

钙钛矿太阳能电池研究进展：空间电势与光电转换机制

王言博 崔丹钰 张才益 韩礼元 杨旭东

Recent advances in perovskite solar cells: Space potential and optoelectronic conversion mechanism

Wang Yan-Bo Cui Dan-Yu Zhang Cai-Yi Han Li-Yuan Yang Xu-Dong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 158401 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190569

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190569>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

钙钛矿太阳能电池近期进展

Recent research progress in perovskite solar cells

物理学报. 2016, 65(23): 237902 <https://doi.org/10.7498/aps.65.237902>

钙钛矿太阳能电池中电子传输材料的研究进展

progress in electron-transport materials in application of perovskite solar cells

物理学报. 2015, 64(3): 038802 <https://doi.org/10.7498/aps.64.038802>

新型空穴传输材料在钙钛矿太阳能电池中的研究进展

Progress of research on new hole transporting materials used in perovskite solar cells

物理学报. 2015, 64(3): 033301 <https://doi.org/10.7498/aps.64.033301>

高效无空穴传输层碳基钙钛矿太阳能电池的制备与性能研究

Preparation and performance of high-efficient hole-transport-material-free carbon based perovskite solar cells

物理学报. 2018, 67(22): 228801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181457>

钙钛矿太阳能电池中S形伏安特性研究

S-shaped current-voltage characteristics in perovskite solar cell

物理学报. 2015, 64(3): 038402 <https://doi.org/10.7498/aps.64.038402>

影响杂化钙钛矿太阳能电池稳定性的因素探讨

Factors influencing the stability of perovskite solar cells

物理学报. 2015, 64(3): 038803 <https://doi.org/10.7498/aps.64.038803>

专题：钙钛矿光电器件与物理

钙钛矿太阳能电池研究进展： 空间电势与光电转换机制*

王言博 崔丹钰 张才益 韩礼元 杨旭东†

(上海交通大学, 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240)

(2019年4月18日收到; 2019年5月29日收到修改稿)

钙钛矿太阳能电池具有高光电转换效率和低成本制备的特点, 是极具希望实现大规模应用的下一代光伏技术. 然而, 对该类器件的光电转换过程的认知仍然不够清晰, 相关研究难以直接观测器件内部的空间电势及其对光生电荷载流子的影响. 开尔文探针力显微镜技术能够直接探测出器件空间电势的分布, 进而直接反映器件工作的状态, 成为理解钙钛矿太阳能电池的光电转换机理的有效途径. 本文主要介绍了钙钛矿太阳能电池内部空间电势分布与光电转换机制的研究进展, 集中讨论了通过开尔文探针力显微镜技术直接探测空间电势的光致变化和电致变化来揭示电荷载流子产生、分离、输运、复合等光电转换关键机制, 并对其在未来研究中存在的问题和挑战做了进一步的展望.

关键词: 钙钛矿太阳能电池, 开尔文探针力显微镜, 空间电势, 电荷载流子**PACS:** 84.60.Jt, 73.50.Gr, 73.40.Cg**DOI:** 10.7498/aps.68.20190569

1 引言

电荷载流子产生、分离、输运、复合等物理过程是决定半导体材料和器件光学和电学特性的重要因素. 近年来, 具有优异光电性能的钙钛矿结构半导体材料在诸如太阳能电池、发光二极管、光电探测器等方面展现了巨大的应用前景^[1-6]. 钙钛矿太阳能电池具有高光电转换效率和低成本制备的特点, 经过十年的快速发展, 其最高效率纪录已突破 24%, 为实现低成本光伏发电带来希望. 相关研究集中在钙钛矿薄膜的制备^[7-11]、电子或空穴传输材料的设计与合成^[12-14]、界面结构的调控^[15-18]等方面. 然而, 这一领域光电转换机理研究相对滞后, 很多现象或问题尚无明确的结论, 仍有待深入探索.

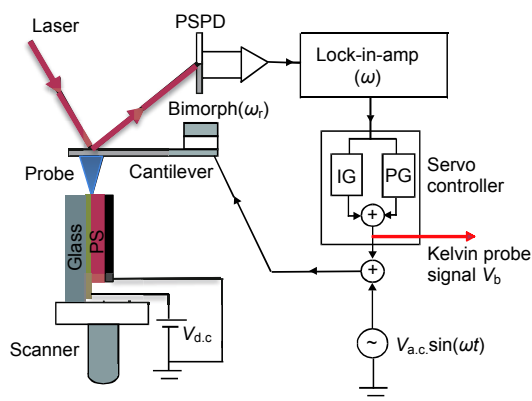
钙钛矿太阳能电池的光电转换过程主要包括电荷载流子的产生、分离、输运和复合等物理过程.

主要研究方法是通过测量器件的电流-电压响应、光谱学等间接方式来分析和推测电荷载流子的动力学行为, 仍然缺少对器件内部的直接观测和分析研究. 直接测量分析太阳能电池器件内部的空间电势, 并阐明不同光照、外加电场等条件下空间电势与电荷载流子微观过程的内在联系, 可以深入揭示钙钛矿太阳能电池的光电转换规律, 从而为该领域的进一步发展提供必要的科学研究基础. 开尔文探针力显微镜技术(图 1^[19])是无损表征器件空间电势分布的重要方法, 它并不直接接触样品表面, 测试时也可以在真空环境下进行, 可以方便地测试样品截面的空间电势情况, 成为揭示钙钛矿太阳能电池工作机理的有力工具^[20].

