

有机金属卤化物钙钛矿薄膜中的光诱导载流子动力学和动态带重整效应

赵婉莹 库治良 金钻明 刘伟民 林贤 戴晔 阎晓娜 马国宏 姚建铨

Photoinduced charge carrier dynamics and spectral band filling in organometal halide perovskites

Zhao Wan-Ying Ku Zhi-Liang Jin Zuan-Ming Liu Wei-Min Lin Xian Dai Ye Yan Xiao-Na Ma Guo-Hong Yao Jian-Quan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 018401 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20181854

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.68.20181854>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2019/V68/I1>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[Cu<sub>2</sub>O/ZnO 氧化物异质结太阳能电池的研究进展](#)

Progress of Cu<sub>2</sub>O/ZnO oxide heterojunction solar cells

物理学报.2018, 67(11): 118401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172037>

[ZnO 电子传输层对于反型结构聚合物太阳能电池光浴效应的影响](#)

Effect of ZnO electron-transport layer on light-soaking issue in inverted polymer solar cells

物理学报.2015, 64(8): 088401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.088401>

[有机无机杂化固态太阳能电池的研究进展](#)

Recent progress in research on solid organic-inorganic hybrid solar cells

物理学报.2015, 64(3): 038405 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038405>

[胆甾液晶掺杂活性层对有机太阳能电池性能的影响](#)

Efficiency improvement in organic solar cells by doping cholesteric liquid crystal

物理学报.2014, 63(24): 248403 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.248403>

[新型硒化锑材料及其光伏器件研究进展](#)

Recent progress in material study and photovoltaic device of Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

物理学报.2015, 64(3): 038406 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038406>

# 有机金属卤化物钙钛矿薄膜中的光诱导载流子动力学和动态带重整效应\*

赵婉莹<sup>1)</sup> 库治良<sup>2)</sup> 金钻明<sup>1)4)†</sup> 刘伟民<sup>3)4)‡</sup> 林贤<sup>1)</sup> 戴晔<sup>1)</sup>  
 阎晓娜<sup>1)</sup> 马国宏<sup>1)4)‡‡</sup> 姚建铨<sup>5)</sup>

1) (上海大学理学院物理系, 上海 200444)

2) (武汉科技大学, 材料合成与加工先进技术国家重点实验室, 武汉 430070)

3) (上海科技大学物质学院, 上海 201210)

4) (上海科技大学-上海光机所超强超快联合实验室, 上海 201210)

5) (天津大学精密仪器与光电子工程学院, 天津 300110)

(2018年10月15日收到; 2018年11月11日收到修改稿)

近年来有机-无机金属卤化物钙钛矿太阳能电池因具有光电能量转换效率高、制备工艺简单等优点, 引起了学术界和产业界的广泛关注, 其优异的光电特性逐渐在能源领域展现出独特的优越特性. 在短短几年内, 有机-无机混合物钙钛矿太阳能电池的能量转换效率已经高达23%, 发展速度逐步赶上甚至超越了成熟的硅太阳能电池. 本文利用飞秒瞬态吸收光谱, 对二步法制备的  $(5\text{-AVA})_{0.05}(\text{MA})_{0.95}\text{PbI}_3$  和  $(5\text{-AVA})_{0.05}(\text{MA})_{0.95}\text{PbI}_3/\text{Spiro-OMeTAD}$  有机-无机卤化物钙钛矿薄膜材料的激发态动力学进行了对比研究, 详细讨论了两种薄膜样品中的电荷载流子产生与复合机制. 通过紫外-可见吸收光谱测得钙钛矿薄膜  $(5\text{-AVA})_{0.05}(\text{MA})_{0.95}\text{PbI}_3$  和  $(5\text{-AVA})_{0.05}(\text{MA})_{0.95}\text{PbI}_3/\text{Spiro-OMeTAD}$  的吸收光谱与  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  钙钛矿薄膜材料的双价带结构相对应. 从瞬态吸收光谱中, 观察到 760 nm 附近的光致漂白信号, 此时的载流子复合过程符合二阶动力学过程, 而在约 550—700 nm 光谱范围内则是光诱导激发态吸收信号. 实验结果表明,  $(5\text{-AVA})_{0.05}(\text{MA})_{0.95}\text{PbI}_3$  钙钛矿薄膜样品中光生载流子主要的弛豫途径是自由电子和空穴的复合. 抽运光激发样品使价带中的电子跃迁到导带, 随着延迟时间的增加, 电子和空穴复合, 光谱发生红移现象. 所观察到的带重整效应可以根据 Moss-Burstein 效应解释. 相比较而言,  $(5\text{-AVA})_{0.05}(\text{MA})_{0.95}\text{PbI}_3/\text{Spiro-OMeTAD}$  钙钛矿薄膜样品在光激发后电子和空穴分离, 空穴迅速转移到空穴传输层, 这将导致样品吸收度增加, 漂白信号快速恢复, 电子-空穴的复合不再对漂白信号的弛豫动力学起主导作用, 同时也削弱了带重整现象. 本文的实验结果对半导体有机-无机金属卤化物钙钛矿薄膜在光伏领域的应用具有重要意义, 为今后高效、稳定的钙钛矿太阳能电池的研究提供了参考.

**关键词:** 有机卤化物钙钛矿, 超快瞬态光谱, 电子-空穴复合, 带重整

**PACS:** 84.60.Jt, 78.47.-p, 07.57.Ty

**DOI:** 10.7498/aps.68.20181854

## 1 引言

有机-无机混合物钙钛矿材料具有光电转换效率高和价格低廉的特点, 在太阳能电池中有广泛的应

用前景. 由于强的光吸收以及特别长的电荷扩散长度, 有机-无机碘化铅化合物  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  平面异质结结构展现出优越的光伏特性<sup>[1,2]</sup>. 在过去的几年里, 以有机-无机金属卤化物钙钛矿为基础的太

\* 国家自然科学基金(批准号: 11604202, 11674213, 61735010, 51671057, 11774220)、上海高校青年东方学者(批准号: QD2015020)、上海市教育委员会和上海市教育发展基金会“晨光计划”(批准号: 16CG45)和上海市青年科技启明星计划(批准号: 18QA1401700)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: physics\_jzm@shu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: liuwm@shanghaitech.edu.cn

‡‡ 通信作者. E-mail: ghma@staff.shu.edu.cn

太阳能电池的能量转换效率(PCE)已经从10%提高到23%<sup>[3-5]</sup>,显示出极强的应用前景.

