

甲氨/甲脒/铯掺杂铅碘基钙钛矿的光电特性

李 卓, 雷楠楠, 龙定杰

(长安大学材料科学与工程学院, 西安 710064)

摘 要:作为太阳能电池热点材料之一的铅卤基钙钛矿,近年来得到了广泛关注。采用第一性原理预测了 A 位甲氨基(CH_3NH_3^+ , MA)、甲脒基($[\text{CH}(\text{NH}_2)_2]^+$, FA)和铯(Cs)改性铅碘基 $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ 、 $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ 和 $\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ ($x=0.125, 0.250, 0.500$) 3 种钙钛矿构型的光电性能,通过结构优化、掺杂元素形成能、能带结构、态密度和吸收系数的计算,研究了微观构型对光电特性的影响。结果表明,MA、FA 基团和 Cs 离子均可自发进入 $\text{A}'_{1-x}\text{A}''_x\text{PbI}_3$ 铅碘基钙钛矿 A 位形成稳定结构,相对于 $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ 和 $\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$, $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ 体系 Pb-I 八面体畸变程度最小且结构最稳定。由态密度分析可知 $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ 的价带顶(VBM)主要由 I 5p 轨道构成,而 Pb 6p 轨道和 FA 的电子轨道主要对导带底(CBM)贡献,FA 的少量加入使 $\text{MA}_{0.875}\text{FA}_{0.125}\text{PbI}_3$ 的带隙从 MAPbI_3 的 1.771 eV 微增至 1.797 eV,但导带底能带色散变小,其对光的吸收有明显作用。光学性能的计算表明: $\text{MA}_{0.875}\text{FA}_{0.125}\text{PbI}_3$ 在 533 nm 处的吸收峰发生了明显的红移,增加的波长响应范围及随波长而增大的 $\epsilon_1(\omega)$ 赋予 $\text{MA}_{0.875}\text{FA}_{0.125}\text{PbI}_3$ 在可见光范围内最佳的光吸收能力,是一种非常有前途的太阳能电池光电转换材料。

关键词:有机-无机铅碘基钙钛矿; 电子性质; 光电性能; 第一性原理

中图分类号: TB484.5 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)12-3729-11

网络出版时间: 2025-10-16



传统化石能源作为基础能源的主导力量,在工业生产、交通运输、居民生活等领域发挥着重要作用。然而,传统化石能源的使用往往引起严重的环境污染问题 and 安全问题,且传统化石能源资源的不可再生性和有限性给生态环境和人类社会的发展带来了巨大的危机和挑战。基于此,构建清洁低碳、安全高效的能源体系,控制化石能源总量,实施可再生能源替代行动,成为促进能源可持续利用的重要举措^[1]。太阳能作为清洁、可持续能源的代表,对其的使用可以大大减少碳排放,同时满足日益增长的能源消耗需求,具有重要的战略意义和应用前景^[2]。

自 2009 年,文献[3]在染料敏化电池中引入 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿材料作为染料光吸收层,获得了 3.8% 的光电转换效率后,有机-无机杂化钙钛矿材料被用作太阳能电池光吸收材料引起了广大科技工作者的关注。目前,基于有机铅卤钙钛矿太阳能电池的能量转换率已提高到 26.7%^[4]。得益于有机-无机铅卤钙钛矿材料的高光电转换效率、低成本、丰

富的制备原料来源、简单的制备工艺等优点^[5-7],近年来,其在发光二极管、光探测器、场效应晶体管等应用领域也展现出巨大的应用潜力^[8-11]。

然而,铅卤钙钛矿材料在发挥其优良光电性能的同时,极易受掺杂剂、热、光、湿度等各种外界环境因素的影响而在其应用过程中产生钙钛矿化学或物理结构上的改变^[12-22],这极大地限制了器件的商业化应用。因此,深入研究铅卤钙钛矿材料结构和性能及稳定性之间的内在联系,对铅卤基钙钛矿器件的实际应用具有重要的意义。大量研究表明,通过化学组分对 A 位和卤素位进行调控可以有效改善其性能和稳定性。但是目前有关 A 位组分调控的铅卤基钙钛矿大都局限在单一的离子或 2 种不同的有机离子上,对多种不同性质离子混合改性的铅卤基钙钛矿的结构和光学性质研究相对欠缺。基于此,本工作以钙钛矿太阳能电池中颇具潜力的甲氨基(CH_3NH_3^+ , MA)、甲脒基($[\text{CH}(\text{NH}_2)_2]^+$, FA)和铯(Cs)为 A 位离子,采用第一性原理计算方法,通过构建 $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ 、 $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ 、 $\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ (其中:

收稿日期: 2024-12-23。 修订日期: 2025-03-15。

基金项目: 陕西省自然科学基金研究计划(2021JM-172); 中央高校基本科研业务费专项基金(300102314904, 300102311404)。

第一作者: 李 卓(1982—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2024-12-23. Revised date: 2025-03-15.

First author: LI Zhuo (1982—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: Lzhysgc@126.com

x 取值为 0.125、0.250 和 0.500) 3 种钙钛矿构型, 系统研究了其结构、稳定性、电子和光学性质, 以及之间的内在联系, 为进一步实验优化和探究高效稳定的钙钛矿太阳能电池材料提供理论依据。

1 计算和仿真

1.1 计算方法

本工作基于密度泛函理论(DFT), 在广义梯度近似(GGA)的 Perdew–Burke–Ernzerhof(PBE)交换关联泛函下^[23] (对于固体和原子来说很难有其他比 PBE 函数更精确的广义梯度近似), 采用 Materials Studio 计算软件中的 CASTEP 模块(主要用于材料结构、能带、密度、振动、光学、电荷密度等性质的计算)以第一性原理研究了 A 位改性的 $A'_{1-x}A''_x\text{PbI}_3$ (A' 和 A'' 分别为 MA、FA 和 Cs 中的任意一种)型钙钛矿体系的结构与光电性能。经过结构收敛性测试, 平面波截断能量(energy cutoff)选取为 600 eV, 并使用 Monkhorst–Pack 方案^[24], 采用 $2 \times 3 \times 2$ 的 k 点网格标记布里渊区。同时采用全优化的方法对所有晶胞常数和原子位置进行优化。体系的能量收敛标准设定为 $10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$, 并限制最大力(Max. force)

为 $0.03 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$ 、最大应力(Max. stress)为 0.05 GPa, 最大位移(Max. displacement)为 $0.01 \text{ \AA}$ ^[25–26]。

1.2 模型建立

考虑到随温度的降低, MAPbI_3 和 FAPbI_3 钙钛矿晶体经历从立方到四方再到正交的相变过程, 且立方相 FAPbI_3 具有作为钙钛矿太阳能电池材料理想的光电特性, 但其结构稳定性较差, 极易转化为非钙钛矿相。因此, 分别以空间群 $Pnma$ (MAPbI_3 和 CsPbI_3)和 $Pm\bar{3}m$ (FAPbI_3)作为原始晶胞并对其进行 $2 \times 2 \times 2$ 超胞计算。 MAPbI_3 、 FAPbI_3 和 CsPbI_3 的晶体结构如图 1 所示。由图 1 可见, MAPbI_3 、 FAPbI_3 和 CsPbI_3 钙钛矿结构中, 每个 Pb 原子被 6 个 I 原子包围形成 Pb—I 八面体, MA、FA 和 Cs 离子则处于每 4 个八面体的中间位置。随后, 在其基础上进行 A 位离子的掺杂改性。由于 MAPbI_3 超胞后晶胞中有 8 个 MA 原子基团, 因此, 以 1 个 FA 取代 1 个 MA 来模拟掺杂量为 0.125 的 $\text{MA}_{0.875}\text{FA}_{0.125}\text{PbI}_3$ 晶体结构, 取代 2 个 MA 模拟 $\text{MA}_{0.75}\text{FA}_{0.25}\text{PbI}_3$, 取代 4 个 MA 模拟 $\text{MA}_{0.5}\text{FA}_{0.5}\text{PbI}_3$ 晶体结构。相同的掺杂方法也应用于 $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ 和 $\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ 中。之后, 经结构优化稳定构型后再对其光电特性进行计算。

