

Mn、Zn、Sn 掺杂 CsPbI₃ 的稳定性和光电性质研究

张仁杰, 陶红帅, 郝启圣

(内蒙古工业大学 理学院, 呼和浩特 010051)

摘要: 采用基于密度泛函理论的第一性原理, 计算了本征 CsPbI₃ 和 Mn、Zn、Sn 掺杂体系的形成能、电子结构和光学性质. 研究表明: Mn、Zn、Sn 的掺入减小了材料晶格常数, Mn 原子掺入 CsPbI₃ 晶体结构使得体系的磁矩由 0 变为 5.00 μ_B , 丰富了材料磁性. 与 Zn 掺杂体系相比, Mn、Sn 掺杂体系更为稳定. Mn 掺杂体系增大了材料带隙, Zn、Sn 的掺入使材料带隙分别减小了 30.2% 和 16.2%, 有利于电子极化跃迁, 但 Zn 掺入使 CsPbI₃ 材料转变为间接带隙半导体. 在可见光区域中 Mn、Zn、Sn 掺杂体均表现出优异的光学性能, Sn 掺杂体系效果最佳. 这些研究结果为实验方面 CsPbI₃ 材料的掺杂改性提供了数据支持, 有利于 CsPbI₃ 钙钛矿在光电领域的应用.

关键词: CsPbI₃; 第一性原理; 电子结构; 光学性质

中图分类号: O469

文献标志码: A

DOI: 10.19855/j.1000-0364.2025.026008

Study on the stabilities and photoelectric properties of Mn, Zn, Sn doped CsPbI₃

ZHANG Ren-Jie, TAO Hong-Shuai, HAO Qi-Sheng

(College of Science, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

Abstract: The formation energies, electronic structures and optical properties of intrinsic CsPbI₃ and Mn-, Zn-, Sn-doped systems are calculated using the first-principles based on Density Functional Theory. The results show that the incorporation of Mn, Zn or Sn decreases the lattice constant of the material. The incorporation of Mn atoms introduces a magnetic moment of 5.00 μ_B in the crystal structure of CsPbI₃, which enriches the magnetic properties of the material. Compared with the Zn-doped system, the Mn and Sn doped systems are more stable. The Mn-doped system increases the material band gap, and the incorporation of Zn and Sn decreases the material band gap by 30.2% and 16.2%, respectively, which is beneficial to the electronic polarization transition. However, the incorporation of Zn makes the material transform into a indirect band gap semiconductor, which is not conducive to the development of the photoelectric properties of CsPbI₃. In the visible light region, Mn-, Zn- and Sn-doped systems demonstrate all excellent optical properties, and Sn-doped system has the best effect. These findings provide valuable information for the doping modification of CsPbI₃ materials in the experimental aspect, which is beneficial for the application of CsPbI₃ perovskite in the field of optoelectronics.

Key words: CsPbI₃; First-principles; Electronic structure; Optical property

1 引言

钙钛矿材料作为一种半导体材料, 因其具有

卓越的光电性能, 在光伏研究领域引起了广泛关注^[1-3]. 自 2009 年, Kojima 等首次将有机金属卤化物 CH₃NH₃PbX₃ (X = Br, I) 制成钙钛矿太阳电

收稿日期: 2023-07-11

基金项目: 国家自然科学基金(11805105, 12264034); 内蒙古自治区自然科学基金(2022MS06016, 2018LH01010); 内蒙古自治区高校科技科研计划项目(NJZY21325, NJZY21331); 内蒙古工业大学大学生创新创业训练计划项目(2022093018)

作者简介: 张仁杰(1999—), 男, 内蒙古人, 主要从事凝聚态物理和计算物理研究.

通信作者: 陶红帅. E-mail: taohs@imut.edu.cn

池(PSC)器件获得了3.8%的光电转换效率(PCE)^[4]. 随后, 研究人员通过改变电池结构、掺入杂质原子优化性能等方法, 使PSC的PCE提升到了25.7%, 展现出巨大应用潜力^[5-7]. 无机钙钛矿CsPbI₃作为其中的重要成员, 在太阳能电池、发光二极管、激光器、光电探测器等方面得到了广泛的应用. 相较于传统有机钙钛矿, 钙钛矿CsPbI₃拥有更高的稳定性^[8]. 作为一种直接带隙半导体, CsPbI₃的带隙为1.73 eV, 是一种潜在的优质太阳电池材料^[9,10]. 目前, CsPbI₃太阳电池的PCE已提升至21%^[11], 还远低于Shockley-Read-Hall复合模型的理论值. α -CsPbI₃属于立方晶系, 具有高对称性, 表现出优异的光电性能, 但它在室温下容易转换为 δ -CsPbI₃非钙钛矿相, 降低了材料的光电性能^[12,13]. 因此, 研究人员致力于改善 α -CsPbI₃的相稳定性, 以便更好地应用.