碘化铅钙钛矿是一种直接带隙材料,在整个可见光波段中展现出强吸收能力<sup>[6]</sup>.薄膜钙钛矿电池效率不仅取决于钙钛矿层,而且与空穴传输层和电子传输层的性质密切相关.空穴传输层具有优化界面、调节能带匹配等作用,有助于获得更高的能量转化效率.其中,空穴传输层通常采用宽带隙的材料,如Spiro-OMeTAD,这类材料具有高的空穴迁移率<sup>[7-11]</sup>.2012年, Kim等<sup>[12]</sup>在固态介观敏化 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿太阳能电池中使用Spiro-OMeTAD代替液态电解质,使得电池PCE达到了9.7%.目前,基于Spiro-OMeTAD作为空穴传输层的钙钛矿电池的PCE已经提高到19.3%<sup>[13]</sup>.

超快光谱技术可以实现钙钛矿电池材料中各种载流子动力学和光电过程的实时观察,从而为更好地理解 and 优化电池性能提供必不可少的研究手段.利用时间分辨荧光光谱<sup>[14-17]</sup>、光抽运-探测<sup>[18-20]</sup>以及超快光抽运-太赫兹探测光谱<sup>[21,22]</sup>等,人们已经获得了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 中的载流子动力学物理参数,如:载流子寿命、迁移率、扩散长度、电导率等.2013年, Xing等<sup>[23]</sup>利用时间分辨荧光光谱和飞秒瞬态光谱,发现在溶液法制备的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 中平衡的长距离电子-空穴扩散长度至少有100 nm.2014年, Joseph等<sup>[18]</sup>利用飞秒瞬态吸收光谱对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 带边激发态动力学进行研究,发现随激发功率的增强, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 固有带隙的调制与动态Moss-Burstein能带填充理论相一致.2017年, Guo等<sup>[24]</sup>利用时间分辨率的超快瞬态吸收显微镜直接观察 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜中热载流子的迁移,发现热载流子三种不同的运输方式,初始热载流子的准运输,用于受保护长寿命热载流子的非平衡运输以及用于冷却载流子的扩散运输.

最近, Han等<sup>[25]</sup>将5-ammoniumvaleric acid (5-AVA)引入钙钛矿体系,用碳取代金电极和空穴传输层,以 $(5\text{-AVA})_{0.05}(\text{MA})_{0.95}\text{PbI}_3$ 作为吸光层,获得了12.8%的光电转化效率和良好的器件稳定性.尽管与传统的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿吸光层相比, $(5\text{-AVA})_{0.05}(\text{MA})_{0.95}\text{PbI}_3$ 在光诱导电荷分离方面具有更长的激子寿命和更高的量子效率<sup>[25]</sup>,然而对 $(5\text{-AVA})_{0.05}(\text{MA})_{0.95}\text{PbI}_3$ 的光致载流子激发态动力学研究相对较少.本文利用可见光抽运-超连续白光探测光

谱研究了 $(5\text{-AVA})_{0.05}(\text{MA})_{0.95}\text{PbI}_3$ 和 $(5\text{-AVA})_{0.05}(\text{MA})_{0.95}\text{PbI}_3/\text{Spiro-OMeTAD}$ 薄膜样品的光诱导漂白和吸收过程,详细讨论了两种薄膜样品中的电荷载流子产生与复合机制,并对 $(5\text{-AVA})_{0.05}(\text{MA})_{0.95}\text{PbI}_3$ 光激发后,随延迟时间增加,带隙发生的红移现象进行研究.

## 2 实验

实验中用到的 $(5\text{-AVA})_{0.05}(\text{MA})_{0.95}\text{PbI}_3$ 和 $(5\text{-AVA})_{0.05}(\text{MA})_{0.95}\text{PbI}_3/\text{Spiro-OMeTAD}$ 薄膜是利用溶液法淀积在 $\text{SiO}_2$ 玻璃衬底上.首先制备 $\text{PbI}_2$ 薄膜,把 $\text{PbI}_2$ 溶解于二甲基甲酰胺(DMF)溶液中,再将溶液淀积在1 mm厚的石英衬底上,并旋涂.碘化铅在70 °C环境下干燥,形成淡黄色透明薄膜,随后将 $\text{PbI}_2$ 薄膜浸润在分别按照1 : 20和1 : 30摩尔比例配置的5-AVAI和MAI混合溶液中,取出薄膜并用2丙酮冲洗表面,即可得到深棕色的 $(5\text{-AVA})_{0.05}(\text{MA})_{0.95}\text{PbI}_3$ 薄膜.将空穴传输层材料Spiro-OMeTAD混合在氯苯中,随后将混合溶剂旋涂于 $(5\text{-AVA})_{0.05}(\text{MA})_{0.95}\text{PbI}_3$ 钙钛矿薄膜,干燥后形成 $(5\text{-AVA})_{0.05}(\text{MA})_{0.95}\text{PbI}_3/\text{Spiro-OMeTAD}$ 薄膜.我们实验中所用到的钙钛矿薄膜厚度约为500 nm<sup>[25]</sup>.

如图1(a)所示,实验中采用瞬态吸收光谱对样品进行了超快载流子动力学分析,使用钛宝石激光放大器系统(Spitfire Pro),其输出激光脉冲中心波长800 nm,脉冲宽度约为35 fs,重复频率1 kHz,出射激光脉冲被分为两路,一路为抽运光,一路为探测光.抽运光通过光学参量放大系统(OPA),改变抽运光的能量,得到所需要的抽运光波长.实验中使用波长为600 nm抽运光,脉冲宽度约为60 fs.此外将800 nm的光聚焦在1 mm厚的蓝宝石上,产生一个脉冲持续时间为150 fs的超连续白光,作为超快系统的探测光束.利用一束抽运激光脉冲激发被测样品,使其化学或物理性状发生变化,该变化往往伴随产生新的吸光组分.另一束脉冲光探测样品被激发后所产生的吸光度的变化,即瞬态吸收光谱.通过改变抽运光和探测光之间的延迟时间,可以得到样品在光激发后不同延迟时刻的瞬态吸收光谱.经过解析获得与载流子的产生及其衰减相对应的光谱和动力学信息.所有实验都在室温及干燥氮气氛围中进行.

