[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201603154

www.whxb.pku.edu.cn

第一性原理研究混合钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{I}_3$ 结构及光电特性

鲁效庆* 赵兹罡 李 可 魏淑贤 瞿媛媛 牛永强 刘学锋*

(中国石油大学(华东)理学院, 山东 青岛 266580)

摘要: 有机/无机钙钛矿是一类极具潜质的光电材料, 目前已实现超过 20% 的光电转化效率。本文采用第一性原理对有机/无机混合钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{I}_3$ ($x = 0-1$) 的结构及光电特性进行了理论研究。结果表明, 范德华力(VDW)在优化钙钛矿结构中起着重要的作用, 考虑范德华力可减小 Pb/Sn—I 键长, 从而减小体系体积。通过分析甲胺离子 CH_3NH_3^+ 的态密度和 Bader 电荷, 我们发现其对前线轨道没有贡献, 仅仅扮演电荷供体的角色。Pb/Sn 与 I 之间同时存在共价键和离子键相互作用。价带顶(VBM)主要是由 I 5p 以及 Pb 6s (Sn 5s) 杂化组成, 而导带底(CBM)主要由 Pb 6p (Sn 5p) 轨道组成。在可见光区, 随着波长的增加, 体系吸收强度呈现整体下降趋势; 随着 Sn/Pb 比值逐渐增大, 吸收强度呈现增大趋势。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 在可见光区表现出较佳的吸收光谱特性。

关键词: 钙钛矿; 光电特性; 能带结构; 态密度; 介电函数; 第一性原理

中图分类号: O641

First-Principles Investigation of the Structural and Photoelectronic Properties of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{I}_3$ Mixed Perovskites

LU Xiao-Qing* ZHAO Zi-Gang LI Ke WEI Shu-Xian

QU Yuan-Yuan NIU Yong-Qiang LIU Xue-Feng*

(College of Science, China University of Petroleum, Qingdao 266580, Shandong Province, P. R. China)

Abstract: Organic/inorganic perovskites have exhibited great potential as photoelectronic materials, achieving remarkable photoelectric conversion efficiency, currently over 20%. The structural, electronic, and optical properties of organic/inorganic hybrid $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{I}_3$ perovskites ($x = 0-1$) have been investigated by the first-principles theory. Our results indicate that the van der Waals (VDW) interaction plays a crucial role in the structure optimization. Accounting for VDW force correction, both the Pb/Sn—I bond lengths and volumes are decreased. By analyzing the density of states and the Bader charge of CH_3NH_3^+ cations, we find that cations contribute only slightly to the band edge, but play the role of charge donors. There exists a combined covalent and ionic interaction between Pb/Sn and I ions. The valence band maximum (VBM) is mainly contributed by the I 5p orbitals with the overlapping of Pb 6s (Sn 5s) orbitals, while the conduction band minimum (CBM) is dominated by Pb 6p (Sn 5p) orbitals. In the visible light region, with increasing wavelength, the absorption intensity demonstrates a decreasing trend; as the Sn/Pb ratio increases, the absorption intensity shows an increasing trend. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ perovskites demonstrate great potential to absorb light in the visible region.

Key Words: Perovskite; Photoelectric property; Band structure; Density of states; Dielectric function; First-principles theory

Received: January 6, 2016; Revised: March 14, 2016; Published on Web: March 15, 2016.

*Corresponding authors. LU Xiao-Qing, Email: luxq@upc.edu.cn; Tel: +86-532-86983372. LIU Xue-Feng, Email: liuxf@upc.edu.cn.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21303266) and Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (15CX05050A, 14CX02214A).