开尔文探针力显微镜技术将测试接触电势差的开尔文方法与现代扫描探针显微镜技术相结合, 对器件内部电势进行表征, 具有纳米级分辨率, 无损测试等优点. 在开尔文方法中^[21], 两个间距很小

* 国家自然科学基金(批准号: 11574199, 11674219)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: Yang.xudong@sjtu.edu.cn

图 1 开尔文探针力显微镜技术原理示意图^[19]Fig. 1. Illustration of Kelvin probe force microscopy^[19].

的导体, 形成平行板电容器, 通过施加交流电压的方式, 形成周期振动, 并产生电流. 此时, 施加一个额外的反向电压使电流为零, 此时的反向电压数值上便等于此时的接触电势差. 这一方法对测量某一点的接触电势差具有较高的分辨率, 但无法对样品表面进行空间上的观测. 20 世纪 90 年代以后, 扫描探针技术逐渐成熟. 1991 年, 扫描探针显微镜与开尔文方法被结合到一起^[22], 通过光束偏转法检测悬臂振动情况, 振动情况将被反馈至频率检测器, 从而以固有频率控制悬臂振动. 悬臂振动导致样品与探针间静电力的变化, 通过施加直流电压, 平衡此静电力变化, 从而获得样品与探针间的接触电势差. 一般情况下, 通过已知的稳定功函数的金属, 如金、铂等, 可以标定探针表面电势, 从而通过测得的接触电势差, 获得样品真正的电势分布情况.

半导体器件空间电势分布的研究对理解新型钙钛矿太阳能电池的工作机理起到至关重要的作用. 比如在开路条件下, 由空间电势分布可以获得器件内部电场和空间电荷区的强度和宽度信息, 并根据电势升高或降低判断能带弯曲方向; 在短路情况下, 则可以获取电荷载流子的产生和输运信息. 本文综述了利用开尔文探针力显微镜直接测量和分析钙钛矿太阳能电池内部的空间电势的研究进展, 讨论了其在加深和扩展器件工作机理认知中的应用, 并对其在未来研究中存在的问题和挑战做了进一步的展望, 希望对钙钛矿太阳能电池的研究起到一定的推动作用.

2 空间电势的测量与应用

钙钛矿太阳能电池在不同光照、偏压等工作条

件下, 其内部空间电势和电荷载流子的微观动力学过程会发生相应变化, 导致器件出现不同的光电响应现象. 已有相关研究利用开尔文探针力显微镜, 直接观测了正交结构和反式结构钙钛矿太阳能电池中的电势分布变化, 获取了载流子产生和复合等过程及空间位置信息, 为深入理解钙钛矿太阳能电池机理提供了研究基础.

2.1 空间电势的光致变化研究

如图 2(a) 所示, 在基于正交介孔二氧化钛的器件中, 其空间电势通过开尔文探针力显微镜技术获得. 结果表明, 暗态条件下器件中的整体电势较为均匀; 加光照后, 钙钛矿光吸收层中的电势明显升高. 这些结果说明钙钛矿覆盖层中存在空穴积累, 而相应的电子被很好地传输至电子传输层中. 当条件由光照转至暗态后, 该研究发现介孔层中出现了被捕获的空穴, 钙钛矿层中出现被捕获的电子; 表明这些难以移动载流子是被缺陷中心捕获. 该研究认为这些被捕获的载流子可能是导致器件迟滞现象的原因. 另外, 过去研究认为正交介孔结构器件中的光吸收主要发生在介孔层. 然而, 空间电势光致变化结果表明, 介孔层部分的被捕获的空穴很少; 即使改变钙钛矿覆盖层的厚度, 空穴仍然集中在介孔层以上的钙钛矿覆盖层中 (图 2(b)). 因此, 该研究认为正交介孔结构钙钛矿太阳能电池的钙钛矿覆盖层是产生电荷载流子的重要区域^[23]. 上述空间电势的直接观测研究给出了电荷载流子的产生、分离、传输的关键信息, 指出载流子的非平衡提取和陷阱积聚的空间位置, 为进一步提高器件性能的研究提供了重要的指导.

通过测量空间电势的变化, 还可以估算空间电荷区宽度, 从而对比不同电荷传输材料从钙钛矿中提取载流子的能力. 通过对比研究钙钛矿与二氧化钛界面以及钙钛矿与三氧化二铝的界面, 报道发现在暗环境下, 两者的空间电荷层几乎一致; 但在光照时, 钙钛矿与二氧化钛界面的空间电荷区达到 45 nm, 而相应的钙钛矿与三氧化二铝的空间电荷区只有 10 nm^[24]. 该研究认为较宽的耗尽区有助于提高光生电荷载流子的界面分离效率.

