

第一性原理对CsSnBr₃施加静水压力后光电性质的探究

高立科 赵先豪 刁心峰 唐天宇 唐延林

First-principles study of photoelectric properties of CsSnBr₃ under hydrostatic pressure

Gao Li-Ke Zhao Xian-Hao Diao Xin-Feng Tang Tian-Yu Tang Yan-Lin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 158801 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210397

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210397>

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

胆红素分子激发态性质的密度泛函理论研究

Density functional theory studies on the excited-state properties of Bilirubin molecule

物理学报. 2020, 69(16): 163101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200518>

经式8-羟基喹啉铝的光谱与激发性质密度泛函

Density functional theory calculation of spectrum and excitation properties of mer-Alq₃

物理学报. 2020, 69(2): 023101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191453>

N型甲烷水合物结构和电子性质的密度泛函理论计算

Density functional theory calculation of structure and electronic properties in N-methane hydrate

物理学报. 2019, 68(16): 169101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182230>

钙钛矿APbI₃结构稳定性及光电性质的理论研究

Theoretical study on the stability and photoelectric properties of APbI₃ perovskite

物理学报. 2017, 66(5): 057103 <https://doi.org/10.7498/aps.66.057103>

单轴压缩下固态硝基苯的第一性原理研究

First-principle simulation of solid nitrobenzene under uniaxial compression

物理学报. 2017, 66(3): 036101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.036101>

InCn+(n=110)团簇的密度泛函理论研究

Density functional theory of InCn+(n=110) clusters

物理学报. 2018, 67(11): 113101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172662>

第一性原理对 CsSnBr₃ 施加静水压力后光电性质的探究*

高立科¹⁾ 赵先豪²⁾ 刁心峰³⁾ 唐天宇²⁾ 唐延林^{2)†}

1) (贵州大学大数据与信息工程学院, 贵阳 550025)

2) (贵州大学物理学院, 贵阳 550025)

3) (贵州师范学院物理与电子科学学院, 贵阳 550018)

(2021 年 3 月 1 日收到; 2021 年 3 月 16 日收到修改稿)

CsSnBr₃ 作为一种重要的钙钛矿太阳能电池材料已经被广泛研究. 基于密度泛函理论, 利用第一性原理来研究在不同静水压力下 CsSnBr₃ 的光电性质. 结果发现, 当压力为 2.6 GPa 时, CsSnBr₃ 具有最佳光学带隙值 1.34 eV, 因此, 本文只对比研究 CsSnBr₃ 在 0 和 2.6 GPa 静水压力下的光电性质. 当压力为 2.6 GPa 时, CsSnBr₃ 具有更大的介电值、电导率、吸收系数及折射率, 吸收光谱有红移现象, 且其电子和空穴的有效质量、激子的结合能都比较小, 这表明 CsSnBr₃ 是一种高效的光吸收材料. 通过 Born-Huang 稳定标准判据, 容差因子 T 和声子谱有无虚频的三重计算, 发现在压力 0 和 2.6 GPa 下, CsSnBr₃ 都是稳定的. 由加压前后 CsSnBr₃ 的弹性模量值可知他们都是偏软性的, 具有良好的延展性和各向异性. 加压后 CsSnBr₃ 的德拜温度和热容量很快趋于稳定, 与温度无关; 而焓和熵则随着温度升高而增加, 增加的幅度大于未加压的情况; 吉布斯自由能都呈现出降低的趋势, 未加压时降低得稍快. 本研究表明, 施加静水压力后的 CsSnBr₃ 是一种良好的光电材料, 适用于钙钛矿太阳能电池.

关键词: 密度泛函理论, CsSnBr₃ 钙钛矿, 静水压力, 光电性质

PACS: 88.40.H-, 88.40.jr, 73.50.Pz

DOI: 10.7498/aps.70.20210397

1 引言

近十年来, 有机-无机杂化卤化物钙钛矿及相关材料因具有高吸收系数、合适的带隙宽度、优异的载流子迁移率、较长的载流子寿命和较低的成本等优点而备受关注^[1-6]. 最新研究表明, 他们具有接近 24% 的光电转换效率 (photoelectric conversion efficiency, PCE)^[7], 已经被广泛应用于太阳能电池、光子发射器、光电探测器和其他光电设备中^[8-11]. 最常用的钙钛矿材料一般为有机的甲胺铅

碘 (MAPbI₃) 和甲脒铅碘 (FAPbI₃), 他们具有较高的光电转换效率, 但长时间暴露在空气和阳光下, 有机阳离子甲胺 (MA⁺) 和甲脒 (FA⁺) 容易分解, 导致材料失效. 目前全无机钙钛矿已经引起了人们的关注, 其中研究最多的就是用 Cs⁺取代 MA⁺和 FA⁺. 事实上, Cs⁺ (1.67 Å) 具有比 MA⁺ (1.80 Å) 或 FA⁺ (1.90 Å) 小的离子半径, 用 Gold-Schmidt 计算得到的容忍因子为 0.81^[12,13]. 由于全无机钙钛矿 CsPbI₃ 具有较高的热稳定性, 研究者已经对其进行了研究^[14-17], 其中量子点器件的 PCE 高达 13.4%^[16], 薄膜的 PCE 高达 15.1%^[15]. 由于 CsPbI₃

* 国家自然科学基金 (批准号: 11164004, 61835003)、贵州省光子科技创新团队 (黔科联合人才团队) (批准号: [2015]4017) 和贵州省产业研究项目 (批准号: GY[2012]3060) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: tylgzu@163.com

中含有有毒元素 Pb, 所以寻找无毒的太阳能电池材料成为研究的热点. 一般钙钛矿为 ABX_3 型 (A 一般是 CH_3NH_3 , NH_2CHNH_2 , Cs 等, B 一般是第四主族元素 Ge, Sn, Pb 等, X 一般是卤族元素 Cl, Br, I 等), 可以对其中的任意元素进行替换或者掺杂来改变其光电性质. Cheng 等^[18] 采用第一性原理研究了沿 (001) 方向外延生长的光伏膜 $CsMI_3$ ($M = Pb, Sn$) 的结构相变、铁电极化和电性能. Peedikakkandy 和 Bhargava^[19] 通过实验合成了无铅无机钙钛矿 $CsSnX_3$ ($X = Br, Cl, I$), 研究了其光电性质, 发现 $CsSnX_3$ 具有从可见光到近红外的可调光致发光特性, 其吸收光谱随卤族元素由 I 到 Br 再到 Cl 时有 53.5% 的蓝移现象.

研究者多是通过材料掺杂来改善其光电性质, 然而, 对材料进行加压也可以改变其结构, 从而改善光电性质. 有实验给甲胺铅碘施加压力来改变其电子结构和光电性质^[20,21]. Schwarz 等^[22] 和 Gupta 等^[23] 研究了施加压力后 $CsGeBr_3$, $CsGeCl_3$ 的几何结构和能带结构. Jing 等^[24] 通过第一性原理研究了施加压力后 $CsPbI_3$ 的光电性质, 发现当压力为 1.4 GPa 时, $CsPbI_3$ 具有最佳带隙值 1.34 eV. Coduri 等^[25] 通过实验研究了施加压力后 $MASnBr_3$ 和 $CsSnBr_3$ 的带隙变化及其吸收光谱的红移和蓝移现象. Yalameha 等^[26] 通过密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 研究了静水压力下 $CsSnX_3$ ($X = Br, Cl, I$) 的拓扑相变和弹性性质, 并预言了在自旋轨道耦合下 $CsSnX_3$ 存在三维 (3D) 拓扑半金属状态.

