

氧氯化铋/铯铅氯范德瓦耳斯异质结环境稳定性与光电性质的第一性原理研究*

姚熠舟¹⁾ 曹丹^{1)†} 颜洁¹⁾ 刘雪吟¹⁾ 王建峰¹⁾ 姜舟婷¹⁾ 舒海波²⁾

1) (中国计量大学理学院, 杭州 310018)

2) (中国计量大学光学与电子科技学院, 杭州 310018)

(2022年3月25日收到; 2022年5月4日收到修改稿)

以铯铅氯为代表的全无机金属卤化物钙钛矿因为优异的光电性质与缺陷容忍度成为发展高性能光伏和光电子器件的重要候选材料. 然而, 较差的结构稳定性成为限制其商业化应用的瓶颈问题. 本文提出范德瓦耳斯集成薄层的氧氯化铋 (BiOCl) 在铯铅氯钙钛矿 (CsPbCl₃) 表面形成范德瓦耳斯异质结, 结合第一性原理计算与从头算分子动力学模拟系统研究了 BiOCl/CsPbCl₃ 范德瓦耳斯异质结的环境稳定性以及界面效应对其光电性质的影响. 计算结果表明, 范德瓦耳斯集成 BiOCl 在 CsPbCl₃ 的表面能够极大地改善其环境稳定性, 这源于高稳定的 BiOCl 层隔绝了水和氧分子与钙钛矿晶格的反应. 并且, 两种不同终端的 BiOCl/CsPbCl₃ 范德瓦耳斯异质结显示 II 型的能带结构, 这有助于促进载流子分离; 但是, CsCl 终端的异质结表现出比 PbCl₂ 终端异质结更大的能带带阶, 导致 CsCl 终端的异质结具有更高的开路电压和更低的暗电流. 由于 BiOCl 和 CsPbCl₃ 不同的禁带宽度使得异质结在可见到紫外光区域都显示出较高的光学吸收系数. 本工作为提高 CsPbCl₃ 钙钛矿材料的结构稳定性以及在高性能光电器件的应用提供了一个新的思路和理论基础.

关键词: 全无机卤化物钙钛矿, 稳定性, 范德瓦耳斯异质结, 光电性质, 第一性原理

PACS: 79.60.Jv, 71.20.Nr, 73.22.-f, 31.15.es

DOI: 10.7498/aps.71.20220544

1 引言

有机无机卤化物钙钛矿由于具有优异的光电特性, 包括可调带隙、高载流子迁移率、大吸收系数^[1], 在光电器件领域有着广泛且光明的应用前景. 如 Jeong 等^[2] 通过在钙钛矿前驱体溶液中引入 2% 甲酸甲胺的溶液处理制备的 α -FAPbI₃ 钙钛矿太阳能电池器件, 光电转化效率 (PCE) 达到了 25.6%. 基于有机无机钙钛矿的光电探测器具有较高的外部量子效率 (高达 10⁵) 和载流子迁移率 (2.5—1000 cm²·V⁻¹·s⁻¹) 等优异特性^[3,4]. 但是其结构中的有机阳离子具有吸水性及挥发性, 导致结构很不稳

定^[5]; 同时, 有机无机钙钛矿还存在光响应缓慢以及电滞后问题^[6]. 以往的研究表明, 用无机铯 (Cs) 阳离子取代有机阳离子形成铯卤化铅 (CsPbX₃) 可以有效提高稳定性^[7-10], 同时 CsPbX₃ 还具有直接带隙、可见光区域高光吸收能力和高发光效率等优异的特性^[11], 这使得其有望应用于光电探测器、太阳能电池等光电器件领域. 然而, 尽管相对有机无机钙钛矿来说, CsPbX₃ 钙钛矿的稳定性已经有了提升, 但仍不足以支持器件的长时间运行.

以往的研究表明, 通过降维并在表面钝化有机疏水配体的方法被证明可以很好地提高钙钛矿的稳定性^[12,13], 但是降维后带来的尺寸效应以及势阱效应会极大地降低材料的光吸收性能以及载流子

* 浙江省自然科学基金 (批准号: LY22A040002, LY19A040006) 和国家自然科学基金 (批准号: 61775201, 21873087) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: caodan@cjl.u.edu.cn

运输性能^[14]. 而另一种通过界面工程在钙钛矿表面选择合适的材料构建异质结 (HIT) 的方法, 不仅可以有效提高钙钛矿稳定性与光电性能^[15–19], 同时不存在尺寸效应等对材料性质的影响. 如 He 等^[20] 基于 DFT 计算方法, 发现通过构建 II 型带阶类型的 CsPbI₃/MS₂ ($M = W, Mo$) 范德瓦耳斯异质结, 不仅有效提高材料的稳定性, 同时还促进了材料电荷分离并提高了其光吸收能力; 此外, Liu 等^[21] 基于低温溶液燃烧实验方法成功制备了 NiO 空穴传输层, 与钙钛矿材料形成异质结, 成功将 MA_{1-y}FA_yPbI_{3-x}Cl_x 钙钛矿太阳能电池的 PCE 提升至 20%. 发现选择一种合适的二维材料与 CsPbX₃ 构建异质结是提高其稳定性与光电性质的有效方法.

BiOCl 作为一种优异的光催化剂, 由于具有 [Bi₂O₂]²⁺层和双 Cl 层交织构成的独特二维结构受到了广泛关注^[22–26]. 其二维结构中 [Bi₂O₂]²⁺层和双 Cl 层之间的静电场可以有效促进载流子的分离^[27], 与此同时其间接带隙还会抑制电子与空穴复合, 这对提高钙钛矿材料载流子运输性质有很好的帮助. 因此, 将 BiOCl 与金属卤化物钙钛矿材料复合形成异质结, 将具备如下几方面的优点: 1) BiOCl 材料具有良好的结构稳定性, 当其与金属卤化物钙钛矿复合时, 表层的 BiOCl 可以隔绝水氧与钙钛矿材料的接触, 从而提高了钙钛矿材料的稳定性. 2) BiOCl 与金属卤化物钙钛矿材料的带隙并不相同, 因此形成异质结有利于拓宽其光学吸收的范围; 其次, 所形成异质结的带隙通常小于独立的 BiOCl 与钙钛矿材料的带隙, 因此有利于扩充其在长波范围内的光学吸收. 3) 形成异质结可以促进光生载流子分离.

本文以二维 BiOCl 与 CsPbCl₃ 钙钛矿材料所形成的范德瓦耳斯异质结为研究对象, 结合第一性原理计算与从头算分子动力学 (AIMD) 模拟对 BiOCl/CsPbCl₃ 异质结的环境稳定性、电子性质和光学性质开展了系统的研究. 首先, 通过 AIMD 模拟揭示了 BiOCl 与 CsPbCl₃ 所形成的异质界面在提升 CsPbCl₃ 钙钛矿层环境稳定性的作用; 然后, 通过研究 BiOCl/CsPbCl₃ 异质结的能带结构、载流子有效质量、带边态电荷密度分布和光学吸收谱等分析了界面效应对 BiOCl/CsPbCl₃ 异质结光电性质的影响. 由于目前尚无关于 BiOCl/CsPbCl₃ 范德瓦耳斯异质结的研究报道, 因此本文的发现将对通过构筑钙钛矿异质结提高全无机钙钛矿材料

稳定性以及光电性质的研究提供理论基础和新的思路.