在对比正交介孔结构和正交平面结构这两种钙钛矿电池的研究中, 空间电势的光致变化为深入的对比研究提供了直接观测结果. 通过开尔文探针力显微镜进行观测, 结果表明介孔结构器件中的空

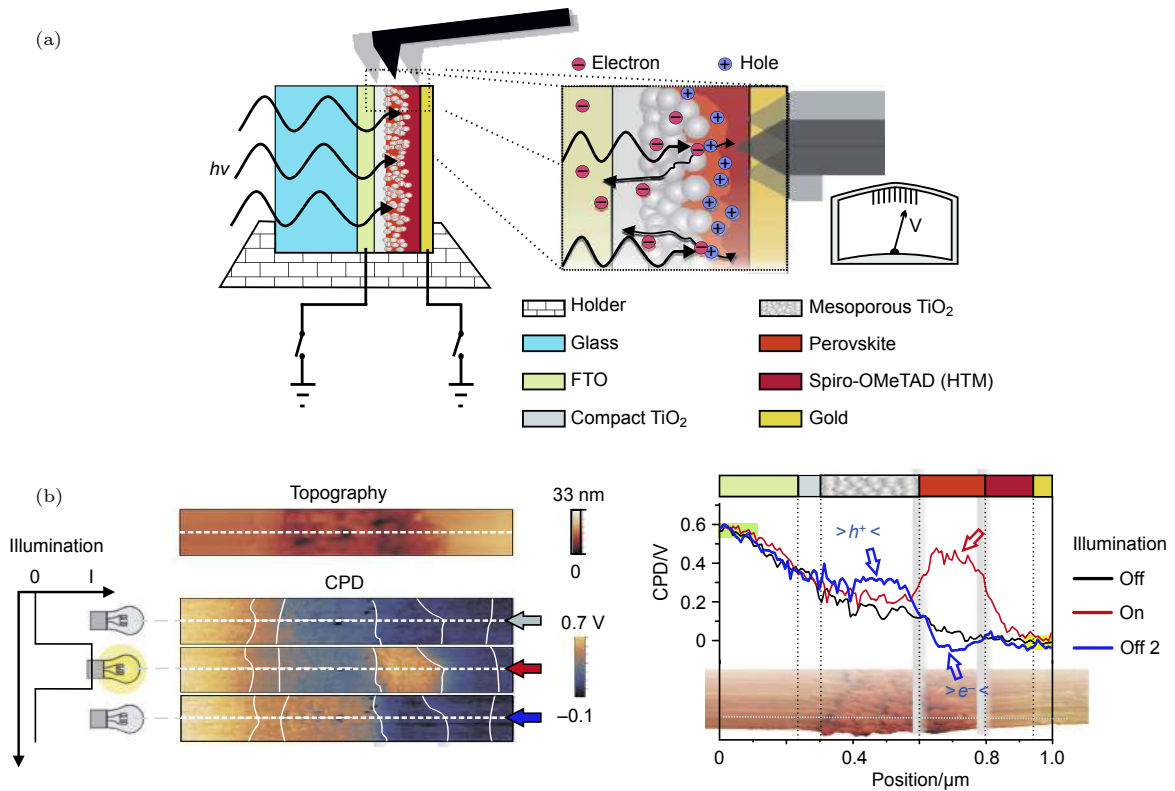


图 2 (a) 通过开尔文探针力显微镜技术探测正式介孔结构器件的空间电势; (b) 电池空间电势光致变化^[23]

Fig. 2. (a) Potential of mesoporous perovskite solar cells using Kelvin probe force microscopy (FTO, fluorine-doped tin oxide; HTM, hole-transport material); (b) space potential changes of perovskite solar cells under illumination (CPD, contact potential difference)^[23].

间电势变化主要发生在介孔二氧化钛和钙钛矿的界面处, 而且这一空间电势区的电势分布不受钙钛矿组分变化的影响, 在碘化铅过量亦或是碘甲胺过量的条件下基本保持不变. 该研究还发现, 正式介孔结构器件效率以及理想因子也几乎不受钙钛矿组分的影响 (图 3(a) 和图 3(b)). 然而在正式平面结构的电池中, 在钙钛矿层与电荷传输材料的上下界面处均存在空间电势的明显变化; 这一结果表明器件中存在更多电荷复合界面, 导致器件效率的降低. 基于此, 该工作通过改变钙钛矿组分来调节平面结构器件内空间电势的分布; 在碘化铅过量时, 电势突变主要发生在空穴传输层与钙钛矿层之间; 而碘甲胺过量时, 电势变化主要发生在电子传输层与钙钛矿层之间. 经过器件性能比较, 碘化铅过量的器件效率明显高于碘甲胺过量的器件, 且随碘化铅比例的增加而提高, 器件的理想因子也相应地逐渐降低. 这一结果说明器件中光生电荷载流子的复合逐渐降低, 相应的正式平面结构钙钛矿电池效率从 16% 提升至 20% 以上^[25].

电势的光致变化研究不仅可以用于测量器件

截面的电势分布, 也可以在薄膜表面进行, 从而为器件的机理研究提供依据^[26]. 通过表面电势的分布与强弱可以判断缺陷态密度^[27,28]、能带弯曲情况^[29]、相均匀性^[30]、界面老化^[31]等问题, 这里不再赘述.

2.2 空间电势的电致变化研究

与光照条件的影响不同, 改变器件的偏压条件可以研究器件在正向偏置或反向偏置下的空间电势变化, 从而获取更多的电荷载流子的分布和输运过程等电学特性信息. 在不加偏压的情况下, 以二氧化钛为电子传输层的正式平面结构器件的空间电势分布如图 4(a) 所示. 由于表面静电荷的存在, 其电势分布并不均匀, 因此, 不同偏压条件下电势变化是通过减去偏压为零时的结果来获得. 对空间电势进行一阶求导可以获得器件内部电场变化的空间信息. 在正式平面结构的钙钛矿太阳能电池中, 空间电势急剧变化均发生在二氧化钛电子传输层和钙钛矿界面处 (图 4(b) 和图 4(c)), 空间电荷区的耗尽宽度达到 300 nm; 在正式介孔结构的器

