

激光与光电子学进展

基于第一性原理的静水压对立方相 CsPbBr₃ 材料光电性质的影响何薇¹, 武向农^{1*}, 张毅闻²¹上海师范大学信息与机电工程学院, 上海 200234;²上海师范大学数理学院, 上海 200080

摘要 考虑到同一模型下立方相 CsPbBr₃ 材料的光电性质覆盖不全的问题, 基于第一性原理深入研究了静水压对材料结构和光电性质的影响。研究表明: 随着静水压从 0 增加到 7 GPa, CsPbBr₃ 的带隙从 1.80 eV 减小至 0.74 eV, Cs—Br 和 Pb—Br 的键长分别减小 0.31 Å 和 0.22 Å, 原子之间的耦合作用增强; 当静水压为 7 GPa 时, CsPbBr₃ 的静态介电常数、静态折射率和静态反射系数分别增大 8.7%、5.0%、12.0%, 电子的跃迁程度和迁移速率增加; 当 CsPbBr₃ 落在低能区时, 静水压可以同时使介电函数虚部、消光系数、吸收系数、电导率和损失函数等参数的边缘能量从 0.94 eV 减小到 0.69 eV, 电导率增加 17.7%, 消光系数平均增加 11.5%; 当 CsPbBr₃ 落在高能区时, 静水压可使损失函数平均增加 20.6%; 另外, 在紫外可见光和近红外区域内静水压使得 CsPbBr₃ 的吸收系数分别提高为原始的 1.1 和 4.7 倍, 对光的吸收能力增强。这些特性能够拓展材料的应用范围。

关键词 光电性质; CsPbBr₃; 第一性原理; 静水压

中图分类号 O439

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP231049

Influences of Hydrostatic Pressure on the Photoelectric Properties of Cubic Phase CsPbBr₃ Materials Based on First PrinciplesHe Wei¹, Wu Xiangnong^{1*}, Zhang Yiwen²¹College of Information, Mechanical and Electrical Engineering, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China;²Mathematics & Science College of Shanghai Normal University, Shanghai 200080, China

Abstract In view of the incomplete coverage of the photoelectric properties of the cubic phase CsPbBr₃ material under the same model, the influences of hydrostatic pressure on the structure and photoelectric properties of the material are studied in depth based on first principles. The results show that when the hydrostatic pressure increases from 0 to 7 GPa, the band gap of CsPbBr₃ decreases from 1.80 eV to 0.74 eV, and the bond length of Cs—Br and Pb—Br decreases by 0.31 Å and 0.22 Å, respectively, which indicate that the coupling effect between atoms increases. The static permittivity, static refractive index and static reflectivity of CsPbBr₃ increase by 10.3%, 5.0% and 12.0% under 7 GPa pressure, respectively. The transition degree and migration rate of electrons increase. When CsPbBr₃ falls into the low-energy region, the pressure can reduce the edge energy of the imaginary part of the dielectric function, extinction coefficient, absorption coefficient, conductivity and loss function from 0.94 eV to 0.69 eV, the conductivity increases by 17.7% and the extinction coefficient averagely increases by 11.5%. The pressure increases the loss function by 20.6% on average when CsPbBr₃ falls into the high-energy region. In addition, the pressures in the UV-Vis and near-infrared regions can increase the absorption coefficients of CsPbBr₃ to 1.1 and 4.7 times of the original value, respectively, and therefore can strengthen the absorption capacity of light. These properties can expand the application of the material.

Key words photoelectric properties; CsPbBr₃; first principles; hydrostatic pressure

收稿日期: 2023-04-07; 修回日期: 2023-05-17; 录用日期: 2023-05-24; 网络首发日期: 2023-07-12

基金项目: 上海交通大学区域光纤通信网与新型光通信系统国家重点实验室开放课题(2022GZKF009)、上海师范大学一般科研项目(KF2021104)

通信作者: *xnwu@shnu.edu.cn

1 引言

CsPbBr₃材料具有优异的介电函数、折射率、消光系数、吸收系数、导电率、反射系数和损失函数等光电性质^[1-5],近年来受到广泛关注,并被大量应用于光电探测器^[6-9]、激光器^[10-13]和太阳能电池^[14-16]等多个领域,尤其还被应用于光纤领域^[17-21],提高了光纤的机械强度,降低了传输损耗,改善了光纤传感等器件的性能。相比于CsSnBr₃^[22]、MAPbBr₃^[23]等材料,CsPbBr₃在材料应用效率和稳定性等方面具有优势^[24-26]。CsPbBr₃的介电函数、折射率、反射系数和损失函数等参数被重点研究:有研究发现介电函数的实部从零频率极限开始增加,达到最大值后下降^[2];还有研究发现了静态介电常数、静态反射系数和静态折射率随带隙的减小而增大的规律^[3]。但是在同一模型中对CsPbBr₃的导电率、消光系数和吸收系数等多种光电参数的研究覆盖不全,而这些参数对光纤传感和光电探测器等应用至关重要^[19]。为了适应不同应用场景的需求,需要有针对性地对CsPbBr₃材料进行功能调控。常采用掺杂材料的方法引入其他材料,如Mn^[27]、Ge^[28]等,以实现功能调控,但这可能会引入较多杂质,降低材料的纯度和质量。施加静水压也是一种常见的功能调控方法^[29-32],这种方法仅通过改变材料自身热力学特征来调节材料的结构和光电性质。理论研究表明:在1~7 GPa静水压范围内,CsPbBr₃不发生相变;在0~3.5 eV能量范围内,介电函数和折射率的峰值向低能量方向移动^[31]。有实验研究发现静水压的增加使得材料的吸收光谱先发生红移后发生蓝移^[32]。

考虑到同一模型下对CsPbBr₃材料的光电性质研究覆盖不全,本文着力于研究静水压对CsPbBr₃材料多种光电性质的影响,其中包括对介电函数、折射率、消光系数、吸收系数、反射系数、导电率和损失函数等的影响,并通过Materials Studio 2019(MS)软件平台构建CsPbBr₃材料模型,利用第一性原理进行深入研究,探究新型材料的潜在应用。

2 CsPbBr₃模型的建立和光电性质的理论基础

2.1 CsPbBr₃材料模型的建立

CsPbBr₃材料存在不同的相,此处仅讨论立方相。Cs⁺位于立方体的顶角,Pb²⁺位于立方体的中心,Br⁻在立方体面心,而Pb²⁺与Br⁻构成八面体,Pb²⁺位于八面体中心,6个卤素离子Br⁻位于八面体顶角,如图1所示。在MS软件中,基于第一性原理^[23]建立CsPbBr₃材料模型。首先,选取晶体库中的参数,空间群采用Pm3m,Cs、Pb和Br原子在晶胞内的位置分别为Cs(0,0,0)、Pb(0.5,0.5,0.5)、Cl(0.5,0.5,0)。然后,使用广义梯度近似(GGA)和PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof)实现交