国家自然科学基金(21303266)和中央高校自主创新项目(15CX05050A, 14CX02214A)资助

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

1 引言

有机/无机混合钙钛矿(ABX_3)太阳能电池,因其生产工艺简单,成本低廉,光电转化效率较高而引起了广泛关注¹。2009年, Miyasaka等²首次将钙钛矿 $CH_3NH_3PbX_3$ ($X = I, Br$)应用到染料敏化太阳能电池,取得了3.8%的光电转化效率。此后,钙钛矿太阳能电池获得飞速发展,截止目前钙钛矿太阳能电池的最高认证效率已突破20.0%³⁻⁷。

$CH_3NH_3PbI_3$ 钙钛矿研究最为广泛,但最近研究表明,混合钙钛矿(包括A、B、X混合)展现出优异的光电特性。对于A混合, Grätzel等⁸通过甲脒($CH_3NH_3^+$, FA)和甲胺(CH_3NH_2 , MA)混合得到 $FA_xMA_{1-x}PbI_3$ ($x = 0-1$)钙钛矿,相比于 $MAPbI_3$,此混合钙钛矿能够显著提高电池的短路电流。Snaith等⁹发现在混合钙钛矿 $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ ($x = 0-3$)中,电子-空穴对的运输长度超过了1 μm 。然而,对于B混合钙钛矿,研究相对较少。实验研究证实, Sn基钙钛矿具有较广的光谱响应范围,能够拓展至红外光区^{10,11}。Kanatzidis等¹²制作了 $CH_3NH_3SnI_3$ 钙钛矿太阳能电池,并且采用 spiro-OMeTAD作为空穴传输层,拓展钙钛矿太阳能电池吸光范围至950 nm,相比 $CH_3NH_3PbI_3$ 太阳能电池发生了显著红移。同时他们合成了一系列混合 $CH_3NH_3Sn_{1-x}Pb_xI_3$ 钙钛矿¹³,证明了其在700–1000 nm范围内具有较强的光电响应。Hayase等¹⁴报道了全固态 Sn/Pb基混合钙钛矿太阳能电池,发现 $CH_3NH_3Sn_{0.5}Pb_{0.5}I_3$ 具有最佳的光电特性,吸收光谱拓展至1060 nm。然而,对于混合钙钛矿 $CH_3NH_3Pb_xSn_{1-x}I_3$ ($x = 0-3$)的结构特点、电子结构及内部光电转化过程的理论研究相对较少。为深入认识混合钙钛矿的光电转化机理,我们采用第一性原理研究了混合钙钛矿 $CH_3NH_3Pb_xSn_{1-x}I_3$ ($x = 0-1$)的微观结构、电子及光谱特性。

2 计算方法

本文所有量化计算基于第一性原理的 VASP (Vienna *ab-initio* simulation package)软件包,采用投影缀加平面波(PAW)赝势完成,其中在处理电子间相互作用的交换关联能时采用广义梯度近似(GGA)PBE泛函^{15,16}。体系结构优化时晶格常数和所有原子设置为全面弛豫,对体系对称性未加以限制。在计算中平面波截断能选取为 $E_{cut} = 500$ eV, 布里渊区积分采用 $4 \times 4 \times 4$ 的 Monkhorst-

Pack K 点网格¹⁷, 高斯展宽因子为0.05, 能量收敛标准为 10^{-5} eV $\cdot$ atom⁻¹。为验证范德华力在优化体系构型中起的作用, 本文采用 PAW-PBE 计算方法, 并在此方法基础上考虑范德华力(VDW)校正, 分别进行结构优化。在 $CH_3NH_3PbI_3$ 体系中, 由于 Pb 具有较强的相对论效应, 存在自旋轨道耦合效应(SOC)¹⁸。然而前期研究表明, 采用 GGA 和无 SOC 计算方法得到的禁带宽度也相对比较准确¹⁹。因此, 所选择方法基组可较准确地描述 $CH_3NH_3Pb_xSn_{1-x}I_3$ ($x = 0-1$)钙钛矿的结构及禁带宽度等。

