

# 大尺寸高质量 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 钙钛矿单晶的生长机理、相转变与光学性能\*

南瑞华<sup>†</sup> 武春燕 刘腾 罗家欣 魏永星 坚增运

(西安工业大学材料与化工学院, 陕西省光电功能材料与器件重点实验室, 西安 710021)

(2023 年 1 月 19 日收到; 2023 年 4 月 28 日收到修改稿)

在传统逆温差结晶法基础上, 通过引入高质量籽晶, 采用籽晶诱导逆温差结晶法生长出尺寸为  $11\text{ mm} \times 11\text{ mm} \times 2\text{ mm}$  的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  钙钛矿单晶. X 射线衍射和 Rietveld 精修结果表明, 室温下  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  单晶是立方相, 其空间群为  $Pm\bar{3}m$ , 晶格常数  $a = 0.56877\text{ nm}$ . 偏光显微镜研究结果表明,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  单晶的生长机理遵循光滑界面的台阶横向长大机制, 并沿着台阶的外法线方向长大. 变温拉曼光谱研究表明  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  单晶在温度 160 K 发生了正交-四方相转变, 但四方相结构不稳定, 存在的温度区间非常狭窄, 故再次转变为立方相 ( $Pm\bar{3}m$ ). 紫外-可见-近红外吸收光谱和光致发光谱研究表明,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  单晶的吸收截止边约在波长 442 nm, 光致发光峰为 450 nm, 通过拟合计算得到其带隙值约为 2.93 eV, 稍大于第一性原理计算的理论带隙值 (2.55 eV), 分析认为这与籽晶的引入有关, 因为籽晶作为异质形核的核心被引入晶体生长过程中, 使晶格对称性下降, 引起  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  带隙增大.

**关键词:**  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  单晶, 籽晶诱导逆温差结晶法, 台阶横向长大机制, 第一性原理计算**PACS:** 81.10.Dn, 78.40.Fy**DOI:** 10.7498/aps.72.20230097

## 1 引言

有机-无机杂化钙钛矿材料具有带隙可调、电荷载流子迁移率高、光吸收能力强以及电子-空穴载流子扩散长度长等卓越的光电性质<sup>[1-5]</sup>, 被广泛应用于太阳能电池<sup>[6-8]</sup>、发光二极管 (LED)<sup>[9,10]</sup>、激光器<sup>[11,12]</sup>、场效应晶体管<sup>[13,14]</sup> 和探测器<sup>[15-17]</sup> 等领域. 与多晶钙钛矿薄膜相比, 单晶钙钛矿材料具有更宽的吸收光谱、更高的载流子迁移率、更长的载流子寿命以及更高的稳定性等优势<sup>[18,19]</sup>, 基于此有望实现性能更加优越的光电子器件的应用. 但受限于大尺寸高质量单晶材料的制备, 基于钙钛矿单晶的光电器件性能并不是很理想. 高质量单晶是探索材料光电性能内在结构本质的理想候选材料, 有利

于揭示出该材料在光电器件中的工作机制, 为研究开发高性能的钙钛矿材料器件奠定基础. 因此, 未来进一步提高器件效率和性能的一个重要研究方向是提高钙钛矿单晶的尺寸和结晶质量.

钙钛矿材料在特定有机溶剂中的溶解度随温度升高而降低<sup>[20]</sup>, 通过调节前驱体溶液的温度缓慢上升可以实现晶体的形核与长大过程. 该方法的优点是温度可控, 通过调控温度来控制晶体生长的溶液状态, 进一步间接实现了晶体生长速率的有效调控, 从而提高晶体尺寸与结晶质量. 因此, 为了获得大尺寸高质量  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  单晶材料, 本文在晶体生长过程中同步引入了高质量籽晶, 采用籽晶诱导逆温差结晶法, 结合多步升温工艺生长大尺寸高质量  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  单晶. 采用该生长工艺制备的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  单晶具有良好的结晶质量和

\* 陕西省自然科学基金研究计划 (批准号: 2022JM212) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: nanrh@xatu.edu.cn

光学性能. 对  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  单晶的生长机理进行研究, 发现其遵循光滑界面的台阶横向长大机制.

## 2 实验

已知  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  在特定有机溶剂中的溶解度具有逆温度梯度的特征, 本文在晶体生长过程中引入高质量籽晶, 采用籽晶诱导逆温差结晶法生长  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  单晶材料. 采用原料为氯化铅 ( $\text{PbCl}_2$ , 纯度 99.99%) 和氯化甲铵 ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ , 纯度 99.5%), 将  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$  和  $\text{PbCl}_2$  以 1:1 的摩尔比溶解于体积比为 1:1 的二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基亚砜 (DMSO) 的混合溶液中, 得到浓度为 0.8 mol/L 的前驱体溶液; 在溶液中加入磁子搅拌, 以使溶质充分溶解, 搅拌 2 h 后使用孔径为 0.22  $\mu\text{m}$  的有机系过滤器将 5 mL 前驱体溶液过滤到密闭

的生长容器中, 随之将容器置于程序可控恒温箱中, 设置好生长温度工艺后进行晶体生长, 生长过程见图 1(a). 图 1(b) 为  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  在 DMF 和 DMSO 混合溶剂中的溶解度曲线.

在晶体生长过程中, 基于传统逆温差结晶法引入高质量籽晶 (尺寸约为 2.0 mm  $\times$  2.0 mm  $\times$  0.5 mm), 采用籽晶诱导逆温差结晶法来生长  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  单晶. 籽晶在高温生长阶段为晶体的较快速生长提供了异质形核的核心, 由于晶核结晶质量高, 在此基础上生长出的单晶可获得较好的晶体质量. 图 2(a) 是籽晶诱导逆温差结晶法生长  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  单晶的温度工艺曲线, 该工艺可分为 3 个过程: 一是快速升温阶段; 二是慢速升温阶段; 三是长期保温阶段. 采用该生长工艺制备的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  单晶尺寸可达 11 mm  $\times$  11 mm  $\times$  2 mm, 其宏观形貌结果如图 2(b) 所示.

