

专题: 缺陷与掺杂对物性的调控

# 钙钛矿太阳能电池材料缺陷对器件性能与稳定性的影响\*

王静<sup>1)</sup> 高姗<sup>1)</sup> 段香梅<sup>1)†</sup> 尹万健<sup>2)‡</sup>

1) (宁波大学物理科学与技术学院, 宁波 315211)

2) (苏州大学能源学院, 能源与材料创新研究院, 苏州 215006)

(2023 年 10 月 10 日收到; 2023 年 12 月 11 日收到修改稿)

基于钙钛矿太阳能电池材料独特的光电特性, 特别是光电转换效率在初期短时间内的快速提升, 使其成为当前光伏领域中最富吸引力的光吸收材料之一. 然而, 近年来转换效率的增长步入缓慢阶段, 同时材料的长期稳定性也成为商业化应用的关键挑战, 这些问题背后的物理机制与材料缺陷密切相关. 为进一步提高电池效率和结构稳定性, 必须深刻理解和精准地掌握这些缺陷的特性. 本文全面回顾了钙钛矿材料中各类缺陷对光伏性能和稳定性的影响, 包括传统刚性模型缺陷、非常规性缺陷、复合型缺陷、离子迁移和缺陷对载流子寿命的影响, 论述了缺陷与材料结构稳定性之间的紧密关联性, 并对未来关于缺陷的研究方向进行了展望.

**关键词:** 钙钛矿太阳能电池, 缺陷, 非辐射复合, 稳定性**PACS:** 31.15.es, 63.20.dk, 72.20.Jv, 78.56.-a**DOI:** 10.7498/aps.73.20231631

## 1 引言

有机-无机杂化钙钛矿光吸收材料被视为是当前最富有潜力的光伏材料之一, 因为具有可调节的能隙<sup>[1]</sup>、高吸光系数<sup>[2]</sup>、强缺陷容忍性<sup>[2-4]</sup>、长载流子扩散长度<sup>[5-7]</sup>和长载流子寿命<sup>[8]</sup>等优异的物理特性. 正是这些因素的综合作用, 促使卤化铅钙钛矿的光电转换效率经历了一段前所未有的快速发展时期, 即从 2009 年的 3.8% 迅猛地提升至 2019 年的 24% 以上, 已超越了多晶硅 Si (23.3%)、碲化镉 CdTe (22.3%) 和铜铟镓硒 Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> (23.6%) 等传统薄膜太阳能电池的记录效率<sup>[9]</sup>.

然而, 近年来钙钛矿电池的效率增长呈现出放缓的趋势 (最新记录效率为 26.1%)<sup>[9]</sup>, 即在过去的 4 年内仅增加了约 2%. 同时, 材料的稳定性尚未达

到商业化应用所需的标准, 与采用低成本制备的钙钛矿薄膜产生的高密度缺陷有关. 研究已证实, 钙钛矿电池材料中的缺陷是导致非辐射复合和能量耗散的关键要素, 进而制约着器件的性能和结构稳定性<sup>[10-12]</sup>. 因此, 优化器件性能并逐步向 Shockley-Queisser (SQ) 理论极限效率 (33%) 推进<sup>[13]</sup>, 同时提升太阳能电池的长期稳定性, 必须最小化各类缺陷的非辐射复合损失和缺陷浓度.

目前, 尽管借助高分辨率扫描隧道显微镜 (STM) 等先进技术手段, 能够探测出钙钛矿材料中的缺陷, 但实验无法提供原子尺度下关于缺陷的微观信息, 如缺陷的类型、位置以及其电荷态等. 另一方面, 卤化铅钙钛矿是离子晶体结构, 外界电子束照射的探测可能会破坏晶体中固有的结构特征, 进而可能触发产生误导性的结果. 正是这些因素, 深入挖掘杂化钙钛矿缺陷的本质, 理解材料缺

\* 国家自然科学基金 (批准号: 12204256, 12147121) 和宁波市甬江人才工程资助的课题.

† 通信作者. E-mail: duanxiangmei@nbu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: wjyin@suda.edu.cn

陷、器件性能和结构稳定性等内在联系,以为合理化实验结果提供可靠性的指导作用,这主要依托于高精度且不依赖任何经验参数的第一性原理计算来实现.此外,深能级缺陷被视为有效的载流子复合中心,主要是基于 Shockley-Read-Hall(SRH)模型得出的<sup>[14,15]</sup>.需要说明是,传统的 SRH 模型是没有将电子-声子耦合效应被包含在内的,但该效应却在非辐射复合过程中起着不可忽视的地位<sup>[16]</sup>,意味着涉及到缺陷的俘获截面积和复合寿命并非源自第一性原理计算,而是通过实验的测量所获得的.然而,在实际测量中各种外界因素是多变性,必将对评价某种缺陷是否成为有效的非辐射复合中心带来了困难,以及对接下来精准地优化器件性能也变得更加复杂.庆幸的是,近几年多种新算法的发展,特别是关于电声耦合效应的理论计算方法的突破,为我们打开了认知半导体材料性能背后机理的窗口,用以评估缺陷体系的载流子寿命,并理解光生载流子的动力学过程.因此,重新审视和理解缺陷的结构、缺陷性质和载流子动力学行为等,对有效地提升钙钛矿太阳能电池的效率和材料稳定性显得至关重要.

本综述首先介绍了杂化钙钛矿太阳能电池材

料的晶体结构和电子结构,以及其光电转变过程的基本原理.其次,探讨了关于缺陷形成能、电荷转变能级、载流子非辐射复合率和俘获截面积的计算方法.接下来,详细论述了钙钛矿材料中刚性缺陷模型的基本特性,并涵盖了多种非常规性的缺陷构型及其性质、复合型缺陷、缺陷(离子)迁移、载流子动力学行为、光浸泡效应,以及缺陷对相变和降解的影响.最后,对未来研究方向进行了展望,以期待为今后理解钙钛矿材料的缺陷与器件性能和稳定性提供有益的指导.

## 2 钙钛矿太阳能电池

### 2.1 钙钛矿的晶体结构

钙钛矿是一种  $\text{CaTiO}_3$  矿物,立方晶体结构( $\alpha$ 相),是由角共享八面体  $\text{BX}_6$  框架组合而成,同时也是对  $\text{ABX}_3$  类化合物的统称,其中  $A$  和  $B$  为阳离子,  $X$  为阴离子,如图 1(a)所示.在每个晶胞单元中,阳离子  $A$  位于八面体所围成的空腔之中.就常见的卤化物钙钛矿而言,  $A$  位为半径较大的一价阳离子,包括有机阳离子如  $\text{MA}^+(\text{CH}_3\text{NH}_3^+)$ ,  $\text{FA}^+$

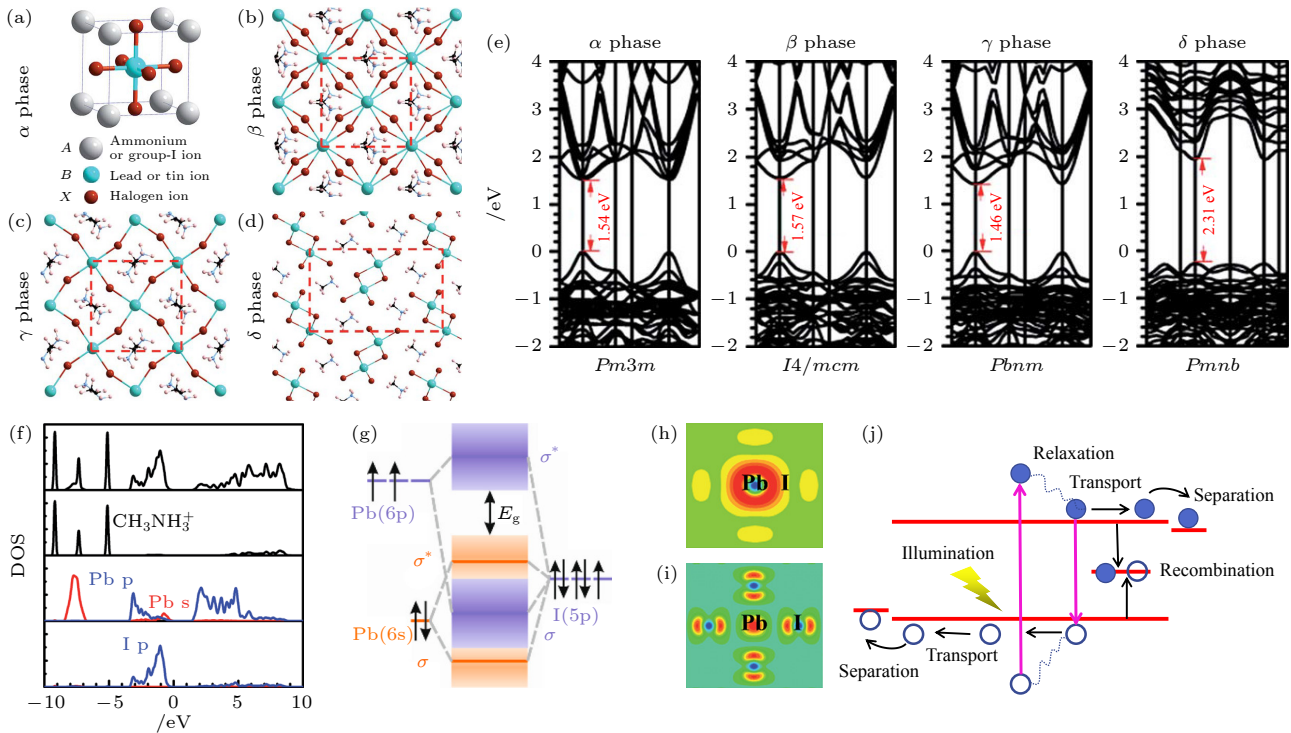


图 1 (a)–(d)  $\text{MAPbI}_3$  的原子结构<sup>[18]</sup>, 其中 (a)  $\alpha$  相, (b)  $\beta$  相, (c)  $\gamma$  相, (d)  $\delta$  相; (e) 四种相体系的能带结构<sup>[18]</sup>; (f) 态密度<sup>[18]</sup>; (g)  $\text{APbI}_3$  结构中带边耦合的简化图<sup>[20]</sup>; (h), (i) CBM 和 VBM 的部分电荷密度图<sup>[9]</sup>; (j) 太阳能电池的光电转换过程

Fig. 1. (a)–(d) Atomic structures of  $\text{MAPbI}_3$ <sup>[18]</sup>; (a)  $\alpha$  phase; (b)  $\beta$  phase; (c)  $\gamma$  phase; (d)  $\delta$  phase. (e) Band structures of the four phase systems<sup>[18]</sup>; (f) density of states<sup>[18]</sup>; (g) simplified depiction of the bonding in  $\text{APbI}_3$ <sup>[20]</sup>; (h), (i) the partial charge density at CBM and VBM, respectively<sup>[9]</sup>; (j) photoelectric conversion process of solar cells.

( $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2^+$ ) 和无机阳离子如  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  等;  $B$  为二价金属阳离子, 通常是以  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  为代表;  $X$  为负一价的卤素离子, 包括  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  以及伪卤素离子  $\text{SCN}^-$  等.

根据离子的等价态替换原理, 任何具备一价的有机阳离子都可作为  $A$  位. 然而,  $A$  位是否能稳定八面体钙钛矿的晶体结构, 就需要采用容忍因子来衡量<sup>[17]</sup>. 容忍因子  $t$  被描述为  $t = (R_A + R_X) / \sqrt{2}(R_B + R_X)$ , 其中,  $R_A$ ,  $R_B$  和  $R_X$  分别是  $A$ ,  $B$  和  $X$  位各自的离子半径. 为了维持钙钛矿立方结构的对称性和稳定性,  $t$  应满足接近于 1 的要求. 研究表明, 如果  $t$  介于 0.8 至 1 范围内, 意味着角共享的钙钛矿结构是能够形成的, 一旦  $t$  处在该范围的较低区域, 体现出较小的  $A$  阳离子是不足以支撑起  $\text{BX}_6$  八面体框架, 从而导致立方相的八面体结构发生扭转. 这是因为只有通过降低结构的对称性, 才能使钙钛矿趋向新的稳定态, 如四方 ( $\beta$  相) 或正交 ( $\gamma$  相) 钙钛矿结构, 分别展示在图 1(b) 和图 1(c) 中. 当  $t < 0.8$  时, 更小半径的  $A$  离子是不能通过八面体的扭转来维持三维 (3D) 钙钛矿的整体骨架, 最终诱发部分  $B-X$  键被打破, 转化为非钙钛矿结构的  $\delta$  相, 如图 1(d). 正是这一因素, 很好地阐释了有机无机杂化钙钛矿  $\text{MAPbI}_3$  ( $t = 0.91$ ) 要比全无机  $\text{CsPbI}_3$  (0.78) 更具有优异的结构稳定性的原因之一<sup>[18]</sup>.

## 2.2 钙钛矿的电子结构

Yin 等<sup>[18]</sup> 使用 GGA 泛函计算了  $\text{MAPbI}_3$  中四种相体系 ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  和  $\delta$ ) 的能带结构<sup>[19]</sup>, 结果展现在图 1(e) 中, 均属于直接能隙材料. 为了解带边电子态的贡献情况, 以  $\alpha$  立方相钙钛矿为代表分析了分波态密度 (图 1(f))、导带底 (CBM, 图 1(h)) 和价带顶 (VBM, 图 1(i)) 的电荷分布, 计算结果表明带边的 CBM 主要由  $\text{Pb}$  6p 态贡献, VBM 是  $\text{Pb}$  6s 和  $\text{I}$  5p 轨道进行杂化所构成的反键态, 见图 1(g) 图<sup>[3,18,20]</sup>. 其次, 从能带图可以发现  $\alpha$ - $\text{MAPbI}_3$  的 CBM 是三重简并度, 归因于该结构拥有非常高的空间对称性 ( $O_h$  点群). 然而对  $\beta$ ,  $\gamma$  和  $\delta$  相来说, 却表现出单重简并度, 是因为这些体系的八面体骨架发生了一定程度上的扭曲, 降低了结构空间对称性, 导致 CBM 从三重态转变为单重态<sup>[21]</sup>. 最后, 与黑相 ( $\alpha$ ,  $\beta$  和  $\gamma$ ) 钙钛矿不同的是,  $\delta$ - $\text{MAPbI}_3$  的 VBM 色散强度显著变差, 其根源在于  $\delta$  相中  $\text{Pb-I-Pb}$  角度的大幅度变小, 弱化了  $\text{Pb}$  6s 与  $\text{I}$  5p 轨

道之间的杂化强度.

