



无机钙钛矿太阳能电池 Cs_2SnI_6 的电子结构和光学性质的第一性原理研究

卢辉东, 王金龙, 铁生年, 刘杰

引用本文:

卢辉东, 王金龙, 铁生年, 等. 无机钙钛矿太阳能电池 Cs_2SnI_6 的电子结构和光学性质的第一性原理研究[J]. *发光学报*, 2020, 41(5): 557–563.

LU Hui-dong, WANG Jin-long, TIE Sheng-nian, et al. First-principle Study of Electronic and Optical Properties of Inorganic Perovskite Cs_2SnI_6 for Solar Cells[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(5): 557–563.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.3788/fgxb20204105.0557>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

利用PVP添加剂提高钙钛矿太阳能电池光伏性能

Enhancement of The Photovoltaic Performance of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Solar Cells by Using Polyvinylpyrrolidone Additive
发光学报. 2016, 37(1): 56–62 <https://doi.org/10.3788/fgxb20163701.0056>

利用PNA添加剂来调控钙钛矿薄膜结晶和覆盖率实现高效太阳能电池

Tuning The Crystal-growth and Coverage of Perovskite Thin-films for Highly Efficient Solar Cells by Using Polyacrylonitrile Additive

发光学报. 2017, 38(7): 897–904 <https://doi.org/10.3788/fgxb20173807.0897>

利用吡啶添加剂提高钙钛矿太阳能电池的光伏性能

Improvement of The Performance of Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells by Using Pyridine as Additive
发光学报. 2017, 38(11): 1503–1509 <https://doi.org/10.3788/fgxb20173811.1503>

纳米 ZnO 墨水的溶剂及浓度优化及其在钙钛矿太阳能电池中的应用

Solvent and Concentration Optimization of Nano- ZnO Inks and Their Application in Perovskite Solar Cells
发光学报. 2016, 37(3): 265–273 <https://doi.org/10.3788/fgxb20163703.0265>

高效钙钛矿-有机本体异质结杂化串联太阳能电池

Efficient Perovskite-organic Bulk Heterojunction Hybrid Integrated Solar Cells
发光学报. 2015(9): 1047–1052 <https://doi.org/10.3788/fgxb20153609.1047>

文章编号: 1000-7032(2020)05-0557-07

无机钙钛矿太阳能电池 Cs_2SnI_6 的电子结构和光学性质的第一性原理研究

卢辉东^{1*}, 王金龙², 铁生年¹, 刘杰¹

(1. 青海大学 新能源光伏产业研究中心, 青海 西宁 810016; 2. 青海大学 基础教学研究部, 青海 西宁 810016)

摘要: 近年来, Cs_2SnI_6 作为一种无毒性、稳定性好的新型钙钛矿材料应用于太阳能电池中, 其电池的光电转换效率由最初不到 1% 增长到现在的 8.5%, 使之成为有可能替代铅基钙钛矿太阳能电池的新型太阳能电池。本文采用基于广义密度泛函和杂化密度泛函的第一性原理方法研究了 Cs_2SnI_6 的电子结构、光学特性和钙钛矿太阳能电池的光电性能参数。研究表明, 导带底和价带顶位于同一高对称点 Γ 而属于直接跃迁型半导体, 且电子态主要来自于 I-5p 轨道和 Sn-5s 轨道。在近红外和可见光波长范围内有较高的吸收系数, 当 Cs_2SnI_6 钙钛矿厚度达到 10 μm 时, 吸收率在 311 ~ 989 nm 之间接近 100%, 不考虑潜在损失的情况下, 理论上太阳能电池可获得短路电流为 32.86 mA/cm^2 、开路电压 0.91 V、填充因子 87.4%、光电转换效率 26.1%。为实验上制备高效 Cs_2SnI_6 钙钛矿太阳能电池提供了参考。

关键词: 第一性原理; 钙钛矿太阳能电池; 电子结构; 光学性质

中图分类号: O469

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20204105.0557

First-principle Study of Electronic and Optical Properties of Inorganic Perovskite Cs_2SnI_6 for Solar Cells

LU Hui-dong^{1*}, WANG Jin-long², TIE Sheng-nian¹, LIU Jie¹

(1. New Energy Industry Research Center, Qinghai University, Xining 810016, China;

