

二维范德华异质结 $\text{Cs}_2\text{SnCl}_4/\text{MoTe}_2$ 光电转换效率及其电场调控的理论研究*

杨鹏¹⁾，周华²⁾，赵宇清^{1,3)}，叶欣¹⁾，王硕¹⁾，聂国政^{1,3)†}

1) 湖南科技大学物理与电子科学学院，湘潭 411201;

2) 湖南工商大学微电子与物理学院，长沙 410205;

3) 湖南科技大学湖南省智能传感器与新型传感器材料重点实验室，湘潭 411201;

构筑二维范德华异质结为发展新型光电子器件提供了广阔的平台。本文构筑了二维 $\text{Cs}_2\text{SnCl}_4/\text{MoTe}_2$ 范德华异质结，基于密度泛函理论的第一性原理计算，系统地研究了其电子结构和光吸收系数，并结合肖克利-奎伊瑟效率极限 (Shockley -Queisser) 模型研究了其光电转换效率。结果显示，二维 $\text{Cs}_2\text{SnCl}_4/\text{MoTe}_2$ 异质结呈现 II 型能带排列，其带隙为 1.26 eV 且为间接带隙。基于形变势理论计算，二维 $\text{Cs}_2\text{SnCl}_4/\text{MoTe}_2$ 异质结显示较高的空穴迁移率。但由于大的供体带隙和导带补偿值，其本征光电转换效率较低。施加 0.1 V/Å~0.2 V/Å 外电场研究表明，II 型异质结能带导带补偿值和供体带隙逐渐降低，当外电场为 0.11 V/Å 时，其光电转换效率达到最高值 4.13%。当外电场超过 0.11 V/Å 时，异质结转变成 I 型能带构型，不再适合做光伏器件。这些结果表明，该异质结本征光电转换效率较低，不适合做高效太阳能电池。然而，通过施加外电场调控其能带排列，降低供体带隙和导带补偿值，在一定程度可提高光电转换效率，该策略为未来高效太阳能电池的设计提供了新思路。

关键词：二维范德华异质结，第一性原理计算，应力工程，电场调控

PACS: 02.10.Yn, 33.15.Vb, 98.52.Cf, 78.47.dc

*湖南省自然科学基金(2025JJ50357)和智能传感器与新型传感材料湖南省重点实验室开放基金（批准号：E22453和E22510），湖南省教育厅自然科学项目（25A0356）。

[†]同等贡献作者.

† 通信作者.E-mail: gzhnie@hnust.edu.cn（聂国政）;

第一作者.E-mail: 15367604676@163.com

1 引言

开发与利用清洁、可再生的太阳能，是应对未来能源危机、实现可持续发展的关键^[1-3]。光伏电池能够基于光电效应将太阳能直接转化为电能，具有成本优势，因而在学术界与工业界备受关注^[4,5]。传统的晶硅太阳能电池虽已被大规模市场化，但其制备过程能耗较高，工艺繁杂，且光电转换效率的提升已逼近 Shockley -Queisser 理论极限^[6]。因此，发展更高效率、更低成本的新一代光电器件迫在眉睫^[7-9]。有机-无机杂化钙钛矿 ABX_3 （其中 A 为有

机基团，B 为铅，X 为卤族元素）因其制备工艺简单，且具有载流子扩散长度长、载流子迁移率高、带隙可调、光吸收系数高等优异性质，已成为新一代太阳能电池领域的研究热点^[10-12]。然而， ABX_3 中有机阳离子吸水易挥发，稳定性差，用无机 Cs 替代有机阳离子形成 CsPbX_3 可以提高稳定性^[13]，但铅的毒性极大地制约了其商业化应用^[14,15]。因此，寻找无毒且稳定的材料仍具有一定的挑战性。

近年来，石墨烯^[16]、黑磷^[17]、锑烯^[18]、以及

过渡金属硫化物等二维材料的出现,为探索新一代电子器件拉开了序幕。但它们各有局限性,例如石墨烯虽被报道载流子迁移率高,但其带隙为零,相关晶体管开关灵敏度高,难以实现电流通断^[19];黑磷虽是具有较高迁移率的直接带隙半导体,但在环境中易被氧化,稳定性差,从而难以实际应用^[20];锑烯虽稳定性较高,但其高质量、大规模制备工艺仍不成熟,因而尚未被广泛应用^[21];MoS₂是过渡金属硫化物的典型代表,拥有良好的机械柔性,较高的晶体管开关比,却因较低的载流子迁移率,器件电流驱动能力弱^[22]。二维范德华异质结能够有效克服单一材料缺陷。此前,二维范德华异质结在光伏领域已经崭露头角^[23-29]。例如,2020年Ding等人通过构建InSe/Cs₂XI₂Cl₂ (X=Pb、Sn和Ge) II型异质结,实现了材料带隙从2.17 eV到0.40 eV的转变,有效拓宽了光电探测器响应范围^[23]。另外,其有效质量从1.13 m₀降至0.41 m₀,载流子迁移能力增强,器件响应速度提升;2023年Zhang等人从实验和理论上对CsSnBr₃/MoSe₂异质结构进行了系统的研究,证实了其良好的稳定性、优异的电子转移性能,在光伏领域具有广阔的应用前景^[24];2024年Nie等人利用二维铁电材料Sc₂CO₂与Cs₂PbI₂Cl₂构成两种不同极化方向的异质结(CSUP和CSDN)。其中CSUP在施加超过0.13 V/Å的电场时,其能带排列可从II型转变为I型,CSUP在0.13 V/Å电场时,光电转换效率从0.88%提升到了9.42%,揭示了其在光电探测器和光伏电池领域的发展潜力。同时,在0.13 V/Å电场下,该异质结可实现约2×10²的晶体管开关比,表明了其在逻辑器件中的应用前景^[29]。

部分锡基卤化物钙钛矿带隙较窄、载流子迁移率较高、光吸收能力较强,是潜在的绿色光电子材料^[30-33]。Cs₂SnCl₄是一种无毒且稳定的锡基卤化物钙钛矿,极大程度满足了商业化的应用^[34]。但其自身的电子空穴复合率高,有较大的带隙,导致光电转换效率低。为克服这一不足,可将Cs₂SnCl₄与合适的二维材料构成异质结。过渡金属硫化物MX₂(M过渡金属原子,X为硫族元素原子)具备优异的物理特性,是构筑光电子器件的重要材料^[35,36]。二碲化钼(MoTe₂)兼具半导体相2H-MoTe₂、半金属相1T'-MoTe₂以及金属相1T-MoTe₂。特别地,单层MoTe₂是带隙约为1.1 eV的直接带隙半导体^[37],其电子结构可通过层数调控和堆垛方式灵活调节,被广泛应用于高性能光电异质结的设计^[38,39]。因此,本文构建了二维Cs₂SnCl₄/MoTe₂范德华异质结。一方面,Cs₂SnCl₄与单层MoTe₂之间的晶格失配率较低,晶轴夹角合适,界面缺陷密度低,从

