

专题: 高压下的光电物性调控与原位表征

高压下无铅双钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 的结构和光电性能*郭宏伟¹⁾ 贺苗苗²⁾ 姜云²⁾ 李会^{2)†} 张金彦¹⁾ 连敏^{3)‡} 崔田³⁾

1) (广西民族大学化学化工学院, 南宁 530006)

2) (广西民族大学物理与电子信息学院, 南宁 530006)

3) (宁波大学物理科学与技术学院, 宁波 315211)

(2025年5月11日收到; 2025年6月6日收到修改稿)

环境友好的无机无铅双钙钛矿材料因具有优异的光电特性, 被认为是铅基钙钛矿材料的良好替代品之一. 本文采用水热法制备了一种非铅双钙钛矿材料 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$, 利用金刚石对顶砧装置进行高压实验, 研究了室温下压力诱导 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 的结构变化以及压力对其光电流、光学带隙的调控, 实验最高压力为 41.1 GPa. 原位高压拉曼及同步辐射 X 射线衍射实验结果显示, 8.9 GPa 时 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 发生了从立方相 ($Fm\bar{3}m$) 到四方相 ($I4/m$) 的相变. 原位高压吸收光谱显示带隙在相变前后随压力呈现反向变化趋势. 当压力增大到实验最高点时, 光电流值为常压值的 2 倍, 且卸压后依然保持. 本研究揭示了压力调控下的无铅双钙钛矿材料结构-性能关联机制, 为通过晶体工程与应变调控优化光电性能提供了可行策略. 压缩后功能的有效保留凸显了此类材料在非易失性压力可调谐光电探测器中的应用潜力.

关键词: 无铅卤化物双钙钛矿, 光电性质, 高压调控, 结构相变**PACS:** 84.60.Jt, 07.35.+k, 52.77.Fv, 42.70.Qs**DOI:** 10.7498/aps.74.20250613**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250613

1 引言

铅基卤化物钙钛矿因为具有优异的光电转换性能、低缺陷容忍度、低成本与易加工性而被广泛研究, 其在太阳能电池、发光二极管、X 射线探测器、闪烁体、传感器与光催化等领域展现出巨大潜力^[1-6]. 然而, 铅的毒性以及这些材料差的湿热稳定性限制了其应用. 研究者们采取了多种策略, 例如离子掺杂^[7]、改变晶体结构^[4]以及降低维数^[6]等方法, 以优化其性能和稳定性. 一种有效的获得无铅杂化钙钛矿的方法是杂价取代或化学单元共取

代^[8-10]. 两个二价金属阳离子被一对一价和三价阳离子一起取代, 从而形成双钙钛矿结构, 其基本式为 $A_2B'B''X_6$ ($A = \text{Cs}^+$ 或 Rb^+ ; $B' = \text{Na}^+$, Cu^+ 或 Ag^+ ; $B'' = \text{Bi}^{3+}$, Sb^{3+} 或 In^{3+} ; $X = \text{Cl}^-$, Br^- 或 I^-). 然而, 这种方法得到的大部分化合物显示间接带隙, 例如 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_2$ ^[11], $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ ^[12], $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$ ^[13]. 对于间接带隙材料, 由于其本征能带结构和载流子动力学的限制导致其光电性能相比于直接带隙存在劣势.

$\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 作为一种无铅双钙钛矿材料, 因其直接带隙特点及优异的环境稳定性, 受到广泛关注. 然而, 无铅材料的光电性能仍显著落后于铅基

* 广西自然科学基金 (批准号: 2024GXNSFAA010184, 2025GXNSFAA069649) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yunchuli@126.com

‡ 通信作者. E-mail: lianmin@nbu.edu.cn

材料. 为此, 研究者通过离子掺杂和合金化等手段调控材料组成和光谱特性, 以拓展其应用潜力. 例如, Cr^{3+} 掺杂可以增强其光致发光量子产率^[14], 而 Sc^{3+} 掺杂则通过打破反演对称性提高了发光效率和热稳定性^[15]. 然而掺杂法对掺杂的比例要求严格: 例如, K^+ 掺杂 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 时, 当掺杂比例超过 60%, 会形成非目标相 (如立方相 $\text{Cs}_{2-x}\text{K}_{1+x-y}\text{Ag}_y\text{InCl}_6$ 和单斜相 $\text{Cs}_{2-x}\text{K}_{1+x}\text{InCl}_6$), 这些副产物的电子-声子耦合强度高, 发光效率低, 导致整体性能下降^[7]. 高压技术这一干净、有效的方法, 在不引入杂质的情况下调节功能材料的原子间距离、电子构型和晶体结构, 被广泛用于探索材料在压力作用下物理和化学性质变化的机制. 近年来, 人们对高压调节功能材料的光电性质相关方面的研究兴趣逐渐浓厚, 并且已经有大量的研究报道压力可以对材料的光电性能进行有效调控. 例如, Li 等^[16] 通过高压处理 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$, 使其带隙从 2.2 eV 降至 1.7 eV, 收缩率达 22.3%. 吴学仟等^[17] 利用原位高压 XRD 和吸收光谱揭示, Cs_2TeBr_6 在 0—51 GPa 压力下从立方相 ($Fm-3m$) 转变为四方相 ($P4/mnc$), 伴随光吸收边显著蓝移. Lü 等^[18] 发现无铅卤化物钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 经过两次压力处理后光电流数值明显增强.

本研究采用水热法生长出立方相的 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 晶体. 利用高压光电响应测试技术及紫外-可见光吸收光谱实验手段, 探索压力对其光电性能及带隙的调控作用. 结合高压 X 射线衍射 (XRD)、拉曼光谱, 揭示 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 光电性质和结构之间的相互关系, 阐明高压对卤族双钙钛矿光电性能调控的物理机制, 为此类材料的设计、性能的提高及在极端条件下的应用提供新的思路和依据.

