



无机非铅钙钛矿 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 的电子和光学性质

宋谢飞 晒旭霞 李洁 马新茹 伏云昌 曾春华

Electronic and optical properties of inorganic lead-free perovskite  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$

Song Xie-Fei Shai Xu-Xia Li Jie Ma Xin-Ru Fu Yun-Chang Zeng Chun-Hua

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 71, 017101 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211599

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211599>

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

无机非铅钙钛矿  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  的电子和光学性质\*宋谢飞 晒旭霞<sup>†</sup> 李洁 马新茹 伏云昌 曾春华<sup>‡</sup>

(昆明理工大学理学院, 物理与工程科学研究院, 昆明 650500)

(2021 年 8 月 30 日收到; 2021 年 8 月 31 日收到修改稿)

有机-无机卤化钙钛矿材料因具有优异的光电性质而被广泛应用于太阳能电池中, 然而材料及器件的稳定性及含铅问题却严重制约其生产发展. 与杂化钙钛矿相比, 无机非铅钙钛矿  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  因具有更强的稳定性和环境友好性受到人们的广泛关注.  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  具有单斜、三角和六方 3 种晶型, 目前, 对  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  的理论和实验研究主要集中在六方相. 本文基于密度泛函理论的第一性原理对  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  单斜、三角和六方相的电子性质、载流子有效质量 ( $m^*$ )、稳定性和光学性质进行了理论研究. 结果表明, 3 种晶相具有相近的稳定性, 三角相因具有较小的直接带隙 (1.21 eV) 性质成为最具研究潜力的对象. 3 种晶相的  $m^*$  均具有沿  $a$ 、 $b$  方向相同和沿  $c$  方向不同的特点, 三角相的电子有效质量最小、且沿  $a$  方向的电子有效质量小于  $c$  方向. 相比单斜和六方相, 三角相  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  的光学性质均发生红移现象、具有更优异的光吸收性能. 此外, 3 种晶相的光学性质也表现出沿  $a$ 、 $b$  方向相同和沿  $c$  方向不同的性质, 且沿  $a$  方向的光吸收性能优于  $c$  方向. 因此, 对于  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  钙钛矿, 期待三角晶相沿  $a$  方向在光电子器件方面有较好的贡献.

**关键词:** 钙钛矿,  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ , 第一性原理计算**PACS:** 71.15.Mb, 42.70.Ln, 71.20.-b**DOI:** 10.7498/aps.71.20211599

## 1 引言

21 世纪以来, 随着社会发展和工业进步, 对煤、石油和天然气等传统化石能源的需求与日俱增, 由此导致的能源枯竭和环境污染问题日趋严重, 对新型可再生清洁能源的寻找及相应技术产业的开发已迫在眉睫. 太阳能因具有储量丰富、可就地利用和洁净无污染等优点, 成为新清洁能源的重要组成部分, 而能将太阳能转换为电能的太阳能电池技术也成为各国竞相研究的对象. 在各种太阳能电池中, 以钙钛矿材料为光吸收层的钙钛矿太阳能电池受到人们的广泛关注. 2009 年, Kojima 等<sup>[1]</sup>首次将钙钛矿  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  和  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  作为光敏剂应用于太阳能电池的光活性层研究并分别获得

3.8% 和 3.1% 的器件效率, 进一步地, Kim 等<sup>[2]</sup>使用 spiro-OMeTAD 作为空穴传输层材料制备的固态钙钛矿太阳能电池效率达到了 9.7%. 自此, 钙钛矿作为光吸收层材料在薄膜电池中的应用受到了广泛关注, 该类材料具有高光吸收系数、杰出的载流子迁移率、长载流子扩散长度<sup>[3-6]</sup>和小激子结合能等一系列优点. 与传统的薄膜电池 (GaAs, CdTe 等) 相比, 钙钛矿太阳能电池的功率转换效率在短短十多年的时间内从 2009 年的 3.8% 迅速上升至最近的 25.5%<sup>[1,7]</sup>. 在器件效率飞速发展的同时, 材料及器件的稳定性及含铅问题却严重制约其生产发展, 而改善钙钛矿吸光层材料的本征稳定性是解决材料及器件稳定性问题的根本途径.

为改善钙钛矿材料的本征稳定性, 研究者们依据钙钛矿的结构特点及相应的容忍因子定律, 使用

\* 国家自然科学基金 (批准号: 61904072) 和云南省基础研究项目 (批准号: 202001AU070025, 202101BE070001-049, 2019FI002, 140520210008, 202101AS070018, 202101AV070015) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: xuxiashai@kust.edu.cn