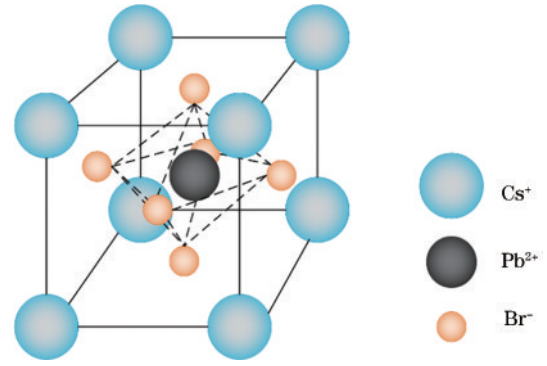


图1 立方相CsPbBr₃的结构

Fig. 1 Structure of cubic phase CsPbBr₃

换-相关泛函^[33-36]。这种方法计算立方结构材料的误差小,得到的原子精确;但是该方法未考虑激发态,计算得到的带隙值相对偏小,但这并不影响材料的电子结构和光电性质。电子波函数用平面波基矢展开,其他参数设置如下: k 点网格采用 $7 \times 7 \times 7$;截断能量为600 eV;体系能量收敛于 1.0×10^{-5} eV·atom⁻¹;自洽收敛容差为 1×10^{-6} eV·atom⁻¹。最后,改变静水压,对CsPbBr₃材料模型的结构和光电性质进行研究。

2.2 CsPbBr₃光电性质的理论基础

光学材料的光电性质一般包括介电函数、折射率、消光系数、吸收系数、反射系数、导电率和损失函数等参数。其中损失函数 $L(\omega)$ 测量的是能量在材料内部的传播损失^[31],是研究材料在光作用下变化的一个重要工具。

介电函数 $\epsilon(\omega)$ 表示材料内部电极化特性,由实部 $\epsilon_1(\omega)$ 和虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 组成,其中: ω 表示频率; $\epsilon_1(\omega)$ 表示材料束缚电荷的能力,实部越大,束缚电荷能力越强; $\epsilon_2(\omega)$ 表示材料的电子跃迁程度,其与带间跃迁有关。根据Kohn-Sham粒子方程和Kramers-Kronig关系^[37],介电函数表示为

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega), \quad (1)$$

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} p \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (2)$$

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4}{\pi \omega^2} \sum_{mm'} \int_{B_z} |P_{mm'}(k)|^2 \frac{dS_k}{\nabla \omega_{mm'}(k)}, \quad (3)$$

式中: ω' 为频率; p 为积分的主体部分; B_z 为第一布里渊区; k 为第一布里渊区的高对称点; n 和 n' 分别为两种状态; $P_{mm'}(k)$ 为两种状态之间的偶极子矩阵元; S_k 为常值能面; $\omega_{mm'}(k)$ 表示两个状态之间的能量差; ∇ 为梯度。

复折射率通常用 $N(\omega) = n(\omega) + iK(\omega)$ 表示,其中:实部 $n(\omega)$ 为折射率,表示光波的传播速度;虚部 $K(\omega)$ 为消光系数,表示光波传播时的衰减。二者可用 $\epsilon_1(\omega)$ 和 $\epsilon_2(\omega)$ ^[38]表示为

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \epsilon_1(\omega) + [\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)]^{1/2} \right\}^{1/2}, \quad (4)$$

$$K(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ -\epsilon_1(\omega) + [\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)]^{1/2} \right\}^{1/2}. \quad (5)$$

吸收系数 $\alpha(\omega)$ 表示材料对光波的吸收程度, 反射系数 $R(\omega)$ 是表面反射光强度与入射光强度的比值, 导电率 $\sigma(\omega)$ 反映材料的导电能力^[38], 它们分别表示为

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2} \omega \left\{ -\epsilon_1(\omega) + [\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)]^{1/2} \right\}^{1/2}, \quad (6)$$

$$R(\omega) = \frac{[n(\omega) - 1]^2 + K^2(\omega)}{[n(\omega) + 1]^2 + K^2(\omega)}, \quad (7)$$

$$\sigma(\omega) = \frac{2W_{cv}\hbar\omega}{E_0^2}, \quad (8)$$

式中: W_{cv} 为单位时间的跃迁率; \hbar 为普朗克常数; E_0 表示基态能量, 是晶胞的最小能量。

3 结果分析与讨论

3.1 静水压下 CsPbBr₃ 的晶体结构与电子特性

基于上述建立的 CsPbBr₃ 模型, 通过计算得到了晶体结构、能带结构和态密度等参数。将晶格常数 a 、晶胞体积 V 、原子间键长和带隙与其他文献中的结果进行比较, 如表 1 所示。从表 1 中可以看出: 所计算的结果与

实验数值相比^[29,39], 带隙相差 23.72%, 晶格常数、晶胞体积、Pb—Br 键长相差 2.2%、6.8%、1.7%; 但是与已有理论计算结果相比^[2,4-5,30,40], 大部分带隙相差不超过 10.6%, 晶格常数、晶胞体积、Pb—Br 键长和 Cs—Br 键长相差分别小于 2.2%、6.6%、2.3% 和 2.4%, 基本上都与已有理论计算结果接近。计算结果与实验结果不一致主要是由于密度泛函理论未考虑激发态等局限性, 但通常情况下计算结果的一般特征与实验结果保持一致^[41], 说明模型依然可靠。另外, 从表 1 可以看出计算得到的结果具有一定的合理性。

在静水压为 0 的条件下, CsPbBr₃ 的能带结构和态密度如图 2 所示。从图 2(a) 中可以看出, CsPbBr₃ 的带隙为 1.80 eV。图 2(b) 是 CsPbBr₃ 的态密度和各个原子在 p、s、d 轨道上的部分态密度, 它们进一步显示了材料中原子的不同轨道对能带的贡献。如图 2(b) 所示, 总体态密度图中正半轴能量集中在 5 eV, 负半轴在 -1.62、-8.01、-13.93 eV 处取得极大值, 分别由 Br-p、Cs-p 和 Br-s 原子态密度起作用。图 2(b) 中的虚线代表费米能级 E_F , 结合部分态密度和总体态密度来看, E_F 左侧的价带主要由 Br-p 轨道贡献, 右侧的导带主要由 Br-s、Cs-p 和 Pb-p 轨道贡献。

表 1 静水压为 0 时, 理论计算以及实验得到的 CsPbBr₃ 晶体结构和带隙对比

Table 1 Comparison of theoretically and experimentally obtained crystal structures and band gaps of CsPbBr₃ when hydrostatic pressure is 0