2 样品制备与实验方法

2.1 样品制备

采用水热法合成了高质量的 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 晶体^[19]. 将 2 mmol CsCl , 1 mmol AgCl , 1 mmol InCl_3 溶于 10 mLHCL 溶液中, 室温下搅拌 20 min 后转移至水热反应釜中, 在 170 °C 下加热 12 h 后自然冷却至室温, 后用乙醇离心洗涤 3 次, 最后在 80 °C 下烘干 6 h, 取出样品研磨 30 min 得到 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 样品. 使用理学铜靶 X 射线衍射仪, 获得晶体粉末的室温 XRD 图案.

2.2 高压测试

所有高压原位实验均在砧面直径为 300 μm 金刚石对顶砧 (DAC) 中完成. 高压光学测试是将大小合适的 T301 垫片预先压制制成 40 μm 厚, 随后在压制区域的中心利用激光打孔技术制备一个直径约 150 μm 的小孔作为样品室, 将红宝石和样品封装至样品腔中. 采用硅油作为传压介质, 并采用红宝石荧光峰进行压力标定.

原位同步辐射 XRD 实验是在美国阿贡国家实验室同步辐射 GSECARS 13-BM-C 线站完成, X 射线探测器型号为 MAR-165, 入射 X 射线的波长为 0.434 Å, 标准样品为 LaB_6 . 使用 DIOPTAS 软件^[20] 对衍射图像进行积分处理, 获得样品的 XRD 图谱; 采用 Rietveld 方法分析衍射结果; 利用 GSAS 程序对高压 XRD 数据进行精修.

本文高压原位拉曼光谱测试通过 Mono Vista CRS+ 500 拉曼光谱仪系统收集拉曼光谱, 该光谱仪系统具有 532 nm 固态激光器, 用于在反向散射配置中激发 (分辨率: 1 cm^{-1}), 其功率低于 1 mW 以避免样品损坏和任何加热效应.

高压原位紫外-可见吸收光谱实验通过 Ocean 263 Optics QE Pro 光谱仪收集 200—1000 nm 区间的光谱和光学图像. 带隙 E_g 由 Tauc 作图法确定, 该方法基于以下等式:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g),$$

其中 h 是普朗克常数, ν 是频率, α 是吸收系数, A 是常数, n 为 1/2 (直接带隙) 或 2 (间接带隙).

高压电学测试是将立方氮化硼 ($c\text{-BN}$) 对 T301 垫片进行绝缘处理, 使用两个 Pt 电极集成在 DAC 的样品腔内, 使用银浆将电极与铜导线连接. 在进行高压光电测量时, 使用发光二极管 (LED) 作为照明设备, 用于测量高压下的光电性能. 光电流数据通过 CHI750 E 电化学工作站记录.

3 实验结果与讨论

3.1 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 的常压结构表征

我们对合成的 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 材料在常压条件下进行 XRD 测试. 图 1(a) 为 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 在常压条件下的 XRD 光谱, 通过 GSAS 拟合表明常压下 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 具有立方晶系 (空间群 $Fm\bar{3}m$), 其晶体结构如图 1(b) 所示. 常压下 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 的晶格

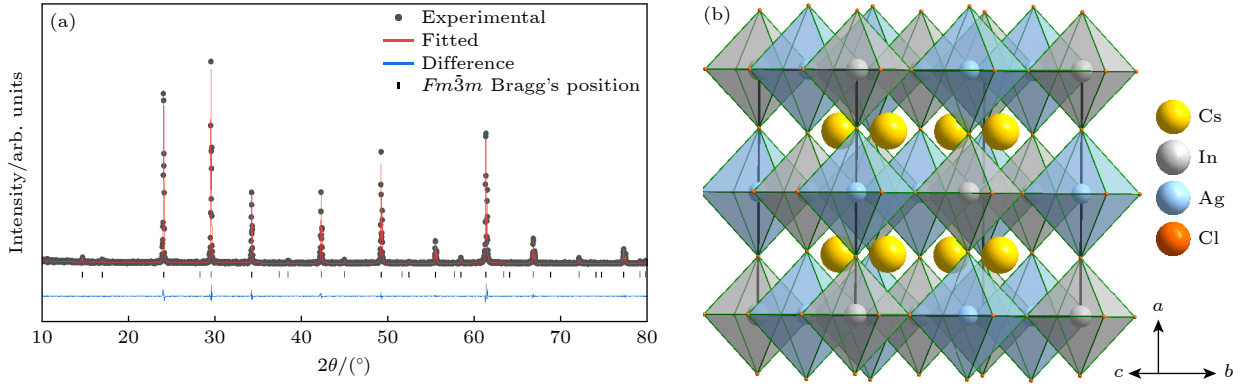

 图 1 (a) $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 在常压条件下的 XRD 光谱; (b) $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 的立方相晶体结构图

Fig. 1. (a) The X-ray diffraction spectrum of $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ under atmospheric pressure; (b) the crystal structure diagram of the cubic phase of $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$.

参数 a 为 10.48713 \AA , 晶胞体积为 1157.372 \AA^3 , 详细结构信息见表 1. In 原子与其最邻近的 6 个氯原子形成 InCl_6 八面体, Ag 原子也与其最邻近的 6 个氯原子形成 AgCl_6 八面体, 整个立方结构可看作是由三维网络状 $\text{In}(\text{Ag})\text{Cl}_6$ 八面体组成, Cs 原子位于几个八面体的空隙处^[21,22].

 表 1 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 常压下的结构信息

 Table 1. Structural information of $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ under normal pressure.

