

文章编号:1000-1638(2025)03-0259-09

DOI:10.13484/j.nmgdxzbk.20250305

压力对 $\text{Cs}_2\text{AgGaBr}_6$ 双钙钛矿 光电性能影响的第一性原理研究*

翟翔宇,李凯,张宇琦,张敏

(内蒙古师范大学物理与电子信息学院,呼和浩特 010022)

摘要:基于密度泛函理论(DFT),深入探讨了 $\text{Cs}_2\text{AgGaBr}_6$ 双钙钛矿在 0~20 GPa 流体静压力下的结构稳定性、电子结构和光学性质。研究表明, $\text{Cs}_2\text{AgGaBr}_6$ 双钙钛矿在不同压力下均表现出良好的结构稳定性和热力学稳定性。通过 HSE06 杂化泛函方法计算发现, $\text{Cs}_2\text{AgGaBr}_6$ 为直接带隙半导体。当压力从 0 GPa 增大到 20 GPa 时,带隙值从 1.05 eV 减小至 0.73 eV。此外,其有效质量随着压力的增加而减小,而载流子迁移率则呈现相反趋势。随着压力提升至 20 GPa,沿 $\Gamma \rightarrow \text{L}$ 方向的电子迁移率达到 $410.07 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,是 0 GPa 时 ($20.06 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) 的 20.44 倍。同时,材料的光学性质对于压力极为敏感,红光区域的光吸收系数、反射率和折射率均随压力的增加而增大。值得注意的是,当光子能量超过 1.79 eV 时,光吸收系数随压力增加而减小。研究表明,通过施加压力可以显著提升 $\text{Cs}_2\text{AgGaBr}_6$ 双钙钛矿的载流子迁移率以及红光区域的光吸收能力,这为其在红外探测和光电存储领域的应用提供了广阔的前景,同时可为光学材料研究及技术创新提供理论支撑。

关键词:压力; $\text{Cs}_2\text{AgGaBr}_6$ 双钙钛矿; 电子结构; 光学性能; 第一性原理计算

中图分类号:O469 **文献标志码:**A

近年来,金属卤化物钙钛矿材料因其卓越的光吸收特性、长的载流子寿命和高迁移率成为科研领域关注的焦点。其中, MAPbI_3 ($\text{MA}=\text{CH}_3\text{NH}_3$) 凭借出色的光吸收系数和高的光电转换效率,在太阳能电池、光电探测器、发光二极管等光电子器件领域展现出极大的应用潜力^[1-2]。然而, Pb 元素的环境毒性和挥发性有机阳离子在低温下的不稳定性严重阻碍了其商业化进程与广泛应用^[3]。为解决这一问题,研究者们采用阳离子替换策略,设计并探索了 $\text{A}_2\text{M}(\text{I})\text{M}(\text{III})\text{X}_6$ 型双钙钛矿结构。研究发现,当 A 位被 Cs^+ 占据时,能够显著增强 Cs^+ 与八面体 $[\text{BX}_6]^-$ 框架的相互作用,赋予 Cs 基双钙钛矿更为优异的结构稳定性^[4],这一重要发现促使 Cs 基卤化物双钙钛矿成为研究热点。理论上预测 $\text{Cs}_2\text{AgIrX}_6$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{Cl}$) 具有优异性质^[5],实验上已成功制备 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ ^[6]、 $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$ ^[7]、 $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$ ^[8] 和 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ ^[9] 等双钙钛矿材料。尽管如此,当前 Cs 基卤化物双钙钛矿材料在带隙调控及光吸收特性优化方面仍面临挑战,亟须通过深入研究与精准设计,进一步挖掘并释放其潜在应用价值。

作为一种前沿的实验手段,压力调控技术在精细操控晶体结构与电子构型方面展现出了非凡的能力。学者们已将这一技术应用于钙钛矿材料的研究,这不仅深化了对物质在极端条件下微观变化机制的理解,而且为半导体材料领域的研究带来了新生机^[10-12]。Jiang 等^[10]研究表明,在 6.77 GPa

* 收稿日期:2024-11-12; 修回日期:2025-01-07

基金项目:内蒙古自然科学基金项目(2024MS01004); 内蒙古师范大学基本科研业务费专项(2023JBZD006)

