

研究与试制

DOI:10.19453/j.cnki.1005-488x.2021.04.005

影响空间电荷限制电流法测量钙钛矿 迁移率的因素*

黄勇涛, 胡 书, 盛传祥*

(南京理工大学 电子工程与光电技术学院, 南京 210094)

摘 要: 讨论了离子迁移、介电常数依赖性、内建电场、陷阱、厚度与注入势垒等对空间电荷限制电流测量方法的影响。简要介绍了一些解决措施,例如针对离子迁移问题可以使用脉冲空间电荷限制电流法,针对缺陷问题可以使用不同的迁移率描述模型等。这为后续学者更加精确地使用空间电荷限制电流法测量钙钛矿迁移率提供参考。

关键词: 钙钛矿; 迁移率; 测量方法; 空间电荷限制电流法

中图分类号: TN307 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-488X(2021)04-0262-12

Factors Affecting the Measurement of Perovskite Mobility by Space Charge Limited Current Method

HUANG Yongtao, HU Shu, SHENG Chuanxiang

(School of Electronic and Optical Engineering, Nanjing University of Science and Technology,
Nanjing 210094, CHN)

Abstract: The effects of ion migration, dielectric constant dependence, built-in electric field, trap, thickness and injection barrier on space charge limited current measurement were summarized, and some solutions were briefly introduced, such as using pulsed space charge limited current method for ion migration problem, using different mobility description models for defect problem, etc. This could provide a reference for subsequent scholars to use space charge limited current method to measure perovskite mobility more accurately.

Key words: perovskite; mobility; measurement; space charge limited current method (SCLC)

引 言

有机无机杂化钙钛矿太阳能电池的光电转换

效率已经从2009年的3.8%快速增长到25.5%^[1]。快速增长源于钙钛矿卓越的光学性能,例如高吸收系数、低激子结合能、较高的载流子迁移率等。

收稿日期:2021-04-20

* 基金项目:国家自然科学基金委员会面上项目(62074079)

作者简介:黄勇涛(1997—),男,硕士研究生,主要从事钙钛矿材料器件的研究;(E-mail:hyt@njust.edu.cn)

胡 书(1993—),男,博士研究生,主要从事光电材料光学性质与器件的研究;

盛传祥(1975—),男,教授,主要从事光电材料、器件的制备和光学研究。(E-mail:cxsheng@njust.edu.cn)

** 通讯作者

载流子迁移率是支撑钙钛矿拥有出众性能的重要因子,近些年来,许多技术手段已经被用来测量钙钛矿的载流子迁移率,例如太赫兹光电导法(THz, optical-pump-THz-probe photoconductivity)^[2]、时间飞行法(TOF, time-of-flight)^[3]、微波光电导法(MWC, microwave conductivity)^[4]、霍尔效应法(Hall coefficient and resistivity measurements)^[5]以及空间电荷限制电流法(SCLC, Space charge limited current)^[6-8]等。

空间电荷限制电流法(SCLC)因其测量方便,计算简单而被广泛应用于钙钛矿载流子迁移率测量之中^[6-19]。但是在实际应用中,同种材料的迁移率在不同研究文献中差别较大^[3, 9, 11, 12, 17, 19]。

因此,本研究的主要目的是深入了解空间电荷限制电流法测量钙钛矿迁移率的影响因素。首先,介绍了空间电荷限制电流法并简要解释为何应用在钙钛矿时存在局限性。然后,比较了一些研究者使用SCLC测量钙钛矿迁移率的结果。最后,将深入分析一些影响因素对测量产生的影响,包括(1)离子迁移;(2)介电常数依赖性;(3)内建电场;(4)陷阱;(5)厚度与注入势垒;并总结了上述影响因素以及相应解决措施。

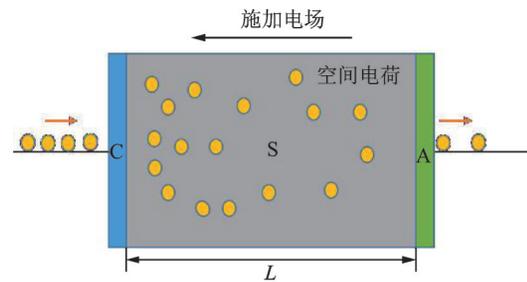
1 空间电荷限制电流法

Mott与Gurney^[20]在1941年提出空间电荷限制电流定律。当外加电压逐渐增大,即从注入电极C向载流子迁移率相对不高的介质S中注入过量载流子时,部分载流子不会从提取电极A流动到外电路而是会驻留在介质S中,形成空间电荷,阻碍后续电荷的注入(图1(a))。介质的电流电压特性从一次方关系的欧姆定律转换成二次方关系的Mott-Gurney定律(图1(b))。Mott-Gurney定律如下式(1),其中 J 为电流密度, ϵ 为介电常数, μ 为迁移率, V 为外加电压, L 为介质厚度。

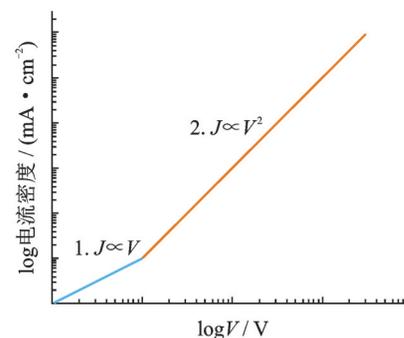
$$J = \frac{9}{8} \epsilon \mu \frac{V^2}{L^3} \quad (1)$$

理想情况下,载流子迁移率可以从 J - V 曲线轻松地拟合公式(1)获得。然而,Mott-Gurney定律是在众多假设下形成的等式,例如:(I)单载流子器件^[21];(II)介电常数为常数^[21];(III)迁移率为常数^[22];(V)注入势垒与提取势垒为零^[23];但是,在实际情况下,钙钛矿内部存在不小的陷阱密度^[24],同时钙钛矿是电子与离子的混合体^[25],且介电常数也是频率与

温度的函数^[16, 26-31];加之在制备测量器件时,实验者所选择的电极功函数存在差异会造成内建电场等,并可能存在注入势垒,制备的器件厚度有所区别等。这些非理想情况都会在一定程度上影响空间电荷限制电流方法的迁移率测量。



(a) 空间电荷限制电流原理图



(b) 理想情况下的 $\log J$ - $\log V$ 曲线

图1 空间电荷限制电流原理与理想情况下的 $\log J$ - $\log V$ 曲线
Fig.1 Illustration schematic of the principle in SCLC measurement and $\log J$ - $\log V$ curve in ideal case

2 钙钛矿迁移率比较

值得注意的是,对于各种钙钛矿材料,文献报道的载流子迁移率包含很大的范围。如表1所示,研究者们报道的三维钙钛矿 MAPbI_3 单晶的空穴迁移率从 $2.5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ 到 $164 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ 不等,对于 MAPbI_3 薄膜,最大迁移率的差异则高达5个数量级($6.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ 到 $10.27 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$)。二维钙钛矿上也是如此, $(\text{BA})_2(\text{MA})_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$ 的薄膜电子迁移率相跨两个数量级(从 $4.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ 到 $6.68 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ 皆有人报道)。或许会认为这些差异来源于不同的制造技术导致不同的材料形态。然而,不少报道的数值是来源于单晶样品,这表明与空间电荷限制电流测量法相关的系统和人为误差在很大程度上是可能的原因。所以将在下文介绍几种影响空间电荷限制电流法测量的因素,并给出几种简略的解决措施。

表 1 由空间电荷限制电流法测量的钙钛矿材料迁移率(均在室温下)

Tab.1 Mobility of perovskite measured by space charge limited current method (all at room temperature)

