

摘要

钙钛矿太阳能电池迅速发展,其光电转换效率从2009年的3.80%提升至目前的25.73%。同时钙钛矿太阳能电池还有着制备流程简单、原材料廉价等优势。因此,钙钛矿太阳能电池已成为能源行业中的研究热点。随着制备技术的发展和钙钛矿材料体系的进步,钙钛矿太阳能电池的结构从最初的染料敏化结构逐步发展到目前的平面异质结结构,以实现高开路电压和高光子吸收率,但钙钛矿太阳能电池仍然存在以下问题:(1)在钙钛矿太阳能电池进行伏安特性测试时,测得伏安特性曲线会因扫描方向和速度的改变而改变,产生迟滞效应,导致钙钛矿太阳能电池的真实效率难以获得;(2)平面结构中缺少介孔层,引起钙钛矿膜层的形貌难以控制而出现各种缺陷,导致钙钛矿太阳能电池性能和稳定性随制备面积增加而下降。这些缺点限制了钙钛矿太阳能电池的发展。针对迟滞效应,尽管目前研究表明迟滞效应可能源于钙钛矿材料内部的离子迁移,然而传统的检测手段基本仅针对钙钛矿薄膜而无法对钙钛矿太阳能电池内的离子迁移进行无损表征。同时,针对钙钛矿太阳能电池缺陷的检测手段,如光致发光(Photoluminescence, PL)和电致发光(Electroluminescent, EL)也仅能对缺陷分布进行表征,无法获得缺陷种类及其动力学特点。因此需要开发一种新的检测技术,能够对钙钛矿太阳能电池中迟滞效应、缺陷种类及其动力学特点进行准确表征与分析。本文的相关研究工作以瞬态光电检测技术和微扰检测技术为基础,研究与开发新型无损和定量表征分析技术,实现钙钛矿太阳能电池中的迟滞效应、缺陷种类及其对应载流子动力学特点的检测,为突破钙钛矿太阳能电池效率测试误差大、大面积制备缺陷复杂的瓶颈提供理论与技术支持。

主要研究内容和结果如下:

1. 针对现有瞬态光电检测中高能量激光对钙钛矿太阳能电池的损伤问题,通过研究钙钛矿活性层的光响应特性,引入发光二极管和半导体激光器作为检测过程中的偏置光和脉冲光;两种光源结合,开发了新型瞬态光电微扰检测技术。通过研究钙钛矿太阳能电池载流子运动的特性,匹配了该检测技术所对应半导体激光器输出的脉冲宽度和信号的采样频率;通过研究光与半导体相互作用的微扰原理,确定了该检测技术中半导体激光器的输出功率。最终完成了瞬态光电微扰检测平台的搭建,实现了以低能量瞬态微扰的方式对钙钛矿太阳能电池中的载流子运动特性进行检测的技术。

2. 针对钙钛矿太阳能电池中离子迁移难以进行定量表征的问题,研究了平面异质结钙钛矿太阳能电池内离子迁移的过程及其对载流子运动的影响,明确了利用瞬态微扰检测技术定量提取差分电容用以检测离子迁移的方法:利用已搭建的瞬态光电微扰检测平台,通过控制偏置光的输出光功率,调制钙钛矿太阳能电池内载流子寿命和浓度,检测钙钛矿太阳能电池中与离子迁移直接相关的差分电容量,从而得到了迟滞效应中离子迁移的电荷量。检测结果表明,随着辐照度的提升,离子迁移程度增加,当光强度达到 700 W/m^2 时,甲基氨基碘化铅钙钛矿太阳能电池中离子迁移的浓度达到 $5.23 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^2$,实现了钙钛矿太阳能电池中迟滞效应的离子迁移电荷的定量表征。

3. 为解决钙钛矿太阳电池高密度缺陷种类判别及其动力学特点难以表征的问题,研究了不同缺陷对钙钛矿太阳电池内载流子运动影响的特点;在瞬态光电微扰检测技术的基础上,进一步开发了载流子时空过程的瞬态微扰检测技术。通过控制瞬态光电微扰检测空间分辨率,检测钙钛矿太阳电池不同区域内载流子浓度和寿命,提取和对比各区域内载流子运动的时间信息,得到了待测钙钛矿太阳电池的高密度本征点缺陷、表面缺陷和晶界缺陷的分布。应用该检测技术对相关器件进行测试,发现:(1)钙钛矿太阳电池内存在由缺陷引起的横向电场,这是大面积钙钛矿太阳电池短路电流下降的主要原因;(2)钙钛矿太阳电池内的离子迁移存在浓度差,其浓度差与缺陷种类相关;(3)钙钛矿太阳电池高密度的本征点缺陷会对短路电流密度造成影响,降低太阳电池的总电流输出。

本文的工作对钙钛矿太阳电池内迟滞效应的改善和缺陷密度的控制提供了检测技术支持,有助于钙钛矿太阳电池及晶体硅-钙钛矿叠层太阳电池的研发和生产,推动钙钛矿太阳电池检测技术的产业化应用。

关键词: 钙钛矿太阳电池; 瞬态光电检测; 微扰; 离子迁移; 缺陷分布

Abstract

Perovskite solar cells (PSCs) have developed rapidly with the power conversion efficiency increased from 3.80% in 2009 to 25.73% at present. At the same time, PSCs have the advantages of simple preparation process and low cost. Therefore, PSCs have become a research hotspot in the energy industry. With the development of preparation technology and the progress of perovskite material system, the structure of PSCs has gradually developed from the original dye-sensitized structure to the current planar heterojunction structure, achieving high open-circuit voltage and strong photon absorption. However, the PSCs with planar structure are still facing following shortcomings: (1) When the voltage-ampere characteristic of perovskite solar cells is tested, the measured voltage-ampere characteristic curve will change due to the change of scanning direction and speed, resulting in hysteresis effect, which is difficult to obtain the real efficiency of perovskite solar cells; (2) The lack of mesoporous layer increased the roughness of the morphology of perovskite film, resulting in the decline of the performance and stability of perovskite solar cells with the increasement of active area. These shortcomings limit the development of PSCs. For the hysteresis effect, although the current research shows that the hysteresis effect may originate from the ion migration in the perovskite material, the traditional detection methods are basically aimed at the perovskite film and cannot carry out nondestructive characterization of the ion migration in the PSC. At the same time, the detection methods for defects in PSC, such as photoluminescence (PL) and electroluminescence (EL), can only characterize the defect distribution, and cannot obtain the defect type and dynamic properties. Therefore, it is necessary to develop a new detection technology that can accurately characterize and analyze the hysteresis effect, defect types and dynamic characteristics of PSCs. The relevant research work in this thesis is based on the transient photoelectric detection technology, research and develop new non-destructive and quantitative characterization analysis technology, realize the detection of hysteresis effect, defect types and dynamic characteristics in perovskite solar cells, and provide theoretical and technical support for breaking through the bottleneck of large efficiency test error and complex defects in large area preparation of perovskite solar cells.

The main research contents and results are as follows:

1. For the damaging intensity of laser output, the photoresponse of perovskite materials was carefully investigated, then I have introduced a combined solution with LED and semiconductor laser which tuned bias and pulse light for the photon excitation. To match the drop time of the semiconductor laser and the sampling frequency of the signal corresponding to the detection technology, the characteristics of the carrier movement of perovskite solar

cells was carefully investigated. In order to obtain the output power of semiconductor lasers in detection technology, the perturbation principle of light semiconductor interaction was studied. Finally, I completed the establishment of transient photoelectric perturbation detection, and realized the technology of detecting the carrier motion characteristics in perovskite solar cells by low energy transient perturbation.

2. For the difficulty in characterizing ion migration of perovskite solar cells, the process of ion migration in planar heterojunction perovskite solar cells and the influence of ion migration on carrier motion was investigated, then I have introduced a method for quantitatively extracting differential capacitance to detect ion migration by using transient perturbation detection technology. In order to obtain the charge amount of the ion migration in the hysteresis effect, the established transient photoelectric perturbation detection platform was used, the carrier lifetime and concentration in the perovskite solar cell are modulated by controlling the output optical power of bias light, and the differential capacitance directly related to the ion migration in the perovskite solar cell is detected. The test results show that the degree of ion migration increases with the increase of irradiance. When the light intensity reaches 700 W/m^2 , the concentration of ion migration in MAPbI_3 -based perovskite solar cells reaches $5.65 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^2$, the quantitative characterization of the amount of ionic migration charge of hysteresis effect in perovskite solar cells has been realizing.

3. For the identification of high-density defect types and dynamic characteristics in perovskite solar cells, the effect of different defects on carrier motion in perovskite solar cells was investigated, then I have developed the transient disturbance detection technology for carrier space-time processes based on the transient photoelectric disturbance detection technology. To obtain the high-density intrinsic point defects, surface defects, and grain boundary distribution of the perovskite solar cells, the carrier concentration and lifetime of different regions of perovskite solar cells was characterized and contrasted by controlling spatial position of transient photoelectric perturbation. Using this detection technology to test relevant devices, it was found that: (1) there was a transverse electric field caused by defects in perovskite solar cells, which is the reason for the decrease of short-circuit current in large area perovskite solar cells; (2) The concentration difference of ion migration in perovskite solar cells is related to the defect type; (3) The high-density intrinsic point defects of perovskite solar cells will affect the short-circuit current density and reduce the total current output of the solar cells.

Keywords: perovskite solar cell; transient photoelectric detection; perturbation; ion migration; defect distribution

目 录

第一章 绪论.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 光伏发电原理.....	2
1.3 钙钛矿太阳电池及其研究现状	4
1.4 瞬态光电检测技术及其研究现状	7
1.5 本文的研究内容与意义.....	9
第二章 瞬态光电微扰测试平台	11
2.1 瞬态光电微扰检测平台的基本原理	11
2.1.1 瞬态光电检测的基本原理.....	11
2.1.2 微扰技术的基本原理.....	14
2.2 瞬态光电微扰检测平台的研制	15
2.2.1 瞬态光信号的产生.....	15
2.2.2 微扰光信号的注入.....	17
2.2.3 瞬态光电微扰测试的监测控制方法.....	18
2.3 本章小结.....	24
第三章 钙钛矿太阳电池差分电容的瞬态微扰检测技术及应用	25
3.1 差分电容的瞬态微扰检测原理	25
3.2 差分电容的瞬态微扰检测方法	27
3.3 差分电容的瞬态微扰检测结果	28
3.4 差分电容的瞬态微扰检测应用	30
3.5 本章小结.....	32
第四章 钙钛矿太阳电池载流子时空过程的瞬态微扰检测技术及应用	33
4.1 载流子时空过程的瞬态微扰检测原理	33
4.2 载流子时空过程的瞬态微扰检测方法	35
4.2.1 载流子时空过程瞬态微扰检测硬件的实现	35
4.2.2 载流子时空过程瞬态微扰检测软件的实现	42
4.3 载流子时空过程的瞬态微扰检测结果	49
4.4 载流子时空过程的瞬态微扰检测应用	52
4.5 本章小结.....	56
第五章 总结与展望	57
5.1 总结.....	57
5.2 创新点.....	58
5.3 不足与展望.....	58

参考文献.....	60
-----------	----

第一章 绪论

1.1 研究背景

能源，是可产生能量或可做功的资源的总称，是经济增长、社会发展、技术进步、国家安全保障的重要物质基础，是现代经济社会发展的动力源泉。能源的开发和有效利用程度以及人均消费量是生产、科技和生活发展水平的重要标志^[1]。随着人类社会的快速发展，对能源的使用日益增加，从 1965 年到 2021 年，如图 1-1（a）所示，世界不可再生能源（煤炭，石油、天然气等）总消耗量从 155.88 EJ（十万亿焦耳）增长至 595.15 EJ，平均年增长率高达 2.4%^[2]，其中石油、煤、天然气等化石能源占据能源消耗的主体地位；在 2021 年分别占据一次能源消耗总量的 30.9%，26.9%和 24.4%^[2]。我国经济发展迅速，对能源的需求增长速度高于世界平均增长速度，如图 1-1（b）所示，从 1965 年至 2021 年，一次能源总消耗量从 5.53 EJ 增长至 157.65 EJ^[2]。在 2021 年，中国一次能源消耗总量占据世界一次能源消耗总量的 26.5%，是世界最大能源消耗国，其中煤炭在中国能源结构中占主导地位^[2]。显然，当前能源结构为世界带来了能源危机。对于全世界而言，化石能源的储量已捉襟见肘，各种化石能源将在 200 年内迅速枯竭^[3]，若保持现有的能源结构不变，化石能源的枯竭必将导致世界经济危机。

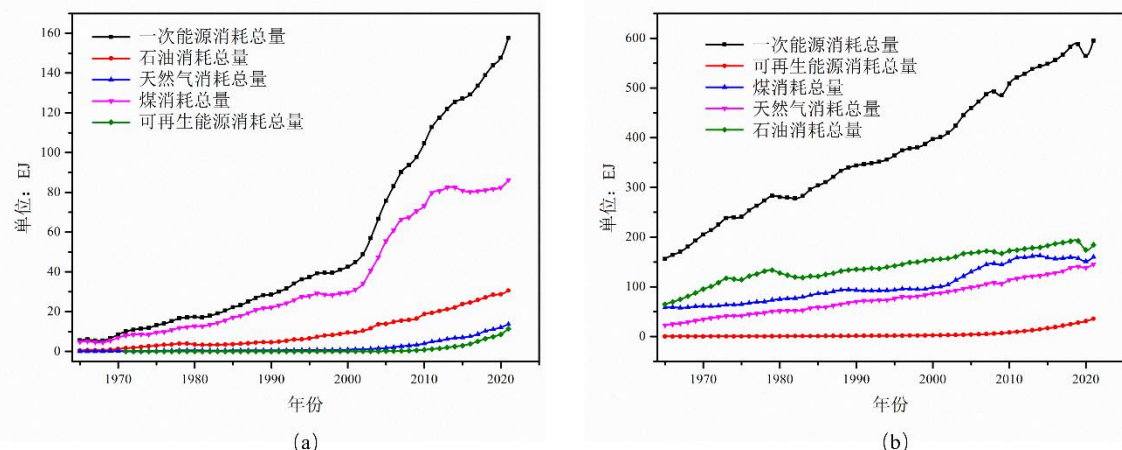


图 1-1 能源消耗情况^[2] (a) 世界历年来能源消耗；(b) 中国历年能源消耗

同时，化石能源的过度使用也会带来严重的环境问题。化石能源在开采和使用的过程中会排放大量温室气体，如二氧化碳和甲烷，这将使温室效应增强，导致全球气候变暖，导致极端天气频发。2022 年，上海最高气温高达 40.9 °C^[4]；同年，英国首都伦敦气温首次突破 40 °C，葡萄牙、西班牙部分地区温度甚至高达 46.3 °C，极端高温不断刷新历史上限^[5]。