## 2.3 太阳能电池的光电转换原理

图 1(j) 详细展示了太阳能电池器件中光能向电能有序转换的物理过程, 这一过程涉及到光吸收、电子-空穴分离、电子和空穴的输运、电子-空穴的复合, 以及电荷转移过程等环节.

对太阳能电池中的光吸收材料而言, 当吸收的光子能量大于半导体材料的能隙 ( $h\nu > E_g$ ) 时, 使价带中被激发的电子跃迁至导带, 同时对应价带产生相应数量的空穴, 标志着光生载流子的生成. 然而, 被激发至高能的电子和空穴将与晶格不断发生碰撞和散射, 导致热电子和热空穴能量逐渐耗散, 最终分别弛豫至低能的 CBM 和 VBM 处.

在内置电场驱动下, 分离后的电子和空穴通过扩散与输运过程, 分别被负极和正极所收集, 从而为外部电路不断持续的电流, 这一过程是太阳能电池实现光电转换的关键步骤. 然而, 如果光生载流子未能获得有效收集, 将不可避免地经历复合过程, 其中包含 SRH 复合、表界面复合以及俄歇复合等, 这些过程被归类为非辐射复合. 在本文中, 特别关注 SRH 复合和表界面复合, 因为它们是对钙钛矿光伏性能产生负面影响的关键和主导因素, 这与材料的缺陷密切相关. 因此, 深入了解光生载流子的动力学行为, 尤其是在复合过程中的表现, 对光伏材料缺陷的理解以及器件性能的优化具有重要的指导意义. 基于此基础的认知, 可以通过精细调控材料的结构和后处理方法, 以实现最小化缺陷密度和提高光生载流子的有效收集率, 从而改善太阳能电池的性能和长期稳定性.

## 3 钙钛矿材料的本征缺陷

在实际中, 钙钛矿太阳能电池材料的合成、晶体生长和器件制备过程都不可避免地产生各种缺陷 (本文重点讨论的是点缺陷), 主要受该材料本身固有的离子晶体特性所决定的. 另一方面, 在加热处理条件下, 离子扩散或晶格的重新排列也可能会促使缺陷的形成. 此外, 制备钙钛矿薄膜以及组装成太阳能电池的过程中, 涉及到各种复杂的处理环节, 比如溶液处理、沉淀、退火等, 这些都有可能引入缺陷.

卤化铅钙钛矿缺陷可分为三种类型: 空位缺陷、间隙缺陷和反位缺陷, 如图 2<sup>[22]</sup> 所示. 其中, 空



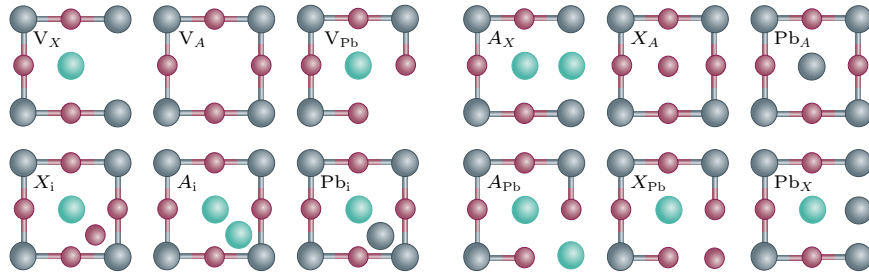


图 2 卤化铅钙钛矿电池材料中的 12 种本征缺陷<sup>[22]</sup>.  $V_M$  表示  $M$  空位,  $M_i$  表示  $M$  间隙,  $M_N$  表示被  $M$  取代的  $N$  位, 其中  $M$  和  $N$  表示  $APbX_3$  中的离子

Fig. 2. The 12 types of intrinsic point defects in metal halide perovskites<sup>[22]</sup>.  $V_M$  denotes a  $M$  vacancy,  $M_i$  denotes a  $M$  interstation and  $M_N$  represents the  $N$  replaced by  $M$ , where  $M$  and  $N$  represent ions in  $APbX_3$ .

位缺陷指的是晶体中某个位置上的离子缺失所产生的空位, 可以是阳离子空位 ( $V_A$ ,  $V_{Pb}$ ), 也可以是阴离子空位 ( $V_X$ ). 间隙缺陷是指某处的间隙位置被离子所占据, 可形成阳离子间隙 ( $A_i$ ,  $Pb_i$ ) 或阴离子间隙 ( $X_i$ ). 反位缺陷描述的是  $A$ ,  $Pb$  和  $X$  位中两两离子间的位置发生互换, 如  $A_X$ ,  $X_A$ ,  $Pb_A$  等. 这些缺陷直接影响着钙钛矿材料的光电性能和稳定性.

## 4 缺陷相关的计算方法

本文中, 与缺陷相关的计算方法, 主要包括缺陷的形成能、电荷转变能级、载流子寿命和缺陷俘获面积等.

### 4.1 计算缺陷形成能

缺陷形成能是用于描述钙钛矿材料中点缺陷形成难易程度的重要物理参数. 定量计算该参数能够深入评判缺陷在材料中的浓度和分布情况, 并揭示不同条件下缺陷形成的机理和动力学过程. 通过计算缺陷的形成能, 能够为实验优化钙钛矿材料的合成和处理条件提供理论指导, 以实现降低缺陷的产生率和数量, 从而提高材料的光电转换效率和稳定性. 因此, 缺陷形成能的精准计算在钙钛矿电池材料的研究和应用中具有重要的科学意义和工程价值.

对电荷量为  $q$  的缺陷  $\alpha$  而言, 它的形成能  $\Delta H(\alpha, q)$  通过如下的表达式来计算<sup>[23]</sup>:

$$\Delta H(\alpha, q) = E(\alpha, q) - E_{\text{host}} + \sum_i n_i u_i + q(E_F + E_{\text{VBM}} + \Delta V), \quad (1)$$

其中  $E(\alpha, q)$  是电荷量为  $q$  的缺陷  $\alpha$  的超胞总能量;  $E_{\text{host}}$  为完美超胞的总能量. 变量  $n_i$  和  $u_i$  分别表示在形成缺陷时从系统中移除/增加的元素  $i$  的数量

和相应的化学势. 最后一项描述的是缺陷与体系中背景电荷交换相关的能量, 比如对于带负电荷的缺陷, 反映的是电子从系统费米能级转移到缺陷上的相关能量. 由此可知, 带电缺陷的形成能取决于系统的费米能 ( $E_F$ ), 其取值范围从 VBM 到 CBM 之内, 并以完美超胞中的 VBM 为参考点, 即 VBM 能级位置对应的是费米能级  $E_F = 0$ .  $E_{\text{VBM}}$  是完美超胞中 VBM 的能级, 而修正项  $\Delta V$  的引入以确保含有缺陷的超晶胞与宿主体系电势相一致.

基于 (1) 式得知, 缺陷形成能是晶格元素的化学势  $u_i$  和系统费米能级  $E_F$  的函数. 假设固定各元素的化学势, 缺陷形成能与费米能级呈现出线性关系, 它的斜率表示缺陷的电荷量. 根据分析缺陷形成能与费米能级的关系, 可以预测稳定的缺陷类型, 进而获取相应的缺陷浓度  $C(\alpha, q)$ , 其表达式可描写为  $C(\alpha, q) = N_s \exp(-\Delta H(\alpha, q)/\kappa_B T)$ , 其中  $N_s$  是点缺陷在超胞中的浓度,  $T$  是绝对温度,  $\kappa_B$  是玻尔兹曼常数<sup>[24]</sup>.

### 4.2 计算电荷转变能级

依据 (1) 式可知, 同一缺陷  $\alpha$  在不同电荷态 ( $q$  和  $q'$ ) 下展现出不同的缺陷形成能, 但其交点描述的是两种电荷态的形成能相等 ( $\Delta H(\alpha, q) = \Delta H(\alpha, q')$ ) 时缺陷价态发生改变的位置, 所对应的费米能级通常被称为缺陷的电荷转变能级  $\varepsilon(q/q')$ , 有时又被称为热力学电离能级, 数学表达式为

$$\varepsilon(q/q') = [\Delta H(\alpha, q) - \Delta H(\alpha, q')]/(q' - q). \quad (2)$$

能够反映缺陷捕获或释放电子的能力.

根据 SRH 理论, 电荷转变能级相对于带边的位置, 将直接决定着缺陷是否作为光生载流子的复合中心. 因此, 识别和理解钙钛矿电池材料的本征缺陷性质对器件性能的优化显得尤为重要. 通常,

把距离带边  $10 \kappa_B T$  范围内的电荷转变能级定义为浅能级俘获态, 而大于  $10 \kappa_B T$  被认为是深能级俘获态 [25]. 对载流子而言, 前者主要影响载流子的迁移, 后者的缺陷态会加剧对电子和空穴的捕获并发生电子-空穴的复合, 严重制约了光电转化效率和器件性能.

### 4.3 计算激发态下的载流子寿命

为了探究钙钛矿电池材料激发状态下的载流子动态行为, 可以采用含时密度泛函理论 (TD-DFT) 和非绝热分子动力学 (NA-MD) 等计算方法. 这些方法已有相对成熟的程序包, 例如 Akimov 和 Prezhdo 等 [26,27] 开发的 PYXAID, Zhao 课题组 [28] 开发的 Hefei-NAMD、以及 Meng 团队 [29,30] 开发的 TDAP 等, 用于模拟和分析钙钛矿材料中缺陷辅助电荷的分离、捕获以及重组动力学等相关过程.

通常, 整个计算过程大体分为以下环节 [31]: 1) 对优化后的晶体结构, 运用标准 NVT 系综执行 2—3 ps 的分子动力学 (MD) 模拟, 并结合 Andersen 恒温器使体系的温度维持在 300 K, 然后通过 NVE 系综以获取 3—5 ps 的 MD 轨迹. 2) 基于上一步的 MD 轨迹, 采用 DFT 计算每一步长 (1 fs) 电子结构的演化, 获取所关注两个电子态之间的跃迁矩阵、电声耦合强度等关键信息. 3) 执行 NAMD 模拟, 根据  $p(t) = \exp(-t/\tau)$  关系式对数据进行指数拟合, 以获取激发态的载流子寿命.

### 4.4 计算载流子的俘获截面积

载流子俘获截面积是材料学与电子学中一个重要的参数, 是用来反映材料中的空穴或电子被缺陷捕获的概率, 通常采用单位面积内 ( $\text{cm}^2$ ) 的捕获电子/空穴的数量来表示. 如果载流子俘获截面越大, 意味着缺陷对载流子的俘获能力就越强, 势必导致载流子寿命变短, 对电池的电学性质带来负面影响. 为了获得可靠且量化的载流子俘获截面, 首先需要计算所关注的相关态之间的非辐射复合概率, 采用下面的表达式进行描述 [32,33],

$$W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_m \sum_n p(i, m) \times \left| \sum_k \langle \psi_f | \frac{\partial H}{\partial Q_k} | \psi_i \rangle \langle \chi_n | Q_k | \chi_m \rangle \right|^2 \times \delta(\Delta E + E_m - E_n), \quad (3)$$

其中角标  $i$  和  $f$  分别代表的是初始的电子态 (即捕获载流子之前) 和最终的电子态 (捕获载流子之后),  $m$  和  $n$  分别为初始和最终声子态; 标记  $k$  为整个声子模;  $\Delta E$  是初态与末态的电子能量差,  $E_m$  和  $E_n$  分别是初态和末态的声子能量;  $p(i, m)$  表示系统处于初始声子状态的概率;  $\langle \psi_f | \frac{\partial H}{\partial Q_k} | \psi_i \rangle$  代表电子-声子耦合矩阵元,  $\langle \chi_n | Q_k | \chi_m \rangle$  为晶格转变矩阵元.

载流子俘获率 ( $B$ ) 通过  $B = W_{fi} V$  公式得到 [32], 其中  $V$  是所研究超胞的体积. 载流子俘获截面 ( $\sigma$ ) 被定义为  $\sigma = B / \sqrt{3k_B T / m^*}$ , 从表达式可知  $\sigma$  的大小取决于环境温度 ( $T$ ) 以及载流子有效质量 ( $m^*$ ).

## 5 钙钛矿材料的缺陷属性

经实验研究发现, 钙钛矿电池材料的体相缺陷在尺寸和数量上似乎微不足道 [34], 但它们却对材料的物理性能和稳定性产生巨大影响, 甚至直接决定着其应用方向. 因此, 深入研究钙钛矿材料中的本征缺陷具有重要的意义, 有必要加强对这些缺陷的理论认知, 以便更好地理解它们对材料性能影响的微观机理, 有助于凝练出强针对性的方案以实现优化材料的性能和稳定性.

### 5.1 刚性缺陷的基本特性

Yin 等 [3] 计算了  $\alpha$ -MAPbI<sub>3</sub> 热力学平衡生长条件下的化学势, 如图 3(a) 所示, 其中狭长的红色区域揭示了唯有严格地控制材料的生长条件才能实现所需的钙钛矿相, 否则会产生杂质相的 MAI 和 PbI<sub>2</sub>.

探究化学势对钙钛矿缺陷形成能的影响, 选取了三种代表性的生长条件: A, B 和 C 点 (图 3(a)), 分别对应富 I/贫 Pb、中等、以及贫 I/富 Pb 的合成环境. 它们对应的缺陷形成能随费米能级的变化关系分别展示在图 3(b)—(d) 中, 从中观察到当 MAPbI<sub>3</sub> 生长条件从 A 点经过 B 点再过渡到 C 点时, 其导电性是从优异的 p 型 (费米能级的钉扎位置接近 VBM) 连续调整为优异的 n 型 (接近 CBM), 彰显出钙钛矿缺陷性质的可调性 [3], 该行为也得到了实验的证实 [36].

