

# 光电薄膜的检测与表征研究进展: 角度、空间、时间分辨技术

龚正<sup>1</sup> 张树钱<sup>1</sup> 郭焱民<sup>1</sup> 苏昊<sup>1</sup> 李俊龙<sup>1</sup> 王堃<sup>1</sup> 吴朝兴<sup>1,2\*</sup> 张永爱<sup>1,2</sup> 周雄图<sup>1,2</sup> 郭太良<sup>1,2</sup>

(1. 福州大学 物理与信息工程学院 福州 350108; 2. 中国福建光电信息科学与技术创新实验室 福州 350108)

## Research Progress in Detection and Characterization of Photoelectric Thin Films: Angle-Resolved, Spatially-Resolved and Time-Resolved Techniques

GONG Zheng<sup>1</sup>, ZHANG Shuqian<sup>1</sup>, GUO Yanmin<sup>1</sup>, SU Hao<sup>1</sup>, LI Junlong<sup>1</sup>, WANG Kun<sup>1</sup>, WU Chaoxing<sup>1,2\*</sup>,  
ZHANG Yongai<sup>1,2</sup>, ZHOU Xiongtu<sup>1,2</sup>, GUO Tailiang<sup>1,2</sup>

(1. College of Physics and Information Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China; 2. Fujian Science & Technology  
Innovation Laboratory for Optoelectronic Information of China, Fuzhou 350108, China)

**Abstract** Efficient, accurate and comprehensive measurement of photoelectric thin films can provide in-depth information about their structural properties, electrical and optical characteristics, etc., which plays a key role in the design and performance optimization of devices. Additionally, the detection and characterization of photoelectric thin film also provide an important theoretical basis and guidance for the research and development of photoelectric thin film materials and promote the technical progress and application expansion in the field of photoelectric devices, which is of great academic significance and application value. In recent years, a variety of new detection and characterization techniques have emerged, but there are a few related reviews of the literature, which makes it difficult to intuitively understand the principles of the latest characterization methods and their specific applications in the optimization of device performance. In this paper, the basic principles and characteristics of current detection and characterization techniques of photoelectric thin films are reviewed based on the three dimensions of angle-resolved, spatially-resolved and time-resolved, and the application progress of relevant techniques in the luminescence characteristics, visualization of spatial heterogeneity and carrier dynamics of photoelectric thin films is introduced. Finally, the future development trends of photoelectric thin film detection and characterization technologies are discussed and anticipated.

**Keywords** Photoelectric thin films, Photoelectric characteristic, Spatial heterogeneity, Carrier dynamics

**摘要** 高效、准确、全面地衡量光电薄膜,可以深入了解其结构特性、电学与光学特性等方面的信息,在器件的设计和性能优化方面发挥着关键作用。同时,光电薄膜的检测与表征也为光电薄膜材料的研究和开发提供了重要的理论基础和指导,推动了光电器件领域的技术进步和应用拓展,具有重要的学术意义和应用价值。近些年,涌现出多种新型检测与表征技术,然而相关综述文献较少,难以直观地了解各种最新表征方法的原理及其在器件性能优化中的具体应用。文章围绕角度分辨、空间分辨、时间分辨三个表征维度,综述了目前光电薄膜检测与表征技术的基本原理和特点,并介绍了相关技术在光电薄膜的发光特性、可视化空间异质性、载流子动力学等方面的应用进展。最后,讨论并展望了光电薄膜检测与表征技术的未来发展趋势。

**关键词** 光电薄膜 光电特性 空间异质性 载流子动力学

中图分类号: TN247; TN29

文献标识码: A

doi: [10.13922/j.cnki.cjvst.202403011](https://doi.org/10.13922/j.cnki.cjvst.202403011)

光电薄膜是众多光电子器件,如有机发光二极管(OLED)、量子点发光二极管(QLED)、钙钛矿太阳能电池(PSC)等的核心材料。光电器件的发展不仅推动了显示应用领域和可持续能源产业的进步,也为新一代电子产品、照明光源、新能源设备等提供了先进的技术支持<sup>[1-5]</sup>。因此,光电薄膜的检测与表征在材料科学、工程技术和应用领域中具有重要的地位和作用,对于理解材料性质、优化生产工艺、开发新型材料以及推动科学研究都至关重要。对光电薄膜进行多角度的检测与表征一直以来都是学术界重要的研究内容,通过相关的表征分析可以对器件的结构和性能进行设计优化,从而达到性能提升的预期。

X 射线衍射<sup>[6-7]</sup>、光谱分析<sup>[8-10]</sup>以及电子显微镜和光学显微镜<sup>[11-13]</sup>是光电薄膜检测与表征的常用手段,可用以薄膜的光学性能、化学成分以及表面形貌表征。为了满足不断发展的科研和工程需求,亟需发展更先进、更精准的检测与表征技术。近些年,研究人员提出了角度、空间、时间相关的检测与表征技术,用于更深入地了解光电薄膜的光电特性和微观结构。

角度分辨测量记录了光电薄膜在不同空间角度下的发光光谱。区别于积分球测量获得的总辐射通量,前者包含了光电薄膜角度相关的发光特性信息。此外,光电器件(例如 OLED)的角发射特性还能用于评估某一设备架构在显示器或照明中的适用性。角度分辨的光致发光和角度分辨的电致发光技术在确定跃迁偶极矩方向和校正量子效率计算中具有重要作用<sup>[14-16]</sup>。研究光电薄膜在不同空间角度下的发光特性为优化器件设计和性能提供了有效途径。

空间分辨的表征分析对于定量分析器件的局部异质性和性能损耗十分重要。对于钙钛矿薄膜,虽然其光电功率转换效率(PCE)已经从 3.8% 提高到 25% 以上<sup>[17-19]</sup>,串联型叠层器件的 PCE 更是达到了 30% 以上<sup>[20-21]</sup>。但是,钙钛矿材料容易受到外部环境的影响(例如环境空气、水分、温度、电场等)进而退化降解<sup>[22-27]</sup>。此外,传统的电流密度-电压曲线仅提供光电薄膜的整体性能参数,而在空间上缺乏对局部异质性的观察与了解,无法精确认别存在存在的局部区域(例如缺陷或退化区域)。为了解决上述问题,研究人员提出了光束诱导电流、光致发

光成像等空间分辨的表征技术<sup>[28-31]</sup>。这些技术是可视化光电薄膜的空间非均匀性的重要工具,不仅能够诊断和追踪太阳能电池的降解过程及性能变化、对串联电阻进行成像,还能提取空间分辨的光电参数。因此,空间分辨的检测与表征能够更精确地识别出可能隐藏在整体测量中的性能损耗,有助于提高整体器件的性能。

在时间尺度上,光电器件的工作原理和性能与载流子的动力学过程密切相关。电荷的产生和收集与载流子复合之间的竞争从根本上限制了发光器件与光伏器件的效率<sup>[32]</sup>。在光电器件的研究和开发中,各种时间分辨表征技术被广泛用于实时监测、量化分析和控制载流子的动力学行为。时间分辨光发射电子显微镜和泵浦-推-光电流技术都是了解载流子动力学的有效表征手段,能够在纳秒的时间尺度上分析光电薄膜的载流子动力学过程<sup>[33-36]</sup>。深入研究光电薄膜的载流子动力学过程将为实现高效率、高稳定性的光电器件提供理论指导,从而更好地设计器件和优化性能。

光电薄膜的角度、空间、时间分辨相关表征涌现出大量方法,但现有的相关综述文献较少,无法直观地了解各种最新表征方法的原理及用途。因此,本文将重点从角度分辨、空间分辨以及时间分辨三个维度出发(图 1),介绍和总结了用于表征光电薄膜性能和分析薄膜载流子运动的最新实验系统和方法。通过这篇综述,能够使研究人员更全面地了解光电薄膜检测与表征的最新研究进展。

## 1 角度分辨表征技术

角度分辨测量通过记录光电薄膜在不同空间角度的发光光谱来确定校正因子,并将前向发射的校准测量值转换为器件发出的总光量。众所周知,传统的积分球测量仅仅可以测量总辐射通量,并且需要对系统进行精细的校准,光电材料的吸收率或反射率的任何变化都意味着校准需要更新<sup>[37]</sup>。此外,积分球测量还存在一些缺点,即无法提供有关光电材料发射光谱或发射强度的角度依赖性信息等。因此,研究人员选择更有效的角度分辨测量,并且在设备简易化方面取得了大量进展。角度分辨的表征技术,如角度分辨光致发光(Angle resolved Photoluminescence, ARPL)和角度分辨电致发光(Angle resolved Electroluminescence, AREL)被广泛

