

专题: 高压下的光电物性调控与原位表征

高压下非铅双钙钛矿 Cs_2TeCl_6
的光电性质调控*吴姝颖¹⁾ 马帅领^{1)†} 赵春燕¹⁾ 李世新¹⁾ 叶梅艳³⁾
戚梦瑶¹⁾ 赵行斌¹⁾ 王玲瑞⁴⁾ 崔田^{1)2)‡}

1) (宁波大学物理科学与技术学院, 高压物理研究院, 宁波 315211)

2) (吉林大学, 超硬材料国家重点实验室, 长春 130015)

3) (海南热带海洋学院理学院, 三亚 572022)

4) (郑州大学物理学院, 郑州 450052)

(2025年5月28日收到; 2025年6月29日收到修改稿)

光电探测器在光通信、环境监测、医疗成像等多个领域发挥着关键作用, 开发高性能的光电探测器相关材料已经成为研究热点. A_2BX_6 型空位有序双钙钛矿因其优异的光电特性备受关注, 然而实现其光电性能连续调控与提升依然十分困难. 本文利用压力实现了 Cs_2TeCl_6 在高压下原位光电响应的有效调控. 实验研究表明, Cs_2TeCl_6 的光电响应在高压下呈现非单调变化: 初始阶段光电流随压力增加而减弱, 但在 21.7 GPa 后出现显著逆转. 通过高压原位拉曼光谱和紫外-可见吸收光谱分析, 发现这一转变与材料进入强化压缩阶段密切相关. 在此阶段, 带隙减小速率加快, 显著改善了间接带隙材料的本征弱吸收特性, 使得原先无法激发的低能光子得以有效利用. 该工作不仅阐明了压力诱导的 Cs_2TeCl_6 微观结构与光电性能的内在关联, 还为通过应力工程调控此类钙钛矿材料光电特性提供了新的研究思路.

关键词: 非铅双钙钛矿, Cs_2TeCl_6 , 高压, 光电探测**PACS:** 85.60.Gz, 07.35.+k, 52.77.Fv**DOI:** 10.7498/aps.74.20250693**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250693

1 引言

随着信息技术的飞速发展和全球能源需求的持续增长, 开发新型高效、稳定且低成本的光电探测器已成为学术界和工业界的研究热点. 光电探测器作为现代光电技术的核心器件, 在光通信、环境监测、医疗成像、安防监控及消费电子等领域发挥着关键作用, 实现了光信号到电信号的高效转换与

精准探测. 在众多光电材料中, 无机钙钛矿材料因其卓越的光电特性而备受瞩目. 这类材料具有以下显著优势: 高光吸收系数: 无机钙钛矿材料具有非常高的光吸收系数, 通常在 10^4 — 10^5 cm^{-1} 范围内; 长载流子扩散长度: 无机钙钛矿材料中的载流子具有较长的扩散长度, 这有助于提高载流子的传输效率, 减少复合损失, 从而提高光电转换效率; 热稳定性: 全无机钙钛矿通常具有更高的热稳定性; 快速响应等. 基于这些特性, 钙钛矿光电探测器展现

* 国家自然科学基金 (批准号: 12204254, 52072188)、浙江省科技创新团队计划 (批准号: 2021R01004)、中国浙江省自然科学基金 (批准号: LQ23A040005)、国家重大科技基础设施极端条件协同创新用户设施成果转化平台建设 (批准号: 2021FGWCXNLJSKJ01) 和省属高校基本科研业务费专项基金 (批准号: JYT2023005, JYT2024019) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: mashuailing@nbu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: cuitian@nbu.edu.cn

出高灵敏度、快响应速度和宽光谱响应的突出优势,在弱光探测、多光谱成像和柔性电子等领域展现出巨大潜力^[1-7].

其中, A_2BX_6 型空位有序双钙钛矿因其独特的结构特点和优异的稳定性表现而备受关注^[8,9]. 这类无机材料通过有序排列的金属空位实现了晶体结构的稳定化,其热稳定性和化学稳定性显著优于传统 ABX_3 型钙钛矿. 例如, Cs_2PtI_6 在空穴掺杂下于 500 K 温度下可达到 0.76 mV/K 的高塞贝克系数,其热电品质因数 (ZT) 也较高,达到 0.98^[10]. 虽然 A_2BX_6 型空位有序双钙钛矿具有如此大的优势,但现有的调控光电性能的方法,如掺杂新的元素或引入缺陷等,会导致材料的稳定性降低、载流子浓度降低等问题. 因此如何进一步提升材料的光电性能仍旧是当前研究的难题.

压力作为一种“干净”的调控手段,可以在不引入外来原子或改变材料化学成分的前提下,通过改变原子间距和键合来精确调整材料的晶体结构和电子性质^[11,12]. 材料在压力的诱导下可能产生结构相变,压力调控材料带隙可以使绝缘体、半导体向金属转变^[13-15],甚至可以创造出新的超导体. 光电性能与带隙和结构特性密切相关,可以通过压力有效地调控. 例如, $(API)PbBr_4$ 在高压下光电流增强上百倍^[16], $Cs_3Bi_2I_9$ 在压力诱导过程中光电流与初始值相比提高 5 个数量级^[17]. Rb_2TeCl_6 在高压下会发生同结构转变,吸收边发生红移^[18], $(NH_4)_2PtI_6$ 在 1.2 GPa 时就开始金属化^[19]. $Cs_2Pb(SCN)_2Br_2$ 光电性能提升 2.5 倍^[20], 高压结合化学方法使得 $(CMA)_2FAPb_2I_7$ 荧光增强了 21 倍^[21]. 先前研究报道, Cs_2TeCl_6 在 1.8 GPa 和 5.8 GPa 会经历电子态转变^[22]. 因此,高压是调控材料光电性能的有效手段.