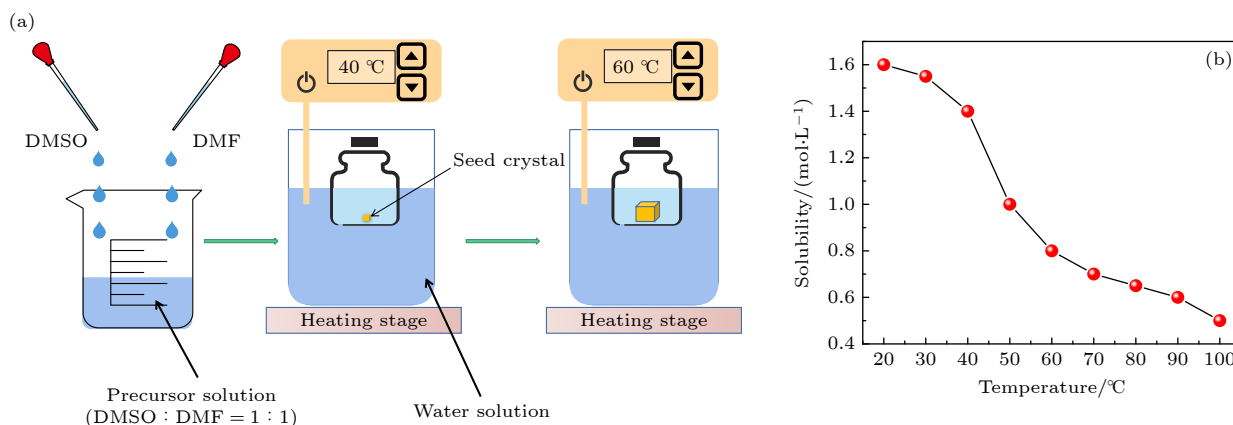


图 1 籽晶诱导逆温差结晶法生长  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  单晶 (a) 原理示意图; (b)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  在 DMF 和 DMSO 混合溶剂中的溶解度曲线

Fig. 1.  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  single crystal grown by seed-induced inverse temperature crystallization method: (a) Schematic diagram of principle; (b) temperature-dependent solubility curve of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  in DMF+DMSO mixed solution.

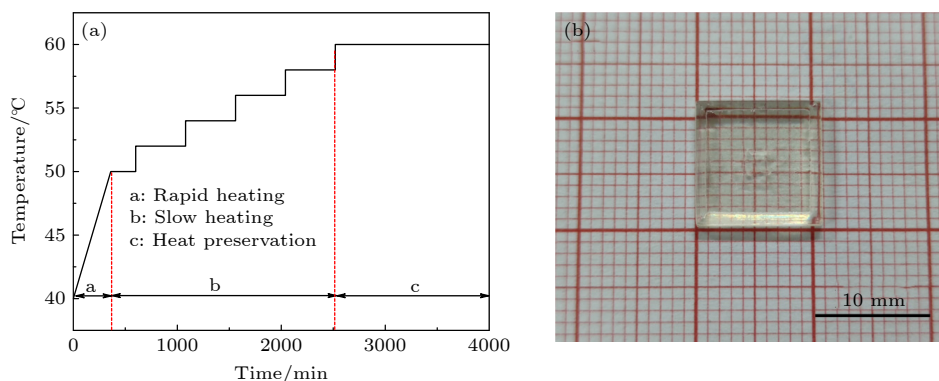


图 2  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  单晶生长 (a) 单晶生长温度工艺曲线; (b) 单晶宏观形貌图 (尺寸为 11 mm  $\times$  11 mm  $\times$  2 mm)

Fig. 2.  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  single crystal growth: (a) Temperature control curve of single crystal growth; (b) macroscopic morphology of single crystal (Size: 11 mm  $\times$  11 mm  $\times$  2 mm).

### 3 结果与讨论

图 3 是籽晶诱导逆温差结晶法生长的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  单晶 X 射线衍射 (XRD) 及粉末 XRD 结果. 从图 3(a) 可以看出,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  单晶的 XRD 图谱中出现了 4 个峰形尖锐且半峰宽较小的衍射峰, 其  $2\theta$  值分别为  $14.1^\circ$ ,  $31.8^\circ$ ,  $48.6^\circ$  和  $66.3^\circ$ , 半峰宽 (FWHM) 分别为  $0.1527^\circ$ ,  $0.1353^\circ$ ,  $0.2295^\circ$  和  $0.3452^\circ$ , 对应的晶面指数为 (100), (200), (300) 和 (400), 除此之外无杂峰, 表现出良好的结晶质量. 此外, 将籽晶诱导逆温差结晶法生长的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  单晶研磨成粉末后测试其粉末 XRD 图谱, 结果如图 3(b) 所示. 将其与 Material studio 模拟的标准 XRD 图谱相比较, 发现 2 个 XRD 图谱的衍射峰位置一致, 表明使用籽晶诱导逆温差结晶法生长的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  单晶纯度较高. 进一步, 对室温粉末 XRD 结果进行 Rietveld 结构精修, 结果如图 3(c) 所示. 结果表明,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  单晶属于立方相, 其空间群为  $Pm\bar{3}m$ , 晶格常数  $a = 0.56877$  nm, 与文献报道结果相一致 [21,22]. 此外, 结合图 3(a), (c) 结果, 发现  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  单晶和粉末样品具有一定的择优取向性, 这导致 Rietveld 精修结果中误差因子  $R_p = 12.6\%$  和加权误差因子  $R_{wp} = 18.5\%$  偏大. 分析原因, 认为与测试所用的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  粉末样品的颗粒尺寸偏大有关.

已知  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ , 后文若无特殊强调, 不再给出) 单晶在对应溶剂中的结晶过程是可逆的, 即当温度降低至室温一段时间后, 晶体会重新溶解到溶剂中 [23,24]. 而在本文所采用的生长原料中,  $\text{PbX}_2$  和  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$  在已知溶剂中均未出现明显的逆温度梯度溶解的现象, 分析认为这可能与  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  钙钛矿的界面结构有关.

