

# First-Principle Study of Electronic Structure and Optical Absorption of Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$

Hongfei Liu<sup>1\*</sup>, Na Wang<sup>1</sup>, Zhongwei Zhang<sup>2</sup>

<sup>1</sup>School of Science, Tianjin Chengjian University, Tianjin

<sup>2</sup>School of Computer and Information Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin

Email: [liuhongfei001@163.com](mailto:liuhongfei001@163.com)

Received: Dec. 27<sup>th</sup>, 2016; accepted: Jan. 10<sup>th</sup>, 2017; published: Jan. 13<sup>th</sup>, 2017

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

---

## Abstract

Using first-principle calculations based on density functional theory (DFT), we have studied the electronic structure and optical properties of orthorhombic perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  (Pnma). The structural properties and band gap value calculated with the optB86b+vdWDF functional are in good agreement with experimental results. Thus, consideration of the vdW interactions is important for theoretical investigation of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ . The analysis of partial density of states shows that the organic  $\text{CH}_3\text{NH}_3$  makes little contribution to the top valence (VBM) and bottom conduction bands (CBM). The VBM is mainly composed of Br 4p states, while the CBM is dominated by Pb 6p states. Calculated absorption coefficient of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  shows an absorption peak around 360 nm and a weak one around 430 nm. Meanwhile, absorption intensity decreases with the increase of wavelength. The above results can provide reliable guidance for its experimental application in optoelectronics.

## Keywords

First-Principle,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ , Electronic Properties, Optical Absorption

---

\*通讯作者。

# 钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 电子结构和光吸收特性的第一性原理研究

刘洪飞<sup>1\*</sup>, 王 娜<sup>1</sup>, 张众维<sup>2</sup>

<sup>1</sup>天津城建大学理学院, 天津

<sup>2</sup>天津城建大学计算机与信息工程学院, 天津

Email: liuhongfei001@163.com

收稿日期: 2016年12月27日; 录用日期: 2017年1月10日; 发布日期: 2017年1月13日

## 摘 要

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 研究了正交晶系(Pnma)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 的电子结构和光吸收性质。结果表明, 采用optB86b+vdWDF交换关联泛函计算得到的晶格结构和带隙宽度, 与实验结果符合的很好, 说明包含范德瓦尔斯作用的vdW-DF泛函能够更好的描述该体系的物理性质。态密度分析表明, 有机分子 $\text{CH}_3\text{NH}_3$ 对于价带顶和导带底的贡献较小, 价带顶主要是由Br 4p轨道组成, 导带底是由Pb 6p轨道组成。吸收系数计算结果表明材料在360 nm和430 nm附近出现两个吸收峰, 且随着波长的增加, 吸收强度呈现下降的趋势, 以上结果为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 在光电领域的应用提供可靠的理论基础。

## 关键词

第一性原理,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ , 电子性质, 光吸收

## 1. 引言

太阳能电池能够将太阳能直接转化为电能, 能为人类社会发展提供取之不尽, 用之不竭的清洁能源。有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池, 因其生产工艺简单, 成本低廉, 光电转化效率较高而引起广泛关注[1][2]。2009年, 日本的 Miyasaka 等人在研究染料敏化太阳能电池的过程中, 首次将具有钙钛矿结构的有机金属卤化物  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  和  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  作为吸光层应用到染料敏化太阳能电池[3], 得到了 3.8%的光电转换效率。在随后短短的几年时间内, 钙钛矿太阳能电池技术取得了突飞猛进的进展[4][5][6][7]。2011年, Im 等人将实验方案进行了改进与优化, 制备的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  量子点电池的效率达到了 6.54% [8]。2012年, Kim 等人将 Spiro-OMeTAD 作为有机空穴传输材料应用到钙钛矿电池中, 使钙钛矿电池的稳定性 and 工艺重复性大大提高[9]。此后, Burschka [10]、Liu [11]、Zhou [12]等人采用不同的方法改进材料的性质, 制备的钙钛矿太阳能电池的转化效率超过 15%, 最高转化效率可以达到 19.3%。2016年, Yi 等人制备的钙钛矿太阳能电池, 其光电转化效率已经超过 20%, 达到了 20.4% [13], 能够与 CdTe 薄膜电池(电池效率为 22.1%)和 CuInGaSn 薄膜电池(电池效率为 22.3%)技术相媲美, 已经接近占市场主导地位的晶体硅太阳能电池(电池效率为 25%)。

