

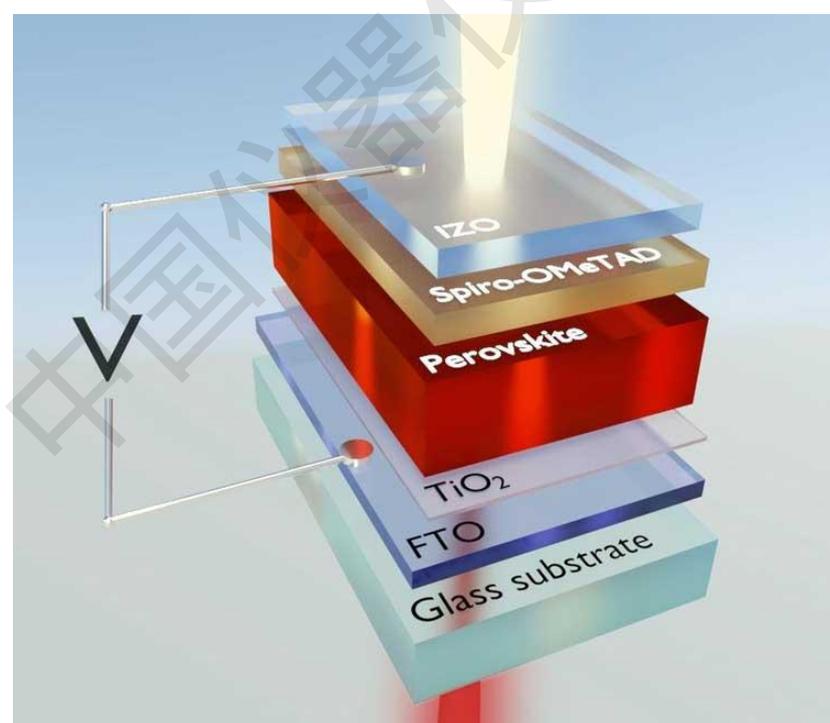
钙钛矿太阳能电池的 PL 及 TRPL 专用方案

(北京卓立汉光仪器有限公司, 北京 101102)

摘要: 钙钛矿太阳能电池是一种新结构的产品, 是利用钙钛矿型的有机金属卤化物半导体作为吸光材料的太阳能电池, 其发展极为迅速。本文主要介绍了钙钛矿型太阳能电池中作为器件组成的重要“基石”--钙钛矿半导体层的 TRPL 甚至是显微 TRPL 的表征方法, 帮助评估材料质量及缺陷。

