

高压下有机-无机杂化钙钛矿  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  的结构及光学性质研究

郭宏伟 刘然 王玲瑞 崔金星 宋波 王凯 刘冰冰 邹勃

High-pressure structural and optical properties of organic-inorganic hybrid perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

Guo Hong-Wei Liu Ran Wang Ling-Rui Cui Jin-Xing Song Bo Wang Kai Liu Bing-Bing Zou Bo

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 030701 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.030701

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.030701>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I3>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

合成腔体尺寸对 Ib 型六面体金刚石单晶生长的影响

[Effects of cavity size on the growth of hexahedral type-Ib gem-diamond single crystals](#)

物理学报.2016, 65(7): 070705 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.070705>

$\text{B}_2\text{O}_3$  添加宝石级金刚石单晶的生长特性

[Syntheses of  \$\text{B}\_2\text{O}\_3\$ -doped gem-diamond single crystals](#)

物理学报.2016, 65(5): 050701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.050701>

电驱动金刚石对顶砧低温连续加压装置

[In situ tuning hydrostatic pressure at low temperature using electrically driven diamond anvil cell](#)

物理学报.2016, 65(3): 037701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.037701>

新型 Fibonacci 准周期结构一维等离子体光子晶体的全方位带隙特性研究

[Omnidirectional photonic bandgap of the one-dimensional plasma photonic crystal based on a novel Fibonacci quasiperiodic structure](#)

物理学报.2016, 65(24): 244204 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.244204>

空芯光子带隙光纤色散特性的实验研究

[Experimental research on the dispersion property of hollow core photonic bandgap fiber](#)

物理学报.2016, 65(19): 194212 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.194212>

局域共振型加筋板的弯曲波带隙与减振特性

[Flexural wave band gaps and vibration reduction properties of a locally resonant stiffened plate](#)

物理学报.2016, 65(17): 176202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.176202>

专题: 高压下物质的新结构与新性质研究进展

# 高压下有机-无机杂化钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的结构及光学性质研究\*

郭宏伟<sup>1)</sup> 刘然<sup>1)</sup> 王玲瑞<sup>1)</sup> 崔金星<sup>1)</sup> 宋波<sup>2)</sup> 王凯<sup>1)†</sup>  
刘冰冰<sup>1)</sup> 邹勃<sup>1)</sup>

1) (吉林大学超硬材料国家重点实验室, 长春 130012)

2) (苏州大学材料与化学化工学部, 苏州 215123)

(2016年10月9日收到; 2016年11月9日收到修改稿)

近年来, 随着有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池的飞速发展, 对此类材料基本物性的探索引起了科学家们的广泛关注. 本文利用金刚石对顶砧装置对甲胺基碘化铅 ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) 进行高压实验, 研究了室温下压力诱导  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  的结构变化以及压力对其光学性质的调控, 实验最高压力为 7 GPa. 原位高压同步辐射 X 射线衍射实验结果显示,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  样品在 0.3 GPa 由四方相转变为正交相, 在 4 GPa 左右开始非晶化. 结合原位高压吸收和荧光光谱, 分析了压力对  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  带隙大小的调控作用. 进一步利用原位高压拉曼光谱和红外光谱实验研究了  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  晶体中有机电离子 ( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ) 在高压下的行为. 完全卸压后, 样品恢复到加压前的初始状态. 研究结果可为深入了解有机-无机杂化钙钛矿的光学性质和结构稳定性提供一些信息.

**关键词:** 金刚石对顶砧, 压致相变与非晶化, 带隙, 氢键

**PACS:** 07.35.+k, 88.40.H-

**DOI:** 10.7498/aps.66.030701

## 1 引言

近年来, 随着人们对化石燃料能源的过度使用, 已经造成了较为严重的能源枯竭、环境污染、气候变暖等一系列问题. 太阳能作为一种可持续利用的清洁能源, 可以有效地解决人们对新能源的迫切需求. 随着科技水平的提高, 研究人员已经不断尝试开发具有高效转化率的太阳能电池材料和制备各类新型电池器件<sup>[1-3]</sup>. 近几年, 一种新型的太阳能电池材料——有机-无机杂化钙钛矿 ( $\text{AMX}_3$ ), 得到了科学家们的广泛关注. 利用这种材料制备的新型太阳能电池具有优异的光电性能. 2009年, 此类有机-无机杂化钙钛矿材料作为吸光材料首次被用于太阳能电池中, 但光电转化效率

仅为 3.8%<sup>[4]</sup>. 2012年, Kim 等<sup>[5]</sup> 制备了基于甲胺基碘化铅 ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) 吸光层的固态异质结太阳能电池, 这一方法的突破性进展, 使太阳能电池的光电转化效率提高至 9.7%. 自 2012 年之后, 随着各国科学家在该领域不断的深入研究, 基于有机-无机杂化钙钛矿材料的太阳能电池能量转化效率已提高到 20% 以上<sup>[6-9]</sup>. 并且, 利用此类材料制备的太阳能电池成本较低, 为大量投入工业制造提供了较大的可行性.

