

# 高压物理学报

高压下混合卤化物钙钛矿 $\text{CsPb}(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_3$ 纳米晶在激光诱导下的相分离行为

吴迪 李娜娜 刘炳炎 关嘉怡 李明涛 闫立敏 王碧涵 董洪亮 毛禹铉 杨文革

**Laser-Induced Phase Separation of Mixed-Halide  $\text{CsPb}(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_3$  Perovskite Nanocrystals under High Pressure**

WU Di, LI Nana, LIU Bingyan, GUAN Jiayi, LI Mingtao, YAN Limin, WANG Bihan, DONG Hongliang, MAO Yuhong, YANG Wenge

引用本文:

吴迪, 李娜娜, 刘炳炎, 等. 高压下混合卤化物钙钛矿 $\text{CsPb}(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_3$ 纳米晶在激光诱导下的相分离行为[J]. 高压物理学报, 2024, 38(5):050107. DOI: 10.11858/gwlb.20230822

WU Di, LI Nana, LIU Bingyan, et al. Laser-Induced Phase Separation of Mixed-Halide  $\text{CsPb}(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_3$  Perovskite Nanocrystals under High Pressure[J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2024, 38(5):050107. DOI: 10.11858/gwlb.20230822

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11858/gwlb.20230822>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### $\text{Sn}_{1x}\text{Ge}_x\text{Te}$ 的高温高压合成及热电性能

Synthesis and Thermoelectric Properties of  $\text{Sn}_{1x}\text{Ge}_x\text{Te}$  by High Temperature and High Pressure

高压物理学报. 2022, 36(1): 011102 <https://doi.org/10.11858/gwlb.20210805>

#### 铜基稀土过渡金属钙钛矿 $\text{La}_{1x}\text{Nd}_x\text{CuO}_3$ ( $0 \leq x \leq 1$ ) 的高压合成

High-Pressure Synthesis of Copper-Based Rare-Earth Perovskite  $\text{La}_{1x}\text{Nd}_x\text{CuO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ )

高压物理学报. 2024, 38(1): 010104 <https://doi.org/10.11858/gwlb.20230784>

#### 压力诱导 $\text{CsCu}_2\text{I}_3$ 不可逆非晶化和金属化

Pressure-Induced Irreversible Amorphization and Metallization of  $\text{CsCu}_2\text{I}_3$

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

#### 压力和碳含量调控 $\text{BC}_x\text{O}$ 化合物物理性质的机理研究

Mechanism of Pressure and Carbon Content Regulating Physical Properties of  $\text{BC}_x\text{O}$  Compounds

高压物理学报. 2021, 35(6): 061101 <https://doi.org/10.11858/gwlb.20210792>

#### 6H型六方钙钛矿相 $\text{BaGeO}_3$ 的高温高压合成

Synthesis of 6H-Type Hexagonal Perovskite Phase of  $\text{BaGeO}_3$  at High Temperature and High Pressure

高压物理学报. 2021, 35(5): 051201 <https://doi.org/10.11858/gwlb.20210761>

#### 高压下正交相 $\text{CsPbI}_3$ 钙钛矿纳米棒的带隙调制

Band Gap Modulation of Orthorhombic Cesium Lead Iodide Perovskite Nanorods under High Pressure

高压物理学报. 2019, 33(2): 020101 <https://doi.org/10.11858/gwlb.20190711>

# 高压下混合卤化物钙钛矿 $\text{CsPb}(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_3$ 纳米晶 在激光诱导下的相分离行为

吴 迪<sup>1</sup>, 李娜娜<sup>1</sup>, 刘炳炎<sup>1,2</sup>, 关嘉怡<sup>1,3</sup>, 李明涛<sup>1</sup>, 闫立敏<sup>1,4</sup>,  
王碧涵<sup>1</sup>, 董洪亮<sup>1</sup>, 毛禹鉉<sup>1</sup>, 杨文革<sup>1</sup>

(1. 北京高压科学研究中心, 上海 201203;  
2. 中国石油大学(华东)材料科学与工程学院, 山东 青岛 266580;  
3. 北京理工大学物理学院, 北京 100081;  
4. 吉林大学物理学院, 超硬材料国家重点实验室, 吉林 长春 130012)

**摘要:** 混合卤化物类钙钛矿具有多种优异的光电特性, 如随卤素成分变化而大范围可调的带隙、高荧光量子产率等, 是制备太阳能电池和发光二极管等光电材料的理想候选材料。然而, 混合卤化物钙钛矿的稳定性较差, 如在强光照条件下会发生相分离, 这种不稳定性阻碍了它们在光电领域的广泛应用, 因此, 研究其相分离的内在机理和控制方法对于改善其特性以实现实际应用至关重要。针对强激光照射下具有不同组分的  $\text{CsPb}(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_3$  纳米晶, 系统研究了其激光诱导相分离随压强的变化, 发现不同  $\text{I}/\text{Br}$  比例的  $\text{CsPb}(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_3$  纳米晶具有不同的激光诱导相分离特征:  $x < 0.1$  的富溴样品随着激光照射而迅速产生  $\text{CsPbBr}_3$  纯相, 并实现较大的荧光量子产率增益;  $0.1 < x < 0.9$  溴含量较多的样品明显形成了富溴相, 并产生了新的荧光峰; 而  $x > 0.9$  低溴含量样品则只产生荧光峰宽化, 并伴随荧光强度的快速降低。将  $\text{CsPb}(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_3$  纳米晶置于准静水压强环境中, 观察到富溴样品和较多溴含量样品中的相分离随着压强的升高而迅速减缓, 并在约 0.1 GPa 的较低压强下被极大程度地抑制, 而低溴含量样品的相分离则随压强上升而增强。这些发现为理解和克服相关光电材料在强光工作环境中的应用问题提供了一种有效的解决途径。

