

钙钛矿 APbI_3 结构稳定性及光电性质的理论研究

刘娜 危阳 马新国 祝林 徐国旺 楚亮 黄楚云

Theoretical study on the stability and photoelectric properties of APbI_3 perovskite

Liu Na Wei Yang Ma Xin-Guo Zhu Lin Xu Guo-Wang Chu Liang Huang Chu-Yun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 057103 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.057103

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.057103>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I5>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

金红石 TiO_2 本征缺陷磁性的第一性原理计算

[A first-principles study on magnetic properties of the intrinsic defects in rutile \$\text{TiO}_2\$](#)

物理学报.2017, 66(3): 037101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.037101>

钙钛矿结构 SnTiO_3 铁电相变的第一性原理研究

[Ferroelectric phase transition of perovskite \$\text{SnTiO}_3\$ based on the first principles](#)

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

单层 SbAs 和 BiSb 的表面修饰调控

[Effects of surface regulation on monolayers \$\text{SbAs}\$ and \$\text{BiSb}\$](#)

物理学报.2016, 65(21): 217101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.217101>

单层二硫化钼多相性质及相变的第一性原理研究

[First-principles study on multiphase property and phase transition of monolayer \$\text{MoS}_2\$](#)

物理学报.2016, 65(12): 127101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.127101>

B,N 协同掺杂金刚石电子结构和光学性质的第一性原理研究

[First-principle studies of the electronic structures and optical properties of diamond crystal co-doped with B and N](#)

物理学报.2016, 65(8): 087101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.087101>

钙钛矿 APbI_3 结构稳定性及光电性质的理论研究*刘娜¹⁾ 危阳¹⁾ 马新国^{1)2)†} 祝林¹⁾ 徐国旺¹⁾²⁾ 楚亮³⁾ 黄楚云^{1)2)‡}

1)(湖北工业大学理学院, 武汉 430068)

2)(湖北工业大学, 太阳能高效利用湖北省协同创新中心, 武汉 430068)

3)(南京邮电大学理学院, 南京 210046)

(2016年7月29日收到; 2016年12月4日收到修改稿)

采用基于色散修正的平面波超软赝势方法研究了钙钛矿材料 APbI_3 结构中四种阳离子 Cs^+ , NH_4^+ , MA^+ , FA^+ 分别处于 A 位时, 其结构的稳定性、电子结构及光学性质. 研究结果显示受阳离子种类和尺寸的影响, PbI 基体骨架发生不同程度的扭曲, A 位置阳离子 (除 Cs^+ 外) 半径越大, 其与 PbI 基体骨架之间的作用力越强, 在 MAPbI_3 和 FAPbI_3 中 PbI_6 八面体显示出较大的电偶极矩. 计算得出的能带结构表明, 四种体系在费米能级附近的能带相似, 即价带顶均由 I 5p 轨道组成, 导带底由 Pb 6p 轨道和部分 I 5p 轨道杂化而成. 电子结构和光学性质的差异主要源于 PbI_6 八面体结构的扭曲. 在四种结构体系中, CsPbI_3 显示出最窄的直接带隙、最小载流子有效质量和较强的光吸收能力. 这些结果可为进一步深入研究钙钛矿材料在太阳能电池领域的应用提供理论指导.

关键词: 钙钛矿结构材料, 结构稳定性, 电子结构, 第一性原理

PACS: 71.15.Mb, 71.20.-b, 81.07.Pr, 88.40.H-

DOI: 10.7498/aps.66.057103

1 引言

钙钛矿太阳能电池是基于染料敏化太阳能电池发展起来的一种新型太阳能电池, 具有光电转换效率较高、制备简单和易于规模化生产等优点, 掀起了这类太阳能电池的研究热潮^[1-3]. 2009年, Kojima等^[4]在染料敏化太阳能电池中首次将有机金属卤化物 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X为Br, I)作为光吸收剂, 制作的太阳能电池器件获得了3.8%的光电转换效率. 之后, 有机金属卤化物作为钙钛矿太阳能电池的关键材料引起了人们极大的关注. 尽管在提高钙钛矿太阳能电池器件光电转换效率方面的研究进展十分迅速^[5], 但是要实现钙钛矿太阳能电池的商业化, 除了提高光电转换效率外, 更大的挑战

在于解决电池的稳定性问题^[6-8], 尤其是作为光吸收层的钙钛矿材料的稳定性.

钙钛矿材料表现出较强的光吸收能力和较高的载流子迁移率, 源于其特殊的有机无机杂化结构, 分子式为 ABX_3 , 其中 BX_6 构成八面体, 并相互接触组成了三维结构框架, 带电的 A 离子嵌入其中^[9]. 其稳定性能通过容差因子 t 进行判断, $t = (R_A + R_X) / [\sqrt{2}(R_B + R_X)]$, 其中 R_A , R_B 和 R_X 分别表示 A, B 和 X 原子的有效半径. 目前对钙钛矿材料 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 体系的研究较多, 为了提高其结构稳定性和光电转换性能, 基于该结构中 A 位置的阳离子替代的改性研究已经展开^[10-14]. 如选取离子半径更大的 $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$ (FA^+) 替代 CH_3NH_3^+ (MA^+), 形成的结构晶格常数更大, 带隙稍小^[10-12]. 尽管利用该钙

* 国家自然科学基金 (批准号: 51472081)、湖北工业大学高层次人才启动基金 (批准号: GCRC13014)、绿色工业引领计划 (批准号: YXQN2016005) 和湖北省协同创新中心开放基金 (批准号: HBSKFZD2014003, HBSKFZD2014011, HBSKFZD2015004) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: maxg2013@sohu.com

‡ 通信作者. E-mail: chuyunh@163.com

钛矿材料制作的太阳能电池的效率达到20%以上, 但是其结构稳定性较差, 严重影响了实际应用. 最近, 部分实验采用Cs⁺替代A位置MA⁺, 发现其量子效率并没有降低, 同时钙钛矿材料的结构稳定性更高, 显示出极大的应用潜力^[13,14].