随着研究范围的扩展, 钙钛矿太阳能电池的结构也在不断发展变化, 从最初的液态电解质, 到固态电解质、平面异质结 p-i-n 结电池结构。但是, 对于钙钛矿太阳能电池中电荷输运机理还没有完全理解清楚, 影响电池性能的关键因素, 也还需要进一步研究[14][15]。为了解钙钛矿太阳能电池的物理特性并

调控其性能, 人们采用理论计算方法对其电子结构等性质进行了研究, 但是对  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  的理论研究工作较少, 仍需要进一步系统的进行研究。因此, 本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 研究了钙钛矿结构  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  的电子结构和光吸收性质, 以期为该材料的进一步研究提供可到的理论基础, 并对后续的相关实验有一定的指导作用。

## 2. 计算方法和模型

本文所有的计算都是在基于密度泛函理论赝势平面波的 VASP 程序中进行的[16] [17] [18] [19]。电子与离子之间的相互作用通过 PAW 方法来描述, 采用广义梯度近似(PBE)描述电子与电子之间的交换关联项。计算中所涉及到原子的价电子组态选择为: Pb:  $5d^{10}6s^26p^2$ , Br:  $4s^24p^5$ , C:  $2s^22p^2$ , N:  $2s^22p^3$ , H:  $1s^1$ 。平面波的截断能量为 500 eV, 并采用以  $\Gamma$  为中心的  $5 \times 5 \times 5$  的格点对第一布里渊区的进行积分。自洽计算的收敛精度为  $10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$ 。对于单胞形状和体积以及内部坐标进行优化, 收敛标准为原子受力小于  $0.05 \text{ eV}/\text{\AA}$ 。考虑到在包含着弱相互作用的材料中, 比如有机无机杂化材料, 范德瓦尔斯相互作用对于体系结构的影响也很重要[20]。因此, 我们采用了 optB86b+vdWDF 的交换关联泛函形式来描述体系当中的范德瓦尔斯相互作用[21]。

介电函数是反映材料光谱特性的有效指标之一, 用来描述半导体材料电磁辐射的线性响应属性。在密度泛函理论计算中, 介电函数的虚部  $\epsilon_2(\omega)$  是通过计算从占据态到空态的电子跃迁积分得到的。然后再通过 Kramer-Kronig 变换[22], 得到介电函数的实部  $\epsilon_1(\omega)$ 。因此, 介电函数虚部  $\epsilon_2(\omega)$  对于分析电子跃迁规律和光吸收特性有重要意义。

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  在不同温度下具有不同的结构: 在低温条件下, 材料为正交晶系结构(空间群: Pnma); 当温度大于 150 K, 材料转变为四方晶系结构(空间群: P4/mcm 或者 I4/mcm); 当温度高于 240 K, 材料转变为对称性更高的立方相结构(空间群: Pm-3m)。由于只有在低温条件下, 有机-无机杂化钙钛矿材料中有机分子的取向才会趋向于有规律的排列[23], 并且从实验上确定 C 和 N 原子的位置, 因而本文的计算采用的是低温正交结构的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ , 计算所采用的晶胞如图 1 所示。