3 结果与讨论

3.1 结构特性

有机/无机混合钙钛矿通常由阳离子 A ($A = CH_3NH_3^+$, $HC(NH_2)_2^+$)和八面体 BX_6 ($B = Si^{2+}$, Ge^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} ; $X = Cl^-$, Br^- , I^-)组成。图1为混合钙钛矿 $CH_3NH_3Pb_{0.5}Sn_{0.5}I_3$ 结构示意图, 其中 Pb(Sn)与周围6个 I 离子成键形成八面体构型, $CH_3NH_3^+$ 位于八面体间隙中心, 半径 $R_A = 0.18$ nm²⁰, 配位数为12。在 $CH_3NH_3Sn_xPb_{1-x}I_3$ 中, 平面内相邻甲胺离子的 C—N 键呈垂直排布, Pb—I 键长范围为0.314–0.322 nm, 而 Sn—I 键长范围为0.307–0.318 nm。Goldschmidt²¹曾提出容忍因子 t 来描述钙钛矿结构稳定性与离子半径之间的关系:

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)} \quad (1)$$

其中 R_A 、 R_B 和 R_X 分别是 A、B 和 X 离子的半径。一般而言, 当 t 接近1时, 钙钛矿构型呈现理想的立方结构(空间群 $Pm3m$)。当 t 偏离1较大时, 构型将会发生晶体形变。考虑到 Pb^{2+} 、 I^- 的离子半径分别

图1 混合钙钛矿 $CH_3NH_3Pb_{0.5}Sn_{0.5}I_3$ 结构示意图
Fig.1 Schematic structure of mixed perovskite $CH_3NH_3Pb_{0.5}Sn_{0.5}I_3$

为0.12、0.22 nm, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的 t 值为0.83。由于 Sn^{2+} 的离子半径(0.11 nm)小于 Pb^{2+} , 因此用Sn代替Pb可以提高 t 值, 进而增强体系的稳定性。常温下 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 呈四方晶型(空间群 $I4/m$), 因此本文研究对象设定为四方型混合钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{I}_3$ ($x = 0-1$)。其中, 我们构建 x 值为0、0.25、0.5、0.75和1五种结构模型进行结构优化和性质分析。

在PAW-PBE方法基础上, 考虑VDW校正, 对初始构型进行优化, 发现范德华力对钙钛矿构型有较大影响。优化后的混合 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{I}_3$ 的晶格常数如表1所示, 计算结果与实验和计算值(见表1注释)^{13,22,23}吻合较好。范德华力通过作用于体系中的I—H、Pb/Sn—I键, 使得Pb/Sn—I键长缩短明显, 减小了体系的体积并增强了其稳定性, 例如, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 在VDW校正后Pb—I键长由0.325 nm缩短至0.318 nm; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 在VDW校正后Sn—I键长由0.315 nm缩短至0.313 nm。随着Pb含量的增加, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{I}_3$ 晶胞的体积呈增大趋势。

3.2 电子特性

基于稳定构型基础上, 考虑到混合钙钛矿电子特性的相似性, 我们选取 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 为例绘制总态密度(TDOS)和分波态密度(PDOS)图, 见图2。由总态密度图可以得出 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 禁带宽度 E_g 为1.55 eV, 与实验值1.55 eV⁶、1.58 eV²⁴基本吻合, 这也验证了我们所选方法的准确性。通过分析 CH_3NH_3 态密度, 发现 CH_3NH_3 在费米能级附近没有明显的态密度分布, 表明 CH_3NH_3 发生受光电子跃迁几率较小。 CH_3NH_3 与 I^- 没有明显耦合作用, 证明 CH_3NH_3 与 I^- 之间为离子键相互作用。通过分析Pb和I的分波态密度, 发现价带顶(VBM)主要由Pb 6s (Sn 5s)和I 5p轨道杂化的反键轨道组成, 而导带底(CBM)主要由Pb 6p (Sn 5p)轨道组成。表2

图2 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的总态密度和分波态密度

Fig.2 Total density of state (DOS) and partial density of state of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