本文利用金刚石对顶砧 (diamond anvil cell, DAC) 装置研究了非铅双钙钛矿材料 Cs_2TeCl_6 的光电流在高压下的变化. 实验结果表明, Cs_2TeCl_6 的光电流在压力作用下先减小并消失,并在 21.7 GPa 时再次出现并持续增大. 为了探究 Cs_2TeCl_6 的光电性能变化的原因,开展了高压拉曼光谱以及紫外-可见吸收光谱测量,研究结果表明, Cs_2TeCl_6 光电性能的改变与其压力诱导的结构变化密切相关. 我们的发现不仅有助于理解结构与光电性能之间的关系,还为在极端条件下开发高性能光电探测器提供了一种新的策略,为此类材料在光电探测器

件等方向的发展应用提供可能性.

2 实验部分

2.1 样品制备

采用溶液法制备了一种新型非铅双钙钛矿材料 Cs_2TeCl_6 . 具体步骤为:先将 0.5 mmol 的 Cs_2CO_3 (162.91 mg, Alfa Aesar, 99.9%) 缓慢添加到 3 mL 的浓盐酸 HCl (36%—38%) 中,搅拌至溶解;再将 0.5 mmol 的 $TeCl_4$ (134.7 mg, Alfa Aesar, 99.9%) 溶解在 15 mL 的无水乙醇和 2 mL 的浓盐酸中,将其缓慢加热到 60 °C;最后将 Cs_2CO_3/HCl 溶液快速添加到 $TeCl_4$ 溶液中,有淡黄色沉淀物产生,并进行固液分离. 用无水乙醇对沉淀物进行多次清洗和离心,并在 60 °C 的环境下干燥 24 h,获得最终样品^[23].

2.2 高压实验

采用 200 μm 的对称式金刚石对顶砧 (DAC) 装置配合 T301 不锈钢垫片提供高压环境. 高压光学测试是将大小合适的 T301 预先压制成 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 100 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,并采用红宝石荧光法进行压力标定.

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}),其中功率低于 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 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:

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

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

高压电学测试是使用立方氮化硼 ($c\text{-BN}$) 和环氧树脂的混合物作为绝缘层,并且没有使用压力传输介质 (PTM) 以确保良好的电接触. 采用铂片电极的双探针法进行测量 Cs_2TeCl_6 的光电性质. 高压光电数据由 CHI750 E 电化学工作站记录. 提供

10 W 多功能 LED ($\lambda = 405 \text{ nm}$).

3 结果与讨论

图 1(a) 为常压条件下测量的 Cs_2TeCl_6 的 Rietveld 拟合 XRD 图谱. 结果表明, 常压下 Cs_2TeCl_6 为立方相, 空间群为 $Fm\bar{3}m$, 晶格常数 $a = b = c = 10.473 \text{ \AA}$, 体积 $V = 1148.71 \text{ \AA}^3$. Cs_2TeCl_6 的晶体结构如图 1(b) 所示. Cs_2TeCl_6 是一种典型的 A_2BX_6 结构金属卤化物全无机无铅双钙钛矿, 其表现为空位有序结构, 属于立方晶系, 在其 $[\text{TeCl}_6]^{2-}$ 为正八面体中, 每个 Te 原子被 6 个 Cl 原子包围, Cs^+ 阳离子原子位于 $[\text{TeCl}_6]^{2-}$ 八面体之间的空隙中. 532 nm 波长激光激发下获得的 Cs_2TeCl_6 常压拉曼如图 1(c) 所示. 其在 140.8, 243.5 和 286.4 cm^{-1} 处具有特征拉曼峰 [22], 分别对应于 $[\text{TeCl}_6]^{2-}$ 八面体的 T_{2g} 振动弯曲、 E_g 不对称拉伸振动和 A_{1g} 对称拉伸振动模式 [24,25]. 常压条件下 Cs_2TeCl_6 的紫外-可见光吸收光谱如图 1(d) 所示,

明显显示两个不同的吸收峰. 较短波长的吸收峰对应于 $^1S_0 \rightarrow ^3P_2$, 较长波长的吸收峰对应于 $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ [26]. 根据以往的报道, Cs_2TeCl_6 在压力下保持间接带隙的特性 [27]. 利用 Tauc plot 方法计算得出的带隙为 2.6 eV, 可以发现样品常压带隙与之前文献中报道的基本一致 [28].

为了研究 Cs_2TeCl_6 在压力下光电性能的变化, 设计并安装了一个原位高压光电流测量装置, 如图 2(a), (b) 所示, 压力调控通过金刚石对顶砧装置实现. 在初步实验中, 我们系统研究了 0.69 GPa 压力下 Cs_2TeCl_6 的光谱响应特性. 在不同入射波长下, 0.1 V 偏压下 Cs_2TeCl_6 光电流随入射波长的变化如图 2(c) 所示. 可以清楚地看到, 当入射波长为 405 nm 时, 光电流达到最大值, 这与其带边吸收特性密切相关. 为了避免高电压导致的焦耳热和材料分解, 我们选择了 0.1 V 的电压. 因此, 在后续高压原位光电测试中, 我们固定了 0.1 V 的偏置电压和 405 nm 的入射波长, 以确保获得最佳的光电数据.

