

专题: 高压下的光电物性调控与原位表征

紫精金属配合物 $\{[\text{Co}(\text{BPYBDC})(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot (\text{BDC}) \cdot \text{H}_2\text{O}\}$ 的高压结构稳定性和光电性能*王贺冲¹⁾²⁾ 申志伟¹⁾²⁾ 王邵杰¹⁾²⁾ 李宏凯¹⁾²⁾ 李明豫²⁾ 邬中炎²⁾
王玉柱³⁾ 隋琪^{4)†} 王霖^{2)‡}

1) (燕山大学理学院, 河北省微结构材料物理重点实验室, 秦皇岛 066004)

2) (燕山大学材料科学与工程学院, 亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 高压科学中心, 秦皇岛 066004)

3) (中国科学院上海高等研究院, 张江实验室上海光源, 上海 201204)

4) (浙江理工大学化学与化工学院, 高分子材料表面与界面科学重点实验室, 杭州 310018)

(2025 年 9 月 30 日收到; 2025 年 10 月 24 日收到修改稿)

光探测器在光通信、环境监测和医学成像等领域具有重要应用, 其性能与核心材料的性质密切相关, 因此高性能光探测材料的研究一直是材料研究领域的热点和前沿方向. 紫精有机材料因其独特的氧化还原与变色特性, 在电致变色器件、生物传感器件及液流电池等方面得到广泛应用. 本工作设计并合成了含过渡金属元素 Co 的紫精配合物 $\{[\text{Co}(\text{BPYBDC})(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot (\text{BDC}) \cdot \text{H}_2\text{O}\}$ (简称 1-Co), 利用一系列原位高压下的测试技术对 1-Co 开展了系统研究. 研究结果表明, 1-Co 具有 *Pc* 晶体结构, 随着压强升至 11.6 GPa, 其晶体结构保持稳定, 未发生结构相变. 紫外-可见吸收光谱显示, 升压过程中其吸收边红移, 样品颜色发生由无色透明向黄色的转变, 其高压下的输运和光电性能研究结果显示, 压强提高了电荷传输能力, 但显著削弱了光电流响应度. 研究揭示了高压下分子轨道重叠增加, 带隙降低, 分子间距离缩短, 使样品更容易形成电荷转移通道, 促进了紫精自由基的生成, 但紫精自由基的产生抑制了光电流的分离和传输过程. 本研究获得了 1-Co 在高压下的结构-性能关系, 为紫精基光电功能材料的应用提供了重要依据.

关键词: 紫精金属有机材料, 高压调控, 晶体结构, 光电性能**DOI:** 10.7498/aps.75.20251347**CSTR:** 32037.14.aps.75.20251347

1 引言

紫精是由化学家 Michaelis 在 1932 年最早发现和命名的, 他发现 1, 1'-二甲基-4, 4'-联吡啶盐在还原时颜色会变为紫色, 故而将其命名为紫精. 于是人们将这一类 1, 1'-二取代吡啶衍生物统称为紫精^[1]. 紫精分子因具有诸多特殊的性能如可逆的氧

化还原反应、电化学性能、电致变色性能^[2]、热致变色性能^[2-6]、光致变色性能^[7-9]、压致变色性能^[10-12]等, 因此自 20 世纪 70 年代以来, 不管是紫精小分子或聚合物还是杂化体系都受到广泛的关注和研究. 并逐步发现这类化合物在光催化、化学修饰电极、生物制剂、电致变色器件、光致变色器件、热致变色器件等方面具有巨大的商业应用价值, 从而驱使人们对其物性、机理和应用等进行了更广泛的研究.

* 国家自然科学基金 (批准号: 52288102, 52090020, 52372261, 22101256) 和河北省创新能力提升计划项目-高水平人才团队建设专项 (批准号: 225A1102D) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: suiqi1992@zstu.edu.cn‡ 通信作者. E-mail: linwang@ysu.edu.cn

当无色或者浅色态的紫精阳离子 (V^{2+}) 受到外界条件的刺激后, 其就会从具有富电子的阴离子处得到一个电子, 形成深色态的紫精自由基 ($V^{\bullet}$). 当紫精自由基进一步还原时会变为浅色态的中性紫精分子 (V). 由于紫精类化合物具有电子得失的特性^[13], 在电子转移系统中可以作为良好的电子接受体, 并且在发生电子转移过程中伴随颜色的可逆变化, 所以在变色材料的应用方面得到广泛的研究. 迄今为止, 压致变色材料的研究进展迅速, 包括金属氧化物/配合物 (如 $Cu(II)$ 配合物^[14]、 $Fe(II)$ 自旋交叉物^[15]), 聚合物 (如: 聚硅烷^[16-18] 和聚噻吩^[19]) 和单晶有机固体^[20]. 与电致变色和光致变色不同, 压致变色的驱动力来源于压强对键长、键角及能带结构的调控, 从而导致带隙宽度变化、直接/间接带隙转变及缺陷态重构等. 以 WO_3 , MoO_3 等过渡金属氧化物为代表的半导体材料^[21,22], 在加压过程中常表现出明显的吸收边移动和颜色演变, 甚至伴随结构相变.

紫精压致变色和无机功能材料压致变色在微观机制上分别对应分子轨道态和能带态的调控, 都是通过改变电子的占据状态来调节光吸收, 从而实现颜色变化. Sui 等^[12] 报道了一例具有两性离子的晶态紫精化合物, 该化合物在高压刺激下颜色由黄色变为红色, 减压后变为绿色. 研究表明压致变色是由于压强诱导电子通过从羧酸盐到吡啶鎓的转移而形成自由基. 该研究基于压强是一种刺激, 但未深入探索结构的变化和颜色变化之间的关系. Yamanai 等^[23] 通过修饰在金表面用含有联吡啶的阳离子形成自组装单分子层, 在 680 nm 波长下, 观察到更高的光电流. 近年来, 人们对高压功能材料的光电性质的研究兴趣逐渐浓厚, 已经有大量的研究报道了压强对材料的光电性能的有效调控. 例如, Tm_2S_3 在高压下光电流提高 5 个数量级^[24]. 但紫精变色材料在光电方面的研究至今尚未开展, 由此本工作对紫精的高压结构稳定性和光电性能进行系统研究.

2 实验方法

样品制备过程如下, 先称取 24 mg(0.05 mmol) $H_2BPYBDC \cdot Cl_2$ 配体、5 mg(0.03 mmol) H_2BDC 和 26 mg(0.09 mmol) $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 一起加入

至水 (2 mL) 和 DMF(1 mL) 的混合溶液中, 置于玻璃瓶中密封, 再以 10 °C/h 的升温速率加热至 100 °C, 在 100 °C 保温 48 h 后缓慢冷却至室温, 降温速率和升温时一样. 最后, 过滤干燥后即可得到橙红色块状晶体 $\{[Co(BPYBDC)(H_2O)_5] \cdot (BDC) \cdot H_2O\}$. 进一步使用 X 射线单晶衍射仪对所得样品的晶体结构进行表征.