2020年, Sa等人基于第一性原理, 研究了有机阳离子甲胺(MA)、氟乙酸(FA)、胍(GA)对2×2×2的 α -CsPbI₃超胞结构稳定性和光电性能的影响, 发现掺杂较大的有机阳离子(MA、FA)可改善 α -CsPbI₃的相稳定性, 但是有机阳离子掺杂容易引起材料结构变形, 导致掺杂体系带隙增大光吸收减弱, 不利于CsPbI₃光电性能的改善^[14]. Berri等采用广义梯度近似(GGA)和GGA+U计算了Co、Mn掺杂CsPbI₃体系的磁性和热电性能, 结果表明合金材料铁磁组态电子结构显示出金属特征, 在高温和低温下都是热电应用的理想材料^[15]. 实验方面, Liu等人将Mn作为掺杂剂加入到CsPbI₃中, 研究发现, 掺入Mn²⁺使材料的光致发光效率(PLQY)从55%提高到了93%, 暴露在空气中60天后仍可保持45%的PLQY, 稳定性和光学性能得到了较大的改善^[16]. Shen等人将离子半径较小的Zn²⁺替换了部分Pb²⁺, 使得合金化的CsPbI₃晶格收缩, 纳米晶尺寸减小, 吸收光谱发生了一定程度的蓝移; 同时, 适当浓度的Zn²⁺掺入增强了纳米晶的稳定性, PLQY高达98.5%, 且明显抑制了CsPbI₃纳米晶的非辐射复合^[17]. Du等人通过热溶剂法使用Sn²⁺替代了部分Pb²⁺, 降低了纳米带毒性, 形成了CsPb_{0.922}Sn_{0.078}I₃材料, 结果表明Sn掺杂的CsPbI₃纳米带可以在空气条件下保持长达15天的稳定性^[18]. Sn合金材料整体性能出色有望应用于各种光电纳米器件. 综上所述, Mn、Zn、Sn杂质的引入增

强了 α -CsPbI₃的相稳定性, 使材料PLQY产生不同程度的提高. Mn元素可以丰富材料磁性, 有利于CsPbI₃的应用. 因此, 对 α -CsPbI₃掺杂体系的稳定性和光电性质进行进一步探讨, 为实验方面提供理论指导, 对寻找稳定的钙钛矿CsPbI₃具有重大意义.

基于此, 本文采用基于密度泛函理论的第一性原理, 计算了Mn、Zn、Sn单掺杂 α -CsPbI₃体系及其本征体系的形成能、电子结构和光学性质, 尝试探究不同杂质原子掺入对CsPbI₃结构稳定性和光电性质的影响.

2 理论模型和计算方法

2.1 理论模型

实验合成的 α -CsPbI₃是典型的钙钛矿结构, 空间群为Pm3m^[12], 晶体结构如图1所示. 由图可知, 晶胞由[PbI₆]⁻八面体构成, Cs离子位于立方体中心位置. 本文计算所用的晶体结构是以 α -CsPbI₃实验结构($a=b=c=6.289$ Å)^[19]为初始结构, 优化后, 再构建2×2×2超胞进行掺杂计算. 超胞中共含有40个原子, 包含8个Cs原子, 8个Pb原子和24个I原子. 杂质原子替代了晶体结构中的Pb原子.

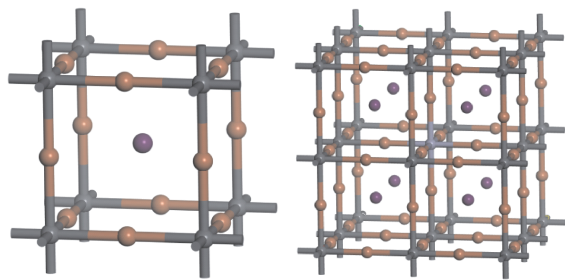


图1 (a) 单胞 α -CsPbI₃体系和(b)超胞掺杂体系的晶体结构

Fig. 1 Crystal structures of (a) monocellular α -CsPbI₃ system and (b) supercell doping system.

2.2 计算方法

本文基于密度泛函理论DFT(Density functional theory)^[20], 应用第一性原理计算软件Materials Studio中CASTEP(Cambridge serial total energy package)模块^[21]对Mn、Zn、Sn掺杂 α -CsPbI₃体系及其本征体系进行结构优化和性质计算. 采用广义梯度近似GGA(General gradient approximation)中PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof)泛函方法来处理电子与电子之间的交换关联能^[22]. 采用

Broyden – Fletcher – Goldfarb – Shanno (BFGS) 算法对晶胞进行结构优化. 采用超软赝势 (USPP) 来描述离子与价电子之间的相互作用势^[23]. 计算中考虑了自旋极化. 对所有计算, 平面波截断能设定为 400 eV. 布里渊区 k 点网络设置为 3 × 3 × 3. 对自洽收敛参数, 自洽能量精度为 1 × 10⁻⁵ eV/atom, 原子间的相互作用力为 0.02 eV/Å, 晶体内应力为 0.05 GPa, 原子的最大位移为 1 × 10⁻³ Å.