Compounds	$\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$
Crystal	Cubic
Space group	$Fm\bar{3}m(225)$
$a, b, c/\text{\AA}$	10.48713(3)
$V/\text{\AA}^3$	1157.372
Atoms	Wyckoff ($x y z$)
Cs	$8c(0.25 \ 0.25 \ 0.25)$
Ag	$4b(0 \ 0 \ 0)$
In	$4a(0 \ 0 \ 0)$
Cl	$24e(0.24 \ 0 \ 0)$
Residuals ^a /%	R_{wp} : 8.76%; R_p : 8.12%

注: ^a R_{wp} and R_p as defined in GSAS.

3.2 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 的高压光电特性

在初步实验中, 我们系统研究了常压下 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 的光谱响应特性. 在不同入射波长下, $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 光电流随入射波长的变化如图 2(a) 所示. 可以清楚地看到, 在 0.1 V 偏压下, 当入射波长为 450 nm 时, 光电流达到最大值. 因此, 在后续高压实验中, 固定 0.1 V 的偏置电压和 450 nm 的入射波长, 以确保获得最佳的光电数据. 接下来对 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 进行高压光电性质测量, 最高测试压

力为 41.1 GPa, 如图 2(b) 所示. 可以明显看出, 随着压力的增大, 光电流信号显著增强, 光产生载流子光吸收过程遵循线性定律, 无显著非线性损耗. 在最高压力点时, 其光电流与在常压时相比较增强了 1 倍, 由常压下的 $29 \mu\text{A}$ 增至 $61 \mu\text{A}$. 且卸压后光电流几乎保持不变, 表明压力调控 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 光电性质具有较好的稳定性. 光电流密度 J_{ph} 、光响应强度 R 、外量子效率 EQE 是表征光电材料性质的重要参数, 定义如下:

$$J_{\text{ph}} = \frac{I_{\text{ph}}}{S}, \quad (1)$$

$$R = \frac{I_{\text{ph}}}{P_{\text{in}}S}, \quad (2)$$

$$\text{EQE} = R \frac{hc}{e\lambda}, \quad (3)$$

其中 I_{ph} 是光电流, S 为照明有效面积 ($S = 7.85 \times (0-5) \text{ cm}^2$), P_{in} 是入射光功率, c 是光速, e 是电子电荷, λ 是照射光的波长. 图 2(c)–(e) 描绘了 J_{ph} , R 和 EQE 随压力的变化趋势. 三者均随着压力呈现上升的趋势. 在 9.7 GPa 之前, $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 的光电流密度 J_{ph} (光响应强度 R) 随着压力的上升缓慢增大, 而在 9.7 GPa 之后, $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 的光电流密度 J_{ph} (光响应强度 R) 迅速增大, 直到 26.5 GPa 压力点后, 增长速率开始回落变慢. 图 2(f) 给出不同压力下 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 的 I - V 曲线. 所有压力下的 I - V 曲线均呈现非线性, 且在正向偏压和反向偏压下电流响应不对称, 这是肖特基势垒的典型表现. 随着压力增大正向电流显著增大, 表明压力可能降低了肖特基势垒高度, 改善了载流子注入效率.