有机-无机杂化钙钛矿材料出色的光电性质与其晶体结构有着密切关系, 晶体结构的微小变化都会导致光电性质发生较大的改变. 如 Pathak 等<sup>[10]</sup> 通过对  $\text{CH}_3(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{NH}_3\text{PbX}_3$  的有机阳离子进行掺杂后, 对带隙起到调控的作用. 而 Hao 等<sup>[11]</sup> 则是通过对  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_x\text{Br}_{3-x}$  的无机组分

\* 国家自然科学基金 (批准号: 91227202, 21673100, 11204101) 和长白山学者计划 (批准号: 2013007) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [kaiwang@jlu.edu.cn](mailto:kaiwang@jlu.edu.cn)

进行卤族元素的掺杂来讨论光电转化效率的变化. Ogomi等<sup>[12]</sup>通过改变Pb和Sn元素的比例,对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{I}_3$ 的光电转化效率进行研究.此外,这类材料的结构和性质还容易受到外界环境因素(例如温度、湿度和压力)的影响. Dai等<sup>[13]</sup>通过改变温度探究 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 和 $\text{CH}_2(\text{NH}_2)_2\text{PbBr}_3$ 结构的变化. Wozny等<sup>[14]</sup>探究了湿度对 $\text{CH}_2(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ 薄膜的结构性能的影响.压力作为独立于化学组分、温度、湿度的物理学参量,可以引起分子间相互作用和化学键性能的改变,进而改变物质的结构<sup>[15,16]</sup>.文献<sup>[17,18]</sup>通过改变压力证明 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 结构从 $Pm\bar{3}m$ 转变为 $Im\bar{3}$ ,在压力为2 GPa左右时出现压致非晶化. Wang等<sup>[19]</sup>利用金刚石对顶砧(DAC)装置对三维的钙钛矿材料 $\text{CH}_2(\text{NH}_2)_2\text{PbBr}_3$ 进行了较为系统的高压实验,探究了样品结构与光学性能的关系.

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 是这类钙钛矿材料中的明星材料,其具有着特殊的带隙特征<sup>[20]</sup>,在紫外可见近红外区域都具有强烈的吸收<sup>[21-23]</sup>.同时,该材料具有较高的消光系数<sup>[24]</sup>,材料本身就具备优良的光学特性. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 晶体结构属于钙钛矿型( $AMX_3$ ).其中甲胺基( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ )位于A位置,Pb原子占据M位置. $[\text{PbI}_6]^{4-}$ 是八面体共角连接组成的一个三维网络结构框架, $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ 离子填充在这个框架的空隙中,结构如图1所示.据文献<sup>[25-27]</sup>报道, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的带隙能量主要受八面体 $[\text{PbI}_6]^{4-}$ 的调控,并且其光电性能与样品的结构密切相关.到目前为止,尽管已有文献报道 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 晶体会在高压下发生结构相变<sup>[28-32]</sup>,但其相变机理及高压下晶体结构光学性质的变化关系尚需要进一步系统的研究.此外,已有文献对于有机阳离子( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ )在高压下的行为研究也较少.

本文利用DAC装置系统地研究了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的晶体结构和光学性质随压力的变化.利用同步辐射X射线衍射(XRD)技术,结合Rietveld精修方法确定了高压新相的晶体结构和相变机理.通过对原位高压吸收和荧光光谱的分析,详细地探究压力对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 光学性质的改变.通过原位高压拉曼(Raman)光谱和原位高压红外(IR)吸收光谱测试,研究压力对有机阳离子( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ )的影响及其与无机框架的相互作用

关系.本文旨在进一步研究 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的稳定性,以更好地了解高效钙钛矿太阳能电池材料的性质.

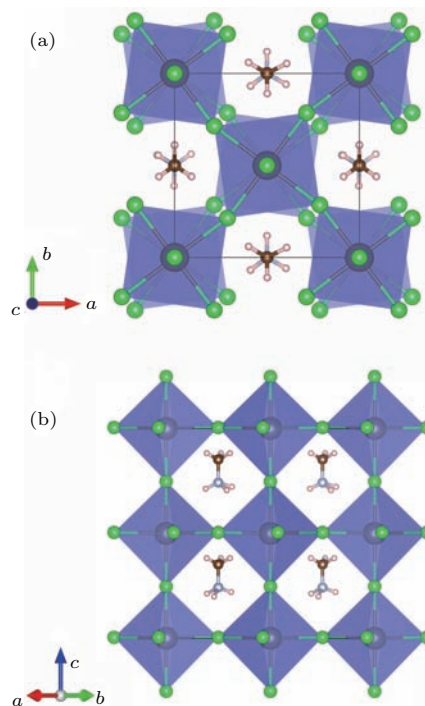


图1 四方相 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的晶体结构

Fig. 1. The crystal structure of the tetragonal  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  viewed along different directions.

## 2 实验方法

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 样品(纯度 > 99%)购买于西安宝莱特光电科技有限公司,XRD测试结果表明样品在常压下为四方相.我们利用对称DAC装置进行高压实验,金刚石砧面直径大小为0.4 mm.经预压后,在厚0.04 mm的SUS301不锈钢垫片中心钻出一个直径为0.15 mm的圆孔作为样品腔.将样品、传压介质和红宝石球放置于样品腔中.压力的标定是利用标准的红宝石荧光标压技术.为了得到最好的高压光谱数据,我们利用三种不同的传压介质(氩、硅油、溴化钾)分别进行高压拉曼光谱、同步辐射XRD、荧光光谱、吸收光谱和IR光谱实验.所有实验均在常温下进行.

原位高压同步辐射XRD实验是在北京同步辐射装置4W2线站进行的.利用FIT2D软件对二维衍射图像进行转换,得到一维的XRD图谱<sup>[33]</sup>.高压XRD数据的指标化在Materials Studio软件程序中的Reflex板块中进行.利用光纤光谱仪

(QE65000, 海洋光学测量原位高压荧光和吸收光谱), 采用波长为 532 nm 的固体单纵模激光器作为荧光激发光源. 高压吸收光谱实验采用自行搭建的微区实验光路, 样品信号采集区域约 30  $\mu\text{m}$ . 通过安装在显微镜上 (Eclipse Ti-U, Nikon) 的单反相机 (Canon EOS 5D Mark II) 拍摄获得高压下样品的光学照片. 在安装有红外显微镜的布鲁克 VERTEX 80v 红外光谱仪上测试高压红外吸收光谱. 在配备液氮冷却探测器的光谱仪 (iHR 550, Symphony II, Horiba JobinYvon) 上进行高压拉曼光谱的测量, 实验激发波长为 785 nm, 到达样品上的激光功率为 10 mW.