Parameter	Lattice constant $a / \text{\AA}$	Unit cell volume $V / \text{\AA}^3$	Band gap / eV	Cs—Br bond length / \AA	Pb—Br bond length / \AA	Reference
Experiment result	5.87	202.68	2.36	—	2.96	[29, 39]
	5.87	202.26	1.61	4.15	2.94	[2]
	5.99	214.92	2.41	—	—	[4]
Theoretical result	6.00	216.00	1.80	—	—	[5]
	6.01	216.97	1.76	—	3.00	[30, 40]
	6.00	216.54	1.80	4.25	3.01	Ours

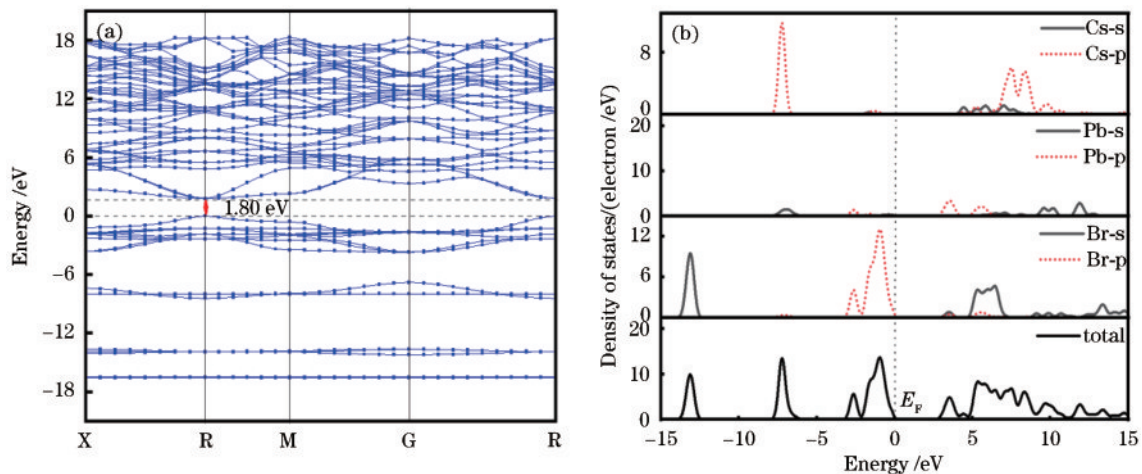


图 2 静水压为 0 时 CsPbBr₃ 的能带结构和态密度。(a) 能带结构; (b) 部分和总体态密度

Fig. 2 Band structure and density of states of CsPbBr₃ when hydrostatic pressure is 0. (a) Band structure; (b) partial and overall density of states

对 CsPbBr₃ 施加 1~7 GPa 的静水压 (以 1 GPa 为间隔), 材料的结构和带隙变化情况如图 3(a)~(e) 所示, 可以看出, 材料的结构和带隙均出现了明显变化。随着静水压从 0 增加到 7 GPa, 晶格常数 [图 3] 和晶胞体积 [图 3(b)] 分别下降了 7.1% 和 19.9%, Cs—Br 和 Pb—Br 的键长 [图 3(d)] 分别减小了 0.31 Å 和 0.22 Å。这是由于晶格常数满足 $a = a_0(1 + \gamma)^{39}$ (a_0 是未施加静水压时的晶格常数, γ 是施加静水压后产生的应变), 施加静水压后, 晶格常数发生变化, 减小了原子间距, 增加

了相邻电子间轨道耦合, 从而改变了材料的结构和电子结构。

CsPbBr₃ 的带隙随着静水压增加的变化如图 3(c) 所示, 在 1~7 GPa 条件下, 材料的带隙变化率分布在 10.9%~17.6%; 在 2 GPa 条件下, 带隙变化率取得最小值; 当静水压从 0 增加到 7 GPa 时, 材料的带隙值从 1.80 eV 下降到 0.74 eV。7 GPa 条件下的原子间键长与静水压为 0 时相比平均减小 7.31%, 原子间耦合作用增强, 有效质量发生变化, 带隙值减小 58.9% 并趋

