

# CIMPS-IPCE

(测量真实的 IPCE)

## 1 引言

入射光子转换为电流的效率(IPCE)是表征太阳能电池和光电极的一个重要技术指标。传统方法是用太阳能模拟器通过斩光器来进行IPCE测量。太阳模拟器照射待测太阳能电池, 斩光器用于关断或打开对太阳能电池的光照, 从而光电流的响应表现为一连串的方波(见图1)。由此可以测量到暗电流和光生电流, 并根据绝对光电流的大小和照射光的强度来计算 IPCE。

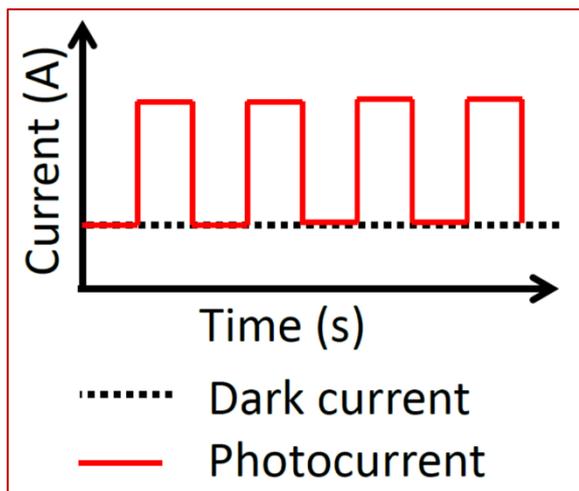


图1 传统IPCE方法使用斩光器测得的方波光电流响应

机械斩光器有频率限制, 不能在较高的频率下运转。在IPCE测量中, 需要使用特定波长的光来照射太阳能电池, 为了获得波长分布较窄的照射光, 传统的IPCE装置需要单色仪与太阳模拟器结合使用。经过单色仪和狭缝的分光后, 太阳光模拟器的光强被大幅度降低, 这对于具有电子转移时间常数比较大的太阳能电池体系来说, 就很难进行IPCE的测量, 比如染料敏化太阳能电池(DSSC)或在具有高光强阈值的太阳能电池上产生光电流。另外, 传统CIMPS装置的光源随着使用时间的增加而不断老化, 其光强也会出现漂移现象, 光强的不准确会直接影响IPCE测量的准确性。

Zahner的CIMPS-pcs系统是专门为IPCE测量而设计的。它使用了一个基于LED单色光源的可调谐光源(TLS03), 还具有一个强大的反馈系统。这个反馈系统既能保持时间上的持续光照, 还能对漂移和老化的影响进行实时原位校正, 实现准确的光强输出。更多信息可以参考这篇应用报告: [C in CIMPS](#)。另外, TLS03可靠的反馈系统还可以实现输出光强的精确频率调制。

在IPCE测量中, CIMPS-PCS系统用正弦波调制的光强(信号)照射在太阳能电池上, 因此太阳能电池输出正弦波光电流(响应)。其测试原理与电化学阻抗谱(EIS)类似, 激发信号(光强)和响应信号(光电流)在时域上可能会出现相位偏移。这种相位偏移包含了被测体系(太阳能电池)更多的信息。