目前大量的研究主要集中在钙钛矿材料的合成和掺杂改性等工艺上^[15], 但是因其结构的特殊性和A位阳离子与PbI₆骨架之间较弱的相互作用, 很难通过实验直接探测, 其微结构与电子结构之间的关联性仍然需要进一步深入研究^[16]. 采用第一性原理的方法可以获得实验研究无法获取的有用信息, 从材料设计的角度分析微结构对光电性能的影响. 最近有研究人员采用该方法研究了这类材料的电学性质^[17-21], 但是有机阳离子的种类对结构稳定性和光电性质影响的系统研究仍然没有展开, 其较强的光吸收能力和较高的载流子迁移率的物理机理仍然不清楚. 为此, 我们在A位选取不同的阳离子建立钙钛矿物理模型, 即A位为Cs⁺, NH₄⁺, MA⁺和FA⁺, 采用基于密度泛函理论的第一性原理方法深入研究阳离子对钙钛矿结构稳定性、电子结构和光学性质的影响, 为进一步提高钙钛矿材料的光吸收能力和光电转换效率提供理论指导.

2 物理模型与计算方法

选取MAPbI₃室温下的四方相(空间群为I4/mcm)为研究对象, 一个晶胞由4个MAPbI₃分子组成, 共48个原子, 初始晶格常数采用实验数据 $a = b = 0.880$ nm, $c = 1.269$ nm^[22]. 在此结构的基础上, 分别用Cs⁺, NH₄⁺, FA⁺取代MAPbI₃结构中A位置的有机阳离子MA⁺, 获得了CsPbI₃, NH₄PbI₃和FAPbI₃的初始晶体结构, 再分别对其进行几何结构优化. A位置的四种阳离子分别为Cs⁺, NH₄⁺, MA⁺和FA⁺, 其分子构型如图1所示. 在MAPbI₃和FAPbI₃结构中, 考虑了MA⁺和FA⁺的不同取向对体系总能量的影响, 而电子结构计算仅研究了对应结构中体系总能量最低的结构取向情形.

采用基于密度泛函理论的平面波超软赝势方法^[23], 考虑阳离子基团和PbI骨架之间的相互作用, 分别在广义梯度近似(GGA)的PBE方案中考虑了TS色散修正^[24], 在局域密度近似(LDA)的CAPZ方案中考虑了OBS色散修正^[25], 获得了相应的晶格常数、Pb—I键长、能带结构及光学性质

等. 在描述离子实与价电子之间的相互作用时, 选取的价电子组态分别为C: 2s²2p², H: 1s¹, N: 2s²2p³, Pb: 5d¹⁰6s²6p², I: 5s²5p⁵, Cs: 5s²5p⁶6s¹. 布里渊区k点网格均选为4 × 4 × 3^[26]. 采用BFGS算法对所有模型进行几何结构优化, 平面波截断能设置为400 eV, 自洽收敛精度设置为5.0 × 10⁻⁵ eV/atom, 原子间的力场收敛精度设置为0.01 eV/nm, 最大应力设置为0.2 GPa, 最大位移设置为5 × 10⁻⁴ nm. 所有计算均由CASTEP软件完成^[27].

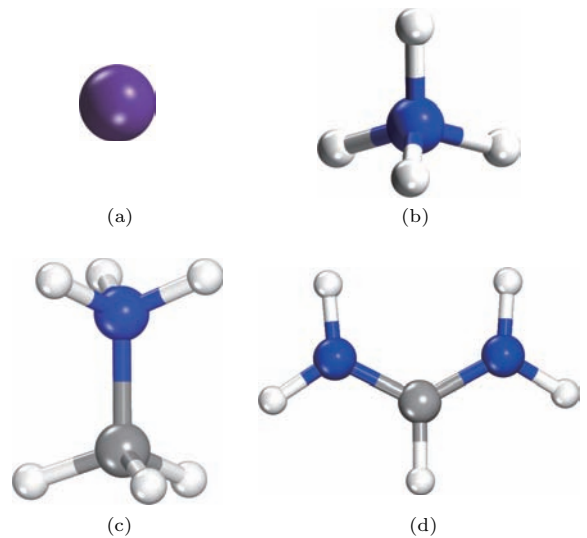


图1 (网刊彩色) 钙钛矿APbI₃结构中A位阳离子的分子构型(紫色球为Cs原子, 蓝色球为N原子, 灰色球为C原子, 白色球为H原子) (a) Cs⁺; (b) NH₄⁺; (c) CH₃NH₃⁺; (d) 为CH(NH₂)₂⁺

Fig. 1. (color online) Four molecule models of A cations in perovskite APbI₃ (purple ball is Cs atom, blue balls are N atoms, gray balls are C atoms, and white balls are H atoms): (a) Cs⁺; (b) NH₄⁺; (c) CH₃NH₃⁺; (d) CH(NH₂)₂⁺.

3 结果与讨论

3.1 结构稳定性

为了获得结构合理且总能量较低的稳定晶体结构, 对建立的所有结构进行全局几何结构优化, 即不固定原子位置、晶格常数以及各棱之间夹角 α , β , γ , 优化后的晶体结构如图2所示. 可以看出, 结构优化后NH₄PbI₃, MAPbI₃, FAPbI₃中PbI₆八面体在一定程度上发生了较明显的倾斜和旋转, 而在CsPbI₃中PbI₆八面体的倾斜和旋转不明显. 表1为采用基于TS色散修正的GGA(PBE)方法和OBS色散修正的LDA(CAPZ)方法对4种

钙钛矿结构进行全局结构优化后, 获得的晶体结构参数、禁带宽度和键长等结果.

