

## 有机-无机卤化钙钛矿 FAPbI<sub>3</sub> 的缺陷钝化

曹莹莹, 尹媛

宝鸡文理学院物理与光电技术学院 陕西宝鸡

**【摘要】** $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> 因优异光电性能成为钙钛矿太阳能电池核心材料, 但存在热力学稳定性差、本征缺陷多的问题。本文采用第一性原理计算, 探究 4PACz 与 4BPACz 对  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> (001) 面 PbI<sub>2</sub> 终端 V<sub>Pb</sub><sup>2+</sup> 缺陷的钝化效果。结果表明, 两种分子均可自发吸附并钝化缺陷, 且 4BPACz 吸附能更高、钝化效果更优, 可基本消除带隙缺陷态。该研究为高效稳定  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> 光电器件的设计提供理论支撑。

**【关键词】** $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub>; V<sub>Pb</sub><sup>2+</sup> 缺陷; 缺陷钝化; 分子簇构建

**【收稿日期】** 2026 年 4 月 15 日 **【出刊日期】** 2026 年 5 月 16 日 **【DOI】** 10.12208/j.sdr.20260046

### Defect passivation of organic-inorganic halide perovskite FAPbI<sub>3</sub>

Yingying Cao, Yuan Yin

School of Physics and Optoelectronic Technology, Baoji University of Arts and Sciences, Baoji, Shaanxi

**【Abstract】**  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> has emerged as a core material for perovskite solar cells due to its excellent optoelectronic properties, but it suffers from poor thermodynamic stability and numerous intrinsic defects. In this work, first-principles calculations are employed to investigate the passivation effects of 4PACz and 4BPACz on the V<sub>Pb</sub><sup>2+</sup> defects at the PbI<sub>2</sub>-terminated (001) surface of  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub>. The results demonstrate that both molecules can spontaneously adsorb on the defective surface and passivate the defects, with 4BPACz exhibiting a higher adsorption energy and superior passivation performance, which can basically eliminate the defect states within the band gap. This study provides theoretical support for the design of highly efficient and stable  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> optoelectronic devices.

**【Keywords】**  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub>; V<sub>Pb</sub><sup>2+</sup> defect; Defect passivation; Molecular cluster construction

#### 1 引言

有机-无机卤化钙钛矿材料是研究热点, 其中甲脒碘化铅 (FAPbI<sub>3</sub>) 带隙合适, 其  $\alpha$  相 (黑色立方相) 光电性能优异, 是高效钙钛矿太阳能电池的理想候选材料, 但存在室温相变、本征缺陷等问题。目前虽有表面、体相、界面钝化等缺陷调控方法, 仍存在钝化剂与晶格相容性差、作用机制不明确等不足。缺陷钝化可有效提升材料性能, 有机功能分子 4PACz 及其衍生物 4BPACz 因优异性能常用于该领域, 且 4BPACz 结构更稳定。本文基于第一性原理计算, 探究二者对  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> (001) 面 V<sub>Pb</sub><sup>2+</sup> 的钝化效果, 明确作用机制, 为高效稳定光电器件设计提供理论依据<sup>[1]</sup>。

#### 2 计算方法与模型

本研究中, 分子簇构建、表面吸附及缺陷钝化的几何优化与电子结构计算均通过 VASP 软件完成,

采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法<sup>[9]</sup>。其中, 电子与离子实之间的相互作用采用投影缀加波 (PAW) 方法描述, 交换关联函数选用广义梯度近似 (GGA) 下的 PBE<sup>[10]</sup> 泛函, 该泛函对卤化物钙钛矿的晶格参数与电子结构具有可靠的描述能力, 适用于本研究体系的计算<sup>[2]</sup>。

$\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> (001) 面的 PbI<sub>2</sub> 终端模型的构建过程如下: 首先对  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> 原胞进行切面、切层处理, 构建厚度为 10 Å 的真空层, 扩胞得到 3×3×1 的超胞模型, 该模型包含 243 个原子; 基于构建的  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> (001) 面 PbI<sub>2</sub> 终端, 固定靠近终端面下方的原子以模拟体相晶格的约束作用, 在终端中心位置去除一个 Pb 原子, 构建铅空位缺陷 (V<sub>Pb</sub><sup>2+</sup>) 模型, 即  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> (001) 面 PbI<sub>2</sub> 终端 V<sub>Pb</sub><sup>2+</sup> 缺陷模型。

计算的收敛条件如下: 作用于每个原子的最大力小于 0.01 eV/Å, 体系总能量变化低于 10<sup>-5</sup> eV;  $\alpha$ -

FAPbI<sub>3</sub> 超胞及缺陷模型的 K 点网格选取 3×3×1, 平面波截断能设置为 550 eV。为兼顾计算精度与计算效率, 4PACz 和 4BPACz 分子对  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> (001) 面 PbI<sub>2</sub> 终端 V<sub>Pb<sup>2+</sup></sub> 的钝化进行结构优化采用了 1×1×1 的 K 点网格, 遵循蒙克霍斯特-帕克方案<sup>[1]</sup>, 所有计算过程均在零温度条件下完成。