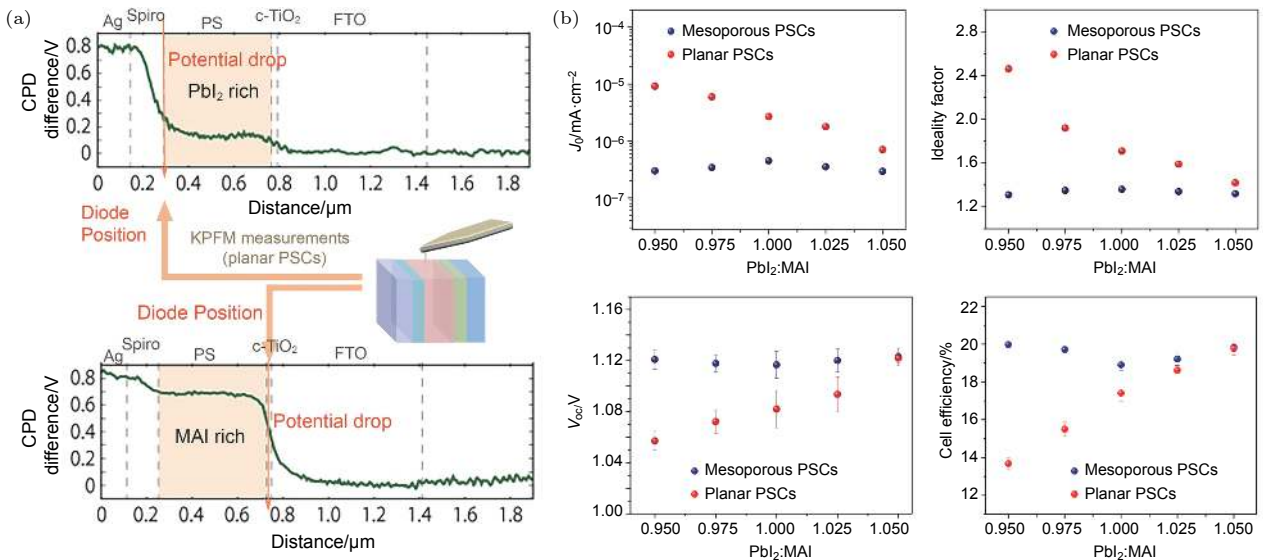


图 3 (a) 正式平面结构, 钙钛矿组分碘化铅过量 and 碘甲胺过量时对应的电池空间电势变化; (b) 正式介孔结构、正式平面结构电池性能和理想因子与钙钛矿组分之间的关系^[25]

Fig. 3. (a) Kelvin probe force microscopy characterizations of perovskite solar cells for the mesoporous structures using MAI- and PbI_2 -Rich precursors; (b) photovoltaic performance of mesoporous and planar perovskite solar cells and ideality factor on $\text{PbI}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}(\text{MAI})$ mole ratio^[25].