作者简介:翟翔宇(2001-),男,内蒙古乌兰察布人,2022 级硕士研究生。E-mail:zhaixy23625@163.com

通信作者:张敏(1973-),女,山西忻州人,教授,博士。主要从事新能源材料的设计与物理性能计算。

E-mail:zhangm@imnu.edu.cn

的压力下,非发光的 $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$ 晶体能够展现出由单线态和三重态自捕获激子引发的宽带双色发射,且这种发射在压力增加至 8.50 GPa 时显著增强,这一发现揭示了压力对钙钛矿材料发光性质的调控作用。Di Castro 等^[11]研究了压力对有序双钙钛矿材料磁性转变温度的影响,揭示了不同组分在压力作用下居里温度提高速率的差异。在更高压力条件(34.3 GPa)下,Meenakshi 等^[12]验证了 $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ 相双钙钛矿 Ba_2MgWO_6 的稳定性,测定了其零压力体积模量,并计算了一阶和二阶压力导数,深化了对该类材料高压行为的理解。Long 等^[13]研究表明,在 $\text{LaCu}_3^{3+}\text{Fe}_4^{3+}\text{O}_{12}$ 中, Cu^{3+} 和 Fe^{3+} 在压力驱动下发生电荷转移,引发伴随体积减小和体模量软化的一级相变,使材料从反铁磁绝缘态转变为顺磁金属态。这一发现不仅为高压下电子结构的演化提供了新见解,也为理解材料的电子-结构关系提供了新视角。在半导体卤化物钙钛矿的光学性质研究中,压力同样被证实为调控光学带隙的有效方法。MAPbI₃ 在约 0.3 GPa 的压力下展现出显著的带隙缩小和载流子寿命延长(增幅达 70%~100%),表明压力调控能够在不引入有害影响的前提下有效提升钙钛矿的光伏性能^[14]。Li 等^[15]研究了双钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 在约 15 GPa 压力下的带隙变化,发现其带隙宽度与经典光伏钙钛矿 (MAPbI₃, 1.7 eV) 相当,且该窄带隙状态在压力释放后能部分保持,表明高压处理具有持久的性能优化效果。但是对于卤化物双钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{AgGaBr}_6$ 的压力效应,目前还没有相关的文献报道。

本文基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理计算方法,系统地研究了流体静压力对半导体双钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{AgGaBr}_6$ 电子结构与光学性质的调控作用。研究结果显示,随着压力的增加,带隙逐渐减小,且显著增强了 $\text{Cs}_2\text{AgGaBr}_6$ 在红光和红外光区域内的光吸收能力,显著提高了载流子迁移率,这一发现揭示了压力调控在提高材料光电性能方面的潜力,并为 $\text{Cs}_2\text{AgGaBr}_6$ 材料在光电器件中的应用提供了理论支持。

1 计算方法

使用基于密度泛函理论的 VASP 软件包^[16],深入探究 $\text{Cs}_2\text{AgGaBr}_6$ 双钙钛矿在不同压力下的光电性能。在模拟过程中,采用投影缀加平面波方法(PAW)^[17]描述离子实与价电子间的相互作用,同时采用广义梯度近似下的 Perdew-burke-ernzerhof(PBE)泛函^[18]精确描述电子间的交换关联作用。计算中设定平面波截断能为 500 eV,结构优化和性质计算分别采用以 Γ 点为中心的 $12\times 12\times 12$ 和 $25\times 25\times 25$ 的 Monkhorst-Pack^[19]取点方法。为确保计算达到收敛精度,获得最稳定的结构,设置离子弛豫总能为 10^{-5} eV,原子间作用力收敛标准为 0.01 eV/Å,分别对材料施加 0、5、10、20 GPa 的压力进行结构弛豫。考虑到 PBE 泛函通常会低估材料的带隙值,进一步采用 HSE06 杂化泛函^[20]对带隙进行修正。此外,利用第一性原理分子动力学(AIMD)模拟^[21]评估材料的热力学稳定性,模拟条件初始温度设置为 300 K,采用 Nosé 算法控制温度,模拟时长为 5 ps,时间步长为 1 fs。

采用充分考虑光学声子与电子之间相互作用且更简洁的 Feynman 计算方法来计算载流子的迁移率,公式为^[22]

$$\mu = \frac{3\sqrt{\pi}e}{2c\pi\omega_{\text{LO}}m^*\gamma} \frac{\sinh(\beta/2)}{\beta^{5/2}} \frac{\omega^3}{\nu^3} \frac{1}{K},$$

式中 ω_{LO} 代表纵向声子频率, m^* 是载流子有效质量, γ 为电子-声子耦合常数, β , ω , ν 是温度依赖的参数, K 是由 β , ω , ν 决定的因变量。

为了得到光吸收系数,首先计算了频率相关的复介电函数,公式为 $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$, 其中 $\epsilon_1(\omega)$ 为介电函数的实部, $\epsilon_2(\omega)$ 为虚部, ω 是光频率。介电函数的虚部公式为

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2e^2}{\Omega} \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{q^2} \sum_{c,v,k} 2\omega_k \delta(\epsilon_{ck} - \epsilon_{\text{ik}} - \omega) \times \langle u_{ck+e_a q} | u_{\text{ik}} \rangle \langle u_{ck+e_\beta q} | u_{\text{ik}} \rangle^*,$$

其中 Ω 是单胞体积, q 是入射电磁波的波数, $e_\alpha(e_\beta)$ 表示沿着 $\alpha(\beta)$ 方向的单位向量, c 和 v 分别表示导带和价带。实部通过 Kramers-Kronig 关系从虚部导出^[23], 公式为

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

其中 P 是 Cauchy 积分的主值。根据依赖光频率的介电函数实部和虚部,得到光吸收系数为

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2} \omega [\sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2} - \epsilon_1(\omega)]^{1/2}.$$

折射率表示为

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{|\epsilon(\omega)| + \epsilon_1(\omega)}{2}}.$$

反射率表示为

$$R(\omega) = \left| \frac{(\sqrt{\epsilon(\omega)} - 1)}{(\sqrt{\epsilon(\omega)} + 1)} \right|^2.$$

