

文章编号: 1000-5641(2019)02-0122-06

有机-无机杂化钙钛矿 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ 的第一原理计算研究

谢伟佳, 王倩倩, 谢文辉

(华东师范大学 物理与材料科学学院, 上海 200241)

摘要: 采用基于密度泛函理论的第一原理计算方法研究了二维 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ 单层结构的晶体结构和电子结构特性; 通过进一步分析其化学成键和轨道特性, 研究了光吸收性质. 此外, 还研究了外加垂直电场对其电子结构的影响, 结果表明这种材料存在明显的电场驱动能隙调制效应, 半导体能隙在外电场大于 $0.45 \text{ V}/\text{\AA}$ 时关闭.

关键词: $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$; 二维材料; 电子结构计算

中图分类号: O482.7 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1000-5641.2019.02.013

A first principle investigation of organic-inorganic hybrid perovskite $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$

XIE Wei-jia, WANG Qian-qian, XIE Wen-hui

(School of Physics and Materials Science, East China Normal University,
Shanghai 200241, China)

Abstract: The structural and electronic properties of the two-dimensional $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ monolayer were investigated by employing first principle electronic structure calculations based on the density functional theory. The optical absorption properties were studied by further analyzing chemical bonding and orbital characteristics. In addition, the influence of a vertical electric field on the electronic structure was also investigated. The results demonstrate that there is a significant external electric field-driven energy gap modulation effect, and that the semiconductor energy gap should be closed when the external electric field is larger than $0.45 \text{ V}/\text{\AA}$.

Keywords: $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$; 2D materials; electronic structure calculations

0 引言

新能源及光电器件材料的研究是现在基础研究和技术应用的重要课题. 在最近的几年时间里, 有机-无机杂化钙钛矿材料 ABX_3 因其良好的光伏效应而被广泛关注^[1-4]. 其中 A 为

收稿日期: 2018-03-29

第一作者: 谢伟佳, 男, 硕士研究生, 研究方向为新能源材料和器件. E-mail: 1149585042@qq.com.

通信作者: 谢文辉, 男, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为凝聚态物理和材料物理.

E-mail: whxie@phy.ecnu.edu.cn.

碱金属或者小分子, B 为金属阳离子, X 为卤化物, 具有与 BaTiO_3 类似的三维结合钙钛矿结构. 迄今为止, 已经使用许多有机胺、金属阳离子 (Cu^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Eu^{2+} 等) 和卤化物 (Cl , Br 和 I) 制备出了块体有机-无机混杂钙钛矿材料, 其相应的光电性能也得到了很好的研究. 一些有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池的光电转化效率已经提升到了20%以上^[1-3], 接近单晶硅太阳能电池的光电转化效率(26.3%). 因而, 有机-无机杂化钙钛矿材料被认为是下一代太阳能电池材料的有力竞争者. 同时, 有机-无机混合钙钛矿提供了集成有用的有机和无机特性的可能性, 可实现独特的电子、磁性和光学特性, 从而同时实现器件的低成本和高效率. 这在基础研究和电子器件等领域都得到了广泛的关注. 当然, 有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池材料仍存在一些问题, 如提升高效器件的稳定性、降低迟滞效应及实现大面积制备等. 因此寻找和研究类似的材料是一个相当重要的研究课题. 最近一些研究表明, 具有化学通式 $(\text{RNH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{m-1}\text{B}_m\text{X}_{3m+1}$ (其中 R 为烷基或芳族部分, B 为金属阳离子, X 为卤化物, 变量 m 表示两层之间的金属阳离子层的数量的有机链) 的层状材料具有很好的光电性能^[5-11]. 在 m 等于无穷的极端情况下, 该结构变成三维结合的 ABX_3 钙钛矿结构; 而在 $m=1$ 的另一个极端, 结构变成理想的量子阱, 有一个被有机链隔开的 BX_4 原子层, 相邻的层则由弱范德华力维持在一起, 体现为一个良好的二维 (Two-Dimensional, 2D) 材料.