### 3 实验结果与讨论

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  在加压和卸压过程的高压同步辐射 XRD 谱如图 2 所示. 实验最高压力为 7 GPa. 常压下的 XRD 谱表明初始的晶体结构是四方相, 空间群为  $I4cm$ . 可以明显地看出, 随着压力的升高, 衍射峰逐渐向高角度方向移动, 这是因为压力使原子间距减小. 然而, 在 0.3 GPa 时, 突然出现了一些新衍射峰 (图 2 中箭头所示), 而一些初始的衍射峰逐渐消失 (如  $9.5^\circ$  的 (211) 晶面衍射峰). 需要注意的是, 随着压力增大, 这些新的布拉格衍射峰强度逐渐增加, 在 1 GPa 时完全形成了一套新的衍射谱. 通过对高压 XRD 谱图的分析, 可以证明  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  在 0.3 GPa 时经历了一次结构相变, 到 1 GPa 时新相完全形成. 随着压力的逐渐增大, 压力除了引起衍射峰发生移动外, 所有衍射峰的峰型也逐渐变宽. 相变后, 高压相的衍射峰没有明显的变化, 这种现象一直持续到 4 GPa. 当压力超过 4 GPa 时, 在  $12^\circ$  左右出现了一个宽化的背底. 同时, 所有原始峰强度降低得非常快, 并且随着压力的增加其中大部分衍射峰逐渐消失, 表明样品经历一个压致非晶化过程<sup>[28-32]</sup>. 在达到本实验的最高压力 7 GPa 时, 仍然存在一些相对强度较高的衍射峰, 这和其他有机-无机杂化钙钛矿材料的非晶化过程类似<sup>[17]</sup>. 卸压过程中, 当压力降至 0.5 GPa 时, 非晶态的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  恢复到了晶态的高压相. 完全卸压后, 样品恢复到了初始的四方相. 从高压同步辐射 XRD 谱可以明显地看出, 在 0.3 GPa 时发生一次相变, 在 4 GPa 时样品经历的是压致非

晶化过程, 并且这两个压致结构变化过程都是可逆的.

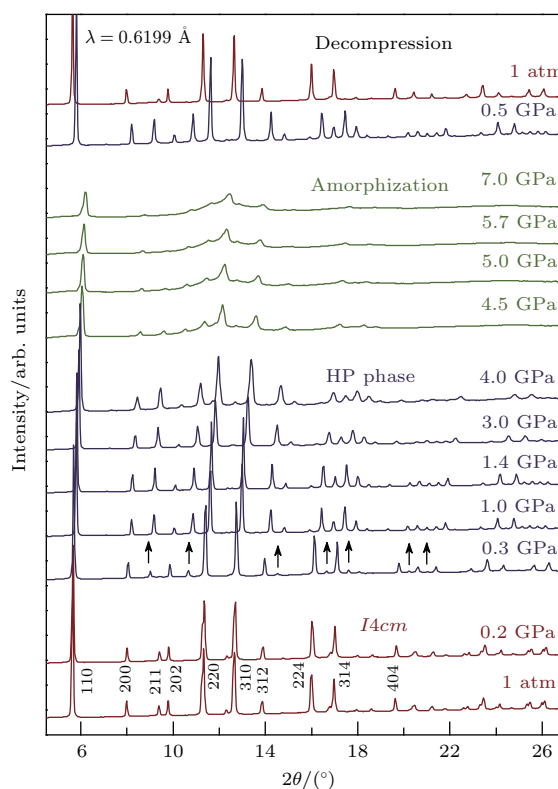


图 2  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  原位高压同步辐射 XRD 谱 (1 atm =  $1.01325 \times 10^5$  Pa)

Fig. 2. Typical XRD patterns at various pressures for  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (1 atm =  $1.01325 \times 10^5$  Pa).

为了更好地了解压力诱导相变的过程, 我们对高压相的晶体结构进行了解析. 我们知道, 压力、温度等外界因素都会对晶体的结构产生影响. 除了在常温常压下已知的四方相之外,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  同时也存在高温立方相 (四方相,  $P4mm$ ) 和一个低温正交相 ( $Pnma$ ). 然而, 高压相的 XRD 谱证明, 其晶体结构明显与这几个相不同. 因此, 我们对 1 GPa 时的 XRD 谱进行了解析并进行 Rietveld 精修. 如图 3 (b) 所示, 精修结果显示相变后晶体结构为正交相, 晶格常数  $a = 12.253 \text{ \AA}$ ,  $b = 12.256 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.269 \text{ \AA}$ , 空间群为  $Imm2$ . 模拟的 XRD 谱和实验得到的 XRD 谱符合得较好, 衍射峰的数量和位置基本一致, 最终修正因子  $R_{wp} = 4.28\%$ ,  $R_p = 3.14\%$ . 图 3 (a) 是精修后得到的正交晶体结构, 对比常压相的四方结构, 正交结构的晶胞大约是初始结构的两倍 ( $a \approx \sqrt{2}a_0$ ,  $b \approx \sqrt{2}b_0$ ,  $c \approx c_0$ ),  $[\text{PbI}_6]^{4-}$  八面体结构发生了变形. 从图 1 (b) 可以看到, 晶体结构为四方相时, 共角连接的  $[\text{PbI}_6]^{4-}$  八面体沿着  $c$  轴排列成线性链, 而正交相时的八

面体在压力作用下逐渐倾斜并偏离之前的线性排列. 从图 3(a-iii) 可见, 相变后的  $[\text{PbI}_6]^{4-}$  八面体结构沿着  $b$  轴出现扭曲. 通过结构分析可以得出结论, 高压下相变发生的物理机理是由于压力导致

$[\text{PbI}_6]^{4-}$  八面体的倾斜和扭曲. 有趣的是, 对比高压正交相与低温正交相的八面体网络结构, 两者沿着  $b$  轴具有相似的拓扑特征(图 3(a-ii)), 而沿着其他两个轴却有着不同的排列.