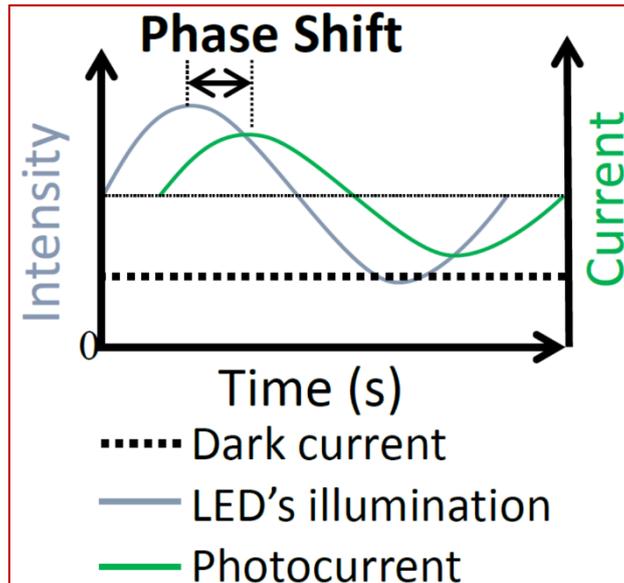


图2 调频光强和相应的光电流响应。光强坐标轴上0表示暗态(没有光照)。正弦光波叠加到所施加的恒定光强上。正弦激励的最大振幅必须小于施加的(背景)光强。

相移的大小能够显示出被测体系的电阻特性和/或电抗特性(电导/电感)。为了测量出太阳能电池的真实IPCE值，调制频率应该设置为相移接近 $0^\circ$ 时(电阻或欧姆行为)的频率。如果太阳能电池表现出电容特性(例如，由于缺陷/界面状态的影响，部分光生载流子被束缚)，相移就达不到 $0^\circ$ ，而是在 $0^\circ$ 到 $-90^\circ$ 之间的某个值。在这种情况下，并不是所有的光电载流子都能从太阳能电池中提取出来，因此也无法测得真实的IPCE值。图3为在不同调制频率下测试结果，表明1Hz时(相位接近为 $0^\circ$ )，IPCE 达到最大值。而在使用斩光器的传统IPCE装置中，包含关键信息的相移因素就被完全遗漏了。

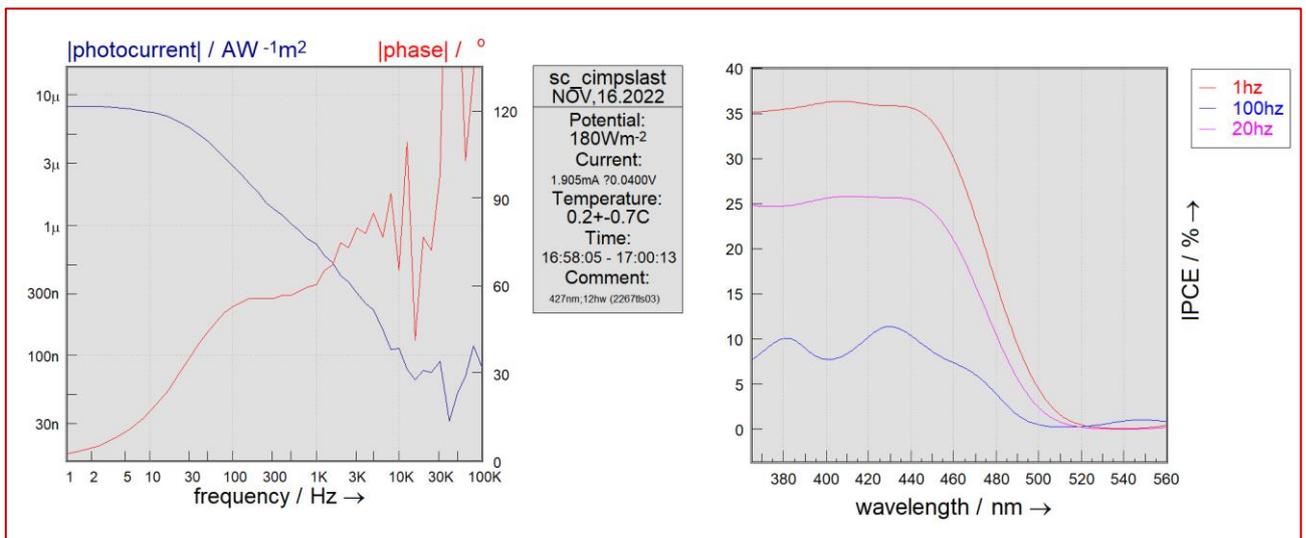


图3：某n型光电催化薄膜电极使用TLS03中的420nmLED光源，在最高光强下通过IMPS测得在1HZ时相位角接近 $0^\circ$ ，薄膜的光电响应表现为欧姆特性，再通过调制不同频率的光激励信号测量IPCE对比证实，在调制频率为1HZ时IPCE达到最大值。

