

高压下非铅双钙钛矿 Cs_2TeCl_6 的结构和光学性质

姚盼盼 王玲瑞 王家祥 郭海中

Evolutions of structural and optical properties of lead-free double perovskite Cs_2TeCl_6 under high pressure

Yao Pan-Pan Wang Ling-Rui Wang Jia-Xiang Guo Hai-Zhong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 218801 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200988

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200988>

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

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

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

物理学报. 2017, 66(3): 030701 <https://doi.org/10.7498/aps.66.030701>

高压下金红石相 TiO_2 的晶界电学性质

Grain boundary electrical characteristics for rutile TiO_2 under pressure

物理学报. 2019, 68(20): 206401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190630>

同步辐射高压单晶衍射实验技术

High pressure single-crystal synchrotron X-ray diffraction technique

物理学报. 2017, 66(3): 036203 <https://doi.org/10.7498/aps.66.036203>

无铅四方相钙钛矿短周期超晶格压电效应机理研究

Piezoelectric effect mechanism in lead-free tetragonal perovskite short-period superlattices

物理学报. 2018, 67(7): 077701 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172710>

高压下纳米晶 ZnS 晶粒和晶界性质及相变机理

Grain and grain boundary characteristics and phase transition of ZnS nanocrystallines under pressure

物理学报. 2020, 69(14): 147202 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200240>

方镁石高压结构预测和高温结构稳定性研究

High-pressure structure prediction and high-temperature structural stability of periclase

物理学报. 2019, 68(12): 126201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190204>

研究快讯

高压下非铅双钙钛矿 Cs_2TeCl_6 的结构和光学性质*

姚盼盼¹⁾ 王玲瑞^{1)†} 王家祥¹⁾ 郭海中^{1)2)‡}

1) (郑州大学物理学院 (微电子学院), 郑州 450052)

2) (山东师范大学, 光场调控及应用协同创新中心, 济南 250358)

(2020年6月26日收到; 2020年7月10日收到修改稿)

无毒环保且稳定的非铅双钙钛矿材料因具有和铅基钙钛矿相似的三维结构, 被认为是铅基钙钛矿材料最有前景的替代品之一. 本文采用溶液法制备了一种新型非铅双钙钛矿材料 Cs_2TeCl_6 , 利用金刚石对顶砧高压装置和高压原位同步辐射 X 射线衍射、紫外-可见吸收光谱技术, 对其在高压下的晶体结构、光学带隙和电子结构演化进行了深入研究. 研究表明, 在实验压力范围 (0—50.0 GPa) 内 Cs_2TeCl_6 晶体结构并未发生改变, 始终保持 $Fm-3m$ 的结构对称性, 表明该样品具有良好的稳定性; Cs_2TeCl_6 的体积随压力的增加曲线变化比较平滑, 通过三阶 Birch-Mumaghan 状态方程得到了体弹模量 $B_0 = (18.77 \pm 2.88)$ GPa; Cs_2TeCl_6 为间接带隙半导体, 在 0—20.0 GPa 范围内其光学带隙随着压力的增大逐渐减小, 这与高压下八面体 $[\text{TeCl}_6]^{2-}$ 的收缩相关. 完全卸压后, Cs_2TeCl_6 恢复到加压前的初始状态. 研究结果为深入理解此类材料的晶体结构和光学性质提供科学依据, 并为调控其晶格结构、光学带隙及电子结构提供思路.

关键词: 非铅双钙钛矿, 金刚石对顶砧, 高压, 带隙**PACS:** 88.40.H-, 07.35.+k, 52.77.Fv, 42.70.Qs**DOI:** 10.7498/aps.69.20200988

1 引言

近年来, 有机-无机杂化钙钛矿材料因具有较高的光吸收系数、较高的载流子迁移率和较长的载流子扩散长度等优点, 被广泛应用于太阳能电池、光电探测器和发光二极管等领域^[1-7]. 2009年, 日本科学家 Miyasaka 及其团队^[8]首次将有机-无机杂化钙钛矿材料 MAPbI_3 作为吸收层应用在太阳能电池中. 迄今为止, 钙钛矿太阳能电池的能量转换效率由最初的 3.8% 提高到 25.2%^[9]. 但是, 铅的高毒性和较差的稳定性制约着此类材料的应用及推广^[10-14]. 因此, 寻找环境友好且结构稳定的新型

钙钛矿材料成为了物理、化学和材料科学等学科的热点, 引起了科研工作者极大的研究兴趣. 基于“异价替代”理念衍生出的非铅双钙钛矿材料, 在保持钙钛矿高对称结构的同时, 避免了有毒铅元素的使用. 它们具有环境友好、结构稳定和带隙适宜等优点, 从而受到了研究工作者极大的关注^[15-19].