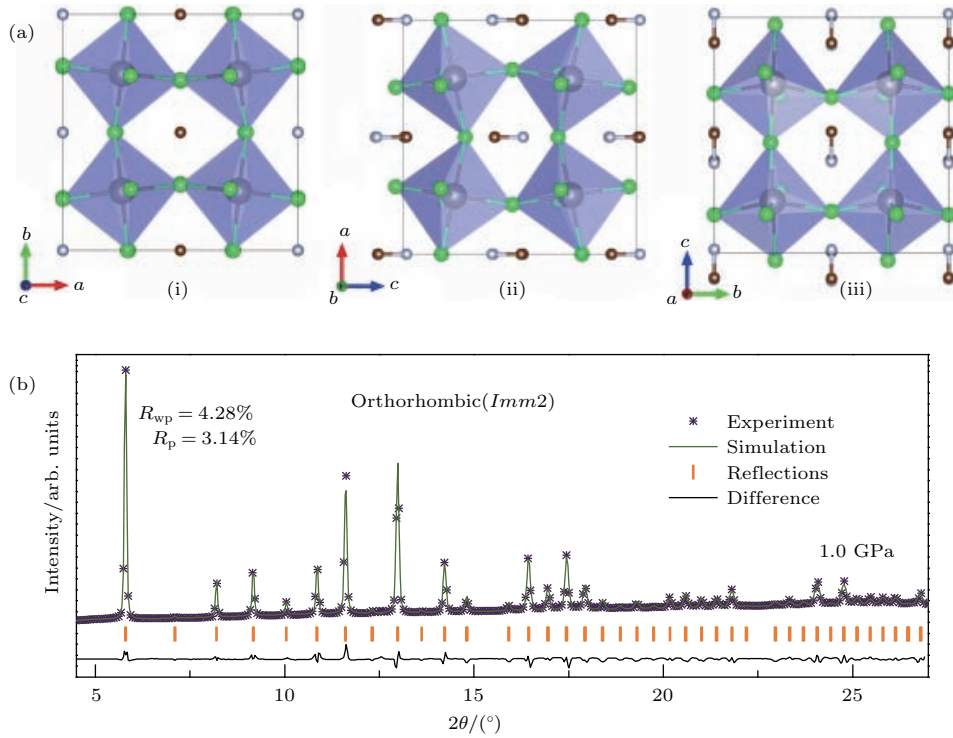


图 3 (a) 分别沿  $c, b, a$  轴观察的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  高压结构 (为方便观察, 图中略去氢原子); (b) 高压正交相 XRD 的 Rietveld 精修, 空间群为  $Imm2$

Fig. 3. (a) High pressure crystal structure of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  viewed along the crystallographic axes  $c, b,$  and  $a,$  respectively. Hydrogen atoms are omitted for clarity. (b) Rietveld refinement of the high pressure orthorhombic phase XRD with space group  $Imm2$ .

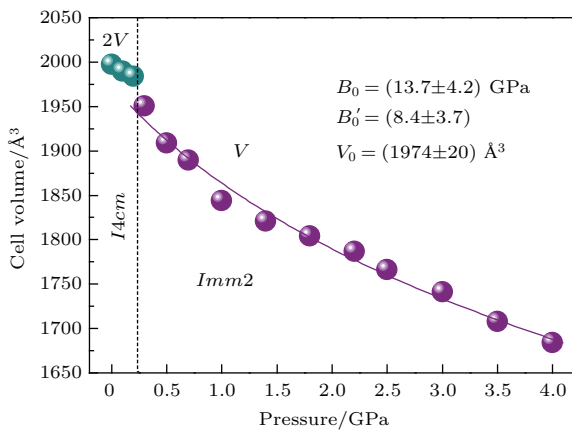


图 4 晶胞体积随压力的变化, 其中利用三阶 Birch-Murnaghan 方程对高压相的体积进行了拟合

Fig. 4. Pressure dependence of the unit cell volume of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  and the high pressure  $Imm2$  phase is fitted by the third-order Birch-Murnaghan equation of state.

晶胞体积随压力的变化如图 4 所示. 四方相的晶胞体积随着压力增大逐渐减小. 在 0.3 GPa 时, 晶胞体积突然减小, 曲线出现明显的不连续变化, 这与在同步辐射 XRD 中观察到的相变点是一致的. 这种体积变化明显的不连续现象, 表明了此次压致相变是一阶相变. 高压下转变为正交相后, 晶格体积随压力的增大逐渐减小, 且减小的速率比在四方相更快. Birch-Murnaghan 物态方程为

$$P = \frac{3}{2}B_0 \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \times \left\{ 1 + \frac{3}{4}(B'_0 - 4) \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\}. \quad (1)$$

我们利用三阶 Birch-Murnaghan 物态方程对  $P$ - $V$  曲线进行拟合, 得到体弹模量参数  $B$  及其对压力的导数  $B'$  分别为:  $B_0 = (13.7 \pm 4.2)$  GPa,

$B'_0 = 8.4 \pm 3.7$ .  $V_0 = (1974 \pm 20) \text{ \AA}^3$ , 表示样品零压下的晶胞体积;  $V$  表示高压下样品的晶胞体积. 可以看到, 体弹模量参数  $B_0$  及其对压力的导数  $B'_0$  数值较小, 这表明  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  及同类的有机-无机卤化物钙钛矿材料都具有高的可压缩性 [34].