由于 Cs 原子与周围 PbI 骨架之间是共价键作用, 不存在较弱的范德瓦耳斯力, 因此对 CsPbI₃ 体系进行几何结构优化时没有考虑色散修正. 众所周知, LDA 计算的晶格常数比实验值偏小, 而 GGA 计算的晶格常数比实验值偏大. 例如, 在 MAPbI₃ 结构中分别采用 GGA 和 LDA 方法, 计算出的晶胞体积分别比实验值大 7.54% 和小 7.05%. 由此可见计算方法的选择在一定程度上影响晶体结构和电子结构的结果. 总体来说, 除了 Cs⁺ 外, 晶胞体积会随着有机阳离子 NH₄⁺, MA⁺, FA⁺ 半径 ($R_{\text{NH}_4^+} = 0.143 \text{ nm}$, $R_{\text{MA}^+} = 0.270 \text{ nm}$, $R_{\text{FA}^+} = 0.279 \text{ nm}$) 的增大而增大. 由于 Pb²⁺ 和 I⁻ 离子的半径分别为 0.133 nm 和 0.203 nm, 稳定的钙钛矿结构中占据 A 位置的粒子半径 R_A 应该满足 $0.130 \text{ nm} < R_A < 0.296 \text{ nm}$. 事实上, NH₄⁺, Cs⁺, MA⁺ 和 FA⁺ 的半径依次为 0.143, 0.181, 0.270, 0.279 nm, 与之对应的容差因子 t 为 0.73, 0.81, 0.99, 1.01. 一般来说, 当 t 取值为 0.78—1.05 时, 对应的结构比较稳定.

表 1 列出了采用 GGA(PBE) 和 LDA(CAPZ) 两种方法获得的 Pb—I 键长以及 H 和 I 之间的距离, 这里的“数量”为 H 和 I 间距小于 0.28 nm 的近邻数目. 可以看出, 与其他体系相比, 在 CsPbI₃ 中 Pb—I 键长的平均值最小, 且 Pb—I 键长的变化范围最小, 这表明 PbI₆ 构成的八面体扭曲及

旋转程度最小. 随着 A 位阳离子 (除 Cs⁺) 有效半径的增大, 在 GGA 算法中, Pb—I 的平均键长从 0.325 nm 增大至 0.329 nm, H 和 I 之间的近邻数目从 7 增大至 11; 而在 LDA 算法中, Pb—I 的平均键长从 0.316 nm 增大到 0.320 nm, H 和 I 之间的近邻数目从 17 增大到 21. 这说明阳离子 A 的半径越大, 与无机骨架之间的作用力将越强. 在 MAPbI₃ 中 Pb—I 键长的变化范围分别为 0.046 nm (GGA) 和 0.064 nm (LDA), 其对应的 PbI₆ 八面体电偶极矩分别为 0.23D 和 0.28D; 在 FAPbI₃ 体系中 Pb—I 键长的变化范围分别为 0.086 nm (GGA) 和 0.072 nm (LDA), 其对应的 PbI₆ 八面体电偶极矩分别为 0.32D 和 0.29D, 较高的电偶极矩有利于光生电子和空穴的分离.

随后对 MAPbI₃ 和 FAPbI₃ 结构中 MA⁺ 和 FA⁺ 阳离子的取向展开了研究. 发现当 MA⁺ 阳离子中 C—N 键的方向平行于 xoy 平面, 取向如图 2(c) 所示时, MAPbI₃ 具有最低的能量. 当 FA⁺ 阳离子中 N—C—N 键分子所在平面垂直于 xoy 平面, 取向如图 2(d) 所示时, FAPbI₃ 具有最低的能量. MAPbI₃ 和 FAPbI₃ 结构中 MA⁺ 和 FA⁺ 阳离子取向及转动引起体系总能量的变化小于 0.82 eV 和 0.97 eV, 这表明有机阳离子与周围骨架之间的静电作用并不是很强, 因此有机阳离子的取向容易受到制备条件和外界环境的影响, 导致其结构不稳定而容易发生相变.

表 1 采用 GGA 和 LDA 方法对 APbI₃ (A 为 Cs⁺, NH₄⁺, MA⁺, FA⁺) 进行结构优化后的晶格常数、禁带宽度、Pb—I 键长, 以及 H 和 I 的近邻数目

Table 1. The calculated crystal parameters, band gap, Pb—I bond length and the nearest neighbor number of H and I atoms for perovskite APbI₃ (A denotes Cs⁺, NH₄⁺, MA⁺, FA⁺) optimized with GGA and LDA.

计算方法	结构	晶格常数			晶胞 体积/nm ³	Pb—I 键长/nm	Pb—I 平均 键长/nm	数量	禁带 宽度/eV	实验禁带宽度/eV
		a/nm	b/nm	c/nm						
GGA	CsPbI ₃	0.898	0.898	1.338	1.079	0.308—0.319	0.311	7	1.52	1.57 ^[28]
	NH ₄ PbI ₃	0.879	0.879	1.326	1.025	0.301—0.374	0.325	7	1.83	
	MAPbI ₃	0.888	0.886	1.342	1.056	0.305—0.351	0.327	10	1.79	1.55 ^[29] , 1.60 ^[30] —1.70 ^[31]
	FAPbI ₃	0.924	0.902	1.327	1.105	0.294—0.380	0.329	11	1.72	1.47 ^[32]
LDA	CsPbI ₃	0.855	0.855	1.275	0.934	0.308—0.319	0.312	7	0.96	
	NH ₄ PbI ₃	0.859	0.825	1.223	0.866	0.308—0.325	0.316	17	1.93	
	MAPbI ₃	0.855	0.842	1.269	0.913	0.304—0.370	0.318	19	1.84	
	FAPbI ₃	0.865	0.842	1.294	0.961	0.295—0.367	0.320	21	1.80	