## 3. 钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 的电子结构和光吸收性质

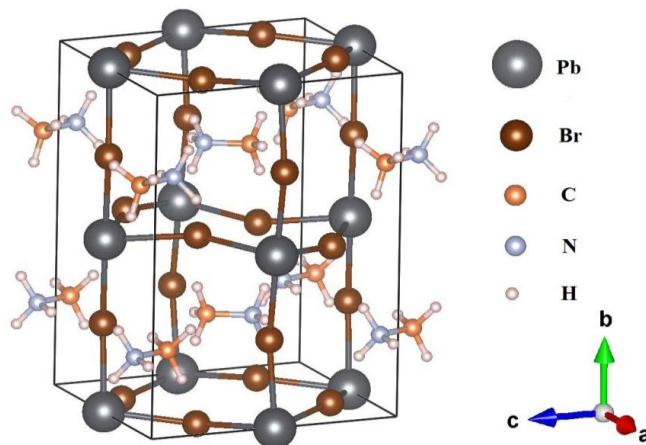
通常情况下, 钙钛矿结构的  $\text{ABX}_3$  类化合物是由阳离子 A 和  $\text{BX}_6$  八面体组成的三维结构。图 1 为钙钛矿  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  的结构示意图, 其中 Pb 离子与周围的 6 个 Br 离子形成八面体构型, 有机分子团  $\text{CH}_3\text{NH}_3$  位于八面体间隙中心, 配位数为 12。表 1 给出了优化计算后得到的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  体系的晶格常数以及 Pb-Br 键长, 实验上以及其他计算给出的结果也一并给出。从表中可以看出, 我们采用非局域 vdW-DF 方法计算得到的晶格常数与实验值符合的很好[24], 并且优于 GGA-PBE 计算得到的结果。其中, Pb-Br1 键长是指沿图 1 中 b 轴方向排列的 Pb-Br 键长, Pb-Br2 是指 ac 平面内的 Pb-Br 键长。从表 1 中可以看出, 晶格优化后的 Pb-Br 键长都有所增加, 这与优化后整个晶胞的体积变大相符, 而且优化后的 Pb-Br 键长总体上与实验值偏差很小(~1%)。这说明对于有机无机杂化类的化合物, 引入包含范德瓦尔斯作用的 vdW-DF 方法能够更好的描述有机-无机杂化钙钛矿体系的晶体结构。

钙钛矿  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  的总态密度以及  $\text{CH}_3\text{NH}_3$ 、Pb 和 Br 的分波态密度分布如图 2 所示。通过比较  $\text{CH}_3\text{NH}_3$ 、Pb 和 Br 的分波态密度分布, 我们可以得到体系原子之间的成键机理。从图中可以看出, 钙钛矿  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  价带顶的态密度主要来自于 Br 4p 轨道和少量 Pb 6s 轨道的贡献, 而导带底的态密度主要来自于 Pb 6p 轨道的贡献。同时, Pb 6s 轨道主要集中在  $-8.3 \text{ eV} \sim -6.7 \text{ eV}$  的导带深处, 对于材料光吸收性质的影响较小。而 C 和 N 的 2p 轨道以及 H 的 1s 轨道主要集中在  $-4.8 \text{ eV}$ 、 $-6.8 \text{ eV}$  和  $-8.9 \text{ eV}$  附近的三个窄带, 与 Pb 和 I 的 s、p 轨道重叠较小, 表明有机分子  $\text{CH}_3\text{NH}_3$  和 Pb、I 之间不存在明显的共价相互作用。

**Table 1.** Calculated lattice constant and Pb-Br bond-length of orthorhombic perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ , as well as experimental value and other calculated results