已知, 晶体的结晶过程 (即形核与长大过程) 受制于其生长热力学和动力学作用, 特别是晶体长大机制取决于界面的微观结构. 因此, 为了深入分析  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  单晶的晶体生长过程和微观生长机理, 采用偏光显微镜对  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  单晶的生长表面进行了研究. 图 4 是  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  单晶底面的偏光显微形貌图, 其中图 4(a) 是单晶的整体表面形貌图, 图 4(b) 是单晶的局部放大图. 可以看出, 晶体生长有明显的生长台阶, 且中心位置较四周都低, 其生长方向始终沿着台阶的外法线

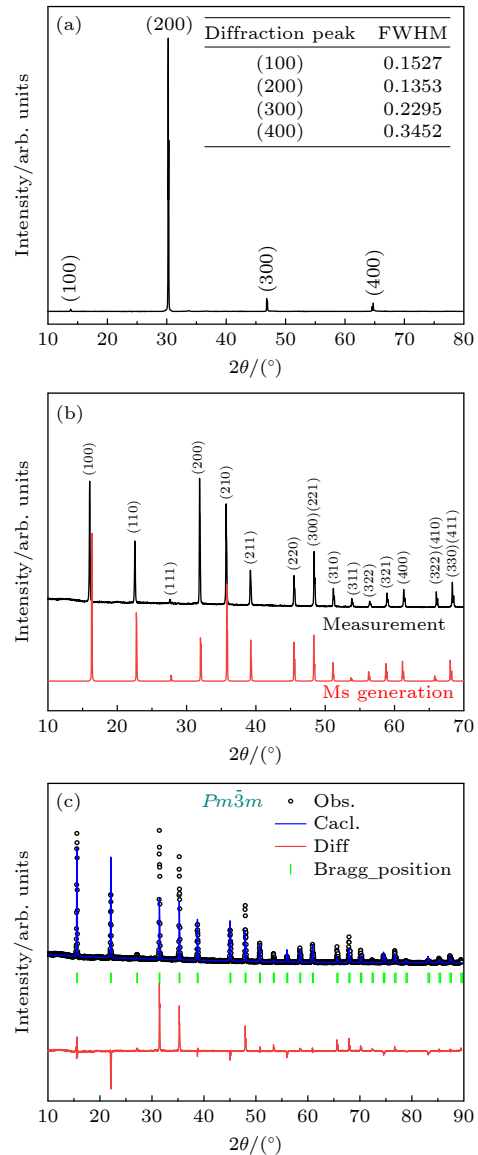


图 3 籽晶诱导逆温差结晶法生长  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  单晶 (a) 单晶 XRD 图谱; (b) 粉末 XRD 与 Material studio 模拟的标准 XRD 图谱; (c) 粉末 XRD Rietveld 精修结果 ( $R_p = 12.6\%$ ,  $R_{wp} = 18.5\%$ )

Fig. 3.  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  single crystal grown by seed-induced inverse temperature crystallization method: (a) XRD pattern of single crystal; (b) powder XRD and standard XRD pattern simulated by Material studio; (c) Rietveld result of powder XRD pattern ( $R_p = 12.6\%$ ,  $R_{wp} = 18.5\%$ ).

方向 (即垂直于台阶的方向) 长大. 因为界面的生长方式与界面的微观结构有关, 而界面能最低的结构才是其界面的稳定态. 对于  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  单晶而言, 其界面 (即密排面) 微观上是光滑界面, 界面能具有 2 个极小值, 即界面上绝大多数原子位置被固相原子占据或是空着. 因此, 认为  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  单晶的生长机理是以籽晶作为异质形核的核心, 降低了形核阻力, 液态原子迁移到籽晶侧面形成的

台阶处,以台阶横向长大的方式添加到固相上从而实现长大过程,即  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  单晶长大遵循光滑界面的台阶横向长大机制.此外,从图 4(b) 单晶局部放大图可以看出,生长台阶的间距不等,箭头表示对角线处相交台阶的外法线方向,即此处台阶的运动方向.因为,生长台阶的间距受晶体生长速率支配,而晶体生长速率由溶质沉积速率和溶质扩散速率这 2 个因素共同决定.并且,溶质扩散速率  $D$  与温度  $T$  之间呈指数变化规律,即

$$D = D_0 \exp(-\Delta H/RT), \quad (1)$$

其中  $D_0$  是扩散常数,  $\Delta H$  是扩散激活能,  $R$  是气体常数 ( $R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ).因此,当溶质沉积速率大于其扩散速率时,溶质可析出,且随温度升高而速率增大.但是,结晶动力学的增大又会引起晶体结晶质量的恶化,故需要通过精确调控温度梯度以控制晶体形核与长大过程.此外,不等间距台阶的产生认为与晶体生长温度工艺有关,温度越高使溶质的析出速率加快,台阶生长速率加快,导致外侧台阶明显比内侧台阶粗糙.

图 5 是  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  单晶的紫外-可见-近红外 (UV-Vis-NIR) 吸收光谱和室温光致发光 (PL) 光谱,其中 PL 谱测试的激发光源波长为 375 nm.从图 5(a) 可以看出,室温下晶体 PL 谱的特征峰位于 450 nm 处,稍大于其 UV-Vis-NIR 吸收光谱中的吸收截止边 (波长 442 nm),这主要与室温下激子和自由电子的分离有关.由于  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  属于直接带隙半导体材料,因此其带隙宽度可以通过直接带隙 Tauc 方程拟合得到<sup>[25]</sup>.其吸收规律为

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^\gamma}{h\nu}, \quad (2)$$

其中,  $\alpha$  为吸收系数,  $A$  为常数,  $h\nu$  为光子的能量,  $E_g$  为材料的带隙,  $\gamma$  为吸收因子.根据 (2) 式对  $(\alpha h\nu)^2$  和光子能量  $h\nu$  进行线性拟合,将线性区外推到横轴上的截距即为材料室温下的禁带宽度 (带隙)  $E_g$ ,结果如图 5(b) 所示.通过外推法拟合得到  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  的禁带宽度约为 2.93 eV,该值稍大于文献<sup>[26]</sup>报道的第一性原理计算理论值 (禁带宽度 2.34 eV).Zhang 等<sup>[27]</sup>认为  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  晶格

