

有机金属卤化物钙钛矿中的离子迁移现象及其研究进展

王继飞 林东旭 袁永波

Recent progress of ion migration in organometal halide perovskite

Wang Ji-Fei Lin Dong-Xu Yuan Yong-Bo

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 158801 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190853

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190853>

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>

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>

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>

有机阳离子对卤素钙钛矿太阳能电池性能的影响

Effects of organic cations on performance of halide perovskite solar cell

物理学报. 2018, 67(10): 106701 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180236>

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>

专题：钙钛矿光电器件与物理

有机金属卤化物钙钛矿中的离子迁移现象及其研究进展*

王继飞¹⁾²⁾ 林东旭¹⁾ 袁永波^{1)†}

1) (中南大学物理与电子学院, 超微结构与超快过程研究所, 长沙 410083)

2) (湖南理工学院物理与电子科学学院, 岳阳 414006)

(2019年6月1日收到; 2019年6月28日收到修改稿)

近年来, 卤化物钙钛矿太阳能电池由于其诸多技术优势引起了普遍的关注, 其效率在几年内达到了认证的24.2%, 接近目前已经民用化的晶体硅太阳能电池. 卤化物钙钛矿在外加电场作用下除了具有电荷传输能力外, 还表现出离子迁移现象, 是一种兼具半导体和离子导体特性的材料. 离子迁移不仅直接改变了钙钛矿晶体的局部化学配比, 而且会对材料的电学性质乃至相应器件的工作机理产生极大影响. 本文总结了离子迁移的形成机制、基本特征及其对器件工作过程的影响(如可翻转的光伏现象、电流迟滞现象等), 介绍了一些关于抑制离子迁移的最新研究进展. 目前关于钙钛矿材料中的离子迁移现象的认识仍不全面, 深入理解卤化物钙钛矿材料中的离子迁移现象对推动钙钛矿太阳能电池的发展和應用十分重要.

关键词: 钙钛矿, 太阳能电池, 离子迁移, 电流迟滞, 稳定性**PACS:** 88.40.H-, 85.60.-q, 73.50.Pz, 72.40.+w**DOI:** 10.7498/aps.68.20190853

1 引言

近年来, 卤化物钙钛矿材料以其较大的载流子扩散长度(单晶内大于100 μm)、容易调节的带隙宽度^[1,2]、高缺陷容忍度^[3]、低制造成本以及较短的能量回收周期(0.22年)等优点^[4], 起了科研人员的广泛关注. 目前实验室制备的钙钛矿太阳能电池的认证效率已达24.2%^[5], 展示出巨大的商业化前景.

尽管卤化物钙钛矿太阳能电池效率的提升非常迅速, 但由于钙钛矿材料本身稳定性不佳, 目前钙钛矿太阳能电池的实用化进程仍然面临瓶颈. 钙钛矿材料在湿气作用下容易发生分解, 加速器件老化. 这种由于吸潮所导致的老化可通过对器件进行封装而解决. 然而, 钙钛矿材料在高温、光照或电

场下的分解, 则是当前仍需解决的问题^[6-11]. 从材料自身的微纳构成进行改进是解决以上问题的重要途径. 例如, 近年来的研究表明^[12-14], 将钙钛矿材料从三维(3D)降到准二维(quasi-2D)可显著提高材料的湿度和热稳定性. 因此, 进一步加深对钙钛矿材料物化性质的理解^[15,16], 不仅有利于继续提高钙钛矿电池效率, 也有望为改善钙钛矿电池的稳定性指出方向. 大量实验和理论计算表明, 存在离子迁移是卤化物钙钛矿材料的重要特性之一. 带电离子的迁移和积聚直接导致钙钛矿薄膜的掺杂浓度以及内建电场的显著变化, 甚至可引起局部晶体结构的改变, 是影响钙钛矿器件工作稳定性的关键因素^[16-22].

本综述以当前典型的卤化物钙钛矿(如 MAPbI_3)为主要研究对象, 首先介绍了离子迁移的研究背景, 然后基于目前建立的理论解释和实验

* 国家自然科学基金(批准号: 51673218)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yuanymb@csu.edu.cn

结果,对卤化物钙钛矿材料中离子迁移的基本特点进行概括;讨论了离子迁移对钙钛矿太阳能电池性能的影响;最后对抑制离子迁移方面的研究进展进行小结和展望.

2 卤化物钙钛矿中的离子迁移

2.1 逐渐被重视的离子迁移

在钙钛矿太阳能电池的电流-电压曲线 ($I-V$ 曲线) 测试中,研究人员经常可观察到一种称为“电流迟滞”的现象^[21,23–27],即改变电压扫描方向和速度时,多次测量获得的电池 $I-V$ 曲线不能重合,如

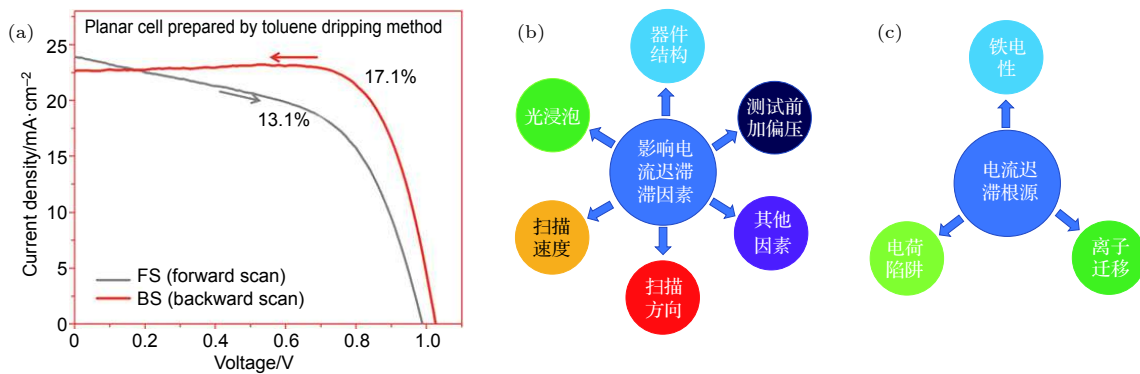


图 1 (a) 典型的平面型钙钛矿电池正反扫 $I-V$ 曲线图,扫描速度为 0.20 V/s, $I-V$ 曲线正反扫不重合,表现出电流迟滞现象^[28]; (b) 影响电流迟滞的因素和 (c) 导致电流迟滞的可能原因

Fig. 1. (a) Typical $I-V$ character of the planner structure perovskite solar cell with the scan rate was 0.20 V/s, which expressed the obvious hysteresis; (b) the parameters lead to the hysteresis and (c) the possible reasons responsible for the hysteresis.

研究发现,电流迟滞现象不仅与器件测量的方式(如扫描速度、步长或方向)有关,还与器件结构以及器件扫描前的预处理方式(如光浸泡或外加偏压)密切相关,如图 1(b) 所示^[19,32,33]. 目前普遍认为基于二氧化钛 (TiO_2) 的正置结构太阳能电池比基于富勒烯的倒置结构太阳能电池具有更明显的电流迟滞现象^[32]. Snaith 团队^[20] 曾从原理上概括形成电流迟滞现象的三种可能原因,如图 1(c),即电荷陷阱效应 (charge trap)、铁电效应 (ferroelectricity effect) 和离子迁移 (ion migration). 到目前为止,理论计算和实验结果表明卤化物钙钛矿材料中的离子迁移是形成电流迟滞的重要贡献之一^[20,34–40].

研究人员对全无机卤化物钙钛矿中的离子迁移很早就有研究. 1983 年, Fueki 研究组^[41] 研究了无机卤化物钙钛矿材料 (CsPbCl_3 , CsPbBr_3 和 KMnCl_3) 的离子导电特性,证实其离子导电性来自于卤素空位 (V_x^+ , $x = \text{Cl}, \text{Br}$) 的迁移. 然而,以

图 1(a) 所示^[28]. 这一现象最早在 2013 年美国材料研究学会 (MRS) 秋季大会上被正式提出. McGehee 团队^[22] 和 Snaith 团队^[20] 同时报道了以介孔 TiO_2 为电子传输层的钙钛矿太阳能电池中的电流迟滞现象. 由于电流迟滞现象与测试时外加电压的扫描方向和扫描速度等因素相关,如图 1(b) 所示,因此电流迟滞的存在对电池性能的准确表征产生了显著干扰. 此外,电流迟滞现象的产生根源极有可能与制约电池长期工作稳定性的因素存在关联^[19,29–31],因此揭示电流迟滞现象的形成机理并对其进行有效抑制对于进一步提升卤化物钙钛矿太阳能电池综合性能至关重要.

往关于无机卤化物钙钛矿中离子迁移现象的研究一般是在 200 °C 以上的高温进行,远远高于实际太阳能电池的工作温度. 2014 年,黄劲松团队^[42] 率先证实有机-无机杂化钙钛矿材料在室温下存在显著的离子迁移行为. 研究发现无载流子阻挡层的钙钛矿太阳能电池存在可翻转的光伏效应(图 2(a)),其中光电流的变化幅度可以达到 $\pm 20 \text{ mA/cm}^2$ (图 2(b)),远大于光电流迟滞中的电流变化幅度(图 1(a)). 基于可翻转的光伏效应,黄劲松团队进一步制作了基于甲基铵铅碘 (MAPbI_3) 钙钛矿的横向结构器件(图 2(c)),并将两电极之间的钙钛矿区域直接放置在显微镜下原位观察,发现了持续外加电场 ($1.2 \text{ V}/\mu\text{m}$) 的极化作用导致的薄膜形貌和吸光特性的变化. 实验结果表明,靠近阳极区域的薄膜因离子迁移导致材料分解而逐渐变得透明(图 2(d)),首次证实了杂化卤化物钙钛矿中存在显著的离子迁移现象^[42]. 随后的开尔文探针原子力显微镜 (KPFM) 测试发现,薄膜的表面势在离子

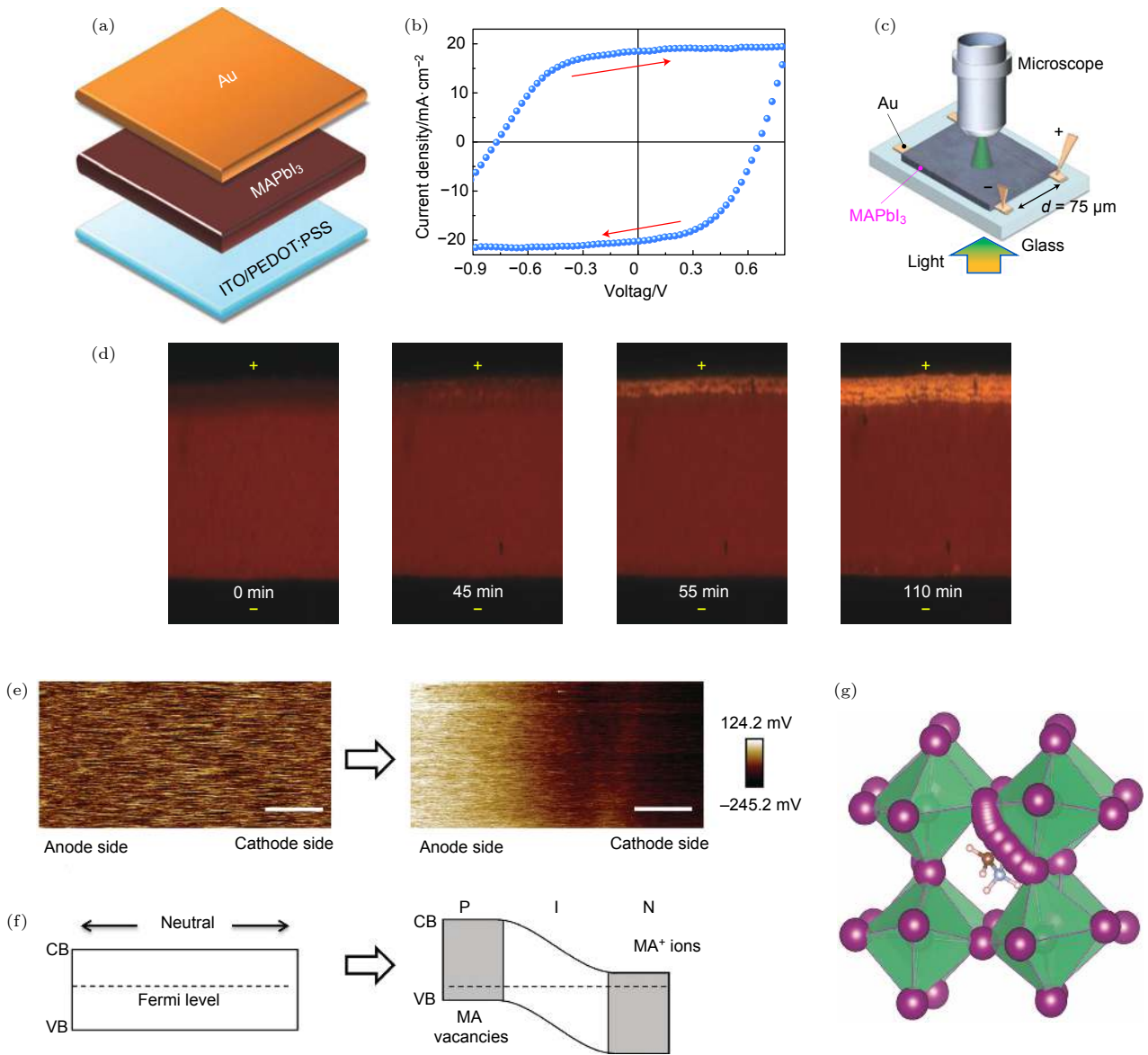


图 2 (a), (b), 用于测试可翻转光伏效应的垂直结构钙钛矿器件示意图以及器件在 -2.5 V 到 2.5 V 之间以 0.14 V/s 速度扫描时的 $I-V$ 曲线, 显示出可翻转的光伏效应; (c), (d) 分别为原位观察横向结构器件电极化过程时的材料变化的设备示意图和极化过程中钙钛矿材料变化的光学显微镜图, 其中极化电场强度约为 $1.2\text{ V}/\mu\text{m}$ ^[42]; (e) 极化前后 KPFM 测试的钙钛矿薄膜的表面势图; (f) 横向器件 Au/MAPI₃/Au 极化 ($1.2\text{ V}/\mu\text{m}$, 100 s) 前后材料的能级结构示意图^[43]; (g) 第一性原理计算的 I 离子在 MAPI₃ 钙钛矿构成单元 Pbl₆⁴⁻ 八面体中沿着 I-I 边界的迁移路径图^[34]

Fig. 2. (a), (b) Diagram of the lateral structure perovskite device used to test the giant switchable photovoltaic effect and the $I-V$ curve at a speed of 0.14 V/s between -2.5 V and 2.5 V , showing a switchable photovoltaic effect; (c), (d) illustration of the set-up used for in situ monitoring the material changes of perovskite films under electric poling process and the corresponding optical microscope photos of perovskite materials, in which the electric field applied on the perovskite film was about $1.2\text{ V}/\mu\text{m}$ ^[42]; (e) KPFM potential images of the MAPI₃ thin films before and after electrical poling ($1.2\text{ V}/\mu\text{m}$, 100 s); (f) schematic diagram of the energy level of the lateral device Au/MAPI₃/Au before and after the polarization^[43]; (g) the migration path calculated by the first principle for I ions in the Pbl₆⁴⁻ octahedron, which is the constituent unit of the MAPI₃, along the I-I boundary^[34].