众所周知, 维度和尺寸的降低往往会导致新的物理和化学性质. 在过去几年, 研究主要集中在以石墨烯、硅(锗)烯、过渡金属二硫化物和黑磷等为代表的二维材料中, 它们有着独特的电子性质, 这些材料的 Dirac 电子态具有的自旋-谷 (spin-valley) 耦合, 有望被用来实现全新的拓扑量子器件. 这里面过渡金属二硫化物是被研究最多的材料, 其电子结构因为能够被厚度(层数)所调控而吸引了广泛的关注, 被认为是未来各类电子器件的重要候选材料^[12-15]. 然而, 有机-无机杂化钙钛矿材料与过渡金属二硫化物不太一样. 在过渡金属二硫化物中是一层金属离子被夹在 S 或 Se 原子的两个六边形层之间, 提供了一个刚性骨架, 而有机-无机杂化钙钛矿材料通常具有四方晶系或斜方晶系结构, 所以形状更加灵活多变^[15-16]. 一般来说, 如果有机链长于丙胺, 有机层可有效地将每层中的二维 (2D) 量子阱与电子耦合隔离开来, 这意味着原子级别薄的二维量子阱的性质应该与体相层状材料(微观晶体, 粉末或薄膜)的性质相同. 当然, 也许可以通过改变 m 的值来调整量子阱的厚度, 进而调节相关的光电子特性. 这里本文关注有一类能够制备成原子级薄的长有机链 2D 混合钙钛矿 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$, 它制备工艺简单并有优越的光电性质和柔韧性, 是具有可调性的二维 (2D) 系统的潜在候选材料, 有望被开发成新类型的器件. 本文将通过基于密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT) 的第一性原理电子结构计算来研究这类 2D 材料的性质.

1 计算方法和计算细节

第一性原理电子结构计算采用了基于密度泛函理论的赝势平面波方法, 使用的是 Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) 软件包^[17]. 在计算中交换关联函数采用的是由 Perdew, Burke, and Ernzerhof (PBE) 实现的广义梯度近似 (Generalized Gradient Approximation, GGA) 方法^[18]. 需要指出的是, 对于 Pb 元素存在强的自旋轨道耦合 (Spin Orbit Coupling, SOC) 效应, 这会严重地影响电子结构特别是带隙的值, 这往往要求用 DFT+SOC 的计算来修正带隙的值. 然而对有机-无机杂化钙钛矿的计算研究表明由 GGA 导致的严重低估正好补偿了 SOC 导致的能带变化, 使得 GGA 的结果与实验结果吻合. 因此, 一般来说计算中可以采用 GGA 来计算能隙, 得到的结果基本和实验值是一致的. 根据计算的

需要,平面波的截断能取为 400 eV,对于 Brillouin zone 积分则采用 $8 \times 8 \times 1$ 的网格^[19].

对于 2D 单层结构,本文采用一个超原胞的 Slab 模型来进行模拟计算.在计算中沿 z 轴设置 2D 单层之间的距离不小于 15 Å,以保证层与层之间没有相互影响.对于 2D 单层和块体,本文均进行了结构优化计算,当每个原子上的受力小于 0.02 eV/Å 的时候,则认为计算结果达到收敛.经过计算验证,这些参数的选取已经保证了结果足够精确.需要指出的是,由于实验无法给出 H 原子的具体位置,本文通过尝试把 H 原子放在不同的位置后再进行结构优化计算来确定 H 原子的位置,发现 H 原子的位置依赖于长碳链的不同弯曲结构.对于同样的碳链结构,不同的初始设置都收敛到同样位置.除了实验的长链结构,本文通过计算发现长碳链可以形成一个 C 形结构,但是这个构型的能量比起实验观察到的锯齿状长链结构的能量高了大约 0.5 eV,这表明锯齿状长链结构才是稳定的基态.

2 结果和讨论

图 1 给出了 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ 单层材料的晶体结构的顶视图和侧视图,可以清晰地看到这类材料长的碳链和严重的晶格畸变.计算表明,对于单层厚度的超原胞,本文得到的面内晶格常数为 $a=8.41$ Å 和 $b=8.60$ Å,这个值略大于单晶 X-Ray 衍射 (X-Ray Diffraction, XRD) 实验测量块状晶体得到的晶格常数 ($a=8.22$ Å 和 $b=8.33$ Å).这应该是本文使用 GGA 交换关联函数导致的结果.一般来说, GGA 总是轻微地高估半导体材料晶格常数大约 1% 左右,而本文的计算结果稍微大于这个数值.本文的密度泛函理论 (DFT) 计算表明单层的晶格膨胀与块体 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ 晶体相比小了约 10%,这表明单层材料和块体材料是有不同点的;其次,需要指出的是,本文的计算研究中采用的超原胞 Slab 模型是对实际情况的简化.在实验中,由于单层材料是放在特定的基底上面,2D 材料和基底材料的相互作用也许会有影响.但是,一般认为这个相互作用是轻微的 Van der Waals 相互作用而可以被忽略.对于 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ 材料,由于较长饱和成键的曲折碳链的存在,基底也许会影响碳链的曲折程度以及 H 原子的位置,但是对于 2D 的 PbBr_4 层的晶格结构几乎没有影响.