2. Department of Basic Teaching Research, Qinghai University, Xining 810016, China)

* Corresponding Author, E-mail: luhuidong123@126.com

Abstract: In recent years, Cs_2SnI_6 has been used in solar cells as a non-toxic and stable new perovskite material. The power conversion efficiency (PCE) has exceeded 8.5% since the PCE of 1% was first reported in 2014, making the perovskite solar cells the best potential candidate of the new generation solar cells to replace the lead-based perovskite solar cells in the future. The electronic structures and absorption spectra of the defect perovskites Cs_2SnI_6 were investigated by first-principles calculation using PBE and HSE06 hybrid functional. The results show that optic band gaps based on HSE06 are 1.023 eV for Cs_2SnI_6 at the Γ -point, illustrating a direct band gap. Electronic structures calculations show that the conduction band mainly consists of hybridization between the halogen p orbitals and Sn 5s orbitals, whereas the valence band is composed of the halogen p orbitals. The Cs_2SnI_6 film is adopted as a light absorber layer for a lead-free perovskite solar cell and the power conversion efficiency 26.1% with open-circuit voltage of 0.91 V and short-circuit current of 32.86 mA/cm^2 is realized by optimizing the perovskite absorber thickness of 10 μm . It provides a reference for the experimental preparation of high-efficiency Cs_2SnI_6 perovskite solar cells.

收稿日期: 2019-10-17; 修订日期: 2019-12-18

基金项目: 青海省科技计划(2017-ZJ-956Q)资助项目

Supported by Science and Technology Plan of Qinghai Province(2017-ZJ-956Q)

Key words: first-principles; perovskite solar cells; electronic structure; optical properties

1 引 言

钙钛矿型化合物由于成分及结构的多样性为各种钙钛矿材料的存在提供了广阔的空间。近年来,随着铅基钙钛矿材料在低成本、高效率的太阳能电池中的应用,这种极具前景的材料已经成为科研人员研究的热点^[1-5]。如 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 和 $\text{HC}(\text{CH}_2)_2\text{PbI}_3$ 已被证明是很有希望的太阳能电池材料^[6-8]。然而,铅具有的毒性和不稳定性一定程度上阻碍了这些材料在太阳能电池以及类似器件上的大规模商业应用。针对铅基钙钛矿的毒性,一种无铅钙钛矿作为替代方案被提出^[9-10]。曹丙强团队^[11-12]制备了一种无铅无机 Cs_2SnI_6 介孔钙钛矿太阳能电池和一种禁带宽度为 1.48 eV、具有高吸收系数的可在空气中稳定的 Cs_2SnI_6 太阳能电池,其中厚度为 300 nm 的 Cs_2SnI_6 器件可以实现短路电流密度 (J_{sc}) 与开路电压 (V_{oc}) 分别为 5.41 mA/cm^2 和 0.51 V,填充因子 (FF) 为 35%,光电转换效率 (η) 接近 1%。Kaltzoglou 等^[13]在有机和金属染料敏化太阳能电池的介孔二氧化钛电极中引入 Cs_2SnI_6 作为空穴传输材料, $\eta = 4.23\%$ 。Lee 等^[14-15]在 2014 年把 Cs_2SnI_6 制备成多层三维光子晶体结构作为太阳能电池器件空穴传输层,其光电参数是 $J_{\text{sc}} = 18.6 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $V_{\text{oc}} = 0.618 \text{ V}$, $FF = 68\%$, $\eta = 7.8\%$;2019 年他们利用 Cs_2SnI_6 和丁二腈作为空穴传输层制造的固体染料敏化太阳能电池, $J_{\text{sc}} = 22.305 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $V_{\text{oc}} = 0.8114 \text{ V}$, $FF = 73.306\%$, $\eta = 8.5\%$ 。Tae-Hyuk Kwon 及其团队^[10]报道了 Cs_2SnI_6 的电荷转移机理,证明 Cs_2SnI_6 在染料敏化太阳能电池中可以起到电荷再生器的作用,设计制备的有机-无机杂化太阳能电池获得了 $J_{\text{sc}} = 14.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $V_{\text{oc}} = 0.62 \text{ V}$, $FF = 70\%$, $\eta = 6.1\%$ 的结果。但相对于含铅基钙钛矿太阳能电池 $J_{\text{sc}} = 24.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $V_{\text{oc}} = 1.1 \text{ V}$, $FF = 81.9\%$, $\eta = 21.6\%$ 的效率^[16]还相差较大,因此, Cs_2SnI_6 太阳能电池的效率还有很大的提升空间。