2 计算方法与模型

2.1 计算方法

本文所有基态性质的计算都是基于密度泛函理论的第一性原理计算软件包 VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package)^[28,29] 进行, 使用投影缀加平面波 (PAW) 方法描述电子-离子相互作用^[30], 利用广义梯度近似下的 Perdew-Burke-Ernzerh (GGA-PBE) 泛函作为交换相关函数^[31]. 众所周知, PBE 泛函计算会低估半导体的带隙, 因此在预测材料的光电性质时将采用 Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) 杂化泛函 (HSE06)^[32], HSE06 计算时 AEXX 参数设置为 0.5. 平面波扩展采用 450 eV 的截断能. K 点网格采用 Monkhorst-Pack 方案采样, CsPbCl₃ 块体的 k 点网格选取 $8 \times 8 \times 8$, 二维结构为 $8 \times 8 \times 1$; BiOCl 块体结构的 k 点网格为 $10 \times 10 \times 6$, 二维 (2D) 结构的 k 点网格为 $8 \times 8 \times 1$. 2D CsPbCl₃, 2D BiOCl 结构以及异质结沿 z 轴 (或面外) 方向的真空层厚度均设置为 20 Å, 来避免相邻块层之间的相互作用. 所有几何结构都进行了全优化, 直到作用在每个原子上的能量和力分别小于 10^{-4} eV 和 10^{-2} eV/Å. 计算中还考虑了自旋轨道耦合 (SOC) 对电子结构的影响.

为了评估金属卤化物钙钛矿 (MHP) 在水氧环境下的热力学稳定性, 本文使用了层厚为 2 层的 2L-CsPbCl₃ (001) 并在其表面覆盖了一层具有 9 个 O₂ 和 9 个 H₂O 分子的分子层, 随后进行了从头分子动力学 (AIMD) 模拟作为范例; 为了评估异质结在水氧环境下的热力学稳定性, 本文对 CsCl 终端的异质结进行了 AIMD 模拟作为范例. 在 AIMD 模拟中, 2L-CsPbCl₃ 扩展后的超胞模型晶格大小为 ($a = b = 17.15$ Å, $c = 20$ Å), 共包含 153 个原子; 异质结扩展后的超胞模型晶格大小为 ($a = b = 11.46$ Å, $c = 47.92$ Å), 原子数目为 214. AIMD 模拟是在规范集成 (NVT) 中使用 Nosé 算法在 300 K 温度下进行的, 且每个 AIMD 计算的运行时间持续超过 6 ps, 时间步长为 1 fs. 由于 AIMD 模拟的耗时性, 在进行 AIMD 模拟时平面波截断能设置为 360 eV, 并使用 $2 \times 2 \times 1$ 的 k 点网格进行布里渊区积分.

为了对材料的光电性质进行分析, 本文计算了材料的电子与空穴有效质量以及光吸收系数. 其中电子和空穴有效质量 (m_e^* 和 m_h^*) 分别根据材料能带的导带底 (CBM) 和价带顶 (VBM) 的曲率, 并使用以下公式进行计算:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E(k)}{dk^2}, \quad (1)$$

其中 $E(k)$ 是波矢量 k 处的载波能量, \hbar 是普朗克常数. 对于光吸收系数的计算, 首先通过计算复介电函数 $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2(\omega)$ 获得材料的光吸收光谱, 其中虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 与给定 ω 处的吸收有关, 实部 $\varepsilon_1(\omega)$ 可以通过 Kramers-Kronig 关系由 $\varepsilon_2(\omega)$ 确定. 最后, 可以通过以下公式计算得到光吸收系数^[33]:

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega}{c\hbar} \left[\frac{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{\frac{1}{2}} - \varepsilon_1}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

其中 c 为真空环境下的光速, ω 为能量单元.

2.2 计算模型

首先, 本文选取优化后的立方相 CsPbCl_3 ($a = b = c = 5.71 \text{ \AA}$) 沿 (001) 方向创建了 CsCl 和 PbCl_2 两种终端且钙钛矿层厚为 4 层 (4L) 的钙钛矿结构以模拟体相 CsPbCl_3 ; 以及将优化后的 BiOCl ($a = b = 3.92 \text{ \AA}$, $c = 7.59 \text{ \AA}$) 沿 (001) 方向创建二维单层 BiOCl 结构, 三种结构如图 1(a)–(c) 所示. 对两种结构分别进行优化后, 基于晶格匹配的前提, 本文分别选取了 1×1 的 4L 钙钛矿结构 ($a = b = 5.71 \text{ \AA}$) 与 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 的 1L- BiOCl 结构 ($a = b = 5.54 \text{ \AA}$) 来构建异质结, 示意图如图 1 所示. 由晶格失配率公式计算可得, 构成异质结的晶格失配率 $\delta = 3.02\% < 4\%$, 符合构成异质结的条件. 晶格失配率公式如下所示:

$$\delta = \frac{2|a-b|}{a+b}. \quad (3)$$

随后, 基于 4L- CsPbCl_3 和 1L- BiOCl 之间不同原子对准方式, 本文构建了包括 CsPbCl_3 - CsCl 和 CsPbCl_3 - PbCl_2 两类终端共计 8 种异质结构型 (如图 A1 所示), 其中 4L- CsPbCl_3 和 1L- BiOCl 之间的初始间距设置为 3 \AA , 优化后的层间距如表 A1 所列. 为了找到相对稳定的构型, 本文基于以上 8 种构型, 在对其结构优化以后分别对比了两类终端 4 种构型的能量大小, 如表 A1 所列. 通过对

比, 本文分别选取了相对能量最低最稳定的 HIT- CsCl -1 构型以及 HIT- PbCl_2 -2 构型进行后续的研究.

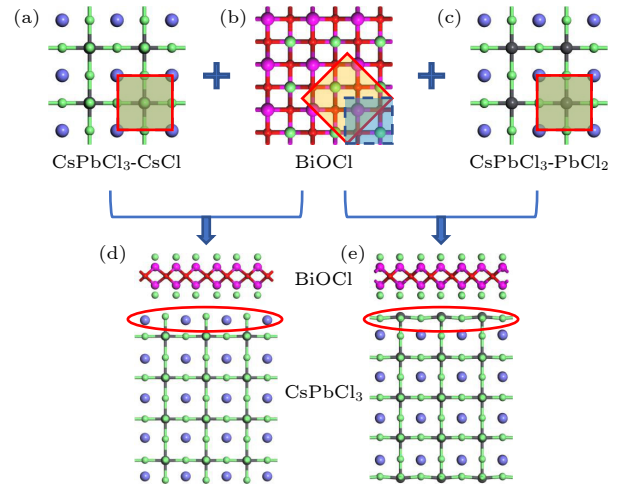


图1 $\text{BiOCl}/\text{CsPbCl}_3$ 异质结构建过程 (a) CsCl 终端 CsPbCl_3 , (b) BiOCl 和 (c) PbCl_2 终端 CsPbCl_3 结构俯视图 (蓝框为初始晶胞, 黄框为构建异质结所选晶格大小, CsPbCl_3 材料黄蓝框相重合); (d) CsCl 和 (e) PbCl_2 终端的异质结构型

Fig. 1. The construction process of the $\text{BiOCl}/\text{CsPbCl}_3$ heterostructure: The top views of (a) CsCl -terminated, (b) BiOCl and (c) PbCl_2 -terminated of CsPbCl_3 structure (the blue box is the initial unit cell, and the yellow box is the lattice selected for the construction of the heterostructure); (d) CsCl -terminated and (e) PbCl_2 -terminated heterostructure structures.