列出了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{I}_3$ 沿 $\Gamma(0, 0, 0) \rightarrow Z(0, 0, 0.5)$ 路径的电子空穴有效质量。从表中数据可知: 载流子有效质量较小, 利于电荷传输, 并且随着Sn/Pb比值的增大, 电子空穴有效质量逐渐减小。这与他人研究结果一致, 即 s - p 杂化可以产生相对较小的电子空穴有效质量²⁵, 从而产生较大的电子输运长度。

图3描绘了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{I}_3$ 在 Γ 点价带顶和导带底的可视化波函数。在价带顶处, 可视化波函数(即电子出现的几率)主要聚集在Pb/Sn和I周围, 而在导带底处, 可视化波函数主要围绕在Pb/Sn周围。这进一步验证了电子被激发时将主要由Pb 6s (Sn 5s)和I 5p轨道跃迁至Pb 6p (Sn 5p)轨道。

钙钛矿禁带宽度对于吸收光谱范围具有决定性意义。图4(a)所示为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{I}_3$ 体系能带结构图, 范围为-1.5 ~ 2.5 eV。由图可知, 混合钙钛矿具有相似的能带结构, 它们的价带顶和导带底都位于布里渊区的同一 $\Gamma(0, 0, 0)$ 对称点, 表明此钙钛矿体系是直接带隙半导体, 利于电子吸收光子发生垂直跃迁, 降低不必要的能量损失, 提高光电转换效率。导带底波动相对平缓, 表明电子

表1 PAW-PBE和PAW-PBE(VDW)优化后 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{I}_3$ 晶格常数和体积

Table 1 Lattice constants and volumes of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{I}_3$ calculated by PAW-PBE without and with VDW correction

x	PAW-PBE				PAW-PBE(VDW)			
	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm^3	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm^3
0	0.889	0.889	1.282	1.014	0.867	0.865	1.251	0.938
0.25	0.889	0.888	1.289	1.018	0.870	0.863	1.252	0.940
0.5	0.891	0.890	1.297	1.028	0.869	0.867	1.264	0.953
0.75	0.895	0.892	1.296	1.034	0.871	0.868	1.269	0.959
1	0.895	0.894	1.303	1.042	0.873	0.869	1.276	0.968

reference data: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$, $a = b = 0.876 \text{ nm}$, $c = 1.243 \text{ nm}$, $V = 0.953 \text{ nm}^3$ ¹³; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, $a = b = 0.885 \text{ nm}$, $c = 1.264 \text{ nm}$, $V = 0.990 \text{ nm}^3$ ¹³; $a = b = 0.886 \text{ nm}$, $c = 1.270 \text{ nm}$ ²²; $a = b = 0.885 \text{ nm}$, $c = 1.244 \text{ nm}$, $V = 0.975 \text{ nm}^3$ ²³

表2 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{I}_3$ 沿 $\Gamma(0, 0, 0) \rightarrow Z(0, 0, 0.5)$ 路径的载流子有效质量

Table 2 Carriers' effective mass of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{I}_3$ along $\Gamma(0, 0, 0) \rightarrow Z(0, 0, 0.5)$ path

Item	Value				
Pb/Sn ratio	0 : 1	1 : 3	1 : 1	3 : 1	1 : 0
$m_e(m_0)$	0.14	0.14	0.15	0.16	0.17
$m_h(m_0)$	0.29	0.30	0.35	0.47	0.64

m_0 represents electron static mass. m_e represents electron effective mass. m_h represents hole effective mass.