通过紫外-可见吸收光谱仪(型号UV-3600)测

得实验中所用到的钙钛矿薄膜  $(5\text{-AVA})_{0.05}(\text{MA})_{0.95}\text{PbI}_3$  和  $(5\text{-AVA})_{0.05}(\text{MA})_{0.95}\text{PbI}_3/\text{Spiro-OMeTAD}$  的吸收光谱, 如图 1(c) 所示. 在吸收光谱上明显存在两个基态吸收峰, 分别位于 480 nm 和 760 nm 处. 这与  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  钙钛矿薄膜材料的双价带结构相对应 [18,23]. 如图 1(b) 所示, 480 nm 和 760 nm 的吸收峰分别对应于价带 2-导带和价带 1-导带的跃迁.

光抽运-探测实验中, 我们假定在抽运光激发下样品对探测白光的透过率为  $I(\lambda)_{\text{pump-on}}$ , 而没有抽运光的激发下样品对探测白光的透过率定义为  $I(\lambda)_{\text{pump-off}}$ , 则探测光的吸收度变化为 [18]  $\Delta A(\lambda) = -\log(I(\lambda)_{\text{pump-on}}/I(\lambda)_{\text{pump-off}})$ . 在时间分辨的抽运-探测过程中, 当材料中的电子从基态激发到高能态, 粒子数布居发生变化. 基态粒子开始朝激发态上跃迁, 导致基态的粒子数大幅度减少. 此时材料能级的基态对探测白光的吸收会

大幅度减少. 另一方面, 处于高能激发态的粒子可能会吸收探测白光中另一波长能量范围内的光子, 从而粒子将会跃迁到更高的激发态能级上. 同时, 高能激发态上的粒子还有一定的概率在探测白光的激发下表现出微弱的受激辐射现象. 因此, 对于飞秒激光抽运-探测的光谱数据中, 我们会得到三种不同性质的瞬态信号 [25]: 1) 当  $\Delta A < 0$  时, 为基态漂白, 这是由于当材料处于激发态的情况下, 粒子数布居的变化使得材料对光吸收的强度相比于没有抽运之前会有所减少; 2) 当  $\Delta A > 0$  时, 为光致吸收, 当材料被抽运光激发到第一激发态上, 激发态上的粒子为了跃迁到更高的能级, 会吸收探测白光脉冲中相应能量的光子; 3)  $\Delta A < 0$  时, 也可能发生受激辐射, 激发态粒子在外来辐射场的作用下, 从高能级(激发态)向低能级(基态)跃迁, 辐射光子.

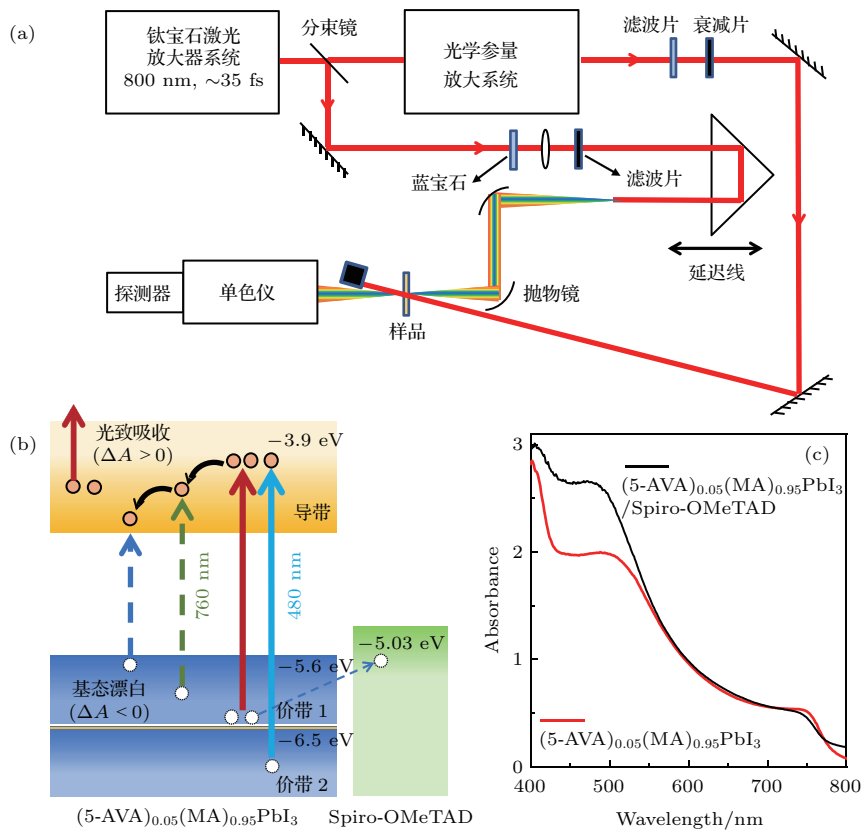


图 1 (a) 飞秒时间分辨瞬态吸收实验光路图; (b) 钙钛矿材料  $(5\text{-AVA})_{0.05}(\text{MA})_{0.95}\text{PbI}_3$  和  $(5\text{-AVA})_{0.05}(\text{MA})_{0.95}\text{PbI}_3/\text{Spiro-OMeTAD}$  双价带结构示意图以及光抽运瞬态信号的物理机制; (c) 钙钛矿材料  $(5\text{-AVA})_{0.05}(\text{MA})_{0.95}\text{PbI}_3$  和  $(5\text{-AVA})_{0.05}(\text{MA})_{0.95}\text{PbI}_3/\text{Spiro-OMeTAD}$  的紫外可见吸收光谱

Fig. 1. (a) Experimental set-up for femtosecond transient absorption spectroscopy; (b) schematic of proposed band structure of  $(5\text{-AVA})_{0.05}(\text{MA})_{0.95}\text{PbI}_3$  and  $(5\text{-AVA})_{0.05}(\text{MA})_{0.95}\text{PbI}_3/\text{Spiro-OMeTAD}$  showing the dual valence bands that give rise to the photoinduced bleaches at 480 and 760 nm; (c) the UV-visible absorption spectra of  $(5\text{-AVA})_{0.05}(\text{MA})_{0.95}\text{PbI}_3$  and  $(5\text{-AVA})_{0.05}(\text{MA})_{0.95}\text{PbI}_3/\text{Spiro-OMeTAD}$ .