钙钛矿	形态	制备工艺	电子迁移率 ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	空穴迁移率 ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	N_t / (cm^{-3})	ϵ	备注	Ref.	
MAPbI ₃	单晶	顶部引晶溶液生长法	24.8	164		32	H: Au/PSK/Au; E: Ga/PCBM/PSK/PCBM/C ₆₀ /Ga;	[3]	
		逆温结晶		67.2	1.4×10^{10}		H: Au/PSK/Au;	[15]	
		反溶剂蒸发辅助	53	65			E: Ti/PSK/Ti; H: Ag/Au/MoO ₃ /PSK/MoO ₃ /Au/Ag;	[9]	
		反溶剂蒸发辅助		2.5	3.3×10^{10}	25.5	E: Ag/MoO ₃ /Au/PSK/Au/MoO ₃ /Ag;	[11]	
		几何约束生长		45.64		32	H: Au/PSK/Au; in plane;	[32]	
	薄膜	气固反应			1.12	2.13×10^{15}			
		气固反应			0.83	2.51×10^{15}		H: FTO/PSK/Au;	[33]
		溶液			1.4×10^{-2}	1.48×10^{17}			
		溶液	2.25×10^{-2}	2.05×10^{-2}			32	E: FTO/TiO ₂ /PSK/PCBM/Ag; H: ITO/PEDOT:PSS/PSK/Spiro-OMeTAD/Au;	[13]
		溶液	9.92×10^{-2}	1.18×10^{-1}				E: FTO/TiO ₂ /PSK/PCBM/Au;	[34]
		溶液	19.8			1.52×10^{16}			
		溶液			3.06	4.73×10^{16}		H: ITO/PSK/Au;	
		溶液			10.27	6.63×10^{15}		加入 TDZDT;	[35]
		溶液			5.64	9.95×10^{15}		加入 TZDT;	
		溶液			2.7×10^{-4}	2.85×10^{15}		H: ITO/PEDOT:PSS/PSK/PTAA/Ag;	[36]
溶液			6.1×10^{-4}	1.4×10^{15}		前驱体溶液加入氯苯;			
MAPb(I _x Cl _{3-x})	薄膜	溶液	22.74		9.68×10^{15}		E: FTO/TiO ₂ /PSK/PCBM/Au	[34]	
MAPbBr ₃	单晶	逆温结晶		24.0	3.0×10^{10}		H: Au/PSK/Au;	[15]	
		反溶剂蒸发辅助		38	5.8×10^9	25.5	E: Ag/MoO ₃ /Au/PSK/Au/MoO ₃ /Ag;	[11]	
FAPbI ₃	单晶	逆温结晶		35	9.6×10^9	49.4	H: Au/PSK/Au;	[19]	
	α	逆温结晶		4.4	6.2×10^{11}				
	δ	逆温结晶		1.79×10^{-1}	2.6×10^{11}	46.9	H: In/PSK/In;	[12]	
FAPbBr ₃	薄膜	溶液		1.1×10^{-3}	1.3×10^{16}				
FAPbBr ₃	单晶	逆温结晶		62	1.1×10^{10}	43.6	H: Au/PSK/Au;	[19]	
CsSnI ₃	薄膜	溶液		8×10^{-1}	8.36×10^{16}	48.2	H: ITO/Spiro-OMeTAD/PSK/Spiro-OMeTAD/Au;	[37]	
(CPEA) ₂ (MA) _{n-1} Pb _n I _{3n+1}	薄膜	溶液	8.73×10^{-5}		10.9×10^{15}	32	E: FTO/TiO ₂ /PSK/PCBM/Au; $n=3$;	[8]	
		溶液	1.26×10^{-3}		10.6×10^{15}		$n=4$;		
		溶液	1.59×10^{-3}		9.18×10^{15}		$n=5$;		
		溶液	6.92×10^{-3}		9.96×10^{15}		$n=6$;		
(BA) ₂ (MA) ₃ Pb ₄ I ₁₃	薄膜	溶液	2.5×10^{-3}		1.6×10^{15}	25	E: FTO/TiO ₂ /PSK/PCBM/Ag;		
		溶液	2.9×10^{-3}		1.31×10^{15}		掺杂 Cs: 0.5%;	[7]	
		溶液	2.0×10^{-3}		2.2×10^{15}		掺杂 Cs: 0.5%;		
		溶液	1.6×10^{-3}		2.78×10^{15}		掺杂 Cs: 0.5%;		
		溶液	4.2×10^{-4}		5.3×10^{15}		E: Ag/PSK/PCBM/Ag;	[38]	
溶液	6.7×10^{-4}		3.1×10^{15}		前驱体中加入氯苯;				

续表

钙钛矿	形态	制备工艺	电子迁移率 ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	空穴迁移率 ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$Nt/$ (cm^{-3})	ϵ	备注	Ref.	
			4.44×10^{-3}	6.63×10^{-2}			E:ITO/SnO ₂ /PSK/PCBM/Au; 旋涂温度:30°C;		
			5.64×10^{-2}	6.34×10^{-2}			H:ITO/PEDOT:PSS/PSK/Spiro -OMeTAD/Au;旋涂温度:70°C;	[14]	
			6.68×10^{-2}	5.09×10^{-2}			旋涂温度:130°C;		
				6.5×10^{-4}	5.3×10^{15}		E:Ag/PSK/PCBM/Ag;	[39]	
				4.7×10^{-4}	4.6×10^{15}		E:Ag/PSK/ITIC-Th/Ag;		
			5.6×10^{-4}		6.8×10^{15}		E:Ag/PSK/PCBM/Ag;	[40]	
Cs ₂ AgBiBr ₆	单晶	水热反应		4.47	3.6×10^{10}		Au/PSK/Au;摩尔比 Ag : Bi 1 :		
					6.99	2.71×10^{11}		1;	
					8.82	1.06×10^{10}		Ag : Bi 1 : 1.15;	[10]
					22.3	9.57×10^{19}		Ag : Bi 1 : 1.2;	
BA ₂ MA ₂ Pb ₃ I ₁₀	单晶	水冷结晶		3.2×10^{-6}	1.1×10^8	25	Au/PSK/Au;		
				9.6×10^{-3}			in-plane;		
ALA ₂ MA ₂ PbI ₁₀	单晶	水冷结晶		2.4×10^{-5}	1.0×10^8	25	Au/PSK/Au;		
				1.3×10^{-2}			in-plane;	[18]	
PEA ₂ MA ₂ Pb ₃ I ₁₀	单晶	水冷结晶		1.2×10^{-5}	7.0×10^7	25	Au/PSK/Au;		
				4.4×10^{-2}			in-plane;		
PEA ₂ MA ₃ Pb ₄ I ₁₃	薄膜	溶液		4.15×10^{-3}	3.25×10^{15}		H:ITO/PTAA/PSK/Au;	[41]	
				1.43×10^{-6}	4.41×10^{-5}	1.5×10^{16}		H:FTO/PEDOT:PSS/PSK/ PTAA/Au;	[42]
PEA ₂ MA ₄ Pb ₅ I ₁₆	薄膜	溶液		2.2×10^{-3}	1.4×10^{17}		E:FTO/TiO ₂ /PSK/PCBM/Ag;		
							H:Au/PSK/Au;PV-SCLC;	[43]	
MA ₃ Sb ₂ I ₉	单晶	热液		13.84	1.29×10^{10}	5.28	H:Au/PSK/Au; $f=1$ kHz;		
				15.51	1.16×10^{10}	4.71	$f=10$ kHz;		
				16.53	1.08×10^{10}	4.42	$f=100$ kHz;		
				16.68	1.07×10^{10}	4.38	$f=200$ kHz;		
	单晶	热液 ^b		31.90	3.78×10^{10}	7.07	$f=1$ kHz;		
				34.49	3.49×10^{10}	6.64	$f=10$ kHz;		
				40.14	3×10^{10}	5.62	$f=100$ kHz;		
				43.05	2.80×10^{10}	5.24	$f=200$ kHz;	[44]	

