

不同晶面的性能表现 (Different facets of performance)

(摘要) 卤素钙钛矿材料的电学性能在不同晶粒之间差异是非常大的, 但是这种不均匀性 (heterogeneity) 对太阳能电池的影响还不清楚。现在看起来这种不均匀性限制电池的光伏特性, 具体的原因与晶面的不同特性有关。

作者: Giles E. Eperon & David S. Ginger

金属卤素钙钛矿是溶液法可以处理的半导体材料, 分子结构通式是 ABX_3 。(这里 A 代表单价阳离子, B 代表两价金属离子, X 代表卤素)。很多钙钛矿材料拥有出色的光电性能。用钙钛矿制作太阳能电池很容易, 还很廉价, 仅仅几年的密集研究钙钛矿电池的转换效率已接近薄膜 CdTe, 甚至是硅基太阳能电池板^[1]。转换效率的提高也伴随人们对这类材料物理性能的理解, 人们发现这类材料非常有趣: 载流子不但寿命很长, 而且迁移率很高, 膜层缺陷的影响还不是很大^[2-4]。不管怎么说, 这种极易制作的钙钛矿薄膜的性能还赶不上单晶样品, 同时也很明显, 在微观和纳米层面, 这类材料在成型过程中会产生多相性 (heterogeneity), 形成不同的晶粒和晶面^[5-7]。在最新一期的 Nature Energy 杂志, 美国加州大学洛伦兹伯克利国家实验室和 Scuba Probe Technologies LLC 的 Alexander Weber-Bargioni 和 Ian Sharp 等人研究发现膜层的不均匀影响局部的电学和光学特性, 最终影响电池的宏观光伏转换效率^[8]。研究者使用高分辨扫描光谱 (AFM, 译者注) 发现, 局部的光电转换效率变化与存在不同的晶粒晶面有关, 有晶面肯定就有缺陷, 这也许意味着缺陷密度影响效率。这个结果进一步强调有必要优化膜层的生长过程, 控制表面化学, 可以让钙钛矿电池的转换效率继续提升。