而显著抑制非辐射复合损失,延长载流子寿命。另一方面,理论预测的电子结构显示,该异质结形成II型能带排列,这有利于光生载流子和空穴的有效分离,抑制复合过程,从而提升光生载流子提取率。基于Shockley - Queisser理论极限预测了该异质结的PCE,通过应力和电场的调控手段探究其光电响应行为。最后,总结分析了该异质结光电转换效率较低的原因,归根于较大的供体带隙和导带偏移量。同时,异质结的能带重排形成间接带隙,导致声子跃迁,光吸收系数显著降低。因此,未来还需进一步引入新的能带工程,从而提高光电转换效率。该工作为构筑范德华光电子器件提供了可行的设计思路。

2 计算方法

2.1 几何和电子结构

研究采用了计算模拟软件Quantum-ATK^[40]搭建异质结模型。全部计算均以密度泛函理论(DFT)^[41]和维也纳从头计算模拟包(VASP)^[42]为基础,运用Perdew、Burke和Ernzerhof(PBE)^[43]方法对电子间的交换关联作用进行描述,同时借助Heyd - Scuseria - Ernzerhof(HSE06杂化泛函)^[44]和自旋轨道耦合(SOC)^[45]开展电子结构计算,以此保障能带计算的准确性。采用Stefan Grimme提出的DFT-D3(BJ)^[46]色散校正方法,修正了二维钙钛矿Cs₂SnCl₄与MoTe₂之间的弱层间相互作用。此外,对单个结构采用9×9×1的网格开展结构优化,而异质结则采用5×5×1的网格进行结构优化,并且为每个原子设定了0.02 eV/Å的力收敛的标准和10⁻⁸ eV能量收敛的阈值。为屏蔽异质结界面的相互作用力,构建异质结时沿Z轴方向设置大于15 Å的真空层距离。本工作中所有的图片均由VESTA和Origin^[47]软件生成。

2.2 光学性质

采用7×7×1的加密网格开展光吸收系数计算,其计算公式如下^[48]:

$$\alpha(\omega) = (\sqrt{2})\omega \left[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2}, \quad (1)$$

其中 ω 为光的频率, ε_1 和 ε_2 分别为介电函数的实部和虚部。

2.3 载流子迁移率

载流子迁移率是反映半导体器件特性的关键指标。对于二维材料,载流子迁移率的计算公式如下^[49]:

$$\mu_{2D} = \frac{2e\hbar^3 C_{2D}}{3k_B T |m^*|^2 E_1^2}, \quad (2)$$

其中, k_B 和 $\hbar$ 分别表示玻尔兹曼常数和普朗克常数; 用温度 $T = 300$ K 计算载流子迁移率。 m^* 是该平面上的有效质量^[50], 其定义如下:

$$m^* = \hbar^2 \left[\frac{\partial^2 \varepsilon(k)}{\partial k^2} \right]^{-1} \quad (3)$$

其中, k 为波矢量, $\varepsilon(k)$ 表示该波段的特征值。 E_1 为 DP 常数^[51], 表示价带的最大值 (VBM) 或导带的最小值 (CBM) 与应变之间的相关性, 计算公式如下:

$$E_1 = \frac{\partial E_{\text{cdg}}}{\partial \delta} \quad (4)$$

声子在 a 方向和 b 方向上传播所引起的弹性模量 C_{2D} 的计算公式如下^[52]:

$$C_{2D} = \frac{1}{S_0} \frac{\partial^2 E}{\partial \delta^2} \quad (5)$$

式中, E 为总能量, S_0 为优化后的原胞面积, 应变(δ)为所应用的单轴应变。

2.4 光电转换效率

本研究采用 Scharber 模型^[53]计算光电转换效率 (PCE) 变化趋势。该模型最初针对具有高束缚能激子的有机本体异质结太阳能电池提出, 而二维无机范德华半导体同样具有强激子效应, 因此可将其拓展应用于二维无机范德华异质结的 PCE 理论估算^[54,55], 公式如下:

$$\eta = \frac{0.65(E_g - \Delta E_c - 0.3) \int_{E_g}^{\infty} \frac{J_{\text{ph}}(\hbar\omega)}{\hbar\omega} d(\hbar\omega)}{\int_0^{\infty} J_{\text{ph}}(\hbar\omega) d(\hbar\omega)}, \quad (6)$$

其中 0.65 是填充因子, E_g 表示供体带隙, ΔE_c 是导带偏移量, $E_g - \Delta E_c - 0.3$ 是最大开路电压。

$J_{\text{ph}}(\hbar\omega)$ 是光子能量下的 AM1.5 太阳能流量 $\hbar\omega$ 。

分子和分母中的积分分别表示短路电流和 AM1.5 入射太阳辐射的总和。

3 结果与讨论

3.1 几何结构

图 1 为优化后的二维 $\text{Cs}_2\text{SnCl}_4/\text{MoTe}_2$ 异质结原子结构模型侧视图和俯视图。深灰色、青色、绿

色、棕褐色、深紫色的球分别代表 Sn, Cs, Cl, Mo 和 Te 原子。优化后二维 $\text{Cs}_2\text{SnCl}_4/\text{MoTe}_2$ 异质结的晶格常数 $a = 10.61$ Å, $b = 5.96$ Å, 层间距为 $d = 3.79$ Å, a, b 晶轴夹角为 90° 。补充材料 S1 所示, 构成异质结的晶格失配率 $\delta = 2.40\% < 5\%$, 符合构成异质结的条件, 表明二者界面相容性良好。

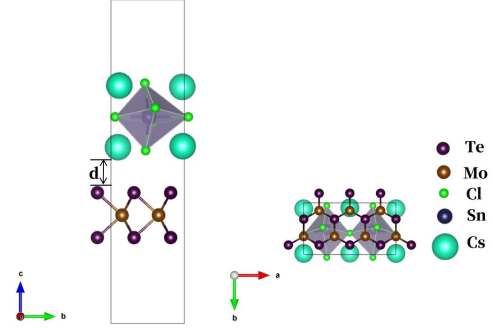


图 1 $\text{Cs}_2\text{SnCl}_4/\text{MoTe}_2$ 异质结的俯视图和侧视图

Fig.1. Top view and side view of the $\text{Cs}_2\text{SnCl}_4/\text{MoTe}_2$ heterostructure.