本研究采用对称型金刚石对顶砧 (diamond anvil cell, DAC) 高压装置, 系统地研究了紫精-金属的晶体结构和光学性质随压强的演变规律. 金刚石砧面直径为 500 μm . T301 不锈钢垫片预压后, 在厚度为 50 μm 的垫片中心钻出直径约为 300 μm 的圆孔作为样品腔. 将样品、传压介质和红宝石球共同置于样品腔中, 并利用标准的红宝石荧光标压技术对压力进行标定. 实验采用硅油作为传压介质在常温下开展了高压拉曼光谱、原位高压同步辐射 X 射线衍射实验和紫外-可见吸收光谱测量. 为了深入探究 1-Co 的高压原位光电特性, 采用了直径为 300 μm 的金刚石砧面进行高压测试, 将立方氮化硼 ($c-BN$) 对 T301 垫片进行单面绝缘处理, 使用两个 Pt 电极集成在 DAC 的样品腔中 (图 2 插图). 光电流测量是在 360 nm 波长的照明条件下, 光斑直径为 1.5 mm, 光源功率设置为 15.0 mW, 在施加 1.0 V 的恒定电压条件下利用高精度的数字源表 (Keithley 2461) 来记录 1-Co 材料的电流-时间 ($I-t$) 曲线和电流-电压 ($I-V$) 曲线. 原位高压同步辐射 X 射线衍射实验是在上海同步辐射装置 17UM 线站进行的. 实验获得的二维衍射图像经 Dioptas 软件处理后转换为一维 XRD 图谱^[25], 并结合 Gsas II 软件^[26] 程序及 Rietveld 精修方法^[27] 确定了高压下的晶体结构. 原位高压紫外-可见吸收光谱由光纤光谱仪 (OCAEN SR2) 测得, 采用 DH-2000-BAL 平衡氙-钨卤组合光作为光源. 理论计算部分基于 VASP 软件中的密度泛函理论 (DFT) 框架完成, 交换相关电位通过 Perdew-Burke-Ernzerhof 广义梯度近似 (GGA-PBE) 描述. 电化学测试使用 Solartron 1260&1296 阻抗谱测量系统, 交流电压信号频率设置为 0.1 Hz—10 MHz 范围内, 测试电压设置为 0.5 V. 为避免测试过程中外界干扰对测试精确度的影响, 实验过程中使用金属腔体对整个测试样品进行屏蔽.

3 实验结果与讨论

3.1 常压下 $\{[\text{Co}(\text{BPYBDC})(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot (\text{BDC}) \cdot \text{H}_2\text{O}\}$ 的晶体结构

单晶 X 射线衍射测试结果表明样品在常压下为单斜晶系, 空间群为 Pc , 晶体学信息显示在表 1. 晶体化学式为 $\{[\text{Co}(\text{BPYBDC})(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot (\text{BDC}) \cdot \text{H}_2\text{O}\}$ (简称 1-Co). 如图 1(a) 所示, 每一个 Co 离子呈六配位构型, 由一个 BPYBDC 配体的羧酸氧原子 O1(Co1—O1 键长为 2.14 Å) 和 5 个水分子 (Co1—O_w 键长为 2.09—2.10 Å) 的 5 个氧原子 (O9, O10, O11, O12 和 O13) 组成. 由多个配位水分子, 抗衡阴离子 (图 1(b)) 以及 BPYBDC 配体组成的刚性结构化合物 1-Co 具有丰富的氢键网络和 $\pi \cdots \pi$ 相互作用, 其中心联吡啶环彼此二面角为 $35.0(5)^\circ$, 苯环和联吡啶环之间形成的二面角为 $39.8(5)^\circ$, 来自不同分子的苯甲酸基团彼此之间近似于平行排列, 在 ac 平面 (图 1(d)) 上通过 π - π 相互作用 (3.714 Å) 形成拉链式堆积, 每一个吡啶

N(或者羧基 O) 原子都在其两边位置有两个相邻的羧基 O(吡啶 N), 彼此 N $\cdots$ O 间的距离分别

表 1 化合物 1-Co 的晶体数据和结构精修信息

Table 1. Crystallographic data and structure refinement information of compound 1-Co.

化合物	1-Co
分子式	$\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{CoN}_2\text{O}_{14}$
空间群	$Pc(7)$
$a/\text{\AA}$	10.5254(5)
$b/\text{\AA}$	9.2994(4)
$c/\text{\AA}$	15.6702(7)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	102.875(4)
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	1495.24(12)
Z	2
GOF on F^2	1.035
$R_1[I > 2\sigma(I)]$	0.0259
wR_2	0.0706
CCDC	2491827

注: a, b, c 为晶胞参数; α, β, γ 为晶胞角; V 为晶胞体积; Z 为晶胞中化学式单元数; GOF on F^2 为拟合优度; R_1 和 wR_2 为结构精修因子; CCDC 为剑桥结构数据库编号