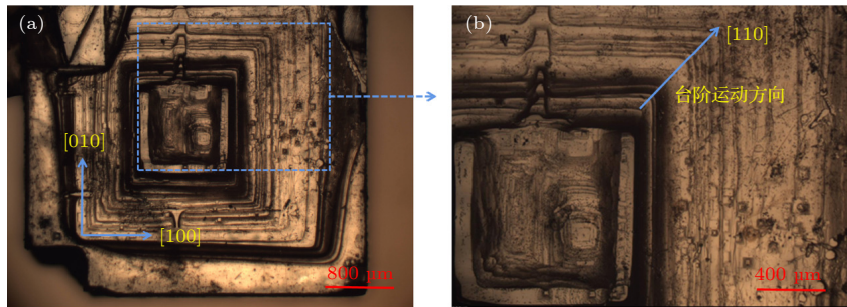


图 4  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  单晶的偏光显微形貌图 (a) 单晶整体; (b) 单晶局部放大图

Fig. 4. Polarizing micromorphology of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  single crystal: (a) Whole crystal; (b) partial magnification of single crystal.

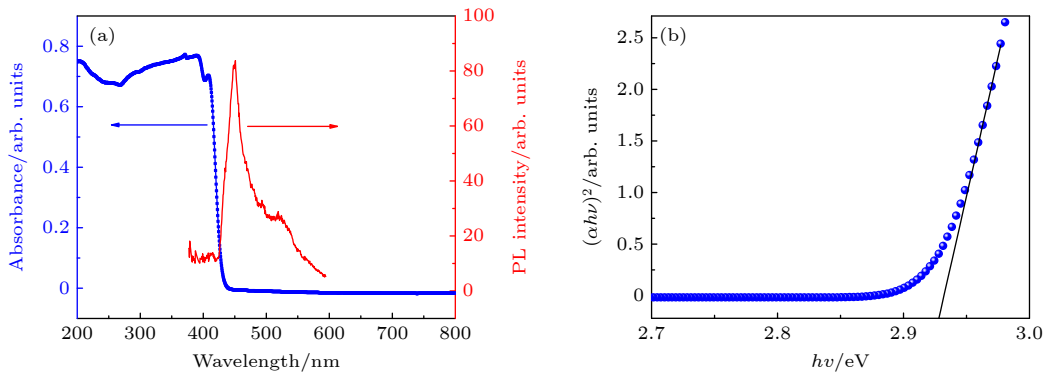


图 5 (a)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  单晶的 UV-Vis-NIR 吸收光谱和 PL 光谱; (b) 通过拟合得到的带隙值 (蓝色散点是实验数据,黑色实线是拟合结果  $E_g = 2.93 \text{ eV}$ )

Fig. 5. (a) UV-Vis-NIR absorption and PL spectra of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  single crystal; (b) band gap obtained by fitting (Blue scatter dots are the experimental data, and the black solid line is the fitting result of  $E_g = 2.93 \text{ eV}$ ).

对称性越低时其带隙越大, 即晶格对称性的高低决定了无机  $\text{PbX}_6$  八面体网格扭曲的程度, 而网格的扭曲变大又会引起带隙的增大. 从图 2(b)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  单晶的表面形貌图中可以观察到清晰的籽晶界面, 在该籽晶的侧面形成了生长台阶, 此处的界面能最低, 使形核阻力减小, 从而液态原子易于迁移到该台阶处并长大. 但是, 引入的外来籽晶本质上属于异质形核机制, 导致生长界面处的晶格畸变程度增大, 使得  $\text{Pb}-\text{Cl}$  键长发生变化且不一致, 故  $[\text{PbCl}_6]^{4-}$  八面体网格不再完全对称.  $[\text{PbCl}_6]^{4-}$  八面体网格的局部畸变导致  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  的电子结构变化, 进而影响其光电性能, 使带隙发生波动<sup>[28,29]</sup>. 因此, 我们认为采用籽晶诱导逆温差结晶法生长  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  单晶时, 籽晶引起了晶格扭曲程度的增大, 使晶格对称性降低, 故造成  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  单晶的带隙增大.

为了进一步研究  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  单晶的结构对称性和相转变情况, 引入了变温拉曼光谱测试, 温度区间是 80—300 K. 图 6 是  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  单晶的变温拉曼光谱. 研究发现, 存在  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  中的有机阳离子  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  在晶体中起平衡价态和维持  $[\text{PbCl}_6]^{4-}$  八面体网格的作用<sup>[30]</sup>.  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  和卤素离子之间不同化学键的旋转、弯曲或摇摆会导致不同的能量变化, 从而产生不同的拉曼位移. 图 6 中  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  单晶的部分拉曼特征峰的解析如下:  $925\text{ cm}^{-1}$  是  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  阳离子的摇摆振动,  $986\text{ cm}^{-1}$  是  $\text{C}-\text{N}$  的拉伸振动,  $1257\text{ cm}^{-1}$  是  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  的摇摆振动,  $1429, 1459$  和  $1484\text{ cm}^{-1}$  是  $\text{C}-\text{H}$  的对称伸缩振动和  $\text{H}-\text{C}-\text{H}$  的伸缩振动,  $1608\text{ cm}^{-1}$  是  $\text{C}-\text{H}$  的弯曲对称,  $2970\text{ cm}^{-1}$  是  $\text{C}-\text{H}$  的反对称伸缩振动,  $3046\text{ cm}^{-1}$  是  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  和  $[\text{PbCl}_6]^{4-}$  之间的静电相互作用.

