

# 应变控制对金属卤化物钙钛矿能带的影响研究

广东旭, 王晓华, 房丹, 王勇

长春理工大学物理学院, 吉林 长春

收稿日期: 2025年5月7日; 录用日期: 2025年6月23日; 发布日期: 2025年6月30日

## 摘要

金属卤化物钙钛矿(MHPs)是一类具有优异光电性能的新型半导体材料,在光电器件方面取得了显著的成功。但由于钙钛矿本征结构不稳定,有机组分挥发性强,易发生离子迁移与相分离,缺陷态诱导降解等性质限制了其实际应用。近年来,应变工程被发现可有效改善钙钛矿材料的光电性质和器件性能,为钙钛矿材料器件性能的优化提供了新的研究视角,本文综述了应变的来源、表征技术、应变对卤化物钙钛矿能带的影响以及控制应变的各种策略。我们相信,这一综述将进一步促进研究人员对应变效应的更深入理解,并加强对应变工程的研究活动,以进一步提高性能,特别是器件的稳定性,从而实现商业化。

## 关键词

钙钛矿, 应变, 能带, 光电器件

# Research on the Effects of Strain Control on the Energy Bands of Metal Halide Perovskites

Dongxu Guang, Xiaohua Wang, Dan Fang, Yong Wang

School of Physics, Changchun University of Science and Technology, Changchun Jilin

Received: May 7<sup>th</sup>, 2025; accepted: Jun. 23<sup>rd</sup>, 2025; published: Jun. 30<sup>th</sup>, 2025

## Abstract

Metal halide perovskites (MHPs) are a new class of semiconductor materials with excellent optoelectronic properties and have achieved remarkable success in optoelectronic devices. However, the practical application of perovskites is limited due to the instability of their intrinsic structure, the strong volatility of organic components, the propensity for ion migration and phase separation, and degradation induced by defect states. In recent years, it has been found that strain engineering can

effectively improve the optoelectronic properties and device performance of perovskite materials, providing a new research perspective for the optimization of perovskite device performance. This review summarizes the sources of strain, characterization techniques, the impact of strain on the energy bands of halide perovskites, and various strategies to control strain. We believe that this review will further promote researchers' deeper understanding of strain effects and strengthen their research activities in strain engineering to improve performance, particularly the stability of devices, for commercialization.

## Keywords

Perovskite, Strain, Band, Optoelectronic Devices

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

## 1. 引言

十多年来, 卤化物钙钛矿一直受到光伏应用领域众多研究人员的关注[1]-[3], 由于其可调带隙[4], 高效的光吸收[5], 高电荷载流子迁移率[6], 低复合率[7], 和低成本溶液处理。通过优化钙钛矿结构、其成核和生长以及太阳能电池构成层, 钙钛矿太阳能电池的器件功率转换效率经历了前所未有的发展[8]-[10]。然而, 钙钛矿的机械柔软性质使其易于发生结构应变, 这导致其性质发生显著变化已经在多个领域得到了应用, 具有巨大的潜力和发展前景, 引起了人们极大的兴趣。应变是半导体中的一个众所周知的物理概念, 可以对其进行控制以调节器件的光电特性。近年来, 应变工程被发现可有效改善钙钛矿材料的光电性质和器件性能[11], 为钙钛矿材料器件性能的优化提供了新的研究视角, 应变工程对钙钛矿材料物化性质的改良已成研究热点。

## 2. 钙钛矿中的应变

### 2.1. 定义

应变( $\epsilon$ )定义为由外加应力引起的晶体结构变形。样品中的应变通常通过将测量的晶格常数与同一材料的参考“无应变”值进行比较来量化:

$$\epsilon = \frac{a_0 - a}{a_0} \quad (1)$$

其中  $a_0$  和  $a$  分别是材料无应力和应变时的晶格常数, 如果晶格在外力作用下长度增加, 则称为拉伸应变。相反, 如果晶格在应力作用下长度减小, 则称为压缩应变[12]。

### 2.2. 应变的来源

由图 1 可知, 在钙钛矿中, 根据应力源的不同, 可以产生内部应变和外部应变: 内部应变是钙钛矿晶体固有的, 是在没有任何外部应力的情况下由晶格的非周期性引起的。

内部应变: 对于给定的 B 和 X, 钙钛矿的内部应变是由于晶格中 A 阳离子的不良配合和晶体结构中的缺陷造成的[13]。利用公式(2)计算 Goldschmidt 容忍因子  $t$ , A、B 和 X 离子半径之比(分别为  $r_A$ 、 $r_B$  和  $r_X$ ), 在约  $0.9 < t < 1$  的稳定范围内[14], 可以用来评价了  $BX_6$  八面体形成腔内 A 阳离子的配合度, 在这

个稳定范围内的 A、B 和 X 离子半径的组合如图 2 所示。

$$t = \frac{r_A + r_B}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (2)$$

在与立方八面体腔相比, A 位阳离子相对较大( $t > 1$ )或较小( $t < 1$ )的钙钛矿中, 光学活性立方相因内部应变而不稳定。甲脒型碘化铅  $\text{FAPbI}_3$  ( $t < 1$ )的(111)平面中的拉伸应变和甲基铵型碘化铅  $\text{MAPbI}_3$  ( $t < 1$ )和  $\text{CsPbI}_3$  ( $t < 1$ )中的压缩应变可归因于它们 A 阳离子的相对大小[15][16]。微应变也因晶体缺陷的高浓度而观察到, 特别是在快速冷却和电子掺杂材料中。

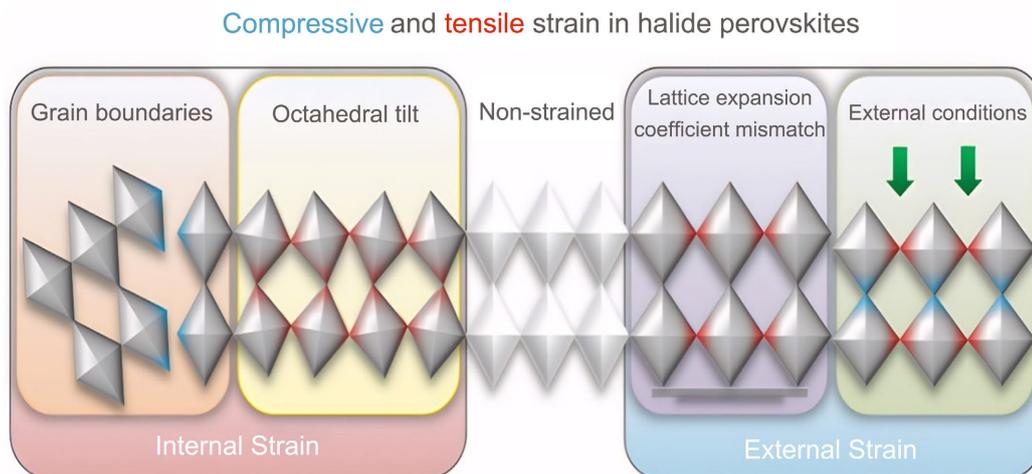


Figure 1. Illustrations of strain origins in halide perovskites [17]

