

## 钡作为掺杂元素调控铅基钙钛矿材料的毒性和光电特性

王雪婷 付钰豪 那广仁 李红东 张立军

Barium as doping element tuning both toxicity and optoelectric properties of lead-based halide perovskites

Wang Xue-Ting Fu Yu-Hao Na Guang-Ren Li Hong-Dong Zhang Li-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 157101 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190596

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190596>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

钙钛矿结构SnTiO<sub>3</sub>铁电相变的第一性原理研究

Ferroelectric phase transition of perovskite SnTiO<sub>3</sub> based on the first principles

物理学报. 2016, 65(23): 237101 <https://doi.org/10.7498/aps.65.237101>

非掺杂锐钛矿相TiO<sub>2</sub>铁磁性的第一性原理研究

Ferromagnetism of undoped anatase TiO<sub>2</sub> based on the first-principles calculations

物理学报. 2017, 66(5): 056101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.056101>

无铅和少铅的有机-无机杂化钙钛矿太阳电池研究进展

Progress in Pb-free and less-Pb organic-inorganic hybrid perovskite solar cells

物理学报. 2018, 67(2): 028801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20171956>

基于石墨烯-钙钛矿量子点场效应晶体管的光电探测器

Field effect transistor photodetector based on graphene and perovskite quantum dots

物理学报. 2018, 67(11): 118502 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180129>

多铁性钙钛矿薄膜的氧空位调控研究进展

Oxygen vacancies induced tuning effect on physical properties of multiferroic perovskite oxide thin films

物理学报. 2018, 67(15): 156101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181028>

应力下SmNiO<sub>3</sub>钙钛矿氧化物薄膜材料的电导与红外光电导

Electrical conductivity and infrared ray photoconductivity for lattice distorted SmNiO<sub>3</sub> perovskite oxide film

物理学报. 2019, 68(2): 026701 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181513>

专题：钙钛矿光电器件与物理

# 钡作为掺杂元素调控铅基钙钛矿材料的毒性和光电特性\*

王雪婷<sup>1)</sup> 付钰豪<sup>2)</sup> 那广仁<sup>2)</sup> 李红东<sup>1)†</sup> 张立军<sup>1)2)‡</sup>

1) (吉林大学, 超硬材料国家重点实验室和物理学院, 长春 130012)

2) (吉林大学, 汽车材料教育部重点实验室和材料科学与工程学院, 长春 130012)

(2019年4月23日收到; 2019年6月12日收到修改稿)

近年来, 有机-无机杂化卤化物钙钛矿材料 ( $ABX_3$ ) 由于具有优异的光电性质, 受到了材料、能源等领域的广泛关注. 但是, 卤化物钙钛矿存在两个明显阻碍其商业化应用的问题: 热稳定性差和含有有毒的铅 (Pb) 元素. 相比于有机-无机杂化卤化物钙钛矿, 全无机卤化物钙钛矿通常拥有更好的热稳定性. 同时, 采用一些无毒的元素部分替代  $B$  位的 Pb, 可以在保持优异光电特性的同时减小材料的毒性. 本文结合无序合金结构搜索方法和第一性原理计算, 系统研究了 Ba 掺杂  $CsPbX_3$  ( $X = Cl, Br, I$ ) 钙钛矿体系的热稳定性和光电特性. 计算结果显示, 只有在高 Ba 浓度时, 可以在室温下形成无序固溶体. 由于 Ba 和 Pb 的离子半径和电负性等物理化学性质存在显著差异, 随着 Ba 掺杂浓度的增加, 带隙和载流子有效质量都呈现上升趋势, 且带隙具有很宽的调节范围. 因此, 我们预测高 Ba 掺杂浓度的  $CsPbX_3$  ( $X = Cl, Br, I$ ) 钙钛矿体系在短波段 (如紫外或近紫外光) 发光二极管或辐射探测器等领域具有潜在的应用价值.

**关键词:** 含铅卤化物钙钛矿, 元素替换, 光电特性, 第一性原理计算

**PACS:** 71.20.Nr, 42.55.Px, 84.60.Jt

**DOI:** 10.7498/aps.68.20190596

## 1 引言

随着煤炭、石油和天然气等不可再生能源的日趋枯竭, 及其能源生产、消费过程中引发的严重环境问题, 迫使世界各国的能源结构逐渐向风能、氢能、核能和太阳能等新型能源上倾斜<sup>[1-5]</sup>. 其中, 太阳能这种取之不尽、用之不竭的可再生能源, 具有安全、环保、易于获取等优势, 尤其受到了世界各国的广泛关注<sup>[4,6]</sup>. 所以, 寻找廉价、环保、高效的新型光电转化材料已成为光伏材料领域的一个重要研究课题.

有机-无机杂化卤化物钙钛矿材料 ( $ABX_3$ ;  $A =$

$CH_3NH_3, HC(NH_2)_2$ ;  $B = Pb, Sn$ ;  $X = Cl, Br, I$ ) 拥有许多优异的光电性质, 如高的光吸收系数、高的载流子迁移率、长的平衡载流子寿命、低的激子结合能以及大的极化子等, 使其成为新型太阳能电池领域研究的热点<sup>[7-10]</sup>. 2009年至今, 钙钛矿基太阳能电池的光电转化效率由最初的不足 4% 提升到了超过 23%<sup>[11,12]</sup>. 但是, 由于这类钙钛矿材料的  $A$  位为有机阳离子, 表现出对热、光、电子束等极差的稳定性, 并且包含有毒的铅元素, 阻碍其商业化的大规模应用<sup>[10,13]</sup>. 目前人们投入大量的科研力量, 在理论和实验上开展了大量工作优化、设计新型钙钛矿, 致力于解决上述问题. 其中一个最简单且可行的策略是: 替换  $A$  位、 $B$  位或  $X$  位上的离

\* 国家自然科学基金优秀青年基金 (批准号: 61722403) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [hdli@jlu.edu.cn](mailto:hdli@jlu.edu.cn)

‡ 通信作者. E-mail: [lijun\\_zhang@jlu.edu.cn](mailto:lijun_zhang@jlu.edu.cn)

子<sup>[11, 14–18]</sup>. 例如, 利用 Cl 或 Br 替换 I 离子已经被实验证实可以提高材料的稳定性<sup>[19]</sup>. 采用无机阳离子 (Cs<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>等) 取代 A 位有机阳离子的方法也已经有相关的报道<sup>[10,14]</sup>.