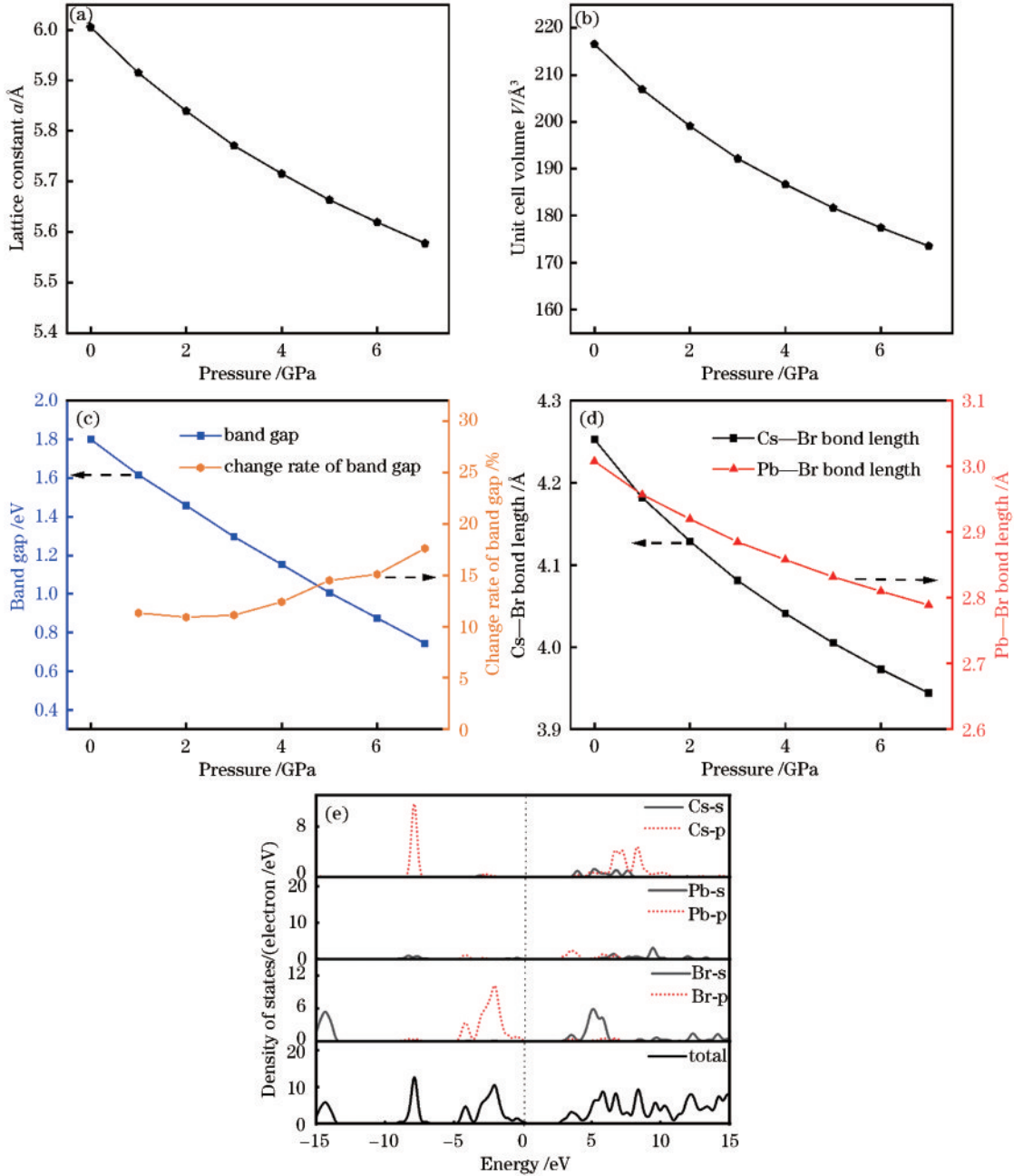


图 3 在 0~7 GPa 静水压条件下 CsPbBr₃ 材料模型仿真结构参数和通过计算得到的带隙。(a) 晶格常数; (b) 晶胞体积; (c) 带隙值和带隙变化率; (d) Cs—Br 和 Pb—Br 键长; (e) 7 GPa 静水压条件下材料的部分和总体态密度

Fig. 3 CsPbBr₃ model simulated structural parameters and calculated band gap under 0~7 GPa hydrostatic pressure. (a) Lattice constants; (b) unit cell volume; (c) band gap and change rate of band gap; (d) Cs—Br and Pb—Br bond length; (e) partial and overall density of states of materials under 7 GPa hydrostatic pressure

于 0。总体态密度中负半轴区域极值点与静水压为 0 时相比分别左移 0.92、0.69、0.80 eV, 正半轴第一极值点基本保持不变, 如图 3(e) 所示。

3.2 静水压下 CsPbBr₃ 的光电性质

根据式(1)~(3)计算得到 CsPbBr₃ 的介电函数 $\epsilon(\omega)$; 通过式(4)得到材料的折射率 $n(\omega)$; 由式(5)~(7)分别得到材料的消光系数 $K(\omega)$ 、吸收系数 $\alpha(\omega)$ 和反射系数 $R(\omega)$; 利用式(8)得到材料的导电率 $\sigma(\omega)$ 。为了进一步研究 CsPbBr₃ 的光电性质, 改变材料建模环境中的静水压, 分析 0~7 GPa 静水压对各种光电性质的影响。

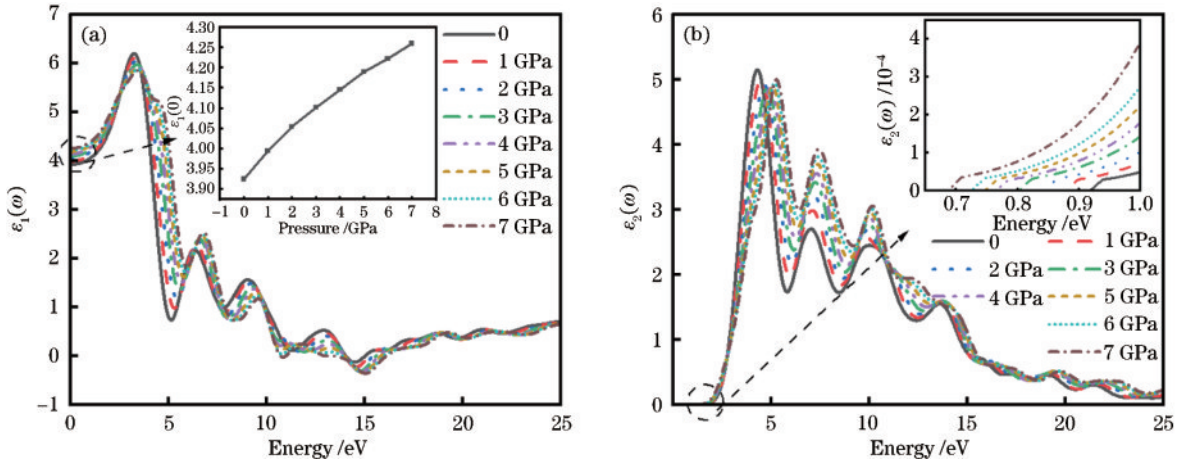


图 4 在 0~7 GPa 静水压条件下 CsPbBr₃ 材料模型计算得到的介电函数。(a) 介电函数实部; (b) 介电函数虚部
Fig. 4 Calculated dielectric function by CsPbBr₃ model under 0~7 GPa hydrostatic pressure. (a) Real part of the dielectric function; (b) imaginary part of the dielectric function

静水压使得 $\epsilon_1(\omega)$ 的峰值从 6.20 降低到 5.86, 对应的能量向高能区移动, 最大偏移量为 0.86 eV。将能量为 0 时的 $\epsilon_1(\omega)$ 定义为静态介电常数, 用 $\epsilon_1(0)$ 表示。随着静水压从 0 增大到 7 GPa, $\epsilon_1(0)$ 从 3.92 增加到 4.26, 增加了 8.7%, 此时 $\epsilon_2(\omega)$ 为零, CsPbBr₃ 的介电函数增加, 束缚电荷的能力增强。由 Penn 模型^[2]可知, 带隙与 $\epsilon_1(0)$ 成反比, 结合静水压增加带隙减小的规律可知, $\epsilon_1(0)$ 与静水压成正比。

当 $\epsilon_2(\omega)=0$ 时, 用 $\epsilon_{2,0}$ 表示 $\epsilon_2(\omega)$ 的边缘, $\epsilon_2(\omega)$ 的极值称为吸收峰, 与电子之间的跃迁相关。随着静水压增大, $\epsilon_{2,0}$ 从 0.94 eV 减小到 0.69 eV, 均小于带隙 (1.80 eV 和 0.74 eV); $\epsilon_2(\omega)$ 的第一吸收峰在 1~4 GPa 静水压下减小了 5.8%, 在 5~7 GPa 静水压下增加了 2.3%, 电子跃迁程度总体降低; 第二和第三吸收峰分别增加了 46.1% 和 25.0%, 电子之间的跃迁程度增大。静水压使得吸收峰对应的能量向高能区移动, 最大移动量为 0.98 eV。

此外, 当静水压为 0~7 GPa 时, 计算得到了折射率 $n(\omega)$ 、消光系数 $K(\omega)$ 、吸收系数 $\alpha(\omega)$ 和反射系数 $R(\omega)$, 这几个参数均与介电函数相关, 分别如图 5(a)~(d) 所示。图 5(c)、(d) 中的灰色区域为紫外可见光 (UV-Vis) 波段, 它是实际吸收光谱的一般