<sup>‡</sup> 通信作者. E-mail: chzeng83@kust.edu.cn

杂化阳离子共位 ( $MA^+$ ,  $FA^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Rb^+$ 等共  $A$  位) 的方法使得  $ABX_3$  钙钛矿材料及器件稳定性得到一定的改善<sup>[8–11]</sup>,  $A$  位杂化在调整钙钛矿物理化学性质及器件稳定性方面成效显著, 却也存在由于成分分离而造成材料不均匀现象<sup>[12,13]</sup>. 此外, 研究者们采用溶剂工程和维度调控等方法对三维钙钛矿  $ABX_3$  的结构进行改善, 将一些具有双结构 ( $A_2B^II B^III X_6$ ) 和低维度 (二维 (2D) 或零维 (0D))<sup>[14]</sup> 的钙钛矿材料应用于太阳能电池领域, 且这些材料在光探、医学检验和 LED 等光电领域表现出较强的潜在应用价值<sup>[15–20]</sup>. 在这些新型钙钛矿结构体系中, 构式为  $A_3B_2X_9$  的无机非铅钙钛矿材料受到人们的广泛研究<sup>[20–23]</sup>. 其中,  $A$  为无机阳离子 ( $Cs^+$ ,  $Rb^+$ 等),  $B$  为三价金属阳离子 ( $Bi^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$ 等),  $X$  为卤素离子 ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ). 铅基钙钛矿的优异性能取决于其电子结构:  $Pb^{2+}$  为  $6s^2 6p^0$  电子组态,  $6s$  轨道参与形成钙钛矿的价带 (小部分为  $I$  的  $5p$  轨道),  $6p$  轨道形成钙钛矿的导带<sup>[24,25]</sup>. 元素周期表中,  $Tl$ ,  $Bi$  和  $Pb$  相邻, 其离子形式都具有相同的  $6s^2 6p^0$  电子构型, 取代铅可形成类似的电子结构, 但  $Tl$  的毒性强于铅, 且易溶于水, 而  $Bi$  与  $Pb$  具有相似的离子半径, 且电负性相近. 因此,  $Bi$  基钙钛矿受到了人们的广泛关注<sup>[19]</sup>. 2015 年, Park 等<sup>[26]</sup> 采用  $A_3Bi_2I_9$  ( $A = Cs^+$ ,  $MA^+$ ) 作为吸光层材料应用于太阳能电池的研究表明,  $Cs_3Bi_2I_9$  较  $MA_3Bi_2I_9$  具有更高的光伏器件效率和化学稳定性. 自此,  $Cs_3Bi_2I_9$  作为  $A_3B_2X_9$  结构的典型代表受到了广泛研究. 在实验研究基础上, 关于  $Cs_3Bi_2I_9$  钙钛矿的第一性原理计算在对其性能开发方面也作出了巨大贡献. 对六方相  $Cs_3Bi_2I_9$  的电子结构和缺陷形成能的理论研究表明,  $Cs_3Bi_2I_9$  的较大间接带隙和较高的载流子有效质量限制了其在单结太阳能电池中的应用, 而材料体系中深度缺陷的存在是导致较低光伏效率的直接原因<sup>[27]</sup>. Hong 等<sup>[28]</sup> 对六方相和三角相  $Cs_3Bi_2I_9$  及  $Cs_3BiXI_9$  ( $X: In, Ga, Sb$  等其他三价原子) 的电子性质研究表明, 与具有较大间接带隙的六方相  $Cs_3Bi_2I_9$  相比, 三角相  $Cs_3Bi_2I_9$  的带隙较小、并具有直接带隙性质, 较六方相更能满足太阳能电池对光吸收层材料的要求. 另一方面, Zhang 等<sup>[29]</sup> 采用低温溶液法制备了六方  $Cs_3Bi_2I_9$  单晶体, 通过实验结合理论计算证明了  $Cs_3Bi_2I_9$  的有效质量、载流子迁移率和电阻率沿  $a$  和  $c$  方向的性质不同, 并进一步指出  $Cs_3Bi_2I_9$  的电学性质各向异性源于晶体结构

的各向异性. 因此, 预计  $Cs_3Bi_2I_9$  的光学性质也具有各向异性, 提供了沿一定方向获得优异光电性质的可能性. 此外, 由于合成条件或生长环境的改变,  $Cs_3Bi_2I_9$  会表现出不同的晶相, 而材料的光电性能会因晶体结构的改变而表现出巨大差异<sup>[30]</sup>. 因此, 研究  $Cs_3Bi_2I_9$  钙钛矿不同晶相结构的性能具有重要意义.

$Cs_3Bi_2I_9$  是一种层状钙钛矿, 具有单斜相 (Monoclinic, 空间群  $C2/c$ )、三角相 (Trigonal, 空间群  $P\bar{3}m1$ ) 和六方相 (Hexagonal, 空间群  $P6_3/mmc$ ) 3 种典型晶相, 室温下 (300 K) 为六方相, 低温下 (130 K) 为单斜相, 218 K 时发生六方相与单斜相的可逆相变<sup>[28,31]</sup>. 研究表明, 通过制备方法的改变或元素配比的变化,  $Cs_3B_2X_9$  ( $B=Bi, Sb$ ;  $X=I, Br$ ) 会在室温下从六方相向三角相转变<sup>[32,33]</sup>, 而室温相在光伏应用中具有重要意义. 由于目前实验室常采用溶液法来进行  $Cs_3Bi_2I_9$  钙钛矿及其器件的制备<sup>[20,26,34–36]</sup>, 在室温下  $Cs_3Bi_2I_9$  成六方相, 因此, 对  $Cs_3Bi_2I_9$  钙钛矿的实验和理论研究主要集中在六方相结构的电子和光学性质上<sup>[28,34,35]</sup>, 缺乏对  $Cs_3Bi_2I_9$  钙钛矿单斜和三角相性能的探索与系统研究, 且三角相  $Cs_3Bi_2I_9$  具有更能满足太阳能电池对光吸收层材料要求的直接窄带隙性质. 为进一步开发材料特性, 本文基于密度泛函理论的第一性原理对  $Cs_3Bi_2I_9$  单斜、三角和六方 3 种晶相沿不同方向的电子性质和光学性质进行研究.