2 结果与分析

2.1 结构及其稳定性分析

从图 1(a) 可以看到, Cs₂AgGaBr₆ 双钙钛矿具有 Fm $\bar{3}$ m 空间群,呈立方相。Ag⁺ 和 Ga³⁺ 均被 6 个 Br⁻ 紧密地对称包围,形成有序交替的八面体构型。Cs⁺ 占据立方晶胞的八面体间隙位置,通过与相邻的 8 个八面体结构相互连接,进一步稳固整个晶体结构。晶体结构对应的第一布里渊区与高对称点及其连接路径如图 1(b) 所示。

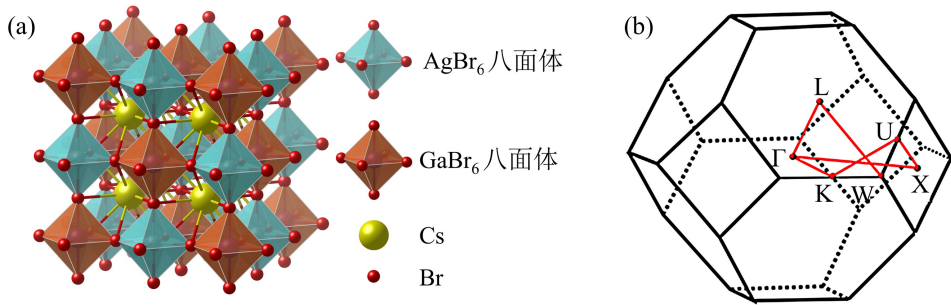


图 1 Cs₂AgGaBr₆ 双钙钛矿的晶体结构(a)和原胞的第一布里渊区及高对称点路径(b)

Fig. 1 Crystal structure (a) and the first Brillouin zone, as well as high symmetry point path of the primitive cell (b) of Cs₂AgGaBr₆ double perovskite

鉴于材料光电特性依赖于其结构稳定性,计算了容忍因子 τ ,其公式^[24]为

$$\tau = \frac{R_A}{R_M} - n_A \left[n_A - \frac{R_A / \bar{R}_M}{\ln(R_A / \bar{R}_M)} \right],$$

其中 n_A 是 Cs⁺ 的氧化态, R_A 代表 Cs⁺ 的 Shannon 离子半径, \bar{R}_M 代表 Ag⁺ 和 Ga³⁺ 的平均 Shannon 离子半径^[25]。当容忍因子 τ 介于 0.83~1.06 时,通常表示材料具有理想的晶体结构和高稳定性^[24]。八面体因子 μ 是衡量 Ag⁺ 和 Ga³⁺ 是否精准占据八面体中心位置的关键参数^[26],可表示为 $\mu = \bar{R}_M / R_{Br}$, R_{Br} 代表 Br⁻ 的 Shannon 离子半径。当 μ 值处于 0.44~0.90 时,可支持钙钛矿八面体结构的稳定性。经计算, Cs₂AgGaBr₆ 的容忍因子 τ 为 1.02,八面体因子 μ 为 0.66,这两个值均介于上述区间内。

为了进一步验证材料在不同压力情况下的结构稳定性,计算了形成能 E_{form} ,其公式为 $E_{\text{form}} = [E_{\text{Cs}_2\text{AgGaBr}_6} - (2E_{\text{solid}}^{\text{Cs}} + E_{\text{solid}}^{\text{Ag}} + E_{\text{solid}}^{\text{Ga}} + 6E_{\text{solid}}^{\text{Br}})]/10$ 。式中, $E_{\text{Cs}_2\text{AgGaBr}_6}$ 是晶体结构达到稳定后的总能量, $E_{\text{solid}}^{\text{Cs}}$ 、 $E_{\text{solid}}^{\text{Ag}}$ 、 $E_{\text{solid}}^{\text{Ga}}$ 和 $E_{\text{solid}}^{\text{Br}}$ 分别代表纯单质中每个原子的平均能量。如图 2(a) 所示,压力在 0~20 GPa 范围内,形成能 E_{form} 介于 -1.08~-0.66 eV/atom 范围内,负值表明材料在能量维度上稳定。同时可以看到,形成能与所施加压力呈正相关,表明压力增大会降低材料的内在稳定性。从图 2(b) 可以看到,随着压力的增大,晶格常数 a 由 11.0 Å (0 GPa) 显著缩减至 9.8 Å (20 GPa),缩减幅度达到

11.0%，揭示了压力诱导的晶体致密化过程，表明压力对晶体紧凑性的显著调控作用。

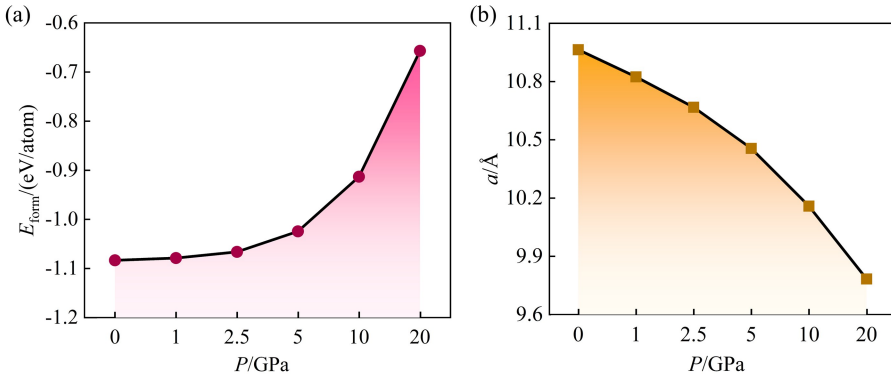


图2 双钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{AgGaBr}_6$ 的形成能 E_{form} (a) 和晶格常数 a (b) 随压力 P 的变化关系

