

## 激光与光电子学进展

低浓度 Ge 掺杂及 Sn、Ge 替换 CsPbI<sub>3</sub> 的电光学性质张登琪<sup>1</sup>, 田汉民<sup>1,2\*</sup>, 何全民<sup>1</sup>, 宋小雅<sup>1</sup>, 刘文芳<sup>1</sup>, 王月荣<sup>1</sup><sup>1</sup>河北工业大学电子信息工程学院, 天津 300401;<sup>2</sup>天津电子材料与器件重点实验室, 天津 300401

**摘要** 基于第一性原理计算软件 Siesta, 分析了全无机钙钛矿材料 CsBI<sub>3</sub> (B=Pb, Sn, Ge) 的结构、电学性质和光学性质。首先, 基于 GGA-PBE 和 GGA-PBESol 方法获得稳定的材料结构。其次, 基于 GGA-PBE 和 GGA-BLYP 两种密度泛函方法分析了材料的带隙, 并且通过改变材料的晶格常数, 模拟材料产生的应变, 对比发现材料的带隙随着晶格常数的增加而增加。此外, 在超胞 CsPbI<sub>3</sub> 中少量掺杂 Ge, 发现材料的带隙会缩小 0.7% 到 3.8%。最后, 从光吸收系数可以看出, CsPbI<sub>3</sub> 和 CsGeI<sub>3</sub> 的光吸收系数都接近  $6 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ , 但是前者的吸收峰值位于 350 nm 附近, 后者位于 410 nm 附近, 而 CsSnI<sub>3</sub> 的光吸收系数接近  $4.75 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ , 吸收峰位于 350 nm 附近。

**关键词** 材料; 全无机钙钛矿; 带隙; Ge 掺杂; Siesta; GGA-BLYP

中图分类号 P578.4+91

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP221606

## Electronic and Optical Properties of Low-Concentration Ge Doping and Substitution of Sn and Ge for CsPbI<sub>3</sub>

Zhang Dengqi<sup>1</sup>, Tian Hanmin<sup>1,2\*</sup>, He Quanmin<sup>1</sup>, Song Xiaoya<sup>1</sup>, Liu Wenfang<sup>1</sup>,  
Wang Yuerong<sup>1</sup><sup>1</sup>School of Electronics and Information Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China;<sup>2</sup>Tianjin Key Laboratory of Electronic Materials and Device, Tianjin 300401, China

**Abstract** The structure, electronic and optical properties of inorganic perovskite materials CsBI<sub>3</sub> (B= Pb, Sn, Ge) are analyzed based on the first principle by Siesta software. First, a stable material structure is obtained using the GGA-PBE and GGA-PBESol methods. Then, the bandgap of the material is analyzed based on two density functional methods GGA-PBE and GGA-BLYP. This work simulates the material strain by changing the lattice constant of the material, showing that the bandgap increases with an increase in the lattice constant. Moreover, doping with Ge can decrease the bandgap of supercell CsPbI<sub>3</sub>. When doped with low-concentration Ge, the band gap of the material was found to reduce by 0.7% to 3.8%. Finally, from the absorption spectrum, it can be seen that the absorption coefficients of CsPbI<sub>3</sub> and CsGeI<sub>3</sub> are close to  $6 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ , and the absorption peak of CsPbI<sub>3</sub> is approximately 350 nm and that of CsGeI<sub>3</sub> is approximately 410 nm. However, the absorption coefficient of CsSnI<sub>3</sub> is close to  $4.75 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ , and the absorption peak is approximately 350 nm.

**Key words** materials; inorganic perovskite; bandgap; Ge doping; Siesta; GGA-BLYP

## 1 引言

钙钛矿材料因其成本低<sup>[1]</sup>、带隙可调性<sup>[2]</sup>、载流子扩散长度远和光吸收能力强<sup>[3]</sup>等优点受到广泛关注<sup>[4]</sup>。钙钛矿材料的应用也较为广泛, 例如: 光子晶体激光器、准二维钙钛矿发光器件<sup>[5]</sup>、太阳能电池器件和热载流子太阳能电池<sup>[6]</sup>等。2013年, 以钙钛矿做吸收层的

太阳能电池, 效率达到了 3%, 近些年来通过改变电池结构和材料表面性能的优化, 效率已经达到 25.7%<sup>[7]</sup>。目前, 以 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 材料作为光吸收层的钙钛矿电池效率最高, 但是从长远的发展角度来说, 其中有机阳离子 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> (MA<sup>+</sup>) 的热稳定性差<sup>[8]</sup>, 这是使其发展受到阻碍的原因之一。于是人们开始尝试使用无机金属离子 Cs<sup>+</sup> 来替换 MA<sup>+</sup>, 制备了全无机钙钛矿材料, 其

收稿日期: 2022-05-16; 修回日期: 2022-06-20; 录用日期: 2022-07-07; 网络首发日期: 2022-07-17

通信作者: \*tianhanmin@hebut.edu.cn

优点在于比有机无机混合钙钛矿材料有更好的稳定性<sup>[9]</sup>。因此,很多课题组将全无机钙钛矿材料应用到电池器件中,最新效率达到 21% 左右<sup>[10]</sup>。然而,钙钛矿材料  $ABX_3$  的 B 位的 Pb 原子也使其今后的商业化发展受到了阻碍<sup>[11]</sup>。