图3 $\text{MAPb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{I}_3$ 在 Γ 位置的可视化波函数

Fig.3 Visualization wave functions of $\text{MAPb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{I}_3$ at the Γ point

(a) VBM (valence band maximum), (b) CBM (conduction band minimum)

轨道能级是非局域的，因此电子在钙钛矿内部可以进行长距离输运。图4(b)为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{I}_3$ 态密度图，当混合钙钛矿中Sn/Pb的比例逐渐增大时，禁带宽度随之减小。因为价带顶主要是由Pb 6s (Sn 5s)-I 5p轨道杂化的反键态组成，Sn 5s轨道能级高于Pb 6s轨道能级，因此Sn 5s-I 5p轨道之间的耦合强度高于Pb 6s-I 5p，进而抬高了VBM的能级，减小了禁带宽度。为了便于直观地查看和比较不同Pb/Sn混合比例钙钛矿的禁带宽度值，并将能带结构图与态密度图对应，我们将图4能带结构和态密度图中费米能级设定为各钙钛矿价带顶值，因此VBM的升高表现为CBM的降低。图4(c)显示为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{I}_3$ 空间电荷密度分布图，可以发现Pb/Sn-I之间有明显的电子耦合，表明它们之间存在共价键相互作用，而 CH_3NH_3^+ 与 I^- 之间没有明显电子耦合，表明它们之间存在离子键相互作用。

表3列出了钙钛矿体系Bader电荷值。表3数据显示Pb/Sn和I的Bader电荷与通常的纯离子键相互作用(例如 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 、 I^-)偏离较大，证明了Pb/ Sn^{2+} 与 I^- 之间不仅存在共价键作用而且还有离子键

相互作用。Pb/Sn-I共价相互作用也可以由图2得到证实，Pb 6s, 6p (Sn 5s, 5p)轨道与I 5p轨道有明显的耦合作用。 CH_3NH_3^+ 离子对于前线轨道没有显著贡献，它们只作为电荷供体为Pb/SnI₃骨架提供大约0.7e电荷。与C相连的H和与N相连的H是不对等的， CH_3 相对 NH_3 来说，为Pb/SnI₃骨架提供了更多的电荷。

3.3 光谱特性

介电函数是反映钙钛矿光谱特性的有效指标之一，用以描述半导体电磁辐射的线性响应属性。介电函数的虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 源于选择定则下的占据和未占据波函数间的动量矩阵元，而实部 $\epsilon_1(\omega)$ 可以借助Kramer-Kronig关系式²⁶由虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 获得。因此，虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 对于洞察电子跃迁规律和吸光特性有重要意义。图5(a)描述了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{I}_3$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)体系的介电特性，图中不同的峰值对应于特定的轨道电子跃迁。在380 nm附近均出现了波峰，此波峰主要对应于Pb 6s和I 5p之间的杂化轨道到Pb 6p轨道的电子跃迁，且峰值随Sn/Pb比值增大而降低，此过程与图4(b)态密度吻合，出现在价带顶的波峰和导带底的波峰之间的能量差均为3.3 eV左右，此能量对应于吸收光波长380 nm。在长波长区， $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{I}_3$ 波峰随着Sn/Pb比值的减小而逐渐降低并发生蓝移。在680 nm处， $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 出现了一个最高峰值，此波峰对应的电子跃迁能级差约为1.8 eV；在510 nm处出现另外一个较大的波峰，表明 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 在该波长范围具有更佳吸收特性。

钙钛矿吸收系数 $I(\omega)$ 可通过介电函数的实部 $\epsilon_1(\omega)$ 和虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 求得²⁷：

$$I(\omega) = \sqrt{2} \omega \left[\sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2} - \epsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (2)$$

由图5(b)显示的混合钙钛矿体系的吸收系数 $I(\omega)$ 曲线可以看出：在350 nm处 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{I}_3$ 吸收强度最大，其中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的峰值相对较高， $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{I}_3$ 峰值随着Sn/Pb比值增大略有降低。在400–800 nm，随着波长的增加，体系吸收强度呈现整体下降的趋势；随着Sn/Pb比值逐渐增大吸收强度呈增大趋势。整体而言，相对于其他混合 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{I}_3$ 钙钛矿， $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 在可见光区具有较佳的光谱吸收特性。但对于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ ，存在Sn容易氧化的困扰^{13,28}，因此如何控制减缓其氧化速率也是今后研究的重点之一。

图4 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{I}_3$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$; 自下而上)的(a)能带结构图, (b)态密度和(c)电荷密度分布图