考虑到  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  在光电转换方面的优异特性, 我们进一步研究了样品在高压下的光学性质. 图 5 是高压下样品在 DAC 装置中的原位光学照片. 随着压力增加至 4 GPa, 样品的颜色由不透明黑色逐渐转变成透明的红色, 这表明压力可明显改变其光学性质. 图 6 是样品在高压下的吸收和荧光光谱. 可以看到在整个压力区间内, 吸收和荧光光谱的变化是同步的. 当压力增加到 0.25 GPa 时, 吸收边和荧光峰红移了 9 nm. 然而在 0.3 GPa 时,

吸收边和荧光峰突然发生蓝移, 这种现象一直持续到 1 GPa. 这与先前高压 XRD 所观察的相变结果是一致的. 随着压力的进一步增加, 吸收和荧光峰再一次出现轻微的红移. 另外, 在压力大于 3 GPa 时, 我们观察到原来的吸收边强度逐渐降低, 在其左边出现了一个新的吸收边, 在对应位置出现了一个新的荧光峰. 在 4 GPa 时, 初始的吸收边和荧光峰逐渐消失. 当压力达到 5 GPa 时新生成的吸收边和荧光峰也完全消失. 对比高压同步辐射 XRD 实验的结果可知, 高压下光学性质变化是由于相变及非晶化过程造成了样品内部结构的改变. 此外, 从样品的高压吸收光谱可以明显地观察到非晶化后样品吸收边消失, 这些变化可以合理地解释  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  由黑色转变为红色的现象.

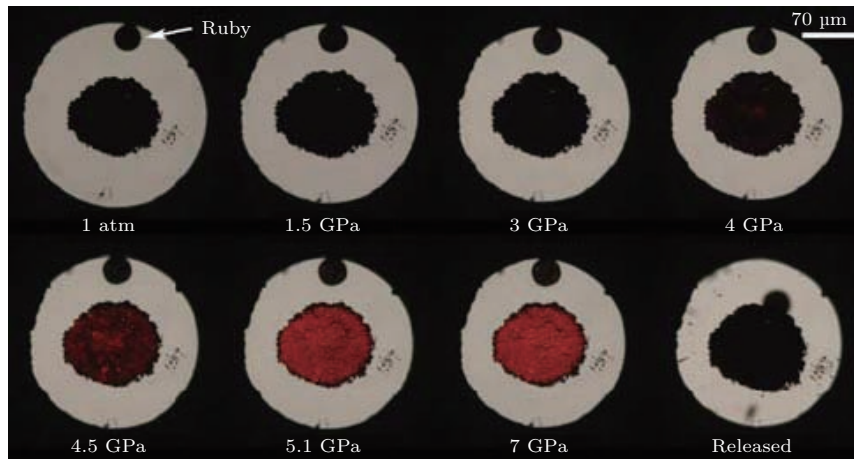


图 5 高压下  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  的原位光学照片

Fig. 5. *In situ* high pressure optical micrographs of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  in a diamond anvil cell.

为了更直观地观察  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  晶体的带隙如何随压力变化, 图 7 给出了样品的带隙随压力的变化. 根据此前的相关文献 [35] 报道, 带隙的改变主要来源于  $[\text{PbI}_6]^{4-}$  八面体结构的调整, 有机阳离子对其影响比较微弱. 在 0.25 GPa 之前,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  晶体的带隙随压力的增大逐渐减小, 这是由于在较低压力时, 高压使八面体  $[\text{PbI}_6]^{4-}$  收缩而造成带隙的减小. 而在 0.25—1 GPa 压力区间内, 由于四方相转变为正交相, 相转变造成晶体结构的对称性下降, 压力致使八面体网络结构倾斜程度增大, 从而造成  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  晶体的带隙变大. 从 1 GPa 继续加压至 3 GPa 时, 带隙呈现

出逐渐降低的趋势, 这是由于在相变后, 压力使八面体  $[\text{PbI}_6]^{4-}$  进一步收缩而造成带隙的减小. 但相比于四方相, 晶体的带隙要大. 在 3 GPa 之后,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  晶体的带隙逐渐增大, 且增大的速率较快. 这是因为压力使八面体结构沿  $b$  轴的扭曲程度增大, 且八面体的倾斜程度进一步增大. 在完全卸压后, 从光学照片、吸收和荧光光谱所观察到的变化完全恢复到常压初始的状态. 这表明样品经历的是一个可逆压致相变与非晶化过程. 通过观察对比高压吸收和荧光光谱, 结合高压同步辐射 XRD 实验的结果, 我们可以利用压致结构的改变去合理解释带隙的变化.

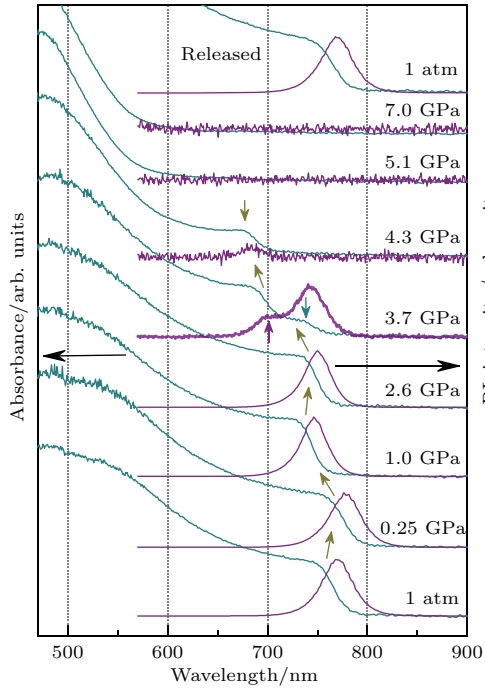


图6  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  在高压下的吸收光谱(绿色)和荧光光谱(红色)

Fig. 6. Selected optical absorption (green) and photoluminescence (PL) spectra (red) of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  at different pressures.

