以锡取代铅可抑制卤化物钙钛矿光电子学中的离子传输

Krishanu Dey,[1] Dibyajyoti Ghosh,[2] Matthew Pilot,[3] Samuel R Pering,[4] Bart Roose,[5] Priyanka Deswal,[6] Satyaprasad P Senanayak,[7] Petra J Cameron,[3*] M Saiful Islam,[8*] Samuel D Stranks[1,5*]

[1]剑桥大学卡文迪许实验室，英国剑桥

[2]材料科学与工程系和化学系，德里印度理工学院，豪兹卡斯，印度

[3]英国巴斯巴斯大学化学系

[4]材料系，拉夫堡大学，拉夫堡，英国

[5]化学工程与生物技术系，剑桥大学，剑桥，英国

[6]De印度德里印度理工学院物理系，印度豪兹卡斯

[7]印度 HBNI 国家科学教育与研究所物理科学学院纳米电子学与器件物理实验室，贾特尼

[8]牛津大学材料系，英国牛津

通信邮箱：sds65@cam.ac.uk, saiful.islam@materials.ox.ac.uk, chppjc@bath.ac.uk

摘要

尽管各种具有垂直电荷传输特性的钙钛矿光电器件的性能迅速提升，但离子迁移的影响仍然是限制铅卤化物钙钛矿器件长期运行稳定性的一个普遍存在且由来已久的致命弱点。然而，目前对于锡（Sn）取代对铅（Pb）卤化物钙钛矿离子动力学的影响，仍然缺乏充分的认识。在此，我们对铅基和铅锡混合钙钛矿太阳能电池进行了扫描速率依赖的电流-电压测量，结果表明，两种钙钛矿中均存在低扫描速率下的短路电流损失，而这种损失可归因于可移动离子的存在。为了理解离子迁移动力学，我们开展了扫描速率依赖的滞后分析和温度依赖的阻抗谱测量，结果表明，与纯铅基类似器件相比，铅锡器件中的离子迁移受到抑制。通过将这些实验观察结果与针对铅锡混合钙钛矿的第一性原理计算相结合，我们揭示了Sn空位通过引起局部结构畸变，在提高碘离子迁移能垒方面发挥的关键作用。这些结果突显了Sn取代在减轻卤化物钙钛矿中不利离子迁移方面的有益作用，并为未来的器件开发提供了潜在启示。

引言

卤化铅钙钛矿在光伏应用中表现出色，单结太阳能电池效率接近 26%，与硅组成的叠层效率则超过 33%。[1] 与此同时，钙钛矿发光二极管的外量子效率已升至 20% 以上，可实现绿光、红光和红外发射。[2] 除了优异的光电性质（包括高吸收系数、[3] 较大的双极性载流子扩散长度[4] 以及易于调节的带隙可调性[5] ）之外，卤化物钙钛矿器件性能的这些进展，也得益于这类材料易于加工，可采用成本低廉、所需热预算较低的溶液法制备。[6] 然而，与硅或 III-V 族材料（例如砷化镓）等更传统的半导体不同，卤化物钙钛矿属于‘软’半导体，其中的组成离子（即标准 ABX_3 化学计量比中的 A^+、B^{2+}和 X^- 离子）会响应外部刺激而迁移，

例如电压、温度和光。[7-11] 这种离子传输由各种点缺陷和扩展缺陷所介导，这些缺陷在非外延衬底上低温生长多晶薄膜的过程中不可避免地形成，[12] 也是实现太阳能电池和 LED 长期运行稳定性所必须克服的最大挑战之一。

铅（Pb）钙钛矿器件中的离子迁移现象，最初是通过观察钙钛矿太阳能电池中明显偏大的低频介电常数和显著的电流-电压迟滞而发现的。[13,14] 此后，普遍认为，在标准运行条件下，卤离子是占主导地位的可移动离子物种。[8, 15-17]研究表明，这些可移动离子不仅会导致钙钛矿太阳能电池在光浸泡条件下开路电压增益和短路电流损失，[18,19] 还会影响钙钛矿太阳能电池和 LED 的长期性能。[20-23] 近年来，人们已提出多种策略来减轻离子迁移带来的影响。例如，曾尝试在铅卤化物钙钛矿中进行金属掺杂，以减轻器件运行过程中的离子迁移。[24-28] 混合尺寸不同的有机阳离子（位于三维钙钛矿的 A位和/或二维钙钛矿的 A' 位）也是阻碍离子传输、延长器件运行稳定性的另一种有效方法。[29-32] 此外，调控晶粒尺寸以及钝化晶界处的缺陷，也都取得了令人鼓舞的成果。[33-36] 同样，对铅基钙钛矿太阳能电池进行界面工程，也有效抑制了离子迁移的影响。[37-38]

尽管已经开展了这些研究，但人们对锡（Sn）取代对铅卤化物钙钛矿光电器件中离子迁移动力学的影响仍知之甚少。鉴于近年来锡钙钛矿太阳能电池和铅锡混合钙钛矿太阳能电池领域发展迅速，并致力于减铅和叠层太阳能电池应用等方向，这一点尤为重要。[39-41] 尽管 Ighodalo 等人最近的报告似乎表明，纯锡钙钛矿中离子迁移可以忽略不计（甚至完全不存在），[42] 但其结论基于横向器件结构和全无机纯溴化物组分；这两者都与采用垂直电荷传输的混合钙钛矿基光电应用（如太阳能电池和 LED）并不直接相关。例如，这些说法被发现与 Thiesbrummel 等人的研究相矛盾，[19] 该研究中离子迁移效应的存在

在有机-无机铅锡混合碘化物钙钛矿太阳能电池中十分明显。因此，充分阐明并理解 Sn 取代对铅卤化物钙钛矿光电器件中离子迁移动力学的影响至关重要。在本研究中，我们通过对太阳能电池进行电学测量发现，与仅含铅的类似材料相比，含锡铅基混合钙钛矿的离子扩散速度更慢。结合第一性原理计算获得的进一步认识，我们将这一现象归因于含锡钙钛矿中碘离子迁移能垒升高，而这源于 Sn 空位缺陷导致的结构畸变。本研究得出的关键结论适用于各种含锡钙钛矿光电器件，并将有助于指导未来的材料与器件开发。

