

## 压力诱导下CsGeBra的结构相变

曲佳 王弈铭 王欣 杨文革

## Pressure-Induced Structural Phase Transition in Halide Perovskite CsGeBr<sub>3</sub>

QU Jia, WANG Yiming, WANG Xin, YANG Wenge

引用本文: 曲佳,王弈铭,王欣,等. 压力诱导下CsGeBr<sub>3</sub>的结构相变[J]. 高压物理学报,2024,38(5):050102. DOI: 10.11858/gywlxb.20230769 QU Jia, WANG Yiming, WANG Xin, et al. Pressure–Induced Structural Phase Transition in Halide Perovskite CsGeBr<sub>3</sub>[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2024, 38(5):050102. DOI: 10.11858/gywlxb.20230769

在线阅读 View online: https://doi.org/10.11858/gywlxb.20230769

#### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

# 二维层状材料FePSe3的高压物性

Physical Properties of Two–Dimensional Layered  $\mathrm{FePSe}_3$  under High Pressure

高压物理学报. 2023, 37(2): 021101 https://doi.org/10.11858/gywlxb.20230617

#### 压力诱导CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>不可逆非晶化和金属化

Pressure-Induced Irreversible Amorphization and Metallization of CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>

高压物理学报. 2023, 37(1): 011101 https://doi.org/10.11858/gywlxb.20230607

高压下碲基双钙钛矿Cs<sub>2</sub>TeBr<sub>6</sub>的结构及光学性质

Structural and Optical Properties of Telluride Double PerovskiteCs2TeBr6 under High Pressure

高压物理学报. 2023, 37(5): 050103 https://doi.org/10.11858/gywlxb.20230708

A位有序四重钙钛矿氧化物:结构、物性和展望

A-Site Ordered Quadruple Perovskite Oxides: Structures, Properties and Prospects 高压物理学报. 2024, 38(1): 010101 https://doi.org/10.11858/gywlxb.20230785

高压合成双钙钛矿Y\_NilrO6中场冷诱导的巨磁电阻效应

 $Cooling \ Fields \ Induced \ Giant \ Magnetoresistance \ in \ High-Pressure \ Synthesized \ Double \ Perovskite \ Y_2 NiIrO_6$ 

高压物理学报. 2024, 38(1): 010103 https://doi.org/10.11858/gywlxb.20230781

双钙钛矿反铁磁体Mn<sub>2</sub>FeOsO<sub>6</sub>的合成条件和磁性性质的理论预测

Prediction of Synthesis Condition and Magnetic Property of Screened Metallic Double-Perovskite Antiferromagnet Mn<sub>2</sub>FeOsO<sub>6</sub> 高压物理学报. 2024, 38(1): 010105 https://doi.org/10.11858/gywlxb.20230783 DOI: 10.11858/gywlxb.20230769

# 压力诱导下 CsGeBr, 的结构相变

曲 佳<sup>1,2</sup>, 王弈铭<sup>2</sup>, 王 欣<sup>1</sup>, 杨文革<sup>2</sup> (1. 吉林大学物理学院, 超硬材料国家重点实验室, 吉林 长春 130012; 2. 北京高压科学研究中心, 上海 201203)

摘要:近年来,压力下卤化物钙钛矿成为新的研究热点,呈现出许多优异的电学和光学等特性。高压下钙钛矿结构演变研究是所有物性研究的基石和重点。利用金刚石对顶砧压机,结合原位高压同步辐射X射线衍射、原位高压拉曼光谱、紫外-可见-近红外分光光度计测量技术和第一性原理计算,对全无机卤化物钙钛矿CsGeBr<sub>3</sub>在高压下的结构演变进行了系统研究。结果表明:CsGeBr<sub>3</sub>在常压下是菱方R3m结构;在1GPa时,CsGeBr<sub>3</sub>发生菱方R3m到立方Pm3m的结构相变;在更高的压力下保持立方结构;菱方R3m到立方Pm3m的相变是可逆的。研究结果为进一步探索卤化物钙钛矿在压力下的性质、拓展其应用前景提供了重要的科学依据。