迁移前后发生了明显变化 (图 2(e)), 结果表明离子的重新分布可以导致局部化学掺杂并影响薄膜内建电场的形成 (图 2(f))^[43]. Zhang 等^[44] 通过对 MAPI₃ 纳米线的研究, 估算出室温下 MAPI₃ 钙钛矿中有 30% 的 MA⁺ (离子浓度可达 10^{20} cm^{-3})

离子可以发生迁移. 除实验上观察到离子迁移现象外, 在理论上, 研究者基于第一性原理计算也得到了卤化物钙钛矿薄膜中不同种类离子发生迁移所需克服的能垒-活化能. Eames 等^[34] 估算了钙钛矿材料内不同种类离子的迁移活化能, 并给出了 I 离

子沿 PbI_6 八面体边缘移动时的弧线形轨迹 (图 2(g)), 其对应的离子迁移活化能为 0.58 eV, 低于其他可能的离子迁移路径所需要克服的能垒。

2.2 迁移离子的种类

卤化物钙钛矿的结构式为 ABX_3 , 其中 A 为有机阳离子 (如 MA^+ , FA^+), B 为金属阳离子 (Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+} 等), X 为卤素阴离子 (I^- , Br^- , Cl^-). 通常情况下, 尺寸较小的离子在迁移过程中引起的晶格形变小, 因此更容易发生迁移. 虽然 I^- 离子半径 (206 pm) 相对较大, 但是无机卤化物钙钛矿 (CsPbI_3 和 CsPbBr_3) 中的离子迁移现象 ($> 200^\circ\text{C}$) 已被证明是由 I^- 空位迁移所主导 [41]. 值得注意的是, I^- 离子存在于 MAPbI_3 钙钛矿的 PbI_6^{4-} 八面体的顶点, 与最近邻离子的距离约 4.46 Å. 对比 MA^+ 和 Pb^{2+} 离子之间距离 (6.28 Å), I^- 离子是 MAPbI_3 钙钛矿中迁移路径最短的离子 [45]. 较短的离子迁移路径有利于降低离子迁移活化能 [34,40].

一般情况下, 晶体内存在的缺陷为可动离子提供迁移的路径. 晶体内部的点缺陷包含 Schottky 缺陷 (图 3(a)) 和 Frenkel 缺陷 (图 3(b)). 其中, Schottky 缺陷是晶格中同时存在、数量上满足电中性条件的阴阳离子空位, 通常在晶体形成的过程中产生或在晶体形成之后在靠近表面区域通过热激发而产生, 并扩散入晶体内部. 对于 MAPbI_3 钙钛矿, 最容易形成的 Schottky 缺陷对是 MA^+ 空位和 I^- 空位 (即 V_{MA}^- 和 V_{I}^+), 如图 4(a) 和图 4(c) 所示, 而 Pb^{2+} 离子的空位缺陷 ($\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$) 因存在较大形

成能垒而较少形成. Frenkel 缺陷是指在理想的晶体内部, 由于热激发产生空位的同时在附近晶格中产生相应的填隙离子形成成对的点缺陷. 这些填隙离子和空位既可以热激发成对产生, 也可以相遇后发生湮灭, 总体上使填隙离子和空位的浓度达到动态平衡 [46]. 到目前为止, 大量证据表明, 在钙钛矿薄膜中可迁移的离子除了材料内部的组成成分离子 (I^- 和 MA^+) 外 [34,42,43,47], 还有 MA^+ 填隙离子 (MA_i^+), I^- 填隙离子 (I_i^-), MA^+ 空位 (V_{MA}^-) 和 I^- 空位 (V_{I}^+) [40,48]. 此外, 还有制备过程中引入的氢离子杂质和来自电极处的金属杂质等都可能参与离子迁移 [36,49–51]. 图 4 为 MAPbI_3 钙钛矿材料中的组成成分离子、缺陷、填隙和杂质离子及其可能迁移的路径示意图, 在没有外加条件的影响下, 这些可迁移离子的移动路径具有随机性.

另一方面, Pb^{2+} 离子则被证明很难迁移 [34,35]. 钙钛矿材料中的 Pb^{2+} 具有毒性, 对钙钛矿太阳能电池的应用将造成制约, 通过其他金属离子部分或全部取代 Pb^{2+} , 如 Sn^{2+} , Mn^{2+} 或者 Ge^{2+} 等 [52–61], 对钙钛矿电池的商业化应用具有重要作用 [62,63], 但由于其具有更高的复合损失以及 Sn^{2+} 容易被氧化为 Sn^{4+} , 从而制约了器件性能, 当前转换效率在 13% 左右 [59,62], 与铅基钙钛矿电池仍有较大的差距. 此外, 金属离子如 Bi^{3+} , Sb^{3+} , Cu^{2+} , 亦可取代 Pb^{2+} 形成钙钛矿结构 [64,65]. 寻找新的可取代 Pb^{2+} 离子的无毒金属离子而又不损失器件效率, 对于钙钛矿太阳能电池的发展以及抑制和消除其离子迁移特性都具有重要作用, 是未来钙钛矿电池发展的重要方向之一.

由于离子迁移与缺陷的关系密切, 而晶体中缺陷也会根据薄膜组分、制备工艺和后处理方法的不同而发生变化, 因此可移动离子类型和浓度也随之改变. 例如, Cheng 等 [66] 研究提出, 两步旋涂法制备 MAPbI_3 钙钛矿薄膜时, 随着 MAI 滴加的时间不同, 薄膜内过量的 MA^+ 离子浓度可在 10^{16} cm^{-3} 到 10^{17} cm^{-3} 范围内变化. 另外, Dhar 等 [67] 指出, 在由 PbI_2 单晶转换而来的 MAPbI_3 单晶中同时存在着大量的 V_{MA}^- (MA^+ 空位) 和 V_{I}^+ (I^- 空位) 离子. 因此在两步法制备的多晶 MAPbI_3 薄膜中, 占主导的可迁移离子一般是 V_{MA}^- . 此外, 热激发 Frenkel 缺陷也会影响钙钛矿材料中的可移动离子浓度, Yang 等 [46] 提出, 由于空位周围晶格的结构弛豫作用可降低空位与填隙离子间的湮灭概率, 导致薄膜中可移动离子浓度逐渐上升.

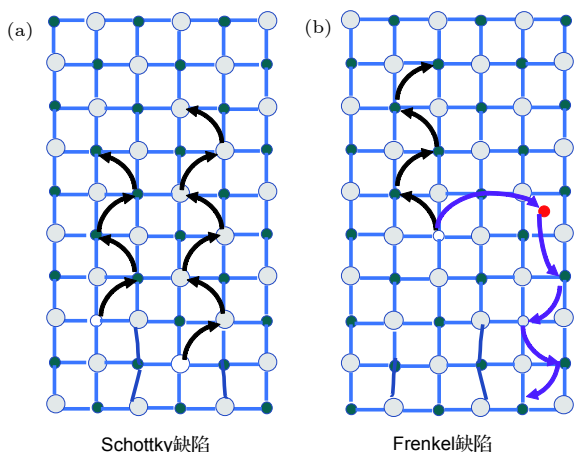


图 3 晶体中与离子移动相关的 Schottky 缺陷 (a) 和 Frankel 缺陷 (b) 的示意图

Fig. 3. Illustrative diagrams of Schottky defects (a) and Frankel defect (b) related to ion migration in crystals.

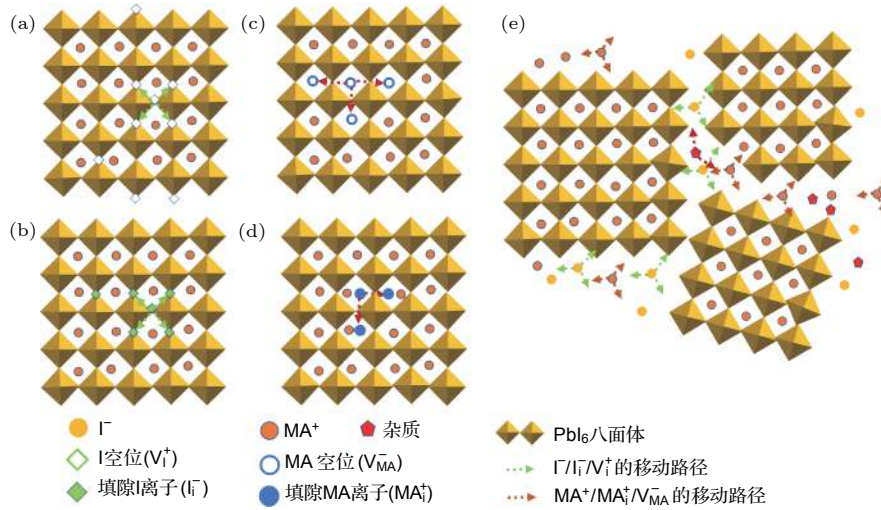


图4 MAPbI₃ 钙钛矿材料中的可迁移离子、缺陷、填隙和杂质离子及其可能迁移的路径示意图, 包括 I 空位 (a), I₁⁻ 填隙 (b), MA 空位 (c), MA₁⁺ 填隙 (d), 以及 I 离子、MA 离子和其他存在的杂质离子 (e)

Fig. 4. Schematic illustration of mobile ions, defects, interstitial and impurity ions in MAPbI₃ and their possible migration paths, including, I vacancies (a), interstitial I ions (b), MA vacancies (c), interstitial MA ions (d), I ions, MA ions, and extrinsic impurities (e).

此外, 由于卤化物钙钛矿薄膜为多晶薄膜, 晶界的存在为离子移动提供了广泛的空间, 对于离子迁移有重要影响. 如 Shao 等^[37] 的研究证明, 多晶钙钛矿薄膜中的晶界是产生离子迁移的主要区域.

2.3 离子迁移活化能 E_A

离子发生迁移的几率 (r_m) 取决于该离子在晶体中跳跃一次需要克服的能垒 (即活化能, E_A) 和环境温度, 并存在如下关系:

$$r_m \propto \exp[-E_A/(k_B T)], \quad (1)$$

其中 $k_B T$ 是热活化能, k_B 和 T 分别是玻尔兹曼常量和温度. 离子迁移活化能 (E_A) 越小, 离子的迁移越容易发生.

基于第一性原理计算, 目前已有多个研究团队模拟了在近邻晶胞中存在空位 (Schottky 缺陷) 的情况下, A 位、B 位和 X 位离子迁移的相应活化能^[34,40,48,68]. Eames 团队^[34] 的计算结果表明, 当 I⁻ 离子沿着 PbI₆⁴⁻ 八面体中的 I-I 边界移动时 (图 5(b)), 离子移动具有最低的活化能 0.58 eV. 当 MA⁺ 离子沿着单元晶胞移动时, 由于面对着四个 I 离子 (图 5(c)), 因此拥有更高的活化能 0.84 eV. 当 Pb²⁺ 离子沿着立方晶胞的对角线方向迁移时 (<110> 方向, 图 5(b)), 迁移能量势垒最高为 2.31 eV. 通过拟合瞬态光电流随温度和时间的变化关系, 该团队从实验中获得了 I⁻ 离子移动活化能 E_A 为 0.60—0.68 eV, 该结果与理论计算值吻合. 因此, Eames 等^[34]

提出 I 离子最容易移动, 其扩散系数在 320 K 时估计为 $10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. 此外, Azpiroz 等^[40] 在同一时期也研究了钙钛矿材料中的各种缺陷 (MA₁⁺, I₁⁻, V_{MA}⁻ 和 V_I⁺) 对离子迁移的作用, 提出了这些缺陷可能发生迁移的路径, 如图 5(d)—(g), 并计算得出 V_I⁺, V_{MA}⁻ 和 V_{Pb}²⁺ 的活化能分别为 0.08, 0.46 和 0.80 eV, 而 I₁⁻ 离子根据迁移模式的不同其活化能为 0.08 eV 或者 0.16 eV. 关于缺陷对离子迁移的作用, Haruyama 团队^[48] 计算得到了 V_I⁺ 和 V_{MA}⁻ 的迁移活化能分别在 0.32—0.45 eV 和 0.57—0.89 eV 之间. 总之, 由于模型的不同, 计算同种离子活化能数值并不完全一致, 但是这些研究均表明, 在 MAPbI₃ 中 I 离子比其他离子更容易迁移. 对于 MAPbI₃ 各种离子的迁移活化能总结在表 1 中.

2.4 离子迁移的实验研究

实验上, MA⁺ 离子在室温下的移动首先被直接证明. 由于 MA⁺ 离子在波数为 1468 cm^{-1} 的红外区域有吸收峰, 因此可利用光热诱导共振 (PTIR) 显微镜技术原位检测该离子在微米尺度的空间分布. 在对 MAPbI₃ 横向器件电极化 (1.6 V/ μm) 100—200 s 后, 如图 6(a), Yuan 等^[43] 原位观察到 MAPbI₃ 薄膜阳极附近以及中间区域的 MA⁺ 离子的减少和阴极附近 MA⁺ 离子的聚集, 直接证实了 MA⁺ 离子在弱电场作用下的长程迁移. 通过对 MAPbI₃ 薄膜进行变温测量离子电导, Yuan 等^[43]

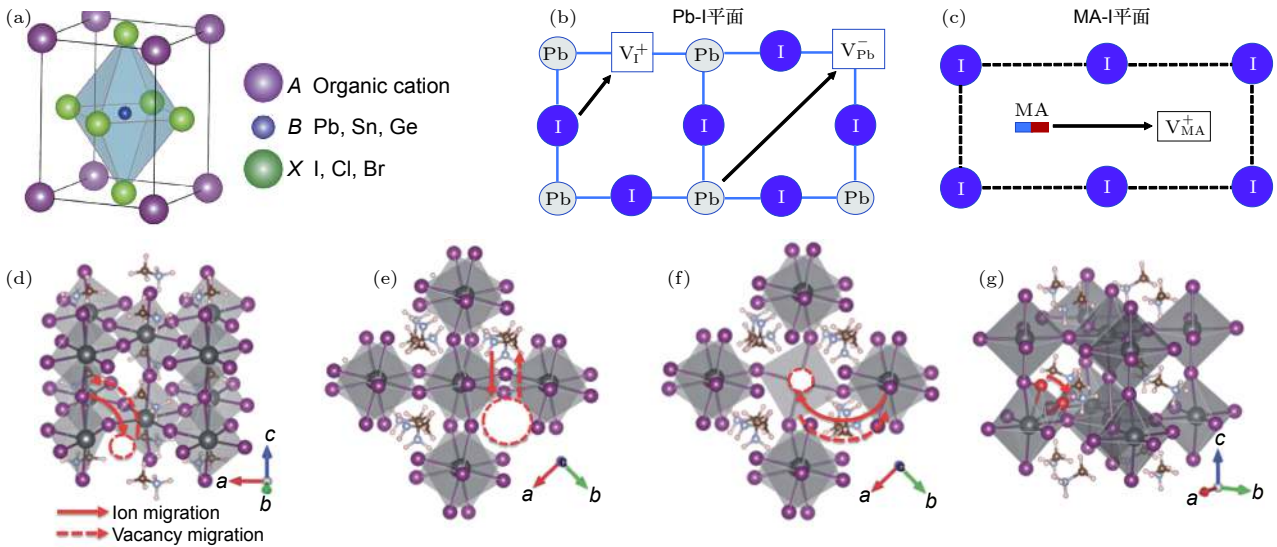


图 5 (a) 钙钛矿晶体结构图; (b) 钙钛矿中 Pb-I 平面中 I 离子移动路径和 (c) MA-I 平面中 MA⁺离子移动的路径^[34]; 各种缺陷迁移路径 (d) V_I⁺, (e) V_{MA}⁻, (f) V_{Pb}²⁻ 和碘填隙迁移路径 (g) I_i^[40]

Fig. 5. (a) Structure diagram of perovskite crystal; migration paths for I⁻ ion in Pb-I plane (b) and MA⁺ ion in MA-I plane (c)^[34]; diffusion paths for V_I⁺ (d), V_{MA}⁻ (e), V_{Pb}²⁻ (f) and interstitial iodine ion I_i (g) respectively^[40].

表 1 理论计算和实验测试的 MAPbI₃ 中可迁移离子的离子活化能对比

Table 1. Comparison of ion activation energies (E_A) between theoretical calculations and experimental measurements of the migration ions in the MAPbI₃ film.