结果与讨论

材料特性与器件性能

本研究中使用的钙钛矿薄膜和器件基于溶液法制备的无甲胺（MA）组分，即 $FA_{0.15}Cs_{0.15}PbI_3$ （以下简称“铅钙钛矿”）和 $FA_{0.85}Cs_{0.15}Pb_{0.5}Sn_{0.5}I_3$ （以下简称“铅-锡钙钛矿”），其中 FA 指甲脒阳离子。在薄膜上进行的 X射线衍射（XRD）测量（图 1a）反映出铅和铅-锡钙钛矿中观察到的标准钙钛矿晶体峰，此外，铅钙钛矿还出现了一个小的 PbI_2峰（位于 ~12.7°）。图 1b 展示了相应薄膜的吸收光谱，表明铅和铅-锡钙钛矿的带隙（E_g）分别为 1.53 eV 和 1.24 eV。图 1b 中还同时绘出了光致发光（PL）光谱，显示相应钙钛矿的峰值发射分别位于 827 nm（FWHM = 38 nm）和 1022 nm（FWHM = 80 nm）。薄膜的扫描电子显微镜（SEM）图像（图 S1）显示，铅和铅-锡钙钛矿的晶粒尺寸分别为 248 ± 102 nm 和 308 ± 93 nm。

随后，我们制备了采用 p-i-n 构型的铅及铅锡钙钛矿太阳能电池，其器件结构为：ITO / [2-(9H-咔唑-9-基)乙基] 膦酸（2PACz）/ 钙钛矿 / 富勒烯（C_{60}）/ 巴托库普林（BCP）/ Cu。对于铅钙钛矿，某典型器件的 JV 扫描（反向和正向）如图1c 所示，其开路电压（V_{oc}）为 1.04 V，短路电流密度（J_{sc}）为 24.5 mA/cm^2, ，填充因子

（FF）为 66.4%，光电转换效率（PCE）为 16.9%。平均光伏参数汇总于表1中（统计分布见图S2）。此外，根据外量子效率测量结果（图1d）计算得到的积分 J_{sc} 为 23.4 mA/cm^2, ，与 J-V测量得到的平均 J_{sc} （23.9 mA/cm^2 ）吻合良好。由于发现 2PACz 会导致相应器件的 FF 严重损失（图S3），因此我们采用更常用的 PEDOT:PSS 作为空穴传输层（HTL）来制备铅锡钙钛矿太阳能电池（吸收层厚度为 ~ 405 nm）。图1e 展示了某典型铅锡钙钛矿太阳能电池的 JV 扫描，其光伏参数平均值列于表1中（器件统计数据见图S4）。相应的外量子效率光谱见图1f，计算得到的积分 J_{sc} 为 29.1 mA/cm^2 ，与 J-V测量结果（28.8 mA/cm^2）十分接近。尽管更厚的（> 800 nm）吸收层有助于最大限度地减少铅锡钙钛矿太阳能电池中的光学损失,[43] 但将钙钛矿溶液浓度从 1.35 M 提高至 1.8 M，并未使效率得到显著提升（器件统计数据见图S5）。我们有意未在钙钛矿溶液中添加任何缺陷钝化添加剂，也未对制备的器件堆叠结构进行沉积后表面处理，因为这些措施会协同影响离子迁移。因此，本研究得出的结论普遍适用于各种含锡钙钛矿光电器件。

Tab表 1. 铅及铅-锡钙钛矿太阳能电池的平均光伏参数 .

器件	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF（填充因子，%）	光电转换效率 (%)
铅 (2PACz)	1.02 ± 0.04	23.9 ± 1.0	64.5 ± 2.2	15.6 ± 1.3
铅-锡（PEDOT）	0.77 ± 0.04	28.9 ± 0.9	67.8 ± 4.7	14.3 ± 1.1