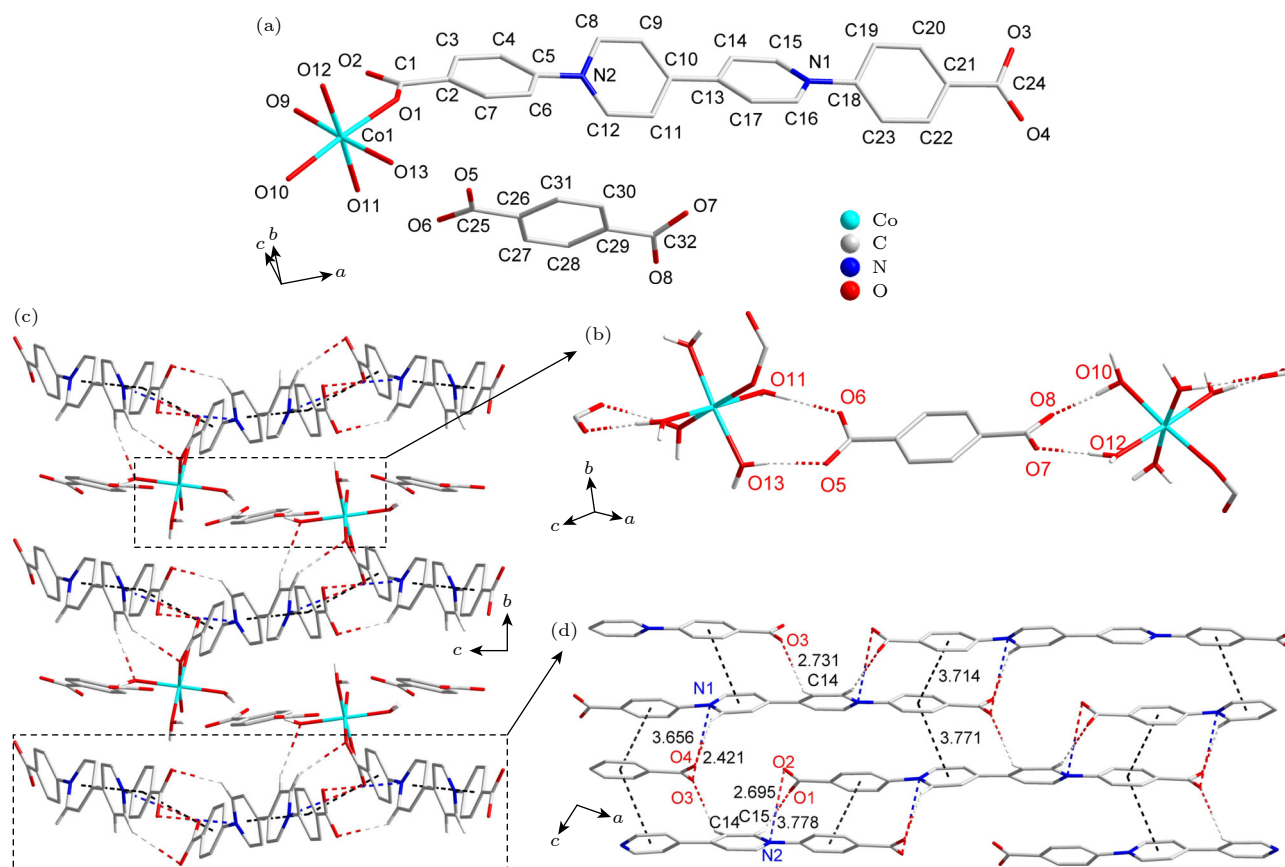


图 1 (a) 基本配位环境图; (b) 抗衡阴离子环境; (c) 三维网络结构; (d) 层间堆积相互作用图

Fig. 1. (a) Coordination environment of Co(II) ion; (b) counteracting anionic environment; (c) 3 D network structures; (d) interlayer stacking interaction diagram.

3.656(54) Å(N2...O3) 和 3.778(43) Å(N1...O2). 通过以上分子间的相互作用形成二维层, 二维层间通过对苯二甲酸中的 O 和 Co 配位水分子中的氢形成氢键相互连接成三维网络结构 (图 1(c)).

3.2 1-Co 的高压光电性能调控研究

为研究压强对 1-Co 样品光电响应的调控规律, 采用两电极法在 DAC 中开展了高压原位光电响应研究. 首先, 在关光条件下测量了不同压强下样品的 I - V 曲线 (图 2). 实验结果表明, 所有压强下样品的 I - V 曲线均呈现良好的线性关系, 说明在整个加压过程中 Pt 电极与 1-Co 样品之间的肖特基势垒较小, 从而形成了稳定的欧姆接触 [24].

在选定压强下测得的光电流随时间的变化 (I - t) 如图 3 所示, 其中开/关光周期分别为 30 s 和 60 s. 由图 3(a) 可以看出: 随着压强的升高, 1-Co 样品的光电流大小逐渐降低; 在多个周期开/关光过程中, 光电流表现出稳定且可重复的可见光响应特性. 在 4.0 GPa 下, 光电流强度逐渐降低, 当光源关闭时, 样品光电信号出现了明显的弛豫现象. 根据已有文献 [28,29] 的相关研究, 弛豫现象的出

现可能与高压条件下热效应的增强有关. 高压环境使得载流子与空穴复合的概率减小, 从而延长了载流子的寿命. 随着压力增至 12.1 GPa, 最大光电流约为 1.8 nA, 相较于 0.5 GPa 时的初始值降低了两个数量级. 进一步观察发现, 在低压区间样品具有较快的光响应速度, 而随着压强增大, 光响应速

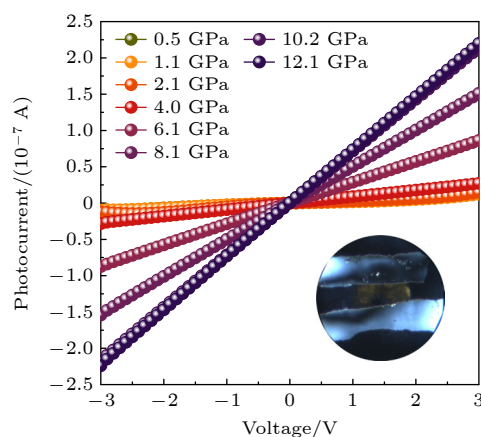


图 2 I - V 曲线随压强的变化趋势 (插图为光电实验光学照片)

Fig. 2. Variation trend of the I - V curves with pressure (the illustration is an optical photo of the photoelectric experiment).

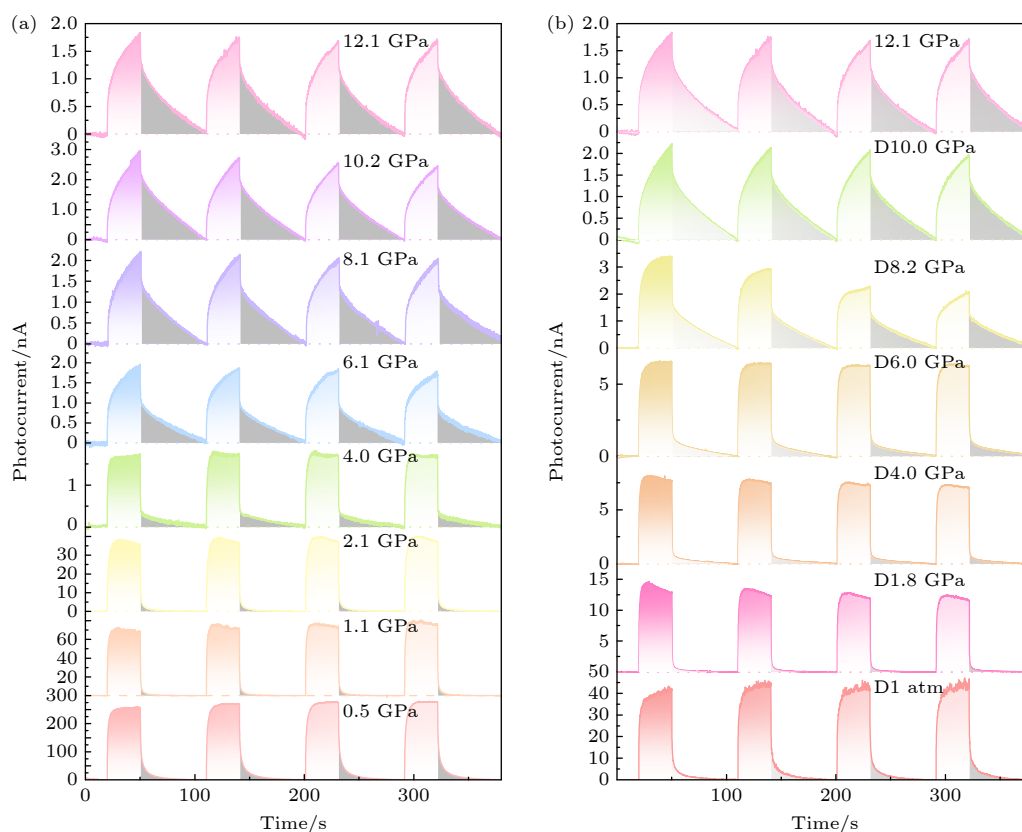


图 3 360 nm 入射波长、1 V 偏压, 1-Co 的高压光电升压 (a) 和卸压 (b) 测试

Fig. 3. High-pressure optoelectronic compression (a) and decompression (b) of 1-Co at 360 nm incident wavelength with 1 V bias.

率显著减缓. 光响应在 4.0—12.0 GPa 处逐渐放缓, 样品电流需要更多的时间弛豫. 随着压强的降低 (图 3(b)), 光电响应逐渐恢复, 但未恢复到初始状态.

