

上海高研院等在钙钛矿半导体薄膜研究方面取得系列进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/7839.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

近年来，钙钛矿半导体材料的发展对光转换应用的进展产生了明显的积极影响，目前已在场发射晶体管、太阳能电池、光通讯、X射线探测、激光器等领域崭露头角。其中，钙钛矿太阳能电池以其更加清洁、便于应用、制造成本低和效率高等显著优点，迅速成为国际上科研和产业关注的热点。要实现此类器件的市场化应用需要进一步解决钙钛矿薄膜质量难以控制、缺陷态密度高以及器件迟滞效应等一系列问题。鉴于此，中国科学院上海高等研究院杨迎国等依托上海光源XRD线站，建立了先进的有机、钙钛矿光伏薄膜和器件制备及测试系统，形成了具有同步光源特色的薄膜表面衍射分析方法和在线同步辐射原位研究装置，在钙钛矿膜层结晶调控、结晶动力学过程、界面工程等方面取得了一些具有同步辐射光源特色的研究成果。

（1）高效碳量子点助力高效稳定钙钛矿太阳能电池

基于对钙钛矿半导体薄膜结晶动力学过程、表面钝化工艺的前期研究（Nano Energy, 2018,48,10；ACS applied materials interfaces, 2017, 9, 23141, etc），上海高研院博士杨迎国（一作和通讯作者）、研究员高兴宇（通讯作者）与南京工业大学教授陈永华（通讯作者）等设计了一种红色碳量子点（RCQs）掺杂低温溶液加工的半导体氧化物传输层 SnO_2 ，使 SnO_2 的电子迁移率由 $9.32 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 增加到 $1.73 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。所得迁移率是改性 SnO_2 的电子迁移率已报道的最高值之一。红色碳量子点掺杂的 SnO_2 （ $\text{SnO}_2\text{-RCQs}$ ）为电子传输层的钙钛矿太阳能电池效率达到22.77%；这种钙钛矿太阳能电池在25℃、湿度为40–60%的条件下工作1000h后，效率为其初始效率的95%以上。如图1所示，基于同步辐射掠入射XRD面扫描和TRPL面扫描研究发现，该方法能够同时实现高迁移率的电子传输层和钙钛矿膜下层界面处的缺陷钝化，形成大面积高质量的钙钛矿薄膜，方法简单易行，适合器件的大规模生产制备，可为进一步提高钙钛矿电池效率和稳定性提供重要指导。这些性能一方面归因于 SnO_2 -RCQs极高的电子迁移率，另一方面归因于改性的ETL促使钙钛矿前驱体形成大面积高质量的钙钛矿结晶膜，这表明廉价的碳量子点是制备高效ETL的简单而出色的材料。上述成果发表在国际期刊《先进材料》（Advanced Materials, 2019, 1906347）上。

（2）聚合物“缝补”钙钛矿晶粒实现高效稳定柔性太阳能电池

溶液法制备的钙钛矿薄膜中不仅晶粒间相互左右较弱，其脆性比较明显，而且晶界间隙多，容易引起大量缺陷，造成大量载流子复合，进而大幅降低器件效率和稳定性。

针对这一典型问题，杨迎国（一作）、高兴宇等与苏州大学廖良生、王照奎课题组博士李萌（一作）、德国赫姆霍兹国家实验室Antonio Abate（通讯作者）等合作，通过在钙钛矿前驱体溶液引入富含不饱和有机基团的富勒烯衍生物C-PCBOD，并结合紫外光进行钙钛矿晶粒的光铰联，实现了钙钛矿晶粒间的有效链接和薄膜内部缺陷的有效钝化。基于同步辐射掠入射XRD和小角散射发现，光铰联形成的钙钛矿薄膜晶粒尺寸更大且晶面择优取向更好，从薄膜表面到体的晶粒尺寸分布更均一，是器件效率大幅提升的关键因素。基于同步辐射湿度实验和外载力条件下的同步辐射原位拉伸和弯曲实验，研究人员发现光铰联后的钙钛矿薄膜的机械稳定性更好，器件效率可以很好

保持

主要归因于薄膜较好的结构稳定性，适合大面积柔性器件产业化发展。相关工作发表在Advanced Materials（2019, 1901519）上。

（3）钙钛矿半导体薄膜应用新发现：巨磁阻效应和杰出的室温自旋传输长度

近些年，自旋电子学是最活跃的研究领域之一，不仅因为它在信息工业中有着重要的应用前景，而且也是凝聚态物理、材料科学的一个前沿方向。与它有关的一个重要发现是巨磁阻效应，法国科学家阿尔贝·费尔和德国科学家彼得·格林贝格尔因分别独立发现这一效应而共同获得2007年的诺贝尔物理学奖。正是得益于这项技术，硬盘在近年来迅速变得越来越小，引发了硬盘的大容量、小型化革命。用自旋电子来进行信息的调制、传输、处理与存储，具有目前传统半导体电子器件无法比拟的优势，例如运行速度更快、稳定性更高、耗能更低等诸多优势。然而，自旋电子学的应用面临着三大挑战：自旋的产生和注入、自旋的长程输运以及自旋的调控和探测。这些问题的解决将主要依赖于设计具有特定性质的百分百自旋注入的半金属铁磁材料及优异的自旋输运材料。由于钙钛矿半导体薄膜具有杰出的室温载流子迁移速率和迁移长度（微米量级），因此这类材料极有可能具有优越的室温自旋传输能力，然而目前很少有相关报道。

基于钙钛矿膜层结晶调控、结晶动力学过程、界面工程等方面的全面理解和工艺探索，杨迎国（一作和通讯作者）、高兴宇（通讯作者）等与中科院合肥物质科学研究院强磁场科学中心熊益敏课题组博士曹亮（通讯作者）合作，通过制

备三层 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}(\text{Py})/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_{3-x}\text{I}_x/\text{Pt}$ 器件和自旋阀器件 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}(\text{Py})/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_{3-x}\text{I}_x/\text{AlO}_x$

/Co，利用逆自旋霍尔效应和变温磁场系统研究了钙钛矿半导体薄膜的自旋传输和巨磁阻效应，得到了室温下 $61 \pm 7 \text{ nm}$ 的自旋传输长度和显著的巨磁阻效应（如图3所示）；同步辐射GIXRD等表征发现，钙钛矿半导体薄膜中这一杰出的电子自旋传输现象的发现主要归因于薄膜中高度有序取向的晶粒和晶界处的Rashba自旋劈裂等。这些发现表明，钙钛矿半导体薄膜材料可以作为非常有吸引力的自旋电子材料，有助于推动有机/无机钙钛矿自旋电子学的发展。相关工作发表在国际期刊J. Phys. Chem. Lett.（2019, 10, 4422）上。

上述工作得到上海光源线站BL01B1、BL14B1和BL16B1等大力支持，还得到了科技部国家重点研发计划（2017YFA0403400，“先进材料同步辐射X射线多维度原位研究平台”）、国家自然科学基金、中科院先导计划(XDA02040000)、上海市科委扬帆计划（17YF1423700）等的资助。

文章链接：[123](#)

图3 (a) 钙钛矿材料应用于自旋阀器件。(b) 逆自旋霍尔效应揭示钙钛矿半导体薄膜杰出的室温自旋传输。

研究团队单位：上海高等研究院

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发