3.2 电子结构

补充材料 S2 分别基于 PBE、PBE+SOC 和 HSE06 杂化泛函的方法计算了二维 Cs_2SnCl_4 和 MoTe_2 的能带结构。相比于 HSE06 杂化泛函, PBE 方法会低估能带间隙, 用 HSE06 杂化泛函方法计算带隙会更加准确^[56]。基于此, 图 2(a),(b) 采用了 HSE06 杂化泛函分别计算了二维 Cs_2SnCl_4 和 MoTe_2 的能带结构。结果显示, Cs_2SnCl_4 带隙为 1.99 eV, MoTe_2 的带隙为 1.49 eV。图 2(c) 将二维 $\text{Cs}_2\text{SnCl}_4/\text{MoTe}_2$ 异质结沿着布里渊区中高对称点 $\Gamma(0\ 0\ 0) \rightarrow M(1/2\ 0\ 0) \rightarrow K(1/2\ 1/2\ 0) \rightarrow Y(0\ 1/2\ 0) \rightarrow \Gamma(0\ 0\ 0)$ 闭合路径^[57]进行能带计算。结果表明, $\text{Cs}_2\text{SnCl}_4/\text{MoTe}_2$ 异质结具有 1.26 eV (HSE06 杂化泛函) 的间接带隙, 价带顶 (Cs_2SnCl_4) 位于 Y 点, 导带底 (MoTe_2) 位于 M 点与 K 点之间。这导致电子在吸收光子后, 跃迁时其动量发生显著变化, 需要额外吸收或释放声子以满足动量守恒。相比于直接带隙异质结, 该异质结在光生载流子产生方面存在局限性。但值得注意的是, 二维 $\text{Cs}_2\text{SnCl}_4/\text{MoTe}_2$ 异质结呈现出的 II 型能带结构有效抑制了载流子复合概率, 其机理是: 光激发的电子首先在 Cs_2SnCl_4 中从价带顶跃迁至导带底, 形成自由电子, 随后跃迁到 MoTe_2 的导带底。同时, 空穴从 MoTe_2 价带顶跃迁至 Cs_2SnCl_4 的价带顶, 从而实现电子与空穴在空间上的分离, 抑制载流子复合。

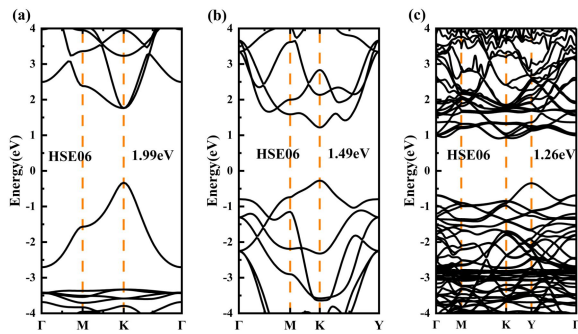


图 2 基于 HSE06 杂化泛函计算的(a) Cs_2SnCl_4 , (b) MoTe_2 单个结构(c) $\text{Cs}_2\text{SnCl}_4/\text{MoTe}_2$ 异质结的总能带

Fig. 2. (a) Cs_2SnCl_4 , (b) MoTe_2 single structure, (c) total energy band of $\text{Cs}_2\text{SnCl}_4/\text{MoTe}_2$ heterostructure calculated based on HSE06 hybrid functional method.

3.3 应力工程与电场调控

施加应力和外电场是调控二维材料的两种有效手段。本节系统探究了双轴（X 和 Y 轴）应力以及外加电场（Z 轴）对该异质结光电性能的调控规律。鉴于计算资源有限，且 HSE06 杂化泛函主要修正带隙，而不会显著改变带边成分，该工作最初采用 PBE 方法计算不同电场与应变条件下的投影能带图，随后利用 HSE06 杂化泛函求取相应条件下的最大光电转换效率（PCE）。图 3(a)-(j) 显示二维 $\text{Cs}_2\text{SnCl}_4/\text{MoTe}_2$ 异质结构对双轴应变的能带结构响应。当施加-1% 压缩应变到-5% 压缩应变时， MoTe_2 导带底和价带顶相互靠近，拉伸应

变从+1% 变化到+5%, Cs_2SnCl_4 导带底和价带顶相互远离。结果表明,受体 MoTe_2 的能带对压缩应变的响应显著, 而供体 Cs_2SnCl_4 的能带对拉伸应变的响应明显, 二维 $\text{Cs}_2\text{SnCl}_4/\text{MoTe}_2$ 异质结能带排列并未发生改变, 导带偏移量反而随着双轴拉伸应变的增大而增大, 由 (6) 公式可知, 较高的导带偏移量不利于光电转换效率的提升。值得注意的是, 通过电场调控可使能带发生显著变化, 图 4(a)-(j) 采用 PBE 方法对二维 $\text{Cs}_2\text{SnCl}_4/\text{MoTe}_2$ 异质结构沿着 Z 轴施加-0.5 V/Å ~ 0.5 V/Å 的电场。能带结构变化规律表明, 施加-0.1 V/Å ~ -0.5 V/Å 的反向电场时, Cs_2SnCl_4 价带顶与 MoTe_2 导带底相互靠近, 施加 0.1 V/Å ~ 0.5 V/Å 的正向电场时, Cs_2SnCl_4 与 MoTe_2 的导带底相互靠近。特别地, 二维 $\text{Cs}_2\text{SnCl}_4/\text{MoTe}_2$ 异质结能带排列在正电场的控制下从 II 型转变为 I 型, 对此详细计算了 0.1 V/Å ~ 0.2 V/Å 下的能带结构。图 5(a) 采用 HSE06 杂化泛函计算了在 0.11 V/Å 和 (b) 0.12 V/Å 电场下的投影能带图。虚线代表该异质结中 MoTe_2 价带顶的位置, Cs_2SnCl_4 价带顶相对于虚线的位置表明, 0.11 V/Å 是能带形态转变的临界电场。S3 为具体异质结能带带边变化详细数据。基于 Shockley-Queisser limit (6) 式, 计算本征二维 $\text{Cs}_2\text{SnCl}_4/\text{MoTe}_2$ 异质结和施加 0.11 V/Å 电场下该异质结的 PCE, 图 6 显示通过施加 0.11 V/Å 电场实现了光电转换效率从 3.18% 到 4.13% 的转变。由于 0.12 V/Å 电场下异质结已转变为 I 型能带排列, 因此 4.13% 为其最大光电转换效率。