## 2 计算方法与结构模型

### 2.1 计算方法

本文所有第一性原理计算都是在密度泛函理论框架下, 利用 Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) 软件包<sup>[37]</sup> 进行的. 交换关联泛函用广义梯度近似 (GGA)<sup>[38]</sup> 的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 型描述, 为了获得精确的晶格常数, 采用 PBEsol 泛函<sup>[39]</sup> 进行结构优化. 鉴于材料中包含  $Bi$  等重元素, 计算中考虑了自旋轨道耦合 (SOC) 效应. 经过收敛性测试, 确定平面波截断能为 439 eV, 结构优化时单斜相和六方相的布里渊区  $k$  点设置为  $3 \times 3 \times 1$ , 三角相设置为  $3 \times 3 \times 2$ , 能量和力的收敛标准分别设置为  $10^{-5}$  eV 和  $10^{-3}$  eV/Å. 为了获得较为准确的光学性质, 计算光学性质时单斜相和六方相的  $k$  点设置为  $9 \times 9 \times 3$ , 三角相设置为  $9 \times$

$9 \times 6$ . 由于 HSE06 和 GW 计算量较大, 计算时间较长, 而且本文主要关注的是  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  3 种晶相电子性质和光学性质的变化趋势, 因此本文采用较为普遍的 GGA 进行计算<sup>[40]</sup>.

## 2.2 结构模型

图 1 所示为优化后的  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  的晶体结构及其对应的第一布里渊区结构, 单斜相和六方相原胞中均含有 28 个原子, 其中包含 6 个 Cs 原子、4 个 Bi 原子和 18 个 I 原子, 每个 Cs 原子被 12 个 I 原子包围, 每两个 Bi 原子与周围的 9 个 I 原子形成面共享的  $\text{BiI}_6$  八面体对嵌入在空隙中. 三角相原

胞中有 14 个原子, 包含 3 个 Cs 原子、2 个 Bi 原子和 9 个 I 原子, 每个 Cs 原子被 12 个 I 原子包围, 每个 Bi 原子与周围的 6 个 I 原子形成  $\text{BiI}_6$  八面体嵌入在空隙中. 如表 1 所列, 优化后的晶格常数与报道的实验值及其他计算结果符合得很好.

## 3 结果与讨论

### 3.1 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 的能带结构和态密度

能带结构是分析半导体光电性质的基础, 基于优化后的晶体结构, 分别计算了单斜、三角和六方相  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  的能带结构和态密度, 费米能级设置为 0.00 eV. 结果表明 (如图 2 所示), 未考虑 SOC 时, 3 种晶相  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  的能带均具有间接带隙性质, 单斜、三角和六方相的带隙分别为 2.20, 1.76 和 2.02 eV, 三角和六方相的带隙与 Hong 等<sup>[28]</sup> 的计算结果 (1.76, 2.05 eV) 一致; 考虑 SOC 后, 单斜、三角和六方相的带隙分别为 1.77, 1.21 和 1.68 eV, 三角和六方相的带隙与 Hong 等<sup>[28]</sup> 的计算结果一致 (1.19, 1.67 eV). 值得注意的是, 考虑 SOC 后三角相的能带由间接带隙转变为直接带隙, 这是因为在计算含有重元素的半导体时, SOC 的影响非常明显, 并会影响对材料能带性质的判断<sup>[41,42]</sup>. 此外,

表 1  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  的晶格常数和晶面角  
Table 1. The lattice constant and face angle of  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ .

	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\alpha/(\text{^\circ})$	$\beta/(\text{^\circ})$	$\gamma/(\text{^\circ})$
Mono	8.31	14.43	22.46	90.00	107.69	90.00
Expt. <sup>[31]</sup>	8.35	14.47	21.10			
Trig	8.45	8.45	10.43	90.00	90.00	120.00
Calc. <sup>[28]</sup>	8.45	8.45	10.44			
Hexa	8.34	8.34	21.26	90.00	90.00	120.00
Expt. <sup>[20]</sup>	8.39	8.39	21.20	90.00	90.00	120.00
Calc. <sup>[28]</sup>	8.34	8.34	21.33			

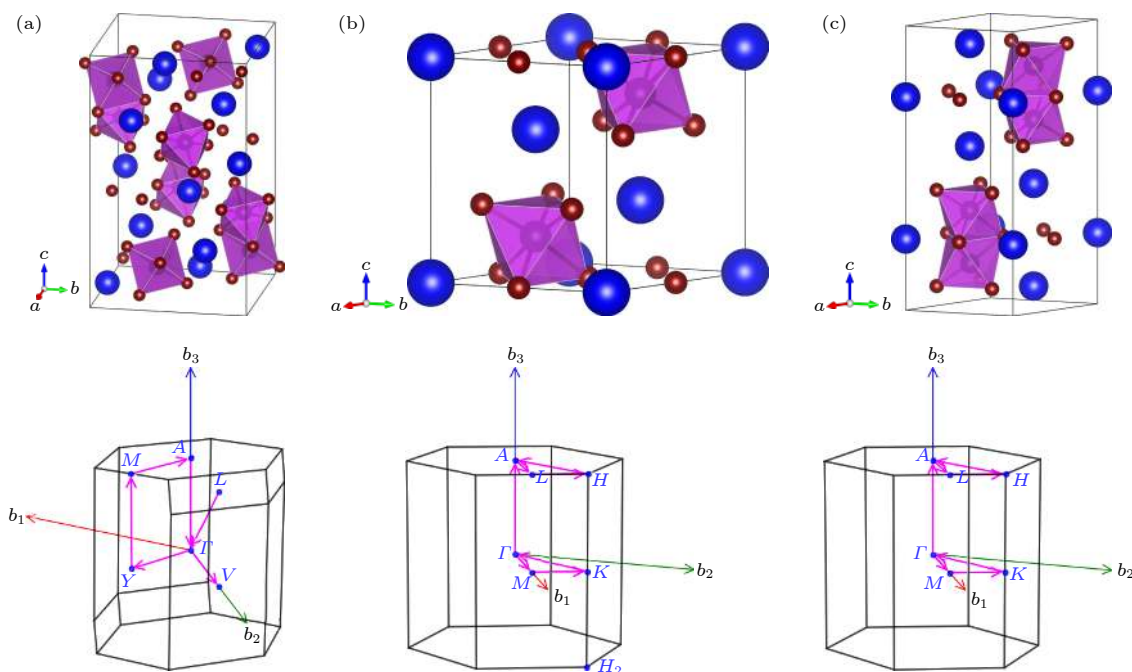


图 1  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  的晶体结构 (a) 单斜; (b) 三角; (c) 六方. 其中蓝色、黑色和棕色小球分别为 Cs 原子、Bi 原子和 I 原子

Fig. 1. Crystal structures of  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ : (a) Mono; (b) Trig; (b) Hexa. The blue, black and brown balls are Cs, Bi and I atoms respectively.