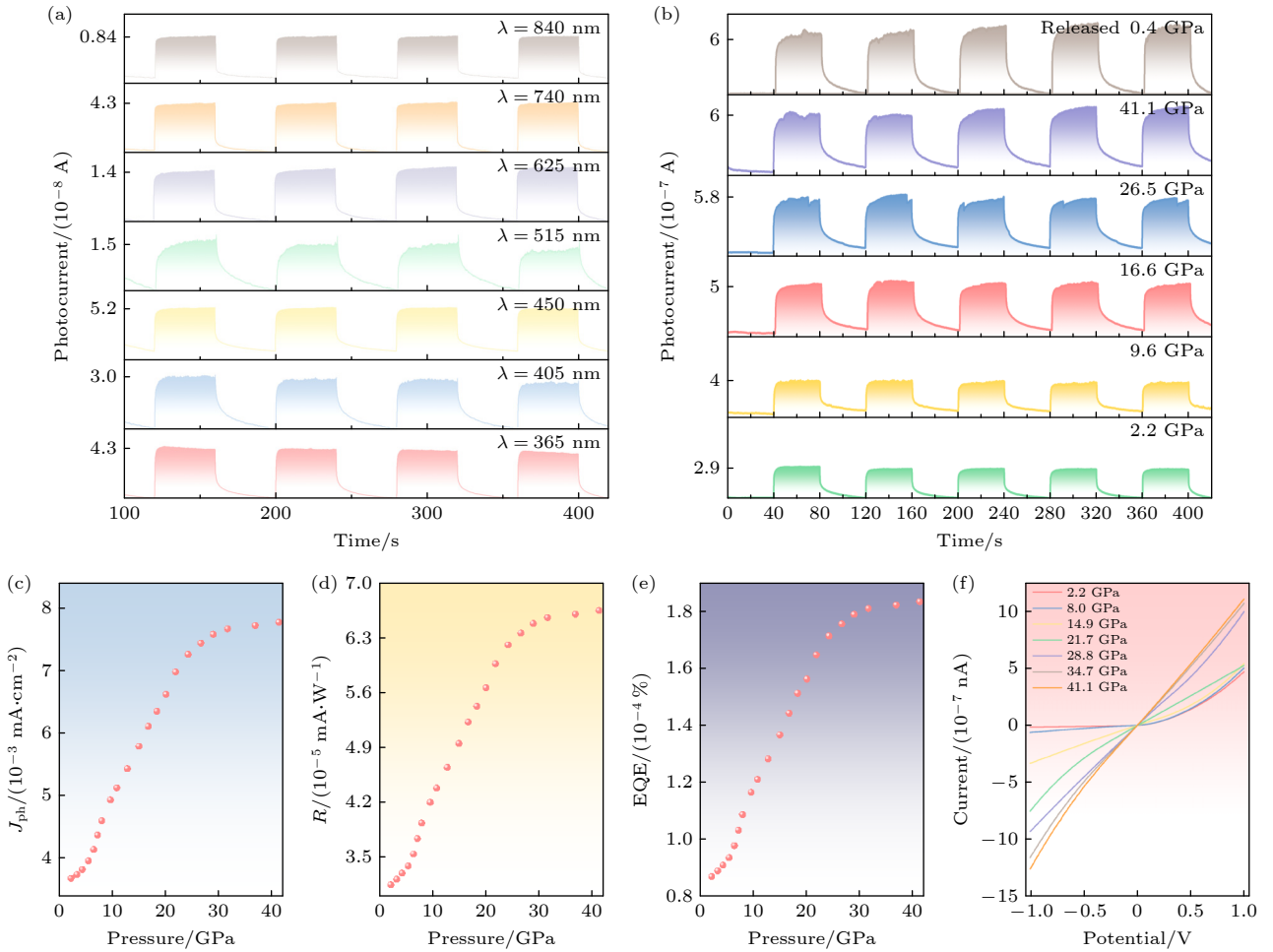


图 2 (a) 常压下 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 在不同光波长下的光响应图谱; (b) 光波长为 450 nm, $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 在不同压力下的光响应图谱; (c)—(e) $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 的光电流密度 (J_{PH}), 光响应强度 (R) 和外量子效率 (EQE) 随压力的变化趋势; (f) I - V 曲线随压力的变化趋势

Fig. 2. (a) The optical response spectra of $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ under different light wavelengths at atmospheric pressure; (b) the optical response spectra of $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ under different pressures when the light wavelength is 450 nm; (c)–(e) the variation trends of the photocurrent density (J_{PH}), optical response intensity (R) and external quantum efficiency (EQE) of $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ with pressure; (f) the variation trend of the I - V curve with pressure.

3.3 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 的高压紫外-可见光吸收光谱

从能带论的角度来说^[23–25], 材料带隙的变化直接影响其光电性能. 为了深入了解压力调控 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 光电性质的规律, 对 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 进行了高压紫外-可见光吸收光谱测试, 测试的压力范围为 0—41.1 GPa. 如图 3(a) 所示, 常压下 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 为淡黄色, 开始加压时, $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 的吸收边出现红移(图 3(b)), 同时带隙变窄(图 3(c)), 晶体颜色几乎不变. 压力增至 8.1 GPa 时, 吸收边突然蓝移, 带隙变化出现不连续性, 伴随着晶体的颜色变浅. 直接带隙相变前 (0—8.1 GPa, E_g : 3.566→3.502 eV) 以 (0.008 ± 0.001) eV/GPa 的速率线性减小, 在高

压相 (8.1—25 GPa, E_g : 3.502→3.546 eV) 中以 (0.003 ± 0.001) eV/GPa 的速率线性增大. 同时也表明, 在这个压力点可能出现结构相变. 在 8.1—25 GPa 之间, 吸收边持续蓝移, 带隙增大. 随着压力的增大, 晶体颜色逐渐加深, 卸压后晶体变为深黄色. 基于本文研究结果, 可以开发出可行的方法来调制和调节卤化物 DPs 的光电输运特性.

3.4 高压下 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 的结构相变研究

压力下的结构变化被认为是带隙演化的主要起源. 为了研究 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 晶体晶格的稳定性及光电、带隙不寻常变化的原因, 对其进行了高压 Raman 光谱和高压 XRD 测量. 如图 4(a) 所示, 我们最初在 Raman 光谱中观察到 3 个振动模式,