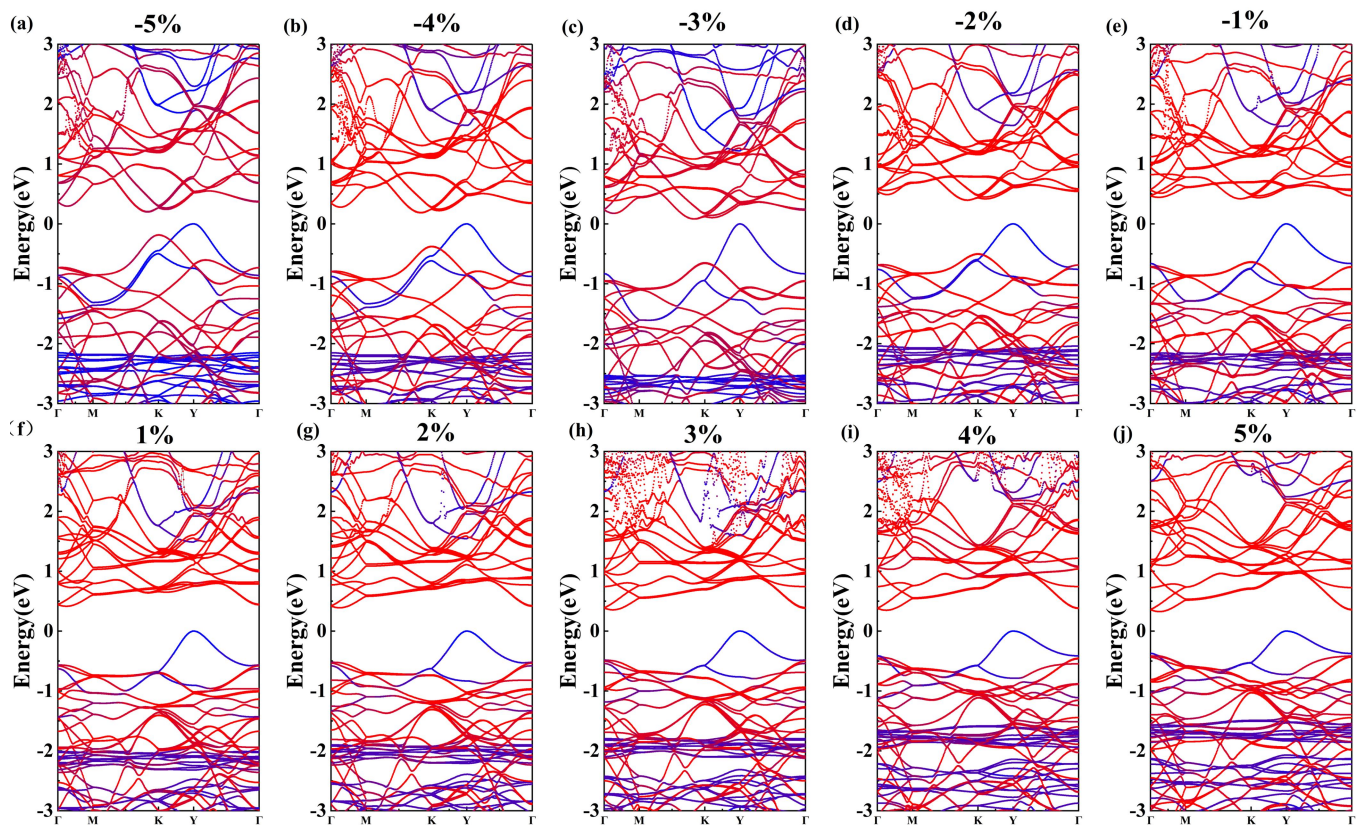


图 3 基于 PBE 方法计算 $\text{Cs}_2\text{SnCl}_4/\text{MoTe}_2$ 异质结构在-5%~5%应力 (a-j) 的投影能带图, 其中蓝色代表 Cs_2SnCl_4 和红色代表 MoTe_2 对于投影能带的贡献

Fig. 3. The projected band diagrams of the $\text{Cs}_2\text{SnCl}_4/\text{MoTe}_2$ heterostructure under stress ranging from -5% to 5% (a-j) calculated using the PBE method..Blue represents the contribution of Cs_2SnCl_4 to the projected energy band, and red represents the contribution of MoTe_2 to the projected energy band.

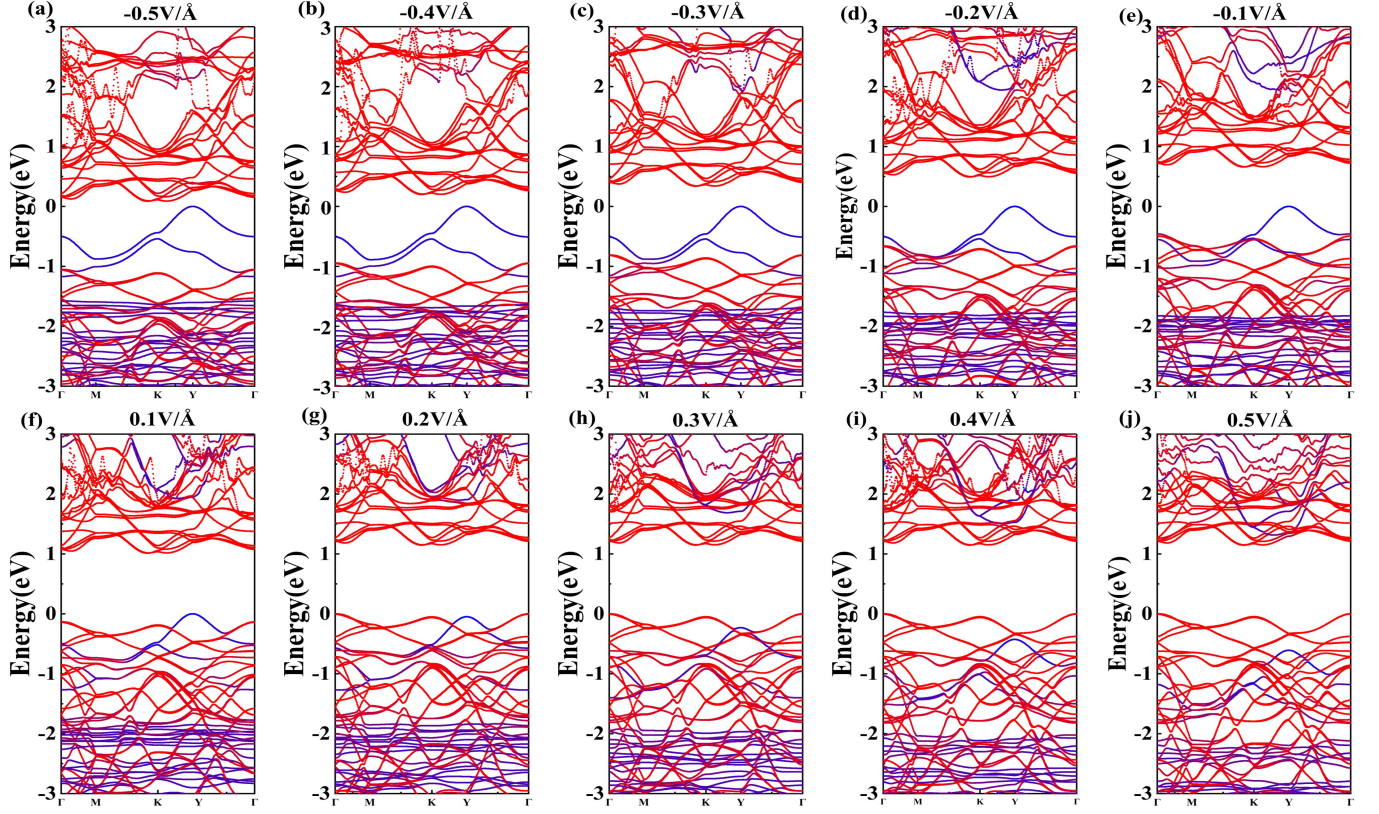


图 4 基于 PBE 方法计算 $\text{Cs}_2\text{SnCl}_4/\text{MoTe}_2$ 异质结构在-0.5 V/Å ~0.5 V/Å 电场下的投影能带图, 其中蓝色代表 Cs_2SnCl_4 和红色代表 MoTe_2 对于投影能带的贡献