**关键词:** 压强调控; 激光诱导;  $\text{CsPb}(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_3$  相分离; 原位表征

中图分类号: O521.2

文献标志码: A

混合卤化物类钙钛矿具有众多优异的光电特性, 并且其制备方法便捷、成本低廉, 引起了许多研究者和商业公司的兴趣。例如, 通过简单改变投料中卤素阴离子的比例, 可以在很大范围内方便并有效地调节材料带隙。在当前研究比较广泛且深入的混合钙钛矿材料中, 典型的  $(\text{MA})\text{Pb}(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_3$  ( $\text{MA} = \text{CH}_3\text{NH}_3$ ) 的带隙可在 1.6~2.3 eV 之间连续调节, 这种宽泛且可调的带隙特性使得  $(\text{MA})\text{Pb}(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_3$  成为钙钛矿太阳能电池中光吸收层的优秀候选材料之一<sup>[1]</sup>。然而, 混合卤化物类钙钛矿的稳定性较差, 在实际工作环境中, 会受到水分、温度、空气和光照的影响<sup>[2-3]</sup>。其中, 因受强光影响而导致的光诱导相分离现象会造成钙钛矿基光电材料的性能发生改变。2015 年, Hoke 等<sup>[4]</sup> 发现, 在长时间的激光照射下,  $(\text{MA})\text{Pb}(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_3$  薄膜会出现特殊的光致发光(photoluminescence, PL)红移现象, 他们通过 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)实验证实, 这种现象源于钙钛矿分离成富含碘和溴的相。由于富碘相的带隙较

\* 收稿日期: 2023-12-19; 修回日期: 2024-01-17

基金项目: 国家自然科学基金(U1930401)

作者简介: 吴 迪(1997—), 男, 硕士研究生, 主要从事高压光电材料研究. E-mail: [di.wu@hpstar.ac.cn](mailto:di.wu@hpstar.ac.cn)

通信作者: 杨文革(1968—), 男, 博士, 研究员, 主要从事高压材料合成表征和应用研究.

E-mail: [yangwg@hpstar.ac.cn](mailto:yangwg@hpstar.ac.cn)

富溴相窄,因此,富碘相在太阳能利用方面更具优势,能够吸收更宽的太阳光光谱,同时产生PL红移。这种相分离现象会导致钙钛矿材料出现带隙劈裂或密度不均,从而在很大程度上影响钙钛矿基光电材料的光电和机械特性,进而劣化了相应的应用性能。

随后,研究者们对相分离进行了大量研究,发现了许多有趣的现象。与(MA) $\text{Pb}(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_3$ 相似,研究者们在FAPb( $\text{I}_x\text{Br}_{1-x}$ )<sub>3</sub><sup>[5]</sup>(FA=HC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)、CsPb( $\text{I}_x\text{Br}_{1-x}$ )<sub>3</sub><sup>[6]</sup>和(FA,Cs)Pb( $\text{I}_x\text{Br}_{1-x}$ )<sub>3</sub><sup>[7]</sup>钙钛矿中观察到了在激光照射下由于相分离而产生的PL红移现象。然而,与一般的红移相反,有研究者在CsPb( $\text{I}_{0.6}\text{Br}_{0.4}$ )<sub>3</sub>纳米晶中观察到了因相分离而产生的PL蓝移现象<sup>[8]</sup>,与因富碘相产生的PL红移对应,PL蓝移应由带隙较宽的富溴相产生。之后,为了理解这种在纳米晶中产生的独特相分离现象的机理,有研究者利用高分辨透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)对单个CsPb( $\text{I}_{0.2}\text{Br}_{0.8}$ )<sub>3</sub>纳米晶的相分离现象进行了原位表征<sup>[9]</sup>,发现在纳米晶的中部位置产生了富溴相,在纳米晶的边缘则形成了富碘相。

对钙钛矿基光电材料和相分离的研究也吸引了高压领域的研究者们。作为一种物理调控方法,高压技术具有既能有效调控材料的晶体结构、光电性质等多种物理化学性质,又不产生样品污染的特点,引起了研究者们利用高压技术研究钙钛矿材料的兴趣<sup>[10-11]</sup>,并从中发现了许多有趣的现象,如压强诱导发射(pressure-induced emission, PIE)光谱<sup>[12]</sup>等钙钛矿在高压下独有的特性。此外,对MAPb( $\text{I}_x\text{Br}_{1-x}$ )<sub>3</sub>的研究<sup>[13-14]</sup>表明,压强对相分离有一定的抑制作用,主要表现为PL红移程度的减小。

为了探索光诱导相分离的内在机理,本工作将对CsPb( $\text{I}_x\text{Br}_{1-x}$ )<sub>3</sub>纳米晶在激光照射下的PL变化以及压强对其影响进行深入探讨。

## 1 实验方法

### 1.1 样品合成与常压物性表征

采用热注入法<sup>[15]</sup>合成CsPb( $\text{I}_x\text{Br}_{1-x}$ )<sub>3</sub>纳米晶。首先,向50 mL三角烧瓶中加入0.2035 g Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、10 mL 1-十八烯(1-octadecene, ODE)和0.625 mL油酸(oleic acid, OA),并在120 °C的真空环境中加热1 h,之后通入氩气并于100 °C保温;然后,在三角烧瓶中加入5 mL ODE、0.5 mL OA、0.5 mL油胺(oleylamine, OAm)以及共0.188 mmol的PbI<sub>2</sub>和PbBr<sub>2</sub>,加热到120 °C并保温1 h,使固体溶解;最后,将溶液加热到150 °C并迅速注入0.4 mL Cs-oleate,5 s后用冰水浴冷却,于7000 r/min离心5 min,从而获得高质量的CsPb( $\text{I}_x\text{Br}_{1-x}$ )<sub>3</sub>纳米晶。通过XRD表征样品的晶体结构,并用GSAS<sup>[16]</sup>进行精修,确认其与CsPbBr<sub>3</sub>的γ相类似,该结果与之前的报道<sup>[17]</sup>相符。