PSK:钙钛矿;H:仅空穴器件结构;E:仅电子器件结构; α : α -单晶; δ : δ -单晶;a:加入了二维微晶EDBEPbI₄;b:Sn掺杂;in plane:两电极在同一平面;MA:CH₃NH₃(Methylammonium);FA:HC(NH₂)₂(Formamidinium);PEA:2-phenylethylammonium;CPEA:C₆H₄C₂H₄NH₃,BA:C₄H₉NH₃;in plane;PV-SCLC:(Pulse Voltage-Space Charge Limited Current)脉冲电压空间电荷限制电流法;TDZT:1,3,4-thiadiazolidine-2-thione;TDZDT:1,3,4-thiadiazolidine-2,5-dithione

3 影响因素以及可能的解决措施

3.1 离子迁移

制备单载流子器件是空间电荷限制电流(SCLC)测量方法的必要条件,但众所周知的是,钙钛矿内部存在着显著的离子迁移行为^[45],并且研究者们发现离子迁移对钙钛矿的*J-V*曲线形状、大小以及迟滞有着重要的影响。经典的SCLC模型将不

再适用钙钛矿这种离子-电子混合半导体。那么,离子迁移是如何影响钙钛矿中SCLC测量的,以及如何避免离子迁移的影响,成为了需要探索的问题。

研究者在探索钙钛矿太阳能电池*J-V*曲线上的迟滞现象花费了许多精力,但是关于钙钛矿单晶与薄膜的空间电荷限制电流法测量时存在的迟滞效应鲜有研究,也没有考虑离子迁移是否会对SCLC测量产生影响^[6-8]。Elisabeth A.等人^[25]在使

用 SCLC 法对毫米级 MAPbI₃ 单晶进行迁移率测量时,观察到正扫与反扫(正扫:电压从 V_{min} 逐渐升高至 V_{max};反扫:电压从 V_{max} 逐渐降低至 V_{min})之间存在着较大迟滞现象,如图 2(a)所示。这也是首次在钙钛矿中发现 SCLC 测量时 J-V 曲线存在迟滞现象。对于这种现象,他们认为是离子的迁移导致了 J-V 曲线的迟滞,如图 2(b)所示,正扫时,离子向电极界面移动。反扫时,由于“预偏压效应”,离子仍然向电极界面移动。

为了印证这一观点,他们通过实验给予离子不同的迁移时间(即改变离子在钙钛矿内部的位置),获得不同的 J-V 曲线迟滞现象,如图 2(c)~(d)所示。这表明离子的位置影响着钙钛矿的 SCLC 测量。

Pengwei Li^[13] 等人在制备三维钙钛矿 MAPbI₃ 时加入二维微晶 C₆H₁₈N₂O₂PbI₄ 以抑制了离子移动,然后使用 SCLC 法测量添加 C₆H₁₈N₂O₂PbI₄ 前后钙钛矿的迁移率,发现迁移率差异显著 ($\mu_h: 2.05 \pm 1.8 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1} \rightarrow 1.18 \pm 1.3 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$; $\mu_e: 2.55 \pm 1.1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1} \rightarrow 9.22 \pm 2.1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$),这也证明了迁移率的提取受到了

离子迁移的影响。

测量载流子迁移率,必须要排除离子迁移对 J-V 曲线的影响,否则在提取迁移率时将会造成错误的估计。Elisabeth A 等人进一步建立了一种精确测量载流子迁移率的方法,即脉冲电压空间电荷限制电流测量方法(Pulsed Voltage Space-Charge-Limited Current Measurements, PV-SCLC),这种方法避免了离子迁移对电流的扰动。通过固定离子的位置,使之不再对电流产生影响。测试方法如图 2(e)所示,设定 t_{bvp}(time between voltage pulses,两次施加脉冲电压的时间间隔) > t_{ion-diff}(平均离子扩散时间),使离子在每次施加脉冲电压时都能回到原位置;以及设置合适的脉冲电压积分时间(既可以获得空间电荷限制电流又可以免受离子干扰)来获得精确的无迟滞 SCLC 测量方法。实验结果如图 2(f)所示。在使用 PV-SCLC 测试方法测量之后,迟滞效应几乎完全消失。虽然由于其设备限制,无法从经典测量区域获得迁移率,但是使用 PV-SCLC 获得的电导率比其他文献中通过 SCLC 测量 MAPbI₃ 单晶的电导率小了一个数量级,这证明了钙钛矿的空间电荷限制电流受到了离子迁移的影响。从某

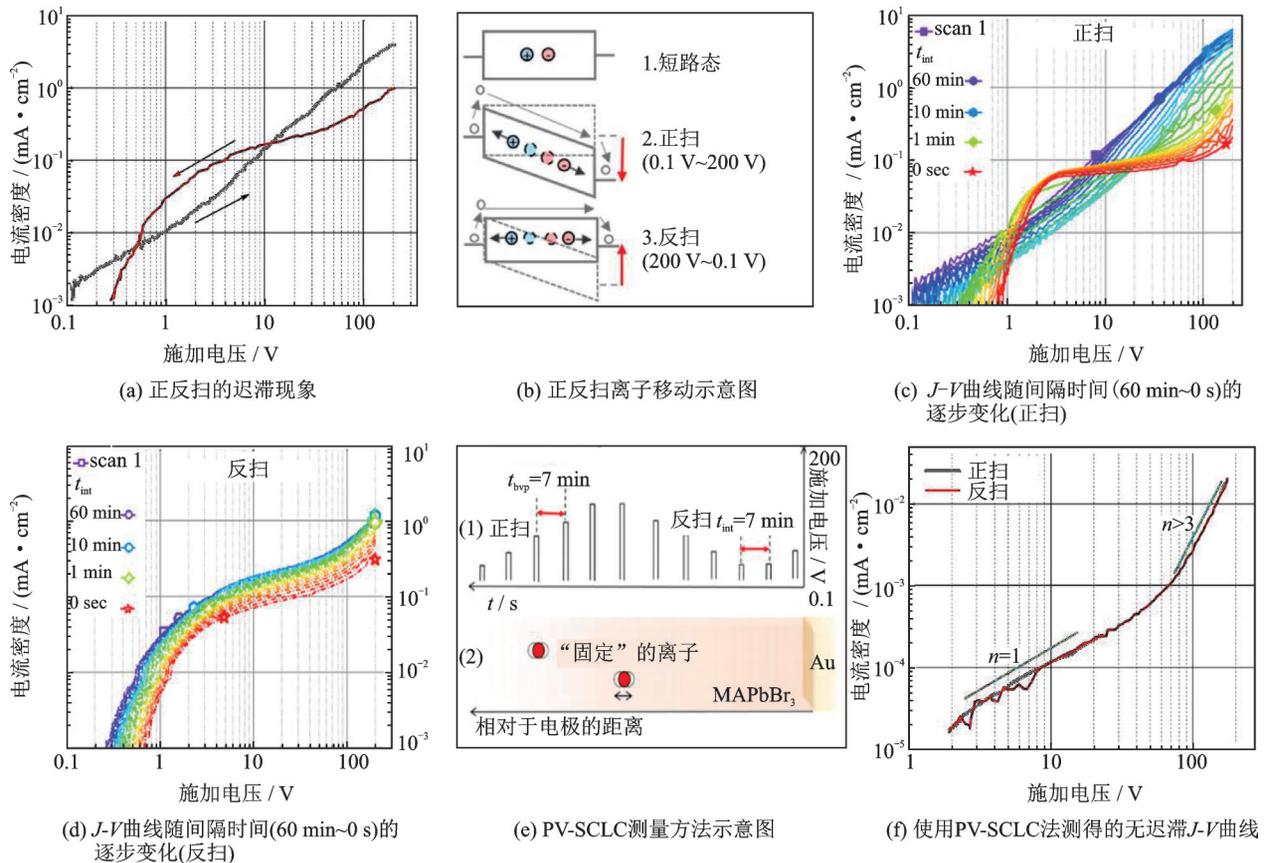


图 2 离子迁移导致的迟滞现象以及 PV-SCLC 方法^[25]

Fig.2 Hysteresis caused by ion migration and PV-SCLC method^[25]

种意义来说,使用经典 SCLC 测量方法提取的迁移率也被离子迁移行为影响了。

因此,为了精确地得到钙钛矿迁移率,并且使不同实验室的结果具有可比性,研究者们应该考虑到钙钛矿是离子与电子的混合体。在制备 SCLC 测量器件时,研究者们应尽量排除离子迁移的影响,形成单载流子器件。