当静水压为 0~7 GPa 时, CsPbBr₃ 的介电函数的实部 $\epsilon_1(\omega)$ 与虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 随能量的变化曲线如图 4 所示。当光子能量范围为 0~25 eV 时, 不同静水压下, $\epsilon_1(\omega)$ 与 $\epsilon_2(\omega)$ 整体变化趋势一致, $\epsilon_1(\omega)$ 峰值的下降对应着 $\epsilon_2(\omega)$ 的上升, 显示了带间跃迁的存在。 $\epsilon_1(\omega)$ 与 $\epsilon_2(\omega)$ 的峰值分布在低能区域 (≤ 15 eV), 通过仿真计算, $\epsilon_1(\omega)$ 与 $\epsilon_2(\omega)$ 的平均值为 2.02 和 1.82, 7 GPa 静水压使得该平均值增加了 11.9% 和 19.5%。高能区域 (> 15 eV) 内 $\epsilon_1(\omega)$ 趋近于 1, $\epsilon_2(\omega)$ 趋近于 0, 此时 CsPbBr₃ 对入射光子的吸收很小, 透射率高。

测量范围。

将能量为 0 时的折射率定义为静态折射率, 用 $n(0)$ 表示。当静水压从 0 增加到 7 GPa 时, $n(\omega)$ 与 $\epsilon_1(\omega)$ 曲线形态相似, $n(0)$ 从 2.0 增大到 2.1, 上升 5%; $K(\omega)$ 与 $\epsilon_2(\omega)$ 曲线形态相似, 同样当 $K(\omega)=0$ 时, 用 K_0 表示 $K(\omega)$ 边缘, K_0 与 $\epsilon_{2,0}$ 变化规律一致。与高能区相比, 低能区内 CsPbBr₃ 的 $K(\omega)$ 较高, 静水压使得 $K(\omega)$ 平均增加 11.5%。这是由于原子间距随着静水压变大而减小, 单位体积内的原子数量增加, 导致极化率增强, 复折射率增大, 材料向金属化方向转变。因此施加静水压可提高 CsPbBr₃ 的电子迁移速率, 改善其光电特性。

当静水压为 0、1、7 GPa 时, 低能区的 $R(\omega)$ 相比于高能区增加了 62.2%、56.4% 和 53.8%。高能区具有低反射率特性, 表明材料具有高透射率特性, 与介电函数的研究结果一致。当静水压为 0、1、7 GPa 时, $\alpha(\omega)$ 在低能区比高能区内平均高 0.229×10^5 、 0.135×10^5 、 0.091×10^5 cm^{-1} , 静水压使得高能区的 $\alpha(\omega)$ 增大 35.7%, 高能区和低能区的差值平均缩小了 22.3%。当 $\alpha(\omega)=0$ 时, 用 α_0 表示 $\alpha(\omega)$ 边缘, α_0 从 0.94 eV 下降到 0.69 eV, 与 $\epsilon_{2,0}$ 具有一致性。将能量为 0 时的反射系数定义为静态反射系数, 用 $R(0)$ 表示, 静水压使

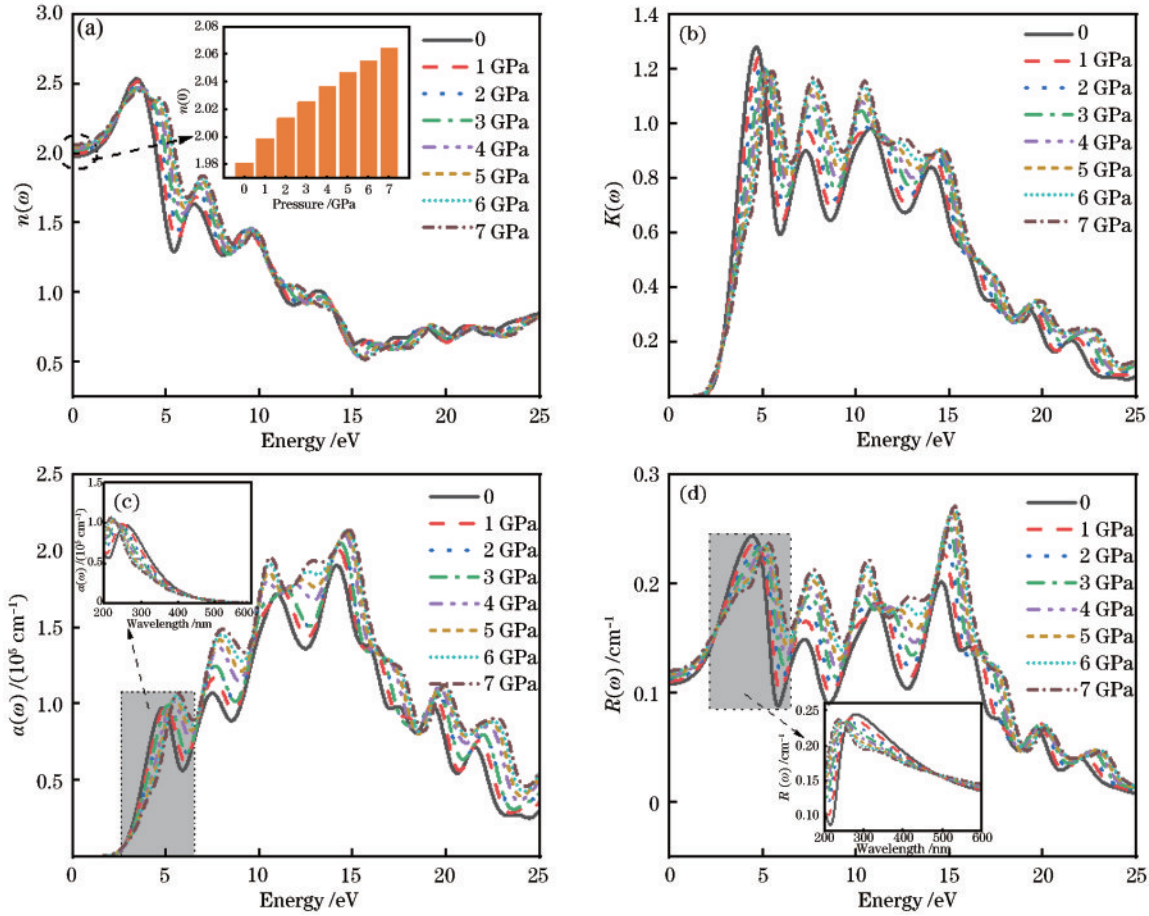


图5 在0~7 GPa静水压条件下CsPbBr₃材料模型计算得到的折射率、消光系数、吸收系数和反射系数。(a)折射率;(b)消光系数;(c)吸收系数;(d)反射系数

Fig. 5 Calculated refractive index, extinction coefficient, absorption coefficient and reflection coefficient by CsPbBr₃ model under 0~7 GPa hydrostatic pressure. (a) Refractive index; (b) extinction coefficient; (c) absorption coefficient; (d) reflection coefficient