Fig. 2 Formation energies E_{form} (a) and lattice constants a (b) of the double perovskite $\text{Cs}_2\text{AgGaBr}_6$ as a function of pressure P

对于具有典型立方晶体结构的双钙钛矿材料，力学常数需要满足玻恩准则中的力学判据^[27]，即 $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{11} + 2C_{12} > 0$, $C_{44} > 0$ 。表1数据表明， $\text{Cs}_2\text{AgGaBr}_6$ 在不同的压力下均满足玻恩准则，证明其具有良好的力学稳定性。图3的三维视图进一步揭示了 $\text{Cs}_2\text{AgGaBr}_6$ 在不同压力下力学性能的变化趋势。杨氏模量、剪切模量和泊松比作为衡量材料力学性能的关键参数，分别反映材料的抗弹性形变能力、抗剪切形变能力和韧性，相应的能力与相应方向上的值呈正比，它们的变化直接关联到材料在实际应用中的性能表现。结果表明，在 $0 \sim 20$ GPa 的外部压力范围内， $\text{Cs}_2\text{AgGaBr}_6$ 兼顾抗形变性和韧性，且随着压力 P 的增大， $[100][010][001]$ 方向的杨氏模量和剪切模量均显著增大，表明材料的抗压能力和抗剪切形变的能力增强、硬度增大。硬度的增加对于提高材料的耐磨性和抗损伤能力至关重要，尤其是在高压或高应力的应用环境中。同时可以看到，这三个方向的泊松比也随压力的增大而增大，表明韧性降低。韧性是材料在受到外力作用时吸收能量和抵抗断裂的能力，韧性降低意味着材料在高压下更容易发生脆性断裂。综合来看， $\text{Cs}_2\text{AgGaBr}_6$ 在 $0 \sim 20$ GPa 的压力范围内展现出了优异的力学性能，尤其是在抗压能力和抗剪切形变能力方面。

表1 不同压力下 $\text{Cs}_2\text{AgGaBr}_6$ 双钙钛矿的弹性常数 C_{ij}

Table 1 Elastic constants C_{ij} of $\text{Cs}_2\text{AgGaBr}_6$ double perovskite under different pressures

P/GPa	C_{11}/GPa	C_{12}/GPa	C_{44}/GPa	稳定性
0	39.47	14.98	10.46	stable
5	74.15	27.20	14.75	stable
10	107.15	35.92	18.05	stable
20	165.57	50.99	23.32	stable

晶面指数简单的晶面往往具有较高的原子排列密度，基于此，对 $\text{Cs}_2\text{AgGaBr}_6$ 双钙钛矿在不同压力条件下沿 $[100]$ 晶向的电子局域函数 (ELF) 进行了深入分析。ELF 作为一种强有力的工具，能够精确地描绘出原子间电子密度的分布情况，从而揭示化学键的本质特征。图 4(a)–(d) 分别表示 $P = 0, 5, 10, 20$ GPa 下的 ELF 结果，可以看到 Ag^+ 与 Br^- 之间均未出现电子云重叠，表明它们之间的相互作用主要是通过库仑力引导的电荷间相互作用形成的离子键，这种离子键对于保持晶体结构的稳定性发挥着关键作用。为了全面评估 $\text{Cs}_2\text{AgGaBr}_6$ 双钙钛矿在不同压力条件下的热力学稳定性，进行了 5000 步 AIMD 模拟，每一步时间尺度控制为 1 fs。如图 4(e) 所示，随着压力的增强， $\text{Cs}_2\text{AgGaBr}_6$ 的总能呈现逐步增长的趋势，这与形成能的计算结果一致。在室温条件下，处于不同压