对于有机-无机杂化钙钛矿依赖于 A 位置的填充原子类型通常存在着轻微的晶格畸变.在体相杂化钙钛矿中已经发现这些结构畸变能够引起光学和电子性质的变化,而在其他类型的 2D 材料比如石墨烯中,因为其结构特性很少有这样的晶格畸变,其性质的变化更多地来自于相邻层之间的电子去耦合效应.对于 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ 块体材料,单晶 XRD 的实验数据揭示,块状晶体中的 PbBr_4 层是高度扭曲的, Pb-Br-Pb 的键角为 152.94° ,对于这类材料来说就存在非常大的应变力而导致整个晶体都被强烈地扭曲(见图 1).但是本文的计算表明,由于长碳链的隔绝效应,从块体材料到单层 2D 材料的结构变化并没有其他有机-无机钙钛矿材料比如 MAPbBr_3 那样明显,其光学和电子特性的变化更多来自于单层 2D 材料轻微的晶格扩展.这种受基底影响比较弱的特性表明这个材料是 2D 有机-无机杂化钙钛矿光电材料的潜在候选者.

DFT 计算表明 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ 在 Γ 点有一个略大于 3 eV 的直接带隙,这不同于大多数有机-无机杂化钙钛矿材料,它们一般有间接带隙,仅有除了少部分材料在 Γ 点有直接带隙.计算表明价带和导带的边缘态分别主要由 Br 的 p 态和 Pb 的 p 态所决定.价带和导带边缘态的不同特征暗示了高离子性.这和其他的 Pb 基溴化物钙钛矿材料的性质类似,即在 Γ 点有一个直接带隙,还有相对而言较小的有效质量等特性.本文进一步计算研究了 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ 的电子结构特征.计算表明价带 (Valence Bands) 由 Pb 的 6s 态和 Br 的 4p 态形成的反键态、非键的 Br 的 4p 态以及 Pb 的 6p 态与 Br 的 4p 态的成键组成,其对应

的带宽大约为 1.2 eV、1.5 eV 和 2.1 eV. 在价带以下, 发现 Br 的 4p 态与 Pb 的 6s 态的位置在 -7 eV 和 -8 eV 之间, 而 Pb 的 6p 态和 Br 的 4s 反键态也在同一范围内, 但是位置比较低一点, 它们对价带基本上没有贡献. 此外, 最低非占据态主要由 Pb 的 6p 态、Br 的 4s 态形成的反键态以及 Pb 的 6p 态和 Br 的 4p 反键态组成.

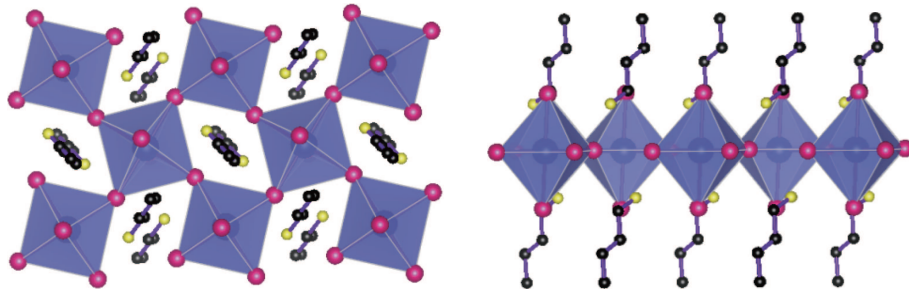


图 1 晶体结构示意图(左边: 顶视图; 右边: 侧视图)

Fig. 1 Illustration of the crystal structure (left: top view; right: side view)