压力是独立于温度、化学组分的另一个热力学参量, 可以有效地缩短原子间距, 增强电子轨道耦合, 进而改变物质的电子结构和晶体结构, 从而揭示出材料的结构与性能关系, 并在发现新结构、新现象和阐释新机制方面发挥着重要作用^[20-28]. 例如, 吉林大学郭宏伟等^[29]利用高压技术探索了有机-无机杂化钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的结构与性质关

* 国家自然科学基金 (批准号: 11904322)、中国科学院创新交叉团队 (批准号: JCTD-2019-01) 和河南省高校科技创新团队 (批准号: 20IRTSTHN014) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wanglr@zzu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: hguo@zzu.edu.cn

系,发现样品在 0.3 GPa 由四方相转变为正交相,结构的变化引起光学带隙随压力先减小后增大. Li 等^[30]发现 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 在 3.1 GPa 发生立方相到四方相的结构相变,并且将高压窄带隙特性部分保留至常压环境. 最近, Wang 等^[31]发现非铅双钙钛矿材料 $(\text{NH}_4)_2\text{SeBr}_6$ 在 11.20 GPa 发生立方相到四方相的结构相变, $(\text{NH}_4)_2\text{SeBr}_6$ 的光学带隙在 6.57 和 11.18 GPa 出现两次拐点,两次带隙拐点分别与 Br-Br 键重组和结构相变有关. 目前,人们对非铅双钙钛矿材料的研究还不够充分,这严重制约此类材料的发展和推广. 因此,需要进一步探究非铅双钙钛矿材料的结构和性能关系,为此类材料的实际应用提供理论依据.

本文采用溶液法制备了新型非铅双钙钛矿材料 Cs_2TeCl_6 , 利用金刚石对顶砧 (diamond anvil cell, DAC) 装置并结合原位高压同步辐射 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 和紫外-可见吸收 (ultraviolet-visible absorption, UV-vis) 测试技术,研究高压下非铅双钙钛矿 Cs_2TeCl_6 的晶体结构、光学性质以及电子结构演化过程. Cs_2TeCl_6 在 50.0 GPa 的压力范围内没有发生结构相变,其光学带隙随着压力的增大逐渐减小. 理论计算表明,带隙的减小主要与高压下八面体 $[\text{TeCl}_6]^{2-}$ 的收缩有关. 完全卸压后, Cs_2TeCl_6 恢复到未加压的最初状态. 本文揭示了 Cs_2TeCl_6 的结构与性质关系,并为此类材料的潜在应用提供实验基础和理论依据.

2 实验部分

2.1 样品的制备

根据相关文献报道,采用溶液法制备了一种新型非铅双钙钛矿材料 Cs_2TeCl_6 ^[32]. 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 $\text{Cs}_2\text{CO}_3/\text{HCl}$ 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.

2.2 高压实验

利用金刚石对顶砧装置进行原位高压实验测试,

金刚石砧面的直径为 300 μm . 密封垫采用 250 μm 铼片,首先对铼片进行预压,预压厚度为 40 μm ,在铼片中心钻取 150 μm 的小孔作为样品腔,并把样品、红宝石和传压介质依次放入样品腔中. 高压实验中用红宝石荧光的 R1 峰位对样品腔内的压力进行标定,传压介质为 10 cst 的硅油.

高压同步辐射 XRD 测试在上海同步辐射光源的 BL15U1 线站进行,入射光源 X 光波长为 0.6199 Å. CeO_2 作为标准样品进行设备的参数校正, Mar165 图像探测器收集衍射信号, FIT2D 软件将收集到的二维衍射图像转换为一维的 XRD 光谱. 用 Materials Studio 软件中的 Reflex 模块对 XRD 数据进行精修,得到样品的晶体结构和晶格参数. 原位高压 UV-vis 光谱是使用海洋光学 QE65Pro 光纤光谱仪测得的,氙卤素灯作为光源. 所有实验均在室温条件下进行.

2.3 理论计算

本文利用 Materials Studio 软件中的 CASTEP 模块对 Cs_2TeCl_6 进行了几何优化,并利用广义梯度近似中的 Perdew-Burke-Ernzerhof 方法计算其电子结构. 在计算中,平面波截断能选取 500 eV,布里渊区积分采用 $2 \times 2 \times 2k$ 点的倒格空间,每个原子总能量的收敛值为 1.0×10^{-5} eV.