离子种类	活化能 E_A /eV	
	理论计算值	实验测量值
I ⁻	0.58 ^[34]	0.60—0.68 ^[34]
MA ⁺	0.84 ^[34] /0.55 ^[48]	0.36 ^[43]
Pb ²⁺	2.31 ^[34]	—
V _I ⁺	0.08 ^[40] /0.32—0.45 ^[48]	0.60—0.68 ^[34]
V _{MA} ⁻	0.46 ^[40] /0.57—0.89 ^[48]	—
V _{Pb} ²⁻	0.80 ^[40]	—
I _i	0.08(0.16) ^[40]	—

利用阿伦尼乌斯方程拟合得出 MA⁺离子迁移的活化能为 0.36 eV. 由实验测量的 MA⁺离子活化能小于由第一性原理计算所得结果 (0.55 eV^[48], 或者 0.84 eV^[40]; 如表 1 所列). 导致活化能数值差异的可能原因包括: 理论计算得出的是晶体内部的离子迁移活化能, 而实验测量值可能主要由发生在晶体表面或晶界处的离子迁移所决定. 此外, MA⁺离子的迁移能力显著地受到水汽吸附的影响. Leijtens 团队^[69]采用俄歇电子光谱法研究了外界环境条件对 MAPbI₃ 薄膜中离子迁移的影响: 在环境湿度的影响下, MA⁺离子的迁移变得比 I 离

子的迁移更为显著.

关于 I 离子迁移的测量, Li 团队^[70]利用空间分辨的 X 射线光电谱 (XPS) 原位地证明了 I 离子的迁移及其反向扩散行为. 实验中, Li 等^[70]通过对横向结构 (图 6(b)) 的 MAPbI_{3-x}Cl_x 器件进行电场极化处理, 同时利用光斑直径为 50 μm 的 XPS 技术研究了薄膜中不同位置的 I/Pb 比例及其变化. 实验发现阳极附近的 I/Pb 比例在电场极化处理后由 3.03 提高到 5.65, 与此同时阴极附近的 I/Pb 比例降低至小于 3, 证实了外加电场下 I 离子的迁移, 如图 6(c). 此外, 在撤销极化电场的 6 h 后, 样品中不同位置的 I/Pb 比例恢复到 3, 表明室温下聚集的 I 离子存在明显的反向扩散现象. 另一方面, 更多的实验证据侧面证明室温下 I 离子可以发生迁移. 例如, de Bastiani 团队^[71]发现在用银作为 MAPbI₃ 横向器件的电极时, 当器件在电场极化下, 阳极电极发生损坏, 该损坏是由于银电极与来自 MAPbI₃ 中移动的 I 离子发生化学反应生成碘化银所造成的. 此外, Zhang 团队^[72]研究发现, 当逐渐提高基于 MAPbI_{3-x}Br_x 混合卤素发光器件的驱动电压时钙钛矿的电致发光光谱出现蓝移, 出现这一现象的原因可能与发光区中 I 离子数量的减少有关.

如上所述, 离子的迁移能力与温度密切相关. 在适当加热 (330 K) 的情况下, Yuan 等^[35]发现 MA⁺离子和 I 离子的迁移变得非常剧烈. 实验中

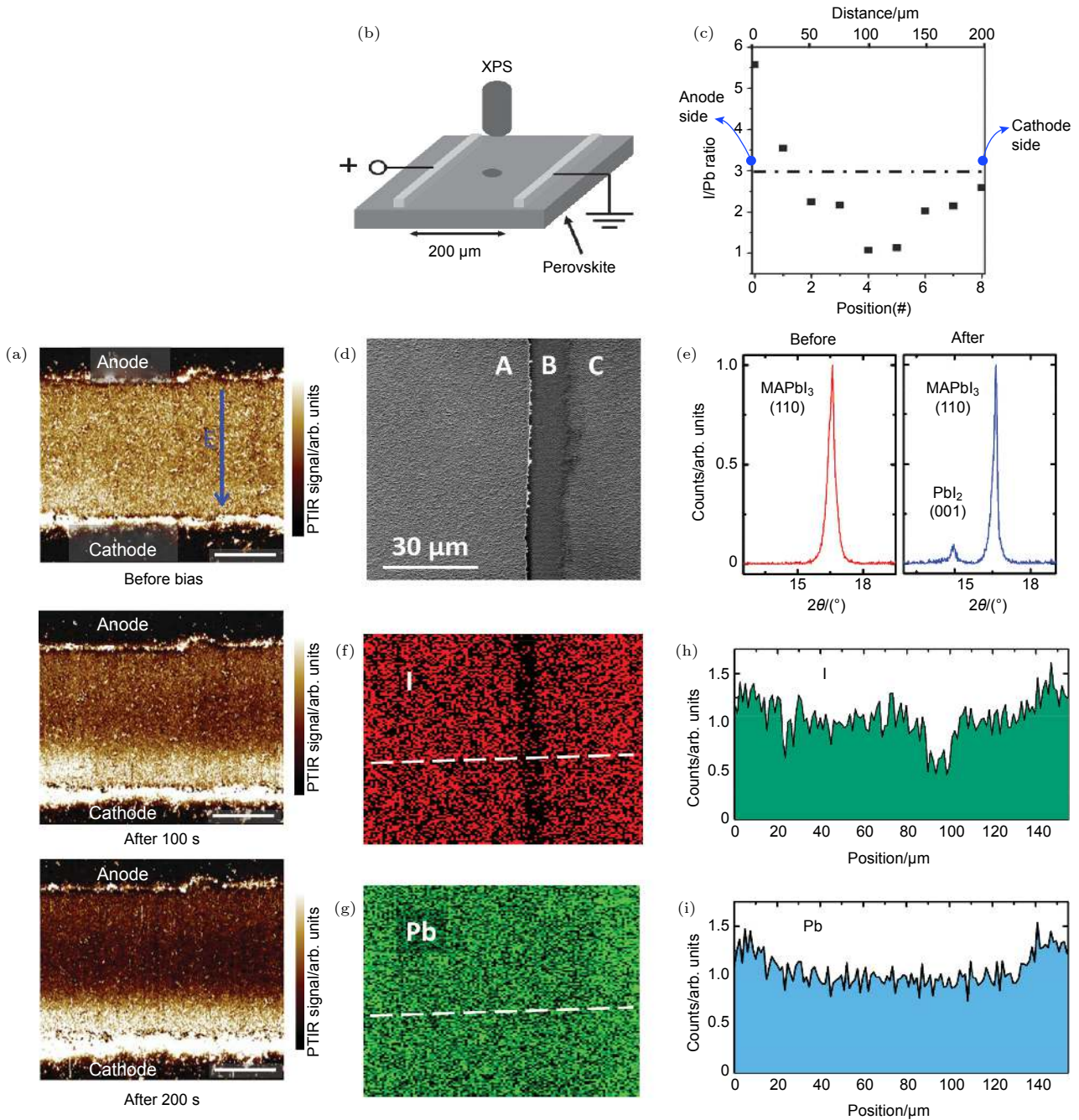


图 6 (a) PTIR 显微镜下 MAPbI₃ 薄膜在 1.6 V/μm 电场极化 100 和 200 s 前后, MA⁺离子的分布图, 其中电极间距为 100 μm^[43]; (b) 实验中用 XPS 方法于测试元素分布的横向器件和实验装置示意图及测得的从阳极到阴极之间的 I/Pb 比例分布图 (c), 施加的直流电压为 1 V, 持续时间 30 min, 两电极间的横向距离为 200 μm, 其中位置“0”为接近正极处, 位置“8”为接近阴极处^[70]; (d) 横向器件中具有 PbI₂ 条形区域的 SEM 和 XRD 分析, 对横向结构的 MAPbI₃ 薄膜电场极化后具有典型的 PbI₂ 条形区域的 SEM 图 (d) 和极化前后的 XRD 图 (e); (f), (h)EDX 测试下的具有 PbI₂ 条形区域的横向钙钛矿器件的碘元素 (f) 和铅元素 (h) 分布图; (g), (i) 分别为碘元素和铅元素在 (f), (h) 白线处的浓度变化曲线^[35]

Fig. 6. (a) Corresponding PTIR images for the CH₃ asymmetric deformation absorption of the methylammonium ion (1468 cm⁻¹) obtained before, after 100 s and after 200 s electrical poling, respectively. The poling field was 1.6 V/μm and the distance between the electrode is 100 μm^[43]. (b) Illustration of the set-up for characterization of elements distribution using a lateral structure with XPS method and the obtained I/Pb ration against position from anode side to cathode side (c). The applied DC voltage is 1 V for 30 min. The lateral distance between two electrodes is 200 μm. Position 0 is near the anode and position 8 is near cathode side^[70]. (d) SEM and XRD study of the lateral devices with a PbI₂ thread. By electric polarization of MAPbI₃ films with lateral symmetric electrode structure, SEM image (d) of a typical PbI₂ thread, (e) XRD spectra of the MAPbI₃ film before and after the formation of a PbI₂ thread. (f), (h) The distribution diagram of iodine (f) and lead element (h) of lateral perovskite device with PbI₂ thread line under energy dispersion X-ray (EDX) test. (g), (i) The concentration curves of iodine (g) and lead (i) at the white line in Figs. (f) and (h), respectively^[35].

观察到剧烈的 MA⁺离子和 I⁻离子迁移可导致 MAPbI₃ 材料中出现可移动的条形区域, 如图 6(d) 中 B 区域. XRD 测试表明可移动区域主要由 PbI₂ 相构成, 如图 6(e). PbI₂ 条形区域在外加电场 (3 V/μm) 下的移动通过光学显微镜可以直接观察到. 能量色散 X 射线 (EDX) 元素分析证实了大量 I 离子发生迁移 (图 6(f)、图 6(g)) 的同时 Pb²⁺离子不存在明显迁移, 如图 6(h) 和图 6(i), 这与 Eames 的理论计算得出 Pb²⁺离子移动活化能高达 2.31 eV 的结果 [34] 相一致, 即 Pb²⁺离子在钙钛矿材料中难以迁移, 或者只有在钙钛矿薄膜发生明显分解时 Pb²⁺才发生迁移.

3 离子迁移的影响

3.1 离子迁移对钙钛矿材料电子结构的影响

钙钛矿薄膜中的离子迁移可以导致点缺陷或杂质的聚集. 这些缺陷通常情况下在钙钛矿晶体内部形成成为浅能级缺陷, 改变薄膜的电学性质.

Yin^[51] 通过密度泛函理论 (DFT) 计算了在不同前驱体成分比例条件下 (如图 7(b) 中 A 为富 I, B 为 I-Pb 基本平衡, C 为富 Pb 条件), 生成的钙钛矿材料中缺陷能级的形成能, 如图 7(c)—(e) 和表 2 所示. 计算结果表明, 虽然点缺陷的形成能在不同前驱体成分比例条件下差别很大, 但是通常容易形成的点缺陷为浅能级缺陷 (如 V_{MA}⁻, V_I⁺, V_{Pb}²⁻).

值得注意的是, 点缺陷仍有可能在晶体表面形成深能级缺陷, 从而对薄膜电学性质产生影响. Xu 等 [73] 通过 DFT 计算, 得出钙钛矿表面过量的 I 离子会导致 Pb-I 反位缺陷的形成. Pb-I 反位缺陷可在导带之下形成深能级陷阱. 这些深能级陷阱的存在, 将会成为非辐射复合中心, 危害器件的性能. 此外, 点陷阱的能级深度与钙钛矿的组分相关. 例如在 FAPbI₃ 中, I_{FA} 在 I-rich 的情况下形成能较低并且可在带隙中形成深能级陷阱 (0.2 eV^[74]). Zhao 等 [75] 通过 DFT 计算发现离子迁移会诱导形成 I 三聚体和 Pb 二聚体, 从而形成缺陷, 其陷阱深度为 0.3 eV.

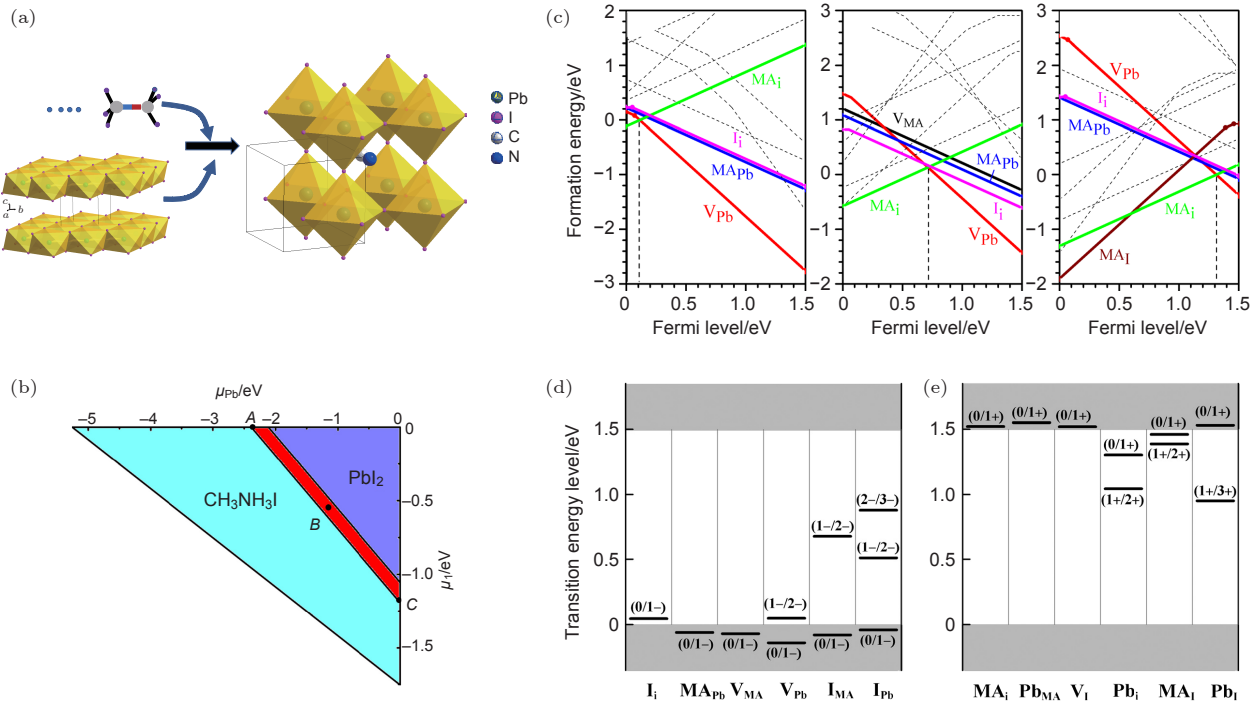


图 7 (a) MAPbI₃ 合成简图; (b) 红色区域为 MAPbI₃ 中达到热力学平衡生长时的热力学稳定区域; (c) MAPbI₃ 中化学势在 A, B, C (图 7(b) 中 A, B, C 处) 位置时内部点缺陷的形成能, 虚线代表具有更高形成能的缺陷; (d), (e) 分别为通过计算得到的 MAPbI₃ 钙钛矿中内部电子受体和给体的传输能级^[51]

Fig. 7. (a) Schematic diagram of the MAPbI₃ unit cell. (b) The thermodynamic stability range for equilibrium growth of MAPbI₃ is in the red region. The formation energies of intrinsic point defects in MAPbI₃ at chemical potentials A, B, and C shown in (c), where defects with much high formation energies have displayed as dashed lines. The calculated transition energy levels of (d) intrinsic acceptors and (e) intrinsic donors in MAPbI₃. Dashed lines stand for the defects that have much higher formation energy so that they cannot exist^[51].