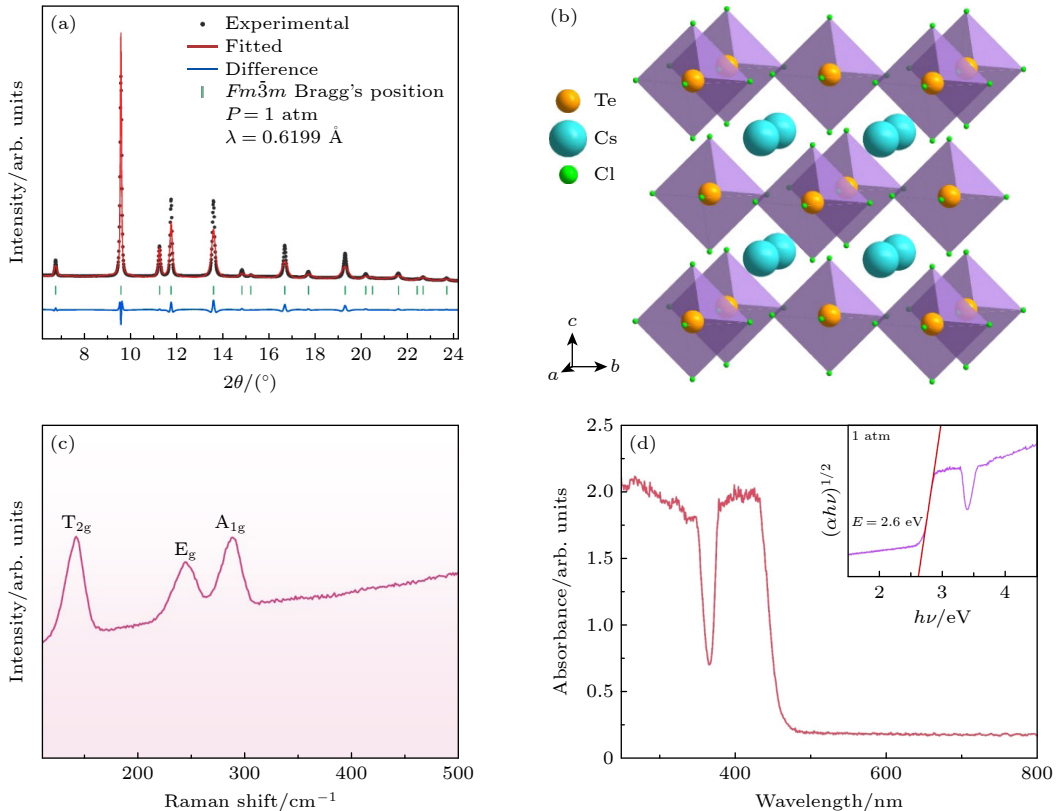


图 1 Cs_2TeCl_6 在环境条件下的样品表征 (a) $Fm\bar{3}m$ 相 Cs_2TeCl_6 的晶体结构 Cs_2TeCl_6 的 X 射线衍射 (XRD), $1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$; (b) $Fm\bar{3}m$ 相 Cs_2TeCl_6 的晶体结构; (c) Cs_2TeCl_6 的拉曼光谱; (d) Cs_2TeCl_6 的吸收光谱

Fig. 1. Characterization of Cs_2TeCl_6 under ambient conditions: (a) X-ray diffraction (XRD) pattern of $Fm\bar{3}m$ phase Cs_2TeCl_6 , $1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$; (b) Crystal structure of $Fm\bar{3}m$ phase Cs_2TeCl_6 ; (c) Raman spectrum of Cs_2TeCl_6 ; (d) Absorption spectrum of Cs_2TeCl_6 .

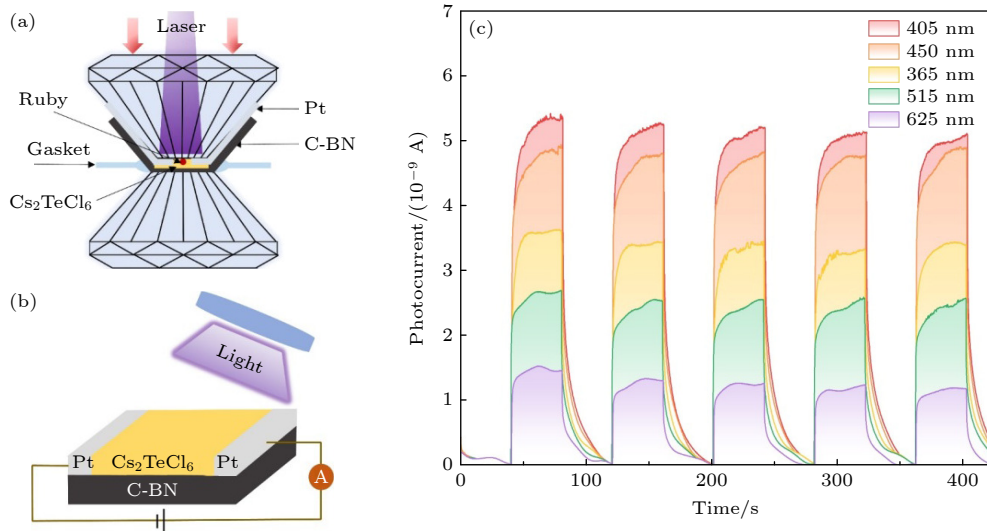


图 2 Cs_2TeCl_6 光电测试准备 (a), (b) Cs_2TeCl_6 高压 DAC 光电性质测试装置示意图; (c) 0.69 GPa、0.1 V 偏压时, Cs_2TeCl_6 在不同入射波长下的光响应图谱

Fig. 2. Preparation for optoelectronic measurements of Cs_2TeCl_6 : (a), (b) Schematic diagram of the high-pressure DAC optoelectronic measurement setup for Cs_2TeCl_6 ; (c) Photoresponse spectra of Cs_2TeCl_6 under different incident wavelengths at 0.69 GPa with 0.1 V bias.