虽然有研究者研究过 $CsSnBr_3$ 施加静水压力后的性质, 但对其光电性质还有很多不清楚的地方. 本文采用基于 DFT 的第一性原理来研究静水压力下 $CsSnBr_3$ 的光电性质, 静水压力从 -3 GPa 到 3 GPa (采样间隔为 0.4 GPa). 本文的研究工作为加压后改善钙钛矿材料的光电性能提供了一定的理论参考.

2 计算方法

基于 DFT 的第一性原理, 在 Materials Studio 软件 CASTEP 中采用平面波赝势的方法进行相关计算^[27]. 选择 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 形式的广义梯度逼近广义梯度近似^[28] 来描述电子间的交换相关性, 采用 OTFG ultrasoft 伪电势来描述

电子和离子间的相互作用. 系统在 Brillouin 区的积分计算使用 Monkhorst-Pack 方案, k 网格点为 $5 \times 5 \times 5$ ^[29], 系统平面波截止能设为 500 eV, 以保证体系能量和构型在准完备平面波基水平上的收敛. 在自洽场运算中, 采用了 Pulay 密度混合法, 自洽场设为 2×10^{-6} eV/atom. 模型的结构优化采用了 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno 算法, 优化参数为: 原子间的相互作用力的收敛标准设为 0.05 eV/Å, 单原子能量的收敛标准设为 2×10^{-5} eV, 晶体内应力的收敛标准设为 0.1 GPa, 原子最大位移收敛标准设为 0.002 Å, 程序对 4 个参数同时进行优化且均达到收敛标准. 参与计算的价态电子分别为 Cs-5p⁶6s¹, Sn-5s²5p² 和 Br-4s²4p⁵.

3 结果和讨论

3.1 晶格结构

在室温下, 钙钛矿 $CsSnBr_3$ 的空间群为 $Pm\bar{3}m$, 晶体结构为面心立方, 如图 1 所示. 通过 Findit 查找到 $CsSnBr_3$ 的晶格参数, 首先对其进行几何优化, 所得到的数据记录在表 1 中. 从表 1 可知, 优化后的晶格参数和晶胞体积都比之前有一定的增大, 但增大的幅度非常小. 当给 $CsSnBr_3$ 施加 -3—3 GPa 的静水压力后, 晶体的空间群和晶系都不发生变化.

从图 2 可知, 施加压力后, 晶体的能量、晶格常数、体积、晶胞角、键长和应变发生了明显的

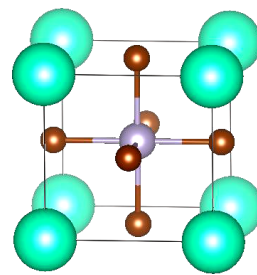


图 1 $CsSnBr_3$ 的晶体结构

Fig. 1. Crystal of $CsSnBr_3$.

表 1 Findit 找到的 $CsSnBr_3$ 的晶格参数与几何优化后的对比

Table 1. Lattice parameters of $CsSnBr_3$ with Findit compared with geometry optimization (GO).

	$a = b = c/\text{\AA}$	$\alpha = \beta = \gamma/(^{\circ})$	$V/\text{\AA}^3$	Space group
Findit	5.80	90.00	195.11	$Pm\bar{3}m$
GO	5.94	90.00	209.58	$Pm\bar{3}m$

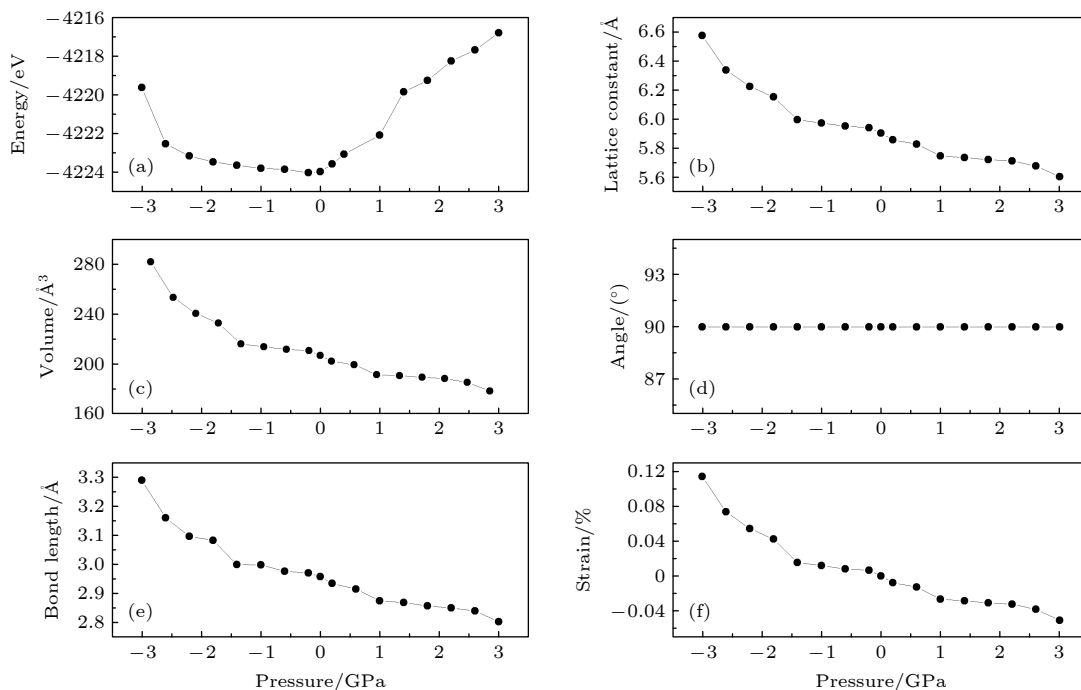


图2 CsSnBr₃在不同压力下的结构参数 (a) 能量曲线; (b) 晶格常数曲线; (c) 体积曲线; (d) 晶胞角曲线; (e) Sn—Br 键长曲线; (f) 应变曲线

Fig. 2. Structure parameters of CsSnBr₃ under different pressure conditions: (a) Curve of energy; (b) curve of the lattice constant (c) curve of volume; (d) curve of cell angle; (e) curve of bond length of Sn—Br; (f) curve of the strain.

变化. 图 2(a) 显示施加压力后, 晶体的总能量变大; 图 2(b) 显示晶格长度随压力 (拉力) 的增加而逐渐减小 (增大); 图 2(c) 显示体积随压力 (拉力) 的增加而逐渐减小 (增大); 从图 2(d) 可以看出, 晶胞角没有发生变化, 都是 90°; 图 2(e) 显示的是 Sn—Br 的键长随压力的变化图, 可以看出随着压力 (拉力) 的增加, 键长变短 (变长); 图 2(f) 显示的是压力-应变曲线, 随着压力 (拉力) 增加, 应变逐渐减小 (增大). 其中, 图 2(b)、图 2(c) 和图 2(f) 具有相似的变化, 这是因为施加压力后, 晶格常数、体积、应变满足线性等式:

$$V = a^3, \quad a = a_0(1 + \varepsilon), \quad (1)$$

其中 V 是晶体体积, a 是施加压力后晶体的晶格常数, a_0 是未施加压力时的晶格常数, ε 是施加压力后产生的应变.