一种解决方法是掺杂,将 Pb 全部替换成其他原子,或者掺杂部分浓度的其他原子<sup>[12]</sup>。已有研究者将  $CsSnI_3$  和  $CsGeI_3$  这两种材料用到太阳能电池器件当中,研究发现器件取得的效率比 Pb 基的低很多<sup>[13]</sup>。于是,一部分研究通过掺杂来减少 Pb 含量,比如制备不同掺杂浓度的 Ge 到  $CsPbI_3$  中,掺杂后钙钛矿太阳能电池器件的性能得到了提升<sup>[14]</sup>。因此,分析全无机钙钛矿材料  $CsBI_3$  (B=Pb, Sn, Ge) 及低浓度 Ge 掺杂情况下材料的结构、电学性质和光学性质,对当前寻找无毒、稳定的钙钛矿材料具有现实意义。

本文基于第一性原理,将立方相的  $CsPbI_3$  钙钛矿材料的 Pb 替换为 Sn 和 Ge,系统描述了这三种材料的电子性质和光学性质,并且发现使用密度泛函方法中的广义梯度近似(GGA)的贝克交换和李-杨-帕尔相关性(BLYP)方法计算得到的带隙值更接近实验值。在计算带隙时,改变晶格常数来模拟材料受到应力结构产生的变化,结果表明,在不同晶格常数下材料的带隙性能随晶格常数的增加而增加。为研究低浓度掺杂的影响,建立超胞  $3 \times 3 \times 3$   $CsPbI_3$ ,分析了低浓度掺杂的 Ge 对超胞  $CsPbI_3$  的带隙和结构产生的影响。

## 2 计算方法

本文使用的是基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理计算软件 Siesta<sup>[15]</sup>。采用密度泛函近似方法 GGA-PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 和 GGA-PBEsol (Perdew-Burke-Ernzerhof for solids) 来计算材料的结构性质<sup>[16]</sup>。采用 GGA-BLYP 泛函方法来计算材料的带隙。用守恒赝势来描述电子-离子间的相互作用<sup>[17]</sup>。平面波截止能量设置为 500 Ry。在布里渊区,采用  $8 \times 8 \times 8$  的网格点。采用共轭梯度算法来松弛结构直到原子力小于  $0.0001 \text{ eV}/10^{-10} \text{ m}$ 。计算光学性质的 Mesh 取  $9 \times 9 \times 9$ 。

对  $CsPbI_3$  建立了  $3 \times 3 \times 3$  的超胞,用低浓度的 Ge 取代其中的 Pb 原子,超胞共有 27 个 Pb 原子。平面波截止能量设置为 300 Ry。在布里渊区,采用  $4 \times 4 \times 4$  的网格点。采用共轭梯度算法来松弛结构直到原子力小于  $0.01 \text{ eV}/10^{-10} \text{ m}$ 。采用 GGA-PBE 来计算超胞材料的结构性能和电子性质。

## 3 分析与讨论

### 3.1 材料结构

钙钛矿材料的结构在不同温度下呈现不同的相<sup>[18]</sup>。本文以立方相  $CsPbI_3$  钙钛矿结构为基础<sup>[19]</sup>,不考虑材料的相变。如图 1 所示,为立方相钙钛矿材料

的原子结构图。图中 Cs 原子占据立方晶胞体心的位置,卤族原子占据立方晶胞的顶点,I 原子占据立方晶胞的棱中点。在计算中,单个立方晶胞共有五个原子,将每个原子的坐标分别设置为 Cs(0, 0, 0)、X(0.5, 0.5, 0.5)、I(0, 0, 0.5)、I(0, 0.5, 0)、I(0.5, 0, 0)。

本文使用 GGA-PBE 和 GGA-PBEsol 两种泛函方法来计算材料的晶格常数,计算出不同晶格常数与系统总能量的关系,从而选择合适的晶格常数。如图 2 所示,图 2(a)、2(b)、2(c) 分别是  $CsPbI_3$ 、 $CsSnI_3$ 、 $CsGeI_3$  的晶格常数与系统总能量的关系。可以观察到对三种材料来说,不同方法计算的总能量最低点都呈现出 GGA-PBE 泛函方法计算的数值比 GGA-PBEsol 泛函方法计算的数值要低。将两种方法计算得到的系统总能量最低的晶格常数总结在表 1 中(表中 Other work 指的是其他文献也用第一性原理计算的结果,Exp. 指的是实验做出的材料的带隙值),与其他文献作对比,对于这三种材料来说,GGA-PBEsol 泛函方法的结果更接近实验测量值,但从能量数值上来说,GGA-PBE 泛函方法得到的结构更稳定。

表 1 基于不同泛函方法得到的  $CsPbI_3$ 、 $CsSnI_3$  和  $CsGeI_3$  的晶格常数

Table 1 Lattice constants of  $CsPbI_3$ ,  $CsSnI_3$ , and  $CsGeI_3$  based on different density functional methods unit:  $10^{-10} \text{ m}$

| Perovskite material | $CsPbI_3$              | $CsSnI_3$             | $CsGeI_3$            |
|---------------------|------------------------|-----------------------|----------------------|
| GGA-PBE             | 6.4                    | 6.3                   | 6.0                  |
| GGA-PBEsol          | 6.3                    | 6.2                   | 5.9                  |
| Other work          | 6.3926 <sup>[20]</sup> | 6.27 <sup>[22]</sup>  | 6.08 <sup>[24]</sup> |
|                     | 6.26 <sup>[21]</sup>   | 6.276 <sup>[23]</sup> |                      |
| Exp.                | 6.29 <sup>[25]</sup>   | 6.20 <sup>[26]</sup>  |                      |