### 1.2 高压原位PL表征

采用金刚石对顶砧(diamond anvil cell, DAC)进行高压实验,金刚石砧面直径为600 μm,垫片材料为T301不锈钢,样品腔直径为300 μm,采用红宝石压强标定法<sup>[18]</sup>标定压强。通过自行设计的Gora-UVN-FL光谱系统(Ideaoptics公司组装)进行高压原位PL表征,激发光为功率密度为0.17 mW/μm<sup>2</sup>的405 nm连续激光,聚焦后光斑直径(即半高全宽,full width half maximum, FWHM)为5 μm,显微镜上配备了照相机,用于获取样品的影像。通过自编程序在每个压强点下定时采集数据,PL采集时间为100 ms,每个数据之间的时间间隔为1~5 s,测试过程中保持激光照射,在不同压强点测量200~1000 s连续PL数据。

## 2 实验结果与讨论

选择6组不同成分的CsPb( $\text{I}_x\text{Br}_{1-x}$ )<sub>3</sub>纳米晶样品,研究光照条件下相分离随压强的变化。如图1所示,多项式拟合结果(红线)显示,随着x从零增加到1.0,CsPb( $\text{I}_x\text{Br}_{1-x}$ )<sub>3</sub>纳米晶的PL峰位从520 nm逐渐增加至690 nm,与之前的报道<sup>[15]</sup>相符。

常压下,6种 $\text{CsPb}(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_3$ 纳米晶的激光诱导相分离过程如图2所示。图2(a)和图2(f)显示,在激光照射过程中,纯相的 $\text{CsPbBr}_3$ 和 $\text{CsPbI}_3$ 的PL峰位并未发生改变,而其强度则随照射时间的增加而逐渐下降,这可能是由于光致漂白导致的<sup>[19]</sup>。如图2(b)所示,在 $\text{CsPb}(\text{I}_{0.09}\text{Br}_{0.91})_3$ 纳米晶中,随着激光照射时间的增加,PL强度迅速增高,且PL峰位也产生了明显的蓝移,最终形成的PL峰位于520 nm,这可能是由于激光诱导产生了成分接近 $\text{CsPbBr}_3$ 的纯溴相。如图2(c)和图2(d)所示,在 $\text{CsPb}(\text{I}_{0.54}\text{Br}_{0.46})_3$ 纳米晶和 $\text{CsPb}(\text{I}_{0.77}\text{Br}_{0.23})_3$ 纳米晶中,590和634 nm处的PL峰强度随着照射

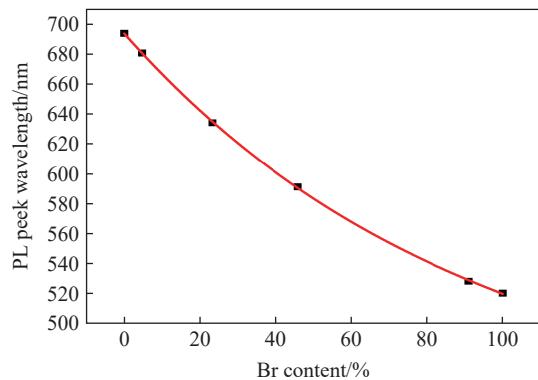


图1 常压下 $\text{CsPb}(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_3$ 纳米晶的PL峰位随Br含量的变化  
Fig. 1 Variation of PL peak position of  $\text{CsPb}(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_3$  nanocrystals with Br content at ambient pressure