我们知道价带顶是价带中空穴所处的最低能量,如图1(b)所示,空穴传输层Spiro-OMeTAD的价带顶比(5-AVA)<sub>0.05</sub>(MA)<sub>0.95</sub>PbI<sub>3</sub>高0.57 eV.因此,对于有空穴传输层的薄膜样品,在抽运光激发后,电子跃迁到导带,而自由移动的空穴更倾向于迅速转移到空穴传输层,并占据Spiro-OMeTAD的价带能级.这一过程也得到光抽运-THz探测光谱结果的证实<sup>[21]</sup>.

### 3 结果与讨论

图2(a)和图2(b)分别是钙钛矿薄膜(5-AVA)<sub>0.05</sub>(MA)<sub>0.95</sub>PbI<sub>3</sub>和(5-AVA)<sub>0.05</sub>(MA)<sub>0.95</sub>PbI<sub>3</sub>/Spiro-OMeTAD在600 nm的抽运光激发下得到的不同延迟时间的瞬态吸收光谱.抽运激光脉冲的能量密度为2 μJ/cm<sup>2</sup>.我们发现,两个钙钛矿薄膜样品在750 nm附近均有一个基态漂白信号

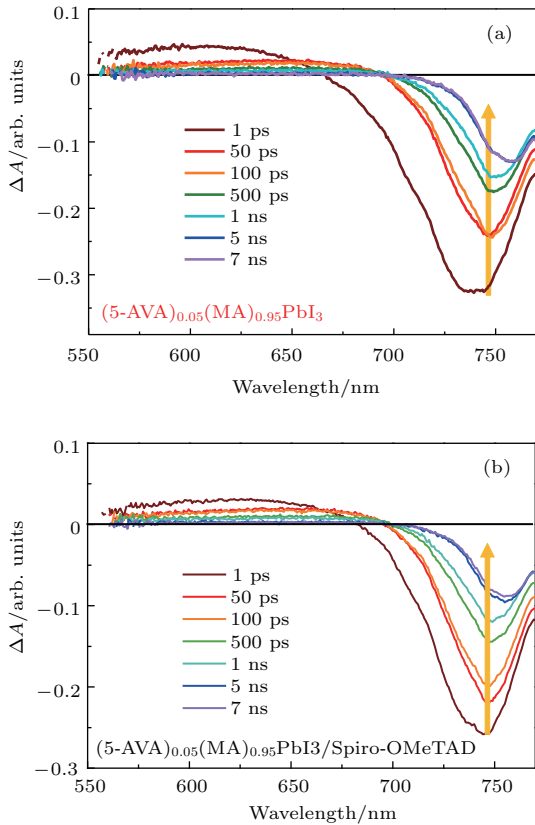


图2 (a) (5-AVA)<sub>0.05</sub>(MA)<sub>0.95</sub>PbI<sub>3</sub>和(b) (5-AVA)<sub>0.05</sub>(MA)<sub>0.95</sub>PbI<sub>3</sub>/Spiro-OMeTAD不同延迟时间下的瞬态吸收光谱,抽运光波长为600 nm,能量密度为2 μJ/cm<sup>2</sup>,箭头表示光诱导漂白的恢复

Fig. 2. Time-resolved transient absorption spectra of (a) (5-AVA)<sub>0.05</sub>(MA)<sub>0.95</sub>PbI<sub>3</sub> and (b) (5-AVA)<sub>0.05</sub>(MA)<sub>0.95</sub>PbI<sub>3</sub>/Spiro-OMeTAD at different delay times following at 600 nm laser excitation with an energy density of 2 μJ/cm<sup>2</sup>. Arrows indicate bleach recovery.

( $\Delta A < 0$ ),而在约550—700 nm范围内则是光诱导激发态吸收信号( $\Delta A > 0$ ).随着延迟时间的增加,750 nm处的漂白信号(低能带)强度逐渐恢复(如箭头所示).值得注意的是,(5-AVA)<sub>0.05</sub>(MA)<sub>0.95</sub>PbI<sub>3</sub>薄膜样品的漂白峰的位置有明显移动,从延迟时间1 ps时的740 nm红移到7 ns时的760 nm.相比较而言,(5-AVA)<sub>0.05</sub>(MA)<sub>0.95</sub>PbI<sub>3</sub>/Spiro-OMeTAD薄膜样品的漂白峰位置随延迟时间的变化较小,这将在后面进行讨论.

图3(a)是(5-AVA)<sub>0.05</sub>(MA)<sub>0.95</sub>PbI<sub>3</sub>和(5-AVA)<sub>0.05</sub>(MA)<sub>0.95</sub>PbI<sub>3</sub>/Spiro-OMeTAD在探测光能量760 nm处漂白信号的弛豫动力学曲线.我们首先观察到,有空穴传输层的钙钛矿薄膜样品的漂白信号恢复得更快,这与Xing等<sup>[23]</sup>在CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>和CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/Spiro-OMeTAD中的实验结果一致.其物理机制可以理解为:对于存在空穴传输层的样品,当抽运光激发电子跃迁到导带,而空穴则迅速转移到空穴传输层,这将导致样品吸收度增加,漂白信号快速恢复.

先前的研究工作已经表明,随着激发光功率的增加,会加快漂白信号的恢复过程,出现俄歇复合甚至受激辐射<sup>[23]</sup>.为了阐明有机钙钛矿材料在一定激发强度范围内的载流子复合机制,可以用速率方程来描述价带-导带跃迁的载流子弛豫动力学<sup>[26]</sup>,

$$-\frac{dn}{dt} = An + Bn^2 + Cn^3, \quad (1)$$

其中 $n$ 为光生载流子密度, $t$ 为延迟时间.(1)式中右边三项分别指认为薄膜材料中存在的三种主要的光生载流子弛豫过程,即单粒子复合包括缺陷俘获载流子或电荷转移过程、双粒子复合(电子-空穴对复合)和三粒子复合过程包括俄歇复合等.