3 结果与讨论

3.1 几何优化结果

表 1 列出了 CsPbI₃ 本征和掺杂体系的晶格参数、总磁矩和形成能. 对 CsPbI₃, 计算所得晶格参数为 6.396 Å, 与实验值 6.289 Å^[19] 很接近, 误差小于 1.7%, 表明计算是合理的. 对掺杂体系, Mn、Zn、Sn 的引入使体系晶格常数发生了不同程度的减小, 主要是因为掺杂原子的半径均小于 Pb 原子的. Mn 掺杂体系的总磁矩为 5.00 μ_B, 表明 Mn 掺入增加体系磁性.

形成能可以反映出体系的稳定性. 形成能为负值, 表明体系在热力学上是稳定的, 反之, 不稳定. 形成能越小, 说明掺杂体系越稳定. 掺杂体系形成能的计算公式如下:

$$E_f = E_{\text{Cs}_8\text{XPb}_7\text{I}_{24}} - E_{\text{Cs}_8\text{Pb}_8\text{I}_{24}} - E_x + E_{\text{Pb}}$$

其中, E_f 为体系的形成能, $E_{\text{Cs}_8\text{Pb}_8\text{I}_{24}}$ 为未掺杂体系总能量, $E_{\text{Cs}_8\text{XPb}_7\text{I}_{24}}$ 为掺杂元素, E_x 为对应掺杂原子能量, E_{Pb} 为 Pb 原子能量. 从表 1 可以看出, Mn、Sn、Zn 掺杂体系的生成焓均为正值, 表明它们在热力学上是不稳定的, 且不能在常温常压下合成; 同时, Mn、Sn 掺杂体系的形成能接近于零, 较 Zn 掺杂体系的值小, 说明 Mn、Sn 掺杂体系比 Zn 掺杂更为稳定.

表 1 CsPbI₃ 本征和掺杂体系晶格常数, 总磁矩和形成能
Table 1 Lattice constants, formation energies, total magnetic moments of undoping and doping CsPbI₃ systems

Perovskite materials	Lattice parameter $a = b = c$ (Å)	Exp. (Å)	Magneticmoment (μ _B)	Formation energy (eV)
Cs ₈ Pb ₈ I ₂₄	12.792	6.289	0.00	—
Cs ₈ MnPb ₇ I ₂₄	12.681	—	5.00	0.13
Cs ₈ ZnPb ₇ I ₂₄	12.668	—	0.00	2.94
Cs ₈ SnPb ₇ I ₂₄	12.752	—	0.00	0.05

3.2 电子结构

3.2.1 能带结构

图 2 给出了 CsPbI₃ 本征和 Mn、Zn、Sn 掺杂

体系的能带结构. 从图 2(a) 中可以看出, CsPbI₃ 的带隙值为 1.469 eV, 较实验值 1.73 eV^[9] 偏小. 这是由于计算时采用的是 GGA – PBE 方法, 忽略了激发态电子的影响, 低估了原子间的强关联作用, 低估了带隙值. 计算所得的带隙值与先前计算值 1.48 eV 相近^[6], 误差仅为 0.7%, 说明计算是合理的. 体系价带底与导带顶均位于高对称点 G 处, 意味着 CsPbI₃ 是直接带隙半导体, 价带电子跃迁至导带不用声子的参与即可发生. 图 2(b)(c)(d) 分别为 Mn、Zn、Sn 掺杂 CsPbI₃ 体系的能带结构图, 计算所得的带隙值分别为 1.577 eV、1.026 eV、1.231 eV. 与 CsPbI₃ 本征体系相比, Mn 掺入体系后增大了能带宽度, 能带结构中价带和导带分布明显变多变密, 且在费米能级处产生了杂质能级. 对 Zn 掺杂体系, 带隙大幅减小, 导带底转变到高对称点 Q 处, 使其变为间接带隙半导体, 不利于电子跃迁. 对 Sn 掺杂体系, 形成了杂质浅能级, 带隙减小了 16.2%, 有利于改善 CsPbI₃ 的光学性能. 计算所得各体系带隙的大小顺序依次为: Cs₈MnPb₇I₂₄ > Cs₈Pb₈I₂₄ > Cs₈SnPb₇I₂₄ > Cs₈ZnPb₇I₂₄.