全无机钙钛矿 CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) 可以通过低成本的溶液旋涂法合成, 具有与有机-无机杂化钙钛矿类似的光电性质, 同时其稳定性得到明显提升<sup>[10,20,21]</sup>. 但是, 材料中仍然含有有毒的铅. 因此, 寻找适合的无毒或少毒的二价阳离子替换 Pb<sup>2+</sup>是该材料体系研究的一个重要方向. 到目前为止, Sn, Ge, Ba, Mg, Ca, Sr, Mn 和 Eu 等元素已经被应用于 B 位替换<sup>[11,15–17]</sup>. 其中, Sn<sup>2+</sup>, Ge<sup>2+</sup>和 Pb<sup>2+</sup>同属于第 IV 主族, 具有类似的物理化学性质, 是替换 Pb<sup>2+</sup>最有希望的候选者<sup>[22,23]</sup>. 但是, Sn<sup>2+</sup>和 Ge<sup>2+</sup>在空气中极易被氧化, 阻碍了其大规模商业化应用<sup>[22,23]</sup>. Mn<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>和 Eu<sup>2+</sup>等二价阳离子在无机钙钛矿中的混溶度较小 (< 5%), 且具有较小的带隙调控区间<sup>[16,24,25]</sup>. 2016 年, Edvinsson 研究组<sup>[26]</sup>通过第一性原理计算系统研究了 Ca, Sr 和 Ba 三种碱土金属元素替换 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 中的 Pb 元素对体系电子结构的影响, 发现较高的导带边位置、宽的带隙以及电子和空穴有效质量的显著差异使其不适合作为光吸收材料, 但是可以用于太阳能电池器件中的载流子选择层材料. 2019 年 3 月, 研究者通过理论和实验双重手段证实, 利用 Mg<sup>2+</sup>替换 CsPbBr<sub>3</sub> 中的 Pb<sup>2+</sup>可以提高光致发光量子产率和场致发光效率, 并降低 CsPbBr<sub>3</sub> 的卤素空位缺陷<sup>[27]</sup>. 近几年, 大量的实验和理论文献报道了 Ba<sup>2+</sup>替换 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 中的 Pb<sup>2+</sup>可以提高稳定性以及调控光电特性<sup>[11,15,26,28]</sup>. 但是, 对于 Ba 掺杂全无机 CsPbX<sub>3</sub> 钙钛矿的研究尚未见报道.

本文结合无序合金结构搜索方法和第一性原理计算对 Ba 掺杂 CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) 钙钛矿体系的稳定性和光电特性进行了系统地研究. 理论计算结果表明, 高的 Ba 掺杂浓度下, 可以形成无

序固溶体合金 CsPb<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>X<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I); 材料所具有的较大带隙使其在短波段 (如紫外或近紫外光) 发光二极管或辐射探测器等领域具有潜在的应用价值<sup>[29,30]</sup>.

## 2 理论计算方法

基于 Monte-Carlo 模拟的 SQS (special quasi-random structures) 方法是当前理论模拟无序固溶体合金的常用方法之一, 其思想是采用一个原子数较小的有序结构来尽可能地描述无序结构中的成键环境<sup>[31]</sup>. 该方法已经在 ATAT (alloy theoretic automated toolkit) 软件包的 “mcsqs” 模块中实现<sup>[31]</sup>. 目前, SQS 方法被广泛应用于无序固溶体合金材料的热力学性质和电子性质的预测<sup>[32–34]</sup>. 本文采用 SQS 方法搜索了 Ba 掺杂浓度分别为 25%, 50% 和 75% 的无序结构 Cs(Pb, Ba)X<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I). 在每次搜索中, 固定每个晶胞含有 160 个原子 (2 × 2 × 2 的超胞) 以保证预测结果的可靠性.

计算使用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法的 VASP (Vienna *ab-initio* simulation package) 仿真包<sup>[35]</sup>. 采用广义梯度近似的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 交换关联泛函进行结构优化和总能计算<sup>[36,37]</sup>. 在整个计算中, 平面波基矢的截断能设置为 300 eV; 合金相 CsPb<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>X<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I; x = 0.25, 0.5, 0.75) 的 *k* 点网格密度设为 2π × 0.03 Å<sup>-1</sup>, 力收敛标准设置为 0.05 eV/Å, 总能计算中允许的能量误差设置为 10<sup>-4</sup> eV; 纯相 CsBX<sub>3</sub> (B = Pb, Ba; X = Cl, Br, I) 的 *k* 点网格密度设为 2π × 0.04 Å<sup>-1</sup>, 力收敛标准设置为 0.05 eV/Å, 总能计算中允许的误差设置为 10<sup>-6</sup> eV. 由表 1 发现, 计算的晶格常数与实验值的误差小于 2%, 证实了理论计算的晶格常数的可靠性. 在忽略局域场效应的情况下, 采用对已占据和未占据频带进行求和来计算介电张量的虚部来估算吸收系数<sup>[38]</sup>.

表 1 CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) 的晶格常数<sup>[14,20]</sup> 和带隙的理论计算值与实验值的对比

Table 1. Experimental lattice parameters and band gaps in comparison with the computational (this work) results for CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I).

	晶格常数/Å 理论[实验]			带隙/eV			
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	PBE	HSE	HSE + SOC	实验
CsPbCl <sub>3</sub>	7.993 [7.902]	11.365 [11.248]	7.953 [7.899]	2.42	3.19	2.08	2.91 <sup>[14]</sup>
CsPbBr <sub>3</sub>	8.388 [8.252]	11.978 [11.753]	8.353 [8.203]	1.99	2.67	1.57	2.27 <sup>[14]</sup>
CsPbI <sub>3</sub>	9.021 [8.845]	12.768 [12.524]	8.760 [8.612]	1.74	2.32	1.23	1.75 <sup>[20]</sup>

自旋轨道耦合 (SOC) 相互作用作为一种相对论效应, 是原子轨道角动量和电子自旋之间的耦合作用. 在大多数质量较轻的元素中, 自旋轨道耦合作用较弱, 一般不予考虑. 但是, 对于含有重元素 (如 Bi, Pb, Sb, Hg, Te, Se, Ir, Os 等) 的化合物体系, 自旋轨道耦合作用较为显著. 在此类化合物的电子结构计算中, 需要把 SOC 考虑进来 [32,39,40]. 一般来说, 对于 SOC 作用显著的体系, 考虑 SOC 之后会使得体系的带隙值明显降低 [41]. 此外, 普遍认为采用非局域的 HSE06 [42] 交换关联泛函可以得到比 PBE 更为精确的带隙值. 这是因为 PBE [43] 方法通常会低估带隙值. 为了获得更为可靠的带隙值, 我们测试了 PBE, HSE06 和 HSE06 + SOC 三种方法. 由表 1 可以发现, HSE06 方法高估了带隙值, HSE06 + SOC 方法又大大低估了带隙值, 而 PBE 的结果反而与实验值符合较好. 考虑到 HSE06 和 SOC 存在补偿作用, 以及 PBE 方法较好的准确性和计算效率, 本文在预测带隙大小及变化规律上采用了 PBE 方法作为交换关联泛函. 同时, 考虑到 SQS 结构为超胞结构, 计算得到的能带结构存在折叠现象. 我们采用了 BandUP 软件 [44,45] 将折叠的能带结构展开到对应的原胞上, 便于对比合金化前后的能带结构变化.