通过(1)式可以看出,当二阶过程占主导时,即 $\Delta A^{-1}(t)$ 随时间 $t$ 成线性关系<sup>[18]</sup>.因此,我们对图3(a)中(5-AVA)<sub>0.05</sub>(MA)<sub>0.95</sub>PbI<sub>3</sub>和(5-AVA)<sub>0.05</sub>(MA)<sub>0.95</sub>PbI<sub>3</sub>/Spiro-OMeTAD归一化的 $\Delta A(t)$ 做一次倒数处理,得到 $\Delta A^{-1}(t)$ ,如图3(b)和图3(c)所示.可以看出(5-AVA)<sub>0.05</sub>(MA)<sub>0.95</sub>PbI<sub>3</sub>钙钛矿薄膜的 $\Delta A^{-1}(t)$ 随时间 $t$ 成线性关系.实验中所用的功率较低,实验结果表明,(5-AVA)<sub>0.05</sub>(MA)<sub>0.95</sub>PbI<sub>3</sub>中电荷载流子的复合主要是双粒子复合,即电子-空穴对复合.通过缺陷和俄歇复合过程对载流子复合的影响比较

小. 假设光诱导产生的电子和空穴数量相等时, 图 3(b) 中双粒子复合占主导, (1) 式可变换为  $n_0/n_t - 1 = kn_0t$ , 其中  $n_0$  是初始载流子密度,  $k$  是双粒子复合速率. 当 600 nm 抽运光的激发功率为  $1 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  时 ( $n_0 \approx 6.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ), 可计算得到  $k_1 = 2.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . 当激发功率为  $2 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  时 ( $n_0 \approx 1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), 可计算得到  $k_2 = 1.1 \times$

$10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . 正如预期, 当增加激发光的功率, 直线斜率有所增加. 值得注意的是, 如图 3(c) 所示,  $(5\text{-AVA})_{0.05}(\text{MA})_{0.95}\text{PbI}_3/\text{Spiro-OMeTAD}$  钙钛矿薄膜的  $\Delta A^{-1}(t)$  偏离线性关系. 实验结果表明,  $(5\text{-AVA})_{0.05}(\text{MA})_{0.95}\text{PbI}_3$  中光激发的空穴转移到空穴传输层 Spiro-OMeTAD, 漂白信号的弛豫过程不再是以双粒子复合机制为主导.

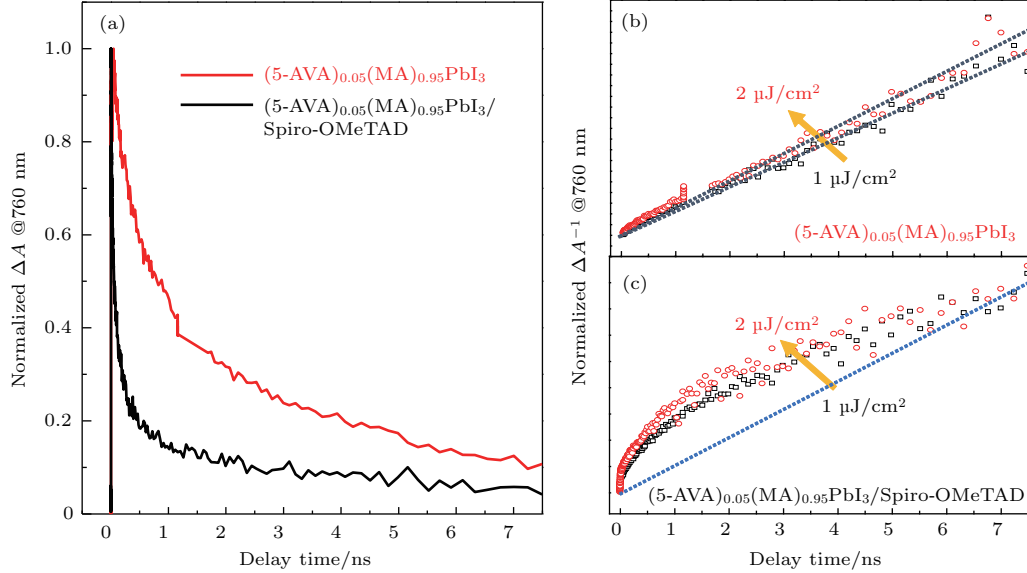


图 3 (a) 600 nm 激光抽运下, 探测光波长为 760 nm 处,  $(5\text{-AVA})_{0.05}(\text{MA})_{0.95}\text{PbI}_3$  和  $(5\text{-AVA})_{0.05}(\text{MA})_{0.95}\text{PbI}_3/\text{Spiro-OMeTAD}$  的归一化弛豫动力学曲线; (b)  $(5\text{-AVA})_{0.05}(\text{MA})_{0.95}\text{PbI}_3$  和 (c)  $(5\text{-AVA})_{0.05}(\text{MA})_{0.95}\text{PbI}_3/\text{Spiro-OMeTAD}$  钙钛矿薄膜归一化信号  $\Delta A$  的倒数  $\Delta A^{-1}$  随时间  $t$  的变化

Fig. 3. (a) Time-resolved bleach recovery probed at 760 nm with 600 nm laser excitation for  $(5\text{-AVA})_{0.05}(\text{MA})_{0.95}\text{PbI}_3$  and  $(5\text{-AVA})_{0.05}(\text{MA})_{0.95}\text{PbI}_3/\text{Spiro-OMeTAD}$ ; (b), (c) reciprocal of kinetic traces shown in (a), normalized at the maximum bleach.

图 2 的瞬态吸收光谱经过变换得到不同延迟时间下, 能量依赖变化的归一化瞬态光谱图, 如图 4(a) 和图 4(b) 所示. 从图 4(a) 可以看出  $(5\text{-AVA})_{0.05}(\text{MA})_{0.95}\text{PbI}_3$  钙钛矿薄膜样品随延迟时间的增加, 漂白峰出现红移并出现带重整现象. 光激发样品使价带中的电子跃迁到导带. 在光激发的初始阶段, 电荷载流子浓度很高, 有很高的累积效应, 对应于宽的漂白峰. 随着延迟时间的增加电子和空穴复合, 光激发载流子浓度随之降低, 使得漂白峰变窄且发生红移现象, 这个现象可以用动态 Moss-Burstein 效应解释 [27,28]. 而有空穴传输层的样品, 光激发样品后空穴转移到空穴传输层, 使得漂白峰的带重整现象变得不明显, 如图 4(b) 所示.