3.2 介电常数的温度和频率依赖性

空间电荷限制电流取决于空间电荷密度以及迁移率,而空间电荷密度决定于半导体内的介电常数。目前,研究者们在使用 SCLC 法测量钙钛矿迁移率时,常常将钙钛矿的介电常数取为定值。而许多研究者已经通过实验验证了钙钛矿的介电常数是温度与频率的函数^[26-29],而且发现介电常数对 SCLC 测量有着一定影响。

M. S. Alvar^[16]等人建立了包含离子行为在内的漂移扩散模型,将实验与仿真相结合,对 MAPbI₃ 薄膜进行 SCLC 法测量研究。他们发现只有考虑离子的存在以及使用高于研究者常用的钙钛矿介电常数的情况下,仿真数据才能很好地与实验数据结合,而且实验 J - V 曲线明显地偏离了经典的 Mott-Gurney 公式,如图 3(绿圆圈虚线:实验(低扫描速率:0.46 V/s)得到的 J - V 曲线;红实线:模拟高介电常数+离子迁移情况的 J - V 曲线;黑实线:模拟低介电常数+离子迁移情况的 J - V 曲线;蓝实线:模拟低介电常数+无离子迁移情况的 J - V 曲线;)所示。这证明了介电常数的取值以及离子迁移行为对空间电荷电流产生了显著影响。

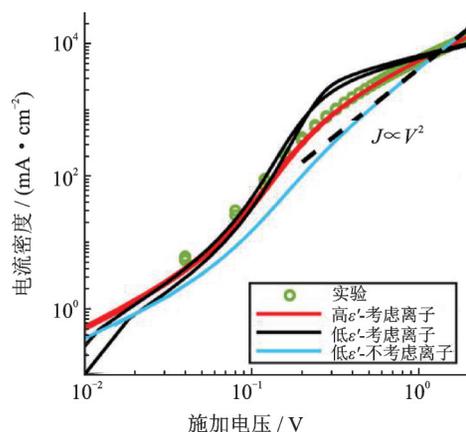


图3 实验与模拟(不同介电常数和离子迁移情况得到)的 J - V 曲线^[16]

Fig.3 J - V curves of experiment and simulation (obtained from different dielectric constants and ion migration cases)^[16]

进一步的, M. S. Alvar 等人研究了扫描速率 ($f = \text{scan rate}/4 \times V_{\text{max}}$) 以及温度对 J - V 曲线的影响,如图 4(d)~图 4(e),发现实验获得的 J - V 曲线的扫描速率依赖性以及温度依赖性只能通过考虑每个扫描速率的介电常数的频率依赖性和温度依赖性(图 4(a)~图 4(b))来完全再现。并且只有借助于离子扩散的温度依赖性(图 4(c)),实验中 J - V 曲线的迟滞行为才可以由仿真再现。

综上所述,温度和频率相关的表观介电常数对有机无机-杂化钙钛矿中 SCLC 法分析迁移率有着显著的影响。在计算拟合时,必须精确使用介电常数,否则会提取到错误的材料性能参数。

3.3 内建电场

SCLC 测量中除了要求器件为单载流子器件之外,还假设从电极到半导体的注入势垒 $q\phi_{\text{inj}}$ 与提取势垒 $q\phi_{\text{ext}}$ 都是可以忽略不计的。Mott-Gurney 定律假设注入与提取势垒为零,这也隐性的要求因电极功函数差产生的内建电场为零。然而,在实际实验中,这种假设很难满足。在制备钙钛矿器件时,研究者们常常使用不同的材料作为两端电极,例如使用 ITO(4.4 eV)/FTO(4.7 eV)等作为基底电极, Ca(2.9 eV)/Al(4.3 eV)/Ag(4.7 eV)/Carbon(5.0 eV)/Ni(5.0 eV)/Au(5.1 eV)等作为顶层电极。当使用不同功函数的电极时,电极的费米能级在热平衡中的排列将导致半导体层产生内建电场(等式(2),图 5)。而且即便是同种材料,也可能由于电极与被测材料接触的面不同形成势垒。于是,在考虑内建电场的情况下,对经典 Mott-Gurney 公式进行修正(等式(3))^[46]。

$$V_{\text{bi}} = |q\phi_{\text{inj}} - q\phi_{\text{ext}}| \quad (2)$$

$$J = \frac{9}{8} \epsilon \mu \frac{(V - V_{\text{bi}})^2}{L^3} \quad (3)$$

一般来说,内建电场的大小可以由电极材料的功函数之差获得。但实际上由于电极材料制备工艺的不同,对电极处理的不同^[47]以及电极材料的氧化^[48]都将导致电极功函数改变。况且如同上文提及,电极与材料接触不理想形成非欧姆接触也将导致内建电场的形成。如果错误的使用内建电场的数值,将会对 SCLC 方法提取的载流子迁移率的精确性造成影响。因此,如何正确的提取内建电场数值成为了亟待解决的难题。

P. de Bruyn 等人^[49]基于经典肖特基理论,为由内建电场造成的扩散电流建立了分析模型(等式(4)),其中, N_V 为空穴有效状态密度, q 为电荷数, k

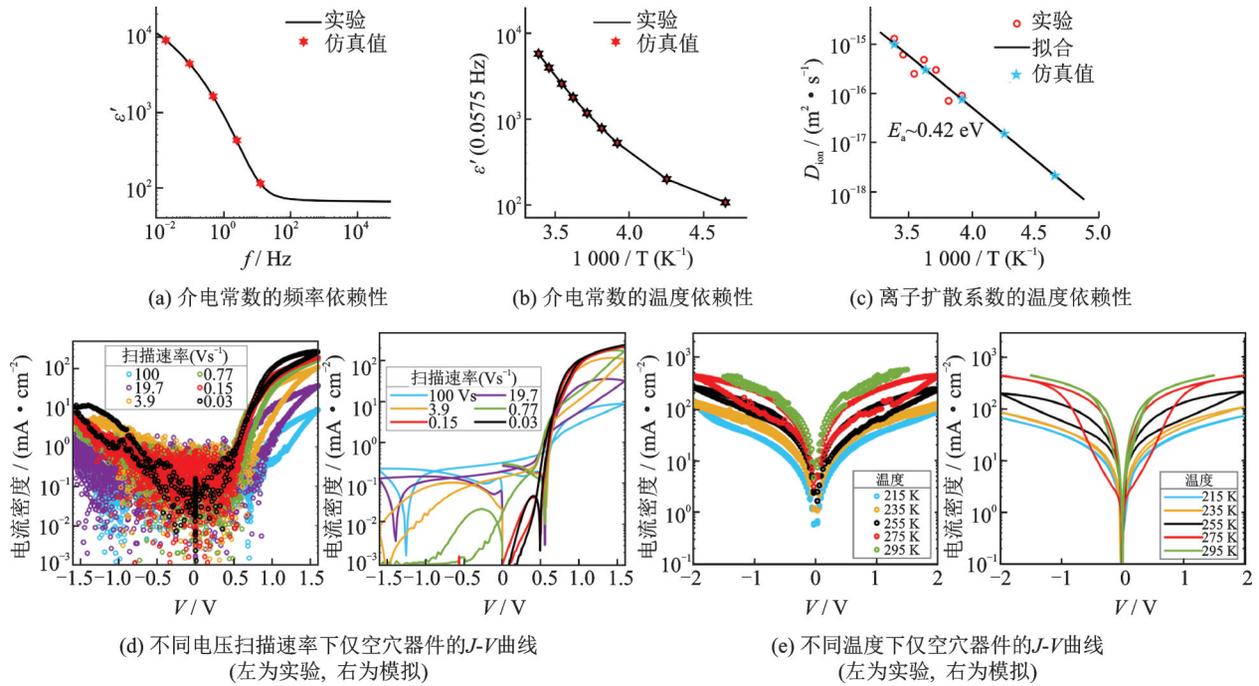


图 4 介电常数的温度与电压扫描速率依赖性对 J - V 曲线的影响^[16]