### 3 结果与讨论

通过第一性原理计算, Bechtel 和 van der Ven 对 15 种不同的 Cs 基无机卤化物钙钛矿体系进行了系统研究, 发现正交相  $Pnma$  的能量最低 [19]. 因此, 基于材料稳定性的考虑, 我们选取  $Pnma$  相作为母体进行 Ba 掺杂研究更为合理 (图 1(a)).  $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{X}_3$  ( $X = \text{Cl, Br, I}; x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) 的晶体结构和晶胞参数在补充材料中列出 (图 S1 和表 S1 (online)). 研究发现: Ba 元素的掺入使钙钛矿晶格发生微弱畸变, 且随着 Ba 掺杂浓度的增加晶胞体积逐渐增大. 这主要是因为  $\text{Ba}^{2+}$  的离子半径 (1.34 Å) 大于  $\text{Pb}^{2+}$  (1.20 Å).

形成能的计算公式如下:

$$\Delta H(x) = E(\text{CsPb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{X}_3) - (1-x)E(\text{CsPbX}_3) - xE(\text{CsBaX}_3), \quad X = \text{Cl, Br, I}, \quad (1)$$

其中,  $E(\text{CsPb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{X}_3)$ ,  $E(\text{CsPbX}_3)$ ,  $E(\text{CsBaX}_3)$  分别代表  $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{X}_3$ ,  $\text{CsPbX}_3$ ,  $\text{CsBaX}_3$  的总能

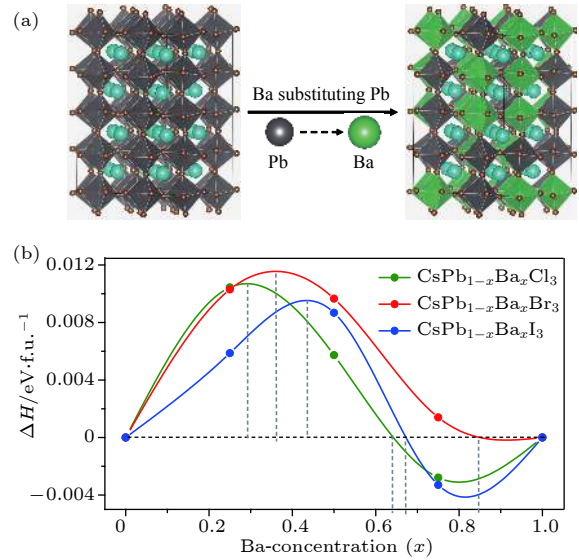


图 1  $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{X}_3$  ( $X = \text{Cl, Br, I}; x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) 合金钙钛矿体系的 (a) 晶体结构示意图, (b) 计算得到的形成能

Fig. 1. (a) Schematic diagram of crystal structure, (b) density functional theory-calculated formation energies of the alloyed perovskite  $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{X}_3$  ( $X = \text{Cl, Br, I}; x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ).

量. 计算结果如图 1(b) 所示, 随着 Ba 掺杂浓度的增加, 形成能先增加后减小 ( $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cl}_3$ ,  $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Br}_3$  和  $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{I}_3$  的能量极大值点分别位于 Ba 浓度  $x = 0.245, 0.365$  和  $0.435$ ), 这是由于  $\text{Ba}^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  离子半径不同造成的. 首先, 我们分析两个端点处的情况: 当  $x = 0$  时, 基体相是  $\text{CsPbX}_3$ . 由于 Ba 的离子半径大于 Pb, Ba 替代 Pb 时, 势必会在替代晶格位点附近产生正应力的畸变, 这会显著提高体系的能量, 替代过程不倾向发生. 因此, 随着 Ba 掺杂浓度的升高, 形成能也会逐步升高. 与之相反, 当  $x = 1$  时, 基体相是  $\text{CsBaX}_3$ . 向晶格中掺杂半径较小的 Pb, 替代晶格位点附近会形成负应力的畸变, 可以部分释放体系的内能. 并且由于 Ba 和卤素元素 X 之间较大的电负差 (电负性: Ba 0.89, Pb 2.33, Cl 3.16, Br 2.96, I 2.66), Ba—X 键为离子键, 其化学相互作用强于 Pb—X 共价键 [46]. 通过体系的结合能计算也证明了这一点: 随着 Ba 掺杂浓度增加, 结合能降低 (见补充材料的图 S2 (online)). 总之, 在  $\text{CsBaX}_3$  中, 能量上有利于 Pb 替代 Ba 的发生. 随着往体系里面掺入离子半径小的 Pb, 形成能也会一直减小. 这也符合人们对掺杂研究后总结出的一般规律: 一般无法向晶格中掺杂半径更大的元素, 而容易向晶格



中掺杂半径较小的元素. 而在  $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{X}_3$  体系中的中间掺杂浓度区域, 由于涉及到前面两者的竞争, 随着 Ba 浓度的增减, 替代过程产生的畸变会逐步从正应变向负应变过渡, 形成能在跨过极大值后会逐渐减小. 需要特别注意的是, 室温下  $\text{CsPbI}_3$  的基态结构为非立方钙钛矿结构, 具有很差的光学性能, 而其正交相  $Pnma$  为亚稳相, 具有带隙值 1.75 eV, 可以作为良好的光吸收材料<sup>[10,20]</sup>. 因此, 可以通过适量掺杂 Ba 元素, 使其稳定在光学性能更为优异的  $Pnma$  相上, 形成稳定的无序固溶体, 有利于在太阳能电池器件中的应用.