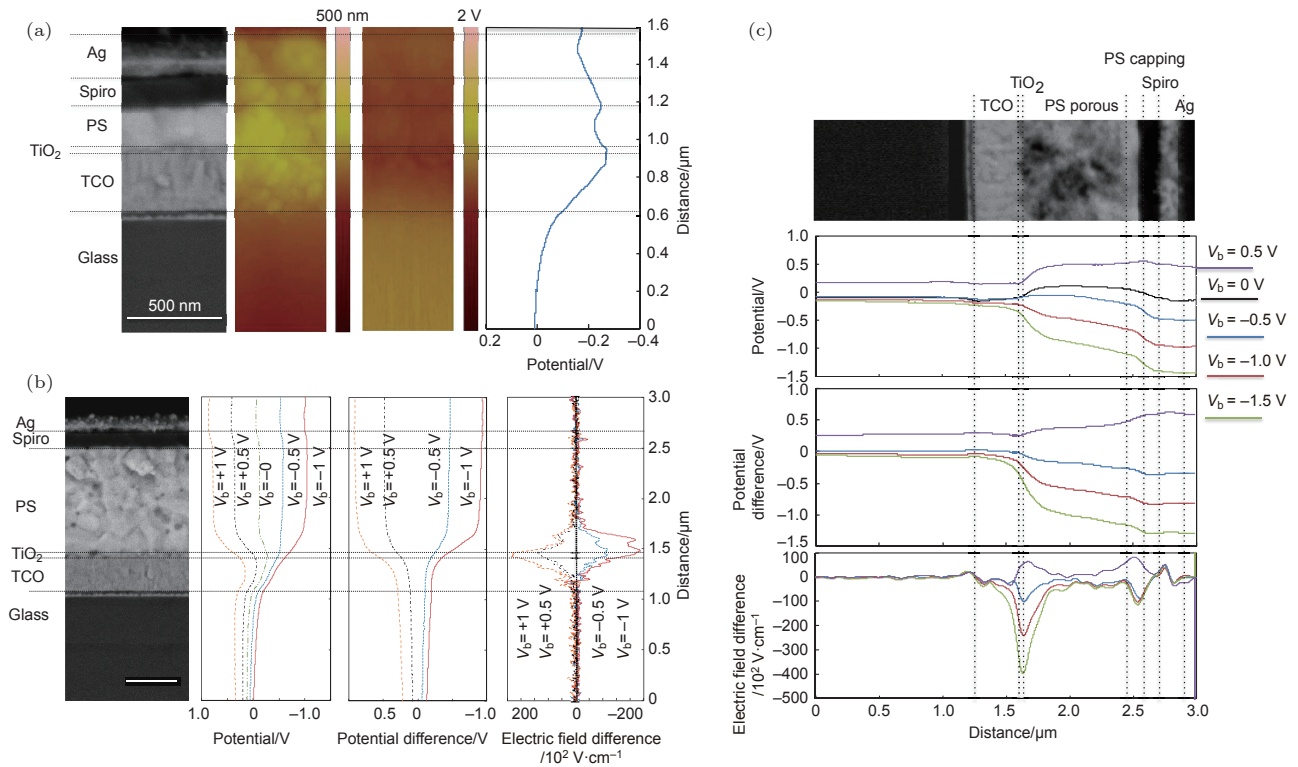


图 4 (a) 正式平面结构钙钛矿电池在未加偏压下的空间电势分布; (b) 正式平面结构在不同电压下的空间电势及电场分布情况; (c) 正式介孔结构在不同电压下的空间电势及电场分布情况^[19]

Fig. 4. (a) Potential distribution of mesoporous perovskite solar cells under $V_b = 0$ (TCO, transparent conducting oxide; PS, perovskite); (b) electrical potential and field profiling results on the planar device under different biases; (c) electrical potential and field profiling results on the optimized mesoporous device under different biases^[19].

件中, 空间电势变化还发生在介孔层与钙钛矿覆盖层之间的界面处. 该研究认为在钙钛矿太阳能电池

中, 影响载流子分离和传输的机制主要是 p-n 结结构和少数载流子的扩散与漂移过程, 并认为提高电

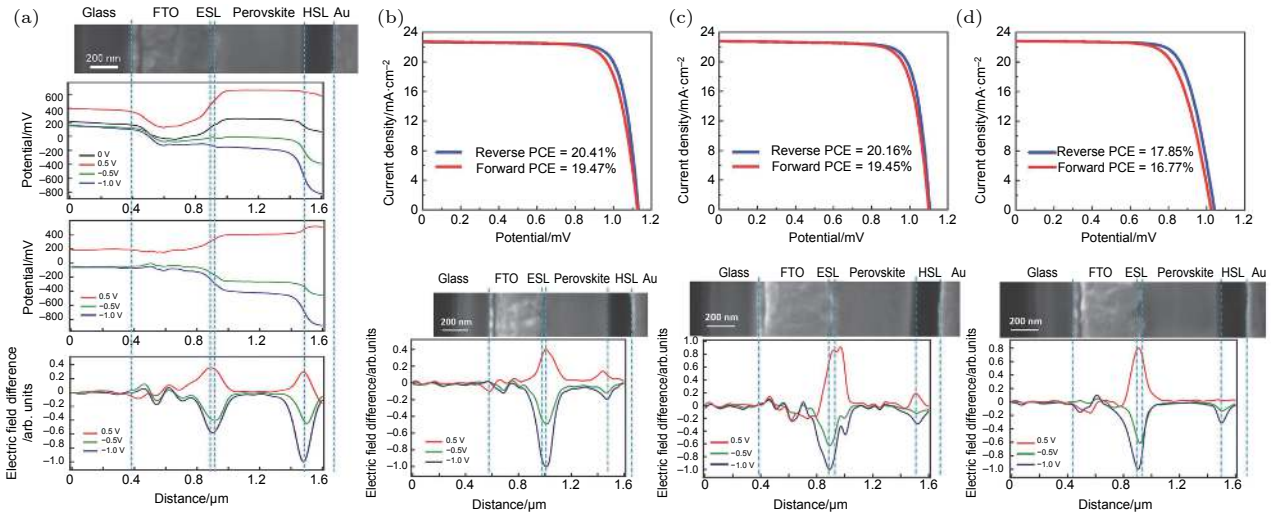


图 5 (a) 二氧化锡正式平面结构钙钛矿电池在不同电压下的空间电势分布; (b) 100, (c) 150, (d) 200 °C 退火后处理的二氧化锡作为电荷传输材料的器件不同电压下的空间电势及电场分布情况^[32]

Fig. 5. (a) Potential difference of planar device based on SnO₂ electron transfer layer, under different biases (fluorine-doped SnO₂, FTO; electron selective layer, ESL; hole selective layer, HSL); (b) 100, (c) 150, (d) 200 °C electrical potential and field profiling results of the device based on low-temperature thermal annealing of SnO₂ electron transfer layer^[32].