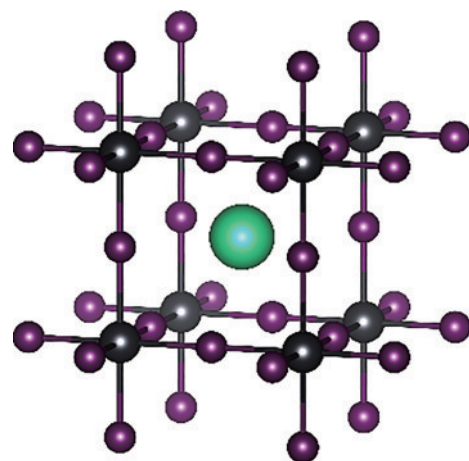


图 1 立方相钙钛矿原子结构图

Fig. 1 Atomic structure of cubic phase perovskite

### 3.2 电子性质

带隙是材料在太阳能电池应用当中重要的一个参数。如图 3 所示,采用 GGA-PBE 和 GGA-BLYP 两种

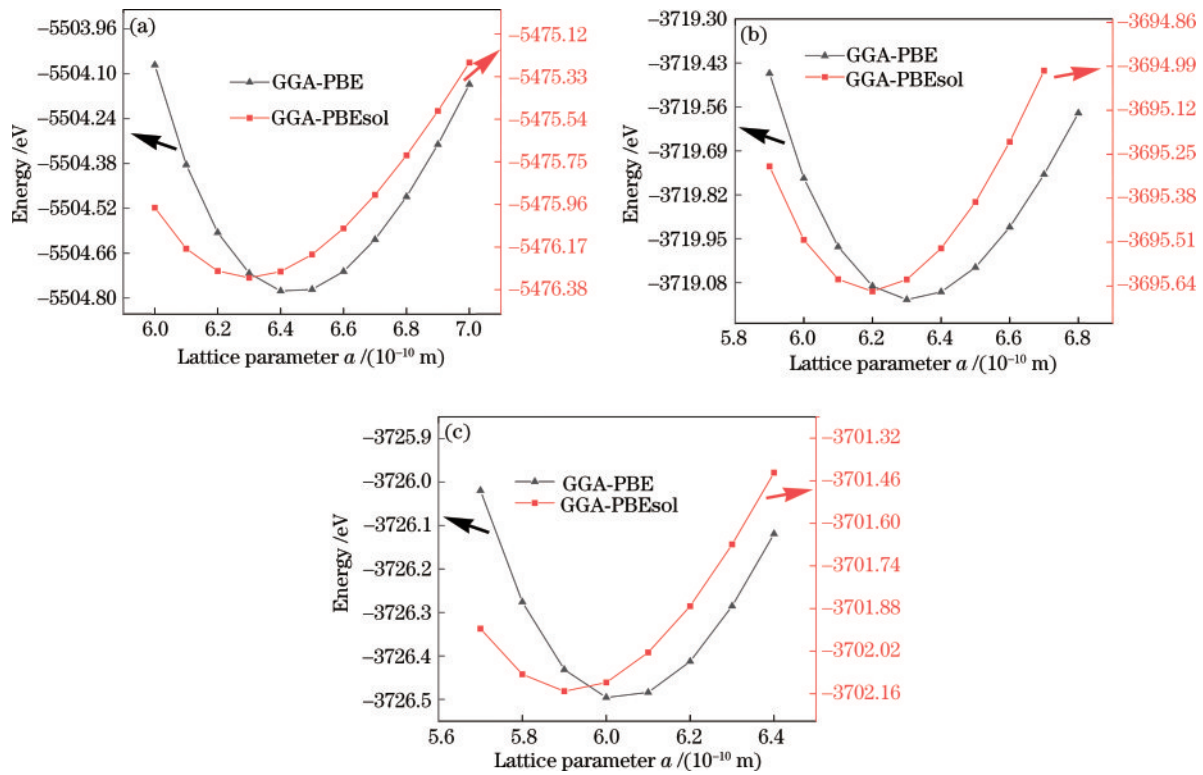


图 2 基于 GGA-PBE 和 GGA-PBEsol 两种方法的不同晶格常数下的系统总能量。(a) CsPbI<sub>3</sub>; (b) CsSnI<sub>3</sub>; (c) CsGeI<sub>3</sub>  
 Fig. 2 Total energy of system under different lattice constants based on GGA-PBE and GGA-PBEsol methods. (a) CsPbI<sub>3</sub>; (b) CsSnI<sub>3</sub>; (c) CsGeI<sub>3</sub>