Fig.4. The projected band diagram of the $\text{Cs}_2\text{SnCl}_4/\text{MoTe}_2$ heterostructure under an electric field ranging from -0.5 V/Å to 0.5 V/Å calculated using the PBE method. Blue represents the contribution of Cs_2SnCl_4 to the projected energy band, and red represents the contribution of MoTe_2 to the projected energy band.

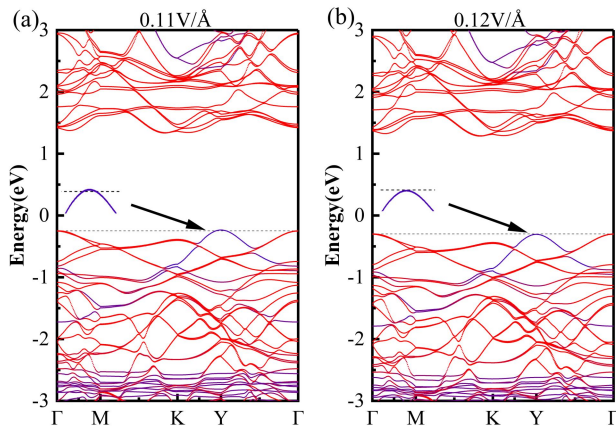


图 5 基于 HSE06 杂化泛函方法, 计算二维 $\text{Cs}_2\text{SnCl}_4/\text{MoTe}_2$ 异质结构在(a) 0.11 V/Å 和(b) 0.12 V/Å 电场下的投影能带

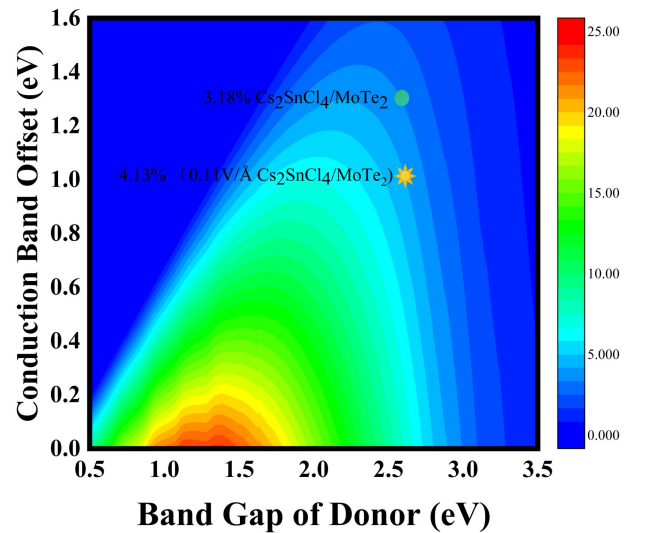


Fig.5. The projected band structures of the two-dimensional $\text{Cs}_2\text{SnCl}_4/\text{MoTe}_2$ heterostructure under electric fields of (a) $0.11 \text{ V/\AA}$ and (b) $0.12 \text{ V/\AA}$ were calculated using in the HSE06 hybrid functional method.

图 6 $\text{Cs}_2\text{SnCl}_4/\text{MoTe}_2$ 异质结构的光电转换效率 (%) 等值线图

Fig.6. Contour plot of the photoelectric conversion efficiency (%) of the $\text{Cs}_2\text{SnCl}_4/\text{MoTe}_2$ heterostructure.

3.4 有效质量与载流子迁移速率

基于 (3) 式, 将 PBE 方法得到的能带带边沿着 x 和 y 方向进行二阶拟合, 计算得到不同方向的电子和空穴有效质量 m^* 。基于 (4) 式, 将能带价带顶和导带底对沿着 x 和 y 方向的单轴应变进行线性拟合, 计算得到 DP 常数 E_1 。基于 (5) 式, 根据体系总能量对 x 和 y 方向的单轴应变的二阶拟合, 计算得到弹性模量 C_{2D} 见补充材料图 S4, S5 和 S6。弹性模量是原子、离子或分子之间键强度的反应。由表 2 可知单层 Cs_2SnCl_4 、 MoTe_2 和 $\text{Cs}_2\text{SnCl}_4/\text{MoTe}_2$ 异质结沿 x 和 y 方向的弹性模量 C_{2D} 是各向同性的。DP 常数 E_1 表征了电子或空穴与声子之间耦合的强度, 单层 Cs_2SnCl_4 、 MoTe_2 的 DP 常数沿 x 和 y 方向均是各向同性的, 二维

$\text{Cs}_2\text{SnCl}_4/\text{MoTe}_2$ 异质结的 DP 常数沿 x 和 y 方向均是各向异性的。表 1 结果说明单层 Cs_2SnCl_4 和二维 $\text{Cs}_2\text{SnCl}_4/\text{MoTe}_2$ 异质结的电子有效质量 m^* 是各向异性的, 空穴基本各向同性。单层 MoTe_2 电子和空穴基本各向同性。所以单层 Cs_2SnCl_4 的电子迁移率是各向异性, 空穴的迁移率各向同性。二维 $\text{Cs}_2\text{SnCl}_4/\text{MoTe}_2$ 的电子空穴的迁移率是各项异性, 而单层 MoTe_2 电子空穴都是各向同性。根据(2)式计算异质结的载流子迁移率, $\text{Cs}_2\text{SnCl}_4/\text{MoTe}_2$ 的电子(空穴)迁移率沿着 x 和 y 方向分别是 $224.04(258.61) \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $92.51(494.31) \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。上述结果表明, 该异质结是以空穴传输为主型。

表 1 采用 PBE 方法计算了单层 Cs_2SnCl_4 、 MoTe_2 和二维 $\text{Cs}_2\text{SnCl}_4/\text{MoTe}_2$ 异质结构的平均有效质量 $\langle m_e^* \rangle$ 和 $\langle m_h^* \rangle$ 。 m_x 和 m_y 分别表示沿 x 和 y 方向的空穴(电子)有效质量

Table 1. The average effective masses of electrons $\langle m_e^* \rangle$ and hole $\langle m_h^* \rangle$ in single-layer Cs_2SnCl_4 , MoTe_2 , and two-dimensional $\text{Cs}_2\text{SnCl}_4/\text{MoTe}_2$ heterostructures were calculated using the PBE method. m_x and m_y represent the effective masses of holes (electrons) along the x and y directions, respectively.