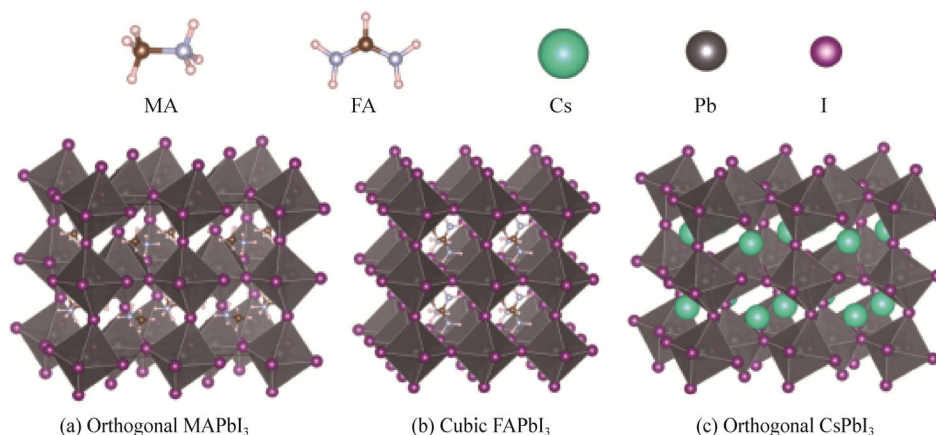


图 1 MAPbI_3 、 FAPbI_3 和 CsPbI_3 的结构模型图

Fig. 1 Structural model diagram of MAPbI_3 , FAPbI_3 and CsPbI_3

2 结果与讨论

2.1 结构特性

对 $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ 、 $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ 、 $\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ ($x=0.125, 0.250, 0.500$) 3 种钙钛矿构型经结构优化后的晶格参数如表 1 所示。由表 1 可知, 1) 对于 $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ 体系, 随着 Cs 掺杂量增加, 晶胞结构沿 a 轴方向拉长, b 轴和 c 轴均变短, β 角度变小, 晶胞体积变小; 对于 $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ 结构, 随着 FA

含量增多, a 轴先缩短后拉长, b 轴变短, c 轴变长, β 变大, 晶胞体积变大; 而对于 $\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ 结构, 随 FA 含量增多 a 轴先拉长后缩短, b 轴变短, c 轴显著增长, 晶胞体积变化最大, 从 $2054.30 \text{ \AA}^3$ 增加到了 $2229.54 \text{ \AA}^3$ 。晶胞体积的变化与 A 位离子大小密切相关。据测量, FA 基团最远的 2 个原子距离为 $3.996 \text{ \AA}$, MA 基团中最远的为 $3.009 \text{ \AA}$, 而 Cs^+ 的半径只有 $1.88 \text{ \AA}$, FA 和 Cs 差距最大, 因此, $\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ 体系结构随着 FA 掺杂含量增大晶胞

体积变化最大; 而且随着 Cs 的增加, $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ 晶胞体积减小, 随着 FA 含量增多, $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ 体积变大。2) A 位不同离子的改性促使 Pb—I 八面体产生了不同程度的畸变, 引起 Pb—I 键长、键角的变化, 以及晶胞发生了不同程度的扭转, 如图 2

所示, 进而会导致原子之间的相互作用、分子轨道的重叠, 以及电子结构、能带结构和光学性质的变化^[27]。结合表 1 可知, $\text{MA}_{0.875}\text{FA}_{0.125}\text{PbI}_3$ 畸变程度最小, 预测其具有相对较稳定的结构, 作为太阳能电池材料是非常有利的。

表 1 $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ 、 $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ 、 $\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ 钙钛矿的结构参数和形成能

Table 1 Crystal structure parameters and calculated formation energies of $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$, $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ and $\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$

Structure	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\alpha/(\text{^\circ})$	$\beta/(\text{^\circ})$	$\gamma/(\text{^\circ})$	$V/\text{\AA}^3$	$E_{\text{after}} \times 10^{-2}/\text{eV}$	$E_{\text{before}} \times 10^{-2}/\text{eV}$	$E_{\text{lattice}} \times 10^{-2}/\text{eV}$	$E_{\text{doping}} \times 10^{-2}/\text{eV}$	Formation energy $\times 10^{-2}/\text{eV}$
$\text{MA}_{0.875}\text{Cs}_{0.125}\text{PbI}_3$	17.113	9.137	13.686	90.58	89.73	90.07	2139.93	-670.562 3	-668.102 4	-5.287 0	-7.752 9	-4.925 8
$\text{MA}_{0.75}\text{Cs}_{0.25}\text{PbI}_3$	17.145	9.100	13.657	90.17	89.58	90.02	2130.84	-673.019 2	-668.102 4	-10.574 0	-15.505 8	-9.848 6
$\text{MA}_{0.5}\text{Cs}_{0.5}\text{PbI}_3$	17.429	8.997	13.516	89.76	89.37	89.99	2119.27	-677.934 2	-668.102 4	-15.861 0	-23.258 7	-17.229 5
$\text{MA}_{0.875}\text{FA}_{0.125}\text{PbI}_3$	17.332	9.214	13.238	89.97	90.01	90.13	2113.85	-670.711 8	-668.102 4	-5.287 0	-7.895 3	-5.217 7
$\text{MA}_{0.75}\text{FA}_{0.25}\text{PbI}_3$	17.263	9.097	14.092	89.88	90.88	89.98	2212.89	-673.313 7	-668.102 4	-10.574 0	-15.790 6	-10.427 9
$\text{MA}_{0.5}\text{FA}_{0.5}\text{PbI}_3$	17.614	9.008	14.390	88.49	90.76	90.28	2282.28	-678.522 4	-668.102 4	-15.861 0	-23.685 9	-18.244 9
$\text{Cs}_{0.875}\text{FA}_{0.125}\text{PbI}_3$	17.903	8.995	12.756	90.08	89.89	89.90	2054.30	-687.912 2	-687.765 9	-7.752 9	-7.895 3	-0.288 7
$\text{Cs}_{0.75}\text{FA}_{0.25}\text{PbI}_3$	18.057	8.884	13.116	90.05	90.27	89.93	2104.01	-688.059 0	-687.765 9	-15.505 8	-15.790 6	-0.577 9
$\text{Cs}_{0.5}\text{FA}_{0.5}\text{PbI}_3$	17.787	8.728	14.364	90.06	89.29	89.48	2229.54	-688.354 8	-687.765 9	-23.258 7	-23.685 9	-1.016 1

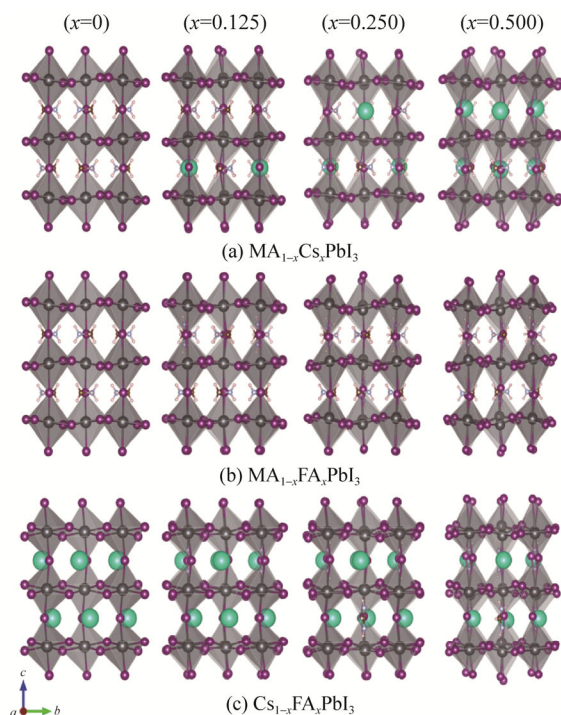


图 2 不同掺杂量 $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ 、 $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ 和 $\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ 体系结构中 Pb—I 八面体畸变图