施加压力后晶体的结构参数发生了明显的变化, 势必会影响晶体的电子结构.

3.2 电子结构

为了更好地研究压力变化导致电子结构的变化, 研究了压力对能带和态密度的影响. 我们知道 PBE 泛函计算能带时会低估带隙值, 所以为了

得到准确的带隙值, 采用 HSE06 (Heyd-Scuseria-Ernzerhof) 泛函来计算能带结构. 当给材料施加 -3—3 GPa 的压力时, 发现其带隙从 2.97 eV 逐渐减小到 1.24 eV, 其中未施加压力时的带隙值为 1.93 eV, 如图 3 所示. 研究发现给材料施加压力时, 带隙逐渐减小, 而给材料施加拉力时, 带隙逐渐增大. 当施加压力为 2.6 GPa 时, 带隙值为 1.34 eV, 处于 1.3—1.4 eV 之间. 根据 Shockley-Queisser 理论, 这是钙钛矿材料光电效率最佳的带隙值^[30]. 所以下文只对施加压力为 2.6 GPa 和未加压的光电性质进行对比.

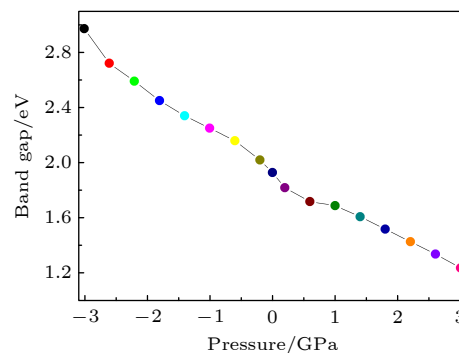


图3 CsSnBr₃在不同压力下的能带值

Fig. 3. Band gap of CsSnBr₃ under different pressure conditions.

由于 CsSnBr_3 中含有重元素, 所以计算能带时也考虑了自旋-轨道耦合 (spin-orbit coupling, SOC) 效应, 为了对比也采用 PBE 泛函计算了能带结构, 所有的能带结构绘制于图 4 中. 通过 PBE 泛函计算得到没有施加压力时的带隙值为 0.76 eV, 与大多数的理论计算结果相近^[26,31,32], 但比实验结果 1.9 eV 小得多^[33], 而采用 HSE06 泛函计算得到未施加压力时的带隙值为 1.93 eV, 与实验值符合. 图 4(a) 中, 在考虑 SOC 效应后 R 点导带最低值 (conduction band minimum, CBM) 的三重简并态出现了分裂. 我们知道加 SOC 后, 计算中考虑了相对论效应, 使得能级出现了分裂. 考虑 SOC 效应后, 带隙值为 0.77 eV, 与未考虑的带隙值 0.76 eV 相近, 带隙值几乎没有发生变化, 基于此, 在后续的计算中不考虑 SOC 效应. 图 4(b) 是采用 HSE06 泛函计算得到的未加压和压力为 2.6 GPa 时的能带图. 可以发现加压后 CBM 和价带最高值 (valence band maximum, VBM) 的带隙宽度由原先的 1.93 eV 降为 1.34 eV, CBM 和 VBM 的能带变得更加陡峭, 且费米面附近价带的态密度降低 (向低能级移动). 这是由于施加压力后, Sn-Br 键变

短, 原子间的耦合作用增强. CBM 和 VBM 的带边变陡会影响载流子的有效质量, 而费米面附近态密度的降低会影响光吸收. 另外, 从能带图可知施加压力后 CsSnBr_3 仍然是直接带隙半导体.

图 5 是压力为 0 和 2.6 GPa 时的态密度图. 可以看出, 费米面附近的导带主要由 Sn-5s 和 Sn-5p 贡献, 费米面附近的价带主要由 Br-5p 贡献. 而 Cs 原子主要是 5p 电子轨道起作用, 其态密度主要处于 6 eV 以上和 -6 eV 以下的深能级, 对费米面附近的贡献几乎为零, 但是 Cs 原子对稳定 CsSnBr_3 的结构至关重要. 施压后态密度并没有发生明显的变化, 只是费米面附近价带的态密度出现了小幅度的下降, 这与前面能带结构的分析是符合的.

为了进一步了解施加压力后电子的性质, 还研究了 CsSnBr_3 各离子间的 Mulliken 电荷布居情况, 如图 6 所示. 在压力从 -3 GPa 增加到 3 GPa 的过程中, Cs 和 Sn 的电荷数在逐渐减小, 分别从 0.60e, 0.70e 减小到 0.41e, 0.42e. 根据电荷守恒定律, Br 具有相同的规律, 电荷数从 -0.43e 减小到 -0.28e.

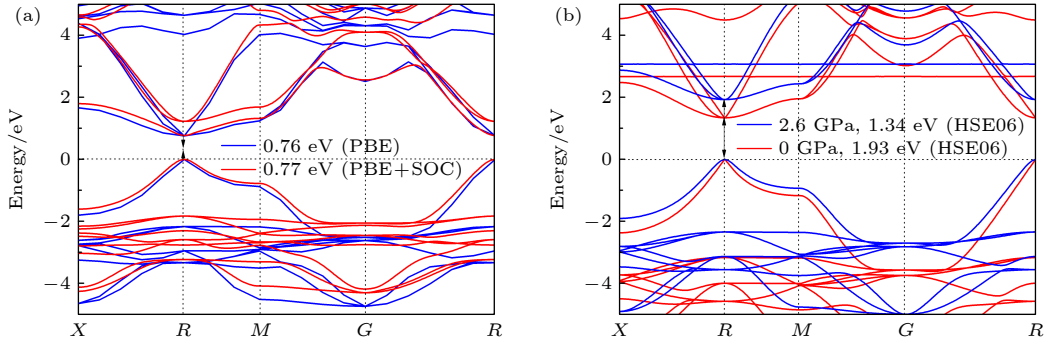


图 4 CsSnBr_3 的能带结构 (a) 采用 PBE 和 PBE + SOC 计算得到的能带; (b) 0 和 2.6 GPa 压力下采用 HSE06 计算得到的能带
Fig. 4. Band structures of CsSnBr_3 . (a) Band structure calculated by PBE and PBE + SOC; (b) band structure calculated by HSE06 at the pressure of 0 and 2.6 GPa.

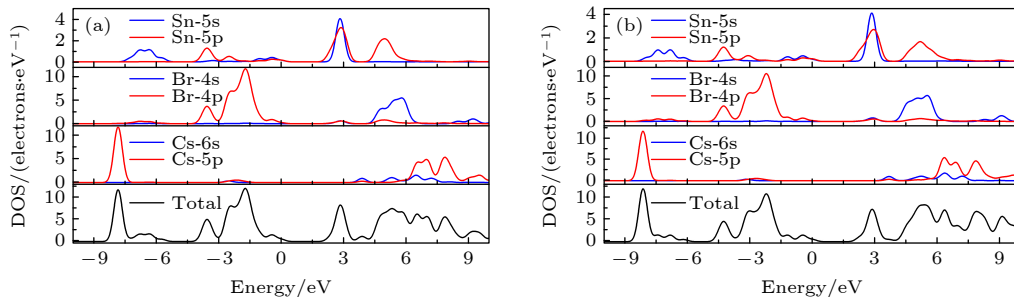


图 5 CsSnBr_3 在 (a) 0 GPa 和 (b) 2.6 GPa 压力下的态密度

Fig. 5. Density of states (DOS) of CsSnBr_3 under the pressure of (a) 0 GPa and (b) 2.6 GPa.