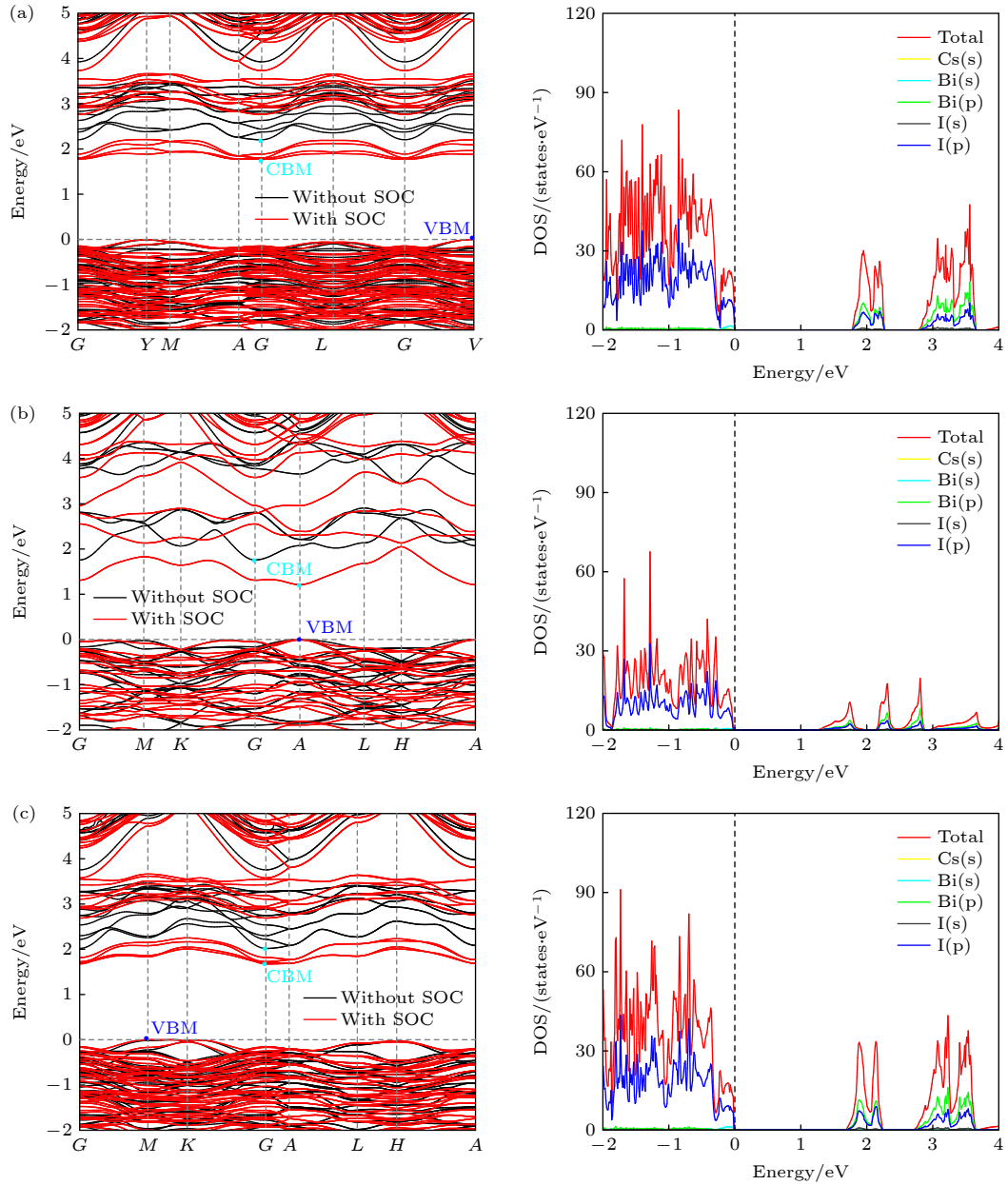

 图 2  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  的能带结构 (考虑和未考虑 SOC) 和态密度 (考虑 SOC) (a) 单斜; (b) 三角; (c) 六方

 Fig. 2. Band structures (with and without SOC) and density of states (with SOC) of  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ : (a) Mono; (b) Trig; (c) Hexa.

与单斜和六方相相比, 三角相具有更小的带隙, 意味着三角相具有更优异的光学性能和载流子输运能力. 从图 2 的态密度分布可知,  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  的价带顶主要由 I 的 p 轨道贡献, 部分由 Bi 的 s 轨道占据, 而导带底主要由 Bi 的 p 轨道和 I 的 p 轨道贡献, Cs 的电子轨道贡献远离带边, 与 Hong 等<sup>[28]</sup> 及 Zhang 等<sup>[20]</sup> 的计算结果对应. 有效质量可以看作是确定载流子传输特性的重要参数, 基于考虑 SOC 的能带结构, 通过拟合价带顶 (VBM) 和导带底 (CBM) 附近能量随波矢的变化进一步计算 3 种晶相  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  的空穴和电子沿不同方向的有效质

量 (如表 2 所列), 计算结果表明: 3 种晶相  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  的有效质量均表现出沿  $a$ ,  $b$  方向相同和沿  $c$  方向不同的性质, 这是由于  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  是一种层状晶体

 表 2  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  沿不同方向的载流子有效质量 ( $m_0$  是电子质量)

 Table 2. Carrier effective mass of  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  along different directions. (The  $m_0$  is the electronic mass.).