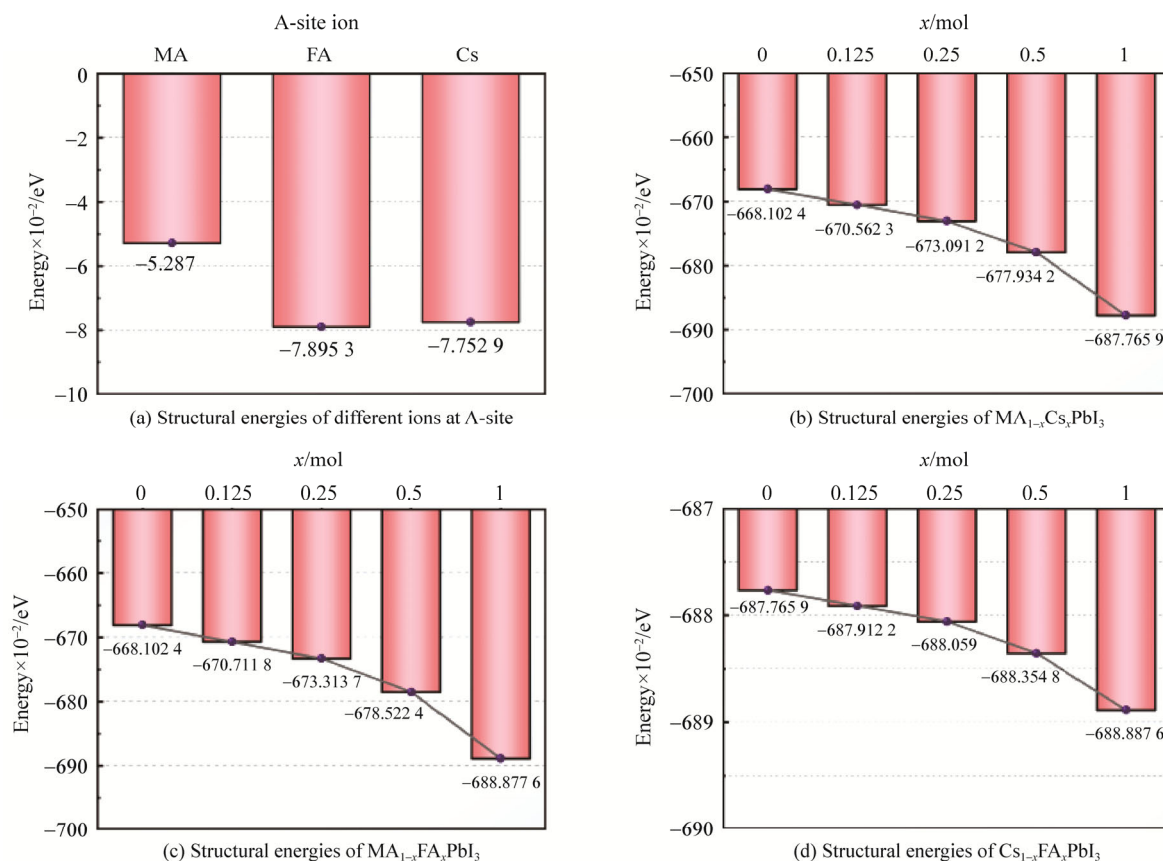
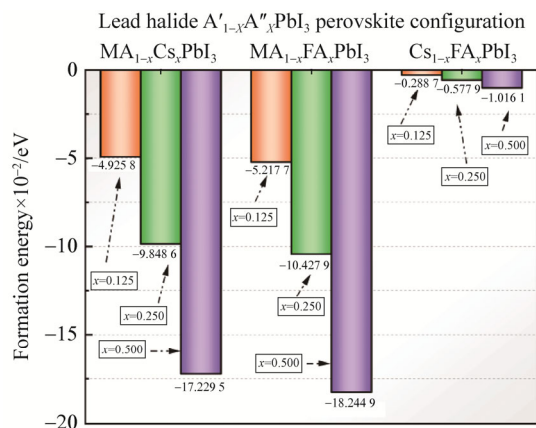
Fig. 2 Octahedral distortion of $[\text{PbI}_6]$ in $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$, $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ and $\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ with different doping contents

掺杂元素形成能通常用来研究掺杂离子在晶体中是否稳定存在。按照式(1):

$$E_{\text{F}} = E_{\text{after}} - E_{\text{before}} + E_{\text{doping}} - E_{\text{lattice}} \quad (1)$$

式中: E_{F} 为掺杂元素形成能量; E_{after} 为掺杂后体系的总能量; E_{before} 为掺杂前体系的总能量; E_{doping} 为

掺杂原子(团)的能量和 E_{lattice} 为掺杂前晶格原子(团)的能量, 将掺杂前后晶体结构优化至能量最低状态, 即结构最稳定状态, 经计算得到稳态结构能量, 如图 3 所示。显然, 单相 MAPbI_3 、 FAPbI_3 和 CsPbI_3 的能量分别为 -66 810.24、-68 887.66 eV 和 -68 776.59 eV, A 位离子 MA、FA 和 Cs 的能量分别是 -528.70、-789.53 eV 和 -775.29 eV。在此基础上得到掺杂元素 MA、FA、Cs 分别在 $\text{A}'_{1-x}\text{A}''_x\text{PbI}_3$ 体系中的形成能, 结果如表 1 所示。由表 1 可以看出, 在 $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ 、 $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ 、 $\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ 体系中, 掺杂元素形成能均为负值, 表明掺杂基团可以自发进入晶格且掺杂过程是放热的; 进一步, 随着 Cs/MA、FA/MA、FA/Cs 浓度比例增加, 掺杂元素形成能更负, 掺杂过程变得更加顺利; 此外, 相比于 $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ (-492.58、-984.86 eV 和 -1722.95 eV 分别对应于 $x=0.125$ 、0.250 和 0.500) 和 $\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ (-28.87、-57.79 eV 和 -101.61 eV 分别对应于 $x=0.125$ 、0.250 和 0.500) 体系(见表 1 和图 4), $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ 体系的元素形成能较小(分别为 -521.77、-1042.79 eV 和 -1824.49 eV), 表明 FA 基团更易进入 MAPbI_3 晶格中, 同时形成更加稳定的结构, 该结论与实际应用中 FA 辅助提升 MAPbI_3 组分光电转换效率和稳定器件结构的结论吻合^[28], 其主要是 MA 和 FA 基团之间大的能量差和 FA 基团相对较大的电负性, 以及由此引起原子基团之间强的作用力所致(见图 3a), 这与其计算的最小程度畸变相一致。

图3 A位离子和 $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ 、 $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ 、 $\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ 的结构能量Fig. 3 Structural energies of A-site ion and $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$, $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$, $\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ 图4 $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ 、 $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ 、 $\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ 结构体系的掺杂元素形成能Fig. 4 Formation energy of doped elements in $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$, $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ and $\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$

2.2 电子性质

带隙决定了材料的光吸收能力和电子传输性质, 选取合适带隙的材料对于提升太阳能电池的光电转换效率至关重要。基于此, 根据正交晶格布里渊区中的高对称性点^[29], 统一采用了沿 Z-K-B-G-F-Q-Z 高对称性的 k 点路径计算了 $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$, $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ 和 $\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ ($x=0.125, 0.250, 0.500$) 体系的电子性

质, 并给出了 MAPbI_3 、 FAPbI_3 和 CsPbI_3 的能带结构便于比较, 其中高对称点 Z、K、B、G、F 和 Q 在波矢空间中的局部坐标分别为 (0, 0, 1/2) (1/2, 0, 1/2) (1/2, 0, 0) (0, 0, 0) (0, 1/2, 0) (0, 1/2, 1/2)。

图5为费米面附近能量在 $-6.0 \sim 6.0$ eV 区间内的能带结构。由图5可以看出: 1) 相较于正交相 MAPbI_3 ($E_g=1.771$ eV, 与文献报道的实验值 1.69 eV 接近^[30]) 和 CsPbI_3 ($E_g=1.857$ eV) 的带隙, 立方相 FAPbI_3 的带隙最小 ($E_g=1.388$ eV, 与之前文献报道的实验值 1.48 eV 接近^[31]); 2) $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ 、 $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ 、 $\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ 钙钛矿材料导带底(CBM)和价带顶(VBM)都位于同一高对称点 G(0, 0, 0)处, 其均为直接带隙半导体, 与实验结果一致^[32-33], 这有利于光子的吸收和释放; 3) 在 $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ 、 $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ 和 $\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ 体系中, 随着 Cs/MA, FA/MA 和 FA/Cs 掺杂比例的增加, 其导带上移, 带隙呈现增大的趋势, 这与文献报道的结论一致^[34-35]; 4) 相较于 $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ 和 $\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ 体系, $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ 体系具有更小的带隙宽度, 其作为太阳能电池材料有利于载流子的跃迁及光电转换效率的提升。