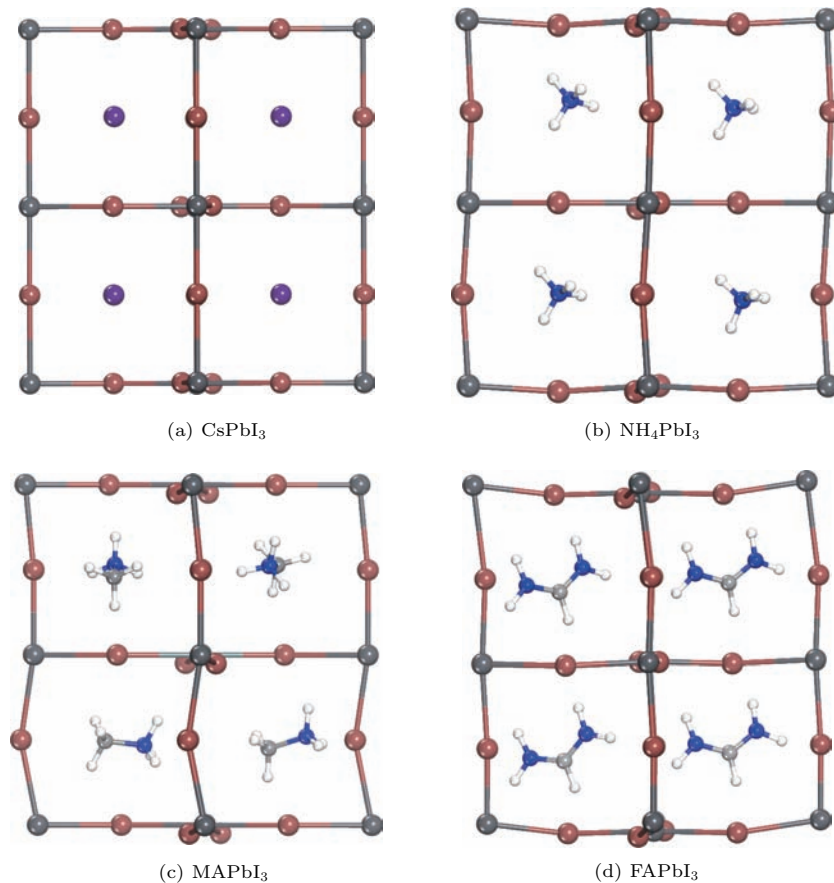


图2 (网刊彩色) 采用 GGA 方法进行结构优化后 $APbI_3$ (A 为 Cs^+ , NH_4^+ , MA^+ , FA^+) 的晶体结构, 其中紫色球为 Cs 原子, 蓝色球为 N 原子, 白色球为 H 原子, 浅灰色球为 C 原子, 深灰色为 Pb 原子, 褐色球为 I 原子

Fig. 2. (color online) The geometrical structures of perovskite $APbI_3$ (A denotes Cs^+ , NH_4^+ , MA^+ , FA^+) optimized with GGA. Purple balls are Cs atoms, blue balls are N atoms, white balls are H atoms, light gray balls are C atoms, dark gray balls are Pb atoms, and brown balls are I atoms.

3.2 电子结构

材料的电子结构决定光生载流子的产生、复合及输运等性质. 采用 $APbI_3$ (A 为 Cs^+ , NH_4^+ , MA^+ , FA^+) 全局结构优化后的几何结构进行能带结构和态密度计算. 由于 GGA 方法计算的晶格常数更接近实验值, 后续所有的能带结构和光学性质计算均采用 GGA 方法. 表 1 列出了采用 GGA 和 LDA 方法获得的禁带宽度, 总体上加入了 OBS 色散修正的 LDA 方法获得的禁带宽度小于加入了 TS 色散修正的 GGA 方法, 两种方法计算得到的禁带宽度大小顺序是一致的. 由此可见, A 位置阳离子种类对其电子结构的影响较大, 计算结果表明晶胞体积越小, 禁带宽度越大. 例如两种方法优化后的 NH_4PbI_3 具有最小的晶胞尺寸, 却具有最大的禁带宽度, 比 $FAPbI_3$ 大约 0.1 eV, 因而其可见光的吸收范围稍小. 而 $CsPbI_3$ 的禁带宽度分别为 1.52 eV(GGA) 和 0.96 eV(LDA), 与其他体系相比

均为最小.

四种钙钛矿材料的能带结构如图 3 所示, 从图中可以看出, 四种钙钛矿材料具有相似的能带结构, 其中 $CsPbI_3$ 和 $FAPbI_3$ 均为高对称 $G(0, 0, 0)$ 点的直接带隙半导体, 禁带宽度分别为 1.52 eV 和 1.72 eV, $CsPbI_3$ 的禁带宽度计算值与实验值相当符合, 仅相差 0.05 eV [28], $FAPbI_3$ 的禁带宽度计算值与实验值相差 0.25 eV [32]. 而 NH_4PbI_3 和 $MAPbI_3$ 表现为间接带隙半导体, 禁带宽度分别为 1.83 和 1.79 eV, 他们的导带底在 G 点左侧, 能量值均比 G 点能量值高 0.03 eV, 价带顶分别在高对称点 $Z(0, 0, 0.5)$ 和 $G(0, 0, 0)$ 处, 其中 $MAPbI_3$ 禁带宽度计算值与实验值比较符合(表 1). 由于这些能量值相差不大, 可近似地认为 NH_4PbI_3 和 $MAPbI_3$ 是在 G 点的直接带隙半导体. 这里计算的 $MAPbI_3$ 和 $FAPbI_3$ 禁带宽度与 Lee 等 [33] 获得的结果非常接近, 差值分别为 0.098 和 0.099 eV. 这可能是由于

在计算过程中没有考虑自旋耦合等因素,但是这并不影响对其电子结构的分析.

为了进一步深入分析 APbI₃(A 为 Cs⁺, NH₄⁺, MA⁺, FA⁺) 的电子结构,分别绘出了他们的态密度、最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)图,如图4所示.可以看出,所有体系的导带底由 Pb 6p 轨道和部分 I 5p 轨道杂化而成,价带顶由 I 5p 轨道组成.图4中 LUMO 和 HOMO 图更直观地显示了这些导带底和价带顶附近的轨道分布.可以看出钙钛矿结构中 Cs⁺ 和 FA⁺ 对价带顶附近的贡献比 NH₄⁺ 和 MA⁺ 的贡献稍大,其中 CsPbI₃ 在其价带顶附近(-1.13 eV)存在一个较弱的态密度峰,而 FAPbI₃ 在其价带顶和导带底附近(-0.60 eV 和 3.31 eV)有明显的态密度峰.总体来说,A 位阳离子对费米能级附近能带的直接贡献比较弱,仅起到电荷平衡的作用.