关键词:高压; CsGeBr<sub>3</sub>; 结构相变; 卤化物钙钛矿

#### 中图分类号:O521.2 文献标志码:A

卤化物钙钛矿因其丰富的结构特性<sup>[1-2]</sup>和灵活可调谐的化学组成<sup>[3-5]</sup>表现出多样的物理性质<sup>[6-7]</sup>, 在太阳能电池<sup>[8-9]</sup>、发光二极管<sup>[10-11]</sup>、激光器<sup>[12-13]</sup>和光电探测器<sup>[14-15]</sup>等光电领域应用广泛,已然成为一 个热门的研究前沿<sup>[16-18]</sup>。压力可以有效调控物质结构和物理性质<sup>[19-24]</sup>:在压力的作用下,材料被压缩, 材料的平均原子间距缩小,相邻电子轨道耦合作用增强,电子能带展宽,进而导致物质的晶体结构和电 子结构的改变<sup>[25-26]</sup>。卤化物钙钛矿(ABX<sub>3</sub>, X = Cl, Br, I)在压力作用下的性质是钙钛矿研究中的热点, 包括压力诱导晶体结构相变、压力诱导发射增强、压力诱导光电性质增强等<sup>[27-29]</sup>。Lü等<sup>[30]</sup>一方面使用 压力和化学方法调节 B 位离子的失心扭曲,证明了高度扭曲的 Ge 基钙钛矿 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>GeI<sub>3</sub>、HC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>GeI<sub>3</sub> 和 CsGeI<sub>3</sub>在光致发光强度和波长上的巨大可调性(光致发光强度增强 20 倍以上,压力对波长的调制大 于 180 nm/GPa);另一方面,利用原位高压技术和第一性原理计算定量地揭示了一个普遍规律,即当 [BX<sub>6</sub>]<sup>4</sup>八面体的扭曲程度在压力调控下达到适当值时,卤化物钙钛矿达到最佳光致发光性能。Jaffe 等<sup>[31]</sup> 发现了常压下为半导体的杂化钙钛矿 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>在 56 GPa 时的金属化行为,并通过红外反射率和变 温直流电导率实验确定了 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>在 60 GPa 以上的金属特性,展现了压力在研究卤化物钙钛矿电 子性质方面的重要意义。卤化物钙钛矿在压力诱导下的性能与其结构相关,因此研究卤化物钙钛矿在 压力作用下的结构演变具有非常重要的科学价值。

全无机卤化物钙钛矿 CsGeBr<sub>3</sub>是一种具有扭曲八面体 [GeBr<sub>6</sub>]<sup>4</sup>的三维钙钛矿<sup>[32]</sup>。近年来,由于其制备方法简单、光学带隙高度可调、非线性光学性质可观、环境友好等优异性质得到了广泛的关注<sup>[33-35]</sup>。 Lin 等<sup>[36]</sup>和 Huang 等<sup>[37]</sup>分别通过实验和理论计算发现: CsGeBr<sub>3</sub>在常温常压下结晶于菱方*R3m*空间群, 具有扭曲八面体 [GeBr<sub>6</sub>]<sup>4</sup>。Seo 等<sup>[38]</sup>利用第一性原理计算预测 CsGeBr<sub>3</sub>在1 GPa 左右发生菱方到立方 的相变,并阐明了巨大的二阶 Jahn-Teller(second order Jahn-Teller, SOJT)效应导致的 Ge 离子的 *sp* 轨道

<sup>\*</sup> 收稿日期: 2023-10-25; 修回日期: 2023-12-15

**作者简介:**曲 佳(1995-),女,博士研究生,主要从事卤化物钙钛矿的高压物性研究. E-mail: qujia19@mails.jlu.edu.cn

通信作者: 王 欣(1973-), 男, 博士, 教授, 主要从事极端条件下材料的物性研究. E-mail: xin\_wang@jlu.edu.cn杨文革(1968-), 男, 博士, 教授, 主要从事高压材料的结构和物性研究. E-mail: yangwg@hpstar.ac.cn

杂化和强烈的立体化学孤对电子是其在常压下结构畸变的原因。Schwarz等<sup>[39]</sup>借助压力作用下光学带隙的演变预测了CsGeBr<sub>3</sub>的结构相变。尽管研究人员已在高压下对CsGeBr<sub>3</sub>开展了一些研究,压力诱导下CsGeBr<sub>3</sub>多样的结构和丰富的性质初见端倪,但是目前尚缺乏综合全面的结构相变研究。由此可见,系统地研究压力诱导下CsGeBr<sub>3</sub>的结构相变意义重大。本研究将利用高压原位同步辐射X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)、高压原位拉曼光谱、紫外-可见-近红外分光光度计测量技术,并结合第一性原理计算,从实验测试和理论计算两方面对高压下CsGeBr<sub>3</sub>的结构演变行为进行系统研究,以期完善全无机卤化物钙钛矿CsGeBr<sub>3</sub>的定构工作,并为实现其应用提供科学依据。

### 1 实 验

#### 1.1 样品制备及常压表征

采用水热合成法制备实验所用的单晶 CsGeBr<sub>3</sub><sup>[32]</sup>。首先,将 25 mL 体积分数为 50% 的 H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> 溶 液、25 mL 体积分数为 50% 的 HBr 溶液和 5.25 g GeO<sub>2</sub> 粉末 (99.999%) 装入 500 mL 烧杯中,利用磁力搅 拌器加热至 85~90 ℃ 并剧烈搅拌 5 h,自然冷却至室温; 然后,去除沉淀,加入 10.72 g CsBr,加热至沸腾后,将混合物再次自然冷却至室温,得到黄色沉淀,即 CsGeBr<sub>3</sub>;最后,将沉淀的 CsGeBr<sub>3</sub> 与 HBr 酒精溶 液(HBr 与酒精的体积比 1:1)混合,获得的重结晶物质于 80 ℃ 真空干燥箱中烘干过夜(超过 12 h),得 到单晶 CsGeBr<sub>3</sub>。