由图 6(a), (b) 发现,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  单晶在温度 140—160 K 内多个区域的拉曼谱峰发生了明显变化. 其中, 1 区可以明显看到 140—160 K 内相对峰强的变化; 2 区和 3 区可以看到拉曼峰强度变化以及拉曼峰的分裂; 4 区和 5 区可以明显看到拉曼峰明显弱化和宽化. 为了获得更准确的晶体相变温度, 测试了温度区间在 150—170 K 的变温拉曼光谱, 温度间隔是 2 K, 结果如图 6(c), (d) 所示. 可以看出, 温度为 158—160 K 时特征峰的相对强度和拉曼位移发生了显著变化. 其中, 6 区和 8 区可以明显看到拉曼峰强的变化; 7 区出现了相对峰

强的明显变化和新拉曼峰. 拉曼位移和相对峰强的异常变化揭示了与相变相关的重要信息. 对 7 区 158 K 和 160 K 谱峰分别进行解谱分析, 结果如图 6(e), (f) 所示, 可以看出  $1430-1550\text{ cm}^{-1}$  内拉曼峰发生了明显变化. 室温下  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  是立方相, 随着温度逐渐降低, 发生立方相转变成四方相再转变为正交相的相变过程. 室温下, 立方相中的拉曼模式原则上是不活跃的. 然而, 由于自由旋转的  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  单元及其位移引起的随机本征无序, 观察到了不同的  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  阳离子的摇摆振动模式. 由此可以推断,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  单晶在温度 160 K 时, 晶体结构发生了正交相 (Pnma) 到四方相 (I4/mcm) 的转变过程, 其中,  $800-2000\text{ cm}^{-1}$  区域内的拉曼峰主要包括与  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  阳离子相关的内部模式, 例如扭转、摇摆和弯曲振动模式等.  $925\text{ cm}^{-1}$  处的谱峰与  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  阳离子的摇摆振动模式有关;  $986\text{ cm}^{-1}$  处出现的  $\text{C}-\text{N}$  拉伸振动模式显示了拉曼谱峰的异常升高, 特别是温度 158 K 处相对峰强的明显增加反映了  $\text{C}-\text{N}$  键合强度的变化. 此外,  $3046\text{ cm}^{-1}$  处出现肩峰, 在温度 158 K 时增强, 主峰在 160 K 时显示出拉曼位移的强烈增加, 直到 300 K 出现蓝移, 主要是由  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  内部振动模式引起的. 因此, 从图 6(g) 的对比结果可以看出, 不同温度下  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  的晶体结构是不相同的, 随着温度升高, 存在着正交-四方-立方相转变过程, 其拉曼谱分布特征也是不同的. 特别是: 1)  $< 1000\text{ cm}^{-1}$  内的相对峰强变化; 2)  $1250-1750\text{ cm}^{-1}$  内的相对峰强变化; 3)  $3000-3200\text{ cm}^{-1}$  内的相对峰强变化. 并且,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  四方相结构是不稳定的, 存在的温度区间非常狭窄, 随着温度升高或降低, 极易发生相转变.

此外, 为了深入研究  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  的能带结构和理论带隙, 采用第一性原理计算构建了  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  模型, 理论计算结果如图 7 所示. 已知, 不同的卤素原子会使材料带隙产生较大的变化, 因此  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  中卤素原子的种类对带隙值具有决定性的影响<sup>[31]</sup>. 通过第一性原理计算, 得到了  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  的理论计算带隙值为  $2.55\text{ eV}$ , 如图 7(a) 所示, 该值稍小于籽晶诱导逆温差结晶法生长  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  单晶的实验值, 分析认为这可能与籽晶的引入有关. 一方面, 实际生长的晶体中存在着一定缺陷, 而并非是理想态; 另一方面籽晶引入后会引入一定应力集中和晶格畸变等,

使  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  晶格对称性下降, 导致  $\text{PbCl}_6$  八面体网格扭曲程度增大, 从而引起了材料带隙的