Fig.4 Effect of temperature and voltage sweep rate dependence of dielectric constant on J - V curves

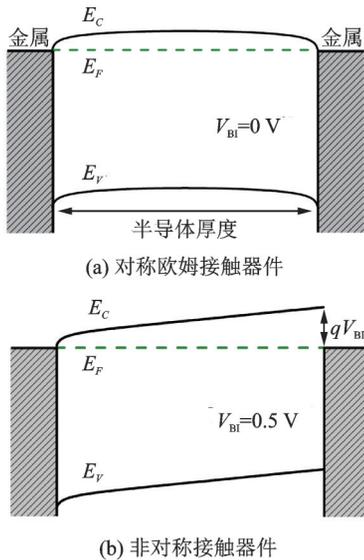
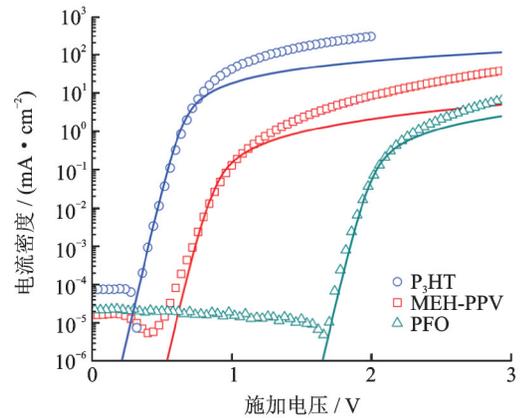
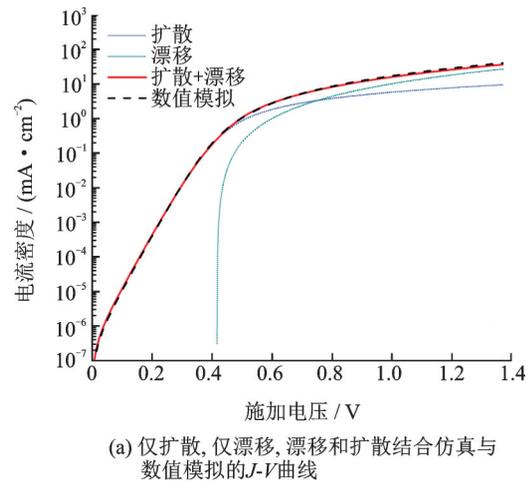


图 5 对称与非对称欧姆接触器件能带示意图^[47]

Fig.5 Energy band diagram of symmetric and asymmetric ohmic contact devices^[47]

为玻尔兹曼常数, b 为能带弯曲值, L 为电极之间距离。其认为在外加电场低于内建电场时, 扩散电流将会成为主导, 而外加电场大于内建电场时, 漂移电流占据主导。进一步地, P.de Bruyn 等人通过仿真模拟验证了只有同时考虑扩散电流与漂移电流 (即同时考虑内建电场与外加电场) 的情况, 才能符合具有相同参数的数值模拟曲线 (图 6(a))。他们在外加电压小于内建电场区域用等式 (4) 拟合研究了 P₃HT、MEH-PPV、PFO 的 J - V 曲线, 发现获得的



(b) 多种材料的实验与分析模型仿真 J - V 曲线

图 6 内建电场的影响与分析模型验证^[49]

Fig.6 Influence of built-in electric field and verification of an analytical model^[49]

内建电场均与功函数差接近(0.93/1.15/2.35 eV, 0.8/1.1/1.8 eV;前者为获得内建电场大小,后者为输入的功函数差),证明这种方法获得内建电场是有效的。

$$J_p = \frac{q\mu N_v (V_{bi} - V) \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right]}{L \exp\left(\frac{qb}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{qV_{bi}}{kT}\right) - \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) \right]} \quad (4)$$

$$b = \frac{kT}{q} \left[\ln\left(\frac{q^2 N_v L^2}{2kT\epsilon}\right) - 2 \right] \quad (5)$$

如果同时将内建电场 V_{bi} 与迁移率 μ 都作为拟合参数,那么分析 J - V 曲线时很容易产生错误,从而导致错误的迁移率值。因此,Jason A. Röhr^[50]等人通过数值分析研究正向扫描(0~10 V)与反向扫描(0~10 V)的 J - V 曲线时发现,正扫的较高电压区域的 J - V 曲线符合修正后的MG公式(等式(3),图7(a) (ϕ_b 为注入势垒, b 为能带弯曲, V_{bi} 为内建电场)),反扫的较高电压区域符合内建电场引起的扩散电流公式(4)的线性区域(图7(b))。在忽略带弯曲的情况下,在较高电压区域,漂移电流与扩散电流的比值将会是内建电场与外加电场的函数(等式(6)),因此内建电场就可以利用正扫与反扫的电压比获得(等式(7))。用这种方法提取的内建电场十

分吻合仿真设定值,如图7(c)所示。

$$\frac{J_{MG*}}{J_{diff,rev}^{abs}} = \frac{9}{8} \epsilon \frac{V}{qN_c L^2} \exp\left(\frac{qV_{bi}}{kT}\right) \quad (6)$$

$$V_{bi} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{8}{9} \frac{qN_c L^2}{\epsilon} \frac{J_f}{J_r} V^{-1}\right) \quad (7)$$

进一步的,G.A.H.Wetzelaer^[51]等人发现带弯曲的影响不容忽视(图7(d)),于是他们建立了包含带弯曲在内的模型,并提出使用半对数坐标,通过 $\ln J$ - V 曲线的斜率可以准确地得到内建电场的值(图7(e)~图7(f))。这两者都将内建电场与迁移率分开拟合,将大大提高提取迁移率的精确度。

即使这些结论都是在假设被研究材料无掺杂、无缺陷、一边欧姆接触一边非欧姆接触产生的内建电场情况下得出的,但是这些结论仍然说明内建电场对空间电荷限制电流造成很大的影响,这也意味着对迁移率的提取造成了显著的影响。因此在制备钙钛矿测量器件时要着重考虑电极功函数的问题。