本文运用密度泛函理论的第一性原理计算方法计算了 Cs_2SnI_6 的电子结构和光学性质,理论分析了以 Cs_2SnI_6 为材料制备的高性能钙钛矿太阳能电池的光生电流密度、光生电压及光电转换

效率,以期为实验上制备高效 Cs_2SnI_6 太阳能电池提供理论参考。

2 计算结构及方法

Cs_2SnI_6 晶体在常温常压下呈现为立方晶系结构,空间群为 $Fm-3m$ (No. 225),如图 1 所示, $[\text{SnI}_6]^{2-}$ 阴离子形成一个八面体, Cs^+ 阳离子嵌于八面体之间。 Cs_2SnI_6 与 ABX_3 型钙钛矿结构相似,其结构可以看作是 CsSnI_3 钙钛矿中有序 Sn 空穴缺陷而形成的空位有序的双钙钛矿^[13]。

本文采用 VASP (Vienna *Ab initio* Simulation Package) 软件包^[17]来计算 Cs_2SnI_6 的电子能带结构和光学性质,应用基于密度泛函理论 (Density functional theory, DFT) 的能带第一性原理计算方法,电子间相互作用的交换-关联能采用广义梯度近似 (General gradient approximate, GGA) 的 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 泛函^[18],原子核与价电子之间的相互作用采用投影缀加平面波 (Projector augmented wave, PAW) 赝势^[19],价电子组态: Cs 为 $6s^1$, Sn 为 $5s^25p^2$, I 为 $5s^25p^2$ 。布里渊区的积分采用 $9 \times 9 \times 9$ 的 k 点,平面波截断能 (E_{cut}) 为 520 eV,总能量收敛标准为 $1 \times 10^{-6} \text{ eV}/\text{atom}$,原子间的相互作用力最大为 $1 \times 10^{-1} \text{ eV}/\text{nm}$ 。由于 GGA 低估了 Sn-5s 和 I-5p 电子轨道的位置,计算的禁带宽度比实验值小很多,会直接影响后面的结果分析,因此采用 HSE06 杂化泛函^[20]作为校正来计算电子结构和光学性质。

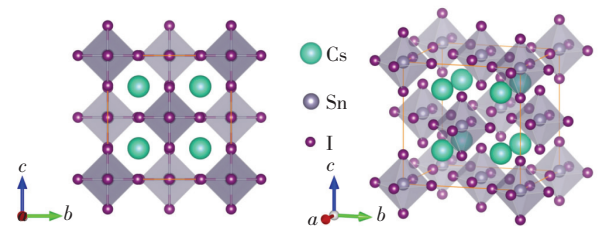


图 1 Cs_2SnI_6 的晶体结构

Fig. 1 Crystal structure of Cs_2SnI_6

3 结果与讨论

3.1 晶体结构及电子结构分析

利用 PBE 泛函对 Cs_2SnI_6 晶胞进行了结构优化,计算的晶格常数与表 1 所列实验值和其他理

论值相比较,晶格常数与实验值的相对误差为3.2%,这主要是由于PBE泛函会高估晶格常数^[21],用HSE06泛函计算的晶格常数和禁带宽度与实验值更加接近。

表1 计算结果与实验值和其他理论值的比较

Tab.1 Comparison of our work with experimental and theoretical values

Method		Structural parameters	Band gap
		a/nm	E_g/eV
This work	PBE	1.203 6	0.344
	HSE06	1.201 2	1.023
Experimental	[13]	1.163 8	1.26
	[14]	1.162 7	1.26
	[22]	1.165	-
Theoretical	PBE ^[13]	1.201 6	0.346
	GW0 ^[13]	1.201 6	0.883
	mBJ ^[23]	1.203 2	1.0
	HSE06 ^[24]	1.186	0.93
	HSE06 + SOC ^[25]	1.196 0	0.97
	HSE06 ^[26]	1.193 5	0.92

图2给出了将 Cs_2SnI_6 晶体的能带、态密度投影到元素的能带和态密度图,采用HSE06泛函计算的禁带宽度为1.023 eV,导带最低能级由I-5p与Sn-5s杂化轨道组成,在 Γ 点形成导带底,I-5p轨道和Sn-5s轨道电子间的强相互作用叠加形成1.80 eV处的态密度峰。价带最高能级由I-5p轨道组成,且在 Γ 点三重简并,形成价带顶,导带底和价带顶都位于同一高对称点 Γ ,因此 Cs_2SnI_6 属于直接跃迁型半导体。