利用 X 射线衍射仪(型号 12 KW Riguku D/max- $\Gamma$ a, Cu 靶, 波长  $\lambda$ =1.540 6 Å)对常压样品进行测试, 以确认制备样品是否为纯相; 测试时, 衍射仪的激发电压为 40 kV, 电流为 30 mA。采用 Jap-JEOL-JSM-3010 型扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)和能谱仪(energy dispersive spectrometer, EDS)检测制备 的卤化物钙钛矿 CsGeBr<sub>3</sub> 的微观组织形貌及元素分布。

## 1.2 高压原位实验

所有高压原位实验均在装载 II 型金刚石的活塞圆筒型金刚石对顶砧(diamond anvil cell, DAC)中完成, 砧面直径为 300 μm。将大小合适的铼片预先压制成 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 200 μm 的小孔作为样品室, 将红宝石和样品封装至样品腔中。所有实验均采 用硅油作为传压介质, 并采用红宝石荧光法<sup>[40]</sup>进行压力标定。

低压力区(0~1 GPa)的原位同步辐射 XRD 在上海同步辐射光源的 BL15U1 线站完成,使用 MAR165 CCD 探测器记录原位高压 XRD 数据,入射 X 射线的波长为 0.6199 Å,选择 CeO<sub>2</sub> 作为标准样 品对样品腔到探测器的距离等参数进行标定,测试对象为单晶 CsGeBr<sub>3</sub>;高压力区(1~5 GPa)的 XRD 实验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<sub>6</sub>,测试对象为粉末 CsGeBr<sub>3</sub>。使用 DIOPTAS 软件<sup>[41]</sup> 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<sup>[42]</sup>。

高压原位拉曼光谱测试采用 Renishaw 拉曼显微低波数拉曼系统,激光光源的波长为 532 nm。该系统通过单晶硅的拉曼信号进行校准。高压拉曼光谱测试选用 1 200 lp/mm 的光栅,光谱收集范围为 30~250 cm<sup>-1</sup>,采集时间为 60 s。

高压原位紫外-可见-近红外吸收光谱实验采用氙光源,收集 400~1700 nm 区间的光谱。吸收光谱 和光学图像通过自制光谱系统(Gora-UVN-FL, Ideaoptics, Shanghai, China)测试样品微区获得。样品为 直接带隙材料,光学带隙通过 αhv<sup>2</sup>-hv 曲线的线性部分确定(Tauc 图与横轴的截距即为样品光学带隙), 其中,α 为吸收系数, h 为普朗克常数, v 为光子频率。

#### 1.3 第一性原理计算方法

所有计算均基于密度泛函理论(density functional theory, DFT)<sup>[43]</sup>,通过平面投影缀加波(projected

augmented wave, PAW)方法<sup>[44]</sup> 由 VASP 软件包<sup>[45]</sup> 产生。电子交换关联泛函采用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)泛函中的广义梯度近似方法,对于原子的芯电子与原子核共同产生的复杂势场,采用赝势置换, 并将 Cs 的5s<sup>2</sup>5p<sup>6</sup>6s<sup>1</sup>电子、Ge 的4s<sup>2</sup>4p<sup>2</sup>电子以及 Br 的4s<sup>2</sup>4p<sup>5</sup>电子作为价电子进行精确计算。平面波截断 能选为 480 eV, *k* 空间采用尺寸为 9×9×9 的以  $\Gamma$  点为中心的 Monkhorst-Pack(MP)网格。计算收敛的阈 值设为每电子步能量变化小于 1.0×10<sup>-6</sup> eV, 各原子上的合力不超过 0.01 eV/Å。

# 2 结果与分析

## 2.1 CsGeBr<sub>3</sub>的常压表征

水热合成法获得的单晶 CsGeBr<sub>3</sub> 外观为透明黄色。采用 SEM 观察到的样品微观组织形貌如 图 1(a) 上方所示,样品的长和宽均约为 30 µm,表面相对平整。图 1(a) 为样品的 EDS 图,红色、紫色、绿 色分别代表 Cs、Ge、Br 元素,可以看出,各元素分布相对均匀。利用 Cu 靶 X 射线衍射仪测得的样品在 常压下的 XRD 谱见图 1(b),分析图谱发现样品纯度较高(大于 99.5%)。XRD 数据在小角度位置的鼓起 为仪器测试背景;(200) 晶面强度比例偏高,这是因为测试对象为单晶样品,在该晶面有择优取向。 CsGeBr<sub>3</sub>在常压下的结构为菱方*R3m*结构。



图 1 (a) CsGeBr<sub>3</sub> 的 SEM 和 EDS 图像, (b) 常压下 CsGeBr<sub>3</sub> 的 XRD 谱与 PDF 标准卡的对比结果 Fig. 1 (a) SEM and EDS images of CsGeBr<sub>3</sub>; (b) XRD pattern of CsGeBr<sub>3</sub> under ambient pressure compared with PDF card