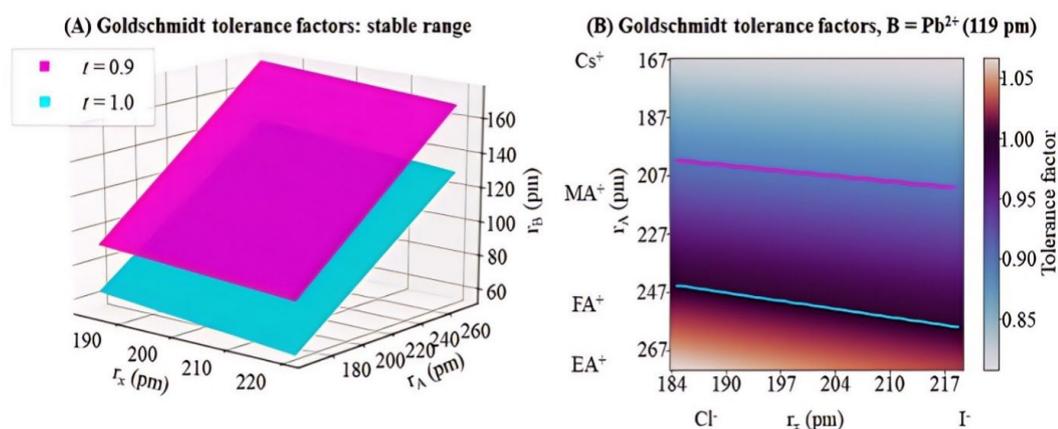
图 1. 卤化物钙钛矿中应变来源的图示[17]

外部应变: 钙钛矿薄膜的外部应变是在薄膜形成过程中或施加的机械力产生的。对于任何晶格常数失配小于约 9% 的外延层和基底, 外延生长会产生一个受压的外延层, 因为晶格以伪晶形态生长, 匹配基底的晶格。外延层的弹性应变能随着薄膜的生长而增加, 直到达到一个临界厚度, 此时晶格应变能超过了位错的能量, 并引入了失配位错以缓解应变。

尽管基底与外延层之间的晶格常数或结构存在显著差异, 范德华相互作用仍可实现外延生长。已证实云母上生长的  $\text{MAPbX}_3$  和  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ ) 的外延会导致钙钛矿材料中的晶格应变, 这表明卤化物钙钛矿由于其柔性而对晶格应变具有特别高的敏感性[18]。

在衬底上的外延生长可以通过受控的结构相变收缩和膨胀, 提供了在外延层中选择性引入应变的机制。对于在  $\text{VO}_2$  纳米线上外延生长的  $\text{CsPbBr}_3$ ,  $\text{VO}_2$  的温度和应变诱导的金属绝缘体转变在外延层中引入了约 1% 的压缩应变, 使  $[\text{PbB}_6]$  八面体倾斜[20]。用于钙钛矿生长的基底通常具有比钙钛矿更小的热膨胀系数(CTE)。因此, 当钙钛矿薄膜在高温下在衬底上退火然后冷却时, 衬底晶格将收缩回其低温尺寸, 但限制钙钛矿晶格完全收缩, 这导致薄膜中的拉伸应变。在钙钛矿薄膜制备中使用反溶剂会导致中间相的形成; 它们对于生产高质量薄膜非常重要。然而, 中间相之间的快速转变会导致面内压应力, 该压应力通过钙钛矿薄膜的褶皱而松弛, 并且该压应力的大小和产生的褶皱的程度随着中间相转变的减慢而减小。这些褶皱在冷却后仍然存在, 此时衬底 - 钙钛矿由于 CTE 差异在膜中产生拉伸应变[21]。

引入外部应变的机械方法包括: 采用静水压加压, 使用带有透射介质(硅油、氢气或惰性气体)的金刚石砧压电池[22], 或使用活塞和圆筒压力容器[23]。将膜和基底弯曲成凸形会引入拉伸应变, 而凹形弯曲会引入压缩应变[24]。

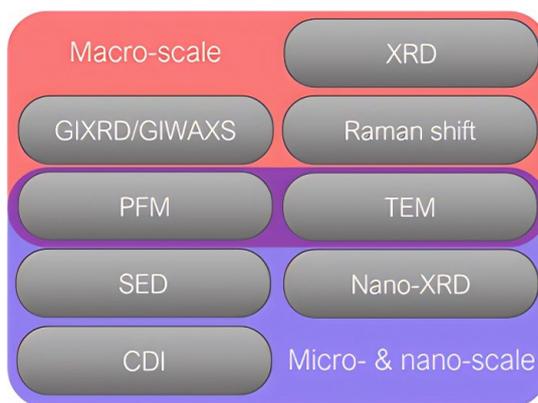


**Figure 2.** Goldschmidt tolerance factor. (A) The combination of A, B, and X ionic radii with a tolerance factor of 0.9 and 1.0 is indicated by the magenta and cyan planes and shows the minimum and maximum of the stable tolerance range for the cubic perovskite phase. (B) Tolerance factors for APbX<sub>3</sub> perovskites. Magenta and cyan lines show the intersection with the planes in part A [19]

**图 2.** Goldschmidt 容忍因子。(A) 容忍因子为 0.9 和 1.0 的 A、B 和 X 离子半径的组合由洋红和青色平面表示，并显示了立方钙钛矿相的稳定容忍因子范围的最小值和最大值。(B) APbX<sub>3</sub> 钙钛矿的容忍因子。洋红色和青色线显示与 A 部分中平面的相交[19]

### 2.3. 应变的表征

有多种表征方法可用于研究卤化物钙钛矿中的应变。本文区分了宏观尺度上的高空间平均表征与微观或纳米尺度的表征，后者允许对应变进行高分辨率分析(如图 3 所示)。



**Figure 3.** Common characterization methods for analyzing strain in halide perovskites [17]  
**图 3.** 用于分析卤化物钙钛矿中应变的常用表征方法[17]