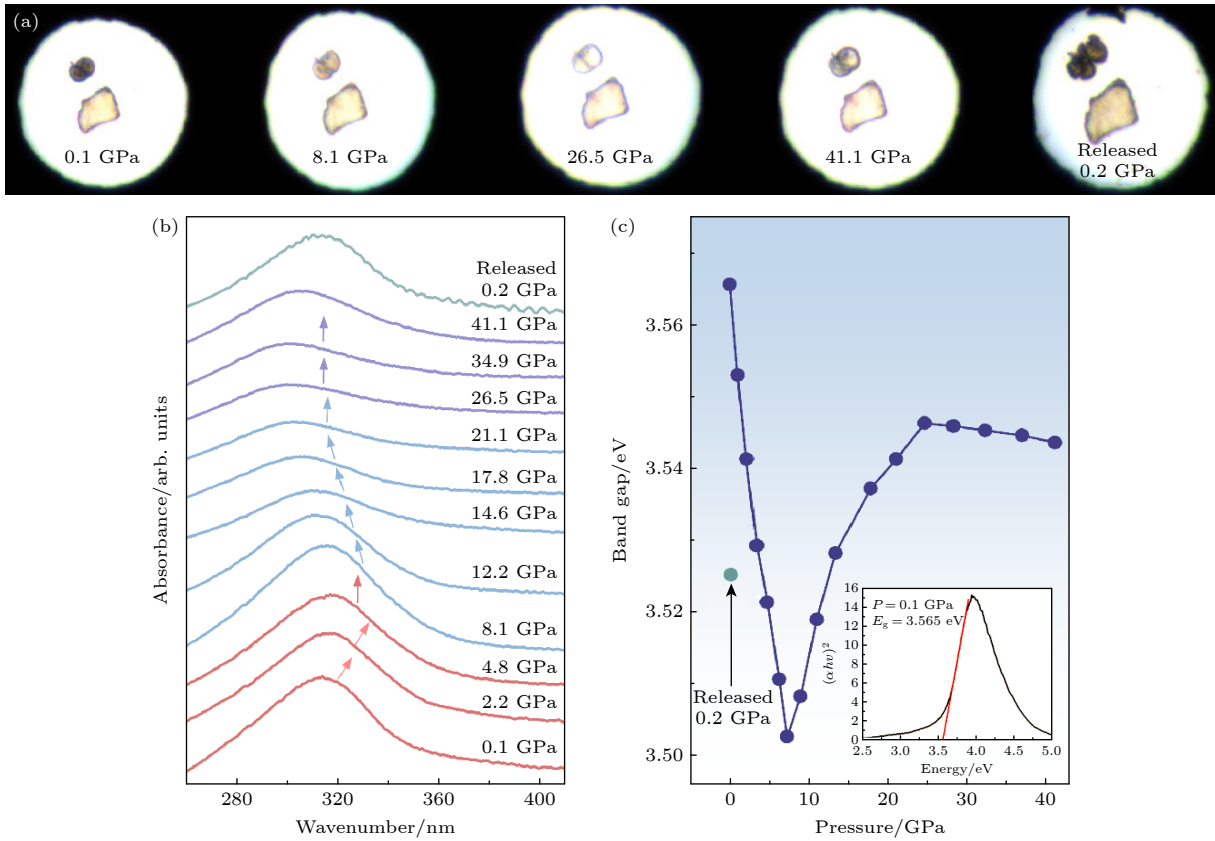


图 3 (a) $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 的压致变色光学显微图; (b) $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 的高压紫外-可见光吸收光谱; (c) 高压下 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 晶体的带隙演化

Fig. 3. (a) The pressure-induced coloration optical micrographs of $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$; (b) the high-pressure ultraviolet-visible light absorption spectrum of $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$; (c) the band-gap evolution of $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ crystals under high pressure.

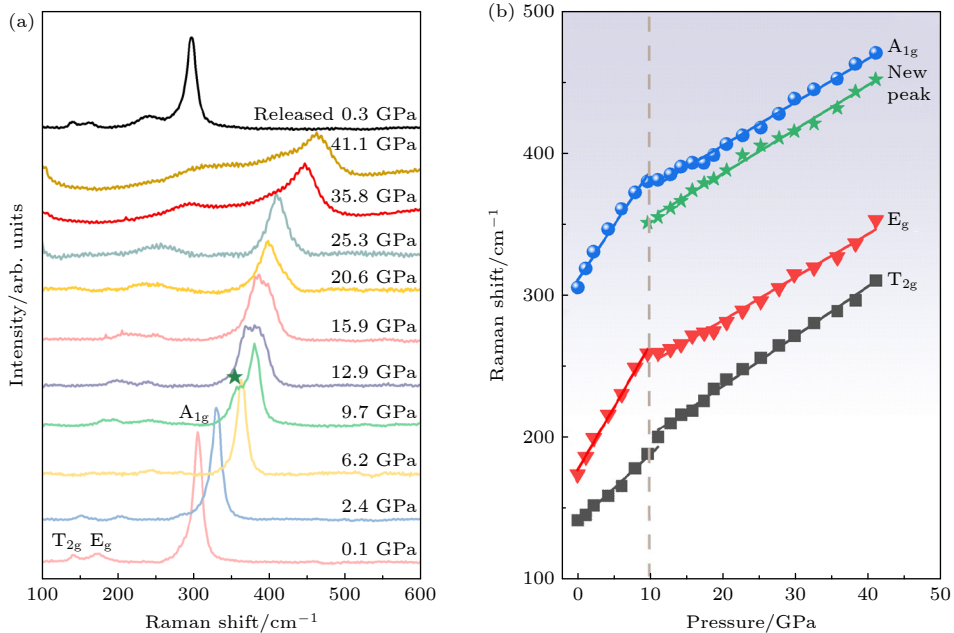


图 4 (a) $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 的高压拉曼图谱; (b) $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 的拉曼振动峰随压力变化趋势

Fig. 4. (a) The high-pressure Raman spectra of $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$; (b) the variation trend of the Raman vibration peaks of $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ with pressure.

根据先前研究报道, T_{2g} 属于 Ag—Cl 键引起的呼吸振动, E_g 和 A_{1g} 属于 $AgCl_6$ 八面体亚晶格引起的非对称拉伸振动和对称拉伸振动 A_{1g} 模式. 当压力低于 9.7 GPa 时, 各个压力点的拉曼图谱没有明显的变化, 3 个拉曼峰随着压力的增大而单调蓝移. 当压力增至 9.7 GPa 时, A_{1g} 模式峰首先发生劈裂, 说明与 $AgCl_6$ 八面体有关的相变的发生, 且新相的对称性较初始相比较低. 随着压力的增大, 所有振动模式峰均逐渐宽化, 说明高压下晶体结构开始非晶化. 卸压至常压后, 拉曼图谱中新峰保留下来, 此压致相变为不可逆相变. 为了可更加直

观地观察到各个拉曼峰随着压力增大的变化情况, 通过软件 PeakFit 对高压拉曼数据进行数据拟合, 并获得了高压下样品 $Cs_2AgInCl_6$ 拉曼峰位随压力的变化趋势如图 4(b) 所示, 也可以明显看出立方相 $Cs_2AgInCl_6$ 振动模式在 9.7 GPa 峰位变化的不连续性.