增大. 同时, 从图 7(a) 可以看出, 该体系的费米能级都靠近价带边, 因此其为 p 型半导体. 并且,

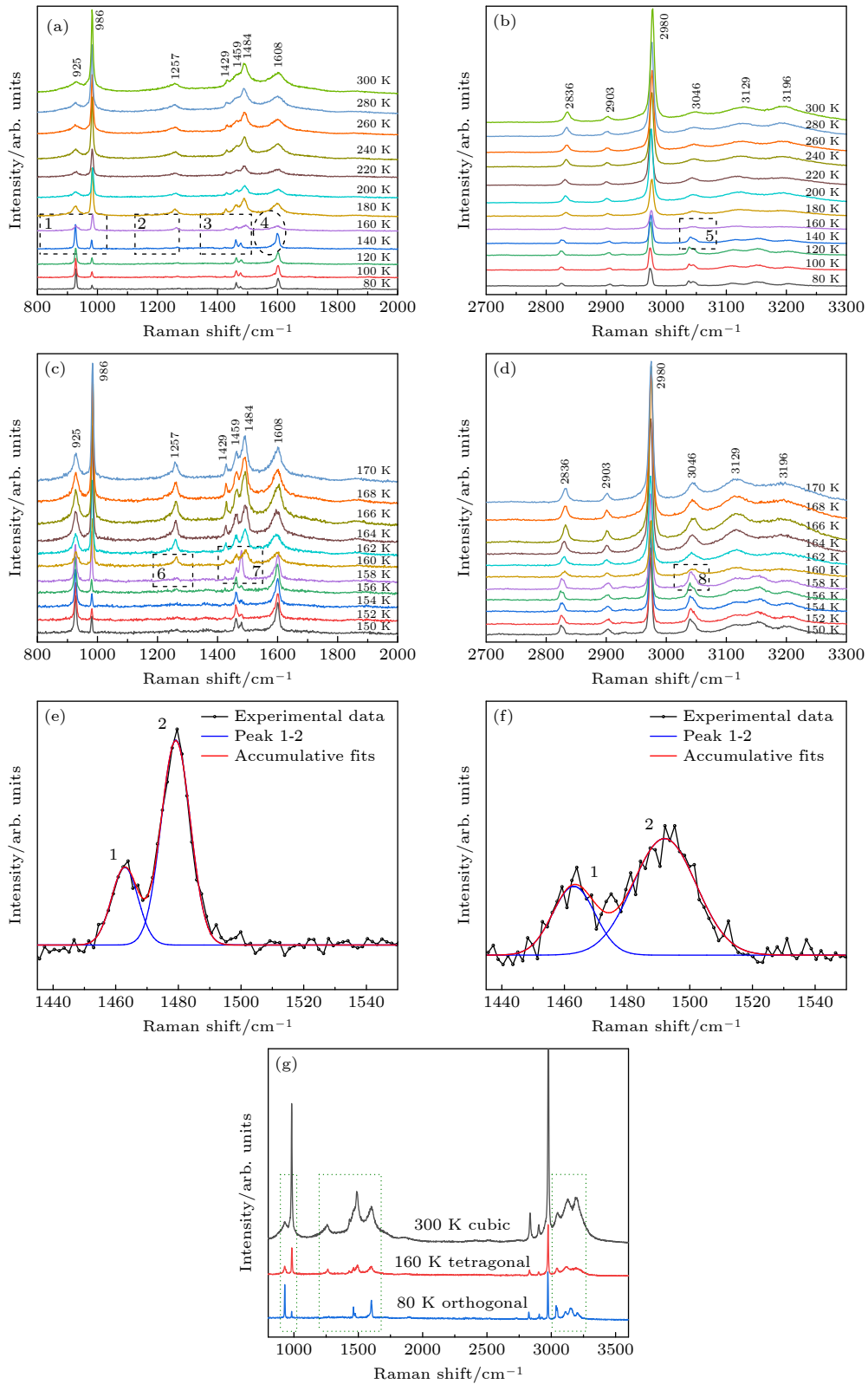


图 6  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  单晶的变温拉曼光谱 (a), (b) 80—300 K; (c), (d) 150—170 K; (e) 158 K; (f) 160 K; (g) 不同温度下  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  晶体结构 (立方/四方/正交) 的拉曼谱

Fig. 6. Temperature-dependent Raman spectra of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  single crystal: (a), (b) 80–300 K; (c), (d) 150–170 K; (e) 158 K; (f) 160 K; (g) Raman spectra of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  crystal structures (cubic/tetragonal/orthogonal) at different temperatures.

其导带底和价带顶均比较平缓,这也是电子能够快速有效跃迁的原因之一.从态密度图中可以获得2个原子是否成键的信息,即比较2个原子的态密度曲线,如果其在同一个能量值的地方有共同的峰值存在,说明其对同一个分子轨道做出了贡献,即这2个原子成键<sup>[32]</sup>.

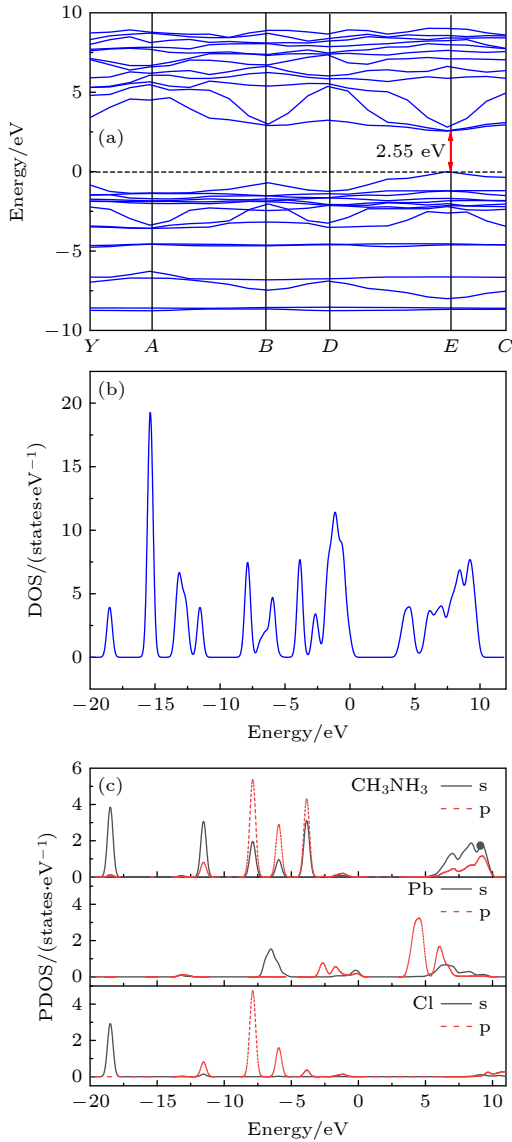


图7 第一性原理计算  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  的能带结构和态密度 (a) 能带图谱; (b) 总态密度图; (c) 分波态密度图  
Fig. 7. Energy band structure and DOS for  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  calculated by first-principles simulation: (a) Energy band structure diagram; (b) total DOS diagram; (c) partial DOS diagram.

第一性原理计算  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  总态密度 (DOS) 和分波态密度 (PDOS) 分别如图 7(b), (c) 所示,可以看出,在费米能级附近,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  价带顶部的 Pb 密度较大,且态密度峰值更尖锐,相应

的能带相对平坦,分析认为末端 Pb 原子与 Cl 原子轨道之间形成了强  $\sigma$  键.这些结果表明,Cl 原子的 P 轨道与 Pb 的 p, s 轨道分别形成了  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  的价带顶部.此外, Pb 原子的 6p 轨道在  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  的导带底部具有主要贡献,而费米能级附近的有机元素的贡献很弱.因此,有机-无机杂化  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  钙钛矿材料的带隙基本上由无机元素决定.