Moss-Burstein 效应起源于泡利不相容原理, 对于重掺杂半导体且杂质没有电离的情况下, 杂质能带就提供了很多态. 这时, 低于原带隙能量的光

子也可以激发价带电子到杂质能带上, 从而表现为带隙变窄的效应 [29–31]. 如图 4(c) 所示, 当光生载流子热化时, 它们会在传导过程中填满价带边缘位置. 总的光学跃迁能可以定义为  $E = E_g + \Delta E_g^{\text{BM}}$ ,  $\Delta E_g^{\text{BM}}$  是由于 Moss-Burstein 带填充效应引起的光学带隙的变化,  $E_g = 1.6 \text{ eV}$  是钙钛矿的固有带隙 [32]. 光生电子的有效质量  $m_e^* = 0.23m_0$ , 空穴的有效质量  $m_h^* = 0.29m_0$  [33], 由于光生电子和空穴的有效质量基本相同, 我们假设两类载流子都对瞬态吸收信号有贡献, 从而产生动态带填充效应. 可以将 Moss-Burstein 光谱移动描述为

$$\begin{aligned} \Delta E_g^{\text{BM}} &= \frac{\hbar}{2m_{\text{eh}}^*} (3\pi^2 n)^{2/3} \\ &= \Delta E_{\text{CB}}^{\text{BM}} + \Delta E_{\text{VB}}^{\text{BM}}, \end{aligned} \quad (2)$$

其中  $m_{\text{eh}}^*$  是折合的有效质量 ( $m_{\text{eh}}^{*-1} = m_e^{*-1} + m_h^{*-1}$ ),  $m_e^*$  和  $m_h^*$  分别是电子和空穴的有效质

量);  $\Delta E_{CB}^{BM}$  和  $\Delta E_{VB}^{BM}$  分别表示导带中占据态和价带中未占据态的贡献. 图 4(a) 中的漂白峰变窄且发生红移现象源自于  $\Delta E_g^{BM}$  随延迟时间的动态变化. 相比而言, 图 4(b) 表明 (5-AVA)<sub>0.05</sub>(MA)<sub>0.95</sub>PbI<sub>3</sub>/Spiro-OMeTAD 钙钛矿薄

膜样品的吸收信号随延迟时间的增加, 漂白峰的变化不如 (5-AVA)<sub>0.05</sub>(MA)<sub>0.95</sub>PbI<sub>3</sub> 的明显. 实验结果表明, 由于光激发的空穴转移到空穴传输层, 如图 4(d) 所示,  $\Delta E_{VB}^{BM}$  对  $\Delta E_g^{BM}$  的贡献显著减小, 从而削弱了 Moss-Burstein 带重整效应.

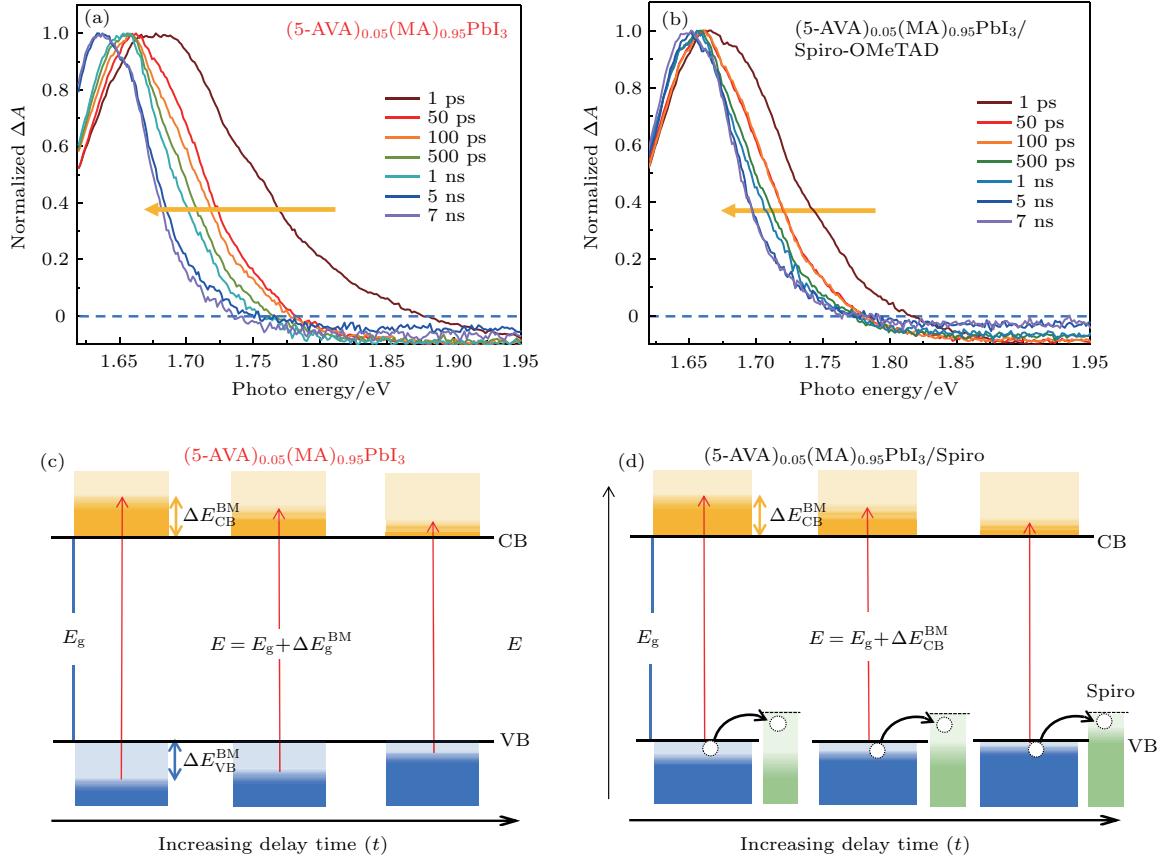


图 4 (a) (5-AVA)<sub>0.05</sub>(MA)<sub>0.95</sub>PbI<sub>3</sub> 和 (b) (5-AVA)<sub>0.05</sub>(MA)<sub>0.95</sub>PbI<sub>3</sub>/Spiro-OMeTAD 在不同延迟时间下瞬态吸收信号随光子能量的变化; (c) 和 (d) 分别是 Moss-Burstein 效应对 (5-AVA)<sub>0.05</sub>(MA)<sub>0.95</sub>PbI<sub>3</sub> 和 (5-AVA)<sub>0.05</sub>(MA)<sub>0.95</sub>PbI<sub>3</sub>/Spiro-OMeTAD 带隙的调制示意图

Fig. 4. Normalized transient absorption spectra of the band-edge transition in (a) (5-AVA)<sub>0.05</sub>(MA)<sub>0.95</sub>PbI<sub>3</sub> and (b) (5-AVA)<sub>0.05</sub>(MA)<sub>0.95</sub>PbI<sub>3</sub>/Spiro-OMeTAD recorded at the maximum bleach signal (1 ps) after 600 nm pump excitation of different delay time; (c) and (d) schematic representation of the Burstein-Moss effect for (5-AVA)<sub>0.05</sub>(MA)<sub>0.95</sub>PbI<sub>3</sub> and (5-AVA)<sub>0.05</sub>(MA)<sub>0.95</sub>PbI<sub>3</sub>/Spiro-OMeTAD.