	Mono	Trig	Hexa
$m_e^*(a)/m_0$	0.86	0.26	0.28
$m_e^*(c)/m_0$	1.48	0.48	1.45
$m_h^*(a)/m_0$	0.80	1.02	1.15
$m_h^*(c)/m_0$	1.16	0.85	0.77

(沿  $c$  轴分层), 电学性质的各向异性源于晶体结构的各向异性. 就有效质量的大小而言, 三角相的电子有效质量  $m_e^*$  明显小于其他两种晶相, 并沿  $a$  方向获得了最小值  $0.24m_0$  ( $m_0$  是电子质量), 预示三角相  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  沿  $a$  方向能获得优异的光电性能.

为比较 3 种晶相的相对稳定性, 在用 PBEsol 泛函优化晶体结构的基础上采用 HSE06 杂化泛函并考虑 SOC 效应进一步计算了 3 种晶相的形成能, 计算公式如下:

$$E_f = \frac{E_{\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9} - m * E_{\text{Cs}} - n * E_{\text{Bi}} - p * E_{\text{I}}}{m + n + p}, \quad (1)$$

其中,  $E_{\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9}$ ,  $E_{\text{Cs}}$ ,  $E_{\text{Bi}}$  和  $E_{\text{I}}$  分别为  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ , Cs 原子, Bi 原子和 I 原子的总能;  $m$ ,  $n$  和  $p$  分别表示  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  中 Cs, Bi 和 I 原子的数目. 计算结果表明, 单斜 ( $-1.057$  eV)、三角 ( $-1.047$  eV) 和六方 ( $-1.055$  eV) 3 种晶相的形成能相差很小, 说明 3 种晶相稳定性相近.

### 3.2 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 的光学性质

在钙钛矿作为光吸收层的太阳电池中, 器件的光转化效率与材料的光学性能密切相关, 而材料的光学性质与电子结构密切相关. 材料的光学性质由

复介电函数  $\varepsilon(\omega)$  得到:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega), \quad (2)$$

其中,  $\varepsilon_1(\omega)$  和  $\varepsilon_2(\omega)$  分别是介电函数的实部和虚部,  $\omega$  是光子频率. 经过测试, 3 种晶相  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  的光学性质也具有沿  $a$ ,  $b$  方向相同和沿  $c$  方向不同的性质. 因此, 基于考虑 SOC 效应后的电子结构, 分别计算  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  沿  $a$  方向和  $c$  方向的介电函数实部和虚部, 结果如图 3 所示. 无论是介电函数的实部还是虚部, 单斜相和六方相的介电函数曲线几乎重合, 与二者不同的是, 三角相在低能量范围的介电函数则发生红移现象. 在低能量段, 介电函数实部随能量的增加而增大, 计算得到的沿  $a$  方向光子频率  $\omega$  等于 0 时的静态介电常数  $\varepsilon_1(0)$  和最大值  $\varepsilon_1^{\text{Max}}(\omega)$  列于表 3 中. 静态介电常数  $\varepsilon_1(0)$  与材料的带隙密切相关, 从三角到六方再到单斜相, 带隙逐

表 3 介电函数实部  $\varepsilon_1(0)$  和实部最大值  $\varepsilon_1^{\text{Max}}(\omega)$

Table 3. The real part of the dielectric function  $\varepsilon_1(0)$  and the maximum value of the real part  $\varepsilon_1^{\text{Max}}(\omega)$ .

	Mono	Trig	Hexa
$\varepsilon_1(0)$	6.12	7.10	6.14
$\varepsilon_1^{\text{Max}}(\omega)$	8.91	9.43	8.93