# 2.2 压力诱导的 CsGeBr<sub>3</sub>相变行为

利用低压区和高压区的原位 XRD 测试结果研究 CsGeBr<sub>3</sub>的相变行为。低压区 XRD 实验(Run\_1)的最高压力为 0.80 GPa,测试对象为单晶 CsGeBr<sub>3</sub>;高压区 XRD 实验(Run\_2)的初始压力为 0.80 GPa(目的是与低压区数据进行对比),最高压力为 5.16 GPa,测试对象为 CsGeBr<sub>3</sub>粉末晶体。如图 2(a)所示,低 压区的 XRD 峰出现劈裂,显示出三方畸变钙钛矿的特征。低压区和高压区的 XRD 测试结果显示,在 0.80 GPa下,不同线站得到的衍射峰和晶胞参数一致。当压力达到 1.43 GPa 时,在可观测的范围内衍射峰的分裂消失,衍射峰半高宽的最大值小于 0.2°,说明在高压下(大于 1 GPa)结构出现了更高的对称 性。图 2(b)的原始衍射环显示,一些双衍射环演变成为单衍射环,例如 0.8 GPa下 2 个紧邻的粉色和绿 色衍射环在 3.01 GPa 时变为绿色的单衍射环,即衍射劈裂消失。3.01 GPa 以上, XRD 峰没有分裂,依旧 为单峰,说明 CsGeBr<sub>3</sub> 在较高压力下可以保持高对称性。为获得更多的结构信息,将 XRD 数据利用 GSAS 软件包进行 Rietveld 精修,结果见图 2(c)。0.80、1.43 和 3.01 GPa 压力下的精修数据列于表 1,包 括晶胞参数 a和  $\alpha$ 、Br-Ge-Br 键角  $\beta$ 、3 个短的 Ge-Br 键的键长  $d_{Ge-Br}$ 、3 个长的 Ge-Br 键的键长  $d_{Ge-Br}$ 、晶胞体积 V、单位元胞中的原子个数 Z、剩余方差因子  $R_{p}$ 和加权剩余方差因子  $R_{pp}$ 。结合图 2 和

表1可知: CsGeBr<sub>3</sub> 在压力作用下发生菱方相*R3m*到立方相*Pm3m*的相变,相变压力点约为1GPa;在更高压力下,晶体空间群保持不变,即更高压力下晶体持续处于立方相。α和β在压力大于1GPa时变为90°,这与相变直接关联,之后,α和β随着压力的升高保持不变。随着压力的升高,晶格被持续压缩,晶胞参数 *a* 和晶胞体积 *V*减小(见表1)。此外,在菱方相时,八面体存在3个短的Ge-Br键和3个长的Ge-Br键;相变后,6个Ge-Br键的键长相同,且随压力升高不断减小。





Fig. 2 (a) *In situ* XRD patterns of CsGeBr<sub>3</sub> as a function of pressure; (b) XRD rings of CsGeBr<sub>3</sub> at different pressures; (c) results of Rietveld refinement of XRD patterns of CsGeBr<sub>3</sub> at different pressures

	表 1	不同压力下 CsGeBr <sub>3</sub> 的 XRD 谱的 Rietveld 精修结果
Fable 1	Rietveld	refinement results of XRD patterns for CsGeBr <sub>3</sub> at different pressures

Pressure/GPa	Crystal system	Space group	a/Å	α/(°)		β/(°)
0.80	Rhombohedral	R3m	5.544 43(12)	89.137 6(33)		94.018 1(30)
1.43	Cubic	$Pm\overline{3}m$	5.462 94(19)	90		90
3.01	Cubic	$Pm\overline{3}m$	5.358 09(14)	90		90
Pressure/GPa	$d_{ m Ge-Br}$ /Å	$d_{ m Ge-Br}^\prime/ m \AA$	V/Å <sup>3</sup>	Ζ	<i>R</i> <sub>p</sub> /%	R <sub>wp</sub> /%
0.80	2.585 19(6)	2.968 27(6)	170.382(11)	1	1.16	1.89
1.43	2.731 47(10)		163.034(17)	1	1.53	2.45
3.01	2.679 05(7)		153.826(12)	1	1.12	1.82

为了解压力作用下 CsGeBr<sub>3</sub> 结构的演变细节,进一步研究了压力影响下晶胞参数的变化。图 3(a) 展示了晶胞体积 V 随压力 p 的变化曲线,其中, $B'_0$ 为常压下体模量对压力的一阶导数。p-V曲线的不连续证实了相变的存在。使用二阶 Birch-Murnaghan 状态方程(equation of state, EOS) 拟合曲线,可得:低压相为 R3m相,体积  $V_0$ =180.68(±1.22) Å<sup>3</sup>,体弹模量  $B_0$ =10.69(±1.41) GPa;高压相为  $Pm\overline{3}m$ 相,  $V_0$ =171.04(±0.84) Å<sup>3</sup>,  $B_0$ =23.96(±1.37) GPa。图 3(b)显示了原子间距离和角度随压力的变化,可以看出,随着压力的升高,菱方晶面夹角  $\alpha$  增大, Br-Ge-Br 键角  $\beta$  也略有增大。在1 GPa 附近,  $\alpha$  和 $\beta$  随压力 的升高而增加,归一化的 Ge-Br 距离 d<sub>Ge-Br</sub>/(a/2) 显示,随着压力的升高,较短的键长变大,较长的键长减小;压力超过 1 GPa 后, α 和 β 都变为 90°, 2 种键长的差异消失。结合 3.01 GPa 下测定的结果(晶体中不存在畸变结构)可知:随着压力的升高,[GeBr<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>八面体从畸变八面体演变为正八面体,相变前后的结构 见图 3(c)。



