

综述

太阳能电池材料缺陷的理论及计算研究*

尹媛¹⁾²⁾ 李玲¹⁾ 尹万健^{1)†}

1) (苏州大学能源学院, 能源与材料创新研究院, 苏州 215006)

2) (宝鸡文理学院, 物理与光电技术学院, 宝鸡 721013)

(2020年5月3日收到; 2020年5月30日收到修改稿)

缺陷调控是影响半导体太阳能电池光电转换效率的关键因素. 缺陷与掺杂直接决定半导体中载流子的类型、浓度、传输以及光生载流子的非辐射复合. 真实半导体中存在的缺陷种类繁多, 浓度各异, 使得缺陷, 特别是单个点缺陷性质的实验表征非常困难, 因而理论与计算在缺陷研究中起到了重要的作用. 本文首先介绍了基于第一性原理的缺陷计算方法, 然后以典型太阳能电池材料 CdTe, Cu(In, Ga)Se₂, Cu₂ZnSnS(S, Se)₄ 和 CH₃NH₃PbI₃ 为例, 详细介绍了如何从理论计算角度认识和调控太阳能电池材料的缺陷性质.

关键词: 太阳能电池材料, 半导体, 缺陷, 第一性原理计算

PACS: 71.15.-m, 71.10.-w, 71.20.-b, 71.20.Nr

DOI: 10.7498/aps.69.20200656

1 引言

人类社会的生存与发展离不开能源, 但随着化石燃料的过度消耗与随之带来的环境污染及气候变化问题日益严重, 再生清洁能源的开发利用就显得尤为关键. 太阳能不仅储量丰富、分布广泛, 而且无需运输成本, 对环境污染极低. 可见, 太阳能的利用是目前解决能源紧缺和环境污染的有效途径之一. 实现太阳能光电转换的核心器件是太阳能电池. 自 1839 年 Becquerel 发现液体光生伏特效应以来, 光伏效应已有 180 多年的发展历史, 其中包括 1905 年爱因斯坦提出的光电效应及 1955 年贝尔实验室研究员报道 6% 效率的单晶硅太阳能电池等一些里程碑式工作. 这些基础研究对太阳能电池的发展起到了积极的推动作用.

当前太阳能电池吸收层主要依赖于半导体材料, 比如单晶硅和非晶硅、CdTe 和 GaAs、Cu(In, Ga)Se₂、Cu₂ZnSn(S, Se)₄ 以及最近以 CH₃NH₃PbI₃ 为代表的有机-无机杂化钙钛矿. 不同于金属和绝

缘体, 半导体材料的导电性可调, 其光电性能明显依赖于缺陷与掺杂性质. 比如, 有些半导体材料在有效掺杂后可用于电极^[1], 而有些半导体材料则需进行双掺杂(同时进行 n 型和 p 型掺杂)后方可被应用. 在材料生长中, 除了本征缺陷外, 还会生成杂质缺陷、复合缺陷和晶界等, 缺陷的多样性和复杂性是影响材料研究和应用的主要原因. 实验上研究缺陷的困难主要表现在: 微观结构难观测; 性质不易表征; 成分不易有效控制. 而理论研究同样面临一些难以解决的问题, 比如由于计算资源限制, 一般模拟的体系大约只有 10² 个原子, 而实际材料中缺陷的浓度在 10⁹—10¹⁸ cm⁻³, 相当于十万个以上原子中只有一个缺陷位. 显然, 如何用 10² 个原子的结构模型来模拟 10⁵ 个原子以上的实际材料就显得尤为重要.

2 缺陷模型建立与计算误差

缺陷的计算研究中, 首先采用周期性边界条件建立超胞^[2], 然后在超胞中加入、去除或替换原子

* 国家自然科学基金 (批准号: 11674237, 11974257, 51902005) 和陕西省青年人才托举计划 (批准号: 20180507) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wjyin@suda.edu.cn

来构建缺陷模型,对带电缺陷还要加入统一背景电荷来维持整个超胞的电中性.原则上,当超胞中的原子数多于十万个时,模拟计算可以较为准确地描述缺陷性质.但实际上,受计算方法和计算资源的限制,密度泛函理论只能在有限原子数的超胞中模拟缺陷,这样就会带来误差,包括:带隙计算不准确、能带填充分析不准确、带电体系的总能计算不准确,以及周期性体系得到的能量绝对值无意义^[3]等.

3 缺陷的计算方法

缺陷计算具体来说包含以下三个方面:计算平衡生长条件下化学势稳定范围、缺陷形成能以及电荷转变能级等.

3.1 缺陷形成能

形成能 ΔH 在单质 A 和 B 形成化合物 AB 的过程中表示为

$$E(\text{A}) + E(\text{B}) + \Delta H = E(\text{AB}). \quad (1)$$

从 (1) 式可见,在形成化合物 AB 的过程中,首先要吸收能量分解单质 A 和 B,然后 A 与 B 结合释放能量形成化合物 AB,形成能 ΔH 则是化学反应过程中吸收与释放的能量差,该值越负,形成的化合物在热力学上就越稳定,反之亦然.

在研究缺陷体系时,首先要选择一个不含缺陷的体系 (host) 做参考.相对于参考体系,缺陷体系中有粒子(包括原子和电子)数目的变化,其形成能 ΔH^f 可表示为

$$\Delta H^f = G - \sum_i N_i \mu_i - n_e \mu_e, \quad (2)$$

式中, G 为缺陷体系的吉布斯自由能,它包含了体系中所有元素. N_i 和 μ_i 分别是缺陷体系中第 i 种元素的原子个数变化和该原子的化学势. n_e 和 μ_e 分别为变化的电子数及该电子的化学势.

在实际计算过程中,电荷量为 q 的缺陷 α , 其形成能 $\Delta H^f(\alpha, q)$ 被可改写为

$$\begin{aligned} \Delta H^f(\alpha, q) = & E(\alpha, q) - E(\text{host}) - \sum_i n_i E_i \\ & - \sum_i n_i \mu_i + q(E^f + E_{\text{VBM}}) \\ & + \Delta V, \end{aligned} \quad (3)$$

式中, $E(\alpha, q)$ 为缺陷体系的总能量, $E(\text{host})$ 是参考体系的总能量, E_{VBM} 为参考体系 VBM 的能量,

E^f 是电子的费米能级, E_i 为缺陷原子的能量, μ_i 是原子的化学势. ΔV 为修正项,这里主要考虑电荷修正和色散修正. n_i 表明加入或从体系中取出的原子数,取出时, $n_i < 0$; 加入时, $n_i > 0$.

3.2 电荷转变能级

随着费米能级的变化,缺陷会得到或失去电子.缺陷从电荷 q_1 到 q_2 的转变能级 $\varepsilon(q_1/q_2)$ 指的是电荷状态分别为 q_1 与 q_2 时,两者具有相同形成能时所对应的费米能级,表示为

$$\varepsilon(q_1/q_2) = \frac{\Delta H^f(\alpha, q_1) - \Delta H^f(\alpha, q_2)}{q_2 - q_1}. \quad (4)$$

为了使电荷密度、总能量和电荷转变能级快速收敛,并且很好地描述带边情况和缺陷态的对称性,电荷转变能级的处理通常要采用混合 k 点修正方案^[4],即用特殊 k 点计算总能量,而仅用 Γ 点(带边所在的倒空间位置)处的缺陷准粒子能级.

半导体材料中施主(或受主)的离化能是使电子(或空穴)挣脱施主杂质(或受主杂质)束缚而成为导电电子(或导电空穴)所需要的能量,它与转变能级有密不可分的联系.

对于施主能级 ($q > 0$), 相对于 CBM 的离化能表示为

$$\begin{aligned} & \varepsilon_g^{\Gamma}(\text{host}) - \varepsilon(0/q) \\ & = [\varepsilon_{\text{CBM}}^{\Gamma}(\text{host}) - \varepsilon_{\text{D}}^{\Gamma}(0)] \\ & \quad + [E(\alpha, q) - (E(\alpha, 0) - q\varepsilon_{\text{D}}^k(0))]/q. \end{aligned} \quad (5)$$

对于受主能级 ($q < 0$), 相对于 VBM 的离化能即转变能级,可表示为

$$\begin{aligned} \varepsilon(0/q) = & [\varepsilon_{\text{D}}^{\Gamma}(0) - \varepsilon_{\text{VBM}}^{\Gamma}(\text{host})] + [E(\alpha, q) \\ & - (E(\alpha, 0) - q\varepsilon_{\text{D}}^k(0))]/(-q). \end{aligned} \quad (6)$$

(5) 式和 (6) 式中, $\varepsilon_{\text{D}}^k(0)$ 和 $\varepsilon_{\text{D}}^{\Gamma}(0)$ 分别是特殊 k 点法和仅用 Γ 点法时的缺陷能级, $\varepsilon_{\text{CBM}}^{\Gamma}(\text{host})$ 和 $\varepsilon_{\text{VBM}}^{\Gamma}(\text{host})$ 分别是参考体系 CBM 和 VBM 的值, $\varepsilon_g^{\Gamma}(\text{host})$ 为 Γ 点的带隙. 电荷转变能级的大小反映了缺陷得失电子时的能级位置,一般情况下,转变能级小于 0.10 eV 为浅施主缺陷,否则就为深施主缺陷.

3.3 化学势与费米能级对形成能的影响

热平衡生长条件下原子的化学势 μ_i 可以根据材料生长的限制条件来获得: 为了避免生长过程中

原子沉淀成单质, 要求 $\mu_i \leq 0$; 要形成稳定化合物 AM, 需要 $\mu_A + \mu_M = \Delta H_f(\text{AM})$, 其中 $\Delta H_f(\text{AM})$ 为 AM 的形成能; 为了避免生成杂质相 $X_n Y_m$, 要求 $n\mu_X + m\mu_Y < \Delta H_f(X_n Y_m)$.

从 (3) 式可以看出, 缺陷形成能和缺陷浓度受元素化学势和电子费米能级的影响. 缺陷的形成过程可以看成是体系和化学环境进行粒子交换的过程, 因而形成能的大小与粒子交换的化学环境直接相关. 比如, 在 CdTe 中形成 Na_{Cd} 时, 需要从 Na 的“化学库”中取出一个 Na 原子放到 CdTe 中, 同时从 CdTe 中取出一个 Cd 原子放到 Cd 的“化学库”中. 因此, 当 Cd 的化学势降低或 Na 的化学势升高时, Na_{Cd} 的形成能就会降低, 更易形成.

要形成带正电的缺陷时, 需从缺陷中取出一个电子放到费米能级 ϵ_F 上, 因而在 n 型半导体 (费米能级靠近 CBM) 中带正电的缺陷形成能较高, 不易形成; 同样, 在 p 型半导体 (费米能级靠近 VBM) 中带负电的缺陷不易形成. 从缺陷形成能随费米能级的变化可以看出, 当 CBM 太高时很难进行 n 型掺杂, VBM 太低时很难实现 p 型掺杂. 这一特征表明, 材料的掺杂性好坏并不仅仅依赖于带隙值, 也受带边相对位置的影响 [5]. 比如, 铋化物和碲化物的 VBM 很高, p 型掺杂很容易形成; 氮化物和氧化物的 VBM 较低, 很难实现 p 型掺杂. 而氧化锌尽管带隙很大, 但 CBM 也很低 [6], 反而易形成 n 型掺杂. 因此, 可以通过调整化学势及费米能级来改变缺陷浓度, 进行缺陷调控.

4 缺陷计算的修正

对于有限晶胞模拟缺陷所带来的误差, 目前常用的修正方法 [7] 有: 能带填充修正、带边修正、带电体系总能量修正, 以及参考芯能级修正等. 由于模拟体系的大小有限, 缺陷态的电子占据会呈现非物理的能带化, 而魏苏淮提出的混合 k 点修正方案 [4] 可以很好地解决这一问题. van de Walle 和 Neugebauer 提出的浅能级修正 [8] 与 Lany 和 Zunger 提出的能带填充修正 [9] 在物理上是一样的.

能带填充修正、带边修正、带电体系总能修正, 以及参考芯能级修正等被广泛运用于缺陷的计算中, 具体的修正方法可参见参考文献 [4, 8, 9]. 这里以 In_2O_3 和 ZnO 中的氧空位缺陷 (0/+2) 的转变能级为例介绍最常用的能带填充修正.

在计算 In_2O_3 和 ZnO 的氧空位缺陷 (0/+2)

的转变能级时, 发现在 In_2O_3 中如果不修正, 氧空位是浅施主能级, 但修正后为深能级; 而在 ZnO 中, 无论是否修正, 氧空位都是深能级, 但转变能级绝对值相差较大 [10]. 此外, 实验上早期人们利用没有修正的缺陷计算错误地预言了 N 掺杂 ZnO 具有浅能级, 从而可实现 p 型 ZnO, 对实验造成了长期的误导. 可见, 不论是浅能级还是深能级, 都有必要进行能级修正.

图 1 中给出了氧空位的深能级和浅能级缺陷态. 在无限大的晶胞中, 缺陷带比较平缓且收敛于一点; 但在有限的晶胞中, 缺陷带比较弯曲. 在中性氧空位中, 额外的两个电子占据缺陷带, 浅缺陷能级因靠近带边被能带化 (如图 1(a) 所示), 而深缺陷能级‘能带’相对平坦 (实空间局域化), 更像一个能级 (如图 1(b) 所示).