**宏观表征：**由于应变引起材料的晶格间距的变化，因此检测样品中应变的典型方法是将从 X 射线衍射(XRD)图案获得的布拉格峰位置与参考“非应变”样品进行比较。压缩应变会导致晶格间距的减少，而拉伸应变则会导致晶格间距的增加，从而分别将散射  $q$  向量移动到更高和更低的值。因此，应变通常表示为相对于未受应变样品的百分比，其中负应变值表示压缩应变，正值则表示拉伸应变。XRD 峰向较低角度( $\theta$ )的偏移指示拉伸应变，而衍射峰向较高角度的偏移是压缩应变的特征。然而，反射模式下的标准 XRD 测量的局限性之一是其仅表征面外应变，而不考虑面内应变，面内应变可能由于泊松效应而发生。此外，标准 XRD 表征是在样品的相对大的区域上进行的，这平均了局部瞬时晶格畸变，从而不允许在微米或纳米尺度上解析应变。

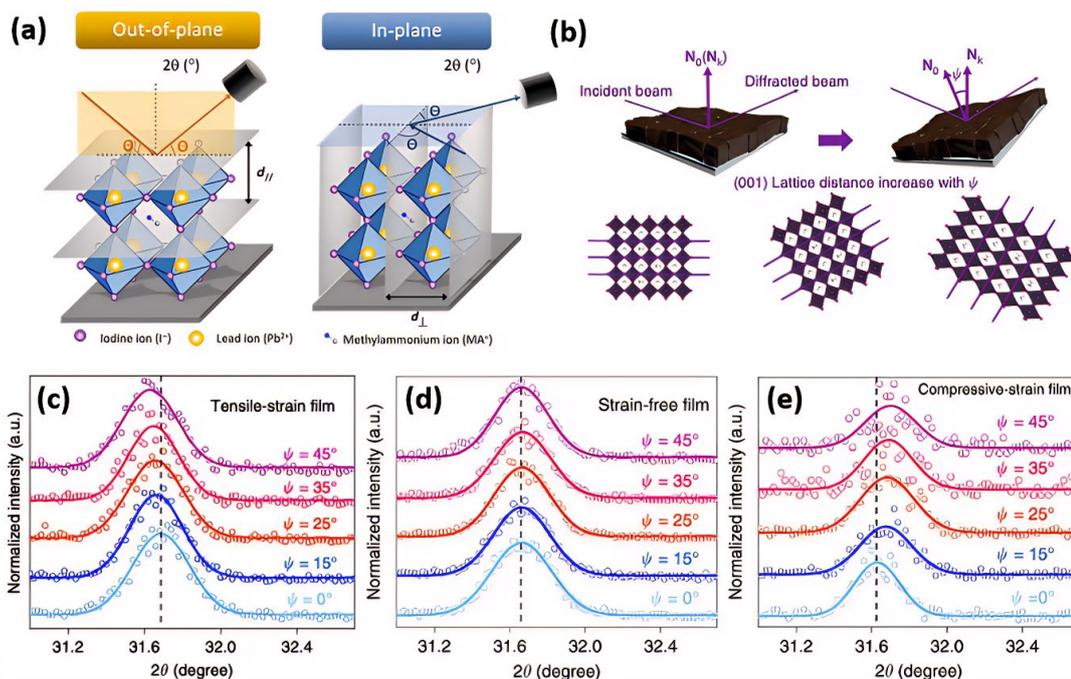
为了监测面外和面内应变(图 4(a)), 可以进行掠入射 X 射线衍射(GIXRD)测量(图 4(b)). 在宏观水平上对垂直均匀性以及应变沿着钙钛矿膜的分布的评估可以通过深度相关 GIXRD 通过改变掠入射角  $\psi$  来量化, 如图 4(c)~(e)所示[25]-[27]. 例如, Zhu 及其同事通过深度相关的 X 射线衍射(XRD)测量研究了混合卤化物钙钛矿薄膜厚度引起的晶格不匹配应变。观察到不同深度(50 nm、200 nm 和 500 nm)下的 XRD 图谱相似, 表明具有相同的立方相结构。然而, 随着穿透深度的增加, 衍射峰系统性地向低角度偏移, 表明钙钛矿薄膜沿着拉伸应变的不均匀性(图 4(c)). 由于布拉格峰的展宽可以归因于晶格间距的变化(在理想晶体中不存在这种变化), 因此布拉格峰宽度分析可以为偏离平均晶格间距提供额外的信息, 这种偏离被称为“微应变”。Williamson-Hall 方法通常用于量化基于布拉格峰展宽中不同散射矢量的依赖关系的应变。假设总布拉格峰展宽  $\beta_{\text{tot}}$  来自两个贡献: 晶体尺寸( $\beta_{\text{crystal}}$ )和应变( $\beta_{\text{strain}}$ ), 它们的综合影响可以通过它们的卷积来估算:

$$\beta_{\text{tot}} = \beta_{\text{crystal}} + \beta_{\text{strain}} = \frac{K\lambda}{L \cos \theta} + C\varepsilon \tan \theta \quad (3)$$

其中  $K$  是常数, 取决于微晶形状(通常假定为 0.9 或更大),  $L$  是微晶尺寸,  $\lambda$  是入射辐射波长,  $C$  是常数, 其取决于应变的性质。将等式(3)乘以  $\cos \theta$  得到:

$$\beta_{\text{tot}} \cos \theta = C\varepsilon \sin \theta + \frac{K\lambda}{L} \quad (4)$$

在不同衍射角下绘制峰展宽对应变的线性关系, 称为 Williamson-Hall 图, 其中应变  $\varepsilon$  和晶体尺寸可以从斜率和截距获得。



**Figure 4.** (a) Differentiation between an out-of-plane and in-plane diffraction-based characterization (b) Illustration of how tilting the instrument angle  $\psi$  allows to obtain difference between the sample normal vector ( $N_0$ ) and scattering vector ( $N_k$ ). XRD reflections of the same sample at different grazing angles under (c) tensile strain. (d) no strain and (e) compressive strain [25]-[27]