3 结果与讨论

3.1 原位高压同步辐射 XRD 实验结果

为了揭示高压下非铅双钙钛矿 Cs_2TeCl_6 的晶体结构演化,对其进行了原位高压同步辐射 XRD 测试. 图 1 为 Cs_2TeCl_6 加压过程和完全卸压后的同步辐射 XRD 谱. 可以看出,常压下的 XRD 谱有 11 个峰 (111, 200, 220, 311, 222, 400, 331, 420, 422, 333, 440),这与常压测试的 XRD 谱一致. 随着压力的增加,可以明显看到所有的衍射峰向高角度方向移动,这说明样品的晶面间距在高压下逐渐减小. 当压力高于 13.8 GPa 时, XRD 峰的峰型逐渐变宽,衍射强度逐渐减弱. 整个测试的压力范围内,衍射谱线变化连续且没有出现新的衍射峰,表明 0—50.0 GPa 压力范围内 Cs_2TeCl_6 晶体结构稳定,没有发生结构相变. 对比卸压前后的 XRD 谱,发现卸压后的 XRD 峰位回到初始状态,峰强变弱,可得到压力下 Cs_2TeCl_6 的压缩是可逆的且存在压力迟滞现象,这与先前报道的钙钛矿高压行为一致^[25–31].

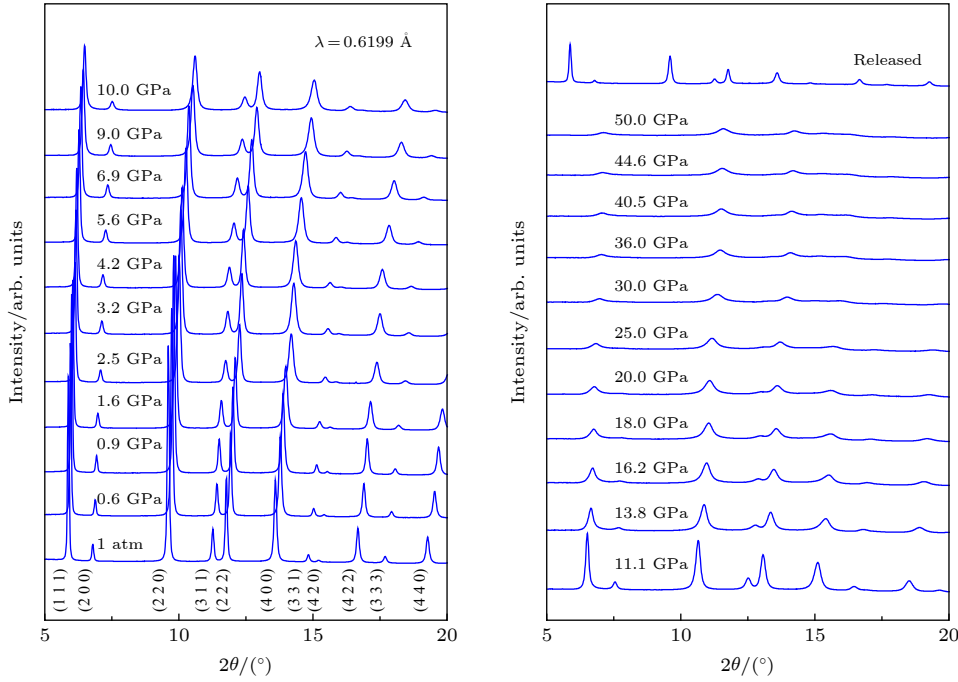

 图 1 不同压力下 Cs_2TeCl_6 的同步辐射 XRD 光谱

 Fig. 1. Angle-dispersive XRD patterns of Cs_2TeCl_6 at various pressures.

为了进一步理解 Cs_2TeCl_6 晶体结构在高压下的变化, 用 Materials Studio 软件中的 Reflex 模块对 XRD 数据进行了指标化. 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 $a = b = c = 10.4707 \text{ \AA}$, 体积 $V = 1147.96 \text{ \AA}^3$, 其八面体 $[\text{TeCl}_6]^{2-}$ 为正八面体. 考虑到 XRD 谱的质量影响精修的品质, 因此仅对低压力区 (0—20.0 GPa) 的 XRD 数据进行结构精修. 图 2 显示了不同压力下 Cs_2TeCl_6 的精修结果, 再次证明高压下 Cs_2TeCl_6 始终保持 $Fm\bar{3}m$ 的结构对称性, 没有发生结构相变. 高压下 Cs_2TeCl_6 的晶格常数、八面体中 Te—Cl 键长和体积的变化如图 3 所示. 从图 3 可以看出, 晶格常数、八面体中 Te—Cl 键长和体积随着压力的增大逐渐减小, 表明压力作用下八面体 $[\text{TeCl}_6]^{2-}$ 逐渐被压缩.