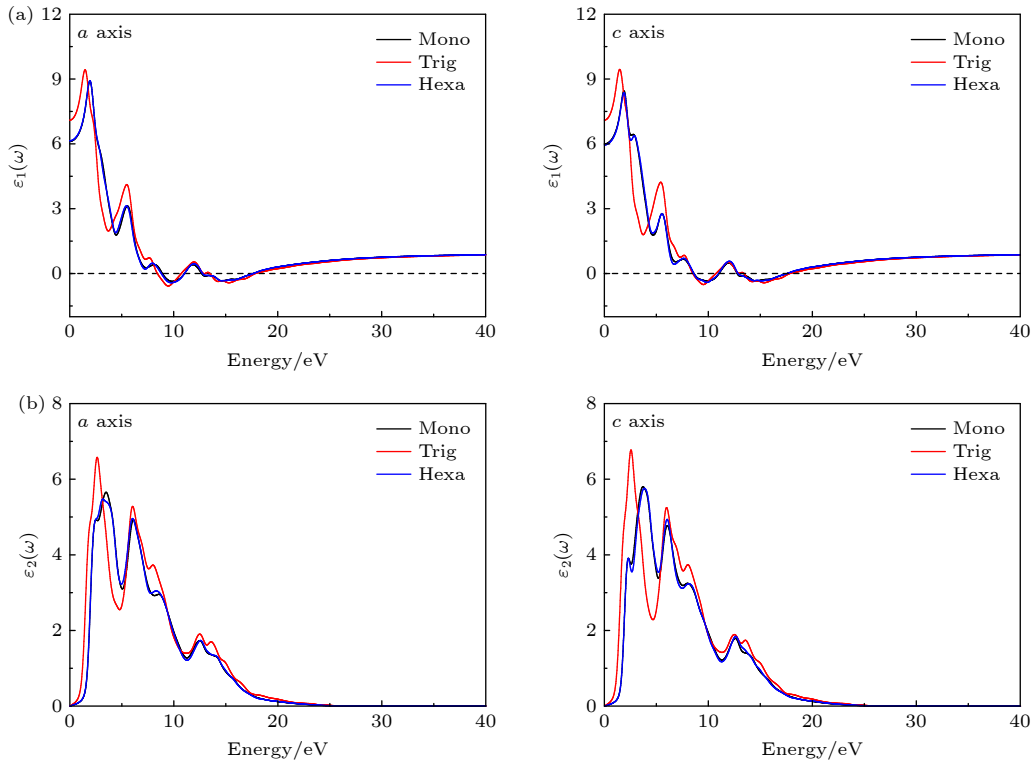


图 3  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  的介电函数 (a) 实部; (b) 虚部

Fig. 3. Dielectric function of  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ : (a) Real part; (b) imaginary part.

渐增大, 对应的静态介电常数逐渐减小, 这与 Penn 模型<sup>[43]</sup> ( $\epsilon_1(0) = 1 + (\hbar\omega_p/E_g)^2$ ) 一致. 在介电函数实部曲线中还存在  $\epsilon_1(\omega)$  小于零的部分, 结合波矢方程可知,  $\epsilon_1(\omega)$  小于零意味着波矢为虚数, 此能量范围内的光不能在固体中传播. 从图 3(a) 可知, 无论沿  $a$  还是  $c$  方向, 3 种晶相的  $\epsilon_1(\omega)$  小于零部分都未出现在可见光范围内 (1.64—3.19 eV), 说明可见光能全波段传播. 介电函数虚部的值源于电子从价带顶至导带底的间接跃迁, 其峰值能反映材料电子受激跃迁的强弱, 峰值越大说明电子吸收能力越强. 每种晶相  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  的虚部  $\epsilon_2(\omega)$  曲线均存在 3 个峰, 分别位于 1.21—5.3 eV, 5.3—12 eV 和 12—25 eV 左右, 第一个峰源于高价带中的电子向低导带的跃迁, 第二个峰源于中价带中的电子向低导带的跃迁, 第三个峰源于高价带中的电子向高导带的跃迁.  $\epsilon_2(\omega)$  的吸收边位于 3 种晶相的禁带宽度位置, 小于这个能量禁止跃迁. 对于  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ , 最高峰对应于电子从 Bi 6s 轨道向 Bi 6p 轨道的跃迁.

基于介电函数, 进一步计算得到  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  的光吸收系数  $\alpha(\omega)$  和能量损失谱  $L(\omega)$ , 结果如图 4 所示. 从 3 种晶相的光吸收谱 (图 4(a)) 可以看出, 吸

收边都位于禁带宽度处, 这与电子从 VBM 到 CBM 的间接跃迁相对应. 沿  $a$  方向和  $c$  方向的光吸收谱存在异性, 且沿  $a$  方向的光吸收能力优于  $c$  方向. 在可见光范围内, 相比于单斜和六方相, 三角相的光吸收谱发生红移现象, 且具有较大的光吸收系数. 光吸收谱的红移与电子结构中带隙的红移有关, 且与上述介电函数的研究结果对应. 从图 4 可看到, 单斜相和六方相具有相似的光吸收性能, 与二者相比, 在可见光范围内三角相具有更优异的光吸收性能. 能量损失函数描述的是电子快速通过固体时能量的损失, 计算得到沿  $a$  和  $c$  方向的能量损失如图 4(b) 所示, 可以看到, 能量小于禁带宽度时, 能量损失为零; 随着能量增加, 能量损失先增大后减小, 且能量损失函数同样表现出沿  $a$ ,  $b$  方向相同和沿  $c$  方向不同. 在可见光范围内, 三角相的光吸收能力优于单斜和六方相, 能量损失却高于单斜和六方相 (图 4 所示); 但是, 在沿  $a$  方向观察到的光吸收能力优于  $c$  方向的同时, 发现沿  $a$  方向的能量损失低于  $c$  方向, 说明 3 种晶相中, 三角相沿  $a$  方向具有更为优异的光学性能, 与电学性质的研究结果相对应.