	Electron			Hole		
	m_x	m_y	$\langle m_e^* \rangle$	m_x	m_y	$\langle m_h^* \rangle$
Cs_2SnCl_4	0.94	0.28	0.61	0.26	0.21	0.24
MoTe_2	0.80	0.63	0.72	1.11	0.74	0.93
$\text{Cs}_2\text{SnCl}_4/\text{MoTe}_2$	0.57	1.18	0.88	0.45	0.53	0.49

表2 二维 Cs_2SnCl_4 、 MoTe_2 和 Cs_2SnCl_4 异质结构的弹性模量 $C_{2D}(\text{N/m})$ 、DP 常数 $E_1(\text{eV})$ 、电子迁移率 $\mu_e(\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1})$, 空穴迁移率 $\mu_h(\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1})$

Table 2. Elastic modulus $C_{2D}(\text{N/m})$, DP constant $E_1(\text{eV})$, electron mobility $\mu_e(\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1})$, and the hole mobility $\mu_h(\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1})$ of the two-dimensional Cs_2SnCl_4 , MoTe_2 and Cs_2SnCl_4 heterostructures

	Axis	C_{2D} (N/m)	E_C (eV)	E_V (eV)	μ_e ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	μ_h ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)
Cs_2SnCl_4	a	35.70	1.29	6.77	341.16	161.91
	b	35.70	1.29	6.77	3844.99	248.18
MoTe_2	a	115.58	4.28	1.06	138.53	1173.16
	b	115.58	4.28	1.06	223.38	2638.37
$\text{Cs}_2\text{SnCl}_4/\text{MoTe}_2$	a	136.86	5.14	6.06	224.04	258.61
	b	132.37	3.80	3.66	92.51	494.31

3.5 光学性质

基于(1)式, 图 7 运用 HSE06 泛函杂化, 针对二维 $\text{Cs}_2\text{SnCl}_4/\text{MoTe}_2$ 异质结的光吸收谱展开了计算。结果表明, 在能量 0-4 eV 范围内, 异质结与单层 MoTe_2 的吸收系数最高甚至超过 $6 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 。但 $\text{Cs}_2\text{SnCl}_4/\text{MoTe}_2$ 、 MoTe_2 和 Cs_2SnCl_4 在红光范围内, 光吸收系数接近于 $0 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, 可见, 该异质结可能适用于紫外光电探测器。特别地, $\text{Cs}_2\text{SnCl}_4/\text{MoTe}_2$ 在 0-2 eV 范围内, 光吸收系数低于单层 MoTe_2 组分, 高于 Cs_2SnCl_4 组分, 但在紫光范围内, $\text{Cs}_2\text{SnCl}_4/\text{MoTe}_2$ 与单层 MoTe_2 逐渐接近。这种现象出现的主要原因: 二维 $\text{Cs}_2\text{SnCl}_4/\text{MoTe}_2$ 异质结属于间接带隙, 相比于单个组分 MoTe_2 的直接带隙能带结构, 该异质结光激发的电子跃迁的初态和末态电子具有不同的晶格动量, 为了符合动量守恒, 此类间接跃迁必须声子^[58]提供所需的晶格动量, 导致其跃迁概率远低于不依赖于声子的直接跃迁概率; 在 1.26-1.99 eV 能量范围内, Cs_2SnCl_4 本身无法吸收光子, 吸收系数接近于零; 而异质结由于与 MoTe_2 的能带杂化, 带隙更窄, 可在更低的能量区间激发电子跃迁, 从而在该能量范围内表现出明显高于 Cs_2SnCl_4 的吸收系数。

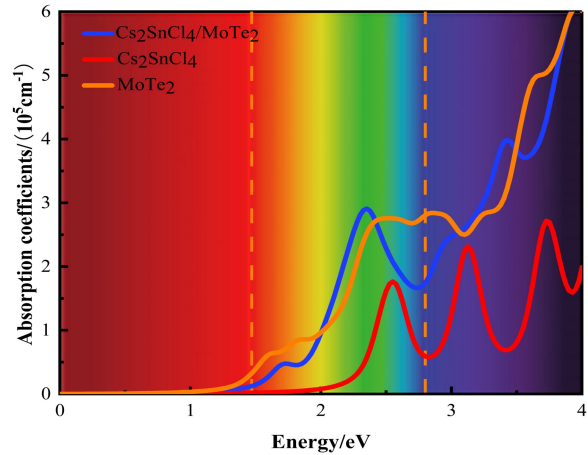


图7 基于HSE06方法下研究单层 Cs_2SnCl_4 、 MoTe_2 和 $\text{Cs}_2\text{SnCl}_4/\text{MoTe}_2$ 异质结构的光吸收谱

Fig.7. The light absorption spectra of Cs_2SnCl_4 and MoTe_2 monolayer, $\text{Cs}_2\text{SnCl}_4/\text{MoTe}_2$ heterostructures under HSE06 method.

4 结 论

本工作基于第一性原理计算, 系统研究了二维 $\text{Cs}_2\text{SnCl}_4/\text{MoTe}_2$ 范德华异质结的电子结构、光学性质, 以及双轴应变与电场对其光电性质的调控。研究发现, 二维 $\text{Cs}_2\text{SnCl}_4/\text{MoTe}_2$ 异质结的电子结构为II型能带排列。基于形变势理论计算的该异质结的载流子迁移率均是各向异性, 且电子空穴最高迁移率为 $224.04 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $494.31 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 有利于载流子的空间分离和运输。此外, 二维 $\text{Cs}_2\text{SnCl}_4/\text{MoTe}_2$ 范德华异质

结在整个可见光范围具有高于 10^5 cm^{-1} 光吸收系数, 但 II 型能带排列在吸收边附近光吸收系数低于 MoTe_2 , 这可能是异质结的间接带隙特性所致。基于 Shockley-Queisser limit 模型, 结合提取的第一性原理计算的能带结构, 计算的本征二维 $\text{Cs}_2\text{SnCl}_4/\text{MoTe}_2$ 异质结的光电转换效率为 3.18%, 表明并不适合于高效光伏太阳能领域。另外, 施加双轴应变并未有效改善导带偏移量, 从而提高 PCE。然而, 外电场调控可提升其光电转换效率。结果显示, 在 $0.11 \text{ V/\AA}$ 电场控制下, 二维 $\text{Cs}_2\text{SnCl}_4/\text{MoTe}_2$ 异质结实现了 II 型-I 型能带对齐的转变, 光电转换效率提升至 4.13%, 因此, 未来还需引入新的调控手段, 以降低供体带隙和导带偏移量, 从而提高光电转换效率。