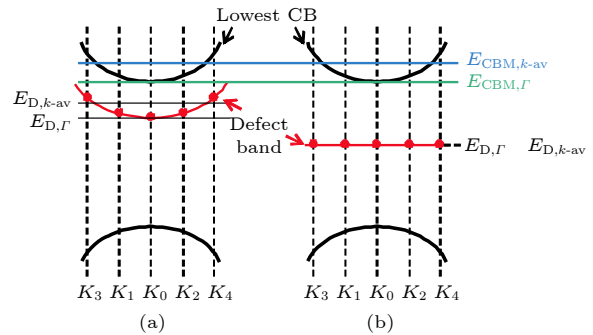


图 1 中性氧空位的 (a) 浅能级和 (b) 深能级缺陷态示意图, 图中虚线表示超胞计算中所采用的特殊 k 点 [10]
Fig. 1. Schematic diagram of shallow (a) and deep (b) level defect states of neutral oxygen vacancy. The dotted lines in the figure represent the special k points used in supercell computation [10].

5 太阳能电池材料的缺陷

理想的太阳能电池吸收层材料具有一系列优良的光电性能, 包括合适的直接带隙值 1.0—1.6 eV、较小的激子结合能 (<25 meV)、强的光吸收、长的载流子寿命及扩散长度、良好的缺陷性质、较小的载流子有效质量和高的载流子迁移率等 [11–15]. 目前, 备受人们关注的光伏材料除了 Si 以外还有 CdTe, Cu(In/Ga)Se₂, CZTS 及钙钛矿等. 下面分别介绍这些材料缺陷性质的研究进展.

5.1 CdTe 太阳能电池

CdTe 电池成本低, 效率高, 这得益于它具有合适的带隙值 (约 1.45 eV) 和较高的光吸收 (> 5.0 ×

10^5 cm^{-1}), 同时易于生长. 目前, 随着掺杂控制、材料生长和器件优化技术的发展, CdTe 的光电转换效率已经超过 22%, 然而这一值仍低于它的极限效率 32%. 为了通过控制缺陷进一步提高其效率, 研究者们做了大量的工作.

CdTe 既可进行 p 型掺杂, 又能实现 n 型掺杂, 但 p 型掺杂后不能很好地应用于太阳能电池, 这是因为 p 型掺杂后的 CdTe 电池器件中, 载流子寿命非常短 (200 ns), 空穴密度较小 ($10^{14} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$), 并且其开路电压仅为 850 meV 左右, 远低于其带隙值. 而这些因素均与 CdTe 的缺陷性质有关, 比如缺陷可以决定掺杂水平, 从而决定载流子密度, 影响开路电压; 深缺陷会产生非辐射复合中心, 影响载流子的寿命; 缺陷也可以在 CdTe 晶体中扩散改变其电子特性, 导致器件性能下降等.

5.1.1 CdTe 的本征缺陷性质

虽然 CdTe 的本征缺陷已被广泛研究, 但其中有一些缺陷的性质仍没有定论. 比如 V_{Cd} , 它可以是 0, -1 和 -2 价, 如图 2 所示. 对于 0 价的 V_{Cd} , 一些研究认为对称性为 D_{2d} 时最稳定 [16,17], 而另外一些工作认为对称性为 T_d 时最稳定 [18-24]; 对于 -1 价的 V_{Cd} , 文献 [17,25] 认为对称性为 C_{3v} 时最稳定, 而文献 [18-24] 认为对称性为 T_d 时最稳定; 而 -2 价的 V_{Cd} 最稳定时的对称性为 T_d . 不同报道对 V_{Cd} 的转变能级也给出了不同结论, 但大致都在 VBM 以上 0.1—0.8 eV 范围内变化 [16-30]. 此外对于 V_{Te} , 其转变能级在带隙中的位置也各不相同.

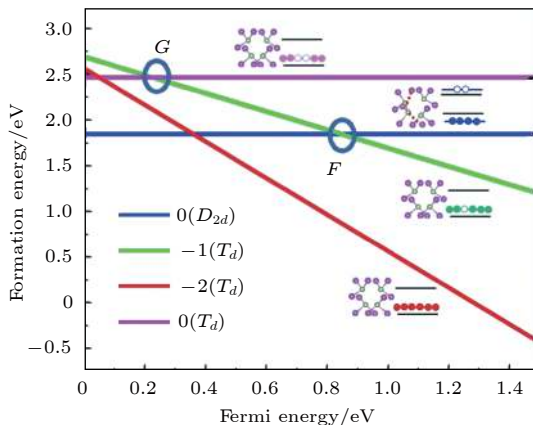


图 2 采用 HSE06 计算 V_{Cd} 在不同价态下的形成能随费米能级的变化趋势及结构对称性 [31]

Fig. 2. Formation energy of V_{Cd} , calculated with HSE06, at different valence states with the variation of Fermi energy levels and the structural symmetry [31].

图 3 给出了在富 Te 和富 Cd 条件下, 采用 HSE06 计算得到的 CdTe 本征缺陷形成能随费米能级的变化规律及相应的电荷转变能级 [32]. 在空位中, V_{Cd} 是一个重要的受主缺陷, 但它的转变能级相对较高, 这是因为在晶体中取出一个 Cd 原子后, 在空位中心附近会有较大的晶格变形, 附近的两个 Te 原子会靠近, 使晶体的对称性由 T_d 降为 D_{2d} ; 而 V_{Te} 则是重要的施主缺陷. 替位缺陷中, Te_{Cd} 形成深缺陷能级, 而 Cd_{Te} 形成浅缺陷能级. 间隙原子缺陷中, Cd_i 和 Te_i 的形成能都非常高, 对晶体性质影响甚微.

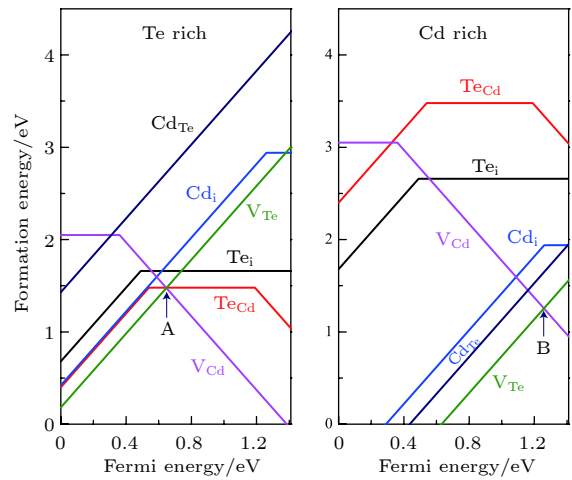


图 3 HSE06 计算 CdTe 本征缺陷的形成能和电荷转变能级 [32]

Fig. 3. Formation energy and charge transition levels of CdTe eigendefects calculated with HSE06 [32].

当缺陷在带隙中具有足够深的能级时会俘获电子或空穴, 形成载流子的非辐射复合中心, 抑制光致载流子的收集和寿命, 从而降低太阳能电池效率. 一般在实验上很难直接观测载流子的复合过程 [33-35], 但通过理论计算可定性分析.

根据计算出的缺陷形成能, 采用基于细致平衡的热力学模拟可以得到费米能级、载流子密度以及缺陷浓度随温度和化学势的变化趋势, 结果如图 4 所示 [37]. 在热平衡条件下, 温度升高, 缺陷更容易形成. 在温度为 800 K 时进行 CdTe 晶体生长, 然后迅速淬火至室温, 此时会生成四种浓度较高的缺陷: V_{Cd} , V_{Cd}^{2-} , $\text{Te}_{\text{Cd}}^{2+}$ 和 V_{Te}^{2+} . 而 p 型 CdTe 中只有 V_{Cd} 和 $\text{Te}_{\text{Cd}}^{2+}$ 可能俘获电子形成非辐射复合中心. 通过理论计算定性分析这两种缺陷的复合过程发现, V_{Cd} 俘获电子的速率较慢. 此外, 实验上通过分子外延技术测量载流子寿命后可知, 在富 Cd 条件下,

样品具有更长的电子寿命. 相反在富 Te 条件下, 电子寿命较短但可形成大量的 $\text{Te}_{\text{Cd}}^{2+}\text{Te}_{\text{Cd}}^{2+}$ 缺陷, 这一结果表明, $\text{Te}_{\text{Cd}}^{2+}$ 是重要的复合中心 [36].

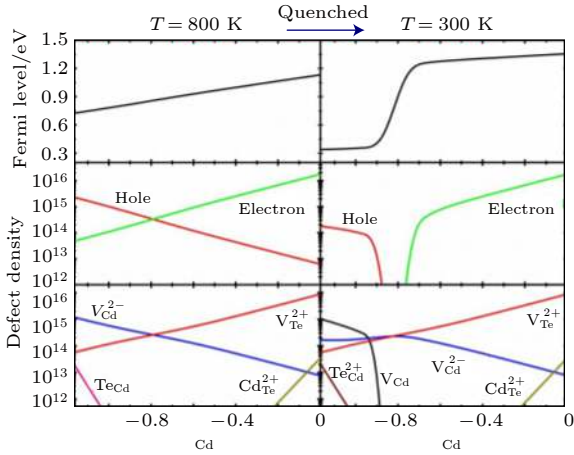


图 4 CdTe 的费米能级、载流子密度以及缺陷浓度随温度和化学势的变化 [37]
Fig. 4. Variations of the Fermi level, carrier density, and defect concentration of CdTe with temperature and chemical potential [37].

5.1.2 CdTe 的杂质缺陷性质

实验表明, 当在 CdTe 中掺入 P 或 As 时, 空穴浓度会超过 10^{16} cm^{-3} [38–45]. 但随着 P 或 As 掺入量的增加, 空穴浓度并不会持续升高 [43]. 此外, 掺入 P 或 As 后 CdTe 的稳定性及光电转换效率也鲜有报道, 可见, 目前用 P 或 As 掺入并未实现 CdTe 器件的高性能突破. 由于 P 或 As 比 Te 少一个电子, 当它们替换 Te 时会形成稳定的受主缺陷 P_{Te} 和 As_{Te} , 计算得到它们的受主转变能级仅为 0.07 eV 和 0.01 eV [46], 如图 5(a) 和 5(b) 所示,

这一数值与实验值 [38,44,47] 吻合. 但在四面体的 CdTe 中, P_{Te} 和 As_{Te} 会形成 AX 中心, 表现出施主缺陷的性质 [48,49], 限制 p 型掺杂. AX 中心周围的 Te 原子就会与相邻的 Cd 原子断键, 而与 P 或 As 形成 P—Te 或 As—Te 键, 如图 5(c) 所示.

当用第 I 主族元素 (Li, Na 和 K) 掺杂 CdTe 也可以形成受主缺陷 [19,50–52]. 图 6 给出的是 Na 掺杂 CdTe 中形成的相关缺陷的形成能在不同条件下随费米能级的变化趋势. 其中 $\text{Na}_{\text{Cd}}(0/-1)$ 的转变能级在 VBM 以上 0.05 eV 处, $\text{Na}_i(0/+1)$ 的转变能级在 CBM 以下 0.04 eV 处. 可见, Na 掺杂后会在带隙中间位置产生费米钉扎效应.

除了上述提到的 P, As, Li, Na 和 K 以外, 实验上采用 Cl 和 Cu 掺杂 CdTe 后也可以获得较高的光电转换效率, 人们对于 Cl 和 Cu 掺杂 CdTe 给出了相应解释. 比如, 掺入 Cl 后可以提高 CdTe 的生长和再结晶 [53,54], 钝化带隙中的深缺陷 [54–56], 提高载流子收集 [57–59], 但当 Cl 的掺杂量增加时会使得带隙中的深缺陷俘获空穴, 限制电池性能 [2,57]. Cl 比 Te 多一个电子, 掺入 CdTe 时会替换 Te 形成施主缺陷 Cl_{Te} , 其 (0/+1) 的转变能级在 CBM 以下 0.19 eV 的位置; 而 Cl_i 是浅受主能级, 其 (0/-1) 的转变能级在 VBM 以上 0.17 eV 处. 除了 Cl_{Te} 和 Cl_i 这些点缺陷以外, Cl 掺入 CdTe 还会形成复合缺陷, 比如受主中心 $\text{Cl}_{\text{Te}}+\text{V}_{\text{Cd}}$, 这样 Cl_{Te} 中多余的一个电子会自发填充在 V_{Cd} 的空带上, 使 V_{Cd} (0/-1) 的转变能级从 VBM 以上 0.36 eV 降为 0.11 eV, 变为浅受主缺陷, 这一结果与实验一致 [60]. 可见, 复合缺陷可有效提高 CdTe 的 p 型掺杂. 但

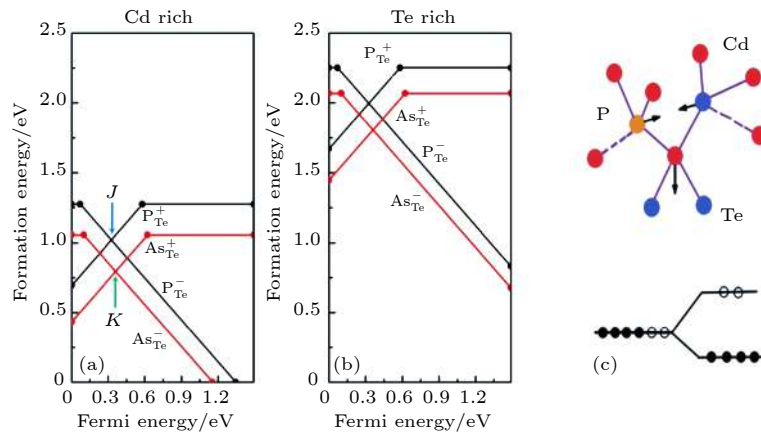


图 5 P_{Te} 和 As_{Te} 分别在富 Cd (a) 和富 Te (b) 条件下的形成能随费米能级变化趋势; (c) 形成 AX 中心时晶格的扭转情况 [31]
Fig. 5. The formation energies of P_{Te} and As_{Te} under rich Cd (a) and rich Te (b) conditions with the Fermi energy levels; (c) the lattice torsion when AX center is formed [31].