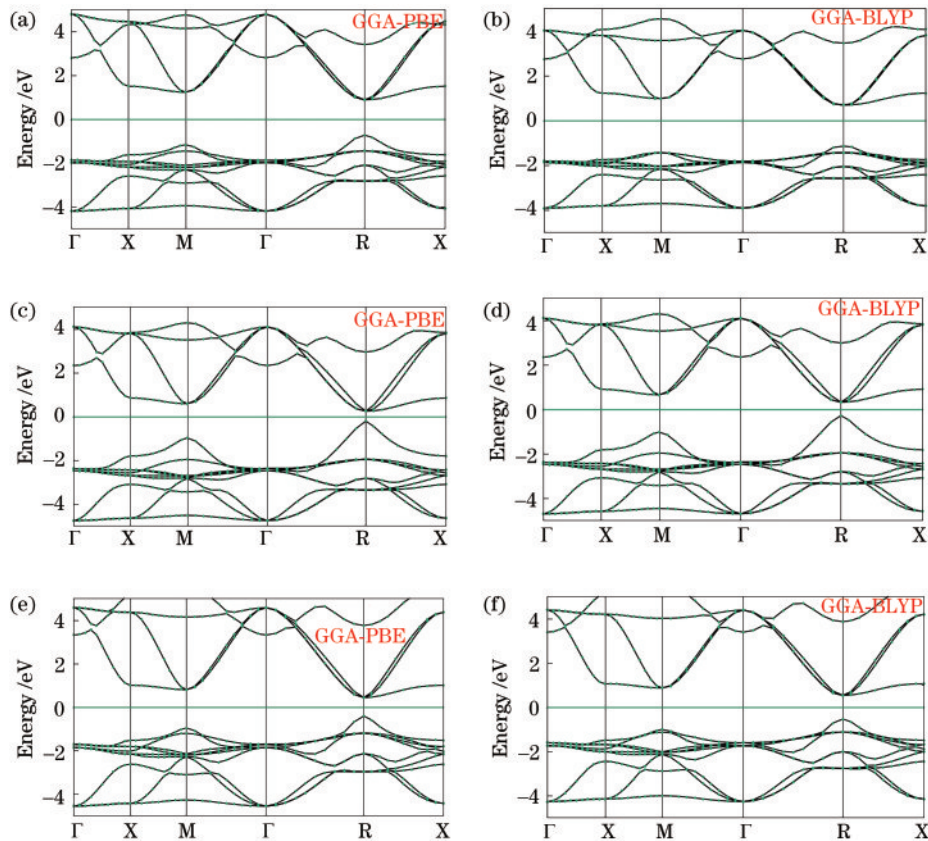


图 3 基于 GGA-PBE 和 GGA-BLYP 计算的能带结构。(a)、(b) CsPbI<sub>3</sub>; (c)、(d) CsSnI<sub>3</sub>; (e)、(f) CsGeI<sub>3</sub>  
 Fig. 3 Calculated energy band structures based on GGA-PBE and GGA-BLYP. (a), (b) CsPbI<sub>3</sub>; (c), (d) CsSnI<sub>3</sub>; (e), (f) CsGeI<sub>3</sub>

不同的泛函方法计算了三种材料的能带结构。可看出基于这两种不同的泛函方法,三种材料的价带顶和导带底皆位于高对称点 R 处,且他们都是直接带隙半导体。表 2 总结了不同密度泛函方法计算得到的材料带隙。结果显示,基于 GGA-BLYP 泛函方法的计算结果,数值均大于基于 GGA-PBE 泛函方法的计算结果,而与其他文献作对比,结果显示,GGA-BLYP 泛函方法得到的数值更接近实验值。对比三个材料的带隙,CsPbI<sub>3</sub>的带隙比较大,而其他两种材料的带隙较小,材料的带隙与电池器件的开路电压有很大的关系。因此,这也是为什么基于 Sn<sup>[27]</sup>和 Ge<sup>[28]</sup>的器件开路电压比 CsPbI<sub>3</sub>小很多的原因。

表 2 不同密度泛函方法计算的 CsPbI<sub>3</sub>、CsSnI<sub>3</sub>和 CsGeI<sub>3</sub>的带隙值  
Table 2 Calculated bandgaps of CsPbI<sub>3</sub>, CsSnI<sub>3</sub>, and CsGeI<sub>3</sub> based on different density functional methods unit: eV

| Perovskite material | CsPbI <sub>3</sub>    | CsSnI <sub>3</sub>    | CsGeI <sub>3</sub>   |
|---------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|
| GGA-PBE             | 1.61                  | 0.45                  | 0.84                 |
| GGA-PBESol          | 1.510                 | 0.170                 | 0.545                |
| BLYP                | 1.7500                | 0.5981                | 1.0734               |
| Other work          | 1.48 <sup>[29]</sup>  | 0.735 <sup>[22]</sup> | 0.97 <sup>[24]</sup> |
|                     | 1.793 <sup>[30]</sup> | 0.495 <sup>[30]</sup> |                      |
| Exp.                | 1.73 <sup>[31]</sup>  | 1.3 <sup>[26]</sup>   | 1.3 <sup>[32]</sup>  |

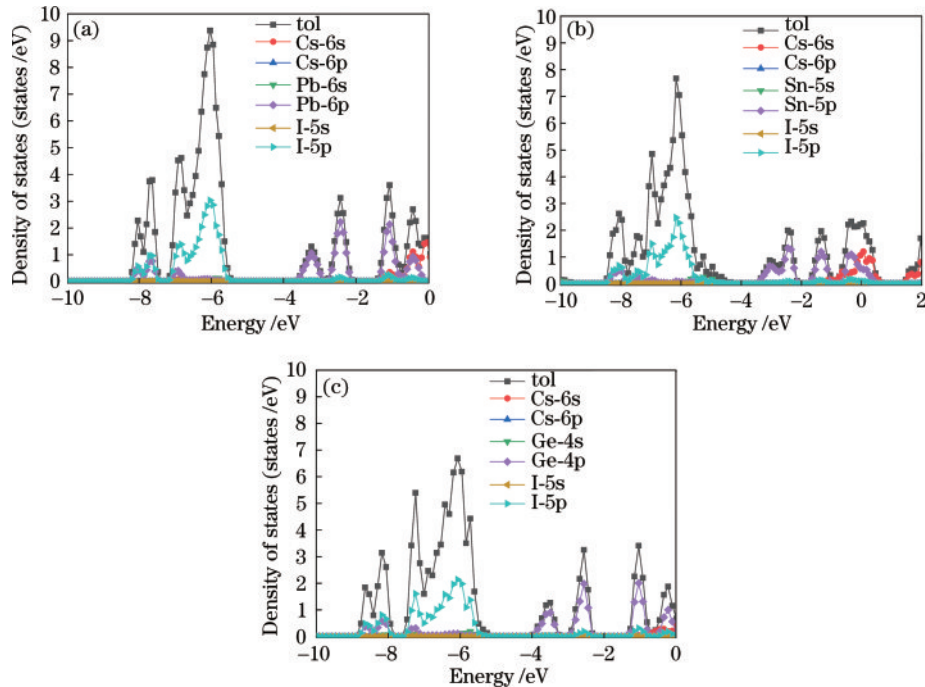


图 4 各材料的态密度图。(a) CsPbI<sub>3</sub>; (b) CsSnI<sub>3</sub>; (c) CsGeI<sub>3</sub>

Fig. 4 Density of states of each material. (a) CsPbI<sub>3</sub>; (b) CsSnI<sub>3</sub>; (c) CsGeI<sub>3</sub>