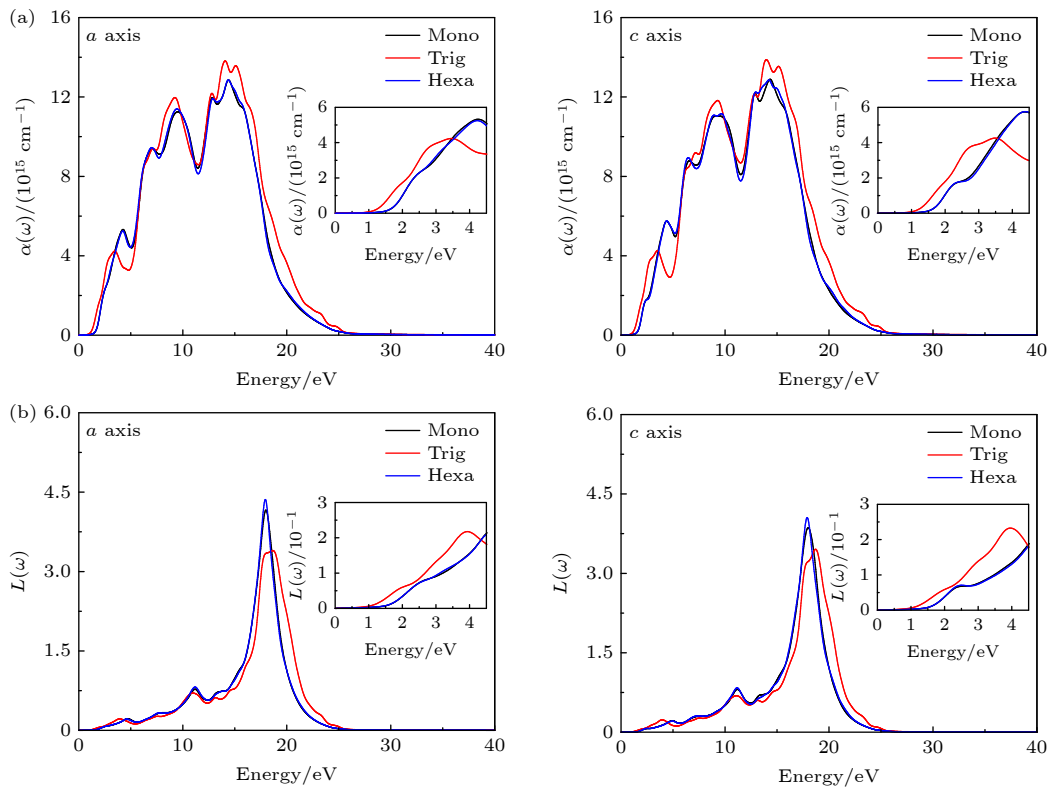


图 4  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  的光吸收系数 (a) 和能量损失函数 (b) (插图为可见光范围的局部放大)

Fig. 4. (a) Absorption coefficient  $\alpha(\omega)$  and (b) energy-loss function  $L(\omega)$  of  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ . (The illustration shows a partial enlargement of the visible light range).

## 4 结 论

基于密度泛函理论的第一性原理计算, 研究了  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  钙钛矿单斜相、三角相和六方相的能带结构、态密度、载流子有效质量、稳定性及光学性质. 研究发现, 3 种晶相具有相近的稳定性, 3 种晶相中三角相带隙最小并具有直接带隙性质. 有效质量表现出沿  $a$ ,  $b$  方向相同和沿  $c$  方向不同的性质, 3 种晶相中三角相的电子有效质量在小, 且沿  $a$  方向的电子有效质量小于  $c$  方向. 光学性质表明, 相比单斜和六方相, 三角相的  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  光学性质均发生红移现象并表现出较好的光吸收性能. 除此之外, 在光学性质中也观察到沿  $a$ ,  $c$  方向性质不同的现象, 且在  $a$  方向的光吸收能力优于  $c$  方向的同时, 能量损失也低于  $c$  方向. 因此, 对于  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  钙钛矿, 期待三角相的  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  沿  $a$  方向在光电子器件方面有较好的贡献.