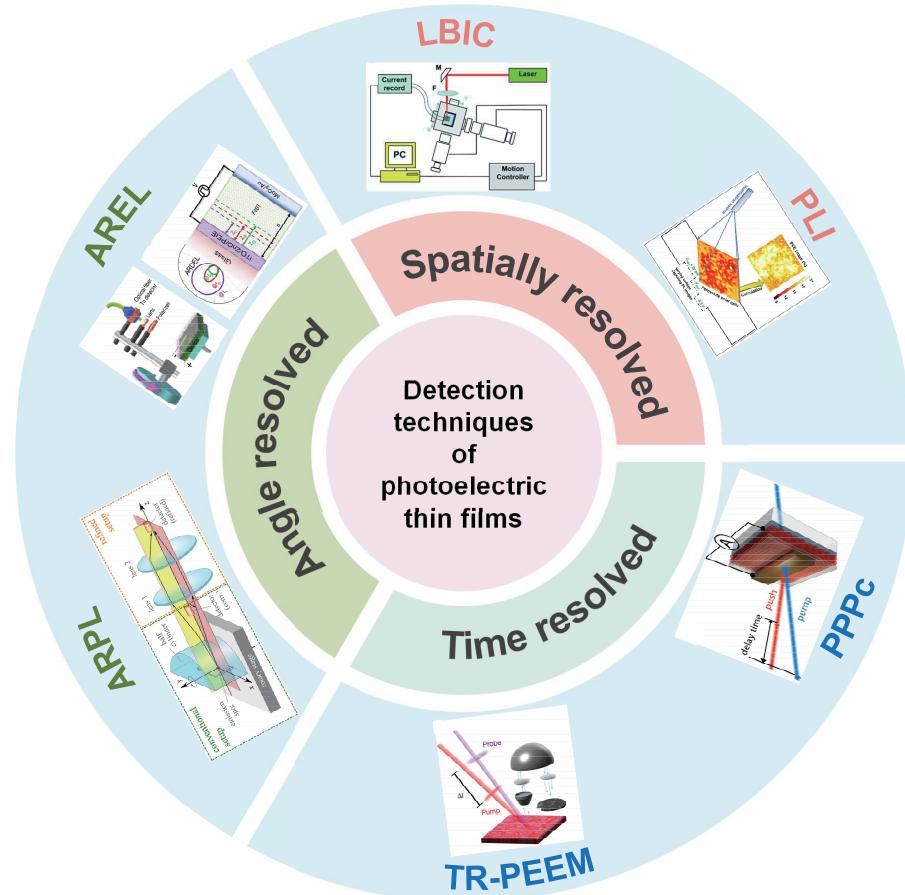


图1 本文介绍的光电薄膜的表征方法,包括角度分辨、空间分辨、时间分辨表征技术

Fig. 1 This article introduces the characterization methods of photoelectric thin films, including angle-resolved, spatially-resolved and time-resolved characterization techniques

用于分析跃迁偶极矩方向、校正发光效率的计算、研究激子极化激元的发光特性以及三重态激子的扩散等。

### 1.1 角度分辨光致发光

有机发光薄膜的偶极子取向会通过改变光提取效率而影响发光器件的最终发光效率。据报道,相较于各向同性取向的有机发光薄膜,具有完全平行偶极子取向的薄膜其外部量子效率能够提高50%<sup>[38-39]</sup>。有多种方法能够测量有机薄膜中分子平均取向,例如,可变角度光谱椭圆偏振法<sup>[40-41]</sup>、角度分辨光致发光<sup>[14-15]</sup>和激子衰减率分析等<sup>[42-43]</sup>。其中,角度分辨的光致发光光谱是一种非接触式的表征方法,能够更加快速、无损地分析掺杂有机薄膜中掺杂层的发射分子平均取向。Frischeisen等提出一种基于角度分辨光致发光的测量方法用于确定有机薄膜的跃迁偶极矩方向<sup>[14]</sup>。该实验装置和薄膜结构如图2(a)所示。在测量过程中,待测发光薄膜

样品吸附在石英半圆柱棱镜上并将棱镜旋转90°。通过光纤光谱仪和偏振片测量角度相关的光致发光光谱。在该实验中,研究人员将两种小分子材料BDASBi和Alq3掺杂到CBP基质中,并测量了这两种掺杂有机薄膜的角分辨光致发光光谱(图2(b))。该方法可以在不知道关于掺杂剂的光学信息条件下,简单快速地确定有机薄膜的水平取向偶极子比例。此外,Hänisch等<sup>[15]</sup>提出了一种基于角度分辨发光光谱的实验改进装置。该装置在半圆柱体和探测器之间加上了两个平面凸透镜(图2(c)),能够更加精确地测量跃迁偶极矩的方向。其中,凸透镜1的焦点与半圆柱体的焦点重合,探测器放在凸透镜2的焦点处。额外附加的凸透镜将收集到更多的非平行光线并聚焦到探测器内,这使得使用改进装置获得的信噪比对比于传统实验装置大约提高了一个数量级,并且很大程度地降低了信噪比对于样品探测器距离的依赖性(图2(d))。

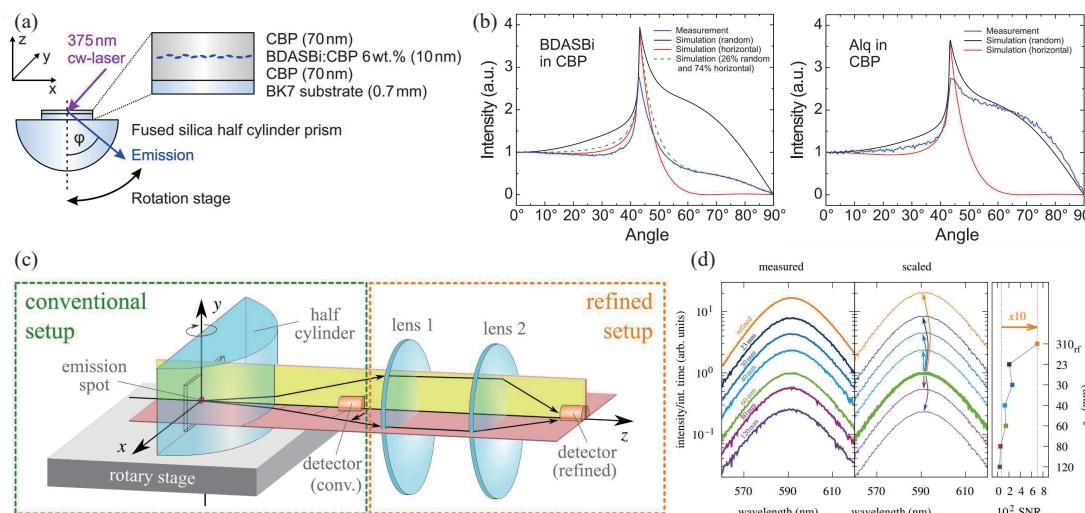


图2 角度分辨光致发光表征技术。(a)实验装置和层状结构示意图<sup>[14]</sup>, (b)BDASBi 和 Alq3掺杂的角度分辨光致发光测量结果<sup>[14]</sup>, (c)传统的实验装置(左图)和改进后的装置示意图,改进后装置能够收集到更大范围的光线<sup>[15]</sup>, (d)在10°发射角下,不同探测器位置的测量发光强度(左图)和标度强度(中图),其信噪比(右图)增加了大约一个数量级<sup>[15]</sup>

Fig. 2 Angle-resolved photoluminescence characterization technique. (a) Experimental setup and cross-sectional schematic view of the layer structure, (b) angle-resolved photoluminescence measurements of BDASBi and Alq3 doping, (c) schematic diagrams of the conventional experimental setup (left panel) and the refined setup, which is capable of collecting a wider range of light, (d) the measured intensity (left) and scaled intensity (middle panel) for different detector positions at an emission angle of 10°, which increases the signal-to-noise ratio (right panel) by about one order of magnitude

角度分辨光致发光测量,不仅能够分析有机薄膜中分子平均取向,还能对内量子效率进行定量分析,这使得实现高效率的发光器件成为可能<sup>[44-45]</sup>。此外,角度分辨光致发光的测量还为研究激子极化激元开辟了一条新途径,对于微腔激子极化激元的深刻了解能够更好地分析器件的光致发光过程,将为光-物质强耦合系统的器件应用提供新的见解<sup>[46-47]</sup>。

## 1.2 角度分辨率电致发光

光电器件的发光效率是最重要的参数之一,因此研究人员一直在致力于使用各种方法提高发光器件的发光效率。现有的热活化延迟荧光OLED的最高外量子效率(EQE)已经超过30%<sup>[48-49]</sup>。为了比较不同薄膜材料或器件架构的性能,需要准确地测量发光效率。然而,仅记录正向角度的辐射亮度计算EQE可能难以获取准确的测量结果。于是,Archer等<sup>[16]</sup>提出一种基于测角仪的表征系统(图3(a))。该系统由电动旋转载物台、激光二极管、光纤耦合光谱仪和光电二极管组成。通过电动载物台以固定的角度增量旋转有机发光薄膜并使用光谱仪记录角度相关的电致发光光谱,能够校正有机发光薄膜的EQE计算。结果表明,校正后的结

果与假设朗伯发射时有较大的差距(图3(b))。因此,根据角度相关的光谱数据进行校正计算能够获得更准确的EQE数值。

揭示单重态和三重态激子的扩散过程与机制对于提高光伏的效率是至关重要的。对于OLED,可以通过反系间跨越使得三重态激子受热向上转变为单重态,促进光发射,从而提高器件的性能<sup>[50-51]</sup>。Banappanavar等<sup>[52]</sup>通过使用角度分辨的延迟电致发光发射和建立的光学输出耦合模型来确定有机发光薄膜垂直于衬底的三重态扩散系数,其实验装置如图3(c)所示。该实验装置由安装在测角仪上的透镜、偏振片和光纤耦合器以及外接的电流探头和示波器组成。通过旋转测角仪,光纤耦合的雪崩光电探测器能够收集不同角度的瞬态电致发光光谱。基于光学模型的外耦合计算表明,外耦合效率的变化范围主要取决于器件的几何形状,且随着发射层内复合区宽度的改变呈正弦变化。此外,通过分析角度分辨电致发光曲线随时间的变化可以追踪三重态激子在薄膜发射层中的位置(图3(d))。这项研究可以提供激子在衬底平面的横向方向上的输运动力学见解,对于理解和使用这类半导体的高效光电子器件至关重要。