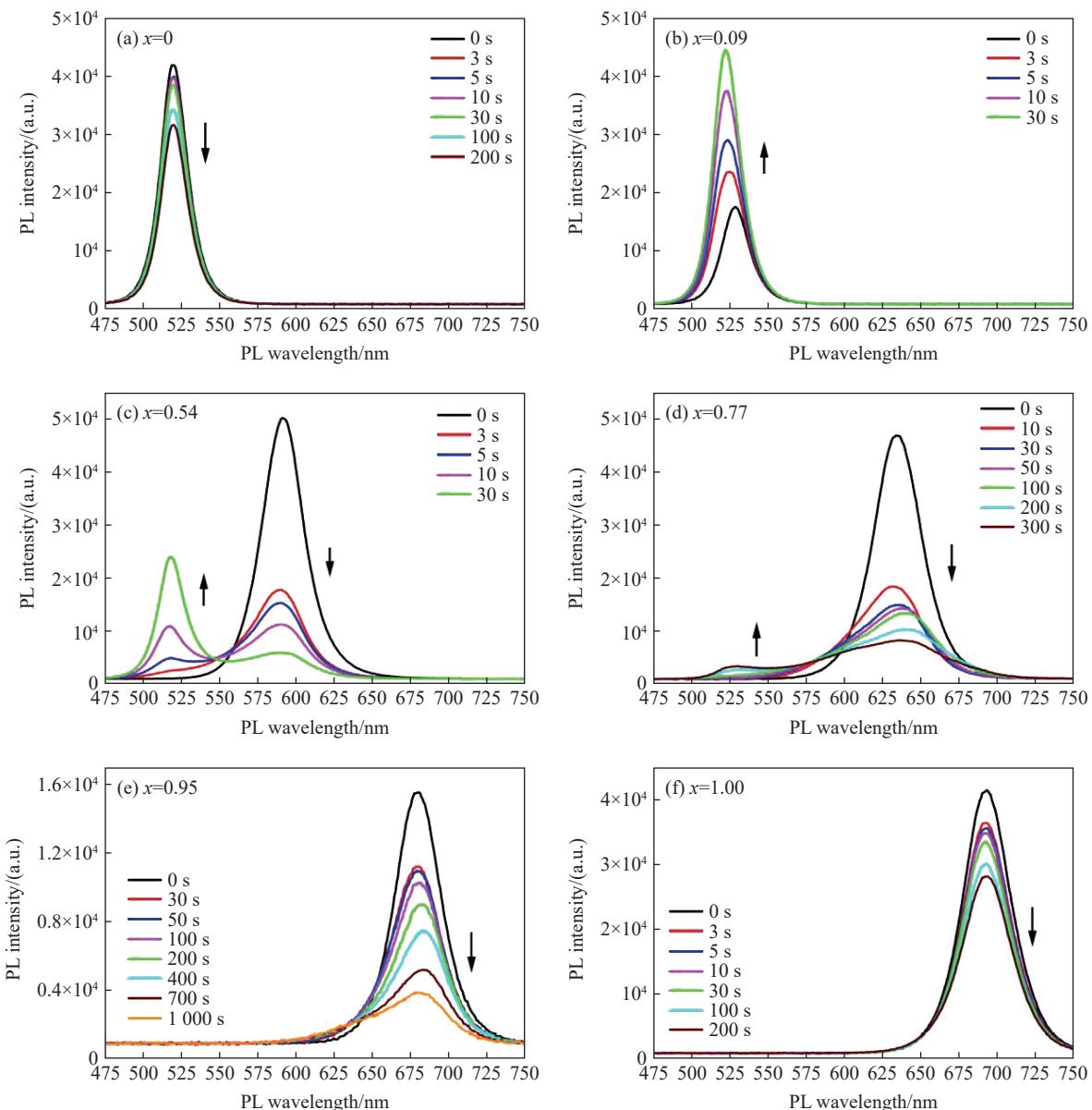


图2 常压下 $\text{CsPb}(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_3$ 纳米晶的光诱导相分离  
Fig. 2 Laser-induced phase separation of  $\text{CsPb}(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_3$  nanocrystals at ambient pressure

时间延长而不断减小,同时在520和535 nm处形成了新的PL峰,该PL峰分别对应 $x=0$ 和 $x=0.15$ 的 $\text{CsPb}(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_3$ 富溴相<sup>[20]</sup>。如图2(e)所示,在 $\text{CsPb}(\text{I}_{0.95}\text{Br}_{0.05})_3$ 纳米晶中,680 nm处的PL峰强度随着照射时间延长而不断减小,同时出现向低波长的略微宽化,暗示微量富溴相形成,并且主PL峰位也发生了先红移之后稍微蓝移的变化,对应富碘相的形成和消失过程。

进一步研究压强对 $\text{CsPb}(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_3$ 纳米晶的激光诱导相分离过程的影响。从图2(b)可以看出,常压下随着激光的持续照射, $\text{CsPb}(\text{I}_{0.09}\text{Br}_{0.91})_3$ 纳米晶的PL峰位持续蓝移,同时伴随着荧光量子增益(photoluminescence quantum yield, PLQY)的上升,因此PLQY和蓝移波长是本研究关注的重点。当压强为0.02、0.05和0.08 GPa时,用相同功率的激光照射样品50~100 s,其PL数据如图3(a)~图3(c)所示,PLQY与激光照射前后PL峰位随压强的变化如图3(d)所示。可以看到:PLQY随压强的升高而迅速下降;激光照射前、后PL峰位随压强的上升而逐渐红移,但照射后的PL峰位随压强的红移程度比照射前PL峰更大,说明激光照射前后PL峰的蓝移程度随压强的增大而减小,表明富溴相的产率减小。因此,可以认为,高荧光量子增益可能与富溴相的产生有关。

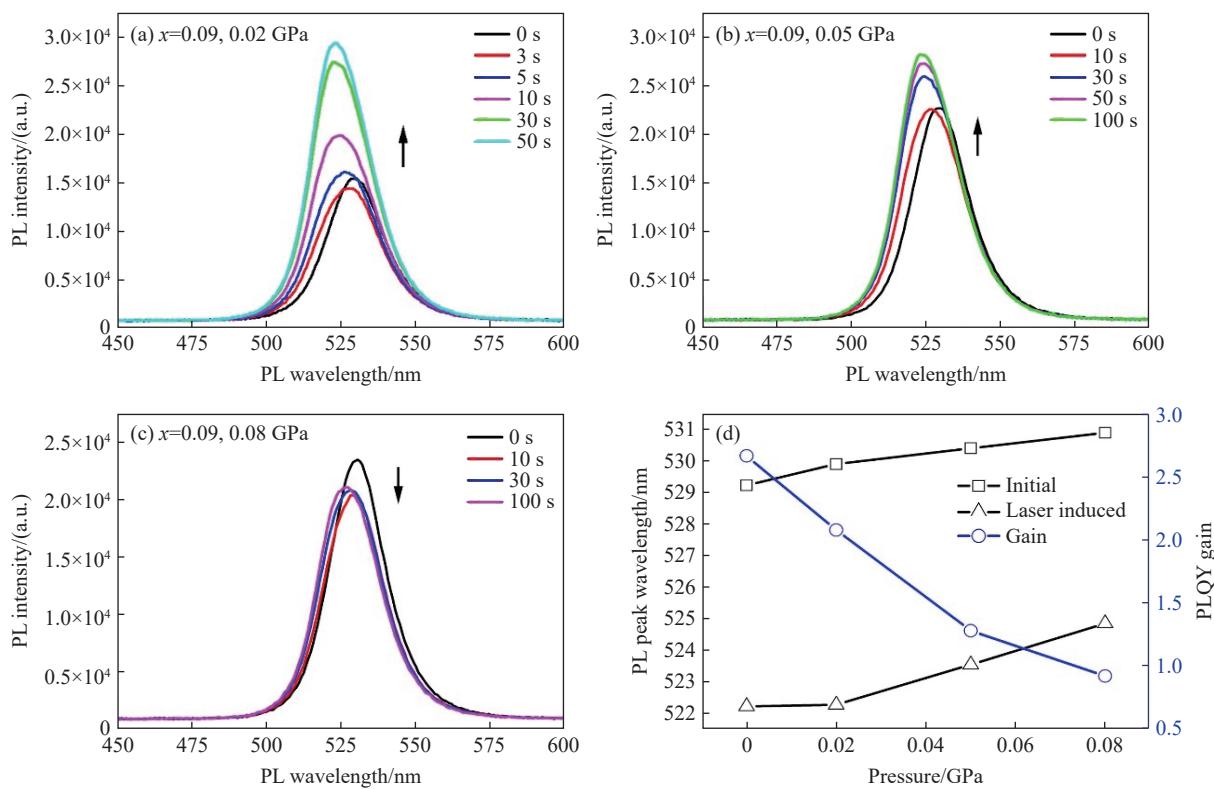


图3 (a) 0.02 GPa、(b) 0.05 GPa 和 (c) 0.08 GPa 下  $\text{CsPb}(\text{I}_{0.09}\text{Br}_{0.91})_3$  纳米晶的光诱导相分离,  
(d) 激光照射前、后 PL 峰位随压强的变化(黑线)以及 PLQY 随压强的变化(蓝线)