随着 Cl 原子的掺入量增加, V_{Cd} 被消耗殆尽就不会再生成受主中心 $Cl_{Te}+V_{Cd}$ 了, 逐渐又会产生点缺陷 Cl_{Te} 和 Cl_i , 在带隙中产生费米钉扎效应. 可见, 掺入的 Cl 过多时对 p 型掺杂又是有害的.

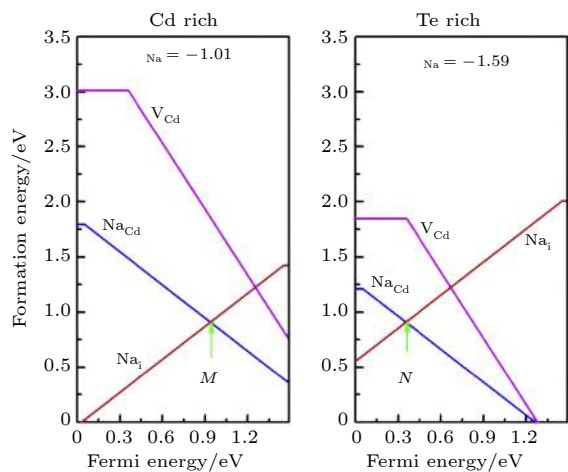


图 6 Na 掺入 CdTe 中形成的相关缺陷的形成能在富 Cd 和富 Te 条件下随费米能级的变化趋势^[31]

Fig. 6. The formation of related defects formed by Na incorporation into CdTe vs. the Fermi energy level under the conditions of rich Cd and rich Te^[31].

一些报道认为 Cu 在增强 CdTe 的 p 型掺杂中具有重要作用^[61,62]. 由于 Cu 比 Cd 少一个电子, 掺入 CdTe 时会替换 Cd 形成受主缺陷 Cu_{Cd} . Cu 的 d 轨道与 Te 的 p 轨道之间较强的耦合作用也会使 Cu_{Cd} 在带隙中生成一个深受主能级^[63], 但 CdTe 较大的晶格常数有效缓解了 d-p 电子的耦合作用, 使得 Cu_{Cd} (0/-1) 的转变能级仅有 0.16 eV, 是一个不太深的受主能级. 可见, 掺入 Cu 后也可提高 CdTe 的 p 型掺杂, 这在实验上也已得到验证^[61,62].

5.1.3 CdTe 的晶界性质

从材料电学性质来看, 晶界处的错键或悬挂键一般会产生深能级, 俘获电子或空穴形成光致载流子复合中心或自由载流子辐射中心. 但这些错键或悬挂键也可构成空穴势垒使电子下沉, 使得电子和空穴有效分离, 降低载流子的复合.

晶界的结构不同时, 其缺陷性质也不同. 在 CdTe 中, 最常见的两种晶界为 $\Sigma 3(111)$ 和 $\Sigma 3(112)$ ^[64-67], 如图 7 所示. 晶界 $\Sigma 3(111)$ 在多晶 CdTe 中最为常见^[64], 可以看作是闪锌矿和纤锌矿结构的堆垛层错, 并且晶界处没有错键和悬挂

键, 形成能非常低. 而 Te 为中心的 $\Sigma 3(112)$ 晶界中包含了 Te—Te 错键, 会在带隙中形成一个深能级而影响 CdTe 的电学性质, 但它的形成能也比较低, 相比于 $\Sigma 3(111)$ 以外的其他晶界也较为常见.

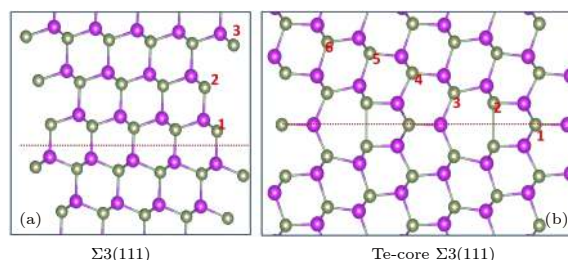


图 7 CdTe 中常见的两种晶界 (a) $\Sigma 3(111)$; (b) Te 为中心的 $\Sigma 3(112)$ ^[64]

Fig. 7. Two common grain boundaries in CdTe: (a) $\Sigma 3(111)$; (b) $\Sigma 3(112)$ centered on Te^[64].

由于晶界 $\Sigma 3(111)$ 和 CdTe 有着类似的晶体构型, 那么将 Cu 和 Cl 掺入晶界 $\Sigma 3(111)$ 时几乎没有分离. 其中 Cl_i 的分离能很小, 仅有 0.2 eV, 这是因为堆垛层错在 $\Sigma 3(111)$ 晶界处有足够的空间可以让 Cl_i 保持稳定. 但 Cu_i 在 $\Sigma 3(111)$ 晶界处几乎无分离^[68,69], 这是因为 Cu 和 Cd 之间有较强的 s-d 耦合作用.

与 $\Sigma 3(111)$ 晶界处的性质类似, Cl_i 在 $\Sigma 3(112)$ 晶界处空间更大, 具有更高的分离能 1.2 eV^[31]. Cl 替换 Te 形成 Cl_{Te} 时会使 Te—Te 错键断开, 形成的 Te 悬挂键向价带弛豫. 每个 Te 悬挂键有 1.5 个电子, Cl 向其转移 0.5 个电子使 Te 悬挂键饱和, Cl_{Te} 有较大的分离能. 在 $\Sigma 3(112)$ 晶界处掺入 Cu 时, Cu 处于 Te—Te 键的中间位置使 Te—Te 键断开, 这样 Cu_i 上的一个额外电子会转移到两个 Te 悬挂键上使其饱和, 具有较大的分离能.

5.2 Cu(In/Ga)Se 太阳能电池

$CuInSe_2$ 属 I-III-VI 族化合物, 化学式为 ABX_2 . 其中阳离子 A 和 B 与 4 个阴离子 X 构成四面体结构, 每个 X 周围有 2 个 A 原子与 2 个 B 原子, 但 $R_{AX} \neq R_{BX}$. 作为吸收层材料, $CuInSe_2$ 虽然具有很强的光吸收, 但带隙仅有 1.0 eV. 前期理论研究已经给出了体相 $CuInSe_2$ 的电子结构、能带结构、电荷密度以及 X 射线结构因子^[70,71]. 与 II-VI 族化合物相比, $CuInSe_2$ 带隙值较小是由于 Cu 的 d 轨道和 Se 的 p 轨道之间有很强的反键耦合作

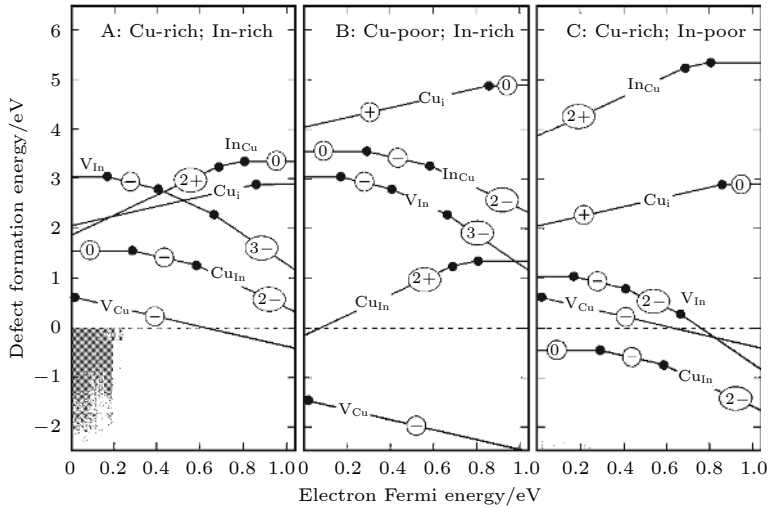


图 8 CuInSe₂的本征缺陷形成能随费米能级的变化趋势^[77]

Fig. 8. The intrinsic defect formation energy of CuInSe₂ with the Fermi energy level^[77].

用^[70,71], 交替键 $R_{AX} \neq R_{BX}$ ^[70-72], 合金与界面处的能带弯曲与偏移^[73-75]等。

为了调整其带隙, 可以将带隙较大的 CuGaSe₂ (约 1.68 eV) 掺入 CuInSe₂ 形成带隙大约为 1.2 eV 的合金 Cu(In, Ga)Se₂. 其缺陷性质与 II-VI 族化合物比起来更为复杂, 主要表现在三个方面: 1) 结构具有较大的化学计量组分; 2) 仅通过本征缺陷就可同时实现 CuInSe₂ 的双掺杂, 可以制备 p-n 异质结^[76]; 3) 缺陷具有优良电学性质^[77].

5.2.1 CuInSe₂ 的缺陷性质

一般而言, 大量存在于多晶材料 (比如 Si 和 III-V 族化合物) 中的缺陷会抑制其光电转换效率. 但在多晶 CuInSe₂ 中, 虽然含有较多的缺陷, 但它有着与单晶 CuInSe₂ 相近的光电转换效率^[78,79].

图 8 给出了不同生长条件下 CuInSe₂ 的本征缺陷形成能随费米能级的变化趋势^[77]. 可见, n 型 CuInSe₂ 中容易形成受主缺陷 V_{Cu}^- , 而 p 型 CuInSe₂ 中容易生成施主缺陷 In_{Cu}^{2+} . 中性点缺陷形成能非常低 (比如 V_{Cu} 为 -1.4 eV, Cu_{In} 为 -0.5 eV), 尤其是 V_{Cu} , 它的形成能远低于 II-VI 族化合物中空位缺陷的形成能。

图 9 给出了 CuInSe₂ 中本征缺陷的电荷转变能级^[77]. 可以看出, V_{Cu} 是浅受主能级, (-1/0) 的转变能级在 VBM 以上 0.03 eV 处. V_{In} 是较深的受主能级, (-1/0) 的转变能级在 VBM 以上 0.17 eV 处. 其他缺陷均为深能级, 其中 $V_{In}(-2/-1)$ 和 $(-3/-2)$ 的转变能级分别在 VBM 以上 0.41 eV 和 0.67 eV

处; $Cu_{In}(-1/0)$ 和 $(-2/-1)$ 的转变能级分别在 VBM 以上 0.29 eV 和 0.58 eV 处; $In_{Cu}(+1/+2)$ 和 $(0/+1)$ 的转变能级分别在 CBM 以下 0.34 eV 和 0.25 eV 处; $Cu_i(0/+1)$ 的转变能级在 CBM 以下 0.20 eV 处。

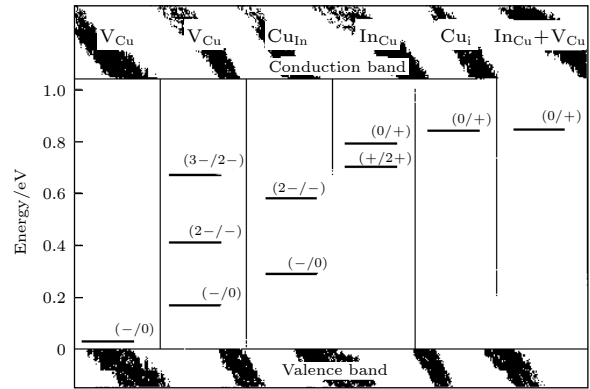


图 9 CuInSe₂ 本征缺陷的电荷转变能级^[77]

Fig. 9. The transition level of the intrinsic defect of CuInSe₂^[77].

5.2.2 CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ 的缺陷性质

图 10 给出了 CuInSe₂ 和 CuGaSe₂ 本征缺陷形成能随费米能级的变化趋势. 可见, V_{Cu} 的形成能在两种结构中均较低, 并且为浅受主能级. 而其他空位缺陷, 比如 V_{In} , V_{Ga} 和 V_{Se} 的形成能均较高. 阳离子反位缺陷的形成能虽较低, 但在带隙中会形成深缺陷能级。

将适量 CuGaSe₂ 掺入 CuInSe₂ 中可提升开路电压, 有效调节合金 CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ 的带隙, 但掺入的 Ga 过多时会降低电流和填充因子, 从而抑制其

光电效率. 图 11 中给出了 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 的光电转换效率和开路电压随带隙的变化趋势^[80], 当带隙值为 1.2 eV 时, 光电转换效率达到最大值, 此时掺入的 Ga 含量为 30% 左右.

对于 Ga 含量与其光电转换效率的关系, 人们分别从材料晶体结构与电学性质方面给出了解释. 首先, 当 Ga 含量处在一定的范围时, CuInSe_2 和 CuGaSe_2 之间会有明显的晶格失配, 但随着晶体生长温度的升高, 这种失配度会有效减小. 其次, 当 Ga 含量较高时, CBM 会明显升高使带隙变宽, 这样 In_{Cu} 和 Ga_{Cu} 会在带隙中形成深能级来俘获电子, 降低合金 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 的光电转换效率.