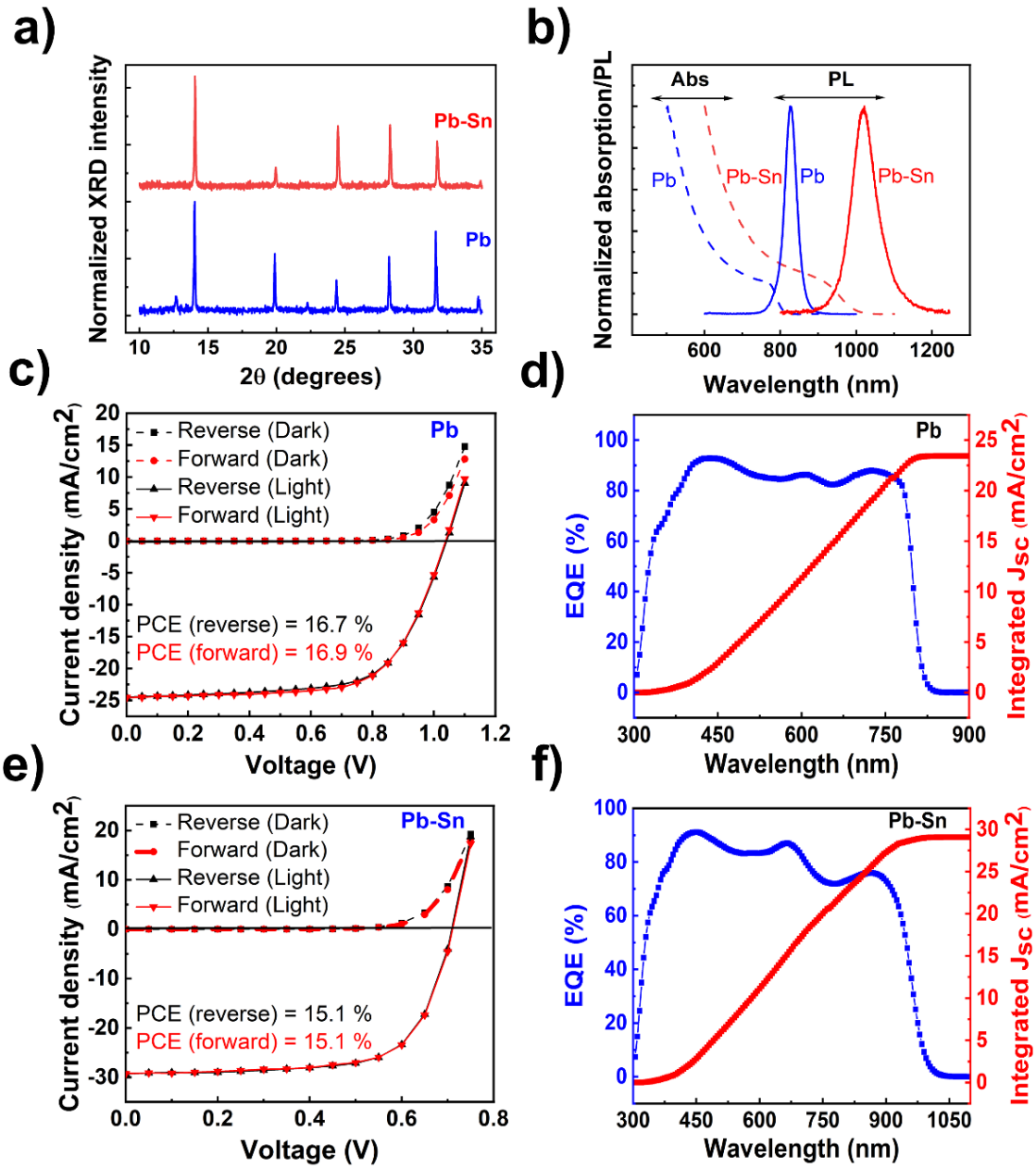

图 1：材料与器件表征。a) 铅和铅-锡钙钛矿薄膜的X射线衍射图谱。b) 铅和铅-锡钙钛矿薄膜的吸收光谱（通过紫外-可见-近红外光谱法获得）和光致发光光谱。c) 具有代表性的铅钙钛矿太阳能电池（采用 2PACz HTL）在 AM 1.5G 光照下及暗态时的 J-V 扫描曲线，扫描速率为 100 mV/s。d) 相应铅钙钛矿太阳能电池的外量子效率（EQE）光谱。e) 具有代表性的铅锡钙钛矿太阳能电池（采用 PEDOT:PSS HTL）在 AM 1.5G 光照下及暗态时的 J-V 扫描曲线，扫描速率为 100 mV/s。f) 相应铅锡钙钛矿太阳能电池的 EQE 光谱。此处，“铅”指$FA_{0.85}Cs_{0.15}PbI_3$，“铅-锡”指 $FA_{0.85}Cs_{0.15}Pb_{0.5}Sn_{0.5}I_3$。采用 Tauc 作图法，根据吸收光谱计算钙钛矿薄膜的光学带隙。PL 测量采用连续波 405 nm 激光作为激发光源。所有太阳能电池测量均在空气中对封装器件进行。

离子传 输特性：基于扫描速率依赖性测量

在优化材料和器件制备后，我们研究了铅及铅锡钙钛矿太阳能电池中离子传输作用的性质和程度。我们以 5 mV/s 至 1 V/s 的一系列扫描速率进行 J-V测量，以捕捉器件性能随时间发生的任何变化。由于测量时间较长（数十分钟），且器件可能因此受到偏压应力而发生降解，尤其是在暗态条件下，我们没有将扫描速率降至 5 mV/s 以下。铅及铅锡钙钛矿太阳能电池在三个代表性扫描速率（5 mV/s、250 mV/s 和 1 V/s）下的光照 J-V 扫描结果见图 2a-b（暗态 J-V 扫描见图 S6），相应的太阳能电池光电转换效率随扫描速率的变化见图 S7。

我们展示了 J_{sc} 随铅及铅锡电池扫描速率变化的情况，见图 2c-d。结果显示，对于铅及铅锡钙钛矿太阳能电池，随着扫描速率从 5 mV/s 增至 250 mV/s，J_{sc} （正向和反向扫描期间）总体上均有所增加。这一趋势可以这样解释：在较慢的扫描速率下，扩散离子有充足时间响应电压变化，因此能够从体相（假设在 V_{oc}时分布大致均匀）移动至电荷传输层界面。离子的这种移动会在短路时屏蔽内部内建电场，从而导致 J_{sc}降低。[19] 这些观察结果表明，两类太阳能电池中都存在可移动离子。此外，对于铅器件，降低扫描速率还会使 V_{oc} 持续升高（图 2e），这也可能源于延长光浸泡对离子迁移的影响，正如 Herterich 等人所观察到的。[44] 然而，铅锡器件中并未观察到 V_{oc} 出现此类升高。

接下来，我们计算了铅及铅锡钙钛矿太阳能电池的迟滞指数（HI）随扫描速率的变化（图 2f），其中光电转换效率的 HI 定义为 HI（光电转换效率）= 光电转换效率（反向）–光电转换效率（正向）光电转换效率（反向）。[45] 在扫描速率为 < 50 mV/s 的范围内，我们观察到铅器件的 HI（光电转换效率）显著上升，而其铅锡对应器件的响应则相对平稳。铅钙钛矿在较低扫描速率下迟滞加剧的现象，与已报道的涉及离子迁移效应的 p-i-n 钙钛矿太阳能电池漂移-扩散模型结果一致。[46-47]