Fig. 3 Laser-induced phase separation of  $\text{CsPb}(\text{I}_{0.09}\text{Br}_{0.91})_3$  nanocrystals under (a) 0.02 GPa, (b) 0.05 GPa  
and (c) 0.08 GPa, respectively; (d) PL peak positions before and after laser irradiation under  
different pressures (black line), and the PLQY under different pressures (blue line)

从图2(d)中可以看到, $\text{CsPb}(\text{I}_{0.77}\text{Br}_{0.23})_3$ 纳米晶激光诱导相分离的最大特点是在低波长处产生了一个新的PL峰,因此主要关注激光照射后新PL峰的峰位随压强的变化。图4(a)~图4(c)为 $\text{CsPb}(\text{I}_{0.77}\text{Br}_{0.23})_3$ 纳米晶的激光诱导相分离的峰位随压强的变化,分别测量了0.04、0.08和0.12 GPa时激光照射时间最长达1000 s的PL数据。对新PL峰的峰位以及原PL峰位随压强的变化进行了分析,结果如图4(d)所示。可以看到,新PL峰位和原PL峰位都随压强的升高而红移,但新PL峰的红移程度更加明显,表明激光照射产生的富溴相中残余的碘含量随压强上升而逐渐增高。

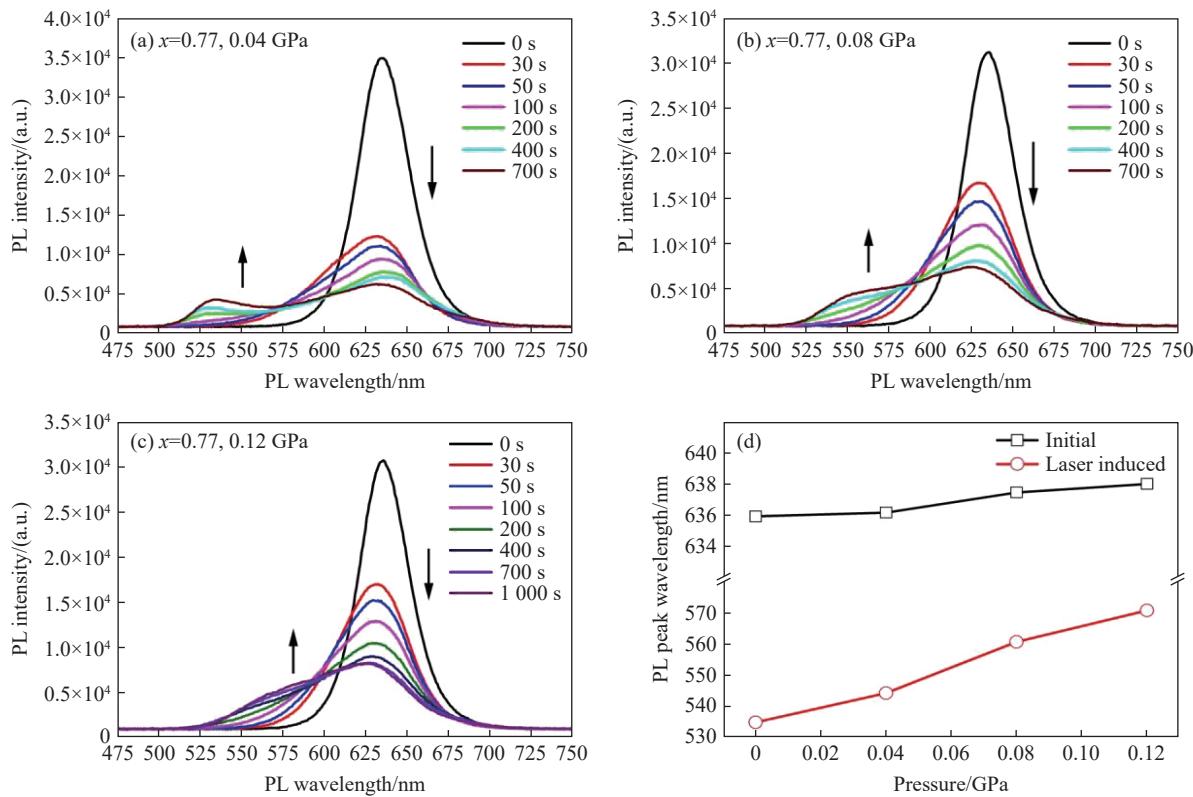


图4 (a) 0.04 GPa、(b) 0.08 GPa 和 (c) 0.12 GPa 下  $\text{CsPb}(\text{I}_{0.77}\text{Br}_{0.23})_3$  纳米晶的光诱导相分离,  
(d) 原 PL 峰位随压强的变化(黑线)和激光照射后 PL 峰位随压强的变化(红线)

Fig. 4 Laser-induced phase separation of  $\text{CsPb}(\text{I}_{0.77}\text{Br}_{0.23})_3$  nanocrystals under (a) 0.04 GPa, (b) 0.08 GPa, and (c) 0.12 GPa, respectively; (d) initial PL peak center position (black line) and new PL peak center position after laser irradiation (red line) as function of pressure