其从0.108增加到0.121,上升12%,与 $\epsilon_1(0)$ 的变化趋势一致。

在UV-Vis范围内,静水压使得CsPbBr₃的 $\alpha(\omega)$ 最大值从 $0.971 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 增加到 $1.068 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$,为原始的1.1倍,吸收能力增强; $R(\omega)$ 从 0.244 cm^{-1} 减小到 0.237 cm^{-1} ,反射能力降低。在近红外区域,静水压使得 $\alpha(\omega)$ 平均增加到原始的4.7倍, $R(\omega)$ 的平均值与静水压呈线性关系,斜率为0.002,线性系数达到99%,吸收和反射能力增强,与其他计算方法得到的现象类似^[42]。这表明施加静水压可以提高UV-Vis和近红外区域内材料对光的吸收能力,为基于CsPbBr₃的等离子共振光纤传感研究提供了参考。

导电率 $\sigma(\omega)$ 表示材料的光导电性能,如图6(a)所示, $\sigma(\omega)$ 在低能区取得峰值,静水压使得 $\sigma(\omega)$ 的峰值向高能区移动,第一峰值波长从4.41 eV移动到5.33 eV,移动量为0.92 eV,同时导电率上升17.7%,具有较高的光导电性。其余峰也具有类似特征,在高能区 $\sigma(\omega)$ 降低直至消散。当 $\sigma(\omega)=0$ 时,用 σ_0 表示 $\sigma(\omega)$ 边缘,随着静水压增加, σ_0 的变化规律与 α_0 和 $\epsilon_{2,0}$ 一致。

在静水压为0~7 GPa的条件下,损失函数 $L(\omega)$ 随能量的变化曲线如图6(b)所示。可以看出:CsPbBr₃的 $L(\omega)$ 峰值出现在高能区域,与文献[2]中 $L(\omega)$ 峰的分布范围类似,平均 $L(\omega)$ 从0.97增加到1.17,上升20.6%;低能区内,静水压使得平均 $L(\omega)$ 降低,从0.34减小到0.28,下降17.6%。高能区域内 $L(\omega)$ 大于低能区域,能量传播损失较大,随着静水压增加,峰值对应的能量向高能移动,最大移动量为1.39 eV。当 $L(\omega)=0$ 时,用 L_0 表示 $L(\omega)$ 的边缘,其变化规律与 $\epsilon_{2,0}$ 一致。

对比静水压为0和2 GPa条件下的光电性质参数,如表2所示,具体包括:静态介电常数 $\epsilon_1(0)$ 、静态反射系数 $R(0)$ 、静态折射率 $n(0)$ 以及介电函数虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 、消光系数 $K(\omega)$ 、吸收系数 $\alpha(\omega)$ 、导电率 $\sigma(\omega)$ 和损失函数 $L(\omega)$ 的最大值。从表2可以看出:静水压为0时, $\epsilon_2(\omega)$ 、 $K(\omega)$ 和 $L(\omega)$ 的最大值分别分布在3~5、1.2~1.4和0.60~2.50之间^[2-3,43-44],仿真得到的相应参数数值分别为5、1.3和1.76,均落在这些理论结果的合理范围内。文献[3]采用全势线性缀加平面波

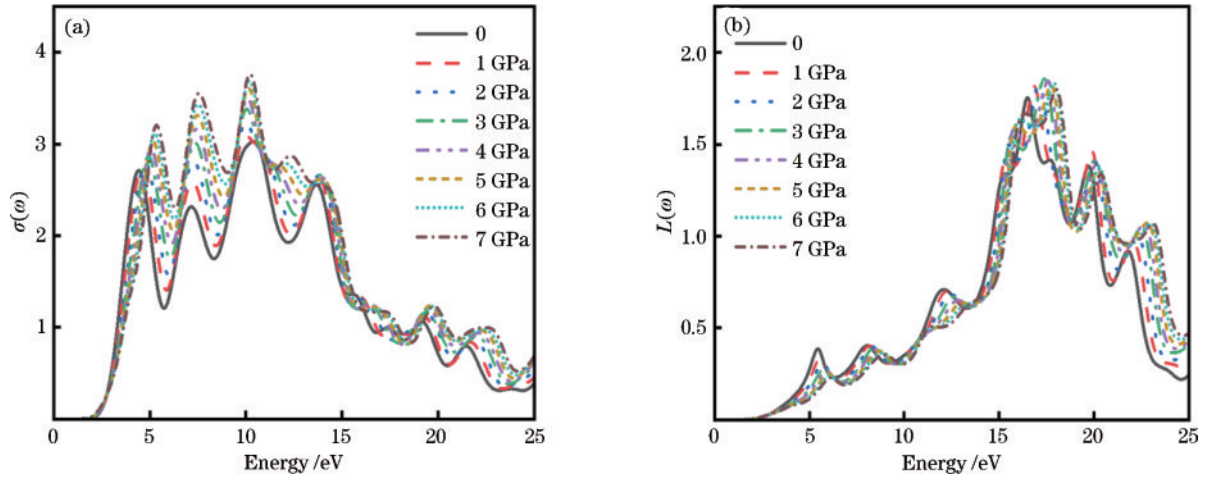


图6 在0~7 GPa静水压条件下CsPbBr₃材料模型计算得到的导电率和损失函数。(a)导电率;(b)损失函数

Fig. 6 Calculated conductivity and loss function by CsPbBr₃ model under 0-7 GPa hydrostatic pressure. (a) Conductivity; (b) loss function

表2 在静水压为0和2 GPa的条件下CsPbBr₃的理论光电性质

Table 2 Theoretical photoelectric properties of CsPbBr₃ when hydrostatic pressure is 0 and 2 GPa

Pressure /GPa	$\epsilon_1(0)$	$R(0) / \text{cm}^{-1}$	$n(0)$	$\epsilon_{2,\text{max}}(\omega)$	$K_{\text{max}}(\omega)$	$\alpha_{\text{max}}(\omega) / \text{cm}^{-1}$	$\sigma_{\text{max}}(\omega)$	$L_{\text{max}}(\omega)$	Reference
0	4.6	—	2.0	4	—	—	—	2.50	[2]
	4.6	0.134	2.2	4	1.4	—	—	—	[3]
	3.5	0.089	2.0	5	1.3	—	—	—	[43]
	3.5	0.113	2.0	3	1.2	—	—	0.60	[44]
	3.9	0.108	2.0	5	1.3	1.908×10^5	2.96	1.76	Ours
2	4.5	—	2.0	8	—	3.800×10^5	—	—	[31]
	3.9	—	—	4	—	—	—	—	[43]
	4.1	0.115	2.0	5	1.2	2.052×10^5	3.08	1.82	Ours