表 2 在化学势分别为 A, B, C, 如图 7(c) 中 A, B, C 处时, MAPbI₃ 钙钛矿材料中内部中性点缺陷的形成能 (单位: eV)^[51]
Table 2. The formation energies (unit: eV) of the neutral defects in MAPbI₃ at chemical potential points A, B, and C^[51].

位置	I _i	MA _{Pb}	V _{MA}	V _{Pb}	I _{MA}	I _{Pb}	MA _i	Pb _A	V _I	Pb _i	MA _I	Pb _I
A	0.23	0.28	0.81	0.29	1.96	1.53	1.39	2.93	1.87	4.24	3.31	5.44
B	0.83	1.15	1.28	1.62	3.01	3.45	0.93	2.51	1.27	2.91	2.25	3.62
C	1.42	1.47	2.01	2.68	4.34	5.10	0.20	1.74	0.67	1.85	0.93	1.97

3.2 离子迁移对载流子传输与复合的影响

在外加电场的影响下离子将朝着特定的方向发生迁移,并在特定区域聚集.这些带电离子的聚集会引起局部化学掺杂效应,改变离子聚集区域费米能级相对于导带/价带(VB/CB)的位置,使得能级发生弯曲,从而影响钙钛矿材料中光生载流子的拆分、传输与提取以及器件的性能.其中,正电荷缺陷的迁移会在钙钛矿的导带附近形成较浅的能级态,从而导致钙钛矿与阳极接触位置产生 n 型掺杂.反过来,负电荷离子的迁移可能会在价带以上产生电子能级,从而导致钙钛矿与阴极接触位置产生 p 型掺杂. Xiao 等^[42]报道的可翻转光伏效应现象中,在正负外加偏压极化下,钙钛矿材料中的离子迁移会形成 p-i-n 或者 n-i-p 两种结构,从而出现了测试过程中电流方向完全相反的现象.此外,除了离子的化学掺杂效应, Eames 等^[34]从内建电场屏蔽的角度也进行了解释.离子和带电缺陷在内电场下发生定向运动,并在某些区域聚集,同时形成一个局部电场,如图 8(a),该电场与内电场方向相反从而对内电场部分屏蔽.在 I-V 测试过程中,这些离子和带电缺陷在外加电场下再次发生定向运动,如正向偏压下在界面处扩散而消失,产生的屏蔽电场消失,有利于光生载流子的传输与收集.相反,在反向偏压时,离子与带电缺陷的进一步迁移,提高了屏蔽电场,导致光生载流子的传输与收集更加困难,如图 8(b).因此,离子和带电缺陷在外加电场下的定向运动对光生载流子的传输产生影响并形成迟滞现象.

离子迁移对于钙钛矿材料中载流子复合的影响,可通过观察光致发光(PL)的强度的变化来直观地进行研究.大量的观测结果表明,由于 MA⁺离子或者 I⁻离子迁移而形成的离子积累可以使得积累区发生显著的 PL 淬灭^[42,47,66,76-78].相关的 PL 淬灭存在两种作用机制:1) 首先由于离子的化学掺杂效应,可在聚集区域形成高浓度的多数载流子(电子或者空穴),高浓度的多数载流子将显著降低由光照产生的非平衡少数载流子的平均寿命,产

生大量无辐射跃迁形成淬灭,对于 MAPbI₃ 多晶薄膜钙钛矿,研究表明,其离子聚集浓度可以达到 10¹⁷ cm⁻³ 甚至更高^[44,79-85]; 2) 如上所述,聚集在材料界面的离子有可能在钙钛矿晶体表面形成深能级陷阱态(如钙钛矿表面过量的 I 离子导致的 Pb-I 反位缺陷),从而构成非辐射复合的中心,促使 PL 淬灭的增强.

虽然通常情况下离子迁移将导致 PL 强度的显著下降.然而 Hoke 等^[86]也报道过由于离子迁移导致的 PL 强度增强的情况.他们发现离子迁移会使具有混合卤素的钙钛矿(MAPbBr_xI_{3-x})中的卤素离子在空间上的分布发生严重相分离,即光照后形成了具有不同晶格常数的富碘区和富溴区两种钙钛矿相.这些结构具有不同的能级,其中富碘区的结构具有更小的带宽而成为能量势阱,这种能量势阱同时对电子和空穴具有束缚作用,因此通过增强载流子相遇概率提高了 PL 强度,同时由于富碘区禁带宽度变小,伴随 PL 增强同时发生的现象是 PL 的峰值发生红移.此外, Zhang 等^[44]在研究中发现,当 MA⁺离子在阴极附近聚集时 PL 强度减弱,但是当 I⁻离子在阳极附近聚集时,PL 强度却出现了逐渐增强的现象,这与通常观察到的离子聚集诱导 PL 淬灭现象不一致.随后, Hentz 等^[87]在研究中也发现了 I⁻离子聚集时 PL 强度增强的现象.关于 PL 强度在离子迁移时出现不一致的原因尚不清楚,可能是由陷阱的深度和掺杂浓度所决定.

应当指出,离子迁移对于 PL 的影响是可逆的.比如在 MAPbBr_xI_{3-x} 材料中,由于光照诱导相分离可产生 PL 强度和峰位变化,但是当把钙钛矿材料放置在暗态下几分钟后又会恢复到材料的初始状态^[86].同样,在外加偏压对材料进行极化过程中,在撤去外加偏压使材料静置一段时间后,由于离子的反向扩散效应,由离子聚集所表现出来的 PL 强度的变化也可以逐渐恢复.这种可逆有时候需要一定的外在辅助条件,如给材料一定的热退火会有助于更好地恢复到材料的初始状态.

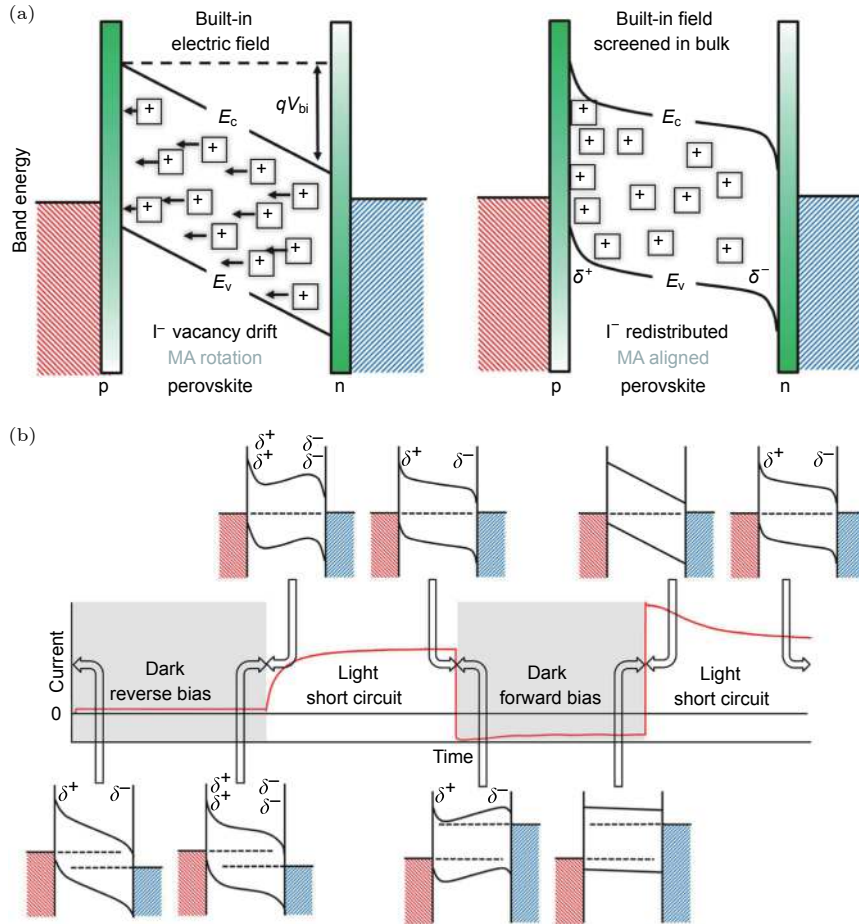


图 8 (a) 短路时离子和带电缺陷迁移对 p-i-n 器件能带的影响, E_c 为导带, E_v 为价带, V_{bi} 为内建电场; 带有加号的方格表示碘离子空位; (b) 不同偏压条件和时间下计时光电流测量时假设的能级结构图, 导带和价带的变化对应于碘离子空位在不同外加偏压和作用时间与界面之间的再分布^[34]

Fig. 8. (a) Schematic representation indicating the impact of ion vacancy drift on the band energies of a p-i-n device at short circuit conditions. E_c is the conduction band energy, E_v is the valence band energy and V_{bi} is the built-in potential. The squares with “plus” signs indicate the iodide ion vacancies. Implicit in the diagram is that the vacancies with effective positive charges are balanced by immobile cation vacancies (not shown) with effective negative charges. (b) Hypothesized energy level configurations corresponding to different bias conditions and times during the chrono-photoamperometry measurements. The variation in the conduction and valence bands corresponds to the redistribution of iodide ion vacancies to and from interfaces with different applied potentials and times^[34].

4 离子迁移的测试方法

如上所述, 卤化物钙钛矿材料中离子发生迁移的几率可由离子的迁移活化能 (E_A) 衡量. 根据 (1) 式, 由离子迁移形成的电导率 σ_i 在半对数坐标中与 $1/T$ 存在线性关系. 此外, 考虑到热激发作用下理想晶格中也能形成可移动离子, 其形成的离子浓度通常具有如下关系 (忽略可移动 Pb 离子的产生):

$$\Delta n_i \propto \exp\left(-\frac{E_D}{2k_B T}\right) \quad (2)$$

其中 E_D 为产生可移动离子的缺陷形成能. 因此通

过 (1) 和 (2) 式, 可知钙钛矿材料中的离子电导 σ_i 为

$$\sigma_i \propto \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{E_D}{2k_B T}\right) \quad (3)$$

因此, 用 $\ln \sigma_i - 1/T$ 的图中的斜率可表述离子迁移的活化能 E_A (热激发缺陷可忽略区间) 或者活化能与形成能半值之和: $E_A + \frac{E_D}{2}$ (热激发缺陷不可忽略区间). 而这两个区间的转变点受薄膜中的初始非本征离子浓度 (extrinsic defects) 所影响, 如图 9(a) 所示.

某些特殊性情况下, 由于晶体相变或者多种离子迁移通道共存, 此时, $\ln \sigma_i - 1/T$ 的函数图形将变得更加复杂. 对于具有多种可迁移离子的材料, 每

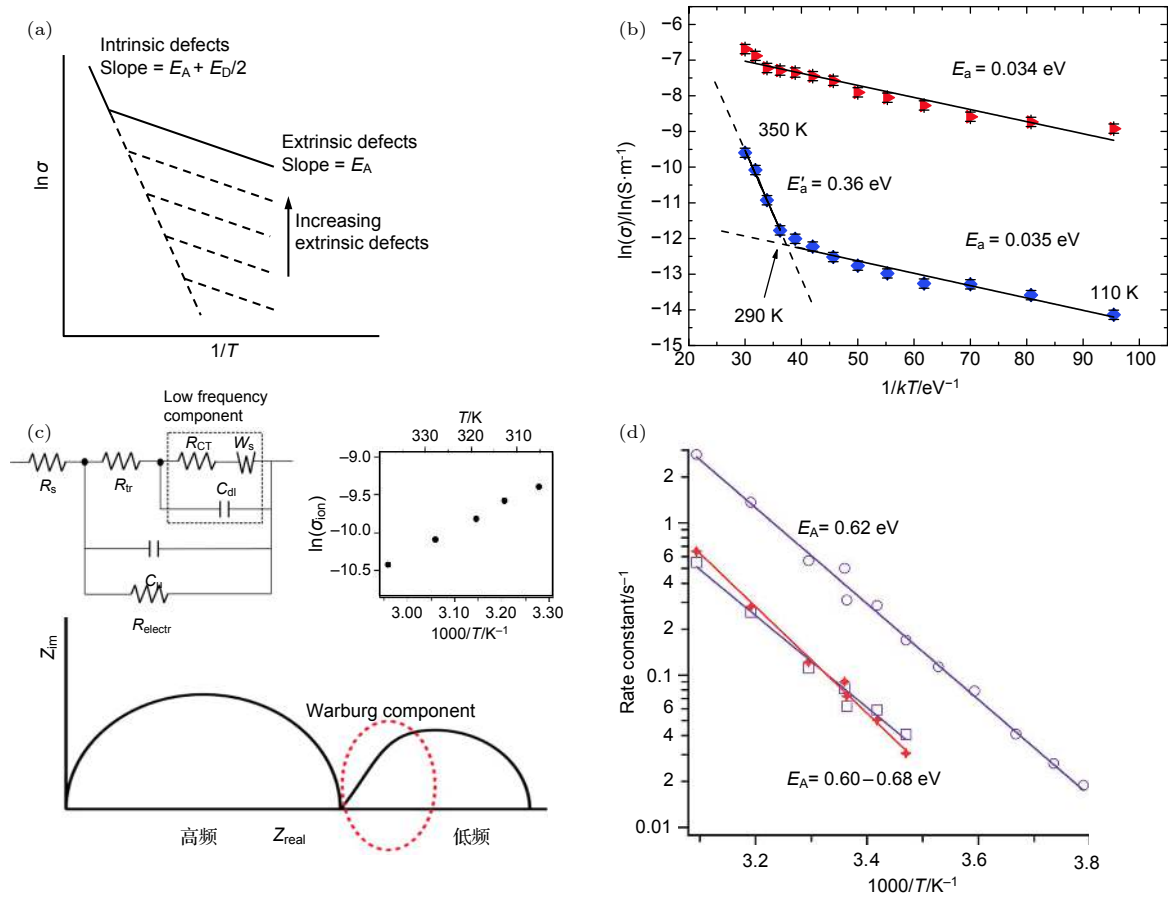


图 9 (a) 固态薄膜中不同数量外部缺陷情况下典型的离子电导 $\ln \sigma_1 - 1/T$ 曲线图, 其中 E_A 是离子迁移的活化能, E_D 是热激发点缺陷的形成能; (b) 通过变温测试 MAPbI₃ 钙钛矿离子电导, 结合阿伦尼乌兹方程拟合离子迁移活化能 E_A ^[43]; (c) 具有离子迁移过程的卤化物钙钛矿的电化学阻抗谱图, 在低频区域阻抗表现出线性变化, 说明具有离子传输特性, 其等效电路如图中插图, 虚线框中为低频区等效电路图, 图中的 W_s 是 Warburg 阻抗单元, R_{ct} 是界面电荷传输阻抗, C_{dl} 是所有在界面聚集的离子相关的德拜层电容^[88]; (d) 通过瞬态光电流弛豫时间常数结合阿伦尼乌斯方程拟合离子迁移活化能^[34]

Fig. 9. (a) Typical $\ln \sigma_1 - 1/T$ curves for ion conduction in solid with different amount of extrinsic defects, where E_A is the activation energy for ion migration, E_D is the formation energy for thermal-excited point defects. (b) Arrhenius plot of the conductivity of the MAPbI₃ film under dark (blue) and illumination (red, the light intensity is 0.25 mW/cm)^[43]. (c) Typical Nyquist plot for mixed conductor system with Warburg diffusion as evidence by the linear portion of the low frequency regime. Equivalent circuit diagram was showed in the figure and the dashed line is low frequency ionic elements. W_s is the Warburg component, R_{ct} is the interfacial charge transfer and C_{dl} is modeled as an interfacial an interfacial Debye-layer capacitance^[88]. (d) Calculation of activation energy of ion migration by transient photocurrent combined with Arius drawing method^[34].

一种可迁移离子具有各自的迁移活化能 (E_A), 该值取决于离子发生一次跳跃时所面临的能量势垒, 受晶体结构、离子半径和离子价态的影响. 一般来说, 在材料中占主导作用的可迁移离子往往具有最低迁移活化能.