图 3(a) 为 Cs_2TeCl_6 在 0—51 GPa 压力范围内的代表性光电流。可以看出在 0—16.7 GPa 范围内光电流一直在减小, 且光热效应的增强导致响应时间随外加压力增大而显著延长, 当压力到达 18 GPa 时光电信号消失。当压力升至 21.7 GPa 时光电信号再次出现。在 21.7 GPa 后光电流开始增强, 且响应时间显著减小。光电流密度 J_{ph} 和光响应强度 R 对分析 Cs_2TeCl_6 的光电性质具有极其重要的作用。计算公式如下^[29]:

$$J_{\text{ph}} = I_{\text{ph}}/S, \quad (2)$$

$$R = I_{\text{ph}}/(P_{\text{in}}S). \quad (3)$$

式中, I_{ph} 为光电流值, S 为有效光照面积 ($7.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$), P_{in} 为光功率密度, 在高压实验中, P_{in} 为入射光功率, 保持不变。光电流密度 J_{ph} 和光响应强度 R 随入射光功率密度变化趋势如图 3(b) 所示。在 16.7 GPa 之前, Cs_2TeCl_6 的光电流密度 J_{ph} 以及光响应强度 R 随着压力的上升而显著降低, 当压力达到 18 GPa 时, 光电信号消失。而在 21.7 GPa 之后, Cs_2TeCl_6 的光电流密度 J_{ph} 以及光响应强度 R 再次出现, 并且随压力的增加开始显著升高。在压力高达 51 GPa 时, Cs_2TeCl_6 依旧展现出卓越的光电响应特性, 光电流持续增强。释放到环境压力后, Cs_2TeCl_6 的光电流值恢复到其初始常压状态, 表明其光电性质具有可逆性。

对于半导体而言, 影响其光电性质的重要因素之一是半导体的带隙^[29]。为了分析 Cs_2TeCl_6 光电性质改变的原因, 对 Cs_2TeCl_6 在 0—47.4 GPa 范围内进行了原位高压紫外-可见吸收光谱测量, 不同压力下的紫外-可见吸收光谱如图 4(a) 所示。在高压下, Cs_2TeCl_6 在 0.4—47.4 GPa 范围内, 吸收边随着压力增大持续红移。在 0.4—19.6 GPa 内, 吸收边红移速率较为缓慢, 在 19.6 GPa 后红移速率明显增大。释放到环境压力后, Cs_2TeCl_6 的紫外-可见吸收光谱恢复到其预压状态, 表明其压力诱导的带隙演变具有可逆性, 与光电变化一致。如图 4(b) 所示, 通过 Tauc Plot 公式计算出 Cs_2TeCl_6 不同压力下的带隙值。可以观察到带隙值一直在减小, 在 0.4—19.6 GPa 范围内, 带隙值以 18.7 meV/GPa 的速率在减小, 在 19.6 GPa 时带隙减小至 2.24 eV。然后带隙以 21.6 meV/GPa 的速率在显著减小。最终在 47.4 GPa 时, 带隙值减小为 1.64 eV。如图 4(c) 所示, Cs_2TeCl_6 最初是半透明的黄色, 压力达到 21.8 GPa 时颜色逐渐呈红色, 最终随着压力的增加变成暗红色, 观察到的压力驱动的压致变色与带隙演化是同步的。

根据文献^[27]报道, Cs_2TeCl_6 在 0—50 GPa 压力范围内未发生结构相变。为探究其光电性质变化的微观机制, 我们开展了原位高压拉曼光谱研究 (0.9—45.5 GPa)。如图 5(a) 所示, 所有振动模式随