高压 XRD 光谱可以提供结构演化的直接信息. 本文给出了升压过程中部分压力下的 X 射线衍射图谱, 如图 5(a) 所示. 测试的压力范围为 0—42.7 GPa. 在图中可以清楚看到, 当压力小于 8.9 GPa 时, 衍射峰保持为标准的立方相 ($Fm\bar{3}m$)

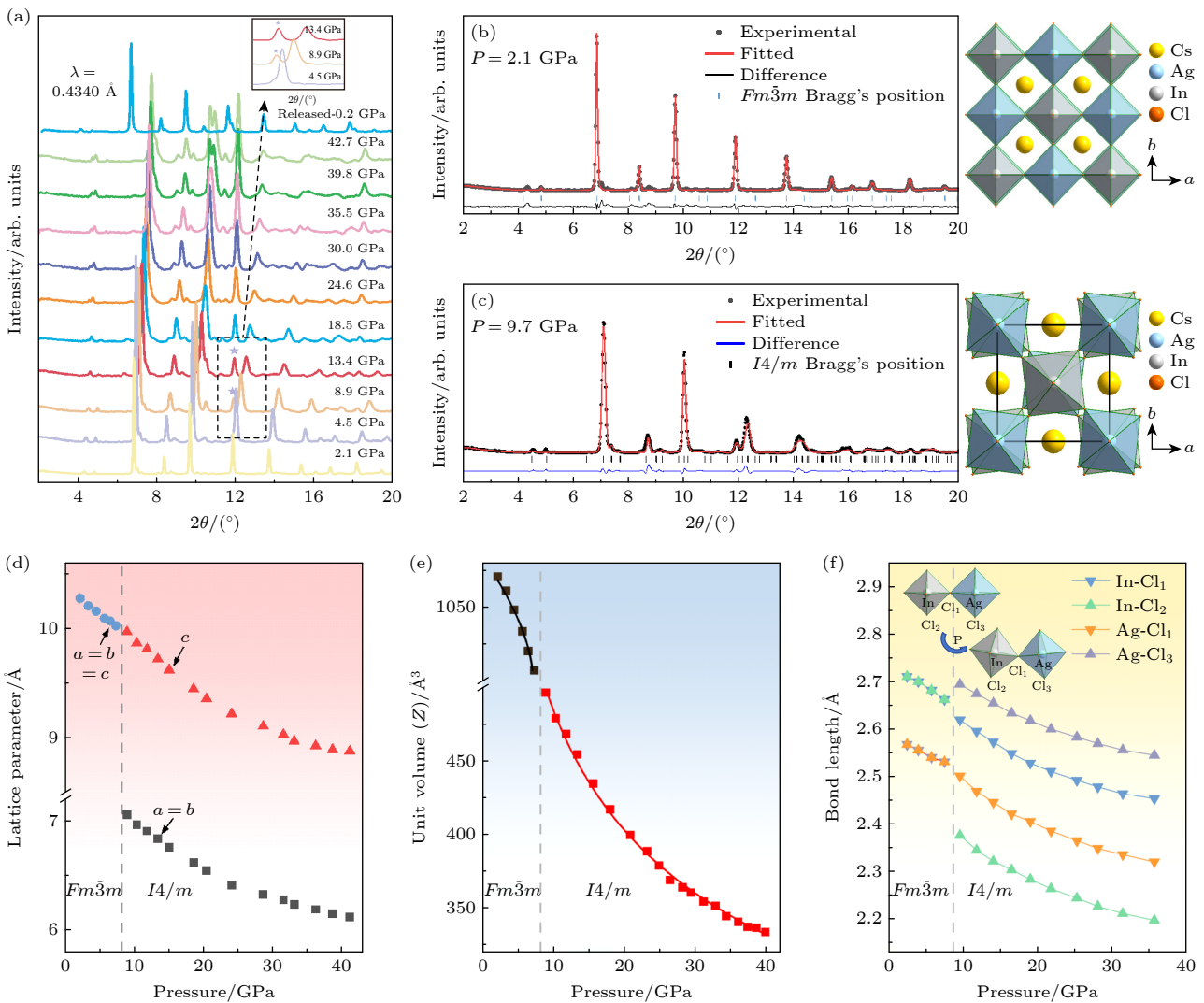


图 5 (a) $Cs_2AgInCl_6$ 的高压 XRD 图谱; (b) $Cs_2AgInCl_6$ 在 2.1 GPa 时的 XRD 图谱, (插图给出 $Cs_2AgInCl_6$ 的立方相 ab 面晶体结构图); (c) $Cs_2AgInCl_6$ 在 9.7 GPa 时的 XRD 图谱 (插图给出 $Cs_2AgInCl_6$ 的四方相 ab 面晶体结构图); (d)–(f) $Cs_2AgInCl_6$ 的晶格参数 (d)、晶胞体积 (e)、键长 (f) 与压力的函数关系

Fig. 5. (a) The high-pressure XRD pattern of $Cs_2AgInCl_6$; (b) the XRD pattern of $Cs_2AgInCl_6$ at 2.1 GPa (the crystal structure diagram of the ab plane of the cubic phase of $Cs_2AgInCl_6$ is shown in the inset); (c) the XRD pattern of $Cs_2AgInCl_6$ at 9.7 GPa (the crystal structure diagram of the ab plane of the tetragonal phase of $Cs_2AgInCl_6$ is shown in the inset); (d)–(f) the relationship between the lattice parameters (d), cell volume (e), bond lengths (f) of $Cs_2AgInCl_6$ and pressure.

谱峰,且全部的衍射峰均向高角度移动,这说明,在压力的作用下,晶胞体积逐渐减小.在8.9 GPa时,峰形出现明显的变化,在原来峰形的基础上出现了一些新峰,新峰随着压力的增加有增强的趋势,如图中星号所示.这说明当压力为8.9 GPa时,立方相 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 开始发生结构相变.这与高压 Raman 光谱的结果保持一致.如图5(b), (c)所示,利用 GSAS 软件通过对其 XRD 图谱进行拟合,可以确定 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 的高压相为 $I4/m$ 相,晶胞体积用三阶 Birch-Murnaghan 状态方程拟合.如图5(d)—(f)所示,可以看出在相变过程中 ab 面发生 AgCl_6 , InCl_6 八面体倾斜,导致 a , b 轴大幅缩短,晶胞体积减小. $\text{Ag}-\text{Cl}_1$ 键和 $\text{In}-\text{Cl}_1$ 在相变后的偏移分裂说明了 AgCl_6 , InCl_6 八面体内部畸变.