虽然 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 的结晶性较差, 但其光电转换效率高, 引起这一特征的一个主要原因是本征缺陷的自发钝化, 即本征缺陷可自发形成部分复合缺陷. 比如中性复合缺陷对 $\text{In}_{\text{Cu}}^0 + 2\text{V}_{\text{Cu}}^0$ 的形成能仅

为 -1.46 eV ^[77], 可自发形成; 而中性反位缺陷对 $\text{Cu}_{\text{In}}^0 + \text{In}_{\text{Cu}}^0$ 的形成能却高达 4.88 eV ^[77], 很难形成. 一般在晶体中, 当两个带电缺陷局域在相邻位置时, 他们之间较强的库仑作用可有效降低其形成能. 通过计算发现, 带电复合缺陷对 $\text{Cu}_{\text{In}}^{2-} + \text{In}_{\text{Cu}}^{2+}$ 的形成能为 0.65 eV ^[77], 而 $\text{In}_{\text{Cu}}^{2+} + 2\text{V}_{\text{Cu}}^-$ 的形成能仅为 -5.67 eV ^[77].

5.2.3 CuInSe_2 的晶界性质

CuInSe_2 中除了本征缺陷会自发钝化形成 p 型掺杂外, 与窗口层 CdS 的界面处也会实现 n 型掺杂, 从而使电子-空穴有效分离. 一般情况下, 大多数多晶材料会在晶界处形成光生载流子复合中心^[81,82], 同时在电子输运过程中形成散射中心^[83,84], 使光电转换效率远低于单晶材料. 然而, 多晶 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 基太阳能电池在没有晶界钝化时效

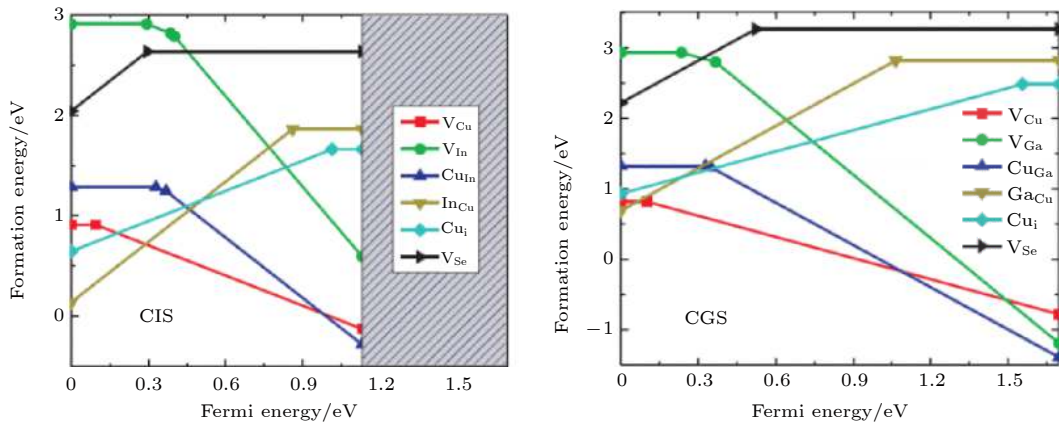


图 10 CuInSe_2 和 CuGaSe_2 中本征缺陷的形成能随费米能级的变化

Fig. 10. The formation energy of intrinsic defects in CuInSe_2 and CuGaSe_2 vs. the Fermi energy level.

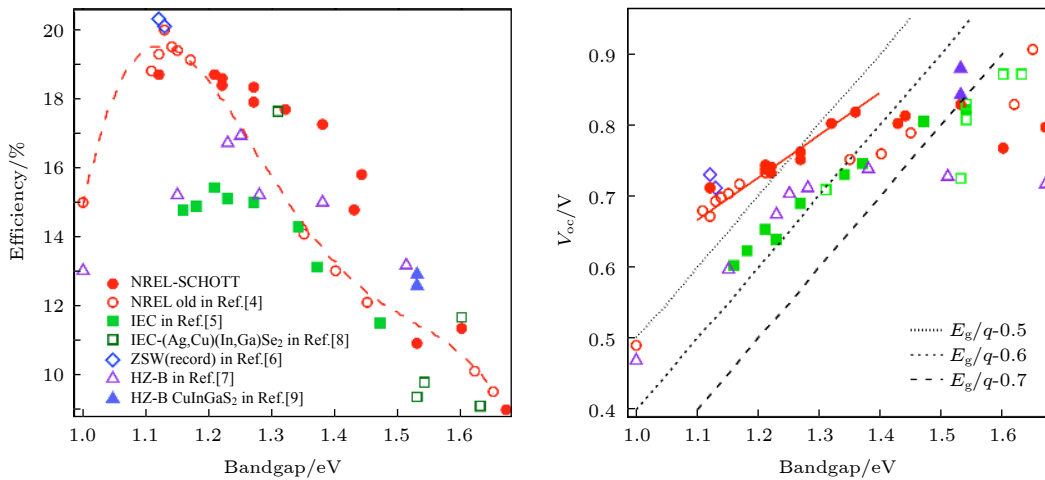


图 11 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 的光电转换效率和开路电压随带隙值变化趋势

Fig. 11. The photoelectric conversion efficiency and open circuit voltage of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ vs. the bandgap value^[80].

率就高达 20%^[85,86], 这一值远高于单晶的 13%^[87]. 前期对 CuInSe₂ 晶界性质的研究表明: CuInSe₂ 的晶界可有效钝化^[88]; 晶界处有“类型反转”现象, 会形成局域的异质结; 一些带正电的缺陷转移到晶界处, 对空穴产生静电势垒^[89], 有利于空穴从内部向晶界处迁移.

CuInSe₂ 中最为常见的晶界有两种: $\Sigma 3(112)$ ^[90] 和 $\Sigma 3(114)$ ^[91]. 理论计算认为极性 $\Sigma 3(112)$ 是最稳定的晶界, 其表面排列着电中性的 V_{Cu} ^[92,93], 会在 (112) 表面产生反常空穴载流子. 但实验上给出的 CuInSe₂ 晶界结构和高分辨对比图像显示, (112) 表面并没有 V_{Cu} 和空穴势垒^[90]. 可见, 多晶 CuInSe₂ 太阳能电池的优异性能并非仅仅来自于 (112) 极性晶界面.

CuInSe₂ 在 $\Sigma 3(114)$ 晶界处会产生非辐射复合中心的深能级^[91]. 图 12 给出了钝化的 $\Sigma 3(114)$ 晶界结构、局域原子结构、以及电学性质分析等. 但 Abou-Ras 等^[94] 认为, 在富 Cu 条件下, 晶界处的缺陷 Cu_{In} 和 O_{Se} 会产生分离使深能级消失. 其中缺陷 O_{Se} 会破坏晶界处 Se—Se 错键, 消除深能级. 由于晶界处氧的浓度非常高 (实验上测得为 40%^[94]), 当晶界处所有的 Se 原子被 O 原子替换后, In—Cu 键上的电子就会被有效消除, 从而具有电的良导电性. 因此, 实验上可以在晶界处掺入 O 和 Cu, 然后退火来提高 CuInSe₂ 的转换效率.

5.3 Cu₂ZnSnS(Se)₄ 太阳能电池

Cu₂ZnSnS₄(CZTS) 和 Cu₂ZnSnSe₄(CZTSe) 因其低成本、高效率、及环境友好的优点引起了人们的广泛关注. 此外, 这些材料还具有如下特性: 合适的带隙 (CZTS 约为 1.5 eV, CZTSe 约为 1.0 eV)^[95–97]、强的光吸收系数 (大于 10⁴ cm⁻¹)^[98,99]、以及较高的光电转换效率等. 然而, 日本 Katagiri 研究组在 1996 年制作的第一个 CZTS 太阳能电池的效率仅为 0.66%; 直到 2006 年, 研究报道 CZTS 和 CZTSe 的光电转换效率才分别达到 5.74% 和 6.77%^[98]; 2010 年 CZTS 的效率为 10% 左右^[100].

CZTS 可以看作是一个 Zn 原子和一个 Sn 原子分别替换 CuInS₂ 中的两个 In 原子得到的, 因而 CZTS(Se) 具有与 Cu(In/Ga)Se₂ 相似的晶体结构及光电性质. 前期研究表明, CIGS 电池之所以具有高的转化效率, 优良的电学特性和稳定性, 是因为它有着特殊的缺陷性质和晶界性质. 比如, 引起 p 型半导体 CuInSe₂ 优异性能的主要原因是 V_{Cu} ^[5,101,102], 但四元化合物 CZTS(Se) 的情况更为复杂, 这是因为它们组分的多样性使样品中含有更多种杂质, 其成分与理想化学配比有一定偏差, 以及复杂的缺陷性质等. 为了进一步了解电子能带结构、缺陷性质、以及表面与界面性质对 CZTS 类太阳能电池材料的影响, 人们做了进一步研究. 但直到目前为止, 对于其能否实现很好的 n 型掺杂, 以

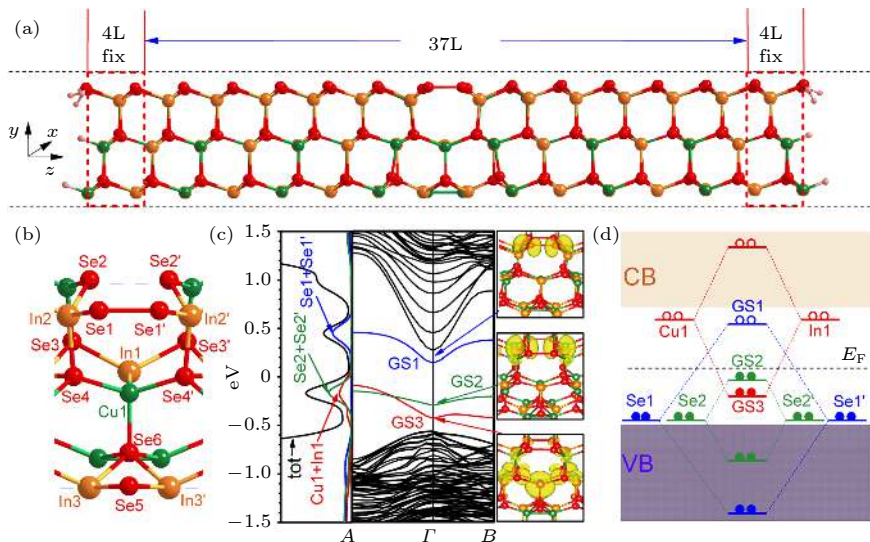


图 12 CuInSe₂ 的 $\Sigma 3(114)$ 晶界 (a) 超胞结构; (b) 晶界处的局域原子结构; (c) 晶界处的态密度、能带结构和差分电荷密度; (d) 晶界处错键形成缺陷带的过程^[91]

Fig. 12. $\Sigma 3(114)$ of CuInSe₂ grain boundary: (a) Supercell structure; (b) local atomic structures at grain boundaries; (c) state density, energy band structure and differential charge density at the grain boundary; (d) the process of forming a defect band by a wrong bond at the grain boundary^[91].

及是什么原因导致其 p 型特征都还没有一个定论 [96,99,103–109].

5.3.1 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}(\text{Se})_4$ 的缺陷性质

在不同的晶体生长条件下,一般会生成不同比例的缺陷,而且其稳定性也不同.通常,理论计算中用缺陷形成能所依赖的化学势范围来描述稳定性,要合成稳定性好、质量高的晶体,就要避免生成杂质相.在 CZTS 中,通常考虑的杂质相包括 CuS , Cu_2S , ZnS , SnS 和 Cu_2SnS_3 等 [110].而在 CZTSe 中,杂质相则包括 CuSe , Cu_2Se , ZnSe , SnSe , SnSe_2 和 Cu_2SnSe_3 等 [110].考虑上述杂质相后,由 Cu, Zn 和 Sn 确定的化学势范围是一个三维空间里的多面体.经计算发现, μ_{Cu} 的范围限制在 -0.55 eV 到 0 eV 之间,图 13 分别给出了 CZTS 在 $\mu_{\text{Cu}} = 0$ 和 $\mu_{\text{Cu}} = -0.55 \text{ eV}$ 平面内的化学势范围 [111].其中, $\mu_{\text{Cu}} = 0$ 表明处在富 Cu 条件下,而 $\mu_{\text{Cu}} = -0.55 \text{ eV}$ 表明处在少 Cu 条件下,可以看出形成 CZTS 的化学势范围非常狭小.

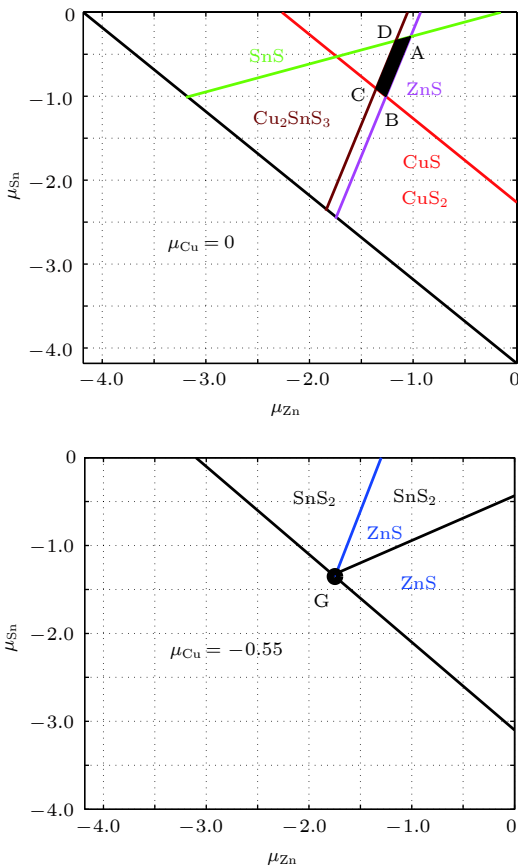


图 13 CZTS 在 $\mu_{\text{Cu}} = 0$ 和 $\mu_{\text{Cu}} = -0.55 \text{ eV}$ 平面内的化学势范围 [111]

Fig. 13. The chemical potential range of CZTS in the plane $\mu_{\text{Cu}} = 0$ and $\mu_{\text{Cu}} = -0.55 \text{ eV}$ [111].