3 结果与讨论

3.1 $\text{BiOCl}/\text{CsPbCl}_3$ 异质结的结构稳定性

首先对材料的稳定性进行评估. 以往的研究表明, 钙钛矿材料在潮湿环境下极易分解^[34–36], 为了证明构建异质结的方法对钙钛矿材料的稳定性具有很好的提升, 对 $\text{BiOCl}/\text{CsPbCl}_3$ 异质结模拟了水氧分子直接接触的潮湿环境, 在 300 K 下进行了 AIMD 模拟, 时间为 6 ps . 同时, 还构建了钙钛矿厚度为 2 层的 2L- CsPbCl_3 结构, 在其表面同样覆盖一层水氧分子层进行 AIMD 模拟作为对照组, 模拟条件与异质结相同. 图 2(a) 中的曲线显示了作为模拟时间函数两种结构的总能量变化, 其中由于较大的晶格弛豫, 两种结构在初始退火过程中经历了较大的能量振荡 (每个原子约 0.12 eV), 当模拟时间超过 2 ps 时, 能量变化变得非常小 (每个原子约 0.01 eV). 其中 2L- CsPbCl_3 结构的总能量在 2 ps 后仍表现出下降的趋势, 这是由于 2L- CsPbCl_3 结构持续在分解, 导致体系能量无法保持稳定;

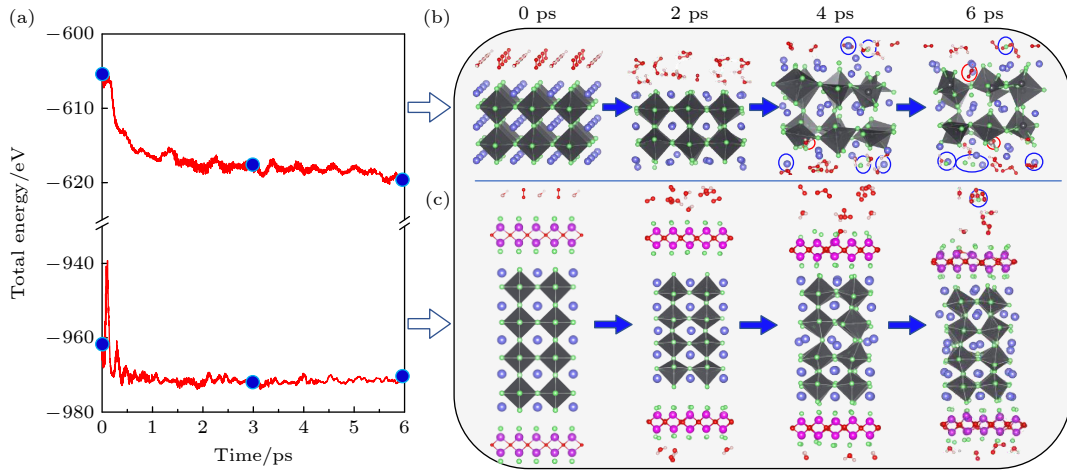


图 2 (a) 表面覆盖了水氧分子层的 2L-CsPbCl₃ 结构以及 BiOCl/CsPbCl₃ 异质结在 AIMD 模拟中的能量随模拟时间的变化曲线图 (上方曲线为 2L-CsPbCl₃ 结构, 下方为 HIT-CsCl 异质结); (b) 2L-CsPbCl₃ 和 (c) BiOCl/CsPbCl₃ 异质结在温度为 300 K 下, AIMD 轨迹在时间为 0, 2, 4 和 6 ps 时的快照

Fig. 2. The total energies of (a) 2L-CsPbCl₃ and (b) BiOCl/CsPbCl₃ as a function of AIMD simulation time; (b), (c) the snapshots of AIMD trajectories for PNMA-3 and DPA-3 at the simulation time of 0, 2, 4 and 6 ps.

而异质结的总能量则在 2 ps 后变化趋于平缓, 这是由于整体结构已经趋于稳定。

图 2(b) 所示为 2L-CsPbCl₃ 结构的 AIMD 轨迹快照, 表明在 2 ps 时钙钛矿部分晶格仍保持完好; 当模拟时间达到 4 ps 时部分 Cs 原子与 Cl 原子已经开始脱离表面 (图中蓝色圆圈所标记), 且有水分子开始从 MHP 结构表面渗透入内部 (图中红色圆圈所标记); 而当时间来到 6 ps 时, MHP 结构已明显从表面开始解离, PbCl₆ 八面体已经不完整, 更多的 Cs 原子与 Cl 原子脱离了 MHP 结构 (图中蓝色圆圈所标记), 更多的水分子以及氧分子也慢慢往 MHP 结构内部渗透 (图中红色圆圈所标记)。

而 BiOCl/CsPbCl₃ 异质结的 AIMD 模拟结果则与此不同, 图 2(c) 所示为异质结 AIMD 轨迹的快照, 表明除了 BiOCl 层在 6 ps 后有一个 Cl 原子脱离表面以及 PbCl₆ 八面体的较小变形外, 异质结中的钙钛矿部分可以保持其晶相。在 AIMD 模拟过程中, 异质结的钙钛矿部分未显示任何结构分解, 表明 BiOCl/CsPbCl₃ 异质结即使在潮湿环境下仍具有很好的稳定性。

3.2 BiOCl/CsPbCl₃ 异质结带阶类型

为了揭示界面效应对 BiOCl/CsPbCl₃ 异质结的能带结构和光电性质的影响, 有必要首先理解铋铅碘钙钛矿和单层氧氯化铋独立结构的电子结构。分别计算 CsCl 与 PbCl₂ 终端 4L-CsPbCl₃ 的

能带、态密度以及电荷密度等值面 (CDI) 分布图, 如图 3(a)–(c) 所示。选取了 4 层厚度的 CsPbCl₃ 结构来模拟体相, 同时考虑到了不同表面终端的两种情况。表 B1 给出了三种材料的结构参数与电子性质参数。