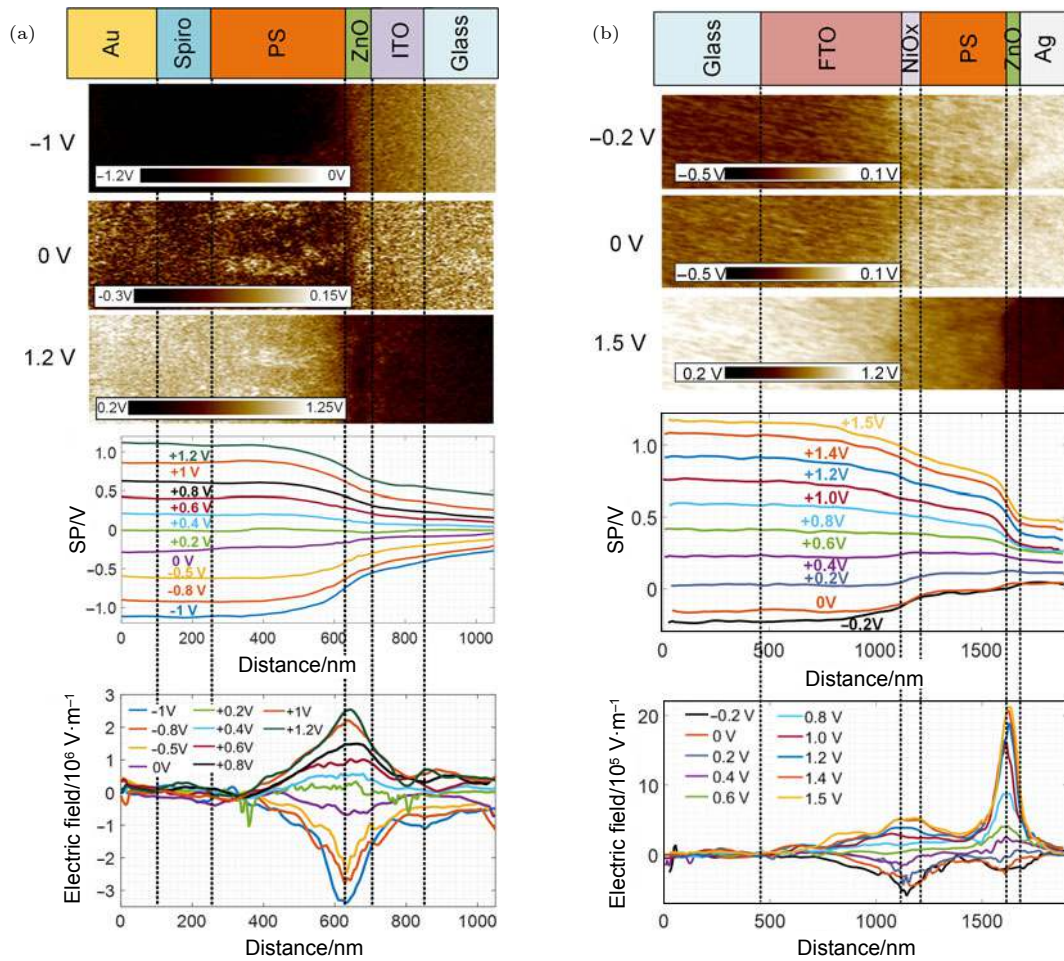


图 6 (a) 正式钙钛矿电池在不同电压下的空间电势分布; (b) 反式钙钛矿电池在不同电压下的空间电势分布^[34]

Fig. 6. (a) Potential distribution of regular perovskite solar cells under different biases; (b) potential distribution of inverted perovskite solar cells under different biases^[34].

池性能的方法是提高载流子的迁移率^[22]. 上述研究结果与其他报道的光致变化结果有些差别; 内在原因包括材料组分的不同、光致变化与电致变化条件的不同. 另外, 器件整体光电转换效率的不同对于测试结果也会有一定影响.

在研究以二氧化锡为电子传输层的正式平面器件时, 曾发现其空间电势的突变位置有两处, 分别在电子传输层/钙钛矿和钙钛矿/空穴传输层界面处 (图 5(a)). 两处电势突变的相对大小与电子传输层的电荷载流子迁移率相关, 较高的电子迁移率导致较高的电子传输, 可以减少诸如电流-电压曲线回滞等电荷传输不平衡现象. 当二氧化锡电子传输层的导电性差, 其与钙钛矿界面处的电荷传输效率也相应降低; 在加外电压的情况下, 漏电流过大会引起空间电势较大的变化. 从开尔文探针力显微镜的结果来看, 钙钛矿/空穴传输层界面处的电势突变越小, 表明器件漏电流小, 对应的电子传输层/钙钛矿界面的异质结质量更好. 因此, 通过对电子传输层进行简单退火后处理 (图 5(b)—(d)), 可以提高氧化锡基电子传输层的导电率、降低漏电流和界面载流子的非辐射复合, 器件内部电荷传输更加平衡, 而钙钛矿与空穴传输材料之间的电势降被基本消除, 相应器件性能提升至 20% 以上^[32]. 通过对比以导电玻璃为基底的器件、以二氧化锡及二氧化锡/C60-SAM 为基底的器件, 结果表明直接以导电玻璃为基底的器件在与钙钛矿接触的界面处呈现最小的电势降, 而以 C60-SAM 修饰过的二氧化锡器件呈现最大的电势降, 对应的器件效率也得到了大幅提升^[33].

反式结构钙钛矿太阳能电池的空间电势分布与正式结构器件有所不同 (图 6(a) 和图 6(b)). 文献^[34]报道, 反式结构器件的钙钛矿两端界面处都存在明显的电势变化, 表明两个界面的电荷载流子复合都较为严重, 这可能是目前反式器件电压较低的原因; 且电荷传输受到整个器件内空间电势的影响, 具有 p-i-n 结构的特征. 该研究表明在钙钛矿/金属氧化物界面处出现电荷注入势垒不利于电荷载流子的分离, 需要优化界面接触来进一步提高正式和反式平面结构钙钛矿太阳能电池的性能.

3 结论与展望

本文总结了利用开尔文探针力显微镜直接探

测钙钛矿太阳能电池空间电势的研究进展, 讨论了光致变化和电致变化两种条件下空间电势的分布及其对电荷载流子微观过程的影响. 然而, 尽管上述方法和观测结果为该领域的发展提供了重要的研究依据, 但是仍然存在一些问题需要在未来研究中加以注意.