钙钛矿材料具有优异的电荷传输能力,为此计算了 APbI₃ (A 为 Cs⁺, NH₄⁺, MA⁺, FA⁺) 光生载流子的有效质量.载流子的有效质量为

$$m^* = \hbar^2/a, \quad (1)$$

式中 $a = \partial^2 E(k)/\partial k^2$, 为能带结构中 $E(k)$ 的二次函数方程中的二次项系数, \hbar 为普朗克常数.通过第一性原理计算,获得导带底和价带顶的 $E(k)$ 和 k 的关系,之后在其极值点附近用二次函数方程进行拟合,即可得到二次项系数 a .拟合曲线(虚线)如图3所示,其中, E_g 为禁带宽度, a_e 和 a_h 分别为导带底最低点和价带顶最高点二次函数方程拟合的二次项系数.再通过(1)式求出光生载流子的有效质量.从图4可以看出, CsPbI₃ 和 FAPbI₃ 体系中导带底和价带顶拟合得到的二次项常数 a 比 NH₄PbI₃ 和 MAPbI₃ 大很多,即电子和空穴的有效质量较小,受外场的影响较大.

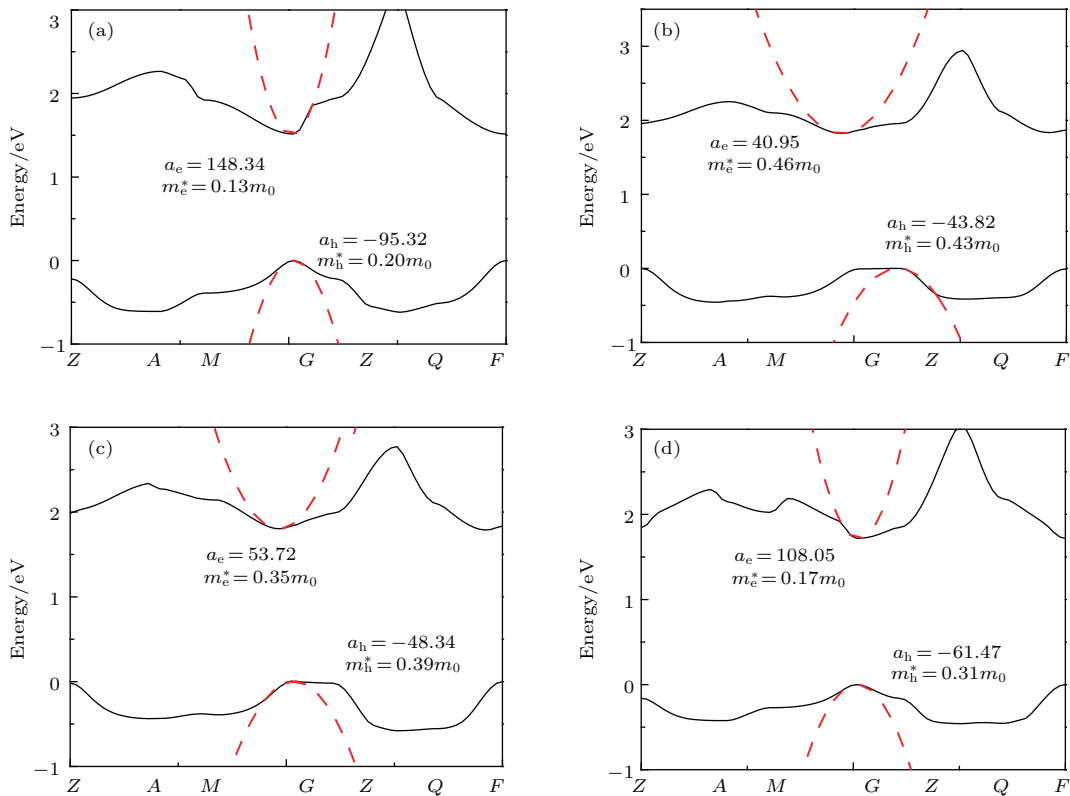


图3 钙钛矿材料 APbI₃ (A 为 Cs⁺, NH₄⁺, MA⁺, FA⁺) 导带底和价带顶的能带曲线(实线),以及导带底的最低位置和价带顶最高位置附近的二次函数拟合曲线(虚线) (a) CsPbI₃, $E_g = 1.52$ eV, $\mu = 0.08$; (b) NH₄PbI₃, $E_g = 1.83$ eV, $\mu = 0.22$; (c) CH₃NH₃PbI₃, $E_g = 1.79$ eV, $\mu = 0.18$; (d) CH(NH₂)₂PbI₃, $E_g = 1.72$ eV, $\mu = 0.11$

Fig. 3. The top curves of valence band and the bottom curves of conduction band for perovskite APbI₃ (A denotes Cs⁺, NH₄⁺, MA⁺, FA⁺) (solid lines), and quadratic fitting curves (dash lines) at bottom point of conduction band and top point of valence band: (a) CsPbI₃, $E_g = 1.52$ eV, $\mu = 0.08$; (b) NH₄PbI₃, $E_g = 1.83$ eV, $\mu = 0.22$; (c) CH₃NH₃PbI₃, $E_g = 1.79$ eV, $\mu = 0.18$; (d) CH(NH₂)₂PbI₃, $E_g = 1.72$ eV, $\mu = 0.11$.