因此，这些观察结果表明，铅锡器件中的离子迁移速度显著慢于铅器件。

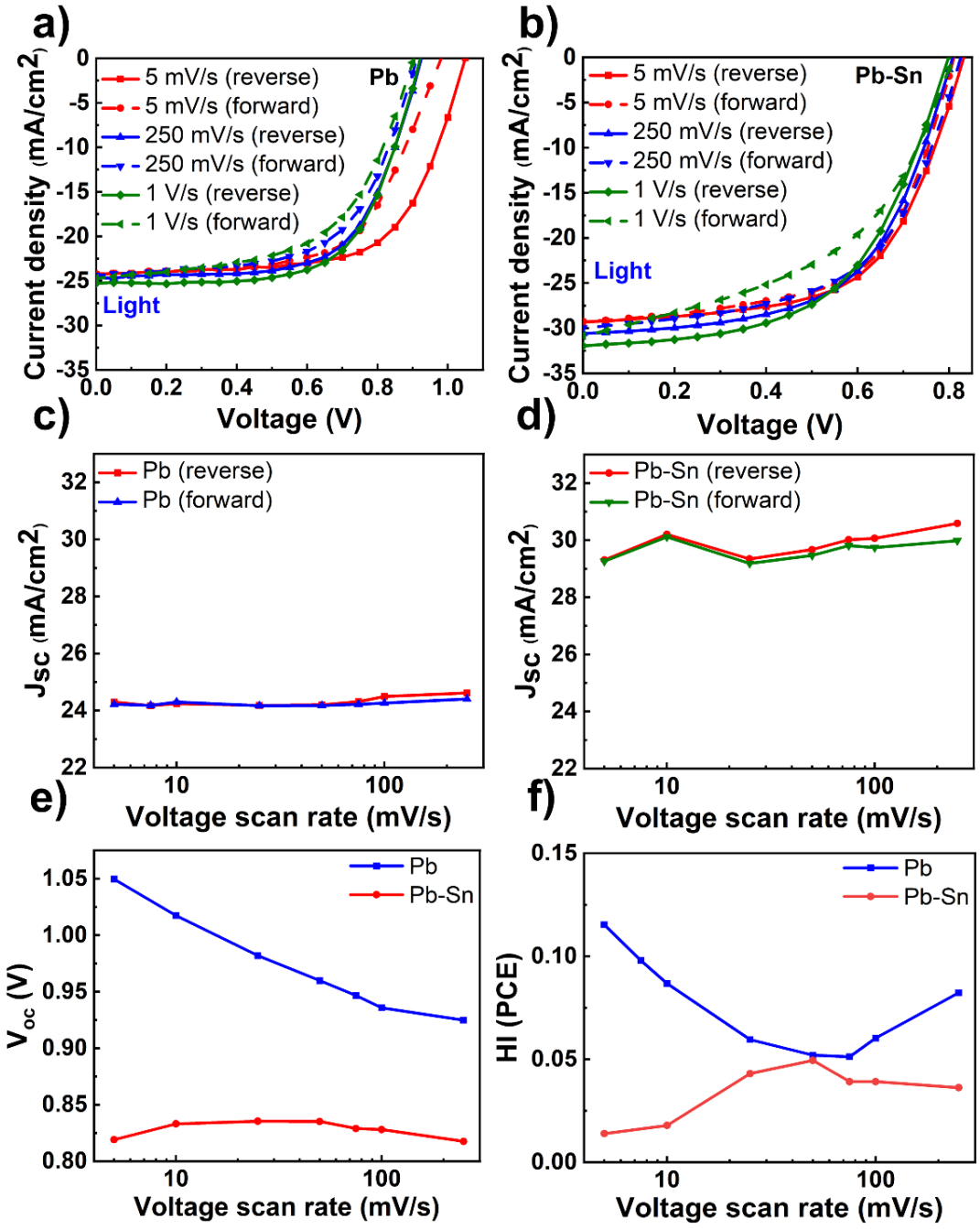

图 2：扫描速率依赖的 J-V测量。a) 铅和 b) 铅-锡钙钛矿太阳能电池在三种扫描速率下的光照 J-V 扫描：5 mV/s、250 mV/s 和 1 V/s。c) 铅钙钛矿太阳能电池在反向扫描和正向扫描中的 J_{sc} 随扫描速率的变化。d) 铅-锡钙钛矿太阳能电池在反向扫描和正向扫描中的 J_{sc} 随扫描速率的变化。e) 铅及铅-锡钙钛矿太阳能电池的开路电压随扫描速率的变化。f) 铅及铅-锡钙钛矿太阳能电池的光电转换效率迟滞指数（HI）随扫描速率的变化。

离子传输性质：来自阻抗谱

为进一步理解离子扩散的程度及其影响，我们采用阻抗谱。这是一种强大的技术，能够利用两种现象特征时间尺度的差异，区分钙钛矿器件堆叠结构中的离子响应和电子响应。[48–50] 我们在开路条件下，以蓝色 470 纳米 LED 照明，对铅及铅锡钙钛矿太阳能电池进行了温度控制阻抗谱测量（图 3）。为确保测量期间电池保持稳定，我们将其置于气密器件夹具中，并在 N_2 手套箱内装载，同时在氮气环境下进行测量。此外，为消除不同空穴传输层导致阻抗响应复杂化的影响，我们对铅和铅-锡钙钛矿器件均采用 2PACz 作为通用空穴传输层。此外，与基于 PEDOT 的器件相比，基于 2PACz 的器件在长期测量中也表现出更高的稳定性。

图 3a 展示了在 25 °C 下测量的一个典型铅钙钛矿太阳能电池在 100 mHz 至 1 MHz 频率范围内的阻抗谱。奈奎斯特图显示出两个半圆，其中高频（hf）和低频（lf）过程清晰可见。高频响应对应的特征寿命为 6.2 μs，对应的几何电容（C_{geo}）为 26 nF，复合电阻（R_{recomb}）为 240 Ω。在 25°C 下，低频过程的时间常数为 45 ms，这与我们此前测量的时间常数一致，该时间常数归因于钙钛矿晶粒内部的离子扩散。[30,51]将电池温度从 21 °C 提高至 40 °C，会导致低频（lf）响应的特征频率增加（图 3b），表明器件中存在温度激活的离子传输。通过拟合低频时间常数随温度的变化关系（图 S8），可以得到 0.52 eV 的活化能，该数值处于碘离子迁移通常测得的范围内。[30]

相比之下，有趣的是，25 °C (图 3c) 中铅-锡电池的阻抗谱仅由“hf”半圆组成，没有“lf”离子介导响应的迹象。“‘hf’”响应的特征寿命为 5。8 μs，对应的 R_{recomb} 为340 Ω ，C_{geo} 为 17 nF，与铅电池测得的数值相近。此外，即使将电池温度升至 40 °C，仍无法在铅-锡器件中分辨出任何“lf”响应，即使频率低至接近 1 mHz（图 3d）。因此，这些结果表明，铅-锡电池中的离子迁移速度远低于相应铅钙钛矿中的速度。