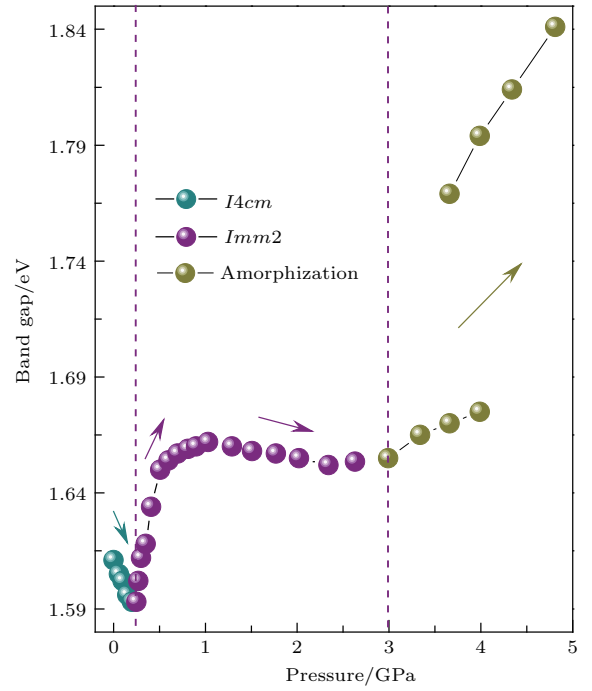


图7  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  的带隙随压力的变化

Fig. 7. Pressure dependence of the band gap energy.

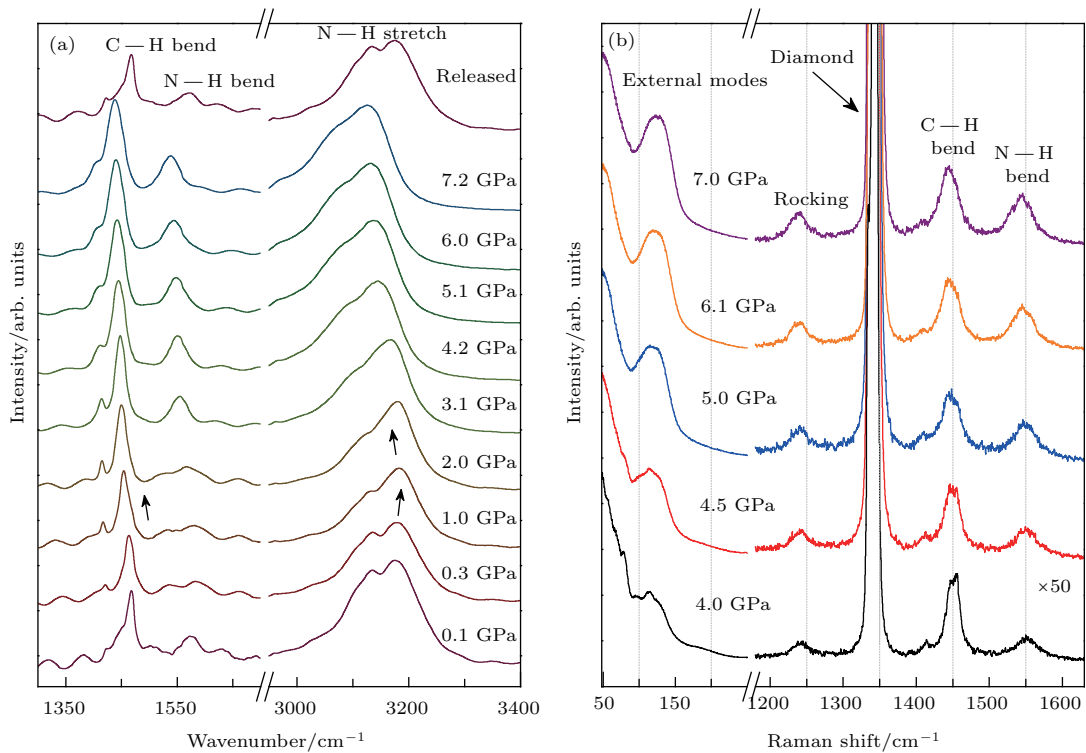


图8  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  的原位 (a) 高压红外光谱和 (b) 高压拉曼光谱

Fig. 8. (a) Selected infrared spectra of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  at elevated pressures; (b) selected Raman spectra of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  at elevated pressures.

为进一步研究有机阳离子( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ )在高压下的变化及其与无机框架间的相互作用,我们又对样品分别进行了原位高压红外吸收光谱和原位高压拉曼光谱的研究,如图8所示.图8(a)是 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 在高压下的红外吸收峰随压力的变化图.在 $1350\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内有两个主要的吸收峰,分别是C—H和N—H键的弯曲振动峰.在 $3000$ 和 $3400\text{ cm}^{-1}$ 处有两个明显的吸收峰,对应的是N—H键的伸缩振动峰<sup>[36,37]</sup>.C—H和N—H键的弯曲振动峰随着压力的增加而持续红移,伸缩振动峰在 $2\text{ GPa}$ 之前随压力的增加而逐渐红移,在 $2\text{ GPa}$ 之后出现蓝移现象(如图中箭头标记).从图8(b)的高压拉曼光谱也可以看出,随着压力的增大, $\text{CH}_3$ 和 $\text{NH}_3$ 基团的摇摆振动和C—H及N—H键的弯曲振动在 $1200\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ 的范围内逐渐红移.考虑到有机阳离子和无机结构框架之间存在氢键 $\text{N—H}\cdots\text{I}$ 和 $\text{C—H}\cdots\text{I}$ ,在高压的作用下,氢键的强度增加,从而导致振动峰出现红移现象<sup>[38,39]</sup>.而N—H键的伸缩振动从红移到蓝移的转变表明,随着压力的增大,氢原子与碘原子之间的相互作用力逐渐加强.我们注意到,在相变点 $0.3\text{ GPa}$ 时,红外吸收光谱并没有明显的变化.这可能是由于在较低压力范围时, $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ 阳离子处于相对较大的Pb—I形成的笼状结构中,两者之间的相互作用力较弱所导致的.另外,我们指认拉曼光谱中外模部分 $110\text{ cm}^{-1}$ 处的振动峰是有机阳离子 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ 的振动峰,其峰型随压力增大逐渐宽化,而且大多数红外吸收峰随着压力的增加逐渐变宽,尤其在非晶化后这种现象更为明显.这主要是因为压力导致相对较软的有机阳离子 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ 发生扭曲,从而造成振动峰的宽化.在完全卸压后,扭曲的有机阳离子恢复到初始状态,这说明其经历了一个可逆的压致相变和非晶化过程<sup>[17,18,34]</sup>.