(FP-LAPW)方法,得到 $\epsilon_1(0)$ 、 $R(0)$ 和 $n(0)$ 的值分别为4.6、0.134和2.2。所提模型基于密度泛函下的GGA-PBE方法进行求解,得到的相应结果为3.9、0.108和2.0。虽然计算方法不同,但是结果基本相近,因此,所建立的模型具有较高的可靠性。在2 GPa静水压条件下,所提模型计算的 $\epsilon_1(0)$ 与文献[31]的结果相差8.9%, $n(0)$ 一致;文献[31]计算得到的 $\epsilon_2(\omega)$ 和 $\alpha(\omega)$ 最大值是所提模型计算值的1.6倍和1.9倍,原因在于该文献中模型的截断能量是本模型的1.8倍,计算的数据量更大,但是它的计算时间较长,复杂度提高。由于文献[3,44]中未标明吸收系数 $\alpha(\omega)$ 和导电率 $\sigma(\omega)$ 的单位,无法将计算结果进行有效对比。

所提模型与文献[43]的基本一致,用Cl取代Br建立材料模型,2 GPa静水压能使CsPbCl₃的静态介电常数 $\epsilon_1(0)$ 增加9.7%,但是仍然小于CsPbBr₃的 $\epsilon_1(0)$ 。这是因为钙钛矿中卤族元素半径减小[$R(\text{Br}) > R(\text{Cl})$],材料的介电函数减小^[45]。另外随着静水压从0增大到7 GPa,CsPbCl₃的介电函数实部和虚部增加,能量相关的曲线变化趋势和所提模型计算结果一致。本文更加深入地研究了静水压对材料结构以及折射率 $n(\omega)$ 、消光系数 $K(\omega)$ 、反射系数 $R(\omega)$ 、吸收系数

$\alpha(\omega)$ 、导电率 $\sigma(\omega)$ 和损失函数 $L(\omega)$ 的影响。

综上所述:静水压可使CsPbBr₃材料的晶体结构产生变化,Cs—Br和Pb—Br键长以及晶格数和晶胞体积减小,原子间耦合作用增强,带隙减小。静水压的施加使得CsPbBr₃的吸收系数、消光系数、介电函数虚部、损失函数和导电率等参数边缘能量均从0.94 eV减小到0.69 eV,均小于带隙;此外,静水压使得CsPbBr₃的静态介电常数、静态折射率和静态反射系数均增大,材料内电子迁移速率增大,束缚电子的能力和电子跃迁程度增强。CsPbBr₃在高能区的能量损失比低能区大,低能区相比于高能区具有消光系数高和导电能力强等特点。另外,静水压使得材料吸收系数在UV-Vis和近红外区域内分别提高为原始的1.1和4.7倍,吸收能力增强。

4 结 论

在CsPbBr₃材料与其他材料结合过程中,需深入研究各种光电性质。本文着力于在同一模型下研究CsPbBr₃尽可能多的光电性质,包括介电函数、折射率、消光系数、吸收系数、反射系数、导电率和损失函数等参数。在MS软件平台上构建了立方相CsPbBr₃材料模

型,基于第一性原理深入研究了静水压(0~7 GPa)对材料结构和光电性质的影响。研究结果表明:由于静水压改变了CsPbBr₃材料的晶体结构,原子间耦合作用增强,带隙减小并趋于0,束缚电子的能力增强了10.3%,导电率和消光系数分别增加了17.7%和11.5%,在UV-Vis和近红外区域内吸收能力分别提高为原始的1.1和4.7倍。这些结果与文献[31]给出的CsPbBr₃的介电函数、吸收系数和折射率的计算结果接近,验证了理论建模和计算结果的合理性,为CsPbBr₃材料的潜在应用提供了可能的理论基础。

参 考 文 献

- [1] 李景镇. 光学手册(下)[M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 2010: 2519-2597.
- [2] Ahmad M, Rehman G, Ali L, et al. Structural, electronic and optical properties of CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) for energy storage and hybrid solar cell applications[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 705: 828-839.
- [3] Murtaza G, Ahmad I. First principle study of the structural and optoelectronic properties of cubic perovskites CsPbM₃ (M=Cl, Br, I) [J]. Physica B: Condensed Matter, 2011, 406(17): 3222-3229.
- [4] Lang L, Yang J H, Liu H R, et al. First-principles study on the electronic and optical properties of cubic ABX₃ halide perovskites[J]. Physics Letters A, 2014, 378(3): 290-293.
- [5] Roknuzzaman M, Ostrikov K, Wang H X, et al. Towards lead-free perovskite photovoltaics and optoelectronics by *ab-initio* simulations[J]. Scientific Reports, 2017, 7: 14025.
- [6] Zhou Y, Chen J, Bakr O M, et al. Metal halide perovskites for X-ray imaging scintillators and detectors [J]. ACS Energy Letters, 2021, 6(2): 739-768.
- [7] Zhu X L, Lin Y X, San Martin J, et al. Lead halide perovskites for photocatalytic organic synthesis[J]. Nature Communications, 2019, 10: 2843.
- [8] Cui J Y, Liu Y, Deng Y Z, et al. Efficient light-emitting diodes based on oriented perovskite nanoplatelets[J]. Science Advances, 2021, 7(41): eabg8458.
- [9] 何剑涛, 吕且妮, 张明娣, 等. 基于 SPR 和干涉模式复合增强窄带钙钛矿光电探测器[J]. 中国激光, 2022, 49(23): 2304004.
- [10] He J T, Lü Q N, Zhang M D, et al. Narrow-band perovskite photodetector based on SPR and interference mode composite enhancement[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(23): 2304004.
- [11] Qin Z Y, Zhang C F, Chen L, et al. Electrical switching of optical gain in perovskite semiconductor nanocrystals [J]. Nano Letters, 2021, 21(18): 7831-7838.
- [12] Tsai H, Nie W Y, Blancon J C, et al. High-efficiency two-dimensional Ruddlesden-Popper perovskite solar cells[J]. Nature, 2016, 536(7616): 312-316.
- [13] Lin K B, Xing J, Quan L N, et al. Perovskite light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20 percent[J]. Nature, 2018, 562(7726): 245-248.
- [14] Xing J, Yan F, Zhao Y W, et al. High-efficiency light-emitting diodes of organometal halide perovskite amorphous nanoparticles[J]. ACS Nano, 2016, 10(7): 6623-6630.
- [15] de Arquer F P G, Talapin D V, Klimov V I, et al. Semiconductor quantum dots: technological progress and future challenges[J]. Science, 2021, 373(6555): eaaz8541.
- [16] Chen S H, Liu X C, Wang L N, et al. Research progress of perovskite materials in hot carrier solar cells [J]. Laser & Optoelectronics Process, 2023, 60(13): 1316006.
- [17] Kim G, Min H, Lee K S, et al. Impact of strain relaxation on performance of α -formamidinium lead iodide perovskite solar cells[J]. Science, 2020, 370(6512): 108-112.
- [18] Wu Z L, Yang J, Sun X, et al. An excellent impedance-type humidity sensor based on halide perovskite CsPbBr₃ nanoparticles for human respiration monitoring[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2021, 337: 129772.
- [19] Li X Y, Yu Y L, Hong J Q, et al. Optical temperature sensing of Eu³⁺-doped oxyhalide glasses containing CsPbBr₃ perovskite quantum dots[J]. Journal of Luminescence, 2020, 219: 116897.
- [20] Tao Y, Ye H, Ding Y, et al. Refractive index sensing simulations of CsPbBr₃ quantum dots/gold bilayer coated triangular-lattice photonic crystal fibers[J]. Photonic Sensors, 2022, 12(3): 220309.
- [21] Liu B, Qian L Y, Zhao Y L, et al. A polarization-sensitive, self-powered, broadband and fast Ti₃C₂T_x MXene photodetector from visible to near-infrared driven by photogalvanic effects[J]. Frontiers of Physics, 2022, 17(5): 53501.
- [22] Zhou Y F, Parkes M A, Zhang J S, et al. Single-crystal organometallic perovskite optical fibers[J]. Science Advances, 2022, 8(38): eabq8629.
- [23] 褚慧琪, 赵省贵, 李爽, 等. 静水压对立方钙钛矿 CsSnX₃(X=I, Br, Cl)光电性质的第一性原理探究[J]. 原子与分子物理学报, 2023, 40(4): 121-129.
- [24] Chu H Q, Zhao S G, Li S, et al. First-principles study of photoelectric properties of cubic perovskites CsSnX₃(X=I, Br, Cl) under hydrostatic pressure[J]. Journal of Atomic and Molecular Physics, 2023, 40(4): 121-129.
- [25] 谭孟莘, 王三军, 饶凤飞. 压强对有机-无机杂化钙钛矿(MAPbBr₃)电子结构调制的第一性原理研究[J]. 人工晶体学报, 2018, 47(8): 1589-1595.
- [26] Tan M P, Wang S J, Rao F F. First-principles study on the modulation of the electronic structure of organic-inorganic hybrid perovskite(MAPbBr₃) under pressure[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2018, 47(8): 1589-1595.
- [27] 任航, 母一宁, 杜鹏, 等. 电子束泵浦钙钛矿量子点薄膜发光机理[J]. 光学学报, 2022, 42(19): 1927001.