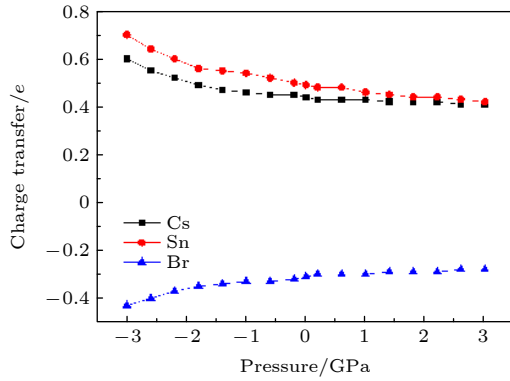


图6 Cs, Sn 和 Br 原子之间电荷的转移

Fig. 6. Charge transfer of the Cs, Sn and Br atoms.

3.3 光学性质

钙钛矿 CsSnBr_3 可以广泛地用于太阳能电池材料, 因此对它的光学性质的研究尤为重要. 固体的光学性质可通过介电函数 $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ 来描述. 介电函数包括带内和带间跃迁. 带内跃迁主要存在于金属中, 而带间跃迁主要存在于半导体中. 带间跃迁可以进一步分为直接跃迁和间接跃迁, 这里可以忽略间接跃迁, 因为它们只涉及声子散射而对介电函数的影响很小. 直接带间跃迁对介电函数虚部的贡献 $\varepsilon_2(\omega)$ 由 Kohn-Sham 粒子方程^[1]给出:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{Ve^2}{2\pi\hbar m^2 \omega^2} \int d^3k \sum_{nn'} |\langle kn | \mathbf{p} | kn' \rangle|^2 f(kn) \times [1 - f(kn')] \delta(E_{kn} - E_{kn'} - \hbar\omega), \quad (2)$$

其中 e 表示电子电荷, V 表示单位体积, $\mathbf{p}$ 是动量跃迁矩阵, $\hbar$ 是约化普朗克常数, kn 和 kn' 是价带和导带的波函数. 实部可以通过 Kramers-Kronig 关系^[34] 获得, 其中 M 代表主值积分:

$$\varepsilon_1 = 1 + \frac{2}{\pi} M \int_0^\infty \frac{\varepsilon_2(\omega') \omega'}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega. \quad (3)$$

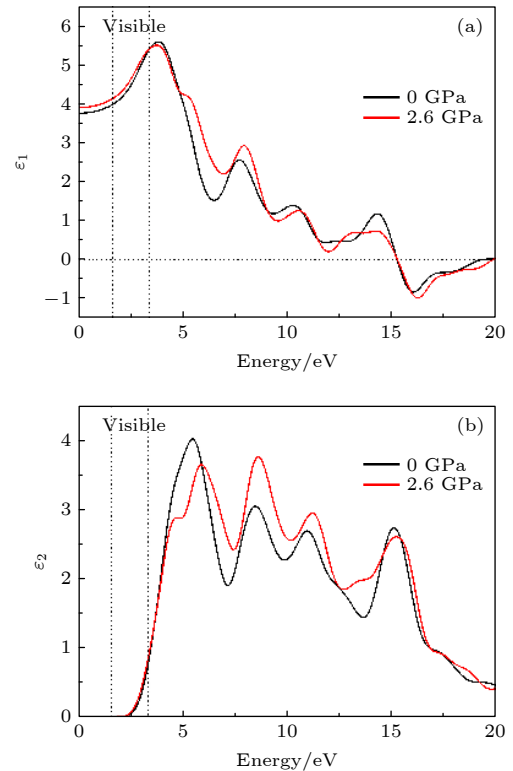
材料中电磁场的传播行为由介电常数的实部描述, 而材料中的光吸收则由虚部描述. 图7给出了能量范围为 0—20 eV, 压力为 0 和 2.6 GPa 时 CsSnBr_3 介电函数的实部和虚部, 可知两种情况的介电函数曲线非常相似. 通过图7(a)可知: 加压和未加压的静态介电常数 ε_1 分别为 3.9 和 3.8. ε_1 在 3.8 eV 附近达到峰值, 未加压的峰值为 5.6, 加压的峰值为 5.5; 往后虽有波峰出现, 但整体趋势是逐渐降低的. 值得注意的是在 15—19 eV 之间 ε_1 出现负值. 我们知道出现负值表示光不能传播到钙钛

矿材料中, 该材料呈现出金属反射特性.

图7(b)中, 0 和 2.6 GPa 压力下 ε_2 的阈值分别从 1.9 和 1.4 eV 附近开始, 这些阈值称为基本吸收边^[35], 与 CsSnBr_3 中 VBM 和 CBM 之间的电子的直接带间跃迁有关, 这与前面计算的能带值相符合. ε_2 在 6 eV 左右达到第 1 个峰值 (最大值), 在 8.0 eV 左右达到第 2 个峰值, 在 11.0 eV 左右达到第 3 个峰值, 在 15 eV 左右达到第 4 个峰值. 未施加压力和施加压力为 2.6 GPa 时 ε_2 对应的第 1 个峰值分别为 4.0 和 3.5, 第 2 个峰值分别为 3.0 和 3.6, 第 3 个峰值分别为 2.7 和 3.0, 第 4 个峰值分别为 2.7 和 2.6. 结合图5的态密度图可知, 第 1 个峰值主要是 Sn 原子和 Br 原子电子之间的跃迁所致, 第 2 个峰值主要是 Cs 原子和 Br 原子电子之间的跃迁所致, 第 3 和第 4 个峰值由 Cs, Sn 和 Br 深能级电子复杂的跃迁决定. 对比发现, 施压后具有更大的介电质.

材料的电导率公式为

$$\text{Re}(\sigma) = \frac{n_e q^2}{m(\omega^2 \tau^2 + 1)} \tau, \quad (4)$$

图7 在 0 和 2.6 GPa 压力下 CsSnBr_3 介电函数的 (a) 实部和 (b) 虚部Fig. 7. Dielectric function of CsSnBr_3 of (a) real and (b) imaginary under the pressure of 0 and 2.6 GPa.

$$\text{Im}(\sigma) = i \frac{n_e q^2}{m [\omega + 1/(\omega \tau^2)]}, \quad (5)$$

其中 (4) 式是电导率的实部, (5) 式是电导率的虚部, τ 表示时间常数, n_e 表示电荷密度. 图 8 是钙钛矿材料 CsSnBr₃ 电导率的实部和虚部图. 我们知道电导率实部对应着实际的能量耗散, 电子撞击到晶格后受到阻力, 把能量转移给晶格, 最终以焦耳热的形式耗散. 电导率的虚部对应着电场的能量向电子动能的转化, 导致电子在外加交变电场的作用下做简谐振动. 从图 8(a) 可以看出, 电导率的实部和介电函数的虚部是相似的. 阈值的大小和峰值出现的位置都与介电函数虚部相符合. 在 15.0 eV 时, 电导率的实部出现第 4 个峰值 (最大值), 分别是 5.0 (0 GPa) 和 4.8 (2.6 GPa). 施加压力后电导率实部的峰值稍微增大, 这说明能量的损失增大. 图 8(b) 显示施加压力后电导率虚部的第 1 个峰值在减小, 而后面的 3 个峰值都在增大, 这主要影响晶格的简谐振动.