还计算了 MAPbI<sub>3</sub> 中本征缺陷的电荷转变能级 (图 3(e)) [2,3], 因为这些转变能级的深浅程度反

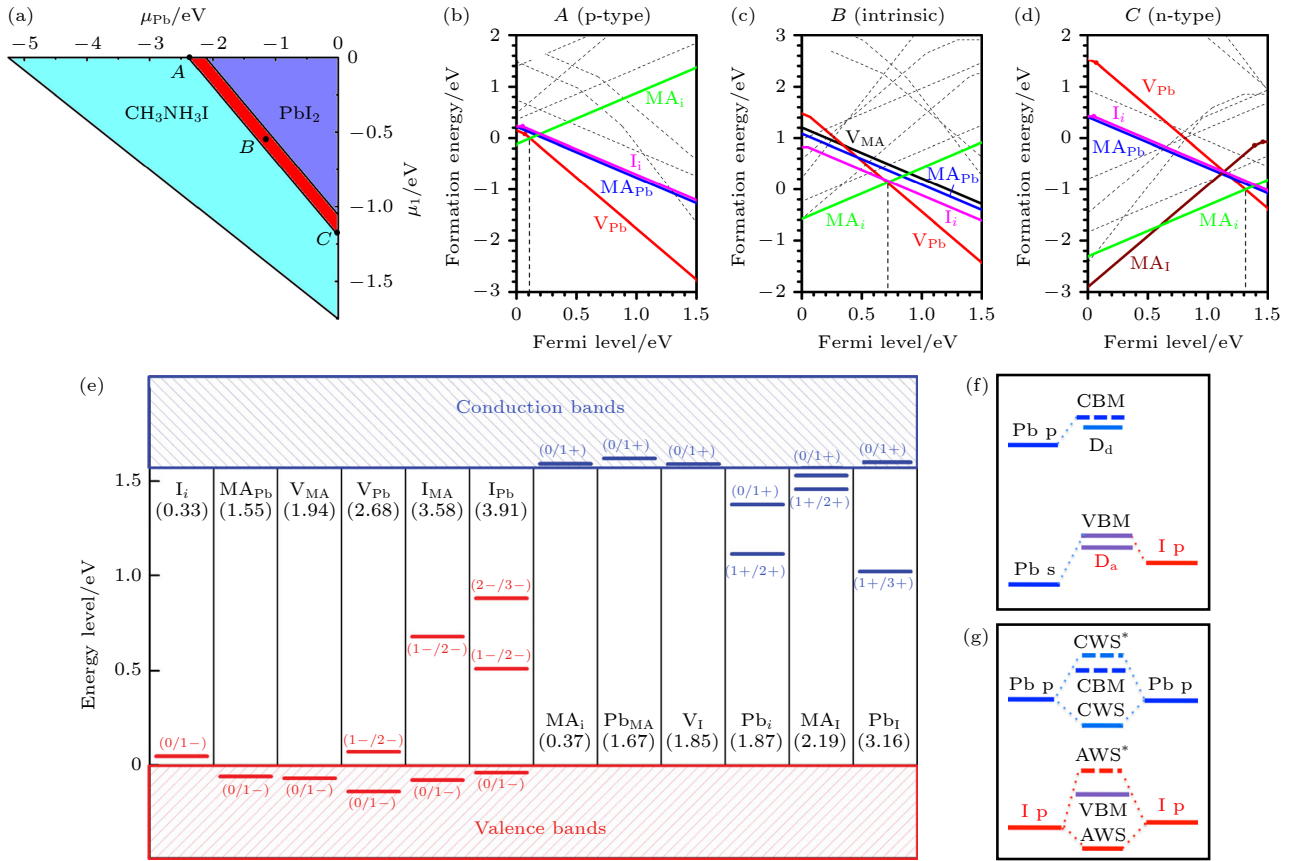


图 3 (a) 计算 MAPbI<sub>3</sub> 材料在平衡生长下的热力学范围<sup>[3]</sup>; (b)–(d) 对应的是图 (a) 中三个化学势 (*A*, *B* 和 *C* 点) 的缺陷形成能<sup>[3]</sup>; (e) 本征缺陷的电荷转变能级<sup>[2]</sup>; (f), (g) 分别描述的是由阴/阳离子空位和阳离子-阳离子/阴离子-阴离子的错位键所形成缺陷态的示意图<sup>[35]</sup>

Fig. 3. (a) Calculate the thermodynamics range of MAPbI<sub>3</sub> under the equilibrium growth<sup>[3]</sup>; (b)–(d) are respectively the defect formation energies under the three chemical potentials (*A*, *B* and *C* points) in panel (a)<sup>[3]</sup>; (e) charge transition energy levels of intrinsic defects<sup>[2]</sup>; (f), (g) the schematic diagrams of defect states caused by negative/cation vacancy and cation-cation/anion-anion wrong bonds, respectively<sup>[35]</sup>.

映着缺陷捕获或释放电子/空穴的能力, 用于评价缺陷的电学特性. 研究发现所有的空位缺陷、多数间隙与反位缺陷均表现出相当浅的转变能级, 位于带边 0.05 eV 的范围内. 这一独特的缺陷特性与 MAPbI<sub>3</sub> 本体的电子结构密切相关, 以碘空位  $V_I$  为例, 其缺陷态主要来自于空位碘离子周围的未饱和的 Pb (即 Pb 悬挂键), 因此缺陷能级局域在 Pb p 和 CBM 能级之间. 因 Pb p 和 CBM 之间的能级差很小, 使得  $V_I$  的缺陷态接近 CBM, 成为了浅施主缺陷态 ( $D_d$ ), 如图 3(f) 所示. 同理,  $V_{Pb}$  的缺陷态是作为浅受主能级 ( $D_a$ )<sup>[35]</sup>. 对于深能级的缺陷, 主要包括  $I_{MA}$ ,  $I_{Pb}$ ,  $Pb_i$  和  $Pb_I$ . 除  $Pb_i$  外, 这些反位缺陷的缺陷态源自于阳离子-阳离子或阴离子-阴离子之间的错位键, 是由 Pb p-Pb p 或 I p-I p 杂化所产生的深能级缺陷态, 如图 3(g) 所示. 然而, 对  $Pb_i$  来说, 其深缺陷能级归因于间隙 Pb

的 p 轨道的晶体场分裂, 诱导  $p_z$  轨道能级下降<sup>[35]</sup>.

结合图 3(b)–(d), 能够发现钙钛矿的浅能级缺陷拥有较低的缺陷形成能 (见彩色粗实线), 意味着它们可能成为材料合成中的主导型缺陷. 相比之下, 加剧光生载流子复合的深能级缺陷, 却表现出相对较高的缺陷形成能 (见灰色虚线). 正是这一特殊的缺陷特性, 为钙钛矿太阳能电池材料带来了与生俱来的“高缺陷容忍性”, 同时也阐释了其高光电转换效率背后的主要原因.

## 5.2 非常规的缺陷构型及其性质

相对于传统的强共价性光伏材料, 卤化物钙钛矿是一种软晶格结构的材料. 内部的子晶格是通过离子间的弱相互作用所形成的, 这种脆弱的晶格结构容易受到各种因素的影响, 引起其光伏性能发生显著的改变.



目前 DFT 计算发现, 钙钛矿材料中的部分缺陷表现出反常的行为特征, 与传统的刚性模型缺陷的结论有所不同. 例如, Agiorgousis 等<sup>[37]</sup> 研究发现,  $\beta$  相  $\text{MAPbI}_3$  中的  $V_I$ ,  $\text{Pb}_i$ ,  $\text{Pb}_{\text{MA}}$  和  $\text{I}_{\text{MA}}$  在特定电荷态下, 通过形成新共价键如 Pb-dimer 和 I-trimer 来增益缺陷构型的稳定性, 从而改变材料原有的缺陷性质. 缺陷性质的变化归因于新的强共价键会导致在能隙内产生较深的缺陷态, 与图 3(f) 结论相吻合. 另外, 缺陷总能的降低会使电荷转变能级从带边附近移至能隙的深处 (图 4(a)—(c)), 成为有效的载流子复合中心. 进一步的研究阐明了这种异常的  $V_I$  可看作为  $DX$  中心, 是因电子占据所获得的能量大于晶格畸变所消耗的能量, 见图 4(d)<sup>[38]</sup>. Meggiolaro 与 De Angelis<sup>[39]</sup> 也观察到  $I_i$  和  $V_{\text{Pb}}$  的缺陷构型随电荷态的变化会发生改变 (图 4(e)). 依据电荷转变能级的数据, 可以看出  $I_i$  和  $V_{\text{Pb}}$  从起初被视为浅能级缺陷, 最终演化为深能级缺陷. Buin 等<sup>[29]</sup> 研究了不同生长条件对钙钛矿缺陷形成能的影响, 发现  $\text{Pb}_i^0$  ( $I$  替换  $\text{Pb}$  离子) 有两种可能的缺陷构型 (图 4(f)), 揭示了它在富碘条件下容易产生由  $\text{Pb}_i$  提供高缺陷密度 (大于  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) 的深能级电子俘获态 (见图 4(g)), 成为了载流子扩散长度和光伏性能变差的关键性缺陷. 近期, Zhang 等<sup>[40]</sup> 另辟新径研究了  $\text{MAPbI}_3$  中两种氢空位缺陷 ( $V_{\text{H}}$ ), 发现  $V_{\text{H}}(\text{N})$  和  $V_{\text{H}}(\text{C})$  的转变能级均位于能隙深处, 同时在贫氢环境下表现出较低的缺陷形成能 (图 4(h)). 模拟室温下的  $V_{\text{H}}$  总捕获系数, 分别是  $0.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  和  $0.8 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , 前者的结果远高于常见的碘间隙 ( $0.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ), 意味着在  $\text{MAPbI}_3$  中即使存在微量的  $V_{\text{H}}(\text{N})$ , 也能引起大量的载流子非辐射复合.

考虑到杂化泛函的高计算成本, 对超胞体系的缺陷结构进行优化时, 往往采用的是半局域泛函 (如 PBE). 这是因为 PBE 泛函能够以较低的计算成本快速地实现结构优化, 并提供可靠的结果. 然而, 该方法在处理缺陷的电荷分布时展现出高度的非局域化, 这势必对局域缺陷构型产生影响, 尤其是离子型钙钛矿. Meggiolaro 等<sup>[39]</sup> 使用三种泛函方法包括 PBE, PBE-SOC 和 HSE06-SOC, 分别对  $I_i$  和  $V_I$  的局域缺陷构型及其稳定性展开研究, 结果见图 5(a). 从图 5(a) 可看出对  $I_i^0$  而言, PBE 和 PBE-SOC 预测缺陷构型的稳定性与  $I_i^-$  基本相同, 但 HSE06-SOC 表明小间距的缺陷构型 ( $I_i$  和

$I_2$  间距:  $3.26 \text{ \AA}$ ) 要比对应的大间距 (约  $3.8 \text{ \AA}$ ) 更稳定, 这归因于杂化泛函使缺陷的电荷更局域分布, 从而趋向更稳定的构型. 类似的缺陷行为在  $V_I$  中同样具备. PBE 表明  $V_I^-$  的 Pb-dimer 比非 dimer 结构更稳定, 与 Agiorgousis 等<sup>[37]</sup> 的结论相吻合. 一旦将 SOC 考虑到 PBE 和 HSE06 泛函中, Pb-dimer 不再是稳态的缺陷构型 (图 5(a) 底部), 意味着它可以自发性或克服一定的能垒, 转变为刚性模型的  $V_I$ , 从而改变缺陷的电子结构和材料性能. 除此之外, Kang<sup>[41]</sup> 讨论了全无机  $\text{CsPbBr}_3$  中  $V_{\text{Br}}$ , 发现 SOC 同样影响着缺陷构型和电子结构, 特别是  $V_{\text{Br}}^-$  (这里未展示), 并基于 MD 分析了  $V_{\text{Br}}^0$  带边附近的能级和 Pb-Pb 距离随时间的演化过程 (见图 5(b)), 阐明 SOC 效应对钙钛矿的缺陷构型及其性质的重要性.

### 5.3 复合型缺陷

上述的钙钛矿缺陷通常是在 0 K 环境下进行计算模拟, 近似被视为是刚性体系, 然后研究相应的缺陷结构、缺陷性质, 并分析对光伏性能的影响等. 近期, 我们通过分子动力学模拟发现, 钙钛矿  $\text{MAPbI}_3$  中的部分刚性模型缺陷并不是稳定的, 它们能够在外界的热驱动下转变为更加稳定的缺陷构型状态.