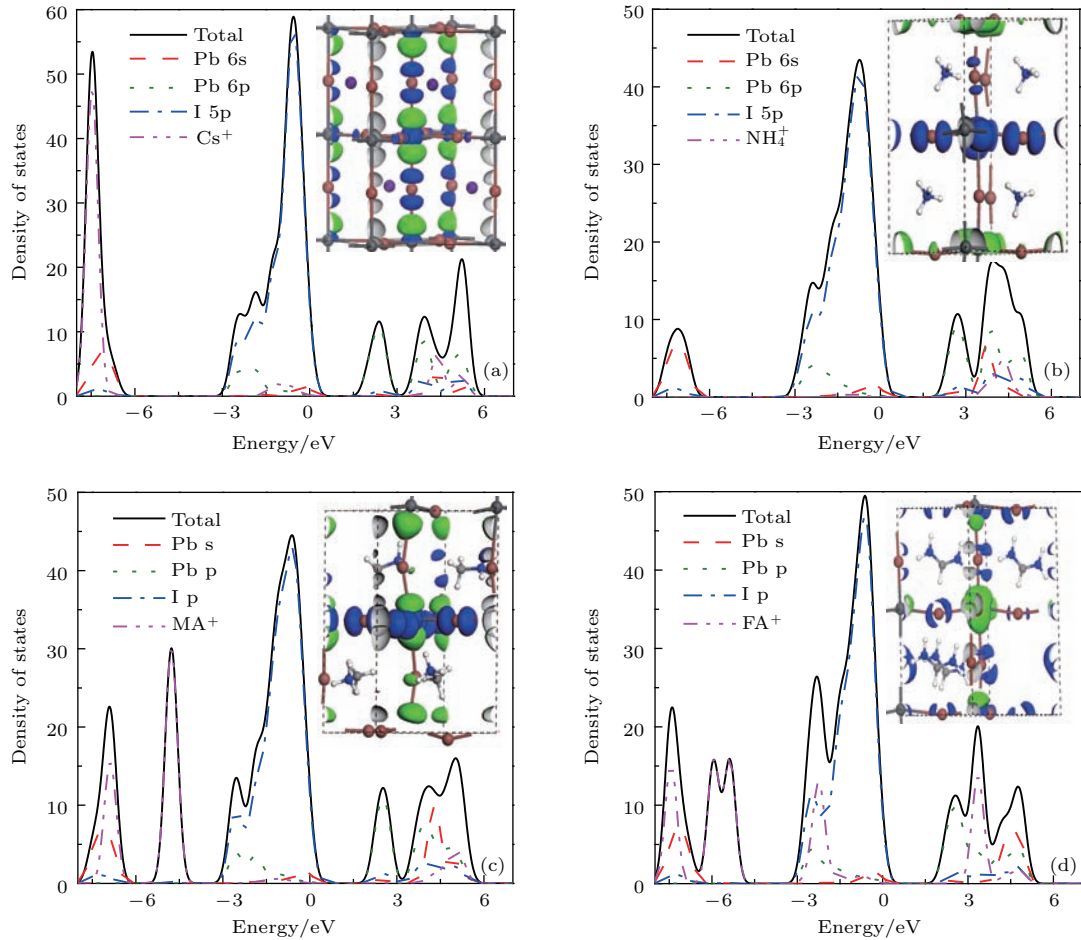


图4 (网刊彩色) 采用GGA方法计算得到的APbI₃ (A为Cs⁺, NH₄⁺, MA⁺, FA⁺)的总态密度和分态密度, 内嵌图为LUMO图(绿色)和HOMO图(蓝色) (a) CsPbI₃; (b) NH₄PbI₃; (c) CH₃NH₃PbI₃; (d) CH(NH₂)₂PbI₃

Fig. 4. (color online) The total and partial density of states of perovskite APbI₃ (A denotes Cs⁺, NH₄⁺, MA⁺, FA⁺). The insets are LUMO (green part) and HOMO (blue part): (a) CsPbI₃; (b) NH₄PbI₃; (c) CH₃NH₃PbI₃; (d) CH(NH₂)₂PbI₃.

根据载流子迁移率公式 $u = q\bar{t}/m^*$ (m^* 为载流子有效质量, q 为电量, \bar{t} 为平均自由程) 可知, 光生电子和空穴有效质量较小意味着电导率较高, 这将有利于载流子的分离和运输. 综合来看, CsPbI₃ 的载流子传输能力可能强于其他三种钙钛矿材料, 其电子和空穴的有效质量分别为 $m_e^* = 0.13m_0$ 和 $m_h^* = 0.20m_0$ (m_0 为电子静止质量). 为了与实验结果进行比较, 计算约化质量 $\mu = m_e^*m_h^*/(m_e^* + m_h^*)$, 采用GGA计算得到CsPbI₃ 体系的 μ 值仅为 $0.08m_0$, 远小于MAPbI₃ 体系的 $0.18m_0$.

3.3 光学性质

光学性质是半导体物理性质最重要的方面之一. 计算电子结构时无论是带间还是带内跃迁频率都远超过声子频率, 而且使用的方法是单电子近

似方法, 故仅考虑电子激发. 从量子力学的观点看, 带间跃迁光吸收过程是电子在辐射电磁场微扰的作用下从低能占据态到高能未占据态之间的跃迁过程. 根据费米黄金定律, 介电函数虚部的计算可利用电偶极子近似进行, 从直接跃迁概率的定义推导出介电函数的虚部 ε_2 为

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2e^2\pi}{\Omega\varepsilon_0} \times \sum_{K,V,C} |\langle \psi_K^e | u \cdot r | \psi_K^v \rangle|^2 \times \delta(E_K^C - E_K^V - E), \quad (2)$$

式中 u 为入射电场的极化方向量; e 为电子电量; Ω 为倒空间体积; ε_0 为真空介电常数; C, V 分别表示导带和价带; K 为倒格矢; $\langle \psi_K^e | u \cdot r | \psi_K^v \rangle$ 为动量跃迁矩阵; E_K^C , E_K^V 分别为导带和价带上的本征能级. 根据Kramers-Kronig变换, 可以利用介电函数的虚部得到其实部. 利用吸收系数 η 与复折射率虚

部 k 之间的关系可以得到吸收光谱 $\eta = 2k\omega/c$, 其中 c 为真空中的光速, ω 为圆频率. 后文将采用第一性原理的计算方法获得晶体材料的吸收光谱等信息.

APbI₃特殊的晶体结构使其在可见光区域内可能具有优异的光吸收特性. 图5为采用GGA方法计算得到的APbI₃(A为Cs⁺, NH₄⁺, MA⁺, FA⁺)的光吸收谱. 可以看出, 这四种钙钛矿材料在 $E//x$ 和 $E//y$ 方向存在两个较明显的光吸收峰, 而且这两个方向的光吸收曲线几乎重合, 但是与 $E//z$ 方向光吸收峰明显不同. 在CsPbI₃和FAPbI₃体系中, $E//x$, $E//y$ 和 $E//z$ 的光吸收峰均处于相同的波长位置, 仅光吸收系数的峰高不相同. 而在NH₄PbI₃和MAPbI₃体系中光吸收峰的位置有明显的差异. 总体说来, 这四种钙钛矿材料的光吸收都表现出一定的各向异性, 这是由晶体结构的不对称性决定的.