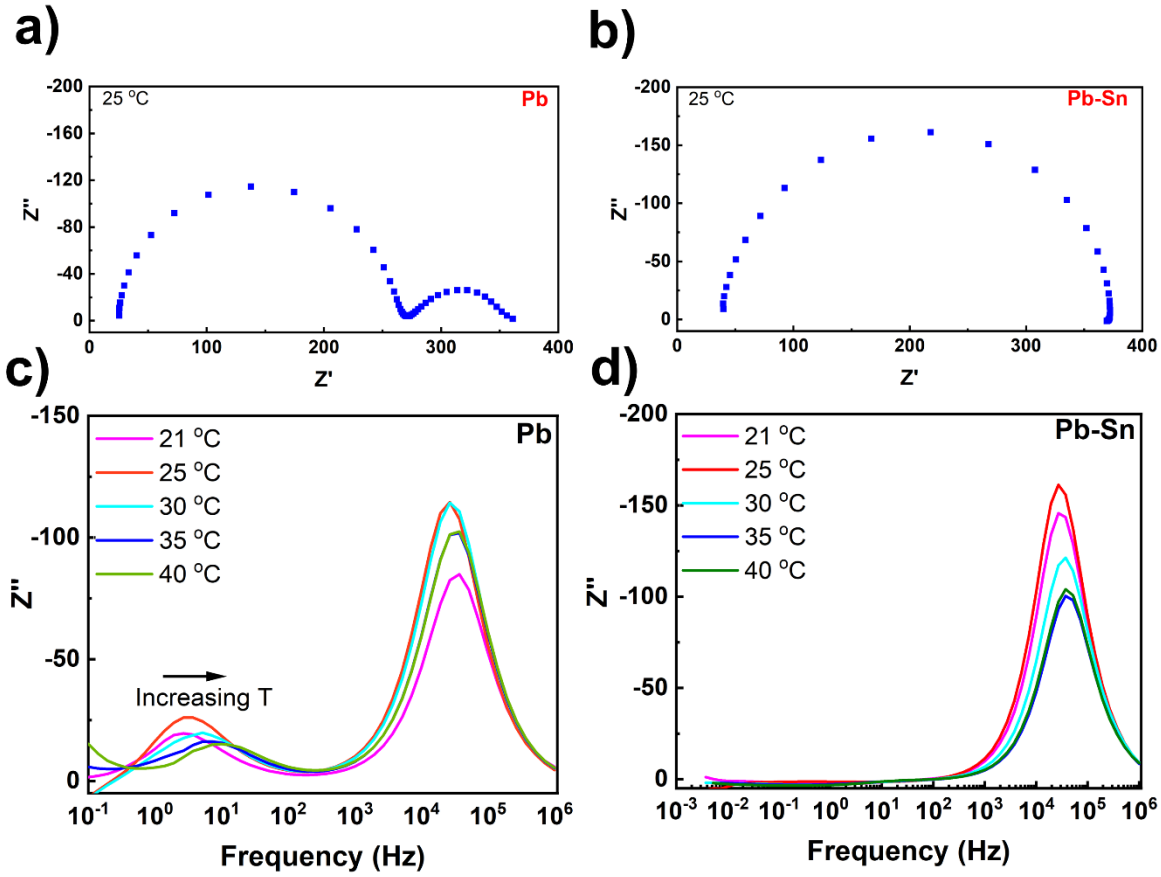

图 3：阻抗谱测量。a) 铅钙钛矿太阳能电池在开路状态下接受 470 纳米 LED 光照时测得的奈奎斯特图，测量过程中电池始终保持在 25 ₀C。b) 相应铅钙钛矿太阳能电池在不同温度范围（21 – 40 ₀C）下的虚部阻抗随频率变化的曲线。c) 铅-锡钙钛矿太阳能电池在开路状态下接受光照时测得的奈奎斯特图，测量过程中电池始终保持在 25 ₀C。d) 相应铅-锡钙钛矿太阳能电池在不同温度范围（21 – 40 ₀C）下的虚部阻抗随频率变化的曲线。所有数据均通过克拉默斯-克罗尼希变换进行评估，结果表明测量数据在这些频率范围内是有效的（图 S9）。

与铅钙钛矿电池相比，这表明其离子迁移的活化能要高得多（即高于我们测得的铅钙钛矿电池的 0.52 eV），因此我们可能需要采用更高的温度或更低的频率才能观察到这一响应。但这并不可行，因为典型的钙钛矿电池在高温下无法长时间保持稳定，而测量低于 1 mHz 的频率则需要极长的测量时间。事实上，在解读所有钙钛矿电池的低频响应时都必须格外谨慎，因为降解可能引入其他特征。

At原子尺度的离子迁移机制：基于从头算模拟

为从原子尺度深入了解离子迁移机制，并补充实验研究，我们还进行了系统的密度泛函理论（DFT）计算（计算方法的详细信息见方法部分）。我们和其他研究团队此前的研究表明，在铅卤化物钙钛矿中，卤离子是通过空位机制迁移的主要物种。[8,17,30,52] 在此，我们研究了铅、铅-锡混合以及锡钙钛矿中碘空位迁移的路径和能垒。

为考察锡取代的影响，我们首先聚焦于 $FAPbI_3$ 钙钛矿结构，以便系统地探究离子迁移能量的变化趋势。由于晶格发生四方畸变，$FAPbI_3$ 中存在两个不等价的碘位点。因此，我们发现碘空位迁移最可能沿两条路径进行：赤道位点至赤道位点，以及轴向位点至赤道位点；计算得到的迁移势垒分别为 0.34 eV 和 0.45 eV（图 S10）。这些结果与此前针对铅基体系的实验和计算研究相符。[13,30] 我们预计，轴向位点至赤道位点的碘迁移是材料中长程扩散的速率决定步骤，因此在本研究其余部分聚焦于这一路径。此外，采用类似的方法，我们对 $FASnI_3$ 进行的模拟显示，碘沿轴向位点至赤道位点路径迁移的活化能为 0.36 eV。

随后，我们研究混合金属体系 FAPb 中的碘离子迁移及相关能垒$_{0.5}Sn_{0.5}I_3$。由于存在此类 B 位金属合金化，轴向—赤道向迁移有两条不等价路径，分别涉及以 Pb 和 Sn 为中心的碘离子扩散（见图 S11），我们测得相应能垒分别为 0.43 eV 和 0.47 eV。因此，我们的模拟表明，单独进行 B 位金属合金化不会对这些卤化物钙钛矿中的碘离子迁移能垒产生显著影响。

众所周知，由于形成能较低，含锡钙钛矿中存在大量Sn空位缺陷。[53-55] 此外，对于混合铅-锡钙钛矿，这些缺陷的热力学电离能级接近价带顶；而对于纯锡钙钛矿，它们则位于价带内部。因此，这些Sn空位很容易发生电离，从而常常导致含锡钙钛矿发生非故意空穴掺杂。[53] 如果不加以控制，过量的

空穴掺杂会影响所制备太阳能电池的短路电流和填充因子，因此人们通过在前驱体溶液中加入富锡添加剂（如SnF_2）来调节薄膜的生长条件，以尽量降低钙钛矿中的背景掺杂水平。[56-57] 然而，Sn空位仍是含锡钙钛矿中固有掺杂和Sn^{2+} 氧化的主要来源之一，因此会影响钙钛矿的载流子复合与输运性质。[58] 因此，我们进一步研究了此类Sn空位对$FAPb_{0.5}Sn_{0.5}I_3$ 和$FASnI_3$中碘离子迁移的影响。研究发现，最稳定的SnI_2 肖特基型缺陷由相邻位点上的Sn空位和两个I空位（V_{Sn}、$2V_I$）组成，而不是由彼此充分分离的空位组成（图S12）。对于这一肖特基缺陷团簇（V_{Sn}、$2V_I$），我们考察了图4a中标记为A、B和C的三条不同碘离子迁移路径（更多详情见支持信息中的补充说明3），其能量曲线如图4b所示。对于$FAPb_{0.5}Sn_{0.5}I_3$, ，A、B和C路径涉及不同顺序的赤道位-轴向位跳跃，导致能垒均高于0.9 eV，并使长程扩散的速率限制离子迁移能达到1.45 eV。沿着$FASnI_3$, 中的类似迁移路径，我们同样发现碘离子迁移能垒高于0.9 eV，长程扩散的速率限制迁移能为1.12 eV。（图S13）。表2总结了不同模型钙钛矿体系中有无Sn空位时碘离子的速率限制迁移能垒。因此，我们的模拟清楚表明，由于严重的局部结构畸变，$FAPb_{0.5}Sn_{0.5}I_3$ 和$FASnI_3$ 中Sn空位附近的碘离子迁移面临较高能垒（> 1.1 eV），相比之下，铅钙钛矿中的能垒为<0.5 eV。总体而言，我们强调了Sn空位在阻滞含锡钙钛矿中碘离子迁移方面的重要作用，这与我们的实验观察结果高度一致：铅锡器件中的离子扩散速度明显更慢。