3.2.2 态密度

本征 CsPbI₃ 和 Mn、Zn、Sn 掺杂体系的总态密度和分波态密度如图 3 所示. 从图 3(a) 中可以看出, 本征 CsPbI₃ 的价带主要由 Cs – p 和 I – p 轨道组成, Pb 原子的贡献较小. 导带部分主要由 Cs 和 Pb 原子的轨道占据居多, 少部分来源于 I – s 轨道. 由于 Mn 原子具有磁性, 计算中考虑了自旋极化, Mn 掺杂体系态密度如图 3(b) 所示, Mn – p 轨道在 7.5 eV 左右有部分贡献, 体系位于 – 2.9 eV 总态密度中自旋向上的峰值增大, 在 1.8 eV 时出现自旋向下的新峰从图 3(c) 可以清晰地看出, 费米能级附近, Zn 原子的贡献主要来自于 Zn – d 轨道, 少量 Zn – s 轨道故体系禁带宽度大幅降低. 过渡金属掺杂体系在费米能级上态密度不为 0. 图 3(d) 是 Sn 掺杂体系的态密度, 可看出 Sn 的 s、d 两个轨道对价带和导带均有贡献, Sn – p 轨道更接近费米能级, 使禁带宽度变窄. Sn 原子各轨道整体数值较低, 对总态密度影响较小.

3.3 光学性质

3.3.1 复介电函数

半导体的宏观光学性质可由复介电函数 $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ 来描述. 其中 ω 为光的

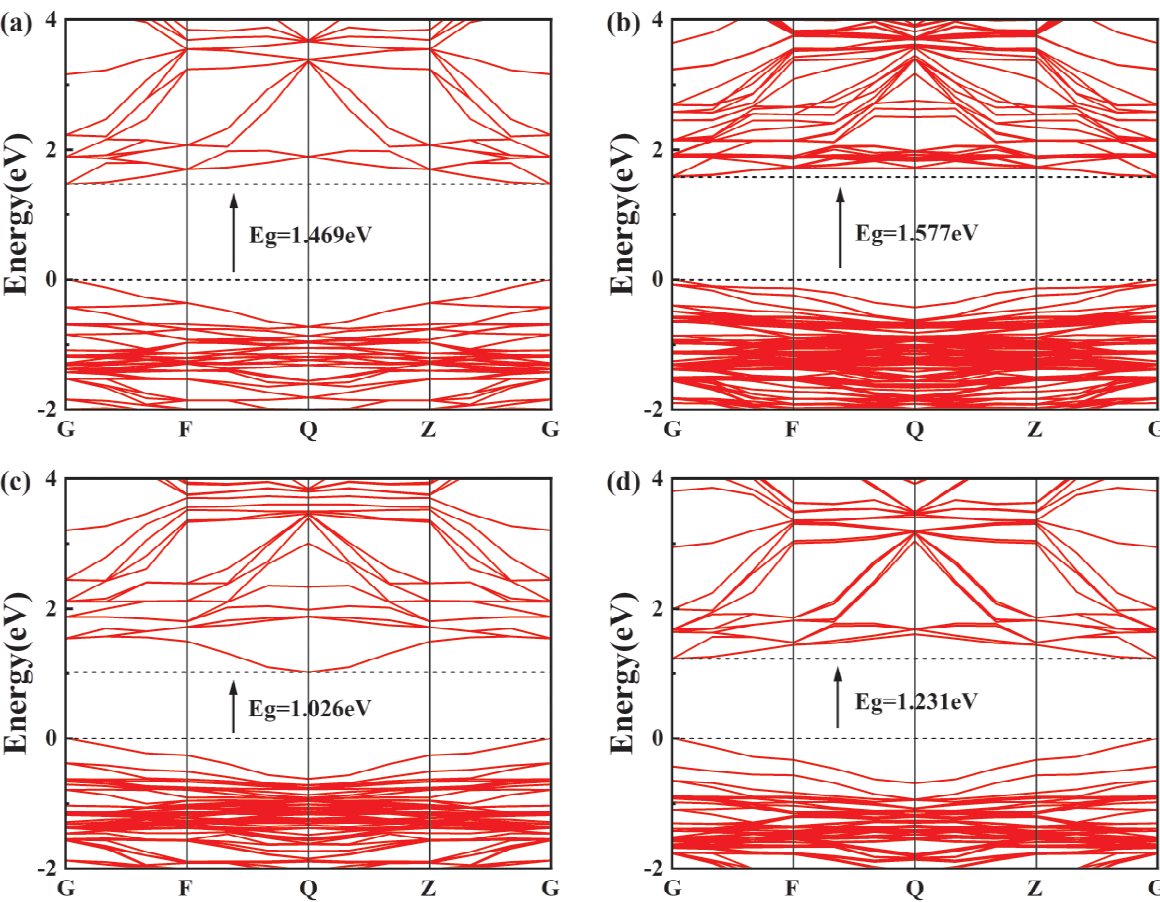


图2 CsPbI₃本征和掺杂体系的能带结构: (a) Cs₈Pb₈I₂₄, (b) Cs₈MnPb₇I₂₄, (c) Cs₈ZnPb₇I₂₄, 和(d) Cs₈SnPb₇I₂₄.
Fig. 2 Bandstructures of the intrinsic CsPbI₃ and the doped systems: (a) Cs₈Pb₈I₂₄, (b) Cs₈MnPb₇I₂₄, (c) Cs₈ZnPb₇I₂₄, and (d) Cs₈SnPb₇I₂₄.