图 14 给出了 CZTS 在 A—G 各点化学势条件下本征缺陷的形成能.不同于 CuInSe_2 (最主要的本征缺陷是 V_{Cu}), CZTS 最主要的本征缺陷是 Cu_{Zn} , 它的形成能在所有点中均最低 (明显低于 V_{Cu} 和 Zn_{Sn}).这是因为 CZTS 中有三种阳离子 (Cu^+ , Zn^{2+} 和 Sn^{4+}), 它们之间可以形成更多种阳离子反位缺陷, 当其中任意两种阳离子的尺寸和化合价相近时 (比如 Cu 和 Zn), 就很容易形成反位缺陷.而在 CuInSe_2 中, Cu 和 In 之间的差异要大于 Cu 和空位之间的差异, 因此 Cu_{In} 的形成能大于 V_{Cu} 而不易形成.

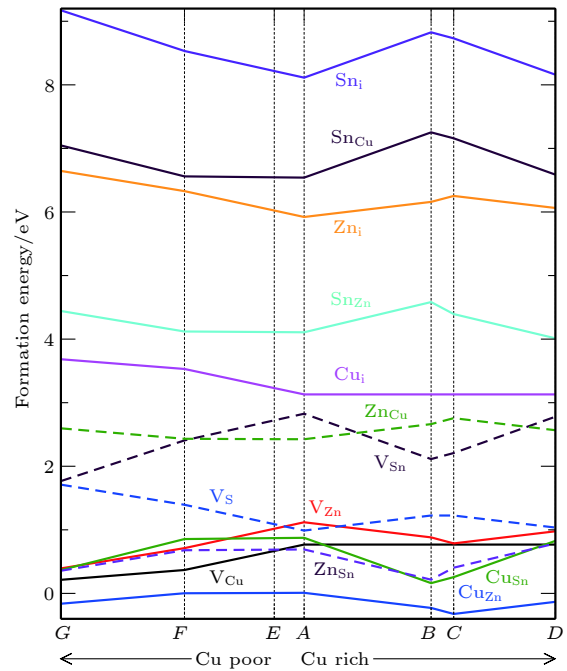


图 14 CZTS 本征缺陷在化学势不同点 A, B, C, D, E, F 和 G 点的形成能 [111]

Fig. 14. The formation energy of CZTS intrinsic defect at chemical potential points A, B, C, D, E, F and G [111].

CZTS(Se) 有着类似的晶体结构、电子结构和化学势稳定范围.以图 13 中 A 点化学势为例,图 15 分别给出了 CZTS 和 CZTSe 的本征缺陷形成能随费米能级变化趋势.虽然 CZTS(Se) 均是从 $\text{Cu}(\text{In}/\text{Ga})\text{Se}_2$ 的结构演化来的,与其有一定的相似性,但从图 15 可以看出, CZTS(Se) 的主要受主缺陷却均是 Cu_{Zn} , 而并非 V_{Cu} [111–113].对比 CZTS(Se) 和 $\text{Cu}(\text{In}/\text{Ga})\text{Se}_2$ 中 V_{Cu} 的形成能发现,在化学势 $\mu_{\text{Cu}} = 0$ 下,它们的值均在 0.8 eV 左右.此外, Cu 的化学势范围在这些材料中也均在 $0-0.55 \text{ eV}$ 之间 [110], 因而 V_{Cu} 的形成能也相似.除了 V_{Cu} 和 Cu_{Zn} , 其他

受主缺陷 (V_{Zn} , Zn_{Sn} 和 Cu_{Sn} 等) 的形成能均较高, 对 CZTS(Se) 导电性的影响可忽略.

此外, 图 16 分别给出了 CZTS(Se) 本征缺陷的电荷转变能级. CZTS(Se) 中, V_{Cu} 均是浅受主能级, 其 (0/-) 的转变能级大约为 10 meV; 而 Cu_{Zn} (0/-) 的转变能级略大, 分别为 0.11 eV 和 0.15 eV^[110]. 造成这一差异的原因是 Cu-5d 轨道与 S-3p(或 Se-4p) 轨道在 VBM 处引起了反键耦合效应. 当形成 V_{Cu} 时, 耦合效应减弱; 当形成 Cu_{Zn}

时, 耦合效应增强, 受主能级上移, 转变能级略增大.

由于在费米能级变化过程中会自发形成受主缺陷 V_{Cu} 和 Cu_{Zn} ^[114], 所以 CZTS(Se) 的本征 n 型掺杂很难实现, 为本征 p 型半导体, 文献 [20,96,99, 106–109,115–120] 对这一结论也给出了详尽解释.

如前面所述, 三元 Cu(In/Ga)Se₂ 中的复合缺陷 $In_{Cu}^{2+} + 2V_{Cu}^-$ 和 $Ga_{Cu}^{2+} + 2V_{Cu}^-$ 可自发钝化, 降低其形成能. 那么四元 CZTS(Se) 中可形成更多的复合缺陷, 比如 $Cu_{Zn}^- + Zn_{Cu}^+$, $Zn_{Sn}^{2-} + Sn_{Zn}^{2+}$, $V_{Cu}^- + Zn_{Cu}^+$,

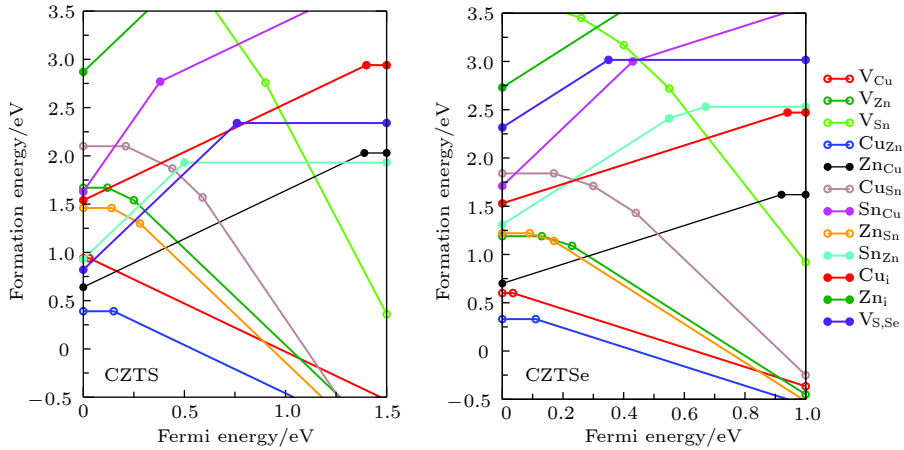


图 15 CZTS 和 CZTSe 本征缺陷的形成能在 A 点化学势条件下随费米能级的变化^[110]

Fig. 15. The formation energy of CZTS and CZTSe intrinsic defects vs. the Fermi energy level at A^[110].

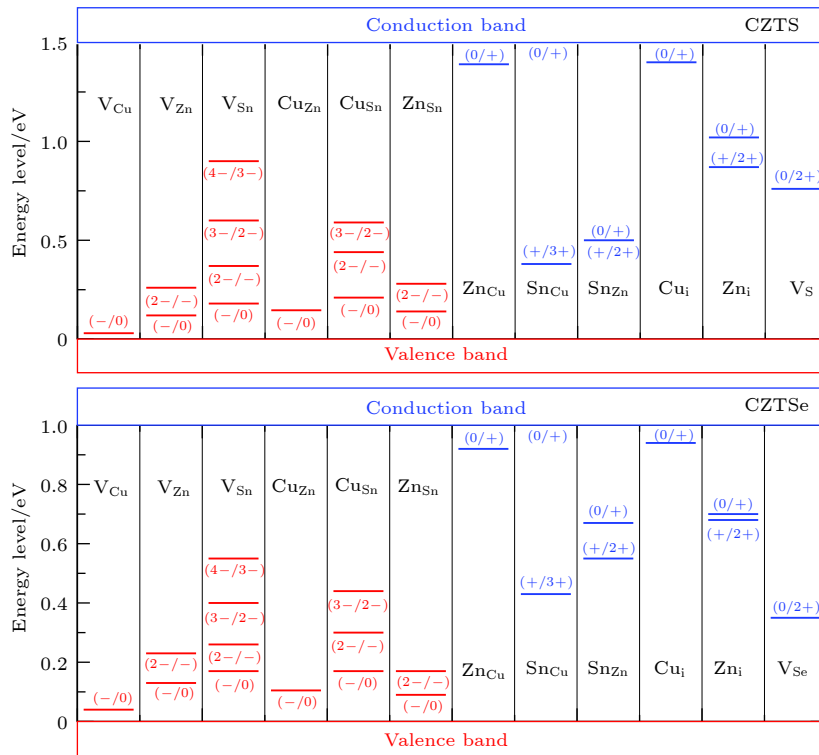


图 16 CZTS 和 CZTSe 本征缺陷的转变能级^[110]

Fig. 16. The transition energy levels of CZTS and CZTSe intrinsic defects^[110].

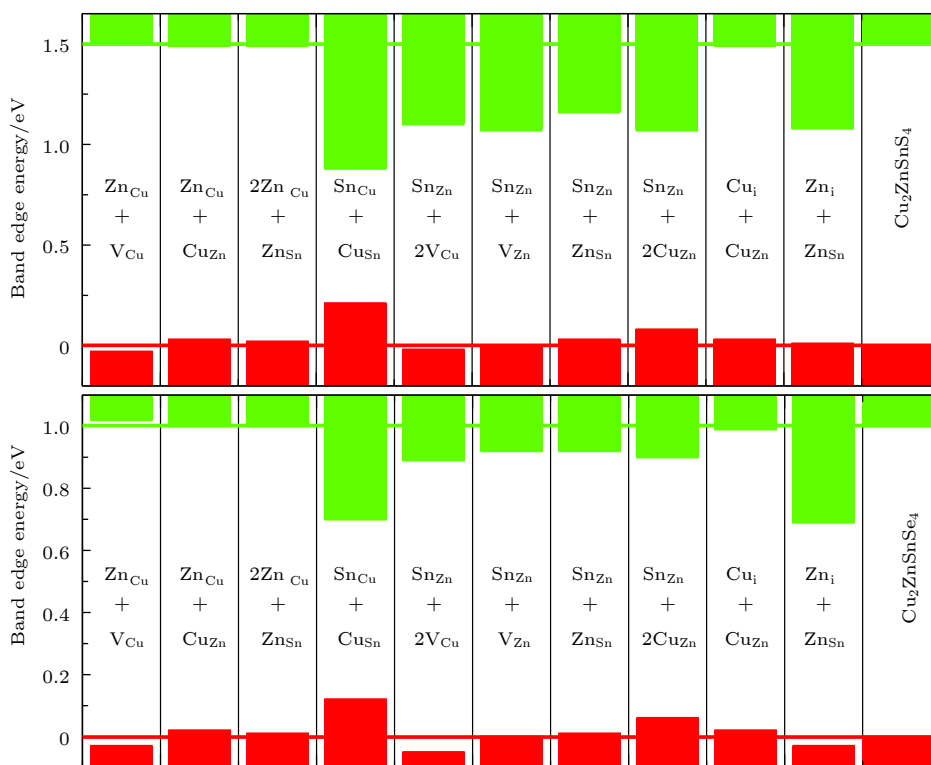


图 17 CZTS 和 CZTSe 中复合缺陷对其带边的影响^[110]

Fig. 17. The effect of composite defects in CZTS and CZTSe on the band edge^[110].

$2V_{Cu}^- + Sn_{Zn}^{2+}$, $2Cu_{Zn}^- + Sn_{Zn}^{2+}$ 和 $Zn_{Sn}^{2-} + 2Zn_{Cu}^+$. 这些离子间的库仑相互作用也会使电子从施主能级转换到受主能级上, 自发钝化, 降低形成能. 图 17 给出了可能的复合缺陷对 CZTS(Se) 带边的影响, 其中, $Cu_{Sn} + Sn_{Cu}$ 不仅有效降低了 CBM, 也明显提升了 VBM. 而 $2Cu_{Zn}^- + Sn_{Zn}^{2+}$ 会在带隙中俘获电子, 降低材料性能, 其在 CZTSe 中俘获电子的能力要低于在 CZTS 中, 因此 CZTSe 的光电转换效率高于 CZTS.

5.3.2 $Cu_2ZnSnS(Se)_4$ 的晶界性质

前期研究^[55,121–124]指出, $Cu(In/Ga)Se_2$ 优良的光电性能可部分归因于其晶界处的特殊性质. 而 CZTS(Se) 和 $Cu(In/Ga)Se_2$ 的晶体结构类似, 其最稳定的晶界也为 $\Sigma 3(114)$, 但其带边 CBM 主要是由 Sn 的 s 轨道贡献的, 这是因为 Sn 的 s 轨道能级要比 Zn 和 Cu 的 s 轨道能级低; 而 VBM 则是由 Cu 的 3d 轨道和 Se 的 3p 轨道耦合形成的反键态^[125]. 图 18 给出了 CZTSe $\Sigma 3(114)$ 晶界处的情况, 此处的 Cu–Sn 和 Se–Se 错键会在带隙间引入深能级, 产生非辐射复合中心. 错键 Se1–Se1, Se3–Se4 和 Cu1–Sn1 引入的缺陷态分别为 S1, S2

和 S3, 其中 S1 和 S2 是 Se 的 p–p 反键态, 而 S3 是 Cu 和 Sn 的 s–s 成键态.