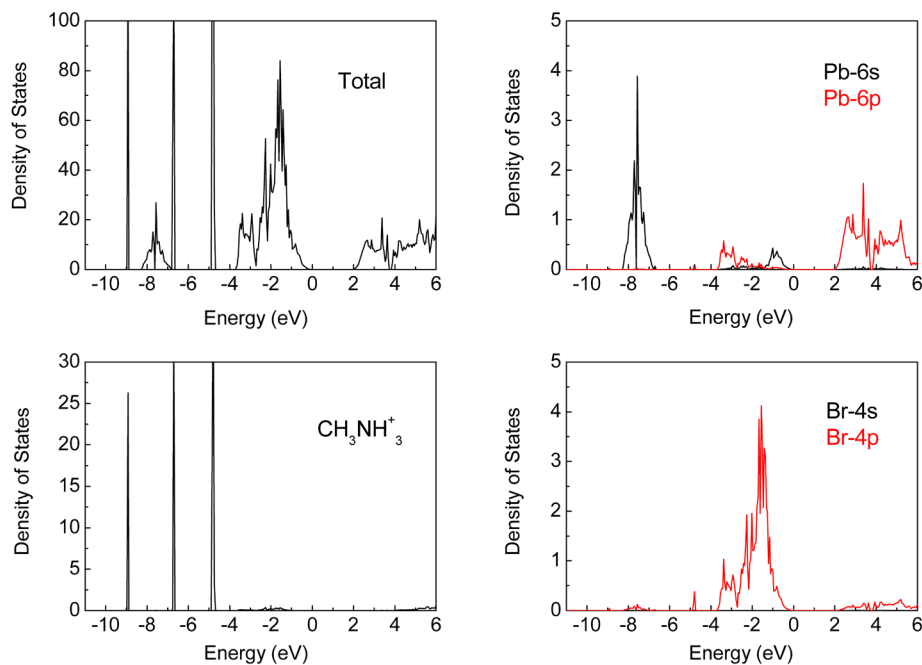
**表 1.** 第一性原理计算得到的正交晶系钙钛矿  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  晶格常数以及 Pb-Br 键长。作为比较, 实验结果和其他计算值也分别列出

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V(Å <sup>3</sup> )	Pb-Br1	Pb-Br2
实验值[24]	7.976	11.841	8.565	808.91	2.971	2.988/2.971
本文计算值	7.908	11.962	8.609	814.43	3.001	3.016/2.996
HSE06 计算[25]	8.180	12.098	8.848	875.61	/	/



**Figure 1.** Crystal structure of perovskite-type  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$

**图 1.** 钙钛矿  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  的结构图



**Figure 2.** Total density of states of perovskite-type  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  and partial density of states of  $\text{CH}_3\text{NH}_3$ , Pb and Br. The energy zero represents the Fermi level

**图 2.** 钙钛矿  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  的总态密度以及  $\text{CH}_3\text{NH}_3$ 、Pb 和 Br 的分波态密度分布, 费米能级所在的位置设置为零

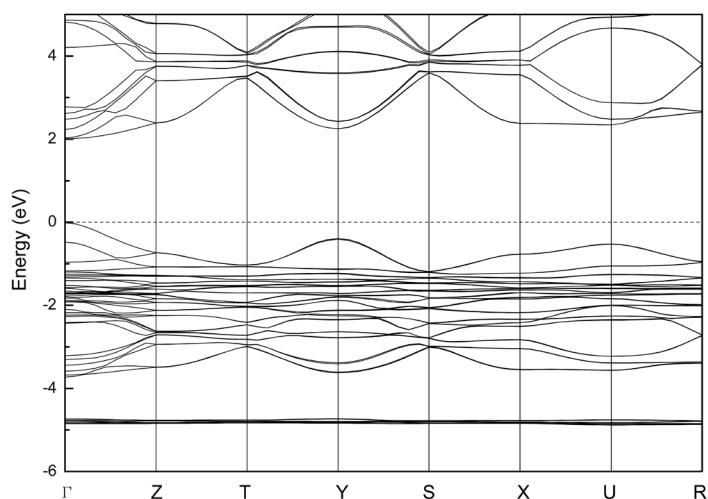
用。综上所述,有机分子团  $\text{CH}_3\text{NH}_3$  对决定材料性质的价带顶和导带底的贡献很小,仅为体系提供了一个电子。此外,该材料吸收光子之后,电子跃迁将在价带顶的 Br 4p 轨道以及导带底的 Pb 6p 轨道之间发生。相比于一般第一性原理计算低估带隙的情况,我们计算得到  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  的带隙宽度为 2.12 eV,与实验上得到的结果相符(2.25 eV) [26]。这主要是由于 Pb 元素较强的相对论效应与典型 GGA 计算低估带隙的误差相抵消的结果,类似的结论在其它含 Pb 的材料中也有报道[27] [28],但这并不影响我们分析钙钛矿  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  的电子结构和光吸收性质。