参考文献

- [1] Ratnesh R K, Kumar R, Singh S, Chandra R, Singh J 2025 *New J. Chem.* **49** 6861
- [2] Maka A O M, Alabid J M 2022 *Clean Energy* **6** 476
- [3] Izam N S M N, Itam Z, Sing W L, Syamsir A 2022 *Energies* **15** 2790
- [4] Kran A 1978: 1-19 *Proceedings of the 11th annual symposium on Simulation*
- [5] Al-Ezzi A S, Ansari M N M 2022 *Appl. Syst. Innov.* **5** 67
- [6] Richter A, Hermle M, Glunz S W 2013 *IEEE J. Photovolt.* **3** 1184
- [7] Cheng Z, Cao R, Wei K, Yao Y, Liu X, Kamg J, Dong J, Shi Z, Zhang Zhang X 2021 *Adv. Sci.* **8** 2003834
- [8] Ye M, Zhang D, Yap Y K 2017 *Electronics* **6** 43
- [9] Wang J, Nie G, Huang W, Guo Y, Li Y, Chen Y, Ding K, Yang Y, Wang W, Kuang L M, Yang K, Tang D, Zhai Y 2024 *Nano Lett.* **24** 11873
- [10] Huang J, Tan S, Lund P D, Zhou H 2017 *Energy Environ. Sci.* **10** 2284
- [11] He R, Ren S, Chen C, Yi Z, Luo Y, Lai H, Wang w, Zhen G, Hao X, Wang Y, Zhang J Q, Wang C L, Wu L L, Fu F, Zhao D W 2021 *Energy Environ. Sci.* **14** 5723
- [12] Alatawi A A 2025 *Macromol. Res.* 1-23
- [13] Matondo J T, Malouangou D M, Bai L, Yang Y, Ondze J N, Bimenyimana T, Guli M 2021 *J. Mater. Chem. C* **9** 9377
- [14] Yu X, Cheng S, Nie G, Jiang J, Wu X, Zhao Y, Liu Y 2025 *J. Alloys Compd.* **1011** 178360
- [15] Xiong X J, Zhong F, Zang Z W, Chen F, Luo J L, Zhao Y Q, Zhu H P, Jiang S L 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 235(in Chinese) [熊祥杰, 钟防, 张资文, 陈芳, 罗婧澜, 赵宇清, 朱慧平, 蒋绍龙 2024 物理学报 **73** 235]
- [16] Li Z, Nie G, Wang J, Zhong F, Zhan S 2024 *Phys. Rev. Appl.* **21** 034039
- [17] Liu H, Du Y, Deng Y, Ye P D 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 2732
- [18] Huang Y X, Zhang S L, Guo S Y, Zhou W H, Song X F, Ji J P, Huo C X, Zeng H B 2017 *Chin. Sci. Bull.* **62** 2233(in Chinese) [黄雅歆, 张胜利, 郭诗颖, 周文瀚, 宋秀峰, 吉建平, 霍成学, 曾海波 2017 科学通报 **62** 2233]
- [19] Novoselov K S, Fal'ko V I, Colombo L, Gellert P R, Schwab M G, Kim K 2012 *nature* **490** 192
- [20] Island J O, Steele G A, van der Zant H S J, Castellanos-Gomez A 2015 *2D Mater.* **2** 011002
- [21] Liu Z L, Wang Y L, Gao H J 2017 *Physics* **46** 145(in Chinese) [刘中流, 王业亮, 高鸿钧 2017 物理 **46** 145]
- [22] Das S, Chen H Y, Penumatcha A V, Appenzeller J 2013 *Nano lett.* **13** 100
- [23] Ding Y F, Yu Z L, He P B, Wan Q, Liu B, Yang J L, Cai M Q 2020 *Phys. Rev. Appl.* **13** 064053
- [24] Zhang M, Lin Y, Li J, Wei X, Peng Y, Wang Z, Jiang Z 2023 *Solar RRL* **7** 2200784
- [25] Lang Y F, Zou D, Xu Y, Jiang S L, Zhao Y Q, Ang Y S 2024 *Appl. Phys. Lett.* **124**
- [26] Liao C S, Ding Y F, Zhao Y Q, Cai M Q 2021 *Appl. Phys. Lett.* **119**
- [27] Zhao Y Q, Liu Z S, Nie G Z, Zhu Z H, Chai Y F, Wang J N, Cai M Q 2021 *Appl. Phys. Lett.* **118**
- [28] Zhao Y Q, Xu Y, Zou D F, Wang J N, Xie G F, Liu B, Cai M Q, Jiang S L 2020 *J. Phys.: Condens. Matter* **32** 195501
- [29] Nie G, Zhong F, Zhong J, Zhu H, Zhao Y Q 2024 *Appl. Phys. Lett.* **124**
- [30] Gao W, Huang R, Dong H, Li W, Wu Z, Chen Y, Ran C 2025 *Chem. Soc. Rev.* **54** 1384
- [31] Zhang B, Zeng Z, Dong H, Gao W, Ran C 2025 *J. Mater. Chem. A* **13** 30708
- [32] Li P, Cao X, Li J, Jiao B, Hou X, Hao F, Ning Z, Bian Z, Xi J, Ding L, Wu Z, Dong H 2023 *Nano-Micro Lett.* **15** 167
- [33] Wang M, Shi Y 2024 *Sci. China Chem.* **67** 1117
- [34] Yadav K, Ray N 2023 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **25** 32330
- [35] Singh E, Kim K S, Yeom G Y, Nalwa H S 2017 *RSC Adv.* **7** 28234
- [36] Yu X, Sivula K 2016 *ACS Energy Lett.* **1** 315
- [37] Li R S 2024 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: University of Science and Technology Beijing) (in Chinese) [李瑞山 2024 博士学位论文 (北京: 北京科技大学)]
- [38] Alsubaie F, Muraykhan M, Zhang L, Qi D C, Liao T, Kou L Z, Du A J 2024 *Front. Phys.* **19** 13201
- [39] Chang Y H R, Yeoh K H, Jiang J, Lim T L, Yong Y S, Low L C, Tuh M H 2022 *New J. Chem.* **46** 20172
- [40] Smidstrup S, Markussen T, Vancraeyveld P, Wellendorff J, Schneider J, Gunst T, Verstichel B, Stradi D, Khomyakov P A, Vej-Hansen U G 2019 *J. Phys.: Condens. Matter* **32** 015901
- [41] Burke K, Wagner L O 2013 *Int. J. Quantum Chem.* **113** 96
- [42] Hafner J 2008 *J. Comput. Chem.* **29** 2044
- [43] Dongho Nguimdo G M, Joubert D P 2015 *Eur. Phys. J. B* **88** 113
- [44] Deák P, Aradi B, Frauenheim T, Jánzén E, Gali A 2010 *Phys. Rev. B* **81** 153203
- [45] Even J, Pedesseau L, Jancu J M, Katan C 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 2999
- [46] Moellmann J 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 7615
- [47] Momma K, Izumi F 2008 *J. Appl. Crystallogr.* **41** 653