在测试过程中，原位离散傅里叶变换(DFT)技术的应用更加显示了 Zahner-IPCE 频率调制系统的优越性。这也证明了激励信号(光强)和光电流响应信号一样，均由单个正弦频率组成。

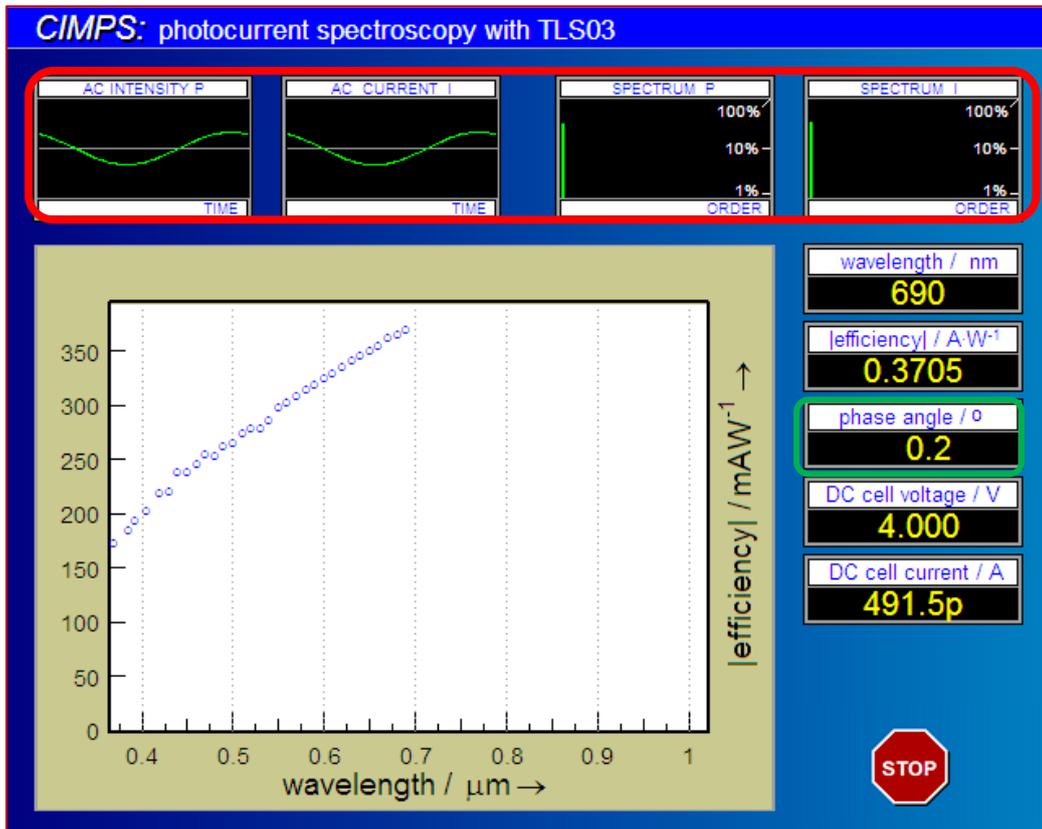


图4：(红框)在IPCE测量过程中，激励信号和响应信号同时显示在时域和频域中。频域中只有单根线表示单频正弦没有受到任何漂移的影响或没有失真。(绿框)为了确保相移接近于0°的测试条件，需要在合适的频率下测量真实的IPCE。