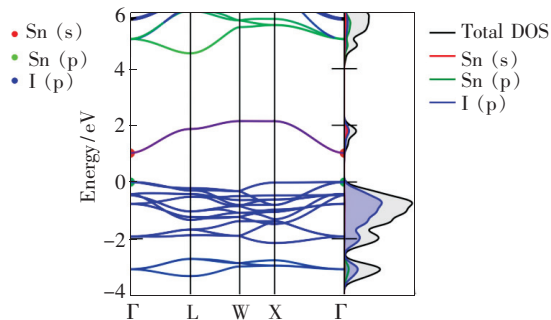


图2 投影能带结构和轨道投影态密度

Fig.2 Projected band structures and orbital projected densities of states for Cs_2SnI_6 , showing the contributions of the I 5p states in blue, the Sn 5s states in red, and the Sn 5p states in green.

作为太阳能电池的材料必须具有优异的电荷传输能力,为此计算了 Cs_2SnI_6 光生载流子的有效质量,公式为:

$$m^* = \left(\frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2E}{dk^2} \right)^{-1}, \quad (1)$$

其中 \hbar 是约化普朗克常数, E 是导带底或价带顶能量, k 是波矢量。在导带底和价带顶附近利用二次函数方程进行拟合,得到导带底电子有效质量(m_e^*)和价带顶空穴有效质量(m_h^*),表2给出了利用PBE和HSE06计算的 Cs_2SnI_6 的有效质量。由于 Cs_2SnI_6 价带的简并使其具有有效质量不同的两种空穴,有效质量较大的(m_{hp}^*)为重空穴,有效质量较小的(m_{hl}^*)为轻空穴。在 Γ -X和 Γ -L方向,电子有效质量和轻空穴有效质量较小,根据载流子迁移率与载流子有效质量之间的关系可知,光生电子和空穴有效质量较小意味着导电率较高,这将有利于载流子的分离和运输。

表2 Cs_2SnI_6 的有效质量

Tab.2 Calculated effective mass of Cs_2SnI_6

Method	Plane directions	m_{hl}/m_0	m_{hp}/m_0	m_e/m_0
This work	PBE Γ -X	0.682	20.471	0.279
	PBE Γ -L	0.869	1.952	0.278
HSE06	Γ -X	0.655	18.858	0.299
	Γ -L	0.824	1.495	0.297
Theoretical	GGA ^[27] Γ -L	0.534	1.417 3	0.152
	HSE06 ^[27] Γ -L	0.643	1.491	0.306

3.2 光学性质

描述材料光学属性的参数主要有折射率、介电常数、吸收系数和吸收率。折射率包含实部和虚部,虚部也称为消光系数,是描述光在材料内部衰减情况的参数。介电常数包含实部(ϵ_1)和虚部(ϵ_2)部分,实部表征了电介质在外电场作用下的极化程度,也就是束缚电荷的能力,介电常数越大,束缚电荷的能力越强,电荷就越不容易极化。虚部表征的是形成电偶极子消耗的能量,与带间跃迁有关,可以反映材料的电子受跃迁程度^[28]。图3(a)、(b)为 Cs_2SnI_6 折射率和介电常数随着入射光能量的变化关系。虽然折射率和介电常数实部、消光系数和介电常数虚部的值不相同,但曲线走势完全相同,说明计算结果完全符合各光学

参数之间满足的公式。对于介电常数虚部出现的第一极大值称为第一吸收峰,是由于费米能级附近的占据态和非占据态之间电子跃迁的结果。可以看出 Cs_2SnI_6 的第一个吸收峰出现在 1.46 eV 附近,这主要是价带顶 I-5p 电子跃迁到导带底 I-5p 和 Sn-5s 杂化轨道而形成。入射光子能量小于 1 eV、对应波长大于 1 243 nm 时, Cs_2SnI_6 晶体对光无吸收。吸收系数 $\alpha(\omega) = \omega\varepsilon_2/(cn)$, ω 是入射光频率, ε_2 是介电常数的虚部, c 是真空中