这里以  $\text{I}_{\text{Pb}}$  为例, 刚性构型与电子结构分别展示在图 5(c) 和图 5(d) 中, PDOS 表明无论何种电荷态在能隙内均存在显著的缺陷态, 与早期的理论结果一致, 再次例证了刚性模型的  $\text{I}_{\text{Pb}}$  是有害缺陷. 不同于 0 K 的稳态构型, 室温 (300 K) 下的 MD 模拟揭示了刚性缺陷  $\text{I}_{\text{Pb}}$  依据电荷态可转变为能量更低的 TI 或 BI 结构 (图 5(c)), 从而影响着缺陷性质和器件性能<sup>[42]</sup>. 如果它为 +1, 0 或 -1 时,  $\text{I}_{\text{Pb}}$  是 TI 构型, 与图 4(f) 相吻合, 被视作是由两种简单的缺陷 ( $V_{\text{Pb}}$  与 trimer- $I_i$ ) 组合而成的. 这类缺陷的电子结构如图 5(e) 的左侧所示, 清晰地观察到在能隙内有很强的局域缺陷态 (源自于 I-I 错位键), 与  $\text{I}_{\text{MA}}$  相类似 (图 4(b)). 当  $\text{I}_{\text{Pb}}$  为 -2 和 -3 价时, 即为 BI, 认为是由  $V_{\text{Pb}}$  与桥位  $I_i$  所构成的复合缺陷, 也得到了 Buin 等<sup>[43]</sup> 计算缺陷结合能的支持 (缺陷结合能越正表明越易分解, 见表 1, 这里的  $\text{Pb}_i$  表示用  $I$  替换  $\text{Pb}$  离子). 因桥位的  $I_i$  分别与邻近的两个铅离子成键, 使其并未形成强的 I-I 错位键, 因此  $\text{I}_{\text{Pb}}^{-2}$  和  $\text{I}_{\text{Pb}}^{-3}$  演化为良性缺陷, 得到了图 5(e)

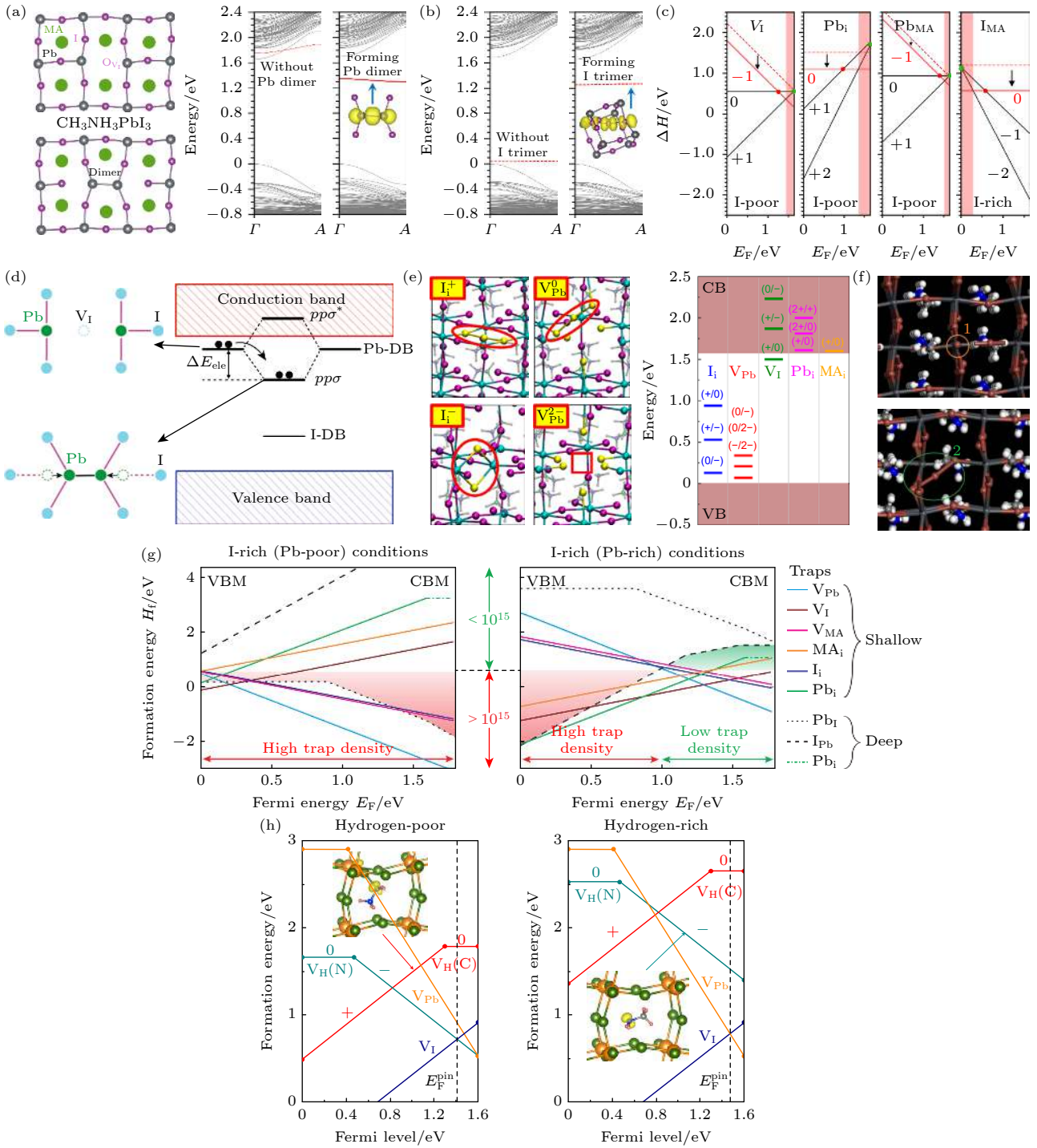


图 4 (a) V<sub>I</sub> 形成 Pb-dimer 前后的局域缺陷构型及其能带结构的变化<sup>[37]</sup>; (b) I<sub>MA</sub> 形成 I-trimer 构型前后能带结构的变化, 插图表示缺陷态的局域电荷密度图<sup>[37]</sup>; (c) 计算 V<sub>I</sub>, Pb<sub>i</sub>, Pb<sub>MA</sub> 和 I<sub>MA</sub> 在不同电荷态下的缺陷形成能随费米能级的变化<sup>[37]</sup>; (d) V<sub>I</sub> 形成深能级缺陷态的机理示意图<sup>[38]</sup>; (e) 可能稳定的 I<sub>i</sub> 和 V<sub>Pb</sub> 缺陷结构, 以及电荷转变能级<sup>[39]</sup>; (f) 反位缺陷 Pb<sub>I</sub> 两种可能的缺陷构型, 即面内桥位 (顶图) 和面间桥位 (底图)<sup>[25]</sup>; (g)  $\beta$ -MAPbI<sub>3</sub> 中的关键缺陷形成能和单位体积内的缺陷浓度<sup>[25]</sup>; (h) 分别计算在贫氢和富氢环境下, V<sub>H</sub>(N) 和 V<sub>H</sub>(C) 的形成能随费米能级的变化<sup>[40]</sup>

Fig. 4. (a) Local defect configurations and band structures change before and after the formation of a Pb-dimer for V<sub>I</sub><sup>[37]</sup>; (b) the band structures change before and after the formation of a I-trimer for I<sub>MA</sub>, where the illustrations indicate the local charge density of the defect state<sup>[37]</sup>; (c) calculate the defect formation energy of V<sub>I</sub>, Pb<sub>i</sub>, Pb<sub>MA</sub> and I<sub>MA</sub> with Fermi level in different charge states<sup>[37]</sup>; (d) schematic diagram of the mechanism of V<sub>I</sub> forming deep-level defect states<sup>[38]</sup>; (e) potentially stable I<sub>i</sub> and V<sub>Pb</sub> defect structures, as well as the charge transition levels<sup>[39]</sup>; (f) there are two possible defect configurations of Pb<sub>I</sub>: in-plane bridge (top) and interplane bridge (bottom)<sup>[25]</sup>; (g) formation energies and volume densities of key defects in  $\beta$ -MAPbI<sub>3</sub><sup>[25]</sup>; (h) the formation energy of V<sub>H</sub>(N) and V<sub>H</sub>(C) with Fermi level under hydrogen-poor and -rich conditions, respectively<sup>[40]</sup>.



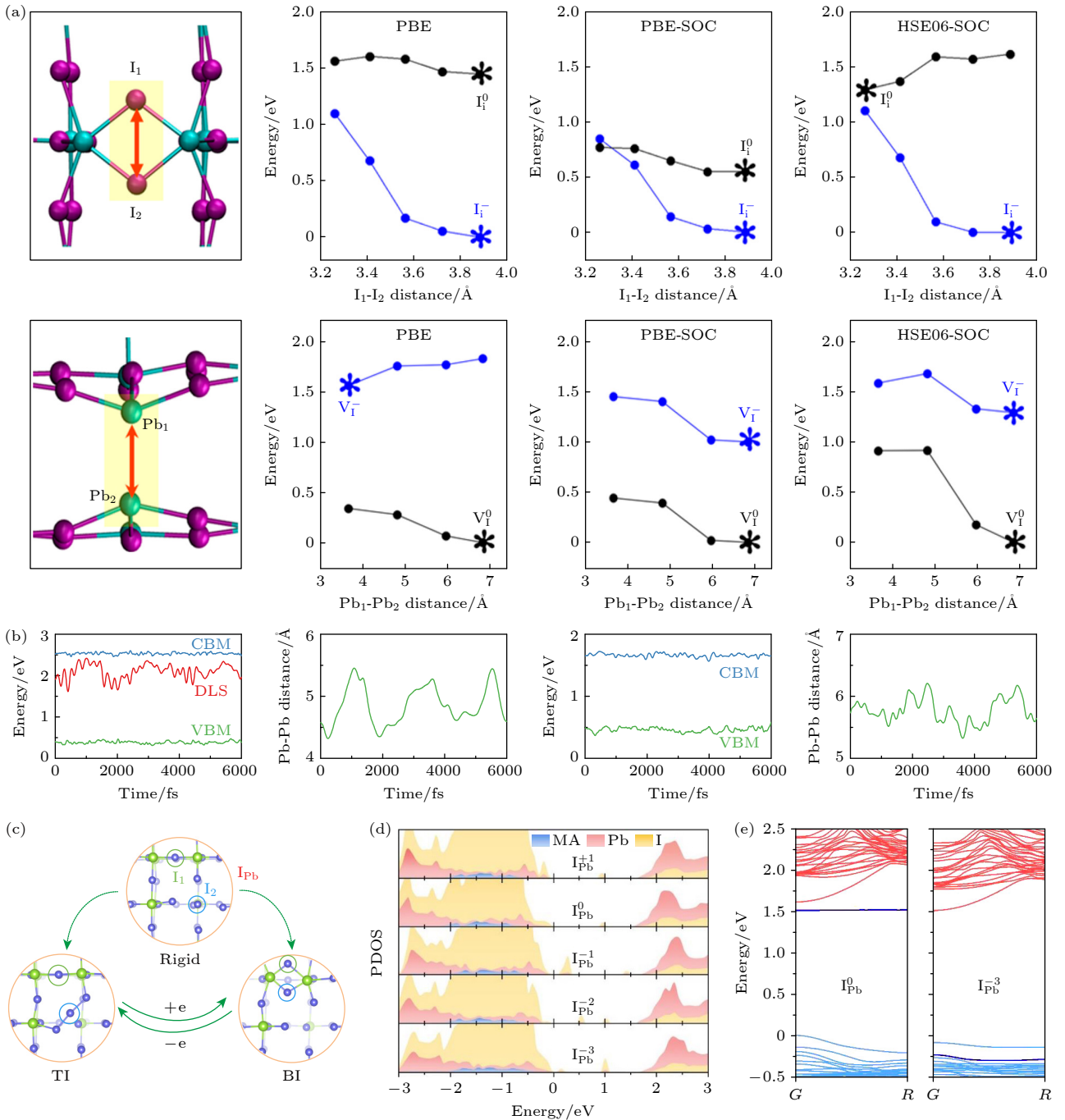


图 5 (a) 不同泛函对  $I_1$  和  $Pb_1$  的缺陷构型和能量的影响<sup>[39]</sup>; (b) PBE 和 PBE-SOC 对带边能级 (包括 VBM, CBM 和局域缺陷态 DLS) 和  $V_{Br}^0$  附近 Pb-Pb 距离的影响<sup>[41]</sup>; (c)  $I_{Pb}$  的局域缺陷构型 (刚性、BI 和 TI 模型), 以及得失电子时之间的转换过程<sup>[42]</sup>; (d) 刚性模型  $I_{Pb}$  缺陷的 PDOS 图<sup>[42]</sup>; (e) 稳态缺陷 ( $I_{Pb}^0$  和  $I_{Pb}^{-3}$ ) 的电子结构<sup>[42]</sup>

Fig. 5. (a) Influence of different functional on defect configurations and energies of  $I_1$  and  $Pb_1$ <sup>[39]</sup>; (b) the influence of PBE and PBE-SOC on the energy levels (including VBM, CBM and defect-localized state DLS) and Pb-Pb distance near  $V_{Br}^0$ <sup>[41]</sup>; (c) the local defect configuration of  $I_{Pb}$  (rigid, BI and TI models) and their transitions via electron gains and losses<sup>[42]</sup>; (d) projected density of states (PDOS) for the rigid model defect  $I_{Pb}$ <sup>[42]</sup>; (e) electronic structures of the steady-state defects ( $I_{Pb}^0$  and  $I_{Pb}^{-3}$ )<sup>[42]</sup>.

右侧的电子结构证实. 除此之外, 类似复合型的缺陷如表 1 所列.

根据前面的探讨, 我们了解到, 尽管反位缺陷  $I_{Pb}$  和  $Pb_1$  可以分解为两种较为简单的缺陷, 但并

不意味着在  $MAPbI_3$  材料的合成过程中不会产生这种刚性缺陷. 然而, 实际情况中缺陷的产生条件主要与相应的缺陷形成能大小密切相关. 只不过一旦这种刚性缺陷形成之后, 可以通过热退火或光

浸泡等其他途径来获得能量, 以克服离子的扩散能垒, 从而促使缺陷分解并转化成为复合缺陷.

表 1  $\beta$ -MAPbI<sub>3</sub> 钙钛矿中复合缺陷的缺陷结合能<sup>[43]</sup>  
Table 1. Defect binding energies for the defect complexes in  $\beta$ -MAPbI<sub>3</sub><sup>[43]</sup>.