## 4 结 论

本文利用飞秒瞬态吸收光谱研究了 (5-AVA)<sub>0.05</sub>(MA)<sub>0.95</sub>PbI<sub>3</sub> 和 (5-AVA)<sub>0.05</sub>(MA)<sub>0.95</sub>PbI<sub>3</sub>/Spiro-OMeTAD 钙钛矿薄膜样品能带结构和电荷载流子的动力学特性. (5-AVA)<sub>0.05</sub>(MA)<sub>0.95</sub>PbI<sub>3</sub> 钙钛矿薄膜在 760 nm 处漂白信号的衰减动力学表明, 电荷载流子的弛豫过程主要是由电子-空穴复合占主导. 此外, 随着延迟时间的增加, (5-

AVA)<sub>0.05</sub>(MA)<sub>0.95</sub>PbI<sub>3</sub> 钙钛矿薄膜漂白峰出现红移和变窄的现象. 可以用动态 Moss-Burstein 带隙重整效应解释. 对于 (5-AVA)<sub>0.05</sub>(MA)<sub>0.95</sub>PbI<sub>3</sub>/Spiro-OMeTAD 钙钛矿薄膜样品而言, 不仅可以观察到其 760 nm 处漂白信号的弛豫过程不再符合双粒子符合机制, 而且其带重整现象不再明显. 这些现象都可以解释为光激发 (5-AVA)<sub>0.05</sub>(MA)<sub>0.95</sub>PbI<sub>3</sub>/Spiro-OMeTAD 中的空穴迅速转移到空穴传输层.

## 参考文献

- [1] Noh J H, Im S H, Heo J H, Mandal T N, Seok S I 2013 *Nano Lett.* **4** 1764
- [2] Lin Q, Armin A, Nagiri R C R, Burn P L, Meredith P 2015 *Nature Photon.* **9** 106
- [3] Manser J S, Christians J A, Kamat P V 2016 *Chem. Rev.* **116** 12956
- [4] Etgar L, Gao P, Xue Z, Peng Q, Chandiran A K, Liu B, Nazeeruddin M K, Gratzel M 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 17396
- [5] Saliba M, Matsui T, Seo J Y, Domanski K, Correa-Baena J P, Nazeeruddin M K, Zakeeruddin S M, Tress W, Abate A, Hagfeldt A, Gratzel M 2016 *Energy Environ. Sci.* **9** 1989
- [6] Singh S P, Nagarjuna P 2014 *Dalton Trans.* **43** 5247
- [7] Xiao M, Huang F, Huang W, Dkhissi Y, Zhu Y, Etheridge J, Gray-Weale A, Bach U, Cheng Y B, Spiccia L 2014 *Angew. Chem. Int. Ed.* **126** 1
- [8] Juarez-Perez E J, Wu M, Fabregat-Santiago F, Lakus-Wollny K, Mankel E, Mayer T, Jaegermann W, Mora-Sero I 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 680
- [9] Chen H, Pan X, Liu W, Cai M, Kou D, Huo Z, Fang X, Dai S 2013 *Chem. Commun.* **49** 7277
- [10] Lv S, Han L, Xiao J, Zhu L, Shi J, Wei H, Xu Y, Dong J, Xu X, Li D, Wang S, Luo Y, Meng Q, Li X 2014 *Chem. Commun.* **50** 6931
- [11] Wang D, Zhu H M, Zhou Z M, Wang Z W, Lü S L, Pang S P, Cui G L 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 038403 (in Chinese) [王栋, 朱慧敏, 周忠敏, 王在伟, 吕思刘, 逢淑平, 崔光磊 2015 物理学报 **64** 038403]
- [12] Kim H S, Lee C R, Im J H, Lee K B, Moehl T, Marchioro A, Moon S J, Humphry-Baker R, Yum J H, Moser J E, Gratzel M, Park N G 2012 *Sci. Rep.* **2** 591
- [13] 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
- [14] Yamada Y, Nakamura T, Endo M, Wakamiya A, Kanemitsu Y 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 11610
- [15] Deschler F, Price M, Pathak S, Klintberg L E, Jarausch D D, Higler R, Huttner S, Leijtens T, Stranks S D, Snaith H J, Atature M, Phillips R T, Friend R H 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 1421
- [16] Wehrenfennig C, Liu M, Snaith H J, Johnston M B, Herz L M 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 1300
- [17] Saba M, Cadelano M, Marongiu D, Chen F, Sarritzu V, Sestu N, Figus C, Aresti M, Piras R, Lehmann A G, Cannas C, Musinu A, Quochi F, Mura A, Bongiovanni G 2014 *Nature Commun.* **5** 5049
- [18] Manser J S, Kamat P V 2014 *Nature Photon.* **8** 737
- [19] Marchioro A, Teuscher J, Friedrich D, Kunst M, van de Krol R, Moehl T, Gratzel M, Moser J E 2014 *Nature Photon.* **8** 250
- [20] Wu X, Trinh M T, Niesner D, Zhu H, Norman Z, Owen J S, Yaffe O, Kudisch B J, Zhu X Y 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 2089
- [21] Yan H J, Ku Z L, Hu X F, Zhao W Y, Zhong M J, Zhu Q B, Lin X, Jin Z M, Ma G H 2018 *Chin. Phys. Lett.* **35** 028401
- [22] Yan H J, An B L, Fan Z F, Zhu X Y, Lin X, Jin Z M, Ma G H 2016 *Appl. Phys. A* **122** 414
- [23] Xing G, Mathews N, Sun S, Lim S S, Lam Y M, Gratzel M, Mhaisalkar S, Sum T C 2013 *Science* **342** 344
- [24] Guo Z, Wan Y, Yang M, Jordan S, Zhu K, Huang L 2017 *Science* **356** 6333
- [25] Mei A, Li X, Liu L, Ku Z, Liu T, Rong Y, Xu M, Hu M, Chen J, Yang Y, Gratzel M, Han H 2014 *Science* **345** 295
- [26] Ghanassi M, Schanne-Klein M C, Hache F, Ekimov A I, Ricard D, Flytzanis C 1993 *Appl. Phys. Lett.* **62** 78
- [27] Burstein E 1954 *Phys. Rev.* **93** 632
- [28] Moss T S 1954 *Proc. Phys. Soc. B* **67** 775
- [29] Kamat P V, Dimitrijevic N M, Nozik A J 1989 *J. Phys. Chem.* **93** 2873
- [30] Kawamura K, Maekawa K, Yanagi H, Hirano M, Hosono H 2003 *Thin Solid Films* **445** 182
- [31] Hickey S G, Riley D J, Tull E J 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 7623
- [32] Xing G, Mathews N, Lim S S, Yantara N, Liu X, Sabba D, Gratzel M, Mhaisalkar S, Sum T C 2014 *Nature Mater.* **13** 476
- [33] Giorgi G, Fujisawa J, Segawa H, Yamashita K 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 4213