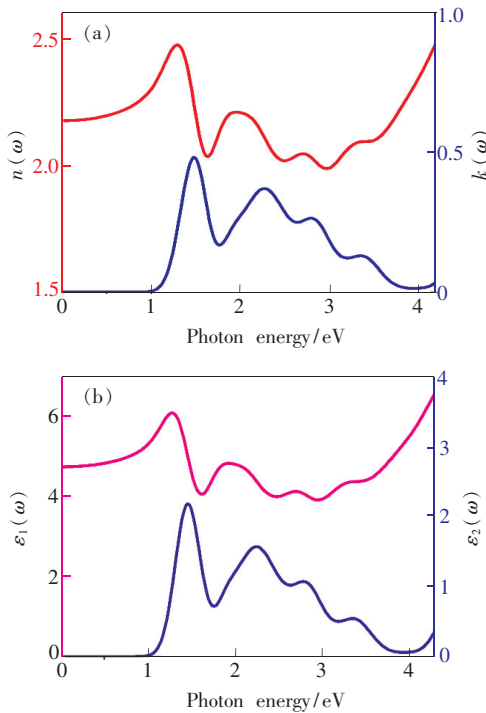


图 3 (a) 折射率和消光系数随光子能量的变化; (b) 介电常数的实部与虚部随光子能量的变化。

Fig. 3 (a) Refractive index $n(\omega)$ and extinction coefficient $k(\omega)$ as a function of the photon energy. (b) Real part and imaginary part of the dielectric coefficient as a function of the photon energy.

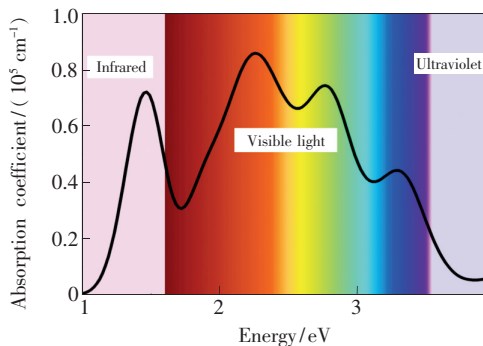


图 4 Cs_2SnI_6 的光吸收谱

Fig. 4 Absorption spectra of Cs_2SnI_6

光速, n 是折射率。图 4 给出了 Cs_2SnI_6 的光吸收谱,可以看出 Cs_2SnI_6 在可见光及近红外波长范围内有较高的吸收系数,这正是作为太阳能电池材料所必需的。

吸收率 $A(\lambda)$ 公式如下^[29]:

$$A(\lambda) = 1 - e^{-\alpha(\omega) \cdot \Delta z}, \quad (2)$$

其中 e 是元电荷, $\alpha(\omega)$ 是吸收系数, Δz 表示晶胞 c 方向上的长度。图 5 给出了 Cs_2SnI_6 钙钛矿厚度分别为 1, 5, 10 μm 时在 300 ~ 1 200 nm 范围的吸收率,厚度越大吸收率越高。当 Cs_2SnI_6 钙钛矿厚度为 10 μm 时,吸收率在 311 ~ 989 nm 范围内接近 100%。

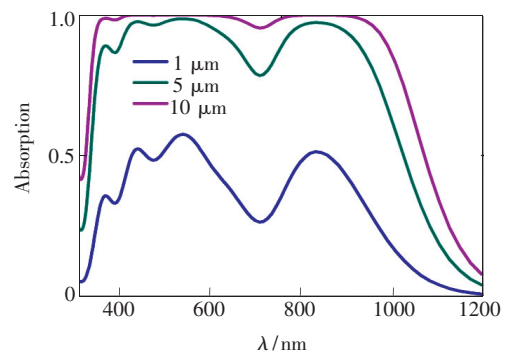


图 5 Cs_2SnI_6 的吸收率

Fig. 5 Absorption of Cs_2SnI_6

3.3 Cs_2SnI_6 太阳能电池

太阳能电池伏安特性曲线的计算公式如下^[30-31]:

$$J(V) = \frac{e}{hc} \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} S(\lambda) A(\lambda) d\lambda - \frac{e(n^2 + 1) E_g^2 kT}{4\pi^2 \hbar^3 c^2} \exp\left(\frac{eV - E_g}{kT}\right), \quad (3)$$