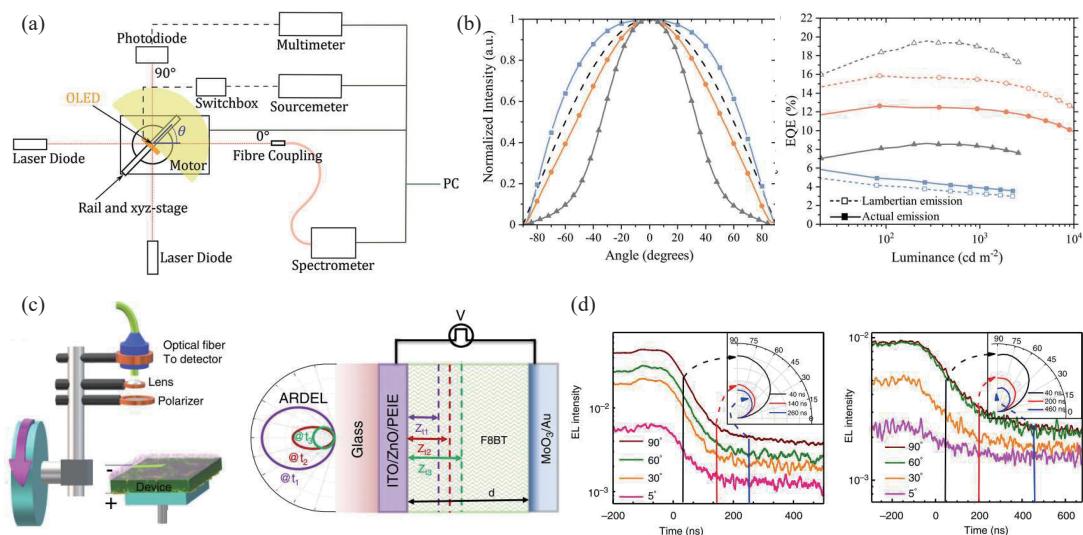


图3 角度分辨电致发光表征技术。(a)基于测角仪的角度分辨电致发光系统示意图<sup>[16]</sup>, (b)不同角度测得的电致发光辐射强度以及EQE与正向亮度的函数关系。其中,虚线表示朗伯假设时的测量,实线表示校正后的测量<sup>[16]</sup>, (c)角度分辨延迟电致发光(ARDEL)实验装置以及ARDEL曲线随复合区宽度变化的示意图<sup>[52]</sup>, (d)具有不同延迟时间的归一化角分辨电致发光曲线图<sup>[52]</sup>

Fig. 3 Angle resolved electroluminescence characterization technique. (a) Diagram of the goniometer-based angle-resolved electroluminescence measurement system, (b) the intensity of electroluminescence radiation measured at different angles and the EQE as a function of forward luminance, where the dashed line shows the measurement under Lambertian assumption and the solid line shows the measurement after correction, (c) experimental setup of angle-resolved delayed electroluminescence (ARDEL) and schematic presentation of the change in the ARDEL pattern with respect to the change in the recombination zone width, (d) plot of normalized angle-resolved electroluminescence curves with different delay times

角度分辨电致发光技术具有校正效率的计算、研究三重态激子的扩散以及分析极化激元的形成等用途。与角度分辨光致发光技术结合使用,能够更加全面、完整地分析光电薄膜的发光特性,从而实现高效率、高性能的器件制备<sup>[56]</sup>。

## 2 空间分辨表征技术

在器件制造过程中以及完成之后,量化光电薄膜的空间分布参数在预测最终器件性能和跟踪工艺同质性方面变得越来越重要。观察到一定物理量的空间变化与材料形态之间的相关性,有助于提高整体器件性能。但是,如果仅使用扫描电子显微镜、原子力显微镜和光学显微镜等传统显微镜可能无法识别这种局部异质性。因此,空间分辨的光束诱导电流(Light-Beam Induced Current, LBIC)、光致发光成像(Photoluminescence Imaging, PLI)、以及各种扫描探针显微镜是可视化空间不均匀性的重要工具。

### 2.1 光束诱导电流

LBIC技术是一种无损的表征方法,通过聚焦光束对薄膜表面进行扫描并采集由此产生的光电流信号。该技术能够生成以光束位置为函数的空

间电流映射图像用以表征薄膜的光电特性。不仅可以测量光电器件的量子效率和研究电阻分布特征<sup>[57-61]</sup>,还能诊断和追踪光伏器件的降解过程以及性能变化<sup>[62-64]</sup>,检测薄膜的缺陷等<sup>[65-66]</sup>。

在微观上了解薄膜的降解机制有助于更好地设计器件,并提高其长期稳定性。Yao 等<sup>[62]</sup>采用LBIC的方法(设备装置见图4(a))对平面有机-无机杂化的钙钛矿太阳能电池进行光响应映射,以此来跟踪器件的界面退化过程。通过绘制三个不同时间段(刚制作完成、放入手套箱 7 天、28 天)的LBIC映射图(图4(b)),可以看出钙钛矿光伏薄膜的性能在不断下降,且光电流在性能退化后变得更加不均匀。研究人员将此现象归因于钙钛矿薄膜与顶部电极的不均匀接触以及微量的水分子使得传输层降解。Song 等<sup>[63]</sup>在不同湿度环境下使用LBIC对钙钛矿光伏薄膜进行表征分析,并将随时间变化的测量结果分为四个阶段(图4(c))。Song 等认为,前两个阶段的EQE变化是由于水分子导致的载流子提取率和运输能力的改变,而后两个阶段则是由于水诱导的钙钛矿材料相变。由此得出,在器件封装之前进行脱水能够提高钙钛矿太阳能电池的稳定性。

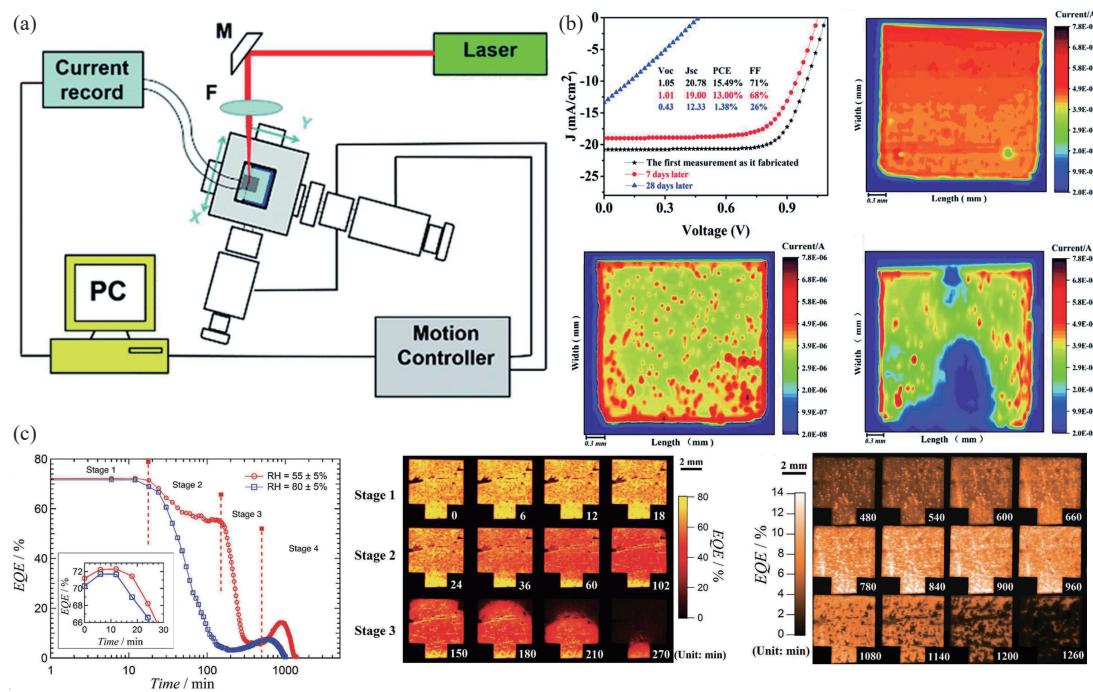


图4 光束诱导电流表征技术。(a) LBIC 设置示意图。M-转向镜, F-显微镜物镜<sup>[62]</sup>, (b) 钙钛矿太阳能电池的 LBIC 映射结果, 表明电流分布不均匀<sup>[62]</sup>, (c) 钙钛矿太阳能电池在不同阶段随时间变化的 EQE 图<sup>[63]</sup>

Fig. 4 Light-beam induced current characterization technique. (a) Schematic diagram of LBIC setup. M-turning mirror, F-microscope objective lens, (b) LBIC results of photoresponse mapping of perovskite solar cells indicate that the current distribution is not uniform, (c) LBIC EQE maps of perovskite solar cells at different stages with time

LBIC 技术是表征光电薄膜的重要工具, 在太阳能电池和其他光电器件的研究和开发中起着至关重要的作用。作为一种无损的表征方法, 它能在微观上对光电薄膜的光电流空间分布和潜在缺陷进行测量与检测。这不仅能够保证子单元的性能均匀性, 还能提高太阳能电池的整体效率和稳定性, 为器件的优化提供了重要手段。

## 2.2 光致发光成像

光致发光成像技术是主流的非接触式表征方法之一, 具有高空间分辨率、快速、无损等特点。该技术适用于各种光电薄膜的表征和研究, 在快速确定太阳能电池中的串联电阻、提取光电参数的空间分辨数据、缺陷钝化的可视化以及缺陷检测等领域有广泛的应用。

通过捕获在不同电偏置下的光致发光成像图, 能够获取电流密度-电压( $J-V$ )曲线并量化光电薄膜的基本性能参数, 从而识别薄膜在空间上的不均匀性以及性能损耗机制<sup>[67-70]</sup>。Bui 等<sup>[67]</sup>采用基于偏置电压的光致发光成像方法来分析钙钛矿太阳能电池的光电参数, 其示意图如图 5(a)所示。通过捕获施加不同光照强度以及外加不同偏置电压时的光