实验上, 目前测量离子迁移活化能的方法通常都是基于阿伦尼乌斯方程拟合, 包括利用对温度敏感的离子电导 (图 9(a)、图 9(b))、Warburg 时间常数 (图 9(c))^[88] 和瞬态光电流弛豫时间常数 (图 9(d))^[34]. 图 9(b) 为 Yuan 等^[43] 用低温探针台测试的横向结构 Au/MAPbI₃/Au 的离子电导, 图中红色和蓝色分别为光照和暗态条件下薄膜总电导, 通过比较可

知暗态下 290—350 K 范围的电导主要由离子迁移贡献, 对其斜率拟合得出 $E_A = 0.36$ eV. 图 9(c)^[88] 为具有离子迁移特性的卤化物钙钛矿的电化学阻抗谱, 在低频区存在一段线性的阻抗谱, 表明存在一种具有扩散特征的阻抗单元 (即 Warburg component), 通过对阻抗谱按照图 9(c) 中等效电路进行拟合可获得 Warburg 时间常数, 再通过 Warburg 时间常数对温度的依赖特性拟合可得离子迁移活化能 E_A . 图 9(d)^[34] 为通过测试瞬态光电流弛豫过程来分析离子迁移活化能的阿伦尼乌斯拟合. 具有离子迁移现象的钙钛矿电池其光电流从产生到饱和具有一个弛豫过程, 通过指数拟合光电

流达到饱和的过程可提取出弛豫时间常数, 其弛豫时间常数与不同温度下离子的移动速度相关, 通过阿伦尼乌斯拟合也可获得离子迁移活化能 E_A .

另一方面, 移动的离子也可以从 Tubandt 方法 [41] 中推断出来: 离子导体被包含在电化学电池中, 并对其进行长时间的直流偏置电压极化 (一般在数天左右). 极化后, 可以通过测量电化学电池中不同部分的重量和成分来分析由于离子移动产生的界面反应生成物.

5 离子迁移的抑制

大量的研究表明, 离子迁移会导致钙钛矿薄膜相的不稳定, 甚至造成薄膜的分解和器件的失效 [42,89–92]. 提高钙钛矿太阳能电池的本征稳定性是实现提升相应电池寿命的重要途径. 目前, 不少课题组在离子迁移对器件长期稳定性的影响方面也开展了相关研究 [69,89,90,93–101].

研究表明, 由光照 [86,102] 或外电场 [35,103] 引起的过量离子堆积及其所导致的钙钛矿晶体结构变化以及光电性能变化可在一定程度上恢复. 例如暗态存储 [86,104] 时薄膜中的可移动离子浓度可通过反向扩散或者离子-空位湮灭过程降低, 而适当加热处理可以使恢复过程加快 [19,35,44]. Hoke 等 [86] 发现光照可导致 $\text{MAPbBr}_x\text{I}_{3-x}$ 中出现相分离并产生新材料相的 XRD 衍射峰, 但是在暗态下放置几分钟后薄膜的 XRD 衍射谱会逐渐恢复到初始状态, 如图 10(a), 变化前后材料属于具有不同晶格常数的钙钛矿相. 此外, Yuan 等 [35] 发现离子的移动还能导致钙钛矿与 PbI_2 相之间的可逆转变. 研究中表明在外加电场的驱动下, MAPbI_3 中大量可移动离子 (MA^+ , I^-) 被抽出后将变为具有层状结构的 PbI_2 晶体, 如图 10(b). 然而在 330 K 下, 具有足够活性的 I^- 和 MA^+ 离子可以重新注入到 PbI_2 晶体中将其转变为 MAPbI_3 钙钛矿, 从而实现 MAPbI_3 晶体和 PbI_2 晶体之间的可逆转变. Yang 等 [105] 在 323 K 下对 (阳极)/ MAPbI_3 /AgI/Ag (阴极) 结构电池施加一周的直流偏压, 观察到在 (阳极)/ MAPbI_3 界面处形成 PbI_2 , 这是由于 I^- 离子移动到阳极与 Pb 发生反应生成了 PbI_2 . 在另一项研究中, Jeangros 等 [106] 使用 EDX 测量 I/Pb 比率, 发现偏置前后 I/Pb 比率由 2.7 降至 2.4, 这表明样品中可能有一些 I^- 离子随着有机物一起挥发.

de Bastiani 等 [71] 对以 Ag 为电极的横向结构 MAPbI_3 器件施加偏压, 观察到只有正偏压电极对应的区域被破坏, 如图 10(c), 这应该是由 I^- 离子向正偏压电极迁移及其与 Ag 的反应引起的. Akbulatov 等 [107] 通过飞行时间二次离子质谱法 (TOF-SIMS) 分析表明, MAPbI_3 分解产生的挥发性气体通过富勒烯及其衍生物 ([6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester, PCBM) 层, 与 Ag 电极发生反应并形成界面 AgI 层. 为了解决离子迁移引起的对功能层的腐蚀问题 [108–110], 研究者通过引入腐蚀阻挡层使活性层与金属电极之间分离 [111–113].

抑制离子迁移是提高器件稳定性的关键, 目前已有不少课题组从抑制离子迁移的角度开展了一些相关研究 [31,108,114,115].

5.1 界面钝化

大量研究表明, 晶界的存在为离子迁移提供了场所, 是产生离子迁移的主要通道 [37,116–118]. 关于减少晶界缺陷, 首先一个途径是提高晶粒尺寸, 减少晶界面积. 研究发现, 具有大晶粒尺寸和较小晶界区域的钙钛矿器件通常具有可忽略的电流迟滞现象 [37,79,116]. Hu 等 [79] 研究表明减少晶界面积对提高卤化物钙钛矿 ($\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$, $x < 1$) 光稳定性具有重要作用. 他们将 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ 膜的晶粒尺寸从 200 nm 增加到 1 μm 以上, 并进行长时间的光浸泡, 发现具有大晶粒尺寸的 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ 膜的 XRD 峰没有发生分裂. 在另一项研究中, Xing 等 [119] 分别对尺寸约为 300 nm 的小晶粒和约 1 μm 的大晶粒多晶钙钛矿薄膜进行温度依赖性电导率测试, 离子迁移活化能分别为 0.27 eV 和 0.50 eV, 如图 11(a), 证实增加晶粒尺寸有利于抑制离子迁移. 因此, 通过制取晶界少、晶粒大的高质量薄膜可以有效地抑制离子迁移, 提高薄膜稳定性 [118,120,121].

其次, 对晶界和钙钛矿薄表面缺陷进行钝化可以有效抑制离子迁移 [122,123]. 如目前应用最广泛的有机电子传输材料富勒烯及其衍生物 PCBM, 就可对钙钛矿晶界和表面缺陷进行钝化进而有效地抑制离子迁移. 此外, Wei 等 [29] 的研究进一步指出, 结合 polyethylene glycol (PEG) 对薄膜形貌的改善和 PCBM 对缺陷的钝化作用, 可有效抑制离子迁移, 提高器件性能. 多项研究已表明, 具有“倒置”平面结构并覆盖有富勒烯电子传输层的器

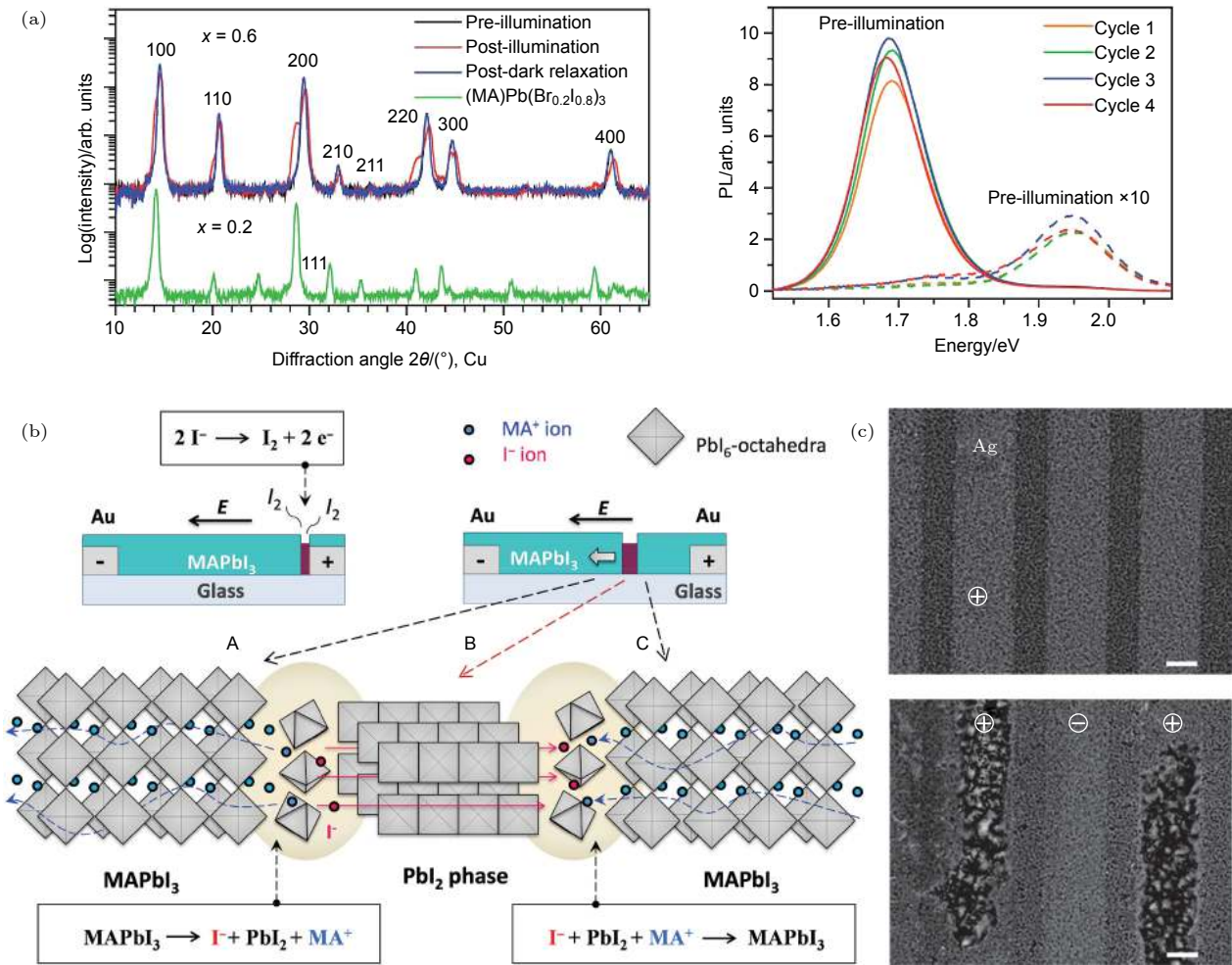


图 10 (a) MAPb(Br_{0.6}I_{0.4})₃ 的 XRD 和 PL 图, 左图表示 MAPb(Br_{0.6}I_{0.4})₃ 膜在光浸泡前 (黑色) 和在约 50 mW·cm⁻² 下白光浸泡 5 min (红色) 以及置于暗态下 2 h (蓝色) 的 XRD 图谱, 右图通过打开 (457 nm, 15 mW·cm⁻²) 和关闭激发光 (黑暗中 5 min 后), 光谱可以在这两种状态之间重复循环^[86]; (b) 电场下 MAPbI₃ 和 PbI₂ 之间的可逆转换, 左边为横向 MAPbI₃ 钙钛矿太阳能电池的横截面图, 其中在阳极下方形成 PbI₂ 线, 右图具有 PbI₂ 线移向阴极的侧向 MAPbI₃ 器件的图示, 这是由“区域 A/区域 B”和“区域 B/区域 C”界面上分别发生的两组固态化学反应造成^[35]; (c) 极化前 (左) 和极化后 (右) 带银电极的钙钛矿横向结构的 SEM 俯视图; “+”和“-”符号表示不同的电极极化^[71]

Fig. 10. (a) XRD and PL of MAPb(Br_{0.6}I_{0.4})₃. The black line in the left XRD indicates that the MAPb(Br_{0.6}I_{0.4})₃ film has not been soaked by light, the red line represents the sample soaked for 5 minutes in white light at ~50 mW·cm⁻², and the blue line indicates that it is placed in the dark state 2 hour. On the right, by turning on (457 nm, 15 mW·cm⁻²) and turning off the excitation light (after 5 minutes in the dark), the spectrum can be repeated between two states^[86]. (b) Reversible conversion between MAPbI₃ and PbI₂ under electric field. On the left is a cross-sectional view of lateral MAPbI₃ perovskite solar cell in which PbI₂ line is formed below the anode. The image to the right shows a schematic representation of the lateral MAPbI₃ device with the PbI₂ line moving toward the cathode, which is caused by two sets of solid-state chemical reactions that occur at the “A/B” and “Region B/C” interfaces, respectively^[35]. (c) SEM top view of the perovskite transverse structure with silver electrodes before (left) and after polarization (right). The “+” and “-” symbols indicate different electrode polarizations^[71].

件与具有介孔结构的卤化物钙钛矿太阳能电池比较, 通常表现出更小的电流迟滞现象. Bi 等^[124] 的研究指出该现象是因为沉积在钙钛矿薄膜上的富烯烃会扩散进入钙钛矿的晶界, 并对晶界和粒子表面中的电荷陷阱进行钝化, 从而有效的抑制了电流迟滞现象. Xu 等^[73] 通过进一步研究表明, 钙钛矿薄膜晶界处存在深能级陷阱 I-Pb 反位 (由 I 原子占据的 Pb 位置) 缺陷, 而 PCBM 与 I-Pb 反位缺

陷之间有很强的电荷转移能力, 可以将深能级陷阱转化为导带以下的浅能级陷阱, 如图 11(b). Zhao 团队^[75] 通过对比在钙钛矿膜表面覆盖 PEG 或 PCBM 三种材料, 发现 PCBM 与钙钛矿薄膜表面 I 离子具有较强的相互作用从而可有效地钝化表面 I 缺陷, 抑制钙钛矿薄膜表面离子迁移, 如图 11(c). 此外, Zhao 团队^[125] 研究了将醋酸铯 (Cs Acetate) 作为阻挡层旋涂在钙钛矿与 Sprio-