如图 6 所示,是带隙在不同晶格常数下的变化趋势。三种材料的带隙与晶格常数成正比关系,随着晶格常数的增加而增加。对于相同晶格参数来说,带隙从大到小为 CsPbI<sub>3</sub> > CsGeI<sub>3</sub> > CsSnI<sub>3</sub>。表 3 总结了这三种材料在不同晶格常数下的带隙值。

为了进一步理解电子性质,本文计算了材料的态密度图。如图 4 所示,基于 GGA-BLYP 泛函方法计算了三种材料的分波态密度和总态密度。从图中可以看到,三种材料的态密度图均显示 Cs 的态距离费米能级很远,对导带价带没有贡献。导带底由 I-5p 和 X 位的最外层 p 轨道杂化组成,价带顶主要由 I-5p 和少量的 X 位的最外层 s 轨道来贡献。三种材料的态密度图主要差异在于:态密度的峰值大小不同;在不同能量上态密度的致密度不同。

因为钙钛矿具有带隙可调性,不同压力下也会对材料的晶胞大小产生影响,从而对应的带隙也会发生变化<sup>[33]</sup>。因此,本文通过增大和减少晶格常数模拟材料产生应变,利用 GGA-BLYP 泛函方法计算了三种材料的不同晶格常数对应的能带图,并计算出对应的带隙。如图 5(a)、5(b)所示,分别展示了晶格常数为  $6.0 \times 10^{-10}$  m 和  $6.6 \times 10^{-10}$  m 的 CsPbI<sub>3</sub> 的能带图,图 5(c)、5(d)分别展示了晶格常数为  $6.3 \times 10^{-10}$  m 和  $6.6 \times 10^{-10}$  m 的 CsSnI<sub>3</sub> 的能带图,图 5(e)、5(f)分别展示了晶格常数为  $5.8 \times 10^{-10}$  m 和  $6.4 \times 10^{-10}$  m 的 CsGeI<sub>3</sub> 的能带图。从能带图上观察到,三种材料的导带底位置变化不大,主要是价带的变化,从而导致了带隙的变化。

### 3.3 低浓度 Ge 掺杂的 CsPbI<sub>3</sub> 的带隙变化

为了探究低浓度掺杂对材料性质的影响,本文在 CsPbI<sub>3</sub> 超胞中掺杂了不同比例的 Ge,分别用 1、2、3 个 Ge 原子取代超胞中的 Pb 原子。首先,计算了  $3 \times 3 \times 3$  超胞材料的电子性质,如图 7(a)所示为超胞的能带

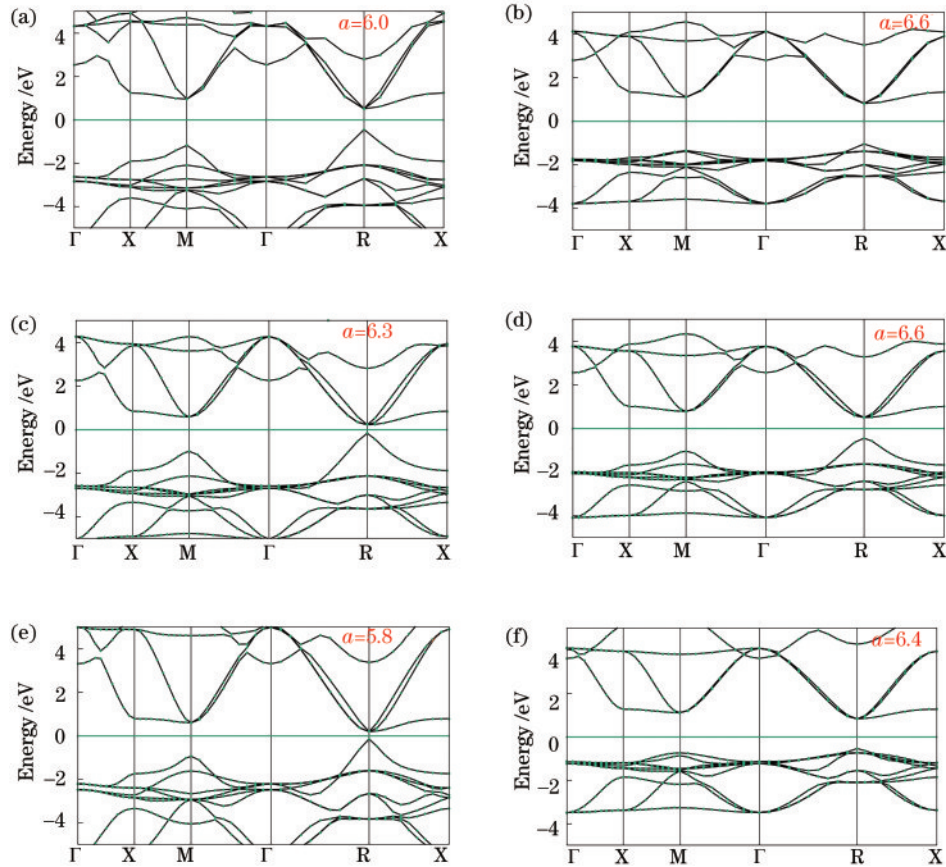


图 5 不同晶格常数下计算的能带图。CsPbI<sub>3</sub>的(a)  $a=6.0 \times 10^{-10}$  m和(b)  $a=6.6 \times 10^{-10}$  m; CsSnI<sub>3</sub>的(c)  $a=6.3 \times 10^{-10}$  m和(d)  $a=6.6 \times 10^{-10}$  m; CsGeI<sub>3</sub>的(e)  $a=5.8 \times 10^{-10}$  m和(f)  $a=6.4 \times 10^{-10}$  m