频率, $\varepsilon_1(\omega)$ 为介电函数的实部, $\varepsilon_2(\omega)$ 为介电函数的虚部. 复介电函数能反应电子跃迁的微观变化, 实部表示半导体在外电场作用下的极化程度, 实部表征对电荷的束缚能力和电极化能力, 虚部表示形成电偶极子所需要消耗的能量, 与价带跃迁有关, 能够反映出材料电子受激跃迁的程度.

图4(a)是掺杂前后 CsPbI₃ 体系的复介电函数实部曲线. 从图中可以看出, 在入射光能量为零时, Mn 掺杂体系的静介电常数为 6.45 比本征 CsPbI₃ 的 6.60 略小一点, Zn 掺杂体系静介电常数为 6.62 略微增大, 而 Sn 掺杂体系静态常数增大到 7.13, 说明 Sn 的掺入增强了材料的耐高压特性. 曲线共有三个峰值, 在光子能量为 0 eV—1.6 eV 范围内, Sn 掺杂体系曲线明显高于其余体系且峰值蓝移, 表明其对电荷的束缚能力是最强的. 本征 CsPbI₃ 在光子能量 3.3 eV 之前与 Mn、Zn 掺杂体系曲线重合, 在光子能量 3.3 eV 之后与 Sn 掺杂体系曲线重合. 光子能量在 3.3 eV—6.8 eV 范围内, Mn、Zn 掺杂体系曲线高于 Sn 掺

杂和本征体系. 这是由于 Mn、Zn 掺杂引入杂质能级, 能带结构中的价带和导带变得更密集, 电子从价带顶跃迁到导带底更容易被极化. 在光子能量大于 6.8 eV 后, 四种体系的曲线基本重合.

图4(b)是掺杂前后 CsPbI₃ 体系的复介电函数虚部曲线图, 虚部的峰值可以反映出电子的跃迁. 从图中可以看出, 曲线整体出现三个峰值. 在到达第一个峰值之前, Sn 掺杂体系曲线明显高与其他体系. 这是因为 Sn 的掺入使材料的禁带宽度减小了 0.24 eV, 电子更易受极化发生跃迁. 在光子能量为 2.68 eV 时, 本征 CsPbI₃ 取得最大值 7.20, Mn、Sn 掺杂体系峰值略微减小, 发生蓝移现象. Zn 掺杂体系峰值大幅降低至 6.71, 原因在于, Zn 的掺入虽然减小了禁带宽度, 但材料转变为间接带隙半导体, 不利于电子的跃迁, 故峰值低于其他体系. 在第二和第三峰之间, Mn、Zn 掺杂体系曲线值高于本征和 Sn 掺杂体系, 这是因为 Mn、Zn 掺入在费米能级附近引入杂质能级造成的.

