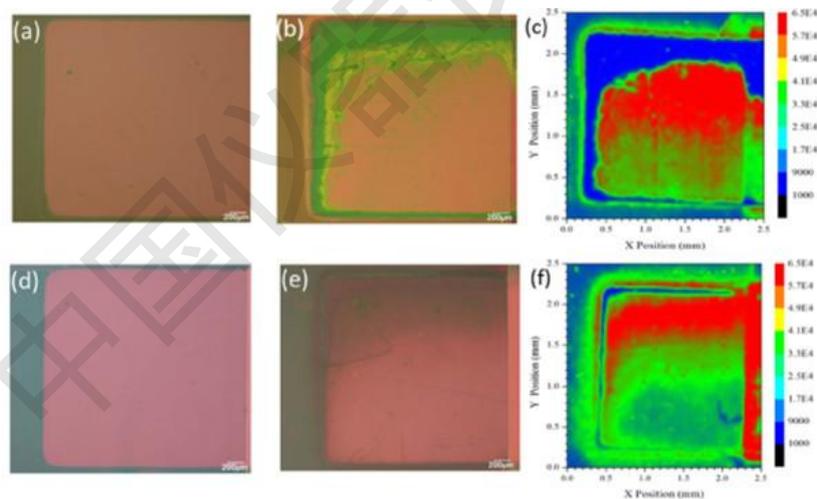


Fig. 9. Optical images of unsealed perovskite solar cells cast on PEDOT:PSS and stored in ambient condition for (a) 0 day, (b) 30 days. And perovskite solar cells cast on PVK stored for (d) 0 day, (e) 30 days. Panels (c) and (f) are PL mapping images of panel (b) and (e), respectively.

图 c,f 分别为面板 b,e 的 PL Mapping

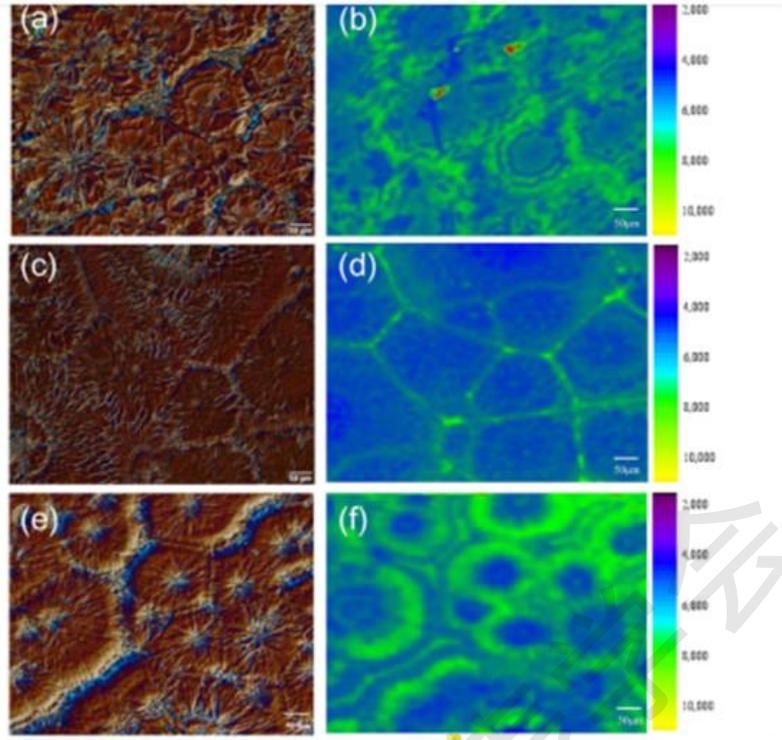


Fig. 3. Optical images (a, c, e) and PL Mapping (b, d, f) of perovskite films processed with different amount of IPA. DMSCl:CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>:IPA volume ratios are 3:7:0 (a and b), 3:7:0.5 (c and d), 3:7:0 (e and f). Image sizes are 1 × 1 mm<sup>2</sup>. Pixels (c) and (d), (e) and (f) are sampling the same area respectively, while (a) and (b) are not due to irregular patterns on the surface that prevent the identification.