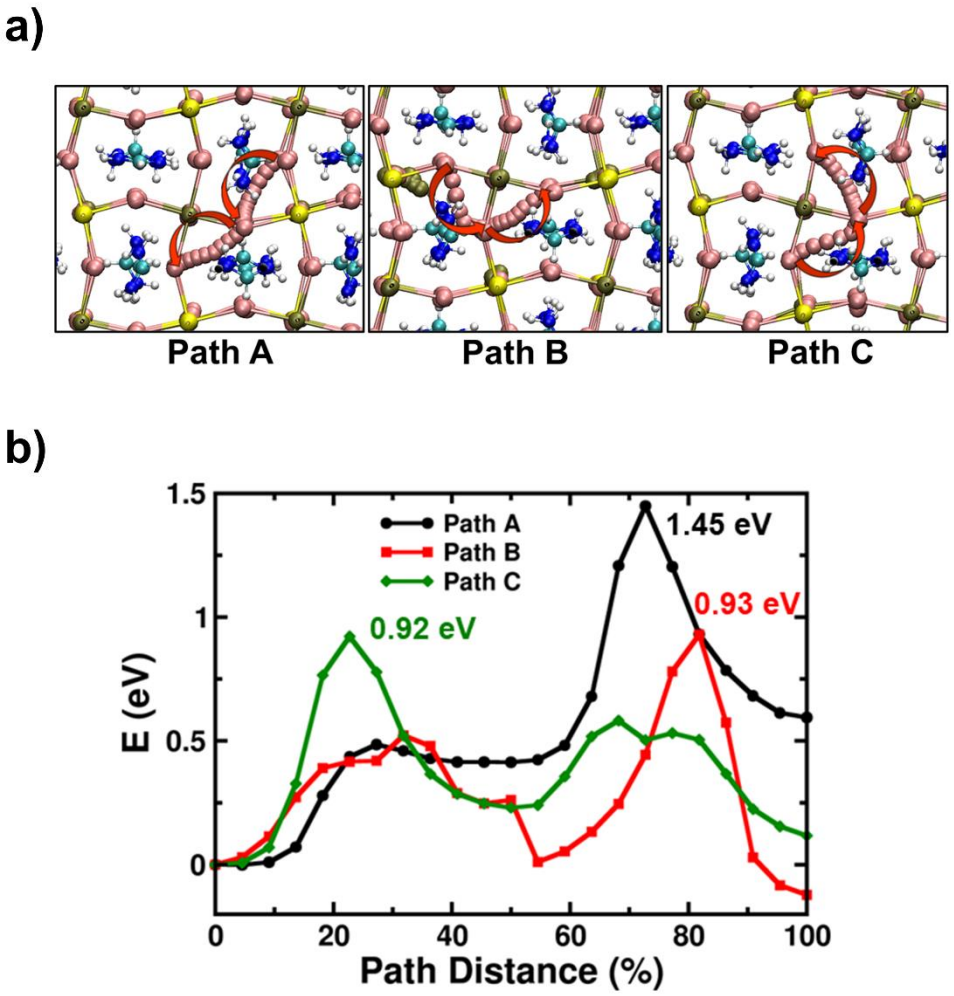

图4：通过原子尺度从头算模拟得到的离子迁移路径。a）$FAPb_{0.5}Sn_{0.5}I_3$ 中涉及SnI_2 肖特基型缺陷的非等价碘迁移路径（A、B和C），该缺陷由一个Sn空位和两个I空位组成。此处，棕色、橄榄色、粉色、青绿色、蓝色和白色球体分别表示铅、锡、碘、碳、氮和氢原子。红色箭头指示晶格中碘离子迁移的方向。b）$FAPb_{0.5}Sn_{0.5}I_3$中碘离子沿路径A、B和C迁移的能量曲线。

表2：不同模型钙钛矿体系中长程碘离子传输的限速离子迁移能。

钙钛矿体系	离子迁移能（eV）
$FAPbI_3$	0.45
$FASnI_3$ （无Sn空位）	0.36
$FASnI_3$ (存在Sn空位)	1.12
$FAPb_{0.5}Sn_{0.5}I_3$ (不存在Sn空位)	0.47
$FAPb_{0.5}Sn_{0.5}I_3$ (存在Sn空位) 1.45	

结论

我们结合实验与计算方法，研究了以 Sn 取代 Pb 对卤化物钙钛矿光电器件中离子迁移特性的影响。在较低扫描速率（< 50 mV/s）下观察到的短路电流损失表明，铅及铅锡钙钛矿太阳能电池中均存在显著的离子迁移；然而，扫描速率依赖的滞后测量结果表明，在铅-锡混合体系中，离子传输动力学受到抑制。我们对制备的器件在开路和光照条件下进行温度依赖的阻抗谱测量，进一步证实了这些结果；测量结果表明，部分以 Sn 取代 Pb 可显著降低离子扩散。此外，原子尺度从头算模拟表明，在含 Sn 钙钛矿中，Sn空位会造成严重的局部结构畸变，从而提高碘离子迁移能垒（>1.1 eV）；这一结果印证并解释了我们的实验观察，即混合铅-锡钙钛矿太阳能电池中的离子扩散速度要慢得多。总体而言，我们的发现可推广至多种铅卤化物钙钛矿光电器件；以 Sn 取代 Pb 有助于抑制离子迁移效应，进而提升运行稳定性并优化器件结构。

致谢

K.D. 感谢剑桥信托为剑桥印度拉马努金奖学金提供支持，并感谢剑桥哲学学会提供研究生助学金。本研究获得欧洲研究理事会资助，资助来源为欧盟“地平线2020”研究与创新计划（HYPERION，资助协议编号 756962）。M.S.I. 和 D.G 感谢通过加入由英国工程与自然科学研究委员会资助的 HEC材料化学联盟（EP/R029431），获得 ARCHER2 超级计算机资源。D.G. 感谢德里印度理工学院种子基金（PLN12/04MS）、印度科学技术部下属科学与工程研究委员会（SERB）提供的初创研究基金 SRG/2022/00l234，以及德里印度理工学院高性能计算设施提供计算资源。P.J.C. 和 M.P. 感谢英国工程与自然科学研究委员会新型与可持续光伏博士培训中心（EP/L01551X/2）提供资助。S.P.S 感谢以下资助支持：