Fig. 5 Calculated energy band diagram with different lattice constants of CsPbI<sub>3</sub> with (a)  $a=6.0 \times 10^{-10}$  m and (b)  $a=6.6 \times 10^{-10}$  m; CsSnI<sub>3</sub> with (c)  $a=6.3 \times 10^{-10}$  m and (d)  $a=6.6 \times 10^{-10}$  m; CsGeI<sub>3</sub> with (e)  $a=5.8 \times 10^{-10}$  m and (f)  $a=6.4 \times 10^{-10}$  m

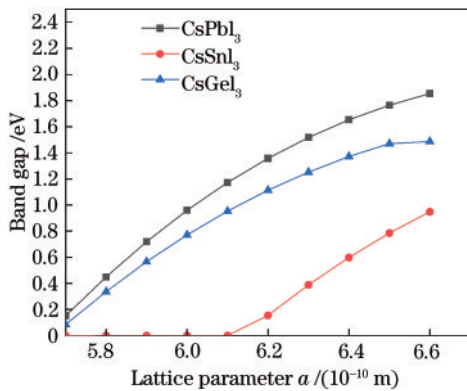


图 6 CsPbI<sub>3</sub>、CsSnI<sub>3</sub> 和 CsGeI<sub>3</sub>在不同晶格常数下的带隙变化  
Fig. 6 Bandgap change of CsPbI<sub>3</sub>, CsSnI<sub>3</sub>, and CsGeI<sub>3</sub> with different lattice parameters

图,计算得到带隙为 1.5993 eV,与单胞计算的结果很接近。其次,如图 7(b)所示为 Ge-Pb 掺杂比例为 1:9,计算得到带隙为 1.5384 eV。如图 7(c)、7(d)所示为计算的超胞未掺杂和掺杂的态密度图,从图中可以看出,导带由 Pb-6p、Cs-6s、I-5p 和 I-5d 轨道构成,价带主

要由 I-5p 和 Pb-6p 和少量 s 轨道组成。Ge 掺杂后, Pb-6p 轨道对导带的贡献值明显降低,其他轨道变化不大。Ge 原子的 4p 轨道对导带和价带都有贡献。

### 3.4 光学性质

光吸收性质也是钙钛矿材料在钙钛矿太阳能电池中的一项重要指标。光吸收性质由介电常数来推导,而介电常数的表达式为  $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ ,由实部  $\epsilon_1$  和虚部  $\epsilon_2$  来组成。吸收系数可由以下公式<sup>[34]</sup>来计算:

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

式中:  $\omega$  表示角频率;  $c$  表示光在真空中的速度。如图 8 所示,通过 Siesta 计算了三种材料在波长 200~1000 nm 下的光吸收系数。对比数据可见, CsPbI<sub>3</sub> 的吸收峰在波长 300~400 nm 之间,吸收系数接近  $6 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 。跟 CsPbI<sub>3</sub> 比较来说, CsGeI<sub>3</sub> 的峰值与其接近,但是吸收峰发生了红移,移动到波长 400~500 nm 之间。然而从图上明显看到, CsSnI<sub>3</sub> 的吸收系数比其他两种材料降低很多,其峰值接近  $4.75 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ,吸收峰位于 300~500 nm 之间。