光学测量实验表明, $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ 块体在 411 nm (2.97 eV) 处具有发射峰, 而 2D 薄膜在 406 nm (3.01 eV) 处具有稍微蓝移的峰. 在超薄 2D 片材存在光学带隙的略微增加可能是由晶格膨胀引起的. 同时, 实验也观察到具有不同厚度(从 22 层到 3 层)的 2D 薄片都具有相似的 PL 光谱, 峰位移在 1 nm 以内, 这样的数值变化实际是在实验误差范围内的. 本文的 DFT 模拟表明单层 2D 材料存在约 0.1 eV 的蓝移, 这与实验观察到的趋势是一致的. 而对于二维卤化物钙钛矿存在的较大光电吸收特性, 主要来自两个方面: ① 存在直接带隙, 可以在没有声子辅助的情况下有效地激发电子; ② 有效的 p-p 带间的电子转移. 因为 Pb 具有 $6s^2$ 的电子构型, 这是个孤对电子. 在原子层薄的 2D 的 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ 中, s 态电子不会丢失, 因此导带主要来源于未占据的 Pb 的 p 态. 此外, 靠近费米能级的价带主要归因于 Br 的 p 态与 Pb 的 s 态的轨道之间轻微杂化, 这使得在 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ 中存在明显的 p-p 跃迁. 由于 p 轨道比 s 轨道多出两个轨道并且色散较小, 所以直接带隙的 p-p 跃迁通常远大于 s-p 跃迁, 这在传统的太阳能电池材料比如 GaAs, CdTe, CIGS 和 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) 中的

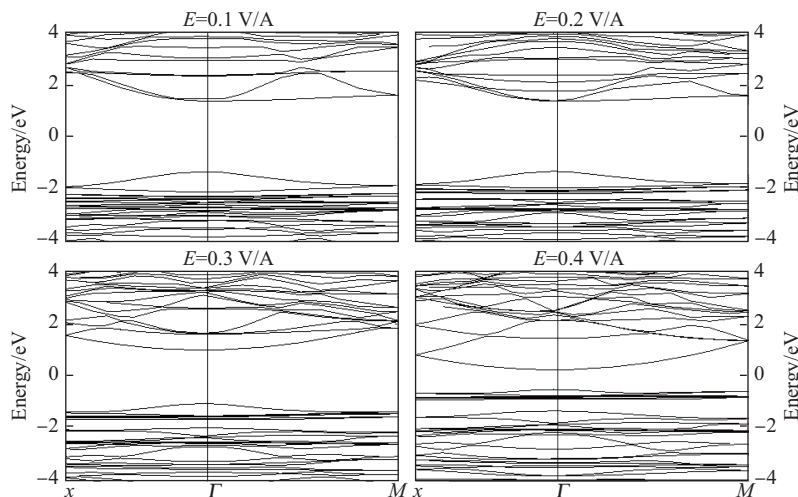


图 2 能带结构在外电场作用下的变化

Fig. 2 Band structure as a function of the applied field

机制类似,可以预期这类材料也应该具有较大的光电转换效率特性。

本文还研究了外加纵向电场对 2D 单层电子能带结构的影响,即在垂直于二维 PbBr_4 层的方向上施加一个电场。这类似于在栅极加了一个电压,可用来研究真实器件里面电压的影响。在图 2 中,给出了随着外加电场从 0.1 V/\AA 增加到 0.4 V/\AA 对应的能带结构变化,步进为 0.1 V/\AA 。首先,在存在纵向外加电场的情况下做了结构表征,发现外电场的存在基本不会影响到长碳链的屈曲程度,其他的一些结构参数如 PbBr_4 层内原子间的键长和键角也没有发生明显变化,这表明外加电场对结构的影响是非常小的。然而从图 2 中可以看到外加电场对电子结构的影响很明显,特别是费米面附近的能带有非常明显的变化。总体来说,半导体带隙随着电压增加显著地减小。仔细分析能带结构的特征则表明,费米面以上的非占据能带随着外加纵向电压的增加,以 Br 的 4p 态和 4s 态为主要特征的能带出现了明显的能带走向和相对位置变化,特别是 4s 态的能带变化最为明显。这些变化基本决定了半导体带隙随外加纵向电压的变化。可以看到,随着电压的增大,导带的最低能带从由 p 态主导的具有较大有效质量的电子能带变成由 s 态主导的有较小有效质量的电子能带,显示导带的电子有效质量被外加垂直电场显著改变。从晶体结构可以发现,这是由于 Br 原子本身在 2D 材料的外侧,而 Pb 被 Br 包围着的特点,所以 Br 原子的轨道更容易被影响。此外,Br 的 4s 态电子在空间上也是在更加远离原子核的位置,相比于 p 态更容易被外部电场影响,所以变化最明显的是那些被 Br 的 s 态主导的能带。