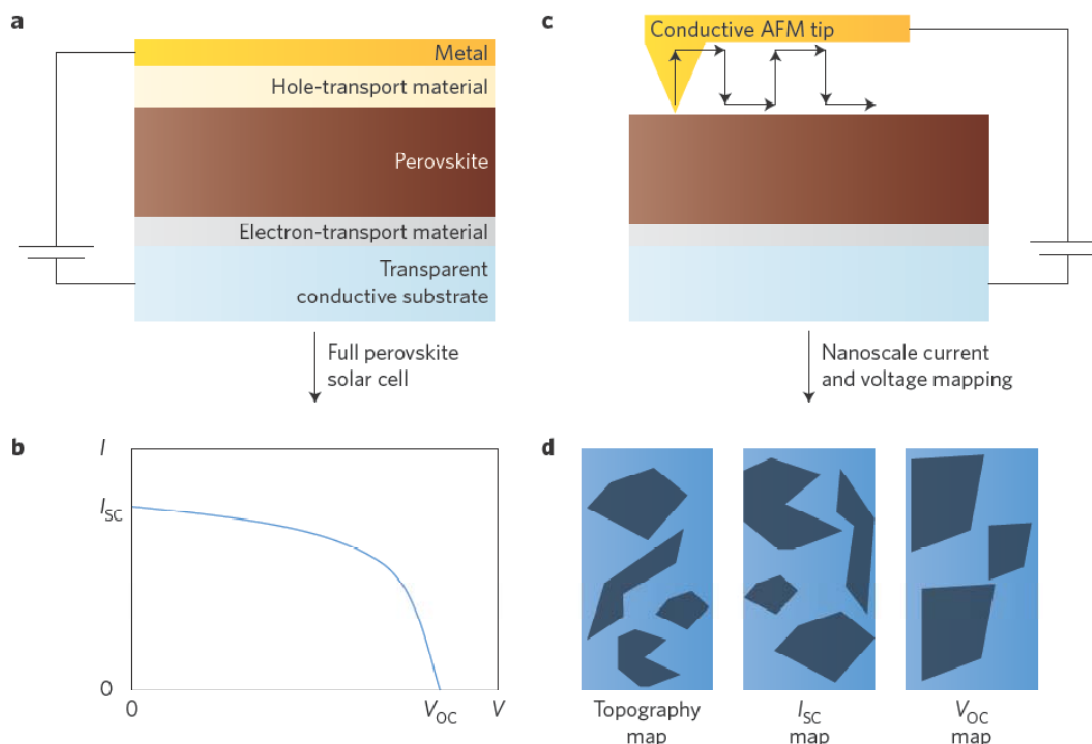


图 1 纳米级电流和电压测试示意图。a. 标准的太阳能电池测量过程, 光照下给电池加偏压。b. 短路电流和开路电压是有器件的电流-电压曲线决定。c. Alexander Weber-Bargioni 和 Ian Sharp 等人这里的研究方法, 导电的扫描探针被用来作为一个电极, 在器件上扫描, 探针交集接触和从表面撤回。d. 表面形态, 每个像素点电流和电压的测量可以绘制效率图。

决定电池效率的三个参数分别是短路电流 (I_{sc})，开路电压 (V_{oc}) 和填充因子 (FF)。这个研究团队研究了半成品钙钛矿太阳能电池 (器件还没有空穴传输层，如图 1 所示)，他们用纳米级铂金探针的原子场力显微镜 (AFM) 扫描钙钛矿表面^[9]。虽说没有电极和空穴传输层会降低电池的转换效率，但是可以用纳米级探针直接接触钙钛矿膜层。如果用同样的钙钛矿膜层制备完整的太阳能电池，效率可以达到 16%，说明钙钛矿膜层的质量还是不错的。用这样的方法，研究者可以构建具有纳米分辨率的太阳能电池效率轮廓图。为了避免对比较软的钙钛矿膜层的伤害，研究者使用这样一种技巧，让 AFM 探针在每个像素点接触膜层然后脱离膜层^[10]。当样品在光照时，测量不同电压下 AFM 探针能收集的电流。为了测量开路电压，科研小组调控电压让 AFM 探针所收集的电流接近于零，这是纳米级的测量手段，但是和宏观测量器件开路电压是一个道理。

Alexander Weber-Bargioni 和 Ian Sharp 等人发现短路电流 (I_{sc}) 和开路电压 (V_{oc}) (也就可以知道器件局部效率) 在 4 平方微米的范围内剧烈变化，甚至是局地完全死亡，几乎没有转换效率。甚至是在单一的晶粒内，还存在显著的不均匀性。粗略的分析可以发现大约有 5% 的区域根本就不产生电流，大多数地方产生的电流要小于最高电流。还有，平行实验制作的完整器件是乎表现更好，如果假设器件的内量子效率 100%，完整器件能收集约 88% 的光电流^[11]。这个简单的分析可能预示着用 AFM 探针以接触方式研究钙钛矿膜层的不均匀性，效应可能被夸大，也许是因为使用铂金 AFM 探针，器件没有空穴传输层会产生这样的情况。但是很清楚，如果能将低转换效率区域的提升到与高转换效率的区域一样，钙钛矿电池的转换效率将向理论效率靠拢。

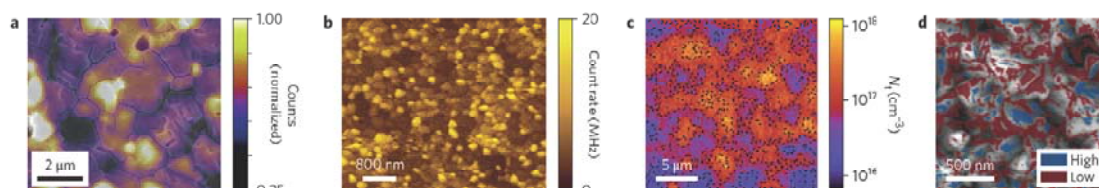


图 2 光学检测的钙钛矿膜层的不均匀性。a. 光致荧光强度，放在扫描电镜获得的图谱。b. 阴极发射光谱，能看出表面发射光谱的不均匀性。c. 缺陷密度 (N_t) 图，通过计算激发和发射强度获得。d. 作者的研究显示，相似的不均匀性与局部晶面走向有关，这种现象可以直接影响光照时 AFM 扫描探针的电流和电压数据。这张图显示的是转换效率的局部不均匀性。