Defect complex	Decomposition	Binding energy/eV
Pb <sub>i</sub> <sup>0</sup>	V <sub>Pb</sub> <sup>0</sup> + I <sub>i</sub> <sup>0</sup>	-0.850
	V <sub>Pb</sub> <sup>-1</sup> + I <sub>i</sub> <sup>+1</sup>	-0.170
Pb <sub>i</sub> <sup>-2</sup>	V <sub>Pb</sub> <sup>-1</sup> + I <sub>i</sub> <sup>-1</sup>	0.850
	V <sub>Pb</sub> <sup>-2</sup> + I <sub>i</sub> <sup>0</sup>	0.930
Pb <sub>i</sub> <sup>-3</sup>	V <sub>Pb</sub> <sup>-2</sup> + I <sub>i</sub> <sup>-1</sup>	2.390
I <sub>Pb</sub> <sup>0</sup>	V <sub>I</sub> <sup>0</sup> + Pb <sub>i</sub> <sup>0</sup>	-0.360
I <sub>Pb</sub> <sup>+1</sup>	V <sub>I</sub> <sup>+1</sup> + Pb <sub>i</sub> <sup>0</sup>	0.190

## 5.4 缺陷迁移

钙钛矿太阳能电池的性能问题一直备受关注, 其中  $J$ - $V$  曲线的迟滞现象是研究的热点课题之一. 迄今为止, 迟滞效应的起源被广泛认为与缺陷迁移 (实际是离子迁移) 有关. 为更深入性地了解缺陷迁移对钙钛矿电池性能的影响, 众多研究团队已经使用密度泛函理论方法进行了探索与讨论. 值得注意的是, 尽管不同的研究团队计算出缺陷的活化能参差不齐, 但得到的结论是一致的, 均反映出在钙钛矿 MAPbI<sub>3</sub> 中 I<sup>-</sup> 离子要比其他离子更易迁移. 例如, Eames 等<sup>[44]</sup> 依据图 6(a) 中的离子迁移路径分别计算了 I<sup>-</sup>, Pb<sup>+2</sup> 和 MA<sup>+</sup> 空位的活化能, 依次为 0.58, 2.31, 0.84 eV. 与此同时, 他们通过实验手段从  $J$ - $V$  迟滞响应中提取离子迁移的动力学数据 (0.60—0.68 eV), 很接近碘空位迁移的理论活化能. 因此, I<sup>-</sup> 被认为是 MAPbI<sub>3</sub> 中主导型的迁移离子. Haruyama 等<sup>[45]</sup> 研究了 V<sub>I</sub> 和 V<sub>MA</sub> 在不同价态时缺陷迁移的活化能 (图 6(b)), 有两点结论: 1) V<sub>I</sub> 具有相对低的迁移活化能; 2) 就同一种缺陷, 无论是何种电荷态, 缺陷的迁移活化能基本是相等的. 这可能归因于迁移实体 (离子) 是相同的, 也得到了 Azpiroz 等<sup>[46]</sup> 计算的支撑, 他们发现 V<sub>I</sub>, V<sub>MA</sub>, V<sub>Pb</sub> 和 I<sub>i</sub> 的迁移活化能分别为 0.08, 0.46, 0.80, 0.08 eV, 扩散路径如图 6(c) 所示. 其中, 对相同迁移实体的碘离子而言, V<sub>I</sub> 和 I<sub>i</sub> 的活化能同样是相等的. 注意的是, 这里的 I<sup>-</sup> 活化能虽然很低 (0.08 eV), 但他们并没有将迟滞效应归结于 I<sup>-</sup> 迁移, 是因为在一定的偏压作用下, I<sup>-</sup> 仅需 1  $\mu$ s

可实现穿过 MAPbI<sub>3</sub> 薄膜. 如此快的迁移速率, 使得无法阐明钙钛矿在短时间内 (0.01—100 s) 所发生的迟滞现象, 为此他们将钙钛矿材料的迟滞问题归结于 V<sub>MA</sub> 或 V<sub>Pb</sub> 缺陷.

在工作条件下, 光照作用诱导电池内部形成电场  $E_{ph}$ , 电场方向从 ETL 指向 HTL (图 6(d)).  $E_{ph}$  作用引起 I<sup>-</sup> 和 MA<sup>+</sup> 分别向 HTL 和 ETL 移动 (图 6(e)), 不断积聚在界面处进而形成内部电场  $E_{int}$ , 方向与  $E_{ph}$  恰好相反. 这种内部电场会阻碍载流子有效的传输与收集, 影响光伏器件的性能. 除此之外, 缺陷/离子的迁移也调控钙钛矿电池材料的光电流方向 (图 6(f) 和 6(g))<sup>[46]</sup>.

## 5.5 载流子动力学行为

靠近导带和价带的浅能级缺陷态, 主要影响着自由电荷的输运/移动. 相反, 深能级缺陷态, 通常因电子态的强局域性, 使其对光生电子和空穴的捕获能力显著加强. 与此同时, 这些缺陷态也具备强烈的电荷束缚性, 又很大程度上阻碍电子和空穴再次被激发到带边, 从而增加了在缺陷态上发生非辐射复合的概率. 此过程的分析是基于 SRH 理论, 从定性角度来评估缺陷态对光生载流子的影响程度, 根本原因在于 SRH 框架中尚未考虑到电子-声子之间的耦合相互作用.

近年来, 多种新算法对半导体材料中的电声耦合进行了深入研究, 并提供了新的见解与思路, 有助于深层挖掘实验现象背后的微观机制、理解光生载流子的动力学行为, 以及定量评价缺陷对器件性能的影响. Zhang 等<sup>[47]</sup> 运用第一性原理方法, 研究 I<sub>i</sub> 缺陷的载流子捕获过程及其非辐射复合系数 (图 7(a)), 发现 I<sub>i</sub><sup>+</sup> 缺陷捕获电子在整个载流子复合中起着关键性的调控作用, 导致室温下的缺陷总捕获系数为  $0.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , 非辐射复合系数为  $10^7 \text{ s}^{-1}$ , 与实验报道的数值相吻合, 揭示了 I<sub>i</sub> 是 MAPbI<sub>3</sub> 薄膜电池中的主要非辐射复合中心. 然而, Li 等<sup>[48]</sup> 发现间隙碘在 VBM 附近引入深能级俘获态, 经 NAMD 模拟表明被缺陷所俘获的空穴与导带的电子间复合速率比带边之间要慢几倍, 该因素使钙钛矿电池的电荷和能量损失降低, 有利于提升器件效率. 同时, Chu 等<sup>[16]</sup> 扩展研究了 5 种缺陷体系的复合动力学, 表明尽管它们的缺陷态分布情况存在着一定的差异性, 但并未观察到这些缺陷态展现出加剧载流子复合的现象, 见图 7(b) 和图 7(c). 其中,

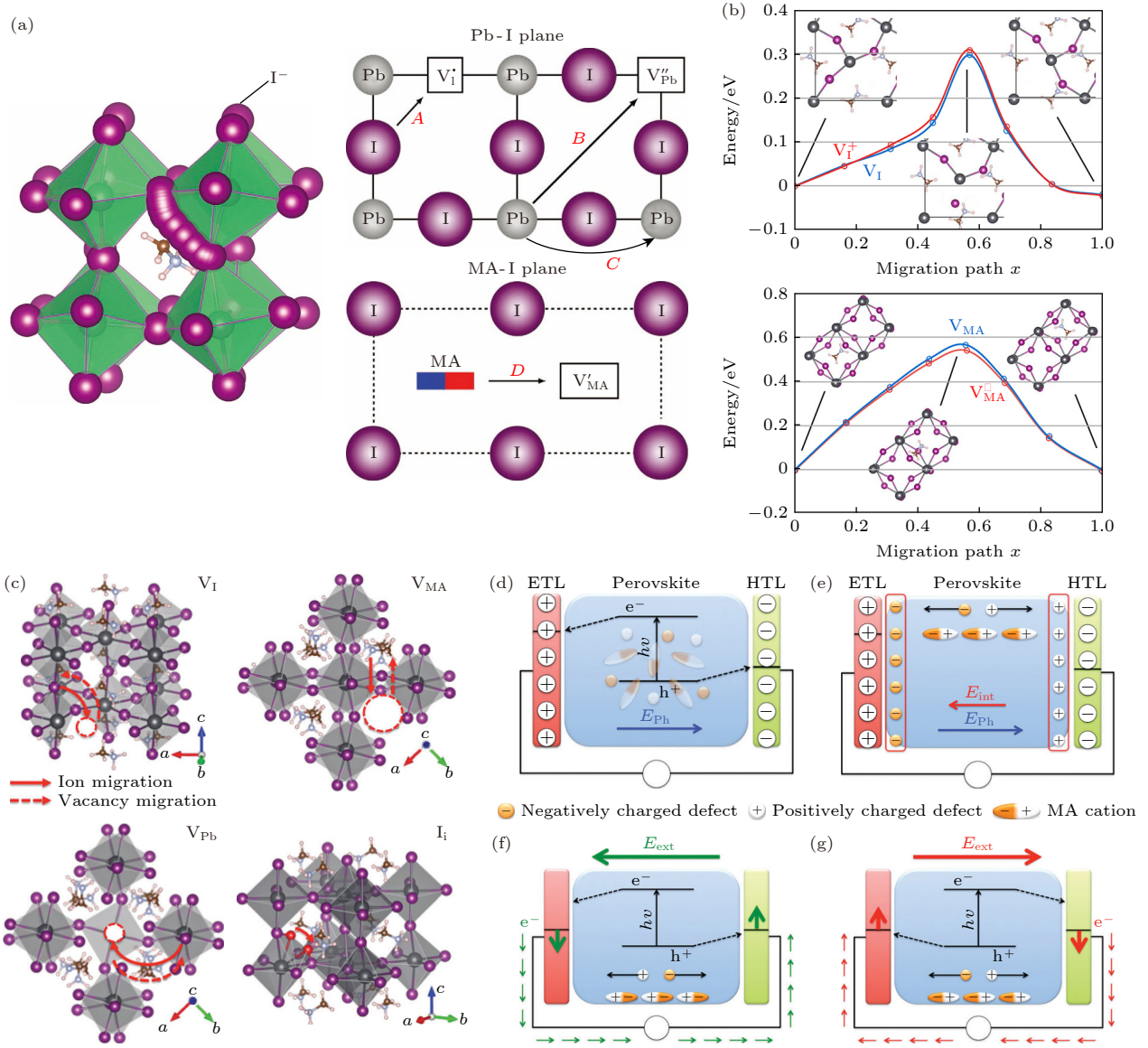


图 6 (a)  $I^-$ ,  $Pb^{+2}$  和  $MA^+$  离子的迁移机理<sup>[44]</sup>; (b)  $V_I$  和  $V_{MA}$  迁移路径的能量分布, 插图显示了 NEB 方法在初始、过渡和最终状态下的结构图像<sup>[45]</sup>; (c) 四种常见缺陷 ( $V_I$ ,  $V_{MA}$ ,  $V_{Pb}$  和  $I_i$ ) 的迁移路径<sup>[46]</sup>; (d)–(g) 概述缺陷迁移及其对钙钛矿电池操作机理的影响<sup>[46]</sup>

Fig. 6. (a) Diffusion mechanism of  $I^-$ ,  $Pb^{+2}$  and  $MA^+$  ions<sup>[44]</sup>; (b) energy profiles of  $V_I$  and  $V_{MA}$  migration path, where the insets show the defect structures of the NEB images at the initial, transition, and final states<sup>[45]</sup>; (c) migration paths of four common defects ( $V_I$ ,  $V_{MA}$ ,  $V_{Pb}$ , and  $I_i$ )<sup>[46]</sup>; (d)–(g) an overview of defect migrations and their impact on the operational mechanisms of perovskite cells<sup>[46]</sup>.

$I_i$  缺陷反而起到抑制电子-空穴的复合, 载流子寿命长达 23 ns, 远高于无缺陷的  $\alpha$ -MAPbI<sub>3</sub> 体系的寿命 (约 11 ns). 另外, He 等<sup>[49]</sup> 认为  $I_i$  对 MAPbI<sub>3</sub> 激发态载流子寿命的正负影响依赖于缺陷的价态. 图 7(d) 展示了原始 MAPbI<sub>3</sub> 与多种价态  $I_i$  的电子-空穴复合过程, 计算数据证实了中性  $I_i$  在 VBM 附近产生明显的深能级缺陷态, 加剧载流子复合 (相比于无缺陷 MAPbI<sub>3</sub> 的载流子寿命缩短了 1.6 倍), 这与 Chu 等<sup>[16]</sup> 的结论存在差异. 对于  $I_i^-$ , 由于消

除能隙内的缺陷态, 载流子寿命被延长了 1.3 倍. 与中性体系不同的是,  $I_i^-$  在 CBM 附近虽然引入电子俘获态, 促使加快了电子的俘获速率, 但他们却发现被复合的电子与价带的空穴之间的复合速率, 要比带边之间的电子-空穴慢, 最终才使激发态的载流子寿命延长了 1.5 倍<sup>[49]</sup>.

此外, Li 等<sup>[32]</sup> 对典型的深能级反位缺陷  $Pb_I$  的载流子俘获截面展开了研究. 在考虑到多个空穴或电子之间的库仑斥力的基础之上, 研究者们专