## 2 背景光

TLS03光源内有几十个不同波长且已校准光强的LED单色光源，可以在宽波长范围内连续输出比较高的光强。此外，为了获得更高的波长分辨率，TLS03内置的单色仪也可以用来测量IPCE。与传统的IPCE装置一样，单色仪也会降低输出的光强，这对于需要施加高光强才能产生光电流的太阳能电池或时间常数大的光电化学体系来说，测量其IPCE就不合适了。通常情况下时间常数较大的太阳能电池需要足够长的稳定时间(settling time参数，即切换波长后的照射稳定时间)，这就会增加IPCE总的测量时间。为了弥补单色仪引起的光强下降问题，TLS03配置了一个额外的白光背景光源。打开背景光，能够增加总光强输出，可以满足DSSC或时间常数大的光电化学体系的要求。对于DSSC，时间常数取决于光强大小，高光强可以降低时间常数，从而加快IPCE的测量时间，也有利于提高信噪比。

背景光具有恒定的直流光强，可以很容易地从IPCE光谱中去除背景光的影响(类似于EIS中施加的恒电压/电流)。从图5中可以明显看出这一点，这是对时间常数比较小的太阳能电池的测量结果图。

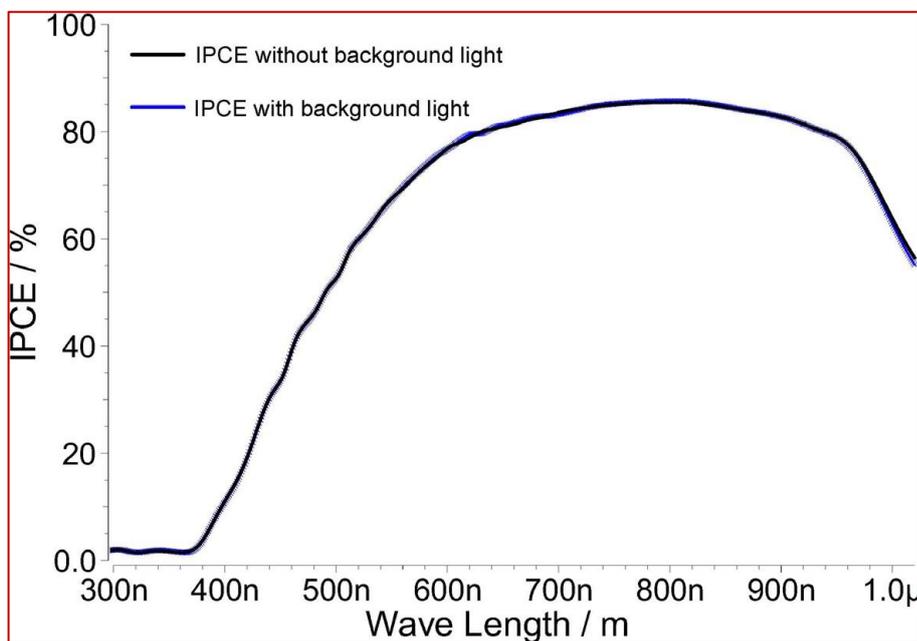


图5: 有(蓝色)和无(黑色)背景光的IPCE曲线，表明背景光不会影响时间常数比较小的太阳能电池的IPCE测量

图5中两个IPCE光谱完全重叠。这是因为在CIMPS-PCS中IPCE值是从正弦激励信号和正弦光电流响应信号中测量得到的，而不是从总光强中测得的。通过背景光缩短时间常数，对IPCE值不会产生影响。同样，如果所研究的太阳能电池的时间常数比较小，则使用和不使用单色仪所测量的IPCE结果也是一样的。

### 3 偏置电压

测量IPCE时需要在研究中的太阳能电池或光电化学体系上施加偏置电压。IPCE测量通常选择能够使样品产生最大光电流响应的电压作为偏置电压。图6显示了光电流随外加电压的变化 (CIMPS-CLV)。在阳极电压下(正偏置), 光电流值很小, 且随着偏置电压的进一步减小而增大。经过某一特定电压后(V2), 光电流值变化变得很小, 不再随着电压的进一步减小而增大。