力下的系统总能量仅有微小波动,表明 $\text{Cs}_2\text{AgGaBr}_6$ 具备良好的热力学稳定性。

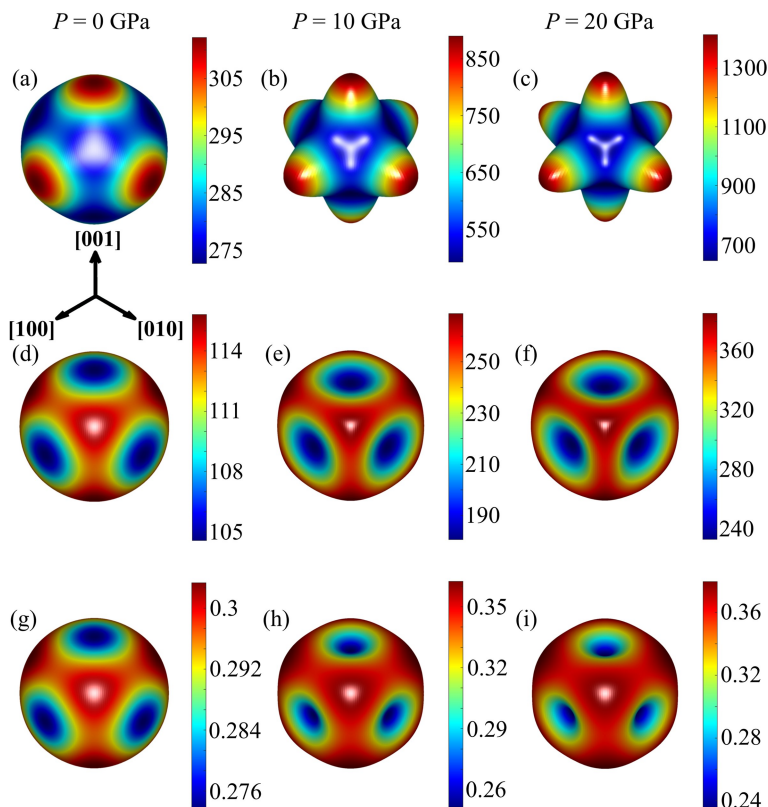


图 3 $\text{Cs}_2\text{AgGaBr}_6$ 在不同压力下的杨氏模量(a)–(c)、剪切模量(d)–(f)、泊松比(g)–(i)的三维视图

Fig. 3 Three-dimensional views of Young's modulus (a)–(c), shear modulus (d)–(f), and Poisson's ratio (g)–(i) for $\text{Cs}_2\text{AgGaBr}_6$ under varying pressure

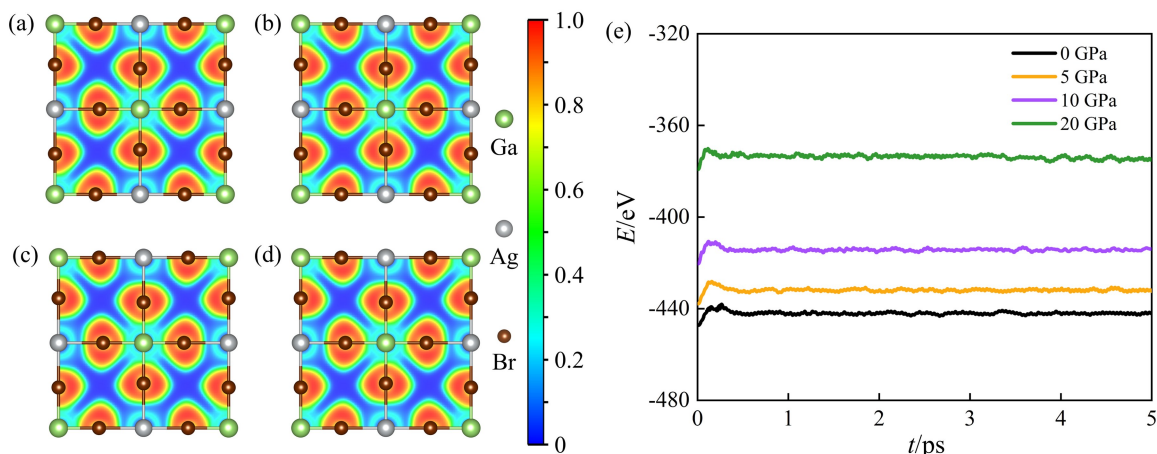


图 4 $\text{Cs}_2\text{AgGaBr}_6$ 在不同压力下沿[100]方向投影的电子局域函数以及分子动力学模拟

Fig. 4 Electronic localized functions projected along [100] direction and ab initio molecular dynamics simulations of $\text{Cs}_2\text{AgGaBr}_6$ under different pressures

2.2 电子结构性质分析

为研究 $\text{Cs}_2\text{AgGaBr}_6$ 的能带色散关系,使用 HSE06 杂化泛函来校正 PBE 泛函通常低估的带隙值,以便更准确地分析该材料在不同压力条件下的电子性质,结果见图 5。从图 5 中可以看到,不同压力条件下, $\text{Cs}_2\text{AgGaBr}_6$ 的价带顶(VBM)和导带底(CBM)均位于高对称点 Γ 处,呈现出直接带隙

半导体的特征,这有利于电子的直接跃迁。根据表 2 数据,随着压力的增加,带隙值呈现递减趋势, $\text{Cs}_2\text{AgGaBr}_6$ 的带隙值在 0.73 ~ 1.05 eV 之间,特别地,当压力从 0 GPa 增至 20 GPa 时,带隙宽度减少了 30.48%。

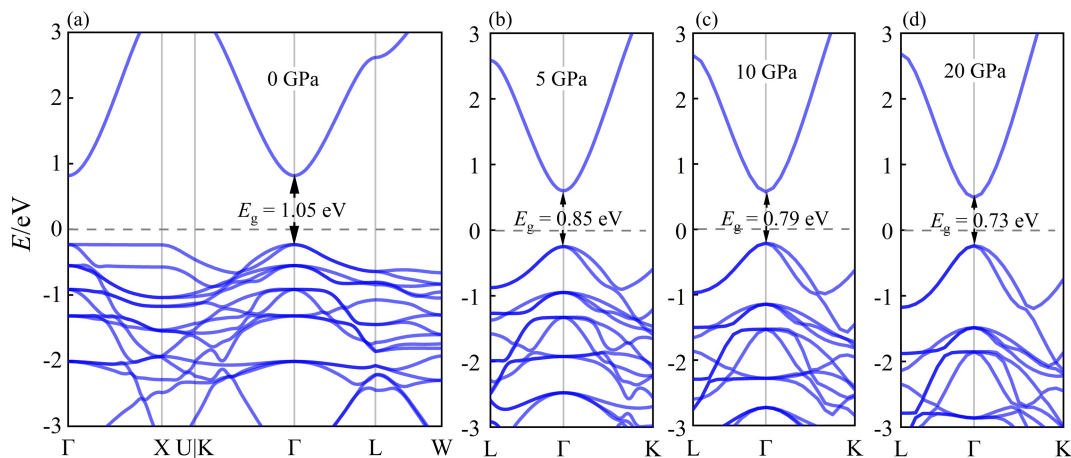


图 5 $\text{Cs}_2\text{AgGaBr}_6$ 双钙钛矿在不同压力下的能带结构

Fig. 5 Band structures of $\text{Cs}_2\text{AgGaBr}_6$ double perovskite under different pressures