吸附能是筛选钝化分子、判断吸附稳定性及验证缺陷靶向匹配机制的重要参数, 其计算公式如下:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{total}} - E_{\text{surface}} - E_{\text{adsorbate}} \quad (1)$$

上式中,  $E_{\text{total}}$  表示钝化分子吸附后体系的总能量,  $E_{\text{ads}}$  表示体系的吸附能,  $E_{\text{surface}}$  表示  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> (001) 面 PbI<sub>2</sub> 终端 V<sub>Pb<sup>2+</sup></sub> 缺陷模型 (吸附剂) 的能量,  $E_{\text{adsorbate}}$  表示 4PACz 或 4BPACz 分子 (吸附物) 的能量。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 4PACz 和 4BPACz 分子的吸附作用

先通过分子建模软件构建 4PACz 和 4BPACz 分子模型, 如图 1 所示。对两分子进行几何优化, 获取其优化后的最低能量构型与能量值; 随后对  $\alpha$ -

$$E_{\text{ads}} = E_{4\text{PACz}+\text{V}_{\text{Pb}^{2+}}} - E_{4\text{PACz}} - E_{\text{V}_{\text{Pb}^{2+}}} = -1316.31 - (-247.37) - (-1063.13) = -5.81 \text{ eV} \quad (2)$$

4BPACz 分子对  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> (001) 面 PbI<sub>2</sub> 终端 V<sub>Pb<sup>2+</sup></sub> 的吸附能为:

$$E_{\text{ads}} = E_{4\text{BPACz}+\text{V}_{\text{Pb}^{2+}}} - E_{4\text{BPACz}} - E_{\text{V}_{\text{Pb}^{2+}}} = -1459.20 - (-389.69) - (-1063.13) = -6.38 \text{ eV} \quad (3)$$

由式 (2) 与 (3) 可知, 4PACz 和 4BPACz 分子的吸附能均为负值, 可自发吸附在  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> (001) 面 PbI<sub>2</sub> 终端 V<sub>Pb<sup>2+</sup></sub> 缺陷表面。其中, 4BPACz 分子的吸附能绝对值更大 (吸附能更小), 说明其与缺陷体系的结合强度高于 4PACz 分子, 吸附稳定性更优, 此结果验证了本章提出的“4BPACz 钝化能力更优”的理论猜想<sup>[4]</sup>。

吸附能大小可判断吸附作用类型: 吸附能大于-0.5 eV (绝对值小于 0.5 eV) 时, 属于物理吸附, 主要依靠范德华力、氢键等弱相互作用; 吸附能小于-0.5 eV (绝对值大于 0.5 eV) 时, 属于化学吸附, 源于共价键、离子键或配位键等强相互作用。

4BPACz 分子与  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> (001) 面 PbI<sub>2</sub> 终端 V<sub>Pb<sup>2+</sup></sub> 的吸附能为 -6.38 eV, 远小于-0.5 eV, 属于 P-O-Pb 配位键主导的化学吸附, 吸附作用较强; 4PACz 分子的吸附能同样小于-0.5 eV, 也属于化学吸附, 但结合强度弱于 4BPACz 分子。此结论与一个实验结果相呼应, 4BPACz 基钙钛矿器件的光电转换效率

FAPbI<sub>3</sub> (001) 面 PbI<sub>2</sub> 终端 V<sub>Pb<sup>2+</sup></sub> 模型进行结构优化, 得到缺陷体系优化后的能量; 最后将优化后的 4PACz、4BPACz 分子分别置于  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> (001) 面 PbI<sub>2</sub> 终端 V<sub>Pb<sup>2+</sup></sub> 缺陷位点, 进行吸附结构优化, 得到吸附后体系的总能量<sup>[3]</sup>。

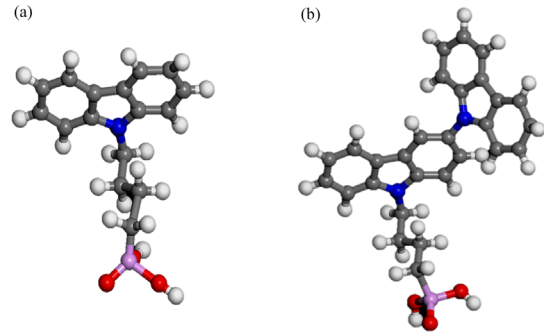


图 1 4PACz 和 4BPACz 分子的模型图

吸附后的结构优化结果表明, 4PACz 和 4BPACz 分子均能紧密吸附在  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> (001) 面 PbI<sub>2</sub> 终端 V<sub>Pb<sup>2+</sup></sub> 缺陷体系表面。根据式 (1) 计算得到两种分子的吸附能, 其中 4PACz 对  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> (001) 面 PbI<sub>2</sub> 终端 V<sub>Pb<sup>2+</sup></sub> 的吸附能为:

(~25.6%) 高于 4PACz 基器件 (~24%)<sup>[2]</sup>, 进一步证实了 4BPACz 的优异钝化性能。

#### 3.2 4BPACz 和 4PACz 分子对 $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> 的缺陷钝化分析

为进一步明确两种分子的钝化机理, 本节通过态密度计算分析钝化前后  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> 缺陷体系的电子结构变化, 探究钝化分子对缺陷态的调控作用。

由图 2 (a) 可知,  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> (001) 面 PbI<sub>2</sub> 终端 V<sub>Pb<sup>2+</sup></sub> 缺陷体系的总态密度 (TDOS) 曲线中, 费米能级附近存在明显的缺陷态峰, 表明 V<sub>Pb<sup>2+</sup></sub> 缺陷在材料禁带中引入了深能级缺陷, 这类深能级缺陷会成为非辐射复合中心, 显著降低载流子寿命, 恶化器件光电性能。同时, TDOS 曲线也验证了  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> 为典型的 p 型半导体, 价带顶附近空穴态密度存在明显峰值, 表面材料中空穴浓度较高, 导电性较好——这一特征源于 p 型半导体中受主杂质在价带中产生的空穴, 空穴浓度越高, 材料的导电性就越强<sup>[5]</sup>。

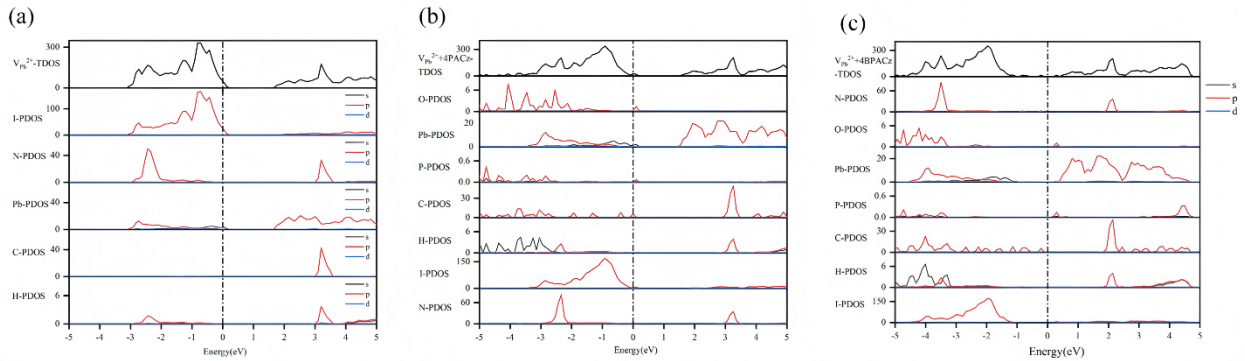


图2 (a)  $\alpha\text{-FAPbI}_3$  (001) 面  $\text{PbI}_2$  终端  $\text{V}_{\text{Pb}^{2+}}$  缺陷体系的态密度图; (b) 4PACz 分子钝化后体系的态密度图; (c) 4BPACz 分子钝化后体系的态密度图

从 5 种原子 (Pb、I、FA、C、H) 的分波态密度 (PDOS) 分析可见, I 原子的  $p$  轨道参与缺陷态形成, 且在 VBM 区域电子态密度较高, 表明 I 原子的  $p$  轨道电子在该能量范围较为活跃, 对材料电子结构有重要贡献, 即  $\alpha\text{-FAPbI}_3$  的 VBM 主要由 I-5 $p$  轨道主导; CBM 则主要由 Pb 的  $p$  轨道主导, 同时 Pb 的  $p$  轨道在费米能级附近存在明显特征峰, 与  $\text{V}_{\text{Pb}^{2+}}$  缺陷的存在直接相关<sup>[6]</sup>。