从中国的分布格局来看，“富煤贫油少气”的资源特点，导致我国油气能源供给难以满足消费需求，需要依赖能源进口^[6]。随着能源需求的增加，油气进口量不断增大，我国能源对外依存度逐渐上升。在 2019 年，我国油、气对外依存度分别达到 72%、43%，严重影响了我国能源稳定供给和国家经济安全保障^[7]。同时，大量煤炭的使用带来了大量的二氧化硫和烟尘排放，是我国大气污染的主要来源。

为应对当前能源结构带来的能源危机,开发高效、可再生的清洁能源势在必行。2015年,联合国在可持续发展峰会上通过了 17 个可持续发展目标 (Sustainable Development Goals, SDGs), 其中第七项和第十三项分别是经济适用的清洁能源和气候行动。中国作为一个负责的大国,为全人类共同发展的目标做出了重要贡献,事实上,自 2011 年以来,中国对可再生能源消耗的累计增长率显著高于化石能源消耗累计增长率, GDP 碳强度也有了显著下降^[2]。2020 年 9 月 22 日,国家主席习近平在第七十五届联合国大会上宣布,中国力争 2030 年前二氧化碳排放达到峰值,努力争取 2060 年前实现碳中和目标^[8]。2021 年 12 月,我国提出了“十四五”能源领域科技创新规划来支撑“碳达峰”、“碳中和”目标,引领清洁低碳、安全高效的能源体系建设^[9]。

进入 21 世纪之后,我国开始大力发展清洁能源,经过十几年的进步,我国已完成了世界最大清洁发电体系的建设。近年来我国可再生能源消耗占世界可再生能源消耗比不断上升,2020 年我国可再生能源开发利用规模达 6.8 亿吨标准煤,居世界第一,减少 CO₂ 排放量约 17.9 亿吨。可再生能源发电量为 2.2 万亿千瓦时,占全社会用电量的 29.5%,发电装机总规模 9.3 亿千瓦,占装机比重 42.4%^[2]。总体来讲,我国整体可再生能源利用水平不断提升,发电成本不断下降,多项技术位于世界前列^[10]。

目前,在众多清洁能源中,我国装机速度最快、应用范围最广的种类是光伏发电。我国光伏发电量飞速增长,据统计,我国 2022 年前十个月光伏新增装机同比增长 98.7%,规模已刷新历年同期光伏新增装机量的历史纪录。截至 2022 年底,光伏发电并网装机容量达到 3.6 亿千瓦,连续 8 年稳居全球首位^[11]。

当前,我国光伏领域多项技术位居世界第一,不断刷新电池效率世界纪录,光伏产业占世界主导地位,为世界提供了超过 90%的硅片、超过 70%的晶体硅电池及光伏组件^[12]。光伏产业已成为我国最具有核心竞争力的新兴产业之一,而光伏发电也将成为我国主要的发电方式之一。

近年来,光伏产业高速发展,其对太阳电池的转换效率也提出了更高的要求。基于此,我国也进入了研究更高效、更廉价的新型光伏器件的新时代。

1.2 光伏发电原理

光伏发电系统,是指利用光伏电池的光生伏特效应,将太阳辐射能直接转换成电能的发电系统。而太阳电池是光伏发电系统的核心。

在本征半导体中掺入某些微量元素作为杂质,可以使半导体的导电性发生显著变化,掺入的杂质主要是三价或五价元素。掺杂后的半导体称为杂质半导体,一般分为 N 型半导体和 P 型半导体。

以传统晶体硅电池为例,在一块完整的硅片上,采用不同的掺杂工艺,使其一边形成 N 型半导体,一边生成 P 型半导体,在 P 区和 N 区结合处会产生一层薄离子层,这个薄离子层形成的空间电荷区为 PN 结。当太阳光照射到带有 PN 结半导体的表面时,PN 结两侧产生与势垒电场相反的光生电动势,这也就是光生伏特效应。当太阳电池外接负载时,正负电荷流经负载进行复合,就形成了光生电流,如图 1-2 所示。

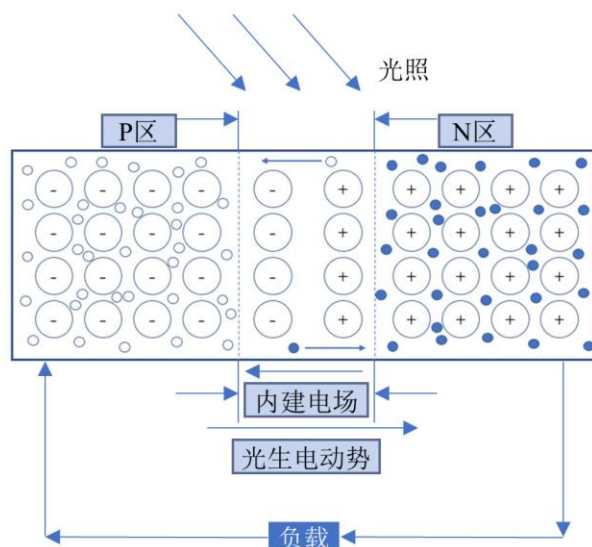


图 1-2 光伏发电原理

太阳电池测试标准要求，在测试过程中，太阳电池必须位于光谱为 AM1.5G 且光源辐照度为 100 mW/cm^2 的模拟太阳光下。测试后得到的伏安特性曲线中，当负载等于 0 时（即负载两端的压差， $\Delta V_{load}=0$ ）得到的电流值是为短路电流(I_{SC})。通过短路电流，可以对短路电流密度 (J_{SC}) 进行计算，其公式为：

$$J_{SC} = \frac{I_{SC}}{A} \quad (1-1)$$

其中 A 为面积，短路电流密度主要受到入射光强度和材料吸收带隙影响。

根据爱因斯坦光电理论，携带能量大于材料禁带宽度的光子越多，激发的光电子越多，短路电流密度越大。因此，短路电流密度 (J_{SC}) 还可以通过理论进行计算，公式为：

$$J_{SC} = \int E(\lambda) EQE(\lambda) \frac{q\lambda}{hc} d\lambda \quad (1-2)$$

其中， λ 为波长， $E(\lambda)$ 为标准太阳光谱的辐照度分布， $EQE(\lambda)$ 为外量子效率， h 为普朗克常数， c 为光速。

在伏安特性测试中，当电流等于 0 时，测得的电压值为开路电压 (V_{OC})，其理论计算公式为：

$$V_{OC} = \frac{KT}{q} \ln \left(\frac{J_{SC}}{J_0} + 1 \right) \quad (1-3)$$

其中， K 为玻尔兹曼常数， T 为温度， q 为电子电量， J_0 为反向饱和电流。

通过公式 (1-3) 可以看出， V_{OC} 的大小受到 J_0 的调控，而 J_0 与载流子复合相关，因此， V_{OC} 值会受到界面性能、电荷复合、各层级材料间的能级差影响。

在伏安特性曲线上，曲线的最大输出功率点为 P_m ，该点的电压和电流为最佳工作电压和最佳工作电流，即 V_m 和 I_m 。填充因子 (FF) 也是太阳电池的一个重要指标，它可由公式 (1-4) 计算，

$$FF = \frac{I_m V_m}{I_{sc} V_{oc}} \quad (1-4)$$

填充因子越高，太阳电池的质量越高。

能量转换效率则为太阳电池最大输出功率与太阳电池上入射光的总功率之比，是太阳电池的电池质量和技术水平的重要参数，其计算公式为：

$$\eta = \frac{V_m I_m}{P_{in}} = \frac{V_{oc} I_{sc} FF}{P_{in}} \quad (1-5)$$

随着各种技术的发展，各种太阳电池技术都在不断提升，美国国家可再生能源实验室（National Renewable Energy Laboratory, NREL）统计了当今世界各种太阳电池的效率发展情况，如图 1-3 所示。目前单晶硅太阳电池最高效率已高达到 27.6%^[13]。同时，在图 1-3 中也可以看出，钙钛矿太阳电池出现的时间较晚，2009 年首次研发^[14]，2013 年才出现在 NREL 的 Best Research-Cell Efficiencies（最高实验室电池效率）图中，然而其效率发展迅速，十四年来从 3.8% 已发展到现在的 25.7%，其与晶体硅太阳电池进行叠层的太阳电池效率更是高达 31.3%^[15]，成为了太阳电池中的研究热点。

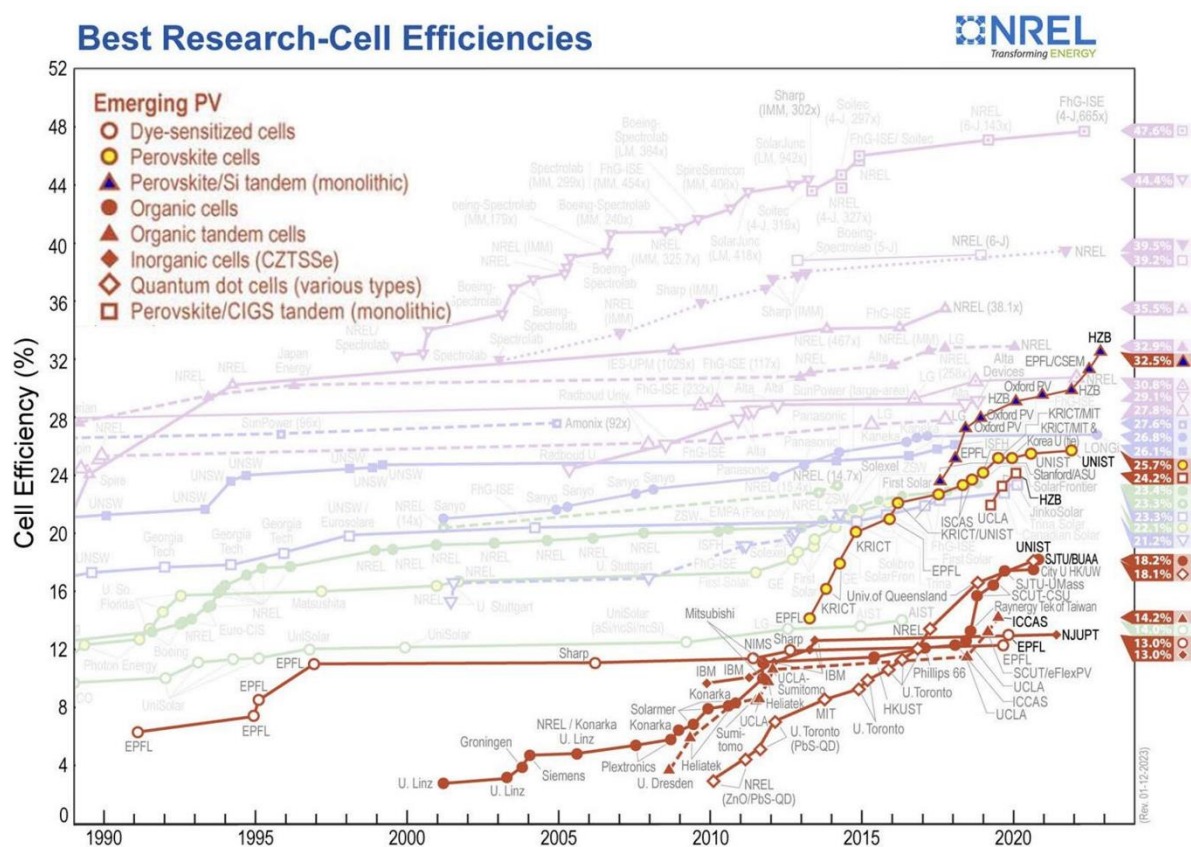


图 1-3 美国国家可再生能源实验室发布的最佳电池效率研究^[13]

1.3 钙钛矿太阳电池及其研究现状

钙钛矿材料在光伏领域应用的历史可以追溯到 1956 年，人们第一次在 BaTiO_3 中发现了光电流^[16]，后来人们也在 LiNbO_3 等材料中发现了光伏效应^[17]，然而这些发现主要与空间电荷在晶体表面形成的内建电场，即铁电效应有关。这些研究获得的效率都很低，大多远低于 1%，因此没有受到人们的重视。随着卤素钙钛矿材料（分子通式为 ABX_3 ，其中 X 可以为 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- ）受到重视， KPbI_3 等无机钙钛矿材料首次作为光伏材料被报道，它的吸收带隙与太阳光谱相匹配（直接带隙 1.4-2.2 eV），然而当时并没有实际的太阳电池被制备出来。2009 年，人们首次以 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ， $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 作为染料

敏化太阳电池的敏化剂，该染料敏化电池光电转换效率约为 4%^[14]。但是这种电池采用了液态电解液，钙钛矿材料会在电解液中逐渐溶解，因此电池的寿命很短。到了 2012 年，以 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 为钙钛矿材料的太阳电池实现了 9.7% 的光电转换效率^[18]，引起了人们的广泛关注。一年后，钙钛矿太阳电池就实现了 15% 的光电转换效率^[19]，被《Science》评为年度十大科技进展^[20]。到目前为止，钙钛矿太阳电池的效率已达到 25.7%^[13]。

如上文所述，最初的钙钛矿太阳电池由染料敏化电池演化而来，效率仅有 3.8%，尽管 Nam-Gyu Park 优化了钙钛矿薄膜的制备工艺和电解液的构成^[21]，然而由于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 易溶于极性溶剂，使得这种使用液态电解液的钙钛矿太阳电池稳定性非常差。为改善该问题，Michael Grätzel 使用 spiro-OMeTAD 作为空穴传输材料，制成了固态钙钛矿太阳电池^[18]，其效率超过 9%。这种结构的钙钛矿太阳电池如图 1-4 (a) 所示，由下到上分别是导电玻璃、电子传输层、 TiO_2 多孔层、钙钛矿层、空穴传输层和金属电极 (Au)，其中 TiO_2 多孔层作为骨架，起到制成钙钛矿材料和传输电子的作用。Henry J. Snaith 通过改善介孔材料，将钙钛矿太阳电池的效率提升到了 10.9%^[22]。韩宏伟教授使用多孔 TiO_2 和 ZrO_2 作为双层骨架层，使用混合阳离子型钙钛矿作为吸收层，将太阳电池效率提升到 12%^[23]，推动了介孔型钙钛矿太阳电池发展。然而在这种结构中，部分空穴传输材料会填充在 TiO_2 多空层和钙钛矿层之间的孔洞中，使得部分 TiO_2 与空穴传输层直接接触，导致漏电流的产生，因此，介孔型钙钛矿太阳电池短路电流较低。