1) 在快速发展的钙钛矿太阳能电池研究中, 通过直接观测器件内部空间电势来揭示器件光电转换机理的研究仍然偏少, 尤其是对于应用新型二维钙钛矿、纯无机钙钛矿、少铅或无铅钙钛矿以及新型无机或有机电子/空穴传输层等材料的电池器件, 相关机理研究严重滞后; 直接观测新型钙钛矿太阳能电池器件中空间电势的研究, 将为该领域的基础和应用研究提供重要科学依据.

2) 钙钛矿太阳能电池的材料特性以及制备过程是影响光电转换过程的重要因素, 因此在较低效率的器件中, 影响空间电势分布的作用机制比较复杂; 而且, 在制备器件截面样品以进行空间电势探测的过程中, 器件被损坏的情况难以避免. 因此, 较高效率器件的空间电势分析结果的可靠性更高.

3) 开尔文探针力显微镜测试空间电势的过程中, 由于探针与样品间距离只有纳米级别, 表面粗糙样品会对探针产生损伤, 降低测试结果的准确性; 样品若较为柔软, 测试中容易在探针的作用下发生位移. 因此, 较低粗糙度的样品更适用于基于该类测量方法的研究.

4) 钙钛矿太阳能电池的组成材料稳定性不高, 如钙钛矿材料容易受水、氧的侵蚀而分解. 一般情况下, 为了提高开尔文探针力显微镜测试结果的信噪比, 需要较长时间积累数据信号, 因此在惰性环境中进行测试有利于获得更加可靠的结果.

参考文献

- [1] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [2] Im J H, Lee C R, Lee J W, Park S W, Park N G 2011 *Nanoscale* **3** 4088
- [3] Lee M M, Teuscher J, Miyasaka T, Murakami T N, Snaith H J 2012 *Science* **338** 643
- [4] Cao Y, Wang N, Tian H, Guo J, Wei Y, Chen H, Miao Y, Zou W, Pan K, He Y, Cao H, Ke Y, Xu M, Wang Y, Yang M, Du K, Fu Z, Kong D, Dai D, Jin Y, Li G, Li H, Peng Q, Wang J, Huang W 2018 *Nature* **562** 249
- [5] Lin K, Xing J, Quan L N, García de Arquer F P, Gong X, Lu J, Xie L, Zhao W, Zhang D, Yan C, Li W, Liu X, Lu Y, Kirman J, Sargent E H, Xiong Q, Wei Z 2018 *Nature* **562** 245

- [6] Kim Y C, Kim K H, Son D Y, Jeong D N, Seo J Y, Choi Y S, Han I T, Lee S Y, Park N G 2017 *Nature* **550** 87
- [7] Burschka J, Pellet N, Moon S J, Humphry-Baker R, Gao P, Nazeeruddin M K, Grätzel M 2013 *Nature* **499** 316
- [8] Jeon N J, Noh J H, Kim Y C, Yang W S, Ryu S, Seok S I 2014 *Nat. Mater.* **13** 897
- [9] Yang M J, Zhang T Y, Schulz P, Li Z, Li G, Kim D H, Guo N J, Berry J J, Zhu K, Zhao Y X 2016 *Nat. Commun.* **7** 12305
- [10] Ye F, Chen H, Xie F X, Tang W T, Yin M S, He J J, Bi E B, Wang Y B, Yang X D, Han L Y 2016 *Energy Environ. Sci.* **9** 2295
- [11] Wang L, Zhou H, Hu J, Huang B, Sun M, Dong B, Zheng G, Huang Y, Chen Y, Li L, Xu Z, Li N, Liu Z, Chen Q, Sun L D, Yan C H 2019 *Science* **363** 265
- [12] Chen W, Wu Y, Yue Y, Liu J, Zhang W, Yang X, Chen H, Bi E, Ashrafali I, Gratzel M, Han L 2015 *Science* **350** 944
- [13] Liu J, Wu Y Z, Qin C J, Yang X D, Yasuda T, Islam A, Zhang K, Peng W Q, Chen W, Han L Y 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 2963
- [14] Arora N, Dar M I, Hinderhofer A, Pellet N, Schreiber F, Zakeeruddin S M, Gratzel M 2017 *Science* **358** 768
- [15] Zhou H P, Chen Q, Li G, Luo S, Song T B, Duan H S, Hong Z R, You J B, Liu Y S, Yang Y 2014 *Science* **345** 542
- [16] Luo D Y, Yang W Q, Wang Z P, Sadhanala A, Hu Q, Su R, Shivanna R, Trindade G F, Watts J F, Xu Z J, Liu T H, Chen K, Ye F J, Wu P, Zhao L C, Wu J, Tu Y G, Zhang Y F, Yang X Y, Zhang W, Friend R H, Gong Q H, Snaith H J, Zhu R 2018 *Science* **360** 1442
- [17] Tan H, Jain A, Voznyy O, Lan X, García de Arquer F P, Fan J Z, Quintero-Bermudez R, Yuan M, Zhang B, Zhao Y, Fan F, Li P, Quan L N, Zhao Y, Lu Z H, Yang Z, Hoogland S, Sargent E H 2017 *Science* **355** 722
- [18] Wu T, Wang Y, Li X, Wu Y, Meng X, Cui D, Yang X, Han L 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1803766
- [19] Jiang C S, Yang M J, Zhou Y Y, To B, Nanayakkara S U, Luther J M, Zhou W L, Berry J J, van de Lagemaat J, Padture N P, Zhu K, Al-Jassim M M 2015 *Nat. Commun.* **6** 8397
- [20] Kang Z, Si H, Shi M, Xu C, Fan W, Ma S, Kausar A, Liao Q, Zhang Z, Zhang Y 2019 *Sci. China: Mater.* **62** 776
- [21] Heiland G 1975 *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie* **79** 641
- [22] Nonnenmacher M, O'Boyle M P, Wickramasinghe H K 1991 *Appl. Phys. Lett.* **58** 2921
- [23] Bergmann V W, Weber S A L, Javier Ramos F, Nazeeruddin M K, Grätzel M, Li D, Domanski A L, Lieberwirth I, Ahmad S, Berger R 2014 *Nat. Commun.* **5** 5001
- [24] Dymshits A, Henning A, Segev G, Rosenwaks Y, Etgar L 2015 *Sci. Rep.* **5** 8704
- [25] Cai M L, Ishida N, Li X, Yang X D, Noda T, Wu Y Z, Xie F X, Naito H, Fujita D, Han L Y 2018 *Joule* **2** 296
- [26] Chang J, Xiao J, Lin Z, Zhu H, Xu Q H, Zeng K, Hao Y, Ouyang J 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 17464
- [27] Do Kim H, Ohkita H, Benten H, Ito S 2016 *Adv. Mater.* **28** 917
- [28] Li M, Yan X, Kang Z, Liao X, Li Y, Zheng X, Lin P, Meng J, Zhang Y 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 7224
- [29] Zhang W, Pathak S, Sakai N, Stergiopoulos T, Nayak P K, Noel N K, Haghighirad A A, Burlakov V M, de Quilettes D W, Sadhanala A, Li W Z, Wang L D, Ginger D S, Friend R H, Snaith H J 2015 *Nat. Commun.* **6** 10030
- [30] Li W, Rothmann M U, Liu A, Wang Z Y, Zhang Y P, Pascoe A R, Lu J F, Jiang L C, Chen Y, Huang F Z, Peng Y, Bao Q L, Etheridge J, Bach U, Cheng Y B 2017 *Adv. Energy Mater.* **7** 1700946
- [31] Yun J S, Kim J, Young T, Patterson R J, Kim D, Seidel J, Lim S, Green M A, Huang S J, Ho-Baillie A 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1705363
- [32] Wang C, Xiao C, Yu Y, Zhao D, Awni R A, Grice C R, Ghimire K, Constantinou I, Liao W, Cimaroli A J, Liu P, Chen J, Podraza N J, Jiang C S, Al-Jassim M M, Zhao X, Yan Y 2017 *Adv. Energy Mater.* **7** 1700414
- [33] Xiao C X, Wang C L, Ke W J, Gorman B P, Ye J C, Jiang C S, Yan Y F, Al-Jassim M M 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 38373
- [34] Lan F, Jiang M, Tao Q, Li G 2018 *IEEE J. Photovolt.* **8** 125