图 a,c,e 为光学图像，图 b,d,f 为分别对应的 PL Mapping

## 2 显微 PL 系统

应用于薄膜电池 PL 及 TRPL 测试的显微 PL 系统



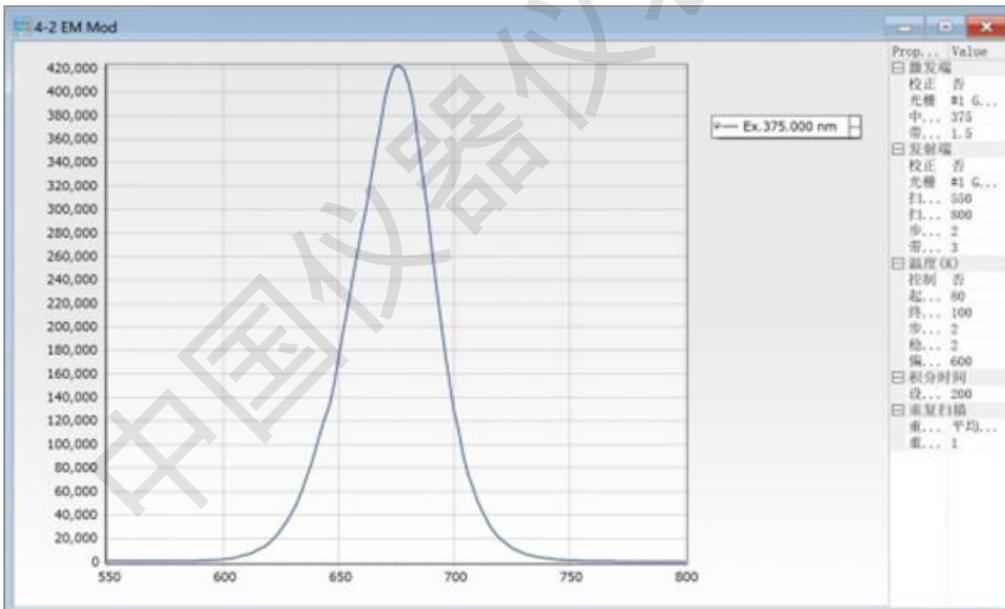
## 2.1 配置表

配置&功能	推荐配置及参数
显微 PL 光谱仪	显微 PL 光谱仪主机包含： 1) 显微光路模块，带内置（空间）光路、外置（空间）光路、光纤耦合输入，标配 10X、50X、100X 显微物镜，三维可调载物台； 2) 样品监视 CCD， $\leq 1\mu\text{m}$ 的成像空间分辨率； 3) 320mm 焦距科研级影像校正光谱仪； 4) 紫外-可见 TE 制冷型 PMT，光谱范围 200-870nm；
稳态 PL 激发源	单模连续激光器：405nm、450nm、532nm、633nm；
瞬态 PL 激发源	脉冲激光器：405nm、450nm、532nm、633nm；
变温 PL 用低温恒温器	4K 显微低温恒温器，4-300K，闭循环；
	65K 显微低温恒温器，温度范围：65-500K，开循环，液氮制冷；
近红外扩展探测器	紫外可见近红外 TE 制冷型 PMT，光谱范围：200-950nm；
近红外扩展探测器	近红外 TE 制冷型 PMT，光谱范围：950-1700nm；（部分铜基薄膜电池需要）
PL/EL mapping 配置	基于高光谱相机的线推扫，速度快； 高光谱相机的推荐配置： ①可见-近红外高光谱相机，光谱范围：400nm-1000nm，像素：1392*1040，USB2.0，0 度制冷 CCD，2.8nm 光谱分辨率； ②NIR 高光谱相机，光谱范围：900-1700nm，像素：320*256，USB2.0 接口，5nm 光谱分辨率；
	基于显微 PL 系统配合电动位移台进行逐点扫描，探测器可选： ①CCD 阵列探测器：200-1100nm； ②InGaAs 阵列探测器：800-1700nm；