图 2 为  $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{I}_3$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) 合金钙钛矿体系的能带结构, 均显示出直接带隙. 随着 Ba 掺杂浓度增加, 最高占据能级处的带边变得越来越平坦, 导致空穴有效质量显著增大; 从 0%, 25%, 50% 到 75%, 最低非占据能级处的带边也变得越来越平坦, 电子有效质量也在逐步增大, 而  $\text{CsBaI}_3$  的电子有效质量略有减小. 因为 Ba 掺杂之后  $[BX_6]$  八面体之间的相互连接的方式发生改变, 由于量子限域效应导致 B 位原子之间的轨道

波函数在空间和能量上的重叠程度减小, 致使能带色散变小. 这些平坦的带边态导致较大的电子/空穴有效质量. 而在纯的  $\text{CsPbX}_3$  和  $\text{CsBaX}_3$  中, 电子维度的三维连续性不会被打破, 所以有效质量较小. 而价带顶和导带底随着 Ba 掺杂浓度的变化先从  $\Gamma$  点移到 S 点, 然后又回到  $\Gamma$  点, 是由于结构的对称性改变导致的.

$\text{CsPb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{X}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 合金钙钛矿体系的带隙大小随 Ba 掺杂浓度的变化规律见图 3. 结果显示, 随着 Ba 掺杂浓度增大, 带隙单调递增, 并存在很宽的变化范围 ( $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cl}_3$ , 2.42—5.12 eV;  $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Br}_3$ , 1.99—4.44 eV;  $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{I}_3$ , 1.74—3.96 eV). 这是因为 Ba 和 Pb 的电负性存在显著差异. Ba—X 为离子键, 成键时阳离子外层的电子会完全转移到卤素阴离子上, 成键/反键态相对于它们成键前的原子能级有显著的下/上移, 它们形成的离子晶体相比于 Pb—X 形成的共价晶体有明显高得多的带隙. 随着 Ba 掺杂浓度增加, 体系中 B—X 的成键逐渐从共价型向离子型过渡. 由于体系带隙来自于 B—X 的成键环境, 随着 Ba

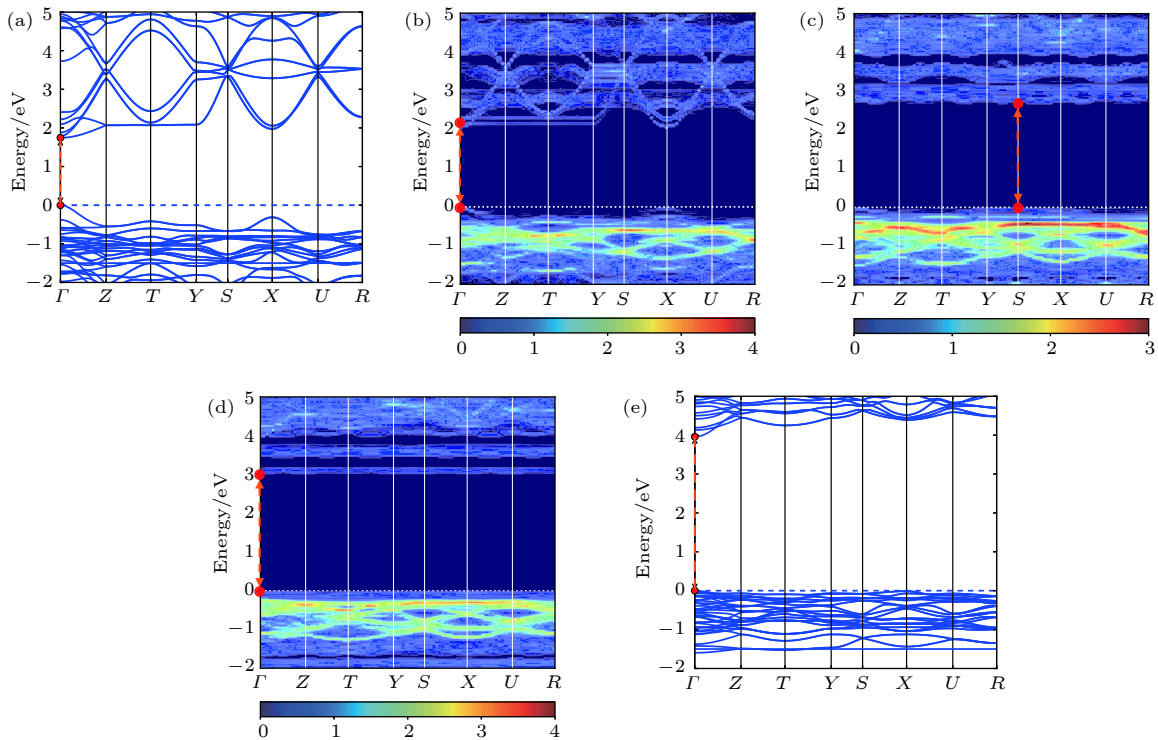


图 2 计算得到的  $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{I}_3$  合金钙钛矿体系的能带结构 (a)  $x = 0\%$ ; (b)  $x = 25\%$ ; (c)  $x = 50\%$ ; (d)  $x = 75\%$ ; (e)  $x = 100\%$ ; 其中, 图 (b)—(d) 是通过能带展开技术得到的, 彩色刻度尺代表指定波矢下穿过能量区间的原胞能带数目

Fig. 2. Calculated band structures of the alloyed perovskite  $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{I}_3$ ,  $x =$  (a) 0%, (b) 25%, (c) 50%, (d) 75%, (e) 100%; panels (b)–(d) are obtained by band unfolding technique. The color scale represents the number of the primitive cell bands crossing the energy interval at a given primitive wave vector.

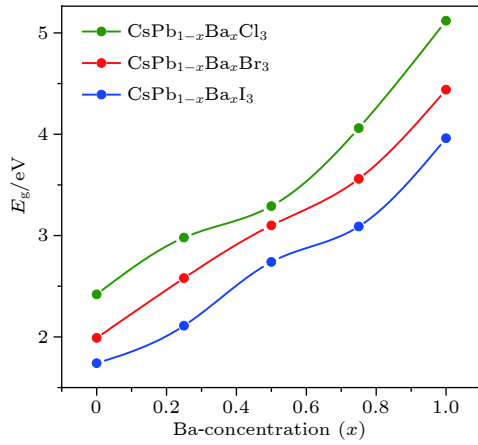


图 3 计算得到的  $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{X}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) 合金钙钛矿体系的带隙变化规律

Fig. 3. Calculated band gaps of the alloyed perovskite  $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{X}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) varied with Ba concentration.