3.4 缺陷

钙钛矿材料中存在着不小的缺陷密度,材料表面与内部,深能级与浅能级都是陷阱可能存在的地方^[24]。陷阱的存在不仅会降低空间电荷限制电流的

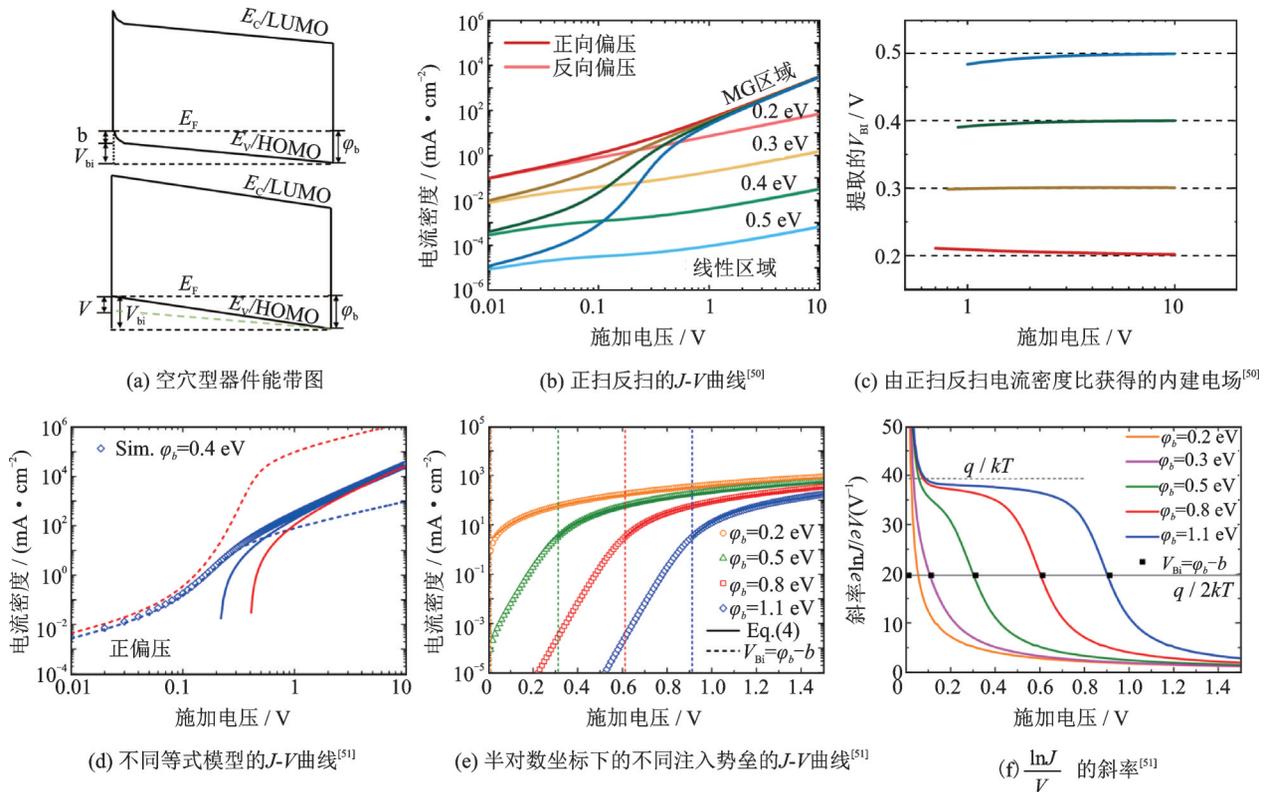


图7 获得内建电场的不同方式

Fig.7 Different ways to obtain the built-in electric field

表 2 多种添加了缺陷影响的迁移率描述模型

Tab.2 Some mobility description models with defect effects

描述	等式	Refs.
无缺陷	$J = \frac{9}{8} \epsilon \mu \frac{V^2}{L^3}$	[20] (1)
单一浅能级缺陷(真空二极管)	$I = 10^{-13} \frac{\epsilon \mu_0 \theta}{L^3} V^2 \quad \theta = N_c / N_t e^{-E/kT}$	[52] (8)
均匀分布缺陷(真空二极管)	$I = 10^{-13} \frac{\epsilon \mu_0 \theta}{L^3} V^2 \quad \theta = \frac{e L N_c e^{-E_i/kT} e^{VC/n_i L e k T}}{VC}$	[52] (9)
指数分布缺陷	$J = N_c \mu e^{1-l} \left[\frac{\epsilon l}{N_t (l+1)} \right]^l \left(\frac{2l+1}{l+1} \right)^{l+1} \frac{V^{l+1}}{L^{2l+1}}$	[53] (10)
浅能级缺陷+Poole-Frenkel效应	$J = \frac{9}{8} \epsilon \mu_c \frac{V^2}{L^3} \mu_e = \mu_0 \exp(0.89\gamma \sqrt{E})$	[55] (11)

大小,而且还会扭曲 J - V 曲线的形状,电流从理想的对电压的平方关系变到更高的幂次^[52]。如果在实际情况下使用了假设无缺陷的 Mott-Gurney 公式,那么提取的迁移率将会被错估。

A. ROSE^[52]在 1954 年研究了真空二极管存在单一浅能级缺陷的情况,对真空二极管的空间电荷限制电流公式进行修正(等式(8)), N_c 为有效状态密度, N_t 为陷阱密度, E 为陷阱能级与导带之间的距离,迁移率不再是常数,而是与自由载流子占比 θ 有关。ROSE 进一步研究了缺陷在能级中均匀分布的情形(等式(9)),其中 e 为电荷数, E_i 为初始费米能级与导带的距离, C 为二极管电容, n_i 为缺陷密度, k 为玻尔兹曼常数),这时自由载流子的占比不再像单一浅能级陷阱的情形一样是常数,而是具有外加电压指数依赖性,迁移率的表达式变得更加复杂了。Peter Mark 和 Wolfgang Helfrich^[53]在 1961 年研究材料存在指数分布的陷阱($n_i(E) = N_t/kT_c \exp(-E/kT_c)$)时导出 MH 方程(等式(10)),其中 $n_i(E)$ 为各能级缺陷密度, N_t 为总陷阱密度, T_c 为分布特征温度(大于测量温度 T), E 为高于价带的能级, $l = T_c/T$ 。Thomas Kirchartz^[54]研究了材料具有高斯分布的陷阱时,认为受主的缺陷会导致电子在仅电子器件中流动时受到障碍,引发电流的减少,类似于器件中含有内建电场的情况。P.N. Murgatroyd^[55]引入 Poole-Frenkel 效应^[56](强电场会减小陷阱能级的深度)来扩展由浅能级陷阱控制的空间电荷限制电流理论,强电场对迁移率的影响显著(等式(11)),其中 μ_e 为有效迁移率, μ_0 为零场迁移率, γ 为场依赖因子(常数), E 为外加电场强度)。一直以来,学者们都把研究重心放在内部缺陷上,而 R.W.I.de Boer^[57]等人在研究高纯度样品时,即表面陷阱密度超过了内部缺陷,这时表面缺陷的影响

也不容小觑。

缺陷对迁移率的提取造成了很大麻烦。目前,研究者们通常会在陷阱被填充完的强电场区域进行经典无缺陷 Mott-Gurney 公式拟合获得迁移率,这种办法避免了缺陷存在的复杂情形。但在实际情况中,强电场对设备有着一定要求,研究者们可能无法获得强电场区域的 J - V 曲线^[17, 25],且强电场下的 Poole-Frenkel^[56]效应越发显著,这时不得不使用包含缺陷影响的模型来拟合获得迁移率。

3.5 厚度与注入势垒

器件厚度与注入势垒一直是 SCLC 测量方法研究的重点,Jason A Röhr^[48]等人通过仿真研究发现如果器件太薄,那么 Mott-Gurney 定律所描绘的二次方关系可能不会出现,使用 Mott-Gurney 定律进行有意义的分析将变得无法实现,导致迁移率的提取受到影响。如图 8(a)所示,在无缺陷的情况下,100 nm 与 50 nm 器件的 J - V 曲线斜率尚未达到 2(理想 Mott-Gurney 公式的平方关系)就已经下降进入饱和和电流区域,在含有缺陷时也出现了类似的情况。如果加上注入势垒的影响,情况会变得更加糟糕(图 8(b)~(c))。器件越薄,注入势垒越大,将 Mott-Gurney 定律与电流密度-电压曲线拟合越困难,所获得的迁移率值与实际迁移率值的偏差越大(图 8(d)):在 $\log J$ - $\log V$ 斜率最高值(<2)的区域,利用 MG 公式拟合获得迁移率与设定迁移率的比值与厚度及注入势垒的关系:slope= $\log J/\log V$ 。

如图 8(e)~(g)所示,M. S. Alvar^[16]等人对 MAPbI₃材料进行空间电荷限制电流研究时证明了注入势垒对空间电荷限制电流的影响,在正扫时,电极与钙钛矿之间能带匹配,不存在注入势垒。在反扫时,由于 Ag 电极功函数与 MAPbI₃导带之间存在