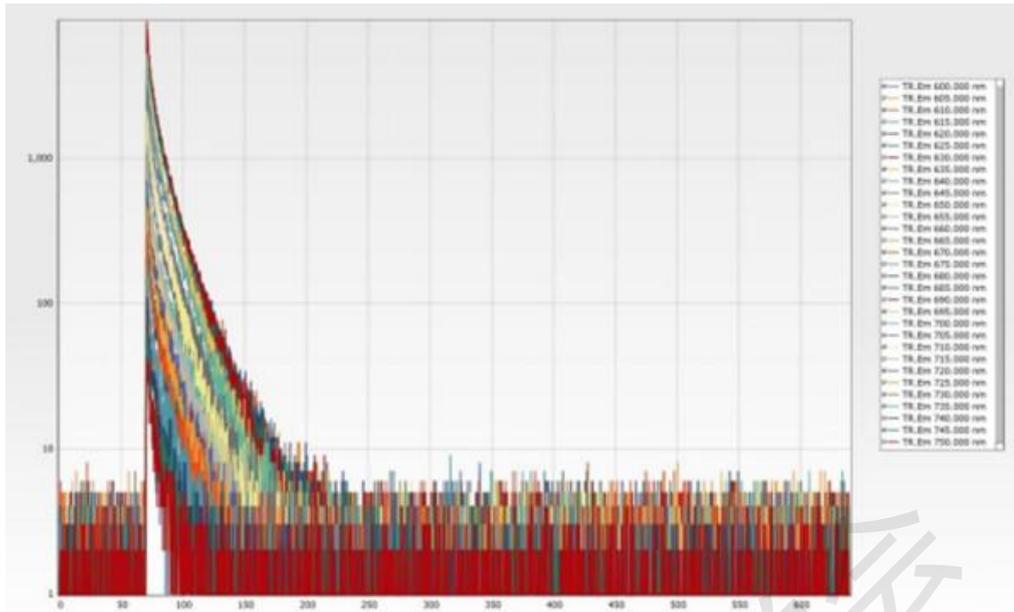
## 2.2 试验结果



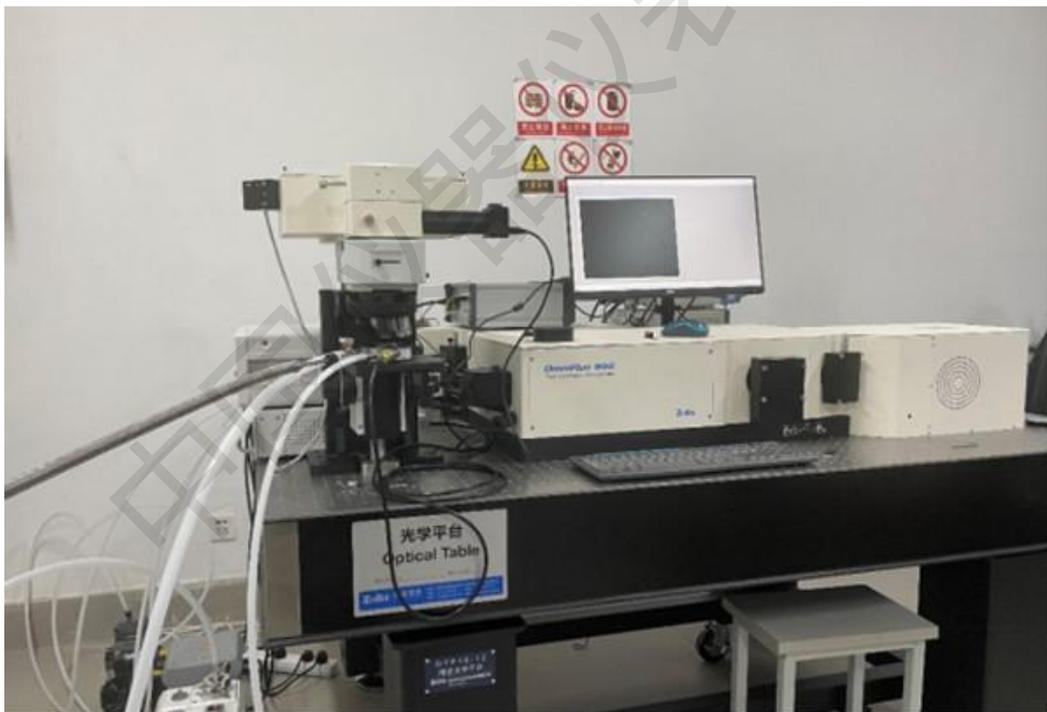
客户安装的设备



钙钛矿电池 PL 测试数据

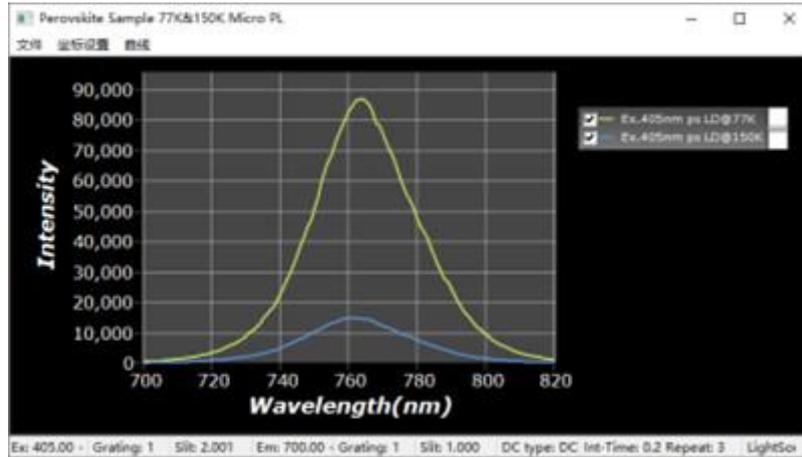