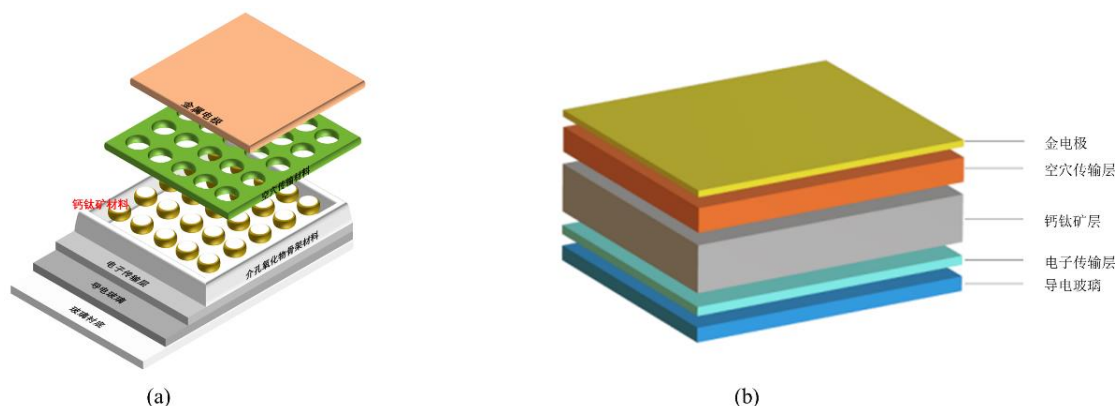


图 1-4 (a) 介孔结构钙钛矿太阳电池；(b) 平面异质结钙钛矿太阳电池

随着对钙钛矿材料的深入了解，人们发现钙钛矿材料具有优越的载流子传输性能，Lioz Etgar 简化了钙钛矿太阳电池的结构，将 TiO_2 制备于透明电极上，使其与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 形成平面异质结，其中 TiO_2 作为电子传输层， $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 作为光吸收层，并兼顾空穴传输功能，不再单独使用空穴传输材料，无空穴传输层平面异质结钙钛矿太阳电池应运而生^[24]。在此基础上，Henry J. Snaith 将钙钛矿材料直接制备在 TiO_2 致密层上，引入 spiro-OMeTAD 作为空穴传输层，制成了第一个 N-I-P 型平面异质结钙钛矿太阳电池^[25]。与介孔结构钙钛矿太阳电池相比，这种结构的钙钛矿太阳电池（图 1-4 (b)）机构简单，为未来实现叠层结构的太阳电池提供了可能。同时，这种结构的钙钛矿太阳电池，钙钛矿层的厚度可以做得比较厚，既可以吸收足够多的光子，也可以有效运输载流子，实现较高的开路电压。

然而平面异质结钙钛矿太阳电池的性能受制于钙钛矿膜层的质量。由于介孔层的缺失，钙钛矿薄膜的形貌难以控制，使得器件的重复性较差，且易于出现各种缺陷，这使得大面积钙钛矿太阳电池的发展受到限制。

同时，人们发现对平面异质结钙钛矿太阳电池进行伏安特性测试时，测得的光电转换效率会因扫描方向和速率的改变而发生改变。通常情况下，在反向扫描（由开路电压点向零电压点扫描）时可以获得较大的填充因子，因此得到较高的光电转化效率，而正向扫描（由零电压点向开路电压点扫描）时填充因子较小，其光电转化效率相对于反向扫描偏低；而且这种现象也与扫描速度相关，扫描速度越快，正反扫的差异越大^[26]。这种钙钛矿太阳电池的电流电压特性曲线在正向与反向扫描条件下不重合的现象，称为迟滞现象，如图 1-5 所示。这种现象使得器件真实的效率难以取得，是一直困扰钙钛矿太阳电池发展的原因之一。目前关于迟滞问题的原因，广泛讨论和研究提出了几种机制，其中包括铁电效应^[27]和离子迁移^[28]。

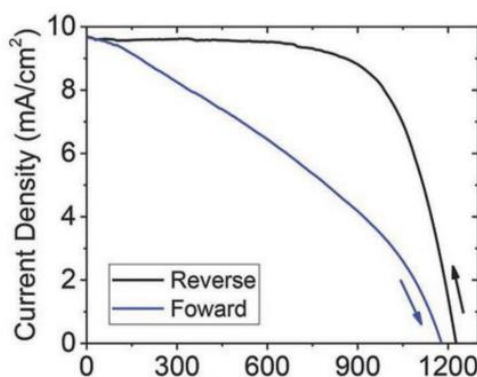


图 1-5 钙钛矿太阳电池中的迟滞现象^[25]

铁电效应假说认为钙钛矿太阳电池的光生载流子会在晶胞的边界区域构建电荷传输带，该传输带的路径会受极化子偏转影响。因此，在不同扫描状态的电场中，极化子发生偏转，导致电荷传输带的路径发生变化，宏观上表现为迟滞效应。而离子迁移假说认为缺陷的存在会使电性相反的离子扩散到缺陷位置填补晶格，当施加定向的扫描电压时，带电离子与缺陷就会定向漂移，改变肖特基势垒强度，进而形成迟滞效应。随着理论的发展，人们认为钙钛矿材料在室温下不是铁电体，铁电行为可能来源于压电或电化学行为，因此铁电性已逐渐被排除在钙钛矿型太阳电池迟滞效应的原因之外，而最近的研究和实验表明，电荷俘获、缺陷和离子迁移在钙钛矿型太阳电池的迟滞效应中起着重要作用^[29-31]。

Atul Kumar 进行的研究表明，钙钛矿吸收层中的离子迁移是钙钛矿太阳电池中观察到的电流密度-电压 (J - V) 迟滞的原因之一^[32]。为了进一步连接离子迁移，Jiangjian Shi 引入了一个外部偏置电压，并在他们的实验中调制电池的电荷和电场，最终证明了离子迁移产生的缺陷扩大了迟滞差^[33]。Simone Meloni 向钙钛矿型太阳电池施加了不同的偏置电压，并测量了不同条件下钙钛矿太阳电池的 J - V 曲线^[34]，进一步证明，迟滞效应的出现与离子迁移有关，与铁电效应无关。与载流子迁移不同，离子迁移主要依赖于离子的惰性，因此，在调制太阳电池内部的电场时，离子电流比载流子电流慢。为了克服钙

钛矿太阳能电池的迟滞现象，首先要加深对迟滞现象的理解，因而，人们期望对钙钛矿型太阳能电池中离子迁移的准确表征。

Zhuo Kang 提出，开尔文探针力显微镜（Kelvin probe force microscopy, KPFM）可以检测钙钛矿太阳能电池中的离子迁移（图 1-6（a））^[35]。同时，Jae S. Yun 分离并收集了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜晶界上的电荷，通过使用开尔文探针力显微镜和导电探针原子力显微镜（Conducting Atomic Force Microscope, c-AFM），研究了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2/\text{FTO}$ /玻璃异质结结构的钙钛矿太阳能电池中的离子迁移，如图 1-6（b）、图 1-6（c）所示，证实了晶界在有效收集载流子中的有益作用^[36]。Ding Changzeng 通过飞行时间-二次离子质谱法（Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry, TOF-SIMS）直接观察到了 Ag^+ 和 I^- 迁移，如图 1-6（d）所示，发现滞后效应与 Ag^+ 和 I^- 迁移有关^[37]。

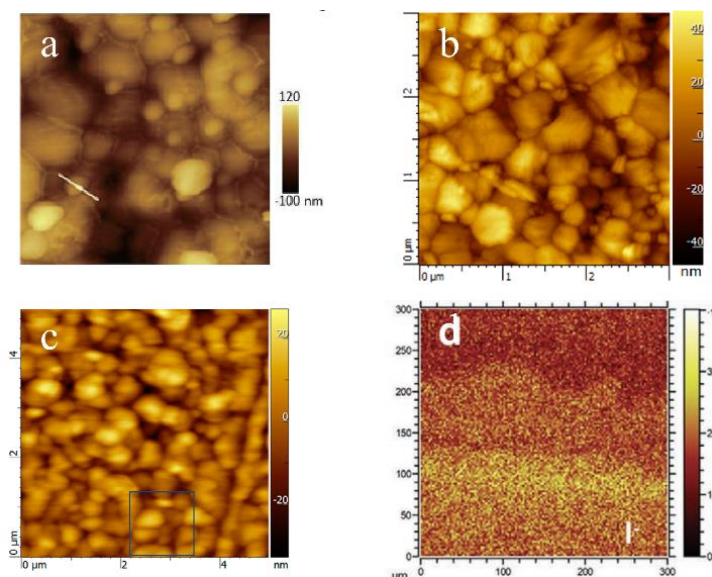


图 1-6 钙钛矿太阳能电池离子迁移的表征

- (a) Zhuo Kang 使用 KPFM 对钙钛矿薄膜中的离子迁移进行检测^[35];
- (b) 和 (c) Yun 通过 KPFM 和 c-AFM 检测钙钛矿薄膜中的离子迁移^[36];
- (d) Ding Changzeng 通过 TOF-SIMS 观察到碘离子的迁移^[37]

尽管开尔文探针力显微镜、导电探针原子力显微镜和飞行时间-二次离子质谱法可以检测到钙钛矿薄膜中的离子迁移。然而，这些检测有以下几个不足：(1) 与钙钛矿薄膜不同，钙钛矿太阳能电池有自己的功能层，如空穴传输层、电子传输层、金属阴极和导电玻璃^[19]，上述这些检测是接触测量，难以测量封装的钙钛矿太阳能电池；(2) 钙钛矿是离子晶体，解离能低，接触测量很难消除钙钛矿晶体上的潜在应力，导致测量结果不准确；(3) 这些测量方法仅能发现钙钛矿层中的离子迁移现象，很难对离子迁移进行定量研究，无法详细解释离子迁移。总的来说，基于钙钛矿薄膜的表征方法很难定量表征钙钛矿太阳能电池内的离子迁移。于此同时，平面异质结钙钛矿电池中钙钛矿膜的形貌难以控制导致易于产生各种缺陷，使得钙钛矿太阳能电池的发展受到限制，因此，需要有更精细的检测方法，对钙钛矿太阳能电池中的离子迁移和缺陷进行表征。

1.4 瞬态光电检测技术及其研究现状

瞬态光电压、瞬态光电流测试技术（本文中统称为瞬态光电测试技术）是瞬态检测技术的一种，常用于研究太阳电池中载流子运输和重组过程。该技术基于对入射光线的信号调制，利用瞬态测量方法，用脉冲激光激发与准费米水平直接相关的太阳电池，并测试开路电压（ V_{oc} ）^[38]，通过对开路电压的瞬态响应进行计算，提取超快时间尺度内（微秒至纳秒时间尺度）半导体器件内载流子运动信息。

瞬态光电技术的应用最早可追溯到 1957 年。E. O. Johnson 以电火花隙为光源，如题 1-7(a) 所示，在微秒范围的时间尺度内探索了多种半导体少数载流子的寿命^[39]。1996 年，J. Hlavka 和 R. Svehla 以发光二极管为光源，如图 1-7(b) 所示，将瞬态光电技术的时间尺度缩减为 100 ns^[40]，这一举措推动了瞬态光电技术的快速发展。随着引入具有超快频率的脉冲激光器作为光源，瞬态光电技术的时间分辨率快速提高。2004 年，B. Mahrov 使用瞬态光电技术，对空穴半导体和电子半导体的电荷注入方式进行了研究，如图 1-7(c) 所示，发现不同半导体类型会导致电荷注入方式不同^[41]。V. Duzhko 则将瞬态光电技术引入太阳电池领域，对晶体硅和染料敏化太阳电池的电导进行了研究^[42]。在此基础上，2010 年，Andrea Maurano 通过结合测量瞬态光电压（transient photovoltage, TPV）和电荷抽取（charge extraction, CE）得到了有机太阳电池的载流子密度^[43]。2011 年，Tracey M. Clarke 通过瞬态光电压和线性电荷提取法等瞬态光电方法测量了太阳电池中的载流子寿命，如图 1-7(d) 所示^[44]。2020 年，Li Yiming 对瞬态光电测试在钙钛矿太阳电池领域的研究取得了非常好的结果，揭示了如何使用瞬态光电测试对钙钛矿太阳电池内的电荷损失进行定量研究^[45]。

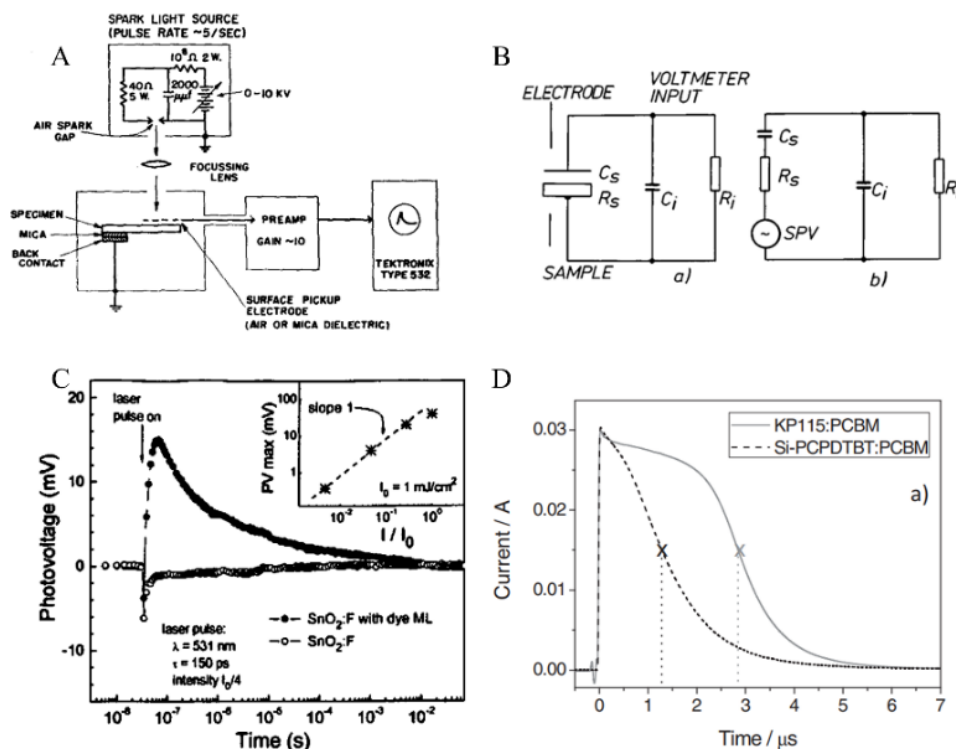


图 1-7 瞬态光电技术的发展与应用

- (a) 以电火花隙为光源的瞬态光电实验^[39]; (b) 以发光二极管为光源的瞬态光电检测^[40]
 (c) 表征半导体的瞬态光电压^[43]; (d) 提取半导体瞬态光电流^[44]