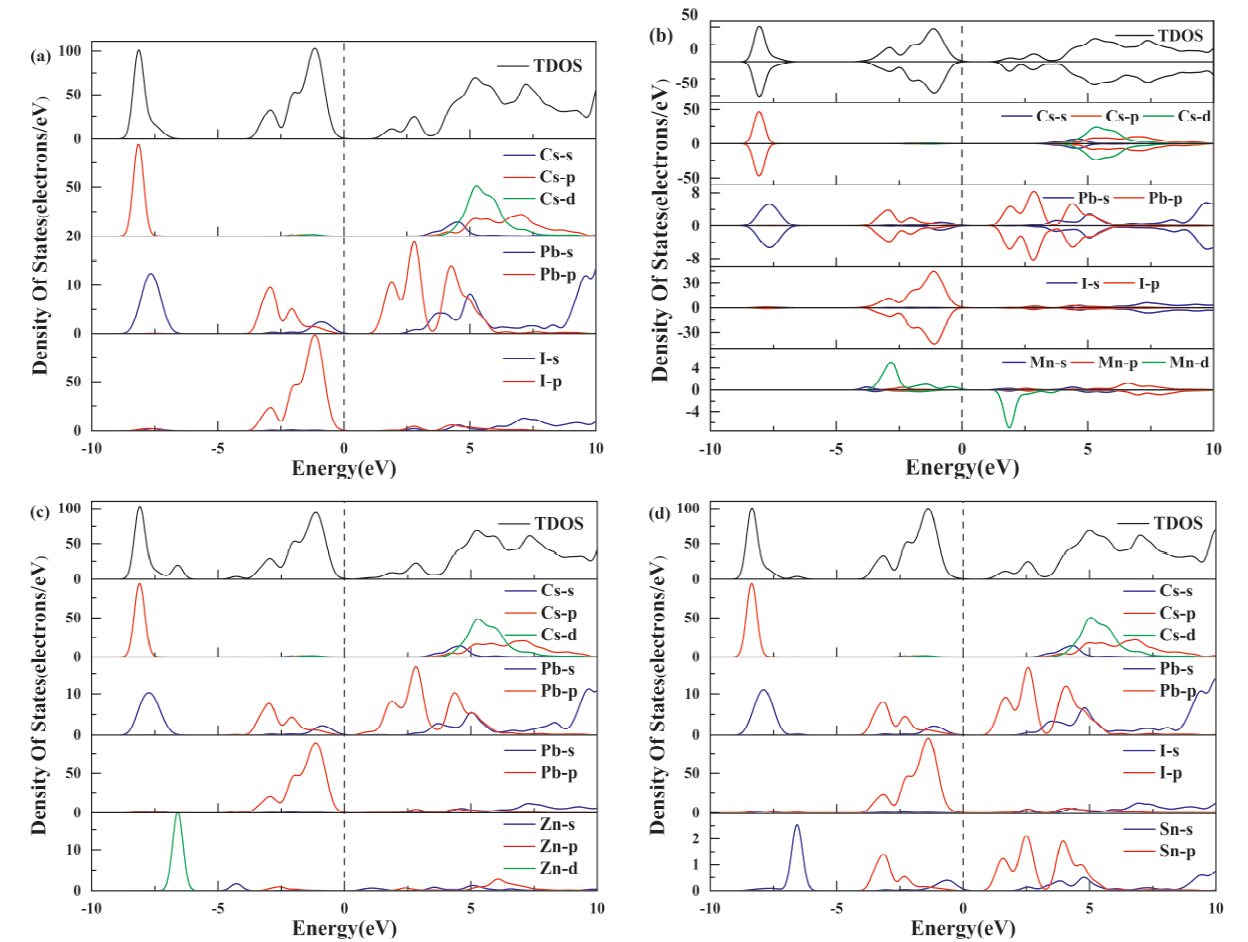


图 3 CsPbI₃本征和掺杂体系的态密度: (a) Cs₈Pb₈I₂₄, (b) Cs₈MnPb₇I₂₄, (c) Cs₈ZnPb₇I₂₄, 和(d) Cs₈SnPb₇I₂₄.
Fig. 3 The density of states of the intrinsic CsPbI₃ and the doped systems: (a) Cs₈Pb₈I₂₄, (b) Cs₈MnPb₇I₂₄, (c) Cs₈ZnPb₇I₂₄, and (d) Cs₈SnPb₇I₂₄.

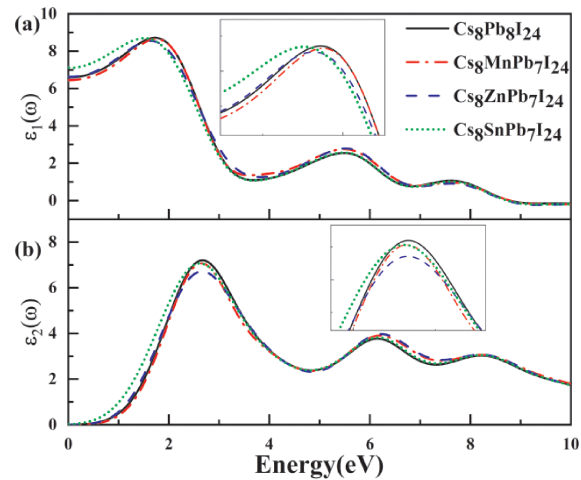


图 4 CsPbI₃本征和掺杂体系的复介电函数(a)实部 ϵ_1 , (b)虚部 ϵ_2
Fig. 4 The complex dielectric function of the intrinsic CsPbI₃ and the doped systems: (a) real part ϵ_1 , (b) imaginary part ϵ_2 .

3.3.2 吸收光谱

本征 CsPbI₃ 以及 Mn、Zn、Sn 掺杂体系的吸

收光谱如图 5 所示. CsPbI₃ 钙钛矿主要吸收可见光和近红外光波段^[24]. 从图中可以看出, Mn、Zn 的掺入降低了体系 255 nm、372 nm 处的光吸收系数, 且 Mn 的掺入使体系的光吸收峰发生红移, Zn 的掺入使峰值蓝移, 不利于光吸收. Sn 的掺入增大了体系对大于 500 nm 波段的光吸收系数, 这意味着 Sn 可以增强材料对可见光和近红外光波段的光吸收能力, 有利于光电器件的应用.

3.3.3 反射率

本征 CsPbI₃ 以及 Mn、Zn、Sn 掺杂体系的反射率如图 6 所示. 从图中可以看出, 曲线整体出现四个峰. 本征 CsPbI₃ 的静态反射率为 0.193, Mn、Zn 掺杂体系对静态折射率基本没有影响, Sn 的掺入使其增大为 0.207, 这意味着 Sn 的掺入使 CsPbI₃ 体系在光子能量为 0 eV 时的透射减弱. 在光子能量为 2.7 eV 时, 曲线出现第一个峰, 本征 CsPbI₃ 达到最大值 0.301, Zn 掺杂体系使峰值明显减小为 0.288. 在光子能量大于 5 eV—15 eV