图 3 (a) CsGeBr<sub>3</sub>的晶胞体积随压力的变化(低压相和高压相的 p-V曲线均用 Birch-Murnaghan 状态方程拟), (b) CsGeBr<sub>3</sub>的  $\alpha$ 、 $\beta$ 和  $d_{GeBr}(a/2)$  随压力的变化, (c) CsGeBr<sub>3</sub>在常压和高压下的晶体结构

Fig. 3 (a) Formula unit cell volume of CsGeBr<sub>3</sub> as a function of pressure (The *p-V* curves for low-pressure phase and high-pressure phase are both fitted with the Birch-Murnaghan equation of state); (b)  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $d_{\text{Ge-Br}}/(a/2)$  of CsGeBr<sub>3</sub> at various pressures; (c) crystal structure of CsGeBr<sub>3</sub> under ambient pressure and high-pressure

综上所述, CsGeBr<sub>3</sub>的结构相变过程总结如下:常压下,较大的 SOJT 引起 Ge 原子周围出现孤对电子,孤对电子与 Ge 的相互作用使 Ge 阳离子向(111)方向微移,形成畸变的 [GeBr<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>八面体,进而导致 CsGeBr<sub>3</sub>稳定结晶于菱方*R3m*结构;低压下(远小于 1 GPa),压力使晶胞体积和晶格参数减小,但较活跃 的孤对电子使 [GeBr<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>八面体维持畸变结构,畸变结构是β增大的原因;随着压力接近 1 GPa,晶胞体积 减小至不可容纳孤对电子,晶格内的原子呈现最密堆积方式,Ge 阳离子回归八面体的中心,形成 [GeBr<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> 正八面体,完成菱方到立方的结构相变;在更高压力(大于 1 GPa)下,孤对电子被持续抑制,晶胞被持续 压缩,晶胞参数持续减小,晶体稳定结晶于立方结构;当压力从高压返回至常压时,晶胞体积变大,可重 新容纳 Ge 原子的孤对电子,晶体结构再次畸变,因此,相变可逆。

## 2.3 CsGeBr, 的原位高压表征

为了得到 CsGeBr<sub>3</sub> 在压缩时的局部结构演变, 开展了拉曼光谱测试, 结果如图 4 所示, 其中, 蓝色数据对应低压相, 红色数据对应高压相。图 4(a) 展示了在 30~250 cm<sup>-1</sup> 波数范围内拉曼光谱的压力依赖性, 压力最大值为 3.8 GPa。1.34 GPa 压力下拉曼峰消失, 预示相变发生; 卸压至环境压力时样品的拉曼光谱与初始常压下的拉曼光谱相同, 证实相变可逆。139 和 162 cm<sup>-1</sup> 波数附近的拉曼峰表征的是 [GeBr<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>八面体的伸缩振动 E 模和 A<sub>1</sub> 模; 91 cm<sup>-1</sup> 波数附近的拉曼峰对应 [GeBr<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>八面体的倾斜振动 E 模。图 4(b) 显示了不同压力下拉曼峰的位置变化。位于约 139 和 162 cm<sup>-1</sup> 处的拉曼峰(对应 Ge-Br 伸缩振动)随压力的升高向低波数方向移动, 峰的频移率分别为 $\Delta\nu/\Delta p(139$  cm<sup>-1</sup>) = -36(2) cm<sup>-1</sup>/GPa 和  $\Delta\nu/\Delta p(162$  cm<sup>-1</sup>) = -40(5) cm<sup>-1</sup>/GPa。XRD 结果显示, 压力作用下 Ge-Br 长键键长逐渐减小, 而

Ge-Br 短键键长逐渐增加, 键长的增加或减小往往对应拉曼峰位的红移或蓝移。然而, 表征 Ge-Br 伸缩振动的拉曼峰均为红移, 即振动模软化, 这与八面体结构不稳定性的增加有关。值得注意的是, XRD 测试结果表明 Br-Ge-Br 键角反常增加, 这也源于八面体结构的不稳定性。相反, 49 和 77 cm<sup>-1</sup> 附近的拉曼峰向高波数方向微移, 频移率分别为  $\Delta v / \Delta p$ (49cm<sup>-1</sup>) = 1(3) cm<sup>-1</sup>/GPa 和 ( $\Delta v / \Delta p$ (77cm<sup>-1</sup>) = 3(2) cm<sup>-1</sup>/GPa, 该硬化归因于 [GeBr<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>八面体向正八面体扭转, 反映出压力对八面体整体畸变的抑制作用。在高压下, CsGeBr<sub>3</sub> 的拉曼峰消失, 对应菱方到立方的结构相变。