钙钛矿  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  体系的能带结构如图 3 所示。从图中可以看出,该材料属于直接带隙晶体(带隙宽度为 2.12 eV),价带顶和导带底位于布里渊区的中心点  $\Gamma$ 。总体上,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  的能带可以分为三部分,通过与分波态密度进行比对,我们可以对各部分能带的组成进行分析。其中,  $-4.8$  eV 附近的窄带是由 C 2p、N 2p 和 H 1s 轨道组成;  $-3.7$  eV 到价带顶的部分主要由 Br 4p 轨道组成,且  $-1.6$  eV 以下的能带包含部分 Pb 6p 轨道的贡献,而  $-1.6$  eV 以上的价带包含部分 Pb 6s 轨道的贡献;导带底的能带主要来自 Pb 6p 轨道的贡献。从图中可以看出,有机分子  $\text{CH}_3\text{NH}_3$  的能带是窄平状的,表明有机分子附近的电子是局域电子。而价带顶和导带底附近的能带展宽比较大,表明该区域的能态具有非局域的特性。

钙钛矿材料的吸收系数  $\alpha(\omega)$  可以通过介电函数的实部  $\epsilon_1(\omega)$  和虚部  $\epsilon_2(\omega)$  利用公式:

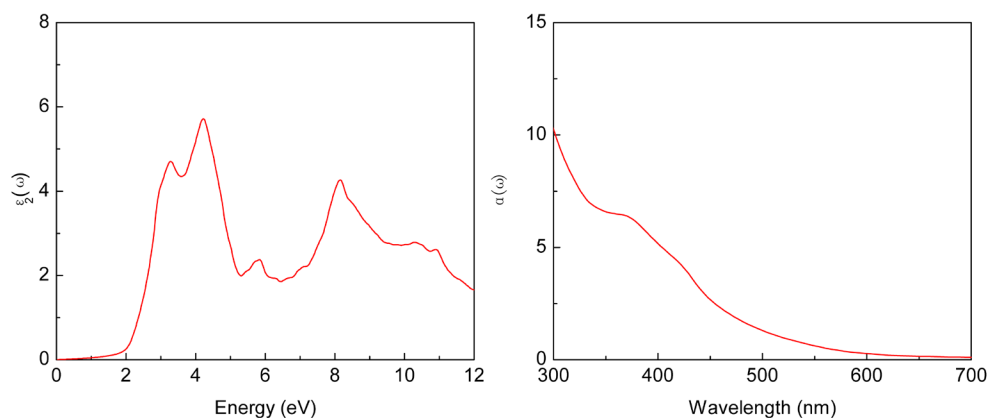
$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[ \sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2} - \epsilon_1(\omega) \right]^{1/2}$  求得[29]。我们计算得到的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  的介电函数的虚部

$\epsilon_2(\omega)$  和吸收系数  $\alpha(\omega)$  如图 4 所示,其中吸收系数的单位为  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ 。介电函数虚部  $\epsilon_2(\omega)$  图中的不同的峰值对应于特定的轨道电子跃迁,位于 3.3 eV 附近的峰值对应于  $-0.8$  eV 附近的 Pb 6s 与 Br 4p 之间的杂化态到 2.5 eV 附近的 Pb 6p 轨道的电子跃迁,如图 2 中 Pb 和 Br 的分波态密度图所示。此能量对应于吸收光波长 375 nm,与我们计算得到的位于 360 nm 附近的吸收峰相对应,如图 4 所示。从整体上看,吸收强度随着波长的增加呈现逐渐减小的趋势,同时在 430 nm 附近出现了一个较弱的吸收峰,该吸收峰对应于介电函数的虚部  $\epsilon_2(\omega)$  图中的 2.9 eV 附近的肩峰。相比于研究较多的钙钛矿  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  来说,Br 替代 I 之后体系的带隙宽度变大( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  带隙宽度  $\sim 1.5$  eV) [30],导致了吸收峰向短波长方向移动,以上结果为有机-无机杂化钙钛矿  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  材料的应用提供了可靠的理论基础。