文献[21]中曾报道了压强导致的PL红移,而在 $\text{CsPb}(\text{I}_{0.09}\text{Br}_{0.91})_3$ 和 $\text{CsPb}(\text{I}_{0.77}\text{Br}_{0.23})_3$ 纳米晶中,激光诱导产生的PL峰位随压强的红移程度均比原PL峰更明显。可以认为,新PL峰红移除了压强导致的带隙减小<sup>[20]</sup>以外,还可能与激光诱导相分离随压强上升而受到抑制有关。从图3和图4中可以看出,相同时间内,新PL峰强度增大的程度随压强上升而逐渐减小,表明相分离随压强上升而减缓。根据之前的报道<sup>[13-14, 22]</sup>,钙钛矿相分离的抑制可能与 $\text{CsPb}(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_3$ 纳米晶中碘离子迁移能垒的增加有关。例如,在 $(\text{Cs},\text{Rb})\text{Pb}(\text{I},\text{Br})_3$ 钙钛矿中,通过引入较小的A位阳离子Rb,可使 $(\text{Cs},\text{Rb})\text{Pb}(\text{I},\text{Br})_3$ 中的晶格畸变扩大,从而减小A原子与I原子之间的距离,使得碘的迁移能垒增加,最终抑制相分离<sup>[22]</sup>。在本研究中,通过压强进行调控,通常会导致晶格产生畸变,并缩短钙钛矿中A—I/Br和Pb—I/Br的键长,从而使碘离子的迁移能垒迅速增大,因此,在压强上升时,新PL峰的红移程度较高可能是由于碘的迁移能垒增加从而导致相对较多的碘残余在富溴相中。

如图2(e)所示,常压下 $\text{CsPb}(\text{I}_{0.95}\text{Br}_{0.05})_3$ 纳米晶受到激光照射后的PL峰位只产生了向低波长的略微宽化,但PL强度迅速降低,表现出与其他样品极其相异的相分离特征。为此,在0.02、0.05、0.08和0.12 GPa压强下研究了 $\text{CsPb}(\text{I}_{0.95}\text{Br}_{0.05})_3$ 纳米晶的激光诱导相分离过程,结果如图5(a)~图5(d)所示。可以看到,随着压强的增加,PL峰在相同时间内向低波长的宽化逐渐明显,且PL峰强度的下降趋势逐渐减弱。对激光照射1000 s后PL峰在低波长处相比于初始PL峰的增加面积(图5(e)中的蓝色区域) $S_{\text{shoulder}}/S_{\text{initial}}$ 以及在原PL峰位处的减小面积(图5(e)中的粉色区域)与初始PL峰面积的比值 $S_{\text{main}}/S_{\text{initial}}$ 随压强的变化进行了分析,结果如图5(f)中黑色和红色曲线所示。有趣的是,随着压强的上升,PL峰蓝移拖尾部分与初始PL峰面积的比值( $S_{\text{shoulder}}/S_{\text{initial}}$ )逐渐增大,与具有较多Br含量的 $\text{CsPb}(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_3$ 纳米晶相反,在 $\text{CsPb}(\text{I}_{0.95}\text{Br}_{0.05})_3$ 纳米晶中,激光诱导相分离产生的富溴相随着压强的增加而增多;此外,PL主

峰下降部分与初始PL峰面积的比值( $S_{\text{main}}/S_{\text{initial}}$ )逐渐减小,说明原相成分的稳定性随着压强上升而逐渐增强。在文献[23]中,MAPb(I<sub>0.65</sub>Br<sub>0.35</sub>)<sub>3</sub>在轴向压强下表现出随压强升高而增强的激光诱导相分离现象,主要表现为随着压强的增加,原本在常压下没有明显相分离现象的MAPb(I<sub>0.65</sub>Br<sub>0.35</sub>)<sub>3</sub>在高波长处出现了新的PL峰。研究者认为这种由应力增强的相分离可能是由于晶体中的复杂晶格变形导致的。