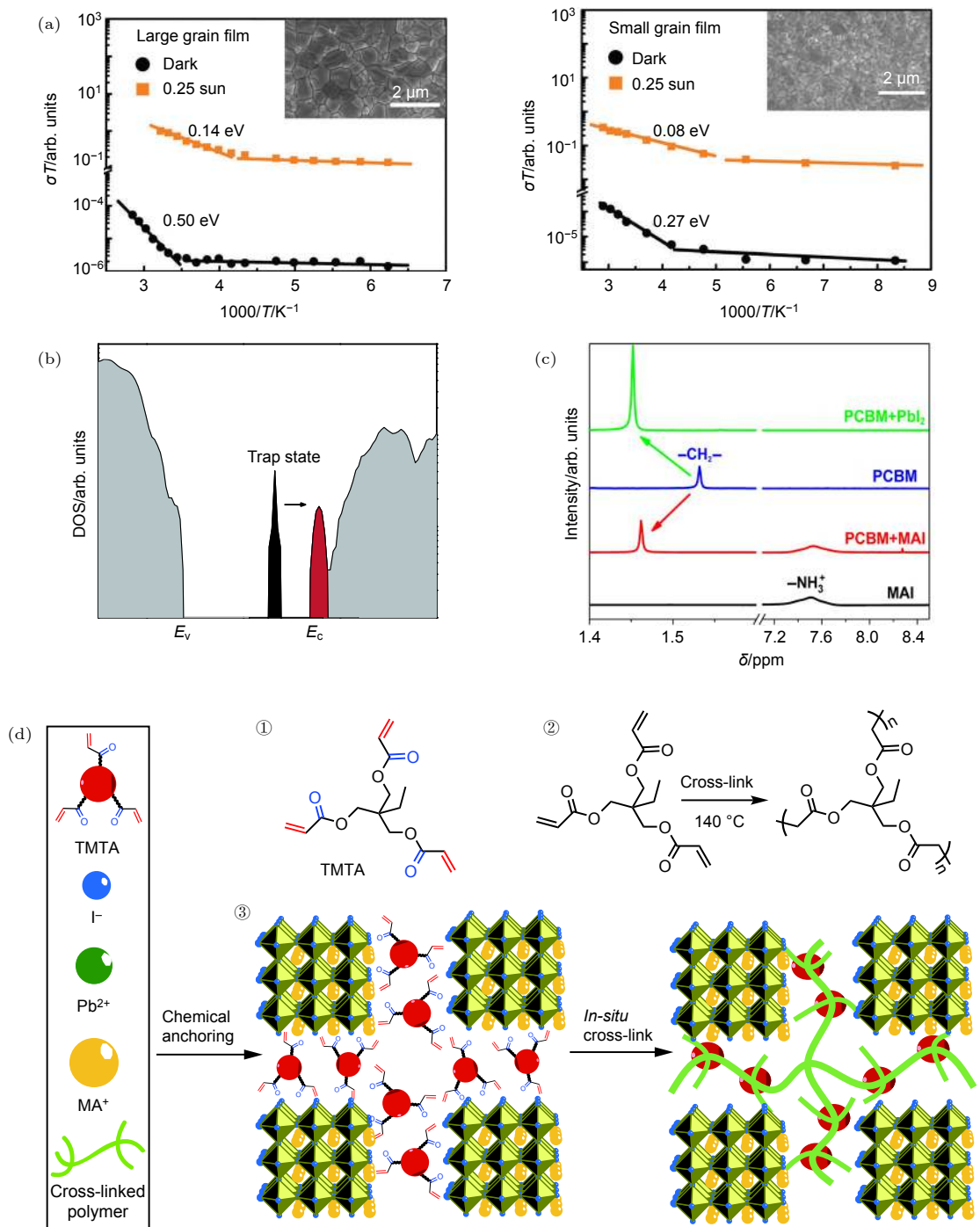


图 11 (a) 大晶粒尺寸(左)和小晶粒尺寸(右)薄膜的温度依赖离子电导性图^[119]; (b) 状态密度 (DOS) 的 DFT 计算表明, Pb-I 抗静电缺陷引起的深陷阱态 (黑色) 减少, 并且当 PCBM 吸附在有缺陷的卤化物上时变得更浅 (红色)^[73]; (c) NMR 图示, PCBM 中特征峰 $-\text{CH}_2-$ 在 PCBM + MAI 和 PCBM + PbI_2 中均有位移, 表明碘和 PCBM 之间的相互作用^[75]; (d) 原位交联有机/钙钛矿薄膜的示意图, ① 中具有显著羰基 (蓝色) 和烯基 (红色) 基团的 TMTA 的化学结构, ② 在热条件下 TMTA 的交联聚合, ③ TMTA 化学锚定到 MAPbI_3 的晶界, 然后原位交联到连续的网络聚合物^[126]

Fig. 11. (a) Temperature-dependent ion conductivity of large grain size (left) and small grain size (right) films figure^[119]. (b) DFT calculations show that the deep trap state (black) caused by Pb-I antistatic defects is reduced and becomes lighter (red) when PCBM is adsorbed on the defective halide^[73]. (c) NMR shows that the characteristic peak $-\text{CH}_2-$ in PCBM is shifted in both PCBM + MAI and PCBM + PbI_2 , indicating the interaction between iodine and PCBM^[75]. (d) Schematic diagram of in situ cross-linking of organic/perovskite films: ① Chemical structure of TMTA having significant carbonyl (blue) and alkenyl (red) groups; ② crosslinking polymerization of TMTA under hot conditions; ③ TMTA is chemically anchored to the grain boundaries of MAPbI_3 and then crosslinked *in situ* to the continuous network polymer^[126].

OMeTAD 之间, 形成三明治结构, 有效抑制了 MA⁺向有机传输层的迁移, 消除对有机传输层的破坏, 提高了器件的运行稳定性. 在他们的研究中指出, 离子迁移对有机传输层具有较强的破坏作用, 会严重影响器件的长期稳定性^[30].

引入有机分子钝化晶界也是抑制离子移动的有效手段. Li 等^[126]在钙钛矿薄膜中引入可交联的液体有机小分子 trimethylolpropane triacrylate (TMTA), 借助 TMTA 与 PbI₂ 的配位作用钉扎在晶界处, 如图 11(d), 同时 TMTA 经过热处理, 在晶界处发生原位交联形成稳定的交联的聚合物网络, 钝化了晶界缺陷, 离子迁移活化能 E_A 也由 0.21 eV 提升至 0.48 eV. 此外, 通过引入大分子, 利用其与有机阳离子 (MA⁺) 之间较强的 π 键作用力, 可有效抑制有机阳离子的迁移. 如 Wei 等^[127]通过 DFT 计算, 发现钙钛矿中红荧烯 (rubrene) 与有机阳离子之间的超分子阳离子- π 键相互作用能量 (~ 1.5 eV) 远大于有机基阳离子迁移活化能 (如 MA⁺, 0.5—0.8 eV), 从而有效抑制了 MA⁺ 离子迁移. 该研究采用 TOF-SIMS 测试验证了即使在偏压 (1 V 直流)、高温 (90 °C)、持续光照 (72 h) 的环境下, 有机阳离子与红荧烯形成的超分子阳离子- π 键作用仍有效地抑制有机阳离子的迁移.

5.2 组分调控

钙钛矿材料是一种松散的离子晶体, 原则上增加 A, B, X 位离子价态可以从本质上提高钙钛矿稳定性^[90]. 增加离子价态主要是增加了离子与晶体框架间的库仑相互作用, 进而增加离子迁移活化能. Pan 等^[128]研究了具有双钙钛矿结构的 Cs₂AgBiBr₆ 单晶, 其中 Pb²⁺ 离子被 Ag⁺ 和 Bi³⁺ 离子取代. 相比之下, Cs₂AgBiBr₆ 显示出 0.348 eV 的离子迁移活化能, 几乎是 MAPbBr₃ (0.126 eV) 的 3 倍, DFT 理论计算进一步表明, 扩散势垒 V_{Br} 在 Cs₂AgBiBr₆ (0.33 eV) 中比在 MAPbBr₃ (~ 0.2 eV^[129]) 大, 证实 Cs₂AgBiBr₆ 中离子迁移受到抑制. 然而, Cs₂AgBiBr₆ (2.1 eV) 的宽带隙限制了对太阳光的有效利用, 导致转换效率低下. 目前, 关于高价位的阳离子钙钛矿材料的研究仍处于初步阶段, 与 Pb²⁺ 阳离子相比, 其电子结构和相稳定性较差^[130], 因而限制了其进一步的发展.

Mosconi 和 de Angelis^[131] 研究认为, 极性有机阳离子 MA⁺ 旋转引起的屏蔽效应可能会削弱移

动离子与带电钙钛矿晶格间的库仑相互作用, 进而加速离子迁移. 而且有研究表明 MA⁺ 离子的迁移会引起钙钛矿的结构可逆膨胀-收缩, 最大晶格膨胀或收缩可达约 4.4%^[44]. 因此, 选用极性较小、可旋转性较差的 A 位阳离子 (FA⁺ 和 Cs⁺) 替代 MA⁺ 可以减缓钙钛矿中的离子迁移^[132,133]. DFT 理论计算表明 FAPbI₃ 会抑制离子的移动, I⁻ 离子迁移活化能由 MAPbI₃ 中的 0.32 eV 增加到 FAPbI₃ 中的 0.55 eV^[134]. Zhang 等^[94] 通过实验分别对 MAPbI₃ 器件和 FAPbI₃ 器件进行稳定性测试, 如图 12(a), 该研究结果表明在约 20% 湿度的暗态环境中, MAPbI₃ 器件 10 d 后完全降解而 FAPbI₃ 器件在大约一个月后才完全降解. 此外, Zhou 等^[135] 在 CsPbI₂Br 和 MAPbI₃ 薄膜中定量研究了光照对离子迁移的影响. 与 MAPbI₃ 薄膜随着光强增大离子迁移活化能减小不同, CsPbI₂Br 薄膜在不同光强下离子迁移活化能不变, 为固定值 (~ 0.45 eV), 如图 12(b), 这将有利于开发持续光照下高稳定性的钙钛矿太阳能电池.

进一步研究发现, 调整 A 位阳离子 MA⁺, FA⁺, Cs⁺ 共混比例, 可以有效提高钙钛矿结构的稳定性和抑制离子迁移. Li 等^[136] 根据容忍因子, 调整 FA⁺, Cs⁺ 共混比例, 获得了稳定的钙钛矿结构. 该研究表明, 与纯 FAPbI₃ (~ 165 °C) 和 CsPbI₃ (> 300 °C) 相比, FA_{1-x}Cs_xPbI₃ 共混体系 (< 125 °C) 显示出较低的 δ - α 相转变温度, 如图 12(c), 而且在高湿度环境中不会发生 α - δ 的相变. 同样基于纯 FAPbI₃ 易转变成 δ 相, 也可以通过用 MA⁺ 部分置换 FA⁺ 在室温下达到稳定的 α 相^[137]. 此外, Cs⁺ 部分取代 FA⁺ 可以避免相分离并产生具有更宽带隙 (~ 1.74 eV) 的混合钙钛矿, 可用于叠层钙钛矿太阳能电池^[138].

尽管根据容忍因子公式计算分析, 碱金属离子如 Li⁺, K⁺, Na⁺ 等离子因半径小, 容忍因子不在形成稳定钙钛矿相的数值区间范围内 (0.8—1.0^[136]), 即其不能单独与 PbX₆ 八面体形成稳定钙钛矿相. 但 K⁺ 离子^[139] 和 Na⁺ 离子^[140] 少量掺杂在 CIGS 中的成功应用还是引起了人们在钙钛矿薄膜中掺杂碱金属离子的兴趣. 研究表明, 在钙钛矿中少量掺杂碱金属离子, 也可以消除迟滞现象, 提高器件稳定性^[141–143]. Wang 等^[144] 提出 KCl 预处理工艺, 观察到在热退火过程中 K⁺ 和 Cl⁻ 离子会扩散到钙钛矿膜中, 并在到达体缺陷时停止扩散进行钝化作

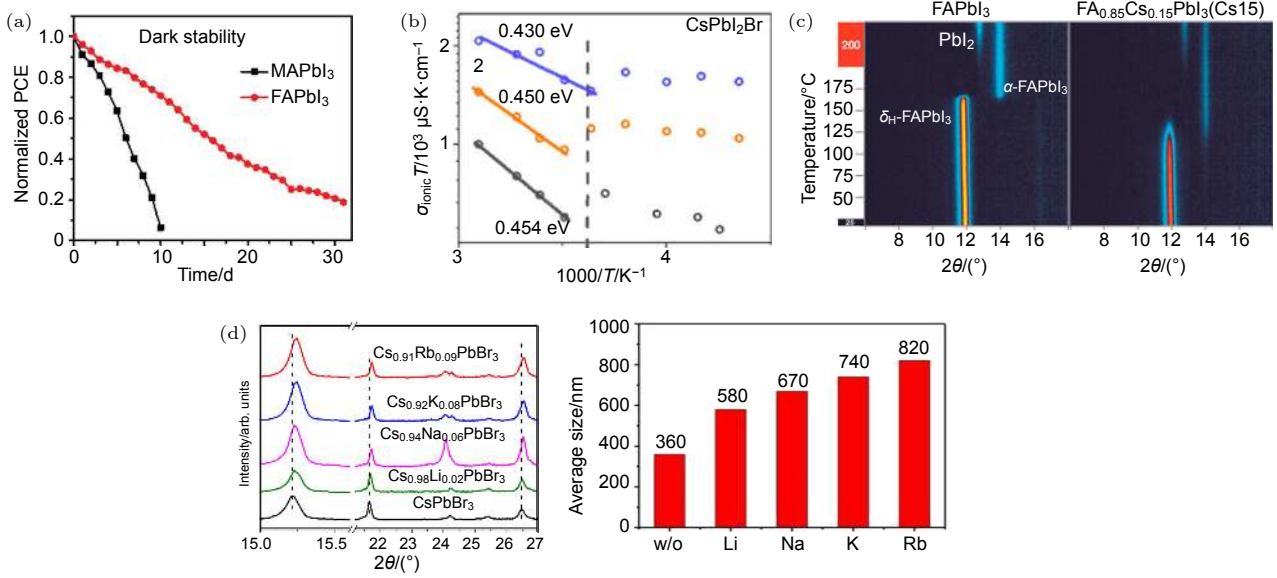


图 12 (a) MAPbI₃ (黑色方块) 和 FAPbI₃ (红色圆圈) 装置下暗稳定性 ($\sim 20\%$ 相对湿度 (RH))^[94]; (b) 在不同光强下, CsPbI₂Br 薄膜的温度依赖离子电导性图, 拟合得离子迁移活化能为常数 (~ 0.45 eV)^[135]; (c) FA_{1-x}Cs_xPbI₃ 的温度依赖性 XRD 图, 纯 FAPbI₃ 的 δ - α 相转变在约 165 °C 发生, 掺 15% Cs 则 δ - α 相转变温度降低至约 125 °C^[136]; (d) Cs_xR_{1-x}PbBr₃ ($R = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$ 和 Rb^+) 的 XRD 图 (左) 及平均晶粒大小图 (右)^[145]

Fig. 12. (a) Dark stability ($\sim 20\%$ RH) of MAPbI₃ (black squares) and FAPbI₃ (red circles) devices^[94]; (b) the ion mobility activation energy of CsPbI₂Br film is constant (~ 0.45 eV) under different light intensities^[135]; (c) the temperature-dependent XRD pattern of FA_{1-x}Cs_xPbI₃, the δ - α phase transition of FAPbI₃ occurs at about 165 °C, and the δ - α phase transition temperature is reduced to about 125 °C when 15% Cs is doped^[136]; (d) XRD pattern (left) and average grain size map (right) of Cs_xR_{1-x}PbBr₃ ($R = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$ and Rb^+)^[145].

用. 另有研究表明, KCl 保留在界面功能层上且有效地钝化缺陷, 显著地抑制 SnO₂/钙钛矿界面处的复合^[143]. 在另一项研究中, Nam 等^[142] 掺入 K⁺ 部分取代 Cs⁺, 平均 PCE 由 8.2% 增加到 9.1%, 而且空气环境下 (20 °C, 20% RH) 经过 120 h 仍保持初始效率的 80%, 相比之下 CsPbI₂Br 经过 70 h 只能达到其初始效率 50%. Li 等^[145] 通过进一步研究, 将碱金属离子 (Li⁺, Na⁺, K⁺ 和 Rb⁺) 掺杂到 CsPbBr₃ 卤化物中, 结构表征揭示由于碱金属离子的加入, 钙钛矿立方体收缩, 导致晶粒尺寸增大, 如图 12(d) 并且抑制钙钛矿膜中的载流子复合.

5.3 晶体维度调控

二维层状钙钛矿早在 1980 年代末就已被提出, 但直到近几年研究表明二维层状钙钛矿相比于三维钙钛矿具有更好的稳定性才引起研究者的普遍关注^[138,146–152]. Lin 等^[153] 首先报道了二维结构对于抑制离子迁移的优势, 该研究通过对三维 MAPbI₃ 和 $n = 4$ 的二维层状钙钛矿 (BA)₂(MA)₃Pb₄I₁₃ 进行与温度依赖性电导测试研究, 发现二维层状钙钛矿在 330 K 以下几乎没有离子迁移现象.