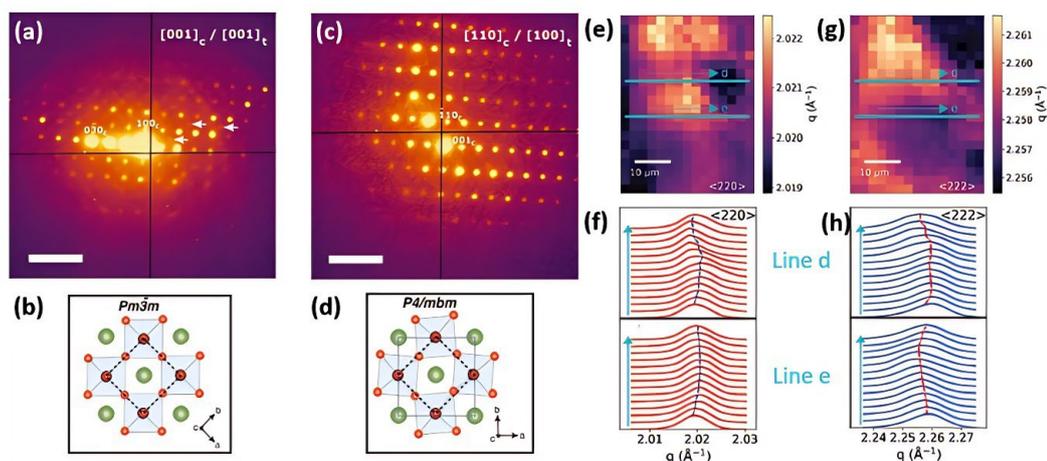
**图 4.** (a) 基于面外和面内衍射的表征之间的区别。(b) 倾斜仪器角度  $\psi$  的示意图, 展示了如何获取样品法向量( $N_0$ )与散射向量( $N_k$ )之间的差异。X 射线衍射在不同的入射角下对一样品的反射结果。(c) 拉伸应变。(d) 无应变和(e) 压缩应变。 [25]-[27]

尽管威廉姆森 - 霍尔分析在钙钛矿材料领域广泛应用, 但需注意的是, 为了消除 X 射线衍射(XRD) 仪器峰宽化, 必须使用参照物钙钛矿样品, 而这一样品通常与目标样品有显著差异。此外, 考虑到杂化钙钛矿薄膜的多样性, 晶体尺寸、形状和  $C$  常数的假设是模糊的, 在进行此类分析时必须考虑这些因素的重要性。拉曼光谱也被用于测量钙钛矿膜的残余应变, 残余应变可以产生拉曼模式的蓝移, 因此, 可以通过拉曼光谱中的振动频率变化来评估局部应变。

最近, 原位掠入射 X 射线衍射(GIWAXS)技术已被应用于确定晶格应变的程度, 并评估全无机  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿在晶体生长过程中晶格应变与  $\delta$ -相抑制之间的关系。其他技术, 如光致发光(PL), 时间分辨 PL(TRPL)和瞬态光电流(TPC)可以提供钙钛矿薄膜中应变的存在及其对光电性能的影响的补充证据 [27] [28]-[30]。

微米和纳米尺度的表征: 在标准 X 射线衍射测量过程中, 样品的大面积辐照区域对微观或纳米尺度应变的表征构成了问题。为了减小束斑面积并局部解析应变的变化, 可以利用具有更高亮度的 X 射线源, 亮度决定了单位时间内在特定区域内特定波长的光子数量。因此, 亮度是显微镜表征技术中光源的重要定量参数。其中一种能够在微米 - 纳米级别上解析应变的衍射表征工具是扫描电子衍射(SED)显微镜。利用 SED, 可以获得纳米尺度的空间分辨衍射图样, 这可以提供对钙钛矿薄膜局部结晶特性的信息(图 5(a)-(d)) [31] [32]。因此, 晶格间距, 晶粒取向和应变的局部变化可以在空间上表征。如果与其他显微镜和元素分析技术相结合, SED 测量可以提供钙钛矿的应变、化学成分和光电特性之间的联系。

最近的几项研究利用同步辐射对钙钛矿薄膜进行空间纳米 XRD 测量(其中一个例子见图 5(e)-(h)) [28] [33]-[35], 除了高水平的光极化和平行光之外, 同步辐射的亮度比标准 X 射线管高出几个数量级, 使其成为最明亮的 X 射线光子来源。这为研究钙钛矿薄膜的结构晶体学的不均匀性提供了充分的条件, 例如局部布拉格峰位移、局部相变或应变变化。



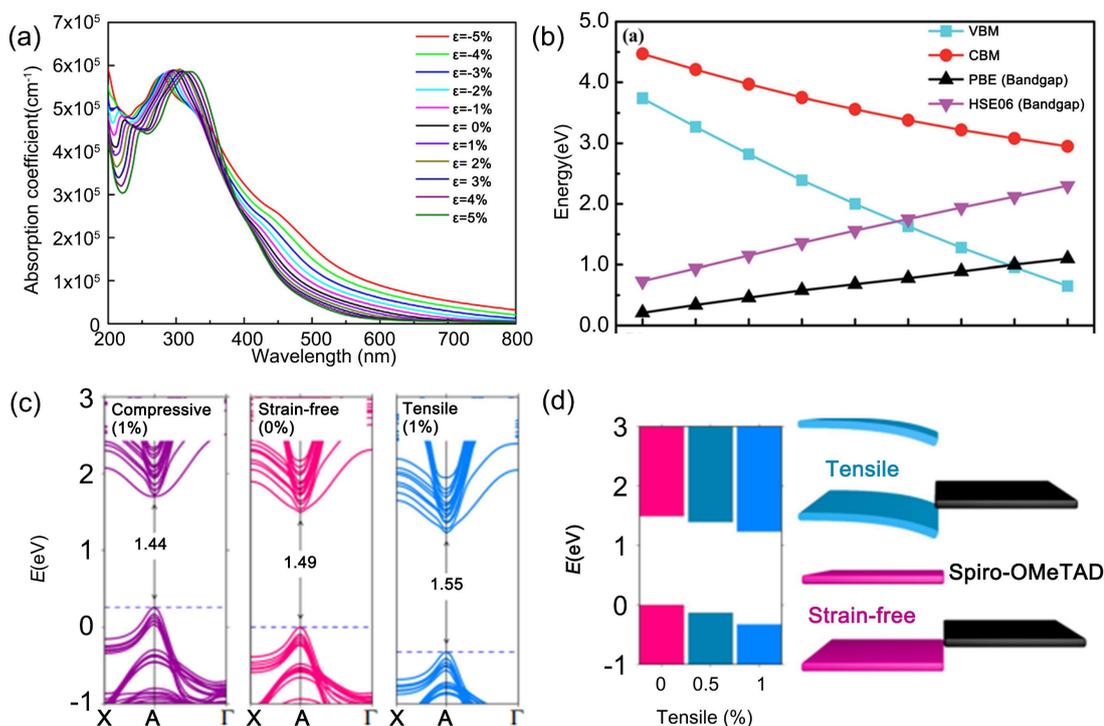
**Figure 5.** Micro/and nano-characterization techniques of strain (a) SED patterns of triple/cation perovskite corresponding to  $[001]_c$  zone axis demonstrating the presence of superlattice reflections (white arrows), which are normally forbidden in a cubic  $Pm\bar{3}m$  structure, often assumed for halide perovskite materials, as shown in (b) Analyzing SED pattern near  $[110]_c$  zone axis in (c) allows to conclude that perovskite has a  $P4/mbm$  structure shown in (d) Scalebar is  $0.5 \text{ \AA}^{-1}$ . Spatially-resolved nano-XRD measurements using synchrotron radiation, allowing to map variations in scattering vector along specific planes and in d-spacing. This example demonstrates (e and g) n-XRD map along (e)  $\langle 220 \rangle$  and (g)  $\langle 222 \rangle$  planes with a change in lattice constant along lines d and e (f and h, respectively) [28] [31]-[35]