光电流密度 J_{ph} 和光响应度 R 是表征半导体光电性能的重要参数^[30], 其定义如下:

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

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

其中, I_{ph} 是光电流, S 为照明有效面积 (本实验中 $S = 7.9 \times 10^3 \mu\text{m}^2$), P_{in} 是入射光功率. 1-Co 光电流和响应度随压强的变化曲线如图 4 所示. 从图 4 可以看出: 在 12.1 GPa 压强范围内, 随着压强的增大, 1-Co 光电流及响应度表现出下降趋势; 12.1 GPa 时, 1-Co 的光电流和响应度 ($I_{ph} = 1.83 \text{ nA}$, $R = 0.12 \text{ nA/mW}$) 比 0.5 GPa 时的初始值 ($I_{ph} = 71.94 \text{ nA}$, $R = 4.8 \text{ nA/mW}$) 降低了约 2 个数量级; 当压强高于 6.1 GPa, 光电流和响应度的降低速度放缓, 卸压后 1-Co 的光电流和响应度未恢复到初始水平.

对于光探测器而言, 光响应速率也是其应用的关键参数, 光电流响应上升和下降的动力学可以遵循公式:

$$I = I_0 + I_1 e^{-t/\tau_1} + I_2 e^{-t/\tau_2}, \quad (3)$$

其中 I_0 为初始暗电流, I_1 和 I_2 为常数, 定义 τ_{r1} 和 τ_{r2} 分别为加压的快速弛豫常数和慢速弛豫常数, τ_{d1} 和 τ_{d2} 为卸压的快速弛豫常数和慢速弛豫常数. 图 5 展示了光电流响应过程中上升与下降时间常数 τ 随压强的演化规律. 整体来看, 响应动力学可分为快过程 (τ_{r1} , τ_{d1}) 和慢过程 (τ_{r2} , τ_{d2}), 分别对应载流子的光生与迁移和捕获与释放^[21].

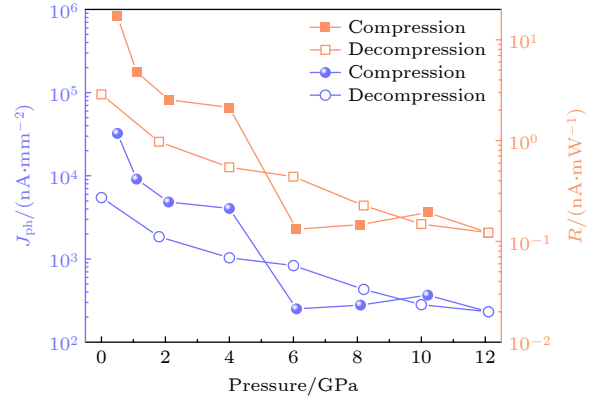


图 4 1-Co 的光电流密度 J_{ph} 以及光响应强度 R 随压强的变化趋势

Fig. 4. Variations of 1-Co photocurrent density J_{ph} and photoresponse intensity R with pressure.

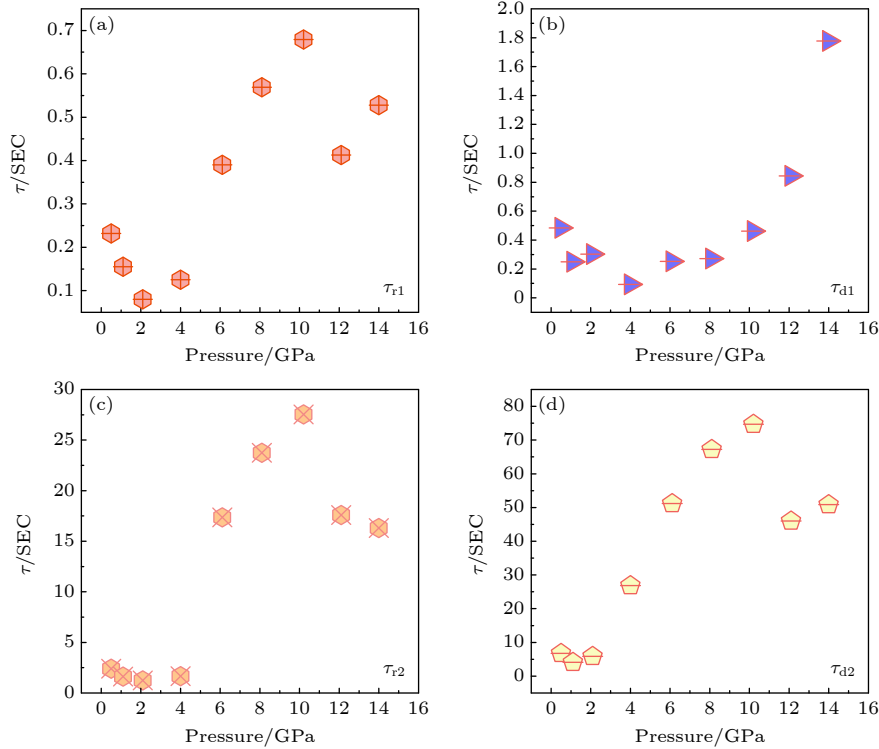


图 5 1-Co 上升 (a), (b) 和下降 (c), (d) 周期的响应时间常数 τ 随压强的变化

Fig. 5. Variation of response time constant τ of the rising (a), (b) and falling (c), (d) cycles of 1-Co with pressure.

如图 5(a) 在上升阶段, τ_{r1} 始终保持在亚秒量级 (0.12—0.67 s), 主要由瞬时自由载流子的产生和传输所决定. 随着压强升高至约 4.0 GPa 以上, τ_{r1} 明显增大, 表明高压环境下载流子迁移率下降或界面接触受限, 使得光生电流的建立速度减缓. 相比之下 τ_{r2} (图 5(c)) 的时间尺度远大于 τ_{r1} , 并在 4.0—8.1 GPa 区间显著增长 (由低压下的 1.67—2.4 s 增至 27.5 s). 这一趋势表明压强诱导表现为长时间的慢响应分量. 在下降阶段, τ_{d1} 处于 0.09—1.78 s 范围内 (图 5(b)), 代表光关闭后自由载流子的快速复合. 随着压强增大, τ_{d1} 逐渐延长, 说明高压下载流子寿命有所延长, 可能与带隙变窄、载流子复合动力学受抑制有关. 另一方面, τ_{d2} 显示出显著的慢衰减特征 (5.8—74.69 s) (图 5(d)), 其在高压下增大形成明显的拖尾.