其中 e 是元电荷, $S(\lambda)$ 是 AM1.5G 光谱^[32], $A(\lambda)$ 是 Cs_2SnI_6 的吸收率, kT 为电池工作温度下的热能, $\hbar = h/2\pi$ 是约化普朗克常数, n 为 Cs_2SnI_6 的平均折射率, E_g 是禁带宽度。开路电压可以根据下列公式计算^[33]:

$$eV_{\text{oc}} = E_g - E_{\text{loss}}, \quad (4)$$

其中 E_{loss} 是潜在损失,这是一个可变参数,理想情况下 E_{loss} 为 0,即开路电压 $V_{\text{oc}} = E_g/e = 1.023 \text{ V}$ 。目前,从实验方面文献[10-11, 14-15, 34]得到 E_{loss} 在 0.75 ~ 0.586 eV 之间。为了减少损失,获得较高的开路电压 V_{oc} ,电池内部需要较低的正向暗电流、串联电阻和较高的并联电阻。影响电池性能 J_{sc} 的因素主要有表面反射、陷光作用、 Cs_2SnI_6

对光的不全吸收、对载流子不全收集和收集面积等。为了获得较高的短路电流,可以设计电池结构增加对光谱的吸收,使其在紫外光、可见光和近红外光的光谱范围有较高、较宽和较平坦的光谱响应,内量子效率应接近于1。

填充因子 $F = P_m / (J_{sc} V_{oc})$, 电池的转换效率为:

$$\eta = \frac{FF \times J_{sc} \times V_{oc}}{P_{sun}}, \quad (5)$$

P_{sun} 为入射光功率, 值为 100 mW/cm^2 。当入射光波长为 $311 \sim 989 \text{ nm}$ 时, Cs₂SnI₆ 体材料的厚度为 $10 \mu\text{m}$ ^[14], $J_{sc} = 32.86 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0.91 \text{ V}$, $FF = 87.4\%$, $\eta = 26.1\%$ 。如图6所示为理论上的Cs₂SnI₆ 太阳能电池伏安特性曲线。表3为Cs₂SnI₆ 材料不同厚度下的短路电流密度、开路电压、填充因子和转换效率。从表3发现, Cs₂SnI₆ 材料厚度主要影响短路电流, 厚度越小短路电流越小。厚度为 $1 \mu\text{m}$ 和 $5 \mu\text{m}$ 的短路电流相差很大, 但 $5 \mu\text{m}$ 和 $10 \mu\text{m}$ 的短路电流相差较小。

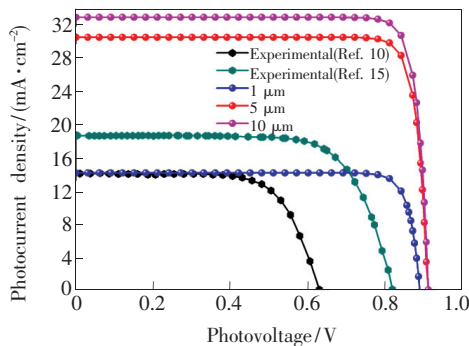


图6 Cs₂SnI₆ 钙钛矿太阳电池的 J - V 曲线

Fig. 6 J - V curves of the Cs₂SnI₆ perovskite solar cells

表3 Cs₂SnI₆ 材料不同厚度下的电学性质

Tab. 3 Electrical properties of Cs₂SnI₆ materials at different thicknesses

$\Delta z / \mu\text{m}$	短路电流密度/ ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	开路电压/ V	填充因子/ %	转换效率/ %
1	14	0.89	87.6	11.1
5	30.8	0.91	86.1	24.1
10	32.8	0.91	87.4	26.1

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 CH₃NH₃PbI₃[J]. *Science*, 2013, 342(6156): 344-347.

作为太阳能电池, 不仅要考虑载流子产生效率, 还要考虑载流子的传输效率和收集效率, 后者都跟载流子的平均自由程有关; 而且在制备Cs₂SnI₆ 材料时, 厚度越厚越容易出现材料的不均匀性。因此, 讨论Cs₂SnI₆ 的厚度需在一定的有效范围内进行。图7给出了短路电流随Cs₂SnI₆ 材料厚度的变化关系。