Fig. 4 (a) *In situ* Raman spectra of CsGeBr<sub>3</sub> at diffrent pressures; (b) pressure dependence of the Raman peak positions in the wavenumber range of 30–250 cm<sup>-1</sup>; (c) *in situ* ultraviolet-visible-near infrared (UV-Vis-NIR) absorption spectra of single crystal CsGeBr<sub>3</sub> under compression; (d) pressure dependence of the bandgaps of CsGeBr<sub>3</sub> (The illustration shows the Tauc plot for ambient pressure); (e) optical photos of CsGeBr<sub>3</sub> during compression

采用紫外-可见-近红外分光光度计原位测试了高压下 CsGeBr<sub>3</sub>的光学带隙。图 4(c)为 CsGeBr<sub>3</sub> 在不同压力下紫外-可见-近红外区域的吸光度,相应的光学带隙计算结果如图 4(d)所示。从吸光度曲 线可知, CsGeBr<sub>3</sub>在常压下为直接带隙材料,并且在高压下也一直为直接带隙。随着压力增加, CsGeBr<sub>3</sub>的带隙能量不断减小,并在1 GPa 左右出现斜率不连续,暗示该处发生结构相变。低压下带隙 能量随压力的变化率约为 0.65 eV/GPa,而高压下约为 0.33 eV/GPa,表明 CsGeBr<sub>3</sub>具有巨大的压致敏感 性,预示 CsGeBr<sub>3</sub>在压敏方面的潜在应用。图 4(e)展示了不同压力下 CsGeBr<sub>3</sub>的高压原位光学影像。 常压下 CsGeBr<sub>3</sub>为黄色透明晶体;随着压力增加,晶体颜色逐渐变红,表明光学带隙减小;在压力大于 1 GPa 时,样品颜色呈现稳定的黑色。

## 2.4 第一性原理计算

为进一步理解实验结果,利用第一性原理计算对 CsGeBr<sub>3</sub> 的能量-体积(*E-V*)关系以及压力作用下的焓值进行了研究。首先,在常压下将晶胞参数和原子位置设为变量,对*R3m和Pm3m*相进行结构优化,将所得结构的晶胞参数按相同比例缩放并计算能量,将得到的能量-体积数据用 3 阶 Birch-Murnaghan 状态方程拟合,得到体弹模量与基态的晶胞体积,结果见图 5(a)。拟合得到的*R3m和Pm3m*相的体弹模量分别为 8.0(2) 和 22.5(0) GPa,与 XRD 实验采用二阶状态方程拟合得到的结果吻合较好。计算获得的*R3m和Pm3m*相的晶胞体积与实验结果相比偏大(相对误差小于 5%),这是选取的 PBE 赝势过大估计晶胞参数所致。





采用 XRD 实验得到的不同压力下的晶胞参数优化原子位置,得到 R3m 和 Pm3m 相的焓差 (ΔH = H<sub>Pm3m</sub> – H<sub>R3m</sub>,其中H为焓),如图 5(b)所示。由图 5(b)可知,1.54 GPa 时焓差发生反转,说明将发 生R3m相到 Pm3m相的结构相变,该压力略大于实验的相变压力(1 GPa)。此外,值得注意的是,鉴于常 温(300 K)下的热涨落为 26 meV, 2 个结构的焓差在 1.0~2.5 GPa 范围内始终小于 8 meV,因而在常温热 涨落范围内。热涨落可能导致结构相变提前发生。因此,上述计算结果与实验有较好的一致性。

## 3 结 论

基于原位高压同步辐射 XRD 实验、原位高压拉曼光谱实验、原位高压紫外-可见-近红外吸收测试,并结合第一性原理计算,对全无机卤化物钙钛矿 CsGeBr<sub>3</sub>的压致结构相变行为进行了系统研究。 结果表明, CsGeBr<sub>3</sub>在1 GPa 时发生可逆的菱方 R3m相到立方 Pm3m相的结构相变,并在更高压力下保持 立方结构。原位高压紫外-可见-近红吸收测试结果表明, CsGeBr<sub>3</sub>具有压致变色的性质,其光学带隙有 巨大的压致敏感性(0.65 eV/GPa)。第一性原理计算获得的数据支撑实验获得的结构相变结果。 CsGeBr<sub>3</sub>的压致结构相变研究结果将为进一步研究 Ge 基卤化物钙钛矿的光学和电学性质奠定基础。

#### 参考文献:

[1] SAPAROV B, MITZI D B. Organic-inorganic perovskites: structural versatility for functional materials design [J]. Chemical

Reviews, 2016, 116(7): 4558–4596.