图 9(a) 是吸收系数图, 可以明显地看出有 4 个

吸收峰, 出现的位置与介电函数的虚部和电导率的实部相符合. 可见介电函数、电导率和吸收系数有着密不可分的联系. 吸收系数可用介电函数的实部和虚部表示为^[36]

$$I(\omega) = 2\omega \left\{ \frac{[\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)]^{1/2} - \varepsilon_1(\omega)}{2} \right\}^{1/2}. \quad (6)$$

从图 9(a) 可以看出, 加压后在可见光范围内的吸光效果几乎相同, 而在紫外区域加压的吸光效果更好. 我们发现加压后的吸收光有红移现象, 说明吸收能量减小, 这与前面提到的加压力后带隙减小是符合的. 钙钛矿材料 CsSnBr₃ 在靠近主峰的宽能量范围内具有很强的吸收性, 因此它们适用于用作太阳能电池的吸收层.

材料的复折射公式为

$$N = n + ik, \quad (7)$$

复折射率的实部与虚部和介电函数满足如下关系:

$$n^2 - k^2 = \varepsilon_1, \quad (8)$$

$$2nk = \varepsilon_2. \quad (9)$$

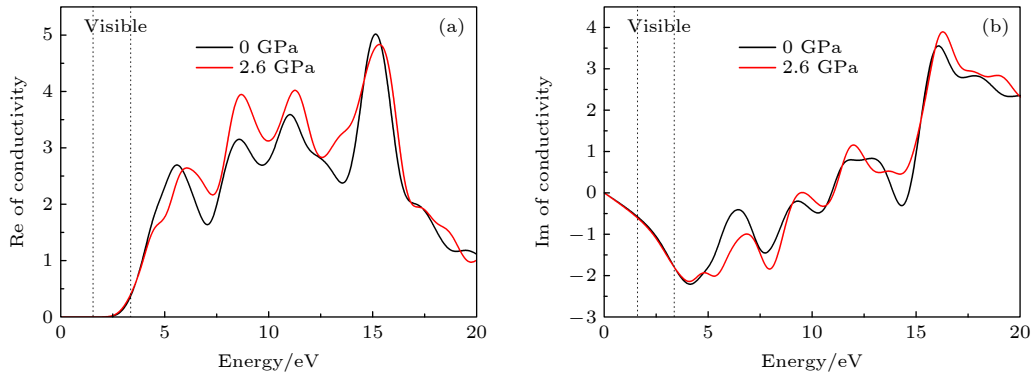


图 8 在 0 和 2.6 GPa 压力下 CsSnBr₃ 电导率的 (a) 实部和 (b) 虚部

Fig. 8. Conductivity of CsSnBr₃ of (a) real and (b) imaginary under the pressure of 0 and 2.6 GPa.

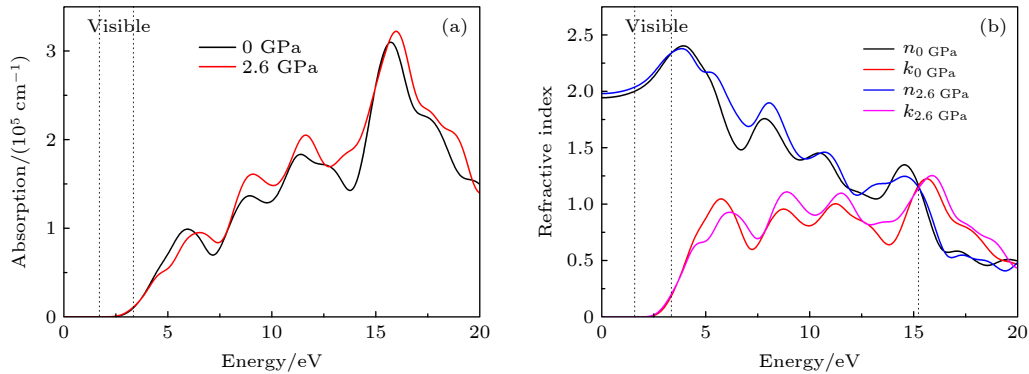


图 9 (a) CsSnBr₃ 在 0 和 2.6 GPa 压力下的吸收系数; (b) CsSnBr₃ 在 0 和 2.6 GPa 压下的折射率 n 和消光系数 k

Fig. 9. (a) Absorption of CsSnBr₃ under the pressure of 0 and 2.6 GPa; (b) refractive index n and extinction coefficient k of CsSnBr₃ under the pressure of 0 and 2.6 GPa.

图 9(b) 为 CsSnBr₃ 在 0 和 2.6 GPa 下的复折射率. 从图 9(b) 可以看出, 零频时, 0 和 2.6 GPa 对应的折射率分别是 1.8 和 1.9. 在 4.0 eV 时, 折射率达到最大值, 都是 2.4. 而在高频的紫外区域, 折射率降低得比较快. 通过对比图 7(b), 可以发现消光系数曲线与介电函数的虚部曲线非常相似, 他们具有相同的阈值, 并且加压后消光系数整体上是增大的. 从图 9(b) 还可以看出, 在 15—19 eV 区域内, 有 $n < k$, 则 $\varepsilon_1 < 0$. 此区域表示该材料具有金属反射特性, 光不能在该材料中传播. 对比发现加压后金属反射区稍微减小, 这与图 7(a) 相符合.

3.4 载流子迁移的性质

为了研究吸收光子后光生载流子的行为, 计算了两种情况下 CsSnBr₃ 的有效质量和激子的结合能. 有效质量的计算满足如下公式:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_n(\mathbf{k})}{\partial k^2}. \quad (10)$$

选取图 4(b) 中导带底和价带顶的能带曲线, 并利用 (10) 式和 origin 作图软件, 得到了带隙最低点 (R 点) 的电子和空穴的有效质量, 并将计算结果汇于表 2 中. 计算了 R 沿着 3 个方向的有效质量, 计算结果表明空穴的有效质量明显小于电子的有效质量, 载流子在 $R \rightarrow G$ 方向的有效质量最小, 这和能带图的变化趋势是符合的. 为了计算载流子的结合能, 还计算了 3 个方向的平均有效质量. 通过加压前后的对比发现, 加压后有效质量都减小了, 这将提高载流子的迁移率, 有助于提高太阳能电池的光电转换效率.

激子结合能是在弱 Mott-Wannier 模型中使用以下关系式计算的^[37]:

$$E_b = \frac{m_e m_h R_y}{m_0(m_e + m_h)\varepsilon_s^2}, \quad (11)$$

其中 ε_s 为静态介电常数 (前面已得到), m_e 和 m_h 是 3 个方向的平均有效质量, $R_y = 13.6057$ eV 为里德伯常数. 结合能 E_b 对于钙钛矿和其他半导体的意义是双重的. 首先, 当 E_b 与室温下的热能 ($k_B T = 26$ meV) 相当或更小时, 初始光生激子会自发地分离为自由载流子. Manser 等^[38] 和 Galkowski 等^[39] 认为在一个太阳光的照射下, 对于 $E_b = 50$ meV 的半导体, 98% 的光生激子会成为自由载流子. 其次, 弱束缚激子重塑了直接带隙的吸收边, 使得吸收从一个缓慢上升的 $(\hbar\nu - E_g)^{1/2}$ 函数到一个突发性增长的指数函数^[40]. 从表 2 可以看出, 未施加压力时激子结合能是为 58 meV, 施加压力后激子结合能为 42 meV. 而 Li 等^[41] 实验中测出 CsSnBr₃ 的结合能为 23 meV, 理论计算得到的结合能为 37 meV, 本文的计算结果与其非常接近. 加压后激子的结合能降低, 并且低于 50 meV, 意味着更容易产生光生载流子, 有助于提高光电转换效率.