图6中, 显示了三个偏置电压值(V1, V2和V3)。在V1处光电流值比较小, 因此在V1处测得的IPCE也很低。在V2和V3处, 光电流值大致相同, 因此(理论上)在这些电压下的IPCE测量应该也是相等的。

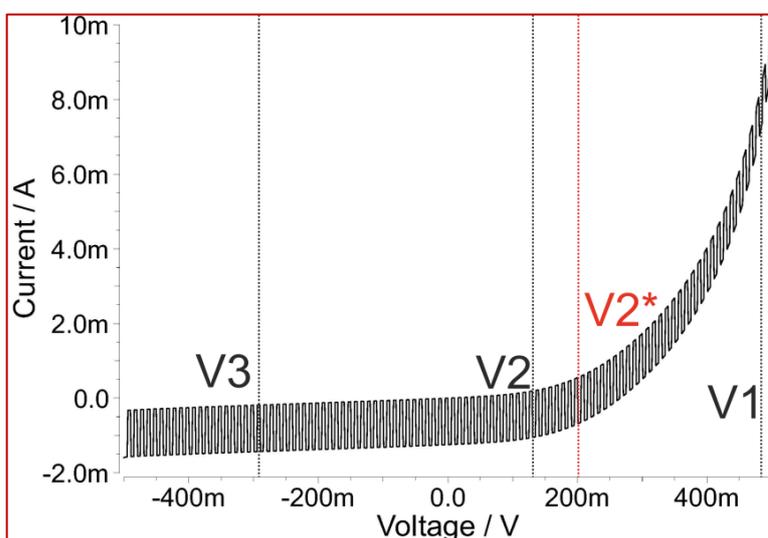


图6: 用斩光伏安法测量硅基太阳能电池在不同电压下的光电流

当电流(I)流过一个有电阻(R)的体系时, 在这个电阻上就会产生电压降( $\Delta V = I \cdot R$ )。较高的光电流在通过太阳能电池时也会产生相应明显的电压降。在图6中, 这个电压降会使施加的电压向V1的方向偏移。例如, 如果选择施加V2偏置电压进行IPCE测量, 在IPCE测量过程中这个电压降可能导致施加的电压从V2移向V2\*。在V2\*处, 光电流值较小, 同样会导致测量的IPCE值偏低。

为了补偿较高的光电流引起的电压降, 最好的做法是在反向偏压条件(在V3电压)下测量IPCE。如果初始施加电压为V3, 即使有较大的光电流, 最终施加的电压也不会高于V2, 因此IPCE值也是正确的。

## 4 调制频率

选择正确的调制频率对IPCE测量也极其重要。图7显示了所研究的太阳能电池在偏压V3(见图6中)下的调制光强下的光电流谱 (C-IMPS)。随着相移的增加, 光电流值在减小, 因为并不是所有光致载流子都能立即从电池中提取出来。部分电荷被太阳能电池中的缺陷/界面状态所捕获, 从而引起电容特性。因此选择相位差为 $0^\circ$ 时的频率才可以测到最大的光电流。

从图7中可以明显看出频率高于1 KHz时, 相移开始偏离 $0^\circ$ 相位差。因此, 为了从测量中获得准确的IPCE数值, 选择低于1 KHz的频率测量IPCE极为重要。