图 5. 微/纳米表征技术(a) 对应于  $[001]_c$  区轴的三重/阳离子钙钛矿的 SED 图谱表明存在超晶格反射(白色箭头), 这在立方  $Pm\bar{3}m$  结构中是没有的, 通常被认为是卤化物钙钛矿材料, 如图(b)所示。 $[110]_c$  带轴附近的 SED 分析如图(c), 可以得出结论, 钙钛矿具有  $P4/mbm$  结构如图(d) 比例尺为  $0.5 \text{ \AA}^{-1}$ 。空间分辨纳米 XRD 使用同步辐射进行测量, 绘制了沿特定平面和晶格间距的散射矢量变化。(e) 演示了沿(e)  $\langle 220 \rangle$ 和(g)  $\langle 222 \rangle$ 平面的(e 和 g) n-XRD 面分布图, 晶格常数沿线 d 和 e (f 和 h, 相对变化) [28] [31]-[35]

综上所述,标准 XRD 测量更适用于宏观的应变表征,还会存在面内应变无法测量的局限性,为了补充面内应变的信息,可以使用掠入射 X 射线衍射(GIXRD)测量,然而,随着穿透深度的增加衍射峰会系统性地向低角度偏移,可以加入威廉姆森-霍尔分析来量化基于布拉格峰展宽中不同散射矢量的依赖关系的应变。此外,可以通过拉曼光谱中的振动频率变化来评估宏观的局部应变。SED 和空间纳米 XRD 测量适用于在微米和纳米尺度的应变表征,SED 可以提供对钙钛矿薄膜局部结晶特性的信息,空间纳米 XRD 测量可以提供局部布拉格峰位移、局部相变或应变变化。

#### 2.4. 应变对钙钛矿能带的影响

卤化物钙钛矿的应变梯度可以通过 XRD 图谱进行评估,这表明薄膜的晶体结构不匹配,这主要归因于角共享的 $[\text{PbI}_6]^{4-}$ 八面体框架的变化(例如收缩、扩展、倾斜)[30]。因此,它会对钙钛矿材料的光电性能产生很大影响,从而影响器件性能。



**Figure 6.** (a) Calculated optical spectra of CsPbI<sub>3</sub> under different strains. (b) VBM, CBM and bandgap of CsGeI<sub>3</sub> as a function of strain. PBE denotes that the DFT calculation was performed using Perdew–Burke–Ernzerhof functional, the accuracy of which could be improved by using a hybrid functional Heyd–Scuseria–Ernzerhof (HSE06) calculations. (c) Calculated band structures of perovskite film under compressive (1%), strain-free (0%) and tensile (1%) strains based on the first-principle DFT approaches. (d) Band-edge energies evolution of perovskite films under gradually increasing tensile strains (left panel), and the schematic of band alignment between hole transporting layer and tensile-strain/strain-free perovskite film (right panel) [27] [37] [38]

**图 6.** (a) CsPbI<sub>3</sub> 在不同应变下的光谱计算。(b) 应变下 CsGeI<sub>3</sub> 的 VBM、CBM 和带隙。PBE 表示 DFT 计算是基于 Perdew–Burke–Ernzerhof 泛函进行的,其准确性可以通过使用混合泛函 Heyd–Scuseria–Ernzerhof (HSE06) 计算来提高。(c) 基于第一性原理密度泛函方法计算了钙钛矿薄膜在压缩应变(1%)、无应变应变(0%)和拉伸应变(1%)下的能带结构。(d) 钙钛矿膜在逐渐增加的拉伸应变下的带边能量演化(左图),以及空穴传输层与拉伸应变/无应变钙钛矿膜之间的能带对准示意图(右图) [27] [37] [38]

例如,Chen 等人研究了  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> 在增加的压缩应变(从 0%到 2.4%)下的结构,并分别通过拉曼光谱和光致发光(PL)光谱揭示了其带隙变化[36]。在拉曼光谱中清晰观察到约 136 cm<sup>-1</sup> 处的一个宽且弱的峰,

这一现象源自无应变中  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> 的铅-碘键拉伸。而随着压缩应变的增加, 峰强度增加, 峰宽变宽。这表明, 随着面内压缩应变的增加, 无机框架逐渐显示出四方性, 从而产生更强且更显著的拉曼信号。在增强的压缩应变下,  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> 结构中面内铅碘键的进一步压缩和面外铅碘键的拉伸表现为峰的加宽、裂分和移动。此外,  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> 在 0% 应变下的带隙为 1.523 eV, 在 2.4% 应变下的带隙为 1.488 eV, 发生了逐渐的红移, 相应地带隙缩小了 35 meV, 这与他们的第一性原理计算结果也一致。与此同时, 无机钙钛矿 CsPbI<sub>3</sub> 的光吸收也显示出显著的红移, 在压缩应力下具有相应的较窄的带隙, 这导致可见光区中的较强的光吸收(如图 6(a)所示)[37]。相比之下, 当对钙钛矿材料施加拉伸应变时, 吸收边缘会发生蓝移。计算表明, 通过调整应变范围从 5% 到 5.74%, CsPbI<sub>3</sub> 的带隙范围可以从 1.03 eV 调节至 2.14 eV。此外, 其他无机钙钛矿材料, 如 CsGeI<sub>3</sub> 和 CsSnI<sub>3</sub>, 在应变作用下也显示出类似的带隙变化趋势(如图 6(b)所示)[38]。类似地, 通过第一性原理计算, Zhu 等人发现, 与无应变样品相比, 钙钛矿膜经历压缩应变时, 带隙减小, 而暴露于拉伸应变时, 带隙增加, 如图 6(c)所示[27]。此外, 他们揭示了如图 6(d)所示的 VB (价带) 向下弯曲的双重效应: (1) 它在界面上诱导一个电场, 作为高效孔提取的屏障; (2) 还会在钙钛矿薄膜中产生更深的缺陷能级。相比之下, 在压缩应变下, 钙钛矿的 VB 向上移动则为钙钛矿/空穴传输层界面提供了有利的能量对齐, 导致更优的电荷转移。