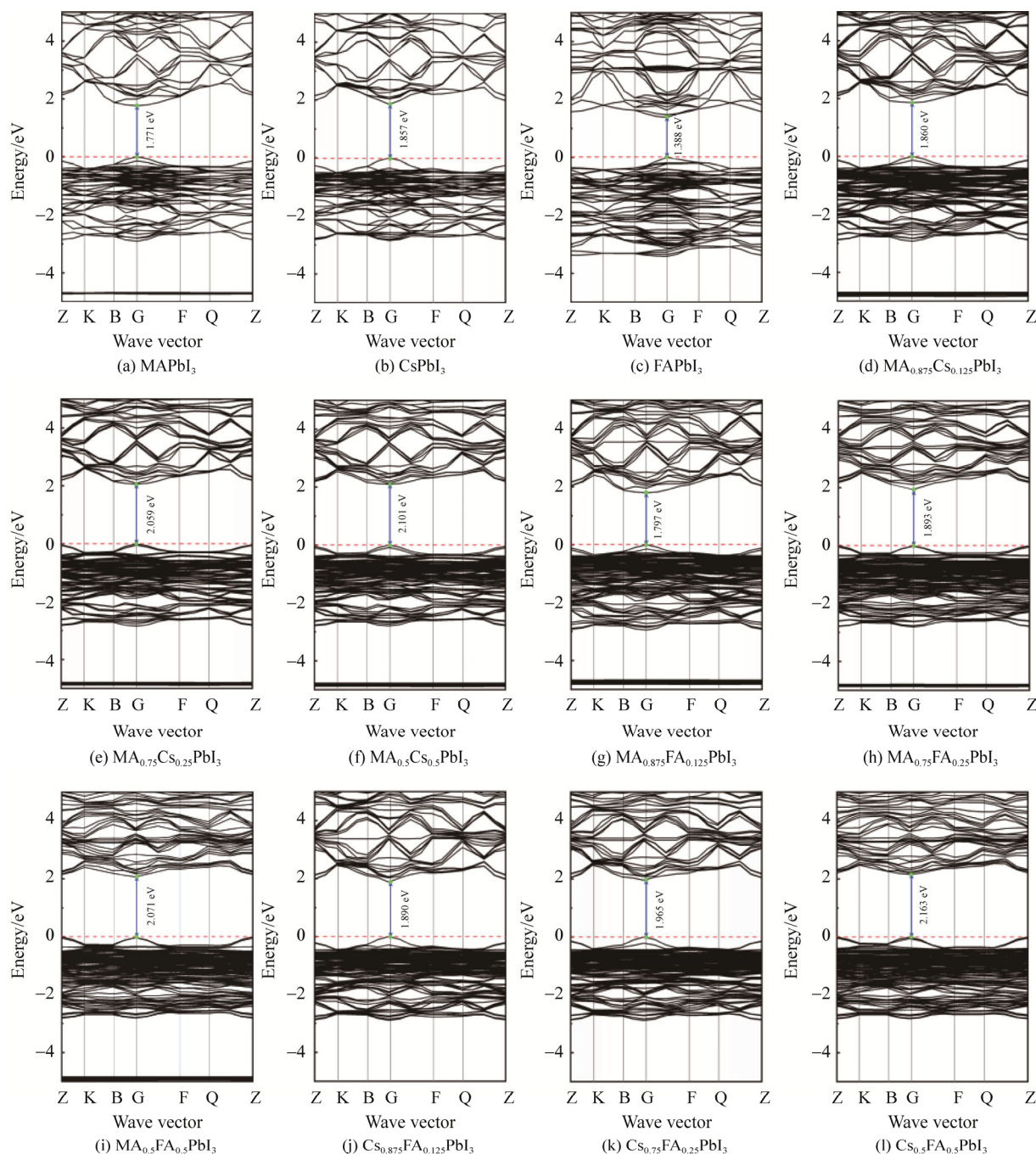


图 5 MAPbI_3 、 CsPbI_3 、 FAPbI_3 、 $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ 、 $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ 和 $\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ ($x=0.125, 0.250, 0.500$) 的能带结构
Fig. 5 Band structures of MAPbI_3 , CsPbI_3 , FAPbI_3 , $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$, $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ and $\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ ($x=0.125, 0.250, 0.500$)

为进一步研究 $\text{A}'_{1-x}\text{A}''_x\text{PbI}_3$ 钙钛矿材料中各原子对能带结构的贡献及带隙值变化的内在原因, 我们计算了 $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ 、 $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ 、 $\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ 体系中 Pb、I 原子对应的分波态密度(PDOS) (见图 6), 以及不同掺杂量下各 MA、FA 和 Cs 的态密度分布 (见图 7)。由图 6 和图 7 可以看出, 所有体系中的能带结构 CBM 主要由 Pb 原子的 6p 轨道主导, VBM 主要由 I 原子的 5p 轨道主导, 同时在含有 FA 的钙钛矿结构中, FA 的电子轨道也对 CBM 有着重要的

贡献, 主要集中在 3.33 eV 附近; 而 MA 和 Cs 的主要贡献分别在远离费米面的 -4.60 eV 和 5.35 eV 处, 因此, $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ 具有相对较大的带隙 (见图 7a)。除此之外, 在 $\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ 结构中, Cs 和 FA 在导带处 (2.0~4.0 eV) 相互重叠 (见图 7c), C=C 双键断裂, C—Cs 之间形成较强的共价键作用, 进而有利于新的能级轨道形成 (见图 5d~图 5f), 这些新的能级轨道与 Pb、I 原子轨道发生相互作用, 导致更多的轨道杂化和重叠, 进而促使 $\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ 导带上移,

最终带隙增大^[36], 且随着掺杂量的增加, 带隙宽度增加。相对于 Cs, MA 与 FA 在导带处的电子轨道相互作用减弱(见图 7b~图 7c), 故 $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ 表现