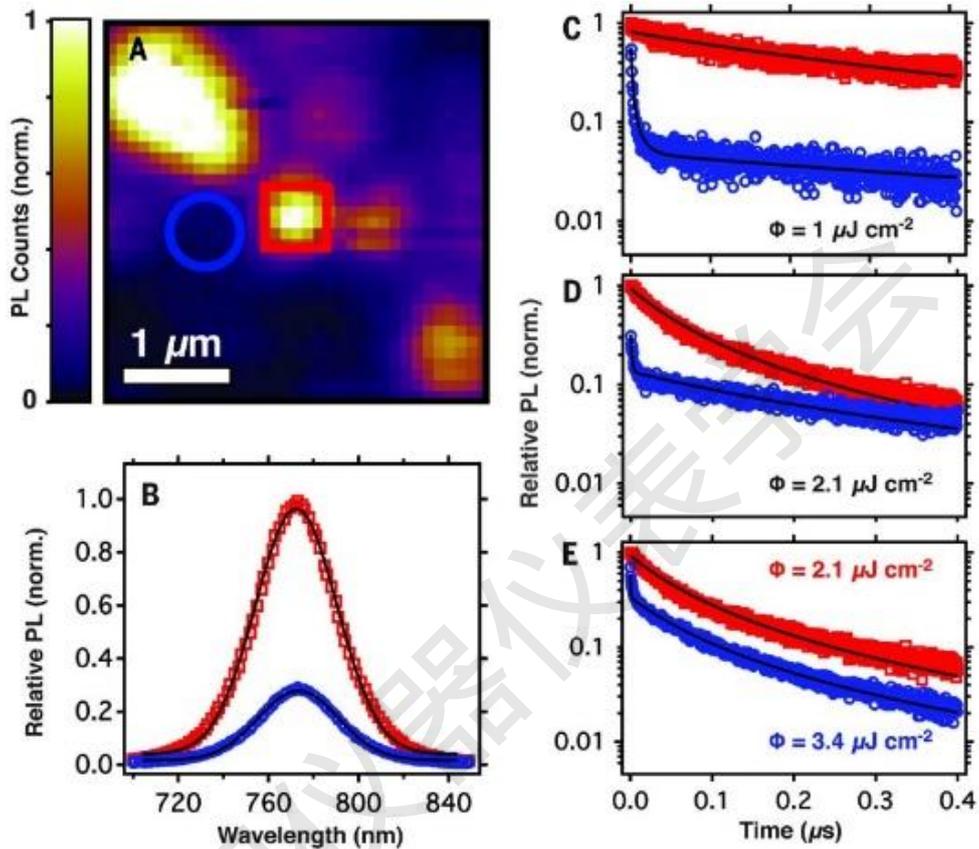
关键词: 钙钛矿; 太阳能电池; 半导体; TRPL

钙钛矿太阳能电池是一种新结构的产品, 是利用钙钛矿型的有机金属卤化物半导体作为吸光材料的太阳能电池, 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。



1 钙钛矿太阳能电池的 PL 及 TRPL 表征意义

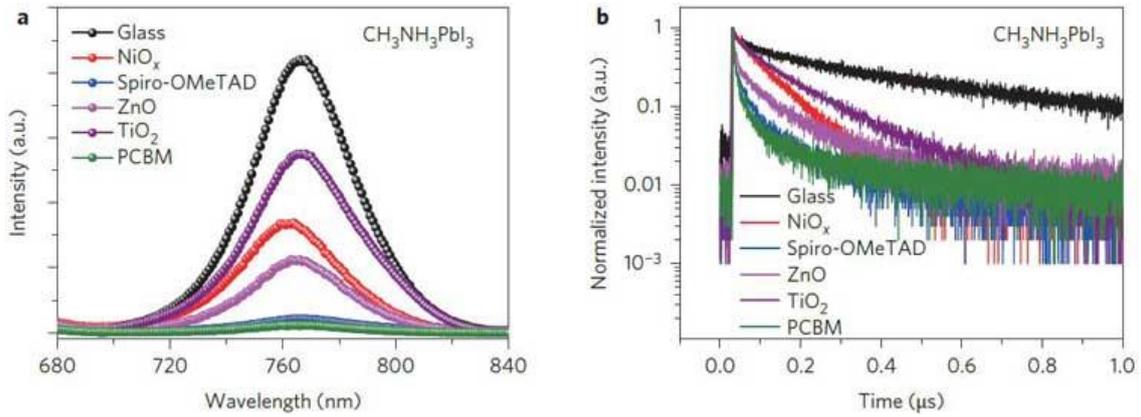
1.1 对于半导体薄膜太阳能电池，荧光寿命的表征有助于研究载流子扩散长度/距离，而在钙钛矿型太阳能电池里，钙钛矿半导体层作为器件组成的重要“基石”，针对材料本身进行 TRPL 甚至是显微 TRPL 的表征，有利于评估其材料质量及缺陷。



CH₃NH₃PbI₃(Cl) 薄膜的荧光成像及取点 PL&TRPL 测量

1.2 载流子重组过程

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常被研究的，也是直接关系到其性能的过程^[2]。平面异质结钙钛矿太阳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。



用 PL 和 TRPL 反馈 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 与不同材料传输层的相互作用