3.3 高压紫外-可见吸收光谱

为了理解样品在高压下光电性能的演化规律, 利用高压紫外-可见吸收光谱进一步研究了

1-Co 的高压紫外可见吸收光谱, 同时对其原位加压-卸压变色过程进行观察. 实验中发现无色透明的晶体在加压至约 4.1 GPa 时变为浅绿色, 继续加压则逐渐变为橙黄色, 在完全卸压后则完全变为绿色 (图 6(c)). 原位紫外-可见吸收检测了此变化过程, 如图 6(a) 所示, 在压强相对较低时紫外可见光谱的吸收边主要在 480 nm 左右, 并且在 0.5 GPa 时, 就有 600—800 nm 紫精自由基的特征吸收峰出现. 当压强继续增大, 自由基浓度升高, 吸收峰强度越强且由于压强对分子间相互作用以及分子构象的调控作用, 吸收边渐渐红移. 在降压的过程中 (图 6(b)), 吸收边强度相应地降低且渐渐蓝移; 当完全卸压后其吸收边并未恢复至初始值, 表明样品在经历一个压强循环后, 受压强影响其电子结构发生改变. 即使在完全将压强卸掉后, 自由基的吸收峰依然存在, 这表明化合物 1-Co 由静水压引起的变色存在明显的滞后效应. 图 6(d) 显示了材料在加压和卸压过程中光学带隙随压强的演化关系. 总体来看, 随着压强的升高, 带隙呈现单调减小的

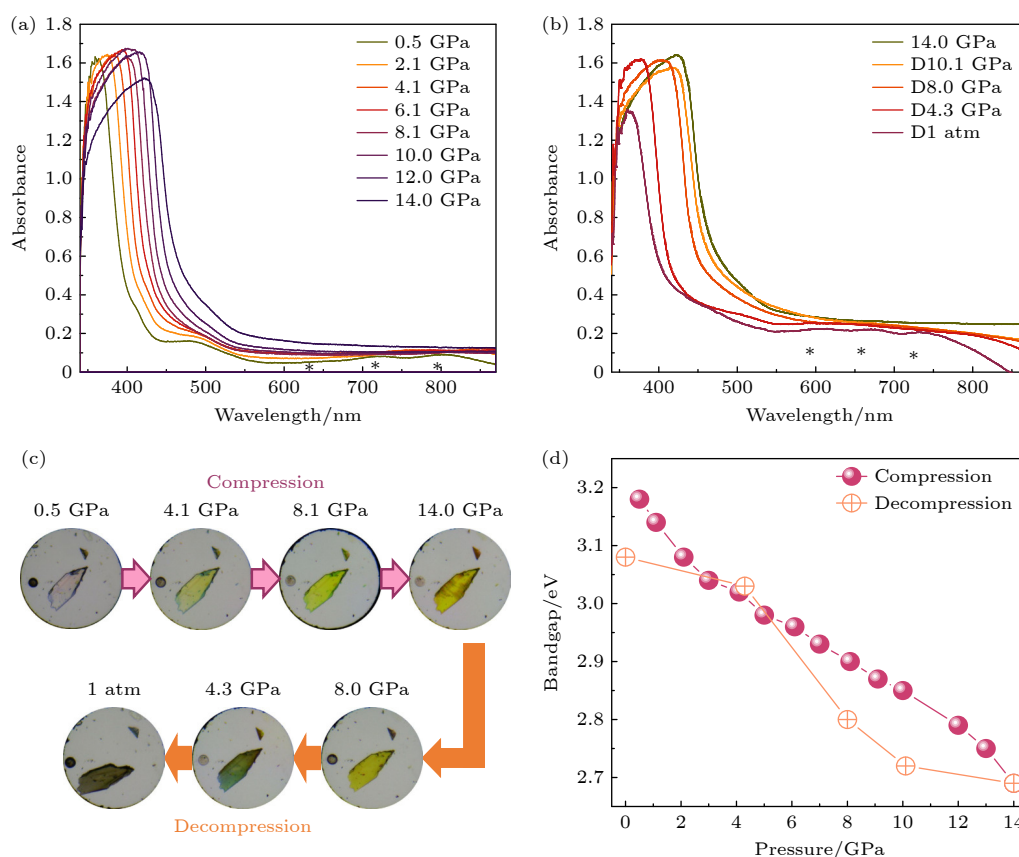


图 6 (a), (b) 1-Co 的原位紫外-可见加压吸收光谱和卸压光谱; (c), (d) 样品颜色和光学带隙随压强变化 (*为紫精自由基特征峰出现位置)

Fig. 6. (a), (b) *In situ* UV-visible compression absorption spectra (a) and decompression spectra (b) of 1-Co; (c), (d) the sample color and optical band gap change with pressure (* is the location where the characteristic peak of viologen free radical appears).

趋势, 表明 DAC 提供的压强对能带结构具有显著的调控作用. 然而, 值得注意的是, 在 4.1 GPa 处带隙变化速率发生了明显转折: 低压区 (0—4.1 GPa) 带隙快速减小, 由 3.18 eV 降至约 3.02 eV; 而在超过 4.1 GPa 后, 带隙收缩的速率明显放缓, 在 4.1—12.0 GPa 区间内仅从 3.02 eV 逐步降低至约 2.85 eV. 这种速率变化表明体系在约 4.1 GPa 附近可能发生了分子堆积方式的调整, 从而改变了轨道耦合强度与能带分布. 在低压阶段, 外压主要导致分子间距迅速缩短, 轨道重叠增强, 样品带隙受晶体结构压缩影响而迅速减小; 而在超过 4.1 GPa 后, 进一步压缩主要作用于分子内部或层间相对位移, 带隙调制趋于饱和, 能带演化转为缓慢线性变化.

3.4 高压阻抗

对该样品的输运性质研究有助于对其光电性能的理解, 因此对 1-Co 进行高压原位交流阻抗谱研究. 图 7(a), (b) 展示了 1-Co 粉末样品的高压阻抗谱的 Nyquist 图. 1-Co 的高压阻抗谱仅呈现出一个半圆弧的特征. 在该样品中, 由于晶界的弛豫时间远小于或者大于晶粒的振动频率, 导致在阻抗谱中仅出现一个半圆弧的现象. 半圆弧的直径与电荷转移的难易程度相关, 直径越大, 电荷转移越困难. 从图 7(a) 可以看出, 随着压强的增大, 半圆弧

的直径逐渐减小, 这说明总电阻随压强的增大而变小. 为了量化 1-Co 的电阻值, 所有测量的 Nyquist 图都使用 Z-view 软件包中的等效电路进行拟合. 图 7(c) 所示为采用由 R-CPE 组成的等效电路拟合得到样品从 3.0—14.0 GPa 的阻抗谱. 图 7(d) 所示为总电阻 (R) 随压力的变化. 在 4.0 GPa 处阻抗值变化速率发生了和光学带隙类似的明显转折: 低压区 (3.04—0 GPa) 阻抗值快速减小, 由 $1.4 \times 10^{11} \Omega$ 降至约 $6.1 \times 10^{10} \Omega$ (图 7(d)); 而在超过 4.0 GPa 后, 带隙收缩的速率明显放缓. 在卸压至 2.0 GPa 左右时, 样品阻抗值对比初始样品低约 2 个数量级, 这也和紫外-可见吸收所表现的结果吻合.