计算结果表明, 两种终端的 CsPbCl₃ 都为直接带隙, PbCl₂ 终端的带隙为 3.02 eV, 略大于 CsCl 终端的 3.00 eV, 但两者的带隙都与实验值 3.00 eV^[37] 非常符合。此外, PbCl₂ 终端能带的导带底 (CBM) 比 CsCl 终端的更平缓一些, 这会导致 PbCl₂ 终端在 CBM 处的电子有效质量 m_e^* ($0.30m_0$) 大于 CsCl 终端的 m_e^* ($0.21m_0$) (如表 B1 所列)。尽管如此, 两种终端都具有较小的载流子有效质量, 这有利于载流子的输运。从态密度以及 CDI 分布图可以发现, CsCl 与 PbCl₂ 终端的 CBM 分别主要由 Pb-6p, I-5p 态贡献以及 Pb-5p 和 I-6p 态贡献, 价带顶 (VBM) 则主要由 Pb-6s, I-5p 和 I-6p 态贡献。

图 3(b) 给出了单层 BiOCl 的能带、态密度以及 CDI 分布图, 计算得到 1L-BiOCl 带隙为 3.48 eV 且为间接带隙, CDI 分布表明其 CBM 主要由 Bi-5p, O-6s 和 Cl-5p 态贡献, VBM 则主要由 O-5p 和 Cl-5p 态贡献。1L-BiOCl 具有较小的 m_e^* ($0.38m_0$) 与较大的 m_h^* ($1.71m_0$), 表明其电子的输运优于空穴的输运。

由于两种材料带边位置 (相对真空能级) 存在差异性, 异质结的构建可能存在如图 3(e) 所示的

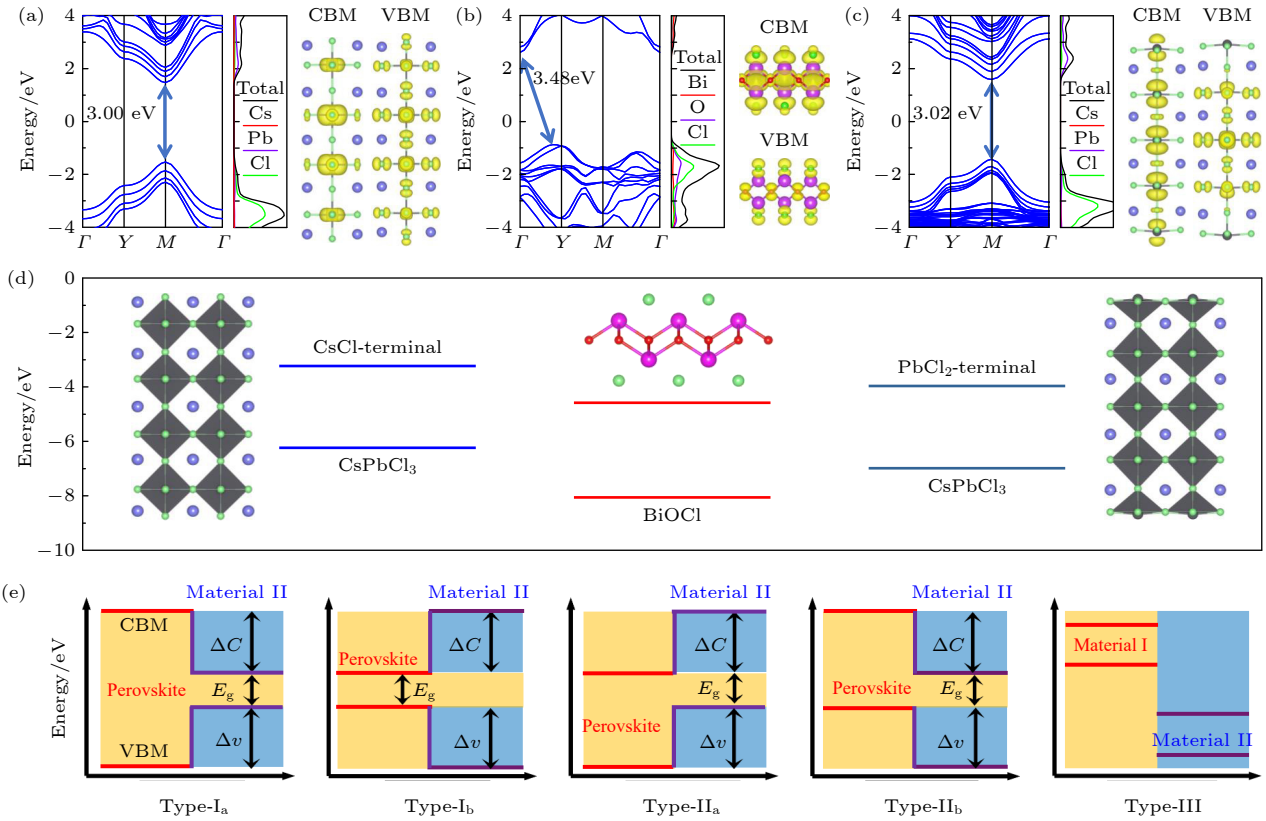


图 3 异质结带阶类型预测图 (a) CsCl 终端 CsPbCl₃, (b) BiOCl 与 (c) PbCl₂ 终端 CsPbCl₃ 的能带、态密度以及电荷密度等值面 (CDI) 分布图; (d) 三种结构带边相对真空能级的位置与分子构型图; (e) 五种带阶类型示意图

Fig. 3. Heterogeneous band alignment type predictive diagram: Energy band, density of states and charge density isosurface (CDI) distributions of (a) CsCl-terminated CsPbCl₃, (b) BiOCl and (c) PbCl₂-terminated CsPbCl₃; (d) position comparison diagram of three structural strip positions relative vacuum level, wherein the illustrations are a molecular configuration diagram of three structures; (e) five lead types that can be formed by constructing heterojunction.

五种带阶类型. 其中 I 型带阶类型异质结的 VBM 与 CBM 都由同一种材料贡献, 由于其高发光效率适合于发光二极管 [38]; II 型带阶类型异质结的 VBM 与 CBM 分别由不同组分贡献, 即当 VBM 为钙钛矿贡献时, CBM 为另一种材料贡献, 反之当 VBM 为另一种材料贡献时, CBM 则由钙钛矿贡献, 该带阶类型的异质结具有有效的电荷分离能力, 适用于太阳能电池、光电探测器等器件 [39,40]; III 型带阶类型异质结由于两种材料的带边都相互分离, 适用于隧穿场效应晶体管器件 [41], 不同的带阶类型可以应用于不同的领域 [42]. 因此在构建 BiOCl/CsPbCl₃ 异质结之前, 本文先对其带阶类型做一个预测. 这里需要指出的是, 以下预测皆基于 HSE06 泛函并考虑了自旋轨道耦合 (SOC) 效应的影响. 通过计算功函数, 从而计算出了三种结构带边相对真空能级的位置 (如图 3(d) 所示): 由此可以推断, 两种终端的 4L-CsPbCl₃ 与 1L-BiOCl 形成的异质结可能为 II 型带阶类型, 且 CsCl 终端

CsPbCl₃ 与 BiOCl 形成异质结 (HIT-CsCl) 的带隙可能会略窄于 PbCl₂ 终端 CsPbCl₃ 与 BiOCl 形成异质结 (HIT-PbCl₂) 的带隙.