浓度的增大, 带隙也会逐步过渡到其离子晶体对应的带隙值上. 此外, 同一浓度下,  $E_g(\text{CsPb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cl}_3) >$

$E_g(\text{CsPb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Br}_3) > E_g(\text{CsPb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{I}_3)$ . 其原因是: 从卤素的最外层 p 轨道的原子能级来看, Cl 的最低 (Cl-3p:  $-0.3204$  eV), 其次是 Br (Br-4p:  $-0.2953$  eV), I 具有最高的能级 (I-5p:  $-0.2679$  eV). 因此, 当 Ba (Ba-6s:  $-0.1190$  eV) 与这些卤素形成离子键时, Ba-Cl 的成键态-反键态的能级差最大, Ba-I 对应的能级差最小. 如此宽的带隙调节范围有利于  $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{X}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 合金钙钛矿体系在多种领域的应用, 如太阳能电池、发光二极管、辐射探测器等<sup>[14]</sup>.

为了深入探究带隙增大的成因, 计算了  $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{X}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) 合金钙钛矿体系的投影态密度 (图 4, 以及补充材料中的图 S3 和图 S4 (online)). 以  $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{I}_3$  为例, 价带顶轨道电子贡献主要来源于 I-5p 和少量 Pb-6s 杂化 (图 4(a)–(e)). 在导带的低能区域, 随着 Ba 掺杂浓度增加, Pb-6p 轨道的贡献逐渐减小,

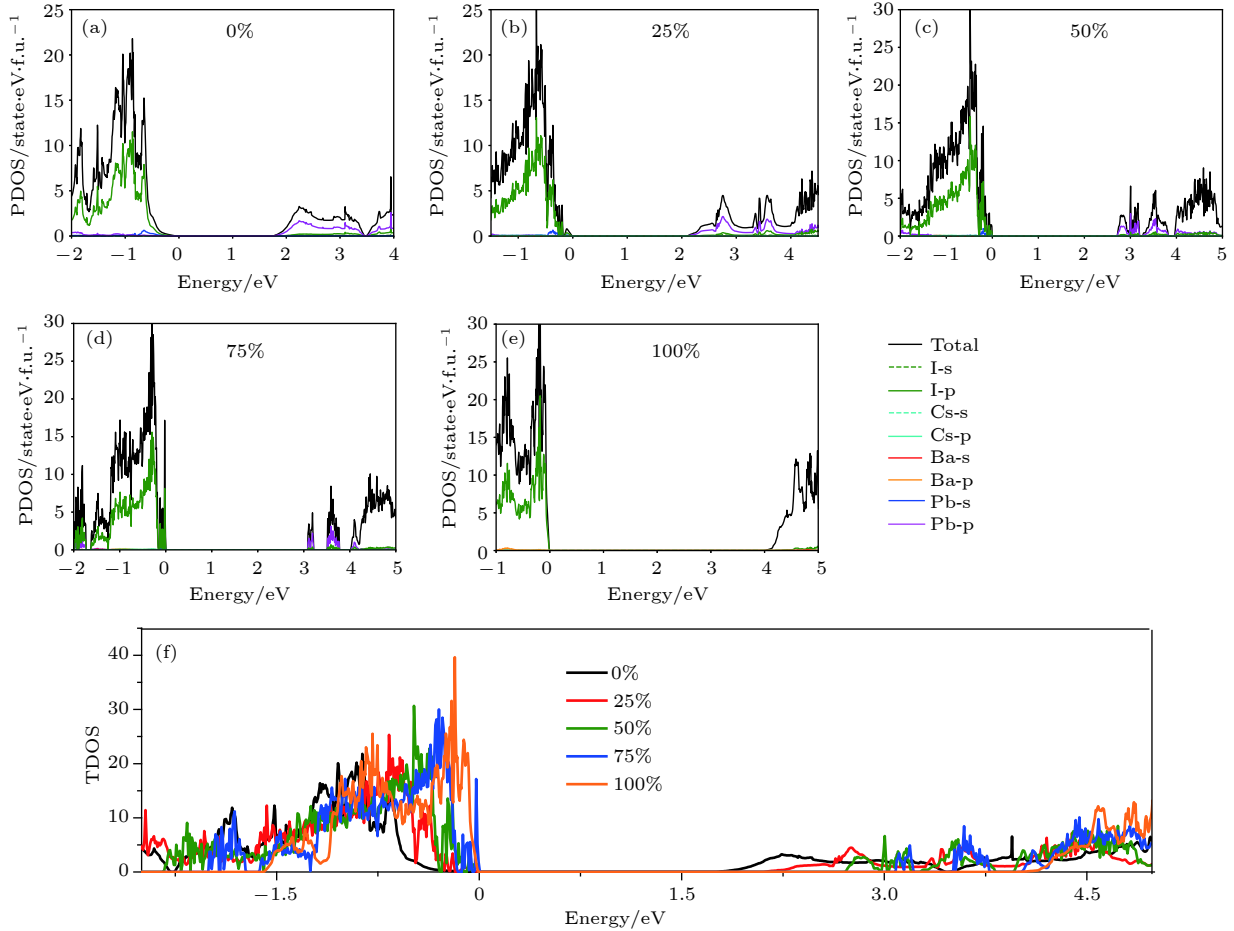


图 4 计算得到的  $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{I}_3$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) 合金钙钛矿体系的 (a)–(e) 投影态密度, (f) 总态密度

Fig. 4. Calculated (a)–(e) Atomic-orbital-projected density of states (PDOS), (f) total density of states (TDOS) of the alloyed perovskite  $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{I}_3$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ).