出相对较小的带隙。通常, 小的带隙可以扩大材料的光吸收范围、提高光吸收效率, 进而有利于器件效率的提升^[28]。

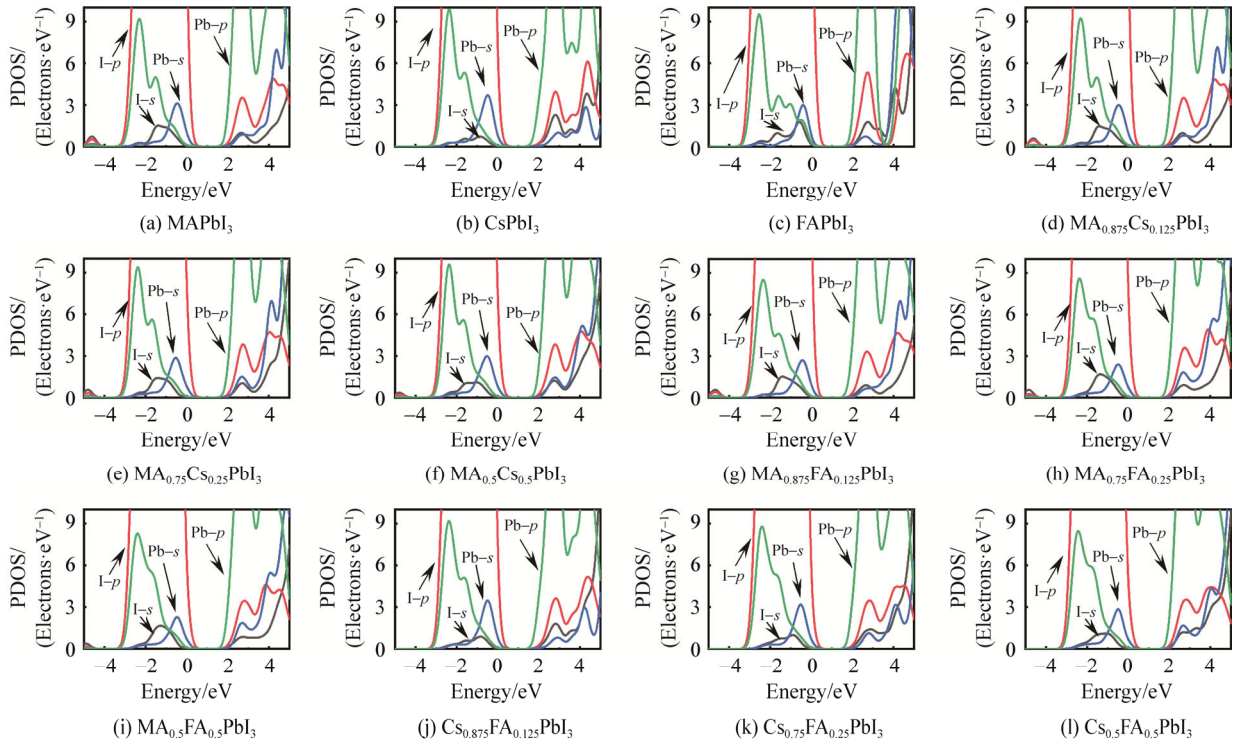


图 6 $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ 、 $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ 和 $\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ 的分波态密度

Fig. 6 Partial density of states of $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$, $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ and $\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$

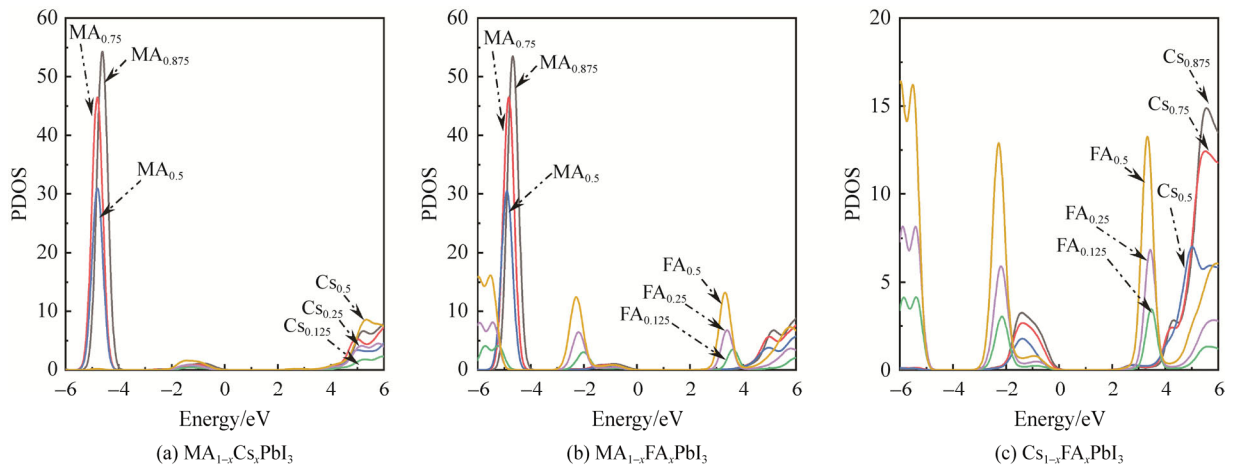


图 7 $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ 、 $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ 和 $\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ 中 A 位离子的态密度分布

Fig. 7 Density of states distribution of A-site ions in $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$, $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ and $\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$

2.3 光学性质

光吸收谱通常用来提供材料在不同波长范围内的光吸收信息, 从而评估材料的光电转换效率。基于此, 通过复介电常数的计算来评估铅碘基钙钛矿材料对外界光场的响应, 根据如式(2)获得 $\text{A}'_{1-x}\text{A}''_x\text{PbI}_3$ 钙钛矿材料的光吸收特性^[37–38]。

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2\omega} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (2)$$

式中: $\alpha(\omega)$ 为吸收系数; $\varepsilon_1(\omega)$ 和 $\varepsilon_2(\omega)$ 分别是不同频率(波长)下介电函数的实部和虚部。

图 8 和图 9 分别为 $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ 、 $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ 、 $\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ ($x=0.125, 0.250, 0.500$) 钙钛矿材料的介

电函数实部 $\varepsilon_1(\omega)$ 和虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 在不同波长下的变化曲线及其对应的吸收光谱。

显然, 实部 $\varepsilon_1(\omega)$ 函数在波长约 200、300 nm 和 500 nm 处均出现介电常数峰, 而虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 在约 180、250 nm 和 400 nm 处出现, 且随着掺杂元素浓度的增加表现出不同程度的红移和蓝移行为。具体表现为: 1) MAPbI_3 结构中随波长的增加, 介电函数实部趋于平缓值 6.36, 与静态介电常数的实验值 6.5 相吻合^[31,39]; 且 MAPbI_3 的吸收边在约 700 nm

处(见图 9a), 对应的光子能量为 1.77 eV, 与计算得到的带隙值 1.771 eV 相等; 2) $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ 体系结构中(见图 8a 和图 8b), 随着掺杂元素 Cs 浓度的增加, 201 nm 处的实部 $\varepsilon_1(\omega)$ 峰移至 216 nm 处, 表现出明显的红移行为, 而 310 nm 和 552 nm 处的峰表现出蓝移行为, 分别移至 272 nm 和 500 nm 处; 同时峰强也从 2.95、0.77 和 7.93 (MAPbI_3) 转变为 2.54、1.62 和 7.14 ($\text{MA}_{0.5}\text{Cs}_{0.5}\text{PbI}_3$); 3) 对于 $\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ 钙钛矿材料(见图 8e 和图 8f), 当 x 从 0