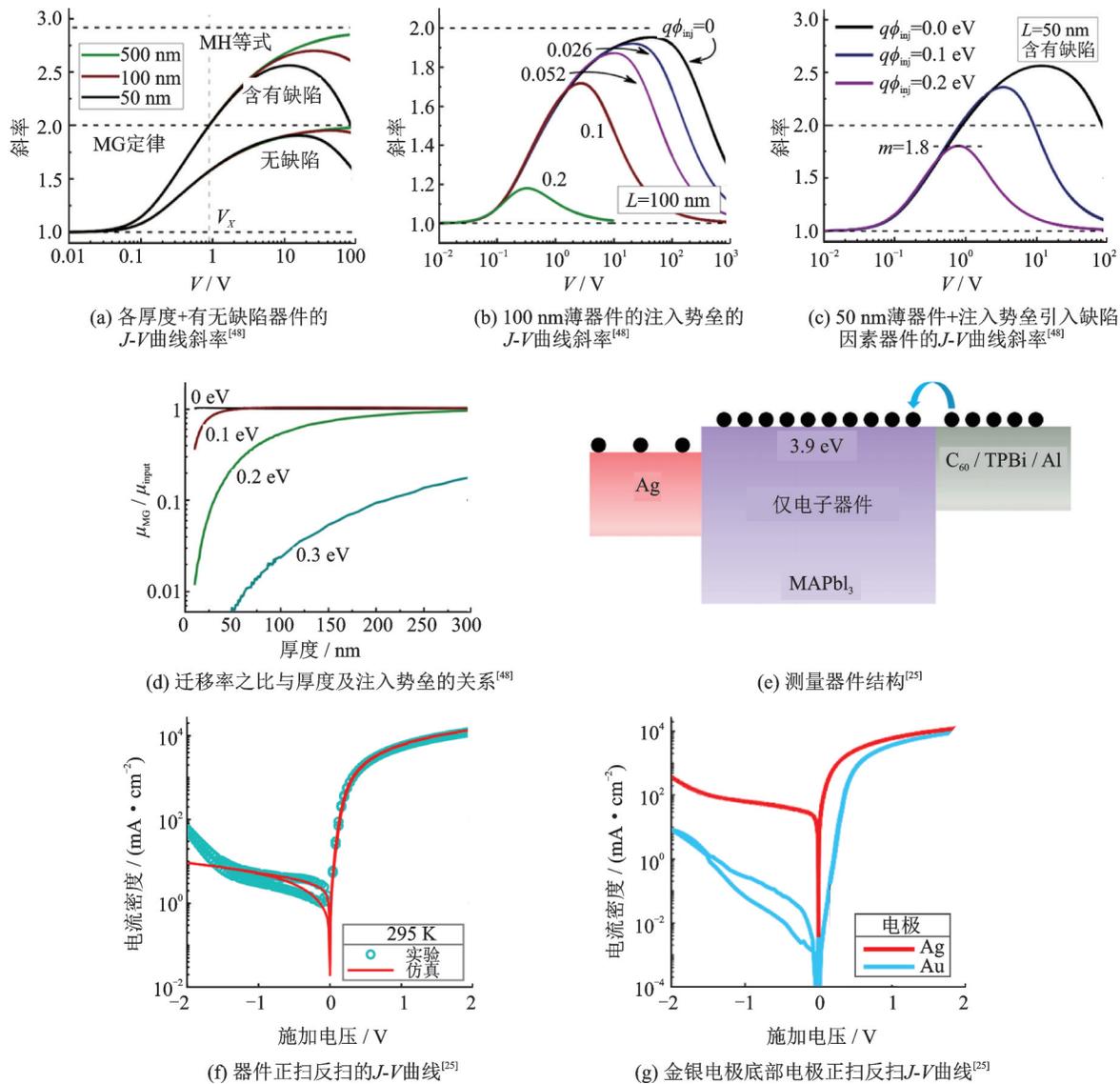


图8 厚度与注入势垒对迁移率提取的影响
Fig.8 Effects of thickness and injection barrier on mobility extraction

在大约 0.8 eV 的能带失配,形成了注入势垒,导致了空间电荷限制电流密度的下降。如果将底部电极由 Ag(4.6 eV)换成 Au(5.0 eV),注入势垒将会更大,对测量的影响就更大。

不同钙钛矿材料之间,例如二维材料与三维材料之间的导带价带位置不同,甚至同种材料组分含量不同,价带导带位置都可能发生变化^[8]。如果使用相同的器件结构,忽略了能级匹配,引发注入势垒,将会对迁移率提取值造成很大的误差。

因此,为了利用 Mott-Gurney 公式对本征单载流子器件的 SCLC 数据进行分析,必须减少注入势垒,尽量使得能级匹配,并制备较厚的器件。

3.6 小结

为了更好地使用空间电荷限制电流法测量钙

钛矿材料的迁移率,总结了离子迁移,介电常数的依赖性,内建电场,缺陷,厚度和注入势垒六个因素对测量的影响以及相应的一些解决措施,见表 3。

4 总结与展望

文章首先简要地介绍了空间电荷限制电流法,进一步总结了利用空间电荷限制电流法测量钙钛矿的载流子迁移率的几个代表结果,并尝试分析其差异性。然后系统地阐述了离子迁移,介电常数的依赖性,内建电场,缺陷,厚度以及注入势垒对空间电荷限制电流测量的影响,并从实验方法或拟合方法介绍了一些解决措施,对于精确地使用空间电荷限制电流测量方法提供了重要的参考。

应该指出的是,研究中的许多方面尚未考虑完

表 3 各因素对 SCLC 测量钙钛矿迁移率的影响
 Tab.3 Effects of various factors on perovskite mobility measured by SCLC

因素	主要影响	解决措施	是否在钙钛矿中有研究
离子迁移	离子迁移对电荷注入提取有显著影响	脉冲电压空间电荷限制电流法	是
介电常数的依赖性	钙钛矿材料的介电常数是扫描速率以及温度的函数	针对不同温度以及扫描电压,使用不同介电常数	是
内建电场	非对称电极功函数造成内建电场	通过实验 $J-V$ 曲线获得内建电场,并使用修正 Mott-Gurney 公式	否
缺陷	降低了电流大小,扭曲 $J-V$ 曲线形状,电流电压由平方关系变为更高幂次	针对不同缺陷分布,使用不同修正式	否
厚度与注入势垒	太薄以及注入势垒较高的器件可能使 $J-V$ 曲线的二次方关系不会出现	制备能级匹配器件,仔细选用电极,减少注入势垒,并制备较厚钙钛矿材料	否

全。首先,大部分研究者都是利用模拟仿真的方式来研究,理论上已经完备,但还需要实验的补充。第二,大部分研究都是通过控制变量的方式进行,几种因素同时存在则使得测量更加复杂,如何统筹考虑成为了艰巨的挑战。第三,大部分研究者提出降低因素影响的方式方法都比较繁琐,耗时较长,如何设计简便的测量方式成为了重要研究方向。第四,部分结论是研究有机物或有机半导体等得出的,在钙钛矿中尚未被研究。不过有理由相信,这些结论将会给研究者在使用空间电荷限制电流法测量钙钛矿迁移率时提供重要的参考。