目前瞬态光电测试常使用固体激光器作为脉冲激光源，固体激光器体积较大，价格昂贵，且能量较高，在对钙钛矿太阳电池进行检测的过程中过高的能量会对钙钛矿太阳电池产生破坏，难以对钙钛矿太阳电池进行无损的重复表征。

由于在钙钛矿太阳电池中，迟滞的产生很可能来源于钙钛矿太阳电池内部的离子迁移，而离子迁移的过程和钙钛矿太阳电池内存在的缺陷必将对钙钛矿太阳电池内部载流子运动造成影响。与此同时，不同种类缺陷对载流子运动也将造成不同影响，使用瞬态光电技术对钙钛矿太阳电池进行检测，提取其内部载流子运动信息，进而可以对钙钛矿太阳电池内部离子迁移和钙钛矿太阳电池中存在的缺陷进行表征。因此，需要一种新的瞬态光电检测技术，对钙钛矿太阳电池进行无损表征。

1.5 本文的研究内容与意义

钙钛矿太阳电池的迟滞现象和其内部存在的缺陷目前已成为阻碍钙钛矿太阳电池发展的两大障碍。为了克服钙钛矿太阳电池的迟滞现象并控制钙钛矿太阳电池的缺陷数量，首先要明确产生迟滞现象和缺陷背后的机理，因此，人们期望对钙钛矿型太阳电池中离子迁移和缺陷种类进行准确表征。

从前文总结的研究现状可以看出，目前钙钛矿太阳电池的相关检测技术发展不足，尤其是离子迁移和缺陷的检测技术。这种检测技术的缺乏使得钙钛矿太阳电池研究中许多机理性的问题不清晰，限制了钙钛矿太阳电池产业化的进一步发展。科学界和产业界都希望开发一种可对钙钛矿太阳电池中离子迁移和缺陷进行无损重复检测的技术。

基于以上问题，本文在瞬态光电技术的基础继续开展研究，针对钙钛矿太阳电池的离子迁移与缺陷效应等问题，开发非接触快速测量的瞬态微扰光电检测技术，对钙钛矿太阳电池进行无损重复测试。

本论文的主要内容可以概述如下：

1. 对瞬态光电微扰测试技术中的瞬态测试技术和微扰测试技术的原理进行了研究，通过研究钙钛矿太阳电池的载流子运动学特性，根据瞬态和微扰原理，对瞬态光电微扰测试平台进行瞬态微扰测试所需的各部分参数指标进行确定，设计瞬态光电测试平台进行瞬态微扰测试所需各模块，并最终完成瞬态光电测试系统的搭建。
2. 通过研究差分电容瞬态微扰检测表征离子迁移的原理，基于瞬态光电微扰测试平台，设计差分电容提取实验，使用差分电容瞬态微扰检测技术对钙钛矿太阳电池进行了测试，提取不同辐照度下与钙钛矿太阳电池离子迁移程度相关的微分电容的值，并最终计算出不同辐照度下钙钛矿太阳电池离子迁移的电荷量。
3. 通过研究载流子时空过程的瞬态微扰检测技术表征钙钛矿太阳电池缺陷态分布的原理，对瞬态光电微扰测试平台进行改进使其可以进行载流子时空过程的瞬态微扰检测技术。基于改进后的瞬态光电微扰测试平台，设计了钙钛矿太阳电池缺陷表征实验，使用载流子时空过程的瞬态微扰检测技术对钙钛矿太阳电池进行表征，并使用表征结果，对钙钛矿太阳电池中高密度缺陷的分布和种类进行确定。

通过本论文的研究，确定了使用瞬态光电微扰测试技术对钙钛矿太阳电池内的载流子传输和复合过程进行表征的方法，对引起钙钛矿太阳电池发生迟滞效应的离子迁移进行定量计算，对钙钛矿太阳电池缺陷分布和缺陷种类进行表征。本研究对于钙钛矿太阳电池内的离子迁移的控制缺陷产生的研究有着重要意义，有助于加速钙钛矿太阳电池的产业化发展，有利于钙钛矿太阳电池的应用与推广。

第二章 瞬态光电微扰测试平台

载流子输运过程中的动力学性质对太阳电池的光电转换性能有重要影响。而载流子运动过程中会受到内建电场、缺陷杂质以及载流子自身特性的影响，进而在宏观中表现为电荷输运、抽取以及复合等电学行为。为了检测太阳电池体内电荷的运输、抽取以及复合等特性，本章对瞬态光电微扰测试平台展开了研究，以实现钙钛矿太阳电池的瞬态光电微扰测试，包含对瞬态光电微扰检测平台基本原理的分析，对瞬态光信号和微扰光信号实现的研究，以及对瞬态光电微扰测试平台的研制。

2.1 瞬态光电微扰检测平台的基本原理

2.1.1 瞬态光电检测的基本原理

稳态测试技术，如伏安特性测试，只能对待测样本的宏观时间特性进行探究，难以提取待测样本在超快尺度（微秒至纳秒时间尺度）内的信息。而太阳电池载流子的产生、运输、抽取、复合等过程的时间尺度往往在微秒、毫秒甚至纳秒级别，稳态测试技术难以对太阳电池内部载流子运动过程进行表征。因此，缩短观测的时间尺度($\lim t \rightarrow 0$)，在微观过程中检测载流子的动态特点是瞬态检测技术的目标。

瞬态光电检测技术，是指对光电器件施加一个瞬态光信号，检测光电器件对该信号瞬态响应。当检测样本为太阳电池时（如图 2-1 所示），太阳电池的系统输出为 I 和 V ，即输出电流和输出电压。

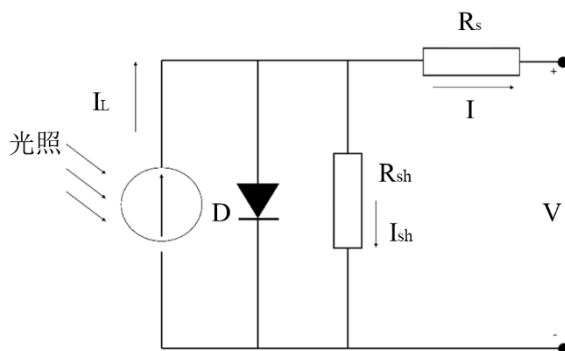


图 2-1 太阳电池等效电路

在瞬态光电检测中，输入的信号为脉冲光信号，其光功率以阶跃形式变化，如图 2-2 所示，其表达式为：

$$u(t) = \begin{cases} 0, & t \in (-\infty, t_1) \\ P, & t \in [t_1, t_2] \\ 0, & t \in (t_2, +\infty) \end{cases} \quad (2-1)$$

其中 P 为脉冲光功率， $u(t)$ 为光信号随时间变化的函数， t 为时间。

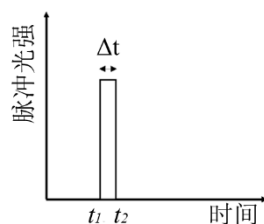


图 2-2 瞬态脉冲光信号

由于脉冲光的单个脉冲持续时间 Δt ($\Delta t = t_2 - t_1$) 较短, 相对于系统稳态辐照时间, 有 $\Delta t/t_{\text{稳态}} \rightarrow 0$, 太阳电池系统的响应相较于系统稳态时间趋近于 0, 故认为对该脉冲的响应为瞬态响应。

当太阳电池受到瞬态光信号激励时, 太阳电池系统输出的响应速度受到二极管渡越时间的限制。渡越时间, 即自由载流子穿越耗尽层时间。根据二极管的等效电路所示(如图 2-3 所示), 太阳电池系统的响应速度还受到太阳电池电容 C_d 和电阻 R_L 带来的电路上升/下降时间(输出电流从最大值的 10% 上升到 90% 所用的时间/输出电流从最大值的 90% 下降到 10% 所用的时间)影响。

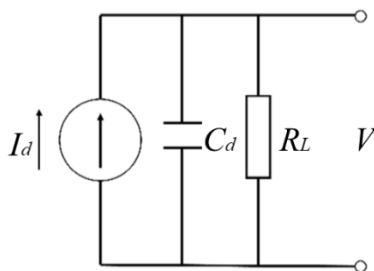


图 2-3 二极管等效模型

太阳电池系统输出电压/电流的升高, 本质是其内部载流子浓度的升高, 而载流子浓度升高使得电子空穴成对复合以及通过缺陷复合的概率升高, 因此, 在其响应过程中上升/下降速度逐渐减慢, 最后达到稳态, 如图 2-4 所示。由于其上升/下降速度的变化受到载流子运动过程影响, 因此对其上升/下降过程进行探究可以提取到其载流子运动过程中的信息。

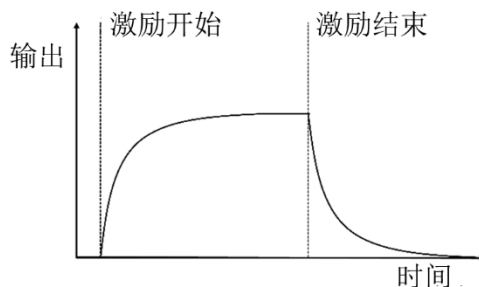


图 2-4 瞬态光电检测中太阳电池系统输出

在瞬态光电检测中, 将太阳电池与负载串联, 对太阳电池施加瞬态光照, 并使用信

号采集装置对太阳电池系统在瞬态光照结束瞬间输出的响应信号进行采集，其示意图如图 2-5 所示。

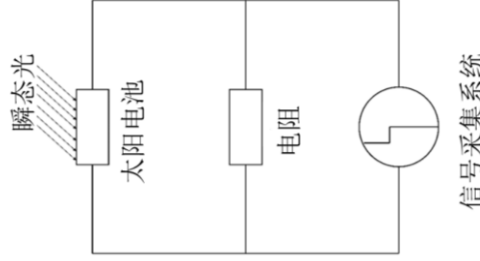


图 2-5 瞬态光电检测示意图

瞬态光电检测分为瞬态光电压检测和瞬态光电流检测。在瞬态光电压检测中，负载 R 为断路，其阻值等效为无穷大 ($R \rightarrow \infty$)，根据欧姆定理：

$$I = \frac{U}{R} \quad (2-2)$$

其中 U 为电压， I 为电流有，因此在 R 趋近于无穷时，有：

$$\lim_{R \rightarrow \infty} I = 0 \quad (2-3)$$

即负载中电流近似为 0，此时太阳电池系统在某一时刻输出为太阳电池的开路电压，瞬态响应函数为太阳电池开路电压随时间变化的函数。

在瞬态光电流测试中，当外电路负载 R 相对于内阻 R_{in} 为无穷小时，待测器件可以被认为处于短路状态，此时，根据欧姆定理有：

$$\lim_{R \rightarrow 0} I = \frac{U}{R_{in}} = I_{sc} \quad (2-4)$$

此时，此时太阳电池系统在该时刻输出的电流为太阳电池的短路电流，瞬态响应函数为太阳电池短路电流随时间变化的函数。

瞬态光电测试的目的是分析太阳电池内部电荷运输过程中复合和抽取过程，因此更加关注太阳电池系统失去激励后的响应：光照截止后，太阳电池系统失去能量注入，在瞬态光电压测试中，外部负载电阻趋近于无穷，为断路，此时在太阳电池中，载流子的运输过程仅存在载流子的成对和非成对复合，其动态过程有：

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha n - \beta n^2 \quad (2-5)$$

其中， n 为载流子浓度， t 为时间， α 为非成对复合系数， β 为成对复合系数。对微分方程进行求解，有：

$$\frac{dn}{\alpha n + \beta n^2} = -dt \quad (2-6)$$

$$\int \frac{dn}{\alpha n + \beta n^2} = \int -dt \quad (2-7)$$

对两边进行积分：

$$\ln \frac{n}{(\alpha + \beta n)^\beta} = -\alpha t + c \quad (2-8)$$

化简，有：

$$\frac{n}{(\alpha + \beta n)^\beta} = C e^{-\alpha t} \quad (2-9)$$

最终获取了载流子浓度 n 与时间 t 的隐函数，得到了太阳电池载流子复合信息。

而在瞬态光电流测试中，外部负载电阻趋近于 0，为短路，此时在太阳电池中，复合的载流子数量与被抽取的载流子数量相比可以忽略不计，可视为仅存在电荷提取的过程，根据电流定义公式，有：

$$I = \frac{dQ}{dt} \quad (2-10)$$

其中 I 为电流， Q 为抽取的电荷， t 为时间。

对于光电检测来说，通常是对光电器件的光生电流进行检测。故对检测电流沿时间积分，有：

$$Q = \int I dt \quad (2-11)$$

通过电量的检测与抽取可以提取太阳电池对外电路提供的光生电荷总数，利用式 (2-11) 的结果便可检测太阳电池抽取光生载流子的能力。

2.1.2 微扰技术的基本原理

在半导体光电领域中，微扰技术是通过在半导体施加微小电磁波以检测半导体中载流子本征值的一种近似方法。

由光的电磁理论可知，光为电磁波，在介质中的传播遵循麦克斯韦方程：

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2-12)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{J} \quad (2-13)$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho \quad (2-14)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (2-15)$$

其中 $\vec{E}$ 为电场强度， $\vec{B}$ 为磁感应强度， $\vec{H}$ 为磁场强度， $\vec{D}$ 为电位移， $\vec{J}$ 为电流密度， ρ 为电荷密度。