致发光图像, 并根据数学公式可以计算出钙钛矿光伏薄膜的串联电阻( $R_s$ )、最大功率点电流密度( $J_{mpp}$ )以及功率转换效率(PCE)的空间分辨图像(图 5(b))。将高性能 PSC 器件与低性能器件进行对比, 表明仅通过在开路电压( $V_{oc}$ )条件下捕获的光致发光图像来分析器件性能可能会产生偏差, 还需捕获最大功率点和最大功率点附近的光致发光图像才能更准确地对器件性能进行全面分析。

光伏薄膜中往往存在缺陷状态或夹层结构中的一些局部不均匀性, 导致电荷复合或电流泄漏, 从而引入了串联电阻。此外, 串联电阻还来自透明导电氧化层以及源于传输层和有源层中发生的电耗散<sup>[71]</sup>。电致发光成像的方法已经被提出用于对串联电阻进行定量评估<sup>[72-73]</sup>。然而, 这些方法的一个主要限制在于其需要与光电薄膜建立电学接触, 可能导致薄膜的损伤。因此, 为了克服这一问题, 研究人员提出了一种非接触式的串联电阻成像方法<sup>[74-76]</sup>。该方法采用非均匀的照明对光伏薄膜进行光致发光成像。当薄膜表面受到非均匀辐射照射时, 由于准费米能级梯度的存在, 高照明区域中产生的载流子会向着低强度的区域扩散和漂移。因

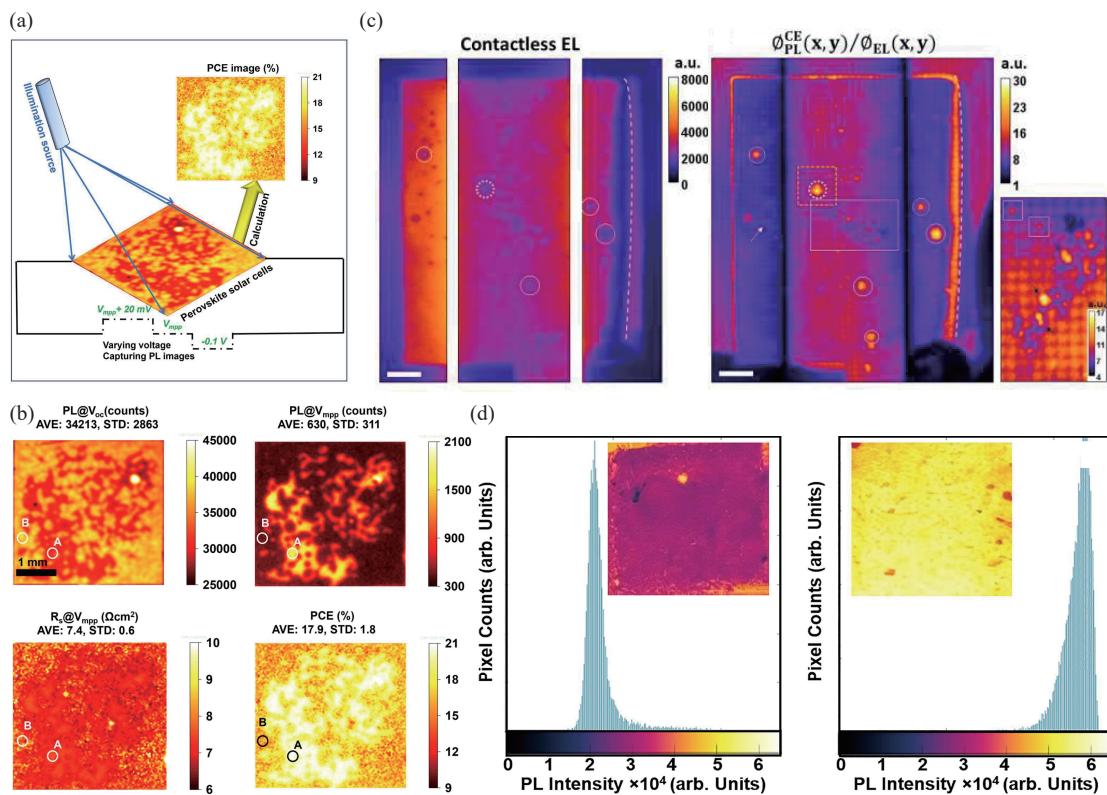


图5 光致发光成像表征技术。(a)基于偏置依赖的光致成像示意图<sup>[67]</sup>, (b)提取的空间分辨光电特性<sup>[67]</sup>, (c)钙钛矿太阳能电池的非接触式定性串联电阻成像<sup>[76]</sup>, (d)钝化前后钙钛矿薄膜的发光图像和强度分布<sup>[80]</sup>

Fig. 5 Photoluminescence imaging characterization technique. (a) Diagram of photoluminescence imaging based on bias-dependent, (b) extracted spatial resolved optoelectrical properties, (c) contactless qualitative series resistance imaging of perovskite solar cells, (d) photoluminescence imaging and intensity distribution of perovskite films before and after passivation

此,横向电流以非接触的方式引入测量样品并受到样品内各种电阻的影响<sup>[75]</sup>。Soufiani 等<sup>[76]</sup>采用非接触式光致发光成像方法对钙钛矿光伏薄膜的定性串联电阻进行成像。通过使用数字微镜器件可以实现交替发光的非均匀照明,并从整个单元区域收集发光。然后将部分照明的图像组合起来得到非接触的电致发光和光致发光强度图像,并通过计算这两个图像之间的比值获得定性的串联电阻图像(图 5(c))。结果表明,该方法显著减少了与电荷-载流子复合相关的非均匀性对比度,而主要呈现了串联电阻的特征,具有高串联电阻的区域亮度更高。

半导体材料中存在的缺陷会极大地改变其特性,从而降低半导体光电器件的性能<sup>[77]</sup>。钙钛矿薄膜由于晶体表面存在悬垂键,点缺陷和缺陷阵列的结合会在晶界和表面形成一系列尺寸缺陷,并引发钙钛矿薄膜降解<sup>[78]</sup>。此外,通过钙钛矿-传输层界面的缺陷(陷阱)而进行的非辐射载流子复合被认为是电池效率损失的主要来源<sup>[79]</sup>。因此,为了减少光电压损失和非辐射复合,可以对薄膜表面进行处理来

钝化缺陷,并通过光致发光成像进行表征。Kartikay 等<sup>[80]</sup>将苯乙基碘化铵(PEAI)处理的超量铅钙钛矿薄膜用于低温碳基钙钛矿太阳能电池,并采用光致发光成像进行结构表征。光致发光强度的显著提高(图 5(d))表明钝化处理有效地抑制了导致非辐射复合的陷阱态,进一步证实了二维钝化层对光电薄膜性能的改善。Othman 等<sup>[81]</sup>研究了在钙钛矿薄膜上施加不同浓度碘化胍(GAI)的表面处理效果。未经处理的 CsMAFA 参照薄膜显示出以暗缺陷点为特征的非均匀性,而在 GAI-10 表面处理后,黑斑随着 PbI<sub>2</sub> 晶体与 GAI 发生反应而被移除,获得了均匀的光致发光强度,实现了更高的器件性能。

光致发光成像已被证明是一种非接触式表征的强大技术,能够可视化光电薄膜的非均匀性、提取空间分辨的性能参数、识别缺陷<sup>[82]</sup>等。相较于高光谱成像和光束诱导电流技术,发光成像的速度更快(约几分钟)。因此,采用光致发光成像技术能够快速地对光电薄膜进行表征,为实现高性能、高稳定性器件提供指导和见解。

### 3 时间分辨表征技术

时间分辨的表征技术,如时间分辨光发射电子显微镜(Time resolved Photoemission Electron Microscopy, TR-PEEM)、泵浦-推-光电流(Pump-Push Photocurrent, PPPc)以及时间分辨太赫兹光谱(Time resolved Terahertz Spectroscopy, TRTS)等方法被广泛用于研究电荷载流子复合、离子迁移过程和缺陷的纳米级变化。在时间尺度上深入了解光电薄膜的载流子动力学有助于更好地设计光电器件和优化性能。

#### 3.1 时间分辨光发射电子显微镜

光发射电子显微镜(PEEM)是一种基于光电效应原理对样品表面的光电子发射分布进行成像的电子显微镜,主要有两种主要的成像模式:第一种是几何模态,由于样品的表面形貌不同导致电子发射的空间分布不同;第二种模态涉及到功函数和电子密度,对于具有特定能量的光子,材料的幂函数

或电子态密度的不同也会导致电子发射数量的不同<sup>[83]</sup>。通过结合泵浦探测技术,PEEM能够实现飞秒乃至阿秒级别的时间分辨能力,称为TR-PEEM。其中,泵浦光用于激发样品,探测光用于激发表面光电子发射进行成像。通过调节不同的探测延迟,可实现对光致发射电子数量和能量的检测<sup>[84]</sup>。TR-PEEM在揭示表面等离子激元的动力学过程<sup>[85]</sup>、半导体材料的载流子动力学<sup>[86-87]</sup>、分析缺陷的性质和影响<sup>[88-89]</sup>以及展示纳米涡旋的时空演化<sup>[90]</sup>等研究方面取得有效进展,具有广泛的应用前景。

在纳米尺度上管理钙钛矿薄膜的结构和组成对于理解卤化物钙钛矿的纳米级行为具有重要意义。Stranks等<sup>[88]</sup>通过使用TR-PEEM来揭示卤化物钙钛矿薄膜的光激发载流子的捕获动力学,研究了陷阱对光激发电荷载流子复合的具体影响。在低发光效率区域可以观察到光激发的空穴被离散地捕获,并且在陷阱簇区域测量的PEEM强度明显降低(图6顶部),而在高发光效率区域几乎没有观