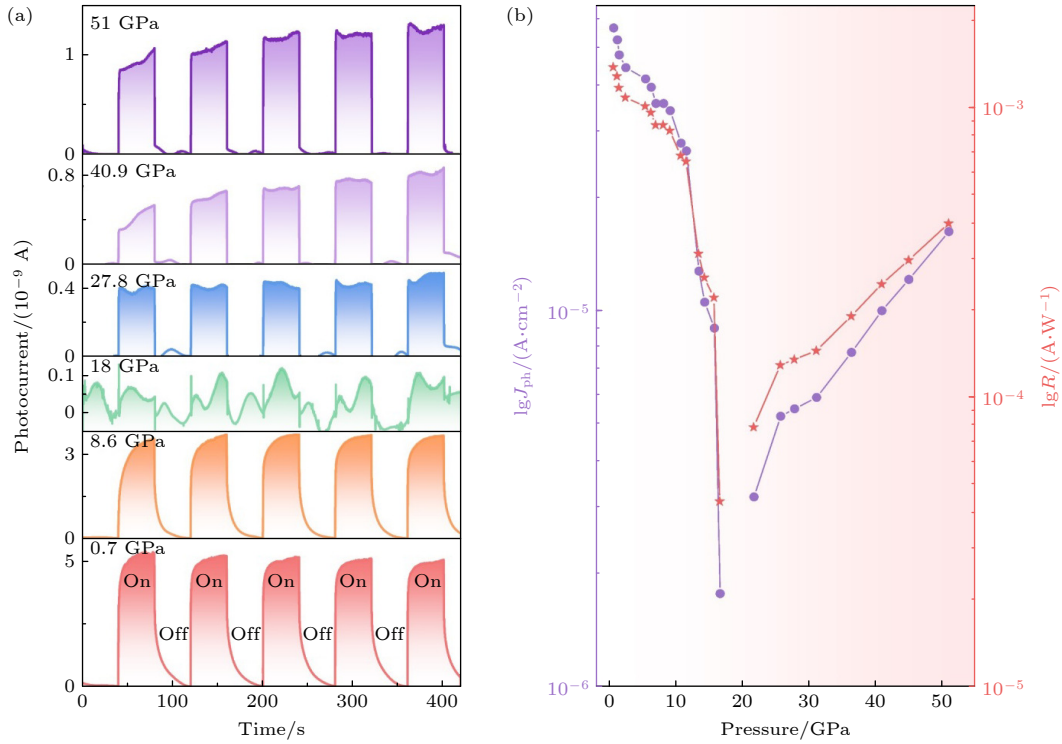


图3 405 nm入射波长、0.1 V偏压下, Cs_2TeCl_6 高压光电测试 (a) Cs_2TeCl_6 在高压下的光响应图谱; (b) 光电流密度 J_{ph} 以及光响应强度 R 在升压过程中随压力的变化趋势

Fig. 3. High-pressure optoelectronic measurements of Cs_2TeCl_6 at 405 nm incident wavelength with 0.1 V bias: (a) Photoresponse spectra of Cs_2TeCl_6 under high pressure; (b) pressure-dependent variations of photocurrent density (J_{ph}) and responsivity (R) during compression.

压力升高呈现系统性蓝移。当压力升至 19.5 GPa 时, 观测到归属于 Cs^+ 离子平移运动的 T_{2g} 模式 ($\sim 85.6 \text{ cm}^{-1}$), 该模式识别依据文献^[30] 报道的卤化物钙钛矿振动模式特征。卸压后拉曼光谱完全复原, 与光电响应及紫外-可见吸收光谱的可逆性一致, 表明未发生不可逆结构变化。

通过洛伦兹拟合提取的拉曼峰位位移与压力关系 (图 5(b)) 显示, 所有模式在 19.5 GPa 前后呈现明显不同的蓝移速率。其中 T_{2g} 模式的蓝移速率从 (4.76 ± 0.01) 降至 $(2.49 \pm 0.01) \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$, 表明高压区原子间相互作用的刚度增大。结合 XRD 观测的体积压缩行为^[27], 此现象可能源于: 当压力超过 19.5 GPa 时, $\text{Te}-\text{Cl}$ 八面体的共价键进入强化压缩阶段, 导致晶格对外压的弹性响应减弱。晶格弹性响应出现非连续变化, 这与 18 GPa 光响应突变及 19.5 GPa 吸收边移动现象相一致, 共同指向电子结构的关键性演化。

结合原位紫外-可见吸收光谱、高压拉曼光谱和高压 XRD 的实验结果, 可以系统分析 Cs_2TeCl_6 在高压下的光电响应变化机制。据第一性原理计

算, Cs_2TeCl_6 的价带最大值 (VBM) 和导带最小值 (CBM) 主要由 $[\text{TeCl}_6]^{2-}$ 八面体的电子态决定, 其中 VBM 主要由 Cl 3p 轨道和少量的 Te 5s 轨道组成, 而 CBM 主要是 Te 5p 和 Cl 3p 轨道组成^[27]。在 0—18 GPa 范围内, 晶格常数、八面体中 $\text{Te}-\text{Cl}$ 键长和体积随着压力的增大逐渐减小, 八面体 $[\text{TeCl}_6]^{2-}$ 逐渐被压缩^[27], 引起电子轨道波函数叠加和能带的展宽, 造成价带和导带之间的距离靠近, 从而使带隙变窄, 这与实验结果相一致。由于 Cs_2TeCl_6 的间接带隙特性, 其光吸收效率较低, 光电流随压力增加而持续减弱可能是因为载流子迁移率随晶格压缩下降。然而, 压力达到 19.5 GPa 时, Cs_2TeCl_6 进入强化压缩阶段, 带隙减小速率加快。这一变化显著改善了间接带隙的弱吸收问题, 使得原本无法激发的低能光子被有效吸收, 光生载流子浓度大幅提升, 最终导致光电流由减小趋势逆转为增强趋势。光电流密度在 18 GPa 压力阈值处的非单调变化证实, 压力场可通过晶格应变-电子轨道耦合的协同作用实现 Cs_2TeCl_6 光电性能的调控, 并为其他功能材料提供了一种替代的调节方法。