**Figure 3.** Band structure of the orthorhombic phase of the  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ . The path through the high symmetry points of orthorhombic lattice:  $\Gamma = (0,0,0)$ ,  $Z = (0,0,1/2)$ ,  $T = (0,1/2,1/2)$ ,  $Y = (0,1/2,0)$ ,  $S = (1/2,1/2,0)$ ,  $X = (1/2,0,0)$ ,  $U = (1/2,0,1/2)$ ,  $R = (1/2,1/2,1/2)$

**图 3.** 钙钛矿  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  的能带结构。能带中包含的布里渊区高对称性点为:  $\Gamma = (0,0,0)$ ,  $Z = (0,0,1/2)$ ,  $T = (0,1/2,1/2)$ ,  $Y = (0,1/2,0)$ ,  $S = (1/2,1/2,0)$ ,  $X = (1/2,0,0)$ ,  $U = (1/2,0,1/2)$ ,  $R = (1/2,1/2,1/2)$



**Figure 4.** Imaginary part of dielectric function  $\varepsilon_2(\omega)$  and absorption coefficient of orthorhombic  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$

**图 4.** 钙钛矿  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  介电函数虚部  $\varepsilon_2(\omega)$  和吸收系数  $\alpha(\omega)$  图

#### 4. 结论

我们采用第一性原理计算方法，研究了正交晶系(Pnma)钙钛矿  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  材料的电子结构和光吸收性质。计算结果表明，采用 optB86b+vdWDF 交换关联泛函计算得到的晶格结构和带隙宽度，与实验结果符合的很好，且优于 GGA-PBE 的计算结果，说明包含范德瓦尔斯作用的 vdW-DF 泛函能够更好的描述该体系的物理性质。态密度分析表明，有机分子团  $\text{CH}_3\text{NH}_3$  对于价带顶和导带底的贡献较小，价带顶主要是由 Br 4p 轨道组成，导带底主要是由 Pb 6p 轨道组成。吸收系数计算结果表明材料在 360 nm 和 430 nm 附近出现两个吸收峰，且随着波长的增加，吸收强度呈现下降的趋势。以上结果为  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  在光电领域的应用提供可靠的理论基础。

#### 致 谢

本论文感谢国家自然科学基金(批准号：11547123)的资助。感谢天津城建大学科研启动项目(05140704, 05147001)的资助。

#### 参考文献 (References)

- [1] Service, R.F. (2014) Perovskite Solar Cells Keep on Surging. *Science*, **344**, 458. <https://doi.org/10.1126/science.344.6183.458>
- [2] Xing, G., Mathews, N., Sun, S., Lim, S.S., Lam, Y.M., Gratzel, M., Mhaisalkar, S. and Sum, T.C. (2013) Long-Range Balanced Electron- and Hole-Transport Lengths in Organic-Inorganic  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . *Science*, **342**, 344-347. <https://doi.org/10.1126/science.1243167>
- [3] Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y. and Miyasaka, T. (2009) Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 6050-6051. <https://doi.org/10.1021/ja809598r>
- [4] Lee, M.M., Teuscher, J., Miyasaka, T., Murakami, T.N. and Snaith, H.J. (2012) Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. *Science*, **338**, 643-647. <https://doi.org/10.1126/science.1228604>
- [5] Heo, J.H., Im, S.H., Noh, J.H., Mandal, T.N., Lim, C.S., Chang, J.A., Lee, Y.H., Kim, H.J., Sarkar, A. and Gratzel, M. (2013) Efficient Inorganic-Organic Hybrid Heterojunction Solar Cells Containing Perovskite Compound and Polymeric Hole Conductors. *Nature Photonics*, **7**, 486-491. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2013.80>
- [6] Noh, J.H., Im, S.H., Heo, J.H., Mandal, T.N. and Seok, S.I. (2013) Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic-Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells. *Nano Letters*, **13**, 1764-1769. <https://doi.org/10.1021/nl400349b>