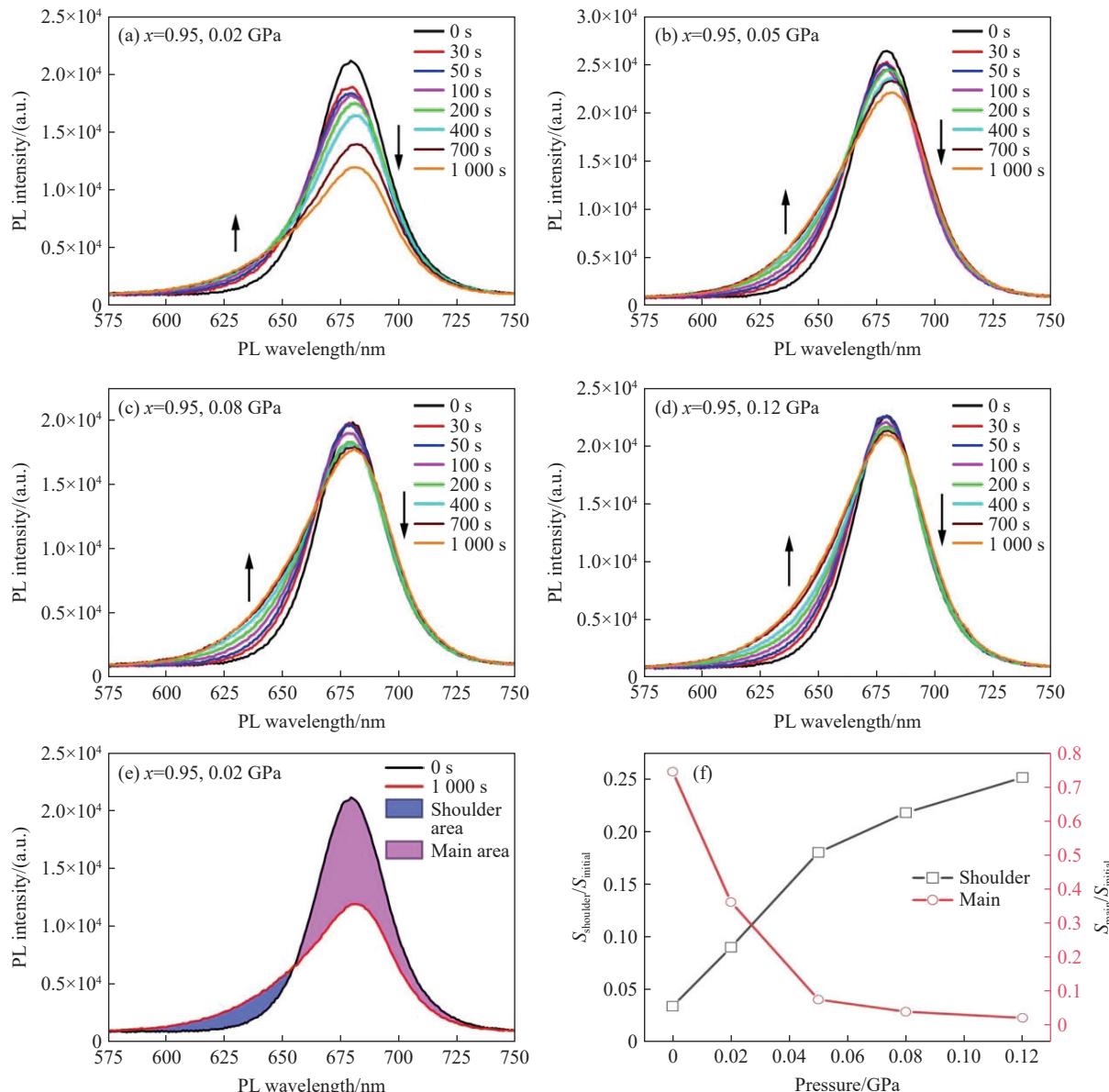


图5 (a) 0.02 GPa、(b) 0.05 GPa、(c) 0.08 GPa 和 (d) 0.12 GPa 下  $\text{CsPb}(\text{I}_{0.95}\text{Br}_{0.05})_3$  纳米晶的光诱导相分离, (e) 0.02 GPa 下  $\text{CsPb}(\text{I}_{0.95}\text{Br}_{0.05})_3$  纳米晶在 0 s(黑线)与 1000 s(红线)时的 PL 数据对比(蓝色区域为 PL 峰在激光照射后向低波长处的宽化拖尾, 粉色区域为激光照射后主 PL 峰的强度下降), (f) 激光照射 1000 s 后 PL 峰在低波长处的宽化拖尾面积(黑线)以及强度下降面积(红线)与照射前 PL 峰面积的比值随压强的变化

Fig. 5 Laser-induced phase separation of  $\text{CsPb}(\text{I}_{0.95}\text{Br}_{0.05})_3$  nanocrystals under (a) 0.02 GPa, (b) 0.05 GPa, (c) 0.08 GPa and (d) 0.12 GPa, respectively; (e) comparison of PL data of  $\text{CsPb}(\text{I}_{0.95}\text{Br}_{0.05})_3$  nanocrystals at 0 s (black line) versus 1000 s (red line) under 0.02 GPa (The blue area represents the PL peak broadened shoulder toward the lower wavelength after laser irradiation, and the pink area represents the intensity drop of the main PL peak after laser irradiation); (f) trend of the ratio of the broadened shoulder area (black line) and the decreased area of the main PL peak (red line) after laser irradiation for 1000 s to the initial PL peaks before irradiation with pressure

### 3 结 论

本研究探索了强激光诱导 $\text{CsPb}(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_3$ 纳米晶的相分离过程随压强的变化,并利用原位高压PL跟踪富溴相随时间变化的过程。研究发现,具有不同I/Br比例的 $\text{CsPb}(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_3$ 纳米晶表现出不同的相分离特征:接近纯Br成分的样品( $x<0.1$ )在常压下表现出PL强度的异常增高,并伴有PL峰位蓝移;对于 $0.1<x<0.9$ 的样品,其相分离则表现为在低波长处出现新的PL峰,这2类样品的相分离行为均在0.1 GPa左右的较小压强下被明显抑制;对于 $x>0.9$ 、Br含量较小的样品,在常压下其PL峰会略微向低波长方向宽化,并伴有主PL峰强度的快速下降,但在压强上升时低波长处的拖尾强度上升,并且主PL峰的强度下降出现抑制。这些发现将有助于理解光诱导相分离机制,为低压环境下实际光电应用的稳定性提升提供新的途径。未来将进一步对相分离在压强下的变化进行研究,深入探索压强对混合卤化物钙钛矿性能的影响。