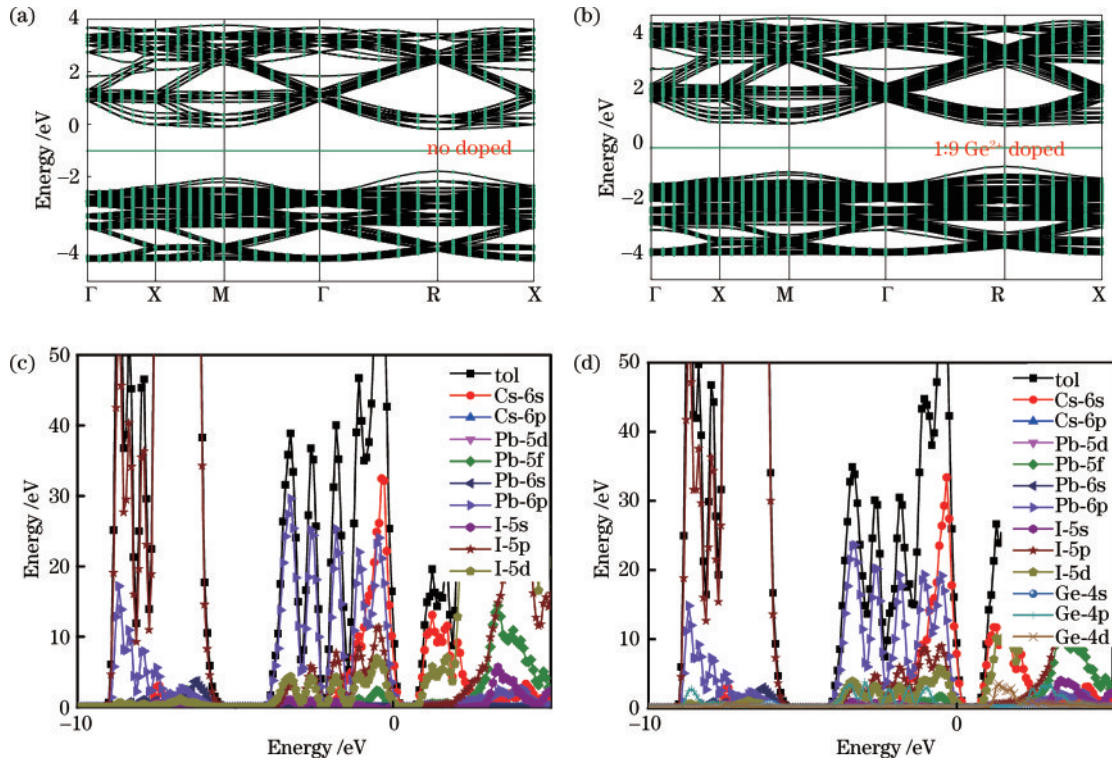


图 7 计算的超胞 CsPbI<sub>3</sub> 的能带图和态密度图。(a)、(c) 未掺杂; (b)、(d) Ge<sup>2+</sup> 掺杂

Fig. 7 Calculated energy band and density of states of supercell CsPbI<sub>3</sub>. (a), (c) Without Ge<sup>2+</sup> doping; (b), (d) with Ge<sup>2+</sup> doping

表 3 不同晶格参数下 CsPbI<sub>3</sub>、CsSnI<sub>3</sub> 和 CsGeI<sub>3</sub> 对应的带隙值

Table 3 Bandgap values of CsPbI<sub>3</sub>, CsSnI<sub>3</sub>, and CsGeI<sub>3</sub> with different lattice parameters

| Lattice constant / (10 <sup>-10</sup> m) | Bandgap value of CsPbI <sub>3</sub> / eV | Bandgap value of CsSnI <sub>3</sub> / eV | Bandgap value of CsGeI <sub>3</sub> / eV |
|--|--|--|--|
| 5.7                                      | 0.034                                    | 0  | 0.060                                    |
| 5.8                                      | 0.3382                                   | 0  | 0.1970                                   |
| 5.9                                      | 0.6157                                   | 0  | 0.4383                                   |
| 6.0                                      | 0.86660                                  | 0  | 0.65417                                  |
| 6.1                                      | 1.0911                                   | 0  | 0.8492                                   |
| 6.2                                      | 1.28961                                  | 0  | 1.02249                                  |
| 6.3                                      | 1.4626                                   | 0.2346                                   | 1.1734                                   |
| 6.4                                      | 1.6113                                   | 0.4545                                   | 1.3055                                   |
| 6.5                                      | 1.7367                                   | 0.6519                                   | 1.4163                                   |
| 6.6                                      | 1.83960                                  | 0.82586                                  | 1.47210                                  |

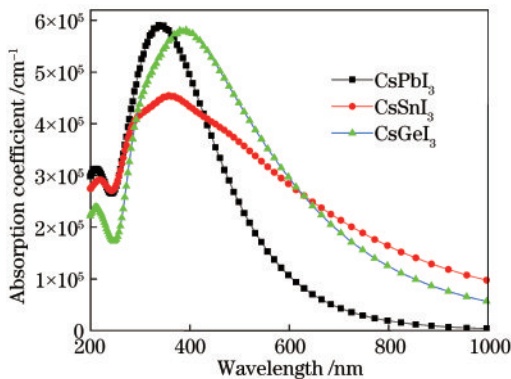


图 8 计算的 CsPbI<sub>3</sub>、CsSnI<sub>3</sub> 和 CsGeI<sub>3</sub> 在波长 200~1000 nm 范围的光吸收系数

Fig. 8 Calculated optical absorption coefficients of CsPbI<sub>3</sub>, CsSnI<sub>3</sub>, and CsGeI<sub>3</sub> at wavelength range from 200 to 1000 nm

## 4 结 论

基于第一性原理, 计算了 CsBI<sub>3</sub> (B=Pb, Sn, Ge) 的电光学性质。从能带图可知, 它们都是直接带隙半导体材料, 价带顶和导带底位于 R 点处, 三种材料的带隙顺序从大到小依次为 CsPbI<sub>3</sub>、CsSnI<sub>3</sub>、CsGeI<sub>3</sub>。从态密度图可以看出, 导带底由 I-5p 和 X 位的最外层 p 轨道杂化组成, 价带顶主要由 I-5p 和少量的 X 位的最外层 s 轨道来贡献。通过计算不同晶格常数的材料带隙, 发现三种材料的带隙与晶格常数均成正比关系, 随着晶格常数的增加而增加。此外, 通过对超胞 CsPbI<sub>3</sub> 掺 Ge, 发现低浓度掺杂材料的带隙下降 3.8%, 态密度图也显示, Ge 的 4p 轨道对带隙影响较大。对比材料的光学性质可得, CsPbI<sub>3</sub> 与 CsGeI<sub>3</sub> 的吸收能力接近,

CsSnI<sub>3</sub>的吸收系数相对其他两种材料来说较低一些。该研究分析对比了三种材料的带隙和吸收系数,以及低浓度掺杂对材料的带隙影响,有助于寻找无机无Pb的钙钛矿材料,下一步可以对A位和X位进行掺杂,调整带隙,研究材料的稳定性。