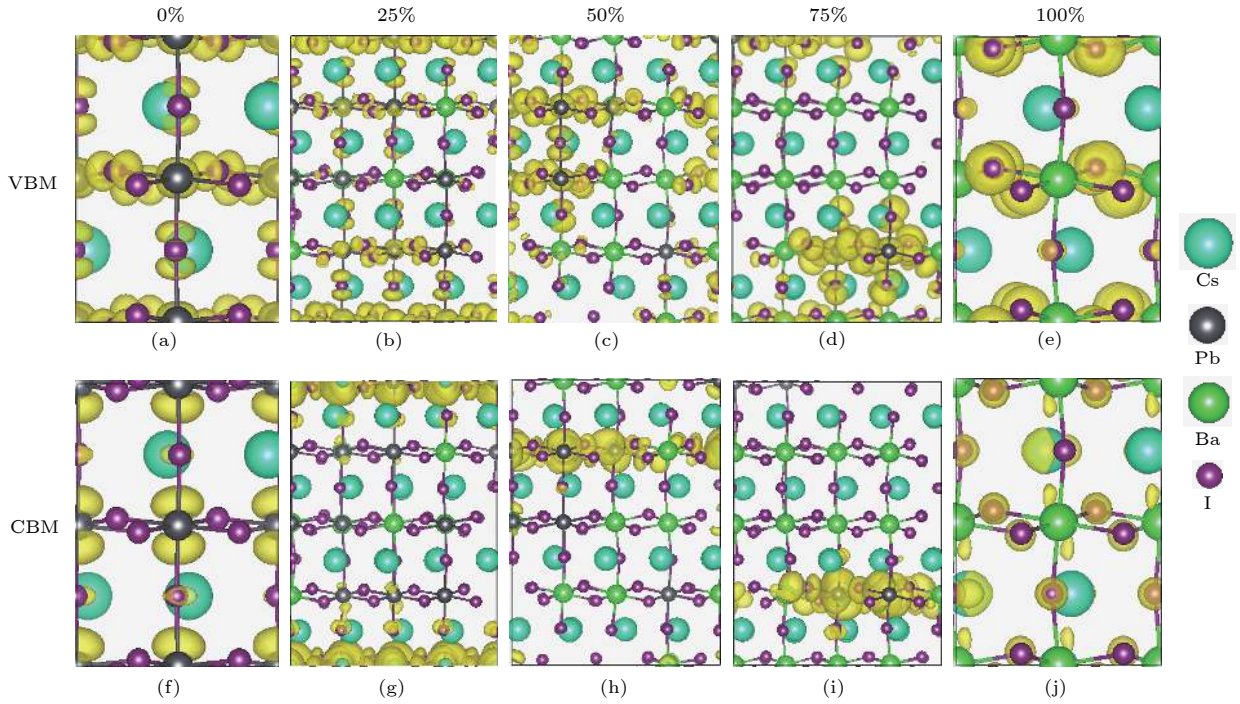


图 5 计算得到的  $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{I}_3$  合金钙钛矿体系的部分电荷密度分布图样 (a), (f) 0%; (b), (g) 25%; (c), (h) 50%; (d), (i) 75%; (e), (j) 100%

Fig. 5. Calculated partial charge distribution patterns of the alloyed perovskite  $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{I}_3$ : (a), (f) 0%; (b), (g) 25%; (c), (h) 50%; (d), (i) 75%; (e), (j) 100%.

使得 s-p 轨道耦合作用减小, 把导带底推向更高的能级, 最终导致带隙增大. 由图 4(f) 可以发现, 随着 Ba 掺杂浓度增加, 价带的态密度曲线变得越来越陡峭, 且导带边逐渐向高能区移动. 需要注意的是, 这里都以价带顶作为参考点, 能级设置为 0. 实际的价带边的位置是各不相同的, 带隙增大的真实情况可能是价带下移和导带上移共同作用的结果. 同时发现, Ba 元素对体系态密度的贡献很小. 但是, 由于 Ba-X 离子键的化学相互作用强于 Pb-X 共价键, 可以有效减少钙钛矿体系中普遍存在的卤素空位缺陷.

$\text{CsPb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{X}_3$  合金钙钛矿是离子键和共价键的混合体系.  $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{I}_3$  的价带顶和导带底处电荷密度分布如图 5 所示. 价带顶部 (VBM), 电子主要集中在 I 和 Pb 原子周围; 导带底部 (CBM), 电子主要聚集在 Pb 原子周围. Ba 原子引入后, 由于 Ba 最外层电子的转移, I 周围的电子浓度升高, 使得 Pb-I 键的库仑相互作用增强. 同时, 电子和空穴都倾向于局域在 Pb 原子周围, 可以形成类似于量子阱结构的局部势阱, 并进一步引起杂质周围的晶格变形以适应自陷激子. 这同样归因于 Ba 与 Pb 相比具有较大的原子半径和较小的电负性. 由

于自陷激子的热猝灭激活能显著高于自由激子, 致使量子产率显著提高 [47]. 这种结构与传统的二维钙钛矿量子阱结构相似, 具有较大的激子结合能和较高的量子产率 [48–52]. 但是有所区别的是, 它不像二维钙钛矿量子阱结构有特定的排列规律和维度. 此外, 在  $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{X}_3$  合金体系中, 可以通过调整 Ba 掺杂浓度来对发光特性进行人为调控.

图 6 显示了  $\text{CsPbX}_3$  和  $\text{CsPb}_{0.25}\text{Ba}_{0.75}\text{X}_3$  ( $X =$

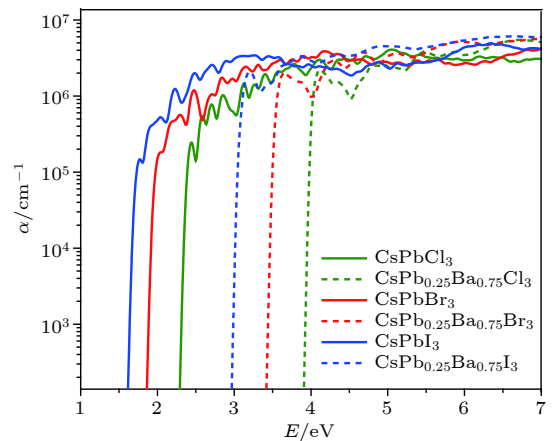


图 6 计算得到的  $\text{CsPbX}_3$  和  $\text{CsPb}_{0.25}\text{Ba}_{0.75}\text{X}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 合金钙钛矿的光吸收谱

Fig. 6. Calculated photo absorption spectra of the perovskite  $\text{CsPbX}_3$  and  $\text{CsPb}_{0.25}\text{Ba}_{0.75}\text{X}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ).



Cl, Br, I) 合金钙钛矿的光吸收谱. 在吸收带边处, 光吸收系数均可达到  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ , 当距离吸收阈值约 0.5 eV 处, 光吸收系数高达  $10^6 \text{ cm}^{-1}$ . 目前,  $\text{CsPbBr}_3$  已经应用于太阳能电池器件中<sup>[10,53]</sup>, 而  $\text{CsPbI}_3$ - $Pnma$  拥有比  $\text{CsPbBr}_3$  更合适的带隙和更强的可见光吸收. 因此, 通过  $B$  位合金化形成的  $Pnma$  相的  $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{I}_3$  固溶体来提高能量转换效率和保持材料的长期稳定性是一种非常可行的方法.