### 参考文献:

- [1] NOH J H, IM S H, HEO J H, et al. Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic-organic hybrid nanostructured solar cells [J]. *Nano Letters*, 2013, 13(4): 1764–1769.
- [2] WANG Z, SHI Z J, LI T T, et al. Stability of perovskite solar cells: a prospective on the substitution of the A cation and X anion [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(5): 1190–1212.
- [3] AHMAD S, KANAUJIA P K, BEESON H J, et al. Strong photocurrent from two-dimensional excitons in solution-processed stacked perovskite semiconductor sheets [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(45): 25227–25236.
- [4] HOKE E T, SLOTCAVAGE D J, DOHNER E R, et al. Reversible photo-induced trap formation in mixed-halide hybrid perovskites for photovoltaics [J]. *Chemical Science*, 2015, 6(1): 613–617.
- [5] REHMAN W, MILOT R L, EPERON G E, et al. Charge-carrier dynamics and mobilities in formamidinium lead mixed-halide perovskites [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(48): 7938–7944.
- [6] BEAL R E, SLOTCAVAGE D J, LEIJTENS T, et al. Cesium lead halide perovskites with improved stability for tandem solar cells [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, 7(5): 746–751.
- [7] BUSH K A, FROHNA K, PRASANNA R, et al. Compositional engineering for efficient wide band gap perovskites with improved stability to photoinduced phase segregation [J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(2): 428–435.
- [8] ZHANG H C, FU X, TANG Y, et al. Phase segregation due to ion migration in all-inorganic mixed-halide perovskite nanocrystals [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1088.
- [9] FUNK H, SHARGAIEVA O, ELJARRAT A, et al. *In situ* TEM monitoring of phase-segregation in inorganic mixed halide perovskite [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(13): 4945–4950.
- [10] WANG Y G, LÜ X J, YANG W G, et al. Pressure-induced phase transformation, reversible amorphization, and anomalous visible light response in organolead bromide perovskite [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(34): 11144–11149.
- [11] LI M, LIU T B, WANG Y G, et al. Pressure responses of halide perovskites with various compositions, dimensionalities, and morphologies [J]. *Matter and Radiation at Extremes*, 2020, 5(1): 018201.
- [12] CHEN M T, GUO S H, BU K J, et al. Pressure-induced robust emission in a zero-dimensional hybrid metal halide ( $\text{C}_9\text{NH}_{20}\right)_6\text{Pb}_3\text{Br}_{12}$  [J]. *Matter and Radiation at Extremes*, 2021, 6(5): 058401.
- [13] MUSCARELLA L A, HUTTER E M, WITTMANN F, et al. Lattice compression increases the activation barrier for phase segregation in mixed-halide perovskites [J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5(10): 3152–3158.
- [14] JAFFE A, LIN Y, BEAVERS C M, et al. High-pressure single-crystal structures of 3D lead-halide hybrid perovskites and pressure effects on their electronic and optical properties [J]. *ACS Central Science*, 2016, 2(4): 201–209.
- [15] PROTEDESCU L, YAKUNIN S, BODNARCHUK M I, et al. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites ( $\text{CsPbX}_3$ , X = Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(6): 3692–3696.
- [16] TOBY B H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS [J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2001, 34(2): 210–213.
- [17] BERTOLOTTI F, PROTEDESCU L, KOVALENKO M V, et al. Coherent nanotwins and dynamic disorder in cesium lead halide perovskite nanocrystals [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(4): 3819–3831.
- [18] 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: Solid Earth, 1986, 91(B5): 4673–4676.
- [19] DIASPRO A, CHIRICO G, USAI C, et al. Photobleaching [M]//PAWLEY J B. Handbook of Biological Confocal Microscopy. 3rd ed. New York: Springer, 2006: 690–702.
- [20] ZHANG L, ZENG Q X, WANG K. Pressure-induced structural and optical properties of inorganic halide perovskite  $\text{CsPbBr}_3$  [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 8(16): 3752–3758.
- [21] BEIMBORN J C II, HALL L M G, TONGYING P, et al. Pressure response of photoluminescence in cesium lead iodide perovskite nanocrystals [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(20): 11024–11030.
- [22] WANG Z W, ZENG L W, ZHU T, et al. Suppressed phase segregation for triple-junction perovskite solar cells [J]. *Nature*, 2023, 618(7963): 74–79.
- [23] ZHAO Y C, MIAO P, ELIA J, et al. Strain-activated light-induced halide segregation in mixed-halide perovskite solids [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 6328.

## Laser-Induced Phase Separation of Mixed-Halide $\text{CsPb}(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_3$ Perovskite Nanocrystals under High Pressure

WU Di<sup>1</sup>, LI Nana<sup>1</sup>, LIU Bingyan<sup>1,2</sup>, GUAN Jiayi<sup>1,3</sup>, LI Mingtao<sup>1</sup>, YAN Limin<sup>1,4</sup>, WANG Bihan<sup>1</sup>, DONG Hongliang<sup>1</sup>, MAO Yuhong<sup>1</sup>, YANG Wenge<sup>1</sup>

(1. Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research, Shanghai 201203, China;

2. Department of Materials Science and Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, Shandong, China;

3. Department of Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

4. State Key Laboratory of Superhard Materials, Department of Physics, Jilin University, Changchun 130012, Jilin, China)

**Abstract:** Mixed-halide perovskites have a variety of excellent photovoltaic properties, including the band gap that is widely tunable with the halogen composition, high photoluminescence quantum yield (PLQY), and so on, making them ideal candidates for the photovoltaic device applications such as solar cells and light-emitting diodes. However, mixed-halide perovskites often encounter phase separation under light illumination, which hinders their wide application in optoelectronics. Therefore, investigating the intrinsic mechanism and controlling methods of their phase separation is crucial to improve their properties for practical applications. In this work, a systematic study of the laser-induced phase separation of  $\text{CsPb}(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_3$  nanocrystals with different compositions under strong laser irradiation at different pressures was carried out. We discovered that  $\text{CsPb}(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_3$  nanocrystals with different I/Br ratios possess different characteristics of laser-induced phase separation, for example, at ambient pressure, the bromine-rich samples with  $x < 0.1$  produce nearly full-bromide  $\text{CsPbBr}_3$  phase rapidly and achieve a large PLQY gain; the samples with  $0.1 < x < 0.9$  clearly form a new photoluminescence (PL) peak at lower wavelength, which represents the bromine-rich phase generation; while the samples with low bromine content with  $x > 0.9$  only produce a broadening of the PL peak as well as a rapid decrease of the PL intensity. By subjecting  $\text{CsPb}(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_3$  nanocrystals to a quasi-hydrostatic pressure environment, it was observed that phase separation in bromine-rich samples ( $x < 0.9$ ) rapidly slowed down with increasing pressure and was largely suppressed at a mild pressure of about 0.1 GPa, while phase separation in samples with low bromine content was enhanced with increasing pressure. These findings provide an effective and practical way to understand and overcome the problem of application of relevant photoelectric devices in intense light environments.

**Keywords:** pressure modulation; laser induction;  $\text{CsPb}(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_3$  phase separation; *in situ* characterization