除了三维钙钛矿薄膜, 有研究报告显示, 低维钙钛矿的带隙也可以通过施加应变来调节。Tu 等人观察到[39], 具有一般公式  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  的二维 Ruddlesden-Popper (RP) 铅碘化物混合有机-无机钙钛矿薄膜片的带隙对单轴拉伸应变表现出显著响应, 特别是在  $n > 3$  时。带隙随着诱导应变的增加而增加, 这归因于  $[\text{PbI}_6]^{4-}$  八面体无机框架的旋转, 从而拉伸了 Pb-I 键, 导致 Pb-I-Pb 键长的增加。第一性原理计算还表明, 二维 MAPbI<sub>3</sub> 的带隙与双轴应变呈线性关系, 随拉伸应变的增加而增加, 随压缩应变的减小而减小。然而, 一维 MAPbI<sub>3</sub> 的带隙在应变时表现出接近抛物线的响应, 其在压缩和拉伸应变下都增加。

在最近的研究中, Nusrat Jahan 等人[40]利用密度泛函理论探讨了压缩应变、拉伸应变和自旋轨道耦合(SOC)对锡基的 FASnIBr<sub>2</sub> 钙钛矿的影响。FASnIBr<sub>2</sub> 在没有 SOC 和有 SOC 的情况下分别呈现出 1.52 eV 和 1.14 eV 的直接带隙, 显示出半导体特性, 其能带结构特征为直接带隙。电子结构分析表明, 导带最小值(CBM)受 B 位点 p 轨道的影响, 而价带最大值(VBM)则受 X 位点 p 轨道的影响。通常情况下, 拉伸应变会增加电子带隙, 而压缩应变则会降低带隙。类似地, Li 等人[41]探讨了应变对钙钛矿单晶的光电性质的影响。他们通过使用共聚焦显微镜测量 MAPbBr<sub>3</sub> 单晶在垂直方向上承受拉伸、无应变或压缩应变的光致发光(PL)光谱, 研究了应变诱导的带隙调节。拉伸应变导致 PL 峰的蓝移, 而压缩应变则导致红移, 表明应变能够将钙钛矿单晶的能带调节范围约为 -0.5% 至 0.7%。

Tamanna Binte Rahman 团队[42]对带隙的变化给出了原子层面的解释, 他们观察了简单立方结构的 MAPbI<sub>3</sub> 钙钛矿在施加和不施加自旋轨道耦合(SOC)情况下, 以及施加 -6% 至 6% 范围内的双轴应变对其结构、电气和光学性质的影响, 对不同情况采用了密度泛函理论计算。MAPbI<sub>3</sub> 钙钛矿的优化晶格参数为  $a = 6.35 \text{ \AA}$ , 形成能被记录为每个原子 -0.129 eV。计算发现, 随着拉伸应变的增加, 价带顶(VBM)和导带底(CBM)之间的差距逐渐增大。当施加 6% 拉伸应变时, 带隙突然减小, 且 VBM 比 2% 和 4% 拉伸应变下更密集。他们把这种现象归因于键长和原子距离增加, 导致所有原子之间的相互作用力减小。由于这些原因, VBM 和 CBM 从费米能级迁移。没有应变时, 且不考虑 SOC 的情况下, MAPbI<sub>3</sub> 钙钛矿的直接带隙为 1.6744 eV。在结合了压缩应变和拉伸应变的 SOC 效应时, 他们发现随着压缩应变的增加, 带隙逐渐减小, 而对拉伸应变则表现出相反的现象。

Jin-Bo Liao 团队[43]通过第一性原理计算探讨了双轴拉伸和压缩应变对二维(3AMPY)PbI<sub>4</sub> 钙钛矿的影响。他们发现, 在拉伸和压缩应变(超过 6%)下, 导带最低点(CBM)从无机性质异常转变为有机性质。

不同的应变施加导致 CBM 的重构, 这归因于无机 Pb-I 反键相互作用和有机-无机 H-I 氢键相互作用在不同应变过程之间的竞争。在拉伸应变下, 氢键相互作用主导竞争, 引发有机 3AMPY 部分的最低空轨道随着拉伸的增加迅速下移, 而在压缩应变下, Pb-I 反键相互作用主导竞争, 导致无机导电带随着压缩的增强显著上移。因此, 在压缩应变下带隙减小, 拉伸应变下带隙增加。

### 3. 结论

金属卤化物钙钛矿中的应变越来越受到研究界的关注。为了能够控制其对光电性能和器件稳定性的影响, 深入理解应变概念及其对金属卤化物钙钛矿的能带影响是必要的。本文介绍了应变的定义、起源、各种表征方法、以及应变工程对钙钛矿薄膜能带的影响。钙钛矿中的应变通常可以分为内部应变和外部应变。内部应变是钙钛矿晶体固有的, 是在没有任何外部应力的情况下由晶格的非周期性引起的。外部应变是钙钛矿薄膜在薄膜形成过程中产生或施加的外部的机械力产生的。应变可以通过多种表征方法来检测, 既包括具有高空间平均的宏观尺度技术, 如 XRD/GIXRD、拉曼光谱、PFM、TEM、GIWAXS、PL、TRPL、TPC, 也包括微观/纳米级技术, 如 SED 和纳米 XRD 及 CDI, 这些方法能够进行高分辨率的应变分析。还总结了应变对钙钛矿薄膜带隙的影响: 在压应力下, 二维, 三维钙钛矿材料表现出显著的红移和相应较窄的能带隙, 而在拉伸应变下则表现出蓝移和相应较宽的能带隙。然而, 一维 MAPbI<sub>3</sub> 的能带隙等例外情况在应变下表现出近抛物线的响应, 且在压缩和拉伸应变下均增加。本文综述将进一步促进研究人员对应变效应的更深入理解, 并加强对应变工程的研究活动, 以进一步提高性能, 特别是器件的稳定性, 从而实现商业化。