钙钛矿电池 TRPL 测试数据



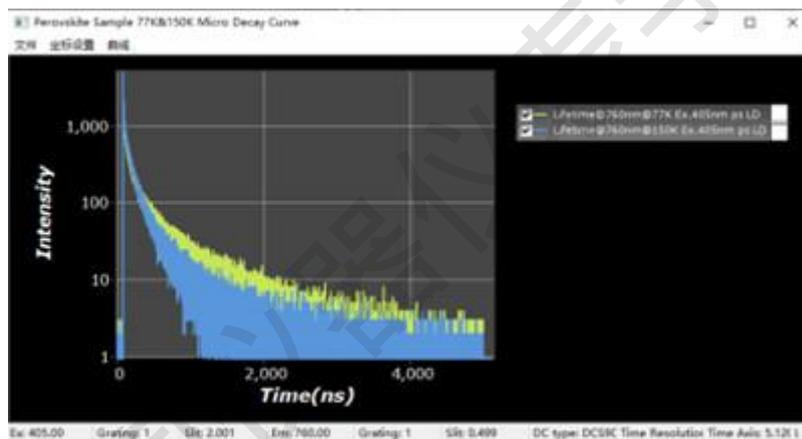
主机 OmniFluo990 为核心光谱采集，405nm ps 脉冲激光器耦合显微光谱模块实现微区的 PL 和 TRPL，77K 显微低温样品台（温控范围：77.2-300K，液氮为冷媒）提供变温测量环境。