以前的研究曾揭示钙钛矿膜层的光致荧光强度 (PL) 和寿命在不同的晶粒 (different grains) 之间变化很大，不同的晶粒界面 (at grain boundaries) 变化也很大，预示着有些区域有更大的非辐射激子复合中心 (图 2)^[6-7]。除过这些之外，研究者还发现在他们的膜层里，电池的好坏与晶面有关，作者提议不同的晶面所包含的缺陷密度不一样，如果以缺陷密度解说膜层结构的不均匀性和光电转换行为更为合理。

除过晶面与电池转换效率有关之外，Alexander Weber-Bargioni 和 Ian Sharp 等人观察到另外一个现象，这点对理解太阳能电池的工作原理有帮助。他们发现当较高的正向偏压在黑暗下加在电池上，电流的不均匀性会变得更加突出。对这种现象的通常解说包括局部离子运动，缺陷的填埋，载流子浓度和迁移率的变化等等。但是作者并不同意上述的说法，他们指出 AFM 探针与表面的接触时间只有 1.6 毫秒，这个时间非常短，离子的运动不可能是其中的原因^[12]，作者建议在不同电压下局部离子迁移是其中的原因。根据第一性原则计算，

作者建议钙钛矿的能带结构在高的电场下会因为甲胺离子和铅原子的位移发生变化,伴随发生的有效载流子质量变化会改变迁移率。在其它材料里,电场诱导的能带结构变化会引起一系列有趣的现象^[13,14]。Alexander Weber-Bargioni 和 Ian Sharp 等人的结果是这个领域非常早期的研究结果之一,肯定会激发这个热门方向更多的科研活动,需要指出其他的研究者都想独立的证明在高偏压时电流的明显变化与电场诱导的晶格和能带结构变化有关。

这篇研究强调了宏观器件中这种纳米级微观结构的不均匀性对器件性能的影响,指出电场和能带结构耦合也许影响钙钛矿传输性能。理解这种现象与钙钛矿膜层结晶生长和膜层形貌之间的关系非常重要,可以帮助理解为什么有些材料组合配方和成膜方法可以制备表现更好的钙钛矿太阳能电池,同时帮助理解表面钝化所扮演的角色。

还有,如果在膜层制备时晶粒的生长方向可以控制(这个过程还没有轻易实现),也许有可能很容易的制备无缺陷膜层,可以“激活”死区,制备均相的膜层和器件,可以帮助钙钛矿器件的效率接近理论上限。

References

1. *Best Research-Cell Efficiencies* (NREL, 2016); http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg
2. deQuilettes, D. W. *et al. Nature Commun.* **7**, 11683 (2016).
3. Walsh, A., Scanlon, D. O., Chen, S., Gong, X. G. & Wei, S.-H. *Angew. Chemie Int. Ed.* **54**, 1791–1794 (2015).
4. Johnston, M. B. & Herz, L. M. *Acc. Chem. Res.* **49**, 146–154 (2016).
5. de Quilettes, D. W. *et al. Science* **348**, 683–686 (2015).
6. Draguta, S. *et al. J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 715–721 (2016).
7. Bischak, C. G., Sanehira, E. M., Precht, J. T., Luther, J. M. & Ginsberg, N. S. *Nano Lett.* **15**, 4799–4807 (2015).
8. Leblebici, S. Y. *et al. Nature Energy* **1**, 16093 (2016).
9. Pingree, L. S. C., Reid, O. G. & Ginger, D. S. *Adv. Mater.* **21**, 19–28 (2009).
10. de Pablo, P. J. *et al. Phys. Rev. Lett.* **85**, 4992 (2000).
11. Ball, J. M. *et al. Energy Environ. Sci.* **8**, 602–609 (2015).
12. Chen, B. *et al. J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 4693–4700 (2015).
13. O’Keeffe, J., Wei, C. & Cho, K. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 676–678 (2002).
14. Castro, E. V. *et al. Phys. Rev. Lett.* **99**, 216802 (2007).