接下来, 利用三阶 Birch-Mumaghan 状态方程对 20.0 GPa 范围的体积变化进行拟合, 得到体积随压力的变化关系 (如图 3(c) 所示). 具体状态方程为^[33]

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

其中, B_0 为体弹模量参数, V_0 为零压下的体积, B'_0 是 B_0 对压力的一阶导数. 拟合后得到 Cs_2TeCl_6 的初始体积 $V_0 = (1138.99 \pm 15.81) \text{ \AA}^3$, 体弹模量 $B_0 = (18.77 \pm 2.88) \text{ GPa}$. 拟合结果表明, Cs_2TeCl_6 的体弹模量 B_0 较小, 说明非铅双钙钛矿材料 Cs_2TeCl_6 具有较高的可压缩性^[34,35].

3.2 原位高压 UV-vis 实验结果

为了探究高压下 Cs_2TeCl_6 的光学性质, 对其进行了原位高压 UV-vis 光谱测试, 压力范围与 XRD 数据精修范围相一致. 如图 4 所示, 高压下 Cs_2TeCl_6 的吸收边随着压力的增大逐渐红移, 表明其光学带隙逐渐减小. 完全卸压后, 吸收边恢复到初始位置, 表明高压下 Cs_2TeCl_6 的吸收变化是可逆的; 卸压后的吸收谱强度减弱, 这与加压后样品变薄有关. 为了更清晰地看到 Cs_2TeCl_6 的光学带隙随压力的变化关系, 利用 Tauc 公式和外推法^[36], 得到了不同压力下 Cs_2TeCl_6 的光学带隙 (如图 4(c) 所示). 常压下 Cs_2TeCl_6 的光学带隙是 2.68(3) eV, 表明这种材料可以很好地应用于宽带隙的光电器件中. 从图 4(c) 可以直观地看到, 随着压力的增大, Cs_2TeCl_6 的光学带隙逐渐地减小. 20.1 GPa 时, 带隙减小为 2.62(7) eV, 其光学带隙减小了 2.09%, 表明压力可以精确调控 Cs_2TeCl_6

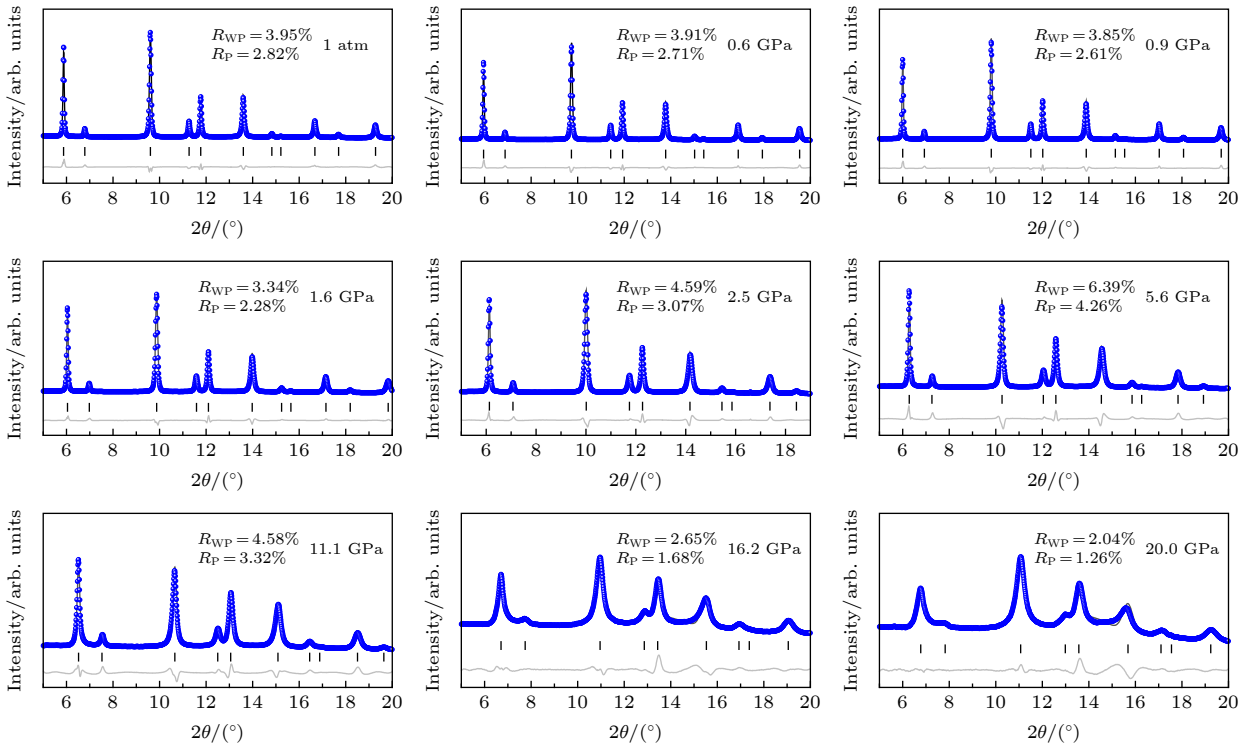


图 2 不同压力下 Cs_2TeCl_6 的精修结果

Fig. 2. Rietveld refinements of Cs_2TeCl_6 at different pressures.