### 参考文献

- [1] Dale, P.J. and Scarpulla, M.A. (2023) Efficiency versus Effort: A Better Way to Compare Best Photovoltaic Research Cell Efficiencies? *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **251**, Article 112097. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2022.112097>
- [2] Feng, J., Gong, C., Gao, H., Wen, W., Gong, Y., Jiang, X., et al. (2018) Single-Crystalline Layered Metal-Halide Perovskite Nanowires for Ultrasensitive Photodetectors. *Nature Electronics*, **1**, 404-410. <https://doi.org/10.1038/s41928-018-0101-5>
- [3] Lin, K. (2018) Perovskite Light-Emitting Diodes with External Quantum Efficiency Exceeding 20 Percent. *Nature*, **562**, 245-248.
- [4] Eperon, G.E., Stranks, S.D., Menelaou, C., et al. (2014) Formamidinium Lead Trihalide: A Broadly Tunable Perovskite for Efficient Planar Heterojunction Solar Cells. *Environmental Science*, **7**, 982-988.
- [5] De Wolf, S., Holovsky, J., Moon, S., Löper, P., Niesen, B., Ledinsky, M., et al. (2014) Organometallic Halide Perovskites: Sharp Optical Absorption Edge and Its Relation to Photovoltaic Performance. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **5**, 1035-1039. <https://doi.org/10.1021/jz500279b>
- [6] Herz, L.M. (2017) Charge-Carrier Mobilities in Metal Halide Perovskites: Fundamental Mechanisms and Limits. *ACS Energy Letters*, **2**, 1539-1548. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b00276>
- [7] Stranks, S.D., Eperon, G.E., Grancini, G., et al. (2013) Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding Micron in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber. *Science*, **342**, 341-344.
- [8] Kim, J.Y., Lee, J., Jung, H.S., Shin, H. and Park, N. (2020) High-Efficiency Perovskite Solar Cells. *Chemical Reviews*, **120**, 7867-7918. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00107>
- [9] Jung, M., Ji, S., Kim, G. and Seok, S.I. (2019) Perovskite Precursor Solution Chemistry: From Fundamentals to Photovoltaic Applications. *Chemical Society Reviews*, **48**, 2011-2038. <https://doi.org/10.1039/c8cs00656c>
- [10] Correa-Baena, J., Saliba, M., Buonassisi, T., Grätzel, M., Abate, A., Tress, W., et al. (2017) Promises and Challenges of Perovskite Solar Cells. *Science*, **358**, 739-744. <https://doi.org/10.1126/science.aam6323>
- [11] Moloney, E.G., Yeddu, V. and Saidaminov, M.I. (2020) Strain Engineering in Halide Perovskites. *ACS Materials Letters*, **2**, 1495-1508. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.0c00308>
- [12] Yu, H., Sun, Q., Zhang, T., Zhang, X., Shen, Y. and Wang, M. (2021) Is the Strain Responsible to Instability of Inorganic

- Perovskites and Their Photovoltaic Devices? *Materials Today Energy*, **19**, Article 100601. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2020.100601>
- [13] Wu, C., Chen, K., Guo, D.Y., Wang, S.L. and Li, P.G. (2018) Cations Substitution Tuning Phase Stability in Hybrid Perovskite Single Crystals by Strain Relaxation. *RSC Advances*, **8**, 2900-2905. <https://doi.org/10.1039/c7ra12521f>
- [14] Dunfield, S.P., Bliss, L., Zhang, F., Luther, J.M., Zhu, K., van Hest, M.F.A.M., *et al.* (2020) From Defects to Degradation: A Mechanistic Understanding of Degradation in Perovskite Solar Cell Devices and Modules. *Advanced Energy Materials*, **10**, Article 1904054. <https://doi.org/10.1002/aenm.201904054>
- [15] Liu, D., Zha, W., Guo, Y. and Sa, R. (2019) Insight into the Improved Phase Stability of CsPbI<sub>3</sub> from First-Principles Calculations. *ACS Omega*, **5**, 893-896. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03838>
- [16] Travis, W. (2016) On the Application of the Tolerance Factor to Inorganic and Hybrid Halide Perovskites: A Revised System. *Chemical Science*, **7**, 4548-4556.
- [17] Yang, B., Bogachuk, D., Suo, J., Wagner, L., Kim, H., Lim, J., *et al.* (2022) Strain Effects on Halide Perovskite Solar Cells. *Chemical Society Reviews*, **51**, 7509-7530. <https://doi.org/10.1039/d2cs00278g>
- [18] Wang, Y., Gao, L., Yang, Y., Xiang, Y., Chen, Z., Dong, Y., *et al.* (2018) Nontrivial Strength of Van Der Waals Epitaxial Interaction in Soft Perovskites. *Physical Review Materials*, **2**, Article 076002. <https://doi.org/10.1103/physrevmaterials.2.076002>
- [19] Moloney, E.G., Yeddu, V. and Saidaminov, M.I. (2020) Strain Engineering in Halide Perovskites. *ACS Materials Letters*, **2**, 1495-1508. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.0c00308>
- [20] Wang, Y., Sun, X., Chen, Z., Cai, Z., Zhou, H., Lu, T., *et al.* (2018) Defect-Engineered Epitaxial VO<sub>2±δ</sub> in Strain Engineering of Heterogeneous Soft Crystals. *Science Advances*, **4**, Article 10. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aar3679>
- [21] Rolston, N., Bush, K.A., Printz, A.D., Gold-Parker, A., Ding, Y., Toney, M.F., *et al.* (2018) Engineering Stress in Perovskite Solar Cells to Improve Stability. *Advanced Energy Materials*, **8**, Article 1802139. <https://doi.org/10.1002/aenm.201802139>
- [22] Liu, S., Sun, S., Gan, C.K., del Águila, A.G., Fang, Y., Xing, J., *et al.* (2019) Manipulating Efficient Light Emission in Two-Dimensional Perovskite Crystals by Pressure-Induced Anisotropic Deformation. *Science Advances*, **5**, Article 10. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aav9445>
- [23] Ghosh, D., Aziz, A., Dawson, J.A., Walker, A.B. and Islam, M.S. (2019) Putting the Squeeze on Lead Iodide Perovskites: Pressure-Induced Effects to Tune Their Structural and Optoelectronic Behavior. *Chemistry of Materials*, **31**, 4063-4071. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b00648>
- [24] Wang, C., Ma, L., Guo, D., Zhao, X., Zhou, Z., Lin, D., *et al.* (2020) Balanced Strain-Dependent Carrier Dynamics in Flexible Organic-Inorganic Hybrid Perovskites. *Journal of Materials Chemistry C*, **8**, 3374-3379. <https://doi.org/10.1039/c9tc05763c>
- [25] Zhao, J., Deng, Y., Wei, H., Zheng, X., Yu, Z., Shao, Y., *et al.* (2017) Strained Hybrid Perovskite Thin Films and Their Impact on the Intrinsic Stability of Perovskite Solar Cells. *Science Advances*, **3**, eaao5616. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aao5616>
- [26] Chen, B., Song, J., Dai, X., Liu, Y., Rudd, P.N., Hong, X., *et al.* (2019) Synergistic Effect of Elevated Device Temperature and Excess Charge Carriers on the Rapid Light-Induced Degradation of Perovskite Solar Cells. *Advanced Materials*, **31**, Article 1902413. <https://doi.org/10.1002/adma.201902413>
- [27] Zhu, C., Niu, X., Fu, Y., Li, N., Hu, C., Chen, Y., *et al.* (2019) Strain Engineering in Perovskite Solar Cells and Its Impacts on Carrier Dynamics. *Nature Communications*, **10**, Article No. 815. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08507-4>
- [28] Jones, T.W., Osherov, A., Alsari, M., Sponseller, M., Duck, B.C., Jung, Y., *et al.* (2019) Lattice Strain Causes Non-Radiative Losses in Halide Perovskites. *Energy & Environmental Science*, **12**, 596-606. <https://doi.org/10.1039/c8ee02751j>
- [29] Jia, B.W., Tan, K.H., Loke, W.K., Wicaksono, S. and Yoon, S.F. (2017) Effects of Surface Reconstruction on the Epitaxial Growth of III-Sb on GaAs Using Interfacial Misfit Array. *Applied Surface Science*, **399**, 220-228. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.051>
- [30] Zhou, Y., Zhou, H., Deng, J., Cha, W. and Cai, Z. (2020) Decisive Structural and Functional Characterization of Halide Perovskites with Synchrotron. *Matter*, **2**, 360-377. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2019.12.027>
- [31] Shi, X., Burdet, N., Chen, B., Xiong, G., Streubel, R., Harder, R., *et al.* (2019) X-Ray Ptychography on Low-Dimensional Hard-Condensed Matter Materials. *Applied Physics Reviews*, **6**, Article 011306. <https://doi.org/10.1063/1.5045131>
- [32] Doherty, T.A.S., Nagane, S., Kubicki, D.J., Jung, Y., Johnstone, D.N., Iqbal, A.N., *et al.* (2021) Stabilized Tilted-Octahedra Halide Perovskites Inhibit Local Formation of Performance-Limiting Phases. *Science*, **374**, 1598-1605. <https://doi.org/10.1126/science.abl4890>