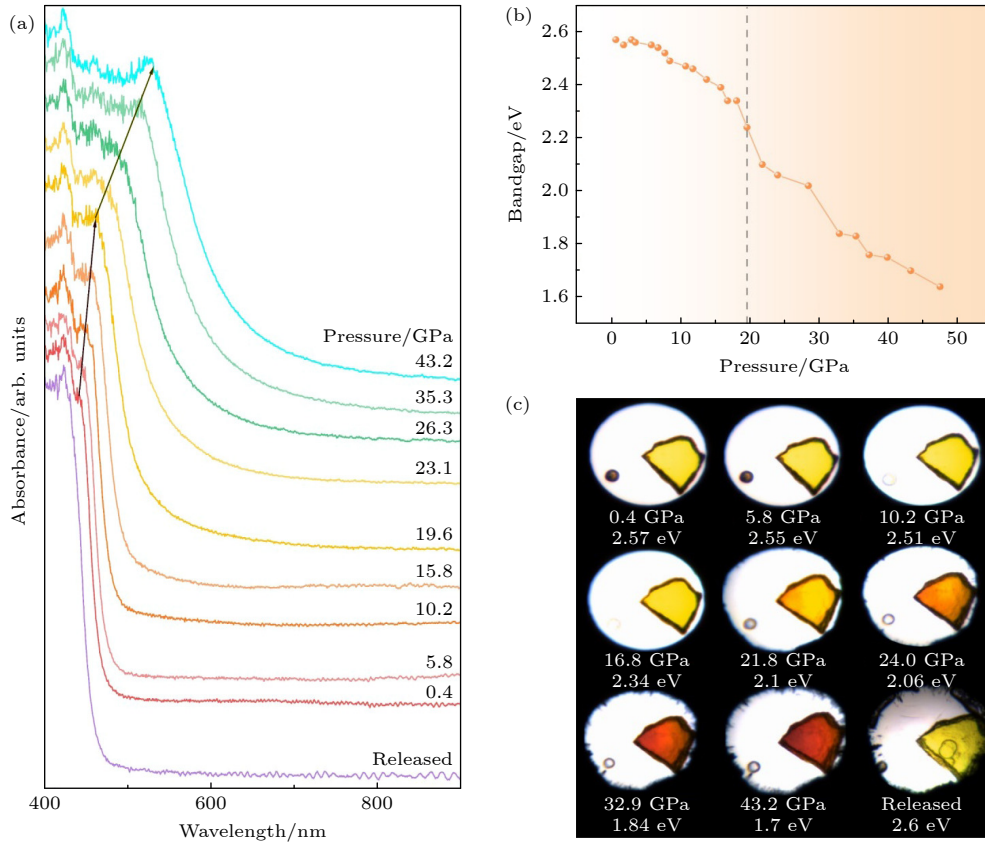


图 4 Cs_2TeCl_6 高压下带隙的变化 (a) 高压下的 Cs_2TeCl_6 紫外-可见吸收光谱; (b) 带隙随压力变化趋势; (c) 压力下 DAC 中 Cs_2TeCl_6 的光学显微照片

Fig. 4. Bandgap evolution of Cs_2TeCl_6 under high pressure: (a) UV-Vis absorption spectra of Cs_2TeCl_6 under compression; (b) pressure dependence of the bandgap; (c) optical micrograph of Cs_2TeCl_6 in a DAC upon compression.

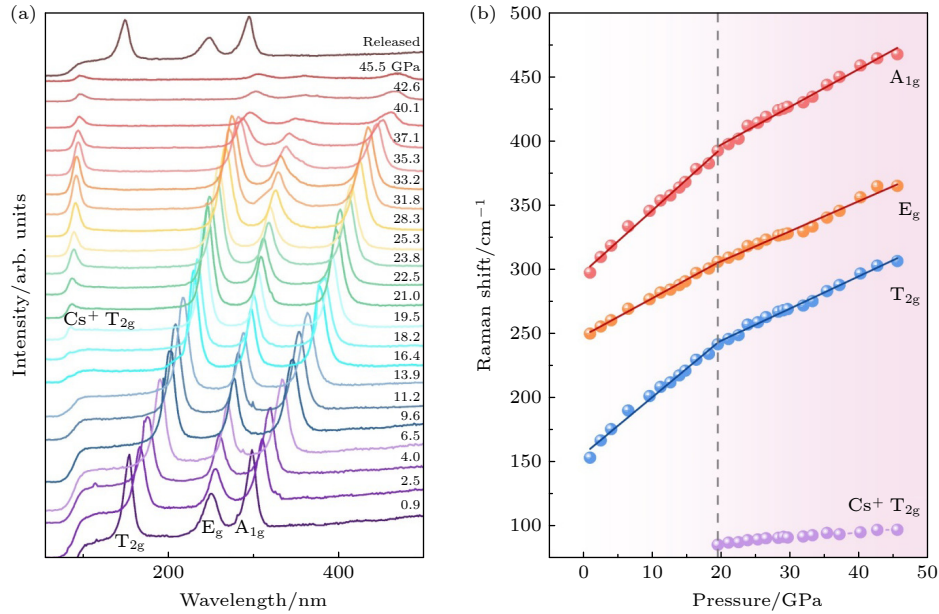


图 5 532 nm 激光激发下, Ruby 作为传压介质, Cs_2TeCl_6 的高压拉曼表征 (a) Cs_2TeCl_6 高压拉曼图谱; (b) Cs_2TeCl_6 拉曼振动峰随压力变化趋势

Fig. 5. High-pressure Raman characterization of Cs_2TeCl_6 using Ruby as pressure-transmitting medium under 532 nm laser excitation: (a) High-pressure Raman spectra of Cs_2TeCl_6 ; (b) pressure dependence of Raman frequencies in Cs_2TeCl_6 .