## 4 结 论

有机-无机杂化卤化物钙钛矿材料具有优异的光电特性, 但稳定性差和含有有毒的 Pb 元素, 阻碍了其商业化应用. 利用 Cs 元素取代其中的有机阳离子和 Ba 替代有毒的 Pb 元素, 可以得到无机 Pb-Ba 合金卤化物钙钛矿材料. 它们具有简单低廉的合成工艺, 增强的稳定性和减小的毒性, 在新型光电材料领域具有潜在的应用价值. 本文利用无序合金结构搜索方法结合第一性原理计算, 系统研究了无机  $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{X}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 钙钛矿体系的稳定性和光电特性. 研究结果显示, 低 Ba 浓度时, 形成能为正值, Ba 原子不倾向于掺杂进入钙钛矿晶格中; 高 Ba 浓度时, 形成能为负值, 室温下可以形成稳定的无序固溶体. 随着 Ba 掺杂浓度增加, 该合金体系的载流子有效质量增加, 带隙单调递增, 并具有很宽的带隙调节范围. 这主要归因于 Ba 和 Pb 具有显著不同的物理化学性质: 不同的电负性和离子半径. 引入 Ba 元素后, 使得电子在 I 周围聚集, 导致 Pb—I 键库仑相互作用增强, 同时大量电子和空穴被束缚在 Pb 原子周围, 可以形成局部势阱. 尤其重要的是, 通过  $B$  位合金化形成的  $Pnma$  相的  $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{I}_3$  固溶体可以部分继承室温下亚稳相  $\text{CsPbI}_3$ - $Pnma$  的优异光电性质 (合适的带隙和很强的可见光吸收). 因此, 高 Ba 浓度掺杂可以使  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 钙钛矿体系的稳定性提升和毒性减小, 其具有较大的带隙值 ( $> 2.8 \text{ eV}$ ), 使其在短波段 (如紫外或近紫外光) 发光二极管或辐射探测器等领域具有潜在的应用前景.

## 参考文献

- [1] Bell L E 2008 *Science* **321** 1457  
 [2] Zou C, Zhao Q, Zhang G, Xiong B 2016 *Natural Gas Industry*

## B 3 1

- [3] Lenzen M 2008 *Energy Conversion and Management* **49** 2178  
 [4] Polman A, Knight M, Garnett E C, Ehrler B, Sinke W C 2016 *Science* **352** aad4424  
 [5] Milan P, Wächter M, Peinke J 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 138701  
 [6] Lewis N S 2007 *Science* **315** 798  
 [7] Dong Q, Fang Y, Shao Y, Mulligan P, Qiu J, Cao L, Huang J 2015 *Science* **347** 967  
 [8] Xing G, Mathews N, Sun S, Lim S S, Lam Y M, Grätzel M, Mhaisalkar S, Sum T C 2013 *Science* **342** 344  
 [9] Han Q, Bae S H, Sun P, Hsieh Y T, Yang Y M, Rim Y S, Zhao H, Chen Q, Shi W, Li G, Yang Y 2016 *Adv. Mater.* **28** 2253  
 [10] Chen H, Xiang S, Li W, Liu H, Zhu L, Yang S 2018 *Solar RRL* **2** 1700188  
 [11] Shang M H, Zhang J, Zhang P, Yang Z, Zheng J, Haque M A, Yang W, Wei S H, Wu T 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 59  
 [12] Huang, Y, Sun Q D, Xu W, He Y, Yin W J 2017 *Acta Phys.-Chim. Sin.* **33** 1730  
 [13] Qin X, Zhao Z, Wang Y, Wu J, Jiang Q, You J 2017 *J. Semicond.* **38** 011002  
 [14] Linaburg M R, McClure E T, Majher J D, Woodward P M 2017 *Chem. Mater.* **29** 3507  
 [15] Wu M C, Chen W C, Chan S H, Su W F 2018 *Appl. Surf. Sci.* **429** 9  
 [16] Lau C F J, Zhang M, Deng X, Zheng J, Bing J, Ma Q, Kim J, Hu L, Green M A, Huang S, Ho-Baillie A 2017 *ACS Energy Lett.* **2** 2319  
 [17] Navas J, Sánchez-Coronilla A, Gallardo J J, Cruz Hernández N, Piñero J C, Alcántara R, Fernández-Lorenzo C, De los Santos D M, Aguilar T, Martín-Calleja J 2015 *Nanoscale* **7** 6216  
 [18] Li F, Xia Z, Gong Y, Gu L, Liu Q 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 9281  
 [19] Bechtel J S, van der Ven A 2018 *Phys. Rev. Mater.* **2** 045401  
 [20] Fu Y, Rea M T, Chen J, Morrow D J, Hautzinger M P, Zhao Y, Pan D, Manger L H, Wright J C, Goldsmith R H, Jin S 2017 *Chem. Mater.* **29** 8385  
 [21] Wang P, Zhang X, Zhou Y, Jiang Q, Ye Q, Chu Z, Li X, Yang X, Yin Z, You J 2018 *Nat. Commun.* **9** 2225  
 [22] Ju M G, Dai J, Ma L, Zeng X C 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 8038  
 [23] Hao F, Stoumpos C C, Cao D H, Chang R P H, Kanatzidis M G 2014 *Nature Photonics* **8** 489  
 [24] Swarnkar A, Mir W J, Nag A 2018 *ACS Energy Lett.* **3** 286  
 [25] Xiang W, Wang Z, Kubicki D J, Tress W, Luo J, Prochowicz D, Akin S, Emsley L, Zhou J, Dietler G, Grätzel M, Hagfeldt A 2019 *Joule* **3** 205  
 [26] Pazoki M, Jacobsson T J, Hagfeldt A, Boschloo G, Edvinsson T 2016 *Phys. Rev. B* **93** 144105  
 [27] Huang Q, Zou Y, Bourelle S A, Zhai T, Wu T, Tan Y, Li Y, Li J, Duhm S, Song T, Wang L, Deschler F, Sun B 2019 *Nanoscale Horizons* DOI: 10.1039/C9NH00066F  
 [28] Kumar A, Balasubramaniam K R, Kangsabanik J, Vikram, Alam A 2016 *Phys. Rev. B* **94** 180105  
 [29] Song J, Li J, Li X, Xu L, Dong Y, Zeng H 2015 *Adv. Mater.* **27** 7162  
 [30] Li X, Wu Y, Zhang S, Cai B, Gu Y, Song J, Zeng H 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 2435  
 [31] van de Walle A, Tiwary P, de Jong M, Olmsted D L, Asta M, Dick A, Shin D, Wang Y, Chen L Q, Liu Z K 2013 *Calphad* **42** 13