3.5 前线轨道计算

为确定加压过程中潜在的电子给体和受体, 我们进行了前线轨道计算. DFT 计算结果显示, 最高的已占据分子轨道 (HOMO) 被金属配体和吡啶环占据, 最低的未占据分子轨道 (LUMO) 分布在吡啶环上 (图 8). 变色的方式可以有两种: 一是吡啶环内的电荷转移; 二是分子间金属配体上的氧向吡啶环间的电子转移. 图中给出了有机-金属配合物在常压下的前线分子轨道分布. 计算结果表明, 其最高占据分子轨道 (HOMO) 能级为 1.39 eV, 最低未占据分子轨道 (LUMO) 能级为 2.56 eV, 对应的分子轨道能隙约为 1.17 eV. 由轨道空间分布可以

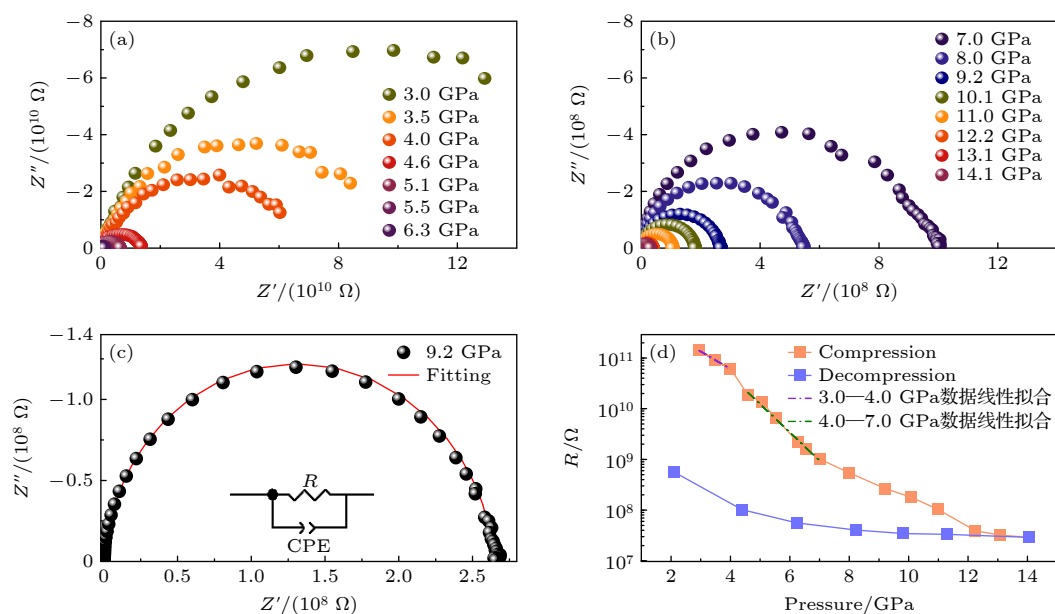


图 7 (a), (b) 1-Co 在不同压强下的 Nyquist 谱图; (c) 9.2 GPa 下阻抗谱的实验数据和拟合结果; (d) 阻抗值 R 变化图

Fig. 7. (a), (b) Nyquist spectra of 1-Co at different pressures; (c) experimental data and fitting results of the impedance spectrum at 9.2 GPa; (d) impedance value R change diagram.

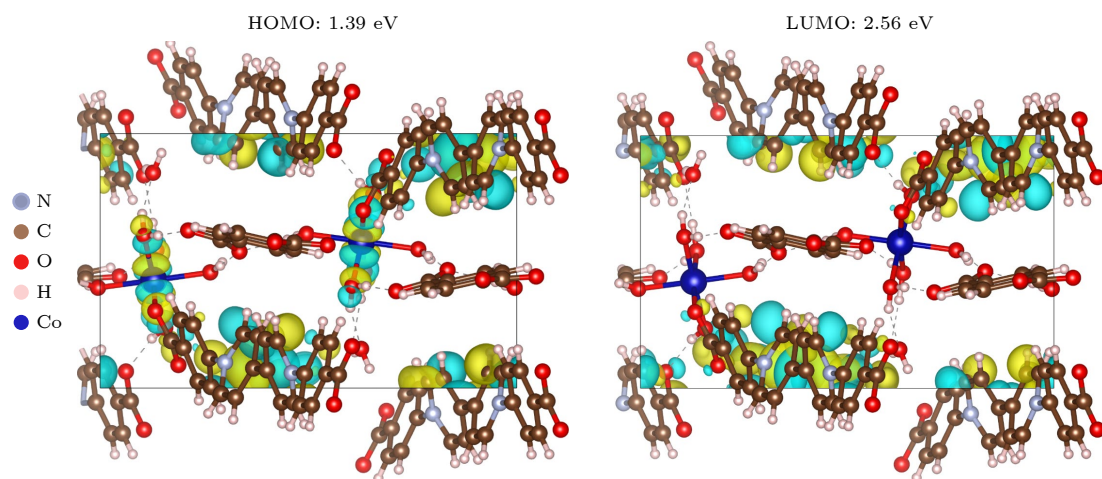


图 8 化合物 1-Co 的基态前线轨道

Fig. 8. Calculated ground-state frontier orbitals of 1-Co.

看出, HOMO 态主要局域在金属 Co 配位原子周围和部分联吡啶附近, 而 LUMO 态则明显分布在联吡啶周围. 该结果表明: 在外界压强或光刺激过程中, 电子由 HOMO 跃迁至 LUMO 伴随电荷分布的空间转移, 即存在明显的电荷分离特征. 这种轨道局域化与电荷转移行为, 说明该体系在光响应中可能表现出较强的电荷重组与复合动力学效应. 结合实验结果中吸收边随压强红移、带隙缩小与光电流减弱的趋势, 可以推测高压环境下分子间轨道耦合增强, 会进一步调控 HOMO-LUMO 分布与载流子寿命, 从而影响其光电性能.

3.6 高压原位 XRD

加压和卸压过程的 1-Co 高压同步辐射 XRD 谱如图 9 所示. 实验最高压强为 11.6 GPa. 可以明显地看出, 随着压强的升高, 衍射峰逐渐向高角度方向移动, 表明压强使原子间距减小, 晶格发生收缩. 在 1.0 GPa 下 5.2° , 6.5° , 7.6° 处有明显的分峰现象发生, 其代表的晶面分别为 (110), (11 $\bar{2}$), (112), 分峰现象的出现是由于单斜晶系对压强的各向异性所致: 如图 10 所示, 压强对 b 轴和 c 轴的压缩效率明显高于 a 轴. 卸压后, 高压同步辐射 X 射线衍射谱显示, 样品晶体结构恢复到初始 1 atm 状态.

为了深刻地理解压强对样品晶体结构的调控作用, 对不同压强下的晶体结构进行了细致研究. 随着压强的增大, 晶格参数 a , b , c 和晶胞体积 (V) 均有不同程度的收缩. 在 10.5 GPa 下, b 方向被压缩高达 10.6% (0.98 Å), 而 a 和 c 方向则分别