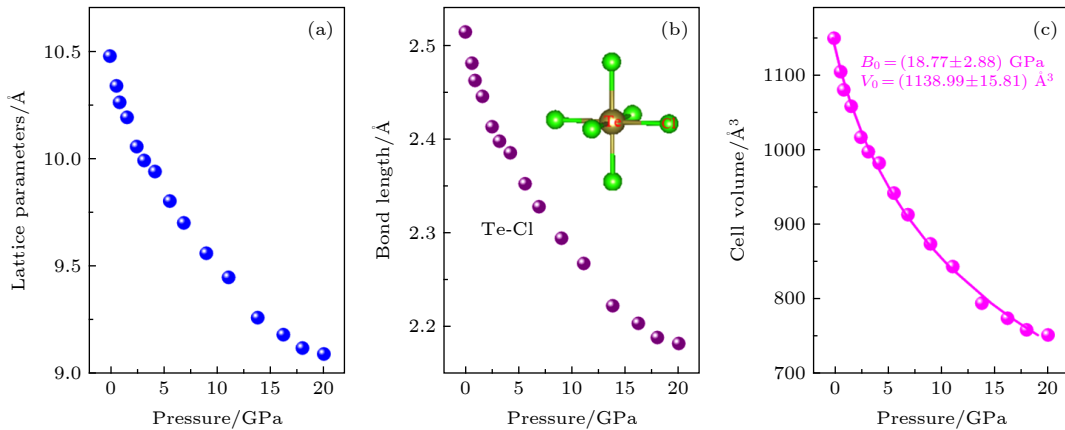


图 3 Cs_2TeCl_6 的 (a) 晶格常数、(b) Te—Cl 键长和 (c) 体积随压力的变化曲线

Fig. 3. High-pressure evolution of (a) the lattice parameters, (b) Te—Cl bond length and (c) volume of Cs_2TeCl_6 .

的光学带隙。

带隙的变化与晶体结构的变化息息相关^[37–39]. 利用理论计算对低压力区间内 (0–20.0 GPa) 的 Cs_2TeCl_6 进行几何优化. 理论计算的能带结构和态密度如图 5 所示, 常压下 Cs_2TeCl_6 的价带顶和导带底不在同一个高对称点, 表明 Cs_2TeCl_6 是间接带隙, 带隙大小为 2.705 eV. 对态密度进行分析可知, Cs_2TeCl_6 的导带底主要是 Te 5p 和 Cl 3p 轨道组成, 而价带顶主要是 Cl 3p 轨道组成. 由此

可知, Cs_2TeCl_6 带隙变化主要是与八面体 $[\text{TeCl}_6]^{2-}$ 有关. 当压力作用到 Cs_2TeCl_6 时, 八面体 $[\text{TeCl}_6]^{2-}$ 开始收缩, Te—Cl 键长缩短, 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. 在 0–20.1 GPa 范围内, Cs_2TeCl_6 均表现为间接带隙. 以上结果表明, 压力能够有效地调控 Cs_2TeCl_6 的光学带隙, 为进一步了解此类材料的光学性质提供理论依据.