在半导体体系中，半导体材料内有大量多重电荷粒子，当一个光电场入射到半导体体系中时，上述麦克斯韦方程组，不足以准确描述光生电子的动态行为，仅用电位移描述电荷的转移而解得的本征值有微小误差。这个微小误差主要是由介质中电荷的极化引起，而电子和空穴的极化又使半导体物质产生极化，该极化在原有的电位移矢量中，影响了半导体波函数的求解，因此需引入电极化强度 $\vec{P}$ ，有：

$$\vec{P} = \chi \vec{E} \quad (2-16)$$

其中 χ 为电极化率。

同时，在半导体中，电子空穴总是成对出现，对外表现为电中性，因此 $\rho = 0$ ，故，以半导体为介质时，式（2-16）与式（2-17）可重写为：

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} + \vec{J} \quad (2-17)$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = 0 \quad (2-18)$$

而对于有旋电场而言，旋度代表其产生电动势的能力。对该旋度继续求旋度，可以削去磁场的作用，得到电磁波感生电动势对半导体材料的影响，因此，取（2-16）的旋度，有：

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} = \nabla \times - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2-19)$$

考虑到光是垂直入射，光波能量前进方向与内建电场的方向在同一条直线上，可将三维空间简化到一维方向，仅考虑光传播的方向，对空间求导，有：

$$\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} = \mu_0 \sigma \frac{\partial E}{\partial t} + n^2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial t^2} + \frac{\partial^2 \chi E}{\partial t^2} \right) \quad (2-20)$$

其中， $\mu_0 \sigma \frac{\partial E}{\partial t}$ 为电磁场在空间中产生了一个实电场， σ 为半导体的电导，表示光照射在半导体表面，主要表现为半导体中电阻效应的热过程。 $n^2 \frac{\partial^2 E}{\partial t^2}$ 表示光波的电场矢量对半导体的电位移作用，促使半导体内电荷空穴分离， $\frac{\partial^2 \chi E}{\partial t^2}$ 表示光波的电场矢量对载流子产生的极化偏转作用。式（2-20）说明，光波电场矢量在半导体内存在一个极化偏转的微扰。这个微扰在电场引入时无法实现沿着电场方向的瞬时响应，需要经过一段偏转时间，因此，可以将瞬态方法与微扰方法结合，对该极化过程进行表征。

根据经典半导体物理理论，当光子入射到半导体表面时，若入射光的能量 $h\nu > E_g$ （带隙间隔），价带中的电子就会吸收光子能量跃迁至导带，在价带中留下一个空穴，形成电子-空穴对。然而，光照射到半导体表面后，首先会在半导体中产生极化现象：在电子与原子受到电磁场作用后，会先沿电场方向偏转，随后再分离成为电子空穴对。电子与原子在偏转的过程中，会产生极化电场，改变了半导体原有的电场分布，使半导体偏离了原有的本征状态。因此，麦克斯韦方程应用在光与半导体相互作用中不应忽视极化带来的影响。

2.2 瞬态光电微扰检测平台的研制

2.2.1 瞬态光信号的产生

瞬态光电测试，需要对待测光电器件施加瞬态光信号，以检测待测光电器件的瞬态响应。因此，瞬态光信号的实现就尤为重要。

瞬态光电测试的目的是提取太阳能电池内部载流子复合、抽取信息，以分析太阳能电池内部的载流子运动过程。若瞬态光信号的上升和下降时间长于载流子复合和抽取时间，当光照射到半导体表面后，载流子开始运动，而光信号的输入尚未到达峰值，此时太阳能电池系统对光信号的响应函数上升、下降时间不仅受到太阳能电池内部载流子运动过程的

影响，还受到瞬态光信号的激励影响。此时，太阳电池系统输出不再单一反应太阳电池内载流子运动信息，也将对瞬态光信号的光子能量注入产生响应，需要高分辨的技术方式对载流子的微观瞬态行为进行检测与提取。

在章节 2.1 中已经介绍了瞬态光信号的上升下降时间应在纳秒尺度。为实现快速的光脉冲信号，并考虑集成电路的兼容性，选取用高达 1 GHz 的频率对半导体激光器进行电流调制来获得瞬态的光信号输出。

典型半导体激光器激光输出功率与输入电流的关系如图 2-6 (a) 所示，当输入电流超过半导体激光器的阈值电流后，半导体输出光功率随着输入电流的增加迅速增加。

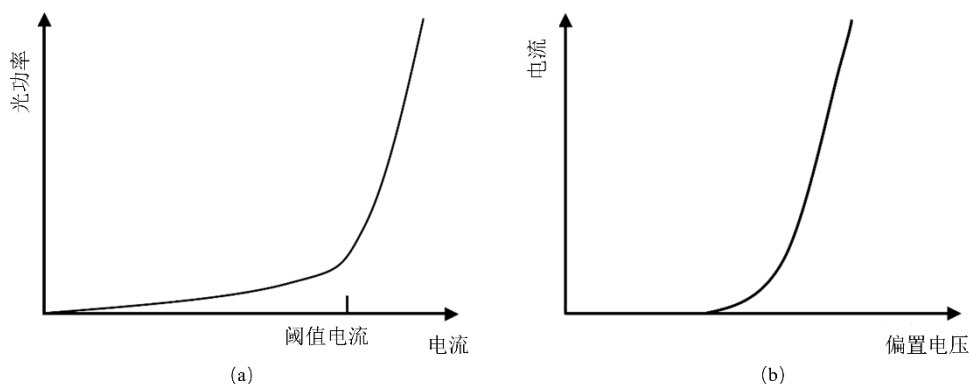


图 2-6 (a) 半导体激光器输出功率与输入电流关系曲线； (b) 半导体激光器电流电压关系曲线

半导体激光器的电压-电流特性如图 2-6 所示。在偏置电流达到阈值后会随着偏置电压的增加而迅速增加，此时，只需调节偏置电压大小即可调节半导体激光器达到预定的工作点。

为实现半导体激光器输出的快速上升和下降时间，激光器电源驱动电路如图 2-7 所示，其中 VCC 为电源，Q1 为 MOSFET，Q2 为 PNP 管，PULSE INPUT 为脉冲输入，GND 为地线，D 为半导体激光器，D₁ 为二极管，C₁ 为储能电容。MOSFET 晶体管为该驱动电路的核心，有着开关速度快，驱动功率小等优点，是开关电源中常用器件，理论开关速度为 20~200 ps。

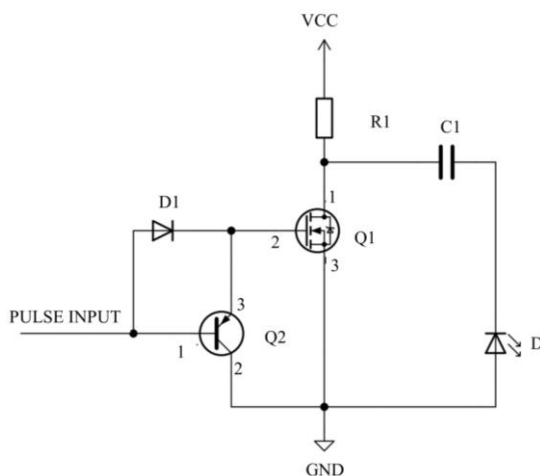


图 2-7 激光器电源驱动电路

然而 MOSFET 作为开关电路，其开关时间还受到 MOSFET 本身器件大小、寄生参数和电路中脉冲质量和特性的影响，因此，引入能量压缩技术和关断加速技术：在 MOSFET 关断时，通过 VCC、R₁、D，对储能电容 C₁ 进行充电，同时，D₁ 的截止使 Q₂ 因基极和发射极间存在电压差而导通，导致 MOSFET 栅极和源极短路，使得 MOSFET 输入电容迅速放电，以实现驱动电流较快的下降速度；当 MOSFET 导通时，储能电容 C₁ 通过回路 C₁、Q₁、对 D 快速放电，以实现驱动电流较快的上升速度。

最终，如图 2-8 所示，激光器实现了上升时间为 1560 ns，下降时间为 79 ns，脉冲持续时间为 4 ms 的瞬态光信号输出。

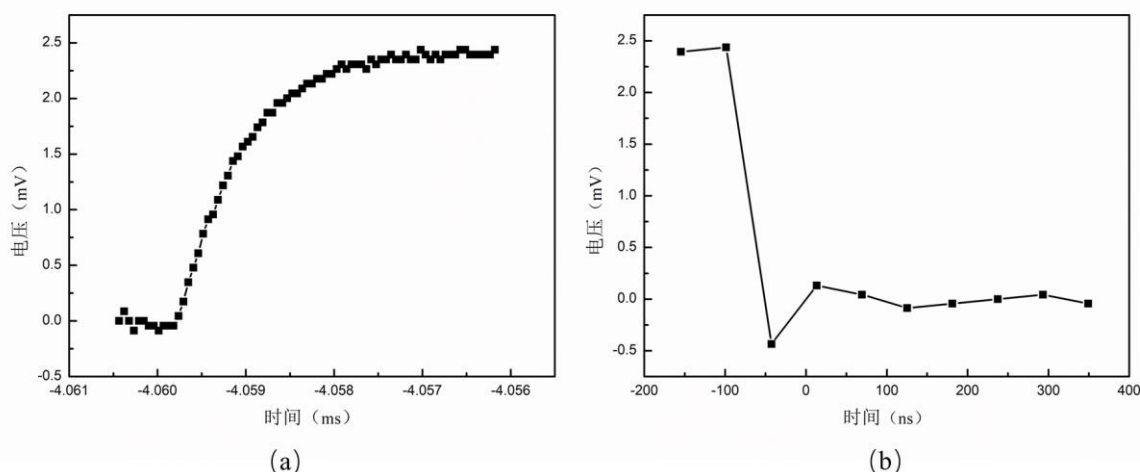


图 2-8 (a) 半导体激光器输出上升沿；(b) 半导体激光器输出下降沿

2.2.2 微扰光信号的注入

太阳电池系统在受到瞬态光信号的激励后输出信息为太阳电池两端电压的变化率，而太阳电池两端电压与光生电流呈正相关，根据电流定义公式 (2-10)，光生电流大小又与太阳电池内部载流子数量成正比。而在光电流达到饱和之前，入射光的强度越大，光电流越大，太阳电池内部载流子浓度越高。而根据半导体物理，有：

$$R = \gamma np \quad (2-21)$$

其中 γ 为复合系数，是一个统计平均量，与材料的能带结构相关； R 为复合的电子空穴对数目； n 、 p 为电子、空穴浓度。因此单位体积中单位时间内复合的电子空穴对数目，与电子、空穴浓度成正比。

显然，太阳电池载流子复合受到光辐照度影响，而且，载流子密度会影响太阳电场的电荷抽取，太阳电池的载流子复合和抽取信息正是瞬态光电测试的目标。

因此，在瞬态光电微扰测试中，可以对太阳电池施加不同辐照度的光照作为背景光，使其达到不同的稳定状态，再施加瞬态光信号，测试不同稳态下太阳电池系统对于瞬态光信号的系统响应，以得到更多的载流子运动信息。

然而根据公式 (2-24) 所示，当光照射到半导体表面时，由于光的波动性，使光在与半导体互相作用的过程中在半导体中产生了光电流、电位移和电极化，从强度上来看，电极化的强度是光电流的高阶无穷小，因此相比于光电流，电极化的强度十分微小，若

入射光信号强度过高, 电极化的信号会淹没在实电场的响应信息中, 难以测量。因此瞬态光信号相对于背景光照, 需要做到光斑足够小且输出功率足够小。

如图 2-6 (a) 和 2-6 (b) 所示, 要实现半导体激光器的输出功率较小, 需要使半导体激光器工作电流值维持在阈值电流的强度。然而该电流的存在会使半导体激光器的温度升高, 由于半导体激光器有着较为敏感的温度特性, 当半导体激光器温度升高时, 其增益会降低, 即工作所需电流也会升高。因此出现升温时, 由于阈值电流升高, 输入电流不足以维持半导体激光器工作在阈值附近, 导致光信号的输出不稳定, 甚至消失。

解决半导体激光器温升的问题有以下两种方法: (1) 加入温控系统对半导体激光器进行冷却, 维持半导体激光器工作温度稳定。(2) 使用光功率计, 检测激光器背部输出的光功率, 得到实际输出功率的改变, 随后改变偏置电流使半导体激光器工作在预期状态。然而, 根据工作温度提高而提高工作电流, 会进一步使半导体激光器的温度升高, 最终使得半导体激光器工作在高温高电流的状态, 缩短半导体激光器的寿命, 因此, 本工作使用加入温控系统的方法, 在半导体激光器中加入热电冷却技术。这种技术基于珀尔帖效应: 当电流通过时, 两种不同导电体接合处的热量会被吸收或排出。与传统冷却技术相比, 该技术有着可以实现更精确的温控和更快的响应速度、占用空间更少等优点, 适合在半导体激光器中使用。

因此, 使用热敏电阻以 $50\ \mu\text{s}$ 为周期对半导体激光器进行温度采样, 通过 MOSFET 控制热电制冷片的开关。当半导体激光器温度高于目标温度 T_0 且差值大于阈值温度 ΔT 时, 打开半导体制冷器; 当半导体激光器温度低于目标温度 T_0 且差值大于阈值温度 ΔT 时, 关闭半导体制冷器。

最终半导体激光器的性能如下: 波长 $532\ \text{nm}$, 最输出功率最低为 $0.08\ \text{mw}$, 输出功率下降时间为 $79\ \text{ns}$, 光斑大小 $25\ \mu\text{m}$ 。

2.2.3 瞬态光电微扰测试的监测控制方法

瞬态光电测试分为瞬态光电压测试和瞬态光电流测试, 其中瞬态光电压测试是指将负载等效为断路, 使用信号采集装置采集太阳能电池系统对瞬态光信号的输出电压响应; 而瞬态光电流测试是指将负载等效为短路, 采集太阳能电池系统对瞬态光信号的电流响应。同时, 为满足在不同条件下测量太阳能电池的输出响应以获取更多载流子运动信息, 还需对太阳能电池施加辐照度可调的偏置光, 模拟太阳能电池在不同辐照度下的工作。因此, 该测试系统分为以下几个部分: (1) 光源 (2) 控制部分 (3) 采集部分。