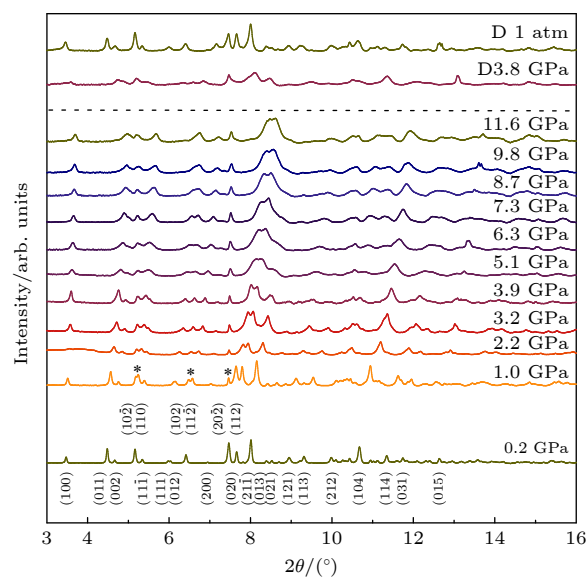
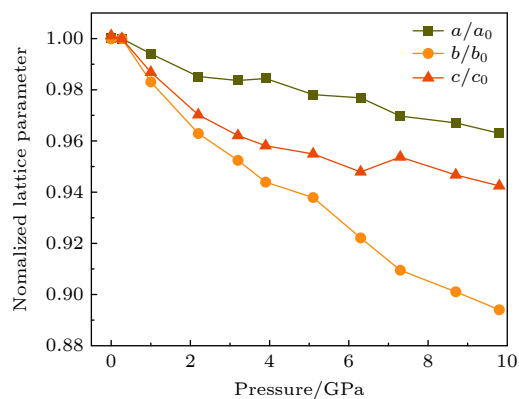
图 9 1-Co 原位高压同步辐射 XRD 谱 (1 atm = 1.01325×10^5 Pa)Fig. 9. Typical XRD patterns at various pressures for 1-Co (1 atm = 1.01325×10^5 Pa).

图 10 晶格参数的变化曲线

Fig. 10. Variation of lattice parameters with pressure.

被压缩了仅 3.7%(0.39 Å) 和 5.8%(0.92 Å), 表现出非常显著的各向异性. 关键是, 在加压和卸压过程中未有新峰的出现或旧峰消失, 表明样品并未发生晶体结构相变.

4 结果讨论

本研究发现在 1-Co 的高压实验中, 样品的电阻和光学带隙均随压强的升高而逐渐减小, 这与常见的压致能带重叠增强、载流子迁移率提高的行为相符. 然而, 与这一常规趋势相反的是, 样品的光电性能 (包括光响应度和光电流密度) 却在未发生结构相变的条件下随压强升高而反常降低. 这一现象表明, 影响光电转换效率的因素不仅仅取决于带隙宽度与载流子浓度, 还可能受到载流子复合动力学调控.

我们推测, 随着压强的增大, 光学带隙的缩小虽然有利于光吸收和载流子产生, 但在 4 GPa 后的体系中, 压强使分子间距离缩短, $\pi\cdots\pi$ 相互作用增强, 电子与紫精基之间的复合概率显著提高, 从而导致光生载流子有效寿命缩短, 最终抑制了光电流的输出. 隋琪等^[10]在相关工作中同样观察到了类似现象: 压强可诱导电子从羧酸盐配体向紫精基团转移, 形成紫精自由基并引起可见的颜色变化. 然而, 与可产生更高浓度自由基的 2-NO₃ 样品相比, 1-NO₃ 样品的阻抗在压强作用下出现了高达 3 个数量级的下降. 这一结果说明尽管自由基的生成可显著改善光学带隙, 却未必对应导电的增强.

这一结果与我们的观察具有一致性: 压强诱导的电子转移过程使本研究中的样品颜色发生变化并产生紫精自由基. 按常理, 自由基的生成应有助于提高光电响应, 但实验结果表明它们在本体系中反而抑制了光响应度和光电流密度. 造成这种差异的原因可能在于, 高压条件下电子更容易与紫精基团复合形成稳定的紫精自由基态, 而这些复合态无法有效参与光生载流子的分离与传输过程, 因此对光电流贡献有限. 已有研究表明, 光电响应的变化在多数情况下可归因于晶体结构的相变^[21,24], 但本工作中样品在整个压强范围内均未发生明显的结构转变, 这进一步支持了“载流子复合行为变化”而非“相变”是造成光电性能反常的主要原因.

综上所述, 我们认为, 在高压这种极端条件下, 尽管电阻降低、带隙缩小等因素从能带结构角度上

看似有利于光电转换, 但复合自由基的生成可能主导了载流子动力学行为, 从而抵消了结构优化带来的增益效应, 最终导致光电响应的下降.

5 结 论

本文系统研究了有机-金属配合物 1-Co 在高压条件下的光电性能及结构变化. 结果表明, 随着压强升高, 样品的光电流与响应度显著下降; 紫外-可见吸收光谱显示带隙随压强单调减小, 并在同样压强附近出现转折, 揭示了受压强影响分子更紧密堆积; 促成了高压下分子间的电子转移通道形成, 样品颜色开始由无色透明变为浅黄色. 交流阻抗谱进一步证实高压下电荷转移过程增强. 前线轨道计算表明, 高压强可以引起分子间轨道耦合增强. 同步辐射 XRD 结果则揭示了晶格在各向异性收缩下依然保持结构稳定. 综合来看, 高压通过调节分子间相互作用和能带结构, 有效改变了 1-Co 的光学和电学特性. 研究不仅加深了对其光电转换机制的理解, 也为高压条件下开发新型光电功能材料提供了有价值的实验依据与理论支持.

参考文献

- [1] Michaelis L, Hill E S 1933 *J. Gen. Physiol.* **16** 859
- [2] Puguang J M C, Rathod P V, Kim H 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 36330
- [3] Sun C, Wang M S, Li P X, Guo G C 2017 *Angew. Chem.* **129** 569
- [4] Sun M Y, Lv J C, Xu H, Zhang L P, Zhong Y, Chen Z Z, Sui X F, Wang B J, Feng X L, Mao Z P 2020 *Cellulose* **27** 2939
- [5] Lin X Y, Zhao L M, Wang D H, Wang Y K, Li M, Li H H, Chen Z R 2018 *Inorg. Chem. Front.* **5** 189
- [6] Xu X, Liu T, Yang M L, Tian A X, Ying J 2023 *Mater. Lett.* **337** 133974
- [7] Li S L, Li M, Zhang Y, Xu H M, Zhang X M 2020 *Inorg. Chem.* **59** 9047
- [8] Tan Y, Fu Z Y, Zeng Y, Chen H J, Liao S J, Zhang J, Dai J C 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 17452
- [9] Li L, Wang J R, Hua Y, Guo Y, Fu C, Sun Y N, Zhang H 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 38
- [10] Sui Q, Wang H C, Zhang Y Y, Sun R, Jin X X, Wang B W, Wang L, Gao S 2023 *Chem. – Eur. J.* **29** e202301575
- [11] Li A S, Xu S P, Bi C J, Geng Y J, Cui H N, Xu W Q 2021 *Mater. Chem. Front.* **5** 2588
- [12] Sui Q, Ren X T, Dai Y X, Wang K, Li W T, Gong T, Fang J J, Zou B, Gao E Q, Wang L 2017 *Chem. Sci.* **8** 2758
- [13] Monk P M S 1998 *The Viologens: Physicochemical Properties, Synthesis and Applications of the Salts of 4, 4'-bipyridine* (New York Weinheim: Wiley) p311
- [14] Drickamer H G, Bray K L 1990 *Acc. Chem. Res.* **23** 55
- [15] Pinkowicz D, Rams M, Mišek M, Kamenev K V, Tomkowiak