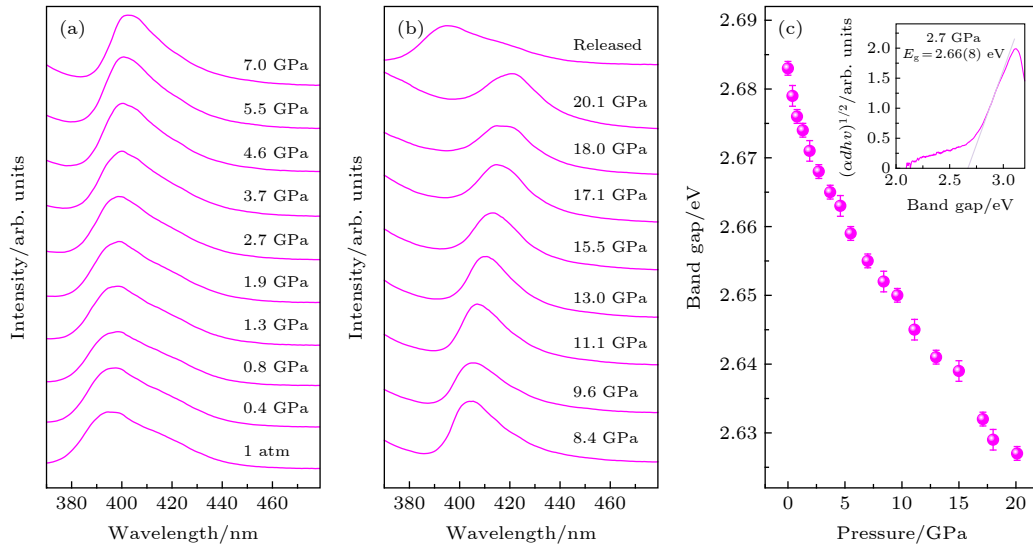


图 4 (a), (b) 不同压力下 Cs_2TeCl_6 的吸收光谱; (c) Cs_2TeCl_6 的带隙随压力的变化

Fig. 4. (a), (b) Optical absorption spectra of Cs_2TeCl_6 at various pressures; (c) pressure dependence of band gap.

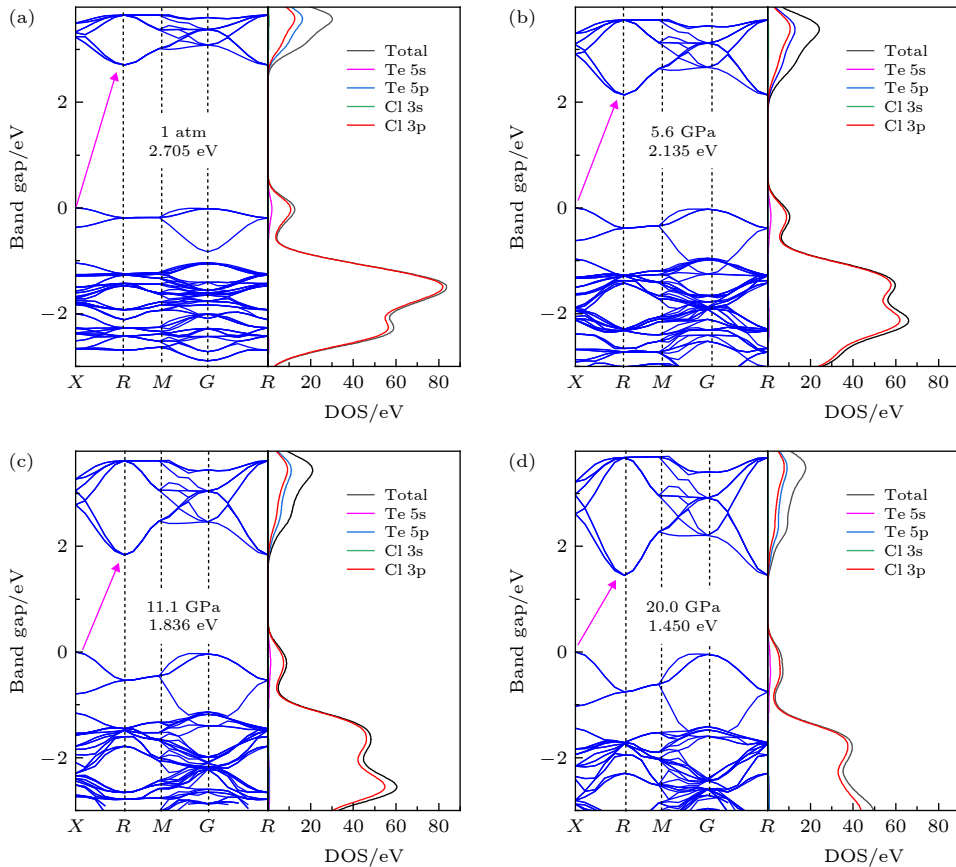


图 5 Cs_2TeCl_6 在不同压力下理论计算的能带结构和态密度

Fig. 5. Calculated band structures and density of states (DOS) of Cs_2TeCl_6 at various pressures.

4 结 论

采用溶液法制备了新型非铅双钙钛矿材料 Cs_2TeCl_6 , 并对其进行了原位高压同步辐射 XRD

和 UV-vis 测试以及理论计算, 深入探讨了高压下 Cs_2TeCl_6 结构与性质的关系. 在 50.0 GPa 的压力范围内, Cs_2TeCl_6 始终保持 $Fm-3m$ 的结构对称性, 这表明 Cs_2TeCl_6 具有良好的结构稳定性; 在

20.0 GPa 的压力范围内, Cs_2TeCl_6 的光学带隙随着压力的增大逐渐减小, 这与高压下八面体中 Te—Cl 键长收缩相关. 完全卸压后, Cs_2TeCl_6 恢复到最初的状态. 本工作表明压力可以有效调控 Cs_2TeCl_6 的晶体结构和电子结构, 进而调控其光学性质, 影响其功能和应用. 以上结果为设计和优化非铅双钙钛矿材料提供了实验基础和理论依据.