3.3 BiOCl/CsPbCl₃ 异质结的电子性质

如图 4(c) 和图 4(d) 所示, 计算的投影能带结果表明两种终端异质结为间接带隙, 且 CBM 皆由 BiOCl 贡献, VBM 皆由 CsPbCl₃ 贡献. CDI 分布表明, 两者的 CBM 都来自于 Bi-5p, O-6s 以及 Cl-5p 态的贡献, VBM 都来自于 Pb-6s, Cl-5p 以及 Cl-6p 态的贡献. 两种终端的异质结皆为 II 型带阶类型, 与上一节中预测的结果一致. 其中 HIT-CsCl 的带隙为 1.51 eV, 而 HIT-PbCl₂ 的带隙为 1.60 eV, 大于 HIT-CsCl 的带隙, 这也与本文之前的预测相符合.

图 4(a) 所示为 II 型带阶类型的载流子迁移图, 对于 II 型带阶类型的异质结来说, 其组分之间 CBM 的差异 (导带偏移 Δc) 对于电子迁移非常重

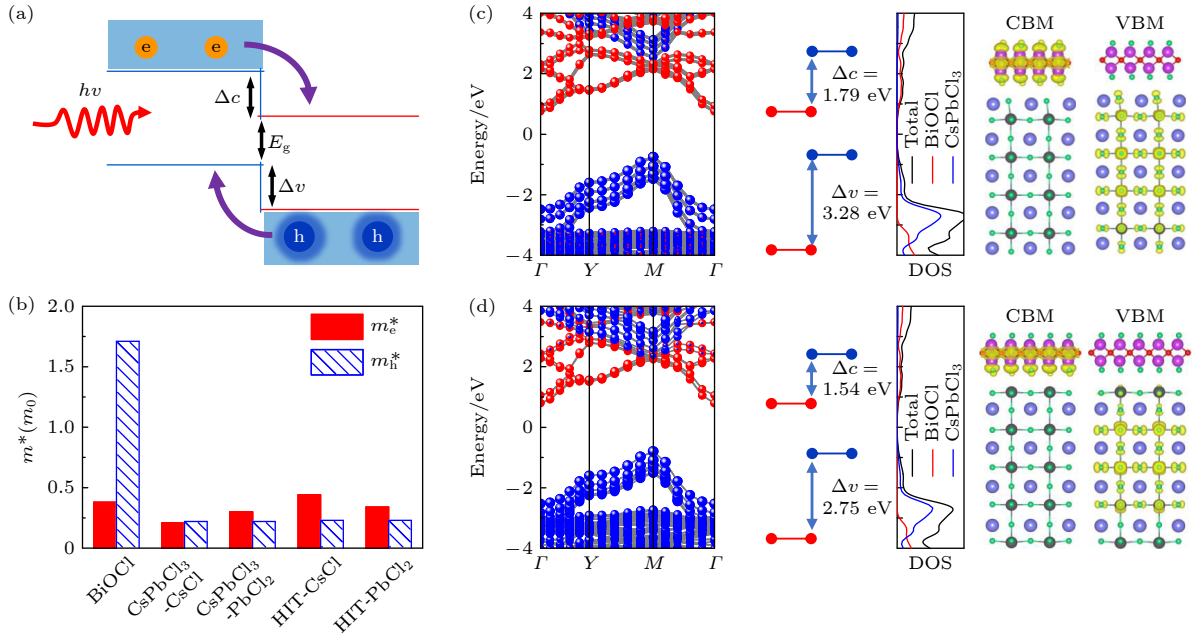


图 4 BiOCl/CsPbCl₃ 异质结的电子性质 (a) II 型带阶类型的载流子运输示意图; (b) 载流子有效质量柱状图; (c) CsCl 终端与 (d) PbCl₂ 终端异质结的投影能带图、组分之间带边差异、态密度图以及 CDI 分布图

Fig. 4. Electronic properties of BiOCl/CsPbCl₃ heterojunctions: (a) Schematic diagram of carrier transport of type II band-order type; (b) effective carrier mass; (c) CsCl-terminated and (d) PbCl₂-terminated heterojunctions Projected energy band diagrams, band edge differences between components, density of states diagrams, and CDI distribution diagrams.

要, 而 VBM 的差异 (价带偏移 Δv) 则对于空穴迁移非常重要^[16]. 详细的带偏移量如图 4(c) 和图 4(d) 所示. 大的 Δc 促进了自由电子从 MHP 层移动到 BiOCl 层, 而大的 Δv 则促进了从 BiOCl 层到 MHP 层的空穴提取. 因此, 与 HIT-PbCl₂ 相比, HIT-CsCl 由于拥有更大的带偏移量可以更有效地减小器件的暗电流并提高器件的开路电压.

图 4(b) 给出了形成异质结前 BiOCl、两种终端 4L-CsPbCl₃ 以及他们所形成异质结的载流子有效质量 (有效质量数值如表 A1 所列), 由于异质结的 CBM 由 BiOCl 贡献, 因此异质结的 m_e^* 值都与 BiOCl 的 m_e^* 较为接近, 为 $0.44m_0$; 而由于异质结的 VBM 由 CsPbCl₃ 贡献, 异质结的 m_h^* 值则与 CsPbCl₃ 较为接近, 都具有较好的空穴的迁移性质. 以上性质说明了构建异质结虽然电子迁移性质相对 CsPbCl₃ 略微有所下降, 但仍保持较低的有效质量 ($0.22m_0$), 保留了两种原材料优异的载流子输运性质.

3.4 BiOCl/CsPbCl₃ 异质结的光学性质

为了评价 BiOCl/CsPbCl₃ 钙钛矿异质结的光电性能, 通过 (2) 式计算出两种终端异质结的光吸

收系数, 同时计算了不同终端 CsPbCl₃ 与 BiOCl 材料的光吸收系数作为对照组. 这些结构沿面内和面外偏振方向的光吸收光谱分别如图 5(a) 和图 5(b) 所示. 这些结构的光吸收沿两个偏振方向表现出很强的各向异性, 面外吸收 (α_{\perp}) 相对于面内吸收 (α_{\parallel}) 显示出显著的蓝移, 导致这些材料在可见光区具有相对较弱的 α_{\perp} . 因此, 将异质结的表面平行于电磁波的振荡方向放置时, 可以增强其光吸收能力 (见图 5(c)), 这对于将异质结用作太阳能电池和光电探测器的吸收剂时至关重要.