表 2 不同压力下 $\text{Cs}_2\text{AgGaBr}_6$ 双钙钛矿的有效质量、带隙值以及载流子迁移率

Table 2 Effective mass, bandgap values and carrier mobility for $\text{Cs}_2\text{AgGaBr}_6$ double perovskite under different pressures

P/GPa	E_g/eV	有效质量/ m_0				迁移率/ $(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$			
		电子		空穴		电子		空穴	
		$\Gamma \rightarrow \text{K}$	$\Gamma \rightarrow \text{L}$	$\Gamma \rightarrow \text{K}$	$\Gamma \rightarrow \text{L}$	$\Gamma \rightarrow \text{K}$	$\Gamma \rightarrow \text{L}$	$\Gamma \rightarrow \text{K}$	$\Gamma \rightarrow \text{L}$
0	1.05	0.50	0.58	0.55	0.60	25.91	20.06	22.10	19.35
5	0.85	0.27	0.29	0.44	0.46	163.74	145.77	78.62	75.50
10	0.79	0.23	0.24	0.38	0.40	293.13	273.09	136.49	125.67
20	0.73	0.21	0.22	0.29	0.34	421.65	410.07	259.11	201.73

为了研究材料的电子输运特性,基于电子能带结构的计算结果,进一步计算了 $\text{Cs}_2\text{AgGaBr}_6$ 的载流子有效质量和载流子迁移率,结果见表 2。由于材料固有的各向异性,能带色散在空间各方向上非均匀分布, $\text{Cs}_2\text{AgGaBr}_6$ 在不同高对称方向上的载流子有效质量均展现出显著的差异性。在施加外部压力时,载流子各方向的有效质量均呈减小趋势。特别是在 20 GPa 时,沿 $\Gamma \rightarrow \text{L}$ 方向的电子有效质量减小至 $0.22 m_0$,相较于 0 GPa ($0.58 m_0$) 降低了约 63%。同时,各压力下电子有效质量均小于同方向空穴的有效质量,这意味着电子的传输性能始终优于空穴。载流子迁移率计算采用了充分考虑光学声子对电子的散射效应的 Feynman 计算方法^[22,28]。该方法的计算结果比目前普遍采用的形变势方法(未考虑电子-声子相互作用)更接近实验值,并且克服了玻尔兹曼输运理论(考虑了电子-声子相互作用)计算成本大的缺点。结果显示, $\text{Cs}_2\text{AgGaBr}_6$ 的载流子迁移率与施加压力呈正相关,沿 $\Gamma \rightarrow \text{L}$ 方向的电子迁移率从 $20.06 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 增长至 $410.07 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,增长为原来的 20.44 倍,沿 $\Gamma \rightarrow \text{K}(\text{L})$ 方向空穴迁移率也由 $22.10(19.35) \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 提升至 $259.11(201.73) \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,优于 MAPbI_3 ($165 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)^[29]。在整个加压过程中,相同方向的电子迁移率始终高于空穴迁移率,进一步证实了材料在所研究的压力区间内维持的 n 型半导体特性。

2.3 光学性质

光吸收系数是衡量材料光学性能的一个重要指标,图6为 Cs₂AgGaBr₆ 双钙钛矿在不同压力下的光吸收系数。Cs₂AgGaBr₆ 在高于 2.18 eV(即绿光区域)的能量范围内,光吸收系数高达 10⁴ 数量级,展现出其在可见光探测技术领域的巨大潜力。压力对材料可见光吸收行为产生了复杂影响,在 1.79 eV 处,0 GPa 和 20 GPa 的光吸收曲线相交,导致压力并未在紫光区增强 Cs₂AgGaBr₆ 的光吸收能力;在红光区,光吸收强度由 $P=0$ GPa 时的 $7 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 增加到 $P=20$ GPa 时的 $1.1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$,增幅近 1.6 倍,表明压力的作用可以显著增强该材料在红外到可见红光波段的光吸收能力,为其在可见光探测器领域的应用提供了依据。

计算在不同压力下 Cs₂AgGaBr₆ 的其他光学特性,结果见表3。在研究的能量范围内存在多个激子峰,其中第一激子峰随着压力增强呈现出减小的趋势,诱导能带分散加剧,与图5中的结果一致。在压力从 0 GPa 增至 20 GPa 的过程中,材料的折射率 $n(0)$ 由 3.51 逐步提升至 4.67,增长了 33%,反射率 $R(0)$ 由 0.31 增至 0.42,增幅达 35.6%。这表明压力对 Cs₂AgGaBr₆ 的折射与反射性能具有积极影响,尤其在 5 GPa 时,折射率和反射率相较于 0 GPa 时的提升幅度最为突出,分别达到 16% (4.07) 和 18.8% (0.37),且在 5 GPa 压力下的增幅最高。但是折射率和反射率的提高将可能会减少到达材料内部的光量,从而对光电转换效率产生不利影响。