## 4 结 论

利用DAC、原位同步辐射XRD和原位光谱等实验技术,我们系统地研究了有机-无机卤化物钙钛矿材料 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的高压结构和光学性质.在 $0.3\text{ GPa}$ 时样品发生可逆相变,并且通过Rietveld精修确定高压相为正交结构(空间群 $\text{Imm}2$ ).高压相变的机理是 $[\text{PbI}_6]^{4-}$ 八面体倾斜和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 结构对称性降低.进一步加压至

$4\text{ GPa}$ 以上, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 经历了一个压致非晶化过程.此外,我们对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 进行了原位光谱研究.随着压力的增大,在 $0\text{--}0.25\text{ GPa}$ 压力范围, $[\text{PbI}_6]^{4-}$ 八面体受压力的作用体积不断收缩,导致 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的带隙不断地减小.在 $0.25\text{--}1\text{ GPa}$ 时,相变的发生使晶体结构对称性下降,压力导致 $[\text{PbI}_6]^{4-}$ 八面体的倾斜程度增加,使得样品的带隙增加.进一步增大压力,八面体会继续收缩,带隙轻微地减小.非晶化后, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 吸收边的消失将会降低其对太阳光的吸收能力.在完全卸压后, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 样品恢复到加压前的状态.我们的实验结果将为深入了解 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 晶体的结构稳定性、带隙调控和光学性质提供有用的信息,在一定程度上促进钙钛矿太阳能电池材料的研究.

## 参考文献

- [1] Wang L, Zhang X D, Yang X, Wei C C, Zhang D K, Wang G C, Sun J, Zhao Y 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 058801 (in Chinese) [王利, 张晓丹, 杨旭, 魏长春, 张德坤, 王广才, 孙建, 赵颖 2013 物理学报 **62** 058801]
- [2] Yu H Z 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 027201 (in Chinese) [於黄忠 2013 物理学报 **62** 027201]
- [3] Han A J, Sun Y, Li Z G, Li B Y, He J J, Zhang Y, Liu W 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 048401 (in Chinese) [韩安军, 孙云, 李志国, 李博研, 何静涛, 张毅, 刘玮 2013 物理学报 **62** 048401]
- [4] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [5] Kim H S, Lee C R, Im J H, Lee K B, Moehl T, Marchioro A, Moon S J, Baker R H, Yum J H, Moser J E, Grätzel M, Park N G 2012 *Sci. Rep.* **2** 591
- [6] Jeon N, Noh J, Yang W, Kim Y, Ryu S, Seo J, Seok S 2015 *Nature* **517** 476
- [7] Zhou H P, Chen Q, Li G, Luo S, Song T B, Duan H S, Hong Z R, You J B, Liu Y S, Yang Y 2014 *Science* **345** 542
- [8] Liu M Z, Johnston M B, Snaith H J 2013 *Nature* **501** 395
- [9] Burschka J, Pellet N, Moon S J, Humphry-Baker R, Gao P, Nazeeruddin M K, Grätzel M 2013 *Nature* **499** 316
- [10] Pathak S, Sakai N, Rivarola F W R, Stranks S D, Liu J W, Eperon G E, Ducati C, Wojciechowski K, Griffith J T, Haghighirad A A, Pellaroque A, Friend R H, Snaith H J 2015 *Chem. Mater.* **27** 8066
- [11] Hao F, Stoumpos C C, Cao D Y H, Chang R P H, Kanatzidis M G 2014 *Nat. Photon.* **8** 489
- [12] Ogomi Y, Morita A, Tsukamoto S, Saitho T, Fujikawa N, Shen Q, Toyoda T, Yoshino K, Pandey S S, Ma T L, Hayase S Z 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 1004
- [13] Dai J, Zheng H G, Zhu C, Lu J F, Xu C X 2016 *J. Mater. Chem. C* **4** 4408