2 “量体裁衣”的 PL&TRPL 专用方案

钙钛矿型太阳能电池在蓝绿光波段都有较好的吸收，材料带隙主要集中在 1.6eV 附近，搭配蓝光激光器作为 PL 激发源即可轻松实现稳态 PL 采集。

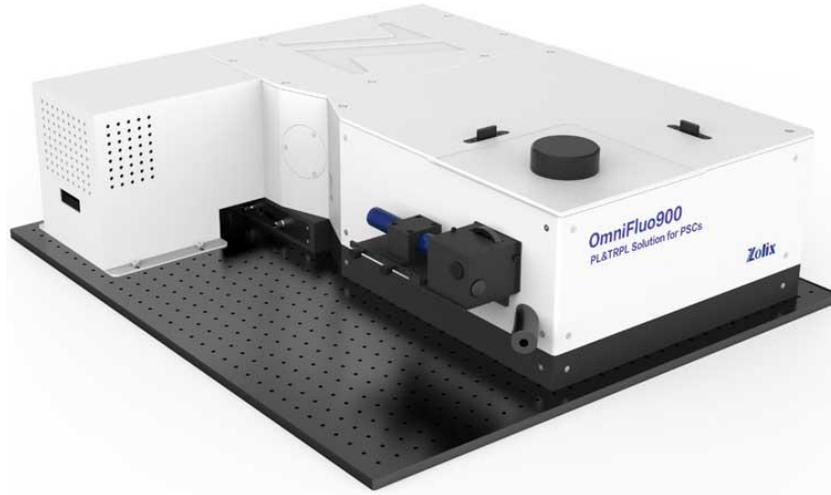
另外钙钛矿太阳能电池的荧光寿命衰减尺度主要覆盖亚纳秒到数微秒，以皮秒激光器作为激发源，结合 TCSPC(时间相关单光子计数)的时域测量方法，可实现光谱范围覆盖 470-870nm，时间尺度覆盖 100ps-10 μs 的 TRPL 测量。

3 方案特色

445nm 连续激光器，450nm 皮秒脉冲激光器作为激发源，保证激发效率的同时兼顾较宽波段的 PL 测量范围；

320mm 焦距影像校正光谱仪配置低噪声制冷型光电倍增管，毫无保留的科研级性能；高灵敏度 TCSPC 测量方法，纳秒微秒寿命尺度的经典选择；荧光寿命衰减曲线最高支持四阶指数拟合；低温光谱模块、显微光谱模块可选；

主机



钙钛矿电池专用 PL&TRPL 测试系统

附件



低温光谱测试样品台：
65-500K & 4K-300K



显微 PL 及显微 TRPL：通过显微可以做一些局部的测试
以及 PL mapping，表征半导体材料及器件的缺陷状况

4 常见问与答

问：Hi 卓立，我想请问我的体系有些带隙宽一些，能否选择波长短一些的激光器，价格会不会贵很多？

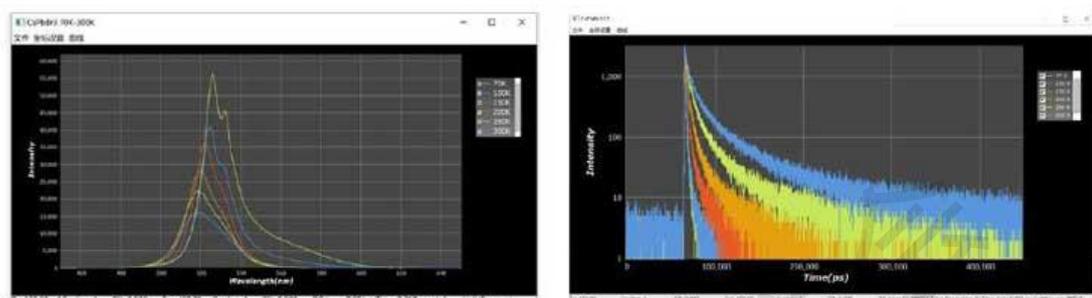
答：老师您好，目前我们选择的 450nm 左右这个激发波长是符合主流钙钛矿电池的 PL 和 TRPL 测量，如果您需要选择更短波长的还有例如 375nm 和 405nm 可选，尺寸一致直接可以用，完全没有问题，405nm 与 450nm 价格相当，375nm 会稍微贵一些喔。