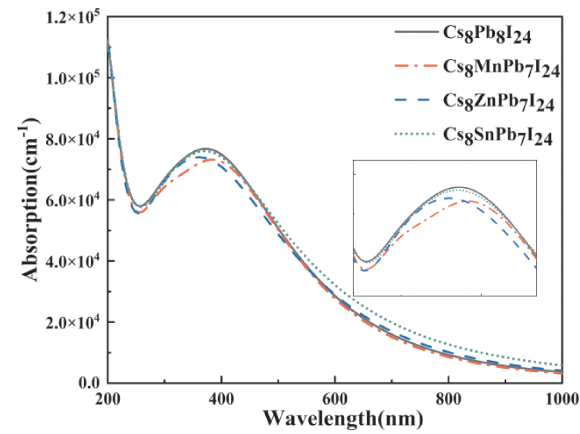


图5 CsPbI₃本征和掺杂体系的吸收光谱

Fig. 5 The absorption spectra of the intrinsic CsPbI₃ and the doped systems.

的曲线中，掺杂体系的折射率均大于 CsPbI₃ 本征体系，且 $Cs_8ZnPb_7I_{24} < Cs_8MnPb_7I_{24} < Cs_8SnPb_7I_{24}$ 。在 15 eV 之后的曲线中，掺杂体系折射率的变化趋势与本征 CsPbI₃ 基本一致。

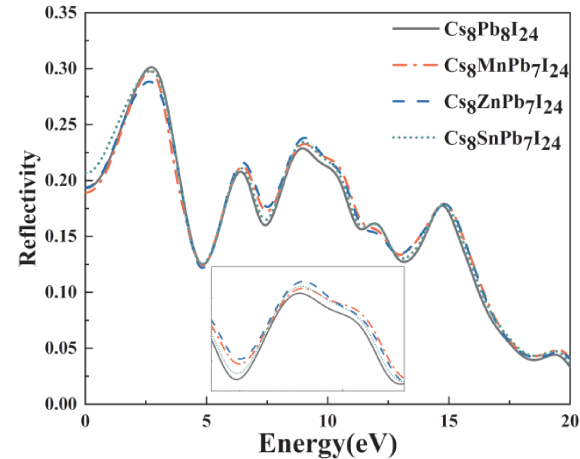


图6 CsPbI₃本征和掺杂体系的反射率

Fig. 6 The reflectivities of the intrinsic CsPbI₃ and the doped systems.

3.3.4 光电导率

光电导率描述了光照对半导体电导率的变化，是研究光电子材料的重要参数。图7是掺杂前后CsPbI₃体系光电导率实部图像。计算结果表明，在低能区第一个峰2.8 eV时，CsPbI₃本征体系大于三种掺杂体系，取得峰值2.40 fs⁻¹。之后的低能区中，掺杂体系领先于本征体系，且在Zn掺杂体系6.4 eV的第二个峰值3.01 fs⁻¹非常接近四种体系光电导率最大值3.06 fs⁻¹。在 高能区域，CsPbI₃本征体系拥有更高的光电导率，对远红外区域光吸收能力更强。三种掺杂体系对远红外区域光峰均向高能区进行了不同程度的红移。故在

可见光区域中 Mn、Zn、Sn 掺杂体系均比本征 CsPbI₃的要好；在红外区域中，CsPbI₃本征体系是最好的。

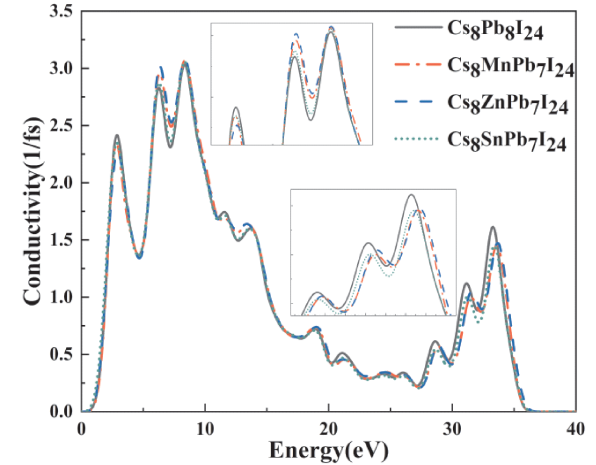


图7 CsPbI₃本征和掺杂体系的光电导率

Fig. 7 The conductivity real parts of the intrinsic CsPbI₃ and the doped systems.