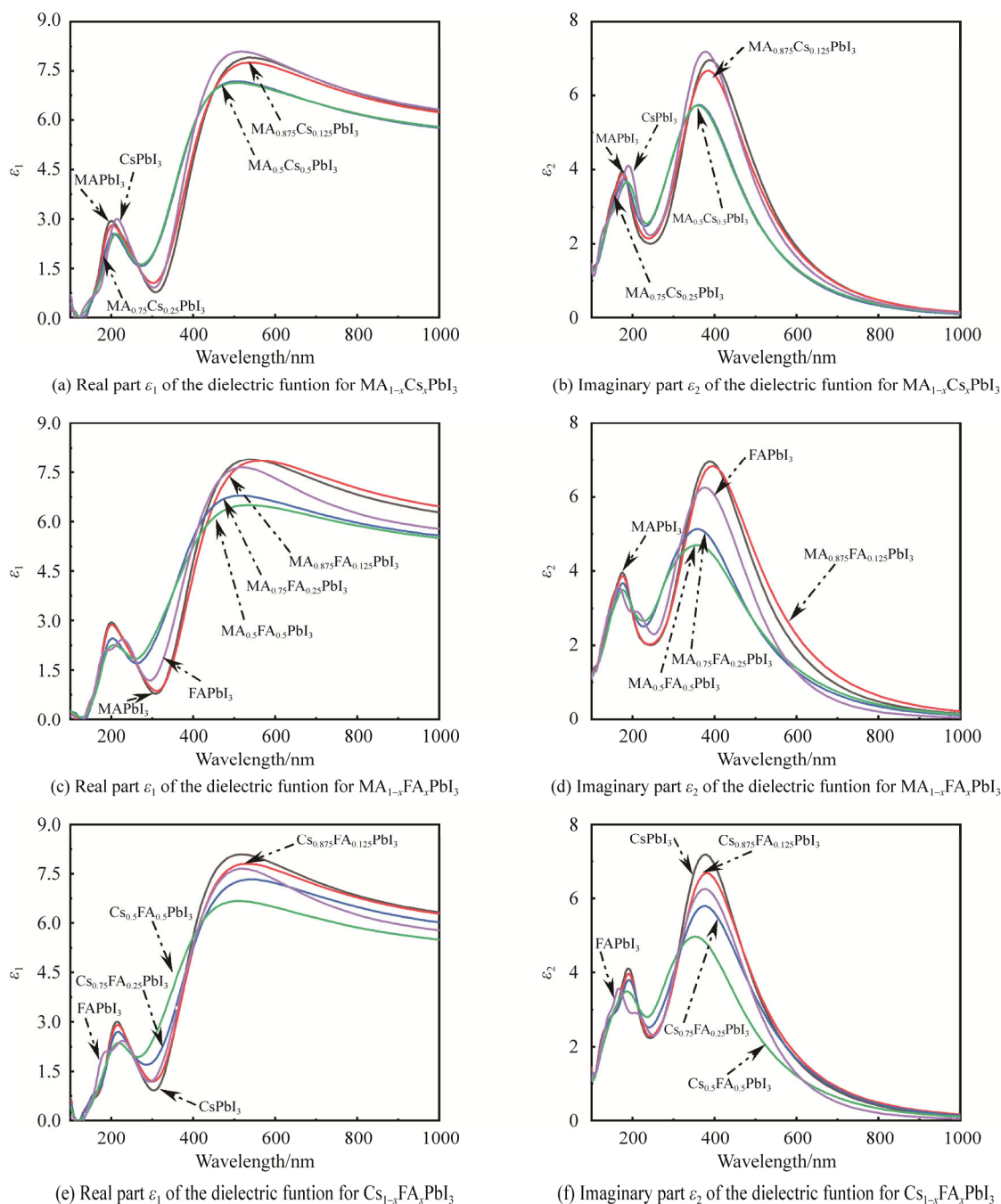


图 8 $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ 、 $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ 和 $\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ 体系的介电函数实部 $\varepsilon_1(\omega)$ 和虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 随波长变化曲线

Fig. 8 Real part $\varepsilon_1(\omega)$ and imaginary part $\varepsilon_2(\omega)$ of the dielectric functions for $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$, $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ and $\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$

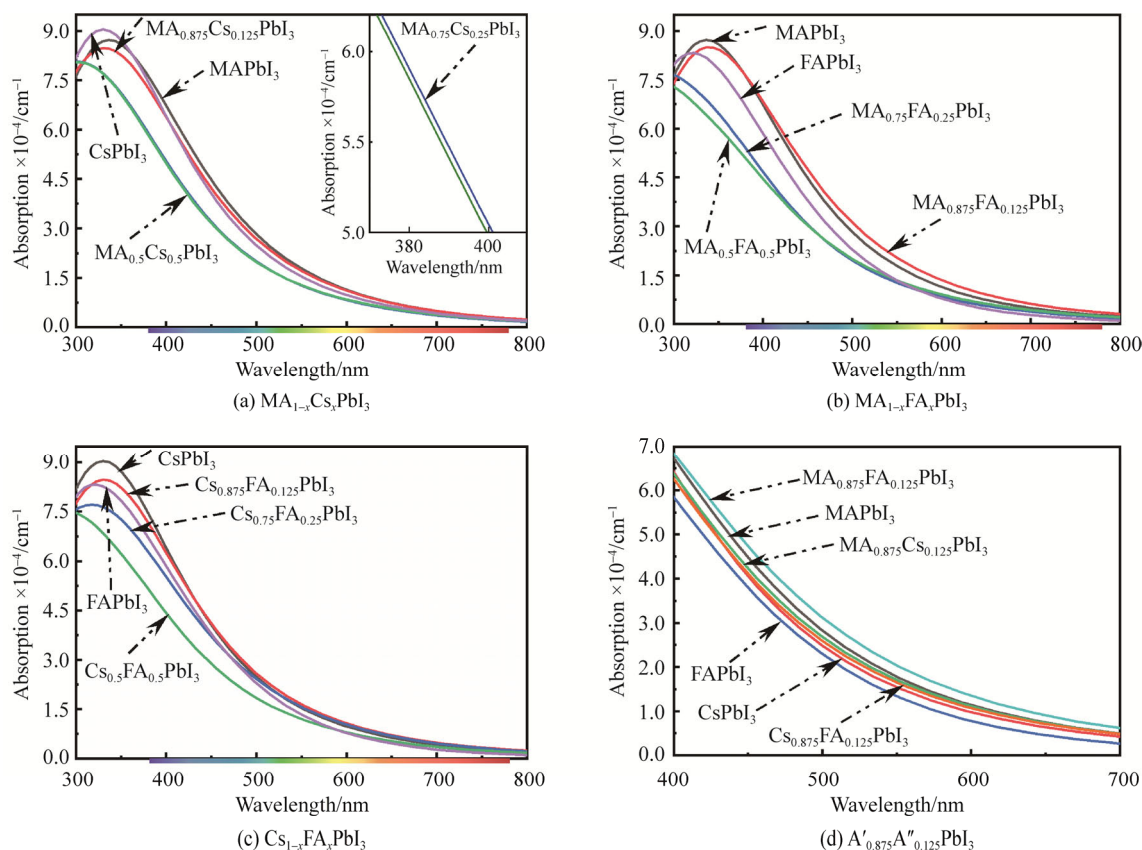


图9 $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ 、 $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ 和 $\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ 体系的光吸收谱
Fig. 9 Optical absorption spectra of perovskite $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$, $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ and $\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$

增加至 0.25 时, 其约 200、500 nm 处的峰均表现出红移行为, 当 x 为 0.5 时其在约 500 nm 处的峰发生了明显的蓝移行为, 波长从 516 nm 移至 501 nm 处;
4) 对于 $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ 钙钛矿材料(见图 8d 和图 8e), 当 $x=0.125$ 时其在约 200 nm 处的峰基本没有移动, 在约 500 nm 处的峰发生了明显的红移行为, 波长从 533 nm 移至 572 nm 处, 扩大的光吸收范围与其小的带隙相一致(见图 5 和图 6), 且随着波长的增加 $\text{MA}_{0.875}\text{FA}_{0.125}\text{PbI}_3$ 表现出最高的 $\varepsilon_1(\omega)$ 值, 当掺杂含量大于 25% 时, 其介电函数发生了明显的降低。显然, 增加的波长响应范围、高的 $\varepsilon_1(\omega)$ 值及低于 11% 的能量损失率(采用 $\varepsilon_2(\omega)/[\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2]$ 来评估), 赋予 $\text{MA}_{0.875}\text{FA}_{0.125}\text{PbI}_3$ 相对优良的光学特性, 如图 9 所示。进一步, 在可见光 380~780 nm 范围内, 随着 x 从 0.125、0.250 增至 0.500, 其最大光吸收系数逐渐减小, 分别从 $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ 的 $7.36 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ($x=0.125$)、 $5.99 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ($x=0.250$) 减小至 $5.93 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ($x=0.500$) (见图 9a), $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ 的 $7.74 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ($x=0.125$)、 $5.49 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ($x=0.250$) 减小到 $5.15 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ($x=0.500$) (见图 9b), $\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ 的 $7.25 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ($x=0.125$)、 $6.35 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ($x=0.250$) 减小至 $5.20 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$

($x=0.500$) (见图 9c)。相比较于 $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ 和 $\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$, $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ 体系具有相对较好的光吸收性能, 其中, $\text{MA}_{0.875}\text{FA}_{0.125}\text{PbI}_3$ 展现了最佳的光吸收能力(见图 9d)。

3 结论

本研究采用第一性原理预测了 A 位改性铅碘基 $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ 、 $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ 和 $\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ ($x=0.125$ 、0.250、0.500) 3 种钙钛矿构型的光电性能, 通过结构优化、掺杂元素形成能、能带结构、态密度和吸收系数的计算, 揭示了微观构型与光电特性之间的内在联系。结果表明: 3 种钙钛矿构型其掺杂元素形成能均为负值, 掺杂基团可以自发进入晶格, 其中, 由于 MA 和 FA 基团之间大的能量差和 FA 基团相对较大的电负性, FA 基团更易进入 MAPbI_3 晶格中形成更加稳定的结构; MA、FA 和 Cs 的掺杂均会引起铅碘基钙钛矿中 Pb—I 八面体的畸变, 其中, $\text{MA}_{0.875}\text{FA}_{0.125}\text{PbI}_3$ 畸变程度最小, 结构更稳定; 除 I 的 5p 轨道对 VBM 的贡献及 Pb 的 6p 轨道对 CBM 的贡献外, FA 的电子轨道对导带底的重要作用致使 $\text{MA}_{0.875}\text{FA}_{0.125}\text{PbI}_3$ 具有相对较小的带隙, 其有利于