问：我看你们上面还推荐了显微 PL 系统，跟你这次主推的系统有什么差别？我到底该如何选呢？

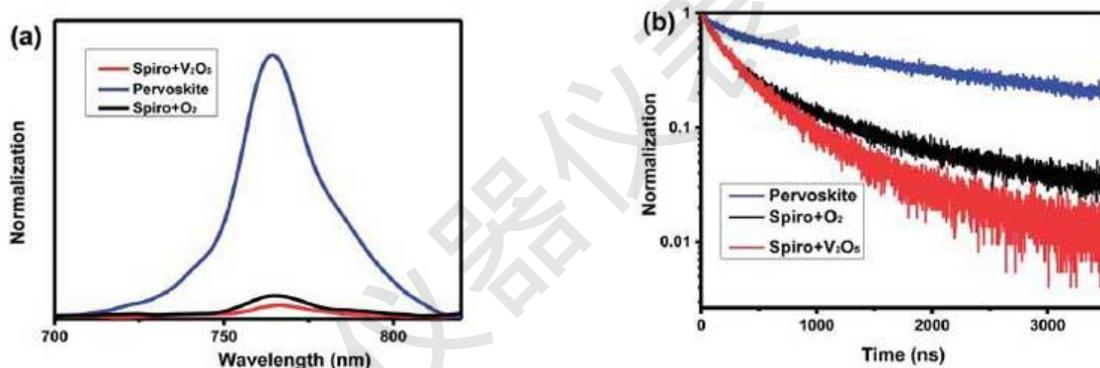
答：老师您好，您看得很仔细显微 PL 通过物镜聚焦，激发效率更高，收光角大，所以获取信号的能力远高于宏光路 PL 系统，还可以做微区 PL，PL mapping，性能优，价格高！是众多光电半导体材料如三五族半导体、二维材料等的 PL 测量的好选择。

但是钙钛矿电池具有极优的光电效应，毫不夸张的说，荧光信号很强，举个例子，现在钙钛矿电池效率做到 20%左右也是中上水平了，我们此次主推宏光路 PL 系统是完全可以满足测量的。事实上我们很难去量化 PL 信号，所以我们会以电池转换效率做参考，另外也可以做些样品验证。总而言之，显微 PL 肯定是更好！

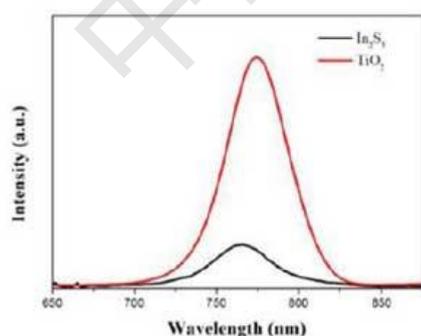
5 使用卓立汉光设备测试的数据



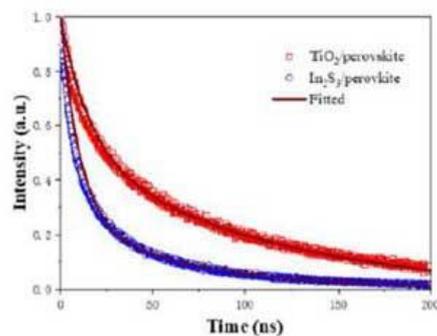
CsPbBr₃ 的变温 PL 及变温 TRPL 测量



V₂O₅ 掺杂剂补充于空穴传输材料 Spiro-Omitted, 调节空穴传输层的能级并有效地提升空穴传输性能^[4]



In₂S₃/perovskite 薄膜与 TiO₂/perovskite 薄膜的稳态 PL 光谱 (激发波长: 507nm)



通过 TRPL 反馈钙钛矿层分别与 In₂S₃ and TiO₂ 电子传输层异质结的相互作用结果 (激发波长: 507nm) ^[5]

参考文献:

- [1] 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.), 2015,45(4):23-27.
- [2] 王福芝,谭占鳌,戴松元等.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, 21(3):34-37.
- [3] You, J., Meng, L., Song, TB.et al. Improved air stability of perovskite solar cells via solution-processed metal oxide transport layers. Nature Nanotech,2016,23(4):65-69.
- [4] High performance and stable perovskite solar cells using vanadic oxide as a dopant f or spiro-OMeTAD[J]. Journal of Materials Chemistry A,2019,7(21):13256-13264.

中国仪器仪表表学