Fig.4 (a) Band structure, (b) density of state, and (c) charge density of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{I}_3$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$, from bottom to top)

表3 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{I}_3$ 的Bader电荷值
Table 3 Bader charges of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{I}_3$

Element	Pb	Sn	I	C	N	H _C	H _N	PbI ₃	SnI ₃	CH ₃ NH ₃ ⁺
Bader charge/e	0.86	0.88	-0.53	0.14	-1.13	0.10	0.47	-0.73	-0.71	0.72

图5 (a)混合钙钛矿介电函数(虚部 $\epsilon_2(\omega)$)及(b)吸收光谱图

Fig.5 (a) Imaginary part of dielectric function ($\epsilon_2(\omega)$) and (b) absorption spectra of mixed perovskite

4 结论

本文运用第一性原理对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{I}_3$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)混合钙钛矿体系的微观结构和光电特性进行理论研究。结果发现, CH_3NH_3^+ 在调控钙钛矿结构中起重要的作用,其本身不直接参与前线轨道的电子跃迁过程,仅作为电荷供体为 Pb/SnI_3 骨架提供大约 $0.7e$ 电荷, CH_3 相对 NH_3 来说,为 Pb/SnI_3 骨架提供了更多的电荷。 CH_3NH_3^+ 与 I^- 之间是离子键相互作用,而 Pb/Sn^{2+} 与 I^- 之间同时存在共价键和离子键相互作用。受光激发后,钙钛矿内部的电子将由价带顶的 $\text{I } 5p$ 和 $\text{Pb } 6s$ ($\text{Sn } 5s$)轨道杂化的反键态跃迁至导带底的 $\text{Pb } 6p$ ($\text{Sn } 5p$)轨道。随着 Sn/Pb 比值的增大,混合钙钛矿的晶格常数和体积逐渐减小;电子空穴有效质量呈现逐渐减小趋势;禁带宽度值逐渐变小;吸收光谱发生红移,在可见光区强度呈增大趋势。结果表明 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 更具有作为钙钛矿电池吸光层的潜质。

References

- (1) Service, R. F. *Science* **2014**, *344* (6183), 458. doi: 10.1126/science.344.6183.458
- (2) Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (17), 6050. doi: 10.1021/ja809598r
- (3) Im, J. H.; Lee, C. R.; Lee, J. W.; Park, S. W.; Park, N. G. *Nanoscale* **2011**, *3* (10), 4088. doi: 10.1039/C1NR10867K
- (4) Lee, M. M.; Teuscher, J.; Miyasaka, T.; Murakami, T. N.; Snaith, H. J. *Science* **2012**, *338* (6107), 643. doi: 10.1126/science.1228604
- (5) Burschka, J.; Pellet, N.; Moon, S. J.; Humphry-Baker, R.; Gao, P.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Nature* **2013**, *499* (7458), 316. doi: 10.1038/nature12340
- (6) Zhou, H. P.; Chen, Q.; Li, G.; Luo, S.; Song, T. B.; Duan, H. S.; Hong, Z. R.; You, J. B.; Liu, Y. S.; Yang, Y. *Science* **2014**, *345* (6196), 542. doi: 10.1126/science.1254050
- (7) Jeon, N. J.; Noh, J. H.; Yang, W. S.; Kim, Y. C.; Ryu, S.; Seo, J.; Seok, S. I. *Nature* **2015**, *517* (7535), 476. doi: 10.1038/nature14133
- (8) Pellet, N.; Gao, P.; Gregori, G.; Yang, T. Y.; Nazeeruddin, M. K.; Maier, J.; Grätzel, M. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2014**, *53* (12), 3151. doi: 10.1002/anie.201309361
- (9) Stranks, S. D.; Eperon, G. E.; Grancini, G.; Menelaou, C.; Alcocer, M. J.; Leijtens, T.; Herz, L. M.; Petrozza, A.; Snaith, H. J. *Science* **2013**, *342* (6156), 341. doi: 10.1126/science.1243982
- (10) Noel, N. K.; Stranks, S. D.; Abate, A.; Wehrenfennig, C.; Guarnera, S.; Haghighirad, A. A.; Sadhanala, A.; Eperon, G. E.; Pathak, S. K.; Johnston, M. B.; Petrozza, A. M.; Herz, L. M.; Snaith, H. J. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (9), 3061. doi: 10.1039/C4EE01076K
- (11) Chung, I.; Song, J. H.; Im, J.; Androulakis, J.; Malliakas, C. D.; Li, H.; Freeman, A. J.; Kenney, J. T.; Kanatzidis, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (20), 8579. doi: 10.1021/ja301539s
- (12) Hao, F.; Stoumpos, C. C.; Cao, D. H.; Chang, R. P.; Kanatzidis, M. G. *Nat. Photon.* **2014**, *8* (6), 489. doi: 10.1038/nphoton.2014.82
- (13) Stoumpos, C. C.; Malliakas, C. D.; Kanatzidis, M. G. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (15), 9019. doi: 10.1021/ic401215x
- (14) Ogomi, Y.; Morita, A.; Tsukamoto, S.; Saito, T.; Fujikawa, N.; Shen, Q.; Toyoda, T.; Yoshino, K.; Pandey, S. S.; Ma, T.; Hayase, S. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5* (6), 1004. doi: 10.1021/jz5002117