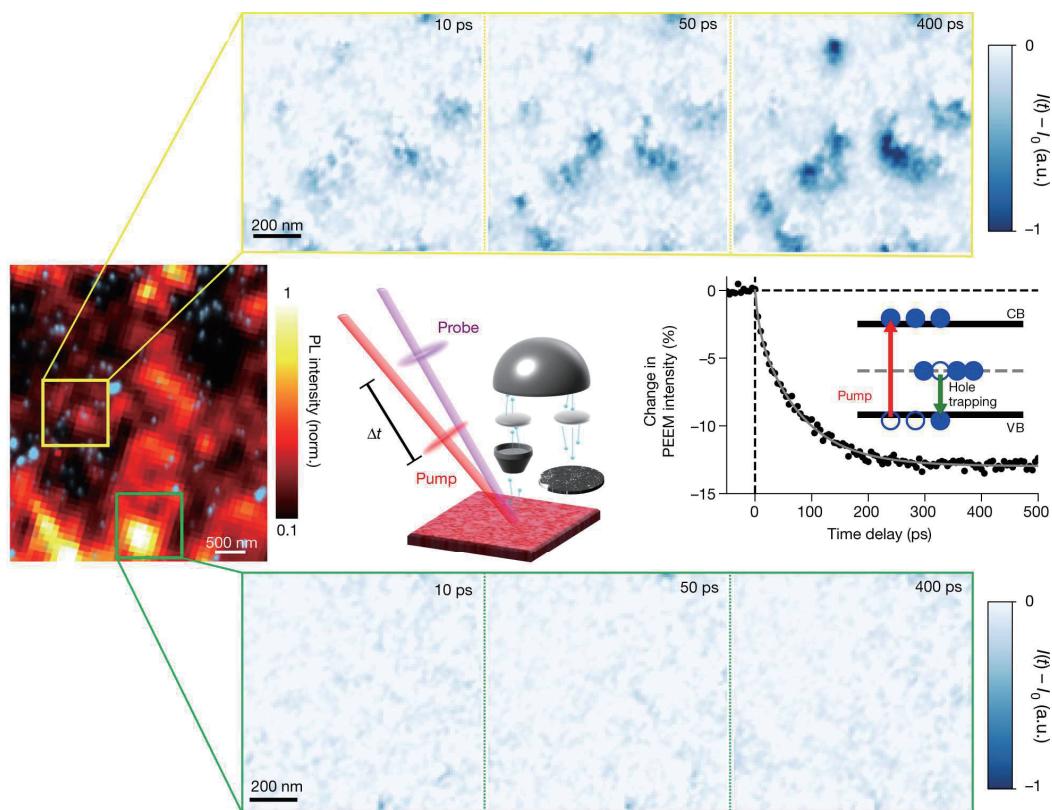


图6 时间分辨光发射电子显微镜表征技术。卤化物钙钛矿薄膜的纳米级光激发载流子捕获动力学,黄色框为低发光效率区域,绿色框为高发光效率区域<sup>[88]</sup>

Fig. 6 Time-resolved photoemission electron microscopy characterization technique. Nanoscale photo-excited carrier trapping dynamics of halide perovskites thin film, yellow box shows the low photoluminescence efficiency regions and green box shows the high photoluminescence efficiency regions

察到空穴陷阱(图 6 底部)。这些结果表明, 在这些混合阳离子系统中, 空穴陷阱在皮秒时间尺度上对载流子动力学产生影响。Dani 等<sup>[89]</sup> 使用该技术研究了卤化物钙钛矿薄膜中不同类型的缺陷簇以及它们的影响。研究结果表明, 在纳米尺度上了解钙钛矿薄膜的缺陷类型, 制定有针对性的策略来钝化缺陷, 将有利于提高光伏器件的性能。

PEEM 有机结合了光学技术与电子显微镜技术, 在表面光和物质相互作用的研究方面有着显著优势。而 TR-PEEM 同时具有超高的时间和空间分辨能力, 可以实现极短时间尺度的成像, 从而观察和分析光电薄膜在动态过程中的表面形貌和电子行

为。将其与光谱测量等表征手段相结合, 更有利于全面分析光电薄膜的动力学过程。

### 3.2 泵浦-推-光电流

为了研究光激发激子的动力学, 获取半导体材料中激子解离、载流子复合和捕获的时间分辨信息, Zenz 等<sup>[91-93]</sup> 提出了双脉冲光电流(泵浦-推-光电流)的检测方法。其中, 一个脉冲(泵浦脉冲)用于激发样品产生激子, 在可变的时间延迟后, 另一个脉冲(推送脉冲)重新激发束缚态, 促进激子解离。通过检测相关的推送感应光电流变化, 并将其作为泵浦与推送脉冲之间时间延迟的函数, 能够实现对激发态动力学的时间分辨研究(图 7(a))。

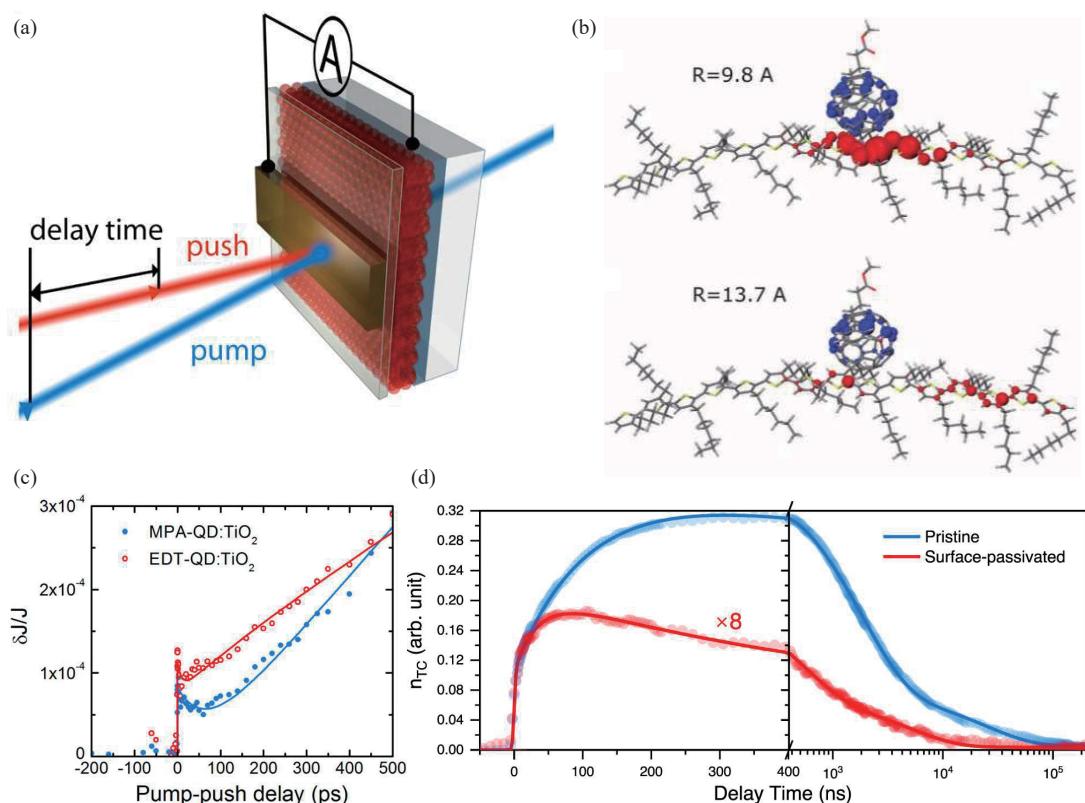


图7 泵浦-推-光电流表征技术。(a) PPPc 实验装置<sup>[99]</sup>, (b)束缚 CT 态和激发 CT 态的电荷分布。其中, R 表示平均电子-空穴分离<sup>[98]</sup>, (c)不同结构的量子点光伏薄膜的 PPPc 瞬变结果<sup>[99]</sup>, (d)表面钝化处理前后钙钛矿薄膜的 PPPc 结果<sup>[100]</sup>

Fig. 7 Pump-push-photocurrent characterization technique. (a) The pump-push photocurrent experimental layout, (b) charge distribution in bound and excited CT states, where R represents the average electron-hole separation, (c) PPPc transient results of quantum dot photovoltaic films with different structures, (d) PPPc results of perovskite films before and after surface passivation treatment

在有机太阳能电池中, 受激发产生的激子扩散到供体和受体异质结处形成电荷转移(CT)态, 有效的光电流产生需要将供体/受体异质结界面处的电荷分离成自由载流子并移动到电极上。研究表明,

电荷转移态在激子解离、电荷分离和电荷复合过程中起着关键作用<sup>[94-97]</sup>。Bakulin 等<sup>[98]</sup> 使用 PPPc 的方法回答了有机异质结如何实现长程电荷分离的问题, 揭示了驱动能量和离域态在电荷分离中的作用。

光电流变化的结果表明,红外推送脉冲能够使束缚 CT 态回到热 CT 态,有助于电荷解离。此外,原子模拟表明(图 7(b)),红外光子促进了束缚的电荷对进入离域带态,导致共轭聚合物链内空穴离域的增加,从而促进了更大的分子间电子-空穴分离。因此,在高效的有机光伏系统中,电荷分离是通过热态的电荷离域而不是能量梯度驱动的分子间跃迁来实现的。