- [32] Hass K C, Davis L C, Zunger A 1990 *Phys. Rev. B* **42** 3757
- [33] Jiang C, Stanek C R, Sickafus K E, Uberuaga B P 2009 *Phys. Rev. B* **79** 104203
- [34] Shin D, van de Walle A, Wang Y, Liu Z K 2007 *Phys. Rev. B* **76** 144204
- [35] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [36] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [37] Grimme S 2006 *J. Comput. Chem.* **27** 1787
- [38] Gajdoš M, Hummer K, Kresse G, Furthmüller J, Bechstedt F 2006 *Phys. Rev. B* **73** 045112
- [39] Hu J, Alicea J, Wu R, Franz M 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 266801
- [40] Feng Y, Ding H C, Du Y, Wan X, Wang B, Savrasov S Y, Duan C G 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 233901
- [41] Yun S, Zhou X, Even J, Hagfeldt A 2017 *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** 15806
- [42] Krukau A V, Vydrov O A, Izmaylov A F, Scuseria G E 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 224106
- [43] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [44] Medeiros P V C, Stafström S, Björk J 2014 *Phys. Rev. B* **89** 041407
- [45] Medeiros P V C, Tsirkin S S, Stafström S, Björk J 2015 *Phys. Rev. B* **91** 041116
- [46] Pauling L 1932 *J. Am. Chem. Soc.* **54** 3570
- [47] Yu J, Kong J, Hao W, Guo X, He H, Leow W R, Liu Z, Cai P, Qian G, Li S, Chen X, Chen X 2019 *Adv. Mater.* **31** 1806385
- [48] Tanaka K, Kondo T 2003 *Sci. Technol. Adv. Mater.* **4** 599
- [49] Lee K J, Turedi B, Sinatra L, Zhumekenov A A, Maity P, Dursun I, Naphade R, Merdad N, Alsalloum A, Oh S, Wehbe N, Hedhili M N, Kang C H, Subedi R C, Cho N, Kim J S, Ooi B S, Mohammed O F, Bakr O M 2019 *Nano Lett.* **19** 3535
- [50] Jiang Y, Qin C, Cui M, He T, Liu K, Huang Y, Luo M, Zhang L, Xu H, Wei J, Liu Z, Wang H, Kim G H, Yuan M, Chen J 2019 *Nat. Commun.* **10** 1868
- [51] Zhang S, Yi C, Wang N, Sun Y, Zou W, Wei Y, Cao Y, Miao Y, Li R, Yin Y, Zhao N, Wang J, Huang W 2017 *Adv. Mater.* **29** 1606600
- [52] Blancon J C, Stier A V, Tsai H, Nie W, Stoumpos C C, Traoré B, Pedesseau L, Kepenekian M, Katsutani F, Noe G T, Kono J, Tretiak S, Crooker S A, Katan C, Kanatzidis M G, Crochet J J, Evan J, Mohite A D 2018 *Nat. Commun.* **9** 2254
- [53] Kulbak M, Cahen D, Hodes G 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 2452

## SPECIAL TOPIC—Perovskite optoelectronic devices and physics

## Barium as doping element tuning both toxicity and optoelectric properties of lead-based halide perovskites\*

Wang Xue-Ting<sup>1)</sup> Fu Yu-Hao<sup>2)</sup> Na Guang-Ren<sup>2)</sup>Li Hong-Dong<sup>1)†</sup> Zhang Li-Jun<sup>1)2)‡</sup>1) (*State Key Laboratory of Superhard Materials, and College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, China*)2) (*Key Laboratory of Automobile Materials of MOE, and College of Materials Science and Engineering,**Jilin University, Changchun 130012, China*)

( Received 23 April 2019; revised manuscript received 12 June 2019 )

## Abstract

Organic-inorganic halide perovskites  $ABX_3$  ( $A = \text{CH}_3\text{NH}_3, \text{HC}(\text{NH}_2)_2$ ;  $B = \text{Pb}$ ;  $X = \text{Cl, Br, I}$ ) have recently attracted increasing attention due to their advanced optoelectronic properties. However, the poor stability and toxicity of organic lead halogen perovskites are still a major challenge for deploying the outdoor solar cells. Element substitution is a simple and effective strategy to solve these problems. For example, the substitution of the I ions with Cl and Br has been regarded as a reliable method to improve the device stability. *A*-site engineering, i.e., replacing organic ions with inorganic cations (such as  $\text{Cs}^+, \text{Rb}^+$ ), has also been reported. The *B*-site alloying approach has been demonstrated with Zn, Sr, Sn, etc. Inorganic halide perovskites can be synthesized by the low-cost solution spin-coating method and have similar optoelectronic properties and improved stability to their organic counterparts. Here in this paper, we report a comprehensive study of the alloyed perovskite  $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{X}_3$  ( $X = \text{Cl, Br, I}$ ) by combining the disorder alloy structure search method with first-principles energy calculations. We find that it is not easy to dope barium into the perovskite lattice when Ba concentration is low and the stable disordered solid solution can exist in the high Ba concentration case. Carrier effective mass and bandgap increase with the increase of Ba concentration and the bandgap change range is wide, owing to the difference in both electronegativity and ionic radius between Pb and Ba. After inducing Ba into  $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{X}_3$  ( $X = \text{Cl, Br, I}$ ), the higher electron concentration on the I sites also enhances the Coulomb interaction of the Pb—I bonds. Moreover, the electrons and holes tend to be located on Pb sites, and this may give rise to the formation of local potential wells, which would further induce the large lattice deformation to accommodate the self-trapped excitons. Especially,  $\text{CsPbI}_3$ -*Pnma* perovskite is metastable in the ambient environment with a suitable photon absorption threshold. The  $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{I}_3$  can be used as a capping layer on  $\text{CsPbI}_3$  in solar cells, thereby significantly improving the power conversion efficiency and long-term stability. Overall, the alloyed perovskite  $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{X}_3$  ( $X = \text{Cl, Br, I}$ ) with high Ba concentration can be stable and less-toxic, and they can be used in short wave light-emitting diodes, radiation detectors or other fields because of their large bandgaps ( $> 2.8$  eV).

**Keywords:** lead-based halide perovskite, elemental substitution, optoelectronic properties, first-principles calculations

**PACS:** 71.20.Nr, 42.55.Px, 84.60.Jt

**DOI:** 10.7498/aps.68.20190596

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61722403).

† Corresponding author. E-mail: [hdli@jlu.edu.cn](mailto:hdli@jlu.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [lijun\\_zhang@jlu.edu.cn](mailto:lijun_zhang@jlu.edu.cn)