载流子跃迁; 在可见光 380~780 nm 范围内, 随着 x 的增加, 其最大光吸收系数逐渐减小; 对于 $\text{MA}_{0.875}\text{FA}_{0.125}\text{PbI}_3$ 钙钛矿材料, 533 nm 处的吸收峰发生了明显的红移, 增加的波长响应范围以及随波长而增大的 $\varepsilon_1(\omega)$ 赋予 $\text{MA}_{0.875}\text{FA}_{0.125}\text{PbI}_3$ 在可见光范围内最佳的光吸收能力, 是一种非常有应用潜力的钙钛矿太阳能电池光电转换材料。

参考文献:

- [1] ZHAO X, MA X W, CHEN B Y, et al. Challenges toward carbon neutrality in China: Strategies and countermeasures[J]. *Resour Conserv Recycl*, 2022, 176: 105959.
- [2] DASTGEER G, NISAR S, ZULFIQAR M W, et al. A review on recent progress and challenges in high-efficiency perovskite solar cells[J]. *Nano Energy*, 2024, 132: 110401.
- [3] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(17): 6050–6051.
- [4] National Renewable Energy Laboratory. Photovoltaic research: best research-cell efficiency chart [EB/OL]. [2024–11–10]. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [5] SNAITH H J. Present status and future prospects of perovskite photovoltaics[J]. *Nat Mater*, 2018, 17(5): 372–376.
- [6] DONG Q F, FANG Y J, SHAO Y C, et al. Solar cells. Electron-hole diffusion lengths > 175 μm in solution-grown $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ single crystals[J]. *Science*, 2015, 347(6225): 967–970.
- [7] ZHUMEKENOV A A, SAIDAMINOV M I, HAQUE M A, et al. Formamidinium lead halide perovskite crystals with unprecedented long carrier dynamics and diffusion length[J]. *ACS Energy Lett*, 2016, 1(1): 32–37.
- [8] LIN K B, XING J, QUAN L N, et al. Perovskite light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20 per cent[J]. *Nature*, 2018, 562(7726): 245–248.
- [9] PACCHIONI G. Highly efficient perovskite LEDs[J]. *Nat Rev Mater*, 2021, 6: 108.
- [10] WANG H, KIM D H. Perovskite-based photodetectors: Materials and devices[J]. *Chem Soc Rev*, 2017, 46(17): 5204–5236.
- [11] PAULUS F, TYZNIK C, JURCHESCU O D, et al. Switched-on: Progress, challenges, and opportunities in metal halide perovskite transistors[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(29): 2101029.
- [12] CONINGS B, DRIJKONINGEN J, GAUQUELIN N, et al. Intrinsic thermal instability of methylammonium lead trihalide perovskite[J]. *Adv Energy Mater*, 2015, 5(15): 1500477.
- [13] YANG J L, SIEMPELKAMP B D, MOSCONI E, et al. Origin of the thermal instability in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ thin films deposited on ZnO [J]. *Chem Mater*, 2015, 27(12): 4229–4236.
- [14] WANG M C, VASUDEVAN V, LIN S C, et al. Molecular mechanisms of thermal instability in hybrid perovskite light absorbers for photovoltaic solar cells[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(34): 17765–17779.
- [15] HUANG J S, YUAN Y B, SHAO Y C, et al. Understanding the physical properties of hybrid perovskites for photovoltaic applications[J]. *Nat Rev Mater*, 2017, 2(7): 17042.
- [16] ZHOU Y, YOU L, WANG S W, et al. Giant photostriction in organic-inorganic lead halide perovskites[J]. *Nat Commun*, 2016, 7: 11193.
- [17] WU X X, TAN L Z, SHEN X Z, et al. Light-induced picosecond rotational disordering of the inorganic sublattice in hybrid perovskites[J]. *Sci Adv*, 2017, 3(7): e1602388.
- [18] TSAI H, ASADPOUR R, BLANCON J C, et al. Light-induced lattice expansion leads to high-efficiency perovskite solar cells[J]. *Science*, 2018, 360(6384): 67–70.
- [19] LEE I, YUN J H, SON H J, et al. Accelerated degradation due to weakened adhesion from Li-TFSI additives in perovskite solar cells[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(8): 7029–7035.
- [20] LI D, BRETSCHEIDER S A, BERGMANN V W, et al. Humidity-induced grain boundaries in MAPbI_3 perovskite films[J]. *J Phys Chem C*, 2016, 120(12): 6363–6368.
- [21] GAO M Y, ZHANG Y, LIN Z N, et al. The making of a reconfigurable semiconductor with a soft ionic lattice[J]. *Matter*, 2021, 4(12): 3874–3896.
- [22] LAI M L, OBLIGER A, LU D, et al. Intrinsic anion diffusivity in lead halide perovskites is facilitated by a soft lattice[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2018, 115(47): 11929–11934.
- [23] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77(18): 3865–3868.
- [24] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. *Phys Rev B*, 1976, 13(12): 5188–5192.
- [25] YANG D J, DU Y H, ZHAO Y Q, et al. Interfacial interactions and enhanced optoelectronic properties in CsSnI_3 -black phosphorus van der waals heterostructures[J]. *Phys Status Solidi B*, 2019, 256(10): 1800540.
- [26] LIAO C S, ZHAO Q Q, ZHAO Y Q, et al. First-principles investigations of electronic and optical properties in the $\text{MoS}_2/\text{CsPbBr}_3$ heterostructure[J]. *J Phys Chem Solids*, 2019, 135: 109060.
- [27] ZHOU Y, CHEN J, BAKR O M, et al. Metal-doped lead halide perovskites: Synthesis, properties, and optoelectronic applications[J]. *Chem Mater*, 2018, 30(19): 6589–6613.
- [28] 朱咏琪. 甲脒钙钛矿单晶稳定性及其光电性能的研究[D]. 武汉: 湖北大学, 2023.
- [28] ZHU Yongqi. Study on stability and photoelectric properties of formamidinium perovskite single crystal[D]. Wuhan: Hubei University, 2023.
- [29] SETYAWAN W, CURTAROLO S. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools[J]. *Comput Mater Sci*, 2010, 49(2): 299–312.
- [30] QUARTI C, MOSCONI E, BALL J M, et al. Structural and optical properties of methylammonium lead iodide across the tetragonal to cubic phase transition: Implications for perovskite solar cells[J]. *Energy Environ Sci*, 2016, 9(1): 155–163.
- [31] 王嘉正. 钙钛矿 MAPbI_3 电子结构与非绝热力学的理论研究[D]. 保定: 河北大学, 2023.
- [31] WANG Jiazheng. Theoretical study on electronic structure and diabatic kinetics of perovskite MAPbI_3 [D]. Baoding: Hebei University, 2023.
- [32] SUTHERLAND B R, JOHNSTON A K, IP A H, et al. Sensitive, fast, and stable perovskite photodetectors exploiting interface engineering[J]. *ACS Photonics*, 2015, 2(8): 1117–1123.
- [33] KIM H S, LEE C R, IM J H, et al. Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with

- efficiency exceeding 9%[J]. *Sci Rep*, 2012, 2: 591.
- [34] MA X X, LI Z S. Substituting Cs for MA on the surface of MAPbI₃ perovskite: A first-principles study[J]. *Comput Mater Sci*, 2018, 150: 411–417.
- [35] SURI M, HAZARIKA A, LARSON B W, et al. Enhanced open-circuit voltage of wide-bandgap perovskite photovoltaics by using alloyed (FA_{1-x}Cs_x)Pb(I_{1-x}Br_x)₃ quantum dots[J]. *ACS Energy Lett*, 2019, 4(8): 1954–1960.
- [36] JIANG C H, WANG Y T, ZHOU R Q, et al. Air molecules in XPbI₃ (X=MA, FA, Cs) perovskite: A degradation mechanism based on first-principles calculations[J]. *J Appl Phys*, 2018, 124(8): 085105.
- [37] 魏丽静, 郭建新, 刘保亭. 基于第一性原理的S掺杂BiFeO₃结构模拟和光吸收性能预测[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(3): 383–387.
- WEI Lijing, GUO Jianxin, LIU Baoting. *J Chin Ceram Soc*, 2019, 47(3): 383–387.
- [38] 陈琨, 范广涵, 章勇. Mn掺杂ZnO光学特性的第一性原理计算[J]. *物理学报*, 2008, 57(2): 1054–1060.
- CHEN Kun, FAN Guanghan, ZHANG Yong. *Acta Phys Sin*, 2008, 57(2): 1054–1060.
- [39] HIRASAWA M, ISHIHARA T, GOTO T, et al. Magnetoabsorption of the lowest exciton in perovskite-type compound (CH₃NH₃)PbI₃[J]. *Phys B Condens Matter*, 1994, 201: 427–430.