- H, Katrusiak A, Sieklucka B 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 8795
- [16] Song K, Miller R D, Wallraff G M, Rabolt J F 1991 *Macromolecules* **24** 4084
- [17] Chung W, Shibaguchi H, Terao K, Fujiki M, Naito M 2011 *Macromolecules* **44** 6568
- [18] Song K, Kuzmany H, Wallraff G M, Miller R D, Rabolt J F 1990 *Macromolecules* **23** 3870
- [19] Sato T, Yagi T, Tajima H, Fukuda T, Yamamoto T 2008 *React. Funct. Polym.* **68** 369
- [20] Meng X, Qi G Y, Zhang C, Wang K, Zou B, Ma Y G 2015 *Chem. Commun.* **51** 9320
- [21] Rahman S, Samanta S, Kuzmin A, Errandonea D, Saqib H, Brewe D L, Kim J, Lu J, Wang L 2019 *Adv. Sci.* **6** 1901132
- [22] Liu K X, Tang J K, Dai L D, Yang Y X, Liang W, Luo S Y, Luo G C, Zhang J, Li Q H, Wang T F, Wang R R, Dong J L, Meng Y, Liu G W 2025 *Appl. Phys. Lett.* **127** 022102
- [23] Yamanoi Y, Terasaki N, Miyachi M, Inoue Y, Nishihara H 2012 *Thin Solid Films* **520** 5123
- [24] Shen Z W, Wu Z Y, Wang S J, Wang H C, Li H K, Song J, Gao G Y, Wang L, Tian Y J 2024 *Chin. Phys. Lett.* **41** 117101
- [25] Prescher C, Prakapenka V B 2015 *High Press. Res.* **35** 223
- [26] Toby B H, Von Dreele R B 2013 *J. Appl. Crystallogr.* **46** 544
- [27] Rietveld H M 1969 *J. Appl. Crystallogr.* **2** 65
- [28] 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
- [29] Wang N, Zhang G Z, Wang G Y, Feng Z B, Li Q, Zhang H W, Li Y W, Liu C L 2024 *Small* **20** 2400216
- [30] Konstantatos G, Sargent E H 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 391

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

High-pressure structural stability and photoelectric properties of viologen metal complex $\{[\text{Co}(\text{BPYBDC})(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot (\text{BDC}) \cdot \text{H}_2\text{O}\}^*$

WANG Hechong¹⁾²⁾ SHEN Zhiwei¹⁾²⁾ WANG Shaojie¹⁾²⁾ LI Hongkai¹⁾²⁾
LI Mingyu²⁾ WU Zhongyan²⁾ WANG Yuzhu³⁾ SUI Qi^{4)†} WANG Lin^{2)‡}

1) (Key Laboratory for Microstructural Material Physics of Hebei Province, School of Science, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

2) (Center for High Pressure Science, State Key Laboratory of Metastable Materials Science & Technology, School of Materials Science and Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

3) (Shanghai Synchrotron Radiation Facility, Zhangjiang Laboratory, Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201204, China)

4) (Key Laboratory of Surface & Interface Science of Polymer Materials of Zhejiang Province, School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

(Received 30 September 2025; revised manuscript received 24 October 2025)

Abstract

Photodetectors play an essential role in optical communications, environmental monitoring, and medical imaging, and their performance strongly depends on the properties of the optoelectronic materials. Therefore, the exploration of high-performance optoelectronic materials has long been a research focus in the field of materials science. Viologen-based organic materials, owing to their unique redox and chromic characteristics, have been extensively utilized in electrochromic devices, biosensors, and flow batteries. In this work, a viologen

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52288102, 52090020, 52372261, 22101256) and the Innovation Capacity Enhancement Program - High-level Talent Team Building Special Project of Hebei Province, China (Grant No. 225A1102D).

† Corresponding author. E-mail: suiqi1992@zstu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: linwang@ysu.edu.cn

complex containing the transition metal element Co, $\{[\text{Co}(\text{BPYBDC})(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot (\text{BDC}) \cdot \text{H}_2\text{O}\}$ (denoted as 1-Co) is designed and synthesized. A series of *in situ* high-pressure characterization techniques is used to systematically investigate its structural and optoelectronic behaviors. The results reveal that 1-Co crystallizes in the *Pc* space group and remains structurally stable up to 11.6 GPa without any phase transition. UV-vis absorption spectroscopy shows a red-shift of the absorption edge upon compression, accompanied by a color change from colorless to yellow, indicating a pressure-induced narrowing of the optical bandgap. Consistent with the bandgap narrowing, impedance measurements show a significant decrease in total resistance under compression, which remains about two orders of magnitude lower than the initial value after decompression. Furthermore, the photocurrent response is markedly suppressed under compression and shows negligible recovery upon pressure release. This behavior can be attributed to the enhanced recombination of electrons with viologen groups under compression, leading to the formation of stable viologen radical states. These localized radicals cannot effectively participate in the separation and transport of photogenerated carriers, thereby contributing little to the photocurrent. These findings suggest that high pressure effectively modulates the optical and electrical behaviors of 1-Co by adjusting intermolecular interactions and the electronic band structure, thereby providing valuable insights into the pressure-dependent behavior of viologen-based materials.

Keywords: viologen metal-organic materials, pressure tuning, crystal structure, optoelectronic properties

DOI: [10.7498/aps.75.20251347](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251347)

CSTR: [32037.14.aps.75.20251347](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20251347)

紫精金属配合物 $\{[\text{Co}(\text{BPYBDC})(\text{H}_2\text{O})_5](\text{BDC})\text{H}_2\text{O}\}$ 的高压结构稳定性和光电性能

王贺冲 申志伟 王邵杰 李宏凯 李明豫 邬中炎 王玉柱 隋琪 王霖

High-pressure structural stability and photoelectric properties of viologen metal complex $\{[\text{Co}(\text{BPYBDC})(\text{H}_2\text{O})_5](\text{BDC})\text{H}_2\text{O}\}$

WANG Hechong SHEN Zhiwei WANG Shaojie LI Hongkai LI Mingyu WU Zhongyan WANG Yuzhu
SUI Qi WANG Lin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 030805 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20251347

CSTR: 32037.14.aps.75.20251347

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251347>

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

高压下二维材料结构和光电性能研究进展

Recent progress of structures and photoelectric properties of two-dimensional materials under high pressure

物理学报. 2025, 74(20): 200701 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20251034>

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

Structural and optoelectronic properties of lead-free double perovskite $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ under high pressure

物理学报. 2025, 74(17): 178401 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250613>

静水压力作用下 $(\text{H}_2\text{dabco})[\text{K}(\text{ClO}_4)_3]$ 结构与稳定性的第一性原理研究

First-principles study on the structure and stability of $(\text{H}_2\text{dabco})[\text{K}(\text{ClO}_4)_3]$ under hydrostatic pressure

物理学报. 2024, 73(14): 143101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240477>

高压调控过渡金属硫族化合物及异质结构的光电性质

Optoelectronic properties of high pressure regulated transition metal chalcogenides and their heterostructures

物理学报. 2025, 74(17): 176802 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250498>

氧氯化铋/铯铅氯范德瓦耳斯异质结环境稳定性与光电性质的第一性原理研究

A first-principles study on environmental stability and optoelectronic properties of bismuth oxychloride/ cesium lead chloride van der Waals heterojunctions

物理学报. 2022, 71(19): 197901 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220544>

压力调控材料光电响应特性研究进展

Research progress of pressure-modulated photoelectric properties of materials

物理学报. 2025, 74(20): 206201 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250912>