表3 Cs₂AgGaBr₆ 在不同压力下 $\epsilon_2(\omega)$ 的第一个激子峰、折射率 $n(0)$ 和反射率 $R(0)$

Table 3 First excitonic peak of $\epsilon_2(\omega)$, refractive index $n(0)$, reflectivity index $R(0)$ of Cs₂AgGaBr₆ double perovskite at various pressures

光学特性	P/GPa			
	0	5	10	20
第一个激子峰/eV	1.86	0.98	0.90	0.85
$n(0)$	3.51	4.07	4.14	4.67
$R(0)$	0.31	0.37	0.38	0.42

3 结论

本研究全面分析了流体静压力对 Cs₂AgGaBr₆ 双钙钛矿晶体结构、热力学稳定性、电子结构和光学性质的影响。在 0~20 GPa 的压力范围内, Cs₂AgGaBr₆ 双钙钛矿的容忍因子和八面体因子均介于稳定的范围内,形成能为负值,满足玻恩准则的力学判据,分子动力学模拟的能量波动极小,这些结果共同表明 Cs₂AgGaBr₆ 在该压力范围内均保持良好的结构和热力学稳定性。在压力作用下, Cs₂AgGaBr₆ 的带隙值随压力的增大而显著减小,这也使它具有更广泛的吸收范围。压力对于载流子的输运特性也有显著影响,电子与空穴迁移率随着压力的增加而显著增大,沿 $\Gamma \rightarrow L$ 方向的电子迁移率从 0 GPa 时的 $20.06 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 提升至 20 GPa 时的 $410.07 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,增长为原来的 20.44 倍;沿 $\Gamma \rightarrow K(L)$ 方向空穴迁移率由 $22.10(19.35) \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 增长为 $259.11(201.73) \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,提高了一个数量级。光学性质也受到压力作用的影响,20 GPa 下 Cs₂AgGaBr₆ 在红光区域的光吸收系数达 10⁴,紫光区虽受抑制,但整体在可见光区保持了高吸收系数。此外,压力还

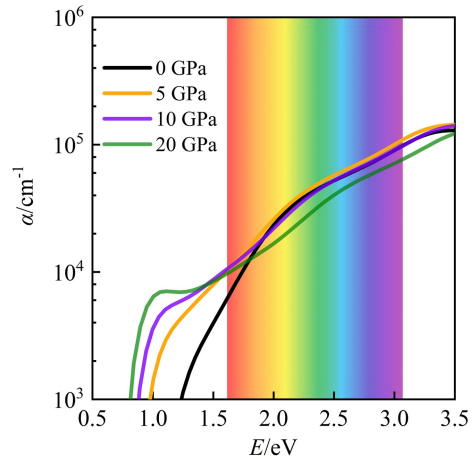


图6 Cs₂AgGaBr₆ 在不同压力下的光吸收系数
Fig. 6 Optical absorption coefficient of Cs₂AgGaBr₆ at different pressures

促进了材料折射率和反射率的增加,有效拓宽了其光学调控的维度。

综上所述,施加压力能够显著增强 $\text{Cs}_2\text{AgGaBr}_6$ 的载流子迁移率与红光区域的光吸收能力,并对电子结构产生重要影响,这些变化对于材料在光电器件等领域的应用具有重要意义,可以为光学材料的研究及技术创新提供重要的理论依据。

参考文献:

- [1] GAO J, LIANG Q B, LI G H, et al. Single-crystalline lead halide perovskite wafers for high performance photodetectors[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(27): 8357-8363.
- [2] LIU J Y, XUE Y Z, WANG Z Y, et al. Two-dimensional $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite: Synthesis and optoelectronic application[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(3): 3536-3542.
- [3] CORREA-BAENA J P, SALIBA M, BUONASSISI T, et al. Promises and challenges of perovskite solar cells[J]. *Science*, 2017, 358(6364): 739-744.
- [4] YANG B, CHEN J S, HONG F, et al. Lead-free, air-stable all-inorganic cesium bismuth halide perovskite nanocrystals[J]. *Angewandte Chemie (International Edition)*, 2017, 56(41): 12471-12475.
- [5] 任耀, 张敏, 贺勇, 等. 非铅双钙钛矿 A_2AgIrX_6 ($\text{A}=\text{Cs}, \text{Rb}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) 光电特性的第一性原理研究[J]. *内蒙古大学学报(自然科学版)*, 2024, 55(1): 29-37.
- [6] SLAVNEY A H, HU T, LINDENBERG A M, et al. A Bismuth-halide double perovskite with long carrier recombination lifetime for photovoltaic applications[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(7): 2138-2141.
- [7] TRAN T T, PANELLA J R, CHAMORRO J R, et al. Designing indirect-direct bandgap transitions in double perovskites[J]. *Materials Horizons*, 2017, 4(4): 688-693.
- [8] CREUTZ S E, CRITES E N, DE SIENA M C, et al. Colloidal nanocrystals of lead-free double-perovskite (elpasolite) semiconductors: Synthesis and anion exchange to access new materials[J]. *Nano Letters*, 2018, 18(2): 1118-1123.
- [9] ZHOU J, XIA Z G, MOLOKEEV M S, et al. Composition design, optical gap and stability investigations of lead-free halide double perovskite $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(29): 15031-15037.
- [10] JIANG J T, NIU G M, SUI L Z, et al. Transformation between the dark and bright self-trapped excitons in lead-free double-perovskite $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$ under pressure[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021, 12(30): 7285-7292.
- [11] DI CASTRO D, DORE P, KHASANOV R, et al. Pressure effects on the magnetic transition temperature in ordered double perovskites[J]. *Physical Review B*, 2008, 78: 184416.
- [12] MEENAKSHI S, VIJAYAKUMAR V, ACHARY S N, et al. High pressure investigation on double perovskite Ba_2MgWO_6 [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2011, 72(6): 609-612.
- [13] LONG Y W, KAWAKAMI T, CHEN W T, et al. Pressure effect on intersite charge transfer in a-site-ordered double-perovskite-structure oxide[J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24: 2235-2239.
- [14] KONG L P, LIU G, GONG J, et al. Simultaneous band-gap narrowing and carrier-lifetime prolongation of organic-inorganic trihalide perovskites[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2016, 113(32): 8910-8915.
- [15] LI Q, WANG Y G, PAN W C, et al. High-pressure band-gap engineering in lead-free $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ double perovskite[J]. *Angewandte Chemie (International Edition)*, 2017, 56(50): 15969-15973.
- [16] 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.
- [17] BLÖCHL P E. Projector augmented-wave method[J]. *Physical Review B*, 1994, 50(24): 17953-17979.
- [18] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18): 3865-3868.
- [19] WISESA P, MCGILL K A, MUELLER T. Efficient generation of generalized Monkhorst-pack grids through the use of informatics[J]. *Physical Review B*, 2016, 93(15): 155109.
- [20] GARZA A J, SCUSERIA G E. Predicting band gaps with hybrid density functionals[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, 7(20): 4165-4170.

- [21] NOSÉ S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods[J]. The Journal of Chemical Physics, 1984, 81: 511-519.
- [22] SENDNER M, NAYAK P K, EGGER D A, et al. Optical phonons in methylammonium lead halide perovskites and implications for charge transport[J]. Materials Horizons, 2016, 3(6): 613-620.
- [23] MOSCOWITZ A. Theoretical aspects of optical activity part one: Small molecules[J]. Advances in Chemical Physics, 1962, 4: 67-112.
- [24] BARTEL C J, SUTTON C, GOLDSMITH B R, et al. New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides[J]. Science Advances, 2019, 5(2): eaav0693.
- [25] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. Acta Crystallographica Section A, 1976, 32(5): 751-767.
- [26] SUN Q D, YIN W J. Thermodynamic stability trend of cubic perovskites[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(42): 14905.
- [27] DONG L Y, SUN S J, DENG Z Y, et al. Elastic properties and thermal expansion of lead-free halide double perovskite Cs₂AgBiBr₆[J]. Computational Materials Science, 2018, 141: 49-58.
- [28] MING C, YANG K, ZENG H, et al. Octahedron rotation evolution in 2D perovskites and its impact on optoelectronic properties: The case of Ba-Zr-S chalcogenides[J]. Materials Horizons, 2020, 7(11): 2985-2993.
- [29] SHI D, ADINOLFI V, COMIN R, et al. Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals[J]. Science, 2015, 347(6221): 519-522.

(责任编辑 朱成军)

First-Principles Study on the Influence of Pressure on the Photoelectric Performance of Cs₂AgGaBr₆ Double Perovskite

ZHAI Xiangyu, LI Kai, ZHANG Yuqi, ZHANG Min

(College of Physics and Electron Information, Inner Mongolia

Normal University, Hohhot 010022, China)

Abstract: Based on density functional theory, we have systematically investigated the structural stability, electronic structure, and optical properties of Cs₂AgGaBr₆ double perovskite under hydrostatic pressures ranging from 0 to 20 GPa. The results indicate that Cs₂AgGaBr₆ double perovskite exhibits excellent structural and thermodynamic stability across this pressure range. Electronic structure calculations using the HSE06 hybrid function reveal that Cs₂AgGaBr₆ is a direct bandgap semiconductor. As pressure increases from 0 to 20 GPa, the bandgap decreases from 1.05 eV to 0.73 eV. Furthermore, the effective mass decreases with increasing pressure, while the carrier mobility exhibits an opposite trend. At 20 GPa, the electronic mobility along $\Gamma \rightarrow L$ direction reaches 410.07 cm² · V⁻¹ · s⁻¹, representing 20.44 times the value at 0 GPa (20.06 cm² · V⁻¹ · s⁻¹). The optical properties of the material are highly sensitive to pressure. Meanwhile the absorption coefficient in the red-light region, reflectivity, and refractive index increase as pressure rises. A notable trend is that the absorption coefficient decreases as pressure increases for photon energies above 1.79 eV. The study demonstrates that applying pressure can significantly enhance the carrier mobility and red-light absorption capability of Cs₂AgGaBr₆ double perovskite, opening up broad prospects for its application in infrared detection and optoelectronic storage fields, and providing a theoretical basis for the study and technological innovation of optical material.

Key words: pressure; Cs₂AgGaBr₆ double perovskite; electronic structure; optical property; first-principles calculation