Photoelectric Properties of Lead Iodine-Based Perovskite Doped with Methylammonium/Formamidinium/Cesium

LI Zhuo, LEI Nannan, LONG Dingjie

(School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

Extended Abstract

Introduction Building a clean, low-carbon, safe, and efficient energy system and implementing renewable energy substitution actions become important issues to promote sustainable energy utilization. As a representative of clean and sustainable energy, the use of solar energy can greatly reduce carbon emissions, while meeting the growing demand for energy consumption. Since 2009, CH₃NH₃PbI₃ perovskite has been used as a light absorbing layer, achieving a photoelectric conversion efficiency of 3.8%. The organic-inorganic hybrid perovskite material has attracted much attention as a solar cell light absorbing material. However, lead halide perovskite materials are highly susceptible to various external environmental factors such as dopants, heat, light, humidity, etc., which can cause failures in the chemical or physical structure during their application, greatly restricting the commercial application of the devices. It is thus of great significance for the practical application of lead halide based perovskite devices to investigate the intrinsic relationship among the structure, properties and stability. This study employed methylammonium (CH₃NH₃⁺, MA), formamidinium (CH(NH₂)₂⁺, FA), and Cesium (Cs) as A-site ions to construct three perovskite configurations (i.e., MA_{1-x}FA_xPbI₃, MA_{1-x}Cs_xPbI₃, and Cs_{1-x}FA_xPbI₃). The structure, stability, electronic and optical properties were investigated, and the theoretical basis for further experimental optimization and exploration of efficient and stable perovskite solar cell materials was also discussed.

Methods The structure and optoelectronic properties of A-site modified lead halide A'_{1-x}A''_xPbI₃ (where A' and A'' are any of MA, FA, and Cs) perovskite configurations were investigated based on density functional theory by using CASTEP module under the Perdew Burke Ernzerhof exchange correlation functional of generalized gradient approximation via optimizing the structure and calculating the formation energy, band structure, density of states and absorption coefficient. After structural convergence testing, the energy cutoff of the plane wave was selected as 600 eV, and the Monkhorst-Pack scheme was used to mark the Brillouin zone by using a 2×3×2 *k*-point grid. The energy convergence standard of the system was set at 10⁻⁵ eV/atom. The maximum force was limited to 0.03 eV/Å with the maximum stress of 0.05 GPa, and the maximum displacement of 0.01 Å.

Results and discussion The optimized crystal structures of MA_{1-x}Cs_xPbI₃, MA_{1-x}FA_xPbI₃ and Cs_{1-x}FA_xPbI₃ (*x*=0.125, 0.250, 0.500) perovskite configurations show that the cell volume of Cs_{1-x}FA_xPbI₃ and MA_{1-x}FA_xPbI₃ increases while MA_{1-x}Cs_xPbI₃ decreases with increasing the doping content due to the atomic distance of FA group with 3.996 Å, MA group with 3.009 Å and the radius of Cs⁺ only 1.88 Å. Meanwhile, the doping ions at A-site can cause the distortion of Pb-I octahedron, resulting in variations on bond length, bond angle and torsion of octahedron, and MA_{0.875}FA_{0.125}PbI₃ demonstrates a slight distortion. The formation energy of MA_{1-x}Cs_xPbI₃, MA_{1-x}FA_xPbI₃ and Cs_{1-x}FA_xPbI₃ configurations is negative. As the Cs/MA, FA/MA, and FA/Cs ratios increase, the formation energy becomes more negative, indicating the doped groups can enter the lattice spontaneously and smoothly. The formation energy of MA_{1-x}FA_xPbI₃ is minimum (i.e., -521.77, -1042.79 eV and -1824.49 eV correspond to *x*=0.125, 0.250 and 0.500), compared to that of MA_{1-x}Cs_xPbI₃ (i.e., -492.58, -984.86 eV and -1722.95 eV) and Cs_{1-x}FA_xPbI₃ (-28.87, -57.79 eV and -101.61 eV), due to the large energy difference in MA and FA groups and the resulting strong force between atomic groups. This indicates that FA groups can enter MAPbI₃ lattice more easily and form a more stable structure. The energy band structure calculated shows that the conduction band minimum (CBM) and valence band maximum (VBM) of MA_{1-x}Cs_xPbI₃, MA_{1-x}FA_xPbI₃ and Cs_{1-x}FA_xPbI₃ are located at the same high symmetric point G(0, 0, 0), thus determining direct band gap semiconductors. Furthermore, Pb 6*p* orbital and I 5*p* orbital dominate in CBM and VBM, respectively. Except that, the electron orbital of FA contributes to CBM significantly, mainly situating at 3.33 eV. The contribution of MA and Cs is primarily at -4.60 eV and 5.35 eV away from the Fermi surface, hence leading to a relatively large

band gap in $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$. As for $\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$, Cs and FA orbital overlap at the conduction band (CB, 2.0–4.0 eV), and a great covalent bond can be formed between C–Cs, which facilitates the new energy orbital formed and thus more stronger orbital hybridization with Pb and I, and eventually in turn causes CB to shift upward and the band gap increases. However, compared with Cs, the interaction of MA and FA electron orbital at CB reduces, and $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ shows a relatively small band gap. $\text{MA}_{0.875}\text{FA}_{0.125}\text{PbI}_3$ exhibits a decent band gap and a decreased energy band dispersion at CBM, promoting the transition of charge carriers and improving light absorption. Also, the real part of the dielectric functions $\varepsilon_1(\omega)$ peak for $\text{MA}_{0.875}\text{FA}_{0.125}\text{PbI}_3$ demonstrates a red shift from 533 nm to 572 nm, and $\varepsilon_1(\omega)$ is optimal with the increase of wavelength. The widened wavelength response range and high $\varepsilon_1(\omega)$ endow $\text{MA}_{0.875}\text{FA}_{0.125}\text{PbI}_3$ with an optimal light absorption capacity in the visible light range of 380–780 nm.

Conclusions The optoelectronic properties of lead iodide-based perovskite $\text{A}'_{1-x}\text{A}''_x\text{PbI}_3$ were predicted by using first-principles *via* the structural optimization and the calculation of formation energy, band structure, density of states, absorption coefficient. The results indicated that MA, FA groups, and Cs ions could spontaneously enter the A-site of lead iodide $\text{A}'_{1-x}\text{A}''_x\text{PbI}_3$ perovskite to form a stable structure. Compared with $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ and $\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$, $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ configuration displayed a minimum distortion of Pb–I octahedral and a more stable structure. In addition to the contribution of I 5p orbitals to VBM and Pb 6p orbitals to CBM, the electronic orbitals of FA in the CBM resulted in a dramatical decrease in band dispersion, which was conducive to light absorption. The absorption peak of $\text{MA}_{0.875}\text{FA}_{0.125}\text{PbI}_3$ at 500nm showed a significant red shift. The widened wavelength response range and increased light absorption coefficient endowed $\text{MA}_{0.875}\text{FA}_{0.125}\text{PbI}_3$ with an optimal light absorption ability in the visible light range, making it a promising solar cell photovoltaic material.

Keywords organic–inorganic lead iodine-based perovskite; electronic properties; photoelectric performance; first principles