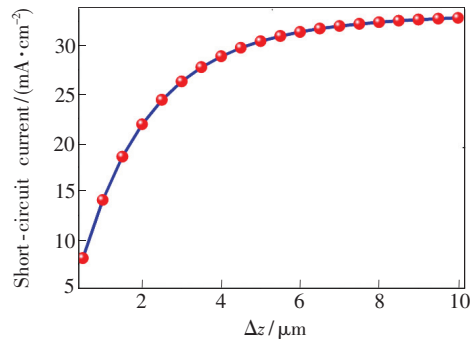


图7 短路电流随Cs₂SnI₆ 厚度的变化关系

Fig. 7 Changes in the relationship of the short-circuit current with the Cs₂SnI₆ thickness

4 结 论

通过基于密度泛函理论的第一性原理计算, 利用PBE和HSE06杂化泛函对Cs₂SnI₆ 晶体结构、电子结构、光学性质和Cs₂SnI₆ 太阳能电池光电特性进行了理论计算研究。PBE低估了I-5p和Sn-5s杂化轨道能量, 计算的禁带宽度与实验值相差较大; 而HSE06杂化泛函方法可以较精确地计算电子结构。PBE和HSE06计算的电子有效质量和空穴有效质量接近。较小的有效质量意味着Cs₂SnI₆ 晶体存在较高的导电率, 有利于载流子的分离和运输。当Cs₂SnI₆ 体材料厚度为 $10 \mu\text{m}$ 时, 吸收率在入射光波长 $311 \sim 989 \text{ nm}$ 之间几乎为100%。若Cs₂SnI₆ 钙钛矿太阳能电池厚度为 $10 \mu\text{m}$, 则电池的短路电流为 32.865 mA/cm^2 , 短路电压为 0.91 V , 填充因子为 87.4% , 光电转换效率达 26.1% 。计算结果对于实验上制备高效无机钙钛矿Cs₂SnI₆ 太阳能电池提供了理论依据和技术数据。

- [2] JEON N J, NOH J H, KIM Y C, *et al.*. Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells [J]. *Nat. Mater.*, 2014, 13(9):897-903.
- [3] YANG W S, NOH J Y, JEON N J, *et al.*. High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange [J]. *Science*, 2015, 348(6240):1234-1237.
- [4] QUARTI C, GRANCINI G, MOSCONI E, *et al.*. The Raman spectrum of the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ hybrid perovskite: interplay of theory and experiment [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, 5(2):279-284.
- [5] 柴磊, 钟敏. 钙钛矿太阳能电池近期进展 [J]. *物理学报*, 2016, 65(23):237902-1-15.
CHAI L, ZHONG M. Recent research progress in perovskite solar cells [J]. *Acta Phys. Sinica*, 2016, 65(23):237902-1-15. (in Chinese)
- [6] BAIKIE T, FANG Y N, KADRO J M, *et al.*. Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ for solid-state sensitized solar cell applications [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2013, 1(18):5628-5641.
- [7] ZHOU H P, CHEN Q, LI G, *et al.*. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells [J]. *Science*, 2014, 345(6196):542-546.
- [8] XI J, WU Z X, XI K, *et al.*. Initiating crystal growth kinetics of $\alpha\text{-HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ for flexible solar cells with long-term stability [J]. *Nano Energy*, 2016, 26:438-445.
- [9] CHUNG I, LEE B, HE J Q, *et al.*. All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency [J]. *Nature*, 2012, 485(7399):486-489.
- [10] SHIN H, KIM B M, JANG T, *et al.*. Surface state-mediated charge transfer of Cs_2SnI_6 and its application in dye-sensitized solar cells [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2019, 9(3):1803243-1-8.
- [11] QIU X F, CAO B Q, YUAN S, *et al.*. From unstable CsSnI_3 to air-stable Cs_2SnI_6 : a lead-free perovskite solar cell light absorber with bandgap of 1.48 eV and high absorption coefficient [J]. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2017, 159:227-234.
- [12] QIU X F, JIANG Y N, ZHANG H L, *et al.*. Lead-free mesoscopic Cs_2SnI_6 perovskite solar cells using different nanostructured ZnO nanorods as electron transport layers [J]. *Phys. Status Solidi-Rapid Res. Lett.*, 2016, 10(8):587-591.
- [13] KALTZOGLU A, ANTONIADOU M, KONTOS A G, *et al.*. Optical-vibrational properties of the Cs_2SnX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) defect perovskites and hole-transport efficiency in dye-sensitized solar cells [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120(22):11777-11785.
- [14] LEE B, STOUMPOS C C, ZHOU N J, *et al.*. Air-stable molecular semiconducting iodosalts for solar cell applications: Cs_2SnI_6 as a hole conductor [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136(43):15379-15385.
- [15] LEE B, EZHUMALAI Y, LEE W, *et al.*. Cs_2SnI_6 -encapsulated multidye-sensitized all-solid-state solar cells [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(24):21424-21434.
- [16] YANG W S, PARK B W, JUNG E H, *et al.*. Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells [J]. *Science*, 2017, 356(6345):1376-1379.
- [17] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. *Phys. Rev. B*, 1996, 54(16):11169-11186.
- [18] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77(18):3865-3868.
- [19] KRESSE G, JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method [J]. *Phys. Rev. B*, 1999, 59(3):1758-1775.
- [20] KRUKAU A V, VYDROV O A, IZMAYLOV A F, *et al.*. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals [J]. *J. Chem. Phys.*, 2006, 125(22):224106-1-5.
- [21] HAAS P, TRAN F, BLAHA P. Calculation of the lattice constant of solids with semilocal functionals [J]. *Phys. Rev. B*, 2009, 79(8):085104-1-10.
- [22] WERKER W. Die krystalstruktur des Rb_2SnJ_6 und Cs_2SnJ_6 [J]. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, 58(3):257-258.
- [23] WANG G T, WANG D Y, SHI X B. Electronic structure and optical properties of $\text{Cs}_2\text{AX}'_2\text{X}_4$ ($A = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$; $X', X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [J]. *AIP Adv.*, 2015, 5(12):127224-1-7.
- [24] XIAO Z W, LEI H C, ZHANG X, *et al.*. Ligand-hole in $[\text{SnI}_6]$ unit and origin of band gap in photovoltaic perovskite variant Cs_2SnI_6 [J]. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 2015, 88(9):1250-1255.