此外,PPPC 的方法还用于揭示捕获载流子的动力学行为,为限制光伏器件性能的基本物理机制提供了新的见解<sup>[99-101]</sup>。Bakulin 等<sup>[99]</sup>使用该技术来阐明 PbS 胶体量子点光伏薄膜在工作条件下的捕获电荷动力学。在泵浦脉冲和红外推送脉冲的以一定的延迟相继照射后,红外推送脉冲的能量被产生的电子和空穴吸收。对于自由的载流子,它们的动力学行为不受多余能量的影响。而对于限制在低能量陷阱状态的电荷,多余的能量会导致脱捕获,从而为电池提供额外的光电流。不同结构的光伏薄膜的光电流变化结果表明(图 7(c)),早期的捕获动力学在很大程度上取决于钝化配体的性质,而电子接受层对动力学的影响较小。最近,Pan 等<sup>[100]</sup>研究了钙钛矿太阳能电池中捕获载流子的性质和实时动力学。图 7(d)展示了表面钝化处理前后(增加正辛基碘化铵层)钙钛矿薄膜的捕获载流子相对浓度( $n_{TC}$ )变化。结果表明,陷阱填充过程包含了钙钛矿体缺陷态的快速填充(10 ns 内)和钙钛矿/空穴传输材料界面处高密度陷阱的较慢填充(约 100 ns)。此外,相较于原始器件,表面钝化处理显著地降低了陷阱态的数量,使捕获载流子的  $n_{TC}$  幅值更低且饱和速度更快。

传统的光学光谱技术难以有选择地观察太阳能电池中载流子捕获的动力学,而泵浦-推-光电流技术能够在纳秒时间尺度上揭示光伏薄膜中激子解离、载流子复合和捕获动力学。这种先进技术的应用将进一步优化光伏器件的效率和稳定性提供关键的理论支撑和重要指导,对光伏领域的未来发展具有深远的影响。

角度分辨表征技术提供了光电薄膜的全角度发光数据,使得测量结果更加精确。相较于积分球的测量,前者更加灵活,且不容易出现校准伪影。ARPL 是一种无接触式的表征技术,不仅能够分析有机薄膜中分子平均取向,还能对内量子效率进行

定量分析。此外,ARPL 还为研究激子极化激元开辟了一条新途径,为光-物质强耦合系统的器件应用提供了新的见解。AREL 具有分析极化激元的形成、校正效率的计算以及研究三重态激子的扩散等用途。与 ARPL 技术结合使用,能够更加全面、完整地分析光电薄膜的发光特性,从而实现高效率、高性能的器件制备。

空间分辨表征技术通常用于量化光电薄膜在空间上的性能参数,分析局部区域的性能损耗。LBIC 通过生成以光束位置为函数的空间电流映射图像用于表征薄膜的光电特征。不仅能够测量光电薄膜的量子效率和研究电阻分布特征,还能诊断和追踪光伏器件的降解过程以及性能变化,分析薄膜的缺陷等。PLI 被广泛用于快速确定光伏薄膜中的串联电阻、提取光电参数的空间分辨数据和缺陷检测等。两者都是无接触式的表征技术,不会对光电薄膜造成损伤。而相较于 LBIC,后者的表征分析速度更快,只需要几分钟即可完成。由于高性能的器件制备很大程度上取决于整个区域内均匀的高效率,因此,空间分辨方法将成为未来光电器件效率提高的重要基础和信息来源。

时间分辨表征技术常用于研究和分析微观载流子的动力学过程。在时间尺度上深入探究光电薄膜的载流子动力学有助于更好地设计和优化光电器件的性能。TR-PEEM 和 PPPC 都是分析载流子动力学的有效技术手段,前者在分析光电薄膜的缺陷性质和影响、揭示表面等离子激元的动力学过程和半导体材料的载流子动力学等研究方面取得有效进展。而 PPPC 能够在纳秒时间尺度上揭示光电薄膜中激子解离、载流子复合和捕获动力学,在薄膜表征领域具有重要的应用。为了能够直观地了解本文介绍的不同检测与表征技术,表 1 对检测与表征技术的相关应用场景及特点进行了汇总。

#### 4 结论与展望

光电薄膜的检测与表征作为当今科学研究的重要领域之一,对于深入理解薄膜材料的物理性质、行为和发光特性至关重要。同时,光电薄膜检测与表征技术的应用与发展可以为新型光电器件的设计、制备和性能优化提供关键的理论指导和技术支持。未来的光电薄膜表征技术将朝着多模态<sup>[102-103]</sup>、原位动态<sup>[104-105]</sup>、数据科学<sup>[106]</sup>和超高分辨率<sup>[107]</sup>等方

表 1 光电薄膜表征技术的概述  
Tab. 1 Overview of photoelectric thin films characterization techniques.

表征技术	应用场景	特点	参考文献
ARPL	• 测量跃迁偶极矩方向	非接触式、无损、无需昂贵的设备, 成本更低	[14-15]
	• 研究激子极化激元的发光特性		[46-47]
	• 校正外量子效率的计算		[16]
AREL	• 研究三重态激子的扩散	相较于积分球, 其测量更加灵活, 且不容易出现校准伪影, 设备成本更低	[52]
	• 研究激子极化激元的发光特性		[53-55]
	• 测量量子效率		[57-59]
LBIC	• 研究电阻分布特征	非接触式、无损, 但相较于 PLI 表征速度更慢	[60-61]
	• 诊断和追踪降解过程及性能变化		[62-64]
	• 分析薄膜的缺陷		[65-66]
PLI	• 提取光电参数的空间分辨数据	非接触式、无损、表征分析的速度较快	[67-70]
	• 确定串联电阻		[74-76]
	• 可视化缺陷钝化		[80-81]
TR-PEEM	• 缺陷检测	同时具有超高的时间分辨率和空间分辨率	[82]
	• 分析缺陷的性质和影响		[88-89]
	• 揭示半导体材料的载流子动力学		[86-87]
PPC	• 揭示离域态在电荷分离中的作用	可选择性观察光电薄膜中的载流子捕获动力学	[98]
	• 揭示捕获载流子的动力学		[99-101]

向发展, 以满足对光电薄膜性质和行为深入理解的需求。其中, 多模态即结合多种技术, 全面、综合地揭示光电薄膜的性质和行为; 原位动态即在光电器件制备和应用过程中实时监测和跟踪光电薄膜的结构和性能变化, 实现对光电器件制备和性能调控的实时反馈和控制; 数据科学即利用机器学习和人工智能等方法, 对复杂的表征图像和数据进行分析和处理, 进而提高图像的质量且减少光谱失真; 随着表征仪器的发展和提升, 未来的光电薄膜表征技术将更加注重提高分辨率和灵敏度, 以实现对光电薄膜微观结构和载流子动力学等行为的准确表征。

总之, 本文从角度分辨、空间分辨和时间分辨三个维度出发, 介绍和讨论了各种光电薄膜检测与表征技术的原理及其应用。通过结合不同的表征技术, 从多个维度对光电薄膜进行系统的分析和研究, 有助于深入理解其工作原理。全面的检测与表征分析为改善和优化现有的器件制备技术提供了基础, 并为实现高性能的器件设计提供指导方针。

#### 参 考 文 献

- [1] Liu Y F, Feng J, Bi Y G, et al. Recent developments in flexible organic light-emitting devices[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2019, 4(1): 1800371
- [2] Kim T, Cho K, Lee E K, et al. Full-colour quantum dot displays fabricated by transfer printing[J]. *Nature Photonics*, 2011, 5(3): 176-182
- [3] Zhang W, Eperon G E, Snaith H J. Metal halide perovskites for energy applications[J]. *Nature Energy*, 2016, 1(6): 16048
- [4] Ju M G, Chen M, Zhou Y Y, et al. Toward eco-friendly and stable perovskite materials for photovoltaics[J]. *Joule*, 2018, 2(7): 1231-1241
- [5] Jang E, Jun S, Jang H, et al. White-light-emitting diodes with quantum dot color converters for display back-lights[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(28): 3076-3080
- [6] Zhang B B, Luo Y, Mai C H, et al. Effects of ZnMgO electron transport layer on the performance of InP-Based inverted quantum dot light-emitting diodes[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(5): 1246
- [7] Baker J L, Jimison L H, Mannsfeld S, et al. Quantification of thin film crystallographic orientation using X-ray diffraction with an area detector[J]. *Langmuir*, 2010, 26(11): 9146-9151
- [8] Bao Z, Wang W G, Tsai H Y, et al. Photo-/electro-luminescence enhancement of CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, or I) perovskite quantum dots via thiocyanate surface modification[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(3): 1065-1071
- [9] Niu G D, Li W Z, Meng F Q, et al. Study on the stability of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> films and the effect of post-modification by aluminum oxide in all-solid-state hybrid solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(3): 705-710
- [10] Quarti C, Grancini G, Mosconi E, et al. The raman spectrum of the CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> hybrid perovskite: Interplay of