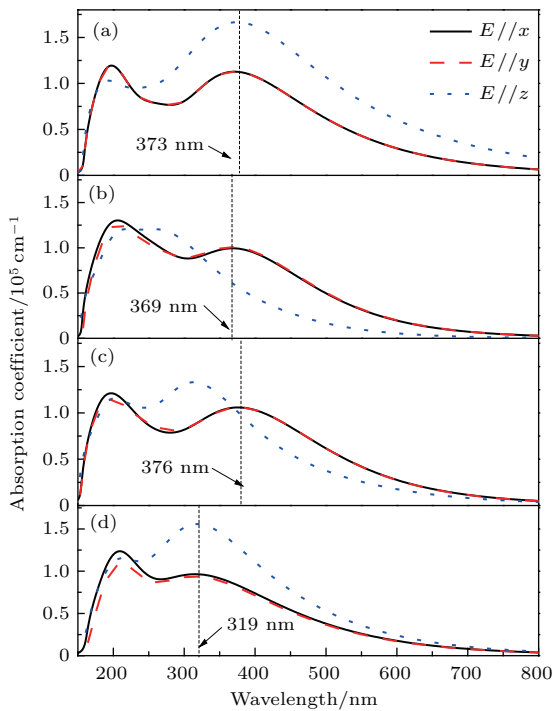


图5 (网刊彩色) 钙钛矿材料APbI₃ (A为Cs⁺, NH₄⁺, MA⁺, FA⁺)的光吸收谱 (a) CsPbI₃; (b) NH₄PbI₃; (c) MAPbI₃; (d) FAPbI₃

Fig. 5. (color online) Absorption spectra of perovskite APbI₃ (A denotes Cs⁺, NH₄⁺, MA⁺, FA⁺): (a) CsPbI₃; (b) NH₄PbI₃; (c) MAPbI₃; (d) FAPbI₃.

在CsPbI₃, NH₄PbI₃, MAPbI₃和FAPbI₃四种体系中最大波长的吸收峰分别位于373 nm ($E//x$, $E//y$ 和 $E//z$), 369 nm ($E//x$, $E//y$), 376 nm ($E//x$, $E//y$)和319 nm ($E//x$, $E//y$ 和

$E//z$). 以MAPbI₃为例, 计算出的光吸收峰与通过紫外-可见光谱仪测出的吸收峰390 nm情形非常接近^[21]. 进一步观察光吸收谱可以发现, 在CsPbI₃和FAPbI₃体系中 $E//z$ 方向的光吸收峰非常高, 与 $E//x$ 和 $E//y$ 方向相比, 其光吸收边向长波方向有较大的扩展. CsPbI₃的吸收带边在850 nm附近, 而NH₄PbI₃, MAPbI₃和FAPbI₃的吸收带边分别位于670, 690, 720 nm附近, 这都是由其自身的禁带宽度决定的, 对应着吸收光子的电子从价带顶跃迁到导带底的电子跃迁过程. 总体来说, CsPbI₃体系在长波范围内的可见光和近红外区域均有较强的光吸收能力.

4 结 论

采用平面波超软赝势方法研究了APbI₃ (A为Cs⁺, NH₄⁺, MA⁺, FA⁺)结构的稳定性、电子结构及光学性质. 考虑到A位有机阳离子与PbI基体之间的相互作用较弱, 计算时引入了相应的色散修正方案. 结果显示受阳离子种类和尺寸的影响, PbI基体骨架发生不同程度的扭曲, MAPbI₃和FAPbI₃中PbI₆八面体显示出较大的电偶极矩, 这有利于光生电子和空穴的分离. 四种体系中费米能级附近的能带比较相似, 即价带顶均由I 5p轨道组成, 导带底由Pb 6p轨道和部分I 5p轨道杂化而成. 电子结构和光学性质的差异与PbI₆八面体结构的扭曲程度密切相关. 通过比较可以发现, CsPbI₃显示出最窄的直接带隙、最小载流子有效质量和较强的光吸收能力. 由于CsPbI₃表现出优异的性质, 将在随后的研究工作中进一步探讨混合钙钛矿Cs_xA_{1-x}PbI₃ (A为NH₄⁺, MA⁺, FA⁺)体系的稳定性和物理性质.

参考文献

- [1] Mei A Y, Li X, Liu L F, Ku Z L, Liu T F, Rong Y G, Xu M, Hu M, Chen J Z, Yang Y, Grätzel M, Han H W 2014 *Science* **345** 295
- [2] Kim H S, Lee C R, Im J H, Lee K B, Moehl T, Marchioro A, Moon S J, Baker R H, Yum J H, Moser J E, Grätzel M, Park N G 2012 *Sci. Rep.* **2** 591
- [3] Wang F Z, Tan Z A, Dai S Y, Li Y F 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 038401 (in Chinese) [王福芝, 谭占鳌, 戴松元, 李永舫 2015 物理学报 **64** 038401]
- [4] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050