4 结 论

通过高压原位光谱技术, 揭示了 Cs_2TeCl_6 在 50 GPa 内的光电响应机制. 研究表明, 在 19.5 GPa 时, Cs_2TeCl_6 晶格弹性响应出现非连续变化. 压力增加过程中, 八面体 $[\text{TeCl}_6]^{2-}$ 持续收缩, Te—Cl 键长缩短, 导致带隙随压力减小. 19.5 GPa 左右, 原本无法激发的低能光子被有效吸收, 光电流减小趋势逆转为增强趋势. 本研究的成果不仅加深了对 Cs_2TeCl_6 结构和光电性质之间的理解, 还为通过外部压力调控其光电性能提供了一种有效的方法. 这种方法有望为开发基于 Cs_2TeCl_6 的高性能光电子器件提供理论支持, 推动非铅双钙钛矿材料在光电器件领域的实际应用.

参考文献

- [1] Li Y, Shi Z F, Li X J, Shan C X 2019 *Chin. Phys. B* **28** 017803
- [2] Tan Z K, Moghaddam R S, Lai M L, Docampo P, Higler R, Deschler F, Price M, Sadhanala A, Pazos L M, Credgington D, Hanusch F, Bein T, Snaith H J, Friend R H 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 687
- [3] Dursun I, Shen C, Parida M R, Pan J, Sarmah S P, Priante D, Alyami N, Liu J K, Saidaminov M I, Alias M S, Abdelhady A L, Ng T K, Mohammed O F, Ooi B S, Bakr O M 2016 *ACS Photonics* **3** 1150
- [4] Liu M Z, Johnston M B, Snaith H J 2013 *Nature* **501** 395
- [5] Wang J Y, Zhang C, Liu H L, R McLaughlin, Zhai Y X, Vardeny S R, Liu X J, McGill S, Semenov D, Guo H, Tsuchikawa R, Deshpande V V, Sun D, Vardeny Z V 2019 *Nat. Commun.* **10** 129
- [6] Xu Y Q, Chen Q, Zhang C F, Wang R, Wu H, Zhang X Y, Xing G H, Yu W W, Wang X Y, Zhang Y, Xiao M 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 3761
- [7] Chen J Z, Zhao X, Kim S G, Park N G 2019 *Adv. Mater.* **31** 1902902
- [8] Ghosh S, Shankar H, Kar P 2022 *Mater. Adv.* **3** 3742
- [9] Muscarella L A, Hutter E M 2022 *ACS Energy Lett.* **7** 2128
- [10] Faizan M, Zhao G Q, Zhang T X, Wang X Y, He X, Zhang L J 2024 *Acta Phys. Chim. Sin.* **40** 2303004 (in Chinese)
- [11] Zhang L J, Wang Y C, Lv J, Ma Y M 2017 *Nat. Rev. Mater.* **2** 17005
- [12] Bassett W A 2009 *High Pressure Res.* **29** 163
- [13] Liang Y F, Huang X L, Huang Y P, Wang X, Li F F, Wang Y C, Tian F B, Liu B B, Shen Z X, Cui T 2019 *Adv. Sci.* **6** 1900399
- [14] Lee J H, Jaffe A, Lin Y, Karunadasa H I, Neaton J B 2020 *ACS Energy Lett.* **5** 2174
- [15] McMillan P F 2002 *Nat. Mater.* **1** 19
- [16] Yin Y F, Yan X C, Luo H, Liang Y F, Xu P, Wang Y M, Jin S Y, Tian W M 2025 *Angew Chem. Int. Ed.* **64** 202418587
- [17] Li Z L, Jia B X, Fang S X, Li Q J, Tian F Y, Li H Y, Liu R, Liu Y C, Zhang L J, Liu S Z (Frank), Liu B B 2023 *Adv. Sci.* **10** 2205837
- [18] Zhao W Y, Ma Z W, Shi Y, Fu R J, Wang K, Sui Y M, Xiao G J, Zou B 2023 *Cell Rep. Phys. Sci.* **4** 101663
- [19] Fang S X, Li Q J, Li Z L, Dong Q, Jing X L, Li C Y, Li H Y, Liu B, Liu R, Liu B B 2023 *Mater. Res. Lett.* **11** 134
- [20] Guo S H, Mao Y H, Chen C C, Zhang Y, Zhao G X, Bu K J, Hu Q Y, Zhu H M, Zou G F, Yang W G, Mao L L, Lü X J 2024 *CCS Chem.* **6** 1748
- [21] Guo S H, Mihalyi-Koch W, Mao Y H, Li X Y, Bu K J, Hong H L, Hautzinger M P, Luo H, Wang D, Gu J Z, Zhang Y F, Zhang D Z, Hu Q Y, Ding Y, Yang W G, Fu Y P, Jin S, Lü X J 2024 *Nat. Commun.* **15** 3001
- [22] Shi H, Chen L, Moutaabbid H, Feng Z B, Zhang G Z, Wang L R, Li Y W, Guo H Z, Liu C L 2024 *Small* **20** 2405692
- [23] Maughan A E, Ganose A M, Bordelon M M, Miller E M, Scanlon D O, Neilson J R 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 8453
- [24] Smith M D, Jaffe A, Dohner E R, Lindenberg A M, Karunadasa H I 2017 *Chem. Sci.* **8** 4497
- [25] Wang Y Q, Guo S H, Luo H, Zhou C K, Lin H R, Ma X D, Hu Q Y, Du M H, Ma B W, Yang W G, Lü X J 2020 *J. Am. Chem. Soc.* **142** 16001
- [26] Jiang J T, Niu G M, Sui L Z, Wang X W, Zeng X Y, Zhang Y T, Che L, Wu G R, Yuan K J, Yang X M 2023 *Adv. Opt. Mater.* **11** 2202634
- [27] Yao P P, Wang L R, Wang J X, Guo H Z 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 218801 (in Chinese) [姚盼盼, 王玲瑞, 王家祥, 郭海中 2020 物理学报 **69** 218801]
- [28] Pi C J, Yu X, Chen W Q, Yang L L, Wang C, Liu Z C, Wang Y Y, Qiu J B, Liu B T, Xu X H 2021 *Mater. Adv.* **2** 1043
- [29] Li Z L, Li H Y, Liu N N, Du M Y, Jin X L, Li Q J, Du Y, Guo L, Liu B B 2021 *Adv. Opt. Mater.* **9** 2101163
- [30] Folgueras M C, Jin J B, Gao M Y, Quan L N, Steele J A, Srivastava S, Ross M B, Zhang R, Seeler F, Schierle-Arndt K, Asta M, Yang P D 2021 *J. Phys. Chem. C* **125** 25126