- [33] Adhyaksa, G.W.P., Brittan, S., Āboliņš, H., Lof, A., Li, X., Keelor, J.D., *et al.* (2018) Understanding Detrimental and Beneficial Grain Boundary Effects in Halide Perovskites. *Advanced Materials*, **30**, Article 1804792. <https://doi.org/10.1002/adma.201804792>
- [34] Frohna, K., Anaya, M., Macpherson, S., Sung, J., Doherty, T.A.S., Chiang, Y., *et al.* (2021) Nanoscale Chemical Heterogeneity Dominates the Optoelectronic Response of Alloyed Perovskite Solar Cells. *Nature Nanotechnology*, **17**, 190-196. <https://doi.org/10.1038/s41565-021-01019-7>
- [35] Adhyaksa, G.W.P., Veldhuizen, L.W., Kuang, Y., Brittan, S., Schropp, R.E.I. and Garnett, E.C. (2016) Carrier Diffusion Lengths in Hybrid Perovskites: Processing, Composition, Aging, and Surface Passivation Effects. *Chemistry of Materials*, **28**, 5259-5263. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00466>
- [36] Chen, Y., Lei, Y., Li, Y., Yu, Y., Cai, J., Chiu, M., *et al.* (2020) Strain Engineering and Epitaxial Stabilization of Halide Perovskites. *Nature*, **577**, 209-215. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1868-x>
- [37] Jing, H., Sa, R. and Xu, G. (2019) Tuning Electronic and Optical Properties of CsPbI<sub>3</sub> by Applying Strain: A First-Principles Theoretical Study. *Chemical Physics Letters*, **732**, Article 136642. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.136642>
- [38] Liu, D., Li, Q., Jing, H. and Wu, K. (2019) Pressure-Induced Effects in the Inorganic Halide Perovskite CsGeI<sub>3</sub>. *RSC Advances*, **9**, 3279-3284. <https://doi.org/10.1039/c8ra10251a>
- [39] Tu, Q., Spanopoulos, I., Hao, S., Wolverton, C., Kanatzidis, M.G., Shekhawat, G.S., *et al.* (2019) Probing Strain-Induced Band Gap Modulation in 2D Hybrid Organic-Inorganic Perovskites. *ACS Energy Letters*, **4**, 796-802. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.9b00120>
- [40] Islam, R., Islam, M.R., Taha, H. and Rahman, M.M. (2024) Controlling Structural, Electronic and Optical Properties of Cubic FaSnI<sub>3</sub> Perovskites Using Biaxial Strains in the Presence of Spin Orbit Coupling: A DFT Analysis. *Solid State Communications*, **389**, Article 115583. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2024.115583>
- [41] Li, Y., Tian, H., Li, N., Guo, J., Ling, X., Yuan, J., *et al.* (2024) Long-Range Strain in Lead Halide Perovskite Single Crystals. *Crystal Growth & Design*, **24**, 4473-4480. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.4c00123>
- [42] Rahman, T.B., Rahman, M.M., Zumahi, S.A., Islam, M.R. and Rahman, M.M. (2024) Strain-Tuned Structural, Optoelectronic and Dielectric Properties of Cubic MaPbI<sub>3</sub> Perovskite Driven by SOC Using First-Principles Theory. *Solid State Communications*, **394**, article 115728. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2024.115728>
- [43] Liao, J., Tang, X., Zhang, L., Wu, J. and Tong, C. (2025) Strain Engineering of Two-Dimensional Hybrid Perovskites with Band Edge Modulation and Charge Separation. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **16**, 4401-4409. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5c00896>