## 4 结论

根据  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  在不同溶剂中溶解度随温度上升而下降的现象,在传统逆温差结晶法的基础上,引入了高质量籽晶,采用籽晶诱导逆温差结晶法生长出尺寸为  $11\text{ mm} \times 11\text{ mm} \times 2\text{ mm}$  的高质量  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  钙钛矿单晶. XRD 和 Rietveld 精修结果表明,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  单晶衍射峰的半峰宽分别为  $0.1527^\circ$ ,  $0.1353^\circ$ ,  $0.2295^\circ$  和  $0.3452^\circ$ ,相应的晶面指数为 (100), (200), (300) 和 (400),且无杂峰,结晶质量好;室温下  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  单晶是立方相,其空间群为  $Pm\bar{3}m$ ,晶格常数  $a = 0.56877\text{ nm}$ .偏光显微形貌结果证实  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  单晶的生长机理遵循光滑界面的台阶横向长大机制,并沿着台阶的外法线方向长大.变温拉曼光谱结果发现  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  单晶在温度 160 K 发生了正交-四方相转变,但四方相结构不稳定,存在的温度区间非常狭窄,随着温度逐渐升高,再次转变为立方相. UV-Vis-NIR 吸收光谱的吸收边较为陡峭,截止边约在波长 442 nm 处,通过 Tauc 拟合得到其带隙值约为 2.93 eV,该值稍大于第一性原理的理论计算结果(带隙值 2.55 eV),分析认为与籽晶的引入有关,因为籽晶作为异质形核的核心被引入晶体生长过程中,使晶格对称性下降,导致  $\text{PbCl}_6$  八面体网格扭曲程度增大,从而引起  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  单晶的带隙增大.

## 参考文献

- [1] Turedi B, Lintangpradipto M N, Sandberg O J, Yazmaciyan A, Matt G J, Alsalloum A Y, Almasabi K, Sakhatskiy K, Yakunin S, Zheng X, Naphade R, Nematulloev S, Yeddu V, Baran D, Armin A, Saidaminov M I, Kovalenko M V, Mohammed O F, Bakr O M 2022 *Adv. Mater.* **34** 2202390
- [2] Xing G, Mathews N, Sun S, Lim S S, Lam Y M, Grätzel M, Mhaisalkar S, Sum T C 2013 *Science* **342** 344
- [3] Wang S, Yang F, Zhu J, Cao Q, Zhong Y, Wang A, Du W,

- Liu X 2020 *Sci. China Mater.* **63** 1438
- [4] Stranks S D, Eperon G E, Grancini G, Menelaou C, Alcocer M J P, Leijtens T, Herz L M, Petrozza A, Snaith H J 2013 *Science* **342** 341
- [5] Zhang Y, Liu Y, Liu S 2022 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2210335
- [6] Chen H, Ye F, Tang W, He J, Yin M, Wang Y, Xie F, Bi E, Yang X, Grätzel M, Han L 2017 *Nature* **550** 92
- [7] Li M, Zhao C, Wang Z, Zhang C, Lee H K H, Pockett A, Barbé J, Tsoi W C, Yang Y, Carnie M J, Gao X, Yang W, Durrant J R, Liao L, Jain S M 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1801509
- [8] Wang Y, Chen W, Wang L, Tu B, Chen T, Liu B, Yang K, Koh C W, Zhang X, Sun H, Chen G, Feng X, Woo H Y, Djurišić A B, He Z, Guo X 2019 *Adv. Mater.* **31** 1902781
- [9] Quan L N, García de Arquer F P, Sabatini R P, Sargent E H 2018 *Adv. Mater.* **30** 1801996
- [10] Cao Y, Wang N, Tian H, Guo J, Wei Y, Chen H, Miao Y, Zou W, Pan K, He Y, Cao H, Ke Y, Xu M, Wang Y, Yang M, Du K, Fu Z, Kong D, Dai D, Jin Y, Li G, Li H, Peng Q, Wang J, Huang W 2018 *Nature* **562** 249
- [11] Zhang Q, Su R, Liu X, Xing J, Sum T C, Xiong Q 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 6238
- [12] Wang K, Wang S, Xiao S, Song Q 2018 *Adv. Optical Mater.* **6** 1800278
- [13] Li D, Cheng H, Wang Y, Zhao Z, Wang G, Wu H, He Q, Huang Y, Duan X 2017 *Adv. Mater.* **29** 1601959
- [14] Yu W, Li F, Yu L, Niazi M R, Zou Y, Corzo D, Basu A, Ma C, Dey S, Tietze M L, Buttner U, Wang X, Wang Z, Hedhili M N, Guo C, Wu T, Amassian A 2018 *Nat. Commun.* **9** 5354
- [15] Tian W, Zhou H, Li L 2017 *Small* **13** 1702107
- [16] Pan W, Wei H, Yang B 2020 *Front. Chem.* **8** 268
- [17] Andričević P, Frajtag P, Lamirand V P, Pautz A, Kollár M, Náfrádi B, Sienkiewicz A, Garma T, Forró L, Horváth E 2021 *Adv. Sci.* **8** 2001882
- [18] Ma L, Yan Z, Zhou X, Pi Y, Du Y, Huang J, Wang K, Wu K, Zhuang C, Han X 2021 *Nat. Commun.* **12** 2023
- [19] Shen H, Nan R, Jian Z, Li X 2019 *J. Mater. Sci.* **54** 11596
- [20] Wang W, Meng H, Qi H, Xu H, Du W, Yang Y, Yi Y, Jing S, Xu S, Hong F, Qin J, Huang J, Xu Z, Zhu Y, Xu R, Lai J, Xu F, Wang L, Zhu J 2020 *Adv. Mater.* **32** 2001540
- [21] Ryu S, Noh J H, Jeon N J, Kim Y C, Yang W S, Seo J, Seok S I 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 2614
- [22] Cheng X, Jing L, Zhao Y, Du S, Ding J, Zhou T 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 1579
- [23] Zheng E, Yuh B, Tosado G A, Yu Q 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 3796
- [24] Liu Y, Yang Z, Cui D, Ren X, Sun J, Liu X, Zhang J, Wei Q, Fan H, Yu F, Zhang X, Zhao C, Liu S 2015 *Adv. Mater.* **27** 5176
- [25] Ding J, Cheng X, Jing L, Zhou T, Zhao Y, Du S 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 845
- [26] Mosconi E, Amat A, Nazeeruddin M K, Grätzel M, Angelis F D 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 13902
- [27] Zhang F, Zhong H, Chen C, Wu X, Hu X, Huang H, Han J, Zou B, Dong Y 2015 *ACS Nano* **9** 4533
- [28] Bernasconi A, Page K, Dai Z, Tan L Z, Rappe A M, Malavasi L 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 28265
- [29] Songvilay M, Wang Z, Sakai V G, Guidi T, Bari M, Ye Z G, Xu G, Brown K L, Gehring P M, Stock C 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 125406
- [30] Ivanovska T, Quarti C, Grancini G, Petrozza A, Angelis F D, Milani A, Ruani G 2016 *Chem. Sus. Chem* **9** 2994
- [31] Wang H, Nan R, Jian Z, Jin C, Wei Y, Bai Y, Li H 2021 *Mater. Sci. Semicond. Process.* **135** 106107
- [32] Singleton J, Rabe K M 2002 *Phys. Today* **55** 61