## 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, Grätzel M, Park N G 2012 *Sci. Rep.* **2** 591
- [3] Cui X H, Xu Q J, Shi B, Hou F H, Zhao Y, Zhang X D 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 207401 (in Chinese) [崔兴华, 许巧静, 石标, 侯福华, 赵颖, 张晓丹 2020 *物理学报* **69** 207401]
- [4] Stranks S D, Eperon G E, Grancini G, Menelaou C, Alcocer M J P, Leijtens T, Herz L M, Petrozza A, Snaith H J 2013 *Science* **342** 341
- [5] Dong Q, Fang Y, Shao Y, Mulligan P, Qiu J, Cao L, Hua J 2015 *Science* **347** 967
- [6] Shi D, Adinolfi V, Comin R, Yuan M, Alarousu E, Buin A, Chen Y, Hoogland S, Rothenberger A, Katsiev K, Losovyj Y, Zhang X, Dowben P A, Mohammed O F, Sargent E H, Bakr O M 2015 *Science* **347** 519
- [7] <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> [2020-11-9]
- [8] Bella F, Griffini G, Correa-Baena J P, Saracco G, Grätzel M, Hagfeldt A, Turri S, Gerbaldi C 2016 *Science* **354** 203
- [9] Lee J W, Kim D H, Kim H S, Seo S W, Cho S M, Park N G 2015 *Adv. Energy Mater.* **5** 1501310
- [10] 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
- [11] 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, Grätzel M 2016 *Science* **354** 206
- [12] Grätzel M, Grancini G, Audinot J N, Jeanbourquin X, Mosconi E, Zimmermann I, Dowsett D, Lee Y, Grätzel M, De Angelis F, Sivula K, Wurtz T, Nazeeruddin M K 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 15821
- [13] Philippe B, Saliba M, Correa-Baena J P, Cappel U B, Turren-Cruz S H, Grätzel M, Hagfeldt A, Rensmo H 2017 *Chem. Mater.* **29** 3589
- [14] Akkerman Q A, Manna L 2020 *ACS Energy Lett.* **5** 604
- [15] Luo J, Wang X, Li S, et al. 2018 *Nature* **563** 541
- [16] Tsai H, Nie W, Blancon J C, et al. 2016 *Nature* **536** 312
- [17] Saidaminov M I, Almutlaq J, Sarmah S, Dursun I, Zhumekenov A A, Begum R, Pan J, Cho N, Mohammed O F, Bakr O M 2016 *ACS Energy Lett.* **1** 840
- [18] Yao D, Hoang M T, Wang H 2021 *Small Methods* **5** 2001147
- [19] Li Y, Shi Z, Liang W, Ma J, Chen X, Wu D, Tian Y, Li X, Shan C, Fang X 2021 *Mater. Horiz.* **8** 1367
- [20] Zhang Y X, Liu Y C, Xu Z, Ye H C, Yang Z, You J X, Liu M, He Y H, Kanatzidis M G, Liu S Z (Frank) 2020 *Nat. Commun.* **11** 2304
- [21] Xu Q, Yang D, Lv J, Sun Y Y, Zhang L 2018 *Small Methods* **2** 1700316
- [22] Li Y, Yang K 2019 *Energy Environ. Sci.* **12** 2233
- [23] Gao Y, Pan Y, Zhou F, Niu G, Yan C 2021 *J. Mater. Chem. A* **9** 11931
- [24] Miller N C, Bernechea M 2018 *APL Mater.* **6** 084503
- [25] Attique S, Ali N, Ali S, Khatoun R, Li N, Khesro A, Rauf S, Yang S, Wu H 2020 *Adv. Sci.* **7** 1903143
- [26] Park B W, Philippe B, Zhang X, Rensmo H, Boschloo G, Johansson E M J 2015 *Adv. Mater.* **27** 6806
- [27] Ghosh B, Chakraborty S, Wei H, Guet C, Li S, Mhaisalkar S, Mathews N 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 17062
- [28] Hong K H, Kim J, Debbichi L, Kim H, Im S H 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 969
- [29] Zhang H J, Xu Y D, Sun Q H, Dong J P, Lu Y F, Zhang B B, Jie W Q 2018 *CrystEngComm* **20** 4935
- [30] Yu B B, Liao M, Yang J, Chen W, Zhu Y, Zhang X, Duan T, Yao W, Wei S H, He Z 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 8818
- [31] Arakcheeva A V, Chapuis G, Meyer M 2001 *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **216** 199
- [32] Ivanov Y N, Sukhovskii A A, Lisin V V, Aleksandrova I P 2001 *Inorg. Mater.* **37** 623
- [33] Yu B B, Liao M, Yang J X, Chen W, Zhu Y D, Zhang X S, Duan T, Yao W T, Wei S H, He Z B 2019 *Journal of Materials Chemistry A* **7** 8818
- [34] Johansson M B, Zhu H, Johansson E M J 2016 *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 3467
- [35] Zhang L, Liu C, Wang L, Liu C, Wang K, Zou B 2018 *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** 11213
- [36] Tewari N, Shivarudraiah S B, Halpert, J E 2021 *Nano Lett.* **21** 5578
- [37] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [38] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [39] Perdew J P, Ruzsinszky A, Csonka G I, Vydrov O A, Scuseria G E, Constantin L A, Zhou X, Burke K 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 136406
- [40] Wang Z G, Zeng X M, Zhang Y, Huang R, Wen Y H 2015 *Acta Phys. -Chim. Sin.* **31** 1677 (in Chinese) [汪志刚, 曾祥明, 张杨, 黄晓, 文玉华 2015 *物理化学学报* **31** 1677]
- [41] Sun Y J, Wang D, Shuai Z G 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 21866
- [42] Even J, Pedesseau L, Jancu J M, Katan C 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 2999
- [43] Rai D P, Sandeep, Shankar A, Sakhya A P, Sinha T P, Merabet B, H-E M M S, Khenata R, Bouchani A, Solaymani S, Thapa R K 2017 *Mater. Chem. Phys.* **186** 620



# Electronic and optical properties of inorganic lead-free perovskite $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ \*

Song Xie-Fei   Shai Xu-Xia<sup>†</sup>   Li Jie   Ma Xin-Ru  
Fu Yun-Chang   Zeng Chun-Hua<sup>‡</sup>

(*Institute of Physical and Engineering Science, Faculty of Science, Kunming*

*University of Science and Technology, Kunming 650500, China*)

( Received 30 August 2021; revised manuscript received 31 August 2021 )

## Abstract

Organic-inorganic halide perovskite materials are widely used in solar cells because of their excellent photoelectric properties. However, the stability and lead toxicity problems associated with materials and devices have restrict their production and development. Compared with the hybrid perovskite, the inorganic lead-free perovskite  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  has attracted wide attention because of its stronger stability and environmental friendliness. The  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  has three crystal types: monoclinic type, trigonal type, and hexagonal type. At present, the researches of  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  focus mainly on the hexagonal phase. In this paper, based on the first principles of density functional theory, the electronic properties, carrier effective mass values, stabilities, and optical properties of  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  monoclinic, trigonal, and hexagonal phases are studied theoretically. It is suggested that the stabilities of the three crystal phases are similar, and the direct band gap (1.21 eV) of the trigonal phase would be noticeable. For the three phases, their effective mass values show that their properties are the same along both the  $a$  direction and the  $b$  direction, but different along the  $c$  direction. The effective mass of electron of the trigonal phase is significantly smaller along the  $a$ -direction than along the  $c$ -direction. Corresponding to the red shift phenomenon of optical properties, the trigonal phase shows the better optical absorption performance than other phases. In addition, the optical properties also show that the properties are the same along the  $a$  direction and the  $b$  direction, but different along the  $c$  direction, and the optical absorption performance is better along the  $a$ -direction than along the  $c$ -direction.

**Keywords:** perovskite,  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ , first-principles calculation

**PACS:** 71.15.Mb, 42.70.Ln, 71.20.-b

**DOI:** 10.7498/aps.71.20211599

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61904072) and the Fundamental Research Projects of Yunnan Province, China (Grant Nos. 202001AU070025, 202101BE070001-049, 2019FI002, 140520210008, 202101AS070018, 202101AV070015).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [xuxiashai@kust.edu.cn](mailto:xuxiashai@kust.edu.cn)

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: [chzeng83@kust.edu.cn](mailto:chzeng83@kust.edu.cn)