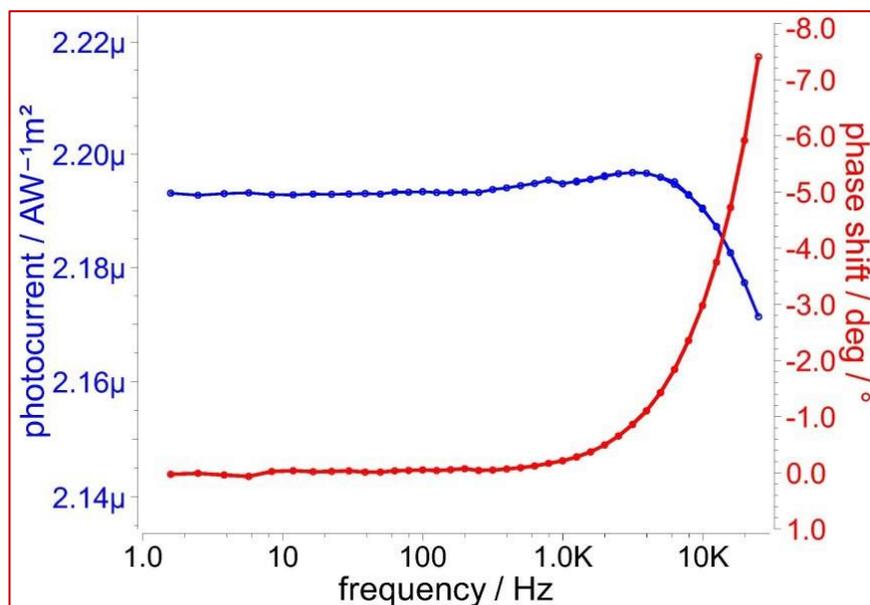


图7: 硅基太阳能电池的强度调制光电流谱 (CIMPS)

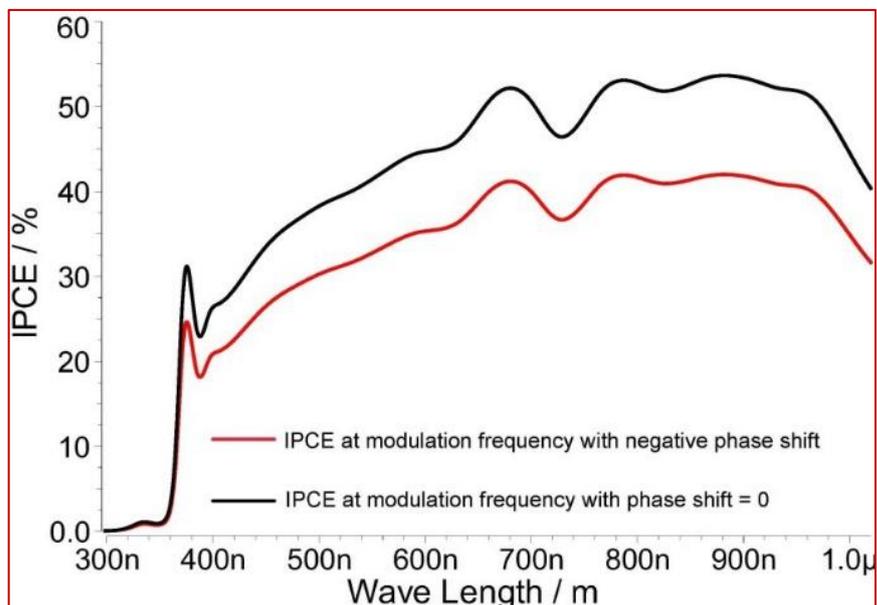


图8: 相位为 $0$ 时和相位不为 $0$ 时所对应的调制频率下测量的IPCE

图8为在两个不同调制频率下(黑色曲线是相移为 $0^\circ$ ，红色曲线是相移不为 $0^\circ$ )测量的IPCE值的对比图。这更加清楚地表明了，一个参数的选择就能对IPCE结果产生很大的影响。所以要测量太阳能电池的真实IPCE就必须选择合适的光强调制频率。

## 5 测量真实的IPCE

小结：为了测量真实的IPCE值，需要遵循以下步骤：

- 1) 确定合适的偏置电压值(V)，选择光电流响应最大的电压为偏置电压
- 2) 确定合适的光强调制频率值(f)，选择响应光电流的相移接近  $0^\circ$  的频率值
- 3) 在偏置电压 V 和光强调制频率 f 下测量 IPCE 时
  - i 要设置合适的样品稳定时间(settling time)
  - ii 对于时间常数大的太阳能电池或光电化学体系，需要背景光