参考文献

- [1] Dursun I, Shen C, Parida M R, Pan J, Sarmah S P, Priante D, Alyami N, Liu J, 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
- [2] Chen J, Zhao X, Kim S G, Park N G 2019 *Adv. Mater.* **31** e1902902
- [3] Liu M, Johnston M B, Snaith H J 2013 *Nature* **501** 395
- [4] Xu Y, Chen Q, Zhang C, Wang R, Wu H, Zhang X, Xing G, Yu W W, Wang X, Zhang Y, Xiao M 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 3761
- [5] Wang J, Zhang C, Liu H, McLaughlin R, Zhai Y, Vardeny S R, Liu X, McGill S, Semenov D, Guo H, Tsuchikawa R, Deshpande V V, Sun D, Vardeny Z V 2019 *Nat. Commun.* **10** 129
- [6] 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
- [7] Li Y, Shi Z F, Li X J, Shan C X 2019 *Chin. Phys. B* **28** 017803
- [8] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [9] Best Research-Cell Efficiency Chart <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> [2020-06-26]
- [10] Wang Z, Shi Z, Li T, Chen Y, Huang W 2017 *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** 1190
- [11] Zhang Q, Hao F, Li J, Zhou Y, Wei Y, Lin H 2018 *Sci. Technol. Adv. Mater.* **19** 425
- [12] Abate A 2017 *Joule* **1** 659
- [13] Qin X, Zhao Z, Wang Y, Wu J, Jiang Q, You J 2017 *J. Semicond.* **38** 011002
- [14] Zhang Y Y, Chen S Y, Xu P, Xiang H J, Gong X G, Walsh A, Wei S H 2018 *Chin. Phys. Lett.* **35** 036104
- [15] Zhao X G, Yang D, Ren J C, Sun Y, Xiao Z, Zhang L 2018 *Joule* **2** 1662
- [16] 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
- [17] Ju M G, Chen M, Zhou Y, Garces H F, Dai J, Ma L, Padture N P, Zeng X C 2018 *ACS Energy Lett.* **3** 297
- [18] Chen M, Ju M G, Carl A D, Zong Y, Grimm R L, Gu J, Zeng X C, Zhou Y, Padture N P 2018 *Joule* **2** 558
- [19] Greul E, Petrus M L, Binek A, Docampo P, Bein T 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 19972
- [20] Cheng J G 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 037401 (in Chinese) [程金光 2017 物理学报 **66** 037401]
- [21] Dong J J, Yao M G, Liu S J, Liu B B, 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 039101 (in Chinese) [董家君, 姚明光, 刘世杰, 刘冰冰 2017 物理学报 **66** 039101]
- [22] Duan D F, Ma Y B, Shao Z J, Xie H, Huang X L, Liu B B, Cui T 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 036102 (in Chinese) [段德芳, 马艳斌, 邵子霖, 谢慧, 黄晓丽, 刘冰冰, 崔田 2017 物理学报 **66** 036102]
- [23] Shi X H, Li H Y, Yao Z, Liu B B 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 067101 (in Chinese) [时旭含, 李海燕, 姚震, 刘冰冰 2020 物理学报 **69** 067101]
- [24] Wang C J, Wang Y, Gao C X 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 147202 (in Chinese) [王春杰, 王月, 高春晓 2020 物理学报 **69** 147202]
- [25] Wang L, Wang K, Zou B 2016 *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 2556
- [26] Xiao G, Cao Y, Qi G, Wang L, Liu C, Ma Z, Yang X, Sui Y, Zheng W, Zou B 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 10087
- [27] Zhang L, Zeng Q, Wang K 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 3752
- [28] Zhang L, Liu C, Wang L, Liu C, Wang K, Zou B 2018 *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** 11213
- [29] Guo H W, Liu R, Wang L R, Cui J X, Song B, Wang K, Liu B B, Zou B 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 030701 (in Chinese) [郭宏伟, 刘然, 王玲瑞, 崔金星, 宋波, 王凯, 刘冰冰, 邹勃 2017 物理学报 **66** 030701]
- [30] Li Q, Wang Y, Pan W, Yang W, Zou B, Tang J, Quan Z 2017 *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** 15969
- [31] Wang L, Yao P, Wang F, Li S, Chen Y, Xia T, Guo E, Wang K, Zou B, Guo H 2020 *Adv. Sci.* **7** 1902900
- [32] 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
- [33] Birch F 1978 *J. Geophys. Res.* **83** 1257
- [34] Lee Y, Mitzi D B, Barnes P W, Vogt T 2003 *Phys. Rev. B* **68** 020103
- [35] Lü X, Wang Y, Stoumpos C C, Hu Q, Guo X, Chen H, Yang L, Smith J S, Yang W, Zhao Y, Xu H, Kanatzidis M G, Jia Q 2016 *Adv. Mater.* **28** 8663
- [36] Tauc J, Grigorovici R, Vancu A 1966 *Phys. Status Solidi* **15** 627
- [37] Sa R, Wei Y, Zha W, Liu D 2020 *Chem. Phys. Lett.* **754** 137538
- [38] Wang L, Ou T, Wang K, Xiao G, Gao C, Zou B 2017 *Appl. Phys. Lett.* **111** 233901
- [39] Kong L, Liu G, Gong J, Hu Q, Schaller R D, Dera P, Zhang D, Liu Z, Yang W, Zhu K, Tang Y, Wang C, Wei S H, Xu T, Mao H K 2016 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **113** 8910