- Theory and Experiment[J]. *The journal of physical chemistry letters*, 2014, 5(2): 279–284
- [11] Liu W B, Jiang Z Y, Liu P, et al. Perovskite phase analysis by SEM facilitating efficient quasi-2D perovskite light-emitting device designs[J]. *Advanced Optical Materials*, 2022, 10(16): 2200518
- [12] Jitsui Y, Ohtani N. Transmission electron microscope observation of organic-inorganic hybrid thin active layers of light-emitting diodes[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2012, 7(1): 591
- [13] Yang R, Zhang L, Cao Y, et al. Inhomogeneous degradation in metal halide perovskites[J]. *Applied physics letters*, 2017, 111(7): 073302
- [14] Frischeisen J, Yokoyama D, Adachi C, et al. Determination of molecular dipole orientation in doped fluorescent organic thin films by photoluminescence measurements[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96(7): 73302
- [15] Hänisch C, Lenk S, Reineke S. Refined setup for angle-resolved photoluminescence spectroscopy of thin films[J]. *Physical Review Applied*, 2020, 14(6): 064036
- [16] Archer E, Hillebrandt S, Keum C, et al. Accurate efficiency measurements of organic light-emitting diodes via angle-resolved spectroscopy[J]. *Advanced Optical Materials*, 2021, 9(1): 2000838
- [17] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(17): 6050–6051
- [18] Kim M, Jeong J, Lu H, et al. Conformal quantum dot-SnO<sub>2</sub> layers as electron transporters for efficient perovskite solar cells[J]. *Science*, 2022, 375(6578): 302–306
- [19] Min H, Lee D Y, Kim J, et al. Perovskite solar cells with atomically coherent interlayers on SnO<sub>2</sub> electrodes[J]. *Nature*, 2021, 598(7881): 444–450
- [20] Duong T, Nguyen T, Huang K, et al. Bulk incorporation with 4-Methylphenethylammonium chloride for efficient and stable methylammonium-free perovskite and perovskite-silicon tandem solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(9): 2203607
- [21] Aydin E, Ugur E, Yildirim B K, et al. Enhanced optoelectronic coupling for perovskite/silicon tandem solar cells[J]. *Nature*, 2023, 623(7988): 732–738
- [22] Sutton R J, Eperon G E, Miranda L, et al. Bandgap-tunable cesium lead halide perovskites with high thermal stability for efficient solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(8): 1502458
- [23] Yang J M, Liu X J, Zhang Y X, et al. Comprehensive understanding of heat-induced degradation of triple-cation mixed halide perovskite for a robust solar cell[J]. *Nano Energy*, 2018, 54: 218–226
- [24] Bryant D, Aristidou N, Pont S, et al. Light and oxygen induced degradation limits the operational stability of methylammonium lead triiodide perovskite solar cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(5): 1655–1660
- [25] Grancini G, Roldan-Carmona C, Zimmermann I, et al. One-Year stable perovskite solar cells by 2D/3D interface engineering[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 15684
- [26] Hu J T, Chen P, Luo D Y, et al. Tracking the evolution of materials and interfaces in perovskite solar cells under an electric field[J]. *Communications Materials*, 2022, 3(1): 1–8
- [27] Rizzo A, Lamberti F, Buonomo M, et al. Understanding lead iodide perovskite hysteresis and degradation causes by extensive electrical characterization[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, 189: 43–52
- [28] Raynaud C, Nguyen D M, Dheilly N, et al. Optical beam induced current measurements: principles and applications to SiC device characterization[J]. *Physica Status Solidi (A)*, 2009, 206(10): 2273–2283
- [29] Zhuo G Y, Banik S, Kao F J, et al. An insight into optical beam induced current microscopy: Concepts and applications[J]. *Microscopy Research and Technique*, 2022, 85(11): 3495–3513
- [30] Alberi K, Fluegel B, Moutinho H, et al. Measuring long-range carrier diffusion across multiple grains in polycrystalline semiconductors by photoluminescence imaging[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 2699
- [31] Teal A, Dore J, Varlamov S. Photoluminescence imaging of thin film silicon on glass[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014, 130: 1–5
- [32] Yu B, Zhang C, Chen L, et al. Ultrafast dynamics of photoexcited carriers in perovskite semiconductor nanocrystals[J]. *Nanophotonics* (Berlin, Germany), 2021, 10(8): 1943–1965
- [33] Vaynzof Y, Bakulin A A, Gelinas S, et al. Direct observation of photoinduced bound charge-pair states at an organic-inorganic semiconductor interface[J]. *Physical Review Letters*, 2012, 108(24): 246605
- [34] Bauer M, Aeschlimann M. Dynamics of excited elec-

- trons in metals, thin films and nanostructures[J]. *Journal Of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2002, 124(2): 225–243
- [35] Fukumoto K, Onda K, Yamada Y, et al. Femtosecond time-resolved photoemission electron microscopy for spatiotemporal imaging of photogenerated carrier dynamics in semiconductors[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2014, 85(8): 83705
- [36] Jakowetz A C, Bohm M L, Zhang J, et al. What controls the rate of ultrafast charge transfer and charge separation efficiency in organic photovoltaic blends[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(36): 11672–11679
- [37] Tanaka I, Tokito S. Precise measurement of external quantum efficiency of organic light-emitting devices[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2004, 43(11A): 7733–7736
- [38] Flämmich M, Gather M C, Danz N, et al. Orientation of emissive dipoles in OLEDs: Quantitative in situ analysis[J]. *Organic Electronics*, 2010, 11(6): 1039–1046
- [39] Nowy S, Frischeisen J, Brüttig W, et al. Simulation based optimization of light-outcoupling in organic light-emitting diodes[C]//Organic Light Emitting Materials and Devices XIII, August 27, 2009, San Diego, California, United States. SPIE Photonic Devices + Applications, 2009: 74151C
- [40] Watanabe Y, Yokoyama D, Koganezawa T, et al. Control of molecular orientation in organic semiconductor films using weak hydrogen bonds[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(18): e1808300
- [41] Wang W C, Nakano K, Hsu C S, et al. Synthesis of 2, 5, 8-Tris(1-phenyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl) benzo [1, 2-b: 3, 4-b': 5, 6-b''] Trithiophenes and Their Spontaneous Orientation Polarization in Thin Films[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(16): 20294–20301
- [42] Ko I J, Lee H, Park J H, et al. An accurate measurement of the dipole orientation in various organic semiconductor films using photoluminescence exciton decay analysis[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, 21(13): 7083–7089
- [43] Penninck L, Steinbacher F, Krause R, et al. Determining emissive dipole orientation in organic light emitting devices by decay time measurement[J]. *Organic Electronics*, 2012, 13(12): 3079–3084
- [44] Kojima K, Chichibu S F. Correlation between the internal quantum efficiency and photoluminescence lifetime of the near-band-edge emission in a ZnO single crystal grown by the hydrothermal method[J]. *Applied Physics Express*, 2020, 13(12): 121005
- [45] Kojima K, Ikemura K, Matsumori K, et al. Internal quantum efficiency of radiation in a bulk CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> perovskite crystal quantified by using the omnidirectional photoluminescence spectroscopy[J]. *APL Materials*, 2019, 7(7): 71116
- [46] Enomoto S, Tagami T, Ueda Y, et al. Drastic transitions of excited state and coupling regime in all-inorganic perovskite microcavities characterized by exciton/plasmon hybrid natures[J]. *Light-Science & Applications*, 2022, 11(1): 8
- [47] Wu J Z, Shi X L, Long H, et al. Large Rabi splitting in InGaN quantum wells microcavity at room temperature[J]. *Materials Research Express*, 2019, 6(7): 76204
- [48] Fu Y, Liu H, Yang D Z, et al. Boosting external quantum efficiency to 38.6% of sky-blue delayed fluorescence molecules by optimizing horizontal dipole orientation[J]. *Science Advances*, 2021, 7(43): eabj2504
- [49] Jeon S O, Lee K H, Kim J S, et al. High-efficiency, long-lifetime deep-blue organic light-emitting diodes[J]. *Nature Photonics*, 2021, 15(3): 208–215
- [50] Wada Y, Nakagawa H, Matsumoto S, et al. Organic light emitters exhibiting very fast reverse intersystem crossing[J]. *Nature Photonics*, 2020, 14(10): 643–649
- [51] Goushi K, Yoshida K, Sato K, et al. Organic light-emitting diodes employing efficient reverse intersystem crossing for triplet-to-singlet state conversion[J]. *Nature Photonics*, 2012, 6(4): 253–258
- [52] Banappanavar G, Vaidya S, Bothra U, et al. Novel optoelectronic technique for direct tracking of ultrafast triplet excitons in polymeric semiconductor[J]. *Applied Physics Reviews*, 2021, 8(3): 31415
- [53] Jiang M, Tang K, Wan P, et al. A single microwire near-infrared exciton-polariton light-emitting diode[J]. *Nanoscale*, 2021, 13(3): 1663–1672
- [54] Xu H, Xu J, Jiang M, et al. Exciton-polariton light-emitting diode based on a single ZnO superlattice microwire heterojunction with performance enhanced by Rh nanostructures[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2023, 25(7): 5836–5848
- [55] Dokiya S, Mizuno H, Mizuno H, et al. Strong exciton-photon coupling in organic microcavity electroluminescence devices with thiophene/phenylene co-oligomer derivatives[J]. *Applied Physics Express*, 2019, 12(11):