卤化物钙钛矿材料的显微稳态 PL 测量



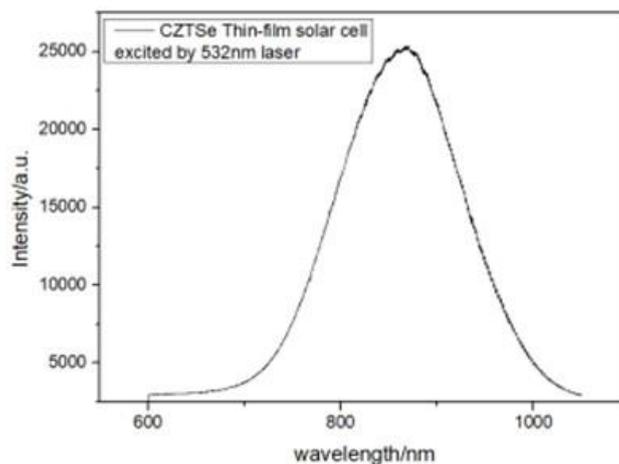
激发源：405nm ps 激光二极管，产生主峰在 760nm 左右的发射峰。其中在 77K 温度下主峰是 763nm，86000 信号强度，在 150K 温度下主峰是 761nm，15000 信号强度。温度从 77K 到 150K，峰位蓝移了 2nm，并且信号降低了。

### 卤化物钙钛矿材料的显微 TRPL 测量



激发源：405nm ps 激光二极管，在 77K 和 150K 温度条件下监测 760nm 发射的寿命衰减曲线。通过右图的对比也可以清晰的发现，150K 的衰减明显快于 77K 的衰减。

### 铜锌锡硒电池的显微 PL 测试



参考文献:

- [1] M.Grossberg,J.Krustok,J.Raudoja,K.Timmo, M. Altosaar, T. Raadik.Photoluminescence and Raman study of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$  monograins for photovoltaic applications. *Thin Solid Films*,2011,519(21):7403-7406.
- [2] Todorov, Teodor K,Tang, Jiang,Bag, Santanu,Gunawan, Oki,Gokmen, Tayfun,Zhu, Yu,Mitzi, David B. Beyond 11% Efficiency: Characteristics of State-of-the-Art  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  Solar Cells[J].*Advanced Energy Materials*,2013,3(1):34-38.
- [3] M. Grossberg, T. Raadik, J. Raudoja, J. Krustok,Photoluminescence study of defect clusters in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  polycrystals[J].*Current Applied Physics*,2014,14(3):447-450.
- [4] Liyan Yang, Yu Yan, Feilong Cai, Jinghai Li, Tao Wang.Poly(9-vinylcarbazole) as a holetransport material for efficient and stable inverted planar heterojunction perovskite solar cells[J].*Solar Energy Materials and Solar Cells*.2017,163:210-217.
- [5] Dane W , disquieted, Sarah M , et al. Solar cells. Impact of microstructure on local carrier lifetime in perovskite solar cells.[J]. *Science (New York, N.Y.)*, 2015,34(6):34-38.
- [6] 王福芝,谭占鳌,戴松元,李永舫.平面异质结有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池研究进展,物理学报,2015, 6(3):78-82.
- [7] You, J., Meng, L., Song, TB. et al. Improved air stability of perovskite solar cells via solution-processed metal oxide transport layers. *Nature Nanotech*,2016,45(4):75–81.
- [8] Liyan Yang, Yu Yan, Feilong Cai, Jinghai Li, Tao Wang.Poly(9-vinylcarbazole) as a hole transport material for efficient and stable inverted planar heterojunction perovskite solar cells[J].*Solar Energy Materials and Solar Cells*.2017,163(5):210-217.
- [9] Xuan Liu, Xinxin Xia, Qiuquan Cai, Feilong Cai, Liyan Yang, Yu Yan, Tao Wang.Efficient planar heterojunction perovskite solar cells with weak hysteresis fabricated via bar coating[J].*Solar Energy Materials & Solar Cells*,2017,159 (3):412–417.