RAPID COMMUNICATION

Evolutions of structural and optical properties of lead-free double perovskite Cs_2TeCl_6 under high pressure*

Yao Pan-Pan¹⁾ Wang Ling-Rui^{1)†} Wang Jia-Xiang¹⁾ Guo Hai-Zhong^{1)2)‡}

1) (*School of Physics and Microelectronics, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China*)

2) (*Collaborative Innovation Center of Light Manipulations and Applications, Shandong Normal University, Jinan 250358, China*)

(Received 26 June 2020; revised manuscript received 10 July 2020)

Abstract

In recent years, organic-inorganic hybrid perovskite materials have been widely used in solar cells, photodetectors, and light-emitting diodes due to their advantages such as high light absorption coefficient, good carrier mobility, and long carrier diffusion length. However, the high toxicity of lead and poor stability still restrict the application and promotion of such materials. The lead-free double perovskite material derived from the concept of “heterovalent substitution”, while maintaining the high symmetrical structure of perovskite, avoids using the toxic lead elements, which has the advantages of environmental friendly, stable structure, and suitable band gap. At present, the limited research on lead-free double perovskite materials still leaves a big room to researchers, and such a limited research seriously restricts the development and promotion of such materials. Therefore, the relationship between the structure and performance of lead-free double perovskite materials needs further exploring in order to provide theoretical basis for the practical application of such materials. Here in this work, the lead-free double perovskite material Cs_2TeCl_6 is prepared by the solution method. The crystal structure and optical properties of the lead-free double perovskite Cs_2TeCl_6 under high pressure are investigated by using diamond anvil cell combined with *in-situ* high-pressure angle-dispersive X-ray diffraction and ultraviolet-visible absorption technology. The results show that the crystal structure of Cs_2TeCl_6 is not changed within the experimental pressure range of 0–50.0 GPa, and the structural symmetry of $Fm-3m$ is still maintained, indicating the sample has good stability. The lattice constant and volume of Cs_2TeCl_6 gradually decrease within the pressure range of 0–50.0 GPa. The volume and pressure of Cs_2TeCl_6 are fitted using the third-order Birch-Mumaghan equation of state, the bulk elastic modulus is obtained to be $B_0 = (18.77 \pm 2.88)$ GPa. The smaller bulk elastic modulus indicates that the lead-free double perovskite material Cs_2TeCl_6 has higher compressibility. The optical band gap of Cs_2TeCl_6 is 2.68(3) eV at 1 atm and its optical band gap gradually decreases with the increase of pressure, which is related to the shrinkage of octahedral $[\text{TeCl}_6]^{2-}$ under high pressure. The calculation results show that the Cs_2TeCl_6 possesses an indirect band gap, the valence band maximum is mainly composed of Cl 3p orbits, and the conduction band minimum is mainly composed of Te 5p and Cl 3p orbits. After the pressure is completely relieved, Cs_2TeCl_6 returns to the initial state. The above conclusions further deepen the understanding of the crystal structure and optical properties of lead-free double perovskite Cs_2TeCl_6 , and provide a theoretical basis for designing and optimizing the lead-free double perovskite materials.

Keywords: lead-free double perovskite, diamond anvil cell, high pressure, band gap

PACS: 88.40.H-, 07.35.+k, 52.77.Fv, 42.70.Qs

DOI: 10.7498/aps.69.20200988

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11904322), the Interdisciplinary Innovation Team of the Chinese Academy of Sciences, China (Grant No. JCTD-2019-01), and the Science and Technology Innovation Team in Colleges and Universities of Henan Province, China (Grant No. 20IRTSTHN014).

† Corresponding author. E-mail: wanglr@zzu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: hguo@zzu.edu.cn