4 结 论

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理，计算了本征 CsPbI₃ 和 Mn、Zn、Sn 掺杂体系的形成能、电子结构和光学性质。研究结果表明：Mn、Zn、Sn 的掺入使 CsPbI₃ 晶体常数产生不同程度的减小，且 Mn、Sn 掺杂体系的生成焓比 Zn 掺杂体系低，表明它们较为稳定。Mn 的掺入增宽了体系能带，在费米能级处产生了杂质能级，是由于 Mn - d 轨道对价带和导带都有贡献。Zn 的掺入使体系转变为间接带隙半导体，带隙大幅降低，不利于改善 CsPbI₃ 的光电性能。Sn 的掺入使体系带隙缩小了 16.2%，有利于电子极化跃迁。同时，Sn 掺入增强了体系对可见光和近红外光波段的光吸收能力，有利于改善光电性能；在可见光区域中 Mn、Zn、Sn 掺杂体均表现出优异的光学性能，有助于 CsPbI₃ 钙钛矿在光电领域的应用。希望本研究可为 CsPbI₃ 实验方面的掺杂改性提供理论指导，为 CsPbI₃ 光电性能的发展提供帮助。

参考文献：

[1] Wang D, Li G. Advances in photoelectric detection units for imaging based on perovskite materials[J]. *Laser Photon. Rev.*, 2022, 16: 2100713.

[2] Li L, Ye S, Qu J, et al. Recent advances in perovskite photodetectors for image sensing [J]. *Small*, 2021, 17: 2005606.

- [3] Yu J, Liu G, Chen C, *et al.* Perovskite CsPbBr₃ crystals: growth and applications[J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8: 6326.
- [4] 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: 6050.
- [5] Hao L, Zhou M, Song Y, *et al.* Tin – based perovskite solar cells: further improve the performance of the electron transport layer – free structure by device simulation[J]. *Solar Energy*, 2021, 230: 345.
- [6] Yu P, Cao S, Zeng R S, *et al.* Advances in improved photoluminescence properties of all inorganic perovskite nanocrystals via metal – ion doping[J]. *Acta Phys. Sin.*, 2020, 69: 187801.
- [7] Sharma R, Sharma A, Agarwal S, *et al.* Stability and efficiency issues, solutions and advancements in perovskite solar cells: a review[J]. *Solar Energy*, 2022, 244: 516.
- [8] Yao Z, Zhao W, Liu S F. Stability of the CsPbI₃ perovskite: from fundamentals to improvements[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2021, 9: 11124.
- [9] Bhattarai S, Hossain I, Maiti M, *et al.* Performance analysis and optimization of all – inorganic CsPbI₃ – based perovskite solar cell[J]. *Indian J. Phys.*, 2023: 1.
- [10] Lim S, Han S, Kim D, *et al.* Key factors affecting the stability of CsPbI₃ perovskite quantum dot solar cells: a comprehensive review[J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35: 2203430.
- [11] Zou H, Duan Y, Yang S, *et al.* 20.67% – efficiency inorganic CsPbI₃ solar cells enabled by zwitterion ion interface treatment[J]. *Small*, 2023, 19: 2206205.
- [12] Mantri S, Prosandeev S, Bellaiche L. Finite – temperature properties of CsPbI₃ thin films[J]. *Phys. Rev. Mater.*, 2023, 7: 025402.
- [13] Wang N, Wu Y. Intrinsic defects on α , γ and δ – CsPbI₃(001) surfaces and indications to the α/γ to δ phase transition[J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2023, 25: 16077.
- [14] Sa R, Ma Z, Wang J, *et al.* The effect of organic cation doping on the stability and optoelectronic properties of α – CsPbI₃[J]. *J. Solid State Chem.*, 2020, 290: 121577.
- [15] Berri S, Bouarissa N. The magnetic and thermoelectric properties of Co – and Mn – doped CsPbI₃[J]. *Emergent Mater.*, 2022, 5: 1859.
- [16] Liu M, Jiang N, Wang Z, *et al.* Mn²⁺ – doped CsPbI₃ nanocrystals for perovskite light – emitting diodes with high luminance and improved device stability[J]. *Adv. Photon. Res.*, 2021, 2: 2100137.
- [17] Shen X, Zhang Y, Kershaw S V, *et al.* Zn – alloyed CsPbI₃ nanocrystals for highly efficient perovskite light – emitting devices[J]. *Nano Lett.*, 2019, 19: 1552.
- [18] Du Z, Fu D, Yang T, *et al.* Photodetectors with ultra – high detectivity based on stabilized all – inorganic perovskite CsPb_{0.922}Sn_{0.078}I₃ nanobelts[J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6: 6287.
- [19] Trots D M, Myagkota S V. High – temperature structural evolution of caesium and rubidium triiodoplumbates[J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2008, 69: 2520.
- [20] Burke K, Wagner L O. DFT in a nutshell[J]. *Int. J. Quant. Chem.*, 2013, 113: 96.
- [21] Clark S J, Segall M D, Pickard C J, *et al.* First principles methods using CASTEP[J]. *Z. Kristal. : Crystal. Mater.*, 2005, 220: 567.
- [22] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77: 3865.
- [23] Vanderbilt D. Soft self – consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism[J]. *Phys. Rev. B*, 1990, 41: 7892.
- [24] Qiao S, Liu Y, Liu J, *et al.* High – responsivity, fast, and self – powered narrowband perovskite heterojunction photodetectors with a tunable response range in the visible and near – infrared region[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13: 34625.