- [48] Snaith H J 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 3623
- [49] Li Y X, Zhong, J, Xiong, X J, Ning Y Q, Xu Y, Zhu H P, Zhao Y Q, Li B 2024 *Phys. Lett. A* **528** 130053
- [50] Deng X Z, Zhang J R, Zhao Y Q, Yu Z L, Yang J L, Cai M Q 2019 *J. Phys. Condens. Matter* **32** 065004
- [51] Yan D N, Liao C S, Zhao Y Q, Liu B, Yang J L, Cai M Q 2020 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **53** 265302
- [52] Pan L Y, Ding Y F, Yu Z L, Liu B, Cai M Q 2020 *J. Power Sources* **451** 227732
- [53] Scharber M C, Mühlbacher D, Koppe M, Denk P, Waldauf C, Heeger A J, Brabec C J 2006 *Adv. Mater.* **18** 789
- [54] Li X, Liu T, Li L, Shen C, Li J, Xia C 2022 *Phys. Rev. B* **106** 125306
- [55] Zhang D, Hu S, Liu X, Chen Y, Xia Y, Wang H, Wang H, Li Y 2020 *ACS Appl. Energy Mater.* **4** 357
- [56] Zhong F, Nie G Z, Lang Y, Zhang Z, Li H, Gan L, Xu Y, Zhao Y Q 2023 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **25** 3175
- [57] Setyawan W, Curtarolo S 2010 *Comput. Mater. Sci.* **49** 299
- [58] Brem S, Ekman A, Christiansen D, Katsch F, Selig M, Robert C, Marie X, Urbaszek B, Knorr A, Malic E 2020 *Nano Lett.* **20** 2849

Theoretical study on photovoltaic conversion efficiency and electric field modulation of Two-Dimensional van der Waals heterostructure Cs₂SnCl₄/MoTe₂*

YANG Peng¹⁾ , ZHOU Hua²⁾ , ZHAO YuQing^{1,3)}, YE Xin¹⁾, WANG Shuo¹⁾, NIE GuoZheng^{1,3)†}

1) (School of Physics and Electronic Science, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

2) (School of Microelectronics and Physics, Hunan University of Technology and Business, Changsha 410205, China)

3) (Hunan Provincial Key Laboratory of Intelligent Sensors and New Sensor Materials, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan

Abstract

Crystalline silicon solar cells face inherent performance bottlenecks. Limited by single-bandgap optical absorption and inevitable non-radiative carrier recombination, their maximum photovoltaic efficiency is strictly constrained by the Shockley–Queisser thermodynamic limit. Two-dimensional van der Waals (vdW) heterostructures have emerged as promising optoelectronic materials. They own atomically smooth and dangling-bond-free interfaces, coupled with excellent broadband optical absorption, suppressed carrier recombination, high carrier mobility and electric-field-tunable band structures. These unique advantages make layered vdW materials highly suitable for developing next-generation high-performance optoelectronic and photovoltaic devices. Rational design and assembly of two-dimensional vdW heterojunctions can effectively advance the exploration of high-efficiency photovoltaic functional materials. This work theoretically constructs an all-inorganic two-dimensional vdW heterostructure consisting of lead-free Cs₂SnCl₄ perovskite and monolayer MoTe₂. Different from traditional lead-containing organic-inorganic hybrid perovskites, the inorganic Cs-Sn based framework completely removes toxic lead elements. It also solves the structural instability caused by volatile organic cations, greatly improving the material reliability. First-principles calculations based on density functional theory are performed to systematically investigate the electronic structure and optical absorption properties of the Cs₂SnCl₄/MoTe₂ heterostructure. The simulated results verify that the designed heterostructure exhibits a typical type-II band alignment with an indirect bandgap of 1.26 eV. Benefiting from the interfacial optical synergy between the two functional layers, the heterojunction achieves outstanding optical absorption performance. Its optical absorption coefficient is higher than 10⁵ cm⁻¹ in the full visible spectral range. A slight decline of absorption coefficient is observed near the absorption edge, nevertheless. This weak optical attenuation, compared with pure monolayer MoTe₂, mainly stems from the intrinsic indirect bandgap feature of the composite heterostructure. Deformation potential theory calculations confirm that the Cs₂SnCl₄/MoTe₂ heterostructure possesses a favorable hole mobility of approximately 500 cm²·V⁻¹·s⁻¹, which ensures efficient carrier transport inside the layered structure. Even with excellent optical

and transport properties, the pristine heterostructure still suffers from poor intrinsic photovoltaic performance. Large donor-acceptor band offset and obvious conduction band compensation easily trigger severe photogenerated carrier loss, which significantly reduces the intrinsic photoelectric conversion efficiency. External electric fields ranging from 0.1 V/Å to 0.2 V/Å are adopted to modulate the optoelectronic behaviors of the heterostructure. The applied vertical electric field can effectively adjust the band structure, gradually reduce the donor bandgap, and weaken the conduction band compensation effect of the type-II system. The heterostructure achieves a maximum photoelectric conversion efficiency of 4.13% at the optimal electric field of 0.11 V/Å. Once the applied electric field exceeds this critical value, the heterostructure undergoes a band transition from type-II to type-I configuration. The transformed band structure fails to realize effective spatial separation of photogenerated electrons and holes, which makes the heterostructure incapable of photovoltaic operation. In summary, the unmodified Cs₂SnCl₄/MoTe₂ heterostructure has low intrinsic conversion efficiency and cannot be directly applied to high-efficiency solar cells. Fortunately, external electric field modulation can effectively regulate band alignment, optimize the donor bandgap and alleviate conduction band compensation. This feasible band engineering method can prominently improve the photovoltaic performance of the heterostructure, providing a meaningful reference for the future design of high-efficiency two-dimensional solar cells.

Keywords: Two-Dimensional Van Der Waals Heterostructure, First-Principles Calculation, Structural Engineering, Electric Field Regulation

PACS: 02.10.Yn, 33.15.Vb, 98.52.Cf, 78.47.dc

* Project supported by the Natural Science Foundation of Hunan Province, China(Grant No. 2025JJ50357), and the Open Fund for Hunan Provincial Key Laboratory of Intelligent Sensors and Novel Sensing Materials (Grant No. E22453 and E22510). the Natural Science Foundation of the Education Department of Hunan Province, China (Grant No. 25A0356),

|| These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: gzhnie@hnust.edu.cn (NIE G Z)