# Photoinduced charge carrier dynamics and spectral band filling in organometal halide perovskites\*

Zhao Wan-Ying<sup>1)</sup> Ku Zhi-Liang<sup>2)</sup> Jin Zuan-Ming<sup>1)4)†</sup> Liu Wei-Min<sup>3)4)‡</sup> Lin Xian<sup>1)</sup>  
 Dai Ye<sup>1)</sup> Yan Xiao-Na<sup>1)</sup> Ma Guo-Hong<sup>1)4)††</sup> Yao Jian-Quan<sup>5)</sup>

1) (Department of Physics, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

2) (State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

3) (School of Physical Science and Technology, ShanghaiTech University, Shanghai 201210, China)

4) (STU & SIOM Joint Laboratory for Superintense Lasers and the Applications, Shanghai 201210, China)

5) (College of Precision Instrument and Opto-electronics Engineering, Tianjin University, Tianjin 300110, China)

( Received 15 October 2018; revised manuscript received 11 November 2018 )

## Abstract

In recent years, the solution-processed organic-inorganic perovskite solar cells have attracted considerable attention because of their advantages of high energy conversion efficiency, low cost, and easily processing. Organometallic halide perovskite solar cells have gradually demonstrated particular superior properties in energy field due to their excellent photoelectric properties. This has been triggered by the unprecedented increase in its overall power conversion efficiency reaching 23% in just a few years, and it is becoming a direct competitor against the existing leading technology silicon. In this paper, 5-AVA-doped organometal halide perovskite films, (5-AVA)<sub>0.05</sub>(MA)<sub>0.95</sub>PbI<sub>3</sub> and (5-AVA)<sub>0.05</sub>(MA)<sub>0.95</sub>PbI<sub>3</sub>/Spiro-OMeTAD, are prepared by the two-step method. The generation and recombination mechanism of charge carriers in two kinds of film samples are discussed in detail. The bivalent band structure of perovskite film material CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> is determined by ultraviolet-visible absorption spectra of perovskite film (5-AVA)<sub>0.05</sub>(MA)<sub>0.95</sub>PbI<sub>3</sub> and (5-AVA)<sub>0.05</sub>(MA)<sub>0.95</sub>PbI<sub>3</sub>/Spiro-OMeTAD. We investigate the photocarrier dynamics and band filling effects in these two organometal halide perovskite films by using femtosecond transient absorption spectroscopy. For (5-AVA)<sub>0.05</sub>(MA)<sub>0.95</sub>PbI<sub>3</sub>, the photoinduced bleach recovery at 760 nm reveals that band-edge recombination follows second-order kinetics, indicating that the dominant relaxation pathway is via the recombination of free electrons and holes. With regard to the perovskite film (5-AVA)<sub>0.05</sub>(MA)<sub>0.95</sub>PbI<sub>3</sub> and (5-AVA)<sub>0.05</sub>(MA)<sub>0.95</sub>PbI<sub>3</sub>/Spiro-OMeTAD, the signal is photoinduced absorption from 550 nm to 700 nm. As the delay time increases, the electrons and holes are recombined, which results in a red shift of absorption spectrum in (5-AVA)<sub>0.05</sub>(MA)<sub>0.95</sub>PbI<sub>3</sub>. This can be referred to as Moss-Burstein band filling model. In contrast, the electrons and holes of (5-AVA)<sub>0.05</sub>(MA)<sub>0.95</sub>PbI<sub>3</sub>/Spiro-OMeTAD perovskite film sample are separated after photoexcitation. The holes rapidly transfer to the hole transport layer of Spiro-OMeTAD. It will lead to an increase in sample absorbance and a rapid recovery of bleaching signals. Consequently, electron-hole recombination is no longer a dominant pathway to the relaxation of photocarriers and the band filling effect is not significant in the composite film. Our findings provide a valuable insight into the understanding of the charge carrier dynamics and spectral band filling in mixed perovskites. These results conduce to the understanding of the intrinsic photo-physics of semiconducting organometal halide perovskites with direct implications for photovoltaic and optoelectronic applications, and provide a reference for the future research of perovskite solar cells.

**Keywords:** organometal halide perovskites, femtosecond transient absorption spectroscopy, recombination of free electron and hole, band filling

**PACS:** 84.60.Jt, 78.47.-p, 07.57.Ty

**DOI:** 10.7498/aps.68.20181854

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11604202, 11674213, 61735010, 51671057, 11774220), the Young Eastern Scholar, China (Grant No. QD2015020), "Chen Guang" Project of the Shanghai Municipal Education Commission of China and the Shanghai Education Development Foundation of China (Grant No.16CG45), and the Shanghai Rising-Star Program, China (Grant No. 18QA1401700).

† Corresponding author. E-mail: [physics\\_jzm@shu.edu.cn](mailto:physics_jzm@shu.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [liuw@shanghaitech.edu.cn](mailto:liuw@shanghaitech.edu.cn)

†† Corresponding author. E-mail: [ghma@staff.shu.edu.cn](mailto:ghma@staff.shu.edu.cn)