当 Zn 原子替换 Cu1–Sn1 上的 Sn1 原子时, 该键会失去两个电子而断裂. 这样 Cu1–Zn_{Sn1} 周围就会有 s 电子形成的悬挂键, 由于 Cu 和 Zn 的 s 轨道能级高于 Sn 的 s 轨道能级, 那么 CBM 附近的缺陷态 S3 就会消失. 此外, 当 O 原子替换 Se 原子形成 O_{Se} 时, Se–Se 键断裂使缺陷态 S1 和 S2 减弱. 这些缺陷都可以增强开路电压, 利于载流子的收集.

5.4 钙钛矿太阳能电池

与其他太阳能电池材料相比, 有机-无机卤化钙钛矿电池的效率从 2009 年的 3.8%^[127] 迅速提高到了 2019 年的 25.2%^[128], 其代表性材料甲胺铅碘 ($CH_3NH_3PbI_3$) 具有很多天然的优良光学性能和电学性能, 比如合适的直接带隙、强的光吸收、长的载流子寿命及扩散长度、较小的有效质量和高效的载流子迁移率等^[11–15]. 钙钛矿具有 α, β, γ 和 δ 相, 研究最多的是 α 相^[127]. 图 19 给出了基于密度泛函理论 PBE 赝势计算得到的 $CH_3NH_3PbI_3$ 的 CBM 和 VBM 电荷密度分布、能带结构和态密度. 与其

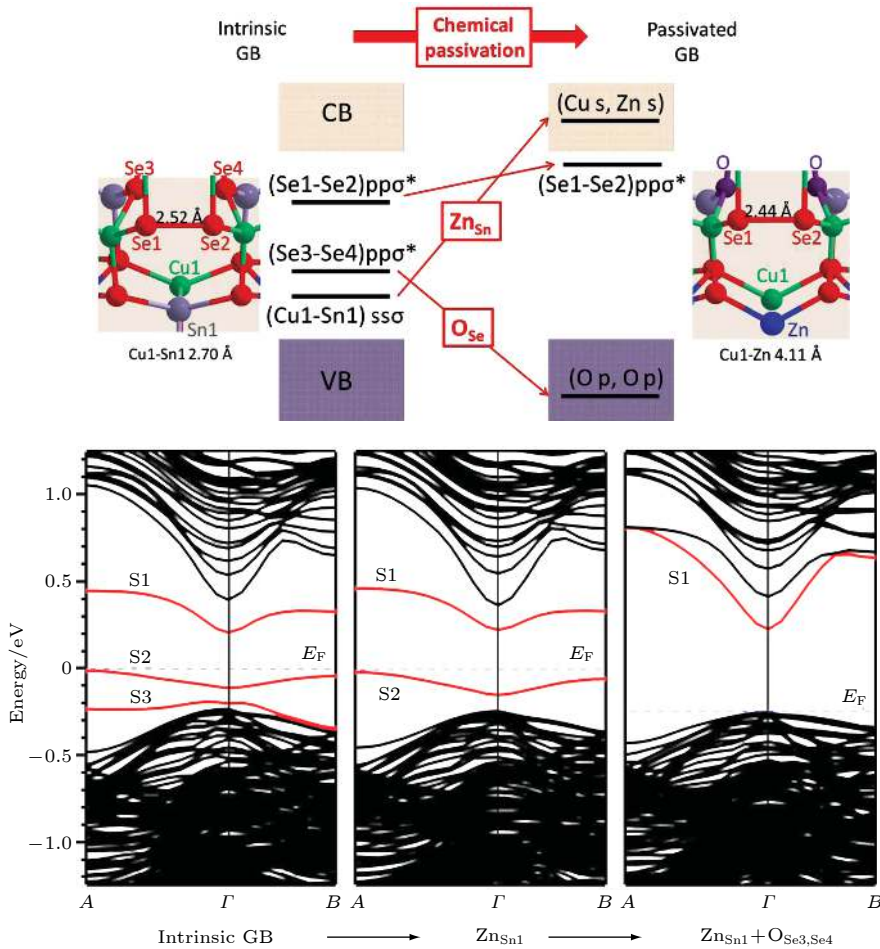


图 18 CZTSe 晶界处的错键和对应缺陷态^[126]

Fig. 18. Wrong bond and the corresponding defect state at CZTSe grain boundary^[126].

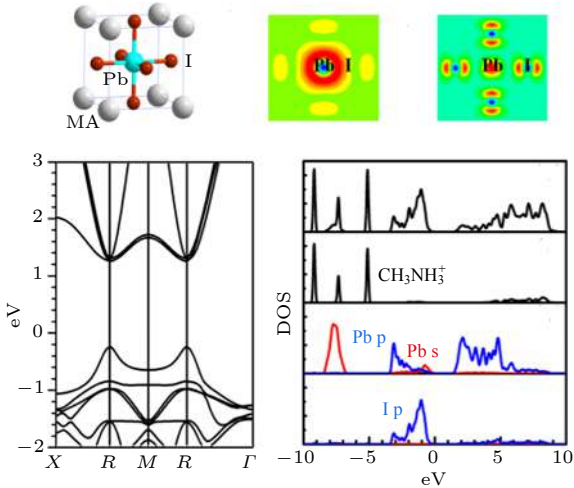


图 19 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的 CBM 和 VBM 差分电荷密度、能带结构和态密度^[11]

Fig. 19. The CBM and VBM differential charge density, band structure and state density of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ^[11].

他传统的太阳能电池材料不同的是, 钙钛矿具有反转的能带结构, 即传统的太阳能电池材料中 CBM 主要是由阳离子的 s 轨道贡献, VBM 主要

是由阴离子的 p 轨道贡献, 而钙钛矿材料中的 VBM 却有显著的 Pb-6 s 轨道. 研究表明, Pb 元素的 s 孤对电子是引起钙钛矿一系列优良光电性能的根本原因^[129–131]. 能带图和态密度图显示, VBM 处具有很强的反键耦合特征, 主要是由 Pb 的 s 轨道和 I 的 p 轨道贡献的, 而 CBM 则主要是由 Pb 的 p 轨道构成的. 此外, 电子和空穴的有效质量相近, 因而具有良好的双极导电性.

正如前面提到的, 钙钛矿具有强的光吸收, 当其薄膜厚度小于 500 nm 时可吸收足够的太阳光使其光电转换效率高达 20% 以上. 半导体材料的光吸收系数一般由两个因素决定: 价带和导带之间的跃迁矩阵元; 转变能级上的联合态密度. 前者决定了光电跃迁的几率, 而后者决定了跃迁态的数量. 图 20 给出了各类太阳能电池材料光学跃迁的简化机理. 对于第一代的 Si 材料, 其带边处的光吸收是从 Si 的 p 轨道到 p 轨道, 但由于它是间接带隙, 跃迁几率要比直接带隙低两个数量级, 因此要

获得等量的光吸收需要的吸收层厚度是直接带隙的 100 倍以上. 而对于第二代的 GaAs 材料, 它是直接带隙, 其带边处的跃迁从 p 轨道到 s 轨道. 对于第三代的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 材料, 它也是直接带隙, 但带边处却是从混合了 Pb-s 轨道的 I-p 轨道向 Pb-p 轨道跃迁, 一方面由于从 Pb 的 s 轨道向其 p 轨道的原子内跃迁, 另一方面由于异原子的 p-p 轨道跃迁 (具有较大的态密度和联合态密度), 使得 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 具有比 GaAs 更大的光吸收系数.

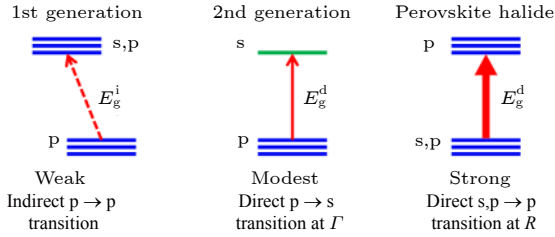


图 20 各类太阳能电池材料的跃迁机理^[127]

Fig. 20. Transition mechanism of various solar cell materials^[127].

Shockley-Queisser 极限假设入射的太阳光被吸收层全部吸收, 因此极限效率只与带隙大小相关. Yu 等^[132,133] 提出了基于光吸收系数和材料厚度计算光电转换效率最大值的方法, 通过该方法得到 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的光电转换效率在吸收层厚度较薄 (10^2 nm) 时高于 GaAs, CuInSe_2 和 CZTSe. 基于 Yu 等提出的方法, 我们也进一步计算了短路电流、开路电压和填充因子随材料厚度的变化情况, 发现 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的厚度为 $0.3 \mu\text{m}$ 时短路电流为 19.2 mA/cm^2 , 开路电压为 1.19 eV , 这些值与实验上厚度为 $0.33 \mu\text{m}$ 时短路电流为 21.5 mA/cm^2 , 开路电压为 1.07 eV ^[134] 非常吻合, 表明目前实验

器件在这两个参数方面已经接近饱和. 但其填充因子仅有 67%, 这主要是由于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 吸收层与其他接触层产生异质结所导致的. 因此, 通过改善吸收层与接触层的界面可获得较高填充因子来提高电池效率.

5.4.1 钙钛矿的缺陷性质

在太阳能电池材料中, 缺陷和掺杂是影响其光电性能的关键因素. 这是因为材料的本征缺陷或掺杂性质决定了吸收层的 p 型或 n 型特征, 一方面光生载流子会在内建电场作用下在异质结处发生分离和收集; 另一方面本征缺陷也会产生深缺陷能级, 通常作为非辐射复合中心, 降低载流子寿命和开关电压. 一般在实际材料中, 缺陷的浓度 (10^{12} — 10^{15} cm^{-3}) 远小于原子密度 (10^{22} cm^{-3}), 这么低的浓度虽然对材料的光电性质影响较大, 但并不会引起材料的相变, 所以缺陷模型还是基于体相结构展开的.

图 21(a) 给出了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 平衡生长时的化学势, 是一个窄长的区域, 该区域以外的地方会生成相应的杂质相 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 和 PbI_2 . 以其中的 A, B 和 C 为代表点, 图 21(b)—21(d) 中分别给出了这些条件下 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 本征点缺陷的形成能随化学势的变化趋势. 有意思的是 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 即可以在 A 点具有良好的 p 型导电性, 也可以在 C 点具有良好的 n 型导电性, 这一性质显然不同于传统的薄膜太阳能电池材料. 在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 中, 主要的施主缺陷 MA_i 和主要的受主缺陷 V_{Pb} 具有相似的形成能, 因此 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 可同时实现 p 型和 n 型掺杂. 实验上也证实了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 具有双极导电性^[135].

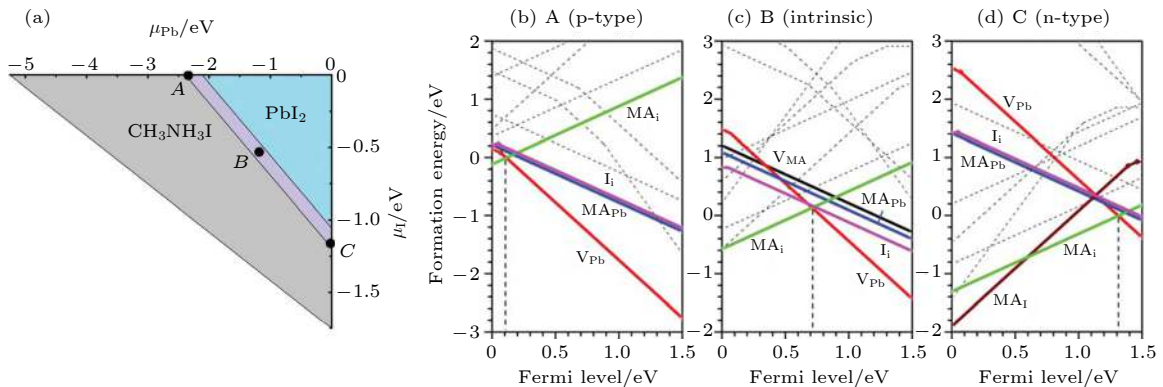


图 21 (a) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 平衡生长时的化学势; (b)—(d) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的本征点缺陷形成能随化学势的变化^[11]

Fig. 21. (a) The chemical potential of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ at equilibrium growth; (b)—(d) the defect formation energy at the intrinsic point of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ vs. the chemical potential^[11].

缺陷转变能级实质上是形成能的拐点处所对应的费米能级. 浅缺陷的转变能级靠近带边位置, 这样就更容易失去或得到电子而成为施主或受主缺陷. 而深缺陷的转变能级位于带隙中间附近, 容易同时俘获电子或空穴, 从而形成非辐射复合中心. 图 22 给出了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 中所有本征点缺陷的转变能级. 其中, V_{Pb} 和 MA_{Pb} 是浅受主缺陷, 这是因为 Pb 的 s 孤对电子轨道与周围 I 的 p 轨道形成反键耦合将 VBM 推高, 这样受主缺陷就会形成浅能级. 而 MA_{I} 和 V_{I} 是浅施主能级是因为具有较强的离子性, MA_{I} 与 Pb-I 不会形成共价键, 因而也不会产生额外的带隙态, 但 V_{I} 与 Pb-I 具有很弱的共价性从而会产生浅的阴离子空位能级 [136].