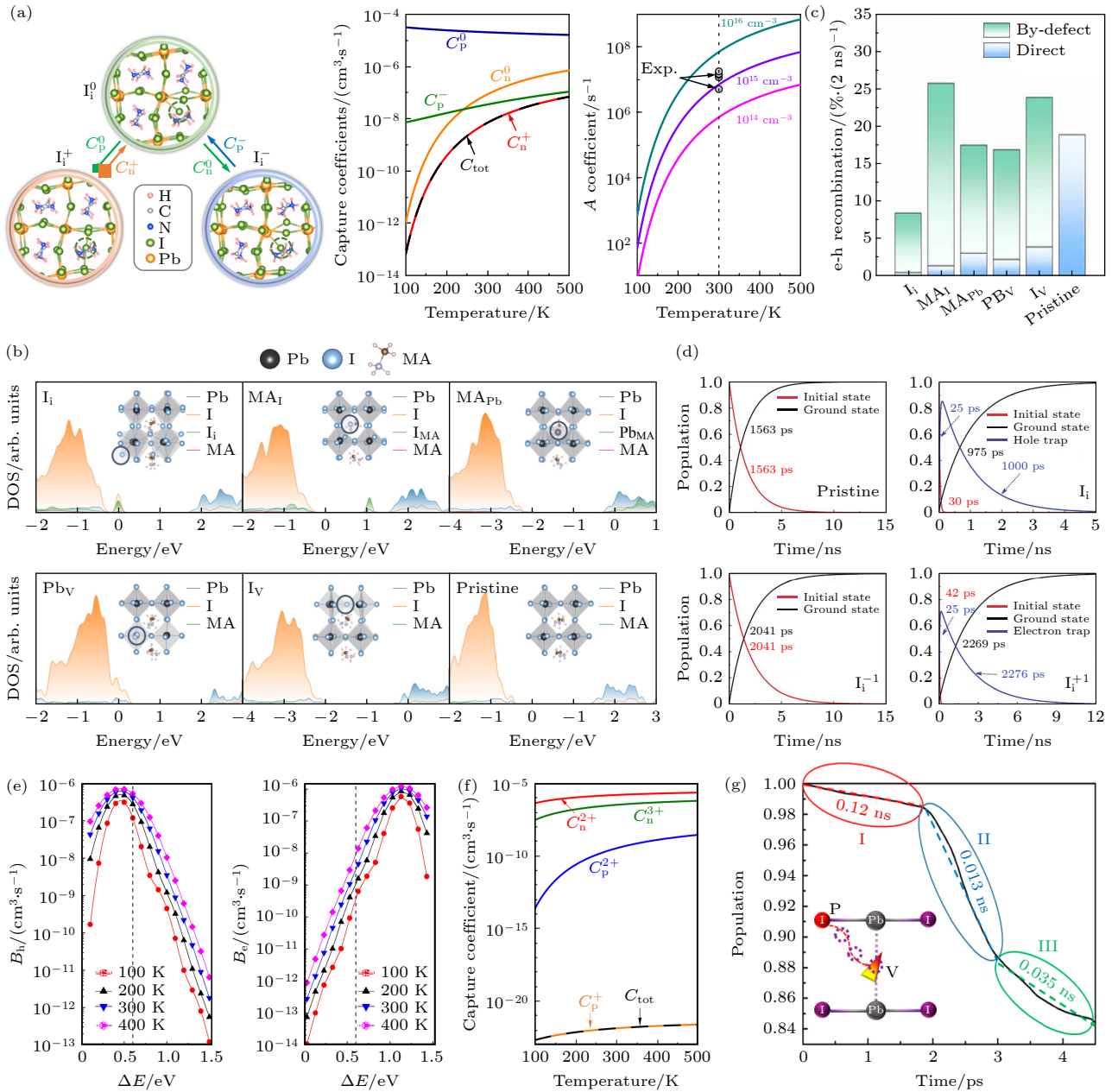


图 7 (a) I<sub>i</sub> 缺陷的局域原子结构, 以及非辐射捕获系数和复合系数  $A$  与温度之间的关系<sup>[47]</sup>; (b), (c) 分别代表不同缺陷和原始 MAPbI<sub>3</sub> 的原子投影 DOS, 以及不同体系在 2 ns 后的电子-空穴复合百分比. 其中, 蓝色和绿色分别表示直接复合与缺陷辅助复合的百分比<sup>[16]</sup>; (d) 不同价态 I<sub>i</sub> 和原始 MAPbI<sub>3</sub> 中电荷捕获与关键态载流子的种群演变过程<sup>[49]</sup>; (e) 在不同温度和转变能级下 Pb<sub>I</sub> 的空穴捕获率 (左) 和电子捕获率 (右)<sup>[32]</sup>; (f) Pb<sub>I</sub> 的非辐射捕获系数随温度的变化<sup>[4]</sup>; (g) 碘离子迁移过程与激发态载流子寿命的联系, 插图为碘离子的迁移路径<sup>[50]</sup>

Fig. 7. (a) Local atomic structures of I<sub>i</sub> defects, and the relationship of the non-radiative capture coefficients and recombination coefficient  $A$  to temperature<sup>[47]</sup>. (b), (c) Atom-projected DOS for different defects and perfect MAPbI<sub>3</sub>, and the electron-hole recombined percentage for different systems after 2 ns. Where, blue and green respectively represent the percentage of the direct recombination and defect assisted recombination<sup>[16]</sup>. (d) Evolution of populations of the key states for the charge trapping and recombination in different charged I<sub>i</sub> and perfect MAPbI<sub>3</sub><sup>[49]</sup>. (e) Dependence of hole capture rate (left) and electron capture rate (right) of Pb<sub>I</sub> on the transition energy level at different temperatures<sup>[32]</sup>. (f) Non-radiative capture coefficients of Pb<sub>I</sub> as a function of temperature<sup>[4]</sup>. (g) Relation between iodine ion migration process and carrier lifetime of excited state, the illustration is the migration path of iodine ion<sup>[50]</sup>.

注于通过转变能级  $\varepsilon(+/-+2)$  来探讨电子或空穴的俘获情况. 根据 4.4 节中的 (3) 式, 在室温下 Pb<sub>I</sub><sup>+</sup> (Pb<sub>I</sub><sup>2+</sup>) 的空穴 (电子) 俘获率为  $B_h = 4.1 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s}$  ( $B_e = 2.8 \times 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$ ), 俘获截面积为  $\sigma_h = 1.8 \times$

$10^{-14} \text{ cm}^2$  ( $\sigma_e = 1.0 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ ), 如图 7(e) 所示. 与传统半导体中的点缺陷相比, 如 Si 中掺杂 In 或 Zn, 这些深能级缺陷的载流子俘获截面分别  $4.0 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$  和  $1.0 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ , 量级上的偏差直接地反映深能级缺陷  $\text{Pb}_\text{I}$  是  $\text{MAPbI}_3$  中有效的载流子复合中心, 主要归因于材料本身有重元素 Pb-I 以及软声子模. 然而, Zhang 等<sup>[4]</sup> 以无机材料  $\text{CsPbI}_3$  为研究载体, 探究了  $\text{Pb}_\text{I}$  和  $\text{I}_\text{Pb}$  的非辐射复合, 如图 7(f) 所示, 结果表明这些缺陷并不是有效的复合中心, 归结于非简谐性抑制了缺陷复合的过程.

在另一方面研究, Tong 等<sup>[50]</sup> 深入探讨了离子迁移与载流子行为之间的相互关系. 研究发现, 碘空位的迁移加速了非辐射复合速率, 缩短了载流子寿命, 如图 7(g) 所示. 这一现象的解释可从以下两方面来说明: 1) 离子迁移引起晶格畸变, 导致电子和空穴在同一空间区域内变得更局域化, 增加了非绝热耦合强度, 从而加剧载流子的复合速率; 2) 离子迁移促使碘空位的缺陷能级从带边转移至能隙内, 进一步形成了载流子复合中心. 这一研究表明在非平衡条件下, 原本是良性缺陷可能转化为有害缺陷. 因此, 为了最大限度地提高钙钛矿太阳能电池材料的光伏性能, 应采取措施加以防止离子/空位发生迁移.

## 5.6 缺陷对光浸泡效应的影响

光浸泡效应是指太阳能电池在受到光照后, 随着时间的推移其光伏性能发生变化的现象. 这种效应在光伏电池中是普遍存在的, 如图 8(a) 所示. 实验数据表明, 许多传统太阳能电池, 包括 Si, CdTe 和  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  等, 在光照后的光伏性能呈现出缓慢的增加或下降趋势. 然而, 钙钛矿光电转换效率在短时间内却经历显著的波动<sup>[42]</sup>. 因此, 深入理解光浸泡效应的机理对优化与提升钙钛矿太阳能电池的性能至关重要.

有机-无机杂化钙钛矿的光浸泡效应的来源是复杂的, 并且是由多种因素共同作用所引起的, 包含离子迁移、电荷俘获、界面电荷积累和极化分子等. Tsai 等<sup>[51]</sup> 研究发现钙钛矿电池的光浸泡效应与持续光照引起的晶格均匀膨胀密切相关 (图 8(b)), 这种膨胀作用能够有效地释放局域晶格的张力, 降低界面处的能垒, 从而达到光提升伏器件的光电转换效率. Wu 等<sup>[52]</sup> 基于无机钙钛矿  $\text{CsPb}(\text{I}_{0.8}\text{Br}_{0.2})_3$  探究了晶格膨胀的起源, 揭示了与热膨胀的相关性, 并通过与温度相关的检测方法论证了光照有

助于激发卤离子的迁移, 实现卤空穴缺陷的钝化. 此外, 伴随着温度的升高, 达到稳态 PL 的时间明显缩短 (图 8(c)). Cai 等<sup>[53]</sup> 基于  $\text{CsPbI}_3$  材料发现光浸泡后效率的增强, 归因于缺陷密度的降低 (如图 8(d)).

光浸泡现象不仅有望改善钙钛矿电池转换效率, 同时也可能会通过光化学反应或内置电场辅助离子迁移, 诱导光电性能发生衰退. Nie 等<sup>[54]</sup> 通过电容测量和时间分辨光致发光光谱技术发现, 钙钛矿电池光伏性能的衰退主要表现为是光电流的缓慢下降, 这一现象的本质在于光照作用引发了在能隙内形成亚稳定的深能级缺陷态. 有趣的是, 他们将电池放置在黑暗环境中不到 1 min, 观察到光电流或光电转换效率快速地恢复至初始状态 (见图 8(e)). Vasilev 等<sup>[55]</sup> 基于多种实验手段分别对有/无掺杂 Cl 离子的  $\text{CsFAPbI}_3$  钙钛矿进行了持续性的光照测试, 图 8(f) 展示了缺陷能级的演变过程, 并比较了缺陷对两类体系的光伏性能与长期稳定性的影响. 实验表明, Cl 离子的掺入能够有效地提升钙钛矿电池材料的光稳定性, 并抑制深能级的反位缺陷和间隙缺陷.

然而, 实验中光浸泡效应现象背后的物理起源上尚不清楚. Nan 等<sup>[56]</sup> 采用第一性原理方法, 研究两种代表性缺陷 ( $V_\text{I}$  和  $V_\text{Pb}$ ) 的光致结构弛豫、逆转过程及其相关的能垒 (图 8(g)), 为光电流的快速退化和缓慢自愈的时间尺度、以及两个过程的竞争跟温度的关联性提供了更为合理的解释. 他们同时预测在其他卤化铅钙钛矿中也能够观察到这种自愈现象, 并且恢复的时间尺度可能更快. 就钙钛矿太阳能电池展现出显著、可逆和双向的光浸泡效应问题, 我们基于三种典型的缺陷如  $\text{I}_\text{Pb}$ ,  $\text{I}_\text{I}$  和  $V_\text{I}$ , 发现这些缺陷均具有两类独特的缺陷状态: 长载流子寿命的浅能级缺陷和短载流子寿命的深能级缺陷. 这一独特的物理属性与材料本体的离子迁移有紧密的联系, 在外界光的作用下, 可实现两种缺陷构型的相互转化. 因平衡条件下的主导缺陷构型 (长或短载流子寿命) 依赖于材料的生长条件. 为此, 以缺陷的光化学、离子迁移和载流子动力学之间的关系, 建立了钙钛矿中双向光浸泡效应的缺陷理论, 如图 8(h) 所示. 此外, 依据这一缺陷理论, 我们提出了潜在的策略来弱化光浸泡效应: 1) 提升晶体的生长质量; 2) 最小化同一缺陷的不同缺陷构型; 3) 增强缺陷构型间转换的活化能, 以实现高性能和长期稳定的钙钛矿电池商业化<sup>[42,57]</sup>.

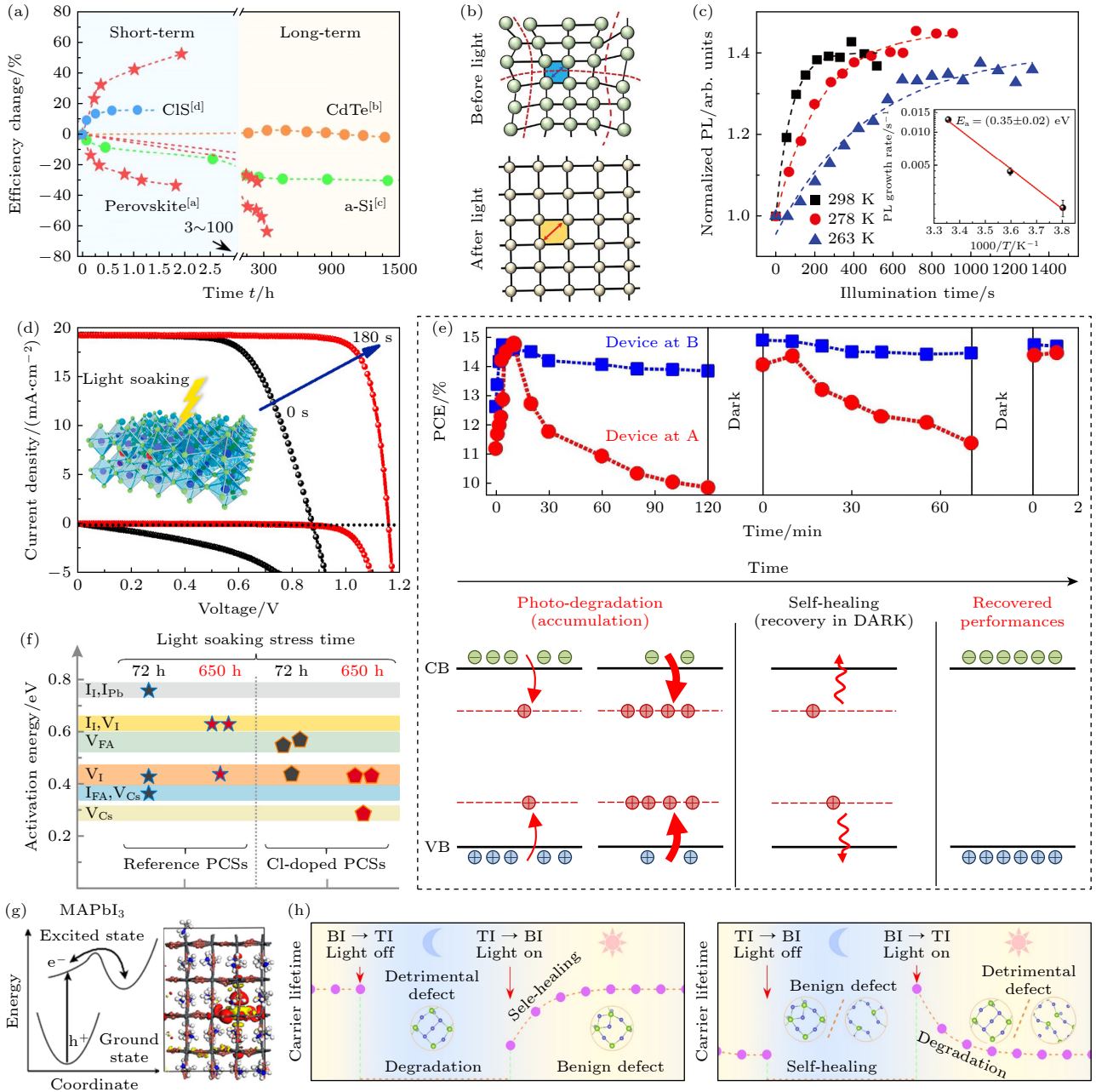


图 8 (a) 传统太阳能电池与钙钛矿在光照下光电性能随时间的变化<sup>[42]</sup>; (b) 光照前 (局域畸变) 和光照后 (晶格膨胀) 晶体结构变化的示意图<sup>[51]</sup>; (c) 在 298, 278 和 263 K 温度下光照时长对器件性能的影响<sup>[52]</sup>; (d) CsPbI<sub>3</sub> 钙钛矿电池在 AM 1.5G 模拟日照下浸泡 0 和 180 s 后的光伏性能<sup>[53]</sup>; (e) 在恒定的 1 个太阳照射下和在黑暗中放置后器件性能随时间的演变, 以及基于能带结构绘制光电流降解和自愈机制的示意图, 包括光降解和积累、黑暗中自愈以及自愈后光照的状态<sup>[54]</sup>; (f) 测量参考 (星形) 与掺 Cl (六边形) 的钙钛矿在光浸泡 72 h 和 650 h 后缺陷活化能的变化<sup>[55]</sup>; (g) MAPbI<sub>3</sub> 的电子基态和最低激发态势能面示意图, 对于激子的电荷密度, 其中电子和空穴分别用红色和黄色表示<sup>[56]</sup>; (h) 两种光浸泡效应: 夜间退化白天恢复和白天退化夜间恢复<sup>[42]</sup>