SPECIAL TOPIC—Perovskite optoelectronic devices and physics

Recent advances in perovskite solar cells: Space potential and optoelectronic conversion mechanism^{*}Wang Yan-Bo Cui Dan-Yu Zhang Cai-Yi Han Li-Yuan Yang Xu-Dong[†]*(State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)*

(Received 18 April 2019; revised manuscript received 29 May 2019)

Abstract

Perovskite solar cells, as a promising next-generation photovoltaic technology for large-scale application, have demonstrated the advantages of high absorption coefficient, tunable bandgap, considerable photoelectric conversion efficiency and low-cost fabrication. However, the photoelectric conversion process within the device is still not understood clearly. One of the major reasons is that it is difficult to directly observe the space potential inside the device and its effect on the photogenerated charge carriers. The direct measurement and analysis of the space potential inside the device and the clarification of the intrinsic relationship between the space potential and the charge carrier micro-process under illumination and different electric field conditions can reveal the photoelectric conversion mechanism in depth, and thus providing the scientific research basis for the further development. Kelvin probe force microscopy (KPFM), a testing technology that is non-contact, can detect the space potential distribution without any damage to the device, demonstrating the great potential to unveil the working mechanism of perovskite solar cells accurately. Such a characterization method can work under vacuum condition. The KPFM combines Kelvin method of measuring contact potential difference with the scan probe microscopy to characterize internal carrier dynamic behavior with high resolution on a nanometer scale. The study of the spatial potential distribution of semiconductor device plays an important role in understanding the working mechanism of new perovskite solar cells. For example, under an open-circuit condition, the intensity and width of the electric field and space charge region can be obtained from the spatial potential distribution, and the bending direction of the energy band can be judged according to the increase or decrease of the potential. While in a short-circuit case, the generation and transport of charge carriers can be obtained. In this review, we mainly introduce the research progress of the space potential distribution and optoelectronic conversion mechanism in perovskite solar cells. The key mechanism of charge carrier generation, separation, transport and recombination are revealed by using KPFM to directly observe the space potential variations caused by light or electric field. We also prospect the issues and challenges in the future research.

Keywords: perovskite solar cells, Kelvin probe force microscopy, space potential, charge carrier**PACS:** 84.60.Jt, 73.50.Gr, 73.40.Cg**DOI:** [10.7498/aps.68.20190569](https://doi.org/10.7498/aps.68.20190569)

* Project supported the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11574199, 11674219).

† Corresponding author. E-mail: Yang.xudong@sjtu.edu.cn