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 中的这种主导缺陷能级比较浅, 因而对载流子复合影响不显著的现象被称为“缺陷容忍性 (defect-tolerance)” [11,137,138], 被认为是钙钛矿太阳能电池效率出奇高的主要原因 [139]. 钙钛矿太阳能电池效率经过一段时间的快速增长后, 当前速度渐趋缓慢, 进一步提高效率需要对钙钛矿中的少量

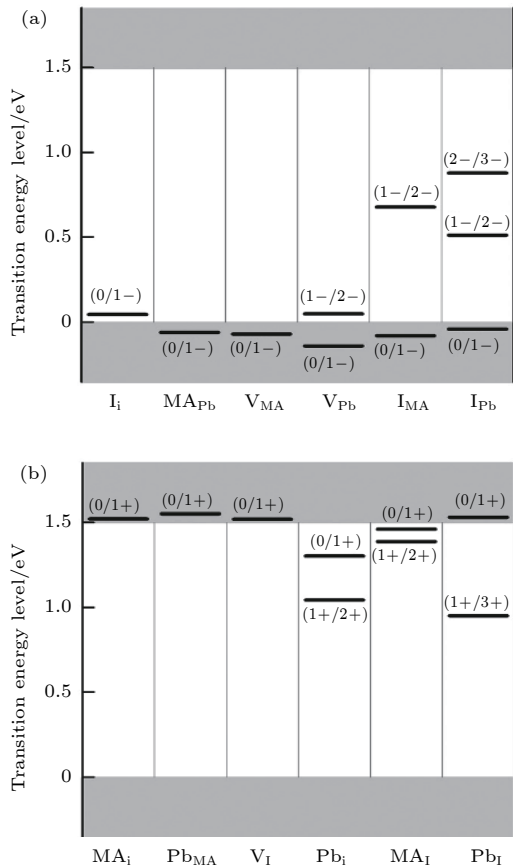


图 22 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 本征点缺陷的转变能级 [11]

Fig. 22. The transition energy level of the eigenpoint defect of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [11].

作为非辐射复合中心的缺陷进行钝化, 其中包括点缺陷、晶界、表面和界面等 [140].

近期人们为了有效控制和消除非辐射复合中心做了大量的工作, 其中缺陷钝化已被证实是提高光电转换效率的有效途径 [141]. 而钙钛矿晶格的离子特性使得通过官能团和缺陷之间的相互作用来实现缺陷钝化成为可能. Wang 等 [140] 通过系统研究金属卤化钙钛矿在多种分子官能团化学环境中的情况, 发现茶碱处理后的稳定光电转换效率达到了 22.6%. 此外, Ni 等 [142] 研究了钙钛矿太阳能电池中缺陷的空间和能量分布, 令人惊讶的是, 表面钝化后在空穴运输层的界面附近有大量制约太阳能电池效率的深缺陷.

除了表面和界面, 点缺陷也可能成为非辐射复合中心. DX 中心是传统四配位半导体中存在的一种常见深能级缺陷. 最近的理论研究发现 Bi 掺杂的六配位钙钛矿 MAPbBr_3 中容易形成 DY 中心, 从而限制材料 n 型掺杂 [143]. 早期, Michael 等发现, 一些本征缺陷的特定电荷态下会形成稳定的 Pb 二聚体和 I 三聚体, 如图 23 所示, 使能量显著降低, 导致带隙内的深电荷发生跃迁 [144], 这种缺陷是否是强的载流子复合中心与其带电状态密切相关 [145]. 我们通过对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 中的典型深缺陷 V_{I}^{1-} 的深入研究发现, 其结构和电子特性类似于 DX/DY 中心, 是一种由较大的原子位移引起的有害缺陷, 如图 24 所示. 掺入 Br 可以钝化该缺陷, 增强化学键, 并阻止原子的位移, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}$ 的载流子寿命从 3.2 ns 提高到 19 ns ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{0.96}\text{Br}_{0.04})_3$) [146].

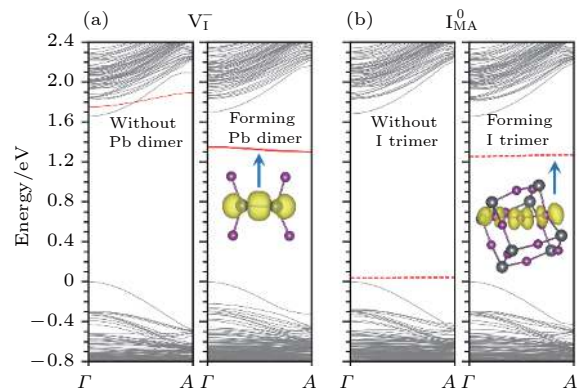


图 23 (a) 本征缺陷 V_{I} 中的 Pb 二聚体; (b) 本征缺陷 I_{MA}^0 中的 I 三聚体 [144]

Fig. 23. (a) Pb dimer in intrinsic defect V_{I} ; (b) I trimer in I_{MA}^0 of the intrinsic defect [144].

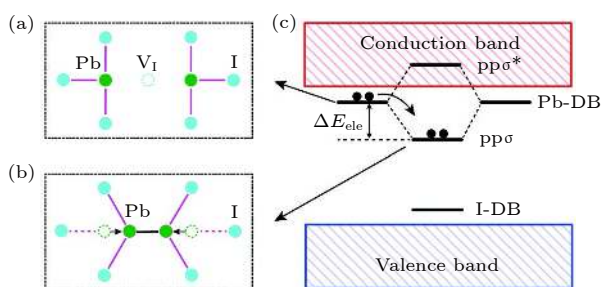


图 24 (a) 非二聚体的局部结构示意图; (b) V_1 的二聚体结构示意图; (c) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 中 DX 中心缺陷能级的形成机制

Fig. 24. The partial structure diagrams of non-dimer (a) and the dimer structure diagrams of V_1 (b); (c) formation mechanism of DX central defect energy level in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

6 总结

通过 CdTe, Cu(In/Ga)Se₂, CZTS(Se) 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的对比研究可以看出, 这些太阳能电池材料的效率瓶颈与其缺陷性质密切相关. 与传统四配位半导体不同, 六配位钙钛矿材料中所展现出的独特“缺陷容忍性”特征, 使得电池即使在非严苛实验条件下制备出来, 仍然具有较高的光电转换效率. 基于第一性原理的缺陷计算, 在理解和认识太阳能电池材料性质以及器件效率瓶颈方面扮演着越来越重要的作用.

当前, 基于第一性原理的缺陷计算主要集中在计算缺陷的形成能以及转变能级上. 但对于载流子的动力学行为, 特别是直接影响光电转换效率的载流子非辐射复合过程方面, 相关研究仍然缺乏. 最近, 随着计算能力的提高以及算法的发展, 电子-离子相互作用的定量计算成为可能, 从而可以定量计算缺陷态对载流子的俘获. 这些方法已经被运用到太阳能电池, 特别是钙钛矿太阳能电池缺陷的研究当中. 在该方向上, 如何将这些理论计算结果与实验结合, 为实验提供更加深入的理解, 从而进一步指导实验提高太阳能电池效率, 值得进一步深入研究.

参考文献

[1] Neumark G F 1997 *Mater. Sci. Eng.* **21** 3
 [2] Zhang S, Northrup J 1991 *Phys. Rev. Lett.* **67** 2339
 [3] Hine N D M, Frensch K, Foulkes W M C, Finnis M W 2009 *Phys. Rev. B* **79** 024112
 [4] Wei S H 2004 *Comp. Mater. Sci.* **30** 337
 [5] Zhang S B, Wei S H, Zunger A, Katayama-Yoshida H 1998 *J. Appl. Phys.* **57** 9642
 [6] Wei S H, Zunger A 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2011

[7] Yin W J, Tang H, Wei S H, Al-Jassim M M, Turner J, Yan Y 2010 *Phys. Rev. B* **82** 045106
 [8] Nishijima K, Ohtani B, Yan X, Kamai T A, Chiyoya T, Tsubota T, Murakami N, Ohno T 2007 *Chem. Phys.* **339** 64
 [9] Irie H, Watanabe Y, Hashimoto K 2003 *Chem. Lett.* **107** 5483
 [10] Yin W J, Ma J, Wei S H, Aljassim M M, Yan Y 2012 *Phys. Rev. B* **86** 045211
 [11] Yin W J, Shi T, Yan Y 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 063903
 [12] Yin W J, Shi T, Yan Y 2014 *Adv. Mater.* **26** 4653
 [13] Frost J M, Butler K T, Brivio F, Hendon C H, Schilfgaarde M V, Walsh A 2014 *Nano Lett.* **14** 2584
 [14] Yang D, Ming W, Shi H, Zhang L, Du M H 2016 *Chem. Mater.* **28** 4349
 [15] Mosconi E, Amat A, Nazeeruddin M K, Grätzel M, Angelis F D 2013 *J. Mater. Chem. C* **117** 13902
 [16] Carvalho A, Tagantsev A K, Öberg S, Briddon P R, Setter N 2010 *Phys. Rev. B* **81** 075215
 [17] Lindstr M A, Mirbt S, Sanyal B, Klintonberg M 2016 *J. Phys. D Appl. Phys.* **49** 035101
 [18] Berding M A 1999 *Phys. Rev. B* **60** 8943
 [19] Wei S H, Zhang S B 2002 *Phys. Rev. B* **66**
 [20] Chang Y C, James R B, Davenport J W 2006 *Phys. Rev. B* **73** 035211
 [21] Du M H, Takenaka H, Singh D J 2008 *Phys. Rev. B* **77** 094122
 [22] Du M H, Takenaka H, Singh D J 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 093521
 [23] Lordi V 2013 *J. Cryst. Growth* **379** 84
 [24] Biswas K, Du M H 2012 *New J. Phys.* **14** 063020
 [25] Shepidchenko A, Sanyal B, Klintonberg M, Mirbt S 2015 *Sci. Rep.* **5** 14509
 [26] Emanuelsson P, Omling P, Meyer B K, Wienecke M, Schenk M 1993 *Phys. Rev. B* **47** 15578
 [27] Castaldini A, Cavallini A, Fraboni B, Fernandez P, Piqueras J 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 2121
 [28] Szeles C, Shan Y, Lynn K G, Moodenbaugh A, Eissler E E 1997 *Phys. Rev. B* **55** 6945
 [29] Reislöhner U 1998 *J. Cryst. Growth* **184** 1160
 [30] Kimel A V, Pavlov V V, Pisarev R V, Gridnev V N, Rasing T 2000 *Phys. Rev. B* **62** R10610
 [31] Yang J H, Yin W J, Park J S, Ma J, Wei S H 2016 *Semicond. Sci. Tech.* **31** 083002
 [32] Ma J, Kuciauskas D, Albin D, Bhattacharya R, Reese M, Barnes T, Li J V, Gessert T, Wei S H 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 067402
 [33] Tsuchiya T 2013 *Appl. Phys. Express* **4** 094104
 [34] Reshchikov M A, Kvasov A A, Bishop M F, McMullen T, Usikov A, Soukhoveev V, Dmitriev V A 2011 *Phys. Rev. B* **84** 075212
 [35] Jursėnas S, Miasojedovas S, Kurilčik G, Žukauskas A, Hageman P R 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 66
 [36] Kuciauskas D, Kanevce A, Dippo P, Seyedmohammadi S, Malik R 2015 *IEEE J. Photovolt.* **5** 366
 [37] Shi L, Wang L W 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 245501
 [38] Park J H, Farrell S, Kodama R, Blissett C, Wang X, Colegrove E, Metzger W K, Gessert T A, Sivananthan S 2014 *J. Electron. Mater.* **43** 2998
 [39] Fahrenbruch A L 1987 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **21** 399
 [40] Morehead F F, Mandel G 1964 *IEEE T. Electron Dev.* **5** 53
 [41] Heller, A 1977 *J. Electrochem. Soc.* **124** 697
 [42] Anthony T C, Fahrenbruch A L, Peters M G, Bube R H 1998 *J. Appl. Phys.* **57** 400