此外,在外加电场小于 0.2 V/\AA 的时候,带隙的变化不明显。在外加电场值从 0.2 V/\AA 增加到 0.4 V/\AA 的时候,带隙减小了大约 0.5 eV 。而在外加电场从 0.4 V/\AA 增加到 0.5 V/\AA 的时候,带隙减小非常显著(约 1.5 eV),只剩下 0.5 eV 了。显然,这个结果表明带隙正在走向闭合。在外加电场大于 0.5 V/\AA 的时候,我们计算表明在费米面附近已经不存在带隙。这说明在 0.4 V/\AA 到 0.5 V/\AA 之间存在一个容易被外电场调制的从半导体到金属的相变。由于计算程序的限制,我们还无法给出金属特性出现的精确位置,但是 0.45 V/\AA 附近应该是一个比较好的估计,这个数值也和单层磷的结果类似。总之,垂直外加电场的计算结果表明,这类材料的带隙容易被外加电场调制,这对电子器件的实际应用非常有利。

3 结论

本文研究了二维 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ 单层结构的特性,通过基于密度泛函理论的第一原理计算研究了其晶体结构和电子结构等性质;通过分析化学成键和轨道特性研究了其光吸收特性。此外,对于外加垂直电场对其电子结构的研究表明这个化合物的电子结构能够被电场所调制,预计在外加电压约为 0.45 V/\AA 附近存在一个从半导体到金属导电的相变。本文的这些结果应该有助于寻找新的新能源电池材料以及开展新的光电材料研究。

[参 考 文 献]

- [1] XING G C, MATHEWS N, SUN S Y, et al. Long-range balanced electron- and hole-transport lengths in organic-inorganic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [J]. *Science*, 2013, 342(6156): 344-347.
- [2] WANG J Z, HUANG Q L, XU X, et al. Realizing high photovoltaic efficiency with parallel multijunction solar cells based on spectrum-splitting and -concentrating diffractive optical element [J]. *Chinese Physics B*, 2015, 24(5): 329-334.
- [3] DONG Q F, FANG Y J, SHAO Y C, et al. Electron-hole diffusion lengths $> 175 \mu\text{m}$ in solution-grown $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ single crystals [J]. *Science*, 2015, 347(6225): 967-970.
- [4] DEHAVEN P W, MEDEIROS D R, MITZI D B. Low temperature melt-processing of organic-inorganic hybrid: US, US 7105360 B2 [P]. 2006.

- [5] PAPAVALASSIOU G C. Three- and low-dimensional inorganic semiconductors [J]. *Progress in Solid State Chemistry*, 1997, 25(3): 125-270.
- [6] MITZI D B. Templating and structural engineering in organic-inorganic perovskites [J]. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 2000(1): 1-12.
- [7] LANTY G, JEMLI K, WEI Y, et al. Room-temperature optical tunability and inhomogeneous broadening in 2D-layered organic-inorganic perovskite pseudobinary alloys [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5(22): 3958-3563.
- [8] BORRIELLO I. Ab initio investigation of hybrid organic-inorganic perovskites based on tin halides [J]. *Physical Review B*, 2008, 77(23): 52141-52149.
- [9] MERESSE A, DAOUD A. Bis(n-propylammonium) tetrachloroplumbate [J]. *Acta Crystallographica*, 2010, 45(2): 194-196.
- [10] ISHIHARA T, TAKAHASHI J, GOTO T. Exciton state in two-dimensional perovskite semiconductor ($\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3$) $_2\text{PbI}_4$ [J]. *Solid State Communications*, 1989, 69(9): 933-936.
- [11] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. [J]. *Nature*, 2005, 438(7065): 197-200.
- [12] RADISAVLJEVIC B, RADENOVIC A, BRIVIO J, et al. Single-layer MoS_2 transistors [J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6(3): 147-150.
- [13] LI L, YU Y, YE G J, et al. Black phosphorus field-effect transistors [J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(5): 372-377.
- [14] RYCERZ A, TWORZYDLO J, BEENAKKER C W J. Valley filter and valley valve in graphene [J]. *Nature Physics*, 2006 (3): 172-175.
- [15] LU H Z, YAO W, XIAO D, et al. Intervalley scattering and localization behaviors of spin-valley coupled dirac fermions [J]. *Physical Review Letters*, 2013, 110(1): 016806-016814.
- [16] SCHABLEY J R, YU H, CLARK G, et al. Valleytronics in 2D materials [J]. *Nature Reviews Materials*, 2016(1): 1-15.
- [17] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. *Physical Review B*, 1996, 54(16): 11169-11186.
- [18] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18): 3865-3868.
- [19] BLOCHL P E. Projector augmented-wave method [J]. *Physical Review B*, 1994, 50(24): 17953-17979.

(责任编辑: 李 艺)