综上所述,我们可以推断出 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 的高压结构演化和光电性质变化规律.在8.9 GPa以下,立方相 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 体积随压力增大而减小,其内部八面体持续均匀收缩,促进元素轨道重叠,导致立方相带隙缩小.带隙减小,进一步导致光吸收范围变大,光电流缓慢增大.例如, $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 的带隙通过晶体工程从2.3 eV降低到1.7 eV,显著提高了其在可见光区域的光吸收能力.8.9 GPa时,由于 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 八面体的扭曲和倾斜,产生了立方相到四方相的结构转变.八面体旋转和变形可以减少金属卤化物轨道耦合,耦合减弱降低了成键轨道的杂化程度,价带能量降低,导致带隙增大.而在 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 的四方相中, InCl_6 和 AgCl_6 八面体的扭转可能改善了离子迁移通道,带来了光电流密度的迅速增加.在26 GPa以后,带隙和光电流密度的变化趋于平稳,归因于压力诱导的非晶相形成.卸压后 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 内部存在明显的残余应力,这使其光电流仍能保持增强效果.

4 结 论

综上所述,本文研究了金属卤化物双钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 在室温下压缩至41 GPa时结构及光电性质的变化.研究表明,在8.9 GPa时 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 发生了立方相到四方相的结构相变.此类相变来源于晶格内八面体的扭曲和倾斜.相变前八面体的均匀收缩,促进元素轨道重叠,导致立方相带隙缩小,相变后八面体旋转和变形减少金属卤化物轨道耦合,导致带隙开始变大.通过高压处理,我们成功

将 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 的光电流增强了一倍,且卸压后仍能保持增强. $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 的结构与带隙关系证明了通过结构调制实现无铅双钙钛矿带隙工程的可能性.这项工作为无铅卤化物双钙钛矿的光电性能的提升提供了新的策略,也为无铅无机钙钛矿在太阳能电池和 X 射线探测器等光电子领域的开发提供了新的思路.

参考文献

- [1] Boyd C C, Checharoen R, Leijtens T, McGehee M D 2019 *Chem. Rev.* **119** 3418
- [2] Lin D X, Shi T T, Xie H P, Wan F, Ren X X, Liu K, Zhao Y, Ke L L, Lin Y, Gao Y L, Xu X, Xie W G, Liu P Y, Yuan Y B 2021 *Adv. Energy Mater.* **11** 2002552
- [3] Lan S G, Li W C, Wang S, Li J Z, Wang J, Wang H Z, Luo H M, Li D H 2018 *Adv. Opt. Mater.* **7** 1801336
- [4] Wei J H, Liao J F, Wang X D, Zhou L, Jiang Y, Kuang D B 2020 *Matter* **3** 892
- [5] Zhou L, Xu Y F, Chen B X, Kuang D B, Su C Y 2018 *Small* **14** e1703762
- [6] Luo J J, Wang X M, Li S R, et al. 2018 *Nature* **563** 541
- [7] Xu J C, Gao H, Chen G Q, Wang K K, Hu J H 2024 *Inorg. Chem.* **40** 405 (in Chinese) [徐锦程, 高辉, 陈国庆, 王可可, 胡金辉 2024 *无机化学学报* **40** 405]
- [8] Xia Z, Poepplmeier K R 2017 *Acc Chem. Res.* **50** 1222
- [9] Xia Z, Ma C, Molokeev M S, Liu Q, Rickert K, Poepplmeier K R 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 12494
- [10] Zhao X G, Yang J H, Fu Y, Yang D, Xu Q, Yu L, Wei S H, Zhang L 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 2630
- [11] Ji F X, Klarbring J, Wang F, Ning W H, Wang L Q, Yin C Y, Figueroa J S M, Christensen C K, Etter M, Ederth T, Sun L C, Simak S I, Abrikosov I A, Gao F 2020 *Angew. Chem. Int. Edit.* **59** 15191
- [12] McClure E T, Ball M R, Windl W, Woodward P M 2016 *Chem. Mater.* **28** 1348
- [13] Deng W, Deng Z Y, He J W, Wang M Z, Chen Z X, Wei S H, Feng H J 2017 *Appl. Phys. Lett.* **111** 151602
- [14] Liu X, Niu G M, Jiang J T, Che L, Sui L Z, Wang X W, Zeng X Y, Wu G R, Yuan K J, Yang X M 2024 *Laser Photonics Rev.* **19** 2401000
- [15] Chen L Y, Jiang H J, Luo Z H, Liu G Q, Wu X H, Liu Y F, Sun P, Jiang J 2022 *Mater. Adv.* **3** 4381
- [16] Li Q, Wang Y G, Pan W C, Yang W G, Zou B, Tang J, Quan Z W 2017 *Angew. Chem. Int. Edit.* **56** 15969
- [17] Wu X Q, Wang L R, Yuan Y F, Ma L, Guo H Z 2023 *High. Pressure. Phys.* **37** 21 (in Chinese) [吴学仟, 王玲瑞, 袁亦方, 马良, 郭海中 2023 *高压物理学报* **37** 21]
- [18] Lü X J, Wang Y G, Stoumpos C C, Hu Q Y, Guo X F, Chen H J, Yang L X, Smith J S, Yang W G, Zhao Y S, Xu H W, Kanatzidis M G, Jia Q X 2016 *Adv. Mater.* **28** 8663
- [19] Jebnoui A, Alatawi Abdullah A, Bouzidi M, Alshammari Ahlam F, Aljaloud Amjad S, Alshammari Mona A F, Jebali M, Bechir Mohamed B 2025 *Appl. Organomet. Chem.* **39** e8000
- [20] Prescher C, Prakapenka V B 2015 *High Pressure Res.* **35** 223
- [21] Li X X, Li W W, Xia M L, Liu C, Li N, Shi Z H, Xu Y S, Zhang X H 2022 *Inorg. Chem.* **61** 5040
- [22] Ning W H, Gao F 2019 *Adv. Mater.* **31** e1900326