- 111002
- [56] Auer-Berger M, Tretnak V, Sommer C, et al. Multipitched plasmonic nanoparticle grating for broadband light enhancement in white light-emitting organic diodes[J]. *Applied Physics A*, 2022, 128(9): 751
- [57] Song Z, Werner J, Shrestha N, et al. Probing photocurrent nonuniformities in the subcells of monolithic Perovskite/Silicon tandem solar cells[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, 7(24): 5114–5120
- [58] Mundt L E, Kwapił W, Yakoob M A, et al. Quantitative local loss analysis of blade-coated perovskite solar cells[J]. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2019, 9(2): 452–459
- [59] Ostrowski D P, Glaz M S, Goodfellow B W, et al. Mapping spatial heterogeneity in Cu<sub>(1-x)</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> nanocrystal-based photovoltaics with scanning photocurrent and fluorescence microscopy[J]. *Small*, 2010, 6(24): 2832–2836
- [60] Carstensen J, Popkirov G, Bahr J, et al. CELLO: an advanced LBIC measurement technique for solar cell local characterization[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2003, 76(4): 599–611
- [61] Wagner J, Schütt A, Carstensen J, et al. Series resistance contribution of majority carriers in CELLO impedance analysis: Influence of wafer thickness variation[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, 146: 129–134
- [62] Yao Y Q, Wang G, Wu F, et al. The interface degradation of planar organic–inorganic perovskite solar cell traced by light beam induced current (LBIC)[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(68): 42973–42978
- [63] Song Z N, Abate A, Watthage S C, et al. Perovskite solar cell stability in humid air: Partially Reversible Phase Transitions in the PbI<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I-H<sub>2</sub>O System[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(19): 1600846
- [64] Galagan Y, Zimmermann B, Coenen E W C, et al. Current collecting grids for ITO-Free solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2012, 2(1): 103–110
- [65] Rivière G A, Simon J, Escoubas L, et al. Photo-electrical characterizations of plastic solar modules[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012, 102: 19–25
- [66] Quan L, Xie K, Liu Y, et al. Camera enhanced compressive light beam induced current sensing for efficient defect detection in photovoltaic cells[J]. *Solar Energy*, 2019, 183: 212–217
- [67] Bui A D, Nguyen D, Fell A, et al. Spatially resolved power conversion efficiency for perovskite solar cells via bias-dependent photoluminescence imaging[J]. *Cell Reports Physical Science*, 2023, 4(11): 101641
- [68] Dasgupta A, Mahesh S, Caprioglio P, et al. Visualizing macroscopic inhomogeneities in perovskite solar cells[J]. *ACS Energy Letters*, 2022, 7(7): 2311–2322
- [69] Behera S, Kp S, Khan A, et al. Optimization of front metal contact design of Industrial Si solar cells using photoluminescence imaging technique[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 39: 1925–1929
- [70] Wagner L, Schygulla P, Herterich J P, et al. Revealing fundamentals of charge extraction in photovoltaic devices through potentiostatic photoluminescence imaging[J]. *Matter*, 2022, 5(7): 2352–2364
- [71] Karthick S, Velumani S, Bouclé J. Experimental and SCAPS simulated formamidinium perovskite solar cells: A comparison of device performance[J]. *Solar Energy*, 2020, 205: 349–357
- [72] Haunschild J, Glatthaar M, Kasemann M, et al. Fast series resistance imaging for silicon solar cells using electroluminescence[J]. *Physica Status Solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, 2009, 3(7-8): 227–229
- [73] Breitenstein O, Khanna A, Augarten Y, et al. Quantitative evaluation of electroluminescence images of solar cells[J]. *Physica Status Solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, 2010, 4(1-2): 7–9
- [74] Kasemann M, Reindl L M, Michl B, et al. Contactless qualitative series resistance imaging on solar cells[J]. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2012, 2(2): 181–183
- [75] Zhu Y, Juhl M K, Trupke T, et al. Photoluminescence imaging of silicon wafers and solar cells with spatially inhomogeneous illumination[J]. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2017, 7(4): 1087–1091
- [76] Mahboubi Soufiani A, Zhu Y, Mussakhanuly N, et al. Contactless series resistance imaging of perovskite solar cells via inhomogeneous illumination[J]. *Solar RRL*, 2021, 5(12): 2100655
- [77] Ye J Z, Byranvand M M, Martinez C O, et al. Defect passivation in lead-halide perovskite nanocrystals and thin films: Toward Efficient LEDs and Solar Cells[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2021, 60(40): 21636–21660
- [78] Wang F, Bai S, Tress W, et al. Defects engineering for high-performance perovskite solar cells[J]. *Npj Flexible Electronics*, 2018, 2(1): 1–14
- [79] Stolterfoht M, Wolff C M, Márquez J A, et al. Visualiza-

- tion and suppression of interfacial recombination for high-efficiency large-area pin perovskite solar cells[J]. *Nature Energy*, 2018, 3(10): 847–854
- [80] Kartikay P, Sharma A K, Behera S, et al. Visualizing interfacial defect passivation in carbon-based perovskite solar cells[J]. *International Journal of Energy Research*, 2022, 46(15): 22704–22716
- [81] Othman M, Zhang T, Mcmeekin D P, et al. Structural and photophysical properties of guanidinium-iodide-treated perovskite solar cells[J]. *Solar RRL*, 2023, 7(1): 2200852
- [82] Liu H G, Ding W C, Huang Q W, et al. Research on online defect detection method of solar cell component based on lightweight convolutional neural network[J]. *International Journal of Photoenergy*, 2021, 2021: 1–13
- [83] Lian Y L, Sun J Y, Jiang L. Probing electron and lattice dynamics by ultrafast electron microscopy: Principles and applications[J]. *International Journal of Mechanical System Dynamics*, 2023, 3(3): 192–212
- [84] Li Y L, Liu Y Q, Gong Q H. Progress on the ultrahigh spatiotemporal-resolved photoemission electron microscopy(Invited)[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2021, 50(08): 8–20 (李耀龙, 刘运全, 龚旗煌. 超高时空分辨光电子显微镜的研究进展(特邀)[J]. 光子学报, 2021, 50(08): 8–20 (in Chinese))
- [85] Da B M, Dai Y, Petek H. Ultrafast photoemission electron microscopy: Imaging Plasmons in Space and Time[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(13): 6247–6287
- [86] Lyu X, Li Y L, Jiang P Z, et al. Reveal ultrafast electron relaxation across Sub-bands of tellurium by time- and energy-resolved photoemission microscopy[J]. *Nano Letters*, 2023, 23(20): 9547–9554
- [87] Li B H, Zhang G H, Liang Y, et al. Femtosecond time-resolved spectroscopic photoemission electron microscopy for probing ultrafast carrier dynamics in heterojunctions[J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2019, 32(4): 399–405
- [88] Doherty T, Winchester A J, Macpherson S, et al. Performance-limiting nanoscale trap clusters at grain junctions in halide perovskites[J]. *Nature*, 2020, 580(7803): 360–366
- [89] Kosar S, Winchester A J, Doherty T, et al. Unraveling the varied nature and roles of defects in hybrid halide perovskites with time-resolved photoemission electron microscopy[J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(12): 6320–6328
- [90] Spektor G, Kilbane D, Mahro A K, et al. Revealing the subfemtosecond dynamics of orbital angular momentum in nanoplasmonic vortices[J]. *Science*, 2017, 355(6330): 1187–1191
- [91] Zenz C, Lanzani G, Cerullo G, et al. Dissociation of hot excitons in ladder-type polymer light-emitting diodes[J]. *Chemical Physics Letters*, 2001, 341(1): 63–69
- [92] Brazgun F F, Nadtochenko V A, Rubtsov I V, et al. Dynamics of geminate charge separation in liquid methylcyclohexane studied by the photoassisted ion pair separation technique[J]. *Chemical Physics*, 1996, 211(1): 469–488
- [93] Frankevich E, Ishii H, Hamanaka Y, et al. Formation of polaron pairs and time-resolved photogeneration of free charge carriers in  $\pi$ -conjugated polymers[J]. *Physical Review B*, 2000, 62(4): 2505–2515
- [94] Coropceanu V, Chen X, Wang T, et al. Charge-transfer electronic states in organic solar cells[J]. *Nature Reviews Materials*, 2019, 4(11): 689–707
- [95] Jalaubekov A E, Willard A P, Tritsch J R, et al. Hot charge-transfer excitons set the time limit for charge separation at donor/acceptor interfaces in organic photovoltaics[J]. *Nature Materials*, 2013, 12(1): 66–73
- [96] Tamura H, Burghardt I. Ultrafast charge separation in organic photovoltaics enhanced by charge delocalization and vibronically hot exciton dissociation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(44): 16364–16367
- [97] Balzer D, Kassal I. Even a little delocalization produces large kinetic enhancements of charge-separation efficiency in organic photovoltaics[J]. *Science Advances*, 2022, 8(32): eabl9692
- [98] Bakulin A A, Rao A, Pavelyev V G, et al. The role of driving energy and delocalized States for charge separation in organic semiconductors[J]. *Science*, 2012, 335(6074): 1340–1344
- [99] Bakulin A A, Neutzner S, Bakker H J, et al. Charge trapping dynamics in PbS colloidal quantum dot photovoltaic devices[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(10): 8771–8779
- [100] Pan J X, Chen Z M, Zhang T K, et al. Operando dynamics of trapped carriers in perovskite solar cells observed via infrared optical activation spectroscopy[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 8000
- [101] Morgenstern F S F, Böhm M L, Kist R J P, et al. Charge generation and electron-trapping dynamics in hybrid nanocrystal-polymer solar cells[J]. *Journal of physical*

- chemistry. C, 2016, 120(34): 19064–19069
- [102] Jakob D S, Li N X, Zhou H P, et al. Integrated tapping mode kelvin probe force microscopy with photoinduced force microscopy for correlative chemical and surface potential mapping[J]. *Small*, 2021, 17(37): e2102495
- [103] Lin Y D, Gao T N, Pan X Y, et al. Local defects in colloidal quantum dot thin films measured via spatially resolved multi-modal optoelectronic spectroscopy[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(11): 1906602
- [104] Kobbekaduwa K, Shrestha S, Adhikari P, et al. In-situ observation of trapped carriers in organic metal halide perovskite films with ultra-fast temporal and ultra-high energetic resolutions[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 1636
- [105] Sha H M, Han J, Wang F, et al. Probing carrier trapping and hysteresis at perovskite grain boundaries via in situ characterization[J]. *Optical Materials*, 2023, 139: 113817
- [106] Ji K Y, Lin W Z, Sun Y Q, et al. Self-supervised deep learning for tracking degradation of perovskite light-emitting diodes with multispectral imaging[J]. *Nature Machine Intelligence*, 2023, 5(11): 1225–1235
- [107] Qin Y L, Wang R, Liu Y Q. Ultrafast photoelectron imaging with high spatiotemporal and energy resolution[J]. *SCIENCE CHINA Physics, Mechanics & Astronomy*, 2023, 53(10): 21-32 (秦榆禄, 王睿, 刘运全. 超高时空和能量分辨光电子成像研究进展 [J]. 中国科学: 物理学力学天文学, 2023, 53(10): 21-32 (in Chinese))