### 参 考 文 献

- [1] Snaith H J. Perovskites: the emergence of a new era for low-cost, high-efficiency solar cells[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4(21): 3623-3630.
- [2] Sutton R J, Eperon G E, Miranda L, et al. Bandgap-tunable cesium lead halide perovskites with high thermal stability for efficient solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(8): 1502458.
- [3] Yin W J, Shi T T, Yan Y F. Unique properties of halide perovskites as possible origins of the superior solar cell performance[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(27): 4653-4658.
- [4] Green M A, Ho-Baillie A, Snaith H J. The emergence of perovskite solar cells[J]. *Nature Photonics*, 2014, 8(7): 506-514.
- [5] 杨晔, 杨小丽, 何丽红, 等. 次磷酸增强的准二维钙钛矿天蓝色发光器件[J]. *光学学报*, 2021, 41(17): 1716001. Yang Y, Yang X L, He L H, et al. Quasi-two-dimensional sky-blue perovskite light-emitting devices enhanced by hypophosphorous acid incorporation[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(17): 1716001.
- [6] 方红华, 黎潇泽, 周运科, 等. 钙钛矿中热载流子的超快光谱探测[J]. *光学学报*, 2021, 41(8): 0823009. Fang H H, Li X Z, Zhou Y K, et al. Ultrafast spectroscopy of hot carriers in perovskites[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(8): 0823009.
- [7] Green M A, Dunlop E D, Hohl-Ebinger J, et al. Solar cell efficiency tables (version 60) [J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2022, 30(7): 687-701.
- [8] Conings B, Drijkoningen J, Gauquelin N, et al. Intrinsic thermal instability of methylammonium lead trihalide perovskite[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(15): 1500477.
- [9] Liang J, Wang C X, Wang Y R, et al. All-inorganic perovskite solar cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(49): 15829-15832.
- [10] Yuan Y, Yan G H, Hong R J, et al. Quantifying efficiency limitations in all-inorganic halide perovskite solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(21): 2108132.
- [11] Rong Y G, Hu Y, Mei A Y, et al. Challenges for commercializing perovskite solar cells[J]. *Science*, 2018, 361(6408): eaat8235.
- [12] Ke W J, Kanatzidis M G. Prospects for low-toxicity lead-free perovskite solar cells[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 965.
- [13] Farooq W, Tu S S, Iqbal K, et al. An efficient non-toxic and non-corrosive perovskite solar cell[J]. *IEEE Access*, 2020, 8: 210617-210625.
- [14] Meng F Q, Yu B C, Zhang Q H, et al. Ge incorporation to stabilize efficient inorganic CsPbI<sub>3</sub> perovskite solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(10): 2103690.
- [15] Artacho E, Anglada E, Diéguez O, et al. The SIESTA method; developments and applicability[J]. *Journal of Physics. Condensed Matter*, 2008, 20(6): 064208.
- [16] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18): 3865-3868.
- [17] Troullier N, Martins J L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. II. Operators for fast iterative diagonalization[J]. *Physical Review B*, 1991, 43(11): 8861-8869.
- [18] Steele J A, Jin H D, Dovgaliuk I, et al. Thermal nonequilibrium of strained black CsPbI<sub>3</sub> thin films[J]. *Science*, 2019, 365(6454): 679-684.
- [19] Zhou W, Sui F, Zhong G H, et al. Lattice dynamics and thermal stability of cubic-phase CsPbI<sub>3</sub> quantum dots[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2018, 9(17): 4915-4920.
- [20] Chen H, Li M H, Wang B, et al. Structure, electronic and optical properties of CsPbX<sub>3</sub> halide perovskite: a first-principles study[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 862: 158442.
- [21] Afsari M, Boochani A, ElectronicHantezadeh M., optical and elastic properties of cubic perovskite CsPbI<sub>3</sub>: using first principles study[J]. *Optik*, 2016, 127(23): 11433-11443.
- [22] Padmavathy R, Amudhavalli A, Manikandan M, et al. Electronic and optical properties of CsSnI<sub>3-y</sub>Cl<sub>y</sub> (y = 0, 1, 2, 3) perovskites: a DFT study[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2019, 48(2): 1243-1251.
- [23] Su Y, Song K K, Zhong M, et al. Stability and phonon-limited mobility for CsSnI<sub>3</sub> and CsPbI<sub>3</sub>[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 889: 161723.
- [24] Gao L K, Tang Y L, Diao X F. First-principles study on the photoelectric properties of CsGeI<sub>3</sub> under hydrostatic pressure[J]. *Applied Sciences*, 2020, 10(15): 5055.
- [25] Trots D M, Myagkota S V. High-temperature structural evolution of caesium and rubidium triiodoplumbates[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2008, 69(10): 2520-2526.
- [26] Chung I, Song J H, Im J, et al. CsSnI<sub>3</sub>: semiconductor or metal? High electrical conductivity and strong near-infrared photoluminescence from a single material. High hole mobility and phase-transitions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(20): 8579-8587.
- [27] Hu M Y, Chen M, Guo P J, et al. Sub-1.4eV bandgap inorganic perovskite solar cells with long-term stability [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 151.
- [28] Raj A, Kumar M, Singh P K, et al. A computational approach to investigate the suitable ETL for lead-free CsGeI<sub>3</sub> based perovskite solar cell[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 47: 1564-1569.
- [29] Jing H J, Sa R J, Xu G. Tuning electronic and optical properties of CsPbI<sub>3</sub> by applying strain: a first-principles theoretical study[J]. *Chemical Physics Letters*, 2019,

- 732: 136642.
- [30] Li Y Q, Ullah S, Liu P, et al. Theoretical study on the electronic and optical properties of strain-tuned CsPb(I<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub>)<sub>3</sub> and CsSn(I<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub>)<sub>3</sub>[J]. *Chemical Physics Letters*, 2021, 763: 138219.
- [31] Filip M R, Eperon G E, Snaith H J, et al. Steric engineering of metal-halide perovskites with tunable optical band gaps[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 5757.
- [32] Stoumpos C C, Frazer L, Clark D J, et al. Hybrid germanium iodide perovskite semiconductors: active lone pairs, structural distortions, direct and indirect energy gaps, and strong nonlinear optical properties[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(21): 6804-6819.
- [33] Grote C, Berger R F. Strain tuning of tin-halide and lead-halide perovskites: a first-principles atomic and electronic structure study[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(40): 22832-22837.
- [34] Saha S, Sinha T P, Mookerjee A. Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of paraelectric BaTiO<sub>3</sub>[J]. *Physical Review B*, 2000, 62(13): 8828-8834.