在整个测试系统中, 光源是最重要的组成部分, 只有光源符合要求才能收集到正确的瞬态光电信号。而光源分为白色偏置和半导体脉冲激光。偏置光用于稳定地激发电池, 因此偏置光功率输出应保持稳定。由于钙钛矿太阳能电池有着合适的禁带宽度 ($1.5\ \text{eV}$ 左右), 这个禁带宽度使得钙钛矿太阳能电池能够吸收太阳光谱范围内的大部分光线, 从紫外线到可见光都能够有效地转化为电能, 同时通过调整 Sn 和 Pb 的元素比例, 可以将钙钛矿太阳能电池的带隙宽度调整至 $1.17\ \text{eV}$, 将钙钛矿太阳能电池的光响应范围拓宽到近红外区域^[45]。而白光 LED 光源的光谱功率分布通常集中在可见光波长范围内, 与钙钛矿太

阳电池的吸收光谱较为契合。同时，LED 还有着效率高、亮度高、热量低、寿命长等优点，因此，白光 LED 是瞬态光电测试系统中的最佳背景光源之一。LED 常用的可靠调光方式有两种：（1）模拟调光，如图 2-9（a）所示，在通过白光 LED 的电流低于额定电流时，光强与电流基本保持线性。因此，通过调节通过白光 LED 的电流大小，可以调节白光 LED 的光强。（2）数字调光，又称为脉宽调制（Pulse width modulation, PWM）调光方式。LED 是一个可以快速开关的发光二极管，其开关速度可以到达微秒级别，因此驱动 LED 快速切换开关状态，并调节开与关的占比，即可满足 LED 的亮度调制，如图 2-9（b）所示。由于白光 LED 需要对太阳电池进行稳定激发，因此脉宽调制光强的方式并不适合瞬态光电测试，需使用电流调制的方法，即通过电压，调节开关电源的输出电流来调节白光 LED 的输出光强。

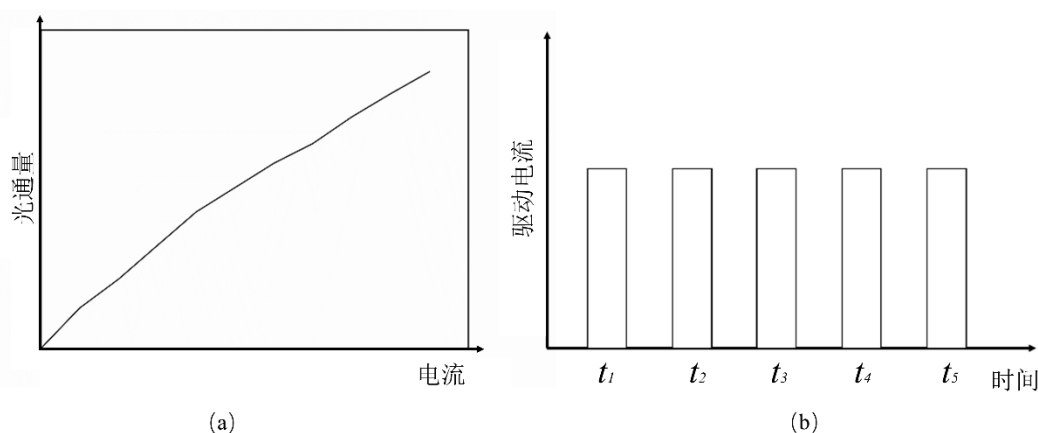


图 2-9 (a) LED 光通量与驱动电流关系； (b) 脉宽调制波形

而激光器部分，尽管半导体激光器输出功率的快速上升、下降时间已经实现，然而还需使用脉冲信号对其触发。在本工作中，使用微控制器（Microcontroller Unit, MCU）引脚（General-purpose input/output, GPIO）以推挽输出的方式输出脉冲信号作为半导体激光器的信号电流，GPIO 原理示意图如图 2-10 所示。当输入高电平时，经过反相器反向，PMOS 导通，NMOS 关闭，对外输出高电平。当输入低电平时，NMOS 导通，PMOS 关闭，对外输出低电平。在切换引脚状态时，PMOS 负责灌电流，NMOS 负责拉电流，因此负载和开关速度比起普通模式有一定提升。

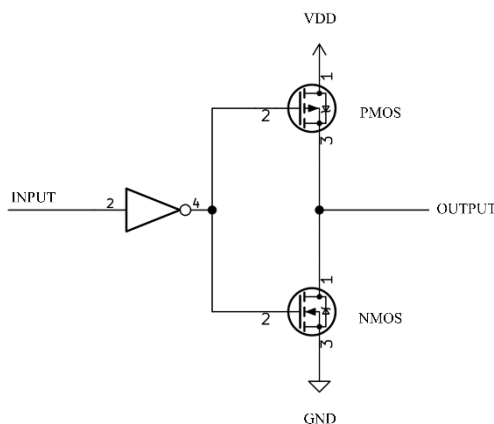


图 2-10 GPIO 原理示意图

尽管如此，GPIO 的驱动能力仍然有限，若使用 GPIO 直接驱动 MOSFET 的开关，则会导致 MOSFET 寄生电容充放电时间延长，进而导致上升、下降时间延长。同时，当 GPIO 输出过高频率的脉冲时，其信号质量会严重下降，如图 2-11 所示，其中 (a) 为 GPIO 输出 $1\ \mu\text{s}$ 周期脉冲信号；(b) 为 GPIO 输出 $500\ \text{ns}$ 周期脉冲信号；(c) 中信号周期为 $200\ \text{ns}$ ；(d) 中信号周期为 $100\ \text{ns}$ 。可以看到，随着周期的缩短，GPIO 输出的脉冲信号出现了过冲和质量严重下降，因此，需引入脉冲整流电路。

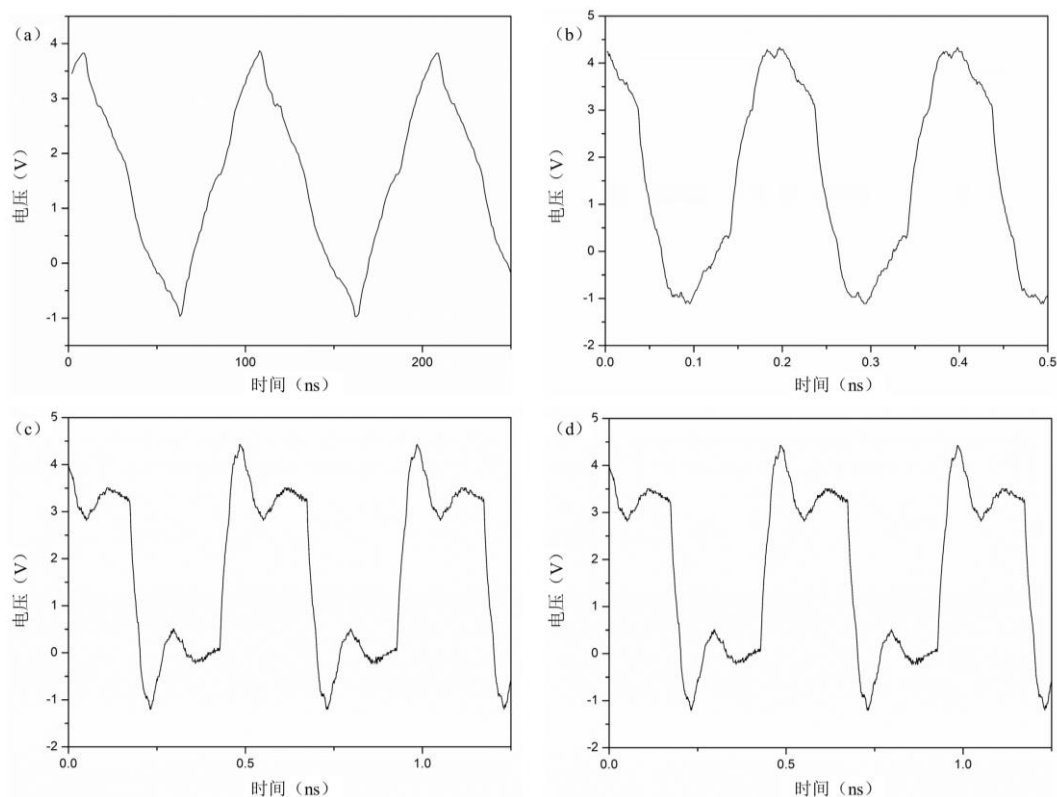


图 2-11 不同周期脉冲信号实际波形

(a) 周期为 $1\ \mu\text{s}$ 的脉冲信号；(b) 周期为 $500\ \text{ns}$ 的脉冲信号

(c) 周期为 $200\ \text{ns}$ 的脉冲信号；(d) 周期为 $100\ \text{ns}$ 的脉冲信号

斯密特触发器，又称为迟滞比较器，常用于脉冲整形。与其他比较器相比，斯密特触发器不会因为输入电压在阈值附近的微小变化而出现输出电压的跃变，而是在输入电压从低电压上升到高阈值电压或输入电压从高电压降到低阈值电压时，电路的状态才会发生改变，如图 2-12 所示。

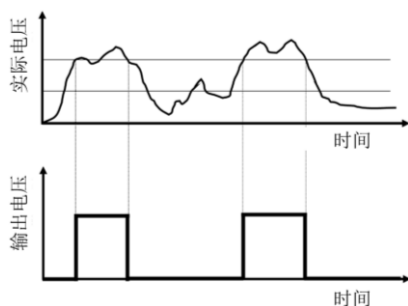


图 2-12 施密特触发器对脉冲信号整形

控制部分主要用于控制测试系统实现不同的测试条件。如上所述,本工作使用 MCU 作为控制系统的核心,通过 GPIO 输出高低数字信号和模拟信号来对外围电路进行控制。

瞬态光电测试需要满足负载电路的断路和短路条件,因此分别使用 $1\text{ M}\Omega$ 电阻和 $50\ \Omega$ 电阻与太阳电池并联,模拟负载电路的短路和开路。同时,在两颗电阻与太阳电池之间,通过串联继电器以对电阻是否接入电路进行控制。继电器的通断由 MCU 的 GPIO 引脚控制。然而在如图 2-13 所示的控制电路中, R_L 为负载, INPUT 为继电器控制信号, U1 为电感线圈。在继电器中,电感线圈为典型的电感型负载。当输入信号拉低,晶体管截止瞬间,电感线圈两端会产生反向电动势:

$$E = -L \frac{di}{dt} \quad (2-22)$$

其中 L 是线圈的电感量, di/dt 是电流对时间的改变量。

严重时,继电器产生的反向电动势可达电源电压的三倍,对晶体管和驱动电路造成严重的威胁。因此需引入续流电路,以消除反向电动势。

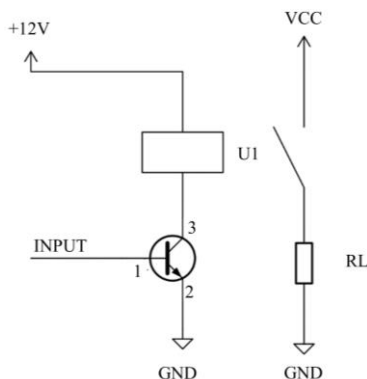


图 2-13 继电器等效电路

达林顿晶体管,其电路原理图如图 2-14 所示,常用于驱动小型继电器,其中 R_L 为负载。当输入为低电平时, Q_1 与 Q_2 皆不导通,此时 R_L 一端为 12 V , 一端为断路,因此不工作。当输入为高电平时, Q_1 、 Q_2 导通, R_L 一端为 12 V , 一端接地,有电流经过,开始工作。感性负载切换工作状态, A 点电压高于 12 V 时,二极管 $D1$ 导通, A 点与 12 V 电位相同。而负载两端出现反向电动势时, B 点电压低于 0 V , 二极管 $D3$ 导通, B 点电压被拉回 0 V , 因此实现了对电路的保护。本工作中,使用意法半导体生产的 ULN2803A 达林顿晶体管阵列,驱动两颗继电器控制负载电路模拟短路、断路。

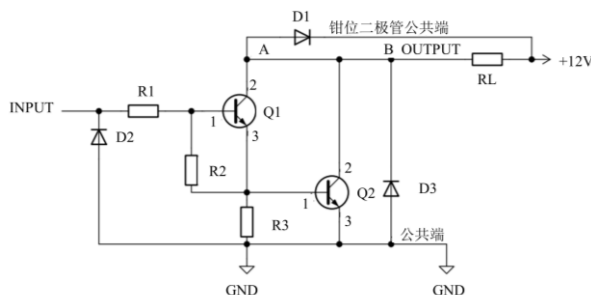


图 2-14 达林顿晶体管原理图

因此，本工作中瞬态光电微扰测试控制部分总结如下，使用 MCU 作为控制核心，通过 GPIO 翻转控制继电器通断和激光器输出脉冲光，同时使用片上集成的数模转换器（Analog to digital converter, DAC）输出模拟信号，控制开关电源输出不同电流以控制 LED 亮度，其逻辑图如图 2-15 所示。

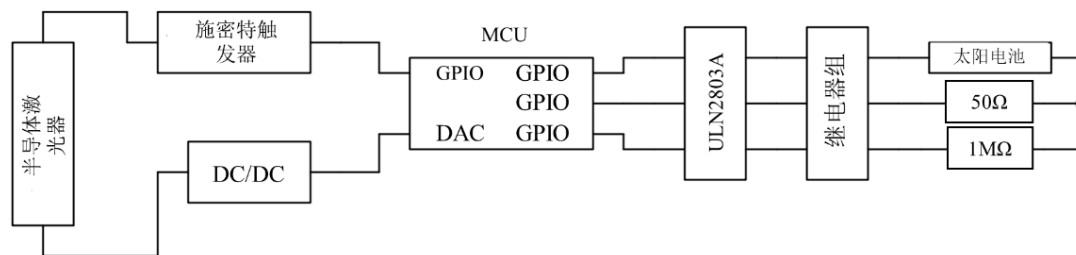


图 2-15 控制部分逻辑图

瞬态光电测试系统所测量的信号是与电池并联的两颗电阻两端电压的变化过程，由于瞬态光电压/光电流的变化速度非常快（尤其是瞬态光电流），衰减时间非常短，这一特性对信号采集系统也有较高的要求。根据奈奎斯特采样定律^[47]，在进行数字/模拟信号的采样过程中，采样频率大于信号中最高频率两倍时，采样后的数字信号才能完整的保留原始信号中的信息。而瞬态光电压、瞬态光电流信号为模拟信号，因此对采样频率的要求更高。采样系统的采样频率采用 1 GHz，模拟带宽为 100 MHz。此外，为保证可以采集到瞬态光电信号，信号采集系统还应有触发功能，当脉冲激光输出或停止输出时，使用触发信号对信号采集系统进行触发，使信号采集系统找到瞬态光电信号的时间窗口，并在这个时间范围内进行采样，抓取到瞬态光电信号。