3.5 弹性性质

由群论知识可知, 对于稳定的面心立方晶系, 它们的弹性常数必须满足 Born-Huang 稳定标准判据^[42]:

$$\begin{aligned} C_{11} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad C_{11} - C_{12} > 0, \\ C_{11} + 2C_{12} > 0. \end{aligned} \quad (12)$$

将表 3 中的弹性常数代入 (13) 式的判据条件计算, 可知无论是施加 0 GPa 还是 2.6 GPa 的静水压力, 都满足稳定性条件, 这表明 CsSnBr₃ 的晶体结构是稳定的.

表 2 在 0 和 2.6 GPa 压力下 CsSnBr₃ 的有效质量和激子结合能 (质量的单位是自由电子的质量 m_0)

Table 2. Effective masses and exciton binding energy calculated for CsSnBr₃ under the pressure of 0 and 2.6 GPa. Masses are given in units of the free electron mass m_0 .

Pressure/GPa	$m_e (R \rightarrow X)$	$m_e (R \rightarrow M)$	$m_e (R \rightarrow G)$	$\bar{m}_e$	$m_h (R \rightarrow X)$	$m_h (R \rightarrow M)$	$m_h (R \rightarrow G)$	$\bar{m}_h$	ε_s	E_b /meV
0	0.523	0.524	0.184	0.410	0.072	0.075	0.072	0.073	3.8	58
2.6	0.418	0.418	0.143	0.326	0.052	0.063	0.051	0.055	3.9	42

表 3 在 0 和 2.6 GPa 压力下 CsSnBr₃ 的弹性常数、体积模量 (B)、剪切模量 (G) 和弹性各向异性 (A)

Table 3. Calculated elastic constant, bulk modulus (B), shear modulus (G) and elastic anisotropy (A) of CsSnBr₃ under the pressure of 0 and 2.6 GPa.

Pressure/GPa	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	G	B/G	A
0	37.40	6.32	5.21	16.68	8.22	2.03	0.34
2.6	67.36	11.56	5.20	30.17	10.99	2.73	0.19

用 Goldschmidt 方程给出了 ABX_3 的稳定性容忍因子^[43]:

$$T = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)}. \quad (13)$$

对于无机的 ABX_3 卤化物, Li 等^[44] 研究表明, 稳定的钙钛矿需满足 $0.81 < t < 1.11$. 通过表 4 中计算结果可知 CsSnBr_3 晶体结构是稳定的, 这与上面计算的结果一致.

表 4 CsSnBr_3 的各元素的离子半径
Table 4. Ionic radius of CsSnBr_3 .

	Cs^+	Sn^{2+}	Br^-	T
R/nm	0.167	0.112	0.196	0.83

图 10 所示是 CsSnBr_3 在压力为 0 和 2.6 GPa 时的声子谱, 可以发现都没有出现虚频, 这进一步说明 CsSnBr_3 晶体结构是稳定的.

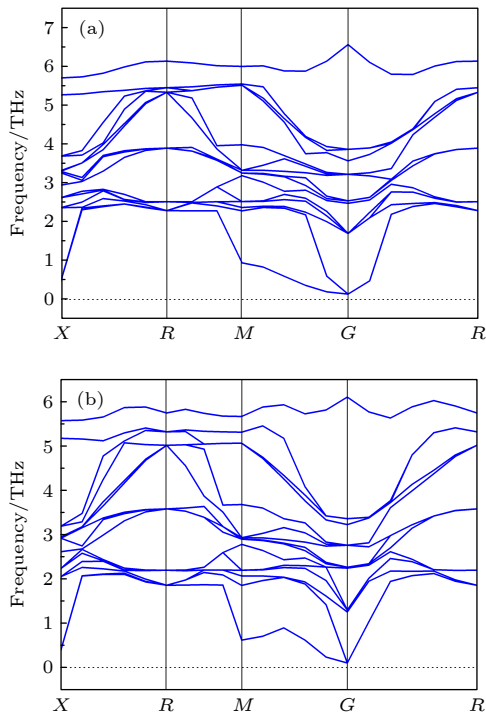


图 10 CsSnBr_3 在 (a) 0 GPa 和 (b) 2.6 GPa 压力下的声子谱

Fig. 10. Phonon spectrum of CsSnBr_3 under the pressure of (a) 0 GPa and (b) 2.6 GPa.

体积模量是确定晶体强度或硬度的量度, 并且反映晶体的抗脆性强度, 所以体积模量越大, 晶体具有的强度就越大. 从表 3 可知, 无静水压力时, 钙钛矿 CsSnBr_3 的体积模量为 16.68 GPa, 静水压力为 2.6 GPa 时, CsSnBr_3 的体积模量为 30.17 GPa.

为了了解晶体的强度, 可以将该值与玻璃的体积模量 (35—50 GPa) 和金刚石的体积模量 (443 GPa) 进行比较, 表明两种情况下钙钛矿 CsSnBr_3 都是一种软性材料. 我们发现施加 2.6 GPa 的静水压力后, 体积模量变大. 这是因为施加压力导致材料的密度增大, 硬度增强. 剪切模量是表征材料抵抗切应变的能力. 从表 3 可知, 施加压力后, 剪切模量也在增大, 表明其横向抵抗应变的能力增强. 基于弹性系数, Pugh^[45] 提出了一种判断材料延展性或脆性的标准: 当材料的 $B/G > 1.75$ 时表现为延展性, 否则表现为脆性. 从表 3 可知, 0 和 2.6 GPa 时对应的比值分别是 2.03 和 2.73, 均大于 1.75, 所以说该化合物具有柔软和延展的性能.

为了判断材料的各向异性, Ranganathan 和 Ostoja-Starzewski^[46] 介绍了材料各向异性的判断标准:

$$A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12}), \quad (14)$$

其中 A 为弹性各向异性因子. 如果 $A = 1$, 材料为各向同性, 否则材料为各向异性. 从表 3 可以看出, 静水压力为 0 GPa 时, $A = 0.34$; 静水压力为 2.6 GPa 时, $A = 0.19$. 所以两种压力下的钙钛矿材料 CsSnBr_3 均为各向异性.

3.6 热力学性质

热力学特性研究的是材料在不同温度下的一些物理性质, 这对研究材料受温度的影响非常重要. 本文通过计算声子的特性来得到德拜温度、热容量、熵、焓和自由能等热力学性质随温度的变化特性. 值得注意的是, 所有的热力学温度的变化范围选择 0—1000 K. 图 11(a) 所示是 0 和 2.6 GPa 压力下的德拜温度随热力学温度的变化情况. 德拜温度公式为

$$\theta_D = \hbar v_m/k, \quad (15)$$

式中 $\hbar$ 为普朗克常数, k 为玻耳兹曼常数, v_m 为在某一温度下固体中原子弹簧振动的最大频率. 我们发现随着热力学温度的增加, 未加压的德拜温度是一直增加的, 而压力为 2.6 GPa 时的德拜温度很快就达到了稳定之值 (140 K), 德拜温度不变说明晶体的热振动频率达到最大, 不随温度发生变化.