- Ren H, Mu Y N, Du P, et al. Luminescence mechanism of perovskite quantum dot thin films pumped by electron beam[J]. *Acta Optica Sinica*, 2022, 42(19): 1927001.
- [25] Zhao Y Y, Wang C J, Hu X Y, et al. Recent progress in CsPbX₃ perovskite nanocrystals for enhanced stability and photocatalytic applications[J]. *ChemNanoMat*, 2021, 7(7): 789-804.
- [26] Kong Y, Zhang B H, Zeng Z H, et al. Recent advances in electrochemiluminescence of halide perovskites[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2020, 48(2): e20021-e20031.
- [27] Liang J H, Chen D, Yao X, et al. Recent progress and development in inorganic halide perovskite quantum dots for photoelectrochemical applications[J]. *Small*, 2020, 16(15): 1903398.
- [28] 张登琪, 田汉民, 何全民, 等. 小浓度锗掺杂及 Sn、Ge 替换 CsPbI₃ 的电光学性质[J]. *激光与光电子学进展*, 2023, 60(15): 1516002.
- Zhang D Q, Tian H M, He Q M, et al. The electronic and optical properties of low-concentration germanium doping and substitution of Sn and Ge for CsPbI₃ based on first principles[J]. *Laser & Optoelectronics Process*, 2023, 60(15): 1516002.
- [29] Gesi K Z, Ozawa K, Hirotsu S. Effect of hydrostatic pressure on the structural phase transitions in CsPbCl₃ and CsPbBr₃[J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1975, 38(2): 463-466.
- [30] 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.
- [31] Sami S, Abdulkareem N. Structure, bandgap and optical properties of cubic CsPbX₃ halides (X = Cl, Br and I) under hydrostatic pressure[J]. *Ukrainian Journal of Physical Optics*, 2019, 20(3): 132-141.
- [32] Xiao G J, Cao Y, Qi G Y, et al. Pressure effects on structure and optical properties in cesium lead bromide perovskite nanocrystals[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(29): 10087-10094.
- [33] Kresse G, Furthmüller J. Efficiency of *ab-initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J]. *Computational Materials Science*, 1996, 6(1): 15-50.
- [34] 余晨旭, 黄海铭, 黄涛, 等. CsPbCl₃ 电子结构和光学性质的第一性原理研究[J]. *湖北汽车工业学院学报*, 2018, 32(1): 64-67.
- Yu C X, Huang H M, Huang T, et al. First principle study on the electronic structure and optical property of CsPbCl₃[J]. *Journal of Hubei University of Automotive Technology*, 2018, 32(1): 64-67.
- [35] Jiang L Q, Guo J K, Liu H B, et al. Prediction of lattice constant in cubic perovskites[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2006, 67(7): 1531-1536.
- [36] Moreira R L, Dias A. Comment on "prediction of lattice constant in cubic perovskites" [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2007, 68(8): 1617-1622.
- [37] Kohn W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects[J]. *Physical Review*, 1965, 140(4A): A1133-A1138.
- [38] Gajdoš M, Hummer K, Kresse G, et al. Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology [J]. *Physical Review B*, 2006, 73(4): 045112.
- [39] Møller C K. Crystal structure and photoconductivity of Cæsium plumbohalides[J]. *Nature*, 1958, 182(4647): 1436.
- [40] Yuan Y, Xu R, Xu H T, et al. Nature of the band gap of halide perovskites ABX₃ (A=CH₃NH₃, Cs; B=Sn, Pb; X=Cl, Br, I): first-principles calculations[J]. *Chinese Physics B*, 2015, 24(11): 116302.
- [41] Idrissi S, Labrim H, Bahmad L, et al. Study of the solar perovskite CsMBr₃ (M=Pb or Ge) photovoltaic materials: band-gap engineering[J]. *Solid State Sciences*, 2021, 118: 106679.
- [42] Jing H J, Sa R J, Xu G. Tuning electronic and optical properties of CsPbI₃ by applying strain: a first-principles theoretical study[J]. *Chemical Physics Letters*, 2019, 732: 136642.
- [43] 叶祖国. 基于全无机 CsPbCl₃ 钙钛矿量子点的 SPF 折射率传感器研究[D]. 上海: 上海师范大学, 2021: 19-20.
- Ye Z G. Research on SPF refractive index sensor based on all-inorganic CsPbCl₃ perovskite quantum dots[D]. Shanghai: Shanghai Normal University, 2021: 19-20.
- [44] Soni K, Jain V, Lakshmi N. Comparative study of CsPbBr₃: bulk and 001 surface[C]. *AIP Conference Proceedings*, 2020, 2265: 030350.
- [45] Qian J Y, Xu B, Tian W J. A comprehensive theoretical study of halide perovskites ABX₃[J]. *Organic Electronics*, 2016, 37: 61-73.