同时，还应注意，信号采集系统的采样深度应大于信号采样时间与信号采集频率的乘积，以免丢失信息。因此该系统信号采集装置使用 PicoTech 公司 PicoScope 2208 B 型号示波器，如图 2-16（a）所示，其与太阳电池的连接如图 2-16（b）所示。该示波器为双通道示波器，采样率为 1 G/S，采样周期最短可达 1 ns，带宽为 100 MHz，其采样深度为 128 MB，可支持该示波器在最高采样率 1 GHz 下采样 128 ms。双通道之一用于对瞬态光电信号进行采样，另一通道用于触发示波器与激光器同步工作。瞬态光电信号周期多处于纳秒到毫秒之间，该示波器采样率满足采样需求。

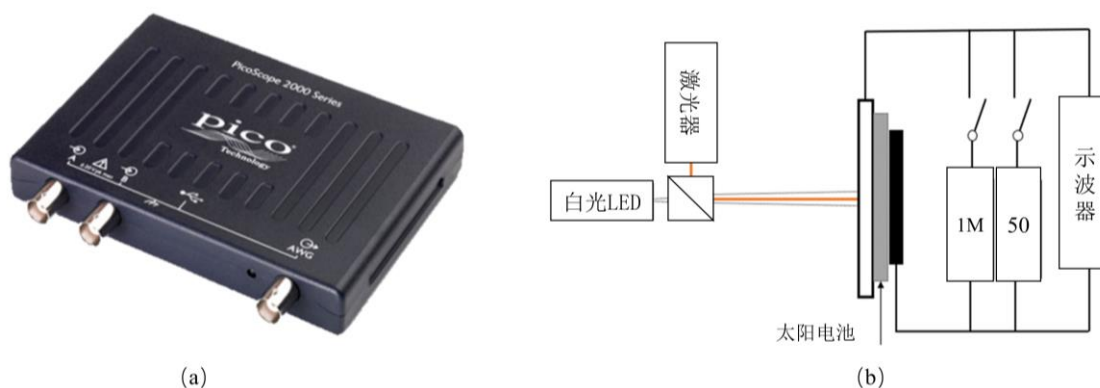


图 2-16 (a)PICO2208B 示波器；(b)示波器与测试系统连接

根据瞬态光电测试系统的设计,瞬态光电测试的流程如下:首先将太阳电池与 $1\text{ M}\Omega$ 电阻和 $50\ \Omega$ 并联,通过 MCU 控制继电器开关切换两颗电阻接入电路,当 $1\text{ M}\Omega$ 电阻接入电阻时,太阳电池处于开路状态,通过示波器测量其两端电压的变化,计算太阳电池载流子寿命;当 $50\ \Omega$ 电阻接入电路时,太阳电池处于短路状态,通过示波器测量其两端电压变化,计算太阳电池非平衡载流子数量。控制 MCU 片上 DAC 输出电压信号调节白光 LED 的工作电流,以提供背景光激发电池工作在不同稳态,随后通过 GPIO 输出高速脉冲,激发半导体激光器输出脉冲激光对电池进行微扰。同时将信号采集系统与电阻并联,采集电池的瞬态光电信号。全部系统测试信号示意图如图 2-17 所示。

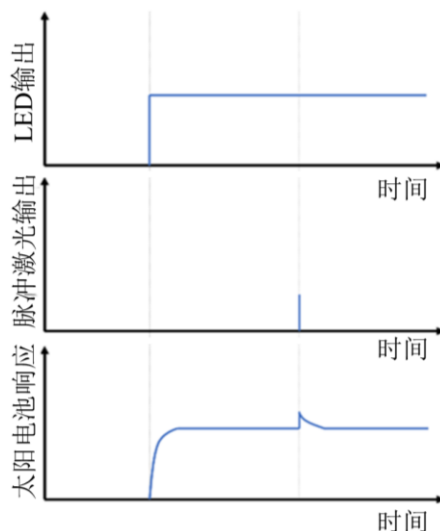


图 2-17 瞬态光电测试信号示意图

在设计控制部分印制电路板 (Printed Circuit Board, PCB) 时,为避免电磁噪声对信号造成干扰,首先将高频电路例如 MCU 的时钟电路、激光器的触发电路和感性电路例如继电器、DC/DC 模块布置在远离信号采集电路处,在 PCB 内部尽量增加接地区域,并使用接地区域包裹信号采集电路。在布线时增加信号采集电路的布线宽度,并避免线宽发生变化导致阻抗变化造成反射现象产生回波影响信号完整性;同时在信号采集电路区域不布置其他电路,防止其他电路对信号产生影响。由于待测信号的幅度较大,且示波器本身具有信号放大电路,因此无需额外设计信号放大电路。

瞬态光电测试平台的电源由 220 VAC-12 VDC 开关电源提供,分别通过 DC/DC 模块和线性稳压器为光源和 MCU 供电。瞬态光电测试平台的机械框架则由 20×20 铝方管搭建,并通过 20×20 角件连接,光源则通过熔融沉积成型 3D 打印连接件与机械框架相连。

同时机械框架外安装厚度为 5 mm 的黑色亚克力板作为检测平台外壳,以遮蔽检测过程中产生的白色背景光和绿色激光,并避免环境光干扰检测结果。钙钛矿太阳电池使用 3M 芯片测试夹 (双列直插封装) 夹持,并安装在 3M 芯片测试座 (双列直插封装) 上。本课题自搭建的瞬态光电微扰测试平台电路及光源如图 2-18 所示。

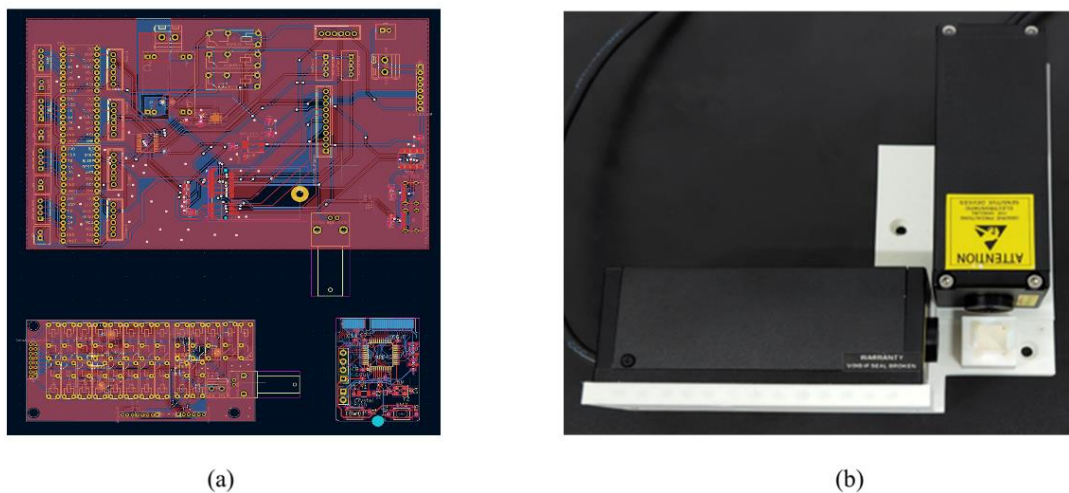


图 2-18 (a)电路 PCB 图；(b)光源实物图

2.3 本章小结

本章分析了瞬态光电微扰检测平台的基本原理，确定了半导体激光器的下降时间，将瞬态光电测试中太阳电池的瞬态响应与太阳电池内部载流子运动联系起来，并在光与太阳电池互相作用中引入电极化作为微扰。根据瞬态光电测试原理，对组成瞬态光电测试平台的各组件进行了设计，搭建了满足瞬态光电测试要求的瞬态光电测试平台。

第三章 钙钛矿太阳能电池差分电容的瞬态微扰检测技术及应用

钙钛矿太阳能电池差分电容引起的迟滞效应,会对钙钛矿太阳能电池效率检测的准确性造成影响。本章对钙钛矿太阳能电池体内差分电容进行研究,以明确钙钛矿太阳能电池差分电容与迟滞效应的关系。基于瞬态光电微扰检测技术,设计差分电容提取实验,对不同辐照度下的差分电容进行计算,确立差分电容和迟滞效应的关系,并对离子迁移的电荷量进行测算。

3.1 差分电容的瞬态微扰检测原理

近年来,钙钛矿太阳能电池飞速发展,然而钙钛矿材料属于离子晶体材料,其内部存在离子迁移过程,为探究离子迁移过程对钙钛矿太阳能电池性能造成的影响,需要对钙钛矿太阳能电池中的离子迁移进行表征。

在之前的研究中,开尔文探针力显微镜和飞行时间二次离子质谱可以探测钙钛矿薄膜中的离子迁移。然而这些检测手段难以表征完整钙钛矿太阳能电池中的离子迁移。因此,需要一种新的非接触检测手段对钙钛矿太阳能电池中的离子迁移进行表征。而瞬态光电微扰测试是一种无接触的载流子运输信息提取手段,同时得益于微扰技术(脉冲激光输出功率仅为 0.08 mW),在提取钙钛矿太阳能电池微小电信号的同时可以对钙钛矿太阳能电池进行多次无损测。基于在第二章中搭建的瞬态光电微扰检测平台,可以对钙钛矿太阳能电池的瞬态光电压和瞬态光电流进行测试,通过对瞬态光电压和瞬态光电流测试的结果进行计算,可以得到钙钛矿太阳能电池差分电容,并最终对钙钛矿太阳能电池内部离子迁移进行表征,由此可以确定钙钛矿太阳能电池迟滞效应的程度。

钙钛矿太阳能电池差分电容是钙钛矿太阳能电池电容的一部分,而普通太阳能电池的电容效应主要来源于太阳能电池内 PN 结本身具有的电容特性,即外加电压的变化会直接引起 PN 结耗尽区边缘储存电荷的变化。PN 结电容分为两部分,分别为势垒电容和扩散电容。在半导体中,P 区空穴浓度较大,而 N 区电子浓度较大。在浓度差的作用下,P 区空穴将向 N 区扩散,而 N 区电子则向 P 区扩散,而 N 区和 P 区则会出现未被补偿的离子。这些空间电荷建立了空间电荷区电场,又称为内建电场。当 PN 结外加电压发生变化时,会引起势垒区空间电荷的变化,这种电容特性所等效的电容称为势垒电容。

而少子在扩散作用下分别进入 N 区和 P 区后,并不是立刻全部与多子复合消失,而是在一定距离内一部分继续扩散,而在扩散过程中,靠近内部电场区少子浓度最高,距离内部电场越远,浓度越低。因此 P 区与 N 区各储存了一定量的电荷。当对 PN 结施加正向偏压时,内建电场被削弱,涌入 N 区和 P 区的少子也会增多,P 区和 N 区储存的电荷量也会增加。这种储存电荷量随电压变化而变化的电容特性,称为扩散电容。

然而钙钛矿太阳能电池还表现出不同的特性,即电池的总电容会随外加电压的变化而变化,这表明钙钛矿太阳能电池内部储存电荷的能力会受外加电压影响,而这种影响的来源可能与钙钛矿材料的离子性质有关。

当钙钛矿太阳电池受到太阳光激发后，其内部电子和空穴移动路径如图 3-1 (a) 所示。钙钛矿吸收层吸收光子以产生电子-空穴对，然后这些载流子成为自由载流子或激子，并被电子传输层和空穴传输层收集，最后被电极提取。由于钙钛矿为离子材料，内部存在大量离子键，当对钙钛矿施加电压时，其离子键很容易断裂，产生的离子在电场力作用下易于发生迁移，如图 3-1 (b) 所示。当电池暴露于稳定光或施加正偏压时，钙钛矿的低解离能使得在钙钛矿层中产生离子。光诱导离子被空穴传输层 (Hole Transport Layer, HTL) 和电子传输层 (Electron Transport Layer, ETL) 中高浓度的空穴和电子吸引，以产生迁移，其中阳离子向电子传输层移动，阴离子向空穴传输层移动。在 Teng 的模型中， I^- 聚集在空穴传输层附近^[48]，而 Azpiroz 发现了 MA^+ 聚集在电子传输层附近^[49]，这证实了我们的假设。

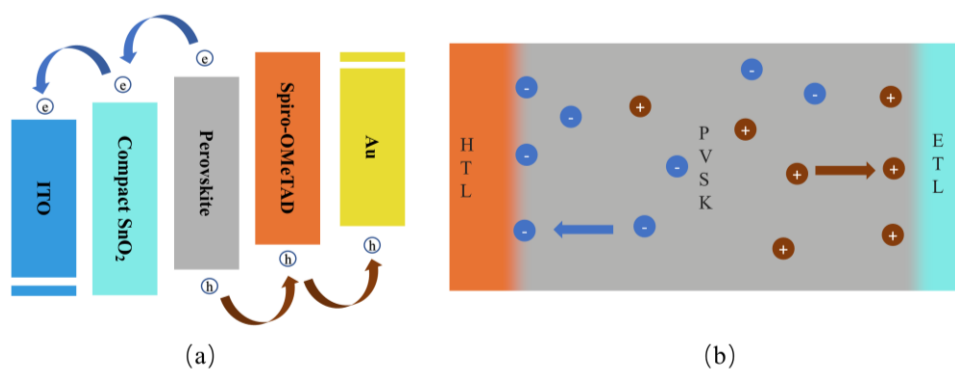


图 3-1 (a) 载流子在钙钛矿太阳电池内部运动路径；(b) 钙钛矿太阳电池中离子发生迁移

钙钛矿太阳电池中的离子迁移导致离子会在每个界面处积累 (阳离子聚集于 ETL/钙钛矿处、阴离子聚集于 HTL/钙钛矿处)，但是由于不同于载流子，离子具有更大的体积，难以穿过各个界面。而这种积累带来了器件总电容的变化。基于电容的变化，可以建立平面异质结钙钛矿太阳电池的简单电学模型，如图 3-2 所示，其中 C1 是电池的几何电容。几何电容来自电池的几何结构，其值取决于两个极板之间的距离、电池的面积以及两极之间物质的介电常数。而 C2 即是由离子迁移引起的界面处的离子积累对电荷提取引起的阻塞效应产生的一种仅存在于钙钛矿太阳电池中的新型电容，即差分电容。