- [43] Zandian M, Chen A C, Edwall D D, Pasko J G, Arias J M 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 2815
- [44] Hails J E, Irvine S J C, Cole-Hamilton D J, Giess J, Houlton M R, Graham A 2008 *J. Electron. Mater.* **37** 1291
- [45] Arias M J 1990 *J. Vac. Sci. Technol. A* **8** 1025
- [46] Yang J H, Shi L, Wang L W, Wei S H 2016 *Sci. Rep.* **6** 21712
- [47] Kraft C, Metzner H, Hädrich M, Reislöhner U, Schley P, Gobsch G, Goldhahn R 2010 *Thin Solid Films* **108** 777
- [48] Park C, Chadi D 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 1134
- [49] Chadi D J 1999 *Phys. Rev. B* **59** 15181
- [50] Duenow J N, Burst J M, Albin D S, Kuciauskas D, Johnston S W, Reedy R C, Metzger W K 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 25
- [51] Crowder B L, Hammer W N 1966 *Phys. Rev.* **150** 541
- [52] Altosaar M, Kukk P E, Mellikov E 2000 *Thin Solid Films* **361** 443
- [53] Mccandless B E, Moulton L V, Birkmire R W 1997 *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **5** 249
- [54] Moutinho H R, Aljassim M M, Levi D H, Dippo P C, Kazmerski L L 1998 *J. Vac. Sci. Technol.* **16** 1251
- [55] Zhang L, Da-Silva J L F, Li J, Yan Y, Gessert T A, Wei S H 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 155501
- [56] Komin V, Tetali B, Viswanathan V, Yu S, Ferekides C S 2003 *Thin Solid Films* **431** 143
- [57] Ringel S A, Smith A W, MacDougal M H, Rohatgi A 1991 *Jpn. J. Appl. Phys.* **70** 881
- [58] Visoly-Fisher I, Cohen S R, Ruzin A, Cahen D 2004 *Adv. Mater.* **16** 879
- [59] Li C, Wu Y, Poplawsky J, Pennycook T J, Paudel N, Yin W, Haigh S J, Oxley M P, Lupini A R, Al-Jassim M 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 156103
- [60] Hofmann D M, Omling P, Grimmeiss H G, Meyer B K, Sinerius D 1992 *Phys. Rev. B* **45** 6247
- [61] Kranz L, Gretener C, Perrenoud J, Schmitt R, Pianezzi F, Mattina F L, Blosch P, Cheah E, Chirila A, Fella C M 2013 *Nat. Commun.* **4** 2306
- [62] Perrenoud J, Kranz L, Gretener C, Pianezzi F, Nishiwaki S, Buecheler S, Tiwari A N 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 174505
- [63] Yan Y, Al-Jassim M M, Wei S H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 181912
- [64] Park J S, Kang J, Yang J H, Metzger W, Wei S H 2015 *New J. Phys.* **17** 013027
- [65] Yan Y, Al-Jassim M M, Jones K M, Wei S H, Zhang S B 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 1461
- [66] Yan Y, Al-Jassim M M, Jones K M 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 2976
- [67] Sun C, Ning L, Wang J, Lee J, Kim M J 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 252104
- [68] Ma J, Yang J, Wei S H, Da-Silva J L F 2014 *Phys. Rev. B* **90** 155208
- [69] Wei S H 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 235901
- [70] Jaffe J E, Zunger A 1983 *Phys. Rev. B* **28** 5822
- [71] Jaffe J E, Zunger A 1984 *Phys. Rev. B* **30** 741
- [72] Martins J L, Zunger A 2004 *Phys. Rev. Lett.* **56** 1400
- [73] Zunger A 1987 *Appl. Phys. Lett.* **50** 164
- [74] Wei S H, Ferreira L G, Zunger A 1992 *Phys. Rev. B* **45** 2533
- [75] Osório R, Froyen S, Zunger A 1991 *Phys. Rev. B* **43** 14055
- [76] Parkes J, Tomlinson R D, Hampshire M J 1973 *Solid State Electron* **16** 773
- [77] Zhang S B, Wei S H, Zunger A, Katayama-Yoshida H 1998 *Phys. Rev. B* **57** 9642
- [78] Stolt L, Hedstrom J, Kessler J, Ruckh M, Velthaus K O, Schock H W 1993 *Appl. Phys. Lett.* **62** 597
- [79] Gabor A M, Tuttle J R, Albin D S, Contreras M A, Noufi R, Hermann A M 1998 *Appl. Phys. Lett.* **65** 198
- [80] Contreras M A, Mansfield L M, Egaas B, Li J, Romero M, Noufi R, Rudigervoigt E, Mannstadt W 2012 *37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Seattle, June 19–24, 2011 p843
- [81] Se to, John Y W 1975 *J. Appl. Phys.* **46** 5247
- [82] Gloeckler M, Sites J R, Metzger W K 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 8
- [83] Metzger W K, Gloeckler M 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 063701
- [84] Taretto K, Rau U 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 225
- [85] Jackson P, Hariskos D, Lotter E, Paetel S, Wuerz R, Menner R, Wischmann W, Powalla M 2011 *Prog. Photovolt.* **19** 894
- [86] Sadewasser S, Abou-Ras D, Azulay D, Baier R, Balberg I, Cahen D, Cohen S, Gartsman K, Ganesan K, Kavalakkatt J 2011 *Thin Solid Films* **519** 7341
- [87] Schuler S, Nishiwaki S, Beckmann J, Rega N, Lux-Steiner M C 2003 *Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, New Orleans, May 19–24, 2002 p504
- [88] Hetzer M J, Strzemechny Y M, Gao M, Contreras M A, Brillson L J 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 162105
- [89] Lei C, Li C M, Rockett A, Robertson I M 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 499
- [90] Abou-Ras D, Schaffer B, Schaffer M, Schmidt S S, Unold T 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 075502
- [91] Yin W J, Wu Y, Noufi R, Al-Jassim M, Yan Y 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 193905
- [92] Kaufmann C A, Caballero R, Unold T, Hesse R, Klenk R, Schorr S, Nichterwitz M, Schock H W 2009 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93** 859
- [93] Grimmer H, Bollmann W, Warrington D H 1974 *Acta Crystallogr.* **30** 197
- [94] Abou-Ras D, Schmidt S S, Caballero R, Unold T, Schock H W, Koch C T, Schaffer B, Schaffer M, Choi P P, Cojocaru-Mirédin O 2012 *Adv. Energy Mater.* **2** 992
- [95] Ahn S J, Jung S, Gwak J, Cho A, Shin K, Yoon K, Park D, Cheong H, Yun J H 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 021905
- [96] Grossberg M, Krustok J, Timmo K, Altosaar M 2009 *Thin Solid Films* **517** 2489
- [97] Choi S G, Zhao H Y, Persson C, Perkins C L, Donohue A L, To B, Norman A G, Li J, Repins I L 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 033506
- [98] Katagiri H, Jimbo K, Maw W S, Oishi K, Takeuchi A 2009 *Thin Solid Films* **517** 2455
- [99] Scragg J J, Dale P J, Peter L M, Zoppi G, Forbes I 2008 *phys. stat. sol.* **245** 1772
- [100] Scragg J J, Dale P J, Peter L M 2009 *Thin Solid Films* **517** 2481
- [101] Wei S H, Zhang S B 2005 *J. Phys. Chem. Solids* **66** 1994
- [102] Wei S H, Zhang S B, Zunger A 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 1
- [103] Kumar Y B K, Bhaskar P U, Babu G S, Raja V S 2009 *Phys. Stat. Sol.* **207** 149
- [104] Wibowo R A, Kim W S, Lee E S, Mumir B, Kim K H 2007 *J. Phys. Chem. Solids* **68** 1908
- [105] Miyamoto Y, Tanaka K, Oonuki M, Moritake N, Uchiki H 2008 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **47** 596
- [106] Altosaar M, Raudoja J, Timmo K, Danilson M, Grossberg M, Krustok J, Mellikov E 2008 *Phys. Stat. Sol.* **205** 167
- [107] Oishi K, Saito G, Ebina K, Nagahashi M, Jimbo K, Maw W S, Katagiri H, Yamazaki M, Araki H, Takeuchi A 2008 *Thin*

Solid Films **517** 1449

- [108] Zhang X, Shi X, Ye W, Ma C, Wang C 2009 *Appl. Phys. A-Mater. Sci.* **94** 381
- [109] Hones K, Zscherpel E, Scragg J, Siebentritt S 2009 *Phys. Rev. B* **404** 4949
- [110] Chen S, Walsh A, Gong X G, Wei S H 2013 *Adv. Mater.* **25** 1522
- [111] Chen S, Yang J H, Gong X G, Walsh A, Wei S H 2010 *Phys. Rev. B* **81** 245204
- [112] Chen S, Gong X G, Walsh A, Wei S H 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 021902
- [113] Nagoya A, Asahi R, Wahl R, Kresse G 2010 *Phys. Rev. B* **81** 113202
- [114] Persson C, Zhao Y J, Lany S, Zunger A 2005 *Phys. Rev. B* **72** 035211
- [115] Katagiri H, Saitoh K, Washio T, Shinohara H, Kurumadani T, Miyajima S 2001 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **65** 141
- [116] Tanaka T, Nagatomo T, Kawasaki D, Nishio M, Guo Q, Wakahara A, Yoshida A, Ogawa H 2005 *J. Phys. Chem. Solids* **66** 1978
- [117] Kumar Y B K, Babu G S, Bhaskar P U, Raja V S 2009 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93** 1230
- [118] Shinde N M, Dubal D P, Dhawale D S, Lokhande C D, Kim J H, Moon J H 2012 *Mater. Res. Bull.* **47** 302
- [119] Tanaka K, Moritake N, Oonuki M, Uchiki H 2008 *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** 598
- [120] Prabhakar T, Jampana N 2011 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95** 1001
- [121] Schmidt S S, Abouras D, Sadewasser S, Yin W, Feng C, Yan Y 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 6709
- [122] Azulay D, Balberg I, Millo O 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 076603
- [123] Schmid D, Ruckh M, Schock H W 1996 *Appl. Surf. Sci.* **103** 409
- [124] Yan Y, Jones K M, Abushama J, Young M, Asher S, Al-Jassim M M, Noufi R 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 1008
- [125] Yan Y, Noufi R, Al-Jassim M M 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 205501
- [126] Yin W J, Wu Y, Wei S H, Noufi R, Yan Y 2014 *Adv. Energy Mater.* **4** 1
- [127] Yin W J, Yang J H, Kang J, Yan Y, Wei S H 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 8926
- [128] Best Research-Cell Efficiency Chart, Korea Research Institute of Chemical Technology and MIT <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html/>[2019-11-20]
- [129] Walsh A, Watson G W 2005 *J. Solid State Chem.* **178** 1422
- [130] Walsh A, Payne D J, Egdell R G, Watson G W 2011 *Chem. Soc. Rev.* **40** 4455
- [131] Wei S H, Zunger A 1997 *Phys. Rev. B* **55** 16
- [132] Yu L, Zunger A 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 068701
- [133] Yu L, Kokenyesi R S, Keszi D A, Zunger A 2013 *Adv. Energy Mater.* **3** 43
- [134] Liu M, Johnston M B, Snaith H J 2013 *Nature* **501** 395
- [135] Wang Q, Shao Y, Xie H, Lyu L, Liu X, Gao Y, Huang J 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 163508
- [136] Yin W J, Wei S H, Al-Jassim M M, Yan Y 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 142109
- [137] Brandt R E, Stevanovic V, Ginley D S, Buonassisi T 2015 *Mrs Commun.* **5** 265
- [138] Walsh A, Zunger A 2017 *Nat. Mater.* **16** 964
- [139] Seok S I, Gratzel M, Park N G 2018 *Small* **14** 1704177
- [140] Wang R, Xue J J, Wang K L, Wang Z K, Luo Y Q, Fenning D, Xu G W, Nuryyeva S, Huang T Y, Zhao Y P, Yang J L, Zhu J H, Wang M H, Tan S, Yavuz I, Houk K N, Yang Y 2019 *Science* **366** 1509
- [141] Gao F, Zhao Y, Zhang X W, You J B 2019 *Adv. Energy Mater.* 1902650
- [142] Ni Z Y, Bao C X, Y. L., Jiang Q, Wu W Q, Chen S S, Dai X Z, Chen B, Hartweg B, Yu Z S, Holman Z, Huang J S 2020 *Science* **367** 1352
- [143] Li J L, Yang J, Wu T, Wei S H 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 4230
- [144] Agiorgousis M L, Sun Y Y, Zeng H, Zhang S 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 14570
- [145] Li W, Sun Y Y, Li I Q, Zhou Z H, Tang J F, Prezhdo O V 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 15753
- [146] Wang J, Li W, Yin W J 2020 *Adv. Mater.* **32** 1906115

REVIEW

Theoretical and computational study on defects of solar cell materials*

Yin Yuan¹⁾²⁾ Li Ling¹⁾ Yin Wan-Jian^{1)†}1) (*Institute for Energy and Materials Innovation, Soochow University, Suzhou 215006, China*)2) (*Institute of Physics & Optoelectronics Technology, Baoji University of Arts and Sciences, Baoji 721013, China*)

(Received 3 May 2020; revised manuscript received 30 May 2020)

Abstract

Defect control of semiconductors is critical to the photoelectric conversion efficiency of solar cells, because the defect and doping directly determine the carrier distribution, concentration, charge transfer and non-radiative recombination of photogenerated carriers. The defect types, structures and properties are complicated in the real semiconductors, which makes experimental characterization difficult, especially for the point defects. In this review, we firstly introduce the approaches of defect calculation based on the first-principles calculations, and take a series of typical solar cell materials for example, including CdTe, Cu(In/Ga)Se₂, Cu₂ZnSnS(Se)₄ and CH₃NH₃PbI₃. The elucidating of computations is also conducive to understanding and controlling the defect properties of solar cell materials in practical ways. The comparative study of these solar cell materials indicates that their efficiency bottlenecks are closely related to their defect properties. Unlike the traditional four-coordination semiconductor, the unique “defect tolerance” characteristic shown in the six-coordination perovskite materials enables the battery to have a high photoelectric conversion efficiency even when it is prepared not under harsh experimental conditions. Based on the first principles, the defect calculation plays an increasingly important role in understanding the material properties of solar cells and the bottleneck of device efficiency. At present, the calculation of defects based on the first principle mainly focuses on the formation energy and transition energy levels of defects. However, there is still a lack of researches on the dynamic behavior of carriers, especially on the non-radiative recombination of carriers, which directly affects the photoelectric conversion efficiency. Recently, with the improvement of computing power and the development of algorithms, it is possible to quantitatively calculate the electron-ion interaction, then quantitatively calculate the carriers captured by defect state. These methods have been used to study the defects of solar cells, especially perovskite solar cells. In this direction, how to combine these theoretical calculation results with experimental results to provide a more in-depth understanding of experimental results and further guide experiments in improving the efficiency of solar cells is worthy of further in-depth research.

Keywords: solar cell materials, semiconductor, defect, first-principles calculation

PACS: 71.15.-m, 71.10.-w, 71.20.-b, 71.20.Nr

DOI: 10.7498/aps.69.20200656

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11674237, 11974257, 51902005) and Young Talent Fund of University Association for Science and Technology in Shaanxi Province of China (Grant No. 20180507).

† Corresponding author. E-mail: wjyin@suda.edu.cn