异质结由于具有优异的禁带宽度 (约 1.5 eV), 对可见光具有很强的吸收能力, 同时光吸收能力也强于 CsPbCl₃ 与 BiOCl 两种原材料. 而通过两种终端之间对比可以发现, HIT-CsCl 终端异质结在可见光区域的吸收强度略大于 HIT-PbCl₂ 终端的, 这是由于 HIT-CsCl 终端异质结的带隙 (1.51 eV) 略小于 HIT-PbCl₂ 异质结 (1.60 eV), 会比 HIT-PbCl₂ 异质结具有更宽的吸光范围; 而当光子能量大于 3.5 eV 左右时 (紫外光区域), HIT-PbCl₂ 异质结的光吸收强度明显大于 HIT-CsCl 终端, 这是由于构建异质结的独立组分 PbCl₂ 终端 CsPbCl₃ 的紫外光吸收原本强于 CsCl 终端 CsPbCl₃. 因此,

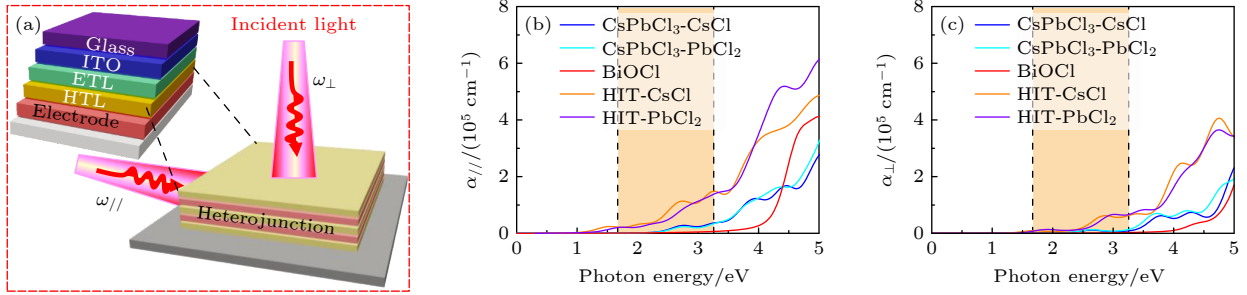


图 5 BiOCl/CsPbCl₃ 异质结及其原料的光吸收图 (a) 异质结器件沿面内 ($\omega_{//}$) 和面外 (ω_{\perp}) 方向的光照射示意图; 不同终端异质结及其原料沿 (b) 面内 ($\alpha_{//}$) 和 (c) 面外 (α_{\perp}) 方向的光吸收光谱 (虚线范围对应于波长范围为 390—780 nm 的可见光区域)

Fig. 5. Optical absorption diagram of BiOCl/CsPbCl₃ heterojunction and its components: (a) Schematic illustration of light illumination in the in-plane ($\omega_{//}$) and out-of-plane (ω_{\perp}) directions of the heterojunction device; optical absorption spectra of different terminated heterojunctions and their components along (b) in-plane ($\alpha_{//}$) and (c) out-of-plane (α_{\perp}) directions (the dotted line range corresponds to the visible region of wavelengths from 390 to 780 nm).

相较于独立的 CsPbCl₃ 材料, 将 BiOCl/CsPbCl₃ 异质结应用于太阳能电池、光电探测器等光电器件时具备如下优势: 1) 更为优异的环境稳定; 2) II 型带阶能够促进光生载流子的有效分离; 3) 适中的带隙有利于宽带的吸收, 这些性质上的优势将有助于提高器件的光电转换效率。

4 结论

本文基于第一性原理计算和 AIMD 模拟系统研究了单层 BiOCl 与不同终端的 CsPbCl₃ 构建范德瓦耳斯异质结的环境稳定性、带阶类型和光电性质。计算结果表明, 范德瓦耳斯集成 BiOCl 在 CsPbCl₃ 的表面, 对 CsPbCl₃ 在潮湿环境下的稳定性有着很好的提升。在 AIMD 模拟过程中, 异质结的钙钛矿部分未显示任何结构分解。此外, BiOCl/CsPbCl₃ 异质结具有 II 型带阶类型, 具有有效促进载流子分离的特性。同时还具有合适的带隙 (1.51—1.60 eV)、较小的载流子有效质量 (0.22—0.44 m_0) 以及可见光和紫外区域优异的光吸收能力 ($>10^5 \text{ cm}^{-1}$), 使得其在太阳能电池与光电探测器等光电器件领域有很好的应用前景。其中, 异质结构型中不同钙钛矿终端存在一定的性质差异, HIT-CsCl 异质结拥有更大的带偏移量可以更有效地促进电子与空穴的迁移从而减小器件的暗电流并提高器件的开路电压, 同时还拥有更小的带隙 (1.51 eV) 以及更强的可见光区域光吸收能力, 这对于太阳能电池与光电探测器等器件来说非常重要; 而 HIT-PbCl₂ 异质结则在紫外光区域的吸收能力强于 HIT-CsCl, 更适合于紫外光电探测器等光电器件的应用。

附录 A 8 种异质结构型及其能量

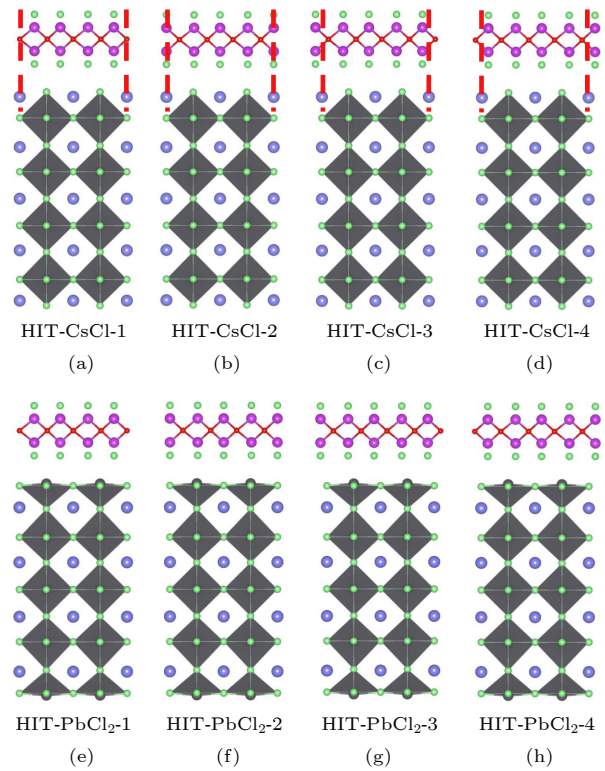


图 A1 8 种异质结构型图 (a)—(d) CsCl 终端 CsPbCl₃ 与 BiOCl 构建的 4 种异质结, 原子对齐位置如红线所标注; (e)—(h) PbCl₂ 终端 CsPbCl₃ 与 BiOCl 构建的 4 种异质结, 原子对齐位置与 CsCl 终端相同

Fig. A1. Figures of 8 types of heterostructures: (a)—(d) Four types of heterojunctions constructed by CsCl-terminated CsPbCl₃ and BiOCl, and the atomic alignment positions are marked by red lines; (e)—(h) four types of heterojunctions constructed by PbCl₂-terminated CsPbCl₃ and BiOCl, with atoms aligned The position is the same as the CsCl terminal.

表 A1 不同终端的 8 种 BiOCl/CsPbCl₃ 异质结构型的能量和层间距

Table A1. Energy comparison and layer spacing of eight BiOCl/CsPbCl₃ heterojunctions types with different terminations.