相比之下, 在三维钙钛矿中超过 260–290 K 时, 离子电导就开始主导薄膜的导电性, 该现象与 Yuan 等^[43] 的研究一致. Xiao 等^[154] 的研究进一步证实, 层状钙钛矿 BA₂MA₂Pb₃I₁₀ ($n = 3$) 中沿面内方向的离子迁移会被抑制. 该研究表明 V_{MA}^- 及 V_{I}^+ 在准 2D 钙钛矿中的形成能均比 3D 钙钛矿中形成能高, 导致准 2D 钙钛矿中空位密度相对于 3D 钙钛矿低得多, 因此准 2D 钙钛矿本质上在电场下具有更好的稳定性. 事实上, 低维结构的钙钛矿在发光器件中发现了更多应用, 其对防止离子迁移具有更高的要求^[155–159].

然而, 目前低维钙钛矿虽然具有较好的稳定性优势, 但是在性能上仍然低于 3D 钙钛矿, 仍有较大的发展空间^[160]. Zhang 等^[161] 通过在准 2D 钙钛矿 (BA)₂(MA)₃Pb₄I₁₃ 中掺杂少量 Cs 元素, 电池效率提高到了 13.7%. 同时, 准 2D 钙钛矿稳定性也显著提升, 30% 湿度情况下, 该器件经过 1400 h 后, 效率还保持初始效率的 89%. 同时 Cs 元素的加入有利于控制晶向, 促进晶粒尺寸增长. 此外, 在 3D 钙钛矿上旋涂 2D 钙钛矿材料, 形成 2D-3D 结构的钙钛矿薄膜具有更好的稳定性和更高的

器件性能^[162–166]. 如经 AVAI/IPA(5-aminovaleric acid iodide) 溶液处理, 经荧光光谱分析, 沉积 AVAI 溶液形成的 2D 钙钛矿覆盖在 3D 钙钛矿之上, 钝化了 3D 钙钛矿表面缺陷. 相应的 2D/3D 结构器件 *PCE* 达到 18%, 并且在空气环境中 20 d 可保持初始效率的 72%^[150]. 此外, 研究者还通过使用共轭有机基团作为阳离子^[167,168], 进一步提高准 2D 钙钛矿太阳能电池的效率与电荷传输能力.

6 总结与展望

虽然金属卤化物钙钛矿太阳能电池正在快速发展, 但是实现商业化仍面临着若干关键挑战. 制备大面积、高效率 and 长期稳定的钙钛矿器件, 以及寻找更好的能取代有毒铅离子, 发展非铅卤化物钙钛矿太阳能电池仍然是未来发展的主要方向. 本综述详细阐述了卤化物钙钛矿材料中的离子迁移现象. 对卤化物钙钛矿材料中发生离子迁移的离子种类及这些离子的形成条件做了深入详细的讨论. 深入理解离子迁移现象及其对器件性能和长期稳定性的影响机制, 对于卤化物钙钛矿太阳能电池的发展和應用至关重要. 寻找有效的抑制甚至消除离子迁移的方法, 对于器件的长期稳定性具有重要作用. 此外, 离子迁移并非只对器件带来不利影响. 在特定条件下, 利用离子对钙钛矿薄膜的化学掺杂效应、自建电场的调节功能, 设计具有独特功能或光电响应行为的器件也是值得关注的研究方向.

参考文献

- Huang J, Shao Y, Dong Q 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 3218
- Nazeeruddin M K, Snaith H 2015 *Mrs. Bull.* **40** 641
- Lin Q, Armin A, Nagiri R C R, Burn P L, Meredith P 2015 *Nat. Photon.* **9** 106
- Gong J, Darling S B, You F 2015 *Energy Environ. Sci.* **8** 1953
- Nrel. gov <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png> [2019-6-27]
- Leo K 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 574
- Zhao X, Park N G 2015 *Photonics* **2** 1139
- Shahbazi M, Wang H 2016 *Sol. Energy* **123** 74
- Yang B, Dyck O, Ming W, Du M H, Das S, Rouleau C M, Duschler G, Geohegan D B, Xiao K 2016 *CS Appl. Mater. Inter.* **8** 32333
- Park N G, Grätzel M, Miyasaka T, Zhu K, Emery K 2016 *Nat. Energy* **1** 16152
- Leijtens T, Eperon G E, Pathak S, Abate A, Lee M M, Snaith H J 2013 *Nat. Commun.* **4** 2885
- Cao D H, Stoumpos C C, Farha O K, Hupp J T, Kanatzidis M G 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 7843
- Smith I C, Hoke E T, Solis-Ibarra D, McGehee M D, Karunadasa H I 2014 *Angew. Chem. Int. Edit.* **53** 11232
- Gao P, Bin Mohd Yusoff A R, Nazeeruddin M K 2018 *Nat. Commun.* **9** 5028
- Zheng F, Saldana-Greco D, Liu S, Rappe A M 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 4862
- Berry J, Buonassisi T, Egger D A, Hodes G, Kronik L, Loo Y L, Lubomirsky I, Marder S R, Mastai Y, Miller J S, Mitzi D B, Paz Y, Rappe A M, Riess I, Rybchtinski B, Stafsudd O, Stevanovic V, Toney M F, Zitoun D, Kahn A, Ginley D, Cahen D 2015 *Adv. Mater.* **27** 5102
- Zhao Y, Liang C, Zhang H, Li D, Tian D, Li G, Jing X, Zhang W, Xiao W, Liu Q, Zhang F, He Z 2015 *Energy Environ. Sci.* **8** 1256
- Egger D A, Edri E, Cahen D, Hodes G 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 279
- Shao Y, Xiao Z, Bi C, Yuan Y, Huang J 2014 *Nat. Commun.* **5** 5784
- Snaith H J, Abate A, Ball J M, Eperon G E, Leijtens T, Noel N K, Stranks S D, Wang J T W, Wojciechowski K, Zhang W 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 1511
- Tress W, Marinova N, Moehl T, Zakeeruddin S M, Nazeeruddin M K, Graetzel M 2015 *Energy Environ. Sci.* **8** 995
- Unger E L, Hoke E T, Bailie C D, Nguyen W H, Bowring A R, Heumüller T, Christoforo M G, McGehee M D 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 3690
- Son D Y, Kim S G, Seo J Y, Lee S H, Shin H, Lee D, Park N G 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 1358
- Kim H S, Jang I H, Ahn N, Choi M, Guerrero A, Bisquert J, Park N G 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 4633
- Wei J, Zhao Y, Li H, Li G, Pan J, Xu D, Zhao Q, Yu D 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 3937
- Kang D H, Park N G 2019 *Adv. Mater.* 1805214
- Liu P, Wang W, Liu S, Yang H, Shao Z 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1803017
- Jeon N J, Noh J H, Kim Y C, Yang W S, Ryu S, Seok S I 2014 *Nat. Mater.* **13** 897
- Wei J, Li H, Zhao Y, Zhou W, Fu R, Leprince-Wang Y, Yu D, Zhao Q 2016 *Nano Energy* **26** 139
- Zhao Y, Zhou W, Tan H, Fu R, Li Q, Lin F, Yu D, Walters G, Sargent E H, Zhao Q 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 14517
- Jung H J, Kim D, Kim S, Park J, Dravid V P, Shin B 2018 *Adv. Mater.* **30** e1802769
- Wang Q, Shao Y, Dong Q, Xiao Z, Yuan Y, Huang J 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 2359
- Kim H S, Park N G 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 2927
- Eames C, Frost J M, Barnes P R, O'Regan B C, Walsh A, Islam M S 2015 *Nat. Commun.* **6** 7497
- Yuan Y, Wang Q, Shao Y, Lu H, Li T, Gruverman A, Huang J 2016 *Adv. Energy Mater.* **6** 1501803
- Yang D, Ming W, Shi H, Zhang L, Du M H 2016 *Chem. Mater.* **28** 4349
- Shao Y, Fang Y, Li T, Wang Q, Dong Q, Deng Y, Yuan Y, Wei H, Wang M, Gruverman A, Shield J, Huang J 2016 *Energy Environ. Sci.* **9** 1752
- Calado P, Telford A M, Bryant D, Li X, Nelson J, O'Regan B C, Barnes P R F 2016 *Nat. Commun.* **7** 13831
- Zhang Y, Liu M, Eperon G E, Leijtens T C, McMeekin D, Saliba M, Zhang W, de Bastiani M, Petrozza A, Herz L M, Johnston M B, Lin H, Snaith H J 2015 *Mater. Horiz.* **2** 315
- Azpiroz J M, Mosconi E, Bisquert J, de Angelis F 2015 *Energy Environ. Sci.* **8** 2118

- [41] Mizusaki J, Arai K, Fueki K 1983 *Solid State Ionics* **11** 203
- [42] Xiao Z, Yuan Y, Shao Y, Wang Q, Dong Q, Bi C, Sharma P, Gruverman A, Huang J 2015 *Nat. Mater.* **14** 193
- [43] Yuan Y, Chae J, Shao Y, Wang Q, Xiao Z, Centrone A, Huang J 2015 *Adv. Energy Mater.* **5** 1500615
- [44] Zhang Y, Wang Y, Xu Z Q, Liu J, Song J, Xue Y, Wang Z, Zheng J, Jiang L, Zheng C, Huang F, Sun B, Cheng Y B, Bao Q 2016 *ACS Nano* **10** 7031
- [45] Almora O, Zarazua I, Mas-Marza E, Mora-Sero I, Bisquert J, Garcia-Belmonte G 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 1645
- [46] Yang J H, Yin W J, Park J S, Wei S H 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 13105
- [47] Deng X, Wen X, Lau C F J, Young T, Yun J, Green M A, Huang S, Ho-Baillie A W Y 2016 *J. Mater. Chem. C* **4** 9060
- [48] Haruyama J, Sodeyama K, Han L, Tateyama Y 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 10048
- [49] Zhang T, Chen H, Bai Y, Xiao S, Zhu L, Hu C, Xue Q, Yang S 2016 *Nano Energy* **26** 620
- [50] Egger D A, Kronik L, Rappe A M 2015 *Angew. Chem. Int. Edit.* **54** 12437
- [51] Yin W J, Shi T, Yan Y 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 063903
- [52] Xiao Z, Du K Z, Meng W, Wang J, Mitzi D B, Yan Y 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 6054
- [53] Polman A, Knight M, Garnett E C, Ehrler B, Sinke W C 2016 *Science* **35** aad4424
- [54] Ansari M I H, Qurashi A, Nazeeruddin M K 2018 *J. Photoch. Photobio. C* **35** 1
- [55] Nakazaki J, Segawa H 2018 *J. Photoch. Photobio. C* **35** 74
- [56] Chakraborty S, Xie W, Mathews N, Sherburne M, Ahuja R, Asta M, Mhaisalkar S G 2017 *ACS Energy Lett.* **2** 837
- [57] Sun J, Yang J, Lee J I, Cho J H, Kang M S 2018 *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 1573
- [58] Zhang M, Lyu M, Chen P, Hao M, Yun J H, Wang L 2016 *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* **11** 392
- [59] Liu C, Li W, Fan J, Mai Y 2018 *J. Energy Chem.* **27** 1054
- [60] Liang L, Gao P 2018 *Adv. Sci.* **5** 1700331
- [61] Pazoki M, Edvinsson T 2018 *Sustain. Energy Fuels* **2** 1430
- [62] Ganose A M, Savory C N, Scanlon D O 2017 *Chem. Commun.* **53** 20
- [63] Chatterjee S, Pal A J 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 3793
- [64] Yang B, Pan W, Wu H, Niu G, Yuan J H, Xue K H, Yin L, Du X, Miao X S, Yang X, Xie Q, Tang J 2019 *Nat. Commun.* **10** 1989
- [65] Li Q, Yin L, Chen Z, Deng K, Luo S, Zou B, Wang Z, Tang J, Quan Z 2019 *Inorg. Chem.* **58** 1621
- [66] Cheng Y, Li H W, Qing J, Yang Q D, Guan Z, Liu C, Cheung S H, So S K, Lee C S, Tsang S W 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 12748
- [67] Dhar J, Sil S, Dey A, Sanyal D, Ray P P 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 5515
- [68] Kuku T A 1998 *Thin Solid Films* **325** 246
- [69] Leijtens T, Hoke E T, Grancini G, Slotcavage D J, Eperon G E, Ball J M, De Bastiani M, Bowring A R, Martino N, Wojciechowski K, McGehee M, Snaith H J, Petrozza A 2015 *Adv. Energy Mater.* **5** 1500962
- [70] Li C, Tscheuschner S, Paulus F, Hopkinson P E, Kiessling J, Kohler A, Vaynzof Y, Huettner S 2016 *Adv. Mater.* **28** 2446
- [71] de Bastiani M, Dell'Erba G, Gandini M, D'Innocenzo V, Neutzner S, Kandada A R S, Grancini G, Binda M, Prato M, Ball J M, Caironi M, Petrozza A 2016 *Adv. Energy Mater.* **6** 1501453
- [72] Zhang H M, Lin H, Liang C J, Liu H, Liang J J, Zhao Y, Zhang W G, Sun M J, Xiao W K, Li H, Polizzi S, Li D, Zhang F J, He Z Q, Choy W C H 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 7226
- [73] Xu J, Buin A, Ip A H, Li W, Voznyy O, Comin R, Yuan M, Jeon S, Ning Z, McDowell J J, Kanjanaboos P, Sun J P, Lan X, Quan L N, Kim D H, Hill I G, Maksymovych P, Sargent E H 2015 *Nat. Commun.* **6** 7081
- [74] Liu N, Yam C 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 6800
- [75] Zhao Y, Zhou W, Ma W, Meng S, Li H, Wei J, Fu R, Liu K, Yu D, Zhao Q 2016 *ACS Energy Lett.* **1** 266
- [76] Tian Y, Peter M, Unger E, Abdellah M, Zheng K, Pullerits T, Yartsev A, Sundström V, Scheblykin I G 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 24978
- [77] Chen S, Wen X, Sheng R, Huang S, Deng X, Green M A, Ho-Baillie A 2016 *ACS Appl. Mater. Inter.* **8** 5351
- [78] Zhang W, Burlakov V M, Graham D J, Leijtens T, Osherov A, Bulović V, Snaith H J, Ginger D S, Stranks S D 2016 *Nat. Commun.* **7** 11683
- [79] Hu M, Bi C, Yuan Y, Bai Y, Huang J 2016 *Adv. Sci.* **3** 1500301
- [80] Walsh A, Scanlon D O, Chen S, Gong X, Wei S H 2015 *Angew. Chem.* **127** 1811
- [81] Johnston M B, Herz L M 2016 *Accounts Chem. Res.* **49** 146
- [82] Xiao Z, Yuan Y, Wang Q, Shao Y, Bai Y, Deng Y, Dong Q, Hu M, Bi C, Huang J 2016 *Mater. Sci. Engin. R-Reports* **101** 1
- [83] Stranks S D, Nayak P K, Zhang W, Stergiopoulos T, Snaith H J 2015 *Angew. Chem. Int. Edit.* **54** 3240
- [84] Richardson G, O'Kane S E, Niemann R G, Peltola T A, Foster J M, Cameron P J, Walker A B 2016 *Energy Environ. Sci.* **9** 1476
- [85] van Reenen S, Kemerink M, Snaith H J 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 3808
- [86] Hoke E T, Slotcavage D J, Dohner E R, Bowring A R, Karunadasa H I, McGehee M D 2015 *Chem. Sci.* **6** 613
- [87] Hentz O, Zhao Z, Gradecak S 2016 *Nano Lett.* **16** 1485
- [88] Bag M, Renna L A, Adhikari R Y, Karak S, Liu F, Lahti P M, Russell T P, Tuominen M T, Venkataraman D 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 13130
- [89] Bae S, Kim S, Lee S W, Cho K J, Park S, Lee S, Kang Y, Lee H S, Kim D 2016 *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 3091
- [90] Yuan Y, Huang J 2016 *Accounts Chem. Res.* **49** 286
- [91] Lee H, Ko D, Lee C 2019 *ACS Appl. Mater. Inter.* **11** 11667
- [92] Zhang H, Fu X, Tang Y, Wang H, Zhang C, Yu W W, Wang X, Zhang Y, Xiao M 2019 *Nat. Commun.* **10** 1088
- [93] Leijtens T, Eperon G E, Barker A J, Grancini G, Zhang W, Ball J M, Kandada A R S, Snaith H J, Petrozza A 2016 *Energy Environ. Sci.* **9** 3472
- [94] Zhang T, Meng X, Bai Y, Xiao S, Hu C, Yang Y, Chen H, Yang S 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 1103
- [95] Yuan H, Debroye E, Janssen K, Naiki H, Steuwe C, Lu G, Moris M, Orgiu E, Uji I H, de Schryver F, Samori P, Hofkens J, Roeffaers M 2016 *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 561
- [96] Yang T Y, Jeon N J, Shin H W, Shin S S, Kim Y Y, Seo J 2019 *Adv. Sci.* 1900528
- [97] Fedwa El-Mellouhi S N R, Marzouk A, Kabalan L, Belaidi A, Merzougui B, Tabet N, Alharbi F H 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 5299
- [98] Jiang L, Lu J, Raga S R, Sun J, Lin X, Huang W, Huang F, Bach U, Cheng Y B 2019 *Nano Energy* **58** 687
- [99] Wu Q, Wu Z Y, Rudd P N, Shao Y C, Dai X Z, Wei H T, Zhao J J, Fang Y J, Wang Q, Liu Y, Deng Y H, Xiao X, Feng Y X, Huang J S 2019 *Sci. Adv.* **5** eaav8925
- [100] Ferdani D W, Pering S R, Ghosh D, Kubiak P, Walker A B,