印度科学与工程研究委员会（SRG/2020/001641 和 IPA/2021/000096）。S.D.S. 感谢英国皇家学会和塔塔集团（UF150033）提供的支持。作者感谢英国工程与自然科学研究委员会（EPSRC）提供的资助（EP/R023980/1、EP/T02030X/1、EP/V012932/1）。为实现开放获取，作者已将知识共享署名（CC BY）许可应用于因本次投稿而产生的任何作者接受稿版本。

贡献

K.D. 提出研究构想，并在 S.D.S、M.S.I. 和 P.J.C. 的指导下制定实验计划；K.D. 优化了钙钛矿薄膜和传输层的制备工艺，并据此制备了所有用于电学表征的器件。K.D. 对钙钛矿薄膜进行了 UV-Vis、X射线衍射和 PL 测量并分析了结果。K.D. 还对钙钛矿太阳能电池进行了常规 J-V 测量和不同扫描速率下的 J-V 测量，并分析了结果。D.G. 在 P.D. 的协助下，进行了不同钙钛矿体系中碘离子迁移势垒的 DFT 计算，并与 M.S.I. 一同解读了结果；M.P. 和 S.R.P. 对钙钛矿太阳能电池进行了阻抗谱测量，并与 P.J.C. 一同分析了数据；B.R. 对钙钛矿薄膜进行了顶视 SEM 测量。S.P.S. 为理解钙钛矿器件中的离子迁移提供了有益见解。K.D. 解读了所有数据，并在全体作者的详细参与下撰写了论文初稿。

利益冲突

S.D.S. 是 Swift Solar 的联合创始人。其余作者声明不存在利益冲突。

参考文献

1. NREL. 最佳研究电池效率图表。 2022 [在线]。网址：https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html。[访问日期：4月13日2023]2. A. Fakharuddin, M. K. Gangishetty, M. A.-Jalebi, S.-H. Chin, A. R. B. M. Yusoff, D. N. Congreve, W. Tress, F. Deschler, M. Vasilopoulou 和 H. J. Bolink, 《自然电子学》, 2022, 5, 203-216。3. W. J. Shin, T. Tingting 和 Y. Yan, 《先进材料》, 2014, 26, 4653–4658。4. S. D. Stranks, G. E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M. J. P. Alcocer, T. Leijtens, L. M. Herz, A. Petrozza 和 H. J. Snaith, 《科学》, 2013, 342, 341–344。5. E. L. Unger, L. Kegelmann, K. Suchan, D. Sorell, L. Korte 和 S. Albrecht, 《材料化学A》, 2017, 5, 11401–11409。6. Z. Saki, M. M. Byranvand, N. Taghavinia, M. Kedia 和 M. Saliba, 《能源与环境科学》, 2021, 14, 5690–5722。7. A. Walsh 和 S. D. Stranks, 《ACS能源快报》, 2018, 3, 1983–1990。8. C. Eames, J. M. Frost, P. R. F. Barnes, B. C. O'Regan, A. Walsh 和 M. S. I., 《自然通讯》, 2015, 6, 2–9。9. O. Almora, I. Zarazua, E. M.-M., I. M.-Sero, J. Bisquert 和 G. G.-Belmonte, 《物理化学快报》, 2015, 6, 1645–1652。10. J. M. Azpiroz, E. Mosconi, J. Bisquert 和 F. D. Angelis, 《能源与环境科学》, 2015, 8, 2118–2127。11. D. Barboni 和 R. A. D. Souza, 《能源与环境科学》, 2018, 11, 3266–3274。12. Y. Yuan 和 J. Huang, 《化学研究述评》, 2016, 49, 286–293。13. T.-Y. Yang, G. Gregori, N. Pellet, M. Grätzel 和 J. Maier, 《应用化学国际版》, 2015, 54, 7905–7910。14. H. J. Snaith, A. Abate, J. M. Ball, G. E. Eperon, T. Leijtens, N. K. Noel, S. D. Stranks, J. T.-W. Kang, K. Wojciechowski 和 W. Zhang, 《物理化学快报》, 2014, 5, 1511–1515。15. T. Zhang, C. Hu 和 S. Yang, 《小型方法》, 2020, 4, 1900552。16. C. Li, A. Guerrero, S. Huettner 和 J. Bisquert, 《自然通讯》, 2018, 9, 5113。17. E. Mosconi 和 F. D. Angelis, 《ACS能源快报》, 2016, 1, 182–188。18. J. Herterich, M. Unmüssig, G. Loukeris, M. Kohlstädt 和 U. Würfel, 《能源技术》, 2021, 9, 2001104。19. J. Thiesbrummel, V. M. L. Corre, F. P.-Camargo, L. P.-Toro, F. Lang, F. Yang, M. Grischek, E. G.-Partida, J. Warby, M. D. Farrar, S. Mahesh, P. Caprioglio, S. Albrecht, D. Neher, H. J. Snaith 和 M. Stolterfoht, 《先进能源材料》, 2021, 11, 2101447。20. M. V. Khenkin, K. M. Anoop, E. A. Katz 和 I. V.-Fisher, 《能源与环境科学》, 2019, 12, 550–558。21. Y. Zhao, W. Zhou, H. Tan, R. Fu, Q. Li, F. Lin, D. Yu, G. Walters, E. H. Sargent 和 Q. Zhao, 《物理化学C》, 2017, 121, 14517–14523。22. T. Cheng, G. T.-Ulzii, D. Klotz, S. Watanabe, T. Matsushima 和 C. Adachi, 《ACS应用……