图 11(b) 所示是热容量随热力学温度的变化. 热容量和德拜温度以及热力学温度满足以下关系:

$$C_V = \frac{12\pi^4}{5} R_y \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3. \quad (16)$$

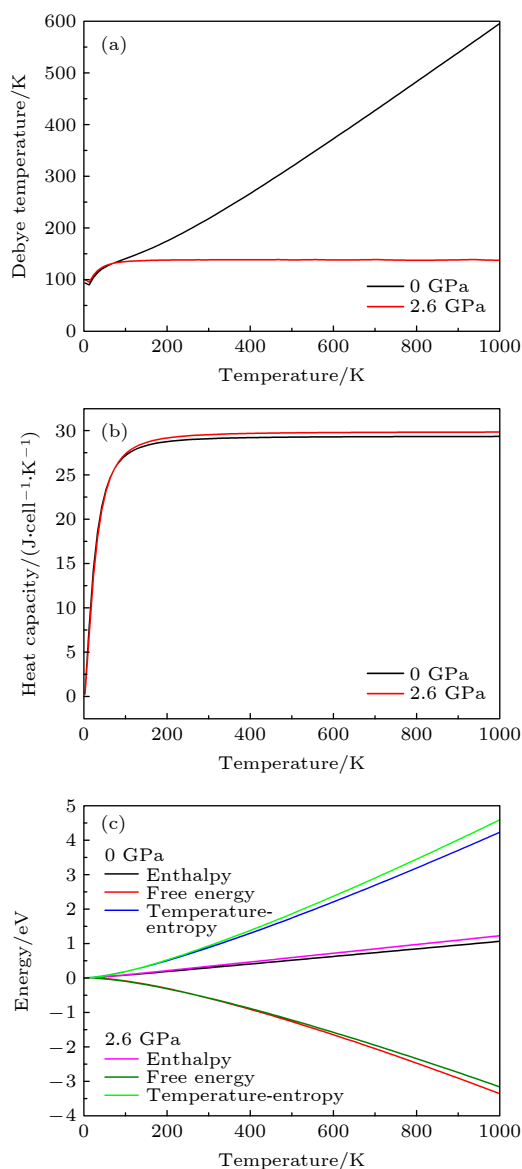


图 11 在 0 和 2.6 GPa 压力下 CsSnBr₃ 的热力学性质 (a) 德拜温度; (b) 热容量; (c) 焓、温度-熵和吉布斯自由能

Fig. 11. Thermodynamic properties of CsSnBr₃ of (a) Debye temperature, (b) heat capacity and (c) enthalpy, temperature-entropy and free energy under the pressure of 0 and 2.6 GPa.

从图 11(b) 可以看出两种压力下的热容量都随温度升高而增大, 最终趋于稳定. 0 和 2.6 GPa 对应的最大热容量分别是 29.3 和 29.8 J/(cell·K), 2.6 GPa 的热容量稍高. 结合 (16) 式和图 11(a) 可知, 相同温度下 2.6 GPa 的德拜温度低, 所以热容量高, 这与图 11(b) 得到的结果相符合. 最终他们的热容量趋于一恒定的值 ($C_V = 3R$), 与温度无关, 满足杜隆-珀替定律.

图 11(c) 所示是两种情况下吉布斯自由能、焓、熵随温度的变化. 吉布斯自由能、焓、熵之间满

足以下关系:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (17)$$

由图 11(c) 可知施压后焓、熵和吉布斯自由能都发生了相应的变化. 我们知道随着温度升高, 粒子的热运动和晶格振动会增强, 因此混乱的程度增加, 导致熵增加, 同时焓也会增加. 从图 11(c) 可以看出, 焓和熵随温度增大而增加, 符合热力学规律. 还发现加压后 CsSnBr₃ 的焓和熵的增加幅度都大于未加压时的增加幅度. 同时随着温度的增大, 焓的增加幅度小于 TS 的增加幅度, 导致自由能随温度升高而降低, 这与 (17) 式是符合的. 随着温度的升高, 没有加压的吉布斯自由能降低得更快.

4 结 论

本文对 CsSnBr₃ 施加了 -3—3 GPa (间隔为 0.4 GPa) 的静水压力, 发现其几何结构、电子结构和弹性性质等都发生了明显的变化. 当施加压力为 2.6 GPa 时, CsSnBr₃ 的光学带隙值由 1.93 eV 降为 1.34 eV, 达到最理想的带隙值. 重点对比研究了压力为 0 和 2.6 GPa 时 CsSnBr₃ 的性质, 结论如下:

1) 施加压力后 Sn—Br 键长变短, 使得原子之间的耦合增强, 局域性降低, 导致带隙值减小.

2) 施加压力后介电值、电导率、吸收系数和复折射率都要高于未施加压力时的值. 介电函数的虚部、电导率的实部、吸收系数和消光系数都同时出现了 4 个波峰, 出现波峰的位置一致, 这与理论公式相符合.

3) 施加压力后有效质量和激子结合能都减小, 说明加压后更容易产生光生载流子, 提高了载流子的迁移率, 有助于提高光电转换效率.

4) 根据 Born-Huang 稳定标准判据, 通过容差因子 T 和声子谱有无虚频的多重计算, 发现加压和未加压的 CsSnBr₃ 都是稳定的. 通过体积模量的计算, 发现加压和未加压下的 CsSnBr₃ 都是软性材料, 具有良好的延展性, 具有各向异性.

5) 加压后 CsSnBr₃ 的德拜温度和热容量很快趋于稳定, 与温度无关; 而焓和熵则随着温度升高而增加, 增加的幅度大于未加压情况; 吉布斯自由能都呈现出降低的趋势, 未加压时降低得稍快.