- [7] Stoumpos, C.C., Malliakas, C.D. and Kanatzidis, M.G. (2013) Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties. *Inorganic Chemistry*, **52**, 9019-9038. <https://doi.org/10.1021/ic401215x>
- [8] Im, J.H., Lee, C.R., Lee, J.W., Park, S.W. and Park, N.G. (2011) 6.5% Efficient Perovskite Quantum-Dot-Sensitized Solar Cell. *Nanoscale*, **3**, 4088-4093. <https://doi.org/10.1039/c1nr10867k>
- [9] Kim, H.S., Lee, C.R., Im, J.H., Lee, K.B., Moehl, T., Mar-Chioro, A., Moon, S.J., Baker, R.H., Yum, J.H., Moser, J.E., Grätzel, M. and Park, N.G. (2012) Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Aolid-Statesubmicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%. *Scientific Reports*, **2**, 591. <https://doi.org/10.1038/srep00591>
- [10] Burschka, J., Pellet, N., Moon, S.J., Baker, R.H., Gao, P., Nazeeruddin, M.K. and Grätzel, M. (2013) Sequential Deposition as a Route to High-Performance Perovskite-Sensitized Solar Cells. *Nature*, **499**, 316-319. <https://doi.org/10.1038/nature12340>
- [11] Liu, M.Z., Johnston, M.B. and Snaith, H.J. (2013) Efficient Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells by Vapour Deposition. *Nature*, **501**, 395-398. <https://doi.org/10.1038/nature12509>
- [12] Zhou, H.P., Chen, Q., Li, G., Luo, S., Song, T.B., Duan, H.S., Hong, Z.R., You, J.B., Liu, Y.S. and Yang, Y. (2014) Interface Engineering of Highly Efficient Perovskite Solar Cells. *Science*, **345**, 542-546. <https://doi.org/10.1126/science.1254050>
- [13] Yi, C.Y., Li, X., Luo, J.S., Zakeeruddin, S.M. and Gratzel, M. (2016) Perovskite Photovoltaics with Outstanding Performance Produced by Chemical Conversion of Bilayer Mesostuctured Lead Halide/TiO<sub>2</sub> Films. *Advanced Materials*, **28**, 2964-2970. <https://doi.org/10.1002/adma.201506049>
- [14] Shi, J.J., Dong, J., Lv, S.T., Xu, Y.Z., Zhu, L.F., Xiao, J.Y., Xu, X., Wu, H.J., Li, D.M., Luo, Y.H. and Meng, Q.B. (2014) Hole-Conductor-Free Perovskite Organic Lead Iodide Heterojunction Thin-Film Solar Cells: High Efficiency and Junction Property. *Applied Physics Letters*, **104**, Article ID: 063901. <https://doi.org/10.1063/1.4864638>
- [15] Green, M.A., Baillie, A.H. and Snaith, H.J. (2014) Perovskite Solar Cells with a Planar Heterojunction Structure Prepared Using Room-Temperature Solution Processing Techniques. *Nature Photonics*, **8**, 133-138.
- [16] Kresse, G. and Hafner, J. (1993) *Ab Initio* Molecular Dynamics for Liquid Metals. *Physical Review B*, **47**, 558-561. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558>
- [17] Kresse, G. and Hafner, J. (1994) *Ab Initio* Molecular-Dynamics Simulation of the Liquid-Metal-Amorphous-Semiconductor Transition in Germanium. *Physical Review B*, **49**, 14251-14269. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.14251>
- [18] Kresse, G. and Furthmuller, J. (1996) Efficiency of *Ab-Initio* Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set. *Computational Materials Science*, **6**, 15-50. [https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0)
- [19] Kresse, G. and Joubert, D. (1999) From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Physical Review B*, **59**, 1758-1775. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>