- [25] MAUGHAN A E, GANOSE A M, BORDELON M M, *et al.*. Defect tolerance to intolerance in the vacancy-ordered double perovskite semiconductors Cs_2SnI_6 and Cs_2TeI_6 [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(27):8453-8464.
- [26] HUANG H M, JIANG Z Y, LUO S J. First-principles investigations on the mechanical, thermal, electronic, and optical properties of the defect perovskites Cs_2SnX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [J]. *Chin. Phys. B*, 2017, 26(9):096301-1-8.
- [27] RASUKKANNU M, VELAUTHAPILLAI D, VAJEESTON P. A first-principle study of the electronic, mechanical and optical properties of inorganic perovskite Cs_2SnI_6 for intermediate-band solar cells [J]. *Mater. Lett.*, 2018, 218:233-236.
- [28] 张丽丽, 夏桐, 刘桂安, 等. 第一性原理方法研究 N-Pr 共掺杂 ZnO 的电子结构和光学性质 [J]. *物理学报*, 2019, 68(1):017401-1-9.
ZHANG L L, XIA T, LIU G A, *et al.*. Electronic and optical properties of n-pr co-doped anatase TiO_2 from first-principles [J]. *Acta Phys. Sinica*, 2019, 68(1):017401-1-9. (in Chinese)
- [29] QIAO J S, KONG X H, HU Z X, *et al.*. High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus [J]. *Nat. Commun.*, 2014, 5:4475-1-7.
- [30] BERMEL P, LUO C Y, ZENG L R, *et al.*. Improving thin-film crystalline silicon solar cell efficiencies with photonic crystals [J]. *Opt. Express*, 2007, 15(25):16986-17000.
- [31] DEWAN R, VASILEV I, JOVANOVIĆ V, *et al.*. Optical enhancement and losses of pyramid textured thin-film silicon solar cells [J]. *J. Appl. Phys.*, 2011, 110(1):013101-1-10.
- [32] ASTM International. 2012 *Annual Book of ASTM Standards* [M]. Englewood:ASTM, 2012.
- [33] MA X X, LI Z S. The effect of oxygen molecule adsorption on lead iodide perovskite surface by first-principles calculation [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2018, 428(2):140-147.
- [34] PEEDIKAKKANDY L, NADUVATH J, MALLICK S, *et al.*. Lead free, air stable perovskite derivative Cs_2SnI_6 as HTM in DSSCs employing TiO_2 nanotubes as photoanode [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2018, 108(10):113-119.



卢辉东(1987-),男,宁夏固原人,硕士,助教,2013年于宁夏大学获得硕士学位,主要从事太阳能电池的研究。

E-mail: luhuidong123@126.com