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

Pressure-modulated bandgap and optoelectronic properties in lead-free double perovskite Cs_2TeCl_6 *

WU Shuying¹⁾ MA Shuailing^{1)†} ZHAO Chunyan¹⁾ LI Shixin¹⁾ YE Meiyang³⁾

QI Mengyao¹⁾ ZHAO Xingbin¹⁾ WANG Lingrui⁴⁾ CUI Tian^{1)2)‡}

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

2) (*State Key Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130015 China*)

3) (*College of Science, Hainan Tropical Ocean University, Sanya 572022 China*)

4) (*School of Physics, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052 China*)

(Received 28 May 2025; revised manuscript received 29 June 2025)

Abstract

As a core component of modern optoelectronic systems, photodetectors play an indispensable role in optical communications, environmental monitoring, medical imaging, and military detection. With the rapid development of related technologies, the development of novel photodetector materials featuring high sensitivity, fast response, and excellent stability has become a key research focus. Among various candidate materials, A_2BX_6 -type vacancy-ordered double perovskites have attracted significant attention due to their unique crystal structures and outstanding optoelectronic properties. These materials not only possess tunable bandgap structures and high carrier mobility but also demonstrate excellent environmental stability, showing broad application prospects in the field of photodetection. In this study, the optoelectronic response behaviors of a representative lead-free double perovskite, Cs_2TeCl_6 , under high-pressure conditions are systematically investigated. Precise experimental observations reveal an anomalous transition in photocurrent from decrease to increase when the pressure reaches 21.7 GPa. By employing advanced characterization techniques, including high-pressure in situ Raman spectroscopy, UV-Vis absorption spectroscopy, and synchrotron X-ray diffraction, the underlying physical mechanism are elucidated: At the critical pressure of 18 GPa, the material enters an intensified compression stage, leading to a significantly accelerated bandgap narrowing rate. This continuous reduction in bandgap effectively mitigates the weak absorption limitation of the indirect bandgap, enabling efficient absorption of previously unexcitable low-energy photons and ultimately resulting in enhanced photocurrent. This finding not only clarifies the intrinsic relationship between the structure and optoelectronic properties of Cs_2TeCl_6 at a microscopic level, but, more importantly, offers new insights into regulating the optoelectronic performance of perovskite materials through pressure engineering. These outcomes in this work provide important guidance for developing novel high-performance photodetection devices and establish a valuable research method of optimizing other semiconductor materials. In the future, by further refining material compositions and pressure modulation strategies, the design and fabrication of more efficient and stable photodetector materials can be anticipated.

Keywords: lead-free double perovskite, Cs_2TeCl_6 , high pressure, optoelectronics

PACS: 85.60.Gz, 07.35.+k, 52.77.Fv

DOI: 10.7498/aps.74.20250693

CSTR: 32037.14.aps.74.20250693

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12204254, 52072188), the Program for Science and Technology Innovation Team in Zhejiang, China (Grant No. 2021R01004), the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Grant No. LQ23A040005), the National Major Science Facility Synergetic Extreme Condition User Facility Achievement Transformation Platform Construction, China (Grant No. 2021FGWCXNLJJSKJ01), and the Fundamental Research Funds for the Provincial Universities, China (Grant Nos. JYT2023005, JYT2024019).

† Corresponding author. E-mail: mashuailing@nbu.edu.cn

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

高压下非铅双钙钛矿 Cs_2TeCl_6 的光电性质调控

吴姝颖 马帅领 赵春燕 李世新 叶梅艳 戚梦瑶 赵行斌 王玲瑞 崔田

Pressure-modulated bandgap and optoelectronic properties in lead-free double perovskite Cs_2TeCl_6

WU Shuying MA Shuailing ZHAO Chunyan LI Shixin YE Meiyao QI Mengyao ZHAO Xingbin
WANG Lingrui CUI Tian

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 178503 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250693

CSTR: 32037.14.aps.74.20250693

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250693>

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

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>

基于 TiO_2 纳米柱的多波段响应 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 双钙钛矿光电探测器

Multi-band response $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ double perovskite photodetector based on TiO_2 nanopillars

物理学报. 2024, 73(7): 078502 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231919>

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>

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>

$\text{Cs}_2\text{AgBi}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}\text{Br}_6$ 钙钛矿太阳能电池的优化设计

Optimal design of $\text{Cs}_2\text{AgBi}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}\text{Br}_6$ perovskite solar cells

物理学报. 2024, 73(2): 028802 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231299>

高压下缺陷对锐钛矿相 TiO_2 多晶电输运性能的影响: 交流阻抗测量

Effects of defects on electrical transport properties of anatase TiO_2 polycrystalline under high pressure: AC impedance measurement

物理学报. 2023, 72(12): 126401 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230020>