- [20] Wang, Y., Gould, T., Dobson, J.F., Zhang, H.M., Yang, H.G., Yao, X.D. and Zhao, H.J. (2014) Density Functional Theory Analysis of Structural and Electronic Properties of Orthorhombic Perovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **16**, 1424-1429. <https://doi.org/10.1039/C3CP54479F>
- [21] Dion, M., Rydberg, H., Schroder, E., Langreth, D.C. and Lundqvist, B.I. (2004) Van der Waals Density Functional for General Geometries. *Physical Review Letters*, **92**, Article ID: 246401. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.92.246401>
- [22] Sun, J., Wang, H.T., He, J.L. and Tian, Y.J. (2005) *Ab Initio* Investigations of Optical Properties of the High-Pressure Phases of ZnO. *Physical Review B*, **71**, Article ID: 125132. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.125132>
- [23] Baikie, T., Fang, Y.N., Kadro, J.M., Schreyer, M., Wei, F.X., Mhaisalkar, S.G., Graetzel, M. and White, T.J. (2013) Synthesis and Crystal Chemistry of the Hybrid Perovskite (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)PbI<sub>3</sub> for Solid-State Sensitised Solar Cell Applications. *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, 5628-5641. <https://doi.org/10.1039/c3ta10518k>
- [24] Mashiyama, H. and Kawamura, Y. (2007) The Anti-Polar Structure of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub>. *Journal of the Korean Physical Society*, **51**, 850-853. <https://doi.org/10.3938/jkps.51.850>
- [25] Feng, J. and Xiao, B. (2014) Crystal Structures, Optical Properties, and Effective Mass Tensors of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub> (X=I and Br) Phases Predicted from HSE06. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **5**, 1278-1282. <https://doi.org/10.1021/jz500480m>
- [26] Tanaka, K., Takahashi, T., Ban, T., Kondo, T., Uchida, K. and Miura N. (2003) Comparative Study on the Excitons in Lead-Halide-Based Perovskite-Type Crystals CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>. *Solid State Communications*, **127**, 619-623. [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(03\)00566-0](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(03)00566-0)
- [27] Mosconi, E., Amat, A., Nazeeruddin, M.K., Gratzel, M. and De Angelis, F. (2013) First-Principles Modeling of Mixed Halide Organometal Perovskites for Photovoltaic Applications. *The Journal of Physical Chemistry C*, **117**, 13902-

13913. <https://doi.org/10.1021/jp4048659>
- [28] Lv, H.Z., Gao, H.W., Yang, Y. and Liu, L.K. (2011) Density Functional Theory (DFT) Investigation on the Structure and Electronic Properties of the Cubic Perovskite  $\text{PbTiO}_3$ . *Applied Catalysis A: General*, **404**, 54-58.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.07.010>
- [29] Karazhanov, S.Z., Ravindran, P., Kjekshus, A., Fjellvåg, H. and Svensson, B.G. (2007) Electronic Structure and Optical Properties of  $\text{ZnX}$  ( $X=\text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ): A Density Functional Study. *Physical Review B*, **75**, Article ID: 155104.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.155104>
- [30] Ishihara, T. (1994) Optical Properties of  $\text{PbI}$ -Based Perovskite Structures. *Journal of Luminescence*, **60-61**, 269-274.  
[https://doi.org/10.1016/0022-2313\(94\)90145-7](https://doi.org/10.1016/0022-2313(94)90145-7)

**期刊投稿者将享受如下服务:**

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [ms@hanspub.org](mailto:ms@hanspub.org)