Fig. 8. (a) Change of photoelectric performance of traditional solar cells and perovskite under light over time<sup>[42]</sup>. (b) Schematic diagram of crystal structure changes before (local distortion) and after (lattice expansion) light<sup>[51]</sup>. (c) Influence of illumination time on device performance at 298, 278 and 263 K<sup>[52]</sup>. (d) Photovoltaic performance of the CsPbI<sub>3</sub> perovskite cells for 0 and 180 s light soaking, measured under the AM 1.5G simulated sun light<sup>[53]</sup>. (e) Evolution of device performance over time under constant 1-sun illumination and after resting the device in dark. Schematic figure of photocurrent degradation and self-healing mechanisms based on the band structures, including photo-degradation and accumulation, during recovery in dark and under illumination after self-healing<sup>[54]</sup>. (f) The change of defect activation energy of reference (start) and Cl-doped (hexagonal) perovskite after light soaking for 72 h and 650 h is measured<sup>[55]</sup>. (g) Sketch of the potential energy surfaces in the electronic ground state and lowest excited state for MAPbI<sub>3</sub>. For the exciton charge density, electrons and holes are shown in red and yellow respectively<sup>[56]</sup>. (h) Two kinds of light soaking effects: degradation during the night and recovery during the day, degradation during the day and recovery during the night<sup>[42]</sup>.



## 5.7 缺陷诱导钙钛矿相变与降解

虽然钙钛矿电池材料具有优异的光电性能,但其长期运行的稳定性在实际应用中并不令人满意.一方面,钙钛矿结构属于离子晶体,这种软晶格容易使其发生相变.基于原子尺度的理论模拟,我们首次探究了无机钙钛矿  $\gamma$ -CsPbI<sub>3</sub> 的相转变过程,发现  $\gamma$ -CsPbI<sub>3</sub> 并不是直接转为非钙钛矿  $\delta$  相,而是需要经历多重相转换环节才能实现相结构的转变<sup>[58]</sup>.另一方面,运用溶液制备方法生产钙钛矿,

不可避免地引起各种缺陷的产生,通常这些缺陷很大程度上会受到外界多种因素(温度、光照和氧气等)以及固有缺陷的问题,加剧了钙钛矿的相变和降解过程.

Ma 等<sup>[59]</sup>研究了 CsPbCl<sub>3</sub> 中两种不同  $V_{Cl}$  浓度对相变的影响.研究结果显示,在室温下高浓度缺陷促进了晶格应力的释放,导致准立方相的形成.相反,低浓度缺陷的体系呈现出正交性与立方相彼此共存的现象(图 9(a)).通过分子动力学模拟发现在高缺陷体系中,随着温度的降低大量远离缺

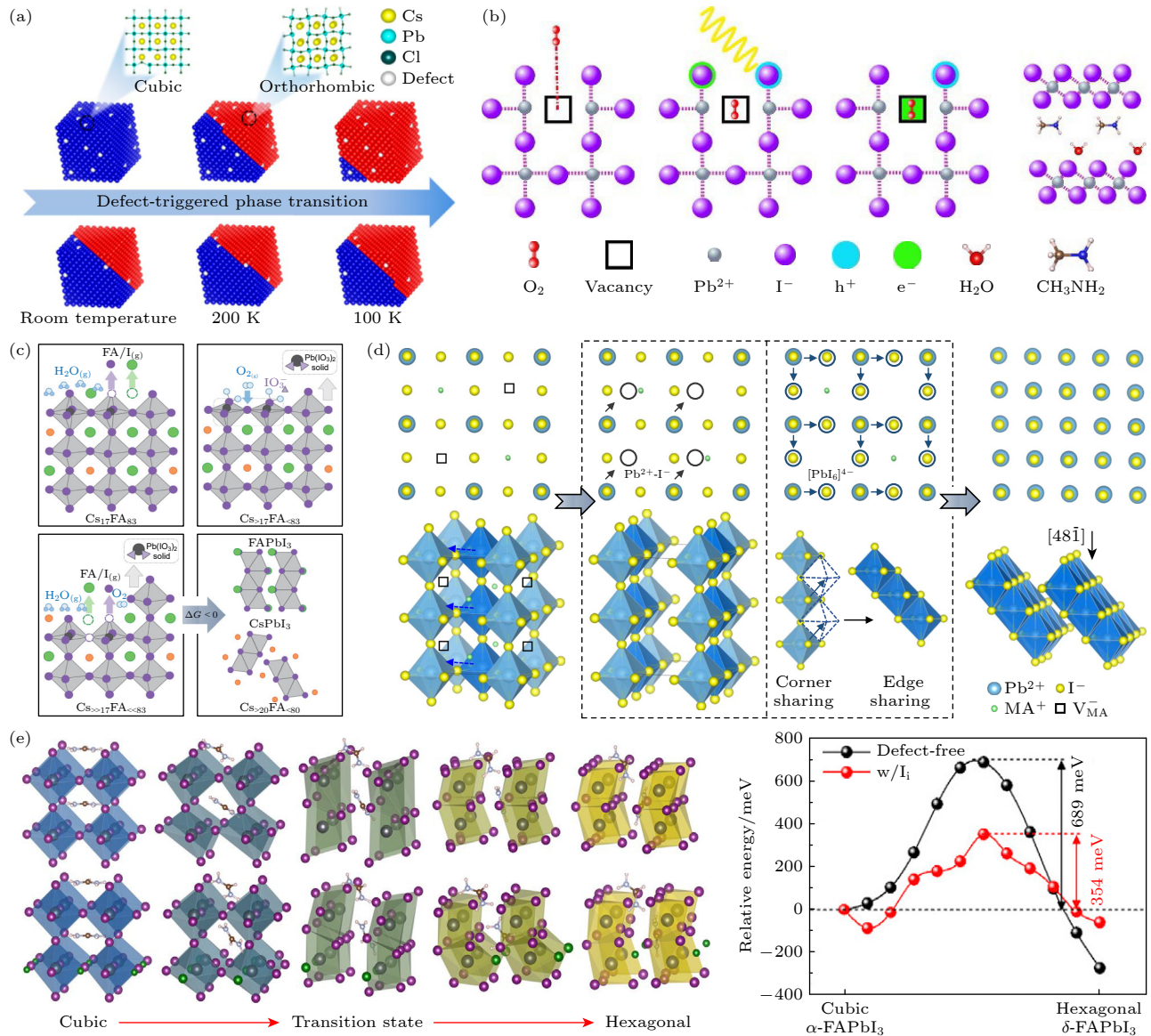


图 9 (a) 温度和  $V_{Cl}$  浓度对 CsPbCl<sub>3</sub> 钙钛矿相变过程的影响<sup>[59]</sup>; (b) 氧气分子诱导钙钛矿 MAPbI<sub>3</sub> 光降解<sup>[60]</sup>; (c) CsFAPbI<sub>3</sub> 暴露于水/空气中钙钛矿的相变与降解过程<sup>[61]</sup>; (d) 钙钛矿中间相结构 (MA<sub>0.5</sub>PbI<sub>3</sub>) 的相分解途径<sup>[62]</sup>; (e) 有/无 I<sub>i</sub> 缺陷时 FAPbI<sub>3</sub> 结构的演化及其能量分布 (从立方相到六方相)<sup>[63]</sup>.

Fig. 9. (a) Effects of temperature and  $V_{Cl}$  concentration on the phase transformation of CsPbCl<sub>3</sub> perovskite<sup>[59]</sup>; (b) photo-degradation of perovskite MAPbI<sub>3</sub> induced by oxygen<sup>[60]</sup>; (c) the phase transition and degradation process of CsFAPbI<sub>3</sub> exposed to water/air<sup>[61]</sup>; (d) the phase decomposition pathway of intermediate phase structure (MA<sub>0.5</sub>PbI<sub>3</sub>)<sup>[62]</sup>; (e) structural evolution and energy profiles of FAPbI<sub>3</sub> phase transition with/without I<sub>i</sub> defects (from cubic phase to hexagonal phase)<sup>[63]</sup>.

陷处的 Pb-Cl-Pb 键角发生了严重的结构畸变, 从而导致晶格快速收缩, 加剧了钙钛矿从立方相向正交相的转变过程. 然而, 对于低缺陷体系, 由于键角扭转程度的减弱, 因此减缓了相转变的速率. Aristidou 等<sup>[60]</sup>通过实验与理论相结合, 对氧气诱导的 MAPbI<sub>3</sub> 降解展开了研究, 发现氧气分子能够在薄膜中快速扩散, 同时在光诱导和 V<sub>I</sub> 缺陷的辅助作用下, 并促使氧分子向超氧离子转变, 加剧阳离子 MA<sup>+</sup> 发生去质子化过程, 导致钙钛矿分解为 PbI<sub>2</sub>、水、甲胺和碘, 如图 9(b) 所示. 同时, 他们提出了采用碘化物实施薄膜钝化, 可实现有效地降低超氧离子的形成, 从而达到增强器件稳定性的效果. 此外, Hidalgo 等<sup>[61]</sup>研究了水和氧两者因素的协同作用导致杂化 CsFAPbI<sub>3</sub> 相变和降解, 揭示了钙钛矿相结构退化过程中关键性的环节 (图 9(c)), 主要包括: 1) 水分子溶解表面 FAI, 产生富 PbI<sub>2</sub> 的局域表面; 2) 氧分子吸附并氧化表面, 形成碘酸铅物质; 3) 碘酸铅与表面分离, 产生 PbI<sub>2</sub> 空位复合缺陷; 4) 有机阳离子 FA<sup>+</sup> 的损失, 造成钙钛矿的热力学不稳定, 从而诱发钙钛矿的相变和降解.

近期, Chen 等<sup>[62]</sup>利用低剂量的电子计数摄像和球差校正透射电镜技术, 研究了 MAPbI<sub>3</sub> 材料在原子尺度下相变结构的演化过程. 他们发现钙钛矿的分解路径主要包括两个步骤: 1) 阳离子 MA<sup>+</sup> 空位的形成. 根据密度泛函理论计算和连续的阴极荧光光谱数据表征, 材料内部首先形成大量的 MA<sup>+</sup> 空穴缺陷, 并展现出局域有序空位的中间相结构 (MA<sub>0.5</sub>PbI<sub>3</sub>), 能隙逐渐增大; 2) Pb<sup>2+</sup> 和 I 离子扩散引发钙钛矿中间相结构坍塌, 促使其分解为 PbI<sub>2</sub>, 如图 9(d) 所示.

除空位缺陷之外, 常见的 I<sub>i</sub> 缺陷也能加剧卤化铅钙钛矿的降解. Tan 等<sup>[63]</sup>通过一系列的实验和理论分析, 揭示了 I<sub>i</sub> 的引入大幅度降低了杂化钙钛矿 FAPbI<sub>3</sub> 从立方相 ( $\alpha$  相) 到六方相 ( $\delta$  相) 的转变能垒 (0.69 eV 降到 0.35 eV), 意味着加快了 FAPbI<sub>3</sub> 钙钛矿相的降解. 相变能垒的降低, 可能归因于在相变过程中 I<sub>i</sub> 直接参与了化学键的断裂和重组, 如图 9(c) 所示. 同时, 他们通过实验证实了有效地避免 I<sub>i</sub> 的产生和钝化 V<sub>I</sub>, 可以实现提升钙钛矿薄膜的热力学稳定性.

## 6 总结和展望

本文在传统刚性模型的基础上, 对目前杂化钙

钛矿电池材料中的缺陷进行了总结, 包含传统缺陷和非常规性的缺陷构型及性质、复合型缺陷、缺陷迁移、载流子动力学以及缺陷对结构稳定性的影响等方面. 研究表明, 低缺陷形成能的浅能级缺陷是材料合成中的主导型缺陷, 也是钙钛矿能够实现高光电转换效率的关键因素. 此外, 因材料的固有离子特性, 缺陷在特定的条件下可发生缺陷重构, 从而影响着原本的缺陷性质和载流子动力学行为. 同时, 基于缺陷的迁移能垒可知, 卤素阴离子与 A 位阳离子的扩散能力可能对钙钛矿电池的效率 and 稳定性产生重要影响, 特别是为卤素离子的强迁移性. 为了有效地解决上述问题, 研究者已经提出了多种改善钙钛矿太阳能电池的效率和稳定性的策略.