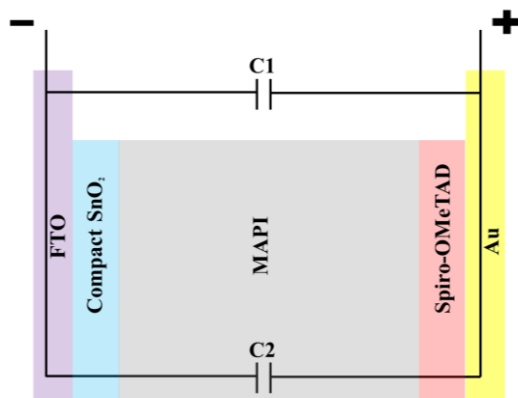


图 3-2 钙钛矿太阳电池简单电学模型

然而由于差分电容的存在源于钙钛矿太阳能电池内部的离子迁移。离子迁移作为钙钛矿太阳能电池内部载流子运动过程的一部分，是一个瞬态的过程，使用稳态的电容测量方式难以对其进行表征，因此，需要使用瞬态测量方式进行测量。

根据电容计算公式：

$$C = \frac{Q}{V} \quad (3-1)$$

其中 C 为电容器的电容量， Q 为电容器所带电荷量， V 为电容器两极间电压值。

当电容发生变化时，有：

$$\Delta C = \frac{\Delta Q}{\Delta V} \quad (3-2)$$

其中， ΔQ 表示钙钛矿太阳能电池受到脉冲光微扰后其内部电荷量的变化， ΔV 表示钙钛矿太阳能电池受到脉冲光微扰后其开路电压的变化，而 ΔC 则表示钙钛矿太阳能电池受到脉冲光微扰后其电容的变化。因此，测得钙钛矿太阳能电池受到脉冲光微扰后开路电压和电荷的变化，即可得到其差分电容。

3.2 差分电容的瞬态微扰检测方法

由上文公式（3-2）可知，若要计算钙钛矿太阳能电池差分电容的变化，需要测得钙钛矿太阳能电池受到脉冲光微扰后开路电压和电荷量的变化。而使用第二章中搭建的设备对钙钛矿太阳能电池进行瞬态光电压和瞬态光电流测试则可以得到这两个数据。

在瞬态光电压测试中，将太阳电池与 $1 \text{ M}\Omega$ 电阻并联，以模拟断路状态。控制白光输出不同的亮度，以激发钙钛矿太阳能电池输出不同的电压，随后使用脉冲激光照射钙钛矿太阳能电池，并在示波器上采集钙钛矿太阳能电池失去脉冲激光照射后电压衰减曲线，如图 3-3 所示。此时，开路电压的峰值与稳态值的差即为开路电压的变化值 ΔV 。

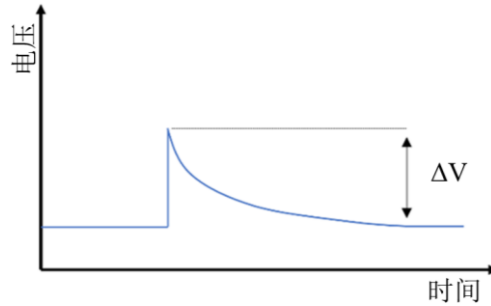


图 3-3 瞬态光电测试在钙钛矿太阳能电池中提取电压变化示意图

在瞬态光电流测试中，将太阳电池与 $50 \text{ }\Omega$ 电阻并联，以模拟短路状态。控制白光输出不同的亮度，以激发钙钛矿太阳能电池输出不同的电流，随后使用脉冲激光照射钙钛矿太阳能电池，并在示波器上采集钙钛矿太阳能电池失去脉冲激光照射后电流衰减曲线，如图 3-4 所示，对该电流衰减进行积分，即可得到短路状态下钙钛矿太阳能电池电荷抽取数量 Q ，由于电荷抽取的时间尺度远小于载流子复合的时间尺度，钙钛矿太阳能电池内部非平衡载流子大部分流经 $50 \text{ }\Omega$ 电阻，仅有小部分在内部复合，因此可以忽略开路状态下和短路状态下 Q 的差异，将 Q 等效为开路状态下太阳电池内部电荷变化量 ΔQ 。

最后将 ΔV 与 ΔQ 带入公式（3-2）计算，即可得到钙钛矿太阳能电池的微分电容。

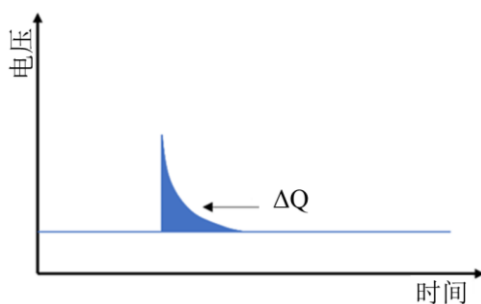


图 3-4 瞬态光电测试在钙钛矿太阳电池中提取电荷变化示意图

3.3 差分电容的瞬态微扰检测结果

瞬态光电压测试的结果如图 3-5 (a) 所示，根据载流子的动力学特点，使用双指数函数 (3-3) 进行拟合：

$$y = A_1 \cdot \exp\left(\frac{-x}{t_1}\right) + A_2 \cdot \exp\left(\frac{-x}{t_2}\right) \quad (3-3)$$

对瞬态光电压测试数据进行拟合，可以得到钙钛矿太阳电池中电荷成对复合和非成对复合的时间，其中复合时间较短的是非成对复合，而复合时间较长的是成对复合，拟合曲线为图 3-5 (a) 中虚线部分。拟合曲线所得载流子复合时间如图 3-5 (b) 所示。可以看出，随着偏置光辐照度的提升，成对复合时间变化幅度不大，非成对复合时间持续下降。根据之前的研究，非成对复合主要由离子迁移引起，而成对复合则主要为开路状态下的电子空穴复合。当入射光辐照度提升时，离子迁移程度增强，更多的离子在界面处累积，这些离子与均匀分布在钙钛矿吸收层内的电荷重组率提升，因此表现为载流子非成对复合速率增加。

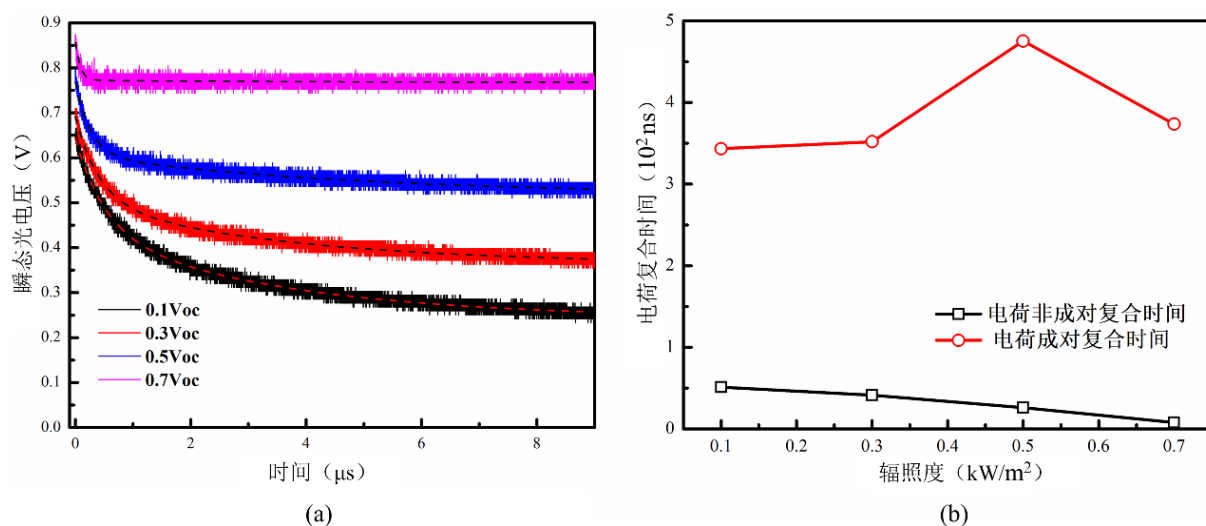


图 3-5 (a) 瞬态光电压测试结果；(b) 电荷复合时间随开路电压提升的变化

瞬态光电流测试的结果如图 3-6 (a) 所示，其中虚线部分为对瞬态光电流数据的拟合曲线，其拟合结果如图 3-6 (b) 所示，可以表示钙钛矿太阳电池的电荷抽取时间。可以看出，随着偏置光辐照度的提升，钙钛矿太阳电池电荷抽取时间减少，即电荷抽取速率提升。这是由于随着背景光辐照度提升，太阳电池内部载流子浓度与太阳电池内光生电动势都有所提升，因此载流子抽取速率有所提升。

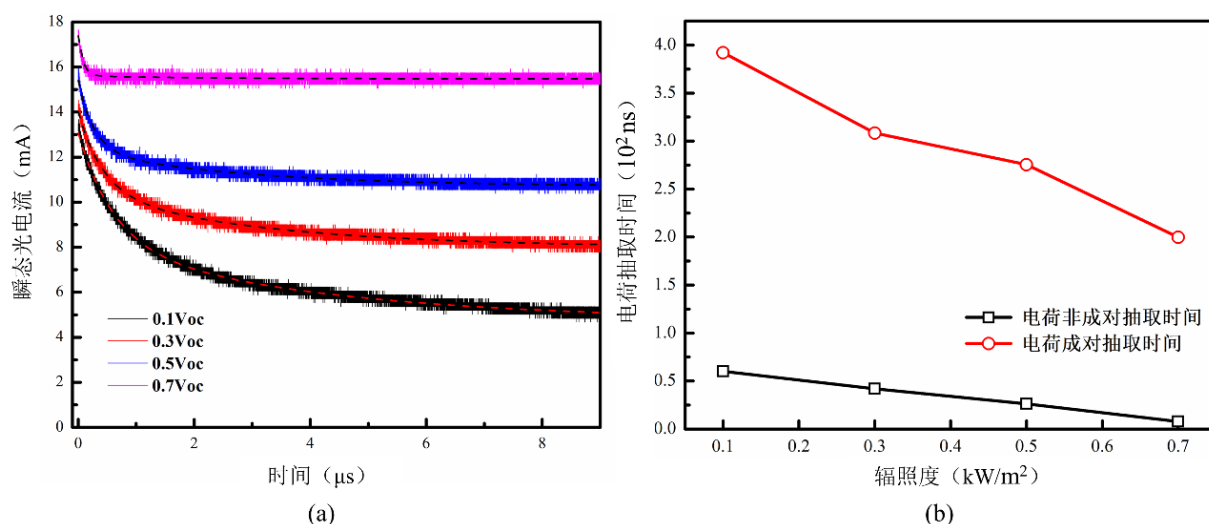


图 3-6 (a) 瞬态光电流测试结果；(b) 电荷提取时间随开路电压提升的变化

如上所述，基于对瞬态光电压和瞬态光电流数据的总结，可以获得开路条件下电压的变化 ΔV 和短路条件下提取的电荷 ΔQ ，测得数据如图 3-7 所示。可以看出，开路电压（背景光照度的增强）的提升时，电荷提取数量也随之提升，这源于太阳电池内载流子浓度会随着入射光照度的提升而提升，因此流经外部电路的电荷数量也会提升。而开路电压的变化随着辐照度的升高而变小，这是由于随着背景光辐照度的提升，脉冲激光所激发的载流子浓度相比于太阳电场内的载流子浓度逐渐减小，因此表现为开路电压的变化较小。通过使用公式 (3-2) 进行计算，可以获得瞬态光电测试期间钙钛矿太阳电池差分电容。

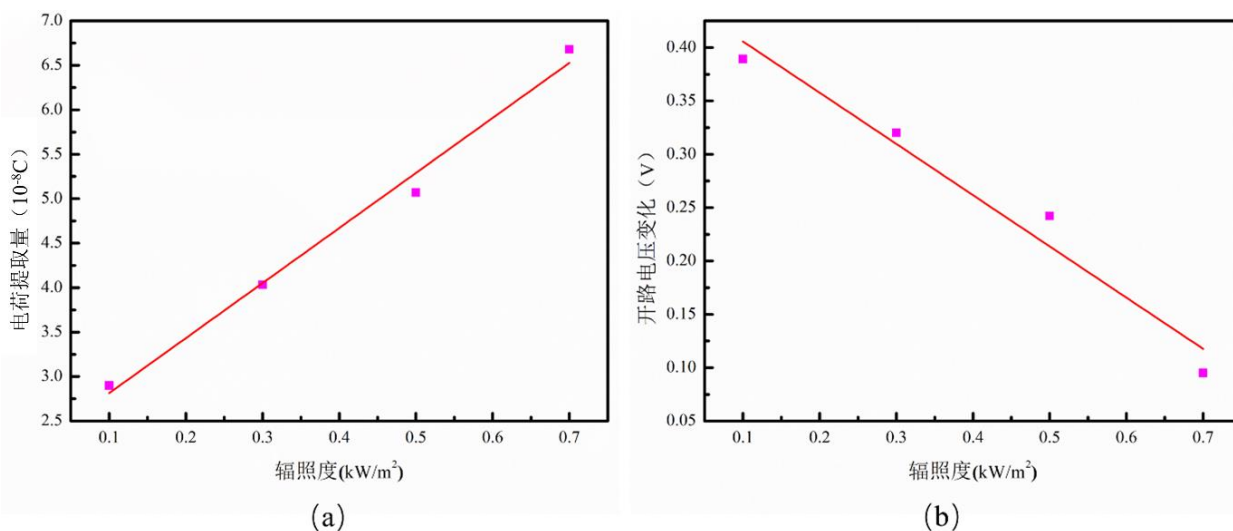


图 3-7 (a) 不同开路电压下电荷提取数量；(b) 不同开路电压下开路电压变化

图 3-8 给出了在对不同辐照度背景光下测量的瞬态光电压/电流数据进行计算得到的差分电容值。可以看出，随着背景光辐照度的增强，差分电容明显有所增加且并未出现饱和的趋势，钙钛矿太阳电池内离子迁移的程度会随着入射光辐照度的增强而提升，即光照对钙钛矿的离子迁移有着促进作用。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/706220014032010054>