- [23] Sa R J, Wei Y C, Zha W Y, Liu D W 2020 *Chem. Phys. Lett.* **754** 137538
 Y, Wei S H, Xu T, Mao H K 2016 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **113** 8910
- [24] Kong L P, Liu G, Gong J, Hu Q Y, Schaller R D, Dera P, Zhang D Z, Liu X Z, Yang W G, Zhu K, Tang Y Z, Wang C
 [25] Wang L R, Ou T J, Wang K, Xiao G J, Gao C X, Zou B 2017 *Appl. Phys. Lett.* **111** 233901

SPECIAL TOPIC—High-pressure modulation and in situ characterization of optoelectronic properties

Structural and optoelectronic properties of lead-free double perovskite $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_2$ under high pressure*

GUO Hongwei¹⁾ HE Miaomiao²⁾ JIANG Yun²⁾ LI Hui²⁾†
 ZHANG Jinyan¹⁾ LIAN Min^{3)‡} CUI Tian³⁾

1) (*School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi Minzu University, Nanning 530006, China*)

2) (*School of Physics and Electronic Information, Guangxi Minzu University, Nanning 530006, China*)

3) (*School of Physical Science and Technology & Institute of High-Pressure Physics, Ningbo University, Ningbo 315211, China*)

(Received 11 May 2025; revised manuscript received 6 June 2025)

Abstract

Environmentally friendly lead-free double perovskite materials have emerged as promising alternatives to lead-based perovskites due to their excellent optoelectronic properties and improved stability. In this study, a highly crystalline lead-free double perovskite, $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$, is synthesized via a mild hydrothermal method, and its pressure-induced structural evolution and optoelectronic regulation up to 41.1 GPa are systematically investigated at room temperature by using diamond anvil cell (DAC) technology combined with multiple in-situ characterization methods. High-pressure synchrotron X-ray diffraction reveals a structural phase transition from the cubic phase ($Fm\bar{3}m$) to the tetragonal phase ($I4/m$) at 8.9 GPa. In-situ Raman spectroscopy further confirms this transition through the splitting of characteristic phonon modes, indicating enhanced structural anisotropy. Pressure-dependent optical absorption spectra show a distinct reversal in the trend of bandgap evolution during the phase transition, reflecting a strong coupling between the crystal structure and the electronic band structure. Remarkably, the photocurrent exhibits sustained pressure enhancement behavior, reaching twice the ambient pressure value at 41.1 GPa and the maintaining enhanced performance even after the pressure has been released completely, indicating that the structural changes caused by pressure are stable. These findings provide fundamental insights into the pressure-mediated structure-property relationships in lead-free double perovskites and offer viable strategies for optimizing optoelectronic performance through crystal engineering and strain modulation. The retained post-compression functions highlight their potential applications in non-volatile pressure-tunable photodetectors.

Keywords: lead-free double perovskite, photoelectric properties, pressure regulation, structural phase transition

PACS: 84.60.Jt, 07.35.+k, 52.77.Fv, 42.70.Qs

DOI: 10.7498/aps.74.20250613

CSTR: 32037.14.aps.74.20250613

* Project supported by Guangxi Natural Science Foundation, China (Grant Nos. 2024GXNSFAA010184, 2025GXNSFAA069649).

† Corresponding author. E-mail: yunchuli@126.com

‡ Corresponding author. E-mail: lianmin@nbu.edu.cn

高压下无铅双钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 的结构和光电性能

郭宏伟 贺苗苗 姜云 李会 张金彦 连敏 崔田

Structural and optoelectronic properties of lead-free double perovskite $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_2$ under high pressure

GUO Hongwei HE Miaomiao JIANG Yun LI Hui ZHANG Jinyan LIAN Min CUI Tian

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 178401 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250613

CSTR: 32037.14.aps.74.20250613

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250613>

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

有机铅碘钙钛矿太阳能电池结构优化及光电性能计算

Structure optimization and optoelectronic property calculation for organic lead iodine perovskite solar cells

物理学报. 2021, 70(16): 168802 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210134>

无机非铅钙钛矿 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 的电子和光学性质

Electronic and optical properties of inorganic lead-free perovskite $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$

物理学报. 2022, 71(1): 017101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211599>

Bi^{3+} 掺杂无铅双钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{InCl}_6$ 的发光性质

Luminescence properties of Bi^{3+} doped leadless double perovskite $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{InCl}_6$

物理学报. 2024, 73(18): 187801 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240901>

第一性原理对 CsSnBr_3 施加静水压力后光电性质的探究

First-principles study of photoelectric properties of CsSnBr_3 under hydrostatic pressure

物理学报. 2021, 70(15): 158801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210397>

非铅卤素钙钛矿及其阻变性能研究进展

Progress of lead-free perovskite and its resistance switching performance

物理学报. 2021, 70(15): 157301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210065>

基团替代调控无铅有机钙钛矿铁电体的极化和压电特性的第一性原理研究

First principles study on polarization and piezoelectric properties of group substitution regulated lead-free organic perovskite ferroelectrics

物理学报. 2024, 73(12): 126202 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240385>