- (15) Kresse, G.; Furthmüller, J. *Comp. Mater. Sci.* **1996**, *6* (1), 15. doi: 10.1016/0927-0256(96)00008-0
- (16) Kresse, G.; Joubert, D. *Phys. Rev. B* **1999**, *59* (3), 1758. doi: 10.1103/PhysRevB.59.1758
- (17) Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. *Phys. Rev. B* **1976**, *13* (12), 5188. doi: 10.1103/PhysRevB.13.5188
- (18) Even, J.; Pedesseau, L.; Jancu, J. M.; Katan, C. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4* (17), 2999. doi: 10.1021/jz401532q
- (19) Mosconi, E.; Amat, A.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; De Angelis, F. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (27), 13902. doi: 10.1021/jp4048659
- (20) McKinnon, N. K.; Reeves, D. C.; Akabas, M. H. *J. Gen. Phys.* **2011**, *138* (4), 453. doi: 10.1085/jgp.201110686
- (21) Goldschmidt, V. M. *Sci. Nat.* **1926**, *14* (21), 477. doi: 10.1007/BF01507527
- (22) Zhu, X.; Su, H.; Marcus, R. A.; Michel-Beyerle, M. E. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5* (17), 3061. doi: 10.1021/jz501174e
- (23) Baikie, T.; Fang, Y.; Kadro, J. M.; Schreyer, M.; Wei, F.; Mhaisalkar, S. G.; Grätzel, M.; White, T. J. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (18), 5628. doi: 10.1039/C3TA10518K
- (24) Ding, X. K.; Li, X. M.; Gao, X. D.; Zhang, S. D.; Huang, Y. D.; Li, H. R. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2015**, *31* (3), 576. [丁绪坤, 李效民, 高相东, 张树德, 黄宇迪, 李浩然. 物理化学学报, **2015**, *31* (3), 576.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201501201
- (25) Yin, W. J.; Shi, T. T.; Yan, Y. F. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104* (6), 063903. doi: 10.1063/1.4864778
- (26) Sun, J.; Wang, H. T.; He, J. L.; Tian, Y. J. *Phys. Rev. B* **2005**, *71* (12), 125132. doi: 10.1103/PhysRevB.71.125132
- (27) Shi, H. L.; Chu, M. F.; Zhang, P. *J. Nucl. Mater.* **2010**, *400* (2), 151. doi: 10.1016/j.jnucmat.2010.02.024
- (28) Grätzel, M. *Nat. Mater.* **2014**, *13* (9), 838. doi: 10.1038/nmat4065