- [2] MITZI D B, CHONDROUDIS K, KAGAN C R. Organic-inorganic electronics [J]. IBM Journal of Research and Development, 2001, 45(1): 29–45.
- [3] LI W, WANG Z M, DESCHLER F, et al. Chemically diverse and multifunctional hybrid organic-inorganic perovskites [J]. Nature Reviews Materials, 2017, 2(3): 16099.
- [4] MANSER J S, CHRISTIANS J A, KAMAT P V. Intriguing optoelectronic properties of metal halide perovskites [J]. Chemical Reviews, 2016, 116(21): 12956–13008.
- [5] GOLDSCHMIDT V M. Die gesetze der krystallochemie [J]. Naturwissenschaften, 1926, 14(21): 477–485.
- [6] SHAMSI J, URBAN A S, IMRAN M, et al. Metal halide perovskite nanocrystals: synthesis, post-synthesis modifications, and their optical properties [J]. Chemical Reviews, 2019, 119(5): 3296–3348.
- [7] FU Y P, ZHU H M, CHEN J, et al. Metal halide perovskite nanostructures for optoelectronic applications and the study of physical properties [J]. Nature Reviews Materials, 2019, 4(3): 169–188.
- [8] CORREA-BAENA J P, SALIBA M, BUONASSISI T, et al. Promises and challenges of perovskite solar cells [J]. Science, 2017, 358(6364): 739–744.
- [9] PETRUS M L, SCHLIPF J, LI C, et al. Capturing the sun: a review of the challenges and perspectives of perovskite solar cells [J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(16): 1700264.
- [10] LIN K B, XING J, QUAN L N, et al. Perovskite light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20 percent [J]. Nature, 2018, 562(7726): 245–248.
- [11] WANG N N, CHENG L, GE R, et al. Perovskite light-emitting diodes based on solution-processed self-organized multiple quantum wells [J]. Nature Photonics, 2016, 10(11): 699–704.
- [12] SAIDAMINOV M I, ABDELHADY A L, MURALI B, et al. High-quality bulk hybrid perovskite single crystals within minutes by inverse temperature crystallization [J]. Nature Communications, 2015, 6: 7586.
- [13] XING J, YAN F, ZHAO Y W, et al. High-efficiency light-emitting diodes of organometal halide perovskite amorphous nanoparticles [J]. ACS Nano, 2016, 10(7): 6623–6630.
- [14] AHMADI M, WU T, HU B. A review on organic-inorganic halide perovskite photodetectors: device engineering and fundamental physics [J]. Advanced Materials, 2017, 29(41): 1605242.
- [15] DOU L T, YANG Y M, YOU J B, et al. Solution-processed hybrid perovskite photodetectors with high detectivity [J]. Nature Communications, 2014, 5: 5404.
- [16] ZHOU Y X, HUANG Y Y, XU X L, et al. Nonlinear optical properties of halide perovskites and their applications [J]. Applied Physics Reviews, 2020, 7(4): 041313.
- [17] PARK N G. Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology [J]. Materials Today, 2015, 18(2): 65–72.
- [18] SONG J Z, LI J H, LI X M, et al. Quantum dot light-emitting diodes based on inorganic perovskite cesium lead halides (CsPbX<sub>3</sub>) [J]. Advanced Materials, 2015, 27(44): 7162–7167.
- [19] WANG Y M, LI M T, PEI C Y, et al. Critical current density and vortex phase diagram in the superconductor Sn<sub>0.55</sub>In<sub>0.45</sub>Te [J]. Physical Review B, 2022, 106(5): 054506.
- [20] LIU X Q, LI M T, ZHANG Q, et al. Pressure engineering promising transparent oxides with large conductivity enhancement and strong thermal stability [J]. Advanced Science, 2022, 9(31): 2202973.
- [21] LI M T, ZHANG D J, HAN J, et al. Pressure-tuning structural and electronic transitions in semimetal CoSb [J]. Physical Review B, 2021, 104(5): 054511.
- [22] LI N N, FAN F R, SUN F, et al. Pressure-enhanced interplay between lattice, spin, and charge in the mixed perovskite La<sub>2</sub>FeMnO<sub>6</sub> [J]. Physical Review B, 2019, 99(19): 195115.
- [23] LIU X Q, JIANG P, WANG Y M, et al.  $T_c$  up to 23.6 K and robust superconductivity in the transition metal  $\delta$ -Ti phase at megabar pressure [J]. Physical Review B, 2022, 105(22): 224511.
- [24] YAN L M, DING C, LI M T, et al. Modulating charge-density wave order and superconductivity from two alternative stacked monolayers in a bulk 4Hb-TaSe<sub>2</sub> heterostructure via pressure [J]. Nano Letters, 2023, 23(6): 2121–2128.