# Growth mechanism, phase transition and optical properties of large-size and high-quality perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ single crystal\*

Nan Rui-Hua<sup>†</sup> Wu Chun-Yan Liu Teng Luo Jia-Xin

Wei Yong-Xing Jian Zeng-Yun

(*Shaanxi Key Laboratory of Optoelectronic Functional Materials and Devices, School of Materials and Chemical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China*)

( Received 19 January 2023; revised manuscript received 28 April 2023 )

## Abstract

According to the phenomenon that the solubility of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  decreases with the increase of temperature in different solvents,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  perovskite single crystal with a maximum dimension of  $11\text{ mm} \times 11\text{ mm} \times 2\text{ mm}$  is grown by introducing a high-quality seed crystal via the seed-induced inverse temperature crystallization method in this work. X-ray diffraction and Rietveld refinements show that the full widths at half maximum (FWHM) of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  single crystal diffraction peaks are  $0.1527^\circ$ ,  $0.1353^\circ$ ,  $0.2295^\circ$  and  $0.3452^\circ$ , corresponding to the crystal plane indices of (100), (200), (300) and (400), respectively. And there are no miscellaneous peaks, indicating a good crystal quality. As a result,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  single crystal is of cubic phase at room temperature, its space group belongs to  $Pm\bar{3}m$ , and the lattice constant is  $a = 0.56877\text{ nm}$ . The surface morphology and growth mechanism of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  crystal are investigated by using a polarizing microscope. It is found that its growth mechanism follows the step horizontal growing mechanism of smooth interface, and its growth direction (that is, step movement direction) is along the outward normal direction of the step. The structural symmetry of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  crystal is studied by variable temperature Raman spectroscopy, which reveals an orthogonal-tetragonal phase transition at 160 K. But the tetragonal phase structure is not stable, and its temperature range is very narrow. As temperature rises gradually, the tetragonal phase again transforms into a cubic phase ( $Pm\bar{3}m$ ). Results of UV-Vis-NIR absorption and photoluminescence spectra show that the absorption cutoff of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  crystal is about 442 nm, and the photoluminescence peak is 450 nm. Thereupon, its band gap is obtained to be about 2.93 eV by a linear fit of Tauc formula, which is slightly higher than the theoretical value of 2.55 eV calculated by first principles simulation. We believe that it is related to the seed crystal, which is introduced into the crystal growth process as the core of heterogeneous nucleation and thus making the lattice more distorted. The lower the lattice symmetry of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ , the larger the band gap is, that is, the lattice symmetry determines the degree of distortion for inorganic  $\text{PbCl}_6$  octahedral frameworks, resulting in an increase of band gap for  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ .

**Keywords:**  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  single crystal, seed-induced inverse temperature crystallization method, step horizontal growing mechanism, first-principles calculations

**PACS:** 81.10.Dn, 78.40.Fy

**DOI:** 10.7498/aps.72.20230097

\* Project supported by the Natural Science Basic Research Plan in Shaanxi Province of China (Grant No. 2022JM212).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [nanrh@xatu.edu.cn](mailto:nanrh@xatu.edu.cn)

大尺寸高质量 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 钙钛矿单晶的生长机理、相转变与光学性能

南瑞华 武春燕 刘腾 罗家欣 魏永星 坚增运

**Growth mechanism, phase transition and optical properties of large-size and high-quality perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  single crystal**

Nan Rui-Hua Wu Chun-Yan Liu Teng Luo Jia-Xin Wei Yong-Xing Jian Zeng-Yun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 138101 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230097

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230097>

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

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

$\text{CH}_3\text{NH}_3$ 多聚体的形成对有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池性能的影响

Effects of  $\text{CH}_3\text{NH}_3$  polymer formation on performance of organic-inorganic hybrid perovskite solar cell

物理学报. 2021, 70(16): 168801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210353>

$\text{Er}^{3+}$ 掺杂 $\text{TiO}_2$ 的局域结构及电子性质的第一性原理研究

First-principles calculations of local structure and electronic properties of  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{TiO}_2$

物理学报. 2022, 71(24): 246102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221847>

蓝宝石冲击消光晶向效应的第一性原理

Crystal-orientation effects of the optical extinction in shocked  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : a first-principles investigation

物理学报. 2020, 69(4): 046201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20190955>

全喷墨打印的大面积柔性 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿太阳能电池

Large area and flexible  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite solar cell fabricated by all ink jet printing

物理学报. 2021, 70(20): 208801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210788>

过渡金属硼碳化物 $\text{TM}_3\text{B}_3\text{C}$ 和 $\text{TM}_4\text{B}_3\text{C}_2$ 稳定性和性能的理论计算

Theoretical calculations of stabilities and properties of transition metal borocarbides  $\text{TM}_3\text{B}_3\text{C}$  and  $\text{TM}_4\text{B}_3\text{C}_2$  compound

物理学报. 2019, 68(9): 096201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190158>

W-In体系溶质晶界偏聚行为的第一性原理计算

First-principles calculations of solute-segregation of W-In alloys at grain boundaries

物理学报. 2019, 68(7): 077101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190056>