- [5] Yang W S, Noh J H, Jeon N J, Kim Y C, Ryu S, Seo J, Seok S II 2015 *Science* **348** 1234
- [6] Zhang D F, Zheng L L, Ma Y Z, Wang S F, Bian Z Q, Huang C H, Gong Q H, Xiao L X 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 038803 (in Chinese) [张丹霏, 郑灵灵, 马英壮, 王树峰, 卞祖强, 黄春辉, 龚旗煌, 肖立新 2015 物理学报 **64** 038803]
- [7] Cappel U B, Daeneke T, Bach U 2012 *Nano Lett.* **12** 4925
- [8] Liu M Z, Johnston M B, Snaith H J 2013 *Nature* **501** 395
- [9] Knop O, Wasylshen R E, White M A, Oort M J M V 1990 *Can. J. Chem.* **68** 412
- [10] Lee J W, Seol D J, Cho A N 2014 *Adv. Mater.* **26** 4991
- [11] Zhou Y Y, Yang M J, Pang S P, Zhu K, Padture N P 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 5535
- [12] Pang S P, Hu H, Zhang J L, Lv S L, Yu Y M, Wei F, Qin T S, Xu H X, Liu Z L, Cui G L 2014 *Chem. Mater.* **26** 1485
- [13] Choi H, Jeong J, Kim H B, Kim S, Walker B, Kim G H, Kim J Y 2014 *Nano Energy* **7** 80
- [14] Saliba M, Matsui T, Seo J Y, Domanski K, Correa-Baena J P, Nazeeruddin M K, Zakeeruddin S M, Tress W, Abate A, Hagfeldt A, Grätzel M 2016 *Energy Environ. Sci.* **9** 1989
- [15] Baikie T, Fang Y A, Kadro J M, Schreyer M, Wei F X, Mhaisalkar S G, Grätzel M, White T J 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 5628
- [16] Motta C, Mellouhi F E, Kais S, Tabet N, Alharbi F, Sanvito S 2015 *Nat. Commun.* **6** 7026
- [17] Filippetti A, Mattoni A 2014 *Phys. Rev. B* **89** 12503
- [18] Mosconi E, Amat A, Nazeeruddin M K, Grätzel M, De Angelis F 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 13902
- [19] Geng W, Zhang L, Zhang Y N, Lau W M, Liu L M 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 19565
- [20] Wang Y, Gould T, Dobson J F, Zhang H M, Yang H G, Yao X D, Zhao H J 2014 *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 1424
- [21] Umari P, Mosconi E, De Angelis F 2014 *Sci. Rep.* **4** 4467
- [22] Kawamura Y, Mashiyama H, Hasebe K 2002 *J. Phys. Soc. Jpn.* **71** 1694
- [23] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [24] Tkatchenko A, Scheffler M 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 073005
- [25] Ortmann F, Bechstedt F, Schmidt W G 2006 *Phys. Rev. B* **73** 205101
- [26] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [27] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys.: Condens. Matter.* **14** 2717
- [28] Chung L, Lee B, He J Q, Chang R P H, Kanatzidis M G 2012 *Nature* **485** 486
- [29] Gao X, Uehara K, Klug D D, Patchkovskii S, Tse J S, Tritt T M 2005 *Phys. Rev. B* **72** 125202
- [30] Tanaka K, Takahashi T, Ban T, Kondo T, Uchida K, Miura N 2003 *Solid State Commun.* **127** 619
- [31] Schulz P E, Edri E, Kirmayer S, Hodes G, Cahen D, Kahn A 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 1377
- [32] Jeon N J, Noh J H, Yang W S, Kim Y C, Ryu S 2015 *Nature* **517** 476
- [33] Lee C, Hong J, Stroppa A, Whangbo M H, Shim J H 2015 *RSC Advances* **5** 78701

Theoretical study on the stability and photoelectric properties of APbI₃ perovskite*

Liu Na¹⁾ Wei Yang¹⁾ Ma Xin-Guo^{1)2)†} Zhu Lin¹⁾ Xu Guo-Wang¹⁾²⁾ Chu Liang³⁾
Huang Chu-Yun^{1)2)‡}

1) (School of Science, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

2) (Hubei Collaborative Innovation Center for High-Efficiency Utilization of Solar Energy, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

3) (School of Science, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210046, China)

(Received 29 July 2016; revised manuscript received 4 December 2016)

Abstract

The rapid development of organic-inorganic hybrid perovskite solar cells has recently attracted the worldwide attention because their power conversion efficiency has risen from 4% to higher than 20% within just six years. It is well known that the perovskite materials with APbI₃ crystal structure have a 3D framework of corner-sharing PbI₆ octahedra, in which each Pb atom bonds with six I atoms, and the A cations fill in the octahedral interstices. At present, a lot of researches have focused on the synthesis and doping modification of perovskite materials. However, it is hard to detect directly the weak interactions between A cations and PbI₆ skeleton in the APbI₃ crystal structure through experiments, which have effect on the structural stability and electronic properties. To provide a full understanding of the interplay among size, structure, and organic/inorganic interactions, the stability, electronic structures and optical properties of APbI₃ (A denotes Cs⁺, NH₄⁺, MA⁺, FA⁺) were investigated by the plane-wave ultra soft pseudo potentials. Two dispersion corrections were taken into account in the weak interactions between A cations and PbI₆ skeleton in the APbI₃ crystal structure, respectively. The results show that the type and size of cations affect the distortion of PbI framework, indicating that the larger the radius of the A cation is, the stronger the interaction between the A cation and the PbI framework is. Further, it is identified that after geometry relaxation, the orientation of A cations (A denotes NH₄⁺, MA⁺, FA⁺) is easy to change, and the PbI frameworks present structural distortion. CsPbI₃ is more stable energetically than other three kinds of perovskite materials. For the PbI₆ octahedra, the large dipole moments of 0.23D and 0.32D for the generalized-gradient approximation method or 0.28D and 0.29D for the local-density approximation method are also present in MAPbI₃ and FAPbI₃, respectively. In addition, the energy band structures, which affect the generation and migration of photon-generated carriers and optical properties, will alter with the structural distortion of PbI frameworks. By analyzing the energy band structures and corresponding density of states, we find that four systems have similar band structures near the Fermi energy, namely, the top of valance band is mainly contributed by I 5p orbitals, while the bottom of conduction band is dominated by Pb 6p orbitals and partly contributed by I 5p orbitals. A little difference of their electronic structures and optical absorption spectra originates from the distortion of PbI₆ octahedra in APbI₃ crystal structures. It is noted that the contribution of the ions Cs⁺ and FA⁺ on the top of valance band is slightly larger than that of the ions NH₄⁺ and MA⁺. Compared with other three kinds of perovskite materials, CsPbI₃ presents the narrowest direct band gap, the lowest effective carrier mass and excellent visible-light and infrared absorption. The results may provide some theoretical guidance for further research on perovskite materials in the application of solar cells.

Keywords: perovskite material, structural stability, electronic structure, first-principles

PACS: 71.15.Mb, 71.20.-b, 81.07.Pr, 88.40.H-

DOI: 10.7498/aps.66.057103

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51472081), the Foundation of Hubei University of Technology for High-Level Talents (Grant No. GCRC13014), the Leading Plan of Green Industry (Grant No. YXQN2016005), and the Development Funds of Hubei Collaborative Innovation Center (Grant Nos. HBSKFZD2014003, HBSKFZD2014011, HBSKFZD2015004).

† Corresponding author. E-mail: maxg2013@sohu.com

‡ Corresponding author. E-mail: chuyunh@163.com