虽然目前钙钛矿材料的本征缺陷构型及其性质的研究已相当完善, 但针对缺陷对光伏性能和材料稳定性的影响, 从量化的角度来揭示它们的关联性仍存在着理解性的不足之处. 鉴于钙钛矿材料的离子型晶体结构, 未来研究者可以从以下几个方面进行深入的研究与探讨: 1) 探索稳定的缺陷构型, 如通过室温下 MD 模拟来评估传统刚性模型缺陷的稳定性, 以阐明缺陷对材料光伏性能的关键影响; 2) 通过优化材料的生长环境来调控钙钛矿的光伏性能, 如基于材料的前驱组分, 实现对主导缺陷类型、缺陷浓度以及激发态载流子寿命的优化; 3) 量化主导型缺陷对钙钛矿材料相变和降解过程的影响, 以更好地理解缺陷对材料稳定性的贡献, 同时关注外界因素如光照、温度和氧气等与结构稳定性的作用; 4) 通过理论和实验相结合的方式, 深入挖掘缺陷形成、缺陷重构和缺陷迁移等过程中的物理机制, 以更加全面地了解缺陷与材料性质之间的关联性. 以上的研究将有助于更深层地理解钙钛矿材料的缺陷与器件性能和稳定性的关系, 并为钙钛矿电池的发展提供有效的推动.

## 参考文献

- [1] Yin W J, Yan Y, Wei S H 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 3625
- [2] Yin W J, Shi T, Yan Y 2014 *Adv. Mater.* **26** 4653
- [3] Yin W J, Shi T, Yan Y 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 063903
- [4] Zhang X, Turiansky M E, Van de Walle C G 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 6022
- [5] Dong Q, Fang Y, Shao Y, Mulligan P, Qiu J, Cao L, Huang J 2015 *Science* **347** 967
- [6] Wang Z, Gan J, Liu X, Shi H, Wei Q, Zeng Q, Qiao L, Zheng Y 2020 *J. Power Sources* **454** 227913
- [7] Turedi B, Lintangpradipto M N, Sandberg O J, Yazmaciyan

- A, Matt G J, Alsalloum A Y, Almasabi K, Sakhatskiy K, Yakumin S, Zheng X, Naphade R, Nematulloev S, Yeddu V, Baran D, Armin A, Saidaminov M I, Kovalenko M V, Mohammed O F, Bakr O M 2022 *Adv. Mater.* **34** e2202390
- [8] Zhang F, Yang B, Mao X, Yang R, Jiang L, Li Y, Xiong J, Yang Y, He R, Deng W, Han K 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 14827
- [9] NPEL Best Research-Cell Efficiency Chart (<https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>)
- [10] Wolff C M, Caprioglio P, Stolterfoht M, Neher D 2019 *Adv. Mater.* **31** 1902762
- [11] Saidaminov M I, Kim J, Jain A, Quintero-Bermudez R, Tan H, Long G, Tan F, Johnston A, Zhao Y, Voznyy O, Sargent E H 2018 *Nat. Energy* **3** 648
- [12] Huang J, Yuan Y, Shao Y, Yan Y 2017 *Nat. Rev. Mater.* **2** 17042
- [13] Rühle S 2016 *Sol. Energy* **130** 139
- [14] Shockley W, Read W T 1952 *Phys. Rev.* **87** 835
- [15] Hall R N 1952 *Phys. Rev.* **87** 387
- [16] Chu W, Zheng Q, Prezhdo O V, Zhao J, Saidi W A 2020 *Sci. Adv.* **6** eaaw7453
- [17] Goldschmidt V M 1926 *Naturwissenschaften* **14** 477
- [18] Yin W J, Yang J H, Kang J, Yan Y, Wei S H 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 8926
- [19] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M J 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [20] Huang H, Bodnarchuk M I, Kershaw S V, Kovalenko M V, Rogach A L 2017 *ACS Energy Lett.* **2** 2071
- [21] Xiao Z, Yan Y 2017 *Adv. Energy Mater.* **7** 1701136
- [22] Xue J, Wang R, Yang Y 2020 *Nat. Rev. Mater.* **5** 809
- [23] Wei S H 2004 *Comput. Mater. Sci.* **30** 337
- [24] Ming W, Yang D, Li T, Zhang L, Du M H 2018 *Adv. Sci.* **5** 1700662
- [25] Buin A, Pietsch P, Xu J, Voznyy O, Ip A H, Comin R, Sargent E H 2014 *Nano Lett.* **14** 6281
- [26] Akimov A V, Prezhdo O V 2013 *J. Chem. Theory Comput.* **9** 4959
- [27] Akimov A V, Prezhdo O V 2014 *J. Chem. Theory Comput.* **10** 789
- [28] Zheng Q, Chu W, Zhao C, Zhang L, Guo H, Wang Y, Jiang X, Zhao J 2019 *Wires Comput. Mol. Sci.* **9** e1411
- [29] Meng S, Kaxiras E 2008 *J. Chem. Phys.* **129** 054110
- [30] Lian C, Hu S Q, Guan M X, Meng S 2018 *J. Chem. Phys.* **149** 154104
- [31] Madjet M E A, Akimov A V, El-Mellouhi F, Berdiyrov G R, Ashhab S, Tabet N, Kaisac S 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 5219
- [32] Li J, Zhu H F, Zhang Y Y, Yuan Z K, Chen S, Gong X G 2017 *Phys. Rev. B* **96** 104103
- [33] Shi L, Xu K, Wang L W 2015 *Phys. Rev. B* **91** 205315
- [34] Ni Z, Bao C, Liu Y, Jiang Q, Wu W Q, Chen S, Dai X, Chen B, Hartweg B, Yu Z, Holman Z, Huang J S 2020 *Science* **367** 1352
- [35] Yin W J, Shi T, Yan Y 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 5253
- [36] Wang Q, Shao Y, Xie H, Lyu L, Liu X, Gao Y, Huang J 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 163508
- [37] Agiorgousis M L, Sun Y Y, Zeng H, Zhang S 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 14570
- [38] Wang J, Li W, Yin W J 2020 *Adv. Mater.* **32** e1906115
- [39] Meggiolaro D, De Angelis F 2018 *ACS Energy Lett.* **3** 2206
- [40] Zhang X, Shen J X, Turiansky M E, Van de Walle C G 2021 *Nat. Mater.* **20** 971
- [41] Kang J 2020 *Phys. Rev. Mater.* **4** 085405
- [42] Wang J, Duan X, Yin W J 2021 *J. Phys. Chem. Lett.* **12** 9328
- [43] Buin A, Comin R, Xu J, Ip A H, Sargent E H 2015 *Chem. Mater.* **27** 4405
- [44] Eames C, Frost J M, Barnes P R, O'Regan B C, Walsh A, Islam M S 2015 *Nat. Commun.* **6** 7497
- [45] Haruyama J, Sodeyama K, Han L, Tateyama Y 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 10048
- [46] Azpiroz J M, Mosconi E, Bisquert J, De Angelis F 2015 *Energy Environ. Sci.* **8** 2118
- [47] Zhang X, Turiansky M E, Shen J X, Van de Walle C G 2020 *Phys. Rev. B* **101** 140101
- [48] Li W, Liu J, Bai F Q, Zhang H X, Prezhdo O V 2017 *ACS Energy Lett.* **2** 1270
- [49] He J, Fang W H, Long R 2019 *Chem. Sci.* **10** 10079
- [50] Tong C J, Li L, Liu L M, Prezhdo O V 2020 *J. Am. Chem. Soc.* **142** 3060
- [51] Tsai H, Asadpour R, Blancon J C, Stoumpos C C, Durand O, Strzalka J W, Chen B, Verduzco R, Ajayan P M, Tretiak S 2018 *Science* **360** 67
- [52] Wu X, Ma J, Qin M, Guo X, Li Y, Qin Z, Xu J, Lu X 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2101287
- [53] Cai B, Yang X, Yu Z, Liang Y, Shan Y, Hagfeldt A, Sun L 2020 *J. Power Sources* **472** 228506
- [54] 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
- [55] Vasilev A A, Saranin D S, Gostishchev P A, Didenko S I, Polyakov A Y, Di Carlo A 2022 *Opt. Mater. : X* **16** 100218
- [56] Nan G, Zhang X, Lu G 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 7774
- [57] Wang J, Yin W J 2023 *Metal-Halide Perovskite Semiconductors: From Physical Properties to Opto-electronic Devices and X-ray Sensors* (Springer) pp239–263
- [58] Chen G Y, Guo Z D, Gong X G, Yin W J 2022 *Chem* **8** 3120
- [59] Ma J P, Yin J, Chen Y M, Zhao Q, Zhou Y, Li H, Kuroiwa Y, Moriyoshi C, Li Z Y, Bakr O M, Mohammed O F, Sun H T 2019 *ACS Mater. Lett.* **1** 185
- [60] Aristidou N, Eames C, Sanchez-Molina I, Bu X, Kosco J, Islam M S, Haque S A 2017 *Nat. Commun.* **8** 15218
- [61] Hidalgo J, Kaiser W, An Y, Li P, Oh Z, Castro-Méndez A F, LaFollette D K, Kim S, Lai B, Breternitz J, Schoor S, Perini C A R, Mosconi E, Angelis F D, Correa-Baena J P 2023 *J. Am. Chem. Soc.* **145** 24549
- [62] Chen S, Wu C, Han B, Liu Z, Mi Z, Hao W, Zhao J, Wang X, Zhang Q, Liu K, Qi J, Cao J, Feng J, Yu D, Li J, Gao P 2021 *Nat. Commun.* **12** 5516
- [63] Tan S, Yavuz I, Weber M H, Huang T, Chen C H, Wang R, Wang H C, Ko J H, Nuryeva S, Xue J, Zhao Y, Wei K H, Lee J W, Yang Y 2020 *Joule* **4** 2426



SPECIAL TOPIC—Modification of material properties by defects and dopants

# Influence of defect in perovskite solar cell materials on device performance and stability<sup>\*</sup>

Wang Jing<sup>1)</sup> Gao Shan<sup>1)</sup> Duan Xiang-Mei<sup>1)†</sup> Yin Wan-Jian<sup>2)‡</sup><sup>1)</sup> (*School of Physical Science and Technology, Ningbo University, Ningbo 315211, China*)<sup>2)</sup> (*College of Energy, Soochow Institute for Energy and Materials Innovation(SIEMIS), Soochow University, Suzhou 215006, China*)

( Received 10 October 2023; revised manuscript received 11 December 2023 )

## Abstract

Perovskite solar cell material becomes one of the most attractive light absorbing materials in the photovoltaic field due to its unique photoelectric characteristics, especially the rapid improvement of photoelectric conversion efficiency in the initial short period of time. However, in recent years, the growth of conversion efficiency has entered a slow stage, posing a challenge for subsequent development. In addition, the long-time stability of material has become a key barrier to widespread commercial applications. The emergence of these problems is closely related to the inevitable defects in the material in preparation process, because defect is usually regarded as one of the key factors hindering the improvement of photovoltaic performance and material stability. Therefore, a comprehensive understanding of the inherent defects of material is essential to improve cell efficiency and maintain long-time structural stability. In this paper, the effects of defects in perovskite material on photovoltaic performance and stability are discussed in many aspects, including the traditional rigid defects, unconventional defects, complex defects, and ion migration. Second, this work also delves into how defects affect carrier lifetime and highlights their role in determining the overall cell performance. Such insights are very important in designing effective strategies to mitigate the adverse effects of defects on material performance and stability. Finally, we discuss the complex relationship between defects and structural stability, and recognize that the defects are a key factor affecting the long-term robustness of perovskite solar cells. The understanding of the mechanism behind the focus problems will help researchers achieve new ideas to improve the efficiency and durability of perovskite solar cell technology. Overall, this review not only provides the current state of knowledge on defects in perovskite materials, but also illustrates further research directions. By revealing the complex interplay between defects, photovoltaic performance and structural stability, researchers can find a way to break through the current limitations and realize the potential value of perovskite solar cell technology in the commercial applications. This work aims to spark an in-depth discussion of this issue and further explore and innovate in this promising field.

**Keywords:** perovskite solar cells, defects, non-radiative recombination, stability**PACS:** 31.15.es, 63.20.dk, 72.20.Jv, 78.56.-a**DOI:** [10.7498/aps.73.20231631](https://doi.org/10.7498/aps.73.20231631)

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12204256, 12147121) and the Ningbo Yongjiang Talent Programme, China.

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [duanxiangmei@nbu.edu.cn](mailto:duanxiangmei@nbu.edu.cn)

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: [wjyin@suda.edu.cn](mailto:wjyin@suda.edu.cn)

## 钙钛矿太阳能电池材料缺陷对器件性能与稳定性的影响

王静 高姗 段香梅 尹万健

### Influence of defect in perovskite solar cell materials on device performance and stability

Wang Jing Gao Shan Duan Xiang-Mei Yin Wan-Jian

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 063101 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20231631

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231631>

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

#### 钙钛矿太阳能电池中缺陷及其钝化策略研究进展

Progress of defect and defect passivation in perovskite solar cells

物理学报. 2022, 71(16): 166801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220359>

#### 吸收层离子掺杂提高有机无机杂化钙钛矿太阳能电池效率及稳定性

Improving efficiency and stability of organic-inorganic hybrid perovskite solar cells by absorption layer ion doping

物理学报. 2021, 70(20): 206801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210836>

#### 醋酸纤维素提高CsPbIBr<sub>2</sub>无机钙钛矿薄膜质量及其太阳能电池光电性能

Enhancing quality of CsPbIBr<sub>2</sub> inorganic perovskite via cellulose acetate addition for high-performance perovskite solar cells

物理学报. 2022, 71(1): 018802 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211074>

#### 界面修饰对有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池性能的影响

Effect of interface modification on performances of organic-inorganic hybrid perovskite solar cells

物理学报. 2021, 70(2): 028402 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201222>

#### 低温制备SnO<sub>2</sub>电子传输层用于钙钛矿太阳能电池

Low-temperature preparation of SnO<sub>2</sub> electron transport layer for perovskite solar cells

物理学报. 2022, 71(11): 118801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211930>

#### 氧化镍在倒置平面钙钛矿太阳能电池中的应用进展

Research progress of inverted planar perovskite solar cells based on nickel oxide as hole transport layer

物理学报. 2021, 70(11): 118801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201896>