- Lewis S E, Johnson A L, Baker P J, Islam M S, Cameron P J 2019 *Energy Environ. Sci.*
- [101] Fu W, Liu H, Shi X, Zuo L, Li X, Jen A K Y 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1900221
- [102] Huang F, Jiang L, Pascoe A R, Yan Y, Bach U, Spiccia L, Cheng Y B 2016 *Nano Energy* **27** 509
- [103] Shi J, Xu X, Zhang H, Luo Y, Li D, Meng Q 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 163901
- [104] Nie W, Blancon J C, Neukirch A J, Appavoo K, Tsai H, Chhowalla M, Alam M A, Sfeir M Y, Katan C, Even J, Tretiak S, Crochet J J, Gupta G, Mohite A D 2016 *Nat. Commun.* **7** 11574
- [105] Yang T Y, Gregori G, Pellet N, Gratzel M, Maier J 2015 *Angew. Chem.* **54** 7905
- [106] Jeangros Q, Duchamp M, Werner J, Kruth M, Dunin-Borkowski R E, Niesen B, Ballif C, Hessler-Wyser A 2016 *Nano Lett.* **16** 7013
- [107] Akbulatov A F, Frolova L A, Griffin M P, Gearba I R, Dolocan A, Vanden Bout D A, Tsarev S, Katz E A, Shestakov A F, Stevenson K J, Troshin P A 2017 *Adv. Energy Mater.* **7** 1700476
- [108] Carrillo J, Guerrero A, Rahimnejad S, Almora O, Zarazua I, Mas-Marza E, Bisquert J, Garcia-Belmonte G 2016 *Adv. Energy Mater.* **6** 1502246
- [109] Zohar A, Kedem N, Levine I, Zohar D, Vilan A, Ehre D, Hodes G, Cahen D 2016 *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 191
- [110] Kato Y, Ono L K, Lee M V, Wang S, Raga S R, Qi Y 2015 *Adv. Mater. Interf.* **2** 1500195
- [111] Zhao J, Zheng X, Deng Y, Li T, Shao Y, Gruverman A, Shield J, Huang J 2016 *Energy Environ. Sci.* **9** 3650
- [112] Dong X, Fang X, Lü M, Lin B, Zhang S, Ding J, Yuan N 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 5360
- [113] Soe Chan Myae M, Nie W, Stoumpos Constantinos C, Tsai H, Blancon J C, Liu F, Even J, Marks Tobin J, Mohite Aditya D, Kanatzidis Mercouri G 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1700979
- [114] Jiang Q, Zhang X, You J 2018 *Small* **14** e1801154
- [115] Chen Q, de Marco N, Yang Y, Song T B, Chen C C, Zhao H, Hong Z, Zhou H, Yang Y 2015 *Nano Today* **10** 355
- [116] Yun J S, Seidel J, Kim J, Soufiani A M, Huang S, Lau J, Jeon N J, Seok S I, Green M A, Ho-Baillie A 2016 *Adv. Energy Mater.* **6** 1600330
- [117] Zhang T, Long M, Yan K, Qin M, Lu X, Zeng X, Cheng C M, Wong K S, Liu P, Xie W, Xu J 2017 *Adv. Energy Mater.* **7** 1700118
- [118] Meggiolaro D, Mosconi E, de Angelis F 2019 *ACS Energy Lett.* **4** 779
- [119] Xing J, Wang Q, Dong Q, Yuan Y, Fang Y, Huang J 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 30484
- [120] Xiao Z, Dong Q, Bi C, Shao Y, Yuan Y, Huang J 2014 *Adv. Mater.* **26** 6503
- [121] Yang M, Zhang T, Schulz P, Li Z, Li G, Kim D H, Guo N, Berry J J, Zhu K, Zhao Y 2016 *Nat. Commun.* **7** 12305
- [122] Guo P, Ye Q, Yang X, Zhang J, Xu F, Shchukin D, Wei B, Wang H 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 2497
- [123] Xie C, Zhou C, Yang B, Shen L, Ke L, Ding L, Yuan Y 2019 *Appl. Phys. Express* **12** 064006
- [124] Bi C, Shao Y, Yuan Y, Xiao Z, Wang C, Gao Y, Huang J 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 18508
- [125] Zhao Y, Zhao Y, Zhou W, Li Q, Fu R, Yu D, Zhao Q 2018 *ACS Appl. Mater. Inter.* **10** 33205
- [126] Li X, Zhang W, Wang Y C, Zhang W, Wang H Q, Fang J 2018 *Nat. Commun.* **9** 3806
- [127] Wei D, Ma F, Wang R, Dou S, Cui P, Huang H, Ji J, Jia E, Jia X, Sajid S, Elseman A M, Chu L, Li Y, Jiang B, Qiao J, Yuan Y, Li M 2018 *Adv. Mater.* **30** e1707583
- [128] Pan W, Wu H, Luo J, Deng Z, Ge C, Chen C, Jiang X, Yin W J, Niu G, Zhu L, Yin L, Zhou Y, Xie Q, Ke X, Sui M, Tang J 2017 *Nat. Photon.* **11** 726
- [129] Meloni S, Moehl T, Tress W, Frankevičius M, Saliba M, Lee Y H, Gao P, Nazeeruddin M K, Zakeeruddin S M, Rothlisberger U, Graetzel M 2016 *Nat. Commun.* **7** 10334
- [130] Shi E, Gao Y, Finkenauer B P, Akriti, Coffey A H, Dou L 2018 *Chem. Soc. Rev.* **47** 6046
- [131] Mosconi E, de Angelis F 2016 *ACS Energy Lett.* **1** 182
- [132] Eperon G E, Stranks S D, Menelaou C, Johnston M B, Herz L M, Snaith H J 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 982
- [133] Pang S, Hu H, Zhang J, Lü S, Yu Y, Wei F, Qin T, Xu H, Liu Z, Cui G 2014 *Chem. Mater.* **26** 1485
- [134] Lan C, Zhao S, Luo J, Fan P 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 24339
- [135] Zhou W, Zhao Y, Zhou X, Fu R, Li Q, Zhao Y, Liu K, Yu D, Zhao Q 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 4122
- [136] Li Z, Yang M, Park J S, Wei S H, Berry J J, Zhu K 2016 *Chem. Mater.* **28** 284
- [137] Binek A, Hanusch F C, Docampo P, Bein T 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 1249
- [138] Liao Y, Liu H, Zhou W, Yang D, Shang Y, Shi Z, Li B, Jiang X, Zhang L, Quan L N, Quintero-Bermudez R, Sutherland B R, Mi Q, Sargent E H, Ning Z 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 6693
- [139] Jackson P, Wuerz R, Hariskos D, Lotter E, Witte W, Powalla M 2016 *Phys. Status Solidi-R.* **10** 583
- [140] Chirila A, Reinhard P, Pianezzi F, Bloesch P, Uhl A R, Fella C, Kranz L, Keller D, Gretener C, Hagendorfer H, Jaeger D, Erni R, Nishiwaki S, Buecheler S, Tiwari A N 2013 *Nat. Mater.* **12** 1107
- [141] Bu T, Liu X, Zhou Y, Yi J, Huang X, Luo L, Xiao J, Ku Z, Peng Y, Huang F, Cheng Y B, Zhong J 2017 *Energy Environ. Sci.* **10** 2509
- [142] Nam J K, Chai S U, Cha W, Choi Y J, Kim W, Jung M S, Kwon J, Kim D, Park J H 2017 *Nano Lett.* **17** 2028
- [143] Liu X, Zhang Y, Shi L, Liu Z, Huang J, Yun J S, Zeng Y, Pu A, Sun K, Hameiri Z, Stride J A, Seidel J, Green M A, Hao X 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1800138
- [144] Wang P, Wang J, Zhang X, Wang H, Cui X, Yuan S, Lu H, Tu L, Zhan Y, Zheng L 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 15853
- [145] Li Y, Duan J, Yuan H, Zhao Y, He B, Tang Q 2018 *Solar. Rrl.* **2** 1800164
- [146] Tsai H, Nie W, Blancon J C, Stoumpos C C, Asadpour R, Harutyunyan B, Neukirch A J, Verduzco R, Crochet J J, Tretiak S, Pedesseau L, Even J, Alam M A, Gupta G, Lou J, Ajayan P M, Bedzyk M J, Kanatzidis M G, Mohite A D 2016 *Nature* **536** 312
- [147] Wang Z, Lin Q, Chmiel F P, Sakai N, Herz L M, Snaith H J 2017 *Nat. Energy* **2** 17135
- [148] Grancini G, Roldán-Carmona C, Zimmermann I, Mosconi E, Lee X, Martineau D, Narbey S, Oswald F, de Angelis F, Graetzel M, Nazeeruddin M K 2017 *Nat. Commun.* **8** 15684
- [149] Chao L, Niu T, Xia Y, Ran X, Chen Y, Huang W 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 1173
- [150] Ye T, Bruno A, Han G, Koh T M, Li J, Jamaludin N F, Soci C, Mhaisalkar S G, Leong W L 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1801654
- [151] Liu H, Zheng H, Xu X X, Zhu L, Alsaedi A, Hayat T, Pan X, Dai S 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 18067

- [152] Koh T M, Shanmugam V, Guo X T, Lim S S, Filonik O, Herzig E M, Müller-Buschbaum P, Swamy V, Chien S T, Mhaisalkar S G, Mathews N 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 2122–2128
- [153] Lin Y, Bai Y, Fang Y, Wang Q, Deng Y, Huang J 2017 *ACS Energy Lett.* **2** 1571
- [154] Xiao X, Dai J, Fang Y, Zhao J, Zheng X, Tang S, Rudd P N, Zeng X C, Huang J 2018 *ACS Energy Lett.* **3** 684
- [155] Song J, Li J, Li X, Xu L, Dong Y, Zeng H 2015 *Adv. Mater.* **27** 7162
- [156] Wang N, Cheng L, Ge R, Zhang S, Miao Y, Zou W, Yi C, Sun Y, Cao Y, Yang R 2016 *Nat. Photon.* **10** 699
- [157] Shang Q, Wang Y, Zhong Y, Mi Y, Qin L, Zhao Y, Qiu X, Liu X, Zhang Q 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 4431
- [158] Zou W, Li R, Zhang S, Liu Y, Wang N, Cao Y, Miao Y, Xu M, Guo Q, Di D, Zhang L, Yi C, Gao F, Friend R H, Wang J, Huang W 2018 *Nat. Commun.* **9** 608
- [159] Yang X, Zhang X, Deng J, Chu Z, Jiang Q, Meng J, Wang P, Zhang L, Yin Z, You J 2018 *Nat. Commun.* **9** 570
- [160] Yan J, Qiu W, Wu G, Heremans P, Chen H 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 11063
- [161] Zhang X, Munir R, Xu Z, Liu Y, Tsai H, Nie W, Li J, Niu T, Smilgies D M, Kanatzidis M G, Mohite A D, Zhao K, Amassian A, Liu S F 2018 *Adv. Mater.* **30** e1707166
- [162] Liu G, Zheng H, Xu X, Xu S, Zhang X, Pan X, Dai S 2019 *Adv. Funct. Mater.* 1807565
- [163] Zheng H, Liu G, Zhu L, Ye J, Zhang X, Alsaedi A, Hayat T, Pan X, Dai S 2018 *Adv. Energy. Mater.* **8** 1800051
- [164] Cho Y, Soufiani A M, Yun J S, Kim J, Lee D S, Seidel J, Deng X, Green M A, Huang S, Ho-Baillie A W Y 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1703392
- [165] Li M H, Yeh H H, Chiang Y H, Jeng U S, Su C J, Shiu H W, Hsu Y J, Kosugi N, Ohgashi T, Chen Y A, Shen P S, Chen P, Guo T F 2018 *Adv. Mater.* **30** e1801401
- [166] Wang F, Jiang X, Chen H, Shang Y, Liu H, Wei J, Zhou W, He H, Liu W, Ning Z 2018 *Joule* **2** 2732
- [167] Peng W, Yin J, Ho K T, Ouellette O, de Bastiani M, Murali B, El Tall O, Shen C, Miao X, Pan J, Alarousu E, He J H, Ooi B S, Mohammed O F, Sargent E, Bakr O M 2017 *Nano Lett.* **17** 4759
- [168] Liu M, Johnston M B, Snaith H J 2013 *Nature* **501** 395

SPECIAL TOPIC—Perovskite optoelectronic devices and physics

Recent progress of ion migration in organometal
halide perovskite*

Wang Ji-Fei¹⁾²⁾ Lin Dong-Xu¹⁾ Yuan Yong-Bo^{1)†}

1) (*Hunan Key Laboratory of Super Microstructure and Ultrafast Process, School of Physics and Electronics,
Central South University, Changsha 410083, China*)

2) (*School of Physics and Electronic Sciences, Hunan Institute of Science and Technology, Yueyang 414006, China*)

(Received 1 June 2019; revised manuscript received 28 June 2019)

Abstract

In recent years, metal halide perovskite solar cells have attracted widespread attention due to their unique technological superiority. Remarkable progress of device performance has been achieved in last few years. The certified efficiency has reached 24.2%, which is close to the efficiency of the commercial crystalline silicon solar cells. Halide perovskite is a kind of semiconductor and ionic conductor material, which not only has the ability to transfer charges, but also exhibits the phenomenon of ion migration under an external electric field. Ion migration can directly change the local chemical ratio of perovskite crystals, and can also greatly affect the electrical properties of materials and the working mechanisms of corresponding devices. In this review, the formation mechanism, basic characteristics and effects of ion migration on the working mechanism of the device (such as giant switchable photovoltaic phenomenon, current hysteresis, etc.) are summarized, and then some recent advances in the suppression of ion migration are introduced. Since there exist still many doubts about ion migration in perovskite materials, it is very important to understand the phenomenon of ion migration in perovskite materials in order to promote the development and application of perovskite solar cells.

Keywords: perovskite, solar cells, ion migration, hysteresis, stability

PACS: 88.40.H-, 85.60.-q, 73.50.Pz, 72.40.+w

DOI: [10.7498/aps.68.20190853](https://doi.org/10.7498/aps.68.20190853)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51673218).

† Corresponding author. E-mail: yuanyb@csu.edu.cn