图 2(b) 为 4PACz 分子钝化后体系的态密度图, TDOS 曲线显示, 费米能级附近的缺陷态峰显著减弱, 表明 4PACz 可有效钝化  $\text{V}_{\text{Pb}^{2+}}$  缺陷, 抑制非辐射复合, 减弱深能级缺陷对材料性能的不利影响。从 7 种原子 (Pb、I、FA、C、H、O、P) PDOS 分析可见, 相较于钝化前, 体系新增了 O-PDOS 和 P-PDOS: O 原子的  $p$  轨道在费米能级区域存在明显特征峰, 对应 4PACz 中含氧官能团的电子态; P-PDOS 的  $p$  轨道特征峰则源于 4PACz 中磷酸基团的 P=O 与  $\text{Pb}^{2+}$  形成的配位键, 证实了 4PACz 与  $\alpha\text{-FAPbI}_3$  表面形成了稳定的化学吸附。此外, C 原子和 H 原子的 PDOS 主要分布在  $-5 \sim 0$  eV 和  $2 \sim 4$  eV 范围, 对应 4PACz 大  $\pi$  键的电子与分子骨架  $\sigma$  键的电子, 验证了化学吸附的稳定性<sup>[7]</sup>。

图 2 (c) 为 4BPACz 分子钝化后体系的态密度图, 与 4PACz 相比, 其 TDOS 曲线呈现出更优的钝化效果: 费米能级附近的缺陷态峰不仅显著减弱, 且材料禁带内的缺陷态基本消失, 禁带区域更“干净”, 可大幅降低非辐射复合, 显著提升载流子输运性能<sup>[8]</sup>。

从 7 种原子 PDOS 分析可见, 与 4PACz 钝化体

系相比, 4BPACz 钝化体系中 Pb-PDOS 与 I-PDOS 在费米能级附近的缺陷态特征峰被明显推离费米能级, 进一步削弱缺陷态对载流子的捕获作用; 其他原子 (FA、C、H、O、P) PDOS 分布与 4PACz 钝化体系基本一致, 电子态特征无明显差异, 这里不再赘述。

#### 4 总结

本文基于第一性原理计算, 系统研究 4BPACz 和 4PACz 两种有机分子对  $\alpha\text{-FAPbI}_3$  (001) 面  $\text{PbI}_2$  终端  $\text{V}_{\text{Pb}^{2+}}$  缺陷的钝化效果, 得出以下结论: (1) 4PACz 与 4BPACz 均可自发稳定吸附在缺陷表面, 且 4BPACz 吸附能更高, 结合更牢固, 钝化更持久, 为“4BPACz 是更优钝化材料”的理论猜想提供核心理论支撑; (2) 4PACz 和 4BPACz 均可有效钝化  $\text{V}_{\text{Pb}^{2+}}$  缺陷, 减弱费米能级附近缺陷态, 抑制非辐射复合, 且 4BPACz 钝化效果更优, 可基本消除  $\alpha\text{-FAPbI}_3$  带隙缺陷态, 并将 Pb、I 相关缺陷态推离费米能级, 提升载流子输运性能。本文阐明了 4PACz 与 4BPACz 对  $\alpha\text{-FAPbI}_3$  基  $\text{V}_{\text{Pb}^{2+}}$  缺陷的钝化机制, 证实了 4BPACz 的优异性能, 为该类光电器件缺陷工程优化及新型钝化剂设计筛选提供理论依据。

#### 参考文献

- [1] LUO G, ZHANG L, GUO L, et al. Highly ordered crystallization of  $\alpha\text{-FAPbI}_3$  films via homogeneous seeds for efficient perovskite solar cells[J]. Journal of Energy Chemistry, 2024, 94: 625-634.
- [2] GAO Z W, WANG Y, CHEN X, et al. Reconstructing subsurface lattice for stable perovskite photovoltaics[J].

- Joule, 2024, 8(1): 255-266.
- [3] DU T, MACDONALD T J, YANG R X, et al. Additive-Free, Low-Temperature Crystallization of Stable  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> Perovskite[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(9): 2107850.
- [4] LU H, LIU Y, AHLAWAT P, 等. Vapor-assisted deposition of highly efficient, stable black-phase FAPbI<sub>3</sub> perovskite solar cells[J]. *Science (New York, N.Y.)*, 2020, 370(6512): eabb8985.
- [5] KIM H S, PARK N G. Soft Lattice and Phase Stability of  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub>[J]. *Advanced Energy Materials*, 2025, 15(2): 2400089.
- [6] AKGUL T, EBIC M, AKIN S, et al. Reducing nonradiative losses in perovskite solar cells via ester-based Lewis base passivation[J]. *J. Mater. Chem. C*, 2026.
- [7] LIU X, DENG H, LIU X. A positional isomerism strategy for fluorophenyl substituents in self-assembled monolayers for fabricating perovskite solar cells[J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2026, 28(9): 5873-5879.
- [8] DREVILKAUSKAITĖ A, ZIMMERMANN L, TAUPITZ I, 等. Screening of the carbazole-based phosphonic acids in perovskite solar cells: impact of the substitution pattern on device performance[J]. *Mater. Adv.*, 2025, 6(23): 8921-8929.

**版权声明:** ©2026 作者与开放获取期刊研究中心(OAJRC)所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



**OPEN ACCESS**