Structures	Method	Energy/eV	Layer Spacing/Å
HIT-CsCl	S1	-134.47	3.26
	S2	-134.46	3.68
	S3	-134.43	3.41
	S4	-134.41	3.44
HIT-PbCl ₂	S1	-138.55	3.35
	S2	-138.57	3.28
	S3	-138.54	3.28
	S4	-138.54	3.29

附录 B 1L-BiOCl、两种终端 4L-CsPbCl₃ 和两种终端 HIT 的结构、能量以及电子性质参数

表 B1 1 L-BiOCl、两种终端 4 L-CsPbCl₃ 和两种终端 HIT 的总原子数 (N_{tot})、异质结层间距、优化后的晶格参数 (a , b 和 c)、带隙 (E_g)、形成能 (E_f) 和载流子有效质量 (m^*)

Table B1. 1 L-BiOCl, 4 L-CsPbCl₃ with two terminations, and HIT with two termination; total atomic number (N_{tot}), heterojunction interlayer spacing, optimized lattice parameters (a , b and c), band gap (E_g), formation energy (E_f) and carrier effective mass (m^*).

	N_{tot}	Layer spacing/Å	Lattice constant /Å			E_g/eV	E_f/eV	m^*	
			a	b	c			m_e	m_h
1L-BiOCl	12		5.73	5.73	42.96	3.48		0.38	1.71
4L-CsPbCl ₃ -CsCl	22		5.72	5.72	42.86	3.00		0.21	0.22
4L-CsPbCl ₃ -PbCl ₂	23		5.72	5.72	42.86	3.02		0.30	0.22
HIT-CsCl	22	3.17	5.70	5.71	42.77	1.51	8.6×10^{-3}	0.44	0.22
HIT-PbCl ₂	23	3.35	5.71	5.71	42.78	1.60	8.9×10^{-3}	0.34	0.23

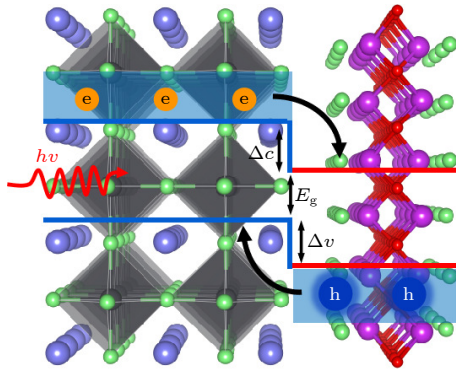


Fig. B1. BiOCl/CsPbCl₃ perovskite heterojunctions with type II band alignment shows excellent environmental stability and optoelectronic properties.

参考文献

[1] Yao X, Ding Y L, Zhang X D, Zhao Y 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 038805 (in Chinese) [姚鑫, 丁艳丽, 张晓丹, 赵颖 2015 物理学报 **64** 038805]
 [2] Jeong J, Kim M, Seo J, Lu H, Ahlawat P, Mishra A, Yang Y, Hope M A, Eickemeyer F T, Kim M, Yoon Y J, Choi I W, Darwich B P, Choi S J, Jo Y, Lee J H, Walker B,

Zakeeruddin S M, Emsley L, Rothlisberger U, Hagfeldt A, Kim D S, Gratzel M, Kim J Y 2021 *Nature* **592** 381
 [3] Valverde-Chávez D A, Ponseca C S, Stoumpos C C, Yartsev A, Kanatzidis M G, Sundström V, Cooke D G 2015 *Energy Environ. Sci.* **8** 3700
 [4] Wang Y P, Gong C, Rao G, Hu K, Wang X, Yan C, Dai L, Wu C, Xiong J 2018 *Adv. Opt. Mater.* **6** 1701302
 [5] Conings B, Drijkoningen J, Gauquelin N, Babayigit A, D'Haen J, D'Olieslaeger L, Ethirajan A, Verbeeck J, Manca J, Mosconi E, Angelis F D, Boyen H G 2015 *Adv. Energy Mater.* **5** 1500477
 [6] Bai F, Qi J, Li F, Fang Y, Han W, Wu H, Zhang Y 2018 *Adv. Mater. Interfaces* **5** 1701275
 [7] Ouedraogo N A N, Chen Y, Xiao Y Y, Meng Q, Han C B, Yan H, Zhang Y 2020 *Nano Energy* **67** 104249
 [8] Yang J, Zhang Q, Xu J, Liu H, Qin R, Zhai H, Chen S, Yuan M 2019 *Nanomaterials* **9** 1666
 [9] Liu C, Li W, Li H, Wang H, Zhang C, Yang Y, Gao X, Xue Q, Yip H L, Fan J, Schropp R E I, Mai Y 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1803572
 [10] Liu X, Wang X, Zhang T, Miao Y, Qin Z, Chen Y, Zhao Y 2021 *Angew Chem. Int Ed.* **60** 12351
 [11] Wu L, Chen K, Huang W, Lin Z, Zhao J, Jiang X, Ge Y, Zhang F, Xiao Q, Guo Z, Xiang Y, Li J, Bao Q, Zhang H