参 考 文 献

- [1] NREL. Best Research-Cell Efficiency Chart. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>[EB/OL], 2021-01-01.
- [2] Milot R L, Eperon G E, Snaith H J, et al. Temperature-dependent charge-carrier dynamics in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite thin films [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(39): 6218-6227.
- [3] Dong Q, Fang Y, Shao Y, et al. Electron-hole diffusion lengths $> 175 \mu\text{m}$ in solution-grown $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ single crystals [J]. *Science*, 2015, 347(6225): 967-970.
- [4] Hutter E M, Eperon G E, Stranks S D, et al. Charge carriers in planar and meso-structured organic-inorganic perovskites: Mobilities, lifetimes, and concentrations of trap states [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6(15): 3082-3090.
- [5] Stoumpos C C, Malliakas C D, Kanatzidis M G. Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: Phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties [J]. *Inorganic Chemistry*, 2013, 52(15): 9019-9038.
- [6] Yan J, Fu W, Zhang X, et al. Highly oriented two-dimensional formamidinium lead iodide perovskites with a small bandgap of 1.51 eV [J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2018, 2(1): 121-128.
- [7] Zhang X, Ren X, Liu B, et al. Stable high efficiency two-dimensional perovskite solar cells via cesium doping [J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(10): 2095-2102.
- [8] Zhao W, Gan X, Ke L, et al. 2D multilayered perovskites based on 4-chlorophenylethylamine for solar cell application [J]. *Solar Energy*, 2020, 196: 1-9.
- [9] Adinolfi V, Yuan M, Comin R, et al. The In-gap electronic state spectrum of methylammonium lead Iodide single-crystal perovskites [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(17): 3406-3410.
- [10] Ahn C W, Jo J H, Kim J C, et al. Highly ordered lead-free double perovskite halides by design [J]. *Journal of Materials*, 2020, 6(4): 651-660.
- [11] Dong Q, Fang Y, Shao Y, et al. Electron-hole diffusion lengths $> 175 \mu\text{m}$ in solution-grown $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ single crystals [J]. *Science*, 2015, 347(6225): 967-970.
- [12] Han Q, Bae S H, Sun P, et al. Single crystal Formamidinium Lead Iodide (FAPbI_3): Insight into the structural, optical, and electrical properties [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(11): 2253-2258.
- [13] Li P, Zhang Y, Liang C, et al. Phase pure 2D perovskite for high-performance 2D-3D heterostructured perovskite solar cells [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(52): e1805323.
- [14] Liu N, Liu P, Ren H, et al. Probing phase distribution in 2D perovskites for efficient device design [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(2): 3127-3133.
- [15] Saidaminov M I, Abdelhady A L, Murali B, et al. High-quality bulk hybrid perovskite single crystals within minutes by inverse temperature crystallization [J]. *Nat. Commun.*, 2015, 6: 7586.
- [16] Sajedi Alvar M, Blom P W M, Wetzelaer G A H. Space-charge-limited electron and hole currents in hybrid organic-inorganic perovskites [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1): 4023.
- [17] Shi D, Adinolfi V, Comin R, et al. Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals [J]. *Science*, 2015, 347(6221): 519-522.
- [18] Zhang Y, Sun M, Zhou N, et al. Electronic tunability and mobility anisotropy of quasi-2D perovskite single crystals with varied spacer cations [J]. *J Phys. Chem. Lett.*, 2020, 11(18): 7610-7616.

- [19] Zhumekenov A A, Saidaminov M I, Haque M A, et al. Formamidinium lead halide perovskite crystals with unprecedented long carrier dynamics and diffusion length [J]. *ACS Energy Letters*, 2016, 1(1): 32-37.
- [20] Leighton, Philip A. Electronic processes in ionic crystals (Mott N F; Gurney R W)[J]. *Journal of Chemical Education*, 1941, 18(5), 249.
- [21] Blakesley J C, Castro F A, Kylberg W, et al. Towards reliable charge-mobility benchmark measurements for organic semiconductors [J]. *Organic Electronics*, 2014, 15(6): 1263-1272.
- [22] Murgatroyd P N. Theory of space-charge-limited current enhanced by Frenkel effect [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1970, 3: 151.
- [23] Zubair M, Ang Y S, Ang L K. Thickness dependence of space-charge-limited current in spatially disordered organic semiconductors [J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2018, 65(8): 3421-3429.
- [24] Ni Z Y, Bao C X, Liu Y, et al. Resolving spatial and energetic distributions of trap states in metal halide perovskite solar cells [J]. *Science*, 2020, 367(6484): 1352.
- [25] Duijnste E A, Ball J M, Le Corre V M, et al. Toward understanding space-charge limited current measurements on metal halide perovskites [J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5(2): 376-384.
- [26] Wilson J N, Frost J M, Wallace S K, Dielectric and ferroic properties of metal halide perovskites [J]. *APL Materials*, 2019, 7(1):010901.
- [27] Almond D P, Bowen C R. An explanation of the photoinduced giant dielectric constant of Lead Halide perovskite solar cells [J]. *J Phys. Chem. Lett.*, 2015, 6(9): 1736-1740.
- [28] Govinda S, Kore B P, Bokdam M, et al. Behavior of methylammonium dipoles in MAPbX₃ (X = Br and I) [J]. *J Phys. Chem. Lett.*, 2017, 8(17): 4113-4121.
- [29] Jayathissa R, Burns C A. A study of structural and dielectric properties of Ba²⁺ doped CH₃NH₃PbI₃ crystals [J]. *SN Applied Sciences*, 2020, 2(3): 1-11.
- [30] Prasad B V, Rao B V, Narsaiah K, et al. Dielectric studies of Fe doped SmCrO₃ perovskites [J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2015,73:012061.
- [31] Rayssi C, El Kossi S, Dhahri J, et al. Frequency and temperature-dependence of dielectric permittivity and electric modulus studies of the solid solution Ca_{0.85}Er_{0.1}Ti_{1-x}Co_{4x}/3O₃ (0 ≤ x ≤ 0.1) [J]. *RSC Advances*, 2018, 8(31): 17139-17150.
- [32] Lee L, Baek J, Park K S, et al. Wafer-scale single-crystal perovskite patterned thin films based on geometrically-confined lateral crystal growth [J]. *Nat. Commun.*, 2017, 8: 15882.
- [33] Liu Z, Qiu L, Juarez-Perez E J, et al. Gas-solid reaction based over one-micrometer thick stable perovskite films for efficient solar cells and modules [J]. *Nat. Commun.*, 2018, 9(1): 3880.
- [34] Li M, i B, Cao G, et al. Monolithic MAPbI₃ films for high-efficiency solar cells via coordination and a heat assisted process [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2017, 5(40): 21313-21319.
- [35] Zhu H, Zhang F, Xiao Y, et al. Suppressing defects through thiadiazole derivatives that modulate CH₃NH₃PbI₃ crystal growth for highly stable perovskite solar cells under dark conditions [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(12): 4971-4980.
- [36] Liu X, Xu C, Lee E C. Chlorobenzene-mediated control of crystallization in perovskite films for high-performance solar cells [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(12): 12291-12297.
- [37] Li J, Huang J, Zhao A, et al. An inorganic stable Sn-based perovskite film with regulated nucleation for solar cell application [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(26): 8840-8845.
- [38] Liu Z, Wang L, Xie X. Improving the performance of inverted two-dimensional perovskite solar cells by adding an anti-solvent into the perovskite precursor[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8: 11882-11889.
- [39] Liu G, Xie X, Xu X, et al. High-performance inverted two-dimensional perovskite solar cells using non-fullerene acceptor as electron transport layer [J]. *Organic Electronics*, 2018, 62: 189-194.
- [40] Liu G, Liu Z, Zeng F, et al. High performance two-dimensional perovskite solar cells based on solvent induced morphology control of perovskite layers [J]. *Chemical Physics Letters*, 2020,743:137186.
- [41] Chen S, Shen N, Zhang L, et al. Binary organic spacer-based quasi-two-dimensional perovskites with preferable vertical orientation and efficient charge transport for high-performance planar solar cells [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(16): 9542-9549.
- [42] Yang Y, Liu C, Mahata A, et al. Universal approach toward high-efficiency two-dimensional perovskite solar cells via a vertical-rotation process [J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(9): 3093-3101.
- [43] Zhao X, Liu T, Kaplan A B, et al. Accessing highly oriented two-dimensional perovskite films via solvent-vapor annealing for efficient and stable solar cells[J]. *Nano Letters*, 2020, 20(12): 8880 - 8889.
- [44] Ju D, Jiang X, Xiao H, et al. Narrow band gap and high mobility of lead-free perovskite single crystal Sn-doped MA₃Sb₂I₉ [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(42): 20753-20759.
- [45] Xiao Z, Yuan Y, Shao Y, et al. Giant switchable photovoltaic effect in organometal trihalide perovskite devices [J]. *Nat. Mater.*, 2015, 14(2): 193-198.
- [46] Le Corre V M, Duijnste E A, E L Tambouli O, et al. Revealing charge carrier mobility and defect densities in metal halide perovskites via space-charge-limited current measurements [J]. *ACS Energy Letters*, 2021, 6: 1087-1094.
- [47] Sugiyama K, Ishii H, Ouchi Y, et al. Dependence of indium - tin -oxide work function on surface cleaning method as studied by ultraviolet and x-ray photoemission spectroscopies [J]. *Journal of Applied Physics*, 2000, 87(1): 295-298. (下转第 282 页)