参考文献

- [1] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [2] Kim H S, Lee C R, Im J H, Lee K B, Moehl T, Marchioro A, Moon S J, Humphry-Baker R, Yum J H, Moser J E, Gratzel M, Park N G 2012 *Sci. Rep.* **2** 591
- [3] Lee M M, Teuscher J, Miyasaka T, Murakami T N, Snaith H J 2012 *Science* **338** 643
- [4] Snaith H J 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 3623
- [5] Katan C, Mercier N, Even J 2019 *Chem. Rev.* **119** 3140
- [6] Tan Z K, Moghaddam R S, Lai M L, Docampo P, Higler R, Deschler F, Price M, Sadhanala A, Pazos L M, Credgington D, Hanusch F, Bein T, Snaith H J, Friend R H 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 687
- [7] Jeon N J, Na H, Jung E H, Yang T Y, Lee Y G, Kim G, Shin H W, Seok S I, Lee J, Seo J 2018 *Nat. Energy* **3** 682
- [8] Ehli C, Oelsner C, Guldi D M, Mateo-Alonso A, Prato M, Schmidt C, Backes C, Hauke F, Hirsch A 2009 *Nat. Chem.* **1** 243
- [9] Piao Y M, Meany B, Powell L R, Valley N, Kwon H, Schatz G C, Wang Y H 2013 *Nat. Chem.* **5** 840
- [10] Williams S T, Rajagopal A, Chueh C C, Jen A K Y 2016 *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 811
- [11] Boix P P, Agarwala S, Koh T M, Mathews N, Mhaisalkar S G 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 898
- [12] Saliba M, Matsui T, Domanski K, Seo J Y, Ummadisingu A, Zakeeruddin S M, Correa-Baena J P, Tress W R, Abate A, Hagfeldt A, Gratzel M 2016 *Science* **354** 206
- [13] Kieslich G, Sun S J, Cheetham A K 2014 *Chem. Sci.* **5** 4712
- [14] Sutton R J, Filip M R, Haghighirad A A, Sakai N, Wenger B, Giustino F, Snaith H J 2018 *ACS Energy Lett.* **3** 1787
- [15] Wang K, Jin Z W, Liang L, Bian H, Bai D L, Wang H R, Zhang J R, Wang Q, Liu S Z 2018 *Nat. Commun.* **9** 1
- [16] Sanehira E M, Marshall A R, Christians J A, Harvey S P, Ciesielski P N, Wheeler L M, Schulz P, Lin L Y, Beard M C, Luther J M 2017 *Sci. Adv.* **3** eaao4204
- [17] Perdew J P, Ruzsinszky A 2018 *Eur. Phys. J. B* **91** 6
- [18] Cheng X R, Kuang X Y, Cheng H, Tian H, Yang S M, Yu M, Dou X L, Mao A J 2020 *RSC Adv.* **10** 12432
- [19] Peedikakkandy L, Bhargava P 2016 *RSC Adv.* **6** 19857
- [20] Ou T J, Yan J J, Xiao C H, Shen W S, Liu C L, Liu X Z, Han Y H, Ma Y Z, Gao C X 2016 *Nanoscale* **8** 11426
- [21] Jaffe A, Lin Y, Umeyama D, Beavers C, Voss J, Mao W, Karunadasa H 2017 *ACS Energy Lett.* **2** 1549
- [22] Schwarz U, Wagner F, Syassen K, Hillebrecht H 1996 *Phys. Rev. B* **53** 19
- [23] Gupta N, Thiele G, Seo D K, Whangbo M H, Hillebrecht H 1998 *Inorg. Chem.* **37** 407
- [24] Jing H J, Sa R J, Xu G 2019 *Chem. Phys. Lett.* **732** 136642
- [25] Coduri M, Strobel T A, Szafranski M, Katrusiak A, Mahata A, Cova F, Bonomi S, Mosconi E, De Angelis F, Malavasi L 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 7398
- [26] Yalameha S, Saeidi P, Nourbakhsh Z, Vaez A, Ramazani A 2020 *J. Appl. Phys.* **127** 085102
- [27] Blöchl P E, Jepsen O, Andersen O K 1994 *Phys. Rev. B* **49** 16223
- [28] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev. A* **140** A1133
- [29] 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
- [30] Shockley W, Queisser H J 1961 *J. Appl. Phys.* **32** 510
- [31] Lang L, Yang J H, Liu H R, Xiang H J, Gong X G 2014 *Phys. Lett. A* **378** 290
- [32] Qian J Y, Xu B, Tian W J 2016 *Org. Electron.* **37** 61
- [33] Jung M C, Raga S R, Qi Y B 2016 *RSC Adv.* **6** 2819
- [34] Gajdoš M, Hummer K, Kresse G, Furthmüller J, Bechstedt F 2006 *Phys. Rev. B* **73** 045112
- [35] Sahin S, Ciftci Y O, Colakoglu K, Korozlu N 2012 *J. Alloys Compd.* **529** 1
- [36] Saha S, Sinha T P, Mookerjee A 2000 *Phys. Rev. B* **62** 13
- [37] Rodina A V, Dietrich M, Göldner A, Eckey L, Meyer B K 2001 *Phys. Rev. B* **64** 115204
- [38] Manser J S, Christians J A, Kamat P V 2016 *Chem. Rev.* **116** 12956
- [39] Galkowski K, Mitioğlu A, Miyata A, Plochocka P, Portugall O, Eperon G E, Wang J T W, Stergiopoulos T, Stranks S D, Snaith H J, Nicholas R J 2016 *Energy Environ. Sci.* **9** 962
- [40] De Wolf S, Holovsky J, Moon S J, Loper P, Niesen B, Ledinsky M, Haug F J, Yum J H, Ballif C 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 1035
- [41] Li B, Long R, Xia Y, Mi Q 2018 *Angew. Chem.* **57** 13154
- [42] Born M 1955 *Am. J. Phys.* **23** 474
- [43] Goldschmidt V M 1926 *Naturwissenschaften* **14** 477
- [44] Li C H, Lu X G, Ding W Z, Feng L M, Gao Y H, Guo Z G 2008 *Acta. Crystallogr., Sect. B* **64** 702
- [45] Pugh S F 1954 *Philos. Mag.* **45** 823
- [46] Ranganathan S I, Ostoja-Starzewski M 2008 *J. Mech. Phys. Solids* **56** 2773

First-principles study of photoelectric properties of CsSnBr₃ under hydrostatic pressure*

Gao Li-Ke¹⁾ Zhao Xian-Hao²⁾ Diao Xin-Feng³⁾Tang Tian-Yu²⁾ Tang Yan-Lin^{2)†}¹⁾ (*College of Big Data and Information Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China*)²⁾ (*College of Physics, Guizhou University, Guiyang 550025, China*)³⁾ (*School of Physics and Electronic Sciences, Guizhou Normal College, Guiyang 550018, China*)

(Received 1 March 2021; revised manuscript received 16 March 2021)

Abstract

As an important perovskite solar cell (PSC) material, CsSnBr₃ has been widely studied. Based on the density functional theory (DFT), the photoelectric properties of CsSnBr₃ are studied by using the first-principles at different hydrostatic pressures. It is found that CsSnBr₃ has an optimal optical band gap value of 1.34 eV under a pressure of 2.6 GPa, so only the photoelectric properties of CsSnBr₃ under the hydrostatic pressure of 0 GPa and 2.6 GPa are studied, respectively. When the pressure is 2.6 GPa, CsSnBr₃ has larger values of dielectric, conductivity, absorption coefficient and refractive index, the red-shifted absorption spectrum, and relatively small effective mass of electron and hole and exciton binding energy, indicating that CsSnBr₃ is an efficient light absorbing material. According to the triple calculations of Born-Huang stability standard criterion, the tolerance factor T and phonon spectrum with or without virtual frequency, it is found that CsSnBr₃ is stable under the pressure of 0 GPa and 2.6 GPa. According to the elastic modulus value of CsSnBr₃ before and after pressure, it can be seen that the CsSnBr₃ is soft, with good ductility and anisotropy. The Debye temperature and heat capacity of CsSnBr₃, soon after it has been pressured, tend to be stable and are independent of temperature. The enthalpy and entropy increase with temperature increasing, and the increased amplitude is larger than those of the unpressured CsSnBr₃. Gibbs free energy shows a decreasing trend, and the decrease is slightly faster when unpressured. This study shows that CsSnBr₃ is a good photoelectric material after having been pressured hydrostatically, which is suitable for perovskite solar cells.

Keywords: density functional theory, CsSnBr₃ perovskite, hydrostatic pressure, photoelectric properties

PACS: 88.40.H-, 88.40.jr, 73.50.Pz

DOI: 10.7498/aps.70.20210397

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11164004, 61835003), the Photonic Science and Technology Innovation Team of Guizhou Province (Qianke Joint Talents Team), China (Grant No. [2015]4017), and the Industrial Research Project of Guizhou Province, China (Grant No. GY[2012]3060).

† Corresponding author. E-mail: tylgzu@163.com