- [14] Wozny S, Yang M J, Nardes A M, Mercado C C, Ferrere S, Reese M O, Zhou W L, Zhu K 2015 *Chem. Mater.* **27** 4814
- [15] McMillan P F 2002 *Nat. Mater.* **1** 19
- [16] Demazeau G 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 11031
- [17] Wang Y G, Lu X J, Yang W G, Wen T, Yang L X, Ren X T, Wang L, Lin Z S, Zhao Y S 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 11144
- [18] Swainson I P, Tucker M G, Wilson D J, Winkler B, Milman V 2007 *Chem. Mater.* **19** 2401
- [19] Wang L R, Wang K, Zou B 2016 *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 2556
- [20] Amat A, Mosconi E, Ronca E, Quarti C, Umari P, Naeeruddin M K, Grätzel M, Angelis F D 2014 *Nano Lett.* **14** 3608
- [21] Yang Z, Zhang W H 2014 *Chin. J. Catal.* **35** 983
- [22] Shen Q, Ogomi Y, Chang J, Tsukamoto S, Kenji K, Oshima T, Osada N, Yoshino K, Katayama K, Toyoda T, Hayase S 2014 *Chem. Chem. Phys.* **16** 19984
- [23] Park N 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 2423
- [24] Yang X D, Chen H, Bi E B, Han L Y 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 038404 (in Chinese) [杨旭东, 陈汉, 毕恩兵, 韩礼元 2015 物理学报 **64** 038404]
- [25] Stoumpos C C, Malliakas C D, Kanatzidis M G 2013 *Inorg. Chem.* **52** 9019
- [26] Baikie T, Fang Y, Kadro J M 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 5628
- [27] Poglitsch A, Weber D 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 6373
- [28] Jiang S J, Fang Y N, Li R P, Xiao H, Crowley J, Wang C Y, White T J, Goddard III W A, Wang Z W, Baikie T, Fang J Y 2016 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **55** 6540
- [29] Ou T J, Yan J Y, Xiao C H, Shen W S, Liu C L, Liu X Z, Han Y H, Ma Y M, Gao C X 2016 *Nanoscale* **8** 11426
- [30] Jaffe A, Lin Y, Beavers C M, Voss J, Mao W L, Karunadasa H I 2016 *ACS Cent Sci.* **2** 201
- [31] Szafranski M, Katrusiak A 2016 *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 3458
- [32] Capitani F, Marini C, Caramazza S, Postorino P, Garbarino G, Hanfland M, Pisanu A, Quadrelli P, Malavasi L 2016 *J. Appl. Phys.* **119** 185901
- [33] Hammersley A P, Svensson S O, Hanfland M, Fitch A N, Hausermann D 1996 *High Pressure Res.* **14** 235
- [34] Lee Y, Mitzi D B, Barnes P W, Vogt T 2003 *Phys. Rev. B* **68** 020103
- [35] Foley B J, Marlowe D L, Sun K, Saidi W A, Scudiero L, Gupta M C, Choi J J 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 243904
- [36] Gottesman R, Gouda L, Kalanoor B S, Haltzi E, Tirosh S, Rosh-Hodesh E, Tischler Y, Zaban A 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 2332
- [37] Carpentier P, Lefebvre J, Jakubas R 1992 *J. Phys.: Condens. Matter* **4** 2985
- [38] Lee J H, Bristowe N C, Bristowe P D, Cheetham A K 2015 *Chem. Commun.* **51** 6434
- [39] Wang K, Liu J, Yang K, Liu B, Zou B 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 18640

SPECIAL TOPIC — Recent advances in the structures and properties of materials under high-pressure

# High-pressure structural and optical properties of organic-inorganic hybrid perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ \*

Guo Hong-Wei<sup>1)</sup> Liu Ran<sup>1)</sup> Wang Ling-Rui<sup>1)</sup> Cui Jin-Xing<sup>1)</sup> Song Bo<sup>2)</sup> Wang Kai<sup>1)†</sup>  
Liu Bing-Bing<sup>1)</sup> Zou Bo<sup>1)</sup>

1) (State Key Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China)

2) (College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215123, China)

( Received 9 October 2016; revised manuscript received 9 November 2016 )

## Abstract

Recent advance in highly efficient solar cells based on organic-inorganic hybrid perovskites has triggered intense research efforts to ascertain the fundamental properties of these materials. In this work, we utilize diamond anvil cell to investigate the pressure-induced structural and optical transformations in methylammonium lead iodide ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) at pressures ranging from atmospheric pressure to 7 GPa at room temperature. The synchrotron X-ray diffraction experiment shows that the sample transforms from tetragonal (space group  $I4cm$ ) to orthorhombic (space group  $Imm2$ ) phase at 0.3 GPa and amorphizes above 4 GPa. Pressure dependence of the unit cell volume of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  shows that the unit cell volume undergoes a sudden reduction at 0.3 GPa, which can prove the observed phase transition. We provide the high-pressure optical micrographs obtained from a diamond anvil cell. Upon compression, we can visually observe that the opaque black sample gradually transforms into a transparent red one above 4 GPa. We analyze the pressure dependence of the band gap energy based on the optical absorption and photoluminescence (PL) results. As pressure increases up to 0.25 GPa, the absorption edge and PL peak move to the longer wavelength region of 9 nm. However, abrupt blueshifts of the absorption edge and PL peak occur at 0.3 GPa, followed by a gradual blueshift up to 1 GPa, these phenomena correspond to the previously observed phase transitions. Phase transition increases the band gap energy of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  as a result of reductions in symmetry and tilting of the  $[\text{PbI}_6]^{4-}$  octahedral. Upon further compression, the sample exhibits pressure-induced amorphization at about 4 GPa, which significantly affects its optical properties. Further high pressure Raman and infrared spectroscopy experiments illustrate the high pressure behavior of organic  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  cations. Owing to the presence of hydrogen bonding between organic cations and the inorganic framework, all of the bending and rocking modes of  $\text{CH}_3$  and  $\text{NH}_3$  groups are gradually red-shifted with increasing pressure. The transition of N—H stretching mode from blueshift to redshift as a result of the attractive interactions between hydrogen atoms and iodine atoms is gradually strengthened. Moreover, all the observed changes are fully reversible when the pressure is completely released. *In situ* high pressure studies provide essential information about the intrinsic properties and stabilities of organic-inorganic hybrid perovskites, which significantly affect the performances of perovskite solar cells.

**Keywords:** diamond anvil cells, pressure-induced phase transition and amorphization, band gap energy, hydrogen bond

**PACS:** 07.35.+k, 88.40.H-

**DOI:** 10.7498/aps.66.030701

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 91227202, 21673100, 11204101) and the Changbai Mountain Scholars Program, China (Grant No. 2013007).

† Corresponding author. E-mail: [kaiwang@jlu.edu.cn](mailto:kaiwang@jlu.edu.cn)