《材料界面》，2020，12，33004–33013。23. H. Lee、D. Ko 和 C. Lee，《ACS应用材料与界面》，2019，11，11667–11673。24. J. Cao、S. X. Tao、P. A. Bobbert、C.-P. Wong 和 N. Zhao，《先进材料》，2018，30，1707350。25. T. Wu、J. Li、Y. Zou、H. Xu、K. Wen、S. Wan、S. Bai、T. Song、J. A. McLeod、S. Duhm、F. Gao 和 B. Sun，《德国应用化学》，2020，59，4099–4105。26. N. Li、L. Song、Y. Jia、Y. Dong、F. Xie、L. Wang、S. Tao 和 N. Zhao，《先进材料》，2020，32，1907786。27. M. H. Futscher、M. K. Gangishetty、D. N. Congreve 和 B. Ehrler，《ACS应用电子材料》，2020，2，1522–1528。28. Y. Zhao、I. Yavuz、M. Wang、M. H. Weber、M. Xu、J.-H. Lee、S. Tan、T. Huang、D. Meng、R. Wang、J. Xue、S.-J. Lee、S.-H. Bae、A. Zhang、S.-G. Choi、Y. Yin、J. Liu、T.-H. Han、Y. Shi、H. Ma、W. Yang、Q. Xing、Y. Zhou、P. Shi、S. Wang、E. Zhang、J. Bian、X. Pan、N.-G. Park、J.-W. Lee 和 Y. Yang，《自然材料》，2022，21，1396–1402。29. Y. Bai、S. Xiao、C. Hu、T. Zhang、X. Meng、H. Lin、Y. Yang 和 S. Yang，《先进能源材料》，2017，7，1701038。30. D. W. Ferdani、S. R. Pering、D. Ghosh、P. Kubiak、A. B. Walker、S. E. Lewis、A. L. Johnson、P. J. Baker、M. S. Islam 和 P. J. Cameron，《能源与环境科学》，2019，12，2264–2272。31. A. Senocrate、I. Spanopoulos、N. Zibouche、J. Maier、M. S. Islam 和 M. G. Kanatzidis，《化学材料》，2021，33，719–726。32. K. H. Ngai、Q. Wei、Z. Chen、X. Guo、M. Qin、F. Xie、C. C. S. Chan、G. Xing、X. Lu、J. Chen、K. S. Wong、J. Xu 和 M. Long，《先进光学材料》，2021，9，2100243。33. L. McGovern、I. Koschany、G. Grimaldi、L. A. Muscarella 和 B. Ehrler，《物理化学快报》，2021，12，2423–2428。34. Y. Zhao、H. Tan、H. Yuan、Z. Yang、J. Z. Fan、J. Kim、O. Voznyy、X. Gong、L. N. Quan、C. S. Tan、J. Hofkens、D. Yu、Q. Zhao 和 E. H. Sargent，《自然通讯》，2018，9，1607。35. C. Bi、Q. Wang、Y. Shao、Y. Yuan、Z. Xiao 和 J. Huang，《自然通讯》，2015，6，7747。36. D. Wei、F. Ma、R. Wang、S. Dou、P. Cui、H. Huang、J. Ji、E. Jia、X. Jia、S. Sajid、A. M. Elseman、L. Chu、Y. Li、B. Jiang、J. Qiao、Y. Yuan 和 M. Li，《先进材料》，2018，30，1707583。37. Q. Xiong、C. Wang、Q. Zhou、L. Wang、X. Wang、L. Yang、J. Ding、C.-C. Chen、J. Wu、X. Li 和 P. Gao，《先进功能材料》，2022，32，2107823。38. Z. Xu、L. Wang、Q. Han、Y. Kamata 和 T. Ma，《ACS应用材料与界面》，2020，12，12867–12873。39. M. Pitaro、E. K. Tekelenburg、S. Shao 和 M. A. Loi，《先进材料》，2022，34，2105844。40. S. Gu、R. Lin、Q. Han、Y. Gao、H. Tan 和 J. Zhu，《先进材料》，2020，32，1907392。41. K. J. Savill、A. M. Ulatowski 和 L. M. Herz，《ACS能源快报》，2021，6，2413–2426。42. K. O. Ighodalo、W. Chen、Z. Liang、Y. Shi、S. Chu、Y. Zhang、R. Khan、H. Zhou、X. Pan、J. Ye 和 Z. Xiao，《德国应用化学国际版》，2023，62，e202213932。43. R. Lin、J. Xu、M. Wei、Y. Wang、Z. Qin、Z. Liu、J. Wu、K. Xiao、B. Chen、S. M. Park、G.

Chen, H. R. Atapattu, K. R. Graham, J. Xu, J. Zhu, L. Li, C. Zhang, E. H. Sargent 和 H. Tan，《自然》，2022，603，73–78。44. J. Herterich, M. Unmussig, G. Loukeris, M. Kohlstadt 和 U. Wurfel，《能源技术》，2021，9，2001104。45. S. N. Habisreutinger, N. K. Noel 和 H. J. Snaith，《ACS能源快报》，2018，3，2472– 2476。46. R. G.-Rodriguez, A. J. Riquelme, M. Cowley, K. V.-Villalobos, G. Oskam, L. J. Bennett, M. J. Wolf, L. C.-Bernal, P. J. Cameron, A. B. Walker 和 J. A. Anta，《能源技术》，2022，10，2200507。47. J. M. Cave, N. E. Courtier, I. A. Blakborn, T. W. Jones, D. Ghosh, K. F. Anderson, L. Lin, A. A. Dijkhoff, G. J. Wilson, K. Feron, M. S. Islam, J. M. Foster, G. Richardson 和 A. B. Walker，《应用物理杂志》，2020，128，184501。48. S. R. Pering 和 P. J. Cameron，《材料进展》，2022，3，7918–7924。49. E. V. Hauff 和 D. Klotz，《材料化学杂志C》，2022，10，742–761。50. A. Guerrero, J. Bisquert 和 G. G.-Belmonte，《化学评论》，2021，121，14430–14484。51. A. Pockett, G. E. Eperon, N. Sakai, H. J. Snaith, L. M. Peter 和 P. J. Cameron，《物理化学化学物理》，2017，19，5959–5970。52. M. H. Futscher, J. M. Lee, L. McGovern, L. A. Muscarella, T. Wang, M. I. Haider, A. Fakharuddin, L. S.-Mende, B. Ehrler，《材料视野》，2019，6，1497–1503。53. M. H. Kumar, S. Dharani, W. L. Leong, P. P. Boix, R. R. Prabhakar, T. Baikie, C. Shi, H. Ding, R. Ramesh, M. Asta, M. Graetzel, S. G. Mhaisalkar 和 N. Mathews，《先进材料》，2014，26，7122-7127。54. D. Meggiolaro, D. Ricciarelli, A. A. Alasmari, F. A. S. Alasmary 和 F. D. Angelis，《物理化学快报》，2020，11，3546-3556。55. L. Lanzetta, N. Aristidou 和 S. A. Haque，《物理化学快报》，2020，11，574–585。56. B. Li, B. Chang, L. Pan, Z. Li, L. Fu, Z. He 和 L. Yin，《ACS能源快报》，2020，5，3752-3772。57. H. Cao, Z. Zhang, M. Zhang, A. Gu, H. Yu, H. Ban, Q. Sun, Y. Shen, X.-L. Zhang, J. Zhu 和 M. Wang，《今日材料：物理》，2021，21，100513。58. K. Dey, B. Roose 和 S. D. Stranks，《先进材料》，2021，33，2102300。