- [25] QU J, YAN L M, LIU H, et al. Pressure-induced structural phase transition in corundum-related class Cu<sub>3</sub>TeO<sub>6</sub> [J]. High Pressure Research, 2021, 41(3): 318–327.
- [26] LI N N, ZHANG Q, WANG Y G, et al. Perspective on the pressure-driven evolution of the lattice and electronic structure in perovskite and double perovskite [J]. Applied Physics Letters, 2020, 117(8): 080502.
- [27] LÜ X J, WANG Y G, STOUMPOS C C, et al. Enhanced structural stability and photo responsiveness of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnI<sub>3</sub> perovskite via pressure-induced amorphization and recrystallization [J]. Advanced Materials, 2016, 28(39): 8663–8668.
- [28] LIN J, CHEN H, GAO Y, et al. Pressure-induced semiconductor-to-metal phase transition of a charge-ordered indium halide perovskite [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2019, 116(47): 23404–23409.
- [29] ASFIA M B, JAMAN S, RASHID M A. Pressure induced band gap shifting from ultra-violet to visible region of RbSrCl<sub>3</sub> perovskite [J]. Materials Research Express, 2022, 9(9): 095902.
- [30] LÜ X J, STOUMPOS C, HU Q Y, et al. Regulating off-centering distortion maximizes photoluminescence in halide perovskites [J]. National Science Review, 2021, 8(9): 288.
- [31] JAFFE A, LIN Y, MAO W L, et al. Pressure-induced metallization of the halide perovskite (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)PbI<sub>3</sub> [J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(12): 4330–4333.
- [32] TANG L C, HUANG J Y, CHANG C S, et al. New infrared nonlinear optical crystal CsGeBr<sub>3</sub>: synthesis, structure and powder second-harmonic generation properties [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2005, 17(46): 7275–7286.
- [33] HUANG L Y, LAMBRECHT W R L. Electronic band structure trends of perovskite halides: beyond Pb and Sn to Ge and Si [J]. Physical Review B, 2016, 93(19): 195211.
- [34] ZHANG Q Q, MUSHAHALI H, DUAN H M, et al. The linear and nonlinear optical response of CsGeX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, and I): the finite field and first-principles investigation [J]. Optik, 2019, 179: 89–98.
- [35] LIN Z G, TANG L C, CHOU C P. Study on mid-IR NLO crystals CsGe(Br<sub>x</sub>Cl<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub> [J]. Optical Materials, 2008, 31(1): 28–34.
- [36] LIN Z G, TANG L C, CHOU C P. Characterization and properties of novel infrared nonlinear optical crystal CsGe( $Br_xCl_{1-x}$ )<sub>3</sub> [J]. Inorganic Chemistry, 2008, 47(7): 2362–2367.
- [37] HUANG L Y, LAMBRECHT W R L. Vibrational spectra and nonlinear optical coefficients of rhombohedral CsGeX<sub>3</sub> halide compounds with X = I, Br, Cl [J]. Physical Review B, 2016, 94(11): 115202.
- [38] SEO D K, GUPTA N, WHANGBO M H, et al. Pressure-induced changes in the structure and band gap of CsGeX<sub>3</sub> (X = Cl, Br) studied by electronic band structure calculations [J]. Inorganic Chemistry, 1998, 37(3): 407–410.
- [39] SCHWARZ U, WAGNER F, SYASSEN K, et al. Effect of pressure on the optical-absorption edges of CsGeBr<sub>3</sub> and CsGeCl<sub>3</sub> [J]. Physical Review B, 1996, 53(19): 12545–12548.
- [40] MAO H K, XU J, BELL P M. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions [J]. Journal of Geophysical Research, 1986, 91(B5): 4673–4676.
- [41] PRESCHER C, PRAKAPENKA V B. DIOPTAS: a program for reduction of two-dimensional X-ray diffraction data and data exploration [J]. High Pressure Research, 2015, 35(3): 223–230.
- [42] LARSON A C, VON DREELE R B. General structure analysis system (GSAS): No. LAUR 86–748 [R]. Los Alamos: Los Alamos National Laboratory, 2004.
- [43] KOHN W, SHAM L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects [J]. Physical Review, 1965, 140(4A): A1133–A1138.
- [44] BLÖCHL P E. Projector augmented-wave method [J]. Physical Review B, 1994, 50(24): 17953–17979.
- [45] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. Physical Review B, 1996, 54(16): 11169–11186.

# Pressure-Induced Structural Phase Transition in Halide Perovskite CsGeBr<sub>3</sub>

QU Jia<sup>1,2</sup>, WANG Yiming<sup>2</sup>, WANG Xin<sup>1</sup>, YANG Wenge<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Superhard Materials, College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, Jilin, China;
2. Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research, Shanghai 201203, China)

**Abstract:** In recent years, pressure-induced physical properties of halide perovskites have attracted significant research interests due to their excellent optical and electronic properties. The study of the structural evolution of perovskite under compression is the foundation and key point of all physical property researches. In this paper, we systematically investigated the structural evolution of the all-inorganic halide perovskite CsGeBr<sub>3</sub> under compression using *in situ* high-pressure synchrotron X-ray diffraction, *in situ* high-pressure Raman spectroscopy, ultraviolet/visible/near-infrared spectrophotometry, and first-principles calculations. Our results show that CsGeBr<sub>3</sub> undergoes a reversible rhombohedral R3m to cubic  $Pm\overline{3}m$  structural phase transition at 1 GPa, and the cubic  $Pm\overline{3}m$  phase maintains at higher pressures. This study provides important scientific basis for further exploration of the properties and applications of halide perovskites under compression.

Keywords: high pressure; CsGeBr<sub>3</sub>; structural phase transition; halide perovskite