- 2018 *Adv. Opt. Mater.* **6** 1800400
- [12] Lee J W, Dai Z, Han T H, Choi C, Chang S Y, Lee S J, De Marco N, Zhao H, Sun P, Huang Y, Yang Y 2018 *Nat. Commun.* **9** 3021
- [13] Liu X M, Li Y H, Wang X T, Zhao Y X 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 158805 (in Chinese) [刘晓敏, 李亦回, 王兴涛, 赵一新 2019 物理学报 **68** 158805]
- [14] Chen P, Bai Y, Wang S, Lyu M, Yun J H, Wang L 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1706923
- [15] Schlipf J, Hu Y, Pratap S, Bießmann L, Hohn N, Porcar L, Bein T, Docampo P, Müller B P 2019 *ACS Appl. Energy Mater.* **2** 1011
- [16] Zhang T, Long M, Qin M, Lu X, Chen S, Xie F, Gong L, Chen J, Chu M, Miao Q, Chen Z, Xu W, Liu P, Xie W, Xu J B 2018 *Joule* **2** 2706
- [17] Lin D, Zhang T, Wang J, Long M, Xie F, Chen J, Wu B, Shi T, Yan K, Xie W, Liu P, Xu J 2019 *Nano Energy* **59** 619
- [18] Loi H L, Cao J, Guo X, Liu C K, Wang N, Song J, Tang G, Zhu Y, Yan F 2020 *Adv. Sci.* **7** 2000776
- [19] Wang Q, Yan L L, Chen B B, Li R J, Wang S L, Wang P Y, Huang Q, Xu S Z, Hou G F, Chen X L, Li Y L, Ding Y, Zhang D K, Wang G C, Zhao Y, Zhang X D 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 057802 (in Chinese) [王其, 延玲玲, 陈兵兵, 李仁杰, 王三龙, 王鹏阳, 黄茜, 许盛之, 侯国付, 陈新亮, 李跃龙, 丁毅, 张德坤, 王广才, 赵颖, 张晓丹 2021 物理学报 **70** 057802]
- [20] He J, Su J, Lin Z, Zhang S, Qin Y, Zhang J, Chang J, Hao Y 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 7158
- [21] Liu Z, Chang J, Lin Z, Zhou L, Yang Z, Chen D, Zhang C, Liu S F, Hao Y 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1703432
- [22] Zhang H, Liu L, Zhou Z 2012 *RSC Adv.* **2** 9224
- [23] Gnayem H, Sasson Y 2013 *ACS Catalysis* **3** 186
- [24] Zhang X, Ai Z, Jia F, Zhang L J 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 747
- [25] Ye L, Zan L, Tian L, Peng T, Zhang J 2011 *Chem. Commun.* **47** 6951
- [26] Zhang K, Liang J, Wang S, Liu J, Ren K, Zheng X, Luo H, Peng Y, Zou X, Bo X, Li J, Yu X 2012 *Cryst. Growth Des.* **12** 793
- [27] Liu X, Su Y, Zhao Q, Du C, Liu Z 2016 *Sci. Rep.* **6** 28689
- [28] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [29] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [30] Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [31] Payne M C, Teter M P, Allan D C, Arias T A, Joannopoulos J D 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [32] Krukau A V, Vydrov O A, Izmaylov A F, Scuseria G E 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 224106
- [33] Wang N, Cao D, Wang J, Liang P, Chen X, Shu H 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 9687
- [34] Boyd C C, Cheacharoen R, Leijtens T, McGehee M D 2019 *Chem. Rev.* **119** 3418
- [35] Berhe T A, Su W N, Chen C H, Pan C J, Cheng J H, Chen H M, Tsai M C, Chen L Y, Dubale A A, Hwang B J 2016 *Energy Environ. Sci.* **9** 323
- [36] Lu Z H, Lockwood D J, Baribeau J M 1995 *Nature* **378** 258
- [37] Murtaza G, Ahmad I 2011 *Physica B* **406** 3222
- [38] Zheng B, Ma C, Li D, Lan J, Zhang Z, Sun X, Zheng W, Yang T, Zhu C, Ouyang G, Xu G, Zhu X, Wang X, Pan A 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 11193
- [39] Duan X, Wang C, Shaw J C, Cheng R, Chen Y, Li H, Wu X, Tang Y, Zhang Q, Pan A, Jiang J, Yu R, Huang Y, Duan X 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 1024
- [40] Zheng B, Ma C, Li D, Lan J, Zhang Z, Sun X, Zheng W, Yang T, Zhu C, Ouyang G, Xu G, Zhu X, Wang X, Pan A 2018 *JACS* **140** 11193
- [41] Roy T, Tosun M, Hettick M, Ahn G H, Hu C, Javey A 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 083111
- [42] Liao C S, Yu Z L, He P B, Zhao Y Q, Liu B, Cai M Q 2020 *J. Power Sources* **478** 229078

A first-principles study on environmental stability and optoelectronic properties of bismuth oxychloride/cesium lead chloride van der Waals heterojunctions*

Yao Yi-Zhou¹⁾ Cao Dan^{1)†} Yan Jie¹⁾ Liu Xue-Yin¹⁾Wang Jian-Feng¹⁾ Jiang Zhou-Ting¹⁾ Shu Hai-Bo²⁾¹⁾ (*College of Science, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China*)²⁾ (*College of Optics and Electronic Technology, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China*)

(Received 25 March 2022; revised manuscript received 4 May 2022)

Abstract

All-inorganic metal halide perovskites represented by cesium lead chloride have become important candidates for the development of high-performance photovoltaic and optoelectronic devices due to their excellent optoelectronic properties and defect tolerance. However, poor structural stability has become a bottleneck for its commercial applications. In this work, we propose to integrate thin layers of bismuth oxychloride (BiOCl) on the surface of cesium lead chloride perovskite (CsPbCl₃) to form a van der Waals heterojunction. And we systematically study the environmental stability of BiOCl/CsPbCl₃ van der Waals heterojunction and the influence of interfacial effects on its optoelectronic properties by combining first-principles calculations and ab initio molecular dynamics simulations. The calculated results show that the van der Waals integrated BiOCl on the surface of CsPbCl₃ can greatly improve its environmental stability, which is due to the highly stable BiOCl layer isolating the reaction of water and oxygen molecules with the perovskite lattice. Moreover, the two BiOCl/CsPbCl₃ van der Waals heterojunctions show a type-II band structure, which conduces to promoting the carrier separation. At the same time, the two heterojunctions have small effective carrier mass, which well preserves the excellent carrier transport properties of CsPbCl₃ and BiOCl. However, CsCl-terminated heterojunctions exhibit larger band orders than PbCl₂-terminated heterojunctions, which can lead to higher open-circuit voltages and lower dark currents in CsCl-terminated heterojunctions. Owing to the different band gaps of BiOCl and CsPbCl₃, the heterojunctions show high optical absorption coefficients in the visible-to-ultraviolet region. This work provides a new idea and theoretical basis for improving the structural stability of CsPbCl₃ perovskite materials and their applications in high-performance optoelectronic devices.

Keywords: all-inorganic halide perovskites, stability, Van der Waals heterojunction, optoelectronic properties, first principles

PACS: 79.60.Jv, 71.20.Nr, 73.22.-f, 31.15.es**DOI:** 10.7498/aps.71.20220544

* Project supported by the Natural Science Foundation of the Zhejiang province, China (Grant Nos. LY22A040002, LY19A040006) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61775201, 21873087).

† Corresponding author. E-mail: caodan@cjlu.edu.cn



氧氯化铋/铯铅氯范德瓦耳斯异质结环境稳定性与光电性质的第一性原理研究

姚熠舟 曹丹 颜洁 刘雪吟 王建峰 姜舟婷 舒海波

A first-principles study on environmental stability and optoelectronic properties of bismuth oxychloride/ cesium lead chloride van der Waals heterojunctions

Yao Yi-Zhou Cao Dan Yan Jie Liu Xue-Yin Wang Jian-Feng Jiang Zhou-Ting Shu Hai-Bo

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 197901 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220544

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220544>

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 CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) 与五环石墨烯范德瓦耳斯异质结的界面相互作用和光电性能的第一性原理研究

First principle calculations of interface interactions and photoelectric properties of perovskite CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) and pentagraphene van der Waals heterostructures

物理学报. 2021, 70(5): 056301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201246>

CuPc/MoS₂ 范德瓦耳斯异质结荧光特性

Photoluminescence properties of CuPc/MoS₂ van der Waals heterostructure

物理学报. 2022, 71(12): 128103 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220132>

As/HfS₂ 范德瓦耳斯异质结电子光学特性及量子调控效应

Electronic and optical properties and quantum tuning effects of As/HfS₂ van der Waals heterostructure

物理学报. 2022, 71(17): 177304 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220371>

过渡金属二硫化物/三卤化铬范德瓦耳斯异质结的反折叠能带

Study of transition metal dichalcogenides/chromium trihalides van der Waals heterostructure by band unfolding method

物理学报. 2022, 71(14): 147101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220326>

二维平面和范德瓦耳斯异质结的可控制备与光电应用

Controllable preparation and photoelectric applications of two-dimensional in-plane and van der Waals heterostructures

物理学报. 2021, 70(2): 027901 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201419>

电场对 graphene/InSe 范德瓦耳斯异质结肖特基势垒的调控

Tuning Schottky barrier in graphene/InSe van der Waals heterostructures by electric field

物理学报. 2020, 69(15): 157302 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191987>